

文章编号: 1006-9941(2018)01-0053-06

## 基于自洽力场构建 $\alpha$ 相 RDX 炸药等熵压缩加载线

宋华杰<sup>1</sup>, 李 华<sup>1</sup>, 张 平<sup>1</sup>, 杨延强<sup>2</sup>, 黄风雷<sup>3</sup>

(1. 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088; 2. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999;

3. 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:** 从 RDX 炸药分子结构出发, 运用电子结构理论、分子间微扰理论等第一性原理获得了  $\alpha$ -RDX 炸药全原子自洽力场 (self-consistent force field, SCFF)。基于 SCFF, 进一步发展出自洽力场一声子 (SCFF-phonon) 非谐自由能计算方法。该方法能较好考虑固体炸药的声子非谐效应以及核的量子效应。通过非谐自由能计算方法, 获得了常压到 55 GPa 范围内等熵加载线及其热力学性质。等熵加载线的  $p(\text{GPa})-V(\text{cm}^3/\text{mol})$  和  $T(\text{K})-V(\text{cm}^3/\text{mol})$  数学关系分别为:  $p=66.59633+4.52375 \exp(-V/0.68117)+16.56087 \exp(-V/4.31486)+35.94539 \exp(-V/32.26906)$  和  $\ln T=5.06548+0.74774 \ln V-0.13886(\ln V)^2$ 。自洽力场方法和 SCFF-phonon 计算方法可为炸药状态方程构建及热力学等物性数据计算提供行之有效的理论工具。

**关键词:** 状态方程; 热力学性质; 声子; 原子作用势; 炸药

中图分类号: TJ55; O482.2

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.006

### 1 引 言

在宏、介观尺度下描述炸药的响应以及模拟炸药爆轰和安全性能之前, 必须事先掌握未反应炸药的冲击雨贡纽状态方程和等熵加载线<sup>[1-4]</sup>。构建这些材料的冲击雨贡纽状态方程和等熵加载线一直是含能材料界极为重要的任务之一。传统实验方法, 如钻石砧和冲击波等实验<sup>[5-7]</sup>, 面临着非热力学平衡因素(如材料本身强度和压缩介质的硬化)干扰、炸药相变及化学分解等不可回避的难题<sup>[7-9]</sup>。这些问题在高压时尤显突出。准等熵压缩实验测量方法则在一定程度上可以解决高压时所存在的困难, 它在获取高压状态的同时, 仍可保持样品材料内较低的温升, 炸药不易发生反应。以磁压力或激光烧蚀射流加载的准等熵压缩实验 (ICE) 的测量精度已得到很大提高, 体现在从实验获得的纵向应力线、推算材料高压屈服强度以及十分接近于热力学等熵线的研究成果方面<sup>[10]</sup>。但温升较低也会带来不利的一面, 即测量获得的准等熵压缩实验数据中包含的声子非谐效应并不显著, 难以外推到爆

轰反应区极端条件。因为在爆轰反应区中未反应炸药的振动处于高度非谐状态。这也是国内至今难以从实验建立起精确描述爆轰反应区未反应炸药状态方程的根本原因所在。

理论计算可能避开这些难题, 以获取实验无法测量的重要性质。目前, 广泛使用的基于第一性原理和分子力场的分子动力学 (MD) 和经典蒙特卡洛 (MC) 方法均将炸药体系的原子核处理为经典粒子。严格来讲, 基于经典原子核的方法并不适合于精确计算热力学数据。基于路径积分的理论方法<sup>[11]</sup>能够严格地处理固体的量子统计热力学, 因此核的振动量子化及零点振动效应等量子效应就能自动包含于热力学性质之中。但是, 这种理论方法只能处理原子数目非常少的体系, 无法应用于炸药体系。另一方面, 晶格动力学方法<sup>[12]</sup>也考虑了核零点振动效应。与路径积分相比, 其计算效率要高出好几个数量级。常用的为“准简谐近似 (QHA)”晶格动力学方法。在 QHA 中, 固体的声子频率只依赖于其体积, 故在有限的范围内考虑了声子非谐性。通常炸药的晶格 Debye 温度低于室温, 因此 QHA 方法无法应用于较高温度。因为在高于晶格 Debye 温度的条件下, 声子将呈现明显非谐效应, 此时 QHA 方法会失效。

基于密度泛函理论 (DFT) 的晶格动力学是处理固体统计热力学的有效理论方法, 目前有研究者将它应用于炸药体系<sup>[13-14]</sup>。但对于炸药体系而言, DFT 的计

收稿日期: 2017-09-26; 修回日期: 2017-11-22

基金项目: 科学挑战专题 (TZ2016001), 国家自然科学基金资助 (11372053), 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室开放基金 (KFJ16-01M)

作者简介: 宋华杰 (1969-), 男, 副研究员, 主要从事原子作用势及其工程应用研究。e-mail: song\_huajie@iapcm.ac.cn

算效率太低,难以处理复杂的非谐效应,由此求得的激波速度( $u_s$ )与粒子速度( $u_p$ )关系只能是一次方关系;另外 DFT 的密度计算精度离工程要求的精度( $0.001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )差距甚远。因此,目前基于 DFT 理论计算所涉及的温度和压力还不如实验所能达到的条件。与此同时,以分子力场(经典原子势)为基的理论方法具有 DFT 无法比拟的计算效率,是替代实验的潜在理论方法。但现有商业和文献公开报道分子力场的预测能力和可靠性相当有限<sup>[15-16]</sup>。

总之,上述理论的局限性一直阻碍着人们获取高温高压条件下炸药的状态方程,人们对爆轰反应区等极端条件下的热力学行为仍不可知。获得从室温到上千度、从常压到 von Neumann 压力(数十吉帕)范围(即所谓炸药全温度压力范围)内的精确热力学数据仍是一个难题。此外,在如此宽广的热力学条件下,不同热力学阶段的核的量子效应和经典效应以及声子的非谐效应呈现完全不同特点,这也给热力学计算带来了相当的挑战。

本研究基于炸药全原子自洽力场(self-consistent force field, SCFF),发展出自洽力场-声子(SCFF-phonon)非谐自由能计算方法,并由此获得适用于宽广温度压力的 $\alpha$ -RDX 等熵加载线及其热力学性质。

## 2 炸药全原子自洽力场数学模型

运用电子结构理论和分子间微扰理论,通过自洽力场技术<sup>[17]</sup>将第一性原理的分子内和分子间势能面数据转化为 $\alpha$ -RDX 固体炸药的高质量全原子力场。该力场的数学模型(标记为 MORS6-SCFF)为如下的势函数:

$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{bond}} [k_{b1}(b-b_0)^2 + k_{b2}(b-b_0)^3 + k_{b3}(b-b_0)^4] + \sum_{\text{angle}} [k_{\theta1}(\theta-\theta_0)^2 + k_{\theta2}(\theta-\theta_0)^3 + k_{\theta3}(\theta-\theta_0)^4] + \sum_{\text{dihedral}} [k_{\varphi1}(1-\cos\varphi) + k_{\varphi2}(1-\cos2\varphi) + k_{\varphi3}(1-\cos3\varphi)] + \sum_{\text{out-of-plane}} k_{\chi} \chi^2 + \sum_{\text{bond-bond}} k_{bb'}(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{\text{bond-angle}} k_{b\theta}(b-b_0)(\theta-\theta_0) + \sum_{\text{nonbond}} \left[ f_d D_0 (X^2 - 2X) - (1-f_d) C_6^{ij} / r_{ij}^6 + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right] \quad (1)$$

式中,  $X = \exp\left[-\frac{Y}{2}\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right]$ ,  $f_d = \frac{1}{1 + \exp[20(r_{ij} - r_c^d)]}$ 。

范德华(vdW)非键(nonbond)势函数被设计成由 Morse 函数 $[D_0(X^2 - 2X)]$ 和 $C_6$ 色散势函数构成的混合函数。前者控制中短程 vdW 作用,后者控制长程

vdW 作用。这两种方式的控制可通过调节 $f_d$ 中的参数 $r_c$ 来实现。在参数化 MORS6-SCFF 力场模型时,采用了与文献[17]完全相同的参数化策略、理论计算方法、参考数据(训练集)等。非键的静电作用则采用点电荷库仑模型。价键项分别描述了分子内坐标—键长( $b$ )、键角( $\theta$ )、二面角( $\varphi$ )、面外弯曲角( $\chi$ )以及键长-键长和键长-键角交叉耦合项。描述键长伸缩振动,键角弯曲振动均采用非谐数学表达。表 1 列出了 $\alpha$ -RDX 固体炸药的 MORS6-SCFF 分子力场参数。

需要说明的是,在参数化时并没有考虑原子的方向性(分子中的原子并不是球对称,具有方向性),因此表 1 中的参数适用于描述与状态有关的性质,如热力学性质,状态方程,相结构和模量等。对于与晶体各向异性有关的性质和机制,如,弹性系数张量,弹塑性变形机制,用此力场参数描述并不合适。对于后者,需通过研制第二代 SCFF 技术,才能获得合乎要求的力场。

表 1  $\alpha$ -RDX 固体炸药的 MORS6-SCFF 参数

Table 1 The MORS6-SCFF parameters for  $\alpha$ -RDX solid explosive

bond		$b_0$	$k_{b1}$	$k_{b2}$	$k_{b3}$	
n_3r	c_4	1.5076	248.3205	-496.6410	579.4062	
n_3r	n_3o	1.3631	386.3585	-772.7170	901.4903	
c_4	h_1	1.0911	390.3359	-780.6718	910.7708	
n_3o	o_1	1.1960	902.0208	-1804.0416	2104.6851	
angle		$\theta_0$	$k_{\theta1}$	$k_{\theta2}$	$k_{\theta3}$	
c_4	n_3r	c_4	108.5036	106.5020	-19.4047	-22.5358
c_4	n_3r	n_3o	107.1560	89.5678	-15.0384	-18.8361
n_3r	c_4	n_3r	106.6923	78.2531	-12.7553	-16.4253
n_3r	c_4	h_1	112.5948	56.2974	-5.3201	-11.5466
h_1	c_4	h_1	85.0614	42.5307	-4.9378	-8.7783
n_3r	n_3o	o_1	110.7340	55.3670	-7.2343	-16.1229
o_1	n_3o	o_1	127.8850	63.9425	-57.6825	-21.6957
dihedral				$k_{\phi1}$	$k_{\phi2}$	$k_{\phi3}$
c_4	n_3r	c_4	n_3r	-21.5857	12.8933	-4.4413
c_4	n_3r	c_4	h_1	2.5752	0.1788	-0.0799
n_3o	n_3r	c_4	n_3r	-0.2161	-2.5393	-0.5524
n_3o	n_3r	c_4	h_1	3.9512	-0.2037	0.1890
c_4	n_3r	n_3o	o_1	-2.0588	2.4886	-0.4548
out-of-plane					$k_{\chi}$	
c_4	n_3r	c_4	n_3o	4.2692		
n_3r	n_3o	o_1	o_1	12.1161		
bond-bond				$k_{bb'}$		
c_4	n_3r	c_4	13.4114			
c_4	n_3r	n_3o	77.4514			
n_3r	c_4	n_3r	128.7421			
n_3r	c_4	h_1	30.4116			
h_1	c_4	h_1	26.3729			
n_3r	n_3o	o_1	157.0423			
o_1	n_3o	o_1	198.0820			

续表 1

Table 1 Continued

bond-angle			$k_{b01}$	$k_{b02}$		
c_4	n_3r	c_4	32.5499	32.5499		
c_4	n_3r	n_3o	35.9065	55.3877		
n_3r	c_4	n_3r	54.1464	54.1464		
n_3r	c_4	h_1	38.4215	12.8169		
h_1	c_4	h_1	0.2212	0.2212		
n_3r	n_3o	o_1	61.9764	76.5652		
o_1	n_3o	o_1	87.0330	87.0330		
bond increment			$\delta$			
h_1	c_4		0.0829			
n_3r	c_4		-0.1999			
n_3o	n_3r		0.0097			
o_1	n_3o		-0.3698			
vdW	$r_0$	$D_0$	$\gamma$	$C_6$	$r_c$	
c_4	c_4	2.7096	0.2727	17.4991	933.7581	15.3000
c_4	h_1	2.7069	0.2176	11.8884	157.6024	12.9500
c_4	n_3r	3.0445	0.1120	16.3665	345.3495	14.9500
c_4	n_3o	3.0445	0.1120	16.3665	345.3495	14.9500
c_4	o_1	3.0164	0.3163	14.5966	730.5270	14.7500
h_1	h_1	2.7041	0.1737	6.2778	26.6006	10.6000
h_1	n_3r	3.0417	0.0894	10.7559	58.2891	12.6000
h_1	n_3o	3.0417	0.0894	10.7559	58.2891	12.6000
h_1	o_1	3.0136	0.2524	8.9859	123.3005	12.4000
n_3r	n_3r	3.3793	0.0460	15.2339	127.7272	14.6000
n_3r	n_3o	3.3793	0.0460	15.2339	127.7272	14.6000
n_3r	o_1	3.3512	0.1299	13.4640	270.1847	14.4000
n_3o	n_3o	3.3793	0.0460	15.2339	127.7272	14.6000
n_3o	o_1	3.3512	0.1299	13.4640	270.1847	14.4000
o_1	o_1	3.3231	0.3669	11.6940	571.5288	14.2000

Note: c\_4, h\_1, n\_3r, n\_3o and o\_1 are atom types for C, H, N on ring, and N of nitro group, respectively.

### 3 自洽力场-声子 (SCFF-phonon) 非谐自由能计算方法

为了得到精确的固体热力学性质,需同时将温度效应、零点振动效应以及声子非简谐性考虑在内。本研究采用所谓的“自洽力场-声子(SCFF-phonon)非谐自由能计算方法”(SCFF-phonon方法),即:采用以MORS6-SCFF基的QHA方法,从有限的MORS6-SCFF分子动力学模拟结果中,提取出声子非谐信息,以修正QHA天然缺陷,即QHA无法描述声子-声子间非简谐作用<sup>[18]</sup>。最后,计算出等熵加载线的所有热力学性质。具体的计算步骤如下。

首先构建出由300个 $\alpha$ -RDX常规晶胞(由8个 $\alpha$ -RDX分子构成)体积构成的体积格点。该格点的体积为942.4~2572.1 Å<sup>3</sup>。接着,基于MORS6-SCFF力

场模型,在保持晶体空间对称性和体积不变的前提条件下,通过调节晶胞中的原子坐标及晶胞参数,对每个格点中的晶胞执行能量优化。然后,采用10×10×10 Monkhorst-Pack均匀K点<sup>[19]</sup>对能量优化晶胞的整个布里渊区求积,以计算出声子频率 $\omega_{q,j}(V)$ 。所有体积格点的声子频率均无虚频。所有计算均通过单核CPU完成,总计算时间约为10 h。

根据固体物理中的QHA理论,Helmholtz自由能( $A_{qha}$ )的计算公式如下<sup>[20]</sup>:

$$A_{qha}(V, T) = U_{static}(V) + U_{zpe}(V) + A_{phon}(V, T) \\ = U_{static}(V) + \frac{1}{2} \sum_{q,j} \hbar \omega_{q,j}(V) + \\ k_B T \sum_{q,j} \ln \{ 1 - \exp[-\hbar \omega_{q,j}(V) / k_B T] \} \quad (2)$$

式中, $U_{static}$ 为静态能由SCFF的势能面决定, $U_{zpe}(V)$ 为零点振动能, $A_{phon}(V, T)$ 为声子Helmholtz自由能。式(2)的最后两项构成了所谓的振动Helmholtz自由能 $A_{vib}(V, T)$ ,即, $A_{vib} = U_{zpe} + A_{phon}$ 。这样,温度效应就通过声子Helmholtz自由能引入到总能量之中。需要注意的是,此处的 $A_{phon}(V, T)$ 并非处于热力学平衡,故方程(2)需转化成Gibbs自由能 $G(T, p)$ ,并进行关于体积的最小化求解,即:

$$G(T, p) = \min_V [A(V, T) + pV] \quad (3)$$

为了精确执行方程(3)所表达的最小化过程并获得平衡体积值,需选择一合适的解析式来拟合300个已求得的 $U_{static}(V) \sim V$ 离散数据及300个非平衡 $A_{vib}(V, T) \sim V$ 离散数据。对于 $U_{static}(V) \sim V$ ,该解析式表达成关于体积的Taylor展开式,其级数达12,即

$$U_{static}(V) = \sum_{n=0}^{12} c_n V^n \quad (4)$$

$A_{vib}(V, T) \sim V$ 数据拟合也用类似的数学策略。由于选用的这300个体积格点能确保拟合时有足够的光滑性,故这种拟合具备很高的精度。

一旦求得任一平衡体积( $V_{eq}$ ),其对应的 $\omega_{q,j}(V_{eq})$ 就可由300个体积格点的 $\omega_{q,j}(V)$ 数据通过内插算法求得。可运用方程(2)以及统计热力学的知识求得所有平衡热力学性质。然而,由于QHA方法忽略了非简谐声子-声子作用,故仍没有足够的精度来计算炸药在全温度压力条件下的平衡热力学性质。这会导致由方程(3)的获得的平衡体积严重偏离真实体积,从而使声子谱数据无法基于正确的第一布里渊区尺寸获得,故不可能获得精确的热力学性质。与QHA方法不同,基于高质量的分子动力学模拟却能自动地

包含所有非简谐声子-声子作用的正确信息<sup>[21]</sup>。一直以来,从分子动力学结果中直接抽取这些正确的非简谐信息来修补 QHA 方法的天然缺陷具有一定难度。随着人们获得高质量力场,使得这种修补成为可能。

通过在  $A_{\text{qha}}(V, T)$  中引入一校正项  $\Delta P_{\text{anh}} V$  来实现非简谐声子-声子作用的补偿,使得声子谱能从正确的第一布里渊区体积中获取。这样,真实的总 Helmholtz 自由能  $A_{\text{total}}$  就可由下式来表达:

$$A_{\text{total}}(V, T) = A_{\text{qha}}(V, T) + \Delta P_{\text{anh}} V \quad (5)$$

通过调整参数  $\Delta P_{\text{anh}}$ ,使得由式(3)求得的  $V_{\text{eq}}$  能重现一系列  $NpT$ -MD 的平衡体积,从而实现这种补偿。在 MD 模拟中要特别注意温度的设定范围,其不仅要低于熔点( $\alpha$ -RDX 在  $1.013 \times 10^{-4}$  GPa 的熔点为 462 K<sup>[22]</sup>),而且温度要尽量高(对于  $\alpha$ -RDX 最好远高于晶格 Debye 温度,约 200 K<sup>[17]</sup>)。这样,可确保 MD 模拟既远离一级相变区,又保持在核振动处于经典范围之内。

用  $NpT$ -MD 模拟了 298, 343, 400, 443 K 四个温度下的等温压缩线(压力为 0~55 GPa),并将它们用如下的方程来表达<sup>[16]</sup>,以便在进行非简谐修正时为 0~55 GPa 中的任一压力提供所需的平衡体积。最后根据计算结果,选择 400 K 的等温线为最终修正的等温压缩线。

$$\left(\frac{pV}{RT} - 1\right) V^2 = eV_0^2 + fV_0\rho^{-1} + V_0^4 g\rho^2 \quad (6)$$

式中,  $V$  为摩尔体积,  $\rho = 1/V$ 。参数  $\rho_0$  为零压下的摩尔密度( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),其它四个参数( $e, f$ , 和  $g$ )为温度的隐函数。表 2 列出了等温压缩方程(6)的参数值。

表 2 基于 MORS6-SCFF- $NpT$ -MD 模拟得到的等温压缩方程(6)的参数

Table 2 The parameters of isothermal compression equation(6) obtained based on the MORS6-SCFF- $NpT$ -MD simulations

$T$ /K	$V_0$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$e$	$f$	$g$
298.15	123.263	-301.933	-28.771	323.153
343.15	124.577	-262.435	-14.989	269.813
400.15	126.348	-230.777	3.208	220.493
443.15	127.655	-203.916	6.365	190.818

#### 4 计算结果及分析

为了说明 MORS6-SCFF 力场的核零点振动和非简谐性,将先前基于 buckingham SCFF 力场的分子动力学模拟结果以及实验数据<sup>[17,23]</sup>,制成  $1.013 \times 10^{-4}$  GPa

下密度-温度线(图 1)加以说明。

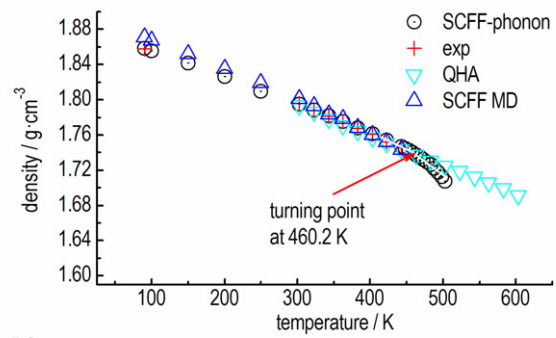


图 1  $1.013 \times 10^{-4}$  GPa 下密度-温度曲线

Fig. 1 Comparison of densities-temperature curves at  $1.013 \times 10^{-4}$  GPa

图 1 显示,在 90~443 K 温度范围内,SCFF-phonon 的密度理论值与实验值高度吻合,在 423 K 误差呈现最大值,但仅为 0.1%。与 MORS6-SCFF 分子学模拟相比,SCFF-phonon 的密度预测精度几乎提高了 10 倍,即误差从 1% 降到 0.1%。这种精度提高的幅度在于 SCFF-phonon 在所有温度下均考虑了零点振动效应。特别在低温情况下,此时零点振动效应已十分显著,SCFF-phonon 方法更显出分子动力学所无法比拟的优越性,因为分子动力学无法考虑零点振动效应而在低温时会呈现较大的误差。这也说明在经典核运动假设下,即使使用高精度的力场,MD 密度预测值的最大精度也就是 1%,仍无法达到实验精度。而 SCFF-phonon 方法则可突破此经典限制,使密度的理论预测值达到实验精度水平。图 1 还显示,即使温度到达 600 K,纯 QHA 方法也未出现任何相变痕迹;相反,SCFF-phonon 方法则在 460 K 时密度呈现出一个拐点。该拐点温度几乎与  $\alpha$ -RDX 固体的熔点 462 K<sup>[21]</sup> 相一致。这充分说明后者已成功实现了声子非简谐性的修正。

本课题组曾用 SCFF-phonon 方法计算了冲击  $\alpha$ -RDX 固体的 Hugoniot<sup>[22]</sup>,获得了二次  $u_s$ - $u_p$  关系:

$$u_s = 2.656 + 2.124 u_p - 0.102 u_p^2 \quad (8)$$

图 2 比较了基于 MORS6-SCFF 力场模型的  $u_s$ - $u_p$  理论和实验数据。从图 2 可知,当  $u_p < 1.8 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,即,压力低于约 20 GPa,实验和理论结果高度一致,平均误差不到 0.5%,最大误差仅约为 1%。当超过 20 GPa 后,一次关系的实验数据就不能得到正确的外推结果。式(8)中的声速值为  $2.656 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,该值几乎等同于独立的声速实验值( $2.65 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[24]</sup>。同

时,实验一次关系中的声速值与独立的声速实验值似乎只有微小差别(约 5%)。原因在于实验缺少 20 GPa 以后的数据造成的。在  $u_s-u_p$  关系中,声速值是不敏感量,因此,这种微小差别却代表着高温高压外推区热力学性质的重大不同。式(8)具有二次关系,故能合理描述高压和高温条件下的  $u_s-u_p$  关系以及热力学性质。

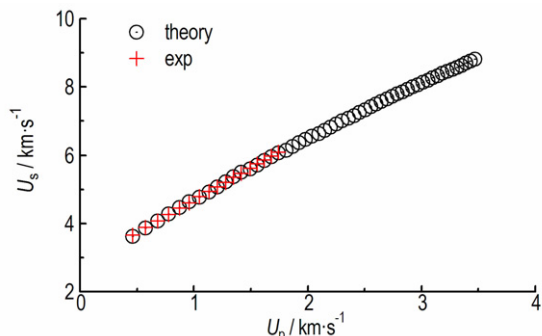


图 2  $u_s-u_p$  关系中理论数据 [Eq.(8)] 和实验数据 ( $u_s=2.78+1.9u_p$ )<sup>[25]</sup> 的对比

Fig.2 Comparison of theoretical data [Eq.(8)] and experimental ones ( $u_s=2.78+1.9u_p$ )<sup>[25]</sup> in the  $u_s-u_p$  relation

总之, MORS6-SCFF 力场能描述  $\alpha$ -RDX 固体从低温低压至高温高压在内的宽广范围的热力学状态。

为了获得  $\alpha$ -RDX 固体炸药的等熵加载线,用 SCFF-phonon 计算时,施加了常压常温下的等熵值 ( $S=259.448 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 的限制。表 3 列出了基于 MORS6-SCFF 力场模型计算求得的 0~55 GPa 压力范

表 3 基于 MORS6-SCFF 模型的等熵加载状态下的热力学性质 ( $S=259.448 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Table 3 Thermodynamic properties under isentropic loading state ( $S=259.448 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) based on MORS6-SCFF model

$p/\text{GPa}$	$V/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$T/\text{K}$	$\gamma$	$c_v/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
0.0	123.631	298.150	1.22495	215.316
5.0	102.558	370.209	1.10081	247.739
10.0	94.386	405.177	1.08462	260.457
15.0	89.517	429.203	1.07927	268.000
20.0	85.912	448.573	1.07244	273.416
25.0	83.072	465.354	1.06534	277.369
30.0	80.773	478.333	1.05112	280.573
35.0	78.781	491.150	1.02965	283.077
40.0	77.040	501.790	1.00124	285.306
45.0	75.459	513.892	0.98094	286.703
50.0	74.079	528.603	0.97214	292.208
55.0	73.112	527.980	1.00772	289.655

Note:  $p$  stands for the pressures,  $V$  for the volume,  $T$  for the temperature,  $\gamma$  for the grüneisen coefficient,  $c_v$  for the constant volume heat capacity and  $S$  for the entropy.

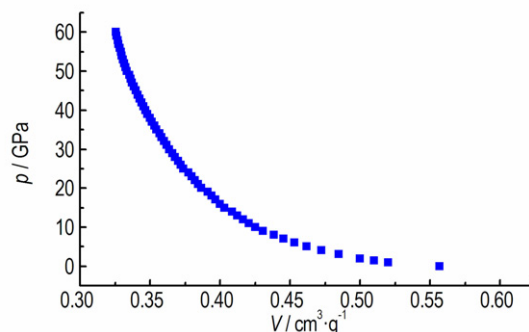


图 3 RDX 的理论等熵加载线

Fig.3 Theoretical isentropic loading locus of RDX

围等熵加载下的热力学性质。图 3 为  $\alpha$ -RDX 固体的等熵加载线。

由表 3,可进一步得到 RDX 炸药等熵加载条件下的  $p(\text{GPa}) \sim V(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$  关系式:

$$p = 66.59633 + 4.52375 \exp(-V/0.68117) + 16.56087 \exp(-V/4.31486) + 35.94539 \exp(-V/32.26906) \quad (9)$$

以及温度  $T(\text{K})$  和  $V(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$  的关系式:

$$\ln T = 5.06548 + 0.74774 \ln V - 0.13886 (\ln V)^2 \quad (10)$$

## 5 结论和展望

从 RDX 炸药分子结构出发,运用电子结构理论、分子间微扰理论等第一性原理获得了  $\alpha$ -RDX 炸药全原子 MORS6-自洽力场 (MORS6-SCFF)。基于该力场,发展出自洽力场—声子 (SCFF-phonon) 非谐自由能计算方法。其所获得的热力学数据能自动含有固体炸药的声子非谐效应以及核的零点振动效应。通过理论计算与实验数据对比表明, SCFF-phonon 计算方法能够在极宽的温度和压力范围内高效和精确地处理  $\alpha$ -RDX 固体炸药的零点振动及声子非简谐效应,获得了常压到 55 GPa 范围内冲击雨贡和等熵加载线及其热力学性质。因此,自洽力场方法和 SCFF-phonon 计算方法有望为炸药状态方程构建及热力学等物性数据计算提供行之有效的理论工具。

此外,自洽力场方法由于 SCFF 方法只需唯一的信息,即炸药晶体结构信息,故该方法极易推广到其它已知炸药。如若未知或新型炸药的晶体结构可通过晶体结构预测方法求得,则可使用 SCFF-phonon 方法精确求得这些炸药在全温度压力范围下的密度、热力学性质、雨贡纽状态方程和等熵线,进而有可能对这些未知炸药和新炸药提前进行爆轰和安全性能的模拟和评估。

## 参考文献:

- [1] Meyers M A. Dynamics Behavior of Materials[M]. John Wiley & Sons Inc., 1994.
- [2] Segletes S B. Thermodynamic stability of the Mie-Grüneisen equation of state, and its relevance to hydrocode computations[J]. *J Appl Phys*, 1991, 70(5): 2489
- [3] Menikoff R. Comparison of constitutive models for plastic-bonded Explosives[J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2008, 12: 73–91.
- [4] Mader, C L. Numerical modeling of explosives and propellants (3rd ed.)[M]. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.
- [5] Peiris S M and Piermarini G J. Static Compression of Energetic Materials[M]. Springer, 2008.
- [6] Fortov V E, Lomonosov I V. Shock waves and equations of state of matter[J]. *Shock Waves*, 2010, 20: 53–71.
- [7] Yoo C-S, Cynn H. Equation of state, phase transition, decomposition of beta-HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) at high pressures[J]. *J Chem Phys*, 1999, 111: 10230
- [8] Hooks D E, Hayes D B, Hare D E, et al. Isentropic compression of cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) single crystals to 50 GPa[J]. *J Appl Phys*, 2006, 99: 124901.
- [9] Dreger Z A, Patterson J E, Gupta Y M. Static and shock compression of RDX single crystals: Raman spectroscopy[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, 121: 042012.
- [10] 孙承伟, 罗斌强, 赵制衡, 等. 从“准”等熵到“净”等熵[C]// 全国物理力学学术会议, 湘潭, 2014.
- [11] Song H-J and Huang F. Accurately predicting the structure, density, and hydrostatic compression of crystalline  $\beta$ -1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane based on its wave-function-based potential[J]. *EPL*, 2011, 95: 53001.
- [12] Song H J, Huang F L. Accurately predicting the density and hydrostatic compression of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine from first principles[J]. *Chin Phys Lett*, 2011 (28): 096103.
- [13] Berne B J and Thirumalai D. On the simulation of quantum systems: path integral methods[J]. *Annu Rev Phys Chem*, 1986, 37: 401–424.
- [14] Rutledge G C, Lacks D J, Martonak R, et al. A comparison of quasi-harmonic lattice dynamics and Monte Carlo simulation of polymeric crystals using orthorhombic polyethylene[J]. *J Chem Phys*, 1998, 108(24): 10274–10280.
- [15] Conroy M W, Budzevich M M, Lin Y, et al. Equations of state for energetic materials from density functional theory with van der Waals, thermal, and zero-point energy corrections[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 251908.
- [16] Long Y and Chen J. Theoretical study of phonon density of states, thermodynamic properties and phase transitions for HMX[J]. *Philosophical Magazine*, 2014, 194: 2656–2677.
- [17] Song H J, Zhang Y G, Li H, et al. All-atom, non-empirical, and tailor-made force field for  $\alpha$ -RDX from first principles[J]. *RSC Adv*, 2014, 76(4): 40518–40533
- [18] Cowley R A. Anharmonic crystal[J]. *Rep Prog Phys*, 1968, 31: 123.
- [19] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192.
- [20] 黄昆. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [21] Oganov A R and Dorogokupets P I. Intrinsic anharmonicity in equations of state and thermodynamics of solids[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2004, 16: 1351–1360.
- [22] Agrawal P M, Rice B M, Zheng L, et al. Molecular dynamics simulations of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-s-triazine (RDX) using a combined sorescu-rice-thompson AMBER force field[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 26185–26188.
- [23] Song Hua-jie, Li Hua, Huang Feng-lei, et al. High-fidelity hugoniot of  $\alpha$  phase RDX solid from high-quality force field with thermal, zero-point vibration, and Anharmonic effects[J]. *Chin Phys Lett*, 2015, 32(8): 080501
- [24] Belyaev A P, Bobolev V K, Korotkov A I, et al. Shock-Initiated Detonation: Determination of Critical Initiation Pressures[C] // Transition of Combustion of Condensed Systems to Detonation. Moscow, 1973: 182–189.
- [25] Gibbs T R, Popolato A. LASL Explosive property data[M]. University of California Press, 1980: 150.

Isentropic Compression Loading Locus of  $\alpha$ -RDX Based on Its Self-consistent Force FieldSONG Hua-jie<sup>1</sup>, LI Hua<sup>1</sup>, ZHANG Ping<sup>1</sup>, YANG Yan-qiang<sup>2</sup>, HUANG Feng-lei<sup>3</sup>

(1. Beijing Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China; 2. Institute of Fluid Physics, Chinese Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621999, China; 3. National Key Lab of Explosive Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Starting with the molecular structure of  $\alpha$ -RDX, the non-empirical full atom self-consistent force field (SCFF) for the explosive was derived via the first principles including electronic structure theory, intermolecular perturbation theory, and based on the SCFF-phonon approach to calculating the anharmonic free energy, the isentropic locus for  $\alpha$ -RDX was obtained, covering a pressure range from the ambient pressure to 55 GPa. The relationships between  $p$  (GPa) and  $V$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), and between  $T$  (K) and  $V$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) of the isentropic locus are:  $p = 66.59633 + 4.52375 \exp(-V/0.68117) + 16.56087 \exp(-V/4.31486) + 35.94539 \exp(-V/32.26906)$  and  $\ln T = 5.06548 + 0.74774 \ln V - 0.13886 (\ln V)^2$ , respectively. The SCFF and SCFF-phonon methods can be generalized toward other high energetic materials and thus provides an effective theoretical tool for constructing their precise EOSs and computing thermodynamic properties.

**Key words:** equation of state; thermodynamic properties; phonon; atomic potential; explosive

**CLC number:** TJ55; O482.2

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.006