文章编号：1000-5773(2005)03-0275-04

应用 Monte Carlo 方法模拟爆轰产物状态方程的研究进展*

马义刚[1,2]，李生才[1]

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室，北京 100081；
2. 防化指挥工程学院化学防护系，北京 102205)

摘要：应用 Monte Carlo 方法模拟爆轰产物状态方程，区别于建立在球形分布分子势基础上的传统爆轰产物状态方程计算方法，从原子水平上直接模拟实际炸药的爆轰产物状态方程，克服了传统方法中混合产物状态方程不精确的缺点。综述了该方法的历史背景及发展现状。对模拟中宏观量的描述、统计平均的计算、势函数的选取及边界条件进行了详尽描述。

关键词：爆轰产物；状态方程；Monte Carlo 方法
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

爆轰产物状态方程描述高温高压下爆轰产物的压强、温度和体积之间的关系，是研究起爆、爆轰与爆炸作用的基础，也是评估未知炸药的爆轰性能，指导火炸药等含能材料发展方向的理论基础。众所周知，爆轰产物状态方程可分为动力学状态方程和热力学状态方程[1]。而热力学状态方程又可以分为三类：(一) 以维里方程为基础推导得出，如 BKW[2]、VLW[3] 及 KHT 等；(二) 借用物理上的理论模型，描述爆轰产物的性质，如 LJD[4,5]、JCZ 及 WCA[6,7] 等；(三) 应用分子动力学方法或 Monte Carlo 方法直接模拟爆轰产物的状态方程[8~11]。Monte Carlo 方法区别于建立在球形分布分子势基础上的传统爆轰产物状态方程计算方法，克服了传统方法中混合产物状态方程不精确的缺点，从原子水平上直接模拟实际炸药的爆轰产物状态方程。下面对 Monte Carlo 方法在模拟爆轰产物状态方程中的应用进行综述。

2 Monte Carlo 方法在状态方程研究中的概况

1953 年，Metropolis 等[12] 提出了 Monte Carlo 重要性抽样方法，通过在位形空间求积分，以计算包括分子间相互作用的物质状态方程，成为大量统计力学模拟方法的基础。

1968 年，Wood[13] 首先提出了恒压下 Monte Carlo 模拟，其不足是不易应用到有任意连续势的体系。1972 年 McDonald[14] 首先应用恒 NpT 方法模拟了有连续分子作用力(Lennard-Jones 混合物)的体系。随后，恒 NpT 系综在 Monte Carlo 模拟中得到了广泛应用，这是因为大多数的实验都是在给定压力和温度的条件下进行，而且恒 NpT 模拟能用来计算模型体系的状态方程，甚至能计算难度较大的维里压力表达式[15]。

1981 年，Coker 和 Watts[16] 首次实现了运用巨正则系综 Monte Carlo 方法计算分子流体混合物化学反应平衡组成。1988 年 Kofke 和 Glandt[17] 对该方法进行了改进，纠正了一些错误，并能应用于稠密

* **收稿日期**：2004-02-09；**修回日期**：2004-07-17
基金项目：武器装备预研基金项目(51478060104BQ0102)
作者简介：马义刚(1975—)，男，硕士研究生
通讯作者：李生才，博士，副教授，主要从事爆轰数值模拟研究. E-mail：shengcai@ bit.edu.cn

流体和相平衡。它综合了正则系综和巨正则系综故命名为半巨正则系综,这种方法需要计算化学势。1987 年 Sindzingre 等[18,19]基于 Widom[20,21]的粒子插入方法,发展了一种计算化学势差的"差异法",它比计算单个的化学势要容易、精确得多。

1987 年,Panagiatopoulos[22,23]提出了 Gibbs 系综 Monte Carlo 方法,不需要计算化学势便可直接计算多组分混合物的相平衡。该方法基于在两个密度、组成不同的物理区域同时进行模拟,模拟中考虑了三种尝试扰动:随机选择的粒子的移动(粒子移动)、在总体积不变的条件下体积的变化(体积变化)、区域间粒子交换(粒子交换)。该方法最大的优点在于能同时"发现"体系共存相的密度及组成[24],所以不需要计算相关的在许多不同组成下的化学势随压力的变化而构造共存曲线。

1991 年,Shaw 提出了一种 $N_{\text{atoms}}pT$ 系综 Monte Carlo 模拟方法[8,10],从原子水平(而非分子水平)上的守恒,研究了流体混合物的化学平衡组成,化学反应是通过分子间的粒子交换来体现的。模拟结果发现,化学平衡组成对交叉势很敏感。

2002 年 Shaw[11]综合了 Monte Carlo 模拟方法的几种类型,补充了对固态碳的分析,称之为复合 Monte Carlo 方法。该方法从原子水平上直接模拟了实际炸药,如 HMX、TATB、PBX-9501 和 PBX-9502 的爆轰产物,包括化学平衡组成、固态碳、相分离。至此,得到了一种新的计算爆轰产物状态方程的方法。

3 爆轰产物状态方程的模拟

3.1 宏观量的描述

根据统计力学理论,其运算思路[15,25]为

$$p=-(\partial \ln F/\partial V)_{T,N} \tag{1}$$

而

$$F=-kT\ln Q \tag{2}$$

式中:F 为体系自由能函数;Q 是配分函数。问题的关键在于 Q 如何表达。

在对爆轰产物的理论分析中,为了包括固态产物,将配分函数划分成 3 部分,并用下标区分相态:0 为固体,1 为流体 1,2 为流体 2,设想为 3 个模拟盒,相应的总体积即为各部分之和。总配分函数[11]为

$$\Delta(p,T)=\int_0^\infty\int_0^\infty\iint\sum{}'\left[\mathrm{e}^W \mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2\mathrm{d}^1 s_1,\cdots,\mathrm{d}^1 s_{M_1}\mathrm{d}^2 s_1,\cdots,\mathrm{d}^2 s_{M_2}\right] \tag{3}$$

式中

$$W=-\beta G_C(N_C,p,T)-\beta(U_1+pV_1)-\beta(U_2+pV_2)+M_1\ln V_1+M_2\ln V_2+\sum_{j=1}^{J}\sum_{k=1}^{2}\left[{}^kM_j(\ln q_j-3\Lambda_j)-\ln({}^kM_j!\ )\right] \tag{4}$$

3.2 计算统计平均的 Monte Carlo 方法

在热平衡下,物理量 A 的宏观值可由相应微观量的统计平均值给出为

$$<A>=Q^{-1}\int A(\boldsymbol{r}^{\mathbf{N}})\mathrm{e}^W\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}^{\mathbf{N}} \tag{5}$$

式中:$\boldsymbol{r}^{\mathbf{N}}$表示粒子的坐标矢量[26~28]。

对于 Monte Carlo 模拟,用一个 Markov 链作为 e^W 限定的分配比例。从状态 r 移到状态 s 的接受概率为

$$P_{r\to s}=\min[1,\exp(W_s-W_r)P_{s\to r}/P_{r\to s}] \tag{6}$$

式中:$P_{r\to s}$表示从状态 r 移动到状态 s 的接受概率[11]。

模拟中考虑四种运动模型:随机选择的粒子的移动(粒子移动)、在总体积不变的条件下各模拟盒体积的变化(体积变化)、流体间粒子交换、分子间粒子交换(化学运动)[11]。

3.3 势函数的选取

在热平衡性质的 Monte Carlo 计算中,粒子间相互作用势函数的选取是非常重要的。概括地说,粒

子间的势能是远程引力和近程斥力的综合结果,势能函数与粒子间作用力 F 之关系为 $F=-[\partial u(r)]/\partial r$,常用的半经验势能函数模型有刚球模型、点中心斥力势能、Sutherland 势能函数、Mie 势能函数、Lennard-Jones(12-6)势能函数、木原势能函数等[25]。

Shaw 在他的研究中采用了公认比较合理的 exp(6)势函数,同类分子相互作用的势能参数从用热力学扰动理论计算结果比较好的一组中选择[29],不同类分子相互作用的势能参数采用了 Ree[30]修正的 Lorentz-Berthelot(LB)结合规则。

3.4　边界条件

原子或分子体系的 Monte Carlo 模拟的目的是提供一个宏观样本的信息。而在当今的计算机中,通常还只能处理几百至几百万这样数目的自由度。绝大多数模拟检测几百至几千个粒子的体系的结构及热力学性质。显然这个数目与热力学极限相去甚远。为了从有限个粒子模拟出整个体系的性质,一般采用周期性边界条件,以消除界面的影响。另一方面,在短程相互作用的处理中,允许对所有的粒子间相互作用在超出一定的截断距离时进行截断。通常使用的截断势能的方法有简单截断、截断及移位、最小映像法则[15]。

4　展　望

从 Shaw 的计算结果[11]可以看出,在三类状态方程的计算中,运用 Monte Carlo 模拟更加简便、精确。尤其是对产物中固态碳的分析,对处理含铝炸药爆轰产物中的铝粉有一定的启发意义。另一方面,对碳簇表面性质的影响还需要做进一步的完善。

对应用 Monte Carlo 方法模拟爆轰产物状态方程的研究,我国科研人员的工作未见报道;因此,我国科研人员在这一方面开展研究是很有必要的。

References:

[1] Sun C W, Wei Y Z, Zhou Z K. Applied Detonation Physics [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000. (in Chinese)
孙承纬,卫玉章,周之奎. 应用爆轰物理 [M]. 北京:国防工业出版社,2000.

[2] Mader C L. Numerical Modeling of Detonations [M]. California: University of California Press, 1979.

[3] Wu X. Detonation Properties of Condensed Explosives Computed with the VLW Equation of State [A]. 8th International Symposium on Detonation [C]. Albuquerque, New Mexico, 1985.

[4] Fickett W. Detonation Properties of Condensed Explosives Calculated with Equation of State on Intermolecular Potentials [R]. Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA-2712, 1962.

[5] Fickett W. Calculation of the Detonation Properties of Condensed Explosives [J]. Phys Fluid, 1963, 6(7): 997.

[6] Chirat R, Pittion-Rossillon G. Detonation Properties of Condensed Explosives Calculation with an Equation of State Based on Intermolecular Potentials [A]. 7th International Symposium on Detonation [C]. Annapolis, Maryland, 1981.

[7] Baute J, Chirat R. Which Equation of State for Carbon in Detonation Products [A]. 8th International Symposium on Detonation [C]. Albuquerque, New Mexico, 1985.

[8] Shaw M S. Monte Carlo Simulation of Equilibrium Chemical Composition of Molecular Fluid Mixtures in the $N_{\text{atoms}}pT$ Ensemble [J]. J Chem Phys, 1991, 94(11): 7550－7553.

[9] Charlet F, Turkel M L, Danel J F, et al. Evaluation of Various Theoretical Equations of State Used in Calculation of Detonation Properties [J]. J Appl Phys, 1998, 84(8): 4227－4238.

[10] Shaw M S. Direct Monte Carlo Simulation of the Chemical Equilibrium Composition of Detonation Products [A]. 10th International Detonation Symposium [C]. Boston, Massachusetts, 1993.

[11] Shaw M S. Direct Simulation of Detonation Products Equation of State by a Composite Monte Carlo Method [A]. 12th International Detonation Symposium [C]. San Diego, California, 2002.

[12] Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, et al. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines [J]. J Chem Phys, 1953, 21(6): 1087－1092.

[13] Wood W W. Monte Carlo Calculations for Hard Disks in the Isothermal-Isobaric Ensemble [J]. J Chem Phys, 1968, 48(1): 415－434.

[14] McDonald I R. NpT-Ensemble Monte Carlo Calculations for Binary Liquid Mixtures [J]. Mol Phys, 1972, 23: 41－58.

[15] Frenkel D, Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications [M]. Translated by Wang W C. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. (in Chinese)
Frenkel D, Smit B. 分子模拟——从算法到应用 [M]. 汪文川译. 北京: 化学工业出版社, 2002.
[16] Coker D F, Watts R O. Chemical Equilibria in Mixtures of Bromine and Chlorine [J]. Mol Phys, 1981, 44: 1303.
[17] Kofke D A, Glandt E D. Monte Carlo Simulation of Multicomponent Equilibria in a Semigrand Canonical Ensemble [J]. Mol Phys, 1988, 64(6): 1105－1131.
[18] Sindzingre P, Ciccotti G, Massobrio C, et al. Partial Enthalpies and Related Quantities in Mixtures from Computer Simulation [J]. Chem Phys Lett, 1987, 136: 35.
[19] Sindzingre P, Massobrio C, Ciccotti G, et al. Calculation of Partial Enthalpies of an Argon-Krypton Mixture by NpT Molecular Dynamics [J]. Chem Phys, 1989, 129(2): 213－224.
[20] Widom B. Some Topics in the Theory of Fluids [J]. J Chem Phys, 1963, 39(11): 2808－2812.
[21] Widom B. Potential-Distribution Theory and the Statistical Mechanics of Fluids [J]. J Phys Chem, 1982, 86(6): 869－872.
[22] Panagiatopoulos A Z. Direct Determination of Phase Coexistence Properties of Fluids by Monte Carlo Simulation in a New Ensemble [J]. Mol Phys, 1987, 61(4): 813－826.
[23] Panagiatopoulos A Z, Quirke N, Stapleton M, et al. Phase Equilibria by Simulation in the Gibbs Ensemble [J]. Mol Phys, 1988, 63(4): 527－545.
[24] Panagiatopoulos A Z. Direct Determination of Fluid Phase Equilibria by Simulation in the Gibbs Ensemble: A Review [J]. Mol Simulat, 1992, 9: 1－23.
[25] Zhang X H, Yun Z H. Explosion Chemistry [M]. Beijing: Defence Industry Press, 2000. (in Chinese)
张煦和, 云主惠. 爆炸化学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1989.
[26] Xu X S, Zhang W X. Introduction to Theory of Applied Equations of State [M]. Beijing: Science Press, 1986. (in Chinese)
徐锡申, 张万箱. 实用物态方程理论导引 [M]. 北京: 科学出版社, 1986.
[27] Ferguson D M, Siepmann J I, Truhlar D G. Monte Carlo Methods in Chemical Physics [M]. New York: Wiley J, 1999.
[28] Li R S. Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Mechanics [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1994. (in Chinese)
李如生. 平衡和非平衡统计力学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1994.
[29] Shaw M S. A Theoretical Equation of State for Detonation Products [A]. 11th International Detonation Symposium [C]. Snowmass, Colorado, 1998.
[30] Ree F H. A Statistical Mechanical Theory of Chemically Reacting Multiphase Mixtures: Application to the Detonation Properties of PETN [J]. J Chem Phys, 1984, 81(3): 1251－1263.

Review on the Simulation of Detonation Products Equation of State by Monte Carlo Method

MA Yi-Gang[1,2], LI Sheng-Cai[1]

(1. *State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing* 100081, *China*;
2. *Department of Chemical Defense, Commanding Engineering Institute of Chemical Defense, Beijing* 102205, *China*)

Abstract: In this paper, the background and progress of Monte Carlo method, which is used to simulate the equation of state of detonation products directly at atoms level, is reviewed. The expression of the macroscopic values, the computation of the statistical average, the selection of the potential functions and the boundary condition are described in detail. Monte Carlo method is different from the traditional treatments that are primarily based on spherical potentials and it is more accurate for the mixture of products.

Key words: detonation products; equation of state; Monte Carlo method