文章编号：1000-5773(2004)04-0319-09

高压下液态硝基甲烷的分子动力学模拟*

刘 红[1,2,3]，魏冬青[3,4]，赵纪军[1,5]，郭永新[2]，龚自正[1,6]

(1. 西南交通大学物理研究所，四川成都 610031；2. 辽宁大学物理系，辽宁沈阳 110036；
3. 天津师范大学生物信息与药物开发研究所，天津 300074；
4. Montreal Institute of Technology, Montreal, Quebec, Canada H3X 2h9；
5. Institute of Shock Physics, Washington State University, Box 642816, Pullman, WA 99164-2816, USA；
6. Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Rd., N. W., Washington, DC 20015-1305, USA)

摘要：对高压下液态硝基甲烷的性质进行经典和基于第一性原理计算的 Car-Parrinello 分子动力学(CPMD)模拟。利用经典势的分子动力学(MD)模拟研究了高压压缩状态下液态硝基甲烷的结构和热力学性质，得到了高达 14.2 GPa 压力下的理论 Hugoniot 数据。对于一些热力学函数，如总能和粒子速度，经典势模拟给出了很好的总趋势，基本特征和实验观测一致。但是在给定的密度下，经典模拟预言的 Hugoniot 压力偏高。在几个选定的密度下，进行了 CPMD 模拟，得到了二体相关函数、速度自相关函数、振动光谱和其它的热力学性质，并与经典模拟结果进行了比较。对二体相关函数的分析表明经典势的短程部分的刚性可能太强，从而导致了比实验值高的理论压力值。对于某些二体相关函数，CPMD 模拟和经典模拟结果差别很大，可以归结为量子效应。当压力增高时，量子模拟得到的振动光谱向高频部分移动的现象与实验观测相符合。

关键词：高压；含能材料；硝基甲烷；分子动力学模拟；Car-Parrinello 方法；热力学性质
中图分类号：O521.21 **文献标识码**：A

1 引 言

新型含能材料的研制、设计仍然主要基于大量的爆炸实验，费时且成本很高。近年来，随着计算物理、计算材料科学、量子化学等学科的飞速发展和计算机硬件性能的不断提高，在原子分子水平上的材料设计与模拟已经成为实验之外的一种有效研究手段[1]。在含能材料研究中，从分子水平了解含能材料在高温高压下结构和化学键的变化、研究起爆点火、爆炸机理，可以减少实验次数，缩短研究周期，提高工作效率并降低成本。因此计算机模拟对炸药的性能评定、新型炸药的设计研制及炸药的安全性和有效性评估等具有重要指导价值，是该领域的研究前沿。

目前对于含能材料的计算机模拟多数是采用基于经验势的经典分子动力学[2]。另一方面，基于第一性原理计算的 Car-Parrinello 分子动力学(CPMD)方法[3]以其精确度高和便于大规模并行计算，已经被广泛用于材料科学、化学和生物体系的模拟研究。但是，第一性原理计算用于含能材料研究还正处于起步阶段。

硝基甲烷(分子式：CH_3NO_2)是一种典型的含能材料，因为其分子相对简单而常被作为含能材料的原型而广泛研究。在常温常压条件下，硝基甲烷以液态形式存在。目前，对于冲击波高压下液态硝基

* **收稿日期**：2003-11-13；**修回日期**：2004-03-01
基金项目：国家自然科学基金重大项目(10299040)；国家自然科学基金委-中国工程物理研究院 NSAF 联合基金项目(10376024)；中国工程物理研究院化工材料所所长基金
作者简介：刘 红(1977—)，女，博士研究生.
通讯作者：龚自正，博士，教授，博士生导师，主要研究方向为高压物理、地球内部物理. E-mail：gongzz@263.net

甲烷的光谱特性和状态方程已经有较多的实验研究[4~10]。例如,在 14 GPa 压力范围内,Pangilinan 等人测量了高压下液态硝基甲烷的紫外/可见光吸收谱[5]和拉曼谱[4]的变化。在 14～17 GPa 范围之间,Winey 等人分别采用紫外/可见光吸收谱[6]和拉曼谱[7]研究了冲击波引起的硝基甲烷的化学变化。对于未反应的液态硝基甲烷,Winey 等人发展了热力学自洽 Hugoniot 状态方程[10]。

在理论模拟方面,Politzer[11]和 Sorescu[12]分别独立发展了经验的相互作用势函数用于液态硝基甲烷的经典分子动力学模拟。另一方面,在量子力学第一性原理水平上,人们对硝基甲烷晶体进行了一些计算,如 Tukerman 和 Klein 采用 CPMD 方法模拟了硝基甲烷晶体[13],Reed 采用密度泛函理论(DFT)计算了静高压和冲击波高压下硝基甲烷晶体电子结构的变化[14]。最近,Margetis 等人采用自恰密度泛函紧束缚方法[15]对硝基甲烷晶体进行了较大尺度的模拟[16],特别是研究了高压和缺陷效应。

到目前为止,对于高压下的液态硝基甲烷的状态方程和光谱学性质,虽然已经有很多实验工作[4~10],但是尚无相应的理论模拟。本研究将采用 Politzer 等人发展的经验势函数,对液态硝基甲烷的结构、热力学性质和状态方程进行系统的分子动力学模拟,特别是从理论上预言 Hugoniot 数据,并与实验结果进行比较。在经典模拟基础上,采用基于第一性原理计算的 Car-Parrinello 分子动力学(CPMD)方法,对若干给定密度的液态硝基甲烷系统进行模拟,并将经典和量子模拟得到的二体径向相关函数和速度自相关函数进行比较,在此基础上对经验势模拟的适用性和缺陷作了讨论。最后,采用 CPMD 模拟讨论了高压下的振动光谱变化。

2 模拟条件与方法

从计算物理的角度,模拟液体比模拟固体更加困难[17]。由于液体没有原子结构的长程周期性空间排列,故而不能使用对待周期性晶体一样的方法,用基本元胞来描述。而是需要将一定数量的分子放在一定的超元胞(Supercell)里面进行模拟。为了得到比较真实的结果,超元胞需要包含至少 32 个分子,因此液体模拟往往需要比较长的时间。

2.1 经典分子动力学模拟

采用 Tinker 软件包[18]进行经典的分子动力学模拟,采用 CHARMM 力场(Force field)参数。在模拟中,最初分子被任意地放在面心立方结构(FCC)的格子上。分子动力学轨迹用修正的 Beeman 积分方法[19]进行计算。用外部热浴的 Goningen 耦合方法[20]保持需要的温度和(或)压强不变,以实现 NvT 和 NpT 系统的模拟。用 Ewald 求和技巧[21],在周期性边界条件下处理长程静电相互作用。在经典分子动力学模拟中,我们取的时间步长为 0.5 fs,模拟的平衡时间和取样(Production run)时间都取为 50 ps。分别在 NvT 和 NpT 系统下进行模拟。模拟中经验势能函数取为[11]

$$V=\sum_{\text{bounds}}K_{\mathrm{R}}(R-R_0)^2+\sum_{\text{bound-angles}}K_\theta(\theta-\theta_0)^2+$$

$$\sum_{i_{\mathrm{A}}}\sum_{j_{\mathrm{B}}}\left\{(\varepsilon_i\varepsilon_j)^{1/2}\left[\left(\frac{0.5(\sigma_i+\sigma_j)}{r_{ij}}\right)^{12}-\left(\frac{0.5(\sigma_i+\sigma_j)}{r_{ij}}\right)^{6}\right]+\frac{q_iq_j}{\varepsilon r_{ij}}\right\}$$

式中:第一项和第二项是分子内的成键原子间相互作用,其中 K_R 和 K_θ 为原子拉伸和扭曲系数,R、R_0 和 θ、θ_0 分别指键长和键角,R_0 和 θ_0 为平衡位置键长和键角。第三项是不同分子(A 和 B)间的原子间相互作用,包括 Lennard-Jones 相互作用和库仑相互作用,$r_{ij}=|r_{ij}|$ 为粒子 i 和粒子 j 之间的距离,ε_i、ε_j 和 σ_i、σ_j 分别指原子能量参数和长度参数,q_i 和 q_j 为电荷数。K_R、K_θ、ε_i、ε_j、σ_i、σ_j、q_i 和 q_j 等参数均取自文献[11]的表 1 和表 2,ε 取为 1。

2.2 基于第一性原理的 Car-Parrinello 分子动力学(CPMD)模拟

CPMD 模拟是在 NVT 系统下进行,分子的初始坐标、速度等分别采用在同一密度和温度下已平衡的经典分子动力学模拟结果。电子和离子的耦合运动方程用 Car-Parrinello 方法[1,3]进行积分,虚拟质量取为 800 a.u.。在密度泛函理论(DFT)[1,22]的 Kohn-Sham 方程框架下,采用 BP 交换-相关函数[23,24]计算电子结构。在价电子近似下,采用 Troullier-Martins[25]形式的泛数不变赝势(Norm-Conserving Pseudopotential)描述价电子和核之间的相互作用。波函数展开为平面波,截断能取为 50 Rydbergs。

32 个硝基甲烷分子放置在一个正方形的模拟箱子里,加以周期边界条件。分子动力学模拟的时间步长取为 0.145 2 fs,对每一个系统,进行了 10 000 步的平衡模拟,即 1.452 ps 的弛豫时间,然后收集了 25 000 步(即 3.63 ps)进行统计分析。

3　结果和讨论

3.1　硝基甲烷热力学性质的经典分子动力学模拟

在室温 300 K 下,对包含 32、108 和 256 个分子超元胞的 NpT 系统分别进行了经验势的经典分子动力学模拟,得到了相关的热力学性质。热力学平均时间是 0.1 ps,收集了 500 个独立的数据进行统计分析。在表 1 中,比较了 3 个尺寸的模拟超元胞下 NpT 系统的平均势能和密度。在 1 大气压下,从 32 个分子超元胞模拟得到的密度较低,比从 256 个分子得到的要低 6%左右,而后者和液态硝基甲烷的实验密度非常接近。采用 108 个分子的超元胞模拟的 1 大气压下平均势能和密度与文献[11]的模拟结果非常接近。然而在高压下,3 种不同模拟超元胞得到的密度趋向一致。总的来说,采用 108 个分子和 256 个分子的超元胞模拟结果非常接近,而与 32 个分子的模拟结果之间的差别约 5%～10%。因此,在下面的经典模拟中,将主要讨论采用 108 个分子超元胞的模拟结果。

表 1　300 K 温度下经典分子动力学模拟得到的液态硝基甲烷的热力学性质

Table 1　Thermodynamic properties of liquid phase nitromethane at 300 K from classical empirical potentials MD simulations

Pressure	Cell32		Cell108		Cell256	
/(GPa)	E_{pot}/(J/mol)	D/(g/cm^3)	E_{pot}/(J/mol)	D/(g/cm^3)	E_{pot}/(J/mol)	D/(g/cm^3)
10^{-4}	−27.09±0.08	1.031±0.012	−27.84±0.04	1.101±0.006	−28.22±0.04	1.147±0.002
1.0	−27.88±0.08	1.312±0.006	−28.63±0.04	1.343±0.004	−28.72±0.04	1.349±0.003
5.0	−26.50±0.08	1.606±0.003	−27.46±0.04	1.615±0.002	−27.55±0.04	1.613±0.001
7.5	−25.33±0.08	1.687±0.003	−26.25±0.04	1.697±0.001	−26.33±0.04	1.698±0.001
10.0	−23.95±0.08	1.752±0.002	−24.91±0.04	1.764±0.001	−24.24±0.04	1.764±0.001
14.0	−21.53±0.08	1.833±0.002	−21.48±0.04	1.846±0.001	−22.32±0.04	1.845±0.001

图 1、图 2 是对有 108 个分子的模拟元胞在不同密度下进行 NvT 模拟得出的压强和温度以及能量和温度的关系。在图 1 和图 2 中,除了常压密度 1.349 g/cm^3 的情况,其它的情况下压强和能量与温度均为线形关系。一般来讲,分子间的相互作用随着密度的增加而增强。但是在密度较低时,吸引力起主要作用,而当分子太接近时,对能量起贡献的主要是排斥力。

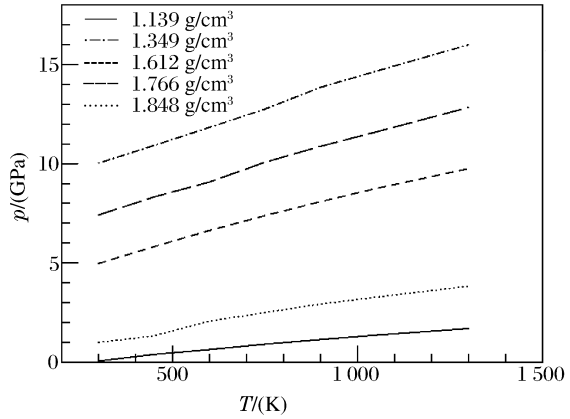


图 1　NVT 系统模拟得到的不同密度下压强与温度的关系

Fig. 1　Plots of pressure as a function of temperature at various densities from NVT classical empirical potentials MD simulations

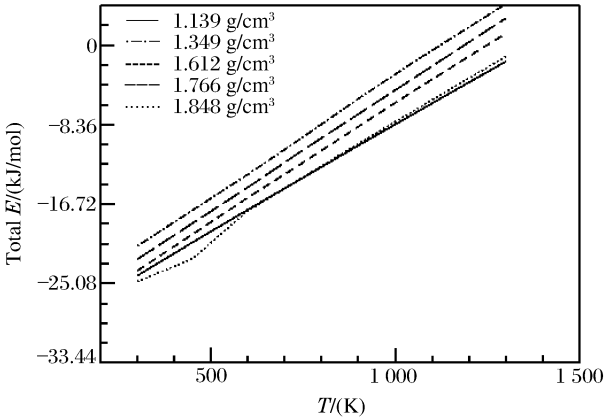


图 2　NVT 系统模拟得到的不同密度下能量与温度的关系

Fig. 2　Plot of total energy as a function of temperature at various densities from NVT classical empirical potentials MD simulations

3.2 液体硝基甲烷的理论 Hugoniot 曲线

目前模拟冲击波通常采用的是非平衡分子动力学方法(NEMD)[26],但是这类模拟往往要求很大的模拟超元胞,有时甚至多达数百万个分子。基于 Hugoniot 关系,为了得到冲击条件下液体的热力学和结构性质,人们提出了一些计算量相对较小的平衡分子动力学模拟手段。例如,Maillet 等[27]导出了一个新的运动方程,此运动方程可以保证系统内能位于冲击 Hugoniot 曲线的上方。随着动力学系统的发展,让系统在一个瞬时的均一的压缩后达到一个最后的冲击压缩状态。修正后的方程能和 Nose-Hoover[28]热浴法以一样的方式求解。Maillet 的方法被称为 Hugoniot 统计。对于分子液体平衡分子动力学模拟能直接产生 Hugoniot 数据。Lenosky 等的对冲击液态氘的研究是一个很好的例子[29]。

对给定密度和温度的 NvT 系统进行一系列分子动力学模拟,得到了 60 个不同的数据点。通过能量微分与初态和末态的压强总和之间的关系曲线可以决定 Hugoniot 的体积和温度。我们通过经典势分子动力学模拟首次得到了硝基甲烷的 Hugoniot 数据。本工作对较大压力范围下的液体进行模拟,也是对经典势的一个检验。同时,也能因此了解冲击压缩下硝基甲烷的热力学性质。

对于不同密度和温度的 NvT 系统各自进行了 60～100 次的分子动力学模拟。通过 NpT 系统的模拟,将液体从一个低密度态压缩到一个高密度态,并且得到对应密度下的压强。采用 108 个分子的模拟超元胞沿着实验的 Hugoniot 线进行模拟。选择密度分别为 1.139、1.349、1.612、1.697、1.764 和 1.845 g/cm^3 的 6 个不同密度进行 NvT 系统的模拟。在每个固定密度下分别进行了 300、450、600、750、900、1 050 和 1 300 K 7 个不同温度的模拟。初始状态取为:$p_0 = 0.1$ MPa,$T = 300$ K,$v_0 = 53.99$ cm^3/mol。根据 Rankine-Hugoniot 方程[30],即

$$u_0 - u_1 = (p_0 + p_1)(v_0 - v_1)/2$$

我们取$(p_0 + p_1)/2$ 为$(u_0 - u_1)$的函数,斜率为 $v_0 - v_1$,截距为 0,定性的分析得到给定 v_1 的 Hugoniot 点和一系列温度。模拟数据曲线和这条曲线的交叉点满足 Rankine-Hugoniot 方程。

图 3 比较了经典分子动力学模拟得到的压力-比容理论 Hugoniot(p-v)曲线和实验 Hugoniot(p-v)曲线。尽管二者十分相似,但在同一比容下理论模拟得到的压强偏高。图 4 是理论模拟和实验得到的冲击波速度-粒子速度关系的比较。由图 4 可见,尽管模拟结果和实验结果都趋向于具有相同斜率的直线,但是模拟得到的冲击波速度数值明显偏大。

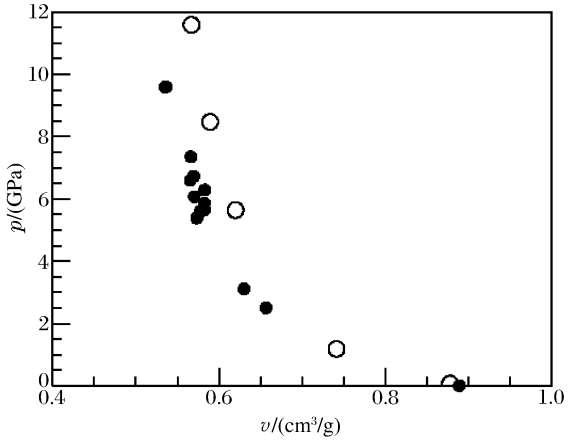


图 3 分子动力学模拟得到的理论 Hugoniot 压力-比容(p-v)曲线(○)和实验 Hugoniot p-v 曲线(●)的比较

Fig. 3 Comparison of Hugoniot pressure versus specific volume plot from NVT classical empirical potentials MD simulations (○) with experimental results (●)

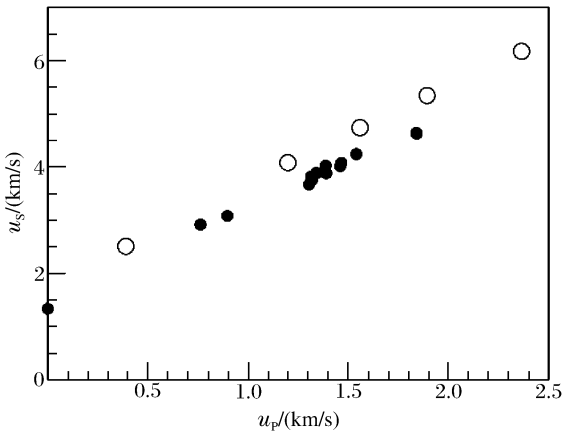


图 4 分子动力学模拟得到的理论冲击波速度 u_S-粒子速度 u_P 关系(○)和实验 u_S-u_P 关系(●)的比较

Fig. 4 Comparison of shock wave velocity u_S versus particle velocity u_P plot from NVT classical empirical potentials MD simulations (○) with experimental results (●)

含能材料研究的重要问题之一是预测冲击压缩后的温度。对此,目前已经发展了几个理论模型[10,31]。图 5 是根据模拟 Hugoniot 曲线得到的不同冲击压力下对应的温度,而文献[31]中的理论压力-温度曲线基本是一条直线,本模拟结果和它比较有一定偏离,本模拟值低于文献[31]中的理论值,这一点和前面的结果是一致的。

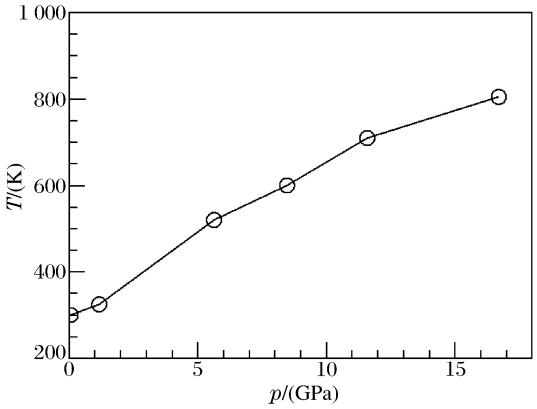


图 5　经典模拟得到 Hugoniot 压强和 Hugoniot 温度之间的关系

Fig. 5　Plot of Hugoniot temperature as a function of Hugoniot pressure from *NVT* classical empirical potentials MD simulations

经典分子动力学模拟结果和实验结果的偏差可能来自以下几个原因。首先,分子间 Lennard-Jones 势函数形式并不是对短程力很好的描述。其次可能是因为经典势描述下的分子刚性太强,压强随着密度的增加变化得太快,也就是说键长、键角和力常量的取值在高密度情况下都过大。事实上,期望以一种解析的经验势函数适用于所有密度的液体是不现实的。当分子在高压下非常接近时,在经典势范围内,没有好的方法能够解决瞬时极化、电荷转移和电子交换关联作用等量子效应。因此,即使没有化学变化发生,为了得到可靠的结果,也必须要用第一性原理分子动力学或至少量子力学为基础的半经验紧束缚分子动力学来模拟高压下的硝基甲烷液体。下面将分别给出经典模拟和量子 CPMD 模拟的结果,并进行对比。

3.3　二体径向相关函数

图 6 给出了不同密度下的二体径向相关函数与分子间距离的关系。下面将比较 0.1 MPa(密度 1.139 g/cm^3)和 14 GPa(密度 1.848 g/cm^3) 两种压力下的经典和 CPMD 模拟结果。

图 6(a)是 O 与 H 之间的二体相关函数 $g_{OH}(r)$。在常压下,经典和量子的 $g_{OH}(r)$都没有什么特征,这表明硝基甲烷中的 O 原子和 H 原子并不像其它的氢键极性液体分子的 O 和 H 那样具有很强的相关性,即 CH_3 基团中的 H 并不是一个好的电子接受体。图中第一个峰的出现标志着弱氢键变成较强的氢键,和水中的氢键强性接近。在高压下,O 与 H 之间二体相关函数的短程结构变得非常明显。当短程相互作用的刚性变弱,量子力场中的硝基甲烷分子的柔性增强,以致于相关函数在较短的距离起主要的作用,CPMD 相关函数模拟结果要比经典结果变化的缓慢一些。

相关函数是液体中分子间均方力的测量函数[32]。相关函数能为改进经典势场提供线索。正如前面提到的,采用经典经验势进行分子动力学模拟得到 Hugoniot 曲线的压强要比实验结果高得多,其原因是短程势的刚性太强。这里的讨论再次强调了这个观点。

图 6(b)是 H 和 H 二体相关函数 $g_{HH}(r)$,即使在高压下,经典模拟也没有得到什么特征,而 CPMD 模拟的第一个峰则非常明显。在经典模拟中,两个 H 原子都带正电荷,它们之间只有排斥作用。因此,CPMD 模拟中的某些量子影响可能会起很重要的作用。

图 6(c)是 $g_{OO}(r)$,与前面的 O-H、H-H 情况不同,经典和 CPMD 模拟的结果非常接近的,这是所有二体相关函数中,经典和量子模拟最接近的。

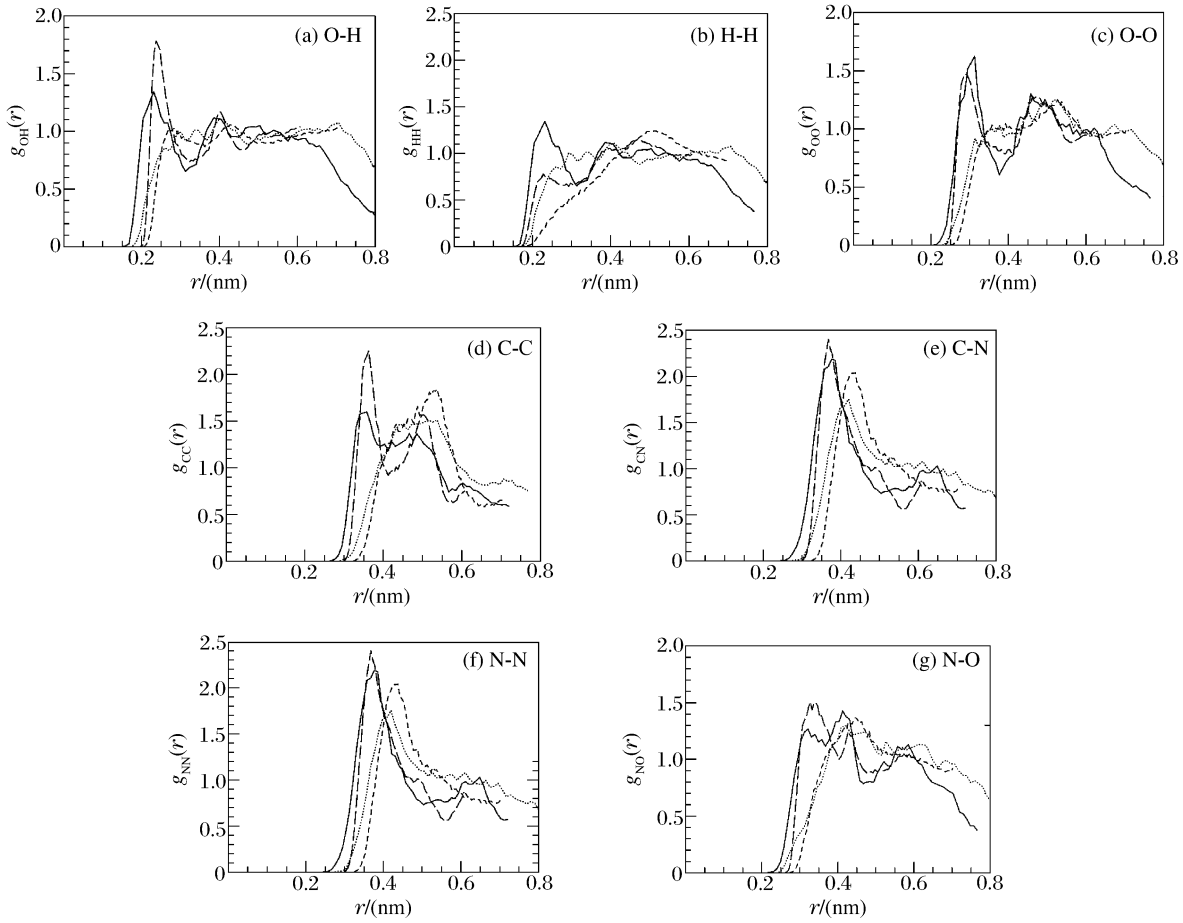
图 6(d)、图 6(e)、图 6(f)和图 6(g)分别对应 $g_{CC}(r)$、$g_{CN}(r)$、$g_{NN}(r)$和 $g_{NO}(r)$等相关函数。一般来说,经典和 CPMD 的结果也十分相似,尤其是在常压下。在高压下,经典模拟的第一个峰通常是较高的和较成形的,并具有较宽的距离。

值得一提的是,在常压下 $g_{CC}(r)$、$g_{CN}(r)$、$g_{NN}(r)$、$g_{NO}(r)$、$g_{OO}(r)$和 $g_{OH}(r)$与文献[11,12]的 MD 模拟结果一致。

3.4　速度自相关函数

图 7 是单个分子的速度自相关函数。实线和点线分别对应密度 1.139 g/cm^3 和 1.752 g/cm^3 的结果。在常压条件下的曲线看起来非常分散。在高密度区看见一些很强的“Cage”的影响[32]。由此可知,

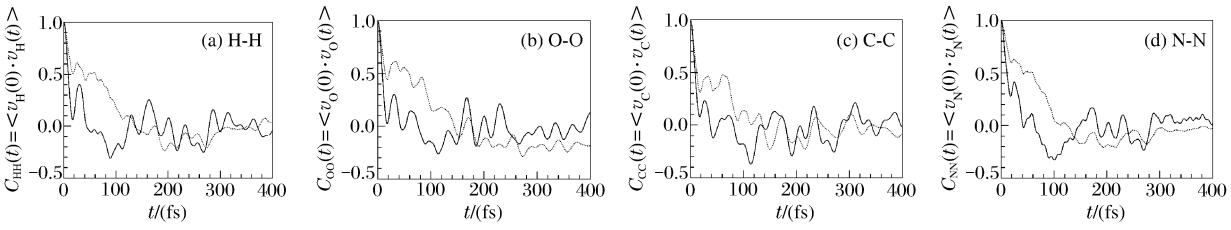
在低密度情况，曲线随时间变化不明显，反映了分子间的长程结构；在高密度情况下，速度自相关函数在微观时间尺度内变化较快，表明变得更稠密的硝基甲烷液体具有明显的短程结构。这个结果与前面径向相关函数所呈现的特征是一致的。



(Solid and dotted lines represent the results of CPMD with density of 1.833 and 1.139 g/cm^3, respectively. Short and long dashed lines represent the results of classical empirical potentials MD with density of 1.848 and 1.139 g/cm^3, respectively)

图 6 液态硝基甲烷的二体径向相关函数

Fig. 6 Radial pair correlation functions of liquid phase nitromethane from classical empirical potentials MD and CPMD simulations



(Solid and dotted lines represent the results of density 1.139 and 1.752 g/cm^3, respectively)

图 7 液态硝基甲烷的速度自相关函数

Fig. 7 Velocity auto-correlation functions for single liquid nitromethane molecule from CPMD simulations

3.5　振动光谱

图 8 是 CPMD 模拟得到的 1.139 g/cm^3 和 1.752 g/cm^3 两种密度对应的红外振动光谱。对于气相硝基甲烷分子,在高频区,得到的 3 个振动频率分别是 3 015.44、3 107.41 和 3 136.89 cm^{-1}。在常压和常温下的液相中,这些振动模降低到 2 735～2 805 cm^{-1}的范围,比实验值(2 968 cm^{-1})[7,8]略低。从气相到液相频率的变化可以归为以下几个因素:第一是液体中分子受到邻近分子施加的势场,而这在气相中是没有的;第二是在液相 CPMD 模拟中获得的振动模是非谐性的,而在气相中这些振动模是谐性的。振动光谱的其他两个主要频段分别是 1 310 cm^{-1}和 786 cm^{-1},而相应气相值是 1 400 和 895 cm^{-1},相差约 100 cm^{-1}。这两个振动频率主要来自于 NO_2 的对称伸展,也伴有 CH_3 对称弯曲和 C—N 对称伸展。能清楚地看见在高压下振动光谱向高频方向偏移,特别是 2 800 cm^{-1}、800 cm^{-1}和 500 cm^{-1}等振动峰的偏移。在常压下,分别在 533、785、1 333、2 735 和 2 805 cm^{-1}频率处发现了峰。而在 10 GPa 下,这些频率已经移到 575、828、1 347、2 750、2 820、和 2 876 cm^{-1}。在冲击压缩实验中也观测到了振动频率随着压强的增加而增高的现象[7,8]。我们的量子模拟结果与实验定性符合。

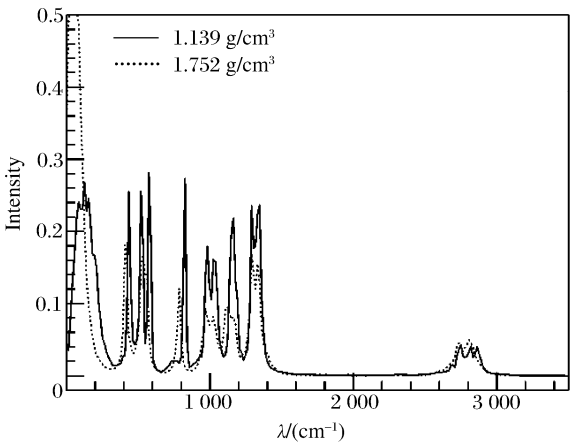


图 8　不同密度下的 CPMD 模拟的红外光谱

Fig. 8　IR spectra obtained from CPMD simulation at various densities

4　结论与展望

作为含能材料系列理论研究的第一步,本文报道了高压压缩下液相硝基甲烷的分子动力学模拟结果。采用经验的 CHARMM 势的经典模拟,通过不同尺寸超元胞模拟结果的对比,讨论了模拟超元胞中的分子数对模拟结果的影响。对含有 108 个分子的超元胞进行 NvT 模拟,得到了硝基甲烷的理论 Hugoniot 状态方程。对于一些热力学函数如总能和粒子速度,经典势模拟的趋势与实验观测一致。但是在给定的密度下,经典分子动力学模拟预言的 Hugoniot 压强高于实验值。

在 300 K 的温度下,分别对密度为 1.139、1.483、1.752 和 1.833 g/cm^3 的硝基甲烷液体进行了经典和 CPMD 模拟,得到了其二体径向相关函数、速度自相关函数和振动频率。对于二体相关函数,量子和经典模拟结果的比较发现 CPMD 二体径向相关函数有更小的有效中心(Core)尺寸,表明在量子力场中的分子比经典的更有柔性,这也正好解释了为什么经典势预言了较高的 Hugoniot 压强。

液体硝基甲烷化学反应机理将是下面的研究工作所要解决的关键问题,即寻找反应中间体,搞清哪一个中间体能有效引发链反应。研究化学反应情况下的热力学和动力学性质,利用已知的反应机理预测其它更复杂的硝基类炸药的反应机理,提出设计新炸药的思路。由本文结果可见,经典模型势不适用于高压液体硝基甲烷的研究。因此在下一步我们将采用基于量子力学的 CPMD 方法或半经验的紧束缚分子动力学方法,来研究电子结构的变化、分子碰撞、化学键振动激发、键断裂和中间体以及一段序列的形成,从而了解能量的局域化和转移,并最终了解在外界碰撞和冲击下硝基类炸药的点火分解、爆炸机理。

致谢:对 University of Wetern Ontario 的 Tom Woo 教授和 Canadian Defense Research 的 Fan Zhang 博士的有益讨论表示谢意。

References:

[1] Ohno K, Esfarjani K, Kawazoe Y. Computational Materials Science [M]. Berlin: Springer, 1999.

[2] Politzer P, Boyd S. Molecular Dynamics Simulations of Energetic Solids [J]. Struct Chem, 2002, 13: 105－162.

[3] Car R, Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory [J]. Phys Rev Lett, 1985, 55: 2471－2474.

[4] Pangilinan G I, Gupta Y M. Time-Resolved Raman Measurements in Nitromethane Shocked to 140 kbar [J]. J Phys Chem, 1994, 98: 4522－4529.

[5] Constantinou C P, Windy J M, Gupta Y M. UV/Visible Absorption Spectra of Shocked Nitromethane and Nitromethane-Amine Mixtures up to a Pressure of 14 GPa [J]. J Phys Chem, 1994, 98: 7767－7776.

[6] Winey J M, Gupta Y M. UV-Visible Absorption Spectroscopy to Examine Shock-Induced Decomposition in Neat Nitromethane [J]. J Phys Chem A, 1997, 101: 9333－9340.

[7] Winey J M, Gupta Y M. Shocked-Induced Chemical in Neat Nitromethane: Use of Time-Resolved Raman Spectroscopy [J]. J Phys Chem B, 1997, 101: 10733－10743.

[8] Gruzdkov Y A, Gupta Y M. Mechanism of Amine Sensitization in Shocked Nitromethane [J]. J Phys Chem A, 1998, 102: 2322－2331.

[9] Gruzdkov Y A, Gupta Y M. Emission and Fluorescence Spectroscopy to Examine Shock-Induced Decomposition in Nitromethane [J]. J Phys Chem A, 1998, 102: 8325－8332.

[10] Winey J M, Duvall G E, Knudson M D, et al. Equation of State and Temperature Measurements for Shocked Nitromethane [J]. J Chem Phys, 2000, 113: 7492－7501.

[11] Alper H E, Abu-Awwad F, Politzer P. Molecular Dynamics Simulations of Liquid Nitromethane [J]. J Phys Chem B, 1999, 103: 9738－9742.

[12] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Molecular Dynamics Simulations of Liquid Nitromethane [J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 9336－9346.

[13] Tuckerman M E, Klein M L. Ab Initio Molecular Dynamic Study of Solid Nitromethane [J]. Chem Phys Lett, 1998, 283: 147－149.

[14] Reed E J, Joannopoulos J D, Fried L E. Electronic Excitations in Shocked Nitromethane [J]. Phys Rev B, 2000, 62: 16500－16509.

[15] Elstner M, Porezag D, Jungnickel G, et al. Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method for Simulations of Complex Materials Properties [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 7260－7268.

[16] Margetis D, Kaxiras E, Elstner M, et al. Electronic Structure of Solid Nitromethane: Effects of High Pressure and Molecular Vacancies [J]. J Chem Phys, 2002, 117: 788－799.

[17] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids [M]. London: Oxford University Press, 1987.

[18] Ponder J W. Dept of Biochemistry & Molecular Biophysics [M]. Washington: Washington Univ, School of Medicine, 1997.

[19] Beeman D. Some Mutistep Method for Use in Molecular Dynamics Calculations [J]. J Comput Phys, 1976, 20: 130－138.

[20] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, et al. Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath [J]. J Chem Phys, 1984, 81: 3684－3690.

[21] Toukmaji A Y, Board J A Jr. Ewald Summation Techniques in Perspective: A Survey [J]. Comp Phys Commun, 1996, 95: 73－95.

[22] Parr R G, Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules [M]. London: Oxford University Press, 1989.

[23] Becke A. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior [J]. Phys Rev A, 1988, 38: 3098－3100.

[24] Perdew J P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas [J]. Phys Rev B, 1986, 33: 8822－8824.

[25] Trouiller N, Martins J L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations [J]. Phys Rev B, 1991, 43: 1993－2006.

[26] Holian B L. Atomistic Computer Simulation of Shock Waves [J]. Shock Waves, 1995, 5: 149－159.

[27] Maillet J B, Mareschal M, Soulard L, et al. Uniaxial Hugoniostat: A Method for Atomistic Simulations of Shocked

Materials [J]. Phys Rev E,2001,63:016121.

[28] Nose S. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods [J]. J Chem Phys, 1984,81:511－519.

[29] Lenosky T J,Bickham S R,Kress J D,et al. Density-Functional Calculation of the Hugoniot of Shocked Liquid Deuterium [J]. Phys Rev B,2000,61:1－4.

[30] Zeldovich Y,Raizer Y. Physics of Shock Waves and High temperature Hydrodynamic Phenomena [M]. New York: Academic Press,1966.

[31] Lysne P C,Hardesty D R. Fundamental Equation of State of Liquid Nitromethane to 100 kbar [J]. J Chem Phys, 1973,59:6512－6523.

[32] Hansen J P,McDonald I R. Theory of Simple Liquids [M]. New York:Academic Press,1986.

Molecular Dynamic Study of Liquid Nitromethane under High-Pressure

LIU Hong[1,2,3],WEI Dong-Qing[3,4],ZHAO Ji-Jun[1,5],
GUO Yong-Xin[2],GONG Zi-Zheng[1,6]

(1. *Institute of Physics,Southwest Jiaotong University,Chengdu* 610031,*China*;
2. *Department of Physics,Liaoning University,Shenyang* 110036,*China*;
3. *Institute of Bioinformatics and Drug Discover,*
Tianjin Normal University,Tianjin 300074,*China*;
4. *Montreal Institute of Technology,Montreal,Quebec,Canada H3X 2h9*;
5. *Institute of Shock Physics,Washington State University,*
Box 642816,*Pullman,WA* 99164-2816,*USA*;
6. *Geophysical Laboratory,Carnegie Institution of Washington,*
5251 *Broad Branch Rd.,N. W.,Washington,DC* 20015-1305,*USA*)

Abstract: The thermodynamic properties of liquid nitromethane under high-pressure have been determined using molecular dynamic (MD) simulations based on classical empirical potentials and first-principles Car-Parrinello method (CPMD). Classical MD simulations were carried out to study the structural and thermodynamics properties of nitromethane under high pressure, and the theoretical Hugoniot was obtained up to 14.2 GPa. For some thermodynamic functions, such as total energy, particle velocity, the classical MD simulations agree well with experimental results. However, it predicts a higher Hugoniot pressure at given density. The CPMD simulations were performed at several selected densities. The radial pair correlation functions, velocity auto-correlation functions, vibration spectra, and other thermodynamic properties have been obtained and compared with the results of classical MD. The careful analysis of the pair correlation functions reveals that the short-range part of the classical potential may be too stiff. There are substantial differences for pair correlation functions between CPMD and classical simulations, while such difference can be attributed as quantum effects. The vibration spectra of liquid nitromethane were obtained from CPMD simulations at ambient conditions and at high pressure. The pressure-induced shifts of vibrations to high frequency predicted by CPMD are consistent with the experimental observation.

Key words: high pressure; energetic materials; nitromethane; molecular dynamics simulations; Car-Parrinello method; thermodynamic properties