文章编号：1000-5773(2010)05-0326-07

β-HMX 晶体单轴压缩及绝热压缩的分子动力学模拟*

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：采用 COMPASS(Condensed-Phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies)力场，对 β-HMX 晶体的单轴压缩进行了分子动力学模拟，压缩方向分别垂直于 β-HMX 晶体的(100)、(010)和(001)晶面。模拟结果表明，垂直于不同晶面的单轴压缩得到的状态方程不同，显示出 β-HMX 晶体单轴压缩的各向异性。利用 NpH 系综对 β-HMX晶体进行了绝热静水压缩模拟，得到的绝热静水压缩线处于等温静水压缩线的上方，与实验结果更加吻合。绝热压缩下，体系温度升高，各压力作用下体系温度的模拟结果与理论计算得到的冲击温度比较接近，说明 COMPASS 力场和 NpH 系综适用于模拟 β-HMX 晶体的绝热压缩。利用分子动力学方法模拟炸药的绝热压缩，可以预估炸药的冲击温度。

关键词：分子动力学；β-HMX 晶体；压缩各向异性；绝热压缩；冲击温度

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

对于受到冲击作用的炸药，从点火到形成稳定爆轰，整个过程十分复杂。能量释放过程与炸药的力学、热力学以及化学性质有关。炸药的性质分为固有属性和非固有属性，如炸药的颗粒大小、缺陷等属于非固有属性，而炸药的爆轰性能、状态方程、晶体取向和各向异性等则属于固有属性。炸药的固有属性在炸药的冲击点火和爆轰研究中非常重要。炸药晶体沿不同晶向压缩时，具有许多不同的特点。例如，PETN 单晶在受到垂直于(110)和(001)晶面的冲击波作用下，冲击压力达到 8.4 GPa 时，便发生爆轰[1]；而垂直于(100)晶面冲击时，冲击压力达到 31.3 GPa 时，才发生爆轰[2]。PETN 晶体炸药冲击感度的各向异性是由于沿不同晶轴压缩时晶体的分子空间位阻不同造成的，空间位阻大，感度高；空间位阻小，感度低[1-4]。HMX 炸药的静高压实验结果表明，HMX 炸药具有压缩各向异性[5-6]。Dick 等人[7]曾经在 HMX 单晶的冲击实验中发现，弹性前驱波的强度和衰减与垂直于冲击方向的晶面有关，显示出 HMX 单晶冲击感度的各向异性。

由于炸药的特殊性以及大尺寸炸药单晶的制备难度，无缺陷炸药单晶的状态方程很难获得，而垂直于不同晶面的单轴压缩实验结果更是十分缺乏。炸药的状态方程(即压缩特性)对于解释炸药的起爆及冲击感度非常重要。考虑到单轴压缩状态与实际的冲击压缩比较接近，因此，研究单晶炸药不同晶面的单轴压缩性质，对于研究炸药的冲击起爆具有十分重要的意义。

除实验方法外，分子动力学是研究含能材料的一种重要手段。随着计算机技术的发展和分子动力学力场的完善，分子动力学模拟方法在含能材料领域的应用越来越多[8]。HMX 炸药具有高密度、高能

* **收稿日期**：2009-06-01；**修回日期**：2009-09-02

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，主要从事含能材料高压物性研究. E-mail：shiyiding@bit.edu.cn

通讯作者：黄风雷(1965－)，男，教授，博士生导师，主要从事爆炸力学研究. E-mail：huangfl@bit.edu.cn

量、高热稳定性等特点,是使用较为广泛的一种猛炸药[9]。对其进行的理论和实验研究一直以来都比较活跃。Sorescu 等人采用针对 RDX 炸药开发的力场,对 β-HMX 炸药进行模拟,得到了 β-HMX 炸药的等温线[10]和热膨胀系数[11]。Sewell 和 Bedrov 采用自行开发的力场,计算了 β-HMX 炸药的弹性性能[12]。肖继军等人利用普适性 COMPASS(Condensed-Phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies)力场,对 HMX 炸药在不同温度下的力学性能进行研究,得到了 β-HMX 炸药和以 β-HMX 材料为基的 PBX 炸药的力学性能[13-14]以及 β-HMX 炸药的热膨胀系数[15]。采用分子动力学方法可以建立无缺陷晶体模型,设定外部条件后,即可模拟理想状态下炸药晶体的压缩状态,为研究垂直于不同晶面的压缩提供帮助。

本研究采用 COMPASS 力场,利用 *NVT* 系综对 β-HMX 晶体不同晶面的单轴压缩进行分子动力学模拟,结合 Birch-Murnaghan 方程和 Hugoniot 关系,对计算结果进行拟合。用 *NpH* 系综对 β-HMX 晶体的绝热压缩进行模拟,得到不同压力下的温度。

2　计算模型及数据处理

COMPASS 力场是将以往分别处理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,能够准确地预报孤立态和凝聚态的结构、构象、振动、内聚能等热力学性质及其它相关性质。由于它包含了适于模拟含 C、H、O、N 元素的含能材料的力场参数,因此也可用于模拟硝铵炸药[16-17]。研究结果表明,COMPASS 力场适用于 HMX 炸药的热力学及力学性能的模拟计算[13-15]。

平衡态分子动力学模拟是在一定的系综下进行的。本研究采用的 3 种系综分别为 *NpT*、*NVT* 和 *NpH* 系综。*NpT* 系综是保持系统的原子数 N、压力 p 和温度 T 不变;*NVT* 系综是保持系统的原子数 N、体积 V 和温度 T 不变;*NpH* 系综则是保持系统的原子数 N、压力 p 和焓 H 不变。每一种系综都有其适用范围,需要根据实际模拟要求进行选择。

本研究以 β-HMX 晶体为研究对象,以中子衍射数据为依据[18],搭建 β-HMX 超晶胞(4×2×3)模型,采用 COMPASS 力场对 β-HMX 晶体的压缩特性进行分子动力学模拟。β-HMX 晶体的等温压缩使用 *NpT* 系综,模拟温度为 295 K,采用 Andersen 控温方法和 Parrinello 控压方法,通过不同压力下的 *NpT* 系综模拟,得到不同压力下的体积 V,获得 β-HMX 晶体的等温压缩数据,由压力 p 和晶胞体积 V 得到等温压缩线。

采用 *NVT* 系综进行单轴压缩模拟,模拟中保持温度 T 为 295 K,通过改变晶胞参数 a、b 和 c 模拟垂直于(100)、(010)和(001)晶面的压缩,对结果进行分析后研究单轴压缩的各向异性。

根据热力学第一定律 $\Delta E=Q-W$,在等压过程中,$Q_p=(E_2+pV_2)-(E_1+pV_1)$,由热焓公式 $H=E+pV$,可得等压条件下 $\Delta H=Q_p$。在 *NpH* 系综下,保持压力 p 和焓 H 不变,即系统是进行绝热压缩的。因此,以相同的初始态,在 *NpH* 系综下用不同的压力 p 进行模拟,可以得到不同压力下的平衡体积 V,由 p 和 V 获得 β-HMX 晶体的绝热压缩模拟数据。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,获得需要的物理量。

对于同一组数据,采用不同公式处理得到的分析结果会有一些差异[19]。为比较数据处理方法对分析结果的影响,分别基于 Hugoniot 关系和 Birch-Murnaghan 方程对数据进行处理。

方法 1:利用 3 阶 Birch-Murnaghan 状态方程进行拟合[20],即

$$p(V)=\frac{3}{2}K_0(\eta^{-7/3}-\eta^{-5/3})\left[1+\frac{3}{4}(K_0'-4)(\eta^{-2/3}-1)\right] \tag{1}$$

式中:η 为压力 p 下的体积压缩率,即 $\eta=V/V_0$,其中 V 为压缩终态体积,V_0 为初始态体积;K_0 为体积模量;K_0' 为 K_0 关于压力 p 的一阶导数。

方法 2:利用 Hugoniot 关系进行数据拟合[21],即

$$V/V_0=1-u_p/u_s \tag{2}$$

$$p=p_0+\rho_0 u_p u_s \tag{3}$$

式中:u_p 为粒子速度,u_s 为冲击波速度,p_0 为初始压力($p_0=0.1$ MPa),ρ_0 为初始密度。

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，因此将通过 Hugoniot 关系计算得到的粒子速度 u_p 和冲击波速度 u_s 称为伪粒子速度和伪冲击波速度[19]。通过(p,V)数据可以计算伪粒子速度 u_p 和伪冲击波速 u_s，即

$$u_p = [(p - p_0)(V_0 - V)]^{1/2} \tag{4}$$

$$u_s = V_0[(p - p_0)/(V_0 - V)]^{1/2} \tag{5}$$

通过固体冲击波关系式 $u_s = c + su_p$(其中 c、s 为材料的 Hugoniot 常数)，对计算结果进行拟合，便可以得到 Hugoniot 关系。

3 结果与讨论

3.1 β-HMX 晶体单轴压缩的各向异性

通过改变晶胞参数 a、b、c，模拟垂直于 β-HMX 晶体(100)、(010)和(001)晶面的单轴压缩，简称(100)、(010)和(001)面压缩。晶体在受到冲击压缩时，假设在未受到压缩的方向上没有发生形变，可以认为晶体只发生理想的单轴形变，这是冲击压缩的一种理想状态。

(100)、(010)和(001)面压缩终态的体积压缩率 V/V_0 与垂直晶面的压力 p 的关系如图 1 所示。图 1中：实心正方形代表初始密度为 1.891 g/cm^3 的压装β-HMX单晶炸药的冲击 Hugoniot 数据；实心圆代表密度为 1.9 g/cm^3 的 β-HMX 单晶的 Hugoniot 数据[22]，其中并未考虑晶体取向；实心正三角形为 Simpson 等人[23]采用 HMX 炸药和水的混合物进行的冲击实验数据；实心倒三角形为 Yoo 等人[5]的非静水压等温压缩数据；实心菱形为 Gump 等人[6]的非静水压等温压缩数据；空心正方形代表温度为295 K时等温静水压缩分子动力学模拟结果；空心圆形、空心三角形和空心菱形分别代表垂直于(100)、(010)和(001)面的单轴压缩分子动力学模拟结果，3 个方向的压缩初始态是相同的，温度和压力均为295 K和 0.1 MPa。从图 1 可以看出：β-HMX 单晶具有压缩各向异性；对于垂直于(100)、(010)和(001)面的压缩，当压力小于 10 GPa 时，达到同样的压缩度所需压力均大于静水压缩，而压力大于 10 GPa 时，这种区别就变得不明显。这是因为：β-HMX 晶体中分子之间存在间隙，当受到静水压缩时，分子间的空隙在各个方向受到挤压，而单轴压缩则只是在单一方向上受到挤压，单向的空间位阻效应较大，因此在达到同样的压缩度时，静水压缩情况所需的压力较小；当压力达到一定程度时，体积已经缩小了很多，晶体密度显著提高，此时静水压缩与单轴压缩的空间位阻效应的区别已经不明显，因此压力差异不再显著。这种现象也可以从压缩后晶胞内的分子排列中看出来：在相同压缩率的条件下，静水压缩时晶体内分子排列比较有序，而单向压缩时分子排列比较散乱，出现无序状态，如图 2 所示。

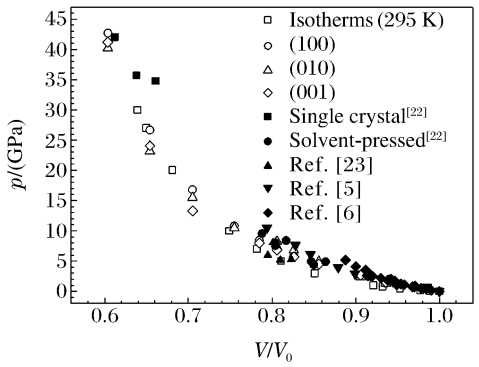
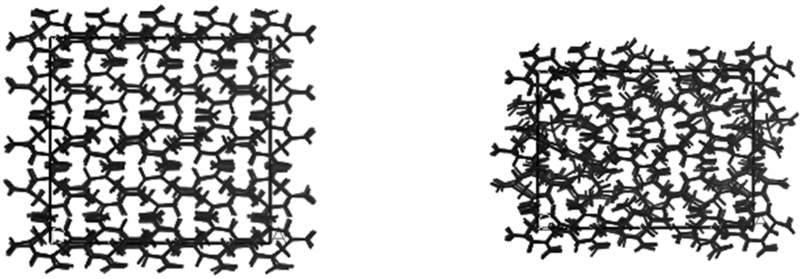


图 1 β-HMX 晶体不同压缩情况下的 p-V/V_0 关系

Fig. 1 Relationship between p and V/V_0 for the β-HMX crystal under different compression conditions

对比实验数据可以看出，采用 NpT 系综模拟得到的等温压缩结果与 Hugoniot 实验结果十分接近。这是因为当压力不大时冲击绝热过程主要是压缩过程，与热效应相比，压缩效应占主导地位，当压力增大到一定程度时，温度显著升高，此时热效应才比较明显。因此，在压力不是很大时，冲击绝热线与等温线相近[19]。与静水压缩结果相比，分子动力学模拟的单轴压缩结果与 Hugoniot 数据更为吻合，说明单轴压缩模型与冲击实验情况比较接近。

将各数据用 Birch-Murnaghan 状态方程进行拟合，结果列于表 1。从表 1 可以看出，不同条件下单轴压缩模拟得到的 β-HMX 晶体的体积模量 K_0 及其对压力 p 的一阶导数 K_0' 具有差异，均明显大于静水压缩下 β-HMX 晶体的体积模量，并且与实验结果相差不大。



(a) Hydrostatic compression　　(b) (010) compression

图 2　采用分子动力学模拟得到的 β-HMX 晶胞构型(η=0.75)

Fig. 2　Lattice of β-HMX crystal by molecular dynamics simulation (η=0.75)

表 1　β-HMX 晶体状态方程的拟合参数

Table 1　The fitted parameters of the equations of state for β-HMX crystal

Method	K_0/(GPa)	K_0'	c/(km/s)	s
Hydrostatic compression experiment[5]	14.5	8.7	3.04	1.65
Non-hydrostatic compression experiment[5]	19.8	7.6	3.17	1.94
Hydrostatic compression experiment (303 K)[6]	18.5	11.1	2.92	2.77
Non-hydrostatic compression experiment (303 K)[6]	17.2	18.5	3.24	2.93
Shock Hugoniot experiment[22]	17.6	7.7	3.28	1.52
Shock Hugoniot experiment[23]	15.1	6.0	1.80	2.85
Uniaxial compression experiment in (110),(011)[7]			3.70	7.90
Uniaxial compression experiment in (010)[7]			3.20	2.90
Hydrostatic compression simulation (295 K)	6.9	15.2	2.18	2.05
Uniaxial compression simulation in (100)	13.9	7.9	3.26	1.40
Uniaxial compression simulation in (010)	15.3	6.8	3.37	1.33
Uniaxial compression simulation in (001)	10.7	9.6	3.20	1.39
Adiabatic compression simulation	7.9	11.8	2.18	2.38

通过 Hugoniot 关系计算得到的 u_s-u_p 关系如图 3 所示,其中各符号代表的情况与图 1 相同。由 $u_s=c+su_p$ 拟合得到的 c、s 列于表 1。由图 3 和表 1 可见,β-HMX 晶体具有各向异性,这与图 1 的结果一致。(100)、(010)、(001)面单轴压缩与静水压缩相比,存在明显的差异,具体体现在声速的不同。Dick 等人[7]曾对 HMX 晶体进行了垂直于(110)、(011)、(010)晶面的平板撞击实验,得到的 Hugoniot 结果表明:冲击的晶面不同,响应特性也不同,即冲击垂直于(110)、(011)晶面时,拟合结果为 $u_s=3.70+7.9u_p$,垂直于(010)面冲击时,拟合结果为 $u_s=3.20+2.9u_p$,也就是说,HMX 晶体显示出与晶面相关的压缩各向异性。

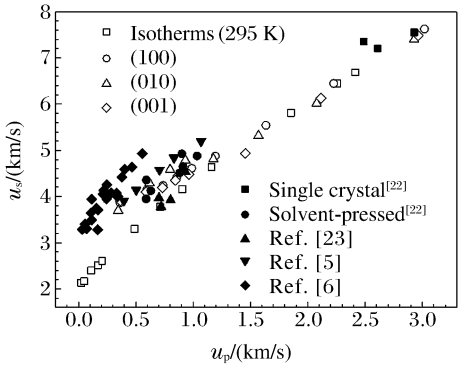


图 3　β-HMX 晶体在不同压缩情况下的 u_s-u_p 关系

Fig. 3　u_s-u_p relation of the β-HMX crystal under different compression conditions

3.2　β-HMX 晶体绝热压缩的分子动力学模拟

采用 NpH 系综,对 β-HMX 晶体进行绝热静水压缩分子动力学模拟。通过设定所需压力,得到 β-HMX晶体在不同压力下绝热压缩后的晶胞结构和温度。

图 4 为绝热压缩下 β-HMX 晶体的晶胞体积与压力的关系。图 5 为根据 Hugoniot 关系得到的 u_s-u_p关系。在图 4 和图 5 中：实心正方形代表初始密度为 1.891 g/cm^3 的压装 β-HMX 炸药的冲击 Hugoniot 数据[22]；实心圆代表 Yoo 等人[5]的等温静水压缩实验结果；实心三角形代表 Simpson 等人[23]的未反应 HMX 炸药的 Hugoniot 数据；空心正方形为 295 K 下等温压缩的分子动力学模拟结果；空心圆为绝热压缩的分子动力学模拟结果。

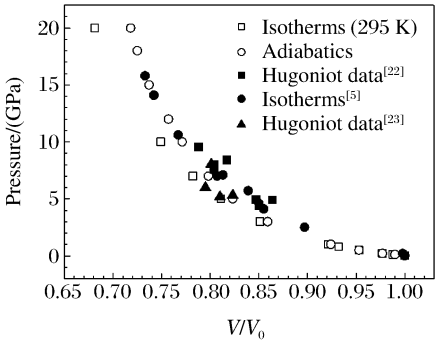


图 4 不同压缩情况下 β-HMX 晶体的 p-V/V_0关系

Fig. 4 p-V/V_0 relation of the β-HMX crystal under various compression conditions

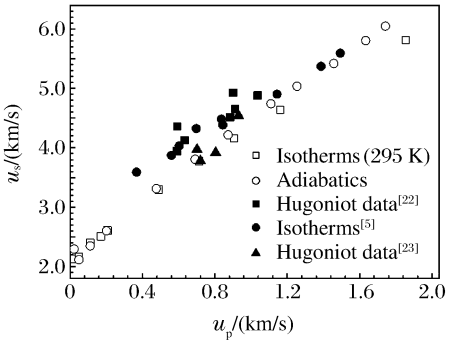


图 5 不同压缩情况下 β-HMX 晶体的 u_s-u_p 关系

Fig. 5 u_s-u_p relation of the β-HMX crystal under various compression conditions

从图 4 和图 5 可以看出，由分子动力学模拟得到的绝热线在等温线上方，这与实际情况相符。与等温压缩相比，模拟得到的绝热线在高压段与冲击实验结果更为接近，其与实验值的偏差随着压力的增大而减小。由图 5 可知，绝热压缩时 u_s-u_p 关系没有出现等温压缩时那样明显的非线性，而且绝热压缩时高压段的 u_s-u_p 线处于等温线上方，说明随着压力的增大，升温越来越明显，热效应逐渐显现。Simpson 等人[23]采用 HMX 炸药和水的混合物进行冲击实验，其 u_s-u_p 拟合线比压装 β-HMX 炸药的 Hugoniot 线低。他们认为，一般的压装 β-HMX 炸药在冲击作用下会发生少量反应，使测得的冲击波速度偏大。本研究中β-HMX晶体的绝热压缩分子动力学模拟结果与 Simpson 等人的实验结果更为吻合，说明 COMPASS 力场适用于未反应 β-HMX 晶体的分子动力学模拟。

为了与分子动力学模拟得到的绝热压缩温度进行比较，采用一种近似方法计算冲击压缩下材料的冲击温度。该方法结合了 Grüneisen 物态方程和 Hugoniot 关系，具体的计算公式为[24]

$$T = T_0 \exp(\gamma_0 \eta) + \frac{c^2}{c_V} \exp(\gamma_0 \eta) \int_0^{\eta} \frac{s x^2}{(1 - s x)^3} \exp(-\gamma_0 x)\, \mathrm{d}x \tag{6}$$

式中：T 为冲击温度，T_0 为初始温度，γ_0 为常压下 Grüneisen 系数，c_V 为定容比热容。

采用文献[25]中的参数进行计算，选择两组 Hugoniot 常数，一组为绝热压缩的分子动力学模拟结果，另一组为冲击实验得到的拟合结果，再通过(6)式计算得到冲击温度。将冲击温度的计算结果与分子动力学模拟结果进行对比，如图 6 所示。从图 6 中可以看出：分子动力学模拟得到的温度增加趋势与理论计算结果比较吻合；在压缩度 η 大于0.8 时，理论计算值与分子动力学模拟值非常吻合；当压缩度 η 小于 0.8 时，开始出现差异，并且随着压力的增加，差异越来越明显。进一步观察图 6 发现，采用不同的 Hugoniot 常数计算得到的温度不同，并且温度差异随着压力的增加而增大。采用绝热压缩

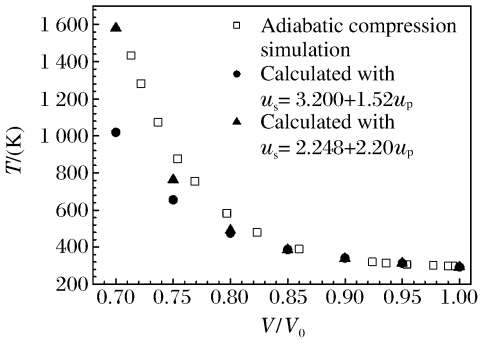


图 6 β-HMX 晶体的绝热压缩温度

Fig. 6 Adiabatic compression temperatures of the β-HMX crystal

Hugoniot 常数计算得到的冲击温度与分子动力学模拟直接获得的温度比较接近,证明了采用 NpH 系综模拟绝热压缩的可行性和准确性。虽然分子动力学模拟结果与理论计算值有一定偏差,但基本上可以描述绝热压缩下 β-HMX 晶体的状态。HMX 晶体在冲击作用下可近似认为是绝热状态,其冲击温度很难通过实验观测,可以通过分子动力学模拟绝热压缩过程来预估晶体炸药的冲击温度。

4　结　论

采用 COMPASS 力场对 β-HMX 晶体垂直于(100)、(010)、(001)晶面的单轴压缩进行分子动力学模拟。结果表明,不同晶面压缩得到的状态方程不同,说明 β-HMX 晶体具有压缩各向异性。单轴压缩与静水压缩相比,达到同样的压缩度所需的压力不同:当压力小于 10 GPa 时,达到相同的压缩度单轴压缩所需的压力大于静水压缩;当压力大于 10 GPa 时,这种区别变得不明显。这是由 β-HMX 晶体的空间位阻效应造成的。与静水压缩相比,单轴压缩的模拟结果与冲击实验结果更为接近,说明冲击实验更接近于单轴压缩状态,可以通过对单轴压缩的模拟来研究单晶炸药的冲击响应。

利用 NpH 系综对 β-HMX 晶体进行绝热静水压缩模拟。与模拟得到的等温线相比,绝热压缩线与冲击实验结果更为接近,说明冲击压力较大时,需要考虑温度对体系状态的影响。绝热压缩模拟得到的不同压力下的体系温度与理论计算得到的冲击温度比较接近,说明在缺乏 β-HMX 炸药冲击温度实验数据的情况下,可以通过分子动力学模拟预估炸药的冲击温度。研究结果表明,COMPASS 力场和 NpH 系综适用于 β-HMX 晶体绝热压缩的分子动力学模拟。

References:

[1] Dick J J, Mulford R N, Spencer W J, et al. Shock Response of Pentaerythritol Tetranitrate Single Crystals [J]. J Appl Phys, 1991, 70(7): 3572-3587.

[2] Yoo C S, Holmes N C, Souers P C, et al. Anisotropic Shock Sensitivity and Detonation Temperature of Pentaerythritol Tetranitrate Single Crystal [J]. J Appl Phys, 2000, 88(1): 70-75.

[3] Dick J J, Ritchie J P. Molecular Mechanics Modeling of Shear and the Crystal Orientation Dependence of the Elastic Precursor Shock Strength in Pentaerythritol Tetranitrate [J]. J Appl Phys, 1994, 76(5): 2726-2737.

[4] Dick J J. Anomalous Shock Initiation of Detonation in Pentaerythritol Tetranitrate Crystals [J]. J Appl Phys, 1997, 81(2): 601-612.

[5] 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: 10229-10235.

[6] Gump J C, Peiris S M. Isothermal Equations of State of Beta Octahydro-1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-Tetrazocine at High Temperatures [J]. J Appl Phys, 2005, 97(5): 053513.

[7] Dick J J, Hooks D E, Menikoff R, et al. Elastic-Plastic Wave Profiles in Cyclotetramethylene Tetranitramine Crystals [J]. J Appl Phys, 2004, 96(1): 374-379.

[8] Politzer P, Boyd S. Molecular Dynamics Simulations of Energetic Solids [J]. Struct Chem, 2002, 13(2): 105-113.

[9] Dong H S, Zhou F F. High Energy Explosives and Correlated Physical Properties [M]. Beijing: Science Press, 1989: 1-45. (in Chinese)
董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能 [M]. 北京:科学出版社,1989:1-45.

[10] 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.

[11] 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.

[12] 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.

[13] Xiao J J, Huang H, Li J S, 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. (in Chinese)
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.

[14] Ma X F, Zhao F, Xiao J J, et al. Simulation on Study on Structure and Property of HMX-Based Multi-Components PBX [J]. Explosion and Shock Waves, 2007, 27(2): 109-115. (in Chinese)
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.
[15] Xiao J J, Huang H, Li J S, et al. A MD Simulation Study of the Coefficients of Thermal Expansion for β-HMX Crystal [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(6): 622-625. (in Chinese)
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.
[16] 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.
[17] 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(11): 2477-2489.
[18] Choi C S, Boutin H P. A Study of the Crystal Structure of β-Cyclotetramethylene Tetranitramine by Neutron Diffraction [J]. Acta Cryst, 1970, B26(9): 1235-1240.
[19] Menikoff R, Sewell T D. Fitting Forms for Isothermal Data [J]. High Pressure Res, 2001, 21(2): 121-138.
[20] Birch F. Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline NaCl at High Pressures and 300° K [J]. J Geophys Res, 1978, 83(B3): 1257-1268.
[21] Zhang B P, Zhang Q M, Huang F L. Theory of Detonation Physics [M]. Beijing: Weapon industry Press, 2001: 1-449. (in Chinese)
张宝平, 张庆明, 黄风雷. 爆轰物理学 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 2001: 1-449.
[22] Marsh S P. LASL Shock Hugoniot Data [M]. Berkeley: University of California Press, 1980: 595-596.
[23] Simpson R L, Helm F H, Kury J W. Non-Reactive HMX Shock Hugoniot Data [J]. Propell Explos Pyrot, 1993, 18(3): 150-154.
[24] Tang W H, Zhang R Q, Hu J B, et al. Approximation Calculation Methods of Shock Temperature [J]. Advances in Mechanics, 1998, 28(4): 479-487. (in Chinese)
汤文辉, 张若棋, 胡金彪, 等. 冲击温度的近似计算方法 [J]. 力学进展, 1998, 28(4): 479-487.
[25] Menikoff R, Sewell T D. Constituent Properties of HMX Needed for Mesoscale Simulations [J]. Combust Theory Model, 2002, 6(1): 103-125.

Molecular Dynamics Simulation of Uniaxial and Adiabatic Compression of β-HMX Crystal

SHI Yi-Ding, HUANG Feng-Lei

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

Abstract: The uniaxial compression of β-HMX crystals in three orientations of (100), (010) and (001) were calculated through molecular simulations using COMPASS (Condensed-Phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies) force field. The isotherms of the three orientations are different, which indicates that the β-HMX has anisotropic compression property. The adiabatic hydrostatic compressions of β-HMX were also simulated in NpH ensemble. The adiabat is above the isotherms and in better agreement with the shock experiments. The temperatures of β-HMX were simulated by molecular dynamics and compared with the shock temperatures of β-HMX calculated with approximation theoretical method. Although there were some small deviations between the simulated and the calculated shock temperatures, the simulation of compression of β-HMX crystals in NpH ensemble is suitable for predicting the shock temperature of β-HMX explosive. COMPASS force field is applicable to describe the adiabatic compression of β-HMX. The simulation of adiabatic compression of explosive using molecular dynamics can predict the shock temperature of explosive.

Key words: molecular dynamics; β- HMX crystal; anisotropic compression; adiabatic compression; shock temperature