文章编号：1000-5773(2013)02-0199-06

高能 HMX 炸药热导率的研究：方法建立和理论计算*

陈　军，龙　瑶，陈栋泉

（北京应用物理与计算数学研究所，北京　100088）

摘要：高能炸药热导率参数的计算是一个难点问题。介绍了我们发展的两种计算复杂结构炸药单晶热导率的方法：第一种方法基于运动方程，推导出了固体内较直观简洁的热流公式，可以研究不同方向 HMX 炸药的热导率；第二种方法基于声子-声子散射模型，结合德拜模型，计算高压下 HMX 炸药的热导率。两种方法各有其优缺点。利用这两种方法，计算了 HMX 炸药在高压下的热导率，并得到了高压下 HMX 热导率随压强的变化关系。

关键词：炸药；热导率；分子动力学；高压

中图分类号：O482.2　　**文献标识码**：A

1　引　言

PBX 炸药的热导性能是理解炸药非冲击起爆和非理想爆轰所需的重要参数。但现代高能炸药由于其分子结构的复杂性，其热导率的计算方法需要改进与发展。传统上计算材料热导率的方法有 Green-Kubo 公式等[1-9]，适用于对金属、半导体和流体热导率的研究。但在应用到奥克托金（HMX）等含能材料分子晶体时，这些方法遇到了特殊的困难，如对于高分子体系很难达到 Green-Kubo 公式的收敛条件，需要发展新的理论方法，以对含能材料展开研究。

本文着重介绍作者所在课题组发展的两种计算 HMX 炸药热导率的方法，它们基于不同的物理图像，各有优劣。第一种方法基于运动方程，推导出固体内较直观简洁的热流公式，可用于研究不同方向 HMX 炸药的热导率[10]。第二种方法基于德拜模型，推导出声子寿命的计算公式，并根据声子扩散模型推导出热导率张量的表达式，能够计算高压下高能炸药 HMX 的热导率[11]。

HMX 是一种常用的高能敏感炸药，是 PBX-9011、PBX-9404、PBX-9501 等炸药产品的主要组成部分，目前已得到广泛的应用和研究。其热导率的计算对炸药的性能预测和感度研究具有重要意义。HMX 的分子晶体具有 4 种相：α、β、γ 和 δ 相。其中 γ 相是水合物，因此本工作不做研究。其余 3 个相在不同的温度范围内存在：β 相在 380 K 以下存在，α 相存在于 380～440 K 之间，δ 相存在于 440～550 K之间。它们的晶格结构如图 1 所示，晶格常数列于表 1。下面介绍采用两种方法得到的 HMX 炸药 3 个相热导率的计算结果。

表 1　$\alpha/\beta/\delta$-HMX 的晶格常数

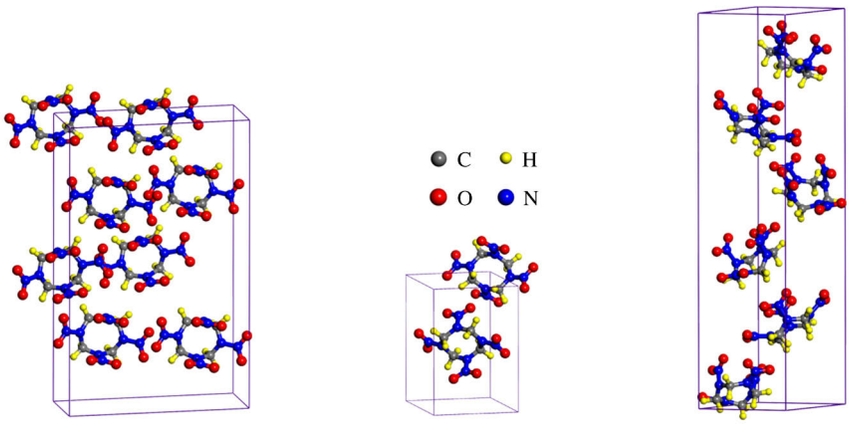
Table 1　The crystal lattice of $\alpha/\beta/\delta$-HMX

Structure	a/(nm)	b/(nm)	c/(nm)	α/(°)	β/(°)	γ/(°)
α-HMX	1.514	2.389	0.5913	90	90	90
β-HMX	0.65347	1.10296	0.73549	90	102.69	90
δ-HMX	0.7711	0.7711	3.2553	90	90	120

* **收稿日期**：2013-03-18

基金项目：中国工程物理研究院发展基金（2012A0101004，2011A0101001）

作者简介：陈　军（1969—），博士，研究员，主要从事含能材料物性和爆轰性能研究. E-mail：jun_chen@iapcm.ac.cn



(a) α-HMX (b) β-HMX (c) δ-HMX

图 1 $\alpha/\beta/\delta$-HMX 的晶格结构

Fig. 1 The crystal structure of $\alpha/\beta/\delta$-HMX

2 热流公式法

热流公式法基于原子的运动方程,从该方程出发推导出固体内热流的计算公式,并依据该公式建立合适的模型进行分子动力学模拟,最后对模拟结果进行后处理,计算获得热导率[10]。现介绍热流公式法。如图 2 所示,考虑两个原子体系 A 和 B,其相互作用能用 V_{AB} 表示。A 体系的原子运动方程为

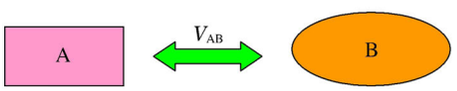


图 2 具有相互作用的原子系统 A 和 B

Fig. 2 The interactional atomic system A and B

$$m_i\ddot{x}_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = -\frac{\partial V_A}{\partial x_i} - \frac{\partial V_{AB}}{\partial x_i} \tag{1}$$

而 A 体系的总能是

$$U_A = \frac{1}{2}\sum_{i\in A} m_i\dot{x}_i^2 + V_A \tag{2}$$

式中:x_i、m_i 分别是原子 i 的位置坐标和原子质量,V_A 表示 A 体系的势能。由此可以推导出从体系 A 到体系 B 的热流公式

$$\begin{aligned} J_{A\to B} &= -\frac{1}{S}\frac{dU_A}{dt} = -\frac{1}{S}\sum_{i\in A} m_i\dot{x}_i\ddot{x}_i - \frac{1}{S}\sum_{i\in A}\dot{x}_i\frac{\partial V_A}{\partial x_i} = \\ &\frac{1}{S}\sum_{i\in A}\dot{x}_i\left(\frac{\partial V_A}{\partial x_i} + \frac{\partial V_{AB}}{\partial x_i}\right) - \frac{1}{S}\sum_{i\in A}\dot{x}_i\frac{\partial V_A}{\partial x_i} = \\ &\frac{1}{S}\sum_{i\in A}\dot{x}_i\frac{\partial V_{AB}}{\partial x_i} \end{aligned} \tag{3}$$

式中:S 是体系 A 和体系 B 的接触面积。

在体系 A 和体系 B 之间只有对相互作用的情况下,(3)式可进一步化简为

$$J_{A\to B} = \frac{1}{S}\sum_{i\in A, j\in B}\dot{x}_i\frac{\partial\varphi_{ij}(r_{ij})}{\partial x_i} = \frac{1}{S}\sum_{i\in A, j\in B}\dot{x}_i f_{ij} \tag{4}$$

式中:φ_{ij}、r_{ij}、f_{ij} 是原子 i 和原子 j 之间的相互作用能、距离、相互作用力。同样,从体系 B 到体系 A 的热流可写为

$$J_{B\to A} = \frac{1}{S}\sum_{i\in A, j\in B}\dot{x}_j f_{ji} \tag{5}$$

因此体系 A 和体系 B 之间的热流公式为

$$J=\frac{1}{2}(J_{A\to B}-J_{B\to A})=\frac{1}{2S}\sum_{i\in A,j\in B}(\dot{x}_i f_{ij}-\dot{x}_j f_{ji})=\frac{1}{2S}\sum_{i\in A,j\in B}(\dot{x}_i+\dot{x}_j)f_{ji} \tag{6}$$

通过(6)式,由原子的运动状态,可计算出固体内的热流。为应用(6)式,需用分子动力学模拟热传导过程,所用模型如图 3 所示。模型左边是高温热源,右边是低温热源,用 *NVT* 系综进行模拟。中间是热传导区,温度呈梯度下降,用 *NVE* 系综进行模拟。由于高温区和低温区温度恒定,因此热传导区的温度梯度能稳定存在,有持续的热流从左到右传导。

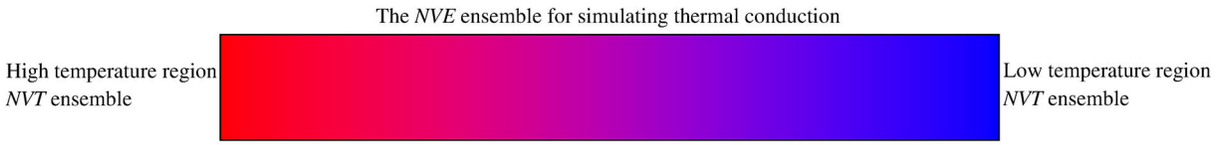


图 3 热传导模拟示意图

Fig. 3 Schematic diagram of thermal conductivity model

热导率 κ 的定义为

$$J=-\kappa\nabla T \tag{7}$$

通过对分子动力学模拟获得的热传导区原子位置和速度轨迹进行后处理计算,可得到热流随时间和空间的分布。图 4 给出了 β-HMX 在 300 K 处切片热流随时间的分布。从图 4 中可以清晰地看到热涨落对微观热流的影响,微纳米尺度下固体内的局部热流随时间发生阶跃变化。为消除涨落误差,需要通过长时间的数值模拟计算出热流的时间平均值。

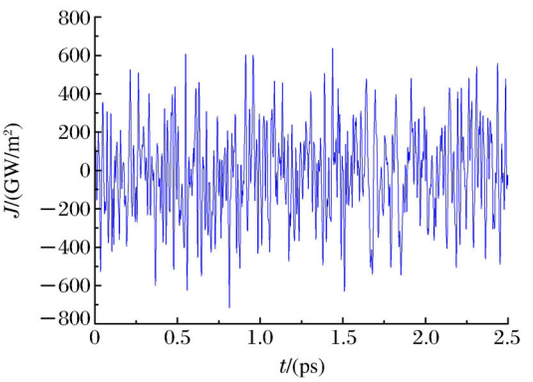
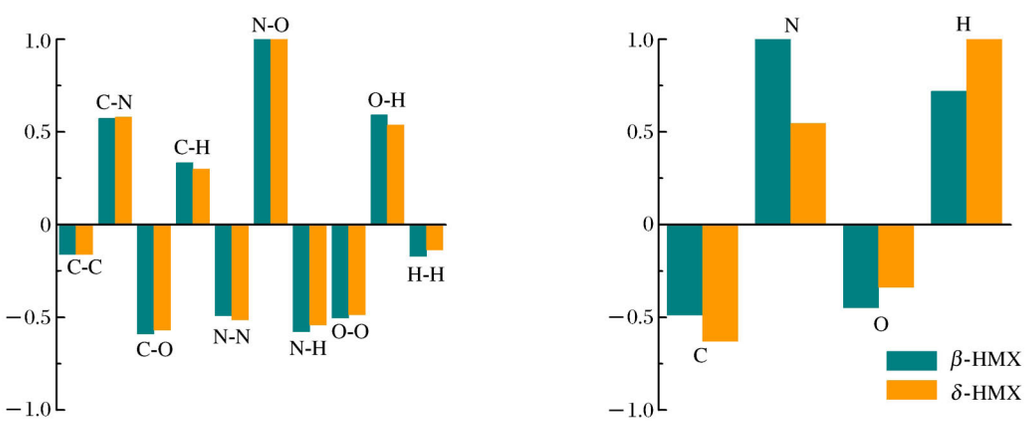


图 4 热流随时间的分布

Fig. 4 The distrubition of thermal flux vs. time

运用该方法和分子动力学模拟,我们系统研究了 β-HMX 和 δ-HMX 在常压下的热导率。由于(6)式中的热流是所有原子对的贡献之和,因此可以计算出材料中某两种元素组成的原子对的热导贡献,并进一步得到材料化学成分对热导率的贡献。对 HMX 的计算结果如图 5 所示[10],发现 N-O、O-H、C-N 和 C-H 原子对对 HMX 的热导起主要贡献。进一步比较各元素,N 和 H 元素能增加 HMX 的热导率,C 和 O 元素能减小 HMX 的热导率。因此增加炸药中 N 和 H 元素的比例有助于增大热导率,从而降低热点形成几率。



(a) Atom-pair (b) Elements

图 5 HMX 中各原子对和各元素对热传导的贡献

Fig. 5 The contribution of atom-pair and elements in HMX to thermal conductivity

最后计算出 β-HMX 和 δ-HMX 在 a、b、c 3 个方向的热导率，其结果列于表 2，表 2 中同时列出了美国洛斯阿拉莫斯国家实验室(LASL)和中国工程物理研究院的 β-HMX 热导率实验值[13-14]。本方法的理论结果和实验结果与文献[13-14]中的实验值较一致，同时能预测 HMX 热导率的各向异性，并提供实验较难测量的 δ-HMX 的热导率。所得结果表明：β-HMX 的热导比 δ-HMX 的热导更高，说明 β-HMX更难形成热点，安全性也更高，这与炸药安全性的实验结果是一致的。

表 2 HMX 的热导率

Table 2 Thermal conductivity of HMX (Unit: W/(m·K))

Structure	This study				Bedrov[8]	Parr[12]	LASL[13]	Dong[14]
	κ_a	κ_b	κ_c	κ	(Cal.)	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)
β-HMX	0.471 8	0.800 8	0.661 8	0.644 8	0.39	0.44	0.42	0.29
δ-HMX	0.396 1	0.396 1	0.529 5	0.440 6				

3 声子法

另一种研究含能材料热导率的方法(声子法)基于德拜声子理论[11,15]。与通过热流公式直接计算的热导率相比，基于声子理论的方法其物理意义更明确，并且能够计算热导率随温度和压力的变化。

首先需要计算材料的弹性张量，含能材料的弹性张量可通过分子动力学模拟或第一原理方法计算得到。弹性张量的定义为

$$C_{ij} = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \tag{8}$$

其次计算德拜模型的平均声速和德拜频率，计算公式如下

$$\omega_0 = \left(\frac{6\pi^2}{V}\right)^{1/3}\bar{c},\quad \frac{1}{\bar{c}} = \oint_\Sigma \frac{1}{c_i^2},\quad \oint_\Sigma = \frac{1}{12\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi \tag{9}$$

固体内的声子会造成声子热压，而声子热压又改变了固体的声速，从而影响声子频率。这一物理图像表述了声子-声子间的相互作用。

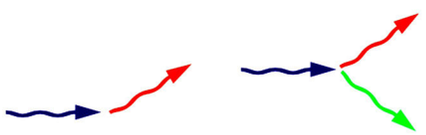


图 6 双声子和三声子作用示意图

Fig. 6 Schematic diagram of pair- and three-phonon interaction

在对声子寿命的研究中，基于上述物理图像，考虑了双声子和三声子作用，如图 6 所示。其中三声子作用主要描述了温度对声子寿命的影响。具体的理论推导过程较复杂，请参见文献[11]。

表示 HMX 中声子寿命随频率和温度的变化关系的公式为

$$\tau_i = \frac{1}{\omega_i\left|\lambda + \mu\,(kT/\hbar\omega_0)^4\int_0^{\hbar\omega_0/kT}\frac{x^3}{\mathrm{e}^x-1}\mathrm{d}x\right|} \tag{10}$$

式中：λ 和 μ 是与材料物性有关的两个常数。

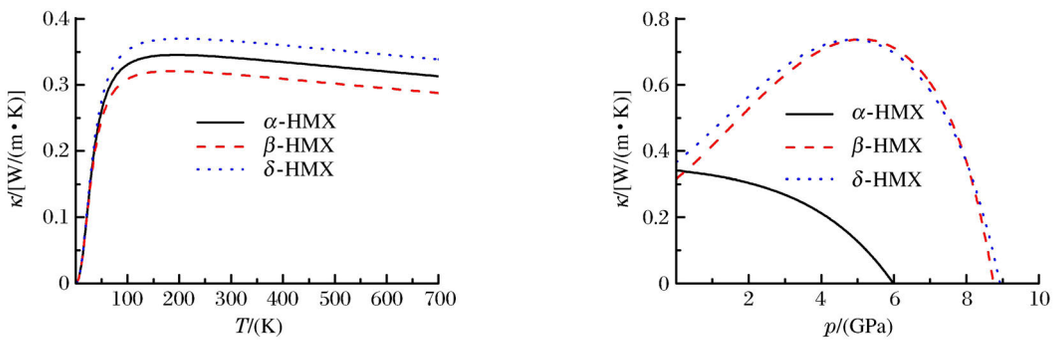
在得到声子寿命的基础上，通过热传导的声子扩散机理，可推导出热导率张量的计算公式。所谓声子扩散是指固体内的热量是声子能量的总和，由于高温区声子数较多，因此从高温区运动到低温区的声子数大于从低温区进入高温区的声子数。根据该方法推导出的热导率张量计算公式为

$$\begin{cases}\kappa = \dfrac{k^3T^2}{4\pi^2\hbar^2}\dfrac{\displaystyle\int_0^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\frac{x^3\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}\mathrm{d}x}{\left|\lambda+\mu\left(\dfrac{kT}{\hbar\omega_0}\right)^4\displaystyle\int_0^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\frac{x^3}{\mathrm{e}^x-1}\mathrm{d}x\right|}\displaystyle\oint_\Sigma\frac{\boldsymbol{n}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{n}}{c_i}\\ \boldsymbol{n} = [\sin\theta\sin\varphi\quad\sin\theta\cos\varphi\quad\cos\theta]\end{cases} \tag{11}$$

根据上述公式计算出了 $\alpha/\beta/\delta$-HMX 在高温高压区域热导率的变化曲线，如图 7 所示。该热导率是 3 个方向的平均热导率。

图 7(a)给出了 HMX 炸药热导率在常压下 0～700 K 温度范围内的变化。在 0～100 K 温度范围内热导率随温度的升高而增加,之后随温度的升高而减小。热导率的数值范围和变化趋势与已有的实验和计算结果相一致。图 7(b)给出了热导率在室温下 0～10 GPa 压力范围内的变化。α 相的热导率随压力增加而下降,β 相和 δ 相的热导率在 5 GPa 以下时随温度增加而升高,5 GPa 以上随温度增加而下降。3 种相的热导率都在 6～9 GPa 之间有零点。根据对声速和声子谱的计算结果,在 6～9 GPa 之间 HMX 发生了声子软化,导致了弹-塑性转化发生。在此基础上,课题组证明了晶格振动热导率会由于声子软化逐渐趋于零,即图 7(b)中的计算结果。另外,在高压下 HMX 的热导率暂时还没有实验数据,理论计算能够提供参考。

表 3 给出了常压下已有的 β-HMX 热导率的计算结果和实验结果,其热导率的数值范围为 0.28～0.65 W/(m·K),随温度的增加而减小。这些结果与本工作的计算结果相一致,说明用(11)式得到的常压热导率是合理的。因此其预测的高压下 HMX 的热导率也是合理的。



(a) Temperature (At normal pressure)　　(b) Pressure (At normal temperature)

图 7　$\alpha/\beta/\delta$-HMX 的热导率随温度和压力的变化

Fig. 7　Dependence of thermal conductivity of $\alpha/\beta/\delta$-HMX on the temperature and pressure

表 3　HMX 热导率的计算结果和实验数据

Table 3　The calculated and experimental thermal conductivity of HMX explosive

Researcher	T/(K)	κ/[W/(m·K)]	Researcher	T/(K)	κ/[W/(m·K)]
Long[a]	300	0.645	Parr[12]	450	0.402
(Cal.)	490	0.441	(Exp.)	550	0.364
Bedrov[8]	600	0.314	LASL[13]	300	0.502
(Cal.)	650	0.289	(Exp.)	430	0.406
Dong[14] (Exp.)	—	0.29			

Note: (a) The results in Table 2.

4　小　结

介绍了两种计算 HMX 热导率的方法。第一种方法从基本的运动方程出发,推导出热流的计算公式,再结合分子动力学对热传导过程的模拟,最后计算出热导率。第二种方法从声子理论出发,推导出声子寿命的计算方法,结合声子气扩散模型,推导出热导率的计算公式。两种方法均能计算含能材料的热导各向异性问题,并有各自的特色。

第一种方法基于炸药分子体系的相互作用力场,其特点是能够分析各元素对热传导的贡献。但该方法计算量较大,为减小涨落误差,需要进行长时间的分子动力学模拟,并且难以用来研究高压下的热导率。

第二种方法提出一种声子-声子相互作用机理,获得声子寿命,并最终推导出了热导率的计算公式。该方法物理图像清晰,能够计算 HMX 在高温、高压下的热导率变化曲线,比第一种方法计算更简单。可建立含能材料热导张量在较宽温度、压力区间的参数库,具有应用价值。通过理论计算获得的在常压下热导率的变化曲线和已有的实验以及计算结果相一致,说明计算方法是可靠的。预测出的 HMX 在高压下的热导率曲线具有参考价值,能够作为常压下实验数据的补充。

含能材料物性和爆轰性质数值模拟研究，是我们在经福谦院士鼓励和支持下开展的研究方向。在先生离开我们一周年之时，谨以此文向我们的老师经福谦院士表达崇高的敬意和永远的怀念。

References:

[1] Kubo R, Toda M, Hashitsume N. Statistical Physics Ⅱ: Nonequilibrium Statistical Mechanics [M]. Berlin: Springe, 1997.

[2] Vogelsang R, Ciccotti G, Hoheisel C. Thermal conductivity of the Lennard-Jones liquid by molecular dynamics calculations [J]. J Chem Phys, 1987, 86: 6371-6375.

[3] Lindan P J D, Gillan M J. A molecular dynamics study of the thermal conductivity of CaF_2 and UO_2 [J]. J Phys: Condens Matter, 1991, 3(22): 3929.

[4] Heyes D M. Transport-coefficients of simple fluids with steeply repulsive potentials [J]. J Phys: Condens Matter, 1994, 6(32): 6409 .

[5] Sharma R K, Tankeshwar K, Pathak K N. Transport-coefficients of classical dense fluids: A simple approach [J]. J Phys: Condens Matter, 1995, 7(3): 537.

[6] Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity [J]. Phys Rev B, 2002, 65(14): 144306.

[7] Müller-Plathe F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity [J]. J Chem Phys, 1997, 106(14): 6082-6085.

[8] Bedrov D, Smith G D, Sewell T D. Thermal conductivity of liquid octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) from molecular dynamics simulations [J]. Chem Phys Lett, 2000, 324: 64-68.

[9] Bedrov D, Smith G D. Thermal conductivity of molecular fluids from molecular dynamics simulations: Application of a new imposed-flux method [J]. J Chem Phys, 2000, 113(18): 8080-8084.

[10] Long Y, Chen J, Liu Y G, et al. A direct method to calculate thermal conductivity and its application in solid HMX [J]. J Phys: Condens Matter, 2010, 22(18): 185404.

[11] Long Y, Liu Y G, Nie F D, et al. A method to calculate the thermal conductivity of HMX under high pressure [J]. Philos Mag, 2012, 92(8): 1023-1045.

[12] Hanson-Parr D M, Parr T P. Thermal properties measurements of solid rocket propellant oxidizers and binder materials as a function of temperature [J]. J Energetic Mater, 1999, 17(1): 1-48.

[13] Gibbs T R, Popolato A. LASL Explosive Property Data [M]. California: University of California Press, 1980.

[14] Dong H S, Hu R Z, Yao P, et al. Energetic Materials Thermograms [M]. Beijing: Science Press, 2004. (in Chinese)
董海山，胡荣祖，姚 朴，等. 含能材料热谱集 [M]. 北京：科学出版社，2004.

[15] Wang Z C. Thermodynamics · Statistical Physics [M]. Beijing: Higher Education Press, 2000. (in Chinese)
汪志诚. 热力学 · 统计物理 [M]. 北京：高等教育出版社，2000.

Study on the Thermal Conductivity of HMX Explosive: Method Development and Theoretical Calculation

CHEN Jun, LONG Yao, CHEN Dong-Quan

(*Beijing Institute of Applied Physics and Computation Mathematics, Beijing* 100088, *China*)

Abstract: The theoretical calculation on thermal conductivity of explosive is still one problem. We presented our developed two calculation methods for thermal conductivity of explosive. The first one is based on atomic motion equation. We derived the formulations of thermal flux in system and thermal conductivity of system. It is suitable to calculate the thermal conductivity in different directions. The second one is based on the phonon-phonon dispersion model and Debye model. This method can effectively calculate the thermal conductivity under pressure. Using these two methods, we have calculated the thermal conductivity of HMX under pressure, and deeply analyzed the factors which affect the thermal conductivity of HMX.

Key words: explosive; thermal conductivity; molecular dynamics; high pressure