

高温高压下爆轰产物分子间相互作用的研究*

赵艳红[†] 刘海风 张弓木 张广财

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100094)

(2010年11月26日收到; 2011年2月28日收到修改稿)

给出了一种由分子流体的冲击 Hugoniot 实验数据确定原分子之间和离解产物分子、原子相互间作用势参数的方法. 在较低压强下, 采用 Ross 硬球微扰理论软球修正模型确定原分子之间的相互作用势参数; 在较高压强下, 采用基于统计物理的化学平衡方法来确定分子离解后的分子和原子之间的相互作用势参数. 与传统的由对应状态定律确定势函数参数的方法相比, 所得到的势函数参数在很大的压强范围内都能较好地描述冲击实验.

关键词: 高温高压, 化学平衡, 冲击 Hugoniot 实验

PACS: 34.20.Gj, 05.70.Ce

1. 引言

大多数凝聚态炸药最基本的组成是 C, H, N 和 O 原子, 大量实验表明, 这类炸药在 Chapman-Jouguet (CJ) 爆轰后主要生成 N_2 , CO_2 , H_2O , CO , NH_3 , H_2 , CH_4 , NO , O_2 等液态产物和游离态的碳. 硬球微扰理论软球修正模型^[1]能很好描述这些液态产物的冲击 Hugoniot 性质, 在这一模型中, 分子间的相互作用对计算结果起着至关重要的作用. 虽然目前对 H_2 , N_2 和 H_2O 等量子力学从头计算的势^[2-4]是有效的, 但是这些势的计算很繁琐且不太精确. 冲击压缩状态下简单液体的终态密度可达其常态密度的三倍, 温度为数千度, 在这样条件下液体的热力学特性主要由短程排斥相互作用力决定. 通常液体分子相互作用势取 Lennard-Jones 势 (L-J 势) 和 Exponential-6 (Exp-6) 势两种. L-J 势仅有两个势参数, 易于实验测定. 量子力学计算表明, 在分子间距很短的时候, L-J 势的排斥部分显得不足, 且它不能包含多体相互作用. 而 Exp-6 形式的势含有三个势参数, 三参数的势形式更灵活, 能较为精确地描述体系分子间的相互作用, 且排斥部分是指数形式, 与分子束散射实验的结果一致^[5], 并在一定程度上描述液体分子间的多体相互作用. 因此, 本文采用 Exp-6 势.

传统 Exp-6 势的势函数参数采用对应状态定律计算^[1,5], 它是以 Ar 的势函数参数作为参考点, 利用 Ar 和待定分子的临界温度和临界体积 (或临界压强) 得到的. 在冲击实验数据缺乏的情况下, 可利用传统方法确定势函数参数. 在我们早期的工作中^[6,7]采用此方法确定产物势函数参数, 计算了 PETN 炸药爆轰产物的性质.

随着近年来实验技术的发展, 很多产物的冲击数据被测量, 我们可以利用这些实验值更精确地确定分子之间的势函数参数. 同时, 在超高压爆轰下这些分子会进一步离解和电离^[8,9], 产生原子和离子. 这些原子和离子产物目前没有直接的实验可以确定出其势函数参数, 因此离解后原子和离子产物之间的相互作用如何确定, 长期以来一直是爆轰领域中的一个研究重点.

本文以 N_2 和 O_2 为例, 介绍了一种确定势函数参数的新方法. 在较低压强下, 采用 Ross 硬球微扰理论软球修正模型和冲击 Hugoniot 实验数据确定原分子之间的相互作用势参数; 在较高的压强下 (由于本文计算的压强在 100 GPa 以下, 温度在 20000 K 以下, 电离的影响较小, 因此只考虑了分子的离解), 采用基于统计物理的化学平衡方法, 由系统的冲击 Hugoniot 实验数据来确定分子离解后的分子和原子之间的势函数参数, 得到了很好的结果.

* 中国工程物理研究院科学技术发展基金 (批准号 2009A0101004, 2009A0102005) 资助的课题.

[†] E-mail: zhao_yanhong@iapcm.ac.cn

2. 模型与方法

2.1. 单组分流体硬球微扰理论软球修正模型

单一气态产物状态方程采用 Ross 硬球微扰理论软球修正模型,假设液体的 Helmholtz 自由能 A_f 可表示为不考虑分子间相互作用贡献的相应理想气体的自由能 A_{id} 和体系分子间相互作用贡献的超额自由能 A_{int} 之和^[10-13],即

$$A_f(V, T) = A_{id}(V, T) + A_{int}(V, T). \quad (1)$$

对于理想气体部分的 Helmholtz 自由能,分别采用 Rossiwi 单原子理论、Pennigton 和 Kobe 双原子理论以及谐振子-刚性转子近似多原子理论^[14] 进行计算,并将计算结果用如下拟合函数的形式给出:

$$S^0 = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^5$$

$$\begin{aligned} & + a_6 T^6 + a_7 T^7, \\ H^0 - H_0^0 &= \frac{a_1 T^2}{2} + \frac{2a_2 T^3}{3} + \frac{3a_3 T^4}{4} + \frac{4a_4 T^5}{5} \\ & + \frac{5a_5 T^6}{6} + \frac{6a_6 T^7}{7} + \frac{7a_7 T^8}{8} + C, \\ \frac{F^0 - H_0^0}{T} &= - \left(a_0 + \frac{a_1 T}{2} + \frac{a_2 T^2}{3} + \frac{a_3 T^3}{4} \right. \\ & \left. + \frac{a_4 T^4}{5} + \frac{a_5 T^5}{6} + \frac{a_6 T^6}{7} + \frac{a_7 T^7}{8} \right) + \frac{C}{T}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 S^0, H^0, F^0 分别为理想气体的熵、焓和自由能, H_0^0 和 C 分别为由热力学关系 $\frac{dH}{dT} = T \frac{dS}{dT}$ 求焓时所取的积分参考点和积分常数, T 为温度, a_i 为各拟合参数(适用范围为 20000 K 以下). (2) 式中自由能和焓的单位为 cal (1 cal = 4.186 J), 温度的单位为 K. a_i, C 和 H_0^0 的取值列于表 1.

表 1 理想气体状态方程中各拟合参数的取值

产物	N ₂	N	O ₂	O	NO	N ₂ O	NO ₂
$a_0/10^1$	4.30266	3.48843	4.60832	3.68020	4.74713	4.96389	5.27014
$a_1/10^{-2}$	1.45588	1.00189	1.53437	1.00695	1.51515	2.35430	2.27254
$a_2/10^{-6}$	-4.16261	-3.14084	-4.39714	-3.13573	-4.37392	-6.59588	-6.44390
$a_3/10^{-10}$	7.35787	5.82682	7.83972	5.77935	7.75166	11.47710	11.27220
$a_4/10^{-14}$	-7.59235	-6.13254	-8.14251	-6.09086	-7.99652	-11.70430	-11.52690
$a_5/10^{-18}$	4.47312	3.63494	4.81553	3.62710	4.70409	6.82956	6.73679
$a_6/10^{-22}$	-1.39093	-1.13096	-1.50107	-1.13458	-1.46050	-2.10764	-2.08112
$a_7/10^{-27}$	1.76804	1.43574	1.91161	1.44761	1.85431	2.66363	2.63192
$C/10^3$	2.54940	1.91126	2.62514	2.10351	2.69889	2.82470	3.01882
$H_0^0/10^4$	0.00000	11.25000	0.00000	5.90000	2.15000	2.03000	0.87000

体系分子间相互作用贡献的超额自由能 A_{int} 可表示为^[15]

$$\begin{aligned} A_{int} &\leq A_{HS} + \frac{2\pi\rho}{T} \int_d^\infty \phi(r) g_{PY}\left(\frac{r}{d}, \eta\right) r^2 dr \\ & + F_{12}(\eta) N k_B T, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 A_{HS} 为硬球超额自由能, $\phi(r)$ 为分子间的相互作用势, $g_{PY}\left(\frac{r}{d}, \eta\right)$ 为 Percus-Yevick 硬球径向分布函数, $F_{12}(\eta)$ 为软球修正项, $\eta = \pi\rho d^3/6$, $\rho = N/V$, N 为系统中的粒子数, k_B 为 Boltzmann 常数,

$$A_{HS} = \frac{N k_B T (4\eta - 3\eta^2)}{(1 - \eta)^2},$$

$$F_{12}(\eta) = \eta^4/2 + \eta^2 + \eta/2.$$

硬球直径 d 的选取应使 (3) 式右边最小, 并将此最小值作为体系当前状态下的 Helmholtz 自由能 A_{int} .

$\phi(r)$ 采用 Exp-6 势, 即

$$\phi(r) = \varepsilon \left\{ \frac{6}{\alpha - 6} \exp\left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r^*}\right)\right] - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left(\frac{r}{r^*}\right)^{-6} \right\},$$

式中 ε, α 和 r^* 为势函数参数. Ree^[16] 已证明采用硬球微扰理论软球修正模型计算得到的压强和能量与 Monte Carlo 的计算结果符合很好.

2.2. 混合系统等效单组分流体模型

高压下分子产物会发生化学反应, 生成别的分子或原子, 从而形成一个混合系统. 对于混合系统中的气体产物, 本文采用 van der Waals 等效单组分流体模型^[1] 来描述, 即将混合物等效为一元流体, 等效分子势 $\phi(r)$ 中参量 ε, α, r^* 可以通过下列推广的混合法则计算^[9]:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \varepsilon_{ij} r_{ij}^{*3}}{r^{*3}},$$

$$\alpha = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \alpha_{ij} \varepsilon_{ij} r_{ij}^{*3}}{\varepsilon r^{*3}}, \quad (4)$$

$$(r^*)^3 = \sum_{ij} x_i x_j r_{ij}^{*3}.$$

这里 $\varepsilon_{ij}, \alpha_{ij}, r_{ij}^*$ 可利用推广的 Lorent-Berthelot 组合规则求出^[1],

$$\varepsilon_{ij} = l_{ij} (\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{1/2},$$

$$\alpha_{ij} = m_{ij} (\alpha_{ii} \alpha_{jj})^{1/2}, \quad (5)$$

$$r_{ij}^* = \frac{k_{ij} (r_{ii}^* + r_{jj}^*)}{2},$$

式中 l_{ij}, m_{ij}, k_{ij} 均为修正系数, $l_{ij} = m_{ij} = k_{ij} = 1$. (4)式中的 x_i 为各组分的浓度, $x_i = n_i / \sum_j n_j$, 可通过化学平衡方程组求出. 假设一个有 s 种气体的系统, 它们由 c 种不同的化学元素组成. 对任一种化学反应, 反应物中各元素的原子数应与生成物中各元素的原子数相等, 即满足化学反应质量守恒,

$$\sum_{i=1}^s a_{ij} n_i = q_j \quad (j = 1, 2, \dots, c), \quad (6)$$

式中 a_{ij} 表示第 j 种元素在第 i 种组分分子式中的原子数, n_i 为第 i 种组分的摩尔数, q_j 是系统中第 j 种元素的总摩尔数.

化学平衡要求反应物的化学势必须等于生成物的化学势. 化学平衡时自由能最小, 据此可以导出化学平衡方程组^[6,17], 求解各组分的浓度.

2.3. 由冲击 Hugoniot 数据优化势参数方法

流体的冲击压缩状态要满足 Hugoniot 关系

$$E_H - E_0 = \frac{1}{2} (P_H + P_0) (V_0 - V_H),$$

式中 V_0, E_0, P_0 和 V_H, E_H, P_H 分别表示初态和末态的状态参量. 各流体的初始状态均取实验的初始值.

本文采用硬球微扰理论软球修正模型和分子产物低压下的冲击 Hugoniot 数据来确定 N_2 和 N_2, O_2 和 O_2 分子之间的势函数参数; 高压下分子会发生离解, 生成 N 原子或 O 原子, 形成一个混合系统. 在此混合系统中, 分子之间的作用势参数取低压下已确定的值, N-N (或 O-O) 作用势参数先假定一组初值, 按照(5)式计算 N_2 -N (或 O_2 -O) 作用势参数. 然后采用等效单组分流体模型计算冲击 Hugoniot 曲线, 并与实验值相比, 若不满足所需精度, 则调整

N-N (或 O-O) 作用势参数, 直到满足所需的精度为止.

3. 计算结果及分析

利用本文所提出的模型及方法拟合得到各产物间的相互作用势参数列于表 2, 为表述方便, 令 $\varepsilon^* = \varepsilon_{ii}/k$. 图 1 所示为 N_2 的冲击 Hugoniot 实验及理论计算结果, 数据点为文献[18,19]的实验值, 曲线是理论模型的计算结果, 图中文献[1]的势参数是根据对应状态定律和 Ar 的实验数据计算得到的. 从图 1 可以看出, 在低压段(30 GPa 以下)的计算值比实验值偏高. 本文不考虑 N_2 离解时所得到的势参数较好地描述了低压段的状态方程, 考虑分子离解时系统包括 N_2 分子和 N 原子(势参数均取自本文结果). 从图 1 还可以看出, 在 30 GPa 以下, 考虑和不考虑分子离解计算的曲线几乎完全重合, 在 30 GPa 以上曲线发生分离, 考虑离解后模型能较好地再现实验数据, 说明在此压强以上, 分子的离解不容忽视, 这一点也可以从此混合系统中各产物的组分与冲击压强的关系(图 2)看出.

表 2 拟合得到的 Exp-6 势函数参数

产物	ε^* / K	r_{ii}^* / nm	α_{ii}	数据来源
N_2	101.9	0.409	13.0	文献[1]
N_2	292.0	0.391	11.8	本文
N	610.0	0.245	10.0	本文
O_2	125.0	0.384	13.0	文献[1]
O_2	125.0	0.385	13.2	本文
O	708.0	2.40	10.9	本文

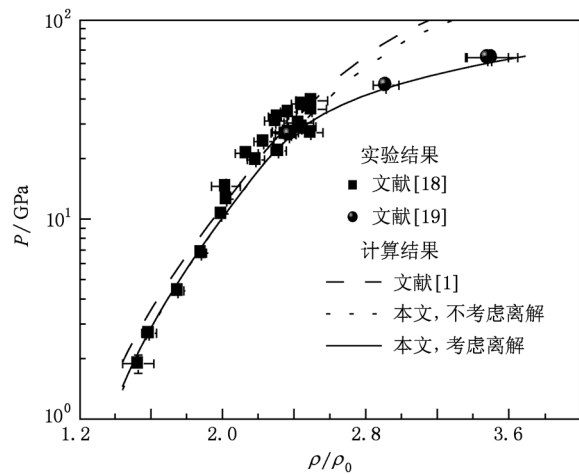


图 1 N_2 的冲击 Hugoniot 曲线

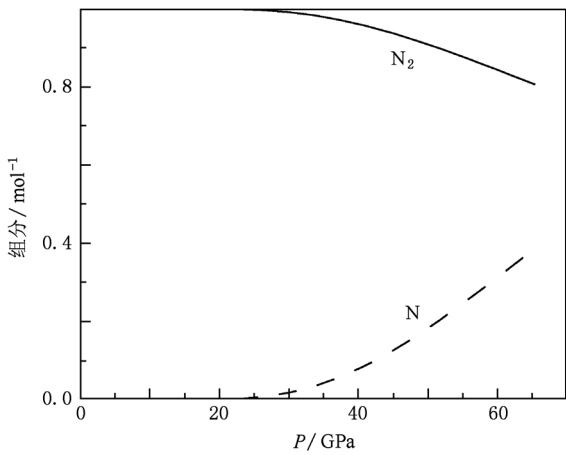


图2 N₂-N 系统中各产物组分的计算结果

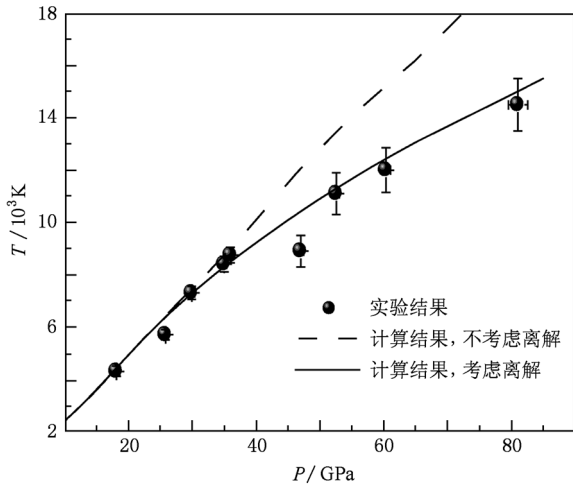


图3 N₂ 的冲击温度曲线

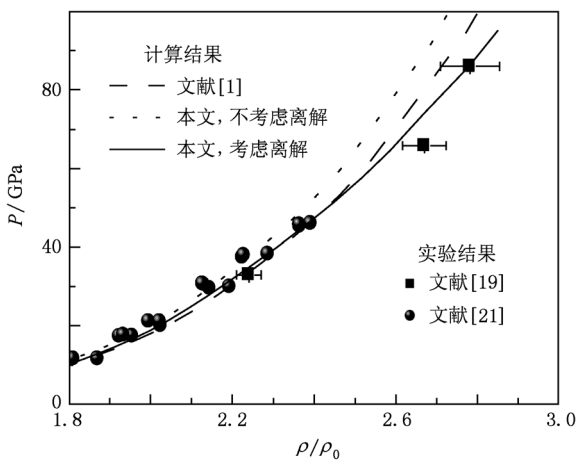


图4 O₂ 的冲击 Hugoniot 曲线

为了进一步检验所确定的势函数参数的可靠性,用这套参数计算 N₂ 的冲击温度,计算结果示于图 3. 冲击温度实验可以较好地检验各种理论模型,强冲击波作用下分子离解所导致的“冲击制冷现象”可以为分子离解提供直接的证据. 因为分子离解将会吸收能量从而降低温度,分子离解对冲击温度的影响只能是降低,因此对冲击温度的预测精度直接关系到理论模型的合理与否. 从图 3 可以看出,本文所确定的势函数参数和理论模型较好地再现了较宽范围的冲击温度实验数据^[20].

采用与上述 N₂ 相同的办法确定 O₂ 的势函数参数(表 2). 图 4 给出了本文的计算结果和文献[1]采用对应状态定律确定的势函数参数所得到的计算结果,同时也给出了文献[19,21]相应的实验结果. 图 5 为 O₂-O 系统中各产物的组成与冲击压强的关系,与 N₂-N 系统的产物组成比较后可知,这两个系统的离解率相差不大.

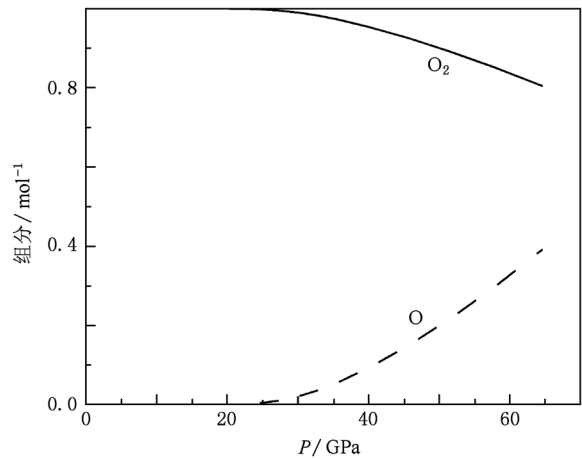


图5 O₂-O 系统中各产物组分的计算结果

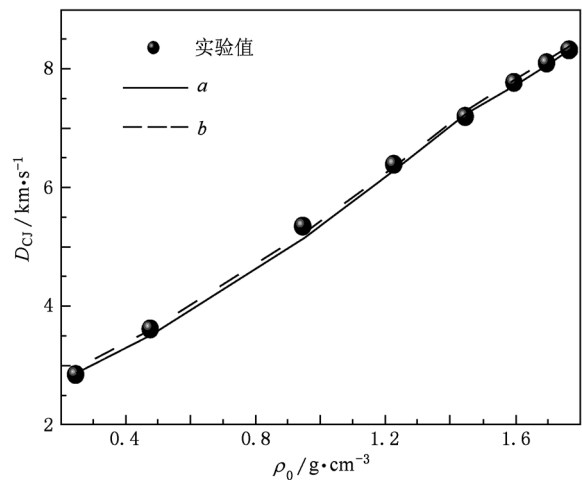


图6 PETN 炸药爆速随初始密度的变化

采用上述方法,重新确定了其他液态爆轰产物 CO_2 , H_2O , CO , NH_3 , H_2 , CH_4 和 NO 的势函数参数,采用计算爆轰产物物态方程的类 CHEQ 程序^[6] 计算 PETN 炸药的爆轰参数,计算结果示于图 6 和图 7. 图 6 和图 7 分别描述的是 CJ 点的爆速 D_{CJ} 和爆压 P_{CJ} 与

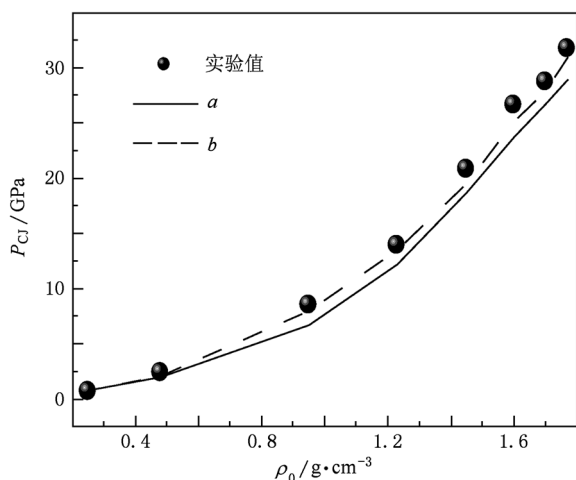


图 7 PETN 炸药爆压随初始密度的变化

炸药初始密度 ρ_0 之间的关系,图中的数据点为文献 [1] 的实验值,曲线 a 为采用对应状态定律确定的势参数的计算结果,曲线 b 为本文确定的势参数的计算结果. 从图 6 和图 7 可以看出,本文确定的势函数参数较好地再现了炸药爆轰实验数据.

4. 结 论

本文给出了一种由分子流体的冲击 Hugoniot 实验数据确定原分子之间和离解产物分子、原子相互作用势参数的方法,以 N_2 和 O_2 为例,给出了势参数的计算结果. 理论计算结果很好地再现了冲击 Hugoniot 实验数据,并且由本文给出的参数计算得到 N_2 的冲击 Hugoniot 温度与实验结果符合很好,表明本文所确定的参数精度高、适用范围广. 本文的计算还定量给出了冲击加载下流体物质的离解规律及其与组分变化的关系. 采用本文所确定的势参数用于炸药爆速和爆压的计算,也得到了较好的结果.

- [1] Ree F H 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 1251
- [2] Ree F H, Bender C F 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 1487
- [3] Ree F H, Winter N W 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 327
- [4] Matsuoka O, Clementi E, Yoshimine M 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 1351
- [5] Ross M, Ree F H 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 6146
- [6] Zhao Y H, Liu H F, Zhang G M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4791 (in Chinese) [赵艳红、刘海风、张弓木 2007 物理学报 **56** 4791]
- [7] Zhao Y H, Liu H F, Zhang G M 2009 *Chin. J. High Pres. Phys.* **23** 143 (in Chinese) [赵艳红、刘海风、张弓木 2009 高压物理学报 **23** 143]
- [8] Gu Y J, Zheng J, Chen Z Y, Chen Q F, Cai L C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4508 (in Chinese) [顾云军、郑君、陈志云、陈其峰、蔡灵仓 2010 物理学报 **59** 4508]
- [9] Chen Q F, Cai L C, Chen D Q, Jing F Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 2077
- [10] Yang X D, Xie W, Wu B J 1998 *Chin. J. High Pres. Phys.* **12** 1 (in Chinese) [杨向东、谢文、武保剑 1998 高压物理学报 **12** 1]
- [11] Liu F S, Chen X M, Chen P S 1998 *Chin. J. High Pres. Phys.* **12** 28 (in Chinese) [刘福生、陈先猛、陈攀森 1998 高压物理学报 **12** 28]
- [12] Yang X D, Hu D, Jing F Q 1999 *Chin. J. High Pres. Phys.* **13** 93 (in Chinese) [杨向东、胡栋、经福谦 1999 高压物理学报 **13** 93]
- [13] Chen Q F, Cai L C, Jing F Q 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 485 (in Chinese) [陈其峰、蔡灵仓、经福谦 1999 物理学报 **48** 485]
- [14] Mader C L 1979 *Numerical Modeling of Detonation* (Berkeley, Los Angeles, London: University of California Press)
- [15] Ross M 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 1567
- [16] Ree F H 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 409
- [17] Liu H F, Chen D Q, Zhang S Z 1996 *Chin. J. High Pres. Phys.* **10** 284 (in Chinese) [刘海风、陈栋泉、张世泽 1996 高压物理学报 **10** 284]
- [18] Dick R J 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 6021
- [19] Nellis W J, Mitchell A C 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 6137
- [20] Nellis W J, Radousky H B, Hamilton D C 1990 *J. Chem. Phys.* **94** 2244
- [21] Marsh S P 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley, Los Angeles, London: University of California Press)

Pair interactions of detonation products at high pressure and high temperature^{*}

Zhao Yan-Hong[†] Liu Hai-Feng Zhang Gong-Mu Zhang Guang-Cai

(*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100094, China*)

(Received 26 November 2010; revised manuscript received 28 February 2011)

Abstract

In this paper, we present a method of determining the potentials of molecules and dissociation products by shock wave data. The potentials are calculated by the Ross's modification of hard-sphere variation theory at low pressure and the statistical mechanical chemical equilibrium method at high pressure. Our results are in better agreement with the experimental data than the results obtained from the corresponding states theory.

Keywords: high-temperature high-pressure, chemical equilibrium, shock Hugoniot experiment

PACS: 34.20.Gj, 05.70.Ce

^{*} Project supported by the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant Nos. 2009A0101004, 2009A0102005).

[†] E-mail: zhao_yanhong@iapcm.ac.cn