

## 高温高压下爆轰产物中不同种分子间的相互作用\*

赵艳红<sup>†</sup> 刘海风 张其黎

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100094)

(2012年6月21日收到; 2012年6月29日收到修改稿)

给出了一种由特殊炸药的爆轰参数确定不同种分子间势函数参数的方法: 由基于统计物理的爆轰产物物态方程程序类 CHEQ, 计算炸药 RX-23-AB, HNB 和 PETN 的爆轰参数, 反推分子间的相互作用. 给出了炸药主要爆轰产物  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  之间的非理想混合修正系数:  $k_{\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}} = 1.03$ ,  $k_{\text{N}_2-\text{CO}_2} = 1.035$ ,  $k_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2} = 0.96$ , 将本文确定的不同种分子间势函数参数用于计算炸药 PBX9404 的超高压雨贡组, 获得了与实验一致的结果, 验证了方法和参数的合理性.

**关键词:** 高温高压, 不同种分子, 类 CHEQ

**PACS:** 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, 大量的数值模拟<sup>[1]</sup>结果表明, 这类炸药在 Chapman-Jouguet (CJ) 爆轰后主要生成  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和游离态的碳, 还有少量的 CO,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , NO,  $\text{O}_2$  等. 这些产物分子间的相互作用对各种理论模型的计算结果起着至关重要的作用. 为此美国各大实验室投入大量的人力物力<sup>[2]</sup>研究这些产物的冲击压缩特性, 并由此确定同种分子间相互作用势. 但是, 在爆轰产物中不同种分子间的相互作用要比同种分子之间的相互作用多得多. 在早期的研究中, 不同种爆轰产物分子间相互作用势参数一般由推广的 Lorent-Berthelot 组合规则求出<sup>[3]</sup>, 混合修正系数均取为 1, 即认为不同分子之间是理想混合. 但实验和理论模拟表明, 在一定的温度和压力下, 不同分子之间并非理想混合, 而是出现超临界流体相的分离.

1894 年 van der Waals<sup>[4]</sup>首次从理论上预测了超临界流体相分离的存在, 半个世纪以后实验证实了他的猜想. 从 Krichevskii<sup>[5]</sup>首次在  $\text{N}_2$ - $\text{NH}_3$  系统中发现超临界流体相分离后, 科学家们又在很

多双组分系统中都观察到此种现象. 但是这类实验由于技术的限制, 压力和温度都未达到爆轰环境下的条件. 而炸药的爆轰能达到较高的压力 ( $P = 1$ — $100$  GPa) 和温度 ( $T = 1000$ — $5000$  K) 范围, 为研究高温高压下不同种分子之间的相互作用提供了可能.

本文分析了特殊炸药 RX-23-AB, HNB 和 PETN 的性质, 发现在 CJ 爆轰时, RX-23-AB 的主要产物是  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , HNB 的主要产物是  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$ , PETN 的主要产物是  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  及少量的  $\text{N}_2$ . 为此, 选择这三种炸药研究高温高压下  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  分子之间的相互作用.

本文由基于统计物理的爆轰产物物态方程程序类 CHEQ<sup>[6-9]</sup>计算这三种炸药的爆轰参数, 反推不同种分子之间的相互作用, 得到较好的结果. 类 CHEQ 程序采用 van der Waals one-fluid (vdW1f) 模型和硬球微扰理论软球修正模型描述爆轰产物中的气体组分, 此模型能很好地描述这些组分的冲击 Hugoniot 性质. 在爆轰环境下, 组分的热力学性质主要由短程排斥作用力决定, 通常分子相互作用势取 Lennard-Jones 势 (L-J 势), L-J 势仅含两个势参数, 易于实验测定, 但它不能包括多体相互作用. 为了能较准确地描述分子产物间的多体相互作用, 本

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11102026) 和中国工程物理研究院科学技术发展基金 (批准号: 2009A0101004, 2010B0102016) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhao\_yanhong@iapcm.ac.cn

文采用 Exponential-6 (Exp-6) 形式的球对称等效势, 它含有三个势参数, 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<sup>[10]</sup>, 并在一定程度上描述分子间的多体相互作用<sup>[11]</sup>.

## 2 理论模型简介

考虑一个有  $t$  种可能组分的系统, 包括  $s$  种气体,  $p$  种固体, 则系统的 Gibbs 自由能  $G$  可表示为

$$G(P, T, \{n_j\}) = \sum_{i=1}^t n_i \mu_i(P, T, \{n_j\}), \quad (1)$$

式中  $n_i$ ,  $\mu_i$  分别为各组分的摩尔数和化学势,  $P$  和  $T$  为系统的压强和温度.

爆轰产物中的固体组分主要是游离态的碳, 相比于气体产物, 它的状态方程对  $P$  和  $T$  不太敏感. 本文采用修正的 Murnaghan 状态方程<sup>[12]</sup> 来描述固体碳的性质, 状态方程和化学势  $\mu_i$  精确的表达式见文献<sup>[6]</sup>.

爆轰产物中的气体组分采用 vdW1f 模型<sup>[13]</sup> 描述, vdW1f 模型假设同种分子和多种组分的混合物等效分子具有同一种势函数形式, 即 Exp-6 形式

$$\phi(r) = \varepsilon \left\{ \frac{6}{\alpha - 6} \exp[\alpha(1 - r/r^*)] - \frac{\alpha}{\alpha - 6} \left( \frac{r^*}{r} \right)^6 \right\}, \quad (2)$$

式中  $\varepsilon$  和  $r^*$  为分子间的能量和距离参数,  $\alpha$  为排斥部分的陡斜度. 等效分子势  $\phi(r)$  中的参数可以通过下列推广的混合法则计算<sup>[13]</sup>, 即

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

式中  $x_i$ ,  $x_j$  为各组分浓度 ( $x_i = n_i / \sum_j n_j$ ), 而不同种分子 ( $i \neq j$ ) 之间的势参数  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$ ,  $r_{ij}^*$  可采用推广的 Lorent-Berthelot 组合规则求出<sup>[3]</sup>, 即

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= l_{ij} (\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{\frac{1}{2}}, \\ \alpha_{ij} &= m_{ij} (\alpha_{ii} \alpha_{jj})^{\frac{1}{2}}, \end{aligned}$$

$$r_{ij}^* = \frac{k_{ij} (r_{ii}^* + r_{jj}^*)}{2}. \quad (4)$$

(4) 式中  $l_{ij}$ ,  $m_{ij}$ ,  $k_{ij}$  为修正系数. 理想混合时所有的  $l_{ij} = m_{ij} = k_{ij} = 1$ . 其中  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}$  等爆轰产物单一气相产物的势参数见表 1.

为计算气体组分的化学势  $\mu_i (= \partial A / \partial n_i)$ , 本文在 Ross 硬球微扰理论软球修正模型<sup>[14,15]</sup> 中采用等效分子势  $\phi(r)$ , 自由能  $A$  的表达式为

$$\begin{aligned} A \leq A_{\text{id}} + A_{\text{HS}} + \frac{2\pi\rho}{T} \int_d^\infty \phi(r) g_{\text{PY}} \left( \frac{r}{d}, \eta \right) r^2 dr \\ + F_{12}(\eta) NkT, \end{aligned} \quad (5)$$

式中  $A_{\text{id}}$  为理想气体的自由能,  $A_{\text{HS}}$  为硬球超额自由能,  $g_{\text{PY}} \left( \frac{r}{d}, \eta \right)$  为 Percus-Yevick 硬球径向分布函数,  $F_{12}(\eta)$  为软球修正项,  $\eta = \pi\rho d^3/6$ ,  $\rho = N/V$ ,  $d$  是硬球直径,  $d$  的选取应使 (5) 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  $A$ ,  $\mu_i$  具体的推导公式见文献<sup>[6]</sup>.

根据上述的理论模型, 我们开发了类 CHEQ 程序<sup>[6]</sup>, 通过使 (1) 式中的 Gibbs 自由能最小, 求解平衡组分  $\{n_i\}$ , 进而求解爆轰产物的热力学性质.

表 1 Exp-6 势函数参数

产物	$(\varepsilon_{ii}/k)/\text{K}$	$r_{ii}^*/\text{nm}$	$\alpha_{ii}$
$\text{H}_2\text{O}$	300.0	0.306	13.1
$\text{N}_2$	293.0	0.391	11.5
$\text{N}$	600.0	0.247	10.0
$\text{CO}_2$	245.6	0.428	13.0
$\text{CO}$	108.3	0.412	13.0
$\text{O}_2$	125.0	0.386	13.2
$\text{O}$	700.0	0.240	11.0
$\text{NO}$	112.9	0.397	12.2
$\text{NO}_2$	348.4	0.427	13.0
$\text{N}_2\text{O}$	250.0	0.426	13.0
$\text{H}_2$	36.4	0.343	11.1
$\text{NH}_3$	474.0	0.344	13.0
$\text{CH}_4$	154.1	0.422	13.0

## 3 计算结果与分析

炸药 RX-23-AB 的分子式为  $\text{H}_{7.140}\text{N}_{2.495}\text{O}_{3.616}$ , 密度为  $1.384 \text{ g/cm}^3$ . 表 2 是 1 mol 的 RX-23-AB 两贡组线上爆轰产物的组成, 计算结果表明在一个

很宽的压强范围内, 爆轰产物的主要成分都是  $N_2$  和  $H_2O$ , 因此 RX-23-AB 爆轰产物的性质可以很好地反映  $N_2$  和  $H_2O$  之间的相互作用. 从 (2) 式可以看出, 等效分子势  $\phi(r)$  中的参数  $\varepsilon, \alpha$  反映物质的弹性性质,  $r^*$  表示平衡位置, 本文旨在说明流体相的分离现象, 因此只调整了修正系数  $k_{ij}$ , 而  $l_{ij}, m_{ij}$  保持不变. 表 3 是  $N_2$  和  $H_2O$  之间的修正系数  $k_{N_2-H_2O}$  取不同数值时, 计算的 CJ 爆轰参

数. 从表 3 可以看出, 增加修正系数  $k_{N_2-H_2O}$  的取值可以降低爆速、爆压的计算值, 这是由于修正系数的增加, 使得  $N_2$  和  $H_2O$  的等效分子中势函数参数  $r_{N_2-H_2O}^*$  变大, 即平衡位置右移, 见图 1. 图 1 是  $k_{N_2-H_2O} = 1.00$  和  $k_{N_2-H_2O} = 1.03$  时,  $N_2-H_2O$  等效分子势的比较. 从图 1 和表 3 可以看出, 本文对  $N_2-H_2O$  分子间等效作用势的修正是不能忽略的.

表 2 Mole RX-23-AB 炸药不同压强下爆轰产物的组成

P/GPa	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	NO	N <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	N
10	3.565	1.242	0.021	0.003	0.001	0.003	0.003	0.000
17	3.564	1.238	0.019	0.004	0.004	0.003	0.004	0.000
90	3.500	0.992	0.016	0.011	0.070	0.002	0.047	0.312

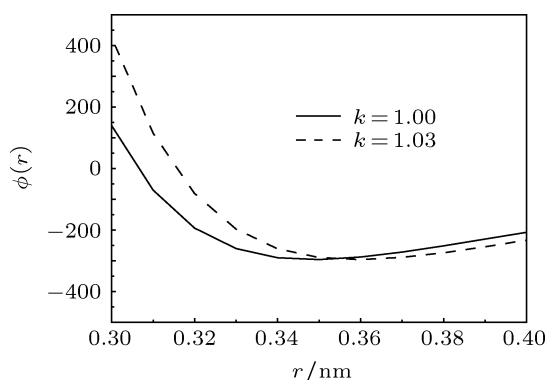


图 1  $N_2-H_2O$  分子间等效作用势比较

表 3 不同的修正系数  $k_{N_2-H_2O}$  对 RX-23-AB 炸药 CJ 爆轰参数的影响

	$k_{N_2-H_2O}$	$P_{CJ}/GPa$	$D_{CJ}/km \cdot s^{-1}$
理论	1.00	19.30	7.63
理论	1.03	18.75	7.50
理论	1.04	18.06	7.46
实验 [2]		$18.60 \pm 0.40$	$7.48 \pm 0.05$

表 4 不同的修正系数  $k_{N_2-CO_2}$  对 HNB 炸药 CJ 爆轰参数的影响

	$k_{N_2-CO_2}$	$P_{CJ}/GPa$	$D_{CJ}/km \cdot s^{-1}$
理论	1.000	37.07	9.05
理论	1.035	41.45	9.35
实验 [16]		43.00	9.34

炸药 HNB 的分子式为  $C_6N_6O_{12}$ , 密度为  $1.965 g/cm^3$ , CJ 爆轰后主要产物是  $N_2$  和  $CO_2$ , 可以通过 HNB 爆轰后产物的性质推算  $N_2$  和  $CO_2$

之间的相互作用. 表 4 是  $N_2$  和  $CO_2$  之间的修正系数  $k_{N_2-CO_2}$  取不同数值时, 计算的 HNB 炸药 CJ 爆轰参数.

炸药 PETN 分子式为  $C_5H_8N_4O_{12}$ , 密度为  $1.77 g/cm^3$ , 爆轰后主要产物为  $H_2O, CO_2$  和  $N_2$ , 前面已由 RX-23-AB 和 HNB 的性质确定了  $k_{N_2-H_2O}$  和  $k_{N_2-CO_2}$ , 因此可以通过 PETN 爆轰产物的性质来研究  $CO_2$  和  $H_2O$  之间的相互作用. 图 2 是用不同的修正系数计算的 PETN 炸药超压雨贡组线, 并和实验值 [17] 进行比较, 从图中可以看出, 在 30—120 GPa 压强范围内, 实验点很分散,  $k_{H_2O-CO_2} = 1.00$  时计算值高于实验值, 且压强越高, 计算值与实验值的偏差越大, 说明  $H_2O$  和  $CO_2$  之间的非理想混合效应越强, 而  $k_{H_2O-CO_2} = 0.96$  时, 计算值与实验值符合较好. 与  $N_2-H_2O, N_2-CO_2$  不同的是,  $H_2O$  和  $CO_2$  之间表现出明显的亲和效应 (即  $k_{H_2O-CO_2} < 1$ ), 这可能是由于  $H_2O$  和  $CO_2$  要结合生成  $H_2CO_3$  所导致的.

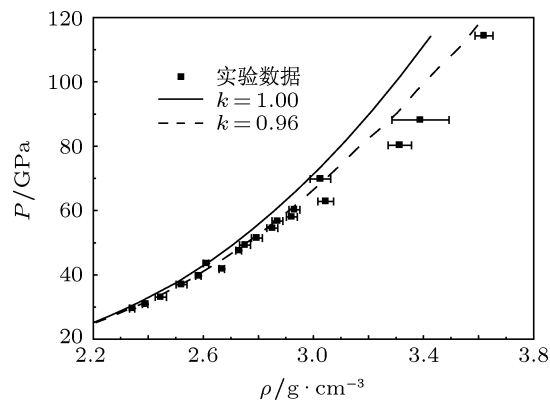


图 2 PETN 炸药超压雨贡组比较

$N_2$ ,  $H_2O$  和  $CO_2$  分子之间的混合修正系数  $k_{ij}$  不等于 1, 表明不同产物之间并非理想混合, 而是出现超临界流体相的分离, 流体相的分离可以用一种物质在另一种物质中的溶解度来解释. 关于不同物质之间的溶解度, Kreglevskii 提出了一个半经验的判断准则 [18]

$$\Delta = 1.5RT_c/V_c, \quad (6)$$

$T_c$ ,  $V_c$  分别为临界温度和临界体积, 当两种物质的  $\Delta$  相差较大时, 表示一种物质在另一种物质中的溶解度较小, 容易从另一种物质中分离出来. 根据 (6) 式可以得出

$$\Delta(\text{atm}) = 172(N_2), 391(CO_2), 1460(H_2O). \quad (7)$$

因此  $N_2$ - $H_2O$  是最容易产生相分离的一个系统, 其

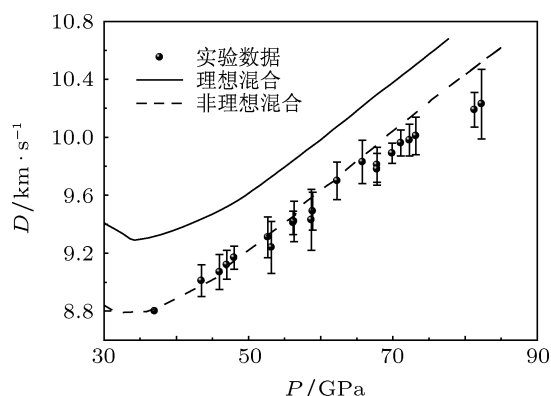


图3 PBX9404 炸药超压雨贡组比较

次是  $CO_2$ - $H_2O$ , 而  $N_2$ - $CO_2$  要相对稳定一些. 从 (7) 式可以看出,  $H_2O$  有一个较大的  $\Delta$  值, 预示着在  $N_2$ - $H_2O$  和  $CO_2$ - $H_2O$  系统中,  $H_2O$  是产生相分离的主导因素.  $H_2O$  有一个较大的  $\Delta$ , 可能是水分子之间强烈的静电作用所引起的.

为进一步检验本文确定的不同种分子间势函数参数的可靠性, 用这套参数计算了炸药 PBX9404 的超高压雨贡组, 并与实验值 [19] 进行比较, 见图 3. 从图 3 可以看出, 本文确定的不同种分子间势函数参数较好地再现了炸药爆轰实验数据.

## 4 结论

本文给出了一种由特殊炸药的爆轰参数确定不同种分子间势函数参数的方法: 由自主开发的基于统计物理的爆轰产物物态方程程序类 CHEQ, 计算炸药 RX-23-AB, HNB 和 PETN 的爆轰参数, 反推分子间的相互作用. 给出了炸药主要爆轰产物  $H_2O$ ,  $CO_2$  和  $N_2$  之间的混合修正系数:  $k_{N_2-H_2O} = 1.03$ ,  $k_{N_2-CO_2} = 1.035$ ,  $k_{H_2O-CO_2} = 0.96$ . 通过分析指出,  $N_2$ - $H_2O$  是最容易产生相分离的一个系统, 其次是  $CO_2$ - $H_2O$ , 而  $N_2$ - $CO_2$  要相对稳定一些. 将本文确定的不同种分子间势函数参数用于计算炸药 PBX9404 的超高压雨贡组, 与实验值符合较好.

- [1] Sun C W, Wei Y Z, Zhou Z K 2000 *Application of Detonation* (Beijing: Defence Industry Press) p272 (in Chinese) [孙承纬, 卫玉章, 周之奎 2000 应用爆轰物理 (北京: 国防工业出版社) 第 272 页]
- [2] Thiel M V, Ree F H, Haselman L C 1995 *Lawrence Livermore Laboratory Report UCRL-ID-1200096*
- [3] Ree F H 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 1251
- [4] van der Waals D 1894 *Zittingsv. K. Akad. Wet. Amsterdam* p133
- [5] Krichevskii I R 1941 *Zhur, Fiz. Khim.* **15** 184
- [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] Zhao Y H, Liu H F, Zhang G C 2010 *Explosion and Shock Waves* **30** 647 (in Chinese) [赵艳红, 刘海风, 张广财 2010 爆炸与冲击 **30** 647]
- [9] Zhao Y H, Liu H F, Zhang G M, Zhang G C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 123401 (in Chinese) [赵艳红, 刘海风, 张弓木, 张广财 2011 物理学报 **60** 123401]
- [10] Ross M, Ree F H 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 6146
- [11] Ross M, Young D A 1986 *Phys. Lett. A* **118** 463
- [12] Fried L E, Howard W M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8734
- [13] Ree F H 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 409
- [14] 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]
- [15] Ross M J 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 1567
- [16] Souers P C, Kury J W 1993 *Propellants Explosives and Pyrotechnics* **18** 175
- [17] Green L G, Lee E L, Breithaupt D 1988 *Shock Waves in Condensed Matter* (New-York: Schmidt) p507
- [18] Kreglevskii A 1957 *Bull. Acad. Pol. Sci. Cl.* **3** 667
- [19] Kineke J H, West C E 1970 *Proceedings of the Fifth Symposium (International) on Detonation* (Office of Naval Research) p533

# Unlike-pair interactions of detonation products at high pressure and high temperature\*

Zhao Yan-Hong<sup>†</sup> Liu Hai-Feng Zhang Qi-Li

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

(Received 21 June 2012; revised manuscript received 29 June 2012)

## Abstract

In this paper, we present a method that unlike-pair interactions are determined by explosive detonation data. The unlike-pair interaction parameters  $k_{\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}} = 1.03$ ,  $k_{\text{N}_2\text{-CO}_2} = 1.035$ ,  $k_{\text{H}_2\text{O-CO}_2} = 0.96$  are deduced from the calculated results of explosive RX-23-AB, HNB and PETN with our statistical mechanical chemical equilibrium code CHEQ-like. At the same time, the theoretical Hugoniot of explosive PBX9404 are calculated with these parameters. The results in better agreement with the experimental data show that the parameters and method are reliable.

**Keywords:** high-temperature high-pressure, unlike-pair, CHEQ-like

**PACS:** 05.70.Ce

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11102026) and the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant Nos. 2009A0101004, 2010B0102016).

<sup>†</sup> E-mail: zhao\_yanhong@iapcm.ac.cn