

HMX 不同晶型热膨胀特性及相变的 ReaxFF 分子动力学模拟*

周婷婷 黄风雷†

(爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京理工大学, 北京 100081)

(2012 年 6 月 7 日收到; 2012 年 7 月 5 日收到修改稿)

HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) 晶体不同晶型对温度的响应对于深入认识含能材料在外加荷载下的感度、稳定性、相变等具有重要意义. 采用 ReaxFF-Ig 势函数和等温等压分子动力学 (NPT-MD) 方法, 研究了 β -、 δ - 和 α -HMX 三种固态晶型在 $T = 303\text{--}503\text{ K}$ 内的晶体结构和分子结构. 结果表明, ReaxFF-Ig 势函数能够合理地描述 HMX 晶体的热膨胀行为, 计算得到的晶体结构和热膨胀系数与实验数据比较符合. 三种晶型的线膨胀系数表明, β -HMX 晶体具有明显的热膨胀各向异性; δ -HMX 晶体 c 轴的热膨胀特性与 a, b 轴略有不同; α -HMX 晶体三个方向的热膨胀特性基本相同. 三种晶型的体膨胀系数为 $\delta\text{-HMX} > \alpha\text{-HMX} > \beta\text{-HMX}$, 表明 δ -HMX 晶体对温度最敏感, 这可能是 δ -HMX 晶体具有更高感度的原因. 在 $T = 443\text{ K}$ 时, β -HMX 晶体的晶胞参数突变, 且部分分子构型由“椅式”转变为“船式-椅式”. 采用两相热力学模型 (2PT) 得到的亥姆赫兹自由能表明, β -HMX 晶体在 $T = 423\text{--}443\text{ K}$ 时发生相变. β -、 δ - 和 α -HMX 晶体分别在 $T = 303\text{--}423\text{ K}$, $T = 443\text{--}503\text{ K}$ 和 $T = 363\text{--}423\text{ K}$ 内稳定存在.

关键词: HMX, 热膨胀, 相变, ReaxFF

PACS: 65.40.De, 64.70.Kt, 02.70.Ns

1 引言

HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) 等硝胺类炸药因优越的爆轰性能自合成以来就被广泛应用于武器装备及民用领域. 这些含能材料的生成焓为正值, 因而在常温常压下处于亚稳态, 易于形成多种亚稳态晶体结构. 在加热或者压缩作用下, 非常容易发生相变^[1]. 由温度或压力导致的微观结构的变化将影响材料对外加荷载的响应, 如冲击感度. 因此, 研究它们在不同温度或压力下的分子及晶体结构、相变等对于深入认识含能材料的感度、稳定性、爆轰性能等具有重要意义.

HMX 晶体因具有较多晶型和复杂的相变问题而受到广泛的关注. 它具有 β 、 δ 、 α 和 γ 四种

晶型, 其中 β -、 δ - 和 α -HMX 是固体, γ -HMX 是液体^[2]. 这几种晶型具有不同的稳定性和对外界刺激的敏感程度, 且不同相之间可以发生相互转变. 常温常压下, 四种晶型的稳定性为 $\beta > \gamma > \alpha > \delta$ ^[3]. β -HMX 是在室温下最稳定的晶型^[2-4], δ -HMX 晶体稳定存在的温度范围为 $433\text{--}553\text{ K}$ ^[2], α -HMX 晶体稳定存在的温度范围为 $376\text{--}435\text{ K}$ ^[2], γ -HMX 晶体中含有水分子, 在常压下处于亚稳态^[5].

Cady 和 Smith^[2] 在 β -HMX 晶体的升温过程中观察到两次相变: 在 $T = 375\text{--}377\text{ K}$ 时 β 相转变为 α 相, 在 $T = 433\text{--}437\text{ K}$ 时 α 相转变为 δ 相. Saw^[6] 研究了 β -HMX 的晶体结构随温度的变化, 并在 $T = 423\text{--}443\text{ K}$ 时发现 β 相转变为 δ 相. Herrmann^[7] 通过 X 散射实验研究了 HMX 四种晶型的热膨胀行为, 发现了 $\beta \rightarrow \delta$, $\gamma \rightarrow \delta$, $\alpha \rightarrow \delta$ 相变. Landers 和 Brill^[8] 对 β -HMX 的实验研究表明,

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 10832003) 资助的课题.

† E-mail: huangfl@bit.edu.cn

当 $P < 0.12$ GPa 时, 在 $T = 422\text{--}463$ K 时 β 相转变为 δ 相; 当 $P > 0.12$ GPa 时, β 相稳定存在直到分解, 温度超过 551 K. Yoo 等^[9] 采用金刚石压腔实验和 X 散射及拉曼光谱测试技术研究了 β -HMX 晶体在高达 43 GPa 的压力作用下的状态方程, 并在 $P = 12$ GPa 和 $P = 27$ GPa 时观察到两次相变. Gump 等^[10] 通过金刚石压腔实验研究了不同温度下 β -HMX 晶体对静水压缩和单轴压缩的结构响应, 他们发现在 $T = 413$ K 时, 单轴压缩态 β -HMX 在压力从 4 GPa 逐渐减小到常压的过程中转变为 δ -HMX, 在冷却至室温后的几个小时, δ 相又转变回 β 相.

Cui 等^[11] 采用 COMPASS 力场和分子动力学方法研究了 α -, β - 和 δ -HMX 在高温高压下的晶体结构, 发现 β -HMX 和 α -HMX 的晶胞参数分别在 $T = 360$ K 和 $T = 440$ K 时发生突变并认为发生了 $\beta \rightarrow \alpha$ 和 $\alpha \rightarrow \delta$ 相变; 在 $T = 298$ K, 当压力达到 27 GPa 时 β -HMX 的晶胞参数发生突变并认为 β 相转变为 δ 相, 但是他们没有分析温度或压力对分子结构的影响. Sewell 等^[12] 采用分子动力学方法研究了静水压缩对 α -, β - 和 δ -HMX 晶体结构和分子结构的影响, 发现 α -HMX 和 δ -HMX 分别在 $P = 0.2\text{--}0.5$ GPa 和 $P = 1.0\text{--}2.4$ GPa 时发生了分子结构的变化, 但是没有给出新的分子构型. Sorescu 等^[13] 采用分子动力学方法研究了温度对 α -, β - 和 δ -HMX 晶体结构的影响, 得到了三种晶型的热膨胀系数.

含能材料的相变非常复杂, 且由于相变与升温速率及加压速率有关使得研究更加困难^[1]. 尽管对 HMX 在压力或温度作用下的结构响应已有较多的研究, 但无论从实验还是理论计算都没有得到统一的结论, 且很少对分子结构的变化做深入分析, 因而有必要对 HMX 几种晶型进行全面的研 究. 这将有助于深入认识含能材料的微观结构与宏观性质的关系, 微观结构的变化对感度、稳定性和爆轰性能的影响, 以及设计新的具有较高稳定性的含能材料. 采用 ReaxFF-1g (reactive force field-low gradient) 势函数和分子动力学 (molecular dynamics, MD) 方法, 我们研究了 α -, β -, δ - 和 γ -HMX 四种晶型在静水压缩下的状态方程, 计算结果与实验结果非常符合, 并预测了几种新的分子构型; 采用两相热力学 (two phase thermodynamics, 2PT) 模型, 研究

了 α -, β - 和 δ -HMX 三种固态晶型在常温常压下的相对稳定性, 计算结果与实验结果一致^[14]. 本文将采用该势函数和 MD 方法及 2PT 模型研究 α -, β - 和 δ -HMX 三种固态晶型在一定温度范围内的热膨胀特性, 以得到常压下温度对晶体结构和分子结构的影响.

2 计算方法及说明

2.1 ReaxFF 势函数

ReaxFF 势函数^[15] 以键级 (bond order, BO) 为核心. 所有与价键相关的势能项 (键长、键角、二面角) 都依赖于键级, 而键级由原子间距离决定, 并且在分子动力学的每一次循环时进行计算. ReaxFF 力场能够平滑地描述在化学反应过程中键的连接性的变化, 当化学键断裂时, 与价键相关的能量和力变为零. 因此该力场除了与其他非反应力场一样能描述材料的物理及热力学性质以外, 还能描述化学反应. 在含能材料领域, 基于 ReaxFF 力场的 MD 方法已经广泛用于研究热、压缩、冲击及剪切作用下的物理化学问题^[16–22], 从原子水平为含能材料在不同外界条件下的结构变化、化学反应等提供了非常有价值的信息.

ReaxFF-1g^[23] 势函数在 ReaxFF 的基础上增加对伦敦色散力 (London dispersion) 的描述, 即修正了分子间长程相互作用力, 因而能够更好的描述分子晶体的结构和密度. 这对含能材料至关重要, 因为炸药的爆轰性能与密度紧密相关. ReaxFF-1g 已经用于研究 HMX, RDX, TATB, PETN 和 NM 等含能材料在静水压缩下的状态方程和相变, 研究结果与实验结果非常接近^[14,23].

ReaxFF-1g 势函数的表达式如下^[23]:

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{lg}}, \quad (1)$$

E_{bond} , E_{val} 和 E_{tors} 为基于键级的价键相互作用; E_{Coulomb} 为静电相互作用; E_{vdWaals} 和 E_{lg} 为分子间作用势; $E_{\text{H-bond}}$ 为氢键能; E_{lp} , E_{over} , E_{under} , E_{pen} , E_{coa} 和 E_{conj} 为各修正项以正确描述不同化

学环境下的分子特性, 如共轭、孤对电子等.

2.2 建模及模拟过程

初始 β -、 δ - 和 α -HMX 单胞来源于中子衍射晶体数据^[4,24,25], 其分子及晶体结构如图 1 所示. 对 β -、 δ - 和 α -HMX, 分别构建了 $4 \times 2 \times 3$, $4 \times 4 \times 1$ 和 $2 \times 1 \times 4$ 的超晶胞模型, 含有 48, 96 和 64 个分子, 1344, 2688 和 1792 个原子. 首先对模型进行几何弛豫, 使能量最小化; 然后将体系的温度从 0 K 缓慢升高到 300 K, 升温速率为每步 0.1 K; 再进行常压下 $T = 300$ K 的等温等容分子动力学 (NVT-MD) 模拟以优化晶体结构, 模拟时间为 60 ps.

将 NVT-MD 模拟得到的平衡结构作为初始构型, 进行不同温度下的等温等压分子动力学 (NPT-MD) 模拟. 首先在常温常压下采用 NPT-MD 方法对体系进行优化, 以得到由 ReaxFF-Ig 力场预

测的常温常压下的平衡晶体结构. 将模拟结果与实验结果进行比较, 以判定 ReaxFF-Ig 能否较好地预测 HMX 的晶体结构. 然后对体系进行缓慢升温, 升温速率为每步 0.1 K; 升高至目标温度 (如 $T = 323$ K, 343 K, 363 K 等) 后进行常压下的 NPT-MD 模拟, 以得到不同温度下的平衡晶体结构. 模拟时间为 60 ps, 若体系没有完全达到平衡, 则延长模拟时间.

采用 Nose-Hoover 热浴和 Rahman-Parrinello 压力浴分别对温度和压力进行调节, 使温度和压力在设定值附近波动. 文中所有模拟的时间步长都是 0.2 fs, 并采用周期性边界条件, 截断半径为 10 Å. 截取平衡后的数据进行统计分析, 得到常压下不同温度下的平衡晶体结构. 模拟程序为 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 分子动力学模拟程序包^[26].

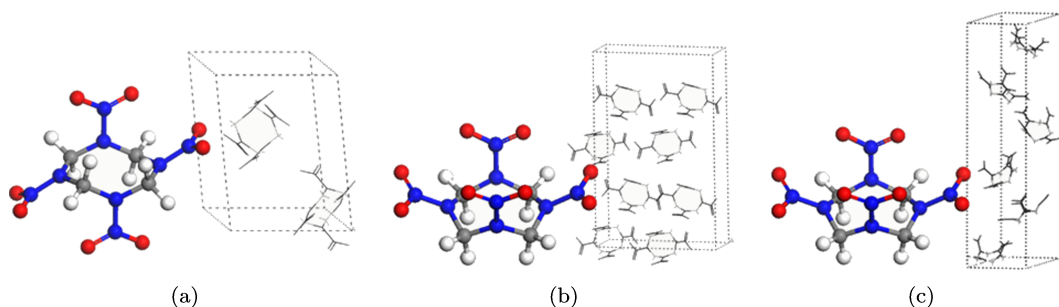


图 1 HMX 晶体的分子结构和晶体结构 (a) β -HMX; (b) α -HMX; (c) δ -HMX

2.3 热膨胀系数计算

热膨胀系数分为线膨胀系数与体膨胀系数, 可以通过下式进行计算:

$$\chi_X = \frac{1}{X} \frac{dX}{dT} \quad (2)$$

式中 χ 表示热膨胀系数, X 代表一定温度下所测的平衡体系的晶胞参数 a , b , c 和晶胞体积 V 的平均值.

晶胞参数和体积与温度 T 的关系均可表示为

$$X = a + bT. \quad (3)$$

对晶胞参数和晶胞体积随温度 T 的变化按 (3) 式进行线性拟合, 得到 a 和 b , 其中 $b = dX/dT$. 将其代入 (2) 式可得晶胞参数 a , b , c 以及晶胞体积 V 的热膨胀系数 χ .

2.4 2PT 模型

自由能随温度或压力的变化能够很好的描述材料的稳定性和相变. Munday 等^[27] 通过计算 RDX 在不同压力下的吉布斯自由能 (Gibbs free energy) 预测得到的相变压力与实际相变压力非常接近. Lin 等^[28] 提出的两相热力学模型 (two-phase thermodynamics, 2PT) 能够快速准确地计算出材料在某个热力学状态下的内能、熵和自由能, 适用于气相、固相及液相^[29-33]. 其基本思路是由分子动力学模拟得到的平衡体系在一段时间内的原子速度计算出速度自相关函数; 对速度自相关函数进行傅里叶变化得到振动态密度; 采用量子统计学计算出内能、熵、自由能等热力学参数^[26]. 应用这一模型, 我们研究了 β -、 δ - 和 α -HMX 晶体在常温常压下的相对稳定性, 计算结果与实验结果一

致,说明 2PT 模型适用于 HMX 晶体^[14].

将 NPT-MD 模拟得到的平衡体系进行 60 ps 的 NVT-MD 模拟,每隔 4 fs (2PT 模型要求能够描述原子的高频振动,如 C—H 键的振动频率为 10^{-14} s) 保存一次原子的坐标和速度.采用最后 20 ps 的数据进行 2PT 计算,得到内能、熵、自由能等热力学参数.

3 结果与分析

3.1 晶体结构

常温常压下对 β -、 δ - 和 α -HMX 晶体的 ReaxFF-Ig NPT-MD 模拟的结果见表 1,与实验结果非常接近^[14]: β -HMX 晶体的晶胞参数 a , b , c 及体积 V 与实验值相比,误差分别为 0.46%, 0.43%, 0.69%和 1.54%; δ -HMX 晶体的晶胞参数 a , b , c 及体积 V 与实验值相比,误差分别为 -0.13%, -0.13%, -0.18%和 -0.61%; α -HMX 晶体的晶胞参数 a , b , c 及体积 V 与实验值相比,误差分别为 -0.33%, -0.33%, -0.34%和 -1.07%.计算结果表明 ReaxFF-Ig 势函数能够很好地描述 HMX 的晶体结构,且预测的晶体密度与实验值相比在 2%的

误差范围内.

对 β -、 δ - 和 α -HMX 三种晶体,分别在 $T = 303\text{—}483$ K, $T = 443\text{—}503$ K, $T = 363\text{—}423$ K 的温度范围内研究了晶体结构随温度的变化. β -HMX 晶体的晶胞参数和体积随温度的变化如图 2 所示.温度对 b 轴的影响最大,其长度随着温度的升高较快增大; a 轴随着温度的升高缓慢增大; c 轴受温度的影响比较复杂,其长度并不是随温度的增加而单调变化;晶胞体积随温度的升高逐渐增大.当温度升高到 443 K 时, β -HMX 晶体的晶胞参数发生突变,且晶体中部分分子的构型发生变化,说明 β -HMX 晶体在 $T = 303\text{—}423$ K 范围内是稳定存在的.在 $T = 303\text{—}423$ K 的温度范围内,晶胞参数和体积随温度的变化趋势与 Saw^[6] 的实验结果一致,但绝对值略微偏大. a , b , c 及 V 的变化率分别为 0.1%, 1.57%, 0.14%和 1.77%,表明 β -HMX 晶体受热膨胀具有各向异性,这与 Saw^[6] 的实验结果相同.Cui 等^[11] 采用 COMPASS 力场得到的晶胞参数和体积与实验值相差较大(见图 2), a , b , c 及 V 的变化率分别为 2.31%, 2.37%, 2.44%和 7.35%,没有体现出 β -HMX 晶体热膨胀的各向异性.角度受温度的影响很小,这与文献报道的一致^[6,11].

表 1 常温常压下 β -、 δ - 和 α -HMX 晶体的晶胞参数和体积 (括号内的数值是计算结果与实验值的相对误差,用百分比表示)

		$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$
β -HMX	Expt. ^[4]	6.54	11.05	8.70	90	124.30	90	519.386
	本工作	6.57	11.11	8.76	90	124.41	90	527.388
		(0.46)	(0.43)	(0.69)		(0.09)		(1.54)
δ -HMX	Expt. ^[24]	7.71	7.71	32.55	90	90	120	1676.268
	本工作	7.70	7.70	32.49	90	90	120.05	1665.98
		(-0.13)	(-0.13)	(-0.18)			(0.04)	(-0.61)
α -HMX	Expt. ^[25]	15.14	23.89	5.91	90	90	90	2138.700
	本工作	15.09	23.81	5.89	90	90	90	2115.906
		(-0.33)	(-0.33)	(-0.34)				(-1.07)

δ -HMX 晶体的晶胞参数和体积随温度的变化如图 3 所示.晶胞参数和体积的大小及随温度的变化趋势与 Saw^[6] 的实验结果比较一致.Sorescu 等^[13] 采用他们开发的非反应力场得到的计算结果表明,晶胞参数和体积随温度的变化趋势与实验及本文的研究结果相同,但不同温度下晶胞参数的绝对值不完全一致,特别是 c 轴.由图 3 可以看出,他们计算得到的 c 轴和晶胞体积明显大于实验值和本文的计算结果,且具有较大误差.Cui 等^[11] 应

用 COMPASS 力场得到的晶胞参数及体积随温度的变化趋势与实验结果一致,但绝对值显著大于实验及本文的研究结果.在 $T = 443\text{—}503$ K, δ -HMX 晶体的 a , b , c 及 V 的变化率分别为 0.55%, 0.56%, 0.63%和 1.73%,表明 δ -HMX 晶体沿三个方向的热膨胀相似, c 轴略微大于 a 轴和 b 轴.Cui 等^[11] 计算得到的 a , b , c 及 V 的变化率分别为 0.91%, 0.91%, 0.91%和 2.7%,略微大于本文的研究结果.角度基本不随温度变化,这与文献报道的相同^[6,11,13].

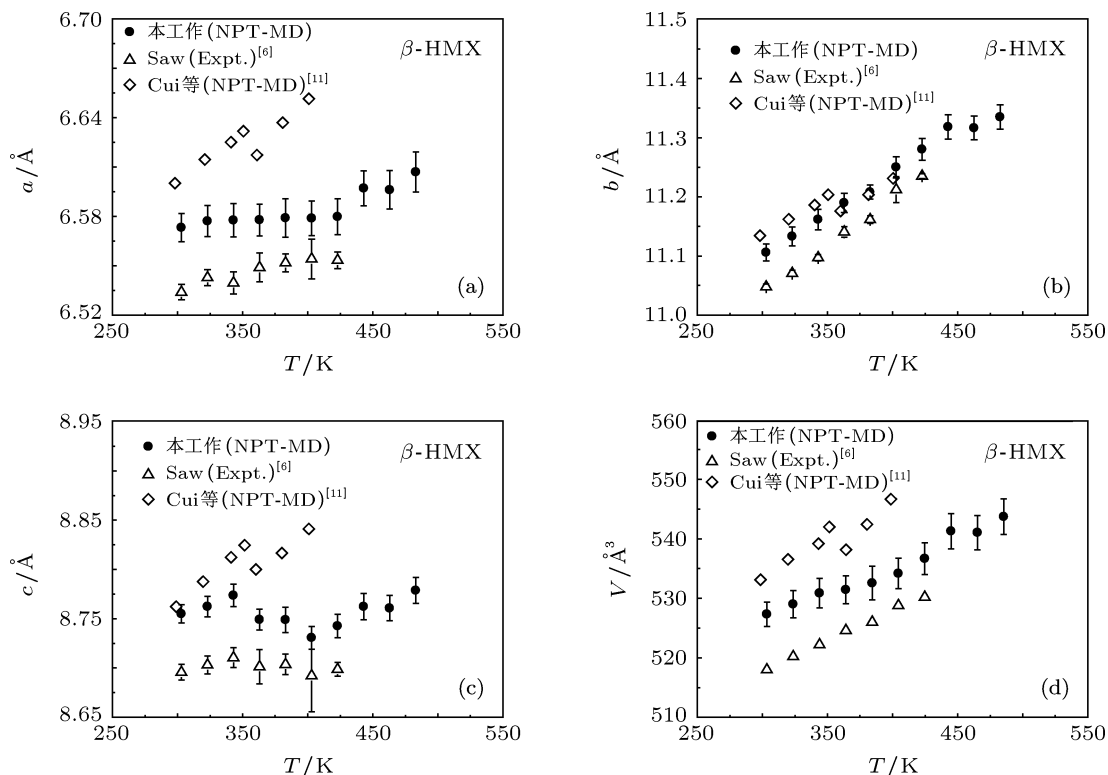


图2 β -HMX 晶体的晶胞参数和体积随温度的变化 (a) 晶胞参数 a ; (b) 晶胞参数 b ; (c) 晶胞参数 c ; (d) 晶胞体积 V

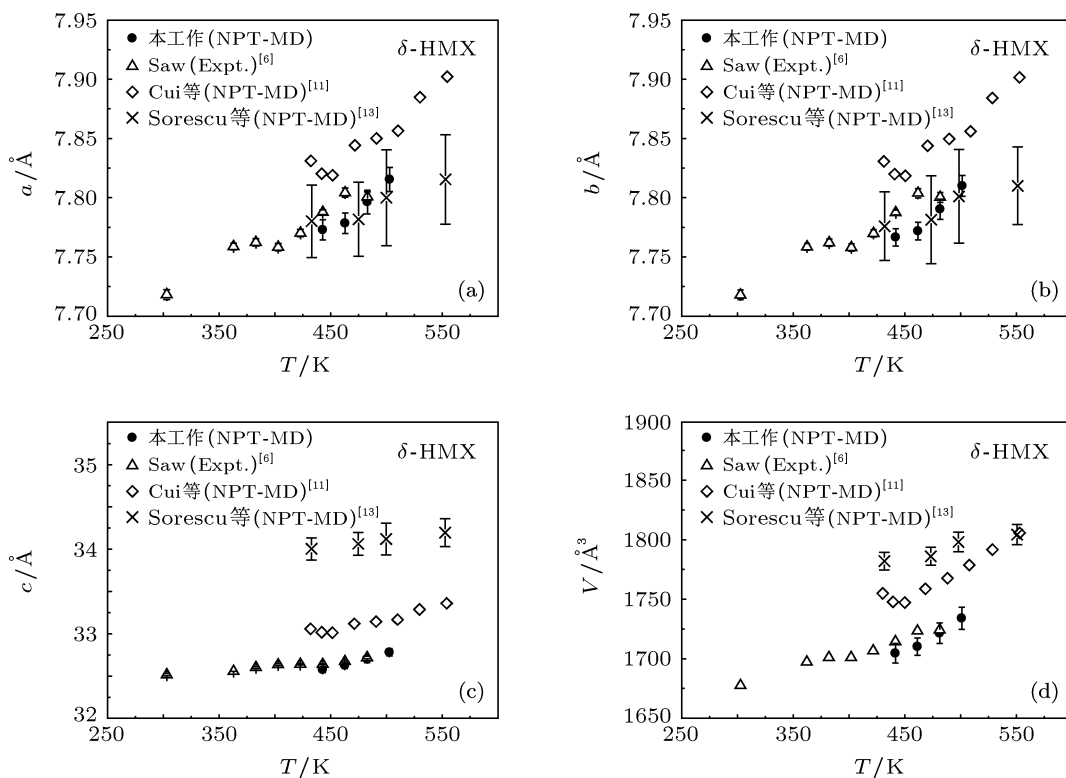


图3 δ -HMX 晶体的晶胞参数和体积随温度的变化 (a) 晶胞参数 a ; (b) 晶胞参数 b ; (c) 晶胞参数 c ; (d) 晶胞体积 V

图4显示了 α -HMX晶体的晶胞参数和体积随温度的变化情况. 晶胞参数 a, b, c 及体积 V 随着温度的升高而逐渐增大, 这与Cui^[11]和Sorescu^[13]等的计算结果一致, 但是晶胞参数的绝对值并不完全相同. Sorescu等^[13]采用非反应力场计算得到的 a, b 轴的大小与本文的研究结果接近, 但 c 轴和体积明显偏大. Cui等^[11]采用COMPASS经典力场计算得到的晶胞参数及体积的绝对值显著大于本文的研究结果. 对 α -HMX晶体, 没有相关的实验数据可以对比. 对采用不同力场和实验得到的 β -和 δ -HMX晶体的热膨胀行为的比较可以发现, Cui采用的COMPASS力场显著地高估了晶胞参数和体积; Sorescu等开发的非反应力场能较好地估计晶胞参数 a 和 b , 但是明显高估了 c 轴和晶胞体积; 而ReaxFF-Ig力场能够更好地估计晶胞参数和体积随温度的变化, 计算结果与实验结果更接近. 这可能与他们的力场没有进行伦敦色散力修正有关. 因此我们认为ReaxFF-Ig力场也能更好地描述 α -HMX的热膨胀行为, 而Cui采用的COMPASS力场和Sorescu等开发的非反应力场也可能

会高估 α -HMX的晶胞参数. 在 $T = 363\text{--}423\text{ K}$ 的温度范围内, a, b, c 及 V 的变化率分别为0.33%, 0.33%, 0.33%和0.99%, 说明 α -HMX晶体的三个方向具有相同的热膨胀特性. Cui等^[11]计算得到的变化率分别为0.73%, 0.74%, 0.88%和2.2%, 大于本文的研究结果. 角度基本不随温度变化, 这与文献报道一致^[11,13].

3.2 热膨胀系数

对 β -、 δ -和 α -HMX晶体的晶胞参数和体积随温度的变化进行线性拟合, 按照(2)和(3)式得到晶体的线膨胀系数和体膨胀系数(见表2), 以表征晶胞参数随温度的变化速率. 对 β -HMX, 在 $T = 443\text{ K}$ 时晶胞参数发生突变, 且部分分子的构型发生变化, 因此只对 $T = 303\text{--}423\text{ K}$ 内的数据进行拟合. β -HMX晶体 a, b, c 轴的线膨胀系数 χ_a, χ_b, χ_c 分别为 $0.61 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, $12.61 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, $2.28 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, 体膨胀系数 χ_V 为 $13.39 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, 这与Hermann等^[7]通过实验

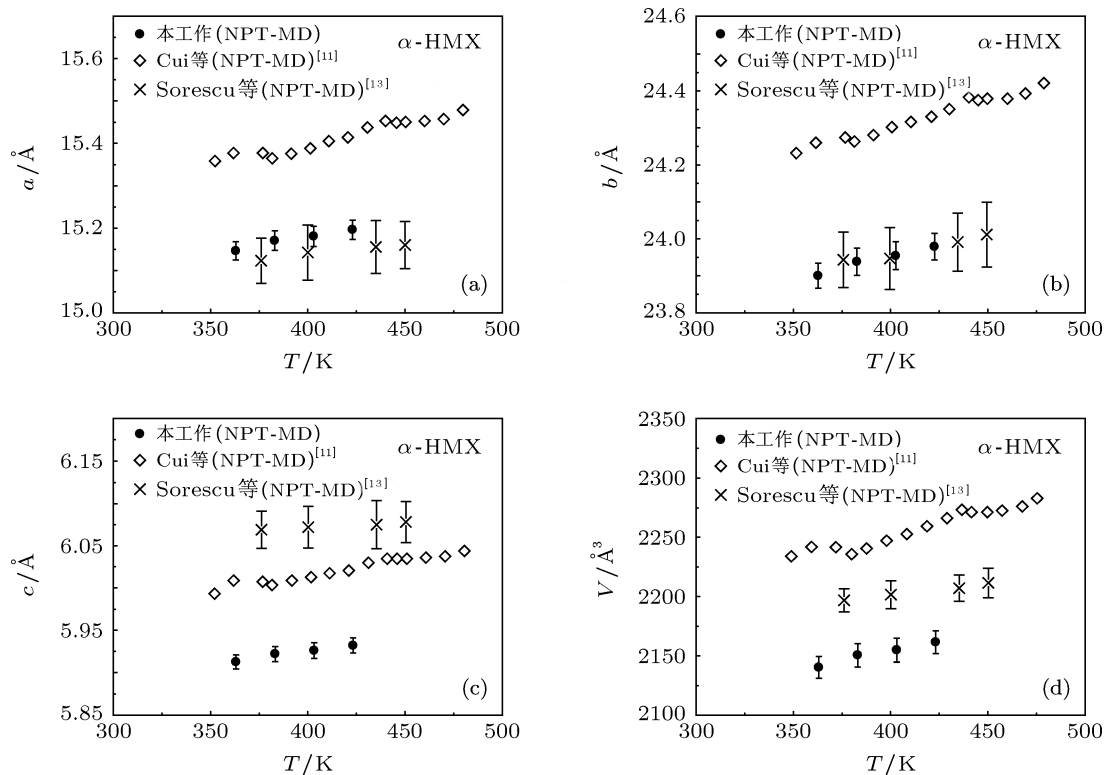


图4 α -HMX晶体的晶胞参数和体积随温度的变化 (a) 晶胞参数 a ; (b) 晶胞参数 b ; (c) 晶胞参数 c ; (d) 晶胞体积 V

数据拟合得到的结果非常接近, 并进一步证明 β -HMX 晶体具有明显的热膨胀各向异性. 与 Saw^[6] 的实验结果相比, 本文得到的 χ_a, χ_b 和 χ_V 偏小, χ_c 偏大. Cui^[11] 和 Sorescu^[13] 等的计算结果与实验结果相差较大, 且没有体现出 β -HMX 晶体的热膨胀各向异性.

对 δ -HMX, 在其稳定存在的温度范围内 ($T = 443\text{—}503\text{ K}$) 拟合得到的 a, b, c 轴的线膨胀系数 χ_a, χ_b, χ_c 分别为 $9.01 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}, 9.01 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}, 10.44 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, 体膨胀系数 χ_V 为 $29.28 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, 这与 Cui 等^[11] 的计算结果非常接近, 比 Sorescu 等^[13] 的计算结果偏大. 与 Saw^[6] 和 Herrmann^[7] 等的实验结果相比, 本文得到的热膨胀系数稍微偏大, 特别是 c 轴, 这可能是由于对数据进行拟合的温度范围有较大的不同. 因此我们对 δ -HMX 晶体在更低的温度范围内进行了分子动力学模拟, 得到了在 $T = 303\text{—}483\text{ K}$ 内的热膨胀系数和体膨胀系数, 分别为 $6.5 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$,

$6.49 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}, 4.31 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}, 18.82 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, 这与 Saw^[6] 和 Herrmann^[7] 等的实验结果接近, 说明 δ -HMX 晶体的热膨胀系数受温度范围的影响较大. a 和 b 轴具有相同的热膨胀特性, 说明 δ -HMX 晶体在升温过程中仍然保持着对称性. c 轴的热膨胀特性与 a, b 轴稍微有所不同, 在较低温度范围内受温度影响更小, 在较高温度范围内受温度影响更大.

在 $T = 363\text{—}423\text{ K}$ 的温度范围内, α -HMX 晶体的晶胞参数 a, b, c 轴的线膨胀系数 χ_a, χ_b, χ_c 分别为 $5.28 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}, 5.44 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}, 5.07 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, 体膨胀系数 χ_V 为 $15.88 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, 说明 α -HMX 晶体的三个方向受温度的影响基本相同, 几乎没有热膨胀的各向异性. Cui 等^[11] 的计算结果也表明 α -HMX 晶体不具有热膨胀各向异性, 但热膨胀系数略大于本文的研究结果. 与 Herrmann^[7] 和 Sorescu^[13] 等的研究结果相比, 本文的计算结果略微偏大.

表 2 β -, δ - 和 α -HMX 晶体的热膨胀系数

		χ_a	χ_b	χ_c	χ_V	T/K
		/ 10^{-5}K^{-1}				
β -HMX	本工作	0.61	12.61	2.28	13.39	303—423
	Saw ^[6]	3.85	15.00	0.92	20.50	303—423
	Herrmann ^[7]	-0.29	11.60	2.30	13.10	173—350
	Cui ^[11]	6.71	6.88	7.06	21.30	5—350
	Sorescu ^[13]	2.45	4.08	1.78	8.24	4.2—350
δ -HMX	本工作	9.01	9.01	10.44	29.28	443—503
	本工作	6.50	6.49	4.31	18.82	303—483
	Saw ^[6]	8.05	8.05	2.10	18.50	303—483
	Herrmann ^[7]	6.18	6.18	2.47	13.50	173—513
	Cui ^[11]	9.28	9.28	9.28	28.06	440—530
	Sorescu ^[13]	4.14	4.00	4.86	11.70	433—553
α -HMX	本工作	5.28	5.44	5.07	15.88	363—423
	Herrmann ^[7]	3.65	4.86	1.21	9.60	173—453
	Cui ^[11]	7.36	6.72	7.36	22.18	375—440
	Sorescu ^[13]	3.23	4.12	1.93	8.99	376—450

χ_a, χ_b, χ_c 和 χ_V 分别为晶胞参数 a, b, c 和晶胞体积 V 的热膨胀系数.

通过与其他力场及实验结果比较发现, ReaxFF-Ig 力场能够更好的预测 HMX 晶体的热膨胀系数. 在材料稳定存在的温度范围内, β -、 δ - 和 α -HMX 晶体的体膨胀系数为 $\chi_{V\delta} > \chi_{V\alpha} > \chi_{V\beta}$, 表明三种晶体受温度的影响程度为 δ -HMX $>$ α -HMX $>$ β -HMX, δ -HMX 晶体最容易受温度的影响. 热膨胀系数对炸药的力学特性及爆轰性能非常重要, 受温度影响越大, 说明材料对温度越敏感, 在受热过程中更容易发生变形以及分解, 这可能是 δ -HMX 较其他晶型具有更高冲击感度的原因.

3.3 相变

HMX 四种晶型的分子结构有所不同: β -HMX 的分子结构为“椅式”(“chair”), 即分子中主环外的四个硝基平均分布在主环的两侧^[4]; δ -、 α - 和 γ -HMX 的分子结构为“船式”(“boat”), 即分子中主环外的四个硝基位于主环的一侧^[5,24,25].

当 $T = 443$ K 时, β -HMX 晶体的晶胞参数和体积发生突变, 且晶体中 4.17% 的分子发生构

型变化, 如图 5 所示. 当 $T \leq 423$ K 时, β -HMX 分子中主环外的 4 个硝基平均分布在主环的两侧, 呈“椅式”(“chair”); 当 $T \geq 443$ K 时, 分子的一个硝基向另一侧弯曲, 使得分子主环的一侧有三个硝基而另一侧有一个硝基, 整个分子呈“船式-椅式”(“boat-chair”). 因此, 在 $T = 423$ — 443 K 时 β -HMX 晶体会发生相变, 这与文献报道的 β -HMX 晶体在加热过程中部分转变为 δ 相的温度接近^[7]. 本文计算得到的 β -HMX 分子并没有完全转变为 δ -HMX 分子, 这可能是由于模拟的时间不够长, 导致没有足够的时间使分子构型发生完全转变. 实验时间通常为几个小时, 而模拟时间在皮秒量级. Smith 等^[34] 采用量子化学方法在 B3LYP/6-311G** 及 MP2/6-311G** 水平研究了气相 HMX 分子的构型及能量, 他们发现了“boat-boat”(BB) 和“boat-chair”(BC) 两种新的具有较低能量的分子构型. 本文发现的“船式-椅式”与 BC 构型相似, 且具有比“椅式”更低的能量, 说明具有“船式-椅式”构型的分子在 $T \geq 443$ K 时是可能存在的.

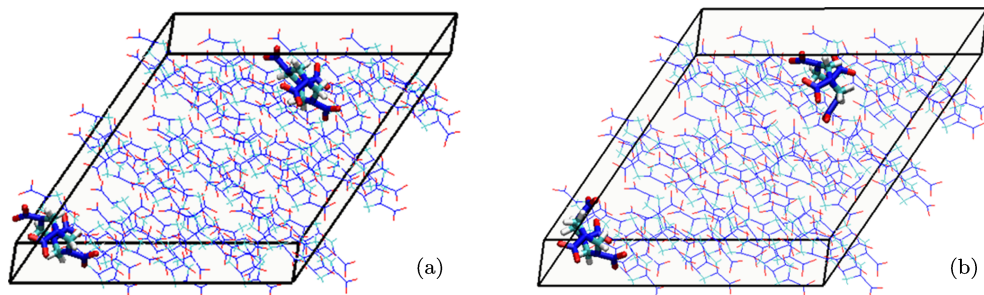
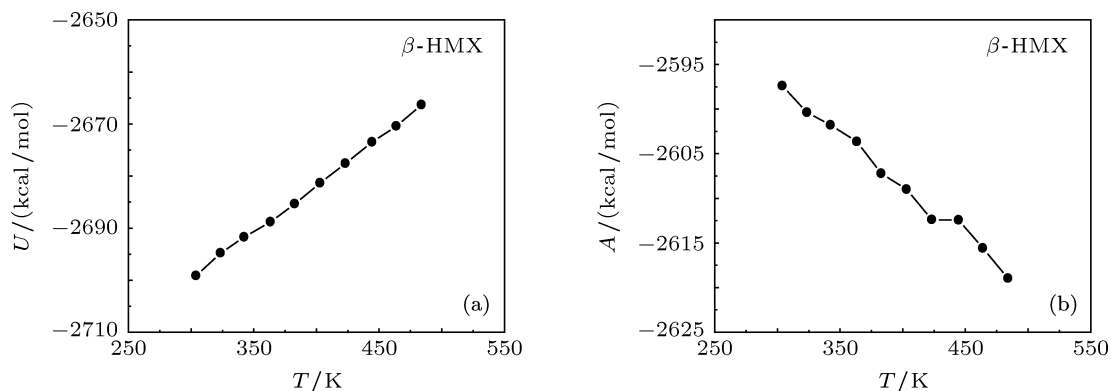
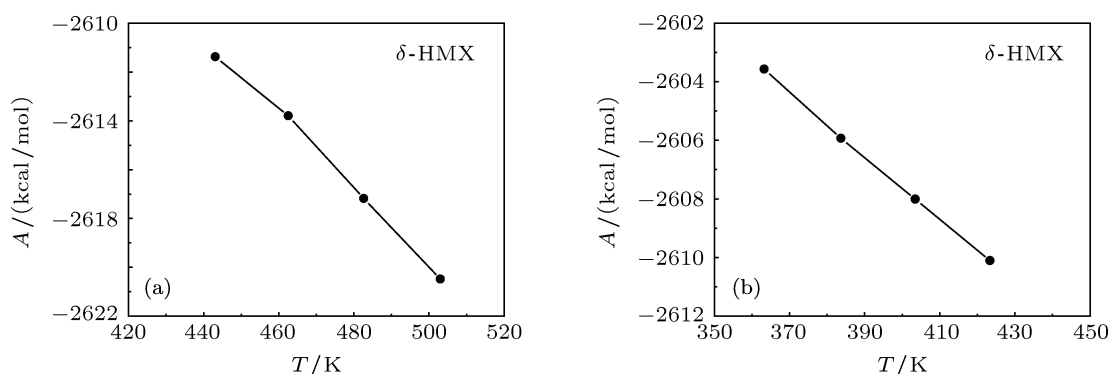


图 5 β -HMX 分子构型发生变化前后的分子结构 (a) $T \leq 423$ K 时的分子构型(“椅式”); (b) $T \geq 443$ K 时的分子构型(“船式-椅式”)

β -HMX 晶体中平均每个分子的内能 (internal energy, U) 和亥姆赫兹自由能 (Helmholtz free energy, A) 随温度的变化如图 6 所示. β -HMX 分子的内能随着温度的升高逐渐增大, 基本呈线性关系, 且在本文研究的温度范围内没有出现突变. 由 2PT 计算得到的 β -HMX 分子的亥姆赫兹自由能随着温度的升高逐渐减小, 在 $T = 443$ K 时出现突变, 这与分子构型发生变化的温度相同, 说明 β -HMX 晶体在 $T = 303$ — 423 K 的温度范围内是稳定存在的, 在 $T = 423$ — 443 K 时会发生相变. 亥姆赫兹自由能 $A = U - T \cdot S$, 表明由温度诱发的相变主要由熵

决定. 随着温度的升高, 晶胞体积增大, 原子的振动频率加快, 振动幅度增大, 体系的混乱度增加, 分子构型发生变化的概率增加.

δ - 和 α -HMX 晶体中平均每个分子的亥姆赫兹自由能 A 随温度的变化如图 7 所示. 亥姆赫兹自由能随温度的升高逐渐减小, 基本呈线性关系, 在本文研究的温度范围内没有突变. δ -HMX 晶体在 $T = 443$ — 503 K, α -HMX 晶体在 $T = 363$ — 423 K 的温度范围内分子构型也没有发生变化. 说明 δ - 和 α -HMX 晶体在以上的温度范围内是稳定存在的, 这与实验结果一致^[1].


 图6 β -HMX 分子的内能和亥姆赫兹自由能随温度的变化 (a) 内能; (b) 亥姆赫兹自由能

 图7 亥姆赫兹自由能随温度的变化 (a) δ -HMX 分子; (b) α -HMX 分子

4 结论

采用 ReaxFF-1g 势函数和 NPT-MD 方法, 研究了 β -、 δ - 和 α -HMX 晶体在一定温度范围内晶体结构和分子结构随温度的变化. 计算得到的晶胞结构和热膨胀系数与实验结果接近, 且优于其他非反应力场的计算结果, 说明 ReaxFF-1g 势函数能够较好的描述 HMX 晶体的热膨胀行为. 晶胞参数随温度的变化符合线性关系, 通过线性拟合得到的线膨胀系数表明 β -HMX 晶体具有明显的热膨胀各向异性, δ -HMX 晶体 c 轴的热膨胀特性与 a 、 b 轴稍微有所不同, α -HMX 晶体三个方向的热膨胀特性基本相同. 三种晶型的体膨胀系数为 δ -HMX > α -HMX > β -HMX, 表明 δ -HMX 晶体对温度最敏感, 这可

能是导致其具有较高感度的原因. 在 $T = 443$ K 时, β -HMX 晶体的晶胞参数突变, 且部分分子构型由“椅式”转变为“船式-椅式”. 采用 2PT 模型计算得到的亥姆赫兹自由能表明 β -HMX 晶体在 $T = 303$ — 423 K 内是稳定存在的, 当 $T = 443$ K 时能量突变, 晶体发生相变. δ - 和 α -HMX 晶体分别在 $T = 443$ — 503 K 和 $T = 363$ — 423 K 的温度范围内稳定存在. 本文的研究工作有助于从分子水平深入认识 HMX 晶体的热膨胀行为、由温度诱发的相变以及晶体结构和分子构型对材料感度和稳定性的影响.

感谢美国加州理工学院 Goddard 教授和 Pascal 博士的讨论.

- [1] Peiris S M, Piermarini G J 2008 *Static Compression of Energetic Materials* (Berlin: Springer-Verlag) p113–115
 [2] Cady H H, Smith L C 1962 *Studies on the Polymorphs of HMX*. Los Alamos Scientific Laboratory Report, LAMS-2652 TID-4500,

- Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 1962
 [3] Goetz F, Brill T B, Ferraro J R 1978 *J. Phys. Chem.* **82** 1912
 [4] Choi C S, Boutin H P 1970 *Acta. Cryst. B* **26** 1235
 [5] Main P, Cobbleddick R E, Small R W H 1985 *Acta. Cryst.* **C41**

- 1351
- [6] Saw C K 2002 Kinetics of HMX and Phase Transitions: Effects of Grain Size at Elevated Temperature. In *12th International Detonation Symposium*, San Diego, CA, Aug 11-16, 2002
- [7] Herrmann M, Engel W, Eisenreich N 1993 *Zeitschrift für Kristallographie* **204** 121
- [8] Landers A G, Brill T B 1980 *J. Phys. Chem.* **84** 3573
- [9] Yoo C S, Cynn H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 10229
- [10] Gump J C, Peiris S M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 053513
- [11] Cui H L, Ji G F, Chen X R, Zhang Q M, Wei D Q, Zhao F 2010 *J. Chem. Eng. Data.* **55** 3121
- [12] Sewell T D 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 4142
- [13] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 6692
- [14] Zhou T T, Liu Y, Zybin S V, Huang F L, Goddard III W A Equations of State for HMX Polymorphs and Molecular Conformation Transformations from ReaxFF-Ig Molecular Dynamics. [to be published]
- [15] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, Goddard III W A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [16] van Duin A C T, Zeiri Y, Dubnikova F, Kosloff R, Goddard III W A 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 11053
- [17] Nomura K I, Kalia R K, Nakano A, Vashishta P, van Duin A C T, Goddard III W A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 148303
- [18] Zhang L Z, Zybin S V, van Duin A C T, Dasgupta S, Goddard III W A, Kober E M 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 10619
- [19] Strachan A, Kober E M, van Duin A C T, Oxgaard J, Goddard III W A 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 054502
- [20] Strachan A, van Duin A C T, Chakraborty D, Dasgupta S, Goddard III W A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 098301
- [21] Zybin S V, Goddard III W A, Xu P, van Duin A C T, Thompson A P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 081918
- [22] Budzien J, Thompson A P, Zybin S V 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 13142
- [23] Liu L C, Liu Y, Zybin S V, Goddard III W A 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** (40) 11016
- [24] Cobbleddick R E, Small R W H 1974 *Acta Cryst B* **30** 1918
- [25] Cady H H, Larson A C, Cromer D T 1963 *Acta Cryst* **16** 617
- [26] (a) Plimpton S 1995 *J. Comp. Phys.* **117** 1 (b) <http://lammps.sandia.gov>
- [27] Munday L B, Chung P W, Rice B M, Solares S D 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 4378
- [28] Lin S T, Blanco M, Goddard III W A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 11792
- [29] Li Y Y, Lin S T, Goddard III W A 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1872
- [30] Jang S S, Lin S T, Maiti P K, Blanco M, Goddard III W A, Shuler P, Tang Y C 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 12130
- [31] Lin S T, Maiti P K, Goddard III W A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 8663
- [32] Lin S T, Maiti P K, Goddard III W A 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 8191
- [33] Pascal T A, Abrol R, Mittal R, Wang Y, Prasadarao N V, Goddard III W A 2010 *J. Biol. Chem.* **285** 37753
- [34] Smith G D, Bharadwaj R K 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 3570

Thermal expansion behaviors and phase transitions of HMX polymorphs via ReaxFF molecular dynamics simulations*

Zhou Ting-Ting Huang Feng-Lei[†]

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

(Received 7 June 2012; revised manuscript received 5 July 2012)

Abstract

The response to temperature of HMX polymorph is important for understanding the sensitivity, stability, and phase transitions of energetic material. Using ReaxFF-1g with isothermal-isobaric molecular dynamics (NPT-MD) methods, the crystal and molecular structures of β -, δ -, and α -HMX crystals in a temperature range of 303–503 K and at atmospheric pressure are investigated. The calculated crystal structures and thermal expansion coefficients are in general agreements with experimental results, indicating that ReaxFF-1g potential can correctly describe the thermal expansion of HMX polymorph. The linear thermal expansion coefficients indicate that the thermal expansion of β -HMX is anisotropic, the thermal expansion along c axis is slightly different from those for a and b axes for δ -HMX, and the thermal expansion along a , b , and c axes are almost the same for α -HMX. The volume expansion coefficients for the three phases decrease in the following sequence: δ -HMX > α -HMX > β -HMX, showing that δ -HMX is the most sensitive to temperature in the three crystals, which may be the reason for higher sensitivity of this phase. Sharp changes in lattice parameter and molecular conformation transformation from “chair” to “boat-chair” occur for β -HMX when temperature reaches 443 K. Helmholtz free energy derived from the two-phase thermodynamics (2PT) model suggests a phase transition for β -HMX at $T = 423$ –443 K. The β -, δ -, and α -HMX crystals are stable in the temperature ranges of 303–423 K, 443–503 K, and 363–423 K, respectively.

Keywords: HMX, thermal expansion, phase transition, ReaxFF

PACS: 65.40.De, 64.70.Kt, 02.70.Ns

* Project supported by the Key Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10832003).

[†] E-mail: huangfl@bit.edu.cn