

钝感高能炸药三氨基三硝基苯高温高压下热力学性质的分子动力学模拟研究

范航 聂福德 龙瑶 陈军

A molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene under high pressure and high temperature

Fan Hang Nie Fu-De Long Yao Chen Jun

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 066201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.066201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磁驱动准等熵加载下 Z 切石英晶体的折射率

[Refractive index of Z-cut quartz under magnetically driven quasi-isentropic compression](#)

物理学报.2016, 65(4): 046201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046201>

La³⁺ 存在形式对白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃性能的影响

[Effect of existence form of La³⁺ on the properties of the Bayan Obo Mine tailing glass ceramics](#)

物理学报.2015, 64(19): 196201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196201>

高密度氦相变的分子动力学研究

[Molecular dynamics study on the phase transition of high density helium](#)

物理学报.2015, 64(1): 016202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016202>

铁钛共掺强韧化蓝宝石晶体的研究

[A method to strengthen and toughen Sapphire by codoping of Fe/Ti ions](#)

物理学报.2013, 62(6): 066201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.066201>

<100> LiF 的低压冲击响应和 1550 nm 波长下的窗口速度修正

[Elastic-plastic response of shocked <100> LiF and its window correction at 1550 nm wavelength](#)

物理学报.2012, 61(15): 156202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.156202>

钝感高能炸药三氨基三硝基苯高温高压下热力学性质的分子动力学模拟研究*

范航¹⁾ 聂福德¹⁾ 龙瑶²⁾ 陈军^{2)†}

1) (中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

2) (北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

(2015年11月9日收到; 2015年12月14日收到修改稿)

热力学性质是钝感高能炸药 1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯 (TATB) 爆轰性质和安全性评估分析的重要参数. 由于结构的复杂性, TATB 炸药尚缺乏系统的实验和理论计算结果. 结合全原子力场和分子动力学的方法, 本文系统研究了不同温度和压力条件下 TATB 的力学性质和热力学参数, 得到了弹性模量、德拜温度等随温度、压力的变化情况, 并与实验进行了对比分析. 结果表明: 在 0—50 GPa 外部压力下, TATB 晶体保持力学稳定, 弹性常数和弹性模量随压力升高而增大, 各向异性程度随压力升高而减小, 泊松比和延展性则受压力的影响较小; 随温度的升高, TATB 的力学稳定性逐渐下降, 有发生力学失稳的可能, 各弹性常数随温度升高而逐渐减小, 各向异性程度也随之减小; TATB 的声速和德拜温度同样随着压力升高而增大, 平均声速从 0 GPa 下的 1833 m/s, 增加到 10 GPa 下的 3143 m/s, 德拜温度由 0 GPa 下的 254 K 增加到 10 GPa 下的 587 K. TATB 热膨胀系数的计算表明, 在 200—500 K 温度常压情况下, 其体热膨胀系数为 $35.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 与实验数据符合较好.

关键词: 三氨基三硝基苯, 分子动力学, 弹性常数, 热力学参数

PACS: 62.20.-x, 62.50.-p, 31.15.xv, 65.60.+a

DOI: 10.7498/aps.65.066201

1 引言

1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯 (TATB) 是一种性能优异的单质钝感含能材料, 在武器行业有着重要的应用. TATB 的机械感度和热感度相比其他含能材料有着明显的优势, 而且其熔点高, 耐热性能好, 具有非线性光学性质^[1-3], 是美国能源部唯一通过十一项安全鉴定的钝感高能单质炸药. TATB 的结构和石墨类似, 具有层状结构, 其层状平面中的分子内和分子间存在氢键^[4-6]. 含能材料的爆炸过程通常伴随着高温高压条件, TATB 在极端情况下的力学和热力学性质研究, 不仅对于炸药感度的理解和钝感炸药的设计, 而且对于爆轰过程

未反应 TATB 的状态方程研究都有着重要意义.

弹性常数对于固体材料来说是非常重要的力学参数^[7], 它不仅与各种基础固态现象密切相关, 而且和物质的热力学性质 (如比热、热膨胀系数、德拜温度等) 也紧密关联. 目前国内外有少数研究团队开展了 TATB 高压条件下的相关力学参数计算研究. Stevens 等^[8] 利用 X 射线粉末衍射技术, 得到了 0—13 GPa 下 TATB 的等温压缩曲线, 由此拟合出默纳汉 (Murnaghan) 状态方程和伯奇-默纳汉 (Birch-Murnaghan) 状态方程, 计算出 TATB 的平均体弹模量的值为 14.7 GPa. 并首次观察到在 8 GPa 时, 等温压缩线发生了突变, 认为该现象是 TATB 发生了二聚的转化, 这可归因

* 国家自然科学基金 (批准号: 11572053)、国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金 (批准号: U1530262)、中国工程物理研究院科学基金 (批准号: 2014 A0101004) 和国防科工局国防基础科研项目 (批准号: B1520132013) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jun_chen@iapcm.ac.cn

于在 8 GPa 时有着更多的共价键参与结合. Rykounov^[9] 基于色散修正密度泛函理论, 得到 TATB 单胞在 0—50 GPa 的压缩曲线和 0—10 GPa 的弹性常数以及弹性模量, 较分子动力学方法更接近实验测定结果. 然而, 由于密度泛函方法的计算量巨大, 该方法仅在针对 TATB 单胞的研究时有着较好的效果. 对于复杂体系的 TATB 混合炸药的研究, 并不能发挥有效作用. 基于原子力场方法的计算是研究炸药物性的一种有效手段. 2004 年, Gee 等^[5] 基于从头算量子化学方法建立了全新的 TATB 全原子力场, 并采用分子动力学方法, 研究了 TATB 晶体在 200—375 K 温度和 0—7 GPa 压力条件下的体积变化情况. 结果显示, TATB 晶体模拟得到的等压热膨胀和等温压缩性质均与实验测量结果符合较好, 这验证了 TATB 全原子力场的可靠性. Bedrov 等^[10] 发展出一基于流体原子极化势的极化力场, 采用分子动力学和蒙特卡罗 (MD-MC) 方法对比研究了极化力场和非极化力场不同温度和压力下 TATB 的元胞参数、热膨胀系数和弹性常数. 结果表明, 极化力场在 TATB 晶体结构和升华焓的预测上更接近于实验值. 他们发现各弹性常数在 $P = 6\text{--}8$ GPa 时均开始出现较明显的线性关系偏离, 这与 6 GPa 前的线性变化结果不符. Kroonblawd 和 Sewell^[11,12] 利用极化力场和反扰动非平衡分子动力学 (rNEMD) 方法得到了 TATB 晶体和缺陷 TATB 单晶的热导, 预测出 TATB 晶体热导的各向异性. 肖继军等^[13,14] 利用 COMPASS 力场^[15] 对 TATB 及 TATB 基聚合物黏结炸药 (PBX) 结合能和力学性能等做了研究, 求得其弹性系数、模量和泊松比, 并发现添加少量高聚物能有效改善单质炸药的力学性能.

除了热导、热容、热膨胀率等参数外, 德拜温度也是材料中非常重要的一个参数, 它不仅反映晶体点阵的畸变程度, 还是该物质原子间结合力的表征. 而且德拜温度与弹性、热容、熔点以及硬度等物理性能也密切相关, 特别是对于含能材料的性质和机理研究上, 有着非常重要的意义. 但是, 受制于含能材料结构的复杂性, 第一性原理不能有效地进行德拜温度和声子的研究. 分子动力学是目前一种有效针对复杂体系含能材料进行热力学参数研究的方法. 分子动力学方法是运用力场和经典力学发展起来的一种模拟计算方法, 它通过模拟系统中微观粒子的运动, 并利用数值积分求解其运动方程,

得到系统中各粒子的运动状态, 进而获得系统温度、压强及能量等宏观特性. 含能材料的分子动力学模拟^[16], 可以从微观尺度上解释其结构与性能之间的关系. 这不仅有助于含能材料的配方设计, 还可缩短研制周期并提高研制过程中的安全性. 在分子动力学模拟中, 势函数 (即力场) 对于性质的预测起着决定作用. 但是, 如 COMPASS, CVFF^[17], DREIDING^[18] 和 UFF 等^[19] 通用力场, 在对特定炸药分子的研究上仍存在一定的局限性^[20]. 例如, 在使用上述的经验势模拟计算 TATB 时, 会发生相变, TATB 转变成一种未知的晶型^[10]. 鉴于通用力场的局限性, Neeraj 和 Divesh^[21] 在 TraPPE 力场的基础上得到了 TraPPE TATB 力场, 但是也存在着升华热低估的问题, 而且该力场尚不能准确地描述 TATB 密度温度曲线^[22]. 孙准等^[23] 开发出适用于 TATB、黑索金 (RDX) 和奥克托金 (HMX) 含能材料的全原子力场, 并较准确地预测出分子结构、分子振动频率和分子晶体的参数、密度和升华焓. 2004 年, 美国劳伦斯利文摩尔实验室 (LLNL) Gee 等^[5] 以从头算量子化学方法为基础, 推导了第一个 TATB 的全原子力场, 并开展了炸药等压热膨胀及绝热压缩的分子动力学模拟, 其结果能与实验较好地匹配, 证实了该力场适用于研究 TATB 的热力学性质.

本文的研究基于文献^[5] 建立的 TATB 全原子力场, 利用分子动力学方法系统讨论了 TATB 在不同条件下的力学性质和热力学参数的变化情况. 首先模拟得到 TATB 的体热膨胀系数 $35.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 其与实验值符合较好, 以验证力场的适用性. 接着讨论了 TATB 的状态方程, 不同压力、温度条件下的弹性常数、弹性模量的变化情况, 以及晶体的力学稳定性情况. 并根据德拜声子模型, 得到 0—10 GPa 压力下的德拜频率和德拜温度. 这些结果将对 PBX 混合炸药的热力学参数研究方法的构建、理解炸药爆轰以及安全性能方面具有理论指导作用.

2 理论与计算方法

2.1 计算模型

TATB 的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$, 分子量为 258.18. TATB 外观为浅黄色, 属于三斜晶型, 空间群为 $P\bar{1}$. TATB 单胞中包含两个 TATB 分子, 晶

胞参数分别为, $a = 9.01 \text{ \AA}$, $b = 9.03 \text{ \AA}$, $c = 6.81 \text{ \AA}$, $\alpha = 108.6^\circ$, $\beta = 91.8^\circ$, $\gamma = 120.0^\circ$, 晶体密度为 1.938 g/cm^3 . TATB分子具平面构型, 分子内和分子间存在的氢键使晶体呈“二维”层状结构, 类似于石墨, 其结构如图1所示. 初始TATB单胞来源

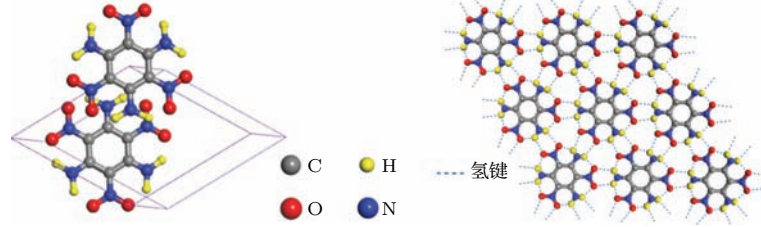


图1 TATB晶体结构和氢键示意图

Fig. 1. The crystal structure and hydrogen bonds of TATB.

本文主要利用LAMMPS (large-scale atomic molecular massively parallel simulator) 分子动力学模拟程序包^[24], 对TATB分子进行了分子力学(MM)和分子动力学(MD)的计算. 首先利用分子力学方法对模型进行几何弛豫, 使能量最小化. 然后进行 $T = 300 \text{ K}$ 的等温等容分子动力学(NVT-MD)模拟以优化晶体的结构. 在几何优化和接下来的计算过程中, 我们设定分子动力学的计算时间步长为 0.5 fs , 采用Nose-Hoover调温法^[25,26]和共轭梯度算法(conjugate gradient algorithm), 力的收敛标准为 $10^{-6} \text{ kcal/mol/\AA}$.

2.2 TATB全原子力场

本文使用由Gee等^[5]提出的一种TATB全原子力场. 该力场的势函数形式为

$$E = E^{\text{el}} + E^{\text{LJ}} + \sum_{\text{bonds}} E_i^{\text{s}} + \sum_{\text{bends}} E_i^{\theta} + \sum_{\text{torsions}} E_i^{\phi}, \quad (1)$$

其中 E^{el} 为库仑电子作用项, E^{LJ} 为Lennard-Jones (LJ) 12-6 对势项, E^{s} 表示键伸缩能, E^{θ} 为键角弯曲能, E^{ϕ} 为二面角扭曲能.

库仑作用项由Merz-Kollman-Singh方法在6-31G(d,p)基组下计算得到, 其表达式为

$$E^{\text{el}} = \sum_{i < j} Q_i Q_j / 4\pi\epsilon_0 R_{ij}, \quad (2)$$

其中 Q_i 表示原子 i 的电荷, ϵ_0 表示真空介电常数, R_{ij} 表示原子 i 和原子 j 的距离.

于中子衍射晶体数据. 我们构建了 $1 \times 2 \times 21$ 和 $3 \times 4 \times 5$ 的超晶胞模型, 分别用于热膨胀系数和弹性性质的研究. 以上晶胞分别含有84和120个分子, 共2016和2880个原子.

LJ 12-6 对势项的表达式为

$$E^{\text{LJ}} = \sum_{i < j} D_{0,ij} [(R_{0,ij}/R_{ij})^{12} - 2(R_{0,ij}/R_{ij})^6], \quad (3)$$

其中 $D_{0,ij}$ 是势阱的深度, $R_{0,ij}$ 是两原子间作用势最大的位置(势阱位置).

键伸缩、键角弯曲和二面角扭曲能的表达式分别为

$$E_s = \frac{1}{2} k_s (R - R_0)^2, \quad (4)$$

$$E_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2, \quad (5)$$

$$E_\sigma = \frac{1}{2} k_\phi (1 - \cos 2\phi), \quad (6)$$

其中 E_s 是两体项, E_θ 是三体项, E_σ 是四体项. 对于TATB的相关势函数, 可以见文献^[5].

2.3 弹性常数计算方法

弹性常数描述了晶体对外加应变 ϵ 的相应刚度. 在应变很小的情况下, 体系的内能与应变的大小存在二次线性关系(胡克定律), 弹性常数 C_{ij} 就是描述这种二次线性关系, 即二次线性项的系数. 采用Voigt标记, 有 $\mathcal{X}\mathcal{X} \rightarrow 1$, $\mathcal{Y}\mathcal{Y} \rightarrow 2$, $\mathcal{Z}\mathcal{Z} \rightarrow 3$, $\mathcal{Y}\mathcal{Z} \rightarrow 4$, $\mathcal{X}\mathcal{Z} \rightarrow 5$, $\mathcal{X}\mathcal{Y} \rightarrow 6$, 应变张量 ϵ 定义为^[27]

$$\epsilon = \begin{bmatrix} e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & e_3 \end{bmatrix}. \quad (7)$$

二阶绝热弹性常数可以利用以下公式计算:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial^2 E(V, \varepsilon_k)}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right]_{\varepsilon=0}. \quad (8)$$

因此, 通过选取特定的应变 $\varepsilon = e = e(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$, 我们可以计算出一组不同幅度下应变前后体系的总能的变化, 对总能变化量和应变进行二次函数拟合得到二次项系数, 即得到晶体的某个弹性常数或弹性常数组。

接下来, 依据 Voigt 平均方法^[28], 可以计算得到体弹模量 B_V 和剪切模量 G_V :

$$B_V = \frac{A + 2B}{3},$$

$$G_V = \frac{A - B + 3C}{5}, \quad (9)$$

其中,

$$\begin{cases} A = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{3}, \\ B = \frac{C_{23} + C_{13} + C_{12}}{3}, \\ C = \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3}. \end{cases}$$

由体弹模量和剪切模量, 我们可以进一步得出杨氏模量 E 和泊松比 ν

$$E = 9BG/(3B + G),$$

$$\nu = (3B - E)/(6B). \quad (10)$$

2.4 德拜温度计算

德拜特征温度是固体的一个重要物理量, 它不仅反映晶体点阵的畸变程度, 还是该物质原子间结合力的表征. 德拜温度与弹性、热容、熔点以及硬度等物理性能都密切相关. 德拜模型中, 固体可看作是连续弹性媒质, 该弹性媒质中存在着 $3N$ 个简正振动^[29]. 对于固体上任意的弹性波, 我们都可分解为 $3N$ 个简正振动的叠加, 用波矢和偏振标志 $3N$ 个简正振动. 固体上传播的弹性波有纵波和横波两种, 包括一个横波和两个纵波. 我们以 c_l 和 c_t 分别表示纵波和横波的传播速度, 由波动方程可知二者的圆频率 ω 和波矢量大小 k 分别满足以下关系:

$$\omega = c_l k, \omega = c_t k. \quad (11)$$

对于实际的晶体, 波速是各向异性的. 因此在计算时我们需要考虑各个方向的横波和纵波波速.

由于德拜温度联系着原子从其平衡位置的热振动位移^[30], 我们可以从晶体的弹性常数求得德拜特征温度. Sin'ko 和 Smirnov^[31] 提出了一种利用晶体的弹性常数求得平均波速以及德拜温度的方法. 我们在本文中将该方法运用于炸药晶体的计算, 得出波速和德拜温度. 具体计算方法如下.

波速的计算由四阶弹性张量 (\tilde{C}) 得到, 弹性张量 \tilde{C}_{pqrs} 与弹性常数 \tilde{C}_{ij} 之间由 Voigt 指数关系得到. 在一个球坐标体系中, $\hat{n} = [\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta]$, 对于不同的方向 \hat{n} , 我们定义一个矩阵 (\tilde{B}):

$$\tilde{B}_{ij} = \sum_{p=1}^3 \sum_{q=1}^3 \tilde{C}_{ipjq} \hat{n}_p \hat{n}_q. \quad (12)$$

该方向上的波速由下式解得

$$\det(\tilde{B} - (P + \rho c^2)\mathbf{I}) = 0, \quad (13)$$

式中 ρ 是材料的密度, c 是波速, \mathbf{I} 是单位矩阵. (13) 式共有 3 个解 $c_i (i = 1, 2, 3)$, 包括一个横波波速和两个纵波波速.

弹性波的平均波速由 (14) 式得出:

$$\frac{1}{\bar{c}^3} = \oint_{\Sigma} \frac{1}{c_i^3}, \quad (14)$$

\oint_{Σ} 是所有可能方向和模式下的加和. 在球面坐标系下, 有 (15) 式:

$$\oint_{\Sigma} = \frac{1}{12\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sum_{i=1}^3. \quad (15)$$

基于德拜理论, 求解出德拜频率 ω 和德拜温度 θ

$$\omega_0 = \left(\frac{6\pi^2}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \bar{c}, \quad (16)$$

$$\theta = \frac{\hbar \omega}{k}. \quad (17)$$

式中 \hbar 是普朗克常数, k 是玻尔兹曼常数.

分子晶体的振动模式有分子内振动和分子间振动两种^[32], 前者属于光学支, 后者属于声学支. 由于光学声子的频率远高于声学声子, 在低于熔点的低温区, 只有极少数部分的光学声子处于激发态, 且光学声子对于热导的贡献极少. 此外, TATB 属于绝缘体, 其晶格振动对热传导的产生做了主要贡献. 因此, 本文的德拜模型中将仅考虑分子间振动这种模式, 忽略分子内振动的影响.

3 计算结果与讨论

3.1 热膨胀系数的计算

热膨胀系数分为线膨胀系数与体膨胀系数. 在这里我们只计算了体膨胀系数, 并同实验值比较, 以验证力场的合理性. 借助 TATB 超晶胞不同温度下等温等压 (NPT) 系综的分子动力学模拟, 由 (18) 式求得微分体膨胀系数 (α):

$$\alpha = \frac{1}{V_n} \frac{dV}{dT}, \quad (18)$$

式中, V_n 表示所测温度下超晶胞的平均体积.

TATB 在 c 轴方向的膨胀最为明显, 我们对 TATB ($1 \times 2 \times 21$) 超晶胞在 NPT 系综、Nose-Hoover 调温法下进行分子动力学模拟. 设定起始温度为 200 K, 在 NPT 系综下模拟 5 ps 使体系达到平衡, 得到该温度下的体积. 然后每次升温 20 K 重复上述操作, 得到不同温度下的体积. 200—500 K 温度范围, 共模拟 80 ps.

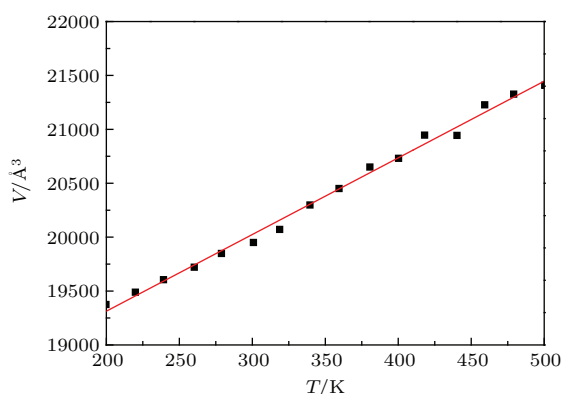


图2 TATB ($1 \times 2 \times 21$) 超晶胞体积随温度变化关系图
Fig. 2. Volume of TATB supercell as a function of temperature.

表1 TATB 体热膨胀系数计算值与文献结果的比较

Table 1. Comparison of the bulk thermal expansion coefficient obtained in the present and previous calculations with experimental results.

	本文工作	LANL [33]	Kolb [34]	Ge [5]
α/K^{-1}	35.9×10^{-5}	36.7×10^{-5} 23.6×10^{-5}	30.4×10^{-5}	19.1×10^{-5}
T/K	200—500	283—373 213—283	214—377	200—375

从图 2 中 TATB 超晶胞体积与温度变化的关系可以看到, TATB 的体积与温度线性相关, 随温

度升高而增大, 此处拟合得到的体热膨胀系数为 $35.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. 通过与表 1 中其他研究组的结果对比, 本研究与 LANL 测试值 $36.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 符合较好, 也证明本文中采用的 TATB 全原子力场较为合理, 适合 TATB 炸药热力学性质研究.

3.2 TATB 高压状态方程

首先, 我们对 TATB ($3 \times 4 \times 5$) 超晶胞在 NPT 系综下进行 0—50 GPa 条件的等温压缩. 设定温度为 300 K, 分子动力学步长为 0.5 fs, 初始压力为 0, 模拟 5 ps 得到该条件下的稳定结构. 之后每次增加压强 1 GPa, 同样模拟 5 ps 得到该压力条件下的稳定结构, 直至 50 GPa.

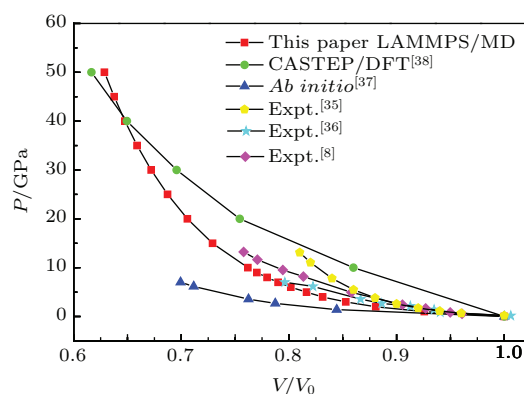


图3 (网刊彩色) TATB 的 P - V 曲线

Fig. 3. (color online) Calculated P - V isotherm of TATB at room temperature along with previous experimental results.

从图 3 可以看出, 本研究中 TATB 的 P - V 关系与实验结果符合程度较好. 在达到相同体积压缩率时, 本组模拟所需要的压力略小于 Pastine [35], Olinger [36] 和 Stevens [8] 的实验结果. 而 Byrd 和 Rice 以及肖继军等的模拟结果, 则分别表现出压缩率偏高和偏低的情况. 对比 Byrd 和 Rice [37] 采用从头算 (*ab initio*) 分子动力学模拟和肖继军等 [38] 采用密度泛函理论 (DFT) 方法的结果, 本研究更接近于真实压缩过程. 目前 TATB 的状态方程实验结果最高只达到 13 GPa 的条件, 高于 13 GPa 的数据仍有待验证, 本文模拟结果对实验提供了一定的指导作用. 此外, Chellappa 和 Dattelbaum [39] 利用同步辐射 X 射线衍射技术发现 TATB 在压力为 30 GPa 时发生相变, 而我们和肖继军等 [38] 的模拟过程中, 并未在 30 GPa 处有体积的突变情况. 这可能是 30 GPa 处的相变仅为分子构象的转变, 并没

有发生晶体结构的转变. 因此体积没有发生与相变相关的变化, 在下面的弹性常数的研究中也将会进一步讨论这一问题.

根据 Olinger 和 Cady^[36] 的方法, 可以把 P - V 曲线按照 Hugoniot 关系计算得到伪粒子速度 u_p 和伪冲击波速度 u_s ((19) 式), 并拟合得到冲击波关系式 $u_s = c + su_p$, c, s 为拟合参数. c, s 与体弹模量 B_0 和 B'_0 存在如下关系: $B_0 = \rho_0 c^2$, $B'_0 = 4s - 1$. 对于金属材料, 冲击波速度和粒子速度一般符合线性关系, 即 $u_s = c + su_p$. 而某些分子晶体, 由于分子的堆积以及分子间的相互作用, 则存在着 $u_s = c + su_p + tu_p^2$ 的关系.

$$\begin{aligned} u_p &= [(p - p_0)(V_0 - V)]^{1/2}, \\ u_s &= V_0 \left[\frac{p - p_0}{V_0 - V} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (19)$$

TATB 为分子晶体, 在此将以上两种关系均计算出来. 图 4 为我们拟合的 u_s - u_p 关系图, 并列出了其他实验结果以做比较分析. 我们所得 u_s - u_p 关系为 $u_s = 3.080 + 2.189u_p$ 和 $u_s = 2.97 - 0.098u_p + 2.42u_p^2$, 基本呈线性关系. Stevens^[8] 的 u_s - u_p 关系则分三段表示, u_s - u_p 表达式分别为 $u_s = 1.700 - 18.668u_p + 11.456u_p^2$ ($0 < u_p \leq 0.292 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$), $u_s = 2.924 + 2.090u_p$ ($0.292 < u_p \leq 0.887 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$) 和 $u_s = 3.338 + 1.530u_p$ ($0.887 < u_p \leq 1.285 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$). 本文与 Stevens 在 $0.292 < u_p \leq 0.887 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 段的结果基本一致. 虽然 Stevens 的 u_s - u_p 关系分三段表示的原因是其等温压缩 P - V 曲线上出现了体积突变点. 不过, 本文以及 Olinger 和 Cady^[36]、Pastine 和 Bernecker^[35] 的 P - V 曲线上均没有出现体积突变情况, 且 Stevens 结果中体积突变的压力点也远低于 TATB 的相变压力点. 显然本文的研究结果更加合理. 根据 u_s - u_p 关系, 我们计算得到 TATB 的体弹模量 B 为 17.13 GPa, 这与下文利用能量偏分求得的 B 值均落在实验值范围之内.

Hugoniot 关系描述的是绝热过程^[42], 由于含能材料在受到冲击时会发生化学反应, 因此要获得未反应炸药的 Hugoniot 数据, 只能采用金刚石压腔静水压技术. 此时等温压缩线的拟合结果比较符合物理意义, 然而对炸药的冲击反应数值模拟需要炸药的 Hugoniot 关系. 在压力不大的范围内^[43], 冲击绝热过程中的压缩效应占主导地位. 而只有当压力超过了体弹模量的量级范围时, 温度才显

著升高, 有明显的热效应. 因此在压力小于体弹模量量级时, 冲击绝热线与等温线近似, 此时可采用 Hugoniot 关系拟合实验数据获得体弹模量以及体弹模量关于压力的一阶导数.

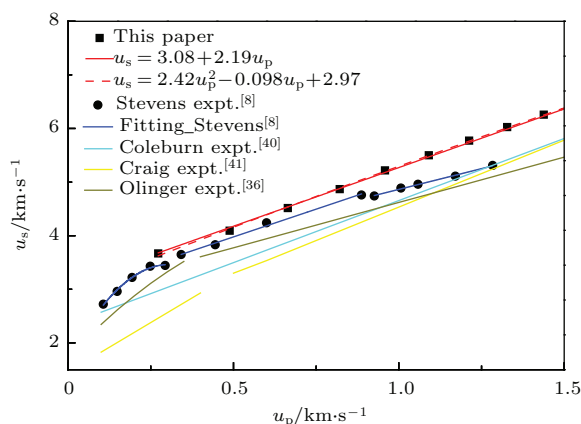


图 4 (网刊彩色) TATB u_s - u_p 关系图

Fig. 4. (color online) u_s - u_p curve of TATB.

3.3 弹性常数的计算

3.3.1 零压条件 TATB 弹性性质

TATB 属于三斜晶系, 对称性低, 有 21 个弹性常数, 难以计算. 本文对 0 K 和 300 K 温度下 TATB ($3 \times 4 \times 5$) 超晶胞的弹性常数进行计算, 并与其他采用分子动力学和第一性原理计算所得结果进行比较, 结果见表 2. 分析本文的计算结果可以发现, TATB 的弹性常数中, 除了对角元 C_{ii} 和 C_{12}, C_{13}, C_{23} 的 9 个矩阵元外, 其余的 12 个值均很小, 接近于零. 这样, 在不考虑接近于零的 12 个弹性常数后, TATB 仅存在 9 个弹性常数, 即 $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$, TATB 近似为正交各向异性弹性体. 弹性模量等其他力学参数可以通过弹性常数计算得到, 分别为 $B_V = 11.32 \text{ GPa}$, $G_V = 4.95 \text{ GPa}$, $E = 7.47 \text{ GPa}$, $\nu = 0.37$. 根据 Pugh 判据, 我们可以利用 G/B 分析材料的延展性和脆性性质, TATB 的 G/B 值为 0.27, 小于临界值 0.57, 因此该材料的整体延展性表现较好, 这也符合 TATB 具有层状结构的事实.

本文中计算所得弹性常数总体上与采用 COMPASS 力场的肖继军等^[13] 所得的结果相近, 小于采用 MC 方法的 Bedrov 等^[10] 的结果. 其中, 各剪切弹性常数的数值略大于肖继军等的结果, 而其他各项则相较肖继军等的结果偏小. 此外, 对比第一性原理计算所得结果, 我们在 0 K 条件下的

结果也与 Rykounov^[9] 的结果较为接近, 仅在 C_{12} , C_{13} 的数值上差别较大. 值得注意的是, C_{66} 的大小反映 a - b 轴所形成平面抵抗剪切形变的能力. 对于层状结构的 TATB 来讲, a - b 轴所在平面中存在有分子间氢键, 而 c 轴方向上的分子仅受其他分子间作用力的约束, a - b 轴所在平面抵抗剪切形变的能力强于其他平面. 因此, C_{66} 的值应大于 C_{44} 和 C_{55} , 我们的结果与 Bedrov 等^[10] 和 Rykounov^[9] 一致, 不同于肖继军等的计算结果.

表2 TATB 弹性常数计算值与文献结果的比较
Table 2. Comparison of the elastic constants obtained in the present and previous calculations with experimental results.

	本研究 300 K	文献[13] 295 K	文献[10] 300 K	本研究 0 K	文献[9] 0 K
C_{11} /GPa	31.65	35	65.7	92.7	83.2
C_{22} /GPa	19.88	33.16	62	68.1	78.3
C_{33} /GPa	7.41	11.88	18.3	15.1	18.9
C_{44} /GPa	0.13	12.55	1.4	0.6	1.7
C_{55} /GPa	0.45	1.4	0.68	0.5	1.5
C_{66} /GPa	11.67	1.22	21.6	26.8	30.0
C_{12} /GPa	1.14	7.17	18.5	20.1	21.9
C_{13} /GPa	5.89	2	4	18.4	-2.4
C_{23} /GPa	5.42	2.17	5	18.9	-0.3

TATB 具有类似石墨的层状平面结构, 各平面上分子间的结合强弱程度不同, 反映出 TATB 在材料力学性能上的各向异性. 弹性常数 C_{ij} 间的大小关系可以在此处得到解释. 除了上述 $C_{66} \gg (C_{44}, C_{55})$ 的关系外, TATB 晶体的 C_{11}, C_{22} 很大, 意味着在产生相同的形变时 a, b 轴方向上需承受很大的应力; 而其他的系数相对小一些, 表现出 TATB 晶体具有明显的各向异性. C_{11} (31.65 GPa) > C_{22} (19.88 GPa) > C_{33} (7.41 GPa), 与 TATB 分子在 $[0\ 0\ 1]$ 面上由氢键结合, 而沿 c 轴方向上依靠色散相互作用而层层堆叠的结构事实相符, 也说明了 TATB 在 c 轴方向上的抗压缩性最差.

表3 TATB 体弹模量计算值与文献结果的比较
Table 3. Comparison of the bulk modulus obtained in the present and previous calculations with experimental results.

	本文 工作	Exp. ^[36]	Exp. ^[35]	Exp. ^[8]	Theo. ^[10]	Theo. ^[13]
B /GPa	11.3	17.3	11.2	13.6	14.8	11.4

目前尚无 TATB 弹性常数的实验测量值, 而且对比各研究组所采用的力场也均不相同, 所以暂不能直接判断弹性常数结果的准确性. 但是可通过弹性模量与实验值进行比较. 表3为本文实验所得体弹模量与实验值对比情况, 本文计算所得结果落在实验测定范围之内, 弹性常数的计算值较为合理.

3.3.2 压力、温度对弹性常数的影响

进一步计算了 TATB 的弹性常数与压力、温度的变化关系. 图5为 TATB 在 $T = 300\text{ K}$, $P = 0\text{--}50\text{ GPa}$ 下各弹性常数的变化情况. 随外部压力的增大, 弹性常数 C_{ij} 均呈增大趋势, 表明 TATB 在高压下的形变更加困难. 该结果与 Bedrov 等^[10] 的研究基本一致. 进一步分析 C_{ij} 的变化情况, 可以看到 C_{33}, C_{44} 和 C_{55} 随外部压力呈线性增大的趋势, 而其他各弹性常数的变化则存在着两个阶段, 即低压力阶段斜率大, 高压阶段斜率逐渐变小并最终呈线性的情况. 在所有弹性常数中, C_{11} 和 C_{22} 的变化幅度最为明显, 从 30 GPa 左右增大到 200 GPa (外部压力 10 GPa) 最终达到 600 GPa 以上, 大于 C_{33} 从 7 GPa 增大到 120 GPa (外部压力 10 GPa) 最终达到 500 GPa. C_{33} 始终小于 C_{11} 和 C_{22} 的值, 反映出压力条件对 TATB 的层状结构影响并不大. TATB 分子层间距虽受压减小, 但层与层之间依然仅为分子间的作用力, c 轴方向的形变仍然是 TATB 形变的主导. 另一方面, C_{11} 与 C_{33} 的比值从初始状态下的 4.2 减小到 50 GPa 时的 1.4, 表明 TATB 沿 c 轴方向有明显变硬的趋势.

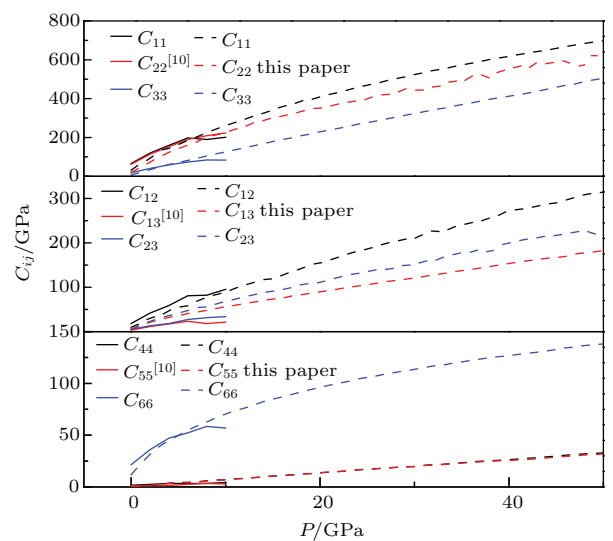


图5 (网刊彩色) TATB 弹性常数随压力的变化
Fig. 5. (color online) Variation of the elastic constants of TATB with pressure.

在剪切弹性系数中, C_{66} 的增长则更为明显. C_{44} 和 C_{55} 随压力的变化不大, 均维持在小于 30 GPa 的情况. 随压力的增大, C_{66} 与 C_{44} , C_{55} 的差距越来越大, 表明 a - b 平面内分子间距减小, 氢键和其他分子间作用力变大, a - b 平面具有更强的抵抗剪切形变的能力. 而其他包含有 c 轴方向的抵抗形变的能力, 则受压力的影响较小.

图 6 是 TATB 的体弹模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E 等随压力的变化趋势图. 与弹性常数 C_{ij} 的变化大致相同, 弹性模量也是随外部压力的增大而增大, 在低压力阶段斜率大, 高压阶段斜率逐渐减小并最终呈线性. 弹性模量随压力增大, 表明 TATB 在高压下有着变硬的趋势. 对于反映材料延展性和韧性的 G/B 值从 0.27 降低到 50 GPa 时的 0.24, 表明压力有助于 TATB 的延展性的提高, 不过压力的影响并不明显. 泊松比则有增大的趋势, 从 0.31 增大到 0.36 左右.

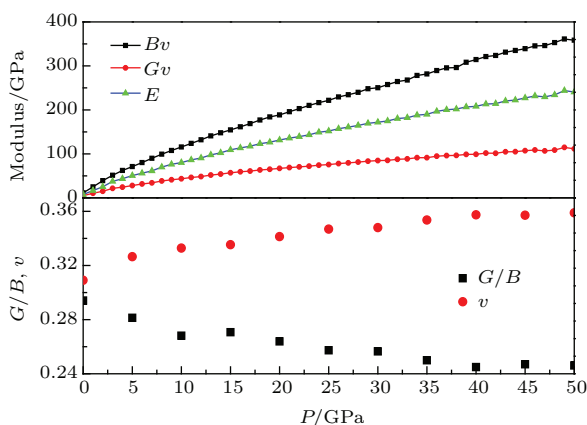


图 6 TATB 力学参数随压力的变化

Fig. 6. Variation of mechanical parameters of TATB with pressure.

图 7 为 TATB 在常压 0—450 K 温度范围内 TATB 的弹性常数变化情况. 随温度升高, TATB 的各弹性常数均呈减小趋势, 与肖继军等^[13]的结果相似. 肖继军等得到的 C_{44} 变化情况与我们计算的 C_{66} 一致, 这可能是两研究组在 TATB 模型 a 和 c 轴的确定上存在着差异. 从图 7 中可以看出, C_{11} 和 C_{22} 对温度的变化最为明显, 表明 TATB 在 a 轴和 b 轴方向的形变易受温度影响. 温度升高时, TATB 在 a , b 轴向上的形变更易发生. C_{33} 虽变化程度小于 C_{11} 和 C_{22} , 但是在数值上远小于二者, TATB 在 c 轴上的形变仍对 TATB 形变起着主导作用. C_{44} , C_{55} 的值接近于 0, 且随温度的变化不明显. 不过仍有一定程度随温度升高而变小的趋势, 在高于

400 K 时, C_{44} , C_{55} 值变为负值, TATB 也会变得不稳定. 此外 TATB 的弹性模量随温度的升高而减小, 体弹模量由 32.3 GPa 减小到 6.44 GPa. TATB 的刚性减小, 弹塑性有所增强.

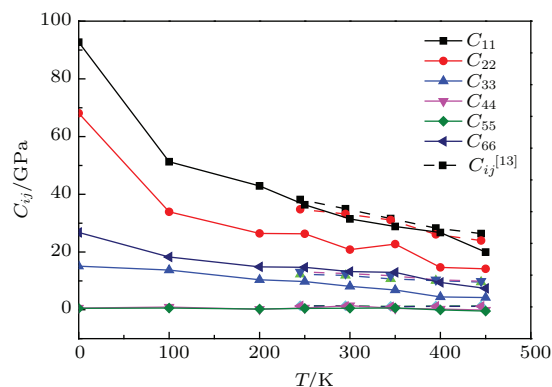


图 7 TATB 弹性常数随温度的变化

Fig. 7. Variation of the elastic constants of TATB with temperature.

虽然, 弹性常数随压力和温度的变化趋势已经得出, 但这并不能反映出 TATB 在上述模拟条件下的力学稳定性情况, 需要更进一步的分析. 根据 Born 和 Huang^[44] 的力学稳定性判据, 对于理想晶体, 要使晶格稳定, 能量密度必须为正定的二次型, 使得任一小应变都会造成能量上升. 在只考虑晶格应变而忽略掉晶胞内原子的相对位移时, 晶格应变能函数为

$$E \propto \frac{1}{2} V \sum_{i,j \in (1,2,\dots,6)} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j.$$

即弹性常数的本征值全为正值时, 晶格结构稳定. 经过计算各压力和温度下弹性常数的本征值, TATB 在 $P = 0$ —50 GPa 的弹性常数本征值均为正值, 表现出结构的稳定. 但是当温度达到 400 K 及以上时, TATB 的弹性常数本征值开始有负值出现, 弹性张量不能保持正定. 这意味着 TATB 晶体中的声学声子在某些波矢上存在有虚频, 此时的晶格振动模式遭到破坏, 整个结构也表现出不稳定性. 随温度升高, TATB 的力学稳定性逐渐降低, 存在着力学失稳的可能.

总体看来, 随外部压力的增大, TATB 在 0—50 GPa 始终保持力学的稳定性. 材料的密度升高, 分子间相互作用力增强, 且有可能产生共价键^[8], 导致材料的弹性常数增大. 而当温度升高时, TATB 分子间距离加大, 削弱了分子间的相互作用, 导致弹性常数有减小的趋势, 且在温度高于 400 K 时, TATB 晶体出现力学失稳现象.

在实验方面,目前尚无TATB的弹性常数数据,而在不同温度压力下的弹性模量等力学参数也不够详尽. TATB弹性常数随温度压力变化的理论模拟研究国内外报道较少,我们较完整地研究了以上结果,并得到高于10 GPa压力条件下的弹性常数、弹性模量等力学参数.

3.4 声速和德拜频率计算

根据以上求出的不同压力下的弹性常数,我们计算得到了TATB的声速、德拜频率和德拜温度. 具体理论推导见2.3节.

平均声速的计算由(12)—(15)式得到. 通过与其他研究组(表4)的结果比较,本文在零压常温下的声速数据接近于Stevens等[8]和Olinger和Cady[36]的实验结果,远小于Rykounov[9]采用第一性原理模拟得到的结果. Rykounov[9]的声速计算依据 $c = \sqrt{B/\rho}$ 关系得到,该公式主要应用于bcc结构的金属声速计算. 对于TATB所属的分子晶体,会存在一定的误差.

表4 TATB 声速计算值与文献结果的比较

Table 4. Comparison of the sound velocity obtained in the present and previous calculations with experimental results.

声速	本文工作	Exp. [36]	Exp. [40]	Exp. [8]	Theo. [9]
$c/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	1833	1430	2340	1700	3060

图8为不同压力下TATB晶体的平均声速. 可以看出,平均声速随压力的增大而增大. 从0 GPa下的1833 m/s,增加到10 GPa下的3143 m/s,但是声速的变化并非线性,其增加幅度随压力的增大而减小. 在德拜模型中,声速(即波速)与晶格的振动有关,满足关系 $\omega = c_1k, \omega = c_tk$. 当结构失稳时,声学声子的某些波矢具有虚频,这必然导致波速发生异变. 在0—10 GPa范围内,本文计算的波速连续变化,并无虚频出现,因此可以判定TATB的动力学稳定. 这也与前文根据弹性常数本征值,判断TATB稳定性的结论一致.

根据(16)式平均声速与德拜频率的关系,我们得到了TATB德拜频率与压力的关系,如图8所示. 德拜频率随压强的变化趋势基本与声速的情况相同,从0 GPa下的33.27 THz增加到10 GPa下的62.24 THz. 从平均声速与德拜频率之间存在的

系数 $(6\pi^2/V)^{\frac{1}{3}}$ 看, TATB虽受到压缩,但整体上对 $(6\pi^2/V)^{\frac{1}{3}}$ 的影响不大,声速和德拜频率二者随压强的变化趋势因此也基本相同. 此外,德拜温度的曲线形状和德拜频率相同,从0 GPa下的254 K增加到10 GPa的587 K,德拜温度受压力的影响较大. 当压力增大时, TATB受到压缩,使晶格振动加剧引起声速的增加,德拜温度也随之升高.

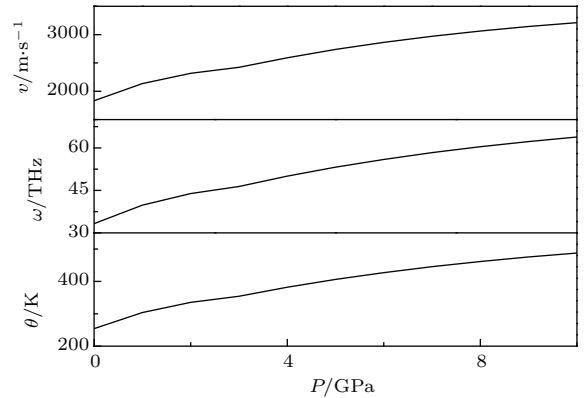


图8 TATB 超晶胞声速、德拜频率和德拜温度与压强的关系

Fig. 8. Sound velocity, debye frequency and debye temperature as a function of pressure.

基于德拜声子理论,我们可以由德拜频率推导出声子寿命,并根据声子扩散模型,得到热导率张量的计算公式[45]. 德拜频率的得出,为TATB各向异性热导的计算提供了条件. 高压下钝感高能炸药TATB热导率的研究,将在我们接下来的工作中进一步开展.

4 结 论

本文基于Gee等[5]发展的TATB全原子力场,采用分子动力学方法,系统研究了TATB的高压状态方程,不同压力、温度下的力学性质和热力学参数变化情况.

1) TATB的弹性常数中,除了对角元 C_{ii} 和 C_{12}, C_{13}, C_{23} 的9个矩阵元外,其余的12个值均很小,接近于零, TATB可认为是正交各向异性弹性体. 计算得到体弹模量为11.32 GPa,与实验值符合较好.

2) 在 $P = 0-50$ GPa外部压力下, TATB的弹性常数 C_{ij} 和弹性模量 B, K, E 随压力的增大而增大,各向异性程度随压力增大而减小. 泊松比和延展性受外部压力的影响较小,延展性高压下略有提

高. $T = 0\text{--}450\text{ K}$ 温度范围内, TATB 弹性常数和弹性模量会随温度升高而减小, 各向异性程度减小. TATB 的刚性减小, 弹塑性有所增强.

3) 随外部压力的增大, TATB 在 $0\text{--}50\text{ GPa}$ 始终保持力学稳定性. 当温度升高时, TATB 的力学稳定性逐渐降低, 存在着力学失稳的可能.

4) 在 $P = 0\text{--}10\text{ GPa}$ 外部压力下, TATB 的平均声速、德拜频率和德拜温度随压力的增大而增大. 平均声速从 0 GPa 下的 1833 m/s , 增加到 10 GPa 下的 3143 m/s ; 德拜温度由 0 GPa 下的 254 K 增加到 10 GPa 的 587 K .

参考文献

- [1] Voigt-Martin I G, Li G, Yakimanski A, Schulz G, Jens Wolff J J 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 12830
- [2] Brill T B, James K J 1993 *Chem. Rev.* **93** 2667
- [3] Zyss J, Ledoux I 1994 *Chem. Rev.* **94** 77
- [4] Boddu V M, Viswanath D S, Ghosh T K, Damavarapu R 2010 *J. Hazard. Mater.* **181** 1
- [5] Gee R H, Roszak S, Balasubramanian K, Fried L E 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 7059
- [6] Guo F, Zhang H, Hu H Q, Cheng X L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 046501
- [7] Wang J R, Zhu J, Hao Y J, Ji G F, Xiang G, Zou Y C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 186401 (in Chinese) [王金荣, 朱俊, 郝彦军, 姬广富, 向钢, 邹阳春 2014 物理学报 **63** 186401]
- [8] Stevens L L, Velisavljevic N, Hooks D E, Dattelbaum D M 2008 *Propell. Explos. Pyrot.* **33** 286
- [9] Rykounov A A 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 215901
- [10] Bedrov D, Borodin O, Smith G D, Sewell T D, Dattelbaum D M 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 224703
- [11] Kroonblawd M P, Sewell T D 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 074503
- [12] Kroonblawd M P, Sewell T D 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 184501
- [13] Xiao J J, Gu C G, Fang G Y, Zhu W, Xiao H M 2005 *Acta Chim. Sin.* **63** 439 (in Chinese) [肖继军, 谷成刚, 方国勇, 朱伟, 肖鹤鸣 2005 化学学报 **63** 439]
- [14] Zhu W, Xiao J J, Huang H, Ma X F, Li J S, Xiao H M 2007 *J. Nanjing Univ. Sci. Tech.* **31** 243 (in Chinese) [朱伟, 肖继军, 黄辉, 马秀芳, 李金山, 肖鹤鸣 2007 南京理工大学学报 **31** 243]
- [15] Sun H 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 7338
- [16] Qi X F, Zhang X H, Song Z W, Liu P, Li J Z, Liu M 2012 *Chin. Chem. Propell. Poly. Mater.* **10** 37 (in Chinese) [齐晓飞, 张晓宏, 宋振伟, 刘鹏, 李吉祯, 刘萌 2012 化学推进剂与高分子材料 **10** 37]
- [17] Hagler A T, Lifson S, Dauber P 1979 *J. Am. Chem. Soc.* **101** 5122
- [18] Mayo S L, Olafson B D, Goddard III W A 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 8897
- [19] Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, Goddard III W A, Skiff W M 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10024
- [20] Zhang C Y, Wang X C, Huang H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 8359
- [21] Neeraj R, Divesh B 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 194510
- [22] Cheng T 2009 *M. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University) (in Chinese) [程涛 2009 硕士学位论文 (上海: 上海交通大学)]
- [23] Jin Z, Liu J, Wang L L, Cao F L, Sun H 2014 *Acta Phys. Chim. Sin.* **30** 654 (in Chinese) [金钊, 刘建, 王丽莉, 曹风雷, 孙淮 2014 物理化学学报 **30** 654]
- [24] Plimpton S 1995 *J. Comp. Phys.* **117** 1
- [25] Nose S 1984 *Mol. Phys.* **52** 255
- [26] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [27] Wang B, Liu Y, Ye J W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 186501 (in Chinese) [王斌, 刘颖, 叶金文 2012 物理学报 **61** 186501]
- [28] Marmier A, Lethbridge Z A D, Walton R I, Smith C W, Parker S C, Evans K E 2010 *Comp. Phys. Comm.* **181** 2102
- [29] Wang Z C 1992 *Thermodynamics Statistic Mechanics* (Beijing: Higher Education Press) p340 (in Chinese) [汪志诚 1992 热力学·统计物理 (北京: 高等教育出版社) 第 340 页]
- [30] Lu X S, Liang J K 1981 *Acta Phys. Sin.* **30** 1361 (in Chinese) [陆学善, 梁敬魁 1981 物理学报 **30** 1361]
- [31] Sin'ko G V, Smirnov N A 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 6989
- [32] Long Y, Liu Y G, Nie F D, Chen J 2012 *Philos. Mag.* **92** 1023
- [33] Gibbs T R, Popolato A 1980 *LASL Explosive Property Data* (Berkeley: University of California Press)
- [34] Kolb J R, Rizzo H F 1979 *Propell. Explos. Pyrot.* **4** 10
- [35] Pastine D J, Bernecker R R 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 4458
- [36] Olinger B, Cady H 1976 *6th Symposium (International) on Detonation* Coronado, California, USA August 24–27, 1976 p224
- [37] Byrd E F C, Rice B M 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 2787
- [38] Wu Q, Zhu W H, Xiao H M 2014 *RSC Adv.* **4** 53149
- [39] Chellappa R, Dattelbaum D 2015 *19th Biennial Conference of the APS Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter* Florida, USA June 14–19, 2015
- [40] Coleburn N L, Liddiard T P 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 1929
- [41] Craig B G 1978 *Los Alamos Scientific Laboratory Private Communication*
- [42] Guo F, Zhang H, Hu H Q, Cheng X L, Zhang L Y 2015 *Chin. Phys. B* **24** 118201
- [43] Menikoff R, Swell T D 2001 *Technical Report LA-UR-00-3608-rev Los Alamos National Laboratory*
- [44] Born M, Huang K 1989 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Beijing: Beijing University Press) p151 (in Chinese) [波恩, 黄昆 1989 晶格动力学理论 (北京: 北京大学出版社) 第 151 页]
- [45] Chen J, Long Y, Chen D Q 2013 *Chin. J. High Pressure Phys.* **27** 199 (in Chinese) [陈军, 龙瑶, 陈栋泉 2013 高压物理学报 **27** 199]

A molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene under high pressure and high temperature*

Fan Hang¹⁾ Nie Fu-De¹⁾ Long Yao²⁾ Chen Jun^{2)†}

1) (*Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China*)

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

(Received 9 November 2015; revised manuscript received 14 December 2015)

Abstract

Equation of states and thermodynamic properties of insensitive high explosive 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) are investigated by using molecular dynamics simulation, where an all-atom force field for TATB developed by Richard H. Gee and isothermal-isobaric molecular dynamics (NPT-MD) methods are used. Results obtained include thermal expansion coefficient, elastic constants, tensile modulus, and Debye frequency under high temperature and high pressure. The volume coefficient of thermal expansion for crystalline TATB is calculated in a temperature range of 200 to 500 K and at atmospheric pressure. The result, $35.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, is in general agreement with the experimental results. Results of elastic constants show that the crystalline TATB is an orthotropic material. The calculated elastic constants decrease with increasing temperature in the range from 0 to 450 K, while increase as the pressure increases from 0 to 50 GPa. And the bulk modulus at 300 K is 11.32 GPa, which is in good agreement with the available experimental results. Results obtained above have been compared with available experimental data, and also discussed in relation to the previous calculations. The above results are better than existing ones gained by others. In addition, the elastic anisotropy becomes lower with increasing temperature or pressure. As the temperature goes up to 400 K, the lattice becomes unstable. The sound speed and Debye frequency are calculated by using the data of elastic constants at different pressures. This provides a theoretical basis to calculate the anisotropic thermal conductivity for crystalline TATB.

Keywords: triaminotrinitrobenzene, molecular dynamics, elastic constants, thermodynamic properties

PACS: 62.20.-x, 62.50.-p, 31.15.xv, 65.60.+a

DOI: [10.7498/aps.65.066201](https://doi.org/10.7498/aps.65.066201)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11572053), the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. U1530262), the Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2014 A0101004), and the Defence Industrial Technology Development Program, China (Grant No. B1520132013).

† Corresponding author. E-mail: jun_chen@iapcm.ac.cn