

外部压力下 β 相奥克托金晶体弹性性质变化的第一性原理研究*

苏锐¹⁾ 龙瑶²⁾ 姜胜利¹⁾ 何捷¹⁾ 陈军^{2)†}

1) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064)

2) (北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

(2012年2月20日收到; 2012年4月6日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 采用投影缀加波方法对不同压力条件下 β 相奥克托金 (β -HMX) 的弹性常数进行了计算. 计算得到零压条件下 β -HMX 的体弹性模量为 12.7 GPa, 剪变模量为 4.4 GPa, 与实验测量结果接近. 对 β -HMX 弹性常数压力响应的分析表明, 随着外部压力增加, 晶体的体弹性模量和剪变模量逐渐增加. 当外部压力达到 7 GPa 时晶格开始沿剪应变方向出现不稳定性, 与拉曼散射实验结果相符.

关键词: β 相奥克托金, 弹性常数, 第一性原理, 电子结构

PACS: 62.20.D-, 62.20.de, 62.50.-p, 63.20.dk

1 引言

高聚物黏结炸药 (polymer bonded explosive, PBX) 具有安全性能好、机械强度大和易于加工成型等显著优点, 在国防和国民经济的许多领域正得到越来越广泛的应用^[1,2]. PBX 的设计制备主要包括高能基炸药以及具有优异的黏结强度与力学性能的高分子黏结材料的选择配比, 通常均需经大量预选配方的力学和界面等性能的实测而加以筛选, 费力耗时欠安全, 迫切期待相关的理论模拟结果来加以指导.

奥克托金 (octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine, HMX) 作为一种性能优异的含能材料在工业和国防建设中得到了广泛的应用^[1-3]. 因此, 对于 HMX 炸药以及相关高聚物的力学性质的研究具有重要的意义. 在不同的外界温度下, HMX 具有 β , α , δ 三种稳定的单相^[4-6]. 常温常压下,

HMX 多以 β 相的形式存在. 对于晶体来说, 弹性常数对外界压力的响应是确定材料状态方程的一个比较重要的材料物性参数. 这一方面的理论计算可以帮助我们有效地掌握不同压力下 HMX 弹塑性变化的微观细节, 因此具有较大的实际意义.

在 HMX 弹性性质的实验研究方面, Stevens 和 Eckhardt^[7] 采用布里渊散射方法测定了常温常压下 HMX 的弹性常数, 这为确定计算方法和结果的可靠性提供了参考. 由于 HMX 的晶体结构比较复杂, 对 HMX 弹性性质的模拟研究目前主要集中于原子尺度的分子动力学模拟. 这一方法的优点是可以比较容易地给出材料的热导率^[8,9]、弹性性质^[10-12] 等热力学参数, 缺点则是计算依赖于原子间相互作用势的选取, 难以给出不同压力下的正确能量曲面. 文献 [7] 曾将 Sewell 等^[10] 的分子动力学计算结果与实验结果^[7,13] 进行了比较, 结果表明分子动力学给出的剪变模量与实验值有很大差距. 相较于分子动力学计算, 密度泛函计算通常耗

* 国家自然科学基金 (批准号: 10875083)、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: 10976004)、中国工程物理研究院发展基金 (批准号: 2011A0101001, 2010A0201008)、国防基础科研计划 (批准号: B1520110002, 9140C6901031004) 和爆炸科学与技术国家重点实验室 (北京理工大学) (批准号: KFJJ11-2M) 资助的课题.

† E-mail: jun.chen@iapcm.ac.cn

费巨大,但可以给出外部压力下系统力学性质的准确描述.目前基于第一性原理方法对高压下 HMX 单晶的力学性质的研究较少.因此,在本文利用第一性原理对高压下 HMX 单晶的相关力学性质开展了计算研究,并结合电子结构的计算和实验结果来对比分析高压下 HMX 单晶的性质.

2 理论方法与计算模型

对于一般晶体,应力与应变由弹性张量(弹性常数)与顺度张量相联系

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= C_{ijkl}\epsilon_{kl}, \\ \epsilon_{ij} &= S_{ijkl}\sigma_{kl}, \\ C_{ijkl} &= S_{ijkl}^{-1},\end{aligned}\quad (1)$$

(1) 式中各张量为实对称张量,同时对相同下标自动求和; ij, kl 分别表示应力应变的方向.弹性力学中习惯上按照 Voigt 表示来标注上式中的各张量下标,为了统一,下文中也采用这一方法来标记各张量.

由 (1) 式,弹性常数可由应变张量及应力张量计算得到.计算中应力张量由密度泛函程序计算得到,应变取各应变方向上一小的弹性应变.由 (1) 式解得弹性常数后,按晶格对称性约化得到对称化的弹性常数.相较通过应变能应变关系计算弹性常数的方法,这一方法可以避免拟合能量-应变关系,可以减少一部分计算时间,缺点是得到收敛的应力张量需要较大的平面波截断.

实际中使用的各向同性的多晶量可由各向异性的单晶弹性常数按一定方法平均后获得.本文采用 Voigt 平均方法^[14],从弹性常数出发来计算各多晶量.

由 Voigt 方法导出的体弹性模量 K_V 与剪变模量 G_V 为

$$\begin{aligned}K_V &= \frac{A + 2B}{3}, \\ G_V &= \frac{A - B + 3C}{5}, \\ A &= \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{3}, \\ B &= \frac{C_{23} + C_{13} + C_{12}}{3}, \\ C &= \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3}.\end{aligned}\quad (2)$$

由剪变模量与体弹模量可以进一步得到杨氏模

量 E 与泊松比 ν :

$$\begin{aligned}E &= \left(\frac{1}{3G} + \frac{1}{9K} \right)^{-1}, \\ \nu &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3G}{3K + G} \right).\end{aligned}\quad (3)$$

β -HMX 晶体具有单斜结构,对称群为 $P21/c$,每个晶胞含有 2 个 HMX 分子,56 个原子,总共有 13 个独立的弹性常数.实验晶格参数^[5]为 $a = 6.5347 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), $b = 11.0296 \text{ \AA}$, $c = 7.3549 \text{ \AA}$, $\beta = 102.69^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ (图 1).在本文的计算中,使用实验晶格参数作为初始计算模型,理论计算得到常压下 β -HMX 的晶格常数为 $a = 6.6160 \text{ \AA}$, $b = 11.3550 \text{ \AA}$, $c = 7.7239 \text{ \AA}$, $\beta = 102.67^\circ$,与实验晶格参数的相对偏差为 1.2%, 2.9%, 5.0%, 0.01%.

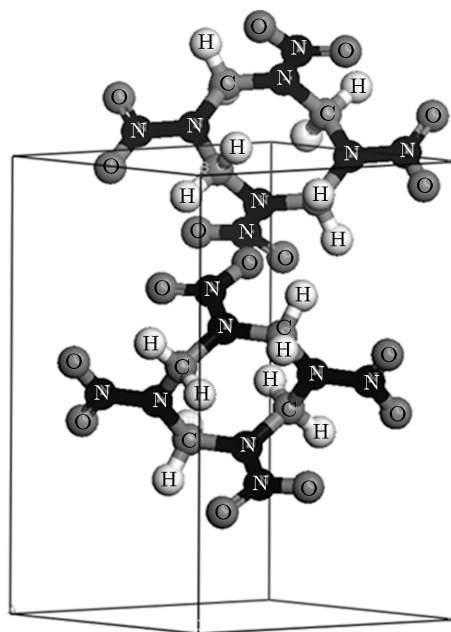


图 1 β -HMX 晶体结构

第一性原理计算使用了 Vienna *ab-initio* simulation Package (VASP)^[15].计算过程中使用了缀加平面波 (PAW) 赝势^[16,17]描述芯电子和价电子相互作用,交换关联形式为 PBE (Pettew-Burke-Ernzerhof) 泛函^[18],平面波函数的能量截断值取为 600 eV , K 点网格为 $5 \times 5 \times 5$,能量收敛标准为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV}$,力收敛标准为 0.01 eV/\AA .弹性常数计算中将参考坐标系取为 x, y 轴沿晶胞的 a, b 轴向, z 轴沿 c^* (垂直于 ab 平面) 方向.每次计算前都在给定外压下弛豫结构至平衡位置.

3 计算结果与讨论

3.1 零压条件下 β -HMX 弹性性质

表 1 中给出了计算得到的零压弹性常数以及 Sewell 等 [10] 的分子动力学计算结果, 同时给出了 Zaug [13], Stevens 等 [7] 的布里渊散射实验结果以及 Sun 等 [19] 的脉冲受激热散射实验结果. 从表 1 看, 与实验结果相比, 计算得到的主轴分量除 C_{33} 和 C_{66} 外与 Stevens 等的实验结果偏差都在 16% 以内, 非对角元也与实验值接近. C_{33} 的计算结果接近于 Zaug 和 Sun 等的结果, 可以认为是由于实验条件的差异而造成的偏差. C_{66} 则与 Stevens 等的实验值有 45% 的偏差, 但接近于 Sun 等的实验结果以及 Sewell 等的计算结果.

表 1 零压下 β -HMX 弹性常数计算结果与实验及分子动力学结果比较

弹性常数/GPa	计算结果	文献 [13]	文献 [7]	文献 [19]	文献 [10]
C_{11}	16.51	20.8	18.41	20.58	22.2
C_{12}	10.75	4.8	6.37	9.65	9.6
C_{13}	13.09	12.5	10.50	9.75	13.2
C_{15}	0.31	-0.5	-1.10	-0.61	-0.1
C_{22}	12.26	26.9	14.41	19.69	23.9
C_{23}	10.23	5.8	6.42	12.93	13.0
C_{25}	0.86	-1.9	0.83	4.89	4.7
C_{33}	17.10	18.5	12.44	18.24	23.4
C_{35}	-0.27	1.9	1.08	1.57	1.6
C_{44}	4.98	4.2	4.77	9.92	9.2
C_{46}	2.31	2.9	2.75	4.42	2.5
C_{55}	4.96	6.1	4.77	7.69	11.1
C_{66}	8.12	2.5	4.46	10.67	10.1

由表 1 数据以及 (2), (3) 式可以求得零压力下体系的体弹性模量 K_V , 剪变模量 G_V , 杨氏模量 E 以及泊松比 ν , 表 2 中给出了文献 [7, 13, 10, 19] 的计算结果. 从表 2 可以看到: 密度泛函计算结果较接近 Stevens 等 [7] 的实验结果, 而分子力场方法给出的结果 [10] 较实验值要偏大, 特别是剪变模量要比 Stevens 等 [7] 的实验值及密度泛函计算值偏大近一倍, 但接近于 Sun 等 [19] 的结果.

在实际的第一性原理计算中, 主要的误差来源可以分为两个方面: 首先是一般采用的局域交换关联低估了分子间的长程相互作用, 这对分子晶体的结合能结果有一定影响, 这类误差通常影响较小; 然后是选用的交换关联形式对晶格结合能估计

的偏差, 一般认为 PBE 泛函会低估晶格结合能, 因此计算出来的弹性常数会较真实情况“偏软”, 这是计算的主要误差来源. 综合表 1, 2 来看, 相较于经验力场的分子动力学计算, 本文从密度泛函理论出发得到的计算结果与实验值有较好的一致性, 因此有理由认为本文所采用的方法能够有效地描述 β -HMX 的弹性性质.

表 2 零压下 β -HMX 弹性性质计算结果与实验及分子动力学结果比较

	计算结果	文献 [7]	文献 [13]	文献 [19]	文献 [10]
K_V /GPa	12.7	10.2	12.5	13.6856	15.7
G_V /GPa	4.4	4.3	5.4	7.4013	8.3
E /GPa	11.8	11.2	14.2	18.8126	21.2
ν	0.34	0.32	0.31	0.2709	0.27

3.2 外部压力条件下 β -HMX 的结构及弹性性质

作为一种含能材料, β -HMX 在外部压力下的稳定性一直是研究者所比较关心的问题. 因此在零压计算的基础上, 我们进一步计算了不同外部压力条件下的系统的稳定构型以及全部 13 个弹性常数随外部压力的变化情况.

图 2 给出了部分晶格常数随压力的变化过程, 由于文献 [20] 测量得到的 c 轴长度较我们采用的初始实验测量结果 [5] 有一个系统的偏差, 可能是实验测量误差, 因此我们按未加压力情况下两实验值的差值对文献 [20] 的实验结果进行了标定.

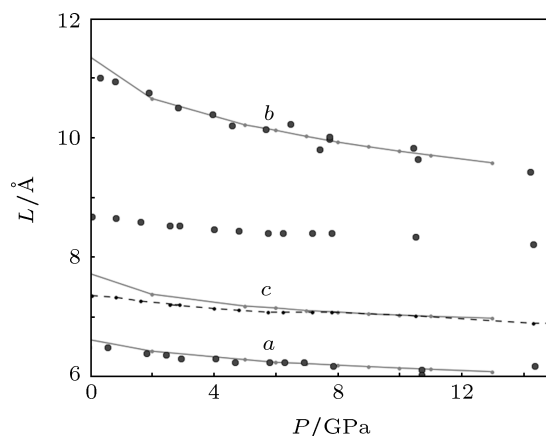


图 2 晶格参数的演化过程 散点图为文献 [20] 的实验值, 实线为计算值, 虚线为标定后的实验值

从图 2 看, a, b, c 轴长度的压力演化与实验结果较为接近, 整体的演化是以 y 轴 (b 轴) 的压缩为

主. 结合图 1 来看, 这一过程对应于 HMX 分子 y 方向上间距的减小.

将计算得到的 P - V 关系与 Olinger 等 [21] 及 Yoo 和 Cynn [20] 的实验结果进行了比较 (图 3). 图 3 表明达到相同体积压缩率所需要的压力要小于实测结果, 即晶格较实际情况偏软, 这里面可能包含实验测量因素 (参考前述晶格演化分析) 和密度泛函计算的误差.

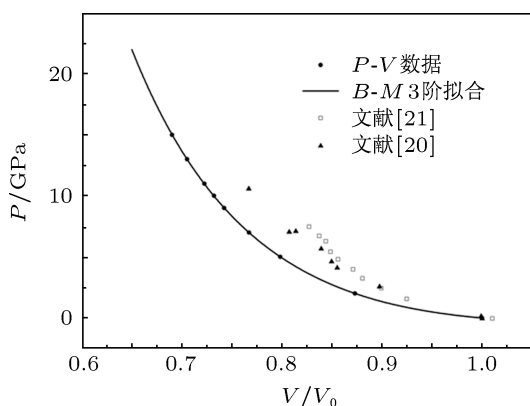


图 3 P - V 关系计算结果以及实验结果 [20,21]

计算得到的各压力下全部 13 个弹性常数如图 4, 5 所示.

从图 4, 5 中可以清楚地看到, 对于轴应变和剪应变, 弹性常数具有不同的变化趋势. 相应于轴应变, $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{23}$ 随外部压力呈线性变化, C_{22}, C_{33} 则在 5 GPa 之后有较大起伏, 其余的剪变分量都在 7 GPa 附近偏离线性关系.

由于弹性常数分量较多且相互依赖, 仅由上述分析还难以比较清楚地看到各压力下剪应变分量与正应变分量对线性关系各自的偏离情况. 而由剪变模量和体弹性模量出发来进行分析则可以较好地解决这一问题. 因此我们进一步由 (2) 式计算得到了体弹性模量 K_V 与剪变模量 G_V 随压力 P 的变化关系 (见图 6).

从图 6 可以看到, P - K 曲线基本呈线性变化, 而在 7—10 GPa 区间, P - G 曲线对线性关系有显著偏离. 这与前述由弹性常数各分量分析得到的结果是一致的. 但不同压力下的晶格的稳定性还需进一步的分析.

根据 Bohn 判据 [22], 对理想晶体, 晶格稳定的充分必要条件是对任意弹性应变, 晶格应变能恒为正值. 若我们忽略晶胞内原子的相对位移而只考虑晶格应变, 则由广义胡克定律, 晶格应变能如下式

所示:

$$E \propto \frac{1}{2} V \sum_{i,j \in (1,2,\dots,6)} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j, \quad (4)$$

因此晶格稳定条件要求上式为一正定的二次型, 也即弹性常数本征值全为正值. 通过计算各压力下弹性常数的本征值, 发现弹性常数在 $P = 7.0$ 和 9.0 GPa 时具有负本征值, 因此结构上是不稳定的. 表 3 给出了弹性常数的本征值与本征矢.

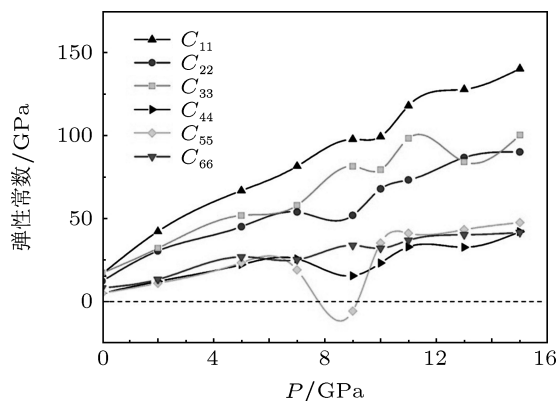


图 4 弹性张量对角元随压力的变化

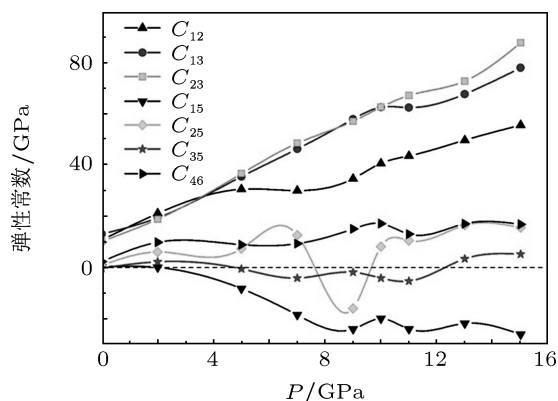


图 5 弹性张量非对角元随压力的变化

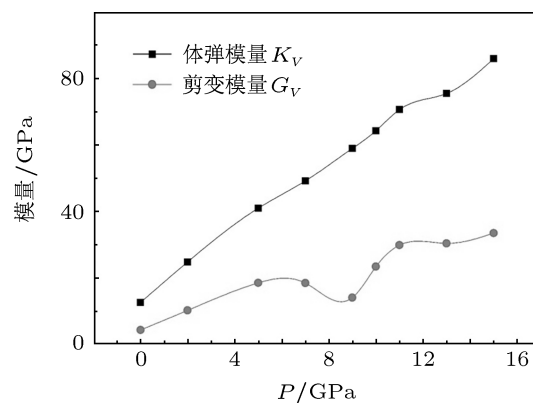


图 6 体弹性模量与剪变模量随压力变化关系

表 3 负本征值及相应的本征矢

P/GPa	本征值	xx	yy	zz	yz	zx	xy
7.0	-0.4538	0	0	0	0	0.7163	-0.6978
9.0	-17.8936	0.6159	-0.4488	-0.3141	-0.5661	0	0

从表 3 看, 在 7 GPa 时晶格的不稳定应变为 x 轴相对于 y, z 方向的剪应变. 当压力进一步增加到 9 GPa 时, 不稳定应变转变为轴应变以及 y 轴相对于 z 轴的剪应变. 非离子晶体中的弹性波具有长声学波的形式, 若弹性张量不能保持正定, 则声学声子在某些波矢上将具有虚频. 由弹性常数并不能分析光学声子对结构稳定性的影响, 这需要进一步的声子谱计算来加以分析. 由于计算体系包含 56 个原子, 共有 168 个声子模式, 同时还需要考虑范德瓦耳斯力, 其计算难度较大, 目前尚未有相关的计算结果报道, 这也将是我们下一步研究的方向. 不过若弹性常数分析表明体系不稳定, 则声子计算也应该得到一致的结果.

从以上分析可以看出 β -HMX 的晶格在 7 GPa 时变得不稳定, 可能产生自发的剪切变形, 直到重新稳定. 在这个过程中, C_{ij} 的本征值由正到负, 其对应的剪切振动模式消失, 对应的振动自由度变为分子的内禀振动模式. 因此这是 β -HMX 在高压下的声子软化过程. Yoo 和 Cynn 的实验^[20] 研究了 HMX 的静态加载过程, 根据不同的加载方向, 用

拉曼散射谱测得的声子软化点分别在 6 和 12 GPa 之间, 和本文的计算结果一致.

文献 [23] 提出冲击波引起的晶格剪切应变是 HMX 的初始起爆过程中的一个重要的力学机制, 从本文计算结果来看, 虽然实际的非平衡加载过程与所计算的平衡过程有一定区别, 但是仍然可以看到外界压力增大时, 不稳定性首先出现在剪应变方向, 因此我们的计算可以部分支持上述观点.

4 总结

本文在密度泛函理论下采用投影缀加波方法计算了不同压力下 β -HMX 的弹性常数并在此基础上计算和分析了体弹模量、剪变模量、泊松比等弹性性质以及各压力下的晶格稳定性. 计算得到的零压下体弹模量为 12.7 GPa, 剪变模量为 4.4 GPa, 与相关实验测量值^[7,13,19] 相符, 表明所采用方法可以正确描述计算体系的弹性性质. 从剪变模量随压力的变化关系可以看出晶格在 7 GPa 左右沿剪变方向具有不稳定性. 根据弹性常数的计算结果, 发现 β -HMX 在 7 GPa 处有声子软化发生, 晶格可能产生自发剪切变形, 变形后 HMX 分子将发生重排. 软化的临界压力点和已有实验^[20] 一致, 剪切变方向和分子重排方式则需要进一步的实验检验.

- [1] Terry R G, Alphonse P 1980 *LASL Explosive Property Data* (Berkeley: University of California Press)
- [2] Sikder A K, Sikder N 2004 *J. Hazard. Mater.* **A112** 1
- [3] Teipel U (translated by Ou Y X) 2009 *Energetic Materials* (Beijing: National Defense Industry Press) (in Chinese) [U. Teipel 编 (欧育湘译) 2009 含能材料 (北京: 国防工业出版社)]
- [4] Cady H H, Larson A C, Cromer D T 1963 *Acta Cryst.* **B 16** 617
- [5] Choi C S, Boutin H P 1970 *Acta Cryst.* **B 26** 1235
- [6] Cobbleddick R E, Small R W H 1974 *Acta Cryst.* **B 30** 1918
- [7] Stevens L L, Eckhardt C J 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 174701
- [8] Long Y, Chen J, Liu Y G, Nie F D, Sun J S 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 185404
- [9] Bedrov D, Smith G D, Sewell T D 2008 *Chem. Phys. Lett.* **324** 64
- [10] Sewell T D, Menikoff R, Bedrov D, Smith G D 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 7417
- [11] Bedrov D, Smith G D, Sewell T D 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 7203
- [12] Xiao J J, Fang G Y, Ji G F, Xiao H M 2004 *Chin. Sci. Bull.* **49** 2520 (in Chinese) [肖继军, 方国勇, 姬广富, 肖鹤鸣 2004 科学通报 **49** 2520]
- [13] Zaugg J M 1998 *Proceedings of the Eleventh International Detonation Symposium* Snowmass Village, USA, August 31–September 4, 1998 p498
- [14] Marmier A, Lethbridge Z A D, Walton R I, Smith C W, Parker S C, Evans K E 2010 *Comp. Phys. Comm.* **181** 2102
- [15] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [16] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [17] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Sun B, Winey J M, Gupta Y M, Hooks D E 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 053505
- [20] Yoo C S, Cynn H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 10229
- [21] Olinger B, Roof B, Cady H 1978 *Proceedings of Du Symposium International sur le Comportement des Milieux Denses Sous Hautes Pressions Dynamiques* Paris, France, 1978 p3
- [22] Bohn M, Huang K 1989 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Beijing: Peking University Press) p149 (in Chinese) [M. 玻恩, 黄昆 1989 晶格动力学理论 (北京: 北京大学出版社) 第 149 页]
- [23] Dick J J, Ritchie J P 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 2796

Elastic properties of β -HMX under extra pressure: a first principles study*

Su Rui¹⁾ Long Yao²⁾ Jiang Sheng-Li¹⁾ He Jie¹⁾ Chen Jun²⁾†

1) (College of Physics Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

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

(Received 20 February 2012; revised manuscript received 6 April 2012)

Abstract

The elastic properties of the β -HMX under an extra pressure are studied from density functional theory calculations using the projector augmented wave method. The calculated bulk modulus and shear modulus under zero pressure are 12.7 GPa and 4.4 GPa which are in good agreement with the available experimental results. A detailed analysis of the pressure-dependent stiffness tensor shows that the bulk modulus and shear modulus both increase as the pressure increases. As the pressure goes up to 7 GPa, the lattice is unstable along the direction of the shear strain. This result agrees well with the results of Raman scattering experiment.

Keywords: β -HMX, elastic constants, first principle, electronic structure

PACS: 62.20.D-, 62.20.de, 62.50.-p, 63.20.dk

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10875083), the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. 10976004), the Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant Nos. 2011A0101001, 2010A0201008), the Defence Industrial Technology Development Program of China (Grant Nos. B1520110002, 9140C6901031004), and the Opening Project of State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, China (Grant No. KFJJ11-2M).

† E-mail: jun_chen@iapcm.ac.cn