第 10 卷　第 4 期　　化 学 物 理 学 报　　Vol. 10, No. 4
1997 年 8 月　　CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS　　Aug. 1997

固体含能材料分子内部振动态的冲击激发*

张举华[a, b, **]　丁　][b]　段祝平[a]
(a　中国科学院力学研究所　北京　100080; b　北京理工大学　北京　100081)

摘　要　在冲击波机械能向分子内振动能传输Dlott模型基础上，提出了一个进一步考虑激波后有声子场中传热效应相耦合的改进模型。数值计算的结果表明，考虑了热传导后，热声子浴以不考虑热传导时快得多的速度趋近于热力学系统的最终平衡温度。对于给定的冲击压力，分子内部振动态的弛豫时间与受冲击的硝基甲烷中C-N键的弯曲与伸展模式发时间实验结果基本一致。

关键词　含能材料　冲击　热传导　声子　分子内部振动态　泵浦

1　前　言

含能材料化学反应冲击点火机理的研究具有重要的意义，不仅因为这是含能材料冲击反应的重要环节，而且对这一过程的充分认识将有助于理解SDT过程和DDT过程。深入了解化学反应冲击点火的主要障碍来自对冲击波阵面附近机械能向分子内部转换缺乏基本认识。

在80年代，一些作者[1-3]认识到含能材料中多声子泵浦(multi-phonon pumping)的重要性，并试图计算硝基甲烷和硝胺类炸药分子内部振动的泵浦过程，计算得到的时间尺度从几十纳秒到几百纳秒。后来的一些实验表明该尺度大约在100ps，比这些计算结果小几个数量级。最近Dlott等人提出了一个计算声子与分子内部热力学状态的准平衡态模型，根据这一模型，对于相对较弱的冲击(P = 1～10GPa)，晶格的热力学状态和分子内部振动态可以近似看成准平衡态。冲击直接激发固体的声子模式，各种声子模式迅速达到准平衡态，与此同时分子内部仍然处在冲击前的初态，声子的热力学状态用声子准温度θ_p描述。大分子内部频率较低，振幅较大的振动式由声子与分子内部振动态的低价非线性耦合过程激发，这一过程是典型的双声子吸收过程，一旦这些被称之为门槛模式(doorway modes)的振动态被激发，非常迅速的IVR[6,7](Intramolecular Vibrational Redistribution)过程将能量迅速分配给分子的其它内部振动态，以致于分子内部的状态接近Boltzmann分布，分子内部的热力学状态用振动准温度θ_v描述。热声子浴与分子内部振动浴之间的能量交换值近似正比于它们之间的准温度之差$\theta_p - \theta_v$。Dlott人的计算表明，热声子浴与分子内部振动浴达到热平衡态所需的时间为几十皮秒(ps)。

Dlott等人的模型中，声子是强局域化的，晶体中没有热交换。我们认为分子内部振动态泵浦的弛豫时间可能要比Dlott等人的计算结果稍慢一些，因为紧跟冲击波阵面后的热声子准温度应该比远离波阵面处物质的温度高，温度梯度的存在导致晶格间存在热传导，从而降

* 国家自然科学基金资助项目。
** 通讯联系人。
收稿日期：1996-07-16；修回日期：1997-03-04。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

低了波阵面后热声子的准温度，使泵浦分子内部振动态的效率降低。

当热传导满足经典的 Fourier 定律时，热扰动以无限大的速度传播。早在上世纪末，Maxwell 就已经注意到 Fourier 定律与物理事实相悖。Cattaneo 在 1948 年完成了对 Fourier 热传导方程进行修正的经典工作，方程中加进了热弛豫项，从而热的传播具有波动行为，称这种波为热波（heat wave）或第二声（second sound）。热波的速度取决于固体热传导率和达到局部热平衡所需的时间(即弛豫时间)。对于那些特片时间比弛豫时间大得多的热传导问题，Fourier 定律仍然有效，但对于微观问题，空间尺度十分小（几个到几十个分子半径），相应的时间尺度在亚纳秒量级，必须考虑到热传导的有限速率。本文提出了一组描述激波作用下分子内部振动态泵浦的数学模型，根据方程的试探解，用迭代方法，得到了 Dlott 模型和作者修正模型的数值解，将两种模型的数值解作了比较。

2 分子外部振动与内部振动非简谐耦合的 Dlott 模型[4, 5]

紧跟冲击波阵面后，分子内部振动状态仍然处于冲击前的初态，能量从热声子浴向分子内部流动主要靠激发门槛模式进行，门槛模式是一些刚刚位于声子截止频率 Ω_{max} 之上的振动模式，门槛模式的频率大约是声子堆止频率的 1～2 倍，因此通过自发吸收两个声子，门槛模式就可以激发，当吸收更多的声子时，能量通过门槛模式向频率更高的振动模式转移，直至达到 IVR 过程的域值能量，此后，不用吸收更多声子，能量就能迅速地在各种内部振动模式间重新分布[7]，从而导致分子内部处于准平衡态。泵浦分子内部振动态时，门槛模式的激发占主导地位的原因归结于：首先，因为门槛模式的低频和较高的振动幅值，它比分子内的其它振动模式具有更大的非简谐性；其次，声子泵浦分子内部振动模式的效率随着阶数的增高(即随自发吸收声子数目的增加）而迅速衰减，门槛模式的激发需要吸收的声子数比其它振动模式少，因此这是将能量从分子外部模式转移给内部模式最有效的途径。

引起门槛模式激发的非简谐项是热能展开式中的三次项[8]：

$$V^{(3)} = \frac{1}{3!}\sum_{\Psi}\frac{\partial V(\{\Psi\})}{\partial\Psi_1\partial\Psi_2}\Big|^{\{\Psi\}_0}\Psi_1\Psi_2\Psi_3 \tag{1}$$

其中 $V(\{\Psi\})$ 是分子晶体的势能表面，$\{\Psi\}$ 是正则坐标，偏导数在平衡位置 $\{\Psi\}_0$ 处取值。激发门槛模式最有效的途径是吸收一对频率大约等于门槛模式频率一半的声子。以这些概念为基础，通过量子力学计算[4, 5]推导得到分子内部振动态的准温度满足方程

$$\frac{\partial\theta_v}{\partial t} = b_2[\theta_p - \theta_v] \tag{2}$$

如果忽略晶格间的热传导，则声子准温度场的变化完全由能量流入分子内部引起，声子浴热量的减少量等于分子内部振动态能量的增量，从而势声子准温度场满足方程

$$\frac{\partial\theta_p}{\partial t} = b_1[\theta_v - \theta_p] \tag{3}$$

方程（2）和（3）中，$b_1 = \frac{K(V)}{C_{p,ph}}$，$b_2 = \frac{K(V)}{C_{p,vib}}$，其中，$C_{p,ph}$ 和 $C_{p,vib}$ 分别是声子模式与振动模式的常压热容，V 是材料的比体积，与比体积相关的能量转换参数 K 由下式给出：

$$K(V) = K(V_0)(1 - \Delta R_0)e^{13\Delta R_0}(1 - \frac{3}{2}\Delta R_0)(1 - \Delta V)^{-2}e^{-\Gamma_0\Delta V}$$

其中，$\Delta V = \frac{V_1}{V_0}$，$\Delta R_0 = 1 - (\frac{V_1}{V_0})^{1/3}$，$V_0$、$V_1$ 分别是材料的初始与终态比体积，Γ_0 是材料的初

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

态 Gruneisen 参数。对于萘, $K(V)$ 的初始值等于 2.7J／(mol·K·ps)。对于不同大小的冲击压力, 终态比体积与初始比体积之比的大小不一样, $K(V)$ 的值也就不一样, 这从定性上是很好理解的, 因为压力不一样, 势能对简谐的偏离不一样, 冲击压力愈大, 非简谐相互作用愈强, 能量从分子外部振动态向分子内部振动态流动的能力也就愈强。

3　冲击作用下晶体中的能量流动- 修正的数学模型

3.1　模型

声子的频率不同, 其热弛豫时间亦不同, 在以下的论述中用一个等效的热弛豫时间 τ 代替各种声子模式热弛豫时间, 所以 τ 值是一个统计平均的结果。晶格间的热流 $\mathbf{q}$ 和局域热声子浴准温度 θ_p 之间的关系由下式给出

$$\tau\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{q}+\mathbf{q}=-K_c\nabla\theta_p \tag{4}$$

其中 K_c 是声子浴的热传导率, τ 是声子浴的弛豫时间, $\mathbf{q}$ 是晶格内的热流通量。方程 (4) 的等效形式为

$$\tau\frac{\partial}{\partial t}\nabla\cdot\mathbf{q}+\nabla\cdot\mathbf{q}=-K_c\Delta\theta_p \tag{5}$$

因为放热化学反应的开始时间比化学键激发的时间要大几个量级, 在此不考虑化学反应, 声子浴准温度场的变化由热扩散和流向分子内的热流引起, 故

$$C_{p,ph}\frac{\partial\theta_p}{\partial t}=-\nabla\cdot\mathbf{q}+K(V)[\theta_v-\theta_p] \tag{6}$$

将方程 (6) 代入方程 (5)

$$\frac{\partial^2\theta_p}{\partial t^2}+\frac{K(V)\tau+C_{p,ph}}{\tau C_{p,ph}}\frac{\partial\theta_p}{\partial t}+\left[\frac{K^2(V)}{C_{p,ph}C_{p,vib}}-\frac{K(V)}{\tau C_{p,ph}}\right][\theta_v-\theta_p]=\frac{K_c}{\tau C_{p,ph}}\Delta\theta_p \tag{7}$$

对于平面冲击, 方程 (7) 简化成一维形式

$$\frac{\partial^2\theta_p}{\partial t^2}+a_1\frac{\partial\theta_p}{\partial t}+a_2[\theta_v-\theta_p]=a_3^2\frac{\partial^2\theta_p}{\partial x^2} \tag{8}$$

其中, $a_1=\frac{K(V)\tau+C_{p,ph}}{\tau C_{p,ph}}$, $a_2=\frac{K^2(V)}{C_{p,ph}C_{p,vib}}-\frac{K(V)}{\tau C_{p,ph}}$, $a_3^2=\frac{K_c}{\tau C_{p,ph}}$, $C_{p,ph}=6k_b$, k_b 是 Boltzmann 常数。

方程 (8) 和方程 (2) 组成封闭方程组。由于 $C_{p,vib}$ 依赖于温度, 方程组是非线性的。

3.2　激波条件

假设在激波阵面处声子瞬时达到最高准温度 T_1, 与此同时, 分子内部振动态准温度仍处于冲击前的 T_0, 从而激波阵面处

$$\theta_p\big|_{x=Dt}=T_1 \tag{9}$$

$$\theta_v\big|_{x=Dt}=T_0 \tag{10}$$

根据冲击 Hugoniot 和 Gruneisen 参数 Γ 可以算出[10]与冲击压力相关的激波阵面后系统的终态温度 T_f。

将分子内部振动模式视为独立的爱因斯坦振子, $\varphi_i=\frac{h\omega_i}{2\pi K_bT}$, 则

$$C_v(T)=C_{p,ph}+C_{p,vib}=6K_b+K_b\sum_{i=1}^{n}\frac{\varphi_i^2\exp(-\varphi_i)}{[1-\exp(-\varphi_i)]^2} \tag{11}$$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

冲击加给声子的热量

$$\Delta Q = \int_0^{T_f} C_p(T)\,\mathrm{d}T \tag{12}$$

从而初始声子温度由下式给出:

$$T_1 = T_0 + \frac{1}{C_{p,ph}}\int_0^{T_f} C_p(T)\,\mathrm{d}T \tag{13}$$

其中, $C_p(T) \approx C_v(T)$。

目前从文献中还找不到硝铵类高能炸药分子内部振动模式的全频谱, 但与炸药同属分子晶体结构的萘的分子内部振动全频谱可以找到[9]。激波条件 (9)、(10) 式及时间很长时, θ_p 和 θ_v 趋近于 T_f 构成方程 (2) 和 (8) 的定解条件。现在唯一没有给定的参量是 τ 和 K_c, 要精确地给出它们的值是很困难的, 在以下的计算中, 取 τ 等于低温时门槛模式的寿命, 对于萘, 其值等于 3ps[4,5], K_c 满足下式

$$K_c = \frac{1}{3}\tau C_{p,ph} C_s^2 \tag{14}$$

其中, C_s 是材料的声速。

4 分子内部振动态的泵浦- 数值解

在上节里我们建立了一个确定激波后固体准热力学状态的模型。因为方程的系数依赖于振动准温度, 方程是一组复杂的非线性偏微分方程, 原则上得不到解析解, 但是可以假设 $C_{p,vib}$ 为常量, 通过解析方法求出试探解[10]。当 $x - Dt = 0$, $\theta_v = T_0$, 由此可以计算试探 $C_{p,vib}$, 将这个试探值代入试探解即可求得新的 θ_v 和新的 $C_{p,vib}$。迭代过程一直进行下去, 直到 θ_p、θ_v、$C_{p,vib}$ 收敛, 将这些收敛于精确解的值用来作为下一个时间步长的试探值, 重复上述过程, 直到达到目标时间。

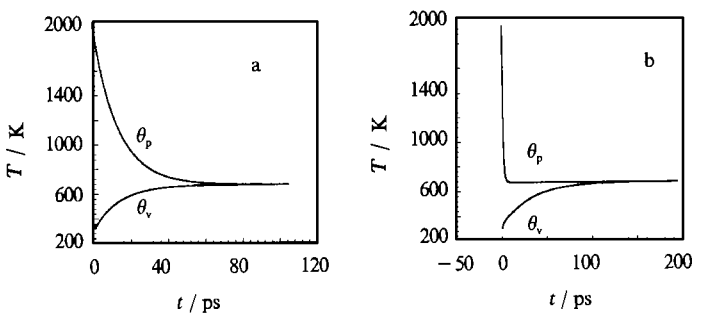

图 1 声子准温度和分子内部振动准温度的时间依赖关系曲线

a. 不考虑晶格内的热扩散; b. 晶格内有热扩散

Fig. 1 Time dependence of the phonon and vibrational quasitemperature

a. Lattice heat diffusion neglected, b. Lattice heat diffusion considered

计算过程中所选的冲击压力分别为 3.8GPa 和 6.8GPa, 对应的压缩率分为 0.823、0.757, 系统终态温度分别为 639.4、846.1K, 声子初始准温度分别为 1940.2、3562.8K。3.8GPa 时的计算结果如图 1 所示。图 1a 是不考虑热传导的计算结果, 图 1b 是考虑热传导后的计算结果。忽略热传导, 系统从初态到终态经历的时间大约为 70ps, 考虑热传导后大约为 120ps, 分

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

子内部振动的泵浦效率降低, 系统从初态到终态经历的时间增加了近一倍。从图 1a 与图 1b 的比较可以看出, 由于晶格间的热传导, 热声子浴的准温度迅速下降到接近系统的热平衡态温度, 之后以很慢的速度趋近于系统的平衡态温度。

5 讨 论

为了打开分子内的化学键, 含能材料冲击点火前要吸收许多能量。对于简单的化合物分子, 或许就象Walker 等人论述[11]的那样, 冲击波可以直接将键打断, 但是对于RDX 这样的由多个原子组成的大分子, IVR 过程迅速地将吸收的能量按照Boltzmann 分布律分配给分子内的各个能级, 以至于能量局域在某一特定键上的可能性较少, 从而冲击波难以直接将分子内的化学键打断。目前, 能够得到认同的观点是分子内部振动态的多声子泵浦。声子态与分子内部某一振动态之间的能隙越大, 直接激发该振动态所需要的声子数就越多, 效率也就愈低。许多工作就是从声子直接泵浦分子内的任一振动态出发的, 所以得到的分子内部振动态的弛豫时间较长。Dlott 等人将分子内部振动态的泵浦过程分成声子激发门槛模式和分子内部IVR 过程[4, 5]。门槛模式的频率靠近声子区的截止频率, 激发它只需两个声子, IVR 过程又非常迅速, 所以由Dlott 的模型得到的分子内部振动态的冲击弛豫时间比冲击产生的多声子直接激发分子内部振动所需要的时间小几个数量级。

Dlott 的模型中没有热传导项, 热声子是完全局域化的, 对于晶体材料, 这似乎不大可能。由于 Fourier 热传导方程隐含了热扰动的传播速率无限大, 不适合用来描述微观的热传导过程。本文用Cattaneo 热传导方程修正了Dlott 的模型, 并且得到了修正模型的数值解。计算结果至少从定性上看是正确的。

参 考 文 献

[1] Coffey C S, Toton E T. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76** (2): 94

[2] Zerilli F J, Toton E T. *Phys. Rev. B*, 1984, **29** (10): 5891

[3] Trevino S F, Tsai D H. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81** (1): 248

[4] Dlott D D, Fayer M D. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92** (6): 3798

[5] Tokmakoff A, Fayer M D. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97** (9): 1901

[6] Perry J W, Zewail A H. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80** (10): 5333

[7] Parmeter C S. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86** (10): 1735

[8] Califano S, Schettino N, Neto N. Lattice Dynamics of Molecular Crystals. Springer, Berlin, 1981

[9] Hill J R, Dlott D D. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89** (2): 842

[10] 张举华. 固体含能材料冲击起爆- 计算方法, 冲击能量向分子内部流动模型, 超细多孔装药中冲击波能量耗散机制, 北京理工大学博士学位论文, 1995 年 9 月

[11] Walker F E. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63** (11): 5548

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Shock Pumping of the Intramolecular Vibration for Energetic Materials

Zhang Juhua[a,b] Ding Jing[b] Duan Zhuping[a]

(a. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080;
b. Beijing Institute of Techology, Beijing 100081)

Abstract On the bases of the Dlott's model describing the shock mechanical energy flowing into molecule, we present an improving model that considers the diffusion in the phonon field bdhind the shock wave. The numerical solution shows that when thermal conduction is considered, the hot phonon bath approaches the final equilibrium state with much faster speed. The relaxation time of intramolecular vibrational state is consistent with the measurement results.

Keywords Energetic material Shock Heat conduction Intramolecular vibration Pumping

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net