

文章编号: 1006-9941(2013)05-0557-06

三类炸药晶体冲击引发分解机理的从头算分子动力学研究

朱卫华¹, 黄辉², 黄亨建², 肖鹤鸣¹

(1. 南京理工大学分子与材料计算研究所, 江苏 南京 210094; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 运用从头算分子动力学和多尺度冲击相结合的方法, 对三类典型炸药晶体奥托今(HMX)、1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)和太安(PETN)实施冲击加载下的模拟研究。结果表明, HMX中的N—O键、TATB中的N—O键以及PETN中的C—O键优先断裂。随着时间推移, 他们体系中电子离域性增加; 价带和导带间的带隙逐渐减小; 接着开始出现金属态并不断变多。在冲击加载下, TATB、HMX和PETN晶体引发断裂化学键所需时间依次减小的顺序, 恰与它们冲击波感度依次增大的实验顺序相一致。这表明, 它们的结构和引发分解机理与冲击波感度之间有规律性联系。

关键词: 物理化学; 炸药晶体; 冲击加载; 引发机理; 从头算分子动力学; 多尺度冲击方法

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.001

1 引言

炸药在生产、使用和储存等过程中可能会受到不同程度的冲击压缩。如果外界的冲击压缩超出炸药本身的力学或化学稳定性极限, 就会引发炸药的分解, 甚至燃烧或爆炸直至爆轰。因此, 有必要从分子和电子微观层次上详细了解炸药的冲击引发机理, 以利于从本质上了解起爆过程的激发和形成机制。这对新型炸药的分子、晶体和材料设计以及高能材料的安全使用, 均可提供有效的指导和帮助。

由于冲击加载炸药是压缩和加热的耦合作用, 其中涉及到非常复杂的多体化学反应和数量巨大的反应中间体, 这使得从原子水平上研究其引发分解机理十分困难。虽然人们已进行大量冲击压缩炸药的实验研究, 然而, 迄今为止实验尚不能实测到皮秒级瞬间的分解起爆过程。最近发展起来的多尺度冲击方法(MSST)^[1]与从头算分子动力学(MD)方法的结合, 为模拟冲击加载炸药的引发分解过程提供了可能。

国内外对冲击作用下炸药晶体所发生物理和化学过程的理论研究已有报道。Jaramillo等^[2]运用经典MD模

拟研究了冲击加载下奥托今(HMX)的非弹性变形。Cawkwell等^[3]采用经典MD方法模拟了黑索今(RDX)冲击诱导剪切带的形成过程。Budzien等^[4]运用反应性力场MD方法模拟了冲击波在太安(PETN)中的传播, 进而引发其起爆。Bedrov等^[5]采用经典MD方法研究了 α -RDX中冲击诱导剪切带的形成和生长, 以及 α 相转变成 γ 相的相变。冲击加载硝基甲烷的经典MD研究^[6-7]表明, 硝基甲烷对冲击波的力学响应完全取决于冲击波的作用方向, 而且其结构的变化具有很强的方向性。Easom和Sewell^[8]运用经典MD方法研究了沿PETN晶体不同晶面冲击诱导非弹性变形的机理。最近, 美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室先后对冲击波加载液态硝基甲烷(最简单爆炸物)^[9]和钝感炸药1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)晶体^[10], 进行了紧束缚模型下的半经验量子MD模拟, 给出了它们的化学键断裂和分解的动态变化过程, 包括分子和电子结构随时间的变化。此后, 本研究小组^[11]运用从头算MD和MSST相结合方法研究了冲击加载下炸药HMX的分解起爆机理。Ge等^[12]采用半经验量子MD和MSST模拟了冲击波作用下HMX的起始分解过程。Shan等^[13]采用反应性力场的MD和MSST模拟了冲击波的不同作用方向和强度对PETN冲击起爆机理的影响。尽管如此, 但由于冲击作用下炸药晶体会发生很复杂的物理和化学变化, 所以人们至今仍特别缺乏从分子和电子结构层次上对其引发机理的本质认识。

在半经验量子MD模拟过程中, 核运动势能场是通过紧束缚方法^[14]或其它如AM1、PM3和PM6等近

收稿日期: 2013-07-15; 修回日期: 2013-08-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21273115), “国家自然科学基金-中物院NSAF联合基金项目(U12301020), 国防“973”子专题

作者简介: 朱卫华(1969-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事功能材料的理论模拟和设计。e-mail: zhuwh@njust.edu.cn

通讯联系人: 肖鹤鸣(1940-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事物理化学和材料学研究。e-mail: xiao@njust.edu.cn

似量子化学方法来计算的,这使得其精度低于从头算 MD 方法。由此可见,运用严格的高精度从头算 MD 方法揭示炸药晶体的冲击引发机理是十分必要的。

本文选择三大类(氮硝基、碳硝基和氧硝基)典型炸药 HMX、TATB 和 PETN 为研究对象,运用从头算 MD 和 MSST 相结合方法,对它们实施冲击加载下的模拟研究。揭示它们的晶体、分子和电子结构随时间的演变细节;比较它们在冲击压缩下的引发分解机理;讨论它们的结构和引发分解机理与冲击感度之间的规律联系。

2 模拟方法

本研究的模拟采用 CPMD^[15-16] 软件包中的 Born-Oppenheimer (BO) MD 和 MSST 相结合方法。CPMD 是基于 DFT 并利用平面波赝势方法进行从头算 MD 和第一性原理电子结构计算的程序。MSST 方法是一种建立在可压缩流的 Navier-Stokes 方程基础

上的模拟方法^[1]。该方法已被证明能用解析的状态方程准确地描述通过炸药反应区的热力学态的变化次序^[17]。MSST 方法能使用较少原子数和较低计算代价使模拟冲击波成为可能。与此同时,从头算 MD 能准确计算原子间力,从而可预测化学反应。离子实和电子间的相互作用通过 Martins-Troullier 赝势^[18]加以描述。采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[19]泛函。平面波截断能取 60 Ry。

HMX、TATB 和 PETN 的模拟体系分别用 $2 \times 1 \times 1$ 、 $1 \times 1 \times 2$ 和 $1 \times 1 \times 2$ 。经过初步测试,当冲击速度取 $6500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,三种炸药在较短时间内有明显的分解,所以,冲击压缩的速度选用 $6500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。单轴压缩方向沿 a 方向。时间步长取 4 a. u.。运用 Monkhost-Pack 方法进行布里渊区采样,k 点只选用 Γ 点。图 1 为 HMX、TATB 和 PETN 超晶胞。初始超晶胞的构型源于从实验获得的 X 射线晶体结构。在典型晶体态密度计算中,平面波截断能取 80 Ry,k 点网格取 $3 \times 3 \times 3$ 。

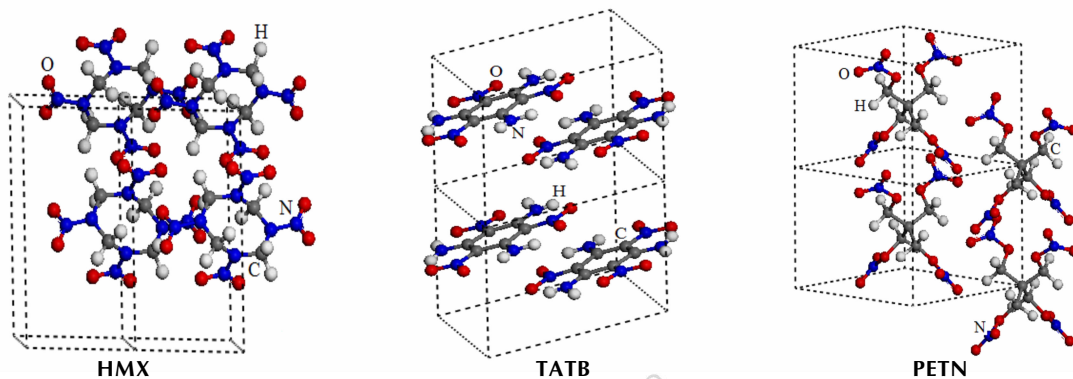


图 1 HMX、TATB 和 PETN 超晶胞

Fig.1 Supercells of HMX, TATB, and PETN

3 结果与讨论

3.1 晶体和分子结构

(1) HMX

图 2 为冲击加载下 HMX 超胞分子结构随时间的变化。由模拟结果可见,在冲击加载下,超胞中 HMX 分子上的硝基振动变形。当加载时间达到 0.0142 ps 时,两个 HMX 环上 N—O 键首先断裂形成氧自由基。同时,一个 HMX 环断裂形成链状自由基。当加载时间达到 0.0151 ps 时,一个 HMX 自由基链发生断裂形成两个短自由基。随后, $\text{CH}_2\text{—N(N=O)—CH}_2\text{—N=N}$ 自由基发生进一步分解产生 N_2 。同时,另一个 HMX 自由基链发生断裂形成两个短自由基。当加载时间达到 0.0217 ps

时,体系中存在许多 N_2 、O、NO、H、 $\text{CH}_2\text{—N—CH}$ 和 $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$ 自由基。当加载时间达到 0.0460 ps 时,自由基 $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2\text{—N=N}$ 和 $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$ 发生反应形成生长自由基。当加载时间达到 0.0845 ps 时,体系中自由基发生反应形成环状自由基。当加载时间达到 0.158 ps 时,体系中自由基发生反应形成绸环状自由基。当加载时间达到 0.861 ps 时,体系中环状自由基开始发生分解。当加载时间达到 0.901 ps 时,体系中自由基形成一团。由此可见,冲击波加载后,HMX 环上的 N—O 键首先断裂形成氧自由基。同时,一个 HMX 环断裂形成自由基链。硝基是 HMX 的分解活性中心,冲击波加载的能量通过硝基通道输入到 HMX 环上,导致 HMX 环发生断裂,从而引发 HMX 的分解。

(2) TATB

图3为冲击加载下TATB超胞晶体结构随时间的变化。在冲击波加载下,超胞中TATB分子上的取代基发生弯曲,导致TATB环失去平面性。当加载时间达到0.0968 ps时,TATB分子变成椅式构型。当加载时间达到0.101 ps时,一个TATB分子上取代基NO₂上N—O键发生断裂,形成氧自由基。随后,一个TATB分子中NO₂上O迁移到其邻近的C上,形成新的C—O键。随着模拟的进行,另一个TATB分子上取代基NO₂上N—O键发生断裂,形成氧自由基。随后,一个TATB环上C—N键的C与其间位C—N键的C相连成键。当加载时间达到0.236 ps时,六元环的TATB分子发生断裂,形成五元碳环,使苯环失去芳香性。当加载时间达到0.351 ps时,TATB分子多个N—H和N—O键发生断裂,形成氢和氧自由基。当加载时间达到0.615 ps时,以五元环的C—C键为骨架,又形成一个五元氮杂环,则两者形成一个稠环。这与实验观察的结果^[20-21]相吻合。当加载时间达到1.645 ps时,形成的新稠环与其邻近的TATB分子反应,形成新的七元环。当加载时间达到1.878 ps时,体系中形成新苯并吡啶稠环。当加载时间达到2.237 ps时,体系中出现了网状结构与大量自由基共存。由此可见,在冲击波加载下,TATB晶体的分解不易发生。冲击波首先是破坏TATB晶体的大键,然后再影响其化学键,导致N—O键首先发生断裂,从而引发TATB的分解。

(3) PETN

图4为冲击加载下PETN超胞晶体结构随时间的变化。在冲击加载下,超胞中PETN分子上的硝基发生振动,导致整个分子发生扭曲而变形。当加载时间达到0.0090 ps时,分子中第一个C—O键发生断裂形成O—NO₂自由基。随着加载进一步进行,其它C—O键也相继发生断裂。随后,分子中所有C—O键都断裂形成O—NO₂和异戊烷自由基。当加载时间达到0.0116 ps时,O—NO₂自由基中的O—N键断裂形成O自由基和NO₂。当加载时间达到0.0147 ps时,NO₂中的O—N键断裂形成O自由基和NO自由基。随后,NO自由基中的N—O键断裂形成O自由基和N自由基。当加载时间达到0.0194 ps时,异戊烷自由基中的C—H键断裂形成H自由基。随后,O自由基与异戊烷自由基发生反应形成一个新的C—O键。当加载时间达到0.0222 ps时,体系中所有C—H键断裂形成H自由基。随后,体系中形成六个新的C—O键和一个新的C—O=N键。随着模拟的进行,所有C—O键断裂,体系中有大量NO、NO₂、O—NO₂、OH、O和H共存。当加载时间达到0.0870 ps时,体系中形成一个新的氧杂四元环。当加载时间达到0.213 ps时,体系中第一个C—C键发生断裂。随后,体系中形成新C—C—C—C—C链。当加载时间达到0.387 ps时,体系中形成一个新的氧杂五元环。当加载时间达到0.956 ps时,体系中形成一个大的团簇。由此可见,在冲击波加载下,PETN中的C—O键首先发生断裂,接着,其他化学键相继发生断裂,体系中出现许多自由基和团簇共存的图像。

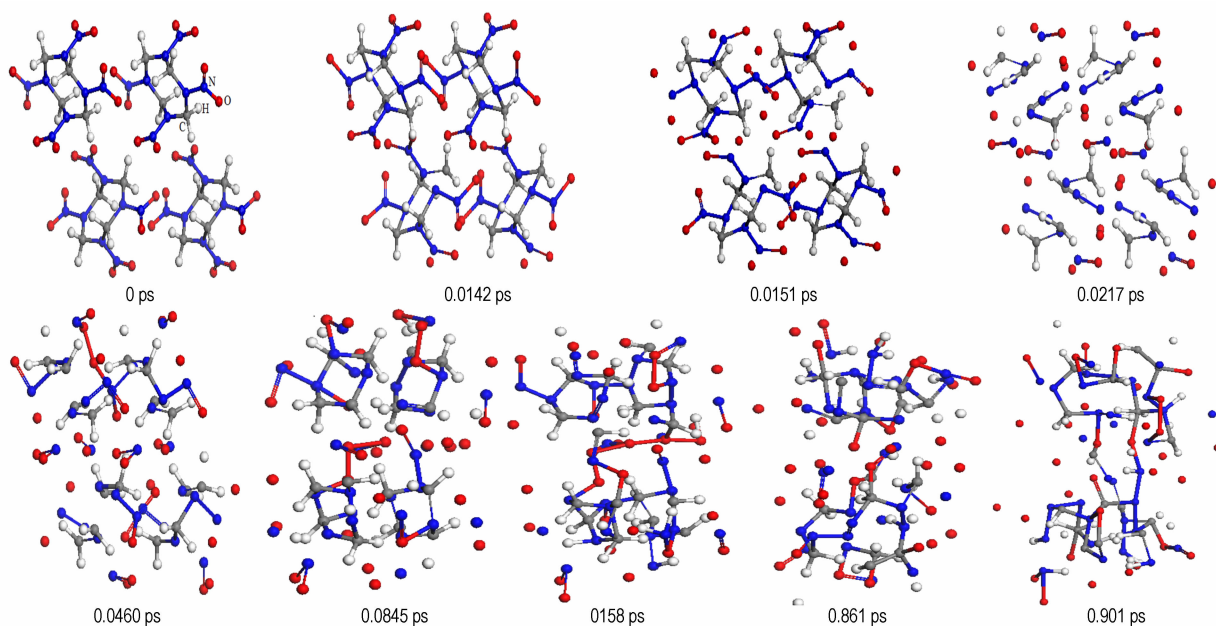


图2 冲击加载下HMX超胞分子结构随时间的变化

Fig.2 Time dependence of the molecular structure of HMX supercell under shock loading

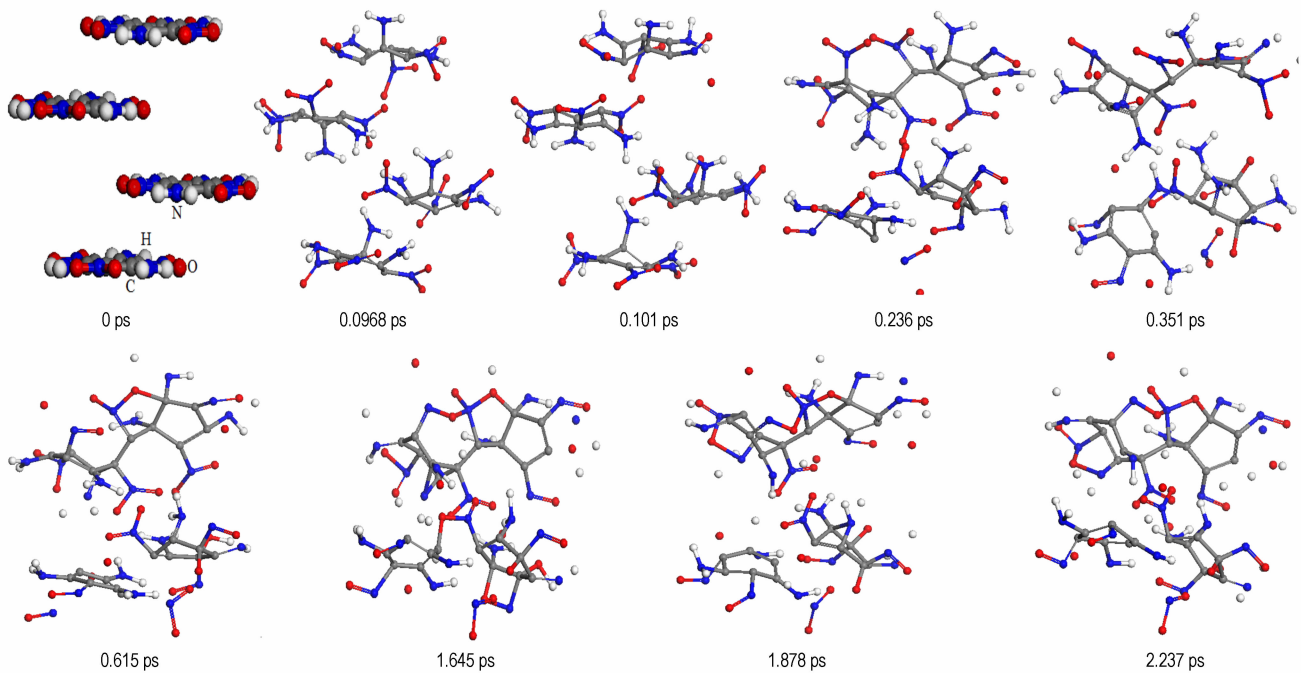


图 3 冲击加载 TATB 超胞晶体结构随时间的变化

Fig. 3 Time dependence of the molecular structure of TATB supercell under shock loading

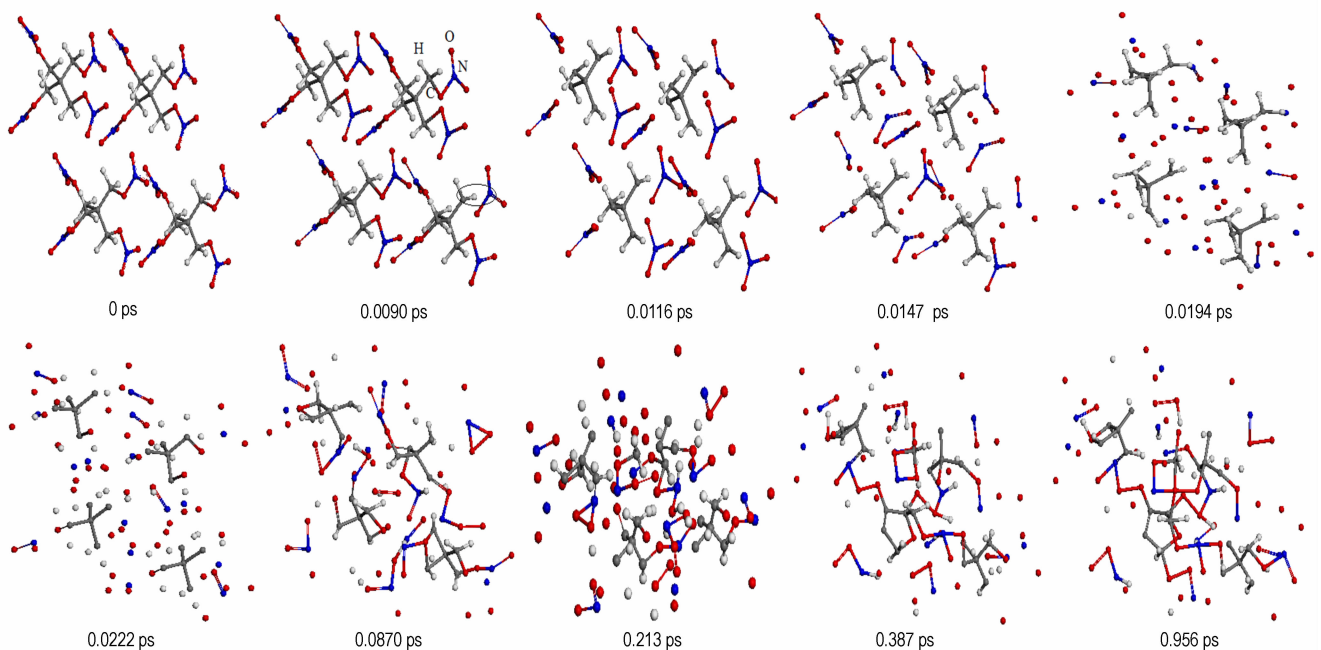


图 4 冲击加载 PETN 超胞晶体结构随时间的变化

Fig. 4 Time dependence of the molecular structure of PETN supercell under shock loading

虽然由于模拟时间较短,三种炸药的分解反应尚未完成,但模拟结果能够反映他们的引发分解过程。在热和撞击等外界作用下,先前对于 HMX、TATB 和 PETN 三类炸药引发分解的机理,往往基于实验推测^[22]和理论预示^[23],认为分子中最弱的 N—NO₂、C—NO₂ 和 O—NO₂ 键优先断裂。而我们从头算 MD 模拟结

果,揭示了冲击波引发三种炸药分解的机理,在冲击(高温高压耦合)作用下,最先断裂的不是上述化学键,而是 HMX 中的 N—O 键、TATB 中的 N—O 键以及 PETN 中的 C—O 键。因此,我们认为对冲击引发炸药分解和起爆的机理,应该建立起新的认识。

3.2 电子结构

图 5 为冲击加载下 HMX、TATB 和 PETN 超胞电子结构随时间的变化。由图 5 可见,随着模拟时间的增加,冲击加载对 HMX、TATB 和 PETN 的态密度都产生了显著的影响。顶部价带的态密度峰变得更分散,表明体系中电子离域性增加;价带和导带间的带隙逐渐减小;体系中电荷的重叠不断增加。比较图 5a,图 5b 和图 5c 还可看出其不同之处:当加载时间达到 0.0217 ps 时(图 5a),在费米能级处,其态密度有一定

的数值,表明 HMX 晶体中出现部分金属态。当加载时间达到 0.861 ps 时,HMX 晶体中出现的较多金属态。这表明随着时间的增加,HMX 逐步发生了分解。当加载时间达到 0.236 ps 时(图 5b),TATB 晶体中出现部分金属态。当加载时间达到 0.615 ps 时,TATB 晶体中出现的较多金属态,表明随着时间的增加,TATB 逐步发生了分解。当加载时间达到 0.011 ps 时(图 5c),PETN 晶体中出现部分金属态,表明随着时间的增加,PETN 逐步发生了分解。

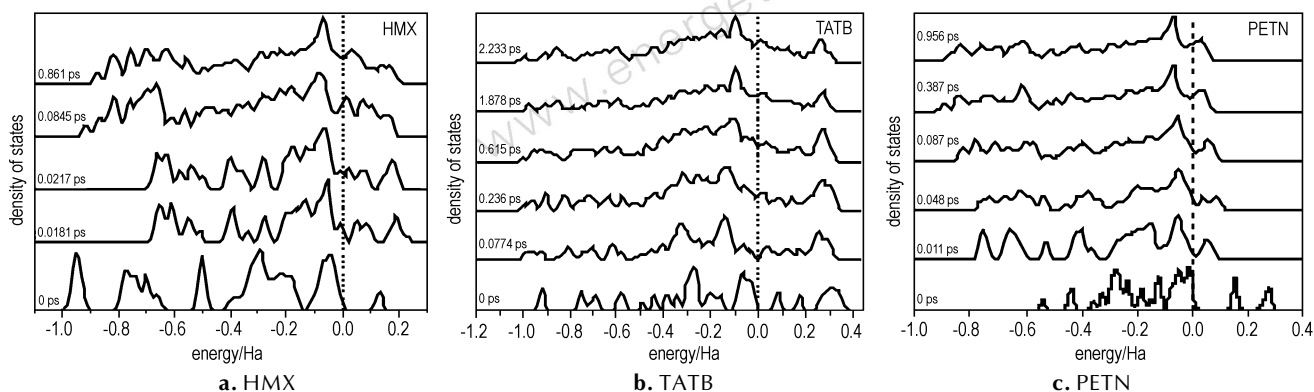


图 5 冲击加载下 HMX、TATB 和 PETN 超胞电子结构随时间的变化(Fermi 能级为 0)

Fig. 5 Time dependence of the electronic structure of HMX, TATB, and PETN supercells under shock loading (the Fermi energy is set to zero)

3.3 结构与冲击感度的关联

在冲击波加载下,随着时间推移,三种炸药的电子结构产生了类似的变化过程:从态密度图可见,顶部价带的态密度峰变得更分散,表明体系中电子离域性增加;价带和导带间的带隙逐渐减小;接着开始出现金属态并不断变多,表明它们开始分解。值得注意的是,PETN、HMX 和 TATB 开始出现金属态的时间依次为 0.0107, 0.0217, 0.236 ps,与它们感度依次减小的实验事实吻合。

在冲击波加载下,TATB、HMX 和 PETN 晶体引发断裂化学键所需时间分别为 0.101, 0.0142, 0.0090 ps,其依次减小的顺序,恰与它们感度(稳定性)依次增大的实验顺序一致,这进一步证明,特别注重引发分解步骤对感度即安全性非常重要的理念是正确的。

4 结论

本文以从头算 MD 和 MSST 相结合的方法模拟冲击加载 HMX、TATB 和 PETN 超胞,展示了它们的分子结构和电子结构在冲击作用下随作用时间推移的细致变化,着重关注了体系引发分解的化学变化。

HMX 超晶胞在冲击加载下,分子中硝基振动变形,两个 HMX 的 N—O 键优先断裂产生自由基,同时一个 HMX 分子发生环断裂形成自由基链;进而出现 N_2 、O、NO、H、 CH_2-N-CH 和 CH_2-N-CH_2 等许多自由基共存的奇特图像;接着又有更长自由基以及环状自由基产生。

在冲击加载下,TATB 分子上取代基首先发生弯曲并变成椅式构型;接着硝基中 C—O 键首先断裂生成氧自由基;继而体系经历六元碳环断裂变成五元环、形成五元稠环、七元环,进而形成苯并呋喃稠环等网状结构,并展现它们与自由基共存的奇特图像。值得指出的是,苯并呋喃稠环是 TATB 冲击实验中出现的中间产物。

PETN 晶体在冲击加载下,首先发生 C—O 键断裂;接着全部 C—O 键断裂形成 ONO_2 和异戊烷自由基;进而 O— NO_2 自由基中 O—N 键断裂形成 O 自由基和 NO_2 ,后者再断裂形成 O 和 NO。NO 又断裂形成 O 和 N;继而异戊烷自由基中 C—H 键断裂形成 H 自由基;体系中出现大量自由基共存,以及新链、新环和团簇相继形成并与自由基共存的奇异图像。

TATB、HMX 和 PETN 晶体在冲击加载下, 引发断裂化学键所需时间分别为 0.011, 0.0142, 0.0090 ps, 其依次减小的顺序, 恰与它们感度(稳定性)依次增大的实验顺序一致。

当然, 从头算 MD 与 MSST 相结合方法模拟炸药冲击分解机理的研究刚刚处于起步阶段。许多因素, 如模拟体系的空间尺度、模拟的时间尺度、冲击加载的方向以及速度等等, 还需要作进一步深入细致的研究。

参考文献:

- [1] Reed E J, Fried L E, Joannopoulos J D. A method for tractable dynamical studies of single and double shock compression [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 235503.
- [2] Jaramillo E, Sewell T D, Strachan A. Atomic-level view of inelastic deformation in a shock loaded molecular crystal [J]. *Phys Rev B*, 2007, 76: 064112.
- [3] Cawkwell M J, Sewell T D, Zheng L, et al. Shock-induced shear bands in an energetic molecular crystal: Application of shock-front absorbing boundary conditions to molecular dynamics simulations [J]. *Phys Rev B*, 2008, 78: 014107.
- [4] Budzien J, Thompson A P, Zybin S V. Reactive molecular dynamics simulations of shock through a single crystal of pentaerythritol tetranitrate [J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 13142–13151.
- [5] Bedrov D, Hooper J B, Smith G D, et al. Shock-induced transformations in crystalline RDX: A uniaxial constant-stress Hugoniot molecular dynamics simulation study [J]. *J Chem Phys*, 2009, 131: 034712.
- [6] He L, Sewell T D, Thompson D L. Molecular dynamics simulations of shock waves in oriented nitromethane single crystals [J]. *J Chem Phys*, 2011, 134: 124506.
- [7] He L, Sewell T D, Thompson D L. Molecular dynamics simulations of shock waves in oriented nitromethane single crystals: Plane-specific effects [J]. *J Chem Phys*, 2011, 136: 034501.
- [8] Easom R M, Sewell T D. Shock-induced inelastic deformation in oriented crystalline pentaerythritol tetranitrate [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 2226–2239.
- [9] Reed E J, Manaa M R, Fried L E, et al. A transient semimetallic layer in detonating nitromethane [J]. *Nat Phys*, 2008(4): 72–76.
- [10] Manaa M R, Reed E J, Fried L E, et al. Nitrogen-rich heterocycles as reactivity retardants in shocked insensitive explosives [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5483–5487.
- [11] Zhu W H, Huang H, Huang H J, et al. Initial chemical events in shocked octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine: A new initiation decomposition mechanism [J]. *J Chem Phys*, 2012, 136: 044516.
- [12] Ge N-N, Wei Y-K, Ji G-F, et al. Initial decomposition of the condensed-phase β -HMX under shock waves: molecular dynamics simulations [J]. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 13696–13704.
- [13] Shan T-R, Wixom R R, Mattsson A E, et al. Atomistic simulation of orientation dependence in shock-induced initiation of pentaerythritol tetranitrate [J]. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 928–936.
- [14] Elstner M, Porezag D, Jungnickel G, et al. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties [J]. *Phys Rev B*, 1998, 58: 7260–7268.
- [15] Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory [J]. *Phys Rev Lett*, 1985, 55: 24712474.
- [16] CPMD code, Version 3.11.1, Copyright IBM Corp 1990–2006 [CP], Copyright MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, 1997–2001.
- [17] Reed E J, Fried L E, Henshaw W D, et al. Analysis of simulation technique for steady shock waves in materials with analytical equations of state [J]. *Phys Rev E*, 2006, 74: 056706.
- [18] Troullier N, Martins J L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations [J]. *Phys Rev B*, 1991, 43: 1993–2006.
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868.
- [20] Sharma J, Forbes J W, Coffey C S, et al. The physical and chemical nature of sensitization centers left from hot spots caused in triaminotrinitrobenzene by shock or impact [J]. *J Phys Chem*, 1987, 91: 5139–5144.
- [21] Sharma J, Hoffsommer J C, Glover D J, et al. In Shock Waves in Condensed Matter [M]. Asay J R, Graham R A, Straub G K, Ed. Elsevier: Amsterdam, 1983: 543.
- [22] Kohler J, Meyer R. Explosives [M]. VCH, New York, 2007.
- [23] 肖鹤鸣. 高能化合物的结构和性质 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.

XIAO He-ming. Structures and Properties of Energetic Compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2004.

Initial Decomposition Mechanisms of Three Explosive Crystals under Shock Loading by Ab Initio Molecular Dynamics

ZHU Wei-hua¹, HUANG Hui², HUANG Heng-jian², XIAO He-ming¹

(1. Institute for Computation in Molecular and Materials Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Ab initio molecular dynamics in conjunction with multiscale shock technique was used to study the initial decomposition of HMX, TATB, and PETN crystals under shock wave loading. Results indicate that the decompositions of HMX, TATB, and PETN under shock loading are triggered by the N—O bond, N—O bond and C—O bond breaking, respectively. As the simulation continues, the electronic delocalization in their systems increases and the band gap between conduction and valence bands decreases gradually. Then, metallic states in the systems begin to appear and increase. Under shock loading, the decreasing order of the time for the trigger bond cleavage for TATB, HMX and PETN is in agreement with the increasing sequence of their experimental shock sensitivity. This suggests that there is a relationship between structure or initiation decomposition mechanisms and sensitivity to shock wave.

Key words: physical chemistry, explosive crystals; shock loading; initiation mechanisms; Ab initio molecular dynamics; multiscale shock technique

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.001