



高能材料微观理论研究中的分与合

罗贯中在《三国演义》开篇中写道“天下大势,分久必合,合久必分”,概括的是朝代更换,适用于人类社会。我们以为,这也符合自然科学发展的规律和大势。而且分中有合,合中有分;分合有序,天地永恒;分合失度,后果堪忧。本文以火炸药、理论与计算化学的发展史,以及近几十年“量子炸药化学”的研究经历,对这些观点略加说明。

一、火炸药分与合的发展史

纵观千余年,火炸药大体可分为三个发展期,构成一部分与合的发展史。

1. 黑火药时期(从9或10世纪到19世纪初)

将近一千年,人类所使用的爆燃物,从中国流传到全世界都是黑火药。黑火药由硫磺、硝石(硝酸钾)和木炭三者混合而成。三种组份性能各异,分别使用一段时间后,聪明的祖先发明黑火药,显现“分久必合”;黑火药兼具燃烧发射和爆炸摧毁功能,既是火药,又是炸药,取决于如何配比和使用。足见原本炸药与火药并非严格分家的,“合久必分”法则促使二者越分越细。

2. 近代火炸药(从19世纪中期到20世纪80年代)

单体炸药的合成、混合炸药和火药的配方是这一时期的鲜明特征。例如硝基化合物 TNT 和苦味酸(PA)、硝胺化合物黑索今(RDX)和奥克托今(HMX)等相继问世,它们分别在第一和第二次世界大战中发挥威力。混合炸药尤其是高聚物粘结炸药(PBX)的发展,利于加工成型和安全使用,使炸药品种大增。用于枪炮的火药从单基、双基发展为三基和硝胺发射药;用于火箭的火药则从改性双基推进剂直至硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂等,均基于化学学科的发展和推动,展现着“分久必合,合久必分”的大势。化学是火炸药学最重要的基础,分解与合成是最基本的化学反应,最生动地展现着自然界的分中有合,合中有分现象。一个宏观反应包含许多基元反应,更可细分为许多态-态反应。高分子化学的发展,极大地推进 PBX、发射药和推进剂的发展;分子间和表面作用的研究,则促成从分子向晶体和复合材料的拓展。

3. 当代火炸药(从20世纪80年代至今)

这一期间,世界各国竞相追求高能量密度材料(HEDM),核心是高能量密度化合物(HEDC)。合成 HEDC,通过添加高聚物粘结剂和其它增塑剂、钝感剂等助剂,形成 HEDM 配方。合成和配方

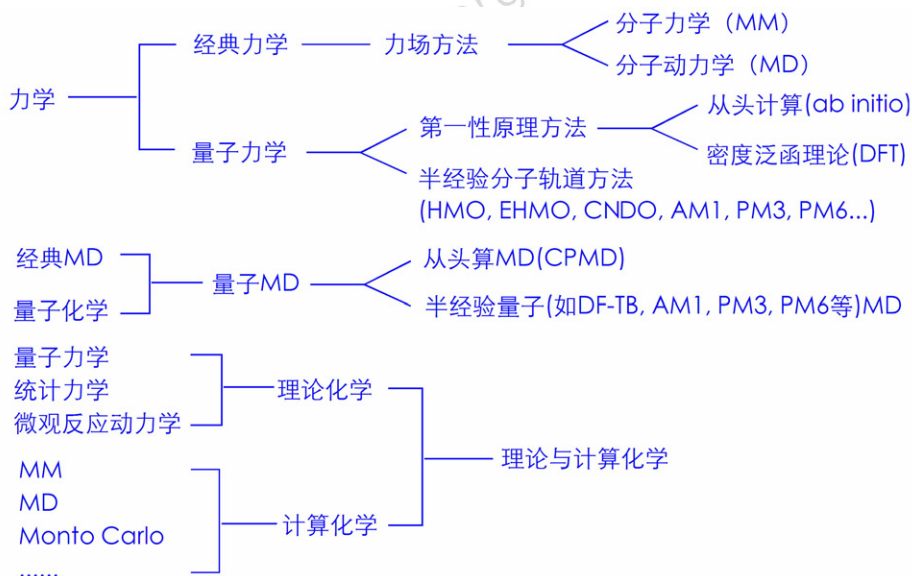
虽依然是基本内涵,但当代 HEDC/HEDM 的合成与配方已具有鲜明的特征,这就是理论、模拟与实验的互补并紧密结合。

这一时期,量子力学(QM)或量子化学(QC)经 50 年发展,已进入全面应用阶段。量子炸药化学同时应运而生(肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论. 北京:国防工业出版社,1993.),理论与计算化学已成为阐明和指导 HEDC/HEDM 结构-性能研究和设计的重要手段。

在实验方面,美国人合成六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、 N_5^+ 和八硝基立方烷(ONC);俄国人合成 3,3'-二硝基偶氮氧化呋咱类化合物,都是当代 HEDC 的典型。其实,早在 20 世纪 80 年代,我国就合成一些环脲硝酸(如 662、7201 等)化合物,密度大,爆速高,应是真正的 HEDC。当前,含 CL-20 的 HEDM 配方已实际使用,火药与炸药相互交融,其严格界限已经打破。计算机的高速发展和应用,极大地推进了理论与计算化学的分分合合和发展应用,我国对 HEDC/HEDM 的理论和模拟研究处于国际前沿和领先地位(肖鹤鸣. 高能化合物的结构与性质. 北京:国防工业出版社,2004;肖鹤鸣,许晓娟,邱玲. 高能量密度材料的理论设计. 北京:科学出版社,2008;朱卫华,王桂香,贡雪东,肖鹤鸣. 高能化合物的分子设计. 北京:科学出版社,2014;朱卫华,肖鹤鸣. 高能晶体量子化学. 北京:科学出版社,2012;肖继军,朱卫华,朱伟,肖鹤鸣. 高能材料分子动力学. 北京:科学出版社,2013.)。

二、理论与计算化学中的分与合

下图展示了一些学科或重要理论方法的分与合;其中量子力学兴起和“经典”与“量子”的细分,历经百余年,成就了许多物理或化学家获得诺贝尔奖;直到 20 世纪 90 年代,分久必合,核和电子自由度在虚拟空间的统一考虑,使得 DFT 与经典 MD 合为从头算 MD;紧接着各半经验量子 MD 方法相应建立,体现合中有分,分中有合。



三、量子炸药化学研究——分合有序示例

过去的三、四十年,量子炸药化学研究,遵循分合大势,书写分合历史。以南京理工大学为例,研究对象从硝基(含硝胺、硝酸酯)类到叠氮类(肖鹤鸣,李永富. 金属叠氮化物的能带和电子结构. 北京:科学出版社,1997.)和唑类(肖鹤鸣,陈兆旭. 四唑化学的现代理论. 北京:科学出版社,2000.)等多类 HEDC,从它们的分子、晶体到复合材料,以及高能体系中的分子间相互作用(肖鹤鸣,居学海. 高能体系中的分子间相互作用. 北京:科学出版社,2004.),运用的手段主要是理论和模拟方法,揭示结构与物理、化学和爆炸性能之间的规律联系。

以近十年的工作为基础,我们首次提出 HEDC 能量与稳定性相结合的定量标准以及简便计算方法,系统研究笼状和氮杂环硝胺化合物的分子、晶体和复合材料(PBX)的结构、性能(爆炸、安全、相容性和力学性能),并进行理论设计(肖鹤鸣,许晓娟,邱玲. 高能量密度材料的理论设计. 北京:科学出版社,2008.);这是以先前三十年 QM 和 MD 计算/模拟方法和多类高能化合物、混合物研究为基础,实现分久必合的结晶。而最新出版的三部学术专著,则是在 2008 年著作的基础上,对多类多系列高能分子、高能晶体和高能复合材料,分别地进行了多年的详细具体、深入细致的结构-性能研究和设计,发表数百篇学术论文,培养数十位硕博研究生,造就多位学术带头人,实现了该多层次结构-性能科教工作的合久必分。2008 年《高能量密度材料的理论设计》整体上是“合”,但合中有分:分子、晶体和材料及其结构、性能和设计,还是分别研究和阐述的。2012 年《高能晶体量子化学》、2013 年《高能材料分子动力学》和 2014 年《高能化合物的分子设计》三部书整体上是分,但局部也有合,如每部书都对安全性(感度)问题进行综述,通过总结和升华,体现分中有合,例见撞击感度的量子化学判据综述文章(Chen Z. X., Xiao H. M. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39: 487-495.)。总之,在科教活动中,我们顺应分久必合,合久必分之大势,正确认识和处理分中有合,合中有分的规律和细节;科学有序地进行分解剖析,综合归纳,即从哲学高度正确地加以指导,所以有利于快出人才,多出成果。

把分合大势和分合法则推广于整个自然界和人类社会,若能审时度势,分合有序,管控有度,则可实现天人合一,共同发展,和谐发展;反之,如果违背历史发展规律,失度无序放任地进行分与合,疏于管控,小则出实验和爆炸事故,中则破坏环境,断送友好持续发展,大则引发大战,导致天人共愤。

肖鹤鸣,朱卫华,肖继军,王桂香

南京理工大学化工学院分子与材料计算研究所

e-mail: xiao@mail.njust.edu.cn