

文章编号: 1006-9941(2017)07-0557-07

局部高温诱发 CL-20/TNT 共晶炸药内反应流传播的 ReaxFF 分子动力学模拟

刘 海^{1,2}, 杨 镇², 何远航²

(1. 中国空气动力研究与发展中心超高速空气动力研究所, 四川 绵阳 621000; 2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 为了更好地理解含能材料热点火以及热点成长现象和机理, 采用基于第一性原理的 ReaxFF 反应力场分子动力学方法模拟了 CL-20/TNT 共晶炸药内反应流传播的时空行为和初始化学反应过程。通过 NVT 系统和 Berendsen 温度耦合方法对含能材料两端连续快速加热并维持在高温条件激发反应流的产生和传播, 并采用两种不同的热载荷 (3000, 4000 K) 比较温度差异对初始热分解速率的影响。两端热载荷为 4000 K 时, 热冲击传播过程中粒子瞬时平均速率可达 $0.5 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 高于 3000 K 时的情况。于此同时, 两端高温将引发含能材料逐渐发生分解反应, 同温度条件下, 共晶中 CL-20 的分解速率高于 TNT。另外, 热载荷温度越高, 共晶完全分解所需的时间越少。产物识别分析显示, CL-20/TNT 共晶热分解的主要产物为 NO_2 , NO , H_2O , N_2 , CO , CO_2 , HONO , H_2O_2 , CHON , H_2N , CH_2O , 其中, NO_2 是初始热分解产物, 而最终产物为 N_2 , CO_2 和 H_2O 。

关键词: 反应力场; 反应流; 分子动力学; CL-20/TNT 共晶炸药

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.005

1 引 言

当前共晶技术已广泛应用于生物、医药等领域^[1], 而在含能材料领域的研究尚处于起步阶段。含能材料的应用水平多依赖于其本身的密度、熔点、分子结构等, 且共晶材料的属性可以明显地异于原始单一组分及各组分的物理混合物, 因此通过共晶技术可以“取长补短”地修饰当前单一组分含能材料的不足, 如感度低, 稳定性好但爆压低; 或较好的能量输出, 如高爆压、高爆速等, 但摩擦、撞击感度高等物性的含能材料。

尽管有很多的潜在替代品, 但三硝基甲苯 (TNT) 仍是非常重要的军用炸药, 因为其价廉、对冲击和摩擦均不敏感且易于制备, 而相对较低的爆速和爆压则制约了其在高能战斗部中的应用。六硝基六氮杂异伍兹烷 (HNIW, CL-20) 是具有笼型的高能量密度材料, 爆速和爆压均明显优于 TNT, 但其安定性不够理想, 感度较高, 因此没有能够得到广泛应用。共晶技术在含能材料领域的应用可以修正这种单一组分表现出的不

足。当前已经实现 CL-20/TNT^[2-3], CL-20/HMX (环四甲撑四硝胺)^[4-5], CL-20/BTF (苯并三唑咱氧化物)^[6] 共晶以及 HMX/TATB (三氨基三硝基苯) 共晶^[7-9], 并且实验分析显示, 共晶炸药具有较理想的能量输出和安定性。

含能材料晶体高温热分解过程研究的意义, 在于通过对含能材料整体施加爆轰柴普曼-柔格 (Chapman-Jouguet, CJ) 点温度从侧面分析反应区内的化学反应动力学机制^[10-12]。而含能材料的热点火过程则使得初始热量集中在某一区域。一旦局部高温诱发的燃烧加速并形成带有冲击波阵面的剧烈化学反应, 爆轰则将快速的建立起来。面对含能材料热点火而提出的局部高温引发的化学反应, 进而形成的反应流成长和传播问题, 可以为预测含能材料非冲击起爆以及爆轰反应区的性质提供帮助^[13]。当前利用分子动力学对局部高温引发热传播问题模拟的对象主要集中于金属材料^[14-16], 而局部高温诱发含能材料内反应流成长和传播的研究还相对较少^[17-18]。Zhou 通过原子模拟程序 GRASP (General Reactive Atomistic Simulation Package) 研究了 HMX 在热冲击和单轴压缩-热冲击耦合作用下的热力学及化学反应问题^[17]。Sergeev 结合 ReaxFF 分子动力学方法通过对季戊四醇四硝酸酯 (PETN) 含能材料局部施加高温模拟了热点 (hot spot) 成长过程中热流传播及化学反应情况, 模拟结果表明 PETN 中热点温度为

收稿日期: 2016-07-02; 修回日期: 2016-12-05

基金项目: “十三五”装备预研领域基金资助 (6140656020204)

作者简介: 刘海 (1985-), 男, 助理研究员, 主要从事爆炸与冲击动力学研究。e-mail: liumy2016@163.com

通信联系人: 何远航 (1964-), 男, 教授, 主要从事爆炸与冲击动力学研究。e-mail: heyuanhang@bit.edu.cn

2000 K 时, 热流传播速度最大为 $0.32 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ [18]。

当前 ReaxFF 分子动力学在极端条件下含能材料的物理化学响应方面做了很多卓有成效的工作 [19-22], 其高能炸药热分解领域已经在初始化学反应路径和化学反应动力学方面提供定量的描述; 冲击起爆的 ReaxFF 分子动力学模拟也正在宏观爆速、爆压、爆轰波结构, 以及微观分子振动模态, 能量激发—发展—传播方面为爆轰过程提供信息, 并且 ReaxFF 势函数本身也在不断的完善中, 增加长程修正项 (E_{lg}) 的 ReaxFF/lg 势函数在平衡密度计算方面具有优越性 [23], 当前的 ReaxFF/lg 势函数已经在含能材料领域得到了很好的应用 [24-25]。采用大规模原子分子并行模拟器 (Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, LAMMPS) 同时结合 ReaxFF/lg 势函数分

析了 CL-20/TNT 共晶炸药内局部高温诱发反应流传播的时空行为以及化学反应情况, 利用此结果可为含能材料热点火以及热点成长等问题提供参考。

2 模型及计算细节

CL-20/TNT 共晶初始单胞结构来自剑桥结构数据库 (Cambridge Structural Database, CSD) [26], 单胞内 CL-20 和 TNT 的分子数量比为 1 : 1, 初始密度为 $1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。为了充分观察局部高温诱发反应流成长和传播的时空行为, 构建 $20 \times 2 \times 1$ 条形超胞, $x/y/z$ 方向的尺寸依次为 193.4832 \AA , 38.738 \AA , 24.6898 \AA 。超晶胞内共含有 640 个分子, 其中 CL-20 和 TNT 各为 320 个, 体系内总计 18240 个原子。CL-20/TNT 共晶结构以及物理模型如图 1 所示。

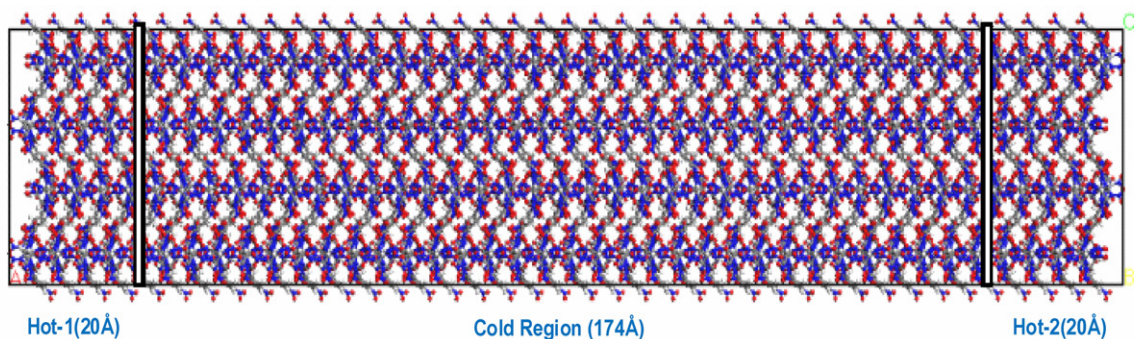


图 1 晶体结构及物理模型

Fig.1 Crystal structure and physical model

首先将初始共晶晶胞通过结构优化, 获得最低能量的晶体结构。随后通过 NVE 系综, 同时结合 Berendsen 温度耦合方法调整系统温度与外界热浴保持一致, 这里外界热浴设定为 300 K, 弛豫 10 ps 后获得常温下的晶格结构。其次, 将 CL-20/TNT 沿 x 方向分为三个区域: Hot-1, Hot-2 和 Cold 区, 如图 1 所示。其中 $0 \sim 20 \text{ \AA}$ 为 Hot-1 区, 含有 1888 个原子, $173.4832 \sim 193.4832 \text{ \AA}$ 为 Hot-2 区, 此区域内共有 1892 个原子, 这两个区域沿 x 方向分别位于 CL-20/TNT 共晶晶胞的两端, 并在上述区域施加高温, 其空间尺寸均为 $20 \text{ \AA} \times 38.738 \text{ \AA} \times 24.6898 \text{ \AA}$, 而 $20 \sim 173.4832 \text{ \AA}$ 为 Cold 区, 总计含有 14460 个原子。区域划分完毕后, 对 Hot-1 和 Hot-2 区同时施加 3000 K 热浴, 快速的温升及温度控制将引发化学反应流的传播。为了控制温度在目标值附近波动, 这里采用 Berendsen 温度耦合方法进行控温, 同时外界热浴和系统温度耦合的特征时间为 50 fs。而中间 Cold 区

则采用 NVE 系综保持能量守恒。为了研究温度差异对含能材料初始热分解速率以及反应流传播规律的影响, 另外一组则针对 Hot-1 和 Hot-2 区同时施加 4000 K 热浴, Cold 区仍通过 NVE 系综保持能量守恒, 其他参数设置相同。两组模拟的时间步长为 0.1 fs, x 方向为固定边界条件, 而 y, z 方向均为周期边界条件, 模拟时间持续 100 ps。

3 共晶炸药内反应流传播的时空响应

3.1 局部高温诱发反应流形成的温度剖面

为了分析局部高温诱发共晶炸药内反应流的传播情况, 这里采用分层技术 [27] 对 Cold 区域沿 x 方向 ($20 \sim 173.4832 \text{ \AA}$) 进行一维空间划分。将 Cold 区域分为 153 层, 每层厚度约为 1 \AA , 并且随时间输出各剖面的热力学以及动力学参数。

图 2 是两端热载荷为 3000 K 时, 不同时刻 Cold 区各剖面的温度分布情况。对整体处于常温条件

(300 K) 的 CL-20/TNT 的两端(Hot-1, Hot-2 区)施加高温热载荷后, Hot-1 和 Hot-2 区快速升温, 在升温的过程中, Hot 区内含能材料分子快速发生分解反应 (CL-20和 TNT 热分解演化曲线请见 (图 5a, 图 5b)), 热量由两端向中间 Cold 区传递形成热-机械波^[17]。热量的传递使得 Cold 区域两端形成温度梯度(2800 ~ 400 K), 但在 Cold 区两端明显的温度梯度区域内, 并不会均发生热分解反应, 因为低温区(400 K) 内的含能材料分子, 在前 10 ps, 不会发生分解反应。原因可参照 Goddard 对实验室密度(1.68 g · cm⁻³) RDX 进行 1200 K 高温热分解模拟时的情况, 结果显示在 100 ps 后, 热分解反应才开始^[28]。而 CL-20/TNT 共晶在 2800 K 高温下, 前 10 ps 内, 分解反应已经开始^[29]。所以 Cold 区内化学反应的剧烈程度由外向内依次递减。

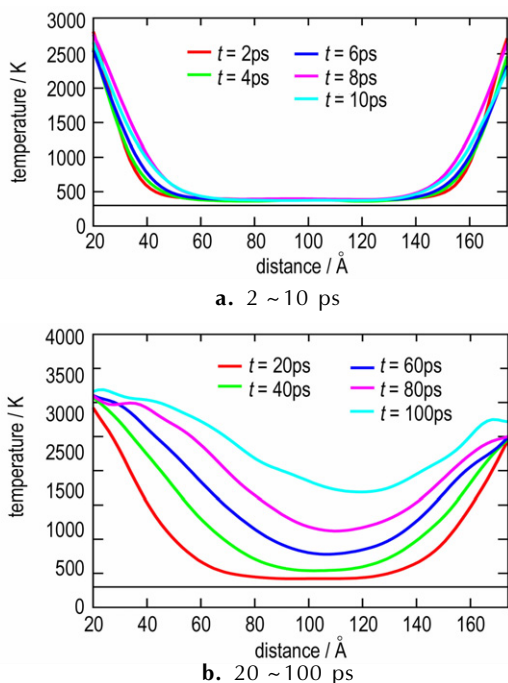


图 2 热载荷为 3000 K 时不同时刻 Cold 区的温度剖面
Fig. 2 Temperature profile of cold region with the hot region of 3000 K at different time

在 0 ~ 10 ps 内, Hot 区在升温的过程中由于热传导作用不断的向 Cold 区传递热量, 而使得 Hot 区的温度并没有很快上升至目标温度(3000 K), 而是在 Cold 区两端沿 x 方向 40 Å 宽的范围内形成 2800 ~ 400 K 的温度梯度, 在 Cold 区域沿 x 方向 60 ~ 140 Å 的范围内, 温度基本维持在 400 K 左右, 并且 Cold 区两端的温度梯度基本对称。随着热量由两端不断的向中间区域传递, Cold 区的温度也逐渐的上升, 在 20 ~ 80 ps 内, Cold 区左端的温度逐渐上升并维持在 3000 K 左

右, 而 Cold 区右端的温度则在 2500 ~ 2800 K 范围内波动, 并且在 20 ~ 100 ps 期间, Cold 区的温度梯度等呈不对称分布, 至模拟结束时 (t=100 ps), 整个 Cold 区内的“低温区”出现在 120 Å 处, 温度约为 1800 K。出现这种不对称分布现象的可能原因为: 反应流传播过程中, Cold 区两端粒子往复运动致使两端高温区域温度波动进而影响反应流传播的结果。

3.2 粒子密度分布

图 3 为两种热载荷条件下(3000, 4000 K) 反应流

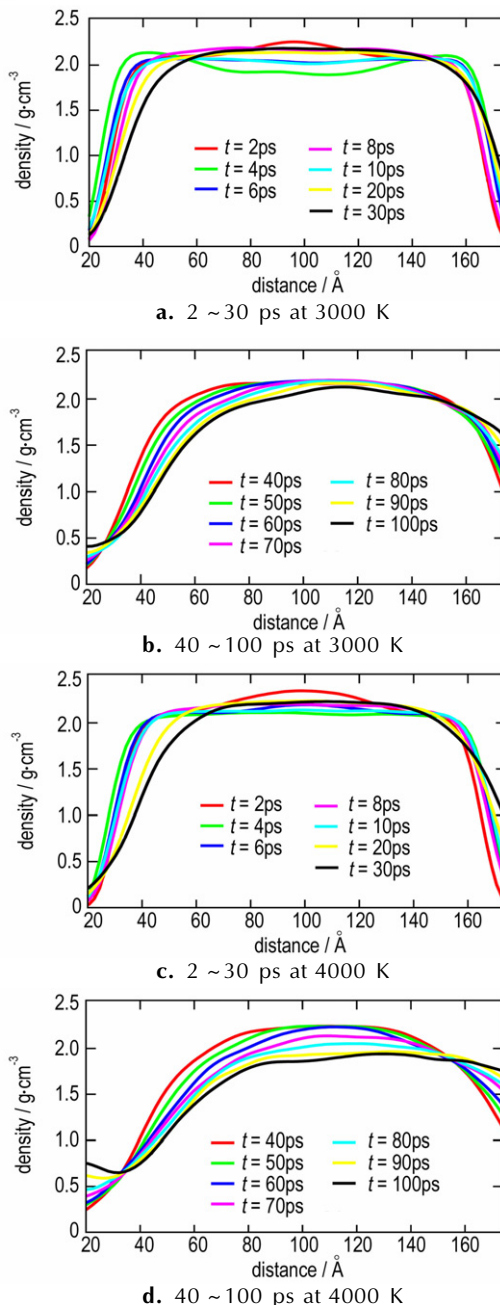


图 3 不同热载荷下不同时刻 Cold 区内的密度剖面
Fig. 3 Density profiles of Cold region at different time and different hot region

传播过程中不同时刻 Cold 区的一维密度分布图。在 2 ps 时刻, Cold 区中间部分存在一个相对较高的密度区, 并且热载荷为 4000 K 时, 在 Cold 中间区域形成的高密度区范围 (70 ~ 130 Å) 大于 3000 K 时的情况 (90 ~ 110 Å), 但是高密度区的峰值基本相同, 均为 $2.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。而此时 Cold 区两端的密度仅为 $0.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。由于局部高温使得 Cold 区两端的粒子向中间运动且形成相向的热-机械波, 两波相遇后开始反向运动, 反向运动的热-机械波将使得 Cold 区域中间部分拉伸而降低密度。因此在 4 ps 时, 热载荷为 3000 K 时中间区域的密度降至约 $1.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 热载荷为 4000 K 时 Cold 区中间区域的密度则为约 $2.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 热-机械波相向碰撞—反向运动引发粒子来回震荡, 如此往复, 直到机械能完全转化为热能, 并且通过 Cold 区中间区域密度的变化可以看出此过程所需的时间约为 20 ps。两端的温度差异致使 Cold 区域内未分解的含能分子整体向右偏移, 而使得密度逐渐出现不对称, 并且随着这种效应的累积, 至 30 ps 时, 两端密度出现明显的不对称。相比于热在金属内传递的直接传递过程, 压缩及膨胀体现了热在含能材料内传播的波动性。

3.3 粒子运动的速度剖面

图 4 为反应流传播过程中 Cold 区内粒子平动速度的剖面图。两端热载荷为 3000 K 时, 在 2 ps 时刻, CL-20/TNT 内沿 x 方向 60 Å 和 140 Å 处, 粒子瞬时平动速率最大, 沿 x 正方向分别为 $+0.4 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $-0.4 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。当热载荷为 4000 K 时, 通过 2 ps 和 8 ps 时的粒子瞬时速度剖面可以看出, Cold 区内两端粒子的压缩和膨胀的程度相比 3000 K 时的情况更为剧烈。同样在 2 ps 时刻, Cold 区内约 150 Å 处粒子的速度达到 $-0.5 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。图 4 直观反映了局部温度热点向含能材料内传输热量的过程中, 各剖面内的粒子首先往复运动, 而后动能逐渐衰减至受热后的振动状态而表现出较小速度波动的过程 (3000 K: 粒子由 $0.4 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 衰减至振动模态; 4000 K: 粒子由约 $0.5 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 衰减至振动模态)。Zhou 在对 HMX 的研究中, 局部热点温度为 3000 K 时, HMX 内粒子前期往复震荡过程中, 粒子的速度变化为 $0.5 \sim 0.1 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ [17]。

3.4 高温诱发化学反应的产物识别分析

基于键级 (Bond Order, BO) 理论的产物识别方法为定量分析极端条件下含能材料的初始化学反应路径提供了支撑。反应流传播过程中, 晶胞内的分子在高温作用下不断的分解形成各种分子碎片。这里, 当

任意两个分子碎片中的任意两个原子构成的原子对的键级 ≥ 0.3 时, 则认为新的产物生成 [30]。

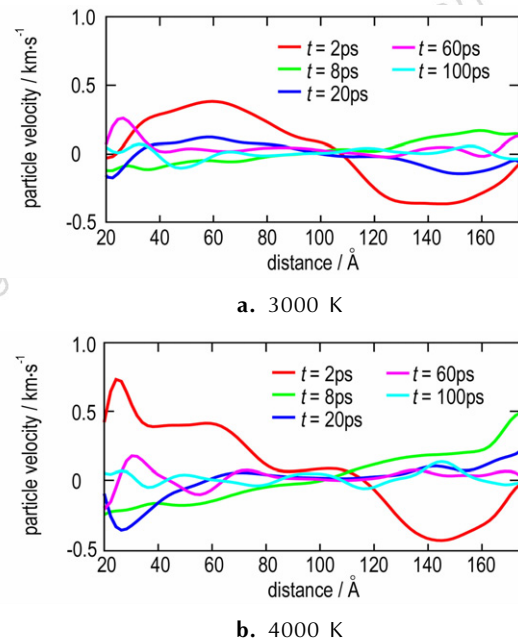
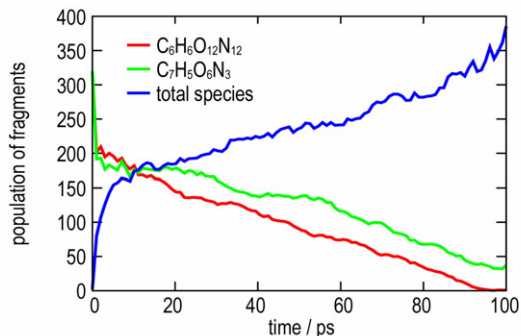


图 4 Cold 区内粒子的瞬时速度剖面

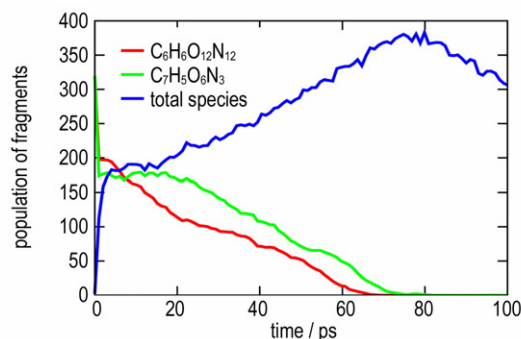
Fig. 4 Particle velocity profiles of Cold region

图 5 为局部高温引发 CL-20/TNT 初始化学反应随时间的演化情况。其中图 5a 和图 5b 为两种热载荷条件下 CL-20 和 TNT 以及总物种数量随时间的变化。在两端施加热浴后, 两端 Hot 区的 CL-20 和 TNT 随着温度的快速上升而迅速分解, 并且温度上升至高温的时间尺度约为 1 ps。3000 K 热载荷条件下, 1 ps 后, 体系内的 CL-20 和 TNT 由初始的 320 个分解至约 200 个; 而升至 4000 K 时, CL-20 和 TNT 分解至 200 个和 180 个, 并且此过程中系统的新物种数量呈直线上升。随后, 随着反应流的传播, CL-20 和 TNT 逐渐分解。由于 CL-20 的感度高于 TNT [5], 因此, 两种热载荷条件下, 反应流传播过程中 CL-20 的分解速率一直高于 TNT。当热载荷为 3000 K 时, CL-20 完全分解的时间尺度约为 92 ps, 而至模拟结束时, 体系内仍有约 45 个 TNT 分子未发生分解, 此时, Cold 区域内的最低温度约为 1800 K。当热载荷温度为 4000 K 时, 由于反应流传播速度明显高于 3000 K 时的情况, 因此 CL-20 和 TNT 的完全分解的时间尺度显著变短, 且分别为 65 ps 和 70 ps。对比图 5a 与图 5b 可以看出当 CL-20 和 TNT 分解完毕时, 体系内的新物种数量均达到峰值, 并且两种温度载荷下, 新物种的峰值数量几乎相同 (约 380 种)。当热载荷为 4000 K 时, 物种

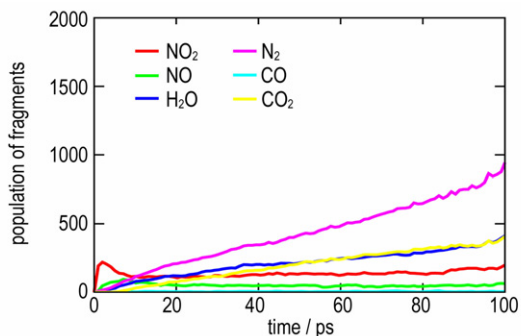
的数量达到峰值后,随着系统内的平均温度进一步升高,初级分解反应形成的小分子碎片逐渐聚合,进而形成最终产物而导致物种的数量开始衰减。



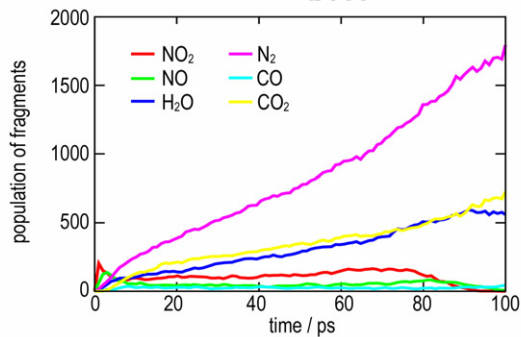
a. evolution curves of CL-20 and TNT molecule and total number of species at 3000 K



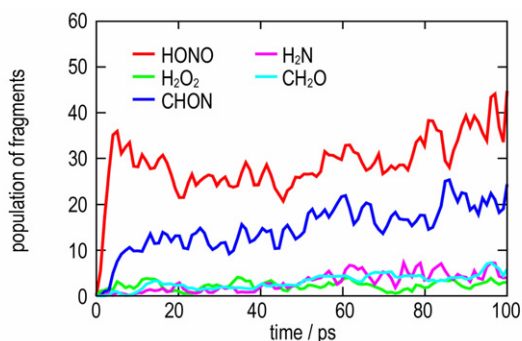
b. evolution curves of CL-20 and TNT molecule and total number of species at 4000 K



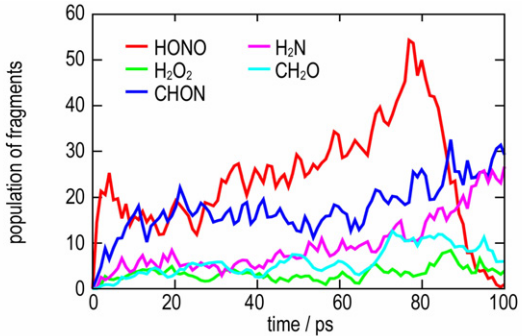
c. evolution of NO₂ and NO and final products at 3000 K



d. evolution of NO₂ and NO and final products at 4000 K



e. evolution of intermediate at 3000 K



f. evolution of intermediate at 4000 K

图 5 高温诱发 CL-20/TNT 共晶初始化学反应的产物分布
Fig. 5 Initial chemical products of CL-20/TNT co-crystal decomposition induced by hot spots

初始化学反应路径显示,NO₂是共晶早期热分解的主要产物,并且其出现峰值的原因主要是由于热区(Hot-1 和 Hot-2 区)快速升温过程中,CL-20 和 TNT 中 N—NO₂ 键和 C—NO₂ 键的断裂^[29]。Jerzy 利用从头算方法模拟 1500 ~ 3000 K 条件下 CL-20 单分子热分解过程,其结果显示 CL-20 初始热分解反应步骤为 CL-20 → (C₆H₆N₆)(NO₂)₍₀₋₂₎ + (4-6)NO₂^[31], Ronnie 通过 DFT 计算显示 C—NO₂ 键断裂是 TNT 初始热分解的主要路径之一^[32]。NO 分布规律与 NO₂ 相似,但数量上整体小于后者,这是由于次级反应中 NO₂ 参与 NO₂ + H → NO + OH 反应的结果,另外, TNT → R—O—N=O → R—O + NO 也是形成 NO 的一个重要来源。NO₂ + H → HONO 反应是 HONO 的直接来源,随后 HONO 会进一步分解形成 NO 和 OH,随着反应流的传播,NO₂, NO 和 HONO 三者还存在 NO₂ + H → HONO → NO + OH 的反应过程,直至晶胞内的 CL-20 和 TNT 分子完成初始分解反应。结合图 5b 和图 5f,当 CL-20 和 TNT 上的硝基不再支撑 NO₂ + H → HONO 反应步骤时,HONO 分解形成 OH,而 OH 进一步吸引 H 原子快速参与到形成稳定 H₂O 分子的反应中,而使得 HONO 逐渐消耗完毕。

CO₂的形成主要来自于芳香环的断裂,产生的CHON和CH₂O反应并形成CO,CO与O原子结合形成稳定的CO₂分子。N₂主要来源于(1)CL-20和TNT上—NO₂键断裂后,发生NO₂+H→NO+OH,而NO上的O和OH或H原子结合进一步形成H₂O,或和CO结合形成CO₂,而N,N原子结合形成N₂; (2)CL-20笼状主环断裂形成部分N—NO₂基团,随后两个基团结合形成N₂和NO₂,而NO₂进一步参与到NO₂+H→NO+OH反应中。对比图5c与图5d可看出,局部高温诱发CL-20和TNT共晶化学反应最终的产物为N₂,CO₂和H₂O,这与CL-20/TNT共晶高温热分解得到的结果一致^[29]。

4 结论

对CL-20/TNT晶体两端施加高温热载荷,模拟了局部高温在含能材料内引发反应流成长和传播的时空响应,并定量的揭示了初始化学反应情况。模拟结果表明:

(1) 相比于高温在金属内传递,此过程主要分为两个阶段:①热-机械波传播使得Cold区内两端粒子向中心往复运动而出现密度梯度,并且前期粒子运动速度为百米量级。随着热-波机械波的反复碰撞、衰减,粒子动能逐渐转化为热能,而最终处于振动状态而呈现较小的速度波动。②含能分子在热传递的过程中而逐渐发生分解反应,并且上述两个过程均紧密的依赖于两端的热载荷大小。

(2) 温度的差异作用表现在反应流的传播速度方面,这将直接影响粒子往复运动的速度以及CL-20和TNT的分解速率,另外NO₂和N₂,H₂O,CO₂分别是局部高温诱发共晶炸药热分解的初始产物和最终产物。

含能材料的爆轰过程涉及复杂的物理、化学以及流体动力学问题。当前已经出现利用ReaxFF反应力场模拟极端条件下数百万原子体系内化学反应的研究成果。未来应当在反应模型、计算能力、势函数、化学反应动力学和力学相结合的交叉学科理论等方面共同努力,详细的了解含能材料能量释放的时空分布及其与外界条件,材料参数,力学运动耦合关系的细节,并期待从原子水平上揭示极端条件下真实含能材料热解、燃烧以及爆轰的本质。

参考文献:

[1] Thomas J M. Crystal engineering: origins, early adventures and some current trends[J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13 (13):

4304–4306.

- [2] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(38): 8960–8963.
- [3] 杨宗伟, 张艳丽, 李洪珍, 等. CL-20/TNT共晶炸药的制备、结构与性能[J]. *含能材料*, 2012, 20(6): 674–679.
YANG Zong-wei, ZHANG Yan-li, LI Hong-zhen, et al. Preparation, structure and properties of CL-20/TNT cocrystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 674–679.
- [4] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: A 2:1 cocrystal of CL-20: HMX[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311–4314.
- [5] 孙婷, 刘强, 肖继军, 等. CL-20/HMX共晶及其为基PBX界面作用和力学性能的MD模拟研究[J]. *化学学报*, 2014, 72(9): 1036–1042.
SUN Ting, LIU Qiang, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics simulation of interface interactions and mechanical properties of CL-20/HMX cocrystal and its based PBXs[J]. *Acta Chim Sinica*, 2014, 72(9): 1036–1042.
- [6] YANG Z W, LI H Z, ZHOU X Q, et al. Characterization and properties of a novel energetic-energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11): 5155–5158.
- [7] WEI C X, HUANG H, DUAN X H, et al. Structures and properties prediction of HMX/TATB co-crystal[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 416–423.
- [8] SHEN J P, DUAN X H, LUO Q P, et al. Preparation and characterization of a novel cocrystal explosive[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(5): 1759–1765.
- [9] 卫春雪, 段晓惠, 刘成建, 等. 环四甲撑四硝酸/1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯共晶炸药的分子模拟研究[J]. *化学学报*, 2009, 67(24): 2822–2826.
WEI Chun-xue, DUAN Xiao-hui, LIU Cheng-jian, et al. Molecular simulation on co-crystal structure of HMX/TATB[J]. *Acta Chim Sinica*, 2009, 67(24): 2822–2826.
- [10] ZHOU T T, HUANG F L. Effects of defects on thermal decomposition of HMX via ReaxFF molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 115: 278–287.
- [11] Rom N, Hirshberg B, Zeiri Y, et al. First-principles-based reaction kinetics for decomposition of hot, dense liquid TNT from ReaxFF multiscale reactive dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(41): 21043–21054.
- [12] Furman D, Kosloff R, Dubnikova F, et al. Decomposition of condensed phase energetic materials: interplay between uni- and bimolecular mechanisms[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(11): 4192–4200.
- [13] Levesque G, Vitello P, Howard W. Hot spot contributions in shocked high explosives from mesoscale ignition[J]. *J Appl Phys*, 2013, 113: 233513.
- [14] XIA R H, TIAN X G, Shen Y P. MD simulation of a copper rod under thermal shock[J]. *Acta Mech Sin*, 2010, 26: 599–604.
- [15] FU B Q, LAI W S, YUAN Y, et al. Molecular dynamics study of thermal stress and heat propagation in tungsten under thermal shock[J]. *Chin Phys B*, 2013, 22(12): 126601.
- [16] XIA R H, TIAN X G, SHEN Y P, et al. Molecular dynamics simulation of thermoelastic coupling characteristic for low-dimensional nano-rod under thermal shock[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 581–582: 444–447.
- [17] ZHOU T T, SONG H J, LIU Y, et al. Shock initiated thermal

- and chemical responses of HMX crystal from ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(27): 13914–13931.
- [18] Yanilkin A V, Sergeev O V. Molecular dynamics simulation of combustion front propagation in a PETN single crystal[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2014, 50(3): 323–332.
- [19] Nomura K I, Kalia R K, Nakano A, et al. Dynamic transition in the structure of an energetic crystal during chemical reactions at shock front prior to detonation [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(14): 148303.
- [20] ZHANG L Z, Zybin S V, Duin A C T, et al. Modeling high rate impact sensitivity of perfect RDX and HMX crystals by ReaxFF reactive dynamics[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28: 92–127.
- [21] WEN Y S, XUE X G, ZHOU X Q, et al. Twin Induced sensitivity enhancement of HMX versus shock; a molecular reactive force field simulation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(46): 24368–24374.
- [22] Wood M A, van Duin A C T, Strachan A. Coupled thermal and electromagnetic induced decomposition in the molecular explosive α -HMX; a reactive molecular dynamics study[J]. *J Phys Chem A*, 2014, 118(5): 885–895.
- [23] LIU L C, LIU Y, Zybin S V, et al. ReaxFF-Ig: Correction of the ReaxFF reactive force field for london dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(40): 11016–11022.
- [24] 宋华杰, 周婷婷, 黄风雷, 等. 低压长脉冲载荷下 β -HMX 单晶滑移系的微观物理化学响应[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(11): 2024–2034.
- SONG Hua-jie, ZHOU Ting-ting, HUANG Feng-lei, et al. Microscopic physical and chemical responses of slip systems in the β -HMX single crystal under low pressure and long pulse loading [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2014, 30(11): 2024–2034.
- [25] ZHOU T T, Zybin S V, LIU Y, et al. Anisotropic shock sensitivity for β -octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine energetic material under compressive-shear loading from ReaxFF-Ig reactive dynamics simulations[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(12): 124904.
- [26] <http://www.ccdc.cam.ac.uk> (accessed Feb 24, 2013).
- [27] Budzien J, Thompson A P, Zybin S V. Reactive molecular dynamics simulations of shock through a single crystal of pentaerythritol tetranitrate [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(40): 13142–13151.
- [28] Strachan A, Kober E M, Van Duin A C T, et al. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics[J]. *The Journal of Chemistry Physics*, 2005, 122(5): 054502.
- [29] 刘海, 李启楷, 何远航. CL-20-TNT 共晶高温热解的 ReaxFF/Ig 反应力场分子动力学模拟[J]. *物理学报*, 2013, 62(20): 208202.
- LIU Hai, LI Qi-kai, HE Yuang-hang. Pyrolysis of CL-20/TNT co-crystal from ReaxFF/Ig reactive molecular dynamics simulations [J]. *Acta Phys Sin*, 2013, 62(20): 208202.
- [30] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396–9409.
- [31] Isayev O, Gorb L, Qasim M, et al. Ab Initio molecular dynamics study on the initial chemical events in nitramines; thermal decomposition of CL-20[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112: 11005–11013.
- [32] Cohen R, Zeiri Y, Wurzburg E, et al. Mechanism of thermal unimolecular decomposition of TNT (2,4,6-trinitrotoluene): A DFT Study[J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 11074–11083.

Reactive Flow Propagation in CL-20/TNT Co-crystal Explosive Induced by Local High Temperature Zones: ReaxFF Molecular Dynamics Simulations

LIU Hai^{1,2}, YANG Zhen², HE Yuan-hang²

(1. *Hypervelocity Aerodynamic Institute, China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang 621000, China*; 2. *State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

Abstract: In order to understand the phenomenon and mechanism of thermal ignition and hot spots growth in energetic materials, spatiotemporal behaviors of thermal shock propagation in CL-20/TNT co-crystal and initial chemical reaction process were studied by first principles based ReaxFF reactive force field molecular dynamics simulations. Thermal shock mechanical wave induced by continuous fast heating of two ends in energetic materials and keeping it at high temperatures combining NVT ensemble and Berendsen temperature coupling method. In addition, two kinds of high temperature conditions (3000, 4000 K) were set up to study the influence of temperature difference on the initial thermal decomposition rate. When thermal loading is 4000 K, particle instantaneous translation rate can reach $0.5 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ in early thermal shock propagation process, higher than the situation of 3000 K. At the same time, high temperature will lead co-crystal energetic materials decomposition. Here, molecule recognition algorithm is used to analyze the initial products and species. The decomposition rate of CL-20 is higher than that of TNT in the thermal shock propagation process under two kinds of thermal loading. The higher temperature of the thermal loading, the less time required to completely decompose. Product identification analysis shows that the main products of CL-20/TNT thermal decomposition are NO_2 , NO , H_2O , N_2 , CO , CO_2 , HONO , H_2O_2 , CHON , H_2N , CH_2O , where, NO_2 is the early initial thermal decomposition product, N_2 , CO_2 and H_2O are the final products.

Key words: ReaxFF reactive force field; reactive flow; molecular dynamics; CL-20/TNT co-crystal explosive

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.005