

文章编号: 1006-9941(2018)06-0464-07

## CL-20 及其共晶炸药热力学稳定性与爆轰性能的理论研究

张蕾<sup>1</sup>, 赵艳红<sup>2</sup>, 姜胜利<sup>1</sup>, 余一<sup>1</sup>, 王星<sup>1</sup>, 赵寒月<sup>1</sup>, 李重阳<sup>3</sup>, 陈军<sup>1,2</sup>

(1. 中国工程物理研究院高性能数值模拟软件中心, 北京 100088; 2. 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088;

3. 湘潭大学材料科学与工程学院, 湖南湘潭 411105)

**摘要:** 基于自主研发的第一性原理软件研究了六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 炸药五种晶相、苯并三氧化咪唑 (BTF) 炸药晶体及 CL-20/BTF 共晶炸药结构的热力学稳定性、力学性能和爆轰性能。研究表明, 弱氢键的静电吸引作用使 CL-20/BTF 共晶的分子间结合能相对于无氢 BTF 晶体增加 39%, 提升了共晶结构的热力学稳定性并较大地改变了其体弹模量和声速等力学性能。CL-20/BTF 共晶虽与纯 BTF 晶体有相近的密度, 但由于共晶的氧平衡系数得到优化, 因此其爆压、爆速分别相对提高约 11%、5%; 与  $\beta$ -CL-20 晶体相比, 共晶的密度与氧平衡均有所下降, 因而其爆压、爆速分别相对下降约 15%、6%。设计新型钝感共晶炸药应避免共价键强度极弱的分子和具有高密度振动谱特征峰的结构, 应有效利用氢键对分子空间堆积的热力学稳定效应, 同时适量控制氢元素含量以保障炸药的高能量密度。

**关键词:** 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20); 共晶; 分子相互作用; 宏观物性; 爆轰性能

**中图分类号:** TJ55; O74; O641.12+1; O414

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.001

### 1 引言

共晶设计理念是从分子层面混合两种或多种高能炸药, 并将分子按照一定规则堆积排列, 在保持炸药高能密度的基础上改善其感度。然而多数共晶炸药虽在不同程度上改善了原有炸药晶体的密度<sup>[1]</sup>、热稳定性<sup>[2]</sup>, 降低了撞击感度<sup>[3-4]</sup>, 却多以牺牲爆轰性能为代价。如三硝基甲苯 (TNT) 与非含能材料分子合成共晶必定降低其能量密度<sup>[1]</sup>; 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮/5,6,7,8-四氢四唑并三嗪 (NTO/TZTN), 六硝基六氮杂异伍兹烷/*N*-甲基吡咯烷酮/水 (CL-20/NMP/H<sub>2</sub>O), 六硝基六氮杂异伍兹烷/二硝基苯 (CL-20/DNB), 六硝基六氮杂异伍兹烷/三硝基甲苯 (CL-20/TNT) 等含能-含能共晶炸药的能量密度相对于 NTO 或 CL-20 晶体均有较大损失<sup>[1, 3-5]</sup>。直到 2:1 六硝基

六氮杂异伍兹烷: 奥克托金 (CL-20: HMX) 共晶炸药的合成打破以上成规<sup>[6]</sup>, 该共晶具有类 CL-20 炸药的威力和类 HMX 炸药的安全性, 为新型钝感、高能共晶炸药的设计带来希望。

CL-20 是一种脂肪族化合物, 具有较低的碳-硝酸配比, 是迄今发现威力最强的高能炸药 (16 倍 TNT)<sup>[7]</sup>, 然而由于其造价高、感度高、晶相热力学不稳定性 ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\zeta$ 、与  $\varepsilon$  相) 等问题, 使该炸药一直无法投入实际应用<sup>[8-14]</sup>。苯并三氧化咪唑 (BTF) 是一种芳香族无氢化合物, 是商用爆炸威力最强的炸药之一。为此, 本研究基于自主研发的第一性原理软件 High Accuracy atomistic Simulation for Energetic Materials (HASEM) 研究了 CL-20 炸药五种晶相、BTF 炸药晶体及 CL-20/BTF 共晶炸药结构的热力学稳定性、力学性能和爆轰性能, 以期新型高能、钝感共晶炸药的设计提供理论依据。

### 2 计算方法

所有的第一性原理计算均采用自主研发的 HASEM 软件<sup>[15-18]</sup>, 采用 GGA-PBE 交换关联泛函和模守恒赝势, 该方法描述分子间弱相互作用能及含能材料晶体结构的可置信性已在本课题组前期工作中进行了详细验证<sup>[15, 19]</sup>。CL-20 具有五种晶体相, 如图 1

收稿日期: 2017-09-25; 修回日期: 2018-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (11604017), 国防基础科研核科学挑战专题 (TZT2017-D2-HT013), 国家重点研发计划 (2017YFB0202403)

作者简介: 张蕾 (1985-), 女, 副研究员, 主要从事含能材料物性研究、方法建设和软件开发研究。e-mail: zhang\_lei@iapcm.ac.cn

通信联系人: 陈军 (1969-), 男, 研究员, 主要从事 PBX 炸药物性计算方法和材料损伤多尺度数值模拟方法的系统建立, 深入开展炸药物性和损伤动力学行为研究。e-mail: jun\_chen@iapcm.ac.cn

所示,分别为 $\alpha^{[20]}$ 、 $\beta^{[20]}$ 、 $\gamma^{[21]}$ 、 $\zeta^{[22]}$ 、与 $\varepsilon^{[21]}$ 。其中 $\alpha$ 相为水化物,其晶体结构取决于水分子在 $\gamma$ -CL-20分

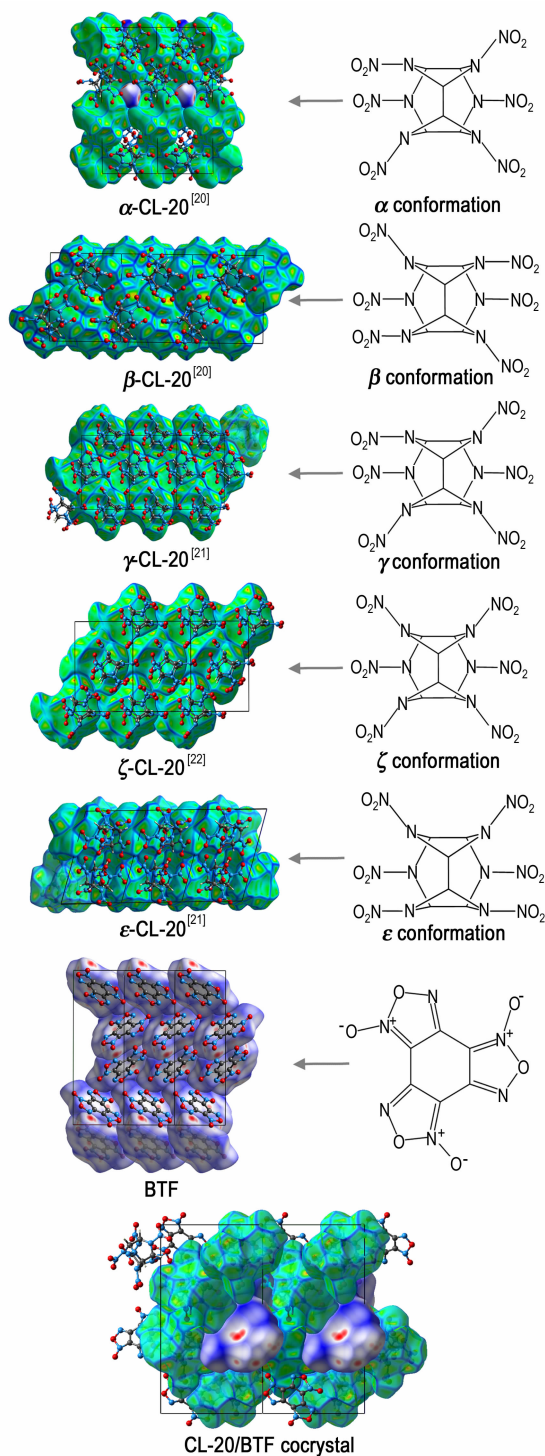


图1 CL-20 五种晶相、BTF 晶体及 CL-20/BTF 共晶的晶体堆积结构及其组成分子的结构图

Fig. 1 3D crystal packing structures of pure CL-20 crystal (in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\zeta$ -, and  $\varepsilon$ -polymorph), pure BTF crystal, and CL-20/BTF cocrystal with the chemical diagrams of each constituent molecule

子空洞中的填充比例和填充位置。本研究将水分子均匀填充至 $\alpha$ 相的空洞中,具有 $P21$ 对称性。其余四种 CL-20 晶相对应于四种分子构型,分别记为 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\zeta$ 、与 $\varepsilon$ 型分子。CL-20/BTF 共晶结构中 CL-20 分子为 $\beta$ 构型<sup>[23]</sup>。以单晶 X 射线衍射技术获取的晶格信息和原子坐标作为输入,基于共轭梯度算法对晶体结构进行优化,当原子剩余力小于 $0.03 \text{ eV}/\text{\AA}$ 且晶体内应力小于 $0.1 \text{ GPa}$ 时,达到晶体结构优化标准。如图 2 所示,CL-20 炸药五种晶相、BTF 炸药晶体及 CL-20/BTF 共晶炸药优化后的体积和晶格常数等结构参数与实验值表现出高度吻合。

采用分子间差分电荷密度、Mulliken 电荷布居、中性分子的偶极矩、Hirshfeld 面、键强和分子间结合能表征分子间与分子内的相互作用;采用密度和堆积系数表征炸药平衡态的晶体结构。计算的力学性能包括体弹模量、声速和静压缩下的压强-体积( $p$ - $V$ )关系;计算的爆轰性质包括爆热、爆温、爆压、爆速。这些力学性质和爆轰性质可由 HASEM 软件直接得到。新型炸药的爆压、爆速同时采用类 CHEMICAL EQUILIBRIUM (CHEQ) 方法进行计算。该方法基于统计物理和化学平衡方法计算爆轰性质,考虑了爆轰气相产物的非均匀混合,采用石墨相、金刚石相、类石墨液相和类金刚石液相 4 种相态描述凝聚成分,基于自由能最小原理混合爆轰产物,通过化学平衡方程组求解炸药爆轰产物系统的平衡组分<sup>[24-25]</sup>。本研究预测的爆轰性能的可靠性通过与 BTF 和  $\varepsilon$ -CL-20 已有的爆轰性能实验值对比进行验证。

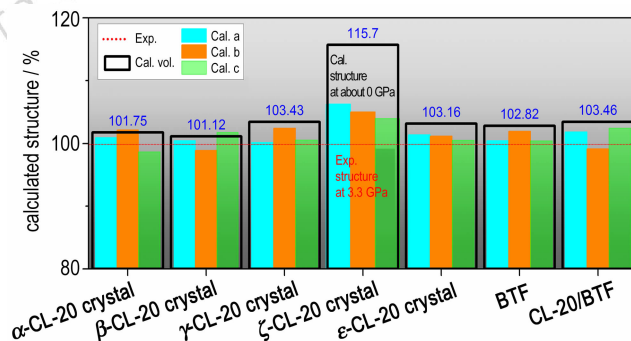


图2 CL-20 五种晶相、BTF 晶体及 CL-20/BTF 共晶的体积与晶格常数: HASEM 计算值与实验值对比

Fig. 2 Calculated volumes and lattice constants of pure CL-20 crystal (in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\zeta$ -,  $\varepsilon$ -) polymorphs, pure BTF crystal, and CL-20/BTF cocrystal with the experimental results

### 3 结果与讨论

#### 3.1 分子间相互作用

当炸药分子由自由态转化为晶体结构时,由于分子间相互作用(非键)导致分子电荷密度在空间进行重新分布。分子间相互作用与分子内共价键的协同作用从根本上决定了炸药晶体的结构特征及其热力学稳定性、力学性能、爆轰性能等宏观性能。CL-20 五种晶相, BTF 晶体, 及 CL-20/BTF 共晶的分子间相互作用种类分布见图 3, 由图 3 可见, 一类是基于受体孤对电子-质子静电吸引的弱氢键, 如 C—H...O 和 C—H...N; 另一类是基于孤对-孤对电子静电排斥的超氢键<sup>[26-27]</sup>, 主要包括 O...O, O...C, O...N 和 N...N。

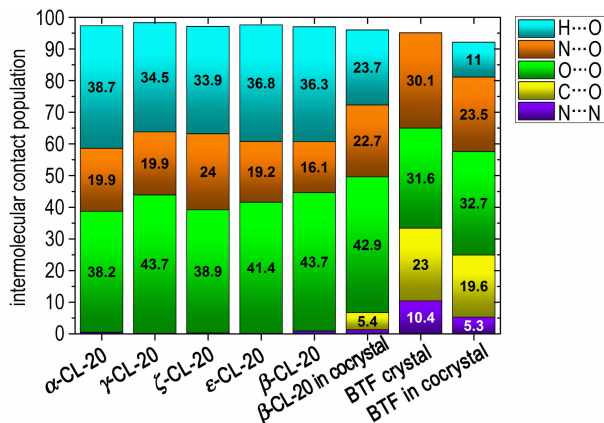


图 3 CL-20 五种晶相、BTF 晶体及 CL-20/BTF 共晶的分子间相互作用种类分布

Fig. 3 Intermolecular interaction type and corresponding proportion of pure CL-20 crystal (in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\zeta$ -, and  $\epsilon$ -polymorph), pure BTF crystal, and CL-20/BTF cocrystal

#### 3.2 热力学稳定性

纯 BTF 晶体仅包含 C/N/O 三种元素, 主要分子间相互作用是氧化吡啉边界上的  $N^+—O^-$  与苯环之间的  $O^-—\pi$  弱相互作用, 其作用强度小于卤族化合物中的阴离子— $\pi$  相互作用<sup>[28]</sup>, 更小于氢键、阳离子— $\pi$  相互作用等较强的非键。BTF 晶体中的超氢键与 CL-20/BTF 共晶中的弱氢键的相互作用强度见图 4。由图 4 可见, 纯 BTF 中的超氢键通过占据较多的反键态使得体系总能量升高(0.03~0.07 eV), 因而纯 BTF 炸药晶体的分子间结合能非常小, 由表 1 可见仅为  $59.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。CL-20/BTF 共晶及纯 CL-20 晶体包括 C/N/O/H 四种元素。氢键通过受体孤对电子-质子的静电吸引发生作用, 在分子间相互作用的比重达到

33.9%~38.7%, 成为分子间结合的主要贡献之一。由图 4 可见, CL-20/BTF 共晶结构中的分子间氢键为  $2.43 \text{ \AA}$ , 属弱氢键。质子与受体 O 孤对电子的相互吸引使得电子占据较多的成键态, 从而使得哈密顿交叠矩阵量为  $-0.06 \text{ eV}$ , 导致 CL-20/BTF 共晶的分子间结合能相对 BTF 晶体增加 39%, 提高了共晶结构的热力学稳定性。类似的, 在氢键的作用下,  $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\zeta$ -、与  $\epsilon$ -CL-20 四种晶相的分子间结合能约是 BTF 晶体的 2 倍。值得注意的是,  $\alpha$ -CL-20 晶体与  $\gamma$ -CL-20 晶体相比在分子空隙中多引入了 25% 的水分子, 使得其分子间结合能进一步提升了 10%。这种通过引入水分子以提升晶体结构热力学稳定性的方法有非常重要的意义, 例如 2017 年, 南京理工大学基于此原理在  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$  晶体结构及其金属盐中稳定了高活性的  $N_5^-$  环<sup>[29-30]</sup>。

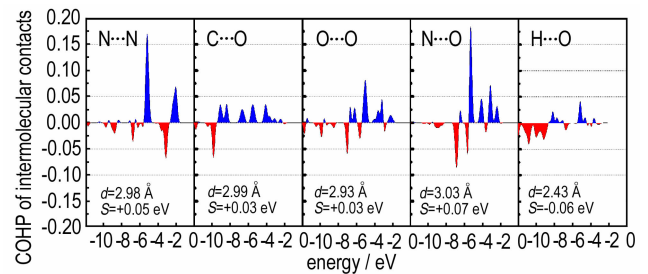


图 4 BTF 晶体中的超氢键与 CL-20/BTF 共晶中的弱氢键的相互作用强度

Fig. 4 Interacting strength of super hydrogen bonding in pure BTF crystal and weak hydrogen bonding in CL-20/BTF cocrystal

#### 3.3 力学性质

当炸药晶体处于外力作用下, 晶体通过协调分子内/分子间应变以调节总能量, 这种能量-应变关系决定了体系的力学性质, 如模量、声速、压强-体积关系等。体弹模量是炸药的关键物性参数, 它反映了 CJ 爆压范围内的 Hugoniot 曲率; 声速由压缩率、剪切模量及材料密度共同决定, 体现了微扰在固体中的传播速率。如表 1 所示, 在 CL-20 各种晶相当中,  $\gamma$ -CL-20 相的体弹模量和声速均为最大 ( $18.74 \text{ GPa}$  和  $3150 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )。  $\epsilon$ -CL-20 的体弹模量为  $B_0 = 16.19 \text{ GPa}$ , 声速为  $c = 2831 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 略小于实验值  $B_0 = 16.88 \text{ GPa}$ <sup>[31]</sup> 和分子动力学方法的计算结果  $c = 2940 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (预设平衡密度为实验测量值  $2.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )<sup>[13]</sup>。这种偏差源于  $\epsilon$ -CL-20 晶体密度的计算值略小于实验测量值。  $\beta$ -CL-20 晶体的体弹模量 ( $B_0 = 13.61 \text{ GPa}$ ) 和声速



( $c=2632 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )均略小于  $\gamma$  相和  $\varepsilon$  相。在  $\beta$ -CL-20 分子与 BTF 分子形成 CL-20/BTF 共晶后,体弹模量 ( $B_0=17.96 \text{ GPa}$ )和声速 ( $c=3112 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )高于  $\beta$ -CL-20 晶体和 BTF 晶体的模量值和声速值,这种力学性能的改变取决于新类型的 BTF...CL-20 分子间相互作用的出现。 $p$ - $V$  关系反映了材料的可压缩性,它是固体本构关系的重要组成部分。由图 5 可见,对于 BTF、 $\beta$ -CL-20 和 CL-20/BTF 共晶三种晶体,当压强小于 1 GPa 时, $\beta$ -CL-20 晶体的可压缩性最强;当压强大于 1 GPa 时,BTF 晶体的可压缩性最强;当压强大于 3 GPa 时,CL-20/BTF 共晶的可压缩性介于 BTF 晶体和  $\beta$ -CL-20 晶体之间。

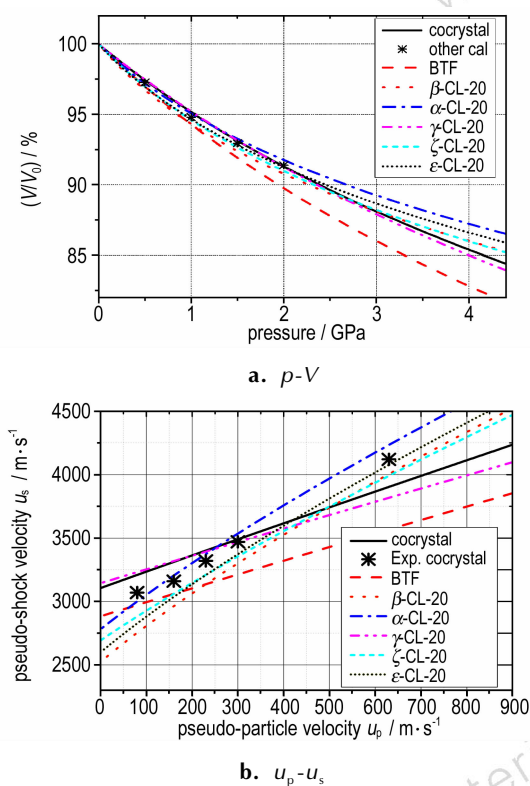


图 5 CL-20 五种晶相、BTF 晶体及 CL-20/BTF 共晶的  $p$ - $V$  和  $u_p$ - $u_s$  关系

Fig. 5 Pressure-volume and  $u_p$ - $u_s$  relations of pure CL-20 crystal (in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\zeta$ -, and  $\varepsilon$ -polymorph), pure BTF crystal, and CL-20/BTF cocrystal

### 3.4 爆轰性能

由于  $\beta$ -CL-20 分子与 BTF 分子的极性差异 (约 0.9 Debye) 导致这两种分子的互溶性较小。由表 1 可见,相对于 BTF 晶体,在 CL-20/BTF 共晶结构中引入分子间氢键并没有使堆积系数 (72.39%) 出现明显提高,反而相对于  $\beta$ -CL-20 晶体有明显下降。但是 CL-20/

BTF 共晶中碳元素的含量 (22.22%) 介于 CL-20 (16.33%~16.67%) 和 BTF (33.33%) 之间,因而较大改善了 BTF 炸药的氧平衡,使其从 -38.08% 提高到 -20.86%。故此,CL-20/BTF 共晶与 BTF 晶体虽有相近的密度,但由于共晶的氧平衡系数得到优化,因此其爆压、爆速分别相对提高约 11%、5%;与  $\beta$ -CL-20 相比,共晶的密度与氧平衡有所下降,因此其爆压、爆速分别相对下降约 15%、6%。

值得注意的是,本研究采用的类 CHEQ 方法考虑了化学平衡和爆轰产物的统计性,相对于第一原理方法更加全面地预测了爆轰产物。由图 6 可知,采用类 CHEQ 方法与第一原理方法的主要区别是 CO 产物的含量评估。然而由表 1 可见,两种方法对七种体系的爆压、爆速预测都非常吻合,误差基本在 1% 以内,这与 Peter Politzer 的理论一致,即改变爆轰产物组分并不会对炸药爆压爆速的预测值造成较大影响<sup>[32]</sup>。同时,采用第一性原理方法和类 CHEQ 方法计算结果的一致性也进一步验证了本研究预测的爆轰性质的科学性和可靠性。

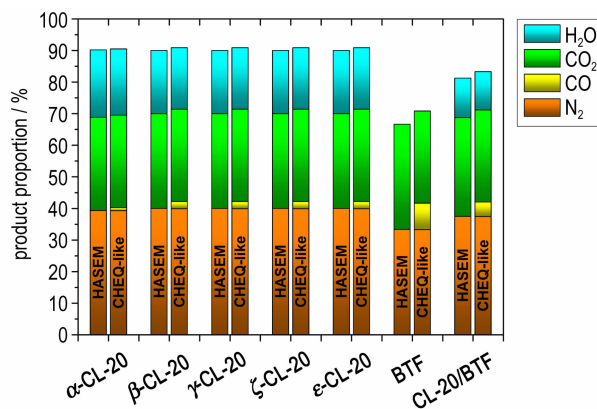


图 6 CL-20 五种晶相、BTF 晶体及 CL-20/BTF 共晶的爆轰产物分布

Fig. 6 Detonation products distribution of pure CL-20 crystal (in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\zeta$ -, and  $\varepsilon$ -polymorph), pure BTF crystal, and CL-20/BTF cocrystal

同时,由表 1 可见,虽然引入氢键可以提升炸药晶体的热力学稳定性,增加炸药晶体的堆积系数,但因氢原子质量小使得体系整体密度 (或爆轰性能) 有下降趋势。尤其是爆轰产物中 H<sub>2</sub>O 的出现会导致爆温有不同程度的下降。例如 BTF 炸药不含氢元素故有极高的爆温 (约 5268 K),  $\alpha$ -CL-20 晶体中水分子的引入使得其爆温比  $\gamma$ -CL-20 晶体下降约 2%。综上所述,引入氢键有助于分子空间堆积结构的热力学稳定性,兼顾炸药的高能量密度则需要适量控制氢元素含量。

表 1 CL-20 炸药五种晶相、BTF 炸药晶体及 CL-20/BTF 共晶炸药的结合能、结构、力学性能及爆轰性能

**Table 1** Binding energies, structural properties, mechanical properties, and detonation properties of pure CL-20 crystal (in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\zeta$ -, and  $\varepsilon$ -polymorph), pure BTF crystal, and CL-20/BTF cocrystal

explosives	$\alpha$ -CL-20	$\beta$ -CL-20	$\gamma$ -CL-20	$\zeta$ -CL-20	$\varepsilon$ -CL-20	BTF	CL-20/BTF	
binding energy / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	133.60	115.06	121.63	112.68	119.03	59.62	82.89	
packing coefficient/%	76.83	75.60	73.69	76.02	77.91	72.02	72.39	
density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.95 1.98 <sup>[20]</sup>	1.96 1.99 <sup>[20]</sup>	1.89 1.95 <sup>[21]</sup>	1.97	2.02 2.08 <sup>[21]</sup>	1.85 1.90 <sup>[33]</sup>	1.85 1.92 <sup>[23]</sup>	
oxygen balance/%	-10.84	-10.95	-10.95	-10.95	-10.95	-38.08	-20.86	
sound velocity/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2883	2632	3150	2764	2831 2940 <sup>[13]</sup>	2888	3112	
bulk modulus/GPa	16.18	13.61	18.74	15.03	16.19 16.88 <sup>[31]</sup> 17.81 <sup>[31]</sup>	15.43	17.96 15.27 <sup>[31]</sup>	
heat of explosion / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	5765	5859	5840	5857	5860.74 6084 <sup>[34]</sup> 6344 <sup>[35]</sup>	6166 5900 <sup>[36]</sup>	5985	
explosive temperature/K	4547	4639	4629	4638	4640	5268	4844	
detonation pressure /GPa	first-principles method	38.55	39.39	36.38	39.50	41.66 43.2 <sup>[37]</sup>	29.78 35.1 <sup>[36]</sup> 36 <sup>[38]</sup>	33.31
	statistical methods	38.98	39.04	35.18	39.10	42.30	30.21	33.58
velocity of detonation / $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	first-principles method	9.03	9.10	8.84	9.11	9.29 8.8 <sup>[37]</sup> 9.4 <sup>[39]</sup> 9.5 <sup>[6]</sup>	8.05 8.49 <sup>[36, 38]</sup>	8.51
	statistical methods	9.13	9.13	8.82	9.13	9.40	8.07	8.52

## 4 结 论

基于自主研发的第一性原理软件 HASEM 研究了 CL-20 炸药五种晶相、BTF 炸药晶体及 CL-20/BTF 共晶炸药结构的热力学稳定性、力学性能和爆轰性能。结果如下:

(1) CL-20/BTF 共晶及纯 CL-20 晶体的分子间相互作用包含 33.9%~38.7% 的弱氢键,使其分子间结合能相对于无氢 BTF 晶体增加 39%~124%,增强了晶体结构的热力学稳定性。

(2) 共晶体系中的 BTF...CL-20 分子间相互作用调节了体系能量随应变的变化关系,使得 CL-20/BTF 的体弹模量和声速等力学性能相对纯 BTF 和纯 CL-20 晶体均有较大改变。

(3) 通过第一性原理方法和类 CHEQ 方法对爆轰性能的预测结果表明,CL-20/BTF 共晶虽与 BTF 有相

似的体密度,但由于其氧平衡系数得到优化,因此其爆压、爆速分别提高约 11%、5%;与  $\beta$ -CL-20 相比,密度与氧平衡均有所下降,因而其爆压、爆速分别下降约 15%、和 6%,爆温下降约 2%。

综上所述,设计新型钝感共晶炸药应避免共价键强度极弱的分子和具有高密度振动谱特征峰的结构、有效利用氢键对分子空间堆积的热力学稳定效应,兼顾炸药的高能量密度则需要适量控制氢元素的含量。

### 参考文献:

- [1] Landenberger K B, Matzger A J. Cocrystal engineering of a prototype energetic material: supramolecular chemistry of 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Crystal Growth Design*, 2010, 10(12): 5341-5347.
- [2] Millar D I A, Maynardcasely H E, Allan D R, et al. Crystal engineering of energetic materials: co-crystals of CL-20[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(10): 3742-3749.
- [3] Yang Z, Zeng Q, Zhou X, et al. Cocrystal explosive hydrate of a powerful explosive, HNIW, with enhanced safety[J]. *Rsc Adv*

- vances, 2014, 4(110): 65121–65126.
- [4] Wang Y, Yang Z, Li H, et al. A novel cocrystal explosive of HNIW with good comprehensive properties[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 590–596.
- [5] Wu J T, Zhang J G, Li T, et al. A novel cocrystal explosive NTO/TZTN with good comprehensive properties[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(36): 28354–28359.
- [6] 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.
- [7] Millar D I A. Energetic materials at extreme conditions[M]. Springer Science, 2011: 95.
- [8] Klapötke, Thomas M. Chemistry of high-energy materials[M]. De Gruyter, 2015: 15.
- [9] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part I [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(1): 19–25.
- [10] Russell T P, Miller P J, Piermarini G J, et al. Pressure/temperature phase diagram of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(9): 1993–1997.
- [11] Schulze M, Scott B, Chavez D. A high density pyrazolo-triazine explosive (PTX) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(35): 17963–17965.
- [12] Xue X, Ma Y, Zeng Q, et al. Initial decay mechanism of the heated CL-20/HMX cocrystal: a case of the cocrystal mediating the thermal stability of the two pure components[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(9): 4899–4908.
- [13] Xue X, Wen Y, Zhang C. Early decay mechanism of shocked  $\epsilon$ -CL-20: a molecular dynamics simulation study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(38): 21169–21177.
- [14] Urbelis J H, Swift J A. Solvent effects on the growth morphology and phase purity of CL-20[J]. *Crystal Growth Design*, 2014, 14(4): 1642–1649.
- [15] Zhang L, Jiang S, Yu Y, et al. Phase transition in octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) under static compression; an application of the first-principles method specialized for CHNO solid explosives [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(44): 11510–11522.
- [16] Chen J, Jiang S-L, Zhang L, et al. HASEM (Version 1.0) [CP]. Caep-scns, 2016.
- [17] Mo Z, Zhang A, Cao X, et al. JASMIN: a parallel software infrastructure for scientific computing [J]. *Frontiers of Computer Science in China*, 2010, 4(4): 480–488.
- [18] Mo Z, Zhang A, Cao X, et al. JASMIN (Version 3.2) [CP]. Caep-scns, 2010.
- [19] Zhang L, Wu J Z, Jiang S L, et al. From intermolecular interactions to structures and properties of a novel cocrystal explosive: a first-principles study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(38): 26960–26969.
- [20] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793–11812.
- [21] Bolotina N B, Hardie M J, Jr R L S, et al. Energetic materials: variable-temperature crystal structures of  $\gamma$ - and  $\epsilon$ -HNIW polymorphs [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2004, 37(5): 808–814.
- [22] Millar D I A, Maynard-Casely H E, Kleppe A K, et al. Putting the squeeze on energetic materials-structural characterisation of a high-pressure phase of CL-20 [J]. *Cryst Eng Comm*, 2010, 12(9): 2524–2527.
- [23] Yang Z, Li H, Zhou X, 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.
- [24] 赵艳红, 刘海风, 张弓木. 基于统计物理的爆轰产物物态方程研究 [J]. *物理学报*, 2007, 56(8): 4791–4797.
- ZHAO Yan-hong, LIU Hai-feng, ZHANG Gong-mu, et al. Equation of state of detonation products based on statistical mechanical theory [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(8): 4791–4797.
- [25] 赵艳红, 段素青, 刘海风. RDX 炸药爆轰产物物态方程 [J]. *高压物理学报*, 2015, 29(1): 47–51.
- ZHAO Yan-hong, Duan Su-qing, LIU Hai-feng, et al. Equation of state of detonation products for RDX explosive [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2015, 29(1): 47–51.
- [26] Sun C Q. Relaxation of the chemical bond: skin chemisorption size matter ZTP mechanics H<sub>2</sub>O [M]. Springer, 2014: 22.
- [27] Sun C Q, Sun Y. The attribute of water single notion, multiple myths [M]. Springer, 2016: 305.
- [28] Neel A J, Hilton M J, Sigman M S, et al. Exploiting non-covalent  $\pi$  interactions for catalyst design [J]. *Nature*, 2017, 543(7647): 637–646.
- [29] Zhang C, Sun C, Hu B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N<sub>5</sub> in (N<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374–376.
- [30] Zhang C, Yang C, Hu B, et al. A symmetric Co(N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O high-nitrogen compound formed by cobalt (II) cation trapping of a cyclo-N<sub>5</sub><sup>-</sup> anion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(16): 4512–4514.
- [31] Taylor D, Hunter S. Hydrostatic compression of 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaaza-isowurtzitane (CL-20) co-crystals [R]. US Army Research Laboratory Aberdeen Proving Ground United States, 2016.
- [32] Shukla M K, Boddu V M, Steevens J A, et al. Energetic materials; from cradle to grave [M]. Springer, 2017: 4.
- [33] Cady H H, Larson A C, Cromer D T. The crystal structure of benzotrifuroxan (hexanitrosobenzene) [J]. *Acta Crystallographica*, 1966, 20(3): 336–341.
- [34] Agrawal J P. High energy materials-propellants, explosives and pyrotechnics [M]. Wiley, 2010: 28.
- [35] Volk F, Bathelt H. Influence of energetic materials on the energy-output of gun propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(3): 120–124.
- [36] Akst I B. Heat of detonation, the cylinder test, and performance munitions [C] // 9th International Symposium on Detonation Portland, 1989.
- [37] Bazaki H. Hexanitrohexaazaisowurtzitane compositions and explosive compositions containing the same: US 6206988 B1 [P], 2001.
- [38] Hobbs M L, Baer M R. Calibration of the BKW-EOS with a large product species data base, measured CJ properties [C] // the 10th Symposium (International) on Detonation, Boston, 1993.
- [39] Venugopalan S. Demystifying explosives: concepts in high energy materials [M]. Elsevier, 2015: 198.

## Theoretical Study on Thermodynamic Stability and Detonation Performance of CL-20 and Its Cocrystal

ZHANG Lei<sup>1</sup>, ZHAO Yan-hong<sup>2</sup>, JIANG Sheng-li<sup>1</sup>, YU Yi<sup>1</sup>, WANG Xing<sup>1</sup>, ZHAO Han-yue<sup>1</sup>, LI Chong-yang<sup>3</sup>, CHEN Jun<sup>1,2</sup>

(1. CAEP Software Center for High Performance Numerical Simulation, Beijing 100088, China; 2. Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** Based on the first-principle software developed by ourselves, the thermodynamic stability, mechanical properties, and detonation performances of structure for hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) explosive with five crystalline phase, benzotrifuroxane (BTF) crystal explosive and CL-20/BTF cocrystal explosive were studied. Results show that the electrostatic attraction effect of weak hydrogen bonds makes the intermolecular binding energy of CL-20/BTF cocrystal increase by 39% compared with that of hydrogen-free BTF crystal, which improves thermodynamic stability of cocrystal structure and significantly changes its mechanical properties, such as bulk modulus and sound speed etc. Although the BTF/CL-20 cocrystal and pure BTF crystal have the similar density, but due to the oxygen balance coefficient of the cocrystal has been optimized, so its detonation velocity and detonation pressure are improved by about 11% and 5%, respectively. Compared with the  $\beta$ -CL-20 crystal, the density and oxygen balance of the cocrystal are decreased, the detonation pressure and detonation velocity relatively decrease by about 15% and 6%, respectively. Design of a new type of insensitive cocrystal explosive should avoid the molecule with extremely weak strength covalent bonds and structure with characteristic peaks of high density vibration spectrum, thermodynamic stability effect of hydrogen bond on the molecular space packing should be effectively used, and the hydrogen element content should be moderately controlled to protect the high energy density of explosives.

**Key words:** hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); cocrystal; molecular interaction; macroscopic physical properties; detonation performance

**CLC number:** TJ55; O74; O641.12+1; O414

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.001



### 《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究作品介绍。

《含能材料》编辑部