

文章编号:1006-9941(2020)12-1147-09

CL-20/1,4-DNI 共晶及其晶组分的声子谱和热力学性质的第一性原理研究

郭蓉¹,段晓惠¹,李洪珍²,伍波¹

(1. 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 声子谱在研究固体热力学性质和化学分解反应微观过程中起着重要作用,对声子谱的研究有助于揭示含能材料的初始热解机理以及爆轰性能和感度的微观物理机制。采用色散校正的密度泛函理论方法,计算了六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)/1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)共晶及其晶组分的声子谱和热力学性质,通过分析声子态密度确定了声子模式存储和传递能量的方式,提出了热能流动方向,预测了引发键及撞击感度顺序。结果表明, ε -CL-20和CL-20/1,4-DNI共晶由声子态密度预测的引发键均为CL-20分子上的N—NO₂键,而1,4-DNI晶体的初始热分解涉及咪唑环的开环反应。通过对比CL-20和1,4-DNI分子分别在共晶和共晶组分中的声子态密度,发现共晶中二者的热稳定性均得到改善,从而导致共晶的热稳定性优于共晶组分。根据“入口模”声子数和特征振动频率 $\Delta\omega_d$ 预测的撞击感度顺序均为: ε -CL-20>CL-20/1,4-DNI>1,4-DNI,与实验测定结果相一致。由声子谱计算的共晶及其晶组分的热力学参数,在相同温度下,其顺序为CL-20/1,4-DNI> ε -CL-20>1,4-DNI。低频声子对恒容热容(C_v)的贡献最大,由能量转移引起的化学键断裂可能经历了多声子向上泵浦过程。

关键词: 六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)/1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI);声子谱;热力学性质

中图分类号: TJ55; O641

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020079

1 引言

在制造、运输、存贮和使用中,开展含能材料初始引爆机理的研究具有十分重要的理论和实际意义^[1]。目前实验上主要通过监测升温或升压过程中的热分解产物来逆向反推热分解机理^[2-3],而理论模拟则主要通过分子动力学(MD)方法来直观模拟升温或升压时的分解过程^[4-5]。但这些方法均不能解释外界刺激如何转移到原子或基团上、能量在含能材料中的分布及传导过程。对驱动含能材料引发化学反应的潜在机制尚不清晰。声子是晶格振动的元激发,其作为热载体在克服能垒和引发热分解反应中起着重要作用^[6-9]。Dlott和Fayer^[10]提出了一种“多声子向上泵浦”模型来

研究冲击诱导下凝聚相有机含能化合物的热能流动情况:当冲击波开始在有机含能晶体中传播时,过剩的机械能和热能首先作用于晶格振动模式产生热声子,热声子进而与低频振动区(即“入口模”区)发生非谐耦合作用,将能量传递到高频振动区,进而引发化学键的断裂。

声子谱显示了声子能量与动量的关系,是研究固体热力学性质(热容和热膨胀等)和微观过程(热传导)的重要手段^[11-15]。Long Yao^[16]等开发了一种计算HMX声子态密度的物理模型,据此推导出了HMX的状态方程、热膨胀系数、体积模量、恒压比热和Hugoniot曲线等热力学性质,理论计算结果与低压实验数据相吻合。Kraczek等^[17]运用MD方法计算了 α -RDX的声子谱,由于晶格声子的贡献显著大于热弛豫阶段内部声子的贡献,判断是通过晶格振动传热并引起键断裂。

综上,声子谱的研究可以从微观层次加深对含能材料冲击诱导引爆过程的理解。目前文献报道主要集中在单质炸药,而对共晶炸药声子谱及热力学性质的研究则较少^[18]。CL-20/1,4-DNI共晶具有较高的晶体密度

收稿日期:2020-04-07;修回日期:2020-06-30

网络出版日期:2020-10-20

基金项目:西南科技大学研究生创新基金(19ycx0026)和国家自然科学基金(11572270)

作者简介:郭蓉(1995-),女,硕士,主要从事含能材料计算与模拟研究。e-mail:guorong_0501@126.com

通信联系人:段晓惠(1970-),女,教授,主要从事含能材料结晶和理论模拟研究。e-mail:duanxiaohui@swust.edu.cn

引用本文:郭蓉,段晓惠,李洪珍,等. CL-20/1,4-DNI共晶及其晶组分的声子谱和热力学性质的第一性原理研究[J]. 含能材料,2020,28(12):1147-1155.

GUO Rong, DUAN Xiao-hui, LI Hong-zhen, et al. First-Principle Studies on Phonon Spectra and Thermodynamic Properties of CL-20/1,4-DNI Cocrystal and Co-formers[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao),2020,28(12):1147-1155.

($1.922 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和优异的热稳定性。其爆轰性能(爆速 $9242 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压 39.01 GPa)低于 CL-20($9792 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 45.07 GPa), 但明显高于 1,4-DNI($8270 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 29.65 GPa), 与目前综合性能最优的高能炸药 HMX($9214 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 38.58 GPa)相当, 但撞击感度(10 J)明显优于 CL-20(2.5 J)和 HMX(6 J), 高能低感的特性使其可能在高效毁伤钝感弹药中得到应用^[19]。因此, 本研究以 CL-20/1,4-DNI 共晶为研究对象, 采用第一性原理方法, 研究共晶及共晶组分的声子谱和热力学性质, 揭示其爆轰性能和感度的微观物理机制, 为化学分解前的能量传递过程提供重要信息。

2 计算方法

2.1 模型构建及结构优化

基于剑桥晶体数据库 (CCDC) 构建 CL-20/1,4-DNI^[19]、1,4-DNI^[19]和 ε -CL-20^[20]的单胞结构, 如图 1 所示。CL-20/1,4-DNI 共晶中共有 8 个分子, CL-20 和 1,4-DNI 各 4 个, 为 1:1 型共晶。其中, CL-20 分子的构象与 ε -CL-20 晶体中的构象相同。CL-20/1,4-DNI 共晶为正交晶系, 空间群为 $P2_12_12_1$, 与 1,4-DNI 相同, 显著不同于 ε -CL-20 (单斜晶系, $P2_1/n$)。

利用 Materials Studio 材料模拟平台中的 CASTEP 模块分别对 CL-20/1,4-DNI、1,4-DNI 和 ε -CL-20 晶体进行结构优化。在周期性边界条件内, 电子的交换相关函数选用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 和 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 方法。由模守恒赝势 (norm-conserving Pseudopotential) 代替离子实, 平面波基组描述体系的电子波函数, 并引入

TS 色散校正法修正范德华力的计算。截止能量选为 830 eV , k 点 $1\times 2\times 2$, 电子弛豫标准 $\leq 1\times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 。

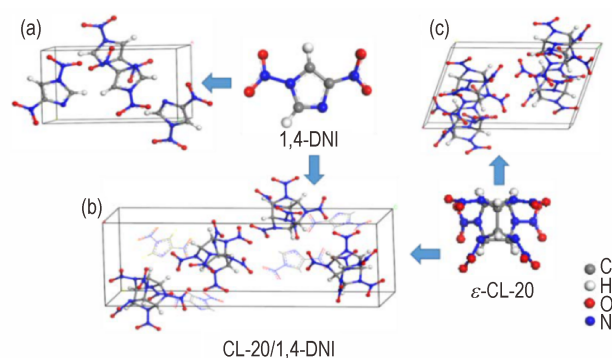


图 1 1,4-DNI^[19]、CL-20/1,4-DNI^[19]和 ε -CL-20^[20]的晶胞结构及分子结构

Fig.1 The unit cell structures of 1,4-DNI^[19](a), CL-20/1,4-DNI^[19](b) and ε -CL-20^[20](c) and their molecular structures

2.2 声子谱计算

基于优化后的晶体结构, 采用有限位移法计算单点能, 通过分析得到声子色散曲线和声子态密度。模拟参数设置: q 矢量间距为 0.015 \AA^{-1} , 声子色散精度 0.015 \AA^{-1} , 声子态密度为 $2\times 2\times 3$ 。

3 结果与讨论

3.1 优化后的结构

表 1 列出了 CL-20/1,4-DNI 共晶和共晶组分优化后的晶胞参数及与实验值的相对误差。从表 1 中可看出, 计算值和实验值的相对误差均 $< 3\%$, 在计算声子谱的允许误差范围之内, 同时也说明计算方法和参数设置的可靠性。

表 1 CL-20/1,4-DNI、1,4-DNI 和 ε -CL-20 晶体的晶胞参数和相对误差

Table 1 Cell parameters and relative errors of CL-20/1,4-DNI, 1,4-DNI and ε -CL-20 crystals

	CL-20/1,4-DNI			1,4-DNI			ε -CL-20		
	exp. ^[19]	calc.	$E_r/\%$	exp. ^[19]	calc.	$E_r/\%$	exp. ^[20]	calc.	$E_r/\%$
$a/\text{\AA}$	8.875	9.142	3.0	5.915	6.014	1.7	8.850	9.021	1.9
$b/\text{\AA}$	8.878	9.051	2.0	9.621	9.613	0.1	12.577	12.812	1.9
$c/\text{\AA}$	25.459	26.064	2.3	10.558	10.544	0.1	13.377	13.665	2.2
$\beta/^\circ$	90.000	90.000	0	90.000	90.000	0	106.959	106.636	0.3

Note: exp. is the experimental value of the cell parameter, calc. is cell parameter after structural optimization, and E_r is relative error.

3.2 声子色散曲线

CL-20/1,4-DNI 共晶及共晶组分声子色散曲线的计算结果如图 2 所示。CL-20/1,4-DNI 晶胞中包含 8 个分子 (196 个原子)^[19] 和 588 条色散曲线, 1,4-DNI

晶胞内含 4 个分子 (52 个原子)^[19] 和 156 条色散曲线, ε -CL-20 晶胞中有 4 个分子 (144 个原子)^[20] 和 432 条色散曲线。在布里渊区中心点 (即倒格子原胞的原点) 附近均没有虚频, 表明结构优化的参数设置合理, 优化

后的结构稳定。此外,CL-20/1,4-DNI、1,4-DNI 和 ϵ -CL-20 存在较大带隙,带隙宽度分别为 43.29, 46.17 THz 和 44.13 THz。可见,形成共晶后带隙宽度变窄,这种现象在其它共晶中也有发现^[21]。

根据“多声子向上泵浦”理论^[10],将 CL-20/1,4-DNI 共晶及其晶组分的声子态密度划分为五个频段。其中,选择 ω_c 作为第一条带隙处的振动频率,小于 ω_c 为外振动区(又称晶格振动区), $\omega_c \sim 2\omega_c$ 为“入口模”区,而内振动 A、B 和 C 区由声子色散谱中明显的带隙来确定,详细划分结果见表 2。采用直接计数法计算了 ϵ -CL-20,CL-20/1,4-DNI 和 1,4-DNI 的“入口模”声子数,分别为 44、26 和 13。有研究表明“入口模”声

子数与撞击感度呈线性正相关,即入口模数越大,撞击感度越高^[14,22]。因此,根据“入口模”声子数预测的撞击感度顺序为 ϵ -CL-20 > CL-20/1,4-DNI > 1,4-DNI。此外,按照文献[23]定义特征振动频率 $\Delta\omega_d (= \omega_d - \omega_c)$,其值也可用于撞击感度相对高低的预测,即 ω_c 与“入口模”区第一条频率(ω_d)之间的带隙越大,撞击感度越低。 ϵ -CL-20,CL-20/1,4-DNI 和 1,4-DNI 晶体的 $\Delta\omega_d$ 分别为 4.858, 15.203 cm^{-1} 和 46.919 cm^{-1} ,由此预测的撞击感度顺序为: ϵ -CL-20 > CL-20/1,4-DNI > 1,4-DNI。实验上对撞击感度的测试结果为 ϵ -CL-20: IS=2.5 J, CL-20/1,4-DNI: IS=10 J 和 1,4-DNI: IS=14 J^[19]。可见两种方法预测的撞击感度顺序与实验结果相一致。

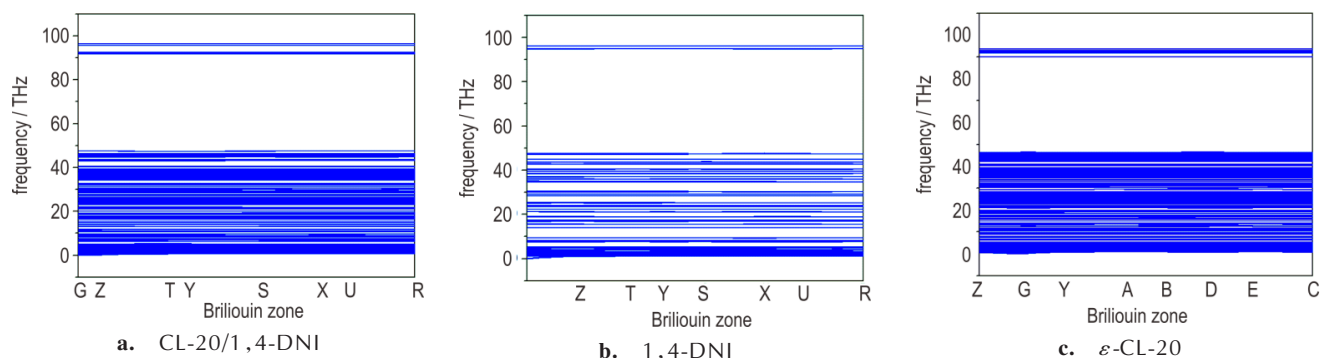


图 2 CL-20/1,4-DNI、1,4-DNI 和 ϵ -CL-20 晶体的计算声子色散曲线

Fig.2 Phonon dispersion curves of CL-20/1,4-DNI, 1,4-DNI and ϵ -CL-20 crystals obtained by calculation

表 2 CL-20/1,4-DNI、1,4-DNI 和 ϵ -CL-20 晶体的振动模式划分

Phonon type	Lattice $0-\omega_c$	“doorway” $\omega_c-2\omega_c$	Internal A	Internal B	Internal C	THz
CL-20/1,4-DNI	0-5.37	5.37-10.74	10.74-33.28	33.28-48.01	48.01-96.88	
1,4-DNI	0-5.82	5.82-11.64	11.64-31.14	31.14-48.12	48.12-96.65	
ϵ -CL-20	0-6.43	6.43-12.92	12.92-30.27	30.27-47.26	47.26-93.09	

Note: Lattice is lattice vibration region, “doorway” is “doorway” modes vibration region, Internal A is Internal A vibration region, Internal B is Internal B vibration region, and Internal C is Internal C vibration region.

3.3 ϵ -CL-20 晶体的声子态密度

ϵ -CL-20 的声子态密度如图 3 所示,图 3a 为总态密度,图 3b 和图 3c 分别为选定基团和原子的态密度。表 3 为选定基团对声子态密度的贡献。从表 3 可以看出, ϵ -CL-20 晶体中,O—N—O 基团对晶格振动区的贡献最大,为 87.01%,而其它基团的声子态密度较小。因此,根据“多声子向上泵浦”原理^[10]可以认为,O—N—O 基团对于外加刺激的应激反应将最明显。其次,在表示能量进入或离开分子的“入口模”区,O—N—O 基团的贡献仍最大(58.45%),且 N—N 和

笼形骨架(Skeleton)的百分比均大于 40%,而碳原子在“入口模”区的声子态密度非常弱,最大值小于 0.006 THz^{-1} (图 3c),因此“入口模”区主要由 N—NO₂ 决定。从晶格振动区到“入口模”区,O—N—O 的贡献从 87.01% 减少到 58.45%,而 N—N 和 Skeleton 的增幅均大于 23%(表 3)。这表明能量从 O—N—O 流经 N—N 键并进一步转移到 Skeleton 上的其它原子,多余的能量将通过分子内振动再分布(IVR)过程进一步消散。因此,可推测 ϵ -CL-20 晶体中分子引发键是 N—NO₂。在易引起化学键断裂的 30~60 THz 中,即内振动区,选定基团的占比

均大于30%,也就是说在IVR过程中,化学键可能会被激发并最终断裂。已有实验和理论模拟发现,不同晶型CL-20的分解均始于N—NO₂键的断(均)裂,进而是C—N和N—N键断裂发生开环反应^[24-25],本研究从晶格振动和能量转移角度印证了这一观点。此外,声子频率的高低与原子质量有关,轻原子在高频区的振动明显。因此随着频率的增加,C—H键的振动具有明显增

强的趋势。在内振动C区,氢原子的振动占主导地位。

通过以上声子态密度的分析,可得到 ϵ -CL-20晶体的能量流动方向,如图3a所示。外界刺激后过剩的热能和机械能首先转移到O—N—O基团上发生振动弛豫,产生热声子。热声子与相邻原子发生非谐耦合,促使能量从O—N—O基团流到N—N键,最后流至Skeleton上的其它原子。

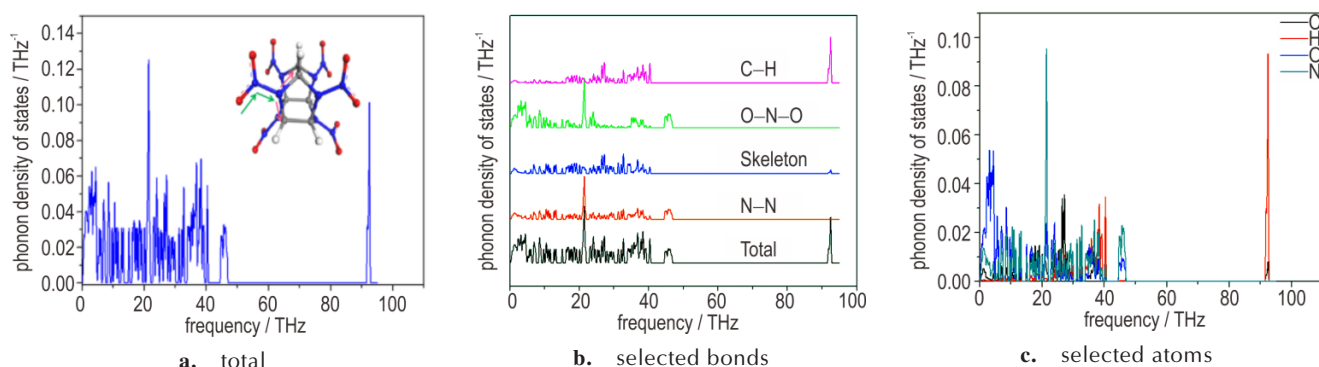


图3 ϵ -CL-20晶体的声子态密度

Fig.3 Phonon density of states of ϵ -CL-20 crystal

表3 ϵ -CL-20晶体中选定基团对声子态密度的贡献

Table 3 Contribution of each selected bond to phonon density of states in ϵ -CL-20 crystals %

Selected bonds	Lattice "doorway"		Internal A	Internal B	Internal C
	$0-\omega_c$	$\omega_c-2\omega_c$			
N—N	18.87	42.42	39.43	39.26	0.006
Skeleton	12.83	40.06	49.57	33.69	7.94
O—N—O	87.01	58.45	43.21	38.47	0.004
C—H	5.81	11.11	37.21	43.62	99.99

3.4 1,4-DNI晶体的声子态密度

图4是1,4-DNI晶体的声子态密度,图4a为总态密度,图4b和图4c分别为选定基团和原子的态密度。表4为选定基团对声子态密度的贡献。从图4a可以

看出,振动频率范围主要在0~48.07 THz和94.14~96.65 THz,而在48.07~94.14 THz频段内的声子态密度为零。图4b和表4显示,在0~5.82 THz的晶格振动区,O—N—O基团对晶格振动的贡献最大(67.19%),其次是咪唑环骨架(Skeleton),为30.69%,表明当有外界刺激时,O—N—O的晶格热振动最强烈。此外,Skeleton对外加刺激的应激反应也较明显。在“入口模”区,O—N—O和Skeleton的模式振动位居第一和第二。从晶格振动区到“入口模”区,O—N—O和C—H的贡献分别降低了11.53%和2.7%,而其它基团均有不同程度的增加,其中C—NO₂和N—NO₂共增加了14.26%,Skeleton增加了10.64%。图4c显示氢原子在低频区的振动非常弱。

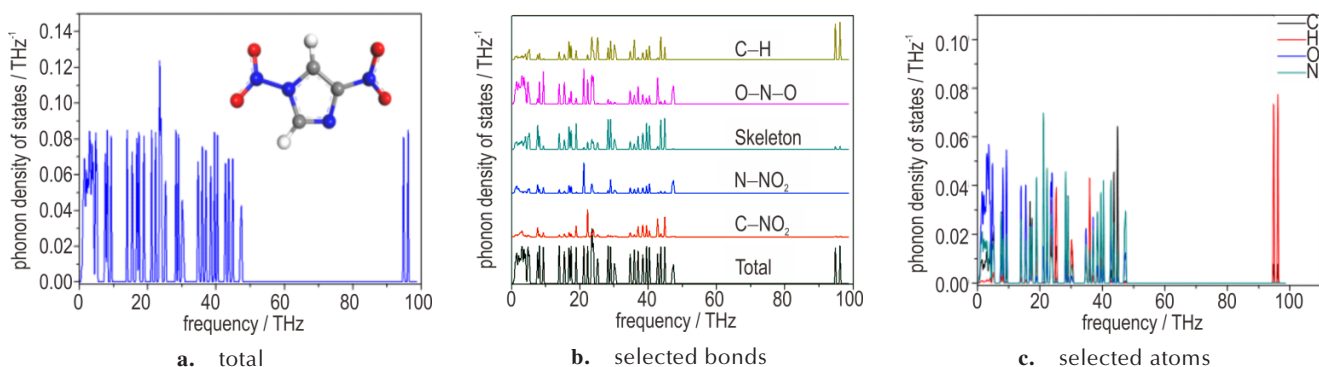


图4 1,4-DNI晶体的声子态密度。

Fig.4 Phonon density of states of 1,4-DNI crystal

表 4 1,4-DNI 晶体中选定基团对声子态密度的贡献

Table 4 Contribution of each selected bond to phonon density of states in 1,4-DNI crystal %

Selected bonds	Lattice "doorway"		Internal A	Internal B	Internal C
	$0-\omega_c$	$\omega_c-2\omega_c$			
C-NO ₂	8.82	16.25	13.87	26.87	0.03
N-NO ₂	11.22	18.05	17.34	19.07	0.01
Skeleton	30.69	41.33	42.02	46.20	9.20
O-N-O	67.19	55.66	39.95	40.16	0.01
C-H	15.22	12.52	36.88	29.37	99.94

综上,1,4-DNI 晶体中能量流动的总趋势是从 O-N-O 经 C-N 和 N-N 键流入咪唑环内。在容易引起化学键断裂的高频段(30~60 THz)内,咪唑环的晶格热振动最剧烈,据此推测 1,4-DNI 的初始热分解更易发生咪唑环的开环反应。由于对 1,4-DNI 的初始热分解机理目前尚未见文献报道,仅刘慧君^[26]等报道了 1,4-DNI 热重排制备 2,4-DNI 的研究工作,因此该推测还需进一步证实。

3.5 CL-20/1,4-DNI 共晶的声子态密度

图 5 为 CL-20/1,4-DNI 共晶的声子态密度,表 5 为选定基团对声子态密度的贡献。由图 5b 和 5c 可

以看出,在晶格振动区和“入口模”区,O-N-O 基团在总声子能量中占比最大,特别是 CL-20 分子中的 O-N-O 贡献最大。因此,CL-20 分子中 O-N-O 的晶格热振动为“热声子”的产生起到重要作用。同样地,从晶格振动区到“入口模”区,可以观察到 O-N-O 的百分比减小,其它基团均有不同程度的增大(见表 5),而 N-N 和环骨架(Skeleton)的增幅最大,能量流动方向是从 O-N-O 经 N-N 键流到环骨架中的其它原子。此外,共晶中 1,4-DNI 分子的 C-N 基团仅增加了 0.97%,比 1,4-DNI 单体的 C-N 基团(7.43%)少很多,说明形成共晶后,1,4-DNI 分子的晶格热振动受到抑制。在引起化学键断裂的 30~60 THz 频段,以 O-N-O 和环骨架为例,CL-20/1,4-DNI 共晶中 CL-20 分子比 1,4-DNI 分子的声子数更多,声子态密度峰更强(见图 5c 和图 5d)。因此,在 CL-20/1,4-DNI 共晶中,CL-20 分子的晶格热振动占主导地位,即 CL-20 分子不仅吸收更多的能量,对外部刺激的应激反应也更强,更易发生化学键的断裂。因此,可推测 CL-20/1,4-DNI 共晶的初始热分解始于 CL-20 分子的 N-NO₂ 键。

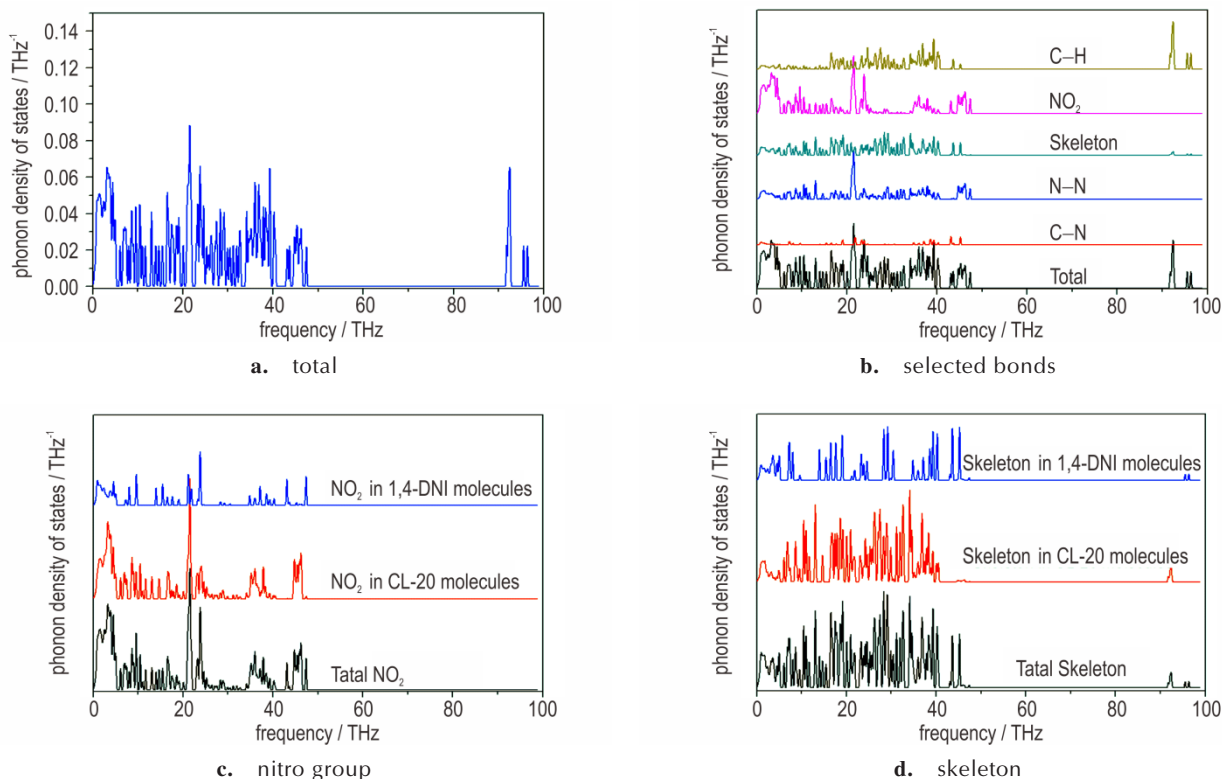


图 5 CL-20/1,4-DNI 共晶的声子态密度

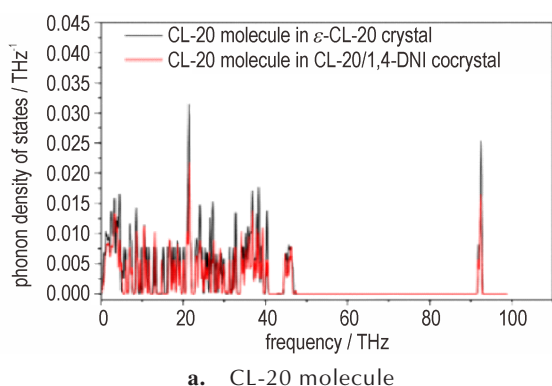
Fig.5 Phonon density of states of CL-20/1,4-DNI cocrystal

表5 CL-20/1,4-DNI共晶中选定基团对声子态密度的贡献

Table 5 Contribution of each selected bond to phonon density of states in CL-20/1,4-DNI cocrystal %

Selected bonds	Lattice		Internal A	Internal B	Internal C
	$0-\omega_c$	"doorway" $\omega_c-2\omega_c$			
C—N	2.82	3.79	3.45	7.00	0.01
N—N	15.78	32.97	35.75	32.71	0.01
Skeleton	17.39	35.48	49.78	31.43	8.30
O—N—O	81.53	62.22	39.75	42.07	0
C—H	8.53	11.53	36.14	40.10	99.98

图6绘制了一个CL-20分子和一个1,4-DNI分子分别在CL-20/1,4-DNI共晶及纯组分中的声子态密度。从图6a可以直观地看出,共晶中CL-20分子的峰



比在 ϵ -CL-20晶体中的弱,但峰位和峰形基本相同。同样地,1,4-DNI分子也表现出了相同的规律(见图6b),但峰强降低得更为明显。基于力参数矩阵与近邻原子间相互作用关系^[26],可知声子谱能够从本质上反映出近邻原子间的相互作用。因此,这些差异可归因为形成共晶后分子构象和分子间相互作用的变化。图6中声子态密度的对比说明:(1)CL-20和1,4-DNI形成共晶后没有发生分子构象的转变,这与单晶结构测试结果相一致^[19-20]; (2)CL-20/1,4-DNI共晶中存在 $\text{NO}_2-\pi$ 、 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 和 $\text{CH}\cdots\text{N}$ 等相互作用。这些相互作用导致CL-20分子和1,4-DNI分子的晶格热振动受到抑制,热稳定性得到改善,从而使共晶的热稳定性优于两个单体,与实验差示扫描量热法测试结果相吻合^[19]。

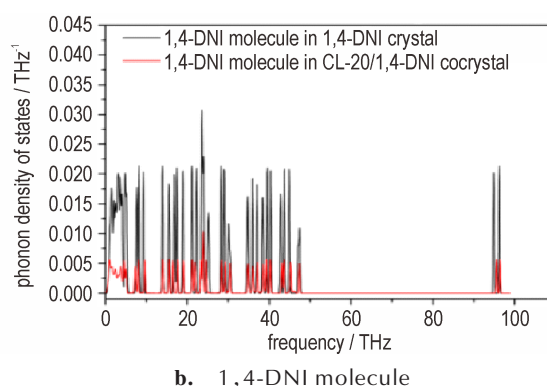


图6 CL-20和1,4-DNI分子分别在共晶和纯组分中的声子态密度

Fig.6 Phonon density of states of CL-20 and 1,4-DNI molecules in cocrystal and pure components, respectively

3.6 热力学性质分析

材料的热力学性质与晶格振动密切相关,利用晶格振动频率计算材料的热力学性质关系如下^[27]:

$$F = -k_B T \ln Z = \varphi + \frac{1}{2} \sum_{qv} \hbar \omega(qv) + k_B T \sum_{qv} \ln [1 - \exp(-\hbar \omega(qv)/k_B T)] \quad (1)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{2T} \sum_{qv} \hbar \omega(qv) \coth\left(\frac{\hbar \omega(qv)}{2k_B T}\right) - k_B \sum_{qv} \ln \left[2 \sinh\left(\frac{\hbar \omega(qv)}{2k_B T}\right) \right] \quad (2)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = \sum_{qv} k_B \left(\frac{\hbar \omega(qv)}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega(qv)/k_B T)}{[\exp(\hbar \omega(qv)/k_B T) - 1]^2} \quad (3)$$

式中, F 为赫姆霍兹自由能,eV; S 为熵,eV·K⁻¹; C_V 为恒容

热容,J·mol⁻¹·K⁻¹;波矢 q ,rad·m⁻¹;和角频率 ω ,rad·s⁻¹。

图7显示了温度对CL-20/1,4-DNI共晶及共晶组分热力学参数的影响趋势。其中,图7a为 TS 随温度的变化关系。温度增加,共晶及共晶组分中原子的热运动加剧,粒子的无序度增加,导致 S 随温度的增加而增加。此外,由于晶体内共价键的作用,极化效应也对 S 产生影响,从而导致 S 随温度呈非线性增加。图7b显示了 H 与温度的关系, $H=U+pV$ 。当温度增加时, U 和 pV 均增加,表现为 H 随温度的增加而增加。图7c为 F 随温度的变化趋势。温度升高, U 和 S 均不断增加,但 ST 增加的速度大于内能 U ,根据 $F=U-TS$ 可知, F 随温度的增加而减小。此外,相同温度下共晶体系的 S 、 H 和 F 绝对值从大到小的顺序为CL-20/1,4-DNI> ϵ -CL-20>1,4-DNI。图7d显示了Debye温度与温度的关系。基于德拜模型计算了0~600 K时CL-20/1,4-DNI共晶和共晶组分的 C_V-T 曲线,见图7e。尽管在相同温度下三者的Debye温度仅有微

小差异,但仍可以观察到CL-20/1,4-DNI的Debye温度介于两个纯组分之间。众所周知,Debye温度与固体的许多物理性质有关,例如比热和熔点。从图7e可见,0~600 K时,三种晶体的 C_v 值均随温度升高而升高。在环境温度和压力下,CL-20/1,4-DNI、 ε -CL-20和1,4-DNI晶体的 C_v 分别为2232,621.43 J·mol⁻¹·K⁻¹和1607.49 J·mol⁻¹·K⁻¹,其从大到小的顺序为CL-20/1,4-DNI> ε -CL-20>1,4-DNI。

从以上分析可以得到,对特定温度下的热力学函数值(S 、 H 、 F 、 C_v),其大小顺序均为CL-20/1,4-DNI>

ε -CL-20>1,4-DNI。这与文献[19]通过热分析得到的热稳定性顺序相一致。

此外,还计算了300 K下CL-20/1,4-DNI共晶和共晶组分的振动模式对 C_v 的累计贡献,见图8和表6。以CL-20/1,4-DNI共晶为例,发现晶格振动对 C_v 的贡献最大,为1010.038 J·mol⁻¹·K⁻¹,其次是“入口模”区(317.835 J·mol⁻¹·K⁻¹)和内振动A区(750.039 J·mol⁻¹·K⁻¹),这三个频段占比高达95.39%。同样地,1,4-DNI和 ε -CL-20晶体也表现出了相同的规律,即晶格振动区对 C_v 的贡献最大,“入口模”区和内振动A区次之。显

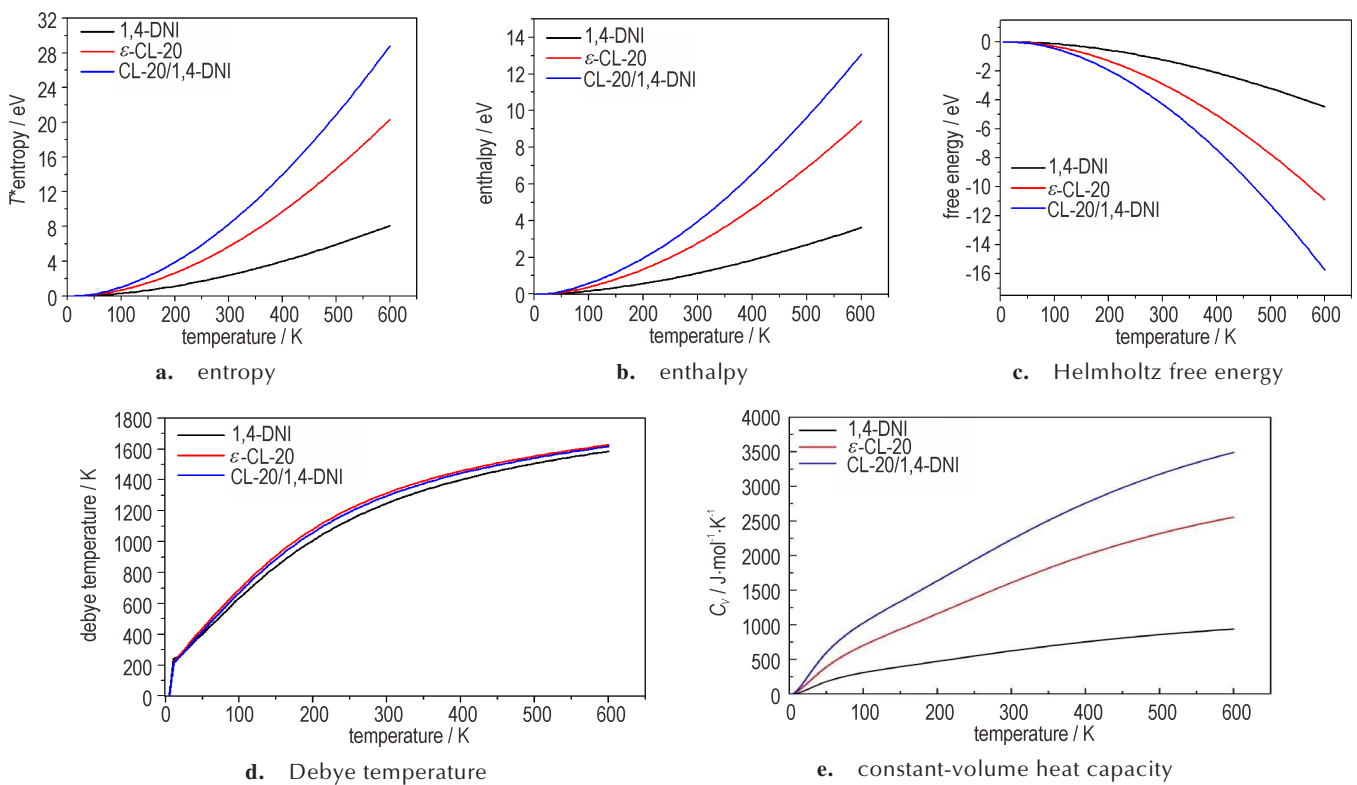


图7 CL-20/1,4-DNI、1,4-DNI和 ε -CL-20晶体的热力学函数数值随温度的变化关系

Fig.7 Functional values of the thermodynamics as a function of temperature in CL-20/1,4-DNI, 1,4-DNI and ε -CL-20 crystals

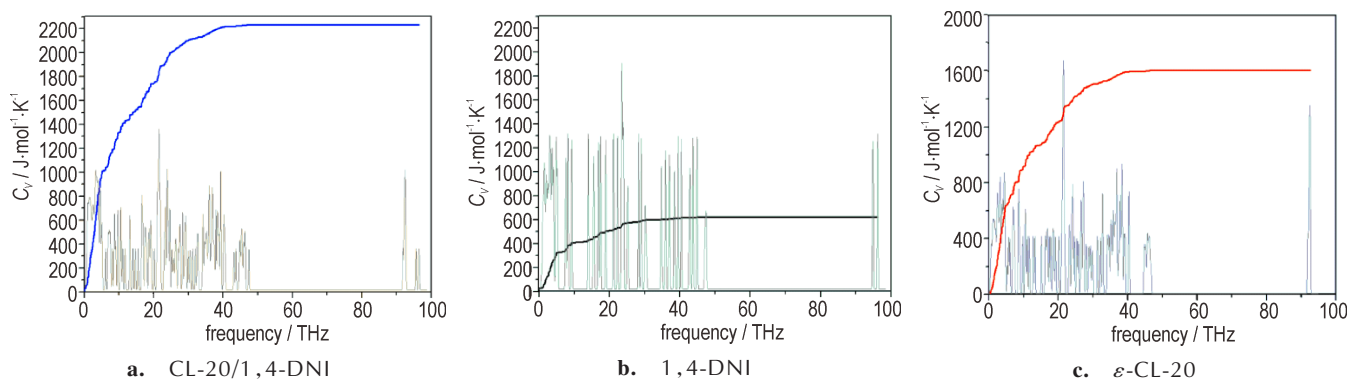


图8 300 K下振动模式对 C_v 的贡献

Fig.8 Cumulative contributions of vibration modes to the heat capacity at 300 K

然,对 C_v 的主要贡献源自 0~33.28 THz 区域的低频声子,而内振动 B 和 C 区对 C_v 的贡献很小,因此低频声子支配了热传导过程。由此可推测,CL-20/1,4-DNI 共晶和共晶组分由能量转移引起的化学键断裂经历了“多声子向上泵浦”过程。

表 6 300 K 下 CL-20/1,4-DNI、1,4-DNI 和 ϵ -CL-20 晶体的振动模式对 C_v 的贡献

Table 6 Contributions of vibration modes to the heat capacity in CL-20/1,4-DNI, 1,4-DNI and ϵ -CL-20 crystals at 300 K $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Compound	Lattice	“doorway”	Internal A	Internal B	Internal C
CL-20/ 1,4-DNI	1010.038	317.835	750.039	100.274	0.020
1,4-DNI	324.814	86.061	187.121	23.43	0.003
ϵ -CL-20	802.986	283.836	423.000	97.657	0.017

4 结论

运用 DFT-PBE 方法结合 TS 色散校正计算了 CL-20/1,4-DNI 共晶及共晶组分的声子谱,通过声子谱的分析可得到如下结论:

(1) 1,4-DNI、CL-20/1,4-DNI 和 ϵ -CL-20 在布里渊区中心点附近没有虚频,其带隙分别为 46.17, 43.29 THz 和 44.13 THz;计算得到的“入口模”声子数分别为:13、26 和 44,与撞击感度线性正相关;特征振动频率 $\Delta\omega_d$ 分别为:46.919, 15.203 cm^{-1} 和 4.858 cm^{-1} ,与撞击感度线性负相关。

(2) 能量在 ϵ -CL-20 晶体中的流动方向为:外界刺激后过剩的热能和机械能首先转移到 CL-20 的硝基上发生振动弛豫,产生热声子。热声子与相邻原子发生非协耦合,促使能量从硝基流到 N—N 键,最后流至笼形骨架上的其它原子,据此推测 CL-20 晶体的引发键为 N—NO₂。1,4-DNI 晶体中能量流动方向为从硝基经 C—N 和 N—N 键流入咪唑环内,初始分解过程可能与咪唑环的开环反应有关。通过对比 CL-20/1,4-DNI 共晶和共晶组分的声子态密度,推测共晶的初始热分解引发键为 CL-20 分子的 N—NO₂ 键。且形成共晶后,CL-20 分子和 1,4-DNI 分子的热稳定性均得到改善,从而导致共晶的热稳定性优于两个单体。

(3) Debye 温度、 S 、 H 和 C_v 随温度的升高而增大, F 随温度的升高而减小。相同温度下热力学函数值的顺序为 CL-20/1,4-DNI > ϵ -CL-20 > 1,4-DNI。通过计算振动模式对 C_v 的累计贡献可以得出,低频声子对 C_v

的贡献高达 95.39%,由此推断由能量转移引起的化学键断裂经历了多声子向上泵浦过程。

参考文献:

- [1] Jeffrey J K. Mechanisms of shock-induced reactions in high explosives [C]//AIP Conference Proceedings. AIP, 2017, 1793(1): 030023.
- [2] YAN Qi-long, Zeman S. Theoretical evaluation of sensitivity and thermal stability for high explosives based on quantum chemistry methods: A brief review [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2013, 113(8): 1-14.
- [3] Korsounskii B L, Nedel'ko V V, Chukanov N V, et al. Kinetics of thermal decomposition of hexanitrohexaazaisowurtzitanine [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2000, 49(5): 812-818.
- [4] REN Chun-xing, LI Xiao-xia, GUO Li. Chemical insight on decreased sensitivity of CL-20/TNT cocrystal revealed by ReaxFF MD simulations [J]. *Journal of chemical information and modeling*, 2019, 59: 2079-2092.
- [5] 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]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(35): 11005-11013.
- [6] Kumar G, Vangessel F G, Elton D C, et al. Phonon lifetimes and thermal conductivity of the molecular crystal α -RDX [J]. *Breast Cancer Online*, 2019, 4(40): 2191-2199.
- [7] Burkel E. Phonon spectroscopy by inelastic x-ray scattering [J]. *Reports on progress in physics*, 2000, 63(2): 171-232.
- [8] LIU Ben-qiong, SONG Jian-ming, ZHANG Wei-bin, et al. Inelastic neutron scattering and ab initio studies of cyclotrimethylenetrinitramine [J]. *Acta physica sinica*, 2016, 65: 290-296.
- [9] Hunter S, Sutinen T, Parker S F, et al. Experimental and DFT-D studies of the molecular organic energetic material rdx [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(16): 8062-8071.
- [10] Tokmakoff A, Fayer M D, Dlott D D. Chemical reaction initiation and hot-spot formation in shocked energetic molecular materials [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1993, 97(9): 1901-1913.
- [11] 葛素红,董光兴,孙桂华,等.用多声子迁移模型理论研究硝基甲烷的分解机理 [J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 33(2): 362-370.
- [12] GE Su-hong, DONG Guang-xing, SUN Gui-hua, et al. Study on the mechanism of decomposition of nitro-methane with model of the multi-phonon up-pumping [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2016, 33(2): 362-370.
- [13] HONG Dan, ZENG Wei, QIN Han, et al. Vibrational, thermodynamic, and dielectric properties of ϵ -CL-20: first-principles calculations [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, 26: 47-57.
- [14] TANG Cheng, SONG Yun-fei, ZHENG Zhao-yang, et al. Another transfer channel for shock energy flowing into intra-molecular: the coherent transfer channel. *Physica Scripta*, 2020, 95(5): 1-17.
- [15] GE Su-hong, DONG Guang-xing, CHENG Xin-lu, et al. Density functional theory study of the energy transfer rates, molecular size, and atomization energies of some secondary explosive molecules [J]. *Journal of Theoretical & Computational Chemistry*, 2008, 7(1): 81-90.

- [15] Lindsay L. First Principles Peierls-Boltzmann phonon thermal transport: a topical review[J]. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2016, 20(2): 1–18.
- [16] LONG Yao, CHEN Jun. Theoretical study of phonon density of states, thermodynamic properties and phase transitions for HMX[J]. *Philosophical Magazine*, 2014, 94(23): 2656–2677.
- [17] Kraczk B, Chung P W. Investigation of direct and indirect phonon-mediated bond excitation in α -RDX[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 138: 074505(1–11).
- [18] GUO Rong, Tao Jun, Duan Xiao-hui, et al. Study on phonon spectra and heat capacities of CL-20/MTNP cocrystal and co-formers by density functional theory method[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, 26(6): 1–11.
- [19] TAN Yan-wei, YANG Zong-wei, WANG Hao-jing, et al. High energy explosive with low sensitivity: A new energetic cocrystal based on CL-20 and 1, 4-DNI[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19: 4476–4482.
- [20] Bolotina N B, Hardie M J, Jr R L S, et al. Energetic materials: variable-temperature crystal structures of γ - and ϵ -HNIW polymorphs[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2004, 37(5): 808–814.
- [21] ZHANG Chan-yang, Xue Xiang-gui, Cao Yao-feng, et al. Toward low-sensitive and high-energetic co-crystal II: structural, electronic and energetic features of CL-20 polymorphs and the observed CL-20-based energetic-energetic co-crystals[J]. *Cryt Eng Comm*, 2014, 16(26): 5905–5916.
- [22] Mcnesby K L, Coffey C S. Spectroscopic determination of impact sensitivities of explosives[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(16): 3097–3104.
- [23] Michalchuk A A L, Trestman M, Rudic S, et al. Predicting the reactivity of energetic materials: an ab initio multi-phonon approach[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 19539–19553.
- [24] XU Xiao-juan, ZHU Wei-hua, XIAO He-ming. DFT studies on the four polymorphs of crystalline CL-20 and the influences of hydrostatic pressure on ϵ -CL-20 crystal[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(8): 2090–2097.
- [25] WANG Fu-ping, CHEN Lang, GENG De-shen, et al. Effect of density on thermal decomposition mechanism of ϵ -CL-20: A ReaxFF reactive molecular dynamics simulation study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20: 22600–22609.
- [26] 刘慧君, 杨林, 曹端林. 由 1,4-DNI 热重排制备 2,4-DNI 的研究[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 141–143.
- LIU Hui-jun, YANG Lin, CAO Duan-lin. Preparation of 2, 4-dinitroimidazole by thermal rearrangement of 1, 4-DNI[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 141–143.
- [27] 蒋文灿. 基于第一性原理的 TATB 晶体声子谱及结构性能研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2016.
- JIANG Wen-Can. First-principle studies of phonon spectrum, structure and properties of TATB crystal[D]. Beijing: China Academy of Engineering Physics, 2016.

First-Principle Studies on Phonon Spectra and Thermodynamic Properties of CL-20/1, 4-DNI Cocrystal and Co-formers

GUO Rong¹, DUAN Xiao-hui¹, LI Hong-zhen², WU Bo¹

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: Phonon spectra play an important role in studying the thermodynamic properties of solids and the microscopic process of initiating chemical decomposition reactions, which can help to reveal the microscopic physical mechanism of initial thermal decomposition mechanism, detonation performance and sensitivity. In this work, the density functional theory with dispersion correction was used to calculate the phonon spectra and thermodynamic properties of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaiso-wurtzitane (CL-20)/1, 4-dinitroimidazole (1, 4-DNI) cocrystal and co-formers. Through analyzing the phonon density of states, the way in which the phonon mode stores and transfers energy was determined, the direction of thermal energy flow was proposed, and the trigger bond and impact sensitivity order were predicted. The results show that the initial bonds of ϵ -CL-20 and CL-20/1, 4-DNI cocrystal are predicted to be N—NO₂ bonds on CL-20 molecules; the initial thermal decomposition of 1, 4-DNI may be related to the ring-opening of imidazole. By comparing the phonon density of states of CL-20 and 1, 4-DNI molecules in cocrystal and its pure components. It can be found that the thermal stability of both CL-20 and 1, 4-DNI molecules were improved in cocrystal, so that the thermal stability of the cocrystal being superior to the co-formers. According to the "doorway" mode phonon number and characteristic vibration frequency $\Delta\omega_d$, the order of the impact sensitivity is predicted of to be ϵ -CL-20 > CL-20/1, 4-DNI > 1, 4-DNI, completely consistent with the experimental measurement results. The thermodynamic parameters of CL-20/1, 4-DNI cocrystal and co-formers have been calculated by phonon spectra, at the same temperature, the order is CL-20/1, 4-DNI > ϵ -CL-20 > 1, 4-DNI. In addition, low-frequency phonons contribute the most to heat capacity (C_V), and the chemical bond breakage caused by energy transfer may undergo a multi-phonon up-pumping process.

Key words: 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaiso-wurtzitane (CL-20)/1, 4-dinitroimidazole (1, 4-DNI); phonon spectrum; thermodynamic properties

CLC number: TJ55; O641

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020079

(责编: 高毅)