

文章编号: 1006-9941(2020)10-1003-07

空位对五唑阴离子盐 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 冲击反应和损伤演化的影响姚 闯¹, 杨叶子¹, 余 一², 孙长庆^{1,3}, 张 蕾^{2,4}

(1. 重庆市超常配位键工程与先进材料技术重点实验室, 长江师范学院, 重庆 40800; 2. 中物院高性能数值模拟软件中心, 北京 100088; 3. 南洋理工大学, 新加坡 69798; 4. 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

摘 要: 为探究微缺陷对五唑阴离子盐冲击响应、化学分解及损伤演化的影响, 采用从头算分子动力学模拟方法研究了完美型 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 晶体及含有 3% 空位浓度的 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 晶体在不同速度 (8, 9, 10, 11, 12 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$) c 轴冲击波作用下的动力学演化和初始分解反应机理。冲击雨贡纽线的计算结果表明, 含空位的 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 体系比完美型体系在高压条件下表现出更大的体积压缩比。分子动力学模拟结果显示, 当冲击波速 $v_{\text{shock}} < 10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 完美型及含有空位的体系在 5000 fs 内均未出现分解反应, 而仅出现了不足 10% 的体积压缩; 当 $v_{\text{shock}} = 10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 完美型体系于 512.8 fs 时刻开始在晶体内均匀地出现 N—N 键断裂的现象, 而含空位体系的初始反应时间则提前至 281.6 fs, 并且 N—N 键的断裂集中发生在空位附近; 当 v_{shock} 继续增加至 11 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 12 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 两种体系的初始反应时间不断提前, 反应进程不断加快, 但空位对体系冲击波感度的提升作用和对分解反应进程的加速作用随着冲击波速的提升而不断减弱。研究结果表明空位是热点的早期成核结构之一, 空位的存在促进周围的五唑分子发生级联分解, 使损伤不断演化成长和传播, 进而引起含能材料的点火。

关键词: 五唑阴离子盐; 空位; 冲击反应; 损伤演化; 从头算分子动力学**中图分类号:** TJ55; O643.12; O641.12+1**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/CJEM2020162

1 引言

五唑阴离子 (cyclo-N_5^-) 是一类仅包含 N—N 键 (介于单键与双键之间) 的全氮含能材料, 因其产物氮气 (三键) 之间较大的键能差而被认为具有较高的能量水平^[1]。制备五唑阴离子化合物近百年来一直是含能材料领域的难点^[2], 直至 2017 年在弱酸溶液中成功合成 $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ 晶体才首次实现 cyclo-N_5^- 在常温常压条件下的稳定存在^[3]。此后, cyclo-N_5^- 与 Na^+ 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 Mg^{2+} 等一系列金属阳离子构成的无机金属框架 (MIF) 被报道出来^[4-6], 这些

MIF 晶体借助铵根离子 NH_4^+ 或水合氢离子 H_3O^+ 形成丰富的氢键网络得以稳定, 彻底结束了 cyclo-N_5^- 不能在固相中稳定存在的历史。

但是, NH_4^+ 或 H_3O^+ 是非含能组份, 不仅占用了含能材料晶体的有效空间, 还会在爆轰产物 NH_3 、 H_2O 的升华过程中吸收热量, 致使这些五唑盐的爆轰性能低于预期的超高能量水平。针对这一问题, 本研究团队通过前期理论研究, 设计了仅含有 cyclo-N_5^- 和金属阳离子 (Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+}) 的晶体结构^[7]。由于 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 兼具良好的爆轰性能 (理论爆速: 9.2 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$; 理论爆压: 49.3 GPa) 和晶体稳定性 (晶格能 1379.6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 因而本文采用 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 晶体作为对象研究五唑阴离子盐晶体的冲击响应。

在实验制备过程中, 晶体生长容易受到外界干扰而引入缺陷。原子级别的缺陷可能是细观损伤的早期成核来源, 对含能材料的热点形成、点火行为和安全性产生重要影响。空位是晶体生长中最常见的微缺陷之一。基于此, 本研究设计了含有空位缺陷的 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 晶体模型, 研究其在不同速度冲击波下的动力学演化

收稿日期: 2020-06-30; 修回日期: 2020-07-28

网络出版日期: 2020-08-26

基金项目: 国家自然科学基金 (11604017, 21875024)

作者简介: 姚闯 (1988-), 男, 副教授, 主要从事功能材料物性理论研究。

通信联系人: 孙长庆 (1956-), 男, 教授, 主要从事超常配位键和非键电子学研究。e-mail: ecqsun@ntu.edu.sg

张蕾 (1985-), 女, 副研究员, 主要从事含能材料物性研究、方法探索 and 软件开发。e-mail: zhang_lei@iapcm.ac.cn

引用本文: 姚闯, 杨叶子, 余一, 等. 空位对五唑阴离子盐 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 冲击反应和损伤演化的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(10): 1003-1009.YAO Chuang, YANG Ye-zi, YU Yi, et al. Effect of vacancy defect on shock reaction and damage evolution of pentazolate salt $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(10): 1003-1009.

过程和初始分解反应机理,有望为新型含能材料的损伤演化及点火机理提供理论参考。

2 计算方法

2.1 模型的建立

$\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 是以 cyclo-N_5^- 和 Mn^{2+} 为结构单元组成的三维 MIF,其拓扑类型为 1,2M3-1;分子结构、晶体对称性及晶胞参数如图 1 所示,原子坐标请见文献[7]。

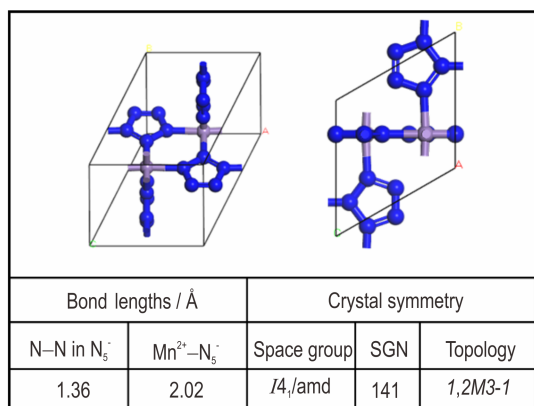


图1 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 的分子结构和晶体对称性

Fig. 1 Molecular structure and crystal symmetry of $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ crystal

以正交化后的 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 单胞为重复单元,构建了 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞作为完美型模型(Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$),包含 352 个原子,32 个 Mn^{2+} 离子和 64 个 cyclo-N_5^- 离子,正交超晶胞的三边长度为: $a=12.51 \text{ Å}$, $b=12.51 \text{ Å}$, $c=22.00 \text{ Å}$,如图 2 所示。将 Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 模型中标记为黄色的 1 个 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 单元剪切掉,形成含有 3% 空位浓度的缺陷模型(Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$),包含 341 个原子,31 个 Mn^{2+} 离子和 62 个 cyclo-N_5^- 离子,如图 2 所示。

2.2 计算方法

采用 High Accuracy Atomistic Simulation for Energetic Materials(HASEM)软件^[8-9]中的多尺度冲击技术(MSST)进行模拟。冲击波的传播采用可压缩流的一维欧拉方程模拟,原子运动采用分子动力学方法模拟,各原子的受力通过密度泛函理论(DFT)计算的电子密度积分获得;体系不断调整原子坐标、原子速度和晶胞体积以同时满足冲击雨贡纽线和瑞利线^[10]。HASEM 软件具有针对含能材料定制的模式守恒赝势、原子轨道基函数、爆炸性质参数计算和冲击过程模拟功能^[8],对含能材料晶体结构、分子间相互作用能量、物

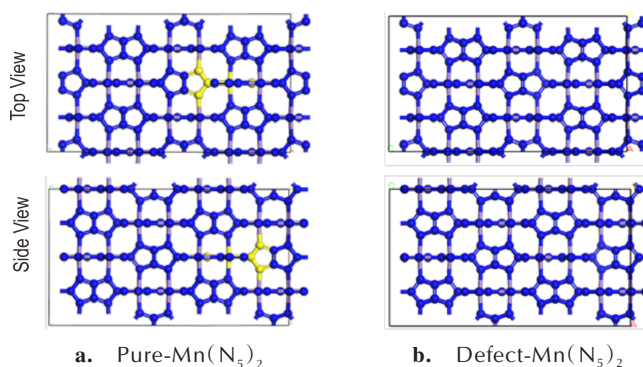


图2 用于冲击模拟的 Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 和 Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 超晶胞
Fig.2 Supercells of Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ and Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ used for shock simulation

理化学性质的计算精度通过与实验和 CCSD(T) 计算结果对比已得到广泛验证^[10-18]。

为充分捕捉五唑分子中的 N-N 键分解,对 Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 和 Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 模型均在 c 轴(长轴)方向加载不同速度的冲击波,冲击波速度 v_{shock} 设定为 8、9、10、11、12 $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。时间步长设置为 0.1 fs,对五种冲击波速下的两种模型(共 10 个任务)均进行 20,000 步(2000 fs)的从头算分子动力学(AIMD)模拟。对于 2000 fs 内未出现分解反应的情况,将 AIMD 计算步数扩展至 50,000 步(5000 fs)。

3 结果与讨论

3.1 冲击波速对动力学演化过程的影响

对 Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 和 Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 的 c 轴方向分别施加 v_{shock} 为 8、9、10、11、12 $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ 的冲击波,两个体系的压强、温度、体积和势能随时间的演化曲线如图 3 所示。两体系在 8~11 $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ 冲击波速下,压强、温度和势能均迅速升高后逐渐趋于平稳(图 3a、3b 和 3d),体积迅速缩小后趋于平稳(图 3c)。这些结果表明两体系的各个物理量在模拟时长内均达到了收敛,在不同冲击作用下均达到了稳定状态。(注: $v_{\text{shock}}=12 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,体系收敛后对应的压强轻微减小和体积轻微膨胀是程序防止体系压缩比过大引起模拟崩溃而引入,并非真实的物理图像。)取各冲击波速下 1000~2000 fs 压强和体积(各 10000 个数据点)的平均值,获得 Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 和 Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 的雨贡纽曲线,如图 4 所示。与 Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 相比,Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 晶体在高压条件下表现出更加大的体积压缩比。

如图 3c 所示,当 $v_{\text{shock}}=8$ 或 9 $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$

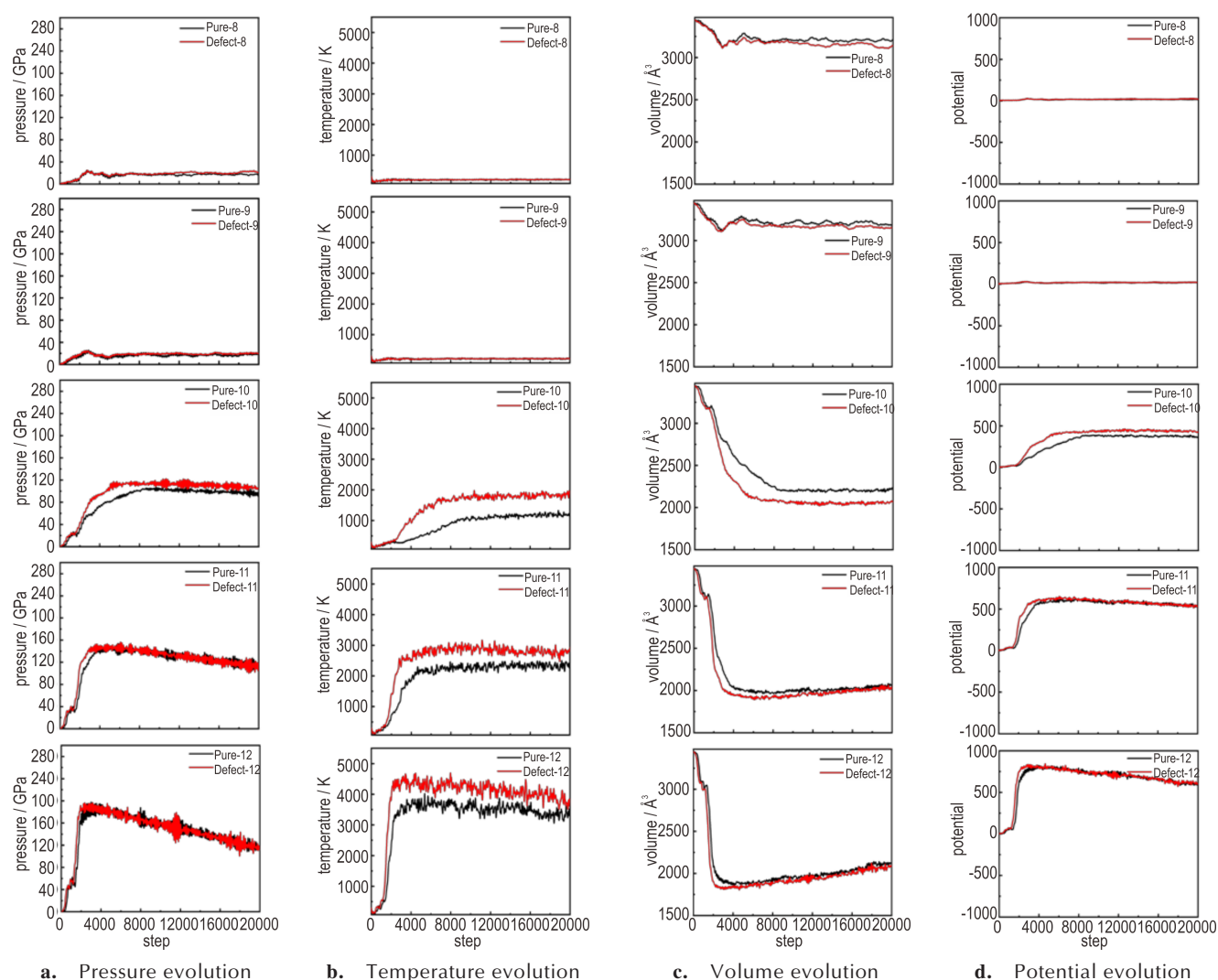


图3 Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 和Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 体系在 $v_{\text{shock}}=8, 9, 10, 11, 12 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 冲击下的压强、温度、体积和势能随模拟步数(时间步长为0.1 fs)的演化曲线

Fig. 3 Evolution curves of pressure, temperature, volume, and potential energy of Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ and Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ systems as a function of simulation steps (time step=0.1 fs) when $v_{\text{shock}}=8, 9, 10, 11, 12 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$

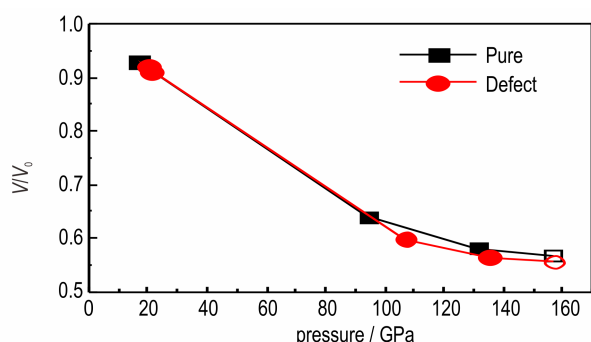


图4 Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 和Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 的冲击雨贡纽曲线

Fig.4 Hugoniot curves of Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ and Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$

和Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 的体积压缩比分别约为0.93和0.91,压强分别约为17 GPa和21 GPa。在2000 fs的

AIMD模拟时间内,两种体系均未出现明显的升温现象,温度均稳定在200 K左右。由此推断,Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 和Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 均未发生分解反应,仅出现了小幅度的体积压缩。当 $v_{\text{shock}}=10 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 和Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 的体积被迅速压缩,压缩比分别为0.64和0.59;压缩过程中,两体系的压强迅速升高,最终分别稳定在100 GPa和110 GPa;温度也出现大幅升高,最后分别达到1149 K和1805 K;体系势能都出现明显的升高,表明体系结构发生了较大的变化。由此推断,在2000 fs的AIMD模拟时间内,Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 和Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 均发生了明显的分解反应;相对于Pure- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$,Defect- $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 的各种物理量变化更

为迅速和剧烈,表明了空位对晶体的冲击响应具有重要影响作用。当 $v_{\text{shock}}=11 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $12 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, Pure-Mn(N₅)₂ 和 Defect-Mn(N₅)₂ 的体积压缩更为剧烈,两种体系的压缩比分别约为 0.59 和 0.58;压强和温度升高速度更快,在 $v_{\text{shock}}=11 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时两体系的压强分别稳定在 125 GPa 和 124 GPa,温度分别稳定在 2200 K 和 2800 K;在 $v_{\text{shock}}=12 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时压强分别稳定在 137 GPa 和 136 GPa,温度分别稳定在 3500 K 和 4100 K。与 $v_{\text{shock}}=10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冲击情况相比,高冲击速度下空位对体系的压缩和升温影响变小。

3.2 冲击波速对分解反应进程的影响

Pure-Mn(N₅)₂ 和 Defect-Mn(N₅)₂ 体系中包含 N—N 和 Mn—N 两种化学键。为表征冲击分解反应进程,我们定义各化学键的断裂条件为其键长超过平衡状态下键长的 10%。在 Mn(N₅)₂ 晶体平衡结构中, N—N 和 Mn—N 键的键长分别为 1.36 Å 和 2.02 Å(图1),故其化学键断裂的截断长度分别为 1.50 Å 和 2.22 Å。图5展示了两个体系在不同冲击波速下, N—N 和 Mn—N 键的数量随模拟时间的演化图。图5定量确认了 3.1 节的推论,即 $v_{\text{shock}}=8, 9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时两体系在 2000 fs 内均未发生分解反应;本研究将模拟时长扩展至 5000 fs,仍未见分解反应出现。随着冲击速度 v_{shock} 进一步增加,五唑分子中的 N—N 化学键开始断裂且断裂的

分子逐渐增多: Pure-Mn(N₅)₂ 体系在 $v_{\text{shock}}=10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, N—N 键断裂了 4.6%; $11 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, N—N 键断裂了 7.8%; $12 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, N—N 键断裂了 15.6%。Defect-Mn(N₅)₂ 体系在这三种冲击波速下,断裂的 N—N 键占比分别为 7.7%、12.9% 和 21.3%。由此可见,冲击波速度越高越有利于加快冲击分解反应进程。

为了准确描述冲击速度对分解反应进程的影响,本研究采用分解反应开始的时间 $t_{\text{initiation}}$ 描述体系在同等冲击条件下发生反应的难易程度: $t_{\text{initiation}}$ 越小表示发生分解反应越容易发生,感度越高; $t_{\text{initiation}}$ 越大表示发生分解反应越困难,感度越低。统计分析时,以化学键数量持续单调变化且不可恢复的时刻表征为 $t_{\text{initiation}}$ 。由图5可见,在 $v_{\text{shock}}=10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, Pure-Mn(N₅)₂ 在 512.8 fs 时刻开始 N—N 化学键断裂,分解放出的热量导致体系温度快速上升(图3),高温促进 N—N 键的进一步分解,因而维持了连续的 N—N 化学键断裂;包含缺陷的体系则比完美型体系更早发生分解反应,其首个化学键断裂发生在 281.6 fs 时刻(二者相差 231.2 fs),由此说明空位缺陷具有提高体系冲击感度的作用。随着冲击速度 v_{shock} 进一步增加,两个体系的 $t_{\text{initiation}}$ 进一步减小,说明冲击速度越高分解反应越容易进行。在 $v_{\text{shock}}=11 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, Pure-Mn(N₅)₂ 和 Defect-Mn(N₅)₂ 的 $t_{\text{initiation}}$ 相差为 26.6 fs; 当 $v_{\text{shock}}=12 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,两者相

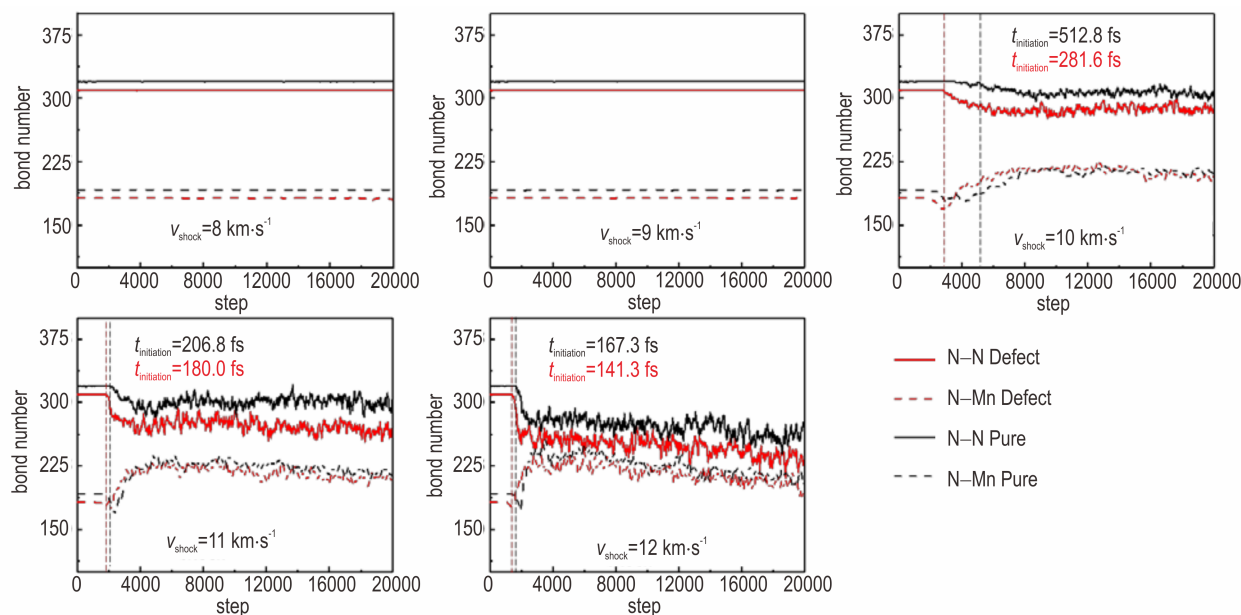


图5 Pure-Mn(N₅)₂ 和 Defect-Mn(N₅)₂ 在 $v_{\text{shock}}=8, 9, 10, 11, 12 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击条件下化学键数量随模拟步数的变化(时间步长为 0.1 fs)。其中实线代表 N—N 键、虚线代表 N—Mn 键、黑色表示 Pure-Mn(N₅)₂ 体系、红色表示 Defect-Mn(N₅)₂ 体系

Fig.5 Bond number evaluation of Pure-Mn(N₅)₂ and Defect-Mn(N₅)₂ as a function of simulation steps (time step=0.1 fs) when $v_{\text{shock}}=8, 9, 10, 11$ and $12 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$

差进一步缩小到 26.0 fs。这说明随着冲击速度的增加,空位对体系感度的影响逐渐减小。

3.3 空位缺陷对冲击反应和损伤演化的影响

$v_{\text{shock}}=10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,在模拟时间范围内 $\text{Pure-Mn}(\text{N}_5)_2$ 和 $\text{Defect-Mn}(\text{N}_5)_2$ 均出现了明显的分解,并且两者存在较大的区别,能够较好的反应缺陷的影响。因此,本研究以 $v_{\text{shock}}=10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 c 轴冲击模拟为例,研究空位缺陷对 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 损伤演化的影响。图 6 展示了 $\text{Pure-Mn}(\text{N}_5)_2$ 和 $\text{Defect-Mn}(\text{N}_5)_2$ 在 $t=0$ 和 $t=t_{\text{initiation}}$ 时刻的 N—N 键长分布(隐藏了 Mn—N 键使图像更加清晰)。在 $t=0$ 时刻, N—N 化学键键长均为 1.3 Å 左右;受冲击后,晶体结构变形,部分 N—N 键长增加。 $\text{Pure-Mn}(\text{N}_5)_2$ 和 $\text{Defect-Mn}(\text{N}_5)_2$ 体系在 $t=t_{\text{initiation}}$ (分别为 512.8 fs 和 281.6 fs) 时刻出现多个接近断裂的

N—N 键(1.50 Å),化学键呈现为红色(如红色圈所标记)。由图 6 清晰可见, $\text{Pure-Mn}(\text{N}_5)_2$ 体系的 N—N 键断裂均匀地发生在整个晶体中,而 $\text{Defect-Mn}(\text{N}_5)_2$ 体系中的 N—N 键断裂则集中在空位附近。

为了研究空位缺陷对 $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ 冲击分解反应的影响,本研究统计了 $\text{Pure-Mn}(\text{N}_5)_2$ 和 $\text{Defect-Mn}(\text{N}_5)_2$ 在 $t=2000 \text{ fs}$ 时刻的 N—N 化学键数量与键长,如图 6 所示。由于氮气分子中 N—N 化学键长为 1.10 Å^[19],中间产物分析时键长小于 1.21 Å 的 N—N 均统计为氮气分子,如红色方框标记。图 6 表明, $\text{Defect-Mn}(\text{N}_5)_2$ 的氮气产物明显多于 $\text{Pure-Mn}(\text{N}_5)_2$,说明空位的存在加速了冲击分解反应的进程。

以上对 $v_{\text{shock}}=10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冲击模拟分析,说明空位是热点的早期成核结构之一,它附近的非平衡内应

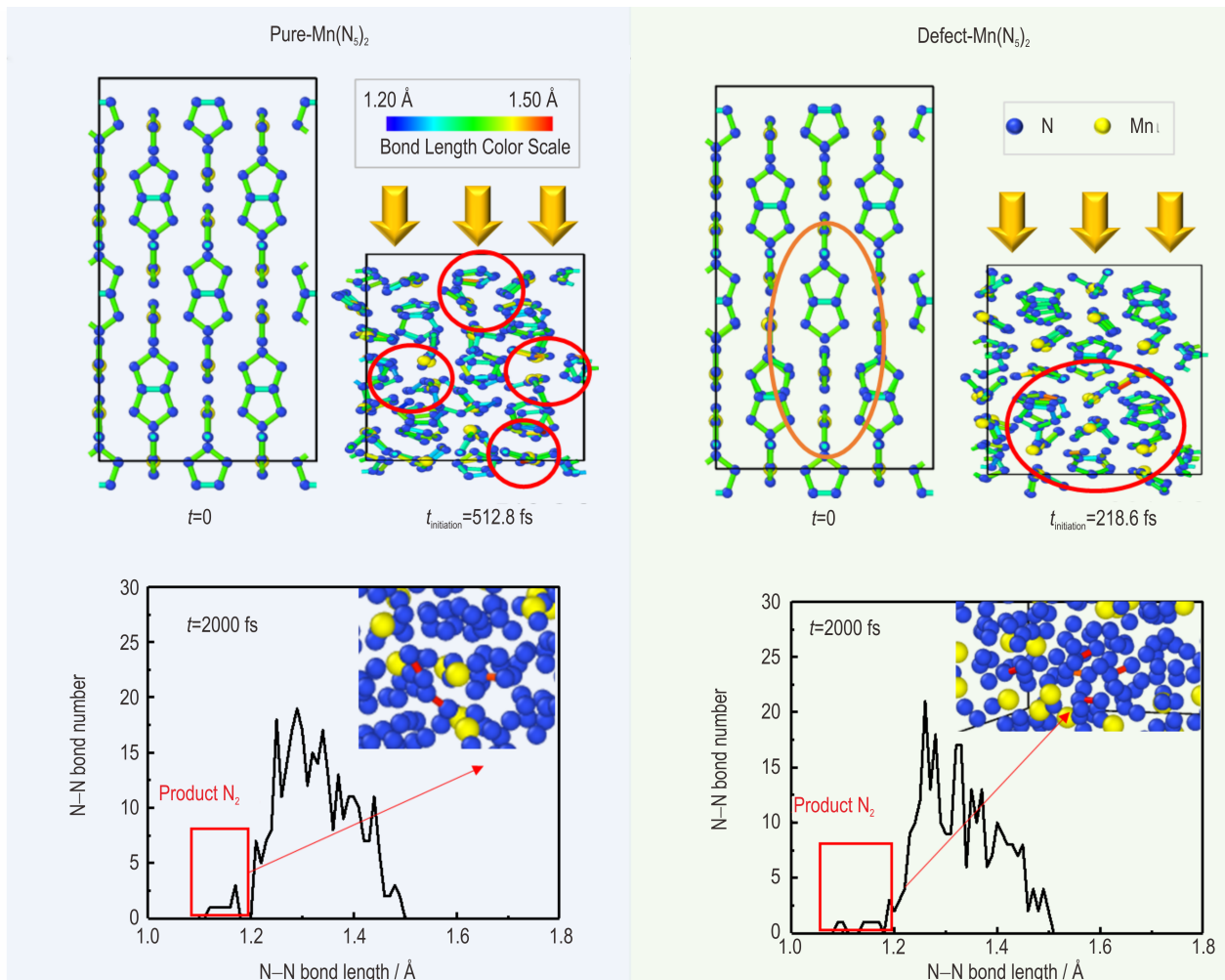


图 6 $v_{\text{shock}}=10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, $\text{Pure-Mn}(\text{N}_5)_2$ 和 $\text{Defect-Mn}(\text{N}_5)_2$ 在 $t=0$ 和 $t=t_{\text{initiation}}$ 时刻的 N—N 键长填色图及在 $t=2000 \text{ fs}$ 时刻的氮气产物: N—N 断裂在 $\text{Pure-Mn}(\text{N}_5)_2$ 中均匀出现,而在 $\text{Defect-Mn}(\text{N}_5)_2$ 中聚集在预设的缺陷附近

Fig. 6 Color-filled maps of N—N bond length of $\text{Pure-Mn}(\text{N}_5)_2$ and $\text{Defect-Mn}(\text{N}_5)_2$ at $t=0$ and $t=t_{\text{initiation}}$; nitrogen gas product distribution at $t=2000 \text{ fs}$, when $v_{\text{shock}}=10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$

力促进周围的五唑分子发生级联分解,加速分解反应进程以致含能材料点火,这也是 Defect-Mn(N₅)₂ 的感度高于 Pure-Mn(N₅)₂ 的主要原因。

4 结论

基于从头算分子动力学模拟方法,研究了空位缺陷对五唑阴离子盐 Mn(N₅)₂ 晶体在 8, 9, 10, 11, 12 km·s⁻¹ 冲击波速下动力学过程的影响。具体结论如下:

(1) 通过对比“完美型”与含有空位缺陷的 Mn(N₅)₂ 晶体在不同冲击波速下的动力学演化过程,发现空位具有提升五唑阴离子盐晶体冲击波感度的作用,当速度 > 10 km·s⁻¹ 时,该作用随着冲击波速的提升不断减弱;

(2) 通过对比“完美型”与含有空位缺陷的 Mn(N₅)₂ 晶体在不同冲击波速下的分解反应进程影响,发现空位具有加速五唑阴离子盐晶体冲击反应进程的作用,当速度 > 10 km·s⁻¹ 时,该作用随着冲击波速的提升不断减弱;

(3) 通过对比“完美型”与含有空位缺陷的 Mn(N₅)₂ 晶体在 $v_{\text{shock}}=10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的冲击反应和损伤演化研究,发现空位是热点形成的原因之一,空位的存在促进周围的五唑分子发生级联反应,促进损伤不断演化成长,进而引起含能材料的点火。

参考文献:

- [1] 陆明. 对全氮阴离子 N₅⁻ 金属盐的密度和能量水平的思考[J]. 含能材料, 2018, 26(5): 373-376.
LU Ming. consideration of the density and energetic level of the all nitrogen N₅⁻ metallic salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(5): 373-376.
- [2] Hantzsch A. Ueber Diazoniumazide, Ar. N₅ [J]. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1903, 36 (2): 2056-2058.
- [3] Zhang C, Sun C, Hu B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N₅⁻ in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [4] Xu Y, Wang Q, Shen C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates[J]. *Nature*, 2017, 549: 78.
- [5] Sun C, Zhang C, Jiang C, et al. Synthesis of AgN₅ and its extended 3D energetic framework [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1269.
- [6] Xu Y, Lin Q, Wang P, et al. Syntheses, crystal structures and properties of a series of 3D metal-inorganic frameworks containing pentazolate anion [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13(13): 1669-1673.
- [7] Yao C, Yang Y, Yu Y, et al. How stable and powerful can metal cyclo-pentazolate Salts Be? An answer through theoretical crystal design [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(7): 4794-4801.
- [8] Zhang L, Jiang S L, 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]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120 (44): 11510-11522.
- [9] Mo Z Y, Zhang A Q, Cao X L, et al. JASMIN: A parallel software infrastructure for scientific computing [J]. *Frontiers of Computer Science in China*, 2010, 4(4): 480-488.
- [10] Zhang L, Yu Y, Xiang M. A study of the shock sensitivity of energetic single crystals by large-scale ab initio molecular dynamics simulations [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(9): 1251.
- [11] Zhang L, Yao C, Yu Y, et al. Stabilization of the dual-aromatic Cyclo-N₅⁻ anion by acidic entrapment [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(10): 2378-2385.
- [12] Zhang L, Jiang S L, Yu Y, et al. Revealing solid properties of high-energy-density molecular cocrystals from the cooperation of hydrogen bonding and molecular polarizability [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1257-1276.
- [13] Li H, Zhang L, Petrutik N, et al. Molecular and crystal features of thermostable energetic materials: Guidelines for architecture of “bridged” compounds [J]. *ACS Central Science*, 2020, 6 (1): 54-75.
- [14] 张蕾, 赵艳红, 姜胜利, 等. CL-20 及其共晶炸药热力学稳定性与爆轰性能的理论研究 [J]. 含能材料, 2018, 26(6): 464-470.
- [15] Jiang C, Zhang L, Sun C G, et al. Response to comment on “synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N₅⁻ in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl” [J]. *Science*, 2018, 359 (6381): 8953.
- [16] Zong H H, Zhang L, Zhang W B, et al. Structural, mechanical properties, and vibrational spectra of LLM-105 under high pressures from a first-principles study [J]. *Journal of molecular modeling*, 2017, 23(10): 275-284.
- [17] 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.
- [18] Li C-Y, Li H, Zong H-H, et al. Strategies for achieving balance between detonation performance and crystal stability of high energy density materials [J]. *iScience*, 2020, 23(3): 100944.
- [19] Fryzuk M D, Haddad T S, Mylvaganam M, et al. End-on versus side-on bonding of dinitrogen to dinuclear early transition-metal complexes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(7): 2782-2792.

Effect of vacancy defect on shock reaction and damage evolution of pentazolate salt $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ YAO Chuang¹, YANG Ye-zi¹, YU Yi², SUN Chang-qing^{1,3}, ZHANG Lei^{2,4}

(1. Key Laboratory of supernormal Coordination Bond Engineering and Advanced Materials Technology, Yangtze Normal University, Chongqing 40800;

2. CAEP Software Center for High Performance Numerical Simulation, Beijing 100088, China; 3. Nanyang Technological University, 69798 Singapore;

4. Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

Abstract: To investigate the effect of micro-defects on the shock response, chemical decomposition, and damage evolution of pentazolate salts, *ab initio* molecular dynamics method is employed to simulate the dynamics evolution and initial chemical reaction mechanisms for perfect $\text{Mn}(\text{N}_5)_2$ crystal and the crystal with 3% vacancy defects under different shock velocities (8, 9, 10, 11 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ and 12 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$). The calculated Hugoniot curves indicate that the vacancy-containing system exhibits a slightly higher compression ratio under high-pressure conditions than the perfect system. The molecular dynamics results indicate that when shock velocity $v_{\text{shock}} < 10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, perfect and vacancy-containing system only show a slight ($< 10\%$) volume compression and neither of them exhibit chemical reactions within 5000 fs. When $v_{\text{shock}} = 10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, N—N starts to uniformly rupture within the space of perfect crystal at 512.8 fs, whereas the reaction of vacancy-containing system is advanced to 281.6 fs and the N—N is ruptured near the vacancy. When v_{shock} continually increases to 11 and 12 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$, the starting time of reaction for two systems is further advanced and the reaction process is further speeded up. The positive effects of the vacancy on shock sensitivity and chemical reaction process are weakened with the increase of v_{shock} . The simulated results at the atomistic scale reveal that vacancy defect is one of the early nucleation structures of hot spots. The stress near the vacancy promotes the cascade decomposition of the surrounding pentazolate anion, thereby causing the growth and propagation of damage and ignition of energetic materials.

Key words: pentazolate salt; vacancy defect; shock reaction; damage evolution; *ab initio* molecular dynamics simulation

CLC number: TJ55; O643.12; O641.12+1

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020162

(责编: 高毅)