

文章编号:1006-9941(2022)01-0002-10

α -CL-20 和 CL-20/H₂O₂ 中溶剂分子的扩散特性及其对共晶分解影响的分子动力学模拟

王凡凡^{1,2},李如江²,张朝阳¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 为了研究 H₂O 和 H₂O₂ 溶剂分子对含能共晶热稳定性的影响机制,采用分子动力学(MD)模拟方法对 α -CL-20 和 CL-20/H₂O₂(正交、单斜)中溶剂分子的扩散行为及其热解机理进行了研究。结果表明,H₂O 和 H₂O₂ 都会随着温度的升高从晶胞中扩散出来,其中 H₂O 分子扩散得更快;温度低于 500 K 时单斜晶型 CL-20/H₂O₂ 晶格框架具有阻碍溶剂分子 H₂O₂ 扩散的作用,而温度高于 500 K 时,这种阻碍作用将不复存在。热分解过程中, α -CL-20 释能最慢,且其中 CL-20 的分解也是最慢的;温度低于 1500 K 时,溶剂分子对含能组分热解呈现出一定的稳定化作用,但此作用随着温度的升高而消失。此外,溶剂的存在能明显增加晶格能。

关键词: 含能溶剂化物;六硝基六氮杂伍兹烷(CL-20);分子动力学(MD);扩散系数;热稳定性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021066

1 引言

含能材料在国防军事与民用领域有着极其广泛而重要的应用^[1-2]。但是,含能材料存在能量-安全间的矛盾,即能量高,感度则高^[3]。而含能共晶为缓解这一矛盾或有效地平衡能量与安全性提供了可能,它是改善单质炸药性能的一种新思路,通过调节共晶前驱体的成份、氧平衡以及晶体堆积模式等实现综合性能的提升^[4-5]。含能溶剂化物本质上也是含能共晶,经常出现在结晶过程中,大多数情况下的含能溶剂化物存在危害,如导致能量下降等。但是,有些溶剂化物,如 Matzger^[6]课题组在 2016 年合成的 CL-20/H₂O₂,可提高能量密度。随着溶剂的引入,相对于原有的含能化合物,溶剂化物的热响应机制将发生变化。前期,人们已开展了含能溶剂化物 CL-20/H₂O₂ 和 α -CL-20 热解

机制的分子动力学(MD)研究^[7-8],但并未突出溶剂分子对热解的具体影响。

MD 模拟已成功应用在含能材料领域,尤其是近年来随着反应性力场的开发成功^[9],含能材料的热响应机制在分子水平得到了充分的探索^[10-11]。因此,本工作采用 ReaxFF-Ig 反应力场研究了 CL-20/H₂O₂ 和 α -CL-20 的热解机制,以此获得溶剂分子对含能化合物热解的影响规律;同时,采用经典力场 COMPASS 开展热作用下溶剂分子在固体中的扩散行为研究。本研究结果将丰富含能共晶热解机制的认知并对含能共晶配体的选择具有参考作用。

2 研究方法

首先利用 COMPASS 力场^[12-13],采用 NVT 系综分别在 300, 450, 480, 500, 520 K 和 550 K 6 种温度下进行 1000 ps 的 MD,以此来模拟溶剂在晶胞中的扩散特性。以溶剂化物 α -CL-20 和 CL-20/H₂O₂(其中正交晶型用 *o*-CL-20/H₂O₂ 表示,单斜晶型用 *m*-CL-20/H₂O₂ 表示)为研究对象^[6],按照 4×2×1、4×2×1 和 1×4×2 的倍数扩胞,保证晶胞中 CL-20 的数目都为 64 个,溶剂分子个数分别为 64 个 H₂O、32 个 H₂O₂ 和 32 个 H₂O₂;然后,分别沿 3 种超胞的(001)(001)

收稿日期: 2021-03-30; 修回日期: 2021-04-24

网络出版日期: 2021-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(21875227),山西省自然科学基金(201901D111143)

作者简介: 王凡凡(1995-),女,在读研究生,主要从事含能材料热稳定性模拟研究。e-mail: 1755352877@qq.com

通信联系人: 张朝阳(1971-),男,研究员,主要从事计算含能材料学研究。e-mail: chaoyangzhang@caep.cn

引用本文: 王凡凡,李如江,张朝阳. α -CL-20 和 CL-20/H₂O₂ 中溶剂分子的扩散特性及其对共晶分解影响的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2022, 30(1):2-11.WANG Fan-fan, LI Ru-jiang, ZHANG Chao-yang. Influence of the H₂O₂ and H₂O Molecules Caged in α -CL-20 and CL-20/H₂O₂ on Diffusion Characteristics and Thermal Decomposition by Molecular Dynamics Simulation[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(1):2-11.

(100)方向做切面,在 c 方向上建立真空层,厚度与超胞在 c 轴方向上的厚度一致,建模参数和结构分别如表 1 和图 1 所示。模拟过程中的时间步长为 1 fs,6 种模拟温度是根据 Matzger^[6]课题组实验分解温度选择的。运动过程中保存全运动轨迹,考虑到晶面和真空层的交界处有溶剂分子,因此,为了减少误差选择中间层的溶剂分子(深蓝色)前 500 ps 的运动轨迹分析均方位移(MSD),最后对分析得到的 MSD 进行扩散系数(D)的求解。

表 1 α -CL-20、 o -CL-20/H₂O₂ 和 m -CL-20/H₂O₂ 3 种晶胞的建模参数

Table 1 Modeling parameters for the three crystals of α -CL-20, o -CL-20/H₂O₂ and m -CL-20/H₂O₂

crystal	method	a/Å	b/Å	c/Å	α /(°)	β /(°)	γ /(°)
α -CL-20	before ^[6]	9.48	13.14	23.38	90	90	90
	after	37.91	26.28	47.91	90	90	90
o -CL-20/H ₂ O ₂	before ^[6]	9.48	13.15	23.43	90	90	90
	after	37.90	26.31	48.01	90	90	90
m -CL-20/H ₂ O ₂	before ^[6]	28.45	8.96	12.78	90	113.40	90
	after	35.84	25.56	47.30	90	90	90

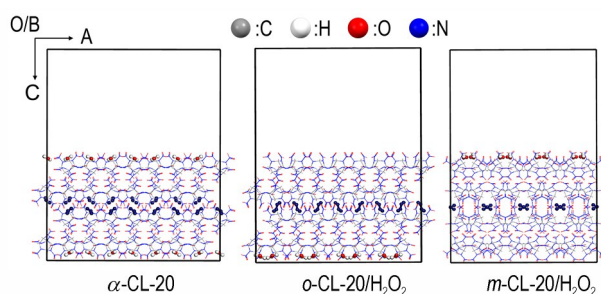


图 1 α -CL-20、 o -CL-20/H₂O₂ 和 m -CL-20/H₂O₂ 的建模结构,中间层蓝色分子为研究扩散性能分子

Fig.1 Modeling structures of α -CL-20, o -CL-20/H₂O₂ and m -CL-20/H₂O₂. The blue molecules in each middle layer (in blue) are selected for studying diffusion performance

采用 MD 研究热解机制,采用 velocity Verlet 积分法^[14],Nosé-Hoover 恒温水浴加热系统^[15],步长为 0.1 fs,模拟完成后,用 OVITO 软件观察分子结构^[16],VARxMD 软件分析反应产物^[17]。其中反应产物存活时间至少 100 fs,分析小分子产物用编写的 FORTRAN 脚本^[11],全程用 LAMMPS 软件包完成^[18]。相比于 m -CL-20/H₂O₂, o -CL-20/H₂O₂ 的实验密度为 2.03 g·cm⁻³,接近 ϵ -CL-20 的 2.04 g·cm⁻³,更具有应用价值^[6,19],故选择 o -CL-20/H₂O₂ 建模并研究其热解机制;同时,用 CL-20 单组分 γ -CL-20 和 ϵ -CL-20 及水溶剂化物 α -CL-20 做对比,共 4 种晶胞其单胞结构见图 2。首先,对这四种晶胞分别进行了 4×2×1、4×2×1、2×4×2 和 4×2×2 (2432 个、2496 个、2304 个和 2304 个原子)倍数的扩胞得到超晶胞。其次为了研究溶剂分子对主体分子分解的影响,根据 H₂O₂ 和 H₂O 的密度建立了气相纯 H₂O₂ 和 H₂O 模型^[20-21],分别包含 200 个和 268 个分子。为了证实 ReaxFF-Ig 反应力场的可靠性,4 种超晶胞在 300 K 下驰豫 5 ps (NVT 系综),驰豫前后参数的变化如表 2 所示,密度误差控制在 10% 之内表明分子间的

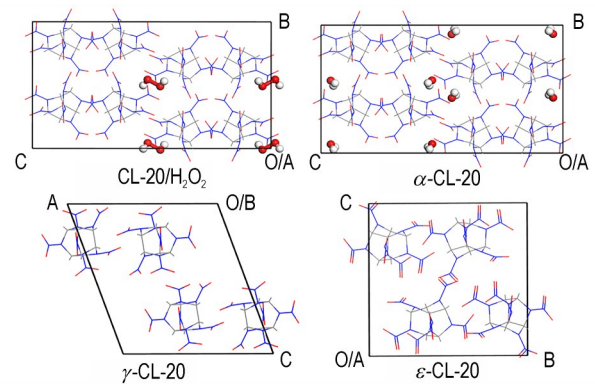


图 2 用于扩胞和建模的 4 种超晶胞的单胞结构

Fig.2 Unit cell structure of four supercells for enlargement and modeling

表 2 与实验相比 4 种超晶胞优化前后晶胞参数的改变

Table 2 Comparison of relaxed and experimental cell parameters of the four supercells

crystal	method	a / Å	b / Å	c / Å	α / (°)	β / (°)	γ / (°)	density / g·cm ⁻³	relative errors / %
CL-20/H ₂ O ₂	exp. ^[6]	37.90	26.31	23.43	90	90	90	2.033	7.3
	this work	41.34	25.37	23.89	89.99	89.99	89.99	1.931	
α -CL-20	exp. ^[6]	37.91	26.28	23.38	90	90	90	1.970	8.7
	this work	40.28	25.58	24.58	89.99	89.99	89.99	1.914	
γ -CL-20	exp. ^[19]	26.46	32.68	29.75	90	109.17	90	1.916	0.6
	this work	26.65	31.50	30.83	89.99	109.16	89.99	1.905	
ϵ -CL-20	exp. ^[19]	35.41	25.11	26.77	90	106.82	90	2.044	4.7
	this work	35.27	25.12	28.15	89.99	106.81	89.99	1.951	

距离变化较小,证实了力场的适用性,同时,张力^[7]和Xiao等^[8]对 α -CL-20和CL-20/H₂O₂的模拟结果也证实了力场的适用性^[7-8]。随后,在800,1000,1500,2000 K和3000 K 5种恒温条件下进行300 ps热解的MD模拟(升温时间0.5 ps)。最后,通过对模拟结果的分析,获得溶剂分子对晶胞热解的影响机制。

3 结果与讨论

3.1 扩散性能

采用COMPASS力场模拟得到了分子在受热过程中的全运动轨迹,截取了500 ps时晶胞中分子排布如图3所示。从图3可以看出,随着温度的增加, α -CL-20、*o*-CL-20/H₂O₂和*m*-CL-20/H₂O₂3种晶胞中的溶剂分子受到热刺激都发生剧烈运动,中间层的溶剂分子扩散出晶胞。 α -CL-20中的H₂O因为分子小,在450 K时已经基本完全从晶胞当中扩散出来;*o*-CL-20/H₂O₂中的溶剂分子在较低温度下保持稳定,450 K左右扩散加剧,温度大于500 K时中间层的H₂O₂基本不存在了;*m*-CL-20/H₂O₂在450 K时基本保持稳定,但是随着温度的增加,中间层的溶剂分子也发

生了扩散。造成*o*-CL-20/H₂O₂和*m*-CL-20/H₂O₂中溶剂分子不同扩散性能的原因是晶型的不同,*m*-CL-20/H₂O₂中没有H₂O₂的逃逸通道。模拟结果很好地验证了实验现象和猜测^[6,22]。在更高温度下,分子的活性增加,晶胞中溶剂分子的扩散性能差异不大。

计算中间层溶剂分子在0~500 ps受热过程中的均方位移MSD,结果如图4所示,将图4中的MSD曲线进行拟合求得扩散系数*D*,结果如图5所示。从图5可以看出,随着温度的升高,溶剂分子的扩散系数一直在增加,相同温度下, α -CL-20中溶剂分子H₂O的扩散系数一直大于CL-20/H₂O₂的两种晶型,原因是在晶胞相同空位下,H₂O的分子要小于H₂O₂,这就造成了 α -CL-20在受热后有H₂O的逃逸通道,同时实验也是在真空下加热去除水分子^[6,22];对于CL-20/H₂O₂的两种晶型,较低温度下*o*-CL-20/H₂O₂的扩散系数一直大于*m*-CL-20/H₂O₂,但是随着温度的继续升高,两种晶型中的CL-20和溶剂分子H₂O₂都产生剧烈运动导致溶剂分子的扩散特性基本相同。3种晶胞中溶剂分子受热后的扩散特性与Bennio^[6]通过DSC/TG实验测得的 α -CL-20、*m*-CL-20/H₂O₂和*o*-CL-20/H₂O₂的吸热温度(失重)一致。

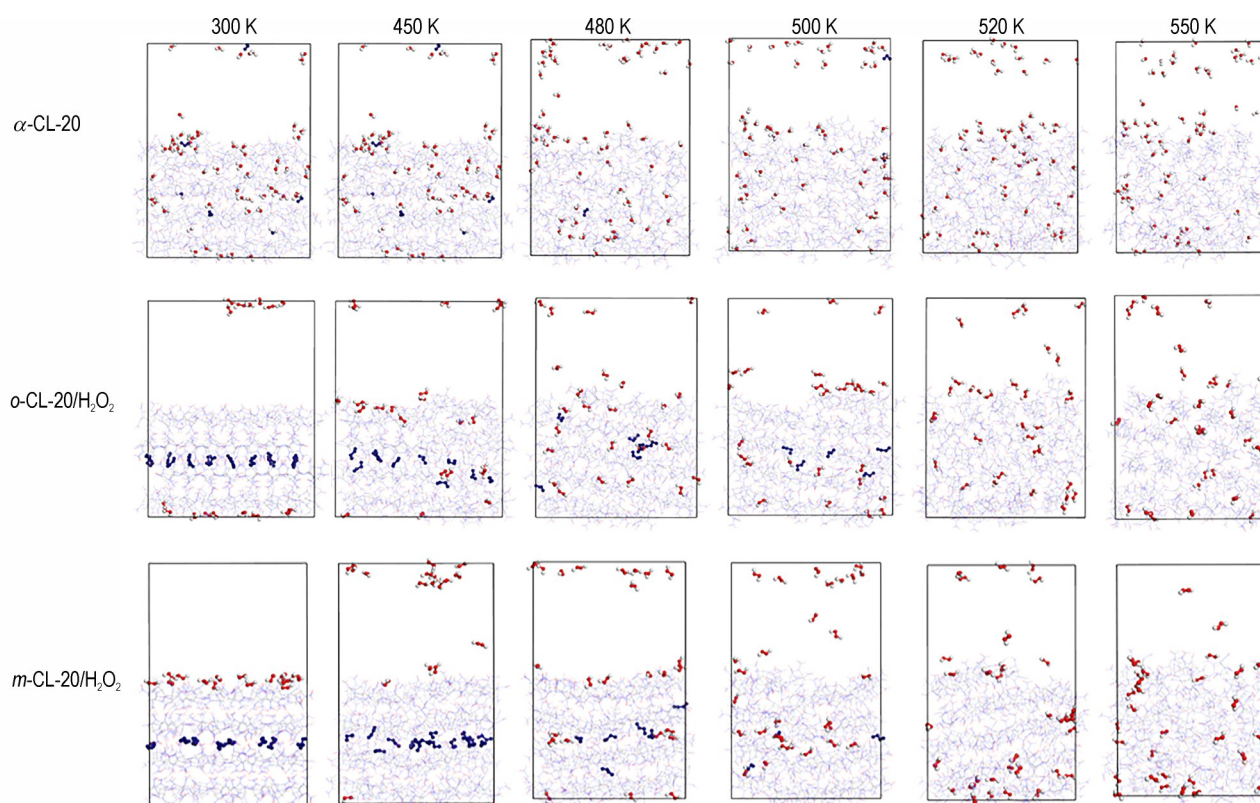


图3 α -CL-20、*o*-CL-20/H₂O₂和*m*-CL-20/H₂O₂在不同温度下500 ps时的分子排布

Fig.3 Molecular distribution of α -CL-20、*o*-CL-20/H₂O₂ and *m*-CL-20/H₂O₂ at various temperatures till 500 ps

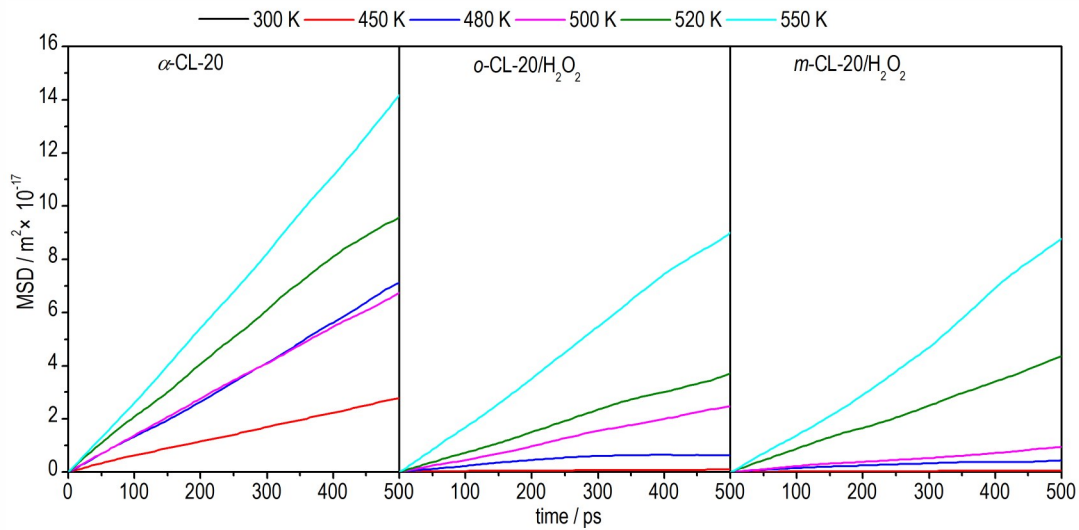


图 4 α -CL-20、 o -CL-20/H₂O₂ 和 m -CL-20/H₂O₂ 在不同温度下的均方位移 MSD

Fig.4 MSD curves of α -CL-20、 o -CL-20/H₂O₂ and m -CL-20/H₂O₂ at different temperatures

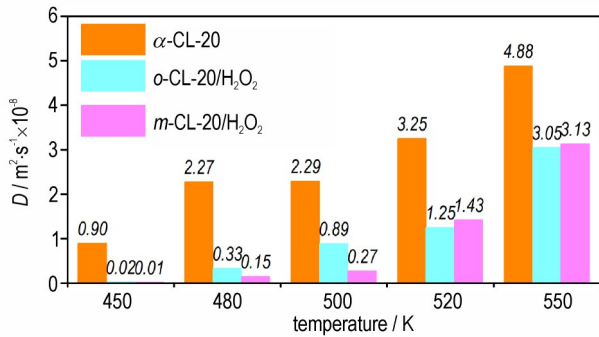


图 5 α -CL-20、 o -CL-20/H₂O₂ 和 m -CL-20/H₂O₂ 在不同温度下的扩散系数 D

Fig.5 Diffusion coefficients of α -CL-20、 o -CL-20/H₂O₂ and m -CL-20/H₂O₂ at various temperatures

3.2 分子间相互作用

根据动力学原理,共晶形成的主要动力是分子间弱相互作用力^[23]。在进行热解 MD 前为了说明建模的合理性,分析了 CL-20/H₂O₂、 α -CL-20、无水 α -CL-20、 γ -CL-20 和 ε -CL-20 共 5 种晶体的二维指纹图和分子间不同相互作用的贡献(图 6 和图 7),以此说明溶剂化后相互作用的变化。图 7 表明 5 种晶体中主要为 O—O、H—O 和 N—O 键,最近 Wang 等^[24]的研究也发现了这一点。计算 5 种晶体中分子间键所占比例,发现无水 α -CL-20、 γ -CL-20 和 ε -CL-20 晶体中 O—O 键占的比例最多,CL-20/H₂O₂ 和 α -CL-20 中 H—O 键占主导,

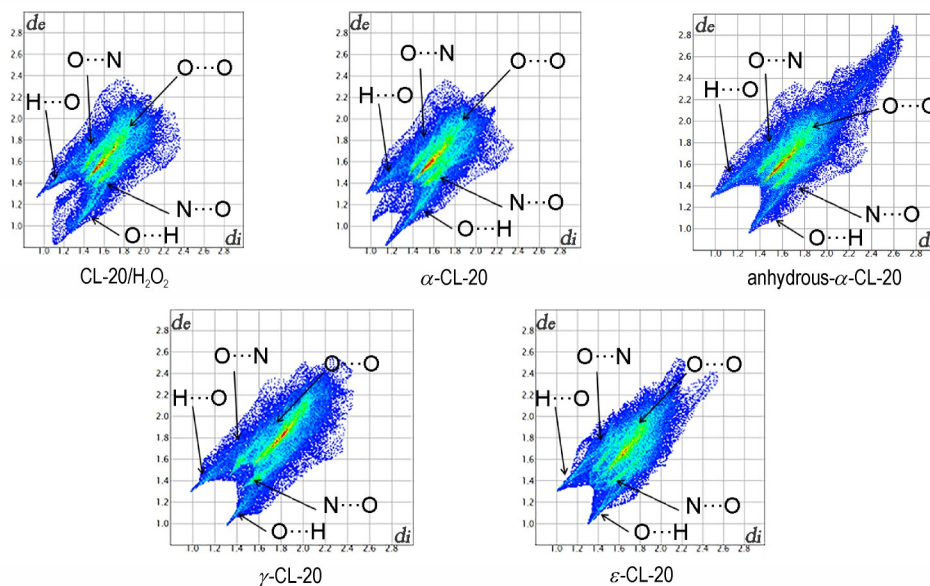


图 6 5 种晶体的指纹图

Fig.6 Fingerprint of five crystals

说明 CL-20 溶剂化物的形成依赖于 CL-20 与溶剂分子之间形成氢键,同样,之前关于其他 CL-20 含能共晶的研究也发现了这一点^[25-26]。

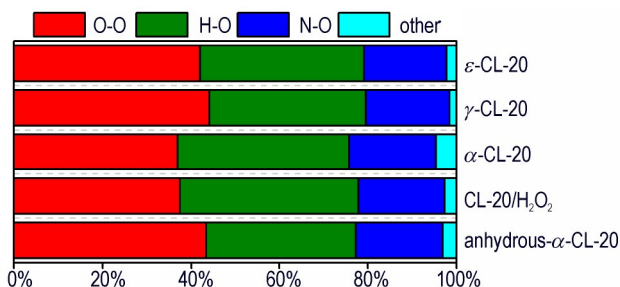


图7 基于指纹图分析获得的5种晶体中分子间不同相互作用的贡献

Fig.7 Relative contributions to the Hirshfeld surface area for the various close intermolecular contacts of five crystals

另外,用GGA(PBE)基组加Grimme校正(PBE+D)计算得到了 γ -CL-20、 ϵ -CL-20、 α -CL-20和CL-20/H₂O₂的晶格能,如表3所示。在常温下进行结构优化,计算过程保持对称性,全部用Dmol3安装包完成。从表3可看出,4种晶体的晶格能大小顺序为 α -CL-20 > CL-20/H₂O₂ > ϵ -CL-20 > γ -CL-20, α -CL-20和CL-20/H₂O₂的晶格能要大于 γ -CL-20和 ϵ -CL-20的,说明溶剂分子H₂O和H₂O₂的加入增加了CL-20的晶格能,之前Zhang等^[26]对CL-20/TNT, CL-20/HMX和CL-20/BTF的计算也表明了共晶的晶格能较CL-20的有所增加。 α -CL-20的晶格能高于CL-20/H₂O₂,说明H₂O的存在比H₂O₂更能使晶胞稳定。 ϵ -CL-20的晶格能比 γ -CL-20的大,之前Liu等^[27]的研究也证实了这一点。

表3 4种晶体的晶格能

Table 3 Lattice energy of four crystals

crystal	lattice energy / kJ·mol ⁻¹
ϵ -CL-20	181.4
γ -CL-20	180.4
α -CL-20	232.6
CL-20/H ₂ O ₂	212.4

3.3 能量演化

分析了 ϵ -CL-20、 γ -CL-20、 α -CL-20和CL-20/H₂O₂4种超晶胞在不同温度条件下势能随时间的演化曲线,如图8所示。在模拟初始阶段,4种不同超晶胞的势能都是在短时间内急剧上升到最高点,随后4种超晶胞发生次级反应放出大量的热量,从而导致系统势能减小并趋于稳定,此时可以认为反应完全。模拟温度越高,最大势能越高,释能越快,趋于稳定的时间越短^[8,28]。相同温度条件下4种超晶胞势能增加的幅度基本相同,说明四种超晶胞的能量壁垒相同。5种恒温条件下, α -CL-20的势能最高,在800~1500 K ϵ -CL-20的势能衰减最快, γ -CL-20和CL-20/H₂O₂衰减的基本相同,在高温2000~3000 K时,4种超晶胞的势能衰减幅度基本相当,说明含有溶剂的晶胞在低温下能使共晶组分稳定,在高温下这种作用消失。

势能的最高点减去最低点得到的值为加热过程中的放热量 Q ,结果如图9所示。图9表明,随着温度的上升,4种超晶胞的放热量也在增加,在800-1000 K之间, ϵ -CL-20的放热量始终最大, α -CL-20的放热量最少, γ -CL-20和CL-20/H₂O₂的放热量基本相同;温度高于1000 K时,CL-20/H₂O₂的放热量逐渐增加且是4种超晶胞中放热量最大的,究其原因是CL-20/H₂O₂

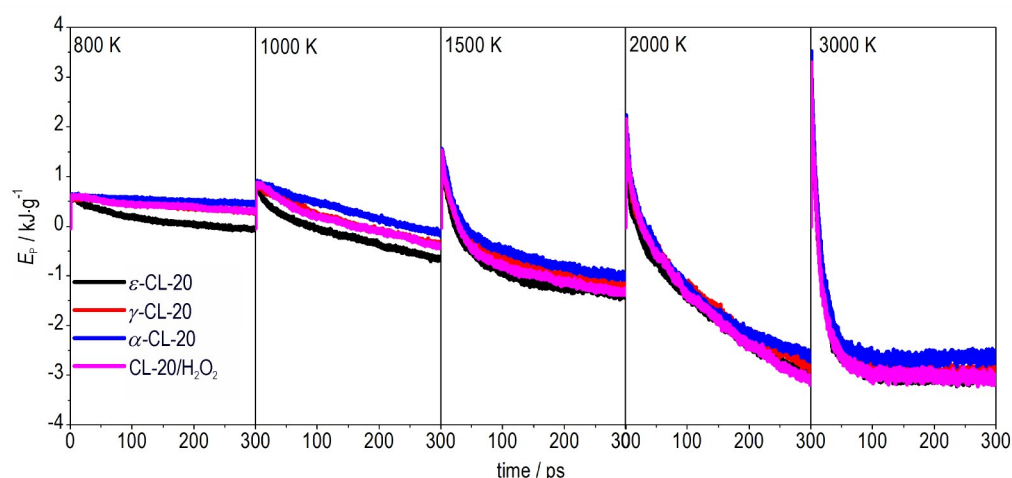


图8 4种超晶胞在不同加热条件下势能的演变

Fig.8 Potential energy (E_p) evolution of four supercells heated at various temperatures

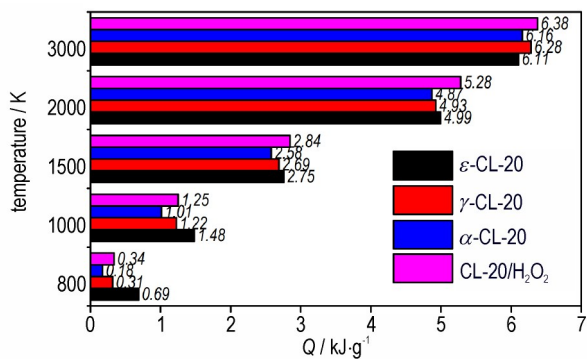


图9 4种超晶胞在不同温度下加热300 ps时放热量的比较
Fig.9 Comparison in heat release(Q) of four supercells heated at different temperatures till 300 ps

超胞中的H₂O₂分解放出热量导致系统整体放热量最大,同时Xiao对 m -CL-20/H₂O₂ 模拟结果也显示了加热过程中 m -CL-20/H₂O₂ 释放的能量要比单组分

CL-20的放热量大^[8]。

3.4 主要物种的演化

为了比较 ϵ -CL-20、 γ -CL-20、 α -CL-20 和 CL-20/H₂O₂ 4种超晶胞的热稳定性,对不同超胞中CL-20分子和NO₂的演化进行了分析,结果分别如图10和图11所示。图10表明,温度越高,超胞中的CL-20分解越快,张力对CL-20的模拟结果也说明了这一点^[7,29]。较低温度下 α -CL-20的中的CL-20分解最慢,原因是水分子在该温度下保持稳定,H₂O的存在抑制了CL-20的分解。在高温下,4种超晶胞的分解差异不是很明显。4种超晶胞分解产生的NO₂的数目都遵循先增加后减少,热分解初始步骤为N—NO₂键均裂,这和张力等^[7]用ReaxFF MD计算得到的CL-20初始分解步骤,Xiao等^[8]用ReaxFF-Ig力场得到的 m -CL-20/

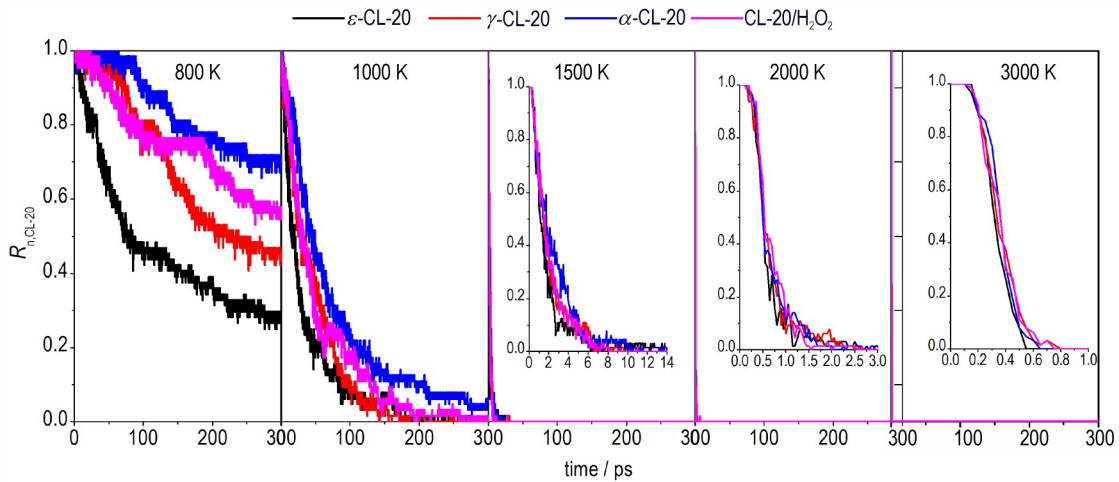


图10 4种超晶胞中CL-20的数量在不同加热条件下的演变

Fig.10 Evolution of the number ratio of remaining CL-20 to original reactants ($R_{n,CL-20}$) of the four supercells heated at different temperatures

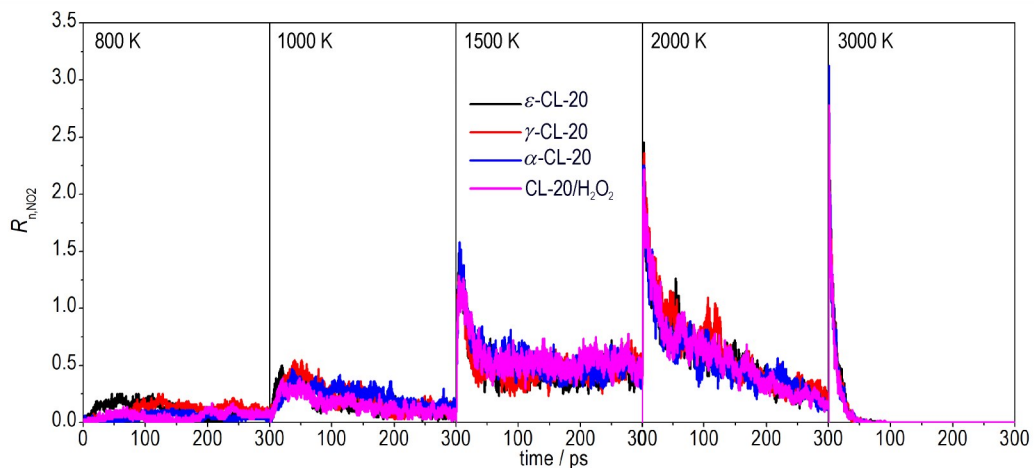


图11 4种超晶胞在不同加热条件下生成NO₂的数量演化

Fig.11 Evolution of the number ratio of NO₂ partitioned to original reactants (R_{n,NO_2}) of the four supercells heated at different temperatures

H₂O₂的分解步骤,Liu等^[27]用密度泛函紧束缚理论DFTB计算得到的 ϵ -CL-20、 γ -CL-20和 β -CL-20 3种晶型的分解路径,Patil等^[30]、Pace等^[31]和董林茂等^[32]采用不同实验方法得到的CL-20的分解机理,Okovytyy等^[33]采用过渡态搜索计算得到的 ϵ -CL-20的分解路径相同。随着温度的升高,4种超晶胞分解产生的NO₂的数目没有太大的区别,说明溶剂的加入并没有改变溶质CL-20的初始热分解路径。

利用超胞分解产生的小分子含量(CO₂、H₂O和N₂)来判断CL-20热分解的程度^[8,28-29]。不同产物的生成时间与数量有较大不同。如图12所示,在2000 K下随着CL-20的分解小分子含量增加,4种超晶胞产生的CO₂和

N₂的数量基本相同,不同的是,CL-20/H₂O₂、 α -CL-20、 ϵ -CL-20和 γ -CL-20生成的H₂O的量分别稳定在2.7, 2.5, 1.7 mol和1.7 mol。这说明溶剂的加入对CL-20生成H₂O的数目有一定的影响。 α -CL-20分解产生的H₂O多是因为超胞中本身含有H₂O,再加上CL-20分解产生H₂O导致H₂O的量呈上升状态。CL-20/H₂O₂分解产生的H₂O量多是H₂O₂在高温下分解产生H₂O导致的,3000 K下小分子的变化同2000 K。张力等^[7]对 α -CL-20的模拟也发现了同样的结果。

与气相纯H₂O和H₂O₂模型模拟结果相比, α -CL-20和CL-20/H₂O₂中反应物的分解情况如图13和图14所示。图13和图14分别表明, α -CL-20和

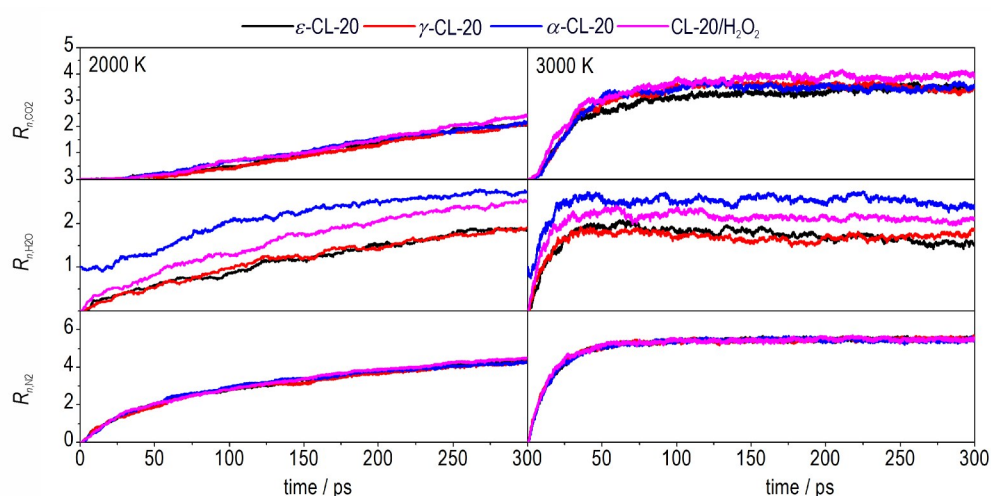


图12 4种超晶胞在2000 K和3000 K加热过程中生成小分子稳定产物(R_{n,CO_2} , R_{n,H_2O} , R_{n,N_2})的演变

Fig.12 Evolution of the number ratio of small stable product to original reactants (R_{n,CO_2} , R_{n,H_2O} , R_{n,N_2}) of four supercells heated at 2000 K and 3000 K

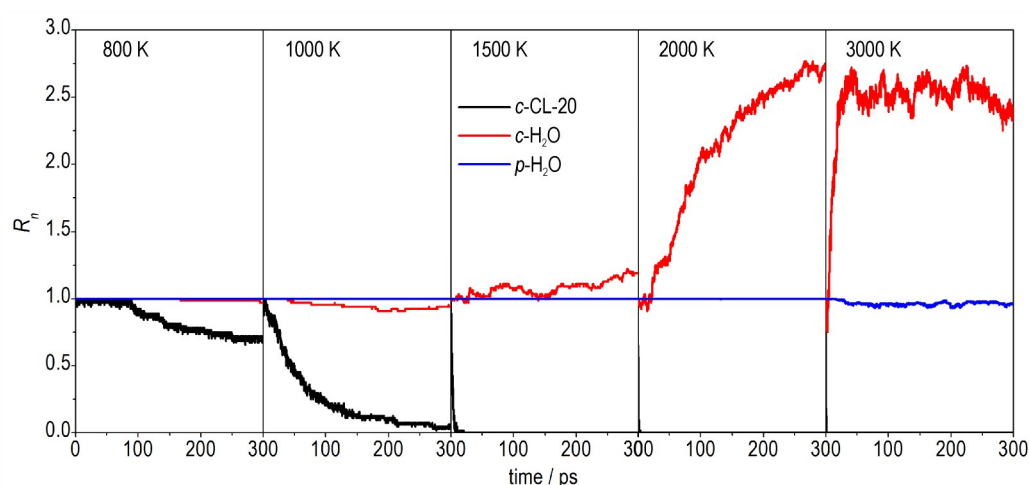


图13 α -CL-20和气相纯H₂O中反应物数量(R_n)的对比

(c-CL-20和c-H₂O分别代表 α -CL-20中CL-20和H₂O分子;p-H₂O代表气相纯H₂O分子)

Fig.13 Comparison the number ratio of molecules to original reactants (R_n) in α -CL-20 and pure H₂O solvents (c-CL-20 and c-H₂O represent CL-20 and H₂O molecules in α -CL-20; p-H₂O represents H₂O molecules in the gas phase)

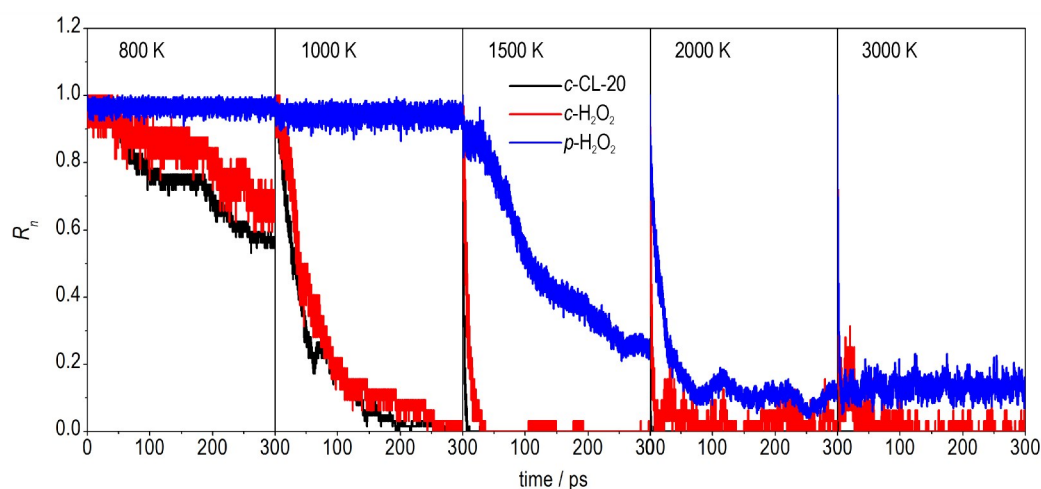


图 14 CL-20/H₂O₂ 和气相纯 H₂O₂ 中反应物数量 (R_n) 的对比

(c -CL-20 和 c -H₂O₂ 分别代表 CL-20/H₂O₂ 中 CL-20 和 H₂O₂ 分子; p -H₂O₂ 代表气相纯 H₂O₂ 分子)

Fig.14 Comparison the number ratio of molecules to original reactants (R_n) in CL-20/H₂O₂ and pure H₂O₂ solvents (c -CL-20 and c -H₂O₂ represent CL-20 and H₂O₂ in CL-20/H₂O₂; p -H₂O₂ represents H₂O₂ molecules in the gas phase)

CL-20/H₂O₂ 在受热过程中溶质 CL-20 的分解快于溶剂分子 H₂O 和 H₂O₂ 的分解,这一模拟结果与 Xiao 等^[8] 对 m -CL-20/H₂O₂ 的热解模拟、张力等^[7] 对 α -CL-20 的热解模拟和 Xue 等^[34] 对 CL-20/HMX 的热解模拟结果一致,都是 CL-20 最先分解。图 13 表明,在 1000 K 下 α -CL-20 中 H₂O 分解了少许,然而气相纯 H₂O 在 5 种温度下基本不分解,说明 α -CL-20 的形成能够促进溶剂分子 H₂O 的分解;同时在图 14 中 CL-20/H₂O₂ 热解模拟过程中也观察到 CL-20/H₂O₂ 中溶剂分子 H₂O₂ 的分解快于气相纯 H₂O₂ 分子。

4 结论

采用 MD 方法模拟了 α -CL-20 和 CL-20/H₂O₂ 的扩散和热解,对溶剂分子 H₂O 和 H₂O₂ 和溶剂化物的热解进行了分析,揭示了溶剂化物中溶剂的扩散性能和溶剂化物的热解机理,得到以下结论:

(1) 含能溶剂化物在加热过程中溶剂分子会逃逸出晶格,其中 α -CL-20 中的 H₂O 的扩散能力最强,CL-20/H₂O₂ 的两种晶型中溶剂分子的扩散性能不同,单斜晶型在低温条件下没有 H₂O₂ 逃逸的通道。

(2) 溶剂分子 H₂O 和 H₂O₂ 在低温下能对溶剂化物的热解起到稳定作用,高温下这种作用消失,说明含能溶剂化物的反应机制存在温度依赖性。

(3) 热解显示溶剂化物中溶质 CL-20 最先分解,与气相纯组分相比,溶剂化物中溶剂分子的稳定性降低。

参考文献:

- [1] 王泽山. 含能材料概论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006.
WANG Ze-shan. Introduction of energetic materials[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2006.
- [2] Sikder A K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(1-2): 1-15.
- [3] 张朝阳. 含能材料能量-安全性间矛盾及低感高能材料发展策略 [J]. 含能材料, 2018, 26(1): 2-10.
ZHANG Chao-yang. On the energy & safety contradiction of energetic materials and the strategy for developing low-sensitive high-energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 2-10.
- [4] Zhang C, Cao Y, Li H, et al. Toward low-sensitive and high-energetic cocrystal I: evaluation of the power and the safety of observed energetic cocrystals [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15(19): 4003-4014.
- [5] Wang Y, Song S, Huang C, et al. Hunting for advanced high-energy-density materials with well-balanced energy and safety through an energetic host-guest inclusion strategy [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (33): 19248-19257.
- [6] Bennio J C, Chowdhury N, Kampf J W, et al. Hydrogen peroxide solvates of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(42): 13118-13121.
- [7] 张力, 陈朗, 王晨, 等. 水分子对 α 相 CL-20 热分解机理影响的分子动力学研究 [J]. 物理化学学报, 2013, 29(6): 1145-1153.
ZHANG Li, CHEN Lang, WANG Chen, et al. Molecular dynamics study of the effect of H₂O on the thermal decomposition of α phase CL-20 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013,

- 29(6): 1145–1153.
- [8] Xiao Y, Chen L, Geng D, et al. Reaction mechanism of embedding oxidizing small molecules in energetic materials to improve the energy by reactive molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(48): 29144–29154.
- [9] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396–9409.
- [10] Strachan A, Duin A V, Chakraborty D, et al. Shock waves in high-energy materials: The initial chemical events in nitramine RDX [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(9): 098301.
- [11] Zhong K, Xiong Y, Liu J, et al. Enhanced shockwave-absorption ability of the molecular disorder rooting for the reactivity elevation of energetic materials [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(2): 103–116.
- [12] Sun H J. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338–7364.
- [13] Zhong K, Xiong Y, Zhang C. Reactive molecular dynamics insight into the influence of volume filling degree on the thermal explosion of energetic materials and its origin [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3–4): 201–215.
- [14] Satoh A. Stability of computational algorithm used in molecular dynamics simulations. 1st report. for velocity verlet algorithm [J]. *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu B Hen/transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Part B*, 1994, 60(569): 9–15.
- [15] Braňka A. Nosé-Hoover chain method for nonequilibrium molecular dynamics simulation [J]. *physical Reviewe Statistical Physics Plasmas Fluids & Related Interdisciplinary Topics*, 2000, 61(5): 4769–4773.
- [16] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the open visualization tool [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 2154–2162.
- [17] Liu J, Li X, Guo L, et al. Reaction analysis and visualization of ReaxFF molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 2014, 53(1): 13–22.
- [18] Plimpton S. Fast parallel algorithms for Short-Range molecular dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1–19.
- [19] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793–11812.
- [20] Rosen M A. Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review-science direct [J]. *Energy*, 2010, 35(2): 1068–1076.
- [21] Lin S S, Gurol M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(10): 1417–1423.
- [22] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 22(5): 249–255.
- [23] Desiraju G R. Crystal and co-crystal [J]. *Cryst Eng Comm*, 2003, 5(82): 466–467.
- [24] Wang K, Zhu W. Computational insights into the formation driving force of CL-20 based solvates and their desolvation process [J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(10): 2150–2161.
- [25] Liu G, Li H, Gou R, et al. Packing structures of the CL-20-based cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(11): 7065–7078.
- [26] Zhang C, Xue X, Cao Y, 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]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(26): 5905–5916.
- [27] Liu G, Gou R, Li H, et al. Polymorphism of energetic materials: a comprehensive study of molecular conformers, crystal packing, and the dominance of their energetics in governing the most stable polymorph [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(7): 4174–4186.
- [28] Liu G, Xiong Y, Gou R, et al. Difference in the thermal stability of polymorphic organic crystals: a comparative study of the early events of the thermal decay of 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) polymorphs under the volume constraint condition [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(27): 16565–16576.
- [29] 张力, 陈朗, 王晨, 等. 不同晶型 CL-20 热分解反应机理计算分析 [J]. *爆炸与冲击*, 2014, 34(2): 188–194.
ZHANG Li, CHEN Lang, WANG Chen, et al. Molecular dynamics simulation on thermal decomposition mechanism of CL-20 with different polymorphs [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2014, 34(2): 188–194.
- [30] Patil D G, Brill T. Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Combustion & Flame*, 1991, 87(2): 145–151.
- [31] Pace M D. EPR Spectra of photochemical NO₂ formation in monocyclic nitramines and hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(15): 5858–5864.
- [32] 董林茂, 李晓东, 杨荣杰. 基于质谱的六硝基六氮杂异伍兹烷热分解动力学 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(6): 997–1001.
DONG Lin-mao, LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Thermal decomposition kinetics of hexanitrohexaazaisowurtzitane by mass spectrometry [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(6): 997–1001.
- [33] Okovytyy S, Kholod Y, Qasim M, et al. The mechanism of unimolecular decomposition of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane. A computational DFT study [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(12): 2964–2970.
- [34] 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.

Influence of the H₂O₂ and H₂O Molecules Caged in α -CL-20 and CL-20/H₂O₂ on Diffusion Characteristics and Thermal Decomposition by Molecular Dynamics Simulation

WANG Fan-fan^{1,2}, LI Ru-jiang², ZHANG Chao-yang¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 2. College of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In order to clarify the influence mechanism of H₂O and H₂O₂ molecules on the thermal stability of energetic cocrystals, molecular dynamics (MD) simulation method was employed to analyze the diffusion behavior and thermal decomposition mechanism of solvent molecules in α -CL-20 and CL-20/H₂O₂ (orthogonal/monoclinic). The results show that both H₂O and H₂O₂ will diffuse out of the cell as the temperature rises, among which H₂O molecules diffuse faster; when the temperature is lower than 500 K, the monoclinic CL-20/H₂O₂ lattice framework has the ability to hinder the diffusion of H₂O₂ molecules. When the temperature rises above 500 K, this hindering effect no longer exists. In the process of thermal decomposition, α -CL-20 releases energy the slowest, and the decomposition of CL-20 also proceeds the slowest; when the temperature is lower than 1500 K, the solvent exhibits a certain stabilizing effect on the thermal decomposition of energetic components, but this effect disappears as the temperature rises. In addition, the presence of solvents can increase the lattice energy significantly.

Key words: energetic solvate; hexanitrohexazisisowurtzitane (CL-20); molecular dynamics (MD); diffusion coefficient; thermal stability

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021066

(责编: 王艳秀)