

文章编号: 1006-9941(2013)05-0563-07

不同温度下 PETN 晶体感度判别和力学性能预测的 MD 研究

刘冬梅¹, 肖继军¹, 朱伟², 肖鹤鸣¹

(1. 南京理工大学化工学院 分子与材料计算研究所, 江苏 南京 210094; 2. 嘉兴学院生物与化学工程学院, 浙江 嘉兴 314001)

摘要: 为从理论上寻求典型硝酸酯炸药太安(PETN)晶体的感度判据和力学性能,在 NPT 系综下,用 COMPASS 力场对 PETN ($4 \times 3 \times 4$) 超晶胞和沿其(100)晶面切割的两种模型,实施了 5 个温度(195, 245, 295, 345, 395 K)的周期性分子动力学(MD)模拟。结果表明,随温度升高,它们的引发键 O—NO₂ 的最大键长(L_{\max})递增,引发键连双原子作用能(E_{O-N})和内聚能密度(CED)递减,与感度随温度升高而增大的实验事实相一致。 L_{\max} 、 E_{O-N} 和 CED 在一定条件下,确可用作高能物质热和撞击感度相对大小的理论判据。随温度升高,弹性系数与弹性模量递减,刚性减小,柔性递增,符合实验事实,表明,以切割分面模型进行 MD 模拟能获得较符合实际的确定结果。

关键词: 物理化学; 季戊四醇四硝酸酯(PETN); 分子动力学(MD)模拟; 最大键长; 相互作用能; 感度; 力学性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.002

1 引言

太安(PETN,季戊四醇四硝酸酯, $C_5H_8O_{12}N_4$)是典型的硝酸酯类炸药,具有较高化学稳定性和优良的爆轰性能,广泛应用于导爆索、雷管、传爆药柱和某些小口径炮弹的装药,其分子结构和晶体原胞结构如图 1 所示。关于 PETN 晶体结构和性能的经典分子动力学(MD)模拟研究虽已较多^[1-14],但至今未见对其感度进行理论判别和对其力学性能进行系统预测的 MD 文献。

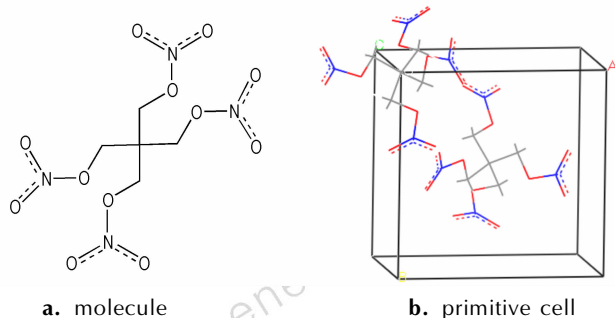


图 1 PETN 的分子结构和原胞结构

Fig. 1 Molecular structure and primitive cell structure of PETN

收稿日期: 2013-05-27; 修回日期: 2013-06-22

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(U1230120)

作者简介: 刘冬梅(1989-),女,硕士,从事含能材料结构-性能的理论研究。e-mail: liudongmei10086@163.com

通讯联系人: 肖继军(1964-),男,教授,从事高分子物理和分子材料学研究。e-mail: xiao_jijun@mail.njust.edu.cn; xiao@mail.njust.edu.cn

感度即安全性,是高能物质最重要性能之一。先前的微观理论判据主要是通过量子化学计算求得的,用于高能分子较多^[15]。对于成千上万原子的超晶胞或复合材料,近年来已有关于 HMX/AP^[16,17]、HMX 基 PBX^[18,19]、RDX 完美和缺陷晶体及 RDX 基 PBX^[20,21] 感度判别的工作发表。我们所建议的引发键最大键长(L_{\max})和引发键键连双原子作用能(E_{A-B})等判据能否对单体炸药适用,有待考察验证。

力学性能也是高(含)能材料最重要的性能之一。过去的十年,本课题组已开辟了高能复合材料(PBXs、发射药和推进剂)弹性力学性能的预测研究^[22-30],主要都是基于静态力学分析。而收集 MD 平衡后的原子运动全轨迹加以分析的波动法^[31],虽然耗时较多,但对力学性能的预测相对要准确可靠,故本研究试以波动法求得 PETN 晶体的力学性能。

在物质结构-性能微观理论研究中,经典 MD 模拟较量子力学(QM)计算有一个优点,就是能求得庞大复杂体系结构、性能随温度递变的统计平均规律。因为研究易爆燃物质的感度和力学性能及其温度效应极为重要,故而本实验以 PETN 晶体为研究对象,选择构建其($4 \times 3 \times 4$)超晶胞,并选择其较为钝感的(100)面^[3,13,32]加以切割分面,将所得这两种模型,在 5 种不同温度(195, 245, 295, 345, 395 K)和 NPT 系综下,进行 MD 模拟研究,重点探讨结构、能量和力学性能及其温度效应,寻求和核准微观感度理论判据。

2 模型搭建和模拟细节

2.1 力场选择和模型搭建

本研究之所以选择 COMPASS 力场^[33], 是因为该力场能较好地适用于凝聚态, 包括硝酸酯及其相关物^[34-36]。以 PETN 的 X 射线衍射晶体数据^[37-38] 为依据, 构建 PETN(4 × 3 × 4) 超晶胞并置于具周期性边界条件的周期箱中; 每个周期箱中含 96 个 PETN 分子, 共 2784 个原子, 即为 PETN 晶体模型。沿 PETN(4 × 3 × 4) 超晶胞(100) 晶面方向进行“切割”, 并使 Z 轴平行晶轴 c 向量, 同时垂直于(100) 晶面, 晶面(100) 面积为 28.14 × 26.84 Å², c 方向上取 OC = 58.16 Å, 其上真空层高度设置为 0。于是构成含 144 个 PETN 分子即 4176 个原子的 PETN(100) 周期箱。PETN 晶体和 PETN(100) 的初始模型见图 2。

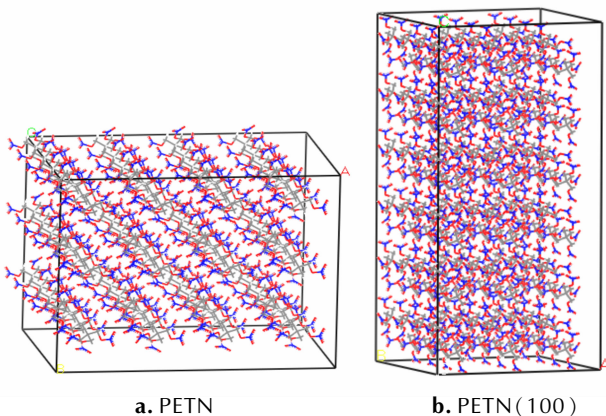


图 2 PETN 和 PETN(100) 的初始模型

Fig. 2 Primary model of PETN and PETN (100)

2.2 模拟方法和细节

将搭建好的 PETN 和 PETN(100) 两种晶体模型分别在 COMPASS^[33] 力场、NPT 系综下进行 MD 周期性模拟研究。模拟过程中温度和压力的控制采用 Anderson^[39] 和 Parrinello^[40] 方法, 范德华(vdW)和静电作用(Coulomb)分别用 Atom-Based^[41] 和 Ewald^[42] 方法, 截断半径取 9.5×10^{-10} m, 并进行截断尾部校正。温度依次选取 195, 245, 295, 345, 395 K。初始分子运动速度按 Maxwell-Boltzman 分布确定; 在周期性边界条件和时间平均等效于系综平均基本假设之上求解牛顿运动方程; 积分采用 Verlet 方法; 时间步长取 1 fs。总模拟步数取 2 ns, 其中前 1 ns 用于热力学平衡, 后 1 ns 用于统计分析。通过温度-时间和能量-时间曲线以及平衡后晶胞参数比较, 确证 PETN 和 PETN(100) 晶体在

各温度下均已达到平衡。作为示例, 图 3 给出 295 K PETN 和 PETN(100) 经 MD 模拟所得平衡结构。

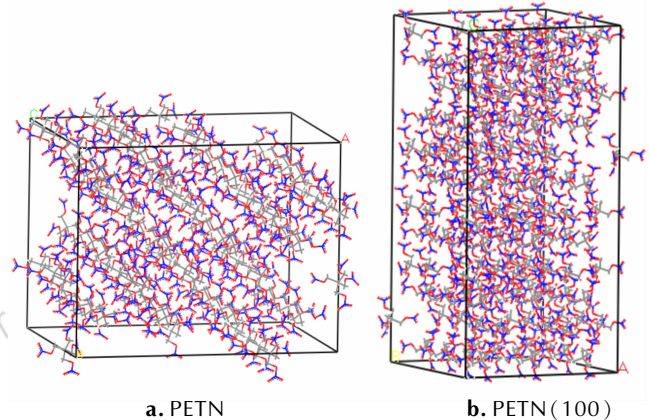


图 3 PETN 和 PETN(100) 晶体的平衡结构

Fig. 3 Equilibrium cells of PETN and PETN(100)

3 结果与讨论

3.1 PETN 晶体的晶胞参数

表 1 给出 PETN 晶体 295 K 下 NPT-MD 模拟所得晶胞参数和密度。为方便比较, 表中还给出了实验值^[38] 和 Sorescu 等的理论计算结果^[1,10,43]。由表 1 可见, 本工作模拟所得晶胞参数与前人的实验和计算值吻合较好, 晶胞参数相差很小或相等; 与实验密度相对误差也只有 0.6%。由此进一步表明 COMPASS 力场对 PETN 晶体有较好的适用性, 也表明本研究的 MD 模拟确已达到平衡, 所得平衡结构可信。

表 1 PETN 晶胞参数和密度的理论计算值与实验值比较

Table 1 Comparison of calculated and experimental results of PETN lattice parameters and density

parameters	exp. ^[38]	Sorescu ^[1]	Maiti ^[10]	Velizhanin ^[43]	present work
a / Å	9.38	9.33	9.35	9.26	9.25
b / Å	9.38	9.33	9.35	9.26	9.30
c / Å	6.71	6.65	6.67	6.59	6.81
α / (°)	90	90	90	90	90
β / (°)	90	90	90	90	90
γ / (°)	90	90	90	90	90
ρ / g · cm ⁻³	1.78	1.81	1.80	1.86	1.79

3.2 感度与引发键最大键长的关系

MD 模拟能提供各种体系在广义平衡结构下的键长统计分布, 包括在不同温度下的键长分布, 这是 MD 很有意义的优势所在。PETN 的引发键一般认为是分子中的 O—NO₂ 键^[3-4,9]。图 4 给出 295 K PETN 和

PETN(100) 中 O—NO₂ 引发键的键长分布。表 2 示出 PETN 和 PETN(100) 中 O—NO₂ 键的最可几键长 (L_{prob})、平均键长 (L_{ave}) 和最大键长 (L_{max})。图 5 示出 PETN 和 PETN(100) 晶体中 O—NO₂ 键最大键长与温度的关系。

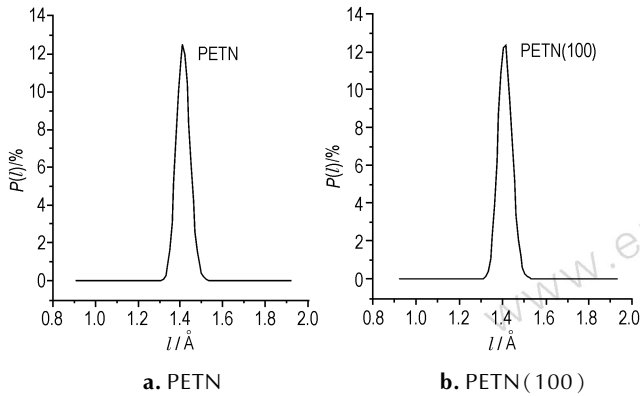


图 4 PETN 和 PETN(100) 晶体中 O—NO₂ 键长分布 (295 K)
Fig. 4 The O—NO₂ trigger bond length distribution in PETN and PETN (100) at 295 K

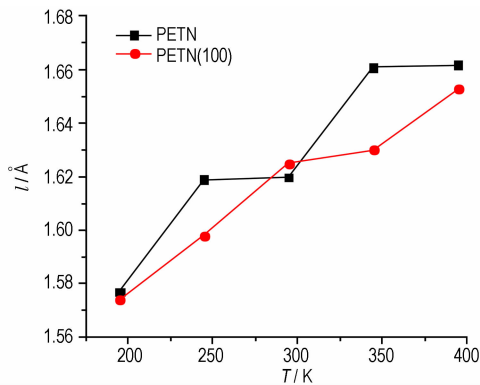


图 5 PETN 和 PETN(100) 晶体中 O—NO₂ 键最大键长与温度的关系

Fig. 5 Maximum bond length of O—NO₂ trigger bond versus temperature in PETN and PETN(100)

表 2 PETN 和 PETN(100) 晶体中 O—NO₂ 键的 L_{prob} 、 L_{ave} 和 L_{max}

Table 2 L_{prob} , L_{ave} and L_{max} of trigger O—NO₂ bonds in PETN and PETN(100) at different temperatures

matter	bond length	T/K				
		195	245	295	345	395
PETN	$L_{\text{prob}}/\text{Å}$	1.407	1.409	1.410	1.411	1.412
	$L_{\text{ave}}/\text{Å}$	1.412	1.413	1.414	1.414	1.415
	$L_{\text{max}}/\text{Å}$	1.577 (2.6×10^{-8}) ¹⁾	1.619 (2.6×10^{-8})	1.620 (5.2×10^{-8})	1.661 (2.6×10^{-8})	1.662 (2.6×10^{-8})
PETN(100)	$L_{\text{prob}}/\text{Å}$	1.414	1.408	1.415	1.410	1.413
	$L_{\text{ave}}/\text{Å}$	1.412	1.413	1.414	1.414	1.415
	$L_{\text{max}}/\text{Å}$	1.574 (1.7×10^{-8})	1.598 (5.2×10^{-8})	1.625 (1.7×10^{-8})	1.630 (6.9×10^{-8})	1.653 (1.7×10^{-8})

Note: 1) Percentage of the molecules in the whole trajectory with L_{max} .

由图 4 可见, PETN 和 PETN(100) 的引发键键长分布均呈近似对称的高斯型分布, 最可几键长和平均键长较为接近。PETN 晶体引发键键长在 1.350 ~ 1.480 Å 范围的占 97%, PETN(100) 在 1.345 ~ 1.485 Å 范围的占 98%。由表 2 可见, 它们在 295 K 下的 L_{ave} 均为 1.414 Å, 且与 PETN 的实验键长 (1.404 Å)^[37] 较为相近, 相对误差小于 1%; 由表 2 和图 5 可见, 随着温度的升高, 两种模型中的 L_{max} 单调增大, 与感度随温度升高而增大的实验事实相一致。虽然 L_{max} 在键长分布中出现的几率只有 10^{-8} , 但具有 L_{max} 时分子能量很高, 非常活泼。根据只有“活化”分子才能发生化学反应的碰撞理论, 具有 L_{max} 的活泼分子中的引发键最容易断裂, 进而引发分解和起爆。这与先前用引发键的 L_{max} 关联不同温度下的热和撞击感度的研究^[16, 17, 19-21] 一致。由表 2 和图 5 还可见, PETN 晶体中 L_{max} 在 245 K (1.619 Å) 和 295 K (1.620 Å) 以及在 345 K (1.661 Å) 和 395 K (1.662 Å) 之间的递增幅度很小, 随温度递变规律不甚明显。而在 PETN(100) 模型体系中, L_{max} 随温度的单调递增很显著, 符合通常规律。这就表明, 切割分面进行 MD 研究, 能提供较好的确定性和规律性。

3.3 感度与引发键连双原子作用能的关系

定义硝酸酯类体系中引发键 (O—NO₂) 连双原子作用能 ($E_{\text{O-N}}$), 为在 COMPASS 力场作用下, 经 MD 模拟所得平衡体系的总能量 E_{T} , 与固定所有引发键中 O 和 N 原子求得的体系总能量 $E_{\text{T}'}$ 的差值, 再除以体系中所含 O—NO₂ 键的数目 n , 即

$$E_{\text{O-N}} = (E_{\text{T}} - E_{\text{T}'}) / n.$$

表 3 和表 4 给出 PETN 和 PETN(100) 晶体在不同温度下的 E_{O-N} 及其分量, 图 6 示出 E_{O-N} 随温度的变化。由表 3、表 4 和图 6 可见, 随着温度的升高, PETN 和 PETN(100) 晶体中 E_{O-N} 单调递减, 这与感度随温度升高而升高的实验事实相符。由此表明, MD 模拟所得引发键连双原子作用能的统计平均值 E_{O-N} , 亦可作为高能晶体热和撞击感度的理论判据。由表 3 和表 4 还可见, E_{O-N} 的大小主要由原体系与固定引发键连 O 与 N 原子后体系之间的静电力的差值所决定, 其中 vdW 力和内势能的贡献很小。从图 6 可显现, 在各不同温度下, PET(100) 晶体模型的 E_{O-N} 均比 PETN 晶体的大, 这与早先认为 PETN(100) 晶面钝感的实验^[32] 和近期量子 MD 以及反应性力场下的 MD 结果^[3,13] 一致。由此表明, 切割面尤其是选取较钝感的(100)面进行 MD 研究能反映 PETN 晶体的客观实际状况。

表 3 不同温度下 PETN 晶体中的 O—NO₂ 双原子作用能及其相关分量

Table 3 Interaction energy (E_{O-N}) and its components at different temperatures for PETN $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

energy	T/K				
	195	245	295	345	395
E_{O-N}	192.34	191.84	190.50	190.16	189.62
internal	0.92	1.13	1.34	1.55	1.93
nonbond	191.42	190.71	189.16	188.62	187.69
vdW	-6.49	-6.41	-6.28	-6.20	-6.11
repulsive	7.37	7.33	7.12	7.03	6.95
dispersive	-13.86	-13.73	-13.40	-13.19	-13.06
electrostatic	197.91	197.11	195.44	194.81	193.81

Note: $E_{O-N} = E_{\text{Internal}} + E_{\text{Nonbond}}$, $E_{\text{Nonbond}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{Electrostatic}}$,
 $E_{\text{vdW}} = E_{\text{Repulsive}} + E_{\text{Dispersive}}$

表 4 不同温度下 PETN(100) 中的 O—N 双原子作用能和相关分量

Table 4 Interaction energy E_{O-N} and its components at different temperatures for PETN(100) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

energy	T/K				
	395	195	245	295	345
E_{O-N}	209.93	208.96	207.96	207.04	206.45
internal	0.92	1.13	1.38	1.55	1.84
nonbond	209.01	207.79	206.58	205.49	-6.07
vdW	-6.53	-6.41	-6.28	-6.20	-6.07
repulsive	7.33	7.29	7.16	6.99	6.87
dispersive	-13.86	-13.69	-13.44	-13.15	-12.94
electrostatic	215.49	214.20	212.86	211.64	210.68

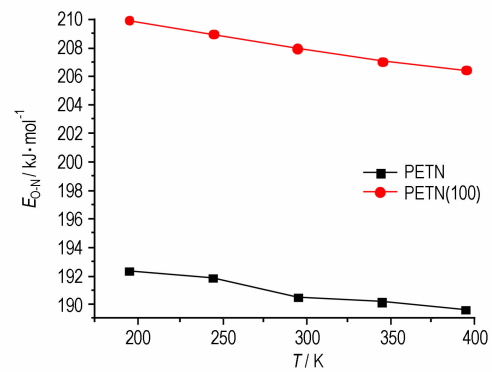


图 6 PETN 和 PETN(100) 晶体中引发键连双原子作用能随温度的变化

Fig. 6 Interaction energy (E_{O-N}) versus temperature for PETN and PETN(100)

3.4 感度与内聚能密度的关系

内聚能密度 (CED) 是单位体积 1 mol 凝聚态克服分子间作用力变为气态时所需能量。在 MD 模拟中 CED 是 vdW 力与静电力之和, 即分子的非键力。基于 MD 模拟轨迹所得不同温度下 PETN 晶体和 PETN(100) 的内聚能密度及其分量。见表 5。

表 5 不同温度下 PETN 和 PETN(100) 晶体的内聚能密度和相关分量

Table 5 Cohesive energy density CED and its components of PETN and PETN(100) $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$

matter	energy	T/K				
		195	245	295	345	395
PETN	CED	1.05	1.05	1.00	0.96	0.92
	vdW	0.54	0.54	0.54	0.50	0.50
	electrostatic	0.51	0.51	0.46	0.46	0.42
PETN(100)	CED	1.05	1.05	1.00	0.96	0.92
	vdW	0.54	0.54	0.54	0.50	0.50
	electrostatic	0.51	0.51	0.46	0.46	0.42

由表 5 可见, 随温度升高, PETN 和 PETN(100) 的 CED、vdW 力和静电力均单调递减, 表明它们由晶态变为气态时所需能量变小, 这与温度升高感度增大的实验事实相一致。由此表明, 在一定条件下, PETN 晶体的 CED 也可用于热感度相对大小的理论判据; 且在每个温度下 PETN 和 PETN(100) 的 CED 及其分量数值都惊人地一致, 表明 CED 的统计平均值不受 MD 模型的影响。

3.5 力学性能比较

弹性模量是评价材料刚性的指标, 是材料抵抗弹

性形变能力的度量^[44]。而弹性性能和塑性性能是相关联的^[45],通常表示阻止塑性形变能力的硬度和拉伸强度与剪切模量呈正比;断裂强度与本体模量呈正比;本体模量与剪切模量的比值(K/G)则用来衡量体系的延展性,即材料发生形变而不产生裂缝的能力,其值较大则表明材料延展性较好。柯西压($C_{12}-C_{44}$)亦可用来度量体系的延展性^[46],若其是正值,则表明材料延展性较好,若其为负值,则材料显脆性。在用于判别材料延展性相对大小时, K/G 值与柯西压的区别在于前者对材料延展性能的判别是基于产生塑性形变的程度,而后者是基于材料断裂面的形貌^[19]。基于 PETN 和 PETN(100) 不同温度下 MD 模拟的原子运动轨迹,通过波动法分析,表 6 给出所得力学性能。图 7 示出 PETN(100) 的力学性能随温度的变化。

表 6 不同温度下 PETN 和 PETN(100) 晶体的力学性能

Table 6 Mechanical properties at different temperatures for PETN and PETN (100) crystal

matter	parameter	T/K				
		195	245	295	345	395
PETN crystal	C_{11}	19.8	19.2	17.9	16.7	15.7
	C_{22}	20.1	19.0	18.0	16.5	15.6
	C_{33}	11.8	11.3	10.7	10.2	9.4
	C_{44}	6.4	6.0	5.7	5.6	5.0
	C_{55}	6.6	6.2	5.8	5.3	4.9
	C_{66}	5.4	5.4	5.4	5.2	5.1
	C_{12}	7.6	7.7	7.3	7.0	6.4
	C_{13}	7.9	7.5	7.0	6.5	6.0
	C_{23}	8.1	7.5	7.0	6.6	6.1
	tensile modulus E	13.1	12.6	12.0	11.3	10.6
	poisson's ratio ν	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	bulk modulus K	10.3	9.8	9.2	8.7	8.0
	shear modulus G	5.1	4.9	4.7	4.4	4.2
	$C_{12}-C_{44}$	1.2	1.6	1.6	1.4	1.3
K/G	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	
PETN(100)	C_{11}	20.2	18.5	18.1	17.0	15.7
	C_{22}	12.5	11.3	11.1	10.0	9.4
	C_{33}	20.6	18.8	17.6	16.9	15.7
	C_{44}	6.2	6.0	5.9	5.4	5.1
	C_{55}	5.5	5.3	5.4	5.2	5.0
	C_{66}	6.3	6.0	5.8	5.3	4.9
	C_{12}	8.4	7.5	7.3	6.4	5.8
	C_{13}	8.4	7.6	7.4	7.0	6.5
	C_{23}	8.4	7.5	7.0	6.6	6.0
	tensile modulus E	13.2	12.3	12.1	11.3	10.7
	poisson's ratio ν	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	bulk modulus K	10.8	9.8	9.4	8.6	8.0
	shear modulus G	5.1	4.8	4.7	4.4	4.2
	$C_{12}-C_{44}$	2.2	1.6	1.4	1.0	0.8
K/G	2.1	2.0	2.0	1.9	1.9	

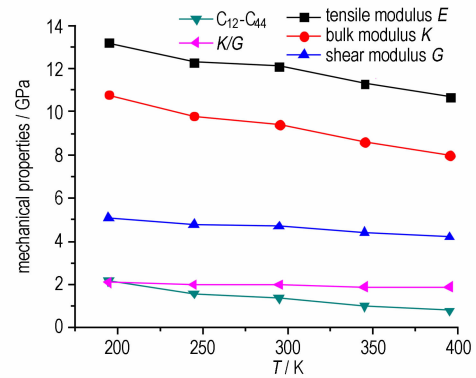


图 7 PETN(100) 晶体的力学性能随温度的变化

Fig. 7 Mechanical properties versus temperature for PETN (100)

根据广义虎克定律,反映应力应变关系的弹性系数应有 36 个;因 $C_{ij} = C_{ji}$,故极端各向异性体只有 21 个独立的弹性系数。表 6 中未列入的数值等于或接近于零,表明 PETN 不是极端各向异性弹性体;随着温度升高, C_{11} , C_{22} 和 C_{33} 组、 C_{12} , C_{13} 和 C_{23} 组以及 C_{44} , C_{55} 和 C_{66} 组内的数值彼此接近,表明其接近各向同性弹性体。由表 6 和图 7 可见,随着温度升高,PETN 和 PETN(100) 晶体的弹性系数和各弹性模量均单调下降,说明其各向同性增长和刚性下降,柔韧性增强,符合力学性能递变的实验事实。但与感度随温度升高的实验事实不符,这是因为影响感度的因素很多,随温度变化,结构和能量成为主导因素,而弹性模量降为次要因素所致。另一方面,随温度升高,PETN(100) 的 $C_{12}-C_{44}$ 值明显减小, K/G 值也呈下降趋势,表明 PETN(100) 基于柯西压和 K/G 的延展性随温度升高而降低,与感度随温度升高而升高的实验事实相符合。这表明,切割分面的 PETN 晶体具有稳定一致的力学性能。

4 结论

通过 PETN 和 PETN(100) 晶体两种模型在 5 个温度下的 NPT-MD 模拟,得出如下主要结论:

- (1) 模拟所得 PETN 晶胞参数和密度与实验值接近,表明 COMPASS 力场适用、所得平衡结构可信。
- (2) 模拟求得 PETN 晶体的引发键(O—NO₂) 键长分布。平均键长接近实验值,最大键长(L_{max}) 随温度升高单调递增,与感度随温度升高而增大的实验事实相一致。表明引发键 L_{max} 确可作为高能晶体热和撞击感度相对大小的理论判据。

(3) PETN 晶体的引发键连双原子作用能 (E_{O-N}) 和内聚能密度 (CED), 随温度升高而单调递减, 表明 E_{O-N} 和 CED 与感度存在负相关。 E_{O-N} 和 CED 在一定条件下均可作为热和撞击感度相对大小的理论判据。

(4) 由波动法求得 PETN 晶体的力学性能。弹性系数和弹性模量随温度升高而减小, 表明各向同性递增, 刚性降低。

(5) 切割分面研究 PETN 晶体, 能获得较确定的结构、相互作用能和力学性能及其温度效应。

参考文献:

- [1] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Theoretical studies of the hydrostatic compression of RDX, HMX, HNIW, and PETN crystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103 (32): 6783–6790.
- [2] Zou A, Sekkal W. Molecular dynamics study of mechanical and thermodynamic properties of pentaerythritol tetranitrate[J]. *Solid State Communications*, 2001, 118(7): 345–350.
- [3] Wu C J, Ree F H, Yoo C S. A quantum mechanical molecular dynamics study of binary collisions of pentaerythritol tetranitrate (PETN): Its correlation to shock sensitivity[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(5): 296–303.
- [4] Wu C J, Manaa M R, Fried L E. A molecular dynamics study of chemical reactions of solid pentaerythritol tetranitrate at extreme conditions [R]. Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, 2006.
- [5] Wu C J, Manaa M R, Fried L E. Tight binding molecular dynamic simulation of PETN decomposition at an extreme condition [J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2007, 987: 139–144.
- [6] Lin P H, Khare R, Weeks B L, et al. Molecular modeling of diffusion on a crystalline pentaerythritol tetranitrate surface[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(10): 104107.
- [7] Jian Wang, Ted Golfinopoulos, Richard H. Gee, et al. Diffusion on (110) surface of molecular crystal pentaerythritol tetranitrate [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(10): 101906.
- [8] Landerville A C, Oleynik I I, White C T. Reactive molecular dynamics of detonating PETN [C] // AIP Conference Proceedings. 2009, 1195: 813.
- [9] Landerville A C, Oleynik I I, White C T. Reactive molecular dynamics of hypervelocity collisions of PETN molecules [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113 (44): 12094–12104.
- [10] Maiti A, Gee R H. Modeling growth, surface kinetics, and morphology evolution in PETN [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(6): 489–497.
- [11] Burnett A D, Kendrick J, Cunningham J E, et al. Calculation and measurement of terahertz active normal modes in crystalline PETN [J]. *Chem Phys Chem*, 2010, 11(2): 368–378.
- [12] Pereverzev A, Sewell T D. Effect of vacancy defects on the terahertz spectrum of crystalline pentaerythritol tetranitrate [C] // AIP Conference Proceedings, 2012, 1426: 1187.
- [13] Shan T R, Wixom R R, Mattsson A E, et al. Atomistic simulation of orientation dependence in shock-induced initiation of pentaerythritol tetranitrate [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(3): 928–936.
- [14] Yanilkin A, Sergeev O. Molecular dynamics simulation of the burning front propagation in PETN [J]. *Bulletin of the American Physical Society*, 2013, 58(7).
- [15] 肖鹤鸣, 朱卫华, 肖继军, 等. 含能材料感度判别理论研究——从分子、晶体到复合材料 [J]. 含能材料, 2012, 20(5): 514–527. XIAO He-ming, ZHU Wei-hua, XIAO Ji-jun, et al. Theoretical studies on sensitivity criterion of energetic materials—from molecules, crystals, to composite materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 514–527.
- [16] 朱伟, 肖继军, 郑剑, 等. 高能混合物的感度理论判别—不同配比和不同温度 AP/HMX 的 MD 研究 [J]. 化学学报, 2008, 66 (23): 2592–2596. ZHU Wei, XIAO Ji-jun, ZHENG Jian, et al. A Theoretical criterion for sensitivity of energetic composites—molecular dynamics studies on AP/HMX systems at various concentrations and temperatures [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66 (23): 2592–2596.
- [17] Zhu W, Wang X, Xiao J J, et al. Molecular dynamics simulations of AP/HMX composite with a modified force field [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1): 810–816.
- [18] Xiao J J, Wang W R, Chen J, et al. Study on the relations of sensitivity with energy properties for HMX and HMX-based PBXs by molecular dynamics simulation [J]. *Physica B*, 2012, 407(17): 3504–3509.
- [19] Xiao J J, Wang W R, Chen J, et al. Sensitivity and mechanical properties of HMX and HMX-based PBXs with molecular dynamics simulation [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 999: 21–27.
- [20] Xiao J J, Zhao L, Zhu W, et al. Molecular dynamics study on the relationships of modeling, structural and energy properties with sensitivity for RDX-based PBXs [J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(12): 2587–2594.
- [21] Xiao J J, Li S Y., Chen J. et al. Molecular dynamics study on correlation between structure and sensitivity of defective RDX crystals and their PBXs [J]. *J Mol Model*, 2013, 19(2): 803–809.
- [22] 肖继军, 方国勇, 姬广富, 等. HMX 基高聚物粘结炸药 (PBX) 结合能和力学性能的模拟研究 [J]. 科学通报, 2004, 49(24): 2520–2524. XIAO Ji-jun, FANG Guo-yong, JI Guang-fu, et al. Simulation investigations in the binding energy and mechanical properties of HMX-based polymer-bonded explosives [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(24): 2520–2524.
- [23] 肖继军, 马秀芳, 黄玉成, 等. TATB/氟聚物 PBX 力学性能分子动力学模拟 [J]. 含能材料, 2004, 12: 488–492. XIAO Ji-jun, MA Xiu-fang, HUANG Yu-cheng, et al. Molecular dynamic simulation of mechanical properties of TATB/Fluorine-polymers PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12: 488–492.
- [24] 马秀芳, 肖继军, 黄辉, 等. 分子动力学模拟浓度和温度对 TATB/PCTFE PBX 力学性能的影响 [J]. 化学学报, 2005, 63 (22): 2037–2041. MA Xiu-fang, XIAO Ji-jun, HUANG Hui, et al. Effects of concentration and temperature on mechanical properties of TATB/PCTFE PBX by molecular dynamics simulation [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(22): 2037–2041.
- [25] Xu X J, Xiao H M, Xiao J J, et al. Molecular dynamics simulation for pure-CL-20 and ϵ -CL-20-based PBXs [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(14): 7203–7207.
- [26] Xiao J J, Ma X F, Zhu W, et al. Molecular dynamics simulations

- of polymer-bonded explosives (PBXs): modeling, mechanical properties and their dependence on temperatures and concentrations of binders [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32 (5): 355–359.
- [27] Qiu L, Zhu W H, Xiao J J, et al. Theoretical studies of solid bicyclo-HMX; effects of hydrostatic pressure and temperature [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(13): 3882–3893.
- [28] Ma X F, Zhu W H, Xiao J J, et al. Molecular dynamics study of the structure and performance of simple and double bases propellants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1): 201–207.
- [29] Xiao J J, Huang H, Li J S, et al. A molecular dynamics study of interface interactions and mechanical properties of HMX-based PBXs with PEG and HTPB [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2008, 851(1): 242–248.
- [30] Xu X J, Xiao J J, Huang H, et al. Molecular dynamics simulations on structures and properties of ϵ -CL-20 (001)/F2314 PBX [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175: 423–428.
- [31] Parrinello M, Rahman A. Strain fluctuations and elastic constants [J]. *J Chem Phys*, 1982, 76: 2662–2666.
- [32] Dick J J. Shock initiation of detonation in irradiated pentaerythritol tetranitrate [J]. *J Appl Phys*, 1982, 53(9): 6161–6167.
- [33] Sun H. COMPASS: An ab initio forcefield optimized for condensed-phase application—overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(38): 7338–7364.
- [34] Bunte S W, Sun H. Molecular modeling of energetic materials: the parameterization and validation of nitrate esters in the COMPASS forcefield [J]. *Phys. Chem B*, 2000, 104(11): 2477–2489.
- [35] 肖继军, 王艳群, 詹炜, 等. PETN 基 PBX 结合能和力学性能的理论研究 [J]. *分子科学学报*, 2006, 22(4): 219–225.
XIAO Ji-jun, WANG Yan-qun, ZHAN Wei, et al. Theoretical study on binding energies and mechanical properties of PETN-based PBX [J]. *Journal of Molecular Science*, 2006, 22(4): 219–225.
- [36] 王艳群, 肖继军. PETN 为基的高聚物粘结炸药 (PBX) 力学性能的 MD 模拟 [J]. *长江大学学报 (自科版) 理工卷*, 2007, 4(2): 44–46.
WANG Yan-qun, XIAO Ji-jun. MD simulation study on mechanical properties of PETN-based PBX [J]. *Journal of Yangtze University (Nat Sci Edit) Sci Eng V*, 2007, 4(2): 44–46.
- [37] Trotter J. Bond length and angles in pentaerythritol tetranitrate [J]. *Acta Cryst*, 1963, 16: 698–699.
- [38] Cady H H, Larson A C. Pentaerythritol tetranitrate II: its crystal structure and transformation to PETN I; an algorithm for refinement of crystal structures with poor data [J]. *Acta Cryst B*, 1973, 31: 1864–1869.
- [39] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *Chem Phys*, 1980, 72(4): 2384–2393.
- [40] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method [J]. *Appl Phys*, 1981, 52(12): 7182–7190.
- [41] Ewald P P. Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials [J]. *Ann Phys*, 1921, 64: 253–287.
- [42] Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids* [M]. Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [43] Velizhanin K A., Kilina S, Sewell T D, et al. First-Principles-Based calculations of vibrational normal modes in polyatomic materials with translational symmetry: application to PETN molecular crystal [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(42): 13252–13257.
- [44] Weiner J H. *Statistical Mechanics of Elasticity* [M]. New York: John Wiley, 1983.
- [45] Pugh S F. Relation between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. *Phil Mag*, 1954, 45(367): 823–843.
- [46] Pettifor D G. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics [J]. *Mater Sci Technol*, 1992, 8(4): 345–349.

Sensitivity Criterion and Mechanical Properties Prediction of PETN Crystals at Different Temperatures by Molecular Dynamics Simulation

LIU Dong-mei¹, XIAO Ji-jun¹, ZHU Wei², XIAO He-ming¹

(1. Molecule and Material Computation Institute, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaying University, Jiaying 314001, China)

Abstract: To explore theoretically the sensitivity criterion and the mechanical properties of PETN explosive crystal, molecular dynamics (MD) simulation periodic at 195, 245, 295, 345, 395 K for (4 × 3 × 4) super cells and its cutting model along (100) crystalline surface was conducted by COMPASS force field in the NPT ensemble. The results show that as the temperature increases, the maximum bond length (L_{\max}) of their O—NO₂ trigger bond increases, the interaction energy (E_{O-N}) between O atom and N atom of the O—NO₂ trigger bond decreases and the cohesive energy density (CED) decreases. These results agree with the experimental fact that PETN becomes more sensitive as the temperature increases. The L_{\max} , E_{O-N} and CED can be used as the theoretical criteria to predict the heat and impact sensitivity under certain conditions. With increasing the temperature, the elastic coefficients and elastic modulus decrease, the stiffness of PETN crystal decreases and the flexibility increases, which agrees with the experimental fact, indicating that the MD simulation of PETN cutting model is able to yield more concrete quantitative results.

Key words: physical chemistry; tetranitro-pentaerythrite (PETN); molecular dynamics (MD) simulation; maximum bond length; interaction energy; sensitivity; mechanical property

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.002