

文章编号: 1006-9941(2013)05-0629-09

计算机模拟混合炸药分子间作用的研究进展

钱文, 舒远杰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 简介了量子化学、分子力学、分子动力学、耗散粒子动力学等常用计算机模拟方法, 重点综述了采用这些方法研究单质炸药聚合体中、不同炸药分子间、炸药与其他组分间、添加改性组分间以及组分界面间等不同情形相互作用的进展, 并展望了计算机模拟混合炸药分子间作用的发展方向, 认为提高准确性和降低耗时、改进和发展分子力场以及实现多尺度模拟等将是今后研究的重点。

关键词: 物理化学; 混合炸药; 分子间相互作用; 量子化学计算; 分子模拟

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.014

1 引言

混合炸药是由两种或两种以上的含能组分和粘结剂、增塑剂、钝感剂等添加剂按适当比例混合而成的, 其各组分性能优势可以互补, 适应多种使用要求, 因此是含能材料在武器中应用的主要形式^[1]。混合炸药的凝聚态结构、相容性、安全性、力学和爆轰性能等在本质上均与分子间相互作用有关; 随着新型高能化合物、纳米材料以及功能高聚物的应用和炸药改性研究的深入^[2], 分子间作用的研究显得至关重要。目前, 含能材料体系中分子间相互作用的实验研究主要以宏观表征方法为主, 如差示扫描量热法(DSC)^[3,10]、DSC-TG/DTG 联用^[4]、高压 DSC(PDSC)-TG/DTG 联用^[5-6]、DSC/TG-MS 联用^[7]、量气法^[4,8-10] 等热分析方法, 以及动态接触角测量^[11-12]、界面张力测试^[11-12]、动态热机械测试^[13] 等材料测试方法, 直接以组分混合后体系性能的变化来推测组分之间的相互作用, 并未涉及到分子间作用本质。此外, 扫描电镜(SEM)^[14-15]、X 射线光电子能谱(XPS)^[14-17,18]、傅里叶红外光谱(FTIR)^[18]、显微红外光谱(MIR)^[15-17]、X 射线衍射(XRD)^[19] 等先进表征技术, 也可用来研究含能材料体系分子间相互作用机理,

这些实验结果为理论研究提供了可靠的依据。然而, 对于含能体系来说, 实验研究成本昂贵, 而且始终存在安全问题; 在技术层面, 对于分子间弱相互作用的电子结构层次的分析等还不够详尽; 因此进行理论研究既是对实验研究的补充也是一种安全有效的研究手段。近年来, 计算机模拟技术如量子化学(QC)、分子力学(MM)、分子动力学(MD)等^[20-28] 在含能材料领域得到了广泛的应用和飞速的发展。大量实验事实表明, 混合炸药体系通常是一种复杂的共混物体系, 其中存在有单质炸药的聚集体、不同炸药分子间、炸药与其他组分间、添加组分间以及组分界面间等不同情形的相互作用, 每一种情形都对整个混合体系的结构性能有所影响, 各层次计算机模拟方法的应用为深入分析解决相关问题提供了有效工具。本文在总结这些计算机模拟技术特点的基础上, 重点论述了其在混合炸药分子间相互作用研究方面的应用进展。

2 计算机模拟方法简介

2.1 量子化学计算方法

QC 方法有从头计算法(ab initio)、密度泛函理论(DFT)方法及半经验法等类型^[20]。ab initio 是求解多电子体系问题的量子理论全电子方法, 不借助经验参数, 在理论和计算上都比较严格, 计算结果较为可靠^[21]; Hartree-Fock(HF)法是最基本的从头计算方法, 采用单电子近似^[22-23], 通常在其基础上继续考虑电子相关校正; Moller-Plesset 多体微扰理论(MP)是基于 HF 单行列式的电子相关方法, 该方法把单电子

收稿日期: 2013-07-09; 修回日期: 2013-08-25

基金项目: NSAF 联合基金重点项目(11076002); 中物院化工材料研究所所长基金(626010948); 武器装备预研项目(426050404)

作者简介: 钱文(1987-), 男, 研究实习员, 硕士研究生, 主要从事含能材料理论与实验研究。e-mail: davidqian@foxmail.com

通讯联系人: 舒远杰(1969-), 男, 研究员, 主要从事含能材料理论与实验研究。e-mail: syjfree@sohu.com

Fock 算符之和组成零级哈密顿, 当计入微扰到 n 级, 就称为 MPn 方法^[24]; 以上方法所需机时和计算空间较大。随着量子化学理论的发展, 形成了现代 DFT, 其核心是设计精确的泛函^[20]; DFT 方法既考虑了电子相关作用, 又不是太耗时, 而且计算精度也较高, 是研究分子间相互作用比较理想的理论方法; 最常用的 DFT 方法有 BLYP、B3LYP、B3P86 和 B3PW91, B3LYP 方法是目前最为流行的 DFT 方法^[25]。半经验法则需采用一些实验得到的参数帮助求解薛定谔方程, 包括 AM1、PM3 等方法, 计算耗时少, 适合于计算较大的体系^[20]。

运用分子间相互作用能 (ΔE)、自然键轨道 (NBO) 理论等分析分子间相互作用情况: ΔE 表征分子间相互作用的强度, 超分子变分法定义 ΔE 为:

$$\Delta E = E_s - \sum_i E_i \quad (1)$$

式中, $i = 1 \sim n$, n 为子体系总数; E_s 为超体系的总能量, E_i 为子体系的总能量, 同时还要考虑基组叠加误差 (BSSE), 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 微扰法定义 ΔE 为静电力、诱导力、色散力以及交换作用能之和, 不存在基组叠加误差, 如对称性匹配微扰理论 (SAPT) 法已成为研究分子间作用的基本手段之一; NBO 理论基于单粒子密度矩阵来研究多原子波函数以及其成键行为, 可以通过自然杂化轨道分析、自然集居分析以及电子供体和受体 (Donor-Acceptor) 之间的电子转移模型分析, 给出原子间的成键类型、分子轨道构成及其相互作用情况, 已经成功应用于分子内或分子间氢键的研究^[26]。

2.2 分子力场与分子力学

分子力场是由一套原子尺度的势函数和力常数构成的势能场, 它是分子力学甚至整个分子模拟方法的核心。一个分子力场由分子内相互作用和分子间相互作用两大部分构成, 总能量 (E_{total}) 包括键伸缩 (E_{bond})、键角弯曲 (E_{angle})、二面角扭转 (E_{torsion})、Van der Waals 相互作用 (E_{vdw})、氢键作用 (E_{Hbond})、静电相互作用 (E_e) 和偶极作用 (E_{dipole}) 等 (单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 如:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{Hbond}} + E_e + E_{\text{dipole}} \quad (2)$$

分子力场的参数由第一性原理计算结果或者实验结果拟合得到。目前分子力场已经从 MM、AMBER、CHARM 等第一代力场, CFF 系列、PCFF 等第二代力场, 发展到 COMPASS 从头算力场、ReaxFF 反应力场等先进力场^[27]。MM 方法基于比较简单的模型建立分子力场公式进行计算, 计算公式中采用了大量的经验参数, 因此大大简化了计算过程, 与 ab initio 和半经验方

法相比, 用 MM 计算较大体系可以节省计算时间。

2.3 分子动力学模拟

MD 模拟方法的建立来自于 MM 的发展, 它是利用牛顿力学基本原理, 通过求解运动方程得到所有原子的运动轨迹, 进而基于轨迹计算得到所需各种性质的一种方法, 适用于研究复杂凝聚态物质。经典 MD 模拟是在特定分子力场下, 通过运用力、速度和位置等参数动态模拟材料的结构和性能; 从头算分子动力学方法 (AIMD) 基于第一性原理, 将 DFT 方法与 MD 方法有机结合起来, 是计算机模拟中最重要的方法之一^[28]。

2.4 耗散粒子动力学模拟

DPD 是在 MD 等方法的基础上发展而来的, 已经被广泛应用在多种复杂体系的模拟当中。DPD 模拟方法基于粗粒化模型, 形象地说, 就是把一条高分子链模拟为一串“珠子”, 用每一个“珠子”代表一小块区域的集体行为, 并且在粒子间引入了“软”的相互作用势, 因此它可以用来模拟在较大尺度上系统的结构及演变。在 DPD 模拟中, 粒子的运动依然是遵循牛顿运动方程, 耗散力和随机力分别代表粒子之间的动力相互作用, 采用数值积分求解运动方程得到每个粒子在不同时刻的位置^[27]。

3 计算机模拟在混合炸药分子间相互作用研究中的应用

3.1 对炸药聚合物分子间相互作用的研究

在混合炸药体系中, 单质炸药的聚合体的分子间相互作用是较简单的情形。Politzer 等^[29]用 DFT-B3PW91 方法研究了二甲基硝胺的二聚体, 计算得到了其表面静电势图, 发现了两种二聚体结合方式, 并可由二聚体静电势推知第三个分子的结合方式, 对此聚合体的研究同样与二甲基硝胺晶体的结构相关 (图 1)。李金山等运用 ab initio 方法在 HF/6-31G* 水平下研究了燃料空气炸药 (FAE) 组分环氧乙烷二聚体, 电子相关能用 MP 微扰法进行校正, 求得了经 MP4 电子相关和 BSSE 以及零点能 (ZPE) 校正的相互作用能, 并用 NBO 分析揭示了稳定二聚体的弱相互作用的本质^[30]; 他还采用 DFT 方法在 B3LYP/6-31++G** 水平下, 研究了硝基甲烷二聚体和三聚体的分子间相互作用^[31]; 研究中发现构型优化时有六个分子间坐标需要确定, 而采用组合得到尽可能多构型的方法, 需要的构型数目惊人; 为解决这一困难, 采用了重点关注分子间异性基团的方法尽量减少所需构型; 此外还发现基组的选择对于分子间相互作用计算有很大影响。

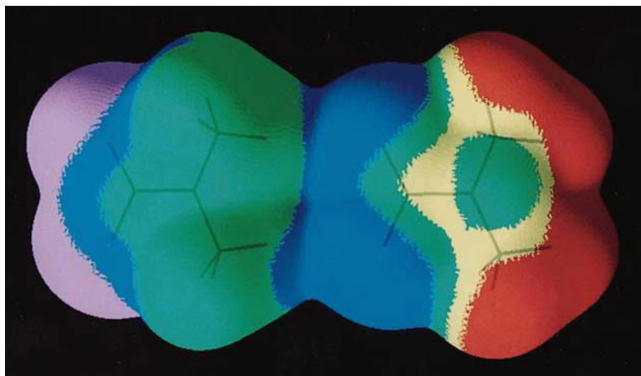


图1 二甲基硝胺二聚体的表面静电势图^[29]

Fig. 1 Electrostatic potential on the surface of dimethylnitramine dimer^[29]

通过量子化学计算可详细分析单质炸药聚合体中弱相互作用。宋华杰等^[32]运用 DFT 结合 SAPT 方法研究了库仑力、色散力和交换排斥能等不同分子间力在 TATB 二聚体中所起的作用,揭示了 TATB 分子间作用的本质。Chermahini 等^[33]采用 DFT 方法在 B3LYP/6-31 + +G(d,p) 水平下研究了四唑二聚体的分子间相互作用和氢键。陈天娜等采用 DFT 方法在 B3LYP/6-31 + +G** 水平下研究了氧化呋咱二聚体,发现在形成二聚体的过程中分子的平面构型并没有发生改变,并推测出分子中形成较大的 π - π 共轭,分析了二聚体中的 O...H 与 N...H 氢键,结合 SAPT 方法发现了其分子中氢键作用主要由静电能决定^[34];对 α -双环-HMX, 采用 QC 方法分别在 HF/6-31G*、MP2/6-31G*、B3LYP/6-31G* 和 PBE1PBE/6-31G* 水平下,用超分子方法(SM)求得三种二聚体中的分子间相互作用能,并用 SAPT 与 DFT 相结合的方法求得三种二聚体的分子间相互作用能及其分量;发现 DFT 方法对色散能计算的丢失可能使其求得的相互作用偏小^[35]。胡银等采用 DFT 方法在 B3LYP/6-31G(d) 水平下求得 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪二聚体^[36]势能面上三种优化几何构型和电子结构,经 BSSE 和 ZPE 校正,求得分子间最大相互作用能,进行了电荷分布与转移分析,由 NBO 分析揭示了分子间相互作用的本质,进行振动分析并基于热力学分析发现二聚主要由强氢键所贡献,二聚过程在较低温度或常温下能自发进行;采用 DFT 法在 B3LYP/6-31G* 水平下,同样方法对 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)二聚体^[37]进行分析,发现二聚也主要由强氢键所贡献,二聚过程在 200~400 K 均能自发进行。

对炸药分子晶体的研究方面,Politzer 等^[38]采用 QC 方法在 HF/6-311 + G** 及 B3PW91/6-311 + G** 水平下计算了 RDX 晶格内非共价的分子间静电作用、极化作用和总能,发现总的相互作用能可以很好地近似于在单个椅式-AAE 构型的 RDX 分子间的纯静电作用,却不能很好地用 Mulliken 和 CHelpG 点-电荷模型来描述,研究结果能够为发展 MD 模拟中的分子间作用势提供参考。张朝阳等^[39]基于 DFT 计算参数建立分子力场并进行 MD 模拟,研究了 TATB 晶体的分子间相互作用情况,计算得到在外界压力下分子间相互作用总能、范德华力及静电力的变化情况,并证明了 TATB 晶体中 π 堆积结构对外界刺激的缓冲作用(图 2)。

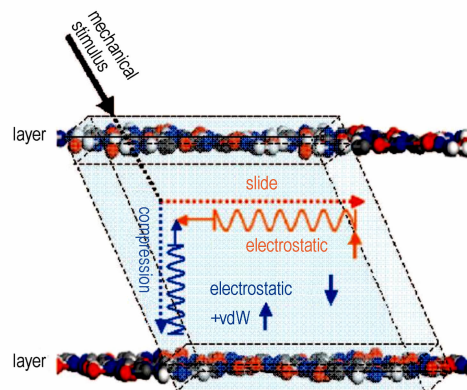


图2 TATB 晶体中分子间相互作用和 π 堆积结构对外界机械刺激的缓冲^[39]

Fig. 2 Intermolecular interaction and buffer of π -stacked structure against external mechanical stimuli in TATB crystal^[39]

3.2 对不同炸药分子之间相互作用的研究

实际应用中,常将不同种炸药混合使用以达到改进配方的目的,因此不同炸药分子之间的相互作用也是混合体系中的常见情形。较为粗略但计算耗时较少的半经验方法有所应用,李金山等^[40]用半经验分子轨道(MO)方法在 PM3 水平上研究了 TNB 与 TATB 的分子间相互作用,得到经色散能校正后的相互作用能。

DFT 方法更为精确,在研究不同炸药分子之间作用方面应用较多,其计算方法与同种炸药分子间作用的计算类似。侯素青等^[41]用 DFT 方法在 B3LYP/6-31G(d) 水平下研究了四种氮杂杯[4]芳烃类与 RDX 形成的复合体的结构,分子间相互作用能由 BSSE 和 ZPE 校正进行计算,并对四种复合体的相互作用能进行比较,用 NBO 分析揭示了相互作用的本质,结果表明复合体的相互作用能主要由氢键所贡献;张文艳等^[42]采取相同方法进一步对四种氮杂杯[6]芳烃主

体单体及其与 HMX 形成的四种复合体进行了研究, 发现带有取代基的复合物的相互作用能大于没有带取代基的复合物, 带有氨基取代基的复合物的相互作用能大于带有硝基取代基的复合物。牛晓庆等^[43]用 DFT 方法在 B3LYP/6-31G(d) 水平上研究了 B 炸药的主要成分 TNT 与 RDX 分子间的相互作用, 对于 TNT + RDX 混合体系校正后的相互作用能为:

$$\Delta E_C = E_{\text{TNT}+\text{RDX}} - E_{\text{TNT}} - E_{\text{RDX}} + BSSE \quad (3)$$

式中, $E_{\text{TNT}+\text{RDX}}$ 为混合体系的总能量, E_{TNT} 和 E_{RDX} 分别为单体 TNT 和单体 RDX 的能量, $BSSE$ 为基组叠加误差, 能量单位均为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并讨论了稳定构型在几何参数、稳定性、红外光谱和电荷分布上的差异, 借助分子静电势和 NBO 电荷分析揭示了分子间相互作用的本质, 发现分子间作用主要由氢键所贡献, 形成分子间氢键是个放热过程, 并运用 Kamlet-Jacobs 方程基于理论密度估算了混合体系 TNT + RDX 的爆速和爆压, 并与文献值进行比较, 结果表明理论计算可靠。

本课题组采用 DFT 方法在 B3LYP/6-311 + + G(d,p) 水平下计算了甲基硝基胍-硝酸胍低共熔物的分子间作用^[44], 分析了结合能、氢键作用的贡献和分子聚集数的影响; 采用 DFT-D 计算方法得到了 TNT/CL-20 二聚体的最优化构型, 分析了其分子间相互作用(图 3), 并用 MD 模拟研究了 TNT/CL-20 共晶炸药的力学性能、稳定性和相互作用形式^[45]。

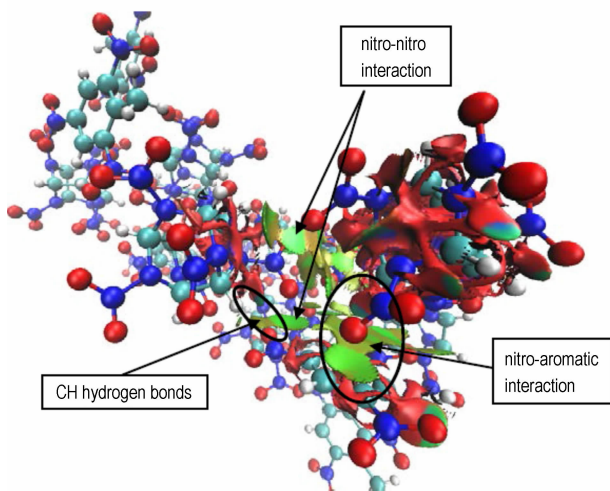


图 3 TNT/CL-20 共晶炸药中的分子间相互作用^[45]

Fig. 3 Intermolecular interaction in TNT/CL-20 co-crystal explosive^[45]

3.3 对炸药与其他组分之间分子间相互作用的研究

对于含能组分与其他添加组分间的相互作用, 主要应用 DFT 方法进行研究。黄辉等^[46]用 DFT 方法在

B3LYP/6-31G* 水平下计算了 HMX 与 BH_3 、 $\text{BH}_2(\text{CH}_3)$ 、 $\text{BH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 等一系列含硼化合物的相互作用, 结果表明, HMX BH_3 和 HMX $\text{BH}_2(\text{CH}_3)$ 中的 B 与 O 原子间相互作用较强, 由于空间位阻效应 HMX 中的 O 原子与 $\text{BH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{NH}_2)$ 中的 B 原子距离较大。林小雄等^[47]用 DFT 法在 B3LYP/6-311 + + G** 水平下研究了硝基甲烷与乙二醇、乙二醇、1,1-二氨基丙烷和 1,1,3-丙三醇的相互作用, 得到它们的相互作用能, 发现含有多羟基的化合物可增加硝基化合物的热稳定性, 计算结果与其热重分析实验结果相符。Venkatesan 等^[48]主要采用 DFT 法在 B3LYP/6-311 + + G** 水平下计算了 FOX-7 和乙炔 1:1 混合体系的结构、能量和振动性质, 同时 AIM 分析也被用来揭示分子间作用本质。

此外, 针对添加改性组分常有高聚物而使体系较大计算量增大的困难, 半经验方法也得到应用。居学海^[49]、孙小巧^[50]、范晓薇等^[51]用 MO 方法在 PM3 水平上分别研究了三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)、丁三醇三硝酸酯(BTTN)和硝化甘油(NG)与高分子粘结剂形成的含能共混体系, 在此水平下, 相互作用能(ΔE)为 PM3 水平自洽场相互作用能(ΔE^{PM3})和相关作用能(这里为色散能 ΔE^{D})之和(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 即:

$$\Delta E = \Delta E^{\text{PM3}} + \Delta E^{\text{D}} \quad (4)$$

式中, 色散能可以由原子-原子势经验方法计算即:

$$\Delta E^{\text{D}} = - \sum_i^A \sum_j^B C_{ij} R_{ij}^{-6} \quad (5)$$

式中, R_{ij} 为 A 分子中 i 原子与 B 分子中 j 原子的间距, C_{ij} 系数为 C_{ii} 和 C_{jj} 的几何平均, 能量单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 结果发现, 3-叠氮甲基-3-甲基环氧丁烷聚合物(AMMO)和 3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷聚合物(BAMO)与 TEGDN 的相互作用能大于其他四种高分子粘结剂, 端羟基聚丁二烯(HTPB)、AMMO 与 BTTN 的结合能随着高分子聚合度的增加而增大, 而 BAMO、缩水甘油叠氮基聚醚(GAP)、聚乙二醇(PEG)与 BTTN 的结合能呈不同规律, GAP、AMMO 和 BAMO 与 BTTN 的结合能略大于 HTPB 和 PEG, 除 GAP 和 BAMO 以外, 当 NG 与高分子粘结剂混合体系 n 值增大时, 混合体系的相互作用能增加。

分子模拟技术也被应用于炸药和其他组分的分子间相互作用研究, Cumming 等^[52]采用 MM 和 MD 模拟方法研究了(HMX + PNMO)超分子体系的结构和 HMX 与 PNMO 间的相互作用。孙小巧等^[53]运用 MM 方法研究典型高能炸药(HMX, RDX, CL-20)与

高分子粘结剂(PEG, HTPB, GAP, AMMO, BAMO等)混合物的分子间相互作用,计算了上述超分子体系的结构与结合能,发现相互作用能随高分子聚合度的增加而变化。以上计算结果可以为相关含能组分与高分子粘结剂的配方设计提供理论参考。

3.4 对添加改性组分分子间相互作用的研究

探索粘结剂、增塑剂、固化剂等添加剂组分之间,特别是组分与聚合物间的相互作用,对于深入研究改性机理及筛选合理的混合炸药配方具有重要意义。张艳丽等^[54]运用 DFT 法在 B3LYP/6-31G 水平上研究了高聚物粘结剂与硅烷偶联剂的混合体系,发现高聚物粘结剂与硅烷偶联剂之间存在较强的电荷转移,分子间存在 H...O 和 F...H 等弱氢键作用,成功地模拟了高分子链与增塑剂的相互作用情形。

混合炸药中添加改性组分体系大多数是复杂凝聚态混合物,组分相容性问题及介观结构性能等也为我们所关注,更深入的分子模拟和热力学分析是必要的。特别是对于含聚合物的添加组分体系,由于不容易用实验测定其升华热等热力学性质,可以运用 MD 模拟,选用包括径向分布函数、内聚能密度和溶度参数等来表征其相互作用情况。径向分布函数 $g(r)$ 表示在一个分子周围距离为 r 的地方出现另一个分子的概率密度相对于随机分布概率密度的比值,能够反映分子间相互作用的本质;凝聚态结构中的分子间作用是各种引力和斥力所做贡献的总和,不能简单用某种作用力表示,一般用内聚能和内聚能密度衡量分子间作用力大小,如:

$$E_{\text{coh}} = \Delta H_{\text{V}} - RT \quad (6)$$

$$CED = E_{\text{coh}} / V \quad (7)$$

式中, E_{coh} 为内聚能, ΔH_{V} 为摩尔蒸发热,其单位均为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; RT 为汽化时体积膨胀功, R 为标准气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为温度, K ; CED 为内聚能密度, $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$; V 为摩尔体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。定义溶度参数为内聚能密度的平方根,单位 $(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$:

$$\delta = \sqrt{E_{\text{coh}} / V} \quad (8)$$

当两种组分共混时,其混合热的 Hildebrand 半经验式可表示为:

$$\frac{\Delta H_{\text{m}}}{V\varphi_1\varphi_2} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (9)$$

式中, V , φ_1 , φ_2 , 分别指总体积、组分 1 和 2 的体积分数, %); δ_1 和 δ_2 为组分 1 和组分 2 的溶度参数, $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$; ΔH_{m} 为摩尔焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

按照热力学的自由能判据,自发过程进行的必要条件是自由能变化小于零,即:

$$\Delta G_{\text{m}} = \Delta H_{\text{m}} - T\Delta S_{\text{m}} < 0 \quad (10)$$

式中, ΔG_{m} 为摩尔自由能变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS_{m} 为摩尔熵变, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度, K 。两物质的溶度参数越相近, ΔH_{m} 越小, ΔG_{m} 也就越小,其共混物体系越趋于相容^[55]。多位专家通过采用无定形分子建模结合 MD 模拟的方法,分别计算了不同软硬段组成的叠氮粘结剂与硝酸酯的内聚能密度和溶度参数^[56]、不混溶的 HTPB-DEGDN 体系与可混溶的 HTPB-己二酸二辛酯(DOA)体系的溶度参数、密度和蒸发焓^[57]、HTPB 粘合剂与常用增塑剂和固化剂等组分的密度和溶度参数^[58-59],分析了各体系的组分相互作用和混溶性,与实验结果一致,此外还结合分子蒙特卡罗(MC)方法计算得到了叠氮纤维素与增塑剂的相互作用参数^[60]。本课题组详细研究了新型含能粘结剂聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)与 DOA、癸二酸二辛酯(DOS)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等增塑剂的混溶性问题,先后构建并优化分子构型和无定形分子模型,采用 MD 模拟得到了各组分及共混体系 PGN 与增塑剂共混物的平衡构象(图 4),基于热力学理论计算了内聚能密度、溶度参数、Flory-Huggins 参数和共混能等,分析了相应共混物的分子间相互作用及共混相容性^[61]。

3.5 组分界面间相互作用的研究

组分界面间相互作用问题的难点在于涉及到介观结构。混合炸药的力学、热力学等性质通常是以宏观材料测试方法进行研究^[11-13],作为复杂混合体系,其介观尺度测试有一定困难。然而介观尺度结构对有关性能具有关键影响,寻找一个有效的微观模型与宏观性能的关联方法成为一个难题,而 DPD 方法则提供了一个有效的解决手段。

张艳丽等用 DPD 方法研究了 TATB 基 PBX 中 F2311、F2312、F2313 和 F2314 的聚合行为,发现四种不同的含氟聚合物都形成网-球状结构,从而包裹住 TATB 炸药分子,通过与不同量的氯三氟乙烯(CTFE)混合的模拟,发现随着 CTFE 量增加含氟聚合物发生相分离,并发现在 350 K 和 400 K 含氟聚合物分别形成了网状和蜂窝状结构^[62];同样采用 DPD 模拟方法研究了在 TATB 基 PBX 中硅烷偶联剂的有关行为,发现了一种新的偶联机理,即与 TATB 亲和的粘合剂结构单元在界面上组装,与 TATB 不亲和的粘合剂结构单元则通过皱缩在其中的硅烷偶联剂而粘合在一起,从而提高粘合剂和 TATB 的粘合作用^[63]。周阳等采用 DPD 方法系统地研究了含能聚合物自组装及其与纳米含能材料的相互作用问题:通过研究键角势弯曲

系数对模拟体系温度控制的影响建立了自定义的温差参数 δ_T 与链段比例 φ 及积分步长 Δ_t 的经验关系^[64]:

$$\delta_T = a\varphi^b \Delta_t^c \quad (11)$$

式中, a, b, c 为待定系数。他还详细研究了大分子嵌段共聚物和小分子增塑剂对 GAP/HTPB 体系两相界面性能的影响^[65]、以 GAP 为基的嵌段共聚物的介观形貌及其对力学性能的影响^[66]、表面修饰的纳米棒对不相容 A/B 均聚物两相界面性能的影响(图 5)^[67] 以及纳米含能颗粒与嵌段共聚物形成的自组装结构^[68] 等关键问题,从介观尺度描述了含能聚合物与纳米含能材料的相互作用和性能影响,为先进混合炸药的配方及改性设计提供了理论参考。

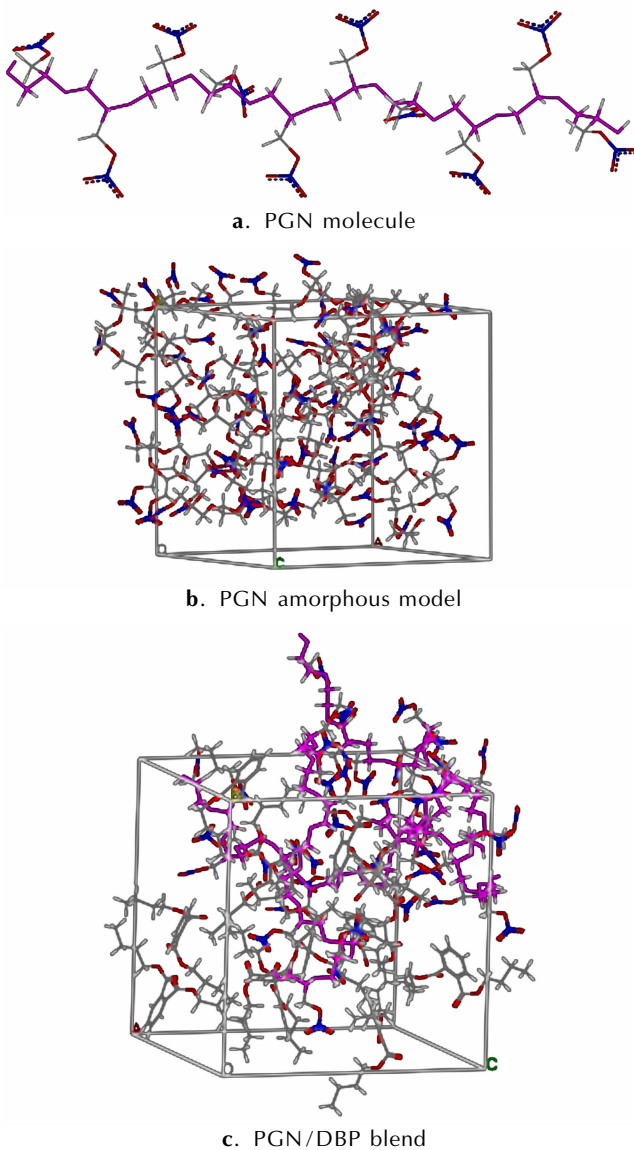


图 4 含能粘结剂 PGN 及其与增塑剂共混物的优化分子模型^[61]

Fig. 4 Optimized models of energetic binder PGN and its blend with plasticizer^[61]

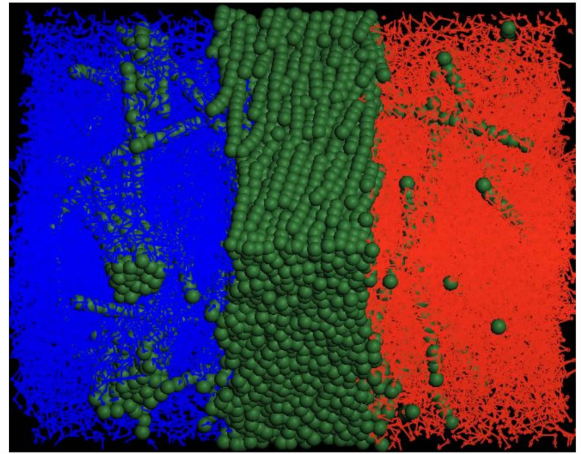


图 5 纳米棒对含能均聚物两相界面行为的影响^[67]

Fig. 5 Effect of nanorods on the interface behavior of energetic homopolymer^[67]

4 结 论

炸药体系中分子间相互作用的深入探讨,对于进行混合炸药配方设计和性能研究,具有指导作用。从描述电子结构和分子结构的 *ab initio* 方法、DFT 方法和半经验分子轨道方法等量子化学计算方法,到应用分子力场(或势函数)的 MM、MD 和 DPD 等分子模拟方法,都是研究混合炸药体系中分子间相互作用的有效工具。计算机模拟混合炸药分子间作用有以下发展方向:

(1) 不断改进 QC 等计算方法,提高计算准确率,减少耗时。从基本的 *ab initio* 和 DFT 方法,到相关泛函的改进和更多理论方法的建立,使 QC 计算的准确性不断提升;半经验法的应用使较大体系的计算成为可能,同样的体系采用 MM 方法将进一步节省计算时间。

(2) 深入改进和发展相关的分子力场。力场是分子模拟技术的重要基础,QC 方法的发展和相关理论的进步,也将进一步带动相关力场的开发;特定分子间作用势的研究,将为建立适用力场提供基础,也为相关力场的参数化修正提供了理论参考,提高混合炸药体系分子模拟的适用性和准确性。

(3) 继续推进多尺度计算机模拟方法的贯通和发展。随着混合炸药结构性能研究的深入,从微观到介观再到宏观研究的多尺度贯通问题亟待得到解决;更多分子模拟方法如 MC 模拟、DPD 模拟等的发展和应用,将使混合炸药体系中多尺度问题得到解决。

总之,随着混合炸药体系分子间相互作用研究的不断进展,理论和实际应用中的更多的问题将得到解决。

致谢:感谢中物院化工材料研究所周阳老师对本文的指导。

参考文献:

- [1] 舒远杰, 霍冀川著. 炸药学概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
SHU Yuan-jie, HUO Ji-chuan. Introduction to explosives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [2] 马卿, 舒远杰, 罗观, 等. TNT基熔铸炸药:增韧增弹的途径及作用[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 618-629.
MA Qing, SHU Yuan-jie, LUO Guan, et al. Toughening and elasticizing route of TNT based melt cast explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 618-629.
- [3] 李吉祯, 王炜, 刘芳莉, 等. 稳定剂对ADN和NC初期相互作用的影响[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 61-64.
LI Ji-zhen, WANG Yi, LIU Fang-li, et al. Influences of stabilizers on the nascent interaction between AND and NC[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(2): 61-64.
- [4] 宋秀铎, 赵凤起, 王江宁, 等. BAMO-AMMO的热行为及其与含能组分的相容性[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 75-78.
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, WANG Jiang-ning, et al. Thermal behaviors of BAMO-AMMO and its compatibility with some energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(3): 75-78.
- [5] 张腊莹, 衡淑云, 刘子如, 等. NC/NG与ADN的相互作用[J]. 含能材料, 2009, 17(1): 95-98.
ZHANG La-ying, HENG Shu-yun, LIU Zi-ru, et al. Interaction of NG/NC with AND[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 95-98.
- [6] 张腊莹, 衡淑云, 刘子如, 等. PBT与高能氧化剂的相互作用的热分析法研究[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 668-672.
ZHANG La-ying, HENG Shu-yun, LIU Zi-ru, et al. Interactions of PBT with some high energy oxidizers by thermal analysis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 668-672.
- [7] 王晓红, 衡淑云, 张皋, 等. DSC/TG-MS联用技术研究CL-20与NC-NG体系的相互作用[J]. 火炸药学报, 2007, 30(4): 20-24.
WANG Xiao-hong, HENG Shu-yun, ZHANG Gao, et al. Research on the interaction between CL-20 and NC-NG system via DSC/TG-MS[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(4): 20-24.
- [8] 何少蓉, 张林军, 衡淑云, 等. 量气法研究ADN与(NC+NG)的相互作用[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 225-228.
HE Shao-rong, ZHANG Lin-jun, HENG Shu-yun, et al. Study on interaction of ADN and (NC+NG) by gasometric method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 225-228.
- [9] 何少蓉, 衡淑云, 张林军, 等. 量气法研究三种黏合剂与CL-20混合体系的热行为[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 37-41.
HE Shao-rong, HENG Shu-yun, ZHANG Lin-jun, et al. Thermal behaviors of CL-20 systems mixed with three binders by gasometric method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 37-41.
- [10] 岳璞, 衡淑云, 韩芳, 等. 三种方法研究ADN与几种粘合剂的相容性[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 66-69.
YUE Pu, HENG Shu-yun, HAN Fang, et al. Compatibilities of ADN with five kinds of binders[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 66-69.
- [11] 李江存, 焦清介, 任慧, 等. 不同键合剂与RDX表界面作用[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 274-277.
LI Jiang-cun, JIAO Qing-jie, REN Hui, et al. Interfacial bonding between RDX and bonding agents[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 274-277.
- [12] 周文静, 马亚南, 王克勇, 等. NTO与黏结剂的界面作用[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 40-43.
ZHOU Wen-jing, MA Ya-nan, WANG Ke-yong, et al. Interfacial interaction between NTO and bindings[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(4): 40-43.
- [13] 倪冰, 覃光明, 冉秀伦. GAP/HTPB共混粘合剂体系的力学性能研究[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 167-173.
NI Bing, QIN Guang-ming, RAN Xiu-lun. Mechanical properties of GAP/HTPB blend binders[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 167-173.
- [14] 潘碧峰, 罗运军, 谭惠民. CL-20与树形分子键合剂的粘附性能研究[J]. 含能材料, 2004, 12(4): 199-202.
PAN Bi-feng, LUO Yun-jun, TAN Hui-min. Study on interaction between CL-20 and dendritic bonding agent[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(4): 199-202.
- [15] 潘碧峰, 罗运军, 谭惠民. 树形分子键合剂包覆AP及其相互作用研究[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 6-9.
PAN Bi-feng, LUO Yun-jun, TAN Hui-min. Study on interaction between AP and dendritic bonding agent[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 6-9.
- [16] 潘碧峰, 罗运军, 谭惠民. 树形分子键合剂与HMX的相互作用[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 25-28.
PAN Bi-feng, LUO Yun-jun, TAN Hui-min. Interaction between HMX and dendritic bonding agent[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 25-28.
- [17] 张斌, 罗运军, 谭惠民. 多种键合剂与CL-20界面的相互作用机理[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 23-26.
ZHANG Bin, LUO Yun-jun, TAN Hui-min. Interactional mechanism of interface between CL-20 and some bonding agents[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 23-26.
- [18] 李玉斌, 李金山, 黄辉, 等. 新型硼酸酯键合剂与HMX的键合作用[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 36-39.
LI Yu-bin, LI Jin-shan, HUANG Hui, et al. Interaction between a novel borate ester bonding agent and HMX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(4): 36-39.
- [19] Rohac M, Zeman S, Ruzicka A. Crystallography of 2,2',4,4',6,6'-hexanitro-1,1'-biphenyl and its relation to initiation reactivity[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(9): 3105-3109.
- [20] Foresman J B, Frisch A. Exploring chemistry with electronic structure methods(second edition)[M]. Gaussian Inc Pittsburgh PA, 1996.
- [21] 徐光宪, 黎乐民. 量子化学(基本原理和从头计算法)[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
XU Guang-xian, LI Le-min. Quantum chemistry(basic principles and ab initio calculation method)[M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [22] Hartree D R. Wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field[J]. *Proc Camb Phil Soc*, 1928, 24: 89-110; 426-437.
- [23] Fock V Z. The initial degrees of freedoms of the electron[J]. *Phys*, 1931, 68: 522-534.
- [24] Moller C, Plesset M S. Note on an approximation treatment for many-electron systems[J]. *Phys Rev*, 1934, 46: 618-622.
- [25] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785-789.
- [26] 肖鹤鸣, 居学海. 高能体系中的分子间相互作用[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
XIAO He-min, JU Xue-hai. Intermolecular interactions in the en-

- ergetic systems[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [27] 杨小震. 软物质的计算机模拟与理论方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
YANG Xiao-zhen. Computer simulation and theoretical methods for soft matters[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [28] Clementi E, Corongiu G, 帅志刚, 等. 从原子到大分子体系的计算机模拟-计算化学 50 年[J]. 化学进展, 2011, 23(9): 1795 - 1830.
Clementi E, Corongiu G, Shuai Zhi-gang, et al. With computers from atoms to macromolecular systems[J]. *Progress in Chemistry*, 2011, 23(9): 1795 - 1830.
- [29] Politzer P, Concha M C, Murray J S. Density functional study of dimers of dimethylnitramine[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000, 80(2): 184 - 192.
- [30] LI Jin-shan, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Theoretical study on intermolecular interaction of epoxyethane dimer[J]. *Int J Quant Chem*, 2000, 78: 94 - 98.
- [31] LI Jin-shan, ZHAO Feng, JING Fu-qian. An ab initio study of intermolecular interactions of nitromethane dimer and nitromethane trimer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2003, 24(3): 345 - 352.
- [32] 宋华杰, 肖鹤鸣, 董海山. TATB 二聚体分子间作用力及其气相几何构型研究[J]. 化学学报, 2007, 65(12): 1101 - 1109.
SONG Hua-jie, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Intermolecular forces and gas geometries of TATB dimers[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(12): 1101 - 1109.
- [33] Chermahinia A N, Ghaedia A, Teimourib A, et al. Density functional theory study of intermolecular interactions of cyclic tetrazole dimers[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2008, 867: 78 - 84.
- [34] 陈天娜, 汤业朋, 宋华杰. 氧化呔咱二聚体分子间相互作用的理论计算[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 641 - 645.
CHEN Tian-na, TANG Ye-peng, SONG Hua-jie. Theoretical study on intermolecular interaction of furoxan dimers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 641 - 645.
- [35] 陈天娜, 汤业朋, 肖鹤鸣. α -双环-HMX 晶体中二聚作用的理论研究[J]. 化学学报, 2010, 68(19): 1986 - 1990.
CHEN Tian-na, TANG Ye-peng, XIAO He-min. A theoretical study on the dimerization of α -bicyclo-HMX[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(19): 1986 - 1990.
- [36] 胡银, 马海霞, 张教强, 等. 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪二聚体分子间相互作用的理论研究[J]. 化学通报, 2010, (3): 263 - 268.
HU Yin, MA Hai-xia, ZHANG Jiao-qiang, et al. Theoretical study on intermolecular interactions of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine dimers[J]. *Chemistry Bulletin*, 2010, (3): 263 - 268.
- [37] 胡银, 邵颖慧, 胡荣祖, 等. BTATz 二聚体分子间相互作用的理论计算[J]. 含能材料, 2012, 20(3): 273 - 279.
HU Yin, SHAO Ying-hui, HU Rong-zu, et al. Theoretical study on intermolecular interactions of BTATz dimers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 273 - 279.
- [38] Politzer P, MA Yu-guang. Noncovalent intermolecular energetics: RDX crystal[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2004, 100(5): 733 - 739.
- [39] ZHANG Chao-yang, WANG Xiao-chuan, HUANG Hui. π -Stacked interactions in explosive crystals: buffers against external mechanical stimuli[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(26): 8359 - 8365.
- [40] LI Jin-shan, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. A study on the intermolecular interaction of energetic system-mixtures containing -CNO₂ and -NH₂ groups[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(1): 26 - 30.
- [41] 侯素青, 曹端林, 张文艳, 等. 氮杂杯[4]芳烃主体与 RDX 客体分子间相互作用的密度泛函理论[J]. 火炸药学报, 2008, 31(5): 19 - 23.
HOU Su-qing, CAO Duan-lin, ZHANG Wen-yan, et al. Density functional theory of intermolecular interactions of aza-calix[4]arene with RDX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(5): 19 - 23.
- [42] 张文艳, 曹端林, 侯素青, 等. 氮杂类杯[6]芳烃与 HMX 分子间相互作用的理论研究[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 436 - 441.
ZHANG Wen-yan, CAO Duan-lin, HOU Su-qing, et al. Theoretical studies on intermolecular interactions between azacalix[6]arene and HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 436 - 441.
- [43] 牛晓庆, 张建国, 冯晓军, 等. B 炸药主要组分 TNT 和 RDX 分子间相互作用的理论研究[J]. 化学学报, 2011, 69(14): 1627 - 1638.
NIU Xiao-Qing, ZHANG Jian-Guo, FENG Xiao-Jun, et al. Theoretical investigation on intermolecular interactions between the ingredients TNT and RDX of composition B[J]. *Acta Chim Sinica*, 2011, 69(14): 1627-1638.
- [44] 陈玲, 李华荣, 熊鹰, 等. 甲基硝基胍-硝酸胍低共熔物结构及分子间作用[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 560 - 564.
CHEN Ling, LI Hua-rong, XIONG Ying, et al. Structure and molecular interaction of methyl-nitroguanidine and hydrazine nitrate eutectics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 560 - 564.
- [45] LI Hua-rong, SHU Yuan-jie. Theoretical insights into the nature of intermolecular interactions in TNT/CL-20 cocrystal and its properties[C]//New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2013, 742.
- [46] 黄辉, 李金山. HMX 与含硼化合物相互作用的理论计算[J]. 原子与分子物理学报, 2007, 24(1): 106 - 110.
HUANG Hui, LI Jin-shan. Theoretical calculation of interaction between HMX and B-containing compound[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2007, 24(1): 106 - 110.
- [47] 林小雄, 王明良, 赵凤起, 等. 硝基甲烷与氨基及羟基化合物的相互作用[J]. 火炸药学报, 2012, 35(4): 1 - 4.
LIN Xiao-xiong, WANG Ming-liang, ZHAO Feng-qi, et al. Interaction between nitromethane and amino, hydroxyl compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(4): 1 - 4.
- [48] Venkatesan V, Polke B G, Sikder A K. Ab initio study on the intermolecular interactions between 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene and acetylene: pull effect on complex formation[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 995: 49 - 54.
- [49] 居学海, 范晓薇, 孙小巧, 等. 三乙二醇二硝酸酯与高分子黏结剂在混合体系中的分子间相互作用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(5): 44 - 47.
JU Xue-hai, FAN Xiao-wei, SUN Xiao-qiao, et al. Intermolecular interaction between triethylene glycol dinitrate and polymer binders in the mixed systems[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2007, 5(5): 44 - 47.
- [50] 孙小巧, 范晓薇, 居学海, 等. 丁三醇三硝酸酯与高分子黏合剂的相互作用[J]. 火炸药学报, 2007, 30(3): 1 - 4.
SUN Xiao-qiao, FAN Xiao-wei, JU Xue-hai, et al. Interactions between BTTN and polymer binders[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(3): 1 - 4.
- [51] 范晓薇, 居学海, 孙小巧, 等. 硝化甘油与高分子黏合剂混合体系相互作用的理论研究[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 46 - 49.

- FAN Xiao-wei, JU Xue-hai, SUN Xiao-qiao, et al. Theoretical studies of interaction of complex system nitroglycerin-polymer binder[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(3): 46–49.
- [52] Cumming A S, Leiper G A, Robson E. Molecular modeling as a tool to aid the design of polymer bonded explosives[C]//24th International Annual Conference of ICT, Germany: Karlsruhe, 1993.
- [53] 孙小巧. 高能氧化剂与粘合剂的分子间相互作用[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
SUN Xiao-qiao. Intermolecular interactions between energetic oxidizers and binders[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [54] 张艳丽, 姬广富, 龚自正. 高聚物粘结剂与硅烷偶联剂分子间相互作用[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2009, 33(5): 682–686.
ZHANG Yan-li, JI Guang-fu, GONG Zi-zeng. Intermolecular interactions of polymeric binders and silane coupling agents[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology(Natural Science)*, 2009, 33(5): 682–686.
- [55] 符若文, 李谷, 冯开才. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
FU Ruo-wen, LI Gu, FENG Kai-cai. Physics of high polymers [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [56] 李倩, 姚维尚, 谭惠民. 叠氮粘合剂与硝酸酯溶度参数的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 370–373.
LI Qian, YAO Wei-shang, TAN Hui-min. Molecular dynamics simulation of solubility parameter of azide binders and nitrate ester[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 370–373.
- [57] Abou-Rachid H, Lussier L S, Ringuette S, et al. On the correlation between miscibility and solubility properties of energetic plasticizers/polymer blends: modeling and simulation studies [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(4): 301–310.
- [58] 杨月诚, 焦东明, 强洪夫, 等. HTPB 推进剂组分溶度参数的分子模拟研究[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 191–195.
YANG Yue-cheng, JIAO Dong-ming, QIANG Hong-fu, et al. Molecular simulation of solubility parameter for HTPB solid propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 191–195.
- [59] 付一政, 刘亚青, 兰艳花. 端羟基聚丁二烯/增塑剂共混物相容性的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2009, 25(7): 1267–1272.
- FU Yi-zheng, LIU Ya-qing, LAN Yan-hua. Molecular dynamics simulation on compatibility of hydroxyl-terminated polybutadiene/plasticizer blends[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2009, 25(7): 1267–1272.
- [60] 黄锐, 姚维尚, 谭惠民. 叠氮纤维素结构和溶度参数的分子模拟[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 446–449.
HUANG Rui, YAO Wei-shang, TAN Hui-min. Molecular simulation on structure and solubility parameter of azidodeoxycellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 446–449.
- [61] QIAN Wen. Simulation study on the miscibility of energetic binder poly(glycidyl nitrate) with several plasticizers[C]//Proceeding of the 6th International Conference of Molecular Simulations & Applied Informatics Technologies, Nanjing, 2012: 457–467.
- [62] ZHANG Yan-li, JI Guang-fu, ZHAO Feng, et al. Mesoscopic simulation of aggregate behaviour of fluoropolymers in the TATB-based PBX[J]. *Molecular Simulation*, 2011, 37(3): 237–242.
- [63] ZHANG Yan-li, JI Guang-fu, GONG Zi-zheng. New coupling mechanism of the silane coupling agents in the TATB-based PBX [J]. *Molecular Simulation*, 2013, 39(5): 423–427.
- [64] ZHOU Yang, LONG Xin-ping, ZENG Qing-xuan. Effect of the angular potential on the temperature control in dissipative particle dynamics simulations[J]. *Molecular Simulation*, 2012, 38(12): 961–969.
- [65] ZHOU Yang, LONG Xin-ping, ZENG Qing-xuan. Simulation studies of the interfaces of incompatible glycidyl azide polymer-hydroxyl-terminated polybutadiene blends by dissipative particle dynamics. I. The effect of block copolymers and plasticizers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(2): 1530–1537.
- [66] ZHOU Yang, LONG Xin-ping, ZENG Qing-xuan. Simulation study of the morphologies of energetic block copolymers based on glycidyl azide polymer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(1): 480–486.
- [67] ZHOU Yang, LONG Xin-ping, ZENG Qing-xuan. Dissipative particle dynamics studies on the interface of incompatible A/B homopolymer blends in the presence of nanorods[J]. *Polymer*, 2011, 52(26): 6110–6116.
- [68] ZHOU Yang, LONG Xin-ping, ZENG Qing-xuan, et al. A novel nanocage from the cooperative self-assembly of coil-rod-coil triblock copolymers and nanoparticles[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34(10): 883–886.

Progress of Computer Simulation for Intermolecular Interactions in Composite Explosive

QIAN Wen, SHU Yuan-jie

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Computer simulation methods such as quantum chemistry calculation, molecular mechanics, molecular dynamics and dissipative particle dynamics were introduced. Its applications on different situations of interactions which exist in explosive dimer, trimer and crystal, between different explosive molecules, explosive molecule and the additives, different additives and on the interface were summarized. Future development of computer simulation for intermolecular interactions in composite explosive was prospected, the improvement of accuracy and speed, the modification and development of molecular forcefield, and the actualization of multi-scale simulation are considered as the hotspots of the research.

Key words: physical chemistry; composite explosive; intermolecular interaction; quantum chemistry calculation; molecular simulation

CLC number: Tj55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.014