

文章编号: 1006-9941(2016)02-0111-07

CL-20/DNB 共晶高温热解的 ReaxFF 反应分子动力学模拟

苗瑞珍^{1,2}, 刘伟帅^{1,2}, 王建^{1,2}, 康志鹏^{1,2}, 杨潞霞³, 荆兴斌^{1,2}, 付一政^{1,2}, 刘亚青^{1,2}

(1. 中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 山西太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 山西太原 030051; 3. 山西大学商务学院信息学院, 山西太原 030051)

摘要: 基于 ReaxFF 力场, 采用反应分子动力学方法 (Reactive Molecular Dynamics, RMD) 研究了高温条件下 (2000, 2500 K 和 3000 K) 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) / 1,3-二硝基苯 (DNB) 共晶的初始热解机理以及一些主要产物随时间的分布情况。结果表明: CL-20/DNB 共晶热解过程中温度越高, 系统达到平衡所需时间越短, 生成的产物越多, 势能下降也越多。各个温度下 CL-20 均先于 DNB 快速分解完毕, 随温度升高 DNB 的热解速率显著加快。CL-20/DNB 共晶主要热解产物为 NO₂、NO、N₂、H₂O、HNO₃、HON、HONO 和 CO₂ 等, 其中 NO₂ 是由 CL-20 中 N—NO₂ 键和 DNB 中 C—NO₂ 键的断裂所生成, 这是主要的初始引发反应, 其数量迅速达到最大值后通过异构化生成 ONO 自由基, 接着进一步生成 N₂、NO、HONO、HON 和 H₂O 等。在 2500 K 和 3000 K 条件下模拟后期体系中会有较大的含碳团簇出现, 这是富碳炸药爆轰过程中的常见现象。

关键词: ReaxFF 力场; 反应分子动力学; 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) / 1,3-二硝基苯 (DNB) 共晶; 热解机理

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.001

1 引言

近年来, 由 Nielsen A T^[1] 首次合成的六硝基六氮杂异伍兹烷 (HNIW, CL-20) 由于具有高的能量密度比以及优异的爆速和爆压性能, 引起研究者广泛的关注。然而, 较高的感度制约了它在武器方面的应用, 如何平衡能量与安全性之间的矛盾已成为研究难点。有研究表明, 通过制备共晶可降低 CL-20 感度, 如 CL-20/三硝基甲苯 (TNT)^[2-3], CL-20/环四亚甲基四硝胺 (HMX)^[4] 和 CL-20/苯并三氧化咪唑 (BTF)^[5], 其中王玉平^[6] 合成的摩尔比为 1:1 的 CL-20/1,3-二硝基苯 (DNB) 共晶兼具了 CL-20 高能和 DNB 钝感廉价的优点, 具有优异的使用价值。

目前, 关于 CL-20 热解机理的研究比较多, Isayev^[7] 运用从头算分子动力学方法分别研究了单分

子和凝聚态 CL-20 的热解机理, 结果表明二者热解路径并不完全相同, 其中 NO₂ 的生成势垒决定了整个反应的热解动力学。张力等^[8] 运用 ReaxFF 力场对不同温度和密度条件下 CL-20 单分子和超晶胞的初始热解路径进行了研究, 结果表明不同密度和温度条件只会对热解的速率有影响, 热解机理不受影响。Patil 和 Brill^[9] 通过恒温热失重法和 FTIR 光谱法研究了 CL-20 热解动力学, 结果表明低温时 N—O₂ 键的断裂反应决定其热解速率, 其他气体产物的浓度比是温度的函数。由于 DNB 比较钝感, 一般不单独使用, 所以对其热解机理的研究比较少, 对 CL-20/DNB 共晶热解机理的研究更少。含能材料主要通过极端条件下发生复杂的化学反应释放能量, 反应速度非常快, 实验研究物质的热解机理存在难度。反应分子动力学模拟可以描述原子水平和飞秒尺度上化学反应的详细信息, 尤其是近期发展起来的 ReaxFF 反应分子动力学方法, 计算精度与量子力学相当, 速度快, 可以处理上百万级原子的体系, 时间尺度可达飞秒级别, 有助于在原子水平上认识含能材料在极端条件下的反应机理, 得到其能量释放规律^[10]。此力场在很多含能材料的冲击起爆、冲击点火和爆轰反应等反应机理的研究方面得到广泛应用^[11-23]。本研究基于 ReaxFF 力场, 运用 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel sim-

收稿日期: 2015-05-19; 修回日期: 2015-07-17

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (20131420120004); 山西省高校“131”领军人才工程项目; 山西省高等学校科技创新项目; 山西省青年科技研究基金 (2014021019-7)

作者简介: 苗瑞珍 (1990-), 女, 硕士生, 主要从事反应分子动力学模拟研究。e-mail: 649177272@qq.com

通信联系人: 刘亚青 (1970-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子复合材料的性能研究与应用以及理论计算与模拟仿真。

e-mail: lyq@nuc.edu.cn

ulator) 软件^[24]研究了 2000, 2500 K 以及 3000 K 条件下 CL-20/DNB 的热解过程, 通过分析产物随模拟时间的变化得到其热解引发机理, 以期为新材料的设计、开发、合成、运输、起爆、安全性和风险评估等实际问题提供理论指导。

2 ReaxFF 力场简介与模拟细节

2.1 ReaxFF 力场简介

ReaxFF^[10] 反应力场基于第一性原理, 由 Adri van Duin 和 William A. Goddard 提出, 力场势能函数以原子间的键级 BO_{ij} (Bond Order) 为基础。ReaxFF 力场的势能表达式如下, 其中主要分为键、角、二面角、共轭、库仑、范德华及调整项等 (单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{C}_2} + E_{\text{triple}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdwaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (1)$$

该系统中各能量项的具体意义为: E_{bond} 表示键能; E_{lp} 是和孤对电子相关的能量补偿项; E_{over} 和 E_{under} 分别是过配位的能量修正项和低配位的能量修正项; E_{val} 、 E_{coa} 、 E_{pen} 是价角能量项; E_{C_2} 是 C2 修正项; E_{triple} 是三键修正项; E_{tors} 和 E_{conj} 是四体作用项; $E_{\text{H-bond}}$ 是氢键作用项; E_{vdwaals} 和 E_{Coulomb} 分别是范德华和库仑作用项。其中, E_{bond} 、 E_{val} 、 E_{tors} 是依赖于键级的价键相互作用。

2.2 模拟

CL-20/DNB 共晶 X-ray 衍射数据来源于剑桥晶体学数据库 (CCDC NO. 940129), 由 CL-20 (图 1a) 和 DNB (图 1b) 按摩尔比为 1 : 1 组成, 属于正交晶系, $Pbca$ 空间群, 晶格参数 $a=9.4703 \text{ \AA}$, $b=13.4589 \text{ \AA}$, $c=33.620 \text{ \AA}$ 。首先运用 MS 6.0 (Materials Studio 6.0) 软件^[25] 构建 CL-20/DNB 的单晶胞模型, 如图 2a 所示, 为了避免温度和升温速率波动对反应的影响, 构建了 $2 \times 2 \times 1$ 的超晶胞模型, 共 1664 个原子, 如图 2b 所示。

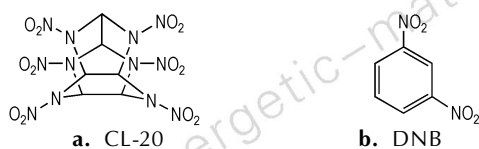


图 1 CL-20 和 DNB 的分子结构

Fig. 1 Molecular structures for CL-20 and DNB

运用 Lammmps 软件^[24] 对 CL-20/DNB 超晶胞进行优化以获得合理的初始构型, 在 300 K 下进行 500 ps 等温等容分子动力学模拟 (Canonical ensemble, NVT), 接着采用 (iso-thermal-isobaric, NPT) 系综对其压力进行 10 ps 弛豫, 压力为 0 GPa。为了验证

ReaxFF 力场的实用性, 将 CL-20/DNB 共晶在常温下的晶胞参数与相应实验值^[6] 进行了对比, 结果如表 1 所示, 由表 1 可得, ReaxFF 力场作用下的模拟值与实验值具有较好的一致性, 说明 ReaxFF 力场可用于 CL-20/DNB 共晶的研究。最后分别在 2000, 2500 K 和 3000 K 下进行 50 ps 的 NVT 分子动力学计算, 选择上述高温条件主要是为了模拟常规高能量密度材料爆轰中柴普曼-柔格 (CJ) 点的温度波动, 得到不同温度对共晶热解反应的影响, 并且能够兼顾计算机的运算能力与所用时间 (在不影响反应路径的条件下提高温度可以加快反应, 节省时间)。采用 Berendsen 方法^[26] 对温度和压力进行控制, 耦合参数为 100 fs, 使其在设定的范围内波动, 采用周期性边界条件, 步长为 0.1 fs, 每隔 50 fs 记录一次原子轨迹以及键级信息, 键级为 0.3。

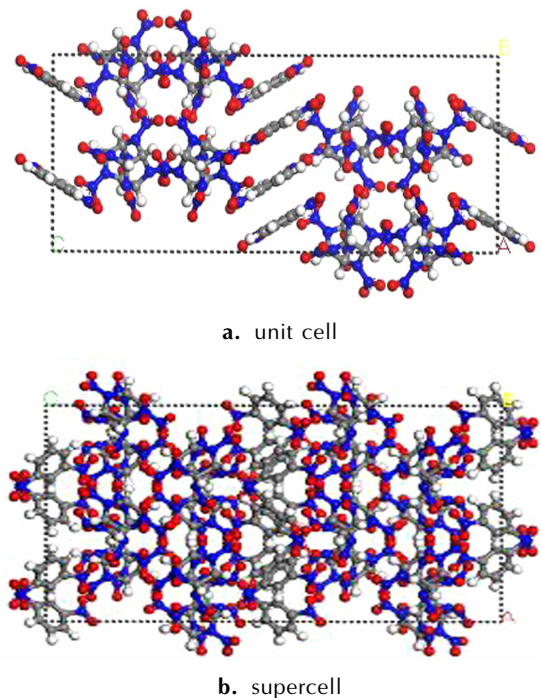


图 2 CL-20/DNB 共晶单胞结构和超晶胞结构

Fig. 2 The unit cell and supercell structures of CL-20/DNB cocrystal

表 1 常温下 CL-20/DNB 共晶晶胞参数模拟值与实验值

Table 1 The lattice parameters of the cocrystal of CL-20/DNB calculated by ReaxFF force field compared with the experiment value

lattice parameter	experiment value ^[6]	ReaxFF	error/%
$a/\text{\AA}$	9.4703	9.5606	0.95
$b/\text{\AA}$	13.4589	13.5872	0.95
$c/\text{\AA}$	33.620	33.9406	0.95
density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.880	1.82679	-2.8

3 结果与讨论

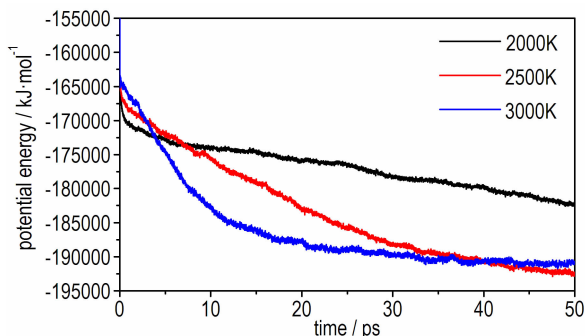
3.1 温度对势能和总物种数的影响

图 3 给出了不同温度下体系势能和总物种数随时间的变化情况。从图 3a 看不出明显的平衡和诱导期,体系迅速吸收热量发生初级热解反应,随着反应的进行,热解生成一系列中间及最终产物,并放出大量的热,因而势能发生明显的下降;温度越高,系统达到反应平衡所需时间越短,热解反应越完全,生成的产物越多,势能下降也越多。

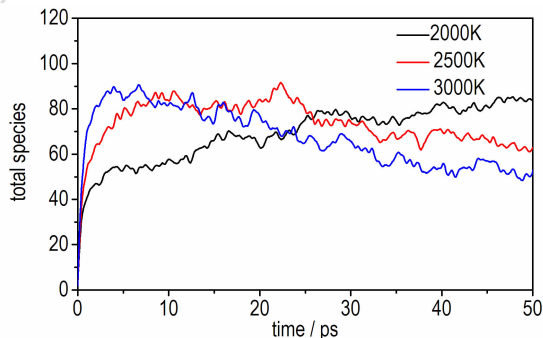
由图 3b 可知,初始晶胞内只有 CL-20 和 DNB 两种物质,几乎在 0.01 ps 时就有产物生成,热解温度为 2500 K 和 3000 K 时物种总量分别在 25 ps 和 6.9 ps 内达到了最大值,随着反应的进一步发生呈现一定程度的衰减。而在较低的温度(2000 K)时,前 5 ps 内物种迅速增加到 50 种,而后缓慢增加。由此可知,温度越高,共晶分解速率越快,初期产生的新物种数量越多。

3.2 共晶热解的引发反应机理

图 4 为 2000, 2500 K 和 3000 K 下 CL-20 及 DNB 的消耗情况和主要产物的分布。由图 4a 可知,三个温度下 CL-20 在 0.05 ps 时均分解完毕,而 DNB 消耗较慢,随着温度的升高其消耗速率显著加快。由图 4b,



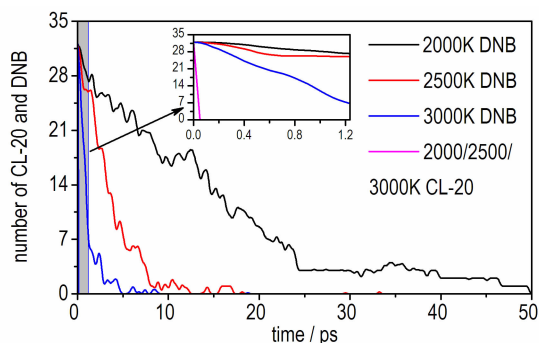
a. potential energy



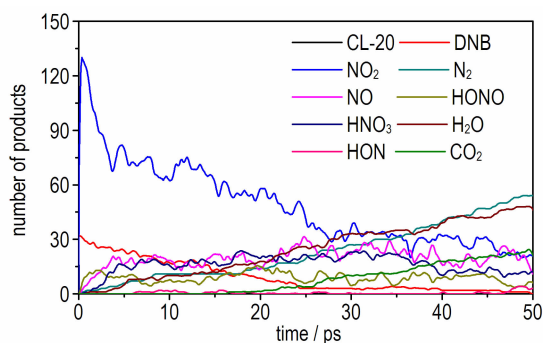
b. total species

图 3 不同温度下体系势能以及反应过程中总物种数量随模拟时间的变化

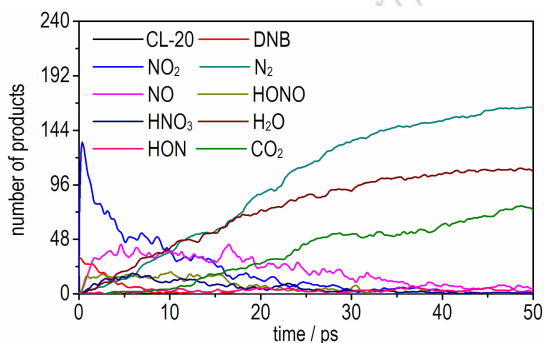
Fig. 3 Time evolution of potential energy and total species at various temperatures



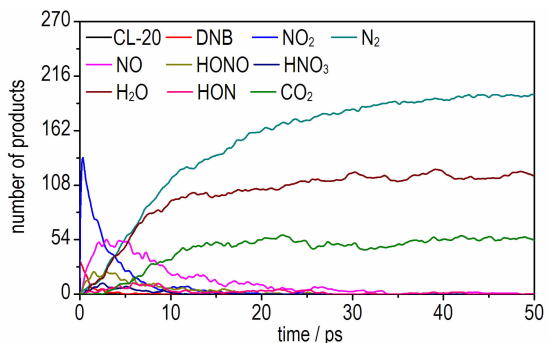
a. CL-20 and DNB



b. 2000 K



c. 2500 K



d. 3000 K

图 4 不同温度下 CL-20 及 DNB 的消耗情况和主要产物随模拟时间的变化

Fig. 4 Time evolution of consumption of CL-20 and DNB and main products at various temperatures

图 4c, 图 4d 可知, 热解产物主要有 NO_2 、 N_2 、 NO 、 H_2O 、 HNO_3 、 HONO 、 HON 以及 CO_2 等。每个温度下最早生成的产物均为 NO_2 , 其含量在 0.05 ps 时就达到了最大值, 它是由 CL-20 中 $\text{N}-\text{O}_2$ 键和 DNB 中 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键断裂共同作用的结果, $-\text{NO}_2$ 键的断裂是 CL-20/DNB 热解的主要引发反应。对于 CL-20 这种典型的环状硝胺类化合物来说 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键的断裂是其热解的特征引发反应^[27], 这与文献[28-30]中的模拟结果一致。此外, 也与 Naik 和 Gore^[31] 得出 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键的断裂是 CL-20 热解过程中生成其他小分子产物的前提这一实验结论相互吻合。DNB 中的 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键断裂生成 NO_2 是其主要引发反应, 因为 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键

基芳香化合物中最弱的键^[11]。

3.3 一些主要产物的生成机理以及温度的影响

3.2 节的分析表明, NO_2 是共晶热解引发反应所产生, 不同温度下, 各主要产物随时间的变化如图 5 所示, 由图 5a 可知, NO_2 数量在达到最大值后会迅速减小, 这是由于次级反应消耗掉大量的 NO_2 , 生成 NO 、 HONO 和 HNO_3 等物质。然而在 5 ps (2000 K), 6 ps (2500 K) 和 10 ps (3000 K) 左右时 NO_2 数量略有增加, 这主要是由于 DNB 在此时开始快速分解引起。

NO 主要的生成途径有以下几种: (1) 两个 NO_2 自由基结合生成 N_2O_4 , 接着继续热解生成 NO_3 和 NO ; (2) 对于 DNB 来说, 由硝基重排形成亚硝酸盐

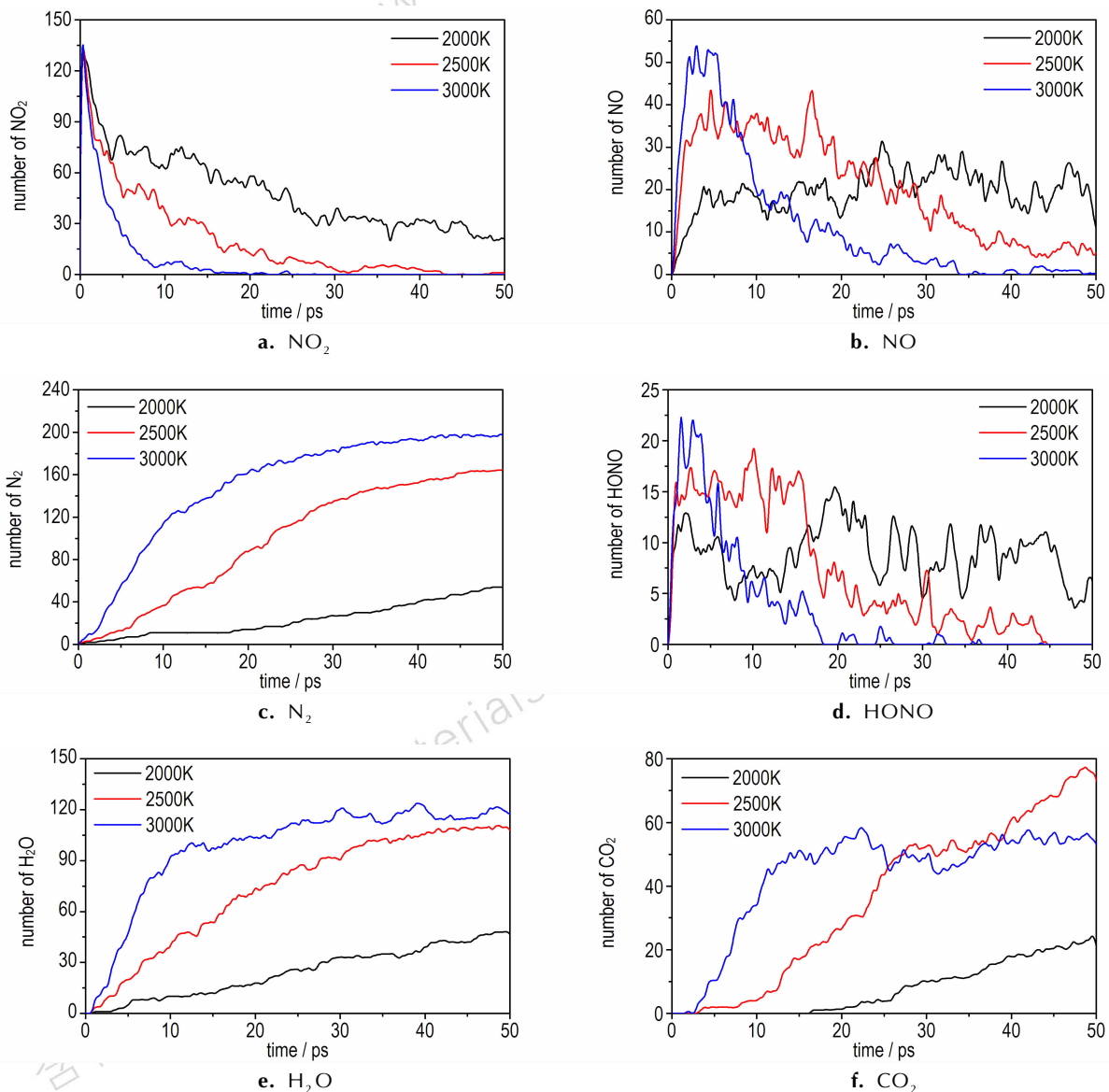


图 5 主要产物在不同温度下的对比分布曲线

Fig. 5 Comparative distribution curves of main products at various temperatures

结构($C-NO_2 \rightarrow C-ONO$), 随后 $O-NO$ 键断裂也会生成 NO , 这与具有相似结构的 TNT 生成 NO 的机理相同^[11]; (3) 由 CL-20 中 $N-N$ 键和 DNB 中 $C-N$ 键断裂生成的硝基自由基重排布形成亚硝酸盐结构, 通过夺取一个质子生成 HONO, 接着分子中 $N-O$ 键断裂生成 NO , 这与 Isayev^[7] 等对凝聚态 CL-20 热解机理的研究所得结果相吻合; (4) NO_2 与含碳分子片段生成 NO 。 NO 和 NO_2 的分布非常相似, 也是先快速增大然后减少, 大多参与反应生成 N_2 ^[11], 且温度越高, NO_2 和 NO 的消耗速率越快, 生成 N_2 的量越多, 此过程中 N_2 的量一直在不断增多, 如图 5c 所示, 也进一步验证了消耗掉的大部分 NO_2 和 NO 生成了 N_2 。

HONO 的主要来源是 CL-20 和 DNB 中 $-NO_2$ 键断裂生成的硝基自由基重排布形成亚硝酸盐结构, 通过夺取一个质子所生成, 如图 5d 所示随着反应的进行 HONO 的数量先增多后减少, 主要是由于 HONO 热解消耗引起。

由图 5e 可以看出 H_2O 在整个热解过程中数量先增加然后基本保持不变, 温度越高生成速率越快。水的生成路径有: (1) 两个分子间发生质子的转移使硝基生成 $-NOOH$, 然后继续夺取一个质子生成 $-NOOH-H$, 接着脱去一分子的 H_2O ; (2) NO_2 自由基重排生成的 ONO 自由基取邻近分子中的质子生成 HONO, 随着反应的进行, HONO 会进一步热解产生 HO 自由基, HO 自由基继续夺取质子生成 H_2O , 这与反应过程中 HONO 先快速积累而后减少是一致的; (3) HNO_3 的热解也可以产生 H_2O 。

由图 5f 可以看出 CO_2 数量随着反应的进行不断增多, 且温度越高, CO_2 生成越早, 在 2000 K 时一直到 16.85 ps 才有 CO_2 生成, 而在 3000 K 时在 2.85 ps 就有 CO_2 产生, 这是由于 $C-C$ 键断裂所需要的能量较多, 一般是在环上基团脱去或者相互反应后, 主环上的 $C-C$ 键才开始断裂, 进而反应生成 CO_2 。温度为 3000 K 时, 在 40 ps 后 CO_2 数量基本保持不变, 这与 2000 K 和 2500 K 的现象不同, 其可能的原因在于, 一方面高温下随着反应的进行, 生成的一些小分子片段运动速率加快, 发生碰撞继续聚合生成大分子含碳团簇的几率变大, 使得 CO_2 数量减少; 另一方面随着能量的积累, 大的团簇又发生热解, 最终使得总的数量基本保持不变。通过对产物的分析可知, 产物中确实有少部分大的含碳团簇, 这是含能材料爆轰过程中的常见现象, 一些富碳炸药尤为明显^[32-35]。

4 结 论

(1) 随着温度的升高, 系统达到平衡时间越短, 热解反应越完全, 势能下降越多, 最终总产物生成越多。三个温度下 CL-20 均先于 DNB 分解完毕, 升高温度 DNB 的消耗速率以及产物的生成显著加快。CL-20/DNB 共晶热解的主要终产物为 NO_2 、 NO 、 N_2 、 H_2O 、 HNO_3 、 HON 、 $HONO$ 、 CO_2 等, 还有一些重要的中间产物如 N_2O_5 、 N_2O_4 、 OH 自由基、 N_2O 等。

(2) 热解反应过程中, CL-20 分子中 $N-NO_2$ 键和 DNB 分子中 $C-NO_2$ 键的断裂生成 NO_2 是最主要的引发反应, 接着两个 NO_2 分子结合或者重排生成 ONO 自由基, 进一步生成 $HONO$ 、 HON 、 NO 、 NO_3 、 H_2O 等, 其中大部分的 NO_2 和 NO 继续反应生成 N_2 。3000 K 时对产物的分析表明在模拟后期会发生小分子片段的聚合生成大分子碳团簇的现象。

(3) 本研究的热解产物和引发机理与前人的一些结论相互吻合, 说明了 ReaxFF 力场的实用性与正确性。

参考文献:

- [1] Nielsen A T, Chan M L, Kraeutle C K, et al. Polynitropolyazacaged explosives, part 7, NWC TP7200 [M]. China Lake: Naval Weapons Center, 1989.
- [2] 杨宗伟, 张艳丽, 李洪珍, 等. CL-20/TNT 共晶炸药的制备, 结构与性能[J]. 含能材料, 2013, 20(6): 674-679. YANG Zong-wei, ZHANG Yan-li, LI Hong-zhen, et al. Preparation, structure and properties of CL-20/TNT cocrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 20(6): 674-679.
- [3] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(38): 8960-8963.
- [4] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: a 2:1 cocrystal of CL-20: HMX [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311-4314.
- [5] YANG Zong-wei, LI Hong-zhen, ZHOU Xiao-qing, et al. Characterization and properties of a novel energetic-energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11): 5155-5158.
- [6] WANG Yu-ping, YANG Zong-wei, LI Hong-zhen, et al. A novel cocrystal explosive of HNIW with good comprehensive properties [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 35: 1-7.
- [7] Olexandr I, Gorb L, Qasim M, et al. Ab initio molecular dynamics study on the initial chemical events in nitramines: thermal decomposition of CL-20 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(35): 11005-11013.
- [8] 张力, 陈朗, 王晨等. CL-20 初始热分解反应机理的分子动力学计算 [J]. 火炸药学报, 2012 (4): 5-9. ZHANG Li, CHEN Lang, WANG Chen, et al. Mechanism of the initial thermal decomposition of CL-20 via molecular dynamic

- simulation[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012 (4): 5–9.
- [9] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 53 kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexazaisowurtzitane[J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87(2): 145–151.
- [10] VanDuin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396–9409.
- [11] LIU H, DONG X, HE Y H. Reactive molecular dynamics simulations of carbon-containing clusters formation during pyrolysis of TNT [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(2): 232–240.
- [12] Alejandro, Strachan, Edward M, Kober, Adri C T, van Duin, et al. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 122 (5): 054502-054502-10.
- [13] Strachan A, vanDuin A C T, 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.
- [14] Zhou T, Liu L, Goddard III W A, et al. ReaxFF reactive molecular dynamics on silicon pentaerythritol tetranitrate crystal validates the mechanism for the colossal sensitivity [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(43): 23779–23791.
- [15] 周婷婷, 石一丁, 黄风雷. 高压下 β -HMX热分解机理的 ReaxFF 反应分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(11): 2605–2615.
ZHOU Ting-ting, SHI Yi-ding, HUANG Feng-lei. Thermal decomposition mechanism of β -HMX under high pressures via ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(11): 2605–2615.
- [16] Zhou TT, Huang F L. Effects of defects on thermal decomposition of HMX via ReaxFF molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 115(2): 278–287.
- [17] Zhang L, Zybin S V, van Duin A C T, et al. Carbon cluster formation during thermal decomposition of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine and 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene high explosives from ReaxFF reactive molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(40): 10619-10640.
- [18] vanDuin A C T, Zeiri Y, Dubnikova F, et al. Atomistic-scale simulations of the initial chemical events in the thermal initiation of triacetone triperoxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(31): 11053–11062.
- [19] Han S, vanDuin A C T, Goddard III W A, et al. Thermal decomposition of condensed-phase nitromethane from molecular dynamics from ReaxFF reactive dynamics [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(20): 6534–6540.
- [20] Rom N, Zybin S V, van Duin A C T, et al. Density-dependent liquid nitromethane decomposition: molecular dynamics simulations based on ReaxFF[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(36): 10181–10202.
- [21] 张力, 陈朗. 高压下固相硝基甲烷分解的分子动力学计算[J]. *物理学报*, 2013, 62(13): 138201–138201.
ZHANG Li, CHEN Lang. The effect of pressure on thermal decomposition of solid nitromethane via MD simulation [J]. *Acta Physical Sinica*, 2013, 62(13): 138201–138201.
- [22] Chenoweth K, vanDuin A C T, Dasgupta S, et al. Initiation mechanisms and kinetics of pyrolysis and combustion of JP-10 hydrocarbon jet fuel [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(9): 1740–1746.
- [23] Guo F, F G, Guo F, et al. ReaxFF molecular dynamics study of initial mechanism of JP-10 combustion [J]. *Combustion Science and Technology*, 2012, 184:1233–1243.
- [24] Plimpton S J. Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator [CP]. Sandia National Laboratories; 2003.
- [25] Materials Studio 6.0 [CP]. Accelrys Software Inc, USA; 2013.
- [26] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684–3690.
- [27] Oxley J C, Kooh A B, Szekeres R, et al. Mechanisms of nitramine thermolysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(28): 7004–7008.
- [28] 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 dynamic simulation on thermal decomposition mechanism of CL-20 with different polymorphs [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2014, 34(2): 188–194.
- [29] 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.
- [30] 刘海, 李启楷, 何远航. CL20-TNT 共晶高温热解的 ReaxFF/Ig 反应力场分子动力学模拟 [J]. *物理学报*, 2013, 62(20): 208202.
LIU Hai, LI Qi-kai, HE Yuan-hang. Pyrolysis of CL20-TNT co-crystal from ReaxFF/Ig reactive molecular dynamics simulations [J]. *Acta Physical Sinica*, 2013, 62(20): 208202.
- [31] Naik N H, Gore G M, Gandhe B R, et al. Studies on thermal decomposition mechanism of CL-20 by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2): 630–635.
- [32] Mironov E V, Petrov E A, Korets A Y. From analysis of the structure of ultrafine diamond to the problem of its formation kinetics [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2004, 40(4): 473–476.
- [33] Chevrot G, Sollier A, Pineau N. Molecular dynamics and kinetic study of carbon coagulation in the release wave of detonation products [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(8): 084506.
- [34] Ten K A, Aulchenko V M, Lukjanchikov L A, et al. Application of introduced nano-diamonds for the study of carbon condensation during detonation of condensed explosives [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2009, 603(1): 102–104.
- [35] Krüger A, Kataoka F, Ozawa M, et al. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: identification and disintegration [J]. *Carbon*, 2005, 43(8): 1722–1730.

ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Simulations of Thermal Decomposition under High Temperature for CL-20/DNB Cocrystal

MIAO Rui-zhen^{1,2}, LIU Wei-shuai^{1,2}, WANG Jian^{1,2}, KANG Zhi-peng^{1,2}, YANG Lu-xia³, JING Xing-bin^{1,2}, FU Yi-zheng^{1,2}, LIU Ya-qing^{1,2}

(1. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. School of Information, Business College of Shanxi University, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The initial thermal decomposition pathways as well as some important products generating mechanism of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) /1,3-dinitrobenzene (DNB) cocrystal at high temperatures (2000, 2500 K and 3000 K) were studied by reactive molecular dynamics simulations using ReaxFF force field. Results show that with the increasing of temperature during the thermal-decomposition process, the time to balance and potential energy decrease, while the quantity of products increases. The simulation results show that all the CL-20 molecules decompose faster than that of DNB, and as the temperature rises, the decomposition rate of DNB increases significantly. According to the product identification analysis, the main thermal decomposition products are NO₂, NO, N₂, H₂O, HNO₃, HON, HONO and CO₂ for cocrystal. The major initial decomposition mechanism is the breaking of N—NO₂ in the CL-20 and C—NO₂ in the DNB, which contributes to the formation of NO₂. And then, the number of NO₂ increases to the peak rapidly and decreased subsequently. After the NO₂→ONO rearrangement, it participates in other reactions and eventually occur N₂, NO, HONO, HON, H₂O and so on. In addition, the simulation results indicate that carbon-containing clusters formed in the later stage of decomposition at 2500 K and 3000 K, which is a common phenomenon during the detonation of rich carbon-containing explosives.

Key words: ReaxFF force field; reactive molecular dynamics; hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) /1,3-dinitrobenzene (DNB); thermal decomposition mechanism

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.001