

文章编号:1006-9941(2021)04-0325-07

CL-20 热膨胀和相变的 ReaxFF-Ig 分子动力学模拟

李昌霖,甘强,冯长根,胡靖伟,朱双飞,程年寿

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

摘要: 为研究六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)的高温热膨胀及相变规律,采用分子动力学方法和价角势能截距修正的 ReaxFF-Ig 反应力场,考察了 ϵ -、 β -和 γ -CL-20 的相变温度和热膨胀系数。为验证力场适用性,计算了常温下三种晶型 CL-20 的密度、晶胞参数、晶格能和升华焓。采用三阶 Birch - Murnaghan 状态方程拟合了 0~280 GPa 压力范围内 ϵ -CL-20 的 p - V 曲线,得到体积模量及随拟合压力升高的变化规律。高温相变分析表明, ϵ -和 γ -CL-20 在 398~423 K 产生相变,其中 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 相变在常压下发生,而 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 相变需加压 0.5 GPa 以上; β -CL-20 在 448 K 下转变为 ϵ 晶型。热膨胀系数分析表明, ϵ -CL-20 高温热膨胀过程无明显各向异性,而 β -和 γ -CL-20 分别在 c 方向和 b 方向表现出各向异性。研究结果表明,修正的 ReaxFF-Ig 反应力场适用于 ϵ -、 β -和 γ -CL-20 的高温高压相变研究,对于 β -和 γ -CL-20 的热膨胀研究精度有待进一步提高。

关键词: CL-20; ReaxFF-Ig 反应力场; 价角势能修正; 高温高压相变; 热膨胀

中图分类号: O643

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020157

1 引言

笼形多硝基化合物六硝基六氮杂异戊兹烷(简称 HNIW 或 CL-20)^[1]是已应用能量最高的单质炸药,由于分子中硝基空间取向和晶格堆积方式不同,常温常压下 CL-20 主要存在 α -、 β -、 γ -和 ϵ 四种晶型,其中 ϵ 晶型密度最大。在极端条件下 CL-20 可发生复杂相变反应,导致密度减小或内部缺陷产生,影响其爆轰性能和安全性。实验研究表明, β -CL-20 在高温和高压下发生 $\beta \rightarrow \epsilon$ 和 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变, γ -CL-20 可由 β -和 γ -CL-20 转化而成^[2],高温下发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ ^[3-5]和 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变^[6],高压下存在 $\epsilon \rightarrow \gamma$ ^[7-8]相变。由于升温速率等实验条件不同,已报道 CL-20 相变温度存在一定差异,且实验方法一般只能适用于 CL-20 两相体系相变分析,难以考察晶体

中分子微观变化。2016 年张力^[9]采用分子动力学方法和凝聚态优化分子力场(COMPASS)计算表明, ϵ -和 β -CL-20 相变温度分别为 450 K 和 490 K,略高于实验值^[10]。

2001 年, van Duin 等^[11]首次在分子动力学模拟方法中引入键级概念,提出针对碳氢化合物的反应性力场(Reactive Force Field, ReaxFF),2011 年 Liu 等^[12]对该力场的长程色散作用进行低梯度校正,提出适用于含能材料的 ReaxFF-Ig 力场,对黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等含能材料计算晶胞参数误差 $\leq 1\%$,已应用于 HMX 的热膨胀和相变研究^[13],尚未应用于 CL-20 高温相变分析。Wang 等^[14]采用 ReaxFF-Ig 力场研究了 ϵ -CL-20 热分解机理,但常态下计算密度只有 $1.921 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,与实验值($2.035 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[15]偏差较大;Ren 等^[16]采用 ReaxFF-Ig 力场研究 β -CL-20 热分解机理,计算密度为 $1.938 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,也与实验值($1.989 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[17]有一定偏差。

本研究对 ReaxFF-Ig 力场的价角势能截距进行了修正,计算了 ϵ -、 β -和 γ -CL-20 的晶胞参数、晶格能和升华焓,采用 Birch - Murnaghan 固体状态方程拟合了 ϵ -CL-20 的 p - V 状态曲线,验证力场适用性。通过晶胞参数、晶体结构变化考察了 ϵ -、 β -和 γ -CL-20 高温相变

收稿日期: 2020-06-28; 修回日期: 2020-08-10

网络出版日期: 2020-12-15

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室(北京理工大学)自主课题资助(QNKT20-04)

作者简介: 李昌霖(1995-),男,研究生,主要从事含能材料分子动力学模拟研究。e-mail: 2120170192@bit.edu.cn

通信联系人: 甘强(1984-),男,讲师,主要从事含能材料理论计算研究。e-mail: ganqiang@bit.edu.cn

引用本文: 李昌霖,甘强,冯长根,等. CL-20 热膨胀和相变的 ReaxFF-Ig 分子动力学模拟[J]. 含能材料,2021,29(4):325-331.

LI Chang-lin, GAN Qiang, FENG Chang-gen, et al. Thermal Expansion and Phase Transformation Studies of CL-20 via ReaxFF-Ig Molecular Dynamic Simulation [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(4):325-331.

过程,分析CL-20热膨胀规律。

2 实验部分

2.1 ReaxFF-Ig力场表达式及价角势能修正

采用ReaxFF-Ig力场开展分子动力学模拟,其系统总能量由下列价键作用组成^[11-12]:

$$E_{\text{ReaxFF-Ig}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{C}_2} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} - \sum_{ij, i < j} \frac{C_{\text{lg}, ij}}{r_{ij}^6 + d} R_{eij}^6 \quad (1)$$

式中 E_{lp} 、 E_{over} 、 E_{under} 为原子本身贡献, E_{bond} 、 E_{C_2} 为双原子体系贡献, E_{val} 、 E_{pen} 、 E_{coa} 为三原子体系贡献, E_{tors} 、 E_{conj} 为四原子体系贡献, $E_{\text{H-bond}}$ 为氢键贡献, E_{vdW} 、 E_{Coulomb} 为非价键作用力,kJ。价角能 E_{angle} 是 E_{val} 的主要组成部分,力场将单原子与两键认作键角体系,由两键的键级 BO_a 、 BO_b 与两键所成角度 θ 来表达价角能的值,价角能 E_{angle} 表达式为:

$$E_{\text{angle}} = [1 - \exp(\lambda_3 \cdot BO_a^3)] \cdot [1 - \exp(\lambda_3 \cdot BO_b^3)] \cdot \{k_a - k_a \exp[-k_b(\theta - \theta_0)^2]\} \quad (2)$$

式中, λ_3 为力场参数决定的价角参数; k_a 为特定角的首要力常数; BO_a 、 BO_b 为两键键级; θ 为键角角度, θ_0 价角的平衡角度,单位为($^\circ$)。当组成此角的两键中的任意一关键级小于此截距时,反应力场便会忽略此角,其缺省值为 10^{-3} 。该力场中存在键级为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 的弱键存在于同分子的两端或不同分子之间,影响低梯度范德华力的表达。所以控制价角的键级截距,可消除这部分弱键对体系能量影响,提升该实验方法的准确度。

2.2 模型建立与晶格参数分析

模拟计算采用大规模原子分子并行模拟程序(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, LAMMPS)^[18]。从剑桥晶体数据中心提取 ϵ -CL-20^[15]、 β -CL-20^[19]与 γ -CL-20^[20]晶体数据,初始单胞内均含有4个分子,共144个原子。

对初始单胞三个方向分别进行3倍、3倍、2倍的周期性扩增,构建包含72个CL-20分子,共2592原子的 ϵ -、 β -和 γ -CL-20超晶胞,并将力场的价角能截距由缺省值 10^{-3} 修改为 10^{-2} 。采用Polak-Ribiere共轭梯度算法^[21]将各晶型CL-20超晶胞进行能量最小化,收敛精度为 $4.19 \times 10^{-6} \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \text{\AA}^{-1}$,获得0K时的优化后的原子位置。随后采用Maxwell-Boltzmann随机分布,给予各体系内每个原子一个随机初始速度。在正

则(Canonical Ensemble, NVT)系综下弛豫10 ps后,在298 K和0 GPa条件下,使用等温等压(Isobaric-Isothermal Ensemble, NPT)系综弛豫100 ps,得到充分弛豫后结构。NVT与NPT系综所依据的运动方程均为结合Martyna静水力学方程^[22]与Parrinello-Rahman应变能方程^[23]的Shinoda运动方程^[24],并遵循Tuckerman时间积分方案^[25]。以上弛豫过程中时间步长均为0.1 fs,每一步生成一次原子近邻列表,取最后10 ps的数据进行统计分析,绘制密度与体系总能量随模拟时间的趋势变化曲线。

2.3 升华焓

将单个分子周围留有足够空间可得到近似孤立分子模型,认为其与周期性边界条件周围分子无任何相互作用力。以 ϵ -CL-20为例,在NPT系综和700 K、0 Pa压力下反应20 ps,时间步长为0.1 fs。因分子尚未发生分解,取5~20 ps平衡后能量均值除以分子数,作为凝聚态单分子能量。创建与上述晶胞大小相同的空盒,仅放入一个CL-20分子,通过周期性边界条件预测孤立分子的能量,持续运算250 ps,取最后10 ps轨迹的平均能量作为该分子的能量。该晶体分子晶格能(E_{latt})由式(3)计算^[27]:

$$E_{\text{latt}} = E_s - E_g \quad (3)$$

式中, E_s 为单个固体分子能量, E_g 为空盒子孤立分子所碎裂成原子的总能量,kJ。晶格能 E_{latt} 与升华焓成线性关系,根据Svatopluk等^[27]的含能材料晶格能和升华焓关系式 $E_{\text{latt}} = -1.2187 \Delta H_{\text{sub}} + 8.1804$,对各晶型CL-20升华焓进行预测。

2.4 p-V曲线拟合

为避免使用NPT系综时,各方向独立控压可能导致的超晶胞在高压下的异常变形现象,参考低压实验^[28]与高压DFT模拟结果^[29]的晶胞参数值,在NVT系综下改变盒子大小以控制压缩率,计算298 K时模型所受的压力得到不同压缩比的p-V曲线,使用连续介质中的三阶Birch-Murnaghan固态方程^[30-31]进行拟合:

$$p(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (4)$$

式中, p 为压力,GPa; B_0 与 B'_0 分别为晶体的体积模量及其对压力偏导数; V_0/V 为晶体初始体积与在该压力下的体积的比值。拟合三阶Birch-Murnaghan固态方程,预测 ϵ -、 β -和 γ -CL-20的体积模量与其对压力偏导数,与已有报道对比。

2.5 均方位移与分子质心径向分布函数

编写程序计算 ϵ -CL-20 分子的质心, 计算相对初始原子位置的均方位移与分子质心的径向分布函数。因衍射实验值晶体模型与模拟优化值晶体模型的结构原子数量与顺序均相同, 因此无需考虑质量加权。

不考虑质量加权的均方位移(RMSD)定义如下^[32]:

$$\text{RMSD}(u, v) = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \|u_i - v_i\|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

式中, u, v 为两原子的位置坐标, i 为原子序号。使用模拟值与初始值进行比对, RMSD 越小, 代表两者结构越加相似, 用该力场表示 CL-20 分子结构的置信度就越高。

同时, 为验证密度突增现象是否对应晶胞内分子分布的变化, 将相变温度对应密度突变前后状态的 ϵ -CL-20 在 NPT 系综下弛豫 40 ps, 计算晶胞内各个分子不同时刻的质心坐标, 对距原点分子质心 0~20 Å 范围内, 的圆环内分子质心的出现概率进行统计(距离精度 0.1 Å), 归一化处理后绘制分子质心径向分布函数(RDF)曲线。

表 1 各晶型 CL-20 晶胞的平衡参数、密度与实验值对比

Table 1 Comparison of equilibrium parameters, densities with experimental values of CL-20 cells

physical quantity	ϵ -CL-20			γ -CL-20		β -CL-20	
	expt. ^[17]	this work ¹⁾	Wang ^[14]	expt. ^[17]	this work ¹⁾	expt. ^[17]	this work ¹⁾
$a / \text{Å}$	8.85	8.85	9.04	13.21	13.04	9.67	9.66
$b / \text{Å}$	12.57	12.56	12.84	8.16	8.18	11.62	11.60
$c / \text{Å}$	13.39	13.37	13.66	14.90	14.75	13.03	12.94
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.044	2.043	1.921	1.918	1.950	1.989	2.007
err./ %	-0.05%		-	1.67%		0.90%	
RMSD / Å	0.17		-	0.54		0.37	

Note: 1) Calculated at NPT ensemble, 298 K, 0 GPa.

修正 ReaxFF-Ig 力场的价角势能截距, 可减小非现实弱键对分子晶体体系能量的影响, 提升该力场的准确度。从表 1 可见, 本文得到常温常压下 ϵ -、 β -和 γ -CL-20 晶胞参数和密度与实验值误差低于 2%, 且三种晶型 CL-20 与实验值的 RMSD 值均在 0.3 Å 左右, 证明两者无几何偏差^[32], 说明修正的 ReaxFF-Ig 力场对 CL-20 的适用性。Wang 等^[14]采用 ReaxFF-Ig 力场计算常温下 ϵ -CL-20 密度 ($1.921 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 与实验值相差较大, 可能是由于力场未经价角势能截距优化, 导致体系进入亚稳定状态。

3.1.2 晶格能与升华焓

计算得到 ϵ -、 β -和 γ -CL-20 的晶格能(E_L)与升华焓(E_{sub}), 如表 2 所示。由表 2 可见, 三种晶型 CL-20 晶格

2.6 热膨胀及相变分析

充分弛豫得到平衡态 ϵ -、 β -和 γ -CL-20 超晶胞, 在 0 GPa 和 298~473 K 温度下进行 40 ps NPT 模拟, 时间步长 0.1 fs, 统计不同温度下晶胞参数与体积, 分析各晶型 CL-20 热膨胀系数与可能存在的相变现象。为探究 γ 晶型在高压下的相变现象, 在 413 K、0~1 GPa 下对 γ -CL-20 进行计算。线膨胀系数和体积膨胀系数计算式如下:

$$a_n = k/a_{n0} \quad (6)$$

式中, k 为线性系数; α_n 为膨胀系数 ($n=a, b, c, V$), α_{n0} 分别为四个膨胀系数在常温下对应的初始值, K^{-1} 。

3 结果与讨论

3.1 力场适用性分析

3.1.1 常态下 CL-20 晶胞参数

表 1 给出了在 298 K、0 GPa 条件下, ϵ -、 β -和 γ -CL-20 的晶胞参数和密度, 并给出与实验值相比^[17]的 RMSD 值。

表 2 三种晶型 CL-20 晶格能与升华焓预测

Table 2 Prediction of lattice energy and sublimation enthalpy of CL-20

physical quantity	form	expt.	Liu ^[33]	this work ¹⁾
$E_L / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ϵ	-187 ^[26]	-174.6	-191.3
	γ	-186 ^[26]	-172.8	-180.8
	β	-178 ^[26]	-166.5	-178.6
$E_{\text{sub}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ϵ	150-170 ^[34]	-	163.7
	γ	-	-	155.1
	β	-	-	153.3

Note: 1) Calculated at NPT ensemble, 700 K, 0 GPa.

能与 Wei 等^[26]报道的晶格能基本一致, 误差在 3% 之内, 优于 Liu^[33]的模拟结果。采用 Svatoopluk 关系式得到 ϵ -、 γ -和 β -CL-20 的升华焓, 其中 ϵ -CL-20 的升华焓

与 Dorofeeva 等^[34]在 700 K 附近预测的升华焓相符合。对比三种晶型 CL-20 的晶格能可见, β -与 γ -CL-20 的晶格能大于 ε -CL-20, 说明 ε 晶型稳定性高于其他两种晶型, 与文献^[26]报道一致。

3.1.3 ε -CL-20 的 p - V 曲线

采用三阶 Birch-Murnaghan 固态方程^[30-31]拟合了 0~280 GPa 压力范围内 ε -CL-20 的 p - V 曲线, 如图 1 所示。拟合得到体积模量 (B_0) 及其对压力偏导数 (B'_0) 见表 3。

从表 3 可见, 在不同压力范围内, 拟合所得 ε -CL-20 的体积模量 B_0 逐渐增大, 反映了 ε -CL-20 对外界均一性压缩的抗性增大; 其对压力偏导数 B'_0 趋近于 4, 说明随着压力增大, 拟合结果趋近于二阶 Birch-Murnaghan 固态方程。Gump 等^[38]通过静水压测试, 得到较低压力范围内 ε -CL-20 的体积模量 B_0 及其对压力偏导数 B'_0 分别为 (34.3±0.62) GPa 和 (3.57±0.31) GPa, 后续研究将数据校正为 (13.6±2.0) GPa 和 (11.7±3.2) GPa^[5]。Pu 等^[35]和 Sorescu 等^[36-37]分别采用分子对接方法和色散力校正的密度泛函理论对 ε -CL-20 的体积模量 B_0 及其对压力偏导数 B'_0 进行计算, 计算结果均与 Gump 等^[5]的结果较接近, 本研究在

0~3 GPa 范围得到 B_0 和 B'_0 分别为 (18.8±0.5) GPa 和 (9.5±0.7) GPa, 趋近于上述实验和模拟结果。Xu^[29]等模拟了 0~400 GPa 范围内 ε -CL-20 的压缩特性, 高压数据跟本研究拟合曲线较吻合, 但对三阶 Birch-Murnaghan 固态方程拟合度较差。

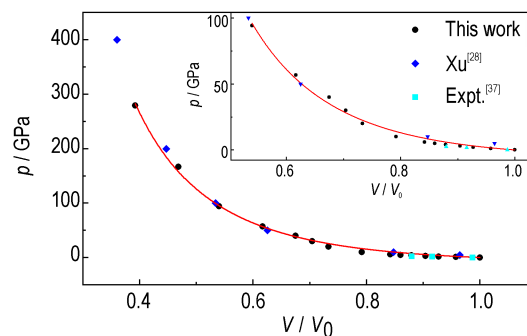


图 1 ε -CL-20 的 p - V 拟合曲线

Fig.1 p - V curve of ε -CL-20

如上所述, 研究依据晶胞参数、RMSD、晶格能、升华焓和 p - V 状态函数等方面, 说明了修正的 ReaxFF-Ig 力场对各晶型 CL-20 的适用性。上述结果说明本研究采用的修正 ReaxFF-Ig 反应力场能够可靠描述 CL-20 的压缩特性。

表 3 ε -CL-20 的体积模量 B_0 及其对压力偏导数 B'_0

Table 3 Results of bulk modulus (B_0) and partial derivative to pressure (B'_0) of ε -CL-20

physical quantity	expt. ^[5]	expt. ^[35]	Sorescu ^[36]	Sorescu ^[37]	this work			
p / GPa	1-5.6	0-2.5	0-3.5	0-2.7	0-3	0-6	0-100	0-280
B_0 / GPa	13.6±2.0	11.7±0.9	15.58	11.8±2.7	18.8±0.5	22.0±0.6	35.0±1.6	43.4±2.6
B'_0	11.7±3.2	10.6±1.9	9.37	10.0±5.2	9.5±0.7	5.4±0.4	3.8±0.1	4.1±0.1

3.2 CL-20 高温相变分析

3.2.1 晶胞参数分析

考察了在 298~473 K 温度范围内 ε -、 β -和 γ -CL-20 的密度变化, 以及 413 K 下 γ -CL-20 密度随压力变化, 如图 2 所示。对 423 K 温度下 ε -CL-20 超晶胞中分子形貌变化进行了分析, 如图 3 所示。

在升温过程中, 所考察三种晶型 CL-20 晶胞参数与体积随温度上升均发生突变。从图 2a 和图 3 可见, ε -CL-20 在 423 K 时发生晶胞参数突变, 表现为密度快速下降, 并略低于同温度 γ 晶型。分子排布更为疏松, CL-20 分子中部分硝基的取向从赤道转向轴向, 即转变为 γ 晶型。如图 2b 所示, 将 γ 晶型超晶胞在 413 K 下加压, 在 0.5 GPa 发生晶胞密度突增, 超晶胞中部分 CL-20 分子的一个硝基从轴向转向赤道, 即转变为 ε 晶型, 导致分子排布更加密集。Bircher 等^[4]研究表明

$\varepsilon \rightarrow \gamma$ 相变发生在 347~437 K 升温过程中; Gump 等^[5]提出 398 K 时发生 $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 相变, 413 K 和 0.4 GPa 条件下发生 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 相变。本文采用价角势能修正的 ReaxFF-Ig 力场下得出 423 K 时发生 $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 相变, 413 K 和 0.5 GPa 下发生 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 相变, 与上述两实验结果接近。

由图 2a 可见, β 晶型在温度至 448 K 时发生密度的突变, 表现为分子的排布更加紧密, 密度略有增大, 推测发生 $\beta \rightarrow \varepsilon$ 相变, 导致密度增大。Russell 等^[2]提出 413~453 K 下发生 $\beta \rightarrow \varepsilon$ 相变, 与研究结果相符。

3.2.2 晶体结构变化

对 398 K 与 423 K 两个温度下 ε -CL-20 超晶胞进行了 RDF 分析, 结果见图 4。

观察升温过程中 ε -CL-20 晶体内分子变化, 发现 423 K 时 ε -CL-20 晶胞内部分分子中一个硝基从赤道位置转向轴向, 证明发生 $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 相变 (见图 3)。RDF 曲

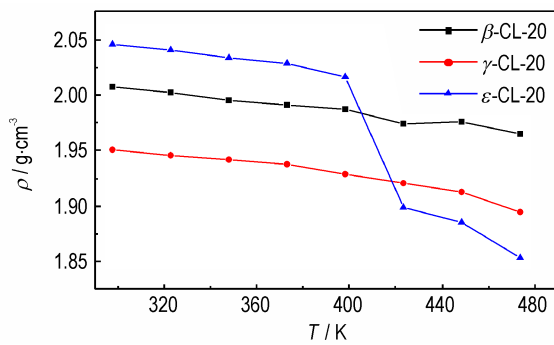
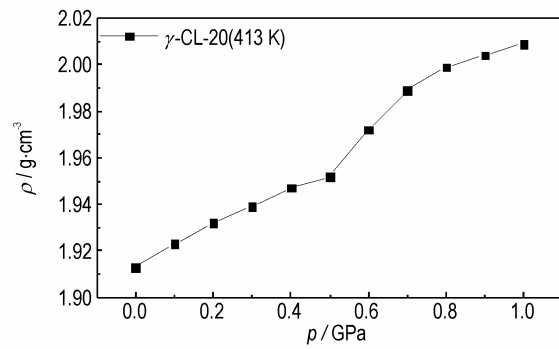
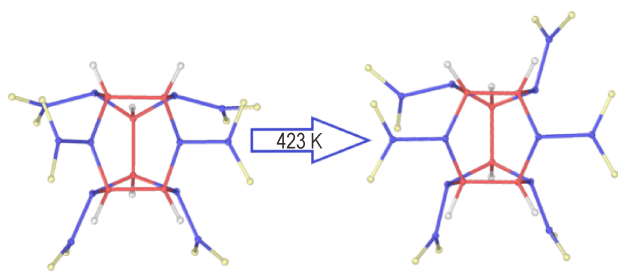
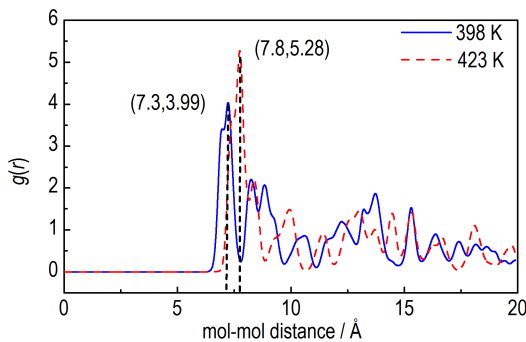
a. Density curve of ϵ - β - and γ -CL-20 with temperature

图2 各晶型CL-20密度随温度或压力变化曲线

Fig.2 Density curve of CL-20 with temperature or pressure

b. Density curve of γ -CL-20 with pressure at 413 K图3 423 K时 ϵ -CL-20 晶胞内分子形貌变化Fig.3 Change of molecular morphology in ϵ -CL-20 at 423 K图4 398 K与423 K下 ϵ -CL-20 晶体的 RDF 分析Fig.4 RDF analysis of ϵ -CL-20 at 398 K and 423 K

线中第一波峰表示两个邻近分子质心的距离。根据 Bolotina^[15] 的 CL-20 晶体衍射数据在相应温度下进行 RDF 分析, 结果表明 ϵ 与 γ 晶型 CL-20 晶体内邻近分子

质心距离分别为 7.0 Å 与 7.8 Å。从图 4 可见, 从 398 K 升温到 423 K 时, ϵ -CL-20 体系的 RDF 第一波峰位置从 7.3 Å 变为 7.8 Å, 超晶胞内分子质心分布发生明显变化, 也证明升温过程中发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 晶型转变。

3.2.3 热膨胀系数分析

对 298~398 K 温度范围内 ϵ - β -和 γ -CL-20 晶胞参数和体积进行线性拟合, 得到各晶型 CL-20 线膨胀系数与体积膨胀系数, 如表 4 所示。

从表 4 可见, ϵ -CL-20 三方向热膨胀系数差异小于 2.5%, 无明显各向异性, 体膨胀系数较实验值大 2.9%, 计算结果与实验结果相符, 证明力场对 ϵ -CL-20 分子作用力表达较为完备。Sorescu 等^[39] 采用 RDX 势进行热膨胀模拟, 结果 a 方向的热膨胀系数明显小于 b、c 方向, 且体膨胀系数与实验值的误差超过 50%。

β -CL-20 笼状结构上的氢原子在 c 方向上与相邻分子所延展的硝基较为接近, 将会在两者之间形成氢键, 这些氢键的分布是交叉的, 从而抑制了该方向的热膨胀, 表现为 c 方向的热膨胀系数远远小于其余两个方向^[35]。表 4 中 β -CL-20 在 c 方向的热膨胀系数略微小于 a、b 方向, 相比于实验值有所差异, 这可能是由于力场对 β -CL-20 分子间作用力的表达精度不足。而 Sorescu 等^[39] 的模拟结果可见 a 方向热膨胀系数明显

表4 ϵ - β -和 γ -CL-20 热膨胀系数Table 4 Coefficient of thermal expansion of ϵ -, β - and γ -CL-20

coefficient	ϵ -CL-20			γ -CL-20			β -CL-20		
	expt. ^[35]	Sorescu ^[39]	this work ¹⁾	expt. ^[35]	Sorescu ^[39]	this work ¹⁾	expt. ^[35]	Sorescu ^[39]	this work ¹⁾
$\alpha_a / 10^{-5} \text{K}^{-1}$	4.95	1.76	4.52	8.72	2.09	3.56	5.35	2.93	3.81
$\alpha_b / 10^{-5} \text{K}^{-1}$	4.91	2.25	4.62	-0.75	2.47	1.42	6.61	1.68	3.72
$\alpha_c / (10^{-5} \text{K}^{-1})$	4.40	2.13	4.66	6.40	2.03	3.50	1.48	1.70	2.56
$\alpha_v / 10^{-5} \text{K}^{-1}$	13.5	5.7	13.9	11.9	6.1	10.3	13.5	6.3	11.0

Note: 1) Calculated at NPT ensemble, 298–398 K, 0 GPa.

大于 b 、 c 方向,与实验值不符。

Pu等^[35]实验研究表明, γ -CL-20在 b 方向的分子堆积方式按分子质心连线可构成六元环单元,其中垂直于 b 的H—O \cdots N分子间作用力在同类型键中较弱,导致热膨胀时六元环优先沿弱键方向膨胀,六元环沿 b 方向畸变而产生负膨胀现象。本研究的结果表明, γ -CL-20在 b 方向热膨胀系数显著小于 a 和 c 方向,数值相差达60%,表现出明显各向异性,与Pu等的实验结果一致,但未表现出负膨胀的现象。而Sorescu等^[39]计算结果中 b 方向热膨胀系数反而有所增大,与实验值不符。

如上所述,本研究模拟得到 ϵ -、 β -和 γ -CL-20膨胀系数与Pu等^[35]的实验值较一致,显著优于Sorescu等^[39]的热膨胀计算结果。由于ReaxFF-Ig力场对氢键作用的表述精度有待提高,导致了 β -和 γ -CL-20的热膨胀各向异性差异不显著,有待对力场进一步改进。

4 结论

对ReaxFF-Ig力场进行价角势能截距修正,验证了该力场对含能材料CL-20适用性,并在该力场下对CL-20展开了热膨胀和相变研究,取得如下结论:

(1)计算了常温常压下 ϵ -、 β -和 γ -CL-20的晶胞参数、晶格能和升华焓,以及0~280 GPa范围内 ϵ -CL-20的 p - V 曲线,表明修正的ReaxFF-Ig反应力场能够可靠描述CL-20理化性质。

(2)高温相变研究表明, ϵ -CL-20在423K时发生 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 相变, β -CL-20在448 K时转变为 ϵ 晶型,而 γ -CL-20在413 K和0.5 GPa转变为 ϵ 晶型。

(3)热膨胀系数分析表明, ϵ -CL-20在升温膨胀过程中无明显各向异性,与实验结果一致。而 β 与 γ 晶型CL-20分别在 c 方向和 b 方向的热膨胀明显小于其他方向,表现出各向异性,与实验值有一定差异,需对ReaxFF-Ig的氢键作用进一步修正。

参考文献:

- [1] Nielsen A T, Nissan P A. Polynitropolyaza caged explosives, Part 5[R]. Naval Weapon Center Technical Publication, 1986.
- [2] Russell T P, Miller P J, Piermarini G J, et al. Pressure/Temperature phase diagram of Hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1993, 97: 1993-1997.
- [3] Gump J C, Peiris S M. Phase transitions and isothermal equations of state of epsilon hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(8): 83509.
- [4] Bircher H R, Mader P, Mathieu J. Properties of CL-20 based high explosives[C]//29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 1998.
- [5] Gump J C, Stoltz C A, Peiris S M. Phase stability of epsilon and gamma HNIW (CL-20) at high-pressure and temperature [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2007, 955: 127-132.
- [6] Chukanov N V, Dubovitskii V A, Zakharov V V, et al. Phase transformations of 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane: the role played by water, dislocations, and density [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 3(3): 486-493.
- [7] Ciezak J A, Jenkins T A, Liu Z. Evidence for a high-pressure phase transition of ϵ -2,4,6,8,10,12-Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) using vibrational spectroscopy [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2007, 32(6): 472-477.
- [8] Sun X, Sui Z, Wang J, et al. Phase transition routes for ϵ - and γ -CL-20 crystals under high pressures of up to 60 GPa [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(9): 5061-5068.
- [9] 张力. CL-20炸药相变和化学反应分子动力学计算[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [10] 潘清, 朱一举, 王明, 等. CL-20晶型 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 等温相变动力学[J]. 火炸药学报, 2018, 41(1): 77-81.
- [11] PAN Qing, ZHU Yi-ju; WANG Ming, et al. Kinetics of $\epsilon \rightarrow \gamma$ isothermal phase transition of CL-20 [J]. *Chin J Expl Propell*, 2018, 41(1): 77-81.
- [12] van Duin 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.
- [13] Liu L, Liu Y, Zybin S V, et al. ReaxFF-Ig: Correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(40): 11016-11022.
- [14] 周婷婷, 黄风雷. HMX不同晶型热膨胀特性及相变的ReaxFF分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2012, 61(24): 246501.
- [15] ZHOU Ting-ting, HUANG Feng-lei. Thermal expansion behaviors and phase transitions of HMX polymorphs via ReaxFF molecular dynamics simulations [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(24): 246501.
- [16] Wang F, Chen L, Geng D, et al. Thermal Decomposition Mechanism of CL-20 at Different Temperatures by ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(16): 3971-3979.
- [17] Bolotina N B, Hardie M J, Speer R L, et al. Energetic materials: variable-temperature crystal structures of γ - and ϵ -HNIW polymorphs [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2004, 37(5): 808-814.
- [18] Ren C, Li X, Guo L. Reaction Mechanisms in the Thermal Decomposition of CL-20 Revealed by ReaxFF Molecular Dynamics Simulations [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2018, 34(10): 1151-1162.
- [19] 欧育湘, 徐永江. 四种晶型六硝基六氮杂异伍兹烷的密度测定 [J]. 火炸药学报, 2000, 23(2): 59-61.
- [20] OU Yu-xiang, XU Yong-jiang. Determination of crystal density of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) [J]. *Chin J Expl Propell*, 2000, 23(2): 59-61.
- [21] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [22] Ou Y, Jia H, Xu Y, et al. Synthesis and crystal structure of β -Hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Science in China Series B*, 1999, 42(2): 217-224.
- [23] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. γ -六硝基六氮杂异伍兹烷的晶体

- 结构[J]. 化学学报, 1999, 57(4): 431-436.
- OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Crystal structure of γ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Acta Chim Sinica* 1999, 57(4): 431-436.
- [21] Polyak B T. The conjugate gradient method in extremal problems [J]. *Ussr Computational Mathematics & Mathematical Physics*, 1969, 9(4): 94-112.
- [22] Martyna G J, Tobias D J, Klein M L. Constant-pressure molecular-dynamics algorithms[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, 101(5): 4177-4189.
- [23] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(12): 7182-7190.
- [24] Shinoda W, Shiga M, Mikami M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress[J]. *Physical Review B*, 2004, 69(13): 134103.
- [25] Tuckerman M, Berne B J, Martyna G J. Reversible multiple time scale molecular dynamics[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(3): 1990-2000.
- [26] Wei X, Xu J, Li H, et al. A comparative study of experiments and calculations on the polymorphisms of 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) precipitated by solvent/antisolvent method[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 5042-5051.
- [27] Svatopluk Z, Miloslav K. Calculated lattice energies of energetic materials in a prediction of their heats of fusion and sublimation[J]. *Energetic Materials*, 2002, 10(1): 27-33.
- [28] Chen L, Pi Z, Liu D, et al. Shock initiation of the CL-20-based explosive C-1 measured with embedded electromagnetic particle velocity gauges[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(6): 1060-1069.
- [29] Xu X, Zhu W, Xiao H. DFT studies on the four polymorphs of crystalline CL-20 and the influences of hydrostatic pressure on ϵ -CL-20 crystal [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(8): 2090-2097.
- [30] Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K[J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1978, 83: 1257.
- [31] Tsuchiya T, Kawamura K. Systematics of elasticity: Ab initio study in B1-type alkaline earth oxides[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2001, 114(22): 10086.
- [32] Boström J. Reproducing the conformations of protein-bound ligands: A critical evaluation of several popular conformational searching tools [J]. *Journal of computer-aided molecular design*, 2001, 15: 1137-1152.
- [33] 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: 4174-4186.
- [34] Dorofeeva O V, Suntsova M A. Enthalpy of formation of CL-20[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, 1057: 54-59.
- [35] Pu L, Xu J, Liu X, et al. Investigation on the thermal expansion of four polymorphs of crystalline CL-20[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(2): 205-215.
- [36] 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.
- [37] Sorescu D C, Rice B M. Theoretical predictions of energetic molecular crystals at ambient and hydrostatic compression conditions using dispersion corrections to conventional density functionals (DFT-D)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6734-6748.
- [38] Gump J, Wong C, F Z, et al. High-pressure structural study of epsilon HNIW (CL-20)[J]. *Shock Compression of Condensed Matter*, 2003: 963-966.
- [39] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. Molecular packing and NPT-molecular dynamics investigation of the transferability of the RDX intermolecular potential to 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(6): 948-952.

Thermal Expansion and Phase Transformation Studies of CL-20 via ReaxFF-Ig Molecular Dynamic Simulation

LI Chang-lin, GAN Qiang, FENG Chang-gen, HU Jing-wei, ZHU Shuang-fei, CHENG Nian-shou

((State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081).)

Abstract: In order to analyze high temperature phase transformation of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20), phase transformation temperatures and coefficients of thermal expansion of ϵ -, β -, and γ -CL-20 were studied via ReaxFF-Ig reactive force field molecular dynamics, with modified valence potential intercept. To validate the applicability of selected force field, the density, cell constant, lattice energy, and sublimation enthalpy for three types of CL-20 at room temperature were calculated. The third order Birch-Murnaghan equation of state was used to fit the p - V curve of ϵ -CL-20, with pressure ranging from 0 to 280 GPa. And the variation of bulk modulus (B_0) and its partial derivative to pressure (B'_0) with the increase of pressure is analyzed. High temperature phase transformation analysis shows that ϵ - and γ -CL-20 change phases at 398-423 K, of which the $\epsilon \rightarrow \gamma$ phase transition occurs at atmospheric pressure, while the $\gamma \rightarrow \epsilon$ phase transition needs 0.5 GPa or higher pressure; β -CL-20 transforms to ϵ crystal form at 448 K. The thermal expansion coefficient analysis shows that there is no obvious anisotropy in the high temperature thermal expansion process of ϵ -CL-20, while β - and γ -CL-20 show anisotropy in c direction and b direction, respectively. Results show that the modified ReaxFF-Ig reactive force field is suitable for the study of phase transition of ϵ -, β -, and γ -CL-20 at high temperature and high pressure, while the accuracy of thermal expansion of β - and γ -CL-20 needs to be further improved.

Key words: CL-20; ReaxFF-Ig reactive force field; modified valence angle potential energy; high temperature and pressure phase transformation; thermal expansion

CLC number: O643

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020157

(责编:姜梅)