

文章编号:1006-9941(2021)06-0482-10

高温下含缺陷 CL-20 初始化学反应的分子动力学模拟

胡靖伟,甘强,冯长根,李昌霖,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: 为研究晶体缺陷对六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)初始化学反应影响规律,采用分子动力学方法和 ReaxFF-Ig 反应性力场,对 1500~3500 K 高温下含空位缺陷 CL-20 的初始反应路径、热分解产物和反应动力学进行了研究。结果表明,1500~3500 K 时,含空位缺陷 CL-20 的初始分解路径与完美晶体基本相同,首先 N—NO₂ 键断裂生成 NO₂。空位缺陷增大了 CL-20 开环反应频次、增加了 NO₂ 的生成量。比较完美晶体 CL-20 可见,空位缺陷可降低 CL-20 活化能,加速 CL-20 的热分解进程。2000 K 和 3000 K 时含 16.7% 空位 CL-20 反应速率常数分别是完美 CL-20 的 1.7 倍和 1.4 倍。空位缺陷其周围的 CL-20 分子更容易发生热分解反应,导致 CL-20 的感度提高。

关键词: 分子动力学模拟;六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);ReaxFF-Ig 反应性力场;热分解;晶体缺陷

中图分类号: TJ55; O643

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020245

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(简称 HNIW,或 CL-20)是已应用能量密度最高的单质炸药,1986 年由美国 Nielsen^[1]首次合成,其热安定性较好,最大爆速、爆压、密度等均高于奥克托今(HMX),能量输出比 HMX 高 10%~15%^[2]。为深入研究 CL-20 爆轰机理,近年来许多理论模拟和实验研究 CL-20 的初始化学反应,较少考虑缺陷的影响。研究含缺陷 CL-20 的初始化学反应,对于了解其复杂的微观反应机理以及安全应用均具有重要意义。

1993 年 Patil 等^[3]首先采用光谱法研究了 CL-20 热分解,计算出 CL-20 的热分解动力学参数。Tureotte 等^[4]通过热重分析研究了 CL-20 的热分解过程,并对热分解产生的气体进行表征。陈松林等^[5]采用布氏压力计

法研究了 CL-20 在真空条件下的热分解,并估算出 70 °C 下的贮存寿命为 43.8 年。许丽娟等^[6]发现 CL-20 热分解后的气体产物主要有 NO、CO、CO₂ 和 H₂O,计算了 CL-20 的热力学参数和动力学参数,确定了活化焓、活化熵和活化自由能。目前关于 CL-20 热分解实验研究已取得较大进展,但只局限于宏观性质如分解温度、活化能等研究,缺少热分解反应中分子结构的变化、化学键的生成和断裂以及反应路径等信息。

近年来理论模拟方法在 CL-20 单分子热解、极端高温热解研究中得以广泛应用。2005 年 Okovytyy 等^[7]采用量化计算研究了 CL-20 单分子热分解反应,认为其初始反应是 N—NO₂ 断键形成 NO₂ 自由基,之后骨架上 C—N 键断裂,导致开环以及 H 原子转移。Isayev 等^[8]发现 CL-20 分解过程主要包括 N—N 键断裂并伴有 NO₂ 生成、C—C 和 C—N 键断裂导致开环反应。张力等^[9]采用 ReaxFF 力场研究发现,ε-CL-20 超晶胞发生 N—N 键断裂,导致硝基官能团脱离,形成 NO₂ 分子。对 α-CL-20 及其水合物在 1000~3000 K 的分解研究发现,含水分子体系反应速率常数增大,水分子促进了 CL-20 第二阶段的分解^[10]。Wang 等^[11]研究了 2000~3500 K 下 CL-20 热分解初始反应路径,发现温度不影响 CL-20 的分解路径,随着温度升高,CL-20

收稿日期:2020-08-31;修回日期:2020-11-11

网络出版日期:2021-04-07

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(QNKT20-04)

作者简介:胡靖伟(1994-),男,硕士研究生,主要从事含能材料分子动力学模拟研究。e-mail:2120170216@bit.edu.cn

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

引用本文:胡靖伟,甘强,冯长根,等.高温下含缺陷 CL-20 初始化学反应的分子动力学模拟[J].含能材料,2021,29(6):482-491.

HU Jing-wei, GAN Qiang, FENG Chang-gen, et al. Molecular Dynamic Simulation of Initial Chemical Reaction of CL-20 with Defects at High Temperature[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(6):482-491.

的分解速率增加并且笼状结构更早被破坏,温度会极大地提高 H₂O 和 N₂ 的生成速率。Ren 等^[12]研究了 800~3000 K 温度下 CL-20 的热分解过程,同样发现 CL-20 初始分解路径主要是 N—NO₂ 键断裂反应和 C—N 键断裂引起的开环反应,高温下 N—NO₂ 键断裂反应显著增多,而 C—N 键断裂开环反应随温度升高变化不大。Wang 等^[13]采用 ReaxFF-Ig 力场研究不同压缩密度下 ϵ -CL-20 超晶胞热分解,发现密度越大热分解反应释放的能量越小,反应速率越快,但反应活化能不随密度变化而改变。

含能材料中普遍存在杂质、空位、孔隙等缺陷,会降低黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等含能材料反应活化能,加快发生热分解,同时有助于热点的生成和演化,导致含能材料感度提高^[14-16]。2000 年 Kuklja 等^[14-15, 17]研究了位错对 RDX 热分解反应的影响,发现缺陷会激发其周围的电子,促进 RDX 的 N—NO₂ 键的解离,从而促进 RDX 发生分解。2003 年黄亨建等^[18]采用急速重结晶方法研究发现晶体缺陷使 HMX 热分解起始温度及相应表观活化能明显降低,热感度增加,热安定性降低。Zhou 等^[16]发现分子空位缺陷会大大改变 HMX 的 N—NO₂ 键断裂、HONO 离解以及分子主环断裂等分子内反应的频次,增大了 HMX 的反应速率常数、降低了其反应活化能。含能晶体内部的微观缺陷将在外界能量作用下形成高温“热点”,使含能晶体对外界感度显著增大,从而对热稳定性产生较大影响。当前晶体缺陷对 CL-20 热分解反应影响报道较少,有必要展开相关研究。

为探讨晶体缺陷对 CL-20 热分解机理和反应动力学的影响,采用分子动力学方法和 ReaxFF-Ig 力场,研究在不同温度(1500~3500 K)下含空位缺陷 CL-20 的热分解反应过程,获得了 CL-20 势能的演变规律和反应动力学参数,分析不同高温下初始反应路径和产物演变,讨论了空位浓度对 CL-20 热分解反应的影响,期望对 CL-20 热分解研究提供参考。

2 计算方法

2.1 ReaxFF-Ig 力场势函数

ReaxFF-Ig 反应力场通过键级判定原子间距离,并用于描述化学键断裂和生成。当化学键断裂时,与价键相关的能量和力变为零,采用该反应力场计算得到系统的总能量为^[19]:

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

式中, E_{lp} 、 E_{over} 、 E_{under} 、 E_{bond} 为与化学键伸缩有关的势能项, E_{val} 、 E_{pen} 、 E_{coa} 为与键角弯曲有关的势能项; E_{tors} 、 E_{conj} 为与二面角扭转有关的势能项, $E_{\text{H-bond}}$ 为氢键能、 E_{vdW} 、 E_{Coulomb} 为非价键作用力,最后是描述分子间长程作用的修正项,各项单位均为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2.2 模型的构建

从剑桥数据库中获得 ϵ -CL-20 单晶数据^[20],将单胞沿 a 、 b 和 c 方向分别扩展 4 倍、3 倍和 3 倍,构建 $4\times 3\times 3$ 的 ϵ -CL-20 超晶胞模型,包含 36 个单胞,144 个 CL-20 分子,共 5184 个原子,记为 CL-20 完美晶体。参考已报道含空位缺陷的 HMX 模型^[16, 21-22],从 CL-20 超晶胞中分别剪切移除 2 行、4 行、6 行 CL-20 分子,即 8、16、24 个分子,构建空位浓度分别为 5.56%、11.2%、16.7% 的 CL-20 超晶胞模型,分别含有 4896、4608、4320 个原子,如图 1 所示,任意两组空位的距离较远,以消除空位间的相互作用。

2.3 分子动力学模拟

分子动力学计算均使用大规模原子分子并行模拟程序(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, LAMMPS)^[23]和 ReaxFF-Ig 反应性力场。采用共轭梯度算法^[24],根据麦克斯韦-玻尔兹曼分布^[25]给原子分配初始速度。采用等温等压系综(isothermal-isobaric ensemble, NPT),在 300 K 和一个大气压条件下驰豫 10 ps 得到超晶胞的平衡结构。采用正则系综(canonical ensemble, NVT)和 Berendsen 控温方法^[26],将驰豫后的体系分别在 1500~3500 K 下进行分子动力学计算。整个计算过程采用周期性边界条件,时间步长为 0.1 fs。采用 C++ 语言自编程进行产物分析。

2.4 反应速率分析

采用 Arrhenius 方程^[27]描述分析含缺陷 CL-20 晶体热分解动力学参数:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(t) = f(\alpha)A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, t 为时间, ps; T 为温度, K; α 为反应进度; $f(\alpha)$ 为反应模型; $k(t)$ 为与温度相关的反应速率常数, ps^{-1} ; A 为指前因子, s^{-1} ; E 为反应活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

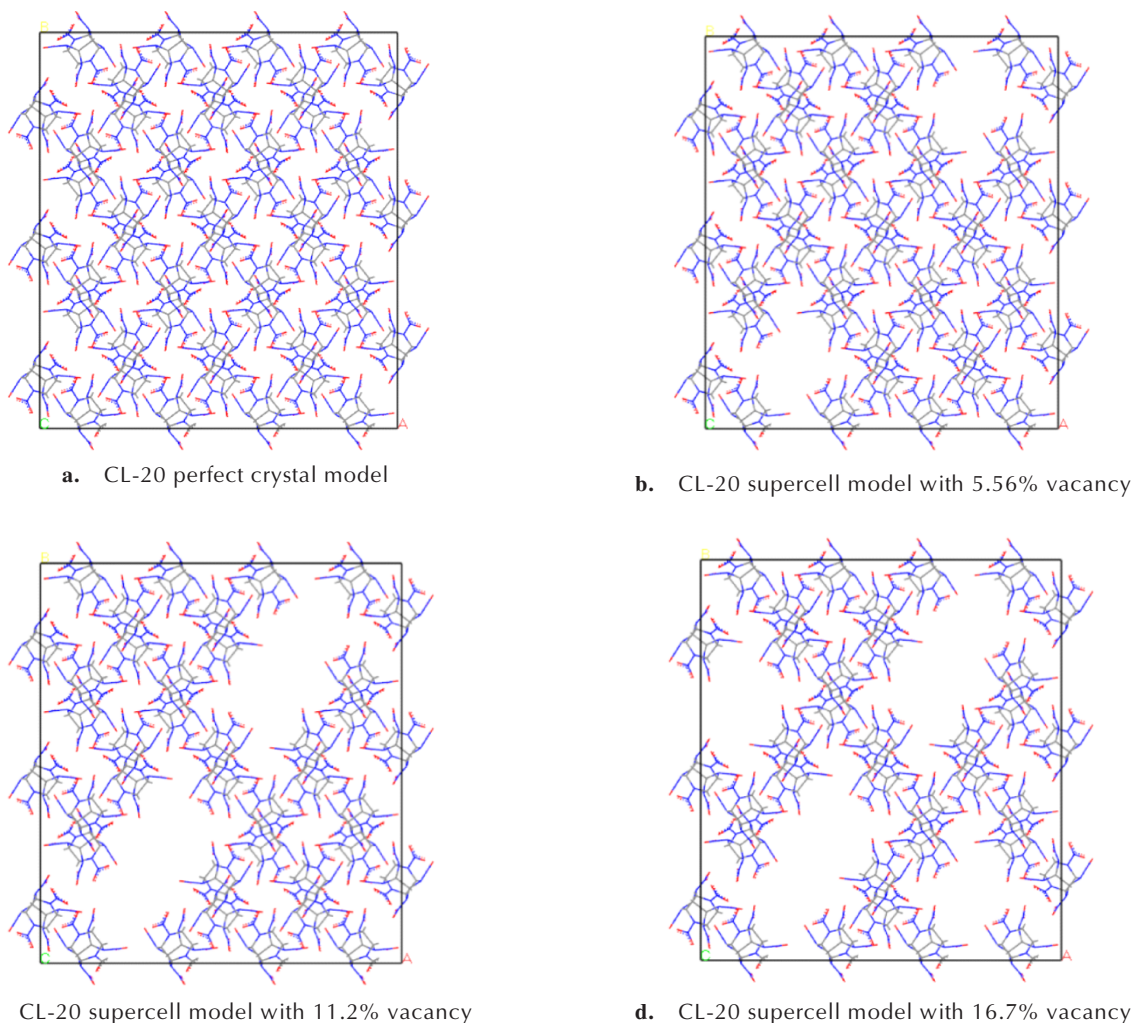


图1 CL-20完美晶体和不同空位浓度CL-20超晶胞模型

Fig.1 CL-20 perfect crystal and its supercell models with different vacancy concentrations

根据 Arrhenius 定律将反应速率常数与反应活化能联系起来:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

根据 Rom 等^[21]提出的反应速率的分析方法,将不同温度下 CL-20 的热分解过程分为吸热反应、放热反应和终态产物生成三个阶段进行分析。在吸热反应阶段,将 CL-20 分子数量随时间的变化按照一阶衰减指数式进行拟合:

$$\alpha(t) = \frac{N(t)}{N(0)} = \exp(-kt) \quad (4)$$

式中, t 为反应时间, ps; $\alpha(t)$ 为 t 时刻的反应进度; $N(0)$ 和 $N(t)$ 分别为为初始时刻和 t 时刻 CL-20 的分子数量; k 为吸热阶段的反应速率, ps^{-1} 。将式(4)得到的反应速率常数 k 代入式(3)并进行线性拟合,得到反应

活化能 E 和指前因子 A 。

3 结果与分析

3.1 空位缺陷对 CL-20 热分解反应动力学的影响

考察 1500~3500 K 下空位缺陷对 CL-20 热分解反应速率常数、活化能和指前因子的影响,CL-20 完美晶体和缺陷模型反应速率常数列于表 1,反应速率常数的对数与温度的倒数关系见图 2,线性拟合得到反应活化能 E 和指前因子 A 见表 2。

已有研究表明 CL-20 初始化学反应为 N—NO₂ 键的断裂,该反应遵循一级化学反应速率方程^[10-11,28]。由图 2 可见,在反应初始阶段,完美和空位缺陷模型 $\ln(k)$ 与 $1000/T$ 的关系符合一阶衰减指数规律。从表 1 可见,在 1500~3500 K 温度下,反应速率常数 k 均

随着空位浓度的增加而增大,这说明空位缺陷加速了 CL-20 的初始化学反应速率。在相对较低温度(1500、2000 K)下,缺陷对反应速率的促进作用更加明显,其中 1500 K 时含 16.7% 空位缺陷 CL-20 反应速率常数是完美晶体的 2 倍以上。

表 1 不同温度下含空位缺陷 CL-20 反应速率常数

Table 1 Reaction rate constant of CL-20 with different vacancy concentrations at different temperatures

| vacancy concentration/% | k^*/ps^{-1} | | | | |
|-------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 1500 K | 2000 K | 2500 K | 3000 K | 3500 K |
| 0 | 0.24 | 2.36 | 7.68 | 20.32 | 34.17 |
| 5.56 | 0.35 | 3.19 | 9.26 | 24.35 | 37.65 |
| 11.2 | 0.48 | 3.66 | 10.52 | 24.81 | 39.85 |
| 16.7 | 0.52 | 3.93 | 11.11 | 28.06 | 42.41 |

Note: k^* : the thermal decomposition rate constant.

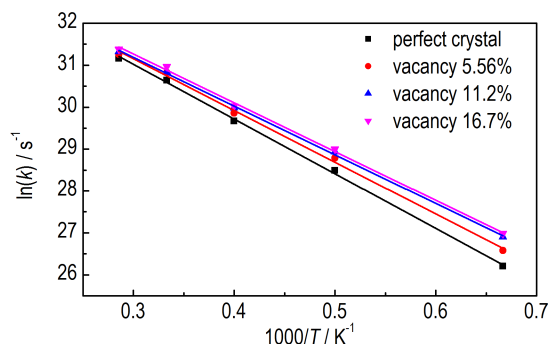


图 2 含空位缺陷 CL-20 热分解反应速率常数的对数与温度倒数的对数拟合关系

Fig.2 The fitting curve between the logarithm of the thermal decomposition rate constant of CL-20 with vacancy defects and the logarithm of the reciprocal temperature

表 2 含空位缺陷 CL-20 晶体热分解的反应动力学参数

Table 2 Reaction kinetic parameters of thermal decomposition of CL-20 crystal with vacancy defects

| work | vacancy concentration/% | $\ln A / \text{s}^{-1}$ | $E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Xu ^[6] | 0 | 37.35 | 181.62 |
| Wang ^[11] | 0 | 0 | 111.4 |
| Isayev ^[7] | 0 | 0 | 137±24 |
| this work | 0 | 34.94 | 108.48 |
| | 5.56 | 34.86 | 102.57 |
| | 11.2 | 34.77 | 96.70 |
| | 16.7 | 34.77 | 96.68 |

由表 2 可见,空位浓度越大,CL-20 热分解反应的活化能越低,其中含 16.7% 空位 CL-20 的热分解活化能比完美晶体低 $11.80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,这表明空位降低了 CL-20 热分解反应能垒,促进 CL-20 发生分解。本研

究得出的 CL-20 完美晶体热分解的活化能,与 Wang 等^[11]的 ReaxFF-Ig 分子动力学计算和 Isayev 等^[8]的量化计算结果接近。许丽娟等^[6]测定了 CL-20 热分解的活化能,由于实验通常低于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$,且与外界有温度和压力交换,导致与模拟结果存在一定差异。空位缺陷的引入降低了 CL-20 的热分解反应活化能,使 CL-20 热分解速率显著增大,与含位错、空位 RDX、HMX 热分解规律^[14,16]类似。

3.2 含空位 CL-20 势能和产物种类演化规律

1500~3500 K 热分解过程中 CL-20 分子平均势能随时间变化曲线见图 3,相对产物种类随时间的变化曲线见图 4。为了消除 CL-20 初始体系中分子数不同的影响,分别对各体系 CL-20 分子数进行归一化处理。

由图 3 可见,在各温度下,不同空位浓度下 CL-20 分子平均势能迅速升高后缓慢下降,表明初始分解反应以吸热反应开始,势能达到最大值后初始分解产物发生次级反应,体系的势能逐渐降低,与已报道 CL-20 势能变化规律一致^[11-12]。温度显著影响 CL-20 平均分子势能,在 3000~3500 K 温度下势能曲线在 40~60 ps 后平衡,1500~2500 K 时势能 100 ps 内分子势能未完全达到平衡,可见在 100 ps 时间尺度内,反应温度为 3000 K 及以上时含空位 CL-20 充分反应,而 3000 K 以下温度梯度未完全反应。选取势能变化趋势差异较大的两个温度(2000 K 和 3000 K),进行热分解深入分析。对比 CL-20 完美晶体可见,空位缺陷浓度越高,CL-20 势能降低速度越快,这说明空位缺陷降低了分解反应的能垒,促进了 CL-20 的热分解,温度较低时势能差异更显著。

由图 4a 可见,反应温度为 2000 K 时,在 20 ps 产物种类达到最大值,之后略有下降,说明反应还停留在中间产物阶段,没有大规模生成终态产物。100 ps 时含 16.7% 空位 CL-20 分子平均产物种类约为 1.5 个,而完美晶体只有 1.2 个,这说明空位缺陷使 CL-20 热分解产物种类增加,增大了晶体的破碎程度,促进了 CL-20 热分解。由图 4b 可见,反应温度为 3000 K 时,产物种类到达峰值在 4.7 ps,相比于 2000 K 产物种类增大;100 ps 时产物种类趋向平衡,CL-20 分子平均分解产物为 0.8 个左右,这比 2000 K 时产物种类减少。是因为 3000 K 时 CL-20 完美晶体和缺陷体系产物更接近于终态产物,反应比 2000 K 时更加完全,因而物质种类更少,与 Wang^[11]对 CL-20 完美晶体热分解研究结果一致。

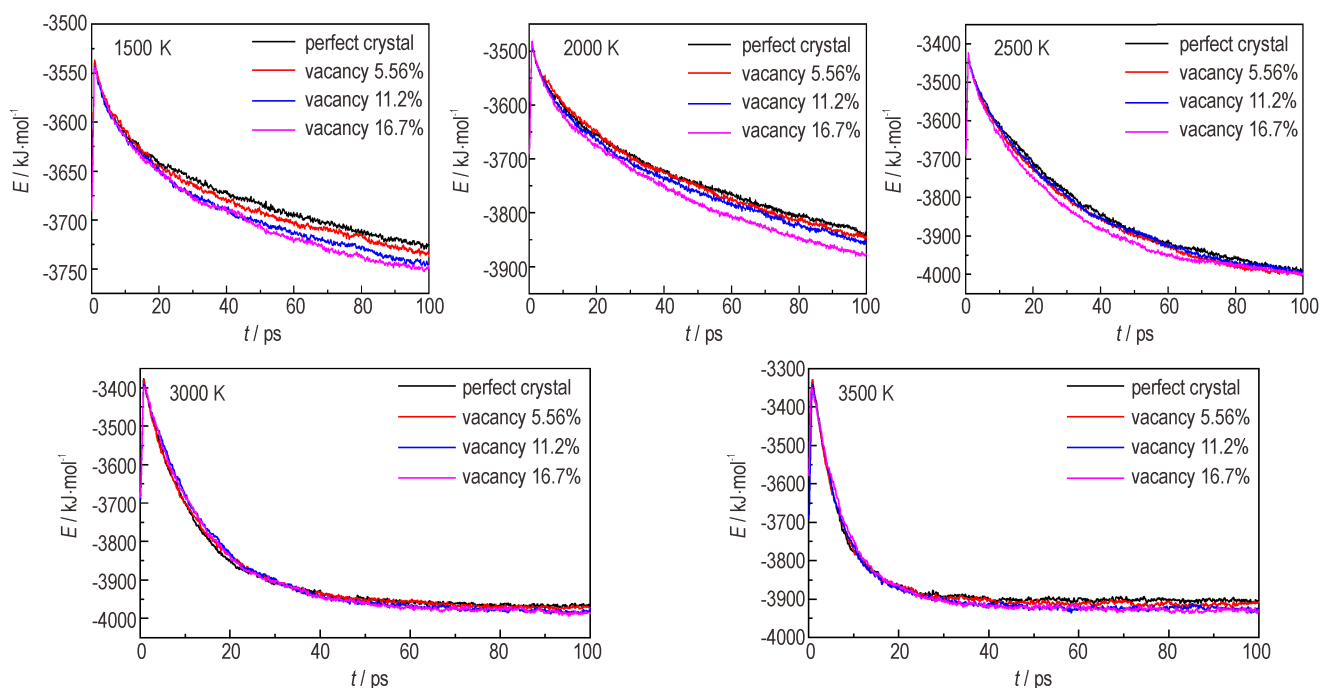


图3 1500~3500 K时含空位缺陷CL-20平均分子势能随时间变化曲线

Fig.3 Curve of average molecular potential energy of vacancy defect CL-20 with time at 1500–3500 K

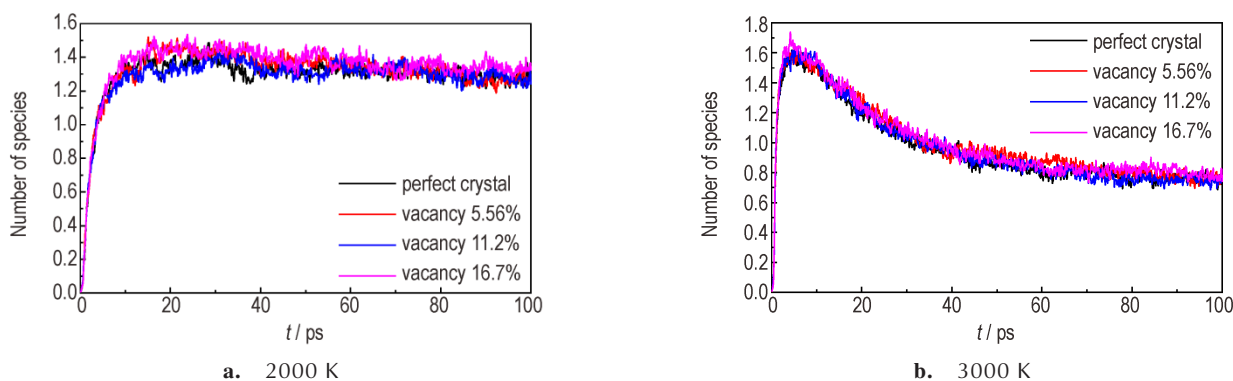


图4 含空位缺陷CL-20分子产物种类随时间变化曲线

Fig.4 Curves of products species of vacancy defect CL-20 with time

3.3 空位缺陷对CL-20初始反应路径的影响

对含缺陷CL-20初始化学反应进行统计分析,2000 K和3000 K时CL-20发生初始化学反应时高频基元反应式、持续时间和反应频次见附表S1、S2,表4、图5~图7是根据附表统计的结果。其中,表4为统计出的CL-20主要初始化学反应类型及其反应式,图5是CL-20两种脱硝基反应示意图,图6和图7分别是2000 K和3000 K下CL-20热分解反应类型分布图(扣除逆反应)。

由表4可见,CL-20初始化学反应主要有脱硝基反应(包括步步脱硝基和连续脱硝基两种类型反应)、CL-20与小分子反应、CL-20与大基团的反应。CL-20

热分解初始化学反应主要是CL-20分子环上发生N—NO₂断裂、脱去一个硝基,其次发生其余硝基脱落或者主环的裂解反应,少部分CL-20发生多重脱硝基反应。随着硝基脱离CL-20分子,生成NO₂和C₆H₆N₁₀O₈、C₆H₆N₉O₆等中间体,会发生CL-20与NO₂、CL-20以及中间体的反应,但后者发生频次不高。表S1和表S2的统计结果也表明,脱硝基反应是频次最高的热分解反应,CL-20与小分子或大基团的反应频次很低,随着空位浓度增大,反应频次有一定提高。

由图5可以看出,2000 K时CL-20初始分解反应主要为步步脱硝基反应,CL-20依次脱去一个硝基分

表 4 CL-20 初始化学反应类型及其主要反应

Table 4 Initial chemical reaction types and main reactions of CL-20

| reaction type | main reactions | No. |
|------------------------------------|---|------|
| stepwise denitration reaction | $C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow C_6H_6N_{11}O_{10} + NO_2$ | (1) |
| | $C_6H_6N_{11}O_{10} \rightarrow C_6H_6N_{10}O_8 + NO_2$ | (2) |
| | $C_6H_6N_{10}O_8 \rightarrow C_6H_6N_9O_6 + NO_2$ | (3) |
| continuous denitration reaction | $C_6H_6N_{12}O_{10} \rightarrow C_6H_6N_{10}O_6 + 2NO_2$ | (4) |
| | $C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow C_6H_6N_9O_6 + 3NO_2$ | (5) |
| CL-20 combine with small molecules | $NO_2 + C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow C_6H_6N_{13}O_{14}$ | (6) |
| | $NO_2 + C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow NO + C_6H_6N_{12}O_{13}$ | (7) |
| CL-20 combine with group | $C_6H_6N_{12}O_{12} + C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow C_{12}H_{12}N_{24}O_{24}$ | (8) |
| | $C_6H_6N_{12}O_{12} + C_6H_6N_{10}O_8 \rightarrow C_{12}H_{12}N_{22}O_{20}$ | (9) |
| | $C_6H_6N_9O_6 + C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow C_{12}H_{12}N_{20}O_{16} + NO_2$ | (10) |

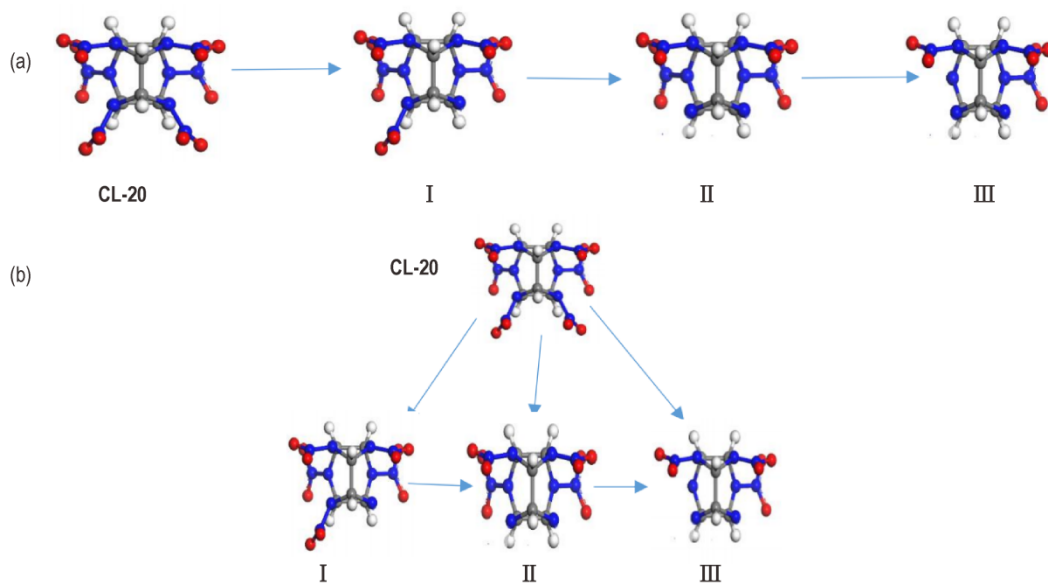


图 5 2000 K(a)和 3000 K(b)时 CL-20 分子脱硝基反应

Fig 5 Denitration reaction of CL-20 at 2000 K (a) and 3000 K (b)

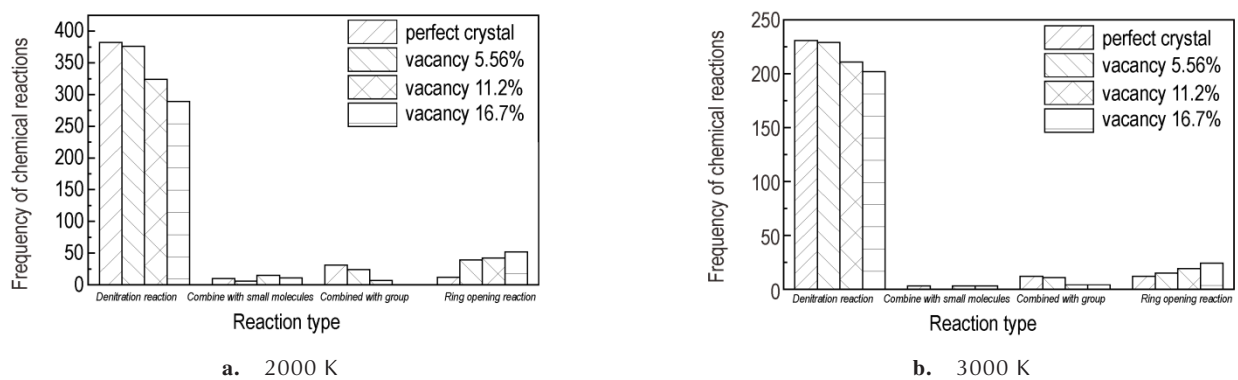


图 6 含空位缺陷 CL-20 热分解反应类型分布

Fig.6 Thermal decomposition reaction distributions of CL-20 with vacancy defects

别生成化合物 I ($C_6H_6N_{11}O_{10}$)、化合物 II ($C_6H_6N_{10}O_8$) 和化合物 III ($C_6H_6N_9O_6$)。这与 Isayev 等^[8]得到的单分子 CL-20 分解路径相同。3000 K 时出现一定频次连

续脱硝基反应,即 CL-20 连续脱落两个硝基生成化合物 II,连续脱落三个硝基生成化合物 III。

由图 6 可以看出,空位缺陷对 CL-20 各类反应频

次产生显著影响。2000 K和3000 K下主要发生脱硝基反应,随着空位缺陷浓度增大,反应频次略有下降。另一种重要反应是CL-20及较大中间产物的开环反应,反应频次随着空位浓度增大逐渐增加。说明空位缺陷加速了CL-20体系的裂解,使CL-20开环反应频次增加,促进了CL-20分解反应。相比于2000 K,3000 K下各类分解反应及其逆反应频次减少,CL-20热分解进程提前。

Zhou等^[16]研究表明,在高温下HMX主要分解路径为N—NO₂键断裂、HONO离解以及分子主环断裂,空位缺陷促进N—N键裂解和开环反应,但阻碍了HONO的形成。本文结果表明空位的引入并不改变CL-20主要初始反应路径,含空位CL-20热分解仍以N—NO₂键断为主,其他反应比例有一定增加。凝聚态含能材料热分解时,外界压力也会产生重大影响。文献[29-30]显示,硝基甲烷和HMX在低压下的初始分解以分子内反应为主,而高压下以分子间反应为主。Wang等^[13]指出高压下CL-20热分解以分子内反应为主,本研究表明常压下CL-20完美晶体和缺陷模型仍主要发生分子内反应,高压下反应则需进一步研究。

3.4 空位缺陷对CL-20小分子产物的影响

图7和图8分别是2000 K和3000 K时,完美和含空位CL-20主要小分子产物含量随时间变化曲线。从分解产物变化可见,完美晶体和含空位CL-20初始分

解反应是N—NO₂键的断裂生成NO₂,这与文献报道一致^[7-8]。

空位缺陷不会改变CL-20主要初始热分解反应类型,但会对产物分布产生一定影响。如图7所示,2000 K时,完美CL-20最主要的初始分解产物是NO₂,次级反应消耗掉大量的NO₂,生成N₂、NO₃等中间产物。其中NO₃是仅次于NO₂的产物,进一步分解生成N₂、H₂O等终态产物,与Wang等^[11]、Ren等^[12]以及Isayev等^[8]的模拟结果基本一致。CL-20分子骨架上C—N键断裂,发生开环反应,主要小分子产物为CO₂,该反应在CL-20的热分解初期不占主导地位,20 ps以后CO₂数量剧增,说明骨架上C原子在快速脱离,这与Xiang等^[31]的研究结果一致。随着CL-20中空位浓度的增大,NO₂峰值逐渐增大,其他小分子产物无显著变化。相比之下,如图8所示,3000 K时初始产物NO₂峰值较2000 K显著增大,由2上升到2.5, N₂、H₂O、CO₂、H₂等终态产物含量增加,其中N₂最大值由3增加到4.5左右、CO₂最大值由0.5~1增加到2.5左右、H₂O最大值由1增加到1.5左右且提前达到平衡,中间产物NO₃峰值急剧减小。相比于2000 K时的分解程度更高,副产物也更少。该温度下空位缺陷未见明显影响,不同空位浓度CL-20热分解小分子产物差异不显著。

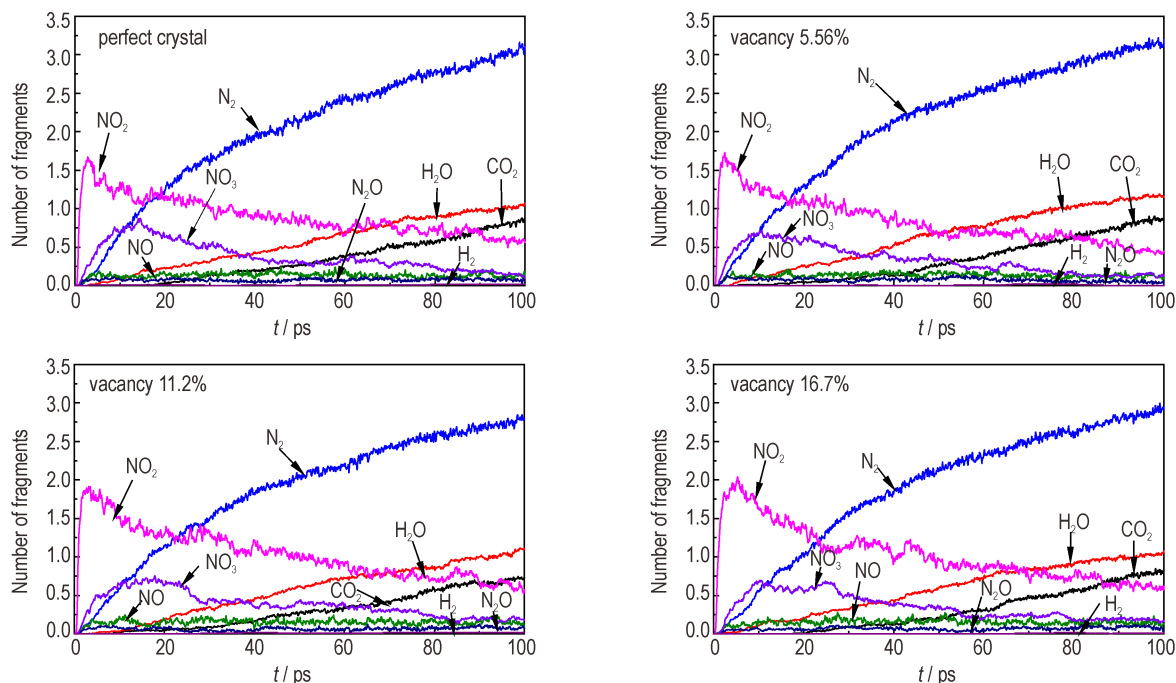


图7 2000 K时含空位缺陷CL-20分子主要分解产物相对含量随时间变化曲线

Fig.7 Curve of relative content of the main decomposition products of vacancy defect CL-20 with time at 2000 K

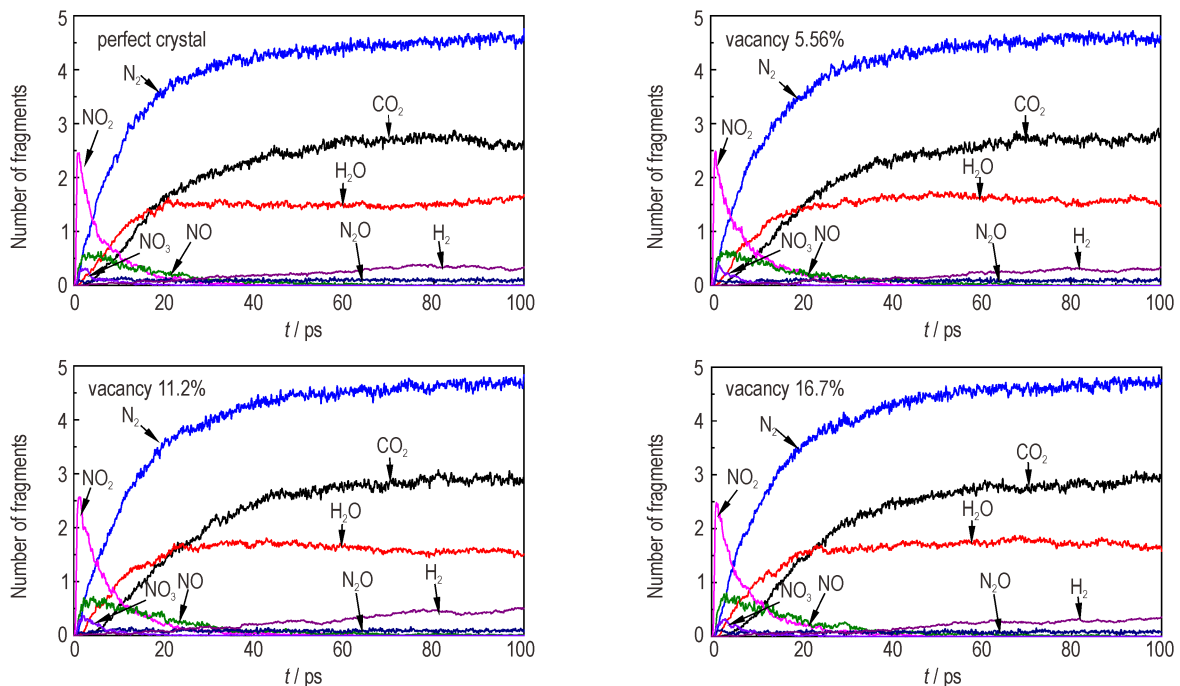


图8 3000 K时含空位缺陷CL-20分子主要分解产物相对含量随时间变化曲线

Fig.8 The curve of relative content of the main decomposition products of vacancy defect CL-20 with time at 3000 K

4 结论

采用 ReaxFF-ig 力场和分子动力学方法,研究了 1500~3500 K 下空位缺陷对 CL-20 初始热分解反应、反应动力学和热分解产物的影响规律,得出以下结论:

(1) 高温下 CL-20 的初始化学反应以硝基脱落为主,引入空位缺陷后,脱硝基反应比例略有下降,开环反应比例增大,反应首先发生在空位缺陷周围,在 CL-20 中可能形成热点。

(2) 空位缺陷降低了 CL-20 热分解活化能,增大了反应速率常数,温度升高和空位浓度的增加,都会使热分解反应加快。空位浓度越大对热分解促进作用越显著,且随着温度升高影响逐渐减小,2000 K 和 3000 K 时含 16.7% 空位 CL-20 反应速率常数分别是完美 CL-20 的 1.7 倍和 1.4 倍,说明较低温度下空位缺陷的促进作用更为明显。

(3) 高温下 CL-20 主要发生分子内反应,当温度从 2000 K 上升到 3000 K 时,小分子产物 NO_2 、 N_2 、 H_2O 、 CO_2 等产物峰值显著增加,但中间产物 NO_3 等的含量降幅较大。2000 K 时空位提升了 NO_2 峰值,其他小分子产物无显著变化,3000 K 时空位对 CL-20 热分解小分子产物影响不显著。

参考文献:

- [1] Nielsen A T, Nissan P A. Polynitropolyaza caged explosives. Part 5[R]. Naval Weapon Center Technical Publication, 1986.
- [2] 欧育湘, 孟征, 刘进全. 高能量密度化合物 CL-20 应用研究进展[J]. 化工进展, 2007, (12): 1690-1694.
OU Yu-xiang, MENG Zheng, LIU Jin-quan. Advance in high energy density compound CL-20 developments of synthesis route and production technologies of CL-20 [J]. *Chemical Industry And Engineering Progress*, 2007, (12): 1690-1694.
- [3] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 59. Characterization of the residue of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Combustion and Flame*, 1993, 92 (4): 456-458.
- [4] Turcotte R, Vachon M, Kwok Q S M, et al. Thermal study of HNIW (CL-20) [J]. *Thermochemica Acta*, 2005, 433 (1-2): 105-115.
- [5] 陈松林, 刘家彬, 尉淑琼, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的热分解反应动力学研究[J]. 含能材料, 2002, (1): 46-48.
CHEN Song-lin, LIU Jia-bing, YU Shu-qiong, et al. Study on Thermal Decomposition Kinetics of Hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2002, (1): 46-48.
- [6] 许丽娟, 曹雄, 冯翼鲲, 等. 含能材料 CL-20 的热安全性测试分析[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(1): 74-78.
XU Li-juan, CAO Xiong, FENG Yi-kun, et al. Testand analysis for the thermal safety of the: energeticmaterialknown as CL-20 [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(1): 74-78.
- [7] Okovytyy S, Kholod Y, Qasim M, et al. The Mechanism of Unimolecular Decomposition of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane. A Computational DFT

- Study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109 (12): 2964–2970.
- [8] Isayev O, 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.
- [9] 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, 35(4): 5–9.
ZHANG Li, CHEN Lang, WANG Chen, et al. Mechanism of the initial thermal decomposition of CL-20 via molecular dynamics simulation [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(4): 5–9.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Wang F, Chen L, Geng D. Effect of density on the thermal decomposition mechanism of ε -CL-20: A ReaxFF reactive molecular dynamics simulation study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(10): 1039.
- [14] Kuklja M M, Kunz A B. Simulation of defects in energetic materials. 3. the structure and properties of RDX crystals with vacancy complexes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(40): 8427–8431.
- [15] Kuklja M M, Kunz A B. Ab initio simulation of defects in energetic materials. Part I. Molecular vacancy structure in RDX crystal [J]. *The Journal of physics and chemistry of solids*, 2000, 61(1): 35–44.
- [16] Zhou T, Huang F. Effects of defects on thermal decomposition of HMX via ReaxFF molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(2): 278–287.
- [17] Kuklja M M, Stefanovich E V, Kunz A B. An excitonic mechanism of detonation initiation in explosives [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(7): 3417–3423.
- [18] 黄亨建, 董海山, 舒远杰, 等. HMX中晶体缺陷的获得及其对热感和热稳定性的影响[J]. *含能材料*, 2003, (3): 123–126.
HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, SHU Yuan-jie, et al. The preparation of HMX crystals with defects and the influences of crystal defects on thermal sensitivity and stability [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, (3): 123–126.
- [19] Liu L, Liu Y, Zybin S V. 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.
- [20] Bolotina N B, Hardie M J, Speer Jr 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.
- [21] 苗爽, 张雷, 王涛, 等. RDX杂质对HMX性能影响的分子动力学研究[J]. *含能材料*, 2018, 26(10): 828–834.
MIAO Shuang, ZHANG Lei, WANG Tao, et al. Molecular dynamics study on effects of RDX dopants on properties of HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(10): 828–834.
- [22] 苗爽, 王涛, 王玉玲, 等. 晶体缺陷对HMX基PBX性能影响的理论计算[J]. *含能材料*, 2019, 27(8): 636–643.
MIAO Shuang, WANG Tao, WANG Yu-ling, et al. Theoretical calculation of the effect of crystal defects on properties of HMX-based PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(8): 636–643.
- [23] Roscoe G. Parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *World Scientific Annual Review in Computational Physics*, 1995, 117(1): 1–19.
- [24] Polyak, B T. The conjugate gradient method in extremal problems [J]. *Ussr Computational Mathematics & Mathematical Physics*, 1969, 9(4): 94–112.
- [25] Novak J. The evolution of the two-dimensional Maxwell-Boltzmann distribution [J]. *American Journal of Physics*, 1970, 38(12): 1402–1406.
- [26] Inui Y, Ito N, Nakajima T. Analytical investigation on cell temperature control method of planar solid oxide fuel cell [J]. *Energy Conversion & Management*, 2006, 47(15): 2319–2328.
- [27] 王福萍. 热及冲击作用下CL-20化学反应机理分子动力学计算研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2019.
WANG Fu-ping, Molecular dynamics study on chemical reaction mechanism of CL-20 under heat and shock, Beijing: Beijing Institute of Technology, 2019.
- [28] Foltz M F. Thermal Stability of ε -Hexanitrohexaazaisowurtzitan in an Estane Formulation [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1994, 19(2): 63–69.
- [29] 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.
- [30] 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.
ZHANG Li, CHEN Lang. The effect of pressure on thermal decomposition of solid nitromethane via MD simulation [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(13): 138201.
- [31] Xiang D, Wu Q, Zhu W H. Ab initio molecular dynamics studies on the decomposition mechanisms of CL-20 crystal under extreme conditions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 59–65.

Molecular Dynamic Simulation of Initial Chemical Reaction of CL-20 with Defects at High Temperature

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

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

Abstract: To study the influence of crystal defects on the initial reaction of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20), molecular dynamic simulation and ReaxFF-Ig reactive force field are used to study the initial reaction path, thermal decomposition products, and reaction kinetics of CL-20 with vacancy defects at high temperature (1500–3500 K). The results show that the initial decomposition path of CL-20 with vacancy is the breaking of N—NO₂ bond, the same as that of perfect crystal. The vacancy defects prove to increase the frequency of ring-opening reactions and the production of NO₂. Compared with perfect CL-20, it can be seen that the vacancy defects would reduce the CL-20 activation energy barrier and accelerate its thermal decomposition process. The reaction rate constants of CL-20 with 16.7% vacancies are 1.7 and 1.4 times higher than that of perfect CL-20 at 2000 K and 3000 K, respectively. The CL-20 molecules around the vacancy are easier to decompose, leading to the increase of the sensitivity of CL-20.

Key words: molecular dynamic simulation; hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); ReaxFF-Ig reactive force field; thermal decomposition; crystal defects

CLC number: TJ55; O643

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020245

(责编:姜梅)