

文章编号:1006-9941(2024)01-0049-16

## 冲击作用下CL-20含能共晶的反应分子动力学模拟

伍俊英,方汇璇,尚伊平,李钧剑,王健宇,陈朗

(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:** 共晶技术是降低六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)感度的有效方法之一,研究冲击作用下CL-20共晶的化学反应,有助于理解CL-20共晶的冲击反应机制,对炸药安全评价分析具有重要意义。本研究采用ReaxFF-Ig反应力场的分子动力学方法,同时结合非平衡加载方法,对CL-20/2,5-二硝基甲苯(DNT)、CL-20/1,3-二硝基苯(DNB)和CL-20/1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(MDNT)三种共晶在2~5 km·s<sup>-1</sup>冲击速度下的冲击压缩过程进行了分子动力学模拟,获得了含能共晶在冲击作用后的热力学演化特征、初始化学反应路径和产物信息,并与CL-20的情况进行了对比分析。研究发现:CL-20/DNT、CL-20/DNB和CL-20/MDNT 3种共晶都有一定程度的降低冲击感度作用,3种共晶的冲击感度顺序依次为CL-20/MDNT>CL-20/DNB>CL-20/DNT。3种共晶的分解反应均是从CL-20分解开始,且CL-20的分解速度比DNT、DNB和MDNT快。在2 km·s<sup>-1</sup>冲击速度下,CL-20共晶首先发生聚合反应,CL-20与共晶配体分子间的聚合反应早于CL-20分子间的聚合,且反应频次远高于CL-20分子之间聚合。在3 km·s<sup>-1</sup>的冲击条件下,CL-20首先发生了N—N以及C—N键断裂,笼型结构被破坏,同时生成NO<sub>2</sub>,CL-20初步断键后的结构及产物NO<sub>2</sub>会进一步与共晶配体分子DNT、DNB、MDNT结合,降低CL-20反应中间产物的浓度,达到降感作用。在4,5 km·s<sup>-1</sup>冲击条件下,CL-20中的环状骨架结构会直接遭到破坏,发生C—N键断裂,产生小分子碎片,直接生成N<sub>2</sub>,同时有NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等产物生成。

**关键词:** 含能共晶;反应力场;分子动力学;冲击波;反应机理

中图分类号: TJ55;O382

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023159

## 0 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种笼型结构含能化合物,作为第三代含能材料的典型代表,与奥克托金HMX相比,其爆速、爆压和能量密度都有相应的提高,但其摩擦、撞击以及静电火花感度均高于HMX。CL-20高能量与高感度之间的矛盾,在很大程度上限制了其广泛应用与推广。因此,对CL-20进行降感研究是有待解决的关键技术问题之一。

近年来,共晶成为一种改善含能材料性能的有效途径,引起了国内外同行的关注并得到了相应的发展与应用。共晶是指两种或两种以上的中性组分在分子

间,通过非共价键(如氢键、范德华力、 $\pi$ - $\pi$ 、卤键等)作用下形成的具有固定比例与特定结构的晶体,属于超分子领域范畴<sup>[1]</sup>。共晶技术在CL-20降感中逐渐得到应用,已成为调节CL-20高能量和安全性矛盾的一种具有应用前景的方法<sup>[2]</sup>。2011年,Bolton等<sup>[3]</sup>通过溶剂结晶法首次成功制备出了CL-20/三硝基甲苯(TNT)共晶,并对其进行了感度测试,发现其撞击感度远低于纯CL-20。随后,国内外学者合成了多种CL-20共晶炸药,并对其性能进行了测试和评估。Bolton等<sup>[4]</sup>采用溶剂挥发法制备了CL-20/HMX共晶,测试了其撞击感度并预测了其爆轰性能,结果表明这种共晶炸药的撞击感度比CL-20低,与HMX相当,爆速比HMX高100 m·s<sup>-1</sup>左右。杨宗伟等<sup>[5]</sup>采用溶剂蒸发结晶法制备了CL-20/苯并三唑杂环己烷(BTF)共晶,其爆压和爆速在CL-20和BTF之间。宋小兰等<sup>[6]</sup>和张高等<sup>[7]</sup>也采用溶剂蒸发法成功合成了CL-20/2,5-二硝基甲苯(DNT)共晶炸药,其感度比CL-20明显降低,安全性更好,这意味着在爆破工程运用中有很大优势,但共晶

收稿日期:2023-08-07;修回日期:2023-09-18

网络出版日期:2023-11-06

基金项目:国家自然科学基金(11832006)

作者简介:伍俊英(1977-),女,副教授,博士生导师,主要从事火工品、含能材料研究。e-mail:wjy1312@bit.edu.cn

通信联系人:伍俊英(1977-),女,副教授,博士生导师,主要从事火工品、含能材料研究。e-mail:wjy1312@bit.edu.cn

引用本文:伍俊英,方汇璇,尚伊平,等.冲击作用下CL-20含能共晶的反应分子动力学模拟[J].含能材料,2024,32(1):49-64.

WU Jun-ying, FANG Hui-xuan, SHANG Yi-ping, et al. Reaction Molecular Dynamics Simulations of CL-20 Energetic Co-crystal under Shock[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(1):49-64.

的理论爆速和爆压也明显降低了,分别为  $8340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $33.7 \text{ GPa}$ 。杨宗伟等<sup>[8-9]</sup>采用溶剂结晶法制备了 CL-20/1,3-二硝基苯(DNB)共晶,其理论爆速和爆压分别为  $8434 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $34 \text{ GPa}$ ,与 CL-20/TNT 共晶相似,但其感度比 CL-20/TNT 更加低,且 DNB 的成本显著低于 TNT,此共晶有望成为一种高能、顿感、廉价特性的优良炸药。Anderson 等<sup>[10]</sup>采用声共振混合方法制备了 CL-20 和 MDNT(1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑)组成的共晶,虽然其能量较高,摩擦感度也明显低于 CL-20,但是冲击感度和静电感度与 CL-20 类似。实验证明,CL-20 与相对钝感的含能客体分子组成的共晶,在不过多损失 CL-20 能量的前提下,可对 CL-20 起到有效降感的作用。

在含能材料生产和使用过程中十分容易受到外界的热和冲击作用,为进一步探索 CL-20 及其共晶在热和冲击作用下的反应机理和感度,研究者们通过分子动力学方法从微观层面上进行了大量的理论研究。张力<sup>[11]</sup>等对  $\epsilon$ -、 $\beta$ -和  $\gamma$ -CL-20 的热分解过程进行了分子动力学计算,发现 CL-20 的分子结构和晶体堆积方式没有对 3 种晶型在高温下的分解机理产生明显的影响,CL-20 的初始分解路径均为硝基官能团生成  $\text{NO}_2$ 。宋清官等<sup>[12]</sup>对具有笼状结构的 CL-20、八硝基立方烷(ONC)和 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环十二烷(TEX)体系在冲击波作用下的演化进行了从头算分子动力学模拟,提出空间自由度适中且含丰富的分子间氢键的异构笼状骨架可以提升含能材料的结构稳定性,降低冲击波感度。任春醒等<sup>[13-14]</sup>对绝热条件和恒定温度条件 CL-20/HMX 和 CL-20/TNT 共晶的热分解过程进行了分子动力学研究,发现这 2 种共晶在不同条件下的反应断键速率均减慢,但其热分解的主要分解路径及产物与纯 CL-20 的情况类似。刘海等<sup>[15-16]</sup>采用多尺度冲击技术以及非平衡分子动力学方法模拟研究了 CL-20/HMX 共晶在不同晶格矢量下的反应过程,获得了系统温度、压力、密度、粒子速度等重要特征参数的变化情况以及产物演化等信息。杨镇等<sup>[17]</sup>对 CL-20/BTF 共晶在  $2000\sim 3000 \text{ K}$  高温下的热分解过程进行了分子动力学计算,获得了反应过程中势能和物种数的演化、初始反应路径及热分解产物等详细信息。朱元强等<sup>[18]</sup>对 CL-20/BTF 共晶在冲击波加载条件下的反应过程进行了分子动力学计算,发现不同冲击加载方向下共晶的分解速率不同。Wu 等<sup>[19]</sup>采用基于 ReaxFF-Ig 反应力场的分子动力学方法模拟研究了 CL-20/DNT 共晶在  $2000 \text{ K}$  至  $3500 \text{ K}$  极端温

度下的热分解过程,发现 CL-20/DNT 共晶在低热感度、低势能、高物种总数、高碳簇数等各方面均优于纯 CL-20;杨镇等<sup>[20-21]</sup>和苗瑞珍等<sup>[22]</sup>也采用相同方法模拟研究了 CL-20/DNB 共晶、纯晶体的 CL-20 和 DNB 的热分解过程,发现 CL-20 分子中  $\text{N}-\text{NO}_2$  键和 DNB 分子中  $\text{C}-\text{NO}_2$  键的断裂生成  $\text{NO}_2$  是最主要的初始反应,接着两个  $\text{NO}_2$  分子结合或者重排生成  $\text{ONO}$  自由基,进一步生成  $\text{HONO}$ 、 $\text{HON}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等产物,其中大部分的  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  继续反应生成  $\text{N}_2$ ,CL-20/DNB 共晶的热感度低于 CL-20 共晶,但高于 DNB。

化合物 2,5-二硝基甲苯(DNT)和 1,3-二硝基苯(DNB)能量适中、感度较低且价格低廉,1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(MDNT)的熔点较低、能量相对较高,这三种炸药是在 CL-20 共晶降低感度研究中比较理想的炸药。然而,目前对这三种化合物与 CL-20 形成的共晶物质在冲击作用下的反应机理少有报道,其冲击响应过程与分子间反应机制还不明朗,亟需开展系统研究。为了研究这三种共晶在冲击作用下的反应机制以及冲击响应特征,本研究采用 ReaxFF-Ig 反应力场分子动力学方法同时结合非平衡加载方法对 CL-20/DNT、CL-20/DNB 和 CL-20/MDNT 3 种共晶的冲击压缩过程进行了反应分子动力学计算,获取了共晶在冲击作用后的热力学演化特征以及初始化学反应路径,分析共晶在冲击作用下的反应机制,与纯晶体的 CL-20 进行了对比分析。

## 1 模型与计算方法

研究采用的纯  $\epsilon$ -CL-20 以及 CL-20/DNT、CL-20/DNB、CL-20/MDNT 3 种共晶晶胞数据均来源于 X 射线衍射测试结果<sup>[23-26]</sup>,其单胞结构如图 1 所示。通过 Material Studio 分子动力学程序,构建纯  $\epsilon$ -CL-20 以及 CL-20/DNT、CL-20/DNB、CL-20/MDNT 3 种共晶的超晶胞结构。CL-20 单胞结构中含有 4 个 CL-20 分子,将其扩展为  $3\times 40\times 2$  的超晶胞结构,共包含 960 个 CL-20 分子,34560 个原子。CL-20/DNT 超晶胞体系结构是将其单晶胞扩展  $3\times 2\times 2$  后沿  $(0,0,1)$  方向切片,再沿  $z$  方向上扩展 10 倍后得到的,共计 17760 个原子。CL-20/DNB 和 CL-20/MDNT 超晶胞结构体系分别是将其单晶胞扩展  $3\times 2\times 10$  和  $3\times 3\times 20$  后得到的,分别包含 24960 个和 36720 个原子。由于 CL-20、CL-20/DNT、CL-20/DNB 和 CL-20/MDNT 的单晶尺寸存在差异,在建模时采用了不同的扩展倍数,使模型在

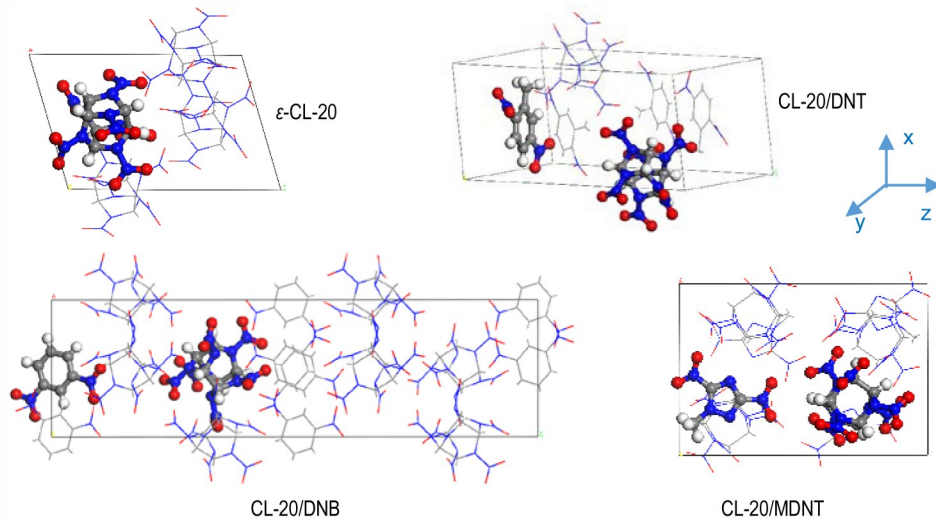


图 1 4种炸药的单晶胞结构

Fig.1 Unit cell structures of four explosives

冲击方向上长度尽可能的一致,同时在模型加载冲击方向两端增加了 2 Å 的真空层,避免超晶胞受到额外的作用力。计算前,需要对建立的超晶胞体系进行几何结构优化,以获得稳定的超晶胞构型。基于 ReaxFF-Ig 反应力场和周期性边界条件,首先采用共轭梯度算法对超晶胞体系进行几何弛豫,使系统能量最小化;随后在 NVT 系综下,采用 Berendsen 控温方法<sup>[27]</sup>使系统升温至 300 K,此过程持续 5 ps;接着采用 NPT 系综,用 Nose-Hoover 控温控压方法<sup>[28]</sup>使体系在 300 K 和零压条件下弛豫 5 ps,最后得到优化后超晶胞体系的各项参数,ReaxFF-Ig 反应力场预测的体系晶胞密度与实际实验密度对比如表 1 所示,计算预测的数值与文献实验数值基本一致。

研究采用非平衡冲击加载方法<sup>[29]</sup>,实现冲击波对炸药的动态冲击加载。计算模型中将超晶胞体系沿冲击波传播方向上的左边界设为固定反射墙,右边界设为自由面,侧向设为周期性边界条件,将体系所有原子以初始速度  $u_p = -2, -3, -4, -5 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$  撞击反射墙,在超晶胞体系中产生向右传播的反射冲击波,波速为  $D(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$ ,冲击加载时间为 50 ps。以 CL-20/DNT 为

表 1 ReaxFF-Ig 反应力场预测的模型晶胞密度与文献实验密度

Table 1 Model unit cell density predicted by ReaxFF-Ig MD and actual experimental density  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 

	$\epsilon$ -CL-20	CL-20/DNT	CL-20/DNB	CL-20/MDNT
experimental	2.08 <sup>[20]</sup>	1.75 <sup>[21]</sup>	1.89 <sup>[22]</sup>	1.88 <sup>[23]</sup>
simulated	2.01	1.79	1.82	1.84

例,CL-20/DNT 冲击波加载计算模型示意图如图 2 所示。计算时,用于识别化学物质种类的键级截断半径设为 0.3,为了获得冲击条件下,体系内不同位置不同时刻的热力学参量变化,将体系沿冲击加载方向划分为 50 个区域,每 10 fs 记录一次键级信息,每 50 fs 记录一次物种信息。

## 2 结果与讨论

### 2.1 冲击雨贡纽关系

炸药的冲击雨贡纽关系是指炸药从同一初始状态出发,经过不同波速冲击波的冲击压缩后达到的最终状态集合<sup>[30]</sup>,通常情况用冲击波速度和波后粒子速度 ( $D-u_p$ ) 之间的关系或冲击波压力-比容 ( $p-v$ ) 的关系来表示。本研究采用了两种方法计算了 CL-20 及其三种共晶的冲击雨贡纽关系,第一种方法是由冲击波速度  $D(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$  和波后粒子速度  $u_p(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$  拟合得到  $D-u_p$  关系,进一步转化为  $p-v$  关系;另一种方法是读取分子动力学计算结果中的波阵面压力和比容,直接获得  $p-v$  关系。

通过计算超晶胞在不同位置处的粒子沿冲击方向的速度  $v_y(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$ ,来获得冲击波速度和波后粒子速度。Budzien 等<sup>[31]</sup>在研究 PETN 冲击起爆时,1/2 初始入射速度值所对应的直线与某时刻各区域的质心速度值的连线之间会产生一个交点,这个交点所对应位置作为该时刻波阵面的位置。由波阵面位置和对应的的时间便可求出波阵面速度  $v(t)$ ,进一步可获得冲击波速度  $D$  和波后粒子速度  $u_p$ ,即:

$$D = v(t) + u_{wall} \quad (1)$$

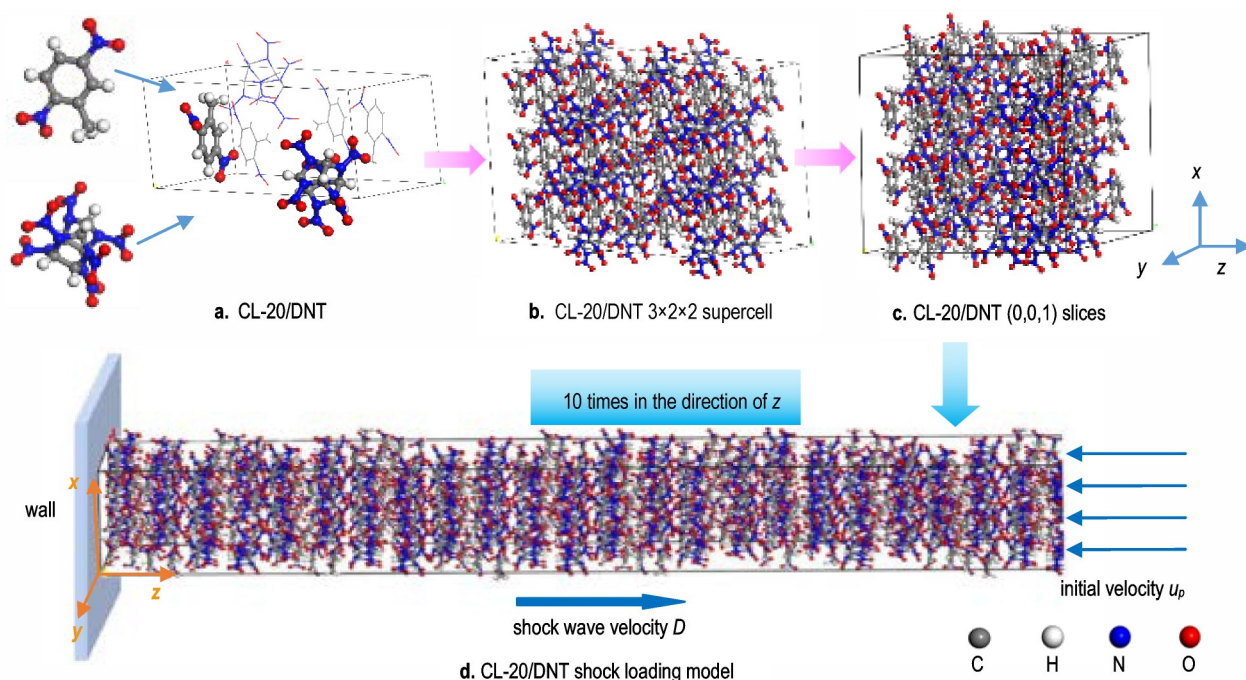


图2 CL-20/DNT冲击波加载计算模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of CL-20/DNT shock wave loading calculation model

$$u_p = v_y + u_{wall} \quad (2)$$

式中,  $v(t)$  为波阵面相对于墙面的传播速度,  $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $u_{wall}$  为墙面速度,  $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

采用 Budzien 等<sup>[31]</sup> 相同的方法确定波阵面位置, 分析其传播速度。图 3 为  $2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  的冲击速度下, 不同时刻 CL-20/MDNT 超晶胞内原子沿  $z$  方向不同区域的速度分布, 图 3 中实线与绿线的交点即为该时刻波阵面传播所到达的位置, 进一步可计算得出冲击波速度  $D$  和波后粒子速度  $u_p$ , 在  $u_p = -2, -3, -4$  和  $-5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  撞击速度下体系对应的冲击波速度见表 2。当冲击波以速度  $D$  传播时, 可通过关系式  $p = \rho_0 D u_p$  计算出冲击波压

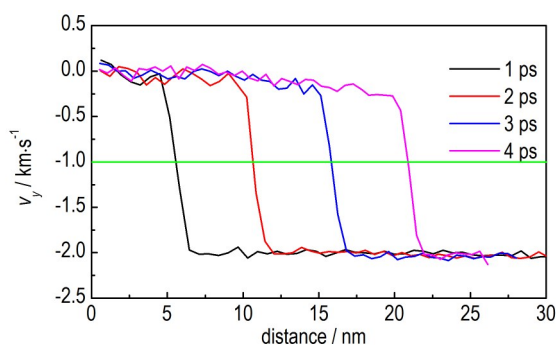


图3  $2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  的冲击速度下, 不同时刻 CL-20/MDNT 超晶胞内原子沿  $z$  方向不同区域的速度分布

Fig. 3 Under a shock velocity of  $2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ , the velocity distribution of atoms in the CL-20/MDNT supercell along different regions in the  $z$  direction at different times

力, 其中  $\rho_0$  为共晶初始密度。密度为  $1.753 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的 CL-20/DNT 共晶的理论爆压是  $33.7 \text{ GPa}$ <sup>[6]</sup>, 密度为  $1.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的 CL-20/DNB 共晶的理论爆压是  $34.07 \text{ GPa}$ <sup>[8]</sup>。对比可知, 当撞击速度为  $-3 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  时, 共晶体系的波阵面压力高于爆压。

对于凝聚相介质, 尤在中等压力区, 冲击波速度  $D$  和波后粒子速度  $u_p$  之间具有如下线性关系<sup>[32]</sup>:  $D = C_0 + \lambda u_p$ , 其中  $C_0$  表示介质的声速 ( $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\lambda$  为拟合系数。由冲击波速度-粒子速度关系结合冲击波基本关系式, 可得到冲击压缩条件下凝聚相介质压力与比容之间的关系式<sup>[31]</sup>:

$$p = \frac{C_0^2 \rho_0 (1 - V/V_0)}{[1 - \lambda(1 - V/V_0)]^2} \quad (3)$$

式中,  $\rho_0$  为材料初始密度,  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $V$  为比容, 即密度的

表 2 在不同撞击速度下体系对应的冲击波速度

Table 2 The corresponding shock wave velocity of systems under different shock speeds

	$D / \text{km}\cdot\text{s}^{-1}$			
	$u_p = -2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$	$u_p = -3 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$	$u_p = -4 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$	$u_p = -5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$
CL-20	7.653	9.064	10.259	11.251
CL-20/DNT	7.324	9.117	10.616	11.612
CL-20/DNB	7.340	8.963	10.338	11.277
CL-20/MDNT	7.311	8.892	10.199	11.181

Note:  $D$  is shock velocity;  $u_p$  is particle velocity behind waves.

倒数;  $V_0$ 为初始比容。

图4为2种方法计算所得的CL-20单质、CL-20/DNT、CL-20/DNB和CL-20/MDNT共晶的 $p$ - $V/V_0$ 冲击雨贡纽组图。散点是通过 $D-u_p$ 推导获得的结果,曲线为分子动力学模拟的结果,星形散点为Chen<sup>[33]</sup>的低压实验结果,由图4可知,理论解和数值模拟结果基本一致,且与低压下的实验结果在变化趋势上吻合。

## 2.2 冲击作用下体系响应特征与反应区结构

为研究冲击波作用于体系的整体情况,选取了CL-20/DNT体系不同撞击速度条件下,不同时刻原子沿冲击方向的速度分布进行分析,得到了冲击波在体系中传播的序列图像,结果如图5所示,由图5可以看

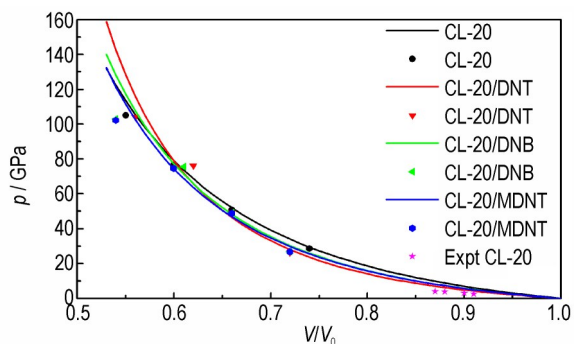


图4 CL-20及三种共晶的 $p$ - $V/V_0$ 冲击雨贡纽曲线

Fig.4  $p$ - $V/V_0$  Hugoniot curves of CL-20 and three co-crystals

出在不同冲击速度下,原子的速度不同,其区间表示为 $[-5, 5]$   $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ 。同一时刻,体系向墙面撞击速度越快,冲击波的传播距离越远,图5中粒子颜色越深,粒子速度越快。在 $2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冲击速度下,冲击波约在7.4 ps时冲击波到达计算模型的右端面,此时CL-20/DNT体系被完全压缩,冲击速度为 $3, 4 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,冲击波达到右端自由面的时间分别为6.0, 5.1 ps和4.7 ps。体系被完全压缩后,反射形成稀疏波从右端面向左入射到材料中,拉伸已压缩材料,如图5中 $t=7.4 \text{ ps}$ 时,冲击波速度为 $3, 4 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 对应的图像所示。此外,通过材料压缩区的疏密程度可观察到冲击波速度越大,材料冲击压缩区的密度越大。CL-20/DNB和CL-20/MDNT体系也有类似规律。

为了比较不同冲击波速度作用下CL-20、CL-20/DNT、CL-20/DNB和CL-20/MDNT体系的响应特征,取反应进行至20 ps的体系内部原子快照进行对比分析,得到在 $2, 3, 4 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击速度下体系内部的原子快照,结果如图6所示。由图6可以看出,在 $2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冲击速度下,与体系原始结构相比,4种体系均出现了分子结构扭曲变形,产生了断层,但基本可见共晶分子层状排布规律,CL-20体系在断裂处产生了少量的小分子碎片,3种共晶基本无小

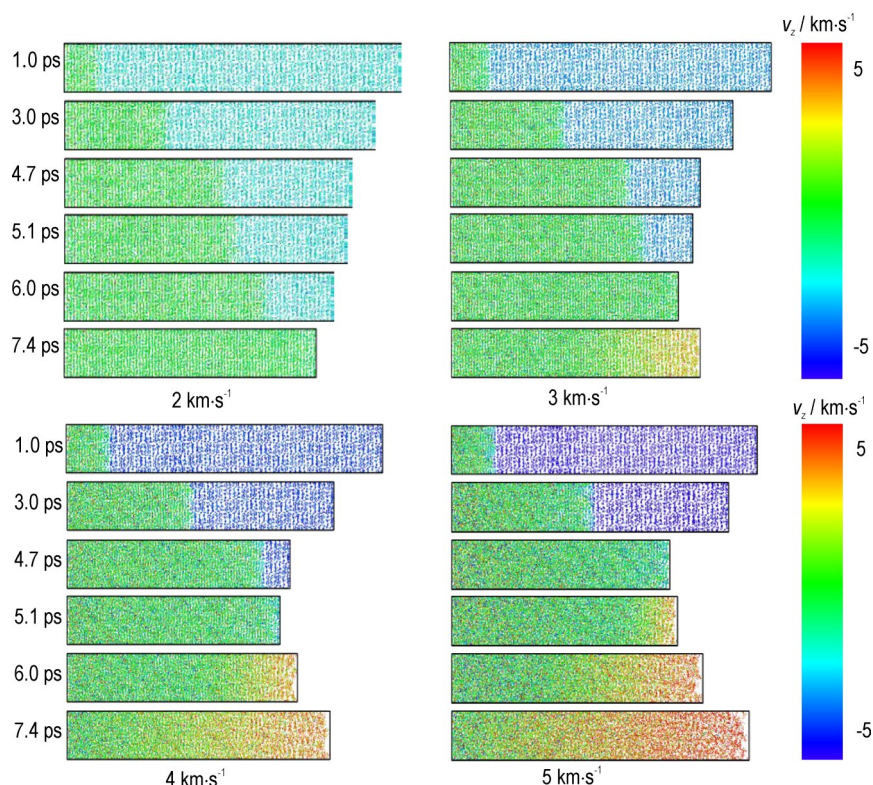


图5 不同冲击速度下CL-20/DNT体系中冲击波传播图

Fig.5 Shock wave propagation diagram in CL-20/DNT system under different shock velocities

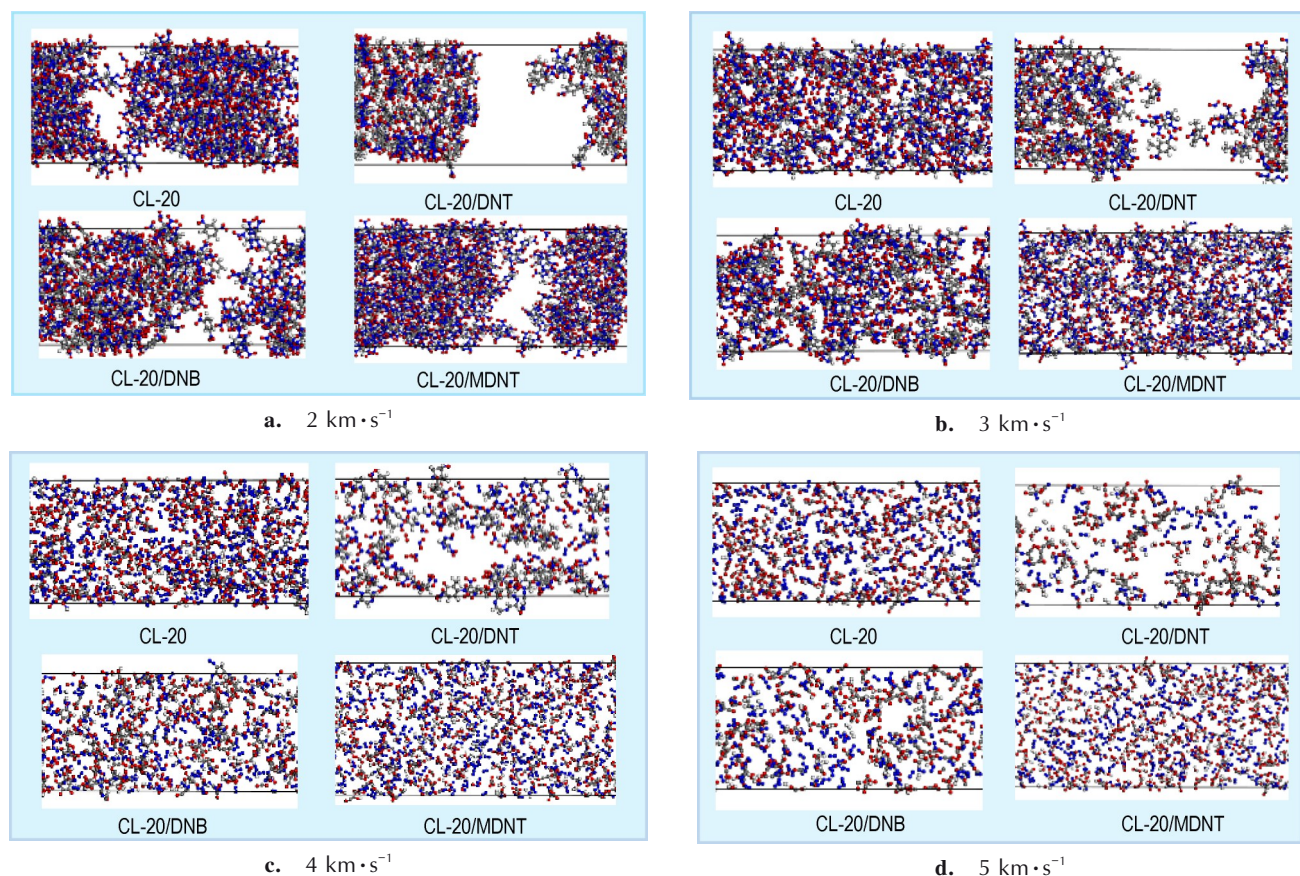


图6 不同冲击速度下反应进行至20 ps时体系的原子快照

Fig.6 Atomic snapshot of the systems as the reaction progress to 20 ps under different shock velocities

分子碎片产生。在  $3 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  的冲击速度下,单质 CL-20 笼状结构断裂,产生大量分子碎片;CL-20/DNT 共晶中 CL-20 有部分硝基  $\text{NO}_2$  脱离,CL-20 基本以笼状形式存在,DNT 分子未出现断键情况;CL-20/DNB 中 CL-20 笼状结构被破坏,有许多分子碎片产生,DNB 分子部分发生了反应;CL-20/MDNT 中 CL-20 和 MDNT 分子均断裂产生大量分子碎片。在  $4 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  的冲击速度下,单质 CL-20 和 3 种共晶中 CL-20 断裂成小分子碎片,DNT 和 DNB 的环状结构依然存在,MDNT 分解成小分子碎片。 $5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  的冲击速度下,单质 CL-20 和 3 种共晶都发生了剧烈反应,生成了  $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等小分子产物。

### 2.3 反应物两级衰减速率与主要反应产物分析

为对比 CL-20、CL-20/DNT、CL-20/DNB 和 CL-20/MDNT 在冲击作用下的反映情况,进一步对其感度进行分析,对 CL-20 及其 3 种共晶的反应物和主要产物的分子数量变化情况进行了统计,结果如图 7 所示。图 7a 表示 CL-20 单质及 3 种共晶中 CL-20 分子数量的衰减情况,图 7b 表示 3 种共晶中 DNT、DNB 和 MDNT 分子数量的衰减情况,图 7c 为产物  $\text{NO}_2$  分子

数量的变化情况。总体上,4 种物质的衰减速率随着冲击速度的增加而增加,且各种冲击速度下,共晶中 CL-20 分子数量的衰减速率均大于另一种分子,当冲击速度逐渐增加时,共晶中两种分子衰减速率逐渐接近。当  $u_p=2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  时,3 种共晶几乎不发生反应;当  $u_p=3 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  时,CL-20 单质及共晶均开始分解,反应程度大小顺序为:CL-20>CL-20/MDNT>CL-20/DNB>CL-20/DNT;当  $u_p=4 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  时,CL-20 单质及共晶中 CL-20 分子几乎完全分解,DNT、DNB 和 MDNT 还剩余部分未分解;当  $u_p=5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  时,CL-20 分子完全分解,而 DNT、DNB 和 MDNT 分子分别剩余 35、7 和 11 个未分解。

在冲击速度较低时,CL-20、DNT、DNB 和 MDNT 分子数量变化呈现出先降低后又增加的波动。出现这种现象的原因可能是在冲击波压缩时,分子间发生聚合反应,随后在稀疏波拉伸作用下二聚体又开始分解,分子数量增加。然而,冲击波速度增加到一定值时就没有这种波动现象了,表明在此冲击速度下,冲击加载时反应物直接发生了分解反应。在  $3 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  冲击速度

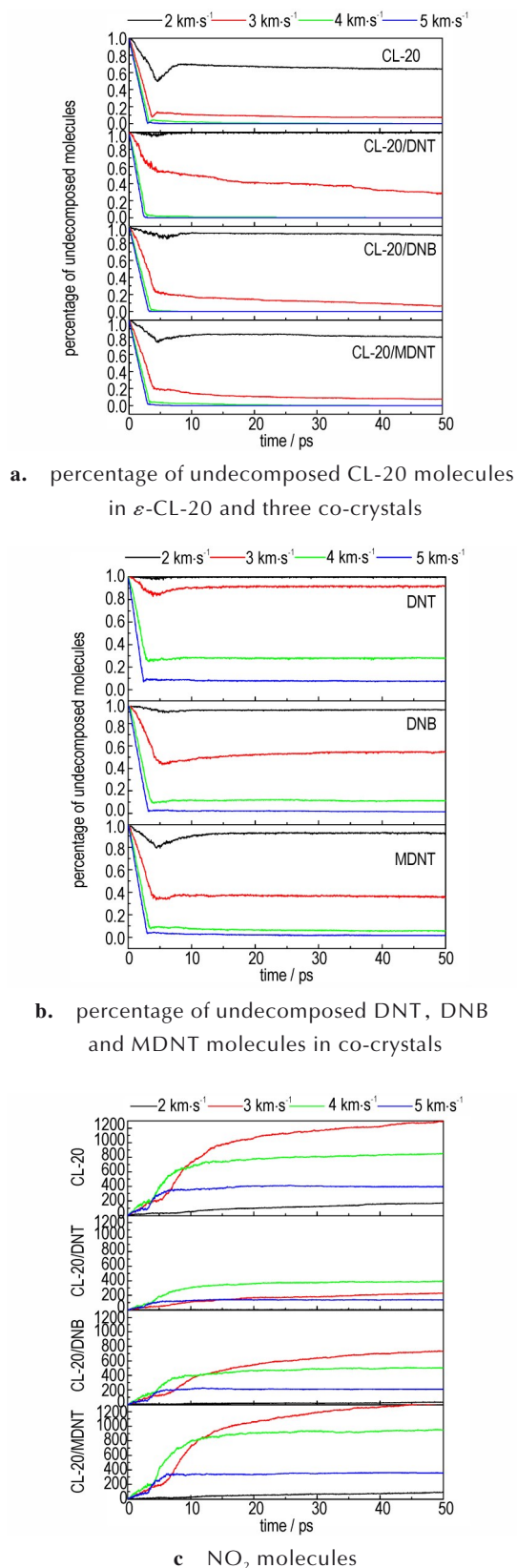


图7 不同冲击速度下体系分子数量随时间变化情况  
**Fig.7** Curves of molecule number in the systems with time under different shock velocities

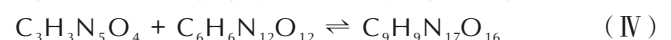
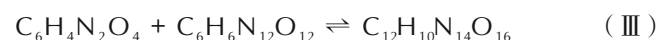
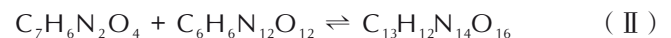
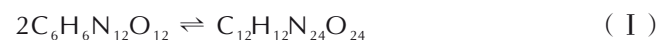
下,三种共晶中DNT、DNB和MDNT分子在冲击达到右端面后,在稀疏波拉伸作用下数目有小幅度增加后基本不变,而CL-20分子数目在冲击波达到右端面后依旧减小,对比产物NO<sub>2</sub>的生成曲线,说明在此冲击速度下,产物NO<sub>2</sub>主要由CL-20反应生成。此外,由NO<sub>2</sub>分子数量变化曲线可以看出,在3 km·s<sup>-1</sup>和4 km·s<sup>-1</sup>冲击速度下,有大量NO<sub>2</sub>产生,当冲击速度为5 km·s<sup>-1</sup>时,NO<sub>2</sub>数目反而减少。

CL-20共晶在冲击作用下会生成大量产物,分析这些产物的种类和数目演化对探究冲击作用下CL-20共晶的反应机理十分重要。图8和9分别给出了4、5 km·s<sup>-1</sup>冲击速度下CL-20单质和3种CL-20共晶的中间产物和终态产物的数量演变情况。4种物质冲击的主要产物和产物演化情况类似,随着冲击速度的增加,反应产物数量和生成速率逐渐增加。由图8可以看出,在冲击压缩过程中有HN<sub>2</sub>、OH等含H中间基团生成,它们在5 km·s<sup>-1</sup>冲击条件下的生成数量较4 km·s<sup>-1</sup>时显著提高后又随着材料拉伸逐渐被消耗。NO、HNO等基团在4 km·s<sup>-1</sup>和5 km·s<sup>-1</sup>冲击条件下数目变化不大,HNO<sub>2</sub>基团随着冲击速度加大其数量反而减少。如图9所示,冲击作用后最终稳定产物为N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和H<sub>2</sub>,在相同冲击速度下,N<sub>2</sub>的生成速率明显大于CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和H<sub>2</sub>,且生成的数量更多,H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的产生相对滞后。在5 km·s<sup>-1</sup>冲击速度下,N<sub>2</sub>的生成量要远大于4 km·s<sup>-1</sup>冲击速度时,对比图7c中NO<sub>2</sub>分子数量变化以及表2体系中高频次反应分析,在3 km·s<sup>-1</sup>的冲击条件下,CL-20主要的初始产物为NO<sub>2</sub>,4 km·s<sup>-1</sup>冲击条件下,会使CL-20中的环状骨架结构遭到破坏,发生C—N键断裂,直接生成N<sub>2</sub>等产物。

## 2.4 初始反应路径分析

为了研究CL-20、CL-20/DNT、CL-20/DNB和CL-20/MDNT体系在不同撞击速度下的初始反应路径,研究对2,3,4 km·s<sup>-1</sup>和5 km·s<sup>-1</sup>冲击速度下前10 ps的键级文件进行了分析,得到了不同冲击速度下发生的高频次反应,如表3所示。

由表3可知,在2 km·s<sup>-1</sup>冲击速度下,单质CL-20和3种共晶主要发生的是聚合反应,共晶中存在CL-20间的聚合反应以及CL-20与DNT、DNB、MDNT之间的聚合,其反应式为:



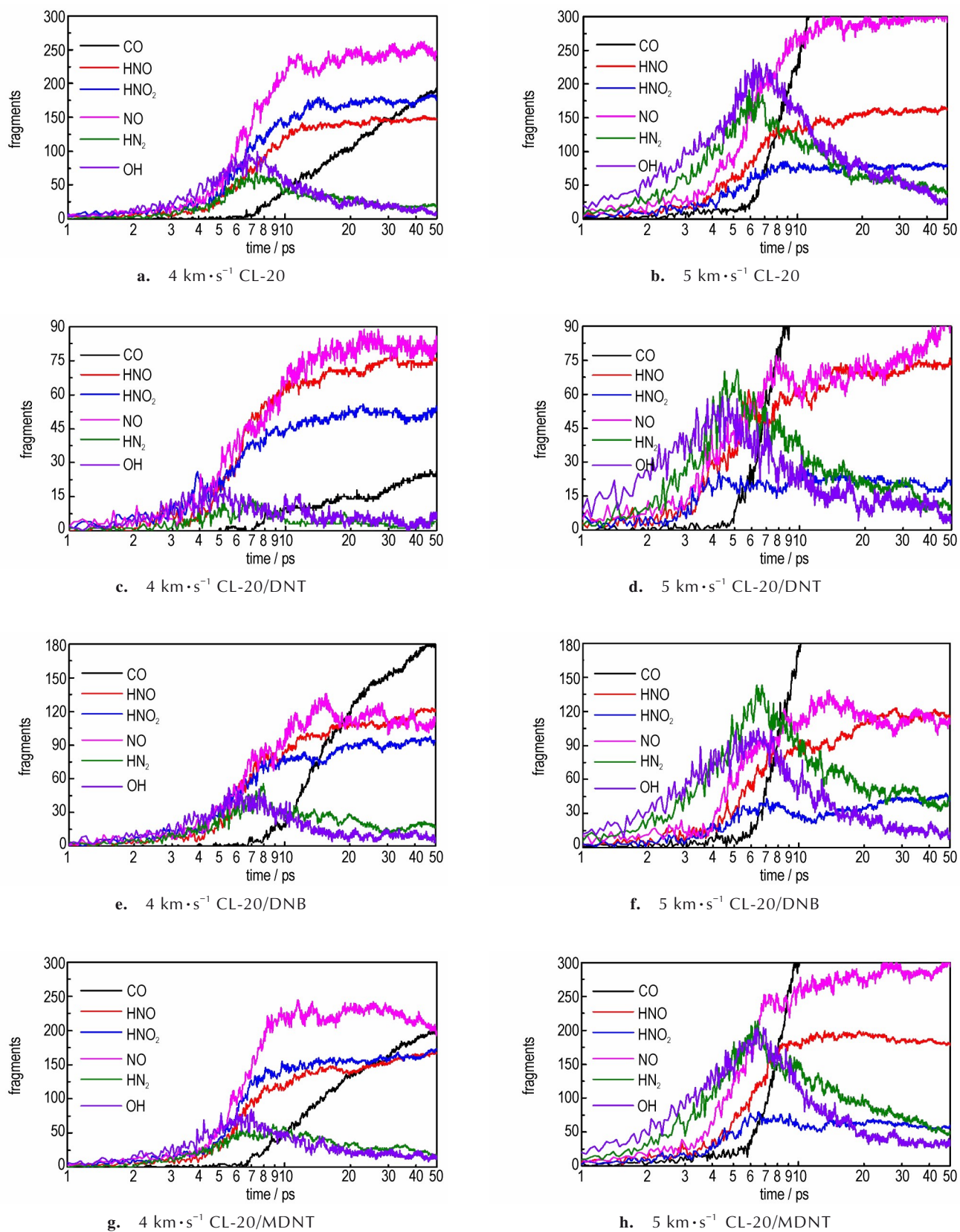


图 8 中间产物的数量随时间变化曲线

Fig.8 Curves of intermediate product number over time



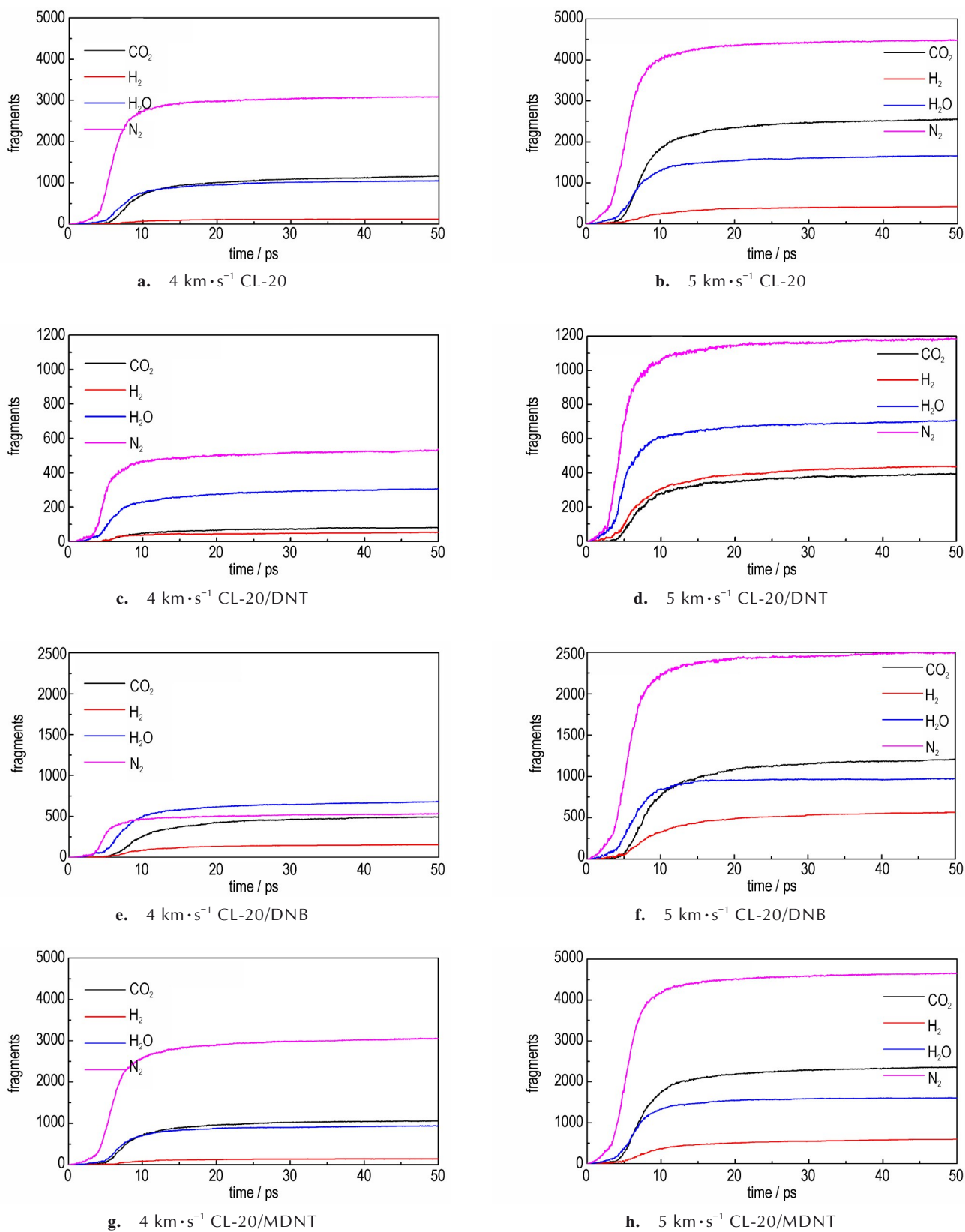


图9 终态产物的数量随时间变化曲线

Fig.9 Curves of final product number over time

表3 不同冲击速度下的高频次反应

Table 3 High-frequency reactions under different shock velocities

molecular type	shock speed / km·s <sup>-1</sup>	frequency of reactions	start and end time / ps	the main reaction equation
CL-20	2	506	0.1-9.7	$C_6H_6N_{12}O_{12} + C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow C_{12}H_{12}N_{24}O_{24}$
		401	0.4-9.8	$C_{12}H_{12}N_{24}O_{24} \rightarrow C_6H_6N_{12}O_{12} + C_6H_6N_{12}O_{12}$
		114	0.5-8.2	$C_{12}H_{12}N_{24}O_{24} \rightarrow C_6H_6N_{12}O_{11} + C_6H_6N_{12}O_{13}$
		118	0.6-7.1	$C_{12}H_{12}N_{24}O_{24} + C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow C_{18}H_{18}N_{36}O_{36}$
		104	1.2-7.4	$C_{18}H_{18}N_{36}O_{36} \rightarrow C_{12}H_{12}N_{24}O_{24} + C_6H_6N_{12}O_{12}$
	3	220	0.1-5.9	$C_6H_6N_{12}O_{12} + C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow C_{12}H_{12}N_{24}O_{24}$
		73	0-9.9	$C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow NO_2 + C_6H_6N_{11}O_{10}$
		180	0.9-9.9	$O_2 + NO_2 \rightarrow NO_4$
		118	1.0-9.9	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$
		99	1.2-9.9	$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$
		150	1.2-9.9	$NO_4 \rightarrow O_2 + NO_2$
	4	69	0.3-3.2	$C_6H_6N_{12}O_{12} + C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow C_{12}H_{12}N_{24}O_{24}$
		198	0.4-9.9	$NO_2 + NO_2 \rightarrow N_2O_4$
		297	0.5-9.9	$NO_4 \rightarrow O_2 + NO_2$
		163	0.7-9.9	$N_2O_4 \rightarrow NO_2 + NO_2$
		296	0.8-9.9	$O_2 + NO_2 \rightarrow NO_4$
		225	1.2-9.9	$N_2 + CO_2 \rightarrow CN_2O_2$
		270	1.7-9.9	$N_2O_2 \rightarrow O_2 + N_2$
		266	2.1-9.9	$O_2 + N_2 \rightarrow N_2O_2$
	5	246	4.1-9.9	$CN_2O_2 \rightarrow N_2 + CO_2$
		997	0.8-9.9	$N_2 + HO \rightarrow HN_2O$
		1037	1.0-9.9	$HN_2O \rightarrow N_2 + HO$
		302	1.4-9.9	$HN_2 \rightarrow N_2 + H$
		376	1.6-9.9	$N_2 + N_2 \rightarrow N_4$
		308	1.6-9.9	$H_2N_2O \rightarrow N_2 + H_2O$
		1025	1.9-9.9	$CN_2O_2 \rightarrow N_2 + CO_2$
		428	2.1-9.9	$N_2 + HN_2 \rightarrow N_2 + HN_2$
		343	2.1-9.9	$N_2 + H \rightarrow HN_2$
986		2.2-9.9	$N_2 + CO_2 \rightarrow CN_2O_2$	
419		3.1-9.9	$N_4 \rightarrow N_2 + N_2$	
336		3.8-9.9	$N_3O \rightarrow NO + N_2$	
CL-20/DNT	2	39	1.0-9.1	$C_6H_6N_{12}O_{12} + C_7H_6N_2O_4 \rightarrow C_{13}H_{12}N_{14}O_{16}$
		39	1.1-9.4	$C_{13}H_{12}N_{14}O_{16} \rightarrow C_6H_6N_{12}O_{12} + C_7H_6N_2O_4$
	3	70	0-7.8	$C_6H_6N_{12}O_{12} + C_7H_6N_2O_4 \rightarrow C_{13}H_{12}N_{14}O_{16}$
		62	0.1-7.9	$C_{13}H_{12}N_{14}O_{16} \rightarrow C_6H_6N_{12}O_{12} + C_7H_6N_2O_4$
		96	0.1-9.9	$C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow NO_2 + C_6H_6N_{11}O_{10}$
		32	0.1-4.0	$C_6H_6N_{12}O_{12} + C_6H_6N_{12}O_{12} \rightarrow C_{12}H_{12}N_{24}O_{24}$
		45	0.2-9.0	$NO_2 + C_6H_6N_{11}O_{10} \rightarrow C_6H_6N_{12}O_{12}$
		30	0.8-6.5	$C_6H_6N_{11}O_{10} + C_7H_6N_2O_4 \rightarrow C_{13}H_{12}N_{13}O_{14}$
		27	0.9-6.6	$C_{13}H_{12}N_{13}O_{14} \rightarrow C_6H_6N_{11}O_{10} + C_7H_6N_2O_4$
		71	1.1-9.6	$NO_2 + C_7H_6N_2O_4 \rightarrow C_7H_6N_3O_6$
64	1.4-9.5	$C_7H_6N_3O_6 \rightarrow NO_2 + C_7H_6N_2O_4$		

续表

molecular type	shock speed / $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	frequency of reactions	start and end time / ps	the main reaction equation		
4		35	0-3.8	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 + \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8$		
		33	0.2-2.6	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} + \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_{14}\text{O}_{16}$		
		38	0.5-9.4	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{11}\text{O}_{10}$		
		56	0.5-9.9	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$		
		31	0.8-7.9	$\text{NO}_2 + \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_6$		
		79	1.0-9.7	$\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_4$		
		55	1.5-9.9	$\text{HN}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{HO}$		
		47	2.7-9.7	$\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$		
		76	3.0-9.6	$\text{NO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$		
		56	3.0-9.8	$\text{N}_2 + \text{HO} \rightarrow \text{HN}_2\text{O}$		
		51	3.2-9.8	$\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3$		
		46	3.4-9.9	$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2$		
		33	4.2-9.9	$\text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_3\text{O}$		
		36	4.5-9.9	$\text{N}_3\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$		
		5		65	1.3-9.9	$\text{CN}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}$
				64	1.5-9.9	$\text{N}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CN}_2\text{O}_2$
64	1.7-9.9			$\text{CN}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$		
118	2.2-9.8			$\text{N}_2 + \text{HO} \rightarrow \text{HN}_2\text{O}$		
75	2.4-9.8			$\text{H}_2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
130	3.0-9.9			$\text{HN}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{HO}$		
72	3.1-9.7			$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}$		
125	3.6-9.9			$\text{N}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HN}_2$		
2		82	0.5-9.6	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_{16}$		
		70	0.5-9.9	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_{16} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$		
		75	0.7-9.1	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_{24}$		
		74	0.9-9.4	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_{24} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$		
		156	0.1-9.4	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{11}\text{O}_{10}$		
		39	0.2-7.9	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{11}\text{O}_{10} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_{13}\text{O}_{14}$		
		44	0.3-7.3	$\text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{13}\text{O}_{14}$		
		96	0.4-5.5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_{16}$		
		44	0.4-9.9	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_6 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$		
		85	0.6-5.8	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_{24}$		
3		60	0.6-8.9	$\text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{11}\text{O}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$		
		44	0.7-5.7	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{24}\text{O}_{24} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$		
		73	0.8-9.8	$\text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_6$		
		47	1.0-9.8	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_{16} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_{13}\text{O}_{14}$		
		102	0.3-7.7	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{11}\text{O}_{10}$		
		95	0.3-9.9	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$		
		121	1.4-9.9	$\text{NO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$		
4		150	1.6-9.9	$\text{N}_2 + \text{HO} \rightarrow \text{HN}_2\text{O}$		
		122	1.7-9.9	$\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_4$		
		157	1.9-9.9	$\text{HN}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{HO}$		
		80	2.1-9.8	$\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$		

续表

molecular type	shock speed / km·s <sup>-1</sup>	frequency of reactions	start and end time / ps	the main reaction equation
5		169	1.4-9.9	CN <sub>2</sub> O→N <sub>2</sub> +CO
		237	1.5-9.9	N <sub>2</sub> +H→HN <sub>2</sub>
		321	1.7-9.9	HN <sub>2</sub> O→N <sub>2</sub> +HO
		285	1.7-9.9	N <sub>2</sub> +HO→HN <sub>2</sub> O
		246	1.8-9.9	HN <sub>2</sub> →N <sub>2</sub> +H
		325	1.9-9.9	N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> →CN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		344	2.1-9.9	CN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> →N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>
		147	2.5-9.9	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O→N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O
		140	2.5-9.9	N <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> →N <sub>4</sub>
		139	3.2-9.9	N <sub>3</sub> O→NO+N <sub>2</sub>
		295	3.6-9.9	N <sub>2</sub> +HN <sub>2</sub> →N <sub>2</sub> +HN <sub>2</sub>
		151	3.7-9.9	N <sub>2</sub> +CO→CN <sub>2</sub> O
	2		723	0.2-9.8
		660	0.3-9.9	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>17</sub> O <sub>16</sub> →C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>
		54	0.4-8.2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> →C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>24</sub> O <sub>24</sub>
		19	0.5-7.7	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> →NO <sub>2</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>11</sub> O <sub>10</sub>
		27	0.5-9.4	NO <sub>2</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> →C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>13</sub> O <sub>14</sub>
		44	0.7-7.3	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>24</sub> O <sub>24</sub> →C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>
		25	0.8-9.7	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>17</sub> O <sub>16</sub> →C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>11</sub>
		473	0.1-6.5	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> →C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>17</sub> O <sub>16</sub>
		47	0.1-5.1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> →C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>24</sub> O <sub>24</sub>
		280	0.2-6.6	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>17</sub> O <sub>16</sub> →C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>
3		147	0.2-9.9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> →NO <sub>2</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>11</sub> O <sub>10</sub>
		45	0.3-8.8	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>11</sub> O <sub>10</sub> →C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>16</sub> O <sub>14</sub>
		91	0.4-9.5	NO <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> →C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
		48	0.6-9.1	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>17</sub> O <sub>16</sub> →NO <sub>2</sub> +C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>16</sub> O <sub>14</sub>
		90	0.6-9.9	NO <sub>4</sub> →O <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>
		107	0.7-9.8	NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> →N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		55	0.9-9.9	NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		91	1.2-9.9	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> →NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>
		57	1.2-9.8	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> →NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub>
		77	1.6-9.9	O <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> →NO <sub>4</sub>
		66	1.9-9.7	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> →NO <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
		49	2.1-9.9	O <sub>2</sub> +NO→NO <sub>3</sub>
		48	2.2-9.9	NO <sub>3</sub> →O <sub>2</sub> +NO
4		198	0-3.3	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> →C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>17</sub> O <sub>16</sub>
		214	0.4-9.9	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> →O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>
		185	0.6-9.8	NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> →N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		220	0.7-9.9	O <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> →NO <sub>4</sub>
		224	0.9-9.9	NO <sub>4</sub> →O <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>
		214	1.5-9.8	O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> →N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		167	1.5-9.8	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> →NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>
		348	1.7-9.9	N <sub>2</sub> +HO→HN <sub>2</sub> O
		231	2.2-9.9	N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> →CN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		335	2.3-9.9	HN <sub>2</sub> O→N <sub>2</sub> +HO
		243	2.8-9.9	CN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> →N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>

续表

molecular type	shock speed / $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	frequency of reactions	start and end time / ps	the main reaction equation
5	5	178	3.8-9.9	$\text{NO}+\text{N}_2\rightarrow\text{N}_3\text{O}$
		192	4.8-9.9	$\text{N}_3\text{O}\rightarrow\text{NO}+\text{N}_2$
		344	0.9-9.9	$\text{N}_2+\text{H}\rightarrow\text{HN}_2$
		305	0.9-9.9	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}\rightarrow\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$
		817	1.0-9.9	$\text{N}_2+\text{HO}\rightarrow\text{HN}_2\text{O}$
		886	1.2-9.9	$\text{CN}_2\text{O}_2\rightarrow\text{N}_2+\text{CO}_2$
		841	1.2-9.9	$\text{HN}_2\text{O}\rightarrow\text{N}_2+\text{HO}$
		832	1.3-9.9	$\text{N}_2+\text{CO}_2\rightarrow\text{CN}_2\text{O}_2$
		313	1.9-9.9	$\text{N}_2+\text{CO}\rightarrow\text{CN}_2\text{O}$
		382	2.4-9.9	$\text{N}_2+\text{N}_2\rightarrow\text{N}_4$
		401	2.5-9.9	$\text{N}_4\rightarrow\text{N}_2+\text{N}_2$
		362	2.5-9.9	$\text{CN}_2\text{O}\rightarrow\text{N}_2+\text{CO}$
		344	2.6-9.9	$\text{NO}+\text{N}_2\rightarrow\text{N}_3\text{O}$
		361	2.7-9.9	$\text{N}_3\text{O}\rightarrow\text{NO}+\text{N}_2$
		365	2.8-9.9	$\text{HN}_2\rightarrow\text{N}_2+\text{H}$
		505	3.0-9.9	$\text{N}_2+\text{HN}_2\rightarrow\text{N}_2+\text{HN}_2$

其中,不同种类分子之间的聚合反应早于CL-20间聚合,且反应频次远高于CL-20之间聚合。

冲击速度达到 $3\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,CL-20首先发生断键反应,CL-20初始分解的主要路径是N—N键断裂产生 $\text{NO}_2$ ,以及C—N键断裂引起笼型结构破坏,如图10所示。初始分解产生的 $\text{NO}_2$ 分子会撞击临近分子,参与体系的二次分解过程,生成 $\text{NO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{HNO}$ 和 $\text{OH}$ 自由基等活泼中间物,进一步导致更多的分支反应<sup>[34]</sup>,我们观察到CL-20初步分解后的主体以及产物 $\text{NO}_2$ 会进一步与DNT、DNB、MDNT结合生成 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_{13}\text{O}_{14}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_{13}\text{O}_{14}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_{16}\text{O}_{14}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_6$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_6\text{O}_6$ 等,此时游离的 $\text{NO}_2$ 数目减少, $\text{NO}_2$ 参与的二次分解反应减少,中间产物生成数目下降,从而达到降低中间反应物浓度、减缓反应过程的作用。三种共晶在 $3\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击作用下的初始反应如图11所示,图11中用

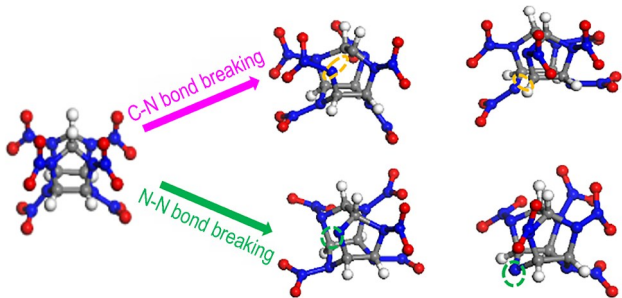
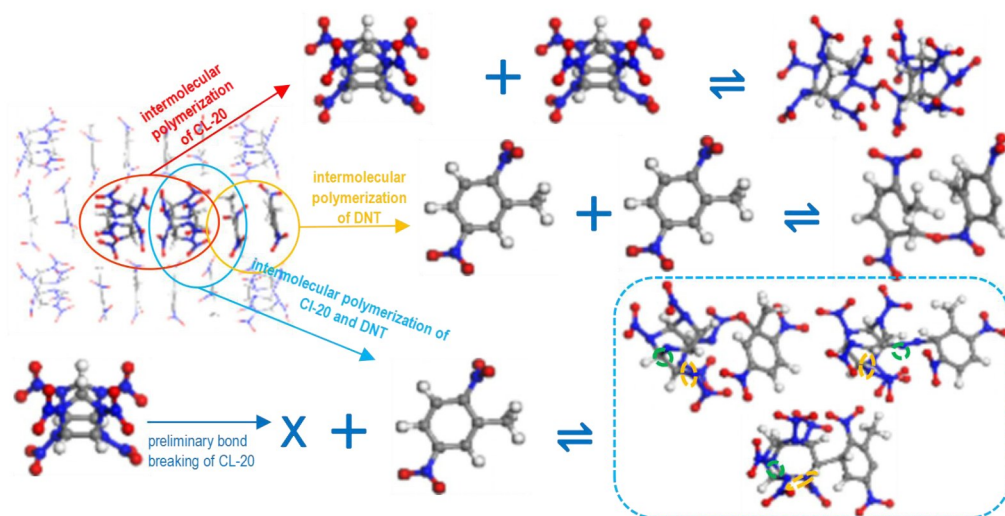


图10  $3\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时共晶中CL-20初步断键情况

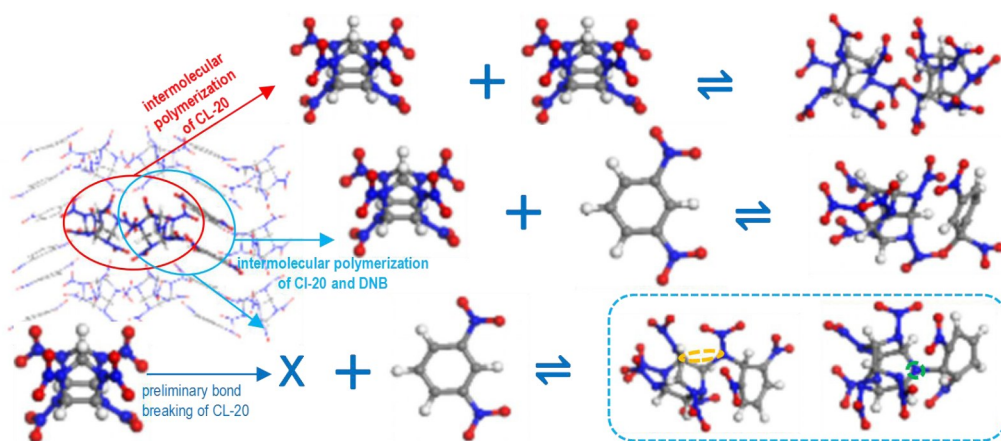
Fig.10 Preliminary bond breaking of CL-20 in co-crystal under  $3\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$

黄色标识CL-20中的C—N键断裂,用绿色标识CL-20中的N—N键断裂。三种共晶均会发生CL-20间聚合反应,且两个CL-20分子之间主要以N—O键的形式聚合。CL-20/DNT共晶中,CL-20与DNT聚合时,CL-20已发生初步分解,两者存在O—C、N—C、C—C键等多种聚合方式,与CL-20/DNB、CL-20/MDNT共晶不同,共晶中DNT之间也会发生聚合,这可能与共晶中DNT分子的平行对齐排列结构有关。CL-20/DNB共晶中,完整CL-20与DNB主要以C—O键结合,CL-20初步分解后与DNB主要以N—C键结合。完整CL-20与MDNT以N—O键结合,CL-20/MDNT共晶与CL-20/DNT和CL-20/DNB相比有更高的感度,这可能与MDNT对CL-20的包裹方式有关,由图11可见三种共晶中CL-20/MDNT对CL-20的包裹最弱,在 $2\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时共晶中CL-20的C—N键断裂笼状结构开始破坏,且有少量N—N键断裂产生 $\text{NO}_2$ ,CL-20初步分解后与MDNT有O—N、O—C、N—N键等多种结合方式。

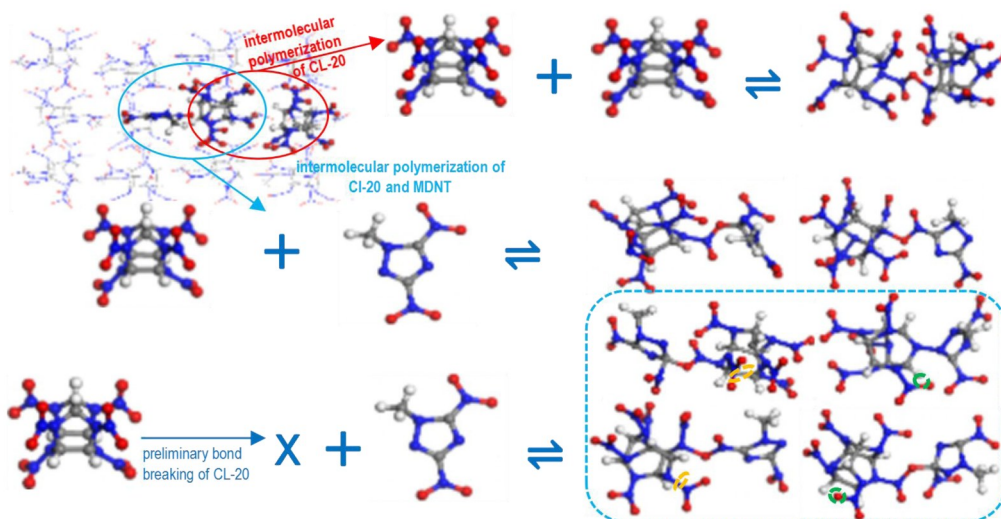
当冲击速度进一步加大时,共晶中CL-20、DNT、DNB和MDNT分子在冲击作用下断裂成小分子碎片,这些小分子碎片间也会发生反应,主要的反应有: $\text{NO}_2+\text{NO}_2\leftrightarrow\text{N}_2\text{O}_4$ , $\text{NO}+\text{NO}_2\leftrightarrow\text{N}_2\text{O}_3$ , $\text{N}_2+\text{H}\leftrightarrow\text{HN}_2$ , $\text{O}_2+\text{NO}_2\leftrightarrow\text{NO}_4$ , $\text{N}_2+\text{HO}\leftrightarrow\text{HN}_2\text{O}$ , $\text{N}_2+\text{CO}_2\leftrightarrow\text{CN}_2\text{O}_2$ 。当冲击速度为 $3\sim 4\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,初始小分子间反应以含N基团为主,当撞击速度达到 $5\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时有许多含H小分子也会参与反应。



a. CL-20/DNT



b. CL-20/DNB



c. CL-20/MDNT

图 11  $3 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$  时 3 种共晶的聚合反应Fig.11 Polymerization reactions of three co-crystals under  $3 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$

### 3 结论

采用非平衡分子动力学方法结合 ReaxFF-Ig 反应力场,模拟了纯晶体的CL-20以及CL-20/DNT、CL-20/DNB和CL-20/MDNT 3种共晶的冲击压缩过程,结果表明。

(1)模拟结果表明,CL-20与DNT、DNB和MDNT共晶都有一定程度的降低冲击感度的作用,3种共晶的冲击感度顺序为CL-20/MDNT>CL-20/DNB>CL-20/DNT。

(2)低冲击速度下,CL-20共晶首先发生聚合反应,CL-20与共晶配体分子间的聚合反应早于CL-20分子间的聚合,且反应频次远高于CL-20分子之间聚合。

(3)在冲击波作用下,3种共晶的反应均是从CL-20分解开始,且CL-20的分解速度比DNT、DNB和MDNT快。在 $3\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击速度下,CL-20发生初步反应时,DNT、DNB和MDNT分子还未反应,CL-20初步分解后的主体以及产物会进一步与DNT、DNB、MDNT结合,降低CL-20反应中间产物的浓度,从而达到降感的作用。在 $4,5\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击条件下,CL-20中的环状骨架结构遭到破坏,发生C—N键断裂,直接生成 $\text{N}_2$ 等产物。

#### 参考文献:

- [1] LARA O F, ESPINOSA P G. Cocrystals definitions[J]. *Supramolecular Chemistry*, 2007, 19(8): 553-557.
- [2] SULTAN M, WU Jun-ying, HAQ I U, et al. Recent progress on synthesis, characterization, and performance of energetic cocrystals: A review[J]. *Molecular*, 2022, 27, 4775.
- [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): 9122-9125.
- [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] 宋小兰, 王毅, 宋朝阳, 等. CL-20/DNT共晶炸药的制备及其性能研究[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(1): 23-27.  
SONG Xiao-lan, WANG Yi, SONG Zhao-yang, et al. Preparation of CL-20/DNT cocrystal explosive and study on its performance[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(1): 23-27.
- [7] LIU Ke, ZHANG Gao, LUAN Jie-yu, et al. Crystal structure, spectrum character and explosive property of a new cocrystal CL-20/DNT[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1110, 91-96.
- [8] 王玉平, 杨宗伟, 李洪珍, 等. CL-20/DNB共晶炸药的制备与表征[J]. *含能材料*, 2013, 21(4): 554-555.  
WANG Yu-ping, YANG Zong-wei, LI Hong-zhen, et al. Preparation and characterization of CL-20/DNB eutectic explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 554-555.
- [9] 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*, 2014, 39(4): 590-596.
- [10] ANDERSON, STEPHEN R, DUBE, et al. Promising CL-20-based energetic material by cocrystallization[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(5): 783-788.
- [11] 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 dynamics simulation on thermal decomposition mechanism of CL-20 with different polymorphs[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2014, 34(2): 188-194.
- [12] 宋清官, 张蕾, 莫则尧. 典型笼状含能材料晶体早期冲击反应的从头算分子动力学模拟[J]. *含能材料*, 2023, 31(3): 286-294.  
SONG Qing-guan, ZHANG Lei, MO Ze-yao. Reaction initiation mechanism of caged energetic crystals under shock compression from *ab initio* molecular dynamics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(3): 286-294.
- [13] REN Chun-xing, LIU Han, LI Xiao-xia, et al. Decomposition mechanism scenarios of CL-20 co-crystals revealed by ReaxFF molecular dynamics: similarities and differences[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(5): 2827-2840.
- [14] REN Chun-xing, LI Xiao-xia, GUO Li. Chemical Insight on decreased sensitivity of CL-20/TNT cocrystal revealed by ReaxFF MD simulations[J]. *J Chem Inf Model*, 2019, 59(5): 2079-2092.
- [15] 刘海, 李毅, 马兆侠, 等. 定常冲击波作用下六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)/奥克托今(HMX)含能共晶初始分解机理研究[J]. *物理化学学报*, 2019, 35(8): 858-867.  
LIU Hai, LI Yi, MA Zhao-xia, et al. Study on the Initial decomposition mechanism of energetic co-crystal 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaiso-wurtzitane (cl-20)/1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazacy-clooctane (hmx) under a steady shock wave[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2019, 35(8): 858-867.
- [16] 刘海, 李毅, 李俊玲, 等. CL-20/HMX共晶冲击起爆模拟[J]. *爆炸与冲击*, 2020, 40(3): 21-28.  
LIU Hai, LI Yi, LI Jun-ling, et al. Simulations of shock initiation of CL-20/HMX co-crystal[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2020, 40(3): 21-28.
- [17] YANG Zhen, HE Yuan-hang. Pyrolysis of CL20-BTF co-crystal via ReaxFF-Ig reactive force field molecular dynamics simulations[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2016, 29(5): 557-563.
- [18] 张安帮, 朱元强, 苏鸿, 等. 分子动力学模拟冲击波加载下CL-20/BTF共晶的分解[J]. *化学研究与应用*, 2015, 27(4): 477-482.  
ZHANG An-bang, ZHU Yuan-qiang, SU Hong, et al. Molecular dynamic simulation on the decomposition of CL-20/BTF cocrystal under shock loading[J]. *Chemical Research and Application*, 2015, 27(4): 477-482.
- [19] SULTAN M, WU Jun-ying, HAQ I U, et al. A complete thermal decomposition mechanism study of an energetic-energetic CL-20/DNT cocrystal at different extreme temperatures by using ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1269.
- [20] 杨镇, 薛一江, 何远航. CL-20/DNB共晶的热感度分子动力学

- 研究[J]. 化学学报, 2016, 74(7): 612-619.
- YANG Zhen, XUE Yi-jiang, HE Yuan-hang. Thermal Sensitivity of CL-20/DNB co-crystal research via molecular dynamics simulations[J]. *Acta Chim. Sinica*, 2016, 74(7): 612-619.
- [21] 杨镇, 刘海, 何远航. 飞秒激光烧蚀含能材料的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2016, 32(8): 1977-1982.
- YANG Zhen, LIU Hai, HE Yuan-hang. Molecular dynamics simulations of femtosecond laser ablation of energetic materials[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(8): 1977-1982.
- [22] 苗瑞珍, 刘伟帅, 王建, 等. CL-20/DNB 共晶高温热解的 ReaxFF 反应分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2016, 24(2): 111-117.
- MIAO Rui-zhen, LIU Wei-shuai, WANG Jian, et al. ReaxFF Reactive molecular dynamics simulations of thermal decomposition under high temperature for CL-20/DNB cocrystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(2): 111-117.
- [23] BOLOTINA N B, HARDIE M J, SPEER R L, et al. Energetic materials: Variable-temperature crystal structures of  $\gamma$ - and  $\epsilon$ -HNIW polymorphs[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2004(5): 37.
- [24] LIU Ke, ZHANG Gao, LUAN Jie-yu, et al. Crystal structure, spectrum character and explosive property of a new cocrystal CL-20/DNT[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1110(15): 91-96.
- [25] 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*, 2014, 39(4): 590-596.
- [26] ANDERSON, STEPHEN R, DUBE, et al. Promising CL-20-based energetic material by cocrystallization[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(5): 783-788.
- [27] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, VAN GUNSTEREN W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684-3680.
- [28] HOOVER W G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. *Physical Review A*, 1985, 31(3): 1695-1697.
- [29] HEIM A J, GERMANN T C, KOBER E M, et al. Molecular dynamics simulations of detonation instability[J]. *Physical Review E*, 2008, 78(4): 046710.
- [30] 经福谦. 实验物态方程导引[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 197-198.
- JING Fu-qian. Introduction to experimental equation of state[M]. Beijing: Science Press, 1999: 197-198.
- [31] BUDZIEN J, THOMPSON A P, ZYBIN S V, et al. Reactive molecular dynamics simulations of shock through a single crystal of pentaerythritol tetranitrate[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(40): 13142-13151.
- [32] 李维新. 一维不定常流与冲击波[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 212-215.
- LI Wei-xin. One-dimensional unsteady flow and shock wave[M]. Beijing: Defense Industry Press, 2003: 212-215.
- [33] CHEN Lang, PI Zheng-di, LIU Dan-yang, 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.
- [34] 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]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(35): 11005-11013.

## Reaction Molecular Dynamics Simulations of CL-20 Energetic Co-crystal under Shock

WU Jun-ying, FANG Hui-xuan, SHANG Yi-ping, LI Jun-jian, WANG Jian-yu, CHEN Lang

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

**Abstract:** Co-crystal technology is one of the effective methods to reduce the sensitivity of CL-20. Studying the chemical reaction of CL-20 co-crystal under shock is helpful to understand the shock reaction mechanism of CL-20 co-crystal, which is of great significance to the safety evaluation and analysis of explosives. In this study, the molecular dynamics method of ReaxFF-Ig reaction force field and the non-equilibrium loading method were used to simulate the shock compression process of CL-20/DNT, CL-20/DNB and CL-20/MDNT co-crystals at 2-5 km·s<sup>-1</sup> shock velocity. The thermodynamic evolution characteristics, initial chemical reaction path and product information of energetic co-crystals after shock are obtained and compared with those of CL-20. It's discovered that the three co-crystals of CL-20/DNT, CL-20/DNB and CL-20/MDNT have a certain degree of shock sensitivity reduction, and the order of shock sensitivity of the three co-crystals is CL-20/MDNT>CL-20/DNB>CL-20/DNT. The decomposition reaction of the three co-crystals all starts from the decomposition of CL-20, and the decomposition rate of CL-20 is faster than that of DNT, DNB and MDNT. At the shock velocity of 2 km·s<sup>-1</sup>, the polymerization reaction of CL-20 co-crystal occurs first. The polymerization reaction between CL-20 and co-crystal ligand molecules is earlier than that between CL-20 molecules, and the reaction frequency is much higher than that between CL-20 molecules. At the shock velocity of 3 km·s<sup>-1</sup>, the N—N and C—N bonds of CL-20 are first broken, and the cage structure is destroyed. At the same time, NO<sub>2</sub> is generated. NO<sub>2</sub> generated by the initial bond breaking of CL-20 further combines with the eutectic ligand molecules DNT, DNB and MDNT to reduce the concentration of the intermediate products of CL-20 reaction, so as to achieve the desensitization effect. At the shock velocity of 4 or 5 km·s<sup>-1</sup>, the ring skeleton structure in CL-20 is directly destroyed, the C-N bond is broken, generating small molecular fragments, including N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and other products.

**Key words:** energetic co-crystal; reaction force field; molecular dynamics; shock wave; reaction mechanism

**CLC number:** TJ55; O382

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023159

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China(No. 11832006)

(责编: 姜梅)