

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-17

异伍兹烷衍生物高温热分解规律分子动力学模拟

甘强, 张文博, 王亚军, 梁琳, 任姝, 李根, 何佳峻, 冯长根

(北京理工大学爆炸科学与安全防护全国重点实验室, 北京 100081)

摘要: 异伍兹烷衍生物是当前最具潜力的笼形含能化合物之一, 为了系统研究异伍兹烷衍生物的高温热分解规律, 明确其爆轰机理, 研究采用 ReaxFF-Ig 反应性力场和分子动力学方法, 对 3 种典型异伍兹烷衍生物 ϵ -六硝基六氮杂异伍兹烷(ϵ -CL-20)、4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环十二烷(TEX)和 4,10-二叠氮甲基-2,6,8,12-四硝基六氮杂异伍兹烷(BATNIW)进行高温热分解研究。结果表明, 脱硝基和开环是 3 种衍生物的主要初始反应, 其中开环反应集中在五元环 C—N 键或 C—O 键。不同温度下热分解终产物中 CO₂ 和 H₂ 含量差异较大, 3000 K 以上 N₂ 含量接近。3 种衍生物中, BATNIW 热分解生成 N₂ 速度最快、产量最高; TEX 热分解易生成团簇, 生成特征产物乙二醛。3 种衍生物热分解活化能排序为 TEX>BATNIW> ϵ -CL-20, 说明 TEX 稳定性最好。研究初步揭示了 3 种异伍兹烷衍生物分子结构与热分解规律的内在联系。

关键词: 异伍兹烷衍生物; 六硝基六氮杂异伍兹烷; 热分解; 分子动力学方法; ReaxFF-Ig 反应性力场

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024063

0 引言

笼形含能化合物张力能大、堆积密度高, 是最富潜力的含能化合物之一, 其中以 CL-20^[1] 为代表的异伍兹烷衍生物是一类重要的笼形化合物。Patil 等^[2] 最早发现 N—NO₂ 键断裂是 CL-20 热分解初始反应的速率控制步骤, 随着温度的升高热分解产物中 NO/NO₂ 的比值逐渐增大。Turcotte 等^[3] 发现 CL-20 的多步热分解和热分解自催化行为, 检测到多种小分子气体产物, 包括 NO₂、N₂O、NO、CO₂、CO、HCN、HCOOH、HNCO 等。Naik 等^[4] 检测表明, 800 °C 下 CL-20 笼形结构的六元环在热分解产物中可稳定存在, 而五元环发生了开环。另一种异伍兹烷衍生物 TEX 的热分解同样始于 N—NO₂ 键断裂^[5], Stepanov 等^[6] 发现 TEX 首先发生升华, 随后熔化和热分解逐渐占据主导^[7]。当前已有多种衍生物见于报道, 如 BATNIW^[8]、五硝基六

氮杂异伍兹烷异构体^[9] 以及 2,4,6,8,10-(五氟)苄基-2,4,6,8,10-六氮杂-12-氧杂异伍兹烷^[10] 等, 但对异伍兹烷衍生物热分解规律缺乏系统性研究, 其结构与热分解的关联机制尚不明确。

近年来, 分子动力学方法等理论模拟方法在含能材料热分解研究中受到重视。2008 年, Isayev 等^[11] 采用从头算分子动力学模拟, 证明 CL-20 单分子热分解初始反应为 N—NO₂ 键断裂。张力等^[12-13] 基于 ReaxFF 反应性力场, 发现 ϵ -CL-20 和 α -CL-20 (含水或不含水) 的单分子或超晶胞的热分解初始反应均为 N—NO₂ 键断裂。Ren 等^[14] 提出 N—NO₂ 键和 C—N 键断裂主导了凝聚态 β -CL-20 的初始热分解, 反应产物包括各种小分子气体与六元环结构, 与实验结果一致。Wang 等^[15-16] 采用 ReaxFF-Ig 力场计算表明, ϵ -CL-20 初始密度越大则分解反应速率越高, 且更易形成团簇, 而提高温度将促使 CL-20 骨架更早、更快裂解, 并增大水和 N₂ 生成速率。Xiang 等^[17] 采用从头算分子动力学模拟, 也发现 N—NO₂ 键断裂是 TEX 热分解的主要初始反应。Yang 等^[18] 计算发现, 不同高温下 TEX 的初始分解路径均为 N—NO₂ 键先断裂, 随后邻位 C—O 键断裂导致开环; 较低温度下不易产生团簇, 而高温下反应前期快速生成团簇, 随后迅速分

收稿日期: 2024-02-25; 修回日期: 2024-04-01

网络出版日期: 2024-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(22275018), 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: 甘强(1984-), 男, 讲师, 主要从事含能材料和火工技术理论研究。e-mail: ganqiang@bit.edu.cn

引用本文: 甘强, 张文博, 王亚军, 等. 异伍兹烷衍生物高温热分解规律分子动力学模拟[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024063.

GAN Qiang, ZHANG Wen-bo, WANG Ya-jun, et al. Molecular Dynamics Simulation on the High Temperature Thermal Decomposition of Derivatives of Isowurtzitane[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024063.

解。宋清官等^[19]计算发现冲击作用下空间自由度适中的异构笼状骨架提升含能材料的结构稳定性, 延迟冲击反应发生时间, 降低冲击波敏感度。已有研究基于反应性力场的分子动力学方法在较大尺度考察异伍兹烷衍生物热分解反应规律, 但未深入研究异伍兹烷含能衍生物分子结构对初始热分解的影响规律。

笼型含能材料结构复杂, 除引发键外, 笼型骨架的化学键断裂顺序、产物的分布规律、团簇的形成和分解等都与其热稳定性和热分解规律密切相关, 不同温度下反应特性也有不同, 有必要开展系统性研究以深入揭示其构效关系。研究以 ϵ -CL-20、TEX 和 BATNIW 3 种典型异伍兹烷衍生物为对象, 分别在 1500、2000、2500、3000、3500 K 下, 基于 ReaxFF-Ig 力场和正则系

综(NVT)进行高温分子动力学模拟, 分析其初始反应位点分布、热分解产物分布规律, 比较 3 种衍生物的热分解活化能, 重点探讨其初始反应位点, 希望有助于阐明异伍兹烷衍生物热分解机制。

1 模型与计算方法

自剑桥晶体数据中心取得 ϵ -CL-20、TEX 和 BATNIW 单晶数据^[8, 20, 21], 分别在 3 个方向上扩展 $5 \times 4 \times 3$ 倍, $6 \times 6 \times 5$ 倍以及 $2 \times 7 \times 3$ 倍, 得到含 240 个 ϵ -CL-20 分子(8640 个原子)、360 个 TEX 分子(8640 个原子)以及 168 个 BATNIW 分子(7056 个原子)的超晶胞。3 种化合物分子结构与超晶胞如图 1 所示, TEX 分子骨架中引入 O 原子, BATNIW 在 CL-20 基础上将六元环连接的两个硝基替换为叠氮甲基。

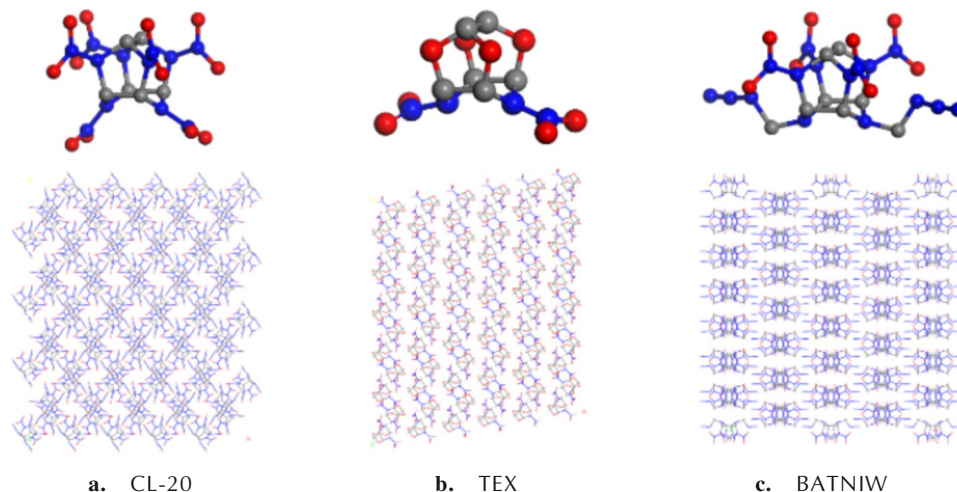


图 1 3 种异伍兹烷衍生物的分子结构与超晶胞模型

Fig.1 Molecular structures and supercell models of three derivatives of isowurtzitane

采用大规模原子/分子并行模拟程序(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, LAMMPS)^[22]以及 ReaxFF-Ig 力场^[23]进行分子动力学计算。由于 ReaxFF-Ig 力场主要适用于黑索今、奥克托今和三胺基三硝基苯等少数几种含能分子, 对该力场对于 3 种异伍兹烷衍生物的适用性进行验证。同时与近年报道的 ReaxFF2018^[24]力场计算结果对比, 选出较为合适的力场, 研究首先采用共轭梯度算法^[25]进行能量最小化, 获取 0 K 下优化后的超晶胞。通过麦克斯韦-玻尔兹曼分布^[26]为原子赋予初始速度, 在 NVT 系综下运行 10 ps, 随后在 NPT 系综下运行 15 ps, 获得弛豫后的超晶胞。在弛豫过程中采用周期性边界条件, 时间步长均为 0.1 fs, 每一步生成一次邻

近原子列表, 取最后 5 ps 轨迹统计超晶胞参数数据。同时, 为验证 ReaxFF-Ig 力场的准确性, 设置弛豫温度与各实验温度^[8, 20-21, 27-28]一致, 对比不同温度下晶胞参数模拟结果与实验值和近年报道的 ReaxFF2018 力场^[24]模拟结果差异性, 得到结果见表 1。由表 1 可见, ReaxFF-Ig 力场与实验值误差一般在 2% 以内, 精度优于 ReaxFF2018 力场, 可较准确描述 3 种异伍兹烷衍生物结构。

为比较 3 种异伍兹烷衍生物的高温热分解动力学差异性, 将优化后的超晶胞分别在模拟爆轰温度(1500~3500 K)下进行 ReaxFF-Ig 反应性力场热分解模拟。采用 NVT 系综和 Berendsen 控温方法^[29], 控温阻尼系数为 10 fs, 模拟时间步长 0.1 fs, 每 500 步输出

表 1 ϵ -CL-20、TEX 与 BATNIW 的晶胞参数模拟结果

Table 1 Simulation results of the cell parameters of ϵ -CL-20, TEX and BATNIW

Compound	Method	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
ϵ -CL-20 (130 K)	ReaxFF-Ig	8.78	12.47	13.26	2.092
	ReaxFF2018	9.09	12.9	13.73	1.887
	Exp ^[20]	8.79	12.48	13.28	2.084
ϵ -CL-20 (300 K)	ReaxFF-Ig	8.85	12.56	13.36	2.045
	ReaxFF2018	9.18	13.04	13.87	1.829
	Exp ^[28]	8.85	12.57	13.39	2.044
TEX (295 K)	ReaxFF-Ig	6.85	7.66	8.84	1.984
	ReaxFF2018	6.99	7.81	9.01	1.873
	Exp ^[21]	6.85	7.66	8.84	1.987
TEX (200 K)	ReaxFF-Ig	6.83	7.63	8.81	2.006
	ReaxFF2018	6.96	7.78	8.98	1.894
	Exp ^[27]	6.84	7.64	8.78	2.008
BATNIW (296 K)	ReaxFF-Ig	21.72	6.06	13.51 ¹⁾	1.877
	ReaxFF2018	22.59	6.31	14.04	1.670
	Exp ^[8]	21.81	6.09	15.23	1.854

Note: a, b, c are the axis length of single crystal, ρ is the density of crystal.

一次原子轨迹,模拟时长 200 ps。采用 VARxMD 软件^[14]和自编程 Python 脚本,基于键级文件和轨迹文件进行反应位点、物种和化学反应分析。

将初始分子首次发生分解直至分子数首次归零的时间段定义为初始反应持续时间。为消除不同超晶胞初始分子数差异的影响,对各类产物的含量和反应频次进行归一化处理,定义分子相对浓度 C_m 如下:

$$C_m = \frac{m}{m_0} \quad (1)$$

式中, m 为超晶胞内该物种分子数, m_0 为初始分子总数。

采用键级对化学键键能进行评估, van Duin 等^[23]提出的 ReaxFF 力场通过公式(2)计算键级:

$$BO_{ij} = BO'_{ij} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_2(\Delta'_i, BO'_{ij}) \cdot f_3(\Delta'_j, BO'_{ij}) \quad (2)$$

式中, BO'_{ij} 为基本键级方程, $f_1 \sim f_3$ 为修正项。

设定含 CHON 元素含能分子通式为 $C_aH_bO_cN_d$, a, b, c, d 分别代表在含能分子中碳、氢、氧、氮的原子个数。氧平衡值往往用每 1 g 炸药内多余或不足的氧的克数来表示,氧平衡计算式为:

$$OB = [c - (2a + b/2)] \times 16/M \quad (3)$$

式中, OB 为氧平衡值, %; 16 为氧的相对原子质量; M 为炸药的相对分子质量, g。

采用一阶指数衰减方程拟合初始分子的热分解速

率^[18, 30], 见公式(4):

$$N(t) = N_0 \cdot \exp[-k_1(t - t_0)] \quad (4)$$

式中, $N(t)$ 为 t 时刻体系内分子数; t_0 为热分解起始时刻; N_0 为初始分子总数; k_1 为热分解速率, ps^{-1} 。根据热分解过程中初始分子数 $N(t)$ 随时间的变化曲线进行拟合, 即可得到热分解速率 k_1 。

根据阿伦尼乌斯方程的指数形式, 反应速率 k_1 与指前因子和活化能有如下关系:

$$\ln(k_1) = \ln(A) - E_a/RT \quad (5)$$

式中, T 为温度, K; A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为理想气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。 $\ln(k_1)$ 与 $1/T$ 呈线性相关, 通过线性拟合计算体系活化能 E_a 。

2 结果与讨论

2.1 初始反应分析

2.1.1 初始断键反应

对不同温度下 ϵ -CL-20、TEX 和 BATNIW 热分解初始反应进行统计, 3 种异伍兹烷衍生物热分解主要初始反应分布情况见图 2。由图 2 可以看出异伍兹烷衍生物热分解主要初始反应以支链脱硝基和骨架开笼反应为主, 这与 Song 等^[31]模拟结果一致。如图 2a 所示, 1500~3500 K 下 ϵ -CL-20 的热分解初始反应由 N—NO₂ 键断裂主导, 与已报道热分解实验^[2]和模拟结果^[32]相符。开环反应在初始反应中占比超过 30%, 开环反应也是 CL-20 热分解主要初始反应之一^[14], 其他反应如生成团簇等占比不足 5%, 各类反应占比随温度升高无显著变化。为明确开环反应位点, 将 ϵ -CL-20 骨架化学键分为 5 类。如图 3a 所示, C(1)—N(2) 和 C(2)—N(2) 的断裂在 ϵ -CL-20 的初始开环反应中占比 90% 以上, 即五元环 C—N 键断裂主导了初始开环反应, 尤其是更靠近六元环的 C(1)—N(2) 键, 而六元环 C(1)—N(1) 键不易分解。此外, 异伍兹烷骨架中的 C—C 键(C(1)—C(1) 和 C(2)—C(2)) 极少参与 ϵ -CL-20 分解的初始反应。随着温度升高, C(1)—N(2) 和 C(2)—N(2) 占比下降而 C(1)—N(1) 占比上升, 随着温度的升高, 六元环稳定性显著降低并参与初始反应。

相较于 CL-20, TEX 分子结构最显著特点是骨架中引入 O 原子, 凝聚态 TEX 热分解通常伴随着升华和熔化现象^[33], 热分解过程复杂。由图 2b 可见, TEX 热分解初始反应中开环反应占比最高, 与 ϵ -CL-20 显著不同。随着温度的升高, 骨架开环反应占比从 68% 逐

步降低至 59%, 脱硝基反应占比在 3000 K 时达到峰值, 团簇生成等反应随着温度升高占比逐步提升, 高温下更容易生成团簇。如图 3b 所示, 五元环的断键主导了 TEX 的开环反应, 与 ϵ -CL-20 类似; TEX 的开环反应以 C-O 键断裂为主, 占总开环反应 96% 以上, 随着温度的升高 C1-O 键断裂占比有所降低, 远离硝基的 C2-O 断键反应占比升高。

在 CL-20 结构基础上, BATNIW 将六元环连接的两个硝基替换为叠氮甲基。从图 2c 可见, BATNIW 初始反应中脱硝基比例最高、开环反应次之; 而叠氮甲基裂解等反应在初始反应中占比不超过 10%, 证明该基团具有良好的热稳定性。随着温度的升高, 脱硝基占比有所降低, 开环反应占比有所上升。如图 3c 所示, BATNIW 热分解的初始开环反应由五元环 C-N 键断

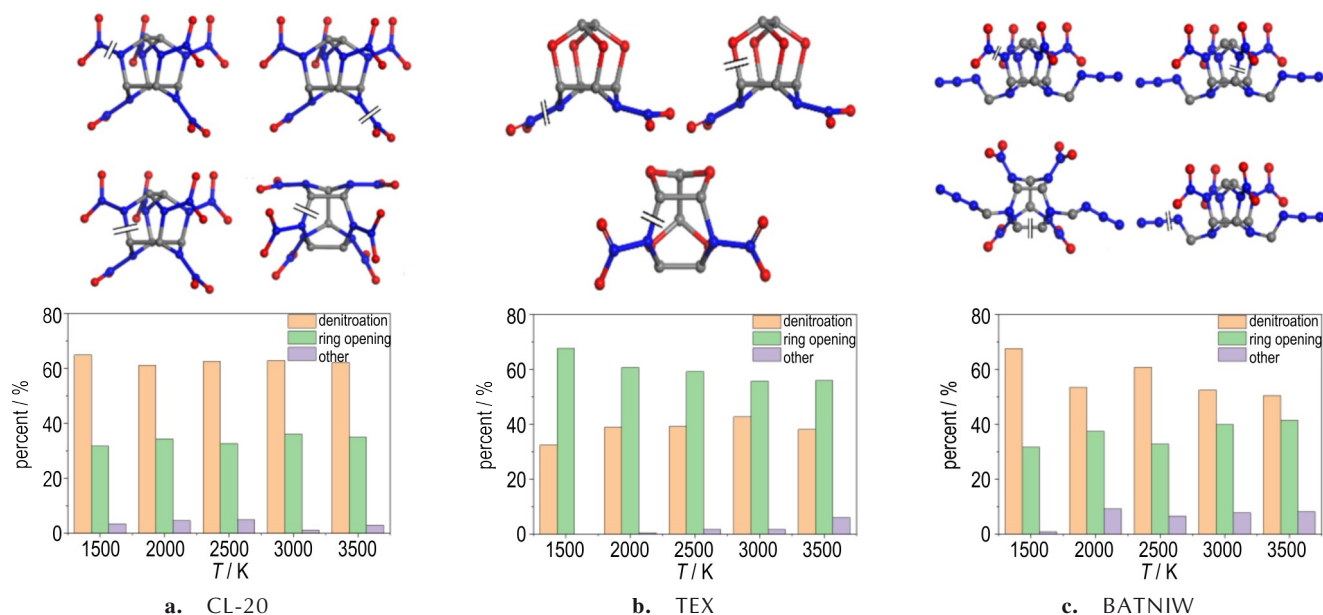


图 2 ϵ -CL-20、TEX 和 BATNIW 热分解初始断键位置及初始反应分布

Fig.2 Initial breaking position and initial reaction distribution of thermal decomposition of ϵ -CL-20, TEX and BATNIW

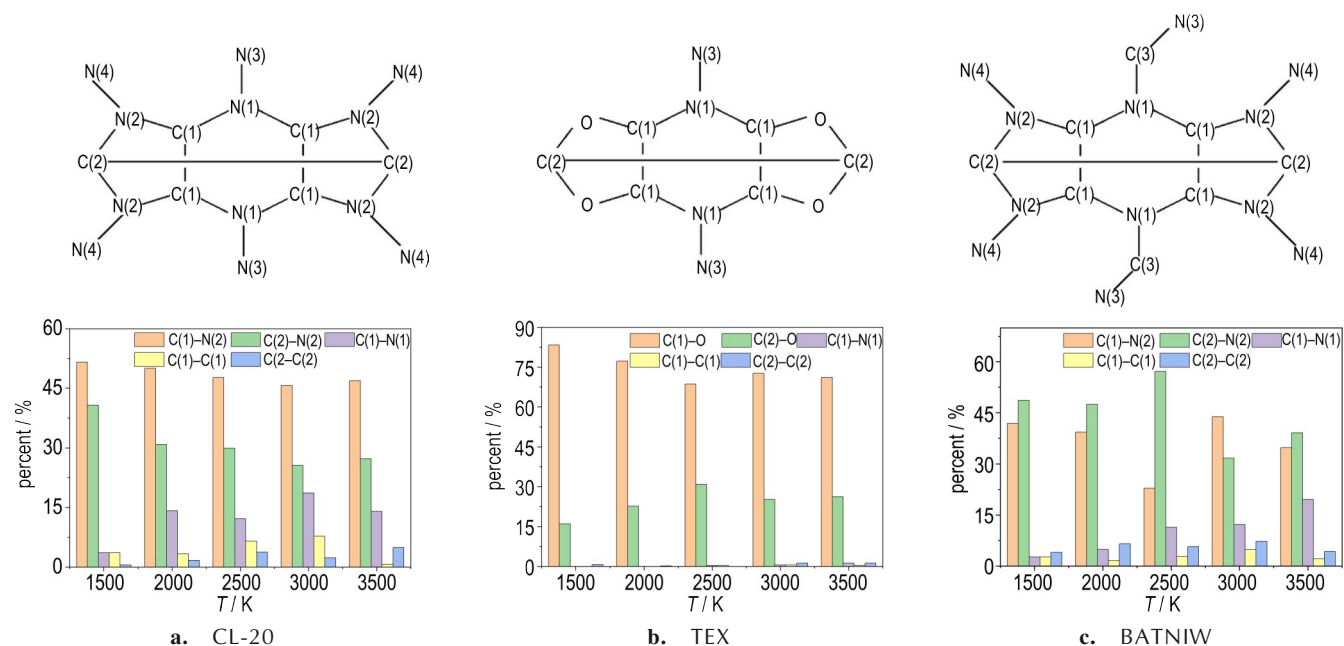


图 3 ϵ -CL-20、TEX 和 BATNIW 骨架化学键种类及其在初始开环反应中占比

Fig.3 Types of skeleton chemical bonds and their proportion in the initial ring opening reaction of ϵ -CL-20, TEX and BATNIW

键(C(1)—N(2)和C(2)—N(2))主导,与 ϵ -CL-20和TEX相似。随着温度的升高,六元环C(1)—N(1)键的断裂在初始开环反应中占比逐渐提升,而C—C键(C(1)—C(1)和C(2)—C(2))断裂在初始反应中占比始终很低。

已有单分子热解研究^[2,5]表明,1500 K下N—NO₂键断裂是 ϵ -CL-20和TEX热分解最主要的初始反应,超过1500 K高温会发生HONO消除^[32]、直接碎片化^[34]、NO₂夺氧^[14]和团簇聚合等反应。从图2可见, ϵ -CL-20与BATNIW的热分解初始反应均由脱硝基反应主导,而TEX开环反应占比更高,表现出明显差异性。研究在3种衍生物超晶胞的热分解模拟中并未直接观察到生成HONO的H转移反应以及HONO的消除反应和直接碎片化反应,这可能是由于上述反应的中间产物被分子间反应消耗,阻断了上述分解路径。

2.1.2 键级分析

为进一步分析异伍兹烷衍生物初始开环位置差异原因,研究统计了3种异伍兹烷在300 K下弛豫后分子内各化学键键级。键级与键能直接相关,键级越大表明该化学键键能越高,化学键越稳固^[35]。从表2可见,在 ϵ -CL-20和BATNIW的C—N键中,六元环的C(1)—N(1)键级最高,五元环C(1)—N(2)键级最低,表明骨架中五元环C—N键键能更低,易发生断裂;TEX的五元环中,更靠近硝基的C(1)—O键级低于C(2)—O键,表明C(1)—O键更易断裂,该结果与3种异伍兹烷衍生物初始开环反应分布相符(图3)。C—O键的解离是TEX笼形结构的初始反应之一,与文献^[18]结果一致。在 ϵ -CL-20的两类N—NO₂键中,N(1)—N(3)键级略低于N(2)—N(4)键,表明六元环N—NO₂键能低于五元环N—NO₂键,与Molet等^[36]通过从头算方法得出的结论一致,与Okovytyy等^[32]通过密度泛函理论计算的CL-20单分子键能结果相反,推测是CL-20分子间相互作用的结果。如图4所示, ϵ -CL-20脱五元环硝基的比例总是高于六元环硝基,这一优势主要来自于CL-20五元环连接了更多的硝基,1500 K下六元环硝基断裂数量小于五元环硝基的2倍,五元环硝基更不稳定与初始键级结果一致,在2500 K以上的高温,CL-20快速分解,六元环五元环连接的硝基都发生断裂。异伍兹烷衍生物中,靠近硝基的键更容易断裂导致骨架开环。由于TEX仅有六元环硝基,BATNIW仅含五元环硝基,因此对这两种衍生物不做进一步分析。

表2 3种异伍兹烷衍生物各化学键键级平均值

Table 2 The average value of bond order of three derivatives of isowurtzitane

Compound	Bond	Bond order	Standard deviation
ϵ -CL-20	C(1)—N(1)	0.894	0.007
	C(1)—N(2)	0.823	0.021
	C(2)—N(2)	0.896	0.009
	C(1)—C(1)	1.075	0.029
	C(2)—C(2)	1.000	0.017
	N(1)—N(3)	0.830	0.003
TEX	N(2)—N(4)	0.842	0.008
	C(1)—O	0.912	0.007
	C(2)—O	0.961	0.003
	C(1)—N(1)	0.921	0.004
	C(1)—C(1)	1.076	0.005
	C(2)—C(2)	0.966	0.006
BATNIW	N(1)—N(3)	0.838	0.004
	C(1)—N(2)	0.840	0.014
	C(2)—N(2)	0.894	0.010
	C(1)—N(1)	0.949	0.003
	C(1)—C(1)	1.035	0.014
	C(2)—C(2)	1.017	0.022
	N(1)—C(3)	0.964	0.006
	N(2)—N(4)	0.832	0.008

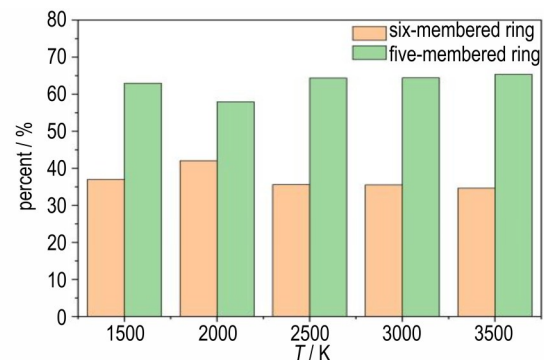


图4 不同温度下 ϵ -CL-20五元环和六元脱环硝基占比

Fig. 4 Proportion of ϵ -CL-20 five-membered ring and six-membered decyclized nitro at different temperatures

2.2 热分解产物分析

2.2.1 终产物分析

硝胺类炸药热分解终产物一般包括N₂、H₂O、CO₂和H₂等小分子和其它多碳残余物^[37]。2500~3500 K高温下 ϵ -CL-20在200 ps内基本完全反应, ϵ -CL-20热分解主要产物分布见表3,其结果与爆轰实验结果^[38]基本相符。除H₂外,各温度下小分子气体产物总数略低于实验数据,这可能是由于模拟和实验时间尺度差

表3 高温下 ϵ -CL-20 热分解产物含量Table 3 The content of thermal decomposition products of ϵ -CL-20 at high temperature

Thermal decomposition conditions	Number of products			
	N ₂	CO ₂	H ₂ O	H ₂
2500 K	5.46	3.21	1.77	0.16
3000 K	5.35	2.84	1.61	0.33
3500 K	5.23	2.51	1.56	0.28
Detonation experiment ^[38]	5.61	3.60	2.31	0.27

Note: Normalized according to the initial number of molecules in supercell.

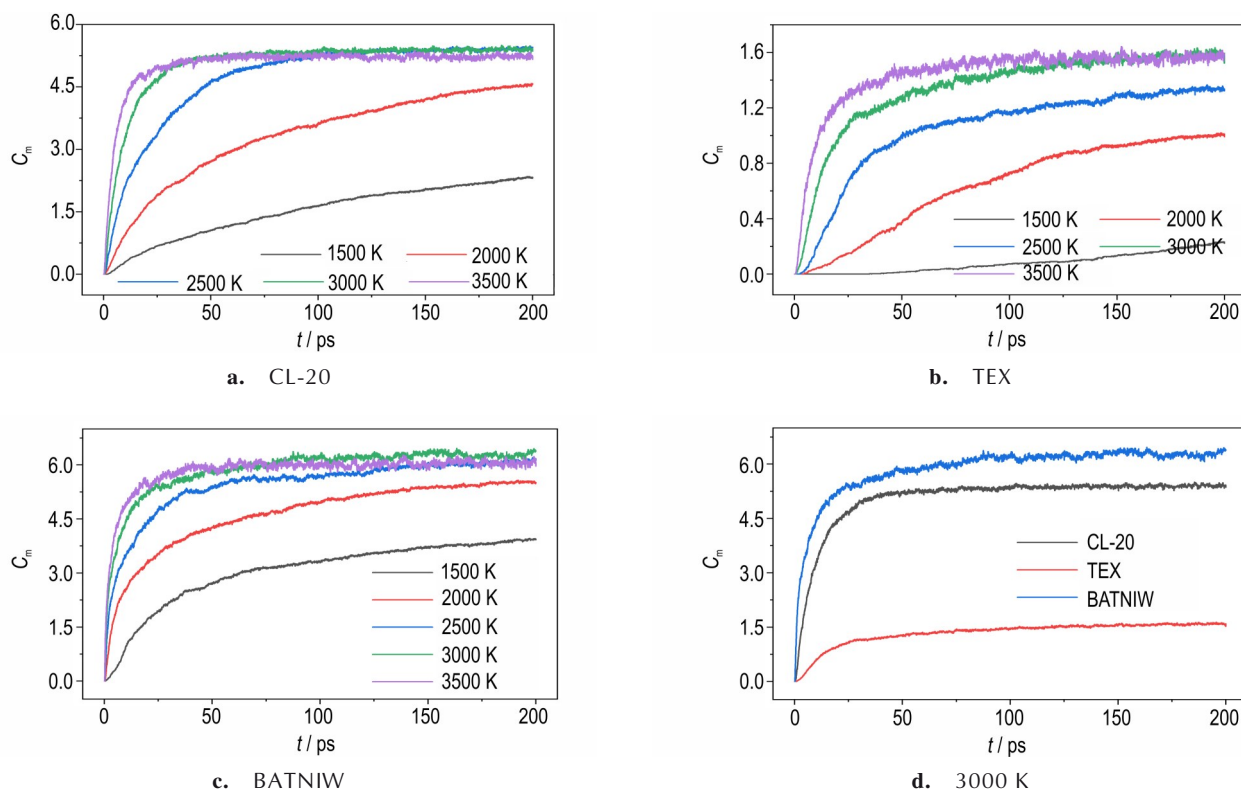
异导致, Ren 等^[14]在 β -CL-20 热分解模拟研究中也发现类似现象。

一般而言, 热分解温度越高产物越早达到平衡。由图 5a~c 可见, 在 1500~2000 K 下, ϵ -CL-20、TEX 和 BATNIW 在 200 ps 内 N₂ 的含量均未达到稳定, 表明此温度下热分解反应不完全。相较于 ϵ -CL-20 和 TEX, 3000 K 下 BATNIW 的 N₂ 产量最大, 生成速率最快 (图 5d), 可能是因为 BATNIW 分子中氮原子比例最高 (38.10%), 且其独有的叠氮甲基可发生反应 ($\text{CH}_2\text{N}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{N} + \text{N}_2$) 直接生成 N₂。随着温度升高, BATNIW 生成 N₂ 主要途径也由叠氮甲基分解变为其它小分子

反应。叠氮甲基的引入直接提升了异伍兹烷衍生物的 N₂ 产量和生成速率, 与 1-叠氮甲基偕二硝基甲基 3-硝基苯^[39-40]等的热分解结果类似。

由图 6a~c 可见, 3 种异伍兹烷衍生物的 CO₂ 终含量受温度影响较大, 其中 1500 K 和 2000 K 下未完全反应, 在 2500~3500 K 下温度越高 CO₂ 终产量越低。比较 3000 K 下 CO₂ 分布, TEX 最早生成 CO₂ 并在 20 ps 附近达到峰值, ϵ -CL-20 和 BATNIW 在接近 100 ps 时到达峰值 (图 6d)。相较于其他 2 种衍生物, BATNIW 分子内碳原子含量最多, 但 CO₂ 终产含量最低, 相关反应频次也最低, 可能因为 BATNIW 的氧平衡最差 (-45.42%), 氧原子缺乏。

从图 7a~c 可以看出, 在 1500 K 下 3 种衍生物生成 H₂O 的速率都很低, 温度升高后 H₂O 生成迅速加快。其中 ϵ -CL-20 在 2500 K 下 H₂O 产量最高, 60 ps 附近达到峰值; 2500 K 到 3500 K 下, TEX 中的 H₂O 含量快速增长后保持缓慢增长。相对于 ϵ -CL-20 和 TEX, 3000 K 下 BATNIW 热分解生成 H₂O 最快, 但在 2500 K 至 3500 K 下 H₂O 明显先增后降, 这是因为 N₂、N₂H 夺取 H₂O 的氢原子生成氮氢化合物和羟基自由基, 导致 H₂O 快速消耗。

图5 ϵ -CL-20、TEX 和 BATNIW 热分解过程中 N₂ 含量曲线Fig.5 N₂ content curves during thermal decomposition of ϵ -CL-20, TEX and BATNIW

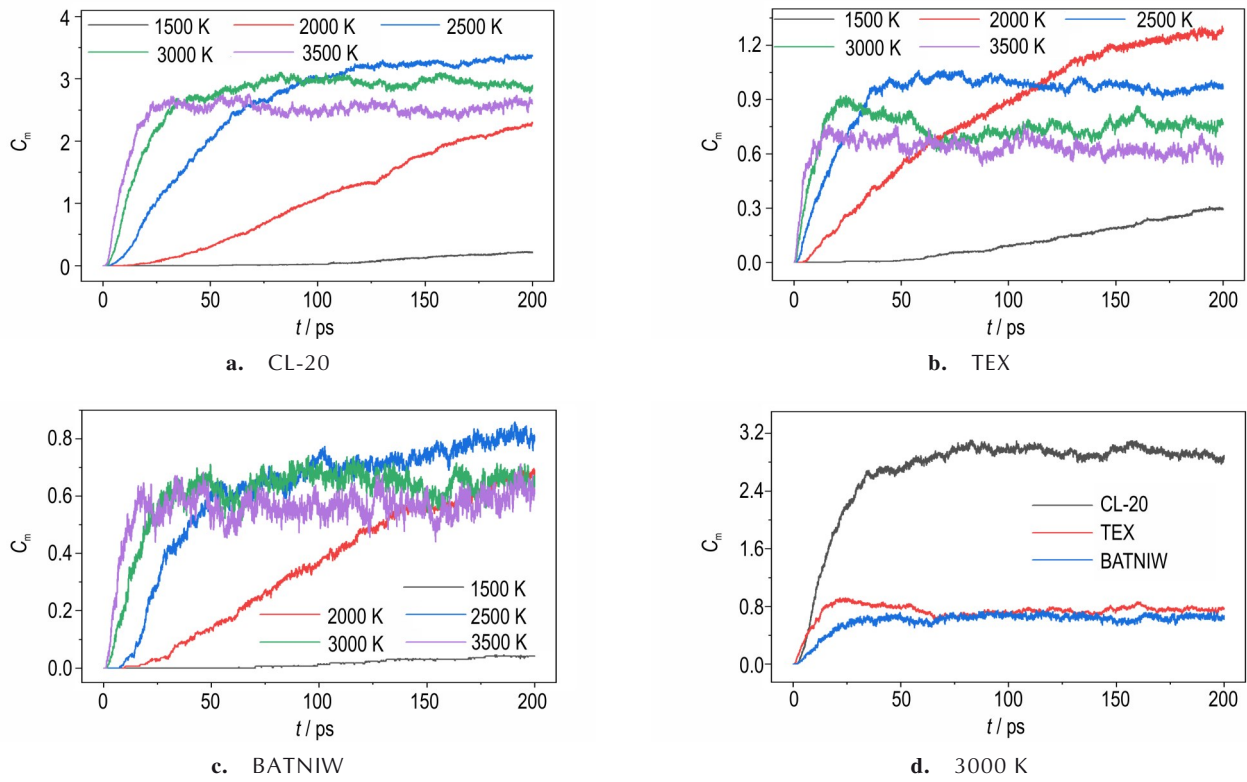


图6 ϵ -CL-20、TEX和BATNIW热分解过程中 CO_2 含量曲线

Fig.6 CO_2 content curves during thermal decomposition of ϵ -CL-20, TEX and BATNIW

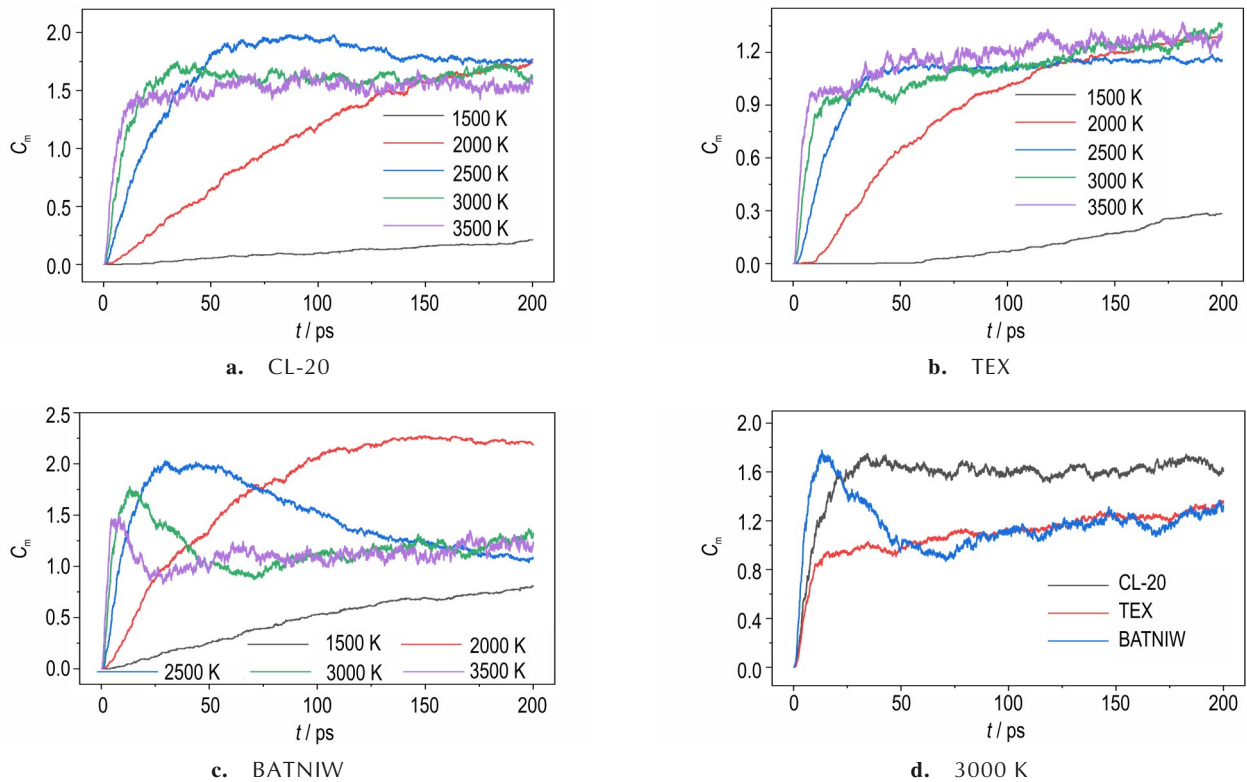


图7 ϵ -CL-20、TEX和BATNIW热分解过程中 H_2O 含量曲线

Fig.7 H_2O content curve during thermal decomposition of ϵ -CL-20, TEX and BATNIW

由图 8 可见, 3 种异伍兹烷衍生物生成 H_2 的含量与分解温度密切相关。1500 K 下 H_2 生成极慢; 当温度越高, H_2 生成越快、终产量越高。相对于 ϵ -CL-20 和 TEX, BATNIW 在 3500 K 下生成 H_2 最快、生成量最大。

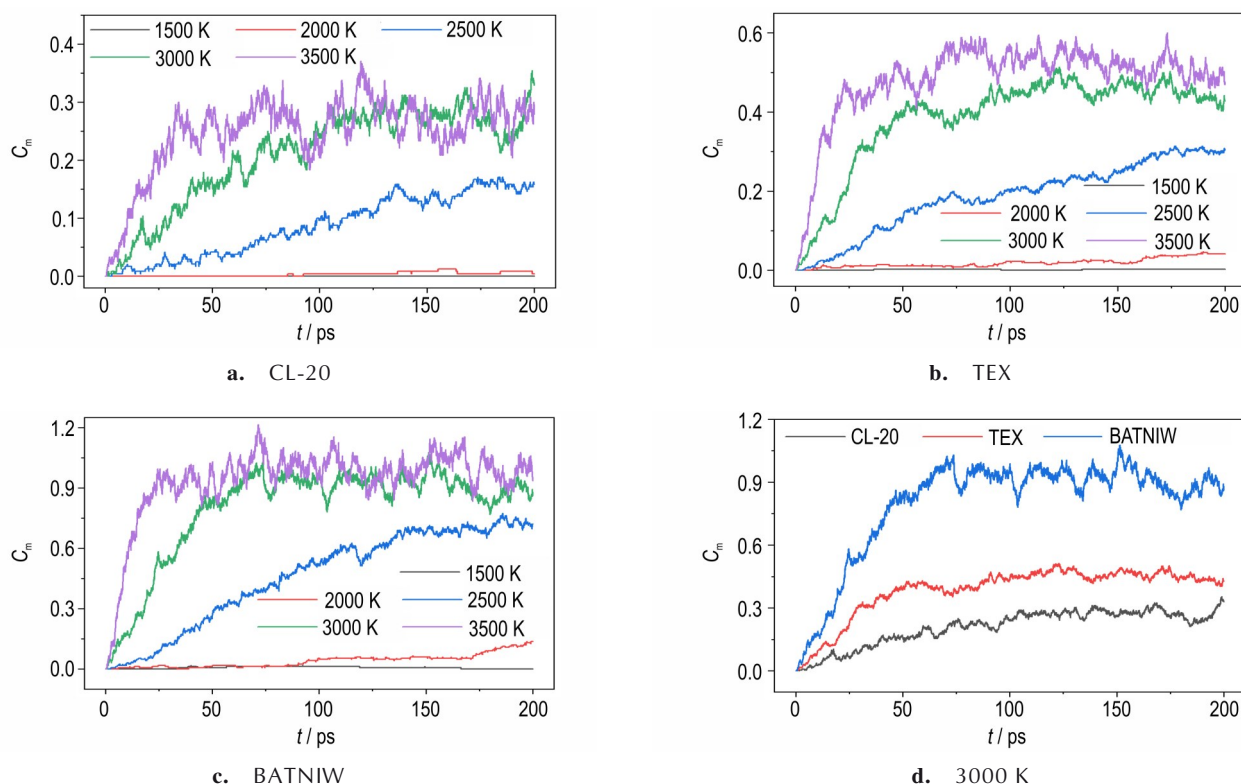


图 8 ϵ -CL-20、TEX 和 BATNIW 热分解过程中 H_2 含量曲线

Fig.8 H_2 content curve during thermal decomposition of ϵ -CL-20, TEX and BATNIW

表 4 ϵ -CL-20、TEX 和 BATNIW 热分解过程中 H_2 和 H_2O 终含量比

Table 4 Final content of H_2 and H_2O during thermal decomposition of ϵ -CL-20, TEX and BATNIW

T/K	Final content ratio of H_2 and H_2O		
	ϵ -CL-20 (-10.96%) ¹⁾	TEX (-42.75%)	BATNIW (-45.42%)
1500	0	0.010	0
2000	0.002	0.032	0.063
2500	0.090	0.264	0.665
3000	0.207	0.317	0.650
3500	0.179	0.364	0.755

Note: 1) Oxygen balance coefficients of three molecules lists in parentheses.

2.2.2 热分解中间产物分析

氮氧化物及其夺氢产物(主要为 HNO、 HNO_2 和 HNO_3)是硝胺类炸药热分解重要的中间产物,尤其是脱硝基产生的 NO_2 。异伍兹烷衍生物生成 NO_2 含量变化主要取决于分子内硝基含量,由图 9a~c 可见,

结合各温度下的 H_2O 、 H_2 产量以及各化合物的氧平衡值(表 4),认为温度和氧平衡共同主导了体系内氢原子的迁移:温度越高,氧平衡越差,则氢原子越倾向于生成 H_2 ,反之则生成 H_2O 。

ϵ -CL-20、TEX 和 BATNIW 均在 0.10 ps 左右最早生成 NO_2 ,证明脱硝基是 3 种异伍兹烷衍生物的早期反应,与初始断键结果(图 2)一致。如图 9d 所示,3000 K 下热分解产物中 NO_2 峰值大小顺序为 ϵ -CL-20>BATNIW>TEX,且硝基含量越多 NO_2 越早到达峰值。推测异伍兹烷衍生物的感受度主要与分子中的硝基含量密切相关,硝基数目越多则越易脱落、化合物感受度也越高^[41]。存在时间最长的氮氧化物是 NO,其中 ϵ -CL-20 产生的 NO 可稳定存在超过 200 ps,可能因为 NO 氧化性较弱。此外,氮氧化物产物中 N_2O 峰值很低,但其存在时间长于含氧量更高的 NO_3 、 N_2O_3 和 N_2O_4 ,这可能是因为 3 种异伍兹烷衍生物氧平衡值均偏低。

3 种笼形化合物中,HNO、HONO 和 HNO_3 的生成主要源于 NO、 NO_2 和 NO_3 的夺氢反应。如表 5~6 所示,HONO 由 NO_2 直接夺氢或 NO_2 与氢自由基结合生成,生成时间最早;HNO 存在时间最长,可能与

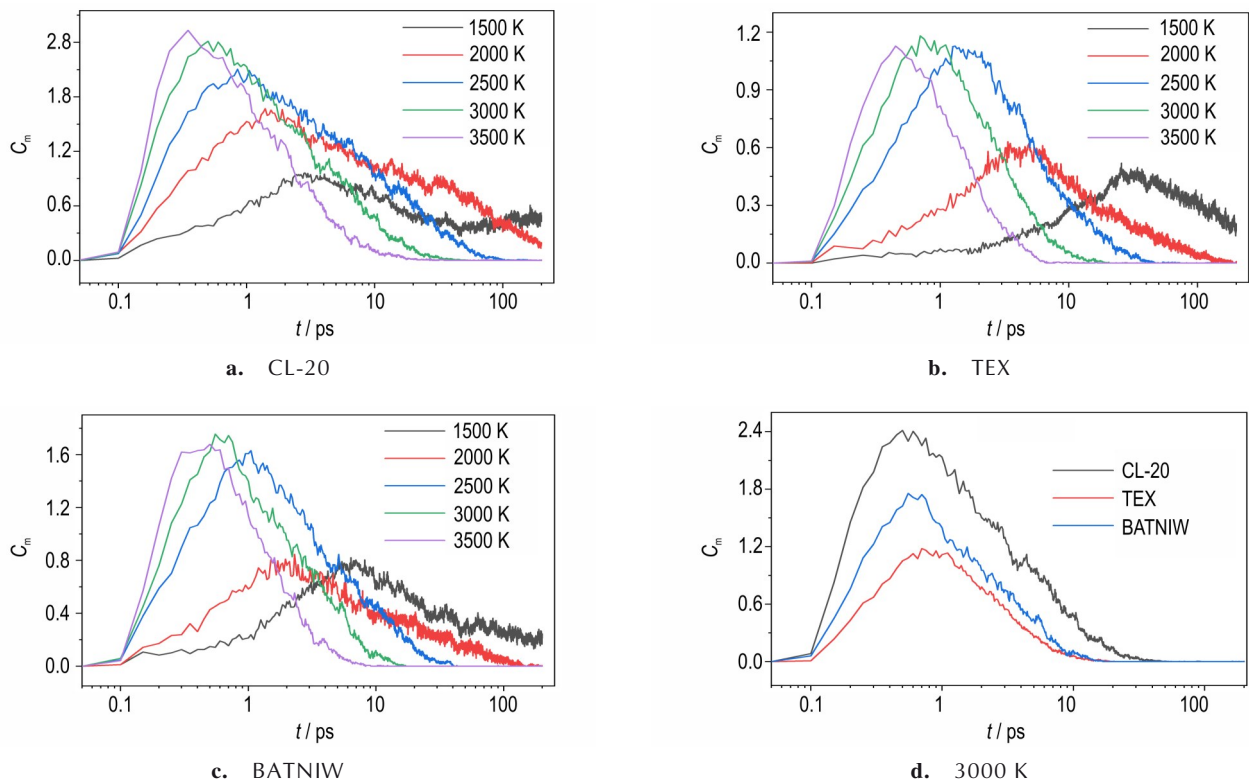


图9 ϵ -CL-20、TEX和BATNIW热分解过程中 NO_2 含量曲线

Fig. 9 NO_2 content curve during thermal decomposition of ϵ -CL-20, TEX and BATNIW

表5 3000 K下三种异伍兹烷衍生物生成HNO、HONO和 HNO_3 的高频反应

Table 5 High frequency reaction of three isowurtzitane derivatives to HNO, HONO and HNO_3 at 3000 K

Initial molecule	Products	High frequency reaction	reaction frequency ¹⁾
ϵ -CL-20	HNO	$\text{H}\cdot + \text{NO}\cdot \rightarrow \text{HNO}$	0.154
	HONO	$\text{H}\cdot + \text{NO}_2\cdot \rightarrow \text{HONO}$	0.117
	HNO_3	$\text{H}\cdot + \text{NO}_3\cdot \rightarrow \text{HNO}_3$	0.071
TEX	HNO	$\text{H}\cdot + \text{NO}\cdot \rightarrow \text{HNO}$	0.103
	HONO	$\text{H}\cdot + \text{NO}_2\cdot \rightarrow \text{HONO}$	0.172
	HNO_3	$\text{H}\cdot + \text{NO}_3\cdot \rightarrow \text{HNO}_3$	0.028
BATNIW	HNO	$\text{H}\cdot + \text{NO}\cdot \rightarrow \text{HNO}$	0.161
	HONO	$\text{H}\cdot + \text{NO}_2\cdot \rightarrow \text{HONO}$	0.220
	HNO_3	$\text{H}\cdot + \text{NO}_3\cdot \rightarrow \text{HNO}_3$	0.179

Note: 1) Normalized according to the initial number of molecules in supercell.

HNO氧含量最低有关。HNO₃通常由NO₃直接夺氢生成,但其峰值低于HONO和HNO,这可能因为:(1)HNO₃本身有强氧化性,在高温下被迅速消耗;(2)高温下NO₂消耗更快,阻碍了NO₂与羟基自由基结合生成HNO₃; (3)NO₃在高温下不稳定^[14],难以通过夺氢生成HNO₃。

吡嗪是异伍兹烷衍生物骨架分解产物之一,据报道在CL-20热分解中出现了吡嗪(C₄H₄N₂)及其衍生物^[4, 14, 32],研究发现在 ϵ -CL-20、TEX和BATNIW的热分解产物中均存在吡嗪(表6)。虽然3000 K下 ϵ -CL-20最早生成吡嗪,但TEX的吡嗪峰值最高、存在时间最长,表明TEX的六元环结构较为稳定,推测可在TEX热分解实验中检测出吡嗪,其生成路径如图10a所示。BATNIW热分解过程中吡嗪总数很少且生成较晚,可能因为六元环与叠氮甲基间的非成环C—N键更加稳定,不易直接生成吡嗪。此外,有研究表明TEX热分解过程中产生醛类物质,但未明确化学结构^[5]。由图11a可以发现,3种异伍兹烷衍生物均可生成乙二醛,其中TEX的乙二醛生成量显著高于 ϵ -CL-20和BATNIW。乙二醛在TEX热分解过程中峰值仅次于NO₂、N₂和CO₂等小分子产物,认为乙二醛可作为TEX的热分解特征产物。TEX热分解过程中乙二醛变化趋势(图11b)与NO₂等中间产物相似,温度越高越早到达峰值、消耗也越快,低于2000 K时可稳定存在超过200 ps。结合化学反应分析,预测乙二醛主要来自TEX骨架的裂解(图10b),而 ϵ -CL-20与BATNIW的骨架中不含氧原子,因此乙二醛产量很低。

表6 3000 K下 ϵ -CL-20、TEX 和 BATNIW 热分解氮氧化物及其夺氢产物、吡嗪产物统计Table 6 Statistics of nitrogen oxides and their hydrogen abstraction products and pyrazine products during the thermal decomposition of ϵ -CL-20, TEX and BATNIW at 3000 K.

product	compound	generated time / ps	depleted time / ps	duration / ps	peak time / ps	peak value
NO ₂	ϵ -CL-20	0.10	46.60	46.50	0.50	2.413
	TEX	0.10	18.95	18.85	0.70	1.180
	BATNIW	0.10	16.75	16.65	0.55	1.756
NO ₃	ϵ -CL-20	0.20	16.90	16.70	1.80	0.329
	TEX	0.30	8.40	8.10	1.70	0.086
	BATNIW	0.30	9.75	7.45	1.20	0.131
NO	ϵ -CL-20	0.20	>200	>200	4.55	0.596
	TEX	0.20	28.40	28.20	2.90	0.294
	BATNIW	0.25	20.00	19.75	2.80	0.452
N ₂ O	ϵ -CL-20	0.30	30.70	30.40	1.55	0.129
	TEX	0.85	17.60	16.75	5.72	0.022
	BATNIW	0.30	11.90	11.60	0.75	0.113
N ₂ O ₃	ϵ -CL-20	0.20	12.50	12.30	1.10	0.146
	TEX	0.55	5.95	5.40	1.90	0.028
	BATNIW	0.25	5.75	5.50	0.95	0.065
N ₂ O ₄	ϵ -CL-20	0.20	9.80	9.60	1.17	0.154
	TEX	0.20	5.00	4.80	1.30	0.047
	BATNIW	0.25	4.45	4.20	1.45	0.065
HNO	ϵ -CL-20	0.45	198.30	197.85	8.80	0.383
	TEX	0.70	36.85	36.15	6.80	0.303
	BATNIW	0.50	25.40	24.90	7.25	0.033
HONO	ϵ -CL-20	0.20	39.90	39.70	3.4	0.388
	TEX	0.25	21.20	20.95	3.05	0.200
	BATNIW	0.30	16.65	16.30	1.70	0.357
HNO ₃	ϵ -CL-20	0.25	29.55	29.30	3.55	0.263
	TEX	0.55	14.60	14.05	2.47	0.075
	BATNIW	0.45	12.40	11.95	2.35	0.202
C ₄ H ₄ N ₂	ϵ -CL-20	0.25	10.75	10.50	16.50	0.050
	TEX	0.40	45.70	45.30	3.35	0.092
	BATNIW	0.45	3.65	3.20	1.55	0.030

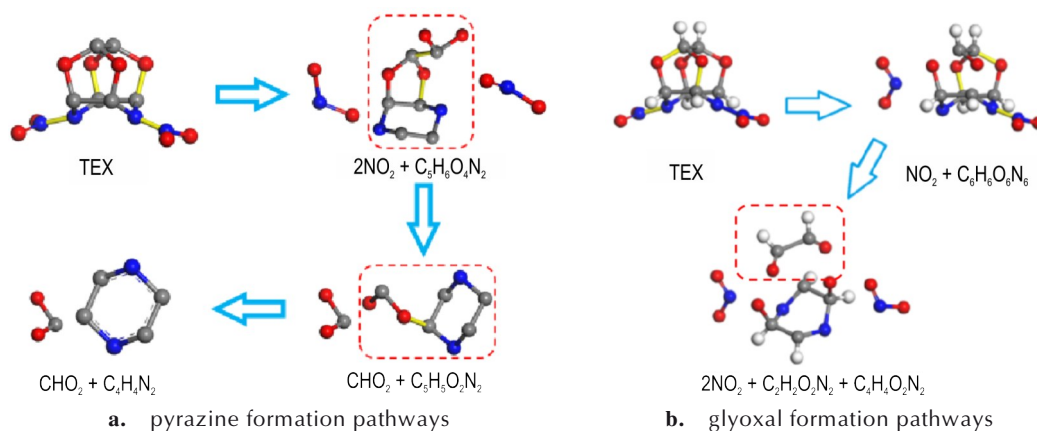


图10 TEX的吡嗪和乙二醛生成路径示意图

Fig.10 Pyrazine and glyoxal formation pathways of TEX

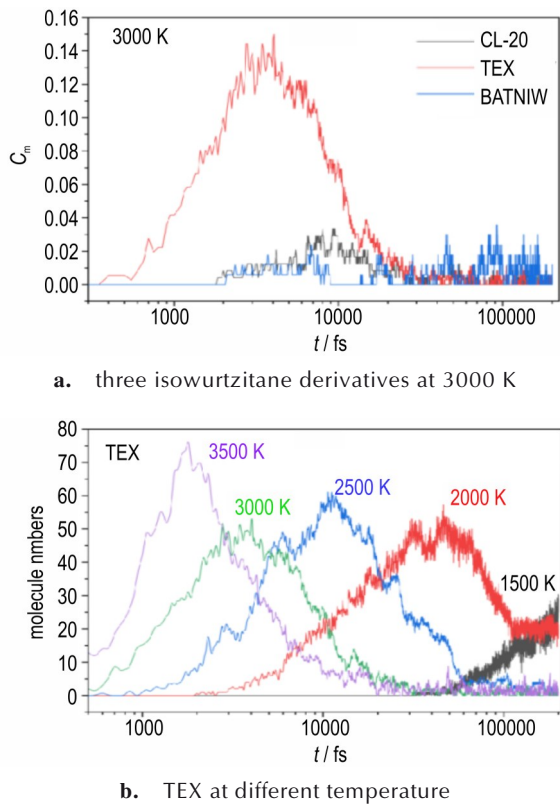


图 11 异伍兹烷衍生物中生成乙二醛的含量变化曲线
Fig. 11 The change curve of glyoxal contents in three isowurtzitane derivatives at 3000 K and the glyoxal content curve of TEX thermal decomposition at different temperatures

2.2.3 热分解团簇分析

团簇是含能化合物热分解的重要产物之一,与含能材料的燃烧和爆轰反应密切相关^[42],团簇中元素相对含量改变可直观地反映团簇组分的变化^[18]。研究将分子量高于初始化合物的分子均视为团簇。3000 K下3种异伍兹烷衍生物热分解所产生团簇中的H/C、O/C和N/C原子比变化曲线见图12。如表7所示,3种异伍兹烷衍生物中团簇数量均随着温度的升高逐步减少,其中 ϵ -CL-20最大团簇出现在2500 K,仅1500 K和2000 K下团簇存在超过200 ps;而TEX和BATNIW的最大团簇出现在3000 K,而各温度下团簇存在时间均超过200 ps。如图12所示,氧平衡较差的TEX和BATNIW生成团簇的H/C和N/C原子比随热分解的进行而快速下降,而O/C原子比基本保持稳定。表明TEX和BATNIW生成的团簇中,氮原子和氢原子逐渐离开团簇,而氧原子和碳原子依然留在团簇中,这将阻碍体系的能量释放和二次分解,最终影响爆轰性能。相比之下, ϵ -CL-20团簇中的H/C和N/C原子数比随热分解的进行而最快达到平衡,但O/C比值

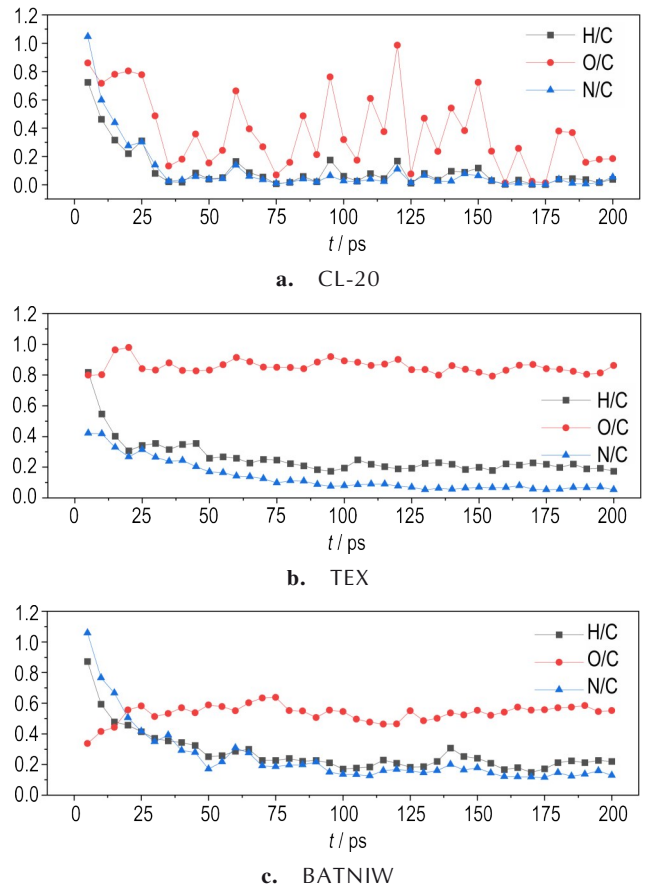


图 12 3000 K下3种异伍兹烷衍生物生成团簇的H/C、O/C和N/C原子比变化曲线

Fig.12 H/C, O/C and N/C atomic ratio curves of clusters of three isowurtzitane derivatives at 3000K

表 7 各体系中团簇的数量最大值、最大分子量和团簇存在时长
Table 7 Maximum number, maximum molecular weight and duration of clusters in each system

compound	T / K	maximum number	maximum molecular weight	duration / ps
ϵ -CL-20	1500	4	1368	>200
	2000	2	1468	>200
	2500	2	1771	60.75
	3000	2	1340	23.98
TEX	3500	1	1331	6.30
	1500	5	1141	>200
	2000	5	1942	>200
	2500	2	4030	>200
BATNIW	3000	2	9257	>200
	3500	2	7339	>200
	1500	4	1727	>200
	2000	1	1749	>200
BATNIW	2500	1	3060	>200
	3000	1	5314	>200
	3500	1	4569	>200

呈现出很大波动。3种含能化合物中,氧平衡越差、反应物稳定性越高,团簇寿命越长、团簇分子量越大,与Wen等^[42-43]结果一致。

2.2.4 热分解动力学分析

据式(1)对 ϵ -CL-20、TEX和BATNIW热分解初始分子数随时间变化的曲线进行拟合,结果见图13,拟合所得反应速率 k_1 见表8。据式(4)对各化合物的活化能进行拟合,见图13。根据式(5)拟合分子数衰减曲线,获得不同温度下的反应速率 k_1 。对分解速率的对数 $\ln(k_1)$ 与 $1000/T$ 进行线性拟合,得到活化能 E_a 。

阿伦尼乌斯方程通常对大范围温度变化或复杂反应适用性较差^[44]。为减小较大温差对公式拟合的准确度影响,选择2000~3500 K范围数据进行拟合分析。由图13可以看出,3种异伍兹烷衍生物活化能的拟合度

在0.92~0.98之间,其中TEX拟合度是最佳,也表明TEX的热分解反应途径比 ϵ -CL-20和BATNIW更简单。由表7可见,3种异伍兹烷衍生物热分解速率随温度增加而增大,温度高于2500 K时 ϵ -CL-20和BATNIW反应速率增幅明显减缓。3种异伍兹烷的热分解活化能分别

表8 3种异伍兹烷衍生物的热分解速率

Table 8 Thermal decomposition rates of three isowurtzitane derivatives

T / K	reaction rate k_1 / ps ⁻¹		
	ϵ -CL-20	TEX	BATNIW
2000	8.08	0.62	9.02
2500	11.67	3.31	14.72
3000	13.49	7.26	17.58
3500	13.63	10.13	18.71

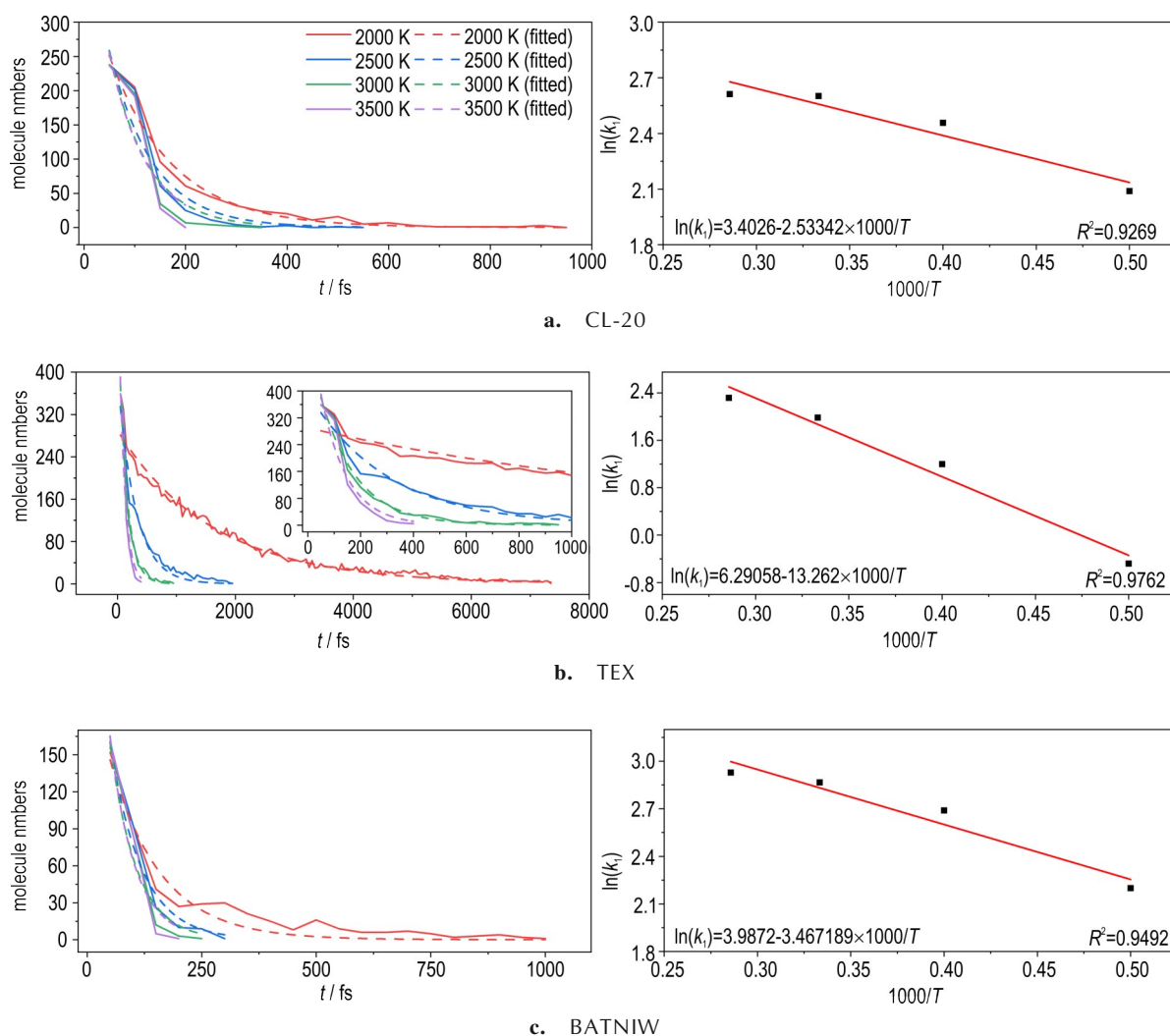


图13 3种异伍兹烷衍生物分子数随时间变化曲线及反应速率拟合方程

Fig.13 The molecular number variation curves of three isowurtzitane derivatives with time and the linear fitting equations of reaction rate

为 $21.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $110.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $28.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明 3 种异伍兹烷高温下热稳定顺序为 $\text{TEX} > \text{BATNIW} > \varepsilon\text{-CL-20}$, $\varepsilon\text{-CL-20}$ 热稳定性最差。已有实验表明, TEX 热分解温度在 $296 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右^[45], BATNIW 、 CL-20 分别为 $179 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $224 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[8], 与本研究结果存在一定差异, 可能是因为模拟温度远高于实验温度, 且升温方式不同。此外, 基于反应性力场计算得到活化能准确性有待进一步验证。

综上所述, 3 种异伍兹烷含能衍生物的热稳定性差异与分子结构差异密切相关。TEX 热稳定性与支链硝基数量少有关, 另外骨架中含有 O 元素有助于分子间氢键生成也可能是热稳定性增强的原因; BATNIW 将 CL-20 的两个硝基替换为叠氮甲基, 氧平衡降低, 高温下初始反应更趋向于生成团簇, 稳定性提高的同时可能妨碍能量释放; 3 种异伍兹烷的初始反应都以脱硝基反应为主, 不同温度下中间产物 NO_2 出现峰值的时间都是以 CL-20 最早, TEX 最晚, 与高温热稳定性关系一致。因此在笼形含能材料分子设计时, 可通过骨架中引入 O 元素或改变支链取代基, 使笼型分子获得理想的稳定性与爆轰性能。

3 结论

采用分子动力学方法结合 ReaxFF-Ig 反应性力场, 系统研究了 3 种异伍兹烷衍生物 $\varepsilon\text{-CL-20}$ 、 TEX 和 BATNIW 的高温热分解过程, 探讨了热分解初始反应和产物变化规律。取得结论如下:

(1) 脱硝基是 $\varepsilon\text{-CL-20}$ 、 TEX 和 BATNIW 热分解中的重要初始反应。TEX 热分解初始反应中脱硝基占比相对最低, 可能是由于 TEX 分子内硝基较少。骨架开环反应在初始反应中占有较大比例, 尤其是五元环中的 C-N 键和 C-O 键是异伍兹烷衍生物骨架最薄弱的化学键, 是初始反应中开环反应的主要起始位点。

(2) 3 种异伍兹烷衍生物热分解产物 CO_2 和 H_2 在不同温度下差异较大, 3000 以上 N_2 终含量接近。其中 TEX 热分解易生成团簇, 特征产物为乙二醛。BATNIW 热分解成 N_2 速度最快、数量最多。

(3) 3 种异伍兹烷的高温热分解活化能大小排序为 $\text{TEX} > \text{BATNIW} > \varepsilon\text{-CL-20}$, TEX 热稳定性最好, $\varepsilon\text{-CL-20}$ 稳定性最差。

参考文献:

- [1] NIELSEN A T. Polycyclic amine chemistry[M]. San Diego: Academic Press, 1991: 95-124.
- [2] PATIL D G, BRILL T B. Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87(2): 145-151.
- [3] TURCOTTE R, VACHON M, KWOK Q S M, et al. Thermal study of HNIW (CL-20)[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 433(1-2): 105-115.
- [4] 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(2-3): 630-635.
- [5] 左玉芬, 常昆, 陈捷, 等. TEX 的热分解特性研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 385-387.
- ZUO Yu-fen, CHANG Kun, CHEN Jie, et al. Characteristics of Thermal Decomposition of TEX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 385-387.
- [6] STEPANOV R S, ROGOZIN M V, KRUGLYAKOVA L A, et al. Kinetics of 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazatetracyclo[5.5.0.0.5, 903, 11]-dodecane thermal decomposition[J]. *Kinetics and Catalysis*, 1999, 40(1): 51-53.
- [7] VARGESE A A. Decomposition kinetics of substituted energetic isowurtzitane cage molecules hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and TEX : A comparative study[J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(22): 6821-6826.
- [8] LUK'YANOV O A, PARAKHIN V V, SHLYKOVA N I, et al. Energetic n-azidomethyl derivatives of polynitro hexaazaisowurtzitanes series: CL-20 analogues having the highest enthalpy[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(20): 8357-8365.
- [9] LUK'YANOV O A, SHLYKOVA N I. Pentanitro-and pentanitro-nitroso-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitanes [J]. *Russian Chemical Bulletin International Edition*, 2004, 53: 566.
- [10] KERSCHER T, KLAPÖTKE T M, KRUMM B, et al. Polyfluorinated hexabenzyl hexaazaisowurtzitanes [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2006, 127(8): 1030-1035.
- [11] 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.
- [12] 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 H_2O on the thermal decomposition of α phase CL-20 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(6): 1145-1153.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] WANG F, CHEN L, GENG D, et al. Effect of density on thermal decomposition mechanism of $\varepsilon\text{-CL-20}$: A ReaxFF reactive

- molecular dynamics simulation study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(20): 22600–22609.
- [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] XIANG D, ZHU W. Thermal decomposition of isolated and crystal 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazaisowurtzitane according to ab initio molecular dynamics simulations [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(14): 8347–8356.
- [18] YANG L, WU J, GENG D, et al. Reactive molecular dynamics simulation of the thermal decomposition mechanisms of 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazatetracyclo[5.5.0.0.5, 9.03, 11]dodecane (TEX) [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 202: 303–317.
- [19] 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*, 2023, 31(3): 286–294.
- [20] YANG Z, WANG H, ZHANG J, et al. Rapid cocrystallization by exploiting differential solubility: An efficient and scalable process toward easily fabricating energetic cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(4): 2129–2134.
- [21] GATILOV Y V, RYBALOVA T V, EFIMOV O A, et al. Molecular and crystal structure of polycyclic nitramines [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2005, 46(3): 566–571.
- [22] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1–19.
- [23] LIU L, LIU Y, ZYBIN S V, et al. ReaxFF-1g: 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.
- [24] WOOD M A, KITTELL D E, YARRINGTON C D, et al. Multi-scale modeling of shock wave localization in porous energetic material [J]. *Physical Review. B*, 2018, 97(1).
- [25] 戚后铎, 韩继业, 刘光辉. 修正 Hestenes-Stiefel 共轭梯度算法 [J]. 数学年刊, 1996, 3: 277–284. QI Hou-duo, HAN Ji-ye, LIU Guang-hui. The modified Hestenes-Stiefel conjugate gradient method [J]. *Chinese Annals of Mathematics*, 1996, 17A(3): 277–284.
- [26] NOVAK J, BORTZ A B. The evolution of the two-dimensional maxwell-boltzmann distribution [J]. *American Journal of Physics*, 1970, 38(12): 1402–1406.
- [27] KARAGHIOSSOFF K, KLAPÖTKE T M, MICHAILOVSKI A, et al. 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazaisowurtzitane (tex): A nitramine with an exceptionally high density [J]. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 2002, 58(9): o580–o581.
- [28] 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): 60–61. OU Yu-xiang, XU Yong-jiang. Determination of crystal density of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(2): 60–61.
- [29] 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.
- [30] CHEN L, WANG H, WANG F, et al. Thermal decomposition mechanism of 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrostilbene by reaxff reactive molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(34): 19309–19318.
- [31] SONG Q, ZHANG L, MO Z. Alleviating the stability-performance contradiction of cage-like high-energy-density materials by a backbone-collapse and branch-heterolysis competition mechanism [J]. *Physical Chemistry : Pccp*, 2022, 24(32): 19252–19262.
- [32] OKOVYTY 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.
- [33] GAŃCZYK K, ZYGMUNT A, GOŁOFIT T. Thermal properties of TEX decomposition or sublimation [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125(2): 967–975.
- [34] KUMAR M A, ASHUTOSH P, VARGESE A A. Decomposition mechanism of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) by coupled computational and experimental study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123(18): 4014–4020.
- [35] 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.
- [36] MOLT R J, BARTLETT R J, WATSON T J, et al. Conformers of CL-20 explosive and ab initio refinement using perturbation theory: implications to detonation mechanisms [J]. *Journal of Physical Chemistry a*, 2012, 116(49): 12129–12135.
- [37] 霍冀川, 吴瑞荣, 舒远杰, 等. 氮杂环类含能材料热分解研究进展 [J]. 爆破, 2007, 24(4): 21–25. HUO Ji-chuan, WU Rui-rong, SHU Yuan-jie, et al. Investigative development of thermal decomposition of zaoheterocycline energetic materials [J]. *Blasting*, 2007, 24(4): 21–25.
- [38] SIMPSON R L, URTIEW P A, ORNELLAS D L, et al. CL-20 performance exceeds that of hmx and its sensitivity is moderate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(5): 249–255.
- [39] 金韶华, 李文, 松全才. 有机叠氮化物的热分解 [J]. 含能材料, 1998, 6(3): 28–32. JIN Shao-hua, LI Wen, SONG Quan-cai. Thermal decomposition of some organic azides [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(3): 28–32.
- [40] 施明达. 一种新型含能材料——叠氮有机化合物 [J]. 火炸药, 1992(4): 24–30. SHI Ming-da. A new kind of energetic material organic azido-compounds [J]. *Chinese Journal of Explosives Propellants*, 1992(4): 24–30.
- [41] 杜军良, 舒远杰, 周阳, 等. 用分子拓扑参数预估多硝基芳香族化合物的撞击感度 [J]. 火炸药学报, 2010, 33(6): 5–10. DU Jun-liang, SHU Yuan-jie, ZHOU Yang, et al. Prediction on impact sensitivity of polynitroaromatic compounds using principal component regression [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(6): 5–10.
- [42] WEN Y, ZHANG C, XUE X, et al. Cluster evolution during

- the early stages of heating explosives and its relationship to sensitivity: A comparative study of TATB, β -HMX and PETN by molecular reactive force field simulations [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(18): 12013–12022.
- [43] WEN Y, XUE X, LONG X, et al. Cluster evolution at early stages of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene under various heating conditions: A molecular reactive force field study [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(22): 3929–3937.
- [44] 黄小葳. 阿伦尼乌斯活化能的统计分析[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 1995, (1): 62–66.
HUANG Xiao-wei. Statistical thermodynamic analysis of arrheniusactivation energy [J]. *Beijing Municipal Education Commission*, 1995, (1): 62–66.
- [45] MAKSIMOWSKI P, GOŁOFIT T. 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetra-oxa-4, 10-diazatetracyclo [5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecane synthesis [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2013, 31(3): 224–237.

Molecular Dynamics Simulation on the High Temperature Thermal Decomposition of Derivatives of Isowurtzitane

GAN Qiang, ZHANG Wen-bo, WANG Ya-jun, LIANG Lin, REN , Shu , LI Gen, HE Jia-jun

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

Abstract: Isowurtzitane derivatives are currently one of the most potential cage energetic compounds. In order to systematically study the high temperature thermal decomposition law of isowoodsane derivatives and clarify their detonation mechanism, in this work, the thermal decomposition properties of hexanitrohexaazaisowurtzitane (ϵ -CL-20), 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetra-oxa-4, 10-diazatetracyclododecane (TEX) and 4, 10-diazomethyl-2, 6, 8, 12-tetranitrohexaazaisowurzane (BATNIW) under high temperature were studied by molecular dynamic simulations with ReaxFF-Ig reactive force field and molecular dynamics method. The results show that the denitro and ring opening are the main initial reactions of ϵ -CL-20, TEX and BATNIW, in which the ring opening mainly occurs at the C—N bonds or C—O bonds of the five membered rings. Among the decomposition products, the yields of CO₂ and H₂ change significantly under different temperature, while content of N₂ are similar at temperature higher than 3000 K. The decomposition of BATNIW produced N₂ with the highest reaction rate and the maximum yield. During the thermal decomposition of TEX, clusters could easily be produced, and glyoxal could be regarded as its characteristic product. The order of thermal decomposition activation energy of the three derivatives is TEX > BATNIW > ϵ -CL-20, which suggests TEX shows the best stability. This work preliminarily reveals the relationship between the molecular structure and thermal decomposition of three isowurtzitane derivatives.

Key words: energetic isowurtzitanes; hexanitrohexaazaisowurtzitane; thermal decomposition; molecular dynamics; ReaxFF-Ig Reactive force field

CLC number: TJ55;O64

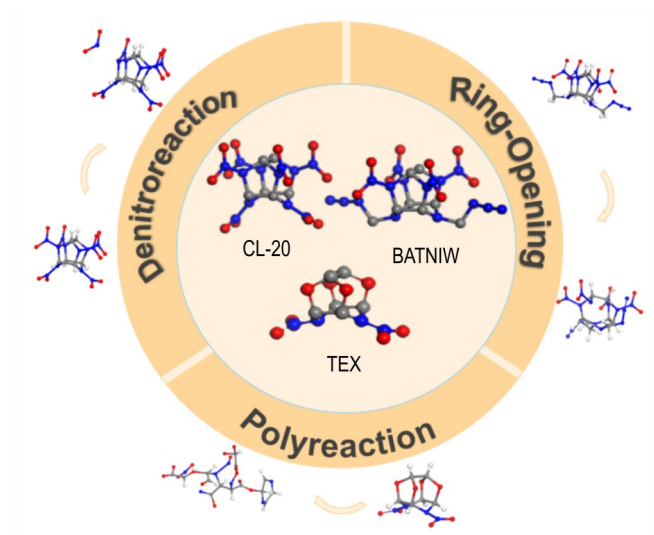
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024063

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No.22275018), Project of State Key Laboratory of Explosion Science and Technology of Beijing Institute of Technology (No.QNKT20-04)

(责编:姜梅)

图文摘要:



The thermal decomposition mechanisms of three isowurtzitane derivatives, hexanitrohexaazaisowurtzitane (ϵ -CL-20), 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazotetracyclododecane (TEX) and 4, 10-diazomethyl-2, 6, 8, 12-tetranitrohexaazaisowurtzitane (BATNIW), were studied by ReaxFF-Ig reactive force field and molecular dynamics method. Denitroation, ring opening and polymerization are the main initial reactions of energetic isowurtzitanes ϵ -CL-20, TEX and BATNIW under high temperatures. The intrinsic relationship between the molecular structure and the thermal decomposition of three isowurtzitane derivatives was preliminarily revealed.