

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-14

ϵ -CL-20 冲击感度各向异性规律的分子动力学模拟研究

梁琳,王亚军,甘强,张文博,任姝,李根,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: 为了揭示笼状含能材料六硝基六氮杂异伍兹烷(hexanitrohexaazaisowurtzitane, ϵ -CL-20)冲击感度各向异性规律,采用低梯度色散校正的反应性力场(reactive force field with low-gradient dispersion corrections, ReaxFF-Ig)和分子动力学方法,分别垂直 ϵ -CL-20的6个重要晶面(010)、(110)、(20 $\bar{1}$)、(011)、(11 $\bar{1}$)和(001)进行多尺度冲击加载模拟,考察体系内应力、温度以及化学反应与冲击方向的关联规律。结果表明 ϵ -CL-20具有明显的冲击感度各向异性,6个重要晶面冲击感度强弱顺序为:(010)>(110)>(20 $\bar{1}$) \approx (011)>(11 $\bar{1}$)>(001)。垂直于(010)晶面冲击时体系的力-热-化学响应最强、感度最高,垂直于(001)晶面冲击时体系的力-热-化学响应最弱、感度最低。以 ϵ -CL-20不同晶面冲击响应特性为基础,总结了平面层状堆积含能材料的冲击感度各向异性规律,即当冲击方向平行于分子层时冲击感度最高,垂直于分子层时冲击感度最低。

关键词: ϵ -CL-20;冲击感度;各向异性;层状堆积;ReaxFF-Ig力场;多尺度冲击

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2024121

0 引言

受到外界刺激时,含能材料不同晶向的弹塑性响应可能表现出显著差异性,即出现各向异性现象,其主要取决于含能材料的微观结构(如分子结构、分子堆积方式、内部缺陷等),也与外界刺激种类密切相关。短脉冲冲击载荷(如冲击波、飞片撞击等)是含能材料的典型加载方式,具有瞬时能量高、作用时间短、反应复杂等特点。阐明含能材料冲击响应各向异性机制,对于提高其释能效率、安全性以及新型含能材料结构设计等,均具有重要意义。

诸多研究已表明,层状堆积含能材料如太安(Pentaerythrite TetraNitrate, PETN)、奥克托今(High-Molecular-weight RDX, HMX)、1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝

基苯(triaminotrinitrobenzene, TATB)、黑索今(Hexogen, RDX)等^[1-9]具有明显的冲击响应各向异性。对其原因当前存在以下几种解释:(1)团簇产生。Li等^[10]认为,平面结构TATB的感度各向异性与不同晶向冲击产生团簇的难易程度有关。Wen等^[11]也发现,TATB等负氧炸药的感度各向异性主要取决于“团簇产生并消亡”的存续时间;(2)剪切滑移。Zybin等^[12]认为,长脉冲载荷下PETN的感度各向异性,始于因剪切应力造成的层间滑移。Dick等^[2-3]研究表明,PETN晶体内相邻滑移面之间的空间位阻越大,越易诱发化学键的断裂。但宋华杰等^[7]基于HMX滑移特性研究,提出塑性滑移只易于在低压长脉冲刺激下启动。有观点认为PETN的各向异性可能源于因剪切带而导致的分子相变和局域晶格极化^[13]。(3)分子堆积方式。王宁等^[14]认为晶体内分子层的交替排布是造成CL-20/HMX共晶感度各向异性的根本原因。Ma等^[15]分析了二过氧化二丙酮(diacetone diperoxide, DADP)及其三种共晶的堆积结构,发现只有平面层状堆积的DADP/1,3,5-三碘-2,4,6-三硝基苯共晶降感明显,且表现较强的各向异性。尽管上述多种含能单晶或共晶的分子结构存在较大差异,但均表现为明显的层状堆积,因此推测分子堆积方式是影响感度各向异性的重

收稿日期:2024-05-16;修回日期:2024-06-17

网络出版日期:2024-11-11

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:梁琳(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料冲击响应特性研究。e-mail:1251757528@qq.com

通信联系人: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:梁琳,王亚军,甘强,等. ϵ -CL-20冲击感度各向异性规律的分子动力学模拟研究[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2024121.

LIANG Lin, WANG Ya-jun, GAN Qiang, et al. Simulation Study on the Anisotropy Rule of Impact Sensitivity of ϵ -CL-20[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024121.

要因素。

作为已应用能量密度最高的含能材料,笼形含能分子CL-20冲击响应各向异性相比于上述含能材料更为复杂。Xu等^[16]基于COMPASS力场计算的弹性系数,首次推测 ε -CL-20在力学性能上具有各向异性。陈华雄等^[17]结合量子力学和分动力学方法,预测 ε -CL-20晶体的6个重要晶面为 $(20\bar{1})$ 、 (010) 、 (011) 、 $(11\bar{1})$ 、 (001) 、 (110) ,其附着能和生长速度均呈现出各向异性。Xue等^[18]比较 ε -CL-20在三个不同方向的Hugoniot曲线,推测其冲击感度不具有各向异性,但后续多项研究对该结论提出异议。刘海等^[19]利用ReaxFF-Ig力场研究发现,CL-20/HMX共晶在 b 、 c 方向上的冲击感度相同,且小于 a 方向上的冲击感度。李昌霖^[20]通过非平衡加载冲击模拟,发现沿CL-20各晶向冲击的波阵面推移速度存在各向异性。Guo等^[21]通过分子动力学模拟,揭示了 γ -CL-20以及 γ -CL-20/三硝基甲苯共晶在压缩剪切载荷下的剪切应力响应存在各向异性。CL-20虽为笼形结构,但其常见的四种晶型(α 、 β 、 γ 、 ε)可近似为层状堆积^[22],已有研究指出CL-20存在冲击响应各向异性可能性,但对于产生各向异性的分子结构、晶体堆积差异缺乏系统研究,特别是尚未阐明 ε -CL-20冲击感度各向异性规律。

为了探究 ε -CL-20感度各向异性与分子堆积差异内在关系,采用ReaxFF-Ig反应力场和多尺度冲击技术,分别对 ε -CL-20的6个重要晶面 (010) 、 (110) 、 $(20\bar{1})$ 、 (011) 、 $(11\bar{1})$ 和 (001) 进行冲击压缩模拟。获得在不同方向冲击加载下的 ε -CL-20力-热-化学响应特性,提出 ε -CL-20分子堆积方式与感度各向异性之间的构效关系,总结了平面层状堆积含能材料冲击感度各向异性规律,为进一步揭示 ε -CL-20的冲击响应

特性提供理论参考。

1 模拟方法

1.1 模型构建和弛豫

自剑桥晶体数据库取得 ε -CL-20单晶^[23]数据,用Materials Studio程序将非正交晶胞按指定晶面切割成正交体系,设定晶面与空间坐标的 z 轴相互垂直,同时在冲击方向上两端各增加5 Å的真空层,避免因周期性边界条件产生的非键弱相互作用。分别构建 ε -CL-20的 (010) 、 (110) 、 $(20\bar{1})$ 、 (011) 、 $(11\bar{1})$ 和 (001) 晶面冲击模型,冲击体系尺寸在 $100 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 260 \text{ \AA}$ 左右,原子数在40000左右。图1显示了6组超晶胞模型的结构和分子排布,其中 (010) 分子层排布方向与冲击方向平行, (001) 分子层排布方向与冲击方向垂直,其余晶面体系的分子层排布方向与冲击方向存在一定角度。表1显示了6组超晶胞模型尺寸与包含的原子数目。

采用大规模原子/分子大规模并行模拟器(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, LAMMPS)^[24]和ReaxFF-Ig力场^[25]对模型进行弛豫,该力场可有效地描述PETN^[12]、TATB^[6]、RDX^[26]、HMX^[7, 27]、 ε -CL-20^[28-31]的理化性质,并且已用于含能材料冲击响应研究。采用共轭梯度算法^[32]对超晶胞进行能量最小化,获得0 K下优化后的超晶胞结构。利用麦克斯韦-玻尔兹曼分布^[33]为每个原子赋予300 K对应的初始速度,并在NPT系综下运行20 ps,然后在NVT系综下运行20 ps。采用周期性边界条件,每0.1 fs步长内生成邻近原子近邻表,每1000步统计一次体系的温度、应力、势能、动能等信息。

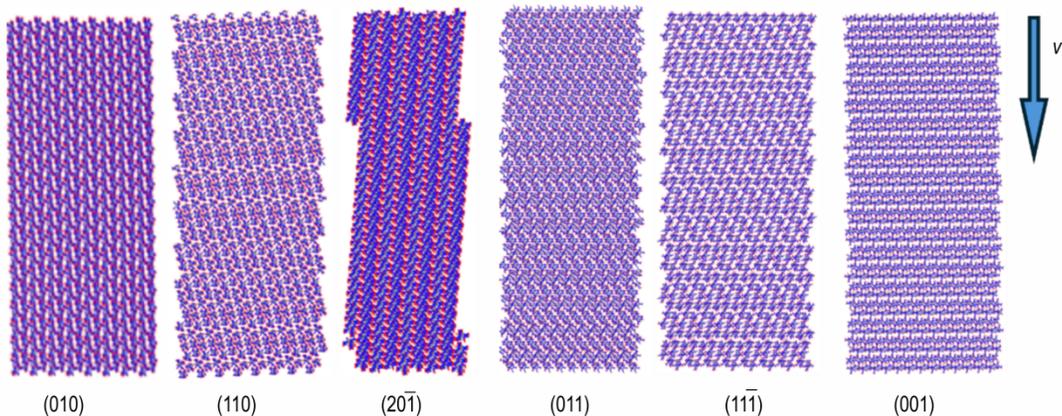


图1 ε -CL-20超晶胞模型分子排布

Fig.1 Molecular arrangement of ε -CL-20 supercell model

表 1 ε-CL-20 超晶胞尺寸与原子数目

Table 1 Size and atomic number of ε-CL-20 supercell

crystallographic plane	a/Å	b/Å	c/Å	atomic number	molecules number
(010)	106.4	17.5	258.7	46080	1280
(110)	106.5	15.3	259.9	41184	1144
(20 $\bar{1}$)	99.8	25.0	260.9	65520	1820
(011)	96.7	18.2	259.6	44352	1232
(11 $\bar{1}$)	109.4	15.2	260.2	42624	1184
(001)	114.0	12.5	253.6	36504	1014

1.2 冲击压缩模拟

多尺度冲击技术利用冲击过程中的质量、能量、动量等守恒关系,能够精确地捕捉波阵面后方的两贡状态,可从微观和宏观角度考察含能材料在冲击起爆过程中的化学反应、产物分布、能量释放和温度变化等规

律。为了考察热力学响应和感度各向异性的相关性,采用多尺度冲击技术将分子体系约束至宏观冲击波波后的热力学状态,其冲击加载过程见图 2。保持超晶胞在各方向的周期性,分别施加 7, 8, 9, 10 km·s⁻¹ 速度冲击,时间步长为 0.1 fs,总持续时间为 10 ps。每隔 1 fs 输出一次键级信息,每隔 10 fs 统计一次平均键级并输出键级文件。

冲击过程中的应力变化计算基于维里应力理论^[34],应力 P 计算公式如下:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j<i} r_{ij} f_{ij}}{dV} \quad (1)$$

式中, N 是体系的原子数; k_B 是玻尔兹曼常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 是温度,单位为 K; d 是体系的维度, V 是体系的体积, f_{ij} 是原子 i 受到沿着 j 方向的原子间作用力, r_{ij} 是原子 i 到原子 j 的位移。

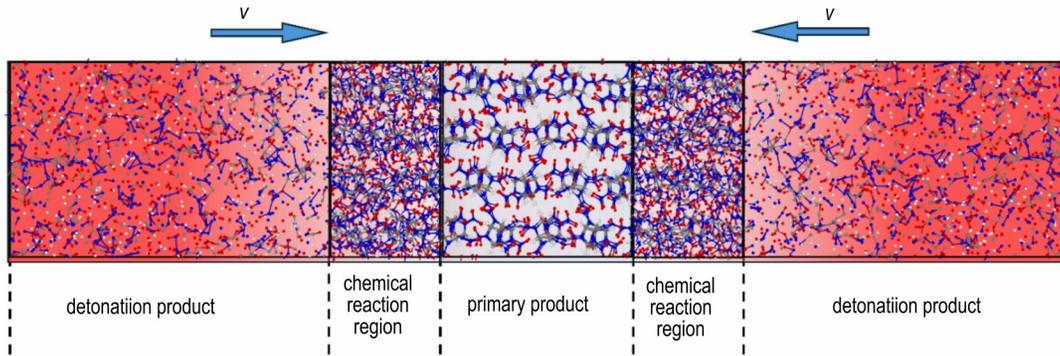


图 2 多尺度冲击加载过程示意图

Fig.2 Multiscale impact loading process diagram

区域温度分析以能量均分定理^[35]为基础,通过区域原子的总动能和总能量换算得出区域温度。将原子速度减去所属范围质心平均速度得到相对速度,计算相对平动动能,进而使用能量均分定理计算该范围的温度,平动动能计算公式如下:

$$C_{ke} = 3N_A k_B T / 2 \quad (2)$$

式中, C_{ke} 为平动动能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; N_A 为阿伏伽德罗常数, 6.02×10^{23} ; T 为区域温度, K。将式(2)变换,得到区域内原子 C_{ke} 与该区域平均温度 T 的换算关系如下:

$$T = 80.27 C_{ke} \quad (3)$$

将各模型区域沿超晶胞 x 、 z 方向以 50×50 划分,计算各区域温度后求均值,得到体系的平均温度。

1.3 化学键分析

为分析冲击载荷下各体系的化学响应差异,基于键级对冲击过程中的成键和断键进行分析,ReaxFF-Ig 力场通过下式计算键级^[36]:

$$BO_{ij} = BO'_{ij} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_2(\Delta'_i, BO'_{ij}) \cdot f_3(\Delta'_j, BO'_{ij}) \quad (4)$$

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

采用自编 Python 程序读取键级文件中的原子编号、键级数值等信息,并根据预设的键级阈值^[37]筛选键级数据,分析原子之间的键接关系,建立相应的成键、断键关系网络。表 2 显示了四种原子之间的键级阈值。基于分子识别理论^[38]对键级数据和分子基因进行统计分析,得出化学反应式、反应频次,成键断键、产物种类和数量随时间变化信息。采用 OVITO 软件^[39]对轨迹进行可视化展示。

由于不同模型中分子数量存在微小差异,为避免结果出现偏差,对化学键、产物的相对含量进行归一化处理。定义化学键相对含量 C_m 为:

$$C_m = N_{A-B} / N_{A-B}^0 \quad (5)$$

其中, N_{A-B} ($A, B = C, N, O, H$) 为某时刻的 A—B 化学键含量, N_{A-B}^0 为各超晶胞中初始化学键的相对数量。各类型化学键的相对数量如表 3 所示。

表2 四种原子间的键级阈值

Table 2 Threshold values of bond order between pairs of four atomic

atomic species	atomic species	bond order threshold
C	C	0.55
C	H	0.40
C	O	0.65
C	N	0.30
H	H	0.55
H	O	0.40
H	N	0.55
O	O	0.65
O	N	0.40
N	N	0.55

表3 化学键相对数量表

Table 3 Table of Chemical Bond Relative Number

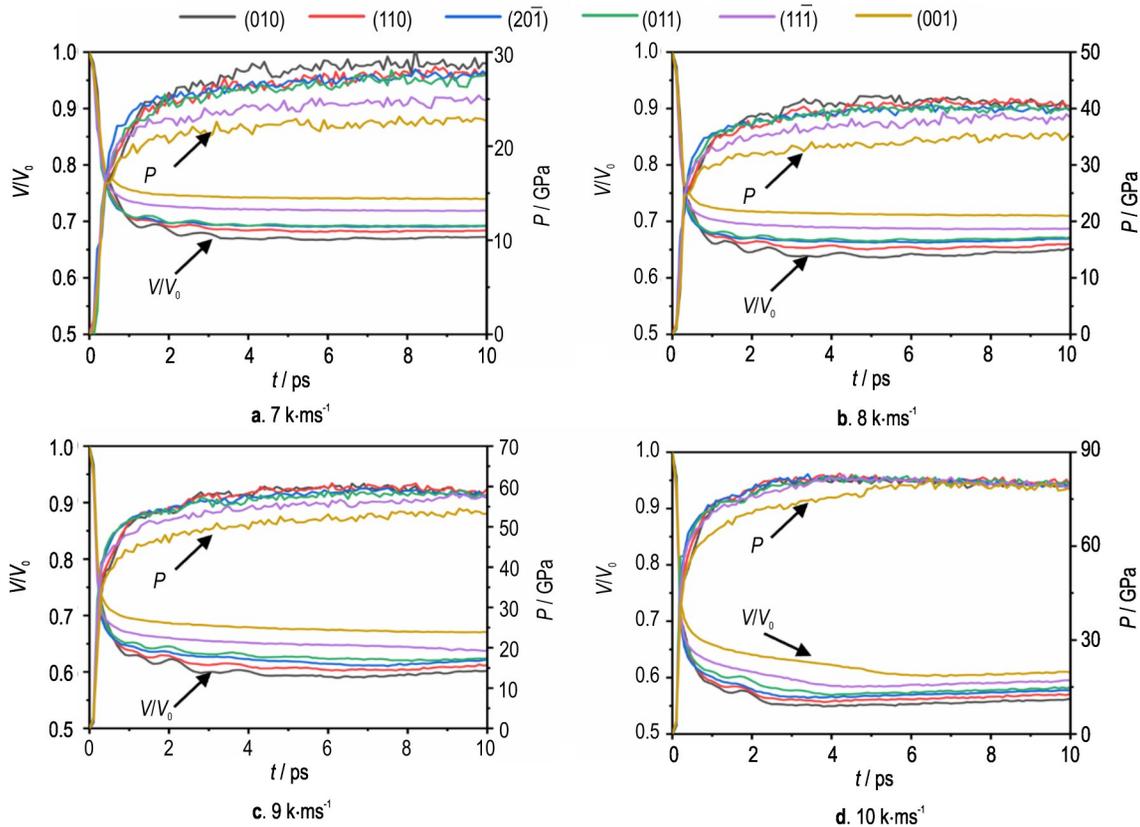
	N_{A-B}^o			
	C	N	O	H
C	$N_C/2(3N_{mol})$	$N_N(12N_{mol})$	$N_O(12N_{mol})$	$N_H(6N_{mol})$
N	-	$N_N/2(6N_{mol})$	$N_O(12N_{mol})$	$N_H(3N_{mol})$
O	-	-	$N_O/2(6N_{mol})$	$N_H(6N_{mol})$
H	-	-	-	$N_H/2(3N_{mol})$

2 结果与讨论

2.1 ϵ -CL-20 冲击感度各向异性

2.1.1 体系应力和温度分析

在同等速度冲击下,如果材料的压缩率越高、冲击方向应力和温度上升量越大、化学反应程度更高,则认为该体系具有更高的冲击感度^[5]。为了比较冲击加载下不同体系的应力响应差异,对各体系的应力和体积变化进行了统计分析。如图3所示,冲击压缩过程中,2 ps以前为冲击波传播阶段,此阶段体积骤降、应力迅速上升,之后体系逐渐趋于稳定。其中(010)与(001)体系的体积和应力表现出最为显著的差异;相同速度冲击下(001)体系的体积、压力响应总是小于(010)体系。以7 km·s⁻¹速度冲击为例,二者体积压缩率相差约0.1倍,应力相差6.4 GPa,表明 ϵ -CL-20的冲击体积、应力响应具有明显的各向异性,其中(001)晶面最不易压缩、感度最低,(010)晶面最易压缩、感度最高。从图3可见,随着冲击速度的增大各体系应力曲线的间距越来越小,特别是在10 km·s⁻¹速度冲击下8~10 ps内应力基本一致,故认为当冲击速度大于

图3 ϵ -CL-20在不同冲击速度下的相对体积和应力曲线Fig.3 Relative Volume and pressure curves of ϵ -CL-20 at different impact velocities

ϵ -CL-20 爆轰速度 ($9.7 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[40]) 时, 各晶面分子结构和堆积方式差异对感度影响较小。 $9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度冲击下 ϵ -CL-20 ((001) 体系之外) 各体系 10 ps 时内部应力均值为 55 GPa, 与 Liu 等^[41] 基于 ReaxFF-Ig 力场的应力预测值 (57 GPa) 以及 Zhang 等^[42] 基于神经网络势的应力预测值 (50.3 GPa) 相近, 略高于实验值 (44 GPa ^[43])。

ϵ -CL-20 体积压缩过程也可能存在各向异性, 也将导致沿不同晶向冲击的 ϵ -CL-20 体系温升差异性。 如图 4 所示, 冲击波加载后超晶胞内部温升表现出两个阶段: 第一阶段主要集中于 2 ps 内, 冲击波压缩导致超晶胞内部的分子层间距急剧缩减, 晶体发生塑性形变, 温度急剧增高; 2 ps 后出现第二阶段, 以化学反应为特征, 推测该阶段温升的幅度取决于化学反应剧烈程度。 从图 4a 可见, $7 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击 2 ps 后 (001)、(111) 体系温度几乎属于平衡状态, 认为几乎没有发生化学反应, 其余四组温度体系出现较小幅温升, 认为发生少量的化学反应, 可见 (001)、(111) 体系感度相对较低。 冲击 10 ps 时 (010) 体系温度比 (001) 体系高出 850~1410 K, 与体积和应力分析一致。 图 3 和图 4 结果表明, 各体系的应力、体积、温度指标都表现出一

致的各向异性, 推测各晶面的冲击波感度顺序为 (010) > (110) > (201) \approx (011) > (111) > (001)。 其中 ϵ -CL-20 (010)、(100)、(001) 体系的感度顺序与 Xu 等^[16] 通过弹性常数 C_{11} 、工程模量 K/G 评估的 ϵ -CL-20 感度顺序一致, 如表 4 所示。

2.1.2 化学键分析

为研究冲击压缩下 ϵ -CL-20 化学反应差异, 对冲击过程中成断键历程进行了考察。 从图 5 可见, 不同速度冲击下 ϵ -CL-20 各体系化学键变化呈现明显差异, 其中引发键 N—N 键和分子骨架 C—N 键差异最为显著。 $7 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击下 N—N 键曲线接近线性下降, 认为该过程中各晶面体系均处于初级化学反应阶段; $8 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击时, (010) 与 (110) 晶面体系 8 ps 后 N—N 键含量趋于稳定, 而其余四组体系 N—N 键依然近似线性下降, 表明仍处于初级反应阶段; 从图 5c 和 5d 可见 $9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度冲击下, N—N 键的数量呈现先下降后上升变化, 可通过 N—N 键曲线拐点出现的时间评估反应进程。 $9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度冲击下, (010) 体系 N—N 键含量在 4 ps 时率先出现拐点, 认为该体系率先进入次级反应阶段, 而 (001) 体系 10 ps 后仍未出现拐点, 表明次级反应起始时间

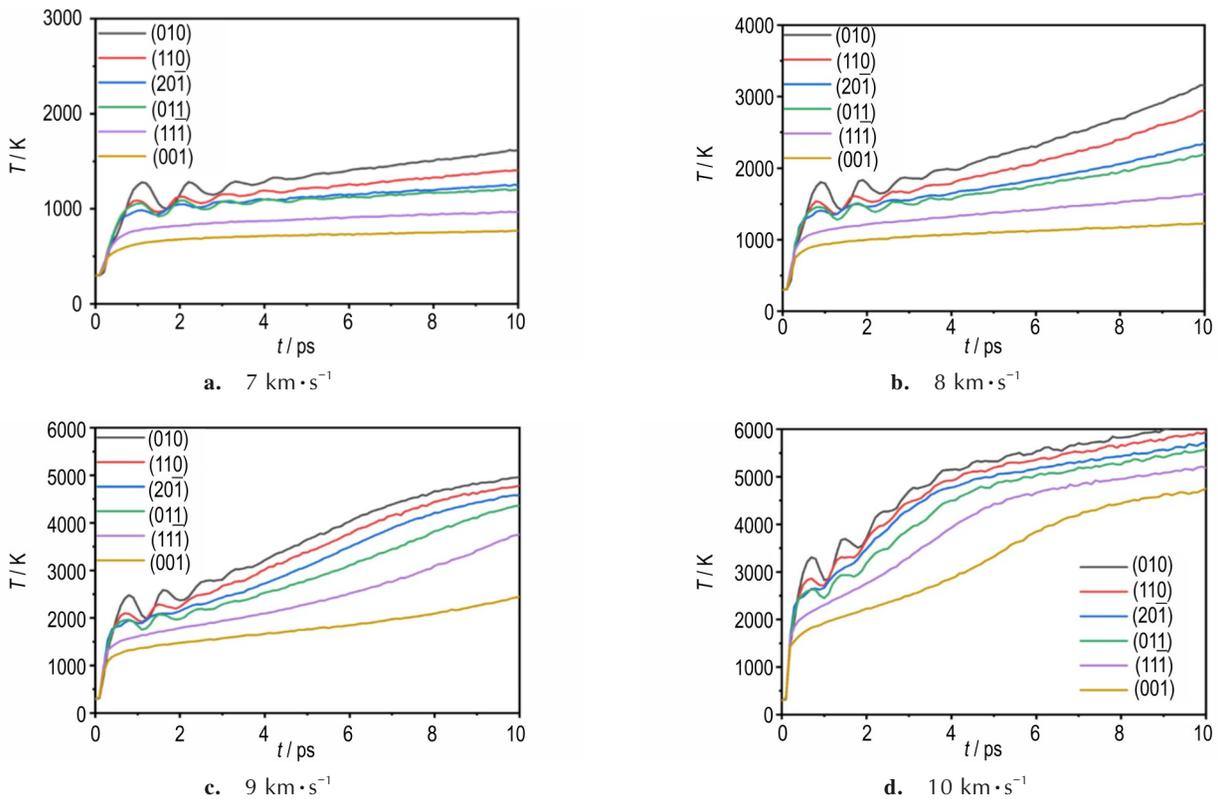
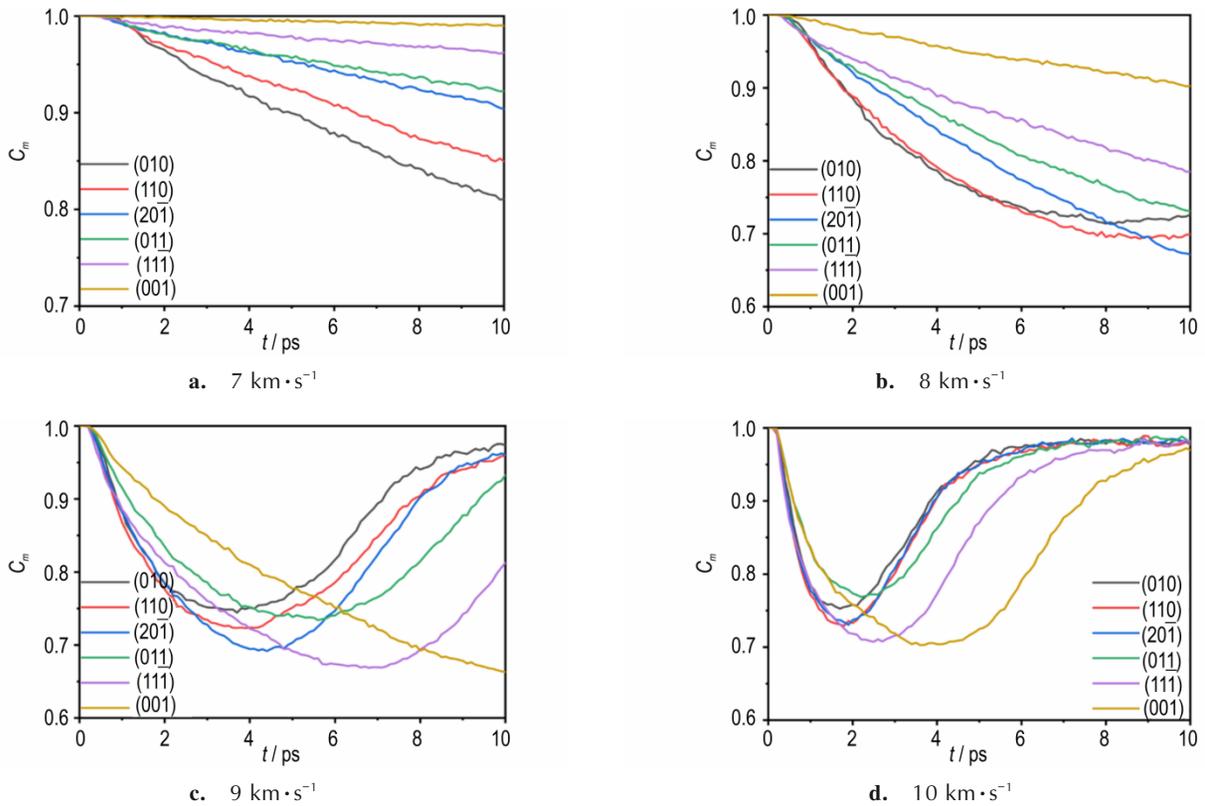


图 4 ϵ -CL-20 在不同冲击速度下的温度曲线
Fig.4 Temperature curve of ϵ -CL-20 at different impact velocities

表 4 ε -CL-20 不同晶面感度评估结果比较Table 4 Comparison of Sensitivity Evaluation Results for Different Crystal Planes of ε -CL-20

Crystallographic plane	$Xu^{[16]}$		The work	
	C_{11} / GPa	K/G	P / GPa	T / K
(010)	12.4	1.53	41.2	3155.4
(100)	13.7	2.28	39.6	2418.2
(001)	20.2	2.43	34.4	1227.1

Note: 1) The smaller the value of C_{11} and K/G , the more sensitive it is^[44]; The larger the value of P and T , the more sensitive it is.

图 5 不同速度冲击下 ε -CL-20 超晶胞 N—N 键相对含量曲线Fig.5 Curves of the relative content of N—N bonds of ε -CL-20 supercell at different impact velocities

冲击使诱导 ε -CL-20 的 C—N 键快速且不可逆的断裂,是其点火起爆的关键步骤^[41]。对比各体系 C—N 键含量变化(见图 6c 和图 6d),发现 $9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度加载下(010)、(110)、(201)、(011)体系内 C—N 键在 10 ps 后趋于平衡,(001)体系的 C—N 键含量在 10 ps 时降到 0.68,而 $10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度加载下,除(001)以外的 5 组体系 C—N 键含量在 6 ps 后趋于平衡,(001)体系的 C—N 键含量在 10 ps 时降到 0.1。结合 Liu 等^[41]高速冲击有利于含 C、N 大团簇形成的观点,本文认为 $10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度冲击下 N—N 键曲线拐点提前、拐点处 N—N 键相对含量增大,是因为高速冲击所

远晚于其他体系,验证了前述(001)体系最为钝感的结论; $10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度冲击时,过大的冲击速度致使(010)、(110)、(201)三个体系的 N—N 键曲线接近重合。相较于 $9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击, $10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击时体系内 N—N 键曲线拐点位置随着冲击速度的增大依次提前,且 N—N 键含量逐渐增大。以(111)体系为例, $9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击下 6.7 ps 时 N—N 键曲线出现拐点,此时 C_m 值为 0.668, $10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击下 2.5 ps 时曲线出现拐点,此时 C_m 值为 0.707。

产生的高温和高压促进 C—N 键的断裂,进一步加剧了含有 C、N 大团簇的形成,从而减少了 N—N 断键。不同于 Zhang 等^[40]提出的高速冲击产生高温和高压抑制 N—N 键断裂推测。对比图 5 和图 6 可见, ε -CL-20 的 C—N 键断裂速度远大于 N—N 键,且具有不可逆性。 $7\sim 9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击时不同晶面体系 C—N 键含量曲线表现出一致的规律性, $10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击时前述感度较高的(010)、(110)、(201)体系曲线发生重叠。因此认为在低于爆轰临界速度冲击时,C—N 键作为 ε -CL-20 冲击感度各向异性评估指标要优于 N—N 键。基于成键和断键规律,推测不同晶面冲击感度强弱顺

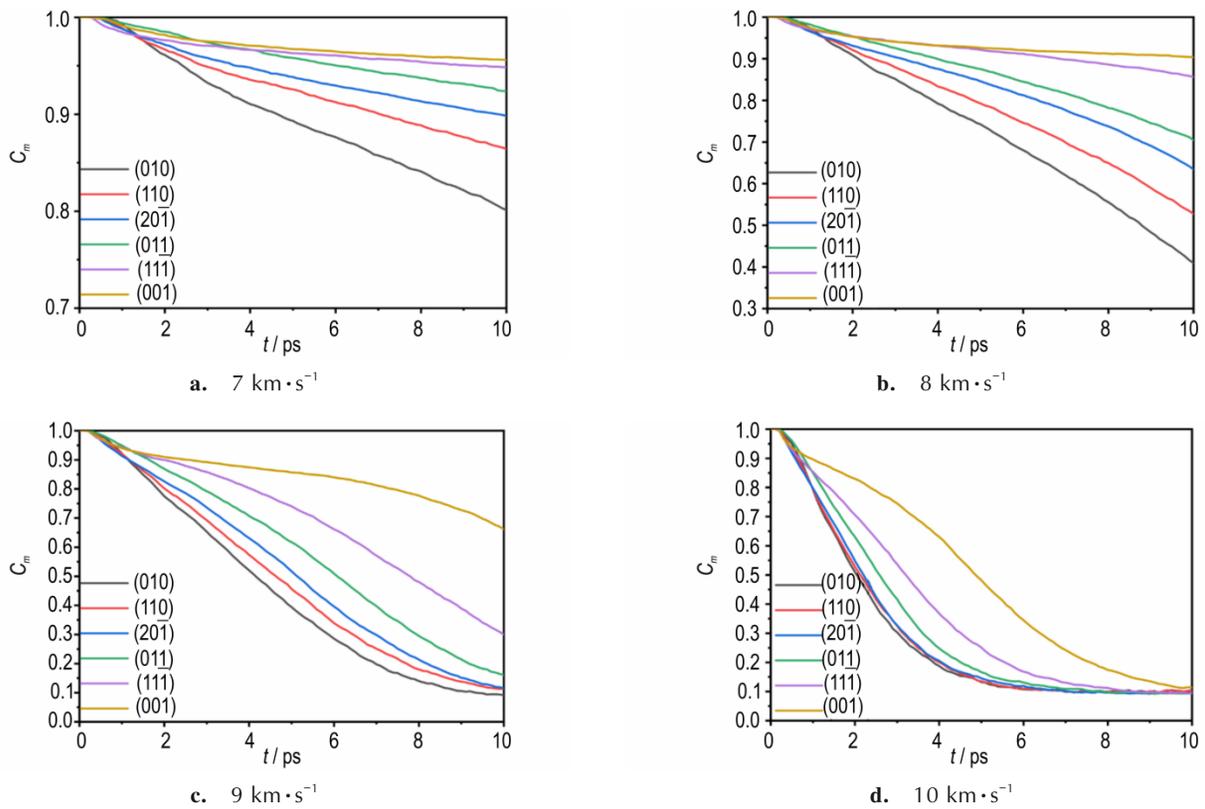


图6 不同速度冲击下 ϵ -CL-20 超晶胞 C—N 键相对含量曲线

Fig.6 Curve of relative content of C—N bond of ϵ -CL-20 supercell at different impact velocities

序为 $(010) > (110) > (20\bar{1}) \approx (011) > (11\bar{1}) > (001)$ ，与 2.1 节基于应力、体积、温度评估的感度顺序一致。

2.1.3 ϵ -CL-20 冲击感度各向异性规律

ϵ -CL-20 冲击感度各向异性来源于分子排布方式的差异，尽管 CL-20 并不是 π 共轭分子，但其堆积模式可用平面层状堆积来描述^[22]。如图 7 所示， ϵ -CL-20 (001) 体系的分子排布类似于 TATB 的平面层状堆积，在冲击压缩加载下，层与层之间在克服分子间作用力的同时，容易发生滑移并释放应力，此时应力、温度上

升幅度较低，化学反应速率较低，表现出较低的感度。而垂直于 ϵ -CL-20 (010) 体系冲击时，冲击方向与分子层平行，层与层之间的通道类似晶体中的空位^[22]，体系易压缩，此时应力、温度上升幅度较大，在冲击加载下层内分子直接碰撞，化学反应速率较高，导致感度更高。因此， ϵ -CL-20 冲击感度各向异性规律主要取决于冲击方向与分子层排布关系，即冲击方向平行于分子层时冲击感度最高，垂直于分子层时冲击感度最低，其余方向感度介于二者之间，如图 8 所示。

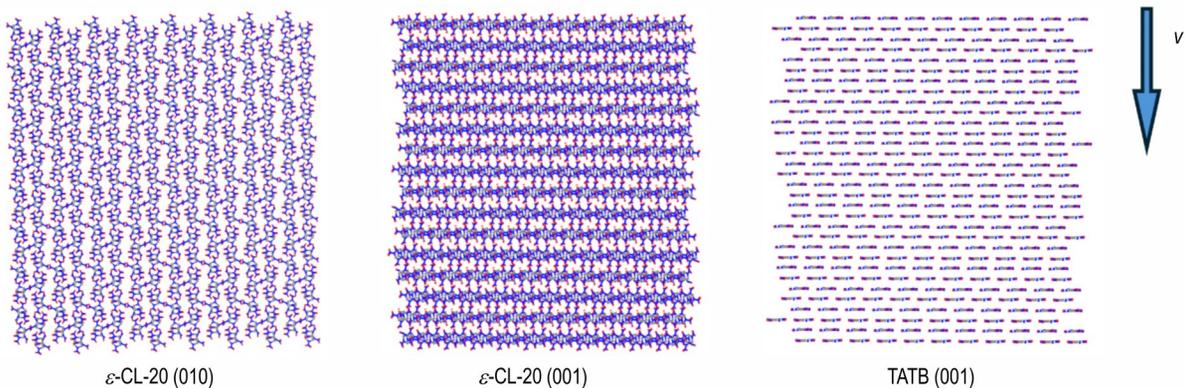


图7 ϵ -CL-20 与 TATB 超晶胞分子排布对比

Fig.7 Comparison of molecular arrangement between ϵ -CL-20 and TATB supercell

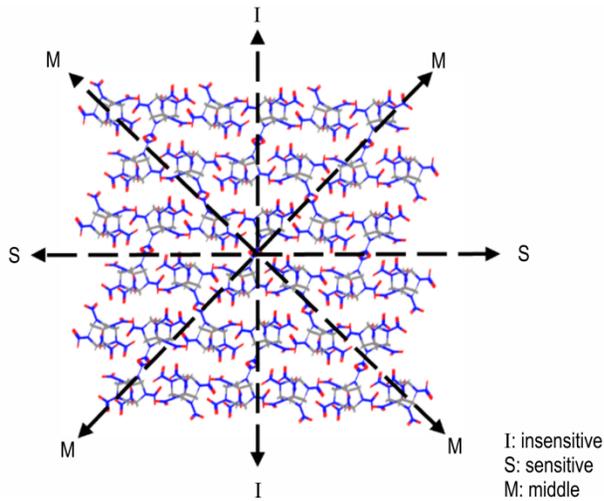


图8 冲击压缩载荷下 ϵ -CL-20 感度各向异性规律
 Fig.8 The anisotropic rule of sensitivity of ϵ -CL-20 under impact compression loading

在 ϵ -CL-20 在冲击感度各向异性研究中, Xue 等^[18] 忽略了化学反应与感度之间的关联, 得出了 ϵ -CL-20 在 (100)、(010)、(001) 三个方向无冲击压缩感度各向异性。李昌霖^[20] 基于 ϵ -CL-20 的 4 个晶面在冲击压缩作用下波阵面传播差异, 初步提出 ϵ -CL-20 具有明显的冲击响应各向异性。本文从体系压力、温度、主要产物以及化学键数量等角度, 发现了在 ϵ -CL-20 在冲

击压缩作用下存在明显的感度各向异性, 6 个重要晶面冲击感度强弱顺序为 (010) > (110) > (201) \approx (011) > (111) > (001), 其中 (010) 与 (001) 感度差异显著, 总结了 ϵ -CL-20 冲击感度各向异性规律。

2.2 平面层状堆积含能晶体冲击感度各向异性

为了验证 ϵ -CL-20 感度各向异性规律对平面层状堆积含能材料的普适性, 选取 β -CL-20、 α -HMX、 ϵ -RDX、 γ -FOX-7 四种单晶各三种晶向, 进行 $8 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 冲击加载模拟。如图 9 所示, 冲击方向分别为平行分子层、与分子层成一定角度和垂直分子层。对比四种含能材料的压力和温度变化(见图 10), 得到各含能材料冲击感度顺序为: ϵ -RDX (100) > ($\bar{1}\bar{1}0$) > (010)、 α -HMX (001) > ($\bar{1}\bar{1}0$) > (010)、 γ -FOX-7 (010) > (001) > (100)、 β -CL-20 (010) > (011) > (001)。四种含能材料在冲击下的温度、应力响应都表现出一致的各向异性, 符合本文提出的冲击感度各向异性规律。文玉史^[5] 的 TATB 冲击感度各向异性研究结果也与本文一致。此外, ϵ -RDX 的 (100) 和 (010) 体系应力响应差距为 5.15 GPa 时, 温度响应仅差 90 K; 而 β -CL-20 的 (010) 和 (001) 体系应力响应差距仅为 2.415 GPa 的情况下, 温度响应相差 872.8 K, 表明 β -CL-20 的冲击响应各向异性远高于 ϵ -RDX。

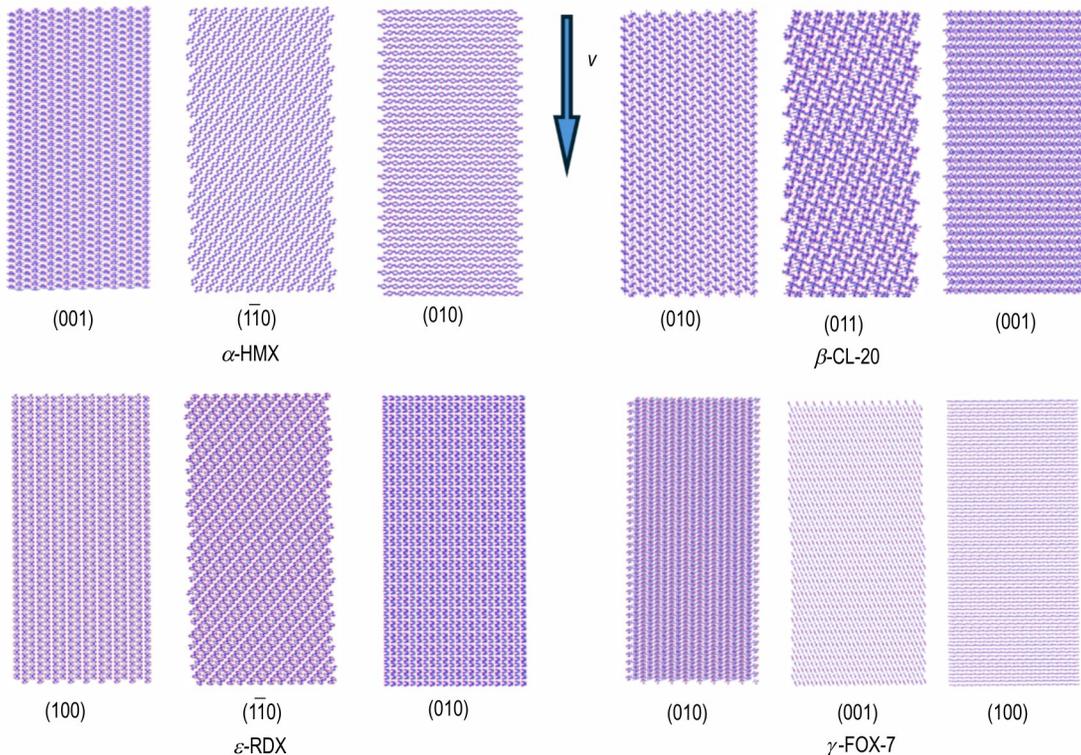


图9 四种含能材料分子排布示意图
 Fig.9 Schematic diagram of the molecular arrangement of the four energetic materials

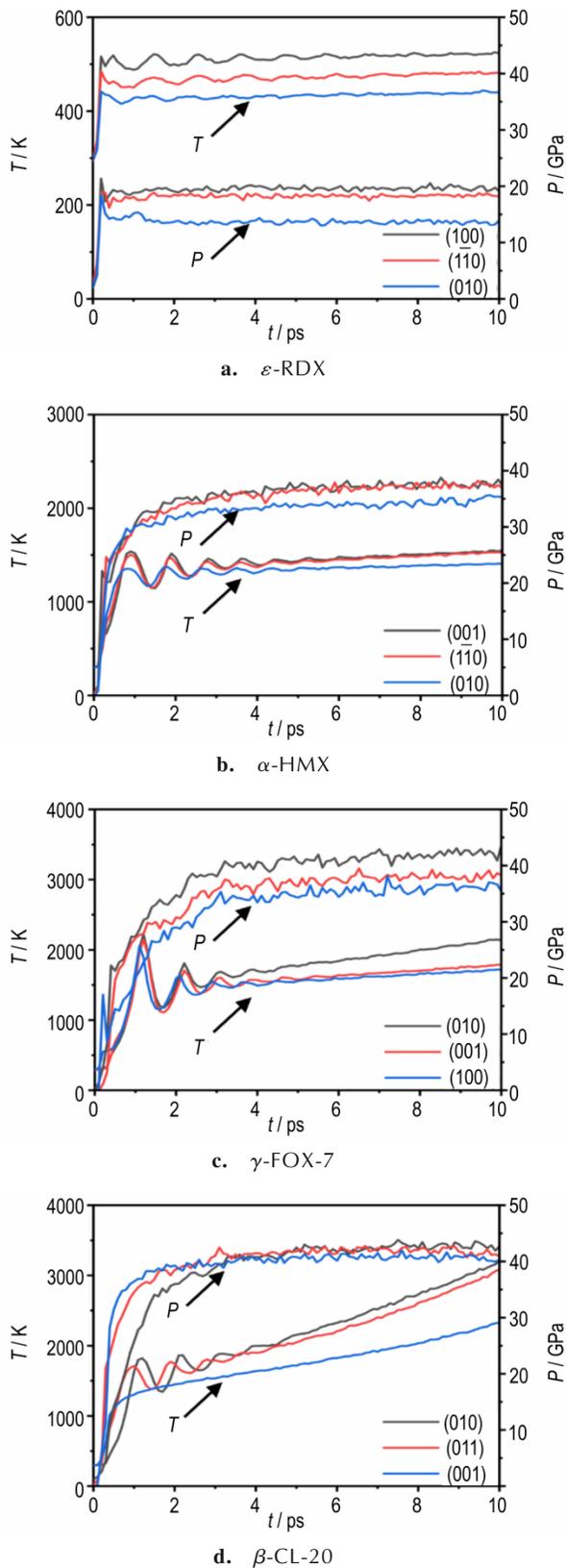


图 10 冲击载荷下 ε-RDX、α-HMX、γ-FOX-7、β-CL-20 的温度和应力曲线

Fig.10 Temperature and pressure curves of ε-RDX、α-HMX、γ-FOX-7、β-CL-20 under impact loading

综上所述，ε-和 β-CL-20、α-HMX、ε-RDX、γ-FOX-7、TATB 表现出相似感度各向异性，其中冲击方向垂直分子排布与平行分子排布各向异性最为显著。预测平面层状堆积含能晶体在冲击压缩载荷下具有相同的感度各向异性规律，如图 11 所示。

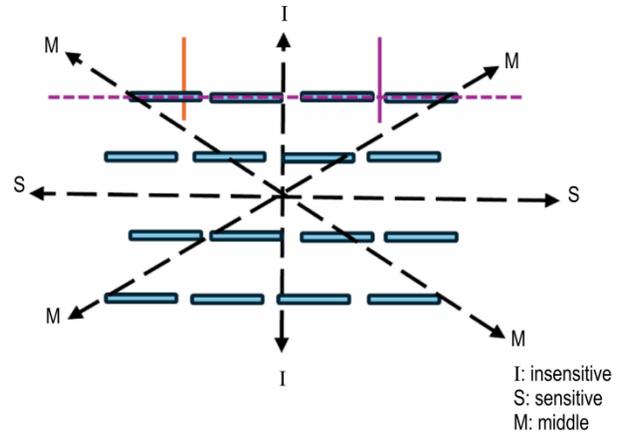


图 11 冲击压缩载荷下平面层状堆积晶体感度各向异性规律
Fig.11 The anisotropic rule of sensitivity of planar lamellated and stepped stacked crystals under impact compression load

3 结论

本文基于 ReaxFF-Ig 反应力场和多尺度冲击技术，开展 ε-CL-20 不同晶面冲击加载的力-热-化学响应多尺度模拟，探究了 ε-CL-20 冲击感度各向异性，并总结了平面层状堆积含能材料冲击感度各向异性规律，得到如下结论：

- (1) 冲击压缩载荷下 ε-CL-20 的冲击感度具有各向异性，6 个主要晶面的冲击感度顺序为 (010) > (110) > (20 $\bar{1}$) ≈ (011) > (11 $\bar{1}$) > (001)，其中 (010) 晶面最敏感，(001) 晶面最钝感。
- (2) 低于爆轰临界速度冲击时，C—N 键作为 ε-CL-20 冲击感度各向异性评估指标要优于 N—N 键。
- (3) 分子排布方式差异是含能材料冲击感度各向异性的根本原因，平面层状堆积的 ε-和 β-CL-20、α-HMX、ε-RDX、γ-FOX-7、TATB 具有相似各向异性规律，即平行分子层方向冲击时体系最易压缩、感度最高，垂直分子层方向冲击时体系最难压缩、感度最低。

参考文献：

[1] DICK J J, MULFORD R N, SPENCER W J, et al. Shock response of pentaerythritol tetranitrate single crystals[J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 70(7): 303-312.

[2] DICK J J, RITCHIE J P. Molecular mechanics modeling of shear

- and the crystal orientation dependence of the elastic precursor shock strength in pentaerythritol tetranitrate[J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76(5): 2726–2730.
- [3] DICK J J, HOOKS D E, MENIKOFF R, et al. Elastic-plastic wave profiles in cyclotetramethylene tetranitramine crystals[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(1): 374–379.
- [4] MENIKOFF R, DICK J J, HOOKS D E. Analysis of wave profiles for single-crystal cyclotetramethylene tetranitramine [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(2): 23529.
- [5] 王玉史. 热与冲击波作用下典型炸药原子团簇演化过程研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2017.
WEN Yu-shi. Study on the evolution of atomic clusters of typical explosives under the action of heat and shock waves[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2017.
- [6] 周婷婷, 宋华杰, 黄风雷. 冲击载荷下TATB晶体滑移和各向异性的分子动力学研究[J]. 物理化学学报, 2017, 33(5): 949–959.
ZHOU Ting-ting, SONG Hua-jie, HUANG Feng-lei. The slip and anisotropy of TATB crystal under shock loading via molecular dynamics simulation [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(5): 949–959.
- [7] 宋华杰, 周婷婷, 黄风雷, 等. 低压长脉冲载荷下 β -HMX单晶滑移系的微观物理化学响应[J]. 物理化学学报, 2014, 30(11): 2024–2034.
SONG Hua-jie, ZHOU Ting-ting, HUANG Feng-lei, et al. Microscopic physical and chemical responses of slip systems in the β -HMX single crystal under low pressure and long pulse loading [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(11): 2024–2034.
- [8] YANG K, CHEN L, LIU D Y, et al. Quantitative prediction and ranking of the shock sensitivity of explosives via reactive molecular dynamics simulations [J]. *Defence Technology*, 2022, 18(5): 843–854.
- [9] AN Q, LIU Y, ZYBIN S V, et al. Anisotropic Shock Sensitivity of Cyclotrimethylene Trinitramine (RDX) from Compress-and-Shear Reactive Dynamics [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(18): 10198–10206.
- [10] LI H J, LI A Y, DOU Y S. Molecular dynamics simulation of primary detonation process of TATB crystal under shock loading[J]. *Molecular Simulation*, 2018, 44(15): 1176–1182.
- [11] 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]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(22): 3929–3937.
- [12] ZYBIN S V, GODDARD W A, XU P, et al. Physical mechanism of anisotropic sensitivity in pentaerythritol tetranitrate from compressive-shear reaction dynamics simulations[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(8): 81918.
- [13] GRUZDKOV Y A, GUPTA Y M. Shock wave initiation of pentaerythritol tetranitrate single crystals: mechanism of anisotropic sensitivity[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(47): 11169–11176.
- [14] 王宁, 苏晶, 关红波, 等. 冲击作用下CL-20/HMX共晶力-热-化学耦合响应的动力学模拟[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 315–324.
WANG Ning, SU Jing, GUAN Hong-bo, et al. Simulation on mechanic-thermal-chemical response of CL-20/HMX cocrystal under shock loading [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2021, 29(4): 315–324.
- [15] MA Y, ZHANG A B, XUE X G, et al. Crystal packing of impact-sensitive high-energy explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11): 6101–6114.
- [16] XU X J, XIAO H M, XIAO J J, et al. Molecular dynamics simulations for pure ϵ -CL-20 and ϵ -CL-20-based PBXs [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(14): 7203–7207.
- [17] 陈华雄, 陈树森, 金韶华, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷转晶中的分子动力学模拟[J]. 火炸药学报, 2007, (5): 1–4.
CHEN Hua-xiong, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua, et al. Molecular dynamic simulation of the crystallization of HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, (5): 1–4.
- [18] XUE X G, WEN Y S, ZHANG C Y. Early decay mechanism of shocked ϵ -CL-20: a molecular dynamics simulation study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(38): 21169–21177.
- [19] 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-tetrazacyclooctane (HMX) under a steady shock wave [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2019, 35(8): 858–867.
- [20] 李昌霖. 含空穴缺陷CL-20及其共晶冲击响应模拟研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2021.
LI Chang Lin. Simulation of impact response of CL-20 with defects in different orientations and co-crystal components [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2021.
- [21] GUO D Z, AN Q, GODDARD W A, et al. Compressive shear reactive molecular dynamics studies indicating that cocrystals of TNT/CL-20 decrease sensitivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(51): 30202–30208.
- [22] 张朝阳. 含能材料的本征结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 2023.
ZHANG Chao-yang. Intrinsic structure and properties of energetic materials [M]. Beijing: China Science Publishing & Media Ltd, 2023.
- [23] YANG Z W, WANG H J, 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.
- [24] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1–19.
- [25] LIU L, LIU Y, ZYBIN S V, et al. ReaxFF-Ig: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(40): 11016–11022.
- [26] BAI Z Q, CHANG J, JI G F, et al. Pressure-induced metallization of condensed-phase RDX: molecular dynamic simulations in conjunction with MSST method [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2019, 97(4): 245–253.
- [27] ZHOU T T, ZYBIN S V, LIU Y, et al. Anisotropic shock sensitivity for β -octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine

- energetic material under compressive-shear loading from ReaxFF-Ig reactive dynamics simulations[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(12): 124904.
- [28] ZHU S F, GAN Q, FENG C G. Multimolecular complexes of CL-20 with nitropyrazole derivatives: geometric, electronic structure, and stability[J]. *Acs Omega*, 2019, 4(8): 13408–13417.
- [29] 何佳峻, 甘强, 朱双飞, 等. 笼形含能化合物热分解研究进展[J]. 含能材料, 2022, 30(2): 178–186.
HE Jia-jun, GAN Qiang, ZHU Shuang-fei, et al. Review on thermal decompositions of caged energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2022, 30(2): 178–186.
- [30] 李昌霖, 甘强, 冯长根, 等. CL-20热膨胀和相变的ReaxFF-Ig分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 325–331.
LI Chang-lin, GAN Qiang, FENG Chang-gen, et al. Thermal expansion and phase transformation studies of CL-20 via ReaxFF-Ig molecular dynamic simulation [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2021, 29(4): 325–331.
- [31] LI C L, YANG W, GAN Q, et al. Molecular dynamics simulation of shock response of CL-20 co-crystals containing void defects[J]. *Defence Technology*, 2024, 31: 364–374.
- [32] POLYAK B T. The conjugate gradient method in extremal problems [J]. *Ussr Computational Mathematics & Mathematical Physics*, 1969, 9(4): 94–112.
- [33] WILD E. On boltzmann's equation in the kinetic theory of gases[J]. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1951, 47(3): 602–609.
- [34] HAILE J M. Molecular dynamics simulation: elementary methods[M]. New York: JohnWiley & Sons, 1992.
- [35] DAVIES C N, BELI D A. Equipartition theorem[J]. *Physics Bulletin*, 1982, 33(11): 386–387.
- [36] LIU L, LIU Y, ZYBIN S, et al. ReaxFF-Ig: correction of the reaxff reactive force field for london dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115 (40) : 11016–11022.
- [37] BUDZIEN J, THOMPSON A P, ZYBIN S V. 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.
- [38] VAN DUIN A C, 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.
- [39] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the open Visualization Tool [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 15012.
- [40] ZHANG X Q, CHEN X R, KALIAMURTHI S, et al. Initial decomposition of the co-crystal of CL-20/TNT: sensitivity decrease under shock Loading[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(42): 24270–24278.
- [41] LIU D Y, CHEN L, GENG D S, et al. Correlation between chemical bond cleavage and detonation of ε -2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(15): 9756–9763.
- [42] ZHANG J D, GUO W, YAO Y. Deep potential molecular dynamics study of chapman-jouguet detonation events of energetic materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(32): 7141–7148.
- [43] UTKIN A, MOCHALOVA V, ZUBAREVA A, et al. Shock initiation and detonation parameters of hexanitrohexaazaisowurtzitane(CL-20)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(9): 7141–7148.
- [44] 肖继军, 朱卫华, 朱伟, 等. 高能材料分子动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
XIAO Ji-jun, ZHU Wei-hua, ZHU Wei, et al. Molecular dynamics of energetic materials[M]. Beijing: China Science Publishing & Media Ltd, 2013.

Simulation Study on the Anisotropy Rule of Impact Sensitivity of ε -CL-20

LIANG Lin, WANG Ya-jun, GAN Qiang, ZHANG Wen-bo, REN Shu, LI Gen, FENG Chang-gen

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

Abstract: To investigate the anisotropy of impact sensitivity of the cage-like energetic material hexanitrohexaazaisowurtzitane (ε -CL-20), this work used the ReaxFF-Ig reactive force field and molecular dynamics method, multiscale impact loading simulations were performed on six typical crystallographic planes: (010), (110), (20 $\bar{1}$), (011), (11 $\bar{1}$), and (001). The correlation between stress, temperature, chemical reactions, and the direction of impact was analyzed. Results indicate a pronounced anisotropy in the impact sensitivity of ε -CL-20, with the sensitivity ranking of the planes as (010)>(110)>(20 $\bar{1}$) \approx (011)>(11 $\bar{1}$)>(001). The system exhibits the strongest thermo-mechanical and chemical responses when impacted perpendicular to the (010) plane, implying the highest sensitivity. In contrast, the weakest responses and lowest sensitivity occurs when impacted perpendicular to the (001) plane. Based on these findings, for planar layered energetic materials, impacts parallel to the molecular layers yield the highest sensitivity, while the impacts perpendicular to the molecular layer opposite result in low sensitivity.

Key words: ε -CL-20; impact sensitivity; anisotropy; laminated accumulation; reaxff-Ig force field; multiscale impact

CLC number: TJ55; O64

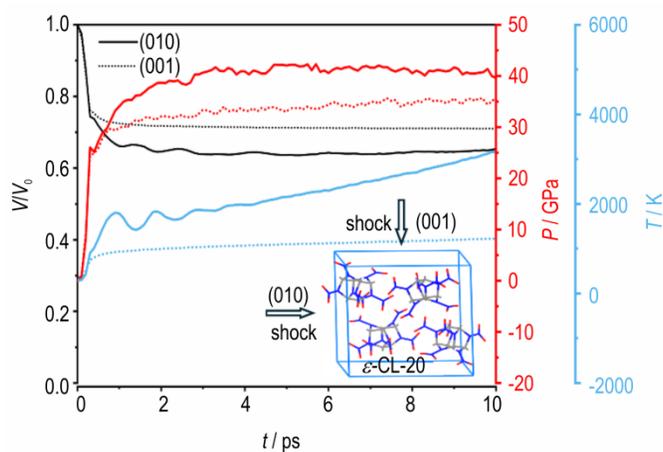
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024121

Grant support: This project was supported by the National Natural Science Foundation of China (22275018) and the Project of State Key Laboratory of Explosion Science and Technology (Beijing Institute of Technology)(QNKT20-04)

(责编: 高毅)

图文摘要:



To reveal the relationship between the molecular arrangement of the cage-shaped energetic molecule ϵ -CL-20 and its anisotropy of impact sensitivity, the ReaxFF-Ig reactive force field was employed to perform multiscale impact simulations. These simulations focus on the thermo-mechanical-chemical response of six typical crystallographic planes of ϵ -CL-20, namely (010), (110), (20 $\bar{1}$), (011), (11 $\bar{1}$) and (001). By comparing the diversities in stress, temperature, and chemical bonds (such as C—N and N—N), the most and lowest sensitive planes were identified. Additionally, a comparative analysis with other typical layered energetic materials, such as HMX, RDX, FOX-7, and TATB, was conducted to derive a generalized understanding of the anisotropy in impact sensitivity across energetic materials.