

文章编号:1006-9941(2020)09-0854-07

共晶炸药晶体稳定性和爆轰能量提升策略的理论研究

李重阳^{1,2},黄勇力¹,孙长庆^{3,4},张蕾^{2,5}

(1. 湘潭大学材料科学与工程学院, 湖南 湘潭 411105; 2. 中物院高性能数值模拟软件中心, 北京 100088; 3. 重庆市超常配位键工程与先进材料技术重点实验室, 长江师范学院, 重庆 4081410; 4. 南洋理工大学, 新加坡 639798; 5. 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

摘要: 为探究影响共晶炸药晶体稳定性和爆轰能量的关键因素,基于第一性原理方法对六硝基六氮杂异伍兹烷/奥克托今(CL-20/HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷/三硝基甲苯(CL-20/TNT)、苯并三氧化吡嗪/1,3,5-三硝基苯(BTF/TNB)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮/5,6,7,8-四氢四唑并三嗪(NTO/TZTN)等16种共晶炸药的晶体结构、分子间相互作用、物理化学性质参数、晶体稳定性及爆轰能量进行了研究。结果表明,分子间氢键强度小于 $21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,共晶晶体稳定性主要由氢键数量决定;氢键强度大于 $21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,共晶晶体稳定性主要由氢键强度决定。相对于单组分炸药,共晶炸药大多具有较好的氧平衡和氮含量,但晶体密度普遍较小,导致爆轰能量相对于单组分炸药并无明显优势。以CL-20共晶炸药为例,共晶设计需提升分子间氢键的强度,而非仅增大氢原子计量比、增加氢键数量以提升晶体稳定性。该策略能兼顾较好的氧平衡、氮含量和晶体密度,从而实现共晶炸药晶体稳定性和爆轰能量的实质性提升。

关键词: 共晶炸药;晶体稳定性;爆轰能量;分子间相互作用;氢键

中图分类号: TJ55; O641.12+1

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020020

1 引言

寻求含能材料高能量和高安全性之间的最佳平衡是新型含能材料设计的关键问题,共晶技术是解决上述问题的潜在有效途径^[1]。共晶炸药的设计理念是将高能和高安全炸药分子按照特定比例和排布方式融合成兼顾二者优点的晶体结构^[2-3]。例如,六硝基六氮杂异伍兹烷/硝基胍(CL-20/NQ)共晶炸药具有较高的能量密度,同时感度相较于CL-20更低^[4]。六硝基六氮杂异伍兹烷/奥克托今(CL-20/HMX)共晶炸药的能

密度接近六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),同时感度接近奥克托今(HMX)^[5]。

共晶炸药虽有平衡安全性和能量的潜力,但现有共晶的合成常以能量的损失为代价^[6-9]。如3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮/5,6,7,8-四氢四唑并三嗪(NTO/TZTN)共晶炸药虽增强了5,6,7,8-四氢四唑并三嗪(TZTN)的热稳定性和撞击稳定性,改善了3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的酸性,但爆轰能量较NTO相差较大^[9]。此外,六硝基六氮杂异伍兹烷/*N*-甲基吡咯烷酮(CL-20/NMP)、六硝基六氮杂异伍兹烷/二硝基苯(CL-20/DNB)、六硝基六氮杂异伍兹烷/三硝基甲苯(CL-20/TNT)等共晶炸药的能密度相对于CL-20炸药均有不同程度的损失^[6,10]。基于此,本研究选取了以典型起爆药BTF、典型高能炸药CL-20和典型不敏感炸药NTO等为组分分子的16种共晶炸药为研究对象,采用第一性原理方法计算了它们的晶体结构、分子间相互作用、晶格能及爆轰能量,统计了氮含量、氧平衡、晶体密度、晶体堆积等物理化学性质参数,通过数据的统计和关联得到了影响共晶炸药晶体稳定性和爆

收稿日期:2020-01-20;修回日期:2020-02-27

网络出版日期:2020-06-17

基金项目:国家自然科学基金(11604017,21875024),浙江省自然科学基金(LY18E060005)

作者简介:李重阳(1993-),男,博士研究生,主要从事含能材料构效关系的理论研究。

通信联系人:孙长庆(1956-),男,教授,主要从事超常配位键和非键电子学研究。e-mail:ecqsun@ntu.edu.sg

张蕾(1985-),女,副研究员,主要从事含能材料物性研究、方法探索 and 软件开发。e-mail:zhang_lei@iapcm.ac.cn

引用本文:李重阳,黄勇力,孙长庆,等.共晶炸药晶体稳定性和爆轰能量提升策略的理论研究[J].含能材料,2020,28(9):854-860.

LI Chong-yang, HUANG Yong-li, SUN Chang-qing, et al. Theoretical Study on Improvement Strategy of Crystal Stability and Detonation Energy of Cocrystal Explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9):854-860.

轰能量的关键因素,有望为新型共晶炸药的设计提供理论依据。

2 计算方法

采用 High Accuracy Atomistic Simulation for Energetic Materials (HASEM)^[11-12] 软件进行第一性原理计算。HASEM 软件基于 J parallel Adaptive Structured Mesh applications Infrastructure (JASMIN) 并行框架构建,可在国产超级计算机上实现千原子晶体体系的快速并行计算。HASEM 软件具有针对含能材料定制的模守恒赝势、原子轨道基函数、爆炸性质参数计算和冲击过程模拟功能^[11],对含能材料晶体结构、分子间相互作用能量、物理化学性质的计算精度通过与实验和 CCSD(T) 计算结果对比已得到广泛验证^[13-22]。

本研究以苯并三唑啉/三硝基苯甲胺(BTF/MATNB)、苯并三唑啉/三硝基苯胺(BTF/TNA)、苯并三唑啉/三硝基甲苯(BTF/TNT)、苯并三唑啉/三硝基苯(BTF/

TNB)、苯并三唑啉/三硝基氮杂环丁烷(BTF/TNAZ)、六硝基六氮杂异伍兹烷/苯并三唑啉(CL-20/BTF)、CL-20/TNT、CL-20/DNB、六硝基六氮杂异伍兹烷/丁内酯(CL-20/Butyrolactone)、六硝基六氮杂异伍兹烷/二甲基甲酰胺(CL-20/DMF)、CL-20/NMP、CL-20/HMX、六硝基六氮杂异伍兹烷/二恶烷(CL-20/DIOXANE)、NTO/TZTN,苦味酸/硝基萘(Picric acid/Nitronaphthalene)、三硝基甲苯/硝基萘(TNT/Nitronaphthalene)共 16 种共晶炸药为研究对象,以单晶 X 射线衍射技术获取的晶格信息和原子坐标作为输入,基于共轭梯度法优化晶体结构。当每个原子的残余力小于 0.03 eV/Å,且晶体内应力分量小于 0.1 GPa 时,晶体结构达到平衡态。图 1 为共晶炸药晶胞体积和晶格常数的计算与实验结果的对比。如图 1 所示,16 种共晶炸药的晶胞体积与对应实验值^[8-10,23-27]的线性相关系数高达 0.998,最大标准误差 0.28 Å;晶胞体积计算值与实验值之间的最大误差小于 4%,由此证实了当前方法可准确描述共晶炸药的晶体结构特征。

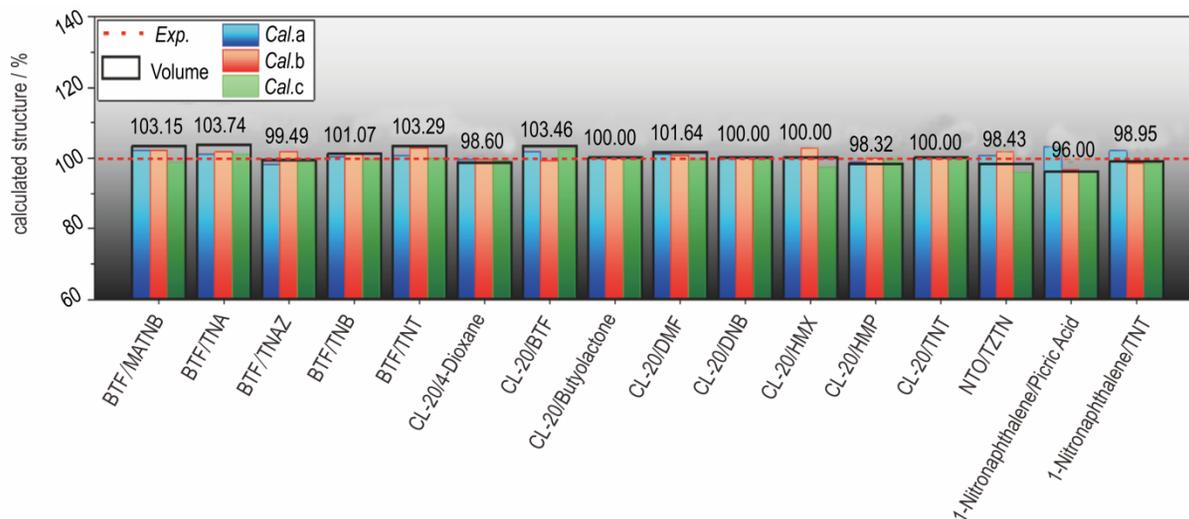


图 1 16 种共晶炸药晶胞体积和晶格常数的计算与实验结果^[8-10,23-27]对比

Fig.1 Comparison of the calculated and experimental values of the unit cell volumes and the lattice constants of 16 cocrystal explosives

假设共晶炸药由 n 种组分分子构成,第 i 种组分子的计量百分比为 $K_i, %$;该组分分子在晶体结构中的 Hirshfeld 面表面积为 $S_i, \text{Å}^2$;若 Hirshfeld 面上的氢键在各类型弱相互作用中所占百分比为 $\omega_i, %$;那么该共晶炸药中的氢键数量由 A_{HB} 表示:

$$A_{\text{HB}} = \sum_{i=1}^n K_i \cdot S_i \cdot \omega_i \quad (1)$$

采用键能表征氢键非键部分的相互作用强度 S_{HB} , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[28]

$$S_{\text{HB}} = \int_{-\infty}^{E_{\text{Fermi}}} D(E) \cdot H_{\text{H,D}} \quad (2)$$

式中, $D(E)$ 为态密度, $H_{\text{H,D}}$ 为氢原子与受体原子的哈密顿矩阵交叠量, E_{Fermi} 为费米能级。

对于晶体结构,采用晶格能 LE, eV 表征各组分分子结合成为晶体的强度:

$$LE = -E_{\text{cocrystal}}^{\text{total}} - \sum_{i=1}^n E_i^{\text{total}} \quad (3)$$

对于团簇结构,分子结合的稳定性采用相互作用能 $E_{\text{interaction}}, \text{eV}$ 表征,

$$E_i = E_{\text{cluster}}^{\text{total}} - \sum_{i=1}^n E_i^{\text{total}} \quad (4)$$

式中, E_i^{total} 表示第 i 种组分分子在真空下的总能量, eV; $E_{\text{cocystal}}^{\text{total}}$ 表示共晶晶体的总能量, eV; $E_{\text{cluster}}^{\text{total}}$ 表示团簇在真空下的总能量, eV。LE 值越大, 表示晶体结构越稳定; $E_{\text{interaction}}$ 的负值越大, 表示团簇结构越稳定。

氮含量由单位体积内的氮元素质量 ρ_N 表征:

$$\rho_N = \rho_{\text{cocystal}} \left(\sum_{i=1}^n K_i \frac{z \times M_N}{M_{C_x H_y N_z O_m}} \right) \quad (5)$$

式中, ρ_{cocystal} 为共晶炸药的晶体密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; M_N 表示氮元素的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{C_x H_y N_z O_m}$ 表示组分分子的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

为避免不同实验测量条件引起数据差异的影响, 本研究中所有晶体结构、分子间相互作用、结构稳定性、爆轰性能的数据均为 HASEM 软件的计算结果。

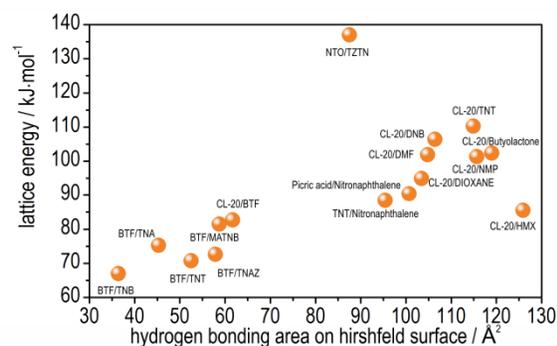
3 结果与讨论

3.1 氢键数量和氢键强度对共晶炸药晶体稳定性的影响

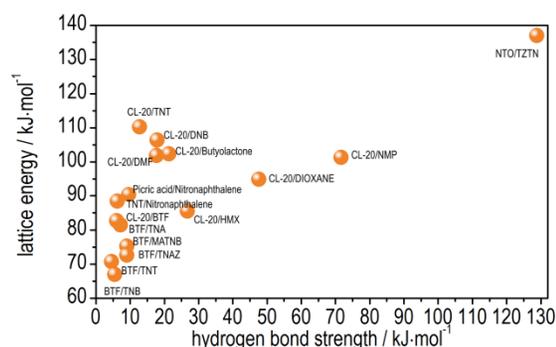
图 2 为共晶炸药晶格能与氢键的关系, 其中图 2a 为晶格能和氢键数量的关系, 图 2b 为晶格能和氢键强度的关系。如图 2 所示, 16 种共晶炸药的晶格能分布在 $66.99 \sim 137.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 高于无氢单质炸药的晶格能 (如 3, 3':4', 3''-三-1, 2, 5-恶二唑, $\text{C}_6\text{N}_8\text{O}_7$, $61.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 可达到钝感炸药三氨基三硝基苯 (TATB, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$, $126.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的晶格能水平, 但尚未达到新型桥型耐热炸药 1, 2-双(3, 5-二硝基吡唑)乙烷 (HL3, $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_8$, $195.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[18]、杂环类炸药 α -三亚甲基三硝胺 (RDX, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$, $120.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[29]、 β -HMX ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_8$, $158.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 或笼状炸药 ϵ -CL-20 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$, $125.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[19] 等富氢单质炸药的晶格能水平。

如图 2a 所示, 16 种共晶炸药的氢键数量在 $36 \sim 126 \text{ \AA}^2$ 之间, 氢键数量的增大使晶格能有增加趋势。但由于所研究的共晶炸药组分分子的 Hirshfeld 表面积远小于桥型炸药或八元杂环类炸药, 故氢键数量也小于 HL3 (136.51 \AA^2) 或 β -HMX (154.4 \AA^2), 导致所研究的共晶炸药的结合能比 HL3 或 β -HMX 小 $13\% \sim 66\%$ 。由图 2b 可见, 共晶分子间氢键强度大于 $21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 晶格能主要由氢键强度决定。例如, NTO/TZTN 的氢键数量仅为 87.5 \AA^2 , 但由于组分分子 NTO 与 TZTN 的契合度非常好, 使得分子

间氢键很短 (平均氢键长度低于 1.8 \AA), 其氢键强度达到 $128.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因而具有最高的晶格能 $137.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



a. Hydrogen bond amount



b. Hydrogen bond strength

图 2 16 种共晶炸药晶格能与氢键的关系

Fig. 2 Correlation between the lattice energy and hydrogen bond of 16 cocrystal explosives.

3.2 共晶炸药爆轰能量影响因素

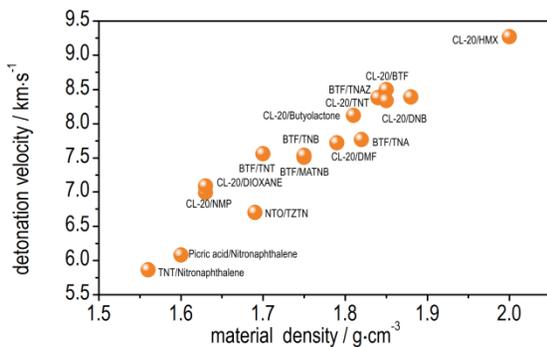
爆速 (V_d) 和爆压 (p_d) 基于共晶炸药的晶体结构直接计算获得, 因而包含了炸药的化学组成及分子的空间堆积效应。图 3 为共晶炸药的爆轰参数与晶体密度、氮含量和氧平衡之间的关系图, 其中图 3a 和图 3b 为晶体密度与爆轰参数的相关性, 图 3c 和图 3d 为氮含量与爆轰参数的相关性, 图 3e 和图 3f 为氧平衡与爆轰参数的相关性。由图 3 可见, 与单组分炸药相似, 共晶炸药的爆压、爆速与晶体密度、氮含量和氧平衡呈明显的正相关性, 需三者兼顾才能提高共晶炸药的爆轰能量, 这与已报道的研究结果相一致^[30-32]。16 种共晶炸药的爆速分布于 $5.86 \sim 9.27 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间, 爆压分布于 $14.18 \sim 41.28 \text{ GPa}$ 之间。与装备用的传统 TNT ($7.15 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 22.35 GPa)、RDX ($8.58 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 33.47 GPa)、HMX ($8.84 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 36.47 GPa)、CL-20 ($9.28 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 41.61 GPa) 相比尚无明显优势。

由于共晶炸药的组分分子往往从已合成的高氮分

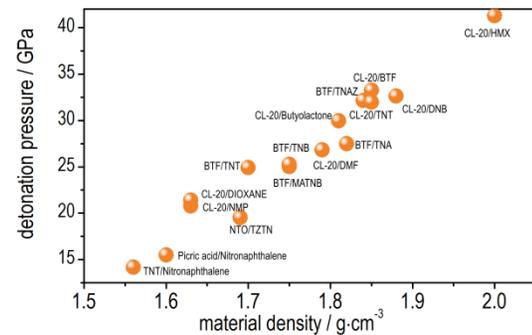
子中选取,使得共晶炸药的氮含量大多分布于 $0.5\sim 0.92\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 区间,氧平衡范围 $-81.4\%\sim -13.6\%$,较传统炸药有明显的改进。例如,共晶炸药CL-20/BTF和CL-20/HMX,因较高的氮含量(分别为 $0.68\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $0.69\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)而具有优异的爆轰性能(前者爆速和爆压为 $8.50\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 33.24 GPa ,后者爆速和爆压为 $9.27\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 41.28 GPa)。但共晶炸药的晶体密度分布在 $1.56\sim 2.00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间,相对于传统单组分炸药

未见明显优势。特别是以CL-20为组分合成的共晶炸药,与CL-20($2.02\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)相比,其晶体密度降低至19%,爆压和爆速也分别降低至24%和49%。

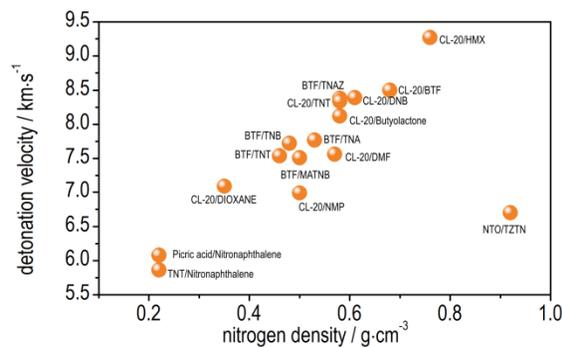
由此可见,未来新型共晶设计的主要方向,将是加强分子间氢键的强度,而非仅增大氢原子计量比、增加氢键数量以提升晶体稳定性。该策略能兼顾较好的氧平衡、氮含量和晶体密度,从而实现共晶炸药晶体稳定性和爆轰能量的实质性提升。



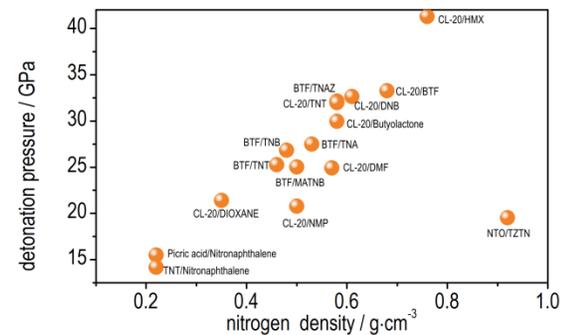
a. Correlation between density and detonation velocity



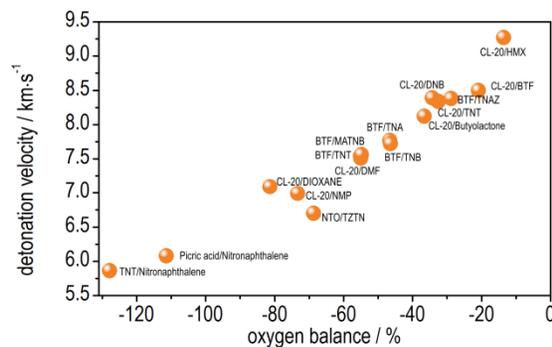
b. Correlation between density and detonation pressure



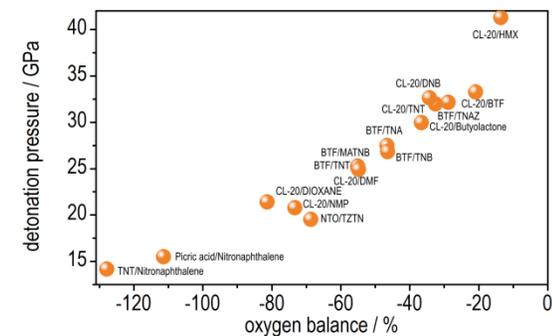
c. Correlation between nitrogen density and detonation velocity



d. Correlation between nitrogen density and detonation pressure



e. Correlation between oxygen balance and detonation velocity



f. Correlation between oxygen balance and detonation pressure

图3 16种共晶炸药的晶体密度、氮含量、氧平衡与爆速、爆压的关系

Fig.3 Correlation between the crystal density, nitrogen density, and oxygen balance with the detonation performance of the 16 cocrystal explosives.

3.3 CL-20/HMX、TATB/CL-20 结构稳定性与爆轰能量提升策略

3.3.1 CL-20/HMX 结构稳定性与爆轰能量的提升策略

CL-20 和 HMX 分子边缘的 $-\text{NO}_2$ 基团之间有较强的排斥作用, 使得 CL-20/HMX 共晶的氢键强度较弱 (如图 2)。图 4 对比了 CL-20/HMX 共晶、CL-20 晶体及 HMX 晶体中的氢键含量, 由图 4 可见, 相对于 HMX 晶体, CL-20/HMX 共晶的氢键数量降低了 24%。较弱的氢键强度和较少的氢键数量使得 CL-20/HMX 共晶的晶体稳定性较低, 晶格能仅为 $85.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 比 CL-20 的晶格能 ($LE=115.40\sim 125.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 小, 比 HMX 的晶格能低 $74.52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

在 CL-20/HMX 共晶结构中, 组成共晶的 CL-20 分子包括 γ 、 β 和 ζ 三种构象, 不同的硝基取向使得 CL-20 分子与 HMX 分子形成了较密实堆积 (packing coefficient, PC, 77.7%), 取得了较好的晶体密度 ($2.00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 比纯 β -HMX ($1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 高 5%。因此, CL-20/HMX 共晶 ($9.27 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 41.28 GPa) 的爆轰性能仅略低于 ε -CL-20 ($9.28 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 41.61 GPa), 相比于 β -HMX 的爆速和爆压分别提升了 5% 和 13%。

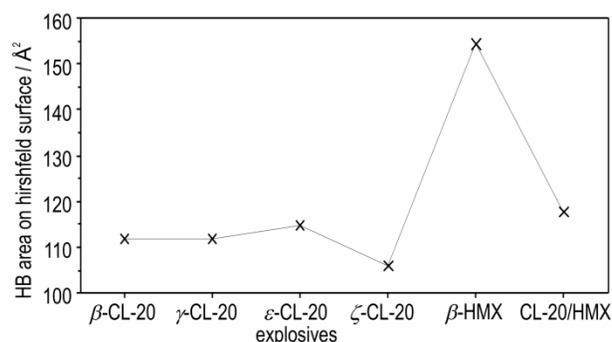


图 4 CL-20/HMX 共晶、CL-20 晶体及 HMX 晶体中氢键含量的对比

Fig.4 Comparison of the hydrogen bonding amount among CL-20/HMX, CL-20, and HMX crystal structures

因此, 若采用先进的实验技术调整 CL-20、HMX 分子的构象类型和取向, 有望进一步提高不同组分子之间的氢键强度、氢键数量和晶体密度, 实现 CL-20/HMX 共晶晶体稳定性和爆轰能量的进一步提升。

3.3.2 CL-20/TATB 共晶炸药的结构稳定性与爆轰能量的提升策略

图 5 为 TATB/CL-20 双分子团簇的堆积模型及其结构稳定性评估, 其中图 5a 为 TATB 对称性示意图,

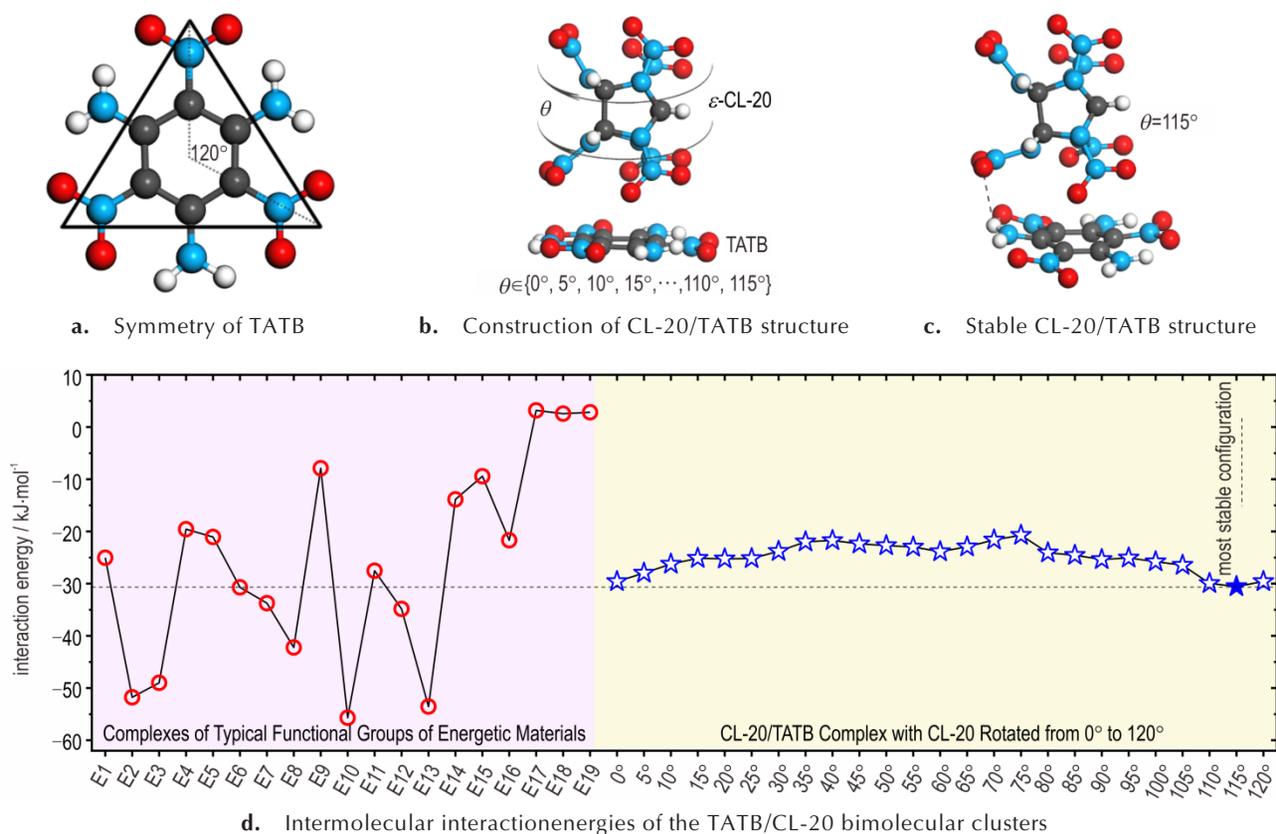


图 5 TATB/CL-20 双分子团簇的堆积模型及其结构稳定性评估

Fig.5 Stacking modes and stability evaluation of the designed TATB/CL-20 bimolecular clusters

图 5b 和图 5c 为构建的 CL-20/TATB 双分子团簇模型, 图 5d 为 CL-20/TATB 双分子团簇稳定性的评估。初始模型中, 令 TATB 分子中所有的 H 原子都与 CL-20 分子的硝基形成氢键。在此基础上, 以 TATB 分子平面法线为轴, 将 CL-20 分子沿中轴逆向旋转, 每隔 $\theta=5^\circ$ 构建一种新结构。由于 TATB 分子具有 D_{3h} 对称性, 将 CL-20 旋转 120° 即可涵盖其旋转 360° 的所有构型, 共产生共 24 个双分子团簇初始模型。

基于共轭梯度算法进行结构优化后, 24 种团簇结构对应的分子间相互作用能如图 5d 所示, 其中 $\theta=115^\circ$ 的结构具有最强的分子间相互作用, 对应于最高的热力学稳定性。此时, CL-20 分子上的硝基与 TATB 分子上的氨基接触距离最近(图 5c), 孤对电子与质子间的静电吸引作用产生有效氢键, 具有最低的相互作用能 $-30.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

为评估 CL-20 与 TATB 的相互作用强度, 将该能量与 19 种具有广泛代表性的炸药小分子之间的相互作用能 (E1~E19) 进行对比。炸药 E1~E19 涵盖了一 NO_2 、一 NH_2 、苯环等传统炸药常见基团和结构, 其相互作用分布可覆盖典型炸药的结合强度范围^[11]。由图 5d 可见, CL-20/TATB 的分子间相互作用能大致居于 E1~E19 能量的中间位置, 与 E6 ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2/\text{Urea}$)、E7 (Nitromethane/Urea)、E12 (4Nitro-1, H-imidazole/4Nitro-1, H-imidazole) 具有相似的结合强度, 理论上能形成稳定的 CL-20/TATB 结合体。

由此可见, CL-20、TATB 分子之间可以形成氢键, 并具有可观的相互作用能。若采用先进的实验技术调整 CL-20 分子的构象和取向, 有望与 TATB 分子形成三维氢键网络而成功合成 CL-20/TATB 共晶晶体。

4 结论

基于第一性原理方法计算了 CL-20/HMX、CL-20/TNT、BTF/TNB、NTO/TZTN 等 16 种共晶炸药的晶体结构、氢键数量和氢键强度等分子间相互作用, 氮含量、晶体密度、氧平衡等物性参数, 晶格能、分子间相互作用能等能量稳定性参数, 以及爆压、爆速等爆轰参数。相对于传统单组分炸药, 所研究的共晶炸药具有较好的氮含量和氧平衡分布, 但晶体密度普遍较小, 导致爆轰能量相对于单组分炸药并无明显优势。本文主要结论如下:

(1) 氢键是影响共晶炸药晶体稳定性的关键因素, 氢键数量的增大和氢键强度的增加共同促进分子

间的结合; 分子间氢键强度大于 $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 共晶晶体稳定性主要由氢键强度决定;

(2) 以 CL-20 共晶炸药为例, 共晶设计需提升分子间氢键的强度, 而非仅增大氢原子计量比、增加氢键数量以提升晶体稳定性。该策略能兼顾较好的氧平衡、氮含量和晶体密度, 从而实现共晶炸药晶体稳定性和爆轰能量的实质性提升。

参考文献:

- [1] Trask A V, Motherwell W S and Jones W. Pharmaceutical co-crystallization: Engineering a remedy for caffeine hydration [J]. *Crystal Growth & Design*, 2005, 5(3): 1013-1021.
- [2] Zhang C Y, Xiong Y, Jiao F B, et al. Redefining the term of "cocrystal" and broadening its intention [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(3): 1471-1478.
- [3] Zhang C Y, Jiao F B and Li H Z. Crystal engineering for creating low sensitivity and highly energetic materials [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(10): 5713-5726.
- [4] Ding X, Gou R J, Ren F D, et al. Molecular dynamics simulation and density functional theory insight into the cocrystal explosive of hexaazaisowurtzitane/nitroguanidine [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2016, 116(2): 88-96.
- [5] 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.
- [6] Landenberger K B and Matzger A J. Cocrystal engineering of a prototype energetic material: Supramolecular chemistry of 2, 4, 6-trinitrotoluene [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(12): 5341-5347.
- [7] Yang Z W, Zeng Q, Zhou X Q, et al. Cocrystal explosive hydrate of a powerful explosive, HNIW, with enhanced safety [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(110): 65121-65126.
- [8] Wang Y P, Yang Z W, Li H Z, et al. A novel cocrystal explosive of HNIW with good comprehensive properties [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 590-596.
- [9] Wu J T, Zhang J G, Li T, et al. A novel cocrystal explosive NTO/TZTN with good comprehensive properties [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(36): 28354-28359.
- [10] Millar D I, Maynard-Casely H E, Allan D R, et al. Crystal engineering of energetic materials: co-crystals of CL-20 [J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(10): 3742-3749.
- [11] Zhang L, Jiang S L, Yu Y, et al. Phase transition in octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) under static compression: An application of the first-principles method specialized for chno solid explosives [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(44): 11510-11522.
- [12] Mo Z Y, Zhang A Q, Cao X L, et al. Jasmin: a parallel software infrastructure for scientific computing [J]. *Frontiers of Computer Science in China*, 2010, 4(4): 480-488.
- [13] Zhang P C, Kumar D, Zhang L, et al. Energetic butterfly: heat-resistant diaminodinitro trans-bimane [J]. *Molecules*, 2019, 24(23): 4324-4339.
- [14] Zhang L, Yu Y, Xiang M Z. A study of the shock sensitivity of energetic single crystals by large-scale ab initio molecular dynamics simulations [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(9): 1251-1264.
- [15] Zhang L, Yao C, Yu Y, et al. Mechanism and functionality of

- pnictogen dual aromaticity in pentazolate crystals[J]. *ChemPhysChem*, 2019, 20(19): 2525–2530.
- [16] Zhang L, Yao C, Yu Y, et al. Stabilization of the dual-aromatic cyclo-n5-anion by acidic entrapment [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(10): 2378–2385.
- [17] Zhang L, Jiang S L, Yu Y, et al. Revealing solid properties of high-energy-density molecular cocrystals from the cooperation of hydrogen bonding and molecular polarizability[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1257–1276.
- [18] Li H, Zhang L, Petrutik N, et al. Molecular and crystal features of the most stable energetic materials: Guidelines for architecture of “bridged” compounds [J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(1): 54–75.
- [19] 张蕾, 赵艳红, 姜胜利, 等. CL-20 及其共晶炸药热力学稳定性与爆轰性能的理论研究[J]. 含能材料, 2018, 26(6): 464–470. ZHANG Lei, ZHAO Yan-hong, JIANG Shen-li, et al. Theoretical study on thermodynamic stability and detonation performance of CL-20 and its cocrystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6): 464–470.
- [20] Jiang C, Zhang L, Sun C G, et al. Response to comment on “synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N₅-in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl” [J]. *Science*, 2018, 359(6381): aas8953.
- [21] Zong H H, Zhang L, Zhang W B, et al. Structural, mechanical properties, and vibrational spectra of LLM-105 under high pressures from a first-principles study[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, 23(10): 275–284.
- [22] Zhang L, Wu J Z, Jiang S L, et al. From intermolecular interactions to structures and properties of a novel cocrystal explosive: a first-principles study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(38): 26960–26969.
- [23] Yang Z W, Li H Z, Zhou X Q, 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.
- [24] Zhang H B, Guo C Y, Wang X C, et al. Five energetic cocrystals of BTF by intermolecular hydrogen bond and π -stacking interactions [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(2): 679–687.
- [25] Gao B, Wang D J, Zhang J, et al. Facile, continuous and large-scale synthesis of CL-20/HMX nano co-crystals with high-performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(47): 19969–19974.
- [26] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(38): 8960–8963.
- [27] Hong D, Li Y, Zhu S G, et al. Three insensitive energetic co-crystals of 1-nitronaphthalene, with 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT), 2, 4, 6-trinitrophenol (picric acid) and d-mannitol hexanitrate (MHN) [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2015, 12(1): 47–55.
- [28] Dronskowski R and Bloechl P E. Crystal orbital hamilton populations (cohp): Energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(33): 8617–8624.
- [29] Li C Y, Li H, Zong H H, et al. Strategies for achieving balance between performance and crystal stability of high energy density materials[J]. *IScience*, 2020, 23(3): 100944.
- [30] Zhang C Y, Yang Z W, Zhou X Q, et al. Evident hydrogen bonded chains building CL-20-based cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(8): 3923–3928.
- [31] Liu G R, Li H Z, Gou R J, et al. Packing structures of CL-20-based cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(11): 7065–7078.
- [32] Shukla M K, Boddu V M, Steevens J A, et al. Energetic materials: from cradle to grave[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2017.

Theoretical Study on Improvement Strategy of Crystal Stability and Detonation Energy of Cocrystal Explosive

LI Chong-yang^{1,2}, HUANG Yong-li¹, SUN Chang-qing^{3,4}, ZHANG Lei^{2,5}

(1. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. CAEP Software Center for High Performance Numerical Simulation, Beijing 100088, China; 3. Key Laboratory of supernormal Coordination Bond Engineering and Advanced Materials Technology, Yangtze Normal University, Chongqing 4081410; 4. Nanyang Technological University, 639798 Singapore; 5. Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

Abstract: The calculations of the crystal structures, in-crystal intermolecular interactions, physicochemical properties, crystal stability and detonation performance for 16 reported cocrystal explosives were carried out to explore their effect on crystal stability and detonation performance of cocrystal explosives. We show that the crystal stability of the cocrystal explosives is mainly determined by the hydrogen bonding (HB) amount when the HB strength is less than 21 kJ·mol⁻¹. When the HB strength is more than 21 kJ·mol⁻¹, the crystal stability of the cocrystal explosives is mainly determined by the HB strength. Compared to traditional single-component explosives, the reported 16 cocrystals exhibit better nitrogen content and oxygen balance, but their material densities and detonation performance are less competitive. Through the analysis of CL-20 cocrystal explosives, it is theoretically suggested that enhancing HB strength, instead of introducing more hydrogen atoms to increase HB amount, could be useful to improve crystal stability of cocrystal explosives. This strategy can simultaneously meet the requirement of oxygen balance and nitrogen content in resulting satisfactory detonation performance of cocrystal explosives.

Key words: cocrystal explosive; crystal stability; detonation energy; intermolecular interactions; hydrogen bonding

CLC number: TJ55; O641.12+1

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020020

(责编: 高毅)