

文章编号:1006-9941(2021)03-0182-10

含能材料感度评估的空间位阻指数算法和程序设计

崔涛¹,刘知涵²,谢玮²,薛向贵³

(1. 上海大学理学院化学系, 上海 200444; 2. 上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444; 3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 含能材料的撞击感度可以通过分子动力学模拟获得,然而其计算成本昂贵且受部分材料缺乏合适力场的限制。设计了用于评估含能材料撞击感度的空间位阻指数(Steric Hindrance Index, *SHI*)的计算算法并开发了相应的计算机程序。该算法压缩原子在晶胞内的坐标以模拟含能材料受到撞击时的形变,对指定的滑移系建立新的空间直角坐标系并旋转晶胞以处理任意撞击方向和滑移系,将旋转后的晶胞内分子根据质心的 *x* 坐标进行分层,计算每相邻两分子层在投影区域内的重叠面积,归一化后获得空间位阻指数。根据设计的含能材料空间位阻指数算法,计算了在压缩比为 0.1 时太安(PETN)、苯并三氧化呋咱(BTF)、奥克托今(RDX)和梯恩梯(TNT)的平均 *SHI* 依次为 0.8707、0.7940、0.4228 和 0.0924,与文献中上述材料撞击感度呈降低趋势的结果相符。根据 *SHI* 判别含能材料的滑移系敏感性与采用分子动力学模拟的温度、化学反应生成物含量等计算结果的判断一致,而计算成本和方法适用性有较大提高。

关键词: 撞击感度;含能材料;空间位阻指数;算法开发

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020174

1 引言

含能材料的感度研究在近年愈发受到关注。以实验方式得到含能材料的撞击感度需要合成含能材料大单晶因而比较困难,如何通过非实验的方式比较不同含能材料的撞击感度一直是此领域的研究热点。在过去对含能材料撞击感度的研究中, Menikoff 等^[1]及 Dick 等^[2]报道了奥克托今(HMX)的 β 相在撞击载荷下的塑性变形与滑移运动直接相关,热力学响应和撞击感度具有明显的各向异性,晶体内滑移面两侧的空间位阻对各向异性的感度起主要作用,且敏感晶面的空间位阻大。Zyben^[3]使用基于

ReaxFF 反应力场的分子动力学模拟研究了太安(PETN)单晶在压缩-剪切载荷下的物理化学响应,计算得到的热力学响应和撞击感度的各向异性与撞击实验结果一致。Swell 等^[4]报道了 HMX 的塑性变形以沿着某些滑移系的位错运动为主。同年 An 等^[5]使用压缩-剪切反应动力学(compress-and-shear reactive dynamics, CS-RD)模拟研究了奥克托今(RDX)晶体的撞击感度的各向异性,所得计算结果与已有实验具有较高的一致性。但是,由于缺乏合适的力场等原因,苯并氧化呋咱(BTF)和梯恩梯(TNT)等仍未有公开的 CS-RD 记录报道,因此使用第一性原理和其他方法研究含能材料撞击感度仍存在较大的发展空间。

除了分子动力学模拟以外, An 等^[5]还基于含能材料中分子重叠程度定义了空间位阻指数(Steric Hindrance Index, *SHI*)。使用 *SHI* 定量评估和预测含能材料撞击感度的优势在于只需晶体结构作为输入,不考虑原子弛豫和化学反应,无须做代价昂贵的分子动力学模拟,因而高效且独立于力场。尽管 An 等^[5]定义了 *SHI*,但受制于自动计算算法及其程序实现的缺乏,仅手动计算了 RDX 晶体的 $\{100\}/\{-110\}$

收稿日期: 2020-07-04; 修回日期: 2020-08-06

网络出版日期: 2020-12-25

作者简介: 崔涛(1994-),男,硕士研究生,主要从事含能材料撞击感度及程序计算开发研究。e-mail: 18817288115@163.com

通信联系人: 谢玮(1986-),男,副研究员,主要从事高通量搜寻、计算数据自动采集框架开发以及能源与功能材料的应用研究。

e-mail: xiewei@xielab.org

薛向贵(1983-),男,副研究员,主要从事含能材料安全性相关计算模拟研究。e-mail: xuexg@caep.cn

引用本文: 崔涛,刘知涵,谢玮,等. 含能材料感度评估的空间位阻指数算法和程序设计[J]. 含能材料, 2021, 29(3):182-191.

CUI Tao, LIU Zhi-han, XIE Wei, et al. Methodology Design for Calculating Steric Hindrance Index as a Descriptor for the Shock Sensitivity of Energetic Materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(3):182-191.

$\langle 110 \rangle$ 和 $(110)/\{010\}\langle 100 \rangle$ 两个滑移系的SHI。本文在An的研究基础上,开发出具有材料普适性的SHI自动计算算法,并使用Python3进行程序实现。用户在程序中仅需输入正交晶系的含能材料的cif文件,即可计算任意一个滑移系的SHI,相比于涉及力场的CS-RD计算方法极大的简化了计算过程。

2 设计目标与算法

2.1 空间位阻指数的定义

如图1所示,含能材料受到某一方向的撞击后,在沿撞击平面(图1示例中为 (110) 晶面)一定夹角 θ (图1示例中 $\theta=45^\circ$)产生剪切滑移面(也叫剪切带)。通过沿撞击方向等轴缩放晶体来压缩分子。将每个分子中的各个原子视作球体,将压缩后分子中的各个原子完整几何投影至剪切滑移面(图1示例中为 $\{010\}$ 面)的垂直平面上(图1示例中为底面)。对指定的滑移系建立新的空间直角坐标系并旋转晶胞以处理任意撞击方向和滑移系,将旋转后的晶胞内分子根据质心的x坐标进行分层,如图2。如果相邻平面上的分子在投影后重叠,则在投影平面上的位置给出一个阴影点,即重叠数加一。将重叠数加权的重叠区域面积相加,相对于投影横截面的比率即被定义为空间位阻指数。空间位阻指数可以绘制二维等值线图,其中重叠区域表示在剪切过程中可能发生空间位阻的区域。

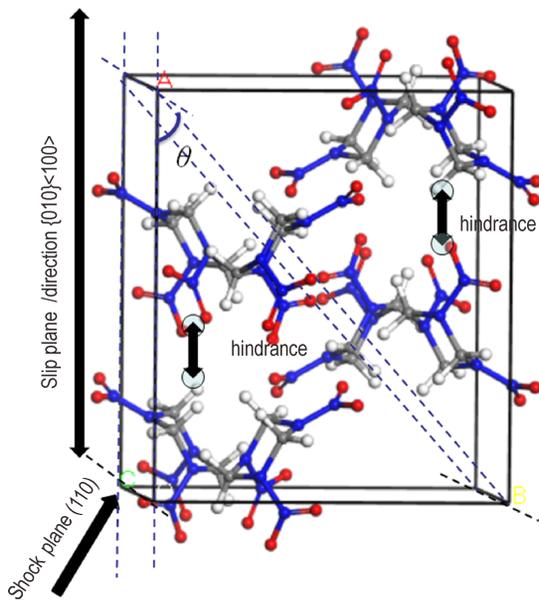


图1 分子在剪切形变过程中的空间位阻示意图
Fig.1 Schematic diagram of steric hindrance of molecules during shear deformation

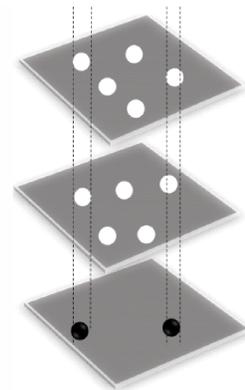


图2 相邻层分子在投影区域的重叠部分
Fig.2 Overlapping part of adjacent layer molecules on the projection plane

2.2 压缩

为模拟真实情况下含能材料受到撞击时所产生的形变,对晶胞沿着撞击面进行压缩。假设分子为刚性即在撞击下不变形,只是压缩分子质心。由于分子晶体中分子间的范德华作用较弱,当受到撞击时,主要是分子间距离变化,由于分子本身相对刚性较高其变形可以近似地忽略。具体步骤如下:

设压缩的压缩比率为 $r(r>0)$,晶胞的晶格常数为 a, b, c ,撞击面的晶面指数为 (jkl) 。参考实际情况 $j, k, l \geq 0$ 。注意到由于晶面指数的定义, j, k, l 不能同时为零。任取晶胞中一原子A,进行压缩前坐标为 (x, y, z) ,进行压缩后坐标为 (x', y', z') ,由撞击面晶面指数 j, k, l 及压缩比 r 可得原子各轴压缩比分别为 r_a, r_b, r_c ,则有:

$$\begin{cases} x' = x(1 - r_a) \\ y' = y(1 - r_b) \\ z' = z(1 - r_c) \end{cases} \quad (1)$$

则 (x', y', z') 满足:

$$\begin{cases} 0 < x' < (1 - r_a)a \\ 0 < y' < (1 - r_b)b \\ 0 < z' < (1 - r_c)c \end{cases} \quad (2)$$

2.3 旋转

由于每一个滑移系的滑移面和滑移方向上的空间位阻存在差别,为了保证算法的一致性需要建立新的空间直角坐标系,使得滑移方向为新坐标系的X轴正方向,滑移面为新坐标系的XOZ平面,如图3所示。

在对晶胞进行压缩后需要对晶胞进行旋转。该步输入的信息为滑移面 $\{pqr\}$ 以及滑移方向 $\langle uvw \rangle$ 。同样地 p, q, r 和 u, v, w 均不能同时为零。滑移面的法线向量为 $\{pqr\}^T$,而滑移方向在滑移面上,所以有:

$$p \cdot u + q \cdot v + r \cdot w = 0 \quad (3)$$

压缩后坐标系的三条坐标轴为 X、Y、Z 轴,旋转后坐标系的三条坐标轴为 X'、Y'、Z' 轴。则压缩坐标系原子 A 坐标仍记为为 (x, y, z), 旋转后的坐标记为 (x', y', z'), 旋转之前有:

$$\begin{cases} x_{\min} < x < x_{\max} \\ y_{\min} < y < y_{\max} \\ z_{\min} < z < z_{\max} \end{cases} \quad (4)$$

相应的旋转后有:

$$\begin{cases} x'_{\min} < x < x'_{\max} \\ y'_{\min} < y < y'_{\max} \\ z'_{\min} < z < z'_{\max} \end{cases} \quad (5)$$

旋转后,根据原滑移系与旋转后的滑移系 {010} <100> 各轴之间的夹角,计算出在旋转后的坐标系下晶胞内各原子在各轴最大及最小坐标: $x'_{\min}, x'_{\max}, y'_{\min}, y'_{\max}, z'_{\min}, z'_{\max}$ 。

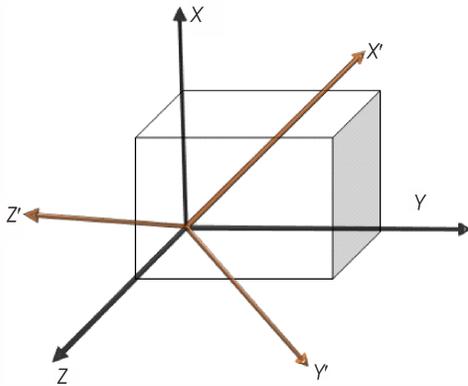


图3 原坐标系与新坐标系示意图
Fig.3 Schematic diagram of original coordinate system and new coordinate system

2.4 分层

在实际的剪切形变过程中,在滑移方向上相邻的分子之间的碰撞是影响含能材料感度的重要因素。旋转坐标轴后,按照垂直于剪切滑移面的方向以分子质心的 x 坐标对分子进行分层,并且假设归属于同一层内的分子无法碰撞。分层时如两相邻分子质心 x 坐标不大于质心 x 坐标相差最大的两分子质心 x 坐标差值的 5%,则将两分子归属同一平面内。

2.5 投影

在剪切形变过程中,晶胞内的分子沿着滑移方向,即 X 轴正方向运动并发生碰撞,为了定量计算不同分子层间碰撞的剧烈程度,将分子层投影到 YOZ 平面上。投影区域设为矩形 $[y'_{\min}, y'_{\max}] * [z'_{\min}, z'_{\max}]$ 。将投影区域细分为数量 $n_y * n_z$ 个最小单元格组成的矩形。则 Y 轴

上步长为 $(y'_{\max} - y'_{\min}) / n_y$, Z 轴上步长为 $(z'_{\max} - z'_{\min}) / n_z$ 。投影区域被划分为 $n_y * n_z$ 个边长为 $(y'_{\max} - y'_{\min}) / n_y, (z'_{\max} - z'_{\min}) / n_z$ 的小矩形。记所有的小矩形构成的集合为 $R = \{r_{ij}\}, i=1, 2, \dots, n_y, j=1, 2, \dots, n_z$ 。

分子层是由若干个分子组成的,而每个分子包含 m 个原子,每个原子在空间中是一个以该原子坐标为球心,原子半径为半径的球。每个原子投影到 YOZ 平面上之后实质上是一个圆。由于分子层的不同原子在投影区域内所形成的圆是相交的且有可能多个圆相交导致计算分子层所形成的面积较为复杂,因此使用 $n_y * n_z$ 矩形的面积之和对分子层的投影面积进行近似。

任取某一分子层 L_k , 对于任意分子 M_j 属于 L_k , 任意原子 A 属于 M_j , 则 A 属于 L_k 。设 L_k 在 YOZ 平面上的投影所对应的小矩形的集合为 S_k 。选取如下方法求 S_k :

r_{ij} 是划分的最小方格的中心点,对于在分子层 L_k 内的原子 A,若划分的最小格子中心点在 A 所投影的 YOZ 平面上的圆内,则将 r_{ij} 计入 S_k 。如图 4 所示, r_{-ij} 和 $r_{-(i+1)j}$ 不属于 $S_k, r_{-i,(j+1)}, r_{-(i+1)(j+1)}$ 属于 S_k 。 S_k 集合对应的中心点数即对应的最小方格数与投影区域全部最小方格数量之比即为 SHI。

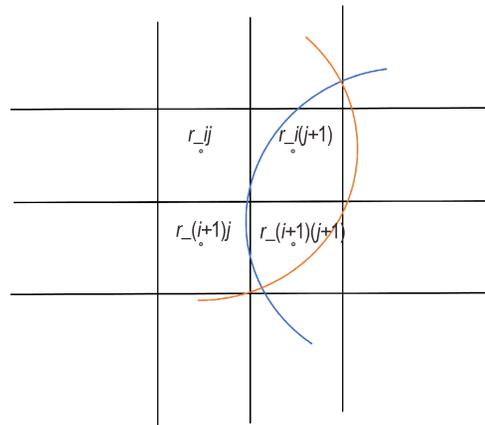


图4 投影方法示意图
Fig.4 Schematic diagram of projection method

设晶胞经过压缩与旋转并按照分子质心的 x 坐标排序后形成了 t 个分子层,对每个分子层进行投影后,得到每一个分子层中被包含在原子投影中的最小方格中心格点的集合 S_i 。随后计算相邻分子层重叠的中心点,即为计算投影的重叠面积。设集合 G_i 是集合 S_i 与集合 S_{i+1} 的交集,其中 $i=1, 2, \dots, t-1$ 。另外需要指出的是,晶胞在晶体内呈周期性排列,所以需要计算 S_i 与 S_i 的并集,记为 G_t 。

$\sum_{i=1}^t c(G_i)$ 为相邻层分子的重叠的总方格中心点数, $n_y \cdot n_z$ 为投影区域总方格数。则晶胞在该撞击面、滑移面、滑移方向所组成的滑移系下的空间位阻指数为:

$$SHI = \frac{\sum_{i=1}^t c(G_i)}{n_y \cdot n_z} \quad (6)$$

2.6 滑移系的自动搜寻

考虑某一撞击面(p_k, q_k, r_k)中 p_k, q_k, r_k 不同时为 0。希望通过计算机自动搜寻 n_p 个滑移面, 并在每个滑移面上搜寻 n_d 个滑移方向作为备选滑移系。事实上, 对于一个晶胞, 低指数面方向上原子排布更密集, 通过枚举法达到自动搜寻滑移系的目的。

3 计算结果与分析

3.1 投影算法的评判

构造如下的简单晶胞, 晶格常数为 $a=b=c=10 \text{ \AA}$, 晶胞内有两个分子 M_1, M_2 。每个分子由四个原子组成, 设为 $A_i, i=1, 2, \dots, 8$, 其中, A_1, A_2, A_3, A_4 属于 M_1 , A_5, A_6, A_7, A_8 属于 M_2 , 原子半径均为 1。8 个原子在晶胞内的坐标分别为 $A_1(1, 1, 1), A_2(1, 9, 1), A_3(1, 1, 9), A_4(1, 9, 9), A_5(9, 1, 1), A_6(9, 9, 1), A_7(9, 1, 9), A_8(9, 9, 9)$ 。不对晶胞进行压缩, 同时滑移面为 $\{010\}$, 滑移方向为 $\langle 100 \rangle$, 即不旋转晶胞, 直接进行分层与投影。该晶胞分成两层, 投影区域为 $[0, 10] \times [0, 10]$, 每个分子层在投影区域内的投影如图 5 所示。

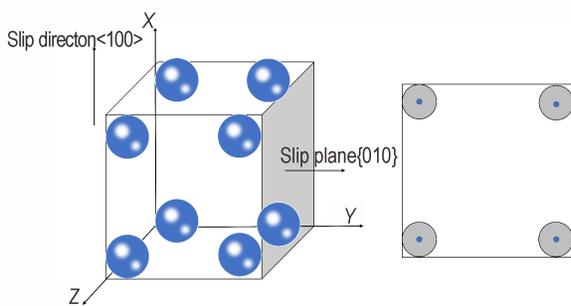


图5 构造简单晶胞分子层投影示意图

Fig.5 Schematic diagram of molecular layer projection in a single unit cell

该晶胞的两分子层在投影区域内的重叠部分面积为:

$$S = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2}{b \cdot c} = \frac{4 \cdot \pi \cdot 1^2}{10 \cdot 10} \approx 0.125664$$

在不同的划分精度 n_y, n_z , 投影算法的空间位阻指数计算结果见表 1。

在 $n_y=n_z=100$ 时, SHI 为 0.1264, 误差为 0.6%。 $n_y=n_z=500$ 时, 该方法的误差为 0.08%, 在 n_y, n_z 不太大时, 近似计算方式就可以得到较良好的模拟结果。

表 1 晶胞在不同精度下的 SHI

Table 1 SHI of unit cell with different accuracy

different division accuracy	SHI
$n_y=n_z=50$	0.128
$n_y=n_z=100$	0.126
$n_y=n_z=200$	0.1264
$n_y=n_z=500$	0.12576
$n_y=n_z=1000$	0.125712

3.2 RDX 晶体的 SHI 与 CS-RD 模拟结果比较

选取 α -RDX 单晶的晶格常数为 $a=13.182 \text{ \AA}$, $b=11.574 \text{ \AA}$, $c=10.709 \text{ \AA}$ [6]。

垂直于下列五个低指数平面的撞击面: (100), (210), (111), (110) 和 (120)。参照 An 等 [5] 的实验, 对 5 个撞击面选择计算主要滑移系: (A) (210)/{120} $\langle -210 \rangle$; (B) (100)/{-110} $\langle 110 \rangle$; (C) (111)/{021} $\langle 100 \rangle$; (D) (120)/{010} $\langle 100 \rangle$; (E) (110)/{010} $\langle 100 \rangle$, 同时计算非主要滑移系的 SHI 作为对照。对 RDX 晶体的 CS-RD 实验表明, (A), (B) 为敏感滑移系, 而 (C), (D), (E) 为非敏感滑移系。由于非主要滑移系在剪切形变的过程中较少产生, 因而非主要滑移系属于敏感或非敏感晶系未被纳入讨论。

从表 2 对比可得敏感滑移系 1, 7 的空间位阻指数显著大于非敏感滑移系 9, 16, 20 的空间位阻指数。

为与 An 等 [5] 报道的 RDX 的 CS-RD 对比, 同样选定压缩比 (r) 为 0.1 和 0.2。压缩比增加则系内晶体分子碰撞后温度与 NO_2 含量都会相应增加。对滑移系的 SHI 计算结果分别见表 2 和表 3。

从表 3 可得敏感滑移系 1, 5 的空间位阻指数显著大于非敏感滑移系 11, 17, 21 的空间位阻指数。

3.3 PETN 晶体的 SHI 与 CS-RD 模拟结果比较

所研究 PETN 单晶的晶格常数为 $a=13.29 \text{ \AA}$, $b=13.49 \text{ \AA}$, $c=6.83 \text{ \AA}$ [7]。

为与 Zyben 等 [3] 报道的 PETN 的 CS-RD 对比, 选定压缩比 ratio=0.1。

从表 4 可得敏感滑移系 1, 3 的空间位阻指数显著大于中等敏感以及非敏感滑移系 4, 7, 8 的空间位阻指数。

表2 $r=0.1$ 时22个滑移系的SHI与CS-RD结果^[5]比较Table 2 Comparison of SHI and CS-RD results for 22 slip systems at $r=0.1$

No.	sensitivity	shock plane / slip plane, slip direction	SHI ¹⁾	$\tau_{\max}-\tau_c/\text{GPa}$	$(\tau_{\max}-\tau_0)/\tau_0$	T/K (8 ps)	(NO ₂ /RDX)/% (10 ps)
1	sensitive	(210)/ 120 <-210>*	0.7304	0.55	0.9	1177	3.67
2		(210)/ 0-21 <100>	0.2668	0.44	3.0	1107	1.85
3		(210)/ 021 <100>	0.2663	0.44	3.2	1096	1.80
4		(210)/ 010 <100>	0.4310	0.43	4.2	1101	2.63
5		(210)/ 0-11 <100>	0.2406	0.37	5.0	1132	2.80
6		(210)/ 011 <100>	0.2406	0.37	5.0	1128	1.82
7	sensitive	(100)/ -110 <110>*	0.7296	0.69	1.0	1165	2.81
8		(100)/ 110 <1-10>	0.5894	0.60	1.2	1173	3.76
9	insensitive	(111)/ 021 <100>*	0.2842	0.47	3.3	1098	1.90
10		(111)/ 010 <100>	0.4566	0.35	4.4	1071	1.19
11		(111)/ 011 <100>	0.2565	0.58	5.6	1143	2.78
12		(111)/ 010 <001>	0.2182	1.17	5.6	1163	3.38
13		(111)/ 0-21 <100>	0.2835	0.42	5.9	1064	1.55
14		(111)/ 001 <010>	0.3472	0.16	10.7	985	0.05
15		(111)/ 0-10 <100>	0.2565	0.47	14.5	1115	2.41
16	insensitive	(120)/ 010 <100>*	0.4568	0.31	2.1	1094	1.44
17		(120)/ 0-21 <100>	0.2832	0.40	2.6	1117	2.34
18		(120)/ -120 <210>	0.8786	0.92	2.9	1200	4.84
19		(120)/ 0-10 <100>	0.2544	0.47	3.1	1140	2.28
20	insensitive	(110)/ 010 <100>*	0.4462	0.42	1.4	1093	1.63
21		(110)/ 0-21 <100>	0.2756	0.41	2.1	1102	2.27
22		(110)/ 011 <100>	0.2486	0.45	3.5	1134	2.60

Note: All columns except ¹⁾ are obtained from the CS-RD experiment in An^[5] paper. * means this slip system is the main slip system.

3.4 β -HMX的SHI与CS-RD模拟结果比较

所研究 β -HMX单晶的晶格常数为 $a=6.5209 \text{ \AA}$, $b=10.7610 \text{ \AA}$, $c=7.3063 \text{ \AA}$ ^[8]。

与ZHOU等^[9]报道的 β -HMX的CS-RD对比,选定压缩比ratio=0.17。

对非正交滑移系的计算,需要用atomsk软件将非正交晶系转换为正交晶系。以单斜晶系中 β -HMX为例,结果见表5。

非正交晶系SHI计算结果和CS-RD计算偏差较大,因此需要详细分析对于非正交转为正交晶系与初始晶系为正交晶系之间的区别,此外亦可能是在SHI算法中未考虑化学因素对碰撞所产生的影响。

3.5 SHI与撞击后8 ps体系温度以及撞击后10 ps时NO₂/RDX含量的比较

An等^[5]基于RDX的CS-RD计算了每个滑移系在8 ps时的反应温度与10 ps时NO₂/RDX含量。这两个数据可以体现反应的剧烈程度,即8 ps体系温度及10 ps时的NO₂/RDX含量越高滑移系的敏感程度越高。CS-RD计算结果与SHI比较见表6($r=0.1$),其相

应的图示见图6。

如表6和图6显示,5个主要滑移系的SHI与8 ps时的温度,10 ps时的NO₂/RDX大体上趋势相同,可有效地区分敏感与非敏感滑移系,敏感滑移系的SHI显著大于非敏感化学系SHI。在 $r=0.1$ 时RDX的5个主要滑移系的SHI与CS-RD反应体系在8 ps时的温度相关系数为0.9160,即SHI与CS-RD反应体系在8 ps时温度呈强相关性。SHI与CS-RD反应体系10 ps时NO₂/RDX含量相关系数为0.8134,即SHI与CS-RD反应体系10 ps NO₂/RDX含量呈强相关性。撞击后8 ps体系温度及10 ps NO₂/RDX含量表明敏感滑移系(A)、(B)较非敏感滑移系(C)、(D)、(E)反应更剧烈。

3.6 各正交晶系含能材料的SHI与落锤实验测得撞击感度比较

以表2的RDX的22个低指数晶面滑移系为例,计算PETN, BTF^[10], TNT^[11]对应的SHI及22个滑移系的平均SHI并与落锤实验测得的 H_{50} (用2.5 kg的落锤仪对含能材料进行试验,在达到50%爆炸几率时的落高)比较,结果见表7及图7。

表3 $r=0.2$ 时24个滑移系的SHI与CS-RD结果^[5]比较Table 3 Comparison of SHI and CS-RD results for 22 slip systems at $r=0.2$

No.	sensitivity	shock plane/slip plane slip direction	SHI ¹⁾	$\tau_{\max}-\tau_c/\text{GPa}$	$(\tau_{\max}-\tau_0)/\tau_0$	T/K (5 ps)	(NO ₂ /RDX)/% (8 ps)
1	sensitive	(100)/{110}<1-10>*	0.6210	1.61	0.7	1199	21.2
2		(100)/{-110}<110>	0.7946	1.51	0.8	1185	17.2
3		(100)/{101}<10-1>	0.6384	0.47	2.6	1095	11.8
4		(100)/{-101}<101>	0.7986	0.43	2.6	1109	13.4
5	sensitive	(210)/{120}<-210>*	0.7570	0.85	1.9	1131	11.7
6		(210)/{021}<100>	0.2831	0.45	2.3	1017	5.6
7		(210)/{010}<100>	0.4568	0.72	2.4	992	5.0
8		(210)/{0-21}<100>	0.2832	0.40	2.7	1039	7.5
9		(210)/{011}<100>	0.2544	0.50	2.9	1054	9.3
10		(210)/{0-11}<100>	0.2544	0.53	4.3	1054	8.9
11	insensitive	(111)/{021}<100>*	0.3206	0.65	2.6	1045	8.1
12		(111)/{010}<001>	0.2444	0.94	2.9	1056	8.1
13		(111)/{001}<010>	0.3716	0.36	3.5	986	5.1
14		(111)/{0-21}<100>	0.3209	0.36	3.8	971	3.9
15		(111)/{011}<100>	0.2888	0.73	4.8	1128	14.3
16		(111)/{010}<100>	0.5062	0.27	8.7	957	4.5
17	insensitive	(120)/{010}<100>*	0.5092	0.94	1.9	1018	5.3
18		(120)/{-120}<210>	0.8942	1.81	2.0	1167	17.2
19		(120)/{021}<100>	0.3180	1.10	2.5	1052	9.1
20		(120)/{011}<100>	0.2862	1.19	3.1	1092	10.4
21	insensitive	(110)/{010}<100>*	0.4862	0.38	1.2	979	5.1
22		(110)/{101}<10-1>	0.6412	0.75	1.2	1139	17.4
23		(110)/{021}<100>	0.3027	0.82	1.3	1041	7.4
24		(110)/{011}<100>	0.2722	0.78	1.9	1091	10.4

Note: All columns except ¹⁾ are obtained from the CS-RD experiment in An^[5] paper. * means this slip system is the main slip system.

表4 $r=0.1$ 时8个滑移系的SHI与CS-RD结果^[3]比较Table 4 Comparison of SHI and CS-RD results for 8 slip systems with $r=0.1$

No.	sensitivity	shock plane/slip plane slip direction	SHI ¹⁾	$\tau_{\max}-\tau_c/\text{GPa}$	$\tau_{\max}-\tau_0/\text{GPa}$	T/K (6 ps)	(NO ₂ /PETN)/%
1	sensitive	(110)/{100}<011>*	0.9722	1.19	1.66	960	1.5
2		(001)/{101}<-101>	0.9750	1.38	2.28	910	1.5
3	sensitive	(001)/{101}<-111>*	0.7747	1.03	1.93	826	0.8
4	intermediate	(111)/{110}<001>*	0.6792	0.76	1.02	830	1
5		(100)/{100}<001>	1.0000	1.6	1.77	1000	2.6
6		(101)/{110}<001>	0.6722	1.08	1.76	820	0.75
7	insensitive, intermediate	(101)/{110}<1-11>*	0.6912	0.45	1.04	690	0.2
8	insensitive	(100)/{110}<1-11>*	0.6968	0.49	0.69	725	0.2

Note: All columns except ¹⁾ are obtained from the CS-RD experiment in Zyben^[3] paper. * means this slip system is the main slip system.

对不同含能材料的撞击感度进行排序的方法之一是根据剪切壁垒最小原理^[1-5],按照能量判据选择在撞击作用下最容易发生滑移的晶面,然后比较主要的滑移面中最低SHI。然而目前对BTF和TNT没有合适的力场模拟,没有公开的对TNT和BTF关于CS-RD的报

道,因此无法准确获知TNT和BTF主要滑移面。对于当前无法获取主要滑移面的体系,可假设低指数密排面为可能的滑移面,低指数密排方向为可能的滑移方向。对22个低指数滑移系计算SHI,然后利用SHI平均值判断撞击感度大小。例如,图7为PETN、BTF、

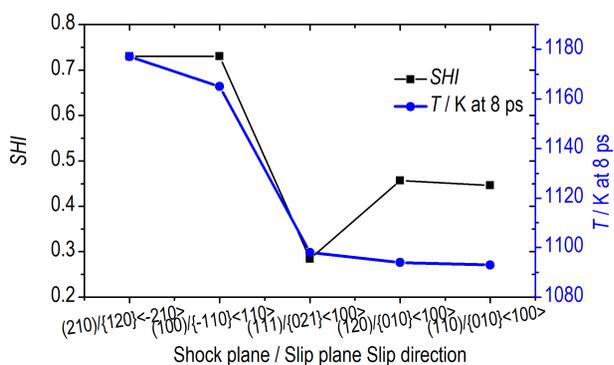
表5 $r=0.17$ 时8个滑移系的SHI与CS-RD结果^[9]比较Table 5 Comparison of SHI and CS-RD results for 8 slip systems at $r=0.17$

No.	sensitivity	shock plane/slip plane slip direction	SHI ¹⁾	$\tau_{\max}-\tau_0/\text{GPa}$	$\tau_{\max}-\tau_c/\text{GPa}$	T/K (6 ps)	(NO ₂ /HMX)/%
1	insensitive	(110)/ 100 <010>*	0.3498	2.51	2.15	1204	1.9
2		(110)/ 111 <01-1>	0.3429	3.24	1.71	1194	2.3
3	insensitive	(011)/ 111 <-1-10>*	0.4885	2.84	1.21	1125	1.2
4		(011)/ 001 <010>	0.2388	2.88	2.06	1202	1.5
5		(011)/ 101 <010>	0.4348	3.14	1.46	1190	1.0
6	sensitive	(010)/ 011 <-11-1>*	0.2384	2.46	2.83	1301	5.1
7		(010)/ 001 <100>	0.3342	2.72	3.89	1414	6.4
8		(010)/ 100 <001>	0.5439	3.00	4.21	1384	5.7

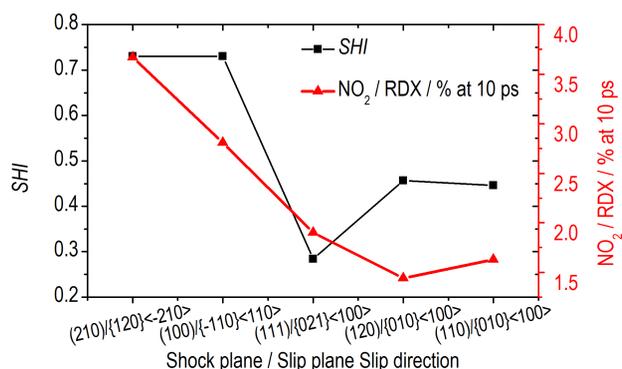
Note: All columns except ¹⁾ are obtained from the CS-RD experiment in ZHOU^[9] paper. * means this slip system is the main slip system.

表6 5个主要滑移系的SHI、8 ps时的温度以及10 ps时的NO₂/RDX含量^[5]Table 6 SHI of the five main slip systems, temperature at 8 ps, and NO₂/RDX content at 10 ps

No.	shock plane / slip plane slip direction	SHI	T/K (8 ps)	(NO ₂ /RDX)/% (10 ps)
A	(210)/ 120 <-210>	0.7304	1177	3.67
B	(100)/ -110 <110>	0.7298	1165	2.81
C	(111)/ 021 <100>	0.2842	1098	1.9
D	(120)/ 010 <100>	0.4569	1094	1.44
E	(110)/ 010 <100>	0.4462	1093	1.63



a. SHI of the five major slip systems of RDX compared with the temperature at 8 ps after shock



b. SHI of the five major slip systems of RDX compared with NO₂/RDX content at 10 ps after shock

图6 RDX的5个主要滑移系的SHI与碰撞后8 ps时的温度及10 ps时NO₂/RDX含量的关系Fig.6 SHI of the five main slip systems of RDX compared with the temperature at 8 ps and NO₂/RDX content at 10 ps after shock

RDX、TNT4种“含能材料0.1”压缩剪切后22个滑移系的SHI;它们的平均SHI由大至小依次为0.8707, 0.7940, 0.4228, 0.0924(表7)。相应的,表8中给出实验 H_{50} 由小至大排列为PETN、BTF、RDX、TNT。四种含能材料的22个滑移系的平均SHI与其落锤实验对应的 H_{50} 的相关系数为-0.9061,呈强负相关性,即正交晶系含能材料的撞击感度越高,对应的平均SHI越大。由此推断,这种策略可以适用于对广泛的含能分子晶体进行相同基准下的系统比较和搜索优化设

计,对于推测正交晶系含能材料的撞击感度具有较高的参考价值。

3.7 原子半径的影响

在空间位阻指数的计算过程中,原子的半径会对SHI计算结果绝对值造成影响。原子半径分为轨道半径、范德华半径、共价半径等。本文所研究的含能材料的晶胞一般为分子晶体,起作用的半径为范德华半径。Pauling^[20]于20世纪30年代提出了范德华半径及一组原子的范德华半径,但在随后的近100年里,化

表 7 RDX、PETN、BTF、TNT 在 22 个低指数晶面下的 SHI 及 SHI 均值

Table 7 SHI of RDX, PETN, BTF, TNT in 22 low-index crystal plane slip systems and the average SHI values

shock plane /slip plane slip direction	TNT	RDX	BTF	PETN
(210)/ 120 <-210>*	0.0909	0.7304	0.9628	0.9622
(210)/ 0-21 <100>	0.0674	0.2668	0.6237	0.7804
(210)/ 021 <100>	0.0675	0.2663	0.6374	0.7822
(210)/ 010 <100>	0.1334	0.4312	0.9867	1
(210)/ 0-11 <100>	0.0591	0.2406	0.5585	0.7074
(210)/ 011 <100>	0.0591	0.2406	0.5585	0.7074
(100)/ -110 <110>*	0.0683	0.7296	0.9631	0.9618
(100)/ 110 <1-10>	0.0713	0.5894	0.9435	0.9682
(111)/ 021 <100>*	0.0737	0.2842	0.6391	0.7862
(111)/ 010 <100>	0.1413	0.4566	0.9888	1
(111)/ 011 <100>	0.0645	0.2565	0.5589	0.7104
(111)/ 010 <001>	0.5360	0.2183	0.9994	1
(111)/ 0-21 <100>	0.0736	0.2835	0.6274	0.7853
(111)/ 001 <010>	0.0033	0.3472	1	1
(111)/ 0-10 <100>	0.0645	0.2565	0.5589	0.7104
(120)/ 010 <100>*	0.1366	0.4569	0.9875	1
(120)/ 0-21 <100>	0.0684	0.2832	0.6423	0.7972
(120)/ -120 <210>	0.0899	0.8786	0.9697	0.9747
(120)/ 0-10 <100>	0.0593	0.2544	0.5761	0.7223
(110)/ 010 <100>*	0.1351	0.4463	0.9869	1
(110)/ 0-21 <100>	0.0681	0.2756	0.6491	0.7922
(110)/ 011 <100>	0.0590	0.2486	0.5682	0.7166
Average SHI values	0.0924	0.4428	0.7940	0.8707

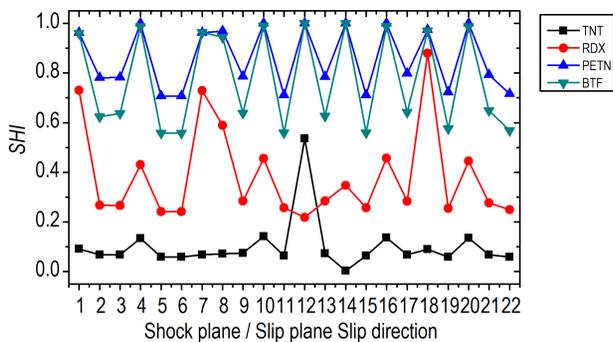


图 7 对含能材料 10% 的压缩剪切后 22 个滑移系的 SHI 对照
Fig.7 SHI comparison of 22 slip systems based on 10% compression shear of energetic materials

学家们根据不同的理论基础给出了不同的计算结果。Bondi^[21]于 1964 年根据晶体结构数据、原子的碰撞界面等数据得到了一组范德华半径。1994 年，Allinger^[22]根据分子力学得出了孤立状态下的原子的范德华半径，他的计算结果较由晶体结构数据得出的

表 8 PETN、BTF、RDX、TNT 的 H_{50}

Table 8 H_{50} of PETN, BTF, RDX and TNT

compounds	MF	H_{50} / cm^{-1}
PETN	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$	13(Ref) ^[12] , 14.5(Ref) ^[13] , 15(Ref) ^[14] , 16(Ref) ^[12]
BTF	$\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6$	21(Ref) ^[15]
RDX	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	19(Ref) ^[14] , 27(Ref) ^[14] , 28(Ref) ^[17] , 31(Ref) ^[14]
TNT	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$	65(Ref) ^[18] , 98(Ref) ^[19]

Note: 1) The drop hammer mass is 2.5 kg.

计算结果偏大。胡盛志等^[23]在 2003 年以晶体中原子的平均体积为出发点，提出了另一组计算结果。此外将原子的共价半径也纳入考量，以 RDX 晶体所包含的 H、C、N、O 原子为例，四组范德华半径及共价半径见表 9。

为研究不同的原子半径对空间位阻指数的影响，计算了各原子半径下压缩比为 0.1 时的 SHI，结果见表 10。

由表 10 可得原子半径标度的选择并不会定性改变对敏感与非敏感滑移系的区分。非敏感滑移系 (C)、(D)、(E) 的空间位阻指数仍小于敏感滑移系 (A)、(B) 的空间位阻指数。

研究中原子半径采用 Allinger 的计算结果。

表 9 H、C、N、O 的原子半径^[23]

system	H	C	N	O
Pauling	1.1	1.72	1.5	1.4
Bondi	1.2	1.7	1.55	1.52
Allinger	1.62	2.04	1.93	1.82
Hu	1.08	1.49	1.41	1.4

表 10 不同原子半径的 SHI 计算结果

Table 10 SHI with different atomic radius

No.	shock plane/ slip plane slip direction	Pauling	Bondi	Allinger	Hu
A	(210)/ 120 <-210>	0.6462	0.6732	0.7304	0.6391
B	(100)/ -110 <110>	0.5572	0.6088	0.7298	0.5414
C	(111)/ 021 <100>	0.1598	0.1972	0.2841	0.1532
D	(120)/ 010 <100>	0.2651	0.3244	0.4569	0.2515
E	(110)/ 010 <100>	0.2571	0.3163	0.4461	0.2445

4 结论

设计了含能材料空间位阻指数计算算法，并使用

Python 语言开发了相应的计算机程序。应用于几种典型的正交晶系含能材料 PETN、BTF、RDX 和 PETN 等算出其 *SHI*, 并与压缩-剪切反应动力学的模拟结果比较表明:(1)空间位阻指数与反应分子动力学模拟所得结果如温度、二氧化氮含量正相关。(2)对于正交晶系含能材料多个滑移系的 *SHI* 的计算结果可知, *SHI* 大小与其撞击感度有明显的正相关。

文中提出的评价含能材料撞击感度的算法适用于正交晶系含能材料快速查找出敏感滑移系与非敏感滑移系, 以及评价正交晶系含能材料中撞击感度的高低。算法中未考虑不同原子间碰撞化学因素的影响以及碰撞时的剪切应力能垒, 原则上将来可扩展至非正交晶系含能材料。

基于空间位阻方法的感度评估不需要复杂耗时的分子动力学模拟计算, 因此能被用于高效评估含能材料感度, 尤其适合于高通量计算的含能晶体结构搜索和筛选, 并可作为描述因子构建关联结构-感度的机器学习模型。本研究对于筛选高能量密度低撞击感度的含能材料具有一定的实用价值。

参考文献:

- [1] Menikoff R, Dick J, Hooks D. Analysis of wave profiles for single-crystal cyclotetramethylene tetranitramine [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(2): 023529.
- [2] Dick J, Hooks D, Menikoff R, et al. Elastic-plastic wave profiles in cyclotetramethylene tetranitramine crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(1): 374-379.
- [3] Zybin S V, Goddard Iii 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): 081918.
- [4] Eason R M, Sewell T D. Shock-induced inelastic deformation in oriented crystalline pentaerythritol tetranitrate [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(3): 2226-2239.
- [5] An Qi, Liu Yi, Zybin S V, et al. Anisotropic shock sensitivity of cyclotrimethylene trinitramine (RDX) from compress-and-shear reactive dynamics [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(18): 10198-10206.
- [6] Choi C S, Prince E. The crystal structure of cyclotrimethylene trinitramine [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1972, 28(9): 2857-2862.
- [7] Cady H H, Larson A C. Pentaerythritol tetranitrate II: its crystal structure and transformation to PETN I; an algorithm for refinement of crystal structures with poor data [J]. *Acta Crystallographica*, 2010, 31(7): 1864-1869.
- [8] Zhurov V V, Zhurova E A, Stash A I, et al. Importance of the consideration of anharmonic motion in charge-density studies: a comparison of variable-temperature studies on two explosives, RDX and HMX [J]. *Acta Crystallographica Section A*, 2011, 67(2): 160-173.
- [9] Zhou Ting-ting, Zybin S V, Liu Yi, 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.
- [10] Cady H H, Larson A C, Cromer D T. The crystal structure of benzotrifuroxan (hexanitrosobenzene) [J]. *Acta Crystallographica*, 1966, 20(3): 336-341.
- [11] Carper W R, Davis L P, Exline M W. Molecular structure of 2,4,6-trinitrotoluene [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, 13(23): 459-462.
- [12] Hall T, Holden J. Naval Surface Warfare Center Technical Report No [J]. *NSWC MP*, 1988: 88-116.
- [13] Huynh M H V, Hiskey M A, Pollard C J, et al. 4,4',6,6'-tetra-substituted hydrazo-and azo-1,3,5-triazines [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2004, 22(4): 217-229.
- [14] 刘学. 低危险性固体推进剂概念及研究进展 [J]. *固体火箭技术*, 2002, 25(1): 33-37, 50.
- [14] LIU Xue. Advances in the low hazard solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(1): 33-37, 50.
- [15] Jiao Fang-bao, Xiong Ying, Li Hong-zhen, et al. Alleviating the energy & safety contradiction to construct new low sensitivity and highly energetic materials through crystal engineering [J]. *Crystengcomm*, 2018, 20(13): 1757-1768.
- [16] Storm C, Stine J, Kramer J. Sensitivity relationships in energetic materials, *Chemistry and Physics of Energetic Materials*: Springer, 1990: 605-639.
- [17] Dobratz B M. LLNL explosives handbook: properties of chemical explosives and explosives and explosive simulants [R]. Lawrence Livermore National Lab., CA (USA), 1981.
- [18] 刘慧君, 曹端林, 李永祥, 等. 2,4-DNI 的研究进展 [J]. *含能材料*, 2005, 13(4): 269-272.
- [18] LIU Hui-jun, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Progress in 2,4-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2005, 13(4): 269-272.
- [19] Wilson W S, Bliss D E, Christian S L, et al. Explosive properties of polynitroaromatics [R]. Naval Weapons Center China Lake CA, 1990.
- [20] Pauling L. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1931, 53(4): 1367-1400.
- [21] Bondi A V. van der Waals volumes and radii [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(3): 441-451.
- [22] Allinger N L, Zhou X, Bergsma J. Molecular mechanics parameters [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 1994, 312(1): 69-83.
- [23] 胡盛志, 周朝晖, 蔡启瑞. 晶体中原子的平均范德华半径 [J]. *物理化学学报*, 2003, 19(11): 1073-1077.
- [23] HU Sheng-Zhi, ZHOU Zhao-Hui, Tsai Khi-Rui. Average van der Waals radii of atoms in crystals [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2003, 19(11): 1073-1077.

Methodology Design for Calculating Steric Hindrance Index as a Descriptor for the Shock Sensitivity of Energetic Materials

CUI Tao¹, LIU Zhi-han², XIE Wei², XUE Xiang-gui³

(1. Department of chemistry, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 3. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Molecular dynamics simulation is an important method to predict the shock sensitivity of energetic materials, yet it is computationally expensive and needs to use force fields that may be unavailable. Here, an algorithm was designed and implemented in a computer program in Python for calculating the Steric Hindrance Index (*SHI*), which is a descriptor for evaluating shock sensitivity. The algorithm 1) compresses the crystal unit cell of an energetic material keeping the molecular unit rigid to simulate deformation under shock; 2) establishes a new rectangular coordinate system for the specific slip system and rotates the cell to deal with general shock directions and slip systems; 3) assigns molecular units to layers based on the coordinate of their centroid; 4) calculates the overlapped area of each two adjacent layers after projection along the slip direction; and 5) obtains *SHI* by normalization of overlapped areas. For PETN, BTF, RDX, and TNT at a compression ratio of 0.1, the calculated average *SHI* are 0.8707, 0.7940, 0.4228, and 0.0924, respectively, which is consistent with the decreasing order of impact sensitivity mentioned in references. *SHI* classifies the slip systems in line with those based on molecular dynamics simulations, yet with better computing efficiency and methodological applicability.

Key words: shock sensitivity; energetic materials; steric hindrance index; algorithm and program

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020174

(责编:王艳秀)