

文章编号: 1006-9941(2023)03-0277-09

空位缺陷对 TKX-50 感度、力学性能及爆轰性能影响的分子动力学模拟

郭志炜¹, 郝嘎子¹, 胡玉冰¹, 冯晓军³, 杨俊清^{1,2}, 姜 炜¹

(1. 南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094; 2. 南京理工大学机械学院, 江苏 南京 210094; 3. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用分子动力学方法探究了一系列空位缺陷浓度(0%, 1.56%, 6.25% 和 12.5%)对 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)感度、力学性能和爆轰性能的影响。首先建立 TKX-50 完美晶体模型和空位缺陷模型,并验证研究所采用的 Dreiding 力场的正确性和有效性。然后对模型进行几何优化和分子动力学模拟,研究发现,空位缺陷导致 TKX-50 的内聚能密度减小、总氢键数目减少,表明含空位缺陷的 TKX-50 感度增加,安全性降低;并且随着空位缺陷的增多,羟胺阳离子间的氢键数目几乎不变,联四唑阴离子上以氧原子为氢键受体的氢键数目与其他氢键相比明显减少。另外,空位缺陷使得 TKX-50 的体积模量(K)、拉伸模量(E)和剪切模量(G)分别降低了 1.530~4.122 GPa、3.066~10.652 GPa、1.216~4.202 GPa,表明随空位缺陷浓度的增加,TKX-50 晶体的刚度下降。所有模型的柯西压(C_{12} - C_{44})为正,表明所有模型均表现出延展性,且 K/G 值与泊松比(γ)随空位缺陷浓度的增加而增加,表明空位缺陷的增多使得 TKX-50 的韧性和塑性都得到增强。此外,空位缺陷还使得 TKX-50 的爆速和爆压分别降低了 93~317 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 1.0~3.5 GPa,表明缺陷晶体的毁伤威力降低。

关键词: 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50);空位缺陷;分子动力学;感度;力学性能;爆轰性能

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022274

0 引言

含能材料在整个生命周期中,需要通过许多严格的标准来评估其各项性能^[1],包括安全性、爆轰性能、力学性能、相容性等。其中,安全性和爆轰性能是重中之重。然而,在各种制备、加工和储存条件下,含能材料可能会产生多种类型的缺陷,例如:空位^[2-3]、掺杂^[4-5]、位错^[6]、空洞^[7-9]等。其中空位缺陷是在晶格结点上粒子(原子、分子、离子)的空缺,广泛存在于各类含能晶体材料中^[10]。伴随缺陷的产生,含能材料的各项性能均会发生变化,特别是对感度有重大影响^[7, 11]:

一方面,晶体缺陷通常会提高含能材料的感度,降低安全性;另一方面,缺陷引起感度的提高使得人们可以通过调控缺陷来控制炸药的点火能力。因此,研究缺陷对炸药性能的影响具有很大的必要性,利用这一点可促进和改善缺陷含能材料的应用^[11]。

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)是2012年由德国慕尼黑大学的 Klapötke 等^[12]在联四唑环上引入氧原子合成的新型高能量密度化合物。TKX-50 是一种新型且非常有前途的炸药^[13],其撞击感度和摩擦感度均低于环三亚甲基三硝铵(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),并且在 298 K 下,其理论最大密度达 $1.887 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 $9642 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 37.0 GPa ^[14]。近年来,对 TKX-50 的理论研究主要集中于其完美晶体的性能,如 TKX-50 热分解机理^[15]、TKX-50 高压下结构稳定性^[16]等,然而缺陷对 TKX-50 各项性能的影响尚未见详细报道,亟待研究。为此,研究主要针对空位缺陷对 TKX-50 性能的影响开展分子动力学模拟研究,以期为 TKX-50 缺陷晶体的应用提供理论指导和数据支撑。

收稿日期: 2022-11-11; 修回日期: 2022-12-12

网络出版日期: 2023-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(U2141202, 21905023, 21805139), 基础加强计划重点基础研究项目

作者简介: 郭志炜(1999-),男,硕士研究生,主要从事含能材料理论研究。e-mail: guozhiwei20@163.com

通信联系人: 杨俊清(1988-),女,副教授,主要从事含能材料理论研究。e-mail: yjq881223@163.com

姜炜(1974-),男,教授,主要从事含能材料基础与应用研究。e-mail: climentjw@126.com

引用本文: 郭志炜,郝嘎子,胡玉冰,等. 空位缺陷对 TKX-50 感度、力学性能及爆轰性能影响的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2023, 31(3):277-285.

GUO Zhi-wei, HAO Ga-zi, HU Yu-bing, et al. Molecular Dynamics Simulation on the Effects of Vacancy Defects on the Sensitivity, Mechanical Properties and Detonation Performance of TKX-50[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(3):277-285.

为探讨空位缺陷对TKX-50性能影响,本研究构建了TKX-50完美晶体模型和一系列空位缺陷模型(缺陷浓度0%,1.56%,6.25%和12.5%),确定适用于TKX-50模拟的力场,采用分子动力学方法探究了缺陷对TKX-50各项性能的影响,其中通过研究内聚能密度、氢键数目和径向分布函数的变化分析空位缺陷对TKX-50感度的影响,并研究了空位缺陷对TKX-50力学性能和爆轰性能的影响,为缺陷TKX-50的实际应用提供理论指导。

1 计算模型和方法

1.1 模型建立

从CCDC数据库中获得TKX-50的晶体结构,如图1a和1b所示。TKX-50晶体属于 $P2_1/c$ 空间群,晶格参数为 $a=5.44 \text{ \AA}$, $b=11.75 \text{ \AA}$, $c=6.56 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=95.071^\circ$,密度为 $1.877 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。TKX-50晶胞由2个联四唑阴离子($\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_8$)²⁻和4个羟铵阳离子(NH_3OH)⁺组成,共含有48个原子,呈V形的平面联四唑阴离子^[17]和两个羟铵阳离子通过强氢键键合一起^[16]。

空位缺陷模型常采用删除模型中分子的方式来构建^[10,18-19]。因此,本研究首先建立 $4\times 2\times 4$ 的完美晶体模型(Model 1),并通过删除TKX-50的分子结构单元(包含一个阴离子和两个阳离子)建立空位缺陷模型^[20]。在完美晶体模型Model 1中分别删除1、2、4个TKX-50结构单元,使得晶体空位缺陷浓度分别达到1.56%、6.25%和12.5%,并依次标记为Model 2、

Model 3和Model 4。图2a和2b分别为Models 1~4在(100)和(001)平面上的投影。

1.2 计算方法

采用分子动力学方法对建立的一系列含空位缺陷的TKX-50晶体模型进行了研究,探究了空位缺陷对TKX-50感度、力学性能和爆轰性能的影响。力场对于获得可靠的分子动力学模拟结果起着非常重要的作用。为验证力场的正确性和有效性,对比了不同力场(Dreiding、COMPASS和pcff)对TKX-50晶胞结构的

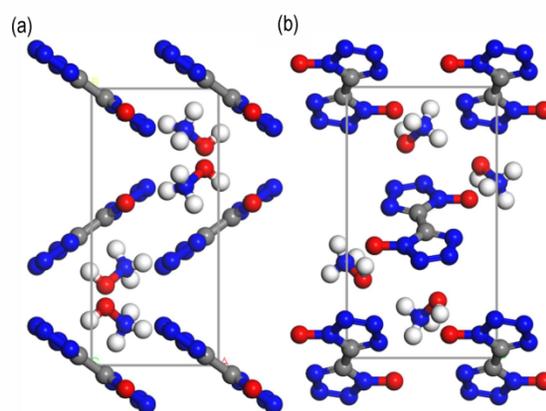


图1 TKX-50在298 K下的晶体结构。(a)和(b)分别为(001)和(100)平面上的投影。(碳为灰色;氮为蓝色;氧为红色;氢这白色;晶胞单元由灰线表示)

Fig.1 The crystal structure of TKX-50 at 298 K. (a) and (b) are projections on the (001) and (100) planes, respectively. (Carbon-gray; nitrogen-blue; oxygen-red; hydrogen-white. The cell unit is represented by a gray box)

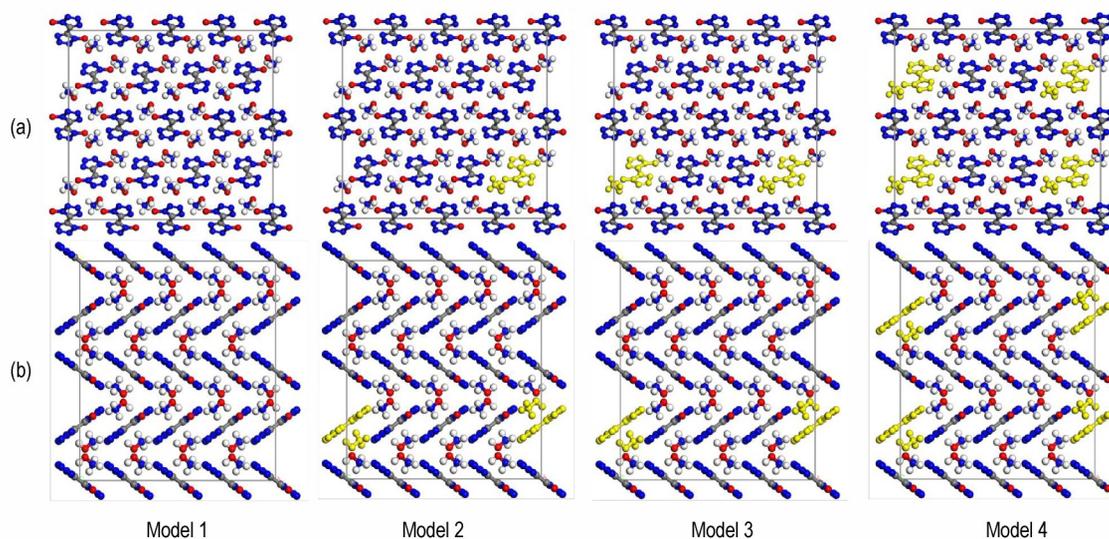


图2 TKX-50完美模型(Model 1)及空位缺陷模型(Models 2~4)。(a)为(100)平面上的投影,(b)为(001)平面上的投影。黄色部分是删除的TKX-50结构单元。

Fig.2 The perfect model (Model 1) and vacancy defect models (Models 2-4) of TKX-50. (a) the projection on the (100) plane, and (b) the projection on the (001) plane(The yellow section is the TKX-50 structural unit that needs to be removed)

影响,将几何优化后晶体参数和密度与实验结果进行比较,结果见表1。表1显示,采用不同的力场进行几何优化后得到的晶体参数和密度有很大的区别,表明力场对TKX-50的计算模拟结果有明显的影响。Dreiding力场得到的数据与实验数据更加一致,相对误差在-3.97%~2.34%之间,表明Dreiding力场更适用于

TKX-50。此外,之前的研究^[21-23]也成功地利用Dreiding力场计算了TKX-50-AP混合晶体的分子间相互作用、TKX-50基聚合物粘结炸药的力学性能以及TKX-50真空中的晶体形态。因此选择Dreiding力场进行分子动力学模拟,并用于预测和对比TKX-50的完美晶体和空位缺陷晶体的性质。

表1 不同力场下TKX-50优化后的晶体参数

Table 1 Optimized crystal parameters of TKX-50 under different force fields

| force field | <i>a</i> / Å | <i>b</i> / Å | <i>c</i> / Å | β / (°) | ρ / g·cm ⁻³ |
|-----------------------------------|----------------|----------------|---------------|-----------------|-----------------------------|
| Dreiding | 5.57 (2.31%) | 11.67 (-0.66%) | 6.30 (-3.97%) | 94.36 (-0.75%) | 1.92 (2.34%) |
| COMPASS | 4.88 (-10.32%) | 10.98 (-6.58%) | 7.42 (13.08%) | 80.18 (-15.67%) | 2.00 (6.70%) |
| pcff | 3.95 (-27.34%) | 14.62 (24.38%) | 6.43 (-2.04%) | 93.52 (-1.63%) | 2.12 (12.71%) |
| experimental data ^[12] | 5.44 | 11.75 | 6.56 | 95.07 | 1.88 |

Note: *a*, *b*, *c* and β are lattice parameters; ρ is the density. The data in brackets are relative errors to the experimental data.

为了准确预测不同晶体模型的特性,采用Forcite模块中的Dreiding力场对完美晶体模型Model 1和空位缺陷晶体模型Model 2、Model 3、Model 4进行优化,精度设置为Fine。然后在等温等压系综(NPT)下对优化后的晶胞模型进行分子动力学模拟,压力设置为0.0001 GPa,温度为298 K,采用Andersen控温方法和Berendsen控压方法。范德华力和静电力分别通过基于Atom和Ewald求和方法计算。时间步长为1 fs,总模拟步数为 2×10^5 步,其中前 10^5 步用于热力学平衡计算,后 10^5 步用于统计分析。模拟过程中,每 10^3 fs保存一次轨迹,共得200帧轨迹文件。所有模拟均在Material Studio软件中进行。

2 结果与讨论

2.1 平衡判定

在提取计算结果时,需要让体系达到热力学平衡

状态。通常认为当温度与能量波动范围为5%~10%时,体系已经达到平衡状态^[24]。温度和能量随时间变化的曲线图如图3所示。从图3a可以看出各模型温度均维持在280~315 K范围内涨落,图3b,3c中各模型的势能和键能也都在合理范围内波动,温度、势能和键能的涨落范围均小于10%,表明各模型在NPT系综下已经达到热力学平衡。

2.2 感度

2.2.1 内聚能密度

感度是炸药在外界作用下发生爆炸反应的难易程度^[25],内聚能密度能在一定程度上反映炸药的感度^[26-27]。内聚能密度(CED)是指单位体积内将所有分子分离到彼此无限远所需的平均能量。公式定义如下^[28]:

$$\text{CED} = \frac{E_{\text{coh}}}{V} = \frac{-E_{\text{inter}}}{V} \quad (1)$$

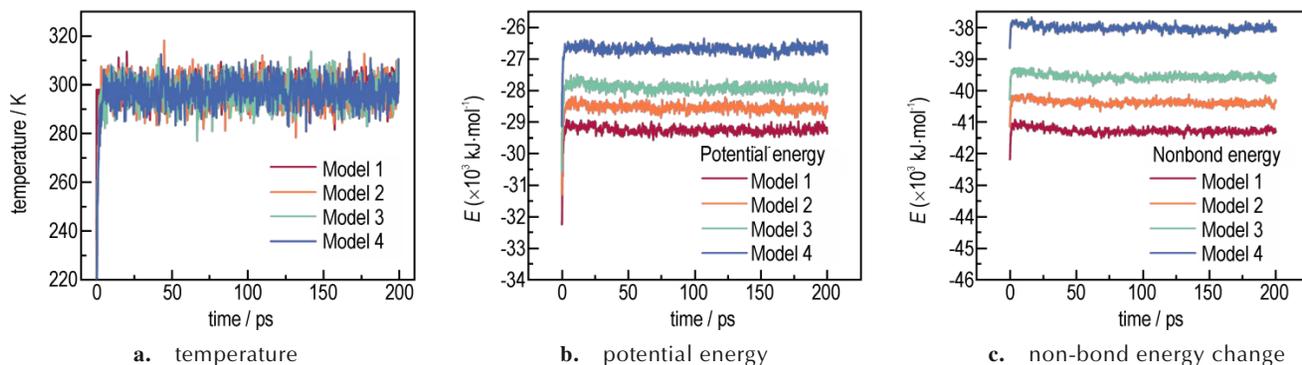


图3 TKX-50完美模型(Model 1)及空位缺陷模型(Models 2~4)的温度、势能和键能随时间的变化曲线

Fig.3 Temperature, potential energy, and non-bond energy change curves over time for the perfect model (Model 1) and vacancy defect models (Models 2-4) of TKX-50

式中, E_{coh} 是内聚能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; E_{inter} 是分子间的总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; V 为摩尔体积, $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

Models 1~4 的内聚能密度如图 4 所示。相对于完美模型 (Model 1), 空位缺陷模型 (Models 2~4) 的内聚能密度减小幅度为 1.78%~5.79%, 并且随着空位缺陷浓度的升高, 内聚能密度逐渐降低, 预示着 TKX-50 的感度随着空位缺陷浓度的增加而逐渐升高。内聚能密度减小的主要原因可能是空位缺陷引起相同体积下 TKX-50 数目的减少, 从而导致内聚能的减少。

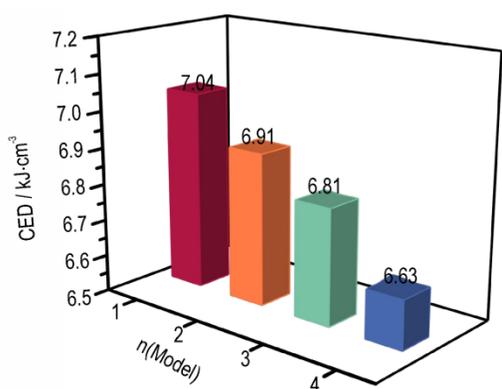


图 4 Models 1~4 的内聚能密度

Fig.4 Cohesive energy density of Models 1-4

2.2.2 氢键

TKX-50 中的氢键对其感度具有非常重要的作用^[29]。TKX-50 中广泛存在的氢键网络能保持其结构的完整性^[30-31], 在外力刺激时感度很低^[32]。因此, 统计和分析氢键可以在一定程度上反映 TKX-50 晶体在缺陷条件下的感度变化。

我们计算了 H(2)—O(2)、H(5)—O(2)、H(2)—O(1) 和 H(5)—O(1) 的径向分布函数 (RDF), 如图 5 所示。RDF 是局部平均粒子密度与总平均的粒子密度的比值。当前, 普遍认为 H—O 径向分布函数能够识别氢键^[33-35]。另外, Jeffrey^[36] 认为氢键中氢原子与受体原子间的距离很少超过 3 Å。图 5a 显示四个模型中 H(2)—O(2) 的 RDF 的最强峰在 6.5 Å 左右, 在 2.1 Å 处存在弱峰; 图 5b 显示四个模型中 H(5)—O(2) 的 RDF 的最强峰在 6.0 Å 左右, 在 2.1 Å 处存在弱峰。图 5a, 5b 表明羟胺阳离子间的 H(2)、H(5) 与 O(2) 原子间主要通过范德华力相互作用, 同时部分羟胺阳离子存在氢键相互作用。图 5c, 5d 显示了 H(2)—O(1) 和 H(5)—O(1) 的 RDF 最强峰均在 3.0 Å 以下, 表明阴阳离子之间的 H(2)、H(5) 与 O(1) 原子间主要通过氢键相互作用。

因此, 研究设定 3 Å 为氢原子与受体原子间距离

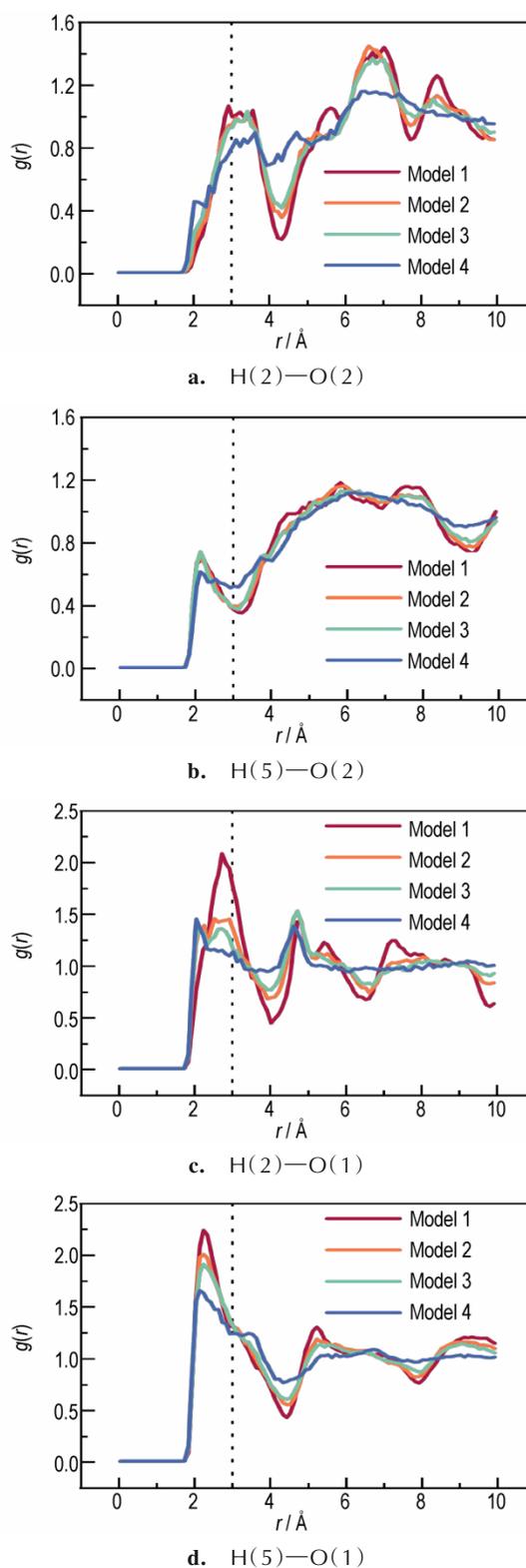


图 5 H(2)—O(2)、H(5)—O(2)、H(2)—O(1) 和 H(5)—O(1) 的径向分布函数, 虚线对应于氢键计算的 3 Å 截止值

Fig.5 The radial distribution function of H(2)—O(2), H(5)—O(2), H(2)—O(1), and H(5)—O(1), the dotted line corresponds to the 3 Å cut-off value calculated by the hydrogen bond

的截止值,并以软件默认的供体-氢-受体的最小截止角度 90° 作为角度限制。统计了 TKX-50 晶体中羟胺阳离子间的氢键 $N(5)-H(5)\cdots O(2)$ 和 $O(2)-H(2)\cdots O(2)$, 以及联四唑阴离子上以氧原子为氢键受体的氢键 $O(2)-H(2)\cdots O(1)$ 和 $N(5)-H(5)\cdots O(1)$ (H(5) 包含 H(5A)、H(5B)、H(5C)), 用以反映空位缺陷对

TKX-50 的氢键网络的影响。除上述氢键外,TKX-50 还存在联四唑阴离子上以氮原子为氢键受体的氢键 $O(2)-H(2)\cdots N'$ 和 $N(5)-H(5)\cdots N'$ (N' 包含 N(2)、N(3)、N(4))^[30], 我们对其也做了简单氢键数目统计。原子标号及氢键见图 6, 图 6b 为图 6a 的局部放大图, 氢键统计结果见表 2。

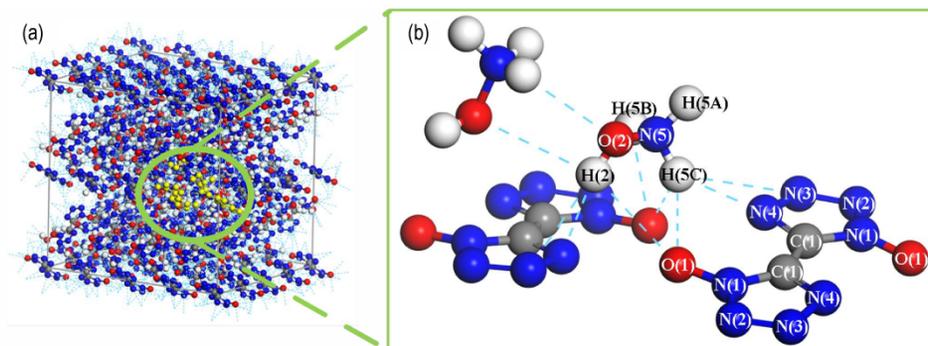


图 6 (a) Model 1 最后一帧轨迹, (b) TKX-50 晶体中的氢键网络 (氢键用蓝色虚线表示)

Fig.6 (a) The trajectory of the last frame of Model 1. (b) The hydrogen bond network in the TKX-50 crystal (Hydrogen bonds are indicated by blue dashed lines)

表 2 Models 1-4 的平均氢键数

Table 2 Average hydrogen bonds number for Models 1-4

| hydrogen bond | Model 1 | Model 2 | Model 3 | Model 4 |
|------------------------|---------|---------------|---------------|----------------|
| all | 1903 | 1810 (-4.89%) | 1743 (-8.41%) | 1569 (-17.55%) |
| $O(2)-H(2)\cdots O(2)$ | 42 | 41 (-1.30%) | 43 (2.38%) | 41 (-2.38%) |
| $N(5)-H(5)\cdots O(2)$ | 133 | 130 (-2.26%) | 128 (-3.76%) | 126 (-5.26%) |
| $O(2)-H(2)\cdots O(1)$ | 146 | 124 (-15.27%) | 112 (-23.29%) | 94 (-35.62%) |
| $N(5)-H(5)\cdots O(1)$ | 444 | 413 (-6.98%) | 392 (-11.71%) | 336 (-24.32%) |
| $O(2)-H(2)\cdots N'$ | 322 | 309 (-4.04%) | 296 (-8.07%) | 248 (-22.98%) |
| $N(5)-H(5)\cdots N'$ | 816 | 793 (-2.82%) | 772 (-5.39%) | 724 (-11.27%) |

Note: 1) H(5) contains three types of hydrogen atoms H(5A), H(5B), and H(5C); 2) N' contains three types of nitrogen atoms N(2), N(3), and N(4); 3) Data in brackets are the change amplitude of the average hydrogen bonds number of Models 2-4 relative to Model 1.

如表 2 所示,随着空位缺陷的增多,TKX-50 晶体的总氢键数目逐渐减少,在空位缺陷浓度为 6.18% (Model 4) 时,总氢键数目下降了 17.55%,意味着其感度升高。分析羟胺阳离子间的氢键数目 ($O(2)-H(2)\cdots O(2)$ 和 $N(5)-H(5)\cdots O(2)$), 可以看出随着空位缺陷的增多,羟胺阳离子间的氢键数目几乎不变。分析 TKX-50 中最强的两种氢键^[30] $O(2)-H(2)\cdots O(1)$ 和 $N(5)-H(5)\cdots O(1)$, 可知随着空位缺陷的增多,与其他氢键相比,这两类氢键数目明显减少,最大减少幅度分别为 35.62% ($O(2)-H(2)\cdots O(1)$) 和 24.32% ($N(5)-H(5)\cdots O(1)$), 表明这两种氢键对总氢键数目的减少做出最大贡献。TKX-50 中另外 2 类氢键 $O(2)-H(2)\cdots N'$ 和 $N(5)-H(5)\cdots N'$ 的数目也随着

空位缺陷的增多而减少。

2.3 力学性能

含能材料的力学性能对含能材料的制备、加工和使用具有显著影响。根据 Reuss 理论和 Voigt 理论^[37], 计算出体积模量 K 和剪切模量 G 。

Voigt 理论:

$$9K_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31}) \quad (2)$$

$$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (3)$$

Reuss 理论:

$$K_R = [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31})]^{-1} \quad (4)$$

$$G_R = 15[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{31}) +$$

$$3(S_{44} + S_{55} + S_{66})^{-1} \quad (5)$$

式中, $C_{ij}(i, j=1, 2, \dots, 6)$ 表示弹性系数矩阵; S_{ij} 表示柔量系数矩阵, 为 C_{ij} 的逆矩阵。

Hill 理论证明 Reuss 理论和 Voigt 理论得到的模量分别是实际有效模量的下限和上限^[37]。因此采用 Voigt-Reuss-Hill 近似^[38], 得到体积模量 K 和剪切模量 G 。公式如下:

$$2K = (K_V + K_R) \quad (6)$$

$$2G = (G_V + G_R) \quad (7)$$

由 K 和 G 可以得到拉伸模量 E 和泊松比 γ :

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad (9)$$

根据上述公式, 得到 Models 1~4 的体积模量 K 、剪切模量 G 、拉伸模量 E 、柯西压 (C_{12} - C_{44})、 K/G 、泊松比 γ 的具体数值和变化情况如表 3、图 7 所示。

表 3 Models 1~4 的力学性能

Table 3 Mechanical properties of Models 1~4

| Model | K / GPa | E / GPa | C_{12} - C_{44} / GPa | G / GPa | K/G | γ |
|-------|--------------|--------------|------------------------------|--------------|-------|----------|
| 1 | 27.127 | 26.981 | 18.574 | 10.111 | 2.683 | 0.334 |
| 2 | 25.597 | 23.915 | 18.086 | 8.895 | 2.878 | 0.344 |
| 3 | 23.921 | 17.462 | 16.764 | 6.334 | 3.776 | 0.378 |
| 4 | 23.005 | 16.329 | 15.669 | 5.909 | 3.893 | 0.382 |

Note: K , Bulk module; E , Tensile Modulus; C_{12} - C_{44} , Cauchy pressure; G , Shear module; γ , Poisson's ratio.

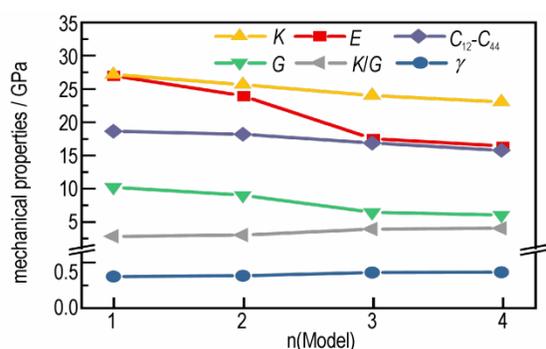


图 7 Models 1~4 的力学性能变化曲线

Fig.7 Mechanical performance curves of Models 1~4

体积模量 K 、拉伸模量 E 、剪切模量 G 与材料的刚度有关, 其值越大, 表明体系的刚度越强^[39]。柯西压 C_{12} - C_{44} 用于评估材料的延展性和脆性^[40], 当 C_{12} - C_{44} 为正时, 材料表现延展性, 而负柯西压的材料表现脆性^[41]。 K/G 可用于评估材料的韧性, 其值越大, 表明材

料的韧性越好。泊松比 γ 与材料的塑性有关, 泊松比越大表明塑性越好^[42]。

表 3 显示了完美型晶胞 Model 1 的 K 为 27.127 GPa、 G 为 10.111 GPa、 γ 为 0.334。与 Ma Song 等人^[22] 计算得到的 TKX-50 的 (100) 晶面的力学参数 (K 为 28.23 GPa、 G 为 8.36 GPa、 γ 为 0.365) 较为接近。由图 7 看出, 随着空位缺陷浓度的增加, TKX-50 的 K 、 E 、 G 值分别降低了 1.530~4.122 GPa、3.066~10.652 GPa、1.216~4.202 GPa, 表明晶体空位缺陷越多, 晶体刚度下降。所有模型的 C_{12} - C_{44} 为正, 表明所有模型均表现出延展性, 且 K/G 值与 γ 随空位缺陷浓度的增加而增加, 表明空位缺陷的增多使得 TKX-50 的韧性和塑性都得到增强。

2.4 爆轰性能

爆轰性能主要体现含能材料的威力和能量密度。主要的爆轰参数包括爆速 (D) 和爆压 (p)。目前, 很多研究采用修正氮当量法^[43-44] 计算了 PETN^[5]、HMX^[4]、熔铸炸药^[45]、HMX/NTO 共晶炸药^[46] 等炸药的爆轰参数。修正氮当量法计算 D 与 p 的公式如下:

$$\sum N^{\text{cor}} = \frac{100}{M} (\sum A_i N_{A_i} + \sum B_k N_{B_k} + \sum G_j N_{G_j}) \quad (10)$$

$$D = (690 + 1160\rho_0) \sum N^{\text{cor}} \quad (11)$$

$$p = 1.106 \times (\rho_0 \sum N^{\text{cor}})^2 - 0.84 \quad (12)$$

式中, D 为炸药的爆速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; p 为炸药的爆压, GPa; ρ_0 为炸药的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\sum N^{\text{cor}}$ 为炸药的修正氮当量; A_i 为 1 mol 炸药爆炸时生成第 i 种爆轰产物的摩尔数; N_{A_i} 为第 i 种爆轰产物的氮当量系数; B_k 为炸药分子中第 k 种化学键出现的次数; N_{B_k} 为炸药分子中第 k 种化学键的氮当量系数; G_j 为炸药分子中炸药分子中第 j 种基团出现的次数; N_{G_j} 为第 j 种基团的氮当量系数。

为验证修正氮当量法对 TKX-50 的适用性, 对不同密度的 TKX-50 进行了计算, 并与文献值进行了对比, 见表 4。从表 4 可以看出采用修正氮当量法计算的 D 与文献值的误差在 -5% 以内, 计算的 p 与文献值的相对误差为 5.65%, 可以较好地适用于 TKX-50 的爆速和爆压计算。因此, 采用修正氮当量法计算本研究中的四种 TKX-50 模型 (Models 1~4) 的 D 和 p , 见表 5。

从表 5 可知, 完美 TKX-50 (Model 1) 理论密度为 $1.847 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 与 Thomas M. Klapötke 所得的理论最大密度 $1.877 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[12] 较为接近, 相对误差为 -1.60%, 验证了计算模型和计算方法的准确性。该密度下的爆速为 $9067 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、爆压为 37.8 GPa。具有空位缺陷的

表 4 不同密度下,采用修正氮当量法计算的 TKX-50 的爆速和爆压以及对应密度下的文献值

Table 4 At different densities (ρ), the detonation velocity (D) and detonation pressure (p) of TKX-50 calculated by the modified nitrogen equivalent method, as well as the literature values at the corresponding densities

| ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | $D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | | p / GPa | |
|-------------------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------|--------------|
| | Ref | calculated | Ref | calculated |
| 1.74 ^[47] | 8904 ^[47] | 8670(-2.63%) | - | - |
| 1.80 ^[48] | 9037 ^[48] | 8893(-1.59%) | - | - |
| 1.88 ^[13] | 9642 ^[13] | 9179(-4.80%) | 37.0 ^[13] | 39.1 (5.65%) |

Note: Date in the brackets are the relative error between the calculated value and the literature value

表 5 Models 1~4 的密度与爆轰参数

Table 5 Density (ρ), the detonation velocity (D) and detonation pressure (p) of Models 1-4

| Model | $\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | $D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | p / GPa |
|-------|--------------------------------------|----------------------------------|------------------|
| 1 | 1.847 | 9067 | 37.8 |
| 2 | 1.822 | 8974 | 36.8 |
| 3 | 1.806 | 8916 | 36.1 |
| 4 | 1.762 | 8750 | 34.3 |

TKX-50 晶体 (Models 2~4) 的密度、爆速和爆压都小于 Model 1 相应的值,表明完美晶体的能量密度最高。随着空位缺陷的增加,爆速和爆压分别降低了 93~317 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 1.0~3.5 GPa。

在缺陷晶体中,空位的出现导致相同体积下 TKX-50 数目的减少,因此缺陷晶体的密度与爆轰参数均呈现出逐渐减小的变化趋势,且空位缺陷浓度越高,密度、爆速和爆压越小,表明 TKX-50 的威力减小,能量密度降低,因此晶体缺陷会对 TKX-50 的爆轰性能产生不利影响。

3 结论

建立了不同空位缺陷浓度的 TKX-50 模型,并通过分子动力学模拟研究了不同模型的感度、力学性能和爆轰性能。主要结果和结论如下:

(1) 随着空位缺陷浓度的增加,内聚能密度和氢键总数逐渐降低,预示着 TKX-50 感度增加和安全性降低。对六类氢键的数目进行统计,发现羟胺阳离子间的氢键数目几乎不变,其他类型的氢键数目均减少,其中 $\text{O}(2)-\text{H}(2)\cdots\text{O}(1)$ 和 $\text{N}(5)-\text{H}(5)\cdots\text{O}(1)$ 对总氢键数目的减少做出最大贡献。

(2) 与完美的 TKX-50 (Model 1) 相比,空位缺陷

模型的拉伸模量、体积模量和剪切模量随着空位缺陷浓度的增加而有所下降,表明含空位缺陷的 TKX-50 的刚度有所下降。所有模型的柯西压 ($C_{12}-C_{44}$) 均为正,表明所有模型均表现出延展性。 K/G 值与 γ 随空位缺陷浓度的增加而增加,表明含空位缺陷的 TKX-50 的韧性和塑性更强。

(3) 完美的 TKX-50 (Model 1) 有最大密度、爆速和爆压,随着空位缺陷浓度的增加,空位缺陷模型的密度、爆速和爆压逐渐降低,表明 TKX-50 的能量密度降低,晶体缺陷会对 TKX-50 的爆轰性能产生不利影响。

致谢:感谢国家自然科学基金联合项目-“叶企孙”科学基金 (U2141202)、国家自然科学基金青年项目 (21905023、21805139)、基础加强计划重点基础研究项目的资助。

参考文献:

- [1] LI Gang, ZHANG Chao-yang. Review of the molecular and crystal correlations on sensitivities of energetic materials [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 398(12): 122910-122924.
- [2] KUKLJA M M, KUNZ A B. Simulation of defects in energetic materials. 3. the structure and properties of RDX crystals with vacancy complexes [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(40): 8427-8431.
- [3] KUKLJA M M, KUNZ A B. Ab initio simulation of defects in energetic materials. Part I. Molecular vacancy structure in RDX crystal [J]. *J Phys Chem Solids*, 2000, 61(1): 35-44.
- [4] HANG Gui-yun, YU Wen-li, WANG Tao, et al. Theoretical investigations into effects of adulteration crystal defect on properties of HMX by molecular dynamics method [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2019, 138(33): 2-10.
- [5] QI C B, WANG T, MIAO S, et al. Molecular dynamics research on effect of doping defects on properties of PETN [J]. *J Mol Model*, 2019, 25(9): 287-296.
- [6] ARMSTRONG R W. DISLOCATION MECHANICS ASPECTS OF ENERGETIC MATERIAL COMPOSITES; proceedings of the Proceedings of 8th International Seminar: New Trends in Research of Energetic Materials, F, 2005 [C]//Central European Journal of Energetic Materials.
- [7] TAN Kai-yuan, LIU Ru-qin, CHUAN Deng, et al. Impacts of defect distribution on the ignition of crystalline explosives: An insight from the overlapping effect [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(2): 53-60.
- [8] BLUM-SORENSEN C J, DUARTE C A, DRAKE J D, et al. Phase contrast X-Ray imaging of the collapse of an engineered void in single-crystal HMX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, e202100297: 1-9.
- [9] CHRISTOPHER C, DANIEL O, CHRISTOPHER M, et al. Effect of void positioning on the detonation sensitivity of a heterogeneous energetic material [J]. *Journal of Applied Physics*, 2022, 131(6): 5101-5115.
- [10] JI J, ZHU W. Structural stability and initial decomposition mechanisms of BTF crystals induced by vacancy defects: a computational study [J]. *Crystengcomm*, 2022, 24(22):

- 4030-4040.
- [11] ZHONG K, BU R, JIAO F, et al. Toward the defect engineering of energetic materials: A review of the effect of crystal defects on the sensitivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132310-132322.
- [12] FISCHER N, FISCHER D, KLAPÖTKE T M, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [13] KLAPÖTKE T M, CUDZIŁO S, TRZCIŃSKI W A. An Answer to the Question about the Energetic Performance of TKX-50 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(6): 1-9.
- [14] 熊晓雪, 薛向贵, 杨海君, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)研究进展[J]. *含能材料*, 2020, 28(8): 810-816. XIONG Xiao-xue, XUE Xiang-gui, YANG Hai-jun, et al. Research progress of 1,1'-dihydroxy-5,5'-binetrazole dihydroxylamine salt (TKX-50)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 810-816.
- [15] LI M, CHEN H, XIAO X, et al. Computational study of transition states for reaction path of energetic material TKX-50[J]. *J Energ Mater*, 2019, 37(2): 240-250.
- [16] YANG Xue, GAN Yun-dan, LIU Fu-sheng, et al. First-principles investigation of the structural stability of TKX-50 under high pressure [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2021, 619(15): 413229-413235.
- [17] MOSES A B. High pressure structural behaviour of 5,5'-bitetrazole-1, 1'-diolate based energetic materials: A comparative study from first principles calculations [J]. *Rsc Adv*, 2020, 10(42): 24867-24876.
- [18] GUO H, WANG J. Effect of vacancy defects on the vibration frequency of graphene nanoribbons [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2022, 12(5): 764-774.
- [19] PARK H, PARK C B, SUNG B J. The effects of vacancies and their mobility on the dynamic heterogeneity in 1,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate organic ionic plastic crystals [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23(20): 11980-11989.
- [20] TIDEY J P, ZHUROV V V, GIANOPOULOS C G, et al. Experimental charge-density study of the intra- and intermolecular bonding in TKX-50 [J]. *J Phys Chem A*, 2017, 121(46): 8962-8972.
- [21] TAO Jun, WANG Xiao-feng, ZHANG Kun, et al. Theoretical calculation and experimental study on the interaction mechanism between TKX-50 and AP[J]. *Def Technol*, 2020, 16(4): 825-833.
- [22] MA S, LI Y, LI Y, et al. Research on structures, mechanical properties, and mechanical responses of TKX-50 and TKX-50 based PBX with molecular dynamics [J]. *J Mol Model*, 2016, 22(2): 43.
- [23] LIU Y, AN C, LIU N, et al. Noncovalent Interactions and Crystal Structure Prediction of Energetic Materials [J]. *Molecules*, 2022, 27(12): 3755-3770.
- [24] 杨犁, 余庚泽, 余晨, 等. 基于TKX-50的PBXs含能材料力学性能计算模拟实验技术与管理[J]. *实验技术与管理*, 2021, 38(3): 61-68. YANG Li, YU Geng-ze, YU Chen, et al. Experimental technology and management of calculation and simulation of mechanical properties of PBXs energy-containing materials based on TKX-50[J]. *Experimental technology and management*, 2021, 38(3): 61-68.
- [25] 黄寅生. 炸药理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2016.
- [26] YAN P, ZHAO X, RUI J, et al. Molecular dynamics simulation of the influence of RDX internal defects on sensitivity [J]. *Crystals*, 2021, 11(4): 329-339.
- [27] 苗爽, 王涛, 王玉玲, 等. 晶体缺陷对HMX基PBX性能影响的理论计算 [J]. *含能材料*, 2019, 27(8): 636-643. MIAO Shuang, WANG Tao, WANG Yu-ling, et al. Theoretical calculation of the influence of crystal defects on the performance of HMX-based PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(8): 636-643.
- [28] 安智珠. 聚合物分子设计原理[M]. 湖南: 湖南科学技术出版社, 1985.
- [29] 孟李娅. 典型含能离子盐中的氢键及其对结构与性能影响的理论研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2017.
- [30] DREGER Z A, STASH A I, YU Zhi-gang, et al. High-pressure structural response of an insensitive energetic crystal: Dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(10): 5761-5767.
- [31] MENG L, LU Z, WEI X, et al. Two-sided effects of strong hydrogen bonding on the stability of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. *Crystengcomm*, 2016, 18(13): 2258-2267.
- [32] 马宇. 炸药中氢键与氢转移及其对感度影响的理论模拟研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2015.
- [33] CHEN J, WANG J, ZHANG Q, et al. A comparative study of trypsin specificity based on QM/MM molecular dynamics simulation and QM/MM GBSA calculation [J]. *J Biomol Struct Dyn*, 2015, 33(12): 2606-2618.
- [34] ZAHN S, WENDLER K, DELLE SITE L, et al. Depolarization of water in protic ionic liquids [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(33): 15083-15093.
- [35] URIBE L, GÓMEZ S, GIOVANNINI T, et al. An efficient and robust procedure to calculate absorption spectra of aqueous charged species applied to NO_2^- [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23(27): 14857-14872.
- [36] GRABOWSKI S J. Hydrogen Bond - Definitions, Criteria of Existence and Various Types [M]. *Understanding Hydrogen Bonds*. The Royal Society of Chemistry, 2020: 1-40.
- [37] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. *Proceedings of the Physical Society Section A*, 1952, 65(5): 349-354.
- [38] CHEN Q, GAO F, CSANÓDI T, et al. Investigation of anisotropic mechanical properties of textured $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics via ab-initio calculation and nanoindentation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(11): 5138-5150.
- [39] 何平笙. 高聚物的力学性能[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008.
- [40] 郭昕, 南海, 齐晓飞, 等. RDX和HMX晶体力学性能分子动力学模拟及其撞击加载响应[J]. *含能材料*, 2013, 21(4): 485-489. GUO Xin, NAN hai, QI Xiao-fei, et al. Molecular dynamics simulation of the mechanical properties of RDX and HMX crystals and their impact loading response [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 485-489.
- [41] SENKOV O N, MIRACLE D B. Generalization of intrinsic

- ductile-to-brittle criteria by Pugh and Pettifor for materials with a cubic crystal structure[J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 4531.
- [42] YANG J, ZHANG X, GAO P, et al. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations of the miscibility and mechanical properties of GAP/DIANP blending systems [J]. *RSC Adv*, 2014, 4(79): 41934–41941.
- [43] 张厚生. 用氮当量公式及修正氮当量公式计算炸药爆轰压力[J]. *爆炸与冲击*, 1983, 4(2): 79–82.
ZHANG Hou-sheng. Use the nitrogen equivalent formula and the corrected nitrogen equivalent formula to calculate the detonation pressure of explosives[J]. *Explosion and impact*, 1983, 4(2): 79–82.
- [44] 国迁贤, 张厚生. 炸药爆轰性质计算的氮当量公式及修正氮当量公式: 炸药爆速的计算[J]. *爆炸与冲击*, 1983, 3(3): 56–66.
GUO Zhi-xian, ZHANG Hou-sheng. Nitrogen equivalent formula for the calculation of explosive detonation properties and modified nitrogen equivalent formula: Calculation of explosive detonation velocity [J]. *Explosion and impact*, 1983, 3(3): 56–66.
- [45] 苗爽, 王涛, 王玉玲. 空洞缺陷对 B 炸药性能影响的理论计算[J]. *原子与分子物理学报*, 2019, 36(4): 675–681.
MIAO Shuang, WANG Tao, WANG Yu-ling. Theoretical calculation of the effect of hole defects on the performance of B explosives [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2019, 36(4): 675–681.
- [46] 杭贵云, 余文力, 王涛, 等. 奥克托今/3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮共晶炸药晶体缺陷的分子动力学研究[J]. *兵工学报*, 2019, 40(1): 49–57.
HANG Gui-yun, YU Wen-li, WANG Tao, et al. Molecular dynamics study of crystal defects of Octopine /3-nitro-1,2,4-triazole-5-ketone eutectic explosives [J]. *Journal of Ordnance*, 2019, 40(1): 49–57.
- [47] XING X, ZHAO S, WANG X, et al. The Detonation Properties Research on TKX-50 in High Explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(4): 408–412.
- [48] SINDITSKII V P, SERUSHKIN V V, KOLESOV V I. On the Question of the Energetic Performance of TKX-50 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(10): 1504–1508.

Molecular Dynamics Simulation on the Effects of Vacancy Defects on the Sensitivity, Mechanical Properties and Detonation Performance of TKX-50

GUO Zhi-wei¹, HAO Ga-zi¹, HU Yu-bing¹, FENG Xiao-jun³, YANG Jun-qing^{1,2}, JIANG Wei¹

(1. National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 3. Xi'an modern chemistry research institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Molecular dynamics simulations were used to investigate the effects of a series of vacancy defect concentrations (0%, 1.56%, 6.25% and 12.5%) on the sensitivities, mechanical properties and bursting properties of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50). Firstly, perfect crystal model and vacancy defect models were first constructed, and the correctness and validity of the Dreiding force field used in the study were verified. Then the models were geometrically optimized and molecular dynamics simulated, and the trajectory files to reach thermodynamic equilibrium were statistically and analytically analyzed. It was found that vacancy defects lead to decreases in the cohesion energy density and in the number of total hydrogen bonds of TKX-50, indicating that TKX-50 containing vacancy defects has increased susceptibility and decreased safety. And with the increase of vacancy defects, the number of hydrogen bonds between hydroxylamine cations remains almost constant, and the number of hydrogen bonds whose hydrogen bond acceptor is oxygen atom on bitetrazolium anion is significantly reduced compared with other hydrogen bonds. Besides, the vacancy defects reduce the bulk modulus (K), elastic modulus (E), and shear modulus (G) of TKX-50 by 1.530–4.122 GPa, 3.066–10.652 GPa, 1.216–4.202 GPa, respectively. It indicates that the stiffness of TKX-50 crystal decreases with the increase of vacancy defect concentration. The positive Cauchy pressure ($C_{12}-C_{44}$) of all models indicates that all models exhibit ductility, and the values of K/G and Poisson's ratio (γ) increase with the increase of vacancy defect concentration, indicating that the toughness and plasticity of TKX-50 are enhanced by the increase of vacancy defects. In addition, the vacancy defects also reduce the detonation velocity and detonation pressure of TKX-50 by 93–317 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ and 1.0–3.5 GPa, respectively, indicating that the damage power of defect crystals is reduced.

Key words: dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50); vacancy defect; molecular dynamics simulations, sensitivity, mechanical properties, detonation performance

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022274

Grand support: National Natural Science Foundation of China (Nos. U2141202, 21905023, 21805139), Key Basic Research Project of Foundation Strengthening Program

(责编:姜梅)