

文章编号:1006-9941(2023)03-0286-09

典型笼状含能材料晶体早期冲击反应的从头算分子动力学模拟

宋清官^{1,2,3},张蕾^{2,3},莫则尧^{2,3}

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中物院高性能数值模拟软件中心, 北京 100088; 3. 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

摘要: 笼状骨架赋予含能分子额外的应变能和结构稳定性,有望优化含能材料高能量密度和低感度之间的问题。但笼状含能晶体在冲击波刺激下的化学反应机理尚不清晰,亟需从笼状骨架调控、单分子分解、晶体集体响应3个层次开展系统研究。为此,研究以具有平面分子结构的三氨基三硝基苯(TATB)作为参考体系,对比了具有笼状结构的八硝基立方烷(ONC)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环十二烷(TEX)体系,开展了ONC、CL-20、TEX晶体结构在8~11 km·s⁻¹冲击波作用下的演化并进行了从头算分子动力学模拟。模拟结果表明,含能晶体的冲击感度排序为ONC>CL-20>TEX>TATB,通过与冲击波/撞击感度的文献试验数据对比进行了验证。反应机理表明:(i) 异伍兹烷骨架中的富电子氧/氮促进了离域效应,适中的空间自由度赋予其弹性变形能力,加强了笼状骨架的结构稳定性,延缓了冲击反应进程;(ii) 基于异伍兹烷的笼状分子分解时,硝基的脱落先于笼状分子的坍塌发生,游离的硝基与其他中间产物的排斥作用阻碍了分子间的团聚,进一步延缓了反应进程;(iii) 分子间氢键在冲击压缩时发生高塑性变形,将冲击波能量转化为分子间排斥势而储能,从而提升材料吸收冲击波能量的阈值,延迟反应发生时间,降低冲击感度。研究提出,电子离域效应增强,空间自由度适中的异构笼状骨架及丰富的分子间氢键均有望降低冲击感度,为新型高能钝感含能材料的设计提供理论参考。

关键词: 笼状含能材料;从头算分子动力学;冲击波感度;早期反应机理

中图分类号: Tj55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023017

0 引言

含能材料是国防工业和民用工程中的重要化学能源物质。新型高能低感含能材料兼具高能量密度和低感度的优良特性,既满足国防与工程需求,又能保障国民生命财产安全,是科学研究与工程应用的重要目标。但高能量密度和低感度之间的矛盾是含能材料的历史难题^[1-3],从19世纪开始、历经两次世界大战至今,仍未实现高能量密度和低感度之间的最佳平衡。

近期研究表明,具有笼状分子结构的含能材料有望优化高能量密度和低感度之间的矛盾^[4-6]。

首先,笼状骨架储存了额外的应变能,这使其分解时可以释放更多的能量,因而有望提高含能材料的能量密度^[7-8]。例如,四面体烷、棱柱烷是常见的碳氢笼状骨架,二者的应变能高达571.9 kJ·mol⁻¹和606.9 kJ·mol⁻¹^[9]。基于纯碳笼状骨架的八硝基立方烷(ONC)具有极高的能量密度^[10-11],其计算爆速和爆压高达9.45 km·s⁻¹和42.34 GPa^[4]。基于异伍兹烷骨架的六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)^[12]是当前投入应用的新一代含能材料,其爆速和爆压测量值分别高达9.38 km·s⁻¹和44.1 GPa^[13-14]。

其次,笼状含能材料具有较好的结构稳定性,有望延迟含能材料在冲击波等极端刺激下的反应发生时间、降低反应剧烈程度^[4-6]。在过去的几十年中,国内外学者对典型笼状含能材料CL-20的冲击反应机理开展了大量研究。张朝阳等^[15-18]研究人员基于分子动力学模拟计算,提出CL-20的主要反应路径是N—NO₂

收稿日期: 2023-02-10; 修回日期: 2023-02-26

网络出版日期: 2023-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(12102403, 11971070, 12222204, 12072045)

作者简介: 宋清官(1991-),男,在职博士生,主要从事含能材料爆炸反应动力学研究。

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

莫则尧(1971-),男,研究员,主要从事大规模科学与工程计算中的并行算法和并行应用软件开发。e-mail: zeyao_mo@iapcm.ac.cn

引用本文: 宋清官,张蕾,莫则尧. 典型笼状含能材料晶体早期冲击反应的从头算分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2023, 31(3):286-294.

SONG Qing-guan, ZHANG Lei, MO Ze-yao. Reaction Initiation Mechanism of Caged Energetic Crystals under Shock Compression from *ab initio* Molecular Dynamics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(3):286-294.

支链断裂导致的硝基脱落,同时C—N和C—C键断裂引起的笼状骨架开裂也会引发CL-20的分解。Kumar等^[19]采用密度泛函理论计算和实验研究,提出CL-20分解的路径是应变片段分解,而非N—NO₂键断裂。但总体而言,支链N—NO₂键和骨架C—C键的断裂仍被认为是CL-20冲击分解的主流机理。与CL-20具有相同笼形结构的4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环十二烷(TEX),虽能量密度(爆速7.89 km·s⁻¹;爆压29.2 GPa)较低^[20-21],但具有较好的抗冲击特点,因而具有很好的对比研究意义。

与CL-20相对比,TEX和ONC的早期冲击反应机理少有报道,目前尚没有统一的认识,而仅对热分解机理有少量研究^[22]。Yang等^[23]基于分子动力学模拟研究,提出了TEX热分解的反应路径为N—NO₂键率先断裂,随后相邻的C—O键被拉伸,最后笼状骨架逐渐破碎。Chaban等^[24]基于分子动力学模拟研究,发现触发ONC热分解的反应路径是自发异构,随即在几个皮秒内降解成NO和CO产物。Bayse等^[6]基于Wiberg键指数和自然键轨道分析,发现笼状骨架中的C—C键比支链C—NO₂键更容易引发ONC的剧烈分解。

由此可见,不同笼状骨架对冲击作用下结构稳定性的影响尚无清晰认识,笼状分子结构对冲击反应发生、发展的调控作用机理亦不明确,亟需开展系统研究。为此,本研究对ONC、TEX、CL-20这3种具有不同骨架的笼状含能材料和具有平面分子结构的三氨基三硝基苯(TATB)开展了从头算分子动力学模拟研究,从笼状骨架调控、单分子分解、晶体集体响应这3个层次揭示了冲击波刺激下的早期反应机理,为新型高能

低感含能材料的科学设计研究提供基础。

1 计算方法

研究的笼状含能材料包括基于纯碳笼状骨架的ONC和基于异伍兹烷骨架的CL-20与TEX。其中CL-20与TEX虽有相同类型的笼状骨架,但具有不同的元素组成,二者的对比研究可以体现氧/氮元素对笼状骨架结构稳定性的影响。TATB具有平面分子结构且对冲击钝感,因此用作考查笼状分子结构效应的参考体系。计算模型采用了三维空间周期性重复的晶体结构,因而体现了动态压缩和化学反应过程中的分子间相互作用。采用了优化后的晶体结构,以消除模型中的残余应力。构建了尽可能大的超胞,以体现反应过程中原子重新组合的随机效应。图1是ONC、CL-20、TEX及TATB的计算模型,如图1所示,ONC、CL-20、TEX和TATB的超胞中分别包含256,288,384和384个原子,冲击波沿超胞最长的方向加载。

采用从头算分子动力学方法模拟含能材料在冲击波下的动态力学响应和早期化学反应。冲击波加载采用了多尺度冲击技术(MSST)^[25-26],即基于一维可压缩Euler方程^[25-26]描述冲击波传播,通过不断调整原子坐标、原子速度和晶胞体积,保证体系同时满足冲击Hugoniot线和Rayleigh线。对4种材料分别加载 $U_s=8, 9, 10, 11$ km·s⁻¹的4种冲击波速。时间步长设为0.1 fs,模拟时长为2 ps。所有模拟计算均采用自主研发的含能材料专用软件High Accuracy Atomistic Simulation for Energetic Materials(HASEM)^[27-28]。该软件采用广义梯度近似的Perdew-Burke-Ernzerhof泛函形式

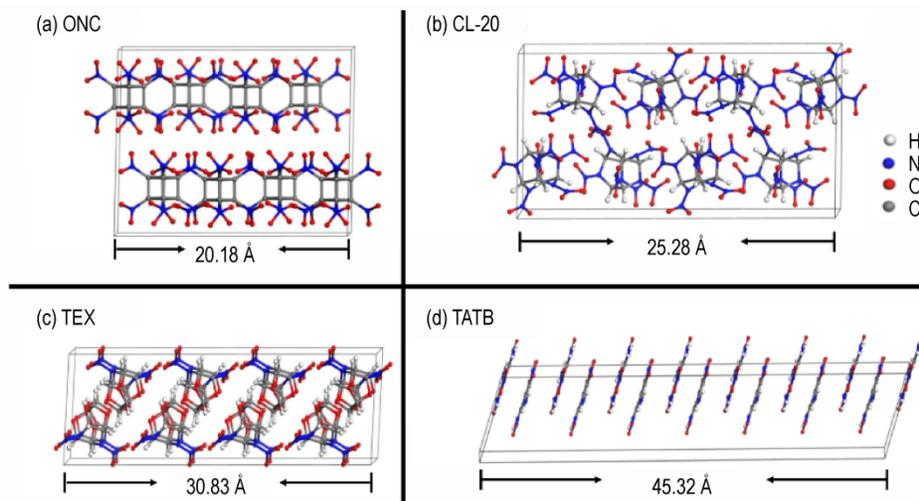


图1 ONC、CL-20、TEX及TATB的计算模型

Fig.1 Simulation models of ONC, CL-20, TEX, and TATB

处理多电子之间的交换关联作用,用模守恒赝势简化原子核周围芯电子与外层价电子之间的复杂相互作用,价电子状态由基于原子轨道线性组合的基函数在三维实空间网格积分获得。该软件基于含能材料专用的赝势-基函数构建模型,通过电子结构模型初猜、模型参数循环优化、物性参数实验验证、和百余种含能材料验收测试等流程,确定了各元素所取的数值轨道数目、价电子在不同角量子数(轨道)上的截断半径等关键参数,最终实现了对含能材料晶体的结构、相变、静力学、热力学、爆轰等物性参数的准确高效计算,当前已被应用于高温、高压、冲击波、强氧化和激光辐射等极端条件下的早期响应研究,模拟结果的可靠性已为国内外数十所研究机构的广泛应用和对比较证所证明^[29-35]。

2 结果与讨论

2.1 笼状含能晶体在冲击下的动态压缩响应

研究通过分析 ONC、CL-20、TEX 和 TATB 体系在冲击过程中的能量变化,得到了 4 种体系的势能随时间的演化过程,结果如图 2 所示。由图 2 可以看到,在初始冲击压缩阶段,ONC、CL-20、TEX 和 TATB 体系的势能迅速波动上升;且可以看出,该压缩过程持续的时间取决于冲击波速和含能材料类型。当入射冲击波速 $U_s=8 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,笼状含能材料 ONC、CL-20、TEX 的压

缩过程主要发生在前 0.25 ps 内;而当冲击速度增加到 9, 10, 11 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$, 该过程分别缩短至约 0.18 ps, 约 0.14 ps, 约 0.13 ps。相对而言,具有平面分子结构的 TATB 的压缩过程则要延长 2~3 倍以上。

压缩阶段之后,势能曲线主要以 2 种不同的方式演变:若势能在稳定值附近波动,表示体系达到了动态平衡,而未发生明显的化学反应;若势能随模拟时间不断下降,则表示出现了连续的化学反应,含能分子通过不断分解而释放热量。如图 2 所示,在 $U_s=8, 9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 冲击作用下,4 种含能晶体在模拟时间范围内均未出现明显的化学反应;当冲击波速进一步增加时,4 种含能晶体陆续出现不同程度的化学反应。图 2 同时给出了势能随时间演化的线性拟合方程。在 $U_s=11 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,ONC 的放热速率是 $U_s=10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的 3 倍,CL-20 和 TEX 的放热速率也比 $U_s=10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时分别提高了 35% 和 27%,表明反应进程与冲击波速有明显的正相关性。

以上冲击压缩的模拟结果表明,相对于具有平面分子结构的 TATB,笼状含能材料的冲击压缩进程更快、响应剧烈程度更高,且这种效应随着冲击波速增加而不断加强。

2.2 笼状含能晶体在冲击下的化学反应机理

2.2.1 单分子初始分解:脱硝基与笼开裂竞争

为了揭示笼状含能分子的初始分解反应机理,将

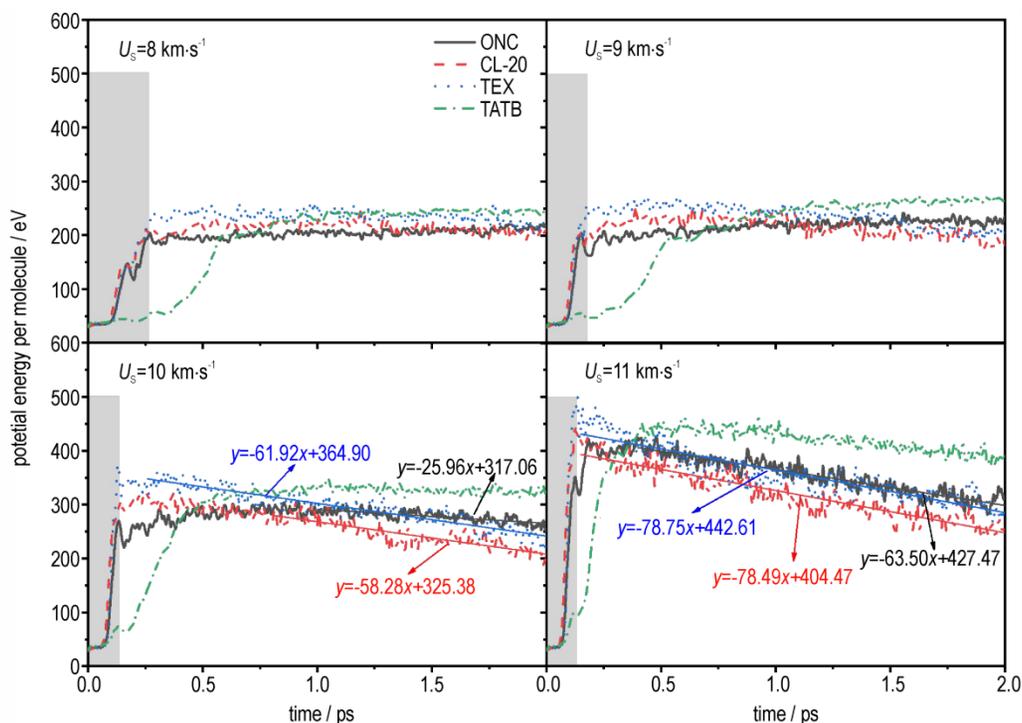


图 2 势能随时间的演化曲线 ($U_s=8\sim 11 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig.2 Potential energies as a function of time under U_s of 8–11 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$

化学键分为2类:一是构成笼状骨架的键(A型键),二是连接骨架与硝基的键(B型键)。图3给出了两类键的数目随模拟时间的演化曲线,A型键数目的持续减少代表笼状骨架的不断坍塌,B型键数目的持续减少代表硝基不断脱落,分别以 $t_{A,initiation}$ 和 $t_{B,initiation}$ 表示2种分解模式的起始时刻。

图3表明,ONC分子的起始分解模式是笼开裂,而CL-20和TEX的分解则由硝基脱落开始。如图3a~3d所示,在 $U_s=8\sim 11\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,ONC分子的笼开裂早于硝基脱落, $t_{A,initiation} < t_{B,initiation}$;且随着冲击波速的增加,2种分解模式的起始时刻越来越早。图3e~3h表明,在 $U_s=8,9\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,CL-20分子未出现明显的化学键断裂;在冲击波速提升至 $10,11\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,硝基脱落早于笼形骨架C—N或C—C键的开裂, $t_{B,initiation} < t_{A,initiation}$ 。该反应路径与张朝阳等^[15-18]报道的CL-20冲击反应路径一致。图3i~3l表明,在 $U_s=8\sim 10\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,TEX均未出现笼状骨架化学键的断裂,仅在冲击波速为 $11\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时出现了少量硝基的脱落,并与笼状骨架连接导致分子间团聚。这种脱硝基的起始反应模式与Yang等^[23]报道的TEX热分解反应路径相似。图3m~3p表明,在 $U_s=8\sim 11\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,TATB不仅未出现化学键的断裂,还通过分子间团聚增加了化学键数目储存部分能量,以此耗散冲击波能量。

在相同冲击波速下, $\min\{t_{A,initiation}, t_{B,initiation}\}$ 越小,则材料需要越少的能量就可以激发反应,表明冲击波敏感度越高。当 $U_s=11\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,4种含能晶体冲击反应的起始时刻依次为0.102,0.116,0.136, >2.0 ps,表明冲击波敏感度排序为ONC>CL-20>TEX>TATB。由图3可见,在其他冲击波速下,ONC、CL-20、TEX、TATB的起始反应时刻仍依次增大,进一步印证了上述冲击波敏感度排序。与已报道的试验数据对比,隔板试验^[36]测得的CL-20和TATB的临界隔板厚度 G_{50} 分别为 $18.5\sim 20.8\text{ mm}$ ^[37], 5.5 mm ^[38],表明实验冲击波敏感度排序为CL-20>TATB。撞击敏感度试验^[36]测得的CL-20、TEX和TATB的临界爆炸能量分别为4,15~19,50 J,表明实验撞击敏感度排序为CL-20>TEX>TATB^[39]。因此,模拟计算与文献实验结果一致,从而验证了模拟计算的正确性。

以上对单分子分解机理的分析表明,脱硝基与笼开裂是笼状含能分子的2种主要初始分解路径。含能材料的冲击波敏感度由分子分解发生的初始时刻决定,且冲击反应起始时间与初始断裂化学键的强度之间具有明显的正相关性。

2.2.2 异伍兹烷笼状骨架调控:加固分子结构、延缓反应进程

为了揭示笼状骨架对分子结构稳定性的调控机制,计算了晶体中ONC、CL-20和TEX关键化学键的参数,包括笼状骨架构成键(A型)和骨架-硝基连接键(B型)的类型、键长、键强和空间自由度。如图3所示,笼状骨架构成键包括C—C、C—N和C—O键3类;骨架-硝基连接键包括C—NO₂和N—NO₂键2类;表1给出的均为晶体中所有此类化学键参数的平均值。计算结果表明,CL-20骨架的最弱键强度为3.954 eV(C—C键)、TEX为4.081 eV(C—O键),二者相对ONC骨架(C—C键)分别提升了8.6%和12.1%。这是因为异伍兹烷骨架中氮、氧等富电子元素的出现,增强了笼状骨架构成键的离域效应,明显缩短了骨架中化学键长度,增强了键合强度,从而提升了笼状骨架的结构稳定性。然而,这种富电子在笼状骨架空间的离域效应,要远远小于共轭体系中 π 电子离域所作用的范围和强度,因此,含氮、氧的异伍兹烷骨架键强度比TATB的骨架键强度低21%~30%,骨架-硝基连接键强度比TATB强度低7%~11%。

ONC的笼状骨架全部由碳元素构成,与CL-20和TEX的异伍兹烷骨架相比,ONC少了富电子元素对键合的增强效应,因而其骨架键强度比CL-20和TEX分别降低8%、11%。与同样由纯碳元素构成的TATB骨架相比,ONC缺少了由6个 π 电子离域带来的芳香性,因此其C—C键强度比TATB减少36%。由此可见,缺失电子离域效应使得构成ONC笼状骨架的强度过低,而不利于分子骨架结构的稳定性。

为了揭示笼开裂和硝基脱落两种起始反应之间的竞争机制,将A型笼状骨架构成键与B型骨架-硝基连接键的强度进行对比。发现CL-20分子的最弱键是骨架构成键C—C(3.954 eV),但在 $U_s=10\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,却率先从硝基连接键N—NO₂(4.868 eV)开始分解,其次分解的是骨架中C—N键,而骨架中的C—C键在模拟时间范围内保持不断裂。 $U_s=11\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,CL-20的反应也从脱硝基开始,随后构成骨架的C—N、C—C键依次开裂。TEX亦出现类似的情况,最弱键是骨架构成键C—O(4.081 eV),但率先断裂的是连接硝基的N—NO₂键(5.039 eV),并能在 $8\sim 11\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 所有冲击的模拟时间范围内保持笼状结构的完整。

究其原因,化学键的强弱并非只是断键发生难易程度的唯一决定因素,化学键的空间自由度对该过程亦有重要调控作用。如表1所示,ONC中构成立方烷骨

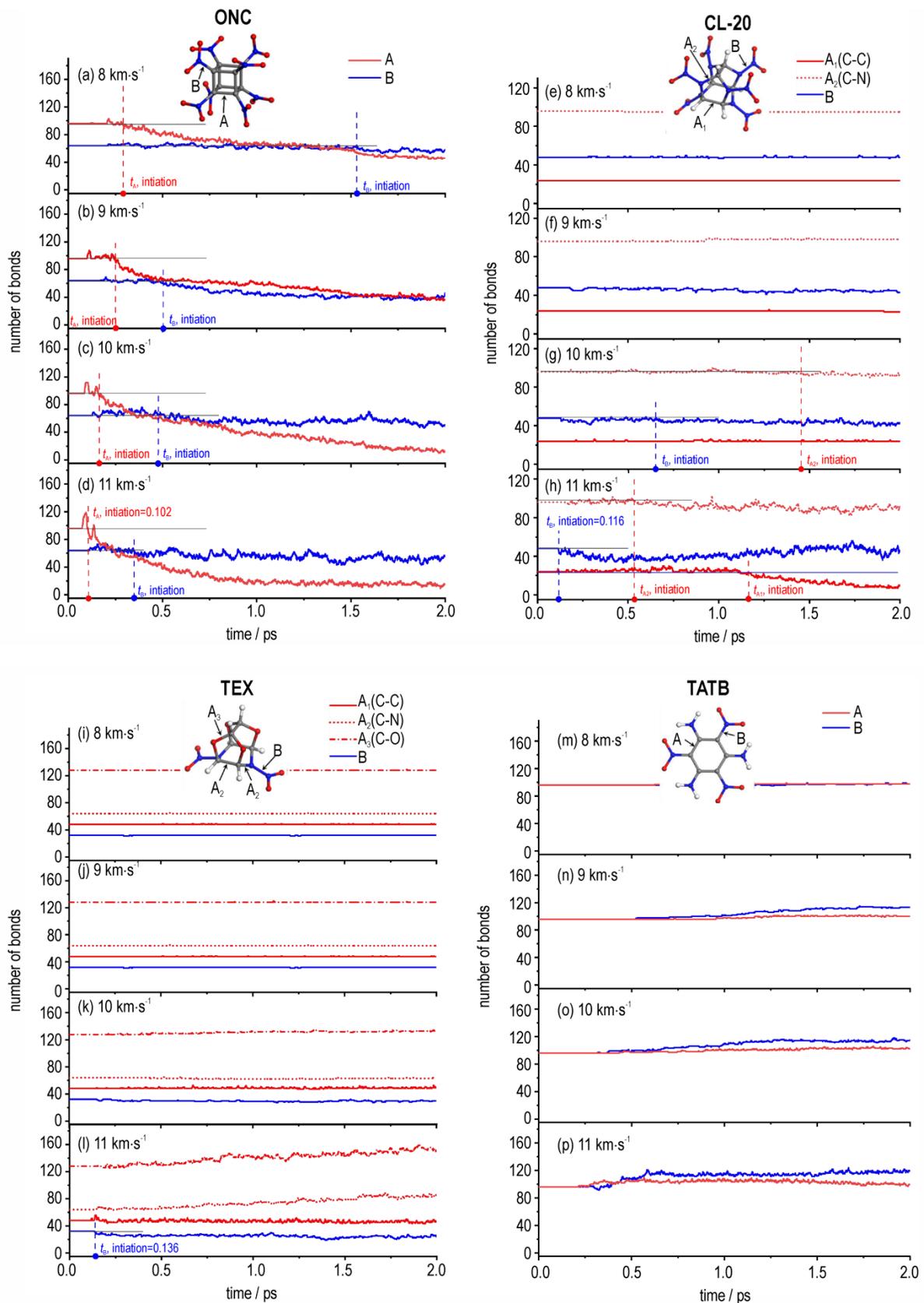


图3 笼状骨架坍塌(A型键断裂)和硝基脱落(B型键断裂)随时间的演化历程

Fig.3 Cage skeleton collapse (type A bond rupture) and nitro shedding (type B bond rupture) as a function of time

表 1 笼状含能分子中关键化学键的参数和初始断裂模式

Table 1 Parameters and fracture modes of the main chemical bonds in the caged energetic molecules

compounds	type-A bonds(in the caged backbone)				type-B bonds(connecting caged backbone and nitro groups)				initiation mode
	type	bond length/Å	bond strength /ev	degree of freedom	type	bond length/Å	bond strength /ev	degree of freedom	
ONC	C—C(A)	1.578	3.641	-1	C—NO ₂	1.494	3.940	2	A
CL-20	C—C(A)	1.591	3.954	1	N—NO ₂	1.442	4.868	3	B
	C—N(A)	1.470	4.515	1					
TEX	C—C(A)	1.573	4.119	1	N—NO ₂	1.438	5.039	3	B
	C—N(A)	1.466	4.104	1					
TATB	C—O(A)	1.449	4.081	2	C—NO ₂	1.428	5.447	3	—
	C—C(A)	1.447	5.685	1					

架的C—C键自由度极低(-1),因其超静定而呈现极强的刚性,在冲击作用下难以变形缓冲而直接断裂;CL-20与TEX的骨架-硝基连接键N—NO₂的自由度最高(3),因约束较少而基本依赖于自身强度对抗外力冲击。异伍兹烷骨架构成键的自由度适中(1或2),既非超静定又非高度自由,这种结构特点允许化学键在彼此约束的同时发生弹性变形,可以在一定程度上吸收冲击波能量、抵御断裂破坏,因而赋予分子额外的结构稳定性。

本部分揭示了笼状骨架对分子结构稳定性的调控机制,发现了CL-20和TEX中异伍兹烷骨架的富电子氧/氮促进了离域效应,适中的空间自由度赋予其弹性变形能力,因此对分子结构具有明显的加固作用,率先通过脱硝基进行单分子的分解,进而延缓了化学反应进程。

2.2.3 晶体集体响应:氢键促进分子间团聚、延迟反应发生

为了研究笼状含能分子之间的相互作用对冲击响应的影响,计算了ONC、CL-20、TEX和TATB氢键在晶体所有分子间相互作用中所占的比重。ONC不含氢元素,氢键比重为0;CL-20、TEX和TATB晶体中均包含大量的NO...H相互作用,氢键比例分别高达37.4%、64.5%和57.6%。图4展示了 $U_s=11\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时冲击反应起始时刻与晶体氢键比重之间的依赖关系,表明二者具有明显的正相关性,与前文2.2.1中的结果一致。究其原因,氢键本质上是一个分子的裸露氢原子与近邻分子氮或氧孤对电子之间的吸引作用,晶体中存在大量氢键将有助于分子之间相互靠近,进而形成大团簇。这种分子间团聚效应使部分冲击力(冲击能)转化为分子之间的排斥力(势能),导致冲击波能量在攻击分子化学键之前被部分消耗。因此,分

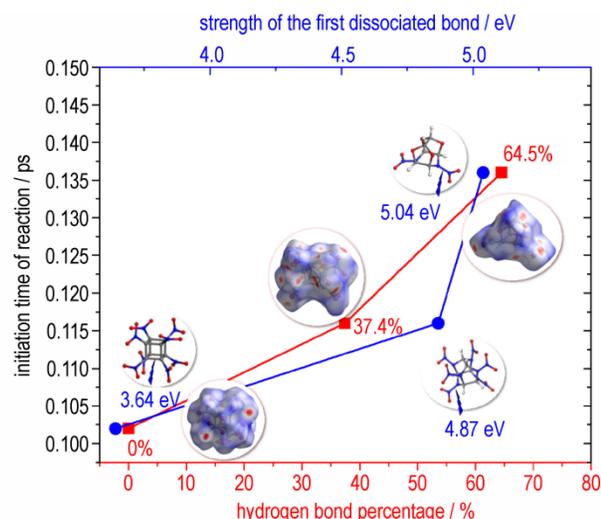


图 4 冲击起始反应时间($U_s=11\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$)与分子间氢键、首个断键键强的关系

Fig. 4 Dependence of shock initiation reaction time under $U_s=11\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ on the hydrogen bond percentage and the strength of the first dissociated bond

子间氢键储能可耗散冲击波能量,从而提升材料吸收冲击波能量的阈值,延迟冲击反应时间。

为了研究笼状含能材料在冲击作用下的晶体集体响应,每隔10个模拟时间步计算了ONC、CL-20、TEX及TATB超胞内最大团簇的分子量。图5展示了 $U_s=11\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时最大团簇分子量随时间的演化过程。模拟结果表明,ONC历经最短的时间完成压缩过程,分子在压缩过程中相互靠近、迅速形成大团簇。在此过程中,部分冲击波能量转化为分子近距离接触引起的排斥势能,之后笼状骨架开始扭曲变形进一步消耗冲击波能量,随后在0.102 ps时刻分子开始分解放热,从而降低体系总能量。与ONC类似,TATB的压缩团聚亦非常迅速,整个过程在0.238 ps内完成。但TATB的晶体集体响应机理则与ONC完全不同,TATB富含

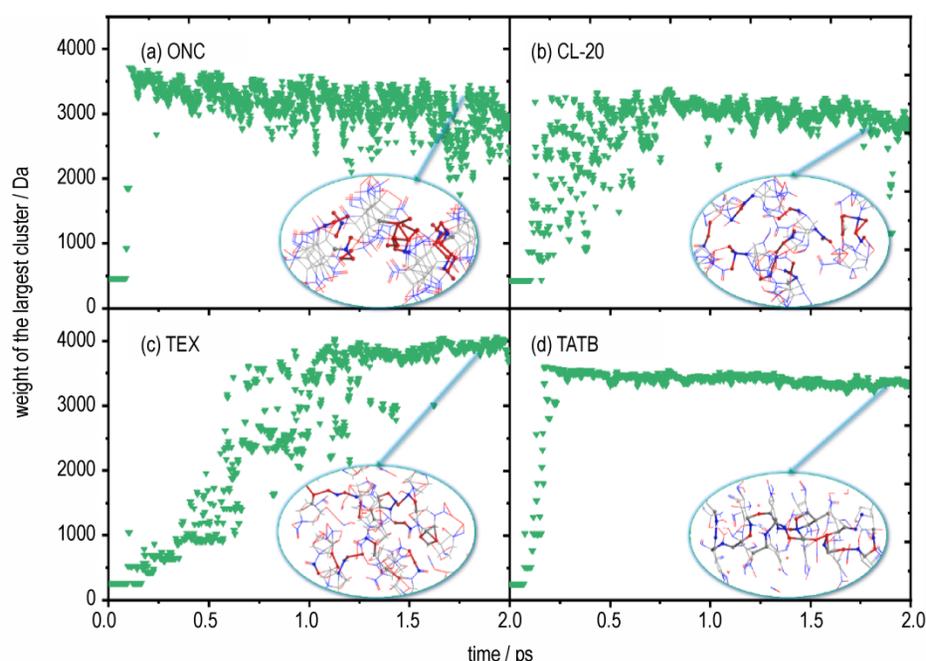


图5 最大团簇的分子量($U_s=11 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$)随时间的演化过程

Fig.5 Weight of the largest cluster as a function of time under $U_s=11 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$

氢键,分子之间通过氢键的吸引作用迅速团聚,氢键比ONC分子间的 $\text{O}\cdots\text{O}$ 作用具有更高的塑性变形能力,通过氢键收缩可以储存更多能量。因此,冲击波能量在攻击TATB分子之前被削减更多,加之TATB分子骨架构成键、硝基连接键强度极高,使得分子在模拟时间范围内不发生分解。

CL-20与TEX的冲击压缩过程分别持续0.711, 1.238 ps,不仅比ONC、TATB持续时间长,而且机理完全不同。CL-20与TEX具有丰富的氢键,可以通过氢键储能耗散掉部分冲击波能量,所以起始反应时刻比ONC晚。在反应过程中,由于异伍兹烷骨架对CL-20与TEX分子结构的加强作用,体系可以在保持骨架结构完整的情况下,率先脱去硝基进行单分子分解。这些游离的硝基与CL-20和TEX笼状骨架均是富电子体系,硝基-硝基以及硝基-骨架之间的动态相互作用以排斥为主,不仅消耗掉部分冲击波能量,还在一定程度上延迟了分子团聚过程(图5),致使CL-20与TEX具有比ONC更低的冲击感度。

本部分揭示了冲击波作用下的晶体集体响应机理,提出了氢键比 $\text{O}\cdots\text{O}$ 等其他分子间相互作用具有更高的塑性变形能力,可以通过静电排斥储能耗散冲击波能量,大幅削减攻击在分子内化学键上的作用强度,从而提升材料吸收冲击波能量的阈值,延迟反应发生,降低冲击感度。同时,硝基优先脱落的分解模式致使游离的硝基与其他中间产物相互排斥,阻碍了分子

之间的团聚,进一步延缓了异伍兹烷笼状含能材料的反应进程。

3 结论

对八硝基立方烷(ONC)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环十二烷(TEX)和三氨基三硝基苯(TATB)晶体结构在 $8\sim 11 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冲击波作用下的演化开展了从头算分子动力学模拟,从笼状骨架调控、单分子分解、晶体集体响应3个层次上揭示了笼状含能材料在冲击作用下的初始化学反应机理。

(1)模拟结果表明,含能晶体的冲击感度排序为 $\text{ONC}>\text{CL-20}>\text{TEX}>\text{TATB}$,并通过与实验冲击/撞击感度结果对比得到了正确性验证;

(2)反应机理表明,具有电子离域效应增强和空间自由度适中的异构笼状骨架,以及丰富的分子间氢键均有望提升含能材料的结构稳定性,延迟冲击反应发生时间,降低冲击波感度。研究结果可为新型高能钝感含能材料设计提供理论参考。

参考文献:

- [1] GUO S T, LIU J, QIAN W, et al. A review of quantum chemical methods for treating energetic molecules[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(4): 292-305.
- [2] 张朝阳. 关于炸药分子设计的几点看法[J]. *含能材料*, 2014, 22(6): 726-727.

- ZHANG C. Several viewpoints of molecularly designing explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 726-727.
- [3] ZHANG C, JIAO F, LI H. Crystal engineering for creating low sensitivity and highly energetic materials[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(10): 5713-5726.
- [4] LI C, LI H, ZONG H, et al. Strategies for achieving balance between detonation performance and crystal stability of high-energy-density materials[J]. *iScience*, 2020, 23(3): 100944.
- [5] SONG Q, ZHANG L, MO Z. Alleviating the stability-performance contradiction of cage-like high-energy-density materials by a backbone-collapse and branch-heterolysis competition mechanism[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(32): 19252-19262.
- [6] WEN L, YU T, LAI W, et al. Accelerating molecular design of cage energetic materials with zero oxygen balance through large-scale database search[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(47): 11591-11597.
- [7] TAN B, LONG X, LI J. The cage strain energies of high-energy compounds [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 993: 66-72.
- [8] BAYSE C A, JAFFAR M. Bonding analysis of the effect of strain on trigger bonds in organic-cage energetic materials[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2020, 139(6): 1-11.
- [9] NOVAK I. Substituent effects on steric strain [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 380(3-4): 258-262.
- [10] ZHANG M X, EATON P E, GILARDI R. Hepta- and octanitrocubanes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(2): 401-404.
- [11] 刘晶如, 罗运军, 杨寅. 含八硝基立方烷(ONC)推进剂的能量特性计算研究 [J]. 含能材料, 2007, 15(4): 367-369.
- LIU J, LUO Y, YANG Y. Energy characteristics computation of propellant containing octanitrocubane (ONC) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 367-369.
- [12] NIELSEN A T, CHAFIN A P, CHRISTIAN S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(39): 11793-11812.
- [13] KESHAVARZ M H. Estimating heats of detonation and detonation velocities of aromatic energetic compounds [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(6): 448-453.
- [14] POLITZER P, MURRAY J S. Some perspectives on estimating detonation properties of C, H, N, O compounds[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(3): 209-220.
- [15] XUE X, WEN Y, ZHANG C. 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.
- [16] LIU D, CHEN L, GENG D, et al. Correlation between chemical bond cleavage and detonation of ϵ -2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitanite [J]. *Journal Physical Chemistry C*, 2019, 123(15): 9756-9763.
- [17] ZHANG L, YU Y, XIANG M. A study of the shock sensitivity of energetic single crystals by large-scale *ab initio* molecular dynamics simulations[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(9): 1251.
- [18] WANG F, CHEN L, GENG D, et al. Chemical reactions of a CL-20 crystal under heat and shock determined by ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(40): 23323-23332.
- [19] KUMAR M A, ASHUTOSH P, VARGESE A A. Decomposition mechanism of hexanitrohexaazaisowurtzitanite (CL-20) by coupled computational and experimental study[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123(18): 4014-4020.
- [20] KARAGHIOSOFF K, KLAPOTKE T M, MICHAILOVSKI A, et al. 4, 10-Dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazaisowurtzitanite (TEX): A nitramine with an exceptionally high density[J]. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 2002, 58(9): o580-o581.
- [21] VÁGENKNECHT J, MAREČEK P, TRZCIŃSKI W A. Sensitivity and performance properties of TEX explosives[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2002, 20(3): 245-253.
- [22] XIONG X, HE X, XIONG Y, et al. Correlation between the self-sustaining ignition ability and the impact sensitivity of energetic materials [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(1): 40-49.
- [23] YANG L, WU J, GENG D, et al. Reactive molecular dynamics simulation of the thermal decomposition mechanisms of 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazatetracyclo[5.5.0.0.5, 9.03, 11]dodecane (TEX)[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 202: 303-317.
- [24] CHABAN V, PREZHDO O. Energy storage in cubane derivatives and their real-time decomposition: Computational molecular dynamics and thermodynamics [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(1): 189-194.
- [25] REED E J, FRIED L E, JOANNOPOULOS J D. A method for tractable dynamical studies of single and double shock compression[J]. *Physical review letters*, 2003, 90(23): 235503.
- [26] REED E J, FRIED L E, HENSHAW W D, et al. Analysis of simulation technique for steady shock waves in materials with analytical equations of state[J]. *Physical Review E Statistical Non-linear & Soft Matter Physics*, 2006, 74(5): 056706.
- [27] 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.
- [28] MO Z, ZHANG A, CAO X, et al. JASMIN: A parallel software infrastructure for scientific computing [J]. *Frontiers of Computer Science in China*, 2010, 4(4): 480-488.
- [29] LIU S, ZHAO L, YAO M, et al. Novel all-nitrogen molecular crystals of aromatic N₁₀[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(10): 1902320.
- [30] JI W, XUE B, YIN Y, et al. Modulating the electromechanical response of bio-inspired amino acid-based architectures through supramolecular co-assembly[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(40): 18375-18386.
- [31] SHEM-TOV D, PETRUTIK N, WURZENBERGER M H, et al. Low-power laser ignition of an antenna-type secondary energetic copper complex: Synthesis, characterization, evaluation, and ignition mechanism studies[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(15): 10909-10922.
- [32] HUANG X, LI C, TAN K, et al. Applying machine learning to balance performance and stability of high energy density materials[J]. *iScience*, 2021, 24(3): 102240.
- [33] LI H, ZHANG L, PETRUTIK N, et al. Molecular and crystal features of thermostable energetic materials: guidelines for ar-

- chitecture of “bridged” compounds[J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(1): 54–75.
- [34] ZONG H, YAO C, SUN C Q, et al. Structure and stability of aromatic nitrogen heterocycles used in the field of energetic materials[J]. *Molecules*, 2020, 25(14): 3232.
- [35] 姚闯,杨叶子,余一,等. 空位对五唑阴离子盐 $Mn(N_5)_2$ 冲击反应和损伤演化的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(10): 1003–1009.
- YAO Chuang, YANG Ye-zi, YU Yi, et al. Effect of vacancy defect on shock reaction and damage evolution of pentazolite salt $Mn(N_5)_2$ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Han-neng Cailiao)*, 2020, 28(10): 1003–1009.
- [36] SUCESKA M. Test methods for explosives[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012.
- [37] LI H, XU R, KANG B, et al. Influence of crystal characteristics on the shock sensitivities of cyclotrimethylene trinitramine, cyclotetramethylene tetranitramine, and 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetra-cyclo [5,5,0,0,3,1105,9] dodecane immersed in liquid[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(20): 203519.
- [38] KRAMER P. Performance and sensitivity testing of TATB.[R]. Mason and Hanger-Silas Mason Co., Inc., MHSMMP-77-52, 1977.
- [39] MEYER R, KöHLER J, HOMBURG A. Explosives[M]. Weinheim: Wiley-VCH & Co. KGaA, 2015.

Reaction Initiation Mechanism of Caged Energetic Crystals under Shock Compression from *ab initio* Molecular Dynamics

SONG Qing-guan^{1,2,3}, ZHANG Lei^{2,3}, MO Ze-yao^{2,3}

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 2. CAEP Software Center for High Performance Numerical Simulation, Beijing 100088, China; 3. Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

Abstract: Energetic molecules with cage-like backbones, owning additional strain energy and stability, are potential candidates for optimizing the long-known contradiction between high energy density and low sensitivity of energetic materials. However, the reaction mechanism of caged energetic materials under shock compression is still unclear. Here, a series of *ab initio* molecular dynamics calculations were conducted to simulate the early decay of typical caged energetic compounds when compressed by shock waves of 8 to 11 km·s⁻¹, and the studied compounds included octanitrocubane (ONC), hexanitrohexaazaisowoodthane (CL-20), 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclododecane (TEX), and the reference plane system triamino-trinitrobenzene (TATB). The shock sensitivity of the four studied systems was calculated as ONC > CL-20 > TEX > TATB, which is in good agreement with reference experimental shock/impact sensitivity tests. The reaction initiation mechanism was revealed (i) the presence of electron-rich oxygen/nitrogen elements increases electron delocalization over the cage and the proper degree of freedom of the covalent bonds confers them additional elastic deformation capacity upon shock stimulus, both enhance the structural stability of hetero-cage, (ii) the dissociation of the nitro groups takes precedence over the collapse of the hetero-cage, which can delay the reaction process and reduce the shock sensitivity, and (iii) intermolecular hydrogen bonds (HB) is highly plastic deformable and enriched HB can delay the onset of reactions by buffering shocks. The current study proposed that the hetero-cage backbone with enhanced electron delocalization effect and proper degree of freedom, and the enriched intermolecular hydrogen bonding interactions could reduce the shock wave sensitivity, thereby providing theoretical guidance for the rational design of novel insensitive energetic materials.

Key words: caged energetic material; *ab initio* molecular dynamics; shock sensitivity; reaction initiation mechanism

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023017

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos:12102403, 11971070, 12222204, 12072045)

(责编:姜梅)