

高压下固相硝基甲烷分解的分子动力学计算

张力 陈朗†

(爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京理工大学, 北京 100081)

(2013年3月25日收到; 2013年5月3日收到修改稿)

基于 ReaxFF, 采用 NVT 系综和 Berendsen 方法对 0—7 GPa 时和 2500 K 时固相硝基甲烷的分解过程进行分子动力学计算, 通过分析硝基甲烷发生分解反应生成的碎片数量随时间的变化, 对不同压强下硝基甲烷的分解机理进行研究. 计算结果表明在 0—3 GPa 时, 初始分解路径为 C—N 键断裂和硝基甲烷的异构化; 在 4—7 GPa 时, 初始分解路径为分子间质子转移和 C—N, N—O 键的断裂; 在硝基甲烷的第二阶段反应中存在 H₂O, NO, NO₂, HONO, 硝基甲烷分子自身的催化反应. 硝基甲烷在高温高压下发生热分解反应生成碳团簇, 且团簇中碳原子的数量和碳团簇的空间构型随着压强的变化而变化.

关键词: ReaxFF 分子动力学, 热分解, 压强效应, 碳团簇

PACS: 82.30.Lp, 62.50.-p, 82.40.Fp, 31.15.xv

DOI: 10.7498/aps.62.138201

1 引言

含能材料包括炸药、烟火药和推进剂, 在军事和工业生产中具有重要的应用. 含能材料的反应包括热分解、燃烧和爆轰三种形式, 虽然人们已经采用激光等方式对凝聚相含能材料从初始状态到最终产物的复杂化学反应过程进行研究^[1-5], 得到了凝聚相炸药的初始反应路径. 通过实验, 人们认为其分解机理与不同材料的物理和热力学性质以及激光束的参数有关^[2,6-8]. 但由于激光实验并不能得到含能材料分子在皮秒的时间尺度和纳米的空间尺度下发生分解反应生成的热分解产物的化学信息随时间的演化过程, 必须采用分子动力学方法 (MD) 对不同压强/密度下凝聚相炸药的化学反应细节进行描述, 得到其能量释放规律. 通过 MD 模拟, 人们不仅可以研究在极端条件下炸药的冲击起爆、冲击点火和爆轰现象, 对新型含能材料的理论设计进行指导, 并且对含能材料的生产和使用、存储、运输等也具有的现实意义. 硝基甲烷虽然不是实际应用的炸药, 但由于含有 NO₂ 基团, 可以代表实际应用中含有 NO₂ 官能团的炸药, 而且在冲击作用下硝基甲烷可以产生爆轰现象, 因此被广泛用于

炸药的模拟中.

人们已经对压强/密度引起的硝基甲烷的初始分解路径的变化进行实验研究, Piermarini 等^[9] 采用金刚石压腔实验, 发现在静水压作用下, 硝基甲烷的分解机理发生了从单分子反应变为双分子反应的变化; Shaw 等^[10] 对氟化和未氟化的硝基甲烷进行冲击起爆实验, 发现在高压下, 质子的转移过程才是高压下硝基甲烷爆轰反应的速控步.

通过第一性原理分子动力学计算 (AIMD), 人们对各种不同加载条件下固相和液相硝基甲烷的分解路径进行模拟, 得到了不同状态的硝基甲烷的初始分解路径和其产物随时间的演化. 徐京城等^[11] 通过模拟认为高压下液相硝基甲烷的初始热分解路径包括分子内和分子间两种不同的质子转移、C—N 键断裂. Wei 等^[12] 对双分子和多分子的硝基甲烷体系的研究表明在碰撞条件下, 伴随着质子的转移和 C—N 键断裂的初始分解路径. Reed 等^[13] 采用多尺度冲击加载 (MSST) 技术对凝聚相硝基甲烷的分解反应进行模拟, 表明在冲击作用下, 硝基甲烷的初始分解路径为分子内的质子转移, 而且其能带结构出现了从绝缘体到半金属化转变的现象. Chang 等^[14] 对高温常压下固相硝基甲烷的分解过程进行研究, 发现硝基甲烷通过单分子硝基

† 通讯作者. E-mail: chenlang@bit.edu.cn

甲烷分子形成四元环的方式发生初始热分解反应. Liu 等^[15]对高压下液相硝基甲烷和石墨烯组成的推进剂体系的燃烧过程进行模拟,发现随着密度的增加,硝基甲烷发生分解反应的数量逐渐降低.

上述的实验和理论计算表明随着压强/密度的增加,硝基甲烷由单分子的反应路径变为双分子/多分子的反应路径,Chen 等^[16]通过计算也表明在极端条件下压强和温度对 H_2 的分解过程也有明显的影响.但由于实验仅能对较低压强下的硝基甲烷的分解机理进行研究,而密度泛函理论(DFT)的框架中没有考虑低于弱相互作用时,范德华力对于固相硝基甲烷晶体结构的影响,因此需要采用校正的密度泛函理论对低压下固相硝基甲烷的晶体结构进行研究.

在 AIMD 方法中,通过求解薛定谔方程,得到不同时间下系统中原子运动的位置和原子的电子结构.但在目前的计算水平下,对于研究极端条件下凝聚相炸药在纳米尺度和纳秒时间尺度下的反应问题,AIMD 方法由于计算量过于庞大而很难实现.

2001 年,Godard 研究小组设计了 ReaxFF^[17],这种新型的力场以键级为基础,具有快速模型化学反应的能力,可以用来处理凝聚相炸药在极端条件下的反应问题.最近,人们^[18-20]采用 ReaxFF 分子动力学(ReaxFF-MD)方法对固相和液相硝基甲烷在不同加载条件下的反应路径进行研究.Han 等^[18]发现固相硝基甲烷在 3000 K 时由于两个硝基甲烷分子发生分子间的质子转移形成 CH_3NOOH 和 CH_2NO_2 的结构,而在 2000 K 和 2500 K 时单个硝基甲烷分子会发生重排反应,形成亚硝酸酯,随后发生 C—N 的断裂.Guo 等^[19]对冲击作用下固相硝基甲烷的分解机理进行研究,发现在碰撞条件下首先是质子的转移,而在非冲击条件下没有质子转移路径.Rom 等^[20]对液相硝基甲

烷在高温下的分解路径进行研究,发现低压和高压存在竞争反应.

本文首先采用 DFT-D 方法^[21]得到压强范围在 0—7 GPa 时固相硝基甲烷的单胞结构,然后搭建不同静水压下硝基甲烷的超晶胞结构,随后采用 ReaxFF-MD 方法对考虑色散作用时的硝基甲烷超晶胞结构在高温下的分解路径进行 0.9 ns 的模拟,研究压强效应对硝基甲烷的分解机理和分解产物的影响.通过采用纳秒级的模拟,发现凝聚相硝基甲烷在不同压强下的分解路径不同,而且由于压强效应的影响,使得硝基甲烷在高温高压下的分解产物的构型也不相同.

2 计算方法和模型

X 射线衍射实验^[22]表明硝基甲烷的单胞结构属于 $P2_12_12_1$ 空间群,晶格参数 $a = 5.228 \text{ \AA}$, $b = 6.293 \text{ \AA}$, $c = 8.664 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.图 1(a)为固相硝基甲烷的单胞结构,图中灰色、蓝色、红色和白色原子分别表示碳、氮、氧和氢原子.从图中看出固相硝基甲烷单胞结构包括 4 个硝基甲烷分子,即 28 个原子.

为了考虑低压时色散作用对硝基甲烷的超晶胞结构的影响,本文采用 Grimme 等^[21]提出采用 DFT-D 方法对硝基甲烷的单胞结构^[12]进行计算.在计算过程中,每次增加 0.5 GPa 的静水压,直到 7 GPa.对不同压强下的固相硝基甲烷单胞结构,分别搭建 $(4 \times 3 \times 2)$ 的超晶胞结构,如图 1(c)所示,其超晶胞结构共包括 672 个原子,96 个硝基甲烷分子.

随后采用 ReaxFF-MD^[17]方法对硝基甲烷超晶胞结构在高温高压下的分解行为进行计算.在计算过程中,首先对不同静水压下超晶胞结构中原子位置进行优化,得到能量最小的结构,随后从 300 K 开

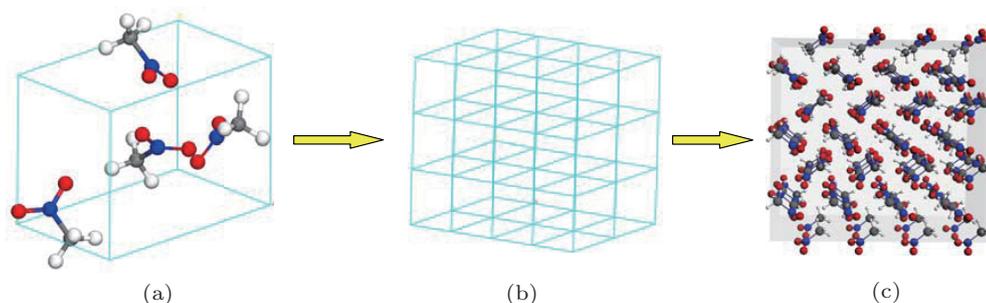


图 1 硝基甲烷单胞和超胞结构

始,以每 10 ps 时升高 100 K 的速率对超晶胞体系升高到 2500 K,在 2500 K 时进行分子动力学计算,采用时间步长为 0.1 fs,共 0.9 ns 的模拟.在上述计算中,采用 Verlet Velocity 方法进行积分,Berendsen 控温法进行温度的控制,计算均采用周期性边界条件.

3 计算结果和讨论

3.1 硝基甲烷体系的平均势能、温度随时间的变化

图 2 是 0—7 GPa 时,不同体系的平均势能和温度随时间变化曲线.从图中看出在 0—0.2 ns 时,随着体系的温度增加,不同密度下硝基甲烷体系的平均势能逐渐增加,在 0.2—0.23 ns 时,硝基甲烷的体系开始发生点火,使平均势能迅速降低,最后平均势能在平衡位置处波动.通过对比不同体系发生

反应的平均势能,表明高压下体系的平均势能大于低压下的平均势能,但在 3 GPa 和 4 GPa 时,却是低压下的平均能量大于高压下的点火能量.从图 2 的温度随时间的变化看出在 0—0.23 ns 时,硝基甲烷晶胞体系的温度呈阶梯状地增加.

图 3 是 0—7 GPa 时硝基甲烷生成的碎片数量随时间的变化,碎片数量在 0—0.18 ns 时基本保持不变,只是在 1.0 上下波动,表明硝基甲烷体系没有发生化学反应,这种波动是由于在高压下体系发生分解间的反应造成;在 0.18—0.23 ns 之间迅速增加,通过与体系的温度进行对比,表明随着温度的增加,体系开始发生化学反应,使得碎片数量迅速增加;在 0.23—0.9 ns 时,体系的碎片数量在平衡位置波动,表明此时体系在高温下已经达到平衡状态.图 3 中绿线表示体系的温度在所有模拟时间内的变化,通过与不同压强下硝基甲烷的分解碎片的数量进行比较,表明随着压强的增加,硝基甲烷发生初始分解反应所需的温度逐渐增加.

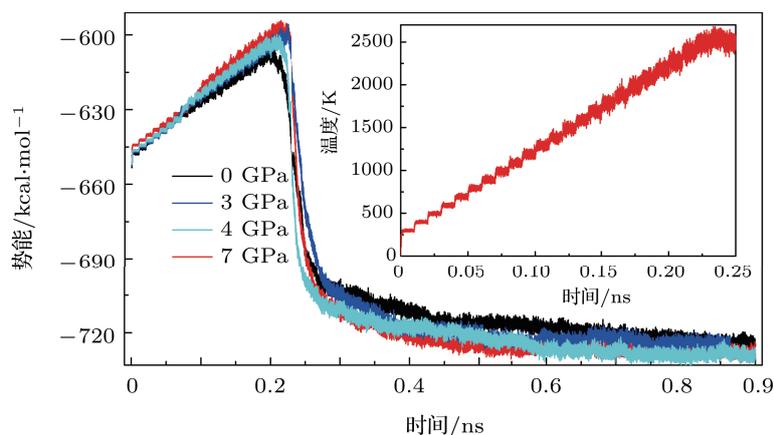


图 2 硝基甲烷体系的平均势能和温度随时间的变化 (1 cal = 4.19 J)

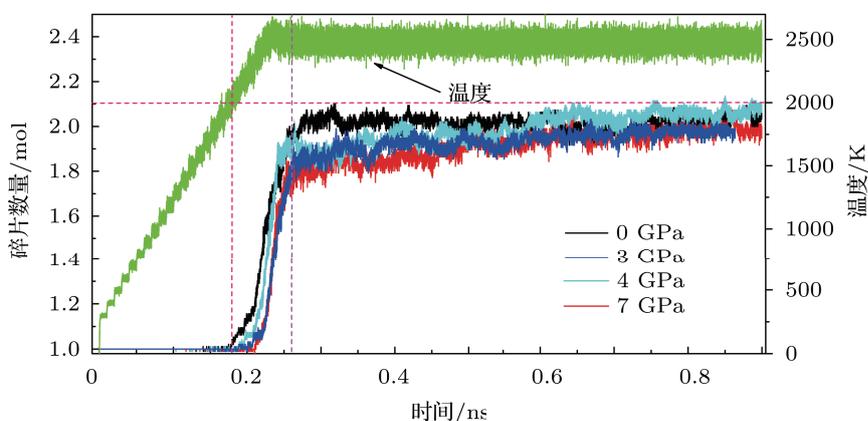


图 3 硝基甲烷体系生成的平均碎片数量随时间的变化

图 4 是不同压强下首先和最后硝基甲烷分子发生分解反应的时间随压强的变化, 从图中可以看出第一个硝基甲烷发生分解反应的时间区间在 160—200 ps 之间, 且在 7 GPa 时, 硝基甲烷的初始分解反应的时刻最大, 表明硝基甲烷的初始分解时间与压强没有明显的关系, 但最后的硝基甲烷分子的反应时间与压强的关系表明在 0—3 GPa 时, 硝基甲烷的反应时间比较短; 在 4—7 GPa 时, 硝基甲烷的反应时间比较长. 这是由于在高压下硝基甲烷晶胞的体积被压缩, 硝基甲烷分子的键长变短, 分子间的相互作用增加, 使得硝基甲烷的反应时间增加.

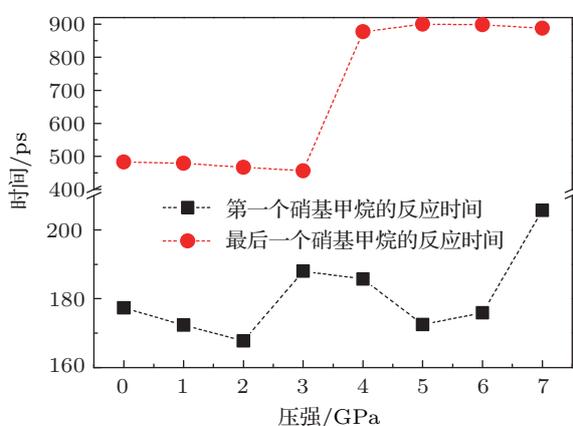


图 4 硝基甲烷的反应时间随压强的变化

对不同压强下硝基甲烷体系的平均势能和平均碎片以及反应时间进行对比, 表明在 0—7 GPa 时硝基甲烷体系存在不同的分解机理, 使得不同密度下硝基甲烷发生分解反应的平均势能和生成的碎片数量不同, 因此本文首先研究不同密度下的分解机理, 然后分析不同密度下产物随压强的变化.

3.2 压强效应对硝基甲烷的分解路径的影响

分析不同压强下硝基甲烷的轨迹文件, 发现在不同压强区域内硝基甲烷的初始分解路径如表 1 所示. 从表 1 中可以看出在低压区时, 硝基甲烷存在两种不同的初始分解路径, 第一种初始分解路径为 C—N 键断裂, 第二种为硝基甲烷异构化成亚硝酸酯, 亚硝酸酯发生 N—O 键断裂, 这与徐京城等 [11]、Chang 等 [14] 和 Han 等 [18] 对低压下硝基甲烷的分解反应得到的机理相同; 在高压区内, 第三种路径为分子间的质子转移, 表中的示意图为 7 GPa 时, 固相硝基甲烷超晶胞体系在第 205.72 ps

时体系的快照, 从图中看出两个硝基甲烷分子发生分子间质子的转移形成 CH_2NO_2 和 CH_3NOOH 两种碎片, 第四种路径为硝基甲烷分子发生 N—O 键和 C—N 键断裂. 早期的实验 [9,10] 也表明在高压下的硝基甲烷体系中质子转移是首先发生的反应, 而 Guo [19] 等对冲击作用下硝基甲烷的计算结果表明其初始分解路径包括分子间质子转移和 C—N 键断裂, Liu 等 [15] 对硝基甲烷和石墨烯组成的混合体系的燃烧反应的模拟结果表明其初始分解路径为分子间质子转移.

Reed 等 [13] 采用 MSST 方法计算得到的冲击作用下固相硝基甲烷的初始分解路径却为分子内质子转移; 徐京城等 [11] 采用 AIMD 方法表明在高压下液相硝基甲烷是通过双分子六元环的协调作用导致的硝基甲烷分子发生质子转移, 形成 CH_2NOOH 的结构, 认为这是由于随着硝基甲烷超元胞体积发生压缩, 使得硝基甲烷分子结构发生变化, 导致分子间的氢键作用增加, 降低分子内氢键作用.

硝基甲烷作为最简单的含能材料, 其不同压强下的分解路径与其他不同种类的含能材料的初始分解过程也具有相类似的反应路径. 通过采用密度泛函理论 (DFT), Wu 等 [23] 和 Chakraborty 等 [24] 对单分子 RDX 的初始分解路径进行计算, 发现其初始分解路径包括 N—NO₂ 键断裂形成硝基自由基和 C—N 键断裂的开环过程; Lewis 等 [25] 和 Chakraborty 等 [26] 对不同晶型的 HMX 的单分子分解过程的进行研究, 表明 N—N 键的断裂、HONO 的离解、C—N 键的断裂及主环的分解是主要的反应路径; Okovytyy 等 [27] 应用 DFT 方法对单分子 CL-20 的初始分解的计算结果表明 N—NO₂ 键断裂形成硝基自由基是其主要的初始分解路径.

由于量化计算不能考虑热力学条件对含能材料的分解路径的影响, 近年来, 人们采用 AIMD 方法对含能材料的分解机理进行研究. Manaa 等 [28] 采用 AIMD 方法研究了常压下单晶胞 δ -HMX 在 CJ 状态时的热解过程, 表明 N—NO₂ 键断裂是初始分解机理; 赵纪军研究小组等采用 DMol 程序对硝基甲烷 [11]、RDX [29]、FOX-7 [30] 等含能材料在高温下的分解过程进行了系统的研究, 发现含能分子发生共价键的断裂形成硝基自由基的初始反应路径在含能材料的初始引发反应中具有重要的作用; Ge 等 [31] 和 Zhu 等 [32] 采用 MSST 技术对冲击下 HMX 的分解反应进行计算, 结果表明其初始分解

路径与冲击速度间有着明显的依赖关系. 人们采用 AIMD 的模拟方法还得到这些不同种类的含能材料的 [11-15,28-32] 分解产物包括 N_2 , H_2O , CO_2 , CO 等小分子产物.

ReaxFF MD 的模拟结果还表明在第二阶段反应中, 存在着多种中间体和硝基甲烷分子之间的质子转移路径, 并且 NO , NO_2 , $HONO$ 等中间体还存在着催化反应, 其路径如表 2 所示, 图中绿色表示催化反应的中间体, 而水分子在反应过程中并没有表

现催化反应, 只是在热分解反应中消耗质子, 在反应完成后重新形成了新的水分子. Chang 等 [14] 的计算结果表明 H_2O 分子在固相硝基甲烷的分解过程中也存在催化作用; Liu 等 [15] 的模拟结果表明硝基甲烷在羟基化石墨烯表面的热分解反应过程中也存在质子转移的催化作用; Wu 等 [33] 采用 AIMD 方法对 PETN 炸药的计算结果表明 H_2O , HO 组成催化体系, 使得高温高压下 PETN 炸药发生分解反

表 1 不同压强范围时硝基甲烷的初始分解路径

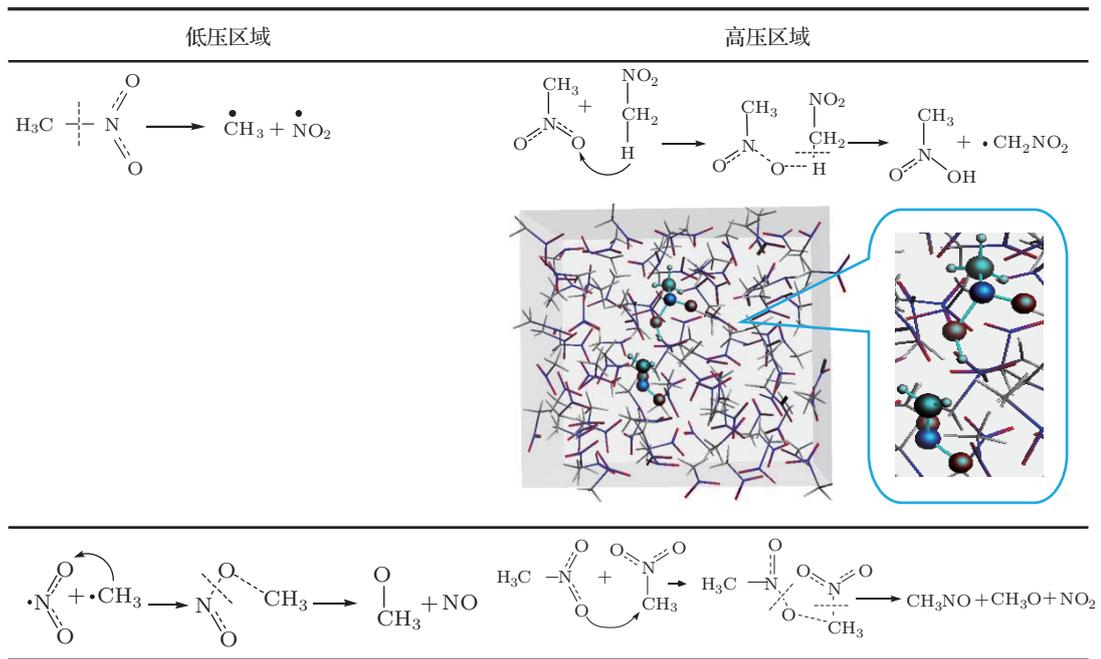
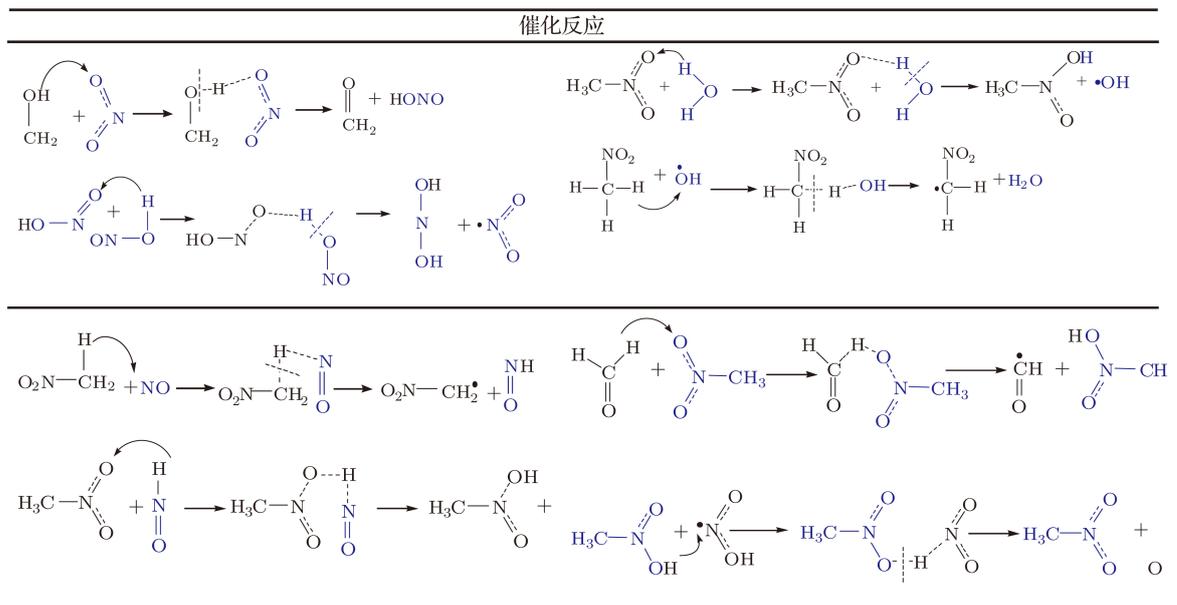


表 2 硝基甲烷体系的催化反应



应形成 CO_2 等产物. 最近张力等^[34] 采用 ReaxFF MD 方法研究了 CL-20 的热分解反应, 发现在不同温度区间内由于水分子的反应机理不同, 导致了水分子对高温下 α 相 CL-20 反应路径的影响不同.

通过对不同压强下硝基甲烷的初始和第二阶段反应路径进行分析, 表明硝基甲烷分子在低压下发生 C—N 键断裂和硝基甲烷的异构化反应, 而在高压下硝基甲烷反应为双分子的质子转移和 C—N 键, N—O 键断裂, 在第二阶段反应中, 硝基甲烷分子和初始分解生成的碎片发生不同的质子转移反应, 并且在反应过程中 NO, NO_2 , HONO, H_2O 等中间产物表现为催化作用, 使得硝基甲烷的反应路径比较复杂.

3.3 压强效应对硝基甲烷的分解产物的影响

图 5 是 900 ps 时 0 和 7 GPa 时固相硝基甲烷的分子动力学模拟结果, 从图中可以在不同压强下硝基甲烷的分解产物包括 N_2 , H_2O , CO_2 和不同形态的碳团簇 C(S), 这与文献中通过 AIMD 和 ReaxFF MD 方法对不同加载条件的固相和液相硝

基甲烷的^[11-15,18-20] 热分解产物和其他含能材料的^[28-39] 的分解产物一致.

图 6 是不同压强下产物的物质的量随压强的变化, 从图 6 中可以看出 H_2O 和碳团簇 C(S) 最多, CO_2 和 N_2 居中, CO 的生成量最少, 生成的其他产物还包括 NH_3 , C_2H_6 , CH_4 和 H_2 等. 在 0—2 GPa 时, 主产物 H_2O 的数量随着压强的增加而保持不变, 在 3—7 GPa 时随压强的增加而减少; 主产物 N_2 的数量在 0—4 GPa 时随着硝基甲烷体系密度的增加而增加, 在 4—5 GPa 时, N_2 的生成数量降低, 在 5—7 GPa 时, 随着密度的增加而保持不变; 主产物 CO 的数量在 0—2 GPa 时保持不变, 在 3 GPa 时, 迅速增加, 在 4—7 GPa 时数量变为 0 mol; 主产物 CO_2 随压强的变化比较复杂, 在 0—3 GPa 时, CO_2 的数量随着压强的增加而保持不变, 在 4—6 GPa 时, 随着压强的增加, CO_2 的数量随着压强的增加而降低, 但在最高压强 7 GPa 时, 随着 CO_2 的数量却增加; 而碳团簇 C(S) 的数量并没有随着压强的增加而表现明显的变化趋势, 只是在平衡位置波动, 需要进一步通过分析不同密度下硝基甲烷体系的分子动力学轨迹文件研究碳团簇随压强的变化.

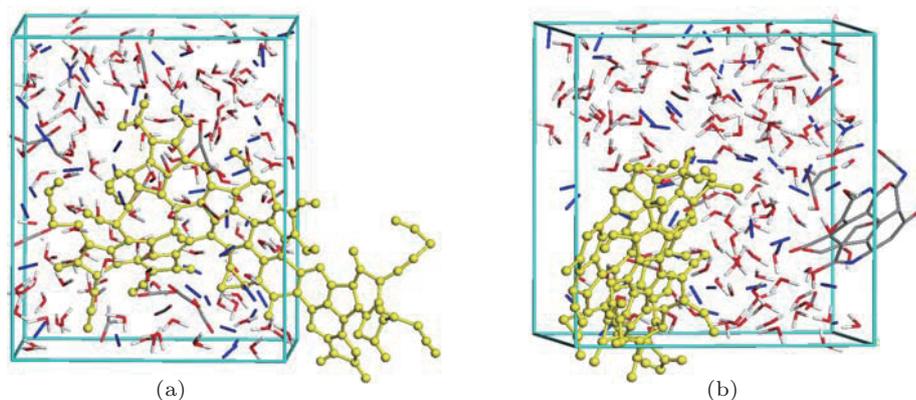


图 5 压强分别为 0 和 7 GPa 时硝基甲烷在第 900 ps 时的分解产物

Strachan 等^[35] 表明随着冲击速度的增加, RDX 晶胞生成的 N_2 数量逐渐增加, 而在 3000 K 时^[36], N_2 , H_2O 和 CO_2 的数量随着密度的增加而增加, CO 的数量则随着密度的增加而减少, 而周婷婷等^[37] 表明在直接加热的条件下, HMX 分子生成的 H_2O 分子的数量随着密度的增加而逐渐降低, 而 N_2 和 CO_2 的数量表现为先增加后降低的趋势.

图 7 是不同静水压作用下碳团簇的相对分子质量随模拟时间的变化. 从图中可以看出, 在 0 GPa

时, 硝基甲烷生成的碳团簇的相对分子质量是缓慢增加, 最后达到平衡状态; 在 4 GPa 时, 碳团簇的相对分子质量则是在 0—0.3 ps 时逐渐增加, 在 0.3—0.6 ps 范围内发生剧烈的波动, 而大于 0.6 ps 时, 相对分子质量在平衡位置的波动较小; 在 7 GPa 时, 在 0—0.4 ps 时, 碳团簇的相对分子质量逐渐增加, 大于 0.4 ns 时, 团簇的相对分子质量开始减少, 达到平衡状态. 这种变化表明硝基甲烷在 0 GPa 时, 体系只能发生缓慢的分解反应, 而在 4 GPa 时, 发

生较剧烈的热分解反应, 在 7 GPa 时, 硝基甲烷体系已经发生完全爆轰反应.

图 8(a), (b), (c), (d) 和 (e) 分别为 7 GPa 时, 硝基甲烷生成的碳团簇的演化过程. 从图中可以看出, 硝基甲烷的热分解过程首先形成大量的分子量很小的自由基, 随后这些自由基在第 314.5 ps 时形成较小的碳团簇. 随着时间的增加, 相对分子质量不同的碳团簇通过 C—N 和 C—C 键形成较大的碳团簇, 在第 380.64 ps 时形成相对分子质量最大的碳团簇, 随着 N, O, H 原子从碳团簇的结构中脱离出来, 形成稳定的小分子物质 N₂, H₂O 和 CO₂ 等. 在第 380.64 ps 时, 形成相对分子质量最大的碳团簇, 而在第 900 ps 时, 由于压强的作用, 使得生成的类石墨结构的碳团簇发生卷曲而形成类似碳管的结构.

通过 MD 计算, 人们已经得到了含能材料在极端条件下发生分解分解生成的产物中包括不同构型的碳团簇. 徐京城等 [11] 和 Reed 等 [13] 通过 AIMD 方法对高温高压下硝基甲烷的分解产物的分析结果表明在最终的模拟结果中存在链状物质, Chang 等 [14] 通过对硝基甲烷单胞结构在高温下的分解产物进行分析, 发现也存在 CNCN 键组成的产物, Isayev 等 [38] 通过采用 CPMD 方法对 CL-20 的单分子和超晶胞体系的分解产物中存在 C—N 键组成的产物. 但上述的模拟过程由于均采用 AIMD 方法, 使得计算成本增加, 均未得到相对分子质量很大的碳团簇, 而 Zhang 等 [39] 虽然通过 ReaxFF-MD 方法对 TATB 在高温高压下的分解产物进行

研究, 也得到了 TATB 的分解产物在膨胀过程中也会产生类似石墨的结构, 但计算时间却只有几十皮秒, 与实际的炸药爆轰过程还存在着差异, 王音等 [40] 通过纳秒级的 MD 模拟对碳团簇的聚合过程进行计算, 发现环境温度对团簇聚合过程的影响较大, 而本文中通过采用多达 96 个硝基甲烷分子的超胞尺寸, 且模拟的时间达到纳秒级, 使得通过 ReaxFF 分子动力学方法模拟得到的硝基甲烷的分解产物的种类和数量与通过爆轰实验 [41] 得到的含能材料在高温高压下的分解产物更加接近.

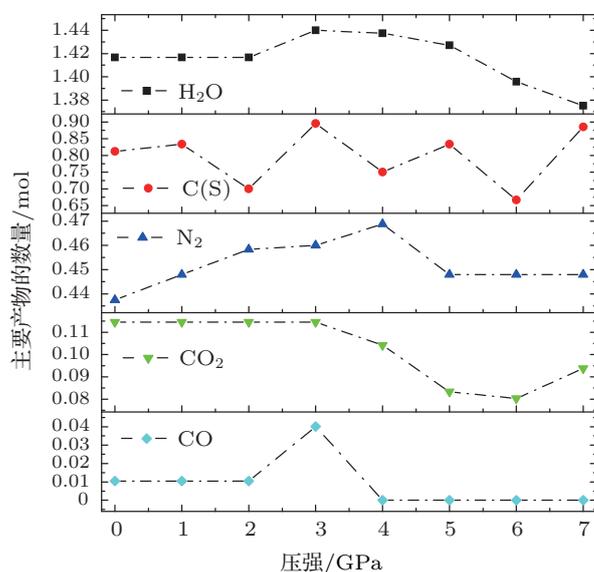


图 6 硝基甲烷的热分解产物随压强的变化

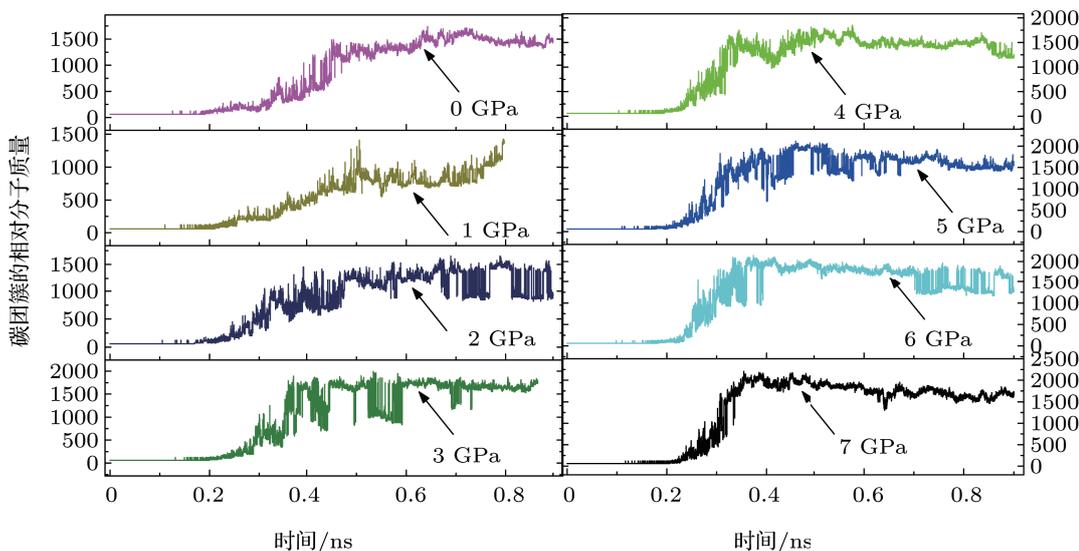


图 7 不同压强下碳团簇的相对分子质量的变化

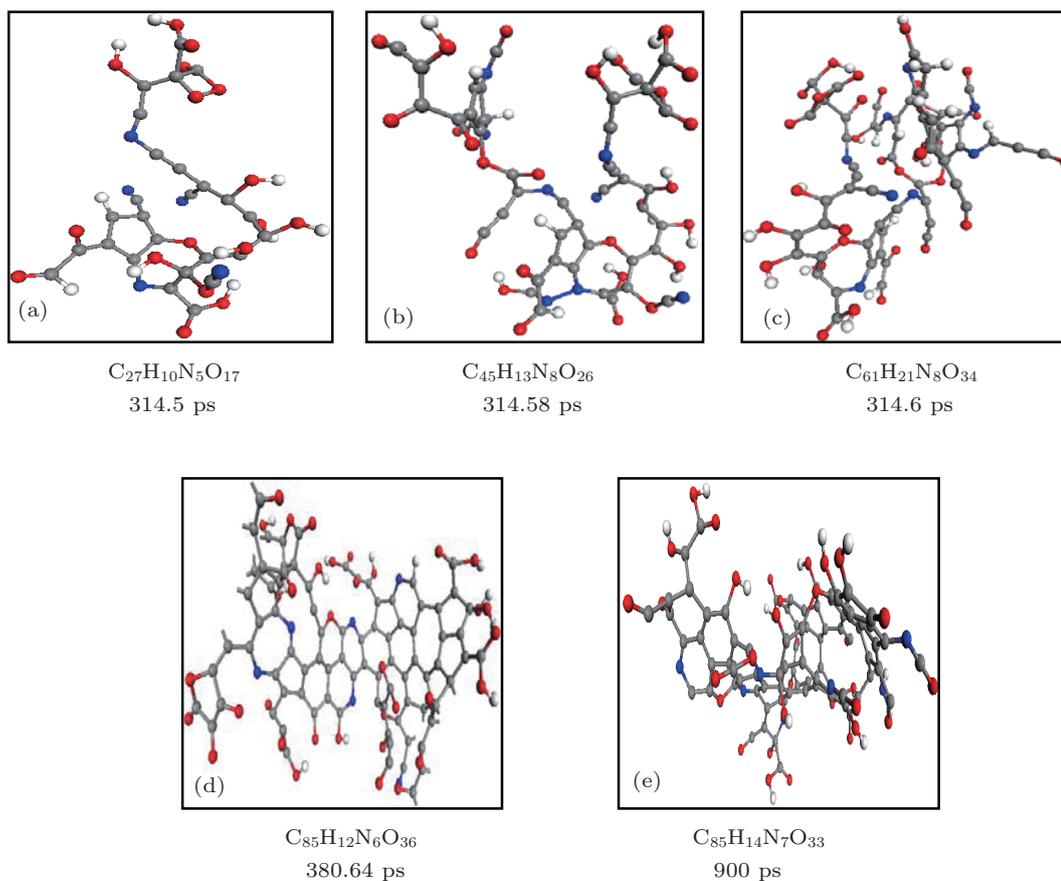


图8 压强为7 GPa 时碳团簇的演化过程

4 结 论

基于 ReaxFF, 考虑分子间的色散相互作用, 对压强范围在 0—7 GPa 时和 2500 K 时硝基甲烷的热分解反应进行 ReaxFF MD 计算. 通过分析不同静水压下硝基甲烷超晶胞结构的 MD 轨迹文件, 发现在 0—3 GPa 时, 硝基甲烷的初始分解路径为单分子反应, 其反应路径包括 C—N 键断裂和硝基甲烷的异构化; 在 4—7 GPa 时其初始分解路径为双分子分解路径, 包括两个硝基甲烷分子发生分子间质子转移和两个硝基甲烷分子发生 C—N 键断裂和硝基官能团发生 N—O 键断裂. 结果还表明在硝基甲烷的第二阶段反应中存在中间体发生质子转

移过程, 而且还存在 H_2O , NO , NO_2 , $HONO$ 等中间产物的催化作用.

通过对不同密度下硝基甲烷体系的分解产物进行分析, 表明在 0—7 GPa 时, N_2 , H_2O 的数量在低压范围内随着压强的增加而升高, 在高压范围内随着压强的增加而降低; 在不同压强下 C(S) 的结构差异造成了 C(S), CO 和 CO_2 随压强的变化变得复杂. 但由于计算量的限制, 本文仅对 0—7 GPa 时凝聚相硝基甲烷的分解反应进行了计算, 还需继续对更高压强下硝基甲烷的反应路径进行研究, 得到在更高压强范围内压强效应对固相硝基甲烷分解产物的构型的影响.

- [1] Tappan B C, Brill T B 2003 *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **28** 72
 [2] Russell T P, Allen T M, Gupta Y M 1977 *Chem. Phys. Lett.* **267** 351
 [3] Yang Y Q, Wang S F, Sun Z Y, Dlott D D 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3667

- [4] Kassoy D R, Kapila A K, Stewart D S 1989 *Comb. Sci. Tech.* **63** 33
 [5] Furutani H, Fukumura H, Masuhara H, Kambara S, Kitaguchi T, Tsukada H, Ozawa T 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 3395
 [6] Prasad M, Conforti P F, Garrison B J 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 103113

- [7] Von deer Linde D, Sokolowski-Tinten K 2000 *Appl. Surf. Sci.* **154** 1
- [8] Peng Y J, Liu Y Q, Wang Y H, Zhang S P, Yang Y Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 655 (in Chinese) [彭亚晶, 刘玉强, 王英惠, 张淑平, 杨延强 2009 物理学报 **58** 655]
- [9] Piermarini G J, Block S, Miller P J 1989 *J. Phys. Chem.* **93** 462
- [10] Shaw R, Decarli, P S, Ross D S, Lee E L, Stromberg H D 1979 *Combust. Flame* **35** 237
- [11] Xu J, Zhao J J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4144 (in Chinese) [徐京城, 赵纪军 2009 物理学报 **58** 4144]
- [12] Wei D Q, Zhang F, Woo T K 2002 *AIP Conf. Proc.* **620** 407
- [13] Reed E J, Manaa M R, Laurence L E, Glaesemann K R, Joannopoulos J D 2008 *Nature Phys.* **4** 72
- [14] Chang J, Lian P, Wei D Q, Chen X R, Zhang Q M, Gong Z Z 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 188302
- [15] Liu L M, Car R, Selloni A, Dabbs D M, Aksay I A, Yetter R A 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 19011
- [16] Chen Q F, Cang L C, Chen D Q, Jing F Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 2077
- [17] van Duin A C, Dasgupta S, Lorant F, Goddard III W A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [18] Han S P, van Duin A C, Goddard III W A, Strachan A 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 6534
- [19] Guo F, Cheng X, Zhang H 2012 *J. Phys. Chem. A* **116** 3514
- [20] Rom N, Zybin S V, van Duin A C, Goddard III W A, Zeiri Y, Katz G, Kosloff R 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 10181
- [21] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [22] Trevino S F, Prince E, Hubbard C R 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 2996
- [23] Wu C J, Fried L E 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 8675
- [24] Chakraborty D, Muller R P, Dasgupta S, Goddard III W A 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 2261
- [25] Lewis J P, Glaesemann K R, VanOpdorp K, Voth G A 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 11384
- [26] Chakraborty D, Muller R P, Goddard III W A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1302
- [27] Okovytyy S, Kholod Y, Qasim M, Fredrickson H, Leszczynski J 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 2964
- [28] Manaa M R, Fried L E, Melius C F, Elstner M, Frauenheim T 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 9024
- [29] Xu J J, Zhao J J, Sun L 2008 *Mol. Simulat.* **34** 961
- [30] Zheng Z, Xu J J, Zhao J J 2010 *High Pressure Res.* **30** 301
- [31] Ge L N, Wei Y, Ji G F, Chen X R, Zhao F, Wei D Q 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 13696
- [32] Zhu W H, Huang H, Huang H J, Xiao H M 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 044516
- [33] Wu J C, Fried L E, Yang L H, Goldman N, Baste S 2009 *Nature Chem.* **1** 57
- [34] Zhang L, Chen L, Wang C, Wu J Y 2013 *Acta Phys. Chim. Sin.* **29** 1145 (in Chinese) [张力, 陈朗, 王晨, 伍俊英 2013 物理化学学报 **29** 1145]
- [35] Strachan A, van Duin A C, Chakraborty D, Dasgupta S, Goddard III W A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 98301
- [36] Strachan A, Kober E M, van Duin A C, Oxgaard J, Goddard III W A 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 054502
- [37] Zhou T T, Shi Y D, Huang F L 2012 *Acta Phys. Chim. Sin.* **28** 2605 (in Chinese) [周婷婷, 石一丁, 黄凤雷 2012 物理化学学报 **28** 2605]
- [38] Isayev O, Gorb L, Qasim M, Leszczynski J 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 11005
- [39] Zhang L Z, Zybin S V, van Duin A C, Dasgupta S, Goddard III W A, Kober E M 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 10619
- [40] Wang Y, Li P, Ning X J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2847 (in Chinese) [王音, 李鹏, 宁西京 2005 物理学报 **54** 2847]
- [41] Ornellas D L 1968 *J. Phys. Chem.* **72** 2390

The effect of pressure on thermal decomposition of solid nitromethane via MD simulation

Zhang Li Chen Lang[†]

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

(Received 25 March 2013; revised manuscript received 3 May 2013)

Abstract

The thermal decomposition of solid nitromethane (NM) is studied by ReaxFF molecular dynamics simulations to obtain the time evolution of the mechanism of NM under high temperature and pressure. It is determined that the initial decomposition mechanism of NM is dependent on pressure effect. In the 0—3 GPa pressure regime, the initial reactions is the C—N bond dissociation and the unimolecular rearrangement connecting between NM and methyl nitrite isomers; in the 4—7 GPa, the initial pathways of NM are the intermolecular proton transfer and C—N, C—O bond rupture. In the secondary reactions step, several fragments, like H₂O, NO, NO₂, HONO, play a role of catalysis. The product decomposition of NM contains many different structures of carbon clusters, and the configuration of cluster is dependent on pressure.

Keywords: ReaxFF molecular dynamics, thermal decomposition, effect of pressure, carbon clusters

PACS: 82.30.Lp, 62.50.-p, 82.40.Fp, 31.15.xv

DOI: 10.7498/aps.62.138201

[†] Corresponding author. E-mail: chenlang@bit.edu.cn