

CL20-TNT 共晶高温热解的 ReaxFF/lg 反应力场 分子动力学模拟

刘海¹⁾ 李启楷²⁾ 何远航^{1)†}

1) (北京理工大学, 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

2) (清华大学材料学院, 北京 100086)

(2013年5月25日收到; 2013年7月19日收到修改稿)

ReaxFF/lg 势函数是在 ReaxFF 的基础上增加了对范德华引力的描述, 因此可以更好地用于描述晶体密度和结构, 而含能材料密度很大程度上影响着爆轰的宏观性质(如爆速、反应区宽度、能量输出结构等). 本文采用 ReaxFF/lg 反应力场分析了高温条件下凝聚相 CL20-TNT 共晶的初始分解情况, 并通过简单的指数函数拟合势能演化曲线获得了平衡和诱导期以及整体反应时间, 随后通过反应速率方程得到了共晶热解的活化能 E_a (185.052 kJ/mol). CL20-TNT 共晶热解过程中 CL20 分子均在 TNT 之前分解完毕, 并且随着温度的升高, TNT 的分解速率明显加快, 温度越高二者完全分解所需的时间越接近. 有限时间步长下的产物识别分析显示主要产物为 NO_2 , NO , CO_2 , N_2 , H_2O , HON , HNO_3 . NO_2 是 C— NO_2 和 N— NO_2 键均裂共同贡献的结果, 其产量快速地增加, 达到峰值后开始减少, 此过程伴随着 NO_2 参与其他反应使得 NO_2 中的 N 原子进入到其他的含 N 分子中. 次要产物主要为 CO , N_2O , N_2O_5 , CHO . N_2O 具有很强的氧化能力, 使其分布有着剧烈的波动特征.

关键词: 共晶结构, 高温热解, ReaxFF/lg 势函数, 分子动力学

PACS: 82.30.Lp, 03.50.Kk, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.62.208202

1 引言

20 世纪 90 年代后高能材料的合成与应用研究受到世界各国的高度重视. 新型高能材料的合成与应用必将对工业生产和武器装备的发展产生深远的影响. 六硝基六氮杂异伍兹烷(简称 HNIW, 俗称 CL20)是具有笼型多环硝胺结构的高能量密度化合物, 可用于炸药、固体火箭推进剂及发射药之中. CL20 的氧平衡为 -10.95% , 最大爆速、爆压、密度等几个材料参数都优于奥克托今(HMX), 能量输出比 HMX 高 $10\%—15\%$, 二者之间的比较也有相应的论述^[1]. CL20(图 1(a))自首次合成便引起了广泛的关注, 并认为是最有前景的高能量密度化合物之一. CL20 的摩擦感度、撞击感度、静电火花感度均略高于 HMX, 其安全性不是很理想, 而 CL20 的化学与热安定性较好, 能够与大多数的粘

结剂和增塑剂相容, 因此添加其他组分可以作为提升 CL20 安全性的方法, 以达到更适用于武器装备的目的. 精炼的三硝基甲苯(TNT, 图 1(b))十分稳定, 对摩擦和振动等都不敏感. 但是其爆速和爆压均小于 HMX, 较低的能量输出严重制约了其在高能武器中的应用.

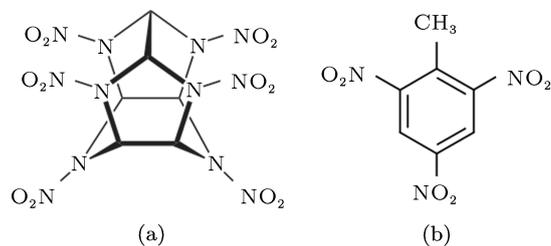


图 1 CL20(a)及 TNT(b) 分子结构

比较可以看出二者各有优缺点. 美国密西根大学和中国工程物理研究院通过实验技术实现

† 通讯作者. E-mail: heyuanhang@bit.edu.cn

了 CL20 和 TNT 1:1 (摩尔比) 的共晶结构 (CL20-TNT)^[2,3], 该结构实现了高密度能量特征和低感度特性的含能材料分子通过非共价键作用相结合的目的. 共晶后的含能材料兼具高能与低感的特点. 表 1 为共晶 CL20-TNT 与 CL20 和 TNT 的性能比较.

表 1 CL20-TNT 共晶和 TNT 以及 CL20 的性能比较^[4]

材料样品	晶体密度 $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	爆速 $D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	爆压 p/GPa
CL20-TNT	1.92/1.908	133.8	8600	35
TNT	1.63	80.9	6900	21
CL20	2.04	210	9500	43

关于含能材料在武器装备的应用研究, 燃烧和爆轰是两个非常重要的方面, 它们直接影响含能材料在推进和毁伤领域的作用效果, 而热分解化学是含能材料领域比较根本且相对重要的研究方向^[5,6], 利用其结果可以有效地评判含能材料的运输和储备安全性以及各种热、力刺激下的感度. 截至目前为止, 共晶技术在含能材料领域的研究相对较少, 而关于 CL20 和 TNT 的热分解研究则有一定的积累^[7-13]. Lee 和 Jaw^[7] 通过热分析技术描述了 CL20 的热分解特征, 并对频率因子、活化能等分解动力学参数进行了分析. Olexandr 等^[8] 使用 *ab initio* 分子动力学研究了高温条件下 CL20 的初始热分解情况. 研究表明: 在单分子热分解中, 初始反应渠道为 N—NO₂ 键的均裂, 没有发现 HONO 的消去反应, 在对相对较大体系的凝聚相 CL20 的热分解分析中得出, 早期反应的产物主要有 NO₂, NO, N₂O 和 N₂. 在对 TNT 的热解研究中得到, 在较低的温度条件下 (< 800—900 °C), 初始路径为 —CH₃ 的氧化反应, 随着温度的升高 (> 900 °C), C—NO₂ 键均裂是早期的主要反应^[9], 但是此温度条件下的分解研究中没有发现 NO₂ 气体, 却观察到大量的 NO 气体^[10,11]. Cohen 等^[12] 通过离散傅里叶变换计算研究了单分子 TNT 热分解, 并给出了初始分解的三条路径: 首先是 C—NO₂ 键均裂形成三个 NO₂ 和一个中间产物; 在第二条路径中, C—H 攻击硝基形成 DNAn 和 H₂O; 在第三条路径中, 硝基异构为亚硝酸盐结构 (C—NO₂ → C—ONO), 随后 O—NO 均裂, 形成三个 NO 分子和中间产物.

当前, ReaxFF/lg 反应力场已经应用于含能材料的相关研究中, 但针对含能材料热化学分析的研究相对较少, 周婷婷和黄风雷^[13] 利用 ReaxFF/lg 势函数和分子动力学模拟, 研究了 HMX 晶体在单轴压缩和剪切载荷作用下的物理和化学变化. 另

外, 他们还采用 ReaxFF/lg 力场和 NPT (等温等压) 分子动力学方法描述了 HMX 在一定温度范围内的热膨胀行为, 结果显示与实验结果具有较好的一致性^[14].

由于含能材料在高温热解过程中快速的能量释放和反应速率使得识别每个独立的化学反应步骤以及产物分析变得非常困难, 特别是在反应的早期阶段. 当前的实验能力在热化学研究方面受到一定限制^[15,16], 只能在整体分解、活化能势垒以及最终的分解产物方面提供间接的分析. 分子动力学在含能材料领域的应用已经取得了非常丰富的成果, 并且可以从原子、分子层次上针对热解、燃烧和爆轰提供有用的信息. 基于量子力学和分子力学的原子尺度上的模拟, 可以提供亚皮秒的时间尺度去描述快速的化学反应事件, 并为实验提供可替代的方法, 同时兼具安全和节约成本的优势. 结合当前的计算能力, ReaxFF 分子动力学可以研究数百万原子构成的凝聚相系统下的化学反应, 并且能够在较大的时间尺度内提供实验和量子力学所不能给予的信息. 本文选用 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) ReaxFF 分子动力学模拟程序包^[17] 进行 CL20-TNT 共晶的高温热解计算, 并分析初始反应中的能量、反应速率以及具体化学反应细节.

2 ReaxFF/lg 反应力场

传统的力场可以对系统的能量、结构和振动等在分子层面上加以描述, 但不能描述复杂真实的化学反应. ReaxFF 反应力场通过依赖原子间瞬时距离的键级来计算键能、键角能和二面角能, 并利用键断裂和形成过程中键级的变化来描述真实结构模型中的化学反应. ReaxFF 力场不仅保留了近似于量子力学的精准, 而且具有较小的计算成本. 在 ReaxFF 分子动力学中, 系统的能量可以表示为

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} \\ + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdW}} \\ + E_{\text{Coulmb}},$$

其中, E_{bond} , E_{val} , E_{tors} 是依赖于键级的价键相互作用; E_{vdW} 是分子间作用势, E_{Coulmb} 是静电相互作用, $E_{\text{H-bond}}$ 是氢键相互作用, 其余的为修正项.

ReaxFF/lg^[18] 是在原有的 ReaxFF 力场^[19] 中加入范德华引力, 也就是增加了对分子间长程相

相互作用的描述,因而能够更加准确地描述真实晶体结构和密度. ReaxFF/lg 系统的总能量可以表达为 $E_{\text{ReaxFF-lg}} = E_{\text{Reax}} + E_{\text{lg}}$, 其中 E_{Reax} 为 ReaxFF 力场中描述的能量, E_{lg} 为使用低梯度模型得到的长程修正项:

$$E_{\text{lg}} = - \sum_{ij, i < j}^N \frac{c_{\text{lg},ij}}{r_{ij}^6 + dR_{\text{e},jj}^6}, \quad (1)$$

其中, r_{ij} 是原子 i 和原子 j 的距离, $R_{\text{e},jj}$ 是原子 i 和原子 j 的平衡 vdW 距离, $c_{\text{lg},ij}$ 是色散能校正参数, d 是比例因子. 研究表明, 使用 ReaxFF/lg 计算晶体的密度和状态方程与实验结果相比符合较好. 另外 Liu 等^[18] 通过 ReaxFF/lg 与 ReaxFF 反应力场对比研究环三亚甲基三硝胺, 季戊四醇四硝酸酯等高能

量密度材料的热分解, 结果表明 lg 耗散修正项不会对化学反应造成影响.

3 模拟及计算细节

本文所采用的 CL20-TNT 1:1 共晶单胞来自 X-射线衍射测定结果^[2]. 为了能获得较好的产物统计结果以及减少温度波动对体系热解反应的影响, 建立的 CL20-TNT 1:1 共晶晶胞结构共含有 48 个分子 (24 个 CL20 分子, 24 个 TNT 分子), 总计 1368 个原子. 另外利用周期边界条件模拟 CL20-TNT 块体材料, 整个阶段可视为热烤过程 (cook-off). 图 2 是 CL20-TNT 1:1 共晶晶胞以及 CL20 和 TNT 单分子结构示意图.

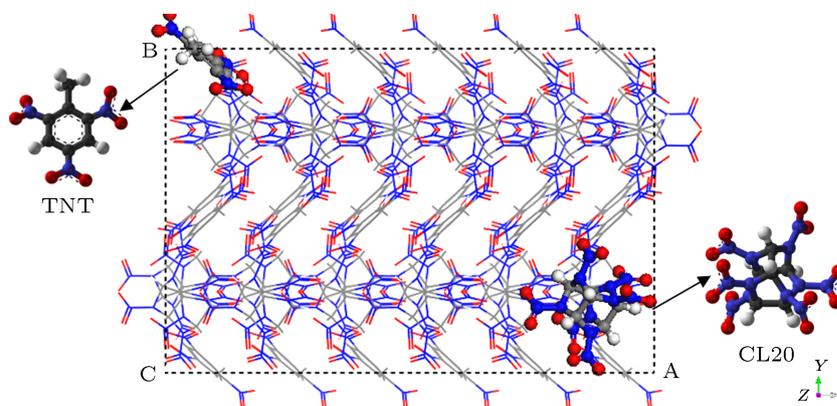


图 2 CL20 和 TNT 分子以及 CL20-TNT 共晶结构

首先对 CL20-TNT 晶胞内原子位置进行优化, 获得最小能量结构下的原子位置和晶格参数, 然后通过等温等压 (NPT) 系综进行 5 ps 的内部压力弛豫, 获得常温条件下 (300 K) 以及 0 压力下系统的初始态, 这里使用 Berendsen thermostat 和 Berendsen barostat 算法进行温度调节和压力调节, 在经过 5 ps 的等温等压分子动力学 (NPT-MD) 模拟后, 系统的平衡密度为 1.838 g/cm^3 . 为了比较 ReaxFF/lg 和 ReaxFF 势函数对含能材料晶体平衡密度描述的差异, 作者针对同样的体系采用 ReaxFF 力场进行 NPT 弛豫, 其他条件均和 ReaxFF/lg 作用的系统相同, 5 ps 后系统的平衡密度为 1.513 g/cm^3 , 实验密度为 1.910 g/cm^3 . 对比可见 ReaxFF/lg 力场作用下获取的平衡密度与实验值具有较好的一致性, 因此这里选用 ReaxFF/lg 分子动力学进行高温热解计算. 随后急剧升温, 采用微正则系综 (NVE), 并分别给予系统 2000, 2500, 3000 K 三种不同温度, 温度条件选取主要用于模拟常规高能量密度材料爆轰

中 CJ 点的温度波动. 为了避免在 MD 模拟中迭代计算错误的累积效应导致系统能量较大的浮动, 同样使用 Berendsen thermostat 算法进行温度控制, 并且为了维持系统温度和外部热浴 (固定温度 T_0) 的耦合, 需要在每步针对速度进行调节. 温度变化的速率和温度差具有一定的比例关系, 耦合参数决定着系统本身与外界热浴温度的耦合程度, 这里耦合参数设置为 50 fs. 为了能够适当地描述极端条件下的快速化学反应, 在运动方程的积分过程中使用 0.1 fs 的时间步长, 高温加热时间持续 50 ps.

通过 ReaxFF 反应力场计算得到的关于键级的连接表 (connect table) 对产物进行识别分析. 在分析中, 对于每对原子对来说, 使用键级截断半径等于 0.3 作为产物是否形成的判据, 当任意两个分子碎片中的彼此任意两个原子构成的原子对的键级大于 0.3 时, 则认为化学键形成, 两碎片可视为新生成的分子. 针对以上三个温度分别采用 ReaxFF/lg 分子动力学进行初始热分解模拟.

4 结果与分析

4.1 势能演化曲线及阿伦纽斯行为

图 3(a) 给出了不同温度条件下系统的势能随时间的演变过程, 温度越高, 系统趋于平衡的时间也就越短, 并且势能峰值也相对较高. 在经过初始平衡和诱导期后, 系统势能随着化学反应的进行而逐渐降低, 势能的衰减速率和放热反应进程相关, 并强烈地依赖于温度, 这一过程可通过一个简单的指数函数描述 [20]:

$$U(t; T, \rho) = U_0(T, \rho) + \Delta U(T, \rho) \cdot \exp[-(t - t_{E-I})/\tau(T, \rho)],$$

其中, U_0 是产物趋于平衡的渐进势能, ΔU 是反应放热, t_{E-I} 是分解反应进行前的平衡和诱导时间, τ 是反应的整体特征时间. 表 2 为在实测密度 ($\rho = 1.910 \text{ g/cm}^3$) 和不同温度条件 ($T = 2000, 2500, 3000 \text{ K}$) 下, 通过对势能曲线拟合 (拟合曲线见图 3(a)) 获取的不同温度条件下 CL20-TNT 高温热解的各参数. 从表 2 中可以看出, 温度越高, 高温热解条件下系统的平衡和诱导时间 t_{E-I} 以及整体特征时间相对较短.

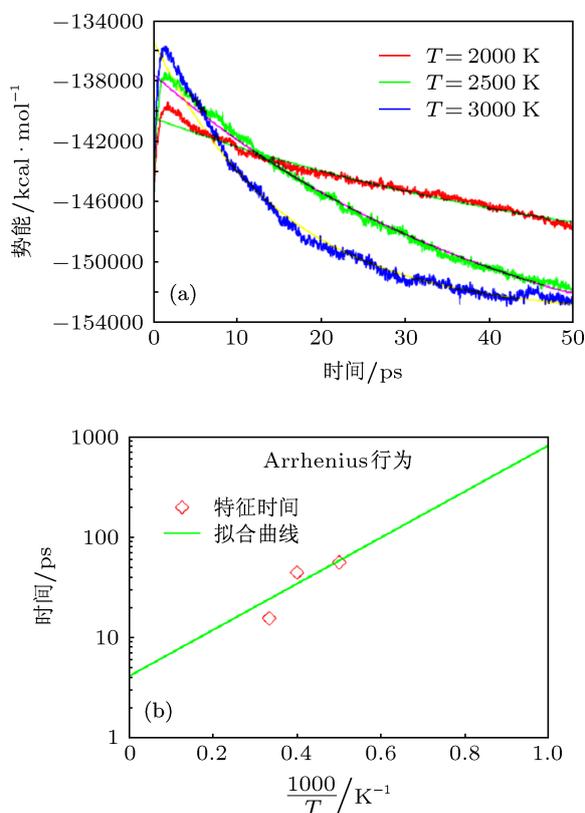


图 3 势能随时间演化曲线 (a) 及拟合得到的特征时间的对数与温度倒数的关系 (b)

表 2 通过指数函数拟合势能演化曲线得到的各参数

T/K	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	t_{E-I}	U_0	ΔU	τ
2000	1.910	24.6784	-152142	7513.91	55.8117
2500	1.910	19.0194	-159077	14000.00	44.2394
3000	1.910	1.0634	-153511	17000.20	15.4964

采用经典的 Arrhenius 反应速率方程描述温度对 CL20-TNT 共晶热解的影响:

$$k = 1/\tau = A \exp[-E_a/RT],$$

其中, k 为反应速率常数, τ 是特征时间, E_a 是活化能, A 是指前因子, T 是温度, R 为理想气体常数. 上式通过变换得到特征时间的对数与温度的倒数的关系:

$$\ln(\tau) = (E_a/RT) - \ln(A).$$

利用表 2 中的温度和反应的整体特征时间 τ 进行拟合得到 $\ln(\tau)-1/T$ 线性关系, 并得到密度为 1.910 g/cm^3 的共晶 CL20-TNT 的反应活化能 E_a 为 185.052 kJ/mol . 而其他硝酸类炸药根据加热速率、分解阶段以及样本大小的不同, 活化能势垒的范围则在 120 至 200 kJ/mol 之间 [14].

4.2 反应物以及产物分布的时间尺度

图 4 给出了不同温度条件 (2000, 2500, 3000 K) 下 CL20-TNT 1:1 共晶结构内 CL20 和 TNT 分子随时间的分解情况 (a) 以及关键产物 (NO , H_2O , N_2 , HONO , OH , HON , CO_2 和 HNO_3) 和中间产物 (NO_2) 分解的时间尺度以及数量分布情况 (b).

在各种温度条件下, CL20 均在 TNT 之前很快反应完毕, 在温度为 2000 K 时, TNT 在接近 40 ps 的时间尺度内完全分解, 并且随着温度的升高, TNT 的分解速率明显加快, 在温度提高到 3000 K 时, 24 个 TNT 分子在约 7 ps 内反应完毕, 较之 2000 K 条件下提前约 33 ps . 而温度的升高对 CL20 的分解速率的影响则不是很明显, 在三种温度条件下, CL20 均在前 3 ps 内消耗完毕. 早期主要反应步骤是 $-\text{NO}_2$ 键断裂形成 NO_2 , 并且 NO_2 的演化分布曲线是由 CL20 中 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键和 TNT 中 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键断裂共同贡献的结果. 不同温度条件下 NO_2 的分布曲线和系统势能的演化具有相似分布, 这说明 $-\text{NO}_2$ 键的断裂决定着系统的能量势垒, 并且三种温度条件下都可以反映出 NO_2 快速产生和消耗以及 N_2 快速累积的过程. 对比右列可发现, N_2 和 CO_2 的分布趋势相似, 在相同的时间点上, 随着温

度的升高, 产量相对较多, 在整个计算期内, N_2 的产生速率大于 CO_2 的产生速率. 而 H_2O 的分布则先随着温度的升高 (2000—2500 K), 产量增加, 当温度

升至 3000 K 时, H_2O 的产量增加而后趋于平衡. 另外, 其他产物 (NO , $HONO$, OH , HON , HNO_3) 的分布则随着温度的升高呈现先增多后降低的趋势.

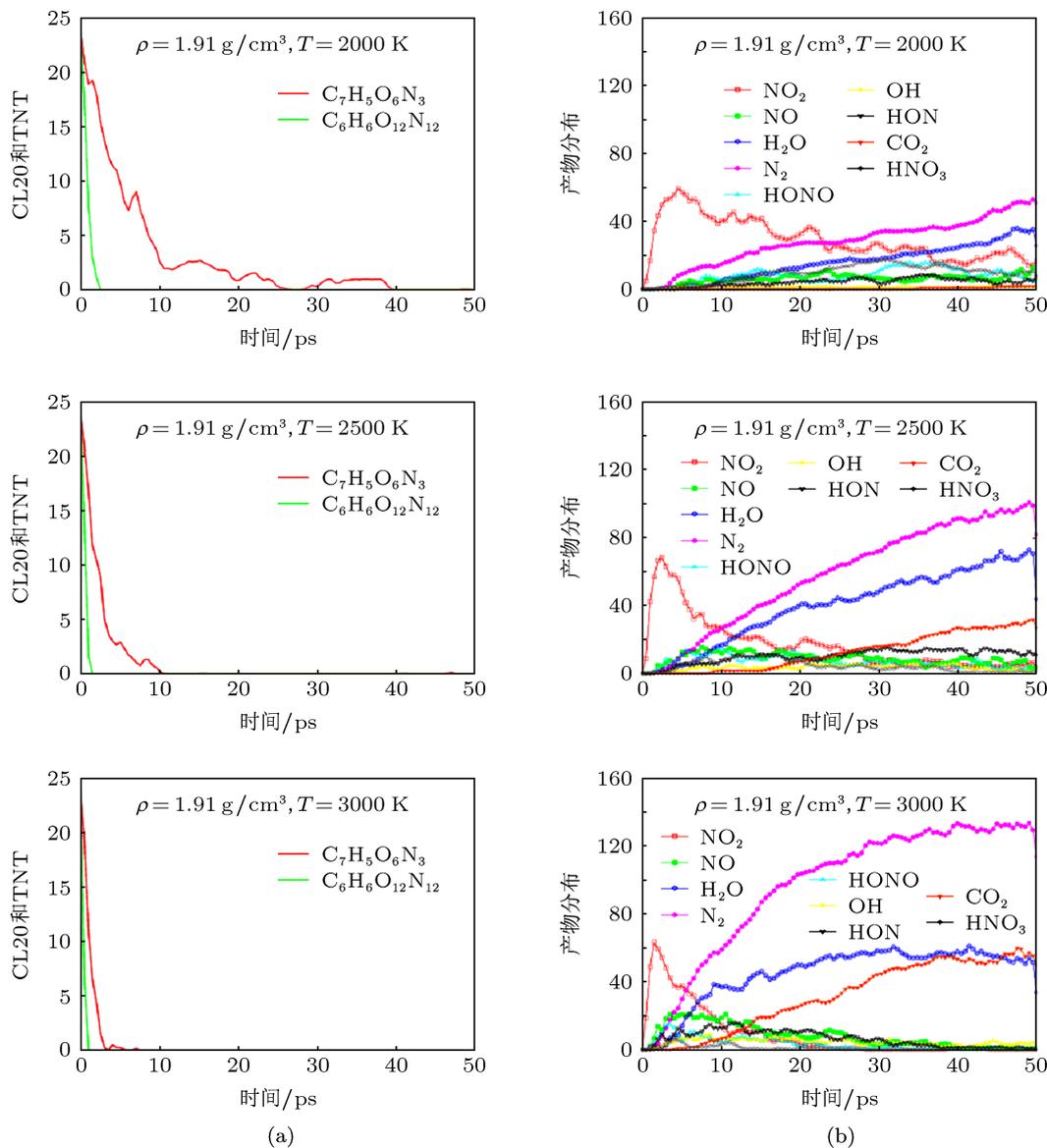


图4 不同温度条件下共晶内 CL20 和 TNT 的分解情况 (a) 和产物演化分布 (b)

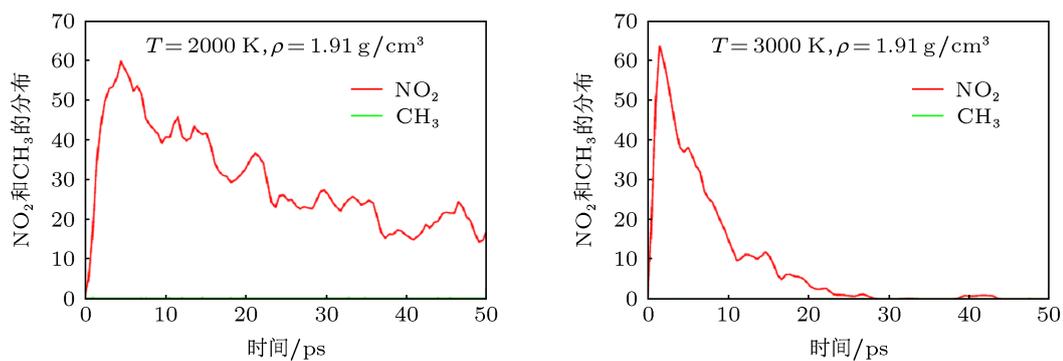


图5 产物中 NO_2 和 CH_3 的时间演化分布图

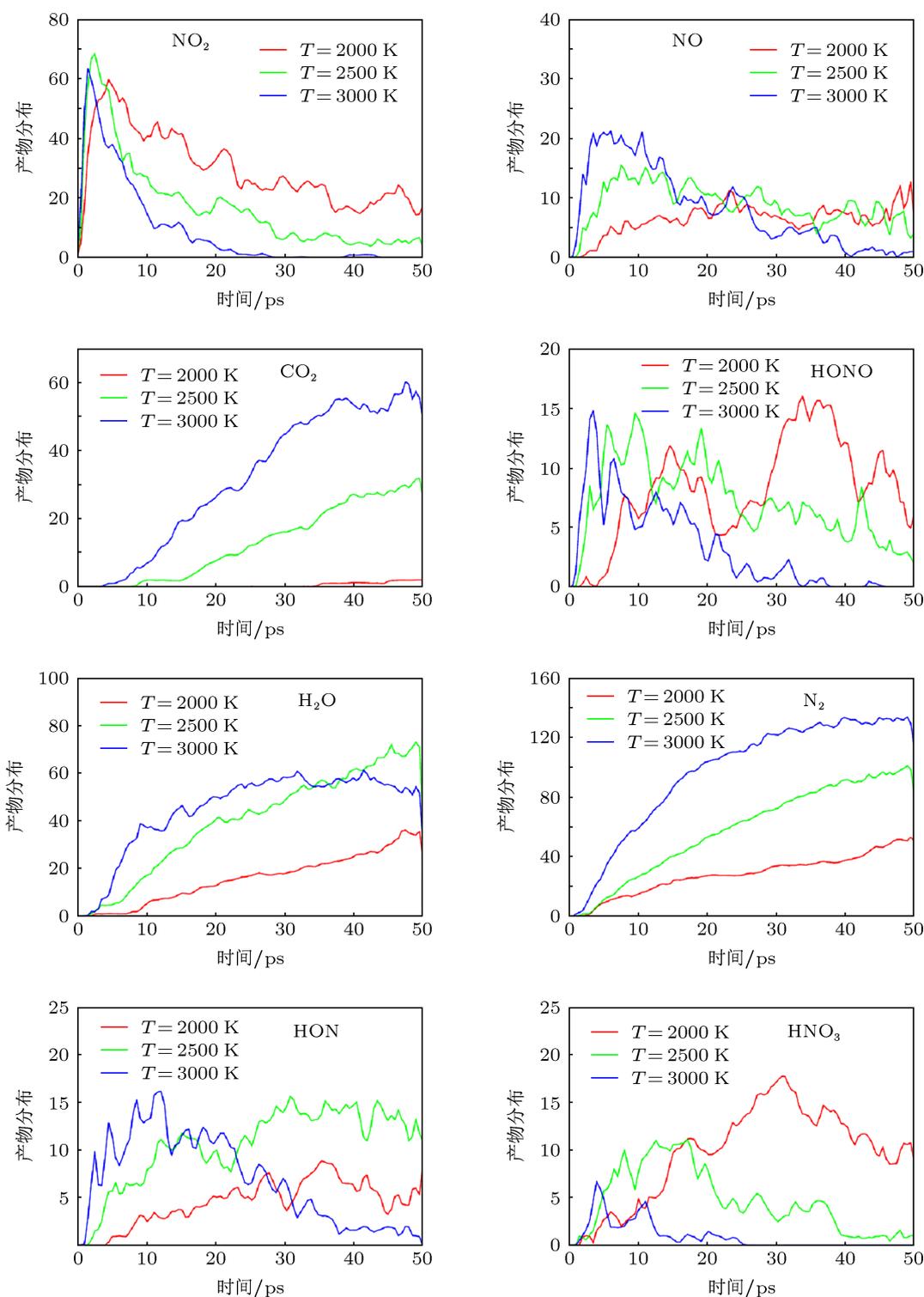


图6 不同温度条件下主要产物的分布曲线

TNT 分子热解的初始反应路径可以看作是 C—NO₂ 键均裂, NO₂ 异构以及 C—H 攻击 NO₂ 三者相互竞争的结果. C—NO₂ 不仅是 TNT 中最弱的键, 通常也是硝基芳香族化合物中最弱的键. 由此可知在 TNT 的初始热解中 —NO₂ 脱离是最容易

发生的分解路径. 并且结合上面的产物演化分布图 (图 4(b)) 可推测, 芳香环上的 —NO₂ 几乎全部脱离下来后, 芳香环开始断裂. 我们选取 2000 和 3000 K 两个温度条件下 CL20-TNT 的产物中 NO₂ 和 CH₃ 的演化分布, 对比可以发现整个计算周期内

CL20-TNT 共晶中的 TNT 分子上的 C—CH₃ 键没有直接断裂 (如图 5 所示). 这是由于 C—C 键离解能 (bond dissociation energy, BDE) 大约为 100—150 kcal/mol, 远远大于 C—N (约 70 kcal/mol), O—N (约 50 kcal/mol) 和 C—H (约 100 kcal/mol) 键的离解能 [21], 这也从侧面验证了 TNT 初始热解的第二条路径.

4.3 温度对主要产物分布的影响

对比 NO₂ 和 NO 的分布图 (图 6) 发现二者具有一定的相似性, 均是反应初始产量快速增加, 在达到峰值后逐渐衰减. 不过 NO₂ 的产量达到峰值前的反应速率以及随后的衰减速率相对 NO 较快, 并且前者产量上整体高于后者. 作为非常活跃的中间物, 依据前面的分析可知 NO₂ → NO 的路径主要有 NO₂ → ONO → NO + oxygen radical 以及 NO₂ 和含碳团簇分子 (碎片) 反应形成 NO 和各种羰基. 温度对 CO₂ 的影响较大, 温度由低到高, 产物的数量明显递增, 并且在温度较低时 ($T = 2000$ K), 在接近 35 ps 的时刻才有少量的 CO₂ 生成. 随着温度升高, 生成 CO₂ 的时间也不断提前, 在 $T = 3000$ K 时, 在加高温 5 ps 后即开始有 CO₂ 的产生, 并随着反应

的进行, 产量不断增加. 比较 2000 和 3500 K, CO₂ 出现的时间相差 30 ps.

相比而言, CO₂ 的产生相对靠后, 特别是在温度相对较低的情况下. 在 $T = 3000$ K 时, 在约 35 ps 之后, 推测 H₂O, CO₂ 和 CO 建立了转化反应, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, 使得 H₂O 和 CO₂ 维持在一个动态的平衡过程. N₂ 作为主要的末端反应, 随着 N₂O 产生和消耗, N₂ 的产量快速增加, 温度越高这种现象越明显.

4.4 温度对次要产物分布的影响

图 7 给出了其他次要产物 (N₂O₅, CHO) 的分布. 由于 N₂O 具有很强的氧化能力, 使其分布有着剧烈的波动特征. 图 6 和图 7 提供了凝聚相共晶 CL20-TNT 高温热解的产物分布细节, 在稳定的爆轰过程的 CJ 点会出现相似的高温条件, 因此, 高温热解分析可对 CL20-TNT 的爆轰过程中的化学反应动力学提供帮助. 碳团簇是爆轰现象中的一个重要过程 [22–28], 在此项工作中没有发现明显的碳团簇. 原因可能是碳团簇现象多出现在富碳高能材料的爆轰中, 另外热解中密度以及压力条件的不足也是一个重要的原因.

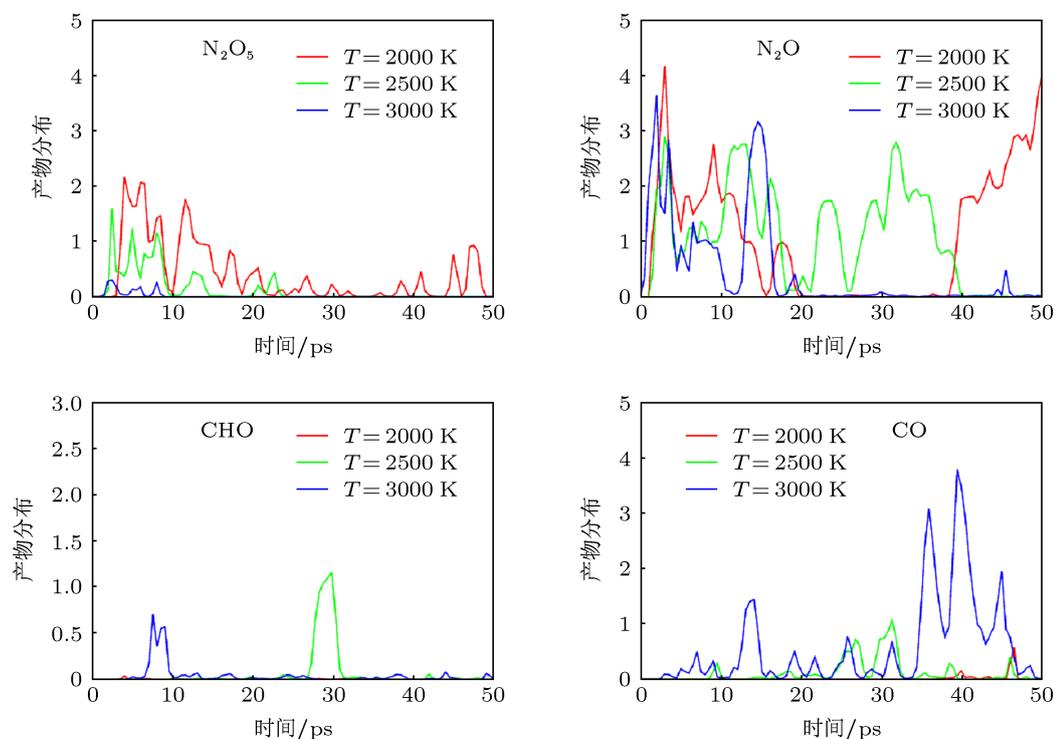


图 7 不同温度条件下次要产物的分布曲线

5 总结

结合 ReaxFF/lg 分子动力学技术描述了高温条件下 CL20-TNT 共晶热分解的具体细节, 并就其中涉及的反应时间、能量分布、反应物和产物以及阿伦纽斯行为等进行了分析讨论. 通过简单的指数函数拟合系统势能演化曲线获得相关参数并得到共晶 CL20-TNT 的活化能 E_a 为 185.052 kJ/mol, 并提供了共晶结构内 CL20 和 TNT 的消耗曲线. 在各个温度条件下 CL20 均在 TNT 之前分解完毕, 具有很快的反应速率, 而 TNT 的分解速率则对温度的依赖很大. 产物识别分析统计得出主要产物 (NO_2 , NO , CO_2 , N_2 , H_2O , HON , HNO_3) 和次要产物 (N_2O_5 , N_2O , CHO , CO) 的分布曲线. CL20-TNT 热

解的早期主要反应步骤是 $-\text{NO}_2$ 键断裂形成 NO_2 , 并且 NO_2 的产量是由 CL20 中 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键和 TNT 中 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键均裂产生 NO_2 的结果, 并且 $-\text{NO}_2$ 键的断裂决定着系统的能量势垒. 通过分布曲线可以看出, 其他各种产物均不同程度地受到温度的影响. 本文所有的计算均采用 NVT 系统, 使得晶胞的体积和粒子的数量保持为常数. 在真实加热环境中, 系统将有一定程度的膨胀并会经历相变的过程. 本文提供的信息可以为共晶 CL20-TNT 含能材料进行热起爆和爆轰以及安全储备提供参考, 并可在此基础上针对 CL20-TNT 提出恰当的化学反应模型和更具体的反应细节来指导设计更加安全、易于制造和储存的共晶含能材料.

- [1] Ordzhonikidze O, Pivkina A, Frolov Y, Muravyev N, Monogarov K 2011 *J. Therm. Anal. Calorim.* **105** 529
- [2] Bolton O, Matzger A J 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 8960
- [3] Yang Z W, Zhang Y L, Li H Z, Zhou X Q, Nie F D, Li J S, Huang H 2012 *Chin. J. Energ. Mater.* **20** 674 (in Chinese) [杨宗伟, 张艳丽, 李洪珍, 周小清, 聂福德, 李金山, 黄辉 2012 含能材料 **20** 674]
- [4] Yang Z W, Huang H, Li H Z, Zhou X Q, Nie F D, Li J S 2012 *Chin. J. Energ. Mater.* **20** 256 (in Chinese) [杨宗伟, 黄辉, 李洪珍, 周小清, 聂福德, 李金山 2012 含能材料 **20** 256]
- [5] van Duin A C T, Zeiri Y, Dubnikova F, Kosloff R, Goddard W A 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 11053
- [6] Dubnikova F, Kosloff R, Almog J, Zeiri Y, Boese R, Itzhaky H, Alt A, Keinan E 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 1146
- [7] Lee J S, Jaw K S 2006 *J. Therm. Anal. Calorim.* **85** 463
- [8] Olexandr I, Gorb L, Qasim M, Leszczynski J 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 11005
- [9] Brill T B, James K J 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 8759
- [10] Fields E K, Meyerson S 1967 *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3224
- [11] Hand C W, Merritt C, Dipietro C 1977 *J. Org. Chem.* **42** 841
- [12] Cohen R, Zeiri Y, Wurzburg E, Kosloff R 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 11074
- [13] Zhou T T, Zybin S V, Liu Y, Huang F L, Goddard W A 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 124904
- [14] Zhou T T, Huang F L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 246501 (in Chinese) [周婷婷, 黄风雷 2012 物理学报 **61** 246501]
- [15] Jenkins T F, Hewitt A D, Grant C L, Thiboutot S, Ampleman G, Walsh M E, Ranney T A, Ramsey C A, Palazzo A J, Pennington J C 2006 *J. C. Chemosphere* **63** 1280
- [16] Turcotte R, Vachon M, Kwok Q S M, Wang R P, Jones D E G 2005 *Thermochim. Acta* **433** 105
- [17] Plimpton S 1995 *J. Comp. Phys.* **117** 1
- [18] Liu L C, Liu Y, Zybin S V, Sun H, Goddard III W A 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 11016
- [19] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, Goddard III W A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [20] Strachan A, Kober E M, van Duin A C T, Oxgaard J, Goddard W A 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 054502
- [21] Dunning http://wulfenite.fandm.edu/Data%20Table_6.html. [2013-05]
- [22] Ten K A, Aulchenko V M, Lukjanchikov L A, Prueel E R, Shekhtman L I, Tolochko B P, Zhogin I L, Zhulanov V V 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **603** 102
- [23] Viecelli J A, Glosli J N 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 11352
- [24] Shaw M S, Johnson J D 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 2080
- [25] Viecelli J A, Ree F H 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 237
- [26] Ree R H, Winter N W, Glosli J N 1998 *36th European High Pressure Research Group Meeting on Molecular and Low Dimensional Systems under Pressure Catalina, Italy September 7-11, 1998* p165
- [27] Chevrot G, Sollier A, Pineau N 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 084506
- [28] Thiel M V, Ree F H 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 1761

Pyrolysis of CL20-TNT cocrystal from ReaxFF/lg reactive molecular dynamics simulations

Liu Hai¹⁾ Li Qi-Kai²⁾ He Yuan-Hang^{1)†}

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

2) (School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100086, China)

(Received 25 May 2013; revised manuscript received 19 July 2013)

Abstract

ReaxFF/lg reactive force field is the extension of ReaxFF by adding a van der Waals attraction term. It can be used to well describe density and structure of crystal, moreover, the macroscopic property of detonation is significantly influenced by the density of energetic material. We report on the initial thermal decomposition of condensed phase CL20-TNT cocrystal under high temperature here. The time evolution curve of the potential energy can be described reasonably well by a single exponential function from which we obtain the initial equilibration and induction time, overall characteristic time of pyrolysis. Afterward, we also obtain the activation energy E_a (185.052 kJ/mol) from these simulations. All the CL20 molecules are completed before TNT decomposition in our simulations. And as the temperature rises, the TNT decomposition rate is significantly accelerated. The higher the temperature at which complete decomposition occurs, the closer to each other the times needed for CL20 and TNT to be completely decomposed will be. Product identification analysis with the limited time steps shows that the main products are NO_2 , NO , CO_2 , N_2 , H_2O , HON , HNO_3 . $\text{C}-\text{NO}_2$ and $\text{N}-\text{NO}_2$ bond homolysis jointly contribute to the results of the NO_2 . The NO_2 yield rapid increases to the peak and then decreases subsequently. This process is accompanied with NO_2 participating in other reactions so that the N atom of NO_2 enters into the other N-containing molecule. Secondary products are mainly CO , N_2O , N_2O_5 , CHO . N_2O has a strong oxidation ability, so that the distribution has a dramatic fluctuation characteristics.

Keywords: cocrystal structure, pyrolysis, ReaxFF/lg potential energy, molecular dynamics

PACS: 82.30.Lp, 03.50.Kk, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.62.208202

† Corresponding author. E-mail: heyuanhang@bit.edu.cn