

六硝基六氮杂异伍兹烷/2, 4, 6-三硝基甲苯共晶 冲击起爆过程的分子动力学模拟

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)

(2014年6月9日收到; 2014年8月29日收到修改稿)

多尺度冲击技术可以准确的再现含能材料冲击起爆过程中冲击波阵面及反应区内的热力学和化学反应路径. 文本利用反应力场分子动力学(ReaxFF-MD)对六硝基六氮杂异伍兹烷/2, 4, 6-三硝基甲苯(CL20/TNT)1:1共晶沿<110>方向以6—10 km·s⁻¹的冲击速度进行冲击压缩模拟. 产物识别分析显示当冲击速度 ≥ 7 km·s⁻¹时, 冲击激发化学反应发生, 并且利用Rankine-Hugoniot守恒关系求得冲击起爆压力为24.56 GPa. 再者, 比较了冲击速度与粒子速度, 冲击速度与冲击诱发塑性变化的关系, 当冲击速度为7—8 km·s⁻¹时, 冲击起爆发生, 系统经历弹-塑性变化, 初级化学反应及次级化学反应, 并且弹-塑性过程与化学反应同时进行, 对于较高的冲击波速度(≥ 9 km·s⁻¹), 共晶系统内为过驱响应, 热力学参数均出现陡峭的梯度变化, 冲击波压缩材料直接阶跃至塑性变形阶段, 并且此阶段出现大量的碳原子.

关键词: 多尺度冲击技术, 反应力场分子动力学, 冲击起爆, 共晶

PACS: 82.40.Fp, 02.70.Ns, 62.50.+p

DOI: 10.7498/aps.64.018201

1 引言

理解含能材料爆轰中涉及的物理化学问题不仅是军事领域(战斗部, 火箭推进剂等)的核心内容之一, 而且在矿业以及爆破拆除行业也具有非常重要的意义. 常规高能炸药, 如2, 4, 6-三硝基甲苯(TNT)、黑索金(RDX)、奥克托今(HMX)、太安(PETN)等的爆速、爆压、爆轰波的结构及其稳定性等经典问题已经进行了广泛而深入的研究, 且取得了相对统一的结论^[1]. 常规的单质含能材料常在能量和安全性之间存在矛盾. 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL20)在爆速、爆压方面具有很好的表现, 但其感度较高, 因此直接应用于战斗部中将对武器系统安全性造成影响. TNT对摩擦和振动均不敏感, 但其较低的爆速以及爆压限制了其在武器系统的应用. 共晶技术在含能材料领域的应用, 可

通过分子间非共价键将不同种类的含能材料分子结合在同一晶格中, 从而实现高能量低感度的新型含能材料. 国内外在共晶含能材料领域的研究尚处于初步的实验室合成阶段, 但已经取得了一定的成果, 如六硝基六氮杂异伍兹烷/2, 4, 6-三硝基甲苯(CL20/TNT)^[2], 六硝基六氮杂异伍兹烷/苯并三氧化呋咱(CL20/BTF)^[3], 六硝基六氮杂异伍兹烷/奥克托今(CL20/HMX)^[4], 奥克托今/1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6三硝基苯(HMX/TATB)^[5], 2, 4, 6-三硝基甲苯/萘(TNT/C₁₀H₈)^[6]等, 实验结果表明上述共晶含能材料在爆速及安定方面具有优异表现. 当前, 对极端条件下共晶含能材料的初始化学反应以及热力学演化路径等问题的研究相对较少^[7]. 含能材料冲击—激发—起爆过程的研究往往涉及力学刺激下的形变, 初始反应路径等, 因此需要深入微观层面上加以分析, 当前的实验条件很难从分子或原子尺度上提供含能材料冲击—激发—起爆的

† 通信作者. E-mail: heyuanhang@bit.edu.cn

信息。分子动力学技术在冲击波模拟方面已经取得了丰富的成果，并可针对含能材料冲击波阵面的细节以及后方的反应机理提供微观理解。因此，从微观层面上揭示共晶含能材料的冲击起爆过程中波阵面及其后方热力学参数的演化路径及初始化学反应机理等信息，对优化共晶含能材料内分子配比、合成高能低感新型共晶含能材料和理解共晶含能材料爆轰波结构等问题具有重要意义。

2 模型及方法

2.1 多尺度冲击技术 (MSST)

基于冲击雨贡纽的分子动力学方法可通过固定系统体积的同时约束温度对材料进行微观模拟，虽然此方法可对冲击压缩过程中系统的热力学路径进行描述，但是该方法不能俘获过程中涉及的弹性—塑性形变、化学反应路径等^[8]。冲击波阵面后方粒子亚稳态—稳态的形成路径紧密的依赖于该区域热力学参数的变化，非平衡分子动力学 (NEMD) 就冲击波结构揭示了很多微观细节^[9]。但采用 NEMD 技术模拟冲击波的传播以及爆轰问题所建立的模型长度需要满足真实爆轰形成的尺度要求，并且模型的尺度还依赖于冲击速度的大小，因此需要大量的计算资源。

基于可压缩流 Navier-Stokes 方程的多尺度冲击技术^[10-12]较采用 NEMD 方法模拟冲击波传播所需的模型尺寸显著降低。MSST 技术可模拟冲击波扫过分子/原子系统并且压力/能量变化遵循描述冲击波结构前后状态的连续介质理论。瑞利关系 $p - p_0 = U^2 \rho_0 (1 - \rho_0 / \rho)$ ，其中， U 是冲击速度， ρ 是密度。（下标₀ 表示冲击波前的量，无下标表示冲击波后方的量，冲击波前粒子速度为 0），此关系式用于约束压力。雨贡纽关系 $E - E_0 = 1/2(P + P_0)(v_0 - v)$ 。其中， E, v 分别表示能量和体积。此关系式表示以定常冲击速度在材料内传播的波阵面前后的能量关系。因此，上述关系式关联了以稳定速度传播的冲击波前后初始态和终态（雨贡纽态）的热力学路径。对于含能材料来说，MSST 技术通过波阵面前后的守恒方程可准确的俘获冲击波扫过炸药后前导波阵面及后方反应区内的热力学量的演化历程，并且与 NEMD 模拟结果具有较好的一致性^[13]。MSST 的具体加载方法为沿着预冲击

方向进行轴向压缩，使系统逐渐达到终态。当前基于 MSST 的分子动力学方法已经在硝铵^[14,15]、PETN^[16]、HMX^[17,18]、TATB^[19]、石墨^[20] 以及水^[21] 的冲击压缩研究中得到应用。

2.2 反应力场分子动力学

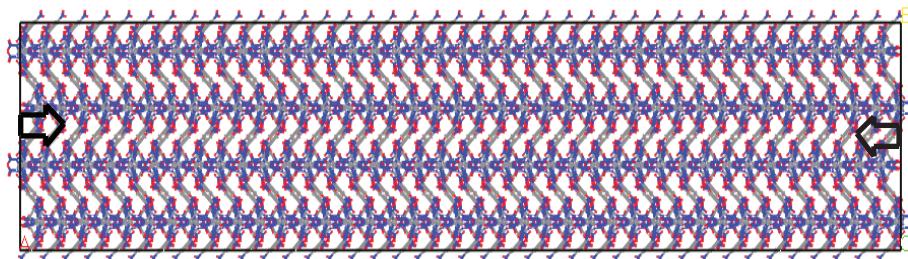
基于第一性原理的 ReaxFF 反应力场可以通过键的断裂和形成以及原子间的电荷转移准确的描述大尺度反应系统^[22]。Brenner 势函数^[23] 可以描述键的断裂，但是该势函数不包含范德华和库仑作用。ReaxFF 通过下式描述系统能量：

$$E_{\text{ReaxFF}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} \\ + E_{\text{pen}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} \\ + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}}.$$

依赖于键级的共价键作用（键、角、扭转）用于描述键的断裂和形成；库仑作用项 (E_{Coulomb}) 用于原子间电荷转移；二体范德华作用项 (E_{vdWaals}) 可以恰当描述短程斥力（基于 Pauli 原理）和长程范德华引力（London dispersion）。 $E_{\text{ReaxFF/lg}}$ 是在 E_{ReaxFF} 的基础上增加了长程修正项 E_{lg} ^[24]，利用 $E_{\text{ReaxFF/lg}}$ 势函数对含能材料晶体结构和状态方程的模拟结果显示与实验结果具有较好的一致性^[24-26]。

2.3 模型及计算细节

本文所采用的 CL20-TNT 1:1 共晶单胞来自 X 射线衍射测试结果^[27]。为了降低周期边界条件对材料内形变机理的影响^[11]，构建 $20 \times 2 \times 1$ 的超胞，建立的 CL20-TNT 1:1 共晶晶胞结构共含有 640 个分子（320 个 CL20 分子，320 个 TNT 分子），总计 18240 个原子，初始密度为 $1.910 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。首先通过结构优化获得最低能量结构下的原子位置和晶格参数。随后采用 NVT 系综获得常温 300 K 以及 0 压力下的晶胞结构，此过程持续 5 ps。最后沿晶体 $\langle 110 \rangle$ 轴向进行冲击压缩。施加的冲击波速度为 6, 7, 8, 9, 10 $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此模拟过程的时间步长为 0.1 fs，冲击压缩过程共持续 50 ps。此动力学过程使用集成 MSST 以及 ReaxFF/lg 程序包的 LAMMPS (Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)^[28,29] 软件进行模拟。

图1 CL20/TNT 超胞模型 ($20 \times 2 \times 1$) 以及冲击压缩方向

3 结果及讨论

3.1 冲击起爆过程的热力学路径

MSST 技术利用冲击波阵面前后的质量、动量以及能量关系描述固态物质的冲击压缩或含能材料的冲击起爆过程, 并且将分子系统逐渐约束至宏观冲击波后方的热力学态. 因此, MSST 技术可准确的俘获含能材料前导冲击波阵面及后方反应区内的热力学路径. 图2 为不同冲击速度下 CL20/TNT 冲击起爆过程的热力学路径. 整体来说, 对于较高的冲击速度扫过 CL20/TNT 后, 温度、压力、密度均高于相对较低速度冲击的情况. Shan 等^[16] 结合 MSST 方法利用 $5\text{--}10\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度对 PETN

进行冲击起爆模拟的结果显示压力范围为 $10\text{--}80\text{ GPa}$. 密度以及压力演化路径显示, 冲击加载后, 分子系统内的密度及压力在经过短暂的诱导期后达到首个峰值, 并且随着冲击速度的增加, 诱导期逐渐缩小 ($6\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$: 4.211 ps, $7\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$: 3.372 ps, $8\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$: 1.125 ps, $9\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$: 0.515 ps, $10\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$: 0.291 ps). 冲击速度为 $6, 7, 8\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的情况下, 在经过诱导期后, 压力/密度开始出现波动, 此阶段对应弹性—塑性形变过程. 随着冲击速度的增加, 弹性—塑性的过程逐渐缩短. 当冲击速度大于 $9\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 冲击加载后几乎没有弹性变形过程直接阶跃至塑性阶段, 在压力达到峰值后, 伴随着系统体积膨胀而开始逐渐衰减. 此热力学路径与 Wen 等^[18] 的模拟结果一致.

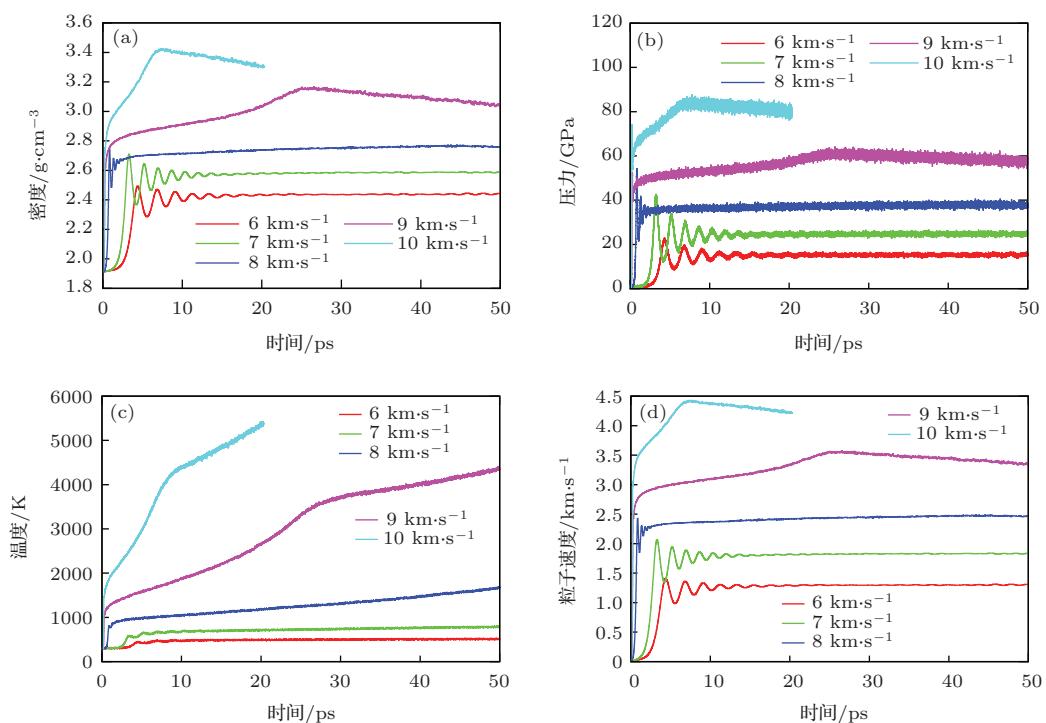


图2 (网刊彩色) 冲击起爆过程的热力学演化路径

3.2 共晶内 CL20 与 TNT 冲击感度比较

图 3 为冲击作用下共晶内 CL20 和 TNT 分子分解过程的时间演化曲线。对比二者发现, 对于相同的冲击速度, 在有限的时间尺度内, CL20 分解速率均高于 TNT。当冲击速度 $\geq 8 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 在 50 ps 内, CL20 和 TNT 均分解完毕。当冲击速度为 $8 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, CL20 完全分解的时间比 TNT 提前约 10 ps。此结果可用 CL20 的感度高于 TNT 加以解释。当速度为 $6 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 对比图 3 和图 4(a) 发现晶体内的 CL20 和 TNT 几乎未发生分解反应, 而是冲击压缩作用致使部分 CL20 和 TNT 连接形成大的团簇。

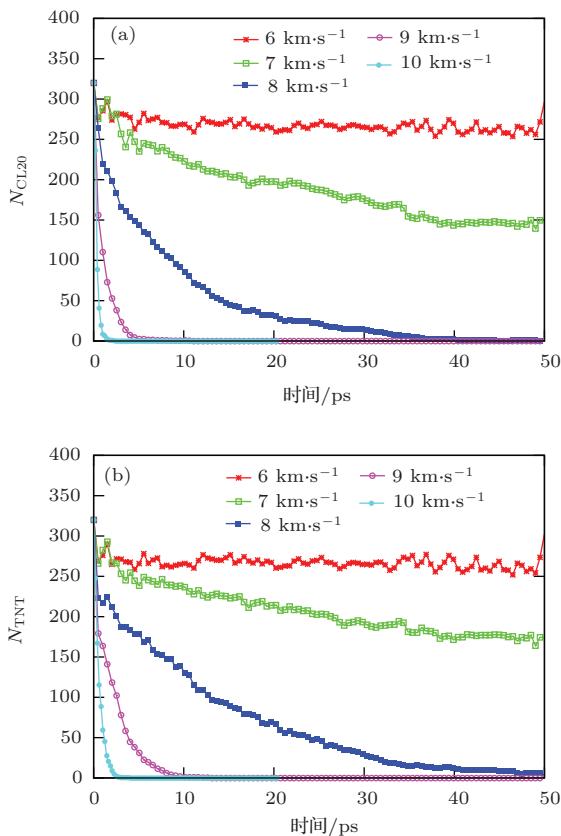


图 3 (网刊彩色) 共晶内 CL20 和 TNT 分解演化历程

3.3 反应路径及产物识别分析

CL20/TNT 共晶冲击压缩过程中 CL20 和 TNT 分解的同时会不断的形成新的原子或分子基团。图 4(a) 显示新物种的数量整体上随时间而逐渐增加并且此过程强烈的依赖于冲击速度。当冲击速度为 $6 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时系统内始终仅存在较少的新物种, 这主要是由于此冲击速度并没有使得 CL20/TNT

发生起爆, 而是冲击压缩作用使得部分 CL20 和 TNT 距离变小而连接形成大的团簇。当冲击速度上升至 $7, 8 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 新物种的数量随着时间而逐渐增加。当冲击速度为 $9, 10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 系统内的新物种随着 CL20 和 TNT 的快速分解形成初级产物而增加至峰值, 随后压力仍呈上升趋势, 并且此阶段原子或分子基团在压力的作用下键合形成大的团簇而使得物种数量表现出衰减趋势。而后, 伴随着压力的降低、系统体积膨胀大分子团簇裂解而使得系统内新物种数量表现上升趋势。

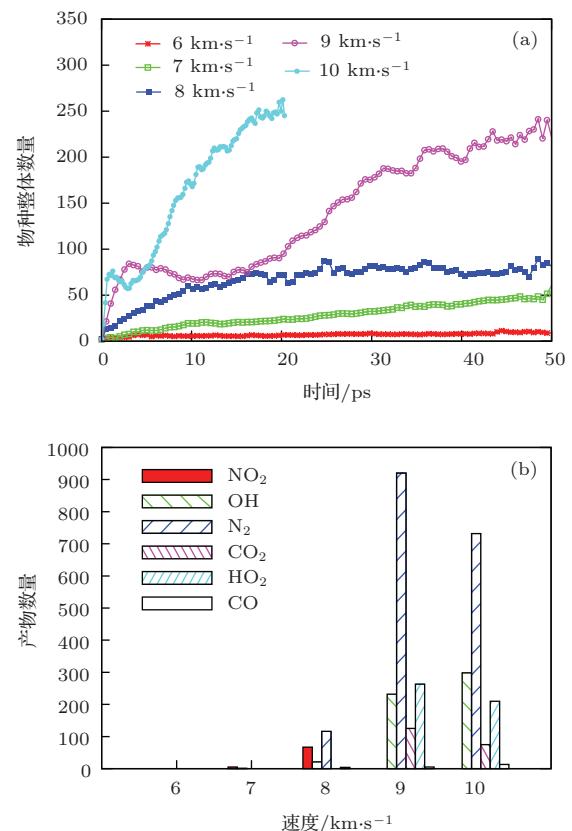


图 4 (网刊彩色) 冲击起爆过程中系统内新物种分布以及最终产物的统计情况

图 4(b) 为至模拟结束时, 系统内主要产物数量的统计情况。当冲击速度为 $6 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 系统没有发生起爆反应, 只是在冲击作用形成大的分子团簇, 因此没有初级和次级反应产物; 当冲击速度为 $7 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 冲击压缩作用下, 共晶内 CL20 和 TNT 开始分解, 至模拟结束时仅有少量的 NO_2 和 OH 。当冲击速度上升至 $9, 10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 通过统计结果可以看出, 冲击起爆最终的产物为 N_2 , CO_2 , H_2O , CO 以及 OH , OH 可能主要来自于高温条件下 H_2O 的分解。当温度降低后, OH 可能重新与 H 原子结合形成 H_2O 。

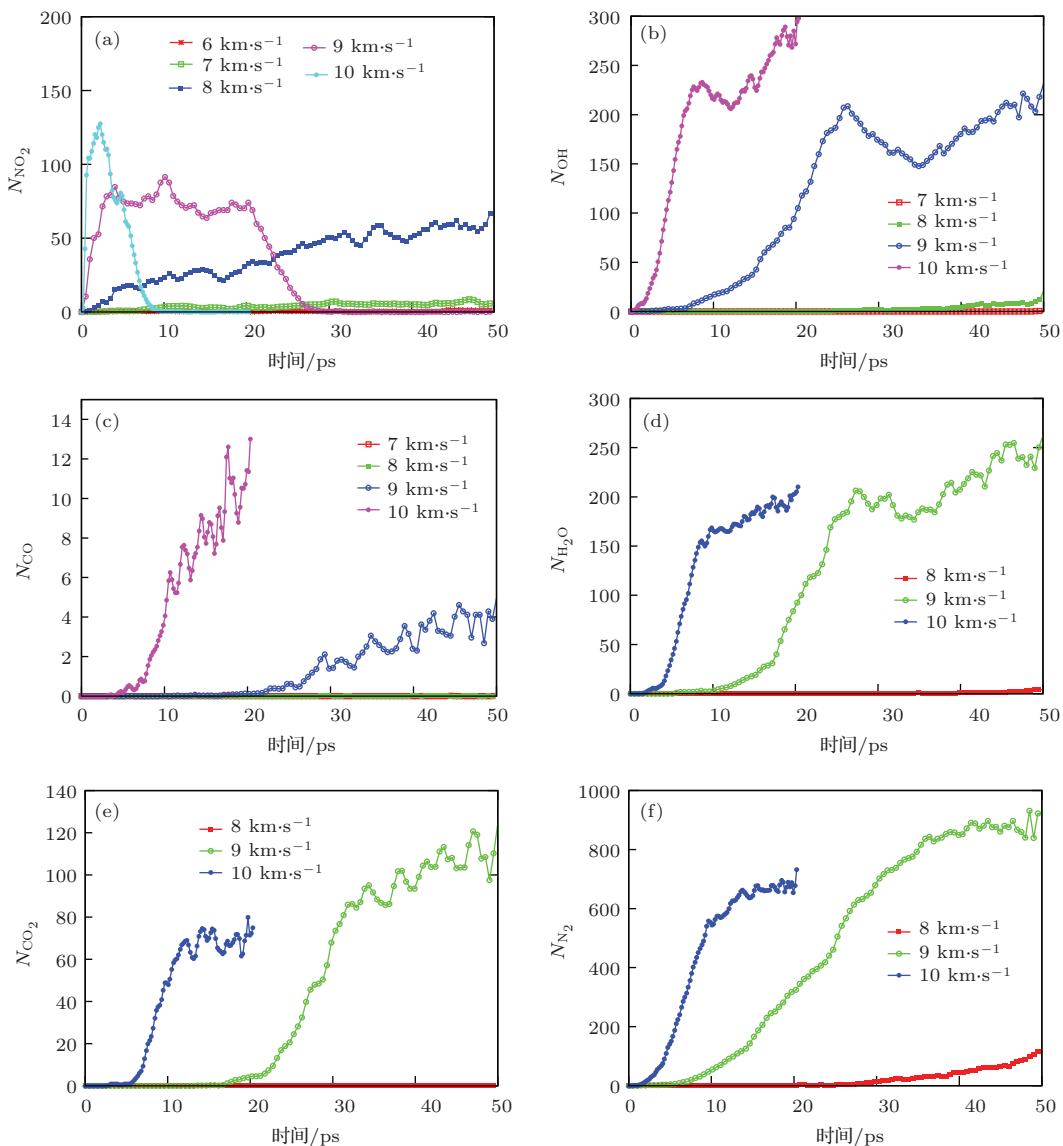


图5 (网刊彩色) 冲击起爆过程中主要产物的时间演化分布

初始反应路径识别分析显示(如图5), $-\text{NO}_2$ 键断裂形成 NO_2 是冲击起爆过程中的早期反应, 这与 $-\text{NO}_2$ 通常是芳香族化合物中最弱的键对应^[30], 并且 NO_2 的产量是 CL20 和 TNT 上 $-\text{NO}_2$ 键断裂的共同结果. NO_2 随着 CL20 和 TNT 的分解而即刻产生, 且 NO_2 达到峰值的时刻与 CL20 和 TNT 分解完毕的时间几乎一致. 当冲击速度为 9 km·s⁻¹ 时, 在 NO_2 达到峰值后经历了一个平台期, 此过程表明, 系统内 NO_2 的产生与消耗经历了一个动态平衡的过程. 另外, 次级反应产物的出现时刻以及分布特征强烈地依赖于冲击速度.

为了研究团簇形成的动力学过程, Strachan 等^[31] 利用反应力场分子动力学在对不同密度 RDX 高温热解的研究过程中, 对单分子中 C 原

子数量与温度和密度的关系进行了分析. Zhang 等^[32] 在对不同密度下 HMX 和 TATB 高温热解的分子动力学模拟过程中对最大含碳团簇的摩尔质量以及团簇中的原子比进行了描述. 图 6(a) 为冲击起爆过程中最大摩尔质量含碳团簇 (MW of Maximum Carbon-Containing Clusters, MWM-CCC) 的分布情况. 结果显示最大摩尔质量含碳团簇的分布与系统压力以及反应情况紧密关联. 当冲击速度为 6, 7 km·s⁻¹ 时, 系统内没有发生或仅出现少量的分解反应, 冲击压缩作用使得部分 CL20 和 TNT 连接而形成大的团簇. 当冲击速度上升至 8 km·s⁻¹ 时, 随着系统内分解反应的进行, CL20 和 TNT 上 $-\text{NO}_2$ 键断裂后形成的基团在高压作用下聚合形成大的团簇的同时, 脱落原子或基团形成最

终产物。当速度为 9, 10 km·s⁻¹ 时, 形成的团簇不稳定, 并且会随着体积的膨胀和压力的下降而逐渐裂解成小的含碳基团以及最终的产物, 如 CO₂ 和 CO。

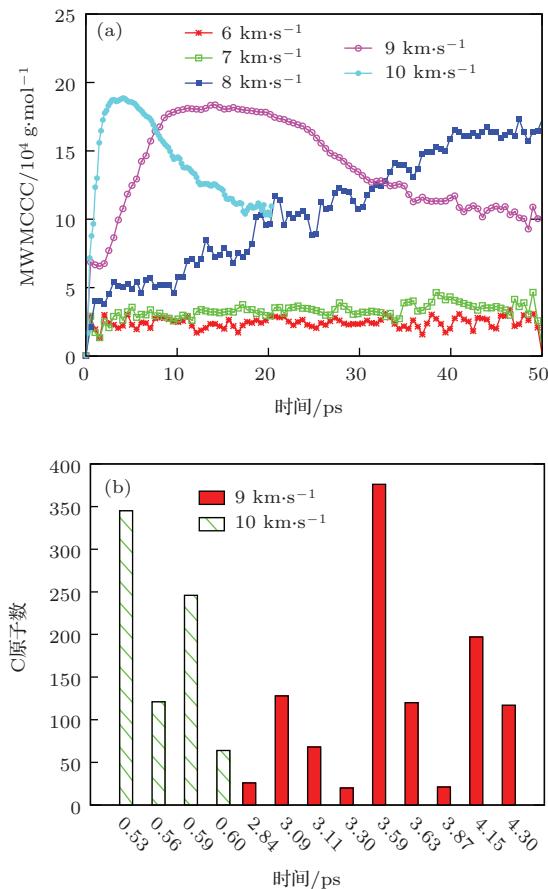


图 6 (网刊彩色) 最大含碳团簇摩尔质量分布演化及 C 原子识别统计

实验研究已经表明在富碳炸药的爆轰过程中会形成碳团簇, 并且其在爆轰波阵面内的形成机理以及对后方反应区的影响已经建立了相应的理论^[33–36]。图 6(b) 为冲击起爆过程中系统内 C 原子与冲击速度关系的分布统计情况。当冲击速度为 6, 7, 8 km·s⁻¹ 时, 在整个模拟过程中并未发现明显的碳原子分布, 当速度为 9, 10 km·s⁻¹ 时, 在冲击起爆前期系统内出现了大量的碳原

子, 并且当冲击速度为 9 km·s⁻¹ 时, 大量碳原子出现的时刻 (2.84 ps) 与冲击速度为 10 km·s⁻¹ 时 (0.53 ps) 相对滞后, 并且 9 km·s⁻¹ 时, 其出现的时间范围也更广 [2.84–4.30 ps], 而 10 km·s⁻¹ 时则是 [0.53–0.60 ps]。

3.4 冲击速度与粒子速度关系以及冲击起爆压力的计算

对于含能材料, 冲击起爆过程中, 冲击速度与波后粒子速度的关系式惟一的, 并且呈线性关系 $U_s = C_0 + S U_p$ 。其中, C_0 为零压力下材料声速, 参数 S 的范围为 1.0–1.6^[37]。图 7 为拟合得到的 CL20/TNT 冲击速度与粒子速度的关系 ($U_s = 1.34634 U_p + 4.45004$) 和实验得到的 TNT 冲击速度与粒子速度比较 ($U_s = 1.81877 U_p + 2.30241$)^[38]。

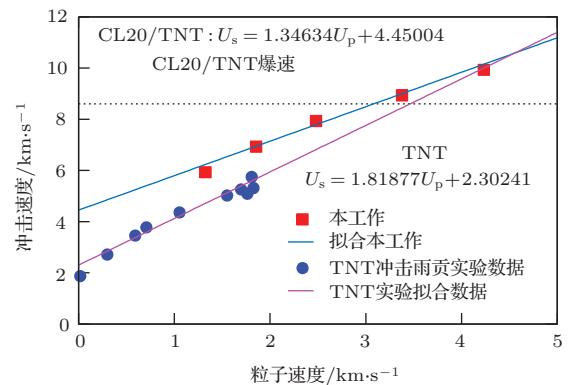


图 7 (网刊彩色) 冲击速度与粒子速度关系

对比图 3, 图 4, 图 5 可以发现, 当冲击速度为 6 km·s⁻¹ 时, 系统处于冲击压缩状态, 并没有发生起爆反应, 最小的激发化学反应的冲击速度为 7 km·s⁻¹。结合 Rankine-Hugoniot 关系可以通过 $P = U_s U_p \rho_0$ 计算 CL20/TNT 的冲击起爆压力, 其中 ρ_0 是材料初始密度 ($1.910 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), U_s 是激发材料化学反应的最小冲击速度; U_p 是与 U_s 对应的粒子速度 ($1.837 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$), 计算结果为 24.56 GPa。

表 1 MSST-MD 模拟 CL20/TNT/PETN 以及 HMX 冲击起爆参数的比较

	初始密度/g·cm ⁻³	方向	起爆压力/GPa	冲击速度/km·s ⁻¹	粒子速度/km·s ⁻¹
本文工作	1.910	$\langle 110 \rangle$	24.56	7	1.837
		$\langle 110 \rangle$	12.7	5	1.621
PETN ^[16]	1.570	$\langle 001 \rangle$	19.9	6	2.118
		$\langle 100 \rangle$	21.1	6	2.231
HMX ^[18]	1.906	$\langle 001 \rangle$	35.1	8	2.300

另外, 含能材料的起爆阈值压力不仅与冲击波速度有关, 还与冲击加载脉冲的持续时间有关。表1为CL20/TNT, PETN以及HMX冲击起爆压力, 冲击速度以及对应的粒子速度的比较。

3.5 冲击速度与波阵面状态的关系

爆轰雨贡纽曲线是不同强度的爆轰波传过后, 爆轰产物所达到的终点状态的连线。固态物质冲击波阵面的动态响应过程不仅强烈的依赖于冲击强度, 而且还和冲击引发材料的弹-塑性变化过程的时间尺度密切关联^[39]。此处按照Lane等^[40]对固相材料冲击压缩后的相空间图谱绘制了冲击速度与波阵面状态变化关系(图8)。对于较高的冲击波速度(9, 10 km·s⁻¹), 材料响应的状态为过驱爆轰。此种情况下, 材料中只有单一的塑性波在材料中传播。在冲击波阵面内, 几乎所有的热力学参数变化均非常陡峭。随着冲击强度的降低(7, 8 km·s⁻¹), 材料内的响应也出现变化, 首先进行弹性压缩, 随后进入塑性压缩阶段。当压力低于6 km·s⁻¹或者更低时, 冲击波阵面可能是完全的弹性波, 且没有明显的化学反应发生。

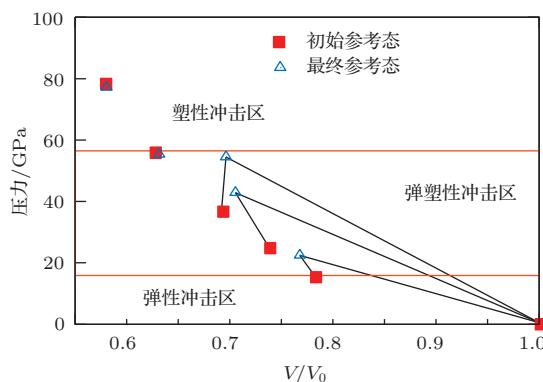


图8 (网刊彩色) 冲击速度与波阵面状态变化关系

Shan^[16]利用MSST技术将PETN冲击起爆过程主要分为三个阶段: 弹性—塑性形变过程; 初级化学反应; 次级化学反应。本文模拟结果显示, 当以相对较低的速度(6 km·s⁻¹或者更低)冲击压缩, CL20/TNT时, 冲击波阵面为完全弹性波, CL20和TNT不发生分解; 当冲击速度为7, 8 km·s⁻¹时, CL20/TNT冲击起爆过程主要分为: 弹性—塑性形变过程; 初级化学反应; 次级化学反应, 并且在形变过程中化学反应已经开始; 当冲击速度上升至9, 10 km·s⁻¹, 强冲击压缩作用使得

CL20/TNT直接进入塑性形变, 并且物理形变与化学反应同时进行。

4 结 论

本文利用ReaxFF分子动力学方法同时结合MSST技术模拟了CL20/TNT共晶含能材料冲击压缩过程中波阵面及后方反应区的物理、化学历程与冲击速度的关系。首先分析了不同冲击速度下波阵面及后方热力学参数随时间的演化关系。当冲击速度为6 km·s⁻¹, 或者更低时, 冲击波阵面为弹性波, 激发CL20/TNT共晶反应的最小冲击速度为7 km·s⁻¹, 对应的冲击起爆压力为24.56 GPa, 但此冲击起爆压力的计算并没有考虑冲击加载脉冲的持续时间。当冲击速度为8 km·s⁻¹时, 冲击压缩材料至~38 GPa, 接近CL20/TNT共晶的CJ压力(35 GPa)^[41], 并且通过产物识别分析显示, CL20/TNT共晶爆轰产物为N₂, CO₂, H₂O, CO以及大的含碳团簇。冲击速度大于9 km·s⁻¹, 材料内冲击响应情况为过驱爆轰, 强冲击压缩使得共晶含能材料直接阶跃至塑性变形阶段, 另外在强冲击压缩前期, CL20/TNT波阵面内发现大量的碳原子。

ReaxFF分子动力学已经在含能材料的高温热分解、冲击起爆、爆轰和推进剂燃烧等问题得到广泛应用。并且增加 E_{lg} 项的ReaxFF/lg势函数在预测含能材料状态方程方面较ReaxFF更加接近实验结果。但当前ReaxFF分子动力学方法对含能材料的高温热分解、冲击起爆、爆轰的模拟均与实验加载条件有着一定的差异, 并且当前针对含能材料的势函数仅包含有限的C, H, O, N, Si等元素, 因此未来需要不断完备LAMMPS以及ReaxFF势函数以揭示极端条件下含能材料响应的微观细节。限于篇幅, TNT单晶与CL20/TNT冲击起爆的比较性分析将在后续工作中介绍。

参考文献

- [1] Zumbrun K 2011 *Arch. Rational Mech. Anal.* **200** 141
- [2] Bolton O, Matzger J A 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 8960
- [3] Yang Z W, Li H Z, Zhou X Q, Zhang C Y, Huang H, Li J S, Nie F D 2012 *Cryst. Growth Des.* **12** 5155
- [4] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, Matzger A J 2012 *Cryst. Growth Des.* **12** 4311

- [5] Wei C X, Huang H, Duan X H, Pei C H 2011 *Propellants Explos. Pyrotech.* **36** 416
- [6] Landenberger K B, Matzger A J 2010 *Crystal Growth & Design* **10** 5341
- [7] Liu H, Li Q K, He Y H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 208202 (in Chinese) [刘海, 李启楷, 何远航 2013 物理学报 **62** 208202]
- [8] Maillet J B, Mareschal M, Soulard L, Ravelo R, Lomdahl P S, Germann T C, Holian B L 2001 *Phys. Rev. E* **63** 016121
- [9] Heim A J, Jensen N G, Kober E M, Germann T C 2008 *Phys. Rev. E* **78** 046710
- [10] Reed E J, Fried L E, Joannopoulos J D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 235503
- [11] Reed E J, Fried L E, Manaa M R, Joannopoulos J D 2005 *Chemistry at Extreme Conditions* (New York: Elsevier) p297
- [12] Reed E J, Fried L E, Henshaw W D, Tarver C M 2006 *Phys. Rev. E* **74** 056706
- [13] Reed E J, Maiti A, Fried L E 2010 *Phys. Rev. E* **81** 016607
- [14] Manaa M, Reed E J, Fried L E, Galli G, Gygi F 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10146
- [15] Reed E J, Manaa M R, Fried L E, Glaesemann K R, Joannopoulos J D 2008 *Nat. Phys.* **4** 72
- [16] Shan T R, Wixom R R, Mattsson A E, Thompson A P 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 928
- [17] Ge N N, Wei Y K, Ji G F, Chen X R, Zhao F, Wei D Q 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 13696
- [18] Wen Y S, Xue X G, Zhou X Q, Guo F, Long X P, Zhou Y, Li H Z, Zhang C Y 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 24368
- [19] Manaa M R, Reed E J, Fried L E, Goldman N 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 5483
- [20] Mundy C J, Curioni A, Goldman N, Kuo I F W, Reed E J, Fried L E, Ianuzzi M 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 184701
- [21] Goldman N, Fried L E, Mundy C J, Kuo I F W, Curioni A, Reed E J 2007 *AIP Conf. Proc.* **955** 443
- [22] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, Goddard III W A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [23] Brenner D W 1990 *Physical Review B* **42** 9458
- [24] Liu L C, Liu Y, Zybin S V, Sun H, Goddard III W A 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 11016
- [25] 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]
- [26] Guo F, Zhang H, Hu H Q, Cheng X L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 046501
- [27] Bolton O, Matzger A J 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 8960
- [28] Plimpton S J 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [29] Aktulga H M, Fogarty J C, Pandit S A, Grama A Y 2012 *Parallel Comput.* **38** 245
- [30] Cohen R, Zeiri Y, Wurzberg E, Kosloff R 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 11074
- [31] Strachan A, Kober E W, van Duin A C T, Oxgaard J, Goddard W A 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 054502
- [32] Zhang L Z, Zybin S V, van Duin A C T, Dasgupta S, Goddard W A 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 10619
- [33] Viecelli J A, Ree F H 2000 *Journal of Applied Physics* **88** 683
- [34] Viecelli J A, Glosli J N 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 11352
- [35] Vasil'ev A A, Pinaev A V 2008 *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **44** 317
- [36] Chevrot G, Sollier A, Pineau N 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 084506
- [37] Rice M H, McQueen R G, Walsh J M 1958 *Solid State Phys.* **6** 1
- [38] Marsh S P 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley-Los Angeles-London: University of California Press) p648
- [39] Smith A L, Allen A, Belak J, Boehly T, Hauer A, B. Holian B, Kalantar D, Kyrala G, Lee R W, Lomdahl P, Meyers M A, Paisley D, Pollaine S, Remington B, Swift D C, Weber S, Wark J S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2349
- [40] Lane J M D, Marder M P 2006 arXiv preprint cond-mat/0607335
- [41] Yang Z W, Huang H, Li H Z, Zhou X Q, Li J S, Nie F D 2012 *Chinese Journal of Energetic Materials* **20** 256 (in Chinese) [杨宗伟, 黄辉, 李洪珍, 周小清, 李金山, 聂福德 2012 含能材料 **20** 256]

Molecular dynamics simulations of shock initiation of hexanitrohexaazaisowurtzitane/trinitrotoluene cocrystal

Liu Hai¹⁾ Li Qi-Kai²⁾ He Yuan-Hang¹⁾†

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 9 June 2014; revised manuscript received 29 August 2014)

Abstract

Multiscale shock technique (MSST) has been shown to accurately reproduce the thermodynamic and chemical reaction paths throughout the shock wave fronts and reaction zone of shock initiation of energetic materials. A 1:1 cocrystal of hexanitrohexaazaisowurtzitane/trinitrotoluene (CL20/TNT) is shocked along the <110> orientations under the conditions of shock velocities lying in the range $6\text{--}10\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ in ReaxFF molecular dynamics simulations. Products recognition analysis leads to reactions occurring with shock velocities of $7\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ or stronger, and the shock initiation pressure is 24.56 GPa obtained from the conservation of Rankine-Hugoniot relation. Comparisons of the relationships are carried out between shock velocity and particle velocity, shock velocities and elastic-plastic transition. During shock initiation with the shock velocities lying in the range $7\text{--}8\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, the shocked systems correspond to an elastic-plastic deformation, primary chemical reactions, and secondary chemical reactions. And the elastic-plastic transition coincides with the chemical reaction at higher shock velocity ($\geq 9\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$), the cocrystal material response is over-driven, and all the thermodynamic properties show steep gradients, the compressed material by the shock wave steps into the plastic region, and a large number of carbon atoms appear in the early stage of over-driven shock initiation.

Keywords: multiscale shock technique, ReaxFF molecular dynamics, shock initiation, cocrystal

PACS: 82.40.Fp, 02.70.Ns, 62.50.+p

DOI: [10.7498/aps.64.018201](https://doi.org/10.7498/aps.64.018201)

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