

冲击加载下环三亚甲基三硝胺的初始动态响应及反应机理

彭亚晶 孙爽 刘伟娜 刘宇辉

Initial dynamic response and reaction mechanism of cyclotrimethylenetrinitramine under shock loading

Peng Ya-Jing Sun Shuang Liu Wei-Na Liu Yu-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 158202 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201279

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201279>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于机器学习构建的环三亚甲基三硝胺晶体势

Energetic potential of hexogen constructed by machine learning

物理学报. 2020, 69(23): 238702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200690>

基于分子动力学的石墨炔纳米带空位缺陷的导热特性

Based on the molecular dynamics characteristic research of heat conduction of graphyne nanoribbons with vacancy defects

物理学报. 2017, 66(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.136801>

单晶Ce冲击相变的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of shock-induced isostructural phase transition in single crystal Ce

物理学报. 2020, 69(11): 116202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200323>

钨空位捕获氢及其解离过程的分子动力学

Molecular dynamics study of trapping and detrapping process of hydrogen in tungsten vacancy

物理学报. 2019, 68(24): 240201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190701>

斜波压缩下RDX单晶的动力学特性

Dynamic behaviors of RDX single crystal under ramp compression

物理学报. 2020, 69(17): 176101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200318>

液相硝基甲烷分子振动特性的相干反斯托克斯拉曼散射光谱

Coherent anti-Stokes Raman scattering spectrum of vibrational properties of liquid nitromethane molecules

物理学报. 2018, 67(2): 024208 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171828>

冲击加载下环三亚甲基三硝胺的初始 动态响应及反应机理*

彭亚晶[†] 孙爽 刘伟娜 刘宇辉

(渤海大学物理科学与技术学院, 锦州 121000)

(2020年8月6日收到; 2021年3月30日收到修改稿)

当前, 对暴露于极端环境中的含能材料的相对安全性的关注日益增加. 理解含能材料在冲击加载下的初始分解机理是探索新型高能敏感材料的基础. 本文利用多尺度冲击技术 (multi-scale shock technique, MSST) 结合反应力场 (ReaxFF) 分子动力学的方法研究冲击加载下环三亚甲基三硝胺 (RDX) 的完美晶体和分子空位晶体的初始动态响应及反应机理, 计算了可能参与反应的原子间径向分布函数, 分析了不同冲击速度及分子空位缺陷对冲击加载过程的影响. 结果表明: 在冲击加载下, 完美 RDX 晶体和空位 RDX 晶体的初始分解方式均为首先发生 N—NO₂ 键断裂, 随后是 C—N 键的断裂. 此外, 还可能会出现 C—H 键断裂, 并有氢转移到硝基中的氧原子上形成 HONO. 随着冲击速度的增加, 两种 RDX 晶体的化学键断裂数目增多, 反应更强烈. 分子空位缺陷的存在增强了 N—NO₂ 的反应活性, 使其更易发生断裂, 进而加速空位 RDX 晶体的初始反应.

关键词: 含能材料, 多尺度冲击, 分子动力学, 空位缺陷, 径向分布函数

PACS: 82.40.Fp, 82.30.Lp, 47.11.Mn, 61.72.-y

DOI: 10.7498/aps.70.20201279

1 引言

环三亚甲基三硝胺 (RDX) 是一种高性能的含能化合物, 广泛应用于多种聚合物键合炸药 (PBXs) 和推进剂配方中^[1]. 由于晶体生长过程中的各种不利条件, 通常会在晶体内部形成一些缺陷, 包括空位、杂质和位错等, 这对其初始反应性能有一定的影响^[2-4]. 当含能材料中含有大量缺陷时, 对外界热或冲击的感度将显著下降^[5]. Wang 等^[6] 和 Kuklja 等^[7] 运用第一性原理的方法对含空位和位错缺陷的 RDX 晶体的电子结构性质进行了研究, 结果表明空位缺陷的存在会导致晶体光学带隙变窄, 并降低了其绝缘体相态向金属相态转变的临界压力. 我

们先前的工作对含有分子空位的 RDX 晶体的几何结构、电子结构及振动特性进行了详细地分析, 表明了分子空位缺陷的存在使体系能带隙变小, 并使缺陷附近的分子结构松弛, 电荷分布增多, 反应活性增强^[8]. Chakraborty 等^[9] 利用密度泛函理论计算了 HMX 和 RDX 含能材料的分解途径, 表明了 N—NO₂ 消去和氢转移形成 HONO 的能垒较低 (约 39 kcal/mol); Ge 等^[10,11] 利用多尺度冲击技术 (MSST) 对凝聚相 β -HMX 和 RDX 进行分子动力学模拟, 给出 N—NO₂ 键的解离和 C—N 键断裂是 RDX 的主要分解途径, 并指出单一 RDX 分子在 11 km/s 速度冲击下, 主要产物包括 NO₂, NO, N₂O, CO 和 N₂. 郑朝阳和赵纪军^[12] 利用第一性原理分子动力学方法研究了 RDX 的热解初始反应

* 辽宁省高等学校创新人才支持计划 (批准号: LR2019004)、辽宁省自然科学基金 (批准号: 20180550510)、辽宁省教育厅青年项目 (批准号: LQ2019011, LQ2017007) 和辽宁省普通高等学校校际合作项目 (批准号: XJXM2020005) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: pengyajing@126.com

机制, 表明了分解方式主要包括质子转移、C—N 键断裂和 N—NO₂ 键断裂等方式, 并提出冲击加载可能带来 C—H 键断裂的反应机制. 然而, 在冲击加载下, 含空位的 RDX 晶体内部微观结构如何变化? 反应机理怎样? 还没有被澄清. 由于晶体内部微观现象较难通过实验分辨, 因此, 第一性原理和分子动力学方法被广泛地应用来研究含能材料的微观动态过程^[13–16].

本文主要利用基于 ReaxFF (reactive force field) 的分子动力学方法结合多尺度冲击技术 (MSST) 研究冲击加载下 RDX 的完美晶体和分子空位晶体的初始动态响应特性, 进而预测两种 RDX 晶体可能的初始反应机制, 为提高含能材料的安全性能提供必要的微观信息.

2 模型构建与计算方法

ReaxFF 是一种以第一性原理为基础的反应力场^[17–22], 它能够较好地模拟含能材料在热或冲击作用下的化学反应过程. ReaxFF 的参数是用量子力学计算或实验获得的, 具有量子力学的准确性^[19,20]. 因此, 对于较小的模拟尺度, ReaxFF 分子动力学仍然能够给出较好的模拟结果^[22]. 使用 Material Studio 建立完美 RDX 超胞 ($2 \times 1 \times 1$) 和含有 1 个分子空位的超胞, 如图 1(a) 和图 1(b) 所示. *A*, *B* 和 *C* 代表 3 个晶格方向. 采用了密度泛函理论中的广义梯度近似方法及 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函^[23], 对 RDX 完美超晶胞以及分子空位超晶胞进行几何结构优化. 由于 RDX 超晶胞的原子数较多, 计算量较大, 所以选取了 Gamma-point, 即 $k = 1 \times 1 \times 1$. 优化完美 RDX 超胞的晶格参数为 $a = 26.731756 \text{ \AA}$, $b = 11.500793 \text{ \AA}$, $c = 10.786047 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 与文献^[24]报道的数据基本相符. 在未加载冲击波情况下, 采用 NVE 系踪并结合 Berendsen 控温方式模拟 RDX 平衡过程 1 ps 得到稳定的 RDX 晶体结构, 并以此作为冲击加载的初始结构, 初始温度为 300 K, 初始压力设为 1 个大气压, 沿晶体 *A* 方向进行多尺度冲击压缩模拟. 时间步长为 0.01 fs, 原子截断半径取 1.5 \AA . 分析了冲击速度为 10, 11 和 13 km/s 的冲击波作用下完美 RDX 晶体和空位晶体的微观动态过程, 计算可能参与反应的原子间的径向分布函数, 揭示两种晶体结构的可能的初始反应机制.

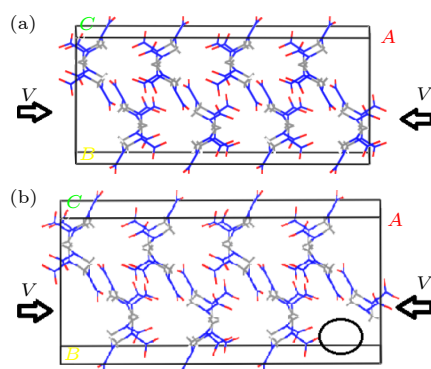


图 1 构建的完美 RDX 超胞 ($2 \times 1 \times 1$) (a) 和含 1 个分子空位的 RDX 超胞 (b), 红、蓝、灰、白分别表示氧、氮、碳和氢原子

Fig. 1. Constructed perfect RDX supercell ($2 \times 1 \times 1$) (a) and RDX supercell with a molecular vacancy (b). Red, blue, gray and white represent oxygen, nitrogen, carbon, and hydrogen atom, respectively.

3 结果与讨论

3.1 晶体内部结构的动态变化

图 2(a) 和图 2(b) 分别为完美 RDX 晶胞和空位晶胞在冲击速度为 11 km/s 的冲击波作用下的动态变化过程. 可见, 随着冲击波作用时间的增加, 晶胞在 *A* 方向上逐渐被压缩, 尺寸减小. 晶体中的分子逐渐从有序排列到无序状态. 从图 2(b) 可见, 在冲击作用下, 空位附近的分子发生较大移动, 并逐渐填充到空位部分. 图 3(a) 和图 3(b) 分别为 10 km/s 和 11 km/s 冲击速度加载下 RDX 完美晶

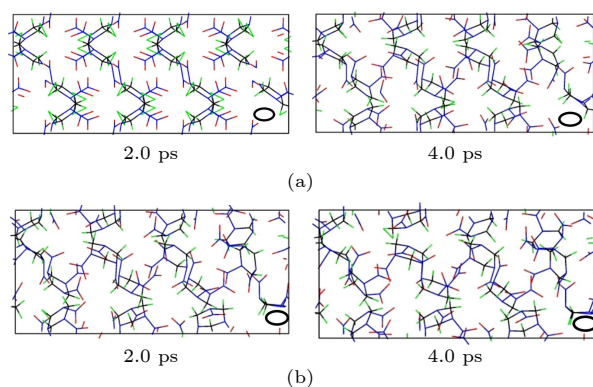


图 2 冲击速度为 11 km/s 加载下, 完美 RDX 超胞 (a) 和空位 RDX 超胞 (b) 在不同时刻的体系结构, 图中红色代表氧原子、黑色代表碳原子、蓝色代表氮原子、绿色代表氢原子

Fig. 2. System structure of perfect RDX supercell (a) and RDX supercell with a molecular vacancy (b) at different time under shock velocity of 11 km/s. The red for oxygen, the black for carbon, the blue for nitrogen and the green for hydrogen.

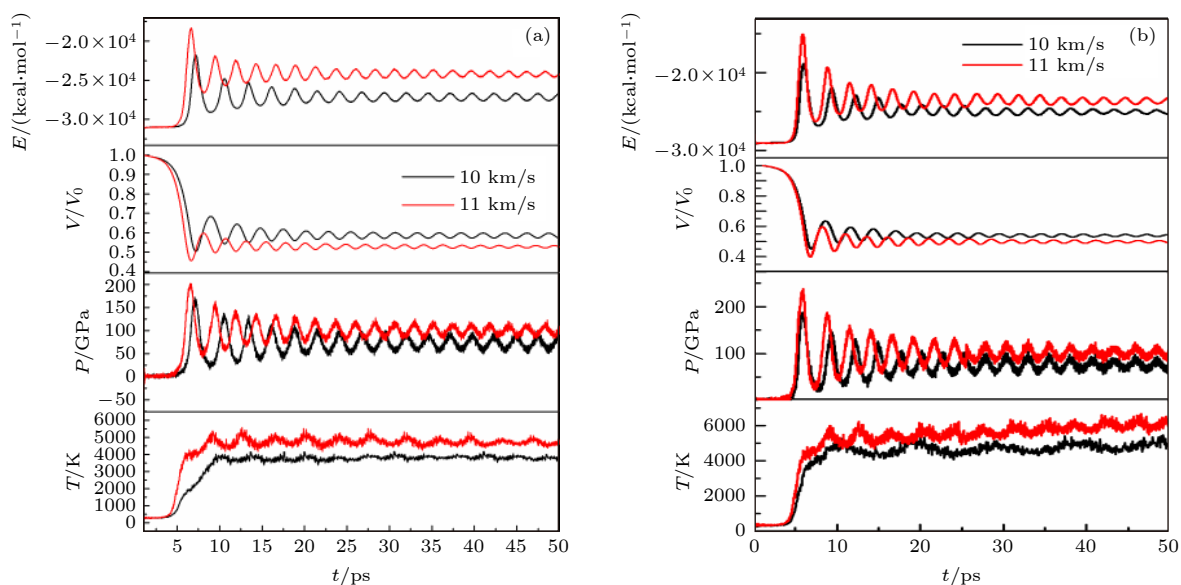


图 3 冲击加载下, RDX 完美超胞 (a) 和含 1 个分子空位超胞 (b) 的总能量、体积比、压强和温度随时间的变化

Fig. 3. Changes of total energy, volume ratio, pressure and temperature vs. time for RDX perfect supercell (a) and RDX supercell with a molecular vacancy (b) under shock loading.

胞和空位晶胞的内能、体积比、压力和温度随时间的变化情况. 显然, 随着时间的增加, 两种情况下体系的热力学参数逐渐趋于稳定. 反应温度均稳定在 5000 K 左右, 压强大约维持在 70 GPa 左右, 冲击速度越大, 体积比减小的越快. 这些与文献 [25,26] 报道基本符合. 此外, 图 4 给出了冲击波加载条件

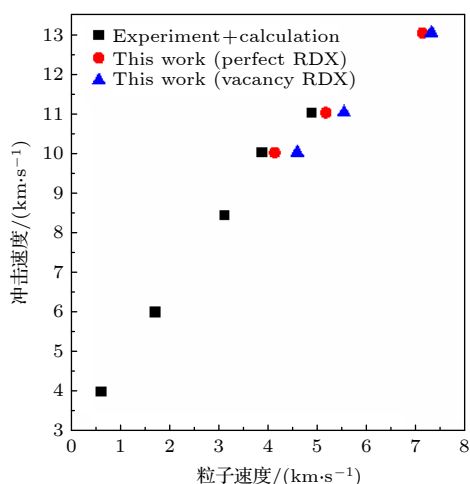


图 4 RDX 冲击速度与粒子速度对应关系, 其中, 黑色方形数据为起爆前 (冲击速度低于 8.6 km/s) 实验数据和起爆后的理论计算数据 [27,28], 红色圆形和蓝色三角形数据为本计算的完美晶体和空位晶体的相应数据

Fig. 4. Shock velocity vs. particle velocity for RDX. Here, the black square data are the experimental data before detonation (below 8.6 km/s in shock velocity) and the theoretical calculation data after detonation [27,28], and the red circle and blue triangle data are respectively that of the perfect crystal and the vacancy crystal in this calculation.

下的冲击速度和粒子速度关系与先前实验和理论数据的比较 [27,28]. 可见, 完美晶体的冲击速度-粒子速度关系与目前实验和理论数据符合较好. 空位晶体的粒子速度比完美晶体的稍高, 但相差不多, 表明了计算结果的有效性.

为了明确冲击过程中 RDX 分子结构的具体变化情况, 分别给出了冲击速度为 11 km/s 作用下完美晶胞和分子空位晶胞在不同时刻的分子结构的情况, 如图 5 和图 6 所示. 从图 5(a) 可见, 在 1.015 ps 时刻, 完美 RDX 晶体中的 N-NO₂ 键发生了断裂, 而在 1.125 ps 时刻, C-N 键发生了断裂 (如图 5(b) 所示). 这表明, 在冲击加载下, 完美 RDX 晶体中 N-NO₂ 键首先发生断裂, 随后 C-N 键发生断裂. 从图 6(a) 可以看出, 含分子空位缺陷的 RDX 晶体中 N-NO₂ 键断裂时刻为 1.010 ps, 而 C-N 键断裂时刻为 1.043 ps (如图 6(b)). 显然, 空位晶体中断键时间要比完美晶体中的断键稍早. 这表明了分子空位缺陷的存在使含能材料对冲击加载更敏感, 更容易发生化学反应. 这与目前文献 [4, 5, 8] 报道的结果是一致的.

3.2 冲击加载下完美 RDX 晶体的初始反应分析

从 RDX 分子本身结构和可能产生的产物碎片结构入手 [11,15,16,29,30], 计算可能发生反应的原子间的径向分布函数, 如 N-N, C-N, C-H, H-O 等.

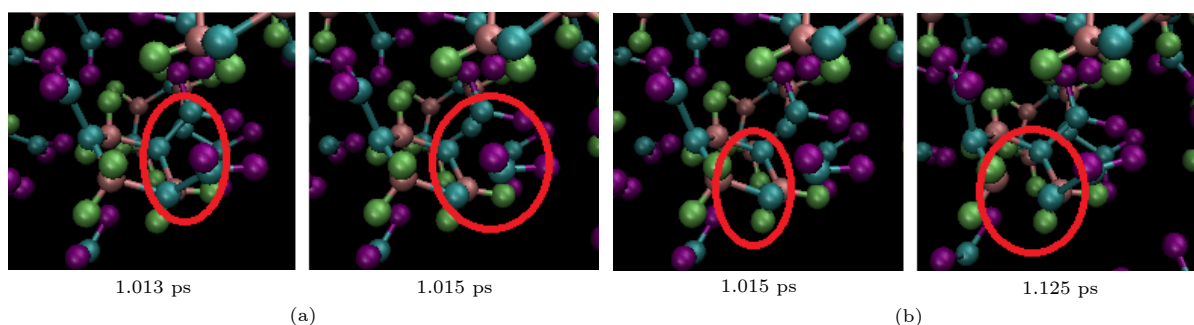


图 5 在冲击速度为 11 km/s 作用下, RDX 完美晶胞中 N—NO₂ 键随时间演化情况 (a) 和 C—N 键随时间演化情况 (b), 其中蓝绿色代表氮、紫色代表氧、绿色代表氢、橘红色代表碳

Fig. 5. Evolution of N—NO₂ bonds with time (a) and that of C—N bonds with time (b) in RDX perfect cell under shock velocity of 11 km/s. The blue-green represents nitrogen atom, the purple represents oxygen atom, the green represents hydrogen atom and the tangerine represents carbon atom.

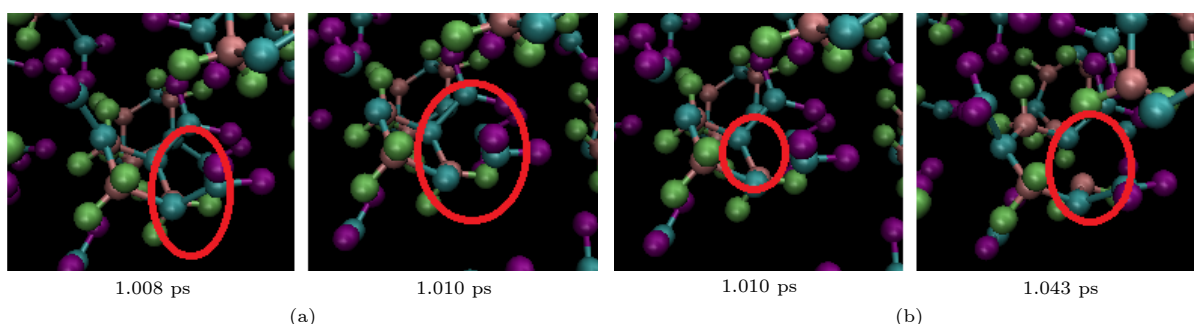


图 6 在冲击速度为 11 km/s 作用下, 含分子空位的 RDX 晶胞中 N—NO₂ 键随时间的演化情况 (a) 和 C—N 键随时间的演化情况 (b), 其中蓝绿色代表氮、紫色代表氧、绿色代表氢、橘红色代表碳

Fig. 6. Evolution of N—NO₂ bonds with time (a) and that of C—N bonds with time (b) in RDX cell with a molecular vacancy under shock velocity of 11 km/s. The blue-green represents nitrogen atom, the purple represents oxygen atom, the green represents hydrogen atom and the tangerine represents carbon atom.

图 7 为计算获得的完美 RDX 晶胞在 10, 11 和 13 km/s 冲击速度作用下, 主要原子间径向分布函数情况. 为了分析原子间可能的成键概率情况, 考虑了径向分布函数相关峰的展宽效应, 即对几个主峰所包围的面积进行了计算, 结果见表 1. 可见, 在不同冲击速度下, 由于径向分布函数的峰宽变化较小, 其所包围的面积基本由峰值决定, 峰值高的所包围的面积较大, 代表了该处原子成键数量较多. 从图 7(a) 可以看出, 对于氮氮原子, 当冲击速度为 10 km/s 时, 在径向半径为 1.55 Å 附近, 其径向分布函数 $g_{N-N}(r)$ 出现最大峰值. 该径向长度符合 RDX 晶体中的 N—NO₂ 键的成键范围, 表明该状态下, 氮-氮原子主要以 N—NO₂ 形式存在. 随着冲击速度的增加, 1.55 Å 附近径向分布函数的峰值逐渐降低, 而表征氮-氮三键的 1.18 Å 附近径向分布函数的峰值逐渐升高. 这表明在冲击加载下, RDX 中的 N—NO₂ 键将发生部分断裂, 形成产物氮气, 并随着冲击速度的增加而断裂程度增大, 最

终形成氮气的量也增多; 从图 7(b) 可见, 在 1.45 Å 附近, 碳-氮原子间的径向分布函数 $g_{C-N}(r)$ 出现峰值, 该距离属于 RDX 环链中 C—N 键的成键范围. 随着冲击速度的增加, $g_{C-N}(r)$ 峰值下降, 表明了 C—N 键将发生部分分解. 这些与对晶体中微观结构的观察结果是一致的. 从图 7(c) 可见, 在 1.04 Å 附近碳氢原子间的径向分布函数 $g_{C-H}(r)$ 具有最高峰, 表明了 C 和 H 原子多数以环链上的 C—H 键存在. 随着冲击速度的增加, 该位置径向分布函数峰值降低, 表明了随着冲击速度的增大, C—H 键可能会发生形变或断裂致使部分碳氢原子间距离改变. 从图 7(d) 可以看出, 当冲击速度为 10 km/s 时, 氢-氧原子的径向分布函数 $g_{H-O}(r)$ 的峰值在 2.45 Å 附近, 该位置为 RDX 晶体中分子间的 H 和 O 原子距离范围. 而 HONO 和 H₂O 中 H—O 键的合理范围均为 1.00 Å 左右. 这表明该状态下 RDX 晶体中基本未发生 C—H 键断裂, 即未出现 H 原子转移到硝基中的氧原子上形成 HONO 的情况. 当

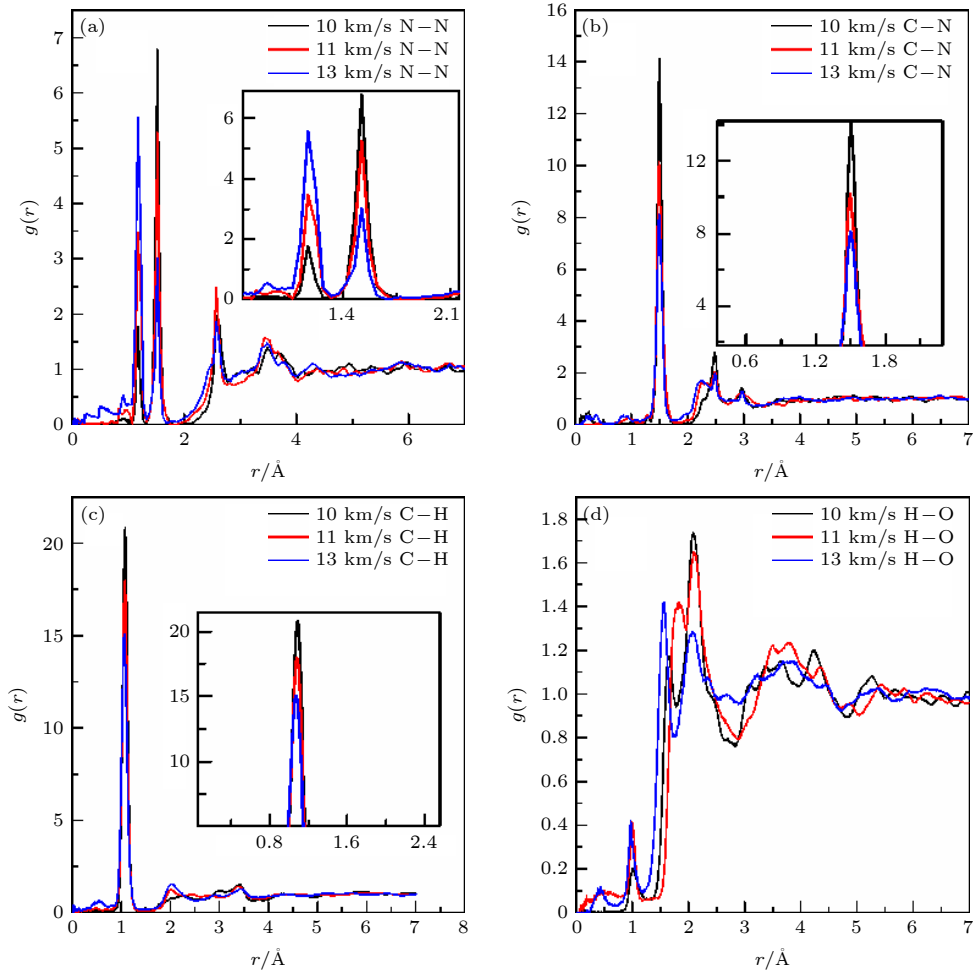


图 7 完美 RDX 晶体在冲击速度为 10, 11 和 13 km/s 作用下 N-N (a), C-N (b), C-H (c) 和 H-O (d) 原子间的径向分布函数
 Fig. 7. Radial distribution function between atoms N-N (a), C-N bond (b), C-H bond (c), H-O bond (d) in the perfect RDX crystal at shock velocity of 10, 11 and 13 km/s.

表 1 完美晶体中原子间的径向分布函数相关峰所包围的面积

Table 1. Area enclosed by a certain peak of inter-atoms radial distribution function in the perfect crystal.

Shock velocity/(km·s ⁻¹)	N-N		C-N	C-H	H-O	
	$r = 1.18 \text{ \AA}$	$r = 1.55 \text{ \AA}$	$r = 1.45 \text{ \AA}$	$r = 1.04 \text{ \AA}$	$r = 1.00 \text{ \AA}$	$r = 2.45 \text{ \AA}$
10	0.1399	0.6488	1.3807	2.6913	0.0156	0.3824
11	0.3406	0.5048	1.2285	2.4445	0.0364	0.2695
13	0.5710	0.2831	1.1063	2.1975	0.0403	0.2616

冲击速度由 10 km/s 增大到 13 km/s 时, 2.45 Å 附近的 $g_{\text{H-O}}(r)$ 的峰值降低, 而 1.52 Å 附近的径向分布函数峰值明显增大, 这表明了随着冲击速度的增大, 分子间 H 和 O 形成了分子间氢键, 并可能会有较少部分 C-H 键断裂, 使 H 原子转移到硝基的 O 原子上形成 HONO, 进而使 H-ONO 键的数量增多 [22,25,31,32]. 因此, 对于完美 RDX 晶体, 在冲击加载下, 随着冲击速度的增加, 表征 N-NO₂ 键、

C-N 键和 C-H 键的原子间径向分布函数峰值均降低, 而分子间的 H 和 O 的距离先减小形成氢键, 之后在氢键作用下会有部分 C-H 键断裂形成 H-ONO. 表明了 RDX 可能的初始分解反应为 N-NO₂ 断裂或 C-N 键断裂. 当冲击速度增大到一定值时 (如 13 km/s), 会在 H 和 O 之间形成分子间氢键, 并有部分 C-H 键断裂, 进而 H 转移到硝基上形成 HONO.

3.3 冲击加载下含 1 个分子空位的 RDX 晶体的初始反应分析

图 8(a)–(d) 为含 1 个分子空位的 RDX 晶胞在冲击速度 10, 11 和 13 km/s 作用下的 N–N, C–N, C–H 和 H–O 原子间的径向分布函数. 表 2 为计算获得的主要径向分布函数峰所包围的面积. 显然, 对于主要位置的 N–N, C–N, C–H 和 H–O 原子之间成键数量基本还是受峰值影响较大, 但对 13 km/s 冲击速度情况, 在 2.45 Å 附近的 H–O 原子的径向分布函数面积比 11 km/s 的略大一些, 这可能是统计误差所致. 从图 8(a) 可见, N–N 原子间的径向分布函数 $g_{N-N}(r)$ 的最高峰仍然出现在 1.55 Å 附近, 随着冲击速度的增加, 该处峰值逐渐降低, 而 1.55 Å 附近峰值逐渐升高. 表明了冲击加载下, 空位 RDX 晶体中也将发生 N–NO₂ 键断

裂, 并且随着冲击速度的增加, N–NO₂ 断裂数量增加, 而最终形成的氮气数量也增多. 从图 8(b) 和图 8(c) 可看出, RDX 中的 C–N 和 C–H 原子间的径向分布函数峰值也随着冲击速度的增加而逐渐降低, 表明了冲击加载下, 空位 RDX 也可能发生 C–N 键和 C–H 键断裂. 图 8(d) 表明, 随着冲击速度的增加, 2.45 Å 附近的氢-氧原子间径向分布函数 $g_{H-O}(r)$ 峰值同样也有所减小, 而在 1.52 Å 附近的峰值明显升高. 这说明随着冲击速度的增加, RDX 空位晶体受压缩程度逐渐增大, 使分子间 H 和 O 更多地以分子间氢键形式存在, 并可能引发 C–H 键断裂, 使氢原子转移到 NO₂ 的氧原子上形成 HONO. 因此, 对于含 1 个分子空位的 RDX 晶体, 其初始分解方式基本与完美 RDX 分解方式相同, 即可能发生 N–NO₂ 键断裂、C–N 键断裂和 C–H 键断裂, 并且 H 会转移到硝基中的 O 原子上.

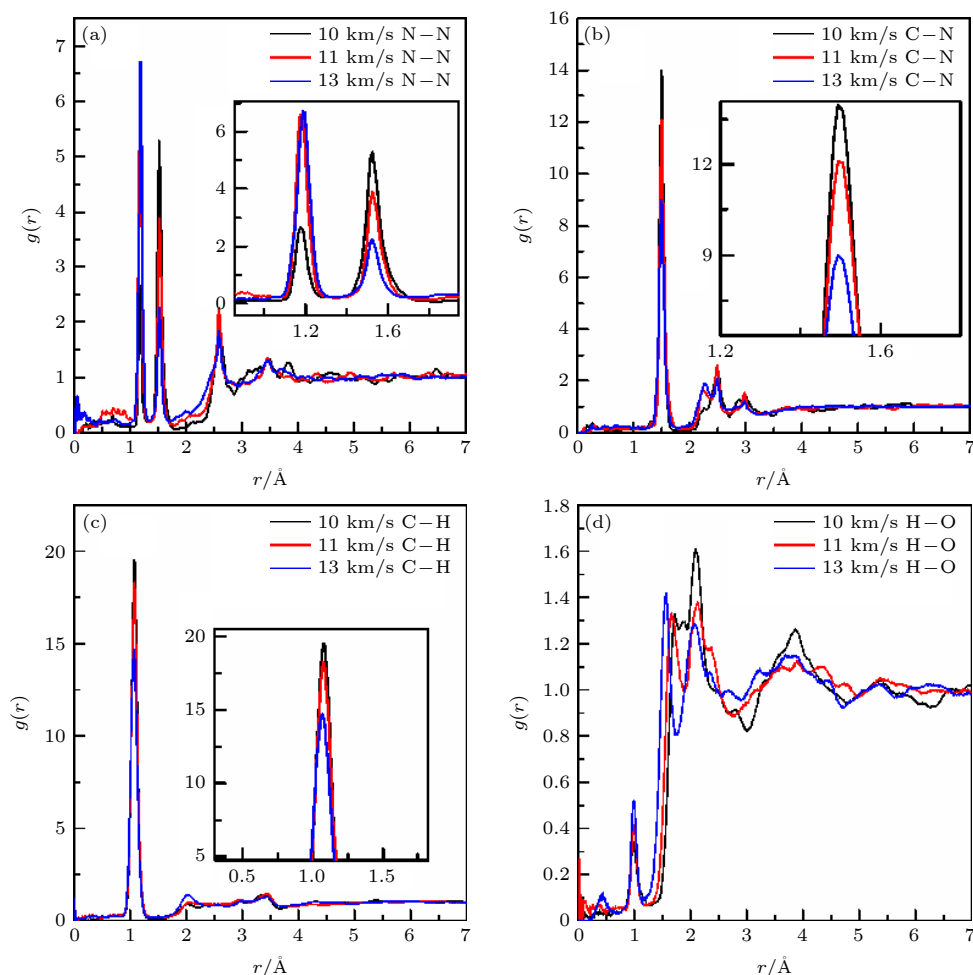


图 8 含 1 个分子空位 RDX 超胞在冲击速度为 10, 11 和 13 km/s 作用下原子间 (N–N (a), C–N (b), C–H (c) 和 H–O (d)) 的径向分布函数

Fig. 8. Radial distribution between atoms (N–N (a), C–N (b), C–H (c), H–O (d)) of the vacancy RDX supercell at 10, 11 and 13 km/s.

表 2 空位晶体中原子间的径向分布函数峰所包围的面积

Table 2. Area enclosed by a certain peak of inter-atoms radial distribution function in the vacancy crystal.

Shock velocity/(km·s ⁻¹)	N—N		C—N	C—H	H—O	
	$r = 1.18 \text{ \AA}$	$r = 1.55 \text{ \AA}$	$r = 1.45 \text{ \AA}$	$r = 1.04 \text{ \AA}$	$r = 1.00 \text{ \AA}$	$r = 2.15 \text{ \AA}$
10	0.1631	0.7238	1.3794	2.5649	0.0342	0.2328
11	0.4722	0.4398	1.3427	2.5349	0.0372	0.2268
13	0.5619	0.3095	1.0985	2.1741	0.0477	0.2316

3.4 冲击加载下分子空位缺陷对 RDX 初始反应的影响

为了明确分子空位缺陷对 RDX 晶体分解的影响, 图 9(a)—(d) 给出了完美 RDX 晶体和空位 RDX 晶体在 11 km/s 冲击速度下主要原子间的径向分布函数. 表 3 为计算的主峰所包围的面积. 可见, 此关系仍为峰值越高面积越大. 在相同冲击速度作用下, 空位晶体中表征 N—NO₂ 键的氮-氮原

子径向分布函数 (1.55 Å) 峰值减小, 而表征氮-氮三键的 1.18 Å 位置处的径向分布函数的峰值增大, 表明了 N—NO₂ 键断裂程度增大, 而形成产物氮气的数量增多. 可见, 分子空位的存在增加了 N—NO₂ 键的活性, 促进了其断键反应. C—N 和 C—H 原子间的径向分布函数的峰值均与完美晶体的峰值相差不多. 对于氢氧原子, 空位晶体在 2.15 Å 和 1.52 Å 附近的径向分布函数峰值要比相应完美晶体的径向分布函数峰值低, 而在 1.00 Å 附近, 空位晶体

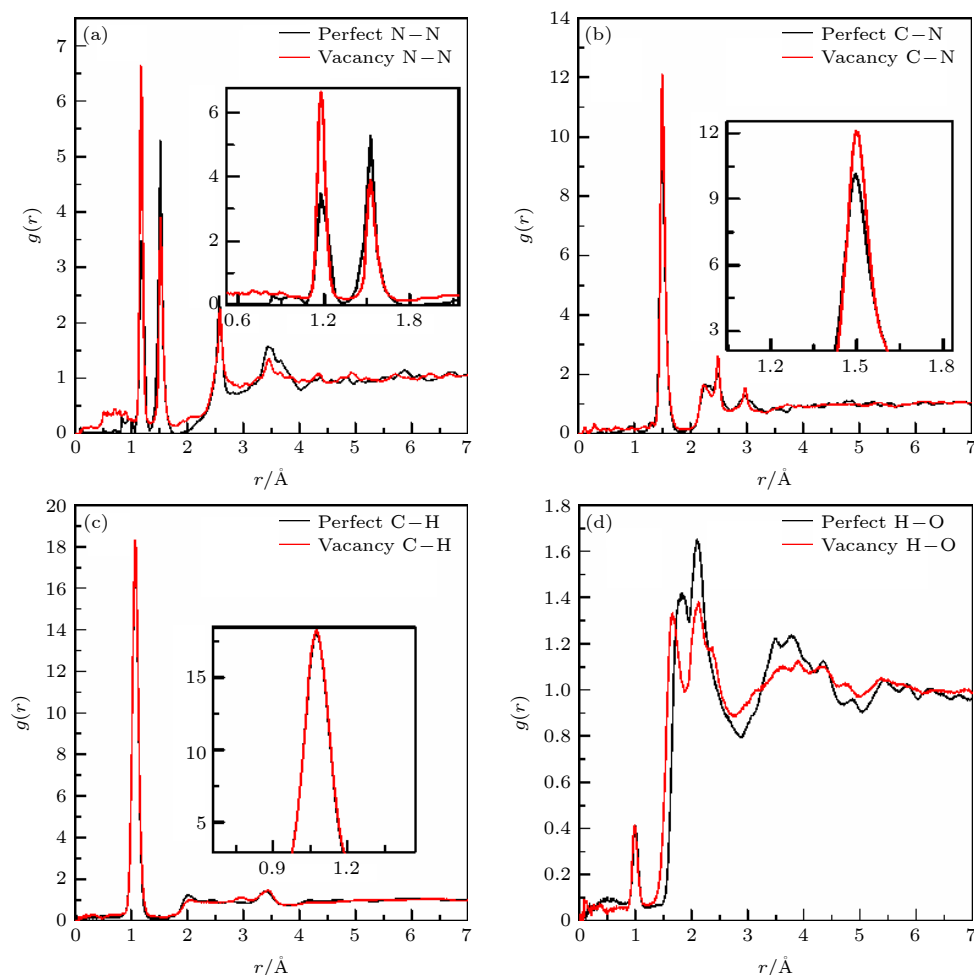


图 9 完美 RDX 晶体和空位 RDX 晶体在冲击速度 11 km/s 作用下原子间 (N—N (a), C—N (b), C—H (c) 和 H—O (d)) 的径向分布函数

Fig. 9. Radial distribution function between atoms (N—N (a), C—N (b), C—H (c) and H—O (d)) of the perfect RDX crystal and molecular vacancy RDX crystal at shock velocity of 11 km/s.

表 3 11 km/s 冲击速度加载下完美晶体和空位晶体中原子间的径向分布函数峰所包围的面积

Table 3. Area enclosed by a certain peak of inter-atoms radial distribution function in the perfect and vacancy crystals at the shock velocity of 11 km/s.

RDX	N—N		C—N	C—H	H—O		
	$r = 1.18 \text{ \AA}$	$r = 1.55 \text{ \AA}$	$r = 1.45 \text{ \AA}$	$r = 1.04 \text{ \AA}$	$r = 1.00 \text{ \AA}$	$r = 1.52 \text{ \AA}$	$r = 2.15 \text{ \AA}$
Perfect	0.3406	0.5048	1.2285	2.4445	0.0364	0.2226	0.2695
vacancy	0.4722	0.4398	1.3427	2.5349	0.0372	0.2027	0.2268

比完美晶体的峰值稍高,但不明显(面积差不到0.001).这表明,空位缺陷对HONO的形成影响较小.因此,在相同冲击速度加载下,分子空位缺陷的存在,主要增加了N—NO₂基团的反应活性,使空位晶体更容易发生N—NO₂键断裂的化学反应,这与目前文献[5]报道的缺陷的存在增加了含能化合物的反应活性的结果是一致的.

4 结 论

本文运用ReaxFF分子动力学方法结合MSST研究了冲击加载完美RDX晶体和含有1个分子空位的RDX晶体的动态响应过程.通过对两种微观结构的动力学分析,表明了冲击加载下,两种RDX晶体的初始分解机理均为首先发生N—NO₂键断裂,然后是C—N键断裂.含有空位的晶体的初始反应时刻要早于完美晶体,表明了空位晶体对冲击更敏感,更容易发生分解反应.此外,本文计算了主要的可能参与反应的原子间的径向分布函数,分析了不同冲击速度及分子空位缺陷对分解反应的影响.结果表明,随着冲击速度的增加,两种RDX晶体中N—NO₂键及C—N键断裂数目增多,还可能出现C—H键断裂,并有氢转移到硝基中的氧原子上形成HONO.在相同冲击速度作用下,分子空位晶体中N—NO₂键的径向分布函数峰值比相应的完美晶体的径向分布函数峰值明显降低,表明了空位缺陷的存在增加了N—NO₂的反应活性,使其更易发生断裂,形成产物氮气.

参考文献

- [1] Zhu W, Xiao J J, Zhu W H, Xiao H M 2009 *J. Hazard. Mater.* **164** 1082
- [2] Xiao J J, Li S Y, Chen J, Ji G F, Zhu W, Zhao F, Wu Q, Xiao H M 2013 *J. Mol. Model.* **19** 803
- [3] Deng C, Liu J, Xue X G, Long X P, Zhang C Y 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 27875
- [4] Qin H, Zhong M, Zhu S H, Liu F S, Tang B, Gan Y D, Liu Q J 2020 *Chem. Phys. Lett.* **749** 137470
- [5] Brown J A, LaBarbera D A, Zikry M A 2014 *Model. Simul. Mater. Sci.* **22** 055013
- [6] Wang N, Peng J H, Pang A, Hu J J, He T 2016 *J. Mol. Model.* **22** 229
- [7] Kuklja M M, Kunz A B 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8427
- [8] Peng Y J, Jiang Y X 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 243102 (in Chinese) [彭亚晶, 蒋艳雪 2015 物理学报 **64** 243102]
- [9] Chakraborty D, Muller R P, Dasgupta S, Goddard III W A 2001 *J. Comput.-Aided Mater.* **8** 203
- [10] Ge N N, Wei Y K, Ji G F, Chen X R, Zhao F, Wei D Q 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 13696
- [11] Ge N N, Bai S, Chang J, Ji G F 2018 *RSC Advances* **8** 17312
- [12] Zheng Z Y, Zhao J J 2015 *Chin. J. High Press. Phys.* **29** 81 (in Chinese) [郑朝阳, 赵纪军 2015 高压物理学报 **29** 81]
- [13] Liu H, Li Q K, He Y H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 018201 (in Chinese) [刘海, 李启楷, 何远航 2015 物理学报 **64** 018201]
- [14] Miao M S, Dreger Z A, Patterson J E, Gupta Y M 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 7383
- [15] Chen F, Cheng X L 2016 *J. Atom. Mol. Phys.* **33** 315 (in Chinese) [陈芳, 程新路 2016 原子与分子物理学报 **33** 315]
- [16] Strachan A, van Duin A C T, Goddard W A 2004 *Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Portland, Oregon, USA, July 20–25, 706* p895
- [17] Moore J D, Barnes B C, Izvekoy S, Lísal M, Sellers M S, Taylor D E, Brennan J K 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 104501
- [18] Zhou T T, Huang F L 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 278
- [19] Huang X N, Qiao Z Q, Dai X G, Zhang K L, Li M, Pei G, Wen Y S 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 195101
- [20] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, Goddard W A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [21] Xue X G, Wen Y S, Long X P, Li J S, Zhang C Y 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 13735
- [22] Strachan A, Kober E M, Van Duin A C T, Oxgaard J, Goddard W A 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 54502
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Choi C S, Prince E 1972 *Acta Crystallogr. B* **28** 2857
- [25] Bai Z Q, Dai B, Chang J, Wang J, Ge N N 2018 *J. Mol. Graph. Model.* **85** 316
- [26] Li Z P, Long X P, Li H Z, Han Y, Li M 2014 *Acta Armament.* **35** 83 (in Chinese) [李志鹏, 龙新平, 李洪珍, 韩勇, 李明 2014 兵工学报 **35** 83]
- [27] Gibbs T R 1980 *LASL Explosive Property Data* (Berkeley, Los Angeles, London: University of California Press)
- [28] Zhou P 2016 *M. S. Thesis* (Chongqing: Chongqing University of Posts and Telecommunications) (in Chinese) [周平 2016 硕士学位论文(重庆: 重庆邮电大学)]
- [29] Xu J C, Zhao J J, Sun L Z 2008 *Mol. Simulat.* **34** 961
- [30] Chakraborty D, Muller R P, Dasgupta S, Goddard W A 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 2261
- [31] Chen F, Zhang H, Duan M L, Wang J L, Chen L Z 2013 *J. Atom. Mol. Phys.* **30** 1025
- [32] Zhong K, Liu J, Wang L Y, Zhang C Y 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 1483

Initial dynamic response and reaction mechanism of cyclotrimethylenetrinitramine under shock loading*

Peng Ya-Jing[†] Sun Shuang Liu Wei-Na Liu Yu-Hui

(College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121000, China)

(Received 6 August 2020; revised manuscript received 30 March 2021)

Abstract

At present, the relative safety of energetic materials exposed to extreme environments is concerned widely. Understanding the initial decomposition mechanism of energetic materials under impact loading is the basis for exploring new energetic materials with high energy and low sensitivity. In this paper, we study the initial dynamic response and reaction mechanism of perfect cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) crystal and RDX crystal with a molecular vacancy defect under shock loading by using the multiscale shock technique (MSST) combined with reactive force field (ReaxFF) molecular dynamics method. The RDX perfect supercell and supercell containing a molecular vacancy are constructed to simulate the shock process by using the generalized gradient approximation method in density functional theory and Perdew-Burke-Ernzerhof functional. Before loading the shock wave, one NVE ensemble and Berendsen thermostat are used to control the RDX equilibrium process. A multi-scale impact compression is loaded along the crystal *A* direction. The initial temperature is 300 K and the initial pressure is set to be an atmospheric pressure. The radial distribution functions between main atoms are calculated, and the influences of shock velocity and molecular vacancy defect on shock loading process are analyzed. The evolution of N–NO₂ bond and C–N bond with time in RDX perfect crystals and vacancy crystals under shock velocity of 11 km/s are given. As a result, the possible initial decomposition path of perfect RDX crystal and vacancy RDX crystal are the first fracture of N–NO₂ bond, followed by the cleavage of C–N bond at small shock velocity. The initial reaction of the RDX crystal with a molecule vacancy is earlier than that of the perfect crystal, which indicates that the vacancy crystal is more sensitive to shock and more prone to decomposition. Furthermore, the fracture of C–H bond is possible after the initial cleavage of N–NO₂ bond and C–N bond, and then the H atom is transferred to oxygen atom in nitro group, forming HONO. As the shock velocity increases, the number of broken chemical bonds in the two kinds of RDX crystals increases, and the reaction becomes strong. The presence of molecular vacancy defect enhances the activity of N–NO₂ bond and makes it easier to break, thus accelerating the initial reaction of the vacancy crystal. The shock velocity and the particle velocity of the RDX crystal are consistent with previous experimental results and theoretical data, which shows the validity of our calculation results.

Keywords: energetic materials, multiscale shock technique, molecular dynamics, vacancy defect, radial distribution function

PACS: 82.40.Fp, 82.30.Lp, 47.11.Mn, 61.72.–y

DOI: 10.7498/aps.70.20201279

* Project supported by the Liaoning Province University Innovation Talent Support Project, China (Grant No. LR2019004), the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20180550510), the Liaoning Provincial Education Department Project, China (Grant Nos. LQ2019011, LQ2017007), and the Inter-school Cooperation Project of Liaoning Province, China (Grant No. XJXM2020005).

[†] Corresponding author. E-mail: pengyajing@126.com