文章编号: 1001-1455(2014)02-0188-07

不同晶型 CL-20 热分解反应机理计算分析*

张 力,陈 朗,王 晨,伍俊英
(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

摘要: 基于反应力场,采用 NPT、NVT 系综和 Berendsen 方法,对 ε-、β-和 γ-CL-20 超晶胞在不同温度下的热分解反应过程进行分子动力学计算。结果表明:3 种晶型 CL-20 的初始分解路径均是五元环和六元环中的 N-NO_2 键断裂生成 · NO_2 自由基,生成的主产物包括 N_2、H_2O、CO、CO_2、NO_2、NO_3、HNO_2、HNO_3、N_2O_5、N_2O_2 和 NO 等。相同晶型的 CL-20 发生热分解生成的主产物的反应速率常数随温度的升高而增大。

关键词: 爆炸力学;反应路径;热分解;CL-20;晶型;反应速率常数
中图分类号: O389 **国标学科代码**: 1303599 **文献标志码**: A

CL-20 在不同温度下发生晶型转变[1],导致其反应特征发生变化,因此,需要研究 CL-20 在不同晶型下的反应机理。D. G. Patil 等[2]通过热重法研究 ε-CL-20 的分解过程,采用红外光谱对热分解产物进行确定,得到分解温度低于 1 000K 时热分解产物包括 NO_2、NO、HCN、CO、N_2O 和 CO_2 等。但由于受实验方法的限制,不能通过实验得到 γ-和 β-CL-20 等的反应路径和热分解产物。S. Okovytyy 等[3]通过密度泛函理论和过渡态搜索的方法计算了 ε-CL-20 的分解路径,得知单分子 ε-CL-20 的反应路径为 N-NO_2 均裂形成 · NO_2 自由基、HONO 的减少、C-N 和 N-N 键的断裂导致的开环过程和 H 原子的转移过程。O. Isayev 等[4]采用第一性原理分子动力学计算方法对单分子和超晶胞结构的 ε-CL-20 在高温下的分解过程进行模拟;张力等[5]采用 Reaxff 力场[6]分子动力学方法也对 1 200~3 200 K 时不同密度的 ε-CL-20 的分解过程进行计算;计算结果均表明 ε-CL-20 的反应路径为 N-NO_2 键的断裂。本文中,采用 Reaxff 力场分子动力学方法,通过计算 γ-、β-和 ε-CL-20 晶体的超晶胞结构在 1 000~3 000 K 时的热分解过程,对这 3 种超晶胞结构生成的热分解碎片进行分析,得到不同温度下 3 种晶型生成的产物和中间体随时间的变化过程,确定高温下不同晶型 CL-20 超晶胞结构的反应路径。

1 计算方法和模型

由于硝基相对于五元环和六元环的位置不同,CL-20 分子有 6 种晶型[7-8],其中 ε 相和 γ 相结构属于 $P2_1/n$ 空间群,β 相结构属于 $Pb2_1/a$ 空间群,γ、β 和 ε 相的单胞结构中均包括 4 个 CL-20 分子,即 144 个原子。图 1 为 ε、β 和 γ 相晶体中 CL-20 分子的空间结构。图 1 中灰色、蓝色、红色和白色原子分别为碳、氮、氧和氢原子。

对 γ、β 和 ε 相的 CL-20 单胞结构,分别搭建 4×3×3、4×3×3 和 3×5×3 的超晶胞结构,此时 3 种超晶胞结构分别包括 144、144 和 180 个 CL-20 分子。图 2 为 ε-CL-20 超晶胞结构的模型建立过程,图 2(a)为 ε-CL-20 晶体的单胞结构,从图 2(a)可以看出,CL-20 晶体的单胞结构中包括 4 个 CL-20 分子,图 2(b)为搭建的 3×5×3 结构中晶格结构,图 2(c)为 ε-CL-20 超晶胞结构。图 2 中灰色、蓝色、红色和白色原子分别为碳、氮、氧和氢原子。采用相同的方法可以得到 γ、β 相 CL-20 的超晶胞结构。

首先,对 3 种超晶胞中的原子位置进行优化,得到能量最小结构。然后,采用 NPT-MD 方法对超晶胞的压力进行弛豫,得到压力为 0 Pa、温度为 300 K 的初始构型。经过步长为 0.2 s^{-1}、10 ps 的 NPT-MD 的模拟,此时 γ、β 和 ε 相 CL-20 的密度分别为 1.85、1.87 和 1.92 g/cm^3,与实验得到的 1.926、

* **收稿日期**: 2012-09-27; **修回日期**: 2012-10-15
作者简介: 张 力(1987—),男,博士研究生。

1.985和 2.03 g/cm^{3}的密度比较符合[7-8]。对平衡后的 3 种晶型 CL-20 在 1 000、1 500、2 000、2 500、3 000 K下采用 NVT-MD 进行步长为 0.1 s^{-1}、共 50 ps 的计算。在上述计算中，采用 Reaxff 力场[6]、Verlet Velocity 方法进行积分，采用 Berendsen 控温和控压法进行温度和压力的控制。

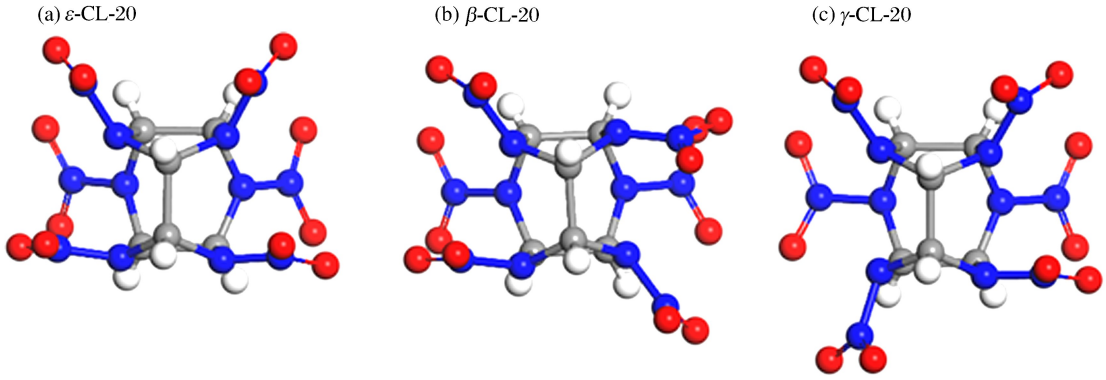


图 1　3 种 CL-20 晶型

Fig. 1　Three polymorphs of CL-20

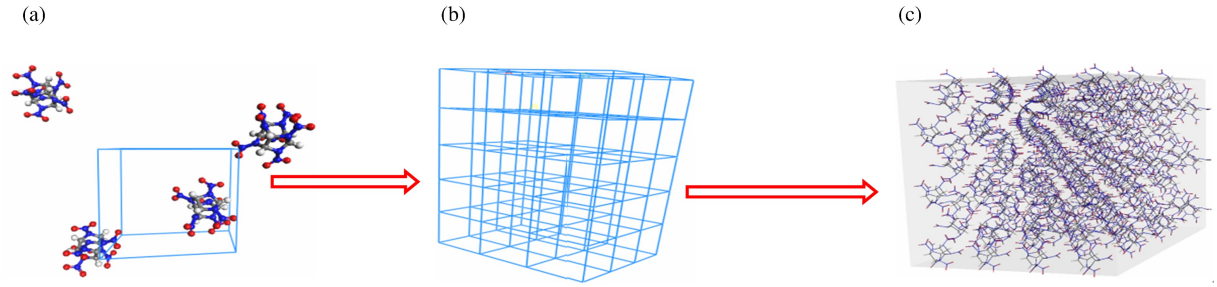


图 2　ε-CL-20 超晶胞结构

Fig. 2　The supercell structures of ε-CL-20

2　计算结果和讨论

图 3 中给出了 γ-CL-20 超晶胞的温度和平均势能随时间的变化曲线。从图 3(a)可以看出，约经过 0.3 ps，体系的温度从 300 K 迅速上升到设定的温度，最后在设置的温度范围内波动，表明 γ-CL-20 超晶胞已经达到平衡状态。从图 3(b)可以看出，不同温度下体系的平均势能先是经过快速的上升过程，随后呈指数形式衰减，表明 γ-CL-20 发生反应时，首先经过是快速吸热过程，随后在不同时间发生点火，最后发生分解反应释放能量。计算结果显示 β-和 ε-CL-20 超晶胞的温度和平均势能随时间的变化曲线与 γ 相超晶胞的温度和平均势能随时间的变化曲线相同。

图 4 中给出了 γ-CL-20 超晶胞体系中平均每摩尔 CL-20 分子发生热分解反应生成的碎片数量 N 随时间的变化。从图 4 中可以看出，γ-CL-20 超晶胞体系生成的热分解产物和中间体的数量随温度的升高也呈现指数增加，表明 γ-CL-20 的化学反应速率随着温度的升高而增大。

图 5 中给出了不同温度下 3 种晶型 CL-20 超晶胞体系发生分解生成的产物碎片分布。从图 5 中可以看出，1 000 K 时，碎片数量的大小顺序为 N(ε 相)＞N(β 相)＞N(γ 相)；1 500 K 时，N(ε 相)≈N(β 相)＞N(γ 相)；2 000 和 2 500 K 时，N(ε 相)＞N(γ 相)＞N(β 相)；3 000 K 时，N(γ 相)＞N(β 相)＞N(ε 相)。这种变化表明，不能仅通过碎片数量对反应过程进行分析，需要分析不同晶型发生反应生成的产物的变化。因此，将产物分为主产物和次级产物，主产物的数量大于 0.2 mol，次级产物的数量小于 0.2 mol，通过主产物随时间的变化过程分析不同晶型的 CL-20 的反应路径。

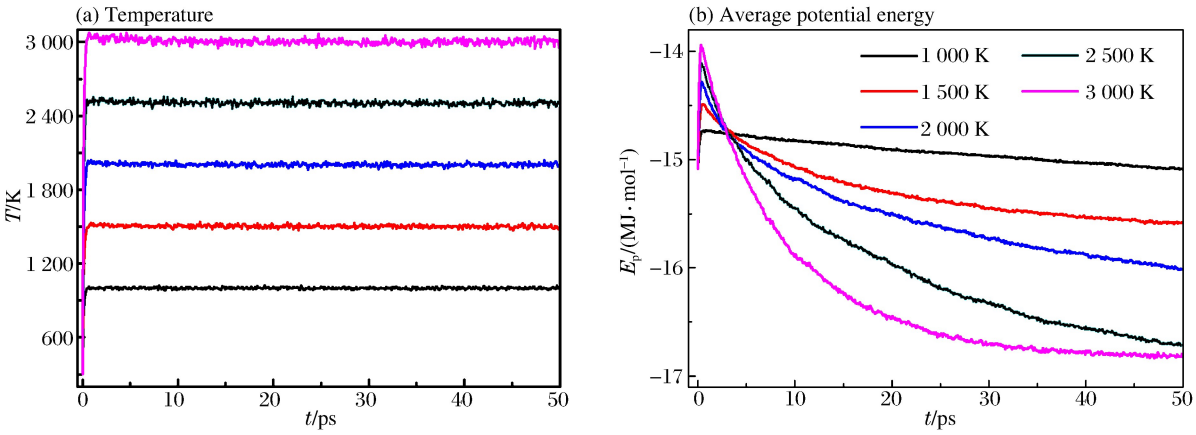


图 3 γ-CL-20 中目标温度和平均势能随时间的变化

Fig. 3 Time evolution of temperature and potential energy in the thermal decomposition of γ-CL-20

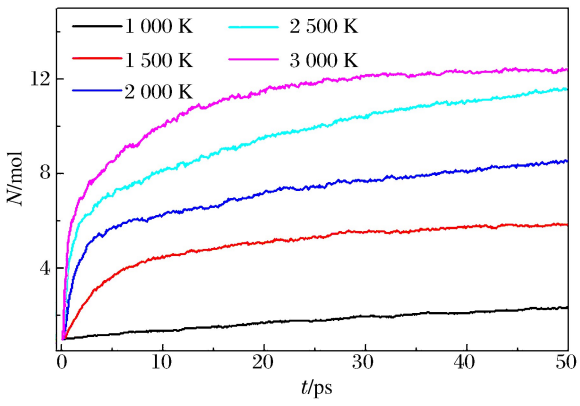


图 4 γ-CL-20 超晶胞生成的平均碎片数量随时间的变化

Fig. 4 Number of fragments per molecular in the thermal decomposition of γ-CL-20

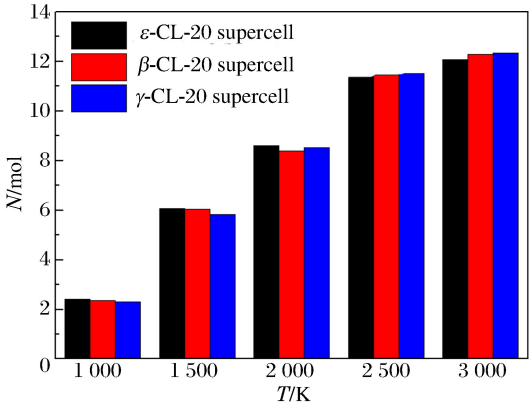


图 5 不同温度下 γ-、β-和 ε-CL-20 热分解碎片数量

Fig. 5 Fragment number per molecular in the different polymorphys of CL-20

2.1 不同温度下 CL-20 超晶胞的产物和热分解反应路径

图 6 中给出了 1 500 和 2 000 K 时，γ-CL-20 超晶胞结构中平均每摩尔 γ-CL-20 分子生成的主产物和中间体数量随时间的变化曲线。

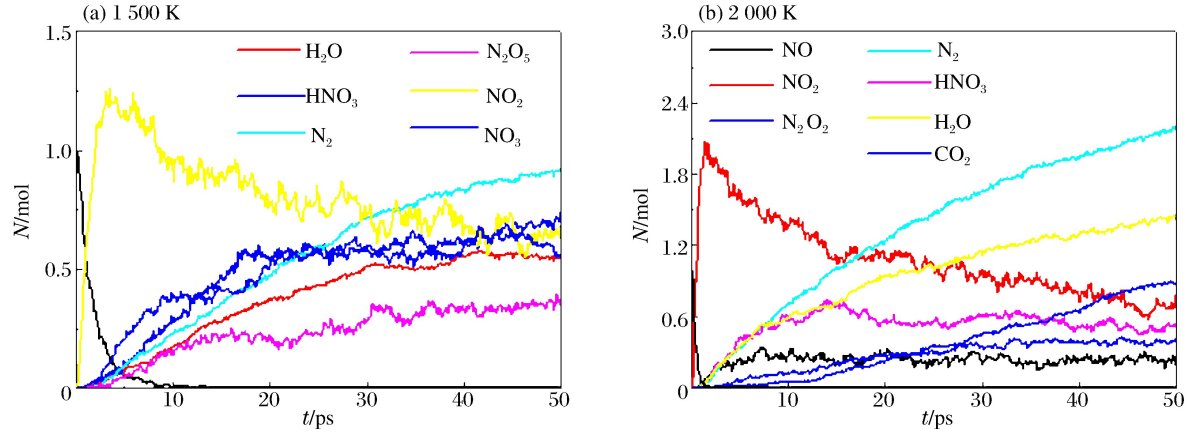


图 6 不同温度时 γ-CL-20 发生分解反应生成的主产物和中间体数量随时间的变化

Fig. 6 Time evolution of fragment number in the thermal decomposition of γ-CL-20 supercell at different temperatures

从图 6 可以看出，1 500 K 时，γ-CL-20 分子经过 13.3 ps 才能完全分解；2 000 K 时，γ-CL-20 分子完全反应仅需 3 ps；γ-CL-20 分子发生热解反应生成 $\cdot NO_2$ 自由基的数量峰值从 1 500 K 时的 1.24 mol 增加到 2 000 K 时的 2 mol，并且 $\cdot NO_2$ 自由基数量峰值的生成时间从 3.5 ps 缩短到 1.4 ps，表明 γ-CL-20 初始分解路径为 $N\text{-}NO_2$ 键断裂形成 $\cdot NO_2$ 自由基，这与张力等[5]采用反应力场分子动力学方法和 O. Isayev 等[4]通过第一性原理分子动力学方法得到的 ε-CL-20 初始热分解反应路径相同。

1 500 K 时，γ-CL-20 超晶胞发生分解反应，其主产物为 N_2、HNO_3、NO_2、NO_3、H_2O 和 N_2O_5；2 000 K时，γ-CL-20 超晶胞发生分解反应，其主产物为 N_2、H_2O、CO_2、NO_2、HNO_3、N_2O_2 和 NO。主产物数量随时间的变化趋势分为 3 种：(1) N_2、H_2O、CO_2、N_2O_2、NO 等主产物和中间体的数量随温度升高而增加；(2) HNO_3 等主产物和中间体的数量随着温度的升高而保持不变；(3) NO_3 和 N_2O_5 等主产物和中间体的数量随着温度的升高而减少。

1 500 K 时，3 种晶型生成的主产物相同。2 000 K 时，β-和 ε-CL-20 中平均每摩尔 CL-20 分子生成的主产物和中间体数量随时间的变化如图 7 所示。从图 6(b)和图 7 可以看出，2 000 K 时，γ-和 ε-CL-20 生成的主产物为 HNO_2，而 β-CL-20 生成主产物为 HNO_3。

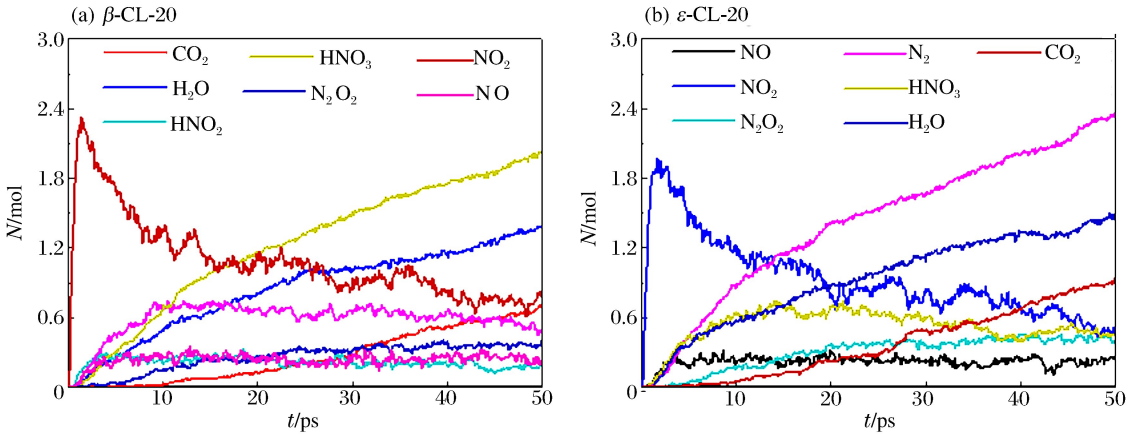


图 7　2 000 K 时 β-和 ε-CL-20 发生热解反应生成的主产物和中间体数量随时间的变化

Fig. 7　Time evolution of fragment number in the thermal decomposition of β- and ε-CL-20 supercells at 2 000 K

图 8 中给出了 2 500 和 3 000 K 时，γ-CL-20 生成的主产物数量随时间的变化。从图 8 中可以看出，2 500 和 3 000 K 时，γ-CL-20 分子分别在第 1.3 ps 和第 0.7 ps 完全被消耗，生成 $\cdot NO_2$ 自由基，并且在 3 000 K 时，$\cdot NO_2$ 自由基完全反应，生成 N_2 等产物。

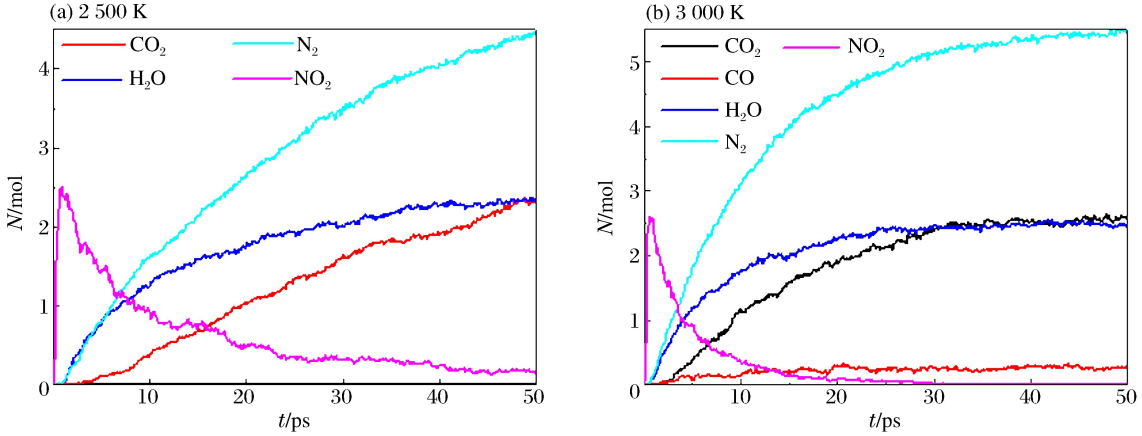


图 8　不同温度时 γ-CL-20 发生热解反应生成的主产物和中间体数量随时间的变化

Fig. 8　Time evolution of fragment number in the thermal decomposition of γ-CL-20 supercell at different temperatures

3 000 K 时,3 种晶型的 CL-20 生成的主产物相同。图 9 中给出了 2 500 K 时 β-和 ε-CL-20 中平均每摩尔 CL-20 分子生成的主产物数量随时间的变化。从图 8(b)和图 9 可以看出,2 500 K 时 γ-和 β-CL-20 没有生成主产物 NO,但 ε-CL-20 却生成了主产物 NO。

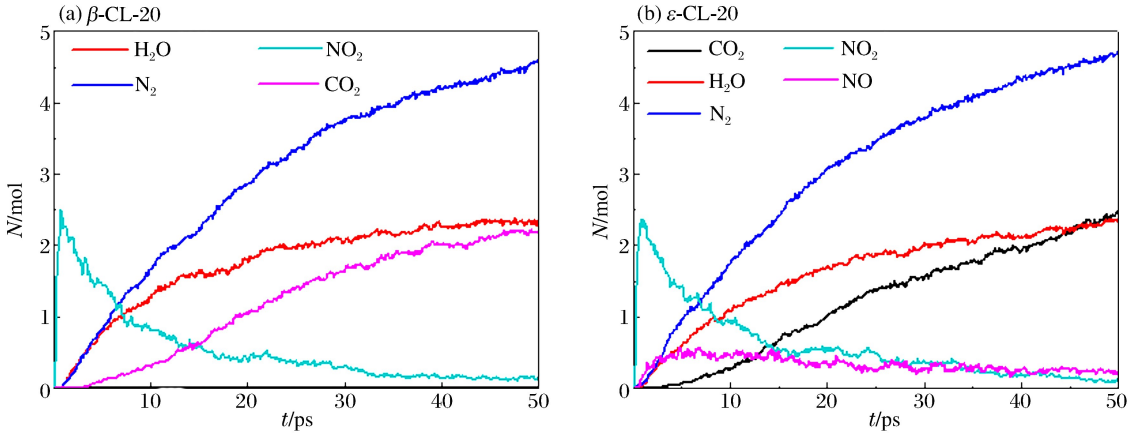


图 9 2 500 K 时 β-和 ε-CL-20 发生热解反应生成的主产物和中间体数量随时间的变化

Fig. 9 Time evolution of fragment number in the thermal decomposition of β- and ε-CL-20 supercells at 2 500 K

1 500 K 时,3 种晶型的 CL-20 超晶胞结构均生成的次级热分解产物包括 HNO_2 和 N_2O_4,γ-和 ε-CL-20 的次级热分解产物还包括 $C_4H_4N_2$,β-CL-20 的次级热分解产物还包括 N_2O_2;当温度升高到 2 000 K时,3 种晶型的 CL-20 结构均生成的次级热解产物包括 NO_3、N_2O_4 和 N_2O_5,γ-CL-20 生成的 $C_4H_4N_2$ 碎片会继续发生分解形成 CHN,但 β-CL-20 的次级热分解产物 $C_4H_4N_2$ 没有分解,此外 γ-和 ε-CL-20 还生成 HNO_2 等次级热分解产物;当温度升高到 2 500 和 3 000 K 时,3 种晶型 CL-20 生成的次级产物的种类和数量的变化趋势基本相同。这表明随着温度的升高,次级反应产物及其数量对不同晶型的 CL-20 的分解反应没有明显影响。

图 10 中给出了单分子和超晶胞结构的 ε-CL-20 发生分解反应生成的产物,其中灰色、蓝色、红色和白色原子分别为碳、氮、氧和氢原子。从图 10 中可以看出,CL-20 发生分解反应生成的产物包括 N_2、H_2O、CO_2 和 CO 等。

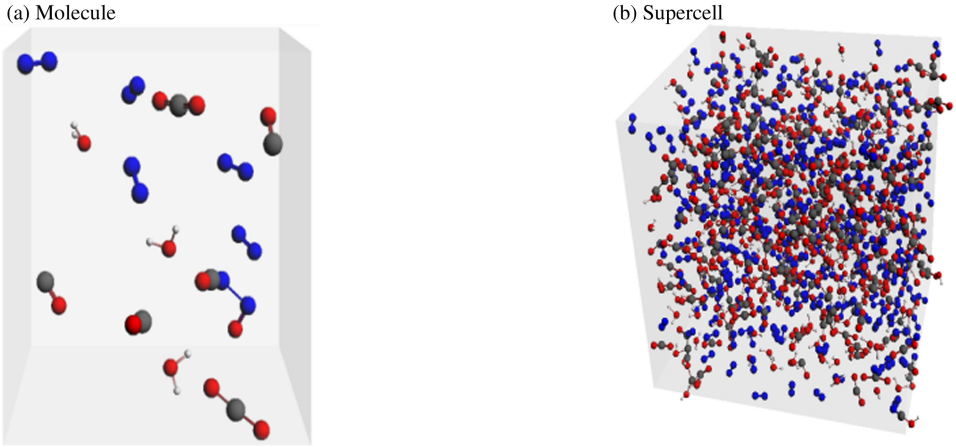


图 10 单分子和超晶胞 ε 相 CL-20 生成的产物

Fig. 10 The final products in the thermal decomposition of ε-CL-20 molecule and supercell

不同温度下 CL-20 超晶胞中主产物随时间的变化表明,CL-20 的分子结构和晶体的堆积方式没有对 3 种晶型在高温下的分解机理产生明显的影响,3 种晶型的 CL-20 超晶胞结构的初始分解路径均是五元环和六元环中的硝基官能团生成 · NO_2 自由基;2 000 K 时,β-CL-20 生成 HNO_2,2 500 K 时 ε-CL-20 生成 NO;· NO_2 自由基数量和位置的差异使得不同晶型的次级产物的种类和数量不同。

2.2　主产物反应速率常数

从图 6～9 可以看出，不同晶型的 CL-20 发生热解反应生成的产物种类基本相同，但主产物数量随时间的变化却不同。为了对主产物的变化过程进行计算，假定 CL-20 的热分解反应为一级反应，采用一级化学反应速率方程[9] $c_t = c_\infty(1-e^{-kt})$ 计算 N_2 和 H_2O 的化学反应速率常数 k，式中 c_t 为任意时刻的浓度，c_∞ 为平衡时的浓度，k 是一级反应速率常数。

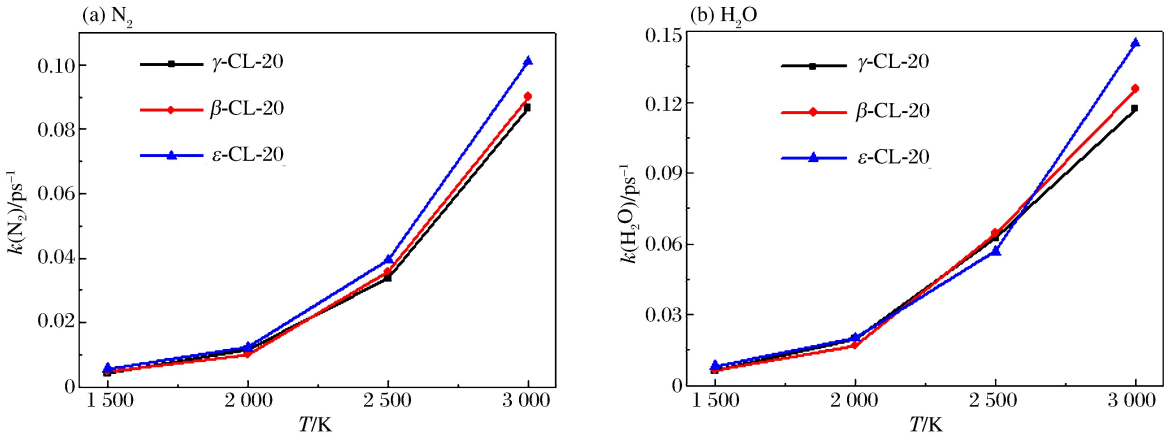


图 11　不同目标温度下 N_2 和 H_2O 的反应速率常数

Fig. 11　Reaction rate constants of N_2 and H_2O at different temperatures

图 11 给出了不同温度下 N_2 和 H_2O 的反应速率常数。从图中可以看出，主产物的反应速率常数随着温度的升高而增大，但不同晶型 CL-20 的产物的反应速率常数大小顺序不同。1 500～3 000 K 时，N_2 反应速率常数的大小顺序为 k(ε 相)＞k(β 相)＞k(γ 相)；但在 2 500 K 时，H_2O 的反应速率常数出现反常，大小顺序变为 k(β 相)＞k(γ 相)＞k(ε 相)，这是由于 β-CL-20 在 2 000 K 时生成的 HNO_2 在 2 500 K时发生分解所致。

3　结　论

(1) 通过计算 1 000～3 000 K 时 γ-、β-和 ε-CL-20 超晶胞的分解反应中主产物随时间的变化得知：CL-20 的分子结构和晶体堆积方式没有对 3 种晶型在高温下的分解机理产生明显的影响，3 种晶型的 CL-20 超晶胞结构的初始分解路径均为五元环和六元环中的硝基官能团生成 · NO_2 自由基；3 种晶型生成的主产物包括 N_2、H_2O、CO、CO_2、NO_2、NO_3、HNO_3、N_2O_2、N_2O_5 和 NO 等，但 2 000 K 时 β-CL-20 生成 HNO_2，2 500 K 时 ε-CL-20 生成 NO；· NO_2 自由基数量和位置的差异使得不同晶型的次级产物的种类和数量不同。

(2)通过计算不同温度下 N_2 和 H_2O 的反应速率常数得知：随着温度的升高，相同晶型 CL-20 的主产物的反应速率常数逐渐增大。1 500、2 000 和 3 000 K 时，N_2 和 H_2O 的反应速率常数的大小顺序相同；2 500 K 时，N_2 和 H_2O 的反应速率常数的大小顺序不同，这是由于 β-CL-20 在 2 000 K 时生成的 HNO_2 在 2 500 K 时发生分解，使得 H_2O 的反应速率常数出现反常。

参考文献：

[1]　Simpson R L, Urtiev P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. Propellant, Explosives, Pyrotechnics, 1997,22(5):249-255.

[2]　Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 59: Characterization of residue of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. Combustion and Flame, 1993,92(4):456-458.

[3]　Okovytyy S, Kholod Y, Qasim M, et al. The mechanism of unimolecular decomposition of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane: A computational DFT study[J]. The Journal of Physical Chemistry A,

2005,109(12):2964-2970.

[4] Isayev O, Gorb L, Qasim M, et al. Ab initio molecular dynamics study on the initial chemical events in nitramines: Thermal decomposition of CL-20[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008,112(35):11005-11013.

[5] 张力,陈朗,王晨,等. CL-20 初始热解反应机理的分子动力学计算研究[J]. 火炸药学报,2012,35(4):5-9.
Zhang Li, Chen Lang, Wang Chen, et al. The mechanism of the initial thermal decomposition of CL-20 via molecular dynamics simulation[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012,35(4):5-9.

[6] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001,105(41):9396-9409.

[7] Bolotina N B, Hardie M J, Speer R L, et al. Energetic materials: Variable-temperature crystal structures of γ- and ε-HNIW polymorphs[J]. Journal of Applied Crystallography, 2004,37(5):808-814.

[8] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. Propellants, Explosive, Pyrotechnics, 1994,19(1):19-25

[9] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等. 物理化学[M]. 5 版. 北京:高等教育出版社,2006:163-165.

Molecular dynamics simulation on thermal decomposition mechanism of CL-20 with different polymorphs*

Zhang Li, Chen Lang, Wang Chen, Wu Jun-ying
(*State Key Laboratory Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing* 100081, *China*)

Abstract: The initial thermal decomposition pathways of the supercell structures of ε, β and γ modifications at different temperatures were studied by molecular dynamics simulations, using the ReaxFF force field, the NPT and NVT ensembles and the Berendsen methods. The results show that the initial pathway of different CL-20 polymorphs is only the N-NO_2 dissociation to forming $\cdot NO_2$ radical fragments, and the main thermal decomposition products are N_2, H_2O, CO, CO_2, NO_2, NO_3, HNO_2, HNO_3, N_2O_5, N_2O_2 and NO. The reaction rate constants of main products with the same modification increase with the increasing of temperature.

Key words: mechanics of explosion; reaction pathway; thermal decomposition; CL-20; polymorphs; reaction rate constants

* Received 27 September 2012; Revised 15 October 2012
Corresponding author: Chen Lang, chenlang@bit.edu.cn

(责任编辑 张凌云)