文章编号：1000-5773(2009)02-0130-07

CO 气体在 5 000 K 和 25 GPa 条件下的动力学研究*

李晓凤[1,2,3]，彭卫民[2]，赵 峰[1]，张艳丽[4]，姬广富[1,3,4]，崔红玲[1,3]

(1. 中国工程物理研究院流体物理研究所，冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室，四川绵阳 621900；
2. 洛阳师范学院物理与电子信息学院，河南洛阳 471022；
3. 四川大学物理科学与技术学院，四川成都 610065；
4. 西南交通大学高压物理研究所，四川成都 610031)

摘要：利用第一性原理分子动力学方法，对炸药降解产物 CO 在温度 5 000 K、压力 25 GPa 条件下的化学过程进行了研究。计算得到的最终产物主要由 C_3O_2、CO_2 和 C_2O_2 组成。通过对 CO、C_3O_2、CO_2 和 C_2O_2 组成的混合物体系的振动性质进行分析，发现计算得到的红外光谱与一些理论和实验结果一致；体系的径向分布函数表明，最终产物具有高密度流体的特征；同时还分析了 CO、C_3O_2 和 CO_2 的态密度。结果表明：CO 在温度 5 000 K、压力 25 GPa 这一特定条件下的反应主要归因于高温高压下 CO 分子间的剧烈碰撞；在形成这些产物的过程中没有发现有明显的过渡态存在。

关键词：CO；红外光谱；径向分布函数；态密度；分子动力学
中图分类号：O631.5 **文献标识码**：A

1 引 言

虽然高能炸药已经得到了广泛的应用，但人们对其爆轰过程的理解仍然非常有限。根据炸药的性质和结构，炸药爆炸后可能发生了非常复杂的二次化学反应，甚至再次反应。在强烈的爆破能和爆炸冲击波的作用下，炸药组分发生了化学键的断裂、键重排、分解反应和化合、爆炸后的产物以爆炸产生的 C 粉为催化剂进行的催化反应，由此可见，爆轰产物主要是分解和进一步化合的产物。对炸药爆轰分解的产物进行分子动力学模拟，可以进一步认识爆轰过程，从而研究爆轰过程的细节，获得爆轰反应机制的信息，这对发展爆轰理论具有参考意义。CO 作为炸药爆轰的主要产物之一，在自然界大量存在，现在已经成为学者们研究的焦点。CO 和 N_2 同属于等电子体系，具有相同的尺度和分子量，相似的沸点和液体密度，在压力低于 10 GPa 时具有相似的 Hugoniot 曲线。但是相对于 N_2 而言，CO 却是一种非常敏感的化合物，在室温下、压力为 5 GPa 时就已经变得不稳定了[1-2]，而 N_2 在压力达到180 GPa时还是很稳定[3]。一些实验[1-2,4-7]和理论[8-9]已经证明，CO 在较高的温度和压力下可能会发生聚合反应。特别是作为炸药降解产物之一的 CO，一经产生便处于高温高压的环境，在这样的极端条件下很容易形成更复杂的化合物，因此能否准确描述特定条件下 CO 产物的化学组分及化学反应过程，对于理解炸药爆

* **收稿日期**：2008-04-23；**修回日期**：2008-06-23
基金项目：冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室基金(9140C6712010606，9140C6711010805)；中国工程物理研究院科学技术发展基金(20060103)
作者简介：李晓凤(1981－)，女，博士研究生，主要从事高温高压下材料研究. E-mail：xiaofeng_li515@126.com
通讯作者：姬广富(1963－)，男，博士，副研究员，主要从事高温高压下凝聚态物理研究. E-mail：cyfjkf@caep.ac.cn

轰过程以及爆轰产物状态方程具有重要意义。

对于 CO 固体来说,已经有很多学者从理论和实验上进行了研究。Lipps[4] 等人首先在金刚石压砧中利用激光照射研究了 CO 的红外光谱、可见光谱以及拉曼光谱等,研究结果表明,最终的产物包括类似于石墨的 C、CO_2 和一些聚合物,并且这些聚合物由 —(C═O)—O—(C—)═C< 这样的重复单元构成,但是该研究并没有证实以前所发现的 C_3O_2 的存在[5]。最近 Lipps[6] 指出,CO 的聚合物 P—CO 是一种高能量密度物质,这就更增加了人们研究高压下 CO 性质的兴趣。Evans 等人[7] 在金刚石压砧和大体积压腔中研究了 CO 在压力和激光作用下发生的化学反应。通过对观测到的光谱数据分析,发现 CO 在高温高压下可以形成 CO_2 和固态内酯型聚合物。Bernard 等人[8] 利用从头算分子动力学首次从理论上研究了固体 CO 在高温高压下的聚合和分解反应。研究发现,在温度为 200 K、压力为 9.8 GPa时,固体 CO 依然保持着晶体结构;当压力直接加到 15 GPa 时,CO 转化成了含有五元环的链的简单羰基聚合物,并没有观察到有 CO_2 产生。尽管固体 CO 在高压下的性质及化学反应已经有所研究,但是对于爆轰状态下产生的 CO 流体来说,则很少有人在理论或实验上进行研究。最近,姬广富等人[9] 利用从头算分子动力学研究了 CO 在温度 1 000 K、压力 500 MPa 条件下的化学反应,发现高温高压下 CO 流体的反应过程比固体的要复杂得多。本工作针对高温高压下作为炸药爆轰产物之一的 CO,研究其在温度5 000 K、压力25 GPa条件(常见的高能炸药爆轰时达到的条件)下的化学反应过程以及形成产物的物理化学性质,为以后的理论和实验研究提供参考。

2　计算方法和模型

利用第一性原理分子动力学方法[10-11],研究 CO 气体在温度 5 000 K、压力 25 GPa 条件下的化学反应过程以及产物的性质。计算势采用基于密度泛函理论(Density Functional Theory,DFT)的平面波赝势方法的 Castep 程序[12-13]。在计算中,交换关联作用选择广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation,GGA),C 和 O 均采用 Perdew-Wang 1991[14] 的交换关联函数,分子间的相互作用采用模守恒赝势[15],C 原子赝势组态取 $2s^2 2p^2$,O 原子赝势组态取 $2s^2 2p^4$,布里渊区积分采用 Monkhorst-pack 方法,K 点网格取 2×2×2,平面波基函数的截断能量取 330 eV,这种选择使布里渊区积分和平面波函数截断的计算误差满足设定的能量误差要求(10^{-5} eV/atom)。所计算的超晶格是包含了 32 个 CO 分子的格子,并且考虑了周期性边界条件。首先利用经典分子动力学在目标温度和压力下对该晶胞进行模拟,使 CO 充分地汽化;然后把最终组态作为第一性原理分子动力学模拟的初始结构,对其进行模拟,这样就可以使计算体系处于流体状态。模拟的系综为 NPT,动力学过程的时间步长采用 0.1 fs,设置的初始温度和压力分别为 5 000 K 和 25 GPa,离子温度通过 Nose 方法[16] 控制,压力通过 Parrinello-Rahman 方法[17] 加到系统上面。在动力学模拟过程中,随着模拟格子体积的变化,分子在原胞中不断地旋转和振动,最后温度和压力分别稳定在 5 000 K 和 25 GPa 附近。以上所有的计算均在曙光 8 核工作站上完成。

3　结果与讨论

3.1　CO 在温度 5 000 K、压力 25 GPa 条件下的反应过程

在模拟过程中,首次化学反应发生在 0.020 6 ps,反应的主要产物如图 1 所示。图 1(a)所显示的是最初的产物之一,随着反应的进行,产物(a)中的 C(1)═O(8) 首先断开,形成 CO_2 及产物(b)。但产物(b)并不稳定, C(3)═C(5) 很快打开,形成了新的 CO 和产物(c)。尽管在体系中还存在着诸如 CO +CO ⟶C_2O_2(图 1(d))这样的可逆反应,但在本体系中 CO_2 和 C_3O_2 却在较长的时间内始终存在。尽管 C_3O_2 会参与新的反应,但在其它区域会形成新的 C_3O_2。C_3O_2 经过旋转和振动,其中的 C(3)═C(5) 键被打开,形成不稳定的化合物 C_2O,即产物(e)。C_2O 靠近 C_2O_2 形成了 C_4O_3,即产物(f)。而 C_4O_3 中的 C 原子(即标号分别为 3、12 和 3、13)在位移过程中相互靠近,可以发生 C 原子转移

而形成 C—C 键。当产物(f)中的 O(7)接近 CO 时,可以形成具有三元环结构的化合物(g)。但此时的 C—O 键是不稳定的,随后 C(15)—O(7) 键被打开,再次释放出 CO,形成化合物(h)。由于三元环的内张力很大,非常容易开环,因此 C—C (3 和 13,1 和 12)键分别打开,又形成了 C_3O_2,即产物(i)。模拟时,还发现了一个有趣的现象,即形成的 CO_2 分子会同其它 CO 分子进行可逆反应 $CO_2+CO \rightleftharpoons C_3O_2$,从而进行位置迁移;$CO_2$ 虽然参与了化学反应,但是又被重新产生。这个过程与姬广富等人[9]利用分子动力学研究 CO 在温度 1 000 K、压力 500 MPa 条件下所观察到的现象相似,但区别是他们计算的产物是由 C_3O_2、CO_2 与 C_2O、C_2O_2 等组成,而没有发现更大分子量的产物。这说明初始条件对反应产物和反应机理有一定的影响,这一结果对于理解炸药在不同爆轰条件下的产物状态方程有着非常重要的意义。通过计算,我们发现在一些化合物的形成过程中,并不存在过渡态,而是由于高温高压下分子间的剧烈碰撞所形成的。与 Bernards 等人[8]的报道不同,我们观察到了 CO_2 和 C_3O_2 的形成过程。模拟体系的最终产物主要包括 CO_2、C_3O_2、C_2O_2 和一些较大分子量的链状及环状化合物,但在温度 5 000 K、压力 25 GPa 条件下不存在固体条件下所描述的 CO 高聚物。

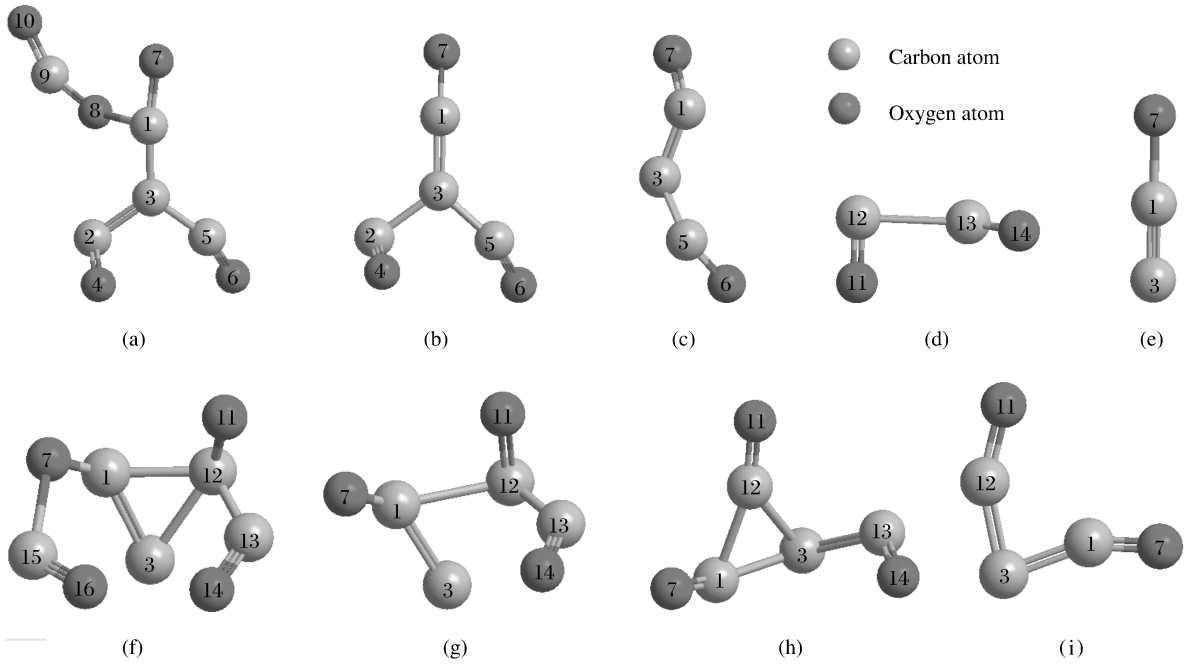


图 1 气体 CO 在温度 5 000 K、压力 25 GPa 条件下的产物

Fig. 1 The reaction products of gaseous CO at 5 000 K and 25 GPa

3.2 CO 在温度 5 000 K、压力 25 GPa 条件下的产物性质

为了研究 CO 在温度 5 000 K、压力 25 GPa 条件下的反应产物及未反应的 CO 的性质,我们对其红外光谱、径向分布函数(Radial Distribution Function,RDF)、态密度(Density of States,DOS)等进行了分析。图 2 为 CO 反应产物的红外光谱。从图 2 可以看出:反应产物的红外光谱主要集中在 200～1 200 cm^{-1},特征峰分别出现在 568、657、661、676、686 和 850～1 200 cm^{-1}。其中,657 cm^{-1}和686 cm^{-1}特征峰属于 CO_2,对应于 CO_2 的对称伸展振动,这与 Lipps[4]在实验中所观察到的一致;在 568、661、686 cm^{-1}附近的特征峰对应于 C_3O_2 的振动模式;比较强的特征峰(690～1 200 cm^{-1}) 则是由未反应的 CO 的旋转和振动所产生的。

图 3 为 C_3O_2、CO_2 和 CO 的混合物的 RDF。RDF 是决定流体和非晶体的重要参数,由下式决定

$$g(r)=\frac{n(r)}{\rho_0 V}\approx\frac{n(r)}{4\pi r^2\rho_0\delta r} \tag{1}$$

式中:$n(r)$为以粒子 i 为球心,在半径 r 到 $r+\delta r$ 的区域内的分子数;ρ_0 为体系密度。从图 3 可以看出:

当 $r<0.094$ nm 时,RDF 的值为零,这说明在此条件下体系内各分子之间的距离不小于 0.094 nm;当 $r>0.35$ nm 时,RDF 的值接近于 1,即此时体系属于均匀流体。RDF 的最大值是 4.1,对应的 r 大约为 0.11 nm,表明在该位置处其它分子出现的几率和局域密度是最大的。在图 3 中,仅在 0.11 nm 和 0.32 nm处出现可见峰,证实了我们所模拟的体系属于高密度流体,而非固体。

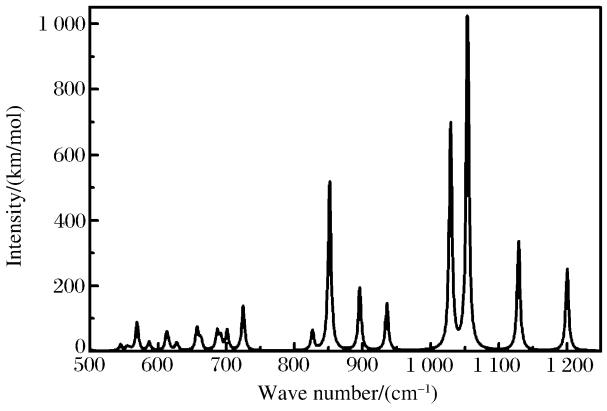


图 2　体系的红外光谱

Fig. 2　The infrared spectra of the system

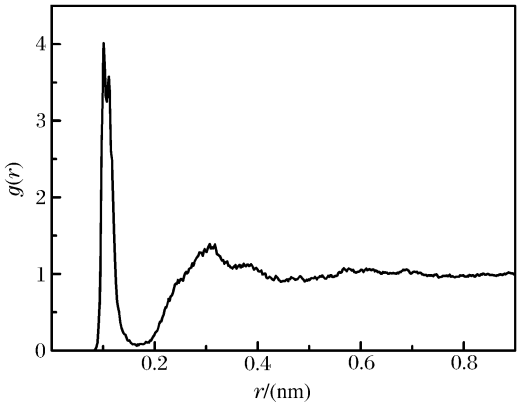


图 3　体系的径向分布函数

Fig. 3　Radial distribution function of the system

图 4 给出了该体系中 CO 高密度流体混和物的能带结构和态密度。从能带结构图中可以看出,前沿能带基本上呈水平状,因此该体系中混合物之间的相互作用很弱。从态密度图可以看出,混和物的各能级呈现较窄的峰。综合以上,可以判断该混和物为半导体。

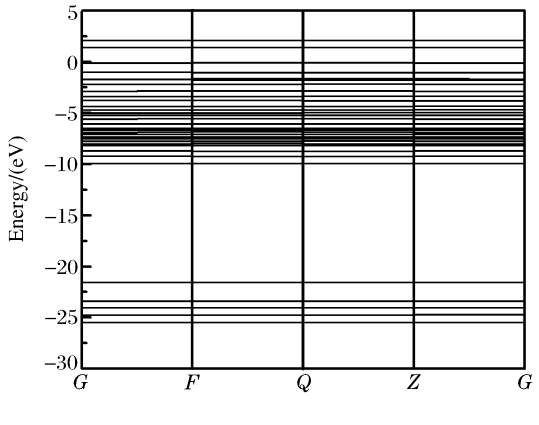


图 4(a)　混合物的能带结构图

Fig. 4(a)　The band structure of the mixture of CO

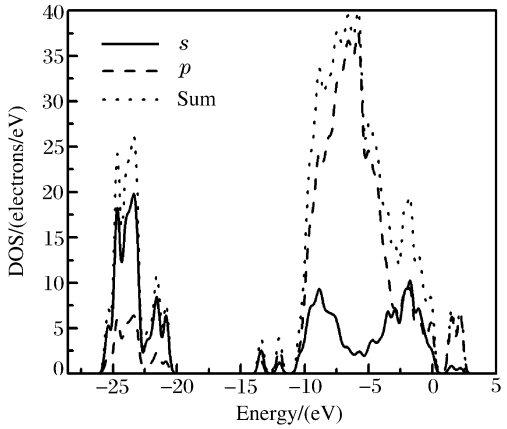


图 4(b)　混合物的态密度图

Fig. 4(b)　The density of states of the mixture of CO

图 5 给出了 C_3O_2、CO_2 和 CO 的分态密度。从图 5(a)中可以看出,在该条件下 C_3O_2 中的 C—O 有很强的成键性。在费米面以上,C 和 O 的 2p 轨道特征峰都在 1.5 eV 附近;在费米面以下,C 和 O 的轨道特征峰几乎处于相同的位置,即−4.4、−5.9、−7.0、−13.4、−21.5 和−22.4 eV,这是由于 C 和 O 轨道杂化的结果。由图 5(b)可以看出,C_3O_2 的特征峰出现在 1.5、−4.4、−5.9 和−13.4 eV,在大约−22.0 eV 处出现了 1 个双峰,这主要是 C 和 O 原子中 p 电子的贡献,说明 3 个 C 和 2 个 O 的环境不同,由它们的电荷布局就可看出,C_3O_2 的电荷分配为:O(−0.34e)C(0.46e)C(−0.21e)C (0.41e)O (−0.35e)。由于 C 和 O 在 sp 杂化后的轨道能量相同,因此在态密度图上 C 和 O 的能量峰值是一致的。由图 5(c)可以看出,CO_2 中 C 和 O 的特征峰位置也是非常相近的,即 CO_2 中 C 和 O 的特征峰分别出现在 24.5、−23.5、−21.3、−9.2、−8.2、−2.1、−0.8 和 2.2 eV。从图 5(d)还可看出,CO_2 中所有价电子全部参与了杂化,导致 C 和 O 原子的态密度峰位置相同。由图 5(e)可见,CO 中 O 的特征峰

分别出现在－24.1、－9.6、－6.6 和－1.3 eV，而 C 则出现在－24.5、－9.7、－6.5、－2.4、－1.3、1.5 和 2.5 eV；同样地，CO 中所有价电子也全部参与了杂化。

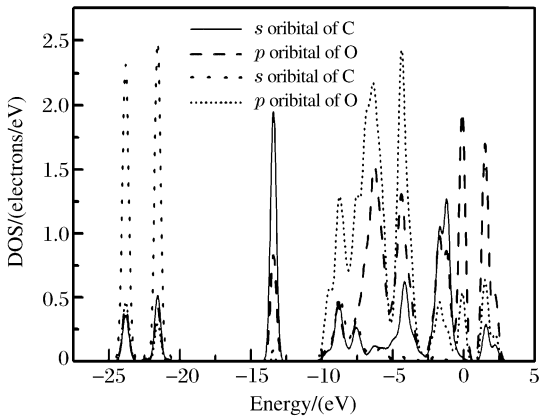


图 5(a) C_3O_2 中 C 和 O 的分态密度

Fig. 5(a) The density of states of C and O in C_3O_2

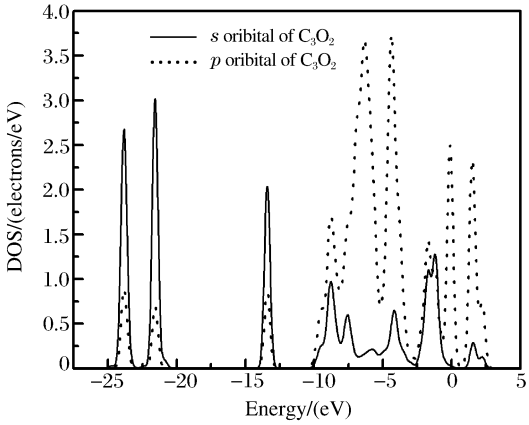


图 5(b) C_3O_2 的态密度

Fig. 5(b) The density of states of C_3O_2

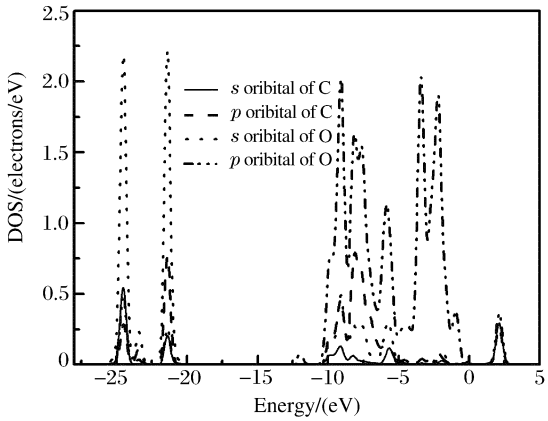


图 5(c) CO_2 中 C 和 O 的分态密度

Fig. 5(c) The density of states of C and O in CO_2

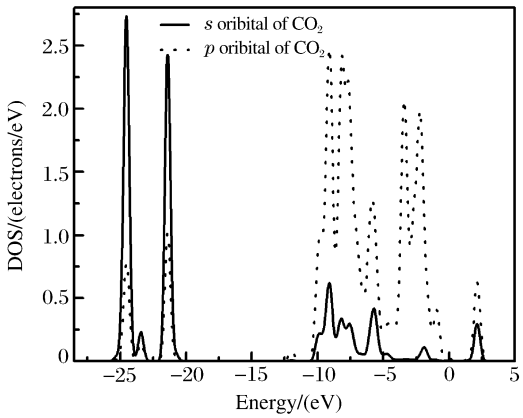


图 5(d) CO_2 的态密度

Fig. 5(d) The density of states of CO_2

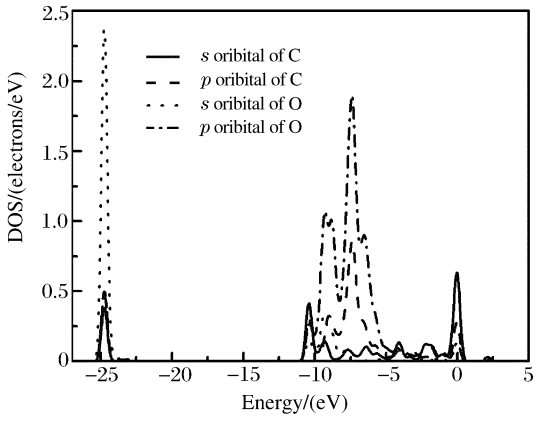


图 5(e) CO 中 C 和 O 的分态密度

Fig. 5(e) The density of states of C and O in CO

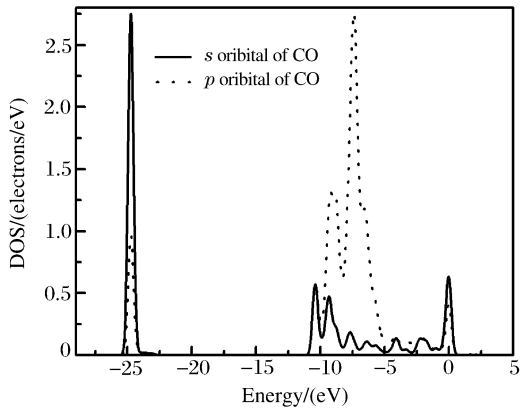


图 5(f) CO 的态密度

Fig. 5(f) The density of states of CO

最后,我们分析了 CO_2 的相对浓度随反应时间变化的曲线,如图 6 所示。从图中可以看出,在反应达到平衡后,体系中仍存在着一些不稳定的化学反应,如 $CO+CO \rightleftharpoons C_2O_2$。对于产物 CO_2,虽然它的含量几乎不变,但位置却是变化的。这是因为 CO_2 很容易和 CO 结合,生成 C_2O_3,而 C_2O_3 非常不稳定,很容易分解,即发生 $CO_2+CO \rightleftharpoons O{=}C{-}O{-}C{=}O$,由于键断裂的位置与 CO_2 结合时的位置不同,所以 CO_2 的位置与初始位置有所不同。因此,伴随着化学反应的进行,CO_2 将在体系中迁移。CO_2 和 C_3O_2 的浓度基本上不随反应时间改变,此时可以认为体系已经达到了化学反应的平衡态。

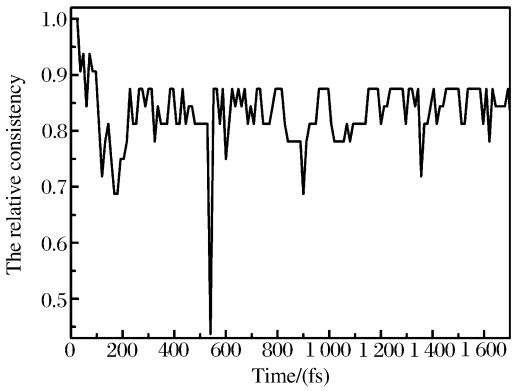


图 6　CO_2 的相对浓度随模拟时间变化的曲线

Fig. 6　Variation of the relative concentration of CO_2 with simulation time

4　结　论

通过对 CO 在温度 5 000 K、压力 25 GPa 条件下进行分子动力学模拟研究,发现 CO 在该条件下很容易发生化学反应,反应稳定时体系中主要含有 CO_2、C_3O_2、C_2O_2 和 CO。通过对该条件下 CO 的化学反应机制进行分析,发现 CO_2 一旦形成,就一直存在,并会伴随着体系中化学反应的进行而迁移。通过对径向分布函数分析,发现最终产物具有高密度流体的特征。另外,通过对体系的能带结构和态密度以及各主要组分的分态密度的分析,发现 CO 的混合体系在温度 5 000 K、压力 25 GPa 条件下呈现半导体特征;体系中 C 和 O 原子均参与了电子的 *sp* 轨道杂化。以上结果对于认识炸药产物状态方程具有较大的参考价值。

References:

[1] Katz A I, Schiferl D, Mills R L. New Phases and Chemical Reactions in Solid Carbon Monoxide under Pressure [J]. J Phys Chem, 1984, 88(15): 3176-3179.

[2] Mills R L, Olinger B, Cromer D T. Structures and Phase Diagrams of N_2 and CO to 13 GPa by X-Ray Diffraction [J]. J Chem Phys, 1986, 84(5): 2837-2845.

[3] Reichlin R, Schiferl D, Martin S, et al. Optical Studies of Nitrogen to 130 GPa [J]. Phys Rev Lett, 1985, 55(14): 1464-1467.

[4] Lipp M, Evans W J, Garcia-Baonza V, et al. Carbon Monoxide: Spectroscopic Characterization of the High-Pressure Polymerized Phase [J]. J Low Temp Phys, 1998, 111(3-4): 247-256.

[5] Mills R L, Schiferl D, Katz A I, et al. New Phase and Chemical Reactions in Solid CO under Pressure [J]. J Phy (Pairs) Colloq, 1984, 45(C8): 187-190.

[6] Lipps M J, Evans W J, Baer B J, et al. High Energy Density Extended CO Solid [J]. Nat Mater, 2005, 4: 211-215.

[7] Evans W J, Lipps M J, Yoo C S, et al. Pressure-Induced Polymerization of Carbon Monoxide: Disproportionation and Synthesis of an Energetic Lactonic Polymer [J]. Chem Mater, 2006, 18(10): 2520-2531.

[8] Bernard S, Chiarotti G L, Scandolo S, et al. Decomposition and Polymerization of Solid Carbon Monoxide under Pressure [J]. Phys Rev Lett, 1998, 81(10): 2092-2095.

[9] Ji G F, Li X F, Zhang Y L, et al. The Investigations of the Chemical Reaction of Carbon Monoxide under Pressure and Temperature [A]//The 8th Nationwide Discussing Conference of Shocking Dynamics [C]. Yinchuan, 2006:

347-350. (in Chinese)
姬广富,李晓凤,张艳丽,等. CO 在高温高压下的反应动力学研究 [A]//第八届全国冲击动力学学术讨论会会议文集 [C]. 银川,2006:347-350.

[10] Martyna G J, Tobias J T, Klein M L. Constant Pressure Molecular Dynamics Algorithms [J]. J Chem Phys, 1994, 101(5): 4177-4189.

[11] Quigley D, Probert M I J. Langevin Dynamics in Constant Pressure Extended Systems [J]. J Chem Phys, 2004, 120(24): 11432-11441.

[12] Payne M C, Teter P, Allen D C, et al. Iterative Minimization Techniques for *Ab Initio* Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients [J]. Rev Mod Phys, 1992, 64(4): 1045-1097.

[13] Milman V, Winkler B, White J A, et al. Electronic Structure, Properties, and Phase Stability of Inorganic Crystals: A Pseudopotential Plane-Wave Study [J]. Int J Quantum Chem, 2000, 77(5): 895-910.

[14] Perdew J P, Wang Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy [J]. Phys Rev B, 1992, 45(23): 13244-13249.

[15] Hamann D R, Schluter M, Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials [J]. Phys Rev Lett, 1979, 43(20): 1494-1497.

[16] Nosé S. A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble [J]. Mol Phys, 1984, 52(2): 255-268.

[17] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method [J]. J Appl Phys, 1981, 52(12): 7182-7190.

The Dynamic Behavior of CO at 5 000 K and 25 GPa

LI Xiao-Feng[1,2,3], PENG Wei-Min[2], ZHAO Feng[1], ZHANG Yan-Li[4], JI Guang-Fu[1,3,4], CUI Hong-Ling[1,3]

(1. *National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*;
2. *College of Physics and Electronic Information, LuoYang Normal University, Luoyang* 471022, *China*;
3. *College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;
4. *Institute of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*)

Abstract: The chemical reaction of CO, being one of the main explosive denotation products, was investigated at 5 000 K and 25 GPa by *ab initio* molecular dynamics simulations. The final products are C_3O_2, CO_2, and C_2O_2. The infrared spectroscopy of the system is agreement with many theories and experiments. Radial distribution function (RDF) of the system shows the characteristics of high density fluid. Density of states (DOS) of the products was also presented. By analyzing the mechanism of products of CO under the extreme condition of 5 000 K and 25 GPa, we found that the reaction of CO is mainly due to intermolecular collisions, and transition state is not found in the system.

Key words: CO; infrared spectroscopy; radial distribution function; density of state; molecular dynamics