

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201303221

www.whxb.pku.edu.cn

水分子对 α 相 CL-20 热分解机理影响的分子动力学研究

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: 研究六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)晶体不同晶型在不同温度下的反应机理, 对于深入认识含能材料在极端条件下的冲击起爆、冲击点火和爆轰过程等具有重要意义. 基于反应力场, 研究水分子在纯 α 相 CL-20 及其水合物的晶体结构中数量随时间的变换, 分析水分子对两种体系的初始分解和第二阶段的分解路径的影响. 计算结果表明: CL-20 分子的初始分解路径与水分子无关, 第二阶段的分解反应与水分子有关. 在低温($T < 1500$ K)下, 水分子对两种体系没有影响, 二者的初始分解路径均为 N—NO₂ 键生成 NO₂ 自由基; 在 $1500 \text{ K} \leq T \leq 2500$ K 时, 水分子作为反应物或与 NO₂、OH 自由基等组成催化体系, 生成 O₂、H₂O₂ 等产物, 加速水合物体系在高温下的第二阶段反应, 使得高温下水合物体系的化学反应速率和反应生成的 NO₂ 自由基的数量比纯 CL-20 体系的化学反应速率和反应生成的 NO₂ 自由基的数量大; 在 $T > 2500$ K 时, 水分子的催化反应抑制 CL-20 初始分解反应, 使得在 3000 K 时纯 CL-20 体系的反应速率大于水合物体系中 CL-20 的反应速率.

关键词: CL-20; 水分子; 热分解; 反应路径; 催化体系; ReaxFF; 分子动力学

中图分类号: O642

Molecular Dynamics Study of the Effect of H₂O on the Thermal Decomposition of α Phase CL-20

ZHANG Li CHEN Lang WANG Chen WU Jun-Ying*

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China)

Abstract: The response of the mechanisms of the α polymorph of CL-20 (α -CL-20) to high temperature is important for understanding the phenomenon of shock initiation, shock ignition, and detonation. The thermal decomposition of α -CL-20 hydrate and pure α -CL-20 were studied by ReaxFF reactive molecular dynamics simulations to obtain the time evolution of water molecules and the effect of H₂O on the mechanisms of CL-20 at high temperatures. It was determined that the initial decomposition mechanisms of CL-20 are not dependent on the presence of water, but the secondary reaction pathways are. At low temperatures ($T < 1500$ K), there is no relationship between the H₂O, hydrate CL-20, and pure CL-20 systems, as the mechanism is only the dissociation of the N—NO₂ bond to form the NO₂ radical. At high temperatures ($1500 \text{ K} \leq T \leq 2500$ K), water molecules act as a reactant or form catalytic systems with NO₂ radical to form OH radical, leading to the formation of O₂, H₂O₂, and other products. Water molecules accelerate the secondary stage reaction of hydrate systems, leading to increased secondary reaction rates and number of NO₂ radicals in the CL-20 hydrate compared with the pure CL-20 system. At very high temperatures ($T > 2500$ K), the dissociation of water molecules competes with the initial thermal decomposition pathway of CL-20, leading to a larger rate constant for the pure CL-20 than for the hydrate CL-20.

Key Words: CL-20; Water molecule; Thermal decomposition; Reaction pathway; Catalytic system; ReaxFF; Molecular dynamics

Received: January 31, 2013; Revised: March 22, 2013; Published on Web: March 22, 2013.

*Corresponding author. Email: 1115636784@qq.com; Tel: +86-10-68912764

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(简称CL-20)是一种笼型结构高能硝铵炸药,由Nielsen等¹合成出来.由于其能量密度比很高,在提高炸药爆炸威力和推进剂比冲方面有很大的应用价值. Li等²认为在 ϵ 相CL-20的制备过程中,由于以H₂O或者CO₂、CO及其它小分子作为溶剂,小分子物质会占据 ϵ 相CL-20的部分晶格,使其无法形成具有对称性结构的 ϵ 相晶型,而是变为非对称性结构的 α 相晶型; Tappan和Brill³对 ϵ 相CL-20样品进行红外光谱表征,发现由于水分子的存在,使得 ϵ 相CL-20中混有 α 相CL-20. Simpson等⁴通过差示扫描量热法(DSC)对 ϵ 相CL-20的加热过程进行表征,发现存在 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 相的转变.因此,CL-20在制备、存储和反应中,均有可能发生相变,使得不能通过实验得到纯 α 相CL-20及其水合物的反应路径和热分解产物.

在理论计算方面, Okovytyy等⁵通过密度泛函理论和过渡态搜索的方法计算 ϵ 相CL-20的分解路径, Isayev等⁶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 相CL-20在高温下的分解过程进行模拟, 张力等⁷采用ReaxFF⁸反应分子动力学(ReaxFF MD)方法也对温度范围在1200–3200 K时,不同密度的 ϵ 相CL-20的分解过程进行计算,但均未对极端条件下凝聚相的 α 相CL-20的反应过程进行研究.

由于含能材料发生相变,引起了晶体的体积膨胀,可能导致缺陷的产生.这些缺陷可以作为热点,对含能材料的密度、感度、热安定性等性质产生影响.因此研究凝聚相炸药在极端条件下的反应机理,有助于人们在原子分子水平上认识含能材料的冲击起爆和冲击点火、爆轰等现象,得到炸药在极端条件下的能量释放规律,对于设计和合成高密度炸药、开发新型的钝感高能材料等具有重要意义;认识凝聚相炸药的反应机理,还可以得到提高含能材料安全性的化学和物理途径,对含能材料的安全存储和风险评估等也具有意义.因此本文采用ReaxFF反应分子动力学方法,对纯 α 相CL-20和 α 相CL-20凝聚相炸药的反应机理进行研究,以期对上述问题进行解决.

2 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分子有六种晶型,¹其中 α 相CL-20分为无水型

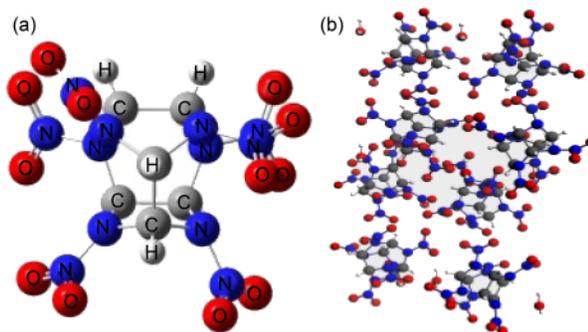


图1 α 相CL-20水合物中单分子CL-20 (a)和单胞(b)结构
Fig.1 Structures of CL-20 unimolecule (a) and unit cell (b) in α -phase CL-20 hydrate

和半水型两种,且水合物和纯 α 相CL-20单胞结构属于正交晶系.图1(a)为 α 相CL-20水合物的分子结构,图1(b)为水合物的单胞结构.图中灰色、蓝色、红色和白色原子分别表示碳、氮、氧和氢原子.从图中看出水合物的单胞结构包括8个 α 相CL-20分子和8个H₂O分子.

对纯 α 相CL-20和水合物单胞结构,搭建(4×3×2)的超晶胞结构.在水合物的超晶胞结构中,包括192个CL-20分子和192个H₂O分子,在纯 α 相CL-20超晶胞结构中包括192个CL-20分子.首先对超晶胞中原子位置进行优化,得到能量最小结构.然后采用等压等容分子动力学(NPT-MD)模拟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 fs和10 ps的NPT-MD模拟,此时水合物和纯 α 相CL-20超晶胞结构的密度分别为1.86和1.82 g·cm⁻³,与实验得到的2.03和1.96 g·cm⁻³的密度比较符合.¹对平衡后的两种体系在目标温度为1000、1500、2000、2500、3000 K下采用等温等容分子动力学(NVT-MD)的模拟方法进行步长为0.1 fs,共50 ps的计算.在上述计算中,采用ReaxFF、⁸ Verlet Velocity方法进行积分, Berendsen控温和控压法进行温度和压力的控制,本文中所有计算采用周期性边界条件.

3 计算结果和讨论

3.1 ReaxFF MD的参数验证

采用ReaxFF MD,人们已经对硝基甲烷、^{9–11} RDX、^{12,13} HMX、^{14–16} TATB、¹⁴ PETN¹⁷等含能材料在不同加载条件下的分解机理和产物进行研究.为了验证ReaxFF MD对于CL-20炸药的可移植性,采用ReaxFF MD对 β 和 ϵ 相CL-20炸药的生成焓和反应焓、液相和气相水的生成焓、 ϵ 相CL-20分子的初始

分解能垒进行计算, 将计算所得结果和文献进行比较. 计算结果如表 1 和表 2 所示, 表 1 为不同方法得到的 β 相和 ε 相 CL-20 反应焓的结果, 表 2 为 β 相和 ε 相 CL-20 及水分子的生成焓.

Okovytyy 等⁵采用 B3LYP/cc-pVTZ 和 B3LYP/6-31G(d)方法计算得到 ε 相 CL-20 分子的五元环和六元环中的 N-NO₂ 键发生断裂形成硝基自由基的能垒分别为 157.193 和 171.879 kJ·mol⁻¹, 本文采用 ReaxFF MD 对相同反应路径的能垒进行计算, 发现对应的能垒分别为 115.478 和 117.152 kJ·mol⁻¹.

从表 1 和表 2 以及 CL-20 的初始分解路径的能垒的计算结果, 可以看出采用 ReaxFF MD 计算得到结果与实验和理论计算的结果^{4,18}比较一致, 表明 ReaxFF MD 具有很好的可移植性, 可以用 ReaxFF MD 对纯 α 相 CL-20 及其水合物结构在高温下的分解过程进行计算.

3.2 纯 α 相 CL-20 和水合物超晶胞的热解产物

图 2 是不同温度下, 纯 α 相 CL-20 和水合物的超晶胞结构中, 平均每摩尔 α 相 CL-20 分子发生分解反应生成的碎片数量随时间的变化. 由于平均每摩尔水合物体系中含有 1 mol 的水分子, 为了消除水分子的数量对于水合物体系的影响, 本文在计算水合物体系生成的平均碎片的数量时去掉了水合物中平均每摩尔的水分子. 从图中看出在水合物和纯 α 相 CL-20 分子生成的碎片数量相同, 并不能对二者在分解过程中产生的碎片种类和数量大小随时间的变化进行研究, 也不能对二者的分解机理进行研究.

表 1 不同方法得到的 β 相和 ε 相 CL-20 的反应焓

Sample	$\Delta H_{\text{f},0\text{K}}^{\circ}$ (ReaxFF) (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{f},0\text{K}}^{\circ}$ (DMol ³) (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹)
β -CL-20	3410.46	3348.29	3596.02 ^a
ε -CL-20	3456.53	3390.00	3649.08 ^a

^a data from Ref. 4

表 2 不同方法得到的 β 相和 ε 相 CL-20 和水的生成焓

Sample	$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m},0\text{K}}^{\circ}$ (ReaxFF) (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m},0\text{K}}^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹)
β -CL-20	-377.90	-430.99 ^a
ε -CL-20	-366.69	-377.40 ^a
H ₂ O(l)	-295.73	-284.80 ^b
H ₂ O(g)	-258.07	-241.84 ^b

^a data from Ref. 4; ^b data from Ref. 18

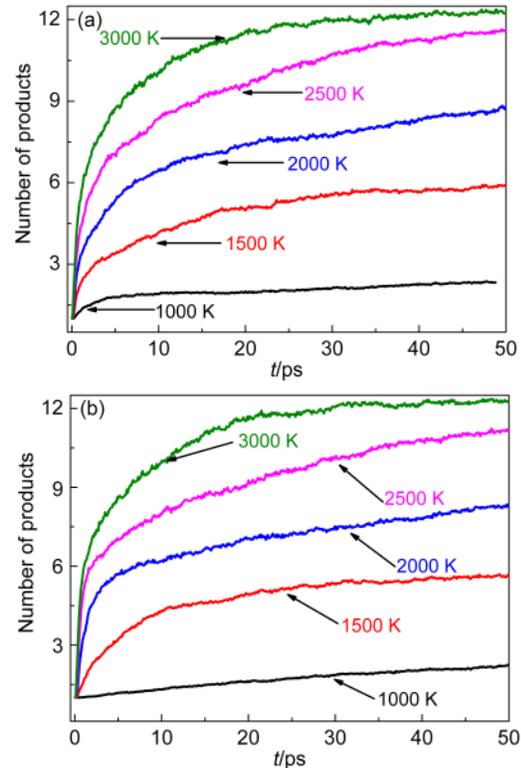


图 2 纯 α -CL-20 (a)和水合物(b)结构中平均每个 CL-20 分子的分解产物的数量与时间的关系

Fig.2 Evolution of number of decomposition products per CL-20 molecule in pure α -CL-20 supercell (a) and hydrate (b) structures

图 3 和图 4 分别是利用 ReaxFF MD 计算得到的温度为 1000、1500、2000、2500 和 3000 K 时, 纯 α 相 CL-20 和水合物结构发生热分解反应生成的中间体和产物随时间的变化. 从图 3 和图 4 中可以看出, 在 1000–3000 K 的范围内, 纯 α 相 CL-20 和水合物结构在高温下的初始分解反应均为 N-NO₂ 键断裂形成 NO₂ 自由基. 不同体系的 α 相 CL-20 的初始反应路径与 Brill、¹⁹ Pace²⁰ 和董林茂²¹ 等采用不同的实验方法得到的 CL-20 的分解机理, Okovytyy 等⁵ 采用过渡态搜索计算得到的 ε 相 CL-20 的分解路径, Isayev 等⁶ 采用第一性原理分子动力学得到的 ε 相 CL-20 的分解路径, 张力等⁷ 采用 ReaxFF MD 计算得到的 ε 相 CL-20 的分解路径相同.

从图 3 和图 4 中还可以看出在 1000 K 时, 纯 α 相 CL-20 和水合物体系中的 α 相 CL-20 分子均未完全反应. 在纯 CL-20 体系中, NO₂ 自由基有明显的峰值, 随着反应的进行 NO₂ 自由基的数量逐渐降低, 而在水合物体系中 NO₂ 自由基并无峰值, 只是在平衡处波动. 随着温度的增加, 纯 α 相 CL-20 和水合物体系中 CL-20 分子完全发生反应.

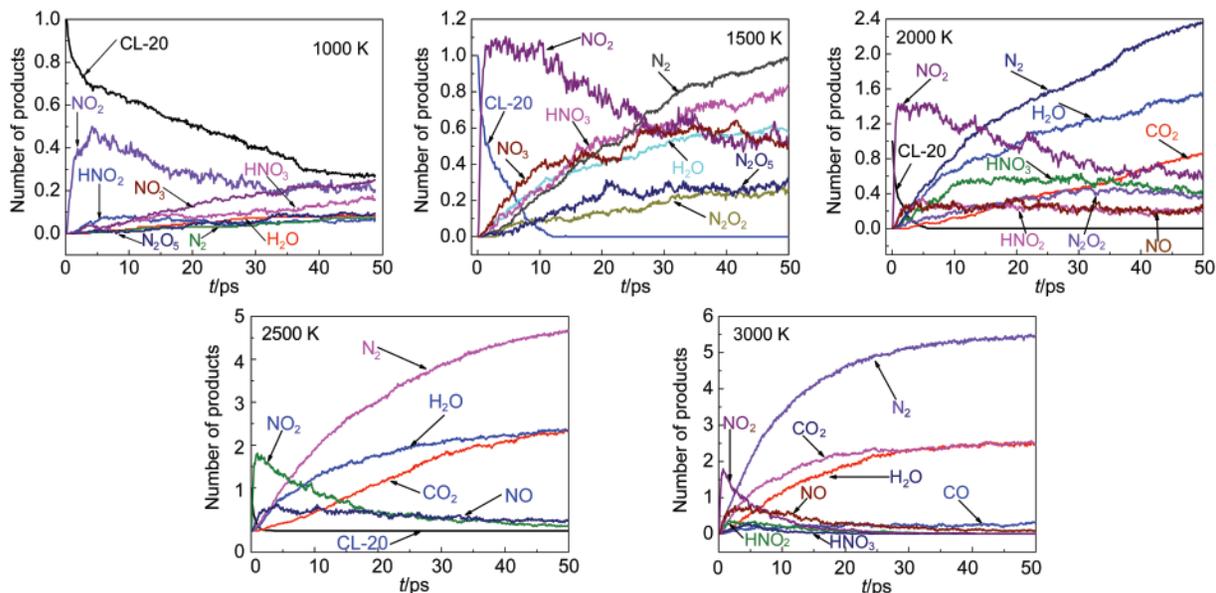


图3 不同温度下纯 α 相 CL-20 超晶胞结构中平均每个 CL-20 分子的分解产物数量随时间的变化

Fig.3 Time evolution of number of decomposition products per CL-20 molecule in pure α -CL-20 supercell structures at various temperatures

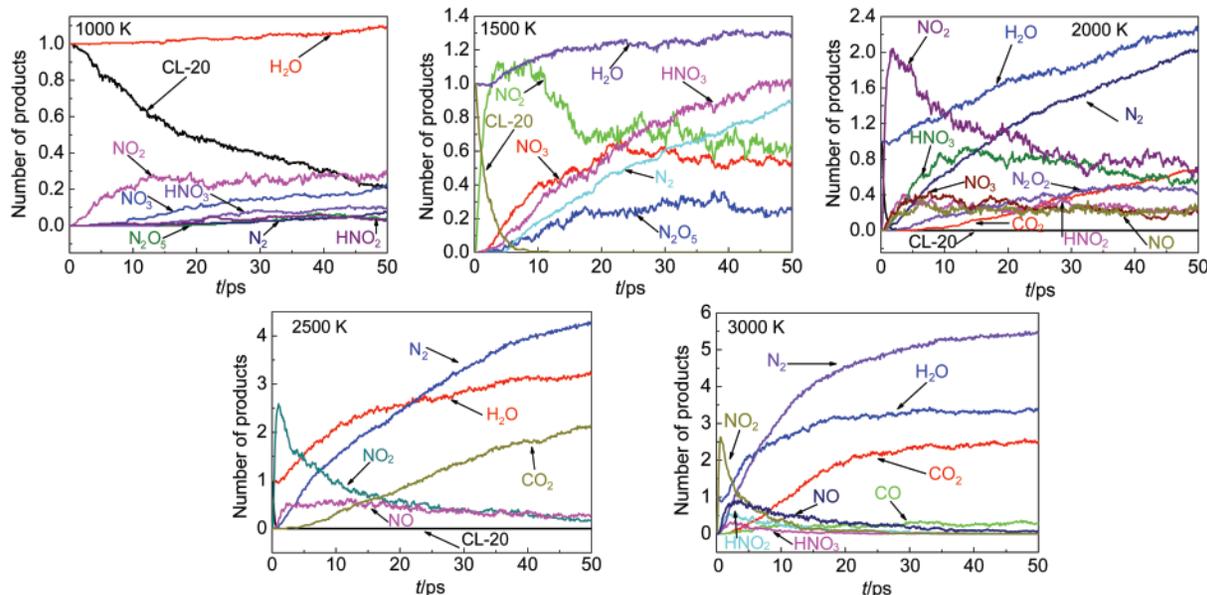


图4 不同温度下水合物中平均每个 CL-20 分子的分解产物数量随时间的变化

Fig.4 Time evolution of number of decomposition products per CL-20 molecule in hydrate at various temperatures

从图3和图4中可以看出在1500–3000 K时, 纯 α 相 CL-20 完全反应需要的时间大于水合物完全反应需要的时间, 而水合物生成的 NO_2 自由基的数量大于纯 α 相 CL-20 生成的 NO_2 自由基的数量, 表明水分子的存在会对不同晶型 CL-20 在高温下的分解产生影响. 为了分析水分子对 CL-20 在不同温度下的分解的影响, 采用一级化学反应速率方程¹⁸对纯 α 相和水合物的动力学参数进行计算, 其公式如下:

$$\frac{da}{dt} = k(1-a) \quad (1)$$

式中, a 为不同时刻的 CL-20 分子的反应进度, t 是时间, k 是反应速率. 假定 CL-20 的初始分解反应遵循阿仑尼乌斯定律, 反应速率可以表示为

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

式中, A 为指前因子, R 为标准摩尔气体常数, E_a 为活化能. 通过公式(1)和(2), 得到1500–3000 K时纯 α 相 CL-20 和水合物体系中 CL-20 分子的初始热分解过

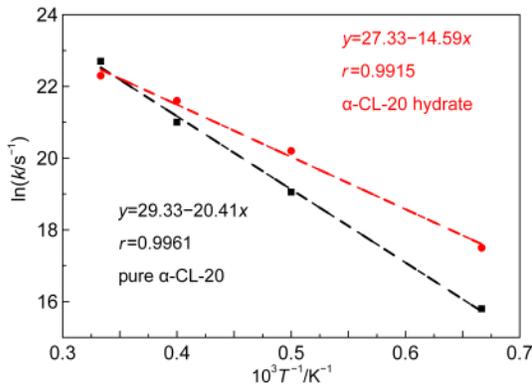


图5 1500–3000 K时 α 相CL-20的初始反应速率常数的对数与温度倒数之间的关系

Fig.5 Logarithm of initial decomposition rate constant of α -CL-20 vs inverse temperature at 1500–3000 K

程的反应速率和化学动力学参数,如图5所示(图中 r 为归一化系数)。从图中可以看出,在一定温度范围,由于水分子对热分解反应进行加速,使得水合物的化学反应速率常数比纯 α 相CL-20的化学反应速率常数大,水合物中 α 相CL-20分子被消耗的时间比纯 α 相CL-20体系的时间小,而 NO_2 自由基的变化趋势则与纯 α 相CL-20及水合物的反应时间的变换趋势相反,但在3000 K时,纯CL-20体系的反应速率常数却比水合物体系的反应速率常数大,表明水分子的催化作用与CL-20生成硝基自由基的路径存在竞争反应。

表3为不同方法得到的 α 相CL-20的化学反应动力学参数。本文采用ReaxFF反应分子动力学得到在1500–3000 K时,水合物体系和纯CL-20体系在初始分解过程的活化能分别为121.29和169.66 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子 $\ln A$ 为27.33和29.33 s^{-1} ,Nedelko等²²通过实验得到 α 相CL-20炸药在439–469 K时的分解过程分为初始阶段和自加速阶段。本文的化学反应动力学参数与低温下炸药初始阶段的参数比较接近,这是因为采用ReaxFF MD在计算炸药的分解过程时并没有考虑炸药的自加速过程。

为了对不同体系在第二阶段的分解机理进行分析,图6和图7给出了2000和2500 K时,纯 α 相

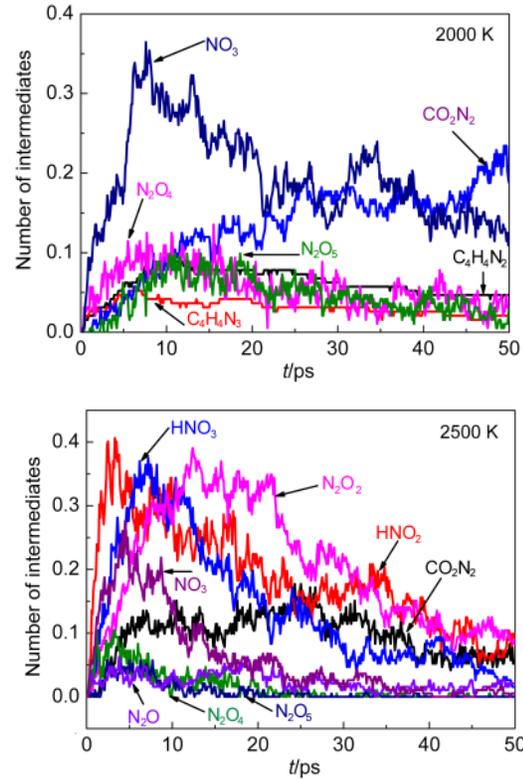


图6 不同温度下纯 α 相CL-20中平均每个CL-20分子的中间体数量随时间的变化

Fig.6 Time evolution of intermediate number per CL-20 molecule for pure α -CL-20 under various temperatures

CL-20和水合物体系发生分解反应生成的中间体随时间的变化。从图6和图7看出,在不同温度下,中间体随时间的变化分为三种: NO_3 、 N_2O 、 N_2O_2 、 N_2O_4 和 N_2O_5 等中间体在分解反应的初期随着时间的增加而增加,随后达到峰值,最后这类中间体和其他的中间体发生反应而逐渐降低; $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ 和 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3$ 等主产物和中间体的数量随着时间的增加而保持不变; H_2O_2 等中间体的数量随着反应时间的增加在平衡位置处波动,表明这类中间体可能存在催化作用。

3.3 水分子的反应机理

上述分析表明由于水的存在,使得 α 相CL-20及水合物的分解路径不完全相同。为了比较 H_2O 的存在对两种体系的影响,图8(a, b)给出水合物及纯 α 相CL-20在不同温度下发生分解反应时体系中的水随时间的变化。从图8(a, b)中看出在1000 K时,水合物和纯 α 相CL-20中生成的水均比较少,随着温度的增加,生成的 H_2O 的总量随着温度的增加而增加,在3000 K时,水合物和纯 α 相CL-20生成的水的数量分别在2.5和3.5 mol左右,表明水的存在并没有对纯 α 相CL-20生成的 H_2O 的数量有明显影响。

图8(a)表明在1500–3000 K时水合物中水分子

表3 α 相CL-20热分解反应的动力学参数
Table 3 Kinetic parameters of thermal decomposition of α -CL-20

Method	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Nedelko ¹⁷ (noncatalytic)	27.63	148.9504
Nedelko ¹⁷ (catalytic)	52.96	231.7936
ReaxFF (pure α -CL-20)	29.33	169.6612
ReaxFF (α -CL-20 hydrate)	27.33	121.2942

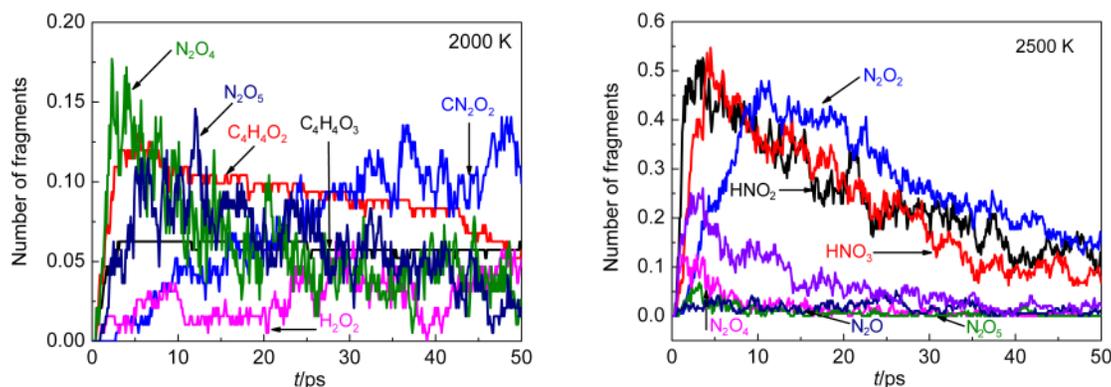


图7 不同温度下水合物中平均每个CL-20分子的中间体数量随时间的变化

Fig.7 Time evolution of intermediate number per CL-20 molecule for hydrate under various temperatures

的数量随着时间的变化趋势是先减小后增加的过程,图8(b)的纯 α 相CL-20体系中水分子的数量随着时间的增加是逐渐增加的趋势.为了对这种现象进行分析,对图8(a)中0–2 ps时,不同温度下水合物中 H_2O 的变化进行放大,结果如图8(c)所示.从图8(c)中可以看出在1000 K时,水的数量没有变化,随着温度的增加,水的数量开始降低,在3000 K时降低的数量达到最大值,这种初始时刻水的数量变化表明水分子参与CL-20的分解反应,但从图中可以看出,在3000 K时水合物体系中 α 相CL-20的反应速率常数反而比纯 α 相CL-20体系的反应速率常数小,表明水分子只有在一定的温度范围内才能对炸药的分解反应进行加速,随着温度的增加,由于水分子与炸药之间的反应与炸药的初始分解路径存在竞争作用,使得纯 α 相CL-20体系的化学反应速率常数出现反常.为了分析不同体系中水分子的存在对 α 相CL-20在高温下的分解反应的影响,对水合物体系中水的反应路径和纯 α 相CL-20体系中第一个水分子的生成过程进行分析.

对不同温度下水合物在第0–2 ps内的分子动力学轨迹文件进行分析,发现 H_2O 分子存在两种反应路径:第一种是水分子通过质子的转移,形成新

的产物和OH自由基;第二种路径是水分子从含氧原子的反应物中夺取氧原子,通过中间体HO、HONO和HONO₂,最终形成 H_2O_2 和产物.

图9是水分子的第一种路径反应过程.在图9中第一、二步反应,首先为 $RHN-NO_2$ 发生分子内质子转移,形成OH自由基和 $RN-NO$ 碎片,随后OH自由基和 H_2O 分子发生质子传递,形成水分子和新的OH自由基;图9中第三步反应表示 H_2O 分子和 CHN_3O_2 分子发生分子间质子传递,形成OH自由基和 CN_3O_2 碎片. Shimojo等^{23,24}采用第一性原理分子动力学也表明金属和 H_2O 的反应过程中, H_2O 分子通过采用Grotthuss机理,在两个或者三个分子间经过质子的转移过程形成 H_2 .

图10为水分子的第二种路径的反应过程.图10中第一、二步反应表示 H_2O 分子和2个硝基自由基发生反应,第一步为2个硝基自由基夺取 H_2O 分子中的H和HO自由基,形成HONO和HONO₂,第二步为HONO和HONO₂失去2个OH自由基,形成 H_2O_2 分子和NO、NO₂,在反应过程中NO₂作为催化剂使 H_2O 分子夺取NO₂自由基中的O原子;图10中第三、四步反应表示 H_2O 分子夺取 N_2O_3 中的O原子形成2个NO和 H_2O_2 ,其中第三步为 H_2O 分子发生

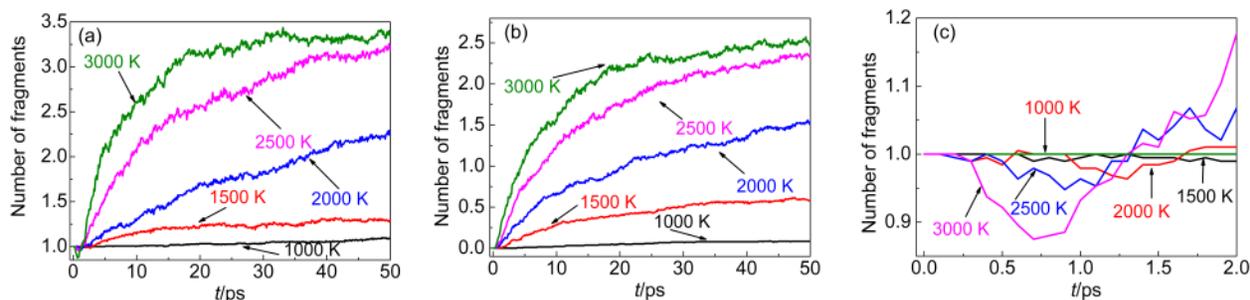
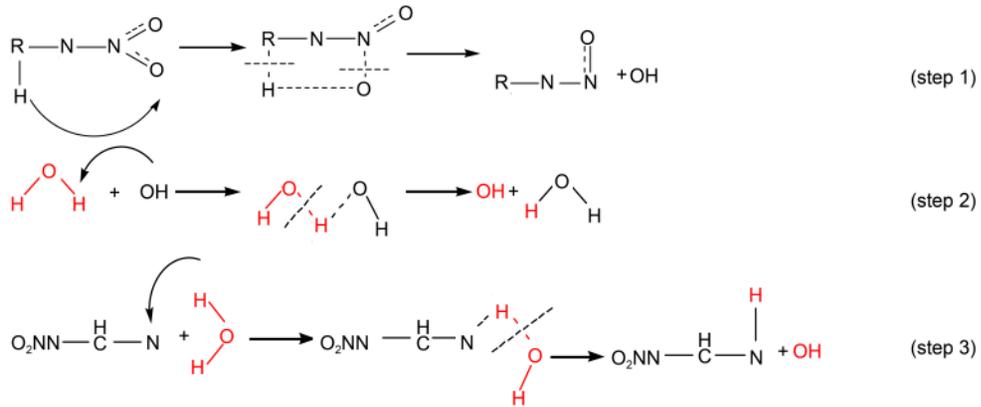


图8 不同温度下纯 α -CL-20 (a)、水合物 (b, c)体系中平均每个CL-20分子中水分子的数量随时间的变化

Fig.8 Time evolution of water number in pure α -CL-20 (a), hydrate (b, c) systems under various temperatures

图9 水合物中 H_2O 的第一种反应路径Fig.9 First reaction pathways of H_2O in hydrate

质子转移形成 HONO、NO 和 OH, 第四步表示 HONO 和 HO 作为中间体, HONO 形成 HO 和 NO, 生成的 OH 和第一步的 OH 反应生成 H_2O_2 ; 图 10 中第五、六步反应为 H_2O 分子夺取 HONO 中 O 原子, 形成 HON 和 H_2O_2 的反应路径. 在水分子的第二种反应路径过程中, HO、 NO_2 、HONO、 H_2O 形成催化体系, 通过催化体系对水合物的分解过程进行加速. Wu 等²⁵通过第一性原理分子动力学方法计算密度和温度分别为 $2.38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 4200 K 时太安晶体的分解过程, 发现 H_2O 、H 和 OH 自由基组成催化体系, 将 NO_2 自由基中的 O 原子传递到 CO 分子中, 形成 NO 和 CO_2 分子. Chang 等²⁶通过第一性原理分子动

力学方法计算表明在固相硝基甲烷的分解过程中也存在 H_2O 分子的催化作用.

纯 CL-20 分子生成 OH 自由基如图 11 所示. 图 11 中灰色、蓝色、红色和白色原子分别表示碳、氮、氧和氢原子. 在图 11 中, CL-20 分子中 C-H 键发生断裂, 使得 H 原子从 C 原子转移到硝基官能团中的 O 原子, 随着 N-NO 和 N-OOH 键的断裂, 形成 N_2O 和 OH 自由基.

图 12 为纯 CL-20 分子生成第一个水分子的路径. 第一步中, α 相 CL-20 分子断裂形成的链状结构和完整的 α 相 CL-20 分子发生分子间的质子转移, 使硝基官能团形成 NOOH 结构; 第二步中, OH 官能团

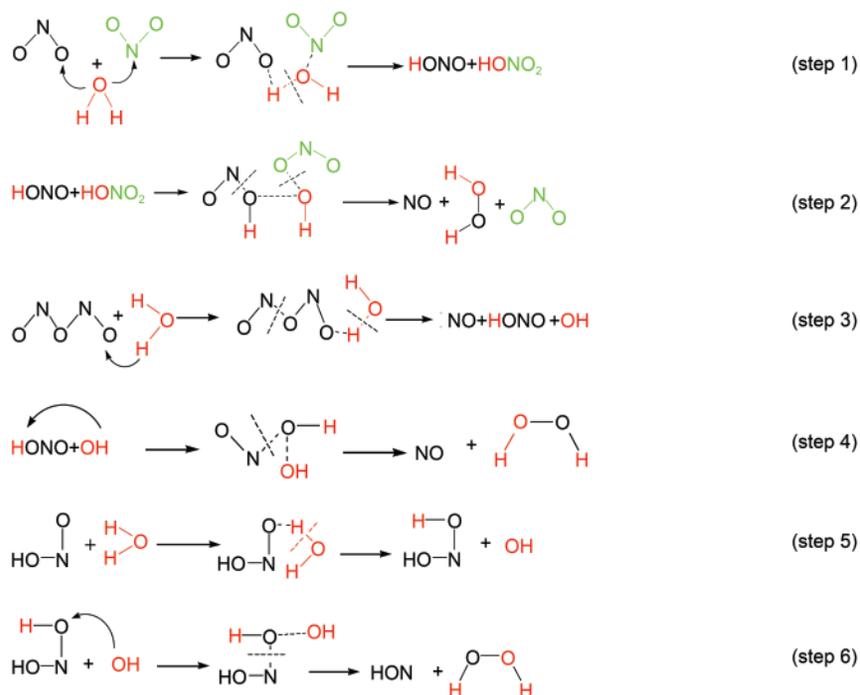
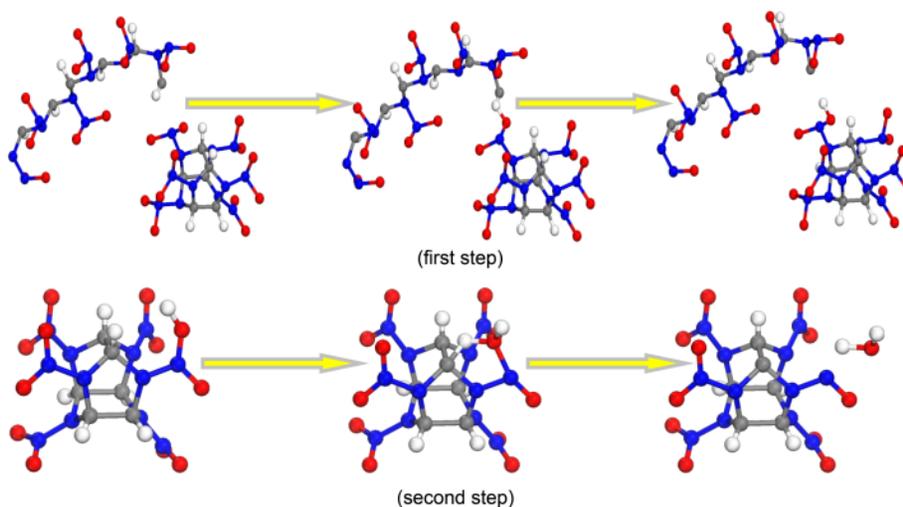
图10 水合物中 H_2O 的第二种反应路径Fig.10 Secondary reactions pathways of H_2O in hydrate

图 11 纯 α 相 CL-20 分子生成 OH 自由基的路径Fig.11 Pathways for the formation of OH radical in pure α -CL-20 molecule图 12 纯 α 相 CL-20 分子生成 H₂O 的路径Fig.12 Pathways for the formation of H₂O in pure α -CL-20 molecule

和 α 相 CL-20 中 C—H 键中的 H 原子形成 HO—H 键, 形成纯 α 相 CL-20 体系中的第一个 H₂O 分子。

综上所述, 在水合物体系中 H₂O 在 NO₂ 等催化作用下, 通过生成 OH、HONO 和 HONO₂ 等中间体, 形成新的水分子和 H₂O₂ 等产物; 但在纯 α 相 CL-20 的分解过程中, 则是初始分解反应生成的碎片发生分子内和分解间的质子转移, 生成 OH 自由基和 H₂O 等产物。

4 结 论

通过 ReaxFF MD 方法计算纯 α 相 CL-20 和水合物的超晶胞结构在 1000–3000 K 的分解过程, 结果表明不同体系的 α 相 CL-20 分子发生热分解反应, 生成的产物包括 H₂O、N₂、CO₂、CO 等, 产物的反应速率常数和生成的总量均随着温度的升高而增加。

纯 α 相 CL-20 和水合物体系生成的中间体包括 NO₃、HNO₂、HNO₃、N₂O₂、NO、N₂O₄、C₄H₄N₂、C₄H₄N₃、N₂O₅、H₂O₂ 等。中间体随时间的变化分为三种: NO₃、N₂O、N₂O₂、N₂O₄ 和 N₂O₅ 等在分解反应的初期随着时间的增加而增加, 随后达到峰值, 最后这类中间体和其他的中间体发生反应而逐渐被消耗; 在分解反

应初期, C₄H₄N₂ 和 C₄H₄N₃ 等随着时间的增加而增加, 随后随时间的增加而保持不变; H₂O₂ 等中间体的数量随着反应时间的增加在平衡位置处波动, 表明这类中间体在分解反应过程中存在催化作用。

通过分析两种体系生成的分子动力学轨迹, 表明两种体系中的 α 相 CL-20 分子的初始分解路径为五元环或六元环中的 N—NO₂ 键的硝基官能团断裂形成 NO₂ 自由基, 但由于水分子的存在, 在 1500–2500 K 时水分子对 CL-20 水合物体系的第二阶段的分解反应存在催化反应, 使得水合物体系的反应速率常数比纯 α 相 CL-20 体系的反应速率常数大, 而在 3000 K 时, 水分子的催化反应同水合物体系中 CL-20 分子的初始分解路径存在竞争作用, 降低了水合物体系中 CL-20 分子的反应速率常数。

References

- (1) Nielsen, A. T.; Chafun, A. P.; Christian, S. L.; Moore, D. W.; Nadler, M. P.; Nissan, R. A.; Vanderah, D. J.; Gilardi, R. D.; George, C. F.; Flippen, J. L. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11793.
- (2) Li, J.; Brill, T. B. *Propellants, Explosive, Pyrotechnics* **2007**, *32*, 326.
- (3) Tappan, B.; Brill, T. B. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*

- 2003**, 28, 223.
- (4) Simpson, R. L.; Urtiev, P. A.; Ornellas, D. L.; Moody, G. L.; Scribner, K. J.; Hoffman, D. M. *Propellant, Explosives, Pyrotechnics* **1997**, 22, 249.
- (5) Okovytyy, S.; Kholod, Y.; Qasim, M.; Fredrickson, H.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2964. doi: 10.1021/jp045292v
- (6) Isayev, O.; Gorb, L.; Qasim, M.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 11005. doi: 10.1021/jp804765m
- (7) Zhang, L.; Chen, L.; Wang, C.; Wu, J. Y. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* **2012**, 35 (4), 5. [张 力, 陈 朗, 王 晨, 伍俊英. 火炸药学报, **2012**, 35 (4), 5.]
- (8) van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Lorant, F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9396. doi: 10.1021/jp004368u
- (9) Han, S.; van Duin, A. C. T.; Goddard, W. A., III; Strachan, A. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 6534. doi: 10.1021/jp1104054
- (10) Rom, N.; Zybin, S. V.; van Duin, A. C. T.; Goddard, W. A., III; Zeiri, Y.; Katz, G.; Kosloff, R. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 10181. doi: 10.1021/jp202059v
- (11) Guo, F.; Cheng, X.; Zhang, H. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 3514. doi: 10.1021/jp211914e
- (12) Strachan, A.; van Duin, A. C. T.; Chakraborty, D.; Dasgupta, S.; Goddard, W. A., III. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91 (9), 098301. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.098301
- (13) Strachan, A.; Kober, E.; van Duin, A. C. T.; Oxgaard, J.; Goddard, W. A., III. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 54502.
- (14) Zhang, L. Z.; Zybin, S. V.; van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 10619. doi: 10.1021/jp901353a
- (15) Zhou, T. T.; Shi, Y. D.; Huang, F. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28 (11), 2605. [周婷婷, 石一丁, 黄风雷. 物理化学学报, **2012**, 28 (11), 2605.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201208031
- (16) Zhou, T.; Huang, F. L. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 278. doi: 10.1021/jp105805w
- (17) Budzine, J.; Thompson, A. P.; Zybin, S. V. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 13142. doi: 10.1021/jp9016695
- (18) Fu, X. C.; Shen, W. X.; Yao, T. Y.; Hou, W. H. *Physical Chemistry*, 5th ed.; Higher Education Press: Beijing, 2007; pp 154–484. [傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学. 第五版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 154–484.]
- (19) Patil, D. G.; Brill, T. B. *Combust. Flame* **1991**, 87, 145. doi: 10.1016/0010-2180(91)90164-7
- (20) Pace, M. D. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5858. doi: 10.1021/j100168a028
- (21) Dong, L. M.; Li, X. D.; Yang, R. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, 24 (6), 997. [董林茂, 李晓东, 杨荣杰. 物理化学学报, **2008**, 24 (6), 997.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080614
- (22) Nedelko, V. V.; Chukanov, N. V.; Raevski, A. V.; Korsounskii, B. L.; Larikova, T. S.; Kolesova, O. I.; Volk, F. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2000**, 5, 255.
- (23) Shimojo, F.; Ohmura, S.; Kalia, R. K.; Nakano, A.; Vashishta, P. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104 (12), 126102. doi: 10.1103/PhysRevLett.104.126102
- (24) Ohmura, S.; Shimojo, F.; Kalia, R. K.; Kunaseth, M.; Nakano, A.; Vashishta, P. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 244702. doi: 10.1063/1.3602326
- (25) Wu, J. C.; Fried, L. E.; Yang, L. H.; Goldman, N.; Baste, S. *Nature Chemistry* **2009**, 1, 57. doi: 10.1038/nchem.130
- (26) Chang, J.; Lian, P.; Wei, D. Q.; Chen, X. R.; Zhang, Q. M.; Gong, Z. Z. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105 (18), 188302. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.188302