

# CL-20 初始热分解反应机理的分子动力学计算

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 Reaxff 反应力场, 采用 NPT、NVT 系综和 Berendsen 方法, 通过分子动力学计算研究了不同密度和温度下 CL-20 单分子和超晶胞的初始热解路径。结果表明, CL-20 分子中的两种 N—NO<sub>2</sub> 键能生成 NO<sub>2</sub>· 自由基。单分子 CL-20 初始热分解中, 两种不同类型的 N—NO<sub>2</sub> 化学键均能发生断裂生成 NO<sub>2</sub>· 自由基和 R—(NO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n ≤ 5) 碎片, NO<sub>2</sub>· 自由基形成 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 分解为 NO、NO<sub>3</sub> 等碎片或重新生成两个 NO<sub>2</sub>· 自由基, NO<sub>2</sub>· 自由基与其他中间体发生反应生成 N<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> 等碎片。CL-20 超晶胞的热解初始反应路径与单分子的初始热解反应路径相同, 但由于非键相互作用, 使得生成 NO<sub>2</sub>· 自由基的总量减少。超晶胞 CL-20 发生热解反应生成的 HNO<sub>3</sub> 碎片会继续分解成 H<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等碎片。

**关键词:** 物理化学; CL-20; 热分解; 初始热解路径

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2012)04-0005-05

## Mechanism of the Initial Thermal Decomposition of CL-20 via Molecular Dynamics Simulation

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 supercell structure and signal molecule of CL-20 explosive at various densities and temperatures were studied by molecular dynamics simulations, using Reaxff force field and NPT, NVT ensemble and Berendsen methods. The results show that two types of N—NO<sub>2</sub> bond in CL-20 molecule can both form NO<sub>2</sub>· radical. The initial pathway of CL-20 molecule is only the N—NO<sub>2</sub> dissociation to form NO<sub>2</sub> radical fragments and R—(NO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n ≤ 5), then two NO<sub>2</sub>· radical fragments quickly form N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> could be broken to form NO and NO<sub>3</sub> or return to two NO<sub>2</sub>· radical fragments, the NO<sub>2</sub>· radical and other intermediate fragments form the products as N<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub>. The initial thermal decomposition pathway of supercell is the same with the initial thermal decomposition pathway of signal molecule, but because of the no bond interacting in the CL-20 solid, the number of NO<sub>2</sub>· radical is less than the number of NO<sub>2</sub>· radical from CL-20 molecule. HNO<sub>3</sub> molecules, the thermal fragments of CL-20 supercell, can be decomposed to H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Key words:** physical chemistry; CL-20; thermal decomposition; initial thermal decomposition pathway

## 引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20), 是一种新型高能硝铵炸药。研究表明<sup>[1]</sup>, 低于 1000 K 时 CL-20 的热分解产物包括 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CO、HCN、HNCO、N<sub>2</sub>O 等, CL-20 的初始热解路径只有 N—NO<sub>2</sub> 键断裂形成 NO<sub>2</sub>· 自由基。Okovytyy 等<sup>[2]</sup> 计算了单分子 CL-20 的热解反应, 认为其初始热解路径包

括 N—NO<sub>2</sub> 均裂形成 NO<sub>2</sub>· 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。

在爆轰或燃烧等条件下, 固相 CL-20 发生的化学反应速率较大, 直接用量化计算和实验研究 CL-20 的化学反应机理很困难。Isayev 等<sup>[3]</sup> 用第一性原理分子动力学计算方法获得了 1000~3000 K 时  $\epsilon$ -CL-20 超晶胞的热分解反应, 但只计算了 8 个 CL-20 分子, 且没有考虑密度对热分解的影响。在

收稿日期: 2012-04-27; 修回日期: 2012-07-18

作者简介: 张力(1987—), 男, 博士研究生, 研究方向为含能材料分子动力学计算。

通讯作者: 陈朗(1965—), 男, 教授, 研究方向为燃烧爆轰及火炸药安全性。

实际应用中,密度会对炸药的各种性质产生影响,需要研究高温下密度对 CL-20 化学反应的影响。

加州理工大学 Goddard 小组设计 Reaxff 力场<sup>[4]</sup>,用来描述硝基甲烷<sup>[5]</sup>、RDX<sup>[6]</sup>、HMX<sup>[7]</sup>、TATB<sup>[7]</sup>的化学反应,结果与实验和理论计算相符。本实验采用 Reaxff 力场研究  $\epsilon$ -CL-20 在高温下的热分解过程,通过热分解产物随时间的变化过程,分析 CL-20 炸药在高温下的反应机理。

## 1 计算方法和模型

图 1 为 CL-20 的超晶胞和分子结构<sup>[8]</sup>。从图 1 (b)中可以看出,CL-20 分子有两种不同位置的硝基官能团。为了研究不同位置的硝基对 CL-20 分解反应的影响,对单分子 CL-20 在 1500~2500 K 的热分解过程进行步长为 0.1 fs,共  $9 \times 10^6$  步的分子计算。

$\epsilon$ -CL-20 结构取自 X-ray 衍射结果<sup>[8]</sup>,搭建其  $3 \times 2 \times 2$  的晶胞模型。此时晶胞结构包括 48 个 CL-20 分子,1728 个原子。

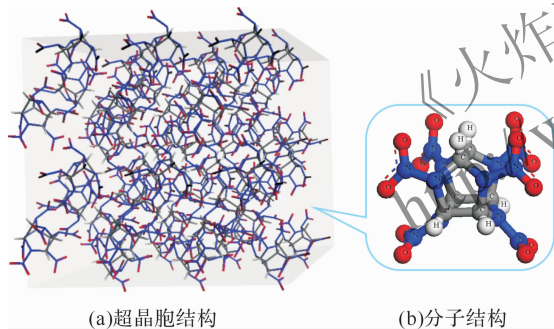


图 1 CL-20 的超晶胞和分子结构

Fig. 1 Molecular and supercell structures of CL-20

首先对 CL-20 超晶胞结构的原子位置进行优化,得到能量最小结构,然后采用 NPT-MD 方法对超晶胞结构的压力进行弛豫,得到压力为 0、温度为 300 K 的初始构型。经过步长 0.2 fs,4 ps 的 NPT-MD 模拟,体系的密度  $d_0$  为  $1.94 \text{ g/cm}^3$ ,与实验密度<sup>[8]</sup> $2.03 \text{ g/cm}^3$  接近。为了研究密度对不同目标温度下 CL-20 晶体热分解反应的影响,对 0 Pa 下的体系进行压缩,得到密度为  $1.3d_0$ 、 $1.5d_0$  的 CL-20 炸药体系。在 800 K 下对 3 种不同的体系利用 NVT-MD 方法进行步长为 0.2 fs,共 20 000 步的平衡过程。对平衡后的 3 种体系在温度为 1 500、2 000、2 600、3 200 K 下利用 NVT-MD 进行步长为 0.1 fs,共 300 000 步的计算。

采用 Duin 等<sup>[6]</sup>人设计的 Reaxff 力场、Verlet Velocity 方法进行积分,Berendsen 方法进行温度和

压力的控制。

## 2 结果和讨论

### 2.1 CL-20 单分子的热分解路径和热分解产物

图 2 为单分子 CL-20 在不同温度下经过 0.9 ns 的计算得到的热分解产物。蓝色代表 N 原子,红色代表 O 原子,黑色代表 C 原子,白色代表 H 原子。

CL-20 分子生成的热分解产物包括  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{HNO}_3$  等。在 1400 K 时,热分解产物还有共轭结构的环状碳氮化合物,在 1800 K 和 1900 K 则有共轭结构的链状碳氮化合物,在 2500 K 时,只有小分子化合物的存在。

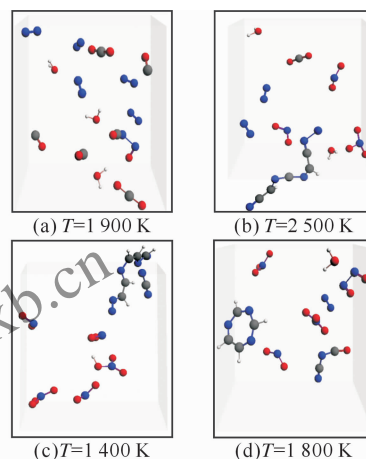


图 2 不同温度下单分子 CL-20 的热分解产物

Fig. 2 The thermal decomposition products of CL-20 molecule under different temperature

图 3 为 2500 K 和 2100 K 时 CL-20 单分子发生初始热解反应的轨迹。从图 3(a)看出,在 2500 K 时,首先在第 0.275 ps 时六元环中的 N- $\text{NO}_2$  键断裂,伴随着 C-N 键的断裂,在第 0.300 ps 时五元环和六元环上的 N- $\text{NO}_2$  键均发生断裂形成两个  $\text{NO}_2 \cdot$  自由基,最后在第 1.500 ps 时所有的 N- $\text{NO}_2$  键都发生断裂形成  $\text{NO}_2 \cdot$  自由基。

从图 3(b)看出,2100 K 时,首先在第 0.275 ps 时,五元环中的 N- $\text{NO}_2$  键断裂,在 0.315 ps 和 0.330 ps 时五元环和六元环中的两个 N- $\text{NO}_2$  键交替断裂,在第 0.430 ps 时,伴随着 C-C 键的断裂,三个 N- $\text{NO}_2$  键断裂,最终在第 4.325 ps 时 6 个 N- $\text{NO}_2$  键断裂。

从图 3 中看出,在 2500 K 和 2100 K 下,伴随着 C-N 键和 C-C 键的断裂,在不同的时刻形成 6 个硝基自由基和链状碳氮化合物。Isayev 等<sup>[3]</sup>利用第一性原理分子动力学对单分子 CL-20 进行 0.005~0.01 ns 的模拟,得到单分子 CL-20 发生热分解反应

生成的中间体和产物包括 NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、NO、CO、OH 等。本研究计算的结果与文献的计算结果均表明高温下单分子 CL-20 的初始热解路径为 N—NO<sub>2</sub> 键断裂形成 NO<sub>2</sub>· 自由基, 还伴随着 C—N 键和 C—C 键的断裂, 使 CL-20 的笼状结构塌陷。热分解产物的种类不同是由于研究的时间远大于 Isayev 等<sup>[3]</sup> 时间所造成的差异。

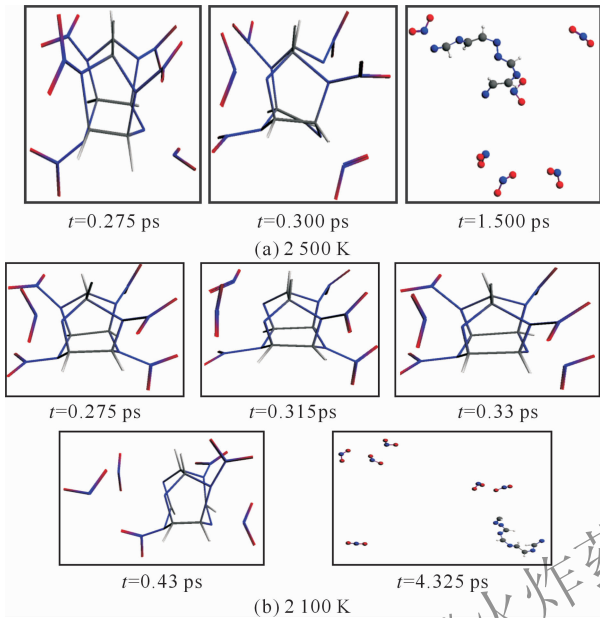
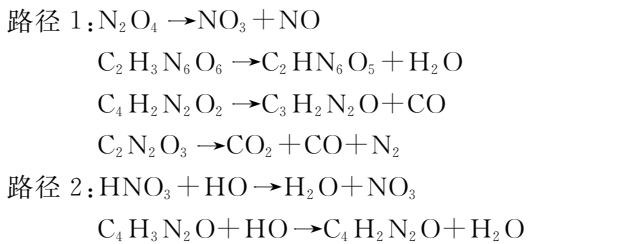


图 3 2500 K 和 2100 K 时 CL-20 单分子的初始热解路径  
Fig. 3 Initial thermal decomposition pathway of CL-20 molecule at 2500 K and 2100 K

通过分析发现, CL-20 分子首先生成 1~4 个 NO<sub>2</sub>· 自由基和 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>11</sub>O<sub>10</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>9</sub>O<sub>6</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> 碎片, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>11</sub>O<sub>10</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>9</sub>O<sub>6</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> 碎片继续发生分解, 其中 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>11</sub>O<sub>10</sub> 和 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub> 碎片的分解路径见图 4。

在最终产物中, NO<sub>3</sub>、NO、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 是主要产物, 见路径 1 和 2。产物的生成路径分为两种: 中间体直接分解生成 NO<sub>3</sub> 等产物; 两种不同的中间体相互反应生成 NO<sub>3</sub>、NO 等产物。



2.2 CL-20 超晶胞的热解路径和热解产物

图 5 是密度为 d<sub>0</sub> 时 CL-20 超晶胞体系不同的目标温度随时间的变化曲线, 图 6 是密度为 d<sub>0</sub> 和 1.3d<sub>0</sub> 时势能在模拟时间之内的变化。从图 6 看出, 随着模拟时间的增加, CL-20 超晶胞体系的温度

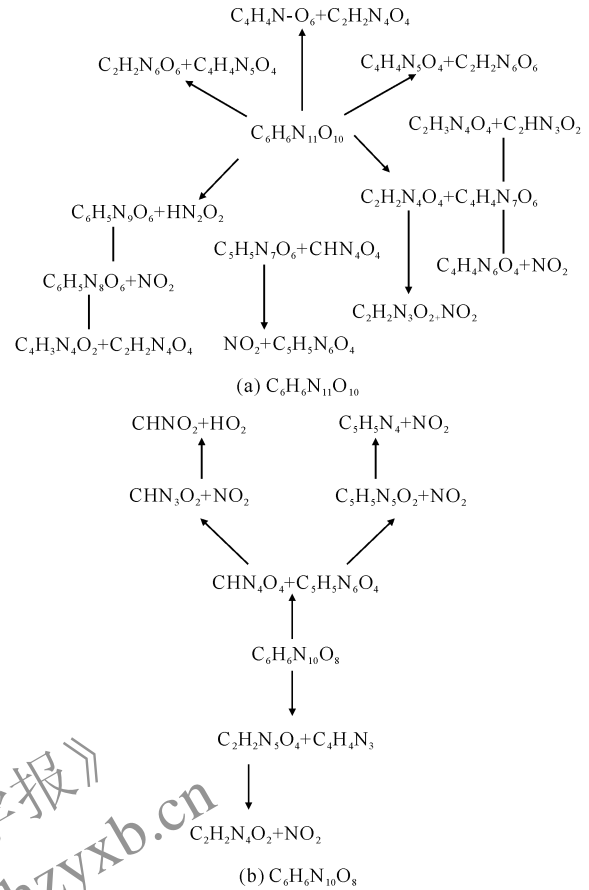


图 4 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>11</sub>O<sub>10</sub> 和 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub> 的热分解路径  
Fig. 4 Thermal decomposition pathways of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>11</sub>O<sub>10</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>

从最初的 800 K 迅速上升到设定的目标温度, 最后在设定的目标温度下进行波动。从图 6 看出, 势能经过快速的上升过程达到最大值, 随后又迅速减小。

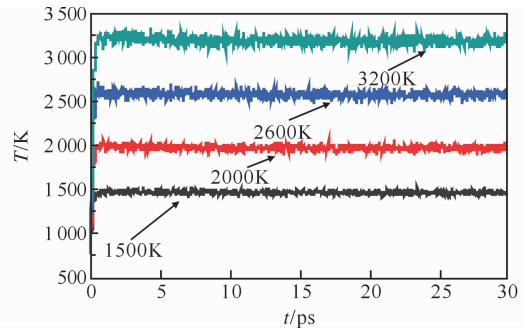


图 5 CL-20 超晶胞中不同目标温度随时间的变化曲线  
Fig. 5 Time vs. objective temperature curves in the thermal decomposition of CL-20 supercell

图 7 是密度为 d<sub>0</sub> 和 1.3d<sub>0</sub> 时, 超晶胞结构中每摩尔 CL-20 分子发生热解反应产生的平均碎片数量(n)随时间的变化曲线。在密度为 d<sub>0</sub> 时, 平均碎片的数量从 1500 K 时的 5.3 mol 增加到 3200 K 时 12.1 mol; 在密度为 1.3d<sub>0</sub> 时, 平均碎片的数量从 1500 K 时 4.7 mol 增加到 2600 K 时 10.2 mol。

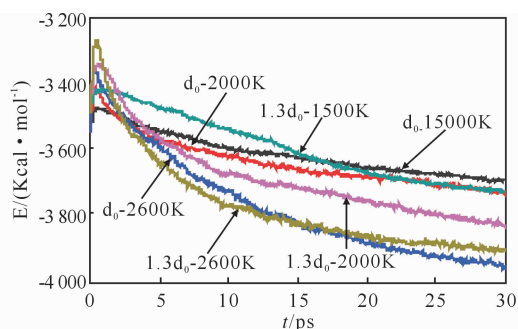


图 6 CL-20 超晶胞热解中势能与时间的关系曲线  
Fig. 6 Time vs. potential energy curves in the thermal decomposition of CL-20 supercell

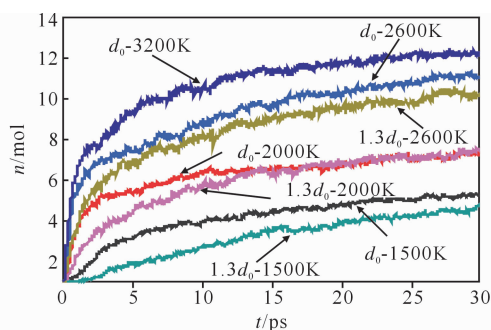


图 7 CL-20 超晶胞热解时平均碎片与数量时间的关系曲线  
Fig. 7 Number of fragments per molecule vs. time curves in the thermal decomposition of CL-20 supercell

随着密度的增加,超晶胞结构中 CL-20 分子发生热解反应的能垒增加,CL-20 分子间的非键相互作用增强,使得 CL-20 分子发生热解反应释放的能量减少,平均碎片数量也随之减少;随着温度的增加,CL-20 分子发生热解反应的速率增加,释放的能量增加,生成的平均碎片数量也随之增加。

图 8 是利用 Reaxff 力场计算 3200 K 和密度为  $d_0$  时,CL-20 超晶胞发生热解反应生成的主要中间体和产物数量随时间的变化。

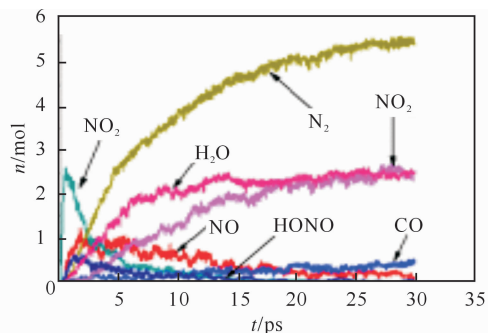


图 8 3200K 密度为  $d_0$  时 CL-20 超晶胞的热分解产物随时间的变化

Fig. 8 Time evolution of fragments in the thermal decomposition of CL-20 supercell under 3200K with density  $d_0$

从图 8 可以看出,在第 0.48 ps 时  $\text{NO}_2 \cdot$  自由基的最大值为 2.5 mol。在第 30 ps 时,每摩尔 CL-20 分子产生的  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{HONO}$  分别为 5.4、2.5、2.5、0.46、0.11、0.02 mol。 $\text{N}_2$  的速率常数为  $0.116 \text{ ps}^{-1}$ ,这与 Isayev 等<sup>[3]</sup>得到的  $\text{N}_2$  速率常数为  $0.1 \text{ ps}^{-1}$  符合。

Oxley 等<sup>[9]</sup>在 468 K 时通过热分析实验得到每摩尔 CL-20 产生的  $\text{N}_2$  为 6.2 mol, Korsounskii 等<sup>[1]</sup>研究表明,在 513 K 时每摩尔 CL-20 产生  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  分别为 4.2、3.3 和 1.2 mol。Isayev 等<sup>[3]</sup>计算表明在计算时间 15 ps 和 3000 K 时,第 0.4 ps 时  $\text{NO}_2 \cdot$  自由基的最大值为 2.5 mol,每摩尔 CL-20 分子发生热解反应生成  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{HONO}$  分别为 6.25、0.75、2.0、1.3、1.0、0.25 mol。

本研究得到的  $\text{NO}_2 \cdot$  自由基的生成时间和数量、产物的种类与 Isayev 等<sup>[3]</sup>的计算值一致。 $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  的数量与实验和理论计算结果均较符合,但其他碎片的数量与实验和理论计算的结果相差较大,这可能是由于文献中只是采用 8 个 CL-20 分子和较短的计算时间造成的热解产物的总量不同。

通过对不同密度和温度时 CL-20 超晶胞的分子动力学轨迹进行分析,发现主要的热解产物和中间体还包括  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$  等,而且还有少量的  $\text{CHN}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CHNO}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NH}_3$  等碎片。这些热解产物比采用相同方法得到的 HMX 和 TATB 热解中间体和产物要多。并且在 HMX 和 TATB 的热解反应中<sup>[7]</sup>, $\text{NO}_3$  和  $\text{HNO}_3$  的数量较少, $\text{N}_2\text{O}_5$  则没有,但在 CL-20 晶体结构中,这些产物均大量存在。这是由于 CL-20 分子中含有 6 个硝基官能团和特殊的笼状结构造成的差异。

为了确定密度对  $\text{NO}_2 \cdot$  自由基的影响,对密度为  $d_0$ 、 $1.3d_0$  和  $1.5d_0$  的体系中  $\text{NO}_2 \cdot$  自由基随时间的变化进行分析,如图 9 所示。从图 9(a)看出, $\text{NO}_2 \cdot$  自由基的变化曲线均是先增加到峰值,然后随着温度的升高, $\text{NO}_2 \cdot$  自由基逐渐减小,最终达到平衡状态。当密度为  $d_0$ 、 $1.3d_0$  和  $1.5d_0$  和第 0.52、第 0.56 和 0.42 ps 时, $\text{NO}_2 \cdot$  自由基的峰值分别为 2.8、1.8 和 1.0 mol,此时超晶胞体系的温度分别为 2600、2600 和 3200 K。这种变化表明 CL-20 超晶胞发生初始热分解反应的路径也是  $\text{N}-\text{NO}_2$  键断裂形成  $\text{NO}_2 \cdot$  自由基。

从图 9 看出, $\text{NO}_2 \cdot$  自由基的峰值随着密度的增加而减少。这是由于高密度的晶体结构中, $\text{N}-\text{NO}_2$  键断裂的能垒增加,使得  $\text{NO}_2 \cdot$  自由基的数量

降低,而且分子间的非键相互作用增加,也使得  $\text{NO}_2\cdot$  自由基的生成数量降低,但密度并没有改变 CL-20 分子的初始热分解路径。

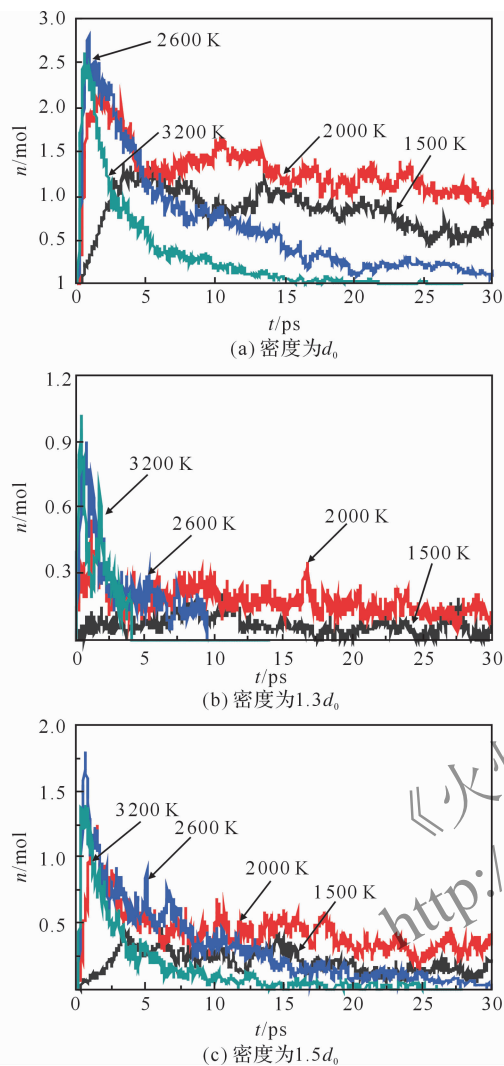


图 9 不同密度和温度下  $\text{NO}_2\cdot$  自由基数量随时间的变化曲线

Fig. 9  $\text{NO}_2\cdot$  radical number vs. time curves in the thermal decomposition of CL-20 with different densities and temperatures

### 3 结 论

(1)CL-20 单分子和超晶胞的初始热分解路径均为  $\text{NO}_2\cdot$  自由基的形成,且 CL-20 分子中两种不同类型的硝基官能团都能发生断裂。 $\text{NO}_2\cdot$  自由基生成  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 分解为  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_3$ ;  $\text{N}_2\text{O}_4$  也可能分解成两个  $\text{NO}_2\cdot$  自由基; $\text{R}-(\text{NO}_2)_n$  ( $n \leq 5$ ) 经过 HONO 的消除和  $\text{N}-\text{NO}_2$  键断裂,生成 HONO、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{NO}_2\cdot$  自由基等。 $\text{HNO}_3$  生成  $\text{H}_2\text{O}$  和

$\text{N}_2\text{O}_5$  等; $\text{NO}_2\cdot$  自由基与其他中间体生成  $\text{N}_2$  等。

(2)CL-20 超晶胞的初始热分解路径没有随密度而改变,但中间体和产物的数量和反应速率常数发生变化。热分解产物包括  $\text{NO}_2$ 、 $\text{HONO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{HNO}_3$  和  $\text{N}_2\text{O}_5$ , 还有  $\text{CHN}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{HNCO}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NH}_3$  等。

参考文献:

- [1] Korsounskii B L, Nedelko V V, Chukanov N V, et al. Investigation of thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. Russian Chemical Bulletin, 2000, 49(5):255-259
- [2] Okovytyy S, Kholod Y, Qasim M, et al. The Mechanism of unimolecular decomposition of CL-20. a computational DFT Study [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109:2964-2970
- [3] 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: 11005-11013.
- [4] 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: 9396-9409.
- [5] Han S, van Duin A C T, William A G, et al. Thermal decomposition of condensed-phase nitromethane from molecular dynamics from ReaxFF reactive dynamics [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115 (7) :6534-6540,
- [6] Strachan A, Kober E M, van Duin, A C T, et al. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2005, 122(10):54202-54211.
- [7] Zhang L, Zybin S V, van Duin A C T, et al. Carbon cluster formation during thermal decomposition of HMX and TATB high explosives from ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113 ( 40 ): 10619-10640.
- [8] Bolotina N B, Hardie M J, Speer R L, et al. Energetic materials; variable-temperature crystal structures of gamma- and epsilon-HNIW polymorphs[J]. Journal of Applied Crystallography, 2004, 37: 808-814.
- [9] Oxley J C, Kooh A B, Szekeres R, et al. Mechanisms of nitramine thermolysis[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(28):7004-7008.