

• 研究论文 •

高能混合物的感度理论判别—— 不同配比和不同温度 AP/HMX 的 MD 研究

朱伟^{a,b} 肖继军^a 郑剑^c 赵孝彬^c 陈中娥^c 肖鹤鸣^{*,a}

(^a南京理工大学分子与材料计算研究所 南京 210094)

(^b嘉兴学院生物与化学工程学院 嘉兴 314001)

(^c中国航天科技集团四院四十二所 襄樊 441003)

摘要 为了寻求高能复合材料的感度理论判据, 对高氯酸铵(AP)和 HMX(环四甲撑四硝胺)所构成的不同质量比的二元混合体系, 用分子动力学(MD)方法和修正的 PCFF 力场, 作正则系综(NVT)下的周期性模拟计算, 求得其结合能和 HMX 热解引发键(N—NO₂)的平均键长和最大键长. 结果表明, 结合能随质量比不同呈复杂变化趋势; HMX(N—NO₂)引发键的最大键长随体系中 HMX 配比增加先增后减, 而当 AP/HMX 为 1 : 1 时其值最大, 恰与此配比下感度最大的实验事实相一致. 选择质量比为 1 : 1 的 AP/HMX 作不同温度下的 NVT-MD 模拟, 发现引发键(N—NO₂)最大键长随温度升高而递增, 与感度随温度升高而增大的实验事实相符. 为此我们建议, 把高能复合材料中易爆燃组分引发键的最大键长作为其热和撞击等感度的理论判据, 借以阐明、比较或预示它们的相对安全性.

关键词 高能混合物; AP; HMX; 分子动力学; 引发键; 结合能; 感度

A Theoretical Criterion for Sensitivity of Energetic Composites—— Molecular Dynamics Studies on AP/HMX Systems at Various Concentrations and Temperatures

ZHU, Wei^{a,b} XIAO, Ji-Jun^a ZHENG, Jian^c ZHAO, Xiao-Bin^c CHEN, Zhong-E^c

XIAO, He-Ming^{*,a}

(^a Institute of Molecules and Materials Computation, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

(^b School of Biological and Chemical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001)

(^c The 42nd Institute of the Fourth Academy of China Aerospace Science and Technology Corporation, Xiangfan 441003)

Abstract Molecular dynamics (MD) simulations have been performed to investigate AP (ammonium perchlorate)/HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) composites at various concentrations and temperatures in NVT ensemble using the modified PCFF force field. The binding energies and the average and maximum bond lengths of pyrogenation trigger bond N—NO₂ in the AP/HMX composites were obtained. It was shown that with the mass ratio of AP/HMX increasing the binding energy changed according to a complex mode, but the maximum bond length of N—NO₂ changed according to a parabola mode, which means that the bond length increased first and then decreased, and the peak of the parabola was at the AP/HMX ratio of 1 : 1. This agreed well with experimental fact that the sensitivity value was highest at this ratio. The maximum bond lengths of the N—NO₂ trigger bonds of 1 : 1 AP/HMX system were calculated and found to increase with increasing temperatures, which was consistent with the experimental fact of sensitivity increase with temperature increasing. Thus it was suggested that the maximum trigger bond length of

* E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

Received April 24, 2008; revised June 16, 2008; accepted August 11, 2008.

国家 973 (No. 61337)资助项目.

the most sensitive component in energetic composites could be used as a theoretical criterion of thermal or impact sensitivity to judge or predict the relative safety of energetic composites.

Keywords energetic composite; ammonium perchlorate (AP); octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX); molecular dynamics; trigger bond; binding energy; sensitivity

实际使用的高能材料(energetic materials), 无论是军用或民用, 也无论是作为猛炸药、推进剂、发射药或传爆药使用, 一般都不是成分单一的化合物, 而总是多组分混合物亦即复合材料. 因而研究复合材料或混合体系的结构-性能关系, 特别是以感度加以表征的安全性能, 至关重要^[1,2]. 感度是爆炸物对外界刺激的敏感程度. 先前对单体高能化合物的感度理论判据报导较多^[3~17], 而很少见有关于复合材料感度理论研究的报导.

本文以固体推进剂中常用氧化剂高氯酸铵(AP)和常用高能添加剂环四甲撑四硝胺(HMX)所构成的二元体系为例, 用含 AP 力场参数的修正 PCFF 力场^[18~20], 在正则(NVT)系综下, 对不同配比和不同温度的 AP/HMX 二元体系进行分子动力学(MD)模拟, 探讨感度随温度和配比而递变的规律, 发现高能材料中易爆燃组分引发键的最大键长, 可作为其热和撞击等感度的理论判据.

1 原理、方法和模型

1.1 MD 模拟细节

用自行优化的 AP 力场参数, 力场类型和函数形式均采用 CFF 形式加以表达, 编入 PCFF 力场中, 得到修正的 PCFF 力场^[20]. 在修正 PCFF 力场中, 对 AP/HMX 二元体系进行 MD 周期性模拟. 初始原子运动速度按 Maxwell-Boltzman 分布确定. 积分采用 Verlet Velocity 方法, 时间步长为 1 fs. 在 NVT 系综模拟中, 温度控制采用 Andersen 等^[21]方法, 静电(Coulomb)相互作用采用标准的 Ewald^[22]方法, 范德华(vdW)相互作用采用基于原子的截断半径方法, 并进行截断尾部校正^[23], 截断半径取 9.5×10^{-10} m.

1.2 模型构建和模拟细节

依据 AP 和 β -HMX 的 X 射线衍射晶体结构^[24,25], 按照 AP 和 HMX 的质量比分别约为 3 : 1, 2 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 2 : 3, 1 : 2 和 1 : 3 的要求而建立初始构型. 通过固定 AP 分子数为 120 个, 依次加入 16, 24, 36, 48, 72, 96 和 144 个 HMX 分子达到所要求的配比, 此时各二组分混合体系中依次含 1648, 1872, 2096, 2544, 3216, 3888 和 5232 个原子. 将搭建好的初始构型, 均匀放入 $200 \text{ \AA} \times$

$200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ 周期箱中. 在 NVT 系综下进行 20 ps MD 模拟, 以确保体系达到热力学平衡; 然后缓慢缩小周期箱体积, 再进行 MD 模拟, 直到达到新的热力学平衡; 重复此过程直到体系密度接近其理论密度(理论密度由组分 AP 和 HMX 的实验密度按二者的比例求得). 取其最终构象, 设定温度为 295 K, 进行 200 ps 的 NVT-MD 模拟, 前 100 ps 用于热力学平衡, 后 100 ps 用于统计分析, 每 50 fs 取样一次, 共得到 2000 帧轨迹.

对质量比为 1 : 1 的 AP/HMX 二元体系, 温度分别设定 195, 245, 295, 345 和 395 K, 完成类似的 MD 模拟.

运用 Materials Studio(MS)^[26]程序包 Discover 模块, 在 Pentium D 微机上完成全部计算. 随着体系中原子数增多, MD 模拟所需时间和所耗计算资源惊人地增大. 作为示例, 这里仅给出质量比为 1 : 1 的 AP/HMX 二元体系的 MD 模拟平衡构型. 从图 1 可见, AP 和 HMX 分子已经相互混合在一起, 它们之间有比较强烈的相互作用. 细致考察该二元体系的 MD 模拟过程和结果, 发现由于 AP 是离子型晶体, NH_4^+ 和 ClO_4^- 结合很紧, 所以 AP 的晶体结构相对变化较小; 而在 AP 的强作用下, HMX 分子型晶体变化很大, 各 HMX 分子远偏离于初始结构.

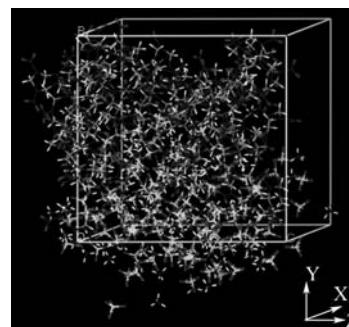


图 1 质量比为 1 : 1 的 AP/HMX 的 MD 模拟平衡构型
Figure 1 Equilibrium structure of AP/HMX (1 : 1) composite after MD simulation

2 结果和讨论

2.1 不同配比下 AP/HMX 二元体系的 MD 模拟

2.1.1 结合能

某温度下 AP 和 HMX 的相互作用能, 等于该温度下 AP/HMX 双组分体系平衡结构的总能量(E_{Total}), 减去

除掉 AP 分子后该结构下的 HMX 能量(E_{HMX}), 再减去除掉 HMX 后该结构下的 AP 能量(E_{AP}). 定义结合能(E_{bind})为分子间相互作用能的负值. 结合能是混合体系中不同组分相互作用大小的度量. 结合能越大, 预示体系整体的热力学稳定性越高. 表 1 给出各 AP/HMX 二元体系通过 MD 模拟所得结合能. 由于结合能(E_{bind})是容量性质, 故表中随 HMX 增加(在一定 AP 中)其值依次增大. 为了便于“归一”比较, 求得对应于每个 HMX 分子的平均结合能: $E_{\text{bind}}' = E_{\text{bind}}/n$, n 是体系中所含 HMX 的分子数. 从表 1 可见, 该 E_{bind}' 随体系质量比呈复杂的变化趋势, 可见无法按结合能大小判别体系相对感度的大小.

表 1 不同质量比的 AP/HMX 二元体系的结合能(kJ/mol)

Table 1 Bind energy of AP/HMX composite at different concentrations (kJ/mol)

AP/HMX	E_{Total}	E_{HMX}	E_{AP}	E_{bind}	E_{bind}' ^a
3 : 1	-82529.9	-4370.2	-63664.7	14495.1	905.9
2 : 1	-89208.3	-8005.1	-61756.6	19446.9	810.3
3 : 2	-95222.9	-9401.2	-56338.4	29483.2	921.4
1 : 1	-106977.1	-15422.6	-48284.4	43269.7	901.4
2 : 3	-125204.8	-33137.7	-45349.2	46718.2	648.9
1 : 2	-143874.8	-44696.7	-37404.9	61772.9	643.5
1 : 3	-181965.9	-77394.8	-29862.6	74708.3	518.8

^a E_{bind}' 为单个 HMX 分子所对应的平均结合能.

2.1.2 引发键键长

爆燃物的引发键(trigger bond)是分子中最弱的化学键, 在外界刺激下将优先断裂、引发热解或起爆. 先前曾以引发键的键级或键的电子集居数判别单体爆炸物的撞击感度^[7-14,16,17]. 在 AP/HMX 二元体系中, HMX 较易起爆. 理论和实践均已证实, N—NO₂ 键是 HMX 的热解和起爆的引发键^[27-28]. 经典 MD 模拟虽不能给出体系的电子结构, 但却可以给出其统计平均的几何结构. 考察其它组分对易爆燃组分结构和性质的影响, 有助于阐明复合材料的安全性. 这里考察由于 AP 与 HMX 的相互作用而引起的 HMX 的 N—NO₂ 键长变化, 有助于认识该混合体系的起爆和感度性质. 图 2 给出质量比为 1/1 的 AP/HMX 体系中 HMX 的 N—NO₂ 键长分布.

由图 2 可见, N—NO₂ 键长呈高斯形分布, 其平均键长约为 1.37 Å. 该最可几值对应于 N—N 伸缩振动的平衡位置, 与 X 射线衍射所得的键长相对应. 而偏离平衡点的收缩和拉伸将使键长变短和变长. MD 模拟能提供该键易断裂时的“最大键长”(L_{max}), 有利于揭示感度和安全性.

表 2 给出不同质量比 AP/HMX 双组分体系在常温下(295 K)NVT-MD 模拟所得平均键长($L_{\text{N-NO}_2}$)和最大键长(L_{max}). 从表 2 可见, 与纯 HMX 的 MD 模拟所得平均

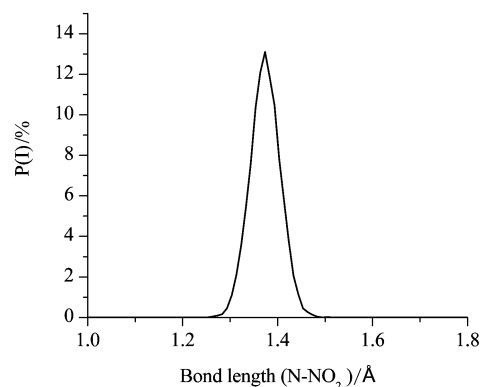


图 2 AP/HMX (1 : 1)二元体系中 N—NO₂ 的键长分布
Figure 2 Distribution of N—NO₂ bond length in AP/HMX (1 : 1) composite

键长 $L_{\text{N-NO}_2}$ (1.354 Å)和最大键长 L_{max} (1.486 Å)相比, 在 AP 作用下, 亦即在 AP/HMX 混合体系中, N—NO₂ 键的平均和最大键长均有所增大, 表明在纯 HMX 体系中加入 AP 后, 体系的感度将增大, 与实验事实相符. 一方面因 $L_{\text{N-NO}_2}$ 随组成改变很不敏感; 另一方面, 在引发键键长最大时该键最弱, 最易断裂, 故用 L_{max} 关联起爆和感度性质较为合理. 当以引发键 N—NO₂ 的最大键长 L_{max} 为判据时, 由表 2 可见, 随组成变化 L_{max} 呈规律性递变: 当 AP/HMX 从 3 : 1, 2 : 1, 3 : 2 至 1 : 1 时, L_{max} 依次递增 1.495 Å < 1.500 Å < 1.506 Å < 1.510 Å; 而当 AP/HMX 从 1 : 1, 2 : 3, 1 : 2 至 1 : 3 时, L_{max} 依次递减 1.510 Å > 1.502 Å > 1.487 Å > 1.486 Å; 有趣的是, 当 AP/HMX = 1 : 1 时, N—NO₂ 的 L_{max} (1.510 Å)恰为最大, 与此配比下感度最大的实验事实相一致! 而且不同配比下的理论计算 L_{max} 值, 与相应的实验感度值整体相关性也很好!

表 2 不同质量比 AP/HMX 中 N—NO₂ 平均键长($L_{\text{N-NO}_2}$)和最大键长(L_{max}) (Å)

Table 2 Average ($L_{\text{N-NO}_2}$) and maximal (L_{max}) bond lengths of N—NO₂ in AP/HMX at different concentrations (Å)

AP : HMX	HMX ^a	3 : 1	2 : 1	3 : 2	1 : 1	2 : 3	1 : 2	1 : 3
$L_{\text{N-NO}_2}/\text{Å}$		1.354	1.372	1.373	1.373	1.373	1.372	1.371
$L_{\text{max}}/\text{Å}$		1.486	1.495	1.500	1.506	1.510	1.502	1.487

^a 纯 HMX 的结果是 295 K MD 模拟所得.

此外, 应该指出, 感度只有较粗糙的平均实验结果, 本文的经验性 MD 模拟恰好有与之相匹配的可靠可信性.

2.2 不同温度下 AP/HMX(1 : 1)二元体系的 MD 研究

2.2.1 结合能

表 3 给出质量比为 1 : 1 的 AP/HMX 二元体系在不同温度下通过 MD 模拟所得结合能. 为形象地考察 HMX 与 AP 之间的相互作用, 图 3 示出平均结合能

(E_{bind})随温度的递变关系。

表3 AP/HMX 二元体系在不同温度的结合能(kJ/mol)

Table 3 Bind energy of AP/HMX composite at different temperatures (kJ/mol)

温度	E_{Total}	E_{HMX}	E_{AP}	E_{bind}	E_{bind}^a
195 K	-109917.3	-15745.1	-48247.2	45849.6	955.2
245 K	-108440.1	-14902.4	-47359.0	46179.0	962.1
295 K	-106977.1	-15422.6	-48284.4	43269.7	901.5
345 K	-105374.0	-14404.3	-47436.7	43533.0	906.9
395 K	-103669.0	-12786.5	-45870.1	45012.7	937.8

^a E_{bind} 为单个 HMX 分子所对应的平均结合能。

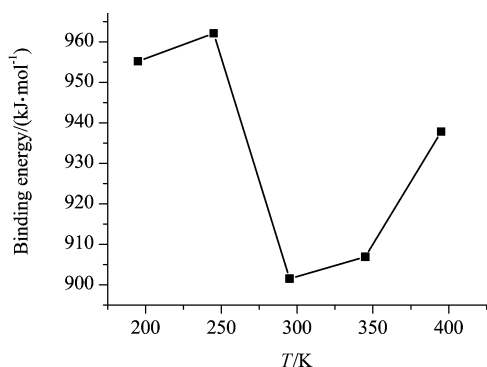


图3 AP/HMX 二元体系在不同温度的平均结合能

Figure 3 Bind energy of AP/HMX composite at different temperatures

从图3和表2可见, AP/HMX 双组分体系的结合能随温度变化呈复杂变化趋势。先随温度升高而缓慢上升, 在 245 K 时达到最大值, 而后又随温度升高迅速下降, 当温度达 295 K 时又有所上升。结合能大小的变化受多种因素影响, 且因在本文模拟中采用的是 NVT 系综, 忽略了不同温度下体系的膨胀效应, 故导致结合能呈无规则递变, 与体系的感度无法关联。

2.2.2 引发键键长

将质量比为 1:1 的 AP/HMX 二元体系在不同温度下的 MD 模拟 N—NO₂ 键长结果列于表 4。

表4 不同温度下 AP/HMX 中 N—NO₂ 的平均键长($L_{\text{N-NO}_2}$)和最大键长(L_{max}) (Å)

Table 4 Average ($L_{\text{N-NO}_2}$) and maximal (L_{max}) bond lengths of N—NO₂ in AP/HMX at different temperatures

T/K	195	245	295	345	395
$L_{\text{N-NO}_2}/\text{Å}$	1.371	1.371	1.373	1.373	1.373
$L_{\text{max}}/\text{Å}$	1.476	1.488	1.510	1.514	1.515

^a 纯 HMX 的结果是 295 K MD 模拟所得。

从表4可见, 对于 AP/HMX 混合物, 当温度从 195 K 升至 395 K, HMX 引发键(N—NO₂)的平均键长 $L_{\text{N-NO}_2}$ 虽呈增大趋势, 但很不敏感; 而其最大键长 L_{max} 却从

1.476 Å 依次增至 1.515 Å, 且相当敏感。由此表明, 以热解和起爆引发键的最大键长为判据, 确能很好地反映热感度随温度增高而递增的实验事实。

3 结论

通过不同配比和不同温度下 AP/HMX 混合体系的 MD 模拟研究, 导致如下结论:

(1) 通常作为体系整体热力学稳定性度量的结合能, 随温度和配比变化呈复杂的变化态势, 无法与感度实验事实相关联。

(2) 在混合高能体系中易爆燃组分的引发键最大键长, 可作为其热和撞击等感度相对大小的有效理论判据。首次报导的这一结果, 对高能复合材料的安全性评估和预测大有帮助, 具有一定学术和实用价值。

References

- Dong, H.-S.; Zhou, F.-F. *Performance of High Energetic Explosive and Related Compounds*, Science Press, Beijing, **1989** (in Chinese). (董海山, 周芬芬, 高能炸药及相关物性能, 科学出版社, 北京, **1989**.)
- Sun, Y.-B.; Hui, J.-M.; Cao, X.-M. *Military Mixed Explosive*, Enginry Industry Publishing House, Beijing, **1995** (in Chinese). (孙业斌, 惠君明, 曹欣茂, 军用混合炸药, 兵器工业出版社, 北京, **1995**.)
- Delpuech, A.; Cherville, J. *Propellants Explos. Pyrotech.* **1978**, *3*, 169.
- Delpuech, A.; Cherville, J. *Propellants Explos. Pyrotech.* **1979**, *4*, 121.
- Bulusu, S. N. *Chemistry and Physics of Energetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **1990**.
- Murray, J. S.; Politzer, P. J. *Mol. Struct.* **1996**, *376*, 419.
- Xiao, H.-M.; Wang, Z.-Y.; Yao, J.-M. *Acta Chim. Sinica* **1985**, *43*, 14 (in Chinese). (肖鹤鸣, 王遵尧, 姚剑敏, 化学学报, **1985**, *43*, 14.)
- Xiao, H.-M. *The Molecular Orbital Theory of Nitro-Group Compounds*, National Defence Industry Press, Beijing, **1993** (in Chinese). (肖鹤鸣, 硝基化合物的分子轨道理论, 国防工业出版社, 北京, **1993**.)
- Xiao, H.-M.; Chen, Z.-X. *Theory of Tetrazole Chemistry*, Science Press, Beijing, **2000** (in Chinese). (肖鹤鸣, 陈兆旭, 四唑化学的现代理论, 科学出版社, 北京, **2000**.)
- Xiao, H.-M. *Structures and Properties of Energetic Compounds*, National Defence Industry Press, Beijing, **2004** (in Chinese). (肖鹤鸣, 高能化合物的结构和性质, 国防工业出版社,

- 北京, 2004.)
- 11 Xu, X.-J.; Xiao, H.-M.; Ju, X.-H.; Gong, X.-D.; Chen, Z.-X. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11268.
- 12 Qiu, L.; Xiao, H.-M.; Gong, X.-D.; Ju, X.-H.; Zhu, W.-H. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3797.
- 13 Xu, X.-J.; Xiao, H.-M.; Ju, X.-H.; Gong, X.-D.; Zhu, W.-H. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5929.
- 14 Xu, X.-J.; Zhu, W.-H.; Xiao, H.-M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2090.
- 15 Zhu, W.-H.; Xiao, J.-J.; Ji, G.-F.; Zhao, F.; Xiao, H.-M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12715.
- 16 Xiao, H.-M.; Xu, X.-J.; Qiu, L. *Theoretical Design of High Energy Density Materials*, Science Press, Beijing, **2008** (in Chinese).
(肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲, 高能量密度材料的理论设计, 科学出版社, 北京, **2008**)
- 17 Wang, G.-X.; Gong, X.-D.; Xiao, H.-M. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 711 (in Chinese).
(王桂香, 贡雪东, 肖鹤鸣, 化学学报, **2008**, *66*, 711.)
- 18 Sun, H.; Mumby, S. J.; Maple, J. R.; Hagler, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2978.
- 19 Sun, H.; Mumby, S. J.; Maple, J. R.; Hagler, A. T. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5873.
- 20 Zhu, W.; Xiao, J.-J.; Zhu, W.-H.; Xiao, H.-M.; Wang, X.-J.; Sun, H. "Molecular Dynamics Simulations of AP/HMX Composite with a Modified Force Field", *J. Hazard. Mater.* in press.
- 21 Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2374.
- 22 Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1921**, *64*, 253.
- 23 Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- 24 Choi, C. S.; Prask, H. J.; Prince, E. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 3523.
- 25 Chang, S. C.; Henry, P. B. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1970**, *26*, 1235.
- 26 *Material Studio 3.0*, Accelrys Inc., San Diego, CA, **2004**.
- 27 Kamlet, M. J. *Proceedings of the 6th Symposium (International) on Detonation*, San Diego, CA, **1976**, 312.
- 28 Brill, B. T.; James, J. K. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2667.

(A0804243 CHEN, J. X.)