

DOI: 10.11883/bzycj-2019-0011

CL-20/HMX 共晶冲击起爆模拟*

刘 海, 李 毅, 李俊玲, 马兆侠, 陈 鸿

(中国空气动力研究与发展中心超高速碰撞研究中心, 四川 绵阳 621000)

摘要: 采用非平衡分子动力学方法模拟了 CL-20/HMX 共晶炸药冲击压缩和化学反应行为, 获得了密度以及粒子速度的时空分布、冲击雨贡纽、冲击起爆压力、爆轰压力等数据, 以及主要中间产物和稳定产物分布。模拟结果显示, 共晶的初始分解路径是 CL-20 中 N—NO₂ 键断裂, 主要稳定产物是 N₂、CO₂ 和 H₂O。CL-20 和 HMX 的分解速率随着冲击波速度的增加而增加, 并且逐渐接近, 但各冲击条件下 CL-20 分子的衰减速率均大于 HMX。

关键词: CL-20/HMX 共晶; 冲击波; 冲击雨贡纽; 化学反应

中图分类号: O389 国标学科代码: 13035 文献标志码: A

Simulations of shock initiation of CL-20/HMX co-crystal

LIU Hai, LI Yi, LI Junling, MA Zhaoxia, CHEN Hong

(Hypervelocity Impact Research Center, China Aerodynamics Research and Development Center,
Mianyang 621000, Sichuan, China)

Abstract: The shock compression and chemical reaction behaviors of CL-20/HMX energetic co-crystal explosives were simulated by nonequilibrium molecular dynamics. The spatio-temporal distributions of density, particle velocity, shock Hugoniot, shock initiation pressure, and detonation pressure were obtained. The distribution of main intermediate products and the stable products were also investigated. The simulation results show that the initial reaction pathway is N—NO₂ cleavage to form NO₂ from CL-20 in co-crystal, with N₂, CO₂ and H₂O as the main products. The decomposition rate of CL-20 and HMX increases with the increase of shock wave velocity gradually, but the attenuation rate of CL-20 is higher than that of HMX under each shock condition.

Keywords: CL-20/HMX co-crystal; shock wave; shock Hugoniot; chemical reaction

CL-20 是当前 C/H/O/N 类含能材料中能量密度最高(约 2.04 g/cm³)的炸药, 氧平衡接近-11%, 爆速和爆压分别为 9.5 km/s 和 43 GPa, 但因较高的感度限制了在武器装备中的应用。2012 年, Bolton 等^[1] 成功制备了物质的量之比为 2 : 1 的 CL-20/HMX 共晶, 评估结果显示其爆速为 9.484 km/s, 优于 β -HMX 和 γ -CL-20, 而感度低于多种晶型的 CL-20 单晶。并且, CL-20/HMX 共晶燃烧时特征信号较低, 因此在推进剂领域具有较大的应用潜力。2014 年, Sun 等^[2] 计算得到 CL-20/HMX 共晶的多项物性参数, 并解释了共晶感度低于 ϵ -CL-20 单晶的原因。随后, Liu 等^[3] 分析了 CL-20/HMX 在 0~100 GPa 静水压条件下的物理、力学特性。高温热分解模拟显示 CL-20/HMX 共晶及其单晶组分的初始分解路径均是 N—N 键断裂。并且, 热分解过程中 CL-20 反应放热将传递至 HMX, 加速 HMX 的分解^[4]。Doblas 等^[5] 采用喷雾闪蒸技术制备了纳米尺度的 CL-20/HMX 共晶, 并研究了其结构特征以及热行为。对于单晶, 单分子 CL-20 初始分解产物是稳定的芳香化合物 1,5-二氢二咪唑 [4,5-b:4',5'-e] 吡嗪^[6]。Isayev 等^[7] 则给出了不同意见, 其研究结果表明单分子 CL-20 唯一初始反应路径是 N—NO₂ 键断裂。高温 (2 000~3 500 K) 条件下, CL-20 热分解的初始反应路径是 N—NO₂ 键断裂, 最终反应产物是 N₂、CO₂ 和 H₂O^[8-9]。在冲击条件下,

* 收稿日期: 2019-01-06; 修回日期: 2019-11-27

基金项目: 十三五装备预研领域基金(6140656020204)

第一作者: 刘 海(1985—), 男, 博士, 助理研究员, liumy2016@163.com

当冲击波速度为 8、9 km/s 时, CL-20 单晶的初始分解路径是 N—NO₂ 键断裂; 当速度提升至 10、11 km/s 时, H 原子脱落成为初始分解路径。N₂、H₂O、CO₂ 为主要稳定产物^[10]。当冲击波速度为 8~10 km/s 时, HMX 冲击分解的主要初始产物是 NO₂, 最终产物主要是 N₂、H₂O、CO₂、CO、H₂、NH₃^[11]。而当冲击波速度提升至 11 km/s 时, 初始反应路径变化为 C—H 键断裂^[12-13]。

当前针对 CL-20/HMX 共晶冲击行为的研究相对较少。直接冲击作用下 CL-20/HMX 共晶冲击两贡献、爆炸参数、初始反应路径和稳定反应产物等物理、化学特征对于理解含能共晶起爆和爆轰特性具有现实意义。本文中采用非平衡分子动力学方法, 同时结合在含能材料热及冲击行为研究中得到广泛应用的 ReaxFF/Ig 势^[14], 模拟 CL-20/HMX 共晶的冲击压缩过程, 旨在获得不同冲击条件下含能材料中的冲击波传播时空特征和冲击诱导化学反应行为, 揭示冲击起爆和爆炸参数, 并与组份单晶开展对比分析, 为共晶材料设计与工程应用提供数据支撑。

1 模型与模拟细节

物质的量之比为 2 : 1 的 CL-20/HMX 单晶胞中含有 4 个 CL-20 分子、2 个 HMX 分子^[1]。构建 20×4×4 的超晶胞, 空间尺寸为 32.69 nm×3.98 nm×4.86 nm。其中 CL-20 和 HMX 分子数量分别为 1 280 和 640, 共计 64 000 个原子。首先通过不断迭代调整原子坐标以使系统能量最小化; 随后采用等温等压 NPT 系综将系统缓慢升至常温常压, 此过程持续 5 ps; 接着将体系维持在常温常压下 15 ps。温度和压力迭代的阻尼系数分别为 300 fs 和 1 000 fs, 整个平衡过程采用周期边界条件, 平衡后共晶的密度约为 1.9 g/cm³。

原子分子系统的冲击模拟中, 冲击加载方法主要有非平衡加载方法(动量镜^[15-17]和活塞^[18]), 多尺度冲击技术(MSST)^[19-20]以及分阶段压缩-膨胀方法^[21]等。目前, 主要使用前两类方法。活塞和动量镜加载方法的关键是在近真实碰撞条件下, 针对较大模型体系, 从波后粒子速度 u_p 出发, 获得冲击波速度 u_s 以及沿空间路径的密度、温度等冲击波传播时空特征。而 MSST 方法的核心是在冲击波关系式的约束下, 针对较小模型体系施加冲击波条件 u_s , 获得沿时间路径的波后粒子速度 u_p 、密度、温度等动力学和热力学量变化。本文中, 采用动量镜方法进行冲击加载。具体为 CL-20/HMX 共晶块体材料以初始速度(粒子速度) $u_p = -0.5 \sim -4.0$ km/s 穿过动量镜, 动量镜反射原子动量以激发冲击波以速度 u_s 沿晶格矢量 \mathbf{a} 方向($x+$ 方向)传播。沿冲击波传播方向采用收缩边界条件, 垂直于冲击波传播方向采用周期边界条件。整个模拟过程采用的时间步长均为 0.1 fs。CL-20/HMX 单胞、超晶胞模型以及冲击波产生和传播原理如图 1 所示。本文中, 采用大尺度原子分子并行模拟器(large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, LAMMPS)^[22]开展计算。

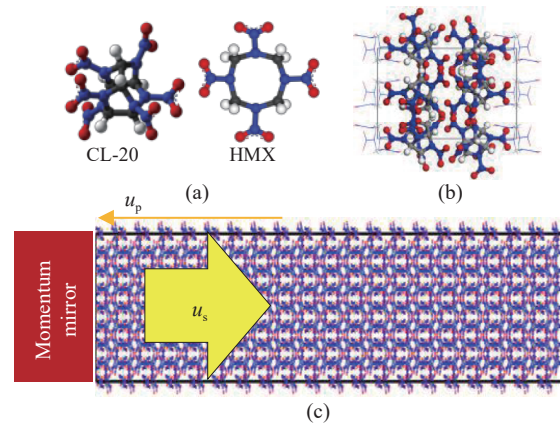


图1 CL-20/HMX 模型以及动量镜激发冲击波传播原理图
Fig. 1 CL-20/HMX structure model and schematic diagram of the shock wave propagation induced by momentum mirror

2 结果与讨论

2.1 冲击波传播特征

沿冲击波传播方向对共晶材料进行一维分层, 每层的厚度为 0.5 nm, 约含有 1 000 个原子。对不同时刻每层中的密度和粒子速度进行统计分析形成 $x-t$ 图, 如图 2 所示。整体上, $x-t$ 图主要分为三个区, I 区表示未压缩材料的初始状态, II 区表示冲击压缩区, I、II 区界面表示冲击波阵面轨迹, 而 III 区表示冲击波到达右端自由面后反射形成的稀疏拉伸区。随着 u_p 的增大, 冲击波到达右端自由面的时间逐渐

缩短。当 $u_p=0.5$ km/s, 冲击压缩区密度最大为 2.5 g/cm³。而当 u_p 提升至 2.5 km/s 和 4 km/s 时, 冲击压缩区密度最大值分别为 3.5 g/cm³ 和 4 g/cm³。对于粒子速度, 冲击波到达右端自由面后, 反射形成的稀疏波进入含能材料并拉伸粒子向右运动, 并且在拉伸初期, 右端自由面粒子速度约为 $2u_p$, 随后粒子加速运动。另外, 当 $u_p=0.5$ km/s 时, I 和 II 区界面有变形, 这表明低速情况下, 冲击波传播速度不稳定, 而在高速情况下, 冲击波传播速度较为稳定。

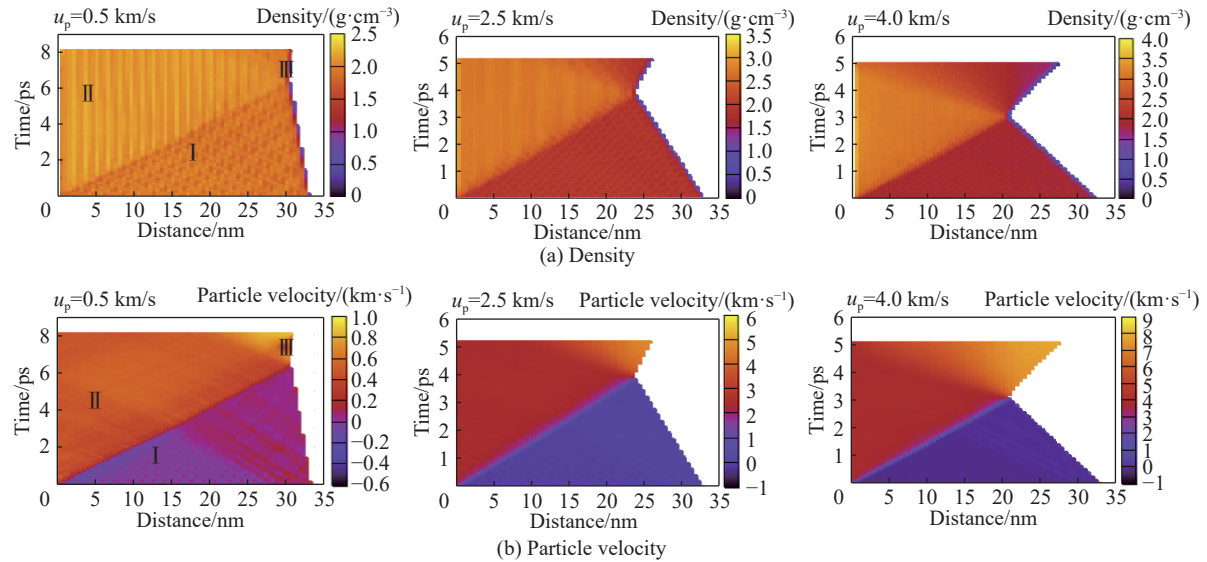


图 2 冲击波传播引发粒子速度和密度变化的 $x-t$ 图

Fig. 2 $x-t$ diagrams of particle velocity and density induced by shock wave propagation

2.2 冲击雨贡献

冲击波在凝聚介质中传播时, 在相当宽的速度范围内, 冲击波速度 u_s 和波后粒子速度 u_p 之间具有如下形式的线性关系: $u_s=su_p+c_0$, 其中 s 表示绝热体积常数, c_0 表示材料声速。依据冲击波到达右端自由面的时间以及含能块体的长度得到冲击波速度, 并绘制 CL-20/HMX 的冲击波速度-粒子速度关系如图 3(a) 所示。空心矩形是本模拟结果, 绿色线段是依据试验获得的材料声速 (2.77 km/s) 和绝热体积常数 (2.19) 绘制^[23-24]。而实心矩形、空心圆和实心圆则分别表示前期获得的 CL-20 模拟结果^[10]、HMX 冲击雨贡献试验数据^[25] 和模拟获得的 HMX 数据^[11]。

从图中可以看出, 当 $u_s < 9.38$ km/s (对应 $u_p = 3$ km/s) 时, 冲击波速度-粒子速度基本呈线性关系, 而当 $u_s > 9.38$ km/s 时, 冲击波速度-粒子速度发生偏折, 此时含能材料爆轰后冲击波速度-粒子速度的间断特征与 CL-20/HMX 共晶多尺度模拟结果^[26] 和动量镜冲击加载获得的 RDX 模拟结果一致^[15]。图中黑色线表示 Bolton 等通过 Cheetah 模拟获得 CL-20/HMX 共晶爆速 $D=9.484$ km/s^[1]。含能材料 u_s-u_p 关系在发生爆轰后出现向下偏折, 原因在于爆速是定值, 即随着 u_p 的增加, u_s 会略高于爆速, 处于过驱爆轰状态, 但随着传播而逐渐衰减为定常爆轰。对共晶未爆轰时的冲击波速度-粒子速度数据进行拟合得到 $u_s=1.724u_p+4.215$ 。另外, 同冲击波速度条件下, CL-20/HMX 共晶波后粒子速度小于多尺度模拟结果^[26], 但整体上介于 HMX 和 CL-20 单晶之间。但与实验结果有一定的偏离。可能的原因是模拟对象是完美晶体, 而真实含能材料多含有孔洞、杂质、颗粒边界条件等缺陷。图 3(b) 表示 $p-V/V_0$ 雨贡献数据, 实心矩形表示本模拟结果, 空心圆和实心圆则分别表示前期获得的 CL-20 模拟结果^[10]。模拟结果显示同压力条件下, CL-20 的压缩程度高于 CL-20/HMX 共晶。依据冲击波关系式以及冲击波速度-粒子速度关系, 得到冲击压缩条件下凝聚介质 $p-V/V_0$ 雨贡献的一般形式^[27]:

$$p = \frac{c_0^2 \rho_0 (1 - V/V_0)}{(1 - s(1 - V/V_0))^2} \quad (1)$$

式中： ρ_0 为材料初始密度。将拟合冲击波速度-粒子速度关系得到的 c_0 和 s 代入式(1)得到：

$$p = \frac{33.76(1 - V/V_0)}{(1 - 1.724(1 - V/V_0))^2} \quad (2)$$

依据上述关系绘制理论解，如图 3(b) 中黑色曲线所示。模拟结果显示，理论解与数值模拟结果基本一致。而当共晶发生爆轰后，其 $p-V/V_0$ 数据发生偏离。据此计算得到 CL-20/HMX 爆压约为 45.6 GPa，介于多尺度模拟结果获得的 36.75~47.43 GPa 之间^[26]。

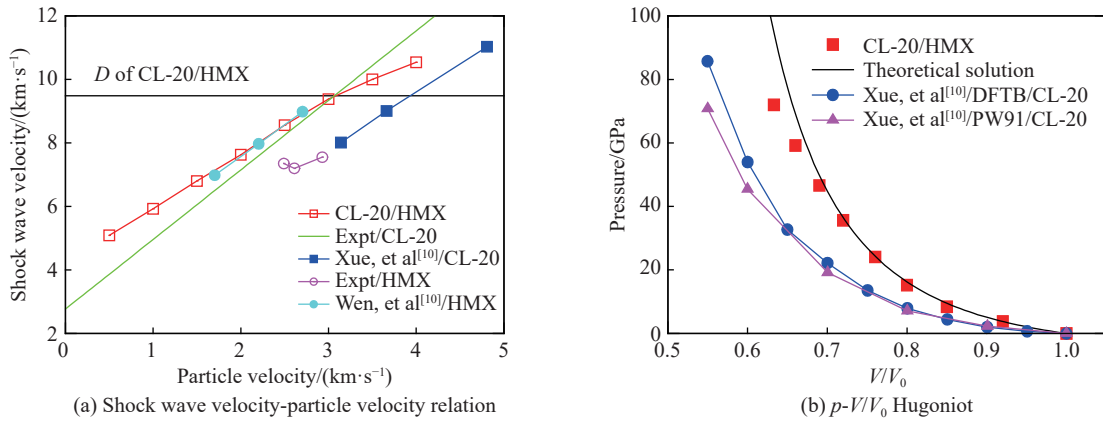


图 3 冲击波速度-粒子速度关系及 $p-V/V_0$ 两贡献

Fig. 3 Shock wave velocity-particle velocity relation and $p-V/V_0$ Hugoniot

2.3 反应物衰减速率与产物分布

图 4 表示共晶中 CL-20 和 HMX 分子数量的衰减曲线。整体上，随着 u_p 的增加，共晶中 CL-20 和 HMX 分子数量的衰减速率加快，并且含能分子冲击分解前存在诱导期。当 $u_p=0.5, 1 \text{ km/s}$ 时，共晶并未发生分解。当 u_p 提升至 1.5 km/s 时，共晶中仅 CL-20 发生分解。 $u_p \geq 2 \text{ km/s}$ 后，共晶中 CL-20 和 HMX 均发生分解，且分子数量基本呈线性衰减。在冲击波到达右端自由面后，反应物分子数量基本不变。这表明冲击波反射形成的稀疏波拉伸材料不会导致反应物的分解。

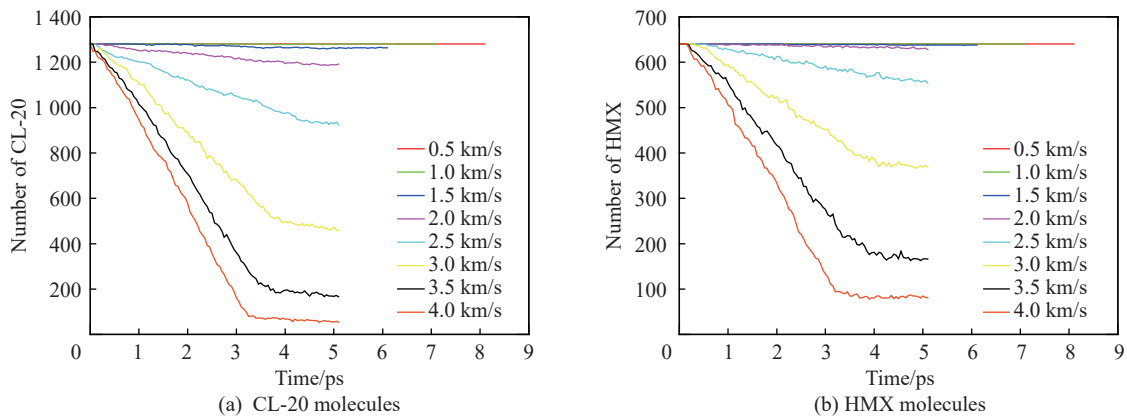


图 4 共晶中 CL-20 和 HMX 分子衰减曲线

Fig. 4 Decay curves of CL-20 and HMX molecules in co-crystal

图 5(a) 中，左 y 轴表示 CL-20 和 HMX 诱导期 τ ，该诱导期表示冲击加载后至激发释能化学反应的时间^[28-29]，右 y 轴表示对冲击波到达右端自由面时，共晶中 CL-20 和 HMX 分子数量衰减曲线进行归一化后得到的平均衰减速率(decay rate) r_0 。整体上 CL-20 和 HMX 诱导期均随着 u_p 的增加而缩短。在各冲击条件下，HMX 的诱导时间均多于 CL-20，且随着冲击速度的增加，CL-20 和 HMX 的诱导时间逐渐接

近。通过对两组数据进行比较, 获得各冲击条件下 CL-20 和 HMX 衰减速率的接近程度, 如表 1 所示。CL-20 和 HMX 分子数量的衰减速率随着 u_p 的增加而增加, 并且各冲击速度条件下, 共晶中 CL-20 分子数量的衰减速率均大于 HMX, 但随着冲击波速度的增加, CL-20 和 HMX 的衰减速率逐渐接近。这主要是由于含能材料爆轰后, CL-20 反应放热传递至 HMX, 增加了 HMX 的反应速率, 同时使得 CL-20 分解速率降低, 进而导致 CL-20 和 HMX 分子数量的衰减速率逐渐接近。在 CL-20/HMX 热分解^[4]与 CL-20/TNT^[30] 冲击诱导分解中均发现热传递现象。

图 5(b) 表示冲击波到达右端自由面时, 共晶分解产生碎片的种类及其数量分布。随着 u_p 的增加, 反应产物的类别和数量均逐渐增多。当 $u_p=1.5$ km/s 时, 共晶开始分解并产生 NO_2 , 对比图 4 可知, 此 NO_2 来自于 CL-20 分子中 N- NO_2 键断裂。随着冲击波速度的增加, 系统中产物类别逐渐增多。 $u_p=2.5$ km/s, 除 NO_2 外, 其他中间小分子产物 NO、OH、HONO 出现, 并且最终稳定产物 N_2 形成。当 u_p 增至 4 km/s 时, 系统中小分子产物 NO_2 、NO、OH、HONO 和 H 中, NO_2 和 OH 的数量较多。而稳定产物为 N_2 、 CO_2 和 H_2O 。并且, N_2 分子数量较多, H_2O 分子数量居其次, CO_2 数量最少。另外, NO_2 是共晶在各冲击条件下分解的主要中间产物。CL-20 和 HMX 单晶模拟结果显示, 较高冲击速度条件下, N- NO_2 键断裂受到抑制, H 原子首先脱落^[6-7]。对比多尺度模拟结果^[26] 发现, 二者在初始反应路径、中间小分子产物类别和分布特征上均一致, 但在最终反应产物上, 多尺度模拟结果显示最终稳定产物为 N_2 、 CO_2 、 H_2O 、CO 和 H_2 。这主要是由于本模拟仅针对冲击压缩阶段开展分析, 而多尺度模拟结果涵盖了冲击波扫过共晶材料后的压缩阶段以及部分化学反应区(膨胀阶段)中的稳定产物。因此可以推测本模拟中, 压缩波到达右端自由面反射拉伸材料, 体积膨胀后, 压缩阶段形成的大分子团簇分解, CO 和 H_2 分子将出现。在 Li^[17] 的模拟结果中, 证明了 RDX 冲击压缩后拉伸膨胀阶段的新产物形成情况。

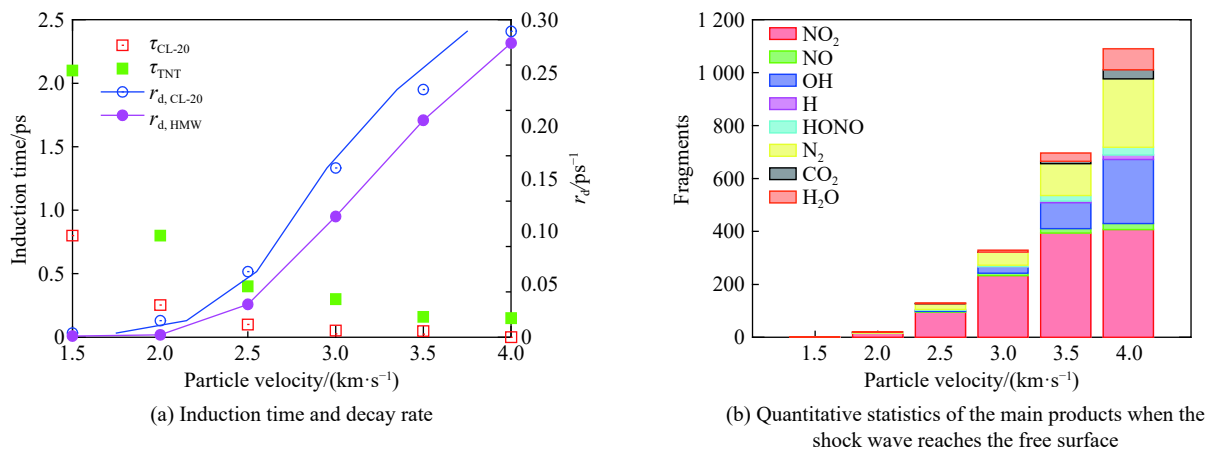


图 5 诱导时间和衰减速率及冲击到达右端自由面时主要产物的数量统计

Fig. 5 Induction time and decay rate under different shock conditions and quantitative statistics of the main products when the shock wave reaches the free surface

表 1 各冲击条件下共晶中 CL-20 和 HMX 诱导时间和衰减速率比较

Table 1 Comparison of induction time and decay rate of CL-20 and HMX in co-crystal under different shock conditions

$u_p / (\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	$\tau_{\text{CL-20}} / \text{ps}$	$\tau_{\text{HMX}} / \text{ps}$	$r_{d, \text{CL-20}}$	$r_{d, \text{HMX}}$	$r_{d, \text{CL-20}} / r_{d, \text{HMX}}$
1.5	0.800 0	2.100 0	0.004 0	0.001 1	3.636 4
2.0	0.254 0	0.800 0	0.016 0	0.002 3	6.956 5
2.5	0.100 0	0.400 0	0.062 0	0.031 0	2.000 0
3.0	0.052 0	0.300 0	0.160 0	0.114 0	1.403 5
3.5	0.049 0	0.160 0	0.234 0	0.205 0	1.141 5
4.0	0.001 0	0.150 0	0.289 0	0.278 0	1.039 6

当 $u_p=1.5$ km/s ($u_s=6.8$ km/s) 时, 冲击诱导共晶分解。采用兰金-雨贡纽关系 $P=\rho_0 u_s u_p$, 其中 u_s 、 u_p 分别表示冲击波激发共晶分解的冲击波速度和对应的粒子速度, 计算得到冲击起爆压力为 19.38 GPa, 与多尺度模拟方法获得的结果 (16.52 GPa)^[26] 基本一致, 低于 HMX 单晶的冲击起爆压力 35.1 GPa^[11]。

图 6 直观展示了 $u_p=1.5$ km/s 和 4.0 km/s 时冲击波从左向右传播的序列图像。同一时刻, $u_p=4.0$ km/s 对应的冲击波传播距离大于 $u_p=1.5$ km/s 的情况。当 $u_p=4.0$ km/s 时, 在 $t=3.15$ ps 时刻, 含能材料完全压缩。而后反射形成的稀疏波入射至材料中, 自右向左传播并拉伸已压缩材料, 如图中 $t=3.5, 4.0$ ps 对应的图像所示。而当 $u_p=1.5$ km/s, 在 4 ps 内, 冲击波未到达右端自由面。另外, 通过压缩区的疏密程度可以直观反映出 $u_p=4.0$ km/s 对应的冲击压缩区的密度大于 $u_p=1.5$ km/s 时的压缩程度。

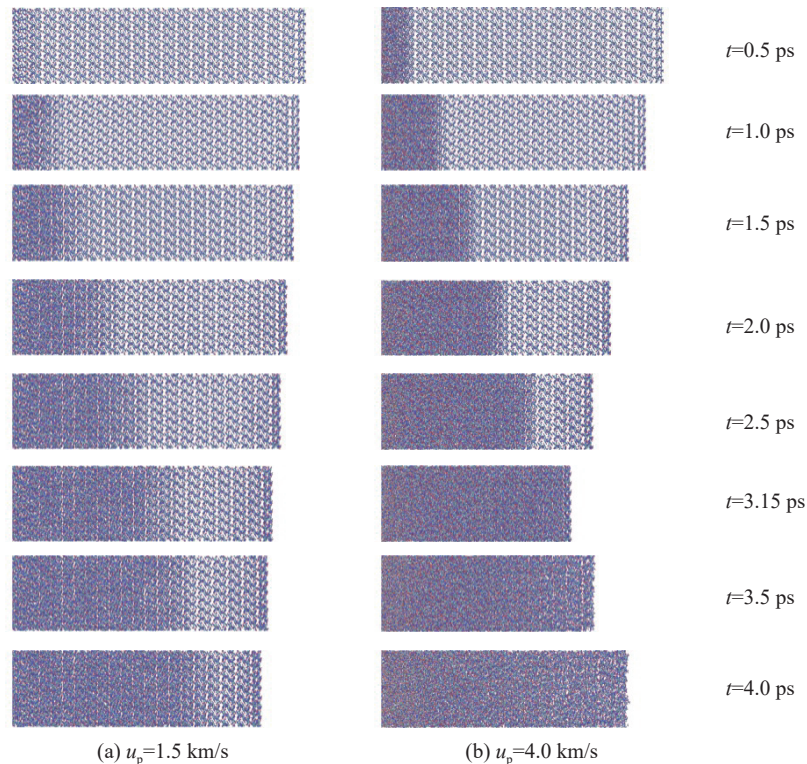


图 6 冲击波传播的序列图像

Fig. 6 Sequence images of shock wave propagation

3 结 论

采用非平衡分子动力学方法, 结合 ReaxFF/lg 势模拟了 CL-20/HMX 共晶的冲击压缩行为, 分析了冲击波传播时空特征、冲击雨贡纽关系、反应物分解速率以及产物分布等, 得到以下主要结论。

(1) 低速情况下, CL-20/HMX 共晶中冲击波传播不稳定。随着 u_p 的增大, 冲击波传播趋于稳定。当 $u_s < D$ 时, CL-20/HMX 共晶中冲击波速度-粒子速度呈线性关系, $u_s > D$ 时, 冲击波速度-粒子速度出现间断。计算得到爆速约为 9.38 km/s, 而爆压则为 45.6 GPa。

(2) 共晶中 HMX 冲击响应稍滞后于 CL-20, 随着冲击波速度的增加, 二者的诱导时间逐渐接近。CL-20 和 HMX 分子衰减速率随着冲击波速度的增加而增加, 并且逐渐接近, 但各冲击条件下 CL-20 分子的衰减速率均大于 HMX。

(3) CL-20/HMX 共晶冲击压缩分解的主要中间产物和稳定产物分别是 NO_2 和 N_2 、 CO_2 、 H_2O 。冲击激发共晶起爆的冲击波速度为 6.8 km/s, 对应的冲击起爆压力为 19.38 GPa。

参考文献:

- [1] BOLTON O, SIMKE L R, PAGORIA P F, et al. High power explosive with good sensitivity: a 2 : 1 cocrystal of CL-20 : HMX [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311–4314.
- [2] SUN T, XIAO J J, LIU Q, et al. Comparative study on structure, energetic and mechanical properties of a ϵ -CL-20/HMX cocrystal and its composite with molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(34): 13898–13904. DOI: 10.1039/C4TA01150C.
- [3] LIU Z, WU Q, ZHU W, et al. Insights into the roles of two constituents CL-20 and HMX in the CL-20: HMX cocrystal at high pressure: a DFT-D study [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(43): 34216–34225. DOI: 10.1039/C5RA01829C.
- [4] XUE X, MA Y, ZENG Q, et al. Initial decay mechanism of the heated CL-20/HMX cocrystal: a case of the cocrystal mediating the thermal stability of the two pure components [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(9): 4899–4908. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00698.
- [5] DOBLAS D, ROSENTHAL M, BURGHAMMER M, et al. Smart energetic nanosized co-crystals: exploring fast structure formation and decomposition [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 16(1): 432–439.
- [6] OKOVYTYYY 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. DOI: 10.1021/jp045292v.
- [7] 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. DOI: 10.1021/jp804765m.
- [8] WANG F, CHEN L, GENG D, et al. Effect of density on the thermal decomposition mechanism of ϵ -CL-20: a ReaxFF reactive molecular dynamics simulation study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(35): 22600–22609. DOI: 10.1039/C8CP03010C.
- [9] WANG F, CHEN L, GENG D, et al. Thermal decomposition mechanism of CL-20 at different temperatures by ReaxFF reactive molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(16): 3971–3979. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b01256.
- [10] XUE X, WEN Y, ZHANG C. Early decay mechanism of shocked ϵ -CL-20: a molecular dynamics simulation study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(38): 21169–21177. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05228.
- [11] WEN Y, XUE X, ZHOU X, et al. Twin induced sensitivity enhancement of HMX versus shock: a molecular reactive force field simulation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(46): 24368–24374. DOI: 10.1021/jp4072795.
- [12] GE N N, WEI Y K, JI G F, et al. Initial decomposition of the condensed-phase β -HMX under shock waves: molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(46): 13696–13704. DOI: 10.1021/jp309120t.
- [13] GE N N, WEI Y K, SONG Z F, et al. Anisotropic responses and initial decomposition of condensed-phase β -HMX under shock loadings via molecular dynamics simulations in conjunction with multiscale shock technique [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(29): 8691–8699. DOI: 10.1021/jp502432g.
- [14] LIU L, LIU Y, ZYBIN S V, et al. ReaxFF-lg: Correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(40): 11016–11022. DOI: 10.1021/jp201599t.
- [15] NOMURA K, KALIA R K, NAKANO A, et al. Dynamic transition in the structure of an energetic crystal during chemical reactions at shock front prior to detonation [J]. *Physical review letters*, 2007, 99(14): 148303. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.148303.
- [16] BUDZIEN J, THOMPSON A P, ZYBIN S V. Reactive molecular dynamics simulations of shock through a single crystal of pentaerythritoltetranitrate [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(40): 13142–13151. DOI: 10.1021/jp9016695.
- [17] LI Y, KALIA R K, NAKANO A, et al. Multistage reaction pathways in detonating high explosives [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(20): 204103. DOI: 10.1063/1.4902128.
- [18] HE L, SEWELL T D, THOMPSON D L. Molecular dynamics simulations of shock waves in oriented nitromethane single crystals [J]. *The Journal of chemical physics*, 2011, 134(12): 124506. DOI: 10.1063/1.3561397.
- [19] REED E J, FRIED L E, HENSHAW W D, et al. Analysis of simulation technique for steady shock waves in materials with

- analytical equations of state [J]. *Physical Review E*, 2006, 74(5): 056706. DOI: 10.1103/PhysRevE.74.056706.
- [20] REED E J, MAITI A, FRIED L E. Anomalous sound propagation and slow kinetics in dynamically compressed amorphous carbon [J]. *Physical Review E*, 2010, 81(1): 016607. DOI: 10.1103/PhysRevE.81.016607.
- [21] ZHANG L, ZYBIN S V, VAN DUIN A C T, et al. Modeling high rate impact sensitivity of perfect RDX and HMX crystals by ReaxFF reactive dynamics [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28(S1): 92–127.
- [22] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *Journal of computational physics*, 1995, 117(1): 1–19. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039.
- [23] GUMP J C, PEIRIS S M. Phase transitions and isothermal equations of state of epsilon hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(8): 083509. DOI: 10.1063/1.2990066.
- [24] BRUNDAGE A L. EOS development and numerical modeling of CL-20 compaction [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2009, 1195(1): 1365–1368.
- [25] MARSH S P. LASL shock Hugoniot data [M]. California: University of California Press, 1980: 595.
- [26] 刘海, 李毅, 马兆侠, 等. 定常冲击波作用下六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)/奥克托今 (HMX) 含能共晶初始分解机理研究 [J]. *物理化学学报*, 2019, 35(8): 858–867. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201812011.
- LIU H, LI Y, MA Z X, et al. Study on the initial decomposition mechanism of energetic co-crystal 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaiso-wurtzitane (CL-20) /1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacy-clooctane (HMX) under a steady shock wave [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2019, 35(8): 858–867. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201812011.
- [27] 李维新. 一维不定常流与冲击波 [M]. 2 版. 北京: 国防工业出版社, 2003: 212–215.
- [28] ZHANG L, ZYBIN S V, VAN DUIN A C T, et al. Carbon cluster formation during thermal decomposition of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine and 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene high explosives from ReaxFF reactive molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(40): 10619–10640. DOI: 10.1021/jp901353a.
- [29] FURMAN D, KOSLOFF R, DUBNIKOVA F, et al. Decomposition of condensed phase energetic materials: Interplay between uni-and bimolecular mechanisms [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4192–4200. DOI: 10.1021/ja410020f.
- [30] ZHANG X Q, CHEN X R, KALIAMURTHI S, et al. Initial decomposition of the co-crystal of CL-20/TNT: sensitivity decrease under shock loading [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(42): 24270–24278. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06953.

(责任编辑 曾月蓉)