

TATB 在高温下分解的动力学模拟^{*}

余一¹, 张蕾^{1,2}, 姜胜利¹, 陈军^{1,2}

(1. 中国工程物理研究院高性能数值模拟软件中心, 北京 100088;

2. 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

摘要: TATB 作为一种知名的钝感炸药, 其敏感度和反应特性一直是含能材料研究领域的热点问题。采用从头算分子动力学方法, 系统模拟了 TATB 在不同温度、压力以及含有黏结剂情况下的分解反应过程, 并逐个分析这些因素对反应机理和反应速率的影响。结果显示: 不同温度下反应机理基本保持不变, 但反应速率受温度的影响较大; 压力对反应前、后期有不同的影响; 对于含有氟聚物黏结剂的体系, 氟聚物会参与 TATB 的分解, 并改变最终产物的组分。

关键词: TATB; 热分解; 从头算分子动力学; 黏结剂

中图分类号: O643.13; O521.2

文献标识码: A

自 13 世纪黑火药应用到军事领域以来, 制造更低敏感度及更高做功能力的炸药一直是高能材料研究领域最大和最重要的挑战之一。1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB, 晶体及分子结构见图 1)是目前唯一被美国能源部批准可单独应用于核武器的单质炸药, 对撞击和摩擦极其钝感。鉴于其极低的敏感度以及相对优秀的爆炸性能, 国内外相继开展并积累了大量针对 TATB 敏感度和反应特性的研究工作, 其中既有电子结构^[1-4]、力学性能^[5-9]等静力学性质的相关研究, 也有热分解/冲击分解机理^[10-11]、爆轰行为^[12]等动力学性质研究以及以 TATB 为基的复合炸药性质研究^[9]。在这些研究中, 对工程预测 TATB 爆轰性能^[13]十分重要的反应动力学性质研究仍处于初级阶段。

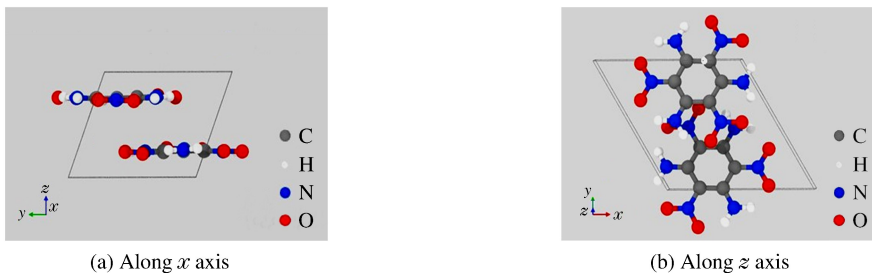


图 1 TATB 晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of TATB

现有的 TATB 反应动力学研究主要包括热刺激或高速冲击下的初始分解机理研究^[10,14-16]、反应中碳团簇的形成及演化机理研究^[11,17-18]。在初始热分解机理问题上, 通过热分解实验得到的初期反应过程与通过模拟计算反应能垒所预测的结果基本一致。然而在分解反应后期或爆轰条件下, 反应路径数

^{*} 收稿日期: 2017-07-21; 修回日期: 2017-08-28

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0700801)

作者简介: 余一(1986—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事含能材料反应动力学数值模拟研究。

E-mail: yu_yi@iapcm.ac.cn

通信作者: 陈军(1969—), 男, 博士, 研究员, 主要从事爆轰物理及高能炸药反应机理数值模拟研究。

E-mail: jun_chen@iapcm.ac.cn

目和反应速率明显增加,无论实验还是理论计算都很难有效地检测其每一步的反应机理及演化过程,因此到目前为止仍没有一个明确的认识。为了更深入地了解 TATB 在爆轰条件下的反应过程,本研究从外部反应条件入手,采用计算模拟方式研究 TATB 在高温下的固相分解,综合分析温度、压力以及黏结剂等因素对反应机理和反应速率的影响。

1 计算方法及模型

为保证计算精度,所有动力学模拟均采用从头算分子动力学方法,计算程序为北京应用物理与计算数学研究所含能材料团队自主研发的第一性原理软件包 HASEM^[19]。该计算程序采用原子轨道组合(LCAO),利用密度泛函理论方法计算能量。在 0 K 下经优化得到 TATB 晶格参数,如表 1 所示,其中 a 、 b 、 c 分别为晶胞 3 个轴的长度, α 、 β 、 γ 为晶轴之间的夹角。除了 c 有 5% 的相对误差之外,其他晶格参数与实验值的相对误差均在 1% 以内。

表 1 TATB 晶格参数

Table 1 Lattice parameters of TATB

Method	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(^{\circ})$	$\beta/(^{\circ})$	$\gamma/(^{\circ})$
HASEM	0.909	0.901	0.648	107.79	91.80	119.88
Experiment ^[20]	0.901	0.903	0.681	108.59	91.82	119.97

整个模拟工作主要分为 3 部分:(1) 相同初始压力(0 GPa)、不同温度下的反应动力学过程模拟,模拟温度分别为 2500、3000、3500 和 4000 K;(2) 相同温度(2500 K)、不同密度(不同初始压力)下的反应过程模拟,通过改变晶体密度实现对不同压力下反应进程的模拟,所采用的体系密度为 $0.8d_0$ 、 $1.2d_0$ 和 $1.3d_0$ (d_0 为晶体在常压、0 K 下的密度);(3) 相同压力(0 GPa)、不同温度条件下带有黏结剂的反应过程模拟,模拟温度为 2500、3000 和 3500 K。在实际应用中,黏结剂是炸药的重要组成成分,本研究主要考虑以 TATB 为基、氟聚物为黏结剂的复合炸药体系。目前投入使用的 PBX-9502 聚合物炸药的组成成分为:TATB(质量分数为 95%)、F23xx 系列氟聚物黏结剂(质量分数为 5%)。据此构建了 TATB 质量分数为 86.7% 的 TATB-F2312 复合体系并进行模拟,如图 2 所示,其中氟聚物均匀分布于晶体 c 面,分布方式满足晶体的周期性边界条件,以使 F2312 分子相互连接。所有模拟均采用 NVT 正则系综(等温等体积),模拟晶胞大小为 $2 \times 2 \times 2$,共包含 16 个 TATB 分子。为了考察晶格尺寸效应对反应过程的影响,特别构建一个晶胞大小为 $2 \times 3 \times 4$ 的纯 TATB 模型(共 48 个 TATB 分子)进行验证计算,模拟时也采用 NVT(等温等体积)系综,模拟温度为 3500 K,初始压力为 0 GPa。

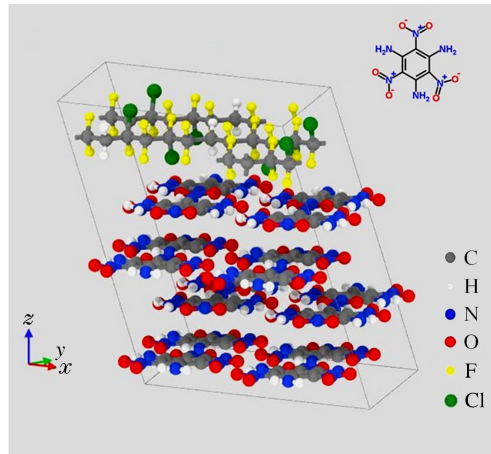


图 2 带有 F2312 黏结剂的 TATB 模型

Fig. 2 Model of TATB with F2312 molecule

2 计算结果与讨论

2.1 TATB 分解机理

Wu 等^[20]指出 TATB 分解过程的第一步是质子转移和 C—NO₂ 键断裂。本研究采用团簇分析方法,统计了几种主要中间产物及成键的数量随时间的变化,如图 3 所示。从最早生成的产物 NO₂、NO 和 H₂O 以及 N—H 键、N—O 键的变化可以确认,在 TATB 反应初期质子转移和 C—NO₂ 键断裂确实

是最先发生的。在后续的变化中可以看到,主要的气态产物为 N_2 、 CO_2 以及 H_2O ,其中 N_2 和 CO_2 的形成均伴随着 NO_2 和 H_2O 的消耗。下面就 H_2O 、 N_2 和 CO_2 这 3 种主要产物的生成机制进行详细的说明。

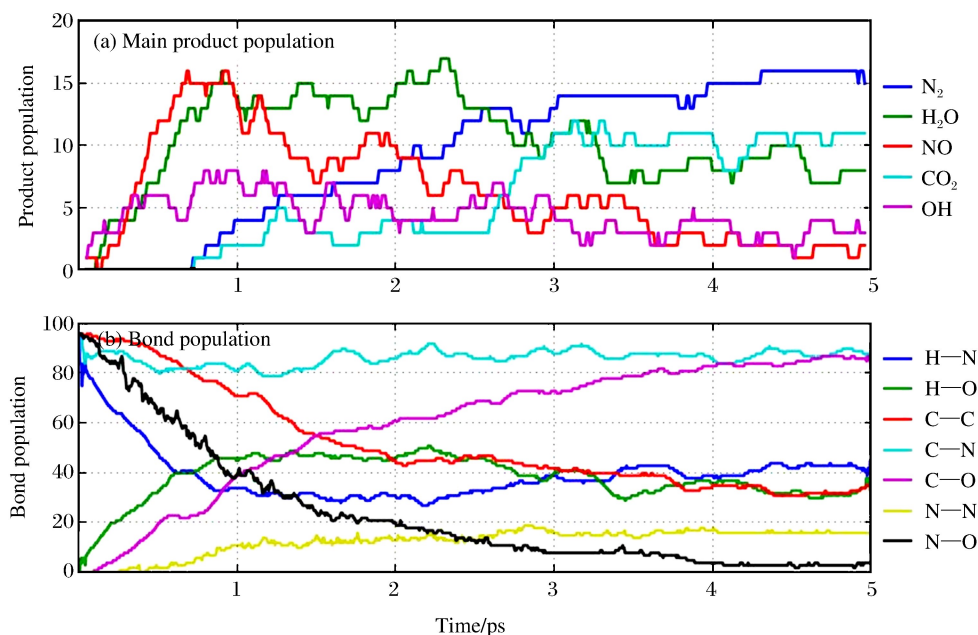


图 3 3500 K 下 TATB 分解的主要产物和原子间成键数演化曲线((a)主要产物数目;(b)原子间成键数)

Fig. 3 Main products and bond population curves of TATB decomposition at 3500 K

((a) Main product population;(b) bond population)

2.1.1 H_2O 的形成

H_2O 是 TATB 分解过程中最早生成的最终产物,其中的 H 来源于整个反应过程中最先发生的质子(H)转移。氨基($-\text{NH}_2$)中的 H 首先脱落,转移到邻近的亚硝基($-\text{NO}_2$)上与 O 结合,形成 OH^- 基团。H 转移可以细分为分子内转移和分子间转移,其中最先观察到分子内转移,其次为分子间转移。由于 TATB 特殊的层状堆积结构,分子间 H 转移还可以细分为层内分子间转移和层间分子间转移。虽然层间转移所需移动的距离更远,但在实际模拟中发现层间 H 转移与层内 H 转移的概率相差不大。这主要受氢键的影响: $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{NO}_2$ 基团之间存在较强的相互作用,在热运动下层间分子会相对运动,加之 $\text{C}-\text{NO}_2$ 和 $\text{C}-\text{NH}_2$ 键的旋转,层间分子的相对距离明显缩短,为层间分子间的 H 转移创造了条件。H 转移会产生 OH^- ,而 $\text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 很容易进行,因此 H_2O 自然成为所有产物中最先生成的物质。

2.1.2 N_2 的形成

与 H 转移过程同时发生的还有 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键的均裂过程。静态计算^[21]表明,气体状态下 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键的断裂能垒比 H 转移能垒低,但在晶体中两个过程的能垒趋于一致。该过程会在炸药内部产生 $-\text{NO}_2$ 自由基,并与 H 相互作用生成 NO^+ 和 OH^- ,其中 NO^+ 是形成 N_2 的关键要素。通过反向追踪 N_2 分子中两个 N 原子的运动轨迹,确定大部分 N_2 分子的生成依赖于 $-\text{C}-\text{NH} + \text{NO}^+ \longrightarrow -\text{C} + \text{N}_2 + \text{OH}^-$ 这一过程,其中由于 $\text{C}-\text{NH}$ 键的强度远大于 $\text{C}-\text{NO}$ 键,因此 $-\text{NH}$ 基团通常留在苯环上,而 NO^+ 则作为自由基在分子间运动。由于 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键非常牢固, N_2 一旦生成便基本不再参与其他反应过程,是所有产物中最稳定的物质。

2.1.3 CO_2 的形成

CO_2 的形成机理比较复杂,不过由于所有的 C 都集中在 TATB 分子中心的苯环中,在形成 CO_2 之前苯环必然经历裂解过程,因此苯环裂解可以作为 CO_2 形成的主要参考标准。在模拟结果中观察到苯

环裂解存在多种方式,大多数情况下在某一位置断开,少数在苯环的对位同时断开,然后与体系中近邻的自由基反应。同时还注意到发生裂解的苯环所带的基团数量明显少于其他分子,且断键位置为自由基脱落位置的邻位。为了分析自由基脱落对苯环稳定性的影响,计算了脱落一个硝基的 TATB 分子苯环上碳键的 COHP(Crystal Orbital Hamilton Population)和原子电荷布局。COHP 可以呈现两原子间结合力的强弱,且 COHP 的绝对值越大,两原子间结合力越强。若将苯环上的 C 原子按顺时针分别标记为 C1、C2、C3、C4、C5 和 C6,其中 C1 所连接的 $-\text{NO}_2$ 基团脱落。结果显示:硝基脱落位置 C1 与邻位 C2、C6 所成键的 COHP 为 -6.1 eV ,邻位 C2 与间位 C3 之间的键以及 C6 与 C5 之间键的 COHP 约为 -4.0 eV ,而苯环上其他 C 原子间成键的 COHP 约为 -5.0 eV 。说明硝基脱落位的 C 与邻位 C 的成键增强,而邻位与间位的成键变弱,由此认为在自由基脱落之后,苯环的稳定性受到影响,更容易在其自由基脱落位置(C1)的邻位(C2 或 C6)与间位(C3 或 C5)处发生环裂。

2.1.4 C—N 团簇的形成

在反应前期, H_2O 的生成过程消耗了一部分 O 原子;而在反应后期,由于 TATB 为负氧平衡的分子,苯环裂解生成的短链基团中只有少部分 C 能与 O 结合生成 CO 或 CO_2 ,剩下的 C、N 倾向于保持杂链/杂环状态,这些杂链可能会纠缠在一起形成大型团簇。大型团簇相对来说比较稳定,但是由于温度较高,本研究也观察到这些团簇与 H_2O 以及 CO_2 的相互作用,使得 H_2O 和 CO_2 的数量在反应本应趋于平缓的情况下出现较大波动。

从能量变化角度来看,虽然体系中残留着大型 C-N-O 团簇,但体系的能量和物种仅有小波动,基本保持不变,可以认为此时体系已经处于化学平衡状态。考虑到采用 NVT 系综模拟时体积是原本形成固态晶体时的体积,反应后包含大量气态产物的体系将处于过压状态(约 15 GPa),最终产物在该体积及温度下无法以气态存在,由此认为:虽然模拟达到了平衡,但是实际上只反映了爆轰反应区前段的分解过程,在反应区后段压力逐渐降低,反应区物质密度有较大的变化,从而影响反应机理,而该过程应由压力主导,其相关机理不在本研究所讨论的范围之内。

2.2 外部环境对分解过程的影响

仅从能量角度上看,整个反应进程可以分为吸热(势能上升)和放热(势能下降)两个阶段,且吸热阶段时间小于放热阶段。通过对比势能和中间产物随时间的变化,可以确定在吸热阶段主要进行 TATB 初始分解的质子转移以及 C— NO_2 均裂过程。

2.2.1 温度的影响

通过考察不同温度下体系的势能曲线(见图4),可以估算各温度下 TATB 的反应速率。从图4中可以看出,温度越高,达到平衡所需的时间越短,意味着反应速度越高。设 τ 为放热阶段达到平衡所需时间,通过(1)式对势能曲线进行拟合,可以得到反应特征时间 τ 。

$$U(t) = U_0 + \Delta q \exp\left(-\frac{t - t_{\text{ind}}}{\tau}\right) \quad (1)$$

式中: U 为体系内能; t 为时间; U_0 为终产物内能; Δq 为反应放热; t_{ind} 为放热开始时间,即图3中能量开始释放的时间。假设反应速率 k 与反应特征时间 τ 成反比,即 $k \propto 1/\tau$,则得到不同温度下的反应速率 $k(T)$ 。利用阿伦尼乌斯公式

$$k(T) = A \exp(-E_a/k_B T) \quad (2)$$

对 $k(T)$ 进行拟合,得到表观反应激活能 E_a 和指前因子 A ((2)式中 T 为温度, k_B 为玻尔兹曼常数)。针对吸热阶段,如果将放热开始时间 t_{ind} 定义为吸热的特征时间,则同样也可以得到吸热阶段的表现反应

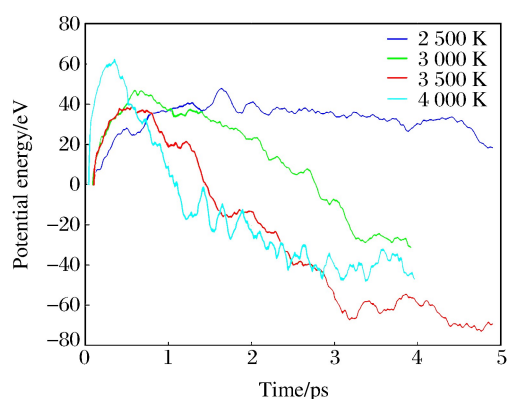


图4 不同温度下 TATB 体系势能的演化曲线
Fig. 4 Potential energy curves of TATB decomposition at different temperatures

激活能和指前因子,最终得到反应速率模型参数,如表 2 所示。

表 2 TATB 反应动力学参数
Table 2 Chemical kinetic parameters of TATB

Reaction step	$A/(\lg s^{-1})$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta q/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
1	31.8	127.30	925
2	30.0	209.76	-2797

需要注意的是,在用阿伦尼乌斯公式拟合计算反应速率时假定反应机理不随温度变化,否则激活能将不再是定值,而随温度的变化而改变。在实际模拟过程中,注意到随着温度的上升, N_2 的生成方式逐渐发生变化。在较低温度下, N_2 的生成主要依赖于 $-\text{NO}$ 基团与 $-\text{NH}$ 基团的作用。而在高温情况下,苯环裂解发生得很快,在没有基团脱落的情况下,苯环也会发生均裂。在这种情况下,体系内只有少量 $-\text{NO}$ 生成,大量的 C-N-O 杂链相互碰撞产生 N_2 、 CO_2 、 H_2O 等气体分子。由于 NO_2 在脱离苯环之前苯环就裂解了,所以部分 N 被束缚在杂链中无法有效地参与 N_2 的生成,最终导致高温下 N_2 的产率比低温下低。同时,分析显示,温度的变化对于体系中 C-N-O 团簇的大小和各元素配比几乎没有影响,说明后续 C-N-O 团簇的演化很可能受环境压力的控制。

2.2.2 压力的影响

模拟了 $0.8d_0$ 、 $0.9d_0$ 、 $1.2d_0$ 和 $1.3d_0$ 4 种密度的 TATB 晶体在 2500 K 下的反应过程。4 种密度所对应的初始压力分别为 0、0.16 和 25 GPa。模拟结果显示,密度越大,反应速率越高。从成断键变化曲线(见图 5)上看, $1.3d_0$ 体系中各种键的断裂速度均高于 $0.8d_0$ 体系。如果排除不同体系中各种键断裂前的平台阶段,注意到 H-N 键和 N-O 键的减少速率在不同压力下几乎相同,甚至在 $0.8d_0$ 体系下 H-N 键的减少速率更快些。而其他键,包括 C-O 键、 N-N 键这些与 N_2 和 CO_2 相联系的键的变化速率则在高压下更快。通过观察分子的运动轨迹发现:在低密度情况下,不同层间的 TATB 分子在反应初期出现相对滑移;而在高密度情况下,分子靠得较近,几乎没有滑移情况出现。

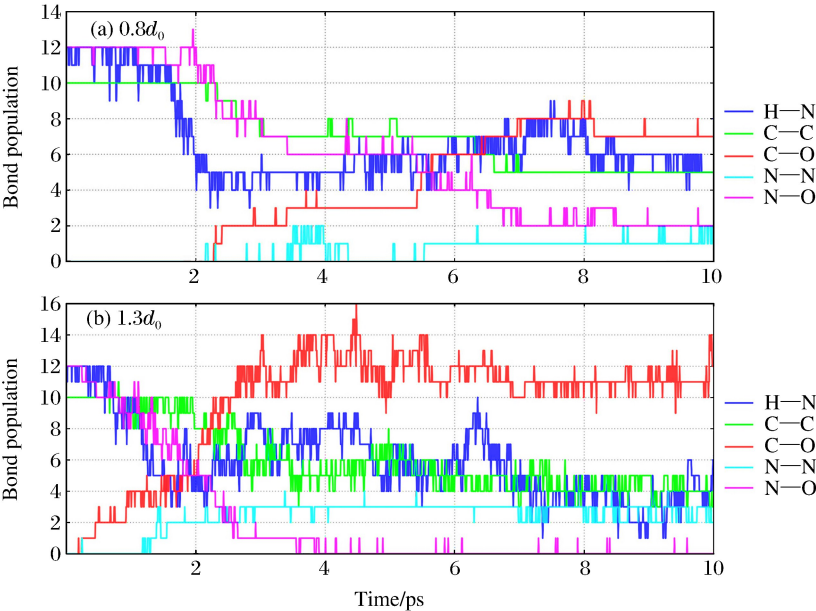


图 5 不同密度和压力下 TATB 分解产物随时间的变化曲线

Fig. 5 Products population curves of TATB at different densities and pressures

综上所述,可以认为:第 1 阶段中 NO_2 的分解依赖于压力,且压力越大,物质越紧密, NO_2 越难从基体上脱落;但是随后的放热过程依靠苯环的分解和邻近自由基的反应,材料内部剩下的都是较小的自由基,自由基靠得越近,反应概率越大。该现象与实验上密度越高则爆压和爆速越高的特性一致。

2.2.3 黏结剂的影响

图6显示了3000及3500 K下带有F2312氟聚物黏结剂及纯TATB体系的势能随时间的变化。为便于比较,将相同温度下不同体系的势能曲线在横轴末端对齐。从图6中可以明显地看出,带有黏结剂的TATB体系放能更多。然而经过换算得出,带有黏结剂的TATB体系的单位质量放能仅为纯TATB体系的83%,说明黏结剂虽然参与反应且释放能量,但是仍然无法与等密度TATB对体系能量的贡献相比,最终导致整个体系的能量水平降低。另一方面,单独观察3000或3500 K下体系的能量释放情况可知,含有黏结剂的TATB体系在吸热阶段的势能变化速率略高于纯TATB体系。在经历一段快速放热之后,含有黏结剂的TATB体系与纯TATB体系的势能曲线变化趋势几乎一致。

为了理解氟聚物黏结剂如何参与反应进程,研究了中间物质和断键情况。分析结果显示,黏结剂

的首步分解为F原子的转移,其次为碳链的扭转及断裂,而Cl原子几乎不参与反应。在TATB与黏结剂界面处,TATB首步分解过程中的H转移和C—NO₂断裂速度高于TATB内部分解速度。对于黏结剂而言,F原子的转移速度低于TATB中H原子的转移速度,同时TATB初始分解生成的游离H与F原子结合生成HF;该过程会消耗H,使体系中的O原子有更多机会参与CO₂的生成过程,而非与H结合生成OH⁻和H₂O,最终导致产物中CO₂的比例提升,而H₂O的比例下降。氟聚物的主体为长碳链,在反应中碳链互相缠绕形成较大的团簇,在形成团簇过程中部分游离的NO⁺和OH⁻被团簇捕获,体系中游离的NO⁺和OH⁻减少,限制了N₂和CO₂的生成速率。由此认为,正是该过程导致含有黏结剂体系的前期反应速率高于纯TATB体系而后期反应速率却降至与纯TATB体系一致。此外,还发现由TATB演化形成的C团簇具有较高比例的N、O原子,其中N原子数与C原子数的比值可达0.8,而由黏结剂形成的C团簇中N的比例则低很多,C原子与N原子的最终演化过程可能与纯TATB体系中C团簇的演化机理不同。

综合以上分析,证实了氟聚物黏结剂的引入会降低TATB热分解反应的单位质量放能,黏结剂与TATB反应生成HF,导致产物中H₂O的含量降低,CO₂的含量增加。氟聚物对反应速率的影响是多种因素综合作用的结果,无法得出明确结论。同时,由于现有系综无法对碳聚物的演化过程进行模拟,黏结剂分解生成C团簇的影响仍需要进一步的研究和确认。

3 结 论

采用从头算分子动力学方法,详细地研究了TATB在高温环境下的分解过程。通过追踪原子的移动以及产物随时间的变化,确认TATB在高温下分解的首步为质子转移以及C—NO₂键断裂,中间产物为H₂O和NO,最终产物有N₂、CO₂和H₂O。这些反应过程大部分依赖于不同基团之间的碰撞和扩散,因此温度越高,自由基的运动能力越强,反应速率越快。压力的影响比较复杂:在高密度情况下,一方面依赖于碰撞的反应几率增大,使反应速率增大,而另一方面由于高密度带来笼型效应,产生自由基的反应速率变低;总体上,压力越高,反应速率越高。黏结剂在较高温度下会参与反应,且对反应路径及最终产物的配比存在一定的影响。

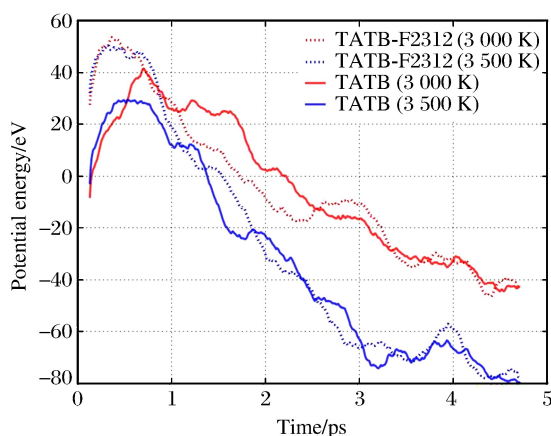


图6 不同温度下含有氟聚物黏结剂和纯TATB体系的势能演化曲线

Fig. 6 Potential energy curves of TATB with or without fluoropolymer binders at different temperatures

参考文献:

- [1] STEPHEN A D, SRINIVASAN P, KUMARADHAS P. Bond charge depletion, bond strength and the impact sensitivity of high energetic 1,3,5-triamino 2,4,6-trinitrobenzene (TATB) molecule: a theoretical charge density analysis [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2011, 967(2): 250-256.
- [2] GEE R H, ROSZAK S, BALASUBRAMANIAN K, et al. *Ab initio* based force field and molecular dynamics simulations of crystalline TATB [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(15): 7059-7066.
- [3] KUNZ A B. *Ab initio* investigation of the structure and electronic properties of the energetic solids TATB and RDX [J]. Physical Review B, 1996, 53(15): 9733-9738.
- [4] ZHANG C Y, WANG X C, HUANG H. π -stacked interactions in explosive crystals: buffers against external mechanical stimuli [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(26): 8359-8365.
- [5] FEDOROV I A, ZHURAVLEV Y N. Hydrostatic pressure effects on structural and electronic properties of TATB from first principles calculations [J]. Chemical Physics, 2014, 436: 1-7.
- [6] KUKLJA M M, RASHKEEV S N. Molecular mechanisms of shear strain sensitivity of the energetic crystals DADNE and TATB [J]. Journal of Energetic Materials, 2010, 28(Suppl 1): 66-77.
- [7] KUKLJA M M, RASHKEEV S N. Self-accelerated mechanochemistry in nitroarenes [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2009, 1(1): 363-367.
- [8] LIU H, ZHAO J J, DU J G, et al. High-pressure behavior of TATB crystal by density functional theory [J]. Physics Letters A, 2007, 367(4): 383-388.
- [9] 肖继军, 谷成刚, 方国勇, 等. TATB 基 PBX 结合能和力学性能的理论研究 [J]. 化学学报, 2005, 63(6): 439-444.
- XIAO J J, GU C G, FANG G Y, et al. Theoretical study on binding energies and mechanical properties of TATB-based PBX [J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(6): 439-444.
- [10] ÖSTMARK H. Shock induced sub-detonation chemical reactions in 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [J]. AIP Conference Proceedings, 1996, 370(1): 871-874.
- [11] ZHANG L Z, 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.
- [12] BURTSEV V V, KOMRACHKOV V A, KOVTUN A D, et al. Investigation of shock detonation of TATB using proton radiography [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2012, 48(3): 343-349.
- [13] 马欣, 陈朗, 鲁峰, 等. 烤燃条件下 HMX/TATB 基混合炸药多步热分解反应计算 [J]. 爆炸与冲击, 2014, 34(1): 67-74.
- MA X, CHEN L, LU F, et al. Calculation on multi-step thermal decomposition of HMX- and TATB- based composite explosive under cook-off conditions [J]. Explosion and Shock Waves, 2014, 34(1): 67-74.
- [14] ZHANG C Y, MA Y, JIANG D J. Charge transfer in TATB and HMX under extreme conditions [J]. Journal of Molecular Modeling, 2012, 18(11): 4831-4841.
- [15] 高大元, 徐容, 董海山, 等. TATB 及杂质的热分解动力学 [C]//中国工程物理研究院科技年报. 绵阳, 2002.
- [16] TSYSHEVSKY R V, SHARIA O, KUKLJA M M, et al. Molecular theory of detonation initiation: insight from first principles modeling of the decomposition mechanisms of organic nitro energetic materials [J]. Molecules, 2016, 21(2): 236.
- [17] MANAA M R, REED E J, FRIED L E. Atomistic simulations of chemical reactivity of TATB under thermal and shock conditions: LLNL-CONF-425162 [R]. Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory, 2010.
- [18] WEN Y S, ZHANG C Y, XUE X G, et al. Cluster evolution during the early stages of heating explosives and its relationship to sensitivity: a comparative study of TATB, β -HMX and PETN by molecular reactive force field simulations [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(18): 12013-12022.
- [19] ZHANG L, JIANG S L, YU Y, et al. Phase transition in octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) under static compression: an application of the first-principles method specialized for CHNO solid explosives [J].

- The Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(44): 11510-11522.
- [20] WU Q, CHEN H, XIONG G L, et al. Decomposition of a 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene crystal at decomposition temperature coupled with different pressures: an *ab initio* molecular dynamics study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(29): 16500-16506.
- [21] WU C J, FRIED L E. Ring closure mediated by intramolecular hydrogen transfer in the decomposition of a push-pull nitroaromatic: TATB [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104(27): 6447-6452.

Decomposition of TATB at High Temperature Using *Ab Initio* Molecular Dynamics

YU Yi¹, ZHANG Lei^{1,2}, JIANG Shengli¹, CHEN Jun^{1,2}

(1. CAEP Software Center for High Performance Numerical Simulation, Beijing 100088, China;
2. Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

Abstract: As a well-known insensitive explosive, TATB has been a hot issue in the field of energetic materials due to its sensitivity and reaction characteristics. In this work, using the *ab initio* molecular dynamics method, we simulate the decomposition process of TATB at different temperatures and under different pressures, and with or without a binder, and analyze the effect of these factors on TATB's decomposition mechanism and reaction rate. The results show that the reaction mechanism keeps unchanged at different temperatures, while the reaction rate is greatly influenced by temperature. Pressure has different influences at earlier and latter reaction stage. We found that, for a system containing fluoropolymer binders, the fluorine polymers participate in the TATB decomposition and change the components of the final products.

Keywords: TATB; thermal decomposition; *ab initio* molecular dynamics; binder