

CL-20/MAM 共晶的分子动力学模拟

邱子健, 曹洪祥

(沈阳理工大学 装备工程学院, 沈阳 110159)

摘要: 共晶技术是实现含能材料高能量与低感度平衡的重要途径。本文采用分子动力学模拟方法系统研究了六硝基六氮杂异伍兹烷/N-甲基-N'-甲氧基偶氮氧化物 (CL-20/MAM) 共晶的形成机理与性能: 静电势分析与构型优化结果表明, CL-20 五元环上的 H 原子与 MAM 分子中—NO 基团的 O 原子之间存在稳定的氢键作用, 相互作用能最低为 -21.06 kcal/mol; 通过多晶型预测得到共晶密度为 1.668 g/cm³, 与实验值 1.721 g/cm³ 接近; 晶体形貌模拟结果显示, 主导生长晶面为 (002), 其表面积约为晶体总表面积的 52.87%; 径向分布函数分析结果显示, 在原子间距为 2.28、2.46 与 3.87 Å 处可见明显的特征峰, 证实共晶分子间主要通过氢键和范德华力实现稳定的非共价结合。CL-20/MAM 共晶具有低能量结构特征与稳定晶体形貌, 可在保持 CL-20 高能量密度的同时显著降低其感度, 研究结果可为设计新型高能低感 CL-20 基共晶材料提供理论依据。

关键词: CL-20/MAM 共晶; 分子动力学模拟; 高能低感

中图分类号: TQ560.1

文献标志码: A DOI:10.3969/j.issn.1003-1251.2026.04.011

Molecular Dynamics Simulation of CL-20/MAM Cocrystal

QIU Zijian, CAO Hongxiang

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Eutectic technology serves as a crucial approach to balance high energy density and low sensitivity of energetic materials. In this study, molecular simulation methods were employed to systematically investigate the formation mechanism and properties of the hexanitrohexaazaisowurtzitan/methoxy (methyl) diazene oxide (CL-20/MAM) cocrystal. Results of electrostatic potential analysis and configuration optimization indicate that stable hydrogen bonding interactions exist between the H atom on the five-membered ring of CL-20 and the O atom of the —NO groups in MAM molecule, with a minimum interaction energy of -21.06 kcal/mol. The eutectic density predicted via polymorph prediction is 1.668 g/cm³, which is close to the experimental value of 1.721 g/cm³. Crystal morphology simulation reveals that the dominant growth lattice plane is (002), accounting for approximately 52.87% of the total surface area of the crystal. Radial distribution function (RDF) analysis shows that distinct characteristic peaks can be observed at atomic distances of 2.28, 2.46, and 3.87 Å, confirming that the eutectic molecules are stably bound through non-covalent interactions, primarily hydrogen bonding and van der Waals forces. The CL-20/MAM cocrystal exhibits low-energy structural characteristics and a stable crystal morphology, significantly reducing the sensitivity of CL-20 while retaining its high energy density. These findings provide a theoretical basis for the design of novel high-energy and low-sensitivity CL-20-based eutectic materials.

Key words: CL-20/MAM cocrystal; molecular dynamics simulation; high energy density and low sensitivity

现代战争对装备安全性能与能量性能的要求不断提高,高能低感炸药因其兼具高能量释放和较低感度的优势,逐渐成为含能材料研究的重要方向^[1-3]。

分子共晶技术通过分子间氢键和范德华力等非共价作用调控晶体堆积模式,在不改变化学组成的前提下可显著改善材料的感度,是实现含能材料能量与安全性兼顾的有效途径^[4-5]。共沉淀与共晶均表现为多组分协同析出的特征,且产物均为多相共存的混合体系:共晶通过分子间非共价作用在晶格中形成有序排列,能在分子层面实现能量的均匀分布并获得稳定结构,从而有效降低材料感度、提高热稳定性;共沉淀仅为物理混合,分子间缺乏定向作用力,材料结构不均匀,易发生相分离。因此,通过共晶方法更有利于获得高能低感的新型复合能量材料。

目前,以六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)为代表的共晶体系研究最为系统。已有的研究表明:CL-20/1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)共晶^[6]、CL-20/TNT共晶^[7-8]等在保持爆轰性能的同时有效降低了感度;采用机械球磨法制备的纳米CL-20/TNT共晶^[9]进一步提升了分散性和安全性。在晶体结构研究方面:Liu等^[10]系统研究了CL-20基共晶的堆积规律,为敏感性调控提供了理论依据;Liang等^[11]和Fan等^[12]揭示了CL-20/环四亚甲基四硝胺(HMX)共晶在高温和高压条件下的结构演化与分子间作用;Sun等^[3]对CL-20/2,4-二硝基酚(DNB)共晶在热环境下的相变及分解动力学进行了深入研究。在新型体系研究方面:Jing等^[4]提出的CL-20/4-溴-3,5-二硝基-1-甲基吡拉唑(BMDNP)共晶、Yu等^[13]报道的CL-20/1,4-二硝基吡拉唑(1,4-DNP)共晶以及Qiao等^[5]研究的两类新型CL-20共晶均表现出“高能-低感”的综合性能。此外,Inoue等^[14]提出了环境友好型共晶合成策略。综上,共晶化已成为改善含能材料性能的重要途径。

本文基于现有的CL-20/N-甲基-N'-甲氧基偶氮氧化物(MAM)共晶研究^[15],采用分子模拟方法,通过静电势分布计算、构型优化、空间群预测及晶体形貌分析,揭示CL-20/MAM共晶形成与稳定机制,以期新型高能低感炸药设计提供理论支撑。

1 CL-20与MAM表面静电势计算

CL-20与MAM分子的结构式如图1所示。

MAM的化学式为 $C_2H_6N_2O_2$,隶属于alkoxy-NNO-azoxy化合物系列^[15],该类分子具有高生成焓,且富含N—O/N=N键结构。MAM中含有的极性—N(O)=NO—基团可作为氢键受体与CL-20五元环上的—H形成稳定氢键,在氢键与范德华力的协同作用下,分子易于形成致密堆积结构。因此,MAM可作为CL-20共晶体系设计的优选组分。

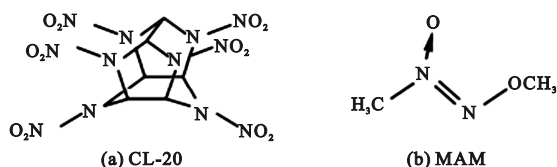


图1 CL-20与MAM的分子结构式

Fig. 1 Molecular structural formulae of CL-20 and MAM

采用Materials Studio软件的DMol3模块计算分子表面静电势,泛函选择GGA-BLYP。计算得到CL-20和MAM分子表面静电势如图2所示。图中电子密度大小用不同(深浅)颜色表示,深色区域表示负静电势(电子富集区)。由图2(a)中CL-

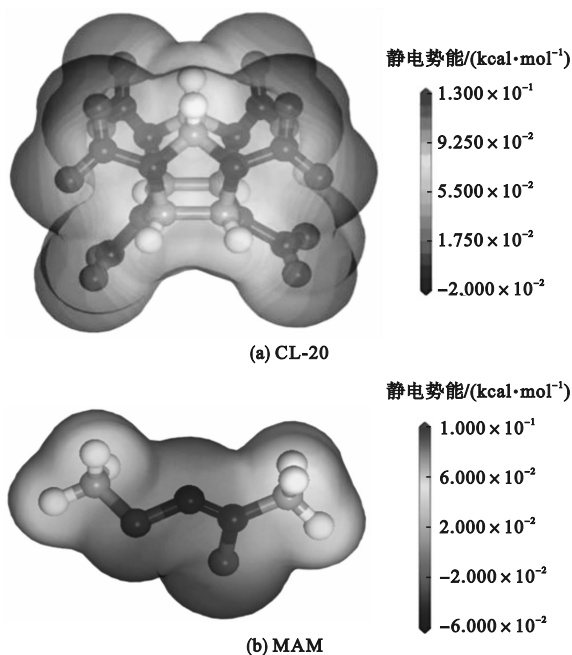


图2 CL-20与MAM的表面静电势

Fig. 2 Surface electrostatic potential of CL-20 and MAM

20 表面静电势分布可知,五元环上的 H 原子附近具有最高的正静电势,该区域易与图 2(b) 中 MAM 分子的电子富集区域相互吸引,从而形成稳定的非共价相互作用。

CL-20 与 MAM 分子静电势正负极值分析结果如表 1 所示。CL-20 分子负静电势极值为 -0.322 kcal/mol, 大于 MAM 分子负静电势极值(为 -0.401 kcal/mol), 说明 MAM 分子中对负静电势极值点的 $-\text{NO}$ 更易吸引电子; CL-20 分子正静电势极值为 0.180 kcal/mol, 大于 MAM 分子正静电势极值(为 0.092 kcal/mol), 说明 CL-20 分子中对正静电势极值点的 $-\text{H}$ 提供电子的能力更强。

表 1 CL-20 和 MAM 分子静电势能分析

Table 1 Electrostatic potential energy analysis of CL-20 and MAM molecules

分子	负静电势极值/ (kcal·mol ⁻¹)	对应 基团	正静电势极值/ (kcal·mol ⁻¹)	对应基团
CL-20	-0.322	$-\text{NO}_2$	0.180	五元环 结构上的 $-\text{H}$
MAM	-0.401	$-\text{NO}$	0.092	与 $-\text{N}$ 相连 甲基上的 $-\text{H}$

通过对上述模拟数据分析可知,CL-20 与 MAM 分子存在形成数量比为 1:2 的三聚体共晶的可能性。MAM 中对应负静电势极值点的 $-\text{NO}$ 上 O 原子与 CL-20 中对应正静电势极值点的 H 原子可通过非共价键结合,形成稳定的共晶三聚体结构。

2 CL-20/MAM 共晶的分子动力学模拟

2.1 CL-20/MAM 空间构型及优化

根据 CL-20 与 MAM 分子表面静电势正、负极值点的分析,确定模型搭建方案:MAM 的 $-\text{NO}$ 基团作为氢键受体,CL-20 五元环上的 $-\text{H}$ 作为氢键供体。

CL-20/MAM 的共晶三聚体结构中,由 MAM 的 $-\text{NO}$ 基团提供 O 原子,与 CL-20 的 H 原子形成氢键,两种原子的物质的量比为 1:2。在理想状态下,形成的氢键有六种分子构型。

分子体系的相互作用可分为分子内化学键和分子间非键相互作用,两者共同决定结构的稳定性。通过力场计算可以获得不同分子构型的总能量,即分子内键能与分子间非键能的总和。本文采用 Forcite 模块中 COMPASS 力场对六种分子构型

进行优化^[16],得到能量分布情况如表 2 所示。

表 2 优化后各构型的能量分布

Table 2 Optimized energy values for each

构型	configuration			kcal/mol
	非键能	范德华能	静电作用能	
构型 1	32.247	1.134	31.113	-18.948
构型 2	33.768	2.728	31.040	-16.399
构型 3	34.926	2.841	32.085	-16.960
构型 4	30.167	-0.391	30.558	-20.938
构型 5	31.206	1.011	30.195	-19.280
构型 6	30.515	0.033	30.482	-21.062

在共晶形成过程中,分子间非键相互作用的强弱直接影响体系的整体结构稳定性。通过对以上六种构型能量分布的比较发现,构型 6 的总能量最低,为 -21.062 kcal/mol,表明其分子间作用较强、结构相对最稳定,因此将其作为代表模型进行后续分析。构型 6 的 CL-20/MAM 共晶初始空间构型及优化后的构型如图 3 所示,图中标注的数值为键长,单位为 Å。

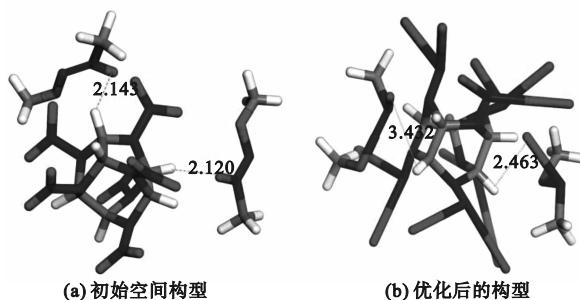


图 3 CL-20/MAM 共晶 (No. 6) 初始空间构型及优化后的构型

Fig. 3 Initial and optimised spatial configurations of No. 6 CL-20/MAM cocrystal

2.2 CL-20/MAM 共晶的空间群预测

根据前述分析,以构型 6 为基础进行几何优化,利用 Materials Studio 软件的 Polymorph Tools 模块进行空间群预测。在计算生成的不同空间群候选结构中,基于能量最低原则,应用 Forcite 模块筛选出最优的共晶模型。该模型能量低、结构稳定,其理论计算密度为 1.668 g/cm³,与文献[15]报道的实验密度值差异小于 5%。此模型的空间群为 P_{21} ,晶胞角参数 $\beta = 90^\circ$,晶胞轴长 $a = 23.76$ Å、 $b = 8.15$ Å、 $c = 23.23$ Å。表 3 为模拟得到的 CL-20/MAM 共晶结构参数与实验结果对比。

在 CL-20/MAM 共晶模型中,CL-20 与 MAM 分子的数量比为 1:2,具体结构如图 4 所示。

表3 模拟得到的 CL-20/MAM 共晶结构参数与实验结果对比

Table 3 Comparison of simulated and experimental structural parameters of CL-20/MAM cocrystal

参数	模拟值	实验值 ^[15]	相对偏差/%
$a/\text{\AA}$	23.76	24.54	3.18
$b/\text{\AA}$	8.15	8.08	0.87
$c/\text{\AA}$	23.23	24.05	3.41
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.668	1.721	3.08

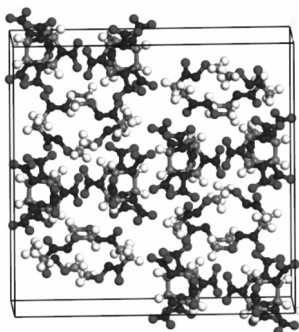


图4 CL-20/MAM 共晶模型

Fig. 4 CL-20/MAM cocrystal model diagram

3 CL-20/MAM 共晶表征及分析

3.1 CL-20/MAM 晶体形貌预测及分析

采用 Materials Studio 软件的 Morphology 模块对 CL-20/MAM 共晶的 P_{21} 空间群进行结晶生长形貌模拟,结果如图 5 所示。可见,模拟得到的 CL-20/MAM 共晶体呈多棱柱状,共显露 8 个晶面,其中(200)、(002)、(110)为最主要的生长晶面。

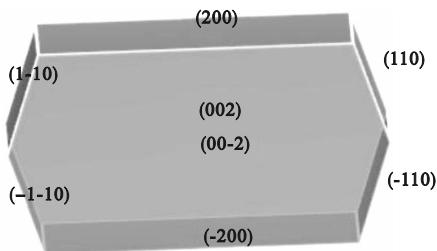


图5 CL-20/MAM 的 P_{21} 空间群晶体形貌

Fig. 5 Crystal morphology of the P_{21} space group for CL-20/MAM

使用 Materials Studio 软件对图 5 所示 CL-20/MAM 共晶的 P_{21} 空间群晶体形貌中的三个主要晶面进行分析,统计其晶面间距、附着能以及晶体面积占比,详细数据如表 4 所示。由表 4 可知:(200)晶面间距最大,分子排列相对疏松;(002)

晶面是整个 CL-20/MAM 共晶体中表面积最大的晶面,约占总表面积的 52.87%,尽管该晶面的附着能绝对值最小,表面相互作用最弱,但生长速率快的特性使其成为晶体的主要晶面;(110)晶面的附着能绝对值最大、表面稳定性最高。

表4 CL-20/MAM 的 P_{21} 空间群晶体的主要生长晶面数据

Table 4 Major growth planes of P_{21} space group crystals of CL-20/MAM

晶面	晶面间距/nm	附着能/ $(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	晶体面积占比/%
200	1.271	-70.689	27.881
002	1.027	-41.304	52.870
110	0.768	-124.511	19.248

3.2 径向分布函数计算及分析

选取前文筛选出的 CL-20 与 MAM 两种分子数量比为 1:2 的 CL-20/MAM 共晶晶胞模型,使用 Materials Studio 软件进行超胞化处理,对通过晶体生长预测的 CL-20/MAM 共晶晶胞进行计算、解析并绘图,以研究共晶中各分子的空间关系。

通过计算并分析晶胞内 CL-20 分子的 H 原子与 MAM 分子的 O 原子、CL-20 分子的 O 原子与 MAM 分子的 H 原子之间的径向分布函数,构建出 CL-20/MAM 体系($3\times 2\times 2$)超晶胞模型,如图 6 所示。

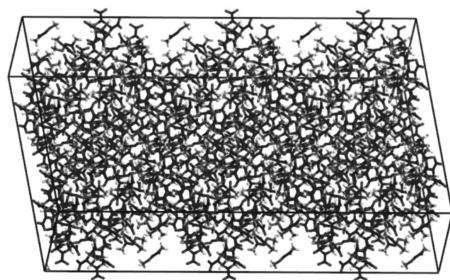


图6 CL-20/MAM 的超晶胞模型

Fig. 6 Supercell model of CL-20/MAM

针对图 6 所示的 CL-20/MAM 晶胞几何结构,在正则系综(NVT 系统)下进行模拟以获得最优模型结构(能量最低的结构,即平衡结构)。设定温度为 298 K,温度控制采用 Anderson 方法,仿真时间为 50 ps,步长设置为 0.5 fs。图 7 所示为该 NVT 系统下 CL-20/MAM 晶体($3\times 2\times 2$)超晶胞的平衡结构。

根据计算得到的数据分别绘制 CL-20/MAM 共晶超晶胞的温度和势能与时间的关系曲线,如图 8 所示。由图 8 可见,温度与势能在仿真初始阶段

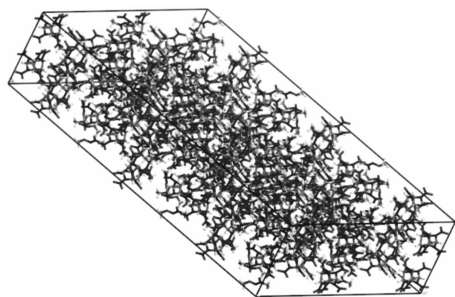
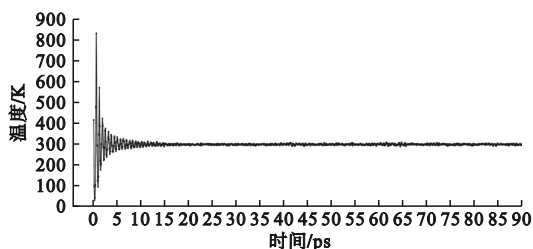


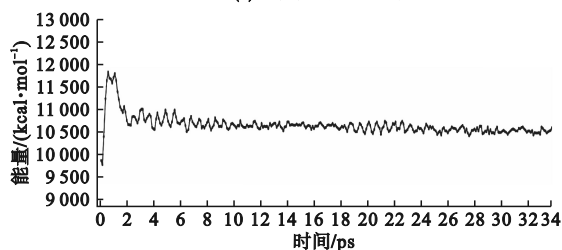
图7 NVT 系统下 CL-20/MAM 晶体超晶胞的平衡结构

Fig. 7 The equilibrium structure of CL-20/MAM crystal supercell in the NVT system

波动较大,随后很快趋于平稳,说明体系逐渐趋向平衡状态,最终波动范围在10%以内,可以确定 CL-20/MAM 晶体超晶胞体系已经达到了平衡状态。



(a) 温度随时间的变化



(b) 势能随时间的变化

图8 CL-20/MAM 共晶超晶胞的温度和势能时程曲线

Fig. 8 Temperature and potential energy time-history curves of CL-20/MAM cocrystal supercell

为了分析 CL-20/MAM 共晶中分子间氢键和范德华力相互作用的特征,利用 Forcite 模块的径向分布函数(RDF)分析功能,得到 CL-20/MAM 共晶模型的径向分布函数图,如图9所示。

由图9可以看出,在原子间距为 2.28、2.46 和 3.87 Å 三个位置出现较强的特征峰,其中前两个峰位于典型氢键作用范围(1.5 ~ 2.5 Å)内^[17],表明 CL-20 与 MAM 分子间存在强氢键相互作用,而 3.87 Å 处的峰则位于范德华力作用范围内。

根据以上分析可知,MAM 分子中两个—NO 的 O 原子与 CL-20 分子中五元环上的 H 原子结合的 CL-20/MAM 共晶模型中,分子之间存在着强氢键和范德华力作用,说明该共晶分子间结合非常牢固。

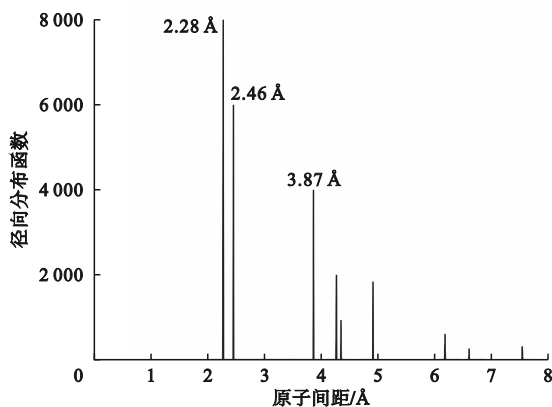


图9 CL-20/MAM 共晶模型的 RDF 图

Fig. 9 RDF diagram of CL-20/MAM cocrystal model

3.3 CL-20/MAM 共晶的感度降低机制分析

在共晶体系中,当引入的共晶组分通过氢键与 CL-20 分子作用,并优化分子间相互作用网络时,能够改善分子的堆积结构、减缓敏感键(如 N—N 键)周围的应力集中,在理论上有助于降低感度^[18]。本研究中 MAM 的—NO 基团与 CL-20 的五元环上 H 原子在 2.28 Å 和 2.46 Å 处形成稳定氢键,这种定向作用可有效分散应力,防止局部应力集中,抑制高能 N—N 键的断裂,理论上能够降低 CL-20/MAM 共晶的感度。

参考 Zyuzin 等^[15]的结构表征数据,本文通过分析 CL-20/MAM 共晶的分子构型与堆积特征发现,由于 MAM 加入产生的两个结构变化有利于降低体系的感度。一是 N—N 键的局域强化,在 CL-20/MAM 共晶中,N(2)—N(8) 键长显著缩短至 1.403 Å,短于其他 N—N 键(键长 1.406 ~ 1.419 Å);同时,该键邻近区域存在强极性接触(N(8)—O(23) 键长为 2.786 Å)。这种正交方向的双重作用可能通过电子密度重分布提升键的稳定性,进而降低感度。二是晶体堆积的致密化,CL-20/MAM 共晶密度为 1.721 g/cm³,高于 CL-20 与液态 MAM 物理混合物的密度(1.654 g/cm³),表明 MAM 的引入优化了分子堆积结构,减少了晶格缺陷,亦有助于降低体系的感度。

4 结论

本文通过分子动力学模拟及能量计算,对 CL-20/MAM 共晶的形成机理、空间构型、晶体形貌及分子间相互作用进行了系统研究。结果表明,CL-20 与 MAM 分子之间可通过氢键和范德华力形成稳定的非共价结合,该共晶的空间群预

测结果与晶胞参数均显示出较好的结构稳定性。晶体生长形貌模拟与径向分布函数分析进一步证实了 CL-20/MAM 共晶分子间存在强烈的氢键作用,这种紧密的分子堆积有助于提高体系的结构稳定性,在理论上能够降低 CL-20 的感度,同时维持较高的能量密度。相比传统的单组分含能材料,共晶策略在兼顾能量与安全性方面展现出显著优势。CL-20/MAM 共晶的研究可为高能低感炸药的分子设计与性能优化提供理论依据和技术支持,对推动含能材料的安全应用与工程化具有重要意义。

参考文献 (References):

- [1] 彭琳茜,乔相信,朱晓丽,等. Al/PTFE 制备工艺与含能破片燃烧效应[J]. 沈阳理工大学学报,2017,36(4):57-61.
Peng L X, Qiao X X, Zhu X L, et al. The method of Al/PTFE preparation technology and the burning effect of energetic fragment[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2017, 36(4):57-61. (in Chinese)
- [2] Liang W T, Sun X Y, Wang H, et al. Isothermal structural evolution of CL-20/HMX cocrystals under slow roasting at 190 °C [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(23):15756-15766.
- [3] Sun X Y, Liang W T, Li X D, et al. Structural evolution of CL-20/DNB cocrystals at high temperature: phase transition and kinetics of thermal decomposition [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2023, 292:122436.
- [4] Jing S M, Deng J H, Li C, et al. High energy explosive with low sensitivity: a new energetic cocrystal based on CL-20 and BMDNP [J]. CrystEngComm, 2024, 26(8):1126-1132.
- [5] Qiao S, Li H Z, Liu Y, et al. Two novel CL-20 cocrystals with different performances obtained by molecular similarity combined with hydrogen bonding pairing energy: an effective strategy to design and screen energetic cocrystals [J]. Crystal Growth & Design, 2024, 24(5):1977-1986.
- [6] Tan Y W, Yang Z W, Wang H J, et al. High energy explosive with low sensitivity: a new energetic cocrystal based on CL-20 and 1,4-DNI [J]. Crystal Growth & Design, 2019, 19(8):4476-4482.
- [7] Guo D Z, An Q, Zybin S V, et al. The co-crystal of TNT/CL-20 leads to decreased sensitivity toward thermal decomposition from first principles based reactive molecular dynamics [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(10):5409-5419.
- [8] Zhang X Q, Yuan J N, Selvaraj G, et al. Towards the low-sensitive and high-energetic co-crystal explosive CL-20/TNT: from intermolecular interactions to structures and properties [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(25):17253-17261.
- [9] Hu Y B, Yuan S, Li X J, et al. Preparation and characterization of nano-CL-20/TNT cocrystal explosives by mechanical ball-milling method [J]. ACS Omega, 2020, 5(28):17761-17766.
- [10] Liu G R, Li H Z, Gou R J, et al. Packing structures of CL-20-based cocrystals [J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(11):7065-7078.
- [11] Liang W T, Sun X Y, Wang H, et al. Structural evolution of CL-20/HMX cocrystals under high pressure [J]. ACS Omega, 2025, 10(22):23139-23149.
- [12] Fan J Y, Han X X, Shi X R, et al. High-pressure structural evolution and intermolecular interactions in CL-20 and the CL-20/HMX cocrystal [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2025, 27(40):21581-21592.
- [13] Yu Y W, Miao S Y, Jia K H, et al. A new CL-20/1,4-DNP cocrystal explosive with good comprehensive performance [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2023, 48(5):e202200280.
- [14] Inoue K, Nishiwaki Y, Kumasaki M, et al. Synthesis of environmentally friendly energetic cocrystal derived from commodity chemicals [J]. Chemical Communications, 2024, 60(94):13963-13966.
- [15] Zyuzin I N, Aliev Z G, Goncharov T K, et al. Structure of a bimolecular crystal of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane and methoxy-NNO-azoxymethane [J]. Journal of Structural Chemistry, 2017, 58(1):113-118.
- [16] 周欣,李梦冉,付义东,等. 月桂酸咪唑啉对铜在盐酸溶液中缓蚀行为研究 [J]. 沈阳理工大学学报, 2024, 43(3):76-83.
Zhou X, Li M R, Fu Y D, et al. Study on corrosion inhibition behavior of imidazoline laurate on copper in hydrochloric acid solution [J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2024, 43(3):76-83. (in Chinese)
- [17] Desiraju G R, Steiner T. The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology [M]. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [18] Liu G R, Wei S H, Zhang C Y. Review of the intermolecular interactions in energetic molecular cocrystals [J]. Crystal Growth & Design, 2020, 20(10):7065-7079.

(责任编辑:宋颖韬)