

聚叠氮缩水甘油醚 GAP 热分解特性研究

周银涛¹ 初庆钊² 廖丽涓³ 毛倩¹ 石保禄^{1,4}

- (1. 北京理工大学宇航学院, 北京 100081;
2. 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京理工大学, 北京 100081;
3. 流固耦合系统力学重点实验室, 中国科学院力学研究所, 北京 100190;
4. 北京理工大学重庆创新中心, 重庆 401151)

摘要 掌握聚叠氮缩水甘油醚 (GAP) 的高温热解特性对提高固体推进剂能量释放水平具有重要意义。本文采用 ReaxFF 分子动力学方法在原子尺度上对 GAP 的热解过程进行研究, 获得了高温高压下的热解动力学参数。通过原子追踪手段发现了主要气相产物存在的两种生成路径, 即 N_2 、 CO 、 CH_2O 和 HCN 主要通过逐步分解反应得到, 大部分 H_2O 和 NH_3 由 GAP 分解产生的 H 、 OH 和 NH_x 自由基间的结合反应生成。对不同密度 GAP 热解的计算结果显示, 初始密度越大, 分解反应越弱, 自由基结合反应越强。

关键词 分子动力学; ReaxFF 反应力场; 聚叠氮缩水甘油醚; 热分解机理

中图分类号: V512 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2024)09-2839-08

Study on the Pyrolysis Characteristics of Glycidyl Azide Polymer (GAP)

ZHOU Yintao¹ CHU Qingzhao² LIAO Lijuan³ MAO Qiao¹ SHI Baolu^{1,4}

- (1. School of Aerospace Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
3. Key Laboratory for Mechanics in Fluid Solid Coupling Systems, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
4. Chongqing Innovation Center, Beijing Institute of Technology, Chongqing 401151, China)

Abstract Understanding the pyrolysis characteristics of glycidyl azide polymer (GAP) in high-temperature atmosphere is of great significance to improve the energy release level of solid propellants. This study employed the ReaxFF molecular dynamics simulations to investigate atomic-level thermal decomposition processes of GAP. The kinetic parameters in high temperature and high pressure were obtained. In addition, two main reaction pathways in the formation of the gas-phase products were discovered through atomic tracking techniques. It was found that N_2 , CO , CH_2O and HCN were mainly obtained through stepwise decomposition reactions. However, most of the H_2O and NH_3 were produced by the binding reactions between H , OH and NH_x radicals which were generated by the decomposition of GAP. The results of GAP pyrolysis at different densities showed that the higher the initial density, the binding reactions were preferred compared the decomposition reactions.

Key words molecular dynamics; ReaxFF reactive force field; glycidyl azide polymer; thermal decomposition mechanism

0 引言

固体推进剂是固体火箭发动机的能量之源, 它以黏合剂为母体, 含能固体颗粒为填充材料。目前 HTPB 是使用最为广泛的黏合剂材料, 但 HTPB 为惰性黏合剂, 对推进剂的整体能量贡献较小^[1]。随着未来武器系统对远射程、低特征信号、容易运输和储存等需求的不断提高, 采用高能黏合剂代替 HTPB 成为固体推进剂发展的新趋势^[2]。其中, 聚

叠氮缩水甘油醚 (GAP) 由于能量高、密度大以及良好的力学性能逐渐应用于高能固体推进剂^[3-7]。

GAP 在常温下为黄色黏稠状液体, 其分子主链为聚醚结构, 侧链上含有叠氮亚甲基。叠氮基团分解时释放大量能量, 生成小分子产物。为了对 GAP 的热分解行为有清晰的了解, 研究者们进行了广泛的研究。Selim 等^[8]采用差示扫描量热和热重分析的方

收稿日期: 2023-12-11; 修订日期: 2024-08-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.U20B2018, No.U21B2086, No.11972087)

作者简介: 周银涛 (1996-), 男, 博士研究生, 主要从事固体推进剂相关研究。通信作者: 毛倩, 教授, E-mail: maoqian@bit.edu.cn。

法研究了 GAP 的热分解过程,发现 GAP 在 515 K 时开始分解,分解过程中可释放 485 cal/g 的能量。Farber 等^[9]首次采用质谱方法研究 GAP 的热分解,结果表明,GAP 在低于 390 K 的温度下是稳定的,超过 390 K 时叠氮基团会分解形成 N₂。Chen 等^[10]发现 GAP 在 453~478 K 之间的热分解是一级反应,并计算得到了相应的活化能和指前因子。对于 GAP 热解的产物,Arisawa 和 Brill^[11]使用红外傅里叶光谱开展了 GAP 在高升温速率下(800 K/s)的实验。结果显示,在 543~593 K 的温度下,分解产物中存在 HCN、NH₃、CO、CH₂O 和 H₂O 等气相小分子。Haas 等^[12]则探究了 GAP 在激光照射下的热分解,但在分解产物中并未检测到 CH₂O 和 NH₃,这表明 GAP 热解反应路径对反应条件敏感。

在实验条件的限制下,GAP 热分解的研究主要集中在常压、低于 1000 K 的环境下开展^[8-10],而火箭发动机的工作环境温度高达 2000K 以上,压力 7 MPa 以上。在这种极端环境下,针对 GAP 的热分解动力学过程及反应路径很难采用实验手段进行定性定量分析。分子动力学方法则提供了在原子尺度上研究 GAP 热解反应的新途径。相比于传统的分子动力学计算无法描述化学反应过程,基于反应力场的反应分子动力学方法则通过引入键级的方式,可模拟各原子间化学键的断裂和生成,因而被广泛应用于研究实验难以观测的极端工况下的反应过程^[13-15]。而在目前存在的反应力场中,应用最多的则是由 Adri van Duin 等^[16]提出的 ReaxFF 反应力场。ReaxFF 反应力场目前已成功应用于碳氢有机小分子^[16]、高分子^[17]、高能材料^[18]、金属氧化物^[19]和过渡金属催化剂^[20]等体系。

由于目前文献中尚未报道过针对 GAP 体系而开发的 ReaxFF 力场,本文首先采用密度泛函方法(DFT)计算 GAP 单体分子结构、能量,并与现有文献中的 10 组 C/H/O/N ReaxFF 力场的计算结果进行对比,选取最适合 GAP 体系的 ReaxFF 力场参数;随后采用 ReaxFF 分子动力学方法对 GAP 的高温热解过程进行研究,获得高温高压条件下的 GAP 热解反应动力学参数。另外,通过原子追踪的方式,发现了主要气相产物存在的两种生成路径,并进一步探究了 GAP 初始密度对热解产物气相组分的影响。

1 计算方法

1.1 ReaxFF 反应力场

ReaxFF 反应力场将原子之间的相互作用定义为键级的函数,体系中各原子之间的连接性通过键

级来确定。当两个原子之间的距离达到一定的程度之后,通过计算键级的大小来判断原子间键合的类型。键级的计算方法如式(1)所示。

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp \left[p_{bo1} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] + \exp \left[p_{bo3} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] + \exp \left[p_{bo5} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right] \quad (1)$$

式中,BO 是原子 *i* 和 *j* 之间的键级, p_{bo1} , p_{bo2} , p_{bo3} , p_{bo4} , p_{bo5} , p_{bo6} 为拟合参数, r_0^{σ} , r_0^{π} , $r_0^{\pi\pi}$ 分别为 σ , π 和 $\pi\pi$ 双键的平衡长度。

ReaxFF 力场的总能量表达式为:

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{val}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (2)$$

其中, E_{system} 为系统总能量, E_{bond} (键能)、 E_{over} (过配位补偿能)、 E_{under} (低配位补偿能)、 E_{lp} (孤电子能)、 E_{val} (键角能) 和 E_{tors} (二面角能) 是基于化学键间的相互作用产生的能量, E_{vdWaals} (范德华势能) 和 E_{Coulomb} (库伦静电势能) 则是非键相互作用能。这种能量表达方式使得 ReaxFF 力场能够计算大规模的反应体系 (> 1000 个原子), 解决了 DFT 无法计算大体系以及传统分子动力学方法无法描述化学反应的问题。并且其力场参数均来自于对实验和量子力学计算的精准拟合, 保证了结果的可靠性和准确性。

1.2 ReaxFF 力场验证

经过二十多年的发展, 目前有多组可用于描述 C/H/O/N 体系反应的 ReaxFF 力场, 分别应用于研究聚合物的碳化过程^[21](R-0)、碳烟颗粒的燃烧^[22](R-1)、含能材料的热分解^[13,23-25](R-2、R-4、R-7、R-9)、半导体材料的表面反应^[26-28](R-3、R-5、R-8) 以及燃料电池中的化学反应^[29](R-6) 等等。然而, 上述力场均未曾应用到分析 GAP 体系, 因此需要对其适用性和准确性进行验证。

首先, 对 GAP 分子的能量表征进行验证。通过 Materials Studio 软件建立单体 GAP 分子模型, 并对该分子结构采用密度泛函理论(DFT), 在 B3LYP/6-311++G** 精度水平上进行结构优化, 得到稳定的 GAP 单体模型, DFT 计算采用 Gaussian16。将优化好的 GAP 单体分别用上述 10 组 ReaxFF 力场进行热平衡, 平衡温度为 300 K(低于

GAP 开始分解温度^[8,9]), 持续时间为 20 ps。图 1 和图 2 分别展示了 GAP 分子能量随热平衡时间的变化和热平衡后的分子结构。由图 1 可以看出, 在热平衡初期, 使用 R-1、R-3、R-6 和 R-9 力场预测的 GAP 分子能量经历突然的下降, 随后能量保持稳定, 结合图 2 中的分子结构, 可以得知能量突然变化的原因是分子中的 RCH₂N-N₂ 键发生断裂。而通过另外 6 组反应力场进行热平衡的 GAP 分子, 其能量保持相对稳定, 对比图 2 中热平衡后的分子结构也可以发现, GAP 分子处于稳定的构型。由此可见, R-1、R-3、R-6 和 R-9 无法对 GAP 分子结构和能量作出准确的表征。

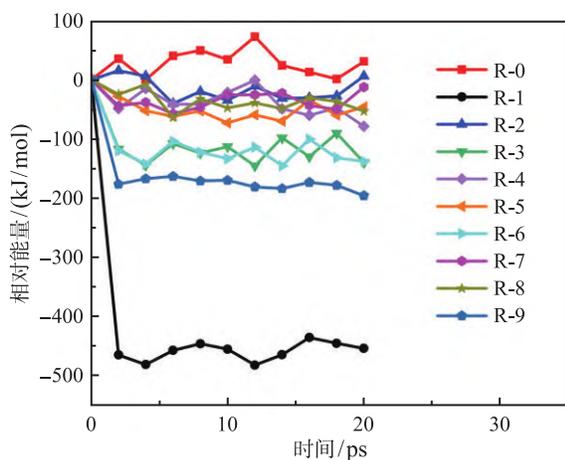


图 1 GAP 分子能量变化

Fig. 1 Energy of GAP molecule during equilibrium

除了能量的描述, 对分子结构的表征也是判断 ReaxFF 力场准确性的一个重要标准。其中, 键长、键角和二面角是确定分子结构的重要参数。图 3~5

展示了其他六组力场对 GAP 分子内部键长、键角和二面角的表征结果。由于 GAP 分子最受关注的是侧链上的叠氮基 (-N₃), DFT 的计算结果也表明, 在 GAP 分子中, RCH₂N-N₂ 键的解离能是最低的, 仅有 172.8 kJ/mol, 远低于 O-H (408.7 kJ/mol)、C-OH (374.7 kJ/mol)、C-N (266.8 kJ/mol)、C-C (274.1 kJ/mol) 和 C-H (383.5 kJ/mol) 键解离能。因此, GAP 分子很容易在叠氮基位点发生如下分解反应^[30]:



其中, R 代表 GAP 分子主链结构。因此, 还需要对 ReaxFF 力场计算得到的 RCH₂N-N₂ 的解离能进行对比验证, 结果如图 6 所示。观察图 3~5 可以发现, ReaxFF 力场对 GAP 分子内部键长、键角和二面角的计算结果与 DFT(B3LYP/6-311++G**) 计算结果较为接近。但图 6 中不同 ReaxFF 力场计算的解离能值相差较多, 且 R-2, R-4, R-8 的解离能结果竟然是负值, 这显然是不符合物理过程的。而在剩下的三个结果中, 仅有 R-0 的结果与 DFT 量化计算的结果比较接近。进一步对比了 DFT 与 R-0 计算得到的 RCH₂-N₂ 键解离能随键长的变化曲线。如图 7 所示, R-0 计算的能量曲线与 DFT 计算的最低能量曲线非常吻合。因此, 综合对比分子能量、分子结构和 RCH₂N-N₂ 键解离能可以看出, R-0 是目前报道的含有 CHON 的十组力场中对 GAP 分子结构和能量预测最好的一组力场, 后续的热解反应计算将采用该组力场。

1.3 计算参数设置

为了模拟 GAP 分子在高温环境下的热解过程, 将经过 DFT 结构优化后的 100 个 GAP 单体随机

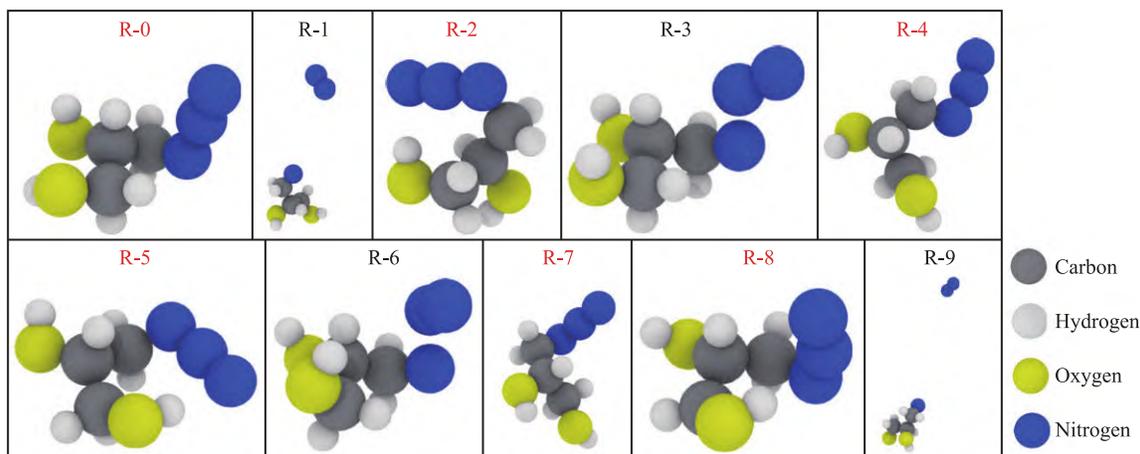


图 2 GAP 分子热平衡的结构

Fig. 2 Molecular structures after the thermal equilibrium

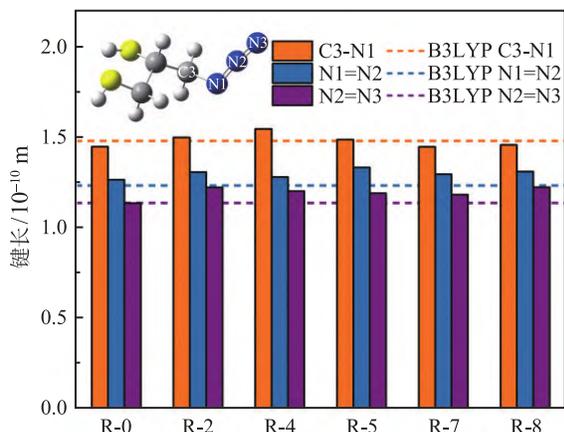


图3 ReaxFF 力场与 DFT 计算得到的键长结果
Fig. 3 Bond lengths calculated by ReaxFF and DFT

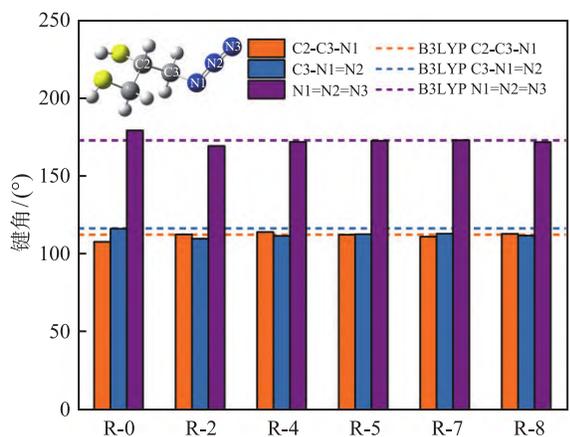


图4 ReaxFF 力场与 DFT 计算得到的键角结果
Fig. 4 Bond angles calculated by ReaxFF and DFT

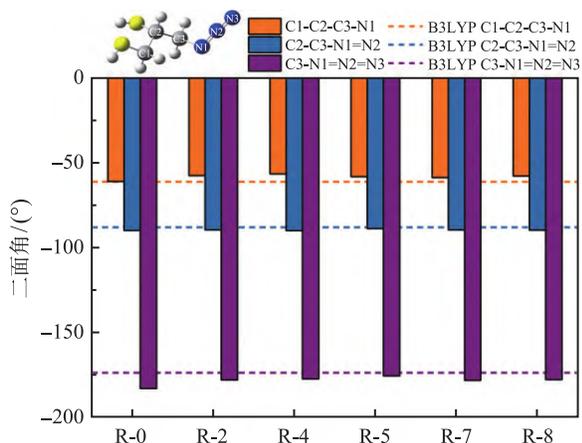


图5 ReaxFF 力场与 DFT 计算得到的二面角结果
Fig. 5 Dihedrals calculated by ReaxFF and DFT

放置在边长为 $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ 的周期性边界条件盒子中 (密度为 0.3 g/cm^3), 并对上述系统进行能量最小化以及在 300 K 温度下进行 1 ps 的热平衡处理, 消除不合理的结构, 得到稳定的初始体系。在

热解计算过程中, 设定热解温度分别为 2000 、 2250 、 2500 、 2750 和 3000 K 。系统经历 1 ps 的升温阶段由 300 K 到达目标热解温度, 热解过程的持续时间为 45 ps 。热平衡和热解计算均采用 NVT 系综与 Nose-Hoover 控温法, 时间步长为 0.1 fs , 温度阻尼系数为 10 fs 。本文中分子动力学计算和可视化分析分别采用开源的分子动力学计算软件 LAMMPS^[31] 和 OVITO^[32]。

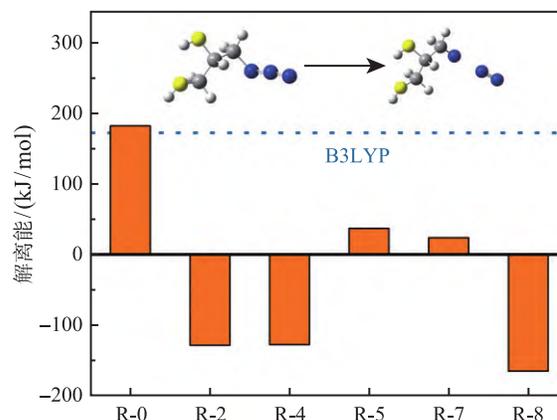


图6 $\text{RCH}_2\text{N-N}_2$ 键解离能的计算结果对比
Fig. 6 Predictions of bond dissociation energy of $\text{RCH}_2\text{N-N}_2$ bond

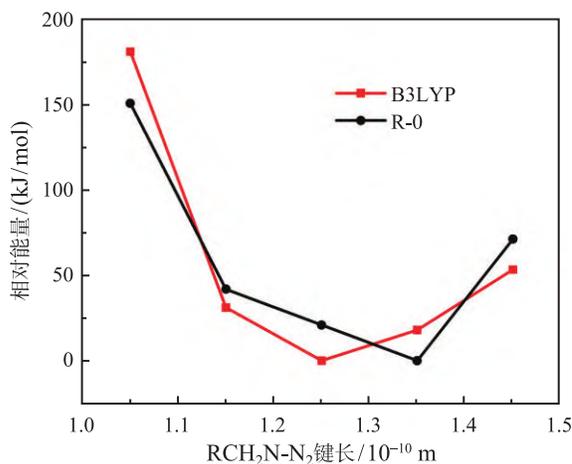


图7 $\text{RCH}_2\text{N-N}_2$ 键解离能曲线对比
Fig. 7 Bond dissociation curves of the $\text{RCH}_2\text{N-N}_2$ bond

2 结果讨论

2.1 热解动力学参数

首先分析 GAP 分子在不同密度、不同温度下的热解过程。对 GAP 分子数量随时间的变化情况进行了统计, 结果如图 8 所示。可以看出, 随着温度的升高, GAP 分解的速率加快, 且在反应前期分子数量快速下降, 之后逐渐趋于稳定, 这与一级反应所描述的反应物的消耗速率相似。因此, 可认为

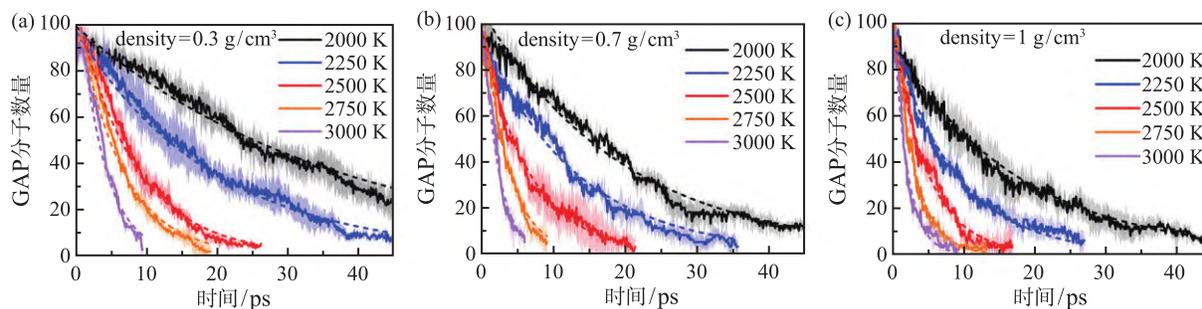


图 8 不同密度下 GAP 分子数量随时间的变化

Fig. 8 Evolution of the number of GAP molecules at different densities

GAP 分子的分解满足,

$$N(t) = N_0 \exp(-kt) \quad (4)$$

其中, $N(t)$ 为 t 时刻 GAP 分子数量, N_0 为 GAP 分子初始数量, k 为反应速率常数。图 8 中虚线即为指数拟合曲线, 阴影部分为三次计算结果的误差。

Arrhenius 公式揭示了化学反应速率与温度和活化能之间的关系, 其关系式为

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

其中, k 为反应速率常数, A 为指前因子, E_a 为反应活化能。以 $\ln k$ 为纵坐标, $1000/RT$ 为横坐标, 并采用最小二乘法对反应速率进行线性拟合, 得到三种密度所对应的压强下 GAP 热解的活化能 (图 9), 分别为 112.1 kJ/mol、107.5 kJ/mol 和 112.5 kJ/mol, 与实验结果 [33] (124 kJ/mol) 较接近。说明在目前研究的压强范围 (40~60 MPa) 内, 压强对 GAP 热解动力学的影响可忽略不计, 也进一步验证了 R-0 力场可准确描述 GAP 的热分解过程。

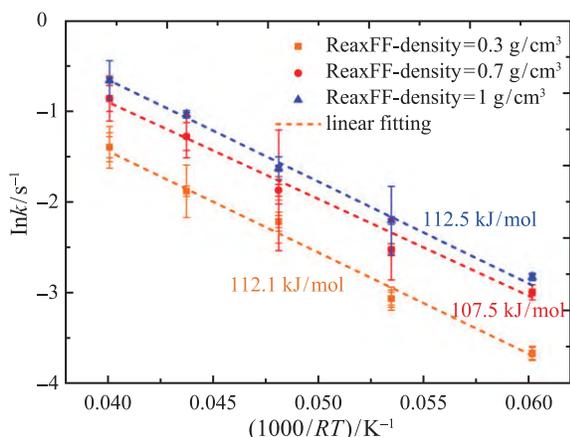


图 9 GAP 热解的 Arrhenius 关系图

Fig. 9 Arrhenius plot for the thermal decomposition of GAP

2.2 热解产物分析

GAP 分子的热解过程中, 会产生多种气相小分子产物 [11,12]。图 10 展示了 2000 K 温度下 GAP 分解产生的六种关键产物数量随时间的变化。高温下, GAP 分子的叠氨基部分首先发生 N-N 键断裂产生 N_2 。在后续的反应过程中, N_2 还会充当反应物被消耗 [34], 因此 N_2 组分始终处于消耗和生成同步进行的状态, 导致其数量不断波动。随着反应的持续, 随后观察到 H_2O 、 NH_3 、 CH_2O 、HCN 和 CO 的产生, 总体分解反应在 40 ps 之后处于平衡状态。最终产物的数量是 CH_2O 最多, 其次是 H_2O 、 N_2 和 NH_3 , 而 HCN 和 CO 的数量很少。

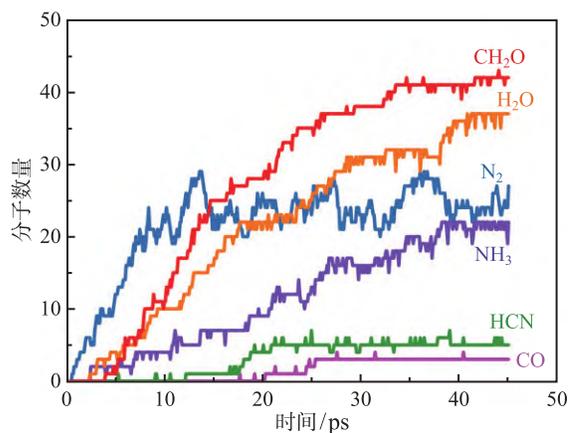


图 10 GAP 热解产物数量变化

Fig. 10 Evolution of species during GAP decomposition

此外, 通过化学轨迹分析软件 Chemical Trajectory Analyzer (ChemTraYzer) [35], 对反应过程中原子的运动轨迹进行分析, 进而得到了上述六种产物的生成反应路径, 如图 11~13 所示。图中箭头的粗细代表反应次数。由图 11 可以看出, 对于 N_2 、 CH_2O 、CO 和 HCN 来说, GAP 分子中的 RCH_2N-N_2 和两端的 O-H 键在高温加热后最先断裂, 产

生 N_2 、两个 H 自由基和一个中间体 $C_3H_5O_2N$ 。大部分的 $C_3H_5O_2N$ 会进一步分解生成 CH_2O 和 C_2H_3ON ，随后小部分的 C_2H_3ON 分解产生 HCN 分子；另外，会有小部分的 $C_3H_5O_2N$ 分解产生 $C_2H_3O_2$ 和 CH_2N ， $C_2H_3O_2$ 和 CH_2N 再各自分解得到 CO 和 HCN。 N_2 的生成路径主要源自于叠氮基的分解，相比其他的气相组分，其也是在 GAP 分子分解过程中最先产生的气相组分 (如图 10 所示)。CO 和 HCN 的路径最为复杂，出现的时间也是最晚。总结这四种组分 (N_2 、 CH_2O 、CO 和 HCN) 的反应路径可以发现，其生成主要源自于 GAP 的逐步分解。然而， H_2O 和 NH_3 的生成路径与上述四种产物有所不同。根据图 12、13 可以发现，小部分的 H_2O 和 NH_3 是经过 GAP 逐步分解得到的，而绝大部分是通过 GAP 分解后的中间组分结合产生，如 $OH+H = H_2O$, $2H+NH = NH_3$ 。

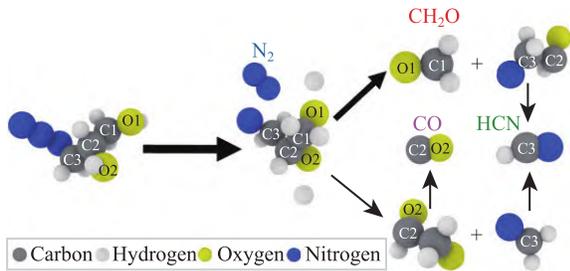


图 11 N_2 、 CH_2O 、CO 和 HCN 的生成反应路径
Fig. 11 Formation pathway of N_2 , CH_2O , CO and HCN

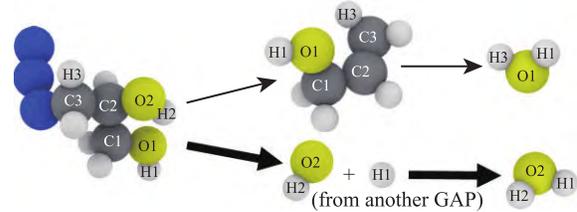


图 12 H_2O 的生成反应路径
Fig. 12 Formation pathway of H_2O

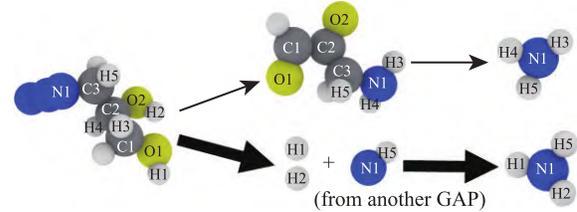


图 13 NH_3 的生成反应路径
Fig. 13 Formation pathway of NH_3

2.3 密度对热解产物的影响

为了更好地探究影响 GAP 热解产物的因素，进一步对相同数量、不同密度的 GAP 体系在 2000 K 温度下的热解产物进行了统计，结果如图 14 所示。可以发现， N_2 、 CH_2O 和 CO 的数量随着体系密度的增大而减少； H_2O 和 NH_3 的数量变化趋势则恰恰相反，随着密度的增大，二者的数量逐渐增多。这是因为在初始 GAP 数量保持一定的条件下，密度越大的体系，压力越大，GAP 分解后的自由基更容易发生结合反应，因此自由基结合反应就会增强，

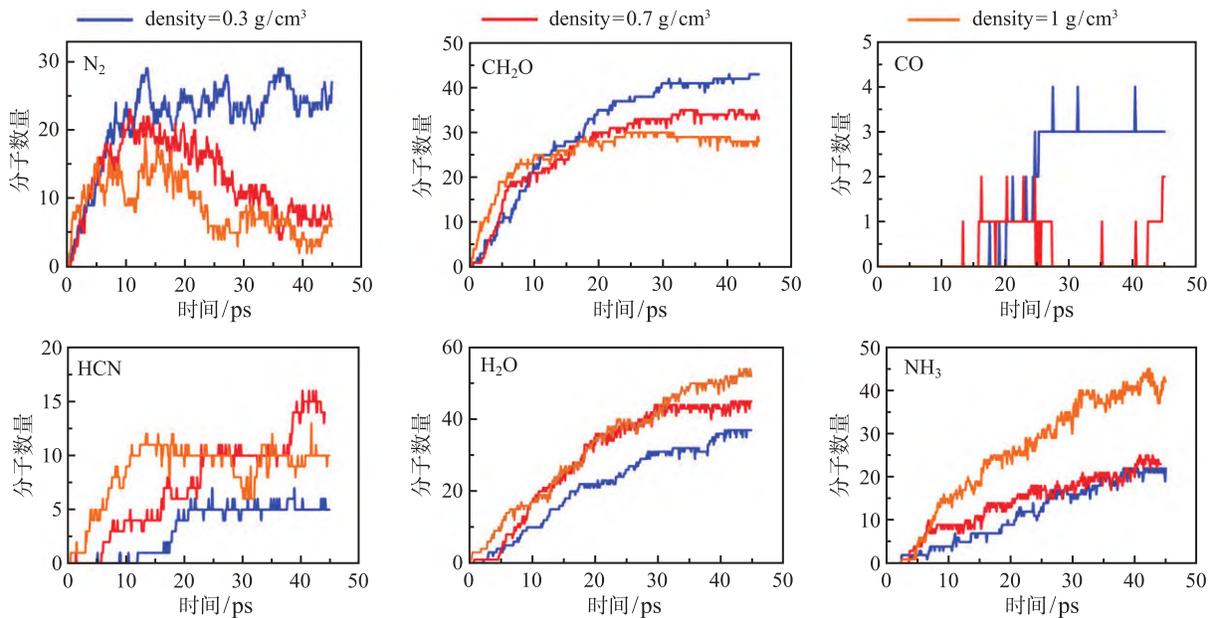


图 14 不同密度下组分数量变化
Fig. 14 Evolution of species at different densities

进而导致 H_2O 和 NH_3 的数量增多; 而由于自由基结合反应占主导, 导致生成 CH_2O 和 CO 的中间体数量减少, 逐步分解反应减弱, 最终产生更少的 CH_2O 和 CO 。更高的压强导致更多的 N_2 参与到其他反应中, 进而其随着反应的进程先增加后降低。图 14 中 HCN 分子的数量在前 20 ps 随着初始密度的增大而增多, 并在反应稳定后没有展现出明显的密度相关性, 这可能是因为目前的 ReaxFF 力场对 HCN 分子的表征存在缺陷, 没有捕捉到反应过程中自由基结合反应生成的 HCN 。

3 结 论

本文采用分子动力学方法对 GAP 分子在高温高压环境下的热解行为进行了微观层面的探究, 获得了如下相关结论:

1) 通过对比量化计算与热解动力学结果, 验证了 ReaxFF 反应力场用于研究 GAP 热解的可靠性, 为研究极端条件下 GAP 的反应动力学行为提供了可靠方法。

2) 采用原子追踪方法揭示了气相小分子产物的生成路径, N_2 、 CO 、 CH_2O 和 HCN 主要由单独 GAP 分子逐步分解反应产生, 而大部分的 H_2O 和 NH_3 则是由自由基之间的结合反应生成。

3) 分析了初始密度对 GAP 热解气相组分数量的影响规律, 密度越大, 自由基结合反应越强烈, 逐步分解反应越弱, 为 GAP 在推进剂中的实际应用提供了理论指导。

参 考 文 献

- [1] 陈建宇, 徐更光. GAP 应用研究进展 [J]. 兵工自动化, 2015, 34(4): 67-70
CHEN Jianyu, XU Gengguang. Research on GAP Application [J]. Ordnance Industry Automation, 2015, 34(4): 67-70
- [2] Cheng T. Review of Novel Energetic Polymers and Binders - High Energy Propellant Ingredients for the New Space Race [J]. Designed Monomers and Polymers, 2019, 22(1): 54-65
- [3] Jarosz T, Stolarczyk A, Wawrzkiwicz-Jalowiecka A, et al. Glycidyl Azide Polymer and Its Derivatives-Versatile Binders for Explosives and Pyrotechnics: Tutorial Review of Recent Progress [J]. Molecules 2019, 24(24): 4475-4519
- [4] Eroglu M S, Bostan M S. GAP Pre-polymer, as an Energetic Binder and High Performance Additive for Propellants and Explosives: a Review [J]. Organic Communications, 2017, 10(3): 135-143
- [5] Hussein A K, Elbeih A, Zeman S. The Effect of Glycidyl Azide Polymer on the Stability and Explosive Properties of Different Interesting Nitramines [J]. RSC Advances, 2018, 8(31): 17272-17278
- [6] Wei Y, Wang J, An C, et al. GAP/CL-20-Based Compound Explosive: A New Booster Formulation Used in a Small-Sized Initiation Network [J]. Journal of Energetic Materials 2017, 35(1): 53-62
- [7] Li X, Chen S, Wang X, et al. Effect of Polymer Binders on Safety and Detonation Properties of ϵ -CL-20-based Pressed-polymer-bonded Explosives [J]. Materials Express, 2017, 7(3): 209-215
- [8] Selim K, Zkar S, Yilmaz L. Thermal Characterization of Glycidyl Azide Polymer (GAP) and GAP-based Binders for Composite Propellants [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(3): 538-546
- [9] Farber M, Harris S P, Srivastava R D. Mass Spectrometric Kinetic Studies on Several Azido Polymers [J]. Combustion and Flame, 1984, 55(2): 203-211
- [10] Chen J K, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 54. Kinetics and Near-surface Products of Azide Polymers AMMO, BAMO, and GAP in Simulated Combustion [J]. Combustion and Flame, 1991, 87(2): 157-168
- [11] Arisawa H, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 71: Structure-decomposition and Kinetic Relationships in Flash Pyrolysis of Glycidyl Azide Polymer (GAP) [J]. Combustion and Flame, 1998, 112(4): 533-544
- [12] Haas Y, Eliahu Y B, Welner S. Infrared Laser-induced Decomposition of GAP [J]. Combustion and Flame, 1994, 96(3): 212-220
- [13] 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
- [14] Chenoweth K, van Duin A C T, Dasgupta S, et al. Initiation Mechanisms and Kinetics of Pyrolysis and Combustion of JP-10 Hydrocarbon Jet Fuel [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(9): 1740-1746
- [15] Liu L, Bai C, Sun H, et al. Mechanism and Kinetics for the Initial Steps of Pyrolysis and Combustion of 1,6-Dicyclopropane-2,4-hexyne from ReaxFF Reactive Dynamics [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115(19): 4941-4950
- [16] 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(41): 9396-9409
- [17] Chenoweth K, Cheung S, van Duin A C T, et al. Simulations on the Thermal Decomposition of a Poly (Dimethylsiloxane) Polymer Using the ReaxFF Reactive Force Field [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(19): 7192-7202
- [18] van Duin A C T, Zeiri Y, Dubnikova F, et al. Atomistic-Scale Simulations of the Initial Chemical Events in the Thermal Initiation of Triacetoneperoxide. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(31): 11053-11062
- [19] Chu Q, Shi B, Liao L, et al. Ignition and Oxidation of Core-Shell Al/ Al_2O_3 Nanoparticles in an Oxygen Atmosphere: Insights from Molecular Dynamics Simulation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(51): 29620-29627
- [20] Nielson K D, van Duin A C T, Oxgaard J, et al. Development of the ReaxFF Reactive Force Field for Describing Transition Metal Catalyzed Reactions, with Application to the Initial Stages of the Catalytic Formation of Carbon Nanotubes [J]. The Journal of Physical Chemistry A,

- 2005, 109(3): 493–499
- [21] Kowalik M, Ashraf C, Damirchi B, et al. Atomistic Scale Analysis of the Carbonization Process for C/H/O/N-Based Polymers with the ReaxFF Reactive Force Field [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 123(25): 5357–5367
- [22] Kamat A M, van Duin A C T, Yakovlev A. Molecular Dynamics Simulations of Laser-Induced Incandescence of Soot Using an Extended ReaxFF Reactive Force Field [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(48): 12561–12572
- [23] Liu L, Liu Y, Zybin S V, et al. ReaxFF-*l*g: 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
- [24] Psfogiannakis G, van Duin A C T. Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Si/Ge/H Systems and Application to Atomic Hydrogen Bombardment of Si, Ge, and SiGe (100) Surfaces [J]. *Surface Science*, 2016, 646: 253–260
- [25] Wang N, Peng J, Pang A, et al. Thermodynamic Simulation of the RDX–Aluminum Interface Using ReaxFF Molecular Dynamics [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(27): 14597–14610
- [26] Newsome D A, Sengupta D, Foroutan H, et al. Oxidation of Silicon Carbide by O₂ and H₂O: A ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Study, Part I [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(30): 16111–16121
- [27] Kulkarni A D, Truhlar D G, Srinivasan S G, et al. Oxygen Interactions with Silica Surfaces: Coupled Cluster and Density Functional Investigation and the Development of a New ReaxFF Potential [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(1): 258–269
- [28] Zhang B, van Duin A C T, Johnson J K. Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Tetrabutylphosphonium Glycinate/CO₂ Mixtures [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(41): 12008–12016
- [29] Merinov B V, Mueller J E, van Duin A C T, et al. ReaxFF Reactive Force-Field Modeling of the Triple-Phase Boundary in a Solid Oxide Fuel Cell [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(22): 4039–4043
- [30] 刘瞻. 叠氮化合物的结构和性质 [J]. 怀化师专学报, 2000, 19(2): 47–54
LIU Zhan. Structure and Quality of Azide [J]. *Journal of Huaihua Teachers College*, 2000, 19(2): 47–54
- [31] Aktulga H M, Fogarty J C, Pandit S A, et al. Parallel Reactive Molecular Dynamics: Numerical Methods and Algorithmic Techniques [J]. *Parallel Computing*, 2012, 38(4/5): 245–259
- [32] Stukowski A. Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO—the Open Visualization Tool [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 015012
- [33] Korobeinichev O P, Kuibida L V, Volkov E N, et al. Mass Spectrometric Study of Combustion and Thermal Decomposition of GAP [J]. *Combustion and Flame*, 2002, 129(1/2): 136–150
- [34] Liu D, Geng D, Yang K, et al. Decomposition and Energy-Enhancement Mechanism of the Energetic Binder Glycidyl Azide Polymer at Explosive Detonation Temperatures [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(27): 5542–5554
- [35] Döntgen M, Przybylski-Freund M-D, Kröger L C, et al. Automated Discovery of Reaction Pathways, Rate Constants, and Transition States Using Reactive Molecular Dynamics Simulations [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2015, 11(6): 2517–2524