



中央民族大学国家“985工程”项目
ZHONGYANG MINZUDAXUE GUOJIA 985GONGCHENG XIANGMU

富氮高能量密度 材料的理论研究

● 张 严 / 著



中央民族大学出版社
China Minzu University Press

中央民族大学国家“985 工程”项目

富氮高能量密度材料的 理论 研 究

张 严 著

中央民族大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

富氮高能量密度材料的理论研究/张严著. —北京:
中央民族大学出版社, 2009. 9

ISBN 978-7-81108-735-2

I. 富… II. 张… III. 含氮衍生物 - 高能 - 密度
- 工程材料 - 研究 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 137153 号

富氮高能量密度材料的理论研究

作 者	张 严
责任编辑	戴苏芽
封面设计	布拉格工作室·金星
出 版 者	中央民族大学出版社 北京市海淀区中关村南大街 27 号 邮编:100081 电话:68472815(发行部) 传真:68932751(发行部) 68932218(总编室) 68932447(办公室)
发 行 者	全国各地新华书店
印 刷 者	北京宏伟双华印刷有限公司
开 本	787 × 1092(毫米) 1/16 印张:17.25
字 数	290 千字
版 次	2009 年 9 月第 1 版 2009 年 9 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-81108-735-2
定 价	48.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

当前国际军事装备的较量，本质上是武器和装备的高科技水平的竞争。作为武器系统的重要能源材料——高能量密度材料（HEDM），其性能的改进将会对武器系统的性能产生重大的甚至决定性的影响。因此，武器及装备的发展，离不开 HEDM 的发展。

近年来，纯氮原子簇和氮杂原子簇的富氮化合物作为一种潜在的新型环保型高能量密度材料候选者，一直是众多实验化学家和理论化学家研究的热门课题。其原因之一是 N_2 分子中存在三键，是已知的最稳定的双原子分子。因此对任何可能稳定存在的纯氮及氮杂原子簇，当它分解成 N_2 分子时都将会释放出大量热量，其能量释放和爆炸威力将可能超过当今已知的火炸药。另外，在一定条件下，如果作为推进剂，通常可以通过氮原子簇分解为氮气而自身直接产生做功的工质，并不需要另外携带供氧物质，特别适用于火箭的能源，这对火箭推进技术来说是一个革命性的进步，具有潜在的巨大军事应用前景。原因之二是在理论上，氮原子簇本身可以形成环状或直线型几何结构，此时会产生超价结构，因而可表现出奇特的性质。同时，氮原子还存在着未成键的孤对电子，这时的氮原子簇可以与其它金属或非金属原子键合，形成各种各样氮杂原子簇的富氮化合物。由于杂原子的引入，不但保持氮原子簇储存高能量的特点，同时又增强富氮化合物的稳定性，成为更有发展前景和研究意义的 HEDM。

《富氮高能量密度材料的理论研究》一书分为三部分。第一部分为基本理论，主要介绍高能量密度材料的研究意义、现状、应用，以及本书研究的热点问题；另外，介绍了研究 HEDM 所应用的研究方法，即运用量子化学的计算方法，对一些潜在的纯氮原子簇和杂入金属或非金属的富氮化合物的几何结构、能量、振动频率、分解反应过渡态、成键性质以及芳香性特征进行了理论研究，重点应用自然键轨道（NBO）分析对这些化合物的稳定性、成键特点等给予理论解释，力图从化学热力学和动力学两方面对其稳定性进行探讨。第二部分，对七种具有代表性的纯氮原子簇化合

物, 我们着重从量子化学角度进行了理论上的详细探讨, 结果发现纯氮原子簇在热力学上是稳定的, 但其在动力学上是不稳定的。第三部分, 在纯氮原子簇结构基础上杂入部分金属或非金属原子后形成具有代表性的十种氮杂原子簇的富氮化合物, 我们对其进行系列的理论研究, 得到突破性进展, 主要创新性工作和研究成果如下:

一、在系列 $[\text{N}_3\text{X}]^+$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 化合物的研究过程中, 验证了三角锥形的 $[\text{N}_3\text{X}]^+$ 由于具有较高的异构化或分解势垒, 而有可能稳定存在, 并在实验上被探测到。

二、系列的二元叠氮化合物 $\text{M}(\text{N}_3)_n$ ($\text{M} =$ 第三副族和十三族元素 ($n = 3$)、第四副族和十四族元素 ($n = 4$)), 第三、四副族的二元叠氮分子表现出独特的线性结构特征, 而第十三、十四族的二元叠氮分子却具有弯曲的 $\text{M}-\text{N}-\text{NN}$ 键角。NBO 分析表明: 前者, $\alpha-\text{N}$ 原子充当一个三齿配体, 后者则是单齿配体。

三、为了识别脉冲激光打出的 Be 原子能够与 N_2 发生反应生成新的 Be—N 化合物, 我们对富氮化合物 BeN_4 的八种异构体进行了量子化学计算研究。动力学分析表明: D_{2h} 平面结构、 C_{2v} 分支结构、 C_s 链状结构以及 C_{4v} 金字塔结构的 BeN_4 化合物都有可能稳定存在, 从而在实验上有可能被观察到, 其中 C_s 链状结构和 C_{4v} 金字塔结构最适合作潜在的 HDEM。

四、由于环状 N_5^- 的存在, 我们系统研究了 N_5^- 环与碱金属 M ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ 和 Rb) 络合而成的一系列金属氮原子簇配合物和五唑化合物 $\text{A}_n(\text{N}_5)_{6-n}$ ($\text{A} = \text{B}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{S}, n = 1-3$) 的结构性质和分解途径。结果表明: RbN_5 化合物具有最高的动力学稳定性; 五唑化合物 $\text{Al}(\text{N}_5)_5^{2-}$ 和 $\text{Al}_2(\text{N}_5)_4^{2-}$ 最适合作潜在的 HDEM。

五、系列化合物 $\text{H}_2\text{N}_5\text{M}_{1-2}\text{N}_5\text{H}_2$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$ 和 Cd) 作为潜在的 HDEM, 如果使用合适的前体和实验合成策略, 因为其稳定性而极有可能在实验室中合成出来并被观察到, 尤其是 $\text{H}_2\text{N}_5\text{Be}_{1-2}\text{N}_5\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}_5\text{MgN}_5\text{H}_2$ 和 $\text{H}_2\text{N}_5\text{ZnN}_5\text{H}_2$ 化合物。

六、首次对一系列新型的纳米线性 HDEM 原子簇 (线性夹心化合物) $\text{Fe}_n(\text{N}_4)_{n+1}^{2-}$ ($n = 1-6$) 进行结构研究并探讨其稳定性。根据 NBO 分析, 其稳定的原因是 Fe 原子与 N_4^{2-} 环分子之间通过 $\sigma-\pi$ 反馈形成 $\pi-d$ 相互作用, 加强了 Fe—N 之间的结合。所以, 当 n 逐渐增大时, 以 C_{4v} 对称的 FeN_4-c 构型为结构基元的线性化合物 $\text{Fe}_n(\text{N}_4)_{n+1}^{2-}$ 可以继续连接下去, 有望成为潜在的聚合物 HDEM。

七、本书最后一章，我们系统讨论了三种具有代表性化合物的芳香性问题，得出以下结论：平面交替四元环结构 N_2X_2 ($X = O, S, Se$ 和 Te) 系列的芳香性和稳定性之间没有明显的相关性；正方形 N_4^{2-} 与碱金属原子络合而成的一系列 M_2N_4 ($M = Li, Na, K, Rb$ 和 Cs) 型复合物经计算结果表明其可能稳定存在，并在实验上能被观察到，络合物中 N_4^{2-} 环仍然具有芳香性；为了实现 N_6^{4-} 离子环的平面稳定性，我们引入金属杂原子形成一系列的芳香性化合物 ScN_6^- 、 VN_6^+ 、 Ca_2N_6 和 ScN_6Cu 。结果表明：不但保持了 N_6^{4-} 离子环的平面特征，而且很稳定，并表现出更强的芳香性特征。

总之，对于有机化合物来说，芳香性与稳定性有一定的关系，即芳香性越强，稳定性越高。然而，对于无机化合物，芳香性和稳定性之间不一定存在这样的正比关系。

综上所述，纯氮原子簇和氮杂原子簇的富氮化合物作为潜在的 HDEM，本书对其具有代表性的化合物进行系统的量子化学理论研究，富有典型性，并得出可靠的创新性结论，为实验工作者合成此类化合物提供系统的、有利的理论依据。

在本书的撰写过程中，我有幸得到刘颖、徐羽、唐丽、程丽萍、段红霞等诸位教授和同仁的大力支持和真诚帮助，他们对本书提供了许多有益的指导意见，借此机会，我向给予我帮助的朋友们表示衷心的感谢。另外，本书的出版得到中央民族大学国家“985 工程”建设项目的资助，在此深表谢意。

由于时间仓促，疏漏或误解之处在所难免，恭请各位专家、学者批评指正。

张 严

2009 年 8 月于中央民族大学

目 录

第一部分 基本理论

第 1 章 概述	(1)
1.1 高能量密度材料的研究意义	(1)
1.2 高能量密度材料的研究现状	(3)
1.2.1 高能量密度材料的发展现状	(3)
1.2.2 高能量密度材料的技术基础现状	(7)
1.2.3 高能量密度材料的研究开发现状	(8)
1.3 高能量密度材料的应用	(14)
1.3.1 可利用 HEDM 提高弹药对目标的毁伤效率	(14)
1.3.2 高能量密度材料在 CMDB 推进剂中的应用	(17)
1.3.3 高能量密度材料分子设计	(17)
1.4 能量密度材料的发展热点	(20)
1.4.1 多硝基氮杂环化合物	(21)
1.4.2 多硝基多环笼形化合物	(24)
1.4.3 氮杂环原子簇化合物	(25)
1.4.4 纯氮原子簇化合物	(31)
1.4.5 氮杂原子簇的富氮化合物	(32)
1.5 本书的研究方向和热点问题	(37)
1.5.1 热力学稳定性的研究	(37)
1.5.2 动力学稳定性的研究	(38)
1.5.3 自然键轨道分析	(38)
1.5.4 芳香性与稳定性关系的研究	(39)
第 2 章 理论原理与计算方法	(43)
2.1 分子轨道的自洽场方程	(44)
2.2 密度泛函理论	(46)
2.3 基函数选择	(49)

2.4	势能面	(50)
2.5	自然键轨道	(51)
2.6	化合物的芳香性	(52)
2.7	实施方案和结果分析	(53)
2.7.1	分子几何结构优化和过渡态(TS)的寻找	(53)
2.7.2	振动频率的计算和分析	(54)
2.7.3	电荷密度分布与布居数分析	(54)
2.7.4	自然键轨道分析	(56)
2.7.5	芳香性的分析	(56)

第二部分 纯氮化合物

第3章	五元环对氮原子簇稳定性的影响	(59)
3.1	引言	(59)
3.2	从头算和密度泛函理论方法	(60)
3.3	系列五元环氮原子簇的结构与稳定性	(60)
3.3.1	N_{15} 原子簇的几何结构和能量	(60)
3.3.2	N_n 同系物稳定性的比较	(67)
3.3.3	结论	(71)
第4章	N_6 势能面的理论研究	(73)
4.1	引言	(73)
4.2	计算方法	(75)
4.3	系列六元环氮原子簇的结构与稳定性	(75)
4.3.1	N_6 异构体	(75)
4.3.2	异构化反应及其过渡态	(77)
4.3.3	构型2 $\rightarrow$ 3异构化反应的速率常数	(78)
4.3.4	分解反应及其过渡态	(78)
第5章	N_7 原子簇结构和动力学稳定性研究	(83)
5.1	引言	(83)
5.2	计算方法	(84)
5.3	系列 N_7 原子簇的结构与稳定性	(84)
5.3.1	N_7 原子簇稳定异构体	(84)
5.3.2	异构化和分解反应及其过渡态	(89)
第6章	N_7^+ 原子簇分解机理的理论研究	(94)

6.1	引言	(94)
6.2	计算方法	(94)
6.3	系列 N_7^+ 原子簇的结构与稳定性	(95)
6.3.1	阳离子 N_7^+ 的分解机理	(97)
6.3.2	阴离子 N_7^- 的分解机理	(99)
第7章	N_{11} 原子簇的理论研究	(102)
7.1	引言	(102)
7.2	计算方法	(102)
7.3	系列 N_{11} 原子簇的结构与稳定性	(103)
7.3.1	N_{11}^+ 原子簇	(104)
7.3.2	N_{11}^- 原子簇	(106)
第8章	N_{12} 原子簇势能面的理论研究	(110)
8.1	引言	(110)
8.2	计算方法	(110)
8.3	系列 N_{12} 原子簇的结构与稳定性	(111)
8.3.1	N_{12} 异构体	(111)
8.3.2	N_{12} 异构体的分解途径	(115)
第9章	N_{15}^+ 原子簇结构和动力学稳定性的研究	(124)
9.1	引言	(124)
9.2	计算方法	(125)
9.3	系列 N_{15}^+ 原子簇的结构与稳定性	(125)
9.3.1	N_{15}^+ 原子簇的几何结构和能量	(125)
9.3.2	N_{15}^+ 原子簇分解反应的过渡态和反应势垒	(128)
9.4	系列 N_{15}^- 原子簇的结构与稳定性	(137)
9.4.1	N_{15}^- 原子簇的几何结构和能量	(137)
9.4.2	N_{15}^- 原子簇分解反应的过渡态和反应势垒	(140)

第三部分 富氮化合物

第10章	$[N_3X]^+$ ($X = O, S, Se, Te$) 体系的理论研究	(147)
10.1	引言	(147)
10.2	计算方法	(148)
10.3	$[N_3X]^+$ ($X = O, S, Se, Te$) 体系的结构与稳定性	(149)

10.3.1	$[\text{N}_3\text{X}]^+$ 离子的几何结构和能量	(149)
10.3.2	N_{12} 分解和异构化反应的过渡态和分解势垒	(152)
10.3.3	分解途径	(156)
10.3.4	异构化途径	(157)
第 11 章	二元叠氮化合物 $\text{M}(\text{N}_3)_n$ ($n=3-4$) 的密度泛函理论研究	(160)
11.1	引言	(160)
11.2	计算方法	(161)
11.3	二元叠氮化合物 $\text{M}(\text{N}_3)_n$ ($n=3-4$) 的结构与稳定性	(161)
11.3.1	二元叠氮化合物 $\text{M}(\text{N}_3)_4$ 的几何结构	(161)
11.3.2	二元叠氮化合物 $\text{M}(\text{N}_3)_3$ 的几何构型	(164)
11.3.3	二元叠氮化合物 $\text{M}(\text{N}_3)_3$ 和 $\text{M}(\text{N}_3)_4$ 的自然键轨道分析	(166)
第 12 章	富氮化合物 BeN_4 的理论研究	(172)
12.1	引言	(172)
12.2	计算方法	(173)
12.3	富氮化合物 BeN_4 的结构与稳定性	(173)
第 13 章	MN_5 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 动力学稳定性的研究	(183)
13.1	引言	(183)
13.2	计算方法	(183)
13.3	富氮化合物 MN_5 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 的结构与稳定性	(188)
13.3.1	阳离子 N_7^+ 的分解机理 LiN_5 的结构和动力学稳定性	(188)
13.3.2	NaN_5 和 KN_5 的结构和动力学稳定性	(190)
13.3.3	RbN_5 的结构和动力学稳定性	(192)
13.3.4	分解反应 $\text{MN}_5 - \text{B} \rightarrow \text{MN}_3 + \text{N}_2$ 的速率常数	(193)
第 14 章	系列五唑化合物 $\text{A}_n(\text{N}_5)_{6-n}$ ($\text{A}=\text{B}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{S},$) $n=1-3$) 的密度泛函理论研究	(197)
14.1	引言	(197)
14.2	计算方法	(198)
14.3	系列五唑化合物的结构与稳定性	(198)
14.3.1	$\text{A}_n(\text{N}_5)_{6-n}$ ($\text{A}=\text{B}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{S}, n=1-3$) 的)	

几何结构	(198)
14.3.2 稳定性	(202)
14.3.3 五唑化合物 $A_n(N_5)_{6-n}$ 的自然键轨道分析	(205)
第 15 章 潜在的高能化合物 $H_2N_5M_{1-2}N_5H_2$	
($M = Be, Mg, Ca, Zn$ 和 Cd)	(208)
15.1 引言	(208)
15.2 计算方法	(209)
15.3 系列 $H_2N_5M_{1-2}N_5H_2$ 化合物的结构与性能	(209)
第 16 章 潜在的高能密度材料 – 纳米线原子簇 $Fe_n(N_4)_{n+1}^{2-} (n=1-6)$	
.....	(220)
16.1 引言	(220)
16.2 计算方法	(221)
16.3 纳米线原子簇的结构与稳定性	(222)
16.3.1 确定系列 $Fe_n(N_4)_{n+1}^{2-}$ 化合物的稳定构型	(222)
16.3.2 稳定性	(222)
16.3.3 自然键轨道(NBO)分析	(227)
第 17 章 富氮化合物的芳香性研究	(230)
17.1 平面交替四元环 N_2X_2 ($X = O, S, Se$ 和 Te) 的芳香)	
性与稳定性的关系	(230)
17.1.1 系列 N_2X_2 化合物的几何构型和稳定性	(232)
17.1.2 系列 N_2X_2 化合物的芳香性	(235)
17.1.3 系列 N_2X_2 分子的 π 电子数满足“ $4n+2$ ”规则	(235)
17.1.4 轨道电荷分析	(237)
17.2 M_2N_4 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) 中 N_4^{2-} 芳香性的研究 ...	(239)
17.2.1 M_2N_4 复合物的几何结构和动力学稳定性	(243)
17.2.2 N_4^{2-} 环在 M_2N_4 复合物中的芳香性	(247)
17.3 平面 N_6 环的芳香性化合物 ScN_6^- 、 VN_6^+ 、 Ca_2N_6	
和 ScN_6Cu	(252)
17.3.1 ScN_6^- 、 VN_6^+ 、 Ca_2N_6 和 ScN_6Cu 化合物的几何构型 ...	(253)
17.3.2 ScN_6^- 、 VN_6^+ 、 Ca_2N_6 和 ScN_6Cu 化合物中的芳香性	
特征	(256)

第一部分 基本理论

第 1 章 概 述

1.1 高能量密度材料的研究意义

能量密度是指一定体积的材料可能释放出的相对能量,高能量密度材料(High Energy Density Matter, 简称 HEDM)是用来研制炸药、推进发射药或火工品的高能量组分的化合物^[1-2]。这类材料几乎用于所有战略和战术武器系统,并在所有军种装备中使用。要使大部分武器(无论是子弹、导弹、火箭,还是动能飞行器)飞向目标,以及到达目标对其进行杀伤(借助破片或爆炸气浪),都得使用 HEDM。现代武器能否圆满完成作战任务,很大程度上取决于各种能量贮存系统的性能特征。例如:以装有炸药的导弹战斗部或炮弹来说,这些系统必须十分安全可靠、体积小、重量轻、对环境污染少,成本低。因此 HEDM 的研制被列为国防关键技术之一。对这种材料性能上的小小改进,都会对武器系统性能发生重大影响,如用作发射战略导弹推进剂,射程若增加 10% 后,则可使水下潜艇隐身隐蔽范围增加上百万平方英里海域,潜艇官兵即可更好隐蔽起来进行攻击。用于武器战斗部,穿透能力即使提高几英寸,就会穿透坦克装甲与新加固混凝土工事并能完成杀伤任务。随着现代武器航程的增加,对空中目标的攻击距离变大,再加上目标可探测性的降低,要求采用传感器来探测并引导导弹来攻击目标,但脱靶距离可能增大,因此要求导弹弹头采用新的 HEDM。对先进的空中导弹来说,采用有高杀伤力的弹头十分关键。又如穿甲能力只要增加几厘米,就可将敌方杀伤,否则就意味着攻击的失败。据报道,近年合成的一种高能密度材料 CL-20 有可能使武器性能得到改进。一种以 CL-20 为基的固体推进剂可以使固体推进剂助推装置性能增加 17%,从而使空气喷气式巡航导弹的航程加大 50%,可使导弹发射平台在较安全的深度进行发射。又如以 CL-20 为基的机炮药柱可以将坦克的射击距离加大大约 1.2 km,增加弹丸速度 50 m/s。HEDM 在武器系统上的广泛应用使之成

为一种关键技术。在选择 HEDM 时,性能自然是主要的,但还要考虑其它一些因素,如易爆性、信号特征的减少、供应情况、依赖性以及可靠性等。海陆空三军都要求在不降低军火的作战性能及战斗效率的条件下减少易爆危险性。但随着 HEDM 能量密度的增加,易燃易爆的危险性也在增加,从而给武器的后勤支援、易损性以及杀伤性等方面带来严重影响。由于武器的隐身要求,可采取的措施之一是降低推进器系统的信号特征。例如随着各种探测器及传感器变得愈来愈灵敏,日益要求增加飞机的隐身性,但导弹发射时的可见烟雾会使发射平台(飞机)得到暴露。另外,导弹的推进器及弹头经过多年的运输储存后还要能够安全工作,避免不在点火时产生爆炸的危险。为了在武器的性能、易爆性、信号特征之间求得平衡,有时还要考虑其它一些因素。例如为了使推进器的信号特征降至最低,有时只好降低性能,此时为了增加性能有可能增加推进器的工作压力,但这又会增加易爆性以及燃烧的不稳定性,从而降低武器的可靠性。目前,在这些方面已进行了一些工作。但在新的 HEDM 组分制造方法及设计上仍要进行进一步的探索。

HEDM 的性能特征首要是单位体积内含有更多的能量。但其作为推进剂、炸药和火工品使用时,还必须兼顾其它性能:

(1)降低危险性。

由于能量密度高,意外起爆、点火的危险性也增大了,这就给大批量、远距离运输和战备/贮存带来问题。因此,国外在发展 HEDM 的同时,纷纷开展钝瘟弹药的研究。在许多情况下,为降低危险性,往往要以牺牲一部分杀伤力作为代价。

(2)减小推进系统的信号特征。

目前卫星、飞机使用的光电侦察、监视设备的探测能力很强(可全天候、全天时运转),分辨率很高。导弹的可见烟雾、羽烟,火箭的可见烟雾,炮口火焰(闪光)等都将使它们易被发现、跟踪或暴露发射位置,所以降低武器系统的信号特征显得特别重要。众所周知的少烟推进剂研究就是技术措施之一,但减少 HEDM 使用时的信号特征,也是以降低能量密度高的性能为代价的。

(3)材料的供应保障和可靠性。

使用 HEDM 的弹药和推进系统,不仅要在制造技术方面切实可行,还应该成本较低,在经过装卸、运输、贮存一定时间后仍能可靠地工作。例如,在规定的贮存期内,不论存放多久,发动机都必须在规定的推力、对

应范围内保持稳定的燃烧,且不增加点火时的危险性。HEDM 的各种性能之间是互相关联的,有些还是互相矛盾(对立)的。实际应用时必须要在它们之间确定最佳的匹配。这正是将其列为国防关键技术,开展长期、持续研究的主要原因。

1991 年初爆发的海湾战争显示了现代化高技术战争趋势。高技术战争就是以高技术兵器为主体的陆、海、空一体化的现代战争。未来战争中各种主要武器系统的作战和生存能力的提高,在很大程度上取决于自身较系统的性能。为此,必须用高新技术开发和改造各种兵器的弹药,实现弹药的高效能,对目标精确制导。其主要任务是采用新型 HEDM 与先进的精确制导技术相结合的高新技术兵器,以大幅度提高各类弹药的毁伤效率。更新陆海空武器装备性能,促进弹药向“高效能”、“智能化”方向发展,起关键作用的是光电一体化技术和新材料,其中 HEDM 便是提高毁伤效率的关键性材料。因此,在考虑发展高新技术兵器时,把高技术和新型 HEDM 作为关键技术是非常必要的。

现代武器系统的不断发展,对 HEDM 不断提出更高的要求。HEDM 对下述领域有着至关重要的作用,它们正在等待着 HEDM 的研究成果:

- (1) 使导弹、火箭射程更远的高性能推进剂;
- (2) 杀伤破坏能力更大的战斗部炸药装备;
- (3) 提高对装甲穿透能力的高性能聚能炸药;
- (4) 对潜艇结构造成更大破坏能力的水下炸药;
- (5) 提高火炮射程和对目标破坏能力的高性能火炮发射药;
- (6) 高度钝感和抗威胁核武器组件用炸药;
- (7) 高性能自动启爆装置;
- (8) 航天用高性能运载火箭的轨道转移飞行器;
- (9) 新型高速动能杀伤飞行器。

1.2 高能量密度材料的研究现状

1.2.1 高能量密度材料的发展现状

近几十年来,HEDM 作为一种理想的、潜在又环保的武器弹药原料已经受到了广泛的关注,各国的研究人员对它们做了大量的实验和理论研究工作。美国 HEDM 计划始于 20 世纪 80 年代,目的是系统地开发能量密度

更高的新型推进剂、炸药和火工品，显著地提高导弹武器和航天推进系统效能。HEDM 于 1990 年单独列入美国国防关键技术计划。1996 年，美国国防部又提出“集成高性能火箭推进技术”(IHPRPT) 计划；前苏联也曾有一个庞大计划，基础研究工作十分深入；欧洲十三国于 1989 年提出长期防务合作倡议，其中第 14 项即为含能材料，另外还有关于导弹推进和非商业推进新组分研究的 R 计划和 T 计划；日本防卫厅也将 HEDM 纳入了未来防卫技术发展的四大基础技术；其它国家如以色列、澳大利亚、加拿大、印度等国家也均在积极开展研究工作。但 HEDM 至今未有统一的定义，一般要求为能量性能优于 HMX (密度 $> 2.0 \text{ g/cm}^3$, 爆速 $> 9 \text{ km/s}$, 爆压 $> 40 \text{ GPa}$)；安定性和感度与 TATB(三氨基三硝基苯)相当，但实际工作中通常将能量密度显著高于现行推进剂组分的都称为高能量密度材料。HEDM 近中期的开发重点以多氮和由弱共价键、具有高张力形态的化合物为特色；远期则将是发生重大革命性变革的模式。

为保证美国武器系统长期质量优势，立足于对未来 15 - 20 年所需要军事能力的展望，达到形成威慑力量、保持军事优势以及今后的承受能力等战略目标需求，美国国防部办公厅领导组织来自陆、海、空三军，各国防机构，能源部，各国家实验室组成的联合工作组提出了最为关键的“美国国防部关键技术计划”，共 20 项技术内容。其中包括 HEDM，该项技术是基于涉及发射弹药的改进型炸药和火箭改进型推进剂的紧迫性提出的，并且一直是美国发展火炸药、推进剂的关键材料。

美国的这项计划虽称 1991 年计划，但实际上包括了从 1991 年开始到下个世纪初的一项远景技术规划，针对上述发展规划中的目标与进度，计划说明中认为，必须包括许多领域，诸如燃烧理论、爆炸物理学、反作用动力学与新组分合成化学的科研计划。并提出在每个领域里都要认真权衡理论工作和试验工作的必要作用，以保证最大限度提高成功的可能性，并把虚假的起始因素减至最低程度。要求在新材料、新组分的合成及配方研制前，都要完成理论性能计算，只要有希望能大大提高性能时，才开始实质性试验工作，一旦合成或配制出来后，要测定基本特性，由此作出实际性能计算，进行淘汰，筛选，只有那些有潜力的推进剂和炸药才能进行放大或生产。以上这些特性试验工作，必须运用新的，包括十年前基本无法实现的试验测定(如激光诊断等)和理论预测(如大型高速计算机运用)。这些基础工作是必须保证的，当然会有些虚功，或耗费一些时间与力量，但应尽快进行严格特性研究和优选工作。开展

HEDM 工作应包含现代化学合成及相应化工改进(材料和设备工艺)、多种性能测定及危险性、目标特征性、稳定性方面的研究内容。以上各种实验、设计、计算等研究工作是非常花钱的工作,而且有很大的风险性。因此必须采取新的、完善的小规模试验手段和检测手段,良好的组织协同,以便于实验成功后及时放大。

近几年美国在 HEDM 工作是卓有成效的,已研究出很有希望的合成材料。其特性能满足已有武器系统的目标要求,如 CL-20 对于低目标特征推进(高性能、低目标特征、危险性合适),先进巡航导弹的助推推进(射程增大 100%),增强弹头杀伤力(最大的爆速和爆压),增强锥形装药射流的穿甲能力方面。而且后续合成研制工作方向明确。有待合成的高能固体材料包括优于 CL-20 的超凝聚相材料、空间应变分子、亚稳定化合物、二氟氯基替代的环状或笼状化合物以及笼状硝胺化合物。另外作为聚合材料有各种热塑弹性体高分子化合物,主要是满足配方工艺所需良好性能,并减少危险性,降低成本。全球技术作为课题进一步列入计划,代表着一种新的方向,因为其作用机制是当受到强烈冲击波时会产生强烈的放热反应,既提高反装甲武器性能,又可用于高输出焰火材料。

目前,美国国防部、能源部和工业界的许多机构,在这项材料研究领域都在进行探索。因大部分战略和战术武器都要靠火箭推进、都需要在不断提高可依赖性与可靠性的同时,在提高射程、速度、有效载荷、减少危险性、降低目标特征上等待高能量密度材料的成果。同样,部分常规弹头和核弹头设计中也要利用高能炸药,以提高爆炸输出(爆速、爆压),减低感度,提高使用安全性,此外,在短液测光器、吸气式推进剂和极高燃烧方面也大有作为之处。美国列出了对高能量密度材料的投资经费数量(亿美元):1986-1990 年(3.7)、1991 年(0.9)、1992-1996 年(1)。在这项计划实施方面,由于投资取决于政府与工业战备、动员、政策、采购、预算要求,国防部存政府所有承包商经营的弹药生产基地拥有最大的工业基础投资。无论在推进剂、炸药、烟火剂制造方面,还是高能材料加工、装配等方面,均由高能材料制造工厂控制,因此都需增大这些企业平时投资和战备性动员投资。关于 HEDM 发展工作主要靠陆军-海军-宇航局-空军推进信息联合组织、炸药工作组、联合后勤司令部小组以及国防部与能源部完成。推进系统私营企业亦有独立研究机构参加并拥有很大的生产能力。主要的基础研究和探索性发展是在美国各个相关科研单位和高等院校进行。

作为 HEDM 的研究,美国、苏联、北约国家,日本等都在大力开展。美国除在化学炸药合成研制方面处于领先地位外,他们之间的科学技术水平大体相当,而且都有专门机构,配备应有的力量。为了减少风险性,他们都注重了从基础理论、实验技术上下功夫,研究工作连绵不断,优化研究方法以加速应用推广。研究开发的方向是高性能、高可靠性、低危险性、低易损性、低目标特征性,而且是常规武器与战略武器并重。具体表现如下:

(1) 改进钝感高爆炸药的特性方面,俄罗斯和北约在某些核心技术上领先,而日本能作出重大贡献。

(2) 在保持或提高推进剂性能时能减少可观测目标特征方面,俄罗斯落后于美国、北约国家和日本。

(3) 改进高能材料反应的建模方面(三维的、机械、化学综合反应特性),日本在某些核心技术上领先,北约国家可以作出重大贡献,俄罗斯落后于美国。

(4) 将高能材料应用于成球技术上,前苏联某些核心技术上超过美国,北约国家和日本则落后于美国。

(5) 法国、英国有能力与美国竞争,如 CL-20 美国于 1987 年合成出来,法、英两国也已合成出来,而且还有研制新一代 HEDM 计划。

国外的一些研究结果表明,理论计算向实践合成已经迈出了可喜的一步。值得关注的是 LANL 的 Mailhot 等人提出了“聚合氮”(Polymeric nitrogen)这一全新的概念,他们的设想已进入初步实验阶段。他们认为在超高压、高温下氮原子能以共价键三维地连结起来,而成为网状的新物质。并且计算表明,在常温常压下这样的聚合氮是亚稳态的,估算当这种聚合氮起爆时,将发出巨大的能量。这个概念的基本点是,将氮原子均以共价键连结起来,则同一体积中所贮存的能量大得多,同一体积中氮原子的密度也大得多。因此,估计能量密度比起通常的含能材料要高达 3 倍之多。他们用 Diamond Anvil Cell 做合成的工具,这是关键技术,用 Raman 光谱等手段检测。现在观测到在这样条件下 N 的状态方程与过去发表的完全不同。看来这是关于 N 用作 HEDM 的非常有希望的新进展,因为它并不要求 C_{60} 那样具有一定的几何形状,而要求以网状连结起来,也许聚合氮比 C_{60} 能早日实现,这是很值得及早进行探索的新概念新方向。这方法得到的东西是一类新的物质,元素周期表中的第一、二行元素都可能以网状结构聚合起来。