

文章编号: 1006-9941(2015)05-0443-07

1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑的晶体形貌预测

冯璐璐, 曹端林, 王建龙, 陈丽珍, 陈芳, 张楠, 柳沛宏

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 为了解 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)晶体结构及晶体生长过程,利用分子模拟软件 Materials Studio (MS) 中的 BFDH、Growth Morphology 和 Equilibrium Morphology 方法预测了 MTNI 在真空中的晶体形貌,得到了形态学上重要的生长晶面。分析表明:(012)晶面是强极性面,(110)和(111)面为极性面,(010)面为弱极性面。在强极性溶剂中,(012)、(110)和(111)晶面生长受阻,成为显露面,而(010)面会逐渐变小,甚至消失。在弱极性溶剂中,晶面生长情况刚好相反。MTNI 在乙醇、丙酮、乙醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇 7 种溶剂中的预测晶体形貌,与实验所得晶体晶形相吻合。当与乙醇、二氯甲烷、DMF 作用后,MTNI 的晶习为类球状,球形度分别为 1.12、1.11、1.12。

关键词: 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI); 晶体形貌; BFDH 方法; 晶面结构; 模拟; 附着能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.008

1 引言

晶体的外观整体形态,即晶习,它受到晶体的点阵结构、晶体的热力学性质、晶体生长动力学、热量传递、质量传递等因素的影响^[1-3]。若晶体在自由生长的体系中生长,则由于各个晶面的生长速率不同,速率大的晶面将消失,最后显露的面决定了晶体的外形。如果通过改变溶剂^[4]、增加添加剂、加入晶种、调节温度等办法形成强制性生长体系,晶体只能按照给定的方向生长,故有了特定的外形^[5-6]。因此,如何控制晶体生长过程并形成所需晶形,同时抑制非期望晶形是结晶领域的重要研究方向。如球形化晶体和其他形状如棒状、针状等,表现为堆积密度高、低感度、加工性能好等优良性能,因此炸药的球形化研究是含能材料作者关注的课题之一^[7-9]。

MTNI 是一种性能优良的单质炸药,能量相当于奥克托今(HMX)的 84%,感度介于 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)和黑索今(RDX)之间,熔点为 82 °C^[10],因此在炸药领域^[11]引起了广泛关注。国内外研究者在 MTNI 的合成方面做了大量工作。2001 年, Jin Rai

Cho 等^[10]以咪唑为原料采用硝化、重排、再硝化、最后甲基化的方法首次合成 MTNI 并在乙醇溶剂中培养了 MTNI 的单晶。2006 年, H. S. Jadhav 等^[12]以咪唑为原料,采用碘代-硝化法合成 MTNI。对于炸药而言,球形化晶体比其他形状如针状、棒状、片状、棱柱状晶体具有更好的性能,具体表现为堆积密度高、感度低及具有较好的加工性能^[13]。因此含能材料球形化研究是炸药研究者关注的课题。但长期以来炸药研究者的焦点均在 MTNI 的合成上,关于 MTNI 晶形和模拟预测方面的研究还未见报道。为此,本课题组培养了 MTNI 在不同溶剂中的单晶,同时利用 Materials Studio^[14]软件模拟 MTNI 的结晶习性,从理论上预测了 MTNI 在真空和不同溶剂中的晶体形貌,为 MTNI 晶体形貌控制技术提供了一定的理论支持。

2 计算条件与模拟

从剑桥大学数据库(CSD)获得 MTNI 的单晶胞结构。以单晶胞作为优化晶体的初始结构,采用分子模拟软件 MS 构建 MTNI 的单晶胞结构,应用 Discover 模块中的 compass^[15]力场作为晶胞的初始力场,选择 Smart Minimizer 方法进行晶胞构型优化,采用 Morphology 模块中的 BFDH^[16-19]法、Equilibrium Morphology^[20]法、Growth Morphology^[21]法预测真空下 MTNI 的晶体形貌。范德华力采用 Atom Based 方法处理,静电相互作用由 Ewald 求和方法来计算。

收稿日期: 2014-07-08; 修回日期: 2014-08-17

基金项目: 国家自然科学基金(11447219)

作者简介: 冯璐璐(1988-),女,硕士,主要从事含能材料及精细化学品的合成研究。e-mail: fenglulu728@sina.com

通信联系人: 王建龙(1969-),男,博士,主要从事含能材料及其应用的研究。e-mail: wangjianlong@nuc.edu.cn

采用 compass、pvff、cvff 三个力场来优化 MTNI 的晶胞结构, 优化后的晶胞参数值与实验值^[10] 的比较见表 1。由表 1 可知, pcff 力场优化的晶胞参数偏差较大, 其中最大的偏差达到了 10.00%; 虽然 cvff 力场优化结果的偏差较小, 但在参数 *c* 上偏差超过了

5%; compass 力场优化的晶胞参数偏差都很小, 最大偏差为 1.86%。综合三个力场下 MTNI 晶胞参数优化结果, 选择 compass 力场作为研究 MTNI 晶体形貌的最优力场。在 compass 力场下优化后的 MTNI 晶体结构如图 1 所示。

表 1 优化的 MTNI 晶胞参数值与实验值比较

Table 1 Comparison of the optimized values of MTNI unit cell parameter with the experimental ones

force field	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	α /(°)	β /(°)	γ /(°)
exp ^[10]	8.618299	17.711899	10.68730	90	90	90
compass	8.629376(0.13%)	17.742740(0.17%)	10.88670(1.86%)	90	90	90
pcff	8.373490(2.84%)	19.482980(10.00%)	10.01578(6.28%)	90	90	90
cvff	8.379790(2.77%)	17.934060(1.25%)	10.06510(5.80%)	90	90	90

Note: The data in the brackets represents the deviation of MTNI unit cell parameter between the optimized and experiment values.

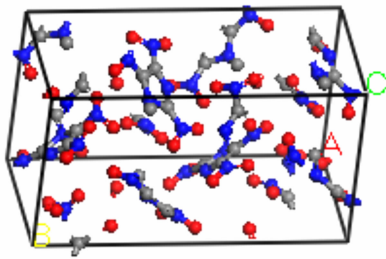


图 1 优化后的 MTNI 晶体结构

Fig.1 The crystal structure of MTNI after optimization

3 结晶实验

分别称量 6 份 MTNI, 每份 2 g, 放入 50 mL 锥形瓶中, 量取 10 mL 的乙醇、丙酮、乙醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺、甲醇倒入锥形瓶中, 搅拌, 溶解, 配制成为饱和溶液(必要时再加溶质)。锥形瓶瓶口用塑料膜密封, 留小孔, 置于暗处, 令溶剂缓慢挥发。将析出的晶体用蒸馏水洗涤, 用高倍光学显微镜观察形貌。

4 结果与讨论

4.1 MTNI 晶体的主要晶面族预测

4.1.1 BFDH

BFDH(Bravais-Friede l Donnay-Harker) 法则利用晶胞参数、对称性等信息, 根据晶面间的距离对生长晶面进行评估, 达到预测晶体生长形貌的目的。当忽略晶体中分子和原子间的键和性质及生长时物理化学条件影响时, 晶体的生长形态符合 BFDH 法则, 故可

以采用此法则对晶体形貌进行粗略的预测。理论上, 生长速度快导致晶面减小甚至消失的晶面, 实际中晶面却很大。MTNI 晶体在真空中的生长形态如图 2 所示, 该晶体的主要晶面族和面积如表 2 所示。

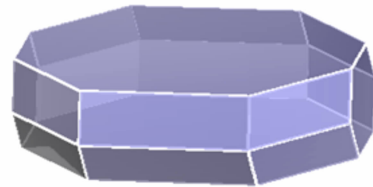


图 2 BFDH 法预测 MTNI 的晶体形貌

Fig.2 The crystal morphology of MTNI predicted by BFDH model

表 2 BFDH 法预测 MTNI 在真空状态下的主要晶面族

Table 2 The main planes of MTNI predicted by BFDH model

hkl	multiplicity ¹⁾	d_{hkl} ²⁾	distance/Å	total facet area/%
(010)	2	17.93	5.58	54.23
(110)	4	7.59	13.17	16.92
(111)	4	6.06	16.50	10.59
(002)	1	5.03	19.87	3.83

Note: 1) the number of a certain crystal face (hkl) of a grown crystal; 2) lattice-plane spacing.

由图 2 可知, 晶体长宽比为 3.76, 形态为短块状, 相似球形度为 1.3, 由(010)、(110)、(111)和(002)晶面及其对称面组成的, 其中(010)与中心距离最小, 晶面占比例最大, 约为总面积的 54.23%, 是生长最慢的面。(002)与中心距离最大, 晶面积占有比例最小, 约为 3.83%, 是快生长面。由以上数据可知(010)和

(110)在晶体生长过程中发挥着重要作用,但这些晶面的生长速率相差很大,因此得到的晶形为短片状。

4.1.2 Growth Morphology

用 Growth Morphology 法预测的晶体形态如图 3 所示,晶体的长宽比为 5.61,形态为薄片状,相似球形度为 1.46。该方法模拟出来的 MTNI 在真空状态下的主要晶面族(如表 3 所示),由(010)、(110)、(111)和(012)晶面及其对称面组成。晶体中多重度为 2 的(010)面的表面积所占比例最大,约为总面积的 68.20%,多重度为 4 的(110)面,约为总面积的 11.91%。Growth Morphology 法考虑了表面附着能的影响,其中(010)和(110)的表面附着能分别为 $-14.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-57.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

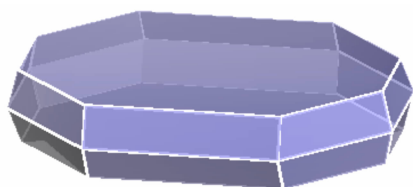


图 3 Growth morphology 法预测 MTNI 的晶体形貌

Fig. 3 The crystal morphology of MTNI predicted by growth morphology model

表 3 Growth morphology 法预测 MTNI 在真空状态下的主要晶面族

Table 3 The main crystal planes of MTNI predicted by growth morphology model

hkl	multiplicity	d_{hkl}	E_{att} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	distance / Å	total facet area/%
(010)	2	17.93	-14.68	14.68	68.20
(110)	4	7.59	-57.21	57.21	11.91
(111)	4	6.06	-74.42	74.42	7.83
(012)	2	4.85	-96.12	96.12	2.11

Note: E_{att} is the release of the bond energy when a structure unit is combine with crystal face in the process of crystallization.

4.1.3 Equilibrium Morphology

用 Equilibrium Morphology 法预测的晶体形态如图 4 所示,晶体的长宽比为 1.59,晶面增多,相似球形度为 1.06。该方法模拟出来的 MTNI 在真空状态下的主要晶面族如表 4 所示,各晶面所占面积差别较小,且各个面与中心的距离十分大。

用 Morphology 中的三种方法得到各个晶面的参数,可以得出以下结论:(010)、(110)、(111)和(012)等晶面对晶体的生长具有重要影响,晶面结构

图如图 5 所示。由图 5 可知,除(010)面外,其他晶面都有垂直的硝基显露,只是基团数量不同。(012)晶面上有 8 个垂直的硝基和 2 个氧原子,非常有利于与周围溶剂分子形成氢键;(110)和(111)晶面均有 1 个

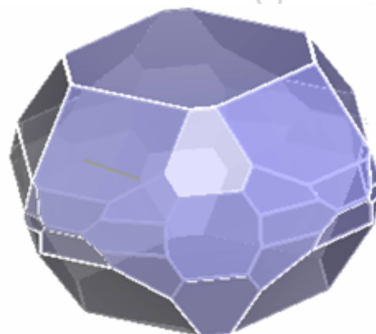


图 4 Equilibrium morphology 法预测 MTNI 的晶体形貌

Fig. 4 The crystal morphology of MTNI predicted by equilibrium morphology model

表 4 Equilibrium morphology 法预测 MTNI 在真空状态下的主要晶面族

Table 4 The main crystal planes of MTNI predicted by equilibrium morphology model

hkl	multiplicity	d_{hkl}	E_{surf} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	distance / Å	total facet area/%
(010)	2	17.93	0.12226306	85.26	31.11
(110)	4	7.59	0.16991246	143.91	4.35
(111)	4	6.06	0.17351515	143.88	3.33
(121)	4	5.23	0.15981848	132.01	14.80
(012)	2	4.84	0.17285750	146.57	4.23
(022)	2	4.39	0.16606112	143.84	3.25
(200)	2	4.19	0.16647341	141.91	4.87
(211)	4	3.78	0.17167036	148.05	1.54

Note: E_{surf} is the energy between both side of the surface atom when their bond is breaking.

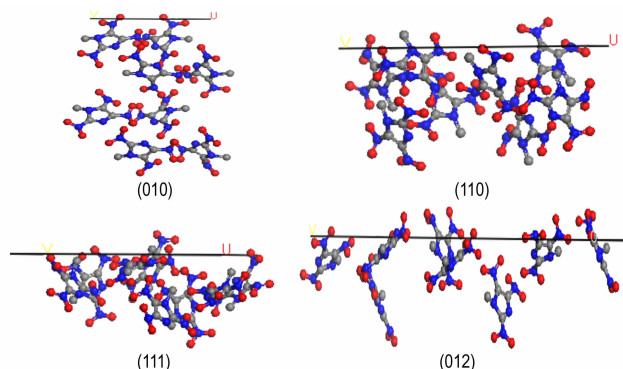


图 5 MTNI 主要晶面上的分子排列

Fig. 5 Molecular arrangement on main crystal faces of MTNI

垂直的硝基、1 个甲基及三个氧原子,两者均可以形成部分氢键;(010)晶面上仅有 2 个裸露的氧原子。由此可以预测在极性质子溶剂中,(012)晶面溶剂分子会发生十分强的氢键相互作用,生长速率大大下降而成为形态上重要的晶面;其次是(110)和(111),由于溶剂分子的相互作用导致生长速率降低,最终成为显露面;对于弱极性面(010)而言,与溶剂分子的作用力非常弱,生长速率增大,晶面生长较快,在生长过程中逐渐变小甚至消失。在弱极性溶剂中,刚好相反,晶面(010)由于受到抑制作用而成为显露的面,其余三个面将变小甚至消失。

4.2 MTNI 晶体在溶剂中的形貌预测

分别构建晶体层和溶剂层,组成界面层模型,最终预测晶体在不同溶剂中的生长形貌。界面层模型是考虑溶剂层与同一晶体主要晶面间的相互作用能,利用分子力学、分子动力学的方法计算溶剂层和晶体层的相互作用能。该模型的优点是不仅考虑了溶剂分子-晶面分子相互作用能,还考虑了溶剂分子之间的作用能,比真空中的模型预测更接近实际情况。因此,研究了乙醇、丙酮、乙醚、乙酸乙酯、二氯甲烷等溶剂对 MTNI 晶体形貌的影响。

4.2.1 界面层建立

以真空条件下预测的 MTNI 晶体的主要晶面族为基础,将(010)、(110)、(111)和(012)分别扩展为 $3 \times 2 \times 2$ 的超晶面。在超晶面上加 50 \AA 的真空层厚度,从而建立晶体层盒子。利用 MS 软件中 sketch 绘制溶剂分子结构图,然后用 Discover 模块下的 Minimizer (maximum iterations 设置为 200000) 进行优化,利用 Modules 模块中 Amorphous Cell 对溶剂进行限定,同时添加 200 个溶剂分子,建立溶剂层盒子。最后将晶体层盒子和溶剂层盒子叠加在一块,即得到模拟盒子,双层结构建立完毕,界面层模型模拟过程见图 6。

4.2.2 动力学模拟

将模拟盒子进行优化,然后将溶质分子进行约束,

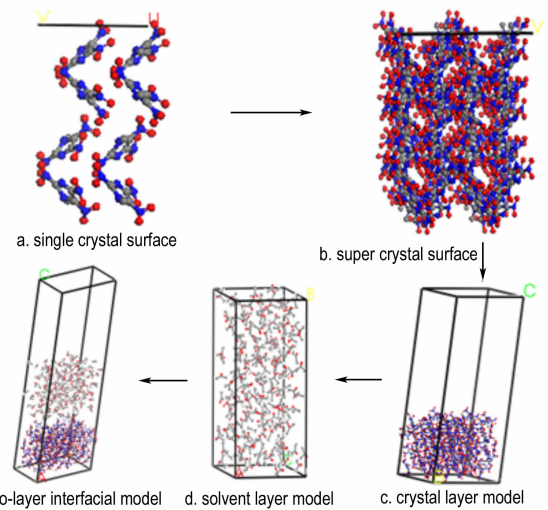


图 6 界面层模型建模过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the modeling process of interfacial layer model

利用分子力学和分子动力学寻找能量最低构象。动力学模拟条件为: Ensemble 为 NVT, 温度为 298 K, 时间步长为 1 fs, 动力学步长为 300000 fs, 平衡段为 2000000 fs, 数据采集段为 2000000 fs。

4.2.3 溶剂分子在不同晶面附着能的计算

溶剂分子作用下晶面的修正附着能公式^[22-24]计算: $E_{\text{int}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{surf}} - E_{\text{solv}}$,

$$E_{\text{att}}^s = E_{\text{att}} - E_{\text{int}} \frac{A_{\text{acc}}}{2A_{\text{surf}}}$$

式中, E_{int} 为溶剂分子与超晶面的相互作用能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{tot} 为超晶面与溶剂层的相互作用能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{surf} 为超晶面的能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{solv} 为溶剂层的能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{att}^s 为有溶剂作用时晶面的附着能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{att} 为无溶剂作用时晶面的附着能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A_{acc} 为溶剂可接触到的单元晶胞的表面面积, nm^2 ; A_{surf} 为晶面周期超结构的表面面积, nm^2 。最终得到 MTNI 在不同溶剂中的相互作用能及修正后的附着能,见表 5 ~ 表 11。

表 5 MTNI 在乙醇中的相互作用能及修正后的附着能

Table 5 The interaction energy of MTNI in ethanol and the revised attachment

hkl	E_{tot} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	E_{surf} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	E_{solv} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	E_{int} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A_{acc} / nm^2	A_{surf} / nm^2	E_{att} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	E_{att}^s / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(010)	8654.43	7527.83	1186.48	-1246.36	227.19	84.34	-21.01	1657.62
(110)	8833.33	7796.05	1248.52	-1459.76	651.34	199.24	-67.77	2318.29
(111)	11484.96	10344.30	1340.11	-1539.52	701.64	249.56	-89.07	2075.07
(112)	9101.73	8005.59	1340.49	-1584.84	961.90	312.18	-115.99	2325.68

表 6 MTNI 在丙酮中的相互作用能及修正后的附着能

Table 6 The interaction energy of MTNI in acetone and the revised attachment

hkl	E_{tot}	E_{surf}	E_{solv}	E_{int}	A_{acc}	A_{surf}	E_{att}	$E_{\text{att}}^{\text{s}}$
(010)	4050.55	7523.78	-3257.36	3041.49	227.19	84.34	-21.01	-4117.34
(110)	4401.51	7780.77	-3110.74	2842.22	651.34	199.24	-67.77	-4713.52
(111)	4414.87	7729.80	-3084.77	2854.61	701.64	249.56	-89.07	-4101.90
(112)	4487.63	7955.11	-3147.91	2828.34	961.90	312.18	-115.99	-4473.43

表 7 MTNI 在乙醚中的相互作用能及修正后的附着能

Table 7 The interaction energy of MTNI in diethyl ether and the revised attachment

hkl	E_{tot}	E_{surf}	E_{solv}	E_{int}	A_{acc}	A_{surf}	E_{att}	$E_{\text{att}}^{\text{s}}$
(010)	8432.43	7426.95	1145.43	-1285.38	227.19	84.34	-21.01	1710.16
(110)	8854.98	7631.63	1364.93	-1506.51	651.34	199.24	-67.77	2394.69
(111)	9695.93	8554.67	1097.13	-1053.02	701.64	249.56	-89.07	1391.20
(112)	9002.73	7920.27	1354.16	-1625.86	961.90	312.18	-115.99	2388.86

表 8 MTNI 在乙酸乙酯中的相互作用能及修正后的附着能

Table 8 The interaction energy of MTNI in ethyl acetate and the revised attachment

hkl	E_{tot}	E_{surf}	E_{solv}	E_{int}	A_{acc}	A_{surf}	E_{att}	$E_{\text{att}}^{\text{s}}$
(010)	8578.46	7512.48	1133.16	-1200.34	227.19	84.34	-21.01	1595.63
(110)	8929.03	7795.52	1337.10	-1540.69	651.34	199.24	-67.77	2450.57
(111)	11467.62	10344.10	1324.49	-1525.47	701.64	249.56	-89.07	2055.33
(112)	9111.27	8048.55	1368.72	-1674.72	961.90	312.18	-115.99	2464.14

表 9 MTNI 在二氯甲烷中的相互作用能及修正后的附着能

Table 9 The interaction energy of MTNI in dichloromethane and the revised attachment

hkl	E_{tot}	E_{surf}	E_{solv}	E_{int}	A_{acc}	A_{surf}	E_{att}	$E_{\text{att}}^{\text{s}}$
(010)	8581.31	7527.87	1132.18	-1210.92	227.19	84.34	-21.01	1609.88
(110)	8930.55	7734.19	1285.54	-1374.72	651.34	199.24	-67.77	2179.30
(111)	11443.43	10291.37	1296.20	-1440.34	701.64	249.56	-89.07	1935.67
(112)	9316.28	8210.62	1429.13	-1752.60	961.90	312.18	-115.99	2584.13

表 10 MTNI 在 DMF 中的相互作用能及修正后的附着能

Table 10 The interaction energy of MTNI in DMF and the revised attachment

hkl	E_{tot}	E_{surf}	E_{solv}	E_{int}	A_{acc}	A_{surf}	E_{att}	$E_{\text{att}}^{\text{s}}$
(010)	8601.98	7532.63	1021.22	-973.09	227.19	84.34	-21.01	1289.55
(110)	8842.65	7698.37	1286.59	-1428.90	651.34	199.24	-67.77	2267.85
(111)	11481.27	10343.84	3281.48	-5425.53	701.64	249.56	-89.07	7537.78
(112)	9094.45	8005.69	1301.22	-1513.68	961.90	312.18	-115.99	2216.03

表 11 MTNI 在甲醇中的相互作用能及修正后的附着能

Table 11 The interaction energy of MTNI in methanol and the revised attachment

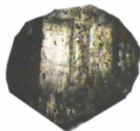
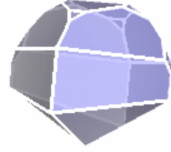




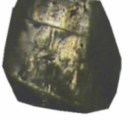
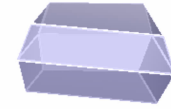
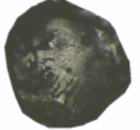

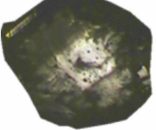
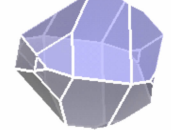
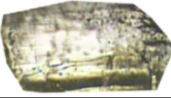

hkl	E_{tot}	E_{surf}	E_{solv}	E_{int}	A_{acc}	A_{surf}	E_{att}	$E_{\text{att}}^{\text{s}}$
(010)	7982.83	7569.91	1127.13	-1841.34	227.19	84.34	-21.01	2458.93
(110)	8917.42	7817.82	1341.16	-1582.72	651.34	199.24	-67.77	2519.27
(111)	11534.67	10338.5	1388.55	-1580.94	701.64	249.56	-89.07	2133.32
(112)	9073.09	8005.58	1307.87	-1548.23	961.90	312.18	-115.99	2269.29

Note: E_{tot} is the total energy of the crystal surface and the solvent layer; E_{surf} is the energy of the crystal surface without the solvent layer; E_{solv} is the energy of the solvent layer without the crystal surface; E_{int} is the interaction energy between the solvent layer and the crystal surface; A_{acc} is the accessible solvent surface area of the crystal face in unit cell; A_{surf} is the surface area of the simulated model in the (h k l) direction; E_{att} is attachment energy; $E_{\text{att}}^{\text{s}}$ is solvent-effected attachment energy; All energies in these tables are in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, area in \AA^2 , unless otherwise stated.

根据修正后的附着能,用 AE 模型^[18]计算得到 MTNI 在不同溶剂中的晶习,见表 12。乙醇分子作用后,预测晶体的长宽比为 2.19,相对球形度为 1.12;丙酮作用后,预测晶体的长宽比为 2.78,相对球形度为 1.14;乙醚分子作用后,预测晶体的长宽比为 8.32,相对球形度为 1.34;乙酸乙酯分子作用后,预测晶体的长宽比,2.95,相对球形度为 1.23;二氯甲烷分子作用后,预测晶体的长宽比为几乎 0.12,相对球形度为 1.11;DMF 分子作用后,预测晶体的长宽比为几乎 0.13,相对球形度为 1.12;甲醇分子作用后,预测晶体的长宽比为几乎 12.54,相对球形度为 1.92。由表 12 可以看出由动力学模拟得到的晶体形貌与结晶实验得到的结果能够吻合。

表 12 实验所得晶习与软件模拟所得晶习的对比

Table 12 Comparison of the crystal morphologies obtained by experiment and simulation software

solvent	crystal morphology of experiments	crystal morphology of simulation software
ethanol		
acetone		
aether		
ethyl acetate		
dichloromethane		
dimethyl formamide		
methanol		

5 结论

(1) 采用了三种方法计算了 MTNI 的晶形,得到

主要晶面族。BFDH 法忽略外界物理化学条件的影响,计算晶形为短块状;Growth Morphology 法主要得到各个晶面的附着能,得到的晶体为薄片状;Equilibrium Morphology 法考虑能量特性的影响,主要得到各个晶面的表面能,计算晶形接近球状。

(2) 在 MTNI 的各个生长晶面中,选择(010)、(110)、(111)和(012)作为主要晶面,即晶形控制剂的作用面。(012)晶面是强极性面,(110)和(111)面为极性面,(010)面为弱极性面。在强极性溶剂中,(012)、(110)和(111)面生长受阻,成为显露面,而(010)面会逐渐变小,甚至消失。在弱极性溶剂中,晶面生长情况刚好相反。由于极性晶面上有许多裸露的 N 原子和 O 原子,可以选择官能团中含有同样原子的晶形控制剂,达到控制晶体形貌的目的。

(3) 经过 MS 软件模拟得到 MTNI 在不同溶剂中的晶体形貌与实验所得晶体形貌刚好吻合,当乙醇、二氯甲烷、DMF 作用后,晶习的相对球形度分别为 1.12、1.11、1.12,说明 MTNI 在上述三种溶剂中可以得到类球状晶体,此次模拟为结晶过程溶剂筛选提供了理论基础。

参考文献:

- [1] 王静康. 化学工程手册: 结晶[M]. 第 2 版, 北京: 化学工业出版社, 1996: 5-27.
- [2] 王皖燕. 晶体学和晶体材料研究的进展[J]. 科技导报, 2002 (3): 26-28.
WANG Wan-yan. Progress in the research of crystal[J]. *Science and Technology Review*, 2002(3): 26-28.
- [3] Horst J H, Geertman R M, Rosmalen G M. The effect of solvent on crystal morphology[J]. *Cryst Growth*, 2001, 230: 278.
- [4] Li C L, Choi P. Molecular dynamics study on the effect of solvent adsorption on the morphology of glycothermally produced α -Al₂O₃ particles[J]. *Phys Chem C*, 2008, 112: 10142-10152.
- [5] Kashehiev D. Nucleation: basic theory with applications[M]. Butterworths-Heinemann, Oxford, England, 2000.
- [6] Lahav M, Leiserowitz L. The effect of solvent on crystal growth and morphology[J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56 (7): 2245-2253.
- [7] 陈刚, 王风云. RDX 晶体形貌的分子模拟与预测[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 583-587.
CHEN Gang, WANG Feng-yun. Molecular modeling and prediction of RDX crystal morphology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 583-587.
- [8] 段晓惠, 卫春雪, 裴重华, 等. HMX 晶体形貌预测[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 655-658.
DUAN Xiao-hui, WEI Chun-xue, PEI Chong-hua, et al. Prediction of crystal morphology of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 655-658.
- [9] 陈建新, 王静康, 尹秋响, 等. 氯化可的晶体形貌预测[J]. 天津大学学报, 2006(9): 3-6.
CHEN Jian-xin, WANG Jing-kang, YI Qiu-xiang, et al. Crystal

- morphology prediction of hydrocortisone [J]. *Journal of Tianjin University*, 2006(9): 3-6.
- [10] Cho J R, Kim K J, Cho S G, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI) [J]. *J Heterocyclic Chem*, 2001, 38: 141-147.
- [11] 曹端林,李雅津,杜耀,等. 熔铸炸药载体的研究评述[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 157-165.
CAO Duan-lin, LI Ya-jin, DU Yao, et al. Review on carriers for melt-cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 157-165.
- [12] Jadhav H S, Talawar M B, Sivabalan R, et al. Synthesis, characterization and thermolysis studies on new derivatives of 2,4,5-trinitroimidazoles: Potential insensitive high energy materials [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 143: 192-197.
- [13] 徐瑞娟,康彬,黄辉,等. 球形化 HMX 晶体颗粒的品质与性能 [J]. 含能材料, 2008, 16(2): 149-154.
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Crystal quality and properties of spherical HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 149-154.
- [14] Material Studio 4. 2 [CP]. Discover/Accelrys Software Inc. San Diego, California, USA, 2007.
- [15] Sun H, Rigby D. Compass: An ab initio forcefield optimized for condensed-phase applications overview with details on the alkane and benzene compounds [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 7336.
- [16] Bravais A. Etudes Crystallographiques [M]. Paris, Gauthier-Villars, 1886: 372-480.
- [17] Friedel M G. Etudes surlaloide bravais [J]. *Bull Soc Fr Mineral*, 1907, 30: 326-454.
- [18] Donnay J D H, Harker D. A new law of crystal morphology extending the law of bravais [J]. *American Mineralogist*, 1937, 22(5): 446-466.
- [19] Hartman P, Bennema P. The attachment energy as a habit controlling factor (I) theoretical considerations [J]. *Crystal Growth*, 1980, 49(1): 144-155.
- [20] Hartman P, Bennema P. The attachment energy as a habit controlling factor [J]. *J Cryst Growth*, 1980, 49(1): 145-156.
- [21] Sun H, Rigby D. Compass: An ab initio forcefield optimized for condensed-phase applications-overview with details on the alkane and benzene compounds [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 7338.
- [22] 王浦海,刘宇,丁逸梅,等. 吉美拉西多晶型的制备及鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(1): 42-47.
WANG Pu-hai, LIU Yu, DING Yi-mei, et al. Preparation and identification of gimeracil polymorphs [J]. *Chinese Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, 18(1): 42-47.
- [23] 张克从. 近代晶体学基础(上册) [M]. 北京: 科学出版社, 1987: 256.
- [24] 任国宾,王靖康. A 晶型盐酸帕罗西汀晶体结构预测 [J]. 现代化工, 2007, 27(2): 45-46.
REN Guo-bin, WANG Jing-kang. Crystal structure prediction of paroxetine hydrochloride anhydrate from A [J]. *Modern Chemical Industry*, 2007, 27(2): 45-46.

Prediction of Crystal Morphology of MTNI

FENG Lu-lu, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, CHEN Li-zhen, CHEN Fang, ZHANG Nan, LIU Pei-hong

(Chemical Industry and Environment Institute North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: To understand the crystal structure and crystal growth process of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI), the crystal morphology of MTNI in vacuum was predicted using the BFDH (Bravais-Friede I Donnay-Harker), growth morphology, and equilibrium morphology methods in molecular simulation software Materials Studio (MS) and important growth crystal planes in morphology were obtained. The analyses show that the (012) crystal plane is of a strong polarity, the (110) and (111) planes are of polarity and the (010) crystal plane is of a weak polarity. The growth of the (012), (110) and (111) crystal planes is inhibited in strong polarity solvents, the planes become appearance face, whereas the (010) crystal plane will gradually become smaller or even disappear. In weak polarity solvents, the growth situation of crystal plane is just the opposite. The predicted crystal morphology of MTNI in seven solvents, such as ethanol, acetone, ether, ethyl acetate, dichloromethane, dimethyl formamide (DMF) and methanol is in agreement with the crystal morphology obtained by experiment. After interreaction of MTNI with ethanol, dichloromethane and DMF, the crystal morphology of MTNI is spherical and the relative spherical degree is 1.12, 1.11 and 1.12, respectively.

Key words: 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI); crystal morphology; BFDH model; surface structure; simulation; attachment energy

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.008