

文章编号: 1006-9941(2018)06-0471-06

FOX-7 在 H₂O/DMF 溶剂中的结晶形貌预测刘宁^{1,2,3}, 周诚¹, 武宗凯¹, 舒远杰^{1,2}, 王伯周^{1,2}, 赵强莉³, 王文亮³

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065; 3. 陕西师范大学化学化工学院, 陕西 西安 710119)

摘要: 为了准确理解溶剂和温度对含能材料结晶形貌的影响, 采用分子动力学方法模拟研究了 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7) 在水/二甲基甲酰胺 (DMF) 中的结晶形貌。构建了溶剂-晶面的界面吸附模型, 使用修正附着能 (MAE) 模拟方法, 计算溶剂-晶面之间的相互作用能, 修正各晶面真空附着能并获得 FOX-7 在不同比例溶剂、不同温度条件下的晶习, 分析了溶剂分子和 FOX-7 晶面之间的分子间作用力。结果表明: 在真空条件下决定 FOX-7 晶习的六个重要晶面为 (0 1 1), (1 0 -1), (1 0 1), (1 1 -1), (0 0 2) 和 (1 1 0) 面; FOX-7 在 H₂O/DMF 溶液条件下的晶习随温度条件变化有明显差异, 当温度为 298 K 时在不同比例溶剂中的晶习均为块状, 预测形貌与文献实验结果吻合较好。

关键词: 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7); 结晶形貌; 分子动力学; 修正附着能; 溶剂

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.002

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7) 是一种新型不敏感含能材料, 具有密度大、感度低、能量高等优点, 在不敏感武器装备中有广阔的应用前景, 受到各国研究人员的广泛关注^[1-4]。对于含能材料而言, 其结晶形貌对安全性能和配方装填方式有着重要的影响^[5]。因此, 深入研究 FOX-7 的结晶机制和形貌控制技术, 对于 FOX-7 的工程化制备有重要价值。

分子动力学方法可以模拟溶剂分子对特定晶面的吸附作用, 从分子层面对目标化合物的结晶过程和形貌实现高效、准确的分析和预测, 已广泛用于炸药分子在溶剂中结晶形貌的模拟, 如环四亚甲基四硝胺 (HMX)、环三亚甲基三硝胺 (RDX)、3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃 (DNTF) 及 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO) 等^[6-10]。任晓婷等^[11]模拟了 FOX-7 在 DMF 和 DMF/丙酮溶液中的晶体形貌, 结果显示 DMF/丙酮溶液中 FOX-7 的生长晶形规则, 长径比小。赵强莉等^[12]预测了 FOX-7 在多种溶剂中的晶体形貌, 分析了溶剂分子对 FOX-7 晶体生长的影响情

况。本课题组采用修正的 DREIDING 力场对 FOX-7 的晶体形貌进行了模拟分析^[13]。但上述工作仅研究了溶剂种类对 FOX-7 晶习的影响, 而忽略了结晶温度对其晶习的影响, 模拟准确性有待进一步提升。

本工作用分子动力学 (MD) 方法模拟了 FOX-7 的真空晶体形貌, 确定形态学重要生长面和附着能。进而通过构建溶剂-晶面模型, 使用修正附着能 (MAE) 模拟方法, 计算 FOX-7 主要晶面与溶剂分子的相互作用能。预测了 FOX-7 在不同温度下、不同比例的 H₂O/DMF 溶剂中的结晶形貌, 并与文献实验结果比较验证了预测的准确性。预测结果可为 FOX-7 的制备和工艺放大提供参考。

2 计算理论及计算方法

2.1 计算理论

附着能 (AE) 模型由 Hartman 和 Bennema 在基于周期性键链 (PBC) 理论^[14-15]的基础上提出。根据该理论, 晶体表面成键所需时间与键合能成反比, 晶面生长速度与键合能成正比, 晶体生长最快的方向即为化学键最强的方向。AE 模型在此基础上定义晶片能 E_{slice} 为生长出一层厚度为 d_{hkl} 的晶片释放出的能量, 附着能 E_{att} 为晶片附着在晶习表面 (hkl) 所释放出的能量, 两者之和即为晶体的晶格能 $E_{\text{latt}}^{[16]}$ 。

$$E_{\text{latt}} = E_{\text{att}} + E_{\text{slice}} \quad (1)$$

收稿日期: 2017-08-19; 修回日期: 2017-10-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21373157, 21473108)

作者简介: 刘宁 (1984-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料设计和制备研究。e-mail: flackliu@sina.com

通常情况下晶体由溶剂中生长得到, 如果晶面和溶剂间的吸附作用力较强, 溶剂分子在晶体界面会形成溶液表面层状结构。而晶面的生长需要吸附的溶剂分子离开晶面, 该去溶剂化过程需要耗费能量。不同晶面移除溶剂层所消耗能量不同, 其附着能变化也不同, 最终导致其在不同溶剂中的形貌发生变化。定义 E_{int} 为溶剂层与晶面间的相互作用能, E_{tot} 为溶剂层与晶面的总能量, E_{surf} 和 E_{solv} 分别为晶面层和溶剂层的能量, 则:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{surf}} - E_{\text{solv}} \quad (2)$$

为了描述溶剂效应的影响, 对真空附着能 E_{att} 引入修正项 E_s 。 E_s 代表溶剂与晶习表面 (hkl) 之间的结合能, 由式(3)计算得出, 其中 A_{acc} 为单晶胞晶面中的溶剂可接触面积, A_{box} 为模型 (hkl) 面上的总晶面面积。最终经溶剂效应修正过的附着能 (E'_{att}) 由式(4)计算得出。

$$E_s = E_{\text{int}} \times \frac{A_{\text{acc}}}{A_{\text{box}}} \quad (3)$$

$$E'_{\text{att}} = E_{\text{att}} - E_s \quad (4)$$

2.2 计算方法

使用 Materials Studio 5.5 软件^[17], 根据 FOX-7 的单晶衍射数据^[18] 构建晶胞。FOX-7 属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 90.61^\circ$, $a = 0.694 \text{ nm}$, $b = 0.664 \text{ nm}$, $c = 1.134 \text{ nm}$, 每个原胞中含有 4 个 FOX-7 分子。FOX-7 的分子和晶胞结构如图 1 所示。FOX-7 晶胞经几何优化后, 在真空条件下使用 AE 模型模拟其晶体形貌, 获得形态学重要晶面 (hkl)。为保持计算体系的一致性并提高运算速度, 进一步将原胞扩建为 $3 \times 3 \times 3$ 的超晶胞并去掉周期性结构进行计算, 沿 (011) 、 $(10-1)$ 、 (101) 、 $(11-1)$ 、 (002) 和 (110) 六个主要晶面进行切割。选择三种不同比例的 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 混合溶液作为溶剂体系, H_2O 与 DMF 质量比分别为 3:1, 1:1 和 1:3, 依次定义为溶剂 I、溶剂 II 和溶剂 III。溶剂层由 Amorphous Cell 模块构建, 包含 200 个溶剂分子, 溶剂层盒子的长和宽与对应晶面的数值相符合。溶剂层经几何优化后, 在 298 K 下进行 500 ps 的 NVT 系综 MD 模拟使之达到平衡状态。将晶面层沿 $a/b/c$ 方向固定作为双层结构模型的下层, 溶剂层作为双层结构模型的上层, 建模得到相应的动力学界面作用计算模型。为消除片层之间的相互作用, 在溶剂层上加一较厚的真空层 (3 nm)。对该初始双层模型进行结构优化, 然后在 NVT 系综下 (温度 298 K, 控温 Andersen thermostat) 进行分子动力学模拟, 时间为 1000 ps, 步长为 1.0 fs,

以期达到平衡。待体系达到平衡之后, 继续进行动力学模拟过程, 时间设为 500 ps, 步长为 1.0 fs, 且每 100 个时间步长进行数据收集。对于势能的计算, 分别用 Atom based 和 Ewald 方法计算范德华和静电作用, 截断半径 1.25 nm。最终取动力学轨迹中最后 500 帧计算体系的吸附能。晶面上溶剂的可及面积通过 Connolly 表面模型确定。

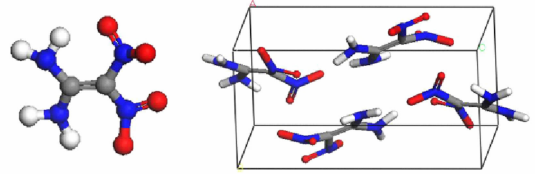


图 1 FOX-7 的分子和晶胞结构图

Fig. 1 The molecular and unit cell structure of FOX-7

3 结果与讨论

3.1 力场的选择

COMPASS 力场是一类基于从头计算 (ab initio) 的力场^[19]。该力场不但能够模拟孤立分子的结构、振动频率、热力学性质等, 重要的是它能够模拟出更准确的凝聚态的结构与性质。首先通过结构优化及晶格能的计算验证该力场对 FOX-7 晶体的适用性。根据 FOX-7 晶体 (α 型) 的单晶衍射实验数据建立 $3 \times 3 \times 3$ 的超晶胞并对晶胞结构进行优化 (COMPASS 力场, Smart algorithm), 优化后的晶胞参数如表 1 所示。可以看出, 优化所得晶胞参数与实验值基本吻合, 相对偏差除参数 a 以外不超过 5%。此外, 在 COMPASS 力场下计算 FOX-7 的晶格能为 $-107.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而实验测得 FOX-7 晶体升华热为 $108.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所得晶格能为 $-113.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[20], 与理论值十分接近。因此可认为 COMPASS 力场和 $3 \times 3 \times 3$ 超晶胞模型具有较好的适用性。

表 1 FOX-7 优化后的晶胞参数与实验值的比较

Table 1 The comparison of the experimental and optimized lattice parameters of FOX-7

parameter	calculated	experimental	relative error /%
a/nm	0.650	0.694	-6.33
b/nm	0.694	0.664	4.49
c/nm	1.104	1.134	-2.65
$\alpha/(\circ)$	90.00	90.00	0
$\beta/(\circ)$	92.24	90.61	1.80
$\gamma/(\circ)$	90.00	90.00	0
$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.975	1.883	4.89

3.2 FOX-7 在真空中的晶体形貌

图 2 所示为使用 AE 模型计算获得的 FOX-7 在真空条件下的晶体形貌,其重要生长面及参数列于表 2。结果可知,FOX-7 的真空晶习为纺锤形,长径比为 1.541,其形态学重要生长面为(0 1 1),(1 0 -1),(1 0 1),(1 1 -1),(0 0 2)和(1 1 0)面。其中多重度为 4 的(0 1 1)面拥有最大的晶面面积(44.60%),相应的附着能为 $-111.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,包括范德华力($-102.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和氢键作用($-9.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。因此(0 1 1)面为影响 FOX-7 晶体形态最重要的晶面。而(0 0 2)和(1 1 0)面占总面积比例分别仅为 5.43%和 3.45%,趋于消失。

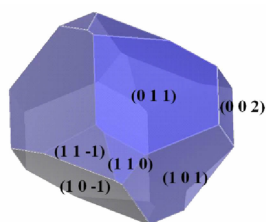


图 2 真空中 FOX-7 的晶习预测图

Fig. 2 The predicted morphology of FOX-7 in vacuum

表 2 真空中 FOX-7 重要晶面及参数

Table 2 The crystal habit parameters of FOX-7 crystal in vacuum

(h k l)	multiplicity	d_{hkl} /nm	E_{att} /kJ · mol ⁻¹	R_{hkl}	total facet area/%
(0 1 1)	4	0.573	-111.64	26.58	44.60
(1 0 -1)	2	0.595	-114.20	27.19	20.87
(1 0 1)	2	0.589	-132.13	31.46	17.62
(1 1 -1)	4	0.443	-133.22	31.72	8.03
(0 0 2)	2	0.567	-157.88	37.59	5.43
(1 1 0)	4	0.480	-148.47	35.35	3.45

3.3 H₂O/DMF 溶液对 FOX-7 晶体形貌的影响

FOX-7 的六个主要晶面与溶剂 II 分子吸附界面模型达到热力学平衡后,所得的平衡构型如图 3 所示。可以看出,溶剂分子已经紧密地附着在 FOX-7 晶面并形成了表面层状结构,这说明 FOX-7 晶面和溶剂分子之间具有很强的吸附作用。混合溶剂中的 DMF 分子与晶面的作用力更强,因此较 H₂O 分子更贴近晶面。FOX-7 各晶面均存在明显暴露的强极性基团(氨基或硝基基团),故这些晶面皆为极性面,而 H₂O 和 DMF 分子均为极性分子,因此有利于溶剂分子的吸附。FOX-7 分子不是中心对称的生长单元,其表面分子堆积取向呈现出多样性和复杂性的特点,这就使得溶剂

分子在各个晶面的吸附行为差异化。其中(1 0 -1)、(0 1 1)、(1 0 1)面上分子的排布相对比较平坦,接触吸附相对不易;而其他平面则凹凸不平,表面有较大空隙,有利于溶剂分子的吸附。

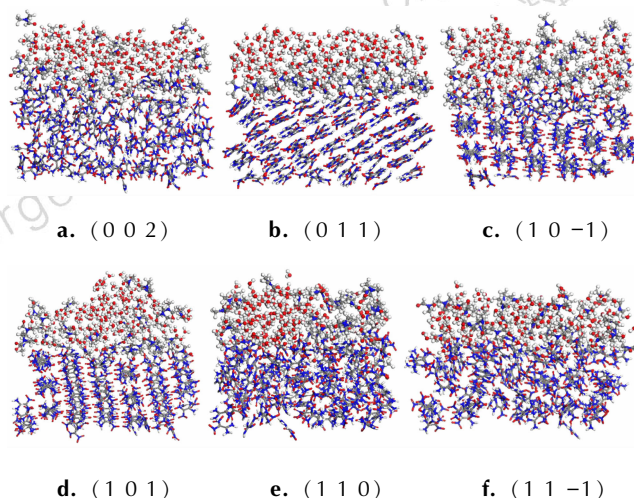


图 3 FOX-7 晶面-溶剂 II 分子吸附模型的分子动力学平衡构型图

Fig. 3 The configurations of FOX-7 surface-solvent II interfaces from the MD equilibrium

溶剂分子通过扩散作用吸附在 FOX-7 晶面上,由于晶面生长时需消耗能量排除表面的溶剂分子,使得附着能发生变化,影响了晶体的最终形貌。表 3 列出了溶剂 II-晶面双层结构模型的相互作用能、修正附着能及相对生长速率情况。相互作用能为负值表明两种界面具有相互吸引作用,该作用越强则相互作用能的绝对值越大。计算可知在温度为 298 K 时,(0 1 1)面拥有最大的相互作用能($-1213.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),而(1 1 0)面的相互作用能($-435.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)最小,溶剂分子层对不同晶面吸附作用的大小依次为(0 1 1)>(1 1 -1)>(0 0 2)>(1 0 1)>(1 0 -1)>(1 1 0)。结果表明(0 1 1)和(1 1 -1)面对于溶剂分子的吸附能力较强,而(1 0 -1)和(1 1 0)面由于相互作用能较小导致对溶剂分子的吸附能力弱。此外温度变化对相互作用能也有显著改变。当温度降至 278 K 时,(1 0 -1)面的相互作用能有了明显提高,(0 1 1)和(1 1 0)面的相互作用能则显著降低;当温度升至 318 K 时,除(1 0 1)和(1 1 0)面的相互作用能有明显变化以外,其它晶面变化较小。

由表 3 可知,使用溶剂 II 在温度为 298 K 时,(1 1 -1)面的修正附着能($10.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)绝对值最小,各晶面的修正附着能大小依次为(0 0 2)>(1 1 0)>(1 0 -1)>

(0 1 1) > (1 0 1) > (1 1 -1)。因此(1 1 -1)面为形态学最重要晶面, 拥有最大的显露面积且相对生长速率最慢; 而(0 0 2)等四个面由于过快的生长速率导致消失。MAE模型预测的 298 K 下 FOX-7 在溶剂 II 中的晶体形貌如图 4b 所示, 为长方体状; 周群等^[6]实验报道 FOX-7 在 H₂O/DMF 溶剂中重结晶后的晶习如图 5 所示^[6], 对比

可知理论预测与实验所得结果一致。其主要晶面为(1 1 -1)和(1 0 1)面, 其表面积分别占总面积的 85.2% 和 14.8%。此外分析图 4 可知, 在溶剂 II 中当温度降低时, FOX-7 晶形趋向于块状, 而温度升高时晶形趋向于片状。说明随温度条件变化 FOX-7 在溶液 II 中的晶体形貌有明显差异。

表 3 不同温度下溶剂 II 和 FOX-7 主要晶面之间的相互作用能、修正附着能和相对生长速率

Table 3 Calculated interaction energies, modified attachment energies and relative growth rates of FOX-7 crystal habit faces in solvent II at different temperatures

(h k l)	temperature /K	E_{tot} /kJ · mol ⁻¹	E_{surf} /kJ · mol ⁻¹	E_{solv} /kJ · mol ⁻¹	E_{int} /kJ · mol ⁻¹	A_{acc} /nm ²	A_{box} /nm ²	E_s /kJ · mol ⁻¹	E'_{att} /kJ · mol ⁻¹	R'_{hkl}
(1 0 -1)	278	-116358.6	-115416.2	-173.6	-768.8			-92.19	-22.01	2.08
	298	-114737.1	-114675.0	455.4	-517.5	0.948	7.904	-62.05	-52.16	4.81
	318	-113255.7	-113941.4	1092.2	-406.5			-48.74	-65.44	5.97
(0 1 1)	278	-116871.0	-115707.9	-130.8	-1032.3			-125.20	13.57	1.28
	298	-115302.6	-114608.1	519.3	-1213.8	0.995	8.207	-147.21	35.57	3.28
	318	-113788.9	-113811.3	1150.1	-1127.7			-136.77	25.12	2.29
(1 1 -1)	278	-115174.5	-114248.9	147.3	-1072.9			-143.84	10.58	1.00
	298	-113371.4	-113076.3	779.3	-1074.4	1.423	10.613	-144.04	10.84	1.00
	318	-111767.5	-112007.7	1315.7	-1075.5			-144.19	10.96	1.00
(1 0 1)	278	-116646.7	-115521.2	-137.7	-987.8			-120.57	-11.55	1.09
	298	-114944.1	-114601.2	483.0	-825.9	0.974	7.980	-100.81	-31.33	2.89
	318	-113268.3	-113802.7	1111.9	-577.5			-70.49	-61.66	5.63
(1 1 0)	278	-115387.6	-115345.4	54.1	-96.3			-12.59	-135.87	12.84
	298	-113785.8	-114052.5	701.9	-435.2	1.282	9.801	-56.91	-91.56	8.45
	318	-111802.4	-112378.1	1351.1	-775.4			-101.40	-47.08	4.30
(0 0 2)	278	-116005.6	-115041.9	-110.9	-852.8			-55.62	-102.27	9.67
	298	-114049.8	-113675.9	533.9	-907.8	0.541	8.291	-59.20	-98.66	9.10
	318	-112809.6	-112966.1	1186.2	-1029.7			-67.15	-90.72	8.28

Note: R'_{hkl} is the relative growth rate of the crystal surface in solution.

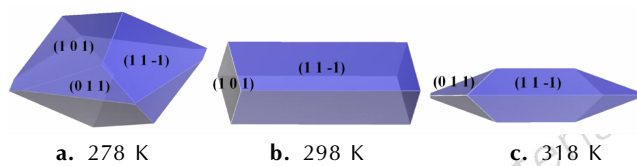


图 4 FOX-7 在溶剂 II 中的预测晶体形貌

Fig. 4 The predicted crystal morphologies of FOX-7 in solvent II

利用上述计算方法, 进一步研究了不同比例 H₂O/DMF 溶剂对 FOX-7 晶体形貌的影响。利用 MAE 模型预测 FOX-7 在溶剂 I 和溶剂 III 中的晶体形貌如图 6 和图 7 所示。可以看出, 当温度为 298 K 时, FOX-7 在溶剂 I 和溶剂 III 中的预测晶形均为棱形, 但主要生长面存在差异, 分别为(0 1 1)、(1 0 1)面和(1 1 -1)、(0 1 1)面。当温度降至 278 K 时, 溶剂 I 中所得晶形为片状, 溶剂 III 中所得晶形为长方体状; 当温度升至 318 K 时, 溶剂 I 中所得晶形为椭球

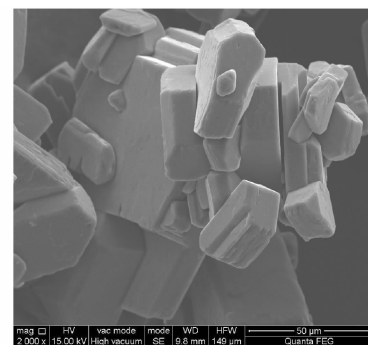


图 5 FOX-7 在 H₂O/DMF 溶剂中重结晶后的晶体形貌^[6]

Fig. 5 The experimental crystal morphology of FOX-7 in H₂O/DMF solvent

状, 溶剂 III 中所得晶形与溶剂 II 中相似, 为片状。在所有模拟条件下, FOX-7 的(0 0 2)面均具有较大的修正附着能, 法向生长速度快, 故该面趋于消失。总体而

言,FOX-7 在 298 K 时不同比例 H₂O/DMF 溶液中的晶体形貌多为规整的块状或梭形,在受到机械刺激时不易破碎或折断,显示出较低的感受度,故室温条件下制备的 FOX-7 晶体有更高的应用价值。

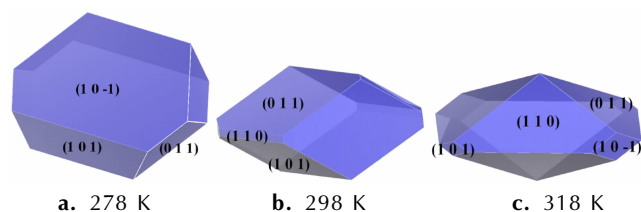


图 6 FOX-7 在溶剂 I 中的预测晶体形貌

Fig. 6 The predicted crystal morphologies of FOX-7 in solvent I

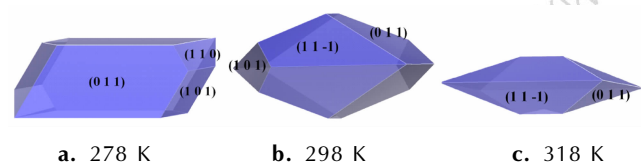


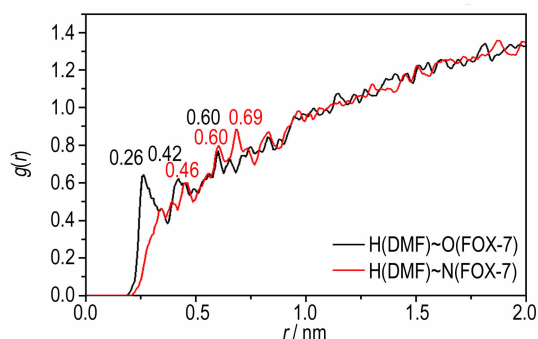
图 7 FOX-7 在溶剂 III 中的预测晶体形貌

Fig. 7 The predicted crystal morphologies of FOX-7 in solvent III

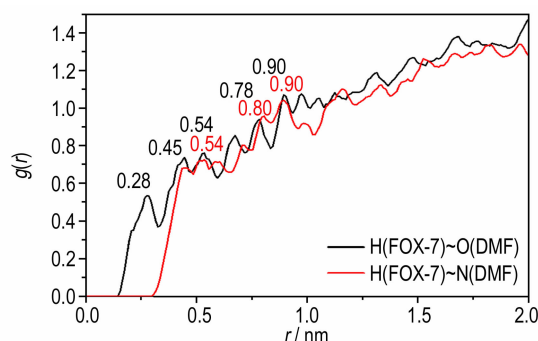
3.4 溶剂分子与 FOX-7 晶面的作用力分析

进一步选择溶剂 II 体系,在 298 K 时对动力学平衡后的轨迹进行径向分布函数(RDF)分析,研究溶剂分子与 FOX-7 晶面的作用力方式和本质。图 8 所示为 FOX-7 的(1 1 -1)晶面与 DMF 溶剂分子的径向分布函数计算结果。溶剂分子和晶面之间的分子间相互作用分为三种类型,包括氢键(<0.31 nm)、范德华力($0.31\sim 0.50$ nm)和静电力(>0.50 nm),其中氢键和范德华力属于短程作用力,静电力属于长程作用力。图 8a 所示为 DMF 的氢原子和 FOX-7 的氧、氮原子之间的 RDF 分析结果。对于 DMF 的氢原子和 FOX-7 的氧原子之间的 RDF 分析显示,在 $r=0.26$ nm 处的存在强尖峰,可知二者之间存在很强的氢键;而分析 DMF 的氢原子和 FOX-7 的氮原子之间的 RDF,在 $r<0.60$ nm 时无明显峰值,在 $0.60\sim 0.70$ nm 有强峰出现,说明二者之间无氢键作用,以静电作用力为主。图 8b 所示为 FOX-7 的氢原子和 DMF 的氧、氮原子之间的 RDF 分析结果。对于 FOX-7 的氢原子和 DMF 的氧原子之间的 RDF 分析显示,在 $r=0.28$ nm 和 $r=0.45$ nm 处分别有弱峰出现,代表存在着较弱的氢键和范德华力, $r=0.90$ nm 处的强峰说明静电作用力占主导地位;而 DMF 的氢原子和 FOX-7 的氮原子之间仅在 $0.80\sim 0.90$ nm 处出现强峰,说明二者之间几乎无氢键和范德华力作用,仅存在静电作用力。结合图 8a 与图 8b 分析可知,FOX-7 的(1 1 -1)晶面与

DMF 分子间同时存在多种分子间作用力,不同原子对之间的作用力存在较大差异。



a. RDFs between H atoms of DMF and O(N) atoms of FOX-7



b. RDFs between H atoms of FOX-7 and O(N) atoms of DMF

图 8 DMF 分子与 FOX-7 的(1 1 -1)面吸附模型的径向分布函数

Fig. 8 RDFs between DMF and FOX-7 atoms for the (1 1 -1) face adsorption systems

4 结论

(1) FOX-7 在真空条件下的晶习为纺锤形,主要生长面为(0 1 1),(1 0 -1),(1 0 1),(1 1 -1),(0 0 2)和(1 1 0)面,长径比为 1.541。

(2) H₂O/DMF 溶剂分子对于 FOX-7 各晶面的吸附能力存在差异,导致溶剂条件下 FOX-7 各晶面的附着能发生变化,不同比例溶剂和温度条件下 FOX-7 的晶体形貌有明显差异,其中在 298 K 时的晶体形貌为规整的块状或梭形,与文献实验结果相吻合。

(3) 径向分布函数计算表明 FOX-7 的(1 1 -1)晶面与 DMF 分子间的作用力包括氢键、范德华力和静电力,其中 FOX-7 的氧原子与 DMF 的氢原子之间的氢键作用力较强。

参考文献:

- [1] Latypov N V, Bergman J, Langlet A, et al. Synthesis and reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. *Tetrahedron*,

- 1998, 54(38): 11525–11536.
- [2] Asta G, Lou M, Lulu H, et al. Proposed mechanism of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene decomposition: a density functional theory study [J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103(50): 11045–11051.
- [3] 周诚, 黄新萍, 周彦水, 等. FOX-7 的晶体结构和热分解特性 [J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 60–62.
ZHOU Cheng, HUANG Xin-ping, ZHOU Yan-shui, et al. Crystal structure and thermal decomposition of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(1): 60–62.
- [4] 付秋波, 舒远杰, 黄奕刚, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成与性能研究 [J]. 有机化学, 2006, 26(10): 1409–1413.
FU Qiu-bo, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Synthesis and properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2006, 26(10): 1409–1413.
- [5] Manner V W, Tappan B C, Scott B L, et al. Crystal structure, packing analysis, and structural-sensitivity correlations of erythritol tetranitrate [J]. *Cryst Growth Des*, 2014(14): 6154–6160.
- [6] 周群, 陈智群, 郑朝民, 等. FOX-7 晶体形貌对感度的影响 [J]. 火炸药学报, 2014, 37(5): 67–69.
ZHOU Qun, CHEN Zhi-qun, ZHENG Chao-min, et al. Effect of morphology of FOX-7 crystals on its sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(5): 67–69.
- [7] Chen G, Xia M Z, Wu L, et al. Prediction of crystal morphology of cyclotrimethylene trinitramine in the solvent medium by computer simulation: a case of cyclohexanone solvent [J]. *J Phys Chem A*, 2014(118): 11471–11478.
- [8] Chen G, Chen C Y, Xia M Z, et al. A study of the solvent effect on the crystal morphology of hexogen by means of molecular dynamics simulations [J]. *RSC Adv*, 2015(5): 25581–25589.
- [9] Liu N, Li Y N, Zeman S, et al. Crystal morphology of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan (DNTE) in a solvent system: molecular dynamics simulation and sensitivity study [J]. *Crysteng-comm*, 2016(18): 2843–2851.
- [10] 石文艳, 王风云, 夏明珠, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物晶体形貌的 MD 模拟 [J]. 含能材料, 2016, 24(1): 19–26.
SHI Wen-yan, WANG Feng-yun, XIA Ming-zhu, et al. Molecular dynamics simulation on the crystal morphology of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of energetic materials* (Hanneng Cailiao), 2016, 24(1): 19–26.
- [11] 任晓婷, 叶丹阳, 丁宁, 等. 溶剂效应对 FOX-7 晶体形貌影响的分子动力学模拟研究 [J]. 兵工学报, 2015, 36(2): 272–278.
REN Xiao-ting, YE Dan-yang, DING Ning, et al. A molecular dynamics simulation of solvent effects on the crystal morphology of FOX-7 [J]. *Acta Armamentarii*, 2015, 36(2): 272–278.
- [12] Zhao Q L, Liu N, Wang B Z, et al. A study of solvent selectivity on the crystal morphology of FOX-7 via a modified attachment energy model [J]. *RSC Adv*, 2016(6): 59784–59793.
- [13] 刘宁, 王伯周, 舒远杰, 等. FOX-7 结晶形貌的分子动力学模拟 [J]. 火炸药学报, 2016, 39(2): 40–44.
LIU Ning, WANG Bo-zhou, SHU Yuan-jie, et al. Molecular dynamics simulation on crystal morphology of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2016, 39(2): 40–44.
- [14] Hartman P, Bennema P. The attachment energy as a habit controlling factor: I. Theoretical considerations [J]. *J Cryst Growth*, 1980(49): 145–156.
- [15] Hartman P. The attachment energy as a habit controlling factor: III. Application to corundum [J]. *J Cryst Growth*, 1980(49): 166–170.
- [16] Berkovitch-Yellin Z. Toward an *ab initio* derivation of crystal morphology [J]. *J Am Chem Soc*, 1985(107): 8239–8253.
- [17] Material Studio 5.5, Accelrys Inc., San Diego, 2010.
- [18] Gilardi R. CCDC 127539: Experimental Crystal Structure Determination [DB]. Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK, 1999.
- [19] Sun H. Compass: an *ab initio* force field optimized for condensed phase application, overview with detail on alkane and benzene compounds [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 7338–7364.
- [20] Sorescu D C, Boatz J A, Thompson D L. Classical and quantum-mechanical studies of crystalline FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethylene) [J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 5010–5021.

Prediction of Crystal Morphology of FOX-7 in H₂O/DMF Solvents

LIU Ning^{1,2,3}, ZHOU Cheng¹, WU Zong-kai¹, SHU Yuan-jie^{1,2}, WANG Bo-zhou^{1,2}, ZHAO Qiang-li³, WANG Wen-liang³

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemical, Xi'an 710065, China; 3. School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract: To accurately understand the effect of solvent and temperature on crystal morphology of energetic materials, molecular dynamics simulations were employed to investigate the crystal morphologies of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) under H₂O/dimethylacetamide (DMF) condition. By calculating the interaction energies of solvent and crystal surfaces, the attachment energies in vacuum were modified and the crystal shapes in different ratio of solvents with different temperatures were obtained. The intermolecular interactions of solvent molecules and crystal surfaces were also discussed. Results show that the morphologically dominant faces of FOX-7 in vacuum are (0 1 1), (1 0 -1), (1 0 1), (1 1 -1), (0 0 2) and (1 1 0), the crystal morphologies of FOX-7 in H₂O/DMF solutions are variable in different temperatures, the crystal shape is similar to block in different ratio of solutions in 298 K, and the predicted crystal morphology was in agreement with the experimental result from the reference.

Key words: 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7); crystal morphology, molecular dynamics simulations; modified attachment energy; solvent

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.002