

文章编号:1006-9941(2021)11-1132-10

FOX-7在八种不同溶剂体系下的晶体形貌预测

樊思琪^{1,2},顾晓飞¹,段晓惠²,李洪珍¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 采用附着能(AE)模型、分子动力学(MD)方法,分别预测了1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)在真空条件下和八种不同溶剂中(二甲基亚砜(DMSO)、丙酮、甲醇、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)、乙酸乙酯(EA)、水(H₂O)、DMSO/H₂O(V/V=2/1))的晶体形貌,计算了溶剂与晶面之间的相互作用能、溶剂影响下的附着能,得到了模拟晶习及其长径比值。为对比研究,同时采用自然降温法在以上八种溶剂的FOX-7饱和溶液中进行重结晶,得到了不同形貌的晶体。预测结果表明:真空下FOX-7晶体具有六个重要生长晶面:(1 0 $\bar{1}$)、(1 0 1)、(0 1 1)、(0 0 2)、(1 1 0)、(1 1 $\bar{1}$),其中(0 1 1)面的面积占比最大,为影响FOX-7晶体形态最重要的晶面。溶剂对晶体长径比的影响程度大小顺序为:DMSO<DMSO/H₂O<丙酮<甲醇<NMP<DMAC<EA<H₂O。实验得出FOX-7在DMSO、甲醇及DMSO/H₂O溶剂中重结晶得到的晶体为块状;在丙酮、NMP中为长条棒状;在DMAC、H₂O中为针状;在EA中为片状。理论预测结果与实验结果具有较好的一致性,证明利用AE模型模拟FOX-7的晶习可为结晶实验提供较好的指导作用。热性能研究表明:晶体的表面形貌和内部缺陷会影响FOX-7的相变温度和热分解温度;晶体缺陷越少, $\alpha\rightarrow\beta$ 相变转晶温度越高;晶体长径比越大,粒径越小,第一分解温度越低。

关键词: 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7);附着能(AE);形貌预测;分子动力学(MD);热性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021098

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(1,1-diamino-2,2-dinitroethylene),简称FOX-7,分子式为C₂H₄N₄O₄,由瑞典国防部研究署N.V.Latypov在1998年首次合成^[1]。作为一种新型低感含能材料,其晶体密度为1.878 g·cm⁻³,爆速为8870 m·s⁻¹,爆压为35.9 GPa,氧平衡与1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)相同为-21.6%,对机械和冲击波不敏感^[2-4],具有良好的稳定性与耐热性,已引起世界各国科研人员对其进行合成、性能、结晶、工艺等各方面的研究^[5-15]。

晶习是指晶体形貌,即晶体的宏观形态^[16]。晶体呈现出不同的晶习,其根本原因是各个晶面生长速率的不同。晶面粗糙程度、溶剂或添加剂与晶面间相互作用都影响着晶面生长速率^[17]。晶体形貌受溶剂影响最为明显,通过溶液重结晶可以优化晶体品质,改善晶体形貌、粒度分布(CSD)、纯度等性质。含能材料晶体的晶习显著影响其能量、安全、力学和应用^[18]。采用计算模拟与实验结合的方式研究含能材料的晶体形貌,可以为含能材料的实验研究和应用提供一定的参考价值。Zhao Q L等^[9]采用修正的附着能(MAE)模型预测了FOX-7在乙酸、环己酮、乙腈、水(H₂O)/*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和H₂O/二甲基亚砜(DMSO)溶剂中的晶体形貌,分析了溶剂对FOX-7晶体生长产生的影响,结果表明H₂O/DMF和H₂O/DMSO两种混合溶剂是FOX-7重结晶的良好选择。Lan GC等^[10]采用MAE模型研究了DMSO和温度对FOX-7晶体形貌的影响,得到FOX-7在真空中晶体长径比为1.58,在DMSO中的晶体长径比为2.79,并随温度升高而减小,温度越高则有利于球形化。综

收稿日期:2021-04-17;修回日期:2021-05-06

网络出版日期:2021-08-09

基金项目:国家自然科学基金资助(21875231)

作者简介:樊思琪(1997-),女,硕士研究生,主要从事含能材料结晶研究。e-mail:273736325@qq.com

通信联系人:李洪珍(1971-),女,研究员,主要从事含能材料结晶研究。e-mail:hongzhenli@caep.cn

引用本文:樊思琪,顾晓飞,段晓惠,等. FOX-7在八种不同溶剂体系下的晶体形貌预测[J]. 含能材料,2021,29(11):1132-1141.

FAN Si-qi, GU Xiao-fei, DUAN Xiao-hui, et al. Crystal Morphology Prediction of FOX-7 in Eight Different Solvent Systems[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11):1132-1141.

上,关于 FOX-7 晶体形貌研究主要选择 DMSO、环己酮、乙腈等纯溶剂以及 DMSO/H₂O、DMSO/丙酮、DMF/H₂O、N-甲基吡咯烷酮(NMP)/H₂O 等混合溶剂,不仅研究的溶剂数量少,而且对 FOX-7 晶体形貌的修饰效果有限,缺乏将形貌与性能结合研究等问题。

为此,本研究扩大溶剂选择范围,根据溶解度、极性等因素选择了 DMSO、丙酮、甲醇、NMP、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、乙酸乙酯(EA)、H₂O、DMSO/H₂O 等八种常用溶剂。首先采用附着能(AE)模型^[19-20]预测 FOX-7 在真空中的晶体形貌,获得其重要生长晶面及晶面附着能;然后选择修正的附着能模型和分子动力学(MD)方法预测 FOX-7 在八种溶剂中的晶体形貌,得到晶体长径比,分析了溶剂性质对晶体形貌的影响规律。为验证模型对 FOX-7 晶体预测的适用性,研究同时采用自然降温结晶方法获得了 FOX-7 在不同溶剂中的结晶晶体的形貌,并与预测晶习进行了对比。最后,研究采用差示扫描量热法(DSC)测试了不同溶剂中结晶得到的 FOX-7 晶体的热性能,分析了晶体形貌、粒径和品质等对 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变转晶温度及第一分解温度的影响,为筛选 FOX-7 的结晶溶剂和拓宽应用提供借鉴。

2 模型与计算

2.1 AE 模型及其修正

附着能模型(Attachment Energy Method),即 AE 模型^[19],是由 Hartman 和 Bennema 基于周期键(Periodic Bond Chain)理论所提出的模型^[20]。附着能(E_{att})定义为厚度为 d_{hkl} 的晶面依附在晶体表面时释放的能量,可以表示为公式(1)^[21]。

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

式中, E_{latt} 为晶体的晶格能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{slice} 为生长出一层厚度为 d_{hkl} 的晶片所释放出的能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 E_{att} 的单位在软件中简写为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,完整的单位应为 $\text{kJ}/\text{mol}/\text{molecule}$ 或 $\text{kJ}/\text{mol}/\text{unitcell}$,但这并不改变预测结果^[22-23]。AE 模型认为晶体中晶面的相对生长速率(R_{hkl})与相对应的附着能(E_{att})的绝对值成正比关系^[24],见式(2)。晶面附着能低对应生长速率慢,则会在形态学上表现出重要性。

$$R_{hkl} \propto |E_{att}| \quad (2)$$

通过计算晶面在真空下的附着能,模拟出晶体的真空形貌,并确定各个晶面的面心距离。当晶体的生

长环境改变时,附着能会受到溶剂、添加剂、杂质等因素的影响,因此需要进行修正处理^[25-27]。考虑溶剂与晶面层的相互作用,引入修正参数 E_s ,那么修正的附着能公式(3):

$$E'_{att} = E_{att} - E_s \quad (3)$$

其中,修正参数 E_s 可由公式(4)计算。

$$E_s = E_{int} \times \frac{A_{acc}}{A_{cell}} \quad (4)$$

式中, A_{acc} 为单胞晶面(hkl)的溶剂可接触面积, \AA^2 ; A_{cell} 为模型中(hkl)晶面面积, \AA^2 。 E_{int} 为溶剂层与晶面层的相互作用能,其计算公式为

$$E_{int} = E_{tot} - E_{surf} - E_{solv} \quad (5)$$

式中, E_{tot} 为溶剂与晶面的总能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, E_{solv} 为溶剂层能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, E_{surf} 为晶面层能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在修正后的 AE 模型中修正附着能(E'_{att})绝对值较低的晶面对应着较慢的相对生长速率(R'_{hkl}),两者呈正比关系,见式(6)。

$$R'_{hkl} \propto |E'_{att}| \quad (6)$$

2.2 计算过程

使用 Materials Studio 8.0 软件^[28]构建 FOX-7 单元晶胞。FOX-7 的初始晶胞结构的晶格参数 $a=6.934 \text{ \AA}$, $b=6.6228 \text{ \AA}$, $c=11.3119 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=90.065^\circ$,空间群为 $P2_1/n$,属于正交晶系^[29]。FOX-7 的分子和晶胞结构如图 1 所示。COMPASS 力场在含能材料领域应用最广泛,适用于含能化合物分子的模拟,是一类基于从头算(ab initio)的力场^[30],且对 FOX-7 晶体的模拟具有较好的适用性^[12,14,31]。将 FOX-7 晶胞结构进行几何优化(Geometry Optimization),精度为 Ultra-fine。然后采用 Forcite 模块下的 Growth Morphology 方法预测 FOX-7 在真空下的理想晶体形态^[32],得到在形态学上最重要的晶面(hkl)。随后将 $(10\bar{1})$ 、 (101) 、 (011) 、 (002) 、 (110) 和 $(11\bar{1})$ 六个晶面单独切

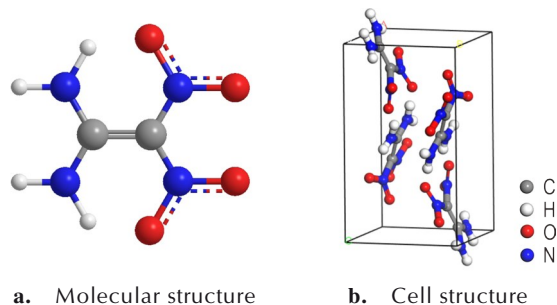


图 1 FOX-7 分子与晶胞结构

Fig.1 Molecular and cellular structure of FOX-7

出,并构造出长度和宽度均在 30 Å 左右的周期性结构。选择 DMSO、丙酮、甲醇、NMP、DMAC、EA、H₂O、DMSO/H₂O 作为溶剂体系,并构建由 300 个随机分布的溶剂分子组成的非定型晶胞。

通过 Build Layer 模块构建 FOX-7 的晶面 (hkl) / 溶剂双层结构模型。在溶剂层上方添加 40 Å 的真空厚度以消除其他自由边界的影响。将几何优化后的双层模型进行分子动力学模拟,使溶剂分子分布

均匀且构型达到平衡。选择恒温恒容 (NVT) 系综, Andersen 控温方法^[33], 温度设置为 298 K, 模拟总时间为 200 ps, 步长为 1 fs, 且每 20000 个步长采集一次数据。在势能计算中选择 Atom based 和 Ewald 方法分别计算范德华力^[34]和静电相互作用力^[35]。最后分别计算稳定构型的 E_{solv} 、 E_{surf} 和 E_{tot} , 得到 E'_{att} , 预测出 FOX-7 在溶剂影响下可能生成的晶习, 模拟过程如图 2 所示。

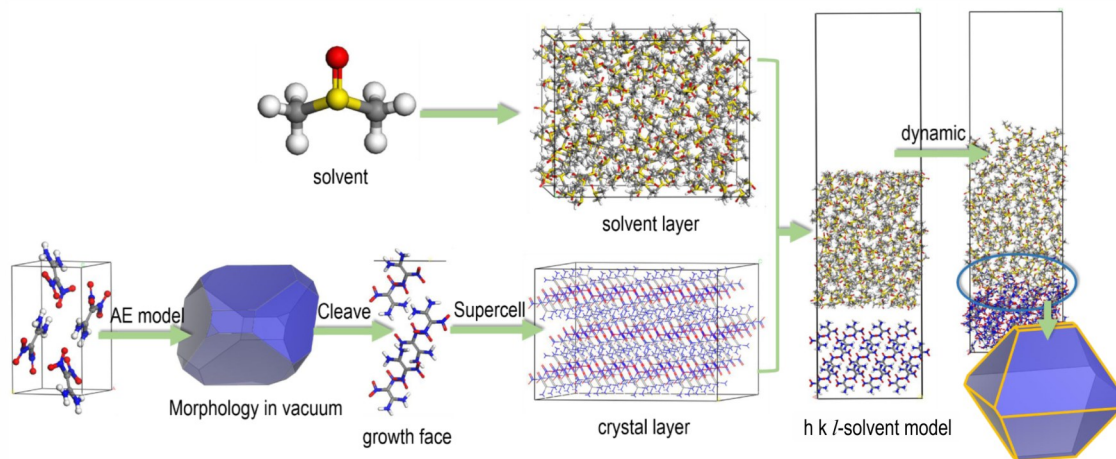


图 2 模拟过程示意图

Fig.2 Diagram of simulation process

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

FOX-7 为黄色粉末, 纯度 $\geq 99\%$, 中国工程物理研究院化工材料研究所提供; DMSO、NMP、DMAC, 分析纯, 天津致远化工试剂厂; 甲醇、丙酮、EA, 分析纯, 成都科隆化学试剂厂; 去离子水, 实验室自制。

采用德国蔡司 (ZEISS) Ultra-55 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 对 FOX-7 重结晶样品进行形貌观察; 采用 METTLER 差示扫描量热仪测量 FOX-7 重结晶样品热性能。

3.2 结晶实验

通过自然降温的方法获得 FOX-7 在 DMSO、丙酮、甲醇、NMP、DMAC、EA、H₂O、DMSO/H₂O 溶剂中重结晶的样品。根据溶解度数据^[8]称量过量的 FOX-7 和定量的溶剂至圆底烧瓶中, 从室温搅拌加热至设定的温度 (沸点较低的溶剂设置温度相应降低), 时长 2 h。在保温状态下并静置 0.5 h, 用移液枪将上层饱和和溶液取出并自然降温至室温, 析出晶体, 过滤, 干燥, 表征。

4 结果与讨论

4.1 真空中 FOX-7 的晶体形貌

采用 AE 模型模拟了 FOX-7 在真空中的形态 (见图 3), 以及相应的主要晶面及参数 (见表 1)。由图 3 可见, FOX-7 在真空中的形态为棱角突出的块状结构, 具有 6 个主要生长晶面: $(10\bar{1})$ 、 (101) 、 (011) 、 (002) 、 (110) 、 $(11\bar{1})$ 。模拟得到 FOX-7 真空中的长径比为 1.932, 由于真空晶体形貌预测的结果主要受晶胞参数、力场、计算方法与计算精度等因素的影响, 因而所得长径比与文献略有不同。由表 1 可以看出, FOX-7 六个主要晶面的附着能 ($E_{\text{att}}(\text{total})$) 大小顺序为: $(002) > (110) > (11\bar{1}) > (101) > (011) > (10\bar{1})$ 。其中 (011) 晶面面积最大 (41.918%), 晶面间距为 5.715 Å, 附着能为 $-163.557 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其中包括范德华力 ($E_{\text{att}}(\text{vdW})$) $-100.659 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和静电势能 ($E_{\text{att}}(\text{electrostatic})$) $-62.898 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由于附着能的大小影响晶面生长速率, 附着能越小, 对应晶面的生长速率越慢, 晶面较大, 因此, 具有较小附着能的 (011) 的晶面面积较大,

与文献[9,12-14]结果一致,而(0 0 2)和(1 1 $\bar{1}$)晶面附着能较大(-239.288 kJ·mol⁻¹和-194.305 kJ·mol⁻¹),晶面面积较小(3.244%,0.855%),对FOX-7晶体生长影响较小。

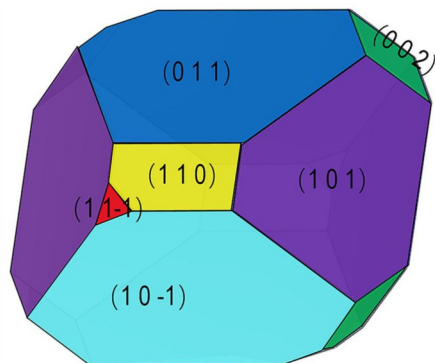


图3 真空中FOX-7的晶体形态

Fig.3 Crystal morphology of FOX-7 in vacuum

对溶剂可接触面积进行可视化处理,能更直观地理解晶面的表面结构^[36]。为此,本研究采用Connolly表面定性分析对FOX-7晶面的溶剂接触面积进行了可视化处理,得到了FOX-7主要晶面的分子排列及其Connolly表面(见图4),其中淡粉色网格曲面为FOX-7晶面的Connolly表面,即溶剂与晶面间的接触

面积。

由图4可以看出,(1 1 0)和(0 0 2)晶面Connolly表面凹凸程度较大,晶面较为粗糙,而(1 0 1)和(0 1 1)晶面则较为平滑。由于Connolly表面的凹陷部分有利于溶剂分子的吸附与稳定,较为平坦部分则不利于溶剂分子的停留^[37-38],因此,溶剂在(1 1 0)和(0 0 2)面的吸附较容易。

为定量分析晶面的这一结构特征,本研究依据文献[9,32,39],引入参数 S ,即单胞晶面溶剂可及面积(A_{acc})与单胞晶面面积(A_{hkl})之比,可由公式(7)表示。 S 越小则晶面越平坦,越不利于溶剂的吸附, S 越大则晶面越粗糙,吸附位点可能越多,越利用溶剂的吸附。

$$S = \frac{A_{acc}}{A_{hkl}} \quad (7)$$

式中, A_{acc} 为单胞晶面(hkl)的溶剂可接触面积,Å²; A_{hkl} 为各个单胞晶面面积,Å²。

FOX-7晶面Connolly表面的参数 S 值如表2所示,由表2可以看出,其大小顺序为:(0 0 2)>(1 1 0)>(1 0 $\bar{1}$)>(1 1 $\bar{1}$)>(1 0 1)>(0 1 1)。其中(0 1 1)面的 S 值最小(1.176),表明(0 1 1)面与溶剂分子的接触面积较小,晶面的形态表现为平坦;(0 0 2)和(1 1 0)面

表1 真空中FOX-7主要生长晶面及相关参数

Table 1 Characteristic data of main growth surfaces of FOX-7 in vacuum

(hkl)	n	$d_{hkl}/\text{Å}$	surface area/Å ²	$E_{att}(\text{total})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{att}(\text{vdW})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{att}(\text{electrostatic})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	total facet area/%
(1 0 $\bar{1}$)	2	5.915	87.827	-132.144	-109.883	-22.261	30.240
(1 0 1)	2	5.909	87.916	-188.465	-86.642	-101.823	16.290
(0 1 1)	4	5.715	90.891	-163.557	-100.659	-62.898	41.918
(0 0 2)	2	5.656	45.922	-239.288	-110.573	-128.715	3.244
(1 1 0)	4	4.789	108.466	-198.328	-122.652	-75.676	7.453
(1 1 $\bar{1}$)	4	4.412	117.753	-194.305	-129.958	-64.347	0.855

Note: hkl is crystal face. n is multiplicity. d_{hkl} is lattice-plane spacing.

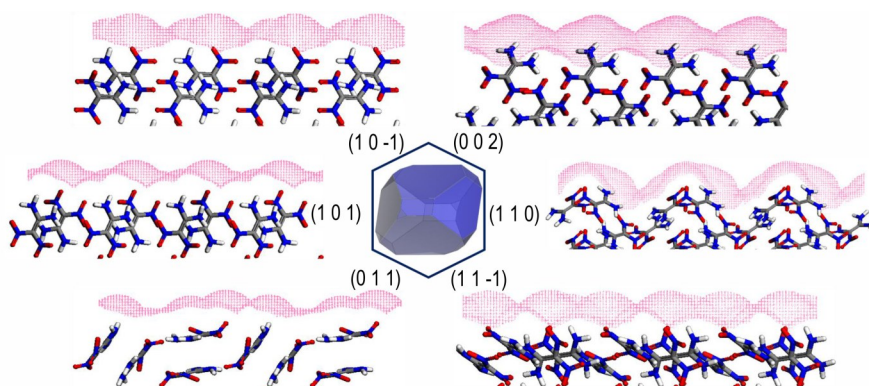


图4 FOX-7各个主要生长晶面的Connolly表面

Fig.4 FOX-7 Connolly surface of each main growing crystal face

的 S 值最大, 分别为 1.660 和 1.492, 表明该面的表面粗糙, 溶剂可接触面积较大, 因此, 相对于 (0 1 1) 面, 溶剂在 (0 0 2) 和 (1 1 0) 面的吸附相对容易, 这与图 4 所得结果相同。

表 2 FOX-7 晶面的表面积和参数 S

Table 2 Surface area and parameter S values of FOX-7 crystal surfaces

surface	(1 0 $\bar{1}$)	(1 0 1)	(0 1 1)	(0 0 2)	(1 1 0)	(1 1 $\bar{1}$)
$A_{acc}/\text{\AA}^2$	120.604	107.366	106.856	76.230	161.822	147.569
$A_{hkl}/\text{\AA}^2$	87.827	87.916	90.891	45.922	108.466	117.753
S	1.373	1.221	1.176	1.660	1.492	1.253

Note: The value of S quantifies the roughness of the crystal face. A_{acc} is solvent accessible area of unit cell crystal face. A_{hkl} is the surface area of the important crystal face (hkl) in unit cell.

4.2 溶剂对 FOX-7 晶体形貌的影响

采用修正附着能模型和 MD 方法预测 FOX-7 在八种常用溶剂影响下的晶体形貌。依次构建的双层结构模型经过 MD 方法计算后能够达到热力学平衡状态, 根据修正附着能模型计算溶剂影响下的 E_s 并得到每种溶剂作用于晶面生成的 E'_{att} , 以此预测出理论晶习, 相关数据如表 3 所示。溶剂分子通过扩散作用与溶质分子接触, 吸附在晶面层形成稳定结构。图 5 为 DMSO、丙酮、甲醇、NMP、DMAC、EA、H₂O、DMSO/H₂O 与 (1 1 0) 晶面的双层结构模型经过分子动力学计算后达到热力学平衡的构型。溶剂的不同, 晶面与溶剂之间的分子排列紧密程度不同, 不同溶剂分子对每个生长晶面产生相互作用力不同, 从而影响晶面附着能。

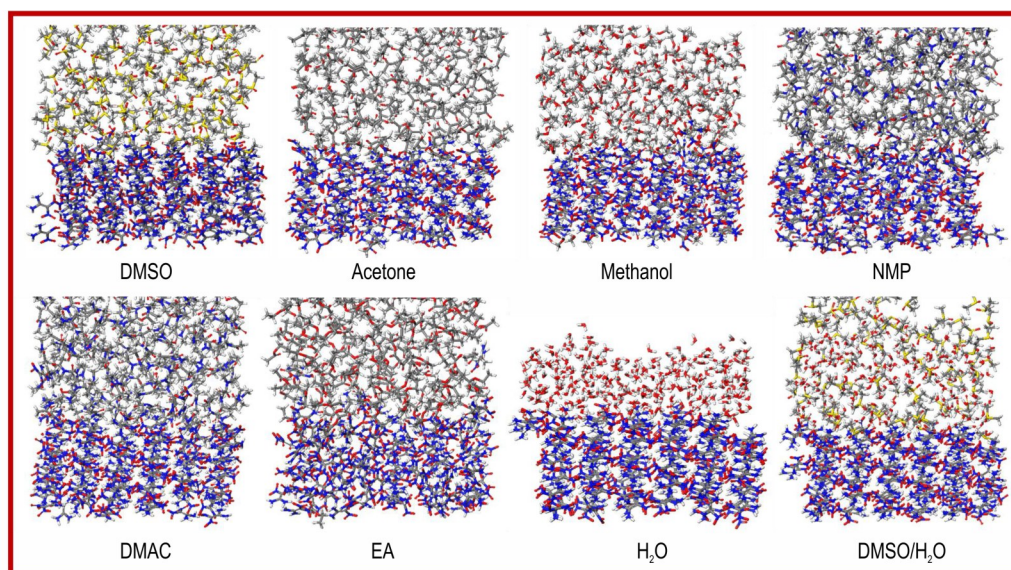


图 5 (1 1 0) 晶面与溶剂经过分子动力学计算后的吸附平衡结构

Fig.5 Adsorption equilibrium structures of (1 1 0) crystal plane and solvent after molecular dynamics calculation

表 3 FOX-7 在溶剂作用下的晶面附着能

Table 3 Crystal attachment energies of FOX-7 in solvents

solvent	(hkl)	$E_{int}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_{acc}/\text{\AA}^2$	$A_{cell}/\text{\AA}^2$	$E_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$ E'_{att} /\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	total facet area/%	aspect ratio
DMSO	(1 0 $\bar{1}$)	-36.195	120.604	878.268	-4.970	127.172	5.373	2.161
	(1 0 1)	-1677.086	107.366	879.156	-204.813	16.348	34.661	
	(0 1 1)	-1704.216	106.856	908.911	-200.355	36.800	5.053	
	(0 0 2)	-1431.082	76.230	918.450	-118.777	120.510	35.967	
	(1 1 0)	-1256.157	161.822	976.190	-208.231	9.901	18.946	
	(1 1 $\bar{1}$)	-1433.167	147.569	706.520	-299.343	105.037	7.490	
acetone	(1 0 $\bar{1}$)	-850.762	120.604	878.268	-116.826	15.315	19.944	2.245
	(1 0 1)	-1105.910	107.366	879.156	-135.058	53.407	20.640	
	(0 1 1)	-911.324	106.856	908.911	-107.139	56.416	51.926	
	(0 0 2)	-1323.033	76.230	918.450	-109.810	129.477	384.647	
	(1 1 0)	-1153.752	161.822	976.190	-191.256	7.075	190.341	
	(1 1 $\bar{1}$)	-1841.581	147.569	706.520	-384.647	190.341		

续表 3

methanol	(1 0 $\bar{1}$)	-873.806	120.604	878.268	-119.991	12.151	26.656	2.260
	(1 0 1)	-1151.349	107.366	879.156	-140.607	47.857	36.762	
	(0 1 1)	-1154.992	106.856	908.911	-135.786	27.769	33.151	
	(0 0 2)	-1316.786	76.230	918.450	-109.291	129.996		
	(1 1 0)	-1589.050	161.822	976.190	-263.414	65.084	3.432	
	(1 1 $\bar{1}$)	-1524.757	147.569	706.520	-318.473	124.167		
NMP	(1 0 $\bar{1}$)	-1095.979	120.604	878.268	-150.500	18.358	14.338	2.887
	(1 0 1)	-1173.719	107.366	879.156	-143.339	45.126	35.598	
	(0 1 1)	-1227.155	106.856	908.911	-144.270	19.285	22.337	
	(0 0 2)	-1646.149	76.230	918.450	-136.628	102.659		
	(1 1 0)	-1664.781	161.822	976.190	-275.969	77.638		
	(1 1 $\bar{1}$)	-1167.770	147.569	706.520	-243.910	49.604	27.728	
DMAC	(1 0 $\bar{1}$)	-1033.893	120.604	878.268	-141.974	9.832	63.832	8.292
	(1 0 1)	-1360.810	107.366	879.156	-166.187	22.277	26.239	
	(0 1 1)	-1390.265	106.856	908.911	-163.446	0.110	9.929	
	(0 0 2)	-1397.391	76.230	918.450	-115.982	123.306		
	(1 1 0)	-1664.956	161.822	976.190	-275.997	77.667		
	(1 1 $\bar{1}$)	-1048.484	147.569	706.520	-218.994	24.688		
EA	(1 0 $\bar{1}$)	-1034.637	120.604	878.268	-142.076	9.934	66.047	9.378
	(1 0 1)	-909.571	107.366	879.156	-111.080	77.384	4.868	
	(0 1 1)	-946.412	106.856	908.911	-111.264	52.291	12.678	
	(0 0 2)	-1000.927	76.230	918.450	-83.075	156.212		
	(1 1 0)	-1591.446	161.822	976.190	-263.812	65.481		
	(1 1 $\bar{1}$)	-788.416	147.569	706.520	-164.675	29.631	16.406	
H ₂ O	(1 0 $\bar{1}$)	-790.836	120.604	878.268	-108.597	23.544		9.835
	(1 0 1)	-1159.767	107.366	879.156	-141.635	46.829		
	(0 1 1)	-1040.429	106.856	908.911	-122.317	41.238		
	(0 0 2)	-1380.895	76.230	918.450	-114.612	124.675		
	(1 1 0)	-1283.091	161.822	976.190	-212.696	14.366	82.833	
	(1 1 $\bar{1}$)	-870.465	147.569	706.520	-181.812	12.494	17.167	
DMSO/H ₂ O	(1 0 $\bar{1}$)	-806.278	120.604	878.268	-110.718	21.424	23.122	2.181
	(1 0 1)	-1112.941	107.366	879.156	-135.917	52.548		
	(0 1 1)	-1142.873	106.856	908.911	-134.361	29.194	19.693	
	(0 0 2)	-1193.185	76.230	918.450	-99.033	140.255		
	(1 1 0)	-1248.209	161.822	976.190	-206.914	8.583	32.567	
	(1 1 $\bar{1}$)	-875.146	147.569	706.520	-182.790	11.516	24.618	

Note: E_{int} is the interaction energy between the solvent layer and the crystal face. A_{acc} is the total surface area exposed to solvent in unit cell. A_{cell} is the total crystal face area of the simulated model along the crystal face. E_s is the binding energy of the solvent to the crystal face. $|E'_{att}|$ is the absolute value of the attachment energy under the influence of solvent.

不同溶剂作用下, FOX-7 特征晶面与溶剂的相互作用力不同, 两者之间吸附的结合能也是影响晶面生长速率的重要因素^[40]。晶面生长速率会受溶剂分子影响而变慢也并非绝对。虽然(0 0 2)与(1 1 0)晶面粗糙, 与溶剂的结合位点可能很多, 生长速度可能变慢, 但原子间的吸引与排斥是相对的, 溶剂分子元素组成、分子结构不同, 占据的空间位置也不同, 如原子体

积 $S > N > O$, 因此对该晶面产生的影响与作用力强弱变化也不同。从表 3 中发现, 八种溶剂影响下的(0 0 2)晶面附着能绝对值都较大, 则生长速率快, 晶面最终消失。晶面相对生长速率与相对应的附着能的绝对值成正比关系, 决定着晶面的保留与消失, 使得最终模拟的晶体形貌不同。在 DMSO 的影响下, (1 1 0)晶面的修正附着能绝对值为 $9.901 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为六个晶面中最小, 晶面

附着能按从大到小排列为: $(10\bar{1}) > (002) > (11\bar{1}) > (011) > (101) > (110)$ 。可见, (110) 晶面相对生长速率最小, 晶面生长缓慢使得最终显露面积最多。

根据 E'_{att} 的计算结果, 采用修正附着能模型预测

这八种溶剂影响下的晶体形貌, 同时获得晶形的长径比值, 如表 3 中所示, 其中最大值为 9.835, 最小值为 2.161。用 SEM 观察在不同溶剂中重结晶样品的表现形貌, 结合计算预测的结果分析, 结果如图 6 所示。

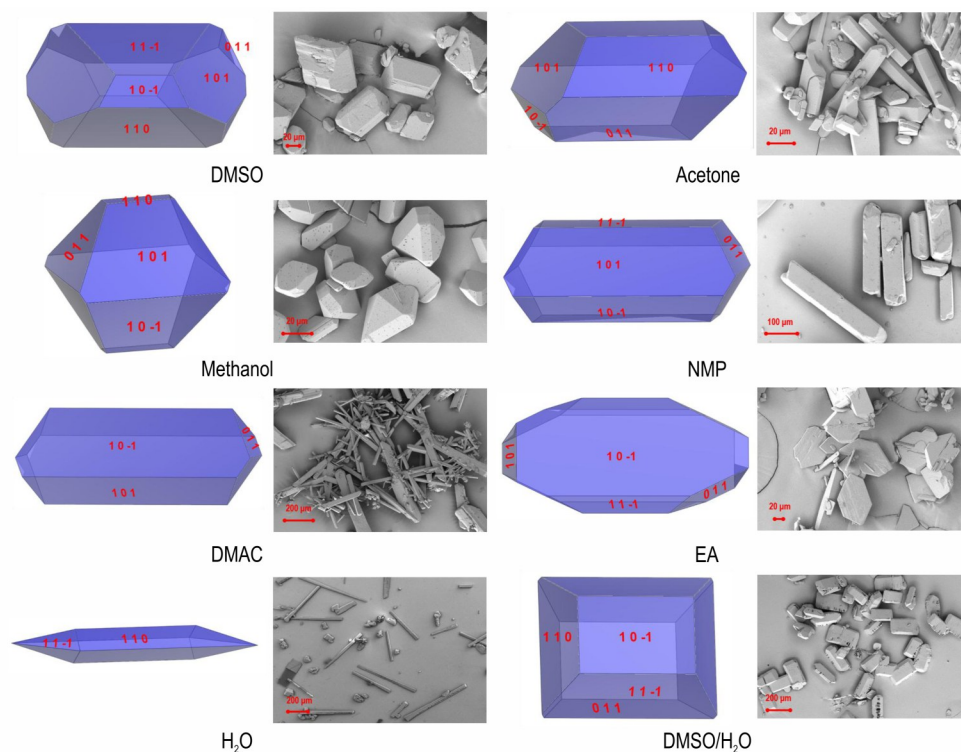


图 6 FOX-7 的预测形貌与实验溶剂中的晶体形貌对比

Fig.6 Comparison of the predicted morphologies of FOX-7 with that in the experimental solvents

从图 6 可以看出, FOX-7 在八种溶剂中的形貌基本为块状、长条状、针状或片状, 表明溶剂显著影响 FOX-7 晶体形貌。长径比数值可以用来判断晶体的流散性, 当数值接近 1 时 FOX-7 形态越靠近球形, 流散性越好。从表 3 中得出溶剂影响下晶体的长径比顺序为: $\text{DMSO} < \text{DMSO}/\text{H}_2\text{O} < \text{丙酮} < \text{甲醇} < \text{NMP} < \text{DMAC} < \text{EA} < \text{H}_2\text{O}$ 。以 DMSO 作为溶剂时, 晶体生长为光滑规则块状结构, 晶体长径比最小, 为 2.161, 与文献^[14]长径比值 2.79 相比更小, 晶形规整饱满, 流散性较好。以 H_2O 作为溶剂时, 晶体生长为细长针状结构, 晶体长径比最大, 为 9.835, 流散性较差。因此, DMSO、DMSO/ H_2O 、丙酮和甲醇可以作为 FOX-7 重结晶的溶剂选择。当选择不同的溶剂作用于 FOX-7 晶体时, 每个晶面受到分子的力不一致从而使得附着能发生不同程度的改变, 对应着晶面生长速率不一致。其中 (002) 晶面在甲醇、NMP、DMAC、EA、 H_2O 、DMSO/ H_2O 作用下的附着能都处于最大, 这与真空下的模拟结果一致。表明这几种溶剂对该晶面的作用不明显。晶面生长速

率缓慢且受到抑制是由于溶剂分子与晶面发生强作用力; 而反之作用力较弱时该晶面不受影响, 快速生长。

观察发现, 在 DMSO、甲醇、DMSO/ H_2O 中模拟为块状, 在丙酮、NMP 中模拟为长条棒状, 在 DMAC、 H_2O 中模拟为针状, 在 EA 中模拟为片状。与扫描电镜图对比, 预测结果与实验结果大致吻合良好。在实验中结晶条件如搅拌强度、冷却速率、过饱和度和杂质都会影响 FOX-7 晶体形貌, 这也是预测结果与实验结果不能完全达到一致的原因。因而模拟预测只是为实验提供一定的指导和参考作用。

4.3 FOX-7 晶体形态对热性能的影响

为了研究不同晶体形态对热性能的影响, 采用差示扫描量热法 (DSC) 测量 FOX-7 不同形貌晶体的热性能 (见图 7), 设置 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率和 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 流速, 仪器精确度为 $u(T) = 0.25\text{ K}$ 。

从图 7 中可以发现, FOX-7 晶体形貌的不同, 也引起热性能的差异。首先是不同晶型的转晶温度的差异, 由于 $\beta \rightarrow \gamma$ 第二转晶温度不仅与初始晶体形貌有

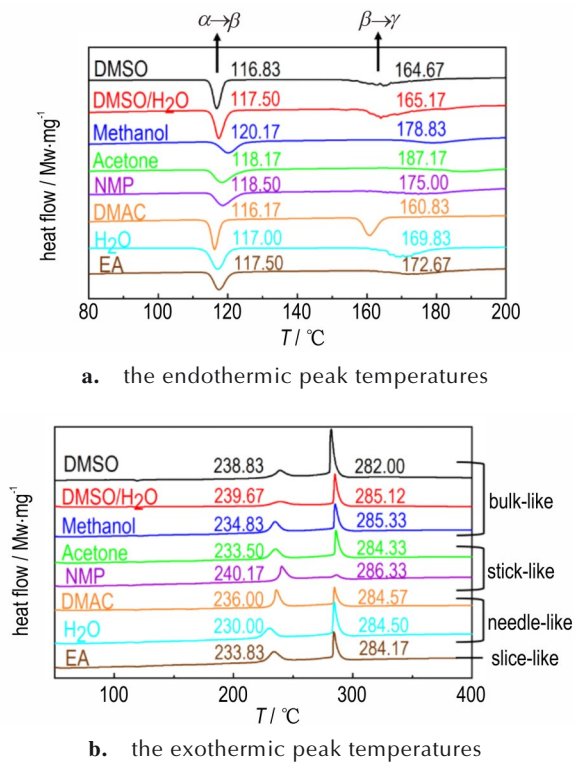


图7 FOX-7晶体的DSC曲线

Fig.7 DSC curves of FOX-7 crystal

关,还受 β 相晶型影响,温度差异较大,影响因素复杂,这里主要讨论晶体形态对 $\alpha \rightarrow \beta$ 第一转晶温度的影响。从图7a可知,FOX-7晶体的 $\alpha \rightarrow \beta$ 转晶峰温度在116 °C~121 °C之间变化,四种形貌中棒状晶体转晶温度较高,针状晶体转晶温度较低,表明棒状晶体更稳定。对比三种同为块状晶体的转晶温度,甲醇溶剂作用下的晶体结构规则完整,大小均匀,表面光滑,且内部缺陷少,因此晶体的第一吸热峰,即从 α 相转变为 β 相的转晶温度最高为120.17 °C。从SEM图(见图6)中观察DMSO溶剂作用下的晶体品质一般,晶体表面有裂纹,因此转晶温度较低为116.83 °C。因此晶体形貌与品质是影响FOX-7晶体 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变转晶温度的主要因素。

同样,FOX-7晶体形貌的不同,其分解温度也存在差异。从图7b可知,第一分解峰温受晶体形貌影响较大,分解温度在230.00~240.17 °C,第二分解峰温变化较小,最大差值小于5 °C。对比块状晶体,甲醇中的晶体颗粒较小,分解温度为234.83 °C,DMSO/H₂O中的晶体颗粒较大,分解温度为239.67 °C,因此颗粒越大,分解温度越高。对比针状晶体,H₂O作用下的针状晶体细长脆弱,受热面积大,易分解,第一放热峰温

最低(230.00 °C),而DMAC中的晶体宽度较大,存在少部分棒状晶体,因此分解温度较高(236.00 °C)。NMP中的晶体尺寸大且呈棒状结构,表面缺陷少,不易受热分解,因此分解温度最高(240.17 °C),比最低分解温度高10.17 °C。可见晶体缺陷少,长径比小的高品质块状晶体的分解温度更高。综上分析,晶体的长径比、比表面积、颗粒大小以及晶体表面和内部的缺陷等因素都会对FOX-7的热性能产生不同程度的影响。

5 结论

(1)采用AE模型模拟FOX-7在真空状态下的晶体形貌,为块状结构,长径比为1.932。主要生长晶面为:(10 $\bar{1}$)、(101)、(011)、(002)、(110)、(11 $\bar{1}$),其中(011)晶体形态学最重要,面积占比最大,表现为平坦晶面。

(2)利用分子动力学方法计算了FOX-7六个晶面与DMSO等八种不同溶剂的相互作用能、修正后的附着能以及长径比等晶习数据,得到晶体长径比顺序为:DMSO<DMSO/H₂O(V/V=2/1)<丙酮<甲醇<NMP<DMAC<EA<H₂O。结晶溶剂显著影响FOX-7的晶体形貌。FOX-7在DMSO、甲醇、DMSO/H₂O(V/V=2/1)等溶剂中所得到的晶体为块状;在丙酮、NMP中为长条棒状;在DMAC、H₂O中为针状;在EA中为片状。模拟晶习与重结晶实验结果具有较好的一致性。利用AE模型模拟预测晶形可为结晶实验提供一定的指导作用。

(3)晶体的长径比、比表面积、颗粒大小以及晶体表面和内部的缺陷等因素都会对FOX-7的相变温度和热分解温度产生的不同程度的影响。其中 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变转晶温度在5 °C范围内变化,而 $\beta \rightarrow \gamma$ 的相变温度差异最高达27 °C;第一分解温度变化在10 °C范围内,而第二分解温度变化更小。晶体缺陷少,长径比小的高品质块状晶体具有更好的热性能。

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] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014: 335-337.
OU Xiang-yu. Explosive theory[M]. Beijing: Beijing Institute of Press, 2014: 335-337.
- [3] Östmark H, Langlet A, Bergman H, et al. FOX-7—A new explosive with low sensitivity and high performance [A], The

- 11th International Detonation Symposium, Colorado, USA, 1998.
- [4] Bergman H, Östmark H, Pettersson M L, et al. Nagra inledande prestanda och termisk stabilitet hos FOX-7 (some initial properties and thermal stability of FOX-7)[J]. *Insensitive Munitions and Energetic Materials Symposium (NDIA)*, Tampa, Florida, USA, 2000.
- [5] 周诚, 黄靖伦, 王伯周, 等. 溶剂对 FOX-7 晶体相变和热性能的影响[J]. 火炸药学报, 2016, 39(4): 19–22.
ZHOU Cheng, HUANG Jing-lun, WANG Bo-zhou, et al. Effect of solvents on phase transformation and thermal properties of FOX-7 crystals[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*. 2016, 39(4): 19–22.
- [6] 蔡华强, 舒远杰, 郁卫飞, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的研究进展[J]. 含能材料, 2004, 12(2): 124–128.
CAI Hua-qiang, SU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. Research development of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 124–128.
- [7] Ahn J H, Kim J K, Kim H S, et al. Solubility of 1,1-diamino-2, 2-dinitroethylene in *N,N*-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and *N*-methyl-2-pyrrolidone[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, 54(12): 3259–3260.
- [8] Liu L, Li H Z, Chen D, et al. Solubility of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene in different pure solvents and binary mixtures (dimethyl sulfoxide + water) and (*N,N*-dimethylformamide + water) at different temperatures [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 460: 95–104.
- [9] Zhao Q, Liu N, Wang B, et al. A study of solvent selectivity on the crystal morphology of FOX-7 via a modified attachment energy model[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(64):59784–59793.
- [10] Mandal A K, Thanigaivelan U, Pandey R K, et al. Preparation of spherical particles of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7) using a micellar nanoreactor[J]. *Organic Process Research & Development*, 2012, 16(11): 1711–1716.
- [11] 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 crystal on sensitivity[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(5): 67–76.
- [12] 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.
- [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] Lan G C, Jin S H, Li J, et al. Molecular dynamics simulation on the morphology of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) affected by dimethyl sulfoxide (DMSO) and temperature [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2019, 97(7): 538–545.
- [15] Fan S Q, Gu X F, Zhou X, et al. Determination of nucleation kinetics from the induction time of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) in DMSO/water [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(1): 62–68.
- [16] 贺国强. 化学化工大辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
HE Guo-qiang. Dictionary of the university of chemical engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [17] Horst J H T, Geertman R M, Rosmalen G M V. The effect of solvent on crystal morphology [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 230(1–2): 277–284.
- [18] Cockrem M C. Crystallization technology handbook[J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(5): 8.
- [19] Hartman P, Bennema P. The attachment energy as a habit controlling factor [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49(1): 145–156.
- [20] Hartman P. The attachment energy as a habit controlling factor II. Application to anthracene, tin tetraiodide and orthorhombic sulphur[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49(1): 157–165.
- [21] Berkovitch-Yellin, Ziva. Toward an ab initio derivation of crystal morphology[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107(26): 8239–8253.
- [22] 刘英哲. 含能材料晶形预测方法: 附着能模型及其发展[J]. 火炸药学报, 2020, 41(2): 14–17.
LIU Ying-zhe. Crystal morphology prediction method of energetic materials: Attachment energy model and its development [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2020, 41(2): 14–17.
- [23] Liu Y, Niu S, Lai W, et al. Crystal morphology prediction of energetic materials grown from solution: insights into the accurate calculation of attachment energies [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21: 4910–4917.
- [24] Ziva, Berkovitch-Yellin, J, et al. Crystal morphology engineering by “tailor-made” inhibitors; a new probe to fine intermolecular interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107(11): 3111–3122.
- [25] Duan X H, Wei C X, Liu Y G, et al. A molecular dynamics simulation of solvent effects on the crystal morphology of HMX [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/2/3): 175–180.
- [26] Liu N, Li Y N, Zeman S, et al. Crystal morphology of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF) in a solvent system: molecular dynamics simulation and sensitivity study[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(16): 2843–2851.
- [27] Song L, Chen L Z, Wang J L, et al. Prediction of crystal morphology of 3, 4-dinitro-1H-pyrazole (DNP) in different solvents [J]. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 2017, 75: 62–70.
- [28] Material Studio 8.0[CP]//Acceryls Inc.: San Diego, 2014.
- [29] Evers J, Klapötke T M, Mayer P, et al. α - and β -FOX-7, Polymorphs of a high energy density material, studied by X-ray single crystal and powder investigations in the temperature range from 200 K to 423 K[J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(13): 4996–5007.
- [30] Sun Huai. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338–7364.
- [31] 刘宁, 周诚, 武宗凯, 等. FOX-7 在 H₂O/DMF 溶剂中的结晶形貌预测[J]. 含能材料, 2018, 26(6): 471–476.
LIU Ning, ZHOU Cheng, WU Zong-kai, et al. Prediction of

- crystal morphology of FOX-7 in H₂O/DMF solvents [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6): 471-476.
- [32] 王蕾, 陈东, 李洪珍, 等. 八种溶剂体系中 HMX 晶体形貌的分子动力学模拟和实验研究 [J]. 含能材料, 2020, 28(4): 317-329.
- WANG Lei, CHEN Dong, LI Hong-zhen, et al. Crystal morphology of β -HMX under eight solvents system using molecular dynamics simulation and experiment [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(4): 317-329.
- [33] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [34] Karasawa N, Goddard W A I. Force fields, structures, and properties of poly(vinylidene fluoride) crystals [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(26): 7268-7281.
- [35] Sangster M J L, Dixon M. Interionic potentials in alkali halides and their use in simulations of the molten salts [J]. *Advances in Physics*, 1976, 25(3): 247-342.
- [36] 刘英哲, 毕福强, 来蔚鹏, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵在不同生长条件下的晶体形貌预测 [J]. 含能材料, 2018, 149(3): 24-31.
- LIU Ying-zhe, BI Fu-qiang, LAI Wei-peng, et al. Crystal morphology prediction of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate under different growth conditions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 149(3): 24-31.
- [37] Liu Y, Lai W, Yu T, et al. Understanding the growth morphology of explosive crystals in solution: insights from solvent behavior at the crystal surface [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(3): 1305-1312.
- [38] Liu Y, Yu T, Lai W, et al. Adsorption behavior of acetone solvent at the HMX crystal faces: A molecular dynamics study [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2017, 74: 38-43.
- [39] Han G, Zhang S H, Gou R J, et al. Comparative study of solvent CL-20 interactions at different roughness crystal surfaces: Molecular dynamics simulation [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2018, 1136: 49-55.
- [40] Liu Y, Yu T, Lai W, et al. Deciphering solvent effect on crystal growth of energetic materials for accurate morphology prediction [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(2): 521-524.

Crystal Morphology Prediction of FOX-7 in Eight Different Solvent Systems

FAN Si-qi^{1,2}, GU Xiao-fei¹, DUAN Xiao-hui², LI Hong-zhen¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China)

Abstract: The attachment energy (AE) model and molecular dynamics (MD) methods were used to predict the crystal morphology of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) under vacuum condition and in eight solvent systems including dimethylsulfoxide (DMSO), acetone, methanol, *N*-methylpyrrolidone (NMP), *N,N*-Dimethylacetamide (DMAC), ethylacetate (EA), water (H₂O), and DMSO/H₂O (V/V=2/1). By calculating the interaction energies between the solvent and crystal plane, and the attachment energies under the influence of the solvent, the simulated crystal habit and its aspect ratio were obtained. The results show that FOX-7 crystal has six important growth planes under vacuum: (1 0 $\bar{1}$), (1 0 1), (0 1 1), (0 0 2), (1 1 0), (1 1 $\bar{1}$). Among them, the area of (0 1 1) plane accounts for the largest proportion, which is the most important crystal plane affecting the crystal morphology of FOX-7. The influence degree of solvent on the aspect ratio of crystal is in the following order: DMSO < DMSO/H₂O < Acetone < methanol < NMP < DMAC < EA < H₂O. By recrystallization experiments, FOX-7 crystals have a bulk-like shape in DMSO, methanol, and DMSO/H₂O; a rod-like shape in acetone and NMP; a needle-like shape in DMAC and H₂O; a flake-like shape in EA. The theoretical prediction results are in good agreement with the experimental results, which proves that the simulation of the crystal habit of FOX-7 based on the AE model can provide better guidance for the crystallization experiment. Results in thermal properties show that the crystal surface morphology and internal defects affect the phase transition temperature and thermal decomposition temperature of FOX-7. The fewer the crystal defects, the higher the $\alpha \rightarrow \beta$ transformation temperature. The larger the crystal aspect ratio, the smaller the particle size, and the lower the first decomposition temperature.

Key words: 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7); attachment energy (AE); morphology prediction; molecular dynamics (MD); thermal performance

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021098

(责编:姜梅)