

文章编号:1006-9941(2005)04-0238-04

两种氟聚合物在 TATB 晶体表面吸附的动力学模拟

张朝阳, 舒远杰, 赵小东, 王新锋

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用 Discover/Material Studio 中的分子动力学 (COMPASS 力场、NVT) 方法及 smart minimizer 结构优化方法, 对两种氟聚合物在 TATB 不同晶面上吸附行为进行模拟和结构优化后发现: (1) 二者相互作用时, TATB 原子位置变化的大小次序为: (010) > (100) > (001); 而氟聚合物的展开程度按以上次序增加。(2) TATB 晶体对两种聚合物都是吸引的, 可以用 F_{2311} 及 F_{2314} 来包覆 TATB 晶体; 且 F_{2314} 对 TATB 晶体的包覆效果要优于 F_{2311} 。(3) TATB 不同晶面吸附能力的大小次序为: (010) > (001) > (100)。

关键词:物理化学; 分子动力学 (MD); 氟聚合物; TATB 晶体; 吸附

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

1 引言

通常, 由于分子动力学 (MD) 方法使用了由实验或计算获得的力场参数及以经典的牛顿运动方程为基本原理, 所以, 它们较量子化学 (QM) 方法有更小的计算量而适用于更大的体系^[1,2]。近年来, 一些更完备且精确的力场和更有效的分子动力学技术及结构优化方法而使分子力学、分子动力学得到了发展: 如孙淮博士^[3]主持开发的 COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) 力场就是其中代表之一, 它以第一原理获得的结果作为参数作相关的计算; 而分子动力学中的约束 (constrain) 技术更能作局域化研究而大幅度减少计算量; smart 结构优化 (或能量优化, minimization) 方法集中了常用优化方法如最陡下降法 (Steepest Descent)、共轭梯度法 (Conjugate Gradient) 及 Newton 法的优点, 使得计算量减少而结果更准确。

作为高聚物粘结炸药 (PBX) 家族的重要成员, 氟聚合物与三氨基三硝基苯 (TATB) 的复合物在炸药中具有重要位置。目前, 已有采用量子化学方法研究氟聚合物与 TATB 的相互作用的报道^[4,5], 而采用分子力学和分子动力学方法开展相关领域研究的报道还比较少见。采用上述两种方法开展此研究至少具有以下优点: 建立模型的体系更大而更接近于实际, 能完成量子化学方法不能或难以完成的计算; 在 TATB 晶体约束

的条件下, 氟聚合物的动力学过程及结构优化容易实现, 并能够反映出它们在 TATB 晶体表面吸附的特点。鉴于此, 本文采用分子力学及分子动力学方法模拟了两种氟聚合物在 TATB 超胞 ($4 \times 4 \times 4$) 的 (010)、(001) 及 (100) 晶面的吸附行为。

2 研究方法

2.1 模型的建立

依据上述研究方法的特点, 在模型的建立及计算的设置上主要考虑了以下原则: 模型尽量与实际接近、反映主要问题、适合于本体系的计算方法 (如力场、动力学系综及结构优化方法选择) 的确定等, 具体来讲, 包括以下内容。

氟聚合物与 TATB 构成 PBX 中, F_{2314} (氟树脂) 与 F_{2311} (氟橡胶) 是氟聚合物的典型代表, 它们的氢、氟及氯原子个数比分别约为 1 : 7 : 2 和 1 : 2.5 : 0.5。而我们通过 Material Studio/Visualizer/Polymer Builder 构建的 $C_{40}H_8F_{57}Cl_{17}$ 、 $C_{40}H_{20}F_{51}Cl_{11}$ (按表 1 进行动力学模拟获得 10 个结构并能能量优化而得到能量最低结构图见图 1, 其相应的能量为 E_{polymer} 。模拟方法见表 1) 的氢、氟及氯原子个数比分别约为 1 : 7.13 : 2.13 和 1 : 2.55 : 0.55, 与 F_{2314} 、 F_{2311} 中原子数的比值基本相等。因此, 我们可以将图 1 中的 $C_{40}H_8F_{57}Cl_{17}$ 作为 F_{2314} 的代表、 $C_{40}H_{20}F_{51}Cl_{11}$ 作为 F_{2311} 的代表来研究。

在模拟之前, 我们先沿 TATB 超胞 ($4 \times 4 \times 4$) (如图 2(b)) 的 (001)、(100) 及 (010) 方向 (选择这三个方向主要是考虑到能保持模型中分子的完整性, 以保证能完成计算) 分别增加晶棱的长度 70 nm 而重新建立三个晶胞 [晶胞参数 a, b, c 分别为: 3.604, 3.611,

收稿日期: 2004-04-01; 修回日期: 2004-09-06

基金项目: 中国工程物理研究院基金项目 (42101060102, 2002Z0501)

作者简介: 张朝阳 (1971 -), 助研, 从事含能材料的模拟、计算与设计。

9.725, 10.859, 9.182, 11.997; 10.604, 3.611, 2.725 nm; α, β, γ 依次分别为: 108.59°, 91.82°, 119.97°; 36.04°, 106.11°, 27.25°; 108.59°, 91.82°, 119.97°]; 然后再将晶胞中的 TATB 分子去掉, 而将 $C_{40}H_8F_{57}Cl_{17}$ 、 $C_{40}H_{20}F_{51}Cl_{11}$ 置于其中进行了动力学模拟和能量优化, 得到的优化结构如图 1 所示。最后将氟聚合物置于最开始得到的晶胞中的 TATB 之上, 而获得了氟聚合物在 TATB 晶面上吸附的初始模型(见图 3(a))。选择(001)、(100)及(010)三个晶面来研究, 保证了晶胞中 TATB 分子的完整性以便计算, 70 nm 的空层厚度足以保证模型与实际相近。

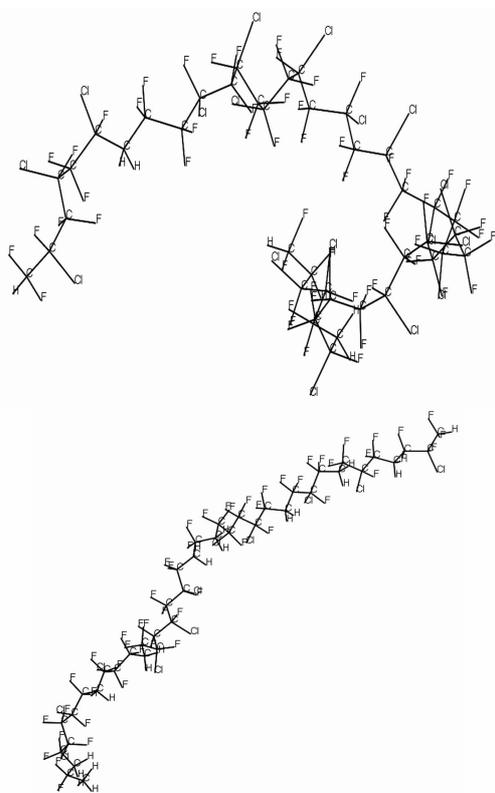


图 1 $C_{40}H_8F_{57}Cl_{17}$ 和 $C_{40}H_{20}F_{51}Cl_{11}$ 的优化结构

Fig. 1 Optimized structures of $C_{40}H_8F_{57}Cl_{17}$ and $C_{40}H_{20}F_{51}Cl_{11}$

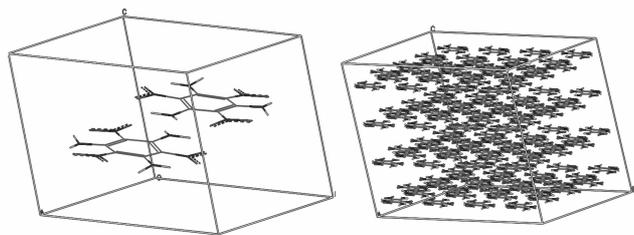


图 2 模型 (a) TATB 单晶胞; (b) TATB 超晶胞(4×4×4)

Fig. 2 Models (a) Single cell of TATB crystal;

(b) Super cell(4×4×4) of TATB crystal

2.2 动力学模拟

将图 3(a)中 TATB 的所有层进行限制, 为使能量优化尽量接近全局最小, 先按照表 1 的设置进行动力学模拟并获得 10 个轨迹结构, 再分别将这 10 个结构进行能量最小化, 取其中最小值进行吸附能计算(见图 3(b))。在前面的基础上, 解除最上面一层的限制并进行能量最小化(见图 3(c))。而解除最上面两层的限制并进行能量最小化(见图 3(d))。表 1 的具体说明如下: 由于本体系中的元素均为前 18 号元素, COMPASS 的力场参数非常适用于该体系; 将范德华项和库仑项分开考虑非键作用将比较全面; smart 优化方法的优点如前述; 由于研究的分子较小, 可以选择高精度的收敛标准 Fine; 而 Ewald 长程加和方法是周期边界条件下有效的计算方法, 通常条件下, 此法更易收敛而不会出现收敛“振荡”; 按正则系综(NVT)进行动力学模拟。

表 1 计算设置

Table 1 Calculation set

forcefield	nonbond	minimizer	quality	summation method
compass	vdW&Coulomb	smart	fine	Ewald
ensemble	temperature	time step	dynamics time	frame output by time point
NVT	298 K	1 fs	500 ps	0 10 20 40 60 80 100 200 300 400 500

2.3 吸附能的表达及计算设置

聚合物在 TATB 晶体表面的吸附能可表示为:

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{cell}} + E_{\text{polymer}}) \quad (1)$$

式中 $E_{\text{adsorption}}$ 为 10 个轨迹中能量优化中能量最小的吸附能, 此值是我们关注的重点, 它越负, 表明聚合物与晶面的相互作用可能越强; E_{total} 为 10 个吸附动力学轨迹能量优化中的最小能量; E_{cell} 为吸附前晶胞的能量; E_{polymer} 为吸附前优化了的单个氟聚合物分子的能量。所有计算采用 Material Studio 中 Discover 模块, 在我所 SGI origin350 工作站上完成。

3 结果与讨论

首先, 从作用后的 TATB 和聚合物的结构变化(原子位置变化)来看, 聚合物都能够与 TATB 晶面发生作用(见图 3), 即聚合物能够有效地向晶体靠近, 但情形却各不相同。先看(001)晶面(见图 3(1))上的情况, 三种条件下, 聚合物都能在晶面上很好地展开, 而且, 当最上一层或两层解除限制进行模拟时, TATB 的原

子位置没有发生明显变化。这是因为在 TATB(001) 方向上,同一层分子由于相互间极强的氢键作用而几乎处于同一平面上,聚合物与之相互作用还不足以使其位置发生改变,相反,聚合物被“拉开”而平展在晶面上。再看(010)晶面(见图3(2))上的情况,聚合物不再像前一种情形而展开,而是很大程度地团聚在一起;并且,当最上一层或两层解除限制进行模拟时,TATB的原子位置发生了变化。这是因为在 TATB(010)方向上,第一层分子不是象(001)方向一样分布于同一个平面上,而是与第二层分子交错分布,层内(如第一层与第二层之间)出现了比较深的“槽”。尽管也可能有前面提到的氢键作用,但第一层和第二层分子处于整个晶体的边界处,所受到的氢键作用并不

足以保证这两层分子仍然处在原来的位置上,而成为破坏 TATB 晶格完整性的“缺口”——TATB 的原子不再分布于原来位置上。同时,晶体与聚合物的相互作用还不足以使之平展,仍然团聚。最后看晶面(100)(见图3(3))上的情况,二者的相互作用处在前面两种之间,这是因为,晶面(100)也有象(010)一样的“槽”,但这个“槽”比较浅,使得“缺口”不可能大。这一方面使得 TATB 的原子位置变化不如(010)大,另一方面使得聚合物展开得不如(001)晶面。总体看来,TATB 的不同晶面吸附氟聚合物时,TATB 原子位置变化幅度(或原来晶格受破坏的程度)的大小次序为:(010) > (100) > (001);而氟聚合物的展开程度按以上次序增加。

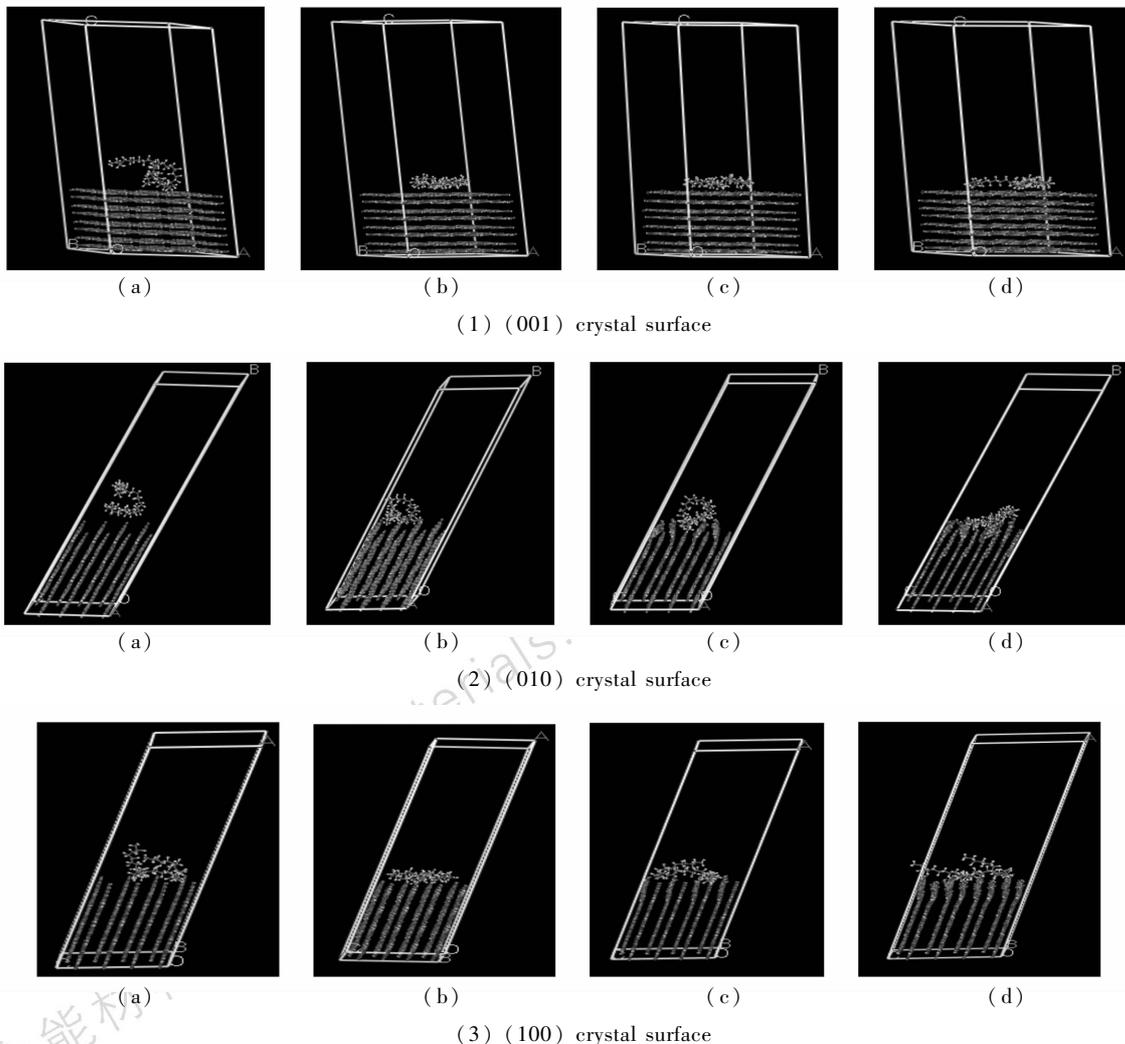


图3 氟聚合物在 TATB 晶体表面的吸附(以 $C_{40}H_8F_{57}Cl_{17}$ 为例)

(a) 初始模型; (b) 所有层被限制; (c) 除最上一层外的层均被限制; (d) 除最上两层外的层均被限制

Fig. 3 Adsorption of fluorine-polymer on crystal surface of TATB(take $C_{40}H_8F_{57}Cl_{17}$ as an example)

(a) initial model; (b) all layers constrained; (c) only one above layer not constrained; (d) only two above layers not constrained

再从能量变化(吸附能为负值)的角度来看(见表2),在所有情况下,TATB晶体对两种聚合物都是吸引的,表明可以用 F_{2311} 及 F_{2314} 两种聚合物来包覆TATB晶体;同时, $C_{40}H_{20}F_{51}Cl_{11}$ 的吸附能(为负值)都大于 $C_{40}H_8F_{57}Cl_{17}$,这说明 F_{2314} 对TATB晶体的包覆效果要优于 F_{2311} 。以上情况与实际情况相符。究其原因,应与两氟聚合物的结构差异有关——由于C—Cl键键长大于C—F键和C—H键的键长而更易导致分子变形,即,有利于在聚合物与TATB相互作用中能量下降;而 F_{2314} 中的C—Cl键所占比例要大于 F_{2311} ,所以与TATB作用时,能量下降得更多。

表2 氟聚合物在TATB晶面上的吸附能
Table 2 Adsorption energy of fluorine-polymer on crystal surface of TATB

crystal surface of TATB	$E_{\text{adsorption}}^1(a)$	$E_{\text{adsorption}}^2(b)$
	(001)	-253.1
all layers constrained	(100)	-212.4
	(010)	-100.7
only one above layer not constrained	(001)	-229.3
	(100)	-170.0
only two above layers not constrained	(010)	-263.7
	(001)	-293.9
	(100)	-181.3
	(010)	-351.2

Note: $C_{40}H_{20}F_{51}Cl_{11}$ and $C_{40}H_8F_{57}Cl_{17}$ are represented by a(1) and b(2) respectively.

再看不同晶面吸附聚合物时能量变化情况:(1)所有层均被限制时,吸附能的大小次序为:(010) > (100) > (001)。这可能与所有的晶格原子被限制,而能量的下降得益于氟聚合物原子位置变化(如展开或团聚)。(2)当最上面的一层或两层解除限制时,吸附能的大小次序为:(100) > (001) > (010)。当晶格中的部分原子没有受限制时,导致能量下降的

因素应为聚合物及晶格原子位置的变化,这与实际更相符。

4 结论

(1) 氟聚合物与TATB不同晶面发生作用时,TATB原子位置变化幅度(或晶格受破坏的程度)的大小次序为:(010) > (100) > (001);而氟聚合物的展开程度按以上次序增加。

(2) TATB晶体对两种聚合物都是吸引的,可以用 F_{2311} 及 F_{2314} 两种聚合物来包覆TATB晶体;且 F_{2314} 对TATB晶体的包覆效果要优于 F_{2311} 。

(3) TATB不同晶面吸附能(为负值)的大小次序为:(100) > (001) > (010),即其吸附能力的大小次序为:(010) > (001) > (100)。

参考文献:

- [1] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *J Chem Phys*, 1980, 72: 2384.
- [2] Brown D, Clarke J H R. Molecular dynamics simulation of an amorphous polymer under tension. 1. phenomenology [J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 2075.
- [3] Sun H. COMPASS: An ab initio forcefield optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 7338.
- [4] 李金山,肖鹤鸣,董海山. TATB与二氟甲烷和聚偏二氟乙烯的分子间相互作用[J]. *化学学报*, 2001, 59: 653-658.
LI Jin-shan, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Intermoleclar interactions of TATB with diflnoromethane and poly-vinylidene fluoride [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2001, 59: 653-658.
- [5] 李金山,肖鹤鸣,董海山. PBX的量子化学研究——TATB与甲烷和聚乙烯的分子间相互作用[J]. *爆炸与冲击*, 2000, (3): 221-227.
LI Jin-shan, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. A quantum-chemical study of PBX: Intermoleclar interactions of TATB with methane with polyethylene [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2000, (3): 221-227.

Dynamics Simulation of Adsorptions of Two Fluorine-polymers on TATB Crystal Surfaces

ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, ZHAO Xiao-dong, WANG Xin-feng

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The adsorption manners of two fluorine-polymers on TATB crystal surfaces are simulated and the structures are optimized by MD (COMPASS forcefield, NVT) method and smart minimizer method in Discover/Material Studio. Results show that: (1) The order of atomic positions changes of TATB and the spreading size of polymers is: (010) > (100) > (001), when there are interactions between them. (2) Two polymers can be attracted by TATB crystal. TATB can also be bonded by F_{2311} and F_{2314} which has more efficiency than F_{2311} . (3) The ability of TATB crystal surfaces to adsorb polymers decreases as follows: (010) > (001) > (100).

Key words: physical chemistry; molecular dynamics; fluorine-polymer; crystal of TATB; adsorption