

文章编号: 1006-9941(2013)05-0589-05

HMX 溶液结晶的分子动力学模拟

于海利, 段晓惠, 谭学蓉

(西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 采用分子动力学模拟研究了温度对奥克托今(HMX)在二甲亚砜(DMSO)溶剂中结晶的影响。计算了 278 ~ 378 K 温度范围内 DMSO 和 HMX 的扩散系数、HMX 与 DMSO 分子间结合能。模拟了 298 K 下 HMX 在 DMSO 溶液中的成核过程。结果表明, HMX 与 DMSO 分子间相互作用主要为范德华力与静电力。358 K 时二者的结合能最小为 20246 kJ · mol⁻¹, 此时 HMX 分子最易成核, 成核导致 HMX 的扩散系数下降。

关键词: 物理化学; 奥克托今(HMX); 分子动力学模拟; 结晶; 扩散系数; 结合能

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.006

1 引言

奥克托今(HMX)是第二代含能材料中能量最高的单体炸药,作为固体火箭推进剂、起爆药或传爆药主要成分,广泛应用于军事、航天及石油与天然气开采等领域^[1-3]。目前,改进晶体品质是提高 HMX 安全性的重要途径,而溶液结晶法是改善晶体品质最常用的方法之一。从分子水平探讨 HMX 溶液结晶的微观过程,可为高品质 HMX 结晶技术的发展提供理论基础。

近年来,分子动力学(MD)模拟已成为在分子水平上研究液相和晶相的主要方法,是材料辅助设计的重要途径之一^[4-6]。1983年 Broughton^[7]首次成功研究了液态氩的晶体生长,这标志着 MD 模拟开始应用于研究晶体生长。目前 MD 模拟不仅用来研究简单分子的生长过程,还用在离子晶体^[8]、无机非金属单质^[9]、金属单质^[10]、半导体化合物^[11]、聚合物^[12]、水合物^[13]、氨基酸^[14]等物质生长。但关于 HMX 溶液结晶的 MD 模拟研究,还鲜见文献报道。

本文采用 MD 方法,利用 Materials Studio 模拟软件,构建 HMX/二甲亚砜(DMSO)混合体系模型,计算不同温度下 HMX 与 DMSO 的扩散系数(D),研究

HMX 与 DMSO 分子间的结合能,考察 HMX 与 DMSO 相互作用程度以及 HMX 分子聚集成核的过程,为 HMX 在 DMSO 溶液的结晶过程提供分子水平上的微观图像。

2 计算方法

2.1 模型的构建与优化

所有计算与模拟过程都在 Materials Studio (MS) 3.0 上完成。首先用 Forcite 模块^[15]对 DMSO 分子进行几何优化,力场为 Dreiding 力场^[16],方法采用 smart 方法,精度为 0.418 J · mol⁻¹。HMX 分子的初始结构取自剑桥晶体结构数据库(CCDC)中导出的晶体结构(OCHTET12),然后将其按上述方法进行几何优化。将优化好的 DMSO 和 HMX 分子采用 MS 中的 Amorphous cell 模块^[17]构建无定形生长体系,体系的密度根据 DMSO 和 HMX 的分子个数比计算,约为 1.23 g · cm⁻³。构建的无定形体系的体积为 26.4413 × 26.4413 × 26.4413 Å³,其中包含 20 个 HMX 分子与 100 个 DMSO 分子。利用 Forcite 模块对构建好的体系进行几何优化,优化方法同单体分子。

2.2 分子动力学模拟

将上述优化好的体系,用 Forcite 模块进行分子动力学模拟,选择正则系综(NVT)^[18],在 Nose 恒温^[19]热浴下进行,热浴的广义质量(Q)取默认值 1。采用周期性边界条件,温度从 278 ~ 378 K 每 20 K 选取一次,时间步长为 1 fs,模拟时间为 800 ps,每 5000 步输出一次数据进行结果分析。其它的模拟参数和上述几何优化相同。

收稿日期: 2013-03-21; 修回日期: 2013-07-06

基金项目: 国家自然科学基金资助(批准号: 11176029); 西南科技大学研究生创新基金(12ycjj)资助

作者简介: 于海利(1986-),女,硕士研究生,主要从事炸药分子动力学模拟研究。e-mail: yuhaili-119@163.com

通讯联系人: 段晓惠(1970-),女,教授,主要从事含能材料结晶等研究。e-mail: duanxiaohui@swust.edu.cn

3 结果与讨论

3.1 体系平衡的判据

采用分子动力学模拟技术,判断系统是否达到平衡可依据能量和温度曲线进行判定。图1为模拟温度为298 K时,分子动力学模拟的能量和温度曲线,从图1中可以看出,经过350 ps的动力学模拟,系统的能量和温度渐趋平衡,波动幅度均在10%左右,说明此时模拟体系已达平衡。

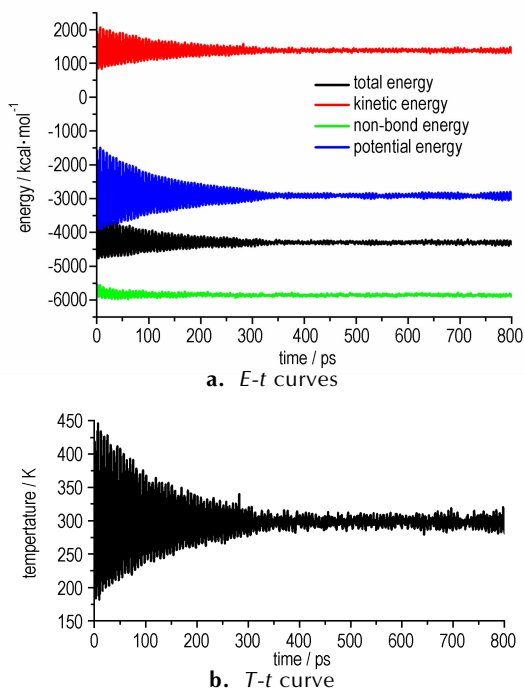


图1 298 K时 MD 模拟的能量和温度曲线
Fig.1 Energy and temperature curves of MD simulations at 298 K

3.2 不同温度下 DMSO 分子的扩散系数

扩散系数(D)代表单位浓度梯度下的扩散通量,它表示研究组分在介质中扩散的快慢,是物质的一种传递性质。分子动力学模拟计算 D 主要有两种方法,一种是采用速度相关函数的 Green-Kubo 关系式^[20],另一种是采用分子均方位移函数的 Einstein 方程^[21]。本研究采用 Einstein 方程来计算分子的扩散系数。MD 模拟体系中粒子是不断运动的,在 t 时刻粒子所处的位置以 $r(t)$ 表示,则粒子的均方位移(MSD)可以表示为:

$$R(t) = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

式中, $R(t)$ 表示均方位移, $\langle \rangle$ 表示系综平均。扩散系数可通过 Einstein 关系式由 $R(t)$ 求得:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = 6Dt \quad (2)$$

当计算时间足够长时,粒子的扩散系数可由 MSD

曲线的线性部分拟合得到。

对278~378 K的 HMX/DMSO 混合体系,利用 MD 模拟得到相应温度下的 MSD 曲线(见图2a),取350~700 ps的数据计算其斜率值,由方程(2)得到不同温度下 DMSO 分子在 HMX/DMSO 混合体系中的扩散系数(图2b)。从图2a可以看出,DMSO 分子的 MSD 随温度的升高而增加,这是由于分子在高温下的运动更为剧烈。图2b显示,DMSO 分子的扩散系数呈现随温度的升高而增加的变化趋势。按照结晶学原理,溶剂分子的快速运动,将不利于溶质分子的聚集成核。从这个意义上讲,高温不利于 HMX 的结晶,但 HMX 分子本身的扩散系数对其结晶更为重要,因此下节研究 HMX 在 DMSO 溶液中的扩散情况。

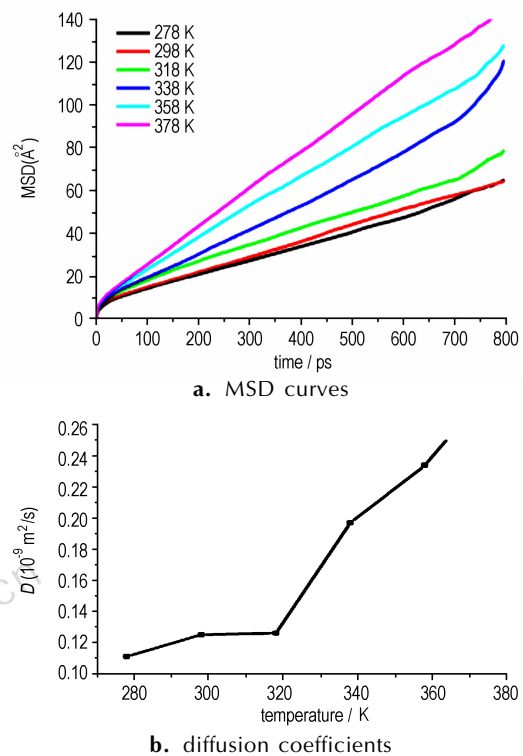


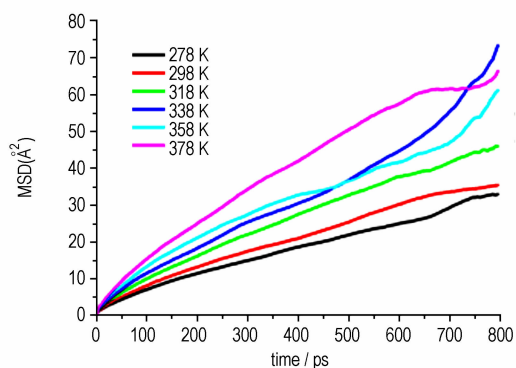
图2 HMX/DMSO 混合体系中不同温度下 DMSO 的均方位移和扩散系数

Fig.2 Mean square displacements and diffusion coefficients of DMSO at different temperatures in the mixed system

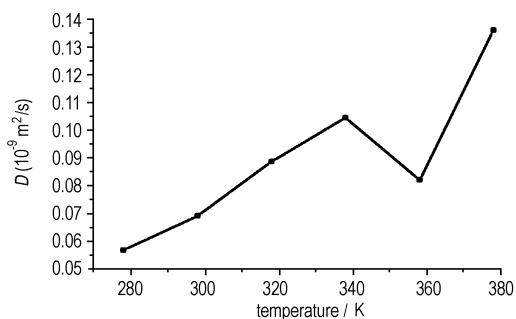
3.3 不同温度下 HMX 分子的扩散系数

使用同样的方法,可以得出不同温度下 HMX 分子在 HMX/DMSO 混合体系中的扩散系数。图3a表示混合体系中 HMX 分子在不同温度下的 MSD 曲线。图3b给出了混合体系中 HMX 分子在不同温度下的扩散系数。可以看出随着温度的升高,HMX 分子的扩散系数是先增大后减小,然后再增大。在358K时,

HMX 分子的扩散系数出现了一定程度的下降,说明在该温度下溶液中 HMX 分子更易团聚成核,导致溶液中游离的 HMX 分子减少。



a. MSD curves



b. diffusion coefficients

图3 HMX/DMSO 混合体系中不同温度下 HMX 的均方位移和扩散系数

Fig.3 Mean square displacement and diffusion coefficients of HMX at different temperatures in the mixed system

3.4 HMX/DMSO 混合体系中 HMX 与 DMSO 分子间结合能

HMX 和 DMSO 分子间结合能^[22]用(3)式计算:

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{HMX}} + E_{\text{DMSO}} - E_{\text{D-H}} \quad (3)$$

式中, $E_{\text{D-H}}$ 表示模拟体系的总能量 kJ; E_{HMX} 为体系中除去 DMSO 后 HMX 分子的能量, kJ; E_{DMSO} 表示体系中除去 HMX 后 DMSO 分子的能量, kJ。

由(3)式得到不同温度下 HMX 与 DMSO 的分子间结合能(表1)。表1显示 HMX 与 DMSO 分子间相互作用力主要为范德华力, 静电作用力所占比例较小。分子间结合能随温度的增加先减小后增大, 在 358 K 时最小, 说明在此温度下 HMX 与 DMSO 相互作用最小, 从而有利于 HMX 分子之间的结合, 促进 HMX 晶核的形成, 这与 HMX 扩散系数的计算结果相一致。由于模拟结果还受到时间和空间尺度以及参数设置等的影响, 因此上述结论有待进一步的实验验证。

表1 不同温度下 HMX 与 DMSO 分子间结合能

Table 1 Intermolecular binding energies between HMX and DMSO at different temperatures

temperature/K	$\Delta E_{\text{van}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{elec}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{bind}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
278	2016	386	2440
298	1860	409	2269
318	1872	390	2263
338	1894	330	2224
358	1758	288	2046
378	1698	356	2053

Note: ΔE_{van} , ΔE_{elec} , and ΔE_{bind} are intermolecular Van der Waals force, electrostatic interaction and binding energy, respectively.

3.5 室温下的成核现象

Rodger 等^[23-24]报道, 在晶体生长模拟过程中, 可以通过测量溶液中溶质之间的距离来判断是否有晶核产生。采取类似的方法, 可以通过测量 DMSO 溶液中 HMX 分子之间的距离, 来确定是否形成相应的晶核。由于室温下 HMX 稳定存在的晶型为 β 构型, 因此测量 β -HMX 晶胞 [CCDC 编号: OCHTET12] 中两个 HMX 分子相邻原子之间的距离, 具体操作如下: (1) 分别测量一个 HMX 分子的 H 原子与另一个 HMX 分子的两个 O 原子(分别标记为 O(1), O(2))之间的距离; (2) 测量一个 HMX 分子的 C 原子与另一个 HMX 分子的 N 原子的距离(图4所示)。

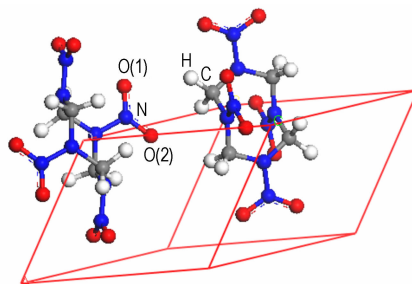


图4 β -HMX 晶体的晶胞

Fig.4 Unit cell of β -HMX Crystal

测得晶胞中 O(1)—H、O(2)—H 和 C—N 的距离分别为 2.642, 2.759, 3.627 Å。随后计算在不同模拟时间, DMSO 溶液中 HMX 分子间对应原子之间的间距, 即 O(1)—H、O(2)—H 和 C—N, 结果如表 2 所示。在模拟过程开始之前(0 ps), O(1)—H、O(2)—H 和 C—N 的距离较大, 分别为 3.079, 4.531, 4.256 Å。这是由于 HMX 分子均匀分散在 DMSO 中, 分子间没有发生聚集。大约经过 500 ps 的模拟之后, 溶液中相邻两个 HMX 分子的 O(1)—H、O(2)—H 和 C—N 间距近似等于 β -HMX 晶胞中各原

子间的距离,说明此时溶液中开始有 HMX 晶核形成^[23-24]。此后,各组原子间距离围绕原胞中各组原子间距离上下波动,幅度低于 10%,初步证实 500 ps 后溶液中有稳定的晶核存在。

为了更好地描述 HMX 在 DMSO 溶液的结晶过程,进一步考察了不同模拟时间 HMX 分子的运动轨迹(见图 5)。可以看出,在 100~400 ps 之间,模拟体系中有较多游离的 HMX 分子存在,说明 HMX 分子间相互作用力较弱,分子团聚现象不明显。在 500~800 ps 时游离 HMX 分子减少,可以观察到明显的分子团簇,说明 500 ps 后溶液中开始有晶核出现,且能稳定存在。

表 2 不同模拟时间各原子间的距离

Table 2 Interatomic distance in HMX at different simulated time

time/ps	$d_{O(1)-H}/\text{\AA}$	$d_{O(2)-H}/\text{\AA}$	$d_{C-N}/\text{\AA}$
0	3.079	4.531	4.256
100	2.566	3.335	3.806
200	2.630	3.181	3.940
300	2.841	3.197	3.830
400	2.588	3.197	3.830
500	2.535	2.568	3.631
600	2.709	2.733	3.468
700	2.740	2.932	3.975
800	2.781	2.825	3.717

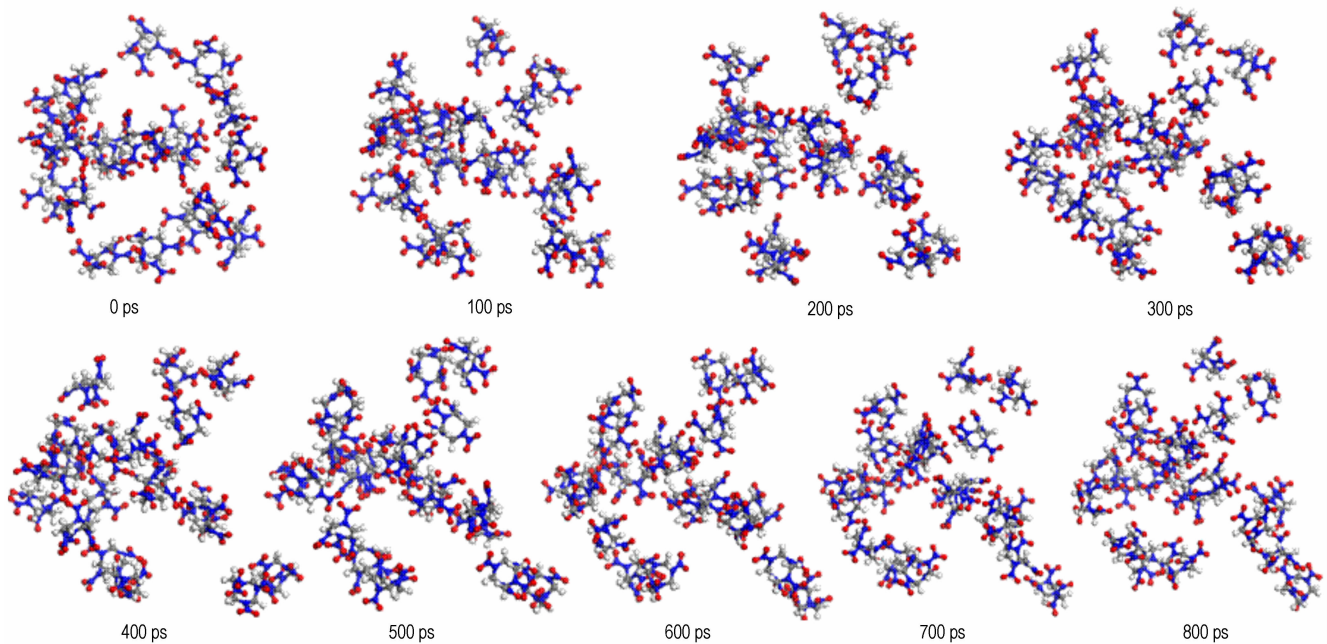


图 5 HMX 分子在不同模拟时间的聚集形态

Fig. 5 Aggregated morphology of HMX molecules at different simulated time

4 结 论

利用 MD 方法研究了温度对 HMX/DMSO 混合体系结晶过程的影响,得到如下结论:

(1) 温度为 358 K 时,溶液中 HMX 分子更易聚集,导致溶液中游离的 HMX 分子减少,扩散系数呈下降趋势。

(2) HMX 与 DMSO 分子间相互作用主要为范德华力,其次为静电相互作用,在 358 K 时二者的结合能最小,为 $2046 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 在 HMX 的 DMSO 溶液中,模拟时间为 500 ps 时可明显观察到 HMX 分子的团聚现象;500 ps 后溶液中开始有晶核出现,且能稳定存在。

参考文献:

- [1] 吴艳光, 吴晓青, 陈洪伟, 等. 不同晶型奥克托今用于硝酸发射药的性能[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 206-209.
WU Yan-guang, WU Xiao-qing, CHEN Hong-wei, et al. Performance of nitramine propellants with different phases of HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 206-209.
- [2] 孙国祥, 王晓峰, 孙富根, 等. 油气井射孔器用炸药及其安全性[J]. 爆破器材, 2002, 31(2): 4-9.
SUN Guo-xiang, WANG Xiao-feng, SUN Fu-gen, et al. Explosives for the perforators of oil and gas wells and their safety [J]. *Explosive Materials*, 2002, 31(2): 4-9.
- [3] 汤翥, 杨利, 乔小晶, 等. HMX 热分解动力学与热安全性研究[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 396-400.
TANG Zhan, YANG Li, QIAO Xiao-jing, et al. On thermal decomposition kinetics and thermal safety of HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 396-400.

- [4] 郭坤琨, 韩文驰. 布朗动力学理论模拟动态肌动蛋白纤维的增长[J]. 化学学报, 2011, 69(2): 145–152.
GUO Kun-kun, HAN Wen-chi. Growth of dynamic actin filament via brownian dynamics simulations[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(2): 145–152.
- [5] Potter A, Hoyt J. A molecular dynamics simulation study of the crystal-melt interfacial free energy and its anisotropy in the Cu-Ag-Au ternary system[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 327(1): 227–232.
- [6] Nada H, Furukawa Y. Growth inhibition at the ice prismatic plane induced by a spruce budworm antifreeze protein: a molecular dynamics simulation study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(44): 19936–19942.
- [7] Broughton J Q, Gilmer G H. Molecular dynamics investigation of the crystal-fluid interface. II. Structures of the fcc (111), (100), and (110) crystal-vapor systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(10): 5119–5127.
- [8] Huang Z Q, Zhang G S. Biomimetic synthesis of aragonite nanorod aggregates with unusual morphologies using a novel template of natural fibrous proteins at ambient condition [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(4): 1816–1822.
- [9] Weber B, Stock D M, Gärtner K. Defect-related growth processes at an amorphous/crystalline interface: a molecular dynamics study[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2000, 71(1–3): 213–218.
- [10] Chung C Y. Molecular dynamics simulation of nano-scale Fe-Al thin film growth [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(8): 1063–1067.
- [11] Kawamura T, Kangawa Y, Kakimoto K, et al. Molecular dynamics simulation of diffusion behavior of N atoms on the growth surface in GaN solution growth [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 351(1): 32–36.
- [12] Zhang X, Li Z, Lu Z, et al. The crystallization of low-density polyethylene: a molecular dynamics simulation[J]. *Polymer*, 2002, 43(11): 3223–3227.
- [13] Walsh M R, Koh C A, Sloan E D, et al. Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth[J]. *Science*, 2009, 326(5956): 1095–1098.
- [14] Gnanasambandam S, Rajagopalan R. Growth morphology of α -glycine crystals in solution environments: an extended interface structure analysis[J]. *Cryst Eng Comm*, 2010, 12(6): 1740–1749.
- [15] Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon: Oxford, 1987.
- [16] Konduri S, Nair S. A computational study of gas molecule transport in a polymer/nanoporous layered silicate nanocomposite membrane material [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(5): 2017–2024.
- [17] Peng F, Pan F, Sun H, et al. Novel nanocomposite pervaporation membranes composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan-wrapped carbon nanotube [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 300(1–2): 13–19.
- [18] Qiu L, Zhu W H, Xiao J J, et al. Molecular dynamics simulations of trans-1, 4, 5, 8-tetranitro-1, 4, 5, 8-tetraazadecalin-based polymer-bonded explosives [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(7): 1559–1566.
- [19] 焦东明, 杨月诚, 强洪夫, 等. 铝粉氧化对端羟基聚丁二烯界面吸附影响的分子模拟[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 79–83.
JIAO Dong-ming, YANG Yue-cheng, QIANG Hong-fu, et al. Molecular simulation of effect of aluminum powder oxidation on interfacial adsorption for HTPB [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 79–83.
- [20] Varshney V, Patnaik S S, Roy A K, et al. Heat transport in epoxy networks: A molecular dynamics study [J]. *Polymer*, 2009, 50(14): 3378–3385.
- [21] Yang J Z, Liu Q L, Wang H T. Analyzing adsorption and diffusion behaviors of ethanol/water through silicalite membranes by molecular simulation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 291(1): 1–9.
- [22] 张金利, 何正华, 韩优, 等. 超临界水中碳酸钠团簇成核与生长分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2012, 28(7): 1691–1700.
ZHANG Jin-li, HE Zheng-hua, HAN You, et al. Nucleation and growth of Na_2CO_3 clusters in supercritical water using molecular dynamics simulation [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2012, 28(7): 1691–1700.
- [23] Rodger P M. *Gas Hydrates: Challenges for the Future* [M]. New York Academy of Sciences, New York, 2000: 474–476.
- [24] Shuai L, Peter G K. Explorations of gas hydrate crystal growth by molecular simulations [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 494(4–6): 123–133.

Molecular Dynamics Simulation of Crystallization of HMX Solution

YU Hai-li, DUAN Xiao-hui, TAN Xue-rong

(Southwest University of Science and Technology, School of Materials Science and Engineering, 59 Qinglong Road, Mianyang 621010, China)

Abstract: The effect of temperature on the crystallization of cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) in dimethylsulfoxide (DMSO) solvent was investigated by molecular dynamics simulation. The diffusion coefficients of DMSO and HMX and binding energy between HMX and DMSO were calculated in 278–378 K. The process of nucleus formation of HMX was simulated at 298 K. The results show that the interaction force between HMX and DMSO is ascribed to the van der Waals' force and electrostatic force. The HMX molecular nucleation most easily takes place at 358 K. The nucleation makes the diffusion coefficient of HMX decrease.

Key words: physical chemistry; HMX; molecular dynamics simulation; crystallization; diffusion coefficient; binding energy

CLC number: Tj55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.006