

文章编号:1006-9941(2024)05-0501-09

## 中性硝基分子几何形状与晶体特性的关联性

何旭东<sup>1,2</sup>,张增明<sup>1</sup>,张朝阳<sup>2</sup>,薛向贵<sup>2</sup>

(1. 中国科学技术大学物理系, 安徽 合肥 230026; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 含能晶体堆积结构是影响其感度的重要因素之一,通过晶体中分子层间滑移来缓冲外界刺激是降低含能材料感度的重要机制。为了更好地设计低感高能分子,理解分子的几何形状与其晶体特性的内在关系十分重要。研究以剑桥晶体数据库中的CHNO类中性硝基分子为样本,采用假设检验方法(包括Z检验、t检验和 $\chi^2$ 检验)研究了分子的几何形状与其晶体密度、堆积系数及可滑移性之间的关联性。结果表明,在球形、平面和线形分子中,球形分子有最高的晶体密度和堆积系数,但晶体可滑移性较弱;平面度高的平面形分子通过高堆积系数可获得与球形分子相当的晶体密度,同时平面形分子的晶体可滑移性较强,其 $\chi^2$ 检验的置信度接近1;线形分子则不如前两者。虽然存在某些高晶体密度和堆积系数的含能晶体不具有可滑移的层状堆积结构,但整体而言,可滑移晶体的晶体密度和堆积系数均比不可滑移晶体大,其Z检验与t检验的置信度均大于0.95,表明通过设计易于发生分子层间滑移的晶体结构来降低其感度与提升晶体密度并不矛盾。平面形分子晶体密度一般较高,与晶体可滑移性强相关,是设计低感高能分子的首选。

**关键词:** 分子形状;晶体密度;堆积系数;剪切滑移;低感高能材料

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023263

## 0 引言

低感高能化合物是含能材料的重要发展方向。然而由于能量-安全性矛盾——能量水平提升伴随着安全性下降,因此研发低感高能化合物是一项极具挑战性的工作<sup>[1-3]</sup>。含能材料安全性的影响因素众多包括其分子本身的稳定性、晶体堆积结构、晶体品质及配方等。通过晶体中分子层间滑移来缓冲外界撞击是降低含能材料感度的重要机制<sup>[4-6]</sup>。当含能晶体成面-面层状堆积或者波浪形堆积时,其分子层间滑移势垒较低,从而其撞击感度通常较低<sup>[1-2, 7-9]</sup>。因此,深入理解含能分子的几何形状与其晶体的堆积结构以及可滑移性

的关系,对于设计低感高能材料具有非常重要的意义。

目前,在含能晶体堆积研究方面,国内外已开展了广泛研究。Zhang等<sup>[8-9]</sup>通过对含能晶体堆积模式的分类来研究晶体的剪切滑移特性:将平面分子的堆积模式分为面-面、波浪、交叉、混合4类,其滑移势垒依次升高。1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是典型的面-面堆积模式,其晶体结构类似石墨,层内通过氢键网络相互连接,层间通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用进一步稳定了晶体结构。由于其近乎石墨单原子层状结构,它具有非常低的滑移能垒,能最大限度缓冲外界撞击。采用此堆积模式分类方法研究发现3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃(DAAF)和3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋喃(DAAzF)与TATB有类似的面-面堆积模式,虽然它们的键离解能较低,但却有着较低的撞击感度<sup>[5]</sup>。1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)等晶体呈波浪形堆积,相较于面-面堆积,它存在空间位阻的限制,其分子层只能沿一个方向发生剪切滑移;因此,它们缓冲撞击的效果较差而感度更高<sup>[8-9]</sup>。硝基胍(NQ)、4,6-二硝基-1,3-苯二酚

收稿日期:2023-12-15;修回日期:2024-01-23

网络出版日期:2024-03-18

基金项目:国家自然科学基金资助(22275174,21975236)

作者简介:何旭东(1991-),男,博士生,主要从事计算含能材料学研究。e-mail:hxd0yi@mail.ustc.edu.cn

通信联系人:张朝阳(1971-),男,研究员,主要从事计算含能材料学研究。e-mail:chaoyangzhang@caep.cn

薛向贵(1983-),男,副研究员,主要从事计算含能材料学研究。e-mail:xuexg@caep.cn

引用本文:何旭东,张增明,张朝阳,等.中性硝基分子几何形状与晶体特性的关联性[J].含能材料,2024,32(5):501-509.

HE Xu-dong, ZHANG Zeng-ming, ZHANG Chao-yang, et al. The Correlation Between the Geometric Shape of Neutral Nitro Molecules and their Crystal Properties: a Statistical Study[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(5):501-509.

(DNBP)、1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯(DATB)、2,4,6-三硝基苯胺(TNA)等通过分子间氢键形成了立体的网络而形成交叉堆积,1,3,5-三硝基苯(TNB)和苯并三唑氧化物(BTF)晶体被归类为混合堆积,它们皆因空间位阻大而感度高<sup>[8-9]</sup>。该理论还很好地解释了共晶二聚过氧丙酮/1,3,5-三碘-2,4,6-三硝基苯(DADP/TITNB)的撞击感度低于其单组分的实验事实<sup>[7]</sup>。受此理论启发,实验研究者们设计合成了一系列平面低感含能分子,如2,4,6-三氨基-5-硝基嘧啶-1,3-氧化物(ICM-102)<sup>[10]</sup>,唑啉[3,4-*b*]唑啉[3',4':5,6]-4*H*,9*H*-吡嗪并[2,3-*e*]吡嗪<sup>[11]</sup>和5-(2,2-二氨基-1-硝基乙烯基)-1*H*-1,2,4-三唑<sup>[12]</sup>等。此外,Liu等<sup>[13]</sup>对1154种含能晶体的分子形状与其晶体堆积特征(包括晶体密度 $d_c$ 、堆积系数(Packing coefficient, PC)以及晶体堆积模式)进行了研究,发现含能晶体密度与堆积系数整体呈正相关,球形分子和平面分子都分别存在高晶体密度和高堆积系数的晶体;他们采用堆积方向指数(Packing orientation, PO)描述分子的堆积模式,发现堆积方向指数PO与晶体密度及堆积系数没有明显相关性。

尽管通过堆积模式可以直观定性判断含能晶体的感度,但无法给出确定的滑移方向或者滑移面。崔涛等<sup>[14]</sup>建立了空间位阻指数(Steric Hindrance Index, SHI)方法来研究含能晶体的剪切滑移并将其与感度关联,但是该算法目前只能处理正交晶系。考虑到晶体中如果存在可滑移的分子层,其滑移系的晶向指数必定为整数,且晶向指数一般都较低,因此只需要搜索并统计晶体低指数晶向的滑移性能就能判断该晶体是否具有可滑移性。本课题组采用枚举一定范围内的晶向指数作为滑移方向,并根据分子晶体几何结构计算滑移过程中重叠度最大的原子对及其重叠度(Maximum Atom Overlap Factor, MAOF),实现了滑移难易的半定量描述。相比于崔涛的算法只能计算正交的体系,本研究的算法对晶系并没有特殊要求,可以计算所有晶系的滑移性。因此,本研究跳过对分子堆积模式的描述,通过 $\chi^2$ 检验研究分子形状与晶体可滑移性之间的关联性。此外,本研究采用加权整体不变分子(Weighted Holistic Invariant Molecular, WHIM)描述符<sup>[15-19]</sup>对分子的几何形状进行描述,并通过Z检验和t检验比较了不同形状分子的晶体密度 $d_c$ 和堆积系数PC的大小。更进一步,通过t检验比较可滑移和不可滑移晶体的 $d_c$ 和PC的大小,发现可滑移晶体具有更高的晶体密度和堆积系数,这些研究结果可

以为设计低感高能分子提供借鉴。

## 1 计算模拟与样本统计

### 1.1 分子形状描述符

在化学信息学中存在许多分子几何形状的描述符,如Arteca定义的离心度 $\varepsilon$ <sup>[20]</sup>( $\varepsilon=0$ 为球形, $\varepsilon=1$ 为线形)和Robinson定义的球形度 $\Omega_s$ <sup>[15-16]</sup>( $\Omega_s=0$ 为球形, $\Omega_s=1$ 为碟形)等。但是这些描述符无法同时描述所有的分子形状<sup>[21]</sup>,同时各描述符之间很难直接比较。为此,本研究采用WHIM描述符<sup>[15-19]</sup>对分子的几何形状进行描述。WHIM描述符是通过分子的原子坐标做加权后的主成分分析,得到三个特征值: $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3$ ,其权值可以取原子质量、单位1、原子半径、电负性等<sup>[16,18]</sup>,并根据这三个特征值衍生出一系列分子形状描述符。本研究使用三个特征值归一化后所得的一组描述符 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ ( $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1$ ,且 $\theta_1 \geq \theta_2 \geq \theta_3 \geq 0$ )描述分子形状<sup>[16,18]</sup>,其意义为各原子在分子三个主轴上分布的方差占比。本研究中各原子权重均赋为1得到 $\theta_{g1}, \theta_{g2}, \theta_{g3}$ ,表示几何权重下的分子形状。由于 $\theta_{g1}, \theta_{g2}, \theta_{g3}$ 表示在三个方向上的归一化后的分布方差占比,它们能在同一判定阈值 $c$ 下判定分子形状,即当形状因子分别满足 $\theta_{g1} - \theta_{g3} \leq c, \theta_{g3} \leq c$ ,或 $\theta_{g2} + \theta_{g3} \leq c$ 时,分别对应球形,平面形或线形分子<sup>[15,18]</sup>。此外,本研究还定义了一种椭球形分子,即同时满足 $\theta_{g1} - \theta_{g3} > c$ 和 $\theta_3 > c$ 的分子为椭球形分子。

### 1.2 晶体可滑移性的计算

本研究通过枚举晶体的低指数晶向,并计算沿此晶向晶体发生分子层间剪切滑移时的空间位阻(用原子对的最大重叠度MAOF表示),搜索晶体的剪切滑移方向。具体算法如下:首先选定待计算的滑移方向 $[uvw]$ ,将晶体中的分子投影到法向量为 $[uvw]$ 的平面上(如图1所示),然后计算各分子在此平面上的投影重叠度。投影重叠度通过计算平面上各投影分子的原子间距离获得,将两原子间的范德华半径之和与此距离作差,当此距离差值大于某一数值 $x$ (即允许的最大原子重叠度,用“vdW-dist:  $x$ ”表示)时,则认为这两个原子所在的分子不能沿此方向发生相对滑移,可将这两个分子视为一个整体,划归到同一集合中。继续计算所有的两两原子对之间的重叠度,并将不能发生相对滑移的分子都归类到同一集合。最后计算整个晶胞中的分子可以划分为几个集合,若所有分子都划归到同一个集合,则不可以沿此晶向发生滑移;否则可以发生滑移。如图1所示,将晶胞中的分子投影到 $[100]$

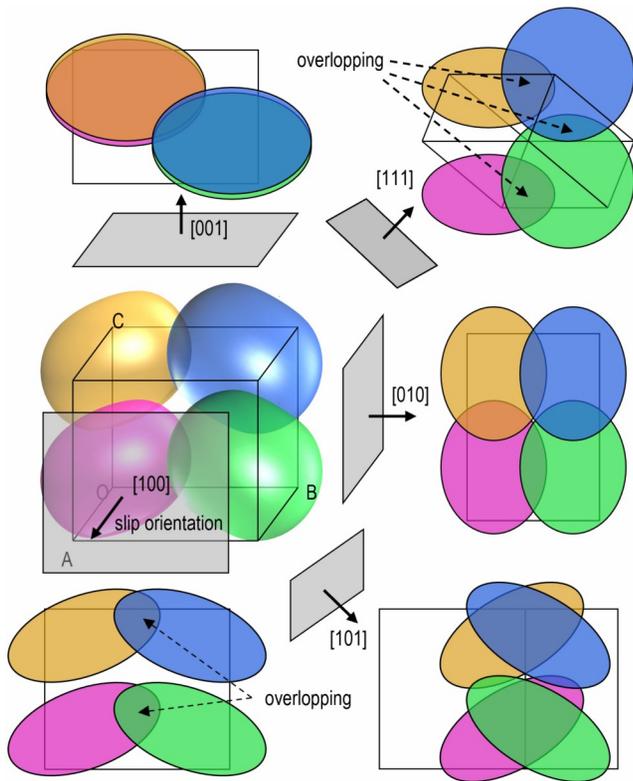


图1 滑移方向搜索算法示意图

Fig.1 Diagram of the searching algorithm of slipping orientations

晶向为法向量的平面上后,分子可以划分为两个集合,这两个集合中的分子没有发生重叠,则认为该晶体可以沿 $[100]$ 方向滑移,投影到其他晶向为法向量的平面上时,晶胞中的分子都有重叠,因此都划分到一个集合里,因此不可以沿这些方向发生滑移。本研究采用 Bondi 范德华半径<sup>[22-25]</sup>进行计算,CHNO 原子的半径分别为  $1.70, 1.10, 1.55 \text{ \AA}$  和  $1.52 \text{ \AA}$ ,使用了一个较大经验性的 MAOF 数值  $1 \text{ \AA}$  作为度量标准,即当重叠度大于  $1 \text{ \AA}$  时,认为不能发生滑移,小于  $1 \text{ \AA}$  时可以发生滑移。

### 1.3 假设检验

假设检验是一种统计学方法,用于验证抽样样本之间,抽样样本与总体之间的差异是否由抽样误差引起<sup>[26]</sup>。在假设检验中,把被检验的假设称为原假设,其对立面则称为备择假设。显著性水平  $\alpha$  表示原假设为真时,拒绝原假设的概率, $\alpha$  常取  $0.1, 0.05, 0.01, 0.001$  等。 $1-\alpha$  被称为置信度,表明此区间估计的可靠性。用 Z 检验计算不同形状因子范围的样本与总体之间的差异;对于两个不同形状因子范围的样本,使用 t 检验比较其差异。Z 检验和 t 检验通过对均值和标准差这两个统计量的运算比较样本与总体或样本与样本

之间的差异,而非单独比较一个极值或均值。 $\chi^2$  检验是一种通过频次检验各变量是否独立的统计学方法,本研究中用以检验分子形状和晶体的可滑移性之间是否独立,即分子形状是否会影响晶体的可滑移性。

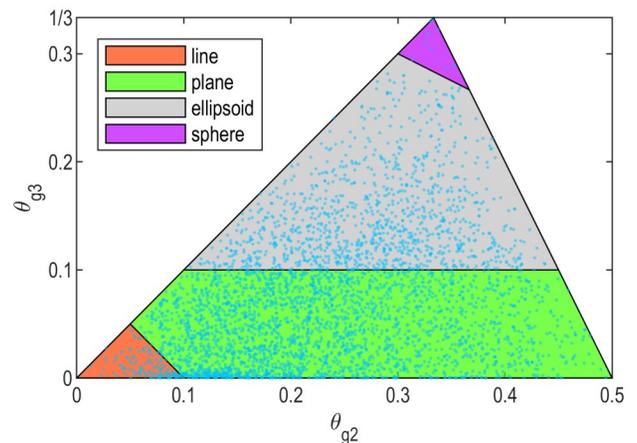
### 1.4 统计样本

研究从剑桥晶体数据库<sup>[27]</sup>中选取常温常压下由 CHNO 组成的中性硝基化合物晶体数据,在此基础上剔除其中有无序原子、缺失原子以及数据有误的结构。为分析分子形状对晶体密度  $d_c$ 、堆积系数 PC、晶体可滑移性的影响,研究筛选了晶体非对称单元中分子数大于 1 的结构、溶剂化物以及共晶等,得到 3978 个样本。晶体密度  $d_c$  和堆积系数 PC 均来自剑桥晶体数据库<sup>[27]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子形状计算结果

本研究采用 WHIM 描述符计算方法计算了 3978 个样本的分子形状因子大小,并在图 2 展示了阈值  $c=0.1$  时这些分子形状在  $\theta_{g_2}-\theta_{g_3}$  平面上的分布情况。从图 2 中可以看出样本中平面形分子数最多,线形分子存在较少,球形分子最少。在直线  $\theta_{g_3}=0$  附近较多; $\theta_{g_3}<0.01$  的样本有 599 个。此分布结果和 Sauer 等<sup>[21]</sup>的研究结果类似:样本存在大量的平面形分子,而球形分子非常少,表明大量的非常平整( $\theta_{g_3}<0.01$ )的平面形分子被合成表征,只有少量的球形分子被合成。此外,表 1 列出了一些常见含能分子的形状因子描述符的结果。采用几何权重形状因子  $\theta_{g_1}-\theta_{g_3}$  和  $\theta_{g_3}$  描述下,环三亚甲基三硝胺  $\alpha$  晶型( $\alpha$ -RDX)、环四亚甲基四硝

图2 判定阈值  $c=0.1$  时含硝基的中性有机分子在  $\theta_{g_2}-\theta_{g_3}$  平面上的分布Fig.2 Distribution of the neutral organic molecules containing nitro groups on the  $\theta_{g_2}-\theta_{g_3}$  plane with the threshold  $c=0.1$

胺 $\beta$ 晶型( $\beta$ -HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷 $\varepsilon$ 晶型( $\varepsilon$ -CL-20)三者均为椭球形分子。三者中 $\varepsilon$ -CL-20最接近球形,但是其球形度比八硝基立方烷(ONC)要低得多。 $\alpha$ -RDX、 $\beta$ -HMX、 $\varepsilon$ -CL-20三者和典型的平面分子如TATB、FOX-7相比,其平面度要低得多。

此外,采用直方图的方法对样本所有分子的三种不同形状因子(球形、平面形和线形)进行了进一步的统计,其统计分布结果如图3所示。从图3中可以看出,这些晶体分子的球形度形状因子 $\theta_{g1}-\theta_{g3}$ 的分布是右偏的,平均值和标准差分别为0.617和0.176

(图3a);线形度的形状因子 $\theta_{g2}+\theta_{g3}$ 上是左偏的,平均值和标准差分别为0.310和0.128(图3c);分子平面度形状因子 $\theta_{g3}$ 上的分布与前两者完全不一样(图3b),在 $[0,0.01)$ 的区间内的分子明显多于其他区间,大致呈递减的分布趋势,但是 $\theta_{g3}$ 在区间 $[0.08,0.09)$ 上有一个小峰。在除去 $[0,0.01)$ 区间内的分子后,区间 $[0.08,0.09)$ 上的小峰更接近其他非平面形分子的 $\theta_{g3}$ 的均值,说明对于其他 $\theta_{g3} \geq 0.01$ 的分子,其 $\theta_{g3}$ 均值约为0.08~0.09。这些结果同样表明样本中的平面分子明显占据大多数,平面分子更容易被合成。

表1 一些常见含能分子的形状因子

Table 1 Shape factors of some common energetic molecules

compound name	TATB	FOX-7	$\alpha$ -RDX	$\beta$ -HMX	$\varepsilon$ -CL-20	ONC
CCSD refcode	TATNBZ	SEDTUQ03	CTMTNA12	OCHTET17	PUBMUU02	CUGDIR
$\theta_{g1}-\theta_{g3}$	0.505	0.554	0.290	0.427	0.158	0.017
$\theta_{g3}$	0.001	0.012	0.173	0.136	0.252	0.323
$\theta_{g2}+\theta_{g3}$	0.495	0.434	0.537	0.438	0.590	0.660

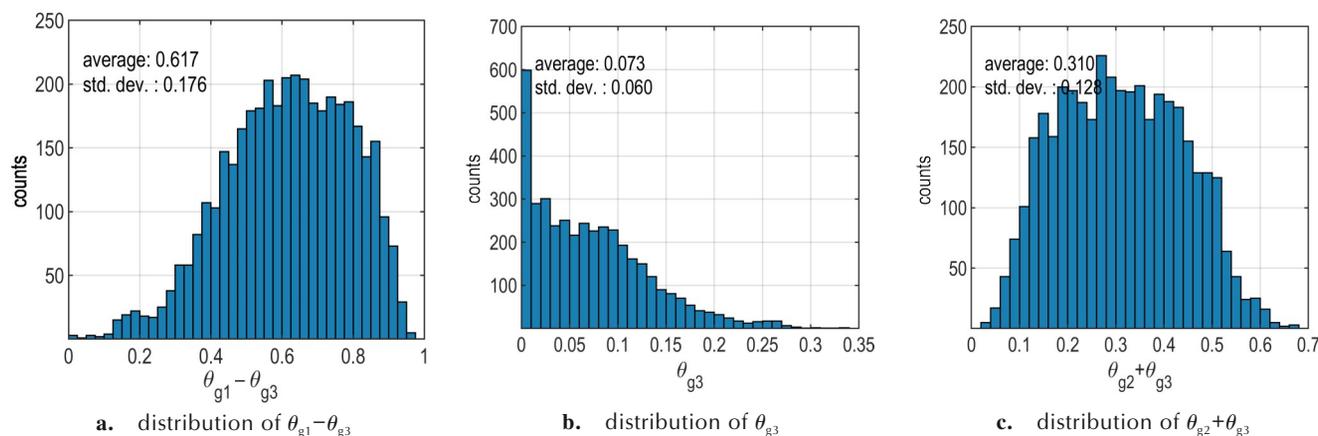


图3 不同形状因子的统计分布情况

Fig.3 Statistical distribution of different shape factors

## 2.2 分子形状与晶体密度、堆积系数的关联性

采用区间分布方法对总体样本的晶体密度与堆积系数进行了统计,结果如图4所示。由图4可以看出,样本晶体的密度 $d_c$ 均值为 $1.408 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,标准差为 $0.142 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,堆积系数PC均值为0.689,标准差为0.026。此外,从图4还可以看出,样本晶体的密度与堆积系数均成钟形分布,线性拟合的Pearson相关系数为0.802,二者整体呈正相关性,与Liu等<sup>[13]</sup>的研究结果一致。在这些晶体中 $\varepsilon$ -CL-20(CSD Refcode为PUBMUU02)的密度最大,达 $2.044 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,其堆积系数PC为0.763;而 $\beta$ -HMX晶体(CSD Refcode为OCHTET12),堆积系数PC最大,为0.783,其晶体密

度 $d_c$ 为 $1.894 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。这说明部分椭球形分子也有可能获得较大的晶体密度和堆积系数。

为了进一步分析分子形状对晶体密度 $d_c$ 和堆积系数PC的影响,研究将不同相对误差阈值 $c$ 下各形状分子的 $d_c$ 和PC与总体样本用Z检验进行对比,结果如表2所示。由表2可见,对于球形分子和平面形分子,随着 $c$ 的减小,即随着分子形状越接近球形或平面, $d_c$ 和PC的均值呈增加趋势;而对于线形分子,随着线形度的增加,其 $d_c$ 和PC的均值均减小。但是通过对平均值的Z检验发现:对于球形分子,当 $c=0.1$ 时,球形分子晶体密度大于总体样本晶体密度 $d_c$ 的Z检验值为3.01,表明接受此假设的置信度达0.99。然而PC的Z检

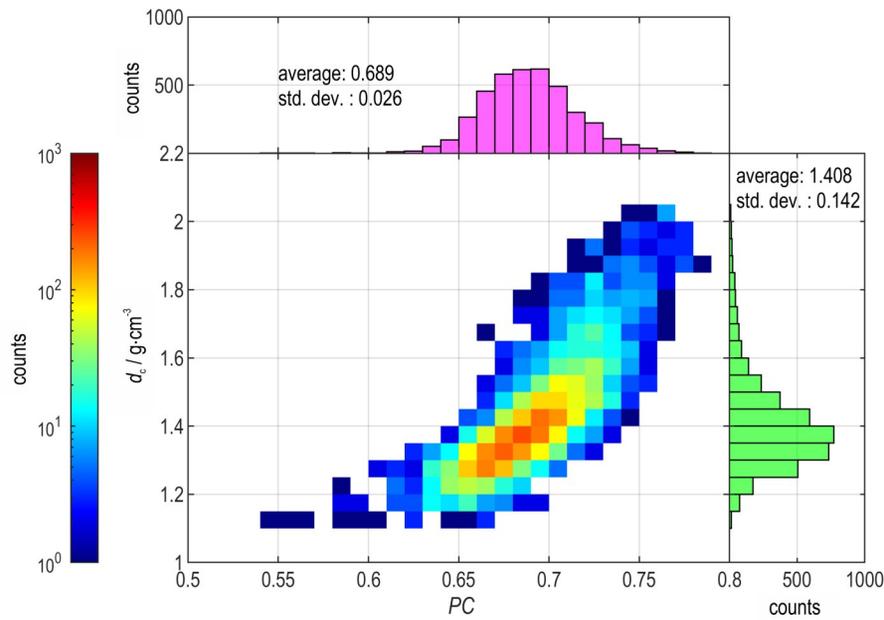


图4 晶体密度  $d_c$  和堆积系数 PC 的联合统计分布

Fig.4 Joint statistical distribution of crystal density ( $d_c$ ) and packing coefficient (PC)

表2 不同阈值下的各形状分子的晶体密度  $d_c$  和堆积系数 PC 的统计均值与 Z 检验结果

Table 2 Statistical means and Z-test results of crystal density ( $d_c$ ) and packing coefficient (PC) for molecules of different shapes under different thresholds

shape factor range	counts	$d_c / g \cdot cm^{-3}$			PC		
		average	Std.Dev.	Z	average	Std.Dev.	Z
$\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.1$	9	1.550	0.266	3.01	0.696	0.024	0.86
$\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.05$	4	1.804	0.153	5.59	0.717	0.019	2.17
$\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.02$	3	1.799	0.187	4.78	0.724	0.016	2.33
$\theta_{g3} \leq 0.1$	2828	1.415	0.133	2.67	0.692	0.025	5.80
$\theta_{g3} \leq 0.05$	1679	1.440	0.133	9.50	0.698	0.024	14.89
$\theta_{g3} \leq 0.02$	889	1.469	0.136	12.82	0.706	0.022	19.09
$0.02 < \theta_{g3} \leq 0.1$	1939	1.390	0.124	-5.53	0.685	0.024	-5.91
$\theta_{g2}+\theta_{g3} \leq 0.1$	139	1.410	0.152	0.20	0.696	0.021	3.28
$\theta_{g2}+\theta_{g3} \leq 0.05$	8	1.303	0.134	-2.09	0.680	0.022	-1.02
$\theta_{g2}+\theta_{g3} \leq 0.02$	0	—	—	—	—	—	—
total samples	3798	1.408	0.142	—	0.689	0.026	—

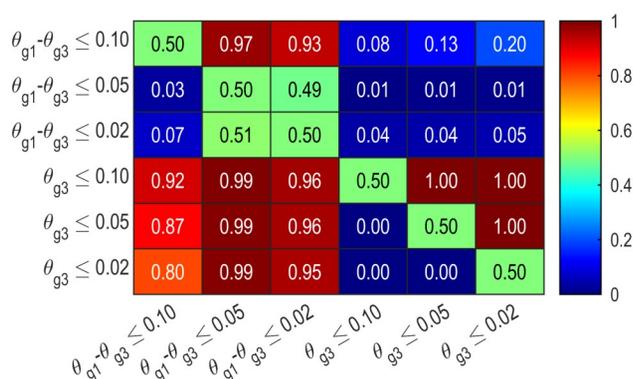
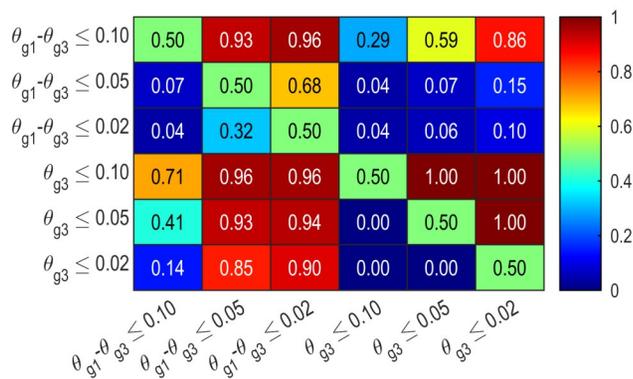
Note:  $P(|Z| \leq 1.96) = 0.95$ ,  $P(Z \leq 2.33) = 0.99$ . Std. Dev. is short for standard deviation. The null hypothesis of Z-test is that the  $d_c$  or PC of samples with or without slipping ability is higher than the total samples.

验值只有 0.86, 表明在 0.9 的置信度下, 认为  $\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.1$  的球形分子的 PC 和总体没有差别。当  $c=0.02$  和 0.05 时, 可在 0.99 置信度下接受球形分子的  $d_c$  和 PC 大于总体样本的假设。这表明高度对称的球形分子晶体密度会较总体样本更高。对于平面形分子, 在三个不同的平面形状因子  $\theta_{g3}$  范围内, 虽然都能在 0.99 置信度下

接受平面形分子的  $d_c$  和 PC 大于总体样本的假设, 然而  $0.02 < \theta_{g3} \leq 0.1$  分子晶体密度和堆积系数却小于总体的置信度大于 0.99, 这意味着只有平面形状因子非常高的分子才有较大概率获得超过总体的平均晶体密度和堆积系数。而对于线形分子, 其规律并不明显, 这是因为由于形状因子  $\theta_{g2}+\theta_{g3}$  取值范围较大时, 样本中混入了不少高平面度的分子导致的。

接下来采用 t 检验方法, 比较了不同球形度  $\theta_{g1}-\theta_{g3}$  和平面度  $\theta_{g3}$  下晶体密度和堆积系数均值的相对大小, 结果如图 5 所示。图 5 方格内的数值为所在行样本的平均晶体密度  $d_c$  (图 5a) 或堆积系数 PC (图 5b) 小于所在列样本的平均晶体密度或堆积系数的置信度。从图 5a 中可以看出, 对于球形分子, 球形度  $\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.1$  的分子晶体密度小于球形度  $\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.05$  密度的置信度大于 0.9; 而对于球形度  $\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.05$  和  $\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.02$  的分子而言, 两者密度没有明显差异。对于平面形分子, 随着分子平面度的提高 (即  $\theta_{g3}$  减小), 平面形分子晶体密度也随之增大的置信度为 0.99。此外, t 检验置信度可看出, 球形分子的晶体密度  $d_c$  大于平面形分子。对此现象一个解释是球形和平面形分子自身的振动自由度较小, 堆积更紧密<sup>[28]</sup>。

从图 5b 中可以看出, 对于晶体的堆积系数, 球形分子和平面形分子有着和其晶体密度一致的趋势。但球形分子与平面形分子相比, 其堆积系数并不占据优势; 尤其是,  $\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.1$  的球形分子的堆积系数 PC 小

a. confidence of t-test of different  $d_c$  and shape factors

b. confidence of t-test of different PC and shape factors

图5 不同阈值下球形和平面形分子晶体密度  $d_c$  和堆积系数 PC t 检验的置信度, 原假设为所在行样本数值(晶体密度  $d_c$  或堆积系数 PC) 小于所在列样本

Fig.5 Confidence of t-test of  $d_c$  and PC of spherical and planar molecules under different threshold, where the null hypothesis is that the samples' values (crystal densities  $d_c$  or packing coefficients PC) in the row are less than those in the column

于  $\theta_{g3} \leq 0.02$  平面形分子堆积系数 PC 的置信度达到了 0.86, 这说明对于某些平面度极高的分子的堆积系数是很有可能超过球形分子的, 导致晶体密度超过球形分子。对比  $\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.1$  和  $\theta_{g3} \leq 0.02$  晶体密度  $d_c$  相对大小的假设检验结果也可以说明此问题, 其置信度只有 0.80。这与 Bao 等<sup>[29]</sup> 对 36 个密度最大的含能化合物的研究结果一致, 虽然密度最大的是  $\epsilon$ -CL-20 分子, 但其中也有大量的平面形分子。这主要是因为在这些平面度极高 ( $\theta_{g3} \leq 0.02$ ) 的分子晶体内, 存在很强的分子间相互作用, 从而导致分子堆积更紧密, 晶体密度更大<sup>[13]</sup>。

### 2.3 分子形状与晶体滑移特性的关联性

通过采用课题组自行设计的最大原子重叠度方法计算了所有晶体的可滑移性, 并采用  $\chi^2$  检验方法研究了不同分子形状与晶体滑移特性的关联性, 结果见表 3。从表 3 可以看出, 对于球形分子, 随着分子的球

表 3 不同形状因子与其晶体可滑移性的  $\chi^2$  检验结果

Table 3 Results of  $\chi^2$  test of different shapes and their crystal slipping ability

shape factor range	slipping ability			$\chi^2$
	yes	no	yes/(yes+no)	
$\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.1$	4	5	0.444	0.076
$\theta_{g1}-\theta_{g3} > 0.1$	1946	2023	0.490	
$\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.05$	3	1	0.750	1.081
$\theta_{g1}-\theta_{g3} > 0.05$	1947	2027	0.490	
$\theta_{g1}-\theta_{g3} \leq 0.02$	2	1	0.667	0.37
$\theta_{g1}-\theta_{g3} > 0.02$	1948	2027	0.490	
$\theta_{g3} \leq 0.1$	1515	1313	0.536	81.10
$\theta_{g3} > 0.1$	435	715	0.378	
$\theta_{g3} \leq 0.05$	1026	653	0.611	169.9
$\theta_{g3} > 0.05$	924	1375	0.402	
$\theta_{g3} \leq 0.02$	627	262	0.705	211.9
$\theta_{g3} > 0.02$	1323	1766	0.428	
$0.05 < \theta_{g3} \leq 0.1$	489	660	0.425	5.33
$\theta_{g3} > 0.1$	435	715	0.378	
$\theta_{g2}+\theta_{g3} \leq 0.1$	86	53	0.619	9.51
$\theta_{g2}+\theta_{g3} > 0.1$	1864	1975	0.486	
$\theta_{g2}+\theta_{g3} \leq 0.05$	5	3	0.625	0.58
$\theta_{g2}+\theta_{g3} > 0.05$	1945	2025	0.490	
$\theta_{g2}+\theta_{g3} \leq 0.02$	0	0	—	—
$\theta_{g2}+\theta_{g3} > 0.02$	1950	2028	0.473	

Note:  $P_{\chi^2=1}(\chi^2 \geq 2.706) = 0.1$ ,  $P_{\chi^2=1}(\chi^2 \geq 3.841) = 0.05$ ,  $P_{\chi^2=1}(\chi^2 \geq 5.024) = 0.975$ . The null hypothesis of  $\chi^2$ -test is that the shape of molecules and crystal slipping ability have no correlation.

形度增加, 可滑移的晶体数占比在增加。但是  $\chi^2$  检验表明, 在 0.9 置信度下, 球形分子与晶体的可滑移性无明显相关性。这主要是因为球形分子晶体多为混合型堆积, 其滑移势垒较大, 很难发生滑移<sup>[9]</sup>。

对于平面形分子, 随着其平面度的增加, 可滑移晶体占比也在增加, 且  $\chi^2$  检验的结果也表明, 此结论成立的置信度接近 1, 表明平面形分子和晶体可滑移性的高度相关。这主要是因为平面形分子晶体多为面-面层状堆积或波浪形堆积, 其滑移势垒较低<sup>[9]</sup>。对平面形分子中平面度较低 ( $0.05 < \theta_{g3} \leq 0.1$ ) 和非平面形分子 ( $\theta_{g3} > 0.1$ ) 与可滑移性进行相关性检验, 其  $\chi^2 = 5.335$ , 即可以在 0.975 的置信度下认为平面形分子和晶体可滑移性相关。这说明即使对于平面度较低的平面形分子也有较大希望获得可发生层间剪切滑移的晶体。这对含能材料的设计合成非常重要, 它放宽了对平面形分子平面度的要求, 有更多的分子可供选择。如  $\beta$ -HMX 虽然不属于平面形分子, 但 Tian 等<sup>[30]</sup> 的研究认为  $\beta$ -HMX 呈“波浪形堆积”, 在宽松的判据下

可认为它具有可滑移性。而  $\alpha$ -RDX 和  $\epsilon$ -CL-20 相比  $\beta$ -HMX 平面度更低,因此滑移难度较大。

对于  $\theta_{g2} + \theta_{g3} \leq 0.1$  的线形分子,可能因形状因子取值范围较大,不少平面形分子混入其中(图 2),从而使得  $\chi^2$  较大。而当形状因子阈值  $c$  取 0.05 时,  $\chi^2$  下降,这主要是样本中平面形分子减少导致的。因此,不能准确地判断线形分子是否和可滑移性相关。

由此可见,球形分子与晶体中是否存在分子层间滑移相关性很弱,而平面形分子与晶体可滑移性强相关,线形分子则无明显规律。对于平面形分子,平面度越高越可能形成可滑移的晶体,典型的分子有 TATB、FOX-7、LLM-105 等<sup>[9]</sup>。

### 2.4 晶体密度、堆积系数与可滑移性的关联性

采用直方图的方法统计了可滑移和不可滑移样本的晶体密度  $d_c$  和堆积系数 PC 分布情况,结果如图 6 所示。图 6a 为可滑移和不可滑移的样本的  $d_c$  分布,

图 6b 为其 PC 分布。从图 6a 和 6b 中可以看出,整体上可滑移晶体的  $d_c$  和 PC 均大于不可滑移晶体,这主要是因为可滑移晶体中的分子形状多为平面形,从而使得  $d_c$  和 PC 较大。表 4 的假设检验结果也进一步验证了这一结论,其 Z 检验与 t 检验的置信度均大于 0.95。这一研究结果也与 Politzer 和 Murray<sup>[31-33]</sup> 关于含能晶体的自由体积与感度关系研究结果一致。在他们的研究中含能晶体的自由体积越小,即堆积系数越大,其  $H_{50}$  越大。这是一个非常令人振奋的发现——可滑移性和高  $d_c$ 、PC 并不是普遍矛盾,因此合成具备分子层间滑移的高密度含能晶体是有较大希望的。

### 3 结论

本工作通过统计学方法研究了 3978 个 CHNO 类中性硝基分子的几何形状与其晶体密度、堆积系数和可滑移性的相关性,得到以下主要结论:

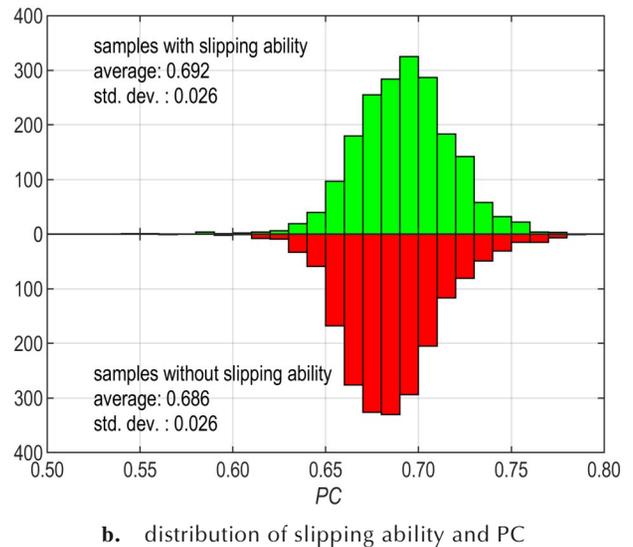
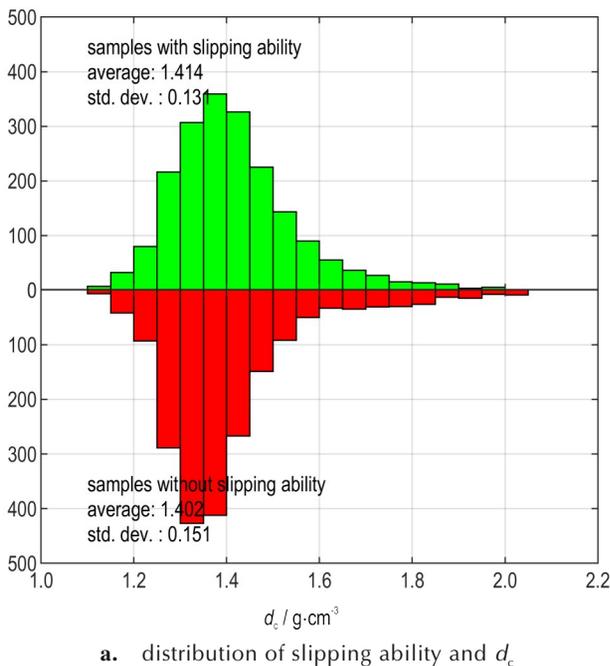


图 6 可滑移与不可滑移样本的晶体密度  $d_c$  和堆积系数 PC 的分布情况

Fig.6 Distributions of  $d_c$  and PC of crystals with and without slipping ability

表 4 可滑移与不可滑移晶体的晶体密度和堆积系数的假设检验结果

Table 4 Hypothesis test results for the crystal density and packing coefficient of crystals with or without slipping ability

slipping ability	count	$d_c / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$				PC			
		average	Std. Dev.	Z	t	average	Std. Dev.	Z	t
yes	1950	1.413	0.132	1.80	2.53	0.692	0.026	5.42	7.65
no	2028	1.402	0.151	-1.83		0.686	0.026	-5.32	

Note: Std. Dev. is short for standard deviation. The null hypothesis of Z-test is that the  $d_c$  or PC of samples with or without slipping ability is higher than the total samples. The null hypothesis of t-test is that the  $d_c$  or PC of samples with slipping ability are higher than which of samples without slipping ability.

(1) 球形分子与平面形分子及线性分子相比,球形分子有着更高的晶体密度,堆积系数无显著差异,而球形分子与晶体可滑移性相关性很弱。

(2) 分子的平面形状因子越小,其晶体密度和堆积系数越大。平面形分子和晶体的可滑移性强相关,且分子平面度越高,越容易获得可滑移的晶体,其 $\chi^2$ 检验的置信度接近1。且对于平面度 $\theta_{g3} \leq 0.02$ 的平面含能分子,有较大希望获得低感高能晶体。

(3) 线形分子在晶体密度和堆积系数较前两者均无优势。此外,线性分子与晶体可滑移性也具有一定的相关性。

(4) 可滑移晶体较难滑移晶体具有相对更大的晶体密度和堆积系数,其Z检验与t检验的置信度均大于0.95。这表明晶体的可滑移性和高晶体密度两者并不矛盾,因此设计易于发生分子层间滑移的晶体结构可同时降低其感度并提升晶体密度,从而缓解含能材料能量与安全性的矛盾。

#### 参考文献:

- [1] JIAO F, XIONG Y, LI H, et al. Alleviating the energy & safety contradiction to construct new low sensitivity and highly energetic materials through crystal engineering [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(13): 1757-1768.
- [2] ZHANG C, JIAO F, LI H. Crystal engineering for creating low sensitivity and highly energetic materials[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(10): 5713-5726.
- [3] 张朝阳. 含能材料能量-安全性间矛盾及低感高能材料发展策略[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 2-10.  
ZHANG Chao-yang. On the energy & safety contradiction of energetic materials and the strategy for developing low-sensitive high-energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 2-10.
- [4] BU R, XIE W, ZHANG C. Heat-induced polymorphic transformation facilitating the low impact-sensitivity of 2,2-dinitroethylene-1,1-diamine (FOX-7)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(26): 16014-16022.
- [5] ZHANG C, WANG X, HUANG H. Pi-stacked interactions in explosive crystals: Buffers against external mechanical stimuli [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(26): 8359-8365.
- [6] KUKLJA M M, RASHKEEV S N. Shear-strain-induced chemical reactivity of layered molecular crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(15): 151913.
- [7] MA Y, MENG L, LI H, et al. Enhancing intermolecular interactions and their anisotropy to build low-impact-sensitivity energetic crystals[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(23): 3145-3155.
- [8] MA Y, ZHANG A, ZHANG C, et al. Crystal packing of low-sensitivity and high-energy explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(9): 4703-4713.
- [9] MA Y, ZHANG A, XUE X, et al. Crystal packing of impact-sensitive high-energy explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11): 6101-6114.
- [10] WANG Y, LIU Y, SONG S, et al. Accelerating the discovery of insensitive high-energy-density materials by a materials genome approach [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2444.
- [11] SUN Q, LI X, LIN Q, et al. Tetracyclic pyrazine-fused furazans as insensitive energetic materials: Syntheses, structures, and properties[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2018, 16: 8034-8037.
- [12] TANG Y, HUANG W, IMLER G H, et al. Enforced planar FOX-7-like molecules: A strategy for thermally stable and insensitive  $\pi$ -conjugated energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(15): 7153-7160.
- [13] LIU Y, CAO Y, LAI W, et al. Molecular-shape-dominated crystal packing features of energetic materials [J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21(3): 1540-1547.
- [14] 崔涛, 刘知涵, 谢玮, 等. 含能材料感度评估的空间位阻指数算法和程序设计[J]. 含能材料, 2021, 29(3): 182-191.  
CUI Tao, LIU Zhi-han, XIE Wei, et al. Methodology design for calculating steric hindrance index as a descriptor for the shock sensitivity of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(3): 182-191.
- [15] ARTECA G A. Molecular shape descriptors [M]. *Reviews in Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 1996: 191-253.
- [16] MAURI A, CONSONNI V, TODESCHINI R. Molecular descriptors [M]. LESZCZYNSKI J, KACZMAREK-KEDZIERA A, PUZYŃ T, et al. *Handbook of Computational Chemistry*. Cham: Springer International Publishing, 2017: 2065-2093.
- [17] GRAMATICA P. Whim descriptors of shape [J]. *QSAR & Combinatorial Science*, 2006, 25(4): 327-332.
- [18] TODESCHINI R, GRAMATICA P, PROVENZANI R, et al. Weighted holistic invariant molecular descriptors. part 2. theory development and applications on modeling physicochemical properties of polyaromatic hydrocarbons [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1995, 27(2): 221-229.
- [19] TODESCHINI R, GRAMATICA P. New 3D molecular descriptors: The WHIM theory and QSAR applications [M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998: 355-380.
- [20] BAUMGÄRTNER A. Shapes of flexible vesicles at constant volume [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(9): 7496-7501.
- [21] SAUER W H B, SCHWARZ M K. Molecular shape diversity of combinatorial libraries: A prerequisite for broad bioactivity [J]. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 2003, 43(3): 987-1003.
- [22] ALVAREZ S. A cartography of the van der Waals territories [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(24): 8617-8636.
- [23] BONDI A. Van der Waals volumes and radii [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(3): 441-451.
- [24] MANTINA M, CHAMBERLIN A C, VALERO R, et al. Consistent van der Waals radii for the whole main group [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(19): 5806-5812.
- [25] POLITZER P, MURRAY J S. The use and misuse of van der Waals radii [J]. *Structural Chemistry*, 2021, 32(2): 623-629.
- [26] 陈希孺. 概率论与数理统计 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.  
CHEN Xi-ru. *Probability theory and mathematical statistics*

- [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2009.
- [27] GROOM C R, BRUNO I J, LIGHTFOOT M P, et al. The cambridge structural database [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 2016, 72(2): 171–179.
- [28] DUNITZ J, FILIPPINI G, GAVEZZOTTI A. Molecular shape and crystal packing: A study of C<sub>12</sub>H<sub>12</sub> isomers, real and imaginary[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2000, 83(9): 2317–2335.
- [29] BAO F, XIONG Y, PENG R, et al. Molecular packing density coefficient contradiction of high-density energetic compounds and a strategy to achieve high packing density [J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(5): 3252–3263.
- [30] 田贝贝, 陈丽珍, 张朝阳. HMX分子与晶体结构性能研究进展 [J]. *含能材料*, 2019, 27(10): 883–892.
- TIAN Bei-bei, CHEN Li-zhen, ZHANG Chao-yang. Review on structural properties of HMX molecules and crystals [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(10): 883–892.
- [31] POSPÍŠIL M, VÁVRA P, CONCHA M C, et al. A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2010, 16(5): 895–901.
- [32] POLITZER P, MURRAY J S. Impact sensitivity and crystal lattice compressibility/free space [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2014, 20(5): 2223.
- [33] POSPÍŠIL M, VÁVRA P, CONCHA M C, et al. Sensitivity and the available free space per molecule in the unit cell [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2011, 17(10): 2569–2574.

## The Correlation Between the Geometric Shape of Neutral Nitro Molecules and their Crystal Properties: a Statistical Study

HE Xu-dong<sup>1,2</sup>, ZHANG Zeng-ming<sup>1</sup>, ZHANG Chao-yang<sup>2</sup>, XUE Xiang-gui<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** The packing structure of energetic crystals is one of the important factors affecting their sensitivity. A crucial mechanism for reducing the sensitivity of energetic materials is buffering external stimuli through the slipping between molecular layers within the crystal. It is very important to understand the inherent relationship between the geometric shape of energetic molecules and their crystal properties for the better design of low sensitivity high energetic materials (LSHEs). This study used neutral CHNO molecules containing nitro from the Cambridge Structural Database as samples. Hypothesis testing methods (including Z-, t-, and  $\chi^2$  tests) were employed to investigate the correlation between the geometric shape of molecules and their crystal density, packing coefficient, and slipping ability. The study shows that among spherical, planar and linear molecules: spherical molecules have the highest crystal density and packing coefficient, but weaker slipping ability; planar molecules with high planarity achieve a crystal density comparable to spherical molecules by a high packing coefficient, while also exhibiting stronger crystal slipping ability, its confidence level of the  $\chi^2$  test is close to 1; linear molecules perform less well than the former two. Though some crystals with high crystal density and packing coefficient do not have slipping ability, general speaking, the crystal density and packing coefficient of the crystals with slipping ability are higher than those without. Both Z-tests and t-tests indicate a confidence level exceeding 0.95, suggesting that designing crystal structures conducive to intermolecular-layer slipping is not contradictory to reducing their sensitivity and increasing crystal density. Planar molecules have a higher crystal density than average, and it is strongly associated with crystal slipping ability, making them the preferred choice for designing LSHEs.

**Key words:** molecular shape; crystal density; packing coefficient; crystal slipping ability; low sensitivity high energetic materials

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2023263

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (Nos. 22275174, 21975236)

(责编:高毅)