

文章编号: 1006-9941(2016)01-0019-08

## 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物晶体形貌的 MD 模拟

石文艳<sup>1,2</sup>, 王风云<sup>1</sup>, 夏明珠<sup>1</sup>, 雷武<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学化学系, 江苏 南京 210094; 2. 盐城工学院化学与化工学院, 江苏 盐城 224051)

**摘要:** 为探讨溶剂对炸药晶体形貌的影响机制和溶剂的选择依据, 采用附着能(AE)模型预测 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)在真空的晶体形貌, 确定其主要生长晶面; 并运用分子动力学(MD)模拟研究 ANPyO 晶面与溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)的相互作用及其本质, 进而通过修正的 AE 模型预测其在 DMF 中的晶体形貌。结果表明: ANPyO 在真空中的晶体形状接近椭圆, 主要生长晶面为(1 1 0)、(1 0 0)、(1 1 -2)及(1 0 -1)面。溶剂与晶面间存在较强相互作用, 径向分布函数分析表明相互作用能主要包括范德华作用, 库仑作用和氢键。在溶剂 DMF 中, 晶面的修正附着能绝对值顺序为(1 1 0) < (1 1 -2) < (1 0 -1) < (1 0 0), ANPyO 晶体形貌接近片状, 与已有实验结果一致。此外, DMF 分子在 ANPyO 晶面的扩散系数研究结果表明, 扩散系数与修正附着能绝对值成线性关系, 晶体生长形貌亦受溶剂扩散能力的影响。

**关键词:** 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 ANPyO; 晶体形貌; 分子动力学(MD)模拟; 扩散系数; 修正的附着能(AE)模型

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.003

### 1 引言

随着现代武器系统的不断发展, 高能钝感炸药成为炸药研发领域的热点。目前, 许多国家都致力于研制高能钝感炸药, 以降低弹药因外界刺激自发爆炸的几率。2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)爆炸性能、机械感度及热安定性与三氨基三硝基苯(TATB)相近<sup>[1-2]</sup>, 但制造成本显著低于 TATB, 故 ANPyO 作为潜在高能钝感炸药具有广阔的应用前景, 有关 ANPyO 合成路线及性能的研究受到国内外研究人员的广泛关注<sup>[3-10]</sup>。

晶体形貌是影响炸药机械感度的一个重要参数, 其主要受晶体内部结构和外部环境的影响, 重结晶法的外部环境主要包括溶剂、溶液过饱和度、溶液 pH 值、温度、粘度及结晶速度等, 其中溶剂所起的作用至关重要。通过改变重结晶溶剂种类、溶剂浓度、温度及

搅拌速率等工艺条件可以控制炸药晶体形貌、减少晶体缺陷、提高晶体品质、降低炸药感度、提高炸药安全性能, 但工艺优化过程还主要依赖实验筛选, 耗时费力。

计算机技术的发展及晶体生长理论知识体系的不断完善, 使得从分子尺度模拟晶体生长过程得以实现, 随之出现了一系列的晶体形貌预测模型, 如考虑晶面间距对生长速率影响的 Bravis-Friedel-Donnay-Harker(BFDH)法则<sup>[11]</sup>, 依据晶体平衡形态由 0K 时表面最小表面能决定的 Equilibrium Morphology 法<sup>[12]</sup>, 晶面螺旋生长的 Burton-Cabrera-Frank(BCF)机制<sup>[13]</sup>及基于晶体晶面生长速率与附着能绝对值成正比的附着能(AE)模型<sup>[14]</sup>等, 国内外学者基于晶体形貌预测模型成功地预测了医药品<sup>[15]</sup>、炸药<sup>[16]</sup>、有机颜料<sup>[17]</sup>及肾结石<sup>[18]</sup>晶体形貌。采用分子动力学(MD)模拟预测真空晶体形貌及溶剂对晶体形貌的影响不仅可以给出更多溶剂和晶体相互作用的微观信息, 而且可以减少实验筛选规模、节约时间和财力, 加快新产品的研发。

目前, 对 ANPyO 的研究多侧重合成路线改进、晶型控制的实验研究, 而有关 ANPyO 结晶理论研究少。刘祖亮<sup>[7]</sup>等采用密度泛函理论计算了 ANPyO 晶体的相关性质及理论晶格能, 结果表明 ANPyO 晶体导带非常平坦, 而价带凸凹不平; 分子中的 C—NO<sub>2</sub> 键和

收稿日期: 2014-12-25; 修回日期: 2015-03-18

**基金项目:** 国家自然科学基金(批准号: 51472121, 11471281), 江苏省自然科学基金(BK20140466), 江苏省博士后基金(141101C), 江苏省双创博士(企业创新类)及江苏省大学生实践创新训练省指导项目(2014046)资助

**作者简介:** 石文艳(1980-), 女, 副教授, 主要从事有关炸药晶体形貌的研究。e-mail: waterswy@126.com

**通信联系人:** 夏明珠(1968-), 女, 副研究员, 主要从事有关钝感炸药的研究。e-mail: 63837247@qq.com

N—O 键比较弱, 在外界刺激下容易断裂, 且较之 TATB, ANPyO 对机械力更敏感, 计算结果与实验结果吻合。居学海<sup>[8]</sup>等采用第一性原理方法研究了 ANPy 及 ANPyO 双聚体的结构及结合能, 计算结果表明 ANPy 及 ANPyO 双聚体中皆存在氢键, 且 ANPy 双聚体中的氢键强度比 ANPyO 双聚体中的大, 这与氢键距离一致。但是, 两者的研究中均未涉及 ANPyO 晶体形貌的预测及溶剂对 ANPyO 晶体形貌的影响。基于此, 本研究拟借助 Material Studio (MS) 软件包<sup>[19]</sup>, 采用 AE 模型预测 ANPyO 的真空晶体形貌, 确定其形态学上重要的生长晶面, 并建立 ANPyO 主要生长晶面和溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 的双层结构模型, 在正则系综 (NVT) 下对双层模型进行 MD 模拟, 获得 ANPyO 主要生长晶面与溶剂分子的相互作用能, 进而运用修正 AE 模型预测 ANPyO 在溶剂中的晶体形貌, 并与实验观察结果进行对比。此外, 通过分析 DMF 和 ANPyO 的径向分布函数, 探讨溶剂和 ANPyO 相互作用本质, 为 ANPyO 结晶溶剂的选择提供一定的理论基础。

## 2 理论及模拟方法

### 2.1 AE 模型及修正的 AE 模型

AE 模型是 Hartman 和 Bennema 基于周期键链 (PBC) 理论提出来的<sup>[20]</sup>, 该模型定义厚度为  $d_{hkl}$  的晶片附着在一块正在生长的晶体表面 ( $hkl$ ) 时所释放的能量为附着能  $E_{att}$ , 晶片附着所需时间随附着能绝对值的增大而减小, 故而晶面法向生长速度  $R_{hkl}$  与晶面附着能绝对值成正比, 具有最低附着能绝对值的晶面生长速度最慢, 具有最大形态学重要性。根据各晶面附着能, 计算获得晶体生长速率, 确定每个晶面的面心距离, 再借由 Wulff 图分析这些信息, 就可以预测晶体的真空晶体形貌。

$$R_{hkl} \propto |E_{att}| \quad (1)$$

溶液中生长的晶体不同晶面与溶剂分子的相互作用能  $E_{int}$  亦不同, 使得溶液中各晶面的附着能与其真空中的值不同, 晶面法向生长速度发生改变, 晶体形貌也随之发生一定的变化。为获得溶剂与 ANPyO 晶体晶面的  $E_{int}$ , 本模拟计算采用双层结构模型, 即为上下两层构成的 3D 周期结构, 其上层是溶剂分子、下层是具有一定厚度的 ANPyO 晶面。  $E_{int}$  可按照式(2)计算获得:

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

式中,  $E_{tot}$  为双层结构模型的平均单点能;  $E_{surf}$  为双层结构模型中晶面的平均单点能;  $E_{solv}$  为双层结构模型中溶剂的平均单点能。

鉴于溶剂与晶面存在相互作用, 对晶面的附着能有一定的影响, 为考察溶剂对 ANPyO 晶体形貌的影响, 本研究定义修正的附着能  $E'_{att}$  为:

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

式中,  $E_s$  为附着能校正项, 涉及溶剂与晶面的相互作用能  $E_{int}$ 、晶体单元胞晶面溶剂可达面积  $A_{acc}$  及双层结构模型总晶面面积  $A_{box}$ , 如式(4)所示:

$$E_s = E_{int} \times A_{acc} / A_{box} \quad (4)$$

根据式(1), 溶液中晶面法向生长速度  $R'_{hkl}$  与  $E'_{att}$  绝对值成正比:

$$R'_{hkl} \propto |E'_{att}| \quad (5)$$

溶液中晶面的  $E'_{att}$  绝对值越小, 则此晶面生长越慢, 其在晶体形貌中呈现最大形态学重要性。

### 2.2 模型构建

借助 MS (Accelrys Inc., USA) 软件包, 根据 Hollins 等<sup>[21]</sup> 的实验数据构建 ANPyO 晶胞的初始构型。ANPyO 晶体属于单斜晶系、 $C2/c$  空间群, 每个晶胞内有 2 个对称独立的分子, 结晶密度为  $1.878 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 晶格参数:  $a=1.4864 \text{ nm}$ ,  $b=0.7336 \text{ nm}$ ,  $c=0.7509 \text{ nm}$ ,  $\beta=111.67^\circ$ 。采用 Discover 模块中的 Smart Minimizer 方法、Compass 力场对 ANPyO 晶胞进行能量最小化 (EM), 优化晶胞参数。在此基础上, 采用 Morphology 模块中的 AE 模型预测 ANPyO 晶体的真空晶体形貌, 获得 ANPyO 主要生长晶面。

对优化过的 ANPyO 晶胞进行“切割分面”, 获得其主要生长晶面 (110), (100), (10-1) 及 (11-2) 面, 并分别扩展成  $2.253 \text{ nm} \times 2.486 \text{ nm} \times 3.633 \text{ nm}$ ,  $2.201 \text{ nm} \times 2.253 \text{ nm} \times 3.460 \text{ nm}$ ,  $2.934 \text{ nm} \times 2.792 \text{ nm} \times 2.915 \text{ nm}$  及  $2.768 \text{ nm} \times 3.315 \text{ nm} \times 3.189 \text{ nm}$  的 3D 周期结构, 其中 (110) 和 (100) 超晶胞含 54 个 ANPyO 分子 (1080 个原子)、(10-1) 和 (11-2) 超晶胞含 64 个 ANPyO 分子 (1280 个原子)。据已有研究结果<sup>[5]</sup>, *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 可作为 ANPyO 的重结晶溶剂, 在 Discover 模块构建 DMF 分子, 采用 Smart Minimizer 方法、Compass 力场对 DMF 分子进行 MM; 采用 Amorphous Cell 模块构建与 (110), (100), (10-1) 及 (11-2) 面的 3D 周期结构尺寸相符的 DMF 溶剂层 (100 个 DMF 分子, 密度为  $0.9487 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。对溶剂层进行 EM 后, 在 288 K 进行 MD 模拟, 模拟时间 100 ps, 步长 1 fs, 温

度控制采用 Andersen 方法<sup>[22]</sup>。使用分层建模工具构建 DMF/ANPyO 双层结构初始模型,其中上层为经 MD 模拟的 DMF 溶剂、下层分别为已构建好的 ANPyO (1 1 0), (1 0 0), (1 0 -1) 及 (1 1 -2) 面的 3D 周期结构,周期箱在 c 方向添加 2 nm 的真空层,如图 1 所示。

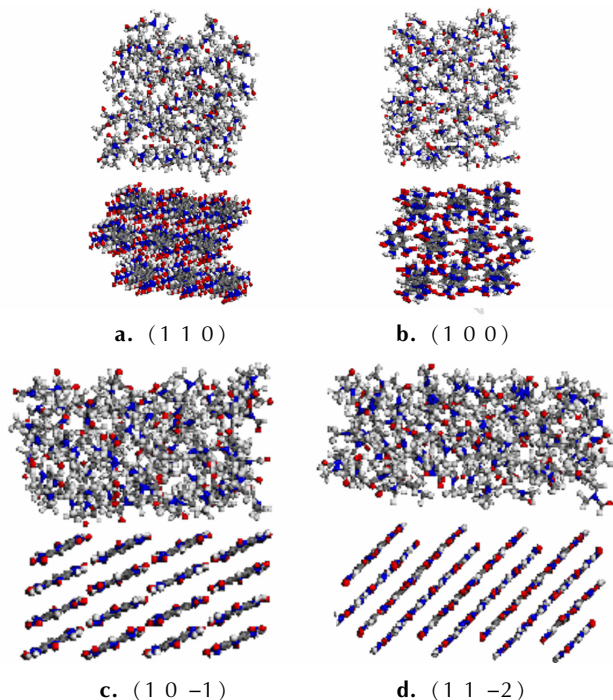


图 1 DMF/ANPyO 晶面双层模型初始结构侧视图

Fig. 1 Equilibrium configurations of DMF/ANPyO crystal faces

双层结构初始模型通过 EM 后,在 Compass 力场下,选取 NVT 系综,温度设为 288 K,温度控制采用 Anderson<sup>[22]</sup>方法,用 Velocity Verlet 积分法求解牛顿运动方程,原子初始速度按 Boltzmann 随机分布方法确定。模拟过程中 Coulomb 和 van der Waals(vdW) 长程非键作用力分别采用 Ewald 和 Atom based 方法计算求得,其中 vdW 力采用球形截断法进行长程校正、截断半径取为 0.95 nm,截断距离之外的分子间相互作用按平均密度近似方法进行校正。模拟时间步长为 1 fs,模拟时间为 500 ps,其中前 200 ps 用于体系的热力学平衡、后 300 ps 用于体系的统计分析,每 500 fs 输出一帧轨迹。

### 3 结果及讨论

#### 3.1 模拟力场的选择

Compass 力场是一个由凝聚态性质、孤立分子的各种从头算和经验数据等参数化并验证的从头算力

场,广泛适用于大多数常见无机物、有机物及聚合物分子,能在大范围内准确预测孤立体系和凝聚态体系的构型和热力学性质。力场优劣是影响计算结果可靠性的重要因素,因而在研究具体体系时,力场适用性的检验是非常重要的环节。本研究在模拟计算之前,分别采用 Compass 力场、Pciff 力场对 ANPyO 晶胞进行优化,表 1 列出 ANPyO 晶胞参数的计算值及实验值。

表 1 ANPyO 晶胞参数理论计算值与实验值

Table 1 Calculated and experimental values of ANPyO cell parameters

parameter	force		experiment value <sup>[17]</sup>
	compass	Pciff	
a/nm	1.4732	1.5738	1.4864
b/nm	0.7489	0.7587	0.7336
c/nm	0.6918	0.7069	0.7509
$\alpha/(\circ)$	90.000	90.000	90.000
$\beta/(\circ)$	111.99	110.47	111.67
$\gamma/(\circ)$	90.000	90.000	90.000

分析表 1 可知,由 Compass 力场和 Pciff 力场计算的参数  $\alpha, \gamma$  值皆为  $90^\circ$ ,与实验值完全吻合,两者计算的参数  $\beta$  误差分别为 0.29%、-1.08%。此外,Compass 力场计算除了参数 c 的误差稍大(-7.87%),参数 a, b 的误差都较小,而 Pciff 力场计算的参数 a, b, c 的误差都较大,故综合考虑,本计算选择 Compass 力场。

#### 3.2 真空中 ANPyO 的晶体形貌

图 2 给出了采用 AE 模型(电荷分布及力场分别采用 Forcefield 方法及 Compass 力场)预测的真空中 ANPyO 的晶体形貌,表 2 列出了 ANPyO 主要生长晶面的相关参数。

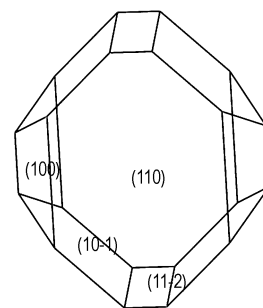


图 2 AE 模型预测真空中 ANPyO 的晶体形貌

Fig. 2 ANPyO crystal morphology in vacuum predicted by the AE model

如图 2 所示,由 AE 模型预测的真空中 ANPyO 的晶体形貌接近椭圆,长径比为 2.349,其主要生长晶面为(1 1 0)面,(1 0 0)面,(1 0 -1)面及(1 1 -2)面。

分析表 2 可知, ANPyO 在真空中的主要生长晶面为(1 1 0)面, (1 0 0)面, (1 0 -1)面及(1 1 -2)面, 其中多重度为 2 的(1 1 0)面的表面积占总面积 40.70%, 所占比例最大且(1 1 0)面具有最大的晶面间距( $d_{110} =$

0.691 nm); 多重度为 4 的(1 0 -1)面的表面积占总面积 35.69%; (1 1 0)面与(1 0 -1)面是影响 ANPyO 晶体形态最重要的晶面, 其次为(1 0 0)面和(1 1 -2)面, 表面积分别占总面积的 17.38% 和 6.24%。

表 2 ANPyO 主要生长晶面的参数<sup>1)</sup>

Table 2 The parameters of the main crystal faces of ANPyO

$(h k l)$	multiplicity	$d_{hkl}^{(1)}/\text{nm}$	$D^{(2)}/\text{nm}$	$E_{\text{att}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$R_{hkl}$	$S/\%$ <sup>3)</sup>
				total	vdW	electr		
(1 1 0)	2	0.691	0.166	-69.54	-56.19	-13.35	1	40.70
(1 0 0)	4	0.648	0.258	-107.78	-69.71	-38.07	1.55	17.38
(1 0 -1)	4	0.522	0.261	-109.37	-80.92	-28.45	1.57	35.69
(1 1 -2)	2	0.372	0.322	-134.77	-116.27	-18.50	1.94	6.24

Note: 1) Interplane distance; 2) The center-to-plane distance between the growth origin and growth face; 3) The percentage of the total habit face areas occupied by all symmetry images of the facet.

### 3.3 溶剂 N,N-DMF 与 ANPyO 晶面的相互作用能及其本质

溶剂 DMF 与 ANPyO 的 4 个主要生长晶面分别构成 4 个双层结构模型, 经能量最小化后进行 MD 模拟, 200 ps 后体系达到热力学平衡。图 3 给出了 DMF/ANPyO 晶面的平衡构型侧视图。

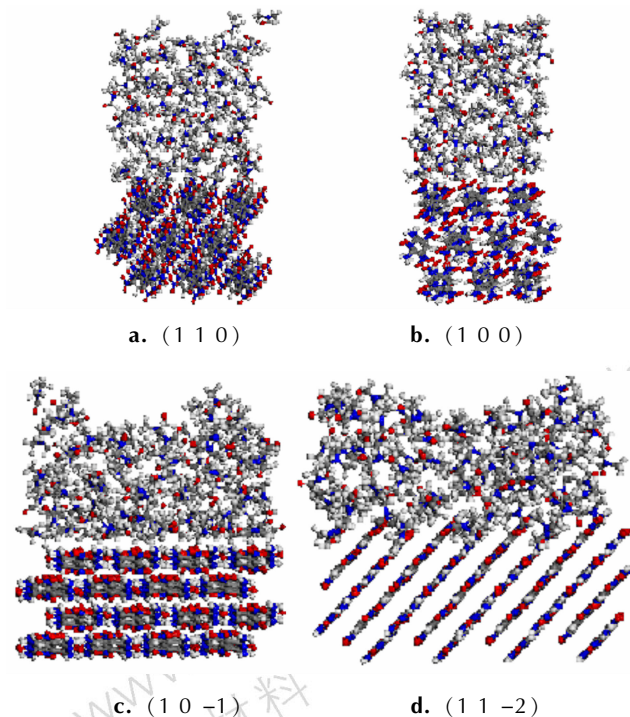


图 3 溶剂 DMF/ANPyO 晶面的平衡构型侧视图

Fig.3 The side view of the starting conformations for DMF/ANPyO crystal faces interfacial model

分析图 3 可知, 溶剂 DMF/ANPyO 晶面的双层模

型经 MD 模拟后, 溶剂 DMF 分子扩散到 ANPyO 的(1 1 0)面, (1 0 0)面, (1 0 -1)面及(1 1 -2)面并吸附在晶面上, 说明溶剂 DMF 与 ANPyO 的这 4 个晶面间存在较强的相互作用。表 3 列出了溶剂 DMF/ANPyO 晶面双层结构模型的相互作用能及其组成。

依据式(2), 溶剂 DMF 与 ANPyO(1 1 0)面, (1 0 0)面, (1 0 -1)面及(1 1 -2)面的相互作用能分别为  $-504.76$ ,  $-334.89$ ,  $-593.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-1045.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 皆为负值, 说明溶剂 DMF 在晶面的吸附是一个放热过程, 在热力学上属于自发过程。在溶剂 DMF 环境下, ANPyO 粒子要沉积在晶面上必须首先排除晶面上的 DMF 分子, 此过程需要消耗能量, 导致晶面生长速度降低。溶剂 DMF 与晶面相互作用能的绝对值越大, 则 DMF 在 ANPyO 晶面的吸附能力越强。DMF 的存在会影响 ANPyO 晶面的生长速度, 进而影响其晶体形貌。

分析表 3 可知, DMF 与 ANPyO 晶面的相互作用由强到弱的顺序为:  $(1 1 -2) > (1 0 -1) > (1 1 0) > (1 0 0)$ , DMF 与 ANPyO 晶面的相互作用能近似等于非键能, 即范德华力和静电力之和, 其中范德华力所占比例较大, 但两者均很重要。在 Compass 力场中, 氢键包含在静电力中, 没有独立显示项。

通过对整个平衡后的轨迹进行径向分布函数  $g(r)$ - $r$  分析, 可进一步揭示溶剂 DMF 与 ANPyO 晶面相互作用的方式及本质。 $g(r)$ - $r$  可理解为给定某个粒子的坐标, 其它粒子出现在距离该粒子为  $r$  的、无限薄的球壳层的几率。 $g(r)$  可用于固体、液体的结构及特殊相互作用的研究, 如氢键<sup>[23]</sup>。在  $g(r)$ - $r$  图中, 通常  $r=0.11 \sim 0.31 \text{ nm}$  为氢键、 $r=0.31 \sim 0.50 \text{ nm}$  为 vdW

作用,大于 0.50 nm 的 vdW 作用比较微弱。图 4 绘制了 ANPyO (1 1 -2) 面的周期箱中最上层 ANPyO 分子中的 H 原子与溶剂 DMF 分子中的 N 原子、O 原子的

$g(r)_{N-H}-r$  图、 $g(r)_{O-H}-r$  图。分析 DMF 与 ANPyO (1 1 0) 面、(1 0 0) 面及 (1 0 -1) 面平衡后的轨迹,得到与 ANPyO (1 1 -2) 面类似的  $g(r)-r$  图。

表 3 溶剂 DMF/ANPyO 晶面双层结构模型的相互作用能<sup>1)</sup>

Table 3 The interaction energies of the interfacial model of DMF/ANPyO face

(h k l)	energy	single-point energy	internal energy	nonbond energy	vdW force	electrostatic force
(1 1 0)	$E_{tot}^{1)}$	-17249.70	-6996.90	-10252.80	-675.13	-9577.64
	$E_{solv}^{2)}$	4455.08	5848.23	-1393.15	-1093.86	-299.24
	$E_{surf}^{3)}$	-21200.00	-12845.10	-8354.86	745.51	-9100.37
	$\Delta E^4)$	-504.76	0.00	-504.76	-326.77	-178.03
(1 0 0)	$E_{tot}$	-17433.30	-7260.66	-10172.60	-551.45	-9621.19
	$E_{solv}$	4195.92	5596.06	-1400.13	-1036.21	-363.92
	$E_{surf}$	-21294.30	-12856.70	-8437.54	747.72	-9185.30
	$\Delta E$	-334.89	0.00	-334.93	-262.96	-71.96
(1 0 -1)	$E_{tot}$	-20721.40	-9599.48	-11122.00	-359.62	-10762.30
	$E_{solv}$	4522.57	5740.70	-1218.13	-909.27	-308.86
	$E_{surf}$	-24650.40	-15340.20	-9310.19	1098.80	-10409.00
	$\Delta E$	-593.58	0.00	-593.63	-549.15	-44.48
(1 1 -2)	$E_{tot}$	-19970.50	-9478.77	-10491.80	-26.49	-10465.30
	$E_{solv}$	4975.45	-15365.50	-8497.45	1449.51	-9946.96
	$E_{surf}$	-23900.50	5886.76	-948.89	-684.08	-264.76
	$\Delta E$	-1045.46	0.00	-1045.46	-791.91	-253.59

Note: 1) The total energy of the solvent layer and the crystal face; 2) The energy of the solvent layer without the crystal face; 3) The energy of the crystal face without the solvent layer; 4) The interaction energy between the solvent layer and the crystal face.

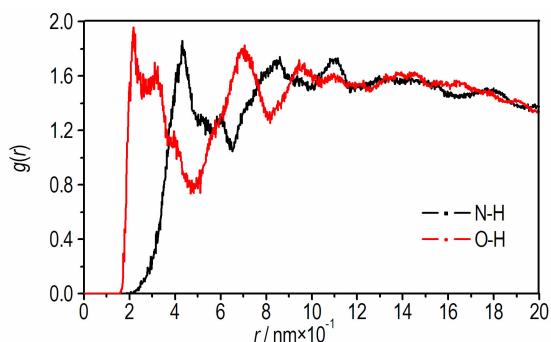


图 4 DMF 与 ANPyO (1 1 -2) 面的径向分布函数

Fig. 4 The radial distribution function of DMF and ANPyO (1 1 -2) face

分析  $g(r)_{O-H}-r$  图,在  $r=0.21 \sim 0.22$  nm 范围内出现最高峰值,说明 DMF 分子中的 O 原子可以与 ANPyO(1 1 -2) 面的 H 原子形成氢键。在  $g(r)_{N-H}-r$  图中, $r=0.43 \sim 0.44$  nm 范围内出现最高峰值,说明 DMF 分子中 N 原子与 ANPyO(1 1 -2) 面的 H 原子间存在较强的 vdW 作用。溶剂 DMF 与 ANPyO 晶面的相互作用主要源自 DMF 分子中的 O、N 原子分别与 ANPyO 晶面的 H 原子形成的氢键和 vdW 作用,和溶剂与晶面相互作用能计算获得的结果一致。

### 3.4 溶剂 DMF 对 ANPyO 晶体形貌的影响

晶体平衡形态理论认为,在结晶过程中,结构基元结合到晶体表面上时所释放的结合能为附着能,结合所需时间随释放的结合能增大而减小,故晶面的法向生长速度将随晶面附着能绝对值的增大而增大。为考察溶剂 DMF 对 ANPyO 晶体形貌的影响,本研究引入修正附着能  $E'_{att}$ ,其计算涉及溶剂与晶面的相互作用能  $E_{int}$ 、晶体单元胞晶面溶剂可达面积  $A_{acc}$  及双层结构模型总晶面面积  $A_{box}$ ,具体计算参照式(3)和式(4),计算结果列于表 4。

具有最低附着能绝对值的表面生长最慢,具有形态学上的重要性。炸药晶体生长过程中,各个晶面生长速率不同,生长快的晶面终将消失,最后显露的晶面决定了晶体的形貌。分析表 4 可知,溶剂 DMF 对 ANPyO 晶体的不同晶面的附着能大小的影响不同,在考虑能量修正项后,ANPyO 晶面的修正附着能绝对值顺序为  $(1 1 0) < (1 1 -2) < (1 0 -1) < (1 0 0)$ 。(1 1 0) 面具有最低附着能绝对值,法向生长速度最慢,具有形态学上的重要性,是 ANPyO 的主要生长晶面;而(1 0 0)面、(1 0 -1)面及(1 1 -2)面的法向生长速度较快,故这 3 个晶面的面积显著减小,甚至(1 0 0)面有消失的趋

势。依据 ANPyO 在溶剂 DMF 中的修正附着能, 借助 Morphology 模块预测的 ANPyO 在溶剂 DMF 中的晶体形貌见图 5。

表 4 ANPyO 晶面的修正附着能及法向生长速度

Table 4 The modified attachment energies and the normal growth rate of ANPyO crystal faces

$(hkl)$	$A_{acc}^{(1)}$ /nm <sup>2</sup>	$A_{box}^{(2)}$ /nm <sup>2</sup>	$E_s^{(3)}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$E_{att}^{(4)}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$R_{hkl}^{(5)}$
(1 1 0)	1.4183	5.6010	-68.87	-0.71	1
(1 0 0)	1.9248	4.9589	-58.41	-49.45	69
(1 0 -1)	1.9376	8.1917	-68.12	-41.32	58
(1 1 -2)	2.6641	9.1759	-101.99	-32.87	46

Note: 1) The accessible solvent surface of the crystal face in the unit cell;  
2) The total crystal face area in the simulation box;  
3) The energy of solvent binding on the crystal habit face  $(hkl)$ ;  
4) The modified attachment energy;  
5) The relative growth rate of the crystalsurface in solution.

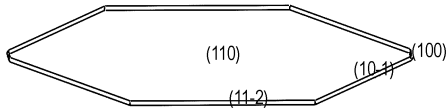


图 5 修正的 AE 模型预测 ANPyO 在溶剂 DMF 中的晶体形貌  
Fig. 5 Crystal morphology of ANPyO in DMF predicted by the modified AE model

如图 5 所示, 修正的 AE 模型预测的 ANPyO 在溶剂 DMF 中的晶体形貌接近片状, 与刘祖亮等<sup>[5]</sup> 实验所得结果一致。其长径比为 78.72, (1 1 0) 面、(1 0 -1) 面、(1 1 -2) 面及 (1 0 0) 面的表面积分别占总面积的 96.44、2.15、1.28 及 0.13。

### 3.5 溶剂 DMF 分子在 ANPyO 晶面的扩散系数对晶体形貌的影响

溶剂在晶面的扩散能力与溶剂分子在晶面的扩散系数 ( $D$ ) 有关<sup>[24]</sup>, 根据爱因斯坦扩散方程, 分子的扩散系数可以通过均方根位移 (MSD) 对时间 ( $t$ ) 的微分函数获得, 如式 (6) 所示:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (6)$$

式中,  $r_i$  指粒子的位置矢量。MSD 对时间的函数的斜率常用来计算一个粒子在三维空间进行随机布朗运动的扩散系数。MSD 的计算可以在 Discover 模块中通过模拟轨迹的统计分析获得, 图 6 给出了 288 K 下, DMF 分子在 ANPyO (1 1 0)、(1 0 -1)、(1 1 -2) 及 (1 0 0) 面的均方根位移。

通过图 6 中 MSD 与  $t$  函数的斜率可估算出 DMF 在 ANPyO (1 1 0)、(1 0 -1)、(1 1 -2) 及 (1 0 0) 面的

扩散系数分别为  $1.29 \times 10^{-9}$ ,  $1.14 \times 10^{-9}$ ,  $1.19 \times 10^{-9}$  及  $1.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。结果表明, DMF 分子在 ANPyO (1 1 0) 面的扩散能力最强, 在 ANPyO (1 0 0) 面的扩散能力最差。

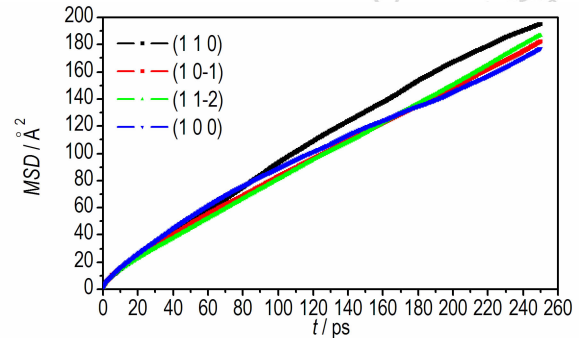


图 6 DMF 分子在 ANPyO (1 1 0)、(1 0 -1)、(1 1 -2) 及 (1 0 0) 面的均方根位移 (288 K)

Fig. 6 The mean square displacement of DMF molecules on the (1 1 0), (1 0 -1), (1 1 -2) and (1 0 0) faces at 288 K

晶面法向生长速度与修正附着能的绝对值成正比, 修正附着能的绝对值越大, 则该晶面的法向生长速度越快, 甚至在生长过程中该晶面会消失; 反之, 晶面的法向生长速度越慢, 成为晶体的主要生长晶面, 在晶体形貌中呈现最大形态学重要性。本研究通过研究溶剂分子在 ANPyO 晶面的扩散系数与晶面修正附着能的绝对值的关系, 探讨了溶剂 DMF 在晶面的扩散系数对 ANPyO 晶体形貌的影响。

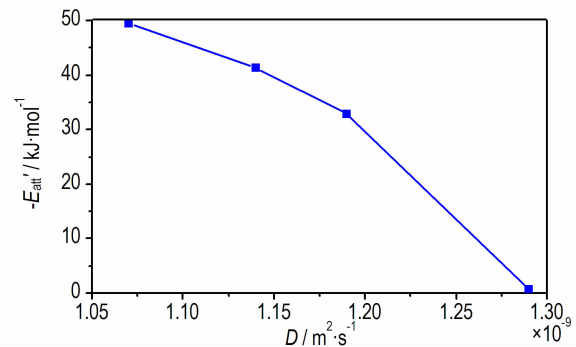


图 7 DMF 分子在 ANPyO 晶面扩散系数与修正附着能绝对值的关系 (288 K)

Fig. 7 Relationship between the diffusion coefficient of DMF molecules on ANPyO crystal faces and the absolute value of the corrected attachment energies at 288 K

分析图 7 可知, 溶剂 DMF 分子在 ANPyO 晶面的扩散系数与修正附着能绝对值成线性关系。DMF 分子在 ANPyO (1 1 0) 面的扩散系数最大, 即较之其它三个晶面, 溶剂分子更易于迁移至 (1 1 0) 面, 促使

(1 1 0)面的修正附着能的绝对值最小,(1 1 0)面具有最大的表面积,是 ANPyO 晶体的主要生长晶面。由此可见,溶剂 DMF 在晶面的扩散能力亦影响 ANPyO 的晶体形貌。

## 4 结 论

通过 DMF 溶剂层/ANPyO 晶面双层结构模型的分子动力学模拟,借助修正附着能模型研究溶剂对 ANPyO 晶体形貌的影响,主要结论如下:

(1)附着能模型预测 ANPyO 在真空中的晶体形状接近椭圆,主要生长晶面为(1 1 0)、(1 0 0)、(1 1 -2)及(1 0 -1)面。考虑能量修正项,ANPyO 主要生长晶面的修正附着能绝对值顺序为(1 1 0)<(1 1 -2)<(1 0 -1)<(1 0 0),在溶剂 DMF 中,ANPyO 晶体形状接近于片状。

(2)径向分布函数分析表明溶剂 DMF 和 ANPyO 晶面的相互作用能主要包括范德华作用,库仑作用和氢键。

(3)DMF 分子在 ANPyO 晶面的扩散系数计算表明 DMF 分子在 ANPyO(1 1 0)面的扩散能力最强,在 ANPyO(1 0 0)面的扩散能力最差,ANPyO 晶体生长形貌亦受 DMF 分子扩散能力的影响。拟结果为 ANPyO 结晶溶剂的选择提供一定的理论基础。

### 参考文献:

[1] Licht H H. Performance and sensitivity of explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 25(3): 126-132.

[2] 马丛明,刘祖亮,许晓娟,等.吡啶类含能化合物的合成研究进展[J].*有机化学*, 2014, 34: 1288-1299.  
MA Cong-ming, LIU Zu-liang, XU Xiao-juan, et al. Research progress on the synthesis of energetic pyridines[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2014, 34: 1288-1299.

[3] Badgajar D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2): 289-305.

[4] Ritter H, Licht H H. Synthesis and reaction of dinitrate amino and diaminopyridine [J]. *Journal of Heterocycl Chemistry*, 1995, 32: 585-590.

[5] 成健,姚其正,刘祖亮.2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成新方法[J].*含能材料*, 2009, 17(2): 166-168.  
CHENG Jian, YAO Qi-zheng, LIU Zu-liang. Synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 166-168.

[6] 王艳红,宋元军,胡桢,等.一个简易的2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成方法[J].*有机化学*, 2009, 29(5): 780-783.  
WANG Yan-hong, SONG Yuan-jun, HU Zhen, et al. A simple method for preparing 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(5): 780-783.

[7] HE Zhi-wei, ZHOU Su-qiu, JU Xue-hai, et al. Computational investigation on 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide crystal

[J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2010, (21): 651-656.

[8] XIE L F, YE C C, JU X H, et al. Theoretical study on dimers of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine and its N-oxide[J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2012 (4): 659-664.

[9] Anderson K L, Merwin L H, Wilson W S, et al. 15N chemical shifts in energetic materials: CP/MAS and ab initio studies of aminonitropyridines, aminonitropyrimidines, and their N-oxides[J]. *International Journal of Molecular Science*, 2002(3): 858-872.

[10] 刘华宁,郑宇,邱从礼,等.新型炸药2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的射流冲击感度实验研究[J].*含能材料*, 2014, 22(3): 337-342.  
LIU Hua-ning, ZHENG Yu, QIU Cong-li, et al. Experimental study on jet impact sensitivity of a new explosive 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 337-342.

[11] Donnay J D H, Harker D. A new law of crystal morphology extending the law of Bravais[J]. *Am Mineral*, 1937, 22(5): 446-467.

[12] Titiloye J O, Parker S C, Mann S. Atomistic simulation of calcite surfaces and the influence of growth additives on their morphology[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1993, 131(3): 533-545.

[13] Myers-Beaghton A K, Vvedensky D D. Generalized Burton-Cabrera-Frank theory for growth and equilibration on stepped surfaces[J]. *Physical Review A*, 1991, 44(4): 2457.

[14] Clydesdale G, Hammond R B, Ramachandran V, et al. Molecular modelling of the morphology of organic crystals in the presence of impurity species: Recent applications to naphthalene, phenanthrene, and caprolactam crystals[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2005, 440(1): 235-257.

[15] Coombes D S, Catlow C R A, Gale J D, et al. Theoretical and experimental investigations on the morphology of pharmaceutical crystals[J]. *J Pharm Sci*, 2002, 91: 1652-1658.

[16] Ter Horst J H, Kramer H J M, van Rosmalen G M, et al. Molecular modelling of the crystallization of polymorphs. Part I: The morphology of HMX polymorphs[J]. *J Cryst Growth*, 2002, 237: 2215-2220.

[17] Erk P. Crystal design of organic pigments—a prototype discipline of materials science [J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2001 (5): 155-160.

[18] Millan A. Crystal growth shape of whewellite polymorphs: influence of structure distortions on crystal shape[J]. *Crys Growth Des* 2001(1): 245-254.

[19] Accelrys Software Inc. Materials Studio 3.0 [CP]. Discover/ Accelrys Software Inc, San Diego, California, 2004.

[20] Hartman P, Bennema P. The attachment energy as a habit controlling factor[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49: 145-156.

[21] Hollins R A, Merwin L H, Nissan R A, et al. Aminonitropyridines and their N-oxides[J]. *Journal of Heterocycl Chemistry*, 1996, 33: 895-904.

[22] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *The Journal of Chemistry Physical*, 1980, 72: 2384-2393.

[23] 孙婷,刘强,肖继军,等. CL-20/HMX 共晶及其为基 PBX 界面作用和力学性能的 MD 模拟研究[J].*化学学报*, 2014, 72: 1036-1042.  
SUN Ting, LIU Qiang, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics simulation of interface interactions and mechanical properties of CL-20/HMX cocrystal and its based PBXs[J]. *Acta Chim Sinica*, 2014, 72: 1036-1042.

[24] 刘蓓,廉源会,李智,等.生物金属-有机骨架材料中药物吸附及扩散的分子模拟研究[J].*化学学报*, 2014, 72: 942-948.  
LIU Bei, LIAN Yuan-hui, LI Zhi, et al. Molecular simulation of drug adsorption and diffusion in Bio-MOFs[J]. *Acta Chim Sinica*, 2014, 72: 942-948.

## Molecular Dynamics Simulation on the Crystal Morphology of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide

SHI Wen-yan<sup>1,2</sup>, WANG Feng-yun<sup>1</sup>, XIA Ming-zhu<sup>1</sup>, LEI Wu<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China; 2. School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

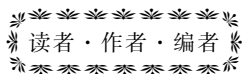
**Abstract:** In order to understand the mechanism of the effect of solvent on the crystal morphology of explosives, and provide a gist for solvent selection, the attachment energy (AE) models were employed to predict the growth morphology and the main crystal faces of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO) in vacuum. The molecular dynamics (MD) simulation was applied to investigate the interaction of ANPyO crystal faces and *N,N*-dimethylformamide (DMF) solvent, and the growth habit of ANPyO in DMF was predicted using the modified AE model. Results indicate that the morphology of ANPyO crystal in vacuum is dominated by the four faces of (1 1 0), (1 0 0), (1 0 -1) and (1 1 -2), and the crystal shape is similar to ellipsoid. The radial distribution function analysis shows that the solvent-crystal face interactions mainly consist of van der Waals forces, coulomb interaction and hydrogen bonds. In DMF, the absolute value of the corrected attachment energies change in the order of (1 1 0) < (1 1 -2) < (1 0 -1) < (1 0 0), which causes the crystal morphology to become very close to a flake and accords well with the experiment results. Furthermore, the analysis of diffusion coefficient of DMF molecules on ANPyO crystal faces shows that diffusion coefficient changes linearly with the absolute value of the corrected attachment energies, and the growth habit is also affected by the diffusion capacity of solvent.

**Key words:** 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); crystal morphology; molecular dynamics (MD) simulation; diffusion coefficient; modified attachment energy (ME) model

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.003



读者·作者·编者

### 《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

### 《含能材料》损伤与点火专栏征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部