

文章编号: 1006-9941(2018)03-0210-08

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

刘英哲, 毕福强, 来蔚鹏, 尉涛, 马义丁, 葛忠学

(西安近代化学研究所, 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了准确预测 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(HATO)在不同生长条件下的晶形,对 PCFF 力场参数进行了系统地验证与修正。采用分子模拟方法,计算了 HATO 晶面的附着能,获得了 HATO 在真空、7 种溶剂(水、二甲基亚砜、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、四氢呋喃、三氯甲烷)和 3 种添加剂(十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、糊精)中的晶形。结果表明:HATO 在真空中的晶形为长片状,由(0 2 0), (1 1 -1), (0 1 1), (1 1 0)和(1 0 0)五个晶面构成。其中,(0 2 0)晶面最为重要,占据了总表面积的 53.97%。在二甲基亚砜、甲醇、乙醇极性溶剂中,(0 2 0)晶面的形态学重要性降低,HATO 晶形得到改善。在 3 种添加剂中,HATO 晶形仍呈长片状。晶形预测结构与实验吻合较好,可为 HATO 的晶形控制提供理论指导。

关键词: 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(HATO); 力场参数; 附着能; 生长条件; 晶面

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.03.002

1 引言

5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(HATO, TKX-50)是一种新型的含能离子盐,具有能量高、机械感度低、毒性小等优点,在混合炸药和固体推进剂领域具有潜在的应用前景,引起了国内外的广泛关注^[1-6]。晶形是影响含能材料性能的一个重要因素。在相同粒度下,球形晶体通常比针形晶体具有更低的机械感和热感度^[7-9]。因此,HATO 的晶形控制至关重要。

晶体的生长除了与内在的晶体结构有关,还受到外界生长条件的影响,如溶剂、添加剂、温度、过饱和度、结晶工艺等^[10-11]。研究表明,在不添加表面活性剂时,利用降温重结晶制备的 HATO 样品其粒度最大($d_{50} = 196.5 \mu\text{m}$)且晶体表面光滑、形状规则,表现出最高的分解温度及较低的机械感度,其分解峰温为 249.1 °C,撞击感度、摩擦感度分别为 8%、20%^[12]。考虑到结晶实验的成本,借助分子模拟方法预测不同生长条件下的晶形,获得晶形生长规律,可为 HATO 的晶形控制提供理论指导。

目前,有关 HATO 的晶形预测结果存在一定差异^[13-15],如 HATO 的重要生长晶面及形态学重要性

均不尽相同,且在 HATO 的参数选择与验证上,缺乏详细的阐述。为此,本研究基于附着能方法,系统预测了 HATO 在真空、溶剂和添加剂生长条件中的晶形。为保证计算结果的可靠性,在计算方法上进行了细致的验证。

2 理论与方法

2.1 附着能模型

附着能模型由 Hartman 和 Bennema 提出的周期键链理论^[16]发展而来,广泛应用于 CHON 炸药晶形预测研究中^[17-22]。附着能模型假定晶体中不同晶面的相对生长速率(R_{hkl})与其附着能(E_{att})的绝对值成正比关系,即:

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

由此可知,晶面的附着能绝对值越大,其相对生长速率越快,在生长过程中越容易消失。附着能定义为一层厚度为 d_{hkl} 的晶片附着在晶体表面(hkl)上所释放的能量,可通过式(2)进行计算:

$$E_{\text{att}} = E_{\text{latt}} - E_{\text{slice}} \quad (2)$$

式中, E_{latt} 为晶格能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{slice} 为晶片的能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在真空条件中,通过计算生长晶面的附着能,确定每个晶面的面心距离,可获得晶体的生长形貌。在其他生长条件中,如溶剂、添加剂等,附着能将受到外界条件的影响,需对其进行修正。

收稿日期: 2017-05-26; 修回日期: 2017-07-31

基金项目: 国家自然科学基金资助(21403162, 21503160)

作者简介: 刘英哲(1986-),男,博士,副研究员,主要从事含能材料计算模拟研究。e-mail: liuyz_204@163.com

2.1.1 溶剂条件

在溶剂条件中,溶剂将吸附在晶体表面,溶质生长在晶面上需要克服溶剂层的阻力,导致晶面生长速率受到抑制。基于式(3)可对附着能进行修正^[23]:

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

式中, E_s 为溶剂吸附所引入的能量修正项, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; S 为修正因子,体现了晶面的结构特征,其定义为:

$$S = A_{\text{acc}} / A_{\text{hkl}} \quad (4)$$

式中, A_{acc} 为晶胞中晶面 (hkl) 的溶剂可及表面积, nm^2 ; A_{hkl} 为对应晶面的横截面积, nm^2 。 S 值越小,晶面越平坦; S 值越大,晶面越粗糙。 E_s 可根据溶剂与晶面的相互作用能 (E_{int} , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 进行计算,即:

$$E_s = E_{\text{int}} A_{\text{hkl}} / A_{\text{box}} \quad (5)$$

式中, A_{box} 为模拟盒子中晶面 (hkl) 的横截面积, nm^2 。 E_{int} 可由式(6)求得:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{tot}} - (E_{\text{cry}} + E_{\text{sol}}) \quad (6)$$

式中, E_{tot} 为体系的总能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{cry} 与 E_{sol} 分别为晶面与溶剂的能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.1.2 添加剂条件

在添加剂条件中,采用表面对接方法分别计算 HATO 和添加剂与生长晶面的结合能,基于结合能对附着能进行修正^[24]。以添加剂为例,结合能 (E_{bind} , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 可通过下式进行计算:

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{tot}} - (E_{\text{cry}} + E_{\text{add}}) \quad (7)$$

式中, E_{tot} 为体系的总能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{cry} 与 E_{add} 分别为生长晶面与添加剂的能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 HATO 和添加剂与生长晶面的结合能分别记为 E_{bind} 和 E'_{bind} 。添加剂对晶面生长的作用由二者结合能之差表征:

$$\Delta E_{\text{bind}} = E'_{\text{bind}} - E_{\text{bind}} \quad (8)$$

若 $\Delta E_{\text{bind}} > 0$, 说明晶面与溶质作用较强; 若 $\Delta E_{\text{bind}} < 0$, 说明晶面与添加剂作用较强, 将会抑制晶面的生长。通过 ΔE_{bind} 对添加剂条件下的附着能进行修正:

$$E'_{\text{att}} = E_{\text{att}} \left(1 - \frac{\Delta E_{\text{bind}}}{E_{\text{bind}}} \right) \quad (9)$$

在溶剂和添加剂条件中,假定晶面的相对生长速率与修正后的附着能仍然成正比关系,即:

$$R'_{\text{hkl}} \propto |E'_{\text{att}}| \quad (10)$$

因此,通过计算溶剂、添加剂条件中 HATO 晶面的修正附着能,即可预测其在相应生长条件下的晶形。

2.2 计算模型

HATO 晶体结构取自单晶衍射数据^[1],属于单斜

晶系,点群对称性为 P_{21}/c 。 HATO 作为一种含能离子盐,每个晶胞中含有 2 个 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑负离子和 4 个羟胺正离子,其整体呈中性。本研究共考察了 7 种溶剂,包括水、二甲基亚砜、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、四氢呋喃、三氯甲烷,和 3 种添加剂,即十二烷基磺酸钠 (Sodium Laurylsulfonate, SLS)、十二烷基苯磺酸钠 (Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate, SDBS)、糊精。糊精是一类物质的总称,分子式通常表示为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$,由于 n 的不确定,因此很难精确建立糊精的几何结构。为此,采用 α -环糊精 (α -cyclodextrin, α -CD) 作为糊精的典型代表,这样处理主要是基于以下考虑: (1) α -环糊精中 n 为 6,原子数较少,可节省一定的计算资源; (2) α -环糊精中葡萄糖单元首尾相连,每个单元结构完全一样,不需要考虑直链结构中末端基团的参数问题。

为了预测 HATO 在不同生长条件下的晶形,需要构建合适的计算模型,从而准确地获得附着能。图 1 为计算模型的构建流程。首先,基于 HATO 晶体结构,通过附着能方法预测其在真空条件下的晶形,得到 5 个重要生长晶面,即 (020) 、 $(11-1)$ 、 (011) 、 (110) 、 (100) 晶面。沿生长晶面的 (hkl) 指数,对 HATO 晶胞进行切割以构建晶层,并将晶层法向沿 z 轴放置,具体参数如表 1 所示。为了避免晶层表面 HATO 的自由扩散,在所有计算和模拟中固定 HATO 晶层的位置。

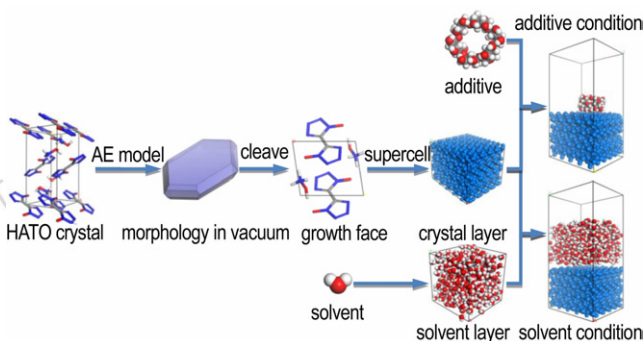


图 1 计算模型构建流程示意图

Fig.1 The schematic diagram of calculation model construction

表 1 HATO 的晶层参数

Table 1 The parameters of HATO crystal layers

(hkl)	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	N_{HATO}
(020)	31.50	27.27	20.89	90.00	90.00	98.44	2400
$(11-1)$	30.81	24.36	18.98	90.00	90.00	74.74	1536
(011)	32.72	25.17	22.63	90.00	90.00	85.79	2304
(110)	31.50	24.36	22.48	90.00	90.00	93.77	1920
(100)	32.68	25.20	21.04	90.00	90.00	90.00	2304

Note: N_{HATO} indicates the number of HATO atoms.

对于添加剂条件,在晶层上方设置了 30 Å 的真空层,防止添加剂与生长晶面的镜像发生相互作用。对于溶剂条件,基于晶层表面尺寸和溶剂密度,构建了溶

剂层,并将其置于晶层之上。每种溶剂层所包含的原子个数如表 2 所示。为了避免周期性边界条件对固-液界面作用的影响,在溶剂层上方设置了 50 Å 的真空层。

表 2 溶剂层所含原子数目

Table 2 The number of atoms in solvent layer

water	dimethyl sulfoxide	methanol	ethanol	ethyl Acetate	tetrahydrofuran	trichloromethane
1800	2000	1800	2520	2800	2600	1000

2.3 计算方法

2.3.1 添加剂条件

基于表面对接原理,通过蒙特卡洛和模拟退火算法^[25]产生大量的吸附构象,以能量最低的构象作为最稳定的吸附结构,并计算结合能。在模拟退火过程中,温度范围设置为 $10^2 \sim 10^5$ K,共运行 10 个循环,每个循环包含 10^5 步。

2.3.2 溶剂条件

采用 Materials Studio 8.0 软件^[26]在 NVT 系综中进行分子动力学模拟。在笛卡尔三维空间中对模拟体系施加周期性边界条件。借助 Andersen 热浴将体系的温度控制在 298 K。通过 Ewald 求和方法计算静电相互作用,范德华力的截断半径设置为 12.5 Å。积分步长设置为 1 fs,每隔 5000 步储存一次轨迹数据。模拟时间为 200 ps,前 100 ps 轨迹用于体系弛豫,后 100 ps 轨迹用于计算附着能。

3 结果与讨论

3.1 力场验证

力场参数是决定 HATO 晶形预测结果准确与否。为了准确描述 HATO 晶体内的相互作用,选取了三种力场: COMPASS^[27]、PCFF^[28-30]、CVFF^[31]进行综合比较。基于三种力场参数优化的 HATO 晶胞参数示于表 3。表 3 显示,尽管 COMPASS 力场广泛用于 CHNO 分子炸药,但对 HATO 晶胞的优化结果与实验值相差太远,说明其并不适用于 HATO 这种含能离子盐。HATO 晶胞经 CVFF 力场优化后,*b* 轴长度显著增加,与实验数据存在较大偏差。相比之下,PCFF 力场的优化结果与实验结果较为接近,与文献报道一致^[13,32-33]。

然而,在计算附着能时发现,PCFF 力场计算的附着能为正值,导致晶面结构不稳定,说明 PCFF 力场计算 HATO 晶格能存在较大偏差。HATO 是一种离子型化合物,正负离子间具有很强的静电作用,对晶面附

着能影响很大,需要准确描述才能保证计算的可靠性。在 PCFF 力场中,1,1'-二羟基-5,5'-联四唑离子和羟胺离子分别带有 -2 e 和 +1 e 的电量,与高精度量化计算结果^[34]给出的 -1.64 e 和 +0.82 e 并不相符。为此,通过密度泛函理论 GGA-PBE/DNP^[35-36]对 HATO 晶胞进行了电荷布居分析,以 Mulliken 电荷作为原子电荷,对 HATO 晶胞进行了电荷修正(见图 2),正负离子所带电量与文献结果一致。

表 3 经三种力场优化的 HATO 晶胞参数结果

Table 3 Results of the lattice parameters of HATO optimized by three force fields

parameters	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	α /(°)	β /(°)	γ /(°)
experiment	5.44	11.75	6.56	90.00	95.07	90.00
COMPASS	8.46	8.84	6.83	90.00	114.62	90.00
PCFF	5.67	11.18	6.11	90.00	100.37	90.00
CVFF	5.53	13.06	6.47	90.00	90.59	90.00

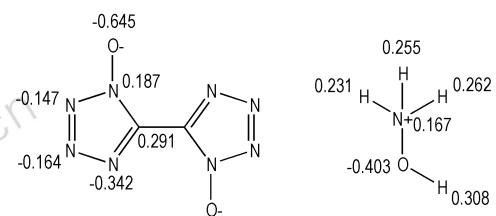


图 2 HATO 经 GGA-PBE/DNP 计算的 Mulliken 电荷

Fig.2 The Mulliken Charges of HATO crystal calculated at the GGA-PBE/DNP level

基于修正的原子电荷,结合 PCFF 力场对 HATO 晶胞重新进行了结构优化,晶胞参数优化结果为 $a=5.45$ Å, $b=10.89$ Å, $c=6.23$ Å, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=98.44^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$ 。与单晶衍射数据相比,只有 *b* 轴长度偏差稍大 (-7.30%),但仍处于可接受偏差范围内。

为了验证 PCFF 力场对不同溶剂的适用性,通过分子动力学模拟对每种溶剂的密度进行了计算。采用 Material Studio 软件中 Amorphous Cell 模块构建了含

有 400 个溶剂分子的模拟盒子。温度和压力分别控制在 293 K 和 10^5 Pa。积分步长设置为 1 fs, 模拟时间为 100 ps, 前 50 ps 轨迹用于体系弛豫, 后 50 ps 轨迹用于计算密度, 溶剂密度预测结果示于表 4。与实

验数据^[37]相比, 二甲基亚砜的计算偏差达到 -20.90%, 严重偏离了实验数据, 说明 PCFF 力场参数对其描述是不准确的, 其余 7 种溶剂的计算偏差均处于合理范围内。

表 4 不同溶剂密度实验值与计算值的对比

solvent	water	dimethyl sulfoxide	methanol	ethanol	ethyl acetate	tetrahydrofuran	trichloromethane
experiment	1.00	1.10	0.79	0.79	0.90	0.89	1.48
PCFF	1.02	0.87	0.76	0.77	0.94	0.83	1.51
deviation/%	2.00	-20.90	-3.80	-2.53	4.44	-6.74	2.03

对于二甲基亚砜溶剂, 同样通过密度泛函理论 GGA-PBE/DNP 对其进行了电荷布居分析, 将 Mulliken 电荷作为原子电荷, 再次进行密度计算, 结果为 $1.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 与实验数据的偏差为 -6.36%, 说明计算结果较为合理。

另外, 也考察了 PCFF 力场对三种添加剂的兼容性。十二烷基磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠为金属离子化合物结构, 在 PCFF 力场中只有 Na 的参数, 并不包含 Na^+ 的参数, 二者的区别体现在原子电荷上。考虑到 COMPASS 力场与 PCFF 力场在计算静电相互作用时采用相同的函数形式, 因此, 对于十二烷基磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠的描述采用如下的策略: 电荷使用 COMPASS 力场参数, 其余参数仍沿用 PCFF 力场。

图 3 为三种添加剂经 PCFF 力场优化后的几何构型。从图 3 中可以看出, 三种添加剂的结构都较为合理, 十二烷基磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠中 Na 离子带一个正电荷, 位于磺酸负离子附近。 α -环糊精经优化后, 仍然能保持稳定的分子内氢键网络 (黑色虚线)。综上, PCFF 力场参数经过修正后, 可以准确描述 HATO 晶体、溶剂和添加剂。

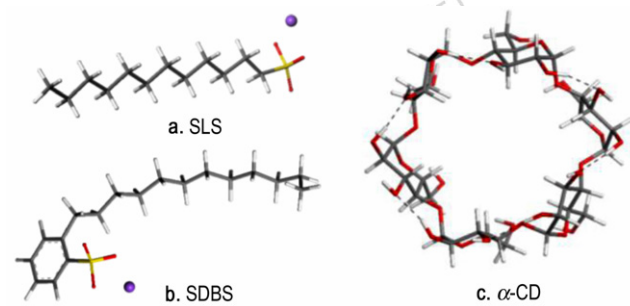


图 3 三种添加剂经 PCFF 力场优化后的结构

Fig.3 The structures of three additives optimized by PCFF force field

3.2 真空条件下晶形预测

基于修正后的 PCFF 力场参数, 采用附着能方法预测了 HATO 晶体在真空中的生长形貌, 并获得了重要生长晶面。由表 5 可知, HATO 的真空晶形由 5 个生长晶面构成, 即 (0 2 0)、(1 1 -1)、(0 1 1)、(1 1 0) 和 (1 0 0)。其中, (0 2 0) 晶面拥有最大的显露面积, 占总面积的比例高达 53.97%, 相应的附着能为 $-131.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 形态学重要性最大。

表 5 真空中 HATO 的重要生长晶面及相关参数

Table 5 The important growth faces and related parameters of HATO in vacuum

(h k l)	multiplicity	d_{hkl} /Å	E_{att} /kJ · mol ⁻¹	total facet area/%
(0 2 0)	2	5.45	-131.42	53.97
(1 1 -1)	4	4.09	-327.06	18.79
(0 1 1)	4	5.41	-418.94	15.12
(1 1 0)	4	4.83	-430.66	6.14
(1 0 0)	2	5.39	-448.99	5.98

图 4 为 HATO 真空条件中的预测晶形及重要生长晶面结构。HATO 真空中的晶形呈长片状, 长径比为 4.69。为了表征 HATO 晶面的结构特征, 计算了每个晶面的 S 值 (见公式 (4))。晶面 (0 2 0)、(1 1 -1)、(0 1 1)、(1 1 0) 和 (1 0 0) 的 S 值分别为 1.17、1.29、1.20、1.41 和 1.16。晶面 (1 1 0) 的 S 值最大, 说明其表面最为粗糙。为了更加直观地表示生长晶面的表面结构特征, 将晶面的溶剂可及表面积可视化, 即图 4 中蓝色曲面。先前的模拟结果表明, 溶剂在晶面上的结合位点主要集中在表面凹陷处, 相对平滑的表面则不利于溶剂的表面吸附^[38-39]。因此, 晶面 (0 2 0)、(0 1 1)、(1 1 0) 将不利于溶剂吸附, 溶剂对晶面的生长抑制作用较小。相反, 晶面 (1 1 -1)、(1 1 0) 则容易使溶剂

吸附, 将抑制溶质在晶面上的生长。

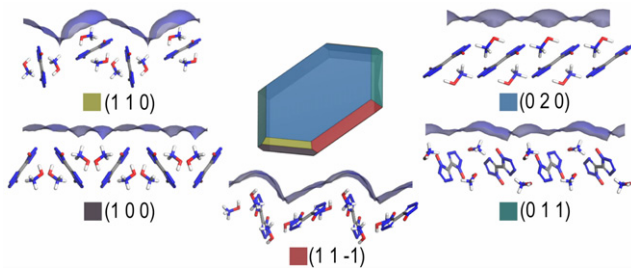


图4 HATO在真空条件下的预测晶形及生长晶面

Fig.4 The crystal morphology of HATO predicted in vacuum condition and the corresponding growth faces

3.3 溶剂条件下晶形预测

基于晶面与溶剂的相互作用能, 对 HATO 晶面在

不同溶剂中的附着能进行了修正, 结果示于表 6。通过修正后的附着能, 对 HATO 在不同溶剂中的晶形进行了预测, 结果如图 5 所示。在乙酸乙酯、四氢呋喃、三氯甲烷溶剂中, HATO 晶形与真空中类似, 为长片状。在二甲基亚砆、甲醇、乙醇溶剂中, 长径比 (L/D) 得到较大改善。在水溶剂中, (1 1 0) 晶面修正后的附着能为正值, 导致晶面不稳定, 最终晶形由三个晶面决定。由 HATO 真空中的晶形可知, (0 2 0) 面是导致其为长片状的直接原因。因此, 若要改善 HATO 晶形, 需要重点控制 (0 2 0) 晶面的生长。HATO 晶体是一种含能离子盐, 其生长晶面具有一定的极性。7 种溶剂的极性顺序为水 > 二甲基亚砆 > 甲醇 > 乙醇 > 四氢呋喃 > 乙酸乙酯 > 三氯甲烷。由溶剂中 HATO 晶形的预测结果推测: 使用极性较大的溶剂可改善 HATO 晶形。

表 6 不同溶剂中 HATO 生长晶面的修正附着能

Table 6 The modified attachment energies of HATO growth faces in different solvents

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(hkl)	water	dimethyl sulfoxide	methanol	ethanol	ethyl acetate	tetrahydrofuran	trichloromethane
(0 2 0)	-79.20	-96.94	-95.14	-98.03	-89.62	-99.91	-97.15
(1 1 -1)	-8.41	-122.34	-70.12	-97.28	-118.74	-168.49	-196.23
(0 1 1)	-58.32	-236.35	-155.06	-175.85	-261.04	-305.43	-304.51
(1 1 0)	76.07	-126.23	-61.97	-93.93	-171.38	-249.41	-240.41
(1 0 0)	-28.66	-192.09	-149.16	-180.46	-238.15	-317.15	-305.89

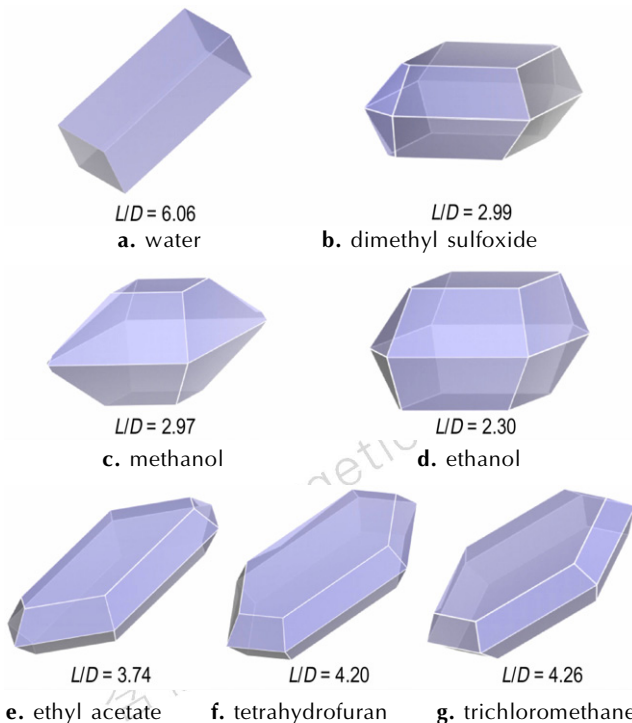


图5 HATO在不同溶剂中的晶形预测结果及长径比

Fig.5 The crystal morphologies of HATO predicted in different solvents and the corresponding L/D

3.4 添加剂条件下晶形预测

基于晶面与添加剂的结合能, 对 HATO 晶面在不同添加剂中的附着能进行了修正, 结果如表 7 所示。通过修正后的附着能, 对 HATO 不同添加剂中的晶形进行了预测, 结果如图 6 所示。HATO 晶体在三种添加剂中的晶形较为相似, 长径比也相差不大, 仍呈长片状。

表 7 不同添加剂中 HATO 生长晶面的修正附着能

Table 7 The modified attachment energies of HATO growth faces in different additives

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(hkl)	SLS	SDBS	α -CD
(0 2 0)	-182.381	-185.351	-241.208
(1 1 -1)	-446.684	-459.905	-591.701
(0 1 1)	-577.894	-594.212	-727.974
(1 1 0)	-594.337	-609.316	-760.902
(1 0 0)	-619.358	-626.847	-769.856

3.5 实验晶形

采用溶剂-反溶剂法和降温结晶法获得了 HATO 在水、乙酸乙酯溶剂中和十二烷基苯磺酸钠、糊精添加

剂中的晶形,如图7所示。与图5、图6中的晶形预测结果相比,二者具有较好的相似性,说明本研究采用的计算方法较为准确。

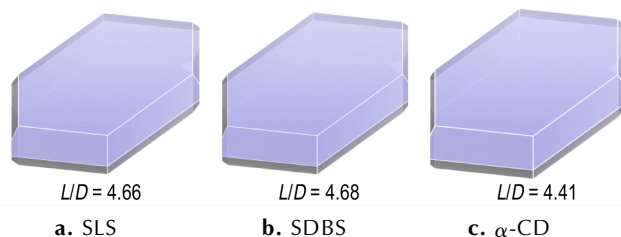


图6 HATO在不同添加剂中的晶形预测结果及长径比

Fig.6 The crystal morphologies of HATO predicted in different additives and the corresponding L/D

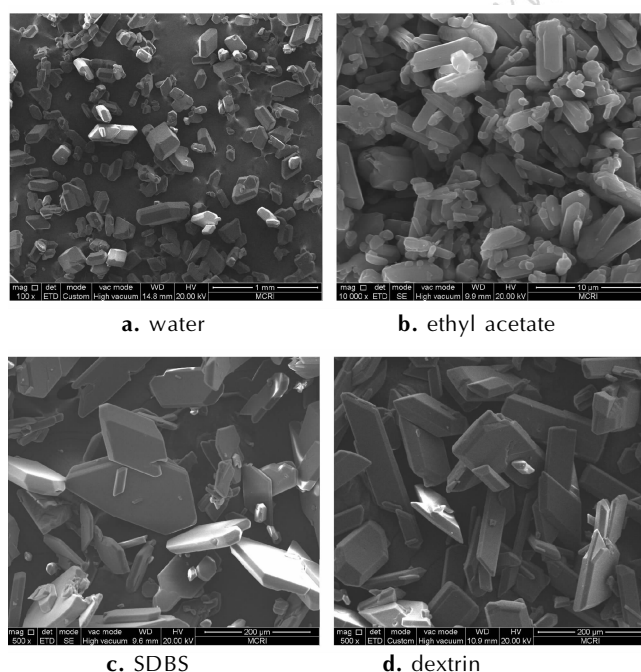


图7 HATO晶体的扫描电镜图

Fig.7 The scanning electron microscope images of HATO crystals

4 结论

采用修正的PCFF力场参数,基于附着能模型,预测了HATO晶体在真空、7种溶剂与3种添加剂条件下的生长形貌。主要结论如下:

(1) 在真空条件中,HATO晶形由5个生长晶面构成,即 $(0\ 2\ 0)$, $(1\ 1\ -1)$, $(0\ 1\ 1)$, $(1\ 1\ 0)$ 和 $(1\ 0\ 0)$ 。其中, $(0\ 2\ 0)$ 晶面拥有最大的显露面积,占总面积的比例高达53.97%,导致HATO晶形呈长片状,长径比为4.69。

(2) 在强极性溶剂中,如二甲基亚砜、甲醇、乙醇

中,HATO晶形得到改善,长径比减小。在乙酸乙酯、四氢呋喃、三氯甲烷三种弱极性溶剂中,HATO晶形仍为长片状。

(3) 在SLS、SDBS、 α -CD三种添加剂条件中,HATO晶形与真空条件中相差不大。

(4) HATO晶形预测结果与实验数据较为相似。为了进一步改善HATO形貌,可考虑使用强极性混合溶剂去加速 (020) 晶面的生长。

参考文献:

- [1] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials—the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418–20422.
- [2] 葛忠学, 毕福强. 高能不敏感含能材料——HATO[J]. *含能材料*, 2014, 22(4): 434–435.
GE Zhong-xue, BI Fu-qiang. High energetic and insensitive material——HATO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 434–435.
- [3] 李猛, 赵凤起, 罗阳, 等. 含5, 5'-联四唑-1, 1'-二氧二羟铵推进剂的能量特性计算[J]. *含能材料*, 2014, 22(3): 286–290.
LI Meng, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Energetic characteristics computation of propellants containing dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 286–290.
- [4] 居平文, 凌亦飞, 谷玉凡, 等. TKX-50合成方法改进[J]. *含能材料*, 2015, 23(9): 887–891.
JU Ping-wen, LING Yi-fei, GU Yu-fan, et al. Improved synthesis of TKX-50[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(9): 887–891.
- [5] 毕福强, 肖川, 许诚, 等. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐的合成与性能[J]. *含能材料*, 2014, 22(2): 272–273.
BI Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272–273.
- [6] 张为鹏, 毕福强, 王永顺, 等. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐理论爆速的计算[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(6): 67–71.
ZHANG Wei-peng, BI Fu-qiang, WANG Yong-shun, et al. Calculation of theory detonation velocity of dihydroxylammonium-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2015, 38(6): 67–71.
- [7] Armstrong R W, Ammon H L, Elban W L, et al. Investigation of hot spot characteristics in energetic crystals [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1): 303–313.
- [8] Tarver C M, Chidester S K, Nichols A L. Critical conditions for impact-and shock-induced hot spots in solid explosives [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(14): 5794–5799.
- [9] Kim J H, Yim Y J. Effect of particle size on the thermal decomposition of ϵ -hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1999, 32(2): 237–241.

- [10] Lovette M A, Browning A R, Griffin D W, et al. Crystal shape engineering [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(24): 9812-9833.
- [11] Dandekar P, Kuvadia Z B, Doherty M F. Engineering crystal morphology [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2013, 43: 359-386.
- [12] 许诚, 张敏, 赵娟, 等. 重结晶工艺对 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐热性能和机械感度的影响 [J]. *含能材料*, 2017, 25(5): 409-412.
- XU Cheng, ZHANG Min, ZHAO Juan, et al. Influence of recrystallization process on the thermal properties and mechanical sensitivity of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (HATO) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5): 409-412.
- [13] Xiong S L, Chen S S, Jin S H, et al. Additives effects on crystal morphology of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate by molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(4): 384-394.
- [14] 任晓婷, 张国涛, 何金选, 等. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐的晶形计算及控制 [J]. *火炸药学报*, 2016, 39(2): 68-71.
- REN Xiao-ting, ZHANG Guo-tao, HE Jin-xuan, et al. Calculation and control of crystal morphology of dihydroxylammonium - 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2016, 39(2): 68-71.
- [15] 米向超. 新型高能炸药 TKX-50 的结晶研究 [D]. 中北大学, 2015.
- MI Xiang-chao. Research on the crystallization of the new high explosive TKX-50 [D]. North University of China, 2015.
- [16] Hartman P, Bennema, P. The attachment energy as a habit controlling factor: I. theoretical considerations [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49: 145-156.
- [17] Duan X, Wei C, Liu Y, et al. A molecular dynamics simulation of solvent effects on the crystal morphology of HMX [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1): 175-180.
- [18] Lee H E, Lee T B, Kim H S, et al. Prediction of the growth habit of 7-amino-4, 6-dinitrobenzofuroxan mediated by cosolvents [J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 10(2): 618-625.
- [19] Chen G, Xia M, Lei W, et al. Prediction of crystal morphology of cyclotrimethylene trinitramine in the solvent medium by computer simulation: a case of cyclohexanone solvent [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(49): 11471-11478.
- [20] Shi W, Chu Y, Xia M, et al. Crystal morphology prediction of 1, 3, 3-trinitroazetidene in ethanol solvent by molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2016, 64: 94-100.
- [21] Yan T, Wang J H, Liu Y C, et al. Growth and morphology of 1, 3, 5, 7-tetraazido-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane (HMX) crystal [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 430: 7-13.
- [22] Liu N, Li Y, 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.
- [23] Berkovitch-Yellin Z. Toward an ab initio derivation of crystal morphology [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107(26): 8239-8253.
- [24] Lu J J, Ulrich J. An improved prediction model of morphological modifications of organic crystals induced by additives [J]. *Crystal Research and Technology*, 2003, 38(1): 63-73.
- [25] Metropolis N C, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H, Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1953, 21(6): 1087-1092.
- [26] Material Studio 8.0 [CP] // Accelrys Inc.: San Diego, 2014
- [27] Sun, H. 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.
- [28] Sun H, Mumby S J, Maple J R, et al. An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(7): 2978-2987.
- [29] Sun H. Force field for computation of conformational energies, structures, and vibrational frequencies of aromatic polyesters [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1994, 15(7): 752-768.
- [30] Sun H. Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(3): 701-712.
- [31] Dauber - Osguthorpe P, Roberts V A, Osguthorpe D J, et al. Structure and energetics of ligand binding to proteins: Escherichia coli dihydrofolate reductase - trimethoprim, a drug-receptor system [J]. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, 1988, 4(1): 31-47.
- [32] Yu Y, Chen S, Li X, et al. Molecular dynamics simulations for 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) and its PBXs [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(24): 20034-20041.
- [33] Xiong S, Chen S, Jin S, et al. Molecular dynamics simulations on dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate/hexanitrohexaazaisowurtzitane cocrystal [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(5): 4221-4226.
- [34] An Q, Cheng T, Goddard III W A, et al. Anisotropic impact sensitivity and shock induced plasticity of TKX-50 (dihydroxylammonium 5, 5'-bis (tetrazole)-1, 1'-diolate) single crystals: from large-scale molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(4): 2196-2207.
- [35] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865.
- [36] Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(13): 6158-6170.
- [37] David R L. CRC handbook of chemistry and physics [M]. 84th edn, Boca Raton: CRC Press. 2005.
- [38] 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.
- [39] 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.

Crystal Morphology Prediction of Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate Under Different Growth Conditions

LIU Ying-zhe, BI Fu-qiang, LAI Wei-peng, YU Tao, MA Yi-ding, GE Zhong-xue

(State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

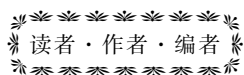
Abstract: To accurately predict the crystal morphologies of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (HATO, also known as TKX-50) under different growth conditions, the PCFF force field parameters were systematically validated and modified. The attachment energies of HATO crystal surface were calculated by the molecular simulation method. The crystal morphologies of HATO in vacuum, in seven solvents (water, dimethyl sulfoxide, methanol, ethanol, ethyl acetate, tetrahydrofuran and trichloromethane), and in three additives (sodium laurylsulfonate, sodium dodecyl benzene sulfonate and dextrin) were obtained. Results show that the crystal morphology of HATO in a vacuum is long flaky, consisting of five crystal faces, (0 2 0), (1 1 -1), (0 1 1), (1 1 0) and (1 0 0), among them, crystal face (0 2 0) is the most important, occupying the 53.97% of total surface area. In the polar solvents, including dimethyl sulfoxide, methanol, and ethanol, the morphological importance of (0 2 0) crystal face decreases, the crystal morphology of HATO is improved. In the three additives, the crystal morphology of HATO is still long flaky. The predicted structure of crystal morphology of HATO is in good agreement with the experiments, it can provide theoretical guidance for the crystal morphology control of HATO.

Key words: dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (HATO); force field parameters; attachment energy; growth condition; crystal face

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.03.002



《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》“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》编辑部