

文章编号:1006-9941(2022)06-0597-07

TATB与AOT溶液界面相互作用的分子动力学模拟

魏贤凤¹,刘珉¹,文韬¹,杨光成²,郭长平¹

(1.四川省新型含能材料军民融合协同创新中心,四川 绵阳 621010;2.中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999)

摘要: 为得到表面活性剂磺基丁二酸钠二辛酯(AOT)对1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)结晶过程的影响规律,通过分子动力学方法(MD)对TATB与AOT溶液的界面相互作用进行了研究。首先采用Morphology模块中的Bravis-Friedel-Donnary-Harker(BFDH)模型和Adhesion Energy(AE)模型,确定了真空中TATB晶体的7个主要晶面,然后建立了TATB晶面与AOT溶液的界面模型,进行了分子动力学方法模拟,并运用修正后的AE模型,对所得数据进行了处理。结果显示,真空中TATB晶体的主要晶面分别为(001)、(10-1)、(1-10)、(100)、(1-11)、(01-1)和(010)面,AOT溶液对TATB的结晶速率具有整体促进作用。通过分析TATB晶面结构及分子间相互作用,认为(001)面的特殊平面结构,导致其与AOT溶液的相互作用较弱,附着能较低,为119.832 kJ·mol⁻¹,因此在结晶过程中生长速率相对较慢,而(10-1)、(1-10)、(100)、(1-11)、(01-1)和(010)晶面附着能较高(均高于119.832 kJ·mol⁻¹),生长速度相对较快。因此,在结晶实验过程中,TATB首先呈现叶片状结构,随着时间推移,(001)面逐渐生长,最终呈现长叶片状结构。

关键词: 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB);磺基丁二酸钠二辛酯(AOT);界面相互作用;分子动力学模拟

中图分类号: TJ55; O641.3

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021311

1 引言

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB, C₆H₃N₆O₆)因其对热、机械撞击、摩擦等外界作用极不敏感,被称为“木头炸药”,以安全、钝感而闻名,是我国军民两用的重要炸药,也是美国能源部批准的唯一钝感单质炸药^[1]。目前,TATB的合成已十分成熟^[1-2],关于它的研究主要集中在结晶技术^[3-4]、感度安全^[5-6]以及相关的理论计算等方面^[7-8]。

TATB分子为平面结构,其晶体结构与其它CHNO类单质炸药相比十分独特,为层状堆积模式。Ma^[7]对TATB的晶体结构进行了理论研究,认为TATB同层分子间具有强氢键作用,层与层之间的相互作用则相对较弱,在受到外力的作用时,层

与层之间易发生滑移,消弱了外力的作用,因此具有极低的感度。这种同层分子间的强氢键作用,使得TATB在结晶过程中易形成片状结构。Huang^[4]报道了以1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯(TCTNB, C₆Cl₃N₃O₆)、尿素(CH₄N₂O)为原料合成TATB纳米带的研究。在Huang的研究中,TATB首先形成细丝状,一段时间后会出明显的(001)面,随着反应进行,最终形成长叶片状。Huang认为表面活性剂磺基丁二酸钠二辛酯(AOT, C₂₀H₃₇O₇SNa)对TATB的结晶过程产生了重要影响,并且通过调节反应时间、AOT及尿素的浓度,可以合成各种其它TATB微/纳米结构,如树叶状、香蕉树叶状和不同尺寸的楔形条带。对TATB晶体结构及结晶过程的理论与实验研究,有助于研究者更深入地认识其结晶过程及感度机制,对含能材料的安全发展意义重大。但是,近年来关于TATB在溶液中结晶过程的理论研究较少^[8-10],理论结合实验的研究更是相对缺乏。

分子动力学(MD, Molecular Dynamics)的方法常用于研究炸药在溶液中的结晶问题。Wang等^[11]采

收稿日期:2021-11-24;修回日期:2022-01-04

网络出版日期:2022-04-15

基金项目:国家自然科学基金资助(11772307)

作者简介:魏贤凤(1984-),女,讲师,主要从事含能材料计算模拟研究。e-mail:uoqwei@126.com

引用本文:魏贤凤,刘珉,文韬,等. TATB与AOT溶液界面相互作用的分子动力学模拟[J]. 含能材料,2022,30(6):597-603.

WEI Xian-feng, LIU Min, WEN Tao, et al. Molecular Dynamics Simulations for Interfacial Interactions of TATB with AOT[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(6):597-603.

用MD的方法对HMX在8种溶剂体系中的晶体形貌进行了模拟并与实验进行了对比。周涛等^[12]借助MD模拟,研究了甲酸/水混合溶剂对含能离子盐5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)生长形貌的影响。Duan等^[13]运用MD的方法,解释了丙酮溶剂对HMX晶体形貌的影响。肖鹤鸣团队^[9-10]也曾运用MD的方法对TATB基PBX炸药的结合能及力学性能进行研究。上述研究中,模拟结果均具有较高的可靠性,这些研究均表明,MD方法适用于TATB结晶过程的研究。

本研究采用MD的方法,并结合Huang的实验^[4],对TATB结晶过程中AOT溶液所起的作用进行研究。首先采用Morphology模块中的Bravis-Friedel-Donnary-Harker (BFDH)模型和Adhesion Energy(AE)模型^[14-15],确定真空中TATB晶体的主要晶面,然后建立TATB晶面与AOT溶液的界面模型,通过分子动力学模拟,使用修正的AE模型^[16],对TATB与AOT的界面相互作用进行分析,得到AOT对TATB的结晶过程的影响规律,并进一步分析其原因。本研究工作能够丰富关于TATB结晶技术的研究内容,为TATB结晶过程中溶剂的选择提供依据。

2 计算理论与方法

2.1 计算理论

溶剂与不同晶面的相互作用会影响晶面的生长速率。生长速率快,晶面易消失,生长速率慢,晶面易保留,因此,通过选择不同的溶剂,可以实现对晶体晶形的控制。通过分子动力学的方法,利用模拟计算软件可以对溶剂与晶面之间的相互作用进行理论计算,预测溶剂对晶形的控制。

本研究采用Morphology模块中的BFDH模型和AE模型,对TATB晶体的真空形貌进行预测^[14-15]。BFDH模型仅使用晶胞参数和对称性信息,即可根据晶面间距对可能的生长晶面进行评估,从而预测晶体的生长形貌。根据BFDH模型理论,最重要的晶面具有最大的面间距 d_{hkl} ,生长速度慢、易保留,满足式(1)。

$$h_{hkl} \propto R_{hkl} \propto \frac{1}{d_{hkl}} \quad (1)$$

其中, h_{hkl} 为晶面到晶体中心的距离, R_{hkl} 为晶面的线性生长速率。BFDH模型的假设和计算过程较为简单,只需考虑晶胞参数、空间群特征以及消光条件,即可初步确定晶体可能的生长形态,这一模型不考虑晶胞的

能量特征及内部键的作用。而AE模型则进一步考虑了体系的能量特征和键的作用。AE模型是由Hartman和Bennema基于周期键链(PBC)理论提出来的^[15]。它根据晶体对称性和分子间键链性质计算晶体的附着能。该理论认为各晶面相对生长速率与晶面附着能的绝对值成正比^[17],即满足: $R_{hkl} \propto |E_{att}|$,其中 E_{att} 是附着能,为一层晶片附着在正在生长的晶体表面(hkl)时所释放出来的能量。 $|E_{att}|$ 越高,晶面的生长速率越快,晶面生长趋于减小或消失; $|E_{att}|$ 越低,晶面的生长速率越慢,在最终的晶体中越容易得到显露。考虑到溶液对结晶过程的影响,需对AE模型进行修正^[16],修正后的附着能 E_{att}^* 用公式(2)计算。

$$E_{att}^* = E_{att} - SE_s \quad (2)$$

S 用来描述表面的特征,其定义为 $S = A_{acc} / A_{hkl}$,其中, A_{acc} 为单位晶胞(hkl)面与溶剂的接触面积, A_{hkl} 为单位晶胞(hkl)面的面积。 E_s 代表溶剂对晶面的影响能力,通过如下公式来计算, $E_s = E_{int} \cdot A_{hkl} / A_{box} \cdot A_{box}$ 是超晶面模型的面积, E_{int} 为界面的相互作用能,计算公式如公式(3)所示:

$$E_{bind} = -E_{int} = -(E_{tot} - E_{poly} - E_{sur}) \quad (3)$$

式中, E_{bind} 为晶面结合能, E_{tot} 为界面模型体系的总能量, E_{poly} 为模型去掉晶面层后溶剂的单点能, E_{sur} 是模型去掉溶剂后晶面层的单点能。Liu对AE模型进行了进一步的改进,考虑了界面上分子个数对 E_s 的影响,Liu认为 E_s 应表示如公式(4)所示^[18-19]:

$$E_s = \frac{Z_{cry} A_{hkl}}{Z_{hkl} A_{box}} E_{int} \quad (4)$$

根据模型体系计算出结合能后,还需按照晶面的扩展倍数进行归一化处理,上述能量单位均为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2 计算过程

在计算界面相互作用前,首先要对目标化合物进行真空中的晶体形貌及晶体结构预测,确定主要晶面。本研究的TATB晶体结构参数来自剑桥有机晶体数据库(CCDC),CCDC编号为1266837^[20]。晶胞优化采用Forcite模块,参数设置如下:采用Compass力场,“Fine”精度(能量收敛值 $4.2 \times 10^{-4} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),“Smart”方法。在模拟过程中,静电力采用Atom-based方法^[21],截断半径设定为 15.5 \AA ,范德华力采用Ewald方法^[22],精确度设定为 $4.2 \times 10^{-4} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在优化过后的TATB晶胞结构基础上,采用MD的方法,对TATB不同界面与AOT的结合能进行计算。

AOT是一种阴离子表面活性剂,分子式为 $C_{20}H_{37}NaO_7S$,结构如图1所示。AOT与TATB晶面相互作用模型构建过程如图2所示,以TATB的(1 0 0)面为例说明。首先,对TATB在真空中的晶体形貌进行预测,确定主要晶面,然后切出(1 0 0)面。根据Huang实验中所用AOT溶液的浓度,考虑计算能力及模型尺寸的契合,建立了30个AOT分子组成的溶剂层,AOT溶剂层的密度为 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。AOT层与(1 0 0)面组合即可得到双层界面模型,真空层的厚度设定为 40 \AA 。在进行MD运算前,先对建立的界面模型进行优化。优化采用MS软件中的Forcite模块,参数设置如下:Compass力场,“Fine”精度(能量收敛值 $4.2 \times 10^{-4} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),“Smart”方法。同样采用Forcite模块,基于优化后的

界面模型进行正则系综(NVT)下的MD模拟。模拟参数设置:温度 $361 \text{ }^\circ\text{C}$,与实验温度一致,采用Anderson控温方法;总模拟时间为 150 ps ,积分步长 1.0 fs ,采用Ewald方法计算范德华和静电相互作用,每隔1000步输出一帧,最后一帧用来进行理论分析。图2给出了(1 0 0)界面模型MD运算后的平衡结构,AOT分子分散效果较好。

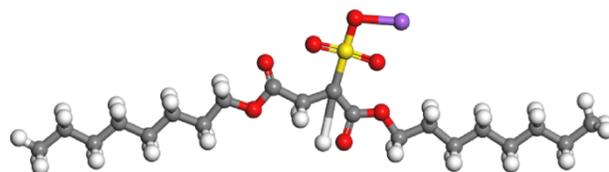


图1 AOT分子结构式

Fig.1 Molecular structure of AOT

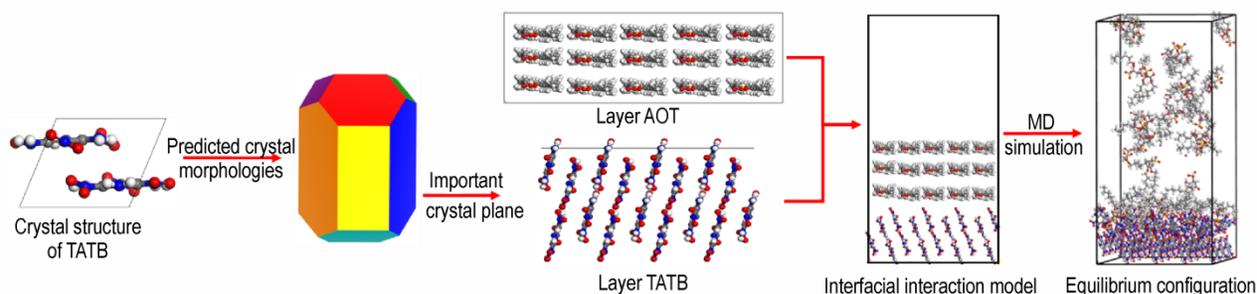


图2 TATB与AOT界面模型构建过程

Fig.2 Interfacial interaction model construction process between TATB and AOT

3 结果与讨论

经Compass力场优化前后的TATB晶胞参数和相对误差列于表1。由表1可以看出,晶胞的主要参数最大误差出现在 b 轴,为3.67%,晶胞的各项模拟误差在可接受的范围之内,证明Compass力场适用于TATB的分子动力学模拟。

表1 模拟前后的TATB晶胞参数及相对误差

Table 1 TATB cell parameters and relative errors before and after simulation

cell parameters	exp.	calc.	$E_r / \%$
$a / \text{\AA}$	9.010	9.136	1.40
$b / \text{\AA}$	9.028	8.697	3.67
$c / \text{\AA}$	6.812	6.788	0.35
$\alpha / (^\circ)$	108.58	107.525	0.97
$\beta / (^\circ)$	91.82	93.149	1.45
$\gamma / (^\circ)$	119.97	119.443	0.44
$V / \text{\AA}^3$	442.524	434.339	1.85

Note: exp. is the experimental value, calc. is the calculated value, E_r is the relative error of experimental value and calculated value.

3.1 真空中TATB晶体形貌预测

本研究用BFDH模型和AE模型预测的真空中TATB的晶体形貌如图3所示。由图3可以看出,在两种模型的模拟结果中,最终的TATB晶形均呈现出近似柱状。两种方法预测的真空中TATB的主要晶面相同,为(0 0 1)、(1 0 -1)、(1 -1 0)、(1 0 0)、(1 -1 1)、(0 1 -1)和(0 1 0)。两种模型预测结果的具体数据见表2。表2中BFDH模型的预测结果显示,(1 -1 0)面有用最大的面间距,是生长速率(R)最慢的面,在最终的晶形中最易保留,占晶体总面积的23.427%,而(1 -1 1)面有最小的面间距,生长速率最快,在最终的晶形中只占晶体总面积的3.210%。AE模型的预测结果与BEDH模型的预测结果差别较大。根据AE理论,(0 0 1)面有用最小的附着能 $119.832 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,是生长速率最慢的面,在最终的晶形中占晶体总面积的22.663%,而(1 0 -1)面有最大的附着能 $170.780 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,生长速率最快,在最终的晶形中只占晶体总面积的3.938%。

TATB的7个主要晶面如图4所示,(0 0 1)面与其他6个面有明显区别。(1 0 -1)、(1 -1 0)、(1 0 0)、

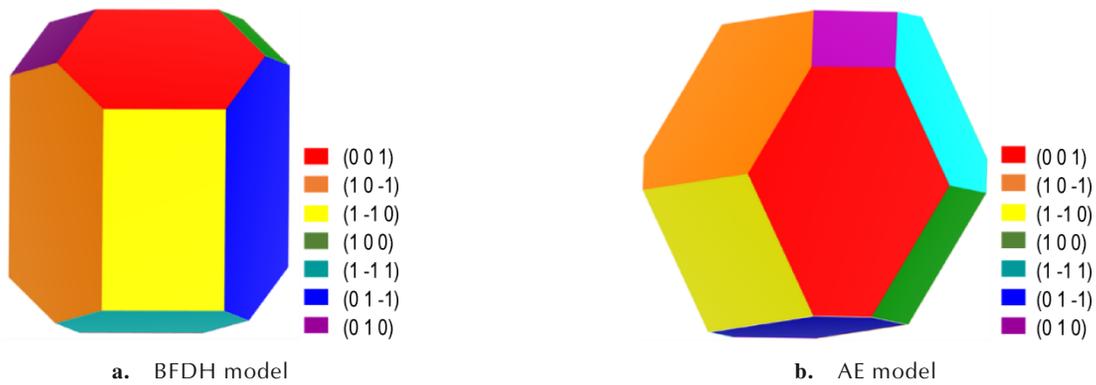


图3 BFDH模型和AE模型预测的真空中的TATB晶形

Fig.3 Crystal morphologies of TATB with BFDH and AE models in vacuum

表2 BFDH模型和AE真空模型的晶面数据

Table 2 Data of each crystal face of TATB with BFDH and AE models in vacuum

hkl	BFDH			AE			
	d_{hkl}	total facet area%	R	d_{hkl}	total facet area%	$E_{att}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R
(0 0 1)	6.280	16.482	1.224	6.280	22.663	-119.832	1.000
(1 -1 0)	7.687	23.427	1.000	7.687	20.670	-131.855	1.100
(0 1 0)	7.214	16.696	1.066	7.214	16.346	-137.069	1.144
(1 -1 1)	5.347	3.210	1.438	5.347	8.093	-143.620	1.199
(0 1 -1)	6.028	12.932	1.275	6.028	12.642	-144.405	1.205
(1 0 0)	7.591	22.420	1.013	7.591	15.647	-149.976	1.252
(1 0 -1)	5.509	4.834	1.395	5.509	3.938	-170.780	1.425

Note: d_{hkl} is the interplanar distance of crystal faces, R is the relative linear growth rate of crystal faces, E_{att} is the adhesion energy.

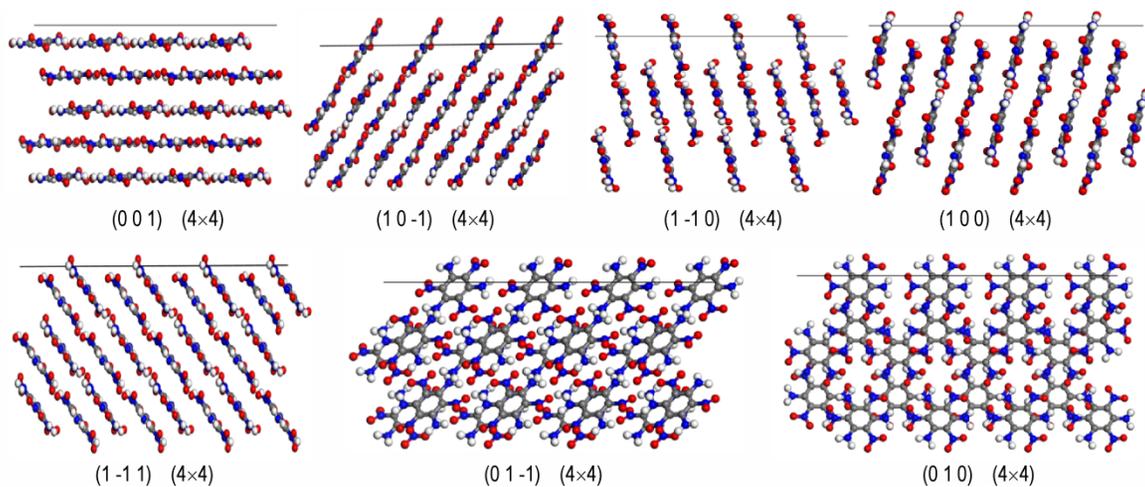


图4 TATB的7个主要晶面的构型

Fig.4 Structures of TATB at 7 different crystal faces

(1-1-1)、(0 1 -1)和(0 1 0)面上显露的是硝基($-\text{NO}_2$)和氨基($-\text{NH}_2$)基团,而(0 0 1)面上显露的是包括六元碳环在内的整个TATB平面分子。

为了解真空中TATB晶体的生长过程,本研究选择近年应用较为广泛的AE模型进行分析^[18-19]。根据AE模型,对真空中TATB晶体分子间的相互作用进行

分析。TATB分子间的相互作用主要是位于 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 所在的位置。这种相互作用属于氢键相互作用,为近程相互作用,其作用距离小于范德华半径。而TATB分子中的六元碳环产生的相互作用,其作用距离大于或等于范德华半径,这两种相互作用较弱。通过CrystalExplorer3.0做出了TATB的指纹图^[23-25],如

图5所示。由图5可知,对于TATB分子,其O原子、H原子与外部分子产生的氢键相互作用分别占到总相互作用的43.2%与30.7%。而C原子与外部分子产生的相互作用只占到14.9%。结合图4中各个晶面的构型明显可以看出,在真空中,除(0 0 1)面外,其它晶面均有

O原子和H原子与外部分子产生分子间氢键作用,且如图5所示,相互作用较大。(0 0 1)面上没有O原子和H原子,因此无法与外部分子产生氢键作用,而TATB的六元碳环与外部分子间的相互作用较小。因此,(0 0 1)面生长速率最慢,在最终形成的晶体中所占的面积最大。

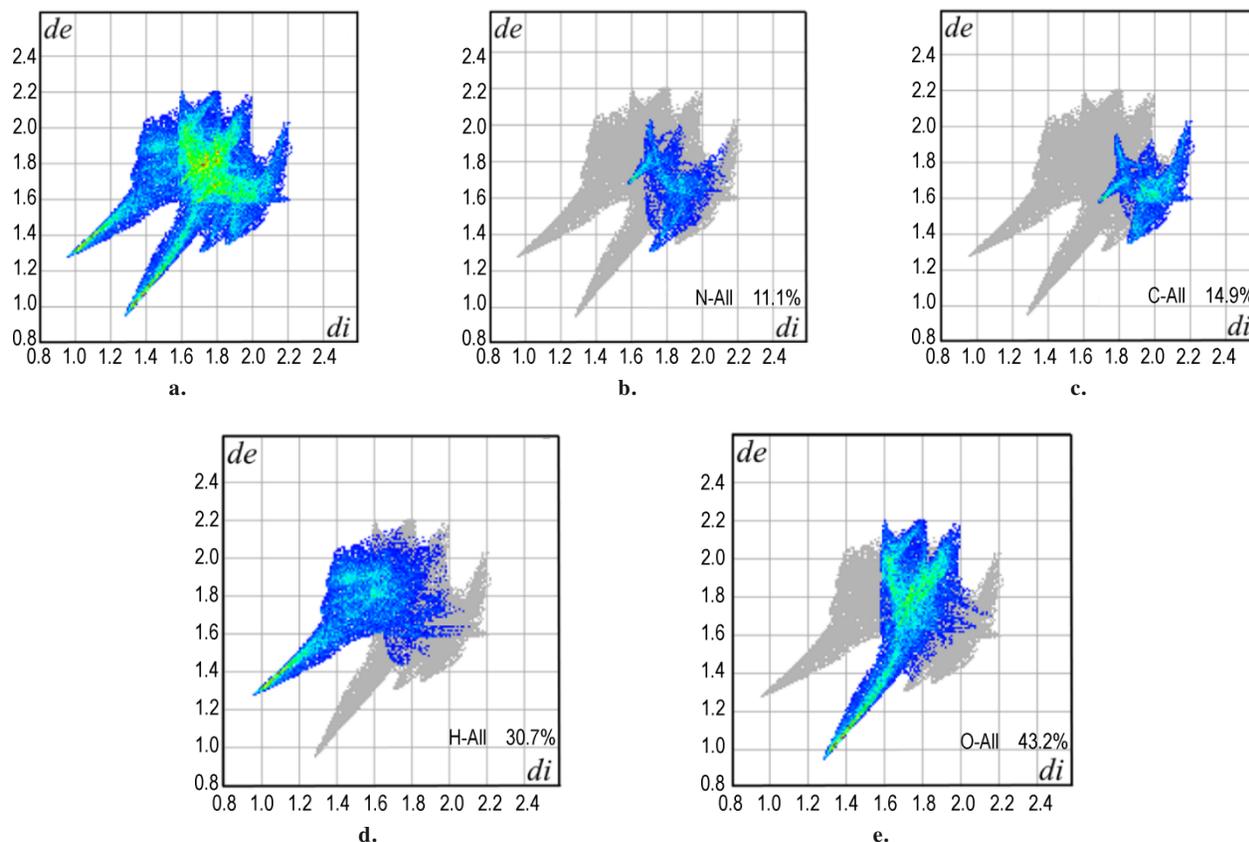


图5 TATB分子的2D指纹图

Fig.5 2D finger print maps of TATB

3.2 AOT对TATB结晶过程的影响

TATB外层电荷比较集中,六元碳环所处位置电子密度相对较低。而AOT的电荷主要集中在O原子所在区域,AOT中两个长链由于H原子的存在,电荷密度较低,同时 Na^+ 也具有吸电子作用。因此,AOT与TATB分子外围相互作用可能更为明显。由图4所示,从晶面结构上看,(1 0 -1)、(1 -1 0)、(1 0 0)、(1 -1 1)、(0 1 -1)和(0 1 0)面与AOT分子接触的基团均为一 NO_2 或一 NH_2 ,而(0 0 1)面与AOT接触的则主要为六元碳环,故而推测TATB的7个主要晶面中,(0 0 1)面与AOT分子静电相互作用最弱。因此,在图4所示的7个主要晶面中,(1 0 -1)、(1 -1 0)、(1 0 0)、(1 -1 1)、(0 1 -1)和(0 1 0)在结晶过程中受到AOT的影响较大,(0 0 1)面的一 NO_2 和一 NH_2 及六元碳环位于同一个平面,与AOT分子的作用距离基本相同,受到AOT

的影响最小。

通过分子动力学模拟,根据修正后的AE模型,计算后TATB在真空中及AOT溶液中主要晶面的能量与生长速率数据见表3,3数据证明AOT分子与(0 0 1)面的相互作用确实最小,为 $563.478 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,符合前面所述推测。AOT分子与(010)面的相互作用最大,为 $617.068 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在AOT溶液的影响下,TATB结晶的附着能 E_{att}^* 明显提高。根据AE模型理论,各个主要晶面附着能的提高表示整个结晶过程速率得到提高。本研究也采用Liu文章中^[18-19]对AE模型的修正方法,计算了TATB结晶的附着能 E_{att}^* 及晶面生长速率,如表3所示。计算结果同样证明在AOT溶液的影响下,TATB结晶的附着能 E_{att}^* 得到提高。

对比表3中真空中各晶面生长速率与AOT溶液中各晶面生长速率,发现AOT对7个主要晶面生长速

表3 TATB在真空中及AOT溶液中主要晶面的能量与生长速率

Table 3 The energies and growth rates at different crystal faces in vacuum and AOT solution

<i>hkl</i>	$E_{\text{att}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	<i>R</i>	E_{int} $/ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	revised AE			AE derived by Liu ^[18-19]		
				E_s	$E_{\text{att}}^* / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	<i>R</i>	E_s	$E_{\text{att}}^* / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	<i>R</i>
(0 0 1)	-119.832	1.000	563.468	5.284	-142.023	1.000	10.568	-164.212	1.000
(1 -1 0)	-131.855	1.100	571.078	4.664	-151.444	1.066	9.327	-171.028	1.041
(0 1 0)	-137.069	1.144	617.068	5.425	-159.852	1.126	10.850	-182.637	1.112
(1 -1 1)	-143.620	1.199	583.808	6.137	-169.394	1.193	12.273	-195.170	1.188
(0 1 -1)	-144.405	1.205	588.420	5.672	-168.231	1.185	11.345	-192.053	1.170
(1 0 0)	-149.976	1.252	580.906	4.913	-170.608	1.201	9.825	-191.243	1.165
(1 0 -1)	-170.780	1.425	569.856	5.881	-195.481	1.376	11.762	-220.177	1.341

Note: *R* is the relative linear growth rate of crystal faces, E_{att} is the adhesion energy, E_{int} is the interaction energy of interface.

率的促进作用基本相同,只有(1 -1 1)与(0 1 -1)两个面的生长速率排序发生了交换。AOT与(1 -1 1)面的相互作用为583.808 kJ·mol⁻¹,与(0 1 -1)面的相互作用为588.420 kJ·mol⁻¹,二者相差不大,二者的生长速率也仅相差0.008。虽然(0 1 0)面具有最大的相互作用617.068 kJ·mol⁻¹,由于(0 1 0)面与AOT溶液的实际接触面积较小,导致 E_s 较小(表3),因此这个大的相互作用并没有使(0 1 0)面的相对生长速率得到显著的提高。对于Liu的方法计算得到的生长速率,(1 -1 1)、(0 1 -1)与(1 0 0)面的生长速率排序发生了变化,但相邻两面之间生长速率的差值不大,最大为0.023,AOT对7个主要晶面生长速率的促进也基本相同。

在Huang的实验中^[4],通过扫描电镜可以观察到,反应进行到6 h时,出现明显的叶片状TATB晶体结构,随着反应时间增加,叶片逐渐变长。本研究的模拟结果显示(0 0 1)面生长速率最慢,随着反应时间增加,(0 0 1)面在结晶中所显露出的面积越大,即实验中表现出的叶片逐渐变长。因此,本研究的模拟结果与实验吻合。

4 结论

(1)本研究运用BFDH模型和AE模型确定了真空中TATB晶体的7个主要晶面,分别为(0 0 1)、(1 0 -1)、(1 -1 0)、(1 0 0)、(1 -1 1)、(0 1 -1)和(0 1 0)。两种模型计算数据均显示(0 0 1)面在最终晶形中易保留显现。根据AE模型,通过对TATB的各个晶面结构及TATB分子间相互作用进行分析,认为(0 0 1)面上较弱的相互作用是导致其真空中生长速率慢的主要原因。

(2)本研究建立了TATB晶面与AOT溶液的界面模型,根据MD模拟结果,运用修正后的AE模型,得出如下结论:在AOT溶液的影响下,TATB的结晶速率得到

整体提高。通过对TATB晶面结构的分析,认为(0 0 1)面平面结构特殊,导致其与AOT溶液的相互作用较弱,附着能较低,因此,(0 0 1)面在结晶过程中生长速率相对较慢。而(1 0 -1)、(1 -1 0)、(1 0 0)、(1 -1 1)、(0 1 -1)和(0 1 0)晶面附着能较高,生长速度相对较快,最先显现出来。因此,在实验过程中,TATB首先呈现叶片状,随着时间推移,(0 0 1)面逐渐生长,最终TATB结晶呈现长叶片状结构。

参考文献:

- [1] 王军,董海山.TATB合成方法研究的进展[J].含能材料,2001,9(1):14-17.
WANG Jun, DONG Hai-shan. Progress in studies on the synthesis methods of TATB[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(1): 14-17.
- [2] 王友兵,王伯周,叶志虎,等.VNS法合成TATB.含能材料,2011,19(2):142-146.
WANG You-bing, WANG Bo-zhou, YE Zhi-hu, et al. Synthesis of TATB by VNS Method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 142-146.
- [3] 张浩彬,孙杰,舒远杰,等.TATB结晶技术研究进展[J].含能材料,2010,18(6):711-716.
ZHANG Hao-bin, SUN Jie, SHU Yuan-jie, et al. Review on TATB recrystallization technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 711-716.
- [4] HUANG B, CAO M, WU X, et al. Twinned TATB nanobelts: synthesis, characterization, and formation mechanism [J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13: 6658-6664.
- [5] WEI X, ZHANG A, MA Y, et al. Toward low-sensitive and high-energetic cocrystal III: Thermodynamics of energetic-energetic cocrystal formation[J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17: 9037-9047.
- [6] 文雯,王淑娟,代晓淦,等.TATB基PBX及其与HNS复合装药的高速破片撞击安全性[J].含能材料,2021,29(5):399-405.
WEN Wen, WANG Shu-juan, DAI Xiao-gan, et al. High speed impact safety properties the TATB based plastic bonded explosive and its HNS compound charge influence [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(5): 399-405.
- [7] MA Y, ZHANG A, ZHANG C, et al. Crystal packing of low-sensitivity and high-energy explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14: 4703-4713.

- [8] 张艳丽, 姬广富, 常兰. 硅烷偶联剂与TATB分子间相互作用的理论研究[J]. 含能材料, 2015, 23(2): 135-139.
ZHANG Yan-li, JI Guang-fu, CHANG Lan. Theoretical study on intermolecular interactions and coupling mechanism between coupling agent and TATB[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 135-139.
- [9] 黄玉成, 胡应杰, 肖继军, 等. TATB基PBX结合能的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2005, 21(4): 425-429.
HUANG Yu-cheng, HU Ying-jie, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics simulation of binding energy of TATB based PBX[J]. *Acta Physico Chimica Sinica (Wuli Huaxue Xuebao)*, 2005, 21(4): 425-429.
- [10] 肖继军, 谷成刚, 方国勇, 等. TATB基PBX结合能和力学性能的理论研究[J]. 化学学报, 2005, 63(6): 439-444.
XIAO Ji-jun, GU Cheng-gang, FANG Guo-yong, et al. Theoretical study on binding energies and mechanical properties of TATB based PBX[J]. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, 2005, 63(6): 439-444.
- [11] 王蕾, 陈东, 李洪珍, 等. 八种溶剂体系中HMX晶体形貌的分子动力学模拟和实验研究[J]. 含能材料, 2020, 28(4): 317-329.
WANG Lei, CHEN Dong, LI Hong zhen, et al. Crystal morphology of β -HMX under eight solvents system using molecular dynamics simulation and experiment[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(4): 317-329.
- [12] 周涛, 陈芳, 李军, 等. TKX-50在甲酸/水混合溶剂中生长形貌的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 865-873.
ZHOU Tao, CHEN Fang, LI Jun, et al. Growth morphology of TKX-50 in formic acid/water mixed solvent by molecular dynamics simulation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 865-873.
- [13] DUAN X H, WEI C X, LIU Y G, et al. A molecular dynamics simulation of solvent effects on the crystal morphology of HMX[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1-3): 175-180.
- [14] BRAVAIS A. Etudes cristallographiques[M]. Paris: Gauthier-Villars, 1866.
- [15] DONNAY J, HARKER D. A new law of crystal morphology extending the Law of Bravais[J]. *American Mineralogist*, 1937, 22: 457-477.
- [16] Berkovitch-Yellin Z, Van Mil J, Addadi L, et al. Crystal morphology engineering by "tailor-made" inhibitors: A new probe to fine intermolecular interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107(11): 3111-3122.
- [17] 王蕾, 陈东, 李洪珍, 等. 八种溶剂体系中HMX晶体形貌的分子动力学模拟和实验研究[J]. 含能材料, 2020, 28(4): 317-329.
WANG Lei, CHEN Dong, LI Hong-zhen, et al. Crystal morphology of β -HMX under eight solvents system using molecular dynamics simulation and experiment[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(4): 317-329.
- [18] LIU Y, NIU S, LAI W, et al. Crystal morphology prediction of energetic materials grown from solution: Insights into the accurate calculation of attachment energies[J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21: 4910-4917.
- [19] LIU Y, YU T, LAI W, et al. Deciphering solvent effect on crystal growth of energetic materials for accurate morphology prediction[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20: 521-524.
- [20] HOWARD H C, ALLEN C L. The crystal structure of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene[J]. *Acta Crystallographica*, 1965, 18: 485.
- [21] SANGSTER M J L, DIXON M. Interionic potentials in alkali halides and their use in simulations of the molten salts[J]. *Advances in Physics*, 1976, 25(3): 247-342.
- [22] KARASAWA N, GODDARD W A I. Force fields, structures, and properties of poly (vinylidene fluoride) crystals[J]. *Macromolecules*, 1992, 25(26): 7268-7281.
- [23] SPACKMAN M A, BYROM P G. A novel definition of a molecule in a crystal[J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 267: 215-220.
- [24] SPACKMAN M A, MCKINNON J J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals [J]. *Cryst Eng Comm*, 2002, 4: 378-392.
- [25] MCKINNON J J, JAYATILAKA D, SPACKMAN M A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces[J]. *Chemical Communications*, 2007, 37: 3814-3816.

Molecular Dynamics Simulations for Interfacial Interactions of TATB with AOT

WEI Xian-feng¹, LIU Min¹, WEN Tao¹, YANG Guang-cheng², GUO Chang-ping¹

(1. School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: The crystallization process of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) will be affected by dioctyl sulfosuccinate sodium salt (AOT) and the molecular dynamics (MD) method was used to study this crystallization process in this work. The crystal morphologies of TATB crystal in vacuum were predicted by Bravis-Friedel-Donnary-Harker (BFDH) and attachment energy (AE) models. Seven important crystal planes of TATB were determined, which are (0 0 1), (1 0 -1), (1 -1 0), (1 0 0), (1 -1 1), (0 1 -1) and (0 1 0). The interface model for TATB with AOT was established and performed the molecular dynamics simulation. The modified AE model was used to analysis simulation data. After calculation, we found that the crystallization rate of TATB was improved under the influence of AOT solution. After analyzing the molecular structure and the intermolecular interaction of TATB, it is considered that because of the special plane structure, the intermolecular interaction between (0 0 1) plane and AOT is weak and the attachment energy ($119.832 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of (0 0 1) plane is low. So, the growth rate of (0 0 1) plane is relatively slow. The attachment energies of (1 0 -1), (1 -1 0), (1 0 0), (1 -1 1), (0 1 -1) and (0 1 0) planes are all higher than (0 0 1) and they all grow faster than (0 0 1). Therefore, in the experimental process, a leaf-like TATB structure formed first. With the reaction time was further, the (0 0 1) plane gradually grows, the leaves become longer.

Key words: 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB); dioctyl sulfosuccinate sodium salt (AOT); interfacial interactions; molecular dynamics simulations

CLC number: TJ55; O641.3

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021311

(责编:王馨逸)