

文章编号:1006-9941(2009)06-0655-05

HMX 晶体形貌预测

段晓惠¹, 卫春雪¹, 裴重华¹, 李金山²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 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 621900)

摘要:采用附着能(AE)和BFDH(Bravais-Friedel-Donnary-Harker)模型预测了HMX的 β 和 α 晶型的晶体形貌,确定了形态学上重要的生长晶面, β -HMX为(020)、(011)、(10-2)、(11-1)、(100), α -HMX为(040)、(220)和(111)。各个晶面的表面结构分析表明,(100)和(111)为强极性晶面,(020)、(011)、(11-1)以及(220)为极性晶面,而(10-2)和(040)为非极性晶面。据此可预测在强极性的质子溶剂中,(100)和(111)将成为形态学上重要的晶面,(020)、(011)、(11-1)以及(220)的显露面可能增加,(10-2)和(040)面则将变小甚至消失,而在非极性溶剂中则可能刚好相反。

关键词:物理化学; HMX; 晶体形貌; AE模型; BFDH模型; 表面结构

中图分类号:TJ55; TQ564; O78

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.004

1 引言

有机化合物的多晶型现象非常普遍,猛炸药奥克托今(HMX)即为一种同质多晶体的物质,具有 α 、 β 和 δ 三种晶型(γ 为HMX的水化物)^[1-3]。不同晶型的存在对产品的许多重要性质有影响,比如可以改变炸药的密度、感度以及热安定性^[4-5]、颜料的颜色或药物的药性等。如何控制结晶过程生成所需性质的晶型,并预防其它非期望晶型的出现是结晶工业中一个重要的研究方向。一般可通过加入晶种、改变溶剂或加入特定的添加剂、调节温度和采用基底膜来控制晶型。由于溶剂对溶质构象、成核以及生长速率均有影响而成为控制晶型的一个主要手段。关于溶剂对晶型的选择以及对晶体形貌的影响的理论研究较多,比如Schöll J等^[6]采用原位追踪和分子动力学模拟的方法研究了溶剂对L-谷氨酸晶型转变的调控作用;Chen J X等^[7]基于校正的附着能(AE)模型预测了甲醇溶剂中氢化可的松的晶体形貌;Hammond R B等^[8]用网格分子计算方法对阿司匹林在水和乙醇混合溶剂中的晶体形貌进行了理论模拟。研究对象主要集中在药物、染料和食品,对含能化合物溶液结晶过程中晶型及生长形貌的理论研究很少。本实验以HMX作为研究对象,通

过模拟气相中HMX各晶型的晶体形貌,确定其形态学上重要的生长晶面及其表面结构,预测可能的溶剂分子和不同晶型主要生长面之间的相互作用,为HMX溶液结晶过程中溶剂对晶型的选择提供理论依据。

2 理论与计算方法

从结晶过程中获得哪种晶型的晶体是热力学和动力学共同作用的结果。按照经典的成核理论^[9],如果某一晶相的表面能小,则其形成临界晶核的能垒低,从而具有相对较高的成核速率。溶剂与不同晶面的相互作用能不同,会引起晶面相对生长速率的变化,进而影响和改变晶体的生长形貌。如果某溶剂严重抑制某晶型主要晶面的生长速率,则会抑制该晶型的生长,促使溶质分子向其它晶型的晶核上聚集,从而实现晶型的选择。可见在研究溶剂对晶型的选择性时,表面能的确定是很重要的。利用分子模拟软件可以研究溶剂与不同晶型主要生长晶面的相互作用能,模拟表面能及其多晶型成核势垒。这就需要首先确定各多晶型的主要生长晶面及其表面结构,即晶体形貌预测。在该研究领域,由Hartman和Bennema基于周期键链(PBC)理论提出来的AE模型^[10]对晶体形貌的预测具有重要意义。该模型定义晶层能 E_{slice} 为生长出一层厚度为 d_{hkl} 的晶片所释放出的能量,而附着能 E_{att} 为这层晶片附着在一块正在生长的晶体表面(hkl)时所释放出来的能量,二者之和等于该晶体的晶格能 E_{cr} 。具有最低附着能的晶面生长速度最慢,具有最大的形态学重

收稿日期:2009-04-20; 修回日期:2009-05-25

基金项目:西南科技大学重点科研项目(053118)

作者简介:段晓惠(1970-),女,物理化学博士,副研究员,主要从事含能材料和光诱导电子转移的理论研究。e-mail: dxhui812@163.com

要性,即: $h_{hkl} \propto R_{hkl} \propto E_{att}$ 。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。

Bravais^[11] 最早提出最重要的晶面总是拥有最大的面间距 d_{hkl} , 生长速度慢、易保留, 满足:

$$h_{hkl} \propto R_{hkl} \propto \frac{1}{d_{hkl}}$$

Bravais 理论后经 Friedel、Donnary 和 Harker^[12] 进一步完善, 即在计算某一晶面间距时应考虑对称中心、滑移面和螺旋轴的影响, 形成了所谓的 BFDH (Bravais-Friedel-Donnary-Harker) 模型。该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。本文主要采用上述两种模型来预测 HMX 各晶型的晶体形貌。

在 HMX 的几种晶型中, 室温和常压条件下能稳定存在、且具有较高使用价值的为 β 晶型。但是, 在该条件下结晶很容易得到 α 晶型。因此, 本文只研究 β 和 α 这两种晶型。以中子衍射获得的晶体实验数据^[1] 搭建各晶型的晶胞模型, HMX 的 β 晶型选用最低的 R 因子对应的晶体结构, 剑桥结构数据库 (CSD) 的参考编号为 OCHTET12, α 晶型的 CSD 参考编号为 OCHTET。 R 因子表征了结构测定的准确度, 其值越小表明测定的准确度越高。以单晶胞作为优化晶体的初始结构, 能量最小化以及晶体形貌预测均采用 Compass 力场。能量最小化采用 Discover 模块中的 Smart Minimizer 方法, 优化晶胞参数。由 Ewald 求和法计算范德华力和静电相互作用, 计算精度为 $0.01 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所有计算均应用 Materials Studio 4.0 程序包完成。

3 结果及讨论

3.1 多晶型结构

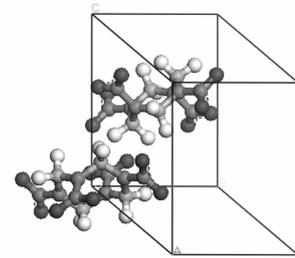
表 1 列出了 HMX 的 β 和 α 晶型的晶体学参数以及密度的计算值和实验值, 根据晶体实验数据搭建的晶胞模型见图 1。 β -HMX 晶体为单斜晶系, 对称操作数为 4, 每个晶胞内有两个对称独立的分子 (图 1a), 在室温和常压下稳定存在, 结晶密度大。 α -HMX 晶体属于正交晶系, 每个晶胞内有 8 个分子 (图 1b), 常温常压下为亚稳态, 在 $103 \sim 162 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内稳定存在, 结晶密度仅次于 β 相。图 2 显示了 β 和 α 晶型中 HMX 分子的构象, 可以看出 β 与 α 是属于不同构象分子引起的晶体结构差异。 β -HMX 分子有一个对称中心, α 晶型中的 HMX 分子有一个二重对称轴, 所有的胺硝基都位于环的同侧而呈船式结构。

表 1 HMX 的 β 和 α 晶型

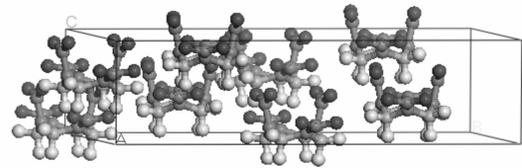
Table 1 Some parameters of α -HMX and β -HMX

parameters	β		α	
	cal.	exp. ^[1]	cal.	exp. ^[1]
$a/\text{\AA}$	6.472	6.540	14.890	15.140
$b/\text{\AA}$	10.341	11.050	23.613	23.890
$c/\text{\AA}$	8.966	8.700	6.020	5.913
$\beta/^\circ$	123.47	124.30	90	90
$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.9649	1.8937	1.8588	1.8396
space group	P21/C		FDD2	
crystal system	monoclinic		thorhombic	
Z ¹⁾	2.0		8.0	
R -factor/%	5.9		3.5	

Note: 1) Z represents the independent molecule number per unit cell.



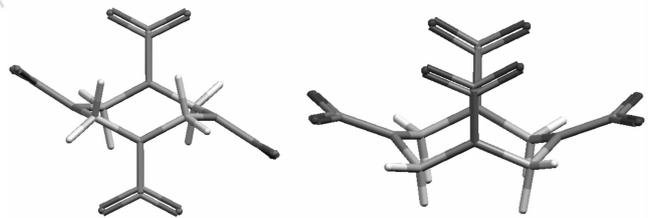
a. β -HMX



b. α -HMX

图 1 HMX 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structures of HMX built with experimental data



a. β -HMX

b. α -HMX

图 2 晶体中 HMX 分子的构象

Fig. 2 Conformations of HMX crystal structures

3.2 晶体形貌预测

(1) β -HMX

用 Morphology 模块中的 AE 和 BFDH 模型模拟的 β -HMX 晶体形貌见图 3。可以看出两种模型预测的晶体生长形态有一定的相似性, 二者共同的显露面为 (020) 、 (011) 、 $(10-2)$ 、 $(11-1)$ 、 (100) , 在 BFDH 模型

中还有少量的(110)面显露(只占总面积的2.8%)。AE模型预测的面积最大的晶面为(011),约占总面积的60%,其附着能 E_{att} 为 $108.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其次为(11-1)显露面,约占总面积约30%,附着能为 $165.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。附着能主要由范德华力和静电相互作用组成,没有氢键项。(011)晶面在BFDH模型中也是最大的显露面,但只占总面积约43%,(11-1)晶面所占面积和AE模型预测的差不多,其它显露面所占面积约有所增加。

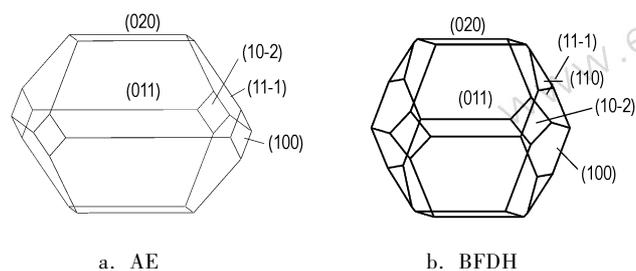


图3 β -HMX 的晶体形貌

Fig. 3 Crystal morphologies of β -HMX with AE and BFDH model

为了更清楚地考察主要显露面的表面结构,把晶面扩展为 2×2 的超晶面(见图4)。从图4可以看出,除(10-2)晶面外,HMX分子在其它生长晶面都有亲质子基团显露,只是在方向、位置和密度上有所不同。晶面(100)有几乎垂直晶面的硝基显露,非常有利于周围溶剂分子与之形成氢键。(11-1)、(020)和(011)晶面有硝基上的氧原子,但氧原子的数量逐渐减少,因此这三个晶面可与溶剂分子形成数量不等的氢键。从表面结构可以预测,在极性的质子溶剂中,(100)面与溶剂分子可发生强的氢键相互作用,使脱溶剂过程变得困难,溶质分子在该晶面上的沉积受阻,晶面生长速率降低,因而成为形态学上重要的晶面。同样,(11-1)、(020)和(011)晶面的生长速率也可能会有不同程度的降低,从而增加其在晶体最终形态中的显露面。相反,(10-2)晶面的显露面将变小甚至消失。Berkovitch-Yellin^[13-14]通过计算分子间作用力来预测晶体的形貌,并讨论了溶剂效应。他将晶面按极性大小排序,认为在极性溶剂中极性晶面的重要性增加,而在非极性溶剂中非极性晶面的显露面增加。这已作为一个基本的法则,用来初步判断各种溶剂中晶体的大致形貌。因此,可以预测在非极性溶剂中,(10-2)晶面则将成为形态学上重要的晶面。可见从晶面的结构可以预测可能的溶剂与晶面的相互作用,为HMX溶液结晶过程中溶剂的选择提供理论依据。

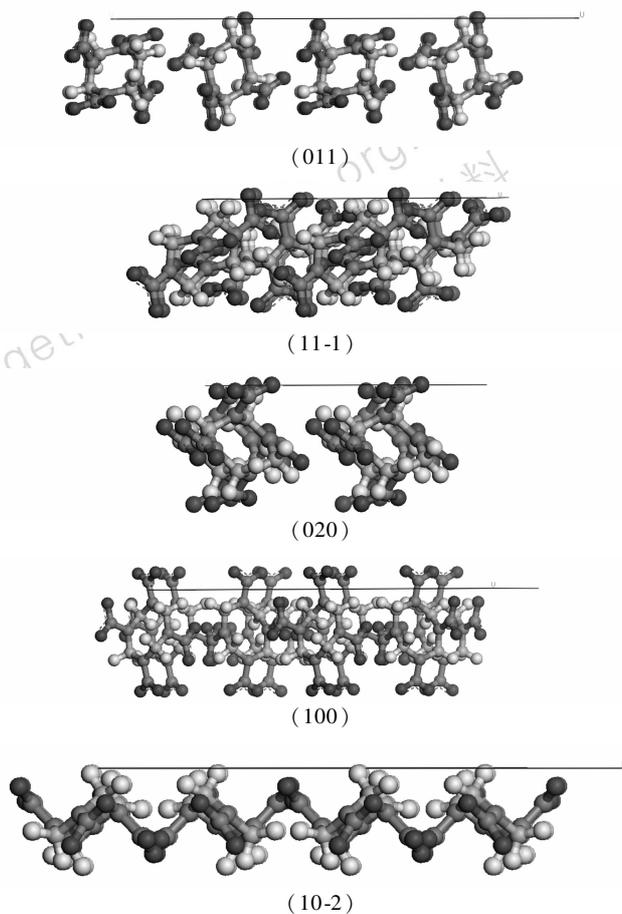


图4 β -HMX 的晶面结构

Fig. 4 Crystal surface structures of β -HMX

(2) α -HMX

α -HMX在常温下为亚稳态,是不明显的针状晶体或斜方晶系的棱柱状晶体。采用AE和BFDH模型模拟的晶体形貌见图5,都具有类似针状较长的晶体形态,主要显露面为(040)、(220)和(111)。AE模型还有少量的(420)和(202)晶面显露,约占总面积的3.48%和0.35%。另外主要显露面在两种模型中所占的比例有所不同。在AE模型中,(040)、(220)和(111)分别占总面积的54.62%、23.64%和8.78%,而在BFDH模型中却为18.69%、44.01%和20.15%,导致最终形态有所不同。AE模型预测的三个主要显露面(040)、(220)和(111)的附着能分别为 171.21 、 393.09 和 $692.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,由范德华力和静电相互作用组成。

图6是三个主要生长面(2×2)超晶面的结构示意图。从图中可以看出,(040)晶面没有极性基团显露,为非极性晶面。(220)晶面有硝基上的氧原子,为极性晶面。(111)晶面上有密度很大的硝基基团突出

晶面,为强极性晶面。因此在极性的质子溶剂中,(111)面将与溶剂分子发生非常强的氢键相互作用,晶面的生长速率大大降低而成为形态上重要的晶面。其次是(220)面,也与溶剂分子有较强的相互作用而使其生长速率降低,增加最终的显露面。非极性的(040)面与极性溶剂的作用将非常小,导致该晶面的生长速率相对其它两个晶面大大增加,在生长过程中逐渐变小甚至消失。相反在非极性溶剂中,非极性晶面(040)的生长有可能受到抑制而成为主要的显露面,其它两个晶面的显露面将变小甚至消失。

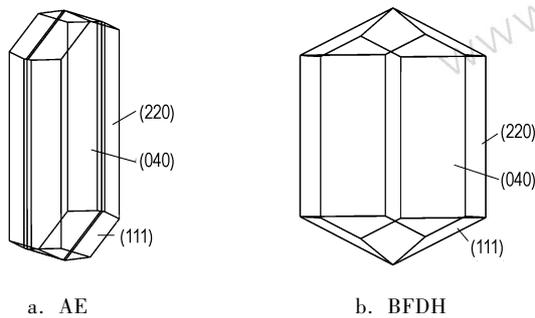


图5 α -HMX 的晶体形貌

Fig. 5 Crystal morphologies of α -HMX

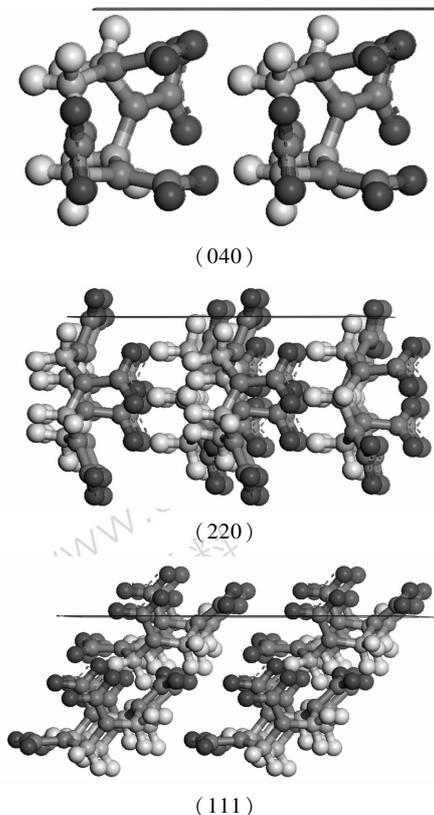


图6 α -HMX 的晶面结构

Fig. 6 Crystal surface structures of α -HMX

4 结论

采用 AE 和 BFDH 模型模拟了 HMX 的 β 和 α 晶型的晶体生长形态, β 晶型的结晶形貌呈宝石状,主要显露面为(020)、(011)、(10-2)、(11-1)、(100), α 晶型具有类似针状较长的晶体形态,(040)、(220)和(111)为其主要生长晶面。对晶面表面结构的分析发现,(100)和(111)面上有密度较大的硝基基团突出晶面,为强极性晶面,(020)、(011)、(11-1)以及(220)面上有硝基上的氧原子,为极性晶面,而(10-2)和(040)面上没有极性基团显露,为非极性晶面。由于强的氢键相互作用,在极性的质子溶剂中,(100)和(111)有可能成为形态学上重要的晶面,(020)、(011)、(11-1)以及(220)的显露面将增加,(10-2)和(040)则将减小甚至消失,而在非极性溶剂中相反的情况则可能发生。

参考文献:

- [1] Cady H H, Larson A C, Cromer D T. The crystal structure of α -HMX and refinement of the structure of β -HMX[J]. *Acta Cryst*, 1963, 16: 617 - 623.
- [2] Choi C S, Boutin H P. A study of the crystal structure of β -cyclotetramethene tetranitramine by neutron diffraction[J]. *Acta Cryst*, 1970, B26: 1235 - 1240.
- [3] Cobbleddick R E, Small R W H. The crystal structure of the δ -form of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (δ -HMX) [J]. *Acta Cryst*, 1974, B30: 1918 - 1922.
- [4] 韦兴文, 朱世富, 田勇, 等. HMX 的结晶形态对其热稳定性的影响[J]. *含能材料*, 2005, 13(增刊): 17 - 19.
Wei Xing-wen, Zhu Shi-fu, Tian Rong, et al. Effect of HMX crystal morphology on its thermal stability[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(Supplement): 17 - 19.
- [5] 薛超, 孙杰, 宋功保, 等. HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变研究进展[J]. *含能材料*, 2008, 16(6): 753 - 757.
XUE Chao, SUN Jie, SONG Gong-bao, et al. Review on $\beta \rightarrow \delta$ phase transition of HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 753 - 757.
- [6] Schöll J, Bonalumi D, Vicum L, et al. In situ monitoring and modeling of solvent-mediated polymorphic transformation of L-glutamic acid[J]. *Cryst Growth Des*, 2006, 6(4): 881 - 891.
- [7] Chen J X, Wang J K, Zhang Y, et al. Crystal growth, structure and morphology of hydrocortisone methanol solvate [J]. *J Cryst Grow*, 2004, 265: 266 - 273.
- [8] Hammond R B, Pencheva K, Ramachandran V, et al. Application of grid-based molecular methods for modeling solvent-dependent crystal growth morphology: Aspirin crystallized from aqueous ethanolic solution[J]. *Cryst Growth Des*, 2007, 7(9): 1571 - 1574.
- [9] Kashchiev D. Nucleation: basic theory with applications[M]. Butterworths-Heinemann, Oxford, England, 2000.
- [10] Hartman P, Bennema P. The attachment energy as a habit controlling

