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;

als.org.cn 法批批 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(1口)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;078

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

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

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(h k l)时所释放出 来的能量,二者之和等于该晶体的晶格能 $E_{\rm cr}$ 。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 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*_{*lkl*},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 kcal·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 ~ 162 ℃ 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∕Å	6.472	6.540	14.890	15.140
b∕Å	10.341	_11.050	23.613	23.890
c∕Å	8.966	8.700	6.020	5.913
β /(°)	123.47	124.30	90	90
$\rho/g \cdot cm^{-3}$	1.9649	1.8937	1.8588	1.8396
space group	P21/C		FDD2	
crystal system	monoclinic		thorhombic	
$\mathbf{Z}^{(1)}$	2.0		8.0	
R-factor/%	5.9		3.5	

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





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 kJ·mol⁻¹,其次为 (11-1)显露面,占总面积约 30%,附着能为 165.35 kJ·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,但只占总面积的约 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增加。





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

$(2) \alpha$ -HMX

α-HMX 在常温下为亚稳态,是不明显的针状结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 kJ·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。



AL D. DFDH 图 5 α-HMX 的晶体形貌 Fig. 5 Crystal morphologies of α-HMX









(111)
 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 Crys, 1970, B26: 1235 - 1240.
- [3] Cobbledick 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 的结晶形态对其热安定性的影响[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 β→δ 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

factor[J]. J Cryst Growth, 1980, 49: 145 - 156.

- [11] Bravais A. Etudes cristallographiques [M]. Paris: Gauthier-Villars, 1866.
- [12] Donnay J D H, Harker D. A new law of crystal morphology extending the law of Brayals[J]. Amer Mineral, 1937, 22: 446 - 467.
- Berkovitch-Yellin Z. Toward an ab initio derivation of crystal morphology
 J Am Chem Soc, 1985, 107(26): 8239 8253.
- [14] Berkovitch-Yellin Z, van Mil J, Addadi L. Crystal morphology engineering by "tailor-made" inhibitors: A new probe to fine intermolecular interactions[J]. J Am Chem Soc, 1985, 107(11): 3111-3122.

各能材

Prediction of Crystal Morphology of HMX

DUAN Xiao-hui¹, WEI Chun-xue¹, PEI Chong-hua¹, LI Jin-shan²

(1. College of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The crystal morphologies of α - and β -HMX were predicted by using attachment energy (AE) and Bravais-Friedel-Donnary-Harker (BFDH) models. The important crystal surfaces are (020),(011),(10-2),(11-1),(100) for β -HMX and (040), (220) and (111) for α -HMX. The analyses of the crystal surface structures show that (100) and (111) are greatly polar, and (020),(011),(11-1) and (220) are polar, while (10-2) and (040) are non-polar. It can be predicted that (100) and (111) are the important crystal surfaces in the proton solvents with strong polarity, and the appearance area of (020),(011),(11-1) and (220) is increased, and the (10-2) and (040) surfaces diminishes or disappeares, while the contrary cases occurs in the non-polar solvents.

Key words: physical chemistry; HMX; crystal morphology; attachment energy (AE) model; Bravais-Friedel-Donnary-Harker (BFDH) model; surface structure

第一届韩国国际高能材料研讨会概况

第一届韩国国际高能材料研讨会由韩国仁荷大学(Inha University)于2009年10.6-10.9举办。会议研讨范围主要包括炸药的合成与表征,配方与工艺,炸药的处理及环境影响,模型设计与理论计算等四个方面。参加会议人员100多位,分别来自于德国、英国、美国、瑞典、俄罗斯、荷兰、日本、葡萄牙等15个国家。参会文章94篇,其中合成18篇,爆轰16篇,推进剂11篇,性能及测试研究11篇,理论研究13篇,晶体制备及结构研究9篇,微纳米材料7篇,其他9篇。本次研讨会分特邀报告(10篇)、大会报告(24篇)和海报(52篇)三个部分进行学术交流。

本次会议内容丰富、完整、系统、水平高。从参会文章看,美国在炸药合成方面的研究较系统,规划了近几年的研究方 向。根据目前武器对低感高能炸药的追求,他们认为硝基咪唑类化合物有可能成为钝感弹药的侯选炸药。瑞典从实用出 发,加强对现有炸药(FOX-7,FOX-12,ADN,CL-20等)合成路线进行改进,并对炸药品质(晶体质量或颗粒外貌)进行优化。 无论是基础研究,还是应用研究,俄罗斯的研究广泛、深入且系统,例如,他们基于"Evaporation-in-flow" 技术,设计了一种制 备亚微米和纳米金属颗粒的装置,可制备分散性好、粒度不同的金属颗粒,用于炸药、推进剂等配方中,可很好控制能量的 释放速度。日本着重于基础学术研究,日本 "University of Tokyo"学者 Mitsuo Izumo 在"Shock compression of a sulfur crystal" 中,通过激光产生的冲击压缩研究了硫单晶的相变、冲击波在晶体中的传播情况、温度和压力在晶体中的变化和分布等,其 目标是通过对硫单晶的研究扩展到炸药单晶。从其会议报告可以看出:他们的实验设施先进,基础研究工作深入、系统且 理论水平高。韩国的合成工作主要集中在呋咱和含能粘结剂方面,在理论计算方面也很有研究。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 李洪珍 供稿)