

文章编号: 1006-9941(2013)05-0583-06

RDX 晶体形貌的分子模拟与预测

陈刚, 王风云

(南京理工大学工业化学研究所, 江苏 南京 210094)

摘要: 用 BFDH (Bravais-Friedel-Donnary-Harker) 和 AE (Attachment Energy) 模型预测了 α 晶形黑索今 (α -RDX) 的晶体形貌。结果表明, 形态学上重要生长面是: (111), (020), (002), (200) 和 (210) 面, 其中 (111) 面是最重要的生长面。RDX 晶体重要生长面结构分析表明, (210), (002), (200) 和 (111) 是极性晶面, 而 (020) 是非极性晶面, 其中 (210) 晶面极性最强。根据晶面极性预测在极性溶剂中, (210) 面将成为 RDX 晶体形态上重要生长面, (111) 面的重要性降低, 而 (020) 面将会在晶体生长过程中逐渐消失。丙酮溶剂重结晶 RDX 实验表明, RDX 晶体形貌上最终显露的生长面是: (210), (111), (002) 和 (200) 面, 而 (020) 面已消失。

关键词: 物理化学; RDX; 晶体形貌; BFDH 模型; AE 模型; 晶面结构

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.005

1 引言

黑索今 (RDX) 是一种爆炸性能良好的单质炸药, 在民用和军用领域具有广泛应用。RDX 存在 α 和 β 两种晶型, 在常温常压下 α -RDX 性质稳定而 β -RDX 极不稳定, 因此 α -RDX 更具使用价值^[1]。RDX 晶体形貌对其堆积密度、感度、爆炸性能等性能有显著影响, 因此研究 RDX 形貌控制技术有重要意义。封雪松等^[2]通过重结晶工艺制备的 RDX 晶体形貌规整圆滑, 增加了晶体颗粒的表观密度。王元元等^[3]采用溶剂-非溶剂重结晶法得到的 RDX 晶体形状规则, 晶体内部缺陷减少, 其感度也随之降低。赵雪等^[4]以环己酮作为溶剂重结晶得到了球形化 RDX 晶体, 降低了其撞击感度和摩擦感度。

随着计算机技术的快速发展, 借助分子模拟软件可以从理论上对炸药晶体的生长形态进行模拟。汤焱等^[5]对 HMX 晶体进行模拟, 得到了真空下的 HMX 晶体形貌和生长习性。段晓惠等^[6]模拟了 HMX 的 α 和 β 晶型的形貌, 同时预测了在强极性溶剂中 HMX 晶体可能的晶体形态。任晓婷等^[7]计算了 TATB 的晶体形态和生长习性, 研究了表面活性剂对 TATB 晶体

形貌的影响。RDX, 作为 HMX 的同系物, 二者结构相似, 性质也十分接近, 查阅文献发现目前人们尚未从理论上对 RDX 晶体形态进行深入研究, 因此在前人研究的基础上, 本研究借助 Materials Studio 分子模拟软件, 采用 BFDH (Bravais-Friedel-Donnary-Harker) 和 AE (Attachment Energy) 模型, 预测了真空下 RDX 晶体形貌, 获得其形态学上重要生长晶面, 对重要生长晶面的结构进行分析, 并从理论上预测极性溶剂丙酮对 RDX 晶体形貌的影响, 预测结果与实验结果一致, 为 RDX 形貌控制技术提供一定的理论支持。

2 预测模型和模拟

2.1 预测模型

BFDH 模型最早由 Bravais 和 Friedel^[8-9] 提出, 随后得到 Donnay 和 Harker^[10] 的进一步完善。他们认为, 生长最慢的晶面在形态学上具有最重要性 ($M.I.$), 与晶面间距 d_{hkl} 成正比, 与晶面线性生长速率成反比, 即: $M.I._{hkl} \propto d_{hkl} \propto 1/R_{hkl}$

BFDH 模型基于晶体内部结构, 结合了晶胞尺寸、空间群特征和消光条件来预测晶体形貌, 但没有考虑到晶体内部化学键作用。

AE 模型是 Hartman 和 Bennema^[11] 于 1980 年提出的, 定义在结晶过程中, E_{sl} 为生长出一片厚度为 d_{hkl} 的晶片 (Slice) 所释放的能量, E_{att} 为一个晶片附着到晶体表面上所释放的能量, 二者之和等于该晶体的晶格能 E_{latt} , 即由结晶颗粒形成晶体时平均每分子所释

收稿日期: 2013-04-03; 修回日期: 2013-05-29

作者简介: 陈刚 (1987-), 男, 在读博士, 主要从事含能材料理论计算研究。e-mail: cgwater@yahoo.com.cn

通讯联系人: 王风云 (1960-), 男, 教授, 主要从事新型含能材料合成和应用研究。e-mail: ici_njust@yahoo.cn

放的能量, 即: $E_{\text{latt}} = E_{\text{sl}} + E_{\text{att}}$

AE 模型认为, 附着能最低的晶面, 其线性生长速率最慢, 具有形态学上最大重要性, 因此晶面的线性生长速率 R_{hkl} 与该面的附着能 E_{att} 成正比, 即: $|E_{\text{att}}| \propto R_{\text{hkl}}$

本研究采用上述两种模型来预测真空下 RDX 晶体形貌, 真空是指不考虑晶体生长的外部环境, 例如溶剂、温度等条件。

2.2 模拟

从剑桥结构数据库 (CSD) 获得 α -RDX 单晶胞结构 (后文提到的 RDX 默认都是 α -晶型), CSD 参考编号是 CTMTNA^[12]。通过 Material Studio 软件^[13] 构建 RDX 单晶胞结构, 分别采用 Discover 模块中的 compass^[14], pcff^[15] 和 cvff^[16] 力场作为 RDX 单晶胞的初始力场, 选择 Smart Minimizer 方法进行晶胞和分子构型优化, 比较各力场优化参数结果与实验值确定最优力场。采用 Morphology 模块预测真空下 RDX 晶体形貌, 范德华力采用 Atom Based 方法处理, Ewald 求和方法^[17] 来计算静电相互作用。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构和力场选择

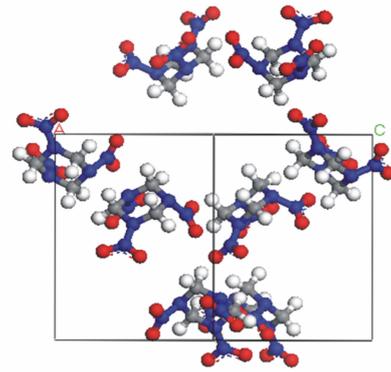
RDX 晶体属于正交晶系, $Pbca$ 空间群, 单晶胞内含有 8 个不可约的 RDX 分子, 晶胞参数实验值见表 1。图 1a 是根据实验数据构建的 RDX 晶胞模型。图 1b 是 α -RDX 分子构型^[12]。从图 1b 可见, RDX 分子是含有三个硝基基团的六元环, 其中一个硝基基团 (N(4)—O(1)—O(2)) 指向环的赤道面 (Equatorial), 剩余两个硝基基团 (N(5)—O(3)—O(4) 和 N(6)—O(5)—O(6)) 的方向与轴 (Axis) 平行, 因此整个分子结构呈现椅子 (chair-AAE) 型。表 2 给出了 RDX 分子键长和二面角的实验值。从表 2 中可以发现, 处在六元环赤道位置的硝基基团的二面角大约是 146° , 而在轴向位置的两个硝基基团的二面角则接近 90° 。

表 1 优化的 RDX 晶胞参数值与实验值的比较

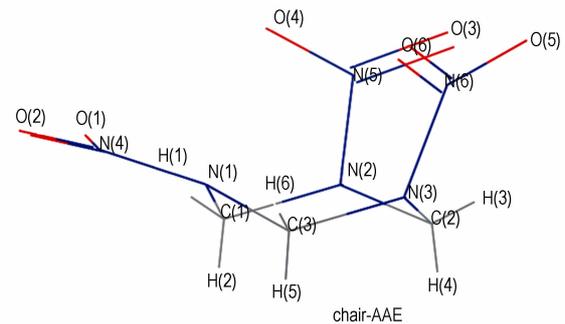
Table 1 Comparison of the optimized values of RDX unit cell parameter with the experiment ones

force field	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
exp.	13.182	11.574	10.709	90	90	90	1.806
compass	13.439 (1.9%)	11.275 (2.6%)	10.217 (1.4%)	90	90	90	1.906 (5.5%)
pcff	11.978 (9.1%)	14.681 (26.8%)	9.914 (1.6%)	90	90	90	1.693 (6.2%)
cvff	12.987 (1.5%)	13.531 (16.9%)	9.732 (1.4%)	90	90	90	1.725 (4.5%)

Note: The data in the brackets represents the deviation of RDX unit cell parameter between the optimized and experiment values.



a. unit-cell of RDX crystal



b. conformation of α -RDX molecular structure

图 1 RDX 晶胞模型和 α -RDX 分子构型

Fig. 1 Unit-cell of RDX crystal and conformation of α -RDX molecular structure

采用 compass, pcff 和 cvff 这三个力场来优化 RDX 晶胞结构和分子构型, 优化的 RDX 晶胞参数值与实验值的比较结果见表 1, 优化的 RDX 分子中的键长和二面角与实验值的比较结果见表 2, 力场优化的 RDX 分子构型见图 2。

分析表 1 可知, pcff 力场优化的晶胞参数偏差较大, 其中最大的偏差达到了 26.8%; 虽然 cvff 力场优化结果的偏差较小, 但在参数 b 上偏差超过了 16%; compass 力场优化的晶胞参数偏差都很小, 只有密度的偏差稍微超过 5%。从表 2 可知, compass 力场优化的 RDX 分子的键长的偏差最小, 二面角的优化结果

表 2 优化的 RDX 分子的键长和二面角值与实验值的比较

Table 2 Comparison of the optimized values of bond length and dihedral angle of RDX molecule with the experiment ones

bond length	bond length/Å				dihedral angle	dihedral angle/(°)			
	exp. ^[12]	compass	pcff	cvff		exp. ^[12]	compass	pcff	cvff
C(1)—N(1)	1.464	1.454(-0.7%)	1.469(0.3%)	1.493(2.0%)	N(4)—N(1)—C(1)—N(2)	145.6	161.3	-171.0	-178.7
C(1)—N(2)	1.443	1.453(0.7%)	1.477(2.4%)	1.493(3.5%)	N(4)—N(1)—C(3)—N(3)	-146.1	-156.8	145.6	-169.4
C(2)—N(2)	1.467	1.449(-1.2%)	1.466(-0.1%)	1.490(1.6%)	N(6)—N(3)—C(3)—N(1)	89.9	78.4	-97.2	132.8
C(2)—N(3)	1.457	1.452(-0.3%)	1.457(0)	1.488(2.1%)	N(6)—N(3)—C(2)—N(2)	-91.9	-78.4	108.7	-116.8
C(3)—N(1)	1.450	1.452(0.1%)	1.457(0.5%)	1.494(3.0%)	N(5)—N(2)—C(1)—N(1)	-89.8	-106.1	175.4	-167.5
C(3)—N(3)	1.440	1.452(0.8%)	1.454(1.0%)	1.492(3.6%)	N(5)—N(2)—C(2)—N(3)	92.6	102.6	-160.4	140.1
N(1)—N(4)	1.351	1.392(3.0%)	1.367(1.2%)	1.370(1.4%)					
N(2)—N(5)	1.392	1.390(-0.1%)	1.367(-1.8%)	1.375(-1.2%)					
N(3)—N(6)	1.398	1.396(-0.1%)	1.362(-2.6%)	1.374(-1.7%)					

Note: The data in the brackets represents the deviation of bond length and dihedral angle of RDX molecule between the optimized and experiment values, respectively.

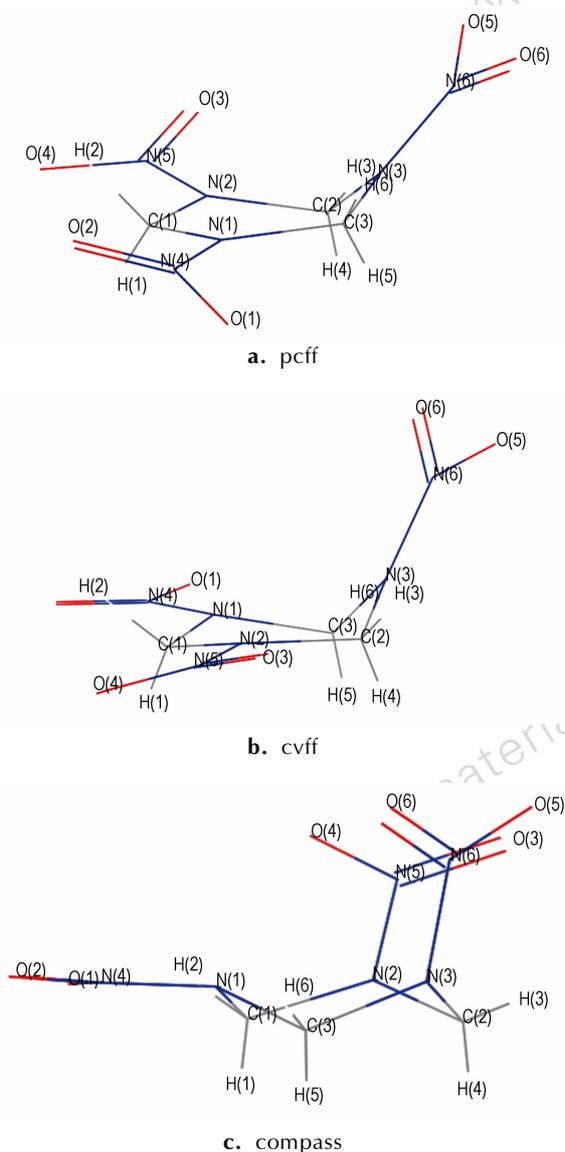


图 2 pcff、cvff 和 compass 力场优化的 RDX 分子构型
Fig. 2 Optimized conformations of RDX molecule with pcff, cvff and compass forcefields, respectively

表明采用 pcff 和 cvff 力场优化会使 RDX 分子构型发生改变。从图 2 可见, pcff 和 cvff 力场优化的 RDX 分子构型由 chair-AAE 转变为 chair-AEE, 而 compass 力场优化仍然保持 chair-AAE 构型。综合对 RDX 晶胞和分子构型力场优化结果, 选择 compass 力场作为研究 RDX 晶体形貌的最优力场。

3.2 晶体形貌预测

采用 Morphology 模块中的 BFDH 和 AE 模型模拟真空下 RDX 晶体形貌, AE 模型选择的力场是 compass 力场。

3.2.1 BFDH 模型

图 3 是采用 BFDH 模型预测的 RDX 晶体形貌, 表 3 列出了 RDX 晶体的主要生长面和晶面间距。

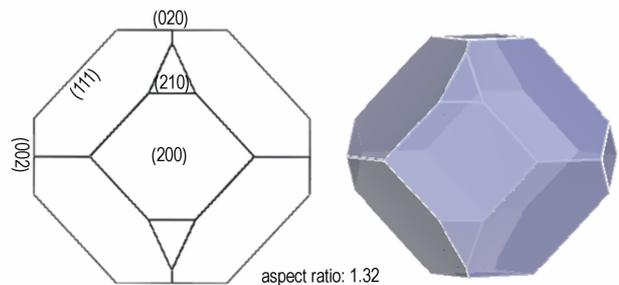


图 3 BFDH 模型预测 RDX 的晶体形貌
Fig. 3 Crystal morphologies of RDX predicted by BFDH model

从图 3 可知, RDX 晶体形状很像菱柱体, 其长宽比是 1.32。从表 3 中可以发现, 其主要生长面是 (111), (200), (020), (002) 和 (210), 按照晶面间距大小顺序排列是: (111) > (200) > (020) > (210) > (002)。(111) 面拥有最大的显露面积, 其占总面积的比例超过了 70%; (200) 面是第二大显露面, 面积比达到了 12.9%, (020) 的晶面面积只占总面积的

7.2%, 而(210)和(002)的晶面面积比较接近, 各占总面积的2.6%和3.2%。

表 3 BFDH 模型模拟 RDX 晶体形貌结果

Table 3 Crystal morphology of RDX predicted by BFDH model

(h k l)	$d_{hkl}/\text{\AA}$	total facet area /%
(210)	5.73	2.6
(002)	5.35	3.2
(020)	5.79	7.2
(200)	6.59	12.9
(111)	6.75	74.1

3.2.2 AE 模型

采用 AE 模型预测的 RDX 形貌见图 4, 各个生长面的附着能见表 4。

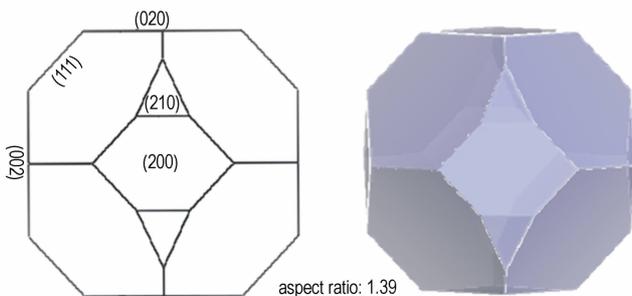


图 4 AE 模型预测 RDX 晶体形貌

Fig. 4 Crystal morphologies of RDX predicted by AE model

表 4 AE 模型模拟 RDX 晶体形貌结果

Table 4 The results of crystal morphology of RDX predicted by AE model

(h k l)	$E_{att}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{att-vdW}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{att-Electrostatic}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	total facet area /%
(210)	-557.03	-325.62	-231.41	2.4
(200)	-549.54	-271.45	-278.10	6.4
(002)	-455.20	-303.30	-151.90	8.5
(020)	-451.86	-268.15	-183.71	10.7
(111)	-431.88	-222.17	-209.71	72.0

从图 4 可见, RDX 晶体长宽比是 1.39, 其形状接近于球体, 重要生长面是 (111), (020), (002), (200) 和 (210)。从表 4 可知, 显露面积最大的晶面是 (111), 占总面积的 72%, 同时其附着能也是最小的 (指绝对值)。(020) 和 (002) 面的显露面积很接近, 分别是 10.7% 和 8.5%, 同时这两个面的附着能值几乎是一样的。相比于前面三个生长面, (200) 和 (210) 面的附着能比较大, 导致他们的显露面积较小,

分别占总面积的 6.4% 和 2.4%。从表 4 可以发现, 附着能主要由范德华和静电相互作用能组成, 没有氢键作用。

用 BFDH 和 AE 模型模拟的 RDX 晶体形貌都有共同的生长面, 其中最主要的显露面都是 (111) 面, 但是各个生长面的显露面积比却是不同的, 相比于 BFDH 模拟结果, AE 模型预测的 (020) 和 (002) 面的面积比得到增加, 而 (111)、(200) 和 (210) 的面积比则是减少, 因此导致了这两种模型预测的 RDX 晶体形貌不同。由于 BFDH 模型只考虑了晶体的内部结构, 而 AE 模型考虑了结晶过程中的能量关系, 并与晶体结构联系起来, 因此我们认为 AE 模型预测的 RDX 晶形更接近实际。

3.3 晶面结构和预测

对晶胞切面得到预测的 RDX 生长面的晶面结构, 见图 5。从图 5 可以看到, (111) 表面是光滑的, 是形态上的平坦面, 而其他面的表面是粗糙的, 形成了“山谷形态”。根据粗糙界面模型^[18]可知, (111) 晶面的生长速率最慢, 而其他晶面的生长速率相对较快, 因此可以推测 (111) 面在 RDX 最终形态上的显露面积是最大的, 这一结论与前面模拟的结果是一致的。仔细观察各个晶面的化学组成可以发现, 除了 (020) 晶面显露的是氢原子, 其它晶面都有强极性的硝基基团显露, 只不过显露的方向和位置不一样。(210) 晶面显露的硝基与表面呈垂直方向, 同时表面显露的氧原子数目是最多的, 而从 (002), (200) 到 (111) 面, 硝基显露的方向都不与表面垂直, 同时表面显露的氧原子数目逐渐减少。按晶面极性来划分, (020) 属于非极性晶面, 其他面则属于极性晶面, 其中 (210) 晶面极性最强, (002) 和 (200) 极性相近, 但强于 (111) 晶面极性, (020) 晶面极性最弱。

在溶液环境中, 溶剂对晶体的生长形态有着重要影响^[19]。溶剂通过与晶面的相互作用吸附到晶面上, 这种相互作用包括范德华作用、库伦作用以及氢键作用。溶剂和晶面的极性越强, 分子间相互作用也就越强烈, 溶剂分子就会牢牢吸附在晶面上形成溶剂层, 从而阻碍了溶质分子在晶面上的沉积, 抑制了晶面的生长, 最终影响了晶体生长形态。RDX 重结晶溶剂往往都是极性溶剂, 例如丙酮、二甲亚砜、环己酮等^[20]。如果 RDX 在极性溶剂中生长, 根据晶面极性, 溶剂与 (210) 面的相互作用是最强的, 对 (002), (200) 以及 (111) 面的作用则是依次减弱, 而与 (020) 面的相互作用是最小的。因此, 可以定性预测 (210) 面将成为

RDX 晶体形态上重要生长面, (111) 面的重要性降低, 而(020)面将会在晶体生长过程中逐渐变小甚至消失。图 6 是采用冷却结晶法, 用丙酮溶剂重结晶得到的 RDX 晶体形貌^[21]。从图 6 中可以看出, RDX 晶体形貌最终显露的是(210), (111), (002) 和(200)面, 而(020)面已经消失。与 AE 模型预测结果相比, (210)面的重要性增加, 而(111)面不是最重要生长面。实验结果表明在极性溶剂丙酮中, 极性晶面的重要性增强, 而非极性晶面的显露面积减少甚至消失。实验结果与理论预测一致, 因此从晶面极性出发可以定性预测极性溶剂对 RDX 晶体生长形态可能的影响, 为 RDX 晶体形貌控制技术提供一定的理论支持。但要指出的是, 上述理论预测只是考虑了极性溶剂对 RDX 晶体形貌的影响, 而在实际结晶过程中, 温度、搅拌速率以及过饱和度都会对 RDX 晶体最终形貌产生重要作用。

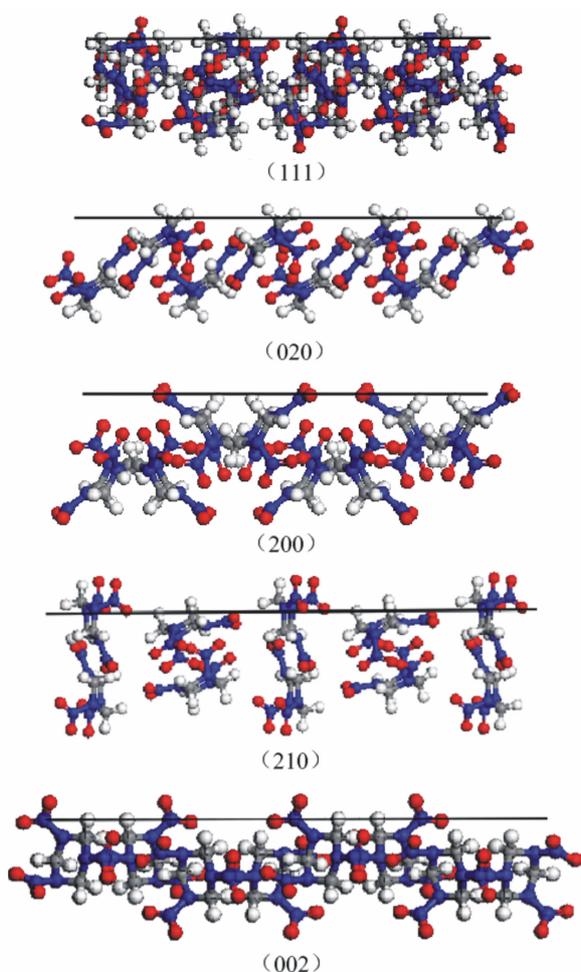


图 5 RDX 晶面结构

Fig. 5 Crystal surface structures of RDX

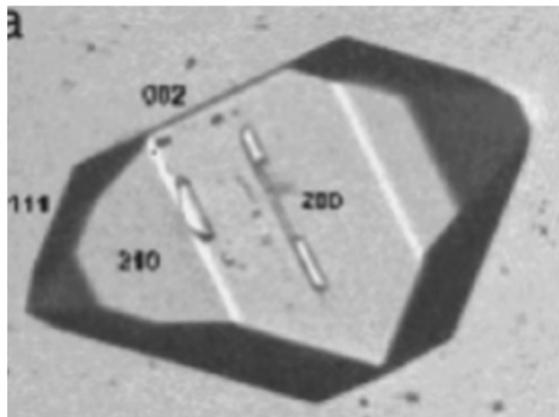


图 6 从丙酮溶剂中重结晶的 RDX 晶体形貌^[21]

Fig. 6 Crystal morphology of RDX from recrystallization in acetone solvent

4 结 论

(1) 采用 BFDH 和 AE 模型模拟了 α -RDX 晶体生长形态。BFDH 模型模拟的 RDX 形貌外观近似菱柱体, AE 模型模拟的结果是类似于球形, 这两种模型预测的 RDX 晶体形态上重要生长面是一致的, 分别是(111), (020), (002), (200) 和(210)面, 其中(111)面是其最重要生长面。由于 BFDH 模型只考虑了晶体的内部结构, 而 AE 模型考虑了结晶过程中的能量, 因此认为 AE 模型预测的 RDX 晶体形貌更接近实际。

(2) 对 RDX 晶体重要生长面的表面结构分析发现, (210)面显露的强极性的硝基基团与表面呈垂直方向, 同时表面的氧原子数目是最多的, 属于强极性晶面; 从(002), (200)到(111)面, 显露的硝基基团方向都与表面不垂直, 并且表面的氧原子数目逐渐减少, 属于极性晶面; (020)面没有极性基团显露, 属于非极性晶面。

(3) 从晶面极性出发定性预测了极性溶剂对 RDX 晶体形貌的影响, (210)面将成为 RDX 晶体形态上重要生长面, (111)面的重要性降低, 而(020)面将会在晶体生长过程中逐渐变小甚至消失。丙酮溶剂重结晶 RDX 实验表明 RDX 晶体形貌最终显露的是(210), (111), (002) 和(200)面, 而(020)面已经消失, 实验结果验证了理论预测的正确性。

参考文献:

- [1] Heijden A V D, ter Horst J, Kendrick J, et al. Energetic materials: Particle Processing and Characterization [M]. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, Chapter 3.

- [2] 封雪松, 赵省向, 李小平. 一种重结晶黑索今的冲击波敏感度研究 [J]. 含能材料, 2007, 15(6): 581–582.
FENG Xue-song, ZHAO Sheng-xiang, LI Xiao-ping. The shock sensitivity of a recrystallizing RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 581–582.
- [3] 王元元, 刘玉存, 王建华, 等. 降感 RDX 的制备及晶形控制 [J]. 火炸药学报, 2009, 32(2): 44–47.
WANG Yuan-yuan, LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, et al. Preparation and crystal control of desensitized-RDX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(2): 44–47.
- [4] 赵雪, 芮久后, 冯顺山. 重结晶法制备球形化 RDX [J]. 北京理工大学学报, 2011, 31(1): 5–7.
ZHAO Xue, RUI Jiu-hou, FENG Shun-shan. Recrystallization method for preparation of spherical RDX [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2011, 31(1): 5–7.
- [5] 汤焜, 杨利, 乔小晶, 等. HMX 晶体形貌的计算模拟 [J]. 火炸药学报, 2009, 32(4): 10–13.
TANG Zhan, YANG Li, QIAO Xiao-jing, et al. Calculated simulation of the crystal morphology of HMX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(4): 10–13.
- [6] 段晓惠, 卫春雪, 裴重华, 等. HMX 晶体形貌预测 [J]. 含能材料, 2009, 17(6): 655–659.
DUAN Xiao-hui, WEI Chun-xue, PEI Chong-hua, et al. Prediction of crystal morphology of HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 655–659.
- [7] 任晓婷, 杨利, 张国英, 等. TATB 晶体形貌的计算模拟 [J]. 火炸药学报, 2010, 33(6): 43–46.
REN Xiao-ting, YANG Li, ZHANG Guo-ying, et al. Computational simulation of the crystal morphology of TATB [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(6): 43–46.
- [8] Bravais A. Etudes Crystallographiques [M]. Paris, Gauthier-Villars, 1886.
- [9] Friedel M G. Etudes sur la loi de Bravais [J]. *Bull. Soc. Fr. Mineral*, 1907, 30: 326–455.
- [10] Donnay J D H, Harker D. A new law of crystal morphology extending the law of Bravais [J]. *American Mineralogist*, 1937, 22(5): 446–467.
- [11] Hartman P, Binnema P. The attachment energy as a habit controlling factor(I) Theoretical considerations [J]. *J Cryst Growth*, 1980, 49(1): 145–156.
- [12] Choi C S, Prince E. The crystal structure of cyclotrimethylene-trinitramine [J]. *Acta Crystallogr B*, 1972, 28: 2857–2862
- [13] Material Studio 4.2 [CP]. Discover/Accelrys Software Inc. San Diego, California, USA, 2007.
- [14] Sun H, Rigby D. Compass: An ab initio forcefield optimized for condensed-phase applications – overview with details on the alkane and benzene compounds [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 7338.
- [15] Sun H, Mumby S J, Maple J R, et al. An ab initio CFF93 all-atom forcefield for polycarbonates [J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 2978–2987.
- [16] 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.
- [17] Ewald P P. Ewald summation [J]. *Annalen der Physik*, 1921, 369(3): 253–287.
- [18] Jackson K A. On surface roughness [J]. *Acta Metallurgica*, 1959, 7(11): 747–748.
- [19] Lahav M, Leiserowitz L. The effect of solvent on crystal growth and morphology [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(7): 2245–2253.
- [20] 朱勇, 王伯周, 葛忠学, 等. 冷却结晶法制备不敏感 RDX 研究 [J]. 含能材料, 2010, 18(5): 501–504.
ZHU Yong, WANG Bo-zhou, GE Zhong-xue, et al. Preparation of insensitive RDX by cooling crystallization method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 501–504.
- [21] ter Horst J H, Geertman R M, van Rosmalen G M, et al. The effect of solvent on crystal morphology [J]. *J Cryst Growth*, 2001, 230: 277–284.

Molecular Modeling and Prediction of RDX Crystal Morphology

CHEN Gang, WANG Feng-yun

(Institute of Industrial Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The crystal morphology of α -RDX was predicted by using Bravais-Friedel-Donnary-Harker (BFDH) and attachment energy (AE) models. Results show that the crystal important growth surfaces are morphologically (111), (020), (002), (200) and (210), in which, (111) is the most important growth surface. The analyses of the crystal growth surface structures of RDX show that (002), (200) and (111) are polar, while (020) is a non-polar surface. (210) has the strongest polarity among five growth surfaces. It can be predicted that in the polar solvent, (210) will be morphologically important growth surface and the importance of (111) is reduced, while (020) is come to be disappeared. The recrystallization experiment in acetone solvent of RDX indicates that (210), (111), (002) and (200) are revealed on the finally RDX crystal morphology, whereas (020) is disappeared.

Key words: physical chemistry; 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (RDX); crystal morphology; BFDH model; AE model; surface structure

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.005