

文章编号: 1006-9941(2004)01-0048-04

# 用 Polymorph Predictor 方法模拟 TATB 的晶体结构

张朝阳, 舒远杰, 赵晓东, 李海波, 李金山

(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 Polymorph Predictor 方法对 TATB 的晶体结构进行模拟的结果是:  $P-1$ ,  $a = 9.01 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.01^\circ$ ,  $\beta = 90.01^\circ$ ,  $\gamma = 120.00^\circ$ ,  $\rho = 2.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 并得到 XRD 谱图 ( $2\theta = 11.5, 29.5$  处有强峰), 结果与实验值比较接近。

**关键词:** 物理化学; Polymorph Predictor 方法; TATB 的晶体结构; 理论预测

中图分类号: O641

文献标识码: A

## 1 引言

晶体是材料存在的主要形式之一。晶体的结构决定了晶体的性质,进而决定了晶体材料的一些性质,如使用寿命、蒸气压、溶解性、生物活性、形态、密度及冲击感度等,对晶体的研究往往更接近于对实际材料的研究。随着武器安全性能要求的不断提高,我们需要更高能量且钝感的炸药(IHE)。实现这一目标有两个途径:一是通过对具有相关性能的已知材料进行组合来得到新炸药;二是通过分子设计(在电脑上完成实验)再合成得到新炸药(事实上,预先进行设计、再实验和试验已经成为获得新材料的主要手段)。在新型高能钝感炸药的材料设计中,必须考虑新型炸药的晶体结构;另外,对于已经合成出来的炸药,单凭晶体的 XRD 图谱和一般的实验是不能确定晶体的结构的。因此,对炸药的晶体的结构进行预测就显得十分重要。

而 Polymorph Predictor 正是一种预测分子晶体结构的有效方法。Polymorph Predictor 是 20 世纪 90 年代由瑞士的 Ciba-Geigy 公司和英国的 Accelrys 公司联合开发的计算模拟方法,它仅以分子结构作为起始点来预测分子晶体的结构。本文采用此法模拟 TATB 晶体结构,结果与实验值<sup>[1]</sup>较为接近。同时,本文也是将此法应用于炸药晶体结构预测的初步尝试。

## 2 理论方法

### 2.1 Polymorph Predictor 的原理

Polymorph Predictor 模拟计算的理论基础是,采用开放力场(OFF, open force field)方法容易计算得到的晶体内能来优化晶体的结构,这也得到了公认。另外,晶体的空间点群尽管有 230 种之多,但据统计,常见的分子晶体空间群主要有以下几种类型(括号内为所占百分比):  $P2_1/c$ (35.9)、 $P-1$ (13.7)、 $P2_12_12_1$ (11.6)、 $P2_1$ (6.7)、 $C2/c$ (6.6)、 $Pbca$ (4.3)、 $Pnma$ (1.9)、 $Pna2_1$ (1.8)、 $Pben$ (1.2)、 $P1$ (1.0)、 $Cc$ (0.9)、 $C2$ (0.9)、 $Pca2_1$ (0.8)、 $P2_1/m$ (0.8)、 $C2/m$ (0.6)、 $P2_12_12$ (0.6)、 $P2/c$ (0.5)<sup>[2]</sup>。这样,就可以选择比例较大的空间群进行优先模拟。具体来讲,Polymorph Predictor 包括以下三个连续的过程:

(1) Monte Carlo 模拟退火(simulated annealing)模拟退火分加热和冷却两个阶段,其温度变化有如下关系式:

$$T_{\text{new}} = T_{\text{old}} \times (1.0 + T_h) \quad (1)$$

$$T_{\text{new}} = T_{\text{old}} \times (1.0 - T_c) \quad (2)$$

$T_{\text{old}}$ 、 $T_{\text{new}}$  分别是变温前后的温度,  $T_h$ 、 $T_c$  是自定义的加热因子及冷却因子。对于含  $N$  个分子的非对称单元,其  $T_c$  按下列关系式递变,

$$T_c = T_c \times \left[ 1 - \frac{(N-1)}{(N+1)} \right] \quad (3)$$

在升温过程中, Monte Carlo 的运行因子(move factor)固定为 1; 冷却过程中, 初始值为 1, 若模拟被拒绝(晶体密度低于  $0.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), 其值减半, 模拟被接受, 其值加倍, 但最大值不可超过 1。

收稿日期: 2003-06-20; 修回日期: 2003-08-25

基金项目: 中国工程物理研究院基金支持项目  
(No. 42101060102、No. 2003Z0301)

作者简介: 张朝阳(1971-), 男, 湖北京山人, 物理化学硕士, 现从事炸药的理論计算及合成工作。

(2) 簇分析(cluster analysis) Monte Carlo 模拟将得到大量未优化结构,其中包括属于局部能量极小而结构相近的结果,簇分析采取类似于能量优化的方法,从相近结构中找出代表,并去掉其他多余的晶体结构。

(3) 能量最小化(energy minimization)从上面(2)得到的“簇代表”还需进一步“精炼”及涉及全部自由度的优化。

## 2.2 模拟计算方法

结合使用 Polymorph Predictor 方法进行分子晶体预测的具体要求,本文拟定:(1)采用 Gaussian98/DFT/B3LYP/6-31G\*\* 对 TATB 进行分子优化,TATB 是刚性较小的分子,本文以上优化结果作为刚性体(rigid body),而静电及范德华相互作用的计算采用 Ewald 长程总和方法(Ewald long-range summation method);(2)选取适合于分子晶体 Dreiding2.21 力场<sup>[3]</sup>,它对 C、N、O、H 元素非常准确,非常适合 TATB 体系;(3)选择前 5 种及 P 1 的 6 种空间群模拟分子,其中特别关注三斜的 P-1 和 P 1,因为大多数的炸药晶体属于三斜晶系;(4)考虑到大多数分子晶体中非对称单元中的分子数为 1,且 TATB 的原子数为 24,不是很小的分子,本文取非对称单元中的分子数为 1;(5)模拟退火的最高温度为 10 000 °C,其他参数为内定缺省值;(6)考察模拟结果准确程度的依据是模拟的晶体密度及 XRD 图谱与实验值(XRD 图谱按文献搭建的晶体计算得到)的接近程度的综合评价(模拟过程中可能产生大量的晶体模型,我们可以先以 TATB 的实验密度为依据,选择出密度与之接近的晶体;再考察这些晶体的 XRD 图谱与实验值的接近程度,以最接近者为最终模拟结果)。所有模拟计算采用 Accelrys 公司的 Cerius2 程序包在我院工程仿真中心的 sgioc2 工作站上及 Gaussian 98 在 Pentium IV PC 机上完成。

## 3 结果与分析

### 3.1 TATB 分子的优化

在 B3LYP/6-31G\*\* 水平下对 TATB 分子进行了优化,结果见图 1、表 1 及表 2,这个结果与已有的实验值<sup>[1]</sup>非常接近。按以上 TATB 结构优化的计算结果(含净电荷),将之定义为刚性体。

### 3.2 TATB 的晶体模拟

将 6 种空间群的晶体模拟结果列入表 3,晶体 7 是按实验结果<sup>[1]</sup>搭建的。从表 3 可以看出,晶体 2 的

密度  $2.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  与实验值  $1.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  最为接近(略超过 4.6%),而其他晶体的密度均低于实验值,相对偏差值在 25.8%~43.8%之间,这说明除 P-1 外的其它空间群的模拟 TATB 晶体中,分子不能够形成紧密的堆积而晶体的密度较小。因此,从密度上来看,晶体 2 与实验结果最接近。再分析 XRD 图谱结果,实验值在  $2\theta = 14, 28.5$  处有强峰,而 21、43 附近有较弱峰;而模拟晶体的强峰位置分别为:晶体 1 ( $2\theta = 10.5^\circ, 22^\circ$ ),晶体 2 ( $2\theta = 11.5^\circ, 29.5^\circ$ ),晶体 3 ( $2\theta = 9^\circ$ ),晶体 4 ( $2\theta = 6^\circ, 11^\circ, 23^\circ$ ),晶体 5 ( $2\theta = 7^\circ$ ),晶体 6 ( $2\theta = 10^\circ, 21^\circ$ )。从这些模拟数据来看,晶体 2 在  $2\theta = 11.5^\circ, 29.5^\circ$  处有强峰,而  $2\theta = 18^\circ, 43^\circ$  有较弱峰,与实验值是最接近的,尽管二者存在一些差距。综合模拟结果表明,TATB 晶体应属 P-1 空间群,每个晶胞内有 48 个原子(两个 TATB 分子)。

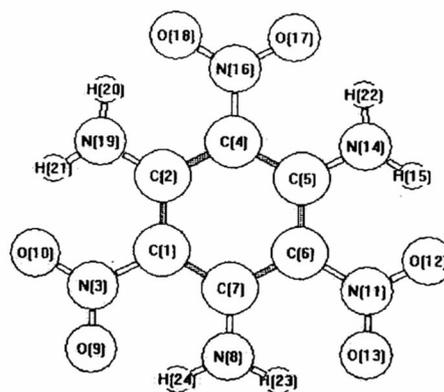


图 1 TATB 分子的原子编号

Fig. 1 Atom numbers of TATB molecule

表 1 B3LYP/6-31G\*\* 水平下 TATB 中原子的净电荷

Table 1 The net charges of atoms in TATB (at B3LYP/6-31G\*\* level)

原子	C1	C2	N3	N8	H	O
净电荷/e	0.248	0.315	0.335	-0.656	0.330	-0.451

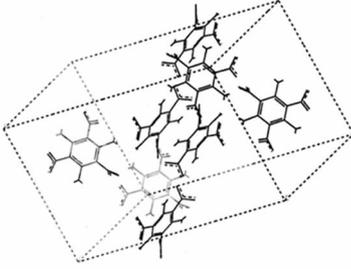
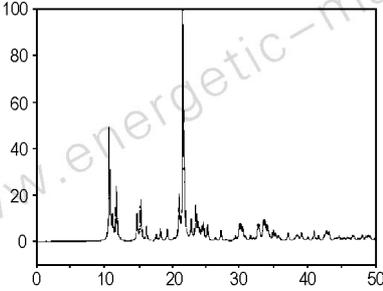
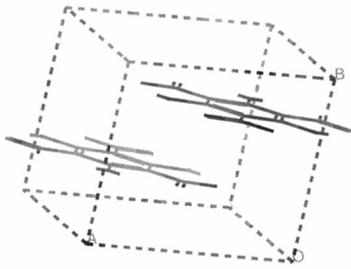
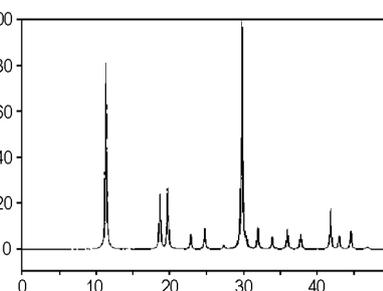
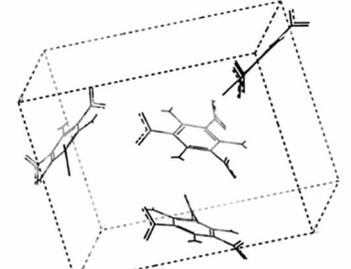
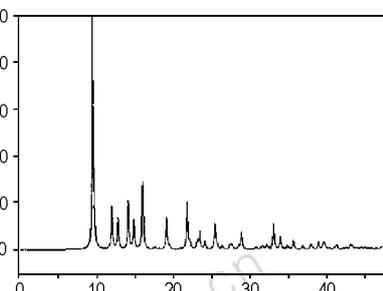
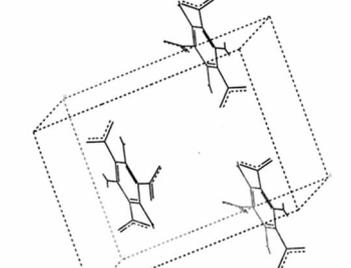
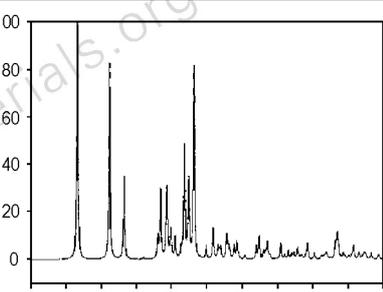
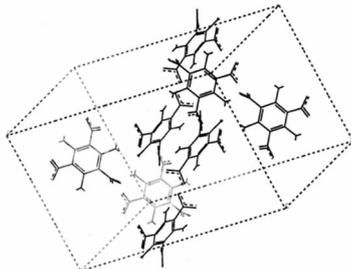
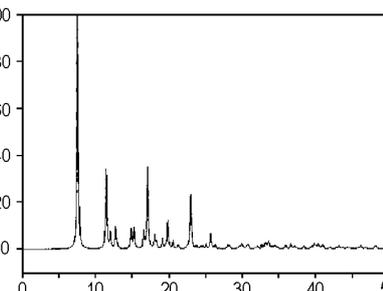
表 2 B3LYP/6-31G\*\* 水平下 TATB 的键长

Table 2 The bond length of TATB (at B3LYP/6-31G\*\* level)

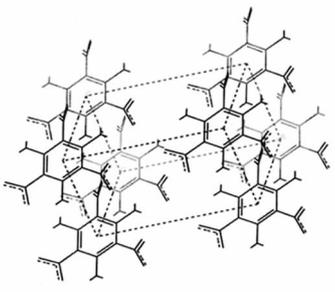
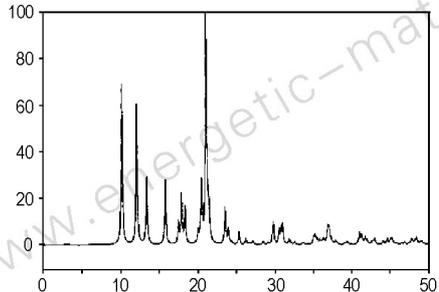
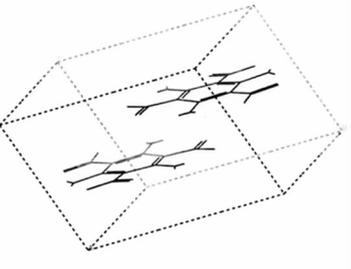
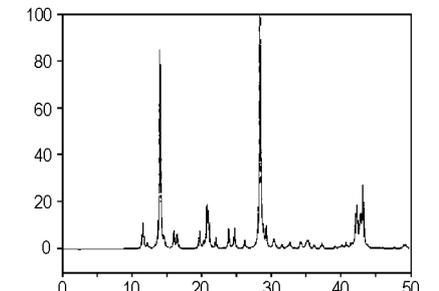
键	C1—C2	C1—N3	N3—O9	C2—N19	N19—H20
键长/(Å)	1.446	1.433	1.249	1.326	1.016

表3 Polymorph Predictor Methods 获得的 TATB 晶体结构

Table 3 The crystal structures of TATB obtained by Polymorph Predictor Methods

序号	空间群	晶体模型	衍射图谱	晶胞参数 ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ )	晶胞内原子 个数及晶胞 体积( $A_3$ )	晶体 密度 $/g \cdot cm^{-3}$
1	$P2_1/c$			16.59, 8.46, 8.53, 90.00, 83.59, 90.00	96, 1189.46	1.44
2	$P-1$			9.01, 9.01, 6.01, 90.01, 90.01, 120.00	48, 422.55	2.03
3	$P2_12_12_1$			8.47, 11.90, 14.72, 90.00, 90.00, 90.00	96, 1484.01	1.16
4	$P2_1$			14.07, 9.85, 4.83, 90.00, 107.91, 90.00	48, 636.54	1.35
5	$C2/c$			9.73, 13.87, 24.52, 90.00, 72.54, 90.00	192, 3159.05	1.09

续表 3

序号	空间群	晶体模型	衍射图谱	晶胞参数 ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ )	晶胞内原子 个数及晶胞 体积( $A^3$ )	晶体 密度 $/g \cdot cm^{-3}$
6	P 1			7.69, 9.16, 5.71, 96.18, 96.93, 105.66	24,380.50	1.13
7	P - 1			9.01, 9.03, 6.81, 108.59, 91.82, 119.97	48,442.485	1.94

#### 4 结 论

通过模拟获得了 TATB 的晶体结构(P - 1,  $a = 9.01 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.01^\circ$ ,  $\beta = 90.01^\circ$ ,  $\gamma = 120.00^\circ$ ,  $\rho = 2.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , XRD 谱图  $2\theta = 11.5^\circ$ 、 $29.5^\circ$  处有强峰)与实验值(P - 1,  $a = 9.01 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.03 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.81 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 108.59^\circ$ ,  $\beta = 91.82^\circ$ ,  $\gamma = 119.97^\circ$ ,  $\rho = 1.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , XRD 谱图  $2\theta = 14^\circ$ 、 $28.5^\circ$  处有强峰)比

较接近。这也表明,使用 Polymorph Predictor 方法可以进行炸药分子晶体结构的预测。

#### 参考文献:

- [1] Cady H H, Larson A C. The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene[J]. *Acta Cryst*, 1965.
- [2] Gdanitz R J. [J]. *Chem. Phys. Letters*, 190, 391 (1992).
- [3] Karfunkel H R, Leusen F J J, Gdanitz R J. [J]. *J. Comput. -Aided Mat. Design*, 1, 177 (1994).

## Prediction of the Crystal Structure of TATB by Polymorph Predictor Method

ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, ZHAO Xiao-dong, LI Hai-bo, LI Jin-shan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Polymorph predictor is a useful tool for crystal structure. Prediction with this method, the structure of triamino-trinitrobenzene (TATB) was simulated. Parameters of crystal structure were P - 1,  $a = 9.01 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.01^\circ$ ,  $\beta = 120.00^\circ$ ,  $\gamma = 90.01^\circ$ ,  $\rho = 2.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , XRD spectrum was also obtained (there were strong absorbing peaks at  $2\theta = 11.5^\circ$ ,  $29.5^\circ$ ). The calculated results were very close to experimental results.

**Key words:** physical chemistry; polymorph predictor methods; crystal structure of TATB; prediction