

文章编号:1006-9941(2020)09-0865-09

# TKX-50在甲酸/水混合溶剂中生长形貌的分子动力学模拟

周涛,陈芳,李军,曹端林,王建龙

(中北大学化学工程与技术学院,山西太原 030051)

**摘要:** 为了研究甲酸/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,采用分子动力学方法计算了TKX-50晶面与甲酸/水混合溶剂之间的相互作用能。使用修正的附着能模型预测了TKX-50在不同体积比的甲酸/水(1/4,1/3,1/2,1/1和2/1)混合溶剂中的生长形貌,并且模拟了温度对TKX-50生长形貌的影响。结果表明,改变混合溶剂中甲酸的体积比,能够显著改变TKX-50的晶习。当甲酸/水的体积比为1/2,温度为298 K时,TKX-50的晶体形貌更接近球形。径向分布函数分析表明,TKX-50的(1 1 0)晶面与混合溶剂分子间同时存在氢键、范德华力和静电力。

**关键词:** 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50);晶体形貌;附着能;混合溶剂;分子动力学模拟

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2019096

## 1 引言

5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)是一种四唑类含能离子盐,区别于传统的含能材料,TKX-50分子结构中并没有硝基致爆基团,但是爆速和爆压等爆轰性能均超过了奥克托今(HMX)<sup>[1]</sup>,主要原因是环形骨架中存在高能的N—N、N=N键。自从TKX-50被合成后,国内外针对其衍生物设计以及合成工艺路线优化进行了广泛的研究<sup>[2-6]</sup>。一般来说,含能材料的晶体形貌是影响其性能的重要因素之一<sup>[7]</sup>,在实际应用中经常期望得到特定的形貌,以满足其安全性能需求。例如,晶体形貌规则且接近球形,可以提高炸药的装药密度和流散性,进而改善药柱的力学性能和机械感度。徐容等<sup>[8]</sup>利用溶剂-非溶剂重结晶法得到粒度跨度小、撞击感度低的2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)晶体;周诚等<sup>[9]</sup>在二甲基亚砷/

水(DMSO/H<sub>2</sub>O)混合溶剂中重结晶得到表面光滑、热感度较低的1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)晶体;许诚等<sup>[10]</sup>采用降温重结晶法获得粒度跨度小、表面光滑的TKX-50晶体,降低了其机械感度。

近年来,计算机科学的蓬勃发展,使得人们逐渐掌握了在原子分子水平上模拟晶体生长过程的手段。其中,分子动力学(MD)方法已经广泛地被应用于研究炸药晶体生长过程中的溶剂效应。Duan等<sup>[11]</sup>借助MD方法解释了丙酮溶剂对HMX晶体形貌的影响。Chen等<sup>[12]</sup>通过MD方法计算了黑索今(RDX)晶体在丙酮溶剂中的生长形貌;Lan等<sup>[13]</sup>采用MD方法模拟了外部生长环境对六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)晶体形貌的影响,外部生长环境包括溶剂、温度和过饱和度等。关于TKX-50在一元溶剂中的晶形预测已有报道<sup>[14]</sup>,但是TKX-50在二元混合溶剂中的晶体形貌尚未被系统研究,混合溶剂体积比与温度对TKX-50晶体形貌的影响情况尚不清楚。而TKX-50在大多数常用溶剂中的溶解度非常差,如二甲基甲酰胺(DMF),甲醇,乙醇,甲苯,乙酸乙酯等,但在甲酸和水中具有更好的溶解性<sup>[15]</sup>。因此,本研究采用MD方法模拟TKX-50在甲酸/水混合溶剂中的晶体形貌,采用附着能(AE)模型预测TKX-50在真空中的晶体形貌,预测TKX-50在不同温度、不同体积比的甲酸/水中的结晶形貌,并通过实验结果来验证模拟的准确性;最后进行径向分布

收稿日期:2019-04-10;修回日期:2019-07-15

网络出版日期:2020-06-16

基金项目:山西省自然科学基金(201801D221035)和中北大学2018年校科研基金资助(XJJ201820)

作者简介:周涛(1993-),男,硕士在读,主要从事含能材料的原子分子设计研究。e-mail:zhoutaolw2008@163.com

通信联系人:陈芳(1981-),女,副教授,主要从事含能材料的原子分子设计研究。e-mail:f\_chen@nuc.edu.cn

引用本文: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.

函数分析,以期了解TKX-50晶面与混合溶剂之间存在的相互作用力。

## 2 计算细节

### 2.1 AE模型及其修正

AE模型是在周期性键链(PBC)理论上建立起来的模型<sup>[16-17]</sup>,它根据晶体对称性和分子间键链性质计算晶体的附着能。该理论认为各个晶面相对生长速率与晶面附着能的绝对值成正比<sup>[18]</sup>:

$$R_{hkl} \propto |E_{att}| \quad (1)$$

式中, $R_{hkl}$ 为相对生长速率; $E_{att}$ 为晶面的附着能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

晶面附着能绝对值越高,晶面生长速率越快,晶面生长趋于减小或消失;晶面附着能绝对值越低,晶面生长速率越慢,在最终的晶体形态中越容易得到显露。通过评估晶体不同晶面的相对生长速率 $R_{hkl}$ ,可以应用AE模型预测晶体的习性。然而,该模型的准确度有待商榷,因为AE模型忽略了外部结晶条件,并不能准确反映溶液结晶过程中晶体的实际生长过程。因此,对AE模型进行修正,修正后的附着能可以通过下式来计算<sup>[11,13,19-20]</sup>:

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

式中, $E$ 代表修正后的附着能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $S$ 用来描述表面的特征,其定义为:

$$S = A_{acc}/A_{hkl} \quad (3)$$

式中, $A_{acc}$ 为单位晶胞( $hkl$ )面的溶剂可及面积, $\text{\AA}^2$ ;  $A_{hkl}$ 为单位晶胞( $hkl$ )面的面积, $\text{\AA}^2$ 。

$E_s$ 代表溶剂对晶面的影响能力, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,可以通过下式来计算:

$$E_s = E_{int} \cdot A_{hkl}/A_{box} \quad (4)$$

式中, $A_{box}$ 是超晶面模型的面积, $\text{\AA}^2$ ;  $E_{int}$ 是溶剂-表面的相互作用能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,其计算公式为:

$$E_{int} = E_{tot} - (E_{sur} + E_{sol}) \quad (5)$$

式中, $E_{tot}$ 是溶剂层和晶面层的总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $E_{sur}$ ( $E_{sol}$ )是去除溶剂层(晶面层)的晶面层(溶剂层)的总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

### 2.2 模拟过程

TKX-50的初始晶胞结构来源于单晶衍射数据<sup>[1]</sup>,其分子与晶胞结构如图1所示。TKX-50属于单斜晶系,P21/C空间群,晶胞参数为 $a=5.44 \text{ \AA}$ , $b=11.75 \text{ \AA}$ , $c=6.56 \text{ \AA}$ , $\alpha=\gamma=90^\circ$ 并且 $\beta=95.07^\circ$ ,每个原胞中含有

2个TKX-50分子。力场选择PCFF(Polymer Consistent Force Field),其参数得到了验证<sup>[14,21-22]</sup>,适用于TKX-50的模拟研究。在模拟过程中,非键相互作用,包括范德华力<sup>[23]</sup>和静电力<sup>[24]</sup>,分别通过Atom-based和Ewald求和方法计算。Atom-based方法的截断半径设定为 $12.5 \text{ \AA}$ ,Ewald方法的精确度为 $0.004 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

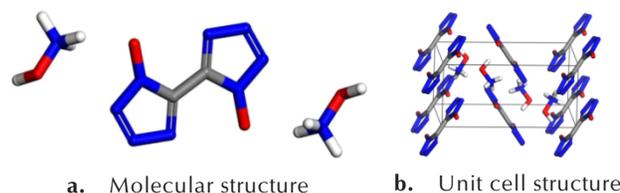


图1 TKX-50的分子和晶胞结构图(C,H,O,N分别由灰色,白色,红色和蓝色表示)

Fig.1 Molecular and unit cell structures of TKX-50(C, H, O, N are represented by gray, white, red, and blue colors, respectively)

使用AE模型,预测真空中TKX-50的晶体形貌,确定形态学上重要的晶面。然后对TKX-50的重要晶面进行切割,将其构造为 $3\times 3\times 3$ 的周期性超晶胞结构模型,并对超晶胞结构模型进行优化。随后,构建溶剂层模型,溶剂体系为不同体积比的甲酸/水(1/4, 1/3, 1/2, 1/1和2/1)混合溶剂。对溶剂层进行几何优化,将优化后的溶剂层沿着 $c$ 轴与晶面层对接,构建晶体-溶剂双层模型,以此来探究溶剂对晶体形貌的影响。晶面层与溶剂层之间的真空距离为 $3 \text{ \AA}$ ,而溶剂层上方空出 $50 \text{ \AA}$ 的真空距离,以便消除上下晶体表面的影响。对双层模型进行20000次的迭代优化,然后进行MD模拟,MD模拟期间要固定晶面层。MD模拟总时间设定为 $300.0 \text{ ps}$ ( $300000 \text{ fs}$ ),时间步长为 $1 \text{ fs}$ ,系综选择NVT,温度由Andersen恒温器控制<sup>[25]</sup>。当温度和能量的波动小于10%时,整个体系可以认为达到了平衡。

## 3 结果与讨论

### 3.1 真空中TKX-50的结晶形貌

TKX-50晶体单晶衍射数据与优化后的晶胞参数列于表1。从表1看到,只有 $c$ 轴长度偏差较大(6.95%),但仍在可接受的偏差范围内,这说明本次模拟力场选择PCFF是合适的。图2为TKX-50分子之间的相互作用。椭球体为TKX-50晶体的生长基元,椭球体中心代表生长基元的质心。TKX-50晶体从生长基元开始向外生长,从质心向外扩散的线是TKX-50分子

之间的相互作用,同时也是晶体生长的驱动能量,其能量大小与长度之间的关系如表2所示。蓝色线代表能量较大的强键,其值为 $-460.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;红色线代表能量较小的弱键,其值为 $-163.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。晶体在真空中的生长形貌,是由其表面键能决定的,表面键能越大,生长速度越快,因此TKX-50分子沿着蓝色线方向比红色线方向生长速率快。生长速率较快的面趋于消失,而生长速率较慢的面容易保留下来,最终形成TKX-50在真空的晶体形貌。

表1 TKX-50晶胞参数的实验数据和优化数据的对比

Table 1 Comparisons of experimental and optimized cell parameters for TKX-50

lattice parameter	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$
experiment	5.44	11.75	6.56	90	95.07	90
PCFF	5.67	11.18	6.11	90	100.41	90
relative error/%	4.21	4.88	6.95	0	5.62	0

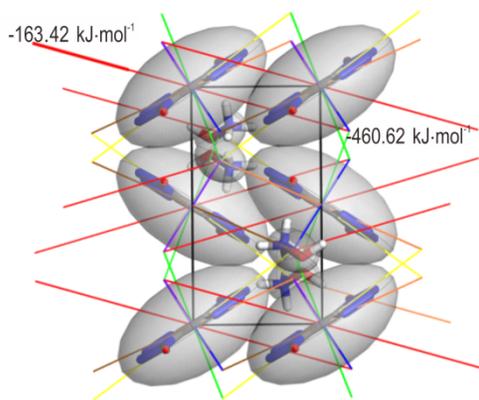


图2 TKX-50分子之间的相互作用

Fig.2 Interactions between TKX-50 molecules

表2 TKX-50分子间相互作用大小

Table 2 Intermolecular interaction sizes of TKX-50

line color	energy / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	length / $\text{\AA}$
blue	-460.62	4.09
purple	-316.68	3.84
brown	-264.59	5.12
green	-195.84	3.44
yellow	-164.93	5.59
orange	-164.01	6.64
red	-163.42	7.31

任晓婷等<sup>[21]</sup>预测TKX-50真空中晶体晶形为不规则长块形,主要包括4个晶面,分别是(0 2 0)、(1 0 0)、(0 1 1)和(1 1 0)晶面。Xiong等<sup>[22]</sup>预测TKX-50真空中晶体晶形为片状,主要晶面为(0 2 0)、(1 0 0)、(0 1 1)、

(1 1 0)、(1 1  $\bar{1}$ )和(1 2  $\bar{1}$ )。刘英哲等<sup>[14]</sup>预测TKX-50真空中晶体晶形呈长片状,由5个生长晶面构成,即(0 2 0)、(1 0 0)、(0 1 1)、(1 1 0)和(1 1  $\bar{1}$ )。本模拟预测的TKX-50在真空中的形貌如图3所示,主要有5个重要生长面,分别是(0 2 0)、(1 0 0)、(0 1 1)、(1 1 0)和(1 1  $\bar{1}$ ),晶体晶形为不规则长块形。本研究模拟的结果与文献[14]中的模拟结果相一致。纵横比定义为晶体习性的最长和最短直径之间的比值。纵横比越接近1,预测的晶体形貌越接近球形。本研究模拟预测TKX-50真空形貌的纵横比为1.98,其形貌参数列于表3。其中,(0 1 1)面的面积比最大,达到了35.65%,具有最大的形态重要性。(1 1  $\bar{1}$ )面的附着能为 $-312.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,其绝对值相对最大,而且(1 1  $\bar{1}$ )面占总面积比仅有0.36%。因此,(1 1  $\bar{1}$ )面的生长速率快于其它重要面,趋于消失。

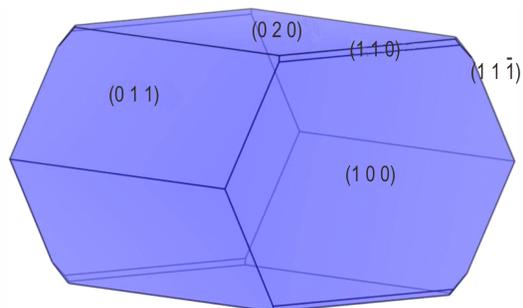


图3 TKX-50在真空中的形貌预测图

Fig.3 Morphology prediction diagram of TKX-50 in vacuum

表3 真空中TKX-50形态重要晶面的参数

Table 3 The parameters of morphologically important faces of TKX-50 in vacuum

$(hkl)$	multiplicity	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$E_{att}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	total facet area / %
(0 2 0)	2	5.59	-172.79	28.72
(1 0 0)	2	5.58	-185.62	33.68
(0 1 1)	4	5.29	-222.43	35.65
(1 1 0)	4	4.99	-239.68	1.36
(1 1 $\bar{1}$ )	4	4.18	-312.63	0.36

TKX-50分子的羟铵阳离子和联四唑阴离子通过强静电作用结合,不同的分子排布方式可能会导致不同的电荷分布,最终影响晶面与溶剂之间的相互作用。TKX-50各个重要晶面的分子堆积结构见图4。可以看到,在(0 2 0)晶面上有排列规则的联四唑阴离子显露。(1 0 0)晶面上联四唑阴离子环对立分布,空间位阻较大。(1 1 0)和(1 1  $\bar{1}$ )晶面的分子堆叠相对分散,既有联四唑阴离子显露,也有少量羟铵阳离子显

露,阳离子显露部位空间位阻较小。因此溶液中的溶质分子能够很容易地吸附到(1 1 0)和(1 1  $\bar{1}$ )晶面上,导致晶面快速生长。晶面的粗糙程度会影响晶面的生长速率。粗糙晶面具有较多的生长台阶和扭结点位,容易吸附溶液中的溶质分子<sup>[26]</sup>,因此具有较快的生长速率。参数  $S$  可以用来描述晶面的粗糙程度,计算方法见公式(3)。表4列出了TKX-50不同晶面的  $S$  值。(1 1 0)和(1 1  $\bar{1}$ )晶面的  $S$  值分别为1.45和1.35,相对其它晶面的  $S$  值更大,说明(1 1 0)和(1 1  $\bar{1}$ )晶面相对其它晶面更粗糙,在真空中生长更快。(1 0 0)晶面的  $S$  值最小,表明(1 0 0)晶面相对平坦,在真空中生长较慢。此外,由于(1 1 0)晶面的  $S$  值最大,具有最粗糙的表面特征,可以预测,(1 1 0)表面吸附点位较多,也可能与溶剂分子产生较强的吸附作用。

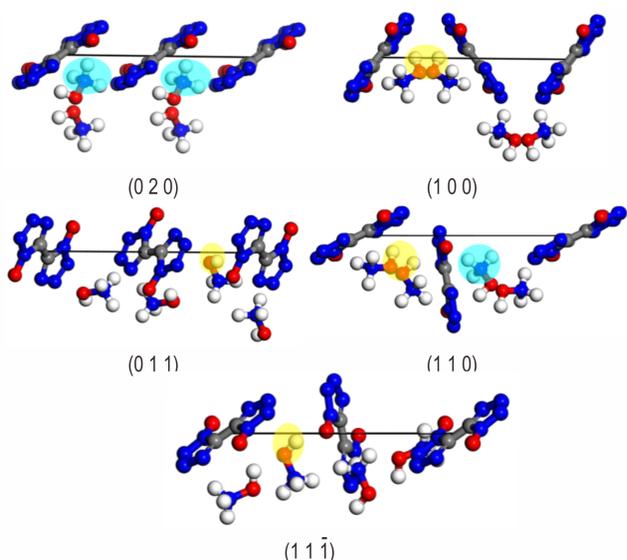


图4 TKX-50重要晶面的分子堆积结构

Fig.4 Molecular stacking structure of TKX-50 habit faces

从前面的分析来看,(1 1 0)晶面由于其表面的结构特征,可以对溶质分子和溶剂分子产生较强的吸附能力。但是,晶面更容易吸附溶质分子还是溶剂分子,仅分析表面结构是不够的。溶液结晶是一个复杂的相转变过程。一方面,溶剂吸附于晶体降低了界面能,使晶面由光滑面转变为粗糙面,这会促进晶面的生长;另一方面,溶剂的优先吸附占据了晶面的生长活性位,溶质生长必须先克服溶剂的脱附能垒,这会阻碍晶面的生长<sup>[27]</sup>。溶质分子和溶剂分子在界面上竞争吸附,其吸附强弱能力需要从多方面来分析,比如晶面结构,溶质和溶剂分子结构,表面静电势等。本课题组前期工作分析了TKX-50晶面的表面静电势<sup>[28]</sup>,认为除了(1 0 0)晶面,其它晶面都为极性面。晶面的正电荷比

较多,因此溶质中的阴离子相较于阳离子来说更容易吸附到晶面上。此外,选择具有负电子基团或富电子芳环的溶剂分子,更容易控制TKX-50晶面的生长速率,从而控制TKX-50的晶体形貌。

表4 TKX-50重要生长面的溶剂可及面积和表面面积

Table 4 Solvent-accessible areas and surface areas of morphologically important crystal faces for TKX-50

$(hkl)$	$A_{acc}/\text{\AA}^2$	$A_{hkl}/\text{\AA}^2$	$S$
(0 2 0)	40.76	34.05	1.20
(1 0 0)	79.75	68.25	1.17
(0 1 1)	86.97	71.95	1.21
(1 1 0)	110.86	76.27	1.45
(1 1 $\bar{1}$ )	122.83	90.94	1.35

### 3.2 不同体积比的甲酸/水混合溶剂对TKX-50晶体形貌的影响

溶质分子从溶液主体扩散到晶体表面并且长入晶体,促进了晶体的生长。然而,溶剂会优先占据晶面的生长活性位点,溶质分子吸附到晶面必须克服溶剂的脱附能垒<sup>[29-30]</sup>。因此,溶剂在晶面上的吸附会影响晶面的生长速率,促使不同晶面的各向异性生长,导致晶体的生长形貌不同。以(0 1 1)和(1 1  $\bar{1}$ )晶面为例,MD模拟(0 1 1)和(1 1  $\bar{1}$ )晶面上甲酸/水的分子分布如图5所示。可以看到,(0 1 1)晶面相对平坦,具有较大的空间位阻,这使得甲酸和水分子难以与(0 1 1)

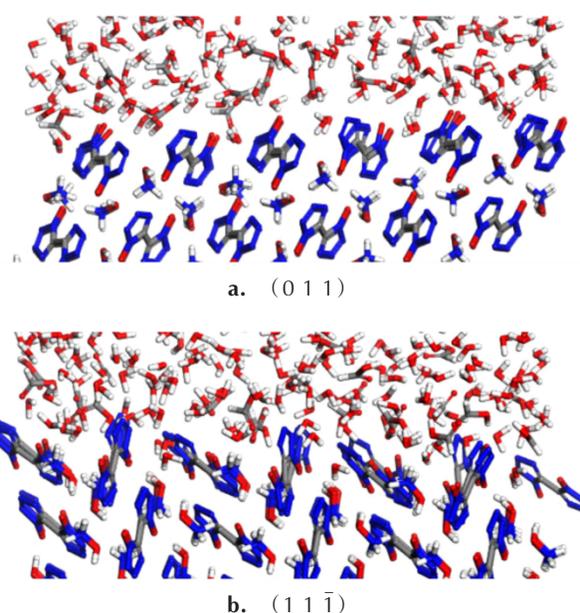


图5 MD模拟(0 1 1)和(1 1  $\bar{1}$ )晶面上甲酸/水的分子分布  
Fig.5 Formic acid/water molecular distributions of (0 1 1) and (1 1  $\bar{1}$ ) crystal faces after MD simulation

晶面上的羟铵阳离子结合。相反,  $(1\ 1\ \bar{1})$  晶面上的羟基铵阳离子显露比较明显, 甲酸和水分子容易与  $(1\ 1\ \bar{1})$  晶面上的羟铵阳离子相互作用。溶剂与晶面之间的相互作用能可以反映溶剂在晶面上的吸附能力。溶剂与晶面之间的吸附作用越强, 晶面的相对生长速率越慢。相互作用能的计算方法见公式(5)。表5为TKX-50在5种不同体积比的甲酸/水混合溶液中晶体习性的模拟结果。从表5可以看到, 溶剂与晶

面之间的相互作用能都是负值, 说明溶剂的吸附是放热过程。溶剂与晶面之间的相互作用能与其结合能互为相反数。结合能越大, 溶剂在晶面上的吸附越强。因此, 相互作用能的绝对值越大, 溶剂的吸附效果越强, 使得晶面生长速率越慢。对于5种体系而言, 与混合溶剂产生较大相互作用能的晶面都是  $(1\ 1\ \bar{1})$ , 产生较小相互作用能的晶面都是  $(0\ 2\ 0)$ 。由此可以推测, 不同体积比的甲酸/水混合溶剂都会阻碍  $(1\ 1\ \bar{1})$  晶面的生长。

表5 TKX-50在不同体积比的甲酸/水混合溶剂中的能量和习性

Table 5 Energies and habits of TKX-50 in formic acid/water mixed solvent under different volume ratios

volume ratio of formic acid/water	$(h\ k\ l)$	$E_{tot}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{sur}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{sol}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{int}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{vdw}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{elec}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\dot{E}_{att}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	total facet area/%
1/4	(0 2 0)	-451.58	10526.24	-10331.71	-646.11	-295.06	-308.91	-91.94	/
	(1 0 0)	11014.74	21471.99	-9235.98	-1221.28	-689.41	-483.27	-27.05	/
	(0 1 1)	10445.29	21217.28	-9697.82	-1074.17	-697.47	-328.16	-78.70	/
	(1 1 0)	10567.18	21758.54	-9792.01	-1399.35	-637.44	-715.01	-14.45	76.11
	$(1\ 1\ \bar{1})$	11546.63	22484.01	-8972.48	-1964.90	-768.33	-1150.96	-29.07	23.89
1/3	(0 2 0)	-1140.16	10586.13	-10720.15	-1006.14	-336.92	-624.07	-46.88	/
	(1 0 0)	10336.37	21669.73	-10176.25	-1157.11	-680.45	-424.92	-35.38	/
	(0 1 1)	10592.04	21697.36	-9787.67	-1317.65	-729.92	-536.36	-46.12	/
	(1 1 0)	10936.39	22305.07	-9979.85	-1388.83	-678.19	-659.74	-16.14	66.60
	$(1\ 1\ \bar{1})$	10954.54	22288.43	-9325.99	-2007.90	-796.94	-1454.44	-22.86	33.40
1/2	(0 2 0)	-2963.02	10392.48	-12780.29	-575.21	-336.61	-191.07	-100.81	/
	(1 0 0)	15083.22	27100.55	-10821.46	-1195.87	-626.58	-529.09	-30.35	/
	(0 1 1)	15278.75	27027.79	-10715.08	-1033.96	-692.01	-302.90	-84.08	/
	(1 1 0)	8941.58	21757.84	-11433.87	-1382.40	-745.86	-580.78	-17.18	59.25
	$(1\ 1\ \bar{1})$	8856.21	22329.56	-11443.45	-2029.89	-777.78	-1199.59	-19.69	40.75
1/1	(0 2 0)	-5991.30	10363.30	-15659.85	-694.74	-350.81	-290.28	-85.85	/
	(1 0 0)	5924.18	21745.70	-14546.74	-1274.77	-731.16	-648.36	-20.10	18.93
	(0 1 1)	6054.78	21741.92	-14604.75	-1082.40	-746.16	-272.58	-77.60	/
	(1 1 0)	5974.99	21806.25	-14487.60	-1343.66	-815.06	-467.96	-23.41	46.85
	$(1\ 1\ \bar{1})$	6307.53	22417.54	-14164.25	-1945.75	-876.94	-1009.34	-31.83	34.22
2/1	(0 2 0)	-10035.49	10351.56	-19653.47	-733.58	-383.71	-287.83	-80.99	/
	(1 0 0)	1117.34	21523.04	-19051.80	-1353.89	-777.25	-502.18	-9.83	31.71
	(0 1 1)	1352.03	21525.99	-18951.43	-1222.53	-785.24	-403.62	-58.85	/
	(1 1 0)	2013.30	21895.49	-18478.90	-1403.29	-742.56	-737.10	-13.82	52.26
	$(1\ 1\ \bar{1})$	2100.41	22500.51	-18501.22	-1898.87	-942.57	-889.06	-38.60	16.03

前面根据公式(3)计算的  $S$  值推测,  $(1\ 1\ 0)$  晶面会与溶剂分子产生较强的吸附作用。 $S$  代表晶面的固有属性, 但是溶剂与晶面之间的相互作用的大小不仅取决于晶面的固有属性, 还取决于溶剂分子结构、溶剂分子电荷以及晶面-溶剂之间的结合方式与强度。因此, 尽管  $(1\ 1\ 0)$  晶面的  $S$  值最大, 但  $(1\ 1\ 0)$  晶面与混合溶剂之间的相互作用并不一定最大。此外,  $(1\ 1\ 0)$

晶面均具有最小的附着能绝对值, 因此,  $(1\ 1\ 0)$  晶面生长速率相对最慢。表5中同时显示模拟结果的晶面面积所占总面积的比例, 当甲酸/水的体积比为 1/4、1/3 和 1/2 时,  $(0\ 2\ 0)$ 、 $(1\ 0\ 0)$  和  $(0\ 1\ 1)$  晶面完全消失; 当甲酸/水的体积比为 1/1 和 2/1 时,  $(0\ 2\ 0)$  和  $(0\ 1\ 1)$  晶面完全消失。对于5种体系而言,  $(1\ 1\ 0)$  面均是面积最大的晶面, 具有最强的形态重要性。前

面分析(1 1 0)晶面可能与溶剂分子产生较强的相互作用,而强相互作用导致(1 1 0)晶面生长较慢,这里的模拟结果与前面的分析结果是一致的。

图6为甲酸/水混合溶剂中TKX-50晶体形貌的预测结果。可以看到,当甲酸/水体积比为2/1时,TKX-50晶体形貌为片状。当体积比为其它值时,TKX-50晶体形貌为棱形。Li等<sup>[15]</sup>通过实验得到了TKX-50在甲酸/水混合溶剂中体积比为1/1,温度为298.15 K时,重结晶得到的晶体形貌,如图7所示。对比图6d和图7可知,通过理论预测的形貌与实验得到

的形貌基本一致。当甲酸/水的体积比分别为1/4、1/3、1/2、1/1和2/1时,TKX-50晶体的纵横比分别为4.11、3.28、2.91、3.37和6.71。Chen等<sup>[28]</sup>预测的TKX-50在水、乙二醇、二甲基亚砜、乙醇和甲苯溶剂中的晶体纵横比分别为3.33、3.05、3.12、3.13和3.20。刘英哲等<sup>[14]</sup>预测的TKX-50在甲醇、四氢呋喃、乙酸乙酯和三氯甲烷溶剂中的晶体纵横比分别为2.97、4.20、3.74和4.26。综合比较来看,当溶剂为甲酸/水,体积比为1/2时,所预测的TKX-50晶体形貌相对更接近球形,晶体形貌相对较好。

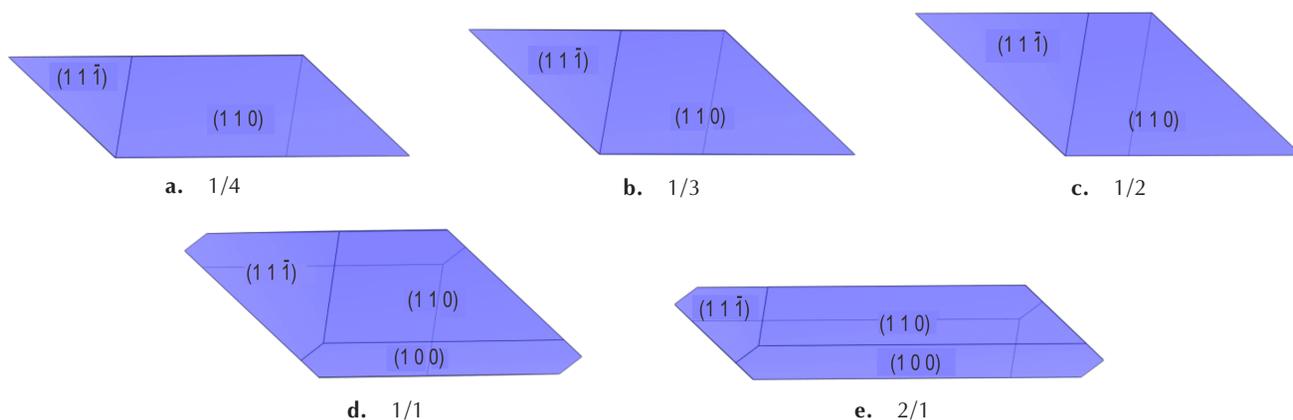


图6 TKX-50在不同体积比甲酸/水混合溶剂中预测的晶体形貌

Fig.6 Crystal morphology prediction of TKX-50 in formic acid/water mixed solvent with different volume ratios

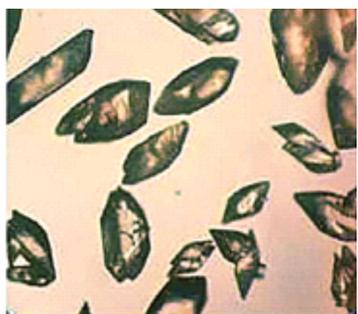


图7 TKX-50在甲酸/水混合溶剂体积比为1/1,温度为298.15K时,重结晶得到的晶体形貌<sup>[15]</sup>

Fig.7 Crystal morphology of TKX-50 obtained by recrystallization from formic acid/water mixed solvent at temperature of 298.15K and volume ratio of 1/1

### 3.3 温度对TKX-50结晶形貌的影响

温度是影响晶体生长的重要因素之一,升高温度会使溶液中溶质分子的运动速率加快,更容易克服溶剂的脱附能垒,能促进晶体的生长。另外,温度的变化也会引起溶液过饱和度的变化,从而间接影响晶体的生长习性。因此可以通过调节温度来控制晶面的生长速率,进而影响晶体的形貌。选择

甲酸/水的体积比为1/2,温度分别设置为298,308,318 K和328 K,执行MD模拟,模拟结果归纳在表6。可以看到,不论温度如何变化,混合溶剂与晶面之间的相互作用能都为负值,这说明溶剂的吸附是放热过程,且不随着温度变化而改变。对于这4种不同温度的体系来说,与溶剂产生较大相互作用能的晶面都是(1 1  $\bar{1}$ ),产生较小相互作用能的晶面都是(0 2 0),这说明甲酸/水混合溶剂会阻碍(1 1  $\bar{1}$ )晶面的生长。另外,不论温度如何变化,(1 1 0)晶面均具有最小的附着能绝对值,说明(1 1 0)晶面生长速率相对最慢。表6同时显示,对于这4种不同温度的体系来说,(0 2 0)、(1 0 0)和(0 1 1)晶面都完全消失,而(1 1 0)和(1 1  $\bar{1}$ )晶面成为重要的生长面。随着温度升高,(1 1 0)面的面积逐渐增大,而(1 1  $\bar{1}$ )面的面积逐渐减小。最终形貌预测结果见图8,预测的TKX-50晶体形貌均为棱形,随着温度从298 K增大到328 K,纵横比分别为2.91、3.28、3.72和4.87。当温度为298 K时,预测的TKX-50晶体形貌相对更接近球形。

表6 TKX-50在不同温度下的甲酸/水混合溶剂中的能量和习性

Table 6 Energies and habits of TKX-50 in formic acid/water mixed solvents at different temperatures

$T/K$	$(hkl)$	$E_{tot}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{sur}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{sol}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{int}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{vdw}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{elec}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{att}^*$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	total facet area/%
298	(0 2 0)	-2963.02	10392.48	-12780.29	-575.21	-336.61	-191.07	-100.81	/
	(1 0 0)	15083.22	27100.55	-10821.46	-1195.87	-626.58	-529.09	-30.35	/
	(0 1 1)	15278.75	27027.79	-10715.08	-1033.96	-692.01	-302.90	-84.08	/
	(1 1 0)	8941.58	21757.84	-11433.87	-1382.40	-745.86	-580.78	-17.18	59.25
	(1 1 $\bar{1}$ )	8856.21	22329.56	-11443.45	-2029.89	-777.78	-1199.59	-19.69	40.75
308	(0 2 0)	-2887.50	10431.38	-12612.35	-706.52	-282.68	-376.32	-84.38	/
	(1 0 0)	15305.28	27336.61	-10803.58	-1227.75	-561.08	-626.47	-26.21	/
	(0 1 1)	15564.15	27175.40	-10706.63	-904.62	-663.45	-202.14	-101.39	/
	(1 1 0)	8912.49	21867.24	-11605.12	-1349.63	-705.42	-588.45	-22.45	66.62
	(1 1 $\bar{1}$ )	8942.60	22428.53	-11540.07	-1945.86	-743.10	-1150.24	-31.82	33.38
318	(0 2 0)	-2790.70	10349.80	-12417.36	-723.14	-345.30	-330.31	-82.30	/
	(1 0 0)	15475.87	27373.97	-10842.76	-1055.34	-569.05	-446.09	-48.60	/
	(0 1 1)	15518.29	27070.48	-10633.02	-919.17	-710.16	-169.97	-99.44	/
	(1 1 0)	9207.55	21941.47	-11355.38	-1378.54	-680.77	-642.02	-17.80	72.43
	(1 1 $\bar{1}$ )	9265.15	22362.95	-11145.19	-1952.60	-785.79	-1114.29	-30.84	27.57
328	(0 2 0)	-2482.71	10478.27	-12303.65	-657.32	-322.14	-287.65	-90.53	/
	(1 0 0)	15624.79	27365.81	-10701.08	-1039.94	-626.03	-373.72	-50.59	/
	(0 1 1)	15774.00	27123.40	-10570.04	-779.35	-662.78	-77.53	-118.15	/
	(1 1 0)	9197.19	21852.72	-11242.25	-1413.28	-734.11	-623.41	-12.21	81.02
	(1 1 $\bar{1}$ )	9392.48	22467.09	-11124.23	-1950.37	-778.77	-1119.08	-31.17	18.98

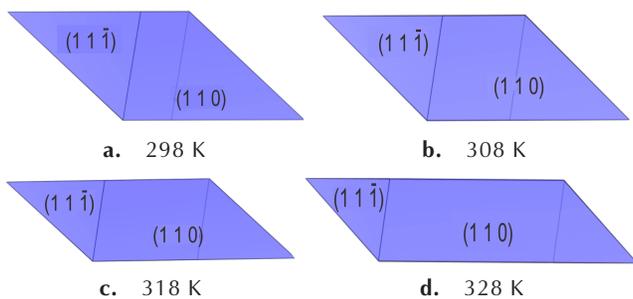


图8 TKX-50在不同温度下甲酸/水混合溶剂中预测的晶体形貌

Fig. 8 Crystal morphology predictions of TKX-50 in formic acid/water mixed solvent at different temperatures

### 3.4 径向分布函数

径向分布函数(RDF)定义为给定一个粒子的坐标,距离这个粒子为 $r$ 时出现其他粒子的概率,反映了体系中粒子的聚集特性。一般来说,溶剂与晶面之间的分子相互作用包括氢键( $<3.1 \text{ \AA}$ ),范德华力( $3.1\sim 5.0 \text{ \AA}$ )和静电力( $>5.0 \text{ \AA}$ )<sup>[13,31]</sup>。当甲酸/水的体积比为1/2,温度为298 K时,选择TKX-50的(1 1 0)晶面作为研究对象,溶剂与晶面之间的RDF分析结果曲线如图9所示。对于TKX-50晶面上的O原子和溶剂中

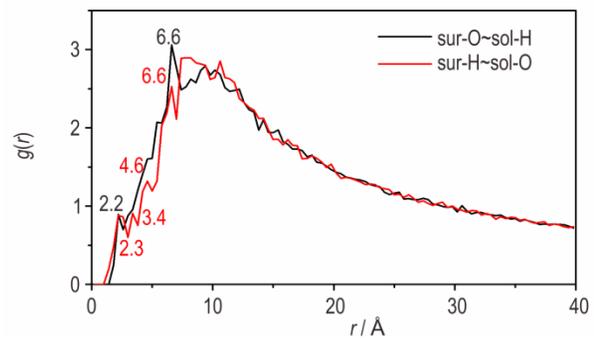


图9 (1 1 0)晶面与甲酸/水混合溶剂体系中氧原子和氢原子之间的径向分布函数

Fig. 9 The RDFs between oxygen atoms and hydrogen atoms in (1 1 0) crystal face and formic acid/water mixed solvent system

的H原子而言,RDF的第一个峰出现在 $2.2 \text{ \AA}$ 的位置,说明(1 1 0)—O和溶剂-H之间存在着氢键;第二个尖锐的峰出现在 $6.6 \text{ \AA}$ 的位置,说明(1 1 0)—O和溶剂—H之间有静电力存在,而没有范德华力存在。对于TKX-50晶面上的H原子和溶剂中的O原子而言,RDF分别在 $2.3, 3.4, 4.6$ 和 $6.6 \text{ \AA}$ 的位置出现较为尖锐的峰,说明(1 1 0)—H和溶剂—O之间同时存在氢键、

范德华力和静电力。总体而言,氢键、范德华力和静电力同时存在于TKX-50的(1 1 0)晶面与溶剂分子间。

## 4 结论

本研究利用AE模型预测了TKX-50的真空形貌,通过修正的AE模型预测了TKX-50晶体在甲酸/水中的晶体形貌,并且比较了甲酸/水体积比和温度对TKX-50晶体形貌的影响,得到结论如下:

(1) TKX-50真空中的重要生长面为(0 2 0)、(1 0 0)、(0 1 1)、(1 1 0)和(1 1  $\bar{1}$ ),纵横比为1.98。(0 1 1)面具有最强的形态重要性,(1 1  $\bar{1}$ )面的生长速率最快,趋向于消失。此外,分析了晶面的特性,结果表明,(1 1 0)晶面最粗糙,因此(1 1 0)晶面可能会与溶剂分子产生较强的吸附作用。

(2) 甲酸/水混合溶剂分子对TKX-50各晶面的吸附强度不同,导致TKX-50各晶面生长速率不同。当甲酸/水的体积比和温度变化时,晶体形貌存在较为明显的差异,然而其中共同点都是(1 1 0)晶面均具有最大的形态重要性。当甲酸/水的体积比为1/2,温度为298 K时,TKX-50的晶体形貌相对更接近球形,纵横比为2.91。

(3) 径向分布函数分析表明,TKX-50的(1 1 0)晶面与溶剂分子间同时存在氢键、范德华力和静电力。

### 参考文献:

- [1] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [2] Fischer N, Thomas M, Klapötke T M, et al. Nitrogen-Rich Salts of 1H, 1'H-5, 5'-bitetrazole-1, 1'-diol: Energetic Materials with High Thermal Stability [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(12): 2167-2180.
- [3] Fischer N, Gao L, Klapötke T M, et al. Energetic salts of 5, 5'-bis(tetrazole-2-oxide) in a comparison to 5, 5'-bis(tetrazole-1-oxide) derivatives [J]. *Polyhedron*, 2013, 51(1): 201-210.
- [4] 毕福强, 肖川, 许诚, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐的合成与性能 [J]. *含能材料*, 2014, 22(2): 272-273.  
BI Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and Properties of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate Salt [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272-273.
- [5] 居平文, 凌亦飞, 谷玉凡, 等. TKX-50合成方法改进 [J]. *含能材料*, 2015, 23(9): 887-891.  
JU Ping-wen, LING Yi-fei, GU Yu-fan, et al. Improved synthesis of TKX-50 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(9): 887-891.
- [6] 王杰群. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的合成及其含能离子盐的热分解研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2016.  
WANG Jie-qun. Synthesis of 1, 1'-dihydroxy-5, 5'-bitetrazole and its thermal decomposition of energetic ion salts [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [7] Armstrong R W, Ammon H L, Elban W L, et al. Investigation of hot spot characteristics in energetic crystals [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1): 303-313.
- [8] 徐容, 廖龙渝, 王述存, 等. 重结晶方法对2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物晶体特性及性能影响 [J]. *兵工学报*, 2015, 36(11): 2099-2103.  
XU Rong, LIAO Long-yu, WANG Shu-cun, et al. Effects of recrystallization methods on crystal properties and properties of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Acta Armamentarii*, 2015, 36(11): 2099-2103.
- [9] 周诚, 黄靖伦, 王伯周, 等. 溶剂对FOX-7晶体相变和热性能的影响 [J]. *火炸药学报*, 2016, 39(4): 19-22.  
ZHOU Cheng, HUANG Jing-lun, WANG Bo-zhou, et al. Effects of solvents on phase transition and thermal properties of FOX-7 crystal [J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellants*, 2016, 39(4): 19-22.
- [10] 许诚, 张敏, 赵娟, 等. 重结晶工艺对1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐热性能和机械感度的影响 [J]. *含能材料*, 2017, 25(5): 409-412.  
XU Cheng, ZHANG Min, ZHAO Juan, et al. Influence of recrystallization process on the thermal properties and mechanical sensitivity of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5): 409-412.
- [11] 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.
- [12] Chen G, Chen C Y, Xia M Z, et al. A study of the solvent effect on the crystal morphology of hexogen by means of molecular dynamics simulations [J]. *RSC Advances*. 2015, 5(32): 25581-25589.
- [13] Lan G C, Jin S H, Li J, et al. The study of external growth environments on the crystal morphology of  $\epsilon$ -HNIW by molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(18): 12921-12936.
- [14] 刘英哲, 毕福强, 来蔚鹏, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵在不同生长条件下的晶体形貌预测 [J]. *含能材料*, 2018, 26(3): 210-217.  
LIU Ying-zhe, BI Fu-qiang, LAI Yu-peng, et al. Prediction of crystal morphology of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate under different growth conditions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(3): 210-217.
- [15] Li D, Cao D L, Chen L Z, et al. Solubility of Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate in (formic acid, water) and their binary solvents from 298.15 K to 333.15 K at 101.1 kPa [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 128: 10-18.
- [16] Hartman P, Bennema P. The attachment energy as a habit controlling factor: I. Theoretical considerations [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49(1): 145-156.
- [17] Hartman P. The attachment energy as a habit controlling factor: III. Application to corundum [J]. *Journal of Crystal*

- Growth*, 1980, 49(1):166-170.
- [18] 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.
- [19] Liu N, Li Y N, Zeman S, et al. Crystal morphology of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan (DNTF) in a solvent system: molecular dynamics simulation and sensitivity study[J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(16): 2843-2851.
- [20] Song L, Chen L Z, Wang J L, et al. Prediction of crystal morphology of 3,4-Dinitro-1H-pyrazole (DNP) in different solvents[J]. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 2017, 75: 62-70.
- [21] 任晓婷, 张国涛, 何金选, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟铵盐的晶形计算及控制[J]. 火炸药学报, 2016, 39(2):68-71. REN Xiao-ting, ZHANG Guo-tao, HE Jin-xuan, et al. Calculation and control of crystal morphology of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellants*, 2016, 39(2): 68-71.
- [22] Xiong S L, Chen S S, Jin S H, et al. Additives Effects on Crystal Morphology of Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate by Molecular Dynamics Simulations[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(4):384-394.
- [23] Karasawa N, Goddard W A I. Force fields, structures, and properties of poly(vinylidene fluoride) crystals[J]. *Macromolecules*, 1992, 25(26): 7268-7281.
- [24] 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.
- [25] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [26] Kondrashova D, Valiullin R. Freezing and melting transitions under mesoscale confinement: application of the Kossel - Stranski crystal-growth model [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(8): 4312-4323.
- [27] 杨芾钰. 溶液结晶中L-丙氨酸晶体生长过程的分子模拟[D]. 上海: 华东理工大学, 2013. YANG Xiang-yv. Growth of L-alanine crystal in aqueous solution: a molecular modeling study [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [28] Chen F, Zhou T, Li J, et al. Crystal morphology of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) under solvents system with different polarity using molecular dynamics [J]. *Computational Materials Science*, 2019, 168: 48-57.
- [29] Liu Y Z, Lai W P, Ma Y D, et al. Face-Dependent Solvent Adsorption: A Comparative Study on the Interfaces of HMX Crystal with Three Solvents[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121(29): 7140-7146.
- [30] Liu Y Z, Lai W P, Yu T, et al. Understanding the growth morphology of explosive crystals in solution: insights from solvent behavior at the crystal surface [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(3): 1305-1312.
- [31] Li J, Jin S H, Lan G C, et al. Morphology control of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) by molecular dynamics simulation [J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 20: 6252-6260.

## Growth Morphology of TKX-50 in Formic Acid/Water Mixed Solvent by Molecular Dynamics Simulation

ZHOU Tao, CHEN Fang, LI Jun, CAO Duan-lin, WANG Jian-long

(School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** In order to study the effect of formic acid/water mixed solvent on the growth morphology of energetic ionic salt dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50), interaction energy between TKX-50 faces and formic acid/water mixed solvent was calculated using molecular dynamics method. The growth morphology of TKX-50 in formic acid/water mixed solvent with different volume ratios (1/4, 1/3, 1/2, 1/1 and 2/1) was predicted by modified attachment energy model, and the effect of temperature on the crystal morphology of TKX-50 was simulated. The results show that changing the volume ratio of formic acid/water in the mixed solvent can significantly change the crystal morphology of TKX-50. When the volume ratio of formic acid/water is 1/2 and the temperature is 298 K, the crystal morphology of TKX-50 is relatively closer to spherical shape. Radial distribution function analysis shows that hydrogen bonds, van der Waals forces and electrostatic forces exist between the (1 1 0) crystal face of TKX-50 and the mixed solvent molecules.

**Key words:** dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50); crystal morphology; attachment energy; mixed solvent; molecular dynamics simulation

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019096

(责编:高毅)