

文章编号:1006-9941(2024)07-0702-09

## 统一动力学三维分区模型预测含能材料的晶体生长

宋亮<sup>1,2</sup>,陈博聪<sup>1</sup>,张泳<sup>1</sup>,苏浩龙<sup>1</sup>,侯方超<sup>1</sup>,叶婧<sup>1</sup>,余冲冲<sup>3</sup>

(1. 淮阴工学院 化学工程学院, 江苏 淮安 223003; 2. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 3. 北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 为了研究黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)和六硝基芪(HNS)晶体的形貌特征,采用了统一动力学三维分区方法对这3种含能材料晶体的实时生长形貌进行了模拟,研究了结晶生长条件对晶体外形和晶面拓扑结构的影响。研究表明,RDX预测的晶形呈现类菱形,主要晶面包括(0 1 0)、(1 0 0)和(1 1 0)面;HMX晶体呈柱状,主要晶面包括(0 1 1)、(0 1 0)和(1 1 -1)面;而HNS晶体呈薄片状,其中(1 0 0)面的显露面积最大,所预测的含能材料晶体外形与实验结果吻合。当RDX、HMX和HNS晶体呈现二维成核和外延生长模式时,较高的驱动力( $\Delta\mu=418.59\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )导致晶体的分子层不断堆叠,呈现分层生长;而温度较低时,生长单元首先附着在晶面平台区域,逐渐形成“岛状”集聚,随后进行外延生长;当晶面足够大时,可能出现多个大小不同的“岛状”结构,并随时间增长逐渐合并。在较低驱动力下( $\Delta\mu=27.21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),HNS晶体呈现螺旋位错生长,其中(1 0 0)晶面通过一个螺旋轴引发片层生长,形成“梯田”型晶面。通过附着能力分析发现,螺旋的扭结位和台阶面具有较强的吸附能力,而平台上的位点吸附能力较弱。

**关键词:** 动力学;Voronoi三维分区;黑索今(RDX);奥克托今(HMX);六硝基芪(HNS);晶体生长;形貌预测

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024098

## 0 引言

单质炸药的结构形态包括两个方面:内部结构和外部习性。内部结构由固体晶格中分子的排列决定,涉及晶体的多晶态。而外部习性则受生长环境影响,包括晶体的形貌、品质和粒度等。微小的炸药晶体习性变化会显著影响产品性能的各项指标,对后续工艺(如过滤、清洗和干燥等)和应用性能(如能量、密度、力学性能、安全性、相容性、流散性、长期储存性、起爆性和爆轰性等)产生重要影响,有时甚至具有决定性因素<sup>[1-3]</sup>。例如,针状晶体易于在受压时断裂和相互嵌入,产生热点,导致炸药的稳定性下降<sup>[4]</sup>。在混合炸药

制备和压装过程中,晶体习性的变化会严重影响产品的物理稳定性。此外,配方和制造工艺也会受到炸药晶体习性的影响,例如挤压或熔体铸造。通常情况下,由于温度、过饱和度、溶剂和添加剂等因素的影响,结晶过程中会形成不同的晶体形态<sup>[5-9]</sup>。因此,根据炸药的最终用途,科学地设计炸药晶体的形态,并探索有效的结晶方法以获得特定的晶形,对于提高炸药的安全性并扩大其应用范围具有重要意义。

在溶液中,晶体生长是一种溶剂导向的分子自组装过程。在过饱和状态下,溶质分子通过化学势梯度扩散到晶体表面,其中一部分溶质分子通过脱落溶解层自发地整合到晶体表面的“连接”点处。溶质分子的自组装通过影响不同晶面的生长速率,从而决定了最终晶体的形貌。晶体的生长行为对过饱和度和溶剂环境非常敏感。目前的结晶实验研究通常采用试错法或者成本较高的复杂工艺,这严重限制了炸药晶体形貌的高效设计和精确控制的发展。为了减少结晶实验的经验性和盲目性等问题,晶体形貌的理论预测为晶体形貌的设计和控制提供了重要的指导。基于晶体生长

收稿日期:2024-04-08;修回日期:2024-05-07

网络出版日期:2024-06-19

基金项目:中国博士后科学基金(2023M731685)

作者简介:宋亮(1992-),男,讲师,主要从事含能材料模拟研究。

e-mail:songl@hyit.edu.cn

通信联系人:余冲冲(1994-),男,博士,主要从事含能材料研究。

e-mail:she3120195576@163.com

引用本文:宋亮,陈博聪,张泳,等.统一动力学三维分区模型预测含能材料的晶体生长[J].含能材料,2024,32(7):702-710.

SONG Liang, CHEN Bo-cong, ZHANG Yong, et al. Prediction of the Crystal Growth of Energetic Materials by a unified Kinetic Three-dimensional Partition Model [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(7):702-710.

理论,主要有 Bravais-Friedel-Donnay-Harker (BFDH) 法则、Gibbs-Curie-Wulff 定律和周期性键链 (PBC) 理论等方法。针对这些理论,研究者开发了附着能 (AE) 模型、二维成核和外延生长模型 (Birth and Spread, B+S) 以及螺旋生长 (BCF) 模型等预测模型<sup>[10-11]</sup>。

近年来,许多研究者尝试改进这些预测模型,期望能够更准确地预测晶体的形貌<sup>[12-17]</sup>。中物院张朝阳研究员<sup>[12]</sup>和西安近代化学研究所刘英哲研究员<sup>[13]</sup>等将溶剂层与晶面的相互作用考虑应用在 AE 模型中,使得修正附着能模型 (MAE) 更适用于预测含能材料晶体在溶剂中的形貌。Dighe 和 Singh<sup>[14]</sup>通过多尺度方法研究了过饱和溶液中固-液界面的行为,包括溶剂化动力学、结合能和激活势垒,以模拟过饱和溶液中晶体的生长速率和形状。Doherty 课题组<sup>[15]</sup>建立了螺旋位错生长和二维成核生长机制之间的联系,并将稳态成核速率整合到各个生长机制中,为理解晶面不同生长方式提供了有效见解。Seo<sup>[16]</sup>和 Shim 等<sup>[17]</sup>通过生长机制模型预测了奥克托今 ( $\beta$ -HMX) 在丙酮中以及 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7) 在二甲基乙酰胺/水溶液中的晶体形貌,有效解决了生长单元在界面处的浓度分布和结晶所需自由能垒的问题。Song 等<sup>[18-19]</sup>的研究了 3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑 (DNIF) 在甲醇、乙醇和乙酸乙酯/水 (7:3) 中的螺旋位错生长模型,阐释了生长单元的分子取向、配位数、表面弛豫、溶解度和温度等因素对晶体形貌的影响,并且在低过饱和度下预测晶体形貌与实验晶体形态相吻合。晶面生长速率的计算模型 (如 B+S、BCF 等) 通常依赖于分子动力学 (MD)、动力学蒙特卡洛 (kMC) 和混合 MD-kMC 方法<sup>[20-21]</sup>。由于结晶分子规模较大且所需时间尺度较长,导致 MD 计算需求增加,因此,研究者逐渐转向 kMC 技术。蒙特卡洛采样的随机优化技术可以有效地解决优化问题。Turner 等<sup>[22]</sup>则在更接近介观尺度的情况下模拟晶体的生长和溶解过程。

目前,围绕“创造”具有特定性能的晶形生成模型已做出了诸多有益的探索。然而,晶体生长是极其复杂的相转变过程,由于晶体生长对多样环境的敏感性加上目前对其认知体系不够成熟,迄今为止依然很难建立准确度高、适用范围广的晶体形貌预测方法或模型。因此,亟待开发准确的预测方法,以满足工业结晶对含能材料晶体产品形貌的需求。区别于现今晶体生长与设计常用的“由分子模拟得到各晶面生长速率,再根据速率和面间距关系拼接晶体外形”的研究思路,本研究通过统一动力学三维分区模型构建了炸药晶体

形态演变的先验预测方案。并阐述了黑索今 (RDX)、 $\beta$ -HMX 和六硝基芪 (HNS) 三种含能材料的晶体生长机制,以丰富和完善炸药结晶理论。

## 1 三维分区模型和动力学模拟

### 1.1 三维分区模型

传统预测模型是将获得的各面生长速率带入 Frank-Chernov 条件式  $G_1/H_1=G_2/H_2\cdots=G_i/H_i\cdots=G_N/H_N$  ( $G_i$  为  $i$  面的绝对生长速率,  $H_i$  为  $i$  面与晶体内部原点的垂直距离) 中计算最终的晶体外形。然而,这种传统模型不仅计算耗时,而且存在预测化学形状和物理结构适应性低的问题。因此,本研究采用拓扑方法<sup>[23]</sup>对 RDX、HMX 和 HNS 三种含能材料的晶胞结构进行空间分配,以实现模拟晶体三维动态生长过程。通过采用 ToposPro 代码获取生长单元各项参数、相邻单元间的拓扑结构和最小立体角等相关信息<sup>[24]</sup>,单一分子作为生长单元,构建 Voronoi-Dirichlet 多面体 (VDP) 三维分配的简化网络以及 RDX、HMX 和 HNS 结构和能量输入文件,采用多面体单元填充空间。为了准确评估分子间相互作用,本研究采用全分子而非分子质心的输入信息,在周期性键网中保留了原子-原子、原子-分子的连接,并允许将能量权重分配给相应的分子配位。RDX、 $\beta$ -HMX 和 HNS 的范德华相互作用、初始 Voronoi 结构和分子间弱相互作用如图 1 所示,ZA 代表 Voronoi 的空间中心位置,3 种含能材料的分子间通过多链化网络连接。RDX、 $\beta$ -HMX 和 HNS 的原胞的空群分别为  $Pbca$ 、 $P2_1/C$  和  $P2_1/C$ 。每种相互作用类型都指定一个编号,并为其分配结晶自由能。在 VDP 堆积过程中提供每个单位的 ( $x, y, z$ ) 坐标和相应参数 (如:顶点数、晶面数以及晶面特征),并在晶相结构中保留了完整的强键合实体,同时考虑了晶体/溶剂分子之间的弱相互作用 (如:氢键、伦敦色散力等非键结合形式)。

### 1.2 生长单元的结晶自由能和结晶驱动力

在晶体生长理论框架中,表面位点的生长和溶解现象取决于生长介质的化学势与该表面位点的能量差。就晶体生长过程而言,每一个单元的生长和溶解过程都是可逆的。在晶体长大过程中,晶面持续产生能量占优的可附着位点。基于生长单元的热力学得出的生长机率 ( $P_s^g$ ) 和溶解机率 ( $P_s^d$ ) 分别用式 (1) 和 (2) 表示<sup>[25-26]</sup>:

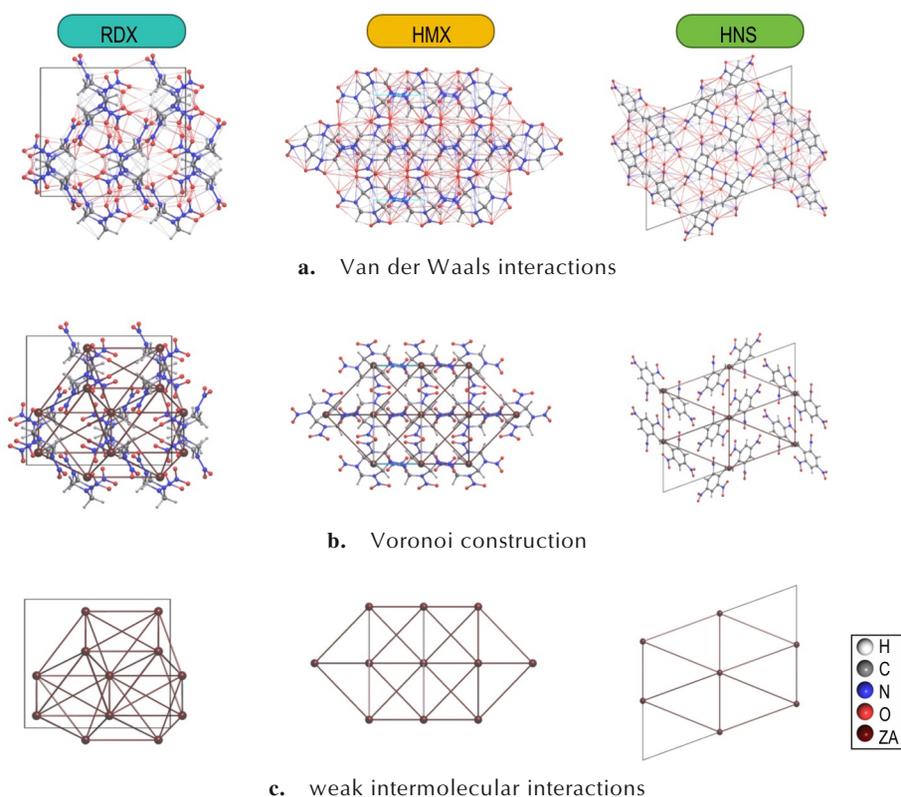


图1 RDX、HMX和HNS的范德华相互作用、Voronoi结构和分子间弱相互作用

Fig.1 Van der Waals interactions, Voronoi structures and weak intermolecular interactions of RDX, HMX and HNS

$$P_s^g = \exp \left[ -0.5 \left( \frac{\Delta U_s}{kT} \right) + 0.5 \left( \frac{\Delta \mu}{kT} \right) \right] \quad (1)$$

$$P_s^d = \exp \left[ 0.5 \left( \frac{\Delta U_s}{kT} \right) - 0.5 \left( \frac{\Delta \mu}{kT} \right) \right] \quad (2)$$

式中,生长单元占据位点的稳定相互作用能为 $\Delta U_s$ ,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;溶液驱动力用 $\mu$ 表示,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。0.5表示在驱动晶体生长中固体或溶液相的重要性没有偏倚。这些速率常数的参量也适合用于动力学蒙特卡洛模拟(kMC)中<sup>[25-26]</sup>。借鉴Bell-Evans-Polanyi (BEP)原理<sup>[27]</sup>,生长与溶解的概率将决定晶体生长的相对动力学。分离出固相和液相之间的焓自由能项和熵自由能项。首先,从原溶液中提取并分离出生长单元,其混合自由能变 $\Delta G_{\text{mix}}$ 用式(3)表示:

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \ln(S) \quad (3)$$

式中, $R$ 为理想气体常数,  $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $T$ 为温度,  $\text{K}$ ;  $S$ 为溶解度,  $\text{mol}/\text{mol}$ ;在多组分体系中由溶度积( $K_{\text{sp}}$ )代替。将孤立的和溶剂化的单元限制为固态,所消耗的溶解自由能变 $\Delta_{\text{fus}}G$ 用式(4)表示:

$$\Delta_{\text{fus}}G = T\Delta_{\text{fus}}S \quad (4)$$

式中, $\Delta_{\text{fus}}S$ 为溶解熵变。

### 1.3 动力学模拟

晶体生长与界面层的结构和成核密切相关,晶体界面的特性和成核能垒受到过饱和度和临界温度的影响。晶面生长动力学模拟中考虑了螺旋位错生长、二维层状生长和粗糙化生长模型的3种生长方式。其中,以螺旋位错生长状态为例,生长单元在晶面的吸附、扩散和聚集行为能够通过BEP理论和蒙特卡洛模拟实现。蒙特卡洛的随机采样优化技术已经被应用于模拟过饱和溶液中的生长速率和形貌。使用Fortran随机数生成器生成随机数,然后计算每个位点类型的"真实"选择概率( $P_s^{\text{true}}$ ),通过对所有位点进行逐一的生长和溶解循环,得到总概率

$$P_s^{\text{true growth}} = C_s P_s^{\text{growth}} \quad (5)$$

$$P_s^{\text{true dissolution}} = C_s P_s^{\text{dissolution}} \quad (6)$$

$$\text{Total probability} = \sum_{s=1}^n P_s^{\text{true growth}} + \sum_{s=n+1}^m P_s^{\text{true dissolution}} \quad (7)$$

式中, $C_s$ 为当前迭代中位点 $S$ 的数目。 $n$ 为生长位点的总数, $m$ 为溶解位点的总数。

蒙特卡洛选择算法考虑了位点的概率加权以及统计机会,以确保生长单元在受青睐的位点上生长或溶解。如果某个位点的生长概率较高,意味着该位

点的生长机会也较大,反之亦然。若某个位点的生长概率为0,则表示该位点不存在生长机会。由于相同的位点具有相同的数值,因而随机的选择方法是适合的。

针对每个位点类型进行循环计算,每次计算位点类型的实际概率并将其累加到运行总数中,在主循环开始时生成的随机数的基础上检查运行总数。选定的位点根据其所在的类型进行标记,指示其是否会生长或溶解,并相应地更新为潜在的生长或溶解位点类型,具体取决于选择过程中所考虑的位点类型。根据蒙特卡洛选择引起的配位或聚集变化,重新评估每个所选位点相邻的位点类型。大部分相邻自由能值会随着位点类型的改变而变化,影响它们的生长或溶解概率。在更新所有相邻位点类型后,位点类型计数值也会相应发生变化,从而影响每种位点类型的实际选择概率值。

此外, $\Delta\mu$ 值也会受到所选择的生长或溶解过程的影响,具体取决于模拟中当前点的设定条件。如果允许 $\Delta\mu$ 发生变化,生长过程将导致其值降低,即从溶液中去掉某种物质。在动力学蒙特卡洛中,每次迭代都会伴随着溶质的生长或溶解。

在此次模拟中,B+S的迭代次数为1000000,驱动力 $\Delta\mu$ 设定为418.59 kJ·mol<sup>-1</sup>,驱动力恒定500000步,然后逐渐递减直至达到平衡。而BCF的迭代次数设定为2000000,由于BCF是在低过饱和度下进行,驱动力设定为27.21 kJ·mol<sup>-1</sup>,在模拟过程中,驱动力保持恒定。含能材料晶体习性与其表面形貌的蒙特卡洛模拟在CrystalGrower软件中<sup>[25-26]</sup>执行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 RDX、HMX和HNS的晶体形貌预测

在含能材料结晶过程中,微观颗粒在化学势作用下从液态转变为晶态,并经历自组装、体扩散、界面扩散以及长入晶面等主要阶段<sup>[28]</sup>。不同晶面的生长速率和最终形成的晶体形貌是由晶体分子与溶剂之间的所谓“弱”相互作用决定的。这些相互作用的强度和方向各异,例如氢键通常具有强烈的方向性,而其他相互作用(如伦敦分散力)通常较弱且不太依赖于方向。正是这些复杂的相互作用决定了吸附行为、表面台阶、扭结位点、跃迁能垒和生长方式。采用Voronoi-Dirichlet方法对RDX、HMX和HNS的晶胞进行三维分区,并通过蒙特卡洛方法对这3种含能材料进行晶体生长模拟,预

测的晶体形貌如图2所示。获得的晶体和表面拓扑结构与实验观察到的结晶形状<sup>[29-31]</sup>相似,特别是HMX和HNS的晶体形貌。RDX、HMX和HNS的外形分别呈现出类菱形、柱状体和薄片状。在体系驱动力较大的情况下,三维晶体形状中具有较大表面积的晶面呈现出2D成核和外延生长模式。相反,生长速率最快的晶面,即占据较小表面积的晶面,则呈现出粗糙的生长模式,而这些晶面的生长受到生长速率较低的晶面的严重限制,例如HNS的顶端面。通过分析Voronoi-Dirichlet单元的吸附强度发现,蓝色区域表示生长位点的吸附能力较弱,而红色区域表示吸附能力较强,换言之,光滑面上的吸附能力较弱,而台阶和扭结区域(粗糙面)的吸附能力较强。从图2中可以看出,吸附能力较强的晶面所占据的单位面积较小。

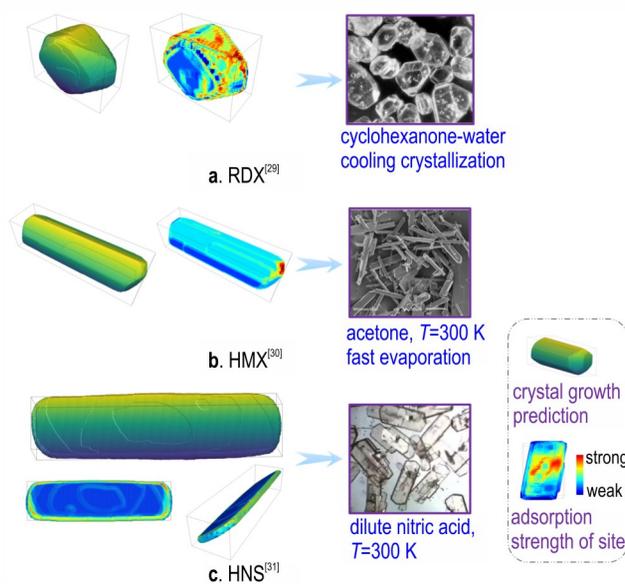


图2 统一动力学三维分区模型预测和实验的RDX<sup>[29]</sup>、HMX<sup>[30]</sup>和HNS<sup>[31]</sup>的晶体形貌

Fig. 2 Unified dynamics three-dimensional partition model prediction and experimental crystal morphologies of RDX<sup>[29]</sup>, HMX<sup>[30]</sup> and HNS<sup>[31]</sup>

### 2.2 RDX、HMX和HNS晶体的2D成核和外延生长

为分析在298 K下RDX、HMX和HNS的晶体形貌和晶面结构特征,采用蒙特卡洛方法对这3种含能材料晶体生长进行模拟,得到的晶体生长快照如图3所示。图3中绿色区域表示附着能力较弱的位点,而黄色区域则代表附着能力较强的位点。RDX主要呈现出(0 1 0)、(1 0 0)和(1 1 0)面,如图3a所示;而HMX则显露出(0 1 1)、(0 1 0)和(1 1 -1)面,如图3b所示。RDX(0 1 0)晶面主要以层状生长的方式进行

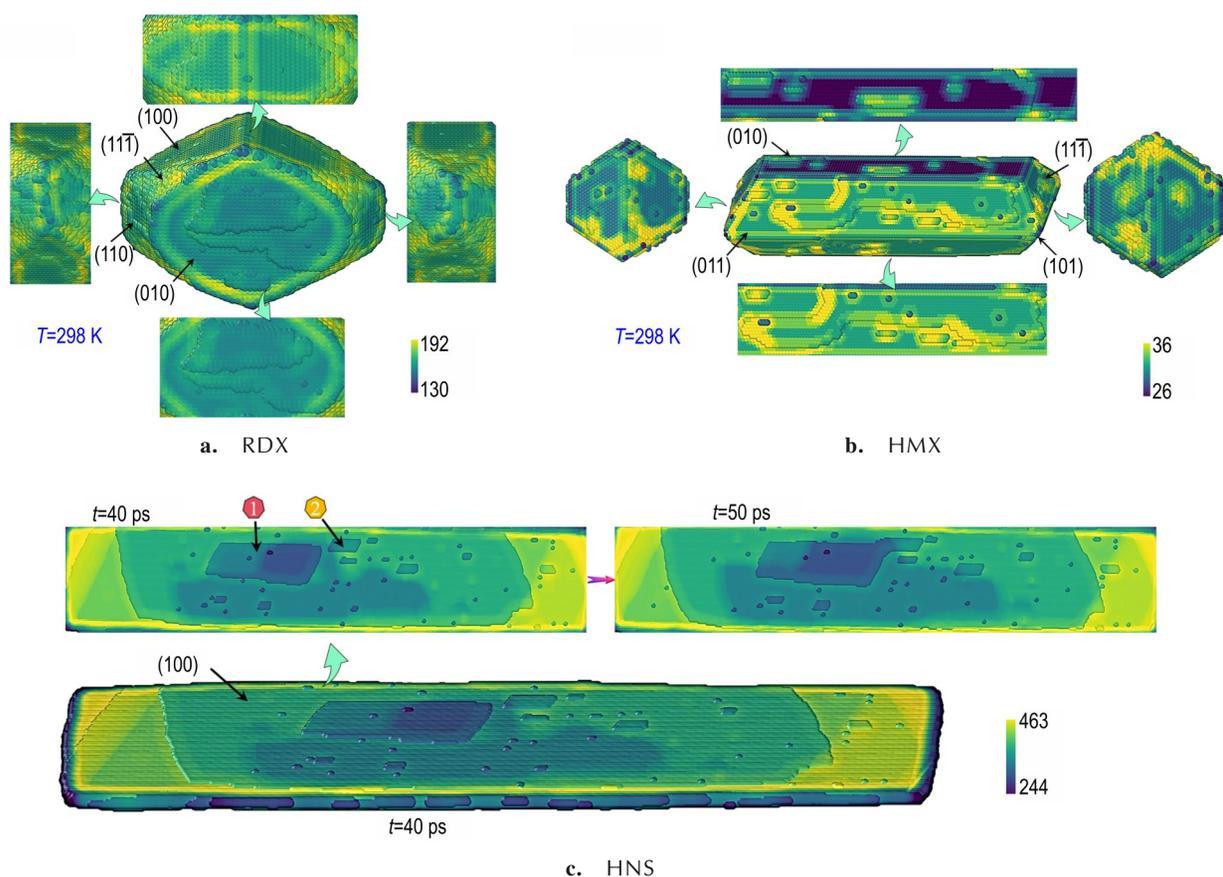


图3 RDX、HMX和HNS的晶体形貌和晶面结构

Fig.3 Crystal morphologies and crystal plane structures of RDX, HMX and HNS

增长,且该面上的分子在水平方向上的外延生长速度较为缓慢。在层状生长过程中,当一层尚未完全覆盖整个晶面区域时,有概率在该层面上形成另一个晶面,这取决于生长位点在晶面平台上的附着概率。由于平台上相同类型的位点具有相同的附着概率,当驱动力增加时,晶体表面的分子层会不断堆积,呈现出分层生长的现象。相反,当晶面的生长模式尚未转变为螺旋位错生长时,降低温度且驱动力仍维持不变,生长单元会聚集成为晶体表面的“岛”,然后在“岛”的边缘台阶上缓慢生长。值得注意的是,附着在晶面上的HMX分子可能会在下次迭代后溶解,如图3b中附着了HMX的(011)面生长位点一样。HNS的晶体形貌和晶面生长类型如图3c所示,其呈现出片状形态,最大显露面是(100)面。在(100)面上,HNS分子会在表面成核并进行外延生长,可以观察到在该面上形成了多个外延生长的“岛”,随着时间的推移,这些“岛”逐渐合并在一起。可见,HNS的(100)晶面生长过程中存在多处成核位点,其晶面以多个“岛”的形式进行外延生长。

在不同温度下,RDX、HMX和HNS的晶体形貌如图4所示。通过对沿着RDX和HMX的(010)面以及HNS的(100)面水平方向的分子层进行了着色展示。结果显示,随着温度的升高,RDX的(010)晶面面积逐渐缩小。相较于其他晶面,RDX的(101)面在较低温度下表现出较慢的2D成核和外延生长速率。而在较高温度下,RDX的(010)面上存在多个未完全覆盖的层(图4a),类似的现象也出现在HMX的晶面生长过程中(图4b)。HNS的晶体形貌在温度升高时明显缩短,(100)面的面积显著减小(图4c)。图5进一步显示了迭代次数和晶体中分子数目之间的关系。观察可知,随着温度升高,在相同的迭代次数下晶体中的分子数逐渐减少,这与实验结果中低温下促进晶体生长的观察现象相一致。RDX和HMX晶体中的分子数目趋于平衡是由于本模拟中采用了驱动力的处理方式,即采用了先保持较高驱动力再逐渐降低至平衡的方法。随着驱动力的降低,晶体生长和溶解之间的动态平衡导致晶体中的分子数目几乎保持不变。

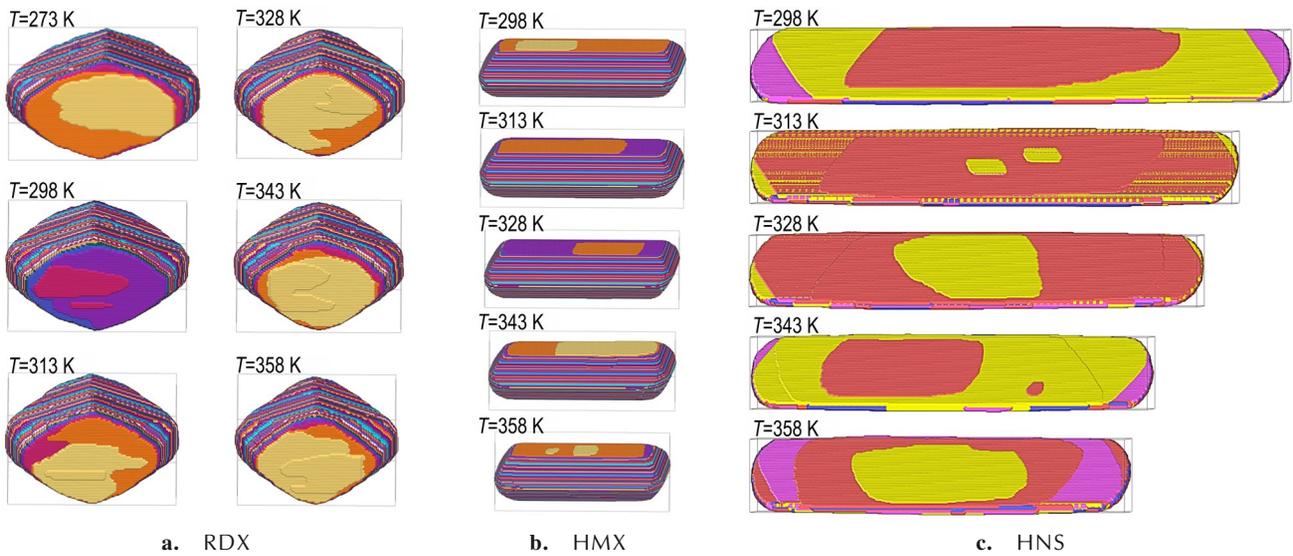


图4 不同温度下RDX、HMX和HNS的晶体形貌特征  
 Fig.4 Crystal morphologies of RDX, HMX and HNS at different temperatures

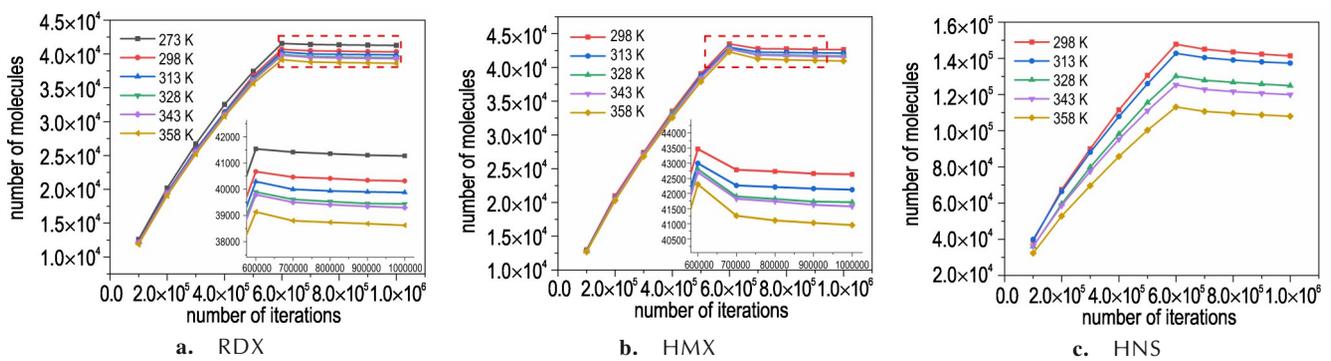


图5 迭代次数和晶体中分子数的关系  
 Fig.5 Relationship between the number of iterations and the number of molecules in the crystal

### 2.3 HNS晶体的螺旋生长

螺旋生长和层状生长都是通过晶体表面层的扩展来进行的。二维成核机制通常适用于一些生长速率适中的晶面,并在结晶相图的中等过饱和区域发生。然而,当过饱和度较低时,晶体表面难以成核,只能进行螺旋生长。螺旋生长模型的基本思想是晶体结构通过表面缺陷引发螺位错的形成和控制,螺位错会生成局部的台阶,然后生长单元沿着位错核心呈现螺旋生长直到铺满一层,晶面的螺位错提供了一种连续增长台阶的方式。鉴于HNS的显露面相对较少,以HNS的(1 0 0)面为例,进一步研究低过饱和度下的螺旋生长现象。图6a展示了在298 K下HNS的(1 0 0)晶面的螺旋生长方式。同时HNS的(1 0 0)面呈现出一种由螺旋轴引发的“梯田”型晶体生长形态,而顶端面则表现为粗糙生长模式。图6b展示了位点的附着能力,发现在螺旋的台阶边缘,

位点的附着能力明显强于螺旋区域的平台区域。图6c展示了螺旋的顶端和平面结构,由于螺旋过程中水平生长速率较慢,导致在螺旋面上形成了凸起的螺纹结构。

采用蒙特卡洛方法对HNS晶体的螺旋生长过程进行了模拟,得到了迭代次数和晶体中分子数的关系,如图7所示。由于螺旋生长模式的驱动力远小于外延生长,且HNS晶体的螺旋生长模式采用恒定的驱动力方式。因此,迭代次数和晶体中的分子数目呈线性增长特征。随着温度升高,晶体中的分子数减少。图8展示了不同温度下HNS的最终晶体形貌。随着温度的升高,HNS晶体的长度缩短,螺旋边缘变得不稳定。RDX、HMX和HNS晶体中的最终分子数目被统计,如图9所示。观察到随着温度的升高,RDX、HMX和HNS晶体中的分子数目在达到平衡之后呈下降趋势。可见,降低温度能促进HNS晶体的长大。

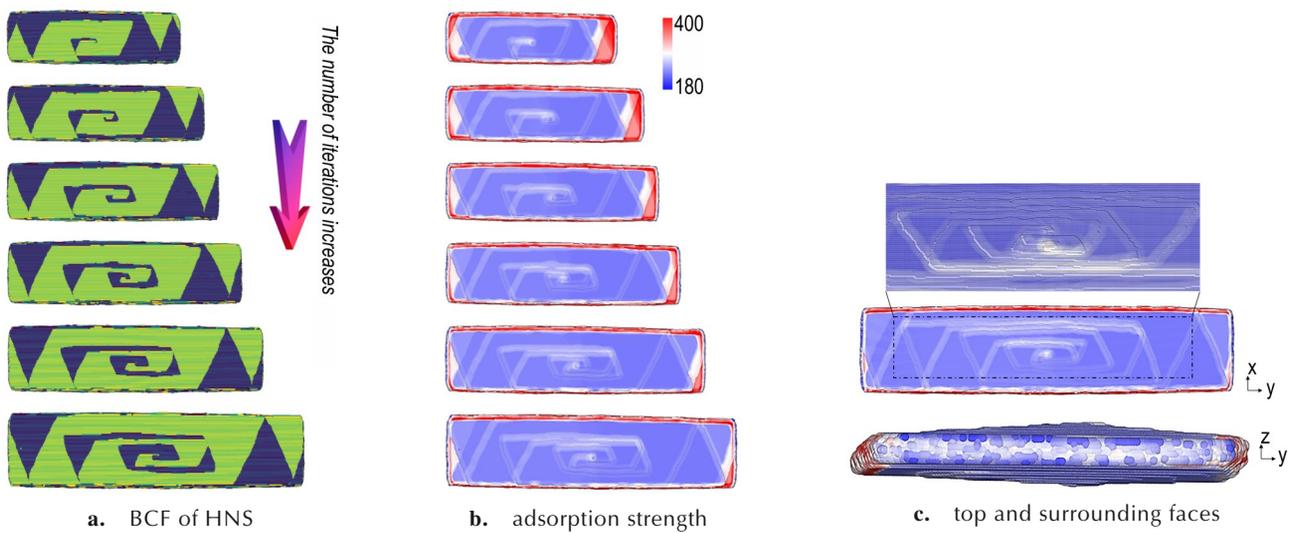


图6  $T=298\text{ K}$ , HNS 的晶体形貌特征

Fig.6  $T=298\text{ K}$ , crystal morphology characteristics of HNS

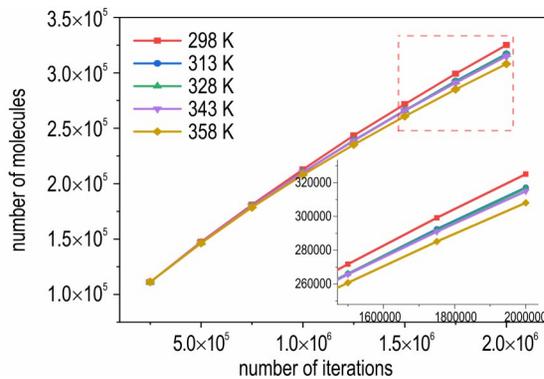


图7 HNS螺旋生长过程中迭代次数和晶体中分子数的关系

Fig.7 The relationship between the number of iterations and the number of molecules in the crystal during the HNS spiral growth process

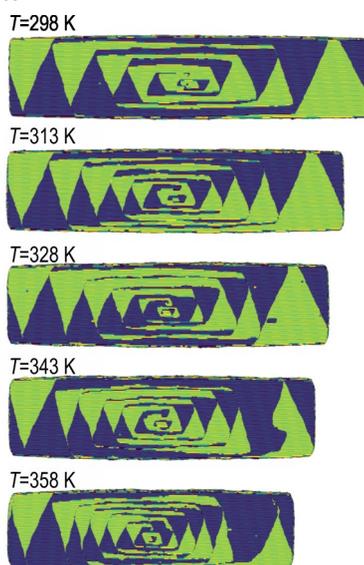


图8 HNS的螺旋晶体形貌随温度的变化

Fig.8 Changes in crystal morphology of HNS with temperature

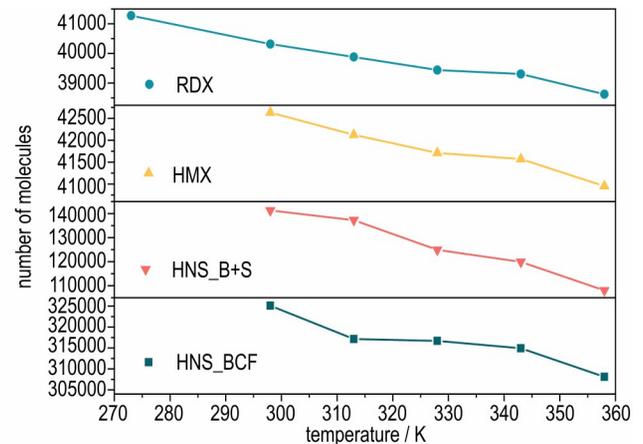


图9 最终的晶体中分子数随温度的变化

Fig.9 Changes in the number of molecules in the final crystal with temperature

### 3 结论

研究通过统一动力学三维分区模型预测 RDX、HMX 和 HNS 的晶习特征,获得了结晶过程中 2D 成核和外延生长以及螺旋位错生长形貌,得出如下结论:

(1)通过采用三维 Voronoi-Dirichlet 分区方法和动力学蒙特卡洛模型,预测了 RDX、HMX 和 HNS 的生长形貌,并且预测结果和实验结晶形貌相似。预测结果显示,RDX 晶形呈现类菱形,主要晶面为(0 1 0)、(1 0 0)和(1 1 0)面;HMX 晶体呈柱状,晶面主要包括(0 1 1)、(0 1 0)和(1 1 -1)面;而 HNS 晶体呈薄片形状,其中(1 0 0)面的显露面积最大。

(2)当 RDX、HMX 和 HNS 晶体呈现为 2D 成核和

外延生长模式时,较高的结晶相变驱动力会导致晶体的分子层不断叠加,从而呈现出分层生长的特征;在降低温度的情况下,生长单元首先附着在晶面平台区域,随后这些生长单元逐渐在晶面聚集成“岛”,然后再进行外延生长;当晶面足够大时,有可能形成多个大小不同的“岛”,随着时间的推移,这些“岛”会逐渐合并。

(3)在相当低的结晶相变驱动力下HNS晶体呈现螺旋位错生长,其(1 0 0)晶面由一个螺旋轴引发的片层生长,其晶面呈现“梯田”型。通过附着能力分析发现在螺旋的扭结位和台阶面的吸附较强,而平台上位点吸附能力较弱。此外,通过对温度效应的研究可知,随着温度上升晶体中分子数减少,表面生长稳定性也随之降低。

#### 参考文献:

- [1] 李洪珍. 炸药晶体结构形态调控—研究进展及发展建议[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 874-888.  
LI Hong-zhen. Research progress and suggestion for the modification of the explosive crystal characteristics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 874-888.
- [2] GAO H, YAO X, HUANG M, et al. The facile fabrication and formation mechanism of self-assembled spherical 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan (DAAF) hierarchical structures [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21: 6136-6144.
- [3] BU R, LI H, ZHANG C. Polymorphic transition in traditional energetic materials: influencing factors and effects on structure, property, and performance [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20: 3561-3576.
- [4] 刘英哲. 含能材料晶形预测方法:附着能模型及其发展[J]. 火炸药学报, 2021, 44(5): 578-588.  
LIU Ying-zhe. Crystal morphology prediction method of energetic materials: Attachment energy model and its development [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(5): 578-588.
- [5] 宋亮, 梅争, 张天成, 等. ReaxFF力场方法及其在含能材料中应用的研究进展[J]. 火炸药学报, 2023, 46(6): 465-483.  
SONG Liang, MEI Zheng, ZHANG Tian-cheng, et al. Overview on ReaxFF simulation method and application of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(6): 465-483.
- [6] 单军辉. 高能低感炸药LLM-105反溶剂结晶成核动力学及晶体形貌研究[D]. 太原:中北大学, 2020.  
DAN Jun-hui. Study on anti-solvent crystallization nucleation kinetics and crystal morphology of insensitive high explosive LLM-105[D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [7] ZHOU X, ZHANG Q, XU R, et al. A novel spherulitic self-assembly strategy for organic explosives: Modifying the hydrogen bonds by polymeric additives in emulsion crystallization[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18: 2417-2423.
- [8] 樊思琪, 顾晓飞, 段晓惠, 等. FOX-7在八种不同溶剂体系下的晶体形貌预测[J]. 含能材料, 2021, 29(11): 1132-1141.  
FAN Si-qi, GU Xiao-fei, DUAN Xiao-hui, et al. Crystal morphology prediction of FOX-7 in eight different solvent systems [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11): 1132-1141.
- [9] 王志强, 张浩斌, 刘渝, 等. 不同晶体特性CL-20热晶变规律与动力学[J]. 含能材料, 2023, 31(2): 142-151.  
WANG Zhi-qiang, ZHANG Hao-bin, LIU Yu, et al. The effect of crystallization characteristics on polymorphic transformation laws and kinetics of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(2): 142-151.
- [10] SZILAGYI B, WU W, EREN A, et al. Cross-pharma collaboration for the development of a simulation tool for the model-based digital design of pharmaceutical crystallization processes(CrySiV) [J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21: 6448-6464.
- [11] LI Y, XUE X, WANG C, et al. Morphology prediction methods and their applications in energetic crystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(11), 8436-8452.
- [12] ZHANG C, JI C, LI H, et al. Occupancy model for predicting the crystal morphologies influenced by solvents and temperature, and its application to nitroamine explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13: 282-290.
- [13] LIU Y, YU T, LAI W, et al. Deciphering solvent effect on crystal growth of energetic materials for accurate morphology prediction[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20: 521-524.
- [14] DIGHE A, SINGH M. Solvent fluctuations in the solvation shell determine the activation barrier for crystal growth rates [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116: 23954-23959.
- [15] TILBURY C, DOHERTY M. Modeling layered crystal growth at increasing supersaturation by connecting growth regimes[J]. *AIChE Journal*, 2017, 63:1338-1352.
- [16] SEO B, KIM S, LEE M, et al. Prediction of the crystal morphology of  $\beta$ -HMX using a generalized interfacial structure analysis model[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18: 2349-2357.
- [17] SHIM H, KIM H, KOO K. Molecular modeling on supersaturation-dependent growth habit of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene[J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(4): 1833-1842.
- [18] SONG L, ZHAO F, XU S, et al. Crystal morphology of 3, 4-bis (3-nitrofurazan-4-yl) furoxan in methanol and acetic acid/water solutions by spiral growth mechanism[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2020, 45: 1125-1132.
- [19] SONG L, ZHAO F, XU S, et al. Uncovering the action of ethanol controlled crystallization of 3, 4-bis (3-nitrofurazan-4-yl) furoxan crystal: A molecular dynamics study [J]. *Journal of Molecular Graphic & Modelling*, 2019, 92: 303-312.
- [20] TANG S, BLACK J, BLACK S, et al. On comparing crystal growth rates: Para substituted carboxylic acids [J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(3): 1786-1797.
- [21] SPACKMAN P, WALISINGHE A, ANDERSON M, et al. CrystalClear: An open, modular protocol for predicting molecular crystal growth from solution[J]. *Chemical Science*, 2023, 14: 7192-7209.
- [22] TURNER T, DAWSON N, EDWARDS M, et al. A digital mechanistic workflow for predicting solvent-mediated crystal morphology: the  $\alpha$  and  $\beta$  forms of L-glutamic acid[J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(5): 3042-3059.
- [23] FRANCL M. Stretching topology[J]. *Nature Chemistry*, 2009,

- 1(5):334–335.
- [24] BLATOV V, SHEVCHENKO A, PROSERPIO D. Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(7): 3576–3586.
- [25] ANDERSON M W, GEBBIE-RAYET J T, HILL A R, et al. Predicting crystal growth via a unified kinetic three-dimensional partition model[J]. *Nature*, 2017, 544(7651): 456–459.
- [26] HILL A R, CUBILLAS P, GEBBIE-RAYET J T, et al. Crystalgrower: A generic computer program for monte carlo modelling of crystal growth [J]. *Chemical Science*, 2021, 12(3): 1126–1146.
- [27] VINU R, BROADBELT L J. Unraveling reaction pathways and specifying reaction kinetics for complex systems[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2012, 3: 29–54.
- [28] YU C, YAO M, MA Y, et al. Design of the spherical agglomerate size in crystallization by developing a two-step bridging mechanism and the model[J]. *Aiche Journal*, 2022, 68: 1–18.
- [29] 余咸早, 司马天龙, 孙宽德. 不同溶剂中黑索今的结晶与其力学性质分析[J]. *含能材料*, 2004, 12(2): 78–81.
- YU Xian-han, SIMA Tian-long, SUN Kuan-de. Analysis of mechanical properties of RDX crystals Obtained from different solvents. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 78–81.
- [30] SHIM H M, KOO K K. Prediction of growth habit of  $\beta$ -cyclotetramethylene-tetranitramine crystals by the first-principles models[J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(8): 3983–3991.
- [31] 陈丽珍. 六硝基芪结晶过程研究[D]. 太原: 中北大学, 2017.
- CHEN Li-zhen. The study on crystallization processes of 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrostilbene[D]. Taiyuan: North University of China, 2017.

## Prediction of the Crystal Growth of Energetic Materials by a unified Kinetic Three-dimensional Partition Model

SONG Liang<sup>1,2</sup>, CHEN Bo-cong<sup>1</sup>, ZHANG Yong<sup>1</sup>, SU Hao-long<sup>1</sup>, Hou Fang-chao<sup>1</sup>, YE Jing<sup>1</sup>, SHE Chong-chong<sup>3</sup>

(1. Faculty of Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian, 223003, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 3. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081, China)

**Abstract:** In order to describe the characteristics of the crystal morphologies of hexogen (RDX), octogen (HMX), and hexanitrostilbene (HNS), the unified kinetic three-dimensional partitioning method was used to simulate the real-time growth morphologies of these three energetic material crystals. The influence of crystal growth conditions on crystal morphology and the topology of crystal face were studied. The research results show that the predicted crystal shape of RDX is rhombus-like, with the main crystal faces being (0 1 0), (1 0 0), and (1 1 0). The crystal morphology of HMX exhibits a columnar shape, with the main crystal faces including (0 1 1), (0 1 0), and (1 1 -1). The crystal morphology of HNS has a flake-like shape, with the (1 0 0) face having the largest exposed area. The predicted crystal morphologies of energetic materials are consistent with experimental results. When RDX, HMX, and HNS crystals exhibit 2D nucleation and growth modes, a higher driving force ( $\Delta\mu=418.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) causes the molecular layers of the crystal to continuously stack, resulting in layered growth. When the temperature is low, growth units first attach to the crystal faces in the platform area, gradually forming "island-like" agglomerations, followed by epitaxial growth. When the crystal face is sufficiently large, multiple "island-like" structures of different sizes may appear, gradually merging over time. At lower driving force ( $\Delta\mu=27.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), HNS crystals exhibit spiral dislocation growth, where the (1 0 0) crystal face triggers lamellar growth through a spiral axis, resulting in "terraced" crystal face. Adsorption ability analysis reveals that the kink sites and step surfaces of the helix have strong adsorption ability, while the sites on the face have weak adsorption ability.

**Key words:** kinetic; voronoi three-dimensional partitioning; hexogen (RDX); octogen (HMX); hexanitrostilbene (HNS); crystal growth; morphology prediction

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024098

Grant support: The China Postdoctoral Science Foundation (No. 2023M731685)

(责编: 高毅)