

文章编号: 1673-3193(2024)01-0083-07

# 不同温度下PYX在3种溶剂中的结晶形貌预测

雷超刚<sup>1</sup>, 吕天成<sup>2</sup>, 胡立双<sup>1</sup>, 刘洋<sup>1</sup>, 张添淇<sup>1</sup>, 刘逸夫<sup>1</sup>, 王慧男<sup>1</sup>

(1. 中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原 030051;

2. 湖北航鹏化学动力科技有限责任公司, 湖北 襄阳 441003)

**摘要:** 本文应用分子动力学模拟方法, 模拟了2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX)在真空中的晶体形貌。通过计算溶剂和晶面之间的相互作用能, 修正了附着能, 模拟出5种温度条件下PYX在3种溶剂(二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP))中的晶体形貌。结果表明: PYX在真空条件下主要显露的3个晶面分别是(0 1 1)晶面、(1 0 1)晶面、(1 1 0)晶面, 总面积占比为95.975%, PYX在真空中的晶体形貌是较为规整的多面体, 纵横比为1.388。PYX各晶面与3种不同溶剂的相互作用能差异较大, 导致各晶面修正附着能的差异较大, 而且不同温度对晶面能量的影响也较显著, 导致形貌各不相同。其中, 298 K时NMP溶剂的作用和418 K时DMF溶剂的作用, 均促使PYX呈现出类球体, 纵横比分别是1.311和1.322, 为制备PYX球晶提供方向。

**关键词:** 耐热炸药; 2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX); 温度; 晶体形貌; 分子动力学

**中图分类号:** TJ55

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.01.011

**引用格式:** 雷超刚, 吕天成, 胡立双, 等. 不同温度下PYX在3种溶剂中的结晶形貌预测[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(1): 83-89.

LEI Chaogang, LÜ Tiancheng, HU Lishuang, et al. Crystal morphology prediction of PYX in three solvents at different temperatures[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2024, 45(1): 83-89.

## Crystal Morphology Prediction of PYX in Three Solvents at Different Temperatures

LEI Chaogang<sup>1</sup>, LÜ Tiancheng<sup>2</sup>, HU Lishuang<sup>1</sup>, LIU Yang<sup>1</sup>, ZHANG Tianqi<sup>1</sup>,

LIU Yifu<sup>1</sup>, WANG Huinan<sup>1</sup>

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Hubei Hangpeng Chemical Power Technology Co., Ltd., Xiangyang 441003, China)

**Abstract:** Molecular dynamics simulation was applied to simulate the crystal morphology of 2,6-hexanitrodiphenyl-amine-3,5-dinitropyridine (PYX) in vacuum, and the attachment energy was modified by calculating the interaction energy between solvent and crystalline surface. The crystal morphologies of PYX in three solvents of dimethyl sulfoxide (DMSO), N,N-dimethylformamide (DMF) and N-methylpyrrolidone (NMP) under five temperature conditions were simulated. The results show that the three main crystalline surfaces of PYX exposed under vacuum are (0 1 1), (1 0 1), and (1 1 0), with a total area ratio of 95.975%. The crystal morphology of PYX in vacuum is a relatively regular polyhedron

**收稿日期:** 2023-05-25

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(52276138); 山西省基础研究计划资助项目(20210302123030, 202203021212160)

**作者简介:** 雷超刚(1998-), 男, 硕士生, 主要从事含能材料结晶技术研究。

**通信作者:** 胡立双(1985-), 男, 副教授, 博士, 主要从事军工燃烧爆炸品技术研究。E-mail: hlsly1314@163.com。

with an aspect ratio of 1.388. The interaction energy of each crystalline surface of PYX with the three different solvents varies greatly. The modified attachment energy of each crystalline surface is different. The effect of different temperatures on the crystalline surface energy is also significant. Therefore, the final morphology is different. The morphology of PYX under the action of NMP solvent at 298 K shows a sphere-like shape, and the same under the action of DMF solvent at 418 K. The aspect ratios are 1.311 and 1.322, respectively. It provides help for the preparation of PYX spherical crystals.

**Key words:** heat-resistant explosive; 2,6-hexanitrodiphenyl-amine-3,5-dinitropyridine (PYX); temperature; crystal morphology; molecular dynamics

## 0 引言

2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX)是一种新型耐热炸药,于20世纪70年代初由美国 Los Alamos 国家实验室开发成功,分子式为  $C_{17}H_7N_{11}O_{16}$ ,是综合性能较好的一种耐热炸药。PYX 有较好的耐热性能以及较高的能量,被广泛应用于各个领域,如超高温射孔弹装药、航空航天、地下勘探开发等。现阶段工艺合成的 PYX 多为针状、棒状晶体,其堆积密度低,流散性差,很难满足装药方面的工艺要求。因此,优化 PYX 的晶体形貌以及晶体品质,对促进其在各个领域的进一步应用具有非常重要的意义<sup>[1-3]</sup>。

针对 PYX 的相关研究大多数集中在合成工艺优化<sup>[4-9]</sup>,关于制备超细 PYX 晶体的方法也有相关报道<sup>[10-12]</sup>。然而,通过重结晶优化 PYX 晶体形貌和粒度方面的研究则较少<sup>[13-14]</sup>,对 PYX 晶体形貌进行预测的相关研究则更少。在合成工艺优化方面,邓明哲等<sup>[9]</sup>研究了促进剂和溶剂对缩合反应的影响,对 PYX 的制备工艺进行了较大改进。在制备超细 PYX 方面,王保国等<sup>[10]</sup>采用溶剂-非溶剂法制备出了平均粒径为 1 038 nm 的超细 PYX,并探讨了制备工艺条件和干燥方式对 PYX 粒径的影响。在重结晶方面,李永强<sup>[14]</sup>以 DMSO 和 NMP 为溶剂,结晶温度为  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,重结晶得到的 PYX 颗粒分别为棒状结构和长方体结构,热分解温度分别为  $367.94\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $368.33\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。Pallanck 等<sup>[15]</sup>在结晶温度为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,配比为 PYX:DMSO=1:29 时,重结晶得到的 PYX 晶体呈棒状。在晶体形貌预测方面,陈芳等<sup>[3]</sup>利用分子动力学模拟方法,预测了真空中 PYX 的晶体形貌和 298 K 时 DMSO 溶剂作用后 PYX 的晶体形貌。Pallanck 等<sup>[15]</sup>在 DMSO 中重结晶的 PYX 晶体呈棒状,与陈芳预测的 PYX 晶体形貌相吻合,说明通

过模拟预测 PYX 的晶体形貌可以对实验起到一定的指导作用,而且通过分子动力学方法模拟晶体形貌的研究得到了广泛的发展<sup>[16]</sup>。樊思琪等<sup>[17]</sup>采用附着能模型、分子动力学方法,预测了 FOX-7 在不同溶剂中的晶体形貌,并与实验结果具有较好的一致性。

通过结晶的方法调控晶体形貌时,溶剂、温度、搅拌速率、添加剂等因素都会影响最终的晶体形貌及晶体品质,其中受温度和溶剂的影响尤为重要。Lan 等<sup>[18]</sup>采用附着能模型研究了二甲基亚砜和温度对 FOX-7 晶体形态的影响。AE 模型(附着能模型)模拟的 DMSO 在不同温度下的 FOX-7 晶体习性与真空形貌相比发生了明显变化,表明溶剂和温度会影响 FOX-7 的形貌,故进行多个温度、多种溶剂下的晶体形貌预测对实验的指导很有必要。

本文基于分子动力学模拟,使用 Materials Studio (MS)2020 软件,从分子层面研究了在二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)作用下,不同温度对 PYX 晶体形貌和晶面能量的影响,为后续调控 PYX 的晶体形貌提供了理论基础。

## 1 计算方法与理论模型

### 1.1 计算方法

从剑桥有机晶体数据库(CCDC)获取 PYX 的晶体结构数据,其 CCDC 编号为 1429070,基于此构建了 PYX 晶胞模型,如图 1 所示。

对真空中 PYX 的晶体形貌进行预测,使用 MS 2020 模拟软件中的 Forcite 模块对 PYX 晶胞模型进行结构优化,使其能量最小化,结构达到稳定。优化后,在 Morphology 模块中使用 Growth Morphology 模型来预测 PYX 在真空中的晶体形貌。预测得到真空中的 PYX 晶体后,使用

Cleave Surface 工具沿其形态学重要晶面切开, 使其重要晶面处于真空状态, 并对其进行超胞( $2 \times 2 \times 3$ ), 建立晶面结构模型。使用 MS 软件中的 Sketch 模块建立溶剂分子模型, 并对其进行优化, 然后使用 Amorphous Cell 模块创建与晶面结构模型相匹配的溶剂模型, 并使用 Build Layers 工具建立晶面/溶剂双层模型。在该双层模型中, 设置 0.3 nm 的真空层来分隔晶面层和溶剂层, 另外, 在溶剂层之上建立了 5 nm 的真空层。然后, 优化双层模型的结构, 降低其能量, 从而使晶体表面的上下两层之间不产生相互影响, 以获得更准确的模拟结果。最后, 对优化结构进行分子动力学模拟。在模拟中, 选择 NVT 系综, 并采用 Andersen 温度控制方式, 时间步长设定为 1.0 fs, 总模拟时间为 50 ps, 共计进行 50 000 步, 每隔 1 000 步输出一个结果。此外, 使用 Atom-based 方法计算范德华力, 并在计算静电相互作用时采用 Ewald 方法。所选 3 种溶剂沸点在 425 K~475 K 之间, 考虑到温度过高时溶剂会蒸发, 故选取最高温度为 418 K; 而温度过低又会影响 PYX 的溶解度, 故选取最低温度为 298 K。每 30 K 选取一个温度, 所以分别选取 298 K, 328 K, 358 K, 388 K, 418 K 来进行研究。

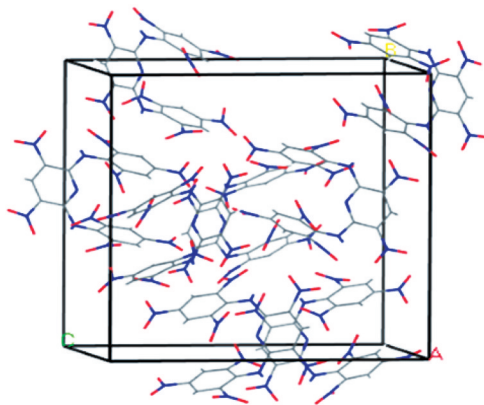


图 1 PYX 晶胞结构图  
Fig. 1 Cell structure of PYX

## 1.2 理论模型

晶体附着能的绝对值是与晶体表面的生长速率成正比的, 故附着能模型(Attachment energy, AE)被广泛用来预测晶体形貌。由于溶剂对晶体结晶有一定影响, 所以采用了修正的附着能模型(Modified attachment energy, MAE)。该模型在传统附着能模型的基础上, 引入了能量修正项  $E_s$

以修正附着能。修正的附着能模型的核心理论就是在溶剂作用后, 某一晶面方向的生长速率  $R_{hkl}$  与该方向上修正附着能  $E_{att}^*$  的绝对值成正比。修正附着能计算公式为

$$E_{att}^* = E_{att} - E_s, \quad (1)$$

式中:  $E_{att}^*$  表示溶剂作用下修正的附着能;  $E_{att}$  表示真空中晶面的附着能;  $E_s$  则代表能量修正项。

能量修正项  $E_s$  可通过公式(2)来计算, 该公式考虑了溶剂对晶面的影响。

$$E_s = E_{int} \times \frac{A_{acc}}{A_{box}}, \quad (2)$$

式中:  $E_{int}$  表示溶剂层与晶面层之间的相互作用能;  $A_{acc}$  表示溶剂可到达的单胞晶面面积;  $A_{box}$  表示超晶胞晶面的面积。  $E_{int}$  的计算公式为

$$E_{int} = E_{tot} - E_{surf} - E_{solv}, \quad (3)$$

式中:  $E_{tot}$  为总能量;  $E_{solv}$  为溶剂总能量;  $E_{surf}$  为晶面总能量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 力场的适用性

在分子动力学模拟中, COMPASS 力场适用于硝胺类含能材料<sup>[19]</sup>, 故选用 COMPASS 力场优化 PYX 晶胞结构。表 1 列出了晶胞参数的实验值、优化值以及它们之间的相对误差。

表 1 晶胞参数的实验值、优化值以及相对误差

Tab. 1 Experimental values, optimization values and relative errors of cell parameters

实验结果	PYX 晶胞参数					
	A/nm	B/nm	C/nm	A/(°)	B/(°)	$\Gamma$ /(°)
实验值	1.452	1.766	1.832	90	90	90
优化值	1.425	1.657	1.837	90	90	90
误差/%	1.85	6.18	0.27	0	0	0

从表 1 可知, 晶胞参数的优化值与实验值的相对误差基本在 2% 以内, 只有参数 B 的实验值与优化值的相对误差是 6.18%, 两者基本一致, 再次证明 COMPASS 力场适用于 PYX 晶体。

### 2.2 真空中 PYX 的晶体形貌

在真空中, PYX 晶体的形貌如图 2 所示。PYX 晶体在真空中重要晶面的相关信息由表 2 列出。某一晶面的生长速率与其对应附着能的绝对值成正比关系, 如果某一晶面所占的面积比例越小, 说明该晶面的生长速率就越快, 同时说明该晶面对应附着

能的绝对值越大。相反地,晶面的面积越大,说明该晶面对应附着能的绝对值越小,生长速度也越慢。从图2和表2可以看出,PYX在真空中的晶体形貌是较为规整的多面体,纵横比为1.388。影响PYX在真空中形貌的主要晶面有3个,分别是(011)晶面,(101)晶面,(110)晶面,显露的面积占比分别是38.376%,33.698%,23.901%。PYX(011)晶面吸附能的绝对值为426.44 kJ·mol<sup>-1</sup>,在所有晶面中最小,生长速率最慢,所显露的面积最大。

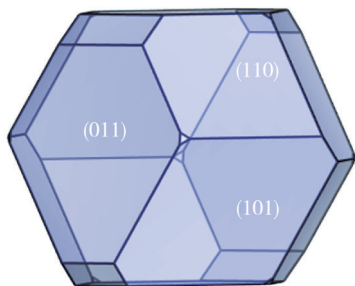


图2 PYX在真空中的晶体形貌

Fig. 2 Crystal morphology of PYX in vacuum

表2 真空中PYX重要晶面的性质

Tab. 2 Properties of PYX important crystal planes in vacuum

晶面	晶面数	晶面间距/ nm	$E_{att}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	显露面积 占比/%
(011)	4	1.229 946	-426.440 378	38.376 01
(101)	4	1.126 031	-432.828 214	33.698 02
(110)	4	1.080 032	-450.878 246	23.901 31

各晶面附着能 $E_{att}$ 的不同,与其晶面结构和化学组成的不同相关。图3是PYX各重要晶面的表面拓扑结构,表明各个晶面上表面基团的暴露程度不同,晶面上显露的基团种类也不同,各晶面的扭折结构也不同,各晶面与溶剂的相互作用也随之不同,于是各种溶剂作用下PYX的晶体形貌也是不同的。

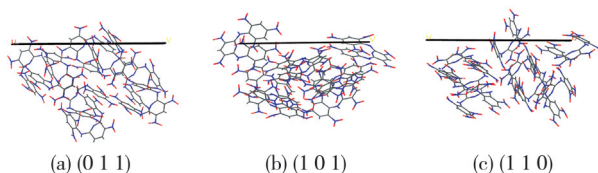


图3 PYX重要晶面的表面拓扑结构

Fig. 3 Surface topology structures of PYX important crystal plane

### 2.3 PYX重要晶面与溶剂间能量分析

表3~表5分别列出了在DMSO、DMF、NMP溶剂作用下,PYX在不同温度下各重要晶面的溶剂层、晶体层的能量( $E_{solv}$ ,  $E_{surf}$ )以及总能量( $E_{tot}$ )、两层之间的相互作用能( $E_{int}$ )和修正附

着能( $E_{att}^*$ )的计算结果。

表3 PYX重要晶面的能量和修正附着能(DMSO溶剂)

Tab. 3 Energy and modified attachment energy of PYX important crystal planes (DMSO solvent)

T/K	能量	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
		(011)	(101)	(110)
298	$E_{tot}$	14 761.171 33	14 548.556 02	13 659.872 4
	$E_{solv}$	-3 215.023 812	-3 336.116 42	-4 632.939 22
	$E_{surf}$	18 844.731 54	18 043.242 31	18 408.738 7
	$E_{int}$	-868.536 396	-158.570 284 6	-115.926 246
	$E_{att}$	-76.925 284 8	-371.111 085 8	-96.178 1
328	$E_{tot}$	17 512.210 53	16 287.968 79	17 307.954 6
	$E_{solv}$	-842.574 824	-4 897.703 72	-4 078.382 12
	$E_{surf}$	19 335.129 81	21 139.881 85	21 622.653 2
	$E_{int}$	-980.344 456	45.800 658 54	-236.319 374
	$E_{att}$	-31.931 059 16	-450.656 388	-352.463 711 6
358	$E_{tot}$	19 709.207 52	19 236.917 88	19 696.201 62
	$E_{solv}$	292.803 290 8	-3 126.025 266	-2 697.830 954
	$E_{surf}$	19 435.945 44	22 683.527 96	22 260.913 58
	$E_{int}$	-19.542 759 6	-320.583 972 8	133.116 307
	$E_{att}$	-418.577 814 2	-308.053 181 8	-506.313 444
388	$E_{tot}$	22 370.038 42	21 769.602 76	22 481.720 9
	$E_{solv}$	540.464 925	-1 788.455 942	-1 802.073
	$E_{surf}$	21 510.271 69	23 753.787 69	23 367.164 55
	$E_{int}$	319.302 387	-195.723 127 6	916.627 257
	$E_{att}$	-554.938 02	-356.650 548 8	-832.607 958
418	$E_{tot}$	24 468.099 29	24 855.237 32	24 806.826 23
	$E_{solv}$	3 320.321 386	-1 163.130 332	-938.438 41
	$E_{surf}$	21 787.422 57	25 896.165 75	25 342.897 94
	$E_{int}$	-639.645 916	122.201 814 3	402.368 659 4
	$E_{att}$	-169.035 703 2	-480.393 732	-618.443 826

如表3所示,PYX在DMSO溶剂作用下的3个重要晶面中,(011)晶面在298 K,328 K,418 K时 $E_{int}$ 的绝对值最大,说明其与溶剂的相互作用能最强,晶面生长的速度最慢,在最终的晶体形貌中显露的面积最大。在358 K和388 K时,容易在最终形貌中显现出来的晶面分别是(101)晶面和(110)晶面。(101)晶面在328 K,388 K,418 K下 $E_{int}$ 的绝对值最小,相互作用能最弱,晶面生长速度最快,在最终的晶体形貌中显露的面积最小。而在298 K和358 K下,容易在最终形貌中消失的晶面分别是(110)晶面和(011)晶面。另外,(101)晶面的 $E_{att}^*$ 随温度变化不大,说明温度对(101)晶面的生长影响较小。(011)晶面和(110)晶面的 $E_{att}^*$ 受温度的影响较大,说明晶面的生长过程中受温度影响较大的是(011)晶面和(110)晶面。

从表4可知,PYX在DMF溶剂中,(011)晶面和(110)晶面的 $E_{int}$ 绝对值在328 K时最大,

相互作用能最大, 在 358 K 时最小, 相互作用能最小。(1 0 1)晶面的  $E_{int}$  绝对值在 358 K 时最大, 即相互作用能最大, 在 298 K 时最小, 即相互作用能最小。(0 1 1)晶面和(1 1 0)晶面在 328 K 时生长速度最慢, 在 358 K 时生长速度最快。(1 0 1)晶面在 358 K 时生长速度最慢, 在 298 K 时生长速度最快。(0 1 1)晶面的  $E_{att}^*$  绝对值在 328 K 时最大, 修正附着能最大, 在 388 K 时最小, 修正附着能最小。(1 0 1)晶面的  $E_{att}^*$  绝对值在 418 K 时最大, 修正附着能最大, 在 358 K 时最小, 修正附着能最小。(1 1 0)晶面的  $E_{att}^*$  绝对值在 418 K 时最大, 修正附着能最大, 在 328 K 时最小, 修正附着能最小。最终形貌中, (1 0 1)晶面和(1 1 0)晶面在 418 K 时容易消失, (1 0 1)晶面在 358 K 时容易出现, (1 1 0)晶面在 328 K 时容易出现。(0 1 1)晶面在 328 K 时最终显露的面积最小, 388 K 时显露面积最大。

表 4 PYX 重要晶面的能量和修正附着能(DMF 溶剂)

Tab. 4 Energy and modified attachment energy of PYX important crystal planes (DMF solvent)

T/K	能量	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$		
		(0 1 1)	(1 0 1)	(1 1 0)
298	$E_{tot}$	27142.32958	26847.16635	26994.83168
	$E_{solv}$	8 617.718 2	5 832.881 236	6 011.895 526
	$E_{surf}$	18 946.895 06	20 932.277 18	20 536.528 56
	$E_{int}$	-422.279 494	82.012 739 9	446.409 272 4
	$E_{att}$	-256.508 033 6	-464.750 65	-636.786 878
	328	$E_{tot}$	29 792.850 36	28 931.028 31
$E_{solv}$		11 952.352 78	7 345.408 616	8 669.524 136
$E_{surf}$		20 791.899 67	21 177.154	21 960.731 34
$E_{int}$		-2 951.406 276	408.465 442 8	-723.621 262
$E_{att}$		761.266 378 6	-591.808 308	-149.526 850 2
358		$E_{tot}$	32 503.875 59	31 710.565 8
	$E_{solv}$	11 929.518 15	9 642.384 024	8 899.180 654
	$E_{surf}$	20 960.063 85	23 612.686 01	23 267.579 61
	$E_{int}$	-385.705 156 2	-1 544.508 42	-86.129 880 2
	$E_{att}$	-271.226 428 2	168.315 501 9	-415.010 086 4
	388	$E_{tot}$	34 667.849 22	34 578.741 83
$E_{solv}$		13 204.795 6	8 964.549 23	10 321.918 33
$E_{surf}$		22 036.405 85	24 977.656 89	24 916.507 8
$E_{int}$		-573.356 42	636.536 136 6	-665.352 142
$E_{att}$		-195.710 988 2	-680.576 624	-173.792 673 6
418		$E_{tot}$	37 322.070 42	37 298.633 01
	$E_{solv}$	15 190.483 31	10 182.198 03	11 183.974 8
	$E_{surf}$	21 724.812 56	25 930.708 62	26 208.696 7
	$E_{int}$	406.770 95	1 185.728 453	490.329 621 6
	$E_{att}$	-590.133 908	-894.330 528	-655.075 512

由表 5 可知, PYX 在 NMP 溶剂中, (0 1 1)晶面  $E_{int}$  的绝对值在 328 K 时最大, 即相互作用能最大,

在 418 K 时最小, 即相互作用能最小。(1 0 1)晶面  $E_{int}$  的绝对值在 328 K 时最大, 即相互作用能最大, 在 358 K 时最小, 即相互作用能最小。(1 1 0)晶面  $E_{int}$  的绝对值在 298 K 时最大, 即相互作用能最大, 在 418 K 时最小, 即相互作用能最小。(0 1 1)和(1 0 1)晶面在 328 K 时生长速度最慢, (0 1 1)晶面在 418 K 时生长速度最快, (1 0 1)晶面在 358 K 时生长速度最快。(0 1 1)晶面、(1 0 1)晶面、(1 1 0)晶面的  $E_{att}^*$  绝对值在 298 K 时最大, 修正附着能最大。(0 1 1)晶面的  $E_{att}^*$  绝对值在 388 K 时最小, (1 0 1)晶面的  $E_{att}^*$  绝对值在 328 K 时最小, (1 1 0)晶面的  $E_{att}^*$  绝对值在 358 K 时最小, 即修正附着能最小。(0 1 1)晶面、(1 0 1)晶面、(1 1 0)晶面在 298 K 时容易消失在最终形貌中。(0 1 1)晶面、(1 0 1)晶面、(1 1 0)晶面分别在 388 K、328 K、358 K 时容易出现在最终形貌中, 所显露的面积最大。

表 5 PYX 重要晶面的能量和修正附着能(NMP 溶剂)

Tab. 5 Energy and modified attachment energy of PYX important crystal planes (NMP solvent)

T/K	能量	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$		
		(0 1 1)	(1 0 1)	(1 1 0)
298	$E_{tot}$	23821.79764	23935.30521	23975.64151
	$E_{solv}$	5531.639932	3139.50586	3331.779305
	$E_{surf}$	17949.30428	20367.95415	19722.83295
	$E_{int}$	340.8529615	427.8435252	921.0313476
	$E_{att}$	-563.607226	-599.35148	-834.441426
	328	$E_{tot}$	26594.9724	27064.28579
$E_{solv}$		8281.51961	5697.73204	4970.067102
$E_{surf}$		20020.21895	22441.146	21776.55571
$E_{int}$		-1706.770338	-1074.58806	56.31915562
$E_{att}$		260.3987532	-14.584024	-474.332404
358		$E_{tot}$	29257.867	29208.56429
	$E_{solv}$	8026.931276	6013.009002	7374.003182
	$E_{surf}$	20912.47322	23450.29851	23307.73591
	$E_{int}$	318.4638475	-254.7415416	-871.960544
	$E_{att}$	-554.598954	-333.6798738	-87.7515366
	388	$E_{tot}$	32657.79481	32398.39676
$E_{solv}$		10925.86186	8472.12912	7487.209366
$E_{surf}$		22530.64268	24658.05997	24818.94051
$E_{int}$		-798.70973	-731.788148	230.9645593
$E_{att}$		-105.0242284	-148.0060764	-547.064154
418		$E_{tot}$	35391.00165	35126.23296
	$E_{solv}$	11810.10412	9602.315632	9726.04542
	$E_{surf}$	23784.60084	26055.84491	25702.35814
	$E_{int}$	-344.4663586	-531.927578	-16.21003384
	$E_{att}$	-82.290 1	-225.7953516	-444.126228

比较表 3~表 5 可得, PYX 的 3 个重要晶面之间的修正附着能相差较小的两种情形, 分别是

298 K时NMP溶剂作用和418 K时DMF溶剂作用。在这两种情况下, PYX的3个重要晶面之间的修正附着能相近, 生长速度也相近, 最终显露出来的面积大小也会分布均匀, 晶体形貌会相对规整。

#### 2.4 不同温度下PYX在3种溶剂中的晶体形貌

图4(a)~4(e)为5种不同温度下, PYX在DMSO、DMF、NMP溶剂中的晶体形貌。

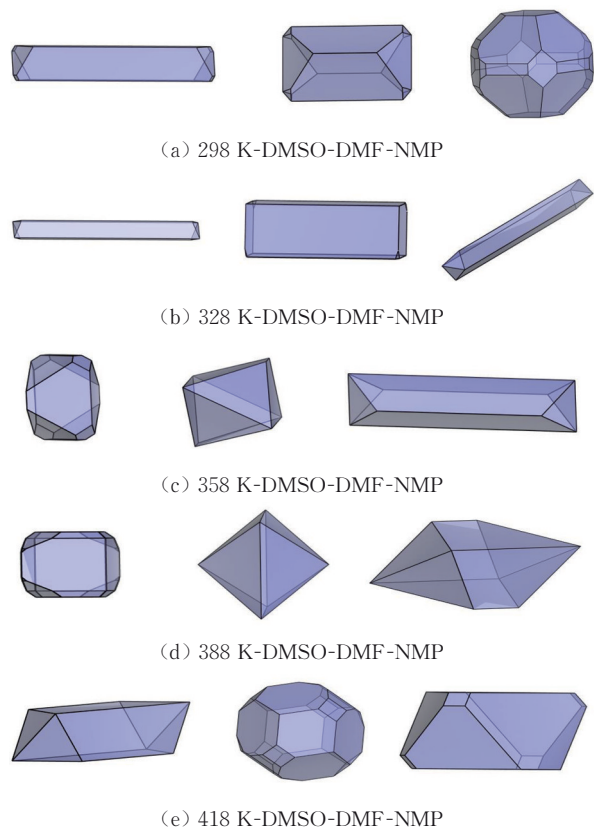


图4 不同温度下PYX晶体形貌预测图

Fig. 4 Prediction of PYX crystal morphology at different temperatures

通过修正附着能预测的PYX晶体形貌, 按形状大体可分为长条状多面体、块状多面体、棱形多面体、多边形球体等。在DMSO溶剂中, 在358 K和388 K时PYX为块状多面体, 其他3个温度时都属于长条状多面体。在298 K~418 K模拟出的晶体纵横比依次为6.176, 14.64, 1.827, 1.765, 3.84, 说明PYX在DMSO中温度过高和过低都不利于形成球体, 而298 K时的PYX形貌与Pallanck等<sup>[15]</sup>在DMSO中重结晶的PYX晶体基本吻合, 也证明了模拟结果的准确性。在DMF溶剂中, 温度从298 K逐渐升高到418 K时, PYX的晶体形貌由块状多面体转变为棱形多面

体, 最后呈现出多边形球体, 纵横比依次为2.499, 4.11, 2.511, 2.138, 1.322, 说明高温时, PYX在DMF溶剂中容易形成球体。在NMP溶剂中, PYX在298 K时呈现出多边形球体。当温度升高时, 逐渐由长条状多面体向块状多面体、棱形多面体变化, 纵横比依次为1.311, 24.068, 6.391, 2.234, 2.214, 可以得出PYX在NMP作用下, 较低的温度有利于形成球体。

另外, 查阅汉森手册<sup>[20]</sup>可知, 3种溶剂的极性大小顺序为DMSO (16.4) > DMF (13.7) > NMP (2.8)。结合图4(a)~4(e)可以发现, 在极性越大的溶剂中, PYX越不容易形成晶面面积均匀、形貌规整的晶体, 比如DMSO溶剂; 而当溶剂极性变小时, PYX晶体更容易成球形, 比如DMF与NMP相比, PYX在DMF中需要418 K, 在NMP中只需298 K。

### 3 结论

1) 在真空条件下, PYX主要显露的3个晶面的总面积占比高达95.975%, 大小排序为38.376% > 33.698% > 23.901%, 分别是(0 1 1)晶面、(1 0 1)晶面、(1 1 0)晶面, 其中(0 1 1)晶面占比最大, 属于形态学最重要晶面。

2) PYX晶体生长过程中, 不同溶剂和不同温度下各晶面相互作用能的差异较大, 导致各条件下修正的附着能差异较大, 各晶面的生长速度也不同, 在最终形貌中所占面积也不同。

3) PYX的晶体形貌受温度和溶剂的影响显著。不同溶剂、不同温度下的晶体形貌各不相同。在所有模拟结果中, 有两种情况可以得到类球体, 一种是298 K时NMP溶剂作用下, 另一种是418 K时DMF溶剂作用下。

#### 参考文献:

- [1] 罗西, 刘红妮, 周文静, 等. 重结晶对PYX热性能和机械感度的影响[J]. 爆破器材, 2022, 51(3): 38-42.  
LUO Xi, LIU Hongni, ZHOU Wenjing, et al. Influence of recrystallization on thermal properties and mechanical sensitivity of PYX [J]. Explosive Materials, 2022, 51(3): 38-42. (in Chinese)
- [2] 罗西, 常海, 刘红妮, 等. PYX在DMSO中的结晶热力学[J]. 火炸药学报, 2022, 45(2): 205-211.  
LUO Xi, CHANG Hai, LIU Hongni, et al. Crystal-

- lization thermodynamics of PYX in DMSO [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2022, 45(2): 205-211. (in Chinese)
- [3] 陈芳, 周涛, 王玉良, 等. HNBP 和 PYX 两种耐热含能材料结晶形貌的理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2020, 37(3): 361-365.  
CHEN Fang, ZHOU Tao, WANG Yuliang, et al. Theoretical study on the crystal morphologies of HNBP and PYX[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics. 2020, 37(3): 361-365. (in Chinese)
- [4] COBURN M D. 2, 6-Bis(picrylamino)-3, 5-dinitropyridine and a method for its preparation: US3678061 A[P]. 1972-07-18.
- [5] HUDSON F M. Method of preparing 2, 6-bis (picrylamino)-3, 5-dinitropyridine: EP0104717 [P]. 1984-04-04.
- [6] JADHAV H S, TALAWAR M B, SIVABALAN R, et al. Studies on 3, 5-dinitro-2, 6-bis(picrylamino)pyridine (PYX) based thermally stable explosives: Synthesis, thermolysis and performance evaluation[J]. Indian Journal of Heterocyclic Chemistry, 2006, 15(4): 383-386.
- [7] KLAPOTKE T M, STIERSTORFER J, WEYRAUTHER M, et al. Synthesis and investigation of 2, 6-Bis (picrylamino)-3, 5-dinitro-pyridine (PYX) and its salts[J]. Chemistry-A European Journal, 2016, 22(25): 8619-8626.
- [8] 王军, 黄靖伦, 廖龙渝, 等. 一种 PYX 制备新技术[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 480-480.  
WANG Jun, HUANG Jinglun, LIAO Longyu, et al. A new technology for PYX preparation[J]. Chinese Journal of Energetic Materials. 2008, 16(4): 480-480. (in Chinese)
- [9] 邓明哲, 张川, 叶志虎, 等. 耐热炸药 PYX 制备工艺改进[J]. 应用化工, 2013, 42(5): 904-906.  
DENG Mingzhe, ZHANG Chuang, YE Zhihu, et al. Improvement on preparation of the heat-resistant explosive PYX[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(5): 904-906. (in Chinese)
- [10] 王保国, 陈亚芳, 张景林. 溶剂-非溶剂法制备超细 PYX 的影响因素[J]. 兵工学报, 2008, 29(9): 1034-1038.  
WANG Baoguo, CHEN Yafang, ZHANG Jinglin. Influence factors of preparation of ultra-fine PYX by solvent and non-solvent technique[J]. Acta Armamentarii, 2008, 29(9): 1034-1038. (in Chinese)
- [11] 王保国, 张景林, 陈亚芳. 超细 PYX 的制备和性能测试[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 198-200.  
WANG Baoguo, ZHANG Jinglin, CHEN Yafang. Preparation and performance testing of ultrafine PYX [J]. Chinese Journal of Energetic Materials. 2007, 15(3): 198-200. (in Chinese)
- [12] 刘兰, 王平, 曾贵玉, 等. 超细 PYX 的制备及表征[J]. 火工品, 2009(2): 17-19.  
LIU Lan, WANG Ping, ZENG Guiyu, et al. Preparation and characterization of ultrafine PYX [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2009(2): 17-19. (in Chinese)
- [13] 王萃萃, 王民昌, 赵嘉静, 等. 典型耐热炸药结晶过程研究进展[J]. 应用化工, 2022, 52(11): 3682-3687.  
WANG Luoluo, WANG Minchang, ZHAO Jiajing, et al. Research progress on crystallization process based on typical heat resistant explosives [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 52(11): 3682-3687. (in Chinese)
- [14] 李永强. 2, 6-二苦氨基-3, 5-二硝基吡啶的合成、表征和性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [15] PALLANCK R G, CONN S S. PYX purification technique: US Patent: 4654405, 1987-03-31.
- [16] 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 Yingzhe. Crystal morphology prediction method of energetic materials: attachment energy model and its development [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants. 2021, 44(5): 578-588. (in Chinese)
- [17] 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 Siqi, GU Xiaofei, DUAN Xiaohui, et al. Crystal morphology prediction of FOX-7 in eight different solvent systems [J]. Chinese Journal of Energetic Materials. 2021, 29(11): 1132-1141. (in Chinese)
- [18] LAN G, JIN S, LI J, et al. Molecular dynamics simulation on the morphology of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) affected by dimethyl sulfoxide (DMSO) and temperature [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2019, 97(7): 538-545.
- [19] 刘燕, 赵金安, 雷英春, 等. 基于分子动力学的  $\beta$ -HMX 结晶形貌预测[J]. 火工品, 2022(4): 60-64.  
LIU Yan, ZHAO Jin'an, LEI Yingchun, et al.  $\beta$ -HMX morphology prediction based on molecular dynamics simulation [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2022(4): 60-64. (in Chinese)
- [20] HANSEN C M. Hansen solubility parameters: a user's handbook [M]. Florida: CRC press, 2007.