

超分子结构单元研究黑索金的弹性各向异性

位付景¹⁾²⁾ 张伟斌²⁾ 董闯^{1)†} 陈华^{2)‡}

1) (大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024)

2) (中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

(2022 年 8 月 11 日收到; 2023 年 3 月 17 日收到修改稿)

含能材料的弹性性质微观上体现了分子间的结合力, 且与含能材料的化学分解和爆炸相关. 因此, 弹性性质-晶体结构的关联为设计具有特定性质的新材料和理解含能材料点火起爆提供了理论基础. 本文提出超分子结构单元作为最小化学单元来定量表征黑索金 (RDX) 不同晶面的弹性模量. 基于超分子结构单元的弹性模量模型表明, 与弹性模量相关的微观因素有: 超分子结构单元的分子对数量、分子对的平衡距离、分子间力常数以及分子间非键能与晶面法线的夹角; 而弹性模量的各向异性来源于分子间非键能与晶面法线的夹角不同. 研究表明, RDX 的超分子结构单元包含 15 个 RDX 分子, 以该超分子结构单元计算得到 RDX (100), (010), (001), (210) 和 (021) 晶面的弹性模量分别为 21.7, 17.1, 20.1, 19.1 和 15.3 GPa. 除 RDX(001) 晶面外, 以上晶面的理论计算值与超声共振谱、脉冲激热散射、布里渊散射和纳米压痕实验值基本吻合. RDX(001) 晶面的计算值 (20.1 GPa) 远高于实验值 (15.9—16.6 GPa), 原因可能是计算过程中将 RDX 分子看作刚性体, 忽略了 RDX(001) 晶面在外界载荷作用下发生的分子内六元环和 NO_2 基团的移动和变形.

关键词: 黑索金, 超分子结构单元, 弹性各向异性**PACS:** 62.20.de, 31.70.Ks, 34.20.Gj, 61.30.Cz**DOI:** 10.7498/aps.72.20221615

1 引言

含能材料的弹性模量宏观上衡量了材料抵抗弹性变形的能力, 微观上反映了分子之间的结合力特征^[1,2]. 此外, 含能材料的弹性性质与其化学分解和爆炸相关^[3]. 因此, 弹性性质-晶体结构的关联为设计具有特定性质的新材料和理解含能材料的点火起爆提供了理论基础. 黑索金 (环三亚甲基三硝铵, RDX) 是一种重要的高能猛炸药, 具有良好的热稳定性、高能量和高爆速等特点, 常用于各种军用炸药和推进剂^[4], 科研工作者对其力学性质进行了大量的研究.

目前对 RDX 弹性性质的研究分为实验测定和理论计算两个方面. 实验测定方面, Ramos 等^[5]

采用纳米压痕技术 (圆锥压头) 测定 RDX(210), (021) 和 (001) 晶面的弹性模量分别为 (21.0 ± 0.6) , (16.2 ± 1.0) 和 (18.2 ± 0.6) GPa. 除采用纳米压痕法直接测定弹性模量外, 弹性模量也可由弹性常数间接计算. 测定弹性常数的实验方法包括超声共振谱 (RUS)、脉冲激热散射 (ISTS) 和布里渊散射^[6–9] 等. 例如, Haussühl^[6] 采用 RUS 技术测定 RDX 的弹性常数 C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{23} , C_{31} , C_{12} , C_{44} , C_{55} 和 C_{66} 分别为 24.56, 18.85, 17.33, 5.24, 5.30, 7.61, 5.15, 4.06 和 6.90 GPa. 根据 3.3 节的 (3) 式, 基于 RUS 技术获取的弹性常数, Weingarten 和 Sausa^[10] 计算得到 RDX(001) 和 (210) 晶面的弹性模量分别为 15.7 和 20.6 GPa. 理论计算方面, 密度泛函理论和分子动力学模拟已经广泛应用于含能材料弹性各向异性的研究^[10–16]. Fan 等^[15] 采用密

† 通信作者. E-mail: dong@dlut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: chenhua9@caep.cn

度泛函理论计算 RDX 弹性常数 C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{23} , C_{31} , C_{12} , C_{44} , C_{55} 和 C_{66} 分别为 29.74, 22.60, 22.22, 5.96, 4.65, 9.22, 5.53, 4.49 和 7.40 GPa, 由弹性常数计算 RDX(100), (010) 和 (001) 晶面的弹性模量为 25.77, 18.80 和 20.44 GPa. 2017 年, Huang 等^[16] 基于“用于原子水平模拟研究的凝聚态优化”的分子力场 (condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies, COMPASS)^[17] 对不同摩尔比例的 CL-20 (六硝基六氮杂异伍兹烷)/RDX 共晶炸药进行宏观正则系综 (NVT, 表示具有确定的粒子数 N 、体积 V 和温度 T) 动力学模拟研究, 其结果表明当 CL-20:RDX 摩尔比为 0:1 时, RDX 的弹性常数 C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{23} , C_{31} , C_{12} , C_{44} , C_{55} 和 C_{66} 分别为 13.40, 9.68, 10.81, 5.42, 3.98, 5.30, 4.93, 2.62 和 3.41 GPa, 弹性模量为 8.29 GPa.

虽然目前的实验和理论方法可以得到 RDX 单晶不同晶面的弹性模量, 但是弹性各向异性的微观结构因素尚不明确. 由于 RDX 单晶尺寸小、脆性大, 实验测试一般只能在较大的生长晶面上进行. 理论模拟时, 一般先几何优化 (0 K 时进行) 获得理论上稳定的晶体结构, 再进行相关的性质计算. 室温与 0 K 时晶体结构的差异导致弹性性质的理论值高于实验值^[18,19]. 因此, 本文以室温时实验测定的晶体结构为计算基础, 以超分子结构单元 (即最近邻配位多面体) 作为最小化学单元来定量表征 RDX 单晶的弹性各向异性. 通过分析超分子结构单元的结构特征, 如分子的空间排布和分子间力常数等, 构建出分子晶体的弹性模量模型. 该模型建立了弹性性质与晶体结构的关联, 表明了弹性各向异性的微观结构因素, 为预测分子晶体的弹性模量提供了新思路.

2 基于超分子结构单元的弹性模量模型

2.1 超分子结构单元判定准则

传统的晶体学方法 (即晶胞) 利用原子的位置信息和平移对称性来描述晶体结构, 保证了结构的对称性, 但未考虑到结构稳定性^[20]. 因此, Dong 等^[20–24] 提出“团簇加连接原子”模型作为最小化学单元来有效地表征材料的结构信息. “团簇加连接原子”模型是指将材料的成分由团簇部分加上位于

团簇间隙的连接原子部分描述, 其中团簇可以理解以任一原子为中心的近邻配位多面体^[20–24]. 在团簇加连接原子模型的结构基础上, 可以有效地建立材料成分与力学性质的关联. Chen 等^[25] 构建 Al 基准晶的团簇加连接原子模型并研究其维氏硬度, 结果表明团簇式内约 1/2 最弱键断裂, 硬度值等于单位团簇体积内断裂最弱键的能量. 基于以上理论背景, 本文提出超分子结构单元来研究 RDX 单晶的弹性各向异性, 超分子结构单元指任一分子与周围分子组成的近邻配位多面体.

Dong 等^[21] 提出总原子数密度分布 $n(r)$ 和 Friedel 振荡势 $\Phi(r)$ 来确定金属玻璃的主团簇. 总分子数密度分布 $n(r)$ 是单位体积内包含的原子个数随距离的径向分布, 记为 $n(r) = N(r)/(4\pi r^3/3)$, 其中 $N(r)$ 表示半径为 r 的球内包含的总原子个数^[21]. 杂质电荷引入电子体系时, 杂质电荷的电子云密度由于极化作用重新分布, 对于距离 r 处的电子来说, 其势能函数 $\Phi(r)$ 正比于余弦函数, 这种长程振荡即 Friedel 振荡, 定义 Friedel 波长 $\lambda_{\text{Fr}} = 2\pi/(2k_{\text{F}})$, k_{F} 为费米波矢^[26]. 为了将 $n(r)$ 与 Friedel 振荡势 $\Phi(r)$ 进行对比, 根据 $\lambda_{\text{Fr}} = r_1/1.25$ 将半径 r 归一化, 其中 r_1 指 Friedel 振荡势 $\Phi(r)$ 第一个波谷对应的半径, $n(r)-r/\lambda_{\text{Fr}}$ 曲线表明 $n(r)$ 曲线的波峰对应着 $\Phi(r)$ 的波谷, 反之亦然^[21]. 金属玻璃的主团簇位于 $\Phi(r)$ 的第一个波谷处, 此时原子分布满足球周期性, 体系能量最低, 结构最稳定^[21,24,27]. 由此可知, 团簇的确定需要考虑几何密堆度和化学稳定性两个方面. 本文采用总分子数密度来描述几何密堆度, 记为 $N(R) = M/(4\pi R^3/3)$, 其中 M 表示质心半径为 R 的球内包含的总分子个数. 由于超分子结构主要由分子间非键能键结而成, 因此采用分子间非键能密度来表征化学稳定性, 即

$$E(R) = \sum_1^{M-1} \frac{E_{ij}}{4\pi R^3/3},$$

其中 i 表示中心分子, j 表示壳层分子, E_{ij} 表示质心半径 R 内中心分子 i 与壳层分子 j 的分子间非键能. 分子间非键能的计算方法如下^[28]:

$$E_{ij} = E_{\text{pair-nonbond}} - 2E_{\text{molecule-nonbond}},$$

其中 $E_{\text{pair-nonbond}}$ 为两分子的非键能之和 (包括分子内和分子间非键能), $E_{\text{molecule-nonbond}}$ 为单个分子的分子内非键能, 其中非键能采用 COMPASS II 力场计算, 该力场将非键能看作范德瓦耳斯和库仑静电作用之和.

2.2 弹性模量模型的推导

如图 1(a) 所示, 为定量表征弹性模量, 可将分子间非键能等效成弹簧, 即键-弹簧模型. 弹簧系数描述了弹簧单轴拉伸或压缩时单位形变量所需要的作用力大小. 与弹簧常数类似, 分子对的结合强度用分子间力常数 k 来描述, 并通过沿分子间非键能方向移动壳层分子来确定. 键-弹簧模型指出: 当外界载荷与弹簧轴线存在夹角时, 载荷引起的轴向拉伸或压缩的程度会减弱; 当外界载荷与弹簧轴线垂直时, 不发生拉伸或压缩, 而发生弯曲或断裂. 以此类推, 当垂直于某晶面施加的外界载荷与分子间非键能方向一致时, 该晶面的弹性模量最大^[2].

图 1(b) 为总分子数为 N 的 RDX 超分子结构单元, 其中黄色分子为中心分子 i , 中心分子 i 与壳层分子 j 组成 $(N-1)$ 个分子对. 如图 1(c) 所示, 对于任一分子对, 未受外界载荷作用时, 分子 i 和分子 j 处于平衡状态, 质心之间的距离记为 R_{ij} . 假定 RDX 分子为球形且紧密排列, 则 RDX 分子的等效半径为 $R_{ij}/2$. 在压痕实验中, 压头垂直于晶面 (hkl) 压入一定深度, 即外界载荷沿晶面法线方向作用于晶面 (hkl) . 在外界载荷作用下, 处于平衡状态的分子发生一定的位移, 当撤除外界载荷后,

分子间作用力会促使分子重新回到平衡位置^[29]. 由如图 1(d) 所示, 假如壳层分子 j 沿分子对质心方向发生位移 ΔR_{ij} , 所需作用力为 $dF_{ij} = k_{ij}\Delta R_{ij}$. 其中, k_{ij} 为分子间力常数, 可表示为平衡位置 R_{ij} 处分子间非键能曲线对距离的二次导数值^[30], 表达式为

$$k_{ij} = \left. \frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial R^2} \right|_{R=R_{ij}}.$$

由于外界载荷垂直于晶面 (hkl) , 与外界载荷相平衡的分子间力应该为沿晶面法线投影的有效载荷

$$dF = dF_{ij} \cos \theta_{ij} = k_{ij} \Delta R_{ij} \cos \theta_{ij},$$

因此作用于半径为 $R_{ij}/2$ 的 RDX 分子的应力为

$$d\sigma_{ij} = dF/S = (k_{ij} \Delta R \cos \theta_{ij})/[4\pi(R_{ij}/2)^2],$$

应变为 $\varepsilon_{ij} = \Delta R_{ij}/(R_{ij}/2)$, 其中 S 为 RDX 分子的表面积. 考虑到超分子结构单元作为最小化学单元表征弹性模量, 且超分子结构单元内的分子以弹簧串联的方式连接, 因此由胡克定律^[31] 可知弹性模量为

$$E = \sum_1^{N-1} \frac{k_{ij} |\cos \theta_{ij}|}{2\pi R_{ij}},$$

其中 θ_{ij} 为晶面法线与分子间非键能的夹角.

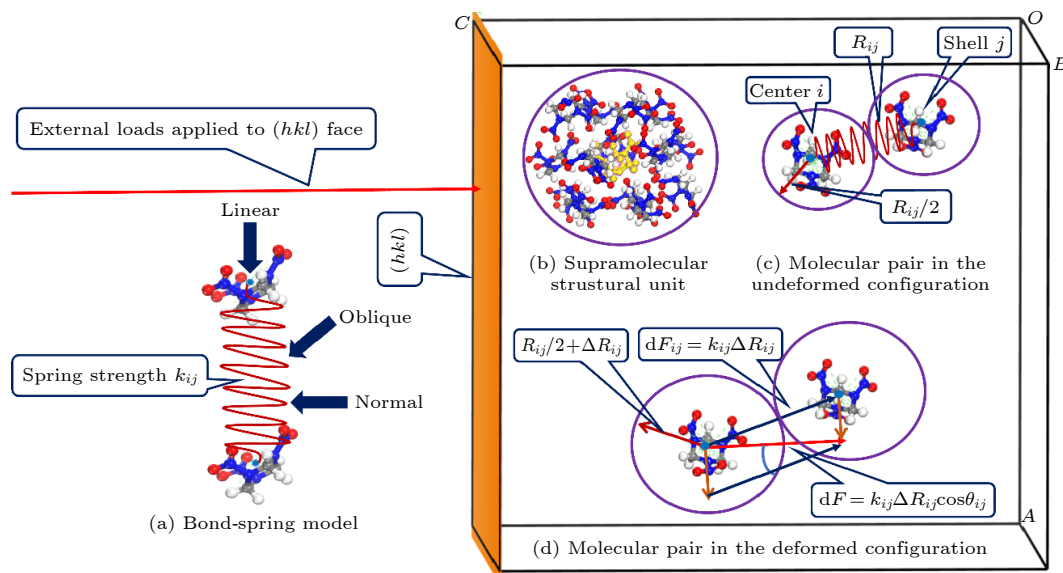


图 1 弹性模量模型示意图 (a) 键-弹簧模型; (b) RDX 的超分子结构单元; (c) 未变形 (即平衡状态) 时的分子对构型; (d) 外界载荷作用下, 发生变形后的分子对构型. 其中, 黄色分子代表 RDX 超分子结构单元的中心分子

Fig. 1. Schematic diagram of the elastic modulus model: (a) Bond-spring model; (b) the supramolecular structural unit of RDX; (c) molecular pair in the un-deformed (i.e., equilibrium position) configuration; (d) molecular pair in the deformed configuration under the external loads. The yellow molecule represents the central molecule of the supramolecular structural unit of RDX.

3 计算结果与讨论

3.1 RDX 的超分子结构单元

RDX 存在 α , β , γ 和 ε 四种晶型, 常温常压下稳定存在的晶型为 α 相. α -RDX 属于正交晶系, 空间群为 $Pbca$, 晶胞参数为 $a = 1.3182$ nm, $b = 1.1574$ nm, $c = 1.0709$ nm, 每个单胞内包含 8 个 RDX 分子^[32]. 如图 2(a) 所示, 将室温下实验测定的 RDX 晶体结构扩建为 $5 \times 5 \times 5$ 超晶胞, 并以该超晶胞的中心分子作为原子, 计算总分子数密度以及分子间非键能密度曲线. 相关计算均在 Material Studio 软件^[33] 上完成, 分子间非键能采用 COMPASS II 力场计算, 通过从头计算的方法, 计算分子内的键参数, 同时采用以液态分子动力学为基础的经验方法测定范德瓦耳斯等非键能^[17]. 该力场将非键能看作范德瓦耳斯和库仑静电作用之和, 范德瓦耳斯和库仑静电作用分别采用 Atom-based 和 Ewald 加和方法.

如图 2(b) 所示, RDX 总分子数密度的极大值并非严格对应分子间非键能密度的极小值, 该现象说明几何密堆结构不一定对应能量稳定结构. 对于分子晶体来说, 这种几何和化学因素不一致的原因可以归结为分子间作用能 (尤其是氢键) 的方向性^[34]. 研究表明, RDX 的分子间非键能类型包括 N—H, O—H, O—O 和 O—N 等, 其中 O—H 作用能 (即氢键) 占分子间非键能的 50% 以上^[35]. 对于分子间非键能以氢键为主的晶体, 化学因素 (分子间非键能角度) 比几何因素 (即最密堆原则) 更适合来确定其超分子结构单元^[34]. Liu 等^[12] 计算

的 RDX 的质心径向分布函数 $g(r)$ 的最大值位于质心距离为 0.729 nm 处, 表明此距离内包含的超分子结构具有最密堆的结构特征, 但是他们截取了质心距离为 0.9 nm 内的 RDX 分子来计算 RDX 的力学性质^[12]. 与总分子数密度和径向分布函数曲线相比, 分子间非键能密度曲线更能体现超分子结构单元的判断原则. 如图 2(b) 所示, 分子间非键能密度曲线在质心距离为 0.729 nm 和 0.815 nm 处存在两个极小值, 说明存在两个局部稳定的超分子结构. 质心距离超过 0.815 nm 时, 分子间非键能密度一直在增加, 说明超分子结构越来越不稳定, 表明质心距离 0.815 nm 内的超分子结构对应着能量稳定的最终结构; 且由表 1 可知, 质心距离为 0.729—0.815 nm 内的分子间非键能 (−4.76 到 −2.28 kcal/mol) 0.442—0.729 nm 内的分子间非键能 (−4.76 到 −2.28 kcal/mol) 接近, 符合超分子结构单元内的分子间非键能接近的基本规律^[36]. 基于以上分析, RDX 的超分子结构单元截断于质心距离为 0.815 nm 处, 共包含 15 个 RDX 分子.

3.2 弹性模量模型相关参数的计算

3.2.1 分子间力常数

如图 3(a) 所示, RDX 超分子结构单元共包含 14 对 RDX 分子对. 在 Materials Studio 软件中构建足够大 (20 nm×20 nm×20 nm) 的空白晶胞, 将任一分子对复制到空白晶胞中, 并使其位于空白晶胞的中心, 以 0.01 Å (1 Å = 10^{-10} m) 为间隔沿质心方向 (即中心分子与壳层分子的连线方向) 移

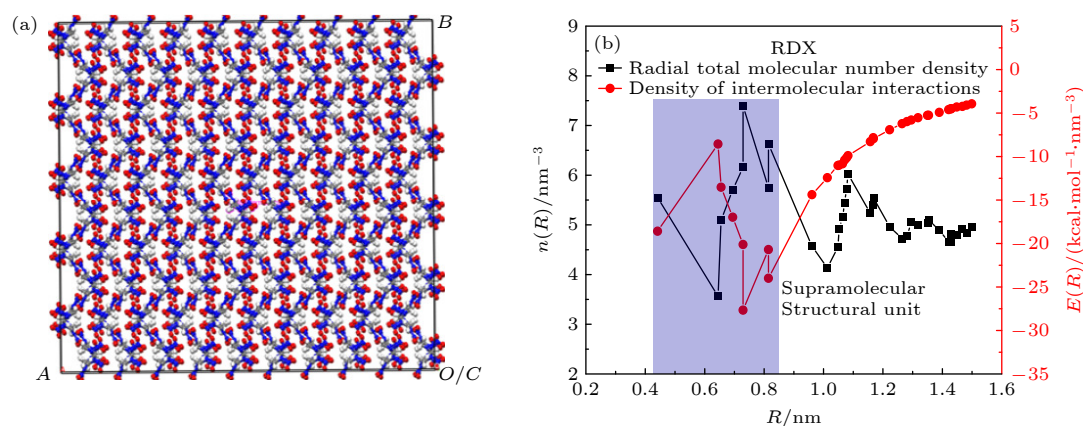


图 2 (a) $5 \times 5 \times 5$ 的 RDX 超晶胞, 其中 A , B , O/C 代表超晶胞的晶轴; (b) RDX 的总分子数密度和分子间非键能密度曲线
Fig. 2. (a) The $5 \times 5 \times 5$ supercell structure of RDX, where A , B , and O/C refer to the crystal axis of the supercell; (b) the radial total molecular number density and the density of intermolecular interaction curves of RDX.

表 1 分子间非键能曲线确定的平衡距离 $R_0^{[12]}$ 、分子间作用能 E_{low} 和分子间力常数 k , 以及真实晶胞中的平衡距离 r_0 和分子间非键能 $E_0^{[37]}$

Table 1. Equilibrium distance $R_0^{[12]}$, the lowest intermolecular interaction E_{low} , and intermolecular force constant k obtained by intermolecular non-bonded interaction curves, the equilibrium distance r_0 and intermolecular non-bonded interaction $E_0^{[37]}$ in the actual crystal lattice.

| r_0/nm | $R_0/\text{nm}^{[12]}$ | R_0/nm | $E_{\text{low}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $E_0/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})^{[37]}$ | $k/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$ |
|-----------------|------------------------|-----------------|--|--|----------------------------------|
| 0.4415044 | 0.42603 | 0.428 | -6.86 | -6.25 | 19.985 |
| 0.6447523 | 0.63385 | 0.660 | -1.57 | -2.68 | 7.211 |
| 0.6550915 | 0.64700 | 0.640 | -3.22 | -2.68 | 6.729 |
| 0.6944433 | 0.68725 | 0.691 | -3.94 | -3.35 | 10.677 |
| 0.7291993 | 0.70889 | 0.737 | -4.46 | -5.58 | 9.546 |
| 0.7292055 | — | 0.710 | -6.39 | -5.80 | 18.522 |
| 0.8144825 | 0.76922 | 0.760 | -2.28 | — | 5.045 |
| 0.8146958 | — | 0.754 | -4.76 | — | 13.018 |

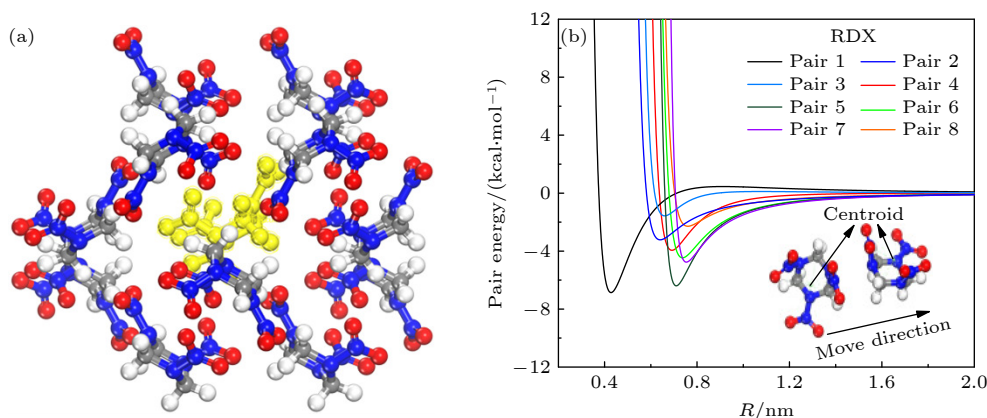


图 3 (a) RDX 的超分子结构单元, 其中黄色分子为中心分子; (b) RDX 超分子结构单元内不同分子对的分子间非键能曲线
Fig. 3. (a) Supramolecular structural unit of RDX, and the yellow molecule represents the central molecule; (b) the intermolecular interaction curves of molecular pairs extracted from the supramolecular structural unit of RDX.

动壳层分子, 获得分子间非键能随质心距离变化的曲线. 结果表明质心距离相同的分子对具有相同的分子间非键能曲线. 如图 3(b) 所示, 除去重复的分子对, 共有 8 条不同的分子间非键能曲线, 分子间非键能曲线的最低点对应分子对的平衡位置.

表 1 总结了分子间非键能曲线平衡位置对应的质心距离 R_0 , 平衡位置对应的分子间作用能 E_{low} 和分子间力常数 k , 以及真实晶胞中分子对的平衡距离 r_0 和分子间非键能 E_0 . 从表 1 可看出, R_0 与 r_0 存在微小的差异, 造成该差异的原因是分子对所处的环境不同, 即移动过程中分子只受到另外一个分子的作用, 而真实晶胞中的分子受到周围多个分子的共同作用. Liu 等^[12] 使用 B3LYP/6-311G** 的量子化学方法计算了 RDX 分子对的分子间非键能曲线, 并采用 Morse 势拟合得到的平衡距离 R_0 与 r_0 同样存在差异. Liu 等^[12] 将 RDX

分子对分为 6 对, 可能是将质心距离接近的分子对视为相同的分子对 (即质心距离为 0.7291993 和 0.7292055 nm, 0.8144825 和 0.8146958 nm). E_{low} 与 Eckhardt 和 Gavezzotti^[37] 利用 PIXEL 方法计算得到的 E_0 基本一致, 说明使用 COMPASS II 力场适合计算 RDX 的分子间非键能, 进一步说明二次求导法计算分子间力常数 k 数据的可靠性.

3.2.2 分子间非键能与晶面法线的夹角

分子间非键能的方向矢量用分子对的质心矢量表示. 假如分子 i 的坐标为 (x_i, y_i, z_i) , 分子 j 的质心坐标为 (x_j, y_j, z_j) , 则分子对的质心矢量为 $(x_j - x_i, y_j - y_i, z_j - z_i)$. 对于正交晶系的 RDX, 晶面 (hkl) 的法向 $[u \ v \ w]$ 的计算方法为

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}, \quad (1)$$

其中, a , b 和 c 代表单胞晶轴 a , b 和 c 的长度值.

值得注意的是, Materials Studio 软件获取的质心坐标为笛卡尔坐标系, 而晶面指数 (hkl) 的表示方式为晶体学坐标系. 因此, 在计算分子对质心的方向矢量与晶面法线的夹角时, 需将晶体学坐标系的 (hkl) 转换为笛卡尔坐标系的表示方式 ($h'k'l'$). 对于正交晶系的 RDX 来说, 根据 (2) 式将晶体学坐标系向笛卡尔坐标系的转化.

$$\begin{bmatrix} h' & k' & l' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h & k & l \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}. \quad (2)$$

表 2 总结了计算弹性模量所需的参数, 即平衡距离 R_0 、分子间力常数 k 和分子间非键能与晶面法线的夹角余弦值 $\cos\theta$.

3.3 RDX 的弹性模量分析

如前所述, 弹性模量可以由弹性常数 C_{ij} 间接计算. 对于正交晶系的 RDX, 弹性常数 C_{ij} 计算任意晶面 (hkl) 的弹性模量的方法如下^[10]:

$$\frac{1}{E_{[hkl]}} = l_1^4 S_{11} + l_2^4 S_{22} + l_3^4 S_{33} + l_1^2 l_2^2 (2S_{12} + S_{66}) + l_2^2 l_3^2 (2S_{23} + S_{44}) + l_1^2 l_3^2 (2S_{13} + S_{55}), \quad (3)$$

其中, l_1 , l_2 和 l_3 分别为 $[hkl]$ 与 $[100]$, $[010]$ 和 $[001]$ 的夹角余弦值; S_{ij} 为柔度系数, 柔度系数矩阵为弹性常数矩阵的逆矩阵.

由表 3 可知, 利用超分子结构单元法计算的 RDX(100), (010), (001), (210) 和 (021) 晶面的弹性模量分别为 21.7, 17.1, 20.1, 19.1 和 15.3 GPa. 除 RDX(001) 晶面外, 超分子结构单元法计算的弹性模量与超声共振谱 (RUS)^[7]、脉冲激热散射 (ISTS)^[8]、布里渊散射^[9]、纳米压痕法^[5] 的实验测定值以及密度泛函理论的计算值^[15] 基本吻合. 超分子结构单元计算的 RDX(001) 晶面弹性模量为 20.1 GPa, 远高于实验值 (15.9—16.6 GPa), 但与密度泛函理论的计算值 (20.5 GPa)^[15] 保持良好的一致性. 虽然以上两种理论方法计算的 RDX(001) 晶面的弹性模量均高于实验值, 但计算值偏高的原因却不相同. 理论值高于实验值的原因包括: 1) 将柔性分子近似为刚性体; 2) 与 0 K 时相比, 室温时的晶体结构会发生晶格软化, 即热效应^[18,38]. Fan 等^[15] 首先对室温下的晶体结构进行晶胞参数和原子坐标优化, 基于几何优化 (0 K 时进行) 后的平衡晶体结构计算 RDX 的弹性性质, 弹性常数为晶体结构的总能量对应变的二次导数^[38]. 与 0 K 下相比, 室温下分子间的非键能作用较弱, 且势能面的曲率较小, 因此热效应是导致密度泛函理论计算值高于实验值的主要原因^[15,18]. Weingarten 等^[10] 模拟 RDX 单晶纳米压痕过程的研究结果表明: 当外界载荷作用于 RDX(001) 晶面时, RDX 分子内部的六元环和 NO_2 基团会发生扭转和变形. 而超

表 2 RDX 超分子结构单元内分子对的平衡位置 R_0 、分子间非键能与晶面法线 (hkl) 的夹角余弦值 $\cos\theta$ 和分子间力常数 k
Table 2. Equilibrium distance R_0 of the molecular pair, the cosine value of the angle $\cos\theta$ between the intermolecular non-bonded interactions and the normal to (hkl), and the intermolecular force constants k within the RDX supramolecular structural unit.

| R_0/nm | $k/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$ | $\cos\theta$ (021) | $\cos\theta$ (210) | $\cos\theta$ (001) | $\cos\theta$ (100) | $\cos\theta$ (010) |
|-----------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0.428 | 19.985 | 0.0676 | -0.1388 | -0.7174 | -0.9491 | 0 |
| 0.660 | 7.211 | -0.0622 | -0.3031 | 0.8305 | 0.9491 | 0 |
| 0.660 | 7.211 | -0.8999 | -0.3031 | -0.8305 | -0.2645 | 0.2695 |
| 0.640 | 6.729 | -0.5944 | -0.7566 | 0.3339 | -0.4880 | 0.4972 |
| 0.640 | 6.729 | 0.9312 | 0.2048 | 0.3339 | 0.6084 | -0.7936 |
| 0.691 | 10.677 | 0.1588 | -0.7963 | 0.315 | 0.6084 | 0.7936 |
| 0.691 | 10.677 | 0.1588 | 0.7963 | 0.315 | 0 | -0.5571 |
| 0.737 | 9.546 | -0.6853 | 0.0786 | 0 | 0 | -0.5571 |
| 0.737 | 9.546 | 0.6853 | 0.9423 | 0 | 0.6084 | 0.3011 |
| 0.710 | 18.522 | 0.6303 | 0.6743 | 0.7343 | 0.6084 | 0.3011 |
| 0.710 | 18.522 | -0.1103 | 0.6743 | -0.7343 | -0.8090 | -0.4409 |
| 0.760 | 5.045 | 0.6997 | -0.0752 | 0.9260 | 0.8090 | -0.4409 |
| 0.754 | 13.018 | -0.5768 | -0.9186 | -0.3888 | -0.3289 | -0.8834 |
| 0.754 | 13.018 | -0.5768 | 0.4389 | -0.3888 | -0.3289 | 0.8834 |

表 3 由不同实验方法和理论计算得到的 RDX 多个晶面的弹性模量. 其中, E_{RUS} , E_{ISTS} , E_{Bri} 和 E_{nano} 分别代表由超声共振谱、脉冲激热散射法、布里渊散射法和纳米压痕法实验测定的弹性模量值; E_{DFT} 和 E_{cal} 为密度泛函理论和超分子结构单元法的计算值

Table 3. Elastic moduli of multiple crystal faces for RDX are obtained by experimental and theoretical calculations. E_{RUS} , E_{ISTS} , E_{Bri} , and E_{nano} refer to the elastic moduli experimentally measured by resonant ultrasound spectroscopy, impulsive stimulated thermal scattering, Brillouin spectroscopy, and nanoindentation approaches, respectively. E_{DFT} and E_{cal} represent the elastic moduli theoretically calculated by the density functional theory and the supramolecular structural unit, respectively.

| RDX | $E_{\text{RUS}}/\text{GPa}^{[7]}$ | $E_{\text{ISTS}}/\text{GPa}^{[8]}$ | $E_{\text{Bri}}/\text{GPa}^{[9]}$ | $E_{\text{nano}}/\text{GPa}^{[5]}$ | $E_{\text{DFT}}/\text{GPa}^{[15]}$ | $E_{\text{cal}}/\text{GPa}$ |
|-------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| (100) | 21.5 | 21.0 | 21.5 | — | 25.7 | 21.7 |
| (010) | 17.2 | 16.4 | 16.3 | — | 18.8 | 17.1 |
| (001) | 16.6 | 15.9 | 16.2 | 16.2 | 20.5 | 20.1 |
| (210) | 20.5 | 20.0 | 20.3 | 21.0 | 22.8 | 19.1 |
| (021) | 15.5 | 14.9 | 14.9 | 18.2 | 16.3 | 15.3 |

分子结构单元法计算弹性模量时只考虑了分子间非键能, 即将 RDX 分子看作刚性体, 忽略了 RDX 分子内部的结构变形, 这可能是超分子结构单元法的计算值高于实验值的原因.

综上所述, 超分子结构单元法与密度泛函理论计算的 RDX(100), (010), (001), (210) 和 (021) 晶面的弹性模量值基本一致. 除 RDX(001) 晶面, 超分子结构单元法的计算值与超声共振谱、脉冲激热散射、布里渊散射和纳米压痕法的实验测定值相吻合. 本文提出的计算模型表明弹性模量的微观决定因素为超分子结构单元内包含的分子数、分子对的平衡距离、分子间力常数和分子间非键能与晶面法线的夹角. 弹性各向异性主要来源于分子间非键能与晶面法线的夹角. 此外, 本文提出的弹性模量模型中的所有参数均在 COMPASS II 力场下计算完成, 与密度泛函理论计算相比, 避免了由大基组导致的计算时间长的问题. 因此, 超分子结构单元作为最小化学单元可以定量表征 RDX 单晶的弹性各向异性, 建立了弹性性质-晶体结构的关联, 为设计具有特定性质的新材料奠定了理论基础.

4 结 论

本文提出超分子结构单元作为分子晶体的最小化学单元, 通过分析超分子结构单元内的分子空间分布和分子间非键能等结构特征, 建立了弹性模量模型. 由总分子数密度和分子间非键能曲线确定的 RDX 超分子结构单元共包含 15 个 RDX 分子. 基于超分子结构单元计算出 RDX(100), (010), (001), (210) 和 (021) 晶面的弹性模量分别为 21.7,

17.1, 20.1, 19.1 和 15.3 GPa. 其中, RDX(100), (010), (021) 和 (210) 晶面的弹性模量与超声共振谱、脉冲激热散射、布里渊散射和纳米压痕法的实验测定值基本吻合. RDX(001) 晶面的弹性模量计算值 (20.1 GPa) 高于实验值 (15.9—16.6 GPa), 但与密度泛函理论的计算值 (20.5 GPa) 一致. 对于 RDX(001) 晶面, 密度泛函理论高于实验值的原因主要为热效应; 而超分子结构单元法的计算值高于实验值的原因主要为将 RDX 分子进行刚性体近似, 未考虑到 RDX(001) 晶面受外界载荷作用时分子内部的六元环和 NO_2 基团的变形和移动. 弹性模量模型表明弹性模量与超分子结构单元内包含的分子数、分子对的平衡距离、分子间力常数以及分子间非键能与晶面法线的夹角有关. 对于同一种物质, 超分子结构单元内包含的分子数、分子对的平衡距离和分子间力常数相同, 弹性各向异性主要来源于分子间非键能与晶面法线的夹角.

参考文献

- [1] Mishra M K, Sanphui P, Ramamurty U, Desiraju G 2014 *Cryst. Growth. Des.* **14** 3054
- [2] Sunil S L, Kiran M, Ramamurty U, Varughese S 2018 *Chem. Eur. J.* **25** 526
- [3] Armstrong R, Elban W L 2006 *Mater. Sci. Technol.* **22** 381
- [4] Wang P J, Fan J Y, Su Y, Zhao J J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 238702 (in Chinese) [王鹏举, 范俊宇, 苏艳, 赵纪军 2020 物理学报 **69** 238702]
- [5] Ramos K J, Hooks D E, Bahr D F 2009 *Philos. Mag.* **89** 2381
- [6] Hausstühl S 2001 *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **216** 339
- [7] Schwarz R, Hooks D, Dick J, Archuleta J, Martinez A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 056106
- [8] Sun B, Winey J, Hemmi N, Dreger Z, Zimmerman K, Gupta Y, Torchinsky D H, Nelson K A 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 073517
- [9] Bolme C A, Ramos K J 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 77

- [10] Weingarten N S, Sausa R C 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 9338
- [11] Taylor D E 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 053513
- [12] Liu J, Zeng Q, Zhang Y L, Zhang C Y 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 15198
- [13] Shi Y B, Bai L F, Li J H, Sun G A, Gong J, Ju X 2019 *J. Mol. Model.* **25** 299
- [14] Zhu S H, Qin H, Zeng W, Liu F S, Tang B, Liu Q J, Li R X, Gan Y D 2020 *Philos. Mag.* **100** 1015
- [15] Fan J Y, Su Y, Zhang Q Y, Zhao J J 2019 *Comp. Mater. Sci.* **161** 379
- [16] Hang G Y, Yu W L, Wang T, Wang J T, Li Z 2017 *J. Mol. Struct.* **1141** 577
- [17] Sun H J 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 7338
- [18] Spackman P R, Grosjean A, Thomas S P, Karothu D P, Naumov P, Spackman M A 2022 *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** e202110716
- [19] Day G M, Price S L, Leslie M 2001 *Cryst. Growth. Des.* **1** 13
- [20] Zhang S, Wang Q, Dong C 2021 *J. Mater. Inf.* **1** 8
- [21] Dong D D, Zhang S, Wang Z J, Dong C, Haeussler P 2016 *Mater. Design.* **96** 115
- [22] Wang Z R, Qiang J B, Wang Y M, Wang Q, Dong D D, Dong C 2016 *Acta Mater.* **111** 366
- [23] Ma Y, Wang Q, Jiang B B, Li C L, Hao J M, Li X N, Dong C, Nieh T G 2018 *Acta Mater.* **147** 213
- [24] Dong D D, Cao Z M, Han G, Dong C 2021 *AIP. Adv.* **11** 035140
- [25] Chen H, Luo L J, Qiang J B, Wang Y M, Dong C 2014 *Philos. Mag.* **94** 1463
- [26] Friedel J 1958 *II Nuovo. Cimento.* **7** 287
- [27] Dong C, Wang Z J, Zhang S, Wang Y M 2019 *Int. Mater. Rev.* **65** 286
- [28] Li T, Morris K R, Park K 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 2019
- [29] Bandyopadhyay R, Grant D 2002 *Pharm. Res.* **19** 491
- [30] Zacccone A, Lattuada M, Wu H, Morbidelli M 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 174512
- [31] Weiner J H 1984 *J. Appl. Mech.* **51** 707
- [32] Gao C, Yang L, Zeng Y, Wang X, Zhang C, Dai R, Wang Z, Zheng X, Zhang Z 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 17586
- [33] Accelrys. Materials Studio Release Notes, Release 5.5, Accelrys Software. Inc. San Diego 2010, <https://www.3ds.com/products-services/biovia/> [2022-8-10]
- [34] Desiraju G R 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 9952
- [35] Bu R P, Xiong Y, Wei X F, Li H Z, Zhang C Y 2019 *Cryst. Growth. Des.* **19** 5981
- [36] Konovalova I S, Shishkina S V, Bani-Khaled G, Muzyka E N, Boyko A N 2019 *Cryst. Eng. Comm.* **21** 2908
- [37] Eckhardt C J, Gavezzotti A 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 3430
- [38] Peng Q, Rahul, Wang G Y, Liu G R, Grimme S, De S 2015 *J. Phys. Chem. B* **119** 5896

Study of elastic anisotropy for 1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazacyclohexane by supramolecular structural unit

Wei Fu-Jing¹⁾²⁾ Zhang Wei-Bin²⁾ Dong Chuang^{1)†} Chen Hua^{2)‡}

1) (*School of Material Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

2) (*Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 11 August 2022; revised manuscript received 17 March 2023)

Abstract

The relation between elastic property and crystal structure provides a foundation for designing new materials with desired properties and understanding the chemical decomposition and explosion of energetic materials. The supramolecular structural unit is proposed as the smallest chemical unit to quantitatively characterize the elastic anisotropy of 1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazacyclohexane (RDX). The supramolecular structural unit refers to the nearest-neighbor coordination polyhedron of one molecule. The supramolecular structural unit of RDX is composed of 15 molecules, and analyzed by the total molecular number density and the density of intermolecular interactions. The elastic modulus model is established on the assumption that 1) the RDX molecule is of sphere and rigid-body; 2) the intermolecular interaction is regarded as a linear spring, i.e. it is described by a bond-spring model; 3) the molecules are close-packed in the series mode. The elastic modulus model based on the supramolecular structural unit demonstrates that the elastic modulus is intrinsically determined by the total molecular number, the equilibrium distance of the molecular pair, the intermolecular force constant, and the angle between the intermolecular non-bonding interaction and the normal to crystal face. The intermolecular force constant is calculated as the second derivative of the intermolecular interaction with respect to the equilibrium centroid distance. The intermolecular interaction is expressed as the summation of van der Waals and electrostatic interactions calculated by COMPASS (condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) II forcefield. The calculated elastic moduli are 21.7, 17.1, 20.1, 19.1, and 15.3 GPa for RDX (100), (010), (001), (210), and (021) crystal faces, respectively. The calculation results are consistent with the theoretical values computed by the density functional theory. Excluding RDX(001), the calculated elastic moduli accord with the experimental results measured by the resonant ultrasound spectroscopy (RUS), impulsive stimulated thermal scattering, Brillouin spectroscopy, and nanoindentation methods. The theoretical value (20.1 GPa) of RDX(001) overestimates the experimental values in a range of 15.9–16.6 GPa. The reason can be attributed to the rigid-body approximation for flexible molecules, in which are ignored the motion and deformation of the ring and NO₂ groups when the external loads are applied to RDX(001). The results suggest that the supramolecular structural unit can be the smallest chemical unit to quantitatively characterize the elastic anisotropy of RDX and the elastic anisotropy is mainly due to the angle between the intermolecular interaction and the normal to crystal face.

Keywords: 1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazacyclohexane, supramolecular structural unit, elastic anisotropy

PACS: 62.20.de, 31.70.Ks, 34.20.Gj, 61.30.Cz

DOI: 10.7498/aps.72.20221615

† Corresponding author. E-mail: dong@dlut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: chenhua9@caep.cn



超分子结构单元研究黑索金的弹性各向异性

位付景 张伟斌 董闯 陈华

Study of elastic anisotropy for 1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazacyclohexane by supramolecular structural unit

Wei Fu-Jing Zhang Wei-Bin Dong Chuang Chen Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 096201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221615

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221615>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化物玻璃中的类分子结构单元

Molecule-like structural units in silicate-glass-forming oxides

物理学报. 2020, 69(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191892>

垂直各向异性 $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜的外延生长与其异质结构的自旋输运

Epitaxial growth of $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films with perpendicular magnetic anisotropy and spin transport properties in $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Pt}$ heterostructures

物理学报. 2021, 70(7): 077501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201737>

$(\text{SrVO}_3)_5/(\text{SrTiO}_3)_1$ (111) 异质结金属-绝缘体转变和磁性调控的第一性原理研究

First principle study of tuning metal-insulator transition and magnetic properties of $(\text{SrVO}_3)_5/(\text{SrTiO}_3)_1$ (111) heterostructures

物理学报. 2022, 71(18): 187301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220627>

Ti_3O_5 弹性、电子和光学性质的第一性原理研究

First-principles investigation on elastic, electronic, and optical properties of Ti_3O_5

物理学报. 2019, 68(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190664>

自旋轨道矩调控的垂直磁各向异性四态存储器结构

Demonstration of four-state memory structure with perpendicular magnetic anisotropy by spin-orbit torque

物理学报. 2018, 67(11): 117501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180216>

Fe基合金应力感生不可逆磁各向异性机理

Mechanism of stress induced irreversible magnetic anisotropy in Fe-based alloy ribbons

物理学报. 2022, 71(24): 247501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221509>