

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.04.003

# 3,4-二硝基吡唑的晶体形貌、力学性能和感度的计算模拟<sup>\*</sup>

雷 伟 罗一鸣 李秉擘 王红星 杨 斐 王 浩  
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 利用 Material Studio (MS) 软件中 Morphology 模块所包含的 Growth Morphology (GM)、Bravais-Friedel Donnay-Harker (BFDH) 和 Equilibrium Morphology (EM) 3 种方法, 计算了 3,4-二硝基吡唑 (DNP) 的晶面参数, 预测了晶体的生长习性和自然生长晶形。采用分子动力学方法模拟计算了 DNP、1,3,5-三硝基甲苯 (TNT) 和 2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN) 的力学性能和感度。结果表明; 3 种方法计算得到的 DNP 晶体的形貌分别近似为梭形、短圆柱形和椭球形, 综合分析, DNP 晶体的形貌更可能为梭球形; DNP 的拉伸模量  $E$  大于 TNT 和 DNAN, 体积模量  $K$  大于 TNT 而小于 DNAN, 剪切模量  $G$  要大于 TNT 和 DNAN, 其韧性要弱于 TNT 和 DNAN; DNP 和 DNAN 的引发键最大键长相同且比 TNT 低, DNP 的内聚能密度与 DNAN 基本持平且均大于 TNT。

[关键词] DNP; DNAN; TNT; 形貌; 力学性能

[分类号] TQ560.1

## Computational Simulation of Crystal Morphology, Mechanical Properties and Sensitivity of 3,4-Dinitropyrazole

LEI Wei, LUO Yiming, LI Bingbo, WANG Hongxing, YANG Fei, WANG Hao  
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Crystal surface parameters, growth habit and natural morphology of 3, 4-dinitropyrazole (DNP) were calculated by the methods of Growth Morphology (GM), Bravais-Friedel Donnay-Harker (BFDH) and Equilibrium Morphology (EM) contained in the Morphology module of Material Studio (MS) software. Mechanical properties and sensitivity of DNP, 1,3,5-trinitrotoluene (TNT) and 2,4-dinitrobenzene (DNAN) were calculated by molecular dynamics simulation. Results show that the morphologies of DNP crystals calculated by the three methods are shuttle, short cylinder and ellipsoid, respectively, and the morphology of DNP crystal is more likely to be shuttle sphere by comprehensive analysis. Tensile modulus  $E$  of DNP is greater than that of TNT and DNAN. Bulk modulus  $K$  of DNP is greater than that of TNT, but less than that of DNAN. Shear modulus  $G$  of DNP is greater than that of TNT and DNAN. And its toughness is weaker than that of TNT and DNAN. The maximum bond lengths of DNP and DNAN are the same, and they are lower than that of TNT. Cohesive energy density of DNP is almost the same as that of DNAN and higher than that of TNT.

[KEYWORDS] DNP; DNAN; TNT; morphology; mechanical property

## 引言

近年来,随着含能材料领域的不断发展和军方对武器弹药的高能钝感要求越来越迫切,新型的含能材料被不断研发合成出来。3,4-二硝基吡唑 (DNP) 是一种新型的熔铸炸药载体。Price 等<sup>[1]</sup> 研

究发现,DNP 是一种低熔点的单质炸药,其能量和感度均优于 TNT,有望替代 TNT 作为一种熔铸载体炸药。国内科研工作者对 DNP 的性能也进行了探索研究。郭俊玲等<sup>[2]</sup> 研究表明,DNP 是能够替代 TNT 的较具潜力的候选物质,其物化性能以及与其他高能化合物(如 RDX 或 HMX)的组合配方将会成为以后含能化合物的研究热点。唐伟强等<sup>[3]</sup> 采用毛

<sup>\*</sup> 收稿日期:2021-02-27  
第一作者:雷伟(1993-),男,助理研究员,主要从事熔铸炸药配方设计及性能模拟研究。E-mail:997343585@qq.com  
通信作者:李秉擘(1982-),男,工程师,主要从事熔铸炸药配方及工艺研究。E-mail:lbb500@sina.com

细血管法测得 DNP 的熔点为  $86.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 试验测得 DNP ( $\rho = 1.65\text{ g/cm}^3$ ) 的爆速为  $7\,633\text{ m/s}$ , 爆热为  $4\,326\text{ kJ/kg}$ ; 理论计算表明, DNP/CL-20 混合熔铸炸药在能量输出方面具有明显的优势, DNP 是熔铸炸药 TNT 的理想替代物。姚如意等<sup>[4]</sup>研究表明: RDX、HMX 和 CL-20 在 DNP 中的溶解度分别为  $12.28$ 、 $2.64\text{ g}$  和  $7.03\text{ g}$ 。RDX 和 HMX 在 DNP 中溶解前、后的晶型一致, 而 CL-20 在 DNP 中溶解后回收的晶型由  $\varepsilon$  型变为  $\beta$  型, 发生了转晶。当前, 并未见关于 DNP 晶体形貌和力学性能方面的报道。

高能炸药的性能可以通过改变晶体尺寸、形貌、纯度、晶粒间的空隙微结构等物理特性而改变<sup>[5]</sup>。利用计算机技术对晶体生长形态进行模拟已经得到应用<sup>[6-9]</sup>。因此, 运用分子动力学模拟方法对 DNP 的晶体形貌、力学性能和感度进行模拟计算, 以期 DNP 在混合炸药中的应用提供参考。

## 1 分子动力学模拟

根据 DNP 的晶胞结构(图 1), 利用 Material Studio (MS) 软件中的 Morphology 模块, 采用 Growth Morphology (GM)、Bravais-Friedel Donnay-Harker (BFDH) 和 Equilibrium Morphology (EM) 3 种方法分别计算 DNP 各个晶面参数, 预测晶体的生长习性和自然生长晶形。

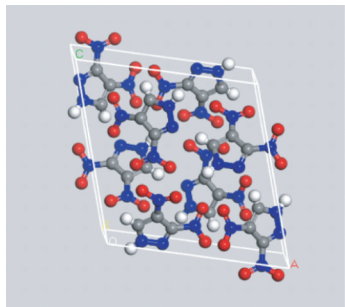


图 1 DNP 晶胞结构

Fig. 1 Cell structure of DNP

利用 Amorphous Cell 模块, 构建 TNT、2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN) 和 DNP 的超晶胞 (分别 30 个分子)。将超晶胞体系的模型在 Forcite 模块下首先进行结构优化, 再将优化后的平衡结构在 Compass<sup>[10]</sup> 力场下, 采用常温、常压 (NPT) 系统进行分子动力学模拟, 得到相关的超晶胞弹性系数、模量、引发键键长和内聚能密度。设置温度为  $298\text{ K}$ , 压强为  $0.1\text{ MPa}$ , 控温方法和控压方法分别选用 Andersen 和 Parrinello<sup>[11]</sup>; 总模拟时间为  $200\text{ ps}$ , 时间步长为  $1\text{ fs}$ ;

模拟总步数为  $2 \times 10^5$ , 其中, 前  $10^5$  步用于热力学平衡, 后  $10^5$  步用于统计分析<sup>[12-13]</sup>。以上所有模型的构建和计算均在 MS 软件上进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DNP 的晶体形貌

#### 2.1.1 GM 方法计算结果

用 GM 方法计算的 DNP 晶体形貌如图 2 所示。

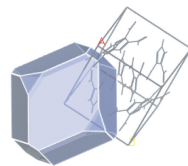


图 2 GM 方法计算的 DNP 晶形

Fig. 2 Crystal shape of DNP calculated by GM method

由图 2 可知, 该方法计算得到的晶形近似梭形, 长径比为  $1.655$ , 由  $(10-1)$ 、 $(011)$ 、 $(110)$ 、 $(101)$ 、 $(11-1)$  和  $(200)$  晶面及对称晶面围合而成。其中, 多重度为 4 的  $(110)$  晶面占总面积的  $35.7\%$ , 晶面附着能为  $-57.55\text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{unit cell})$ ; 多重度为 4 的  $(011)$  晶面占总面积的  $25.23\%$ , 晶面附着能为  $-62.79\text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{unit cell})$ ; 多重度为 2 的  $(10-1)$  晶面占总面积的  $23.19\%$ , 晶面附着能为  $-55.49\text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{unit cell})$ 。晶体生长趋势如图 3 所示。

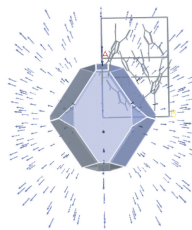


图 3 GM 方法计算的 DNP 晶体生长趋势

Fig. 3 Crystal growth trend of DNP

calculated by GM method

晶体生长趋势图中的箭头代表生长趋势, 箭头越短, 表示生长速率越慢, 反之越快<sup>[8]</sup>。由图 3 可以看出, 晶体在各个方向上箭头的长短和密集程度有差异, 在  $(110)$  晶面和  $(10-1)$  晶面箭头的长度和密集程度低于其他晶面, 表明  $(110)$  和  $(10-1)$  晶面在晶体生长过程中要比其他晶面的速率慢, 因此决定了晶形近似梭形。

#### 2.1.2 BFDH 方法计算结果

用 BFDH 方法计算的 DNP 晶体形貌见图 4。

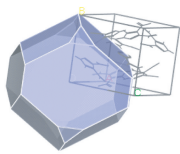


图 4 BFDH 方法计算的 DNP 晶形

Fig. 4 Crystal shape of DNP calculated by BFDH method

由图 4 可知,该方法计算的 DNP 晶形近似为短圆柱形,长径比为 1.713,由(10-1)、(011)、(110)、(101)、(11-1)和(002)晶面及对称晶面围合而成。多重度为 2 的(10-1)晶面、多重度为 4 的(011)晶面、多重度为 4 的(110)晶面、多重度为 2 的(101)晶面分别占总面积的 30.76%、25.77%、23.29% 和 16.91%;其他晶面占总面积的 3.27%。说明(10-1)、(011)、(110)、(101)这 4 个晶面在晶体生长过程中发挥着重要的作用。但又因为每个晶面的生长速率大致相同,因此得到的晶形近似短圆柱形。

晶体生长趋势如图 5 所示。由图 5 可知,在各个方向上,箭头的长短和密集程度大致相同。因此,用 BFDH 方法计算得到的晶形为近似短圆柱形。BFDH 方法在计算时并未考虑能量的影响。

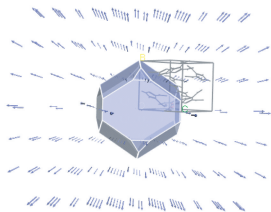


图 5 BFDH 方法计算的 DNP 晶体生长趋势

Fig. 5 Crystal growth trend of DNP calculated by BFDH method

2.1.3 EM 方法计算结果

用 EM 方法计算的 DNP 晶体形貌如图 6 所示。

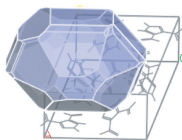


图 6 EM 方法计算的 DNP 晶形

Fig. 6 Crystal shape of DNP calculated by EM method

由图 6 可知,该方法计算得到的 DNP 晶形近似

椭球形,长径比为 1.518,主要由(110)、(011)、(11-1)、(200)、(101)和(10-1)晶面及对称晶面围合而成。其中,(110)、(011)、(11-1)和(200)晶面占总面积的 62.37%。利用 EM 方法时,生长速率最慢的面(即表面能最低的面)控制着晶体的生长习性。经计算得到,(110)晶面的表面能为 29 kJ/(mol · nm<sup>2</sup>), (011)晶面的表面能为 32 kJ/(mol · nm<sup>2</sup>), (11-1)晶面的表面能为 34 kJ/(mol · nm<sup>2</sup>),这几个晶面的表面能相比于其他晶面表面能是最低的,决定了 DNP 的生长晶形,晶体生长趋势如图 7 所示。

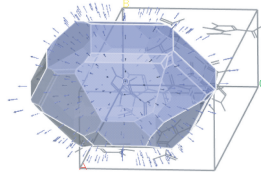


图 7 EM 方法计算的 DNP 晶体生长趋势

Fig. 7 Crystal growth trend of DNP calculated by EM method

由图 7 可知,DNP 在(110)、(011)和(11-1)晶面的生长箭头的长度要稍低于两端面的箭头长度,说明在晶体长大的过程中,(110)、(011)和(11-1)这 3 个面的生长速率要小于其他晶面,因此决定了晶体生长的形状近似椭球形。

综合考虑 3 种计算方法得出,(10-1)、(011)、(110)、(101)和(11-1)等晶面在晶体生长过程中起着控制晶形的作用。而 DNP 晶形的好坏对以其为基的混合炸药的成型质量起着重要的作用。相关研究表明,选用合适的功能助剂或者晶形控制剂能够控制晶面的生长速率,从而达到改变晶形的目的<sup>[6]</sup>。因此,在 DNP 所有的生长面中,选择(10-1)、(011)、(110)、(101)和(11-1)晶面作为晶形控制剂的作用晶面,达到控制晶形、提高成型质量的目的。

2.2 TNT、DNAN 和 DNP 的力学性能

利用 MS 软件计算得到的 TNT、DNAN 和 DNP 力学性能参数如表 1 所示。

由表 1 可知,DNP 晶体的弹性系数 C 整体大于 TNT 和 DNAN。DNP 的拉伸模量 E 大于 TNT 和

表 1 TNT、DNAN 和 DNP 的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of TNT, DNAN and DNP

炸药	C <sub>11</sub> /GPa	C <sub>22</sub> /GPa	C <sub>33</sub> /GPa	C <sub>44</sub> /GPa	C <sub>55</sub> /GPa	C <sub>66</sub> /GPa	C <sub>12</sub> /GPa	C <sub>13</sub> /GPa	E	K	G	K/G	(C <sub>12</sub> - C <sub>44</sub> )/GPa
TNT	1.27	5.52	6.70	2.62	1.78	1.50	1.89	1.71	4.38	1.87	1.97	0.95	-0.73
DNAN	1.34	6.32	5.34	0.95	0.96	0.90	1.91	1.30	2.56	3.09	0.94	3.29	0.96
DNP	2.67	5.65	9.01	2.27	2.99	2.91	1.70	2.12	5.73	2.14	2.72	0.79	-0.57

DNAN,表明在拉伸受力的情况下 DNP 抵抗形变的能力要比 TNT 和 DNAN 强;DNP 的体积模量  $K$  大于 TNT 而小于 DNAN,表明在压缩受力的情况下 DNP 抵抗形变的能力要比 DNAN 弱,比 TNT 强。DNP 的剪切模量  $G$  要大于 TNT 和 DNAN,表明在剪切受力的情况下,DNP 抵抗剪切形变的能力要强于 TNT 和 DNAN。 $K/G$  一般用来表征材料在受到冲击、振动载荷下韧性强度的大小。由表 1 可以得到,DNP 的  $K/G$  小于 TNT 和 DNAN,表明 DNP 的韧性要弱于 TNT 和 DNAN,可以通过添加合适的高分子材料来提高其力学强度。

2.3 感度

依据引发键和内聚能密度理论<sup>[14-15]</sup>,将引发键最大键长及内聚能密度作为预测炸药感度的判据。

2.3.1 引发键键长

引发键是物质中能量最低的化学键。引发键非常容易断裂,从而产生热点,促使炸药发生点火、爆炸。在 DNP、TNT 和 DNAN 炸药中,C 原子上连接的—NO<sub>2</sub> 键是最容易断裂的键。因此,选择 C—NO<sub>2</sub> 键作为预测感度的引发键。以 DNP 炸药为例,将 DNP 超晶胞中的非 C—NO<sub>2</sub> 键删去,即在 DNP 超晶胞结构中只保留 C—NO<sub>2</sub> 键,利用 Analysis 模块对其进行键长分析处理,即可得到 DNP 的最可几键长  $L_p$ 、平均键长  $L_a$  和最大键长  $L_m$ 。其他两种炸药的引发键键长采用相同的方法得到。3 种炸药的  $L_p$ 、 $L_a$  和  $L_m$  如表 2 所示。

表 2 3 种炸药的引发键键长

Tab.2 Initiation bond length of three explosives

炸药	nm		
	$L_p$	$L_a$	$L_m$
DNP	0.144 0	0.142 0	0.144 0
TNT	0.146 0	0.146 0	0.147 0
DNAN	0.143 0	0.143 5	0.144 0

由表 2 可知:TNT 的  $L_p$ 、 $L_a$  和  $L_m$  均大于 DNP 和 DNAN;TNT 的  $L_m$  为 0.147 0 nm,DNP 和 DNAN 的  $L_m$  相同,为 0.144 0 nm。 $L_m$  大,表明感度高、安全性差,即 DNP 和 DNAN 的安全性较 TNT 好。

2.3.2 内聚能密度

内聚能密度即分子的非键作用力,等于范德华力和静电力之和。内聚能密度是评价分子间作用力大小的物理量,主要反映基团间的相互作用。在一定条件下,表征聚集态变化所需能量的内聚能密度也可作为体系稳定性的判定依据<sup>[16]</sup>。内聚能密度减小,表明炸药发生反应时,克服分子间作用所需的

能量逐渐减小,进一步说明炸药的稳定性降低<sup>[17]</sup>,即安全性降低。经过分子动力学模拟得到的 3 种炸药的内聚能密度见表 3。

表 3 3 种炸药的内聚能密度及其分量  
Tab.3 Cohesive energy density and its components of three explosives

炸药	kJ/cm <sup>3</sup>		
	内聚能密度	范德华力	静电力
DNP	0.76	0.32	0.44
TNT	0.59	0.56	0.03
DNAN	0.81	0.35	0.46

由表 3 可以看出;DNP、DNAN、TNT 的内聚能密度分别为 0.76、0.81 kJ/cm<sup>3</sup> 和 0.59 kJ/cm<sup>3</sup>。DNP 的内聚能密度与 DNAN 基本持平且均大于 TNT,表明 DNP 和 DNAN 的安全性较 TNT 好,这与引发键键长的分析结果一致。

3 结论

利用 MS 软件对 DNP 的晶体形貌和力学性能进行模拟计算研究,结果表明:

1)采用 GM、BFDH 和 EM 3 种方法计算得到的 DNP 晶体的形貌分别近似为梭形、短圆柱形和椭球形,且后两种形状极其相似。BFDH 方法在计算时并未考虑能量这个参数的影响,其他两种方法考虑了 DNP 结晶时能量特征的影响,综合分析,DNP 晶体的形貌更可能为梭球形。

2)DNP 的生长面中,(10-1)、(011)、(110)、(101)和(11-1)等晶面在晶体生长过程中起着控制晶形的作用,因此可以选择(10-1)、(011)、(110)、(101)和(11-1)晶面作为晶形控制剂的作用晶面,由此达到控制晶形、提高成型质量的目的。

3)DNP 的拉伸模量  $E$  大于 TNT 和 DNAN,体积模量  $K$  大于 TNT 而小于 DNAN,剪切模量  $G$  要大于 TNT 和 DNAN,韧性要弱于 TNT 和 DNAN;可以通过添加合适的高分子材料来提高其力学强度。

4)DNP 和 DNAN 的引发键最大键长相同,为 0.144 0 nm,较 TNT 低;DNP 的内聚能密度与 DNAN 基本持平,且均大于 TNT。引发键键长和内聚能密度研究表明,DNP 和 DNAN 的安全性较 TNT 好。

参 考 文 献

[1] PRICE D, MORRIS J. Synthesis of new energetic melt-pour candidates[ C ]//Insensitive Munitions and Energe-



- tic Materials Technology Symposium. 2009.
- [2] 郭俊玲,曹端林,王建龙,等. 硝基吡唑类化合物的合成研究进展[J]. 含能材料,2014,22(6):872-879.  
GUO J L, CAO D L, WANG J L, et al. Review on synthesis of nitropyrazoles [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014,22(6): 872-879.
- [3] 唐伟强,任慧,焦清介,等. 3,4-二硝基吡唑的性能表征及应用[J]. 含能材料,2017,25(1):44-48.  
TANG W Q, REN H, JIAO Q J, et al. Property characterization of 3,4-dinitropyrazole and its application[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017,25(1):44-48.
- [4] 姚如意,苟瑞君,张树海,等. 几种硝胺炸药在熔态 TNT 和 DNP 中的溶解性及其结晶晶型[J]. 火炸药学报,2019,42(1):89-93.  
YAO R Y, GOU R J, ZHANG S H, et al. Solubility and crystal forms of several nitramine explosives in molten TNT and DNP[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2019,42(1):89-93.
- [5] 任晓婷,杨利,张国英,等. TATB 晶体形貌的计算模拟[J]. 火炸药学报,2010,33(6):43-46.  
REN X T, YANG L, ZHANG G Y, et al. Computational simulation of the crystal morphology of TATB[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010,33(6):43-46.
- [6] 段晓惠,卫春雪,裴重华,等. HMX 晶体形貌预测[J]. 含能材料,2009,17(6):655-659.  
DUAN X H, WEI C X, PEI C H, et al. Prediction of crystal morphology of HMX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009,17(6):655-659.
- [7] 齐晓飞,闫宁,李宏岩. HATO 晶体形貌、体膨胀系数和力学性能的分子动力学模拟[J]. 火工品,2018(5):37-40.  
QI X F, YAN N, LI H Y. Molecular dynamic simulation on crystal face, volume expansion coefficient and mechanical properties for HATO[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2018(5):37-40.
- [8] 刘宁,王伯周,舒远杰,等. FOX-7 结晶形貌的分子动力学模拟[J]. 火炸药学报,2016,39(2):40-44.  
LIU N, WANG B Z, SHU Y J, et al. Molecular dynamics simulation on crystal morphology of FOX-7 [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016, 39(2):40-44.
- [9] 冯璐璐,曹端林,王建龙,等. 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑的晶体形貌预测[J]. 含能材料,2015,23(5):443-449.  
FENG L L, CAO D L, WANG J L, et al. Prediction of crystal morphology of MTNI [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015,23(5):443-449.
- [10] XIAO Y Q, SUN T, LI S S, et al. Molecular dynamics simulation studies of the CL-20/DNB co-crystal based PBX with HTPB [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1721: 012010.
- [11] ZHU S F, GAN Q, FENG C G. Multimolecular complexes of CL-20 with nitropyrazole derivatives: geometric, electronic structure, and stability [J]. ACS Omega, 2019, 4(8): 13408-13417.
- [12] 陶俊,王晓峰,赵省向,等. CL-20/HMX 无规作用及共晶作用的理论计算[J]. 火炸药学报,2017,40(4):50-55.  
TAO J, WANG X F, ZHAO S X, et al. Theoretical calculation the random interaction and co-crystal interaction of CL-20/HMX [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2017,40(4):50-55.
- [13] 武宗凯,舒远杰,刘宁,等. CL-20/FOX-7 共晶的分子动力学模拟[J]. 火炸药学报,2016,39(3):37-42.  
WU Z K, SHU Y J, LIU N, et al. Molecular dynamics simulation of CL-20/FOX-7 co-crystal [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016,39(3):37-42.
- [14] 杭贵云,余文力,王涛,等. CL-20/DNB 共晶炸药晶体缺陷的理论计算[J]. 火炸药学报,2018,41(4):345-351,358.  
HANG G Y, YU W L, WANG T, et al. Theoretical calculation of crystal defect of CL-20/DNB cocrystal explosive [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2018,41(4):345-351,358.
- [15] 刘强,肖继军,陈军,等. 不同温度下  $\epsilon$ -CL-20 晶体感度和力学性能的分子动力学模拟计算[J]. 火炸药学报,2014,37(2):7-12,17.  
LIU Q, XIAO J J, CHEN J, et al. Molecular dynamics simulation on sensitivity and mechanical properties of  $\epsilon$ -CL-20 crystal at different temperatures [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2014,37(2):7-12, 17.
- [16] 王东旭. HNIW/粘结体系界面性质与应用技术研究 [D]. 北京:北京理工大学,2015.  
WANG D X. Study on interface properties and application technology of HNIW/bonding system [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [17] XIAO J J, WANG W R, CHEN J, et al. Study on the relations of sensitivity with energy properties for HMX and HMX-based PBXs by molecular dynamics simulation [J]. Physica B: Condensed Matter, 2012, 407(17): 3504-3509.