



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



ИОС УрО РАН



Низкоэнергетические полиморфные переходы в молекулярных кристаллах энергетических материалов: кинетика и механизм

А. В. Станкевич^{1,2,3}

¹ Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский НИИ технической физики
имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

³ Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, УрО РАН, Екатеринбург, Россия

ЗНЧ | ЗАБАБАХИНСКИЕ
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ |

XVII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ **2025**

Докладчик: Станкевич Александр Васильевич

Ведущий научный сотрудник

19.05-23.05.2025

Постановка задачи



На фазовых диаграммах веществ и композиционных материалов принято отмечать области существования той или иной фазы вещества (твёрдое тело, жидкость, газ) и модификации твёрдого тела ($\alpha, \beta, \gamma \dots$). Линии границ существования на P-T диаграммах определяют статические характеристики фазовых переходов первого и второго рода.

В классификации фазовых переходов особое место занимают полиморфные переходы, которые являются фазовыми переходами второго рода и характеризуются параметром порядка η [1]. С одной стороны кинетику и механизм полиморфных переходов можно представить как величину релаксации параметра порядка, с другой стороны как зависимость константы скорости перемещения молекулярных фрагментов при изменении внешних сил. Первая часть определяется функцией, зависящей от химического потенциала, температуры и давления (1) [1], а вторая зависимостью скорости и траектории перемещения от температуры и давления (2) [2].

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\eta}{dt} = -2\gamma[(T - T_c)a\eta + 2b\eta^3] \\ \frac{d\delta\eta}{dt} = -\frac{\delta\eta}{\tau_0} \quad \tau_0 = \frac{1}{4}\gamma a(T_c - T), T < T_c \\ \tau_0 = \frac{1}{2}\gamma a(T - T_c), T > T_c \end{array} \right. \left| \begin{array}{l} \Omega_{\text{II}} = \int \left\{ \Omega + a(T - T_c)\eta^2 + b\eta^4 + g(\nabla\eta)^2 \right\} dV \\ 2a(T - T_c)\eta + 4b\eta^3 - 2g\Delta\eta \approx \frac{\delta\eta}{\gamma\tau_0} - 2g\Delta\delta\eta = 0 \end{array} \right. (2) \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^l k_i(T) f_i(\alpha) r_i(P) \\ k_i(T) = \left(N + u \cdot \frac{p_i}{h_b T} \right) \exp \frac{-E_a}{RT} \approx \left(N + u \cdot \frac{\exp \left(Z - \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{RT} \right)}{h_b T} \right) \exp \frac{-E_a}{RT} \end{array} \right.$$

[1] Ландау, Л.Д. Лифшиц, Е.М. Питаевский Л.П. Теоретическая физика. Том X. Физическая кинетика. – 2002. – С. 516-519.

[2] Stankevich A.V. et al. // Defence Technology 40 (2024) 210-224. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2024.04.004>

Мотивация и цель



Учитывая, что различного рода полиморфные переходы меняют степень порядка или коэффициент упаковки частиц в объёме твёрдого тела (элементарной ячейки), отметим высокую вероятность изменения свойств вещества после фазового перехода. Кроме того, полиморфные переходы могут вызывать деформацию кристаллических веществ, что приводит к расширению или сжатию вещества в готовом изделии, увеличению статического давления в них и к образованию трещин, сколов и других дефектов в некоторых частях изделий. Поэтому знание механизмов протекания подобных процессов важно.

Из практики исследования полиморфных переходов выделим низкоэнергетические переходы с малым коэффициентом релаксации параметра порядка. Такие полиморфные переходы являются низкоэнергетическими, т.е. требующими малого количества энергии для активации процесса перехода из одного состояния в другое, к тому же большинство из таких переходов являются необратимыми при аналогичном воздействии. Константа скорости реакции также имеет невысокие значения порядка 10^{-2} – 10^{-5} с⁻¹ в условиях перепада температур от 10 до 50 °С.

Цель – изучение механизмов и кинетики обратимых низкоэнергетических фазовых переходов в энергетических материалах.

Выбор объектов исследования



В данной работе было предложено проанализировать и обобщить результаты проведенных нами ранее исследований кинетики и механизмов необратимых фазовых переходов II рода $\beta \rightarrow \alpha$ в 2,4-динитроанизоле (20-80 °С), $\beta \rightarrow \alpha$ в циклотетраметилентетранитроамине (50-150 °С), $\beta \rightarrow \alpha$ в 3-нитро-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-оне (20-100 °С), $\gamma \rightarrow \gamma'$ в 1,1-диамино-2,2-динитроэтилене (170-200 °С), все указанные переходы протекают с уменьшением плотности от 1,5 до 8%.

В качестве примера, наиболее удобен 2,4-ДНА. Его кристаллы являются хорошими модельными объектами для верификации и калибровки моделей фазовых переходов в физике твёрдого тела. Кроме трёх точек фазовых равновесий II рода у 2,4-ДНА высокие значения термической деформации, что позволяет получать более точные результаты обработки данных рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света.

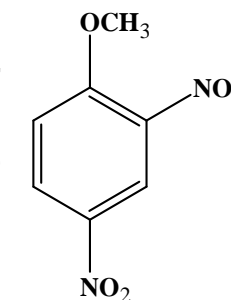
Пример объекта исследований – β модификация кристаллов 2,4-ДНА.

2,4-динитроанизол (2,4-ДНА)



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

2,4-динитроанизол (2,4-ДНА) является легкоплавким энергетическим материалом, и представляет собой молекулярный кристалл, который в нормальных условиях существует преимущественно в квазистабильной моноклинной α ($P2_1/n$) модификации [1-7] из-за более низкого энергетического состояния. В литературе известно и описано две полиморфные модификации 2,4-ДНА, третья форма [6] является изоморфной для второй, но имеет более низкие значения энергии состояния, что позволяет отнести данную форму к квазистабильной β' ($P2_1/n$), в отличие от метастабильной моноклинной β ($P2_1/n$) [1, 4, 5] модификации.



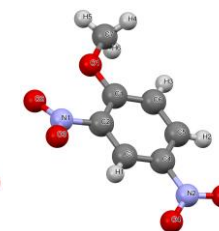
α ($P2_1/n$) ст

$T_{пл}$ 96 \downarrow \uparrow $\tau, T < 85 ?$

β ($P2_1/n$) мета

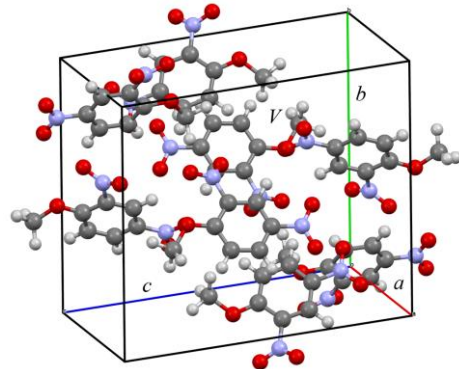
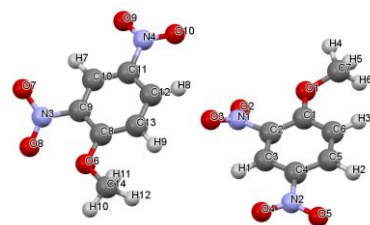
$T < -8$ \downarrow \uparrow $T > -8$

β' ($P2_1/n$) мета [6]

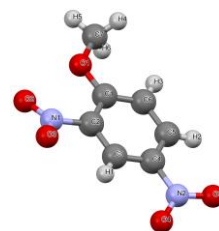


α -2,4-ДНА [2]

$T_{пл}$ 96,6 °C

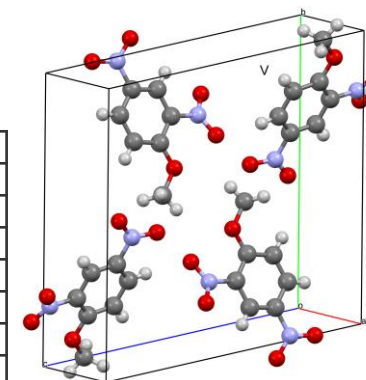


T, K	298
a, Å	15,488(6)
b, Å	8,813(3)
c, Å	12,699(4)
γ , °	82,06(3)
V, Å ³	1716,74
Z	8
Rf	7,5
Q, г/см ³	1,533



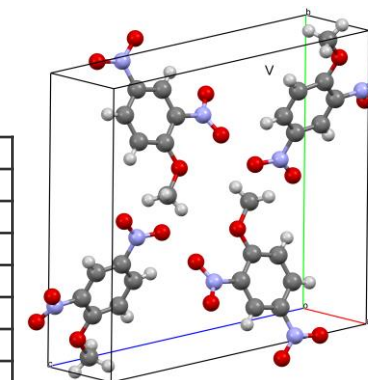
β -2,4-ДНА [4]

$T_{пл}$ 87,4 °C



T, K	293
a, Å	3,9793(9)
b, Å	13,7592(11)
c, Å	15,4453(14)
β , °	90,887(11)
V, Å ³	845,559
Z	4
Rf	4,7
Q, г/см ³	1,556

T, K	100
a, Å	3,8139(10)
b, Å	13,823(4)
c, Å	15,349(4)
β , °	96,777(4)
V, Å ³	803,5(4)
Z	4
Rf	3,31
Q, г/см ³	1,638



[1] van Alphen J. Dimorphism of 2,4-dinitroanisole// Chem. Ber. – 1930. – 63B. – P. 94-95.

[2] Nyburg S.C., Faerman C.H., Prasad L., Palleros D., Nudelman N. Structures of 2,4-dinitroanisole and 2,6-dinitroanisole// Acta Cryst. Sec. C. – 1987. – C43. – P. 686–689.

[3] Denekamp C. et al. Controlling the crystal morphology and polymorphism of 2,4-dinitroanisole//Crystal Growth & Design. – 2018. – 18, № 3. – P. 1350-1357.

[4] S.T. Malinovskii, M.S. Fonar, Yu.A. Simonov, A.A. Dvorkin, E.V. Ganin, N.G. Luk'yanyenko, G.S. Musienko Crystal and molecular structures of the host-guest type of complex of 18-crown-6 with 2,4-dinitroanisole and 2,4-dinitroanisole in the free state// Kristallografiya (Crystallogr. Rep.). – 1992. – 37. – 671-673.

[5] Gang X., Cai-Rong G., Hong-Yu C. Crystal structure of 2,4-dinitroanisole, C₇H₆N₂O₅ Z. Kristallographie. NCS. – 2007. – 222. – P. 321-322.

[6] Takahashi H, Tamura R. Low temperature phase transition induced biaxial negative thermal expansion of 2,4-dinitroanisole// CrystEngComm. – 2015. – V17. – P. 8888–8896.

[7] Тензоры термической деформации молекулярных кристаллов ТНТ и ДНА / А.В. Станкевич, А.Ю. Гармашев, О.В. Костицын, Н.П. Тайбинов// VII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», Бийск, 12–14 сентября 2018 г.

Планирование эксперимента и пути решения



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

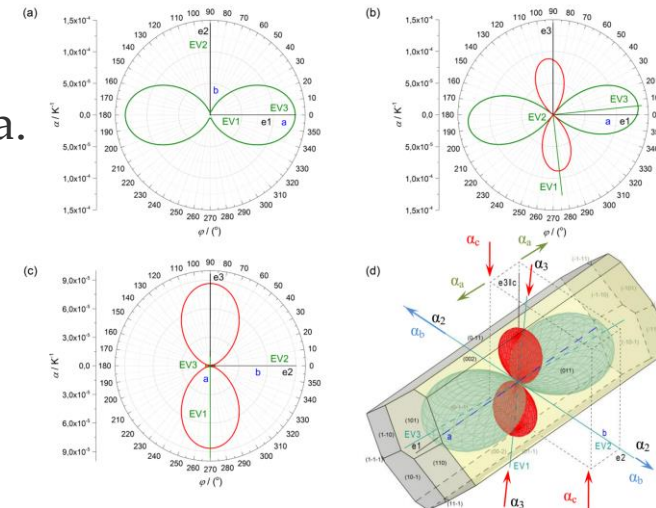
Этапы уточнения кинетики и механизма полиморфного перехода в данной работе:

1. Синтез и очистка материала
2. Оценка кинетики сублимации 2,4-ДНА.
3. Определение тензоров термической деформации для каждой полиморфной модификации 2,4-ДНА [* , станд].
4. Анализ тепловой составляющей уравнений состояния полиморфных модификаций 2,4-ДНА.
5. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от 2,4-ДНА.
6. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации 2,4-ДНА.
7. Анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
8. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
9. Оценка скорости перехода в различных условиях.
10. Моделирование комбинации условий и времени перехода.

1. Исследование перехода β - α синтезированного продукта.
2. Плавление и получение порошка β формы.
3. Исследование перехода β - α после плавления для каждой температурной точки.
4. Построение качественной картины дифракции РИ на образцах.

$$I, d, [\beta - \text{ДНА}] = F(P, T, v, k_s, \varepsilon, [p_\alpha]),$$

где $I, d, [\beta\text{-ДНА}]$ – интенсивность рассеянного излучения, межплоскостные расстояния в кристалле, концентрация β -фазы
 P, T, v – давление, температура и объём материала
 k_s – кинетика сублимации, ε – деформация, $[p_\alpha]$ – равновесное парциальное давление паров.

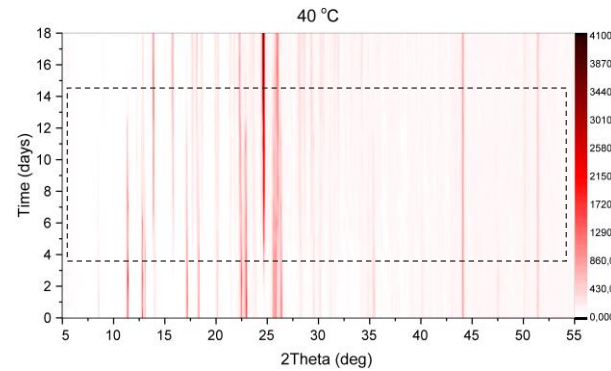
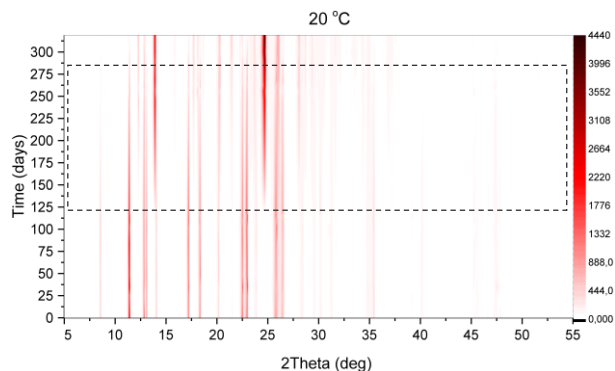


* Energetic Materials Frontiers. – 2024. – Vol.5. – P. 257-266. doi.org/10.1016/j.enmf.2024.02.002

Измерение картины рассеяния и дифракции РИ в изотермических условиях ($P=1$ атм и $P_H=P+p_i$)



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

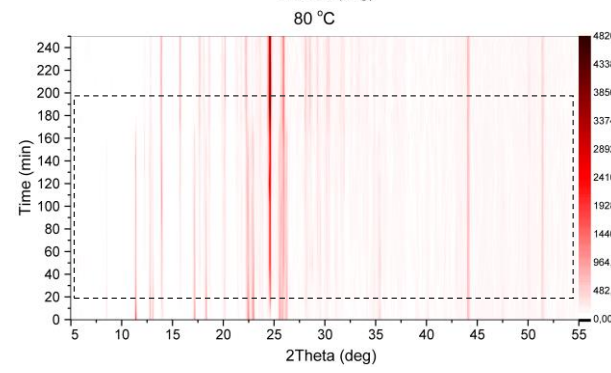
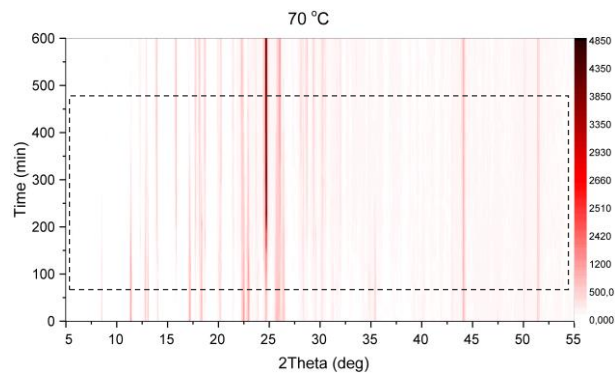
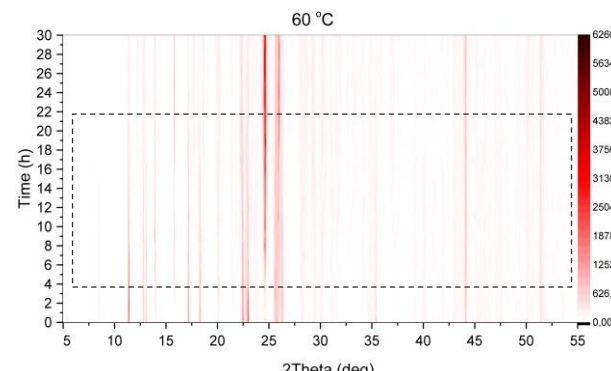
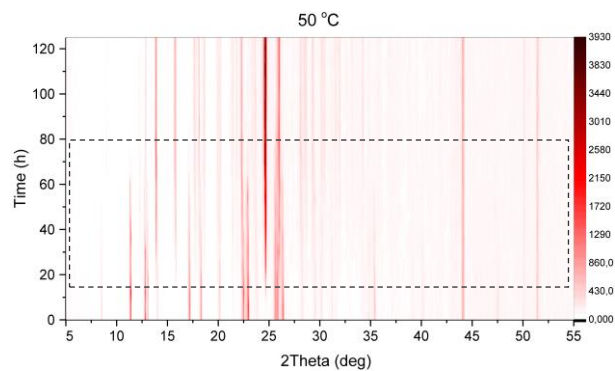


α -2,4-ДНА

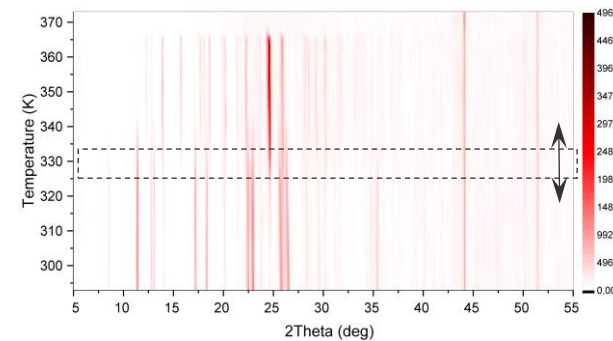


150-210 рентгенограмм на каждую температурную точку

β -2,4-ДНА



Порошок синтезированного продукта неоднороден по массе, переход β - α может наблюдаться при любой температуре от 0 до 80 °C!!!
Кинетика зависит от начального состояния!



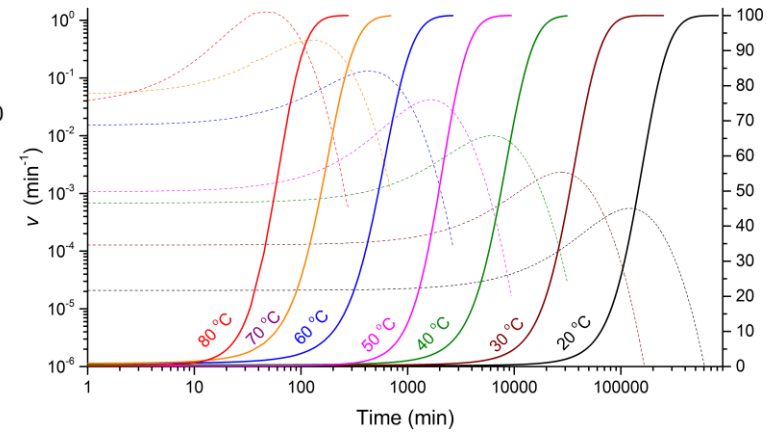
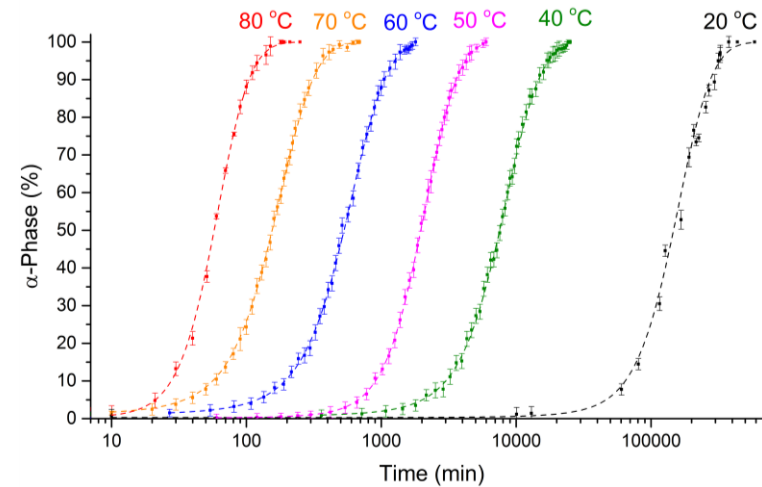
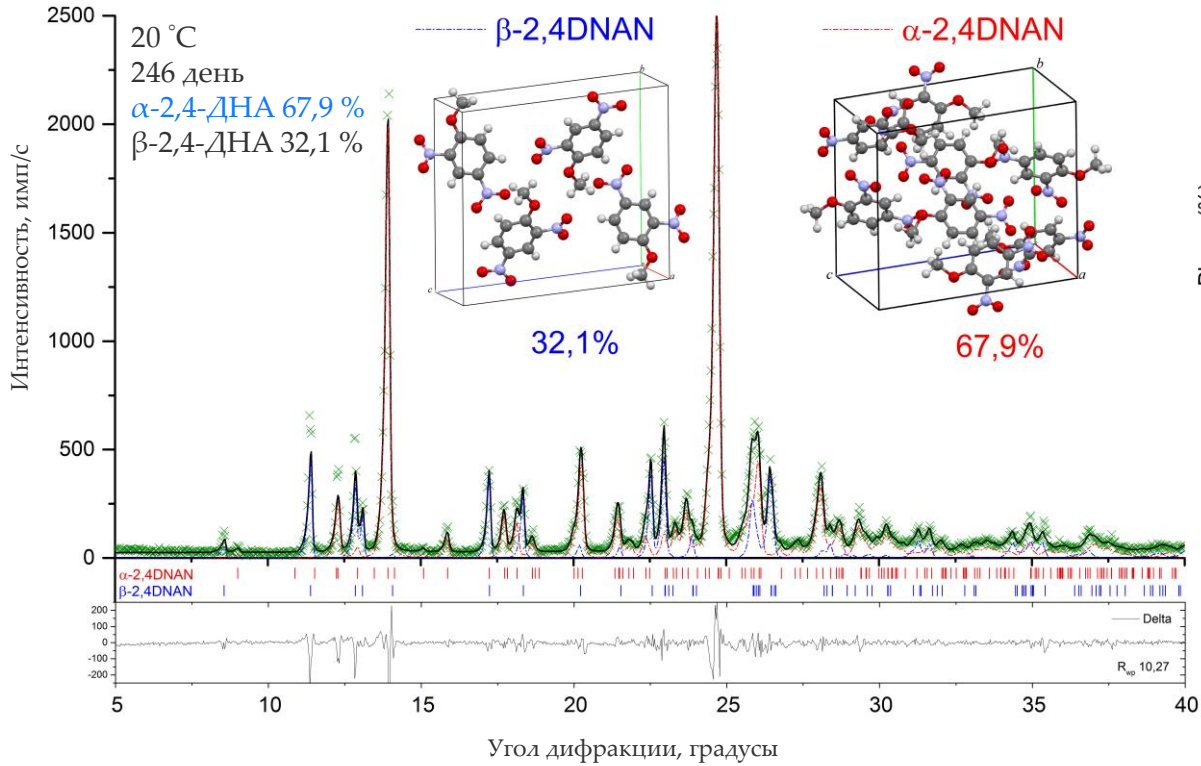
Этапы:

1. Измерение, анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от МК.
2. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации.
3. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
4. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
5. Анализ механизма перехода
6. Оценка скорости перехода в различных условиях.
7. Моделирование комбинации условий и времени перехода с изменением свойств системы.

Количественное содержание каждой компоненты и кинетика перехода $\beta \rightarrow \alpha$ в 2,4-ДНА



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



Этапы:

1. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от МК.
2. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации.
3. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
4. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
5. Анализ механизма перехода
6. Оценка скорости перехода в различных условиях.
7. Моделирование комбинации условий и времени перехода с изменением свойств системы.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^l k_i(T) f_i(\alpha) r_i(P) \\ \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \approx \frac{1}{h_b T} \left(17,106 T + u \cdot \exp^{\exp^{10^3 \times \left(0,042 - \frac{14,9}{T} \right)}} \right) \exp^{-\frac{12,7 \times 10^3}{T}} \end{array} \right.$$

[1] Le Bail A. Structure determination of NaPbFe2F9 by X-ray powder diffraction// J. Solid State Chem. – 1989. – V83. – P. 267–271.

[2] Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. – New York: Springer Science+Business Media, 2009.

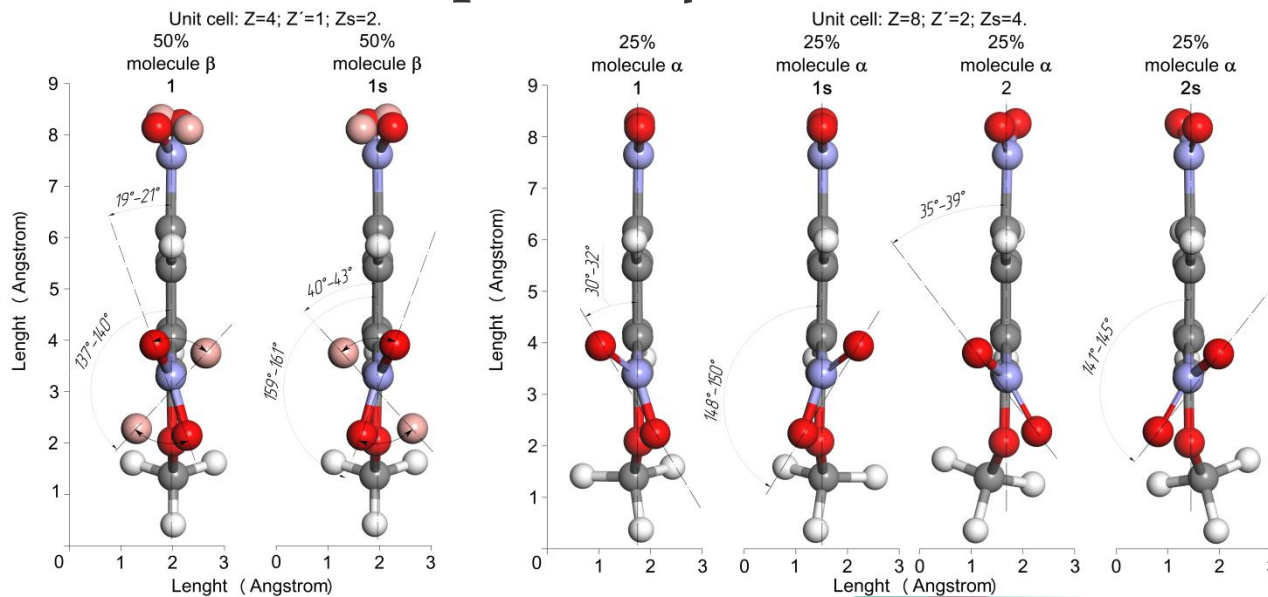
[3] Scardi P., Leoni M. Whole powder pattern modeling // Acta Cryst. – 2002. – A58. – P. 190-200.

[4] Станкевич А.В., Костицын О.В., Тайбинов Н.П. Способ определения структуры молекулярных кристаллов/ Патент 2566399 РФ (ФГУП РФЯЦ-ВНИИТФ). – 2014 – 13 с.

Механизм перехода $\beta \rightarrow \alpha$ в 2,4-ДНА



РФАЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



Механизм молекулярной перегруппировки – протекает непрерывно, в случае изменения внешних условий с разной скоростью, и осуществляется путём разворота нитрогруппы, находящейся в орто-положении, сопровождающейся изменением торсионного угла, что приводит к изменению симметрии упаковки. Энергия активации данного процесса достаточно низкая и составляет ~70 кДж/моль (16,7 ккал/моль). Данный процесс вызывает связанную с ним перегруппировку молекул в объёме элементарной ячейки.

Этапы:

1. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от МК.
2. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации.
3. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
4. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
5. [Анализ механизма перехода](#)
6. Оценка скорости перехода в различных условиях.
7. Моделирование комбинации условий и времени перехода с изменением свойств системы.

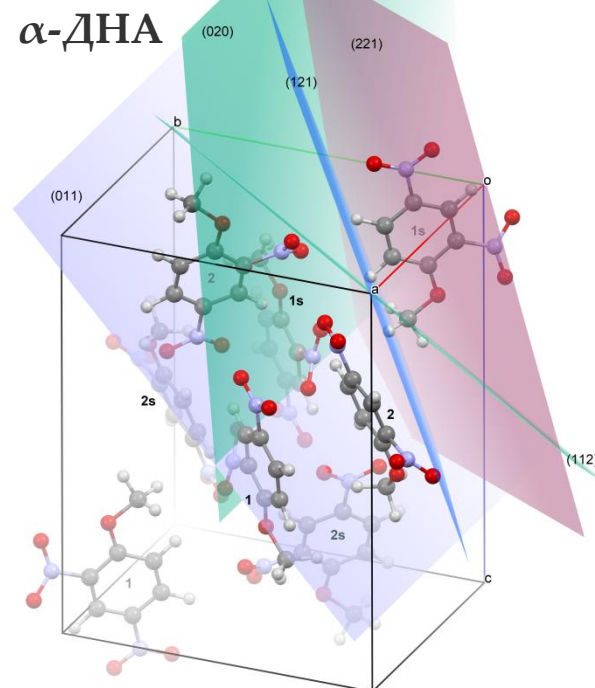
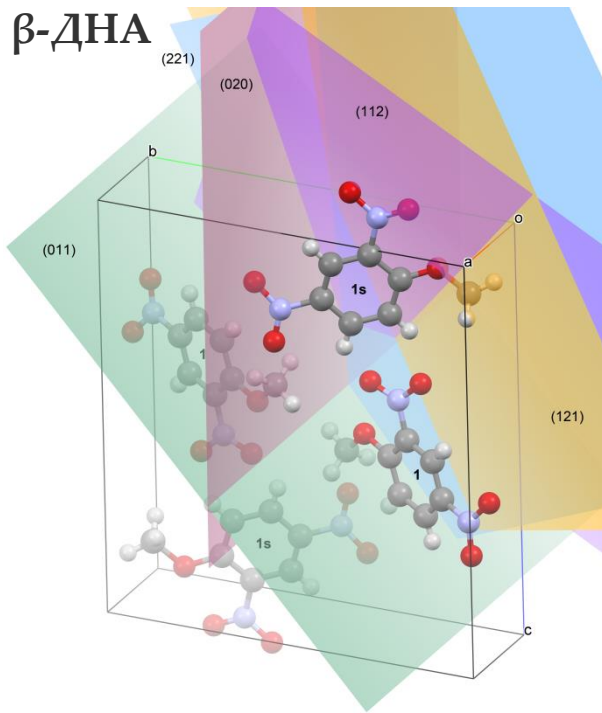
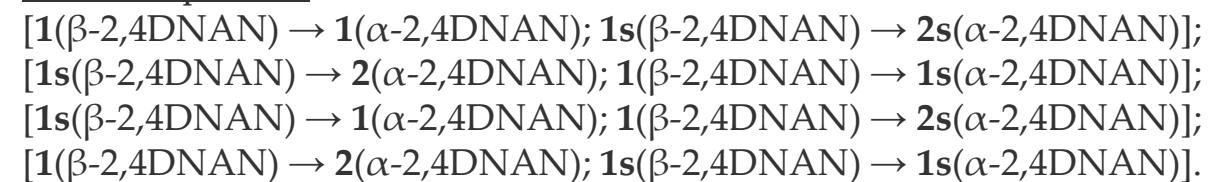


Схема перехода:



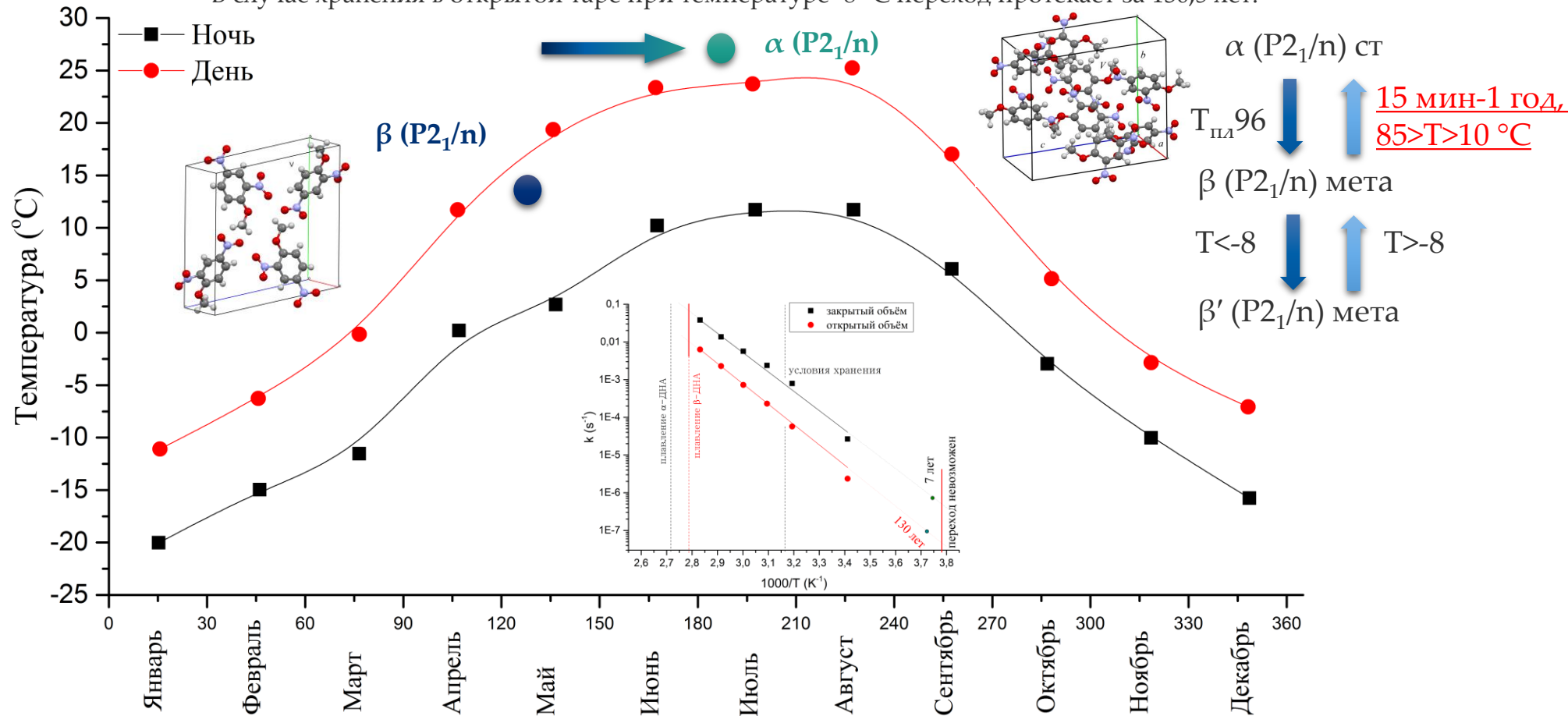
Оценка скорости перехода в различных условиях

В случае хранения при температуре $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закрытой таре переход протекает за 6-7 лет.

В случае хранения в открытой таре при температуре $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ переход протекает за 130,5 лет.



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



Этапы:

1. Измерение и анализ картины рассеяния и дифракции рентгеновского излучения от МК.
2. Уточнение кристаллической структуры для каждой точки в определённый момент времени с учётом кинетики сублимации.
3. Полнопрофильный анализ и уточнение количественного содержания каждой из модификаций.
4. Построение картины изменения содержания непрореагировавшего продукта.
5. Анализ механизма перехода
6. Оценка скорости перехода в различных условиях.
7. Моделирование комбинации условий и времени перехода с изменением свойств системы.

В уральском регионе и в средней полосе РФ на неотпливаемом складе (температура меняется от $+42$ до -35) в закрытой таре переход протекает за 1-2 месяца. Кроме того, переход зависит от даты синтеза и начала отсчёта. При изготовлении в начале летнего периода не более 20 дней. При изготовлении в конце осеннего периода не более 9 месяцев, в начале зимнего не более 7 месяцев. Таким образом, при колебании температуры от $+40$ до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ время полного перехода для свежесинтезированного вещества не превышает 9 месяцев, при этом температура плавления вещества увеличивается на $10-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность и объём меняется на $1,48\%$.

В районах крайнего севера переход β - α в 2,4-ДНА невозможен.

Заключение



Рассмотренный подход к анализу низкоэнергетических фазовых переходов II рода позволяет анализировать механизм и кинетику перестроения молекулярных кристаллов с фиксацией области изменения уравнений состояния кристаллического твёрдого тела. Кроме того, рассмотренные переходы $\beta \rightarrow \alpha$ в 2,4-динитроанизоле (20-80 °С), $\beta \rightarrow \alpha$ в циклотетраметилентетранитроамине (50-150 °С), $\beta \rightarrow \alpha$ в 3-нитро-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-оне (20-100 °С), $\gamma \rightarrow \gamma'$ в 1,1-диамино-2,2-динитроэтилене (170-200 °С) позволяют моделировать части Р-Т фазовых диаграмм для смесевых энергетических материалов, например при формировании твёрдых растворов или эвтектоидных систем.

Полученные результаты могут быть использованы при построении физико-математического описания поведения конденсированного вещества при термическом воздействии, хранении, а также при оценке свойств смесевых композиций.

Вывод:

Основным механизмом полиморфного перехода является теплопередача и внутренняя диффузия в твёрдой фазе. Полиморфные переходы протекают в полном объёме с возможным формированием квазистационарных точек фазового равновесия. Всё зависит от моделируемых или реальных внешних условий среды, окружающей объект наблюдения.

Спасибо за внимание!

Станкевич А.В.

vniitf@vniitf.ru

stankevich@ios.uran.ru

19.05-23.05.2025

