

文章编号:1006-9941(2020)09-0902-13

# RDX、HMX及CL-20晶体的高温高压相变研究进展

郜婵<sup>1</sup>,孙晓宇<sup>2</sup>,梁文韬<sup>2</sup>,李相东<sup>2</sup>,张洋<sup>2</sup>,代如成<sup>1</sup>,王中平<sup>1</sup>,张增明<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学技术大学物理实验中心, 安徽 合肥 230026; 2. 中国科学技术大学物理系, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 环三亚甲基三硝胺(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)三种多晶型含能材料在高压/高温高压下具有丰富的相变行为及相变特征,本文总结了三种炸药在不同压力环境下的相变路径、部分相结构及 $p$ - $T$ 相图,为含能材料的爆轰行为和理论研究工作提供参考。根据目前的研究现状,发现在较复杂的相变研究上仍存在分歧,大部分高压相的结构还不明确, $p$ - $T$ 相图不够完善,相变理论的研究也存在明显不足。指出探索含能材料的不同晶型间转化机理和获取更多相结构信息将是未来的重点研究方向。

**关键词:** 高温高压;含能材料;相变;相图**中图分类号:** TJ03; O52; O76**文献标志码:** A**DOI:**10.11943/CJEM2020088

## 1 引言

作为爆轰材料和燃料,固体含能材料在国防科技应用中起着重要作用。炸药在加工、储存、运输及使用过程中,通常会受到高温、高压、撞击及冲击波等极端条件的刺激,炸药爆炸过程中也会产生高温高压,这些极端条件的刺激使炸药晶体产生一系列的相变<sup>[1-7]</sup>或化学反应<sup>[8-9]</sup>。而炸药的晶型的转变会直接导致其晶胞体积、晶体密度、化学稳定性等的改变,进而影响炸药的能量和感度<sup>[1-2,8,10]</sup>。因此,研究高温高压条件下含能材料晶体结构的演变行为,对精密武器的设计、炸药的贮存及安全性评估有着十分重要的意义。

含能材料的爆轰是一个极为复杂的物理化学过程,可以在极短时间内产生较高的温度和压力环境。

但是由于实验技术的限制,难以获得爆轰过程中的相变及化学反应的细节<sup>[11-13]</sup>。开展含能材料的静态高温高压实验,可以从实验上定性甚至定量地研究相关过程及可能机制,为深入理解爆轰过程中物理和化学变化提供参考。

1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷(RDX)是一种典型的硝胺类炸药,其晶体密度为 $1.806\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为 $8440\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压可达 $32.6\text{ GPa}$ ,综合爆轰性能优于三硝基甲苯(TNT)<sup>[14]</sup>,是目前世界上使用最广的常规高能炸药。与RDX相比,1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)的化学稳定性更高,熔点更高( $278\text{ }^\circ\text{C}$ ),爆炸威力显著高于RDX,晶体密度更高( $1.905\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),爆速 $9110\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压 $39\text{ GPa}$ ,是目前综合性能最好的高能炸药。六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种典型的笼型多硝胺高能炸药,其独特的笼型结构和较低的碳-硝胺配比<sup>[15-16]</sup>,使CL-20具有非常高的晶体密度(约 $2.05\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )<sup>[17]</sup>,生成焓( $460\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )以及氧平衡( $-10.95\%$ )<sup>[18]</sup>,是迄今为止发现的能量最高、威力最强的单质炸药<sup>[19-20]</sup>。本研究对RDX、HMX、CL-20三种硝胺类含能材料在高温高压条件下的结构相变行为以及部分相变机制进行了总结,阐述了目前含能材料结构相变研究中亟待解决的问题,并对高温高压下含能材料相变研究的发展趋势进行了展望。

**收稿日期:** 2020-04-13; **修回日期:** 2020-05-30**网络出版日期:** 2020-07-06**基金项目:** 国家自然科学基金(21905263),中国博士后科学基金(2019M652188),科学挑战专题资助(TZ2016001),中央高校基本科研业务费专项资金资助**作者简介:** 郜婵(1989-),女,博士后,主要从事含能材料相变研究。e-mail: gaochan@ustc.edu.cn

孙晓宇(1992-),女,博士研究生,主要从事含能材料相变研究。e-mail: xysun2015@mail.ustc.edu.cn

**通信联系人:** 张增明(1961-),男,教授,主要从事高压物理,凝聚态物理研究。e-mail: zzm@ustc.edu.cn**引用本文:** 郜婵,孙晓宇,梁文韬,等. RDX、HMX及CL-20晶体的高温高压相变研究进展[J]. 含能材料,2020,28(9):902-914.

GAO Chan, SUN Xiao-yu, LIANG Wen-tao, et al. Review on Phase Transition of RDX, HMX and CL-20 Crystals under High Temperature and High Pressure[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(9):902-914.

## 2 RDX 的高压/高温高压相变研究

现有研究表明 RDX 有 6 种晶相: 两种常温常压相  $\alpha$ -和  $\beta$ - , 三种高压相  $\gamma$ -、 $\delta$ -和  $\zeta$ - , 及高温高压  $\varepsilon$ -相, 下面分别对他们的分子结构及高压/高温高压下的结构相变行为进行讨论。

### 2.1 常温常压相 $\alpha$ -RDX 和 $\beta$ -RDX

图 1a 为  $\alpha$ -RDX 的分子结构, 根据  $\alpha$ -RDX 分子结构中 N—N 键与相邻环上 C—N—C 面的夹角  $\delta$  (图 1b), 将其定义为 AAE 构象 (A: Axial, N—N 键与分子的对称轴大致是平行的, E: Equatorial, N—N 键与分子的对称轴垂直)<sup>[21-28]</sup>。  $\alpha$ -RDX 是一种稳定的常温常压相, 为正交结构, 其空间群为 *Pbca*。  $\beta$ 相是另外一种常温常压相, 如图 1c 所示, 根据  $\beta$ -RDX 中 N—N 键与相邻环上 C—N—C 面的夹角,  $\beta$ -RDX 的构象表示为 AAA。  $\beta$ -RDX 可以通过溶液沉积<sup>[29-34]</sup>、熔点附近  $\alpha$ -RDX 到  $\beta$ -RDX 的固-固相变<sup>[35]</sup>或升华重结晶<sup>[36]</sup>的方法获得。

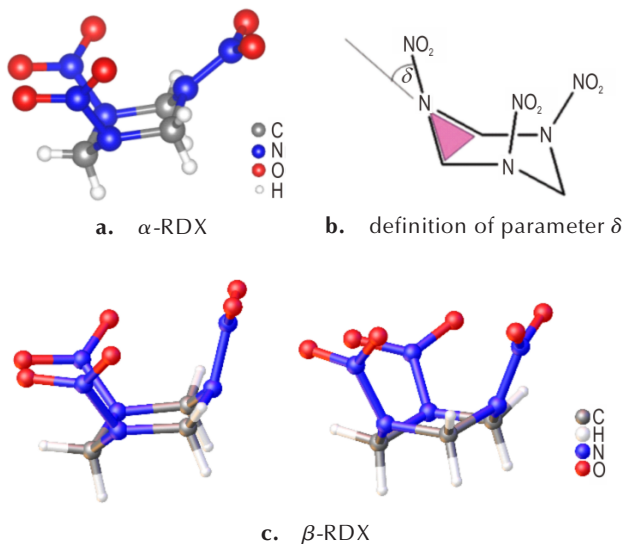


图 1  $\alpha$ -RDX 和  $\beta$ -RDX 的分子结构<sup>[28-29]</sup>

Fig.1 The molecular structure of  $\alpha$ -RDX and  $\beta$ -RDX<sup>[28-29]</sup>

$\beta$ -RDX 是一个亚稳相, 在机械触碰<sup>[37]</sup>、与  $\alpha$ -RDX 接触、增加沉积质量<sup>[31]</sup>、改变升华温度或增加沉积时间等条件下<sup>[36]</sup>, 均会转变为  $\alpha$ -RDX。这一方面是由于  $\beta$ -RDX 和  $\alpha$ -RDX 的吉布斯自由能相差较小<sup>[35]</sup>, 另一方面是由于  $\beta$ -RDX 分子中硝基和环上原子具有较大的振动幅度<sup>[38]</sup>。吴琼等<sup>[39]</sup>利用密度泛函理论研究了静水压下  $\beta$ -RDX 的结构和吸收特性。计算结果显示,  $\beta$ -RDX 分子结构中的环在高压作用下会发生明显的变形, 三个 C-N-N 角的不同变化趋势表明高压下  $\beta$ -RDX

的构象由 AAA 变为 AAE。正是由于  $\beta$ -RDX 的不稳定性, 目前实验上并没有开展  $\beta$ -RDX 的高压相变研究。

### 2.2 高压相 $\gamma$ -RDX

利用拉曼光谱<sup>[21,23-26,40-42]</sup>, 傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱<sup>[21]</sup>和 X 射线衍射 (XRD)<sup>[43-44]</sup>等实验方法对  $\alpha$ -RDX 的高压相变研究显示:  $\alpha$ -RDX 在 4 GPa 左右会转变为  $\gamma$ -RDX, 且此相变为可逆相变。但是实验中采用的传压介质会影响  $\alpha$ -RDX  $\rightarrow$   $\gamma$ -RDX 的相变压力。如: 采用氦气, 氩气, 氮气等气体作为传压介质<sup>[21,23,34]</sup>,  $\alpha$ -RDX 到  $\gamma$ -RDX 的相变压力为  $(4.0 \pm 0.3)$  GPa; 而采用 CsI<sup>[43]</sup>或体积比为 4:1 的甲醇:乙醇<sup>[44]</sup>为传压介质, 相变压力均大于 4 GPa。可见, 实验上  $\alpha$ -RDX  $\rightarrow$   $\gamma$ -RDX 的相变压力仍存在一些不确定性。Dreger 和 Gupta<sup>[23]</sup>提出, 在以氩气为传压介质的实验中, 2 GPa 左右存在一个  $\alpha$ -RDX 到  $\gamma$ -RDX 的相变前驱体。而在  $\alpha$ -RDX 到  $\gamma$ -RDX 相变的理论研究工作中, 多从压力下  $\alpha$ -RDX 的晶格参数突变<sup>[40,45]</sup>或红外、拉曼等振动光谱的改变<sup>[46-47]</sup>来分析此结构相变及相变机理, 并不支持相变之前存在前驱体的这种说法。

此后, 本课题组对  $\alpha$ -RDX 的高压相变行为进行了系统的研究, 明确了  $\alpha$ -RDX 到  $\gamma$ -RDX 的相变压力<sup>[48]</sup>。如图 2b 所示, 在采用氩气、体积比为 4:1 的甲醇:乙醇溶液及 RDX 本身作为传压介质的实验中, 由于压力下样品腔内压力梯度的存在, 使得 RDX 从 2 GPa 开始由  $\alpha$ -RDX 向  $\gamma$ -RDX 转变, 并在 4.3 GPa 左右完全转变为  $\gamma$ -RDX。但是在使用氦气作为传压介质时, 氦气在低压下 ( $<3$  GPa) 可能嵌入到 RDX 晶体中, 从而增加了其第一个相变的势垒, 使得  $\alpha$ -RDX 在 3.5 GPa 压力下直接转变为  $\gamma$ -RDX。

Goto 等<sup>[43]</sup>认为  $\gamma$ -RDX 的空间群与  $\alpha$ -RDX 的相同, Dreger 等<sup>[23-27]</sup>则认为  $\gamma$ -RDX 的空间群与  $\alpha$ -RDX 类似。Davidson 等<sup>[44]</sup>获得了 5.2 GPa 下  $\gamma$ -RDX 的高压单晶中子衍射图谱, 他们的实验结果更倾向于认为  $\gamma$ -RDX 的分子中存在两种独立的分子构象, AAA 和 AAI, 如图 2a 所示。近期本课题组<sup>[48]</sup>通过分析压力下 RDX 的 N—N, O—N—O 以及  $\text{CH}_2$  振动模式随压力的变化趋势, 获得了  $\gamma$ -RDX 构象的相关信息。由于 RDX 的一种构象中有 3 个  $\text{CH}_2$  基团和 3 个  $\text{NO}_2$  基团, 因此, 应该有 6 个  $\text{CH}_2$  的伸缩振动模式 (3 个对称伸缩振动和 3 个反对称伸缩) 和 6 个  $\text{NO}_2$  的伸缩振动模式。而在采用氩气作为传压介质的实验中,  $\gamma$ -RDX 的拉曼光谱中出现了 8 个的  $\text{CH}_2$  伸缩振动模式, 因此  $\gamma$ -RDX 有不只一种构象; 结合压力下 N—N (eq), N—N (ax), O—N—O (ax),

O—N—O(eq)伸缩振动模式的频移趋势,印证了Davidson提出的 $\gamma$ -RDX有AAA和AAI两种构象的结论<sup>[44]</sup>。

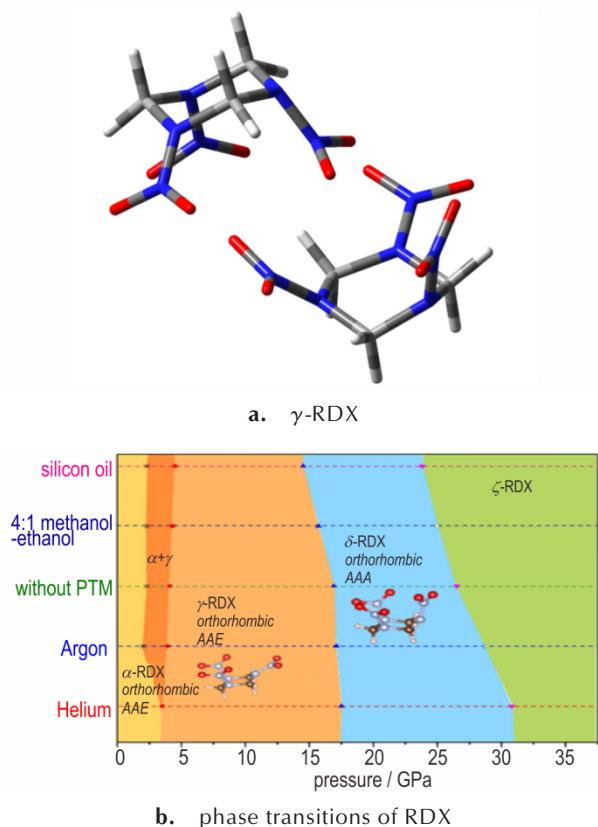


图2  $\gamma$ -RDX的两种独立的分子构象及不同传压介质的压力环境下,RDX晶体的高压相变行为<sup>[44,48]</sup>

Fig.2 Two independent molecules in  $\gamma$ -RDX crystals and the Schematic of phase transitions of RDX crystals under high pressure with different PTMs<sup>[44,48]</sup>

### 2.3 高压相 $\delta$ -RDX和 $\zeta$ -RDX

2006年,Ciezek等<sup>[21]</sup>提出 $\alpha$ -RDX在4 GPa左右相变为 $\gamma$ -RDX,继续升高压力至17.8 GPa到18.8 GPa之间,拉曼光谱上出现新的拉曼峰,说明在此压力区间发生了 $\gamma$ -RDX向 $\delta$ -RDX的结构相变, $\delta$ -RDX的拉曼谱与 $\beta$ -RDX相似,但是C—H伸缩振动模式略有不同。而Millar<sup>[28]</sup>和Dreger<sup>[23]</sup>的研究结果均显示,非静水压环境下并没有发生 $\gamma$ -RDX到 $\delta$ -RDX的结构相变。Millar<sup>[28]</sup>认为Ciezek的研究中用氦气作传压介质是获得 $\gamma$ -RDX向 $\delta$ -RDX相变的关键,这个相变的发生可能是由于氦气小分子与RDX分子的相互作用产生的,而在使用矿物油作为传压介质的实验中,矿物油在较小的压力下就会固化,因而导致非静水压下没有出现这个相变行为。可见,高压下 $\gamma$ -RDX到 $\delta$ -RDX的结构相变仍存在争议,需要更深入的研究来证实压力环境对此

相变的影响。本课题组<sup>[48]</sup>采用了不同的传压介质,证实了 $\gamma$ -RDX到 $\delta$ -RDX的相变行为的发生并不受压力环境的影响,如图3所示,在非静水压环境下(不加传压介质), $\gamma$ -RDX到 $\delta$ -RDX的相变行为依然存在。

在较高的压力下(约28 GPa),RDX的拉曼光谱出现新的NO<sub>2</sub>旋转振动模式,环的弯曲振动模式,C—H键伸缩振动模式以及环振动模式,说明在此压力下, $\delta$ -RDX会转变为RDX的一个新相( $\zeta$ ),同步辐射高压X射线衍射也证实了这一相变,且所有的相变都是可逆的<sup>[48]</sup>。但是,高压下解析晶体的结构需要高质量的衍射数据,而实验中所获得的 $\delta$ -RDX及 $\zeta$ -RDX的X射线衍射谱质量较差,因此,解析 $\delta$ -RDX及 $\zeta$ -RDX的结构仍需要进一步的研究。

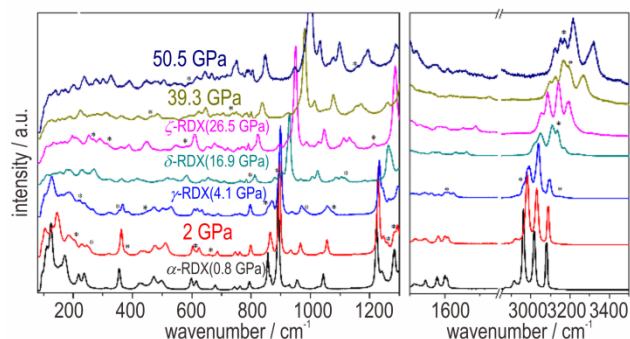


图3 50 GPa下非静水压环境(不加传压介质)中RDX的高压拉曼光谱<sup>[48]</sup>

Fig.3 Raman spectra of RDX crystals under non-hydrostatic compression up to 50 GPa without any PTM<sup>[48]</sup>

目前,许多理论工作者开展了高压下RDX的电子结构等方面的相关研究,肖鹤鸣等<sup>[49]</sup>模拟计算了不同温度和压力条件下RDX等多种高能密度材料晶体的微观电子结构、能带结构和力学性能。朱卫华等<sup>[50]</sup>采用密度泛函理论模拟计算了静水压下(0~50 GPa压力范围内)RDX的晶体结构,在13 GPa下, $\alpha$ -RDX的晶格参数,键长,键角,能带等均出现不连续改变,说明在此压力下 $\alpha$ -RDX的结构发生改变,此结构相变导致C—H键振动吸收明显增强。也有研究指出<sup>[51]</sup>,RDX在170 GPa的冲击加载条件下会发生金属化行为,且在沿不同轴向的(x, y, z)冲击加载条件下,RDX的撞击感度是各向异性的,并预测沿z方向冲击时RDX晶体的感度最低。赵纪军等<sup>[52-53]</sup>利用第一性原理计算模拟分析了压力加载下 $\alpha$ -RDX的结构、弹性模量和带隙的演化过程,初步显示了较强的各向异性 and 接近线性的压力响应。这些理论研究可以为未来极端条件下RDX的性质研究提供参考。

## 2.4 高温高压相 $\epsilon$ -RDX

早期研究发现高温高压下 RDX 的振动光谱与  $\beta$ -RDX 相似,因此,认为 RDX 的高温高压相是  $\beta$ -RDX<sup>[22,33-34]</sup>。2010年,Dreger等<sup>[25]</sup>利用拉曼光谱研究了 RDX 的高温高压相变行为,并对比了  $\beta$ -RDX 和高温高压相的拉曼光谱,实验结果显示高温高压相 RDX 的拉曼光谱不同于已知的  $\alpha, \beta, \gamma$  相,因此 RDX 的高温高压相是一个新相,并将其定义为  $\epsilon$  相。Millar等<sup>[38,54]</sup>利用 X 射线衍射和中子衍射的方法对  $\epsilon$ -RDX 的结构进行解析, $\epsilon$ -RDX 晶体为正交结构,其空间群为  $Pca2_1$ ,如图 4a 所示, $\epsilon$ -RDX 分子的构象为 AAE,并推测  $\epsilon$ -RDX 有较大的爆炸速度<sup>[54]</sup>。

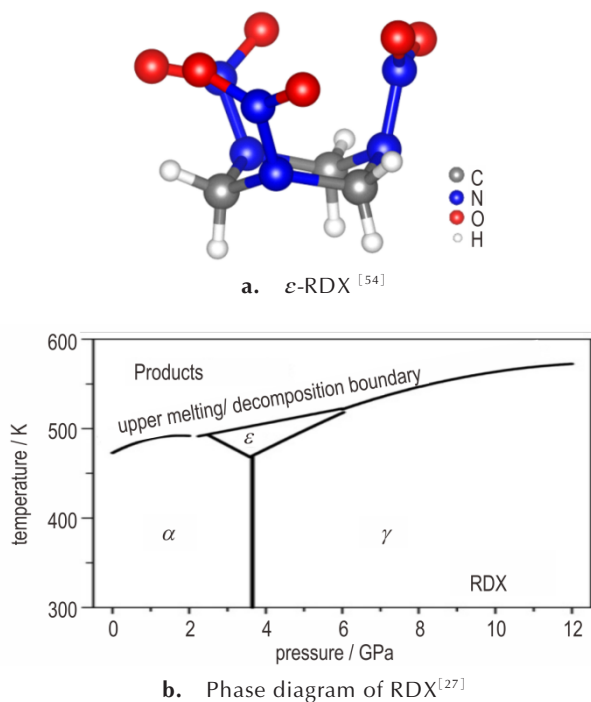


图 4  $\epsilon$ -RDX 的分子结构(a)及 RDX 的  $p$ - $T$  相图(b)

Fig. 4 The molecule structure of  $\epsilon$ -RDX (a) and the  $p$ - $T$  phase diagram of RDX (b)

$\epsilon$ -RDX 在高压下可以保持化学和结构的稳定性<sup>[25]</sup>,如将高温高压条件下(如室温条件下将  $\alpha$ -RDX 加压至 3.8 GPa,然后等压加热至 473 K)获得的  $\epsilon$ -RDX,等压降温至室温,并进行高压实验,结果表明  $\epsilon$ -RDX 在 0.6~20 GPa 下并未发生结构相变,但当压力降至 0.6 GPa, $\epsilon$ -RDX 会转变为  $\alpha$  相。 $\alpha$ -RDX 和  $\gamma$ -RDX 均可在高温高压条件下相变为  $\epsilon$ -RDX,但是  $\epsilon$ -RDX 只能存在于一个很小的压力和温度范围内( $p=2.8\sim 6.0$  GPa,  $T=465\sim 502$  K)<sup>[24]</sup>,如图 4b 所示,高于这个范围就会分解或熔化<sup>[27]</sup>。

图 5 总结了 RDX 在高压或高温高压条件下的相变行为,综上所述,关于 RDX 的高压相变行为研究已有很多,但是目前为止,对 RDX 的实验和理论研究大多数是针对  $\alpha$ -RDX $\leftrightarrow\gamma$ -RDX 的相变行为,对于  $\gamma$ -RDX $\leftrightarrow\delta$ -RDX 及更高压力下的结构相变行为研究较少,且未能给出  $\delta$ -RDX 及更高压力相的结构信息;此外,实验上获得的  $p$ - $T$  相图的压力范围较小。在未来的研究中,需要开展较高压下 RDX 的高温高压研究,获得  $\delta$ -RDX 及  $\zeta$ -RDX 在高温高压下的相变及化学反应规律,完善相图。可以开展超高压下其晶体结构,电子结构等的相关研究,获取 RDX 在更高压力下物理及化学性质的改变。

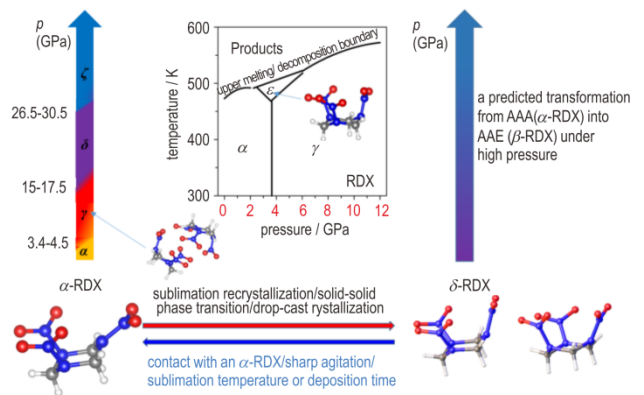


图 5 RDX 的高压及高温高压相变<sup>[27,31,36-37,39,48]</sup>

Fig.5 Phase transitions of RDX under high pressure and high temperature<sup>[27,31,36-37,39,48]</sup>

## 3 HMX 的高压/高温高压相变研究

### 3.1 高温下 HMX 晶型间转变

在室温至熔点这一温度区间内,HMX 有  $\alpha, \beta, \gamma$ -和  $\delta$ -四个相<sup>[55-57]</sup>,其中  $\alpha, \beta$ -和  $\delta$ -是 HMX 的三个晶体相, $\gamma$ -相是 HMX 的水合物; $\beta$ -HMX 为常温常压条件下最稳定的相,其分子结构如图 6a 所示。1979 年 Goetz 等<sup>[55]</sup>研究了  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -HMX 的拉曼光谱,并获得了不同晶型 HMX 的拉曼光谱随温度的变化情况,结果显示将处于四种晶型的 HMX 分别加热至一定温度后再冷却至室温,HMX 会发生晶型转变。1999 年,Herrmann 等<sup>[58-62]</sup>用 X 射线衍射方法研究了一定温度下 HMX 的四种晶型之间的相互转化以及不同相的热膨胀行为,其中高温下  $\beta$ -HMX 向  $\delta$ -HMX 相变时的体积变化最大,此相变会使晶体出现缺陷和裂痕<sup>[58-66]</sup>,进而影响晶体的爆轰性能,该相变也是后续 HMX 高温相变研究的重点。此外,不同晶型的 HMX 在压力

下的结构稳定性不同<sup>[67-69]</sup>,如: $\beta$ -HMX可以在5.4 GPa下稳定存在, $\alpha$ -HMX可以在4.2 GPa下稳定存在; $\gamma$ -HMX在压力下会相变为 $\beta$ -HMX(相变压力为0.55 GPa),在压力低于0.05 GPa时, $\delta$ -HMX会相变为 $\alpha$ -和 $\beta$ -HMX的混相<sup>[56]</sup>。在温度和压力作用下,HMX不同晶型之间的转变如图6b所示,其中 $\beta$ -HMX在102~104 °C相变为 $\alpha$ -HMX仅为理论预测,并未在实验中观测到<sup>[70]</sup>。

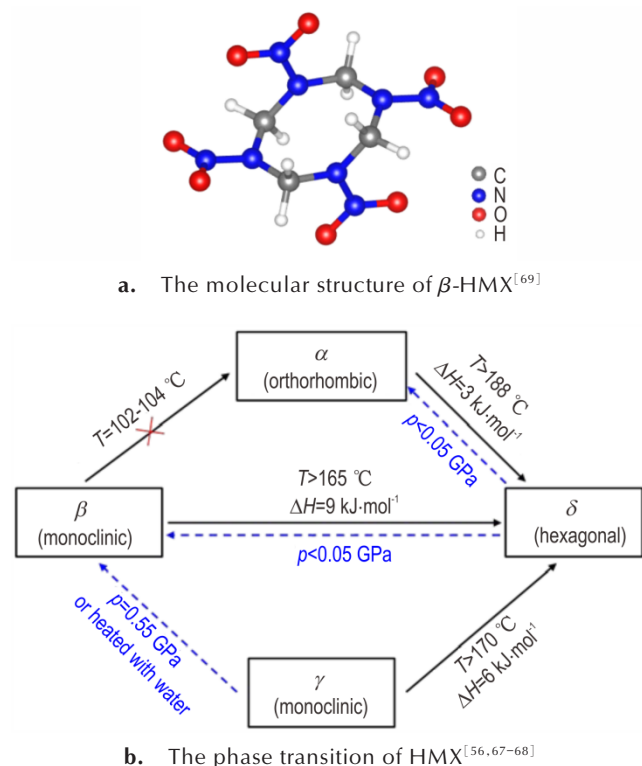


图6 温度、压力作用下HMX不同晶型转变

Fig.6 The phase transition of HMX under temperature and pressure

## 3.2 高压下HMX晶型间转变

### 3.2.1 $\beta$ -HMX的高压相变研究

Yoo等<sup>[71]</sup>研究了高压下 $\beta$ -HMX的状态方程,结构相变行为及化学分解反应,他们发现加压方式会影响高压下HMX的相变行为,相比非静水压来说,HMX在静水压下有更大的压缩性;静水压条件下, $\beta$ -HMX有两个相变过程,分别发生在12 GPa和27 GPa,且27 GPa压力处的相变行为伴随着4%的体积突变;非静水压条件下,6 GPa压力下的拉曼光谱不同于静水压下的拉曼光谱,且是不可逆的,他们将此归因于非静水压环境引起的HMX的化学反应。但是Pravica等<sup>[72]</sup>指出Yoo的工作中提到的化学反应是激光辐照引起的,并

非是非静水压环境;此外,他们利用红外光谱研究了HMX高压下的相变行为,在高压下HMX可能有两个相变过程,其中两个相变分别发生在5 GPa和12 GPa,HMX处于 $\varepsilon$ 相,另一个发生在25 GPa左右,可能处于 $\delta$ 相。曾洋洋<sup>[73]</sup>对HMX高压相变行为的研究指出,7 GPa左右HMX发生 $\beta \rightarrow \varepsilon$ 的结构相变,并引起HMX构象的改变。可见,实验上对于HMX的高压相变过程还存在争议,且也并未解析出高压相的结构。

近期,郑海燕等<sup>[74]</sup>利用高压拉曼,红外及X射线衍射的实验方法研究了非静水压下HMX的相变行为,如图7a所示,HMX在高压下有四个相变行为,分别为 $\beta \rightarrow \zeta$ (5 GPa); $\zeta \rightarrow \varepsilon$ (10-13 GPa); $\varepsilon \rightarrow \eta$ (16 GPa); $\eta \rightarrow \varphi$ (27 GPa),其中, $\beta \rightarrow \zeta$ 的相变主要是由NO<sub>2</sub>基团的旋转,如图7c所示。但是,随志磊等<sup>[69]</sup>对静水压下HMX的相变行为研究显示,高压下HMX的四个相变行为分别为 $\beta \rightarrow \zeta$ (5.4 GPa); $\zeta \rightarrow \varepsilon$ (9.6 GPa); $\varepsilon \rightarrow \varphi$ (21.6 GPa); $\varphi \rightarrow \eta$ (35 GPa),如图7b所示;根据拉曼光谱的变化,HMX的前两个相变归因于NO<sub>2</sub>和环的改变,而 $\varepsilon \rightarrow \varphi$ 的相变主要是由于CH<sub>2</sub>和环的改变。上述两个研究中由于所使用的传压介质不同,导致HMX的相变压力点和相变路径也不尽相同,郑海燕课题组<sup>[74]</sup>解析了高压相 $\zeta$ -和 $\varepsilon$ -HMX的晶体结构,但是仍缺少更高压力下的相解析。

此外,不同实验组结果对27 GPa左右HMX的相变存在争议。Hare等<sup>[75]</sup>开展了HMX的准等熵压缩实验研究27 GPa处的相变行为,实验结果表明HMX的(110)晶面在此压力下并未发生相变,而(010)晶面处有可能发生相变,但是实验中用到的NaCl窗口在26 GPa也会发生相变,因此HMX在27 GPa处的相变需要进一步证实。随后,Hook等<sup>[76]</sup>进行了不同晶面HMX的准等熵压缩实验(采用LiF窗口,压力范围从5 GPa到50 GPa),证实在27 GPa处并没有发生相变。

针对这一相变也开展了一些理论研究,鲁来玉等<sup>[77]</sup>用等温-等压分子动力学模拟研究了压力引起的HMX的相变行为,在27 GPa压力下,HMX的晶格参数发生明显变化,发生相变,支持Yoo等<sup>[71]</sup>的实验判断。崔红玲等<sup>[78]</sup>用第一性原理计算了固体 $\beta$ -HMX高压下的行为,结果显示随着压力的增加, $\beta$ -HMX的导电性增加,这意味着 $\beta$ -HMX在一定压力下有可能转变为半导体或导体。Zhang等<sup>[79]</sup>用第一性原理的计算方法模拟了50 GPa以内HMX的相变行为, $\gamma$ -HMX在

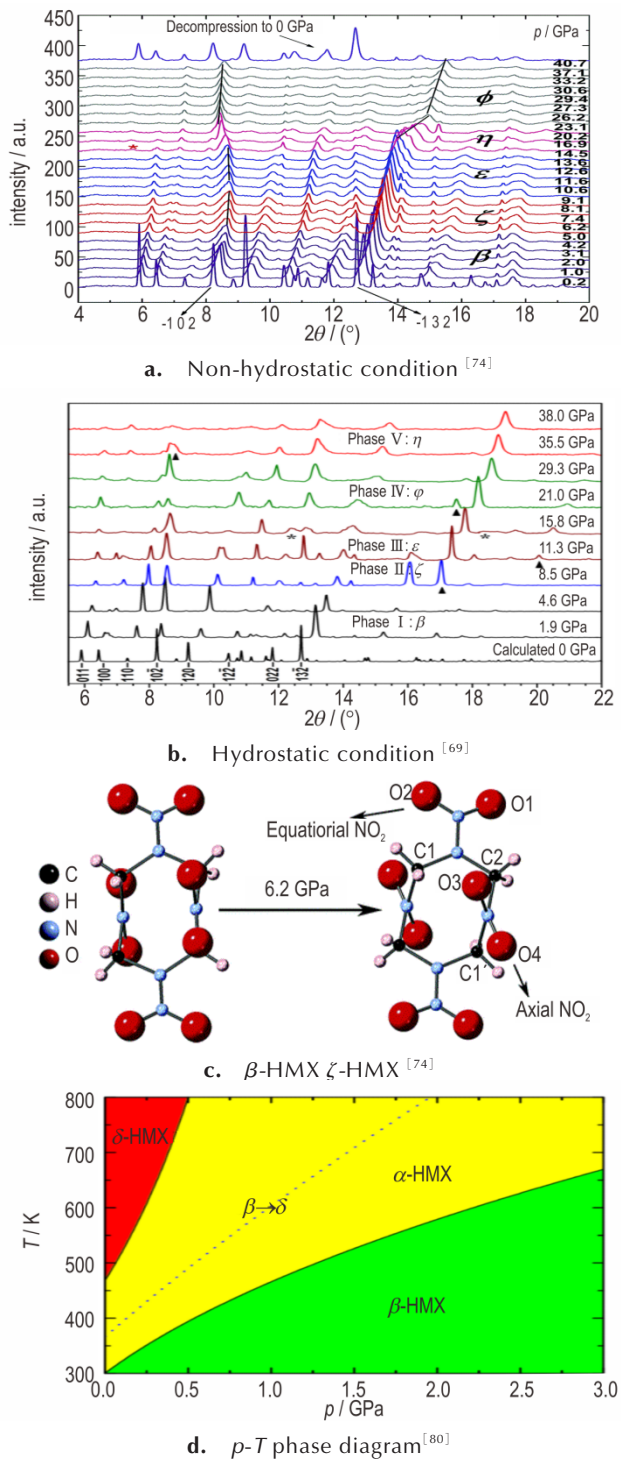


图7 不同压力环境下 HMX 的相变过程:不加传压介质(a)及加氖气作为传压介质(b);常压下  $\beta$ -HMX 及 6.2 GPa  $\zeta$ -HMX 的分子结构(c); $\beta$ -HMX 的  $p$ - $T$  相图(d)

Fig.7 The phase transition of HMX under non-hydrostatic condition without pressure transmitting medium (a) and under hydrostatic condition with Ne gas as pressure transmitting medium (b); The molecular structures of  $\beta$ -HMX at ambient condition and  $\zeta$ -HMX at 6.2 GPa (c), and the  $p$ - $T$  phase diagram of  $\beta$ -HMX (d)

2.1 GPa 左右会相变到  $\beta$ -HMX,但是 27 GPa 处的  $\beta \rightarrow \delta/\epsilon \rightarrow \delta$  相变均不存在。可见解决 HMX 在高压相变上存在的争议,需要更深入的系统研究,实验上也可采用不同传压介质,多种测试手段相结合,探讨 HMX 在高压下的相变过程及解析高压相结构。

Yao 等<sup>[80]</sup>利用声子-电子相互作用下的自由能模型模拟计算了  $\beta$ -HMX 的热力学性质和相变行为,获得了  $\beta$ -HMX 的  $p$ - $T$  相图,如图 7d 所示。

### 3.2.2 $\delta$ -HMX 的高压相变研究

$\delta$ -HMX 是 HMX 四种晶相中最不稳定的晶相,被认为只存在于高温或高温高压条件下,四种晶型的撞击感度排序为: $\beta$ -HMX <  $\gamma$ -HMX <  $\alpha$ -HMX <  $\delta$ -HMX<sup>[81]</sup>。Gump 等<sup>[82-83]</sup>利用同步辐射角色散 X 射线衍射的实验手段研究了 HMX 高温高压下的相变行为,结果显示,在 140 °C 温度下,在压力加到 4 GPa 以上时, HMX 会发生  $\beta$  向  $\delta$  相的转变。Yan 等<sup>[63]</sup>首次发现常温常压下  $\delta$ -HMX 相变为  $\beta$ -HMX 的实验现象,实验中在高温条件下利用  $\beta$ -HMX 到  $\delta$ -HMX 的相变行为获得  $\delta$ -HMX,降温至室温并置于潮湿环境中, $\delta$ -HMX 会逐渐相变为  $\beta$ -HMX,且水气氛会促进  $\delta$ -到  $\beta$ -HMX 的相变,如图 8 所示。随后, Li 等<sup>[66]</sup>提出水促进此相变的发生是由于水分子的极化特性使得水分子与硝基产生较强的相互作用,从而降低了  $\delta$ -HMX 相变为  $\beta$ -HMX 的能垒。

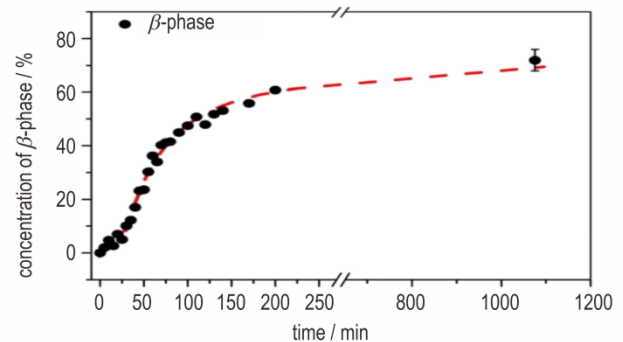


图8 潮湿的大气中, $\beta$ -HMX 的浓度随存储时间的变化关系<sup>[63]</sup>  
Fig.8 Concentration of  $\beta$ -HMX in humid atmosphere as a function of storage time (dashed line is a visual aid)<sup>[63]</sup>

朱卫华等<sup>[84]</sup>用密度泛函理论系统研究了高压下  $\delta$ -HMX 的结构、振动特性及分解机制,结果显示: $\delta$ -HMX 在 8 GPa 左右会发生结构相变,且  $\delta$ -HMX 的分子内氢键相互作用在压力的作用下逐渐增强,并在 8 GPa 左右会出现一个骤减,但是目前还没有相关的实验来验证这个理论推测。

图 9 总结了高压下 HMX 的相变行为,虽然对极端

条件下 HMX 的相变研究已有很多, 但是高温高压下 HMX 的相变研究较少, 实验上并没有给出 HMX 的相图, 且 HMX 在高压下出现的相变行为仍需要进一步确认。在对 HMX 的未来研究中, 可以开展以不同相为起始相的高压或高温高压相变研究, 获得 HMX 的较完善的相图。

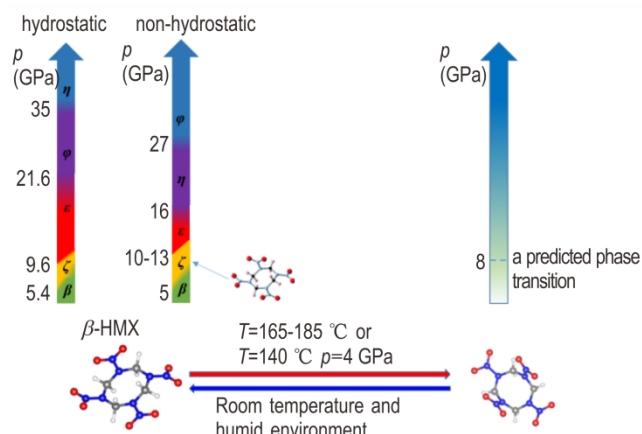


图9 HMX 的高温/高压相变<sup>[69,74,84]</sup>

Fig.9 The phase transition of HMX under high temperature/high pressure<sup>[69,74,84]</sup>

## 4 CL-20 的高压/高温高压相变研究

### 4.1 多种 CL-20 的晶型结构简介

根据硝基相对五元环或者六元环的延展方向的不同以及晶格堆积的方式的不同, CL-20 可分为五种晶型结构, 分别为  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\varepsilon$ -和  $\zeta$ -相, 晶胞结构如图 10 所示。图 10b 为  $\alpha$ -和  $\gamma$ -CL-20 的分子构型, 它们具有相同的分子结构, 属于非对称结构, 但晶胞堆积方式不同,  $\alpha$ -相包含水分子, 属于水合物<sup>[85]</sup>; 图 10a, 图 10c, 图 10d 分别为  $\zeta$ -、 $\varepsilon$ -和  $\beta$ -CL-20 的分子构型, 它们的分子结构属于对称结构。 $\varepsilon$ -CL-20 具有相对高的能量密度和热稳定性, CL-20 几个晶相的热稳定性排序依次为  $\varepsilon > \gamma > \alpha > \beta$ <sup>[86-87]</sup>。 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -和  $\varepsilon$ -相在常温常压下均可以稳定存在, 但是  $\zeta$  相只存在于高压环境下, 它们在一定条件下可以相互转化<sup>[70,88]</sup>。可见 CL-20 是一种晶型众多、转变复杂的含能材料之一, 所以研究极端条件下 CL-20 晶体的晶型转变以及相变路径对深刻理解高能炸药的起爆和安全性问题都有非常重大的指导性意义<sup>[89-90]</sup>。

### 4.2 CL-20 的高温热分解机制研究

CL-20 和其它硝胺炸药不同, 它存在明显的初始反应通道, N—N 键的断裂是初始分解反应的第一步。

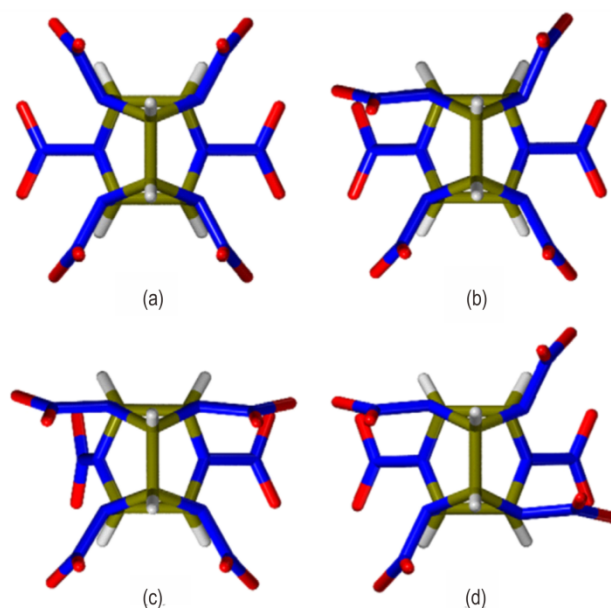


图10 CL-20 几种晶型的晶格结构<sup>[91]</sup>

Fig.10 Structures of conformers which form  $\zeta$ (a),  $\alpha$  (and  $\gamma$ ) (b),  $\varepsilon$ (c), and  $\beta$ (d) polymorphs of CL-20<sup>[91]</sup>

利用动力学模拟及 DFT 理论计算等方式<sup>[92-93]</sup>对 CL-20 初始反应、中间反应及分解产物等进行了逐步研究, 发现 N—N 键的断裂形成  $\text{NO}_2$ , 而 C—C 键和 C—N 键的断裂导致五元环或六元环的开裂, 形成逐步分解的过程。近两年, Wang<sup>[94]</sup>和 Xiang 等<sup>[95]</sup>利用从头算动力学方法, 加入压力参量, 模拟了 CL-20 在高压下的热分解机制, 包括压力下的分解初始反应过程、中间反应和产物种类等, 说明了 N— $\text{NO}_2$  的断裂是最初始的反应过程, 随后 C—N 键断裂进而导致笼型结构的破坏, 分解过程见图 11; 并讨论了压力对热分解机制的影响, 发现压力会抑制分解反应的进程。不同的条件下, CL-20 的起爆机理和分解过程都不相同<sup>[95]</sup>。针对

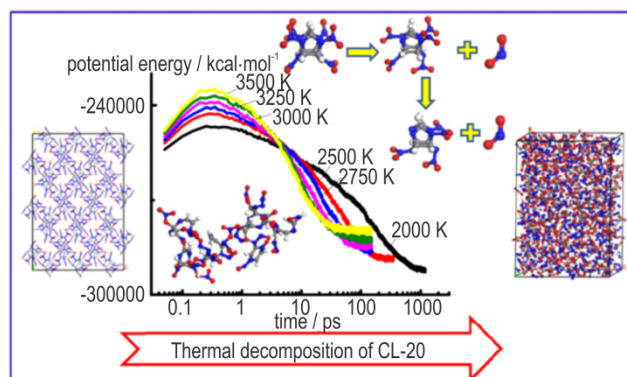


图11 CL-20 不同温度下的势能曲线及热分解初始反应过程<sup>[94]</sup>

Fig.11 Changes of the potential energy at various temperature and initial reaction of thermal decomposition<sup>[94]</sup>

CL-20的热分解过程,文献多数都是体现在理论模拟上,由于含能材料的分子较为复杂,并且热分解过程快,并伴随动力学过程,所以想在实验上得到具体的分解步骤困难性非常大,这也是所有含能材料存在的共同问题。我们期待随着未来实验手段的提高,在含能材料热分解实验上有更大的突破。

### 4.3 CL-20的高压晶型转变研究

#### 4.3.1 $\gamma$ -CL-20的高压相变研究

早在1992年,Russell等<sup>[86]</sup>利用红外光谱研究了 $\gamma$ -CL-20在高压下的结构演化,发现在0.7 GPa附近存在一个 $\gamma$ - $\zeta$ 的快速且可逆的相变过程,但是实验中压力仅达到1 GPa左右。此后,Gump团队<sup>[19]</sup>基于高压X射线衍射结果也证实了 $\gamma$ - $\zeta$ 相变过程的存在。2010年,Millar等<sup>[15]</sup>结合单晶X射线衍射和粉末X射线衍射结果确定了高压 $\zeta$ 相的晶体结构。对于 $\gamma$ 相作为起始相,文献中的实验压力值都处在相对低压区域(低于5 GPa),对于已经发现的高压 $\zeta$ 相也没有进行后续的研究。最近,本课题组<sup>[96]</sup>对 $\gamma$ -CL-20进行了系统的高压研究,最高压力值达到47 GPa左右,除了在1 GPa附近观察到 $\gamma$ -CL-20到 $\zeta$ -CL-20的结构相变行为,发现 $\zeta$ -CL-20可以在高压条件下稳定存在。

#### 4.3.2 $\varepsilon$ -CL-20的高压相变研究

2004年,Gump等<sup>[85]</sup>利用同步辐射X射线衍射实验和拉曼光谱研究了室温下 $\varepsilon$ -CL-20的高压相变行为,此次实验中压力值初次达到6.3 GPa,并首次获得 $\varepsilon$ -CL-20的状态方程,结果显示 $\varepsilon$ -CL-20并未发生相变,如图12所示。此后Gump等<sup>[20]</sup>加入温度参量(温度达175 °C,压力最大值为5 GPa),使用X射线衍射技术发现 $\varepsilon$ -CL-20在125 °C附近相变为 $\gamma$ -CL-20,并获得了不同温度下 $\varepsilon$ -CL-20的P-V曲线。2007年,Ciezak等<sup>[16]</sup>利用拉曼光谱和远红外光谱等振动光谱研究了压力高达27 GPa的 $\varepsilon$ -CL-20相变过程,在压力加载过程中,他们在4.1~6.4 GPa和14.8~18.7 GPa压力区间发现了两个缓慢的相变过程,分别对应的是 $\varepsilon$ - $\gamma$ 和 $\gamma$ - $\zeta$ 的相转变。对于 $\varepsilon$ 相作为起始相,不同课题组之间的结果差异显著,对于相变过程的存在性、相变的压力点和相变路径均存在较大争议。最近,本课题组<sup>[96]</sup>利用拉曼光谱和红外光谱等振动光谱结合同步辐射X射线衍射实验,将加载压力值提高到近60 GPa,系统研究了高压下 $\varepsilon$ -CL-20结构相变行为,与之前认知的几个相结构不同,我们发现了一系列新的相结构,如图13所示,分别在0.9~4.4,6.9,28 GPa和50.5 GPa对应命名为 $\gamma'$ -、 $\eta$ -、 $\varphi$ -和 $\iota$ -相。

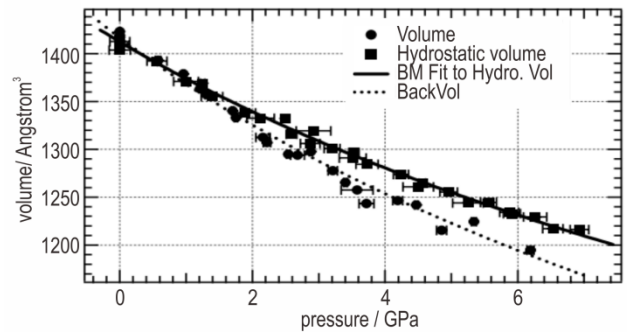


图12  $\varepsilon$ -CL-20的Birch-Murnaghan状态方程<sup>[85]</sup>

Fig.12 The Birch-Murnaghan equation of state for  $\varepsilon$ -CL-20<sup>[85]</sup>

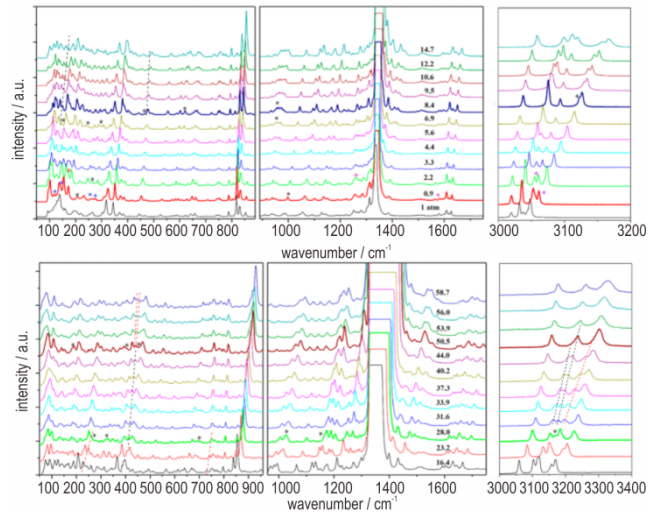


图13  $\varepsilon$ -CL-20晶体以氖气作为传压介质的静水压条件下的拉曼光谱<sup>[96]</sup>

Fig.13 Raman spectra of  $\varepsilon$ -CL-20 crystals under hydrostatic pressure with neon as the PTM<sup>[96]</sup>

#### 4.3.3 CL-20的高压相变理论

Xu等<sup>[97]</sup>基于密度泛函理论,研究了CL-20四个晶相( $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -和 $\varepsilon$ -相)的电子结构性质,计算了其能带、态密度等;作者预测N—NO<sub>2</sub>键是其热分解的触发键,根据计算结果将四个晶相的感度进行排序: $\alpha$ ·H<sub>2</sub>O> $\gamma$ > $\beta$ > $\varepsilon$ ,并重点分析了 $\varepsilon$ -CL-20在高压下的性质,发现其在高压下的各向异性,带隙随压力增大而逐渐变小,400 GPa左右出现金属化的趋势。Edward等<sup>[98]</sup>基于DFT理论研究了高压下CL-20的结构演化,计算了晶胞参数、晶格体积等在高压下的演变。

Li等<sup>[99]</sup>对CL-20多态固固相变动力学进行了系统的研究,采用多元回归分析得到了高温下 $\varepsilon$ - $\gamma$ 、 $\alpha$ - $\gamma$ 、 $\beta$ - $\gamma$ 三个相变过程的活化能与转化率的函数关系;在5%的转化率下,三种固相转变的表观活化能约为210 kJ·mol<sup>-1</sup>,在40%、80%、60%的转化率下,对应三个相变过程活化能最大可达到400 kJ·mol<sup>-1</sup>。Kholod

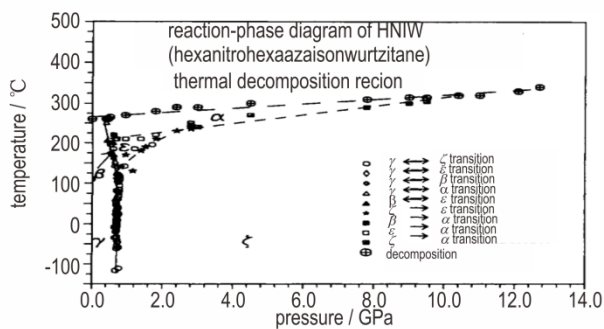


等<sup>[100]</sup>也计算了CL-20相变所需的活化能,对CL-20几个构象之间的转换机制进行了进一步的阐述,发现其转化能量很低,基本维持在 $1.2\sim 4.0\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,从中可以看出CL-20晶型转变的动力学过程十分复杂<sup>[101]</sup>。2016年,Xue等<sup>[102]</sup>利用分子动力学模拟研究了高强度的冲击波对 $\varepsilon$ -CL-20早期衰变的影响;发现随着冲击强度的增大,温度压力增加,体积减小会增加,可以观察到开环反应,随后触发分子衰变的过程。

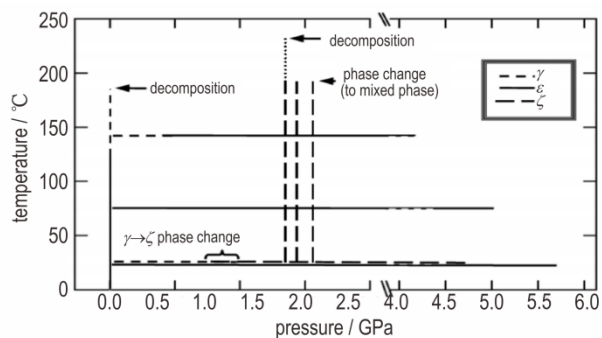
总的来说,以往文献中的计算结果局限性很大,虽然计算了很多相变过程中的参数,但是与实验的衔接性较差,匹配度也不高,期望在未来可以计算模拟出更多的相变参数,甚至预测其各个相的相变路径和空间结构,为实验提供更多的理论基础。

#### 4.3.4 CL-20的 $p$ - $T$ 相图

早在1993年,Russell等<sup>[87]</sup>利用光学偏光显微镜和傅里叶变换红外光谱获得了基于 $\gamma$ 相的温度压力相图,压力高达14 GPa,温度范围从 $-125$ 到 $340\text{ }^\circ\text{C}$ ,相图如图14a所示。直到2014年,Gump<sup>[90]</sup>对CL-20所有相在实验上的相图进行了更为全面的总结,如图14b所示。最近,本课题组主要针对 $\varepsilon$ -和 $\gamma$ -相,对以上文献中的相图进行了补充,尤其在高压区域,如图15所示。



a.  $\gamma$ -CL-20<sup>[87]</sup>



b. CL-20<sup>[90]</sup>

图14  $\gamma$ -CL-20作为初始相及所有相CL-20的  $p$ - $T$ 相图

Fig.14 The  $p$ - $T$  diagram for  $\gamma$ -CL-20 and all phases of CL-20

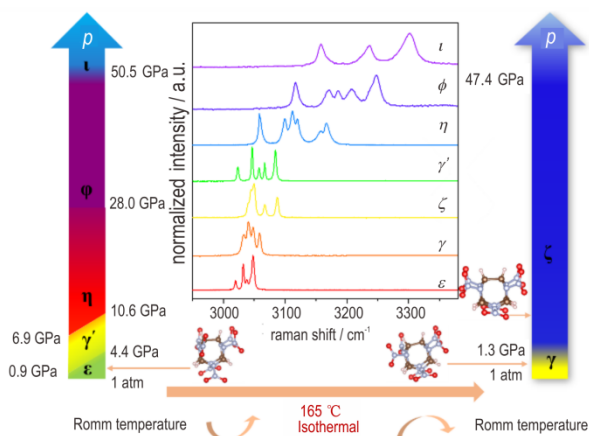


图15 CL-20的相图<sup>[96]</sup>

Fig.15 Phase diagram for CL-20 crystals<sup>[96]</sup>

目前对CL-20的高压相变研究主要是针对 $\gamma$ 和 $\varepsilon$ 相展开,高压下新相的结构有待确定,相变机制还不明确, $p$ - $T$ 相图的温度和压力范围均不够宽,因此,需要更多的研究来丰富其相图。

## 5 结论

含能材料RDX,HMX,CL-20在高压/高温高压条件下存在丰富的结构相变行为。目前采用不同的实验手段,结合精确的理论研究,已经明确了它们在压力下的相变路径,相变压力以及压力环境对相变的影响,并获得了部分高压相的结构。然而,目前的研究还不够完善,其中亟待开展的研究及存在的问题如下:

(1) 目前尚未解析出较高压力下( $>10\text{ GPa}$ )的相结构,也未开展超高压下( $>50\text{ GPa}$ )含能材料的结构相变研究。

(2) 三种材料均为多晶型含能材料,目前的研究尚未涵盖所有相,如尚未开展 $\beta$ -RDX, $\delta$ -HMX等的高压及高温高压实验研究。

(3) 实验上关于高温高压下HMX的相变研究较少,因此暂时没有获得HMX的  $p$ - $T$ 相图;而RDX和CL-20现存的  $p$ - $T$ 相图中压力范围较小( $0\sim 12\text{ GPa}$ ),需要更多的研究来丰富  $p$ - $T$ 相图。

因此,在开展RDX,HMX,CL-20等多晶型含能材料的高压及高温高压相变行为研究时,需要开展更宽压力范围、不同起始相的高压及高温高压相变过程、相变机理及化学反应规律的研究,以获得较完善的  $p$ - $T$ 相图;此外,还需进一步提高研究中所用晶体的质量,提高实验精度,优化理论模型,解析出高压相的结构。在未来的研究中,除了高压下含能材料晶体结构的研

究,也可以开展其电子结构等方面的研究,为含能材料在超高压条件下感度及性能的研究提供参考。

**致谢:**国家自然科学基金(21905263),中国博士后科学基金(2019M652188),科学挑战专题资助(TZ2016001),中央高校基本科研业务费专项资金资助,上海同步辐射光源15U1线站,合肥同步辐射实验室红外谱学和显微成像线站,中国科学技术大学超算中心。

#### 参考文献:

- [1] XU Xiao-juan, ZHU Wei-hua, XIAO He-ming. DFT studies on the four polymorphs of crystalline CL-20 and the influences of hydrostatic pressure on  $\epsilon$ -CL-20 crystal [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(8): 2090–2097.
- [2] Russell T P, Miller P J, Piermarini G J, et al. High-pressure phase transition in  $\gamma$ -hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(13): 5509–5512.
- [3] HU Wei-jia, WU Yan-qing, HUANG Feng-lei, et al. Numerical simulation analyses of  $\beta \leftrightarrow \delta$  phase transition for a finite-sized HMX single crystal subjected to thermal loading [J]. *RSC Adv*, 2018, 8(44): 24873–24882.
- [4] Dreger Z A, Breshike C J, Gupta Y M. High pressure-high temperature phase diagram of an energetic crystal: Dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. *Chem Phys Lett*, 2017, 679: 212–218.
- [5] Ciezak-Jenkins J A, Jenkins T A. Shear induced weakening of the hydrogen bonding lattice of the energetic material 5, 5'-Hydrazinebistetrazole at high-pressure [J]. *J Mol Struct*, 2017, 1129: 313–318.
- [6] ZHANG Lei, JIANG Sheng-li, YU Yi, et al. Phase transition in octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) under static compression: an application of the first principles method specialized for CHNO solid explosives [J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(44): 11510–11522.
- [7] Rajan R, Ravindran T R, Venkatesan V, et al. New high pressure phases of energetic material TEX: evidence from Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and first-principles calculations [J]. *J Phys Chem A*, 2018, 122(30): 6236–6242.
- [8] ZHANG Xiu-qing, CHEN Xiang-rong, Kalamurthi S, et al. Initial decomposition of the co-crystal of CL-20/TNT: sensitivity decrease under shock loading [J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(42): 24270–24278.
- [9] Dreger Z A, Tao Y, Gupta Y M. Phase diagram and decomposition of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene single crystals at high pressures and temperatures [J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(20): 11092–11098.
- [10] Goetz F, Brill T B. Laser Raman spectra of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ -octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine and their temperature dependence [J]. *J Phys Chem*, 1979, 83(3): 340–346.
- [11] Porneala C, Willis D A. Time-resolved dynamics of nanosecond laser-induced phase explosion [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2009, 42(15): 155503.
- [12] Song K H, XU Xian-fan. Explosive phase transformation in excimer laser ablation [J]. *Appl Surf Sci*, 1998 (127–128): 111–116.
- [13] WANG Chen, CHEN Lang, WU Jun-ying, et al. Shock to initiation characters of heated explosives with different confinement [J]. *Propell Explos Pyrotech*, 2016, 41(2): 383–392.
- [14] 王泽山. 含能材料概论 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006: 15–18.  
WANG Ze-shan. Introduction to energetic materials [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2006: 15–18.
- [15] Millar D I A, Maynard-Casely H E, Kleppe A K, et al. Putting the squeeze on energetic materials-structural characterisation of a high-pressure phase of CL-20 [J]. *Cryst Eng Comm*, 2010, 12(9): 2524–2527.
- [16] Ciezak J A, Jenkins T A, Liu Z. Evidence for a high-pressure phase transition of  $\epsilon$ -2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) using vibrational spectroscopy [J]. *Propell Explos Pyrot*, 2007, 32(6): 472–477.
- [17] Ghosh M, Banerjee S, Shafeeuulla Khan M A, et al. Understanding metastable phase transformation during crystallization of RDX, HMX and CL-20: experimental and DFT studies [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(34): 23554–23571.
- [18] Ghosh M, Venkatesan V, Mandave S, et al. Probing crystal growth of  $\epsilon$ - And  $\alpha$ -CL-20 polymorphs via metastable phase transition using microscopy and vibrational spectroscopy [J]. *Cryst Growth Des*, 2014, 14(10): 5053–5063.
- [19] Gump J C, Stoltz C A, Peiris S M. Phase stability of epsilon and gamma HNIW (CL-20) at high-pressure and temperature [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2007, 955(1): 127–132.
- [20] Gump J C, Peiris S M. Phase transitions and isothermal equations of state of epsilon hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(8): 083509.
- [21] Ciezak J A, Jenkins T A, Liu Z, et al. High-pressure vibrational spectroscopy of energetic materials: hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine [J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111(1): 59–63.
- [22] Ciezak J A, Jenkins T A. The low-temperature high-pressure phase diagram of energetic materials: I. hexahydro-1, 3, 5-trinitro-s-triazine [J]. *Propell Explos Pyrotech*, 2008, 33: 390–395.
- [23] Dreger Z A, Gupta Y M. High pressure Raman spectroscopy of single crystals of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX) [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(15): 3893–3903.
- [24] Dreger Z A, Gupta Y M. Phase diagram of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine crystals at high pressures and temperatures [J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114(31): 8099–8105.
- [25] Dreger Z A, Gupta Y M. Raman spectroscopy of high-pressure - high-temperature polymorph of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine ( $\epsilon$ -RDX) [J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114(26): 7038–7047.
- [26] Dreger Z A, Gupta Y M. Decomposition of  $\gamma$ -cyclotrimethylene trinitramine ( $\gamma$ -RDX): relevance for shock wave initiation [J]. *J Phys Chem A*, 2012, 116(34): 8713–8717.
- [27] Dreger Z A, McCluskey M D, Gupta Y M. High pressure - high temperature decomposition of  $\gamma$ -cyclotrimethylene trinitramine [J]. *J Phys Chem A*, 2012, 116(39): 9680–9688.
- [28] Millar D I A. Structural studies of RDX, energetic materials at extreme conditions [M], Springer, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [29] Millar D I A, Oswald I D H, Francis D J, et al. The crystal structure of  $\beta$ -RDX—an elusive form of an explosive revealed [J]. *Chem Commun*, 2009: 562–564.
- [30] Karpowicz R J, Serglo S T, Brill T B.  $\beta$ -polymorph of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-s-triazine. a fourier transform infrared spec-

- troscopy study of an energetic material[J]. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1983, 22: 363–365.
- [31] Torres P, Mercado L, Cotte I, et al. Vibrational spectroscopy study of  $\beta$  and  $\alpha$  RDX deposits[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(26): 8799–8805.
- [32] Figueroa-Navedo A M, Ruiz-Caballero J L, Pacheco-Londoño L C, et al. Characterization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -RDX polymorphs in crystalline deposits on stainless steel substrates [J]. *Cryst Growth Des*, 2016, 16(7): 3631–3638.
- [33] Baer B J, Oxley J, Nicol M. The phase diagram of RDX (hexahydro-1, 3, 5-trinitro-s-triazine) under hydrostatic pressure[J]. *High Press Res*, 1990, 2(2): 99–108.
- [34] Nicol M, Oxley J C, Baer B J. Phase diagram of RDX (hexahydro-1, 3, 5-trinitro-s-triazine) at high pressures and temperatures [J]. *High Press Res*, 1990, 4(1–6): 505–507.
- [35] Castillo R I, Londoño L C P, Rivera S P H, Monitoring the  $\alpha \rightarrow \beta$  solid-solid phase transition of RDX with Raman spectroscopy: A theoretical and experimental study [J]. *J Mol Struct*, 2010, 970(1–3): 51–58.
- [36] GAO Chan, YANG LIN, ZENG Yang-yang, et al. Growth and characterization of  $\beta$ -RDX single-crystal particles [J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(33): 17586–17594.
- [37] Goldberg I G, Swift J A. New insights into the metastable  $\beta$  form of RDX [J]. *Cryst. Growth Des*, 2012, 12(2): 1040–1045.
- [38] Millar D I A, Marshall W G, Oswald I D H, et al. High-pressure structural studies of energetic materials [J]. *Crystallogr Rev*, 2010, 16(2): 115–132.
- [39] WU Qiong, ZHU Wei-hua, XIAO He-ming. DFT study of structural, electronic, and absorption properties of crystalline  $\beta$ -RDX under Pressures [J]. *Can. J. Chem*, 2013, 91(10): 968–973.
- [40] Munday L B, Chung P W, Rice B M, et al. Simulations of high-pressure phases in RDX [J]. *J Phys Chem B*, 2011, 115(15): 4378–4386.
- [41] Gopalakrishnan D, Dichtel W R. Direct detection of RDX vapor using a conjugated polymer network [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(22): 8357–8362.
- [42] ZHENG Xian-xu, ZHAO Jun, TAN Duo-wang, et al. High-pressure vibrational spectroscopy of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX) [J]. *Propell Explos Pyrot*, 2011, 36(1): 22–27.
- [43] Goto N, Fujihisa H, Yamawaki H, et al. Crystal structure of the high-pressure phase of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine ( $\gamma$ -RDX) [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(47): 23655–23659.
- [44] Davidson A J, Oswald I D H, Francis D J, et al. Explosives under pressure—the crystal structure of  $\gamma$ -RDX as determined by high-pressure X-ray and neutron diffraction [J]. *Cryst Eng Comm*, 2008, 10(2): 162–165.
- [45] Sorescu D C, Rice B M. RDX compression,  $\alpha \rightarrow \gamma$  phase transition, and shock hughoniot calculations from density-functional-theory-based molecular dynamics simulations [J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(35): 19547–19557.
- [46] YUAN Jiao-nan, JI Guang-fu, CHEN Xiang-rong, et al. Phase transition, thermodynamics properties and IR spectrum of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -RDX: first principles and MD studies [J]. *Chem Phys Lett*, 2016, 644(16): 250–254.
- [47] ZHENG Xian-xu, ZHAO Jun, TAN Duo-wang, et al. High-pressure vibrational spectroscopy of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX) [J]. *Propell Explos Pyrot*, 2011, 36(1): 22–27.
- [48] GAO Chan, ZHANG Xue-yong, ZHANG Chuan-chao, et al. Effect of pressure gradient and new phases for 1, 3, 5-trinitro-hexahydro-s-triazine (RDX) under high pressures [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(21): 14374–14383.
- [49] 王桂香,肖鹤鸣,居学海等,含能材料的密度、爆速、爆压和静电感度的理论研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(6): 517–524.  
WANG Gui-xiang, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical studies on densities, detonation velocities and pressures and electric spark sensitivities of energetic materials [J]. *Acta Chemica Sinica*, 2007, 65(6): 517–524.
- [50] WU Qiong, ZHU Wei-hua, XIAO He-ming. Periodic DFT study of structural, electronic, absorption, and thermodynamic properties of crystalline  $\alpha$ -RDX under hydrostatic compression [J]. *Struct Chem*, 2014, 25(2): 451–461.
- [51] BAI Zi-qiu, CHANG Jing, JI Guang-fu, et al. Pressure-induced metallization of condensed-phase RDX: molecular dynamic simulations in conjunction with MSST method [J]. *Can J Chem*, 2019, 97(4): 245–253.
- [52] FAN Jun-yu, SU Yan, ZHENG Zhao-yang, et al. The pressure effects and vibrational properties of energetic material: Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine ( $\alpha$ -RDX) [J]. *J Raman Spectrosc*, 2019, 50(6): 889–898.
- [53] FAN Jun-yu, SU Yan, ZHANG Qing-yu, et al. Determination of second- and third-order elastic constants for energetic materials [J]. *Computational Materials Science*, 2019, 161: 379–384.
- [54] Millar D I A, Oswald I D H, Barry C, et al. Pressure-cooking of explosives—the crystal structure of  $\epsilon$ -RDX as determined by X-ray and neutron diffraction [J]. *Chem Commun*, 2010, 46(31): 5662–5664.
- [55] Goetz F, Brill T B. Laser Raman Spectra of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ -octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine [J]. *J Phys Chem*, 1979, 83(3): 340–346
- [56] Goetz F, Brill T B, Ferraro J R. Pressure dependence of the Raman and Infrared spectra of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ -octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine [J]. *J Phys Chem*, 1978, 82(17): 1912–1917.
- [57] Akkbarzade H, Parsafara G A, Bayat Y. Structural stability of nano-sized crystals of HMX: a molecular dynamics simulation study [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2226–2230.
- [58] Herrmann M, Engel W, Eisenreich N. Thermal analysis of the phases of HMX using X-ray diffraction [J]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1993, 204(1): 121–128.
- [59] Karpowicz R J, Brill T B. The beta to delta transformation of HMX—its thermal analysis and relationship to propellants [J]. *AIAA J*, 1982, 20(11): 1586–1591.
- [60] Smilowitz L, Henson B F, Greenfield M, et al. On the nucleation mechanism of the  $\beta$ - $\delta$  phase transition in the energetic nitramine octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine [J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(11): 5550–5552.
- [61] Henson B F, Smilowitz L, Asay B W, et al. The  $\beta$ - $\delta$  phase transition in the energetic nitramine octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine: Thermodynamics [J]. *J Chem Phys*, 2002, 117(8): 3780–3788.

- [62] HU Wei-jia, WU Yan-qing, HUANG Feng-lei, et al. Numerical simulation analyses of  $\beta \leftrightarrow \delta$  phase transition for a finite-sized HMX single crystal subjected to thermal loading[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(44): 24873–24882.
- [63] YAN Guan-yun, FAN Zhi-jian, HUANG Shi-liang, et al. Phase retransformation and void evolution of previously heated HMX-based plastic-bonded explosive in wet air[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(37): 20426–20432.
- [64] XUE Chao, SUN Jie, KANG Bin, et al. The  $\beta$ - $\delta$ -phase transition and thermal expansion of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. *Propell Explos Pyrot*, 2010, 35(4): 333–338.
- [65] Sharia O, Tsyshevsky R, Kuklja M M. Surface-accelerated decomposition of  $\delta$ -HMX[J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(5): 730–734.
- [66] LI Hao, LI Yu, BAI Liang-fei, et al. Acceleration of  $\delta$ - to  $\beta$ -HMX-D8 phase retransformation with  $D_2O$  and intergranular strain evolution in a HMX-based polymer-bonded explosive[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(12): 6958–6964.
- [67] Brill T B, Karpowicz R J. Solid phase transition kinetics. the role of intermolecular forces in the condensed-phase decomposition of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. *J Phys Chem*, 1982, 86(21): 4260–4265.
- [68] Soni P, Sarkar C, Tewari R, et al. HMX polymorphs: gamma to beta phase transformation[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29: 261–279.
- [69] SUI Zhi-lei, SUN Xiao-yu, LIANG Wen-tao, et al. Phase confirmation and equation of state of  $\beta$ -HMX under 40 GPa[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(50): 30121–30128.
- [70] Ravindran T R, Rajan R, Venkatesan V. Review of phase transformations in energetic materials as a function of pressure and temperature[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(48): 29067–29085.
- [71] Yoo C S, Cynn H. Equation of state, phase transition, decomposition of  $\beta$ -HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) at high pressures[J]. *J Chem Phys*, 1999, 111(22): 10229–10235.
- [72] Pravica M, Galley M, Kim E, et al. Far- and mid-infrared study of HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) under high pressure[J]. *Chem Phys Lett*, 2010, 500(1–3): 28–34.
- [73] ZENG Yang-yang, SONG Yun-fei, YU Guo-yang, et al. A comparative study of 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) under high pressures using raman spectroscopy and DFT calculations[J]. *J Mol Struct*, 2016, 1119: 240–249.
- [74] GAO De-xiang, HUANG Jin, LIN Xiao-huan, et al. Phase transitions and chemical reactions of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine under high pressure and high temperature[J]. *RSC Adv*, 2019, 9: 5825–5833.
- [75] Hare D E, Forbes J W, Reisman D B, et al. Isentropic compression loading of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) and the pressure-induced phase transition at 27 GPa[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(6): 949–951.
- [76] Hooks D E, Hayes D B, Hare D E, et al. Isentropic compression of cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) single crystals to 50 GPa[J]. *J Appl Phys*, 2006, 99(12): 124901(1–6).
- [77] LU Lai-yu, WEI Dong-qing, CHEN Xiang-rong, et al. The pressure-induced phase transition of the solid  $\beta$ -HMX[J]. *Molecular Physics*, 2009, 107(22): 2373–2385.
- [78] CUI Hong-ling, JI Guang-fu, CHEN Xiang-rong, et al. First-principles study of high-pressure behavior of solid  $\beta$ -HMX[J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114(2): 1082–1092.
- [79] ZHANG Lei, JIANG Sheng-li, YU Yi, et al. Phase transition in octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) under static compression: an application of the first-principles method specialized for CHNO solid explosives[J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(44): 11510–11522.
- [80] LONG Yao, CHEN Jun. Theoretical study of the thermodynamic properties, phase transition wave, and phase transition velocity for octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. *J Appl Phys*, 2015, 118(11): 115901.
- [81] ZHU Wei-hua, XIAO Ji-juan, JI Guang-fu, et al. First-principles study of the four polymorphs of crystalline octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(44): 12715–12722.
- [82] Gump J C, Peiris S M. Isothermal equations of state of beta octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine at high temperatures[J]. *J Appl Phys*, 2005, 97(5): 053513(1–7).
- [83] Gump J C. High-pressure and temperature investigations of energetic materials[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 500: 052014(1–8).
- [84] WU Xiao-wei, LIU Zhi-chao, JI Guang-fu, et al. Pressure-induced structure, vibrational properties, and initial decomposition mechanisms of  $\delta$ -HMX crystal: A periodic DFT study[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2019, 90: 144–152.
- [85] Gump J C, Wong C P, Zerilli F J, et al. High-pressure structural study of epsilon HNIW (CL-20)[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2004, 706(1): 963–966.
- [86] Russell T P, Miller P J, Piermarini G J, et al. High-pressure phase transition in  $\gamma$ -hexanitrohexaazaisowurtzitanine[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96: 5509–5512.
- [87] Russell T P, Mikker P J, Piermarini G J, et al. pressure/temperature phase diagram of hexanitrohexaazaisowurtzitanine[J]. *J Phys Chem*, 1993, 97: 1993–1997.
- [88] 徐维森,袁姣楠,张秀清等. 含能材料的相变研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 21–23.
- XU Wei-sen, YUAN Jiao-nan, ZHANG Xiu-qing, et al. Review on the phase transition of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 21–23.
- [89] Mathieu D. Sensitivity of Energetic Materials: Theoretical relationships to detonation performance and molecular structure[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(29): 8191–8201.
- [90] Gump J C. High-pressure and temperature investigations of energetic materials[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 500(5): 52014.
- [91] Kholod Y, Okovytyy S, Kuramshina G, et al. An analysis of stable forms of CL-20: A DFT study of conformational transitions, infrared and Raman spectra[J]. *J Mol Struct*, 2007, 843(1–3): 14–25.
- [92] Isayev O, Gorb L, Qasim M, et al. Ab initio molecular dynamics study on the initial chemical events in nitramines: Thermal decomposition of CL-20[J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(35): 11005–11013.

- [93] Okovytyy S, Kholod Y, Qasim M, et al. The mechanism of unimolecular decomposition of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane. a computational DFT study [J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(12): 2964–2970.
- [94] WANG Fu-ping, CHEN Lang, GENG De-shen, et al. Thermal decomposition mechanism of CL-20 at different temperatures by ReaxFF reactive molecular dynamics simulations[J]. *J Phys Chem A*, 2018, 122(16): 3971–3979.
- [95] 向东, 吴琼, 朱卫华. 运用从头算动力学方法研究极端条件下CL-20的分解机理[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 59–65.  
Xiang D, Wu Q, Zhu W. Ab initio molecular dynamics studies on the decomposition mechanisms of CL-20 crystal under extreme conditions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 59–65.
- [96] SUN Xiao-yu, SUI Zhi-lei, WANG Jun-ke, et al. Phase transition routes for  $\epsilon$ - and  $\gamma$ -CL-20 crystals under high pressure up to 60 GPa[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(9): 5061–5068.
- [97] XU Xiao-juan, ZHU Wei-hua, XIAO He-ming. DFT studies on the four polymorphs of crystalline CL-20 and the influences of hydrostatic pressure on  $\epsilon$ -CL-20 crystal [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(8): 2090–2097.
- [98] Byrd E F C, Rice B M. Ab initio study of compressed 1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane (HMX), cyclotrimethylenetrinitramine (RDX), 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20), 2, 4, 6-trinitro-1, 3, 5-benzene-triamine (TATB), and pentaerythritol tetranitrate (PETN) [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(6): 2787–2796.
- [99] LI Jun, Brill T B. Kinetics of solid polymorphic phase transitions of CL-20 [J]. *Propell Explos Pyrot*, 2007, 32 (4): 326–330.
- [100] Kholod Y, Okovytyy S, Kuramshina G, et al. An analysis of stable forms of CL-20: A DFT study of conformational transitions, infrared and raman spectra [J]. *J Mol Struct*, 2007, 843 (1–3): 14–25.
- [101] Nedelko V V, Chukanov N V, Raevskii A V, et al. Comparative investigation of thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Propell Explos Pyrot*, 2000, 25(5): 255–259.
- [102] XUE Xiang-gui, WEN Yu-shi, ZHANG Chao-yang. Early decay mechanism of shocked  $\epsilon$ -CL-20: a molecular dynamics simulation study [J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(38): 21169–21177.

## Review on Phase Transition of RDX, HMX and CL-20 Crystals under High Temperature and High Pressure

GAO Chan<sup>1</sup>, SUN Xiao-yu<sup>2</sup>, LIANG Wen-tao<sup>2</sup>, LI Xiang-dong<sup>2</sup>, ZHANG Yang<sup>2</sup>, DAI Ru-cheng<sup>1</sup>, WANG Zhong-ping<sup>1</sup>, ZHANG Zeng-ming<sup>1,2</sup>

(1. The Centre for Physical Experiments, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China; 2. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)

**Abstract:** Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX), Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) and Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) own abundant phase transition behavior and characteristics under high pressure/high-temperature and high-pressure. The phase transition routes of three high explosives under different conditions, part of the phase structures under high pressure and  $p$ - $T$  phase diagrams were summarized. These researches have provided effective references for the study of detonation behavior and theoretical analysis of energetic materials. Based on current works, there still exist some problems in this area. For example, some divergences still exist about the study of the complex phase transitions, most of the new structures under high pressure are not confirmed and the  $p$ - $T$  diagrams are incomplete. In addition, the profound theoretical mechanism of the phase transition has not been sufficiently revealed. Therefore, it will serve as a main tendency to explore the mechanism of transformation between different crystal phases and obtain more information of phase structures in the future research.

**Key words:** high temperature and high pressure; energetic materials; phase transition; phase diagram

**CLC number:** TJ03; O52; O76

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020088

(责编: 高毅)