

高压下 NH_4ClO_4 结构、电子及弹性性质的第一性原理研究

刘博 王焯军 卜晓宇

First principles investigations of structural, electronic and elastic properties of ammonium perchlorate under high pressures

Liu Bo Wang Xuan-Jun Bu Xiao-Yu

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 126102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.126102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.126102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ga 空位对 GaN:Gd 体系磁性影响的第一性原理研究](#)

[Effect of Ga vacancy on the magnetism in GaN:Gd: First-principles calculation](#)

物理学报.2016, 65(12): 127102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127102>

[强激光照射对 6H-SiC 晶体电子特性的影响](#)

[Effect of intense laser irradiation on the electronic properties of 6H-SiC](#)

物理学报.2016, 65(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107101>

[Mg-Y-Zn 合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究](#)

[First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys](#)

物理学报.2015, 64(18): 187102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187102>

[HoVO₄ 相变的高压拉曼光谱和理论计算研究](#)

[Study of phase transition of HoVO₄ under high pressure by Raman scattering and ab initio calculations](#)

物理学报.2013, 62(24): 246101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.246101>

[平板电极间胶体晶体在电场作用下的各向同性压缩](#)

[Isotropic compression of colloidal crystal in electric field between plate electrode](#)

物理学报.2013, 62(17): 176105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176105>

高压下 NH_4ClO_4 结构、电子及弹性性质的第一性原理研究

刘博[†] 王焯军 卜晓宇

(西安高技术研究所, 西安 710025)

(2016年2月20日收到; 2016年4月5日收到修改稿)

研究高压下 NH_4ClO_4 的结构和性质对于 NH_4ClO_4 在固体推进剂和炸药的安全应用具有重要意义. 采用基于色散校正密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了0—15 GPa静水压力下 NH_4ClO_4 的晶体结构、分子结构、电子性质和弹性性质, 计算结果与实验值具有较好的一致性. 在压强为1, 4和9 GPa时, NH_4ClO_4 的晶体参数、键长和分子构型等均出现不连续变化, 说明了在压强作用下结构发生变化. 随着压强增加, 氢键增多且作用增强, 由分子内氢键向分子内和分子间的氢键转变; 导带态密度峰值增加, 电子局域性增强, 晶体内N-H和Cl-O共价键作用增强, 带隙增大, 不同相变区域内带隙呈线性关系. 0—15 GPa条件下 NH_4ClO_4 的弹性常数满足力学稳定性标准, 采用Voigt-Reuss-Hill方法计算了体积模量 B , 剪切模量 G 和杨氏模量 E , 根据Cauchy压力和 B/G 值, 说明 NH_4ClO_4 属于韧性材料, 随着压强增加韧性增强.

关键词: 第一性原理, 高压, 电子性质, 弹性性质**PACS:** 61.50.Ks, 71.20.-b, 62.20.D-**DOI:** 10.7498/aps.65.126102

1 引言

高氯酸铵(NH_4ClO_4)是固体推进剂和高能炸药中广泛应用的高能氧化剂^[1,2], 具有优良的化学性能、较低的吸湿性、较高的热稳定性. 在加热或冲击条件下, NH_4ClO_4 分子间相互作用加强, 将会导致结构发生变化, 进而影响固体推进剂和炸药的性能, 因此研究高温和高压条件下 NH_4ClO_4 的结构和性质, 对于 NH_4ClO_4 安全应用具有重要作用.

近年来人们对 NH_4ClO_4 在加热和高压条件下的结构和性质进行了大量研究, 但主要集中于 NH_4ClO_4 受热分解, 大量研究^[3-5]表明 NH_4ClO_4 在240 °C存在着立方晶系与斜方晶系间的固相转变, 但针对高压下 NH_4ClO_4 的结构和性质知之甚少, 相关文献并无统一的结论. Brigman^[6]首次在高温条件下对 NH_4ClO_4 样品进行剪切试验时, 发现 NH_4ClO_4 体积在压强为3.1 GPa时出现

了变化. Sandstrom等^[7]采用X射线衍射和冲击负荷方法(最大压力20 GPa)对 NH_4ClO_4 进行等温体积压缩实验, 结果表明 NH_4ClO_4 的相变发生在4 GPa. Peiris等^[8]采用X射线衍射、红外光谱和拉曼光谱研究了 NH_4ClO_4 在高压条件下的结构变化. 通过观察拉曼光谱的位移和不连续性, 发现0—5.6 GPa下出现了两次相变, 分别位于0.9和3.0 GPa. Hunter等^[9]采用X射线和中子衍射的方法研究了 NH_4ClO_4 在0—8 GPa条件下的结构变化, 发现了在压强3.98 GPa时出现一阶相变. 然而另外一些研究通过试验获得了不同的结论, Foltz和Maienschein^[10]研究了不同温度和压力作用下 NH_4ClO_4 的固液相转变, 在加压至26 GPa时没有发现相变. Yuan等^[11]采用平面冲击波试验对 NH_4ClO_4 晶体进行压缩, 应力范围为1.2—6.2 GPa, 试验没有发现化学反应变化和相变特征. 上述不同的实验研究结论可能源于不同的实

[†] 通信作者. E-mail: liubo603@163.com

验样品和技术条件,但也说明了 NH_4ClO_4 高压行为的复杂性和必要性.

通过实验研究其高压结构变化难度较大,并且无法观测高压下微观分子结构的变化.随着计算化学的发展,采用基于密度泛函理论的第一性原理方法已被广泛应用于研究高压下固体的结构和性质^[12,13],通过与实验结果的对比,可有效地补充和完善实验结论.Zhu等^[14,15]采用密度泛函理论计算了 NH_4ClO_4 在0—10 GPa静水压力作用下的电子结构和振动性质,Hunter等^[9]采用色散校正的密度泛函理论,选择不同的赝势方法计算了 NH_4ClO_4 在0—3.5 GPa的结构变化.但上述研究并未与诸多高压实验结论取得较好的一致性,也不能提供 NH_4ClO_4 在不同压强条件下的相变依据.因此,本文采用色散校正的密度泛函方法对 NH_4ClO_4 晶体结构进行计算,分析0—15 GPa静水压力作用下 NH_4ClO_4 的晶体结构、分子结构、电子性质和弹性性质,为研究 NH_4ClO_4 晶体在高压相变行为提供理论依据.

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

根据张建国等^[16]的实验研究, NH_4ClO_4 为离子晶体,属正交晶系,空间群为 $Pna2_1$,每个晶胞中含有4个 NH_4ClO_4 分子,共计40个原子,其中实验晶胞长度为 $a = 9.220 \text{ \AA}$, $b = 7.458 \text{ \AA}$, $c = 5.814 \text{ \AA}$,晶胞角度为 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,晶体晶胞结构和分子模型如图1所示.

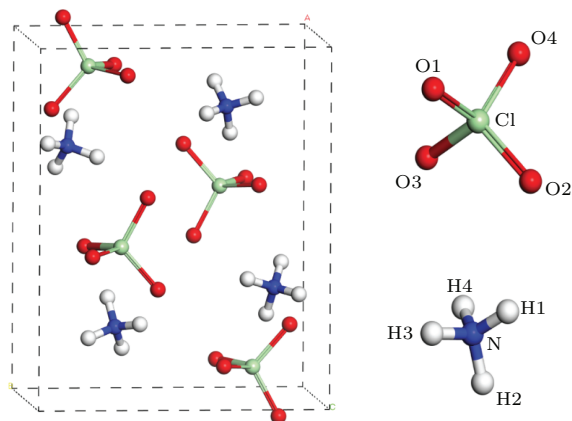


图1 (网刊彩色) NH_4ClO_4 晶胞结构和分子模型
Fig. 1. (color online) Crystal structure (4 molecules) and molecular structure of NH_4ClO_4 .

2.2 计算方法

采用实验 NH_4ClO_4 晶胞参数为初始结构,首先对单胞结构中的原子位置和晶格参数进行优化,然后对其优化结构施加0—15 GPa的压强,每间隔0.5 GPa进行一次计算,其中施加的压强采用等效静水压强.文中所有计算均由CASTEP软件^[17]完成.运用密度泛函方法和平面波基组对 NH_4ClO_4 晶体进行周期性计算,采用超软赝势方法^[18] (ultrasoft pseudopotential)描述离子和电子的相互作用,通过密度混合方法^[19]获取电子波函数.晶体中各原子的价电子组态为 $\text{H-}1s^1$, $\text{N-}2s^22p^3$, $\text{O-}2s^22p^4$, $\text{Cl-}3s^23p^5$.采用BFGS方法^[20] (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)对晶体结构优化,迭代过程中原子间最大相互作用力为 0.01 eV/\AA ,最大应力为0.02 GPa,原子最大能量变化为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$,最大位移变化 $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$.其中平面波基组截断能为650 eV,自洽场收敛精度为 $5.0 \times 10^{-7} \text{ eV/atom}$,布里渊区积分计算采Monkhorst-Pack方案^[21], k 点网格为 $6 \times 6 \times 8$.为了确保计算结果可靠,通过收敛性测试,采用增加截断能和积分网格数的方法,保证了单个原子的最大能量变化为0.001 eV.

3 结果与讨论

3.1 结构优化

由于 NH_4ClO_4 晶体存在氢键($\text{N-H}\cdots\text{O}$),为了更好地描述这种静电主导的弱相互作用,分别采用LDA/CA-PZ, GGA/PBE, GGA/PW91和对应的色散校正(DFT-D)交换关联函数进行结构优化计算,并与文献实验结果和文献计算结果进行对比,计算结果参见表1.从表1中看出,采用LDA交换泛函计算的晶胞参数比实验值小,而GGA交换泛函计算的晶胞参数比实验值大.采用DFT-D校正后,GGA交换泛函的计算值与文献实验值的相对误差有明显降低,其中GGA/PBE-TS交换关联函数优化的晶胞常数更接近实验结果,最大相对误差仅为0.48%.相比文献计算结果,本文计算结果更接近实验数据,说明选用的参数和方法是合理的,在后续计算中均采用GGA/PBE-TS交换关联函数进行计算.

表1 NH₄ClO₄ 晶胞常数的计算值与实验值
Table 1. Calculated lattice parameters (*a*, *b*, *c* and *V*) of NH₄ClO₄ along with experimental data.

Method	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>V</i> /Å ³
Exp.[16]	9.220	7.458	5.814	399.7867
Calc.[9]	8.8400(4.12%)	7.2100(3.32%)	5.940(2.17%)	378.5942(5.30%)
Calc.[15]	9.3440(1.34%)	7.3020(2.09%)	6.3090(8.51%)	430.4623(7.67%)
LDA/CA-PZ	8.8284(4.25%)	7.1287(4.42%)	5.5191(5.07%)	347.3446(13.1%)
GGA/PBE	9.4426(2.41%)	7.6743(2.90%)	5.9285(1.97%)	429.6108(7.46%)
GGA/PW91	9.3843(1.78%)	7.6102(2.04%)	6.0807(4.59%)	434.2617(8.62%)
LDA/CA-PZ-TS	8.5281(7.50%)	6.9566(6.72%)	5.5354(4.79%)	328.3943(17.86%)
GGA/PBE-TS	9.2643(0.48%)	7.4637(0.07%)	5.7888(0.43%)	400.2673(0.12%)
GGA/PBE-Grimme	9.1599(0.65%)	7.4723(0.19%)	5.6700(2.48%)	388.0854(2.93%)
GGA/PW91-TS	9.1489(0.77%)	7.4357(0.30%)	5.7620(0.89%)	391.9808(1.95%)

注: The values in parentheses are the percentage error deviations from experimental values.

3.2 晶体结构

NH₄ClO₄ 晶体体积随压强变化曲线如图 2 所示, 随着压强的增加, 晶体体积逐渐减小. 在压强为 0—4 GPa 时, NH₄ClO₄ 晶体体积计算结果与 Peiris 等 [8] 和 Hunter 等 [9] 的一系列实验测试值具有较好的一致性. 与 Zhu 等 [15] 计算结果相比, 本文计算结果更接近于实验测试值. 从图 2 可明显看出, 在压强为 4 GPa 左右时, 晶体体积出现了明显的折点, 推测在 4 GPa 时晶体出现了相变, 与 Hunter 等 [9] 实验测试结果基本一致.

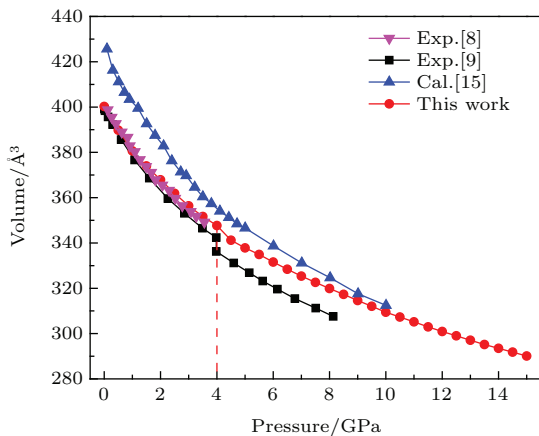


图 2 (网刊彩色) NH₄ClO₄ 晶体体积随压强变化
Fig. 2. (color online) Cell volume of NH₄ClO₄ crystal under different pressures.

采用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程 [22] ((1) 式) 分别对 0—4 GPa 和 4.5—15 GPa 两个压强范围

的 *P*-*V* 进行拟合, 得到初始体积 *V*₀, 弹性模量 *B*₀ 和初始压强导数 *B*′, 并与文献实验和计算数据进行对比, 如表 2 所示. 与文献计算结果相比, 0—4 GPa 压强范围的计算结果更接近实验结论, 同时两个压强范围对应的 *V*₀, *B*₀ 和 *B*′ 均存在较大差异, 说明了 4 GPa 时晶体发生结构转变.

$$P(V) = 1.5B_0 \left[(V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3} \right] \times \left\{ 1 + 0.75(B' - 4) \left[(V/V_0)^{-2/3} - 1 \right] \right\}. \quad (1)$$

表 2 NH₄ClO₄ 三阶 Birch-Murnaghan 状态方程参数的实验值和计算值

Table 2. Experimental and calculated 3rd order Birch-Murnaghan equation of state parameters of NH₄ClO₄.

Method	Pressure/GPa	<i>V</i> ₀ /Å ³	<i>B</i> ₀ /GPa	<i>B</i> ′
Exp.[9]	0—3.5	399.33	14.91	7.32
Calc.[9]	0—3.5	397.53	19.91	5.96
Calc. [9]	0—3.5	382.50	20.50	7.53
This work	0—4	400.07	17.52	7.03
	4.5—15	387.37	27.20	4.41

NH₄ClO₄ 晶体参数 *a*, *b*, *c* 随压强的变化如图 3 所示, 随压强增加, 晶体参数总体呈现下降趋势, 同时存在不连续的变化, 各参数的变化情况如下: 1) *a*, *c* 随压强变化明显, 且增减趋势相反, 主要存在三处突变, 对应压强分别为 1, 4 和 9 GPa;

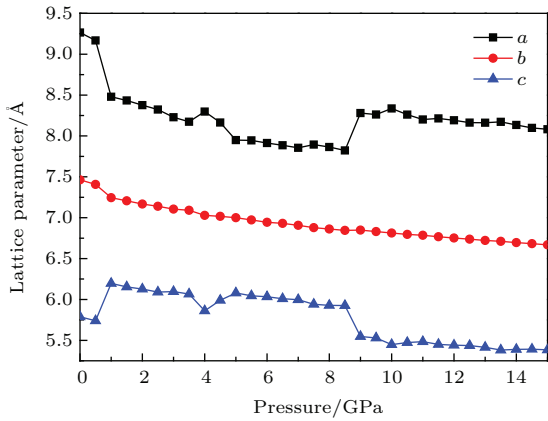


图3 (网刊彩色) NH_4ClO_4 晶体参数随压强变化
 Fig. 3. (color online) Lattice parameters of NH_4ClO_4 crystal under different pressures.

2) b 随压强变化不明显, 在压强为 1 GPa 时存在突变. 上述变化说明, NH_4ClO_4 随压强的增加可能

经历了三个结构转变, 与相关实验结论相符^[7-9], 但与上文中通过晶体体积确定的转变点有明显区别, 推测原因是压强为 1 和 9 GPa 时, 晶胞体积随压强变化不明显, 因此需要进一步分析高压下 NH_4ClO_4 晶体结构和性质的变化, 下文中分别对 NH_4ClO_4 晶体的分子结构、电子结构和弹性性质随压强变化进行研究.

3.3 分子结构

NH_4ClO_4 为典型离子晶体, 为进一步对晶体结构进行研究, 图 4 分别为 N—H 键和 Cl—O 键的键长随压强变化. 从图 4 中可以看出, NH_4ClO_4 晶体内各原子键长随压强增加总体呈现下降趋势, 但在 1, 4 和 9 GPa 时键长均出现明显的变化. 其中

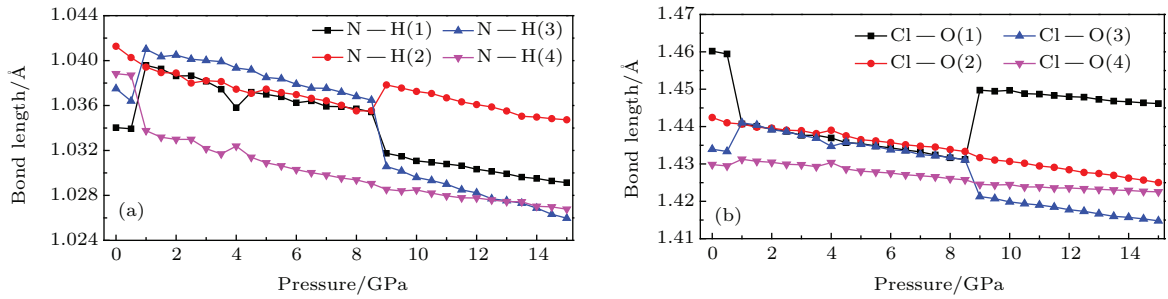


图4 (网刊彩色) NH_4ClO_4 晶体 N—H 键 (a) 和 Cl—O 键 (b) 的键长随压强变化
 Fig. 4. Bond length of NH_4ClO_4 crystal under different pressures: (a) N—H; (b) Cl—O.

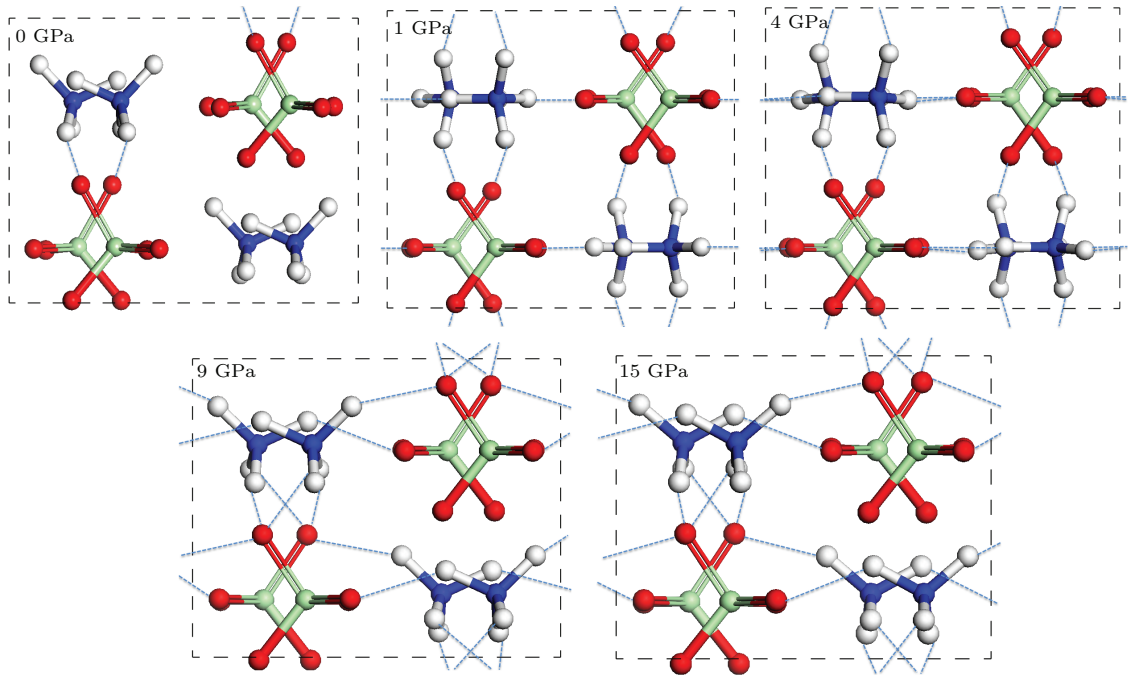


图5 (网刊彩色) NH_4ClO_4 晶体氢键随压强变化
 Fig. 5. (color online) Hydrogen bond of NH_4ClO_4 crystal under different pressures.

在1和9 GPa时键长出现大幅度变化,说明结构有大幅度转变,而在4 GPa时键长有小幅度突变,计算结果与晶体参数计算结果一致.

NH₄ClO₄晶体结构致密,内部存在氢键(N—H···O),氢键是NH₄ClO₄分解的质子迁移反应的重要途径^[4],对NH₄ClO₄的结构和性质有着重要的影响. NH₄ClO₄晶体内氢键随压强变化如图5所示,以2 Å作为H原子和O原子形成氢键的判据,在0 GPa时晶体仅存在着分子内氢键N—H···O,压强为1 GPa时,晶体内氢键明显增多,分子内氢键和分子间氢键共同存在,与0 GPa结构相比, NH₄ClO₄分子构型发生明显改变, NH₄⁺离子基团出现翻转. 压强为4 GPa时, NH₄ClO₄分子构型发生微小变化, NH₄⁺离子基团转动造成分子间氢键不能共面. 当压强增加至9 GPa时,晶体内氢键进一步增多且成键复杂,同一个O原子与不同H原子形成氢键,同时NH₄⁺离子基团再次出现

大幅度变化. 压强为15 GPa时,晶体内的分子构型和氢键没有变化. 上述变化说明: 随着压强增加,原子间距离减小,氢键明显增多且作用增强,分子内和分子间氢键共存. 同时在1, 4和9 GPa时,分子构型均出现变化,说明在对应压强处结构发生变化,与前述结论相符.

3.4 电子性质

为了进一步研究高压下NH₄ClO₄性质的变化,分别作出不同压强下NH₄ClO₄的能带结构,如图6所示,其中能量为0 eV的红色虚线表示费米能级. 从图6中可看出,随着压强的增加, NH₄ClO₄带隙逐渐变大,价带出现明显的加宽,且在能量为-8—-5 eV区域内价带出现明显分裂. 不同压强条件下,价带顶未越过费米能级,说明NH₄ClO₄保持了良好的绝缘性.

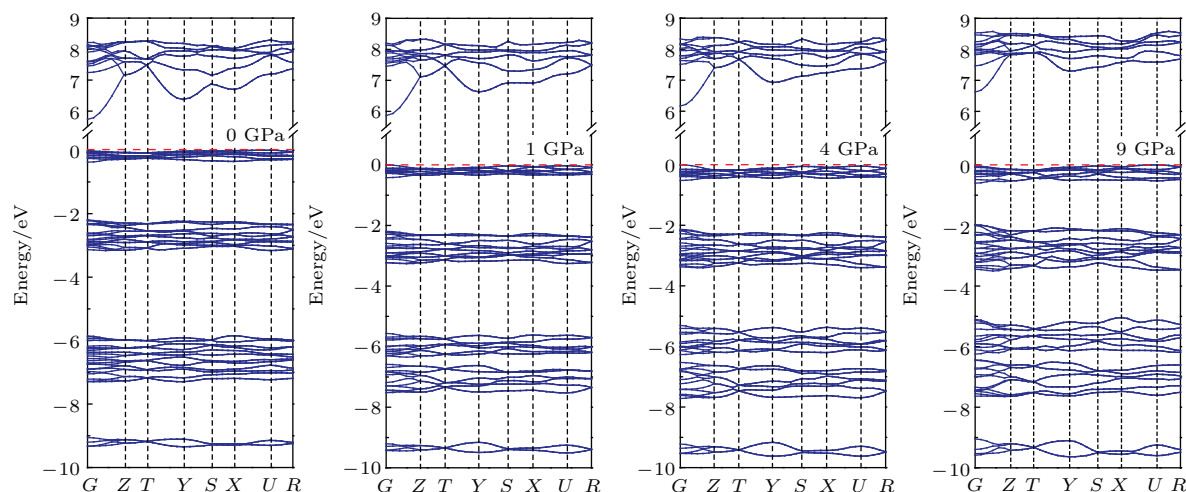


图6 (网刊彩色) 不同压强下NH₄ClO₄晶体的能带结构

Fig. 6. (color online) Band structures of NH₄ClO₄ crystal under different pressures.

图7为压强为0 GPa时NH₄ClO₄总态密度和分态密度,其中价带部分态密度主要由NH₄ClO₄内各原子共同构成,导带部分态密度则主要来源于O-2p和Cl-3p态的贡献,O原子对态密度贡献最大. 另外从图中看出,O与Cl原子、H与N原子的态密度峰有重叠,说明对应的原子间存在轨道杂化. 图8为不同压强下NH₄ClO₄的总态密度分布图,随着压强的增加,态密度呈现两个方面的变化趋势: 1) 价带部分向低能量移动,费米面附近态密度峰值呈下降趋势; 2) 导带部分向高能量移动,态密度所在能带区域变窄且峰值增加,电子局域性增

强. 此外,不同压强下能量为-8—0 eV区域的态密度峰形也有明显差异: 在压强为1 GPa时,该区域的态密度由0 GPa的单峰结构分裂为双峰结构; 压强为4 GPa时态密度双峰结构加深,同时费米面附近态密度峰值明显降低; 压强为9 GPa时态密度双峰结构呈现进一步分裂趋势,压强为15 GPa时态密度分裂进一步加深.

由图8可知,-8—0 eV区间的态密度主要由N和O原子贡献,且电子局域程度高. 为了更好地研究不同压强下态密度变化,分别做出不同压强下N和O原子的态密度,如图9所示. N和O原子的态

密度分布呈现出以下变化趋势: 1) 在 $-8-5$ eV 区间内态密度峰值均出现明显分裂, 该区域内态密度展宽; 2) O 原子导带部分态密度峰值增加, 电子局域性增强. 态密度峰值的分裂与晶体内分子结构的转变有关, 而价带和导带部分态密度呈现不同的变化趋势, 说明了晶体内各原子间相互作用的复杂性.

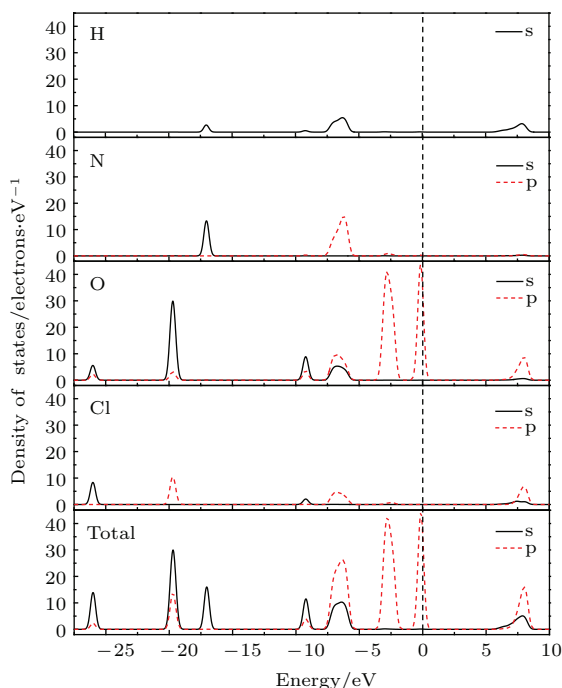


图7 (网刊彩色) 0 GPa 下 NH_4ClO_4 总态密度和分态密度

Fig. 7. (color online) The densities of total state and partial states of NH_4ClO_4 crystal under 0 GPa.

为了深入理解压强作用下 NH_4ClO_4 内部电荷分布情况, 分别做出 NH_4ClO_4 沿 $(0\ 0\ 1)$ 方向上不同压强的差分电荷密度, 如图 10 所示. 在压强为 0 GPa 时, NH_4^+ 基团和 ClO_4^- 基团间通过离子键相互作用, 离子基团内通过共价键相互作用, 由于分子内氢键作用, 基团间存在少量的电荷转移. 当压强为 1 GPa 时, NH_4^+ 基团构型发生明显变化, 离子基团间氢键作用增强, 并出现分子间的氢键作用. 随着压强的增加, 电荷转移逐渐增多, 氢键进一步增多且相互作用增强, 说明 NH_4ClO_4 内共价作用增强, 在压强为 9 GPa 时, NH_4^+ 基团构型再次出现明显变化.

表 3 为不同压强下 NH_4ClO_4 各原子的平均 Mulliken 电荷和化学键的布居分布. NH_4ClO_4 中 H 和 Cl 原子失去电子, 平均 Mulliken 电荷为正值,

而 N 和 O 原子则得到电子. 在 0 GPa 时, NH_4ClO_4 转移电荷总数约为 1.78, 而在 15 GPa 时, 转移电荷总数约为 1.44, 成键原子间转移电荷总数的下降说明了晶体内离子键作用减弱. 随着压强逐渐增加, H 原子平均 Mulliken 电荷减少, 得到电子数不断增加, H 原子电荷的变化与晶体内氢键变化密切相关. 而 N, Cl 和 O 原子的平均 Mulliken 电荷增加, 失去电子数增加, 同时 N—H 和 Cl—O 化学键的电荷布居数逐渐变大, 说明共价键作用逐渐增强.

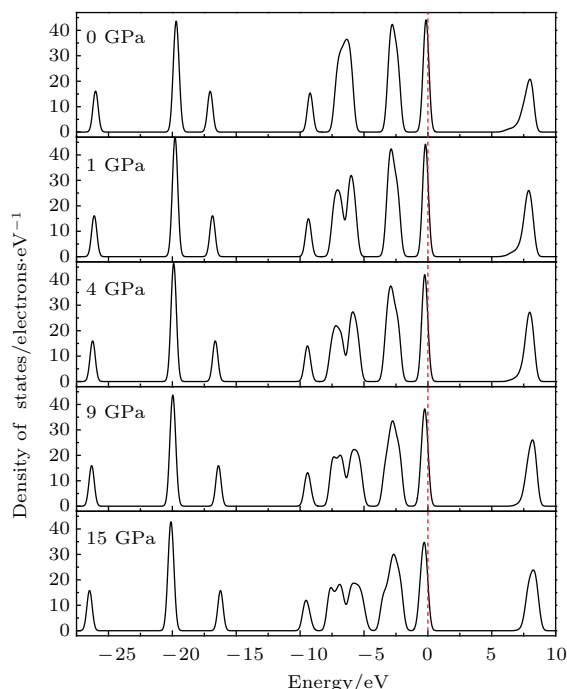


图8 (网刊彩色) 不同压强下 NH_4ClO_4 的态密度分布

Fig. 8. (color online) The state densities of NH_4ClO_4 crystal under different pressures.

表3 不同压强下 NH_4ClO_4 化学键的布居分布和平均 Mulliken 电荷

Table 3. Calculated average Mulliken charge and bond population of NH_4ClO_4 crystal under different pressures.

Pressure/GPa	Mulliken charge/e				Bond population	
	H	N	O	Cl	N—H	Cl—O
0	0.48	-1.03	-0.87	2.59	0.61	0.41
1	0.46	-1.02	-0.86	2.62	0.62	0.43
4	0.45	-0.99	-0.86	2.63	0.63	0.44
9	0.44	-0.99	-0.85	2.63	0.66	0.45
15	0.42	-0.96	-0.84	2.64	0.68	0.46

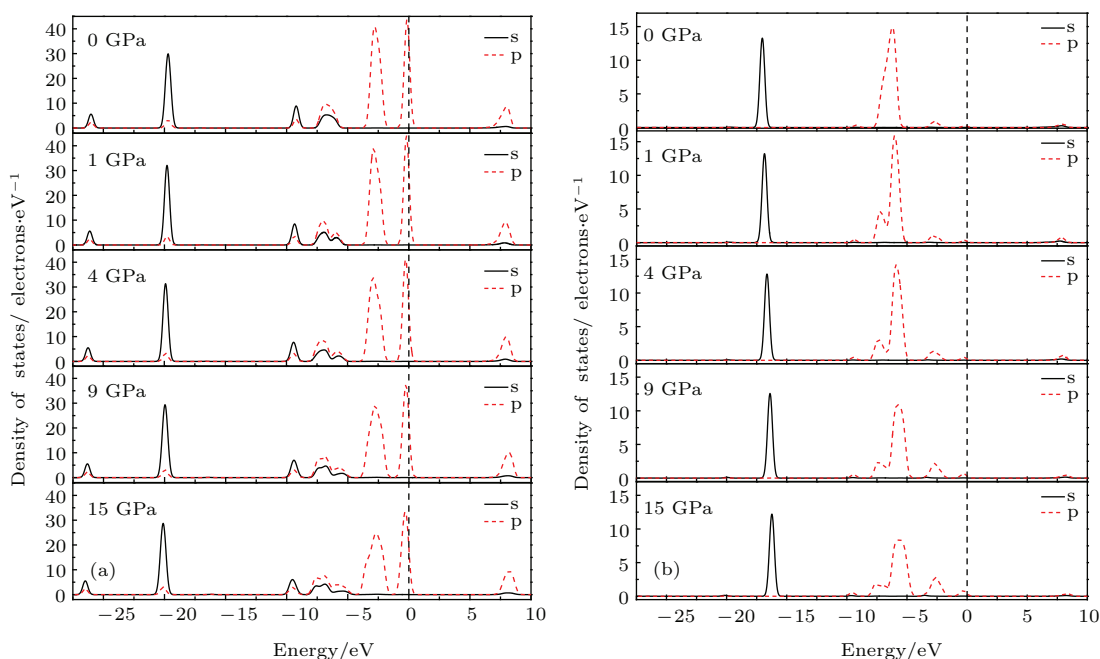


图9 (网刊彩色) 不同压强下O原子和N原子的态密度分布 (a) O原子; (b) N原子

Fig. 9. (color online) The state densities of O atom and N atom of NH_4ClO_4 crystal under different pressures: (a) O atom; (b) N atom.

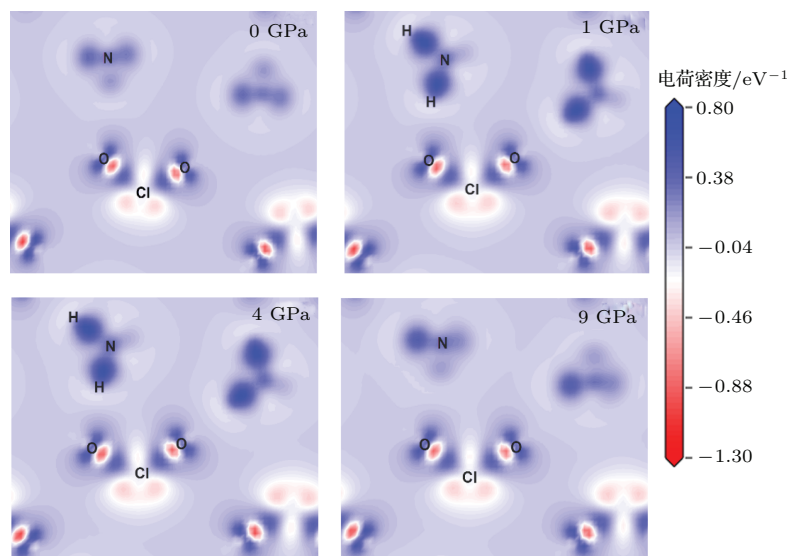


图10 (网刊彩色) 不同压强下 NH_4ClO_4 沿(0 0 1)方向差分电荷密度

Fig. 10. (color online) Charge density differences of NH_4ClO_4 crystal in (0 0 1) plane under different pressures.

随着压强增加,带隙随压强变化关系的曲线如图11所示,在0—15 GPa范围内, NH_4ClO_4 晶体带隙呈现三个变化趋势: 1) 带隙随压强增加而增大; 2) 不同相变区域内带隙呈线性关系; 3) NH_4ClO_4 晶体带隙出现三处不连续的变化,分别位于1, 4和9 GPa,说明了 NH_4ClO_4 在上述压强处发生了结构转变. 带隙的大小反映了体系成键共价性的强弱,越宽说明共价性越强^[23]. 按照经典能带

理论,高压条件下晶体常数减小,能带展宽变大,晶体带隙应该呈现下降趋势,而 NH_4ClO_4 晶体带隙却随压强增加而增大,这与 NH_4ClO_4 离子晶体内的共价键作用有关,结合上文分析,压强增加造成 NH_4ClO_4 晶体体积减小,原子间距减小,相互作用增强,电子云重叠加大,离子基团内N—H和Cl—O的共价键作用增强;同时随着压强的作用,晶体内氢键作用不断增强,在上述因素共同

作用下,造成了NH₄ClO₄晶体带隙随压强增加而增大.

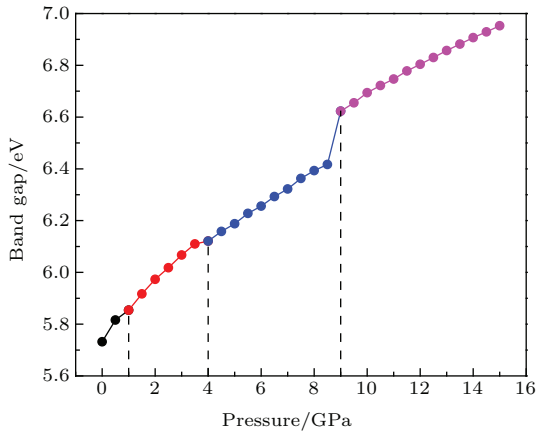


图 11 (网刊彩色) NH₄ClO₄ 带隙随压强变化
Fig. 11. (color online) Band gap of NH₄ClO₄ crystal under different pressures.

3.5 弹性性质

晶体的弹性常数 C_{ij} 是反映材料在外场作用下如何响应的宏观力学常量, 可用来表征材料结

构的稳定性^[24,25], NH₄ClO₄ 属于正交晶系, 由于晶体结构的对称性, NH₄ClO₄ 独立的弹性常数为 9 个, 如 (2) 式所示.

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

表 4 为 0 GPa 条件下弹性常数计算值和实验结果^[26,27]. 从表中可知, 计算结果和实验存在一定的偏差, 不同实验值间也存在区别, 其中偏差主要源于计算条件和实验条件的差异, 同时文中所采用 GGA-PBE 交换泛函低估了晶体的结合能. 但本文计算结果与实验值整体具有较好的一致性, 可以有效描述 NH₄ClO₄ 的弹性性质.

表 4 NH₄ClO₄ 弹性常数的计算值与实验值
Table 4. Calculated and experimental elastic constants C_{ij} of NH₄ClO₄.

Method	C_{11} /GPa	C_{22} /GPa	C_{33} /GPa	C_{44} /GPa	C_{55} /GPa	C_{66} /GPa	C_{12} /GPa	C_{13} /GPa	C_{23} /GPa
This work	24.62	25.51	32.30	5.89	5.99	8.37	16.04	10.32	9.24
Exp.[26]	25.1	24.6	31.5	6.6	4.7	10.3	16.3	11.5	7.6
Exp.[27]	22.97	23.56	30.12	4.69	5.84	9.64	19.23	7.35	10.33

根据 Born 稳定性判据, 正交晶系的力学稳定性条件^[28] 如 (3) 式所示. 为了研究不同压强下 NH₄ClO₄ 的力学稳定性, 分别计算了 1—15 GPa 条件下 NH₄ClO₄ 的弹性常数, 如表 5 所示. 通过计算, 不同压强下 NH₄ClO₄ 的弹性常数均满足 (3) 式, 说明了 NH₄ClO₄ 结构在 0—15 GPa 压强下都是力学稳定的.

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, \quad C_{22} > 0, \quad C_{33} > 0, \\ C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0, \quad C_{66} > 0, \\ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0, \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0. \end{aligned} \quad (3)$$

材料中原子的成键特征与材料的韧性密切

相关, Pettifor^[29] 提出通过 Cauchy 压力值表征材料内部原子间成键的性质, Cauchy 压力为正, 且数值越大说明原子间成键越强, 材料韧性越好, 反之说明材料脆性越大^[30]. 正交晶系材料在三个晶格方向的 Cauchy 压力可表示为 (4) 式^[31]. 将弹性常数代入 (4) 式计算, 结果如表 6 所示. 在压强为 0 GPa 时, 三个 Cauchy 压力均为正值, 说明 NH₄ClO₄ 属于韧性材料, 与文献实验结论相符^[32,33], 主要原因是 NH₄ClO₄ 为离子晶体, 离子键的无方向性造成了晶体内部滑移缺陷. 随着压强的增加, Cauchy 压力增大, NH₄ClO₄ 韧性也随之增强.

$$\begin{aligned} P_x^{\text{Cauchy}} &= C_{23} - C_{44}, \\ P_y^{\text{Cauchy}} &= C_{13} - C_{55}, \\ P_c^{\text{Cauchy}} &= C_{12} - C_{66}. \end{aligned} \quad (4)$$

表5 不同压强下 NH_4ClO_4 弹性常数的计算值
Table 5. Calculated elastic constants C_{ij} of NH_4ClO_4 crystal under different pressures.

P/GPa	C_{11}/GPa	C_{22}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{55}/GPa	C_{66}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{23}/GPa
1	32.95	39.34	39.13	6.57	10.28	12.16	17.13	17.51	13.19
2	36.25	52.41	43.23	7.25	13.30	14.66	18.50	21.33	18.19
3	43.64	63.04	50.17	8.72	17.26	17.37	20.64	27.28	24.26
4	51.53	68.71	54.46	9.88	21.06	18.34	21.43	33.23	26.65
5	59.66	76.90	62.08	10.93	25.56	19.94	23.89	39.24	28.64
6	67.01	84.96	69.36	12.26	31.48	21.29	25.51	47.29	30.23
7	79.67	92.55	78.09	13.61	34.71	23.87	27.68	55.24	32.58
8	87.62	97.25	86.86	14.02	38.25	25.44	28.98	65.10	34.16
9	94.72	102.60	96.83	15.37	43.02	27.21	30.35	72.69	38.02
10	99.83	112.32	97.94	16.90	45.32	28.17	33.91	79.29	44.30
11	105.01	121.09	99.87	18.14	47.23	28.92	40.33	85.70	48.77
12	110.27	134.64	101.73	19.06	49.18	29.51	46.08	89.79	50.07
13	116.27	148.52	103.59	19.97	51.55	30.81	54.05	93.87	53.97
14	121.58	156.74	105.52	20.62	52.50	32.09	62.92	95.35	58.09
15	129.84	165.44	108.61	21.90	53.48	34.27	70.78	98.68	67.88

表6 不同压强下 NH_4ClO_4 的 Cauchy 压力, 体积模量 B , 剪切模量 G , 杨氏模量 E 和 B/G 计算值
Table 6. Calculated Cauchy pressures, bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), and B/G values of NH_4ClO_4 crystal under different pressures.

P/GPa	$P_x^{\text{Cauchy}}/\text{GPa}$	$P_y^{\text{Cauchy}}/\text{GPa}$	$P_z^{\text{Cauchy}}/\text{GPa}$	B/GPa	G/GPa	E/GPa	B/G
0	3.35	4.33	7.67	16.61	7.07	18.09	2.35
1	6.62	7.23	4.97	23.00	9.73	27.64	2.36
2	10.94	8.03	3.84	27.35	11.45	35.19	2.39
3	15.54	10.02	3.27	33.20	13.61	40.60	2.44
4	16.77	12.17	3.09	37.36	15.13	45.71	2.47
5	17.71	13.68	3.95	42.39	17.16	48.33	2.47
6	17.97	15.81	4.22	47.41	19.03	51.80	2.49
7	18.97	20.53	3.81	53.39	21.33	56.47	2.50
8	20.14	26.85	3.54	58.37	22.34	59.44	2.61
9	22.65	29.67	3.14	63.40	24.13	64.25	2.63
10	27.4	33.97	5.74	68.96	24.23	65.02	2.85
11	30.63	38.47	11.41	74.79	24.13	65.05	3.10
12	31.01	40.61	16.57	79.74	24.96	67.37	3.20
13	34.00	42.32	23.24	85.51	25.80	70.03	3.31
14	37.47	42.85	30.83	89.70	26.96	73.47	3.33
15	45.98	45.20	36.51	96.64	28.08	77.33	3.44

根据 Voigte-Reusse-Hill 平均算法^[34], 通过弹性常数计算得到体积模量 B , 剪切模量 G 和杨氏模量 E , 计算结果见表 6. 当压力为 0 GPa 时, 体积模量 B 为 16.61 GPa, 与前述中拟合结果 17.52 GPa

较为接近. 根据 Pugh 准则^[35], 体积模量和剪切模量的比值 B/G 值同样可以判断材料的韧性, 数值越大表明材料的韧性越高, 反之则说明脆性越好, 区分阈值为 1.75^[36]. 在 0 GPa 时, NH_4ClO_4 的

B/G 值为 2.35, 说明 NH_4ClO_4 的力学性能为韧性. 随着压强增加, B/G 值逐渐变大, NH_4ClO_4 韧性增强, 与 Cauchy 压力判断的结论相符.

4 结 论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 采用色散校正的 GGA/PBE-TS 交换关联函数对 NH_4ClO_4 晶体几何结构进行优化, 系统地研究了 NH_4ClO_4 在 0—15 GPa 压力下的晶体结构、分子结构、电子性质和弹性性质, 计算结果与实验值具有较好的一致性. 压强为 1, 4 和 9 GPa 时, NH_4ClO_4 结构发生变化. 随着压强增加, 氢键增多且作用增强, 由分子内氢键向分子内和分子间的氢键转变; NH_4ClO_4 共价键作用增强, 带隙增大. 0—15 GPa 条件下 NH_4ClO_4 的弹性常数满足力学稳定性标准, 根据 Cauchy 压力和 B/G 值, 说明了 NH_4ClO_4 属于韧性材料, 随着压强增加韧性增强. 这些结论将不仅仅有助于研究 NH_4ClO_4 晶体高压下的结构变化, 而且为 NH_4ClO_4 晶体在固体推进剂和炸药的安全应用提供重要的理论参考.

感谢项目合作单位国家超级计算深圳中心提供的计算支持.

参考文献

- [1] Vyazovkin S, Wight C A 1999 *Chem. Mater.* **11** 3386
- [2] Brill T B, Budenz B T 2000 *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics.* **185** 3
- [3] Stammer M, Bruenner R, Schmidt W, Orcutt D 1966 *Advances in X-Ray Analysis* (New York: Springer) pp170–189
- [4] Boldyrev V V 2006 *Thermochim. Acta* **443** 1
- [5] Chaturvedi S, Dave P N 2013 *J. Saudi Chem. Soc.* **17** 135
- [6] Bridgman P W 1937 *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* **71** 387
- [7] Sandstrom F W, Persson P A, Olinger B 1994 *High-Pressure Science and Technology-1993* Colorado Springs, USA, June 28–July 2, 1993 p1409
- [8] Peiris S M, Pangilinan G I, Russell T P 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 11188
- [9] Hunter S, Davidson A J, Morrison C A, Pulham C R, Richardson P, Farrow M J, Marshall W G, Lennie A R, Gould P J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 18782
- [10] Foltz M F, Maienschein J L 1995 *Mater. Lett.* **24** 407
- [11] Yuan G, Feng R, Gupta Y M, Zimmerman K 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 2371
- [12] Peng Q, Rahul, Wang G, Liu G R, Suvaranu D 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19972
- [13] Wu C G, Wu W Y, Gong Y C, Dai B F, He S H, Huang Y H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 114213 (in Chinese) [吴成国, 武文远, 龚艳春, 戴斌飞, 何苏红, 黄雁华 2015 物理学报 **64** 114213]
- [14] Zhu W, Wei T, Zhu W, Xiao H 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 4688
- [15] Zhu W, Zhang X, Zhu W, Xiao H 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 7318
- [16] Zhang J G, Zhang T L, Yang L, Yu K B 2002 *Chin. J. Explosives & Propellants* **33** 33 (in Chinese) [张建国, 张同来, 杨利, 郁开北 2002 火炸药学报 **33** 33]
- [17] Segall M D, Lindan P J, Probert M A, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [18] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Pfrommer B G, Côté M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233
- [21] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [22] Birch F 1947 *Phys. Rev.* **71** 809
- [23] Nylén J, Garcia F G, Mosel B D, Pöttgen R, Häussermann U 2004 *Solid State Sci.* **6** 147
- [24] Zhou P, Wang X Q, Zhou M, Xia C H, Shi L N, Hu C H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 087104 (in Chinese) [周平, 王新强, 周木, 夏川茵, 史玲娜, 胡成华 2013 物理学报 **62** 087104]
- [25] Zhang X D, Jiang W 2016 *Chin. Phys. B* **25** 026301
- [26] Vazquez F, Singh R S, Gonzalo J A 1976 *J. Phys. Chem. Solids* **37** 451
- [27] Haussühl S 1990 *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **192** 137
- [28] Yu R, Chong X, Jiang Y, Zhou R, Yuan W, Feng J 2015 *RSC Adv.* **5** 1620
- [29] Pettifor D G 1992 *Mater. Sci. Technol.* **8** 345
- [30] Jund P, Viennois R, Tao X, Niedziolka K, Tédénac J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 19901
- [31] Chen W, Yu C, Chiang K, Cheng H 2015 *Intermetallics* **62** 60
- [32] Armstrong R W, Elban W L, Walley S 2013 *Int. J. Mod. Phys. B* **27** 269
- [33] Sandusky H W, Beard B C, Glancy B C, Elban W L, Armstrong R W 1992 *MRS Proceedings* **296** 93
- [34] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **65** 349
- [35] Pugh S F 1954 *The London, Edinburgh, and Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45** 823
- [36] Qi L, Jin Y, Zhao Y, Yang X, Zhao H, Han P 2015 *J. Alloys Comp.* **621** 383

First principles investigations of structural, electronic and elastic properties of ammonium perchlorate under high pressures

Liu Bo[†] Wang Xuan-Jun Bu Xiao-Yu

(Xi'an Institute of High Technology and Science, Xi'an 710025, China)

(Received 20 February 2016; revised manuscript received 5 April 2016)

Abstract

Ammonium perchlorate (NH_4ClO_4) is a highly energetic oxidizer widely used in solid propellants and explosives. Under extreme pressure conditions, significant changes are observed in the structures and properties of NH_4ClO_4 . However, many studies of structural transformations of NH_4ClO_4 under high pressures have not formed a more consistent conclusion. In this study, the structural, electronic, and elastic properties of NH_4ClO_4 are investigated by first-principles calculations based on the density functional theory with dispersion correction (DFT-D) method in a range of 0–15 GPa. The unit cell volume and lattice parameters are optimized by GGA/PBE-TS, which leads to good agreement with the experimental structure parameters at 0 GPa, suggesting the reliability of the present calculation method. The calculated P - V data are fitted to the third-order Birch-Murnaghan equation of state, and the result provides better agreement with experimental result than other calculations for the unit cell with a volume V_0 and bulk moduli B_0 and B' . The comprehensive analyses of the lattice parameters, bond lengths, and hydrogen bonds under high pressure indicate that three structural transformations occur in NH_4ClO_4 at 1 GPa, 4 GPa, and 9 GPa. With increasing pressure, hydrogen bonding interaction gradually increases, and intra- and intermolecular hydrogen bonds are present in crystals. Results obtained from the band structures and state densities under high pressure indicate that NH_4ClO_4 exhibits good insulating properties. Valence band shifts towards low energy, conduction band shifts towards high energy, and electronic localization is enhanced. The charge density differences and Mulliken charge populations at different pressures reveal that the covalent interaction between the N—H and Cl—O bonds increases, and the ionicity of crystal decreases. The band gaps in different structural transition regions exhibit different linear increase trends with increasing pressure. The calculated elastic constants of NH_4ClO_4 satisfy elastic stability criteria of orthorhombic systems at pressures ranging from 0 GPa to 15 GPa, indicating that NH_4ClO_4 is mechanically stable. The bulk modulus, shear modulus, and Young's modulus are estimated by the Voigt-Reuss-Hill approach. The Cauchy pressures and B/G values indicate that NH_4ClO_4 exhibits ductility, attributed to the fact that NH_4ClO_4 is an ionic crystal, and ionic bonds are non-directional bonds; hence, NH_4ClO_4 is ductile and can be easily bended or reshaped. The results indicate that the ductility properties of NH_4ClO_4 increase with increasing pressure. All calculated properties are in excellent agreement with the available experimental results. These results will not only help to understand the structural transformations of NH_4ClO_4 under high pressures but also provide an important theoretical reference for the safe application of NH_4ClO_4 in solid propellants and explosives.

Keywords: first principles, high pressures, electronic properties, elastic properties

PACS: 61.50.Ks, 71.20.-b, 62.20.D-

DOI: 10.7498/aps.65.126102

[†] Corresponding author. E-mail: liubo603@163.com