

# 静水压力作用下 $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$ 结构与稳定性的第一性原理研究\*

李巧利<sup>1)</sup> 李慎慎<sup>1)</sup> 肖继军<sup>1)†</sup> 陈兆旭<sup>2)</sup>

1) (南京理工大学化学与化工学院, 南京 210094)

2) (南京大学化学与化工学院, 南京 210023)

(2024 年 4 月 7 日收到; 2024 年 5 月 24 日收到修改稿)

基于第一性原理计算, 深入研究了  $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$  (DAP-2) 晶体在 0—50 GPa 压力作用下的晶体结构、分子结构、电子结构和力学性质变化, 并评估了压力对其撞击感度和稳定性的影响. 通过分析晶体内部特征键长和键角发现, 在 25 GPa 处, 有机阳离子  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  的笼状结构发生了扭曲. 对  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  和  $\text{KO}_{12}$  多面体的质心平均分数坐标和欧拉角的计算结果显示, 整个压力范围内晶体可能保持  $Pa-3$  空间群对称性不变. 根据第一性原理带隙判据和不同压力下的带隙变化, 发现在低于 20 GPa 时, DAP-2 的撞击感度随着压力增加而逐渐减小; 而当压力高于 20 GPa 时, 撞击感度则呈现出随压力增加而缓慢增大的趋势. 此外, 弹性常数  $C_{ij}$ 、杨氏模量 ( $E$ )、体积模量 ( $B$ )、剪切模量 ( $G$ ) 以及柯西压 ( $C_{12}-C_{44}$ ) 均随着压力的增大而增大, 表明在压力作用下晶体的刚性和延展性得到了显著增强. 根据力学稳定性准则, 该晶体在整个压力范围内保持力学稳定性.

**关键词:** 含能钙钛矿, 密度泛函理论, 晶体结构, 电子结构, 力学性质

**PACS:** 31.15.es, 61.50.Ah, 71.20.-b, 62.20.-x

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240477

## 1 引言

含能材料在军事和民用领域均做出了巨大贡献, 对人类社会的发展起到非常重要的作用. 传统的含能材料, 如环三亚甲基三硝胺 (RDX)、2, 4, 6-三硝基甲苯 (TNT) 和叠氮化铅等代表了人类历史上一系列最具影响力的化学物质, 并继续影响到今天<sup>[1]</sup>. 随着现代军事科学技术、深井爆破及航天事业的飞速发展, 新一代含能材料必须具有良好的综合性能, 包括高能量、低感度、低成本和功能多样性等, 才能更好地适应更苛刻的使用环境以及应对宇宙中的各种极端条件<sup>[2]</sup>. 在合成研究和理论研究的共同推动下, 含能材料迅速发展, 特别是富氮有机高能分子<sup>[3-5]</sup> 及其离子盐<sup>[6-8]</sup>, 配位聚合物<sup>[9,10]</sup> 和

金属有机框架<sup>[11-13]</sup>. 然而所有这些材料均存在明显缺陷, 爆轰性能的提高通常会导致感度和成本的提高, 限制了其进一步的生产 and 应用. 比如 CL-20<sup>[14]</sup> 是一种强大的烈性炸药, 但是感度太高, 同时由于含有太多的硝基以至于合成困难而且成本昂贵. 因此, 寻求爆轰性能、稳定性和成本之间的平衡是发展可实用单质炸药的一项长期挑战.

具有  $\text{ABX}_3$  型三元晶体结构的分子钙钛矿因其独特的物理、化学和电子特性而受到广泛关注, 在压电<sup>[15]</sup>、铁电<sup>[16,17]</sup>、热电<sup>[18]</sup>、激光器<sup>[19]</sup>、光电探测器<sup>[20]</sup> 等领域有着巨大的应用潜力. 2018 年, Chen 等<sup>[21]</sup> 通过分子自组装策略将无机氧化剂高氯酸盐和有机燃料三乙烯二胺在分子水平上结合在一起, 合成出一系列高能分子钙钛矿  $(\text{H}_2\text{dabco})[M(\text{ClO}_4)_3]$  ( $M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$ , 分别简称 DAP-1, -2,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11572160) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiao\_jijun@njjust.edu.cn

-3, -4). 该类含能钙钛矿不仅具有与 HMX, RDX 等传统含能材料相当的爆轰性能, 而且具备热稳定性好、合成简单、制作成本低廉等优点. 这种将低成本有机燃料组分和氧化剂组分组装在高对称性三元晶体结构的分子组装策略, 为设计有实用前景的含能材料提供了新思路, 同时迈出了分子钙钛矿在含能材料领域的第一步.

基于分子钙钛矿组分可替换、功能可调控的结构特征, 众多不同的有机阳离子 (A 位阳离子)、无机阳离子 (B 位阳离子) 以及无机阴离子 (X 位阴离子) 已被引入分子钙钛矿体系, 从而合成出一系列新型钙钛矿材料, 如  $(\text{H}_2\text{pz})[\text{Na}(\text{ClO}_4)_3]$ ,  $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{NH}_3\text{OH}(\text{ClO}_4)_3]$ , 以及  $[\text{H}_2\text{dabco}](\text{H}_4\text{IO}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等<sup>[22-27]</sup>. 在实际应用中, 热分解行为对含能材料的质量、保存期限及热潜在风险具有显著影响, 因此被视为评估含能材料质量的关键指标<sup>[28,29]</sup>. 为了推动新型钙钛矿含能材料的更广泛应用, 众多研究者对含能钙钛矿的热分解行为给予了广泛关注<sup>[30-33]</sup>. 然而, 当前含能钙钛矿领域的研究主要集中在新结构的合成以及热分解机制的探究上, 且主要研究对象以  $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{NH}_4(\text{ClO}_4)_3]$  (即 DAP-4) 为主. 相比之下, 对其他类型的钙钛矿含能材料及其性能的研究则显得相对匮乏, 这在一定程度上限制了我们对这一领域全面而深入的理解.

炸药在使用过程中, 由于经常受到高压等极端条件的影响, 其结构可能发生转化、相变、聚合或分解, 这些变化会显著影响炸药的爆轰性能和感度, 进而关系到其安全使用和储存. 因此, 全面而深入地研究炸药在高压下的行为至关重要. 作为钙钛矿含能材料的一种, 含能钙钛矿  $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$  (简称 DAP-2) 具有爆轰性能高、热稳定性好、制备简单、成本低廉等优点 (理论爆速、爆压、爆热分别为 8.591 km/s, 35.2 GPa, 6.12 kJ/g), 为高氯酸钾基含能材料在现代军事和工业领域的应用开辟了新的道路<sup>[30,34]</sup>.

本文以钙钛矿含能材料 DAP-2 为研究对象, 运用密度泛函理论 (DFT) 方法, 计算了其在 0—50 GPa 静水压力下的晶体结构、电子结构以及力学性质. 这一研究不仅深化了对 DAP-2 晶体结构与力学性能的认识, 而且从电子层面揭示了其撞击感度的变化规律. 这些研究成果为 DAP-2 在军事装备和民用工业中的进一步应用提供了宝贵的理论支撑, 为其未来的发展与优化奠定了坚实基础.

## 2 计算方法

本文中所有 DFT 计算均使用维也纳从头算程序包 (VASP)<sup>[35-38]</sup>. 离子实和价电子之间的相互作用采用投影缀加平面波方法 (PAW)<sup>[39]</sup> 进行描述. 选取 DAP-2 的实验结构作为计算的起始结构, 该结构在立方空间群  $Pa-3$  中结晶, 晶格常数为  $a = b = c = 14.2910 \text{ \AA}$ <sup>[21]</sup>. 各元素的原子价态分别为  $\text{H}(1s^1)$ ,  $\text{C}(2s^22p^2)$ ,  $\text{N}(2s^22p^3)$ ,  $\text{O}(2s^22p^4)$ ,  $\text{Cl}(3s^23p^5)$  和  $\text{K}(3s^23p^64s^1)$ . 根据收敛测试结果, 平面波截断能设置为 450 eV, 布里渊区采样点取为  $\Gamma$  为中心的  $2 \times 2 \times 2$  的 Monkhorst-Pack 网格点. 在结构优化过程中, 晶格参数和原子位置完全弛豫, 总能量变化小于  $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$  和每个原子受力小于  $0.03 \text{ eV/\AA}$  作为收敛标准. 在交换关联函数的选择方面, 文章选取了 PBE<sup>[40]</sup>、PBE+D3<sup>[41]</sup> 和 PBEsol<sup>[42]</sup> 三种方法对实验结构进行优化, 以择取最佳方法与最优结构, 结果见表 1. 以 0 GPa 下的优化结构作为起点, 在无任何对称性限制的条件下, 以 1 GPa 为间隔逐步递增, 逐步施加静水压力至 50 GPa. VASP 中的有限差分法<sup>[43]</sup> 被用来计算材料的力学性能.

表 1 DAP-2 晶胞参数的计算值与实验值  
Table 1. The calculated and experimental values of crystal cell parameters for DAP-2.

Method	$a/\text{\AA}$	$\Delta a/\%$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	$\Delta V/\%$
Experiment <sup>[21]</sup>	14.291	—	90	2918.689	—
PBE	14.530	+1.67	90	3067.650	+5.10
PBEsol	14.288	-0.02	90	2917.954	-0.03
PBE+D3	14.282	-0.06	90	2913.178	-0.19

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构

表 1 列举了 DAP-2 晶胞参数的实验值和经过 PBE, PBE+D3 以及 PBEsol 三种不同泛函进行结构优化的计算值. 经过深入比较, 发现使用 PBE 方法高估了晶胞参数. 相较之下, 采用 PBEsol 和 PBE+D3 方法优化得到的晶胞参数误差显著小于 PBE 方法. 因此, 这两种方法所优化的晶胞结构与实验结构更为一致, 展现了更高的准确性. 这可能是由于 PBE+D3 方法通过引入色散校正提高了长程相互作用描述的准确性, 而 PBEsol 方法则针对固态体系进行了专门的优化校正. 值得

注意的是,与PBE+D3方法相比,PBEsol方法展现出更为出色的准确性.综合考虑这3种泛函的优化结果,最终选择PBEsol方法作为交换关联函数.

含能钙钛矿( $\text{H}_2\text{dabco})[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$ 是一种具有高度对称性的 $\text{ABX}_3$ 型三元化合物.在晶体结构的非对称性单元中,包含两个钾原子(K1和K2),一个高氯酸根配体(Cl1, O1, O2, O3, O4),以及一个 $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ 有机阳离子.每个K1原子与6个O1、6个O2原子进行配位,每个K2原子与6个O3、6个O4原子配位.每个 $\text{K1O}_{12}$ 多面体通过高氯酸根沿着3个正交方向与6个相邻的 $\text{K2O}_{12}$ 多面体桥接在一起,形成一个三维密堆积的 $[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]^{2+}$ 笼状结构. $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ 阳离子位于笼状的空腔内,并通过两组三叉化的 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键与 $\text{KO}_{12}$ 多面体形成相互作用.图1为DAP-2的单胞结构示意图.

为研究压力对晶体结构的影响,图2展示了DAP-2晶体在0—50 GPa压力区间内,其晶胞常数和晶胞体积随静水压力的变化情况.图2(a)显示了DAP-2的晶格常数 $a$ 随静水压力的变化情况.可以看出,随着静水压力的增强,DAP-2的晶格常数 $a$ 呈现出逐渐减小的趋势.值得指出的是,在整个压力范围内,晶格常数始终保持 $a = b = c$ ,这表明该晶体在3个方向上具有相同的可压缩性,展现出各向同性特征.根据图2(b)可观察到,晶胞体积随着压强的增大也呈现出单调减小的趋势.具体而言,在0—50 GPa的压力范围内,晶胞体积收缩了40.20%.

对于含能材料,体积模量 $B_0$ 及其一阶压力导数 $B'_0$ 都是非常重要的热力学参数.为了拟合 $P-V$ 数据,我们使用了Birch-Murnaghan状态方程(EOS)<sup>[44,45]</sup>. Birch-Murnaghan状态方程如下所示:

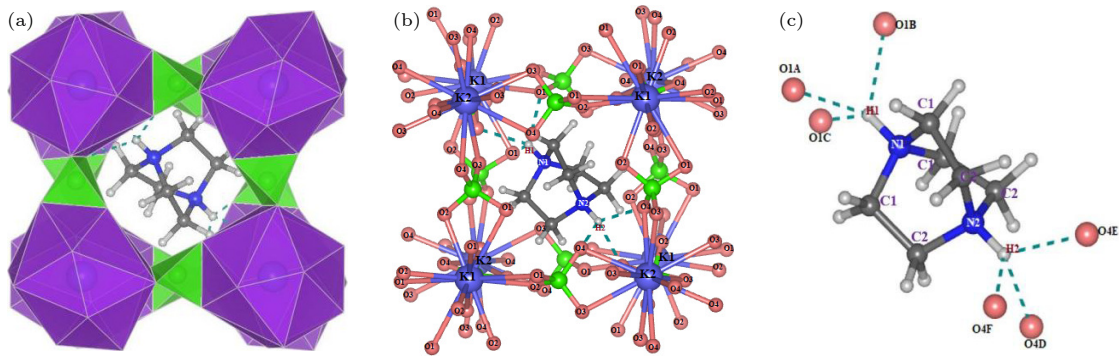


图1 (a) DAP-2单胞的多面体模型示意图; (b) DAP-2单胞的球棍模型示意图; (c) 有机阳离子 $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ 结构, K, O, Cl, C, N和H原子分别用蓝紫色、粉色、绿色、深灰色、蓝色和浅灰色表示,而 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键用青色虚线表示,对称性代码: A:  $-z+1, -x+1, -y+1$ ; B:  $-y+1/2, z-1/2, x$ ; C:  $x-1/2, y, -z+3/2$ ; D:  $z-1/2, -x+1/2, -y+1$ ; E:  $x, y, z$ ; F:  $-y+1/2, -z+1, x+1/2$

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the polyhedral model for the unit cell of DAP-2; (b) schematic diagram of the ball-and-stick model for the unit cell of DAP-2; (c) structure of the organic cation  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$ . The atoms of K, O, Cl, C, N and H are represented by blue purple, pink, green, dark gray, blue, and light gray, respectively, while  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  bonds are represented by cyan dashed lines. Symmetry code: A:  $-z+1, -x+1, -y+1$ ; B:  $-y+1/2, z-1/2, x$ ; C:  $x-1/2, y, -z+3/2$ ; D:  $z-1/2, -x+1/2, -y+1$ ; E:  $x, y, z$ ; F:  $-y+1/2, -z+1, x+1/2$ .

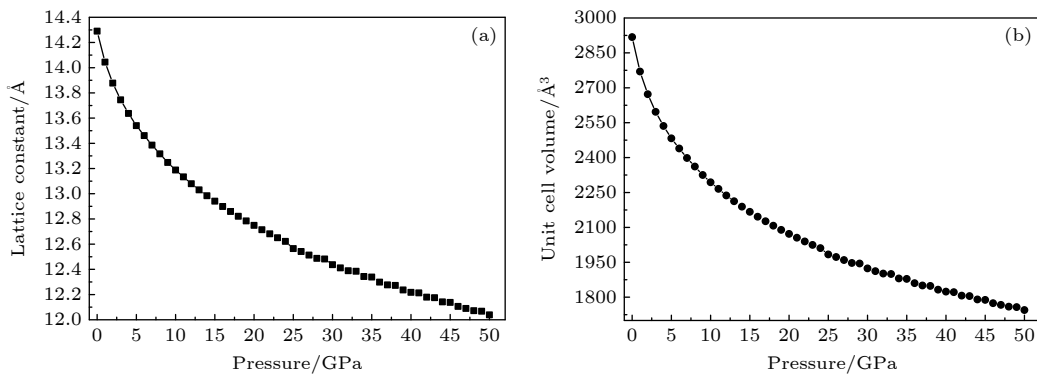


图2 不同压力下DAP-2的晶格常数 $a$  (a)和晶胞体积 $V$  (b)

Fig. 2. Lattice constant  $a$  (a) and cell volume  $V$  (b) of DAP-2 crystal under different pressures.

$$V = V_0 \left( \frac{B'_0 P}{B_0} + 1 \right)^{-1/B'_0} \quad (1)$$

在上述方程中,  $P$  表示施加的压力,  $V_0$  代表零压下的晶胞体积,  $V$  则表示在特定压力条件下的体积,  $B_0$  和  $B'_0$  分别代表材料的体积模量及其一阶压力导数. 在这项研究中, 通过使用 Birch-Murnaghan 方程拟合了高达 50 GPa 压力下的  $P$ - $V$  数据. 研究发现, 拟合得到的  $B_0$  和  $B'_0$  的数值分别为 23.4 GPa 和 4.9 GPa. 值得指出的是, 这一拟合结果与冯等<sup>[46]</sup> 使用密度泛函理论 (DFT) 计算得到的体积模量数值 ( $B_0 = 24.5$  GPa) 高度一致, 充分展示了拟合所得参数与理论计算结果之间的优异吻合度.

为深入探究压力作用下晶体结构内部的变化情况, 详细分析了晶体内部的特征键长变化, 特别是 K—O 配位键和氢键. 图 3 展示了 0—50 GPa 的静水压力范围内, DAP-2 中 K—O 键与氢键键长的变化情况. 从图 3(a) 可以观察到, 随着压力的逐步增加, 4 组 K—O 配位键的键长整体上呈现出单调递减的趋势, 这意味着  $\text{K1O}_{12}$  与  $\text{K2O}_{12}$  多面体在压力作用下发生了收缩变形. 值得注意的是, 当压力升至 25 GPa 时, 这些键长出现了较小的波动, 这可能预示着晶体内部发生了某种结构性的变化.

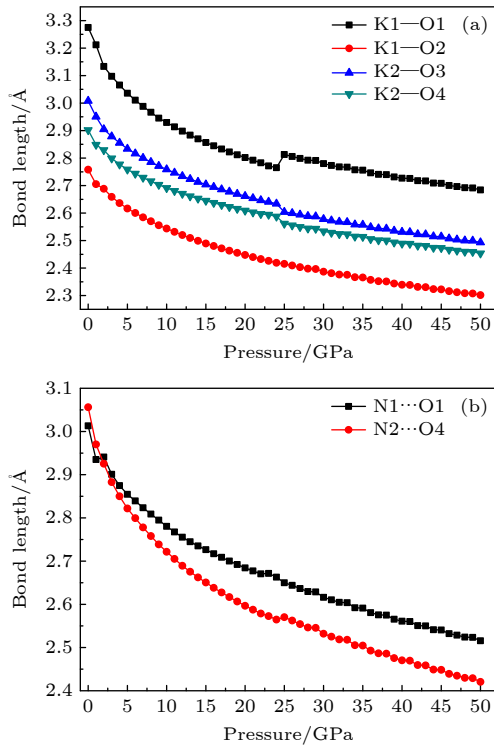


图 3 不同压力下 DAP-2 晶体中部分键长

Fig. 3. Partial bond lengths in DAP-2 crystal under different pressures.

整体来说, K1—O1, K1—O2, K2—O3 和 K2—O4 键分别收缩了 18.03%, 16.54%, 17.11% 和 15.45%. 较长的键长通常意味着较弱的相互作用, 因此, 由于 K1—O1 和 K2—O3 键的初始键长较长, 它们在压力作用下的收缩幅度也相对较大. 本文中提及的氢键  $\text{N}\cdots\text{O}$  (即  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) 键长, 具体指  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  阳离子中 N 原子与高氯酸根中 O 原子之间的间距. 根据图 3(b) 所示, 随着静水压力的不断增强, 两组氢键键长总体上均呈现出逐渐减小的趋势. 这一变化表明, 随着压力的增大,  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  阳离子与  $\text{KO}_{12}$  多面体之间的距离减小, 相互作用增强. 然而, 值得注意的是, 在 25 GPa 这一特殊的压力点下, 这些氢键键长也展现出了微小的波动. 这一发现再次暗示了晶体内部在这一压力条件下发生了某种结构性的微调或转变.

为了更深入地探究晶体内部的结构演变, 对 A 位阳离子  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  的键角 ( $\text{C1}-\text{N1}-\text{C1}$ ) 和 ( $\text{C2}-\text{N2}-\text{C2}$ ), 以及扭转角 ( $\text{N1}-\text{C1}-\text{C2}-\text{N2}$ ) 进行了计算, 结果如图 4 所示. 可以看出, 键角  $\text{C1}-\text{N1}-\text{C1}$  和  $\text{C2}-\text{N2}-\text{C2}$  在 10 GPa 附近呈现先增大后减小的趋势, 这可能意味着  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  的笼状结构在 10 GPa 附近发生了微弱变形. 更值得指出

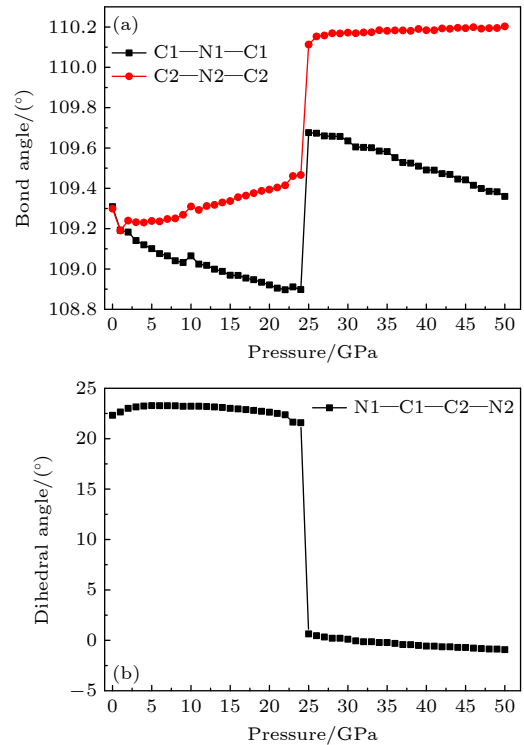


图 4 不同压力下 DAP-2 晶体中部分键角

Fig. 4. Partial bond angles in DAP-2 crystal under different pressures.

的是, 在 25 GPa 这一特定压力下, 键角 C1—N1—C1 和 C2—N2—C2, 及扭转角 N1—C1—C2—N2 均发生了显著的变化. 这一变化明确指示了 H<sub>2</sub>dabco<sup>2+</sup> 笼状结构在 25 GPa 处发生了扭曲. 为了更直观地展示这一变化过程, 图 5 详细描绘了有机阳离子 (H<sub>2</sub>dabco<sup>2+</sup>) 的笼状结构从 24 GPa 到 25 GPa 的构型转变.

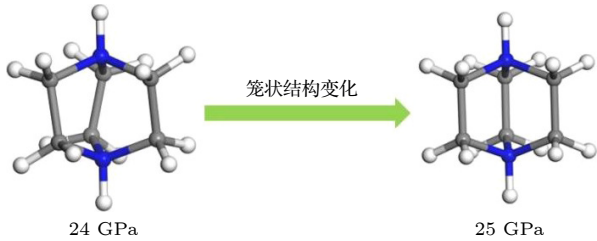


图 5 有机阳离子的结构变化  
Fig. 5. Structural changes of organic cations H<sub>2</sub>dabco<sup>2+</sup>.

### 3.2 晶体对称性

据文献报道<sup>[47,48]</sup>, 晶体内分子的质心平均分数坐标与欧拉角变化大小可预测晶体空间群对称性是否改变. 分子质心分数坐标由 3 个分量构成, 分别是  $x$ ,  $y$  和  $z$ , 它们共同描述了分子在晶体结构中的位置. 欧拉角包含章动角  $\theta$ 、自转角  $\varphi$  和旋进角  $\phi$ , 这 3 个角度共同反映了分子在晶体结构中的旋转状态. 为了探究 DAP-2 晶体在加压过程中空间群对称性是否发生转变, 本文选取 DAP-2 晶体中的一个 H<sub>2</sub>dabco<sup>2+</sup> 阳离子和两个 KO<sub>12</sub> 多面体作为研究对象, 并对其进行了详细的质心分数坐标和欧拉角计算.

图 6 展示了 H<sub>2</sub>dabco<sup>2+</sup> 阳离子的质心平均分数坐标和欧拉角随静水压力的变化情况. 观察图 6(a) 可知, 在 20—25 GPa 压力范围内, 阳离子的质心平均分数坐标的分量  $x$ ,  $y$ ,  $z$  均出现了波动, 但在整个压力测试范围内, 其变化值均维持在极小的 0.0009, 这充分说明在压力作用下, 该阳离子在晶体中的位置几乎保持不变. 进一步观察图 6(b), 可以清晰地看到 H<sub>2</sub>dabco<sup>2+</sup> 阳离子的欧拉角 ( $\theta$ ,  $\varphi$  和  $\phi$ ) 整体呈现出随压力的升高而逐渐增大的趋势. 值得注意的是, 在 20—25 GPa 的压力区间内, 这些欧拉角同样出现了异常的波动. 然而, 在整个压力测试范围内, 欧拉角的总变化值分别为 0.0853°, 0.0375° 和 1.1427°, 这些微小的变化表明 H<sub>2</sub>dabco<sup>2+</sup> 阳离子在整个压力过程中只经历了轻微的旋转.

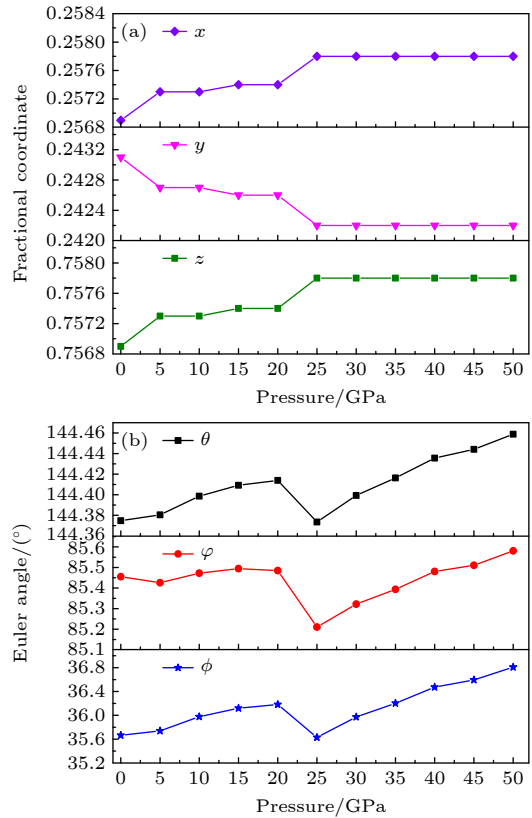


图 6 不同压力下 H<sub>2</sub>dabco<sup>2+</sup> 阳离子的质心平均分数坐标 (a) 与欧拉角 (b)  
Fig. 6. The average fractional coordinates of the centers-of-mass (a) and Euler angle (b) of H<sub>2</sub>dabco<sup>2+</sup> cation under different pressures.

计算研究发现, 在 0—50 GPa 的压力范围内, K1O<sub>12</sub> 多面体的质心平均分数坐标 ( $x$ ,  $y$  和  $z$ ) 始终与 K1 离子的坐标保持一致, 同样地, K2O<sub>12</sub> 多面体的质心平均分数坐标 ( $x$ ,  $y$  和  $z$ ) 也始终与 K2 离子的坐标相吻合. 这意味着, 无论压力如何变化, K<sup>+</sup> 离子始终位于 KO<sub>12</sub> 多面体的中心. 基于这一发现, 图 7 主要展示了这两种多面体在压力作用下欧拉角的变化情况. 可以观察到, 在 20—25 GPa 的压力区间内, 两个 KO<sub>12</sub> 多面体的欧拉角相较于其他压力范围有较显著的变化, 这一趋势与 H<sub>2</sub>dabco<sup>2+</sup> 阳离子欧拉角随压力变化的趋势一致. 此外, 进一步分析欧拉角的具体变化值发现, 在整个压力范围内, K1O<sub>12</sub> 多面体的欧拉角 ( $\theta$ ,  $\varphi$  和  $\phi$ ) 总变化值分别为 -0.3410°, 0.1050° 和 -0.5365°, K2O<sub>12</sub> 多面体的欧拉角 ( $\theta$ ,  $\varphi$  和  $\phi$ ) 总变化值分别为 4.2866°, 1.0043° 和 -1.2966°. 这些数值表明, 尽管两种多面体在压力作用下确实发生了一定程度的旋转, 但相对较小的变化值仍凸显出它们在整个压力范围内的结构稳定性.

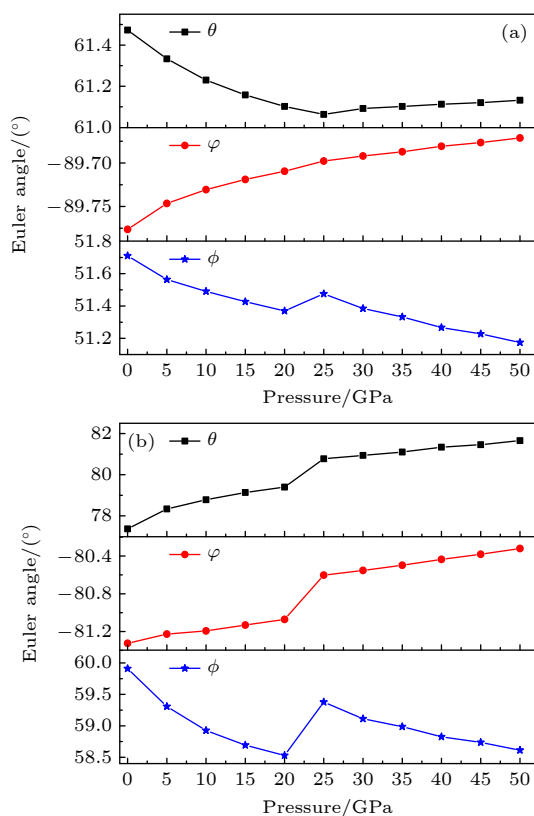


图 7 不同压力下  $\text{K1O}_{12}$  多面体 (a) 与  $\text{K2O}_{12}$  多面体 (b) 的欧拉角

Fig. 7. Euler angles of  $\text{K1O}_{12}$  polyhedron (a) and  $\text{K2O}_{12}$  polyhedron (b) under different pressures.

根据文献 [47, 48] 报道和上述分析的综合考量, 我们有理由推测, DAP-2 晶体在 0—50 GPa 的压力区间内, 其空间群对称性可能保持不变。

### 3.3 电子结构

图 8 展示了压力对分子钙钛矿含能材料 DAP-2 带隙值的影响。根据数据可以看出, 随着压力的不断增大, 该晶体的带隙呈现出先增大后减小的趋势。具体来说, 在 0—20 GPa 的范围内, 带隙值逐渐增大; 在 20 GPa 左右达到了最大值, 随后则缓慢减小。此外, 需要特别指出的是, 在 20—24 GPa 区间内, 带隙值略有下降但整体仍相对稳定。相比之下, 在达到 25 GPa 这一关键点时, 带隙值则发生了较为明显的变化。这一发现与之前的讨论 (3.1 和 3.2 节) 相互印证, 有效地揭示了结构变化对电子结构性质的直接影响。

理论研究表明, “最易跃迁原理 (PET)” 可用于判别结构相似系列爆炸物的相对感度。该原理指出, 带隙值越小, 电子越易从价带跃迁到导带, 从而使得系统能量增加, 爆炸分解的可能性也随之增

大, 因此感度也相应增强 [49]。Zhu 等 [50] 运用第一性原理 DFT 计算方法, 对环四亚甲基四硝胺 (HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) [51] 和重金属叠氮化物 [52] 等含能材料进行了深入研究, 不仅证实了 PET 原理在评估含能材料感度方面的准确性, 还总结出了衡量撞击感度大小的第一性原理带隙判据 [53]。简而言之, 带隙越小, 撞击感度越大。目前, 第一性原理带隙判据已被广泛应用于多种含能化合物的撞击感度预测 [54—57]。根据图 8 所示, 在整个压力变化范围内, DAP-2 的带隙值随着压力的增大而迅速增大, 直至 20 GPa 左右达到最大值; 随后, 带隙值开始缓慢减小。基于第一性原理带隙判据, 我们可以合理推断, 随着压力的增大, DAP-2 的撞击感度逐渐减小, 至 20 GPa 时达到最低值; 之后, 随着压力的进一步增大, 其撞击感度会缓慢上升。

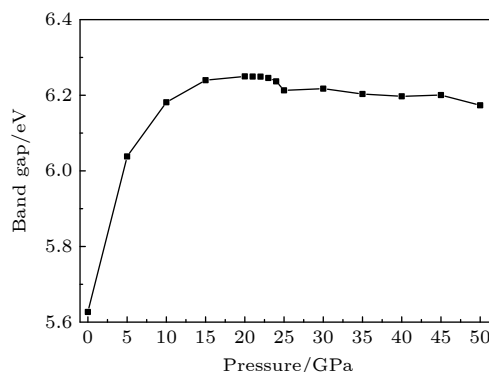


图 8 不同压力下 DAP-2 晶体的带隙值

Fig. 8. Band gap values of DAP-2 crystal under different pressures.

图 9 显示了 DAP-2 晶体在 0 GPa 时总态密度和分态密度。观察该图可以发现, 在价带顶, 总态密度主要由氧原子的 p 态贡献, 表明氧原子是含能钙钛矿 DAP-2 的活跃中心。在态密度导带区域, 态密度峰主要由 O-p 和 Cl-p 贡献。图 10 展示了 DAP-2 在不同压力 (0, 10, 20, 30, 40 和 50 GPa) 下的总态密度。在 0 GPa 时, 总态密度的 DOS 曲线呈现出明显的特征峰, 这揭示了电子分布的不均匀性。然而, 随着压力从 0 GPa 逐步增大到 50 GPa, 这些尖峰逐渐消失, 峰形变宽。这一变化表明, 随着压力的增大, 分子间的相互作用不断增强, 电子的离域化明显增加, 使得各能量区的电子分布趋向更加均匀的状态。具体来说, 在 0—20 GPa 压力范围内, 价带态密度峰随着压力的增大变得越来越分散且向高能区迁移; 而在 20—50 GPa 压力范围内, 价带

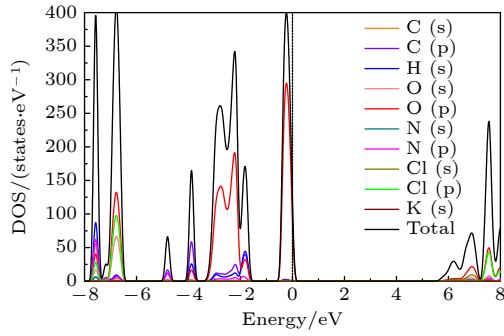


图 9 0 GPa 时 DAP-2 晶体的总态密度和分态密度图  
Fig. 9. Total density of states and partial density of states of DAP-2 crystal at 0 GPa.

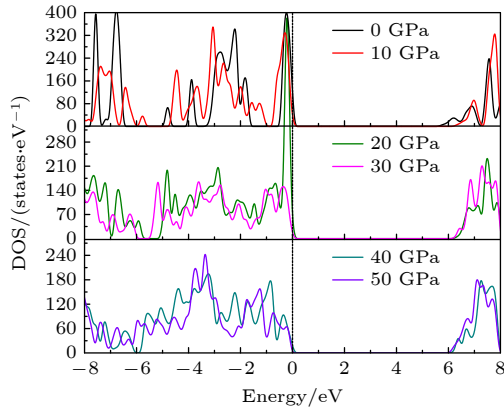


图 10 不同压力下 DAP-2 晶体的态密度图  
Fig. 10. Density of states of DAP-2 crystals under different pressures.

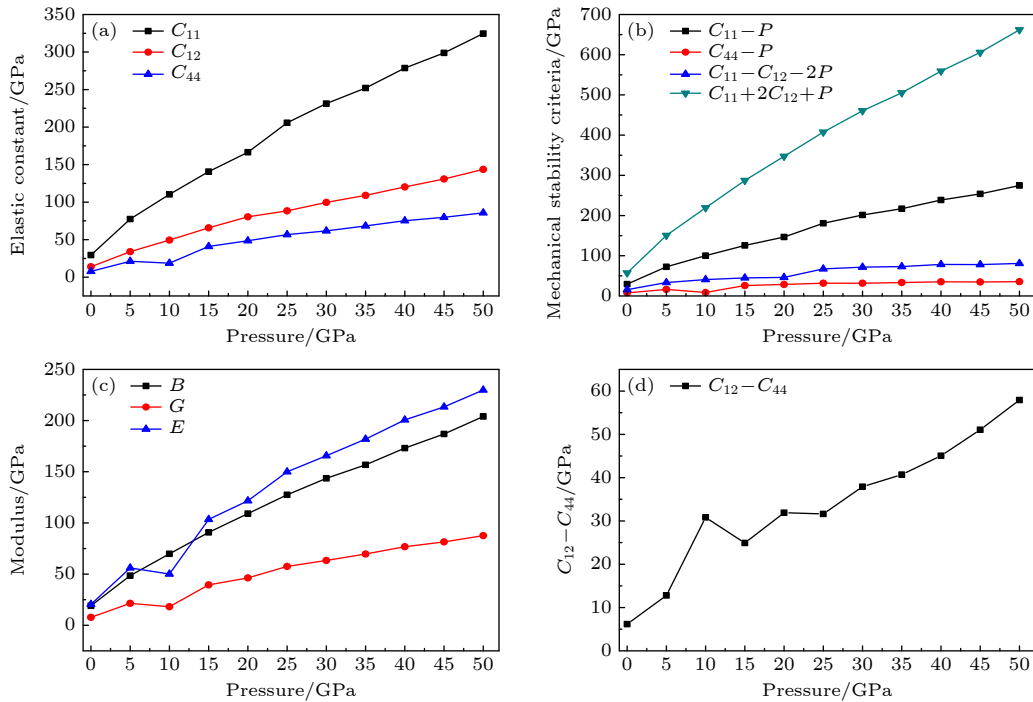


图 11 不同压力下 DAP-2 晶体的弹性常数及其模量 (a) 弹性常数; (b) 力学稳定性; (c)  $B, G, E$ ; (d)  $C_{11}-C_{44}$   
Fig. 11. Elastic constants and moduli of DAP-2 crystal under different pressures: (a) Elastic constants; (b) mechanical stability; (c)  $B, G, E$ ; (d)  $C_{11}-C_{44}$ .

态密度峰随压力增大逐渐趋于均匀化且向低能区迁移, 这与前面带隙值随压力的变化情况相呼应。

### 3.4 力学性质

弹性常数 ( $C_{ij}$ ) 是晶体物质非常重要的物理参量, 对弹性常数的计算可用来研究晶体结构的力学稳定性情况. 为了评估分子钙钛矿含能材料 DAP-2 在加压过程中的力学稳定性, 本文对不同压力下的弹性常数进行计算研究. 由 3.2 节可知, DAP-2 在 0—50 GPa 压力作用下保持立方相结构不变, 这意味着该晶体的独立弹性常数为  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{44}$ . 由计算得到弹性常数, 根据 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 近似法 [58,59], 可进一步计算出晶体的杨氏模量  $E$ , 体积模量  $B$ , 剪切模量  $G$  和柯西压 ( $C_{12}-C_{44}$ ).

由图 11(a) 可知, 总体上来看,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{44}$  随着压力的增大呈递增趋势. 高压作用下, 立方晶系的力学稳定性可通过一系列判据来评估, 包括 [60] ( $C_{11}-P$ ) > 0, ( $C_{44}-P$ ) > 0, ( $C_{11}-C_{12}-2P$ ) > 0, ( $C_{11}+2C_{12}+P$ ) > 0. 图 11(b) 描绘了 DAP-2 的各力学稳定性判据随压力的变化情况. 可以看出, 在整个压力范围内, DAP-2 的弹性常数始终满足这些力学稳定性判据, 这意味着在 0—50 GPa 的压力范围内, DAP-2 的力学性能是稳定的. 进一步

分析图 11(a), (b) 中的数据可以发现, 在 3 个独立弹性常数中,  $C_{44}$  的值是最小的. 同时  $(C_{44}-P)$  相较于  $(C_{11}-P)$ 、 $(C_{11}-C_{12}-2P)$  和  $(C_{11}+2C_{12}+P)$  更接近零. 这表明 DAP-2 的抗剪切应变能力比较弱, 剪切形变可能是导致力学稳定性不足的主要原因.

DAP-2 晶体的体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$  和杨氏模量  $E$  如图 11(c) 所示. 总体来看, 随着压力的增大, 各模量均呈递增趋势, 表明 DAP-2 的刚性和弹性在压力作用下得到增强. 柯西压经典判据常用来检验材料的脆性或延展性<sup>[61]</sup>. Pettifor<sup>[62]</sup> 指出, 采用柯西压力可以捕获键合的性质. 具有正柯西压力的材料具有类似金属键的特性, 因此具有延展性. 相反, 脆性材料会承受负的柯西压力. 在立方晶系材料中, 柯西压表示为  $C_{12}-C_{44}$ <sup>[63]</sup>. DAP-2 的柯西压随压力的变化情况如图 11(d) 所示. 可见在整个压力范围内, 柯西压始终大于零, 除了在 10 GPa 时略有波动外, 整体趋势是随压力的增大而增大. 这一结果表明, 在 0—50 GPa 压力范围内, DAP-2 的延展性随着压力的增大而逐渐增强. 值得注意的是, 弹性常数  $C_{44}$ 、杨氏模量  $E$ 、剪切模量  $G$  和柯西压  $C_{12}-C_{44}$  在 10 GPa 附近均出现明显波动, 这可能与  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  的笼状结构在 10 GPa 附近的微弱变形有关.

## 4 结 论

采用第一性原理方法研究了含能钙钛矿 DAP-2 在 0—50 GPa 的静水压作用下的晶体结构、电子结构与力学性质, 并探讨了其结构稳定性、撞击感度和力学稳定性随着压力的变化情况. 随着外部压力的逐渐增强, DAP-2 晶体的晶格参数和体积均呈现出单调递减的趋势. 在整个压力范围内, 晶胞体积收缩了高达 40.20%. 借助 Birch-Murnaghan 状态方程对  $P-V$  进行拟合, 得到了体积模量  $B_0$  和其对压力的一阶导数  $B'_0$  的数值分别为 23.4 GPa 和 4.9 GPa. 对特征键长 (K—O 配位键和氢键) 和键角 (C—N—C 和 N—C—N) 进行计算研究, 结果一致表明, 压力达到 25 GPa 这一特定值时, 这些键长和键角均出现了微小的波动. 经证实,  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  笼状结构在 25 GPa 处发生了扭曲. 结合  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  和  $\text{KO}_{12}$  多面体质心平均分数坐标与欧拉角的计算结果, 我们推测 DAP-2 的空间群对称性在整个压力范围内可能保持不变.

基于第一性原理带隙判据, 并结合不同压力下带隙的变动情况, 预测增加的压力会导致 DAP-2 的撞击感度随着压力的增大迅速减小, 并在约 20 GPa 时达到最小值, 随后呈现出缓慢增大的趋势. 力学性质研究表明, 弹性常数  $C_{ij}$ 、体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  和柯西压  $(C_{12}-C_{44})$  均随着压力增大而增大, DAP-2 晶体在静水压力下具有更强的刚性和延展性. 值得注意的是, 在整个加压过程中, 弹性常数均满足力学稳定性的判定条件, 这揭示了 DAP-2 在 0—50 GPa 的压力范围内能够保持其力学稳定性. 本文对静水压力作用下的 DAP-2 进行了第一性原理研究, 揭示了压力对其结构稳定性、撞击感度以及力学稳定性的影响特点, 为相关领域的进一步研究奠定了坚实的基础.

## 参考文献

- [1] Agrawal J P, Hodgson R 2007 *Organic Chemistry of Explosives* (New York: Wiley)
- [2] Agrawal J P 2005 *Propel. Explos. Pyrot.* **30** 316
- [3] Yu Q, Yin P, Zhang J H, He C L, Imler G H, Parrish D A, Shreeve J M 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 8816
- [4] Kumar D, Imler G H, Parrish D A 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 16767
- [5] Bennion J C, Siddiqi Z R, Matzger A J 2017 *Chem. Commun.* **53** 6065
- [6] Zhang J H, Dharavath S, Mitchell L A, Parrish D A, Shreeve J M 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7500
- [7] He C, Shreeve J M 2016 *Angew. Chem.* **128** 782
- [8] Liu W, Liu W L, Pang S P 2017 *RSC Adv.* **7** 3617
- [9] Xu J G, Sun C, Zhang M J, Liu B W, Li X Z, Lu J, Wang S H, Zheng F K, Guo G C 2017 *Chem. Mater.* **29** 9725
- [10] Sun C G, Zhang C, Jiang C, Yang C, Du Y, Zhao Y, Hu B C, Zheng Z S, Christie K O 2018 *Nat. Commun.* **9** 1269
- [11] Wang S, Wang Q Y, Feng X, Wang B, Yang L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701898
- [12] Shen C, Liu Y, Zhu Z Q, Xu Y G, Lu M 2017 *Chem. Commun.* **53** 7489
- [13] Lin J D, Li Y H, Xu J G, Zheng F K, Guo G C, Lv R X, He W C, Huang Z N, Liu J F 2018 *J. Solid State Chem.* **265** 42
- [14] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, Moore D W, Nadler M P, Nissan R A, Vanderah D J, Gilardi R D, George C F, Flippen-Anderson J L 1998 *Tetrahedron* **54** 11793
- [15] Liao W Q, Zhao D W, Tang Y Y, Zhang Y, Li P F, Shi P P, Chen X G, You Y M, Xiong R G 2019 *Science* **363** 1206
- [16] Ye H Y, Tang Y Y, Li P F, Liao W Q, Gao J X, Hua X N, Cai H, Shi P P, You Y M, Xiong R G 2018 *Science* **361** 151
- [17] Luo J H, Sun Z H, Han S G, Xu H J 2021 *Acta Chim. Sin.* **79** 23 (in Chinese) [徐豪杰, 韩世国, 孙志华, 罗军华 2021 *化学学报* **79** 23]
- [18] He Y P, Galli G 2014 *Chem. Mater.* **26** 5394
- [19] Xing G, Mathews N, Lim S S, Yantara N, Liu X F, Sabba D, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2014 *Nat. Mater.* **13** 476
- [20] Guo Y L, Liu C, Tanaka H, Nakamura E 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 535

- [21] Chen S L, Yang Z R, Wang B J, Shang Y, Sun L Y, He C T, Zhou H L, Zhang W X, Chen X M 2018 *Sci. China Mater.* **61** 1123
- [22] Chen S L, Shang Y, He C T, Sun L Y, Ye Z M, Zhang W X, Chen X M 2018 *CrystEngComm* **20** 7458
- [23] Shang Y, Huang R K, Chen S L, He C T, Yu Z H, Ye Z M, Zhang W X, Chen X M, Design 2020 *Cryst. Growth Des.* **20** 1891
- [24] Shang Y, Yu Z H, Huang R K, Chen S L, Liu D X, Chen X X, Zhang W X, Chen X M 2020 *Eng. PRC.* **6** 1013
- [25] Shang Y, Chen S L, Yu Z H, Huang R K, He C T, Ye Z M, Zhang W X, Chen X M 2022 *Inorg. Chem.* **61** 4143
- [26] Feng Y, Zhang J, Cao W, Zhang J, Shreeve J n M 2023 *Nat. Commun.* **14** 7765
- [27] Chen S, Yi Z, Jia C, Li Y, Chen H, Zhu S, Zhang L 2023 *Small* **19** 2302631
- [28] Zhou J, Ding L, Bi F, Wang B, Zhang J 2018 *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **129** 189
- [29] An T, He W, Chen S W, Zuo B L, Qi X F, Zhao F Q, Luo Y J, Yan Q L 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 26956
- [30] Jia Q, Deng P, Li X X, Hu L S, Cao X 2020 *Vacuum* **175** 109257
- [31] Deng P, Wang H, Yang X, Ren H, Jiao Q J 2020 *J. Alloy. Compd.* **827** 154257
- [32] Zhou J, Ding L, Zhao F Q, Wang B, Zhang J L 2020 *Chin. Chem. Lett.* **31** 554
- [33] Li X X, Hu S Q, Cao X, Hu L S, Deng P, Xie Z B 2020 *J. Energ. Mater.* **38** 162
- [34] Jia Q, Bai X, Zhu S, Cao X, Deng P, Hu L 2019 *J. Energ. Mater.* **38** 377
- [35] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [36] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [37] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [38] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [39] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [40] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [41] Ganose A M, Savory C N, Scanlon D O 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4594
- [42] P J, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X I, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [43] Le Page Y, Saxe P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104104
- [44] Alyoubi R Y, Raffah B M, Hamioud F, Mubarak A A 2021 *Mod. Phys. Lett. B* **35** 2150056
- [45] Murnaghan F D 1944 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 244
- [46] Feng G Q, Jiang X X, Wei W J, Gong P F, Kang L, Li Z H, Li Y C, Li X D, Wu X S, Lin Z S 2016 *Dalton T.* **45** 4303
- [47] Agrawal P M, Rice B M, Zheng L Q, Velardez G F, Thompson D L 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 5721
- [48] Agrawal P M, Rice B M, Zheng L Q, Thompson D L 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 26185
- [49] Xiao H M, Li Y F 1995 *Sci. China Ser. B* **5** 538
- [50] Zhu W H, Xiao J J, Ji G F, Zhao F, Xiao H M 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 12715
- [51] Xu X J, Zhu W H, Xiao H M 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 2090
- [52] Zhu W H, Xiao H M 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 176
- [53] Zhu W H, Xiao H M 2010 *Struct. Chem.* **21** 657
- [54] Fan J Y, Su Y, Zheng Z Y, Zhang Q Y, Zhao J J 2019 *J. Raman Spectrosc.* **50** 889
- [55] Wu Q, Zhu W, Xiao H 2014 *Struct. Chem.* **26** 477
- [56] Xiang F, Wu Q, Zhu W H, Xiao H M 2014 *Struct. Chem.* **25** 1625
- [57] Wang W P, Liu F S, Liu Q J, Wang Y G, Liu Z T 2016 *Comp. Mater. Sci.* **121** 225
- [58] Feng J 2014 *APL Mater.* **2** 081801
- [59] Yuan W L, Yao B X, Li X, Hu S B, Ren W 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 086104 (in Chinese) [袁文翎, 姚碧霞, 李喜, 胡顺波, 任伟 2024 *物理学报* **73** 086104]
- [60] Liu Q J, Ran Z, Liu F S, Liu Z T 2015 *J. Alloys Compd.* **631** 192
- [61] Chen S, Sun Y, Duan Y H, Huang B, Peng M J 2015 *J. Alloys Compd.* **630** 202
- [62] Pettifor D G 1992 *Mater. Sci. Technol.* **8** 345
- [63] Jund P, Viennois R, Tao X M, Niedziolka K, Tédénac J C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 224105

# First-principles study on the structure and stability of $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$ under hydrostatic pressure\*

Li Qiao-Li<sup>1)</sup> Li Shen-Shen<sup>1)</sup> Xiao Ji-Jun<sup>1)†</sup> Chen Zhao-Xu<sup>2)</sup>

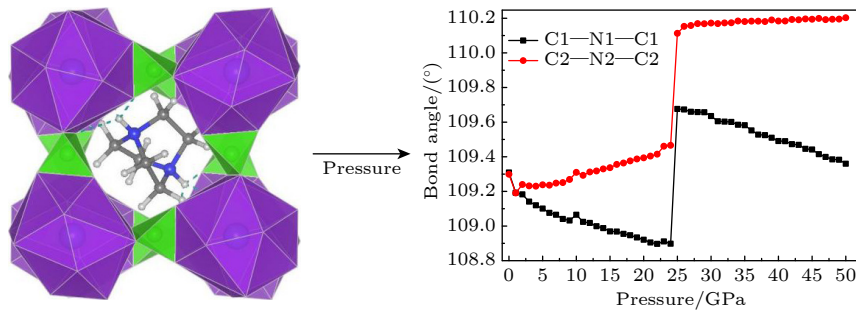
1) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

2) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

( Received 7 April 2024; revised manuscript received 24 May 2024 )

## Abstract

The crystal structure, molecular structure, electronic structure and mechanical properties of molecular perovskite high-energetic material  $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$  (DAP-2) under hydrostatic pressure ranging from 0 to 50 GPa are calculated and studied based on density functional theory. And the influences of pressure on its stability and impact sensitivity of DAP-2 are investigated. As the external pressure gradually increases, both the lattice parameters and the volume of DAP-2 crystal exhibit a monotonic decreasing trend. In the entire pressure range, the unit cell volume shrinks by up to 40.20%. By using the Birch Munnaghan equation of state to fit  $P$ - $V$  relation, the bulk modulus  $B_0$  and its first-order derivative  $B_0'$  with respect to pressure are obtained to be 23.4 GPa and 4.9 GPa, respectively. The observations of the characteristic bond length and bond angle within the crystal indicate that the cage-like structure of organic cation  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  undergoes distortion at 25 GPa. Further analysis of the average fractional coordinates of the center-of-mass and Euler angles for  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  and  $\text{KO}_{12}$  polyhedron shows that within a pressure range from 0 to 50 GPa, both the average fractional coordinates of the center-of-mass and the Euler angles exhibit fluctuations at 25 GPa, but the overall amplitude of these fluctuations is very small. Based on this finding, it is speculated that the space group symmetry of the crystal may remain unchanged in the entire pressure range. In terms of electronic structure, with the increase of pressure, the band gap value increases rapidly and reaches a maximum value at about 20 GPa, followed by a slow decreasing trend. Based on the first-principles band gap criterion and the variation of the band gap under different pressures, it is demonstrated that below 20 GPa, the impact sensitivity of DAP-2 gradually decreases with pressure increasing; however, when the pressure exceeds 20 GPa, the impact sensitivity exhibits a slow increasing trend. In addition, the elastic constants  $C_{ij}$ , Young's modulus ( $E$ ), bulk modulus ( $B$ ), shear modulus ( $G$ ), and Cauchy pressure ( $C_{12} - C_{44}$ ) all increase with pressure rising, indicating that the rigidity and ductility of the crystal under pressure are significantly strengthened. According to the mechanical stability criterion, the crystal maintains the mechanical stability throughout the pressure range.



**Keywords:** energetic perovskite, density functional theory, crystal structure, electronic structure, mechanical properties

**PACS:** 31.15.es, 61.50.Ah, 71.20.-b, 62.20.-x

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240477

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11572160).

† Corresponding author. E-mail: xiao\_jijun@njjust.edu.cn

静水压力作用下  $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$  结构与稳定性的第一性原理研究

李巧利 李慎慎 肖继军 陈兆旭

First-principles study on the structure and stability of  $(\text{H}_2\text{dabco})[\text{K}(\text{ClO}_4)_3]$  under hydrostatic pressure

Li Qiao-Li Li Shen-Shen Xiao Ji-Jun Chen Zhao-Xu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 143101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240477

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240477>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Re对 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 微观结构及力学性质影响的第一原理研究

First-principles study on effect of Re on micro structure and mechanical properties of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  intermetallics

物理学报. 2020, 69(10): 107101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200097>

$\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 固溶体的结构稳定性和力学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural stability and mechanical properties of  $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$  and  $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$  solid solutions

物理学报. 2021, 70(11): 117102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210191>

第一性原理对 $\text{CsSnBr}_3$ 施加静水压力后光电性质的探究

First-principles study of photoelectric properties of  $\text{CsSnBr}_3$  under hydrostatic pressure

物理学报. 2021, 70(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210397>

单轴压缩下 $\text{Ti}_3\text{B}_4$ 的力学、电学性能及变形机制的第一性原理研究

Mechanical, electronic properties and deformation mechanisms of  $\text{Ti}_3\text{B}_4$  under uniaxial compressions: a first-principles calculation

物理学报. 2020, 69(4): 043102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191194>

第一性原理研究Mg掺杂对 $\text{LiCoO}_2$ 正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of  $\text{LiCoO}_2$  cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

外加横向电场作用下石墨烯纳米带电子结构的密度泛函紧束缚计算

Electronic structure of graphene nanoribbons under external electric field by density functional tight binding

物理学报. 2021, 70(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201619>