

文章编号: 1006-9941(2010)04-0431-04

高能晶体撞击感度理论研究——第一性原理带隙(ΔE_g)判据

朱卫华, 张效文, 肖鹤鸣

(南京理工大学分子与材料计算研究所, 江苏 南京 210094)

摘要: 概述了运用量子化学第一性原理密度泛函理论方法系统计算研究高能晶体能带结构的近期结果。发现对于结构或热解机理类似的系列高能晶体, 其带隙(ΔE_g)越小则撞击感度越大。撞击感度的带隙理论判据, 对于离子型或分子型晶体, 对于同一化合物的不同晶型, 以及在不同压力和掺杂条件下, 均具较好适用性。

关键词: 物理化学; 高能晶体; 撞击感度; 第一性原理; 带隙

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.017

1 引言

炸药的感度主要依靠实验测定。大量实测感度数据极有实用价值, 并成为理论研究的基础和参比标准。但实测需要样品和仪器, 耗费人力、物力和财力, 有时还不太安全。对尚未合成或处于设计和评估中的候选物, 根本无法实测, 故借助量子化学理论计算, 探讨结构-性能关系, 关联感度特性, 具有重要理论意义和实际应用价值。过去 30 多年, 国内外的相关理论计算, 主要基于爆炸物气态分子结构的优化, 以分子和电子结构参数关联撞击感度, 取得了显著进展。但是, 单质炸药多以晶体形态存在, 实测样品也多为晶体, 揭示高能化合物晶体结构与感度的关系, 显然具有重要性和迫切性。然而, 可能因为晶体结构的计算较为复杂困难, 故而通过晶体量子化学研究、以其能带结构关联感度的文献一直很少。早期的工作^[1-3]运用了量子化学中半经验的推广休克尔(EH)方法和离散变分 X_α 方法, 较系统计算研究了金属叠氮化合物的原子簇模型, 依据实验热解机理^[4], 提出了电子最易跃迁原理(PET), 借以判别离子型金属叠氮化合物的撞击感度。

随着量子化学理论方法的发展和计算机技术的突

飞猛进, 人们已有可能从严格精确第一性原理水平上计算研究物质的晶体结构。近三年来, 我们运用周期性密度泛函理论(DFT)方法和平面波基组, 对各类型、多系列高能化合物晶体及其在不同压力和掺杂条件下的能带结构进行了系统计算研究, 提出了第一性原理带隙(ΔE_g)判据, 借以判别结构或热解机理相似爆炸物撞击感度的相对大小。本文予以概述, 并提供较多文献以供查考。

必须指出, 影响炸药感度的因素很多。在感度的理论研究和判别中, 我们之所以强调对结构或热解机理相似爆炸物进行比较和判别, 主要就是为了减小或抵消诸多因素造成的系统误差, 从而突出自身结构性质与感度之间的本质联系。

2 计算方法

运用 DFT 方法^[5]和平面波基组对含能晶体进行周期性计算, 离子和电子的相互作用采用超软 Vanderbilt 赝势^[6]方法加以描述。电子波函数通过密度混合方案获得^[7], 晶体结构的弛豫采用 BFGS 方法^[8]。k 点由 Monkhost-Pack 方法产生。

3 结果与讨论

带隙(ΔE_g)是最高占有晶体轨道(HOCO)与最低未占轨道(LUCO)之间的能量差, 亦即导带与价带之间的能级差。晶体带隙越大通常表明体系越稳定。

3.1 不同晶型 HMX 和 CL-20

表 1 给出不同晶型 HMX(1,3,5,7-四硝基-1,3,5,

收稿日期: 2009-12-24; 修回日期: 2010-01-19

基金项目: 国家自然科学基金-中物院 NSAF 联合基金 (No. 10876013, 10576016); 国防“973”子专题 (No. 61339)

作者简介: 朱卫华(1969-), 男, 教授, 博导, 主要从事高能材料结构与性能的理论研究。e-mail: zhuwh@mail.njust.edu.cn

通讯联系人: 肖鹤鸣(1940-), 男, 教授, 博导, 研究方向为物理化学和材料学。e-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

7-四氮杂环辛烷)^[9]和 CL-20 (六硝基六氮杂异伍兹烷)^[10]的理论计算带隙和实测撞击感度。从表 1 可见,带隙与撞击感度之间存在平行递变关系。HMX 四种晶型的带隙大小排序为 δ -HMX < γ -HMX ~ α -HMX < β -HMX, 与它们的实测撞击能^[11]排序相一致, 亦即 β -HMX 较钝感, δ -HMX 很敏感。类似地, 比较不同晶型 CL-20 的 ΔE_g 和 H_{50} ^[12], 也说明可用 ΔE_g 判别不同晶型的感度大小; ϵ -CL-20 带隙最大, 其 H_{50} 也最大, 它是最稳定存在的晶型。

表 1 不同晶型 HMX 和 CL-20 的带隙和撞击感度

Table 1 Band gap and impact sensitivity for different polymorphs of HMX and CL-20

crystal	band gap ΔE_g /eV	impact sensitivity	
		impact energy /kg · cm ⁻²	H_{50} /cm
α -HMX	2.434	0.20	
β -HMX	3.617	0.75	
δ -HMX	0.021	0.10	
γ -HMX	2.451	0.20	
α -CL-20	1.751 (2.581) ^[1]		20.7
β -CL-20	3.719 (3.628) ^[1]		24.2
γ -CL-20	3.517 (3.390) ^[1]		24.9
ϵ -CL-20	3.798 (3.634) ^[1]		26.8

Note: The data in the brackets are from reference [10].

3.2 TATB 和硝基苯酚同系物

第一性原理 DFT 计算求得 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯 (TATB)、1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯 (DATB) 和氨基-2,4,6-三硝基苯 (MATB) 晶体的 ΔE_g 依次为 2.37, 2.00, 1.89 eV^[13], 而它们的实验撞击感度^[14] (H_{50}) 排序依次为 490 cm > 320 cm > 177 cm; 钝感炸药 TATB 具有稳定的 Π_{18}^{24} 大 π 共轭电子结构^[15], 其晶体带隙在同系物中也是最大的。

类似计算求得 2,4-二硝基苯酚 (I)、2,4-二硝基间苯二酚 (II) 和 4,6-二硝基间苯二酚 (III) 晶体的带隙依次为 2.41, 2.26, 2.23 eV^[16], 预示它们的感度排序 (III) > (II) > (I)。

3.3 金属盐

苦味酸及其金属 (K, Mg 和 Tl) 盐的带隙分别为 1.87, 1.91, 2.07, 1.04 eV, 由此可推断其撞击感度次序为苦味酸铊 > 苦味酸 > 苦味酸钾 > 苦味酸镁。这与实验测得撞击感度次序是一致的^[17]。斯蒂酚酸及其金属 (K, Ba 和 Pb) 盐带隙分别为 1.87, 1.84, 1.85, 1.64 eV^[18], 由此可推断撞击感度次序如下:

斯蒂酚酸铅 > 斯蒂酚酸钾 > 斯蒂酚酸钡 > 斯蒂酚酸。这与实验测得的撞击感度次序也是一致的^[17]。理论计算和实测结果的平行关系, 再次表明感度带隙 (ΔE_g) 判据对结构相似同类化合物的适用性。

3.4 金属叠氮化物^[19-23]

表 2 列出碱金属、碱土金属、一价和二价重金属叠氮化物的第一性原理计算结果。

表 2 金属叠氮化物晶体的总能量、带隙和集居分析结果

Table 2 Total energy, band gap, and population of metal azides

crystal	E_{total} /eV	ΔE_g /eV	charge cation	smallest bond order of N—N bond
LiN ₃	-2006.1	4.68	0.87	1.26
α -NaN ₃	-4240.4	4.61	0.93	1.24
KN ₃	-6377.1	4.33	0.97	1.22
α -RbN ₃	-5902.9	4.40	0.93	1.19
α -CsN ₃	-5464.4	4.34	1.06	1.20
Sr(N ₃) ₂	-10785.3	3.71	1.48	1.16
Ba(N ₃) ₂	-9935.6	3.65	1.56	1.03
TlN ₃	-8775.0	2.36	0.74	1.17
AgN ₃	-7365.1	1.72	0.63	1.23
CuN ₃	-17261.9	1.61	0.66	1.28
α -Pb(N ₃) ₂	-39291.3	2.42	1.35	1.07
α -Hg(N ₃) ₂	-11004.4	2.41	1.14	1.07
Cu(N ₃) ₂	-11871.1	2.41	1.05	1.03

碱金属和碱土金属叠氮化物是典型的离子型化合物, 它们的能带结构彼此很相似。由表 2 可见, 它们都是 ΔE_g 较大的绝缘体, 非常钝感。一价重金属叠氮化物的能带结构彼此相似, 表中 TlN₃、AgN₃ 和 CuN₃ 的 ΔE_g 依次为 2.36, 1.72, 1.61 eV, 由数值较小预测感度较大, 且排序为 TlN₃ < AgN₃ < CuN₃, 与实验事实^[4]相一致。离子型金属叠氮化物的热解速控步骤为 $N_3^- \rightarrow N_3 + e^-$, ΔE_g 越小, HOCO 上的电子越易向 LUCO 跃迁, 故越易热解、起爆, 感度便越大。由表 2 可见, 二价金属叠氮化物具较大共价性。三者的感度相对大小, 不能以 ΔE_g 加以判别, 因为它们的热解速控步骤为 N—N 键断裂, 应可用最弱键 N—N 键级或 N₃ 上电荷大小加以初步判别^[19]。

3.5 掺杂晶体

以叠氮化亚铜为例^[24], 以第一性原理 DFT 方法计算了其掺钾 (K) 模型。求得 CuN₃、Cu_{0.9375}K_{0.0625}N₃、Cu_{0.875}K_{0.125}N₃ 和 Cu_{0.8125}K_{0.1875}N₃ 的 ΔE_g 依次为 0.884, 1.481, 1.518, 1.685 eV。钾掺杂导致 CuN₃ 带隙变宽, 可推断随 K 掺杂浓度增加, 其撞击感度逐渐降低, 与实验结果^[4]相一致。

3.6 压力对高能晶体的影响

多类爆炸物质不同压力下的能带结构计算均表明^[25-31],在较低压力如0~10 GPa时,它们的晶体带隙几乎不变,反映感度变化也很小;但随着压力进一步增大,其带隙逐渐减小,预测感度在较高压力下将随压力增大而增大;当压力很高如大于500 GPa时, ΔE_g 趋近于0,各爆炸物均呈现某种金属性。

图1示出 ϵ -CL-20能带结构随压力的变化趋势^[10]。由图1可见,随外压增加 ϵ -CL-20的带隙(ΔE_g)递减。当外压递增为0, 10, 50, 100, 200, 400 GPa时,其 ΔE_g 依次递减为3.423, 3.324, 2.731, 2.103, 1.589, 0.197 eV。由此可预测: ϵ -CL-20的稳定性随压力增大而下降、感度则相应地增大。这与实验事实相符^[32],表明感度的带隙判据也适用于压力递变的状况。

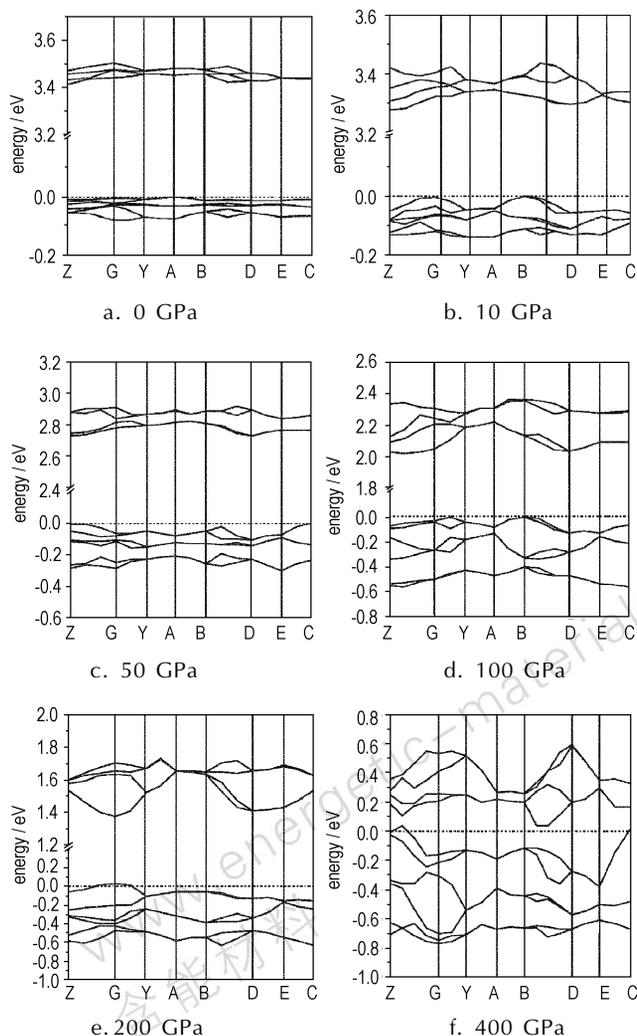


图1 不同压力下 ϵ -CL-20晶体的能带 (Fermi能级设为0)
 Fig.1 Band structures of ϵ -CL-20 crystal at different pressures (the Fermi energy is set to zero).

其它爆炸物如叠氮化银、反式-1,4,5,8-四硝基四氮杂双环[4.4.0]癸烷(TNAD)、双环-HMX、HMX、高氯酸铵(AP)和2,2',4,4',6,6'-六硝基均二苯基乙炔(HNS)等的类似结果参见文献[25-31]。

4 结论

- (1) 结构或热解机理类似的系列高能晶体,其带隙(ΔE_g)越小则撞击感度越大。
- (2) 撞击感度的带隙(ΔE_g)理论判据,既适用于离子型或分子型晶体,也适用于金属盐和同一化合物的不同晶型,或掺杂晶体。
- (3) 随压力增大,高能晶体的带隙(ΔE_g)减小,预示其感度增大。

参考文献:

- [1] 肖鹤鸣,李永富,钱建军. 碱金属和重金属叠氮化物的感度和导电性研究[J]. 物理化学学报,1994,10(3): 235-240.
XIAO He-ming, LI Yong-fu, QIAN Jian-jun. A study on sensitivity and conductivity of alkali and heavy metal azides[J]. *Acta Phys Chim Sin*,1994,10(3): 235-240.
- [2] 肖鹤鸣,李永富. 金属叠氮化物的能带和电子结构-感度和导电性[J]. 中国科学(B辑),1995,38(5): 538-548.
XIAO He-ming, LI Yong-fu. Banding and electronic structures of metal azides - sensitivity and conductivity[J]. *Sci China Ser B*, 1995,38(5): 538-545.
- [3] 肖鹤鸣,李永富. 金属叠氮化物的能带和电子结构[M]. 北京: 科学出版社,1995.
XIAO He-ming, LI Yong-fu. Banding and Electronic Structures of Metal Azides[M]. Beijing: Science Press,1996.
- [4] Fair H D, Walker R F. Physics and Chemistry of the Inorganic Azides, Energetic Materials, Vol. 1 [M]. New York: Plenum Press,1977.
- [5] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *J Phys Condens Matter*,2002,14(11): 2717-2744.
- [6] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys Rev B*,1990,419(11): 7892-7895.
- [7] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B*,1996,54(16): 11169-11186.
- [8] Fletcher R. Practical Methods of Optimization[M]. Wiley, New York,1980.
- [9] ZHU W H, XIAO J J, Ji G F, 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.
- [10] XU X J, ZHU W H, XIAO H M. DFT studies on the four polymorphs of crystalline CL-20 and the influence of hydrostatic pressure on -CL-20 crystal[J]. *J Phys Chem B*,2007,111(8): 2090-2097.
- [11] McCrone W C. Polymorphism In: Fox D, Labes M M, Wessberger A. (Ed.). Physics and Chemistry of the Organic Solid State

- [M]. New York: Wiley, 1965, Vol. II, p. 726.
- [12] 欧育湘, 王才, 潘则林, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的感度[J]. 含能材料, 1999, 7(3): 100–102.
OU Yu-xiang, WANG Cai, PAN Ze-lin, et al. Sensitivity of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chin J Energ Mater*, 1999, 7(3): 100–102.
- [13] ZHU W H, ZHANG X W, WEI T, et al. First-principles study of crystalline mono-amino-2, 4, 6-trinitrobenzene, 1, 3-diamino-2, 4, 6-trinitrobenzene, and 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene[J]. *J Mol Struct (Theochem)*, 2009, 900(1–3): 84–89.
- [14] Storm C B, Stine J R, Kramer J F. Sensitivity relationships in energetic materials in: Bulusu S (Ed.). *Chemistry and Physics of Energetic Materials*[M]. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands, 1990: 605.
- [15] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993.
XIAO He-ming. *Molecular Orbital Theory for Nitro Compounds*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1993.
- [16] ZHU W H, WEI T, ZHANG X W, et al. Density functional theory study of structural, vibrational, and thermodynamic properties of crystalline 2, 4-dinitrophenol, 2, 4-dinitroresorcinol, and 4, 6-dinitroresorcinol[J]. *J Mol Struct (Theochem)*, 2009, 895(1–3): 131–137.
- [17] Kohler J, Meyer R. *Explosives*[J]. VCH., New York, 2007.
- [18] ZHU W H, XIAO H M. First-principles study of electronic, absorption, and thermodynamic properties of crystalline styphnic acid and its metal salts[J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113(30): 10315–10321.
- [19] ZHU W H, XIAO H M. Ab initio study of energetic solids: Cupric azide, mercuric azide, and lead azide[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(37): 18196–18203.
- [20] ZHU W H, XIAO J J, XIAO H M. Comparative first-principles study of structural and optical properties of alkali metal azides[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(20): 9856–9862.
- [21] ZHU W H, XIAO J J, XIAO H M. Density functional theory study of the structural and optical properties of lithium azide[J]. *Chem Phys Lett*, 2006, 422(1–3): 117–121.
- [22] ZHU W H, XU X J, XIAO H M. Electronic structure and optical properties of crystalline strontium azide and barium azide by ab initio pseudopotential plane-wave calculations[J]. *J Phys Chem Solids*, 2007, 68(9): 1762–1769.
- [23] ZHU W H, XIAO H M. Ab initio study of electronic structure and optical properties of heavy-metal azides: TlN_3 , AgN_3 , and CuN_3 [J]. *J Comput Chem*, 2008, 29(2): 176–184.
- [24] ZHU W H, ZHANG X W, WEI T, et al. DFT study of effects of potassium doping on band structure of crystalline cuprous azide[J]. *Chin J Chem*, 2008, 26(12): 2145–2149.
- [25] ZHU W H, XIAO H M. First-principles study of structural and vibrational properties of crystalline silver azide under high pressure[J]. *J Solid State Chem*, 2007, 180(12): 3521–3528.
- [26] QIU L, XIAO He-ming, ZHU W H, et al. Ab initio and molecular dynamics studies of crystalline TNAD (trans-1, 4, 5, 8-tetraazido-1, 4, 5, 8-tetraazadecalin)[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(22): 10651–10661.
- [27] ZHU W H, WEI T, ZHU W, et al. Comparative DFT study of solid ammonium perchlorate and ammonium dinitramide[J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(20): 4688–4693.
- [28] ZHU W H, ZHANG X W, ZHU W, et al. Density functional theory studies of hydrostatic compression of crystalline ammonium perchlorate[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10(48): 7318–7323.
- [29] QIU L, ZHU W H, XIAO J J, et al. Theoretical studies of solid bicyclo-HMX: Effects of hydrostatic pressure and temperature[J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(13): 3882–3893.
- [30] ZHU W H, ZHANG X W, WEI T, et al. DFT studies of pressure effects on structural and vibrational properties of crystalline octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine[J]. *Theor Chem Accounts*, 2009, 124(3–4): 179–186.
- [31] ZHU W H, SHI C H, XIAO H M. Density functional theory study of high-pressure behavior of crystalline hexanitrostilbene[J]. *J Mol Struct (Theochem)*, 2009, 910(1–3): 148–153.
- [32] Botcher T R, Landouceur H D, Russel T R. Pressure dependent laser induced decomposition of RDX In: Schmidt S C, Dandekar D P, Forbes J W (ed). *Shock Compression of Condensed Matter-1997*[M]. Proceedings of the APS Topical Group, AIP, Woodbury, New York, 1998: 989.

Theoretical Studies of Impact Sensitivity of Energetic Crystals-First-Principles Band Gap (ΔE_g) Criterion

ZHU Wei-hua, ZHANG Xiao-wen, XIAO He-ming

(Institute for Computation in Molecular and Materials Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Some recent studies on predicting impact sensitivity for different classes of energetic crystals based on first-principles band gap were reviewed. It is found that for energetic crystals with similar structure or with similar thermal decomposition mechanism, the smaller the band gap (ΔE_g) is, the easier the electron transfers from the valence band to the conduction band, and the more they become decomposed and exploded. This band gap criterion is applicable to ionic or molecular crystals, different polymorphs of energetic crystals, energetic crystals at different pressures, and doped energetic crystals.

Key words: physical chemistry; energetic crystal; impact sensitivity; first-principles method; band gap

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.017