

文章编号: 1006-9941(2018)01-0046-07

## TKX-50 高压下结构、力学性质及电子特性的第一性原理研究

宗和厚<sup>1</sup>, 张伟斌<sup>1</sup>, 李华荣<sup>1</sup>, 张蕾<sup>2</sup>

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 应用物理与计算数学研究所高性能数值模拟软件中心, 北京 100088)

**摘要:** 采用色散校正密度泛函(DFT-D)方法模拟了 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)晶体在高压下的结构、力学性质及电子特性, 得到了 TKX-50 晶体的弹性常数、体弹模量以及高压下状态方程、能带带隙的演变。用 Hirshfeld 面及 2D 指纹图分析了高压下分子间的相互作用的变化规律。模拟的结构与文献报道的实验数据一致。晶格的压缩性存在较大的各向异性,  $b$  轴最容易被压缩, 三个轴向的可压缩性大小顺序为  $b > c > a$ 。通过弹性常数计算获得了其常压下的硬度常数大小顺序为  $C_{33}$  (61.9 GPa)  $> C_{11}$  (58.1 GPa)  $> C_{22}$  (36.9 GPa)。TKX-50 的带隙在零压下是直接带隙, 在 50 GPa 及更高压力下为间接带隙, 带隙随着压力增加而减小, 预示 TKX-50 可能在压力下撞击感度增大。

**关键词:** 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50); 第一性原理; 力学性质; 电子特性; 高压; 色散校正密度泛函(DFT-D)方法

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.005

## 1 引言

近年来, 寻求新一代高能低感且环境友好的绿色含能材料来替代传统的硝胺类炸药一直是含能材料领域的重要研究方向<sup>[1]</sup>。多氮高能量密度化合物是近年涌现出的一类最具潜力的化合物, 四唑衍生物就是其中的一种。可以通过氧化四唑化合物的氮提高其密度和稳定性, 并降低感度和获得更好的氧平衡, 以满足含能材料高能低感的需求。1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)是 2012 年由德国慕尼黑大学的 Fischer 等<sup>[2]</sup>通过在联四唑环上引入氧原子合成的新型高能量密度化合物, 具有较高的氮含量、正的生成焓和较高的密度, 并且具有较好的热稳定性和低的机械感度。理论计算表明, TKX-50 的爆速高于 1, 3, 5, 7-四硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷(HMX)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20), 撞击感度远低于 RDX、HMX 和 CL-20, 摩擦感度低于或相当于 RDX、HMX 和 CL-20。此外, TKX-50 合成容易, 原料低廉, 且毒性较低, 有望成为 RDX 的优良取代物, 在混合炸药和推进剂领域具有潜在的应用前景。由于其优越的综合性

能, 在国内外引起了研究者的广泛关注<sup>[3-16]</sup>。尽管其合成<sup>[2,6]</sup>、热分解机理<sup>[4,8,13]</sup>、分子结构<sup>[2]</sup>、相容性<sup>[3]</sup>、热性能<sup>[9,14]</sup>、高压结构及稳定性<sup>[11-12,14-16]</sup>和以 TKX-50 为基的高聚物粘结炸药特性<sup>[10]</sup>等均有人进行了相关的研究, 但是其高压下的力学性能的研究还未见报道, 高压下的结构特性研究也还非常有限。研究压力对 TKX-50 电子结构和力学性能的影响, 对深入了解 TKX-50 的微观结构与性能之间的关系具有重要意义。为此, 本研究运用色散校正密度泛函(DFT-D)方法研究了 TKX-50 在 0~100 GPa 压力范围的结构、力学性质和电子特性, 第一次运用第一性原理预测了 TKX-50 的弹性常数。

## 2 计算方法

晶体结构、弹性常数及电子特性计算采用周期性平面波密度泛函理论结合模守恒赝势方法, 采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 泛函<sup>[17]</sup>处理相关势能。为考虑分子间的范德华力相互作用, 应用了 PBE + Grimme<sup>[18]</sup>校正方法。TKX-50 晶体在布里渊区的倒异空间格点采用 Monkhorst-Pack 方案<sup>[19]</sup>, 选择  $k$  网格点为  $3 \times 1 \times 2$ 。基组的截断能设置为 830 eV。在保持 TKX-50 晶体的对称性下采用 BFGS 算法<sup>[20]</sup>优化晶胞参数和原子坐标。在对晶体进行结构优化计算的过程中, 保证能量收敛标准为  $5.0 \times 10^{-6}$  eV · atom<sup>-1</sup>, 原

收稿日期: 2017-09-18; 修回日期: 2017-11-14

基金项目: 中国工程物理研究院发展基金(2015B0302054)

作者简介: 宗和厚(1975-), 女, 助理研究员, 主要从事含能材料理论计算研究和无损检测与评价技术研究。e-mail: zongzbobo@caep.cn

子间相互作用力低于  $0.01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ , 最大应力低于  $0.02 \text{ GPa}$ , 原子最大位移不超过  $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ 。在弹性常数的计算过程中, 每个应变模式设置为 4 步, 最大应变振幅设为 0.003, 能量收敛标准设为  $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ , 原子间相互作用力低于  $0.01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ , 原子最大位移不超过  $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ 。计算采用 CASTEP 模块<sup>[21]</sup>。Hirshfeld面<sup>[22]</sup>及 2D 指纹图<sup>[23]</sup>采用 CrystalExplorer3.1<sup>[24]</sup> 计算得到。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 常压及高压下的晶体结构

常压下, TKX-50 属于对称群为  $P21/C$  的单斜晶系。它的晶体结构如图 1 所示。首先在单斜晶系对称性限制下, 优化了 TKX-50 晶体的所有原子和晶格常数。优化得到的晶格常数为  $a = 5.563 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.490 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.437 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.19^\circ$ 。预测的平衡晶胞体积为  $409.05 \text{ \AA}^3$ , 与基准实验值之间的差值仅为 0.13%。模拟得到的晶胞体积和晶格参数与文献的实验值及计算值列于表 1 中。由表 1 可知, 本研究的计算结果与实验值吻合得很好。说明本计算方法对 TKX-50 晶体结构及晶体中分子间的相互作用力模拟有较好的可靠性。TKX-50 晶体有很强的三维的氢键网络(如图 2 所示), 包括了四种类型 ( $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ ,  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ , 和  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ ) 的 8 种氢键, 最强的氢键来自羟胺离子上的氢与四唑环上氧, 氢键键长在零压下仅为  $1.57 \text{ \AA}$ 。随着压力的增加, 晶体中分子的键长均缩短, 这与实验<sup>[11]</sup>测得的结果一致。

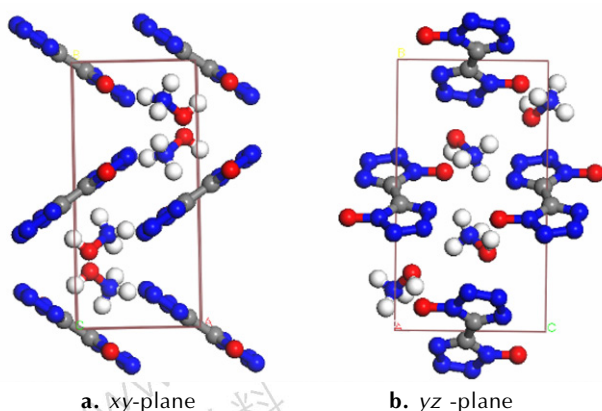


图 1 TKX-50 的晶体结构(白球代表氢原子, 红球代表氧原子, 篮球代表氮原子, 灰球代表碳原子)

Fig.1 Crystal structure of TKX-50 (The white spheres represent the H atoms, the red spheres represent the O atoms, the blue spheres are the N atoms, and the grey spheres are the C atoms)

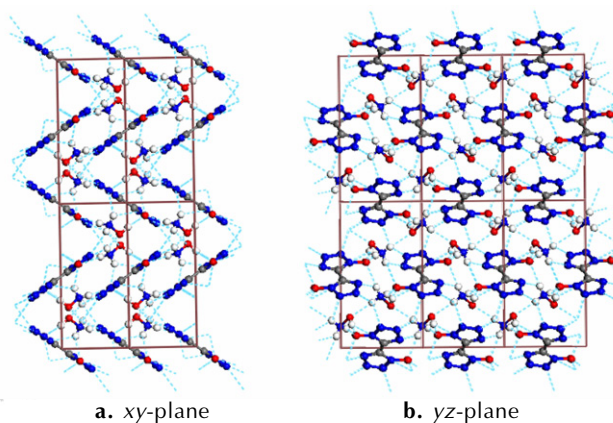


图 2 TKX-50 的三维氢键网络结构(白球代表氢原子, 红球代表氧原子, 篮球代表氮原子, 灰球代表碳原子, 青绿色虚线代表氢键)

Fig.2 Three dimensional hydrogen bonding network structure of TKX-50 (The white spheres represent the H atoms, the red spheres represent the O atoms, the blue spheres are the N atoms, and the grey spheres are the C atoms. The cyan dashed lines represent the hydrogen bonds)

表 1 计算得到的常压下 TKX-50 的晶格参数、晶胞体积并与实验值对比

Table 1 The lattice parameters and unit cell volume ( $V$ ) of TKX-50 from calculation and comparison with experimental values

method	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$
DFT-D (this work)	5.563	11.490	6.437	96.19	409.05
Exp. ([2], 173 K)	5.426	11.660	6.501	95.26	409.58
Exp. ([11], 295 K)	5.428	11.735	6.549	95.055	415.53
Exp. ([2], 298 K)	5.441	11.751	6.561	95.10	417.86
Exp. ([2], 100 K)	5.4872	11.5472	6.4833	95.40	408.97
LDA/CA-PZ <sup>[12]</sup>	5.525	11.048	6.216	96.33	377.15
LDA/CA-PZ-OBS <sup>[12]</sup>	5.483	10.580	6.087	97.16	350.33
GGA/PBE-D <sup>[12]</sup>	5.537	11.519	6.448	96.11	408.90
GGA/PBE-TS <sup>[12]</sup>	5.137	12.416	6.820	96.17	430.17
GGA/PBE <sup>[12]</sup>	5.084	13.148	6.977	96.36	463.48

在模拟了常压结构基础上, 研究了  $0 \sim 100 \text{ GPa}$  下 TKX-50 结构的演化。为便于与实验结果比较, 分别在图 3a、图 3c、图 3e 和图 3b、图 3d、图 3f 中展示了  $0 \sim 11 \text{ GPa}$  和  $0 \sim 100 \text{ GPa}$  晶格常数和晶胞体积随压力的变化。从图 3a、图 3c、图 3e 可以看出, 计算的结果与实验数据<sup>[11]</sup>吻合得很好。在  $0 \sim 100 \text{ GPa}$  压力范围内, 晶胞参数(图 3b、图 3d)和晶胞体积(图 3f)的均随压力增加单调变化。此外, 可以发现, 晶轴  $a$  轴很难被压缩,  $b$  轴最容易压缩。

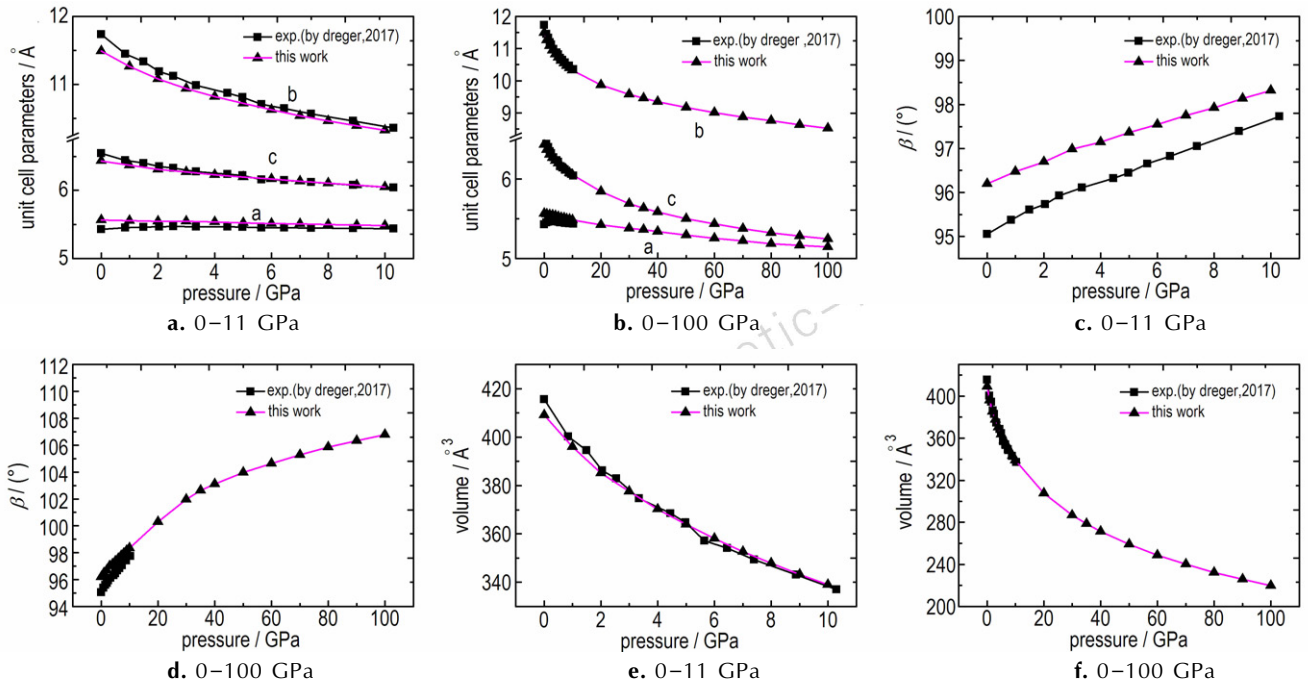


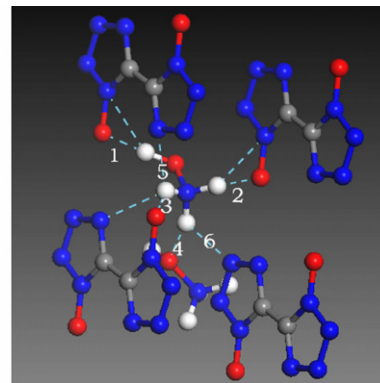
图3 晶格参数和晶胞体积随压力的变化

Fig.3 Change in lattice parameters and unit cell volume with pressure

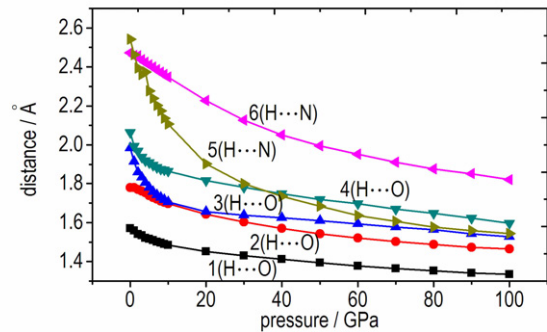
### 3.2 高压下分子间的相互作用的演变

TKX-50 中分子间有很强的分子间氢键,其中典型的 4 种 H...O 键和 2 种 H...N 键长随压力的变化列于图 4。由图 4 可知,氢键的键长在高压下的压缩率有较大的差异,有的在低压下压缩率高,如氢键 3 在低于 10 GPa 时,压缩率远远高于氢键 2,但是在高于 20 GPa 时,就很难压缩。部分常压下比较弱的 H...N 键在高压下迅速被压缩,如 H...N 键 5。此外,分析阳离子分子内氢键随压力的变化可知,在小于 10 GPa 下,分子内氢键有所减弱,但在更高的压力下,氢键长度又进一步被压缩。

Hirshfeld 面及其指纹图可用于分析晶体结构内部分子间相互作用<sup>[25]</sup>。Hirshfeld 面为通过划分分子相对晶体的电子密度比率为 0.5 的空间形成的一个连续不重叠的面。TKX-50 分子的 Hirshfeld 面由三维  $d_{\text{norm}}$  面生成(图 6 所示),其表面范围为-0.5(红色)~0.5 Å(蓝色)。 $d_{\text{norm}}$  面用于鉴别很强的分子间相互作用, $d_{\text{norm}}$  的取值用红-蓝-白三种颜色分别代表短于、长于及等于范德华半径长度。在常压和高压下的 Hirshfeld 面列于图 5。由图 5 可知,随着压力增加,蓝色区域减小,红色区域增大,表明分子间的联系更紧密,这与晶体在压力下形成更紧密的堆积一致<sup>[26]</sup>。其详细信息可从相应的 2D 指纹图(图 6)看出:随着压力增加,分子间相



a. Hydrogen bond



b. pressure effects on hydrogen-bond length

图4 TKX-50 中分子间氢键及氢键键长随压力的变化

Fig.4 Change in hydrogen bond and hydrogen-bond length in TKX-50 with pressure

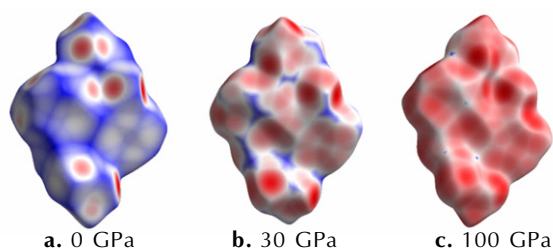


图5 TKX-50 在不同压力下的 Hirshfeld 面

Fig.5 The Hirshfeld surfaces for TKX-50 at different pressures

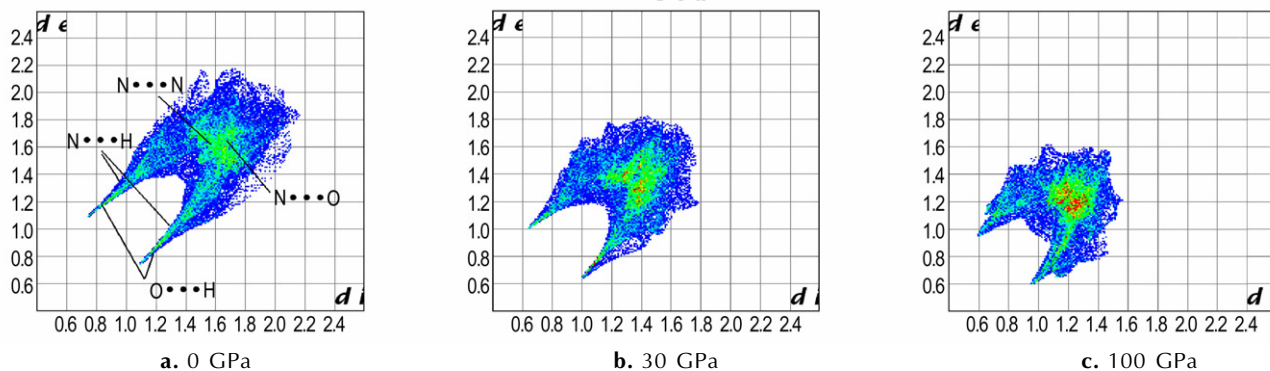


图6 TKX-50 的在不同压力下的 2D 指纹图

Fig.6 2D finger print maps of TKX-50 at different pressures

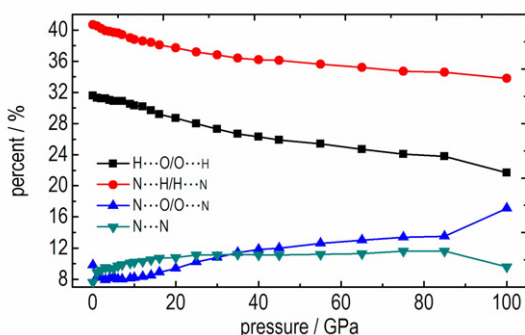


图7 TKX-50 各种分子间相互作用随压力的变化

Fig.7 Change in various intermolecular interactions of TKX-50 with pressure

### 3.3 力学性质

#### 3.3.1 弹性常数

弹性常数是能量对应变的二阶导数,它反映材料在不同方向保持弹性的范围。本研究首次用 DFT-D 方法计算了 TKX-50 炸药晶体在常压及高压下的 13 个非零弹性常数,见表 2。从表 2 可知,TKX-50 在常压下具有物理稳定性。此外,弹性常数的三个对角元素  $C_{11}$ 、 $C_{22}$  和  $C_{33}$  与三个晶轴方向的分子间相互作用强度相关。三个晶轴方向的弹性常数大小顺序为  $C_{33}$

互作用距离变短,而且  $d_e$  的最大值也随着压力的增加而减小。

分子间各种相互作用的比例在 0~100 GPa 范围随压力的变化见图 7。由图 7 可以发现,N...H/H...N 氢键对总的 Hirshfeld 面的贡献最大,在常压下为总相互作用的 42%。随着压力的增加,氢键相互作用占的比例逐渐降低,这是由于随着压力增加,分子间距离减小,其它弱相互作用有较大的增强空间。

(61.9 GPa) >  $C_{11}$  (58.1 GPa) >  $C_{22}$  (36.9 GPa), 这归因于 c 轴方向分子间相互作用最强,其次是 a 轴, b 轴方向的分子间相互作用最弱。从表 2 还可以看出,随着压力增加,有 10 个弹性常数增大。根据单斜晶系的力学稳定性评判标准<sup>[27]</sup>,  $M_6 = C_{66} - p > 0$  以及  $M_9 = (C_{33} - p)(C_{55} - p) - C_{35}^2 > 0$ , 在 0~10 GPa 的静水压下, TKX-50 在物理上是稳定的。

#### 3.3.2 体积模量

体积模量  $B$  是材料对静水压强的阻抗,可通过状态方程的拟合获得。自由能按 Eulerian 应变( $\epsilon$ )进行展开得到的三阶 BM-EOS 的能量-体积关系为:

$$E(V) = -\frac{9}{16}B_0 \left[ (4-B'_0) \frac{V_0^3}{V^{4/3}} - (14-3B'_0) \frac{V_0^{7/3}}{V^{4/3}} + (16-3B'_0) \frac{V_0^{5/3}}{V^{2/3}} \right] + E_0$$

式中,  $B_0$  和  $B'_0$  分别为零压等温体积模量 (GPa) 及体积模量对压力的一阶偏导,  $V_0$  为平衡晶胞体积,根据计算得到的  $V-E$  数据点按上述等式采用最小平方差拟合得到  $B_0$ 、 $B'_0$  和  $V_0$ 。通过在实验晶胞体积左右等间距缩放 10 个实验晶胞体积进行结构弛豫,获得的晶胞体积 ( $V$ ,  $\text{\AA}^3$ ) 与能量 ( $E$ , eV) 关系曲线见图 8,拟合得到的平衡晶胞体积  $V_0$  为  $415.1 \text{\AA}^3$ 。体模量  $B_0$  为 26.3 GPa,  $B'_0$  为 8.05,与实验结果<sup>[11]</sup> ( $B_0$  为 21.9 GPa,  $B'_0$  为 8.2) 大致吻合。

表 2 计算得到的 TKX-50 晶体在常压及高压下的弹性常数

**Table 2** Elastic constants  $C_{ij}$  at atmospheric pressure and high pressure of TKX-50 predicted from calculations GPa

$p$	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$	$C_{15}$	$C_{25}$	$C_{35}$	$C_{46}$
0	58.0	36.9	61.9	11.1	24.7	18.7	29.5	27.8	-3.7	11.5	-1.4	-5.3	-1.0
1	74.6	46.0	77.9	14.0	26.8	23.7	38.1	34.4	-1.8	17.9	-0.2	-7.5	-1.1
5	87.3	72.4	106.1	18.4	30.8	29.2	54.8	45.1	-0.08	28.9	-2.5	-12.3	-1.4
10	131.5	107.5	158.0	21.5	33.4	39.5	77.2	62.9	0.005	45.7	-2.7	-17.7	-2.0

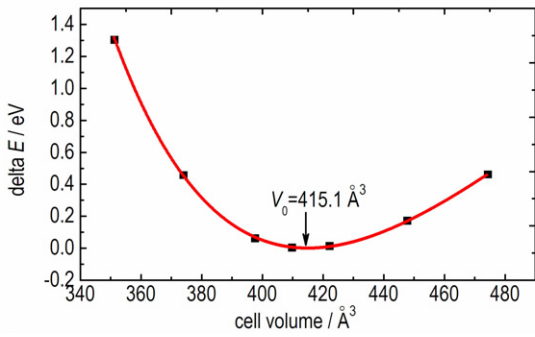


图 8 TKX-50 在平衡态附近的 E-V 曲线  
Fig.8 E-V curve near equilibrium state of TKX-50

3.4 高压下的电子特性

TKX-50 在 0 GPa、50 GPa 和 100 GPa 下的电子能带结构及其倒易晶格、高对称点和路径见图 9 所示。

由图 9 可知,随着压力增大,TKX-50 的带隙变小,计算得到常压压力下 TKX-50 的能带带隙为 3.40 eV,在 50 GPa 和 100 GPa 压力下能带带隙分别为 3.10 eV 和 2.75 eV。同时,TKX-50 在高压下从直接带隙变为间接带隙。在常压下带隙是从 B 点到 B 点的直接带隙,到 50 GPa 时已转变为间接带隙,在 50 GPa 和 100 GPa 带隙均为从 G 点到 B 点的间接带隙。

TKX-50 的带隙随着压力增加而减小,这个变化趋势与其电子密度变化直接相关。很显然,晶胞体积和分子键长随着压力增大都在减小,而总的电子数目固定不变,电荷密度和电子重叠及相互作用均增加,它们的共同作用提高了化学键力并减小了能带带隙。

爆裂机理研究表明,能带带隙的减小可使分子中电子从 HOMO 到 LUMO 的转移更容易<sup>[30-31]</sup>。带隙

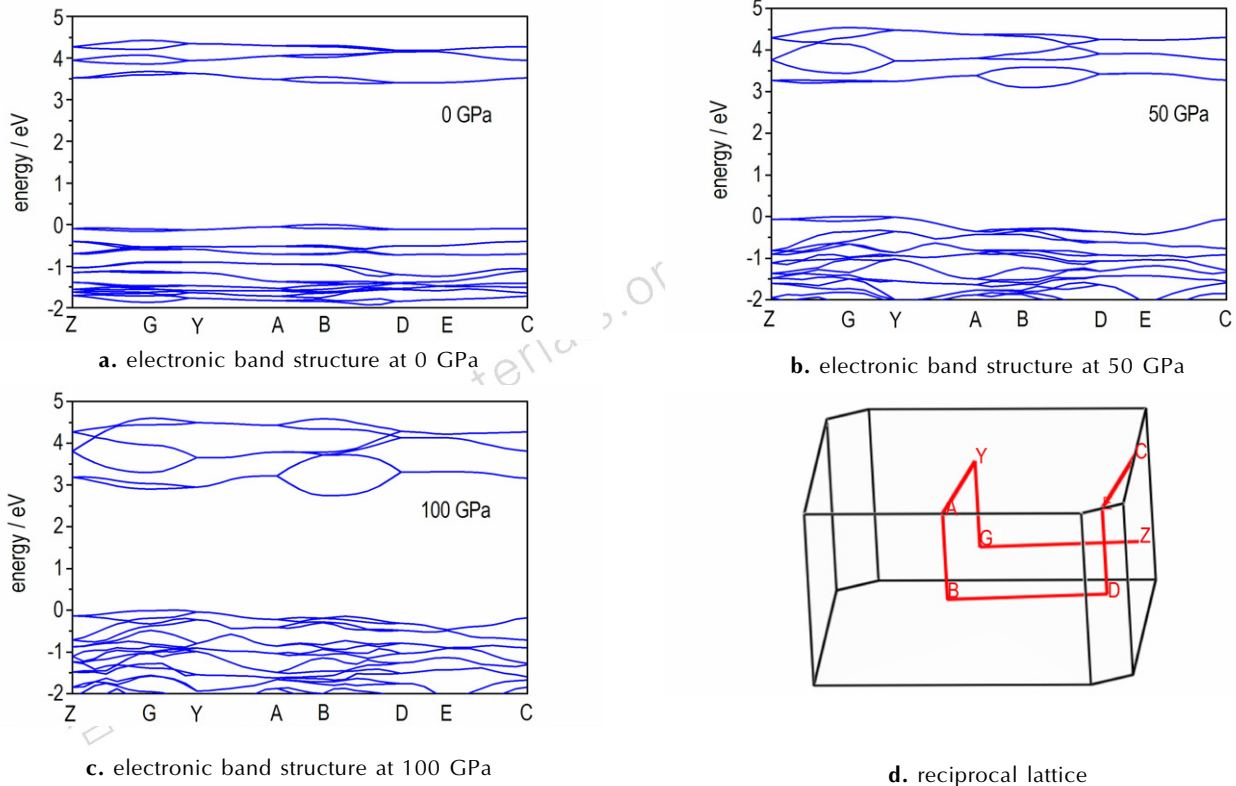


图 9 TKX-50 的能带结构图及对应的倒易晶格  
Fig.9 Energy band structure and corresponding reciprocal lattice of TKX-50

越小,电子从价带转移到导带越容易,进而导致炸药的分解进而产生爆轰。在高压状态下,TKX-50 的能带带隙减小,化学反应活性增大,从而撞击感度提高。

## 4 结 论

(1)采用基于密度泛函理论加分子间弱相互作用校正方法计算了 TKX-50 在高压下的结构、力学特性和电子特性,获得的晶格常数与实验<sup>[2]</sup>结果有较好的一致性。计算的压缩曲线表明,TKX-50 晶体 *b* 轴最容易被压缩。首次采用 DFT-D 计算了 TKX-50 晶体的常压及高压下弹性常数,预测得到的 TKX-50 在常压下的弹性常数大小顺序  $C_{33}(61.9 \text{ GPa}) > C_{11}(58.1 \text{ GPa}) > C_{22}(36.9 \text{ GPa})$ ,预测得到的体积模量及其对压力的一阶导数分别为 26.3 GPa 和 8.05,与文献中<sup>[11]</sup>实验结果基本符合。

(2)电子能带结构计算表明,TKX-50 的电子特性在常压下带隙是从 B 点到 B 点的直接带隙,到 50 GPa 时已转变为间接带隙,在 50 GPa 和 100 GPa 带隙均为从 G 点到 B 点的间接带隙,并且带隙随着静水压增加而减小,预示着 TKX-50 在高压下撞击感度增大。

### 参考文献:

- [1] Li Y C, Qi C, Li S H, et al. 1,1'-Azobis-1,2,3-triazole: A high-nitrogen compound with stable N8 structure and photochromism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12172-12173.
- [2] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials—the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [3] Huang H F, Shi Y M, Yang J, et al. Compatibility study of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) with some energetic materials and inert materials [J]. *J Energy Mater*, 2015, 33(1): 66-72.
- [4] Yuan B, Yu Z J, Bernstein E R. Initial mechanisms for the decomposition of electronically excited energetic salts: TKX-50 and MAD-X1 [J]. *J Phys Chem A*, 2015, 119(12): 2965-2981.
- [5] Niu H, Chen S S, Jin S H, et al. Dissolution properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate and disodium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate in water [J]. *J Energy Mater*, 2016, 34(4): 416-425.
- [6] 王小军, 苏强, 张晓鹏, 等. 富氮化合物 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵的合成工艺 [J]. 含能材料, 2015, 23(5): 424-427. WANG Xiao-jun, SU Qiang, ZHANG Xiao-peng, et al. Synthesis of dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(5): 424-427.
- [7] Sinditskii V P, Filatova S A, Kolesova V I, et al. Combustion behavior and physico-chemical properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) [J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 614(1): 85-92.
- [8] An Q, Guang W, William L, et al. Initial steps of thermal decomposition of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate crystals from quantum mechanics [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(46): 27175-17181.
- [9] Huang H F, Shi Y M, Yang J. Thermal characterization of the promising energetic material TKX-50 [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 121(2): 705-709.
- [10] Niu Hu, Chen Shusen, Shu Qinghai, et al. Preparation, characterization and thermal risk evaluation of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate based polymer bonded explosive [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338 (complete): 208-217.
- [11] Dreger Zbigniew A, Stash Adam I, Yu Zhi-Gang, et al. High-pressure structural response of an insensitive energetic crystal: dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) [J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(10): 5761-5767.
- [12] Dreger Z A, Tao Y, Averkiev B B, et al. High pressure stability of energetic crystal of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50): Raman Spectroscopy and DFT Calculations [J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119(22): 6836-6847.
- [13] Lu Zhipeng, Zeng Qun, Xue Xianggui, et al. Does pressure increasing always accelerate the condensed material decay initiated through bimolecular reactions? a case of the thermal decomposition of TKX-50 at high pressures [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(34): 23309-23317.
- [14] Lu Zhipeng, Xue Xianggui, Meng Liya, et al. Heat-induced solid-solid phase transformation of TKX-50 [J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(15): 8262-8271.
- [15] Meng Liya, Lu Zhipeng, Ma Yu, et al. Enhanced intermolecular hydrogen bonds rooting for the highly dense packing of energetic hydroxylammonium salts [J]. *Cryst Growth Des*, 2016, 16(12): 7231-7239.
- [16] Meng Liya, Lu Zhipeng, Wei Xianfeng, et al. Two-sided effects of strong hydrogen bonding on the stability of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) [J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(13): 2258-2267.
- [17] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Phys Rev B*, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [18] Grimme, S. Accurate description of Van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections [J]. *J Comput Chem*, 2004, 25(12): 1463-1473.
- [19] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [20] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, et al. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method [J]. *J Comput Phys*, 1997, 131(1): 233-240.
- [21] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. *Z Kristallogr*, 2005, 220(5-6): 567-570.
- [22] McKinnon J J, Spackman M A, Mitchell A S, et al. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals [J]. *Acta Crystallogr Sect. B*, 2004, 60(6): 627-668.
- [23] Spackman M A, McKinnon J J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals [J]. *CrystEngComm*, 2002, 4: 378-392.
- [24] Wolff S K, Grimwood D J, McKinnon J J, et al. CrystalExplorer

- [CP].University of Western Australia, 2005.
- [25] Hirshfeld F L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities[J]. *Theor Chim Acta*, 1977, 44(2): 129–138 .
- [26] Spackman Mark A, McKinnon Joshua J, Jayatilaka D. Electrostatic potentials mapped on Hirshfeld surfaces provide direct insight into intermolecular interactions in crystals[J]. *Cryst Eng Comm*, 2008, 10(4): 377–388.
- [27] Liu Q J, Zhang N C, Sun Y Y, et al. Density-functional theory study of the pressure-induced phase transition in hydronitrogen compound N4H4[J]. *Phys Lett A*, 2014, 378(18–19): 1333–1335.
- [28] Zhu W, Xiao J, Ji G, 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.
- [29] Zhu W, Zhang X, 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 Acc*, 2009, 124(3–4): 179–186.
- [30] Luty T, Ordon P, Eckhardt C J. A model for mechanochemical transformations: Applications to molecular hardness, instabilities, and shock initiation of reaction [J]. *J Chem Phys*, 2002, 117(4): 1775–1785.
- [31] Kuklja M, Stefanovich E, Kunz A. An excitonic mechanism of detonation initiation in explosives[J]. *J Chem Phys*, 2000, 112(7): 3417–3423.

## Structural, Mechanical and Electronic Properties of Dihydroxylammonium 5, 5'-Bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) under High Pressures: A First-principles Study

ZONG He-hou<sup>1</sup>, ZHANG Wei-bin<sup>1</sup>, LI Hua-rong<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>2</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics (CAEP), Mianyang 621999, China; 2. Software Center for High Performance Numerical Simulation, Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

**Abstract:** The structures and mechanical and electronic properties of dihydroxylammonium 5, 5'-Bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) were examined over a pressure range to clarify its structural and chemical stability at high pressures with a first-principles method based on density functional theory using PBE functional plus vdW corrections (DFT-D). The intermolecular interactions under high pressures were analyzed with the Hirshfeld surfaces and 2D fingerprint plots to clarify its change trend. The calculated lattice constants, axial compressibility, and equation of state are in good accordance with the available experimental results. For the first time, we predict the elastic constants of TKX-50 using a first-principles method. The predicted stiffness constants are ordered as  $C_{33}$  (61.9 GPa) >  $C_{11}$  (58.1 GPa) >  $C_{22}$  (36.9 GPa). The electronic energy band structures show that the band gap changes from a direct one ( $B-B$ ) at 0 GPa to an indirect one at 50 GPa. The band gap at 100 GPa is also indirect (from  $G$  to  $B$ ). The band gap decreases with respect to an increase in pressure, implying that the impact sensitivity increases with compression.

**Key words:** dihydroxylammonium 5, 5'-Bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50); first principles; mechanical properties; electronic properties; high pressure; density functional theory plus vdW (DFT-D)

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.005