

文章编号: 1006-9941(2015)10-1024-04

高氯酸铵光学性质的第一性原理研究

刘博, 王焯军, 卜晓宇, 姚旭

(第二炮兵工程大学 603 室, 陕西 西安 710025)

摘要: 基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法, 计算了高氯酸铵的介电函数、折射率、吸收和反射谱等光学性质。分析了介电函数各峰值与对应能带间跃迁的关系。结果表明, 静态介电函数 $\epsilon_1(0) = 1.10$, 静态折射率 $n_0 = 1.05$, 吸收系数在能量 10.88 eV 时最大峰值为 $1.91 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。计算结果与文献实验结果相符。

关键词: 高氯酸铵(AP); 第一性原理; 光学性质

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.020

1 引言

高氯酸铵(NH_4ClO_4)作为高能氧化剂而被广泛应用于固体推进剂, 分解时可放出大量气体与热量, 对推进剂的燃烧过程具有重要的影响, 几十年来众多学者利用多种实验与表征方法研究了 NH_4ClO_4 的分解性能^[1-4], 研究表明 NH_4ClO_4 的分解是始于质子从 NH_4^+ 转移到 ClO_4^- , 并生成 NH_3 和 HClO_4 的离解过程。由于固体材料的电子结构决定了它的性能, 因此研究 NH_4ClO_4 电子结构可从理论上为质子转移分解机理提供依据^[5], 但电子结构不易通过仪器直观表征。

固体材料的光学性质反映了光子和电子之间相互作用导致占据态和非占据态之间的跃迁, 通过测得的反射率、折射率和消光系数得到介电函数, 进而可确定材料的电子结构^[6]。而将实验得到材料光学性质与计算结果对比, 可验证电子结构计算的正确性。 NH_4ClO_4 作为一种典型的离子型高能晶体, 其光学性质的测试结果已有相关报道^[7-9], 但对其光学性质与电子结构的关系尚未进行系统的理论研究。

随着计算化学的发展, 越来越多国内外学者采用理论计算对 NH_4ClO_4 进行研究。Zhu W 等^[10] 采用 LDA/CA-PZ 泛函比较了 NH_4ClO_4 和 $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ 的结构和性能, 但仅涉及态密度和吸收谱的研究; Zhu R 等^[11] 首次利用 GGA/PW91 泛函研究了 NH_4ClO_4

受热分解机理; Hunter S 等^[12] 采用 GGA/PBE 泛函研究了 NH_4ClO_4 在 0~3.5 GPa 下的相变过程; 本课题组亦采用 GGA/PBE 泛函研究了 NH_4ClO_4 的电子结构^[5], 但上述研究很少涉及 NH_4ClO_4 的光学性质。

第一性原理方法在研究晶体的光学性质方面已有广泛应用^[13-14], 本研究采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算光学性质, 并将计算结果与相关文献实验值进行对比与分析。

2 理论模型和计算方法

根据张建国^[15] 等人的实验研究, NH_4ClO_4 为离子晶体, 属正交晶系, 空间群为 $Pna2_1$, $a = 0.9220 \text{ nm}$, $b = 0.7458 \text{ nm}$, $c = 0.5814 \text{ nm}$, $V = 0.3998 \text{ nm}^3$, 晶体晶胞结构如图 1 所示。计算由 CASTEP 软件完成。运用 DFT 方法和平面波基组对 NH_4ClO_4 晶体进行周期

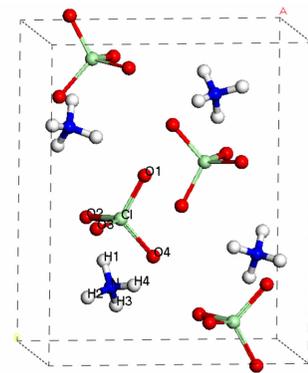


图 1 NH_4ClO_4 晶胞结构

Fig. 1 Cell structure of NH_4ClO_4

收稿日期: 2014-04-21; 修回日期: 2014-11-09

作者简介: 刘博(1989-), 男, 在读博士, 主要从事含能材料理论计算研究。e-mail: liubo603@163.com

性计算,对 DFT 生成的赝势进行广域梯度近似(GGA)计算,采用 PPE 交换相关泛函^[5],晶体中各原子的价电子组态为 H-1s¹,N-2s²2p³,O-2s²2p⁴,Cl-3s²3p⁵,其中平面波基组截断能为 650 eV, k 点由 Monkhorst-Pack 方法产生, k 点网格为 3×3×4。

3 结果与讨论

3.1 介电函数

介电函数是连接固体材料微观电子结构和宏观光学性质的桥梁,在线性响应的范围内,介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 可用来描述固体材料宏观的光学性质,其中 ε_1 和 ε_2 分别表示介电函数的实部和虚部, ω 为电磁波频率。通过计算占据态和非占据态波函数的矩阵元素可得到虚部 ε_2 ,利用 Kramers-Kronig 色散关系可得到实部 ε_1 ,其他光学性质如折射率、吸收系数和反射率等均可由此推导出^[16]。

NH₄ClO₄ 介电函数的实部 ε_1 和虚部 ε_2 如图 2 所示,计算得到静态介电常数,与实验结果^[9] $\varepsilon_1(0) = 1.03 \sim 1.12$ 一致。由图可知,当能量为 6.23 eV 时实部 ε_1 为最大值,能量为 11.41 eV 时实部 ε_1 达到最小值,在能量处于 10.68 ~ 11.66 eV 和 14.66 ~ 15.32 eV 范围时 $\varepsilon_1(\omega) < 0$,根据波矢方程 $\omega^2 \varepsilon = c^2(K \cdot K)$ 可知,对于实数的 ω , $\varepsilon_1(\omega) < 0$ 说明波矢 K 为虚数,意味着在此频域内光不能在固体传播^[6]。

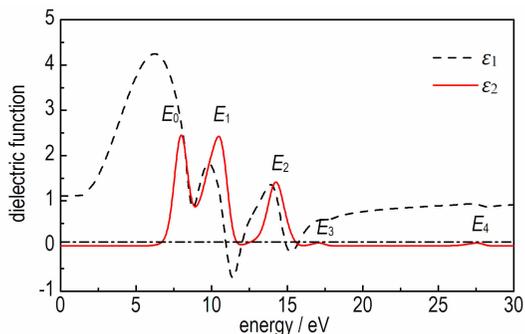


图 2 NH₄ClO₄ 晶体的介电函数

Fig. 2 Dielectric function of NH₄ClO₄ crystal

由于体系内较小波矢下对光场的线性响应主要由介电函数的虚部 ε_2 决定,因此从量子力学观点来看,虚部 ε_2 对应了电子在辐射电磁场微扰作用下从低能态跃迁到高能态的过程。在入射光能量为 0 ~ 30 eV 的范围内,虚部 ε_2 出现了 5 个介电峰: E_0, E_1, E_2, E_3, E_4 ,其光子能量分别为 7.98, 10.47, 14.26, 17.08, 27.52 eV。

根据电子结构的计算结果^[5], -30 ~ 10 eV 能量

范围内 NH₄ClO₄ 沿布里渊区高对称方向的能带结构,导带和价带共有 92 条,其中导带能级有 12 条(以最低能级为第一条,依次标记为 1-12),价带能级有 80 条(标记为 13-92)。对应不同价带对称点带间跃迁到导带的对称点如表 1 所列。根据表 1 所述,虚部 ε_2 的第一峰值 E_0 主要是由高价带到低导带的电子跃迁产生,后续的几个峰值 $E_1 \sim E_4$ 则依次由浅层至更深层的价带电子跃迁到导带所形成。

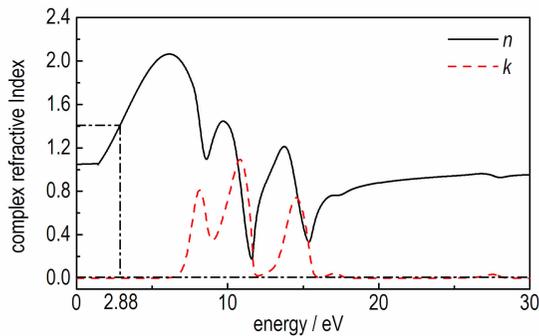
表 1 介电函数虚部各峰值对应的带间跃迁

Table 1 Inter-band transitions of each peak in the imaginary part of the dielectric function

inter-band transition	valence band		conduction band	
	energy /eV	energy level	energy /eV	energy level
$E_0 = 7.977$ eV	-0.111	75-76(S)	7.866	87-88(U)
	-0.152	75-76(R)	-7.825	87-88(Y)
	-0.153	75-76(U)	7.824	87(G)
$E_1 = 10.467$ eV	-2.259	67(G)	8.208	89-92(T)
	-2.338	67-68(U)	8.129	92(G)
	-2.342	66-67(R)	8.125	91(G)
	-2.414	63-64(U)	8.053	90(G)
	-2.543	61-62(Y)	7.924	89-90(X)
	-2.612	61-62(S)	7.855	87-88(X)
	-2.859	55-56(S)	7.608	85-88(T)
	-2.804	57-58(U)	7.663	85-86(U)
$E_2 = 14.255$ eV	-6.126	47-48(S)	8.129	92(G)
	-6.379	41-42(Z)	7.876	87-88(S)
	-6.739	33-34(Z)	7.516	83-84(Y)
$E_3 = 17.082$ eV	-9.070	24(G)	8.012	88(G)
	-9.256	21-22(U)	7.825	87-88(Y)
$E_4 = 27.521$ eV	-19.520	15-16(X)	8.001	91-92(X)
	-19.763	5-8(T)	7.758	87-88(R)

3.2 复折射率

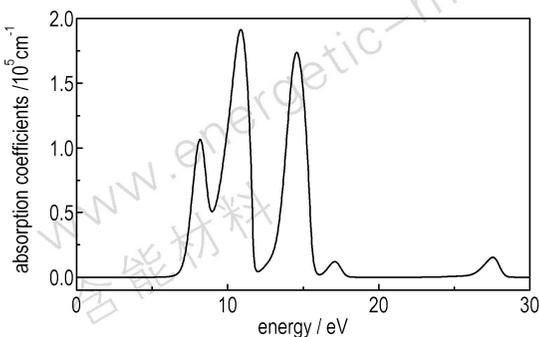
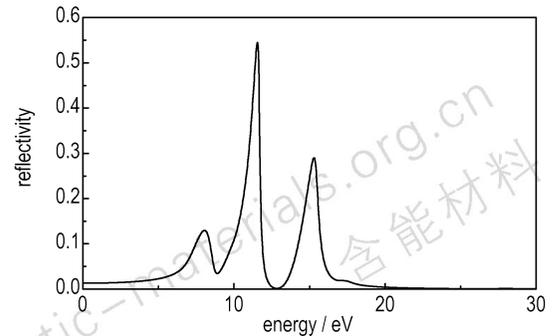
根据介电函数,通过公式 $\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \varepsilon_2 = 2nk$ 可求得折射率 n 和消光系数 k ,结果如图 5 所示,其中静态折射率 $n_0 = 1.05$,计算得到能量为 2.88 eV 即波长 431 nm 处折射率 $n = 1.41$,与实验值 1.48 较为接近^[7-8]。当能量为 6.18 eV 时 n 取最大值,随着能量增加折射率减小,当能量为 11.61 eV 时 n 达到最小值,之后随着能量的继续增大 n 逐渐趋于 1。在 10.68 ~ 11.66 eV 和 14.66 ~ 15.32 eV 的区间内, $k(\omega) > n(\omega)$,与 3.1 的 $\varepsilon_1(\omega) < 0$ 相对应,同时由实部 ε_1 和消光系数 k 的关系可知, k 的峰值对应着 ε_1 的波谷,消光系数 k 在整个能量范围内共有五个峰值,能量为 10.82 eV 时达到最大值,随着能量继续增加 k 逐渐趋于 0。

图3 NH_4ClO_4 晶体的复折射率Fig. 3 Complex refractive index of NH_4ClO_4 crystal

3.3 吸收谱和反射谱

NH_4ClO_4 的吸收系数可由介电函数通过公式 $\alpha = \varepsilon_2 \omega / nc$ 求得,表示光在介质中单位传播距离强度衰减的百分比,计算结果如图4所示。在整个频率范围内存在五个吸收峰,与上文消光系数峰值能量基本对应,在能量为10.88 eV有最大吸收峰值 $1.91 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,能量为8.17, 14.58, 17.10 eV和27.58 eV的四个吸收峰值分别为: 1.07×10^5 , 1.74×10^5 , $1.20 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1.53 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 。谱图呈现一系列明显的吸收窄带,且吸收系数很高,吸收峰分布较广,说明 NH_4ClO_4 具有较强的离子性,符合离子晶体吸收光谱的典型特征。

NH_4ClO_4 的反射率可由折射率通过公式 $R(\omega) = (n-1)^2 + k^2 / (n+1)^2 + k^2$ 求得,表示了物体表面的反射能力,计算结果如图5所示。由图5可知共存在三个峰值,分别位于8.05, 11.55 eV和15.30 eV处,其中当能量为11.55 eV时,反射率最大为0.545,与此时折射率较小相对应。谱图峰值主要分布于大于10 eV的高能区,这表明 NH_4ClO_4 电子具有很深的能级,且价带电子态分布不均匀,与电子结构计算结论一致^[5]。

图4 NH_4ClO_4 晶体的吸收系数Fig. 4 Absorption coefficients of NH_4ClO_4 crystal图5 NH_4ClO_4 晶体的反射率Fig. 5 Reflectivity of NH_4ClO_4 crystal

4 结论

利用基于密度泛函理论的第一性原理方法,计算了 NH_4ClO_4 晶体的光学性质,计算结果与文献实验结果较为相符,其中静态介电常数 $\varepsilon_1(0) = 1.10$,静态折射率 $n_0 = 1.05$,消光系数随能量的变化与吸收系数相符,吸收系数在能量为10.88 eV时有最大吸收峰值 $1.91 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。

致谢:感谢项目合作单位西北工业大学提供的计算支持。

参考文献:

- [1] Jacobs P W M, Whitehead H M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate[J]. *Chemical Reviews*, 1969, 69(4): 551-590.
- [2] 刘子如, 阴翠梅, 孔扬辉, 等. 高氯酸铵的热分解[J]. *含能材料*, 2000, 8(2): 75-79.
LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. The thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 75-79.
- [3] 钱新明, 傅智敏, 张文明, 等. NH_4NO_3 和 NH_4ClO_4 的绝热分解研究[J]. *含能材料*, 2001, 9(4): 156-160.
QIAN Xin-ming, FU Zhi-min, ZHANG Wen-ming, et al. Study on the thermal decomposition of ammonium nitrate and ammonium perchlorate by accelerating rate calorimeter[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 156-160.
- [4] Boldyrev V V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443(1): 1-36.
- [5] 刘博, 王焯军, 卜晓宇. 高氯酸铵电子结构的第一性原理研究[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(4): 64-69.
LIU Bo, WANG Xuan-jun, BU Xiao-yu. Study on first-principles of electronic structure of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2014, 37(4): 64-69.
- [6] Kittel C. 固体物理导论[M]. 项金钟, 吴兴惠, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 270-297.
Kittel C. Introduction to Solid State Physics[M]. XIANG Jin-zhong, WU Xing-hui(trans.). Beijing: Chemical Industry Press,

- 2005; 292–297.
- [7] Tutton A E H. The alkali perchlorates and a new principle concerning the measurement of space-lattice cells[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 1926, 111(759): 462–491.
- [8] Patel R S, Brewster M Q. Optical constants of propellant-grade ammonium perchlorate[J]. *AIAA Journal*, 1986, 24(11): 1878–1880.
- [9] Gilchrist J G. Anomalous dielectric permittivity of ammonium perchlorate below 40K[J]. *Chemical Physics Letters*, 1989, 156(1): 76–78.
- [10] Zhu W, Wei T, Zhu W, et al. Comparative DFT study of crystalline ammonium perchlorate and ammonium dinitramide[J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(20): 4688–4693.
- [11] Zhu R, Lin M C. Mechanism and kinetics for ammonium perchlorate sublimation: a first-principles study[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 14481–14485.
- [12] Hunter S, Davidson A J, Morrison C A, et al. Combined experimental and computational hydrostatic compression study of crystalline ammonium perchlorate[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(38): 18782–18788.
- [13] Zhao Z, He X, Yi J, et al. First-principles study on the doping effects of nitrogen on the electronic structure and optical properties of Cu_2O [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(1): 84–90.
- [14] Yao G, An X, Chen Y, et al. First-principles study of the structural, electronic and optical properties of tetragonal LiIO_3 [J]. *Computational Materials Science*, 2014, 84: 350–354.
- [15] 张建国, 张同来, 杨利, 等. 高氯酸铵的分子结构和爆炸性能研究[J]. *火炸药学报*, 2002(3): 33–34.
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, YANG Li, et al. A study of crystal structure and explosive properties of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2002(3): 33–34.
- [16] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 437–447.
HUANG Kun, HAN Ru-qi. *Solid State Physics*[M]. Beijing: Higher Education Press, 1988: 437–447.

Study on First-principles of Optical Properties of NH_4ClO_4

LIU Bo, WANG Xuan-jun, BU Xiao-yu, YAO Xu

(No. 603 Faculty, The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: The optical properties: dielectric function, refractive coefficients, absorption and reflection spectra, etc. for NH_4ClO_4 crystal were calculated by the first principle method based on the density functional theory (DFT). The relationship between peaks in the dielectric function pictures and the inter-bands transitions in the band structures was analyzed. Results show that the static dielectric function $\epsilon_1(0)$ is 1.10, and the static reflectivity n_0 is 1.05, and the maximum absorption coefficient is $1.91 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ corresponding to peak energy of 10.88 eV. The calculation results are in good agreements with experimental ones.

Key words: ammonium perchlorate; first-principle; optical property

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.020