

Электронная структура CuN_3 (I)

© А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной

Кемеровский государственный университет,
650043 Кемерово, Россия

E-mail: gordi@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 19 октября 2005 г.)

В рамках теории функционала плотности с использованием базиса псевдо-атомных функций выполнены самосогласованные расчеты электронной структуры одновалентного азиды меди CuN_3 (I). Рассмотрены особенности зонной структуры, влияние d -состояний атомов меди на формирование энергетического спектра, а также на основе карт распределения электронной плотности структура химической связи.

PACS: 71.20.-b, 71.15.Ap, 71.15.Mb

1. Введение

Одновалентный азид меди CuN_3 (I) является представителем обширной группы ионно-молекулярных кристаллов азидов металлов. Особый интерес к неорганическим азидам связан с наличием ряда специфических свойств данных соединений, связанных прежде всего с протеканием в решетке этих кристаллов химических реакций [1]. При этом скорость развития процессов разложения, помимо зависимости от интенсивности внешних воздействий, может варьироваться для различных типов азидов, что определяет их практическую ценность как инициирующих взрывчатых веществ (азиды серебра, меди, свинца), фотографических материалов при низких температурах, а также в случае сравнительно медленно разлагающихся кристаллов (азид натрия) как источников химически чистого азота.

Исследованию электронной структуры азидов металлов на основе *ab initio* методов посвящено достаточно большое число работ. Для азидов лития, натрия и свинца расчеты выполнялись методом Хартри–Фока [2,3] и позднее для LiN_3 на основе теории функционала плотности [4]. Для MeN_3 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Tl}$) и азиды серебра (AgN_3) расчеты выполнены в смешанном базисе [5–8], так и с использованием базиса псевдоатомных функций [9], что позволило в целом установить основные особенности электронного строения данных соединений, роль полуостовных состояний в кристаллах с тяжелыми элементами и их влияние на изменения в структуре химической связи в сравнении с азидами щелочных металлов. Для азиды меди исследований в таком варианте не выполнялось, что определяет цели настоящей работы и представляется актуальным для обобщения модели электронной структуры группы соединений, являющихся важными представителями класса энергетических материалов.

2. Кристаллическая структура

Одновалентный азид меди кристаллизуется в тетрагональной системе ($a = 8.65 \text{ \AA}$, $b = 5.59 \text{ \AA}$), пространственная группа симметрии C_{4ht}^6 . В минимальной ячейке

содержится четыре формульных единицы ($Z = 4$). Катионы расположены в позициях „ d “, азидные группы в виде линейных трехатомных молекул N_3^- центрируются в позициях „ c “ (рис. 1). Длина связи N–N составляет 1.173 \AA , при этом каждый атом меди находится в окружении четырех ближайших анионов на расстоянии 2.23 и 2.30 \AA . По структуре азид меди является промежуточным между структурами KN_3 , где анионы упакованы в виде плоской сетки в плоскости (001), и моноклинного азиды натрия ($\alpha\text{-NaN}_3$), в отношении которого сходство проявляется в расположении молекулярных анионов в плоскости (110). В направлении диагонали тетрагональной призмы катионы и анионы связаны между собой и образуют бесконечные цепочки связей. Координаты атомов, использованные в настоящих расчетах, приведены в Таблице.

3. Метод расчета

Вычисления электронной структуры выполнены в рамках теории функционала плотности [10,11] в локальном приближении для учета эффектов обмена и корреляции [12,13]. Для описания электронно-ядерного взаимодействия использованы *ab initio* псевдопотенциалы [14,15]. Как и в работах [4,9], вычисления выполня-

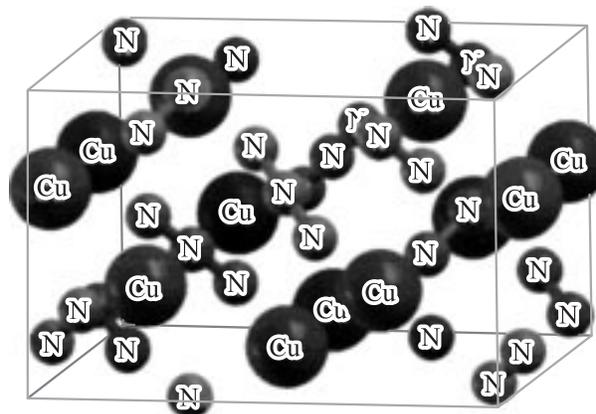


Рис. 1. Кристаллическая структура CuN_3 (I).

Параметры кристаллической структуры CuN_3 (I) (Å) [1]

	x	y	z
Cu	0.000	0.250	0.625
N_2^+	0.000	0.250	0.125
N_3^-	0.077	0.173	0.250

a — центральный атом N_3^- .

лись в базисе псевдоатомных функций (ПАО) [16], которые определялись из решения уравнений Кона–Шэма для атомов с заменой кулоновского потенциала на соответствующий псевдопотенциал и последующим определением параметров аналитического представления в виде функций слэйтеровского типа [17]. Для атомов азота минимальный sp -базис расширялся d -функциями возбужденных ионизированных состояний с электронной конфигурацией, приведенной в [14]. Известно, что в методе псевдопотенциала существуют определенные проблемы в случае переходных элементов, требующих в силу медленной сходимости достаточно большого числа плоских волн, которые в данном случае, как и в работе [18], используются для вычисления матричных элементов в базисе ПАО. Увеличение эффективности вычислений в настоящей работе достигалось за счет использования варианта ПАО приближения *on-site* для d -функций меди, что позволило снизить максимальную энергию плоских волн до $50 R_y$, что соответствует их числу порядка 6500. Электронная плотность вычислялась методом специальных точек [19,20] в схеме $2 \times 2 \times 2$, которая с учетом симметрии кристалла содержала три неэквивалентных k -точки.

4. Результаты и обсуждение

Зонная структура азиды меди приведена на рис. 2. За начало отсчета энергии принята вершина валентной зоны, для симметричных точек зоны Бриллюэна используются обозначения [21]. В валентной области CuN_3 присутствует 52 зоны, которые сгруппированы в четыре хорошо разделенных по энергиям полосы состояний. Две самых нижних зоны, расположенные в области -24.0 и -20.0 eV, соответствуют молекулярным состояниям азид-аниона типа $3\sigma_g$ и $2\sigma_u$, расщепленных за счет слабого взаимодействия четырех молекул и как следствие практически не имеющих дисперсии.

Молекулярные состояния N_3^- $1\pi_u 4\sigma_g 3\sigma_u$ образуют группу зон в интервале от -5.5 до -9.0 eV и, как показывает анализ атомного состава, основными здесь являются вклады sp -состояний азота.

Наиболее сложной является верхняя валентная зона, шириной порядка 4.0 eV, в состав которой входит 28 зон, образованных как состояниями молекулярного аниона типа $1\pi_g$, так и $3d$ -состояниями меди, наибольшие вклады которых относятся к сравнительно малодисперсной части спектра на глубине 2.5 eV, но имеют заметный вес

во всей зоне. Таким образом, данная область спектра CuN_3 имеет смешанный анион-катионный характер, что наблюдается и для других азидов тяжелых металлов.

Согласно результатам вычислений, азид меди является прямозонным диэлектриком, при этом расчетная величина ширины запрещенной зоны составляет ~ 2.6 eV. Структура зоны проводимости имеет ряд характерных особенностей, которые также наблюдаются для других азидов тяжелых металлов [6–9]. Это проявляется в наличии практически отделенной полосы в низкоэнергетической части спектра, которая имеет ширину около 3.7 eV и содержит практически в равной степени вклады s -состояний катиона и sp -состояний азота. Таким образом, зона проводимости CuN_3 носит гибридный характер, и на этой основе можно сделать вывод о том, что

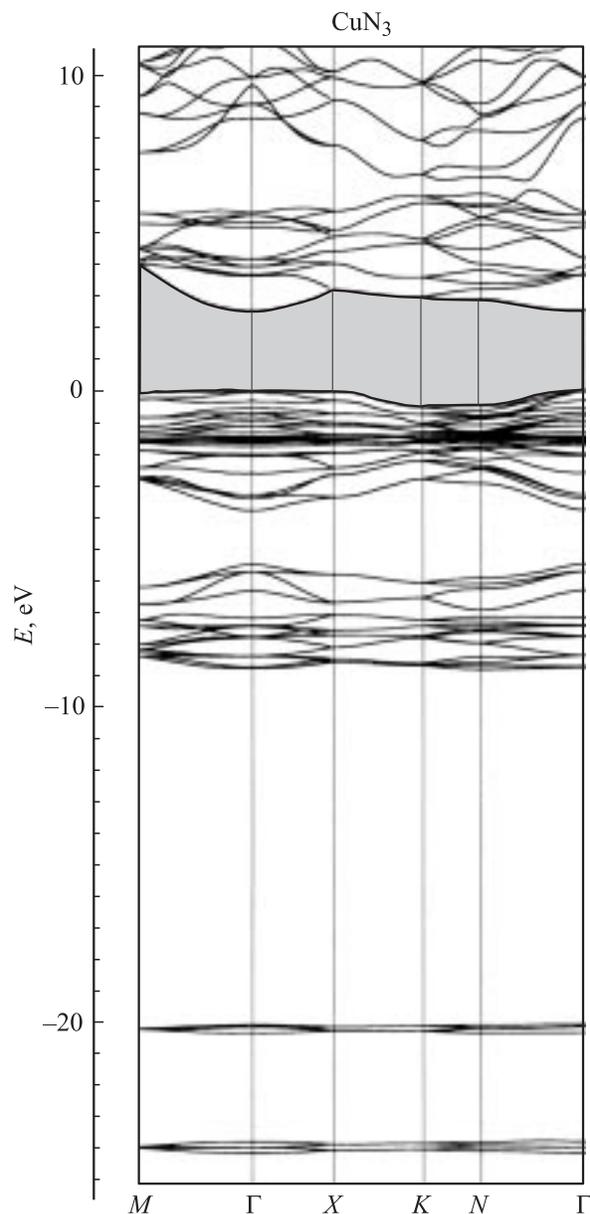


Рис. 2. Зонная структура CuN_3 (I).

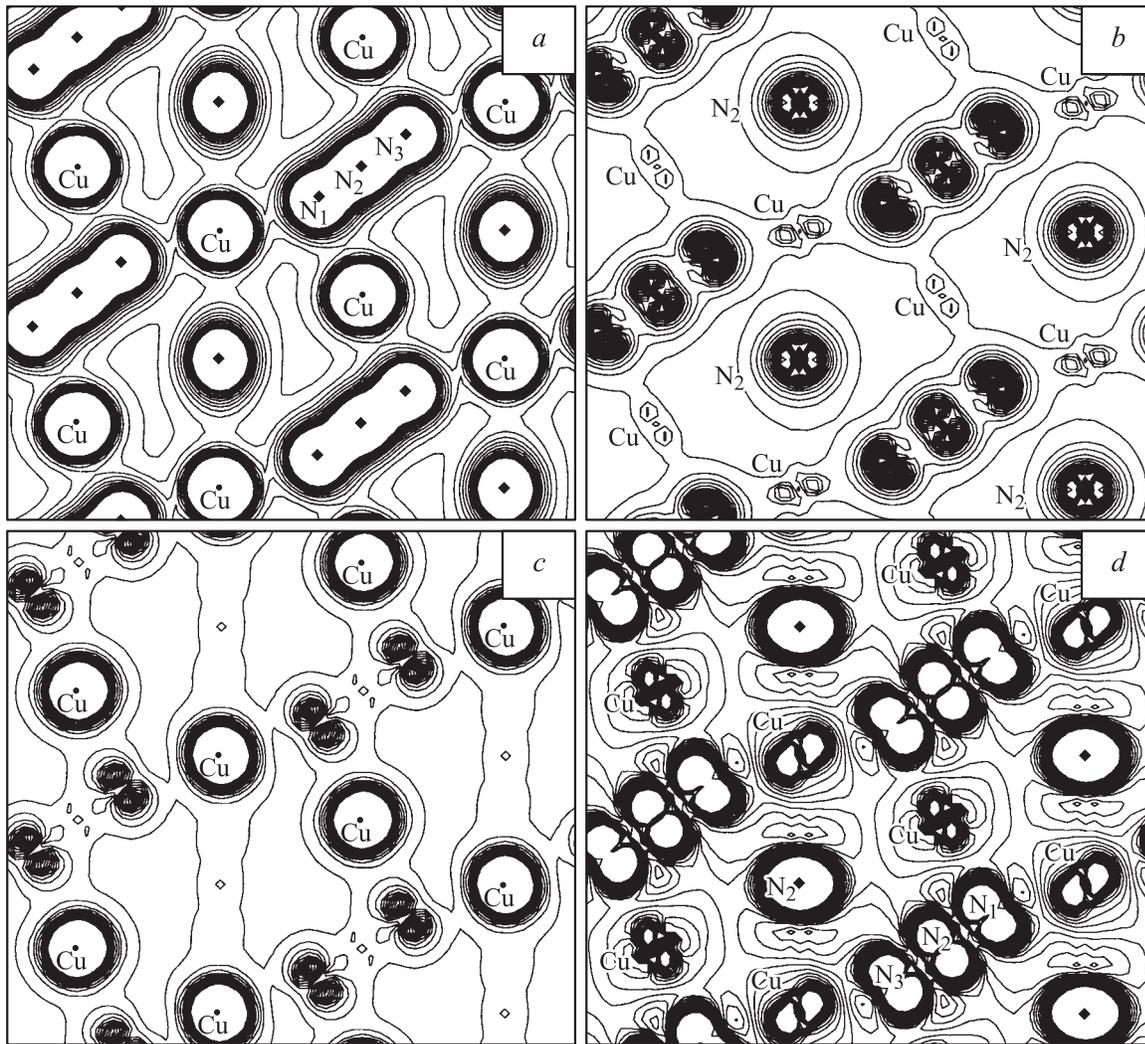


Рис. 3. Электронная плотность в CuN_3 (I): полная валентная (a), парциальная от групп зон $1\pi_u 4\sigma_g 3\sigma_u$ (b), $\{1\pi_g - \text{N}_3^- + 3d\text{-Cu}\}$ (c) и зон проводимости (d).

перенос заряда при электронных возбуждениях, определяющих канал перезарядки, будет иметь конкурентный характер в отношении образования нейтральных атомов меди и азид-радикалов N_3^0 , присутствие которых является основным фактором в моделях развития процессов твердофазного разложения азидов-металлов [1].

Карты распределения электронной плотности представлены на рис. 3. Как следует из полученной картины, азид меди является преимущественно ионным соединением со значительной концентрацией заряда в области молекулярного аниона, форма которого повторяет основные черты распределения заряда в изолированной молекуле N_3^- (рис. 3, a). В то же время вклад ковалентной составляющей связи также является достаточно заметным и более отчетливо наблюдается на картах распределения парциальной плотности от отдельных групп зон, как это показано на рис. 3. Следует отметить, что присутствие катионных состояний, а также их участие в образовании химической связи

проявляется уже в группе зон типа $1\pi_u 4\sigma_g 3\sigma_u$ (рис. 3, b) и приводит к связыванию анионов через концевые атомы азота и ближайший катион за счет вкладов d -состояний меди. Аналогичная картина наблюдается и для плотности заряда от верхней валентной зоны гибридных анион-катионных состояний $1\pi_g \text{N}_3^-$ и $3d\text{-Cu}$ (рис. 3, c). Заключение о структуре состояний низкоэнергетической части зоны проводимости подтверждаются соответствующим распределением заряда. Как видно из рис. 3, d, электронная плотность на атомах меди носит в приведенной плоскости различный (связывающий и антисвязывающий) характер, что указывает на неэквивалентность связей катионов. Последнее, как можно предполагать, будет определять образование катионных вакансий за счет выхода катионов второго типа из идеальных позиций и, таким образом, способствовать дальнейшему образованию Z -образного комплекса N_6 , который является одной из характерных и устойчивых структур, построенных из двух азидных групп [22].

Таким образом, расчеты, выполненные на основе теории функционала плотности, показывают, что электронная структура азиды меди CuN_3 (I) имеет черты, характерные и для других азидов тяжелых металлов, что проявляется в значительном влиянии полустовных состояний катиона, участие которых приводит к существенным перестройкам электронного спектра молекулярного аниона N_3^- и появлению ковалентной составляющей химической связи.

Список литературы

- [1] Physics and Chemistry of Inorganic Azides / Eds H.D. Fair, R.F. Walker. Energetic Materials. Vol. 1. Plenum Press, N.Y., (1977).
- [2] A.V. Kunz, M. Seel. Int. J. Quant. Chem. **39**, 615 (1997).
- [3] A.V. Kunz, E.H. Younk. Int. J. Quant. Chem. **63**, 615 (1997).
- [4] A.V. Gordienko, A.S. Poplavnoi. Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 941 (1997).
- [5] А.В. Гордиенко, Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ФТТ **34**, 323 (1992).
- [6] А.В. Гордиенко, Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика **2**, 38 (1992).
- [7] А.В. Гордиенко, Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ФТТ **36**, 2777 (1994).
- [8] A.V. Gordienko, A.S. Poplavnoi, Yu.N. Zhuravlev. Phys. Stat. Sol. (b) **198**, 707 (1996).
- [9] А.В. Гордиенко, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика **10**, 84 (2004).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **36**, 864 (1964).
- [11] W. Kohn, S.J. Sham. Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [12] A. Ceperley, B. Alder. Phys. Rev. Lett, **46**, 566 (1980).
- [13] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [14] G.V. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter. Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [15] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. Phys. Rev. B **58**, 7, 3641 (1998).
- [16] R.W. Jansen, O.F. Sankey. Phys. Rev. B **35**, 6520 (1987).
- [17] А.В. Гордиенко, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика **1**, 1 (1997).
- [18] S.G. Louie, K.-M. Ho, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **19**, 1774 (1974).
- [19] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **12**, 5747 (1973).
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [21] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [22] L. Cagliardi, S. Evangelisti, V. Barone, B.O. Roos. J. Chem. Phys. **320**, 518 (2000).