

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АЗИДА СЕРЕБРА

Ю.Н. Журавлев, В.М. Лисицын*, И.А. Федоров

Кемеровский государственный университет

*Томский политехнический университет

E-mail: lisitsyn@tpu.ru

Методами теории функционала плотности в приближении локальной плотности и обобщенной градиентной аппроксимации обменно-корреляционных потенциалов в базисе линейной комбинации атомных орбиталей с помощью пакета CRYSTAL06 проведено исследование влияния деформаций кристаллической решетки на зонную структуру, плотность состояний и распределение электронной плотности азидов серебра. Установлено, что объемное гидростатическое и одноосное сжатие приводит к уменьшению межатомных расстояний, ширины запрещенной зоны, заряда аниона и катиона и тем самым способствует реакциям твердофазного разложения. Показано, что деформация решетки может приводить к образованию линейных молекул из атомов серебра и азидов.

Ключевые слова:

Функционал плотности, зонная структура, химическая связь, деформация, гидростатическое и одноосное сжатие, азид серебра, взрывное разложение.

Кристаллический азид серебра является одним из немногих объектов, который изучается давно, но интерес к нему не угасает, прежде всего, потому, что он является удобным модельным объектом для изучения взрывного разложения. Как известно, быстрое нагревание, равно как и другие энергетические воздействия, такие как радиолиз, фотолиз, механический удар приводят к быстрому его разложению. Энергетическую возможность такого процесса обеспечивает экзотермическая реакция $2\text{N}_3^0 \rightarrow \text{N}_6 \rightarrow 3\text{N}_2 + Q$, где Q примерно составляет 10 эВ на акт. В результате этой реакции образуется металл и газообразный азот. Начальной стадией разложения следует считать реакцию $\text{N}_3^- \rightarrow \text{N}_3 + e$ и образование кластеров серебра $\text{Ag}_n + \text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}_{n+1}$. Оба эти процесса обязаны, в том числе, переходу электрона из валентной зоны в зону проводимости. Таким образом, одними из определяющих факторов реакционной способности азидов серебра являются особенности его зонной структуры, химической связи и кристаллической структуры.

Кристаллическая решетка азидов серебра обладает орторомбической симметрией с группой $Ibam$ и числом формульных единиц равным двум. Она имеет слоистое строение, когда катионы серебра чередуются с анионами N_3^- вдоль оси c . Кратчайшее расстояние между атомами азота внутри аниона равно 1,188 Å [1]. При температуре 442 К имеет место фазовый переход в моноклинную структуру с группой симметрии $P2_1/c$ с четырьмя формульными единицами [2].

Электронное строение азидов серебра ранее изучалось различными методами. В [3] используя теорию функционала плотности (DFT) методом сохраняющих норму псевдопотенциалов (PP) в смешанном базисе рассчитана зонная структура, плотность состояний и распределение электронной плотности в азидов щелочных и тяжелых металлов. Химическая связь в AgN_3 также методом PP DFT в базисе локализованных псевдоорбиталей исследована в [4] и показано, что она имеет заметную кова-

лентную составляющую. В работе [5] с помощью пакета CASTEP в рамках теории DFT с потенциалами в обобщенном градиентном приближении и использованием ультрамягких псевдопотенциалов в ограниченном 500 эВ базисе плоских волн проведено исследование электронной структуры и оптических свойств азидов тяжелых, в том числе серебра, металлов. Таким образом, из анализа зонной структуры, плотности состояний, зарядового переноса установлено, что AgN_3 является ионным соединением с примесью ковалентной составляющей химической связи и в валентной зоне доминируют d -состояния серебра.

Одним из наиболее прямых процессов, способных вызвать инициирование взрывного разложения и затрагивающим все вышеупомянутые факторы изменения электронной и кристаллической структуры азидов серебра, является механическое воздействие. В [6] приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований начальных процессов реакции взрывного разложения азидов тяжелых металлов и показано, что воздействие импульсов лазерного, электронного излучения наносекундной длительности, а также ускоренных микрочастиц приводит к одинаковым закономерностям развития процесса. Показано, что все виды воздействия создают в образце локальные области сжатия, эквивалентное давлению при ударе микрочастицей в 1...10 ГПа, электронным пучком – 1...10 ГПа, лазерным – 1...100 ГПа. Из теоретических анализов следует, что одноосное сжатие решетки кристалла приводит к ослаблению связи атомов внутри аниона и усилению перекрытия электронных облаков соседних анионов, что способствует росту вероятности инициирования реакции разложения.

Авторы [7] методом, аналогичным [5], провели исследование электронных характеристик азидов серебра под действием гидростатического давления. В результате установлено поведение параметров кристаллической решетки, ширины запре-

щенной зоны, кратности химической связи. В частности, при давлении в 1 ГПа происходит резкое увеличение длины оси a , свыше 7 ГПа решетка становится тетрагональной ($I4/mcm$), а её параметры монотонно убывают. Кратность связи между атомами азота (тройная в молекуле N_2 и двойная в N_3^-) увеличивается резко вплоть до давления 100 ГПа, а затем плавно вплоть до 500 ГПа; ширина запрещенной зоны, начиная с давления 10 ГПа резко уменьшается.

Таким образом, существуют все предпосылки для рассмотрения деформационной модели взрывного разложения азидов серебра. Целью настоящей работы является установление закономерностей изменений электронного строения азидов серебра, вызванных различными деформациями его кристаллической решетки.

Метод вычислений

Для исследования влияния деформаций на электронное строение азидов серебра использовался пакет CRYSTAL06 [8], в котором реализованы методы теории функционала электронной плотности в комбинации обменного и корреляционного потенциалов в приближении локальной плотности LDA PZ [9], обобщенной градиентной аппроксимации (GGA): PWGGA [10–12] и PBE [13], а также нелокальными гибридными методами, когда обменный потенциал строится на 20 % из Хартри-Фока (HF), 80 % DFT БЕККЕ [14], а корреляционный потенциал в параметризации PWGGA (B3PW) или LYP [15] (B3LYP). Как известно DFT приводит к заниженным значениям ширины запрещенной зоны E_g , а HF – к завышенным. Поэтому точная величина лежит где-то между ними.

Базисные наборы выбирались из [16]. Для серебра рассматривались три базисных набора, два полноэлектронных (47 электронов): B1 – $(1s)^2(2s)^2(3s)^2(4s)^2(2p)^6(3p)^6(4p)^6(5sp)^1(6sp)^0(3d)^{10}(4s)^{10}(5d)^0$, B2 – $(1s)^2(2sp)^8(3sp)^8(3d)^{10}(4sp)^8(5sp)^0(4d)^9(5d)^0(6sp)^2$ и псевдопотенциальный (19 электронов): B3 – $(sp)^8(sp)^1(sp)^0(sp)^0(4d)^{10}(5d)^0$.

В табл. 1 приведены результаты вычисления оптимизированного межатомного расстояния в молекуле Ag_2^0 симметрии D_{2h} и энергии образования из нейтральных атомов.

Таблица 1. Равновесное расстояние R (Å) в молекуле Ag_2^0 и энергия образования ΔE (эВ)

Базис /Метод		LDA PZ	PBE	PWGGA	B3PW	B3LYP
B1	R	2,425	2,284	2,481	2,482	2,492
	ΔE	-3,93	-3,53	-3,56	-4,15	4,13
B2	R	2,548	2,623	2,618	2,620	2,638
	ΔE	-2,75	-2,39	-2,42	-2,91	-2,81
B3	R	2,442	2,507	2,502	2,510	2,524
	ΔE	-3,28	-2,85	-2,87	-3,33	-3,27

Экспериментальное значение равновесного расстояния в молекуле Ag_2^0 составляет 2,529 Å [17],

а расчетные методом CASSCF PP 2,731 Å [18] и методом B3LYP – 2,593 Å [19]. Как это видно из табл. 1 наиболее близкое расстояние к экспериментальному дает метод B3LYP в сочетании с базисом B3, тогда как базис B2 завышает его, а B1 – занижает. Базис B2 приводит к наименьшим энергиям образования молекулы и с энергетической точки зрения наилучший результат показывает метод PBE и PWGGA. Полная энергия принимает минимальное значение –10400,6328 а.е. (1 а.е.=27,2116 эВ) для базиса B2 методом PWGGA.

Для атома азота использовался базис $(1s)^2(2sp)^5(3sp)^0(3d)^0$. В табл. 2 приведены результаты вычисления равновесных расстояний и полных энергий изолированных молекул N_2^0 , N_3^0 , N_3^- в симметрии D_{2h} .

Таблица 2. Равновесные межатомные расстояния R (Å), полные энергии E_{tot} (а.е.) и энергии образования ΔE (эВ) из нейтральных атомов азота

Молекула		LDA PZ	PBE	PWGGA	B3PW	B3LYP
N_2^0	R	1,112	1,117	1,116	1,104	1,106
	$-E_{tot}$	108,6274	109,4019	109,4845	109,4744	109,4685
	ΔE	-17,50	-16,72	-16,75	-20,65	-20,33
N_3^0	R	1,188	1,195	1,177	1,168	1,184
	$-E_{tot}$	162,8090	163,9571	168,4292	168,5040	164,0109
	ΔE	-22,66	-21,11	-139,48	-147,78	-25,27
N_3^-	R	1,195	1,203	1,203	1,188	1,191
	$-E_{tot}$	162,9043	164,0453	164,1707	164,1443	164,1251
	ΔE	-25,25	-23,51	-23,60	-29,15	-28,38

Экспериментальное значение равновесного расстояния N-N в молекуле N_2^0 составляет 1,098 Å [17], расчетные значения (HF) 1,117 Å [20], 1,065 Å [21]. Полная энергия молекулы –108,9958 а.е. [21], а энергия связи –11,587 эВ [22], что близко к экспериментальной в –9,9 эВ. Рассчитанное авторами [23] равновесное расстояние в изолированном N_3^- составляет 1,177 Å, а в работе [2] 1,192 Å. Данные из табл. 2 укладываются в этот интервал. Энергия образования молекул из нейтральных атомов азота $\Delta E = E_{tot}(N_n) - n \cdot E_{tot}(N_1^0)$ минимальна для метода PBE. Сродство к электрону N_3^0 равно 2,59 эВ (LDA PZ), 2,4 эВ (PBE) и 3,11 эВ (B3LYP). Значение полной энергии молекулы N_3^0 , определенной методами PWGGA и B3PW выходит за рамки физических представлений.

Таблица 3. Параметры кристаллической ячейки a , b , c , межатомные расстояния (все в Å) и полная энергия E_{tot} (а.е.), полученные оптимизацией структуры AgN_3 различными методами пакета CRYSTAL06 [8]

Метод/параметр	a	b	c	R_{N-N}	R_{Ag-N}	$-E_{tot}$, а.е.
LDA PZ	5,597	5,696	5,756	1,187	2,548	10715,9097
PBE	5,734	5,965	6,146	1,194	2,638	10727,2436
PWGGA	5,726	5,942	6,117	1,193	2,633	10729,1077
B3PW	5,705	5,937	6,198	1,179	2,641	10728,6072
B3LYP	5,669	6,144	6,402	1,182	2,619	10728,0815
Эксперимент [1]	5,600	5,980	5,998	1,188	2,599	

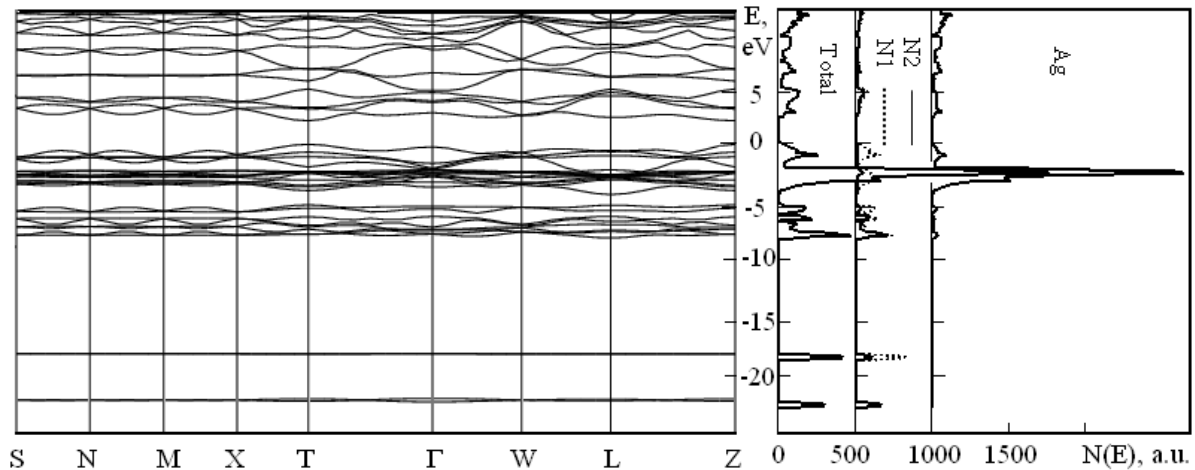


Рис. 1. Зонная структура и плотность состояний $N(E)$ AgN_3

В табл. 3 приведены результаты расчетов оптимизации геометрии решетки AgN_3 , выполненные в базисе B2 серебра различными методами пакета CRYSTAL06 [8]. Здесь $R_{\text{N-N}}$ – расстояние между атомами азота N1 и N2; $R_{\text{Ag-N}}$ – между N1 и Ag и E_{tot} – полная энергия.

Как это видно из таблицы, все методы расчета адекватно воспроизводят параметры элементарной ячейки кристалла и, прежде всего, соотношение между b и c .

Электронное строение

На рис. 1 приведен зонный спектр, полная и парциальная плотность состояний $N(E)$ азида серебра, рассчитанные методом DFT PWGGA с базисом для серебра B2 и кристаллическими параметрами [1]. Координаты точек зоны Бриллюэна в ед. векторов обратной решетки: S(1/2,0,0), N(1/2,0,1/2), M(0,1/2,1/2), X(0,1/2,0), T(1/2,1/2,0), Γ (0,0,0), W(1/4,1/4,1/4), L(1/2,1/2,1/2), Z(0,0,1/2). За начало отсчета по шкале энергий принято последнее заполненное состояние – вершина валентной зоны.

Нижние энергетические зоны имеют практически плоский характер, и они образованы s -состояниями атомов азота, причем нижняя с максимумом в $N(E)$ при $-23,10$ эВ имеет парциальный вклад атомов N2 и N1 соответственно $2,2|e|$ и $1,8|e|$, тогда как следующая с максимумом в $N(E)$ при $-18,91$ эВ образована преимущественно из состояний атомов N1, вклад которых составляет $3,04|e|$. Группа из 8 зон (E_p), которым отвечают максимумы $N(E)$ при $-8,13$, $-6,73$ и $-5,73$ эВ, образована гибридованными p -состояниями атомов азота и именно они отвечают за химическое связывание в анионе. Парциальный вклад в заселенность состояний этой группы равен для N1 – $9,32|e|$, N2 – $5,27|e|$ и Ag – $1,41|e|$. Далее следует группа из 10 энергетических зон d -состояний серебра, с максимумом в плотности состояний при $-2,73$ эВ. Заселенность кристаллических орбиталей (КО) этой группы обусловлена состояниями серебра – $16,92|e|$. Верхнюю часть валентной зоны формируют гибридные $p-d$

состояния N1 и Ag, так, что вклад последних составляет $2,86|e|$ (36 %). Это довольно большая величина, и она свидетельствует о значительном взаимодействии этих атомов. В плотности состояний ей отвечает максимум при $-1,14$ эВ. Несмотря на то, что в $N(E)$ зоны d - и $p-d$ состояний практически разделяются в спектре $E(k)$ этого не наблюдается. Поэтому верхнюю часть валентной зоны в дальнейшем для краткости мы будем обозначать E_{vp} . Полная заселенность КО по всей валентной зоне составляет для атомов серебра $46,58|e|$ (избыточный заряд $\Delta Q_{\text{Ag}} = +0,4|e|$), атома N2 – $6,48|e|$ ($\Delta Q_{\text{N2}} = +0,5|e|$) и N1 – $7,47|e|$ ($\Delta Q_{\text{N1}} = -0,47|e|$). При этом заселенность оболочек: Ag – $-(1s)^2(2sp)^8(3sp)^8(3d)^{10}(4sp)^{6,5}(5sp)^{1,6}(4d)^{8,2}(5d)^{1,7}(6sp)^{0,6}$; N2 – $-(1s)^2(2sp)^{3,3}(3sp)^{1,1}(3d)^{0,1}$; N1 – $-(1s)^2(2sp)^{3,1}(3sp)^{2,3}(3d)^0$.

Вершина валентной зоны реализуется в точке T зоны Бриллюэна. Дно нижней неза занятой зоны также приходится на эту точку и ширина запрещенной зоны (E_g) равна $2,13$ эВ. Ширина запрещенной зоны в точке Γ ($E_g(\Gamma)$) равна $3,09$ эВ. Нижние 4 неза занятые зоны с максимумами в плотности состояний при $2,66$ и $4,45$ эВ и шириной $2,4$ эВ практически отделены от последующих узким энергетическим интервалом и это является характерной особенностью термодинамически лабильных кристаллов. КО нижней неза занятой зоны образованы в точке Γ зоны Бриллюэна из s -состояний серебра и s -состояний азота, далее: p_x -Ag и p_{xy} -N (2); s -Ag и p_z -N ($\vec{z} \parallel \vec{c}$). Неза занятое состояние, КО которого построены исключительно из s -Ag, имеет энергию $6,48$ эВ. Вклад состояний атомов серебра и центрального атома азота N2 в четыре нижние неза занятые зоны составляет по 28% , а 44% приходится на крайние атомы N1.

В табл. 4 приведены полная ширина валентной зоны (E_v), верхней валентной зоны (E_{vp}), зоны p -состояний атомов азота (E_p), запрещенной зоны (E_g), а также заряды атомов серебра (Q_{Ag}), центрального (Q_{N2}) и крайнего (Q_{N1}) атомов азота для кристалла AgN_3 с экспериментальными параметрами кристаллической структуры, выполненные различными методами. Выбору именно этих величин послу-

жили следующие основания. Полная ширина валентной зоны характеризует взаимодействие всех составляющих кристалл структурных элементов; верхняя валентная зона — взаимодействие крайних атомов азота и серебра, p -зона — взаимодействие центрального и крайних атомов азота, т. е. стабильность молекулы азиды, и, наконец, запрещенная зона — эффективность зарядового переноса от аниона к катиону. Величины избыточных зарядов характеризуют зарядовый перенос и отражают особенности химической связи.

Таблица 4. Ширины энергетических зон (эВ), эффективные заряды атомов ($|e|$), полученные различными методами пакета CRYSTAL06 [8] для экспериментальных кристаллографических параметров AgN_3

Метод	E_v	E_p	E_w	E_g	Q_{Ag}	Q_{N2}	Q_{N1}
LDA PZ	23,11	3,16	4,64	2,00	+0,34	+0,49	-0,41
PBE	23,33	3,00	4,54	2,15	+0,42	+0,52	-0,47
PWGGA	23,30	2,99	4,55	2,13	+0,42	+0,53	-0,47
B3PW	25,09	3,10	5,00	3,63	+0,48	+0,53	-0,51
B3LYP	25,01	3,06	4,99	3,61	+0,48	+0,54	-0,51
Другие работы	27,5[3]			1,72[5] 1,0[3]	+0,63[5]	+0,12[5] -0,29[2]	-0,38[5] -0,52[2]

На рис. 2 приведено распределение деформационной плотности $\Delta\rho(r)$, полученной вычитанием из кристаллической плотности суперпозиции атомных плотностей. Отрицательным значениям $\Delta\rho(r)$ соответствуют контурные линии, обозначенные пунктиром, положительным — сплошная линия и нулевой контур выделен жирным. Видно, что избыточный электронный заряд сосредоточен в связывающей и антисвязывающей (за крайними атомами азота) области и это свидетельствует о ковалентном характере химической связи в анионе. С другой стороны заряд вытекает из слоев с атомами серебра, таким образом, налицо, ионный характер связи серебро-азид. Из рисунка также видно, что в кристалле молекулы азиды предрасположены к об-

разованию цепочечных структур L-T-L типа в анионной плоскости и линейных в анион-катионной плоскости. Атомы серебра также имеют тенденцию к такому объединению в линейные цепи.

Влияние гидростатического давления на электронное строение

В настоящее время активно используются методы молекулярной динамики с применением первопринципных псевдопотенциалов. Данный подход реализован в программном комплексе Quantum-ESPRESSO [26], который позволяет выбирать различные методы оптимизации геометрии кристалла, в том числе с учетом гидростатического давления. Метод основан на теории функционала плотности с использованием псевдопотенциалов, формы которых можно найти на сайте [26]. В нашем случае использовались обменно-корреляционные (PBE) псевдопотенциалы. Для оптимизации геометрии использовался метод BFGS [27]. Расчет энергетических зон и распределений электронных плотностей производился методом DFT PBE пакета CRYSTAL06 [8].

На рис. 3 приведены зависимости расстояний между крайним и центральным атомами азота в анионе ($R_{\text{N-N}}$), атомом N1 и серебра ($R_{\text{Ag-N}}$), зарядов атомов (Q), а также ширин энергетических зон от давления P .

С увеличением давления межатомные расстояния уменьшаются практически линейно. Небольшое отклонение для $R_{\text{N-N}}$ наблюдается в области 4...7 ГПа. Уменьшается также заряд атома серебра (соответственно аниона) и эта тенденция, как отмечалось выше, способствует образованию нейтральных атомов Ag и молекул N_3^0 и началу реакции разложения.

Полная энергия монотонно возрастает, что означает уменьшение стабильности кристаллической

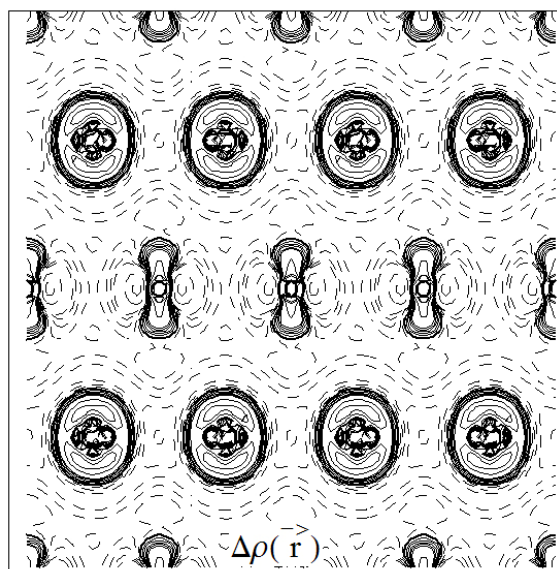
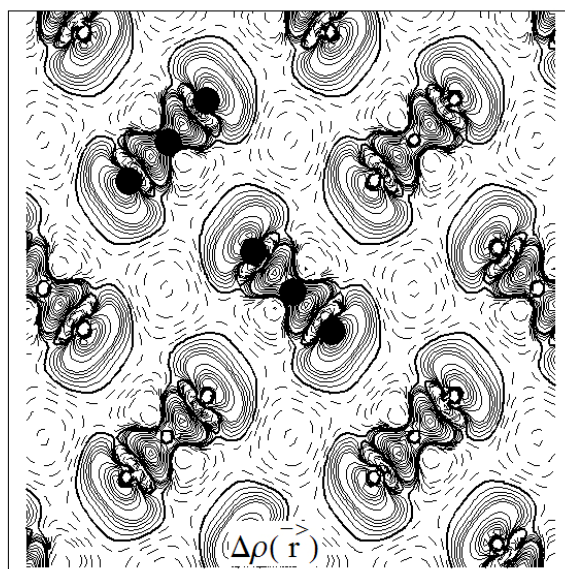


Рис. 2. Распределение деформационной плотности в плоскости ab (слева) и bc (справа)

решетки. Ширины валентных зон увеличиваются, и это объясняется усилением взаимодействия между структурными элементами кристалла, вызванным уменьшением межатомных расстояний. Это увеличение приводит к перекрытию энергетических зон E_v и E_p , так что образуется широкая верхняя валентная зона, как это наблюдается у типично ковалентных кристаллов.

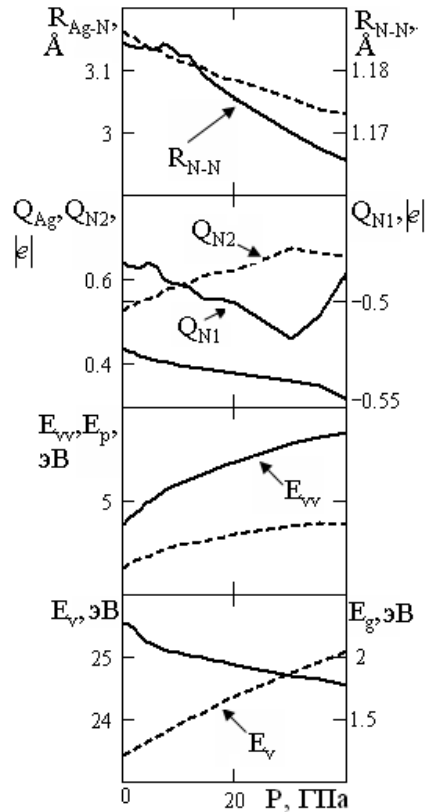


Рис. 3. Зависимость межатомных расстояний, зарядов атомов и ширины энергетических зон от гидростатического давления

Ширина запрещенной зоны E_g с увеличением давления уменьшается, практически по линейному за-

кону. При этом мы не нашли резкого изменения E_g после 10 ГПа, как это имеет место в [7]. Уменьшение запрещенной зоны с увеличением давления до 4 ГПа подтверждается экспериментально путем исследования влияния гидростатического давления на электрическую проводимость азид серебра. Установлено, что она с ростом давления уменьшается.

Установленные выше закономерности изменений кристаллических и энергетических параметров при гидростатическом сжатии находят свое отражение и в химической связи. На рис. 4 приведено распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в кристаллической решетке, подвергнутой давлению в 3 ГПа. Наблюдаются общие контуры электронной плотности, как для анионов, так и атомов серебра. Связано это с уменьшением межатомных расстояний и увеличением перекрытия электронных облаков атомов и молекул. Таким образом, налицо тенденция к образованию линейных молекул серебра и азидов, о чем говорилось выше. Из распределения деформационной плотности следует, что электронный заряд уменьшается в связевой и увеличивается в антисвязевой области, о чем ранее сообщалось в [6]. Такое перераспределение заряда также приведет к образованию молекулярных структур L-T-L типа.

Влияние одноосного сжатия на структуру и электронное строение

Исследование влияния одноосного сжатия на электронное строение азид серебра проводилось в следующей модели. Одна из кристаллических осей искусственно уменьшалась на какую-то величину с соответствующим уменьшением объема. Далее проводилась оптимизация координат атомов в ячейке при сохранении исходной симметрии с использованием DFT PWGGA метода. Такая модель отличается от [6], где релаксация решетки не учитывалась.

В указанной модели одноосное сжатие в направлении $[0,0,1]$ и $[1,0,0]$, $[0,1,0]$ приводит к умень-

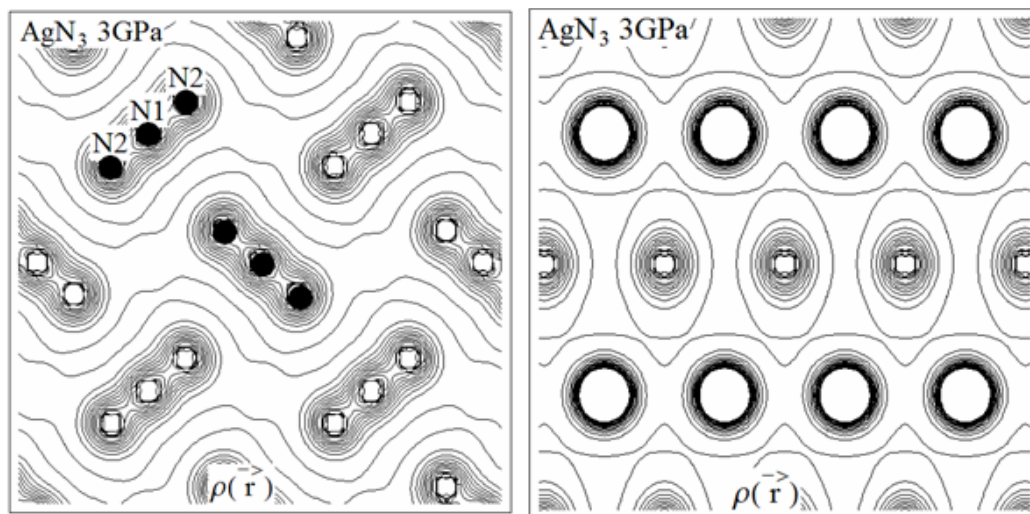


Рис. 4. Распределение электронной плотности в плоскости ab (слева) и bc (справа)

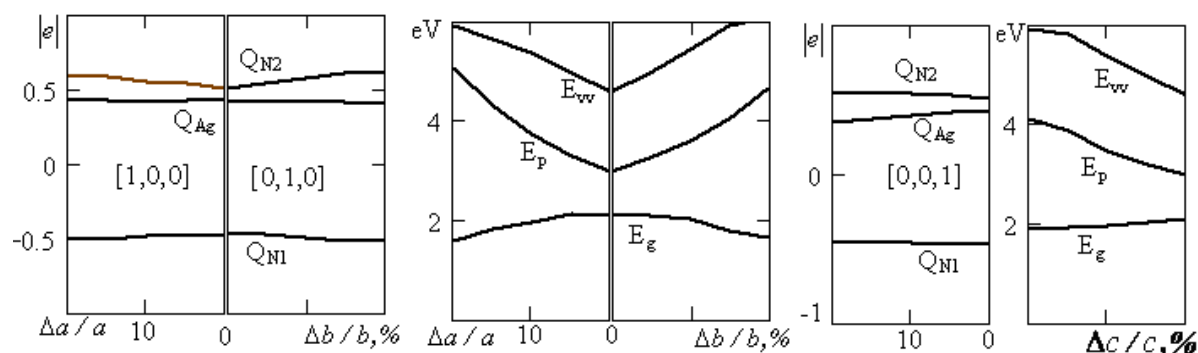


Рис. 5. Зависимости зарядов и параметров зонной структуры от величины одноосного сжатия вдоль осей a , b , c

шению межатомных расстояний. Заряд атома серебра (соответственно аниона) практически не изменяется при деформациях вдоль направлений $[1,0,0]$, $[0,1,0]$ и существенно уменьшается для $[0,0,1]$. Наоборот, при сжатии вдоль осей a , b наблюдается перераспределение заряда между атомами азота внутри аниона.

Так же как и в случае гидростатического давления наблюдается уширение валентных зон и уменьшение ширины запрещенной зоны — рис. 5. Причем последняя изменяется гораздо сильнее по отношению к межатомным расстояниям, нежели в случае гидростатического давления. Высокие темпы роста показывают и ширины валентных зон. Однако, для того, чтобы наблюдать действительно серьезные изменения в ширинах зон, необходимо рассматривать модель, в которой объем кристалла сохраняется, а деформация является пластической.

Одноосное сжатие приводит и к весьма существенным изменениям в распределении электронной плотности. Если при сжатии вдоль оси c только намечаются, то для оси a отчетливо наблюдаются общие контурные линии для соседних анионов, выстроенных в определенном направлении. Это свидетельствует о возможности электронного переноса между анионами, который осуществляется через крайние атомы азота посредством атомов серебра. Для молекул, объединенных по типу L-T-L, на середине линии их соединяющей наблюдаются максимумы плотности.

Заключение

Существующие представления о механизмах разложения азидов серебра основываются на необходимости электронного переноса от азид-ионов к ионам серебра и образованию, таким образом, нейтральных комплексов азидов и кластеров серебра. Поэтому с точки зрения особенностей

кристаллического и электронного строения для осуществления этих процессов необходимо наблюдать следующие тенденции: уменьшение межатомных Ag-Ag и межанионных расстояний, уменьшение ширины запрещенной зоны, уменьшение эффективного заряда аниона и катиона, т. е. увеличению зарядового переноса между ними. Два последних фактора фактически означают увеличение степени ковалентности химической связи.

Деформация кристаллической решетки азидов серебра влияет на его реакционную способность. Давление: всестороннее и одноосное, приводит к уменьшению расстояний между всеми атомами. Как уже отмечалось, для Ag-Ag и анион-анион оно играет положительную, а Ag-N — отрицательную роль. С другой стороны усиление $p-d$ гибридизации, которое является следствием этого уменьшения, приводит к увеличению ширины верхней валентной зоны E_{vv} и как следствие — уменьшению ширины запрещенной зоны. Уменьшение расстояния N-N внутри азид-иона также приводит к усилению $p-p$ гибридизации и увеличению E_p . С другой стороны, как показано в [6], это в свою очередь приводит к уменьшению зарядовой плотности внутри аниона и увеличению её за концевыми атомами. Поэтому и это обстоятельство косвенно способствует разложению. Таким образом, изменение структуры кристалла и вызванное этим увеличение ширины занятых и уменьшение запрещенных зон, в целом способствуют реакциям твердофазного разложения.

Распределение электронной плотности однозначно указывает на возможность образования цепочечных структур из азидов с одной стороны и атомов серебра с другой. Благодаря этим цепочкам возможен электронный перенос, а их обрыв за счет любых нарушений симметрии приводит к образованию кластеров — продуктов твердофазного разложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guo G., Wang Q., Mak T. Structure refinement and Raman spectrum of silver azide // J. Chem. Cryst. — 1999. — V. 29. — № 5. — P. 561–564.
- Schmidt C.L., Dinnebier R., Wedig U., Jansen M. Crystal Structure and Chemical Bonding of the High-Temperature Phase of AgN_3 // Inorg. Chem. — 2007. — V. 46. — P. 907–916.
- Gordienko A.B., Zhuravlev Y.N., Poplavnoi A.S. Electronic structure of metal Azides // Phys. Stat. Sol. (b). — 1996. — V. 198. — № 2. — P. 707–719.

4. Алукер Э.Д., Журавлев Ю.Н., Захаров В.Ю., Кравченко Н.Г., Крашенинин В.И., Поплавной А.С. Химическая связь в азидов металлов и их реакционная способность // Известия вузов. Сер. Физика. – 2003. – № 9. – С. 10–13.
5. Zhu W., Xiao H. Ab Initio Study of Electronic Structure and Optical Properties of Heavy-Metal Azides: TiN_3 , AgN_3 , and CuN_3 // J. Comput. Chem. – 2008. – V. 29. – № 2. – P. 176–184.
6. Лисицын В.М., Олешко В.И., Журавлев Ю.Н., Федоров Д.Г., Ципилев В.П. Деформационный механизм взрывного разложения азидов тяжелых металлов при импульсном воздействии // Химия высоких энергий. – 2006. – Т. 40. – № 4. – С. 259–264.
7. Zhu W., Xiao H. First-principles study of structural and vibrational properties of crystalline silver azide under high pressure // J. Solid State Chem. – 2007. – V. 180. – P. 3521–3528.
8. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civallezi B., Doll K., Harrison N.M., Buch I.J., D'Arco Ph., Liunell M. CRYSTAL 06 User's Manual. – Torino: University of Torino, 2006.
9. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to densityfunctional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 23. – P. 5048–5079.
10. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 33. – P. 8800–8802.
11. Perdew J.P., Wang Y. Erratum: Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 40. – P. 3399–3403.
12. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – P. 13244–13251.
13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
14. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. – 1988. – V. 38. – P. 3098–3100.
15. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
16. Интернет-ресурс: www.crystal.initio.it/Basic_Set/ptable.html.
17. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог МГУ, 2000. – 212 с.
18. Rabilloud F., Spiegelmann F., Heuly J.L. Ab initio calculations of structural and electronic properties of small silver bromide clusters // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 111. – № 19. – P. 8925–8933.
19. Rabilloud F., Spiegelmann F., L'Hermite J.M., Labastie P. Ab initio study of silver bromide Ag_nBr_p clusters ($n < 6$, $p = n$, $n - 1$) // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 114. – № 1. – P. 289–305.
20. Johnson B.G., Gill P.M.W., Pople J.A. The performance of a family of density functional methods // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – № 7. – P. 5612–5626.
21. McLean A.D., Lui B., Chandler G.S. Computed self-consistent field and singles and doubles configuration interaction spectroscopic data and dissociation energies for the diatomics B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , CN , CP , CS , PN , SiC , SiN , SiO , SiP , and their ions // J. Chem. Phys. – 1992. – V. 97. – № 11. – P. 8459–8464.
22. Stampfl C., Van de Walle C.G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – № 8. – P. 5521–5530.
23. Martin J.M.L., Francois J.P., Gilbels R. Ab initio study of boron, nitrogen, and boron-nitrogen clusters. I. Isomers and thermochemistry of B_3 , B_2N , BN_2 and N_3 // J. Chem. Phys. – 1989. – V. 90. – № 11. – P. 6449–6465.
24. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. – М.: Наука, 1972. – 517 с.
25. Handbook of Mathematical functions with formulas, graphs and Mathematical tables // Ed. by M. Abramowitz, J.A. Stegun. – Washington, DC: Bureau of Standards, 1964. – 1046 p.
26. Baroni S., Dal Corso A., de Gironcoli S., Giannozzi P., Cavazzoni C., Ballabio G., Scandolo S., Chiarotti G., Focher P., Pasquarello A., Laasonen K., Trave A., Car R., Marzari N., Kokalj A. Quantum-ESPRESSO [электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.pwscf.org/>.
27. Fletcher R. Practical methods of optimization. V. 1. – N.Y.: Wiley, 1980. – 315 p.

Поступила 03.02.2009 г.