

УДК 548.31;538.915;538.951

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗЫ АЗИДА СЕРЕБРА

В.М. Лисицын, Ю.Н. Журавлев*

Томский политехнический университет
*Кемеровский государственный университет
E-mail: lisitsyn@tpu.ru

Методами теории функционала локальной электронной плотности с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала программным кодом CRYSTAL06 исследованы структурные фазы азидов серебра. Показана возможность существования тетрагональных фаз симметрии $I4/mcm$ и $I4/a$, а также орторомбической, в которой структурными элементами являются практически не взаимодействующие между собой молекулы азота и цепочки из ковалентно связанных атомов серебра и азота. Упругие постоянные такого кристалла не удовлетворяют условиям механической стабильности. Ширина запрещенной зоны в нем равна 0,02 эВ.

Ключевые слова:

Азид серебра, теория функционала плотности, химическая связь, анализ заселенности по Малликену, электронная плотность, полная и парциальная плотность состояний, зонная структура, упругие постоянные.

Key words:

Silver azide, density functional theory, chemical bond, Malliken population analysis, electron density, total and partial densities of state, band structure, elastic constants.

Воздействие импульсов лазерного, электронного излучения наносекундной длительности, а также ускоренных микрочастиц на кристаллы азидов серебра приводит к сильным деформациям решетки [1], что может приводить к изменению параметров кристаллической решетки и её симметрии, т. е. образованию новых структурных фаз. О возможности фазовых переходов в азиде серебра сообщается в [2], где показано, что при всестороннем давлении до 7 ГПа постоянные решетки a и b становятся равными и орторомбический азид серебра трансформируется в тетрагональный: структуру типа KN_3 с пространственной группой симметрии $I4/mcm$ и числом формульных единиц Z равным двум. Возможно существование структура типа CuN_3 с пространственной группой $I4/a$ и $Z=4$ [3]. Известно [4], что азид серебра при температуре 170 °С претерпевает фазовый переход в моноклинную фазу с группой $P2_1/c$ ($Z=4$). Заметим, что все эти структуры могут быть получены из исходной путем непрерывных преобразований типа одноосного сжатия или сдвига.

Представляет несомненный интерес поиск других возможных фаз, которые бы получались не за счет изменения параметров решетки, а за счет туннельных или термофлуктуационных надбарьерных переходов атомов в другие симметричные позиции элементарной ячейки. Предполагается возможность существования структуры, которая в качестве основных элементов содержит молекулы AgN , образующие её каркас и практически нейтральные и не взаимодействующие молекулы N_2 .

Предполагается, что изменение фазового состояния азидов серебра при внешних энергетических воздействиях может быть одной из основных причин инициирования взрывного разложения. Экспериментальные исследования фазовых переходов в азидов тяжелых металлов затруднено, поскольку внешние энергетические воздействия приводят к взрывному разложению образца, завер-

шающемуся в конечном счете к преобразованию в газовую фазу. Поэтому исследования структурных фаз, возможности их существования проводятся в основном теоретическими методами.

Настоящая работа имеет целью исследование структурных параметров наиболее вероятных фаз азидов серебра, их механических и электронных свойств.

Метод вычислений

Структурные, упругие и электронные свойства азидов серебра исследовались в рамках теории функционала локальной плотности с обобщенной градиентной аппроксимацией обменно-корреляционных потенциалов J.P. Perdew – Y. Wang [5] (PW GGA), программным кодом CRYSTAL06 [6] с использованием базисов для Ag – $(1s)^2(2sp)^8(3sp)^8(3d)^{10}(4sp)^8(5sp)^0(4d)^9(5d)^0(6sp)^2$ и $(3sp)^8(4sp)^4(5sp)^0(6sp)^0(4d)^{10}(5d)^0$, N – $(1s)^2(2sp)^2(3sp)^0(3d)^0$ [7]. Детали выбора других параметров расчетной модели описаны в [8].

Оптимизация кристаллической структуры проводилась с помощью минимизации полной энергии (точность 10^{-7} а.е.) и межатомных сил. Упругие свойства исследовались с помощью задания деформаций, матрица которых $\vec{D} = \vec{1} + \vec{\epsilon}$ определяется через тензор деформаций

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & e_3 \end{pmatrix} = \{e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6\}. \quad (1)$$

Ввиду малости деформаций можно ограничиться квадратичными членами ряда и записать зависимость полной энергии кристалла при нулевой температуре как

$$E(V, \{e_i\}) = E(V_0) + V \sum_{i=1}^6 \sigma_i e_i + \frac{V}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} e_i e_j, \quad (2)$$

где $E(V_0)$ – полная энергия недеформированного кристалла с объемом ячейки V_0 , C_{ij} – тензор упругих постоянных, σ_i – тензор напряжений. Матрица упругих постоянных определяется как отнесенная к единице объема вторая производная от полной энергии (2) при нулевой деформации, а тензор напряжений – первая производная.

В орторомбических кристаллах тензор упругих постоянных имеет девять независимых компонент, тетрагональных – шесть. Для их определения необходимо провести расчеты при девяти и шести различных деформациях, которые задаются аналогично [9]. В орторомбических фазах для одноосных деформаций, сопровождающихся изменением объема кристалла, матрица D определяется как $D_1^o = (1+\gamma, 1, 1, 0, 0, 0)$, $D_2^o = (1, 1+\gamma, 1, 0, 0, 0)$, $D_3^o = (1, 1, 1+\gamma, 0, 0, 0)$; для деформаций сжатия вдоль одной оси с одновременным растяжением вдоль другой с сохранением объема и формы: $D_4^o = (1+\gamma, 1-\gamma, 1, 0, 0, 0)$, $D_5^o = (1+\gamma, 1, 1-\gamma, 0, 0, 0)$, $D_6^o = (1, 1+\gamma, 1-\gamma, 0, 0, 0)$; для деформаций сдвига, также с сохранением объема, но изменением формы и симметрии: $D_7^o = (1, 1, 1, 2\gamma, 0, 0)$, $D_8^o = (1, 1, 1, 0, 2\gamma, 0)$, $D_9^o = (1, 1, 1, 0, 0, 2\gamma)$. Для тетрагональных кристаллов деформации определяются как $D_1^t = D_1^o$, $D_2^t = D_3^o$, $D_3^t = D_7^o$, $D_4^t = (1+2\gamma, 1-\gamma, 1-\gamma, 0, 0, 0)$, $D_5^t = (1-\gamma, 1-\gamma, 1+2\gamma, 0, 0, 0)$, $D_6^t = (1+\gamma, 1+\gamma, 1-2\gamma, 0, 0, 2\gamma)$. Везде использовались значения $\gamma \pm 0,005, \pm 0,01, \pm 0,02, \pm 0,03$. Вычисленные значения энергии интерполировались полиномами третьей степени, что позволяет легко определять соответствующие производные.

При всестороннем сжатии матрица деформаций задавалась как $D_V = (1+\gamma, 1+\gamma, 1+\gamma, 0, 0, 0)$, а зависимость энергии от объема определялась уравнением состояния Мурангана третьего порядка:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^3 B'_0 + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right) \right] \right\}, \quad (3)$$

где B_0 – объемный модуль упругости, B'_0 – его первая производная по давлению, E_0 – полная энергия кристалла, отвечающая равновесной геометрии с объемом элементарной ячейки V_0 .

Для исследования химической связи использовались величины эффективных зарядов атомов, определенных как разность полных заселенностей электронных оболочек, рассчитанных по схеме Малликена и зарядов их ядер, а также заселенности перекрывания атома А с его ближайшими соседями $B - P_{AB}$. Детальную информацию о механизмах образования химической связи можно также почерпнуть из деформационной плотности $\Delta\rho_{diff}(\mathbf{r})$, которая получается вычитанием из кристаллической сферически симметричных плотностей невзаимо-

действующих атомов, помещенных в соответствующие кристаллические позиции.

Кристаллическая структура и упругие свойства

AgN_3 имеет орторомбическую решетку с пространственной группой симметрии $Ibam$ и двумя формульными единицами (Z) в элементарной ячейке. Параметры структуры определены в [10]: $a=5,6 \text{ \AA}$, $b=5,98 \text{ \AA}$, $c=5,998 \text{ \AA}$. В линейном азид-ионе расстояния между центральным (N2) и крайними (N1) атомами азота составляют $1,188 \text{ \AA}$. Кратчайшее расстояние между атомом серебра Ag и N1 $R_{\text{Ag-N1}}$ равно $2,559 \text{ \AA}$. На рис. 1 приведены проекции примитивной решетки на кристаллографические плоскости, из которого видно, что структура является слоистой: положительно заряженные катионные плоскости чередуются с отрицательными анионными вдоль оси c . Расположение атомов в плоскостях bc и ac совпадает, однако расстояния между ними оказываются различными. Для плоскостей bc кратчайшее расстояние между крайними атомами N1 соседних анионов равно $3,132 \text{ \AA}$, а для плоскости ac $3,163 \text{ \AA}$ (в плоскости ab $3,468 \text{ \AA}$). Такое кристаллическое строение предполагает анизотропию физических свойств азид серебра.

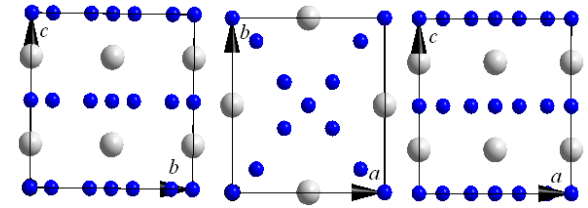


Рис. 1. Проекция примитивной решетки азид серебра на кристаллографические плоскости

В табл. 1 приведены результаты расчетов структурных параметров для различных фаз азид серебра. Для исходной фазы AgN_3 для удобства и корректности сравнения приведены результаты равновесной геометрии (в скобках – экспериментальные значения).

Структура AgNN_2 , так же как и AgN_3 , является слоистой и отличается тем, что атомы азота N2 теперь располагаются непосредственно над и под атомами серебра, а атомы N1 образуют молекулы N_2 с расстоянием $1,117 \text{ \AA}$ (равновесное расстояние в молекуле N_2 равно $1,116 \text{ \AA}$ [8], экспериментальное $1,098 \text{ \AA}$). Каждый атом серебра окружен двумя атомами N2 на расстоянии $1,955 \text{ \AA}$ и четырьмя атомами N1 на расстояниях $3,751 \text{ \AA}$. Еще 4 атома N1 находятся на удалении $3,766 \text{ \AA}$ и только затем в четвертой координационной сфере располагаются 2 атома серебра ($3,902 \text{ \AA}$). Структуры $\text{AgN}_3(\text{I})$ и $\text{AgN}_3(\text{II})$ подобны исходной и их описание для аналогов TlN_3 и CuN_3 приведено в [3].

Наличие минимума на кривой $E(V)$ в уравнении (3) еще не означает, что полученная структурная фаза является стабильной. Для установления этого надо проверить условия механической устойчивости, которые накладываются симметрией на упругие постоянные. Рассчитанные из (2) упругие постоянные

приведены в табл. 2. Здесь для AgN_3 использовалась экспериментально определенная геометрия, а для остальных – рассчитанная равновесная.

Таблица 1. Расчетные структурные параметры фаз азида серебра: a, b, c, β – параметры решетки; V_0 – объем элементарной ячейки; ρ – удельный вес; $R_{\text{Ni-N}_2}, R_{\text{Ni-Ni}}, R_{\text{Ag-N}_2}$ – межионные расстояния; V_0 – объемный модуль упругости, V_0' – его первая производная по давлению.

Параметры	AgN_3 [9]	AgNN_2	$\text{AgN}_3(\text{I})$	$\text{AgN}_3(\text{II})$	$\text{AgN}_3(\text{III})$ [4]
Пр. группа	$Ibam$	$Ibam$	$I4/mcm$	$I4_1/a$	$P2_1/c$
Z	2	2	2	4	4
$a, \text{Å}$	5,726 (5,6)	7,1412	5,8214	8,4952	6,0322 (6,0756)
$b, \text{Å}$	5,942 (5,98)	7,1919	5,8214	8,4952	6,1262 (6,1663)
$c, \text{Å}$	6,117 (5,998)	7,8035	6,1153	6,5509	6,2325 (6,5729)
$\beta, ^\circ$					108,63 (114,19)
$V_0, \text{Å}^3$	104,1 (100,4)	200,4	103,6	236,4	218,2 (224,6)
$\rho, \text{г/см}^3$	4,752 (4,924)	2,468	4,773	4,184	4,532 (4,403)
$R_{\text{Ni-N}_2}, \text{Å}$	1,194 (1,188)	3,2216	1,1939	1,1937	1,1953 (1,18) 1,1975 (1,18)
$R_{\text{Ni-Ni}}, \text{Å}$	2,387 (2,375)	1,1172	2,3878	2,3875	2,3928
$R_{\text{Ag-N}_2}, \text{Å}$	2,633 (2,559)	3,7510	2,7056	2,3774	2,3359 (2,32) 2,3868
$R_{\text{Ag-N}_2}, \text{Å}$	3,246 (3,176)	1,9509	3,2878	3,2755	3,0385
$V_0, \text{ГПа}$	123,6	55,0	124,3	112,8	78,5
V_0'	5,608	3,354	5,588	6,469	1,203

Таблица 2. Упругие постоянные C_{ij} (ГПа) возможных структурных фаз азида серебра вдоль D_i -направлений деформаций.

D^0	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	D_8	D_9			
C_{ij}	C_{11}	C_{22}	C_{33}				C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
AgN_3	355	197	100	84	358	360	2	12	233	235	49	19
AgNN_2	65	68	187	-0,2	254	254	-1	-1	69	-1	1	67
D_i'	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6						
C_{ij}	C_{11}	C_{33}	C_{44}				C_{12}	C_{13}	C_{66}			
$\text{AgN}_3(\text{I})$	284	90	4	425	538	900	250	44	181			

Вычисленные постоянные свидетельствуют о том, что условия механической стабильности орторомбического кристалла: $C_{ii} > 0$ ($i=1..6$), $C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0$, $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$, $C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0$ выполняются для исходного AgN_3 и нарушаются в части $C_{44} > 0$, $C_{55} > 0$, $C_{11} + C_{22} - 2C_{12} < 0$ для AgNN_2 . Поскольку значения критических величин C_{ij} находятся в пределах точности расчета, можно заключить, что AgNN_2 находится в пограничном состоянии и любое внешнее воздействие приведет к её механическому разрушению.

Упругие постоянные $\text{AgN}_3(\text{I})$ удовлетворяют условиям для тетрагональных кристаллов: $C_{ij} > 0$ ($j=1,3,4,6$), $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$ и это означает, что эта фаза обладает свойством механической стабильности и может существовать в реальных условиях.

Упругие постоянные табл. 2 имеют выраженный анизотропный характер, и это обуславливает анизотропию механических свойств азида серебра. Показателем её являются сдвиговые анизотропные факторы

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}, \quad A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}},$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}},$$

которые в случае AgN_3 равны соответственно 0,02; 0,18; 11,17, а для $\text{AgN}_3(\text{I})$ $A_1=A_2=0,06$, $A_3=10,48$ (для изотропных материалов – единице). Также будут и различаться и модули Юнга, которые характеризует способность материала сопротивляться растяжению. Для направлений вдоль осей a, b, c в AgN_3 ($\text{AgN}_3(\text{I})$) они равны 69 (65), 40 (65) и 89 (83) ГПа.

Различия в сдвиговых анизотропных факторах объясняются особенностями образования химической связи в азиде серебра. Сдвиговые деформации D_7, D_8 практически не сопровождаются изменением полной энергии, поскольку это есть скольжение разноименно заряженных плоскостей из анионов и катионов. Характер взаимодействия между ними определяется как преимущественно ионный с малой энергией взаимодействий. Наоборот, сдвиг на некоторый угол φ в плоскости ab (деформация D_9) приводит к самым большим энергетическим изменениям. В этом случае изменяются симметрия и расстояния между атомами аниона и самими анионами, которые становятся кристаллографически неэквивалентными. Здесь энергии взаимодействия имеют ковалентный характер и значительно больше, чем в предыдущем случае. С другой стороны при сжатии-растяжении осей a, b (деформация D_4) энергетические изменения минимальны, поскольку увеличение-уменьшение межатомных расстояний компенсируется. При деформациях D_5, D_6 происходит увеличение (уменьшение) межатомных анион-катион с одновременным уменьшением (увеличением) расстояний внутри аниона и между анионами. Энергии взаимодействия здесь значительно больше, что приводит и к большим напряжениям.

В экспериментах, как правило, приходится иметь дело не с моно-, а с поликристаллами, представляющими собой агрегированную смесь случайным образом ориентированных кристаллов-зерен. При этом свойства материала становятся изотропными. Задача корректного усреднения упругих характеристик монокристаллов решается известной процедурой Фойгта–Реусса–Хилла [11], а соответствующие формулы для всех типов симметрии можно найти в [12]. В таблице 3 приведены объемный модуль упругости B , который характеризует способность материала сопротивляться изменению его объёма без изменения формы, модуль сдвига G , который определяет способность материала сопротивляться изменению формы при сохранении его объёма, модуль Юнга E , коэффициент Пуассона μ , который определяется отношением абсолютного значения относительного поперечного сжатия к относительному продольному удлинению, а также вычисленные с их помощью продольная v_L , поперечная v_T скорости звука, параметр Грюнайзена γ_D , характеризующий ангармонизм ко-

лебаний решетки, и температура Дебая θ_D . Здесь же представлены характеристики металлического серебра, рассчитанные в настоящей работе и по литературными данным.

Таблица 3. Механические и термодинамические параметры кристаллического серебра и структурных фаз азидов серебра: модуль упругости B , модуль сдвига G , модуль Юнга E , коэффициент Пуассона μ , продольная v_L и поперечная v_T скорости звука, параметр Грюнайзена γ_D , температура Дебая θ_D

	B , ГПа	G , ГПа	E , ГПа	μ	v_L , м/с	v_T , м/с	γ_D	θ_D , К
Ag	100,3	26,6	73,4	0,378	3838	1700	2,39	212
Ag, [13]	109,1	32,9	72–83	0,363	3789	1758	2,25	227
AgN ₃	101	40	106	0,325	5592	2848	1,94	408
AgN ₃ (I)	115	34	93	0,365	5802	2678	2,26	382
AgNN ₂	55	15	41	0,377	5527	2460	2,37	282

Упругие модули для орторомбической и тетрагональной фазы оказались близкими, что отражает сходство кристаллических структур. Механические свойства AgNN₂ и исходной фазы существенно отличаются, что обусловлено разным характером химической связи в этих кристаллах.

Электронное строение

Электронное строение азидов серебра AgN₃ исследовано нами ранее в [8]. Параметры химической связи – заряды Q_i , заселенности P_{ij} , ширины валентной E_V и запрещенной E_g зон структурных фаз азидов серебра приведены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры химической связи и зонной структуры фаз азидов серебра: заряды ионов Q_i , заселенности P_{ij} , ширины валентной E_V и запрещенной E_g зон

Параметры	AgN ₃ ([3])	AgNN ₂	AgN ₃ (I)	AgN ₃ (II)	AgN ₃ (III)[4]
Q_{Ag} , e	+0,423 (+0,63)	+0,395	+0,420	+0,452	+0,439 (+1,33)
Q_{N_2} , e	+0,496 (+0,12)	-0,381	+0,490	+0,435	+0,520 (-0,29)
Q_{N_1} , e	-0,459 (-0,38)	-0,007	-0,455	-0,444	-0,490 (-0,52), -0,469
$P_{N_1-N_2}$, e	0,420	0,002	0,422	0,436	0,360, 0,345
$P_{N_1-N_1}$, e	-0,123	0,521	-0,122	-0,123	-0,128
P_{Ag-N_1} , e	0,050	0,005	0,045	0,072	0,115, 0,092
P_{Ag-N_2} , e	-0,005	0,220	-0,004	-0,008	-0,017
E_g , эВ	2,12 (1,72)	0,02	2,11	2,37	1,67
E_V , эВ	23,04	22,38	23,03	23,12	24,16

На рис. 2 приведено распределение кристаллической $\rho(\mathbf{r})$ и деформационной $\Delta\rho_{dif}(\mathbf{r})$ плотностей в плоскостях ab ($c=0$) и bc ($a=0$) AgNN₂. На картах $\Delta\rho_{dif}(\mathbf{r})$ положительные значения плотности обозначены сплошными линиями, отрицательные – пунктирами, а нулевой контур выделен жирным.

Видно, что в плоскости ab плотность $\rho(\mathbf{r})$ сосредоточена на молекуле N₂ и на атомах N2, которые отстоят от N1 на расстоянии 3,222 Å. Не наблюдается общих линий уровня плотности для молекул и между молекулами и атомами N2. Это свидетельствует об их слабом взаимодействии. Наоборот, в плоскости bc отчетливо видны общие линии $\rho(\mathbf{r})$ для атомов Ag и N2, которые образуют линейные цепочки вдоль оси c .

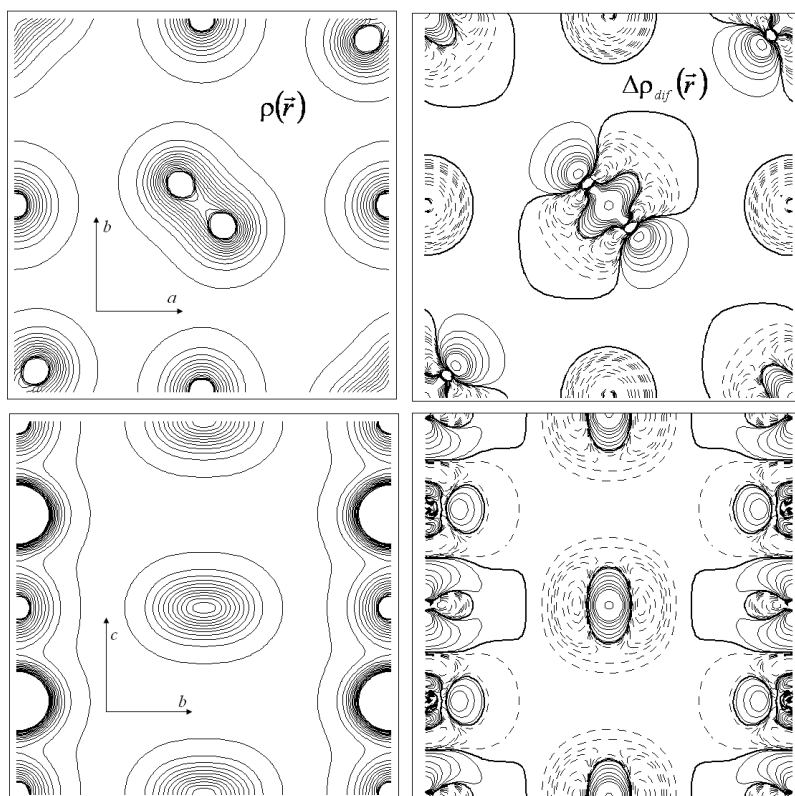


Рис. 2. Распределение электронной (слева) и деформационной (справа) плотности в плоскости ab (сверху) и bc (снизу) в AgNN₂

Распределение деформационной плотности указывает, что заряд вытекает из внутренних областей формы π -орбитали и натекает на линию связи N1–N1 в молекуле N_2 и в антисвязывающие области в области формы σ -орбитали ($\pi > \sigma$ механизм электронного перетока). Такое распределение деформационной плотности характерно для нейтральной молекулы N_2 . Для атома N2 также имеет место $\pi \rightarrow \sigma$ механизм. Сложный переток заряда наблюдается во внутриатомной области атома серебра, который свидетельствует об активном участии d -состояний Ag в образовании химической связи. Тем не менее, в целом из атомной области Ag вытекает больше, и атом имеет эффективный заряд $+0,395|e|$. Заселенность перекрытия между атомами Ag и N2 составляет $0,22 e$ и химическая связь между ними имеет ионно-ковалентный характер. Заселенность перекрытия в молекуле N_2 составляет $0,521 e$ и это значительно больше, чем в азиде серебра. Поэтому химическая связь в молекуле носит сугубо ковалентный характер и характеризуется большой энергией.

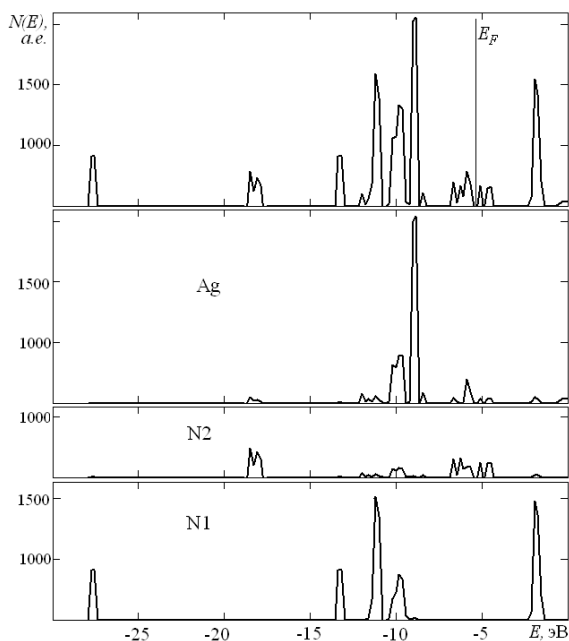


Рис. 3. Полная (сверху) и парциальная от атомов Ag, N₂, N1 плотность электронных состояний $N(E)$ $AgNN_2$

Характер взаимодействия между структурными элементами $AgNN_2$ можно определить методом подрешеток. Заселенность перекрытия между атомами серебра в его подрешетке составляет $0,062 e$, $P_{N_2-N_2}$ в подрешетке N_2 всего $0,006$, тогда как в подрешетке N1 $P_{N_1-N_1} = 0,575 e$ и она равна нулю между атомами соседних молекул. О слабом взаимодействии между подрешетками AgN_2 и N1 свидетельствует её энергия в $0,42 eV$, тогда как энергия взаимодействия подрешеток Ag и N2 составляет $11,34 eV$. Таким образом, молекулы N_2 в кристалле $AgNN_2$ практически не связаны со своим окружением и при незначительном внешнем энергетическом воздействии могут её покинуть. Вполне воз-

можно, что в результате разложения кристалла $AgNN_2$ они образуют один из гипотетических кристаллов нитридов серебра AgN , Ag_2N , Ag_3N . По структуре катион-анионного окружения наиболее подходящим для создания нитрида серебра кандидатом является Ag_3N , но у него совершенно иное катион-катионное окружение. Этот же кристалл подходит и по характеру химической связи, где заселенность перекрытия $0,114 e$ наиболее близка к P_{Ag-N_2} в AgN_2 ($0,234 e$). Отметим также, что все нитриды имеют нулевую запрещенную зону, а в $Ag_3N - E_g$ равна $0,05 eV$.

На рис. 3 приведена полная и парциальная плотность электронных состояний $AgNN_2$, где энергия уровня Ферми равна $-5,42 eV$, а ширина запрещенной зоны равна $0,02 eV$. Парциальный состав $N(E)$ показывает, что полосы с максимумами при $-27,6; -13,2; -11,2; -2,0 eV$ обусловлены практически полностью состояниями атомов N1, $-8,9 eV - Ag$ и только относительно широкая полоса от $-10,5$ до $-9,5 eV$ имеет гибридный характер. Что касается верхних заполненных и нижних незанятых полос, то они обусловлены исключительно AgN_2 цепочками. Самая верхняя заполненная кристаллическая орбиталь в точке Γ ($k=0$) зоны Бриллюэна (здесь E_g равна $1,08 eV$) составлена из s -, d -орбиталей серебра (вклад $56,1 \%$) и p_z -атомов N2 ($42,1 \%$), тогда как нижняя незанятая – d -серебра ($21,2 \%$) и $p_{x,y}$ -N2 ($76,3 \%$). Эффективная ширина запрещенной зоны (между максимумами занятых и незанятых полос $N(E)$) составляет $0,79 eV$. Отметим в заключение, что столь малая величина запрещенной зоны означает возможность электронного транспорта по цепочкам с очень высокой проводимостью, близкой к металлической.

Заключение

Методом PW GGA теории функционала электронной плотности с использованием программного кода CRYSTAL06 исследованы структурные, механические и электронные свойства азида серебра в пяти структурных модификациях: двух орторомбических, двух тетрагональных и моноклинной. Вычислены для всех структурных модификаций значения параметров решетки, межионных расстояний; модулей упругости, сдвига, Юнга, продольной v_l и поперечной v_t скоростей звука, параметров Грюнайзена, температур Дебая; зарядов ионов, ширин валентной E_v и запрещенной E_g зон.

Показано, что изученные вероятные фазовые состояния существенно различаются структурными, механическими параметрами. Это означает, что изменение фазового состояния, которое может быть инициировано внешним воздействием (деформацией, теплом), приведет к возникновению значительных локальных упругих напряжений в образце. Динамические процессы при изменении фазового состояния могут стимулировать протекание твердофазных реакций, таких как преобразование двух трехатомных ионов азота в три двухатомные с выделением энергии, достаточной для разви-

тия взрывного разложения. В пользу возможности реализации этого положения свидетельствуют и результаты исследований электронных свойств азидов серебра в различных фазовых состояниях: изменение фазового состояния приводит к значительному перераспределению электронной плотности как межионной, так и внутриионной.

Особое внимание обращено на изучение орторомбической модификация, в которой структурными элементами являются молекулы азота и линейные цепочки из ковалентно связанных атомов серебра и азота. Объем элементарной ячейки в этой структуре в два раза больше, чем в AgN_3 с ор-

торомбической решеткой с пространственной группой симметрии Ibam . Характер химической связи таков, что молекулы азота практически не взаимодействуют между собой и линейными цепочками AgN . Особенностью её электронной структуры является то, что в этой фазе кристалла запрещенная зона практически равна нулю. Эта фаза в плане механической стабильности является пограничной, любое внешнее воздействие приведет к её разрушению. Возможно, образование такой фазы в процессе ударной деформации кристалла является пороговым для развития взрывного разложения образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. Zhu W. Xiao H. Ab Initio Study of Electronic Structure and Optical Properties of Heavy-Metal Azides: TlN_3 , AgN_3 , and CuN_3 // J. Comput. Chem. – 2008. – V. 29. – № 2. – P. 176–184.
4. Schmidt C.L., Dinnerbier R., Wedig U., Jansen M. Crystal Structure and Chemical bonding of the High-Temperature Phase of AgN_3 // Inorg. Chem. – 2007. – V. 45. – № 3. – P. 907–916.
5. 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.
6. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich – Wilson C.M., Pascale F., Civallezi B., Doll K., Herrison N.M., Buch I.J., D'Arco Ph., Liunell M. CRYSTAL 06 User's Manual. – Torino: University of Torino, 2006. – 239 p.
7. Интернет-ресурс. 2010. URL: http://www.crystal.initio.it/Basic_Set/ptable.html (дата обращения: 26.04.2010).
8. Журавлев Ю.Н., Лисицын В.М., Федоров И.А. Влияние деформаций на электронное строение азидов серебра // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 2. – С. 115–121.
9. Beckstein O., Klepeis J.E., Hart G.L.W., Pankratov O. First-principles elastic and electronic structure of α - Pt_2Si and PtSi // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 63. – № 134112.
10. Guo G., Wang Q., Mak T.C.W. Structure refinement and Raman spectrum of silver azide. // J. Chem. Crystal. – 1999. – V. 29. – № 5. – P. 561–564.
11. Hill R. The elastic behavior of crystalline aggregate // Proc. Phys. Soc. (London). – 1952. – V. A65. – P. 349–354.
12. Wu Z., Zhao E., Xiang H., Hao X., Liu X., Meng J. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76. – P. 054115.
13. Сандитов Д.С., Машанов А.А., Дармаев М.В., Сандитов Б.Д., Мантатов В.В. Параметр Грюнайзена и упругие постоянные кристаллических и стеклообразных твердых тел // Известия вузов. Физика. – 2009. – № 3. – С. 3–11.

Поступила 26.04.2010 г.