碱金属叠氮盐晶体的密度泛函理论

居学海 姬广富 肖鹤鸣*

(南京理工大学化学系, 南京 210094. * 联系人, E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn)

摘要 对 Li, Na 和 K 叠氮盐晶体进行 DFT-B3LYP 计算研究, 求得其能带和电子结构, 探讨了结构-性能关系. 从带隙约为 0.23 ~ 0.25 (a.u.) 和前沿能带较平伏推知碱金属叠氮盐晶体为绝缘体. 原子间重叠布居和电荷密度分析表明, 碱金属离子与叠氮离子以典型离子键相结合. 经基组叠加误差(BSSE)校正求得 LiN_3 , $\alpha\text{-NaN}_3$ 和 KN_3 的晶格能分别为 -852.30 , -771.45 和 $-614.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献值相近. 晶体前沿轨道主要由叠氮根端位氮原子轨道组成, 金属离子对 LUMO 贡献极小; 电子由 HOMO 向 LUMO 跃迁难于进行, 根据“最易跃迁原理”可预测碱金属叠氮盐均较钝感.

关键词 碱金属叠氮盐晶体 密度泛函理论 能带结构 电子结构

碱金属叠氮盐为化学结构简单的爆燃爆炸性物质, 可作为起爆剂或固相快速反应研究的模型体系, 在炸药化学、固体化学和固体物理领域受到广泛关注. 它们的晶体结构、物理、化学和爆炸性质已有许多报道和总结^[1~5]. 但迄今对该类化合物的理论研究仅限于采用半经验的 DV- $X\alpha$ 方法和 EH-CO 法^[6~8]. 本文用密度泛函理论(DFT)B3LYP 方法在合适的基组水平下对 Li, Na 和 K 的叠氮盐晶体进行计算研究, 报道了在 B3LYP 水平下碱金属的能带和电子结构, 揭示了成键特征, 阐明了晶格能、导电性和钝感性等实验事实.

1 计算方法

用 CRYSTAL 98^[9] 程序包完成碱金属盐的晶体周期计算和孤立离子的计算, 该程序基于从头算方法处理无限周期体系. 气态叠氮根离子的优化几何构型和基组叠加误差(basis set superposition error,

BSSE)^[10,11] 由 GAUSSIAN 98^[12] 程序求得. 碱金属叠氮盐晶体几何取自 X 射线衍射数据, 其晶胞结构如图 1 所示^[5]. LiN_3 晶胞属 C2/m 空间群, 晶胞参数 a, b, c 和 β 分别为 0.5627, 0.3319, 0.4979 nm 和 107.4° ; $\alpha\text{-NaN}_3$ 晶胞属 C2/m 空间群, 晶胞参数 a, b, c 和 β 分别为 0.6211, 0.3658, 0.5323 nm 和 108.43° ; KN_3 晶胞属 I4/mcm 空间群, 晶胞参数 a, c 分别为 0.61129, 0.70943 nm^[5]. 计算采用密度泛函理论(DFT) Becke^[13] 三参数杂化方法结合 Lee-Yang-Parr^[14] 非定域相关函数即 B3LYP 方法, 此方法充分考虑了电子相关, 保持了 *ab initio* 方法很多优点, 又较为节省机时. Li, Na 和 K 分别选用 6-11G, 8-511G 和 86-511G 基组, 这些基组已分别成功地应用于各自的离子晶体化合物计算^[15~19]; 氮原子取 6-21G 基组. 周期计算中的 Monkhorst 格点收缩因子^[20]取 12. 周期性计算和非周期性计算的收敛精度均取 10^{-7} (a.u.).

图 1 碱金属叠氮盐的晶胞结构

●示碱金属离子, ○示氮原子

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/CSb2002-47-4-265>

晶体的晶格能为晶体总能量与相应气相离子的总能量之差:

$$\Delta E = E_{\text{bulk}} - E_{\text{cation}} - E_{\text{anion}}.$$
 (1)

经 BSSE 校正后的晶格能为

$$\Delta E_{\text{C}} = \Delta E + \text{BSSE}_{\text{cation}} + \text{BSSE}_{\text{anion}},$$
 (2)

所有计算均在 P III 微机上完成.

2 结果与讨论

2.1 晶体总能量、气相离子总能量和晶格能

表 1 给出碱金属叠氮盐晶体和各离子的 DFT-B3LYP 计算总能量, 其晶格能(ΔE)由(1)式求得; 其中气相叠氮根离子的构型取自 GAUSSIAN 98 在 DFT/6-21G 水平下的优化值. 由表 1 可见, 晶格能值以锂盐最大而钾盐最小; 这与碱金属离子晶体的通常晶格能递变规律相一致. 经 BSSE 校正后的晶格能(ΔE_{C})与 Gray 用近似方法所得的晶格能相近^[5]. 但本文属于高水平严格的周期性 DFT 计算, 故相对于半

经验方法而言, 所得晶格能为较精确的理论值. 由表 1 还可见, 因正离子对电子的束缚强, 故其 BSSE 极小, 以致可以忽略.

2.2 原子间距、重叠布居数和电荷密度

表 2 给出碱金属叠氮盐晶体中相邻原子的间距(r)和 Mulliken 重叠布居数(OVP). 由表 2 可见, 金属离子与叠氮根的中心氮原子(N_{C})之间的 OVP 均为零, 表明其间无任何轨道重叠作用, 金属离子与叠氮根的端位氮原子(N_{T})之间的 OVP 均为 0.008 ~ 0.020, 表明其间轨道重叠作用极弱, 亦即碱金属叠氮盐晶体为典型的离子型晶体. 3 种叠氮盐 $M-N_{\text{T}}$ 键的 OVP 值以 LiN_3 最小, 与计算 Li^+ 所选用的基组相对较小及 Mulliken 重叠布居数对基组有一定的依赖有关. 同样的原因导致 LiN_3 中 $N_{\text{C}}-N_{\text{T}}$ 的 OVP 值偏小. K^+ 选用了最大的基组, 但其 $M-N_{\text{T}}$ 的 OVP 值仍比 NaN_3 的 OVP 值小, 表明 KN_3 的离子性最强. 电荷密度在晶面上的投影如图 2 所示, 其中等密度线的电荷密度差值

表 1 碱金属叠氮盐晶体的总能量和晶格能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

叠氮盐	E_{cation}	E_{anion}	E_{bulk}	ΔE	$\text{BSSE}_{\text{cation}}$	$\text{BSSE}_{\text{anion}}$	ΔE_{C}	$\Delta E^{\text{a)}}$
LiN_3	-19103.95	-430262.13	-450320.73	-954.65	0.03	102.32	-852.30	-816
$\alpha\text{-NaN}_3$	-425472.79	-430262.13	-856604.73	-869.81	0.19	98.17	-771.45	-738
KN_3	-1574354.18	-430262.13	-2005372.91	-756.60	1.09	140.73	-614.78	-662

a) 数值来自文献[5]

表 2 碱金属叠氮盐晶体中的原子间距和重叠布居^{a)}

键	LiN_3		$\alpha\text{-NaN}_3$		KN_3	
	r/nm	OVP	r/nm	OVP	r/nm	OVP
$M-N_{\text{C}}$	0.2992	0.000	0.3229	0.000	0.3534	0.000
$M-N_{\text{T}}$	0.2214	0.008	0.2443	0.020	0.2965	0.015
$N_{\text{C}}-N_{\text{T}}$	0.1162	0.271	0.1168	0.281	0.1174	0.243

a) N_{C} 和 N_{T} 分别为叠氮根的中心和端位氮原子

图 2 电荷密度在晶面上的投影

为 0.1. 由图 2 知 LiN_3 和 NaN_3 中均有与叠氮根离子相距较近的金属离子, 其 M^+ 和 N 原子的最小等电荷密度线相距较近; 而 K^+ 与 N 原子的最小等电荷密度线相距较远, 这同样说明 KN_3 的离子性较强.

2.3 能带结构、态密度、导电性和起爆感度

在 DFT(B3LYP)水平下计算了能带结构. LiN_3 , $\alpha\text{-NaN}_3$ 和 KN_3 晶胞中分别有 24, 32 和 80 个电子, 故按能量升高次序可分别填至 12, 16 和 40 个晶体轨道, 亦即在晶体中分别有 12, 16 和 40 个能带是充满电子的. 图 3 给出 Fermi 能级(E_{Fermi})之上 4 个、之下 5 个前沿能带. 由图 3 可见, 在 Brillouin 区的 6 个(KN_3 为 4 个)倒格矢方向上, 随 k 值变化前沿能带曲线很平坦、缺少起伏, 表明碱金属叠氮盐晶体中正负离子的共价键作用较弱; 与先前的 EH-CO 法所得分子晶体的能带结构相比, 仅 LiN_3 的价带由微弱倾斜变为平伏, 其余能带是一致的^[8]. 表 3 列出碱金属叠氮盐晶

表 3 碱金属叠氮盐晶体的 Fermi 能级(E_{Fermi})、价带顶能量(E_{tvb})、导带底能量(E_{bcb})和带隙(ΔE_{g}) (a.u.)

叠氮盐	E_{Fermi}	E_{tvb}	E_{bcb}	ΔE_{g}
LiN_3	-0.1687	-0.1765	0.0549	0.231
$\alpha\text{-NaN}_3$	-0.1742	-0.1803	0.0668	0.247
KN_3	-0.1557	-0.1575	0.0946	0.252

体的 Fermi 能级、价带顶能量、导带底能量和带隙, LiN_3 的带隙为 0.23 (a.u.), $\alpha\text{-NaN}_3$ 和 KN_3 的带隙相近均约为 0.25 (a.u.), 预示碱金属叠氮盐导电性很差, 与其在固相时的无照明导电率仅 $10^{-11} \sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的实验事实相符^[1].

碱金属叠氮盐晶体的态密度(DOS)及各原子对 DOS 的贡献如图 4 所示. 由图 4 及图 3 可知, 由锂至钾叠氮盐的能带简并度不断增加, 同时端位氮原子 N_T 对 DOS 的贡献也不断增加, 钾盐的能带高度简并. 通常认为叠氮根失去电子变为自由基是离子型金属叠氮化物分解的关键步骤, 叠氮根失去的电子被金属离子所捕获使其还原为金属原子. 因 N_T 与金属离子在空间上相近(相对于 N_C 而言), 同时晶体的 HOMO 和 LUMO 主要由 N_T 的原子轨道组成, 故进一步推测叠氮根失去电子的关键过程为 N_T 上的电子由 HOMO 向 LUMO 跃迁, 然后电子再向金属离子转移. 基于 DV- $\text{X}\alpha$ 半经验计算结果, 我们曾建议了判别金属叠氮化物感度相对大小的“最易跃迁原理”^[6~8]. 亦即这种跃迁愈易则其感度愈大. 由于碱金属叠氮盐的带隙较大, 且金属离子对 LUMO 贡献极小, 即 N_T 上的电子不直接向金属离子跃迁, 因此由该原理可推测碱金属叠氮盐均较钝感. 这与实验结果相一致^[1,5,8].

图 3 碱金属叠氮盐的前沿能带结构
(a) LiN_3 , (b) $\alpha\text{-NaN}_3$, (c) KN_3

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-4-265>

图4 碱金属叠氮盐晶体的态密度
 N_C 和 N_T 分别示叠氮根中心和端位氮原子

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20173028)及教育部博士后专项基金资助项目。

参 考 文 献

- Jacobs P W M, Tompkins F C. Ionic conductance of some solid metallic azides. *J Chem Phys*, 1955, 23: 1445~1447
- Pringle G E, Noakes D E. The crystal structure of lithium, sodium and strontium azides. *Acta Cryst B*, 1968, 24: 262~269
- Snyder J A, Stevens E D. A wave function and energy of the azide ion in potassium azide obtained by a quantum-mechanically constrained fit to X-ray diffraction data. *Chem Phys Lett*, 1999, 313: 293~298
- Ossowski M M, Hardy J R, Smith R W. Molecular-dynamics study of phase transitions in alkali azide. *Phys Rev*, 1999, 60: 15094~15099
- Fair H D, Walker R F. *Energetic Materials 1, Physics and Chemistry of the Inorganic Azides*. New York and London: Plenum Press, 1977. 99~102, 207~209
- 肖鹤鸣, 李永富. 金属叠氮化物的能带和电子结构. *中国科学, B辑*, 1995, 25: 23~28
- 肖鹤鸣, 李永富, 钱建军. 碱金属和重金属叠氮化物的感度和导电性研究. *物理化学学报*, 1994, 10: 235~240
- 肖鹤鸣, 李永富. 金属叠氮化物的能带和电子结构. 北京: 科学出版社, 1996. 158~162
- Saunders V R, Dovesi R, Roetti C, et al. *CRYSTAL 98*. Torino: University of Torino, 1998
- Boys S F, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies, some procedures with reduced errors. *Mol Phys*, 1970, 19: 553~559
- Chalasinski G, Szczesniak M M. State of the art and challenges of the *ab initio* theory of intermolecular interactions. *Chem Rev*, 2000, 100: 4227~4252
- Frisch J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *GAUSSIAN 98, Revision A 7*. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1998
- Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648~5652
- 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, 37: 785~789
- Prencipe M, Zupan A, Dovesi R, et al. *Ab-initio* study of structural properties of LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, and KCl. *Phys Rev B*, 1995, 51: 3391~3396
- Lichanot A, Apra E, Dovesi R. Quantum mechanical Hartree-Fock study of the elastic properties of Li_2S and Na_2S . *Phys Stat Sol B*, 1993, 177: 157~163
- Towler M D, Dovesi R, Saunders V R. Magnetic interactions and the co-operative Jahn-Teller effect in $KCuF_3$. *Phys Rev B*, 1995, 52: 10150~10159
- Dall'Olio S, Dovesi R, Resta R. Spontaneous polarization as a berry phase of the Hartree-Fock wavefunction: the case of $KNbO_3$. *Phys Rev B*, 1997, 56: 10105~10114
- Dovesi R, Roetti C, Freyria F C, et al. On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. An *ab initio* study. *Chem Phys*, 1991, 156: 11~19
- Monkhorst H J, Pack J D. On special points for Brillouin zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188~5192

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-4-268>

(2001-09-24 收稿, 2002-01-09 收修改稿)