

碱金属叠氮化物电子结构和稳定性的 $DV-X_\alpha$ 计算研究

李永富 肖鹤鸣*

(南京理工大学化学系, 南京 210014)

首次对系列碱金属(Li、Na、K、Rb和Cs)叠氮化物在基态和激发态下的电子结构进行了基函数电荷自治的 $DV-X_\alpha$ 计算。根据热解机理、考察前沿轨道的能级和组成以及电子在前沿轨道之间的跃迁, 阐明了碱金属叠氮化物的感度很小的实验事实。

关键词: 碱金属叠氮化物 稳定性 电子结构 $DV-X_\alpha$ 方法 基态 激发态

感度是爆炸物在外界作用下发生爆炸的难易程度。对于金属叠氮化物撞击感度的千差万别^[1,2], 前人基于实验提出过某些定性说明^[3]。对金属叠氮化物的近代理论计算, 至今只检索到用 ab initio 法以 $[Be_2N_3]^+$ 模拟 $Cu(N_3)_2$ 研究通过叠氮桥的自旋极化一篇工作^[4]。本文报道用 $DV-X_\alpha$ 方法计算碱金属叠氮化物处于基态和激发态下的电子结构, 首次从电子微观层次阐明了该系列化合物的钝感性。

计算方法、模型和结果

X_α 方法可较好地计算金属簇化物。由于 $DV-X_\alpha$ 方法^[5] 克服了多重散射 X_α 方法中的 Muffin-tin 近似, 精度大为提高, 故而更为适用。借鉴前人计算离子晶体时所用模型, 考虑到叠氮根的电子结构对研究分解或起爆机理起关键作用, 故设计模型时以 N_3 为中心、外加一层碱金属离子 M^+ ($M = Li, Na, K, Rb$ 和 Cs), 即计算 $N_3M_n^{(n-1)+}$ 原子簇体系 (n 为 N_3 的配位数)。参照各碱金属叠氮化物的实验几何^[6-8], 将计算模型绘于图 1。由图 1 可见, LiN_3 和 $\alpha-NaN_3$ 属 C_{2h} 群^[6], 体系中 $N(1)$ 和 $N(3)$ 等价, a 和 a_1 , b 和 b_1 , c , c_1 , c_b 和 c_{bi} 也相互等价即共有 5 种不等价原子。与此类似, $\beta-NaN_3$ 的模型体系属 C_i 群^[7], 有 $N(1)$ 、 $N(2)$ 、 a 、 b 和 c 五种不等价原子。 KN_3 、 RbN_3 和 CsN_3 的模型体系属 D_{2h} 群^[8], 有 $N(1)$ 、 $N(2)$ 和 a 三种不等价原子。

全部计算均在本校 MV/8000 机上完成。电荷分布采用对角权重的集居数分析。基态电子结构计算结果如表 1、2 所示。激发态计算结果见表 3。

表 1 碱金属叠氮化物的基态电子结构

Table 1 Electronic Structures of Alkali Metal Azides in Ground State

compounds	net charge on atom						bond order			
	N(1)	N(3)	N(2)	N_3	M_a	M_b	M_c	N(1)-N(2)	N(1)- M_a	N(1)- M_b
LiN_3	-0.7785	0.5849	-0.9721	0.9949	0.9961	0.9988	1.289	-0.090	-0.027	0.002
$\alpha-NaN_3$	-0.7480	0.5182	-0.9778	0.9967	0.9971	0.9981	1.265	-0.072	-0.019	0.001
$\beta-NaN_3$	-0.7551	0.5269	-0.9833	0.9974	0.9972	0.9971	1.264	-0.012	-0.039	-0.046
KN_3	-0.6107	0.2360	-0.9854	0.9982			1.194	-0.005		
RbN_3	-0.6055	0.2217	-0.9893	0.9987			1.189	-0.004		
CsN_3	-0.6045	0.2151	-0.9939	0.9992			1.188	-0.002		

本文于1992年6月27日收到。

* 通讯联系人。

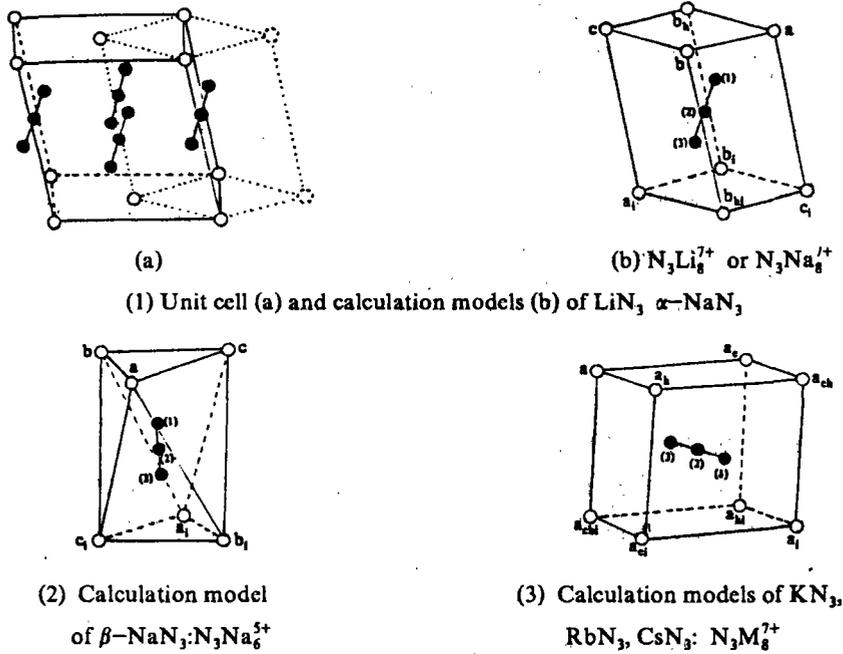


图 1 碱金属叠氮化物的 DV-X_α 计算模型

Fig.1 DV-X_α calculation models of alkali metal azides (N atom ●, metal atom ○)

表 2 一个电子由 HOMO 跃至空轨道引起 N₃ 上净电荷的变化
Table 2 Change of Net Charge on N₃ Induced by One Electronic Transition from HOMO to Unoccupied MO

compounds net charge on N ₃	levels (Hartree)	occupied numbers of electron	ΔE^* (Hartree)	contribution of N ₃	decrease in net charge on N ₃ after transition
LiN_3 (-0.9721)	-1.3121	2		0.9999	
	-1.0956	0	0.2165	0.8981	0.1018
	-1.0882	0	0.2239	0.9553	0.0446
	-0.9975	0	0.3146	0.0722	0.9277
$\alpha\text{-NaN}_3$ (-0.9778)	-1.1981	2		0.9995	
	-0.9833	0	0.2148	0.8794	0.1201
	-0.9770	0	0.2211	0.9496	0.0499
	-0.9141	0	0.2840	0.0604	0.9391
$\beta\text{-NaN}_3$ (-0.9833)	-0.9741	2		0.9993	
	-0.7561	0	0.2180	0.9406	0.0587
	-0.7520	0	0.2221	0.9420	0.0573
	-0.6644	0	0.3097	0.0000	0.9993
KN_3 (-0.9854)	-1.1383	2		0.9996	
	-0.9234	0	0.2149	0.9360	0.0636
	-0.9180	0	0.2203	0.9736	0.0260
	-0.8351	0	0.3032	0.0343	0.9653
RbN_3 (-0.9893)	-1.0898	2		0.9996	
	-0.8722	0	0.2176	0.9530	0.0466
	-0.8688	0	0.2210	0.9784	0.0212
	-0.7763	0	0.3135	0.0300	0.9696
CsN_3 (-0.9939)	-1.0361	2		0.9995	
	-0.8114	0	0.2247	0.9752	0.0243
	-0.8104	0	0.2257	0.9866	0.0129
	-0.6801	0	0.3560	0.0245	0.9750

$$\Delta E = E_{\text{UMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

表3 激发态的电荷分布和跃迁能

Table 3 Charge Distribution in Excited State and Transition Energy

compounds	No of related MO	charge distribution					transition energy (Hartree)	
		N(1),N(3)	N(2)	N ₃	M _a	M _b		M _c
LiN ₃	8→11	-0.1909	0.5187	0.1360	0.9253	0.7682	0.9702	0.4123
α-NaN ₃	8→11	-0.1923	0.4725	0.0879	0.9138	0.7854	0.9714	0.3919
β-NaN ₃	8→11	-0.2301	0.4654	0.0052	0.8268	0.8337	0.8369	0.4092
KN ₃	8→11	-0.1454	0.2610	-0.0289	0.8787			0.4040
RbN ₃	8→11	-0.1743	0.2445	-0.1041	0.8880			0.4393
CsN ₃	8→11	-0.12311	0.2253	-0.2369	0.9046			0.4882

讨 论

一. 离子性成键特征和判别感度的关键因素

由表1可见,在碱金属叠氮化物中,金属离子上所带正电荷全部在0.99以上,叠氮根和金属原子之间的键级多数为负值或接近于零,可见它们是典型的离子型化合物。显然,在研究它们的感度和稳定性时,不能象对待有机炸药体系那样,用所谓“最小键级”⁽⁹⁾加以判别。我们必须根据其成键的离子性特征、结合其分解爆炸机理去寻求新的理论判据。

通常认为金属叠氮化物的分解机理⁽²⁾为:



其中第二步是最慢的关键步骤。因反应中N₃⁻失去的电子将为金属离子所捕获,并使其还原为金属原子、再聚合为金属微粒⁽¹⁰⁾。故不同金属叠氮化物中叠氮根负离子的失电子能力和金属离子捕获电子的能力成为研究其稳定性的关键所在。

不难想象,化合物中电子的得失主要通过前线轨道进行。若某一化合物的HOMO以叠氮根的贡献为主,则该轨道上失去电子即意味着叠氮根上失去部分负电荷;因叠氮根失去的电子将为金属离子所捕获,故还需寻找以金属离子成份为主的空轨道,让该轨道充当电子接受体的角色;通过电子在该二轨道之间跃迁,即可实现上述分解反应关键步骤(2),导致该化合物的分解或爆炸。

二. 电子跃迁性质和钝感性

表2列出碱金属叠氮化物中叠氮根在相关前沿轨道中所占的比例(亦即叠氮根的贡献),由各MO集居数按N₃中三个N共12个价轨道的数值加和得到。显然,N₃和所有金属离子的总贡献为1,故金属离子所占比例相应地为[1-叠氮根的比例]。由表2可见,在LiN₃的HOMO中,叠氮根占0.9999,在LUMO中叠氮根占0.8981;当一个电子由HOMO向LUMO跃迁后,叠氮根上所带负电荷减少值为0.9999-0.8981=0.1018。该差值远小于基态叠氮根上负电荷的绝对值0.9721,故不能完成反应的关键步骤(2)。

因金属离子在LUMO中是不良的电子接受体,故需寻找能量更高、金属离子比例较大的空轨道。表2中能级为-0.9975 Hartree的第11)MO符合此要求,该轨道中叠氮根的贡献仅为0.0722(即金属离子的贡献高达0.9278),当电子由HOMO(第8MO)向第三低空轨道跃迁时,叠氮根将失去0.9999-0.0722=0.9277电子电荷(接近于0.9721),说明该跃迁已基

本上完成了分解反应的关键步骤 (2)。

由表 2 可见, 其他各碱金属叠氮化物的计算结果和 LiN₃ 很类似, 仅当电子由 HOMO 跃迁至第三低空轨道时, N₃ 上的电子才会较多地失去。因为第 8→第 11 较之 HOMO→LUMO 的跃迁不仅需要高得多的能量, 而且跃迁几率极大地减小, 所以很难实现, 从而表明碱金属叠氮化物的分解和爆炸反应很难进行, 亦即碱金属叠氮化物均不敏感。这与实验事实相符^(1,2)。

三. 激发态电子结构和稳定性判别

由于叠氮化物的分解依赖于叠氮根上电子的激发, 故直接考察激发态的电子结构 (而不是由基态的计算结果去推测激发态的电荷分布) 将使研究更深入可信。

表 3 给出当一个电子由 HOMO 向第三空轨道 (编号为 11) 跃迁后体系中电荷的分布情况。因此时体系中 N₃ 上所带电荷已全部接近于零, 故该跃迁已基本上完成了分解反应的关键步骤 (2)。这与表 2 中基态计算所得电荷减少值相比基本一致。

为考察体系由基态向某激发态“跃迁”时激发能的大小, 我们用与激发态计算同样的基组和参数计算了体系的过渡态 (半个电子在 n_i , 半个电子在 n_k)⁽⁵⁾; 根据 X_α 理论, 体系的激发能应为 $\Delta E = \varepsilon(n_i = 1/2) - \varepsilon(n_k = 1/2)$ 。该值列于表 3 中最右列。由表 3 可见, 对 Li、Na、K 的叠氮化物而言, 该值较小 (0.3919~0.4123), 而对 Rb、Cs 的叠氮化物而言, 该值较大 (0.4393 和 0.4882)。联系激发态电荷分布 LiN₃、 α -NaN₃ 和 β -NaN₃ 中 N₃ 上所带电荷均为正值, 似表明叠氮化锂和叠氮化钠的感度比其他碱金属叠氮化物的感度稍大。这正如文献[1]所述: “所有碱金属叠氮化物中, 只有 LiN₃ 加热可以爆轰, 而叠氮化钾、铷、铯则先熔化再分解为氮与金属。”

结 论

通过对碱金属叠氮化物的基态和激发态电子结构的 DV-X_α 计算研究, 发现其纯感性主要归因于要使叠氮根负离子变为自由基需完成电子由 HOMO 向第三低空轨道的跃迁; 这一过程很难实现, 不仅需激发能较大, 且跃迁几率极小。

致 谢: 本文承肖学忠教授和江元生教授详作指导, 刘洪霖同志给予帮助, 本校计算站提供方便, 特在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] П.Х.布勃诺夫著, 李兆麟、蒋继孝译, 起爆药, 国防工业出版社, 北京(1958).
- [2] Fair, H.D., Walker, R.F., *Energetic Materials 1, Physics and Chemistry of the Inorganic Azides*, New York and London(1977).
- [3] Bohm, O., *Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives*,(1968).
- [4] Charlot, M.F., Kahn, O., Chaillet, M., Larricn, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2574(1986).
- [5] 肖慎修、孙泽民、刘洪霖、酈国森, 量子化学中的离散变分 X_α 方法及计算程序, 四川大学出版社, 成都 (1986) .
- [6] Pringle, G.E., Noakes, D.E., *Acta Crystallogr.*, **B24**, 262(1968).
- [7] Choi, C.S., Prince, E., *J. Chem. Phys.*, **64**, 4510(1976).
- [8] Muller, U., Anorg, z., *Allg. Chem.*, **392**, 159(1972).
- [9] 肖鹤鸣、王遵尧、姚剑敏, 化学学报, **43**, 14(1985).
- [10] Sawkill, J., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A172**, 135(1955).

A DV- X_α STUDY ON THE ELECTRONIC STRUCTURE AND STABILITY OF ALKALI METAL AZIDES

Li Yongfu Xiao Heming

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014)

The electronic structures of a series of alkali metal (Li, Na, K, Rb and Cs) azides in the ground and excited states have been firstly calculated by using the SCBC DV- X_α method. According to the mechanism of thermodecomposition and the energy level and compositions of the frontier molecular orbitals as well as the tendency to electron transition between these orbitals. It is elucidated that alkali metal azides are not sensitive.

Keywords: alkali metal azide stability electronic structure DV- X_α method
ground state excited state