

МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ АЗИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Журавлев Ю.Н., Кравченко Н.Г., Поплавной А.С.
 Кемеровский государственный университет
 650043, Кемерово, Россия

Азиды металлов способны к различным видам медленного разложения (термолиз, радиолиз, фотолиз, электрополевое разложение, разложение под действием механических напряжений). Кроме того, азиды тяжелых металлов подвержены взрывному разложению. Если медленное разложение рассматривается только как бимолекулярная реакция [1-3], то на данный момент существует несколько моделей взрывного разложения [1]. Первая-бимолекулярная или бирадикальная модель. В этом случае записывается экзотермическая молекулярная реакция разложения: $2N_3^0 \rightarrow 3N_2 + Q$. По разным расчетам величина Q находится в пределах от 8.8 до 11эВ [1-3]. В этом случае предполагается, что реакция возникает либо на поверхности твердого тела, либо в газовой фазе вблизи нее.

Следующие типы реакций связаны с перенесением реакции из газовой фазы в объем твердого тела. В бидырочной модели взрывного разложения [1] в начале реакции рассматриваются две дырки, локализованные на катионной вакансии. Локализованные дырки представляют собой два соседних радикала, между которыми происходит реакция вида: $2N_3^0 \rightarrow N_6 \rightarrow 3N_2$. Другая модель разложения азидов- монодырочная [1]. В этом случае происходит локализация одной дырки на катионной вакансии и записывается реакция вида: $N_3^0 + N_3^- \rightarrow N_6^-$. Определено что реакция в твердом теле идет только до образования промежуточного комплекса N_6 , возможно в силу того, что в кристаллической матрице имеется недостаточно места для последней стадии $N_6 \rightarrow 3N_2$, которая может протекать в газовой фазе.

При обсуждении любой из вышеперечисленных моделей возникает задача о нахождении стабильных комплексов N_6^0 и N_6^- в газовой фазе с их последующим разложением. Нами с

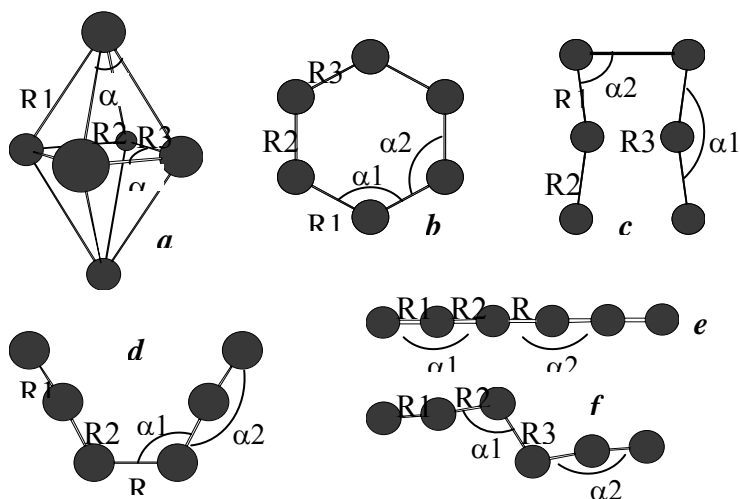


Рис. 1. Возможные конфигурации N_6 : *a*-октаэдрическая, *b*-циклическая, *c*-параллельная, *d*-Π-образная, *e*-линейная, *f*-зигзагообразная.

помощью программы GAMESS [4] методом функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP в базисе TZV проведены расчеты различных комплексов N_6 , а также найден устойчивый кластер M_2N_6 .

На рис. 1 приведены возможные геометрии наиболее симметричных комплексов N_6 . Конфигурации *b*, *d*, *e*, *f* были найдены также другими авторами. Можно заметить, что в кристалле азиды калия при наличии катионной вакансии могут образовываться структуры вида *f*, что будет соответствовать

сближению двух противоположных азидных групп в элементарной ячейке в анионной плоскости. Так же при наличии катионной вакансии существующие либрационные колебания могут привести к созданию комплексов вида *c* и *d*. Для всех конфигураций вычисления проведены в зарядовых состояниях N_6^0 , N_6^- . В таблице 1 приведены равновесные расстояния и полные энергии для конфигураций, изображенных на рис. 1. Видно, что во всех зарядовых конфигурациях наименее стабильным является октаэдрический комплекс, далее идут структуры *c*, *b* (циклическая), *e* (линейная). Наиболее стабильными являются конфигурации *f* и *d*. В таблице 1 так же приведены значения $\Delta E = E_{tot} - E_{tot}(N_6^0(f))$ для комплексов N_6^0 и $\Delta E = E_{tot} - E_{tot}(N_6^-(f))$ для комплексов N_6^- .

Таблица 1.

Равновесные расстояния и полные энергии комплексов N_6^0 и N_6^- в различных геометрических конфигурациях (рис. 1).

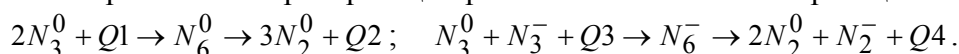
Комплекс	$R1, \text{Å}$	$R2, \text{Å}$	$R3, \text{Å}$	$\alpha1$	$\alpha2$	$E_{tot}, \text{a.e.}$	$\Delta E (\text{эВ})$
N_6^0 (a)	1.854	1.376	1.376	43.58°	90.00°	-327.67798	14.73
N_6^0 (b)	1.296	1.296	1.296	120.00°	120.00°	-328.17275	1.27
N_6^0 (c)	1.297	1.297	1.313	165.05°	82.53°	-327.88308	9.15
N_6^0 (d)	1.115	1.230	1.428	115.44°	174.49°	-328.20494	0.39
N_6^0 (e)	1.130	1.158	1.249	180.00°	180.00°	-328.07892	3.82
Комплекс	$R1, \text{Å}$	$R2, \text{Å}$	$R3, \text{Å}$	$\alpha1$	$\alpha2$	$E_{tot}, \text{a.e.}$	$\Delta E (\text{эВ})$
N_6^0 (f)	1.111	1.230	1.427	108.60°	173.99°	-328.21930	0
N_6^- (a)	1.953	1.358	1.358	40.71°	90.00°	-327.78820	13.69
N_6^- (b)	1.353	1.257	1.353	116.79°	121.61°	-328.25551	0.97
N_6^- (c)	1.351	1.351	1.279	167.58°	83.79°	-327.99027	8.19
N_6^- (d)	1.161	1.161	2.776	90.24°	179.68°	-328.29159	-0.01
N_6^- (e)	1.149	1.163	1.858	180.00°	180.00°	-328.16090	3.54
N_6^- (f)	1.155	1.168	2.341	100.01°	180.00°	-328.29114	0

Таблица 2.

Вычисленные значения параметров реакций (эВ).

	N_6 (a)	N_6 (b)	N_6 (c)	N_6 (d)	N_6 (e)	N_6 (f)
$Q1$	13.76	0.30	8.18	-0.58	2.85	-0.97
$Q2$	22.61	9.14	17.02	8.27	11.69	7.87
$Q3$	12.94	0.22	7.44	-0.76	2.79	-0.75
$Q4$	16.06	3.35	10.56	2.36	5.92	1.54

Обратимся теперь к реакции разложения. Возможные реакции могут быть записаны:



Для расчета энергетического баланса этих реакций необходимо знание полной энергии молекул N_3^0 , N_3^- , N_2^0 и N_2^- : $E(N_3^0) = -164.09180 \text{ a.e.}$, $E(N_3^-) = -164.17180 \text{ a.e.}$,

$E(N_2^0) = -109.50290$ а.е., $E(N_2^-) = -109.37269$ а.е.. Вычисленные значения параметров реакций (3) приведены в таблице 2. Энергетический выход реакции $2N_3^0 \rightarrow 3N_2^0$ равен $Q_2 - Q_1 = 8.85$ эВ, реакции $N_3^0 + N_3^- \rightarrow 2N_2^0 + N_2^-$ равен $Q_4 - Q_3 = 3.13$ эВ. Ход реакции через промежуточный продукт N_6^0 требует энергии активации во всех комплексах, кроме N_6 (d) и

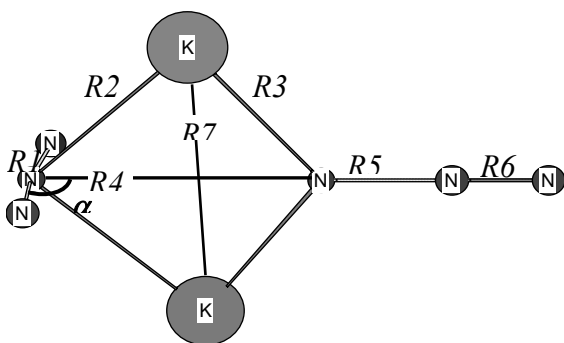


Рис.2. Устойчивая конфигурация кластера K_2N_6 .

Таблица 3.

Полная энергия (а.е.) и структурные параметры (Å) кластера K_2N_6 .

$R1$	1.163	$R5$	1.187
$R2$	2.733	$R6$	1.136
$R3$	2.639	$R7$	3.998
$R4$	3.587	$\angle\alpha$	87.88°
E_{tot}	-1528.26026		

N_6 (f) где выделяется энергия как при образовании, так и распаде N_6^0 .

Выполненные различными авторами молекулярные расчеты не обнаружили стабильной T-образной конфигурации комплексов N_6 , характерной для расположения азидных групп N_3 в анионной плоскости KN_3 и AgN_3 . Таким образом была поставлена задача о нахождении кластера, включающего в себя T-образно ориентированные азидные группы N_3 и атомы металла. Простейшим устойчивым кластером такого типа является M_2N_6 . На рис. 2 в качестве примера представлена конфигурация кластера K_2N_6 , в таблице 3- его полная энергия и структурные параметры. Расчеты показывают, что подобные устойчивые кластеры существуют также и при замене кальция на другие щелочные металлы и Ag . Геометрическими условиями

образования кластера в анионной плоскости кристаллической матрицы являются наличие вакансий в ближайших плоскостях металла и сдвиг атомов металла в позиции, представленные на рис. 2. Заметим, что расстояния между плоскостями металла в кристалле K_2N_6 3.55Å коррелирует с величиной $R7$ (таблица 3). Основной особенностью геометрического строения кластера M_2N_6 является потеря эквивалентности концевых атомов азота одного из комплексов N_3 , что может способствовать его распаду. Возможным путем распада может быть отделение концевой группы N_2 , расстояние между атомами в которой 1.12Å близко к расстоянию в молекуле N_2 (1.07Å), далее должна произойти перестройка атомов в группе M_2N_4 с последующим распадом и этой группы.

Список литературы:

1. Ю.А. Захаров, Э.Д. Алукер, Б.П. Адуев, Г.М. Белокуров, А.Г. Кречетов. Предвзрывные явления в азиды тяжелых металлов. Химмаш, М. (2002).
2. А.С. Бирюков, Е.Д. Булатов, С.А. Гридин, В.М. Марченко, А.М. Прохоров. Химическая физика. **4**, 1, 79 (1985).
3. H. Hyber, T.K. Ha, M.T. Nguyen. J. Mol. Struct. **105**, 7, 351 (1983).
4. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comput. Chem. **14**, 5, 1347 (1993).