# (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 1—5)团簇结构与性质的 密度泛函理论研究\*

张致龙<sup>1)2)</sup> 陈玉红<sup>1)2)†</sup> 任宝兴<sup>2)</sup> 张材荣<sup>1)2)</sup> 杜 瑞<sup>2)</sup> 王伟超<sup>2)</sup>
 1)(兰州理工大学甘肃省有色金属新材料重点实验室,兰州 730050)
 2)(兰州理工大学理学院,兰州 730050)
 (2011年1月17日收到;2011年6月30日收到修改稿)

利用密度泛函理论在 B3LYP/6-311G<sup>\*</sup>水平上对叠氮化合物(HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=1—5)团簇各种可能构型进行了几 何优化,预测了各团簇的最稳定结构.并对最稳定结构的成键特性、电荷分布、振动特性及稳定性进行理论研究. 结果表明:HMgN<sub>3</sub> 团簇最稳定结构为直线型;(HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=2,5)团簇最稳定结构为叠氮基中 N 原子和金属原子 相连构成 Mg—N—Mg 结构;(HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=3,4)团簇最稳定结构为叠氮基与 Mg 原子相互链接形成的环状结构. 团簇最稳定结构中金属 Mg 原子均显示正电性,H 原子均显示负电性,叠氮基中间的 N 原子显示正电性、两端的 N 原子显示负电性,且与 Mg 原子直接作用的 N 原子负电性更强. Mg—N 键和 Mg—H 键为典型的离子键,叠氮基内 N 原子之间是共价键. 团簇最稳定结构的红外光谱分为三部分,其最强振动峰均位于 2258—2347 cm<sup>-1</sup>,振动模式 为叠氮基中 N—N 键的反对称伸缩振动.叠氮基在团簇和晶体中结构不变,始终以直线型存在.稳定性分析显示, (HMgN<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 团簇相对于其他团簇更为稳定.

**关键词:** (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=1-5)团簇, 叠氮基, 密度泛函理论, 结构与性质 **PACS**: 36.40.-c, 71.15. Mb

# 1. 引 言

叠氮化合物是叠氮酸 HN<sub>3</sub>的衍生物,它们的分 子特征是含有叠氮基( $-N_3$ ),是一类化学性质活泼 的化合物,在有机合成和反应机理研究中具有很重 要的作用<sup>[1,2]</sup>.研究发现,将叠氮基引入高能量密度 材料不仅能提高能量,还能赋予材料其他优异的性 能<sup>[3]</sup>.作为新型高能量密度材料的金属叠氮化合物 受到了人们的关注并被大量研究<sup>[4-6]</sup>,但是由于叠 氮化合物存在潜在的爆炸趋势,使得它们的实验研 究受到了很大的限制<sup>[7,8]</sup>.为此,人们运用理论方法 对金属叠氮化合物的结构和性质等进行研究. 居学 海等<sup>[9]</sup>用密度泛函理论(DFT)中的包括局域和非 局域项的 Lee, Yang 和 Parr 等提出的杂化密度泛函 方法(B3LPY)对 Li, Na 和 K 叠氮盐晶体的能带和 电子结构进行了计算.段红霞等<sup>[10]</sup>在 B3LYP/6-311 +G\*水平上对金属富氮化合物 N<sub>3</sub>MN<sub>3</sub> (M = Be,

Mg,Ca)的线型和三角型结构进行了理论计算. 夏 其英等<sup>[11]</sup>在 DFT-B3LYP/SDD 水平上研究了第ⅢA 族金属叠氮二甲基多聚体((CH<sub>3</sub>), $MN_3$ ), (n = 1, 2, 1)3; M = Ga, Al)的结构和性质. 邵菊香等<sup>[12]</sup>利用 DFT-B3LYP 方法, 配合 LYP 非局域相关能方法对 HN<sub>3</sub>,CH<sub>4</sub>N<sub>3</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>等化合物的叠氮自由基键离解 能进行了计算,发现计算中小型叠氮化合物叠氮基 的键离解能时,用 MP2/6-31G\* 是一种可靠的计算 方法. 陈玉红等<sup>[13,14]</sup>在 DFT-B3LYP/6-31G\*水平上 对(CaN<sub>6</sub>)<sub>n</sub>(n = 1-5), (MgN<sub>6</sub>)<sub>n</sub>(n = 1-5) 团簇的 几何结构进行了优化,并对稳定结构的振动特性、 成键特性和电荷分布进行了理论研究. 为了得到 密度更小,成本更低的叠氮化合物,夏其英等[15,16] 用H 替代叠氮基, 对(H<sub>2</sub>AlN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n = 1-4)和  $(H_{2}GaN_{3})_{n}(n = 1-4)$ 团簇的几何结构进行了优 化,并对稳定结构的振动特性、成键特性和电荷分 布进行了理论研究.

团簇结构与性质的研究对于理解物质的局域

©2011 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup>国家自然科学基金(批准号:10547007)、甘肃省自然科学基金(批准号:1010RJZA042)和兰州理工大学博士基金(批准号: BS10200901)资助的课题.

<sup>†</sup>通讯联系人. E-mail: chenyh@lut.cn

成键特性以及从微观到宏观的过渡具有重要作用<sup>[17,18]</sup>. HMgN<sub>3</sub>作为一种可能的新型高能量密度 材料,目前对其团簇结构的研究很少,为此本文在 DFT-B3LYP/6-311G<sup>\*</sup>水平上对(HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n = 1 - 5)团簇的结构和性质进行了探讨.

## 2. 计算方法

由于叠氮基可能存在线型和环型结构,因此对 (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=1-5)团簇设计了平面、环状和链状 等初始构型.考虑计算速度和精度,采用密度泛函 B3LYP 方法,在6-311G\*基组水平上对设计的初始 构型进行几何结构优化,所有初始构型自旋多重度 均取1.同时对最稳定结构的成键特性、电荷分布、 振动特性和稳定性等进行了分析计算.全部计算工 作使用量子化学计算程序 Gaussian03 完成.

3. 结果及讨论

#### 3.1. (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=1-5)团簇的几何构型

(HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n = 1—5)团簇优化后得到了多种 稳定结构,图1—图5中只列出了每类团簇中能量 较低且对称性较高的四种团簇的几何结构,表1列 出了其总能量和对称性.

以总能量为判据,图 1(a)所示 HMgN<sub>3</sub> 团簇直 线型结构 I 最稳定,其中叠氮基为直线型,该结构 和文献[11,14—16]报道的(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MN<sub>3</sub>,MgN<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>MN<sub>3</sub> 最稳定结构的形成规则一样,其几何参数见 表 2.



图 1 HMgN, 团簇的几何结构 (a)结构 I,(b)结构 II,(c)结构 II,(d)结构 N

 $(HMgN_3)_2$  团簇中,图 2(a) 所示结构 I 最稳 定,其结构为通过一个子体系(叠氮基)的一个 N 原 子和另一子体系(金属原子)相连构成的  $Mg_2N_2$  平 面四元环结构,该结构和文献[15,16] 报道的  $(H_2MN_3)_2$  最稳定结构的形成规则一样,与  $HMgN_3$ 的稳定结构一样,叠氮基为直线型,且叠氮基作为 一个基团整体存在,其几何参数见表2. 次稳定的结 构 II (图 2(b))和最稳定的结构 I 能量接近,其中 两个叠氮基相互平行排列,与两个 Mg 原子构成一 个近 似菱 形结构,该结构和文献[14] 报道的  $(MgN_6),结构相似.$ 

(HMgN<sub>3</sub>),团簇中由三个叠氮基和三个 Mg 原 子相互链接构成的近似三角形结构 I 最稳定,如图 3(a)所示,其中叠氮基仍然保持直线型的特性,其 几何参数见表 2. 结构 II(图 3(b))是次稳定的结 构,和文献[15,16]报道的( $H_2MN_3$ )<sub>3</sub>最稳定结构的 形成规则一样,都是通过 N 原子和金属原子相间连 接构成的  $Mg_3N_3$  六元环结构.结构 III(图 3(c))是 在( $HMgN_3$ )<sub>2</sub>团簇次稳定结构基础上扩展形成的链 状结构,与文献[14]报道的( $MgN_6$ )<sub>3</sub>最稳定结构 相似.

 $(HMgN_3)_4$  团簇中由四个叠氮基和四个 Mg 原 子相互链接构成近似正方形结构 I 最稳定,如图 4 (a)所示,其几何参数见表 2. 结构 II (图 4(b))为 次稳定结构,是通过叠氮基的一个 N 原子和金属 原子相连,构成基本骨架结构为 Mg\_4N\_4 的正方体 结构,与文献[15,16]报道的 $(H_2MN_3)_4$ 稳定结构 的形成规则一样. 结构 III (图 4(c))是通过 N 原 子和金属原子相间连接构成的 Mg\_4N\_4 八元环 结构.



(•)

图 2 (HMgN<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 团簇的几何结构 (a)结构 I,(b)结构 II,(c)结构 II,(d)结构 Ⅳ



图 3 (HMgN<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 团簇的几何结构 (a)结构 I,(b)结构 II,(c)结构 II,(d)结构 IV



图 4 (HMgN<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 团簇的几何结构 (a)结构 I,(b)结构 II,(c)结构 II,(d)结构 N

 $(HMgN_3)_5$  团簇中通过一个子体系(叠氮基) 的一个N原子和另一子体系的金属原子相连,构 成基本骨架结构为 $Mg_5N_5$ 的立体结构 I 最稳定, 如图 5(a)所示.该结构与文献[15,16]报道的  $(H_2MN_3)_n(n=1-4)多聚体稳定结构的形成规则$  一样,同时还保持着叠氮基直线型的特性,其几何参数列于表 2. 结构 Ⅱ(图 5(b))为次稳定结构, 与最稳定结构形成规则一致. 结构 Ⅲ(图 5(c))是 由五个叠氮基和五个 Mg 原子相互链接构成环状 结构.

团簇		结构 I	结构Ⅱ	结构Ⅲ	结构Ⅳ
HMgN <sub>3</sub>	$E_{\rm T}$ / eV	- 9931.106	- 9928.957	- 9928. 308	- 9928.070
	对称性	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$	$C_{2v}$	$C_{2v}$
(HMgN <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$E_{\rm T}$ / eV	- 19864. 289	- 19864. 136	- 19861. 592	- 19864. 289
	对称性	$D_{2h}$	$D_{2h}$	$C_{2h}$	$D_{2h}$
(HMgN <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$E_{\rm T}$ / eV	- 29796. 791	- 29796. 407	- 29795. 772	- 29786. 395
	对称性	$D_{3h}$	$D_{3h}$	$C_{2v}$	$D_{3h}$
(HMgN <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$E_{\rm T}$ / eV	- 39729. 173	- 39729. 165	- 39728. 488	- 39727.869
	对称性	$D_{4h}$	Td	$C_{2v}$	$D_{4h}$
(HMgN <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	$E_{\rm T}$ / eV	- 49661.839	- 49661.720	- 49661. 500	- 49660. 896
	对称性	$C_s$	$C_{4v}$	$C_1$	$C_{2v}$

表Ⅰ (HMgN₃)』(n=1—5)团簇菆稳定结构旳恳能重 E <sub>T</sub> 和对标
--

从 $(HMgN_3)_n$ (*n* = 1—5)团簇最稳定结构的分 析可以看出,在金属叠氮化合物形成团簇过程中, 叠氮基始终以直线型存在,与文献[14]得到的  $(MgN_6)_n$ (*n* = 1—5)团簇中叠氮基始终以直线型存 在相同,与 Snyder 和 Stevens<sup>[19]</sup>利用 X 射线衍射得 到的碱金属叠氮盐晶体晶胞结构中叠氮基的直线 型结构一致.说明叠氮基在团簇和晶体中结构不 变,始终以直线型存在,即金属叠氮化合物团簇可



图 5 (HMgN<sub>3</sub>)<sub>5</sub> 团簇的几何结构 (a)结构 I,(b)结构 II,(c)结构 II,(d)结构 N

以很好地模拟其晶体的局域成键和局域电荷转移 等特性.  $(HMgN_3)_n(n=1,2,5)$ 团簇最稳定结构与 文献[15,16]提出的 $(H_2MN_3)_n(n=1-4)$ 多聚体的 构成规则相同,而 $(HMgN_3)_n(n=3,4)$ 团簇则由叠 氮基与 Mg 原子相互链接形成环状最稳定结构,与 文献[14]提出的 $(MgN_6)_n(n=3,4,5)$ 团簇由两个 叠氮基与两个 Mg 原子首先构成近似菱形,再由菱 形形成链状最稳定结构不同.

叠氮基在形成(HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n = 1—5)团簇最稳 定链状结构时出现了桥位和端位两个位置.桥位 叠氮基中 N—N 键对称,约为 0.1163 nm,与计算 所得晶体中的 N—N 键距 0.1162<sup>[10]</sup>相符;端位叠 氮基中 N—N 键分两种,靠近 Mg 原子的 N—N 键 稍长(0.1200—0.1253 nm),梢端 N—N 键稍短 (0.1126—0.1142 nm),与段红霞等<sup>[10]</sup>计算金属富 氮化合物 N<sub>3</sub>MgN<sub>3</sub> 得到的 N—N 键长为 0.1201 和 0.1140 nm、陈玉红等<sup>[13]</sup>计算 CaN<sub>6</sub> 得到的 N—N 键 长为0.1203 和0.1145 nm、高贫等<sup>[20]</sup>计算 NaN<sub>3</sub> 得 到的 N—N 键长为0.1208 和0.1187 nm 基本符合. 参照理论计算结果中 N 原子双键的键长 0.120 nm 和三键的键长 0.110 nm<sup>[21]</sup>,端位叠氮基中靠近 Mg 原子的 N—N 键相当于双键,梢端 N—N 键和 桥位叠氮基中 N—N 键介于双键与三键之间. (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=1—5)团簇最稳定结构中 Mg—N 键 介于 0.2036—0.2226 nm, Mg—H 键介于 0.1685— 0.1879 nm.

#### 3.2. (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=1-5)团簇的电荷分布

表 3 列出了(HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n = 1—5)团簇最稳定 结构在 B3LYP/6-311G\*水平上用自然键轨道方法 计算得到的各原子上自然电荷.从表 3 可知:在 Mg 原子和叠氮基及 H 原子相互作用形成团簇的 过程中,原子之间发生了电荷转移,金属 Mg 原子 均失去电子显示正电性,H 原子均得到电子显示

负电性:叠氮基中间的 N 原子失去电子显示正电 性,两端的 N 原子得到电子显示负电性,且与 Mg 原子直接作用的 N 原子的负电性更强. 这些结果 与文献[13,14]得到的关于叠氮基中 N 原子的得 失电子结果相同,与 Veszpremi 等<sup>[22]</sup>用 MP2/6-311G\*方法计算得到的在叠氮基上两端 N 原子均 具较多负电荷,而中心 N 原子具正电荷的结果相 符. Mg 原子的电荷约为 1.51e-1.54e. H 原子的 电荷约为-0.68e--0.64e.桥位叠氮基中间 N 原子的电荷约为 0.3e, 端位叠氮基中间 N 原子的 电荷约为0.2e.与段红霞等<sup>[10]</sup>计算金属富氮化合 物 N<sub>3</sub>MgN<sub>3</sub>线性结构得到的 N 原子电荷 0.199e 的 结果基本一致. 负电性的 N 原子分以下三种情 况:桥位叠氮基两端 N 原子的电荷约为-0.6e,端 位叠氮基与 Mg 原子连接的 N 原子电荷约为 -0.9e,端位叠氮基梢端 N 原子的电荷约为-0.2e.

表2  $(HMgN_3)_n(n=1-5)$ 团簇最稳定结构的几何参数

团簇	键长 R/1	ım	键角 α/(°)	
HMgN <sub>3</sub>	$R_{\mathrm{Mg(1)}-\mathrm{N(2)}}$	0. 1879	$\alpha_{Mg(1)-N(2)-N(3)}$	180.0
	$R_{\mathrm{Mg(1)}-\mathrm{H(5)}}$	0. 1685	$\alpha_{N(2)-Mg(1)-H(5)}$	180.0
	$R_{N(2)-N(3)}$	0.1200	$\alpha_{N(2) \rightarrow N(3) \rightarrow N(4)}$	180.0
	$R_{N(3)-N(4)}$	0.1142		
$\left(\mathrm{HMgN}_3\right)_2$	$R_{\mathrm{Mg(1)}-\mathrm{N(2)}}$	0. 2081	$\alpha_{Mg(1) \rightarrow N(2) \rightarrow N(3)}$	131.5
	$R_{\rm Mg(1)-H(9)}$	0. 1699	$\boldsymbol{\alpha}_{N(2)-Mg(1)-H(9)}$	138.5
	$R_{N(2)-N(3)}$	0. 1225	$\alpha_{N(2) \rightarrow N(3) \rightarrow N(4)}$	180.0
	$R_{\rm N(3)-N(4)}$	0. 1133		
$(HMgN_3)_3$	$R_{\rm N(1)-N(2)}$	0.1164	$\alpha_{N(1) \longrightarrow N(2) \longrightarrow Mg(4)}$	158.9
	$R_{\rm N(1)-N(3)}$	0.1164	$\alpha_{N(2) \rightarrow N(1) \rightarrow N(3)}$	181.7
	$R_{\rm N(2)-N(4)}$	0. 2048	$\boldsymbol{\alpha}_{N(2)-Mg(4)-H(13)}$	129.8
	$R_{\rm Mg(4)-H(13)}$	0. 1696		
$\left(\mathrm{HMgN}_3\right)_4$	$R_{\rm N(1)-N(2)}$	0.1162	$\boldsymbol{\alpha}_{N(1) - N(2) - Mg(4)}$	173.6
	$R_{\rm N(1)-N(3)}$	0.1162	$\alpha_{N(2) \rightarrow N(1) \rightarrow N(3)}$	180.5
	$R_{\rm Mg(4)-N(2)}$	0.2036	$\boldsymbol{\alpha}_{N(2)-Mg(4)-H(17)}$	128.8
	$R_{\mathrm{Mg}(4)-\mathrm{H}(17)}$	0. 1699		
$(HMgN_3)_5$	$R_{N(1)-N(2)}$	0. 1253	$\boldsymbol{\alpha}_{N(2) \rightarrow N(1) \rightarrow N(3)}$	179.9
	$R_{N(1)-N(3)}$	0.1126	$\alpha_{N(2)-Mg(16)-N(7)}$	102.8
	$R_{\rm N(5)-N(6)}$	0.1130	$\alpha_{N(2)-Mg(16)-Mg(19)}$	120.6
	$R_{\rm N(5)-N(7)}$	0. 1237	$\alpha_{N(7)-Mg(16)-H(21)}$	137.4
	$R_{ m N(7)}$ — Mg(16)	0. 2052		
	$R_{ m N(8)}$ — Mg(17)	0. 2226		
	$R_{\mathrm{Mg(16)}-\mathrm{H(21)}}$	0. 1696		
	$R_{\rm Mg(17)-H(25)}$	0. 1711		

由此可见,桥位和端位叠氮基中 N 原子得失电子情况是不一致的,但两个位置叠氮基上总的净电荷相同,约为 -0.9e. 从电荷布居和分子轨道的分析可知,Mg—N 键和 Mg—H 键均为较强的离子键,叠氮基内 N 原子之间是共价键. 这与居学海等<sup>[9]</sup>利用 DFT-B3LYP 方法计算碱金属叠氮盐晶体 Mulliken 重叠布居数得到的金属叠氮盐晶体为典型的离子 型晶体的结论符合.

表 3 (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n = 1-5) 团簇最稳定结构中各原子的 自然电荷(单位为 e)

团簇	Mg	Н	Ν
HMgN <sub>3</sub>		H(5): -0.6382	N(2): -0.9279
	Mg(1): 1.5168		N(3): 0.2430
			N(4): -0. 1937
		H(9): -0.6543	N(2): -1.0186
$(HMgN_3)_2$	Mg(1): 1.5244		N(3): 0.2498
			N(4): -0.1059
(HMgN <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		H(13): -0.6696	N(1): 0. 2993
	Mg(4): 1.5318		N(2): -0.5807
(HMgN <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>			N(1): 0.3043
	Mg(4): 1.5418	H(17): -0.6788	N(2): -0.5854
(HMgN <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>		H(21): -0.6462	N(1): 0.2273
	Mg(16):1.5143		N(2): -1.0976
			N(3):0.0100
			N(6): -0.0530
	Mg(17): 1.5234	H(24): -0.6357	N(7): -1.0400
			N(10): -0.0185
	Mg(18): 1.5052	H(25): -0.6660	

#### 3.3. (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=1--5)团簇的振动特性

在 B3LYP/6-311G<sup>\*</sup> 水平上对 (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 1-5) 团簇最稳定结构的红外(IR)光谱和振动频率进行了计算. 计算所得频率均为正值,表明各团簇结构均为势能面上的极小点. (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n = 1-5) 团簇最稳定结构的 IR 光谱如图 6 所示. 从图 6 可以看出,团簇最稳定结构的 IR 光谱主要集中在 9—455 cm<sup>-1</sup>,1608—1653 cm<sup>-1</sup>和 2258—2347 cm<sup>-1</sup> 三段,其中 9—455 cm<sup>-1</sup>段主要是 Mg—N 键的伸缩振动、弯曲振动和 Mg—H 键的弯曲振动,1608—1653 cm<sup>-1</sup>段主要是 Mg—H 键的伸缩振动. 各团簇的最强振动峰均位于 2258—2347 cm<sup>-1</sup>段,其振动模式为叠氮基中 N—N 键的反对称伸缩振动,而各团簇在 616—708 cm<sup>-1</sup>,1228—1541 cm<sup>-1</sup>处均存在非常弱的振动峰,分别对应叠氮基中 N—N 键弯曲振动和 和对称伸缩振动,这三段为叠氮基的特征谱. 这与

Sheinker 等<sup>[23]</sup>系统研究叠氮化钠等六个叠氮化合物的 IR 光谱得到的在2167—2080 cm<sup>-1</sup>范围出现一强振动峰并在1343—1177 cm<sup>-1</sup>范围出现一弱振动峰的结果相对应,也与 Lieber 等<sup>[24]</sup>关于叠氮化钠 IR 光谱得到的在2151—2128 cm<sup>-1</sup>范围出现一较强振动峰,而在1282 cm<sup>-1</sup>附近出现一较弱振动峰的

结果相对应.利用 B3LYP/ 6-311G\*方法的频率修 正因子 0.9613 修正后,N—N 键的反对称伸缩振动 位于 2170—2257 cm<sup>-1</sup>,与上述实验结果符合很好, 进一步说明叠氮基在晶体和团簇中结构一致.同时 也对实验相关叠氮化合物的 IR 光谱的谱峰进行了 指认.



图 6 (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=1-5)团簇最稳定结构的 IR 光谱

#### 3.4. (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=1-5)团簇的稳定性

通过分析团簇电离势、能隙、费米能级和平均结合能随团簇尺寸变化的特点,可以研究团簇的稳 定性. 团簇的电离势 *E*<sub>IP</sub>、能隙 *E*<sub>g</sub>和平均结合能 *E*<sub>BT</sub> 定义如下:

$$E_{\rm IP} = E_n - E_n^+, \qquad (1)$$

$$E_{\rm g} = E_{\rm HOMO} - E_{\rm LUMO}, \qquad (2)$$

$$E_{\rm BT} = \frac{E_n - n(E_{\rm Mg} + 3E_{\rm N} + E_{\rm H})}{n}, \qquad (3)$$

其中  $E_n$  为(HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 团簇的总能量, $E_n^+$  为相应结 构阳离子的总能量, $E_{HOMO}$  为最高占据轨道能量,  $E_{LUMO}$  为最低未占据轨道能量, $E_{Mg}$ 为 Mg 的原子能 量, $E_N$  为 N 的原子能量, $E_H$  为 H 的原子能量.费米 能级  $E_F$  定义为团簇最高占据轨道的能量. (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n = 1 - 5)团簇最稳定结构的  $E_{IP}$ , $E_g$ , $E_F$ 



图7 (HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n = 1-5)团簇最稳定结构的 $E_{IP}$ ,  $E_g$ ,  $E_F$ 和 $E_{BT}$ 随团簇尺寸的变化

和  $E_{\rm BT}$  随团簇尺寸的变化关系如图 7 所示. 从图 7 可以看出,团簇的  $E_{\rm IP}$ , $E_{\rm g}$  和  $E_{\rm F}$  随团簇尺寸变化显 示出很好的相关性. (HMgN<sub>3</sub>),团簇具有相对较 大的  $E_{\rm IP}$  和  $E_{\rm g}$  以及较低的  $E_{\rm F}$ ,表明其稳定性相对 较高.

## 4.结 论

HMgN<sub>3</sub> 团簇最稳定结构为直线型,(HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n=2,5) 团簇最稳定结构在叠氮基的 N 原子和金 属原子相连构成 Mg—N—Mg 骨架的基础上形成平 面或立体结构,(HMgN<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(n=3,4) 团簇最稳定结 构为叠氮基与 Mg 原子相互链接形成的环状结构. 计算得到 N—N 键长在 0.1126—0.1264 nm 之间, Mg—N 键长在 0.2036—0.2226 nm 之间, Mg—H 键 长在 0.1685—0.1879 nm 之间. 团簇最稳定结构中

- Ludovic C, Imane S, Gilles D, Daniel B 2004 Tetrahedron Lett.
   60 2079
- [2] Veronique B, Imane S, Daniel B, Raoul U 1997 Tetrahedron Lett. 38 7733
- [3] Shi M D 1992 Chin. J. Expl. Prop. 69 24 (in Chinese)[施明达 1992 火炸药学报 69 24]
- [4] Wang L J, Zgierski M Z 2004 J. Phys. Chem. A 108 4679
- [5] Gordienko A B, Zhuravlev Y N, Poplavnoi A S 2006 Phys. Stat. Sol. B 198 707
- [6] Christe K O, Ralf H 2004 Angew. Chem. Int. Ed. 43 3148
- [7] Christe K O, Wilson W W, Sheehy J A, Boatz J A 1999 Angew. Chem. Int. Ed. 38 2004
- [8] Vij A, Wilsom W W, Vij V, Tham F S, Sheehy J A, Christe K O 2001 J. Am. Chem. Soc. 123 6308
- [9] Ju X H, Ji G F, Xiao H M 2002 Chin. Sci. Bull. 47 265 (in Chinese)[居学海、姬广富、肖鹤鸣 2002 科学通报 47 265]
- [11] Xia Q Y, Xiao H M, Ju X H 2005 Chem. J. Chin. Univ. 26
   922 (in Chinese)[夏其英、肖鹤鸣、居学海 2005 高等学校化
   学学报 26 922]
- [12] Shao J X, Cheng X L, Yang X D 2007 J. Sichuan Norm. Univ.
   30 78 (in Chinese)[邵菊香、程新路、杨向东 2007 四川师范 大学学报 30 78]
- [13] Chen Y H, Ren B X, Cao Y J 2010 Acta Chim. Sin. 68 1793

金属 Mg 原子均显示正电性,H 原子均显示负电性, 叠氮基中间的 N 原子显示正电性,叠氮基两端的 N 原子显示负电性,且和 Mg 原子直接作用的 N 原子 的负电性更强,Mg—N 键和 Mg—H 键为典型的离 子键,叠氮基内 N 原子之间是共价键.团簇最稳定 结构的 IR 光谱主要集中在 9—455,1608—1653, 2258—2347 cm<sup>-1</sup> 三段,其中 最强振动峰均在 2258—2347 cm<sup>-1</sup> 三段,其中 最强振动峰均在 2258—2347 cm<sup>-1</sup> 三段,其板动模式为叠氮基中 N—N 键的反对称伸缩振动.叠氮基在团簇和晶体中结构 不变,始终以直线型存在.说明金属叠氮化合物团 簇可以很好地模拟其晶体的局域成键和局域电荷 转移等特性.稳定性分析显示,(HMgN<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 团簇相 对于其他团簇更为稳定.

本文计算工作全部在甘肃省超级计算中心完成,在此感 谢其大力支持.

(in Chinese)[陈玉红、任宝兴、曹一杰 2010 化学学报 68 1793]

- [14] Ren B X, Chen Y H, Cao Y J 2010 J. Inorg. Chem. 26 1 (in Chinese)[任宝兴、陈玉红、曹一杰 2010 无机化学学报 26 1]
- [15] Xia Q Y, Xiao H M, Ju X H 2004 J. Phys. Chem. 108 2780
- [16] Xia Q Y, Xiao H M, Ju X H 2004 Int. J. Quantum Chem. 100 301
- [17] Chen H, Lei X L, Liu L R, Zhu H J 2009 Acta Phys. Sin. 58 5355 (in Chinese)[陈 杭、雷雪玲、刘立仁、祝恒江 2009 物 理学报 58 5355]
- [18] Gu J, Wang S Y, Gou B C 2009 Acta Phys. Sin. 58 3338 (in Chinese)[顾 娟、王山鹰、苟秉聪 2009 物理学报 58 3338]
- [19] Snyder J A, Stevens E D 1999 Chem. Phys. Lett. 313 293
- [20] Gao P, Xiao H M, Huang Y S 1998 J. Mol. Sci. 14 188 (in Chinese) [高 贫、肖鹤鸣、黄寅生 1998 分子科学学报 14 188]
- [21] Stark J G, Wallace H G 1982 Chemistry Data Book (London: John Murray) p50
- [22] Veszpremi T, Pasinszki T, Feher M J 1994 Am. Chem. Soc. 1166 303
- [23] Sheinker I M, Syrkin I A K 1950 Lzv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz. 14 478
- [24] Lieber E, Levering D R, Patterson L 1951 Anal. Chem. 23 1594

# Density functional theory study on the structure and properties of $(HMgN_3)_n$ (n=1-5) clusters<sup>\*</sup>

Zhang Zhi-Long<sup>1)2)</sup> Chen Yu-Hong<sup>1)2)†</sup> Ren Bao-Xing<sup>2)</sup> Zhang Cai-Rong<sup>1)2)</sup> Du Rui<sup>2)</sup> Wang Wei-Chao<sup>2)</sup>

1) (Key Laboratory of Advanced Non-ferrous Metal Materials of Gansu Province, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

2) (School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(Received 17 January 2011; revised manuscript received 30 June 2011)

#### Abstract

We optimize the possible geometrical cluster structures and predicte relative stability of  $(HMgN_3)_n (n = 1--5)$  by using the hybrid density functional theory (B3LYP) with 6-311G<sup>\*</sup> basis sets. And the most stable isomers of  $(HMgN_3)_n$ (n = 1--5) clusters, the bond properties, charge distributions, vibrational properties, and stability are analyzed theoretically. The calculated results show that the most stable HMgN<sub>3</sub> has a linear structure, the  $(HMgN)_n (n = 2, 5)$ clusters have the most stable structures in which an N atom in a sub-system and metal atom in another sub-system constitute an Mg—N—Mg structure. And the most stable structures of  $(HMgN_3)_n (n = 3, 4)$  clusters are the chain structures in which the nitrogen cardinal extremity position N atom and the Mg atom form a ring structure; the metal Mg atoms in the most stable structure show charge positivity, and H atom show charge negativity. The middle N atoms of azido show charge positivity, the N atoms on both sides of azido show charge negativity; what's more, the N atoms influenced by Mg atoms in azido is the covalent bond. The infrared spectra of the most optimized  $(HMgN_3)_n (n = 1--5)$  clusters have three vibrational sections, the strongest vibrational peak lies in 2258—2347 cm<sup>-1</sup>, and the vibrational mode is antisymmetric stretching vibration of N—N bonds in azido. Analysis of stability shows that  $(HMgN_3)_3$  clusters are more stable than other clusters.

**Keywords**:  $(HMgN_3)_n (n = 1-5)$  clusters, azido, density functional theory, structure and properties **PACS**: 36.40.-c, 71.15. Mb

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10547007), the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. 1010RJZA042), and the Foundation for the Doctor of Lanzhou University of Technology, China (Grant No. BS10200901).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: chenyh@lut.cn