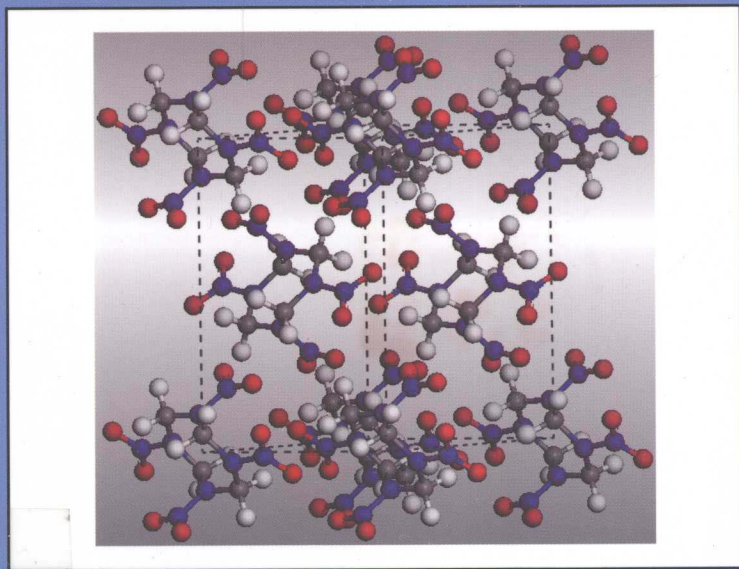


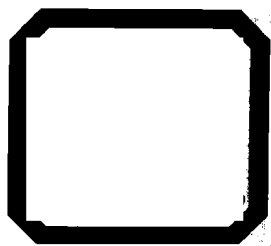
21世纪科学版化学专著系列

高能晶体量子化学

朱卫华 肖鹤鸣 著



科学出版社



21 世纪科学版化学专著系列

高能晶体量子化学

朱卫华 肖鹤鸣 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是作者近十年部分科研工作的总结。全书共6章。第1章简述本书所用一般理论和计算化学方法,主要包括晶体结构、能带理论基础、固体量子化学方法和从头算分子动力学方法。第2~6章依次阐述了金属叠氮化物晶体、硝基类炸药晶体、硝胺类炸药晶体、高能富氮晶体、高氯酸铵和二硝酰胺铵及其金属盐晶体的结构和性质。比较了多系列不同类型结构类似物的晶体、分子以及能带和电子结构的异同;研究了吸收光谱、振动光谱和热力学函数及其在分解反应中的变化。还探讨了掺杂晶体的结构和性质;总结了若干晶体在不同压力 and 不同温度下结构和性能的递变规律。阐明了晶体能带和电子结构与感度的关系,提出了撞击感度的第一性原理带隙判据。

本书可供基础化学、炸药化学、爆炸理论、理论与计算化学以及材料物理与化学等专业的高校师生和科技工作者参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

高能晶体量子化学/朱卫华,肖鹤鸣著. —北京:科学出版社,2012
(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 978-7-03-036193-6

I. ①高… II. ①朱…②肖… III. ①量子化学-研究 IV. ①0641.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 301123 号

责任编辑:刘 冉 / 责任校对:郑金红

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年12月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2012年12月第一次印刷 印张:21 1/4

字数:430 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

20 世纪 80 年代,在“量子炸药化学”^①研究领域,主要都是运用半经验分子轨道(MO)方法,计算研究气相孤立分子的结构和性质。只对较少的较小体系,才用从头算(*ab initio*)方法,在 Hartree-Fock(HF)水平上进行计算,即不考虑瞬时电子相关。到 90 年代,密度泛函理论(DFT)方法发展起来,由于它考虑了电子相关,计算机时又远少于超 HF 方法(如 Møller-Plesset 微扰法、组态相互作用法等),故而,从南京大学陈兆旭教授在我校攻读博士学位开始,才首次系统地把 DFT 用于高能化合物分子。这期间(1998~2000 年),他发表学术论文 20 多篇,出版《四唑化学的现代理论》(2000 年)专著,他的学位论文获评“全国优秀博士学位论文”(2001 年)。

与高能分子的理论研究状况相类似,对于高能晶体结构和性质的计算和模拟,也经历了用近似的半经验方法到用精确的第一性原理方法的发展过程。早在 20 世纪 80 年代末,苏州大学樊建芬教授在我校攻读硕士学位,她首次用推广的 Hückel 晶体轨道(EHCO)方法,计算研究纤维素和硝化纤维素大分子的能带和电子结构,在 *Chin. J. Chem.*, *Chem. J. Chin. Univ.* 和《兵工学报》等期刊上发表,其内容已纳入《硝基化合物的分子轨道理论》(1993 年)专著中。稍后,李永富教授当年的博士学位论文,在《中国科学》、《化学学报》、《物理化学学报》和《无机化学》等期刊上发表,并出版《金属叠氮化物的能带和电子结构——感度和导电性》专著,用的是半经验的离散变分 X_α (DV- X_α) 方法以及 EHCO 方法。这些工作应该是系统研究高能晶体的最早理论工作。

进入 21 世纪,中国工程物理研究院姬广富研究员(当年在我校攻读博士学位),主要工作之一就是开拓性地运用 Crystal 98 程序,首次对 HMX 和 TATB 等典型高能分子型晶体实施第一性原理周期性 DFT 研究;稍后,居学海教授在我校从事“博士后”研究期间,也运用该程序做了较多工作,包括对一些金属叠氮化物、Fox-7、ONC、PETN、NTO 等晶体能带和电子结构以及各种性质进行研究。他们的工作发表在《化学学报》、《科学通报》、《高等学校化学学报》、*J. Chem. Phys.* 和 *Chem. Phys. Lett.* 等国内外学术期刊上,多数已汇入《高能化合物的结构和性质》

^① “量子炸药化学”是我国理论化学奠基人唐敖庆教授首次建议的研究方向,意即“结合炸药专业搞应用量子化学研究”;参见肖鹤鸣著《硝基化合物的分子轨道理论》“序”。此后,这一提法被拓展为“高(含)能材料计算学”,泛指用各种理论方法计算/模拟高能物质的结构和性质这一新的研究领域或交叉学科。

(2004 年)专著中。

自 2005 年我校化工学院成立“分子与材料计算研究所”至今,我们承接了更多国家自然科学基金和国家安全重大基础研究(国防 973)等项目。运用 DFT 方法和平面波基组,在选择多种泛函对晶体和分子几何进行全优化等更高计算水平上,对各类型多系列高能晶体进行了系统的周期性 DFT 研究;提供和比较了结构类似物或多种晶型的晶胞和分子几何参数以及能带和电子结构的共性和差别;给出详尽的吸收光谱、振动光谱并在电子微观层次上予以深入细致的比较和分析;提供它们的热力学函数及其在分解反应中的变化。研究了掺杂晶体的结构和性质。总结了一些晶体在不同压力下结构和性能的递变规律。阐明晶体能带和电子结构与感度的关系,提出撞击感度的第一性原理带隙判据。还用从头算分子动力学(*ab initio* MD)方法,分别模拟研究了离子型和分子型晶体在不同温度下的结构和性能,直观地揭示了分解和起爆机理。以上研究工作已在 *J. Phys. Chem.*, *J. Chem. Phys.*, *J. Comput. Chem.* 和 *Phys. Chem. Chem. Phys.* 等学术期刊上发表 20 余篇论文,再加上一些尚待发表的工作,构成了本书的基本内容。

应该指出,在我们指导下,许晓娟博士和邱玲博士曾对笼状和氮杂环硝胺高能量密度化合物(HEDC)(如 CL-20、双环-HMX 和 TNAD 等)在不同压力下的晶体能带和电子结构及其与热解、感度等性能的关系,进行过深入细致的 DFT 研究,均已在 *J. Phys. Chem. B* 上发表。但因这些工作已编进《高能量密度材料的理论设计》(2008 年)专著中,她们的学位论文也已先后获“全国优秀博士学位论文提名奖”(2009 年和 2010 年),故本书对此研究工作未作赘述。

众所周知,高能化合物多为凝聚态特别是晶态,在炸药和推进剂中,它们亦多以固态出现。所以研究高能晶体的结构和性能,不但具有重要理论学术意义,而且具有重要的实用价值。以上对我校相关理论研究历程的简要回顾,表明我国关于高能晶体结构和性能的计算/模拟研究,起步很早,研究方法先进多样,研究内容系统全面,能够将电子结构深入地关联物理、化学和爆炸等诸多性质,实用性较广。

希望本书确能反映出这些特点,对繁荣我国科技教育和国防事业有所裨益。不当之处,恳请读者批评指正。

南京理工大学化工学院
分子与材料计算研究所
肖鹤鸣 朱卫华

2012 年 10 月于钟山脚下

目 录

前言

第 1 章 理论计算方法	1
1.1 晶体结构	1
1.1.1 晶格	1
1.1.2 晶格对称性	2
1.1.3 倒格子和布里渊区	2
1.2 能带理论基础	3
1.2.1 晶体中电子态	3
1.2.2 能带	4
1.2.3 近自由电子近似	5
1.2.4 紧束缚近似	5
1.2.5 正交化平面波法和赝势法	6
1.2.6 原胞法和缀加平面波法	6
1.3 固体量子化学方法	7
1.3.1 晶体轨道法	8
1.3.2 X_α 方法	8
1.3.3 密度泛函理论	9
1.4 从头算分子动力学方法	14
参考文献	17
第 2 章 金属叠氮化物晶体的结构和性质	19
2.1 碱金属叠氮化物晶体	19
2.1.1 计算方法	20
2.1.2 晶体结构和离子性质	20
2.1.3 电子结构	23
2.1.4 光学性质	28
2.1.5 小结	32
2.2 碱土金属叠氮化物晶体	32
2.2.1 计算方法	33
2.2.2 晶体性质	34
2.2.3 能带结构和态密度	34

2.2.4	有效电荷和键级	37
2.2.5	光学性质	38
2.2.6	电子结构与热稳定性的关联	41
2.2.7	小结	42
2.3	一价重金属叠氮化物晶体	42
2.3.1	计算方法	43
2.3.2	晶体性质	44
2.3.3	能带结构和态密度	45
2.3.4	有效电荷和键级	48
2.3.5	光学性质	49
2.3.6	小结	51
2.4	二价重金属叠氮化物晶体	52
2.4.1	计算方法	53
2.4.2	晶体性质	54
2.4.3	能带结构和态密度	55
2.4.4	有效电荷和键级	58
2.4.5	光学性质	59
2.4.6	电子结构与撞击感度间的关联	62
2.4.7	小结	63
2.5	钾掺杂叠氮化亚铜晶体	64
2.5.1	计算方法	64
2.5.2	原子结构	65
2.5.3	缺陷形成能	66
2.5.4	电子结构	66
2.5.5	实验结果的理论解释	68
2.5.6	小结	69
2.6	不同压力下叠氮化银晶体的结构和性质	69
2.6.1	计算方法	70
2.6.2	晶体结构	70
2.6.3	电子结构	72
2.6.4	振动性质	74
2.6.5	小结	77
2.7	高能晶体撞击感度的第一性原理带隙判据	77
2.7.1	撞击感度第一性原理带隙判据的建立	78
2.7.2	撞击感度第一性原理带隙判据的推广应用	82

2.7.3 小结	87
2.8 不同温度下叠氮化银晶体的结构和性能	87
2.8.1 模拟方法	88
2.8.2 径向分布函数	88
2.8.3 晶体结构变化和分解	90
2.8.4 电子结构	92
2.8.5 速度自相关函数能谱	94
2.8.6 小结	95
参考文献	96
第3章 硝基类炸药晶体的结构和性质	105
3.1 TATB 同系列晶体	105
3.1.1 计算方法	106
3.1.2 晶体结构	107
3.1.3 电子结构	109
3.1.4 热力学性质	113
3.1.5 电子结构与感度的关联	114
3.1.6 小结	115
3.2 硝基苯酚类似物晶体	115
3.2.1 计算方法	116
3.2.2 晶体性质	117
3.2.3 电子结构	119
3.2.4 振动性质	122
3.2.5 热力学性质	125
3.2.6 小结	128
3.3 TNB、TNA 和 TNT 晶体	128
3.3.1 计算方法	128
3.3.2 晶体结构	130
3.3.3 电子结构	131
3.3.4 吸收光谱	136
3.3.5 小结	136
3.4 苦味酸及其金属盐晶体	137
3.4.1 计算方法	137
3.4.2 晶体结构	138
3.4.3 电子结构	140
3.4.4 吸收光谱	145

3.4.5 小结	145
3.5 收敛酸及其金属盐晶体	146
3.5.1 计算方法	146
3.5.2 晶体性质	148
3.5.3 电子结构	148
3.5.4 吸收光谱	153
3.5.5 热力学性质	154
3.5.6 带隙与撞击感度的关系	156
3.5.7 小结	156
3.6 三硝基间苯三酚及其钾盐晶体	156
3.6.1 计算方法	157
3.6.2 晶体结构	158
3.6.3 电子结构	159
3.6.4 吸收光谱	164
3.6.5 小结	165
3.7 不同压力下 HNS 晶体的结构和性质	166
3.7.1 计算方法	166
3.7.2 晶体结构	167
3.7.3 电子结构	169
3.7.4 吸收光谱	173
3.7.5 小结	174
参考文献	174
第4章 硝胺类炸药晶体的结构和性质	184
4.1 不同晶型 HMX 晶体	184
4.1.1 计算方法	185
4.1.2 晶体性质	186
4.1.3 电子结构	188
4.1.4 振动性质	191
4.1.5 电子结构与撞击感度的关联	199
4.1.6 小结	200
4.2 不同晶型 CL-20 晶体	200
4.2.1 计算方法	200
4.2.2 晶体结构	201
4.2.3 电子结构	204
4.2.4 吸收光谱	208

4.2.5 小结	209
4.3 不同晶型 RDX 晶体	209
4.3.1 计算方法	209
4.3.2 晶体结构	211
4.3.3 电子结构	212
4.3.4 吸收光谱	216
4.3.5 小结	217
4.4 不同压力下 β -HMX 晶体的结构和性质	217
4.4.1 计算方法	218
4.4.2 晶体结构	218
4.4.3 电子结构	221
4.4.4 振动性质	222
4.4.5 小结	226
4.5 不同压力下 ϵ -CL-20 晶体的结构和性质	226
4.5.1 计算方法	227
4.5.2 晶体结构	227
4.5.3 电子结构	229
4.5.4 吸收光谱	234
4.5.5 小结	234
4.6 不同温度下 ϵ -CL-20 晶体的结构和感度判别	235
4.6.1 计算方法	235
4.6.2 不同温度下 ϵ -CL-20 晶体的能带结构	236
4.6.3 不同温度下 ϵ -CL-20 晶体的态密度	237
4.6.4 ϵ -CL-20 晶体能带结构与感度的关联	238
4.6.5 小结	239
参考文献	239
第 5 章 高能富氮晶体的结构和性质	248
5.1 1H-四唑衍生物晶体	248
5.1.1 计算方法	249
5.1.2 晶体结构	250
5.1.3 电子结构	251
5.1.4 吸收光谱	254
5.1.5 热力学性质	255
5.1.6 带隙与撞击感度的关联	258
5.1.7 小结	258

5.2	1,5-二取代 1 <i>H</i> -四唑衍生物晶体	258
5.2.1	计算方法	259
5.2.2	晶体结构	259
5.2.3	电子结构	260
5.2.4	吸收光谱	264
5.2.5	撞击感度大小排序的预示	265
5.2.6	小结	266
5.3	不同压力下 5-甲基-1 <i>H</i> -四唑晶体的结构和性质	266
5.3.1	计算方法	266
5.3.2	晶体结构	267
5.3.3	电子结构	268
5.3.4	带隙与感度	272
5.3.5	吸收光谱	272
5.3.6	小结	273
5.4	不同压力下 1,4-二硝基呋咱基[3,4- <i>b</i>]哌嗪晶体的结构和性质	273
5.4.1	计算方法	273
5.4.2	晶体结构	274
5.4.3	电子结构	278
5.4.4	光吸收谱	282
5.4.5	小结	283
	参考文献	283
第 6 章	高氯酸铵和二硝酰胺铵及其金属盐晶体的结构和性质	291
6.1	高氯酸铵和二硝酰胺铵晶体	291
6.1.1	计算方法	292
6.1.2	晶体性质	293
6.1.3	电子结构	294
6.1.4	振动性质	296
6.1.5	吸收光谱	298
6.1.6	热力学性质	299
6.1.7	小结	301
6.2	二硝酰胺酸金属盐晶体	302
6.2.1	计算方法	302
6.2.2	晶体结构	303
6.2.3	电子结构	304
6.2.4	吸收光谱	309

6.2.5 小结	310
6.3 不同压力下高氯酸铵晶体的结构和性质	310
6.3.1 计算方法	311
6.3.2 晶体结构	311
6.3.3 电子结构	314
6.3.4 振动性质	316
6.3.5 小结	318
参考文献	319
后记	325

第 1 章 理论计算方法

高能晶体的理论研究,涉及较多固体理论和方法。限于篇幅,本章只简述本书所用一般理论和计算化学方法,主要包括晶体结构、能带理论基础、固体量子化学方法和从头算分子动力学方法。较为系统详尽的有关原理和应用,可参见相关专著和教材^[1-10]。

1.1 晶体结构

处于固体状态的物质,按其所组成原子(或离子实)的空间排列的有序和无序,可分为晶体和无定形体。晶体中的原子在空间呈周期性有规律的排列。自然界中的固体绝大多数是晶体,高能化合物也多处于其晶态,因此,了解晶体结构特征具有重要意义。

1.1.1 晶格

晶体最主要的特征是具有周期性重复的规则结构,可以看作是一个或多个原子(或离子实)以一定的方式在空间周期性重复平移的结果。晶体的结构由基元和晶格决定。基元是晶体中重复排列的具体单元,它确定了晶体中原子的种类、数量、相对取向和位置。晶格决定了基元在空间重复排列的方式,一般抽象成空间点阵,用布拉维格子(Bravais lattice)的形式来表示。基元以相同的方式,重复地放置在点阵的结点上。

布拉维格子定义为矢量 $\mathbf{R}$ 全部端点的结合。

$$\mathbf{R} = R_1 \mathbf{a}_1 + R_2 \mathbf{a}_2 + R_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

式中, R_1, R_2, R_3 可取任意正负整数或零; $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 是三个不共面的矢量,称为布拉维格子的基矢; $\mathbf{R}$ 称为布拉维格子的格矢,其端点称为格点。布拉维格子是一个无限延展的理想点阵。它表征了晶体结构中原子周期性的规则排布,即其所具有的平移对称性。

原胞是晶体中体积最小的周期性重复单元。由于基矢的选取并不唯一,所以原胞也有多种取法。但无论如何选取,原胞都有相同的体积,每个原胞平均只包含一个格点。人们通常选用维格纳-塞茨(Wigner-Seitz)原胞,简称 WS 原胞。以晶格中某一格点为中心,作其与近邻格点连线的垂直平分面,则这些平面所围成的以该点为中心的最小体积就是属于该点的 WS 原胞。由于它与对应的布拉维格子有

完全相同的对称性,因此也称为对称化原胞。

对于晶体结构的表述,除了给出相应的布拉维格子外,还要确定一个原胞内基元中各原子的位置。

布拉维格子的格点可看成分布在一系列相互平行等距的直线族上。每一直线族定义一个方向,称为晶向。如沿着晶向方向的最短格矢为 $l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$, 则该晶向记为 $[l_1 l_2 l_3]$ 。

布拉维格子的格点还可看成分布在一系列相互平行等距的平面族上。如某一晶面族把基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 和 $\mathbf{a}_3$ 分成 h_1, h_2, h_3 等分,那么该晶面族标记为 (h_1, h_2, h_3) , h_1, h_2, h_3 称为该晶面的米勒(Miller)指数。

1.1.2 晶格对称性

布拉维格子是按其对称性来分类的。对称性是指在一定的几何操作下物体保持不变的特性。布拉维格子所有对称操作的集合,称为对称群或空间群。空间群的总数共 230 个。若将平移操作除外,则剩余部分称为点群。由于平移对称性的限制,只能组成 32 个晶体学点群。

在 32 个点群中,由于受到布拉维格子平移对称性的限制,只有 7 个点群是合适的,通常称为 7 个晶系。按照空间群对称性来分类,一共有 14 个布拉维格子。一个晶系中,可以有不止一个布拉维格子。

晶体学中,习惯用晶系基矢 $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ 和 $\mathbf{c}$ 构成的平行六面体作为周期性重复排列

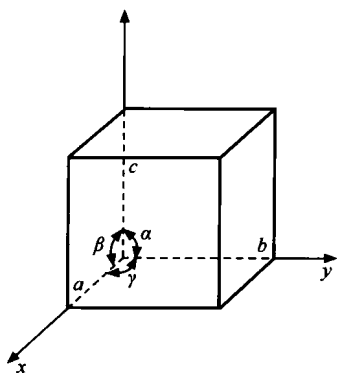


图 1.1 晶胞

的最小单元,称为单胞或惯用单胞。原胞只含一个格点,是体积最小的周期性重复单元;单胞则不同,可含一个或数个格点,体积是原胞的一倍或几倍。布拉维格子的单胞,强调其晶系归属以及所应有的点群对称性。

单胞在空间通过平移并无限地堆砌而成晶体。单胞包括两个要素:

一是晶胞的大小和型式。由 a, b, c 三个晶轴以及它们之间的夹角 α, β, γ 所确定(图 1.1)。单胞的边长称为晶格常数。

另一要素是晶胞的内容。包括粒子的种类、数目和它们在晶胞中的相对位置。

1.1.3 倒格子和布里渊区

前面已运用布拉维格子来描述晶体的周期性结构,布拉维格子的格矢 $\mathbf{R}$ 用式(1.1)来表示,这是一个基本布拉维格子,通常称为正格子。

如果布拉维格子中所有格矢 $\mathbf{R}$ 满足

$$e^{i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (1.2)$$

或

$$\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{R} = 2\pi n, \quad n \text{ 为整数} \quad (1.3)$$

那么 $\mathbf{G}_h$ 全部端点的集合构成的布拉维格子,称为正格子的倒格子。

倒格子是倒易空间中的布拉维格子。倒格矢可写成

$$\mathbf{G}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3, \quad h_1, h_2, h_3 \text{ 为整数} \quad (1.4)$$

且

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.5)$$

由于 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 是三个不共面的矢量,式(1.5)保证了在倒易空间中 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 亦不共面。所以,倒格子是倒易空间中以 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 为基矢的布拉维格子。

倒格子的原胞体积与相应正格子的原胞体积成反比。倒易空间中的 WS 原胞称为第一布里渊区(first Brillouin zone)。

倒格矢 $\mathbf{G}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$ 垂直于米勒指数为 (h_1, h_2, h_3) 的晶面系。对于任一倒格矢,总有一组晶面与之垂直,与该倒格矢平行的最短倒格矢的长度为 $2\pi/d$, d 为面间距,在倒易空间的坐标数为该晶面系的米勒指数。

同一格点的正格子和倒格子有相同的点群对称性。WS 原胞是布拉维格子的对称性原胞,具有布拉维格子的全部点群对称性。因此,第一布里渊区也具有晶格点群的全部对称性。

1.2 能带理论基础

能带理论是用量子力学方法研究固体内部电子运动的理论。其主要任务是确定固体中的电子能级,亦即能带结构。

固体由原子组成,原子又包括原子实和最外层电子,它们均处于不断的运动状态。为使问题简化,必须采用一些假设和近似。

首先采用绝热近似(或 Born-Oppenheimer 近似),将原子核的运动与电子的运动分开考虑;其次认为每个电子都是在固定的原子实周期势场和其他电子的平均势场中运动,这就把多电子问题简化成单电子问题;再次假定固体中的原子实固定不动,并按一定规律作周期性排列,即取理想晶体近似。

1.2.1 晶体中电子态

布洛赫(Bloch)定理指出:对于周期性势场,即

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

式中, $\mathbf{R}$ 取布拉维格子的所有格矢,则晶体中单电子薛定谔(Schrödinger)方程

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

的本征函数是按布拉维格子周期性调幅的平面波,即

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

也就是说,布洛赫波函数是以波矢 $\mathbf{k}$ 和振幅 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 表征的调幅波。对于布拉维格子 $\mathbf{R}$ 的所有格矢,振幅 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 满足。

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

用布洛赫波函数描述的电子,或遵从周期势单电子薛定谔方程的电子称为布洛赫电子。

1.2.2 能带

将布洛赫波函数式(1.8)代入单电子薛定谔方程式(1.7)得

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 的波动方程式(1.10)须满足周期性边界条件式(1.9),其本征函数和本征值与 $\mathbf{k}$ 有关。对于每一个 $\mathbf{k}$,式(1.10)应有无穷个分立的本征值 $E_1(\mathbf{k}), E_2(\mathbf{k}), \dots, E_n(\mathbf{k}), \dots$ 。布洛赫电子状态由 n 和 $\mathbf{k}$ 两个量子数标记。相应的能量和波函数为 $E_n(\mathbf{k})$ 和 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 。

晶体的平移对称性要求 $e^{i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{R}} = 1$,那么,波矢 $\mathbf{k}$ 和相差任意倒格矢 $\mathbf{G}_h$ 的 $\mathbf{k}'$ 满足 $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_h$ 。所以波矢 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k} + \mathbf{G}_h$ 描述同一状态,即相应的能量和波函数满足

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}_h}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

$$E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}_h) = E_n(\mathbf{k}) \quad (1.12)$$

当 n 值确定了, $E_n(\mathbf{k})$ 就是 $\mathbf{k}$ 的周期函数,即能量只能在一定范围内变化,这便构成了能带。不同的 n 值代表不同的能带,量子数 n 称为带指标。 $E_n(\mathbf{k})$ 的总体称为晶体的能带结构。

将所有的能带 $E_n(\mathbf{k})$ 画在第一布里渊区内的图示方法称为简约布里渊区图式。第一布里渊区也常称为简约布里渊区。

固体的能带结构由多条能带组成,能带分为传导带(简称导带)、价电带(简称价带)和禁带等。导带和价带间的空隙称为能隙。

能带结构可以解释固体中导体、半导体、绝缘体三大类区别的由来。材料的导电性是由“传导带”中含有的电子数量决定的。当电子从“价带”获得能量而跳跃至“传导带”时,电子就可以在带间任意移动而导电。

一般常见的金属材料,因为其导带与价带之间的“能隙”非常小,在室温下电子很容易获得能量而跳跃至导带而导电。而绝缘材料则因为能隙很大(通常大于

9 eV), 电子很难跳跃至传导带, 所以无法导电。一般半导体材料的能隙约为 1~3 eV, 介于导体和绝缘体之间。因此只要给予适当条件的能量激发, 或是减小其能隙, 则此材料就能导电。

能带理论属于单电子近似理论, 它首先由布洛赫^[11]和布里渊在解决金属的导电性问题时提出。具体的计算方法有近自由电子近似法、紧束缚近似法、正交化平面波法、原胞法和缀加平面波法等。前两种方法以量子力学的微扰理论作为基础, 只分别适用于原子实对电子的束缚很弱和很强的两种极端情形; 后三种方法则适用于较一般的情形, 应用较广。不同的近似方法的差别在单电子有效势和波函数形式的选取两个方面。

1.2.3 近自由电子近似

由于薛定谔方程中引入势函数的不确定性, 再加上晶体势场远不如自由原子势场那样容易达到自洽, 故使自洽场法的应用受到限制。近自由电子近似方法是能带理论中的一种简单模型。它认为固体内部电子不再束缚在单个原子周围, 而是在整个固体内部运动, 仅仅受到离子实势场的微扰。在远离布里渊区边界时, 本征函数的主部是动量的本征态, 散射仅仅提供一阶修正。

该方法首先针对所讨论晶体结构的类型, 在近自由电子近似下确定若干对称点上可能的能带和波函数的形式。其次把周期场的效应看作一种微扰, 将其偶然简并性消除。最后把微扰计算的矩阵元进行适当的数值参量化。

近自由电子近似实质上是一类平面波展开方法, 它基于晶格场对电子的约束较弱的假设, 将电子的本征态取作自由电子平面波的线性组合。由于近自由电子近似方法的收敛性较差, 所以其应用范围有限, 只对少数晶体(如碱金属晶体)适用。

1.2.4 紧束缚近似

紧束缚近似是将在一个原子附近的电子看作受该原子势场的作用为主, 其他原子势场的作用看作微扰, 从而可以得到电子的原子能级和晶体中能带之间的相互关系。

紧束缚近似的出发点是将晶体中的单电子波函数看成是 N (晶体中的格点数) 个简并的原子波函数的线性组合, 即

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (1.13)$$

式中, $\mathbf{R}_m$ 为晶格矢量; $\varphi_i(\mathbf{r})$ 为孤立原子的第 i 个轨道。假设

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} = \delta_{nm} \quad (1.14)$$