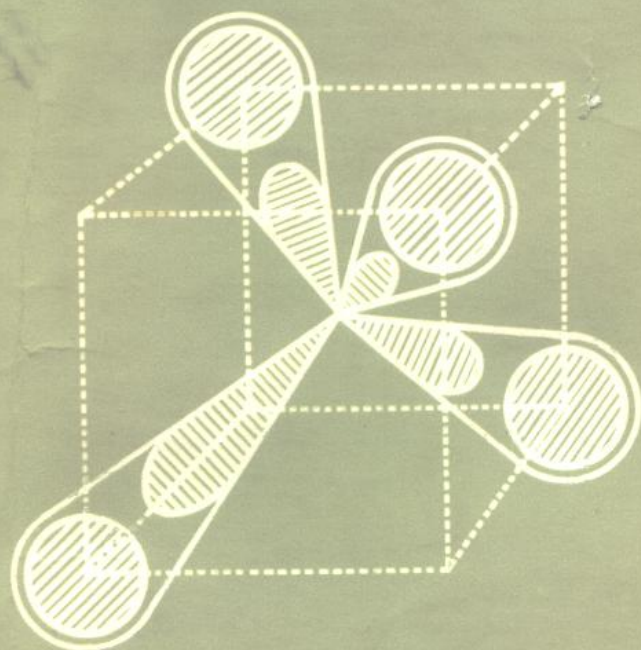


# 固体量子化学

〔苏〕A. A. 莱文 著



科学出版社

501/3

# 固体量子化学

〔苏〕A. A. 莱文 著

徐晓白 译

赵成大 校

科学出版社

1982

## 内 容 简 介

本书共分六章,第一、二章为化学键理论中的单电子模型和固体能带理论的基础介绍,其余四章分别讨论具有金刚石结构和闪锌矿结构的“四面体”半导体的化学键与能带结构。

本书可供从事半导体、固体化学、固体物理、物理化学、无机化学等方面工作的科技人员和有关专业的高等院校师生参考。

A. A. Levin

## SOLID STATE QUANTUM CHEMISTRY

McGraw-Hill, 1977

### 固 体 量 子 化 学

〔苏〕A. A. 莱文 著

徐晓白 译

赵成大 校

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1982年7月第一版

开本: 787×1092 1/32

1982年7月第一次印刷

印张: 9 1/4

印数: 0001—6,500

字数: 207,000

统一书号: 13031·1867

本社书号: 2536·13—4

定价: 1.45元

## 译 者 的 话

固体量子化学是量子化学中的一个新的分支。在有关课题的一般讨论中，往往单强调固体的电子能带理论或只限于讨论自由分子的化学键。本书则将化学键理论与晶体的能带结合起来，采用半经验法探讨了IV族元素及 $A^{III}B^V$ 与 $A^{II}B^{VI}$ 半导体的重要性质与其组成及结构的关系。书中避免引用高深的数学工具，便于阅读。

原书俄文版于1974年出版，英译本于1977年出版。中译本主要依据英译本，有疑问之处对照了俄文原著。希望能作到洋为中用。但由于水平限制，译文差错不当之处在所难免，望读者批评指正。

本书的翻译得到徐光宪、唐敖庆教授和裘祖文同志的关切和支持，贺兆琪等许多同志的热忱帮助，在此表示深切的感谢。

## 原 序

本书为对化学键理论感兴趣的化学家和物理学家(专家和学生)而写,主要是提供给从事有关固体电子结构问题的工作人员的。本卷作为晶体中化学键理论的导论,讨论具有金刚石和闪锌矿结构的“四面体”半导体的最简单例子。

选择题材有两方面的考虑。首先,具有金刚石结构的纯共价晶体以及与其相似的部分离子性半导体  $A^{III}B^V$  和  $A^{II}B^{VI}$  是类型最简单的固体,而在实用上又很重要。第二,其它类型晶体的化学键理论尚未发展到足够的水平,至少就本书所处理问题的角度上来说是如此。在化学键的研究中,兴趣并不太集中于晶体的电子结构本身,而更在于键对构成晶体的原子的性质的依赖关系以及它对原子相互作用本质的依赖关系。其所以对这个问题作如此处理,是由于固体化学和物理化学的中心问题业已变为固体性质及其组成与原子结构关系的研究。

除了固体化学和物理化学的某些专家外,大多数化学家,其中包括量子化学专家,仍然感到晶体的电子结构与通常的化学键理论没有直接的关系。通常的化学键理论传统地局限于研究分子的结构。所以,本书作者注意强调固体的化学键理论与分子量子化学的课题和方法的共同性。

本书的表述以能带理论为基础(它相当于讨论分子的分轨道法),主要重点放在能带结构与键的给定特性的依赖关系上。经常看到把晶体中化学键的理论还原为电荷分布问题、离子性程度等倾向。这类处理方法当然削弱了理论,因为固

体绝大多数有趣而又重要的性质是与其能带结构有关的。

作者避免使用复杂的数学，试图将题材表达为较易接受的形式。所以，特别是群论的任何严格讨论不得不加以省略，但是电子态的对称性分类则不能完全避免。

本书的开始两章是绪论性的。其目的是使没有量子化学和固体理论基础的读者便于学习。在大学中学过而熟悉化学键理论的读者仅需复习第一章。也熟悉能带理论的读者，则可直接阅读第三章。

固体中化学键的理论尚未得到充分的发展。此外，除了作者的一简要教本外(A. A. Levin, «共价晶体的量子化学», 莫斯科, 知识出版社, 1970年), 没有关于晶体中化学键的专著。因此还没有表述这个理论的成功典范。显然, 本书在一定程度上反映作者的兴趣和观点。

# 目 录

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| 绪论 .....                                          | 1  |
| 第一章 化学键理论中的单电子近似法 .....                           | 5  |
| 1.1 多电子体系的单电子描述 .....                             | 5  |
| 1.1.1 单电子模型的物理原理 .....                            | 5  |
| 1.1.2 单电子 Schrödinger 方程和单电子 Hamilton<br>算符 ..... | 9  |
| 1.1.3 Hartree-Fock 方法 .....                       | 11 |
| 1.2 原子的壳层模型 .....                                 | 14 |
| 1.2.1 原子轨道 .....                                  | 14 |
| 1.2.2 求原子能级和原子函数 .....                            | 16 |
| 1.3 LCAO 法 .....                                  | 18 |
| 1.3.1 单电子理论中多原子体系和 LCAO 法的<br>概念 .....            | 18 |
| 1.3.2 本征函数和久期方程 .....                             | 20 |
| 1.3.3 LCAO 法中的矩阵元 .....                           | 24 |
| 1.3.4 LCAO 法中原子函数的系数和原子上的有效<br>电荷 .....           | 28 |
| 1.3.5 LCAO 法中的双中心问题 .....                         | 30 |
| 1.4 单电子理论中的对称性 .....                              | 34 |
| 1.4.1 按对称群不可约表示将状态分类 .....                        | 34 |
| 1.4.2 对称性在 LCAO 法中的应用 .....                       | 37 |
| 1.5 单电子模型、定域轨道和经典结构化学 .....                       | 40 |
| 1.5.1 离域和定域轨道、集体性质 .....                          | 40 |
| 1.5.2 等价轨道 .....                                  | 44 |
| 1.5.3 关于 LO 的补充说明 .....                           | 45 |
| 1.5.4 定域轨道和单电子性质 .....                            | 47 |

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| 第二章 固体的能带理论                                      | 51 |
| 2.1 一维晶体                                         | 52 |
| 2.1.1 一维线的 Bloch 函数                              | 52 |
| 2.1.2 $k$ 空间和第一 Brillouin 区                      | 56 |
| 2.1.3 色散律和能带                                     | 58 |
| 2.1.4 能带结构                                       | 60 |
| 2.1.5 能带和原子能级之间的原始关系                             | 62 |
| 2.1.6 能带结构和晶体的物理性质                               | 64 |
| 2.2 三维晶体的能带理论                                    | 65 |
| 2.2.1 三维晶格的平移对称性和 Bloch 函数                       | 65 |
| 2.2.2 倒易晶格                                       | 67 |
| 2.2.3 三维晶体的 $k$ 空间和第一 Brillouin 区                | 69 |
| 2.3 LCAO 法中能带结构的计算                               | 71 |
| 2.3.1 色散律的定义                                     | 71 |
| 2.3.2 三维晶体中的能带和带-带跃迁                             | 72 |
| 2.3.3 LCAO 法中三维晶体的矩阵元                            | 74 |
| 2.3.4 Bloch 函数的系数和晶体中的有效电荷                       | 75 |
| 2.4 其它计算能带结构的方法                                  | 76 |
| 2.4.1 前言                                         | 76 |
| 2.4.2 缩合平面波法                                     | 77 |
| 2.4.3 Green 函数法                                  | 78 |
| 2.4.4 正交化平面波法                                    | 79 |
| 2.4.5 非经验计算的准确度和参数凑数方法                           | 81 |
| 2.4.6 经验赝势法和色散律的 Fourier 展开法                     | 83 |
| 2.4.7 APW, Green 函数, OPW 和 EP 法中能带结构<br>与原子结构的关系 | 86 |
| 2.5 能带理论中的点对称性                                   | 87 |
| 2.5.1 晶体中的点群和空间群                                 | 87 |
| 2.5.2 色散律的对称性和 $k$ 向量“星”                         | 88 |
| 2.5.3 $k$ 向量群                                    | 89 |
| 2.6 能带理论中的等价轨道                                   | 91 |



|                                  |                                       |     |
|----------------------------------|---------------------------------------|-----|
| 2.6.1                            | 晶体中的 Bloch 函数和定域轨道 .....              | 91  |
| 2.6.2                            | 等价轨道法 .....                           | 93  |
| <b>第三章 具有金刚石晶格共价晶体的化学键和能带结构.</b> |                                       |     |
|                                  | 等价轨道法和价带 .....                        | 95  |
| 3.1                              | 具有金刚石结构晶体的一般描述 .....                  | 95  |
| 3.2                              | 金刚石型晶体的等价轨道法 .....                    | 98  |
| 3.2.1                            | Bloch 函数和等价轨道法 .....                  | 98  |
| 3.2.2                            | 具有金刚石型晶格的晶体的久期方程的对称性<br>和因子分解 .....   | 100 |
| 3.2.3                            | 最近邻近法中的色散律 .....                      | 102 |
| 3.2.4                            | 第一和第二最近邻键的共同特征 .....                  | 104 |
| 3.3                              | EO LCAO 法和色散律中参数的计算 .....             | 107 |
| 3.3.1                            | “完全”形式理论中的矩阵元 .....                   | 107 |
| 3.3.2                            | 价带矩阵元的简化表示式 .....                     | 110 |
| 3.4                              | 参数的经验测定法 .....                        | 112 |
| 3.4.1                            | Coulomb 积分和升级能 .....                  | 112 |
| 3.4.2                            | 共振积分 $\beta$ .....                    | 117 |
| 3.4.3                            | 共振积分 $\beta_{\pi}$ .....              | 120 |
| 3.5                              | 共价晶体的价带结构. 与实验比较和定性特点 .....           | 122 |
| 3.5.1                            | 价带结构的基本参数 .....                       | 122 |
| 3.5.2                            | $p$ 带宽度. $\beta_{\pi}$ 的理论值和实验值 ..... | 126 |
| 3.5.3                            | 价带宽度 $E_v$ 及其支带宽度 .....               | 129 |
| 3.5.4                            | 石墨的 $\sigma$ 带和金刚石中价带宽度 .....         | 130 |
| 3.6                              | 共价晶体的价带结构. 与计算数据的比较及某些其它<br>问题 .....  | 134 |
| 3.6.1                            | 与计算数据的比较 .....                        | 134 |
| 3.6.2                            | 紧束缚法中具有金刚石晶格的晶体的价带 .....              | 135 |
| 3.6.3                            | 共价晶体能带结构用 EO 和 LCAO 法的非经<br>验计算 ..... | 139 |
| 3.6.4                            | 金刚石和硅中能带结构及硅与共轭体系类似<br>物问题 .....      | 139 |

|                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| 第四章 共价晶体的化学键和能带结构. 导带和完全<br>的能带结构 .....                          | 143 |
| 4.1 导带结构作为 IV 族元素的一种特性 .....                                     | 143 |
| 4.1.1 导带的特性 .....                                                | 143 |
| 4.1.2 IV 族元素晶体中能带结构的特性 .....                                     | 144 |
| 4.1.3 导带与价带的共同会聚 .....                                           | 145 |
| 4.2 烃类的结构和金刚石共振参数的改进 .....                                       | 149 |
| 4.2.1 金刚石及硅的导带特点和 Pauling 的“角度部<br>分规则” .....                    | 149 |
| 4.2.2 碳原子间化学键的本质和共振积分 $\beta_{ss}(C)$ 及<br>$\beta_{pp}(C)$ ..... | 150 |
| 4.2.3 共振积分 $\beta_{sp}$ .....                                    | 153 |
| 4.3 金刚石和硅中导带结构及完全的能带结构 .....                                     | 155 |
| 4.3.1 有机化学与金刚石能带结构的特征 .....                                      | 155 |
| 4.3.2 金刚石中导带结构, 带-带跃迁和禁带宽度的数<br>值估计 .....                        | 157 |
| 4.3.3 Saravia-Brust 模型和金刚石的能带结构问题 .....                          | 159 |
| 4.3.4 硅的能带结构和化学 .....                                            | 161 |
| 4.3.5 共价晶体共振参数标度的改进及其价带结构 .....                                  | 162 |
| 4.3.6 在半经验 LCAO 法中金刚石和硅的化学键及<br>导带 .....                         | 163 |
| 4.4 锗和灰锡晶体中的化学键及能带结构 .....                                       | 166 |
| 4.4.1 锗和锡化合物中化学键的本质 .....                                        | 166 |
| 4.4.2 IV 族元素系列中的惰性对和能带结构的变<br>化 .....                            | 168 |
| 4.4.3 IV 族元素中禁带的变窄以及由半导体转至半<br>金属 .....                          | 168 |
| 4.5 锗的能带结构特征和某些其它问题 .....                                        | 172 |
| 4.5.1 锗的能带结构特征 .....                                             | 172 |
| 4.5.2 能带结构和带-带跃迁与压力关系 .....                                      | 175 |
| 4.5.3 再论确定重原子中 $ns$ 电子惰性的因素 .....                                | 178 |

|       |                                                |     |
|-------|------------------------------------------------|-----|
| 第五章   | 具有闪锌矿晶格的部分共价晶体中的化学键<br>和能带结构. 等价轨道法和价带 .....   | 181 |
| 5.1   | $A^N B^{8-N}$ 晶体的一般描述 .....                    | 181 |
| 5.2   | $A^N B^{8-N}$ 晶体的等价轨道法 .....                   | 185 |
| 5.2.1 | 矩阵元和色散律 .....                                  | 185 |
| 5.2.2 | 用以原子函数为基的矩阵元表示以等价轨道<br>为基的矩阵元 .....            | 187 |
| 5.3   | Coulomb 积分和共振积分的经验测定 .....                     | 190 |
| 5.3.1 | Coulomb 积分 .....                               | 190 |
| 5.3.2 | 等电子性原理和共振积分 .....                              | 194 |
| 5.4   | 部分共价晶体中价带的结构 .....                             | 200 |
| 5.4.1 | 价带结构的基本参数 .....                                | 200 |
| 5.4.2 | 价带结构的定性研究 .....                                | 203 |
| 5.4.3 | 价带结构参数的初步数值估计 .....                            | 209 |
| 第六章   | 具有闪锌矿晶格的部分共价晶体中的化学键<br>和能带结构. 导带和完全的能带结构 ..... | 211 |
| 6.1   | 在垂直系列和水平系列中化学键的本质以及能带结构<br>的变化 .....           | 211 |
| 6.1.1 | 部分共价四面体晶体中导带的个别特征 .....                        | 211 |
| 6.1.2 | 垂直和水平系列中价带及导带间平均间距 .....                       | 212 |
| 6.1.3 | $A^N B^{8-N}$ 化合物导带的边缘 .....                   | 216 |
| 6.1.4 | $A^N B^{8-N}$ 化合物垂直系列和水平系列中的禁<br>带 .....       | 222 |
| 6.2   | $A^N B^{8-N}$ 化合物完全能带结构的计算 .....               | 225 |
| 6.3   | 部分共价晶体和纯共价晶体中能带结构之间的关系 .....                   | 232 |
| 6.3.1 | IV 族元素和 $A^N B^{8-N}$ 半导体中能带结构间的<br>相似性 .....  | 232 |
| 6.3.2 | 异极性微扰和 Herman 理论 .....                         | 232 |
| 6.3.3 | 部分离子性晶体和共价晶体能带结构参数间的<br>关系 .....               | 234 |
| 6.3.4 | Herman 的假设和 Coulomb 积分的经验值 .....               | 236 |

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| 6.4 类金刚石半导体晶体的能带理论和经验相关性 .....                | 239 |
| 6.4.1 $A^N B^{8-N}$ 半导体的禁带宽度与物理和化学性质的关系 ..... | 239 |
| 6.4.2 带-带跃迁和经验相关性的有限性 .....                   | 242 |
| 6.4.3 禁带宽度和原子化热 .....                         | 244 |
| 6.4.4 禁带宽度和电负性之差 .....                        | 245 |
| 6.4.5 禁带宽度和 Pauling 结合能 .....                 | 247 |
| 6.4.6 禁带宽度与原子间距 .....                         | 248 |
| 6.4.7 能带结构与性质之间的其它相关性 .....                   | 248 |
| 6.5 能带结构和原子上的电荷 .....                         | 250 |
| 6.5.1 能带结构作为研究化学键本质的方法 .....                  | 250 |
| 6.5.2 $p$ 带宽度和有效电荷 .....                      | 251 |
| 6.5.3 $p$ 能级间跃迁的比较 .....                      | 252 |
| 6.5.4 有效电荷和 $X_1$ 价能级的分裂 .....                | 254 |
| 6.5.5 有效电荷和导带中 $X_1$ 能级的分裂 .....              | 256 |
| 6.5.6 能带结构和原子电荷的符号 .....                      | 257 |
| 结论 .....                                      | 259 |
| 参考文献 .....                                    | 261 |
| 内容索引 .....                                    | 278 |

## 绪 论

在任何体系中，化学键是由组成该体系的原子的价电子所形成的。当这些原子相隔适当的间距时，它们的价电子状态就与在自由原子中的状态不同。所以，概括说来，关于晶体中化学键的研究，如同分子中的研究一样，有两种可能的不同处理方法。其一，可以忽视晶体的“原子性”，而简单地将它看作是一个多电子体系，其电子则在某外场运动。这种阐述通常导致“从头开始”计算。其中在计算体系电子的能级和波函数时，以尽可能高的精度来解决问题。利用目前已建立的计算步骤之一[例如，正交化平面波(OPW)法、缔合平面波(APW)法或 Green 函数法等]来探求电子(能带)结构的各种解析努力都具有同一相似的目标。

其二，可将晶体看作是由原子组成的体系(虽然电子结构稍有变化)，而原子的性质和原子间相互作用的行为决定晶体的电子结构。这是人们一提及“化学键”就要考虑的一种方法。这种方法必须以实验数据为基础，而后者展示晶体的物理性质与其化学组成之间，以及晶体性质与键本性类似的分子性质之间具有许多相关性。

更为详细地考察了实验数据后，认为以下四个方面应作为化学键理论的基本问题来考虑。

1. 已知晶体的电子结构不仅取决于其晶体结构或晶格对称性，而且在相当程度上也取决于构成晶体的原子的个性。例如，当论及硅和锗这些晶体时，很容易发现，它们虽然结构相同，且具有相同的对称性，但是它们的电子结构却有重大区

别(例如,就导带最低点位置,或就  $s$  和  $p$  能级  $I_{2s}^0$  和  $I_{1s}^0$  的次序而言).同时,从“原子论者”的观点来看,这些晶体的唯一区别就在于形成晶体的原子不同.这个事实可表达为以下课题:

研究晶体的电子结构与原子种类和原子间相互作用本性的关系.

2. 正如实验数据表明,在化学和结晶学上相似的物质系列中,电子结构的变化也是有规律的.在这种情况下,其它特征,例如原子化热和原子电离势也平行地变化,根据以上这些关系导致第二个课题是:

研究电子结构变化与其它物理性质和化学性质的有规则变化之间的关系.

3. 试图建立晶体中化学键理论与分子量子化学间的接触点,这导致第三个课题.

众所周知,一种元素的原子(例如碳),一方面可以形成晶体(金刚石、石墨),另一方面可进入某些分子(烃类)的组成.在这种情况下,晶体和分子中的原子间距或结合能是差不多相同的<sup>1)</sup>.这表明两类体系之间有密切的关系,由此产生第三个课题是:

研究晶体的电子结构与分子的电子结构之间的关系.

4. 最后,第四个课题不需加以专门的解说.

以原子性质及其相互作用本性的数据为基础,对晶体的电子结构及其跃迁进行定量计算或半定量估计.

研究晶体的化学组成、原子结构和电子结构之间的关系采用什么合适的方法呢?在讨论这个问题之前,我们有意采用“电子结构”这个通用术语;事实上,可能应该用“能带结构”

---

1) 例如,金刚石中 C—C 原子间距与烷烃中 C—C 间距相差 1% 以内,而 C—C 键的断裂能,在金刚石和烷烃中可一致到约 98% 以内.

更为合适。因为,对于物理学家和化学家来说,虽然赞成能带理论(单电子近似法)的论点可能不同,但它也还是一种希望采用的方法<sup>1)</sup>。一般说来,对于物理学家是显而易见的,因为目前能带理论是允许用通用的方法来解释和计算晶体的光学性质及电物理学性质的唯一的理论。

对于化学家来说,情况就较为复杂。因为从五十年代起,许多学者在固体化学中曾采用了价键(VB)法(参见1.5.3节)而非单电子近似法的某些观点。但应记住,VB法的局限性很大,主要因为它仅能对化学键作定性描述。还有,如所周知,当用VB法描述即使是比较小的分子的能谱时,就已经需要考虑为数甚多的“价结构”,这就引起严重的困难。当转至固体时,这些困难更为增加。这就使得VB法对于研究晶体的电子结构变为无用。此处可引述分子量子化学的发展作为历史的前例,它在战后得到快速而有效的发展,恰恰正是由于从VB法转为单电子近似法,后者的表示形式为分子轨道(MO)法,其概念与能带理论的基本概念是完全一致的。

要对这四个方面的问题作系统的阐述,就首先要求对研究晶体的能带结构和原子结构之间的关系所采用的方法作某些进一步的考虑。OPW和APW这类方法显然不宜于用“原子的”名词来描述能带结构(因为平面波或发散波形式的基函数,并不直接反映原子的电子结构)。相反地,原子轨道线性组合(LCAO)法(凑巧是分子量子化学的传统方法)是非常适合于研究能带结构与原子种类及其相互作用的关系的。LCAO法的不足之处可以用半经验表达形式来加以校正。这在分子量子化学中是熟知的。此处最好复习一下研究有机分子时所采用的半经验法。因为 $A^N B^{8-N}$ 四面体半导体,就其具有共同的结构和比较均匀的电荷分布来说,与有机分子是相似的。但

1) 只要论及非过渡族元素或非过渡族元素的化合物时就是这样。

应着重指出,即使不考虑这些,半经验形式本身可能对上述这些化学键的问题也是最为合适的。

最后,要指出,对于所考虑的  $A^N B^{8-N}$  晶体类型(借助于事先由原子函数基转至所谓等价轨道基),整个理论可表达为“解析的”形式,可以得到明确的公式来描述能带结构和带-带跃迁对于原子能级,以及对于表征价束缚原子的原子函数相互作用的参数的依赖关系。当然,可以用这样解析的形式来表述理论,使得能以通式来研讨晶体的原子结构与电子结构间的关系,实属意外。



# 第 一 章

## 化学键理论中的单电子近似法

早在二十年代末即已明确，化学键理论就是用前不久才问世的量子力学<sup>1)</sup>来研究分子和固体中的电子。原则上，从量子力学的基本方程——Schrödinger 方程出发，可能计算任何分子或晶体的性质。计算时，仅需考虑每个电子对所有核的吸引力，以及每对电子相互间的斥力。

但是，由于数学上的困难，不可能对这种“多电子”问题严格求解。因此实际应用量子力学于多电子体系时，常采用不同的近似法。“单电子近似法”正是这些方法之一，它在分子量子化学中和在晶体的化学键理论中均占首位。本书就讨论这个方法。

本章及随后的章节中，将先扼要讨论(或评论)单电子模型的一般原理及其在描述化学键方面的应用。以后将看到，将电子近似法应用于原子、分子和固体时，就会依次引出著名的原子壳层理论、分子量子化学中的分子轨道法以及固体的能带理论。

### 1.1 多电子体系的单电子描述

#### 1.1.1 单电子模型的物理原理

单电子近似法的概念，在量子力学前身——讨论复杂原

---

1) 要对量子力学进行详细的研究时，推荐阅读参考文献 [1, 2]。要了解量子力学的简明原理时，也可参见参考文献中所引量子化学的教科书。