第一图书网, tushu007.com

# <<高能晶体量子化学>>

## 图书基本信息

书名：<<高能晶体量子化学>>

13位ISBN编号：9787030361936

10位ISBN编号：7030361938

出版时间：2012-12

出版时间：科学出版社

作者：朱卫华，肖鹤鸣

页数：324

字数：430000

版权说明：本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问：http://www.tushu007.com

# <<高能晶体量子化学>>

## 内容概要

朱卫华、肖鹤鸣所著的《高能晶体量子化学》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和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。

《高能晶体量子化学》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。

## 作者简介

朱卫华，南京理工大学教授、博士生导师。
南京大学物理化学理学博士。
先后在清华大学化学系、新加坡高性能计算研究院从事博士后研究工作。
研究方向为量子化学、分子模拟。
研究兴趣侧重于功能材料的理论模拟与设计。

作为负责人主持国家自然科学基金、国家安全重大基础研究项目（国防973）子专题、总装备部预研基金、高等学校博士学科点专项科研基金、重点实验室开放基金、教育部留学回国人员科研启动基金以及总装备部青年创新基金等项目研究。

肖鹤鸣，南京理工大学化学教授、材料学博士生导师。
我国著名应用量子化学家和材料物理化学家。
1963年毕业于南京大学化学系，1978～1980年在吉林大学量子化学进修班结业。
1990年以来，先后出访俄罗斯、乌克兰、荷兰、法国、美国、新加坡和捷克等国，在国内外作特邀报告数十次。
曾任南京理工大学教材建设委员会副主任、物理化学学科负责人、材料学学术带头人和分子与材料计算研究所所长；西北大学和中国工程物理研究院化工材料研究所兼职教授；《化学物理学报》和《含能材料》等期刊编委。

系统地从事物理化学和含能材料的交叉研究，是我国“量子炸药化学”［含（高）能材料计算学］的创始人和主要开拓者。
主讲过物理化学、量子化学等大学生和研究生课10门以上，指导硕士/博士研究生、博士后和国内外访问学者约百余人。
获全国教学成果奖1项和省部级成果奖8项。
主持国家自然科学基金和国家安全重大基础研究项目（国防973）子专题等科研项目30多项，在国内外学术期刊上发表论文400多篇，出版学术专著9部，论著被广泛引用和应用，在国内外产生广泛影响。

被评为首批“江苏省优秀研究生教师（1989年）”、国务院“政府特殊津贴”专家（1993年）、“江苏省优秀博士生导师”（2002年）和全国优秀博士学位论文（2001年）及其提名奖（2009年和2010年）指导老师。

第一图书网, tushu007.com

# <<高能晶体量子化学>>

## 书籍目录

前言
第1章 理论计算方法
1.1 晶体结构
1.1.1 晶格
1.1.2 晶格对称性
1.1.3 倒格子和布里渊区
1.2 能带理论基础
1.2.1 晶体中电子态
1.2.2 能带
1.2.3 近自由电子近似
1.2.4 紧束缚近似
1.2.5 正交化平面波法和赝势法
1.2.6 原胞法和缀加平面波法
1.3 固体量子化学方法
1.3.1 晶体轨道法
1.3.2 Xα方法
1.3.3 密度泛函理论
1.4 从头算分子动力学方法
参考文献
第2章 金属叠氮化物晶体的结构和性质
2.1 碱金属叠氮化物晶体
2.1.1 计算方法
2.1.2 晶体结构和离子性质
2.1.3 电子结构
2.1.4 光学性质
2.1.5 小结
2.2 碱土金属叠氮化物晶体
2.2.1 计算方法
2.2.2 晶体性质
2.2.3 能带结构和态密度
2.2.4 有效电荷和键级
2.2.5 光学性质
2.2.6 电子结构与热稳定性的关联
2.2.7 小结
2.3 一价重金属叠氮化物晶体
2.3.1 计算方法
2.3.2 晶体性质
2.3.3 能带结构和态密度
2.3.4 有效电荷和键级
2.3.5 光学性质
2.3.6 小结
2.4 二价重金属叠氮化物晶体
2.4.1 计算方法
2.4.2 晶体性质
2.4.3 能带结构和态密度

2.4.4 有效电荷和键级
2.4.5 光学性质
2.4.6 电子结构与撞击感度间的关联
2.4.7 小结
2.5 钾掺杂叠氮化亚铜晶体
2.5.1 计算方法
2.5.2 原子结构
2.5.3 缺陷形成能
2.5.4 电子结构
2.5.5 实验结果的理论解释
2.5.6 小结
2.6 不同压力下叠氮化银晶体的结构和性质
2.6.1 计算方法
2.6.2 晶体结构
2.6.3 电子结构
2.6.4 振动性质
2.6.5 小结
2.7 高能晶体撞击感度的第一性原理带隙判据
2.7.1 撞击感度第一性原理带隙判据的建立
2.7.2 撞击感度第一性原理带隙判据的推广应用
2.7.3 小结
2.8 不同温度下叠氮化银晶体的结构和性能
2.8.1 模拟方法
2.8.2 径向分布函数
2.8.3 晶体结构变化和分解
2.8.4 电子结构
2.8.5 速度自相关函数能谱
2.8.6 小结
参考文献
第3章 硝基类炸药晶体的结构和性质
3.1 TATB同系列晶体
3.1.1 计算方法
3.1.2 晶体结构
3.1.3 电子结构
3.1.4 热力学性质
3.1.5 电子结构与感度的关联
3.1.6 小结
3.2 硝基苯酚类似物晶体
3.2.1 计算方法
3.2.2 晶体性质
3.2.3 电子结构
3.2.4 振动性质
3.2.5 热力学性质
3.2.6 小结
3.3 TNB、TNA和TNT晶体
3.3.1 计算方法
3.3.2 晶体结构

3.3.3 电子结构
3.3.4 吸收光谱
3.3.5 小结
3.4 苦味酸及其金属盐晶体
3.4.1 计算方法
3.4.2 晶体结构
3.4.3 电子结构
3.4.4 吸收光谱
3.4.5 小结
3.5 收敛酸及其金属盐晶体
3.5.1 计算方法
3.5.2 晶体性质
3.5.3 电子结构
3.5.4 吸收光谱
3.5.5 热力学性质
3.5.6 带隙与撞击感度的关系
3.5.7 小结
3.6 三硝基间苯三酚及其钾盐晶体
3.6.1 计算方法
3.6.2 晶体结构
3.6.3 电子结构
3.6.4 吸收光谱
3.6.5 小结
3.7 不同压力下HNS晶体的结构和性质
3.7.1 计算方法
3.7.2 晶体结构
3.7.3 电子结构
3.7.4 吸收光谱
3.7.5 小结
参考文献
第4章 硝胺类炸药晶体的结构和性质
4.1 不同晶型HMX晶体
4.1.1 计算方法
4.1.2 晶体性质
4.1.3 电子结构
4.1.4 振动性质
4.1.5 电子结构与撞击感度的关联
4.1.6 小结
4.2 不同晶型CL-20晶体
4.2.1 计算方法
4.2.2 晶体结构
4.2.3 电子结构
4.2.4 吸收光谱
4.2.5 小结
4.3 不同晶型RDX晶体
4.3.1 计算方法
4.3.2 晶体结构

4.3.3 电子结构
4.3.4 吸收光谱
4.3.5 小结
4.4 不同压力下β-HMX晶体的结构和性质
4.4.1 计算方法
4.4.2 晶体结构
4.4.3 电子结构
4.4.4 振动性质
4.4.5 小结
4.5 不同压力下ε-CL-20晶体的结构和性质
4.5.1 计算方法
4.5.2 晶体结构
4.5.3 电子结构
4.5.4 吸收光谱
4.5.5 小结
4.6 不同温度下ε-CL-20晶体的结构和感度判别
4.6.1 计算方法
4.6.2 不同温度下ε-CL-20晶体的能带结构
4.6.3 不同温度下ε-CL-20晶体的态密度
4.6.4 ε-CL-20晶体能带结构与感度的关联
4.6.5 小结
参考文献
第5章 高能富氮晶体的结构和性质
5.1 1H-四唑衍生物晶体
5.1.1 计算方法
5.1.2 晶体结构
5.1.3 电子结构
5.1.4 吸收光谱
5.1.5 热力学性质
5.1.6 带隙与撞击感度的关联
5.1.7 小结
5.2 1，5-二取代1H-四唑衍生物晶体
5.2.1 计算方法
5.2.2 晶体结构
5.2.3 电子结构
5.2.4 吸收光谱
5.2.5 撞击感度大小排序的预示
5.2.6 小结
5.3 不同压力下5-甲基-1H-四唑晶体的结构和性质
5.3.1 计算方法
5.3.2 晶体结构
5.3.3 电子结构
5.3.4 带隙与感度
5.3.5 吸收光谱
5.3.6 小结
5.4 不同压力下1，4-二硝基呋咱基[3，4-b]哌嗪晶体的结构和性质
5.4.1 计算方法

5.4.2 晶体结构
5.4.3 电子结构
5.4.4 光吸收谱
5.4.5 小结
参考文献
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
6.1 高氯酸铵和二硝酰胺铵晶体
6.1.1 计算方法
6.1.2 晶体性质
6.1.3 电子结构
6.1.4 振动性质
6.1.5 吸收光谱
6.1.6 热力学性质
6.1.7 小结
6.2 二硝酰胺酸金属盐晶体
6.2.1 计算方法
6.2.2 晶体结构
6.2.3 电子结构
6.2.4 吸收光谱
6.2.5 小结
6.3 不同压力下高氯酸铵晶体的结构和性质
6.3.1 计算方法
6.3.2 晶体结构
6.3.3 电子结构
6.3.4 振动性质
6.3.5 小结
参考文献
后记

## 章节摘录

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、能带理论基储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（Bravaislattice）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R全部端点的结合。
R＝R1a1+R2a2+R3a3（1.1）式中，R1，R2，R3可取任意正负整数或零；a1，a2，a3是三个不共面的矢量，称为布拉维格子的基矢；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l1a1+l2a2+l3a3，则该晶向记为［l1l2l3］。
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a1，a2和a3分成h1，h2，h3等分，那么该晶面族标记为（h1，h2，h3），h1，h2，h3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a，b和c构成的平行六面体作为周期性重复排列的最小单元，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R满足那么Gh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Gh＝h1b1+h2b2+h3b3，h1，h2，h3为整数（1.4）且bi？
aj＝2π δij（1.5）由于a1，a2，a3是三个不共面的矢量，式（1.5）保证了在倒易空间中b1，b2，b3亦不共面。
所以，倒格子是倒易空间中以b1，b2，b3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（firstBrillouinzone）。
倒格矢Gh＝h1b1+h2b2+h3b3垂直于米勒指数为（h1，h2，h3）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2π/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（r+R）＝V（r）（1.6）式中，R取布拉维格子的所有格矢，则晶体中单电子薛定谔（Schr迸dinger）方程的本征函数是按布拉维格子周期性调幅的平面波，即也就是说，布洛赫波函数是以波矢k和振幅uk（r）表征的调幅波。
对于布拉维格子R的所有格矢，振幅uk（r）满足。
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uk（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k有关。
对于每一个k，式（1.10）应有无穷个分立的本征值E1（k），E2（k），？
，En（k），？
。
布洛赫电子状态由n和k两个量子数标记。

相应的能量和波函数为En（k）和ψnk（r）。
　　晶体的平移对称性要求eiGh？
R＝1，那么，波矢k和相差任意倒格矢Gh的k′满足k′＝k+Gh。
所以波矢k和k+Gh描述同一状态，即相应的能量和波函数满足当n值确定了，En（k）就是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。
En（k）的总体称为晶体的能带结构。
　　将所有的能带En（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9eV），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1~3eV，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，即式中，Rm为晶格矢量；φi（r）为孤立原子的第i个轨道。
假设即同一格点上的φi是归一的，不同格点上的φi因交叠甚小而彼此正交。
　　式（1.13）波函数的选取，相当于在每个格点附近，ψ（r）近似为该处的原子波函数。
该方法又称原子轨道线性组合，即晶体中共有化的轨道由原子轨道ψi（r-Rm）的线性组合而成。

将波函数式（1.13）代入单电子薛定谔方程，只考虑最近邻的重叠积分，即可求得En（k）。
1.2.5正交化平面波法和赝势法　　近自由电子近似方法是基于晶格势很弱，晶体中电子的运动可用平面波的叠加来近似，这是一种较极端的情况。
另一种较极端的情况是基于晶体中电子受其原子实的影响（束缚）较强，在晶格中原子实附近电子态近似于原子轨道函数，而在各原子实间的行为类似于自由电子。
这是紧束缚近似方法的本质。
但是，由于平面波展开法收敛性很差，而紧束缚近似方法又要处理大量的二、三中心积分，这些使得它们的应用受到了限制。
此后另有一些近似方法相继发展起来。
为了克服平面波展开法收敛性差的不足，Herring等［12］建议取晶体中原子的内壳层电子态与外壳层（价态）电子波函数的组合作为近似的布洛赫波函数，这就是正交化平面波法。
该方法取布洛赫波函数为平面波与紧束缚波函数的线性组合，并要求与离子实不同壳层紧束缚波函数正交，从而自然兼顾了波函数在离子实附近和在它们之间所应有的特性。
赝势法可以看作是正交化平面波法的发展。
对于一个由许多原子组成的固体，坐标空间根据波函数的不同特点可分成两部分：① 近原子核区域，即所谓的芯区。
波函数由紧束缚的芯电子波函数组成，与邻近原子的波函数相互作用很小。
，其余区域，价电子波函数相互交叠、相互作用。
价电子波函数在离子实附近的振荡，等价于感受到一排斥势。
根据正交化平面波法，这种振荡的波函数必须与离子实的芯波函数正交，其作用是使电子远离离子实。
这种排斥势对离子实强吸引势的抵消，使得价电子感受到的势场等价于一弱的平滑势——赝势。
赝势法的基本思想是适当选取一平滑势，波函数用少数平面波展开，使得算出的能带结构与真实的接近。
该方法不仅在能带计算上取得很大成功，而且也从理论上解释了尽管晶体中电子和离子实的相互作用很强，但近自由电子模型在很多情况下仍十分成功的原因。
……

第一图书网, tushu007.com



## 版权说明

本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问:http://www.tushu007.com