

Оценка ширины запрещенной зоны молекулярного кристалла триаминотринитробензола по методу функционала плотности

© К.Ф. Гребенкин[¶], А.Л. Кутепов

Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики,
456770 Снежинск, Россия

(Получена 22 февраля 2000 г. Принята к печати 7 марта 2000 г.)

Выполнены расчеты и показано, что кристаллическое взрывчатое вещество триаминотринитробензол является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны, составляющей 2–4 эВ при нормальных условиях и 1.5–2.0 эВ при давлениях 10–20 ГПа, характерных для ударно-волнового инициирования детонации.

Недавно была предложена физическая модель процесса ударно-волнового инициирования детонации прессованного мелкокристаллического взрывчатого вещества триаминотринитробензола (ТАТБ) [1]. Модель основана на предположении о том, что ТАТБ при давлениях 10–20 ГПа, характерных для ударно-волнового инициирования, является полупроводником с шириной запрещенной зоны 2 эВ.

Экспериментальное значение ширины запрещенной зоны ТАТБ неизвестно. В работе [2] на основании расчетов электронной структуры молекулярного кристалла ТАТБ в приближении Хартри–Фока (HF) был сделан вывод, что ТАТБ является диэлектриком с шириной запрещенной зоны ~ 10 эВ. Однако расчеты в приближении Хартри–Фока обычно сильно завышают ширину запрещенной зоны (см. таблицу). Таким образом, вопрос о ширине запрещенной зоны кристалла ТАТБ остается открытым. Кроме того, известно, что молекулярные кристаллы некоторых нитросоединений (ТАТБ относится к классу нитросоединений) действительно являются полупроводниками [3].

Цель данной работы заключается в получении уточненной расчетной оценки ширины запрещенной зоны молекулярного кристалла ТАТБ по методике функционала плотности с локальным приближением для обменно-корреляционной энергии (LDA). Тот факт, что метод функционала плотности дает более точные значения ширины запрещенной зоны по сравнению с методом Хартри–Фока, иллюстрирует таблица, где экспериментальные значения ширины запрещенной зоны для некоторых веществ сравниваются с расчетными значениями, полученными по методам HF и LDA.

Расчеты электронной структуры проводились для структуры кристалла ТАТБ, взятой из кристаллографических данных [8]. Заметим, что ТАТБ кристаллизуется в триклинной решетке Бравэ и элементарная ячейка кристалла содержит две молекулы, в состав которых входит 48 атомов. Нами использован метод функционала электронной плотности [9] с локальным приближением для обменно-корреляционной энергии (LDA) [10]. Для решения одночастичных уравнений Кона–Шема применялся

нелинейный метод присоединенных плоских волн. Расчеты проводились в приближении, при котором в области между неперекрывающимися сферами (MT-сферами) плотность электронов и эффективный потенциал представлялись в виде ряда Фурье, а внутри MT-сфер предполагались сферически-симметричными (waped-muffin-tin approximation) [11]. Основную ошибку в расчет вносят обрывание ряда Фурье для представления плотности и потенциала в области между MT-сферами и использование ограниченного числа присоединенных плоских волн для представления волновых функций. Конкретные значения этих двух параметров: число плоских волн для плотности и потенциала — 4261; максимальное число присоединенных плоских волн — 332. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнено с использованием 8 специальных точек [12].

Для того чтобы оценить погрешность, связанную с неполной сходимостью разложений вне MT-сфер, было проведено два расчета с разным выбором радиусов сфер. В первом из них все радиусы сфер были взяты одинаковыми, а во втором радиусы атомов водорода были уменьшены в 2 раза при сохранении радиусов более тяжелых атомов. В условиях полной сходимости такая вариация радиусов не приведет к изменению результата. В условиях неполной сходимости разница в результатах дает оценку погрешности расчетов.

В первом варианте расчета ширина запрещенной зоны оказалась равной 1.71 эВ, во втором 1.88 эВ. Это означает, что вычислительная погрешность расчетов сравни-

Расчетные значения ширины запрещенной зоны, полученные по методам Хартри–Фока (HF) и функционала плотности с локальным приближением для обменно-корреляционной энергии (LDA), и их сравнение с экспериментом

Вещество	Расчет		Эксперимент
	LDA	HF	
Алмаз	4.0 [4]	12.4 [4]	5.5 [4]
Si	0.5 [4]	6.3 [4]	1.2 [4]
MgO	4.64 [7]	25.3 [5]	7.833 [6]
CaO	4.30 [7]	15.8 [5]	7.09 [6]

Примечание. Значения ширины запрещенной зоны приведены в эВ.

[¶] E-mail: greb@nine.ch70.chel.su

тельно невелика, и на основании полученных результатов можно сделать вывод, что молекулярный кристалл ТАТБ является полупроводником, причем расчетное значение ширины запрещенной зоны в нем составляет ~ 1.8 эВ, или ~ 40 ккал/моль.

Использованный в данной работе метод функционала плотности дает более точные, чем метод Хартри–Фока, хотя и систематически заниженные значения ширины запрещенной зоны. Судя по результатам, приведенным в таблице, истинное значение ширины запрещенной зоны ТАТБ может быть в 1.5–2 раза больше, чем в расчетах LDA. Следовательно, ожидаемое значение ширины запрещенной зоны кристалла ТАТБ при нормальных условиях можно оценить как 2–4 эВ. По оценкам, при давлениях 10–20 ГПа, характерных для ударно-волнового инициирования ТАТБ, вполне вероятно снижение ширины запрещенной зоны до значения 1.5–2 эВ, полученного в оценках [1] на основе анализа взрывных экспериментов.

Таким образом, проведение измерений ширины запрещенной зоны кристалла ТАТБ и ее зависимости от давления представляет большой интерес как для верификации методов расчета зонной структуры сложных молекулярных кристаллов, так и для углубления понимания физики детонационных процессов в кристаллических взрывчатых веществах.

В заключение заметим: предварительные оценки показывают, что и другие взрывчатые вещества на основе нитросоединений (например, гексоген) могут иметь аналогичную электронную структуру и ширина запрещенной зоны в них при нормальных условиях может быть порядка 2–5 эВ.

Авторы признательны С.Ю. Саврасову, предоставившему программу FPLMTO [13], использованную для тестирования методики, по которой проводились расчеты, и Г.В. Синько за полезные обсуждения постановки расчетов.

Список литературы

- [1] К.Ф. Гребенкин. Письма ЖТФ, **24** (20), 1 (1998).
- [2] A.V. Kunz. Phys. Rev. B, **53** (15), 9733 (1996).
- [3] Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. *Молекулярные полупроводники* (М., Мир, 1988).
- [4] S. Massidda, M. Posternak, A. Baldereschi. Phys. Rev. B, **48**, 5058 (1993).
- [5] R.P. Pandey, J.E. Jaffe, A.V. Kunz. Phys. Rev. B, **43**, 9228 (1991).
- [6] R.C. Whited, C.J. Flaten, W.C. Walker. Sol. St. Commun., **13**, 1903 (1973).
- [7] Kotani Takao. Phys. Rev. B, **50**, 14 816 (1994).
- [8] Р. Джексон, Л. Грин, Р. Барлетт и др. *Детонация и взрывчатые вещества* (М., Мир, 1984) с. 323.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. A, **140**, 1133 (1965).
- [10] J.P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B, **45** (23), 13 244 (1992).
- [11] N. Elyashar, D. Koelling. Phys. Rev. B, **13**, 5362 (1976).
- [12] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B, **13** (12), 5188 (1976).

- [13] S.Yu. Savrasov, D.Yu. Savrasov. Phys. Rev. B, **46** (19), 12 181 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

Band gap estimation for a triaminotrinitrobenzene molecular crystal by means of the density functional method

K.F. Grebenkin, A.L. Kutepov

Institute of Technical Physics,
456770 Snezhinsk, Russia

Abstract Theoretical estimations have been performed which have shown that a crystalline low-sensitive high explosive triaminotrinitrobenzene is a wide-gap semiconductor, the band gap of which is 2–4 eV under normal conditions and 1.5–2.0 eV at pressure 10–20 GPa typical for the shock-wave initiation of detonation.