

Моделирование зонной структуры углеродных нанотрубок на суперкомпьютере на основе методов *ab initio*

Е.П. Альдебенева¹, С.И. Харитонов^{1,2}, В.С. Павельев^{1,2}, Н.Л. Казанский^{1,2}, В.В. Давыденко¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

²Институт систем обработки изображений РАН - филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Молодогвардейская 151, Самара, Россия, 443001

Аннотация. В работе предложен новый формализм метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн. Для построения базисных функций электронный потенциал берется сферически симметричным в атомных областях, постоянным в промежуточной области и цилиндрически симметричным в вакуумных областях. Базисные функции метода, получаемые из решения уравнения Шредингера в соответствующих областях, сшиваются на границах МТ-сфер и цилиндрических поверхностях трубки, образуя всюду непрерывные дифференцируемые функции. Для апробации метода были проведены расчеты зонной структуры нехиральной полупроводниковой (10,0) и металлической (6,6) одностенных углеродных нанотрубок.

1. Введение

Углеродные нанотрубки были обнаружены Ииджимой в 1991 году как побочные продукты синтеза фуллеренов [1]. Нанотрубки демонстрируют целый спектр самых неожиданных физических свойств, открывающих широкие возможности для их применения в технике. Исследование электронного строения (зонной структуры) нанотрубок позволяет определить тип проводимости, оптические свойства, для полупроводниковых трубок – ширину запрещенной зоны, и ряд других электрофизических свойств.

Один из первых расчетов зонной структуры углеродных нанотрубок был произведен в 1992 году в работе [2]. В данной работе излагается метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) – метод расчета из первых принципов (*ab initio*) формулировки [3, 4], исторически восходящей от объемного метода ЛППВ [5]. В [3, 4] полагают, что на внутренней и внешней цилиндрических поверхностях трубки существует бесконечный потенциальный барьер, в результате чего волновая функция на этих поверхностях обращается в ноль и не проникает в вакуумные области, т. е. движение электронов там запрещено. Положения внутренней и внешней поверхностей (радиусы a и b на рисунке 1) являются в [3, 4] варьируемыми параметрами и выбираются из условия совпадения ширины валентной зоны в полученной зонной структуре нанотрубки с шириной валентной зоны графита 22 эВ. В нашей формулировке метода ЛПЦВ эти нефизические ограничения сняты. По аналогии с пленочным

методом ЛППВ [6], мы вводим в рассмотрение вакуумные области – области пространства вне цилиндрических поверхностей трубки. В работе излагается формализм метода ЛПЦВ, обсуждается оптимальный выбор параметров расчета и приводятся результаты расчета зонной структуры углеродных нанотрубок.

2. Метод расчета

При построении базисных функций метода ЛПЦВ и решении уравнения Шредингера делается предположение о том, что потенциал имеет так называемую цилиндрическую muffin-tin (MT) форму. В этом приближении атомы трубки окружаются непересекающимися атомными сферами, и пространство разделяется на области трех типов: области Ω_s , внутри MT-сфер радиуса r_s , центрированных атомами сорта s ; область Ω_l вне MT-сфер между внутренней и внешней цилиндрическими поверхностями трубки – так называемая промежуточная область; две вакуумные области Ω_v вне цилиндрических поверхностей трубки – внутренняя Ω_i и внешняя Ω_o .

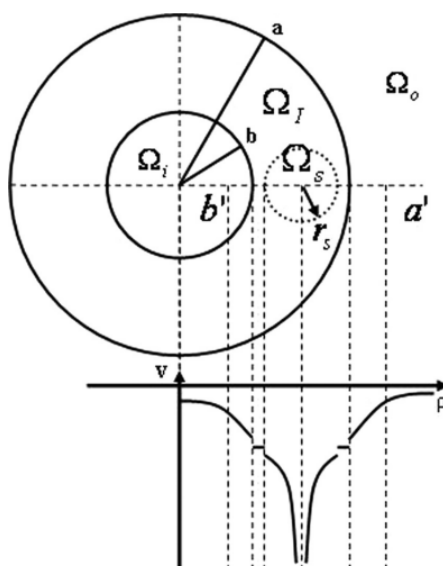


Рисунок 1. Поперечное сечение нанотрубки и ход потенциала в цилиндрическом MT-приближении.

Каждая из этих областей характеризуется своим видом одноэлектронного потенциала. Внутри MT сфер потенциал сферически симметричен; в промежуточной области потенциал постоянен; в вакуумных областях потенциал цилиндрически симметричен. Таким образом, потенциал имеет вид:

$$\begin{aligned} V(r) &= V(|r - \tau_s|), r \in \Omega_s \\ V(r) &= V(\rho), r \in \Omega_l \\ V(r) &= V_c, r \in \Omega_i \end{aligned} \quad (1)$$

где τ_s – базисный вектор, указывающий положение атома сорта s в элементарной ячейке. Рисунок 1 поясняет введенные обозначения и иллюстрирует ход кристаллического потенциала. Отметим, что потенциал в цилиндрической muffin-tin форме используется лишь при построении базисных функций. Определив систему базисных функций, мы можем использовать потенциал общего вида при построении матричных элементов гамильтониана. Рассмотрим вид базисной функции в каждой из трех указанных выше областей.

3. Базисные функции

В промежуточной области базисная функция удовлетворяет уравнению Шредингера для свободной частицы. Внутри МТ-сфер и в вакуумных областях, по аналогии с объемным [5] и пленочным [6] методом ЛППВ, базисная функция берется как линейная комбинация решения уравнения Шредингера и его энергетической производной. Уравнение Шредингера внутри МТ-сфер и в вакуумных областях решается при фиксированных значениях энергии.

3.1. Промежуточная область

В промежуточной области, где потенциал постоянен и принимается за начало отсчета энергии, базисная функция удовлетворяет уравнению Шредингера для свободного пространства, которое в цилиндрической системе координат имеет вид:

$$-\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho}\right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \Psi(\rho, \phi, z) = E \Psi(\rho, \phi, z), \quad (2)$$

Общее решение этого уравнения может быть записано как:

$$\Psi = \Psi_{\mu MN}(\rho, \phi, z) = \varphi_{\mu}(z) \varphi_M(\phi) R_{MN}(\rho), \quad (3)$$

где функции $\varphi_{\mu}(z)$, и $\varphi_M(\phi)$, описывают свободное движение электронов вдоль оси трансляционной симметрии трубки и свободное вращение вокруг оси симметрии, соответственно:

$$\varphi_{\mu}(z) = \frac{1}{\sqrt{c}} e^{ik_{\mu}z}, \quad -\frac{\pi}{c} \leq k \leq \frac{\pi}{c},$$

$$k_{\mu} = k + \frac{2\pi}{c} \mu, \quad \mu = 0, \pm 1, \dots \quad (4)$$

$$\varphi_M(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} \quad M = 0, \pm 1, \dots \quad (5)$$

Здесь e – период решетки вдоль трансляционного направления, k – одномерный волновой вектор электрона, принадлежащий первой зоне Бриллюэна.

Функция $R_{MN}(\rho)$ описывает радиальное движение свободных электронов в промежуточной области, N – радиальное квантовое число. Подставив разложение (3) в (2) с учетом (4) и (5) получим уравнение на функцию $R_{MN}(\rho)$:

$$\left[-\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho}\right) + \frac{M^2}{\rho^2} - (E - k_{\mu}^2)\right) \right] R_{MN}(\rho) = 0. \quad (6)$$

Это уравнение имеет форму уравнения Бесселя [7], общее решение которого имеет вид линейной комбинаций функций Бесселя первого и второго рода:

$$R_{MN}(\rho) = c_{MN}^J J_M(k_{MN}\rho) + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN}\rho), \quad (7)$$

здесь введено обозначение:

$$k_{MN} = \sqrt{E - k_{\mu}^2}. \quad (8)$$

Значение k_{MN} (и тем самым значение энергии) и коэффициентов c_{MN}^J и c_{MN}^Y определим, положив $R_{MN}(\rho)$ равной нулю в точках a' и b' ($a' > a$ и $b' > b$, где a и b – внешний и внутренний радиусы нанотрубки соответственно, см. рисунок 1):

$$c_{MN}^J J_M(k_{MN}b') + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN}b') = 0 \quad (9)$$

$$c_{MN}^J J_M(k_{MN}a') + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN}a') = 0$$

Из условий существования нетривиальных решений системы (9) получаем уравнение для нахождения k_{MN} :

$$J_m(k_{MN}b')Y_M(k_{MN}a') - J_M(k_{MN}a')Y_m(k_{MN}b') = 0, \quad (10)$$

которое решается численно. Далее определим коэффициенты c_{MN}^J и c_{MN}^Y . Окончательно, в промежуточной области базисная функция примет вид:

$$\Psi_l(r) = -\frac{1}{2\pi c} [c_{MN}^J J_M(k_{MN}\rho) + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN}\rho)] e^{i(k_\mu z + M\phi)}. \quad (11)$$

3.2. Вакуумные области

Во внутренней и внешней вакуумных областях, где потенциал обладает цилиндрической симметрией, уравнение Шредингера имеет вид:

$$\left[-\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(\rho) \right] \Psi(\rho, \phi, z) = E_v \Psi(\rho, \phi, z). \quad (12)$$

Решение этого уравнения вследствие цилиндрической симметрии потенциала имеет вид:

$$\Psi = \Psi_{\mu M}(\rho, \phi, z) = \varphi_\mu(z) \varphi_M(\phi) R_{\mu N}(\rho), \quad (13)$$

функции $\varphi_\mu(z)$ и $\varphi_M(\phi)$ определяются выражениями соответственно (4) и (5), а для функции $R_{\mu N}(\rho)$, описывающей радиальное движение электронов в вакуумной области, подстановкой (13), (4) и (5) в (12) получаем уравнение:

$$\left[-\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho} \right) + \frac{M^2}{\rho^2} + k_\mu^2 + V(\rho) \right) \right] \times R_{\mu N}(\rho) = E_v R_{\mu N}(\rho) \quad (14)$$

Уравнение (14) численно интегрируется при фиксированном значении энергии E_v , которое является параметром расчета.

Дифференцируя (14) по энергии, получим уравнение для энергетической производной:

$$\left[-\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d}{d\rho} \right) + \frac{M^2}{\rho^2} + k^2 - E_v + V(\rho) \right) \right] \times R_{\mu N}(\rho) = R_{\mu N}(\rho) \quad (15)$$

В вакуумных областях базисную функцию запишем в виде, подобном пленочному методу ЛППВ [6]:

$$\Psi_v(r) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi c}} [A_{\mu MN}^v R_{\mu MN}^v(E_v, \rho) + B_{\mu MN}^v \dot{R}_{\mu MN}^v(E_v, \rho)] e^{i(k_\mu z + M\phi)}. \quad (16)$$

3.3. Области МТ-сфер

Внутри МТ-сфер s -ого атома потенциал сферически симметричен и базисная функция записывается, как и в методе ЛППВ [5], в виде:

$$\Psi_l^s(r) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm}^s R_l^s(E_l, r) + B_{lm}^s \dot{R}_l^s(E_l, r)] \times Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (17)$$

Здесь $Y_{lm}(\theta, \phi)$ – сферическая гармоника, N_{lm} – нормировочный множитель $P_l^{lm}(x)$ – присоединенная функция Лежандра. $R_l^s(E_l, r)$ – решение радиального уравнения Шредингера внутри s -ой МТ-сферы для энергии E_l , а $\dot{R}_l^s(E_l, r)$ – его энергетическая производная.

4. Сшивка базисных функций

4.1. Поверхность МТ-сферромежуточная область

Приводя базисную функцию в промежуточной области (11) к локальной сферической системе координат и приравнивая ее значения и нормальную производную на поверхности МТ-сферы к соответствующим величинам для базисной функции внутри МТ-сферы (17), получим систему линейных алгебраических уравнений нахождения коэффициентов A_{lm}^s и B_l^s :

$$A_{lm}^s R_l^s(E_l, r_s) + B_{lm}^s \dot{R}_l^s(E_l, r_s) = D_{\mu MN, lms} \times I_1(\mu MN, lms)$$

$$A_{lm}^s \frac{\partial}{\partial r} R_l^s(E_l, r_s) + B_{lm}^s \frac{\partial}{\partial r} \dot{R}_l^s(E_l, r_s) = D_{\mu MN, lms} \times I_2(\mu MN, lms)$$

Выражения для $D_{\mu MN, lms}$, $I_1(\mu MN, lms)$, $I_2(\mu MN, lms)$ приведены в работе. Главный определитель этой системы [6]:

$$\Delta = R_l^s(E_l, r_s) \frac{\partial}{\partial r} \dot{R}_l^s(E_l, r_s) - \dot{R}_l^s(E_l, r_s) \frac{\partial}{\partial r} R_l^s(E_l, r_s) = -\frac{1}{r^2},$$

Тогда:

$$A_{lm}^s = r_s^2 D_{\mu MN, lms} [I_2(\mu MN, lms) \dot{R}_l^s(E_l, r_s) - I_1(\mu MN, lms) \frac{\partial}{\partial r} \dot{R}_l^s(E_l, r_s)]$$

$$B_{lm}^s = r_s^2 D_{\mu MN, lms} [I_1(\mu MN, lms) \frac{\partial}{\partial r} R_l^s(E_l, r_s) - I_2(\mu MN, lms) R_l^s(E_l, r_s)]$$

При расчетах интегралов I_1 и I_2 объем вычислений может быть сокращен в 4 раза при учете четности подынтегральных выражений относительно замены $\theta \rightarrow \pi - \theta$

4.2. Внутренняя и внешняя цилиндрические поверхности трубки

Коэффициенты $A_{\mu MN}^v$ и $B_{\mu MN}^v$ в выражении (16) для базисной функции во внутренней и внешней вакуумных областях определим, приравняв базисные функции и их радиальные производные в промежуточной области – формула (11) и в соответствующей вакуумной области – формула (16) на поверхности трубки. Получим систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} A_{\mu MN}^v R_{\mu MN}^v(E_v, \rho_t^v) + B_{\mu MN}^v \dot{R}_{\mu MN}^v(E_v, \rho_t^v) &= \\ &= c_{MN}^J J_M(k_{MN} \rho_t^v) + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN} \rho_t^v) \\ A_{\mu MN}^v \frac{\partial}{\partial \rho} R_{\mu MN}^v(E_v, \rho_t^v) + B_{\mu MN}^v \frac{\partial}{\partial \rho} \dot{R}_{\mu MN}^v(E_v, \rho_t^v) &= \\ &= k_{MN} [c_{MN}^J J_M'(k_{MN} \rho_t^v) + c_{MN}^Y Y_M'(k_{MN} \rho_t^v)] \end{aligned}$$

Штрих у функции Бесселя здесь означает дифференцирование по всему аргументу $k_{MN} \rho$. Решая систему, получим:

$$\begin{aligned} A_{\mu MN}^v &= \frac{1}{\Delta^v} \left\{ \frac{\partial}{\partial \rho} \dot{R}_{\mu MN}^v(E_v, \rho_t^v) \times [c_{MN}^J J_M(k_{MN} \rho_t^v) + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN} \rho_t^v)] - \dot{R}_{\mu MN}^v(E_v, \rho_t^v) \right\} \\ B_{\mu MN}^v &= \frac{1}{\Delta^v} \left\{ R_{\mu MN}^v(E_v, \rho_t^v) k_{MN} \times [c_{MN}^J J_M'(k_{MN} \rho_t^v) + c_{MN}^Y Y_M'(k_{MN} \rho_t^v)] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial}{\partial \rho} R_{\mu MN}^v(E_v, \rho_t^v) [c_{MN}^J J_M(k_{MN} \rho_t^v) + c_{MN}^Y Y_M(k_{MN} \rho_t^v)] \right\} \end{aligned}$$

Здесь Δ^v – главный определитель системы. На внешней поверхности ($v=0$): $\rho_t^0 = a, \Delta^0 = 1/a$. На внутренней поверхности ($v=i$): $\rho_t^i = b, \Delta^i = -1/b$.

5. Секулярное уравнение

Конечные выражения для интегралов перекрытия $\langle \mu_1 M_1 N_1 | \mu_2 M_2 N_2 \rangle$ и матричных элементов гамильтониана $\langle \mu_1 M_1 N_1 | H | \mu_2 M_2 N_2 \rangle$ имеют громоздкий вид и здесь не приводятся. Стоит отметить, что интегралы перекрытия и матричные элементы гамильтониана оказываются не зависящими от энергии, что позволяет значительно сократить время расчета собственных значений из секулярного уравнения:

$$\det[\langle \mu_1 M_1 N_1 | H | \mu_2 M_2 N_2 \rangle - E \langle \mu_1 M_1 N_1 | \mu_2 M_2 N_2 \rangle] = 0$$

6. Заключение

Метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн является обобщением метода линеаризованных присоединенных плоских волн [6] на случай твердых тел, обладающих цилиндрической симметрией. В данной работе мы описали метод ЛПЦВ применительно к геометрии нанотрубки. Для нанопроводов, у которых внутренняя вакуумная область отсутствует, описанный выше формализм легко модифицируется (упрощается) исключением соответствующих областей и уравнений. Введение в рассмотрение вакуумных областей позволяет повысить точность расчета и рациональным образом выбрать параметры расчета.

При расчетах зонной структуры углеродных нанотрубок длину связи мы брали, как и в графене равной 1,42 Å, радиус МТ-сфер атомов углерода – $r_s = 0,71$. Область внутри МТ-сфер содержит информацию об атомном потенциале и поэтому естественным является выбор МТ-сфер максимально возможного радиуса, соответствующего касанию МТ-сфер соседних атомов. Внутренний и внешний радиусы нанотрубки (величины a и b на рисунке 1) следует выбирать таким образом, чтобы «межстеночное» пространство было минимальным. Этому соответствует нулевой зазор между поверхностью МТ-сферы и стенками трубки, то есть расстояние от ядра атома до внутренней и внешней поверхностей трубки равно радиусу МТ-сферы. В «межстеночном» пространстве вне МТ-сфер потенциал принимается постоянным, в то время как в вакуумной области он берется зависящим от расстояния до оси трубки (то есть, определяется более строго), поэтому представляется разумным свести к минимуму область постоянного потенциала. Произведенные пробные расчеты (с варьированием параметров a и b) подтверждают данное предположение: наилучший результат (в смысле близости ширины валентной зоны нанотрубки к ширине валентной зоны графита и схожести рассчитанной зонной структуры с результатами, полученными при использовании метода сильной связи [8,9]), получился при $a - b = 2r_s$, то есть при указанном выше выборе внешнего и внутреннего радиусов нанотрубки. Параметры a' и b' (см. рисунок 1), фигурирующие в системе (9) мы брали равными: $a' = a + r_s$, $b' = b - r_s$, (18) где r_s – радиус МТ-сферы. Результат расчета практически не меняется при малых изменениях параметров a' и b' (при фиксированном количестве базисных функций) вблизи значений (18). Указанный выбор параметров a' и b' согласуется с пленочным методом ЛППВ. Результаты с большой точностью совпадают с результатами в работе [15].

7. Благодарность

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) и грантов Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) №16-29-09528 и №16-29-11744.

8. Список литературы

- [1] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. – 1991 – Vol. 354 – P.56-58.

- [2] Mintmire, J.W. Are fullerene tubules metallic? / J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White // *Physical review letters*. – 1992. – Vol. 68 – P. 631.
- [3] D'yachkov, P.N. Account of helical and rotational symmetries in the linear augmented cylindrical wave method for calculating the electronic structure of nanotubes: Towards the ab initio determination of the band structure of a (100, 99) tubule / P. N. D'yachkov, D.V. Макаев // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76.
- [4] Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М.: Бином, 2006. – 293 с.
- [5] Arbmán, G.O. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper / G.O. Arbmán, D.D. Koelling // *Physical Review F*. – 1975. – Vol. 5. – P. 2041.
- [6] Krakauer, H. Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films / H. Krakauer, M. Posternak, A. Freeman // *Physical Review B*. – 1979. – Vol. 19. – P. 1709.
- [7] Ватсон, Г.Н. Теория бесселевых функций. Ч. 1 / Г.Н. Ватсон. – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 798 с.
- [8] Hagen, A. Quantitative Analysis of Optical Spectra from Individual Single-Wall Carbon Nanotubes / A. Hagen, T. Hertel // *Nano Letter*. – 2003. – Vol. 3. – P. 383-388.
- [9] Popov, V. Comparative study of the optical properties of single-walled carbon nanotubes within orthogonal and nonorthogonal tight-binding models / V. Popov, L. Henrard // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – P. 115407.
- [10] Posternak, M. Self-consistent electronic structure of surfaces: Surface states and surface resonances on W(001) / M. Posternak, H. Krakauer, A. Freeman // *Physical Review B*. – 1980. – Vol. 21. – P. 5601.
- [11] Jepsen, O. Band structure of thin films by the linear augmented-plane-wave method / O. Jepsen, J. Madsen, O. Andersen // *Physical Review B*. – 1978. – Vol. 18. – P. 605-615.
- [12] Gulseren, O. Systematic ab initio study of curvature effects in carbon nanotubes / O. Gulseren, T. Yildirim, S. Ciraci // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 65. – P. 153405.
- [13] Kanamitsu, K. Geometries, Electronic Properties, and Energetics of Isolated Single Walled Carbon Nanotubes / K. Kanamitsu, S. Saito // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2002. – Vol. 71. – P. 483.
- [14] Pavan, K. Self-consistent calculations of strain-induced band gap changes in semiconducting (n, 0) carbon nanotubes / K. Pavan // *Physical Review*. – 2008. – Vol. 78. – P. 23540.
- [15] Чертков, А.В. Метод метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн для расчета зонной структуры нанотрубок / А.В. Чертков, Н.С. Переславцева, И.О. Дубровский, С.И. Курганский // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2012. – Т. 14, № 3. – С. 342-348.

Simulation of the carbon nanotubes band structure on a supercomputer based with ab initio methods

E.P. Aldebeneva¹, S.I. Kharitonov^{1,2}, V.S. Pavelyev^{1,2}, N.L. Kazanskiy^{1,2}, V.V. Davydenko¹

¹Samara National Research University, Moskovskoe Shosse 34A, Samara, Russia, 443086

²Image Processing Systems Institute of RAS - Branch of the FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Molodogvardejskaya street 151, Samara, Russia, 443001

Abstract. We proposed a new formalism. For the construction of basis functions, the electron potential is taken to be spherically symmetric in atomic regions, constant in the intermediate region and cylindrically symmetric in the vacuum regions. The basic functions of the method, obtained from the solution of the Schrödinger equation in the corresponding domains, are sewn on the boundaries of the MT spheres and the cylindrical surfaces of the tube, forming everywhere continuous differentiable functions. For the approbation of the method, calculations were made of the band structure of the nonchiral semiconductor (10.0) and metallic (6.6) single-walled carbon nanotubes.

Keywords: electron potential, nanotube, energy spectrum, Schrodinger equation.