

УДК 621.315.592 PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 73.22.Pt

Ю.А.Кругляк, д.х.н., Н.Е.Кругляк*, к.х.н.

Одесский государственный экологический университет

Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАСЧЕТА ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ГРАФЕНА С УЧЕТОМ σ -ОСТОВА. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

*Даны теоретические основы расчета зонной структуры и плотности состояний графена в простейшем π -электронном приближении с выводом уравнений Дирака – Вейля, рассмотрены результаты расчета с учетом π - π -перекрывания и соседей вплоть до 3-го порядка, а также сформулирована необходимость учета σ -остова графена и приведены необходимые сведения для расчетов графена в моделях DFT/LDA, DFT/GGA и EHT-SCF. Результаты расчетов в этих моделях, а также *ab initio* обсуждаются в следующем сообщении.*

Ключевые слова: Графен, зонная структура, плотность состояний, нанофизика, молекулярная электроника, DFT, LDA, GGA, EHT-SCF

Введение. Пожалуй, сегодня нет другого объекта, который вызывал бы столь пристальное и широкое внимание физиков, химиков и технологов, как графен. Опубликованы превосходные обзоры по физике графена [1 – 7]. В приближении эффективной массы поведение электрона в графене дается уравнением Дирака – Вейля для безмассовых нейтрино [8 – 10]. В такой экзотической электронной системе особый интерес вызывают ее транспортные свойства. Результаты теоретического изучения проводимости в отсутствии и с учетом магнитного поля, включая эффект Холла [11, 12], квантовых поправок проводимости [13] и динамического транспорта [14] показывают, что свойства графена существенно отличаются от свойств традиционных двухмерных систем [15]. После демонстрации получения образцов графена микромеханическим методом расщепления графита [16] качество образцов графена оказалось настолько высоким, что удалось реализовать баллистический транспорт на этих образцах [16, 17] и наблюдать квантовый эффект Холла, что в свою очередь явилось фактическим подтверждением справедливости «нейтринной» трактовки электронных состояний графена [18, 19]. Это обстоятельство послужило «спусковым крючком» взрывного интереса к всесторонним исследованиям графена вплоть до внедрения расчетов в рамках π -модели зонной структуры графена в студенческую практику, например, в Стенфордском университете (Robert B. Laughlin, Condensed Matter Theory (II): Graphene Band Structure / Graphene Density of States [20]).

Вопреки все еще распространенному среди химиков мнению о стабилизирующей роли π -системы как причине равновязности в молекуле бензола (симметрия D_{6h}), как оказалось, регулярная структура молекулы бензола обеспечивается как раз ее σ -остовом, тогда как π -система электронов молекулы бензола искажает равновязность в пользу резонансных структур Кекуле. Эта «непривычная» концепция нашла не только многочисленные приложения в теории сопряженных систем, но и получила экспериментальные подтверждения [21 - 23]. Концепция доминирующей роли σ -остова в полной мере применима и к графену как плоской равновязной системе атомов углерода, что в свою очередь ведет к необходимости явного учета σ -остова с целью получить более точные расчетные сведения о зонной структуре и транспортных свойствах графена.

В ходе подготовки задач для студенческой практики по расчету зонной структуры графена мы остановились на двух наиболее часто используемых подходах,

позволяющих учесть σ -основные электроны в явном виде, - теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [24] и самосогласованной версии расширенного метода Хюккеля (Self-Consistent Extended Huckel Theory, ЕНТ-SCF) [25 - 28]. Как выяснилось в результате наших обширных расчетов в рамках этих двух подходов при различных системах параметризации с использованием программы Atomistix ToolKit 11.2.2 [29], некоторые обменные потенциалы DFT и параметры ЕНТ-SCF не обеспечивают корректного описания зонной структуры и плотности состояний графена, что и явилось предметом настоящего сообщения.

Вначале мы дадим сжатое изложение простейшей π -модели зонной структуры графена в рамках теории сильной связи в качестве естественной точки отсчета, затем приведем использованные нами в расчетах системы параметризации в рамках ЕНТ-SCF и DFT, включая орбитальные базисы, и во второй части обсудим полученные численные результаты.

Теория. Элементарная теория зонной структуры графена. Кристаллическая решетка графена представляет собой совокупность двух взаимнопроникающих решеток Бравэ А и В с элементарной ячейкой в виде правильного ромба (рис. 1 и 2). Период этих решеток равен $a \approx 2.46 \text{ \AA}$. Их первая зона Бриллюэна представляет собой правильный шестиугольник со стороной $4\pi/3a$. Примитивные векторы трансляции (рис. 2) равны $\mathbf{a} = a(1,0)$ и $\mathbf{b} = a(-1/2, \sqrt{3}/2)$. Векторы, связывающие соседние атомы,

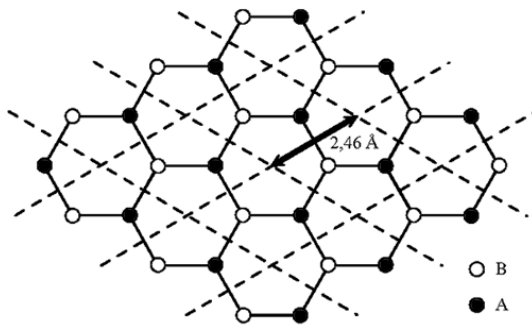


Рис. 1 – Элементарная ячейка графена и вектор трансляции решеток Бравэ А и В.

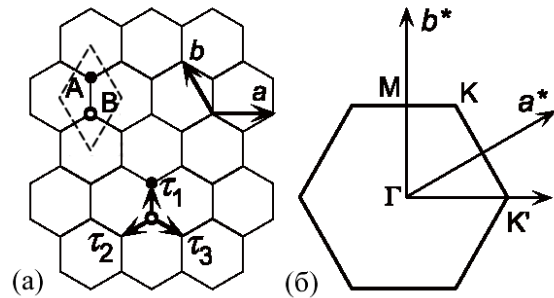


Рис. 2 – Решетка графена (а) и его первая зона Бриллюэна (б).

равны $\tau_1 = a(0, 1/\sqrt{3})$, $\tau_2 = a(-1/2, -1/2\sqrt{3})$, $\tau_3 = a(1/2, -1/2\sqrt{3})$, где a – постоянная решетки. Вектора обратной решетки равны $\mathbf{a}^* = (2\pi/a)(1, 1/\sqrt{3})$ и $\mathbf{b}^* = (2\pi/a)(0, 2/\sqrt{3})$. Первая зона Бриллюэна имеет две узловые точки K и K' . Соответствующие волновые векторы даются выражениями $\mathbf{K} = (2\pi/a)(1/3, 1/\sqrt{3})$ или же $\mathbf{K} = (2\pi/a)(-2/3, 0)$ и $\mathbf{K}' = (2\pi/a)(2/3, 0)$. Далее

$$\begin{aligned} \exp(i\mathbf{K} \cdot \tau_1) &= \omega, & \exp(i\mathbf{K} \cdot \tau_2) &= \omega^{-1}, & \exp(i\mathbf{K} \cdot \tau_3) &= 1, \\ \exp(i\mathbf{K}' \cdot \tau_1) &= 1, & \exp(i\mathbf{K}' \cdot \tau_2) &= \omega^{-1}, & \exp(i\mathbf{K}' \cdot \tau_3) &= \omega, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\omega = \exp(2\pi i/3)$ и удовлетворяет условию $1 + \omega + \omega^{-1} = 0$.

Пусть $\phi(\mathbf{r})$ обозначает $2p_z$ -АО атома С. Периодический потенциал решетки создается двумя смещенными друг относительно друга подрешетками А и В. Волновая

функция электрона в таком потенциале дается линейной комбинацией двух блоховских волн, построенных на этих подрешетках

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_A} \psi_A(\mathbf{R}_A) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \sum_{\mathbf{R}_B} \psi_B(\mathbf{R}_B) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B), \quad (2)$$

где амплитуды $\psi_A(\mathbf{R}_A)$ и $\psi_B(\mathbf{R}_B)$ берутся в точках $\mathbf{R}_A = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} + \tau_1$ и $\mathbf{R}_B = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b}$ при целочисленных значениях n_a и n_b . Пренебрежем интегралом перекрытия двух соседних АО: $S[2p_z(A), 2p_z(B)] = 0$ и учтем резонансный интеграл только между соседними атомами ($\gamma_0 \approx 3$ эВ), что позволит получить все решения в аналитическом виде. Тогда

$$\varepsilon \psi_A(\mathbf{R}_A) = -\gamma_0 \sum_{l=1}^3 \psi_B(\mathbf{R}_A - \tau_l), \quad \varepsilon \psi_B(\mathbf{R}_B) = -\gamma_0 \sum_{l=1}^3 \psi_A(\mathbf{R}_B + \tau_l), \quad (3)$$

где за ноль отсчета энергии принята энергия $2p_z$ -АО атома С.

Положив $\psi_A(\mathbf{R}_A) = f_A(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A)$ и $\psi_B(\mathbf{R}_B) = f_B(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B)$, получим

$$\begin{pmatrix} 0 & h_{AB}(\mathbf{k}) \\ h_{AB}(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_A(\mathbf{k}) \\ f_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} f_A(\mathbf{k}) \\ f_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad h_{AB}(\mathbf{k}) = -\gamma_0 \sum_{l=1}^3 \exp(-i\mathbf{k} \cdot \tau_l). \quad (4)$$

Тогда для энергии зон имеем

$$\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \left| \sum_{l=1}^3 \exp(-i\mathbf{k} \cdot \tau_l) \right|. \quad (5)$$

В соответствии с ур-ем (2) имеем $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{K}) = \varepsilon_{\pm}(\mathbf{K}') = 0$, т.е. в так называемых дираковских точках K и K' отсутствует щель между валентной зоной π и зоной проводимости π^* (рис. 3).

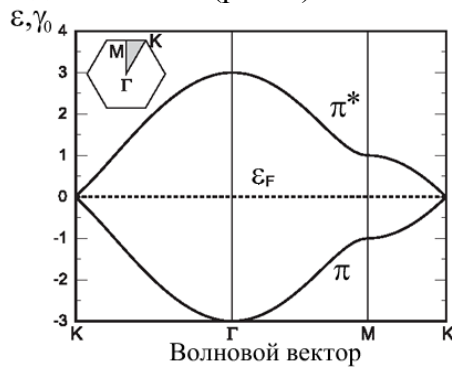


Рис. 3 – Симметричная зонная структура графена в приближении сильной связи: ($S=0$; $\gamma_0 \neq 0$).

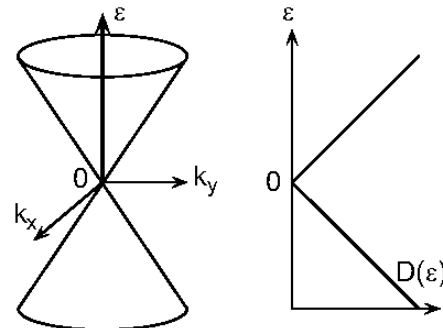


Рис. 4 – Дисперсия энергии и плотность состояний $D(\varepsilon)$ в окрестности точек K и K' .

Посмотрим на поведение энергии в окрестности точки K . Перепишем \mathbf{k} как $\mathbf{K} + \mathbf{k}$ и разложим энергию $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k})$ по степеням $|\mathbf{k}|a$. В наинизшем, первом порядке получим

$$-\gamma_0 \sum_{l=1}^3 \exp[-i(\mathbf{K} + \mathbf{k}) \cdot \tau_l] = -\omega^{-1} \gamma(k_x - ik_y) \quad (6)$$

с

$$\gamma = \frac{\sqrt{3}}{2} a \gamma_0. \quad (7)$$

Поэтому когда мы переопределяем $f_A(\mathbf{K} + \mathbf{k}) = \tilde{f}_A(\mathbf{k})$ и $f_B(\mathbf{K} + \mathbf{k}) = -\omega \tilde{f}_B(\mathbf{k})$, имеем

$$\gamma \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{f}_A(\mathbf{k}) \\ \tilde{f}_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \tilde{f}_A(\mathbf{k}) \\ \tilde{f}_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Используя матрицы Паули

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

предыдущее уравнение (8) можно переписать в виде

$$\gamma(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}) \tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) = \varepsilon \tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k}), \quad \mathbf{f}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \tilde{f}_A(\mathbf{k}) \\ \tilde{f}_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$. Аналогичным образом получаем уравнение для точки K' . Фактически, достаточно лишь $\boldsymbol{\sigma}$ заменить на $\boldsymbol{\sigma}^*$.

Таким образом, в окрестностях точек K и K' дисперсия энергии дается простым выражением

$$\varepsilon_s(\mathbf{k}) = s\gamma|\mathbf{k}|, \quad s = \pm 1, \quad (11)$$

а плотность состояний равна

$$D(\varepsilon) = \frac{g_v g_s}{L^2} \sum_{s,k} \delta(\varepsilon - s\gamma|\mathbf{k}|) = \frac{g_v g_s |\varepsilon|}{2\pi\gamma^2}, \quad (12)$$

где L^2 - площадь системы, вырождение по спину $g_s = 2$, а наличие двух долин K и K' приводит к пространственному (долинному) вырождению $g_v = 2$. Полученные результаты иллюстрируются рис. 4. Плотность состояний исчезает в точке $\varepsilon = 0$. Поэтому графен часто рассматривают как двумерный полупроводник с нулевой запрещенной зоной или же как полуметал.

В рассматриваемом приближении эффективной массы, иначе, схемы $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, движение электрона вблизи точек K и K' описывается уравнением Шредингера, в котором вектор \mathbf{k} заменяется оператором $\hat{\mathbf{k}} = -i\vec{\nabla}$. Имеем

$$\gamma(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{k}}) \mathbf{F}^K(\mathbf{r}) = \varepsilon \mathbf{F}^K(\mathbf{r}), \quad \gamma(\boldsymbol{\sigma}^* \cdot \hat{\mathbf{k}}) \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) = \varepsilon \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}), \quad (13)$$

где $\mathbf{F}^K(\mathbf{r})$ и $\mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r})$ являются двухкомпонентной волновой функцией

$$\mathbf{F}^K(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} F_A^K(\mathbf{r}) \\ F_B^K(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} F_A^{K'}(\mathbf{r}) \\ F_B^{K'}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Уравнения (13) – это ничто иное как уравнения Дирака – Вейля для нейтрино, исключая разве что скорость

$$v = \frac{\gamma}{\hbar}, \quad (15)$$

намного меньшую скорости света (приблизительно 1/300).

До сих пор в рамках π -модели сильной связи речь шла об учете взаимодействия данного $2p_z$ -электрона с его тремя ближайшими соседями, расположенными на окружности, проведенной с радиусом, равным длине связи $R_{CC} = 1.421 \text{ \AA}$ [30]. Уже в пионерской работе Уоллеса по зонной теории графита [31] учитывались также шесть

Во всех версиях ЭНТ существенна роль перекрытия базисных функций

$$S_{ij} = \begin{cases} \delta_{ij} & (\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_j) \\ \int_V \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}, & (\mathbf{R}_i \neq \mathbf{R}_j) \end{cases} \quad (18)$$

где композитные индексы i и j обозначают наборы соответствующих квантовых чисел базисных функций, а радиус-векторы \mathbf{R}_i позиционируют атомы рассматриваемой системы.

В отличие от ранней версии ЭНТ [36 – 40] в самосогласованном варианте ЭНТ-SCF одноэлектронный гамильтониан берется в виде

$$H_{ij} = \begin{cases} E_i + V_H(\mathbf{R}_i), & (i = j) \\ \frac{1}{4}(\beta_i + \beta_j)(E_i + E_j)S_{ij} + \frac{1}{2}[V_H(\mathbf{R}_i) + V_H(\mathbf{R}_j)]S_{ij} & (i \neq j) \end{cases} \quad (19)$$

где E_i – орбитальные энергии, β_i – подгоночные параметры, принимаемые обычно равными 1.75, отсутствующие в ранней версии ЭНТ слагаемые $V_H(\mathbf{R}_i)$ есть хартриевские потенциалы, соответствующие индуцированной электронной плотности на атомах по сравнению с суперпозицией нейтральных атомных плотностей. Эти слагаемые подлежат определению через процедуру самосогласования.

Схема взвешивания недиагональных элементов гамильтониана (19) в виде

$$\frac{1}{2}\beta(E_i + E_j)S_{ij}, \quad (20)$$

где $\beta = \frac{1}{2}(\beta_i + \beta_j)$ предложена Вольфсбергом – Гельмгольцем [41]. Используется также схема взвешивания Гоффмана [39,40]

$$\frac{1}{2}(\beta + \alpha^2 + (1 - \beta)\alpha^4)(E_i + E_j), \quad (21)$$

где $\alpha = (E_i - E_j)/(E_i + E_j)$.

Для вычисления индуцированных хартриевских потенциалов необходимо определить электронную плотность в рамках модели сильной связи, каковой является ЭНТ. Электронная плотность определяется заполненными собственными состояниями

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 f\left(\frac{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_F}{kT}\right), \quad (22)$$

где фермиевская функция $f(x) = 1/(1 + e^x)$, ε_F – энергия Ферми, T – электронная температура, а ε_{α} есть энергии собственных состояний ψ_{α} , которые берутся в виде линейной комбинации базисных функций (16)

$$\psi_{\alpha} = \sum_i c_{\alpha i} \phi_i. \quad (23)$$

Полное число электронов в системе $N = \int_V n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ дается выражением

$$N = \sum_{ij} D_{ij} S_{ij}, \quad (24)$$

где матрица плотности

$$D_{ij} = \sum_{\alpha} c_{\alpha i}^* c_{\alpha j} f\left(\frac{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_F}{kT}\right). \quad (25)$$

Введем маллиkenовскую заселенность атома с номером μ

$$m_{\mu} = \sum_{i \in \mu} \sum_j D_{ij} S_{ij}. \quad (26)$$

Тогда полное число электронов в системе есть $N = \sum_{\mu} m_{\mu}$.

Радиальная зависимость каждого орбитального вклада в атомную электронную плотность представляется гауссовой функцией, тогда индуцированный заряд в системе есть

$$\delta n(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \delta m_{\mu} \sqrt{\frac{\alpha_{\mu}}{\pi}} e^{-\alpha_{\mu} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|^2}, \quad (27)$$

где весовой коэффициент $\delta m_{\mu} = m_{\mu} - Z_{\mu}$ есть суммарный заряд на атоме μ относительно остовного заряда Z_{μ} , взятого с учетом пренебрегаемых в ЕНТ внутренних электронов атомов.

Ширина гауссовой функции α_{μ} требует отдельного рассмотрения. Электростатический потенциал от отдельной гауссовой функции, создаваемый в точке \mathbf{R}_{μ} , выражается через функцию ошибок следующим образом

$$V_{H_{\mu}}(\mathbf{r}) = (m_{\mu} - Z_{\mu}) \frac{\text{Erf}\left(\sqrt{\alpha_{\mu}} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|\right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|}. \quad (28)$$

На ядре атома хартриевский потенциал получается равным

$$V_{H_{\mu}}(\mathbf{r}) = (m_{\mu} - Z_{\mu}) U_{\mu}, \quad (29)$$

где значение $U_{\mu} = 2\sqrt{\frac{\alpha_{\mu}}{\pi}}$ есть хартриевский сдвиг на ядре атома и рассматривается как параметр, через который определяется величина α_{μ} .

Хартриевский потенциал как электростатический потенциал, создаваемый зарядовой электронной плотностью, вычисляется из уравнения Пуассона

$$\nabla^2 V^H[n](\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (30)$$

для решения которого задаются граничные условия периодичности кристаллической решетки.

Окончательно, полная электронная энергия в методе ЕНТ-SCF [42] включает четыре слагаемых

$$E = E_{1el} - \int V^H(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int V_0^H(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V^{ext}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (31)$$

где E_{1el} – одноэлектронная энергия как сумма энергий занятых состояний, член $\int V^H(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ вычитается из одноэлектронной энергии как уже учтенный в ней, $\frac{1}{2} \int V_0^H(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ есть усредненное электростатическое взаимодействие между электронами, $\int V^{ext}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ учитывает взаимодействие с электронами внешнего электрического поля, если таковое присутствует в задаче.

Расчеты зонной структуры графена проводились с тремя наборами параметров для ЕНТ: Hoffmann [39, 40], Muller [43] и Cerda/graphite [25, 44].

Формализм DFT. В расчетах по теории функционала плотности использовались как приближение локальной плотности (Local Density Approximations, LDA), так и обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation, GGA), достаточно подробно описанные в [45 – 47].

В приближении LDA обменно-корреляционный функционал зависит от локальной плотности

$$E^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon^{LDA}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (32)$$

где $\varepsilon^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ есть плотность обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа плотности $n(\mathbf{r})$. Можно рассчитать точное значение обменной энергии для однородного электронного газа, т. наз. обменной энергии Дирака – Блоха, которая используется во всех функционалах LDA. Что касается корреляционной энергии, которую посчитать точно нельзя, то для нее в наших расчетах использовались различные приближенные модели, а именно: Hedin – Lundqvist (HL) [48], Perdew – Wang (PW) [49], Perdew – Zunger (PZ) [50], Random Phase Approximation (RPA) [51], Wigner (W) [52].

В приближении GGA обменно-корреляционный функционал зависит как от локальной плотности, так и от ее градиента

$$E^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon^{GGA}[n(\mathbf{r}), \vec{\nabla}n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (33)$$

В наших расчетах используются следующие обменно-корреляционные функционалы:

GGA	Обменные	Лит-ра	Корреляционные	Лит-ра
BLYP	Becke-88	[53]	Lee – Yang – Parr	[62, 63]
BP86	Becke-86	[54, 55]	Perdew-86	[64, 65]
BPW91	Becke-88	[53]	Perdew – Wang-91/Correlation	[59, 66]
PBE	Perdew – Burke – Ernzerhof/Exchange	[56, 57]	Perdew – Burke – Ernzerhof/Correlation	[56, 57]
PBES	Perdew – Burke – Ernzerhof/Solids	[56 – 58]	Perdew – Burke – Ernzerhof/Correlation/Solids	[56 – 58]
PW91	Perdew – Wang-91	[59]	Perdew – Wang-91/Correlation	[59, 66]
RPBE	Revised Perdew – Burke – Ernzerhof/Exchange	[56, 57, 60]	Perdew – Burke – Ernzerhof/Correlation	[56, 57]
XLYP	Xu – Goddard	[61]	Lee – Yang – Parr	[62, 63]

Более подробные сведения можно получить в библиотеке обменно-корреляционных функционалов для DFT LibXC [67].

Наконец, приведем используемые в расчетах базисные функции для валентных электронов атома С. Угловой момент l базисных функций на рис. 6 – 10 легко различим по асимптотическому поведению r^l на ядре ($r = 0$).

Базисные функции берутся в виде (16), но в отличие от таковых в методе ЕНТ, радиальные части для методов DFT находятся путем численного решения радиального уравнения Шредингера для атома с параметрически обрезанным потенциалом (confinement potential)

$$V_{conf}(r) = \begin{cases} 0 & (r < r_{inn}) \\ V_0 \exp[-1/(r - r_{inn})]/(r_c - r) & (r_{inn} < r < r_c) \\ \infty & (r_c < r) \end{cases} \quad (34)$$

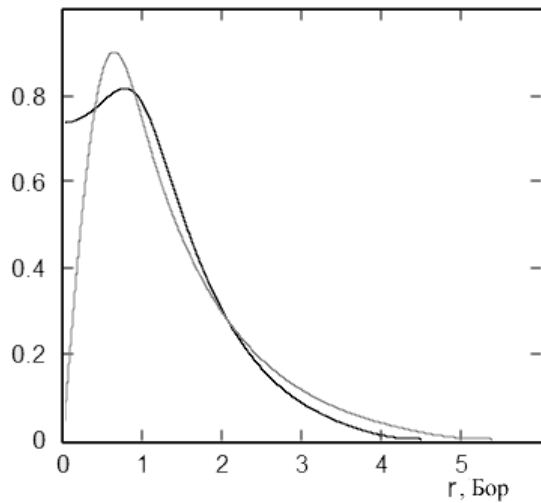


Рис. 6 – Базисные функции 2s ($l=0$) и 2p ($l=1$) атома углерода класса SingleZeta (SZ).

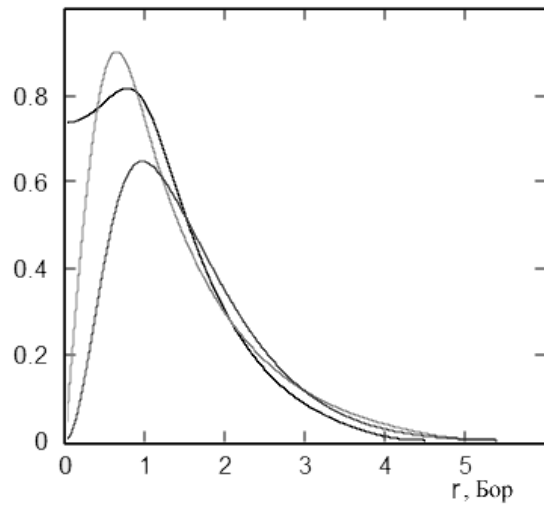


Рис. 7 – Базисные функции атома углерода класса SingleZetaPolarized (SZP). По сравнению с SZ (рис. 6) добавлена одна поляризационная p-функция.

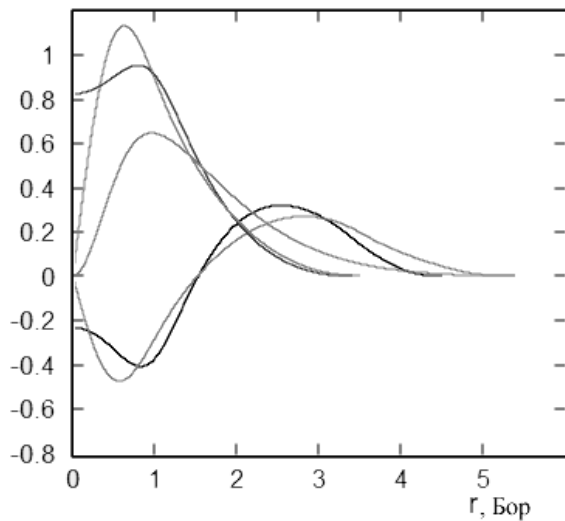


Рис. 8 – Базисные функции атома углерода класса DoubleZeta (DZ). По сравнению с SZ (рис. 6) добавляются базисные функции с n , большим на единицу.

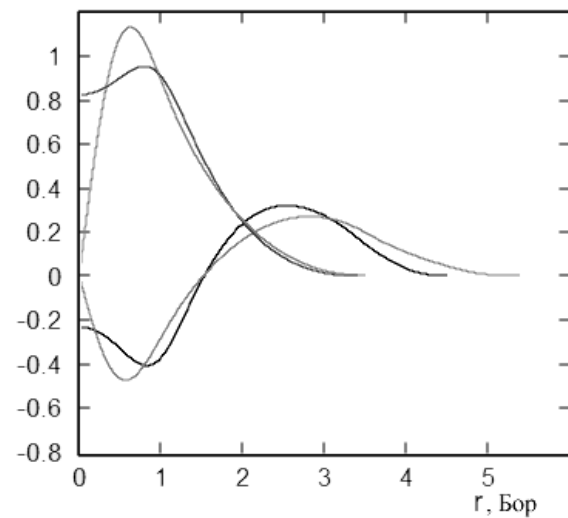


Рис. 9 – Базисные функции атома углерода класса DoubleZetaPolarized (DZP). По сравнению с DZ (рис. 8) добавлена одна поляризационная p-функция.

Поляризационные функции вычисляются в первом порядке теории возмущения из соответствующих базисных функций. В качестве возмущения берется постоянное электрическое поле, направленное вдоль оси z . Угловой момент поляризационной функции на единицу больше углового момента невозмущенной базисной функции.

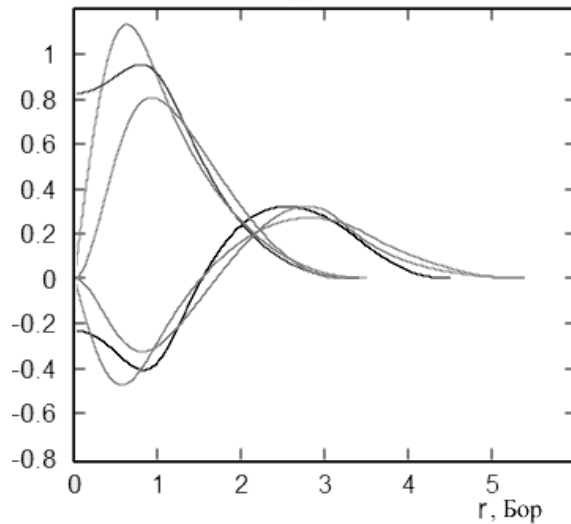


Рис. 10 – Базисные функции атома углерода класса DoubleZetaDoublePolarized (DZDP). По сравнению с DZ (рис. 8) добавлены две поляризационных функции.

Увеличение числа базисных функций обычно приводит к более низким по энергии результатам, что не всегда оправдано физически.

Выводы. В π -электронном приближении для графена, учитывая лишь взаимодействие соседних атомов и пренебрегая перекрыванием орбиталей, выведено уравнение Дирака – Вейля для безмассовых нейтрино, которое и дает основание рассматривать графен как полуметалл или же как полупроводник с нулевой запрещенной зоной. Приведены результаты вычислений зонной структуры графена как без учета, так и с учетом перекрывания, а также с учетом соседей вплоть до 3-го порядка. Обоснована необходимость учета σ -остова графена. Изложены теоретические основы расчета зонной структуры графена с учетом σ -остовных электронов в приближениях DFT/LDA, DFT/GGA и EHT-SCF. Результаты вычислений зонной структуры и плотности состояний графена в этих приближениях приведены в следующем сообщении вместе с результатами расчетов *ab initio*.

Список литературы

1. *Стрпиха М.В.* Фізика графену: стан і перспективи // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies.*- 2010.- Т. 1(7), N 3.- С. 5 – 13.
2. *Geim A.K.* Graphene: Status and Prospects // *Science.*- 2009.- V. 324.- P. 1530 – 1534.
3. *Novoselov K.S.* Beyond the wonder material // *Physics World.*- 2009.- V. 22, N 8.- P. 27–30.
4. *Лозовик Ю.Е., Меркулова С.П., Соколик А.А.* Коллективные электронные явления в графене // *УФН.*- 2008.- Т. 178, N 7.- С. 757 – 776.
5. *Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К.* Электронный транспорт в графене // *УФН.*- 2008.- Т. 178, N 7.- С. 776 – 780.
6. *Ando Tsuneya.* Physics of Graphene. Zero-Mode Anomalies and Roles of Symmetry // *Progress of Theor. Phys. Suppl.*- 2008.- No. 176.- P. 203 – 226.
7. *Geim A.K., Novoselov K.S.* The Rise of Graphene // *Nature Mat.*- 2007.- V. 6.- P. 183 – 191.
8. *McClure J.W.* Diamagnetism of Graphite // *Phys. Rev.*- 1956.- V. 104.- P. 666 – 671.
9. *Slonczewski J.C., Weiss P.R.* Band Structure of Graphite // *Phys. Rev.*- 1958.- V. 109, N. 2.- P. 272 – 279.
10. *Ando T.* Theory of electronic states and transport in carbon nanotubes // *J. Phys. Soc. Japan.*- 2005.- V. 74.- P. 777 – 817.
11. *Shon N.H., Ando T.* Quantum transport in two-dimensional graphite system // *J. Phys. Soc. Japan.*- 1998.- V. 67.- P. 2421 – 2429.
12. *Zheng Y., Ando T.* The Hall conductivity of two-dimensional graphite system // *Phys. Rev. B.*- 2002.- V. 65, N. 245420.- P. 1 – 11.
13. *Suzuura H., Ando T.* Crossover from symplectic to orthogonal class in a two-dimensional honeycomb lattice // *Phys. Rev. Lett.*- 2002.- V. 89, N. 266603., P. 1 – 4.

14. Ando T., Zheng Y., Suzuura H. Dynamical conductivity and zero-mode anomaly in honeycomb lattices // J. Phys. Soc. Japan.- 2002.- V. 71.- P. 1318 – 1324.
15. Ando T., Fowler A.B., Stern F. Electronic properties of two-dimensional systems // Rev. Mod. Phys.- 1982.- V. 54.- P. 437 – 672.
16. Novoselov R.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science.- 2004.- V. 306.- P. 666 – 669.
17. Morozov S.V., Novoselov K.S., Schedin F., Jiang D., Firsov A.A., Geim A.K. Two-dimensional electron and hole gases at the surface of graphite // Phys. Rev. B.- 2005.- V. 72, N. 20.- P. 201401(R).
18. Novoselov R.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene // Nature.- 2005.- V. 438.- P. 197 – 200.
19. Zhang Y., Tan Y.-W., Stormer H.L., Kim P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in grapheme // Nature.- 2005.- V. 438.- P. 201 – 204.
20. <http://large.stanford.edu/courses/>
21. Shaik S., Shurki A., Danovich D., Hiberty P.C. A Different Story of π -Delocalization: The Distortivity of π -Electrons and Its Chemical Manifestations // Chem. Rev.- 2001.- V. 101, N 5.- P. 1501 – 1539.
22. Hiberty P.C., Shaik S. The distortive tendencies of π -electronic systems, their relationship to isoelectronic σ -Bonded Analogs, and observables: A description free of the classical paradoxes // Phys. Chem. Chem. Phys.- 2004.- V. 6.- P. 224 – 231.
23. Hiberty P.C., Shaik S. Some Answers to Frequently Asked Questions About the Distortive Tendencies of π -Electronic Systems // Theor. Chem. Acc.- 2005.- V. 114.- P. 169 – 181.
24. Koch W., Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition. – Weinheim.: Wiley-VCH, 2001.- pp. 293.
25. Cerda J., Soria F. Accurate and transferable extended Hückel-type tight-binding parameters // Phys. Rev. B.- 2000.- V. 61.- P. 7965 – 7971.
26. Zahid F., Paulsson M., Polizzi E., Ghosh A.W., Siddiqui L., Datta S. A self-consistent transport model for molecular conduction based on extended Hückel theory with full three-dimensional electrostatics // J. Chem. Phys.- 2005.- V. 123, N 6.- P. 64707.
27. Kienle D., Cerda J.I., Ghosh A.W. Extended Huckel theory for band structure, chemistry, and transport: I. carbon nanotubes // J. Appl. Phys.- 2006.- V. 100.- P. 043714.
28. Stokbro K., Petersen D.E., Smidstrup S., Blom A., Ipsen M., Kaasbjerg K. Semi-Empirical Model for Nano-Scale Device Simulations // Phys. Rev. B.- 2010.- V. 82, N 075420.- P. 1– 8.
29. <http://www.quantumwise.com/>
30. Lide David R. (Ed.). Handbook of Chemistry and Physics, 91th Edition // N.Y.: CRC, 2011.
31. Wallace P.R. The Band Theory of Graphite // Phys. Rev.- 1947.- V. 71, N 9.- P. 622 – 634.
32. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes // London: Imperial, 1998.
33. Saito Riichiro, Kataura Hiromichi. Optical Properties and Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes // In Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (Eds.). Carbon Nanotubes // Topics Appl. Phys., Berlin: Springer, 2001.- V. 80.- P. 213 – 247.
34. Reich S., Maulttsch J., Thomsen C., Ordejon P. Tight-binding description of graphene // Phys. Rev. B.- 2002.- V. 66, N 035412.- P. 1 – 5.
35. <http://www.nextnano.de/>
36. Hoffmann R., Lipscomb W.N. Theory of Polyhedral Molecules. I. Physical Factorizations of the Secular Equation // J.Chem.Phys.- 1962.- V. 36.- P. 2179.
37. Hoffmann R. An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons // J. Chem. Phys.- 1963.- V. 39.- P. 1397 – 1412.
38. Кругляк Ю.А., Дядюша Г.Г., Куприевич В.А., Подольская Л.М., Каган Г.И. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул // К.: Наукова думка, 1969.- Гл. 2.- § 3.- С. 108 – 174.
39. Whangbo V.H., Hoffmann R. Counterintuitive Orbital Mixing // J.Chem.Phys.- 1978.- V.68, N 12.- P.5498 – 5500.
40. Ammeter J. H., Burgi H.-B., Thibeault J.C., Hoffmann R. Counter-Intuitive Orbital Mixing in Semi-Empirical and Ab Initio Molecular Orbital Calculations // J. Am. Chem. Soc.- 1978.- V. 100.- P. 3686 – 3692.
41. Wolfsberg M., Helmholtz L. The spectra and electronic structure. Tetrahedral ions MnO4-, CrO42- // J. Chem. Phys.- 1952.- V. 20, N 5.- P. 837 – 843.
42. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys.: Condens. Matter.- 2002.- V. 14.- P. 2745 – 2779.
43. Muller Edgar. Tables of Parameters for Extended Huckel Calculations (in press).
44. http://www.icmm.csic.es/jcerda/EHT_TB/TB/Periodic_Table.html
45. Кругляк Ю.А., Глушков А.В., Кругляк Н.Е. Зонная структура MgO в модели GGA-PBE с учетом поправки Хаббарда U // Вісник Одеського державного екологічного ун-ту.- 2011.- В. 11.- С. 210 – 218.
46. Кругляк Ю.А., Кругляк Н.Е. Одноэлектронный одномолекулярный полевой транзистор: квантовомеханическое и электродинамическое рассмотрение на примере молекулы бензола // Вісник Одеського держ. екологічного ун-ту.- 2011.- В. 12.- С. 201 – 214.
47. Кругляк Ю.А., Кругляк Н.Е. Квантовомеханический расчет одноэлектронного полевого транзистора на молекуле бензола // Sensor Electronics and Microsystem Technologies.- 2011.- Т. 2(8), № 3.- С. 60 – 70.

48. Hedin L., Lundqvist B.I. Explicit local exchange-correlation potentials // J. Phys. C: Solid State Phys.- 1971.- V. 4, N 14.- P. 2064.
49. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B.- 1992.- V. 45, N 23.- P. 13244 – 13249.
50. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B.- 1981.- V. 23, N 10.- P. 5048 – 5079.
51. Gell-Mann M., Brueckner K.A. Correlation Energy of an Electron Gas at High Density // Phys. Rev., 1957.- V. 106, N 2.- P. 364 – 368.
52. Wigner E.P. Effects of the Electron Interaction on the Energy Levels of Electrons in Metals // Trans. Faraday Soc.- 1938.- V. 34.- P. 678 – 685.
53. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A.- 1988.- V. 38, N 6.- P. 3098 – 3100.
54. Becke A.D. Density functional calculations of molecular bond energies // J. Chem. Phys.- 1986.- V. 84, N 8.- P. 4524 – 4530.
55. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals // J. Chem. Phys.- 1997.- V. 107, N 20.- P. 8554 – 8565.
56. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Letters.- 1996.- V. 77, N 18.- P. 3865 – 3868.
57. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple (Erratum) // Phys. Rev. Letters.- 1997.- V. 78, N 7.- P. 1396.
58. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., Burke R. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces // Phys. Rev. Lett.- 2008.- V. 100, N 13.- P. 136406 – 136410.
59. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Phys. Rev. B.- 1992.- V. 46, N 11.- P. 6671 – 6687.
60. Zhang Y., Yang W. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple” // Phys. Rev. Lett.- 1998.- V. 80, N 4.- P. 890.
61. Xu X., Goddard III W.A. The extended Perdew-Burke-Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems // J. Chem. Phys.- 2004.- V. 121, N 9.- P. 4068 – 4083.
62. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B.- 1988.- V. 37, N 2.- P. 785 – 789.
63. Miehlich D., Savin A., Stoll H., Preuss H. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke & Lee, Yang & Parr // Chem. Phys. Lett.- 1989.- V. 157.- P. 200 – 206.
64. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B.- 1986.- V. 33, N 12.- P. 8822 – 8824.
65. Perdew J.P. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B.- 1986.- V. 34, N 10.- P. 7406.
66. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Fiolhais C. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Phys. Rev. B.- 1993.- V. 48.- P. 4978.
67. <http://www.tddft.org/programs/octopus/wiki/index.php/Libxc>

Методичні аспекти розрахунку зонної структури графену з урахуванням σ -остова. Теоретичні основи.

Кругляк Ю.О., Кругляк Н.Ю.

*Наведені теоретичні основи розрахунку зонної структури і щільності станів графена в найпростішому π -електронному наближенні з виведенням рівнянь Дірака – Вейля, розглянути наслідки з урахуванням π - π -перекриття та сусідів аж до 3-го порядку, а також обґрунтована необхідність урахування σ -остова графена і наведені необхідні відомості для розрахунку графена в межах DFT/LDA, GGA і EHT-SCF. Результати і наслідки розрахунків в межах цих теорій, а також *ab initio* обговорюються в наступному повідомленні.*

Ключові слова: графен, зонна структура, щільність станів, нанофізика, молекулярна електроніка, DFT, LDA, GGA, EHT-SCF.

Methodical Aspects in Computation of Graphene Band Structure with an Account of σ -Core. Theoretical Basis .

Kruglyak Yu.A., Kruglyak N.E.

*Theoretical basis to compute graphene band structure and density of states in the simplest π -electronic approximation with derivation of the Dirac – Weyl equations are given including results with an account for π - π -overlap and neighbours up to 3rd order. The necessity of accounting for graphene σ -core is stated. DFT/LDA, GGA and EHT-SCF approaches are shortly described. Corresponding computational observations including *ab initio* results are given in the next communication.*

Keywords: graphene, band structure, density of states, nanophysics, molecular electronics, DFT, LDA, GGA, EHT-SCF.