

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Fizikos fakultetas

Teorinės fizikos katedra

**Stepas Toliautas**

**VASP paketo taikymas  
anglies darinių energijos spektrams skaičiuoti**

Kompiuterinės fizikos studijų programos  
bakalauro baigiamasis darbas

Studentas:

S. Toliautas

Darbo vadovas:

prof. habil. dr. L. Valkūnas

Recenzentas:

doc. A. Gruodis

Teorinės fizikos katedros vedėjas:

prof. habil. dr. L. Valkūnas

Vilnius

**2007**

## TURINYS

<b>Įvadas</b>	<b>3</b>
<b>1. Tankio funkcionalo metodas</b>	<b>5</b>
1.1. Daugelio dalelių sistemos Šrėdingerio lygtis	5
1.2. Borno ir Openheimerio artinys	5
1.3. Tankio funkcionalo teorija	6
1.4. Thomaso ir Fermio modelis	7
1.5. Kohno ir Shamo lygtys	7
1.6. Koreliacijos energija	9
<b>2. Tankio funkcionalo metodo realizavimas VASP pakete</b>	<b>10</b>
2.1. Transliacinė simetrija	10
2.2. Plokščiosios bangos	11
2.3. Atvirkštinės gardelės taškai	12
2.4. Pseudopotencialai	13
2.5. Iteracinis ciklas	15
<b>3. VASP naudojimo pavyzdys: grafeno energijos spektras</b>	<b>16</b>
<b>4. VASP taikymas: anglies vamzdelių energijos spektrai</b>	<b>21</b>
4.1. Anglies nanovamzdeliai	21
4.2. Stipriojo ryšio artinys	22
4.3. Tyrimo metodika	23
4.4. „Krėslo“ tipo vamzdeliai	24
4.5. „Zigzago“ tipo vamzdeliai	26
<b>Išvados</b>	<b>30</b>
Literatūra	31
<b>Santrauka</b>	<b>32</b>
<b>Summary</b>	<b>33</b>

## Ivadas

Fizikinių darinių elektroniniai spektrai charakterizuojami kvantinės mechanikos metodais. Tačiau norint skaičiuoti sudėtingų (daugelio dalelių) sistemų spektrus reikalingi dideli skaičiavimų resursai, todėl tobulėjant kompiuterinei technikai plečiasi vis sudėtingesnių darinių spektrų skaičiavimo galimybės. Ilgą laiką spektrų skaičiavimų metodai buvo pagrįsti Hartrio ir Foko teorija. Tačiau prieš 10-15 metų kvantinėje chemijoje pradėta taikyti alternatyvi tankio funkcionalo teorija, kuri greitai išpopuliarėjo ir kitose mokslo srityse. Šiandien tankio funkcionalo teorija naudojama spręsti įvairiems fizikos uždaviniams, o ja paremtų skaičiavimų rezultatai bene geriausiai atitinka eksperimentus. 1998 metais tankio funkcionalo teorijos kūrėjui W. Kohnui buvo įteikta Nobelio premija.

Tankio funkcionalo teorija paremtus metodus galima rasti šiuolaikiniuose kvantinės mechanikos skaičiavimų paketuose, tarp kurių yra Gaussian, GAMESS ir VASP. Skaičiavimų paketas VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), kurio autoriai – Vienos universiteto Medžiagų mokslo instituto mokslininkų grupė [1], sukurtas būtent šios teorijos pagrindu. Skaičiavimų algoritmai remiasi plokščiųjų bangų baze bei nuolat tobulinamais pseudopotencialų metodais. Taip pat egzistuoja galimybė naudoti Hartrio ir Foko bei tankio funkcionalo trikdžių teorijas. VASP paketas sėkmingai taikomas tirti tokioms skirtingoms sistemoms kaip anglies nanovamzdeliai, metalinės struktūros, molekulės metalų paviršiuje ir ceolitai (tuščiaviduriai mikroskopiniai dariniai) [2]. VASP gali būti įdiegtas ir asmeniniame kompiuteryje, tačiau jo autoriai ypatingą dėmesį skyrė programos panaudojimui lygiagrečios architektūros superkompiuteriuose – klasteriuose, nes būtent tokios sistemos šiuo metu pasižymi didžiausiais skaičiavimų pajėgumais. Klasteriai su VASP veikia Austrijoje, Švedijoje ir kitose šalyse.

Šiame darbe pristatomas skaičiavimų paketo VASP trumpas aprašymas bei pateikiami anglies darinių energijos spektrų skaičiavimai. Literatūros apie VASP lietuvių kalba kol kas nėra, tad darbe pateiktas aprašymas skirtas supažindinti su šiuo skaičiavimų paketu.

Darbo tikslai:

1. Išdėstyti pagrindinius tankio funkcionalo teorijos teiginius bei aptarti teoriją papildančius skaitinius metodus, kurie naudojami skaičiavimų pakete VASP.

2. Skaičiuoti konkrečius pavyzdžius, siekiant paaiškinti bendrus praktinio programos naudojimo principus.
3. Naudojantis stipriojo ryšio artiniu ir VASP skaičiavimų rezultatais, aptarti įvairių tipų anglies nanovamzdelių elektrono energijos spektrus.

Skaičiavimams pasirinkti anglies dariniai, nes šiuo metu jie kelia didelį susidomėjimą vystant nanotechnologijas. Tokių darinių savybėms kokybiškai aprašyti dažnai naudojamas analizinis stipriojo ryšio artinys ir geometrinis nanovamzdelio modelis. Palyginus šiuo artiniu gautus sprendinius ir VASP skaičiavimų rezultatus, galima išsiaiškinti, kokias papildomas sistemos savybes įskaito tikslesni skaičiavimų metodai.

# 1. Tankio funkcionalo metodas

## 1.1. Daugelio dalelių sistemos Šrėdingerio lygtis

Kvantinėje mechanikoje kiekviena dalelių sistemos būseną aprašoma bangine funkcija  $\Psi$ . Šios banginės funkcijos gaunamos išsprendus Šrėdingerio lygtį, kurios pavidalas stacionariu atveju yra toks:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i; \quad (1)$$

čia  $E_i$  – sistemos energija  $i$ -tojoje būsenoje, o  $H$  – Hamiltono operatorius. Bendruoju atveju dalelių sistemos Hamiltono operatorius užrašomas šitaip:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + V_N + V_e + V_{Ne}. \quad (2)$$

$T_N$  ir  $T_e$  yra atitinkamai branduolių ir elektronų kinetinės energijos operatoriai,  $V_N$  ir  $V_e$  – branduolių ir elektronų elektrostatinės sąveikos potencinės energijos operatoriai, o  $V_{Ne}$  – branduolių ir elektronų tarpusavio sąveikos potencinės energijos operatorius.

## 1.2. Borno ir Openheimerio artinys

Šrėdingerio lygtis gali būti tiksliai išspręsta tik pačioms mažiausioms dalelių sistemoms; visais kitais atvejais tenka ieškoti būdų, kaip supaprastinti sistemos modelį. Dažnai naudojamas Borno ir Openheimerio artinys remiasi prielaida, jog dėl didelio branduolių ir elektronų masių skirtumo elektronai labai greitai persiskirsto, pasikeitus branduolių tarpusavio padėčiais. Todėl elektronų ir branduolių judėjimą galima nagrinėti atskirai, laikant, kad elektronai juda nekintančiame branduolių lauke, o branduoliai patiria vidutinį visų elektronų poveikį.

Taikant Borno ir Openheimerio artinį Hamiltono operatorių galima perrašyti:

$$\hat{H} \approx \hat{T}_e + V_e + V_{Ne} + V_N \equiv \hat{H}_e + V_N; \quad (3)$$

čia  $H_e$  – elektroninės dalies Hamiltono operatorius. Branduolių kinetinė energija  $T_N$  neįskaitoma, nes ji daug mažesnė už kitus lygties narius. Kadangi laikoma, kad branduoliai nejuda, elektroninės dalies Hamiltono operatorius priklauso nuo branduolių koordinačių rinkinio  $R$  tik kaip nuo parametro, o branduolių potencinės energijos operatorius nekinta. Be to, operatoriai  $H_e$  ir  $R$  komutuoja, todėl tikrinės  $H_e$  vertės gali būti apskaičiuotos bet kokioms duotoms  $R$  vertėms. Taip pakeista Šrėdingerio lygtis aprašo elektronų judėjimą molekulėje:

$$(\hat{H}_e + V_N)\Phi_m(\vec{R}) = E_m(\vec{R})\Phi_m(\vec{R}). \quad (4)$$

### 1.3. Tankio funkcionalo teorija

Tankio funkcionalo metodas pagrįstas idėja, jog kvantinės mechanikos uždavinį galima performuluoti ir sistemos savybes aprašyti ne elektronų banginėmis funkcijomis, o elektronų tikimybės tankio funkcija (dar vadinama elektronų tankiu arba krūvio tankiu):

$$\rho(\vec{r}_i) = \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{i-1} d\vec{r}_{i+1} \dots d\vec{r}_n. \quad (5)$$

Akivaizdu, jog tokiu atveju uždavinys gerokai supaprastėja, nes elektronų tankis yra 3 kintamųjų funkcija (4 kintamųjų, jei atsižvelgiama į sukinių), o banginę funkciją aprašo  $3N$  ( $4N$ ) kintamųjų.

Dabartinė tankio funkcionalo teorija remiasi dviem Hohenbergo ir Kohno suformuluotomis teoremomis [3]. Pirmoji teigia, jog bet kokia dalelių sistemos pagrindinėje būsenoje savybė (taigi ir sistemos energija) yra vienareikšmis pagrindinės būsenos elektronų tankio funkcionalas:

$$E_0 = E_0[\rho_0]. \quad (6)$$

Kitaip sakant, iš principo įmanoma apskaičiuoti sistemos banginę funkciją  $\Psi_0$  (o iš jos – visus kitus dydžius), jei žinomas elektronų pasiskirstymas  $\rho_0$ .

Antrąją teorema parodoma, kad pasirinkus bet kokią išorinio (branduolių) potencialo išraišką, gaunama sistemos energija yra didesnė už pagrindinės būsenos energiją arba lygi jai. Kadangi Borno ir Openheimerio artinyje elektronai prisitaiko prie branduolių judėjimo, elektronų pasiskirstymas (krūvio tankis) vienareikšmiškai priklauso nuo branduolių koordinatų, ir ši teorema ekvivalenti teiginiui, kad esant bet kokiam krūvio tankiui gaunama sistemos energija yra ne mažesnė už pagrindinės būsenos energiją:

$$E[\rho] \geq E[\rho_0]. \quad (7)$$

Todėl sistemos parametrus pagrindinėje būsenoje galima gauti minimizuojant energijos funkcionalą:

$$\left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = 0. \quad (8)$$

#### 1.4. Thomaso ir Fermio modelis

Pagrindinė tankio funkcionalo teorijos problema ta, kad funkcionalo pavidalas nežinomas – Hohenbergo ir Kohno teorema tik parodo, kad toks funkcionalas egzistuoja. Todėl norint taikyti teoriją, reikalingas modelis, pagal kurį galima užrašyti funkcionalą. Pirmąjį modelį, kuriame panaudotas elektronų tankis, nagrinėjo Thomas ir Fermi dar gerokai prieš tankio funkcionalo teorijos atsiradimą. Modelis remiasi prielaida, jog elektronų savybes galima aprašyti, laikant juos vienalytėmis nesąveikaujančių dalelių dujomis. Tada kinetinė energija

$$T[\rho] = \int t[\rho(\vec{r})] d\vec{r},$$
$$t[\rho] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}. \quad (9)$$

Dalelių tarpusavio sąveikos energija

$$U[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (10)$$

Pilnasis energijos funkcionalas

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{is}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (11)$$

čia  $V_{is}$  – branduolių sukurtas potencialas. Formaliai Thomaso ir Fermio modelis tinka tankio funkcionalo teorijai, tačiau jis naudojamas gana retai ir tik su įvairiomis pataisomis, nes pradinė kinetinės energijos išraiška yra labai netiksli.

#### 1.5. Kohno ir Shamo lygtys

Šiuo metu plačiausiai naudojamą tankio funkcionalo variantą pasiūlė Kohnas ir Shamas [4]. Pradiniu modeliu pasirinkta nesąveikaujančių elektronų sistema, o energijos funkcionalas užrašytas kaip tokios sistemos funkcionalo ir atsirandančių paklaidų suma:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_e[\rho] + E_e[\rho] + E_{Ne}[\rho] = \\ &= (T_a[\rho] + \Delta T[\rho]) + (E_q[\rho] + \Delta E_e[\rho]) + E_{Ne}[\rho] = \\ &= T_a[\rho] + E_q[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{xc}[\rho]; \end{aligned} \quad (12)$$

čia  $E_q$  – dviejų elektronų elektrostatinės sąveikos energija:

$$E_q[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (13)$$

$E_{Ne}$  – elektronų sąveikos su branduoliais energija:

$$E_{Ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{is}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (14)$$

$T_a$  – nesąveikaujančių elektronų sistemos kinetinė energija, o  $E_{xc}$  – koreliacijos energija, apibūdinanti skirtumą tarp modelio ir realios sistemos.

Kinetinę energiją  $T_a$  patogiu užrašyti, skleidžiant krūvio tankį bazinių funkcijų eilute:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^{KS*}(\vec{r}) \psi_i^{KS}(\vec{r}); \quad (15)$$

čia  $N$  – elektronų skaičius sistemoje, o funkcijos  $\psi^{KS}$  vadinamos Kohno ir Shamo orbitalėmis; jos atitinka atskirų sistemos elektronų bangines funkcijas. Šios funkcijos privalo būti ortonormuotos:

$$\int \psi_i^{KS*}(\vec{r}) \psi_j^{KS}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}, \quad (16)$$

o bendras elektronų skaičius – pastovus:

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = const. \quad (17)$$

Tada kinetinė energija

$$T_a[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^{KS*}(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i^{KS}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (18)$$

Naudojant funkcijas  $\psi^{KS}$ , energijos funkcionalo minimumo sąlygą (8) atitinka lygčių sistema

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right) \psi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\vec{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (19)$$

$$\text{Čia } V_{ef}(\vec{r}) = V_{is}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (20)$$

Šios lygtys vadinamos Kohno ir Shamo lygtimis; jų forma atitinka vienos dalelės Šrėdingerio lygtį. Išsprendus Kohno ir Shamo lygtis, gaunama pagrindinės būsenos elektroninė energija ir krūvio tankis (pagal formulę (15)). Tokiu būdu daugelio dalelių uždavinys pakeičiamas vienos dalelės uždavinių sistema.

Šiandien Hohenbergo ir Kohno teorija beveik visada taikoma naudojant Kohno ir Shamo lygtis ir vadinama Hohenbergo, Kohno ir Shamo teorija arba tiesiog tankio funkcionalo teorija. Kohno ir Shamo lygčių populiarumą nulėmė jų forma (buvo galima pritaikyti Hartrio ir Foko lygtims spręsti sukurtus skaičiavimų metodus) ir gerai parinktas modelis (koreliacijos energija paprastai sudaro nedidelę visos energijos dalį).



## 1.6. Koreliacijos energija

Koreliacijos energija  $E_{xc}$  – tai skirtumas tarp realios sistemos ir nesąveikaujančių dalelių sistemos energijos. Šis skirtumas gana nedidelis, tačiau koreliacijos energijos išraiška elektronų tankiu nėra žinoma. Todėl tenka naudoti įvairius artinius; nuo jų tikslumo iš esmės priklauso ir tankio funkcionalo metodo tikslumas.

Paprasčiausias yra lokalaus tankio artinys (Local Density Approximation, LDA). Koreliacijos energija įvertinama remiantis Thomaso ir Fermio teorija, t.y. naudojant vienalyčių elektronų dujų modelį:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}, \quad (21)$$

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}; \quad (22)$$

čia  $\varepsilon_{xc}$  – vienalyčių tankio  $\rho$  elektronų dujų koreliacijos energija vienai dalelei. Ši energija paprastai užrašoma kaip pamaininio ir koreliacinio narių suma:

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c. \quad (23)$$

Pamaininį narį aprašo Dirako formulė:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}} \rho. \quad (24)$$

$\varepsilon_c$  vertės randamos interpoliuojant kvantinių skaičiavimų Monte Karlo metodu rezultatus (Ceperley ir Alder, [5]).

Naudojant lokalaus tankio modelį, gaunami rezultatai stebėtinai gerai atitinka eksperimentus, todėl artinys ir šiandien naudojamas DFT skaičiavimams. Koreliacijos energija paprastai tikslinama įskaitant daugiau sistemos savybių: atsižvelgiama į sukinį (LSDA), krūvio tankio kitimą koordinatės atžvilgiu (GGA) ir kt. Kai kuriais atvejais naudojamos ir eksperimentų metu nustatytos parametrų vertės, todėl diskutuojama, ar tankio funkcionalo metodas yra neempiris, ar pusempiris.

## 2. Tankio funkcionalo metodo realizavimas VASP pakete

### 2.1. Transliacinė simetrija

Iš principo Kohno ir Shamo orbitalės gali būti bet kokių ortonormuotų banginių funkcijų rinkinys; pavyzdžiui, kvantinėje chemijoje plačiai naudojamos Sleiterio arba Gauso tipo funkcijos tinka ir tankio funkcionalo teorijai. Tačiau kol banginės funkcijos „priskiriamos“ atskiriems atomams, tankio funkcionalo metodu neįmanoma nagrinėti kietojo kūno struktūrą (kristalų ir paviršių), nes tokios sistemos sudarytos iš praktiškai begalinio skaičiaus dalelių (atomų ir elektronų).

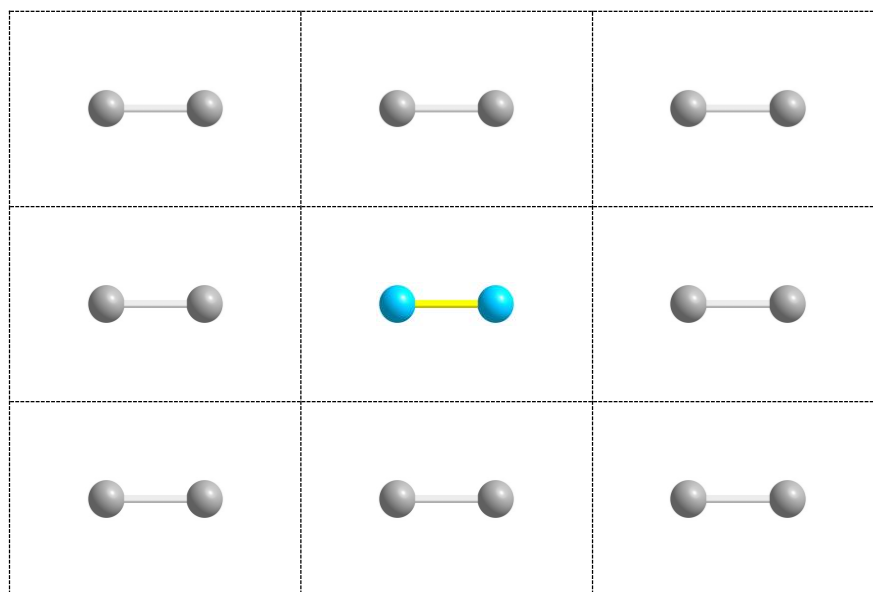
Kristalams ši problema išsprendžiama įskaitant transliacinę simetriją. Tvaringo kristalo gardelėje atomai išsidėstę periodiškai, todėl jų kuriamas potencinis laukas taip pat periodinis:

$$V_{i\bar{s}}(\vec{r}) = V_{i\bar{s}}(\vec{r} + \vec{a}); \quad (25)$$

čia  $a$  – transliacinės gardelės vektorius. Elektronų judėjimą tvarkingame kristale apibūdina Blocho teorema. Ji teigia, kad elektrono banginė funkcija kristale taip pat yra periodinė – negėstančios bangos pavidalo:

$$\psi_j(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}, \vec{r})} f_j(\vec{r}), \quad f_j(\vec{r} + \vec{a}) = f_j(\vec{r}). \quad (26)$$

Tokiu atveju užtenka nagrinėti tik elektronų, priklausančių vienos transliacinės gardelės atomams, bangines funkcijas, nes visų kitų elektronų banginės funkcijos bus identiškos šioms.



1 pav. Vandens molekule transliacinėje gardelėje

Transliacinės simetrijos principas naudojamas ir baigtinių matmenų arba neperiodinėms dalelių sistemoms (pavyzdžiui, molekulėms). Šiuo atveju sistema patalpinama į pakankamai didelę transliacinę gardelę, kad būtų galima neįskaityti gretimose gardelėse esančių dalelių sąveikos (1 pav.) Toks būdas nagrinėti molekules atrodo nenatūralus ir griozdiškas, tačiau naudojant plokščiąsias bangas žymiai padidėja skaičiavimų sparta. Labai didelėms molekulėms VASP skaičiavimų sparta gali būti net didesnė nei įprastų (pavyzdžiui, Gauso tipo funkcijas naudojančių) metodų.

## 2.2. Plokščiosios bangos

Periodinė banginės funkcijos dalis gali būti išskleista plokščiųjų bangų (Furjė) eilute:

$$f_j(\vec{r}) = \sum_G c_{jG} e^{i(\vec{G}, \vec{r})}; \quad (27)$$

čia  $G$  – atvirkštinės gardelės vektoriai:

$$(\vec{G}, \vec{a}) = 2\pi m, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (28)$$

Tada elektronų banginės funkcijos taip pat bus plokščiosios bangos:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum_G c_{jG} e^{i(\vec{k} + \vec{G}, \vec{r})}. \quad (29)$$

Tikslus banginės funkcijos pavidalas gaunamas susumavus be galo daug plokščiųjų bangų. Tačiau praktiškai svarbūs yra tik pirmieji eilutės nariai. Tai nesunku paaiškinti prisiminus, kad elektrono kinetinė energija kristale aprašoma formule

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}; \quad (30)$$

čia  $m_e^*$  – efektinė masė, o  $k$  – bangos vektorius. Labiausiai tikėtinos yra mažiausios energijos būsenos. Todėl naudojamas plokščiųjų bangų kiekis nusakomas didžiausia „leidžiama“ kinetinės energijos verte:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut}. \quad (31)$$

Plokščiųjų bangų bazė turi daug pranašumų. Svarbiausia priežastis yra ta, kad naudojant plokščiąsias bangas Kohno ir Shamo lygtys tampa labai paprastos formos:

$$\left( \sum_{G'} \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 \delta_{GG'} + V_{ef}(\vec{G} - \vec{G}') \right) c_{j,k+G'} = \varepsilon_j c_{j,k+G'}; \quad (32)$$

čia  $V_{ef}$  – efektinio potencialo Furjė transformacija. Galima pastebėti, jog tik įstrižainei  $G = G'$  priklausančios kinetinės energijos operatoriaus komponentės nelygios nuliui

(t.y. jo matrica atvirkštinėje erdvėje yra diagonali), o kiti operatoriai taip pat aprašomi jų Furjė komponentėmis. Todėl Kohno ir Shamo lygtys sprendžiamos diagonalizuojant Hamiltono operatoriaus (32) lygtyje matricą; jos dydį lemia (31) sąlyga.

Kiti plokščiųjų bangų bazės privalumai:

- Tos pačios bazinės funkcijos gali būti naudojamos visoms atomų rūšims.
- Plokščiosios bangos nepriklauso nuo branduolių koordinatų, todėl, pavyzdžiui, skaičiuojant jėgas nereikia įvesti papildomų pataisų.
- Sparčioji Furjė transformacija leidžia lengvai pereiti nuo tiesioginės erdvės prie atvirkštinės.

### 2.3. Atvirkštinės gardelės taškai

Sistemos savybes kietojo kūno teorijoje įprasta nagrinėti, remiantis banginės funkcijos bei iš jos išvedamų dydžių priklausomis nuo bangos skaičiaus  $k$ . Tam atvirkštinėje erdvėje išskiriama sritis, vadinama pirmąja Brilljueno zona arba tiesiog Brilljueno zona:

$$-\pi/\vec{a}_i < \vec{k}_i < \pi/\vec{a}_i, \quad (33)$$

čia  $a_i$  –  $i$ -tasis translacinės gardelės vektorius. Pavyzdžiui, elektrono energijos spektras paprastai pateikiamas kaip priklauso  $E(k)$  Brilljueno zonos ribose. Be to, skaičiuojant įvairius sistemos parametrus (būsenų tankį, krūvio tankį) tenka integruoti Brilljueno zonos tūriu.

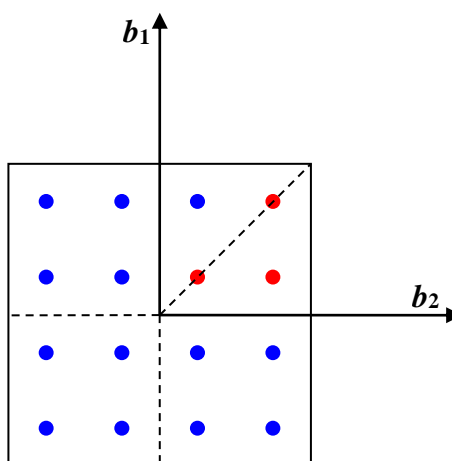
Bangos skaičiaus vertės yra tolydžios, t.y.  $k$  gali būti bet koks skaičius iš minėto intervalo. Todėl skaičiuojant tiksliai, reikėtų spręsti Kohno ir Shamo lygtis begaliniam skaičiui taškų. Šito galima išvengti, padarius prielaidą, jog banginės funkcijos labai artimoms  $k$  vertėms yra vienodos. Tuomet Brilljueno zoną galima pakeisti  $k$  erdvės taškų sistema, o integravimą – verčių tuose taškuose sumavimu.

Reikalingų atvirkštinės erdvės taškų skaičių dar galima sumažinti, atsižvelgus į Brilljueno zonos simetriją, mat dėl jos skirtingose atvirkštinės erdvės dalyse banginės funkcijos sutampa. Egzistuoja įvairūs metodai  $k$  taškų skaičiui optimizuoti. Vienas iš jų – Monkhorsto ir Packo schema, įdiegta VASP:

- Pasirinktas taškų kiekis tolygiai išdėstomas visoje Brilljueno zonoje.
- Jei norima, tinklę galima paslinkti.
- Atliekamos simetrijos operacijos; jų metu vieni taškai patenka į tinklelio tarpus, o kiti sutampa su jau esančiais.
- Atrenkami nesikartojantys taškai; šiems taškams apskaičiuojami svoriniai koeficientai (atsižvelgiama į sutapimų skaičių).

Originalios Monkhorsto ir Packo schemos pagrindinis trūkumas tas, jog ne visada įskaitomas  $\Gamma$  taškas, t.y. Brilljueno zonos centras ( $k = 0$ ). Dėl to atliekant simetrijos operacijas gali būti pažeistas tinklelio tolygumas. Be to, Monkhorsto ir Packo schema netinka šešiakampėms struktūroms. Todėl tokioms sistemoms naudojamas  $\Gamma$  tinklelis, kurio centras visada būna  $\Gamma$  taške. Kvadratinėms gardelėms  $\Gamma$  tinklelis atitinka į Brilljueno zonos centrą paslinktą Monkhorsto ir Packo tinklelį.

Naudojant Monkhorsto ir Packo schemą, reikalingų  $k$  erdvės taškų kiekį galima sumažinti nuo kelių šimtų ar tūkstančių iki keliasdešimties. 2 pav. parodytas tinklelis kvadratinėje Brilljueno zonoje; iš 16 taškų vos trys yra skirtingi simetrijos atžvilgiu (pažymėti raudonai).



2 pav.  $k$  taškų tinklelis atvirkštinėje gardelėje

#### 2.4. Pseudopotencialai

Pagrindinis plokščiųjų bangų bazės trūkumas – ji prastai tinka aprašyti elektronų bangines funkcijas arti branduolio. Taip yra dėl kelių priežasčių. Pirma, elektrono ir branduolio sąveikos potencialas priklauso nuo atstumo iki branduolio kaip  $1/r$ , todėl jis diverguoja, kai  $r \rightarrow 0$ . Antra, valentinių elektronų banginės funkcijos arti branduolio smarkiai kinta (tai lemia banginių funkcijų ortogonalumo sąlyga). Dėl to valentiniai elektronai pasižymi didele kinetine energija, kuriai įvertinti reikia daug plokščiųjų bangų. Be to, vidinių sluoksnių elektronai stipriai sąveikauja, tad jie irgi aprašomi dideliu kiekiu bangų.

Siekiant sumažinti reikiamų funkcijų kiekį, naudojamas pseudopotencialo artinys. Jis remiasi faktu, jog stipriau su aplinka sąveikauja ir daugelį fizikinių sistemos savybių lemia tik valentiniai elektronai. Todėl tariama, kad vidinių sluoksnių elektronų

būsenos yra pastovios ir lėtai kinta koordinatės atžvilgiu, o bendra vidinių elektronų bei branduolio sąveika su valentiniais elektronais pakeičiama mazgų neturinčiu pseudopotencialu. Pagrindinė sąlyga pseudopotencialui – juo aprašytos sistemos sklaidos ypatybės turi būti tokios pačios, kaip realios sistemos. Todėl paprastai jis konstruojamas šitaip:

- Sprendžiama Šrėdingerio lygtis atskiram atomui:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \Psi_l^{AE} = c_l \Psi_l^{AE}, \quad (34)$$

čia  $\Psi_l^{AE}$  – visų elektronų banginė funkcija, atitinkanti kurią nors kampinio momento  $l$  vertę. Į  $l$  reikia atsižvelgti, nes bendruoju atveju nuo jo priklauso sklaidos ypatybės.

- Pasirenkamas vidinės atomo dalies spindulys  $r_c$  ir pakeičiamos banginės funkcijos:

$$\Psi'(r) = \begin{cases} \sum_i \alpha_i \beta_i(r), & r < r_c; \\ \Psi(r), & r \geq r_c. \end{cases} \quad (35)$$

Be to,  $\Psi'^{(n)}(r_c) = \Psi^{(n)}(r_c)$ ,  $n = 0, 1, 2$ .

Funkcijų  $\beta$  rinkinį galima pasirinkti įvairiai. VASP naudojamos sferinės Beselio funkcijos, nes jos turi panašumų su plokščiosiomis bangomis, todėl paprastai užtenka 3-4 funkcijų.

- Įstačius naujas bangines funkcijas į lygtį (34), apskaičiuojama pseudopotencialo išraiška. Generuojant pseudopotencialą, galima įskaityti ir sužadintas būsenas, t.y. skaičiaus  $l$  komponentes, kurių atomas pagrindinėje būsenoje neturi.

Tai pačiai atomų rūšiai įmanoma sukurti skirtingus pseudopotencialus. Sklaidos ypatybes geriausiai aprašo NC (norm-conserving) potencialai, kurie tenkina sąlygą:

$$4\pi \int_0^{r_c} \Psi'^*(r) \Psi'(r) r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} \Psi^*(r) \Psi(r) r^2 dr, \quad (36)$$

t.y. vidinės dalies krūvis turi nepasikeisti. NC potencialai tinka naudoti nagrinėjant sistemas įvairiomis (net ir smarkiai besiskiriančiomis) sąlygomis.

Atsižvelgiant į sistemos savybes, galima sukonstruoti ir pseudopotencialus, kurių kreivės glotnesnės nei NC potencialų, todėl reikia mažiau skaičiavimo resursų. Tačiau tokių potencialų savybės labiau skiriasi nuo realios sistemos. US (ultra-soft) potencialai sujungia skaičiavimų spartą ir tikslumą. Kohno ir Shamo lygtys sprendžiamos naudojant glotnius pseudopotencialus, kurie gaunami iš 2 sferinių Beselio

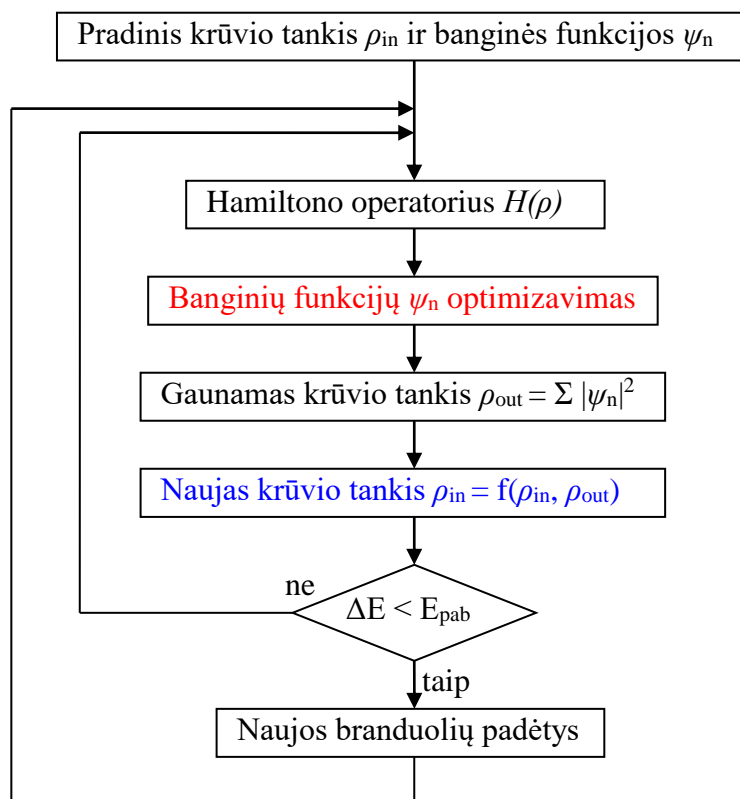
funkcijų. Po to atskirai apskaičiuojama tik vidinių atomų dalių energija, naudojant du banginių funkcijų rinkinius: glotnias US funkcijas ir „tikslias“ funkcijas (paprastai tai būna NC banginės funkcijos). Galutinė sistemos energija

$$E = E_{KS} - E_{US}(r < r_c) + E_{NC}(r < r_c). \quad (37)$$

Šiuo metodu gaunami tokie patys rezultatai kaip ir naudojant NC potencialus, tačiau skaičiavimams reikia kur kas mažiau bazinių funkcijų. US pseudopotencialų apibendrinimas yra PAW teorija, kuri matematiškai atskiria ne tik elektronų energijos dėmenis, bet ir bangines funkcijas, krūvio tankį, koreliacijos energiją ir kt.

### 2.5. Iteracinis ciklas

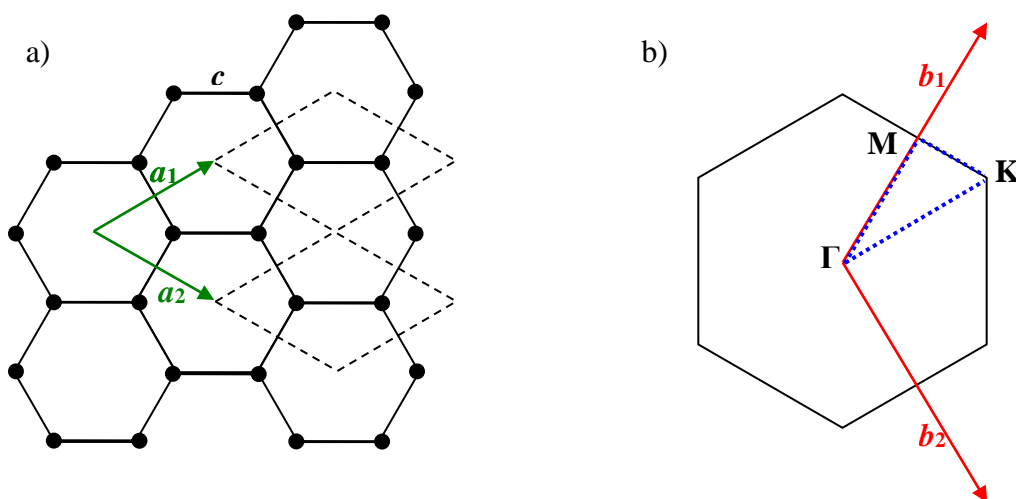
VASP naudojamas iteracinis ciklas pavaizduotas 3 pav. Du pagrindiniai uždaviniai yra banginių funkcijų optimizavimas (t.y., Hamiltono operatoriaus matricos diagonalizavimas) ir naujų krūvio tankio verčių interpoliavimas.



3 pav. Iteracinis ciklas Kohno ir Shamo lygtims spręsti [6]

### 3. VASP naudojimo pavyzdys: grafeno energijos spektras

Šiame skyriuje pateikiamas uždavinio sprendimo naudojant VASP pavyzdys su paaiškinimais. Tiriama sistema – vieno atomo storio grafito sluoksnis (grafenas). Sistemos modelis – begalinė plokštuma iš taisyklingųjų šešiakampių kampuose išdėstytų anglies atomų (4 pav. a); atstumas tarp kaimyninių atomų  $c = 1,421 \text{ \AA}$ . Kadangi VASP naudoja transliacinę simetriją, apibrėšime sistemos elementarią gardelę. Kaip matyti iš 4 pav., ji yra rombo pavidalo; gardelės vektoriai sudaro  $60^\circ$  kampą, o jų ilgis  $a = \sqrt{3}c$ . Gardelėje yra du anglies atomai. Uždavinio tikslas – gauti grafeno elektrono energijos spektrą.



**4 pav.** a) Grafeno plokštuma ir elementarioji gardelė, b) Brilljueno zonos simetrijos linijos

Skaičiavimai atliekami dviem etapais:

1. Apskaičiuojamas elektronų krūvio pasiskirstymas; gaunamas CHGCAR rezultatų failas.
2. Randami energijos lygmenys, atitinkantys gautą pasiskirstymą (dėl vaizdumo nagrinėjami tik energijos paviršiaus pjūviai, einantys per simetrijos linijas Brilljueno zonoje; žr. 4 pav. b); gaunamas EIGENVAL rezultatų failas.

Pagrindiniai VASP paketo įvesties failai yra INCAR, KPOINTS, POSCAR ir POTCAR. Toliau pateikti pirmojo etapo įvesties failai.



**INCAR :**

```
SYSTEM = grafenas  
ISTART = 0  
ICHARG = 2  
NSW = 0  
IBRION = -1  
ISMEAR = 0
```

INCAR faile nurodomi uždavinio sprendimo parametrai. Kadangi daugeliui uždavinių tinka numatytosios parametrų vertės, neretai šis failas gali būti tuščias. Įprasta nurodyti tas parametrų vertes, iš kurių paaishkėja sprendimo pobūdis, net jei jos sutampa su numatytosiomis.

- SYSTEM – sistemos pavadinimas arba trumpas aprašymas.
- ISTART – pradinių banginių funkcijų parinkimas. Banginės funkcijos gali būti sudaromos pagal numatytąsias vertes (ISTART = 0) arba skaitomos iš failo WAVECAR.
- ICHARG – pradinio krūvio tankio parinkimas. Kai ICHARG = 2, krūvio tankio vertės skaičiuojamos kaip atskirų atomų krūvio tankių suma.

ISTART = 0, ICHARG = 2 paprastai nurodo naujų skaičiavimų pradžia.

- NSW – branduolių geometrijos optimizavimo žingsnių skaičius.
- IBRION – geometrijos optimizavimo pobūdis.

NSW = 0, IBRION = -1 reiškia, kad duotoji sistemos geometrija nekeičiama.

- ISMEAR – elektronų tikimybės tankio funkcijos glotninimo pobūdis. Kai ISMEAR = 0, naudojama papildomoji paklaidų funkcija.

**KPOINTS :**

```
Pradinis tinklelis  
0  
Gamma  
15 15 1  
0 0 0
```

KPOINTS failas aprašo skaičiavimams naudojamus atvirkštinės gardelės taškus. Šio failo struktūra būna dvejopa: pateikiamas tinklelis, kuris dengia visą Brilljueno zoną, arba atskiros linijos (energijos spektro skaičiavimui).

Pirmuoju atveju failas atrodo šitaip:

- Pirmoji eilutė skirta komentarams.
- Antroji eilutė – taškų skaičius. 0 nurodo, kad tinklelis sudaromas automatiškai.
- Trečioji eilutė – tinklelio sudarymo schema. Variantai – tinklelis su centru  $\Gamma$  taške (pirmoji raidė g) arba Monkhorsto ir Packo schema (pirmoji raidė m). Šešiakampėms struktūroms rekomenduojama naudoti  $\Gamma$  tinklelį.
- Toliau nurodomas taškų skaičius, tenkantis kiekvienam atvirkštinės gardelės vektoriui.
- Paskutinėje eilutėje nurodomas tinklelio postūmis gardelės vektorių kryptimi; paprastai jis nebūtinai, tad paliekamos nulinės vertės.

Didinant taškų skaičių, apskaičiuota sistemos energija mažėja, t.y. artėja prie tikrosios vertės. Todėl prieš atliekant kitus skaičiavimus reikėtų rasti tokį taškų kiekį, kurį padidinus vienetu sistemos energija pakistų tik nustatytose ribose (šis etapas vadinamas tinklelio konvergavimo testu). Tiriant molekules, paprastai užtenka vieno taško (nes joms Blocho teorema netaikoma), o medžiagos sluoksnių tyrimui arba ieškant tikslaus energijos spektro gali prireikti keliolikos ar keliasdešimties taškų kiekviena kryptimi. Ieškant krūvio pasiskirstymo, galima naudoti retesnę tinklelį, nes krūvio tankis konverguoja (nebekinta) esant sąlyginai mažam taškų skaičiui. Šiuo atveju  $z$  kryptimi transliacinės simetrijos nėra, todėl ta kryptimi užtenka vieno taško.

**POSCAR :**

```
Grafenas
1.421
1.5000 -0.8660 0.0000
1.5000 0.8660 0.0000
0.0000 0.0000 30.000
2
direct
0.3333 0.3333 0.0000
0.6667 0.6667 0.0000
```

POSCAR faile pateikiama elementariosios gardelės geometrija ir branduolių padėtys (molekulių dinamikos uždaviniams – ir pradiniai greičiai).

- Pirmoji eilutė skirta komentarams.
- Antroji eilutė – gardelės konstanta ar kitas parametras, iš kurio dauginami gardelės vektoriai arba branduolių koordinatės.
- Kitos trys eilutės nusako gardelės vektorių padėtis Dekarto sistemoje.

- Šeštoji eilutė – atomų skaičius gardelėje (po vieną skaičių kiekvienai atomų rūšiai).
- Kitoje eilutėje nurodoma, kaip užrašomos branduolių koordinatės. Variantai – Dekarto sistema (pirmoji raidė k, c) arba tiesioginės koordinatės, išreiškiamos gardelės vektoriais.
- Failo pabaigoje pateikiamos visų atomų padėtys, laikantis šeštojoje eilutėje nurodyto eiliškumo.

POTCAR faile yra informacija apie atomus (masė, elektronų skaičius ir kt.) bei jų pseudopotencialai. VASP pakete yra US-PP ir PAW pseudopotencialų rinkiniai. Sistemos, sudarytos iš kelių rūšių atomų, POTCAR failas gaunamas sujungus atskirų atomų POTCAR failus. Sujungimo tvarka privalo atitikti atomų išdėstymo tvarką POSCAR faile (šeštojoje eilutėje).

Skaičiavimų metu VASP sukuria įvairius rezultatų failus. Dažniau naudojami šie rezultatų failai:

- OUTCAR – pagrindinis išvesties failas. Jame pateikiami visi programos parametrai (įvesti ir numatytieji), skaičiavimų eiga ir gauti rezultatai. Dalis rezultatų dėl patogumo taip pat pateikiami atskiruose failuose.
- OSZICAR faile yra iteracinio ciklo informacija (energijos vertės po kiekvieno žingsnio, jų skirtumas ir kt.) bei apskaičiuota sistemos energija.
- EIGENVAL faile yra Kohno ir Shamo lygčių tikrinės vertės (energijos lygmenys) visuose atvirkštinės gardelės taškuose.
- WAVECAR faile pateikiamos banginės funkcijos ir tikrinės vertės.
- CHGCAR faile yra informacija apie krūvio tankio pasiskirstymą.
- DOSCAR faile yra informacija apie būsenų tankį.

Antrojo etapo metu naudojamos anksčiau gautos krūvio tankio vertės, o energijos spektras skaičiuojamas atskiromis atvirkštinės gardelės kryptimis. Todėl prie įvesties failų reikia pridėti gautą CHGCAR, o INCAR ir KPOINTS kiek pakeisti; POSCAR ir POTCAR lieka tokie patys.

**INCAR:**  
SYSTEM = grafenas  
ICHARG = 11  
ISMEAR = 0

Kai ICHARG = 11, krūvio tankio vertės skaitomos iš failo ir skaičiavimų metu nekeičiamos, t.y. ieškomos tikrinės vertės (energijos lygmenys) duotam krūvio tankiui.

**KPOINTS:**

```
Simetrijos linijos
100
line
rec
0.0000 0.0000 0.0000 1
0.5000 0.0000 0.0000 1

0.5000 0.0000 0.0000 1
0.6667 0.3333 0.0000 1

0.6667 0.3333 0.0000 1
0.0000 0.0000 0.0000 1
```

Skaičiuojant energijos spektrą, KPOINTS failas atrodo taip:

- Pirmoji eilutė skirta komentarams.
- Antroji eilutė – taškų skaičius linijoje.
- Trečiojoje eilutėje nurodoma, kad taškai išsidėstę linijomis (pirmoji raidė l).
- Kitoje eilutėje nurodoma, kaip užrašomos linijų koordinatės. Variantai – Dekarto sistema (pirmoji raidė k, c) arba atvirkštinė gardelė (pirmoji raidė r).
- Failo pabaigoje pateikiamos linijų pradžios ir pabaigos koordinatės, atskirtos tuščiomis eilutėmis.

Informacija apie energijos lygmenis pateikiama EIGENVAL rezultatų faile. Atvirkštinės gardelės taškai sudėti ta tvarka, kuria surašytos linijos KPOINTS faile; kiekvienam taškui surašytos tikrinės vertės. Jos skiriasi nuo absoliučiuųjų pastoviu dėmeniu  $\alpha + \beta$ , kurį galima rasti OUTCAR faile; šalia pateiktas Fermio lygmuo.

## 4. VASP taikymas: anglies vamzdelių energijos spektrai

### 4.1. Anglies nanovamzdeliai

Nanovamzdelius 1991 m. atrado S. Iijima, bandydamas gauti kitus anglies darinius – fulerenus [7, 8]. Susidomėjimas nauja anglies atmaina greitai išaugo ir nemažta iki šių dienų, mat tyrimų metu paaiškėjo, jog nanovamzdeliai pasižymi išskirtinėmis fizikinėmis savybėmis:

- Anglies nanovamzdeliai gali būti tiek metalai, tiek puslaidininkiai; tai priklauso nuo vamzdelio struktūros bei įterpiamų į jo vidų priemaišų. Tam tikromis sąlygomis jie tampa ir superlaidininkais [9, 10]. Be to, vamzdeliams negalioja įprasta laidumo prieklausa nuo laidininko ilgio ir storio [8]. Dėl šių savybių juos bandoma pritaikyti nanoelektronikoje; nanovamzdelių pagrindu jau sukurti lauko tranzistoriai bei paprasti loginiai elementai [11].
- Nors anglies vamzdelių skersmuo – vos keli nanometrai, išmatuotos Jungo modulio vertės yra dešimtis kartų didesnės už plieno. Be to, mechaniškai veikiami vamzdeliai ne lūžta, bet keičia savo struktūrą; išnykus veikiančiai jėgai, atsistato ir vamzdelio forma [8]. Tokios savybės leidžia tikėtis, kad nanovamzdeliai gali būti panaudoti ypač atsparioms medžiagoms gaminti.
- Dėl ypač mažo skersmens ir kapiliarinių savybių (šalia esantys medžiagos atomai įtraukiami į vamzdelio vidų) anglies vamzdeliai pritaikomi tiksliausiuose atominės jėgos mikroskopuose [8, 12]. Vamzdelį užaštrintu galu galima naudoti kaip skanavimo adatą, o uždari nanovamzdeliai tinka kitų medžiagų transportavimui.

Anglies nanovamzdelis – tuščiaavidurio cilindro formos molekulė, kurios skersmuo yra nanometrų eilės, o ilgis gali siekti kelis milimetrus. Cilindro sienelės būna vieno arba kelių atomų storio. Teoriškai dažniausiai nagrinėjami vieno atomo storio vamzdeliai (angl. Single-Wall Nanotubes, SWNT), nes jų struktūra paprastesnė. Storesni vamzdeliai sudaryti iš kelių skirtingo skersmens cilindrų arba susukti į ritinį; šių tipų vamzdelius praktiškai gana sunku atskirti, nes norint pastebėti ritinio kraštą reikia ypač tikslaus mikroskopo.

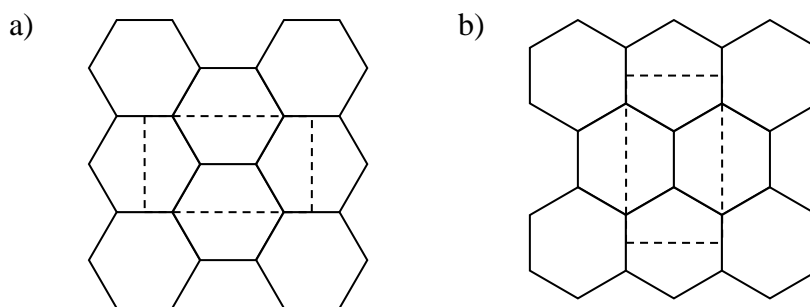
Vieno atomo storio vamzdelį neretai patogų nagrinėti kaip susuktą į cilindrą grafito plokštumą. Šioje plokštumoje galima pažymėti vektorių

$$\vec{C} = (n\vec{a}_1, m\vec{a}_2), \quad m, n \in 0, 1, 2, \dots; \quad (38)$$

čia  $a_1$  ir  $a_2$  – grafito plokštumos gardelės vektoriai. Sutapdinus tieses, kurios eina per vektoriaus  $C$  galus ir yra jam statmenos, gaunamas vamzdelis, kuris žymimas indeksais  $(n, m)$ . Tokio vamzdelio sienelės sudarytos iš spirale kylančių šešiakampių. Egzistuoja du didesnės simetrijos atvejai (5 pav.):

- „Kėslas“ tipo vamzdelių sienelėse šešiakampių kraštinės statmenos cilindro ašiai; tokią geometriją atitinka indeksai  $(n, n)$ .
- „Zigzago“ tipo vamzdelių sienelėse šešiakampių kraštinės lygiagrečios su cilindro ašimi; tokie vamzdeliai žymimi indeksais  $(n, 0)$ .

Visi kiti vamzdeliai vadinami chiraliniais (asimetriškais).



**5 pav.** Anglies vamzdelių sienelės geometrija ir elementariosios gardelės: a) „kėslas“ tipo, b) „zigzago“ tipo. Vamzdelio ašis nukreipta į viršų.

#### 4.2. Stipriojo ryšio artinys

Stipriojo ryšio artinys yra Hartrio ir Foko metodo papildymas. Šis artinys dažnai naudojamas nagrinėjant didesnes dalelių sistemas (molekules bei kristalus), nes jo matematinė išraiška palyginti paprasta, o gaunami rezultatai neblogai kokybiškai aprašo sistemą. Artinio esmė ta, kad ieškoma elektrono banginė funkcija (molekulinė orbitalė) skleidžiama atskirų atomų banginių funkcijų eilute, t.y. remiamasi prielaida, jog elektrono judėjimas molekulėje panašus į jo judėjimą prie izoliuoto atomo.

Laisvas anglies atomas turi keturis elektronus, kurie gali sudaryti ekvivalentiškus ryšius ( $sp^3$  hibridizacija). Tačiau anglies atomams jungiantis į grafito plokštumą, trys elektronai sudaro ryšius su šalia esančiais anglies atomais ir turi mažai

įtakos medžiagos sąveikai su aplinka. Todėl elektrines grafito plokštumos savybes daugiausia lemia ketvirtojo elektrono banginė funkcija, vadinama  $\pi$  orbitale. Be to, dėl plokštumos transliacinės simetrijos bendra banginė funkcija privalo būti cikliška, t.y. Blocho funkcijos pavidalo.

Net ir šitaip supaprastintas modelis anglies nanovamzdelių atveju yra gana sudėtingas, nes elementariojoje gardelėje būna nuo keliolikos iki keliasdešimties atomų. Tačiau „krėslo“ ir „zigzago“ tipo vamzdeliai turi daugiau simetrijos elementų, todėl laikant vamzdelį susukta grafito plokštuma šiais dviem atvejais elementariąją gardelę galima sumažinti iki 4 atomų (5 pav.) Pagrindinis skirtumas tarp grafito plokštumos ir vamzdelio tas, jog plokštuma yra begalinė dviem kryptimis, o vamzdelis – tik pagal ašį; banginės funkcijos cikliškumą plokštumos kraštų sujungimo vietoje lemia kraštinė sąlyga. Todėl bangos skaičiaus  $k$  vertės yra tolydžios tik vamzdelio ašies kryptimi, o  $k$  vektoriaus projekcijas statmena ašiai kryptimi atitinka  $n$  verčių rinkinys. Skirtingas vertes atitinka skirtinga energija – vamzdelių energijos lygmenys suskyla.

### 4.3. Tyrimo metodika

Pritaikius stipriojo ryšio artinį [8, 13], „krėslo“ tipo vamzdelių  $\pi$  lygmenys aprašomi lygtimi

$$E_{n,m}(k) = \alpha_{\pi} \pm \beta_{\pi} \sqrt{1 \pm 4 \cos \frac{kc}{2} \cos \frac{\pi n}{n} + 4 \cos^2 \frac{kc}{2}}; \quad (39)$$

$-\pi/c < k < \pi/c, \quad m = 1, 2 \dots n.$

„Zigzago“ tipo vamzdeliams galioja lygtis

$$E_{n,m}(k) = \alpha_{\pi} \pm \beta_{\pi} \sqrt{1 \pm 4 \cos \frac{k\sqrt{3}c}{2} \cos \frac{\pi n}{n} + 4 \cos^2 \frac{\pi n}{n}}; \quad (40)$$

$-\pi/\sqrt{3}c < k < \pi/\sqrt{3}c, \quad m = 1, 2 \dots n.$

Kituose skirsnuose šių lygčių sprendiniai lyginami su VASP paketu gautais rezultatais.

Skaičiavimams VASP paketu naudotas modelis – begalinis cilindras, ant kurio sienelės taisyklingųjų šešiakampių viršūnėse išsidėstę anglies atomai. Atstumai tarp atomų ir vamzdelio skersmuo atitinka susuktą idealiąją grafito plokštumą, t.y. vamzdelio skersmuo nusakomas formule

$$d = \frac{\sqrt{3}c}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (41)$$

čia  $c = 1,421 \text{ \AA}$  – mažiausias atstumas tarp anglies atomų plokštumoje (sienelėje) [8].

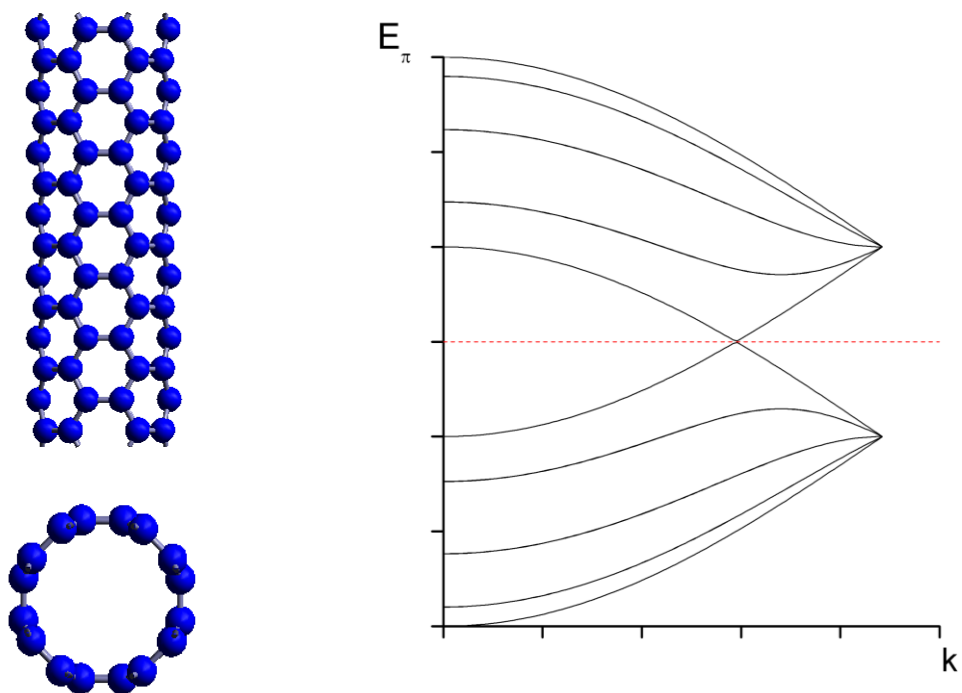
VASP skaičiavimai atlikti Mozart ir Green klasteriais (NSC, Linköping, Švedija).

#### 4.4. „Krėslo“ tipo vamzdeliai

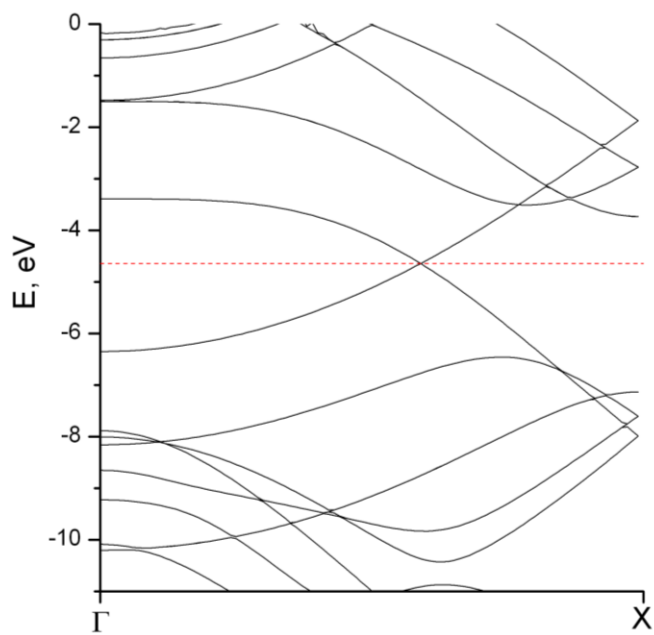
6 pav. pavaizduota (4, 4) vamzdelio struktūra bei jo  $\pi$  lygmenys, apskaičiuoti pagal lygtį (39). Raudona punktyrine linija pažymėtas Fermio lygmuo; po juo esantys lygmenys sudaro valentinę juostą, o virš jo esantys – laidumo juostą. Matyti, jog valentinės ir laidumo juostų lygmenys liečiasi, todėl tokio tipo vamzdelis turėtų pasižymėti elektrinėmis metalo savybėmis (arba greičiau pusmetalio, nes lietimosi sritis labai maža, o Fermio lygmuo eina per ją). Nesunku parodyti, kad tai tinka visiems krėslo tipo vamzdeliams – (39) lygtyje parinkus  $m = n$  ir  $k = 2\pi/3c$ , antrasis dėmuo tampa lygus nuliui, tad valentinė ir laidumo juostos liečiasi.

VASP paketu apskaičiuotas (4, 4) vamzdelio energijos spektras pateiktas 7 pav. Arti Fermio lygmens padėties jis atitinka stipriojo ryšio metodu gautus rezultatus – matomas valentinės ir laidumo juostų lietimosi taškas ties Fermio lygmeniu. Tačiau spektras nėra simetriškas, o skirtingi energijos lygmenys nesutampa Brilljueno zonos krašte. Juostų simetriją lemia faktas, kad išvedant (39) ir (40) lygtis įskaitoma tik artimiausių atomų sąveika.





6 pav. (4, 4) vamzdelio struktūra ir  $\pi$  lygmenys stipriojo ryšio artiniu

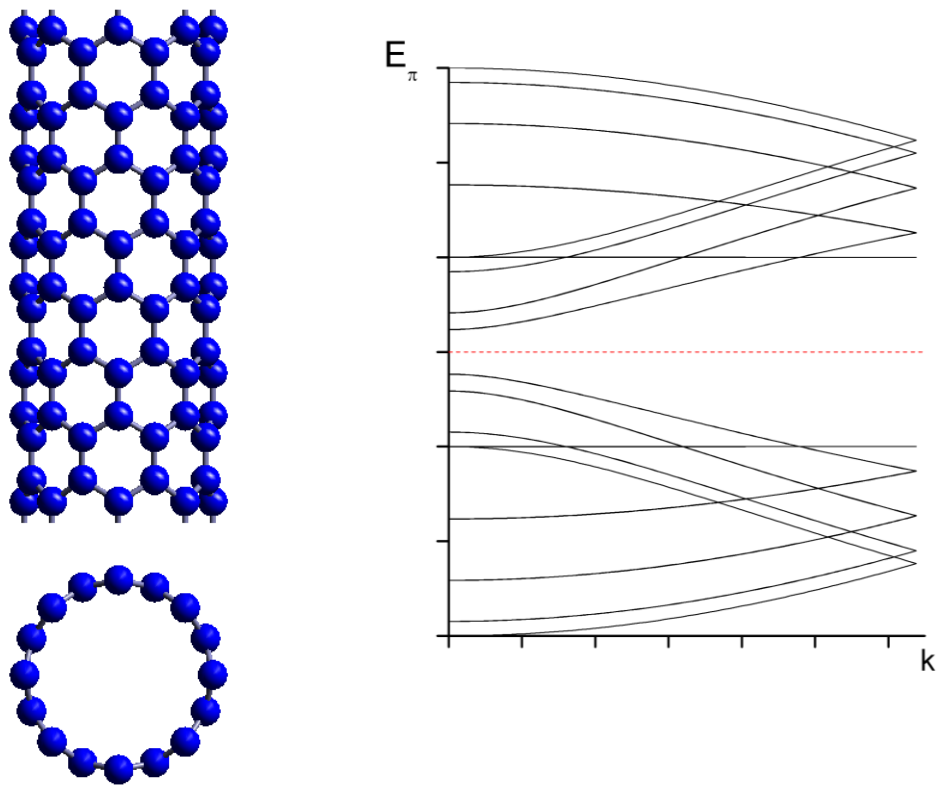


7 pav. (4, 4) vamzdelio energijos spektras, gautas naudojant VASP

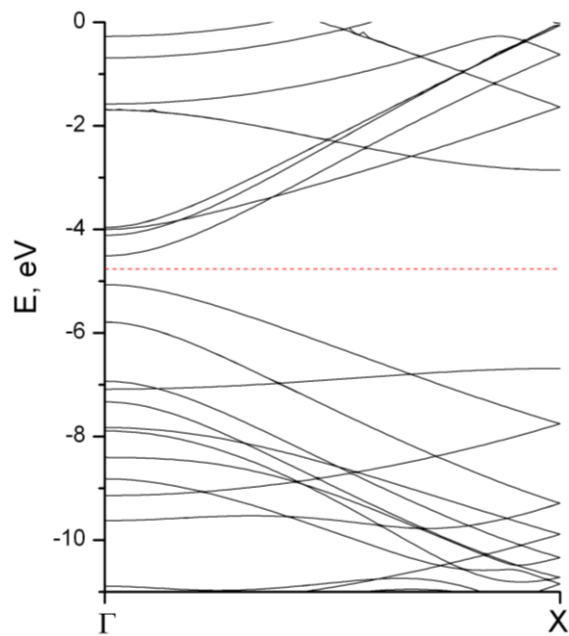
#### 4.5. „Zigzago“ tipo vamzdeliai

Lygties (40), aprašančios „zigzago“ tipo vamzdelius, antrasis narys taip pat gali virsti nuliu, tačiau tik tuomet, kai indeksas  $n$  dalijasi iš trijų ( $k = 0$ ,  $m = n/3$  arba  $2n/3$ ). Tad tokie nanovamzdeliai turėtų būti dviejų rūšių: metaliniai, kurių valentinė ir laidumo juostos liečiasi taške  $k = 0$ , ir puslaidininkiniai, kurių energijos spektre egzistuoja draustinės energijos tarpas. Tarp pastarųjų yra (8, 0) vamzdelis, kurio struktūra bei  $\pi$  lygmenys pateikti 8 pav., o VASP suskaičiuotas elektrono energijos spektras - 9 pav. Kaip ir prieš tai buvusiu atveju, srityje apie Fermio lygmenį gaunami analogiški rezultatai, tačiau bendras energijos lygmenų išsidėstymas skiriasi. Tiesa, eksperimentais gaunamas kur kas didesnis draustinės energijos tarpas (iki 1,7 eV). Čia paklaidas lemia būtent koreliacijos energijos įvertinimo būdas – lokalaus tankio artinys. Įvedus pataisas, galima gauti tikslesnius rezultatus [14].

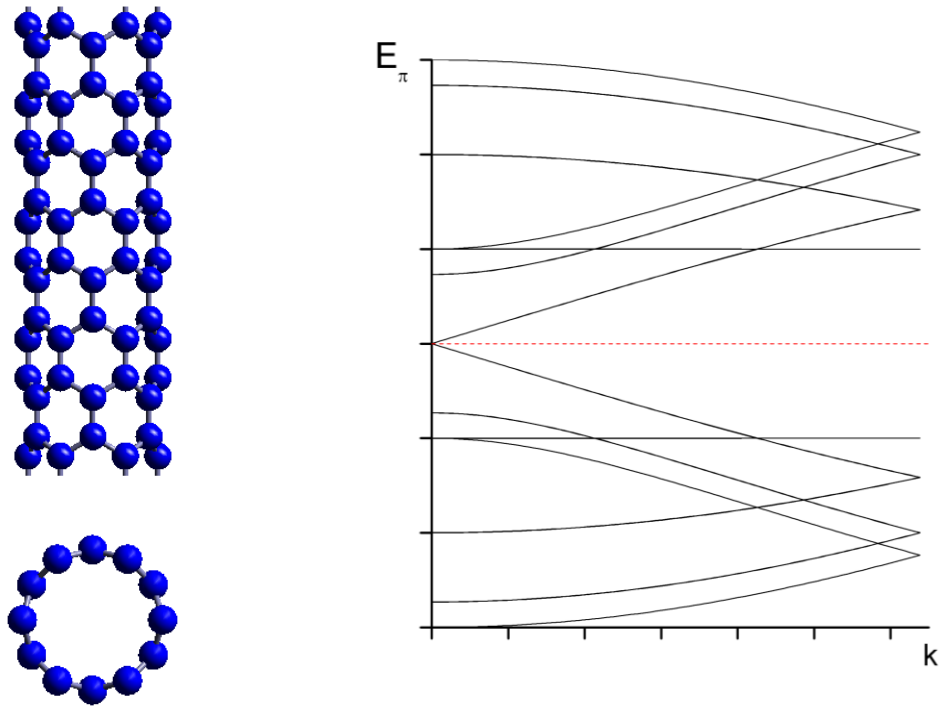
Metalinio (6, 0) vamzdelio struktūra ir energijos spektrai pavaizduoti 10 ir 11 pav. Čia stipriojo ryšio artiniu ir VASP paketu gautos prieklausos nesutampa: valentinė ir laidumo juostos 11 pav. persikloja, todėl tokios medžiagos metalinės savybės turėtų būti stipresnės, negu numatytos stipriojo ryšio artiniu. Šio reiškinio priežastis – vamzdelio sienelės kreivumas, kuris neįskaitomas (39) ir (40) lygtyse [14]. Sienelės kreivumas labiau lemia „zigzago“ tipo nanovamzdelių savybes, nes jie yra siauresni; pavyzdžiui, 12 pav. matomo (4, 0) vamzdelio forma gerokai skiriasi nuo idealaus cilindro. Dėl šios priežasties siauriausi sukurti nanovamzdeliai yra metalai, nors stipriojo ryšio artinys to nenumato (pavyzdžiui, laboratorijose gauti 4 Å skersmens nanovamzdeliai pasižymi metalų savybėmis, nors teoriškai tokio skersmens gali būti „metalinis“ (3, 3), „puslaidininkinis“ (5, 0) ir chiralinis (4, 2) vamzdeliai). Toks rezultatas gaunamas ir iš VASP skaičiavimų: dėl analogiško 11 pav. juostų pasislinkimo išnyksta draustinės energijos tarpas (12 ir 13 pav.)



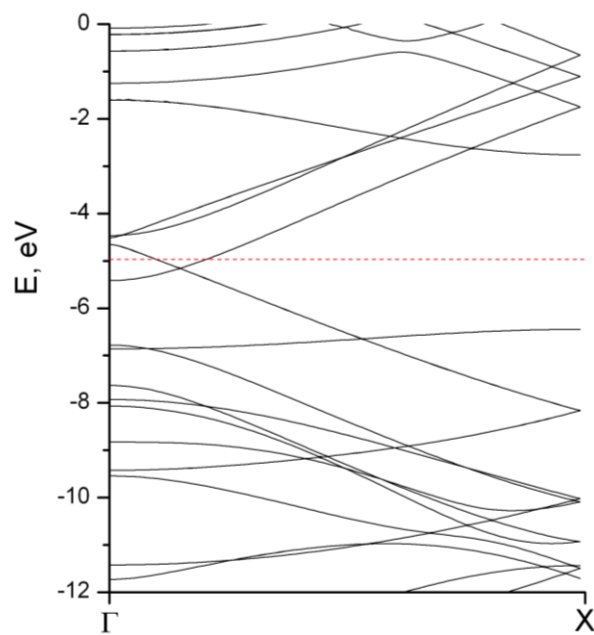
8 pav. (8, 0) vamzdelio struktūra ir  $\pi$  lygmenys stipriojo ryšio artiniu



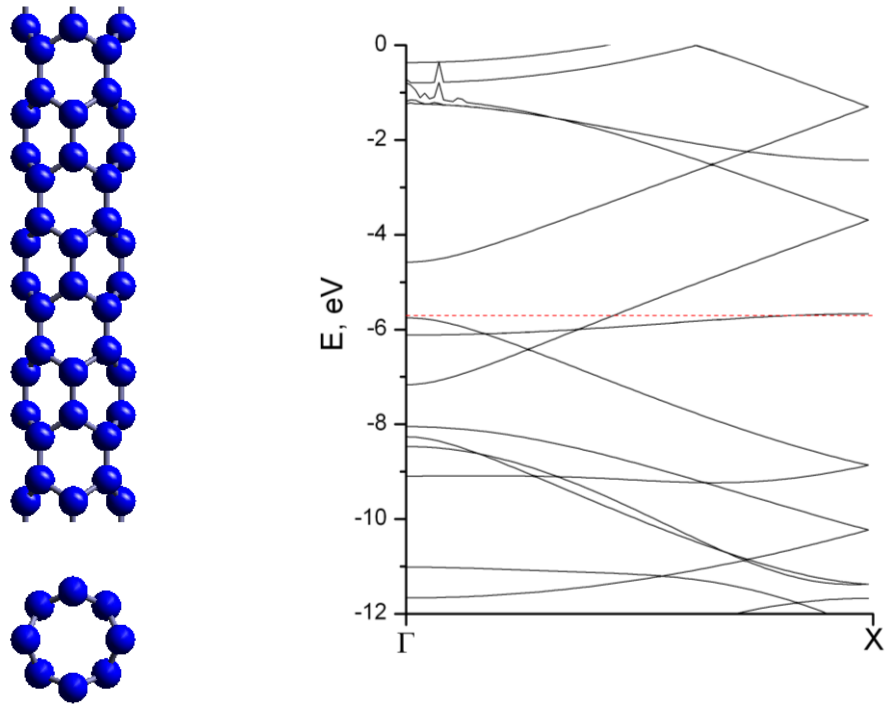
9 pav. (8, 0) vamzdelio energijos spektras, gautas naudojant VASP



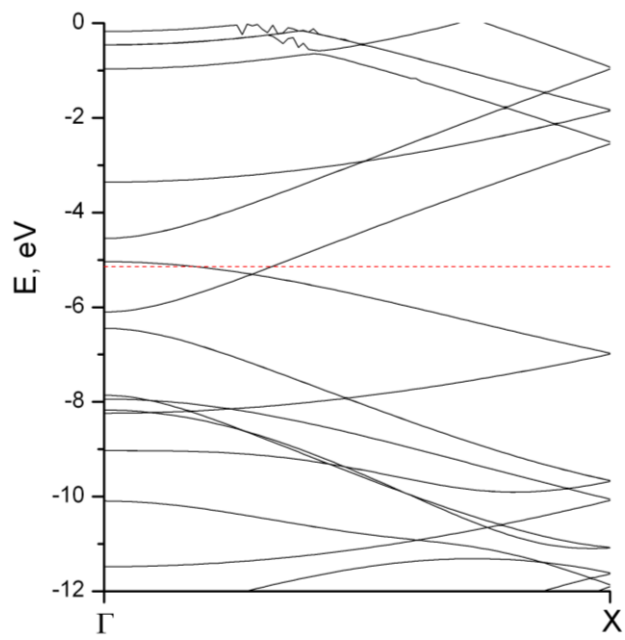
10 pav. (6, 0) vamzdelio struktūra ir  $\pi$  lygmenys stipriojo ryšio artiniu



11 pav. (6, 0) vamzdelio energijos spektras, gautas naudojant VASP



12 pav. (4, 0) vamzdelio struktūra ir VASP apskaičiuotas energijos spektras



13 pav. (5, 0) vamzdelio energijos spektras, gautas naudojant VASP

## Išvados

1. Tankio funkcionalo teorija parodo, jog galima formuluoti bei spręsti kvantinės mechanikos uždavinius, nesiremiant Hartrio ir Foko sukurtais metodais. Tačiau šios dvi teorijos pagrįstos skirtingais principais, ir naujesnė ne išstumia senąją, o ją papildo.
2. Tankio funkcionalo teorija paremti skaičiavimų metodai tiksliau aprašo anglies vamzdelių spektrus negu plačiai naudojamas modelis, nes įskaitoma daugiau sistemos savybių.
3. Svarbiausias paklaidų šaltinis yra žinomas ir daugeliu atveju (kaip [14]) gali būti sumažintas. Dėl to tankio funkcionalo metodas tinka ne tik paaiškinti eksperimentų rezultatus, bet ir nagrinėti teorines sistemas bei numatyti naujus reiškinius.

## Literatūra

1. VASP Group, Theoretical Physics Department, Vienna  
(<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>).
2. J. Hafner, G. Kresse, *et al.*  
(<http://expuma.itc.univie.ac.at/~hans/hpsc/2002/Kresse/index.html>;  
<http://expuma.itc.univie.ac.at/~hans/hpsc/2003/Kresse/index.html>).
3. P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev. **136**, B864-B871 (1964).
4. W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev. **140**, A1133-A1138 (1965).
5. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Phys. Rev. Lett. **45**, 566 - 569 (1980).
6. G. Kresse, J. Furthmüller, *VASP the Guide*  
(<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>)
7. S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature (London) **354**, 56 (1991).
8. П. Н. Дьячков. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. Москва, БИНОМ, 2006.
9. P. Sheng, N. Wang, Z.-K. Tang, *et al.*, *Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science **292**, 2462 (2001).
10. J. Haruyama, I. Takesue, H. Shinohara, *et al.*, *Superconductivity in Entirely End-Bonded Multiwalled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **96**, 057001 (2006).
11. R. Martel, V. Derycke, *et al.*, *Carbon nanotube field-effect transistors and logic circuits*. DAC Proceedings **39**, 94 (2002).
12. S. S. Wong, E. Joselevich, *et al.*, *Covalently functionalized nanotubes as nanometre sized probes in chemistry and biology*. Nature (London), **394**, 52 (1998).
13. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Electronic structure of graphene tubules based on C<sub>60</sub>*. Phys. Rev. B **46**, 3, 1804 (1992).
14. C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, *Quasiparticle energies, excitonic effects and optical absorption spectra of small-diameter single-walled carbon nanotubes*. Appl. Phys. A **78**, 1129 (2004).

Stepas Toliautas

*VASP paketo taikymas anglies darinių energijos spektrams skaičiuoti*

## **Santrauka**

Tankio funkcionalo teorija pagrįsti metodai šiandien naudojami perspektyviose fizikos srityse, o jais gauti rezultatai bene tiksliausiai atitinka eksperimentą. Tokius metodus galima rasti šiuolaikiniuose kvantinės mechanikos skaičiavimų paketuose. Šiame darbe aptariama, kaip tankio funkcionalo teorija realizuojama skaičiavimų pakete VASP. Pademonstruojamas paketo taikymas skaičiuojant anglies darinių elektrono energijos spektrus. Remiantis VASP skaičiavimų rezultatais, aptariami anglies nanovamzdelių energijos spektrai.



Stepas Toliautas

*Calculation of energy spectra of carbon-based materials using VASP*

## **Summary**

Density functional theory is the basis for some of the most accurate computational methods available today. Such methods are used in various scientific areas; they are also a part of modern quantum-mechanical simulation packages. In this work the implementation of density functional theory in VASP package is discussed. Application of VASP to calculate energy spectra of carbon-based materials is also presented. Finally, the results of VASP calculations are used to review some properties of energy spectra of single-walled carbon nanotubes.