

# Оптимизация расчетов электронной структуры углеродных нанотрубок

© А.С. Федоров, П.Б. Сорокин

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

E-mail: alex99@akadem.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2004 г.)

Предложена методика для расчетов электронной структуры и физических свойств (в частности — модуля Юнга) нанотрубок (НТ), в том числе и однослойных углеродных нанотрубок. Метод явно использует периодические граничные условия для геометрической структуры нанотруб и позволяет весьма значительно (в  $10-10^3$  раз) сократить время расчетов электронной структуры при минимальных погрешностях. Сущность метода заключается в изменении геометрии рассчитываемой структуры путем искусственного разбиения нанотрубки на секторы с введением соответствующих граничных условий. При этом появляется возможность значительно уменьшить размер элементарной ячейки НТ в двух измерениях, причем число атомов в новой элементарной ячейке модифицированной НТ будет равно числу атомов исходной элементарной ячейки, деленной на целое число. Уменьшение размеров ячейки и сопутствующее уменьшение количества атомов в ячейке позволяют резко уменьшить время расчетов, причем оно будет значительно уменьшаться при увеличении степени разбиения НТ, особенно для случая нанотрубок больших диаметров. На конкретных расчетах некоторых углеродных и неуглеродных (BN) нанотрубок показано, что предложенная методика приводит лишь к незначительным отклонениям в расчете электронной структуры, плотности электронных состояний и модуля Юнга по сравнению с обычным методом расчета.

Работа частично профинансирована Федеральной Российской Программой „Интеграция“ (гранты Б0017 и Я0007).

## 1. Введение

Экспериментальное обнаружение в 1991 г. [1] углеродных нанотрубок (УНТ) открыло совершенно новые возможности как в прикладной, так и в фундаментальной физике. Углеродные нанотрубки благодаря своим размерам (поперечный размер — порядка нанометров) и одномерности структуры обладают уникальными механическими, химическими и электрическими свойствами [2], которые уже сейчас применяются во многих технических направлениях. Например, с момента создания в 1998 г. полевой транзистор на УНТ проходит стадию лабораторных испытаний и воспроизводится во многих лабораториях [3,4]. Уникальные прочностные и упругие свойства и свойство электропроводности УНТ также используются в туннельной и атомно-силовой микроскопии. Большие надежды возлагаются на создание сверхпрочных нитей из УНТ (например, для практической реализации идеи космического лифта). Поскольку любое техническое применение должно предваряться подробным теоретическим исследованием, чрезвычайно важным представляется проведение теоретических исследований электрических и механических свойств НТ, образования в них дефектов и их функционализации, т. е. образования химических связей НТ с присоединяемыми молекулами. К сожалению, теоретическое квантово-химическое исследование НТ является достаточно трудоемкой задачей, главным образом из-за времени счета, которое требуется для расчетов НТ больших диаметров, наиболее часто встречающихся в экспериментах. К при-

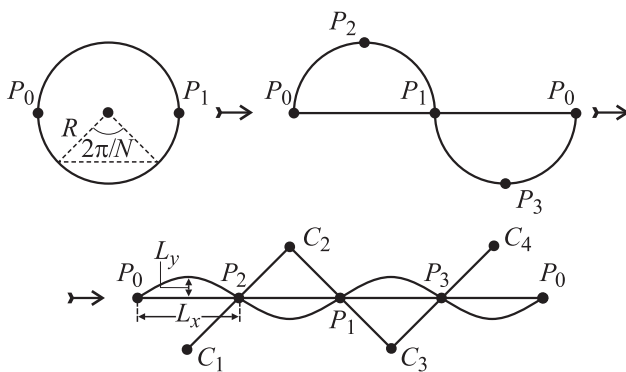
меру, элементарная ячейка типичных однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) обычно содержит от  $10^1$  до  $10^2$  атомов, но при исследовании влияния дефектов (адсорбируемые молекулы, вакансии) на свойства ОУНТ необходимо рассматривать несколько элементарных ячеек, что приводит к минимальной длине рассматриваемого участка ОУНТ  $\sim 10 \text{ \AA}$ . При такой длине можно избежать нежелательного влияния дефектов в соседних ячейках друг на друга, т. е. считать дефекты изолированными. Таким образом, исследование дефектов любого вида внутри ОУНТ требует рассмотрения структуры, содержащей уже на порядок большее число атомов ( $\sim 10^2-10^3$ ), чем содержится в элементарной ячейке. На данный момент расчет электронной структуры подобных структур является чрезвычайно трудоемкой задачей для любого квантово-химического метода расчета (особенно *ab initio*), даже для тех методов, где явно используются периодические условия Блоха (методы, базирующиеся на *muffin-tin* разложении (LMTO, FPLMTO, LAPW и т. д.), метод псевдопотенциала и др.). Расчетное время названных методов изменяется пропорционально от  $N^{-2}$  (здесь и далее  $N$  — число атомов в элементарной ячейке рассчитываемой структуры) до  $N^4$  (метод LCAO Хартри–Фока). Согласно [5], одним из наиболее быстрых методов расчета является метод псевдопотенциала, использующий сверхмягкий псевдопотенциал Вандерbiltта [6], разложение по плоским волнам и итерационный метод диагонализации гамильтониана в рамках теории функционала плотности. В [5] показано, что для систем, содержащих до 1000 электронов, расчетное время

данного метода  $\sim N^2$ . Но даже для данного метода можно предположить, что в исследованиях, связанных с расчетами НТ больших диаметров, эффективное уменьшение размера рассчитываемой ячейки и числа атомов в ней будет являться критически важным, если оно не будет приводить к существенной погрешности из-за трансформации ячейки.

## 2. Детали метода

Далее предложена методика, позволяющая значительно сократить время расчета электронной структуры НТ. Данное приближение, имеющее в основе изменение геометрии НТ, позволяет значительно уменьшить размер элементарной ячейки НТ, а также количество атомов в ней. Предполагая, что метод применяется для проведения расчетов в базе плоских волн, в котором волновая функция рассчитывается и в областях пространства, где она практически равна нулю, метод позволяет не рассчитывать электронную плотность вблизи оси НТ, где электронная плотность  $\rho \approx 0$ , дополнительно увеличивая таким образом скорость расчета. Метод был применен для расчета некоторых однослойных углеродных ОУНТ, а также однослойной нитрид-борной нанотрубки (10, 10).

Основная идея метода базируется на том, что электронная структура ОУНТ и графитовой плоскости имеет схожие черты. Только в случае ОУНТ самых малых диаметров ( $D \leq 6 \text{ \AA}$ ) электронные структуры графита и ОУНТ начинают несколько различаться. Исходя из сравнения геометрических структур графитовой плоскости и ОУНТ, можно видеть, что основное различие между ними — в граничных условиях. Графитовая плоскость рассматривается как бесконечно протяженная, и граничные условия для волновых функций электрона в ней вводятся с помощью теоремы Блоха. Волновая функция электрона зависит от двумерного волнового вектора  $k = \{k_x, k_y\}$ , параллельного графитовой плоскости. В случае же ОУНТ граничные условия схожи с граничными условиями для графита лишь в направлении оси трубки (ось  $Z$ ).



**Рис. 1.** Последовательная трансформация секции нанотрубки в гофрированную плоскость.

Если рассматривать волновой вектор  $k_x$  вдоль свернутой графитовой поверхности, перпендикулярной оси трубки, очевидно, что он изменяется дискретно вследствие периодичности при обходе вдоль окружности нанотрубки.

Группа симметрии нанотрубок  $(n, n)$  и  $(n, 0)$  содержит поворотные оси [7,8]

$$\begin{cases} D_{nh} : N = 2m, \\ D_{nd} : n = 2m + 1, \quad m = 1, 2, \dots \end{cases}$$

Поэтому нанотрубку можно разделить на  $n$  эквивалентных секторов [9].

Для группы симметрии хиральных трубок типа  $(n, m)$   $G = C_d \otimes C'_{Nd/\Omega}$ , где  $C_d = \{C_d, C_d^2, \dots, C_d^d = E\}$ , а  $d$  определяется следующими условиями:

$$\begin{cases} mp - nq = d, \\ q < m/d, \\ p < n/d. \end{cases}$$

Из-за наличия винтовых осей, хиральная нанотрубка может быть разделена на  $d$  эквивалентных секций с соответственным увеличением их периода вдоль оси  $Z$ .

Периодичность геометрии нанотрубок дает возможность изменения геометрии рассчитываемой структуры путем деления геометрической структуры нанотрубки на эквивалентные секторы и отражения каждого последующего сектора относительно плоскости, касательной к смежным секторам вдоль линии их соприкосновения. На рис. 1 показан пример такой последовательной трансформации ОУНТ в гофрированные поверхности (ГП), состоящие из двух и далее из четырех секторов, обладающих той же кривизной, что и первоначальная геометрическая структура ОУНТ. На рис. 1 также изображены проекции нанотрубки и обеих ГП на плоскость, перпендикулярную оси нанотрубки. Там же показаны линии  $C_i - C_{i+1}$ , являющиеся нормальными к плоскостям отражения секторов, с помощью отражения в которых и образуются ГП. Показаны точки  $P_i$ , которые являются проекциями линий соприкосновения последовательных секторов. При рассмотрении последовательных трансформаций нанотрубки на первом этапе происходит трансформация исходной ОУНТ в простейшую ГП путем отражения половинного сектора нанотрубки относительно плоскости, проходящей через линию соединения (с проекцией  $P_1$ ). Далее эта структура трансформируется в следующую ГП путем отражения предыдущей ГП уже относительно двух плоскостей (проходящих через линии с проекциями  $P_2, P_3$ ). Процесс разбиения ГП может повторяться. При этом, если число плоскостей отражения равно  $M$ , количество эквивалентных секций  $N$  соответствующей ГП, формируемой из структуры трубки, равно  $N = M + 1$ .

Тот факт, что ОУНТ разбивается на некоторое количество периодически повторяемых секций, расположенных вдоль оси  $X$ , позволяет произвести расчет электронной структуры только для одной секции ГП. С увеличением степени разбиения нанотрубки происходит уменьшение элементарной ячейки ГП. При этом будет увеличиваться и скорость расчетов. Следует учитывать, что периодичность ГП вдоль оси  $X$  приводит к зависимости волновой функции электрона  $\psi^v(r)$  ( $v = \{k_x, k_z, n\}$   $n$  — номер зоны) от  $k_x$ . И если в случае нанотрубки волновой вектор  $k$  имеет только одну компоненту (вдоль оси трубки), для ГП волновой вектор  $k$  имеет две компоненты ( $k_x, k_z$ ). При этом граничные условия (циклическость) для волновой функции при обходе трубки по кругу приводят к единственно возможному набору  $k_{xi} = \{2\pi i/L_x N, i = 0 \dots (N-1)\}$  (где  $L_x$  — период ГП вдоль направления  $x$ ).

Благодаря тому что структура ГП отличается от ОУНТ только тем, что кривизна в ней изменяется скачкообразно (только по знаку) вдоль лишь небольшого числа линий с проекциями  $P_i$ , можно ожидать, что любая собственная волновая функция  $\psi^v(r)$ ,  $v = \{k_x, k_z, n\}$  электрона, распространяющегося вдоль ГП, будет близка к некоторой волновой функции электрона, распространяющегося вдоль поверхности, соответствующей ОУНТ.

Необходимо отметить, что число атомов в элементарной ячейке ГП равняется числу атомов элементарной ячейки ОУНТ, деленному на  $N$ . При этом увеличение набора возможных величин квазиимпульса  $k_x$  в  $N$  раз восстанавливает полное число возможных электронных собственных состояний в нанотрубке.

Интересно оценить, какой выигрыш в скорости по сравнению с обычным расчетом для нанотрубок дает предложенное приближение. Считая, что в случае ОУНТ большого радиуса  $R$  выбираемый размер элементарной ячейки, определяемый  $L_x, L_y$ , будет гораздо больше, чем требуемый вакуумный промежуток между соседними трубками и основываясь на рис. 1, легко вывести следующие соотношения:  $L_x = 2R \sin(\pi/N)$ ,  $L_y = R(1 - \cos(\pi/N))$ . Если учесть, что в данном методе скорость расчета  $V$  пропорциональна, как минимум,  $O(N_{at}^{-2})$  ( $N_{at}$  — число атомов в элементарной ячейке), а количество атомов в элементарной ячейке линейно зависит от ее объема, можно получить следующую формулу:

$$\frac{V_{\text{tube}}}{V_{\text{CSS}}} \sim \left( \frac{\Omega_{\text{tube}}}{\Omega_{\text{CSS}}} \right)^2 = \left( \frac{(2R)^2 L_z}{L_x L_y L_z} \right)^2 = \left( \frac{2}{\sin(\pi/N)(1 - \cos(\pi/N))} \right)^2.$$

Для  $N \gg \pi$  скорость расчета будет пропорциональна  $V_{\text{tube}}/V_{\text{CSS}} \sim 2N/\pi$ . Увеличение числа волновых векторов  $k_x$  в ГП компенсируется уменьшением числа атомов в ее элементарной ячейке.

### 3. Причины возможных погрешностей метода

Очень важно определить источник возможных погрешностей в расчете электронной структуры после трансформации УНТ–ГП. Очевидно, что он связан с локальным изменением кривизны рассматриваемой структуры. Именно кривизна искривленной графитовой плоскости ответственна за отличия (небольшие) электронной структуры нанотрубок по сравнению с электронной структурой графитового листа. Рассматривая гофрированную поверхность в цилиндрических координатах относительно осей вращения (см. проекции осей  $C_i$  на рис. 1), можно видеть, что первая производная координат точки на поверхности ГП по углу поворота непрерывна, а кривизна, определяемая второй производной координат, обращается в нуль вдоль линий, проекциями которых на рис. 1 являются точки  $P_i$ . В остальных же точках гофрированной поверхности кривизна по модулю совпадает с кривизной ОУНТ. Иными словами, трансформация геометрической структуры нанотрубки в ГП с точки зрения решений уравнения Шредингера является корректной процедурой везде, за исключением линий соединения секторов (с проекциями  $P_i$ ), которые одновременно принадлежат двум различным секторам ГП и где кривизна обращается в нуль.

Источник погрешности можно увидеть непосредственно из дифференциального уравнения Шредингера, записав оператор Лапласа в цилиндрических координатах

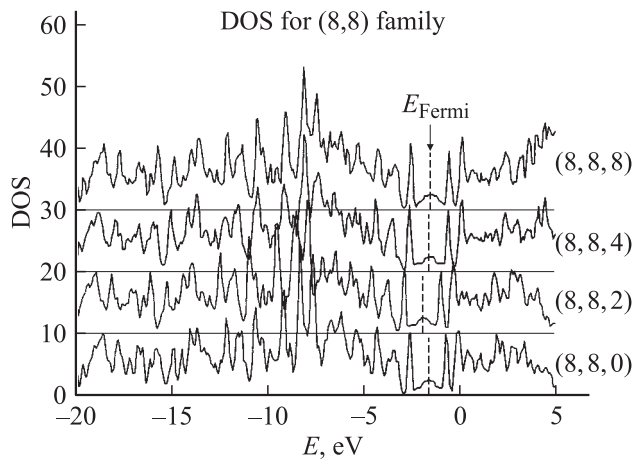
$$-\left[ \frac{\nabla^2}{2m} + \hat{V}(r) \right] \Psi^v(r) = \varepsilon^v \Psi^v(r), \quad v = \{k, n\},$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1)$$

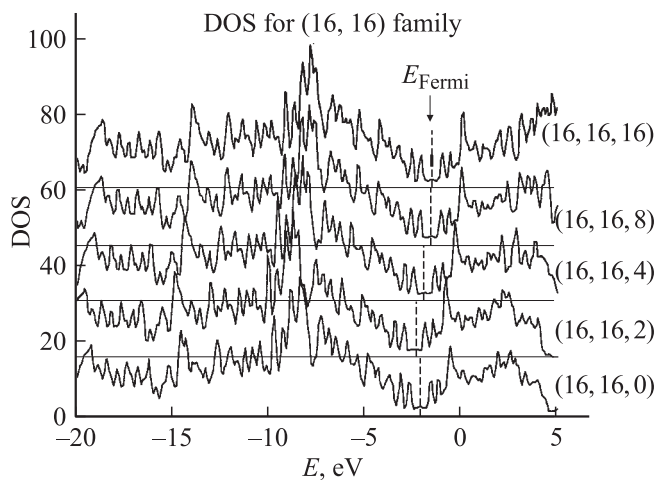
Учитывая, что  $C_3 P_1 = -C_2 P_1$ , а также что первая и вторая производные в операторе Лапласа имеют разностные аппроксимации  $\partial y_i / \partial \rho \simeq 1/2h(-y_{i-1} + y_{i+1})$ ;  $\partial^2 y_i / \partial \rho^2 \simeq (1/h^2)(16y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1})$ , становится очевидным, что все члены в лапласиане являются непрерывными функциями ( $\rho, \phi$ ), за исключением члена  $(1/\rho)\partial/\partial\rho$ , меняющего знак вдоль линий соединения  $P_i$ . Этот член и является единственной причиной возможных изменений в значении лапласиана при трансформации ОУНТ–ГП. К счастью, из формулы следует, что данный член уменьшается пропорционально увеличению радиуса НТ. Следовательно, если диаметр исходной нанотрубки достаточно велик, а число точек  $P_i$  невелико, можно ожидать, что электронная структура ГП будет практически совпадать с электронной структурой ОУНТ.

### 4. Результаты расчета электронной структуры ГП

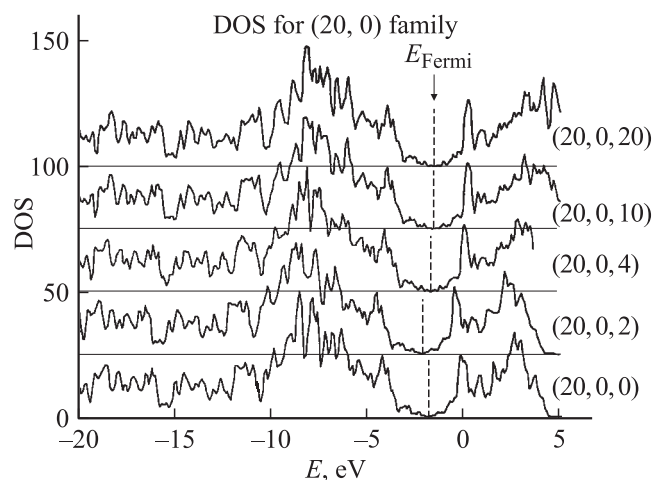
В качестве примера произведены расчеты электронной структуры ОУНТ различного диаметра и хиральности, а также соответствующих им ГП. Рассчитаны



**Рис. 2.** Плотность состояний для структур  $(8, 8, i)$ ,  $i = \{0, 2, 4, 8\}$ .



**Рис. 3.** Плотность состояний для структур  $(16, 16, i)$ ,  $i = \{0, 2, 4, 8, 16\}$ .



**Рис. 4.** Плотность состояний для структур  $(20, 0, i)$ ,  $i = \{0, 2, 4, 10, 20\}$ .

зонная структура, плотность состояний и энергии связи для зигзагообразной однослойной углеродной нанотрубки  $(20, 0)$  (в обозначениях работы [10]), а также для зубчатых ОУНТ  $(8, 8)$  и  $(16, 16)$ .

Все расчеты проведены с использованием программы VASP (Vienna ab initio Simulation Package) [5,11,12]. Данная программа для *ab initio* расчетов использует метод псевдопотенциала, разложение по базису плоских волн в рамках формализма функционала локальной плотности [13,14]. Использование в расчетах псевдопотенциалов Вандербильта позволило значительно уменьшить (до 287 eV) максимальную кинетическую энергию плоских волн базиса  $E_{\text{cutoff}}$  без существенной потери точности. Электрон-электронное обменное и корреляционное взаимодействие описывались методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом Сеперлей-Алдера [15], хорошо себя зарекомендовавшим в подобных расчетах.

Все геометрические структуры нанотрубок и соответствующих им гофрированных поверхностей строились на основе графитовой плоскости (межатомное расстояние 1.42 Å), искривленной определенным образом. Плотности электронных состояний для всех исследуемых структур показаны на рис. 2–4. Гофрированные поверхности обозначаются на рисунках индексами  $(i, j, k)$ , где  $k$  — количество частей, на которые делится нанотрубка при трансформации в ГП, а  $(i, j)$  — ее индексы хиральности. Например,  $(8, 8, 0)$  — первоначальная ОУНТ  $(8, 8)$ ,  $(8, 8, 4)$  — это ГП, полученная делением исходной нанотрубки на четыре части. Из рисунков видно, что плотность электронных состояний (ПЭС) для всех гофрированных поверхностей практически совпадает с плотностью электронных состояний исходной нанотрубки, что говорит о несущественной роли конечного числа линий, где кривизна геометрических структур ОУНТ и ГП различается.

Также проведено исследование изменения электронной структуры всех структур в зависимости от оптимизации их геометрии. Для этого проведены расчеты для структур с оптимизированной и неоптимизированной геометрией. При проведении оптимизации разрешались все степени свободы изменения координат атомов. Оптимизация проводилась методом самосопряженных градиентов. Структура считалась оптимизированной в случае, если абсолютная величина силы, действующей на любой атом, была меньше 0.02 eV/Å. Проведенное исследование показало, что ПЭС для всех оптимизированных структур практически совпадает с ПЭС для соответствующих неоптимизированных структур, поэтому на рисунках они не приведены.

Полная энергия связи (в расчете на атом) для всех структур (оптимизированных и неоптимизированных) показана в табл. 1. Также в таблице показаны данные о времени расчета одной итерации (по всем  $k$ -точкам), числе  $k$ -точек и числе плоских волн (усредненных по  $k$ -точкам). Расчет проводился на персональном компьютере РП-860. Из таблицы видно, что энергия связи во

всех ГП очень близка энергии связи соответствующих ОУНТ. При этом разница между этими энергиями увеличивается с увеличением разбиения трубки. Также видно, что во всех случаях энергия связи практически очень слабо зависит от оптимизации структуры.

## 5. Применение метода ГП для расчета упругих свойств нанотрубок

Предложенный метод также был применен для расчета упругих свойств углеродных и неуглеродных структур. Были рассчитаны модули Юнга  $Y$  для ОУНТ (6, 6) и (10, 10). Применительно к случаю нанотрубок модуль Юнга рассчитывают по известной формуле  $Y = (1/V_0)(\partial^2 E/\partial \epsilon^2)$ , где  $V_0 = 2\pi LR\delta R$  — объем недеформированной структуры,  $\delta R$  — толщина стенки нанотрубки. Однако в выборе  $\delta R$  существует некоторый произвол. Так, например, Лю [16] определяет  $\delta R$  как расстояние между плоскостями графита, а Якобсон [17] определяет  $\delta R$  равной  $0.66 \text{ \AA}$ , исходя из атомного радиуса углерода. Описанная выше проблема решается в [18], где вводится модифицированный модуль Юнга, определяемый формулой  $Y_s = (1/S_0)(\partial^2 E/\partial \epsilon^2)$ , где  $S_0 = 2\pi LR$ , который и был использован в представленной работе.

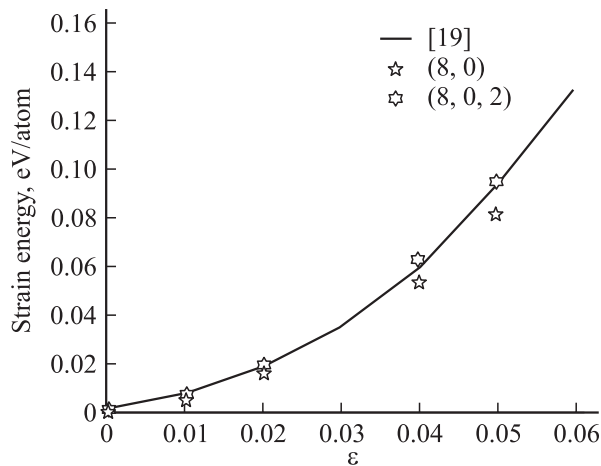
Результаты расчета модулей Юнга  $Y_s$  приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, в случае ОУНТ малого диаметра (6, 6) ошибка в вычислении  $Y_s$  для гофрированной структуры достаточно высока, но при увеличении диаметра нанотрубки точность вычисления растет, в

**Таблица 1.** Энергия связи/атом (eV) для структур (8, 8,  $i$ ), (16, 16,  $i$ ), (20, 0,  $i$ ); количество  $k$ -точек и плоских волн, длительность одной итерации при расчете структур (20, 0,  $i$ )

(8, 8, $i$ ) $i = 0, 2, 4, 8$ (оптимиз./неоптимиз.)	9.340 9.331	9.356 9.340	9.375 9.347	9.390 9.364	— —
(16, 16, $i$ ) $i = 0, 2, 4, 8, 16$ (оптимиз./неоптимиз.)	9.390 9.381	9.392 9.348	9.393 9.381	9.406 9.385	9.405 9.389
(20, 0, $i$ ) $i = 0, 2, 4, 10, 20$ (оптимиз./неоптимиз.)	9.304 9.304	9.308 9.307	9.318 9.310	9.336 9.321	9.336 9.331
Кол-во $k$ -точек	14	28	42	84	154
Кол-во плоских волн	26290	15216	6290	2350	1158
Длительность одной итерации (с.)	88517	40037	12340	2500	890

**Таблица 2.** Модуль Юнга  $Y_s$  (ТПа·нм), рассчитанный для углеродных и неуглеродных структур

ОУНТ	$Y_s$	ОУНТ	$Y_s$	ОУНТ	$Y_s$	BN-НТ	$Y_s$
(6, 6)	0.463	(8, 0)	0.437	(10, 10)	0.423	(10, 10)	0.316
(6, 6, 2)	0.546	(8, 0, 2)	0.455	(10, 10, 2)	0.439	(10, 10, 2)	0.329
[14]	0.415	[14]	—	[14]	0.423	[14]	0.306



**Рис. 5.** Зависимость энергии деформации от ее величины для ОУНТ (8, 0) и соответствующей ГП (8, 0, 2).

соответствии с результатами раздела 1. Кроме расчетов упругости зубчатых УНТ был произведен расчет энергии деформации (т.е. части энергии, связанной с искривлением графитового листа при образовании данной НТ) зигзагообразной ОУНТ (8, 0) и соответствующей ей ГП (8, 0, 2). Эти результаты приведены на рис. 5 (кривая взята из [19]).

Из рисунка видно, что энергия деформации исходной ОУНТ и соответствующей ей ГП очень близки (для умеренных деформаций), что говорит о возможности использования данной методики для расчета не только электронной структуры, но и упругих свойств УНТ.

Кроме расчетов свойств ОУНТ также были проведены расчеты свойств ряда нанотрубок из нитрида бора (BN). Рассчитана энергия связи для трубки (10, 10) и соответствующей ей ГП (10, 10, 2), а также значения модулей Юнга для этих структур (табл. 2). Видно, что предложенная методика с хорошей точностью описывает свойства и неуглеродных структур.

## 6. Заключение

Предложена методика, позволяющая существенно ускорить расчеты электронной структуры и упругих свойств нанотрубок, в частности ОУНТ. Методика основана на изменении геометрии рассчитываемой НТ путем локального кусочного изменения ее кривизны и введения дополнительных граничных условий. Это позволяет произвести расчет ГП с элементарной ячейкой, имеющей существенно меньшие поперечные размеры. Более того, число атомов в элементарной ячейке новой ГП в  $N$  раз меньше соответственного числа атомов для НТ. На примере нескольких углеродных и неуглеродных (нитрид-борных) однослойных НТ показано, что время расчета свойств НТ весьма значительно (в  $10-10^3$  раз в зависимости от диаметра) уменьшается вместе со степенью деления ОУНТ на  $N$  частей, особенно для

НТ больших диаметров. Из детального рассмотрения вида гамильтониана вдоль линий кусочного изменения кривизны нанотрубки показано, что данная методика продуцирует небольшое отличие в расчетах электронной структуры ГП и соответствующей ей НТ. При этом величина этого отличия уменьшается пропорционально увеличению радиуса УНТ.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН за предоставление возможности использовать кластерный компьютер, на котором и были произведены все квантово-химические расчеты.

## Список литературы

- [1] S. Iijima. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen. *Rep. Prog. Phys.* **60**, 1025 (1997).
- [3] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker. *Nature* **393**, 49 (1998).
- [4] Ph. Avouris, R. Martel, S. Heinze, M. Radosavljevec, S. Wind, V. Derycke, J. Appenzeller, J. Terso. *Proc. XVI Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials. Kirchberg, Tirol. Austria* (2002).
- [5] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 16, 11 169 (1996).
- [6] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **41**, 11, 7892 (1990).
- [7] R.A. Jishi, L. Venkataraman, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.* **209**, 77 (1993).
- [8] R.A. Jishi, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **47**, 24, 16 671 (1993).
- [9] Г.Я. Любарский. *Теория групп и ее применение в физике. ГИТТЛ, М.* (1957).
- [10] C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintmire. *Phys. Rev. B* **47**, 9, 5485 (1993).
- [11] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 1, 558 (1993).
- [12] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **49**, 20, 14 251 (1994).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 3B, 864 (1964).
- [14] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, 4A, 1133 (1965).
- [15] D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 14, 1196 (1980).
- [16] J.P. Lu. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 7, 1297 (1997).
- [17] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 14, 2511 (1996).
- [18] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier. *Appl. Phys. A* **68**, 24, 287 (1999).
- [19] D. Srivastava, M. Menon, K. Cho. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 15, 2973 (1999).