

# Теоретическое исследование новых кристаллов на основе карбина и фуллерена $C_{60}$

© С.В. Лисенков, Л.А. Чернозатонский, И.В. Станкевич\*

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

\* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

E-mail: lisenkov@sky.chph.ras.ru,  
chern@sky.chph.ras.ru,  
stan@ineos.ac.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2004 г.)

На основе метода функционала плотности предсказано существование новых углеродных структур, состоящих из фуллеренов  $C_{60}$ , соединенных между собой линейными углеродными цепочками с различным числом атомов. Исследована стабильность и изучена электронная структура 1D-, 2D- и 3D-форм этих образований. Показано, что в зависимости от четности числа атомов межфуллереновой цепочки реализуются два основных вида таких соединений. Установлено, что полиэдрические фрагменты рассмотренных структур состоят только из  $sp^2$ -атомов углерода. Все кристаллы являются полупроводниками с запрещенной зоной, лежащей в интервале 1.17–1.36 eV.

Работа выполнена при поддержке программы Министерства науки и образования РФ „Актуальные направления в физике конденсированных сред“ (направление „Фуллерены и атомные кластеры“) и Российской программы „Низкоразмерные квантовые структуры“.

## 1. Введение

С тех пор, как была впервые рассчитана структура [1], а затем открыта молекула  $C_{60}$  [2], прошло уже много лет, но до сих пор эти удивительные каркасные полиэдрические соединения, названные фуллеренами, привлекают внимание ученых. Известно, что фуллерен  $C_{60}$  используется при синтезе различных углеродных наноструктур и их производных. Примерами могут служить полимерные соединения  $C_{60}$ , эндоэдральные комплексы фуллеренов [3], структуры типа „стручок“ (reapod) [4,5] и др. Прогнозируется возможность создания транзисторов, построенных на одной молекуле фуллерена [6].

Уже в первые годы после открытия  $C_{60}$  было установлено, что кристаллической фазой чистого  $C_{60}$  является молекулярный кристалл [3]. Было обнаружено, что под воздействием давления ( $< 10$  GPa) и температуры ( $< 1000$  K) он переходит в различные структуры из полимеризованных молекул  $C_{60}$  [7–9]: в кристаллические фазы из линейных цепочек (квазиодномерных — 1D-структур), в квазидвумерные полимеризованные (2D) структуры, в которых фуллерены  $C_{60}$  ковалентно связаны между собой четырехчленными циклами, образующимися в результате реакции „2 + 2“ циклоприсоединения. В 2D-структурах молекулы образуют две различные фазы: ромбоэдрическую и орторомбическую. При воздействии высоких давлений ( $\gtrsim 10$  GPa) и температур ( $\gtrsim 1000$  K) наблюдались сверхтвердые фазы [10,11], структуры которых состоят из 3D-полимеризованных молекул  $C_{60}$  [12,13]. Недавно были проведены квантово-химические расчеты равновесной геометрии, электронного спектра и модулей упругостей ряда 3D-полимерных фуллереновых структур [14,15].

В работе [16] полуэмпирическим методом PM3 и методом Хартри–Фока HF/6-G21 были проведены расчеты оптимальной геометрии кластеров  $C_{60} + C[N] + C_{60}$  („димеров“) и  $C_{60} + C[N] + C_{60} + C[N] + C_{60}$  („тримеров“), содержащих  $N = 2–5$  углеродных атомов, и построены 1D-, 2D- и 3D-структуры на основе полимеров  $C_{60} + C[2]$ . Для расчета геометрических параметров таких структур был использован метод молекулярной механики в кластерном приближении. Следует отметить, что все полиэдрические фрагменты этих систем содержали пары атомов  $sp^3$ -углерода, поскольку присоединение углеродной цепочки к атому одной из двойных связей  $C_{60}$  приводило в таких расчетах к образованию тройного цикла, основанием которого служила пара  $sp^3$ -атомов. Так, 1D-структуры представляли собой квазиодномерную цепочку  $C_{60} + C[2]$ . В квазидвумерной 2D-структуре каждый фуллерен был связан цепочками углеродных атомов с четырьмя или шестью соседними  $C_{60}$ . Структуры 3D-типа — кристаллы — состояли либо из квазиодномерных цепочек, либо из квазидвумерных решеток, удерживающихся силами Ван-дер-Ваальса.

В настоящей работе методом функционала плотности (DFT) [17] исследованы геометрическая структура, стабильность и электронное строение каждой фазы подобных соединений с двумя-шестью углеродными атомами в цепочке путем оптимизации как атомных координат, так и постоянных элементарной ячейки. Обнаружена возможность существования новой конфигурации структур (все оптимизированные структуры в отличие от [16] не содержат  $sp^3$ -гибридизированных атомов в месте соединения фуллерена с углеродной цепочкой) и прогнозируются их полупроводниковые свойства.

Статья построена следующим образом: в разделе 2 описаны детали вычислений, в разделе 3 обсуждаются основные результаты.

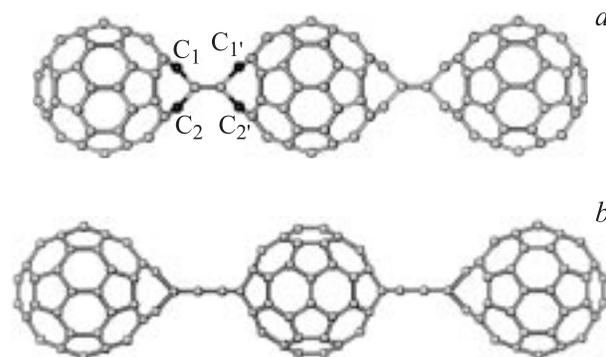
## 2. Детали вычислений

Расчеты были проведены на основе метода функционала плотности [17] с использованием программы SIESTA [18]. Заметим, что оптимальная геометрия, энергетические и электронные характеристики фуллеренов и нанотрубок, рассчитанные с использованием этой программы [19–22], хорошо согласуются с экспериментальными данными. Вычисления проводились в приближении обобщенного градиента в параметризации, предложенной Пердью, Бурке и Эрнзерхофом [23]. Для описания электронов атомного остова были применены нелокальные, сохраняющие норму псевдопотенциалы, разработанные Трулле и Матринсом [24] в форме Клейнман–Баландера [25]. Во всех расчетах использован DZP-базис, энергия „обрезания“ была выбрана равной 150 Ry. Оптимизация конфигурации атомов проводилась до тех пор, пока силы, действующие на них, не становились меньшими  $0.04 \text{ eV/\AA}$ . Были выполнены тестовые расчеты структуры и электронного строения графита и фуллерена  $C_{60}$ . Рассчитанные длины связей C–C в  $C_{60}$  ( $1.42$  и  $1.47 \text{ \AA}$ ) хорошо согласуются с экспериментальными данными ( $1.40$  и  $1.46 \text{ \AA}$ ), значение удельной энергии  $C_{60}$  ( $0.38 \text{ eV/atom}$  относительно удельной энергии графита) также находится в хорошем согласии с экспериментом ( $0.39$ – $0.43 \text{ eV/atom}$  [26]). Кроме того, в данном приближении разность энергий НОМО–ЛУМО для молекулы  $C_{60}$  составляет  $1.64 \text{ eV}$ , что хорошо согласуется с экспериментальным значением  $1.6$ – $1.8 \text{ eV}$ .

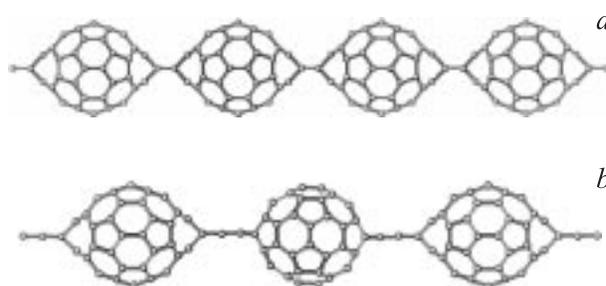
Оптимизация параметров ячейки и атомных координат была выполнена методом сопряженного градиента. В процессе оптимизации геометрии использовалось различное число  $k$ -точек в зоне Бриллюэна. Для структур с четным числом атомов между фуллеренами использовано от 25 до 48  $k$ -точек. Для структур, содержащих нечетное число атомов в линейной цепочке между фуллеренами, расчет проводился только в точке Г. Корректность данного приближения была протестирована на алмазе с различными параметрами ячейки. Было установлено, что для параметра ячейки более  $15 \text{ \AA}$  результаты вычислений не изменяются при увеличении расчетного числа  $k$ -точек. Поскольку параметры ячеек исследуемых структур с нечетным числом атомов между фуллеренами превышают  $25 \text{ \AA}$ , использование только одной точки Г допустимо. Для генерации  $k$ -точек мы воспользовались методом Монкхорста–Пака [27].

## 3. Результаты расчетов и обсуждение

Сначала проводилась оптимизация геометрии кластеров, состоящих из двух („димеры“) или трех („тримеры“) фуллеренов  $C_{60}$ , соединенных между собой цепоч-



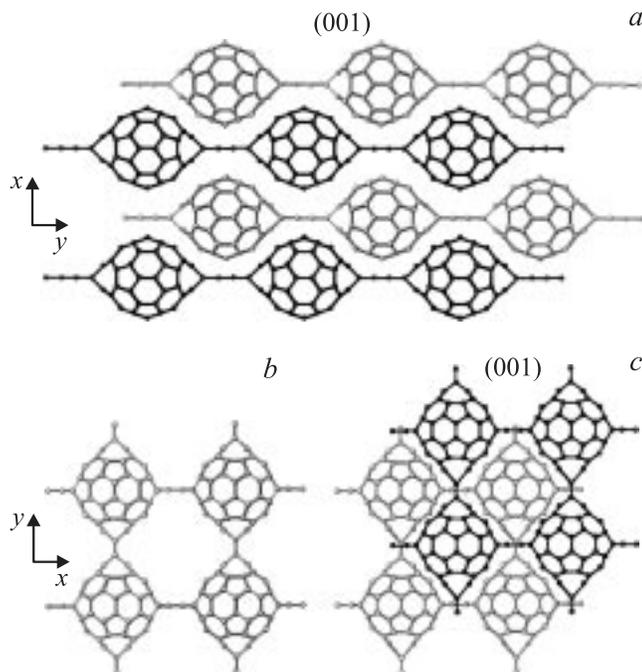
**Рис. 1.** „Тримеры“, состоящие из фуллеренов  $C_{60}$ , связанных цепочками из двух (а) и трех (б) углеродных атомов. При выборе начального приближения предполагалось, что выделенные темным углеродные атомы  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_{1'}$ ,  $C_{2'}$  в фуллеренах  $C_{60}$  в начале расчетов являются тетракоординированными [16].



**Рис. 2.** Фрагменты периодических квазиодномерных структур с различным числом углеродных атомов. а — структура  $C_{60} + C[2]-1D$ , б — структура  $C_{60} + C[3]-1D$ .

кой углеродных атомов в количестве от двух до шести. Присоединение углеродной цепочки к атомам одной из двойных связей  $C_{60}$  приводит, вообще говоря, к образованию трехчленного цикла [16], в основании которого лежит связь  $C_1-C_2$  (рис. 1) между двумя  $sp^3$ -атомами. Поэтому в качестве начального приближения были выбраны структуры с тетракоординированными атомами  $C_1$  и  $C_2$ , образующими связи этих трехчленных циклов. После оптимизации геометрии было установлено, что в рассматриваемых структурах расстояния между атомами  $C_1-C_2$  и  $C_{1'}-C_{2'}$  оказались равными  $2.31 \text{ \AA}$ . Такие структуры, не содержащие  $sp^3$ -гибридизированных атомов, показаны на рис. 1, а, б. Они оказались энергетически более выгодными (на  $0.10$ – $0.16 \text{ eV/atom}$ ), чем первоначальные структуры. Поэтому далее рассмотрены только такие фуллереновые соединения, которые не содержали связи  $C_1-C_2$  (рис. 1–3). Введем для структур обозначение  $C_{60} + C[N]-KD$ , где  $N$  — число углеродных атомов в цепочке, соединяющей два фуллерена,  $K$  — размерность структуры (1 — квазиодномерная, 2 — квазидвумерная, 3 — кристалл).

После оптимизации геометрии всех структур было обнаружено, что наиболее стабильной конфигурацией „тримеров“ с четным числом атомов в цепочке между



**Рис. 3.** 3D- и 2D-формы полимерных соединений фуллеренов  $C_{60}$  и карбиновых цепочек: *a* — плоскость (001) молекулярного кристалла (орторомбическая решетка, группа симметрии  $Immm$ ), состоящего из 1D-цепочек с четырьмя углеродными атомами —  $C_{60} + C[4]-1D$ ; *b* — фрагмент планарной структуры (квазидвумерная „тетрагональная“ решетка, группа симметрии  $Imm$ ) с двумя атомами между фуллеренами —  $C_{60} + C[2]p-2D$ ; *c* — фрагмент кристалла  $C_{60} + C[2]p-3D$ , состоящего из планарных полимеров, показанных на части *b*. Темным и светлым выделены атомы структур, расположенных в соседних плоскостях (001) и (001/2) соответственно.

фуллеренами является структура группы симметрии  $D_{2h}$  (рис. 1, *a*). Наиболее стабильной конфигурацией „тримера“ фуллеренов  $C_{60}$  с нечетным числом атомов между ними является та, в которой один фуллерен повернут на  $90^\circ$  относительно другого (рис. 1, *b*). Полученные координаты атомов в „тримерах“ были использованы в качестве начальных для моделирования 1D-структур и молекулярных кристаллов из них. На рис. 2 и 3 приведены фрагменты 1D- и 3D-структур таких соединений, а также структур из 2D-связанных фуллеренов.

а) Цепочечные структуры с четным числом атомов между фуллеренами. В случае квазиодномерных цепочек с четным числом углеродных атомов между фуллеренами рассматривались три структуры, элементарные ячейки которых содержали 62, 64 и 66 атомов. Для оптимизации геометрии были использованы 30, 26 и 24 *k*-точки соответственно. Фрагмент структуры  $C_{60} + C[2]-1D$  приведен на рис. 2, *a*. Следующим этапом был расчет электронных спектров. На рис. 4, *a* приведен фрагмент одноэлектронного спектра молекулы  $C_{60}$  в области энергий, близких к НОМО–ЛУМО-области. Электронная зонная структура соединения  $C_{60} + C[2]-1D$  показана на рис. 4, *b*.

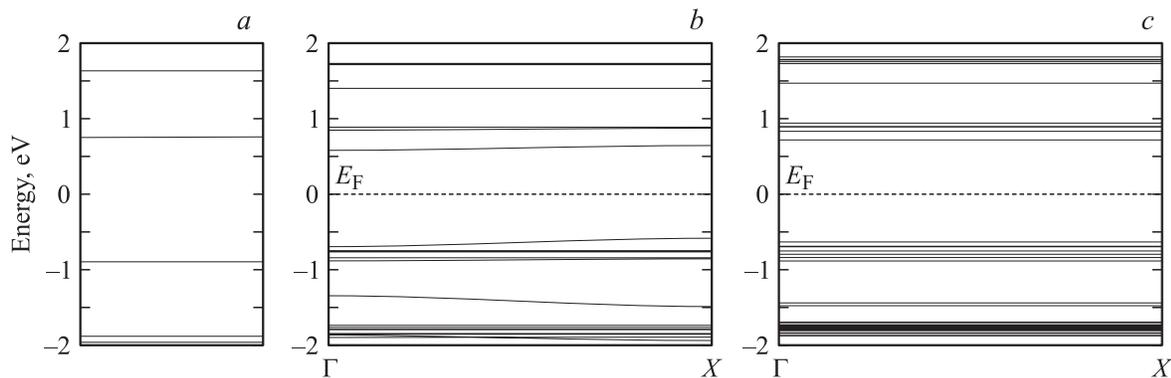
Как видно из рис. 4, *a, b*, наличие цепочек углеродных атомов, ковалентно связывающих фуллерены, приводит к появлению очень узких разрешенных зон и запрещенной зоны шириной  $E_g = 1.17$  eV, меньшей разности энергий  $E_{НОМО-LUMO}$  (1.64 eV) для молекулы  $C_{60}$ . Таким образом, данная структура является полупроводником с непрямым переходом между валентной зоной и зоной проводимости.

Далее было проведено моделирование структуры молекулярных кристаллов (объемноцентрированная орторомбическая решетка с группой симметрии  $Immm$ ), состоящих из описанных выше квазиодномерных цепочек. Такие кристаллы образуют орторомбическую решетку с группой симметрии  $Immm$ . Фрагмент одного из них — кристалла  $C_{60} + C[4]-3D$  — приведен на рис. 3, *a*, на рис. 5, *a* представлен его электронный спектр. Видно, что данный кристалл является полупроводником с запрещенной зоной шириной  $E_g = 1.33$  eV. Расчет показал, что молекулярные кристаллы  $C_{60} + C[N]-3D$  ( $N = 2, 4, 6$ ) являются полупроводниками с запрещенными зонами  $E_g$ , лежащими в пределах 1.19–1.36 eV. Эти величины мало отличаются от ширины запрещенной зоны соответствующей квазиодномерной изолированной цепочки  $C_{60} + C[N]-1D$ . Достаточно узкие зоны проводимости и валентные зоны ( $E_c, E_v \sim 0.38$  eV) свидетельствуют о слабом взаимодействии между цепочками в таких кристаллах.

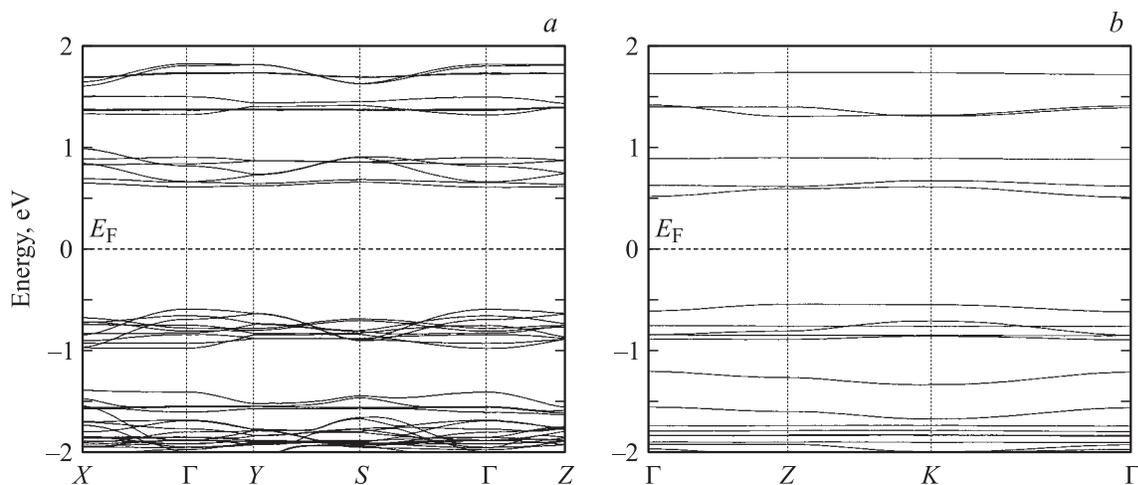
б) Цепочечные структуры с нечетным числом атомов между фуллеренами. Проведено моделирование квазиодномерных структур из фуллеренов  $C_{60}$ , соединенных между собой цепочками с нечетным числом атомов (три и пять). Элементарные ячейки в этом случае содержали 126 и 130 атомов. При оптимизации геометрии обеих структур была использована только точка Г. Расчет показал, что полученные 1D-структуры также являются полупроводниками, как и в случае цепочек с четным числом атомов. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  для  $C[3]$  равна 1.32 eV, а для  $C[5]$  — 1.33 eV. Фрагмент квазиодномерной цепочки  $C_{60} + C[3]-1D$  приведен на рис. 2, *b*, а ее электронная зонная структура показана на рис. 4, *c*. В отличие от цепочки  $C_{60} + C[2]-1D$  (рис. 4, *b*) спектр  $C_{60} + C[3]-1D$  имеет еще более узкие разрешенные зоны ( $E_c, E_v \sim 0.001$  eV). Это свидетельствует о том, что наличие третьего атома в углеродной цепочке ослабляет взаимодействие между фуллеренами.

Расчет для молекулярных кристаллов, состоящих из 1D-цепочек фуллеренов (орторомбическая решетка с группой симметрии  $Immm$ ) с нечетным числом атомов между ними, показал, что такие молекулярные кристаллы также являются полупроводниками с запрещенной зоной  $E_g$ , равной 1.31 и 1.34 eV для  $C[3]$  и  $C[5]$  соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что независимо от числа углеродных атомов между фуллеренами  $C_{60}$  все изученные кристаллические 3D-структуры — полупроводники с шириной запрещенной зоны  $E_g$ , лежащей

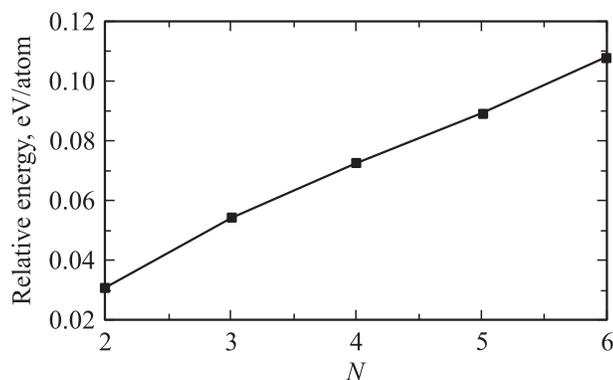


**Рис. 4.** Одноэлектронный спектр молекулы  $C_{60}$  (a), электронная зонная структура цепочки  $C_{60} + C[2]-1D$  (b) и цепочки  $C_{60} + C[3]-1D$  (c). Уровень Ферми  $E_F$  принят за нуль.



**Рис. 5.** Электронные зонные структуры. a — молекулярный кристалл  $C_{60} + C[4]-3D$ , b — двумерный кристалл  $C_{60} + C[2]p-2D$ . Уровень Ферми  $E_F$  принят за нуль.

в пределах 1.19–1.36 eV. На рис. 6 приведен график удельной энергии (относительно энергии молекулы  $C_{60}$ ) квазиодномерных фуллереновых цепочек в зависимости от числа  $N = 2-6$  углеродных атомов, связывающих со-



**Рис. 6.** Зависимость удельной энергии (за нуль выбрана удельная энергия молекулы  $C_{60}$ ) от числа углеродных атомов  $N$  в карбиновых цепочках в квазиодномерных полимерных структурах  $C_{60} + C[N]-1D$ .

седние фуллерены. Поскольку зависимость полной энергии квазиодномерных линейных цепочек  $C_{60} + C[N]-1D$  является линейной (рис. 6), очевидно, что наиболее энергетически выгодна цепочка, содержащая два углеродных атома между фуллеренами  $C_{60}$ .

с) Планарные структуры с четным числом атомов между фуллеренами. Проведен расчет оптимальной геометрии 2D-структуры (двумерная псевдотетрагональная решетка, группа симметрии  $Imm$ ), образованной фуллеренами  $C_{60}$ , связанными цепочками из двух атомов —  $C_{60} + C[2]p-2D$  (рис. 3, b), и ее энергетического спектра. Расчет показал, что данная структура также является полупроводником с запрещенной зоной  $E_g = 1.16$  eV, наименьшей среди рассматриваемых структур (см. таблицу). На рис. 5, b приведена картина энергетических зон такого планарного соединения  $C_{60} + C[2]p-2D$ . На основе этого соединения была построена и прооптимизирована структура молекулярного кристалла  $C_{60} + C[2]p-3D$  (рис. 3, c). Анализ электронного спектра показал, что данный кристалл также является полупроводником с запрещенной зоной  $E_g = 1.23$  eV.

Основные параметры (постоянные решетки, ширина запрещенной щели  $E_g$ , удельная энергия  $E$  относительно энергии молекулы  $C_{60}$ ) 1D-, 2D- и 3D-фуллереновых структур, объем  $V$  элементарной ячейки и отношение  $\rho_N/\rho_0$  плотности структур  $C_{60} + C[N]-3D$  к плотности молекулярного кристалла  $C_{60}$ , равной  $1.72 \text{ g/cm}^3$

Структура	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$E_g, \text{eV}$	$E, \text{eV/atom}$	$V, \text{Å}^3$	$\rho_N/\rho_0$
$C_{60} + C[2]-1D$	—	—	11.347	1.17	0.031	—	—
$C_{60} + C[3]-1D$	—	—	25.565	1.32	0.054	—	—
$C_{60} + C[4]-1D$	—	—	14.083	1.33	0.073	—	—
$C_{60} + C[5]-1D$	—	—	31.024	1.33	0.089	—	—
$C_{60} + C[6]-1D$	—	—	16.801	1.37	0.105	—	—
$C_{60} + C[2]p-2D$	—	11.111	11.476	1.16	0.058	—	—
$C_{60} + C[2]p-3D$	11.343	11.374	11.612	1.23	0.027	1498.1	0.987
$C_{60} + C[2]-3D$	10.456	11.407	16.746	1.19	0.033	1997.3	0.741
$C_{60} + C[3]-3D$	10.312	16.446	25.613	1.31	0.051	2171.9	0.692
$C_{60} + C[4]-3D$	10.277	14.089	16.118	1.34	0.072	2333.8	0.654
$C_{60} + C[5]-3D$	10.196	16.018	31.171	1.34	0.085	2545.5	0.609
$C_{60} + C[6]-3D$	10.131	14.892	16.004	1.36	0.101	2414.5	0.652

Результаты расчетов приведены в таблице, в которой представлены основные полученные параметры: постоянные элементарной ячейки, ширина запрещенной щели  $E_g$ , удельная энергия относительно удельной энергии молекулы  $C_{60}$ , отношение плотности  $\rho_N$  структур  $C_{60} + C[N]-3D$  к плотности  $\rho_0$  молекулярного кристалла  $C_{60}$ . Наиболее энергетически выгодными оказались структуры, содержащие соединительные цепочки из двух углеродных атомов. Удельные энергии этих структур различной размерности имеют следующие значения:  $0.031 \text{ eV/atom}$  для  $C_{60} + C[2]-1D$ ,  $0.058 \text{ eV/atom}$  для  $C_{60} + C[2]p-2D$ ,  $0.033 \text{ eV/atom}$  для  $C_{60} + C[2]-3D$ ,  $0.027 \text{ eV/atom}$  для  $C_{60} + C[2]p-3D$ . Из этих данных следует, что наиболее энергетически выгодным из планарных полимеров является кристалл  $C_{60} + C[2]p-3D$ .

Отношение  $\rho_N/\rho_0$  характеризует „рыхлость“ 3D-структур относительно молекулярного кристалла  $C_{60}$ . Самым рыхлым из них оказался кристалл  $C_{60} + C[5]-3D$ , имеющий плотность  $\rho_5 = 0.609\rho_0$ . „Рыхлость“ структуры должна способствовать более сильному ее допированию атомами других элементов, например металлов (М) или молекул водорода. Это допирование может существенно изменить электронное строение рассмотренных кристаллов. В частности, из-за наличия узкой зоны проводимости в результате допирования может образоваться, как и в случае соединений  $M_3C_{60}$  [3], новое соединение со сверхпроводящими свойствами. Однако эти предположения требуют проведения специальных расчетов.

#### 4. Заключение

Таким образом, в рамках метода DFT предсказана и теоретически обоснована возможность существования новых 1D-, 2D- и 3D-форм углеродных структур, состоящих из фуллеренов  $C_{60}$ , связанных между собой линейными цепочками углеродных атомов. Выявлены две стабильные формы таких структур, которые

определяются четным или нечетным числом атомов в цепочках, связывающих фуллерены  $C_{60}$ . Показано, что описанные выше структуры являются полупроводниками с запрещенной зоной  $E_g \sim 1.2-1.3 \text{ eV}$ , что сравнимо со значением щели в кристалле кремния ( $E_g = 1.17 \text{ eV}$ ) и в  $1.2-1.3$  раза меньше, чем ширина запрещенной зоны в молекулярном кристалле  $C_{60}$ . Прямые переходы между валентными зонами и зонами проводимости в рассмотренных кристаллах могут способствовать их применению в оптоэлектронных устройствах ИК-диапазона.

Авторы благодарны Э.И. Исаеву за критические замечания и помощь в проведении компьютерных расчетов.

Вычисления были проведены одним из авторов (С.В.Л.) в Межведомственном суперкомпьютерном центре России и частично в Вычислительном центре МГУ.

#### Список литературы

- [1] Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн. ДАН СССР **209**, 610 (1973).
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Smalley. Nature **318**, 6042, 162 (1985).
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic, San Diego (1996). 965 p.
- [4] H.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi. Nature **396**, 6709, 323 (1998).
- [5] D.J. Hornbaker, S.-J. Kahng, S. Misra, B.W. Smith, A.T. Johnson, E.J. Mele, D.E. Luzzi, A. Yazdani. Science **295**, 828 (2002).
- [6] H. Park, A.K.L. Lim, E.H. Anderson, A.P. Alivisatos, P.L. McEuen. Nature **407**, 6800, 57 (2000).
- [7] M. Nuñez-Regueiro, P. Monceau, J.-L. Hodeau. Nature **355**, 6357, 237 (1992).
- [8] M. Nuñez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethoux, M. Perroux. Phys. Rev. Lett. **74**, 2, 278 (1995).
- [9] P.C. Eklund, A.M. Rao. Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites. Springer Series in Material Science (2000). V. 38. 400 p.

- [10] L.A. Chernozatonskii, N.R. Serebryanaya, B.N. Mavrin. Chem. Phys. Lett. **316**, 3–4, 199 (2000).
- [11] N.R. Serebryanaya, V.D. Blank, V.A. Ivdenko, L.A. Chernozatonskii. Solid State Commun. **118**, 4, 183 (2001).
- [12] L. Marques, M. Mezouar, J.-L. Hodeau, M. Nuñez-Regueiro, N.R. Serebryanaya, V.A. Ivdenko, V.D. Blank, G.A. Dubitsky. Science **283**, 5408, 1720 (1999).
- [13] V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, V.N. Denisov, G.A. Dubitsky, A. Ivlev, B.N. Mavrin, M.Yu. Popov. Phys. Lett. A **205**, 2–3, 208 (1995).
- [14] S. Okada, S. Saito, A. Oshiyama. Phys. Rev. Lett. **83**, 10, 1986 (1999).
- [15] S. Okada, A. Oshiyama. Phys. Rev. B **68**, 23, 235 402 (2003).
- [16] А.Р. Сабиров, И.В. Станкевич, Л.А. Чернозатонский. Письма в ЖЭТФ **79**, 3, 153 (2004).
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, 3, 864 (1964).
- [18] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sanchez-Portal. J. Phys.: Cond. Matter **14**, 11, 2745 (2002).
- [19] P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler. Phys. Rev. B **53**, 16, R 10 441 (1996).
- [20] A. Rubio, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, P. Ordejón, J.M. Soler. Phys. Rev. Lett. **82**, 17, 3520 (1999).
- [21] E. Burgos, E. Halac, R. Wehlt, H. Bonadeo, E. Artacho, P. Ordejón. Phys. Rev. Lett. **85**, 11, 2328 (2000).
- [22] P. Ordejón. Phys. Stat. Sol. (b) **217**, 1, 335 (2000).
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996).
- [24] N. Troullier, J.L. Martins. Phys. Rev. B **43**, 3, 1993 (1991).
- [25] L. Kleinman, D.M. Bylander. Phys. Rev. Lett. **48**, 20, 1425 (1982).
- [26] H.S. Chen, A.R. Kortan, R.C. Haddon, M.L. Kaplan, C.H. Chen, A.M. Muzsca, H. Chou, D.A. Fleming. Appl. Phys. Lett. **59**, 23, 2956 (1991).
- [27] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 12, 5188 (1976).