

# Электронные коллективные возбуждения в кластерах трехмерного графита

© С.С. Моливер

Ульяновский государственный университет,  
432700 Ульяновск, Россия

(Поступила в Редакцию 9 августа 1999 г.)

Теоретико-групповой анализ и последующий квантово-химический расчет в рамках метода молекулярных орбиталей для циклической модели трехмерного полуметаллического графита приводят к мультиплету из спектроскопических комбинаций детерминантов Слэтера. Переходы  $\Delta E$  между термами мультиплета интерпретированы как коллективные электронные мезоскопические возбуждения  $\hbar\omega$  во всей совокупности электронных состояний металлической проводимости кластера. Для кластера из  $N_0$  примитивных ячеек получена оценка  $\hbar\omega \sim 0.2\Delta E(N_0/1000)^{2/3}$ . В пиролитическом графите в зависимости от термообработки  $N_0 = (0.3 - 20) \cdot 10^6$  соответственно  $\hbar\omega \sim (10 - 150) \text{ eV}$ . В ситуации плохо определенной энергии наиболее перспективными представляются методы, позволяющие варьировать возбуждение в широких пределах: спектроскопия поглощения синхротронного излучения и характеристические потери энергии заряженных частиц.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 98-02-03327).

Электронная структура кристаллического трехмерного графита хорошо изучена экспериментально и описана теоретически эмпирическими зонными методами [1]. Она имеет металлическое заполнение; поверхность Ферми представляет собой цепочки электронных и дырочных карманов, идущие вдоль боковых ребер зоны Бриллюэна (ЗБ) — правильной гексагональной призмы. Благодаря тому, что внутри поверхности Ферми заключен малый фазовый объем (трехмерный графит — полуметалл), электронную структуру адекватно отражает циклическая модель, т.е. небольшое расширение примитивной элементарной ячейки кристалла, позволяющее рассчитать волновые функции в нескольких высокосимметричных точках ЗБ  $\mathbf{k}_i$ , в том числе и в точках, близких к поверхности Ферми, например внутри электронных карманов. Образовав из  $n_b$  вырожденных по энергии волновых функций с волновыми векторами звезды  $\mathbf{k}_i$  открытую электронную оболочку, заселенную  $n$  электронами, получим квантово-химическую модель поверхности Ферми ( $n_b$  равно произведению числа векторов в звезде на кратность вырождения зонной энергии). Отличие такой кристаллической открытой оболочки от атомной или молекулярной состоит в том, что она содержит подоболочки, относящиеся к разным волновым векторам звезды; как следствие, размерность неприводимого представления точечной группы расширенной ячейки увеличивается из-за циклических условий, и состояния следует отбирать по волновому вектору и точечной симметрии. Кроме того, для бездефектного кристалла физический смысл имеют только состояния с нулевым полным спином.

Циклическая модель кристалла, как и некоторые другие, может быть рассчитана разными методами [2,3]. В данной работе рассмотрение ведется на базе молекулярных орбиталей (МО). Теоретико-групповой анализ открытой оболочки модели дает мультиплетную многоэлектронную структуру, которую составляют спектро-

скопические (образующие базис неприводимых представлений) комбинации детерминантов Слэтера из МО. Мультиплетная структура модели служит основанием для выводов о свойствах кристалла. Так, по основному состоянию мультиплета можно предсказать многоэлектронные свойства основного состояния кристалла, например особенности парной корреляционной функции носителей тока.

Возникает вопрос о физическом смысле неосновных термов мультиплета. Рассмотрим конечную электронную систему, принадлежащую, например, атому или молекуле. В ней имеются квазичастичные возбуждения, когда заполненное хартрифовское состояние освобождается (дырка), а незаполненное заселяется. При наличии открытой электронной оболочки появляется особый тип коллективных возбуждений — переходы между термами мультиплета основной конфигурации, когда число электронов открытой оболочки не меняется и дырок не возникает. В таком возбуждении участвуют не только электроны открытой оболочки (валентные), но и в меньшей степени — через самосогласованное поле — все остальные. Энергия возбуждения такой коллективной моды определяется величинами прямых и обменных кулоновских интегралов на МО открытой оболочки, а также количеством электронов в открытой оболочке.

Пусть теперь имеется конечный кластер моделируемого кристалла, состоящий из достаточно большого (мезоскопического) числа атомов, чтобы его электронная структура и свойства были почти такими же, как у неограниченного кристалла. В частности, волновые функции состояний на поверхности Ферми кристалла будут близки к волновым функциям тех электронных состояний кластера, по которым осуществляется металлическая проводимость. В этом случае циклическая модель кристалла описывает и свойства кластера: переходы  $\Delta E$  между термами мультиплета циклической модели

отвечают коллективным мезоскопическим возбуждениям всех  $N_F$  электронов на состояниях металлической проводимости кластера. Благодаря конечным размерам кластера число электронов, участвующих в таком коллективном возбуждении, оказывается не слишком большим

$$N_F = \frac{1}{4\pi^2} S_F (N_0 V_0)^{2/3}, \quad (1)$$

где  $S_F$  — площадь поверхности Ферми кристаллического графита (в обратных единицах длины),  $V_0 = 35.2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  — объем его примитивной элементарной ячейки, а  $N_0$  — количество этих ячеек в кластере.

Открытая оболочка циклической модели, образованная  $n_b$  орбиталями, содержит  $n$  электронов, и ее возбуждению отвечает энергия  $\Delta E$ .  $N_F$  электронов на состояниях металлической проводимости кластера группируются в открытые подоболочки из звезд соответствующих волновых векторов, содержащие в среднем по  $n_F$  электронов. Считая энергию возбуждения каждой такой подоболочки равной примерно  $\Delta E$ , приходим к оценке энергии коллективного возбуждения

$$\hbar\omega \sim \Delta E \frac{N_F}{n_F}. \quad (2)$$

Эти возбуждения могут быть экспериментально наблюдаемы и использованы как для спектроскопии процессов роста, так и для исследования многоэлектронных особенностей трехмерного графита.

## 1. Отбор расширенной ячейки

Вычисление мультиплетной структуры циклической модели требует теоретико-группового исследования открытой электронной оболочки циклической модели кристалла, как, например, это сделано для дивакансии в кремнии [4]. В квантовой химии циклическая модель известна как квазимолекулярная расширенная элементарная ячейка (КРЭЯ) [3]. Волновые векторы МО модели КРЭЯ образуют набор точек  $\{\mathbf{k}_i\}$ , которые накрываются центрами суженных ЗБ модели, заполняющих истинную ЗБ кристалла.

В обозначениях Херринга [5] зона Бриллюэна трехмерного графита, представляющая собой правильную шестиугольную призму, такова. Центр ЗБ  $\Gamma$ , центр бокового ребра  $K$  и центр боковой грани  $M$  образуют треугольник — неприводимую  $1/12$  часть центрального правильного шестиугольного сечения ЗБ со стороной, равной  $\frac{4\pi}{3\sqrt{3}d}$ , где  $d = 1.42 \text{ \AA}$  — расстояние между ближайшими атомами в базисной плоскости, и площадью  $S_{BZ} = 7.54 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . На сторонах треугольника  $\Gamma KM$  находятся высокосимметричные точки  $\Sigma$  — на  $\Gamma M$  и  $T$  — на  $\Gamma K$ . Правильные шестиугольные основания ЗБ содержат точки, являющиеся проекциями точек центрального сечения (указаны в скобках):  $A(\Gamma)$  (центр основания),  $H(K)$  (концы боковых ребер ЗБ),  $L(M)$  и  $S(T)$ . Высота

ЗБ равна  $2 \cdot KN = \frac{2\pi}{2c}$ , где  $2c = 6.71 \text{ \AA}$  — удвоенное расстояние между слоями графита, период решетки Бравэ. Поверхность Ферми кристаллического графита объемлет высокосимметричные граничные точки ЗБ  $K$  и  $H$ , поэтому  $\mathbf{k}$ -набор искомой КРЭЯ должен содержать хотя бы одну из них (только очень большие КРЭЯ описывают низкосимметричные  $\mathbf{k}$ ).

Минимальная КРЭЯ содержит атомы из двух графитовых слоев (у графита четыре атома в примитивной элементарной ячейке, по два атома из соседних слоев). Чтобы включить в расчет точки  $H$ , требуется взять атомы из четырех или более слоев, для включения же точек  $K$  нужно расширять примитивную ячейку в плоскости слоя. Моделирование поверхности Ферми должно сочетаться с воспроизведением химической связи между слоями графита. Поскольку именно вблизи  $K$  располагаются наивысшие связывающие состояния, требуется образовать открытую оболочку из МО с этими волновыми векторами.

Последовательно расширяя примитивную элементарную ячейку графита, получаем следующую последовательность числа ячеек в КРЭЯ, чьи  $\mathbf{k}$ -наборы содержат точку  $K$  ЗБ (указаны количества точек в звездах векторов внутри ЗБ):

$$N_0 =$$

$$\begin{cases} 3, \{\Gamma + 2K\} 12 \text{ атомов;} \\ 9, \{\Gamma + 6\Sigma + 2K\} 36 \text{ атомов, } \Sigma = 2/3\Gamma M; \\ 12, \{\Gamma + 6T + 3M + 2K\} 48 \text{ атомов; } T = 1/2\Gamma K; \\ 24, \{\Gamma + 6T + 3M + 2K + A + 6S + 3L + 2H\} 96 \text{ атомов.} \end{cases} \quad (3)$$

Первые три КРЭЯ (3) состоят из атомов двух соседних слоев графита, а последняя — из четырех слоев. Проведенный автором прямой квантово-химический расчет (техника аналогична использованной для других кристаллических систем, состоящих из атомов C и Si [6,4]) показал, что лишь две последних КРЭЯ (3), 48- и 96-атомная, описывают химическое связывание графитовых слоев. Это объясняется тем, что в  $\mathbf{k}$ -наборах меньших КРЭЯ нет точки  $M$  ЗБ, где достигается локальный максимум валентной зоны [1], т.е. еще одно помимо  $K$  и  $\Gamma$  связывающее состояние в кристалле графита.

Здесь уместно привести оценку площади поверхности Ферми  $S_F$  — одного из масштабных множителей для энергии коллективного возбуждения (2). Если пренебречь мелкими особенностями соединения карманов, не вносящими существенного вклада в полную площадь, то поверхность Ферми графита [1] можно разбить на два одинаковых электронных кармана с центрами в точках  $K'$  и  $K''$  и четыре одинаковых дырочных кармана с центрами вблизи точек  $H'$  и  $H''$ . Площади максимальных сечений карманов, перпендикулярных  $[001]$ , измерены; они составляют малую долю площади сечения ЗБ и равны  $\hbar^2 S_e = (6.52 \pm 0.06) \cdot 10^{-42} \text{ г}^2 \text{ см}^2 \text{ с}^{-2}$  и  $\hbar^2 S_h = (4.80 \pm 0.05) \cdot 10^{-42} \text{ г}^2 \text{ см}^2 \text{ с}^{-2}$  [7], что позволяет

оценить малые полюсы карманов. Пренебрегая тригональной гофрировкой, т. е. считая карманы эллипсоидами вращения с большими полуосями вдоль  $[001] \approx 1/2KH$  у электронного и  $\approx 1/4KH$  у дырочного [1], получаем

$$S_F \approx 2 \cdot 4\pi \frac{1}{2} \frac{2\pi}{2c} \sqrt{\frac{S_e}{\pi}} + 4 \cdot 4\pi \frac{1}{4} \frac{2\pi}{2c} \sqrt{\frac{S_h}{\pi}} \approx 1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}. \quad (4)$$

Эта оценка, сделанная по геометрическим характеристикам поверхности Ферми, согласуется с той, что можно получить по плотности состояний (рассчитанное значение  $g_F \sim 2.5 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  [1]) и средней скорости электрона на поверхности Ферми  $v_F \sim 10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

$$S_F \sim 8\pi^3 g_F \hbar v_F \sim 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}.$$

## 2. Конфигурации и их мультиплетные структуры

Ближайшее к поверхности Ферми зонное состояние графита в точке  $K$  имеет  $\pi$ -тип, т. е. складывается из  $p_z$  атомных орбиталей (АО), и двукратно вырождено [1]. ЗБ графита содержит две точки  $K$ , не переводимые друг в друга переносом на вектор обратной решетки; в дальнейшем они обозначаются  $K'$  и  $K''$ . Открытая оболочка циклической модели, образованная на этих состояниях, включает четыре вырожденных МО ( $n_b = 4$ ), группирующихся в две подоболочки с разными волновыми векторами. Каждая из подоболочек представляет собой пространственный дублет МО, преобразующийся по одному из двумерных представлений  $E'$  или  $E''$  точечной группы КРЭЯ  $D_{3h}$  [8]. Четыре вырожденных по энергии  $\pi$ -МО, принадлежащие разным подоболочкам, оказываются легко различимыми при расчетах. Коэффициенты МО ЛКАО дублета одной подоболочки преобразуются друг через друга операциями точечной группы, где нет преобразования атомов одного слоя в соседний. Поэтому из четырех вырожденных МО к одному дублету заведомо относится, например, та пара, которая имеет большие коэффициенты АО одного слоя и меньшие коэффициенты АО соседнего слоя. Две оставшиеся МО образуют дублет другой подоболочки, их АО обладают противоположным послынным соотношением. Для преобразования одной подоболочки в другую требуются несобственные операции симметрии кристалла, переводящие  $K'$  в  $K''$ , например, поворот на  $60^\circ$  вокруг  $[001]$  плюс полутрансляция вдоль этой оси (при этом один слой переходит в другой).

На МО открытой оболочки можно образовать три бесспиновых конфигурации вида  $(2K)^n$  с четным числом электронов  $n = 2, 4, 6$ . Стоит подчеркнуть еще раз, что это небольшое число электронов моделирует макроскопическое число электронов поверхности Ферми неограниченного кристалла и мезоскопическое число состояний металлической проводимости в кластерах  $N_F$ .

Для каждой конфигурации необходимо образовать термы с определенным волновым вектором,  $\Gamma$  или  $K$ , который получается суммированием волновых векторов  $n$  электронов, расселенных по четырем МО открытой оболочки. Термы представляют собой спектроскопические комбинации детерминантов Слэтера с определенными волновыми векторами, которые классифицированы по трем типам в зависимости от заполнения МО открытой оболочки:

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi, \text{ спаривающий, в открытой оболочке только} \\ \text{двукратно заполненные МО;} \\ \psi, \text{ обменный, в открытой оболочке только} \\ \text{однократно заполненные МО;} \\ \varphi, \text{ смешанный.} \end{array} \right.$$

Отбор термов произведен в соответствии с представлениями  $D_{3h}$  в таблицах 1–3. В обозначениях термов отражены все этапы отбора.  $\alpha$  и  $\beta$  означают базисные функции спина,  $K_i$  — пространственные части волновых функций ( $i = 1, 2$  нумерует партнеров внутри каждой подоболочки);  $n$ -электронные функции получены композицией симметризованных двухэлектронных функций (поскольку  $n$  четное), преобразующихся по неприводимым представлениям  $A'_1$ ,  $A'_2$  и  $(E', i)$ . К двумерному представлению детерминантов приводят два типа композиций, они обозначены по-разному

$$\begin{aligned} E'_i &= A'_1 \times (E', i) = A'_2 \times (E', i), \\ (E', 1) &= (E', 1) \times (E', 1) - (E', 2) \times (E', 2), \\ (E', 2) &= (E', 1) \times (E', 2) + (E', 2) \times (E', 1). \end{aligned}$$

Все сказанное выше о конфигурациях и их мультиплетной структуре справедливо и в отношении модельной открытой оболочки, построенной на двукратно вырожденных  $\pi$ -состояниях [1] с двумя волновыми векторами звезды точки  $H$ . Соответствующие расчеты возможны только для 96-атомной модели (3), и они должны ответить на вопрос, какая из конфигураций,  $(2K)^n$  или  $(2H)^n$ , является основной и каковы энергии возбуждения  $\Delta E$  в ее мультиплете.

## 3. Самосогласованный расчет открытой оболочки

Самосогласованный ограниченный метод молекулярных орбиталей Хартри–Фока–Рутана для открытой оболочки (RONF) на основе универсальной техники проектирования матрицами плотности электронных оболочек [2] реализован и описан автором ранее [4]. Поскольку детали вычислений не существенны для понимания данной работы, поясняется только смысл необходимых для расчета коэффициентов RONF, которые, как и мультиплет открытой оболочки, получаются с помощью теоретико-группового анализа.

Таблица 1. Мультиплетная структура конфигурации  $(2K)^4, f = 1/2$

$(K')^2(K'')^2(\Gamma)$		$A_J$	$A_K$	$A_I$	$B_J$	$B_K$
$A'_\chi(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(\chi_{11} + \chi_{12} + \chi_{21} + \chi_{22})\alpha\beta\alpha\beta$	0	-2	0	2	6
$2E'_{1\chi}(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(\chi_{11} \pm \chi_{12} \mp \chi_{21} - \chi_{22})\alpha\beta\alpha\beta$	0	0	2	2	2
$A'_{1\psi}(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{12}}\psi\theta''$	1	2	0	0	-6
$2E'_{2\varphi}(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_{11} + \varphi_{21})\theta, \frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_{12} + \varphi_{22})\theta$	$\frac{1}{2}$	-2	-2	1	6
$A'_{1\chi\psi}(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{8}}[(\chi_{11} - \chi_{12} - \chi_{21} + \chi_{22})\alpha\beta\alpha\beta + \psi\theta']$	$\frac{1}{2}$	0	0	1	2
$E'_{1\chi\psi}(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{8}}[(\chi_{11} - \chi_{12} - \chi_{21} + \chi_{22})\alpha\beta\alpha\beta - \psi\theta']$				$+J_{21} - K_{21}$	
$A'_{2\varphi}(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{8}}[(\varphi_{11} - \varphi_{21}) - (\varphi_{12} - \varphi_{22})]\theta$				$-J_{21} + K_{21}$	
$E'_{2\varphi}(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{8}}[(\varphi_{11} - \varphi_{21}) + (\varphi_{12} - \varphi_{22})]\theta$				$+J_{21} - K_{21}$	
$2(K')^3(K'')^1(K)$		$A_J$	$A_K$	$A_I$	$B_J$	$B_K$
	$\frac{1}{4}[A'_{1\varphi} + (E', 2)_\varphi + A'_{2\varphi} + (E', 1)_\varphi](K)$	1	1	0	$-\frac{1}{2}$	-4
$2A'_{1\varphi}(K)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_{12} + \varphi_{21})\theta$				$+2J_{21} - K_{12}$	
$2(E', 2)_\varphi(K)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_{12} - \varphi_{21})\theta$				$-2J_{21} + K_{12}$	
$2A'_{2\varphi}(K)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_{11} - \varphi_{22})\theta$				$-2K_{21} + K_{12}$	
$2(E', 1)_\varphi(K)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_{11} + \varphi_{22})\theta$				$+2K_{21} - K_{12}$	
$2(K')^4(K'')^0(K)$		$A_J$	$A_K$	$A_I$	$B_J$	$B_K$
$2A'_{1\chi}(K)$	$K'_1 K'_1 K'_2 K'_2 \alpha\beta\alpha\beta$	2	2	0	-4	-4
$(2K)^4(\Gamma + K)$	Диагональная слэтеровская сумма	0.8	0.4	0	0	0

Примечания.

1) Пространственные функции.

$$(K')^2(K'')^2: \chi_{ij} = K'_i K'_j K''_i K''_j; \quad \psi = K'_1 K'_2 K''_1 K''_2;$$

$$\varphi_{i1} = K'_i K'_1 K''_1 K''_i; \quad \varphi_{i2} = K'_i K'_2 K''_1 K''_i;$$

$$(K')^3(K'')^1: \varphi_{i1} = K'_i K'_1 K'_2 K''_i; \quad \varphi_{2i} = K'_1 K'_2 K'_2 K''_i.$$

2) Спинные функции.

$$\theta = \alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha;$$

$$\theta' = \alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \alpha\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta\alpha;$$

$$\theta'' = 2\alpha\alpha\beta\beta + 2\beta\beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha.$$

$N_e$  электронов модели распределяются между замкнутой оболочкой из  $n_a$  МО, обозначенных  $a'$ , и открытой — из  $n_b$  МО  $b'$ , так что число Рутана заполнения открытой оболочки для данной конфигурации равно

$$f = \frac{n}{2n_b} = \frac{N_e - 2n_a}{2n_b} < 1.$$

Методом РОНФ можно самосогласованно рассчитать либо энергию терма, либо диагональную слэтеровскую сумму [9,10] термов. Эта энергия разбивается на два слагаемых, образованных по правилам Слэтера из матричных элементов одноэлектронной  $h$  и двухэлектронной  $g$  частей гамильтониана.

Первое слагаемое в полной энергии не зависит от распределения электронов по открытой оболочке, записывается одинаково для всех термов и диагональных

сумм данной конфигурации и равно энергии замкнутой оболочки плюс пропорциональные числу заполнения  $f$  одноэлектронная энергия открытой оболочки и энергия взаимодействия всех МО замкнутой оболочки со всеми МО открытой оболочки.

Второе слагаемое в полной энергии, энергия взаимодействия в открытой оболочке, зависит от того, как именно распределены электроны по МО открытой оболочки в детерминантах, отобранных в спектроскопическую сумму (терм),

$$g^{(b)} = \sum_{b'}^{n_b} \sum_{b''}^{n_b} [2A_J \langle b'b'' | g | b'b'' \rangle - A_K \langle b'b'' | g | b''b' \rangle]$$

$$+ \sum_{b'}^{n_b} A_I \langle b'b' | g | b'b' \rangle. \quad (5)$$

Таблица 2. Мультиплетная структура конфигурации  $(2K)^2$ ,  $f = 1/4$ 

$(K')^1(K'')^1(\Gamma)$		$A_J$	$A_K$	$A_I$	$B_J$	$B_K$
$A'_{1\psi}(\Gamma)$	$\frac{1}{4}[A'_{1\psi} + A'_{2\psi} + 2E'_\psi](\Gamma)$	0	0	0	2	-4
$A'_{2\psi}(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(\psi_{11} + \psi_{22})(\alpha\beta - \beta\alpha)$				$+K_{21} + K_{12}$	
$2E'_\psi(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(\psi_{12} - \psi_{21})(\alpha\beta - \beta\alpha)$				$-J_{21} - K_{12}$	
	$\frac{1}{\sqrt{8}}[(\psi_{11} - \psi_{22}) \pm (\psi_{12} + \psi_{21})](\alpha\beta - \beta\alpha)$				$\frac{1}{2}(+J_{21} - K_{21})$	
$2(K')^2(K'')^0(K)$		$A_J$	$A_K$	$A_I$	$B_J$	$B_K$
$2A'_{1\chi}(K)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)\alpha\beta$	0	-4	0	0	8
$2(E', 1)_\chi(K)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)\alpha\beta$	0	-4	8	0	-8
$2(E', 2)_\psi(K)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(K'_1 K'_2)(\alpha\beta - \beta\alpha)$	2	-4	-8	-4	8
$(2K)^2(\Gamma + K)$	Диагональная слэтеровская сумма	0.4	-0.8	0	0	0

Примечание.  $\psi_{ij} = K'_i K'_j$ ;  $\chi_i = K'_i K'_i$ .

Таблица 3. Мультиплетная структура конфигурации  $(2K)^6$ ,  $f = 3/4$ 

$(K')^3(K'')^3(\Gamma)$		$A_J$	$A_K$	$A_I$	$B_J$	$B_K$
$A'_{1\varphi}(\Gamma)$	$\frac{1}{4}[A'_{1\varphi} + A'_{2\varphi} + 2E'_\varphi]$	$\frac{8}{9}$	$\frac{8}{9}$	0	$\frac{2}{9}$	$-\frac{4}{9}$
$A'_{2\varphi}(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_{11} + \varphi_{22})\theta$				$+K_{21} + K_{12}$	
$2E'_\varphi(\Gamma)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_{12} - \varphi_{21})\theta$				$-J_{21} - K_{12}$	
	$\frac{1}{\sqrt{8}}[(\varphi_{11} - \varphi_{22}) \pm (\varphi_{12} + \varphi_{21})]\theta$				$\frac{1}{2}(+J_{21} - K_{21})$	
$2(K')^4(K'')^2(K)$		$A_J$	$A_K$	$A_I$	$B_J$	$B_K$
$2A'_{1\chi}(K)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta$	$\frac{8}{9}$	$\frac{4}{9}$	0	0	$\frac{8}{9}$
$2(E', 1)_\chi(K)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta$	$\frac{8}{9}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{8}{9}$	0	$-\frac{8}{9}$
$2(E', 2)_\varphi(K)$	$\frac{1}{\sqrt{4}}(K'_1 K'_1 K'_2 K'_2 K''_1 K''_2)\theta$	$\frac{10}{9}$	$\frac{4}{9}$	$-\frac{8}{9}$	$-\frac{4}{9}$	$\frac{8}{9}$
$(2K)^6(\Gamma + K)$	Диагональная слэтеровская сумма	$\frac{14}{15}$	$\frac{4}{5}$	0	0	0

Примечания.

1) Пространственные функции ( $\bar{i}$  означает партнера  $i$  в подоболочке)  
 $\varphi_{ij} = K'_i K'_i K'_i K'_j K''_j K''_j$ ;  $\chi_i = K'_1 K'_1 K'_2 K'_2 K''_i K''_i$ .

2) Спиновая функция  $\theta = \alpha\beta\alpha\beta(\alpha\beta - \beta\alpha)$ .

Суть метода ROHF состоит в том, что самосогласованный расчет возможен, только если энергия взаимодействия (5) имеет выражение, сходное с частью, относящейся к замкнутой оболочке, для чего коэффициент  $A_I$  должен быть равен нулю. Таким образом, сделав отбор по симметрии детерминантов в терм, необходимо по правилам Слэтера найти для него энергию взаимодействия (5) и вычислить коэффициенты ROHF  $A_I$ ,  $A_J$  и  $A_K$ . Если для данного терма  $A_I = 0$ , то его энергия может быть рассчитана самосогласованно, в противном случае терм нужно включить в слэтеровскую диагональную сумму (их может быть несколько), у которой  $A_I = 0$ . Энергию каждого вошедшего в диагональную сумму терма можно извлечь, используя МО диагональной суммы и коэффициенты ROHF данного терма.

Вариационный принцип при наличии открытой оболочки требует расчета в каждом цикле самосогласования двух матриц электронной плотности, построенных на коэффициентах ЛКАО электронных оболочек, замкнутой и открытой. Матрица Фока вычисляется в каждом цикле самосогласования путем проектирования матрицами плотности с учетом тех коэффициентов ROHF, которые найдены для рассчитываемого терма или диагональной суммы [4]. В каждом цикле самосогласования решается собственная задача для матрицы Фока, и по достижении заданного уровня сходимости может быть найдена полная энергия терма или слэтеровской диагональной суммы.

Заметим, что принципиальное отличие от случая замкнутой оболочки — это не модификация энергии (5)

с помощью коэффициентов ROHF, а проектирование матрицы Фока, обеспечивающее ортогональность набора МО всех оболочек [2]. Процедура проектирования занимает большую часть машинного времени и значительно увеличивает время счета по сравнению со случаем замкнутой оболочки. Однако те расчетные схемы для открытой оболочки, в которых проектирование отсутствует, дают неортогональный набор МО, что затрудняет вычисление наблюдаемых и требует выработки специального подхода к получению мультиплетной структуры.

Открытая оболочка кристаллического графита состоит из подоболочек с разными волновыми векторами. В этом случае энергия (5) содержит дополнительные прямые и обменные слагаемые, связанные с подоболочками, для которых коэффициенты ROHF вводятся согласно равенству

$$\Delta g^{(b)} = \sum_{b'}^{\{K'\}} \sum_{b''}^{\{K''\}} \left[ 2B_J \langle b'b'' | g | b'b'' \rangle - B_K \langle b'b'' | g | b''b' \rangle \right]. \quad (6)$$

Коэффициенты ROHF всех рассчитанных в работе термов и диагональных сумм приводятся в таблицах 1–3.

Некоторые термы содержат нехартрифовские межэлектронные интегралы (определенные на четырех различных МО)

$$K_{12} = \langle K'_1 K''_2 | g | K'_2 K''_1 \rangle, \quad K_{21} = \langle K'_1 K'_2 | g | K''_2 K''_1 \rangle, \\ J_{21} = \langle K'_1 K'_2 | g | K''_1 K''_2 \rangle, \quad (7)$$

которые взаимно сокращаются при образовании сумм. Для групп термов с такими слагаемыми в столбцах детерминантов Слэтера таблиц 1–3 указаны суммы таких термов и коэффициенты ROHF этих сумм, а для самих термов указаны добавки к энергии соответствующей суммы термов.

#### 4. Результаты расчета и выводы

С помощью коэффициентов таблиц 1–3 проведен самосогласованный численный расчет, детали которого, связанные с нахождением равновесных межатомных расстояний, выбором радиусов суммирования прямых и обменных интегралов межэлектронного взаимодействия и т.п. (см. работы автора по системам из атомов С и Si с открытыми оболочками [6,4]), не существенны для общего заключения о коллективных возбуждениях.

Как показал квантово-химический расчет 48-атомной КРЭЯ (3), в кристаллическом трехмерном графите с равновесными межатомными расстояниями основной является конфигурация  $(K')^2(K'')^2$ . Для 96-атомной КРЭЯ (3) пока нет возможности проделать всю совокупность вычислений с варьированием межатомных расстояний (машинное время возрастает как куб числа АО модели); один самосогласованный расчет не выявил

принципиальных отличий от 48-атомной модели в отношении свойств конфигурации  $(K')^2(K'')^2$ . Найдено, что основным термом является

$$A'_{1\psi}(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{12}} K'_1 K'_2 K''_1 K''_2 (2\alpha\alpha\beta\beta + 2\beta\beta\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha). \quad (8)$$

Будучи комбинацией восьми детерминантов Слэтера, терм (8) описывает электронную корреляцию на поверхности Ферми кристаллического графита; это может быть использовано для вычислений наблюдаемых, например, парной корреляционной функции.

Полуколичественные выводы об основном и возбужденных состояниях мультиплетов можно сделать и без самосогласования, при помощи тех же таблиц и оценок для величин интегралов межэлектронного взаимодействия на МО открытой оболочки. Основной вклад в энергию вносят хартрифовские интегралы, входящие в (5) и (6). Их порядки: 7–8 eV при коэффициенте  $A_J$ , 5–6 eV при  $A_J$  и  $B_J$ , 0.1–0.2 eV при  $A_K$  и  $B_K$ . Нехартрифовские интегралы (7) на порядок меньше последних, содержащие их термы почти вырождены.

С точки зрения экспериментального наблюдения наиболее интересны низколежащие возбуждения основного состояния (8), таблица 1. Ими оказываются четыре почти вырожденных перехода без изменения квазиимпульса в нехартрифовские состояния мультиплетной модели

$$A'_{1\psi}(\Gamma) \rightarrow \left\{ A'_{1\chi\psi}(\Gamma), E'_{1\chi\psi}(\Gamma), A'_{2\varphi}(\Gamma), E'_{2\varphi}(\Gamma) \right\}, \\ \Delta E \sim 1 \text{ eV}. \quad (9)$$

Для оценки энергии коллективного возбуждения (2) кроме  $\Delta E$  необходим масштабный множитель  $n_F$  — среднее число электронов на состояниях металлической проводимости кластера, сгруппированных в одну открытую подоболочку, т.е. волновые векторы которых принадлежат одной звезде и энергии равны. На поверхности Ферми возможны следующие числа одноэлектронных состояний, объединяющихся в открытую подоболочку.

$n_b = 8$  в четырех точках  $P \approx 1/2KH$  на ребрах ЗБ, где соединяются электронный и дырочный карманы и где электронная зона, пересекающая уровень Ферми, двукратно вырождена [1]. В остальных случаях зонные состояния не вырождены, а наличие 3, 4, 6, 12 или 24 векторов в звезде обусловлено тригональной симметрией поверхности Ферми. Поскольку  $n_b = 24$  в подавляющем большинстве точек, не попадающих на линии высокой симметрии, именно такие открытые оболочки дают среднее значение  $n_F$ . Считая основной конфигурацией во всех случаях ту, у которой открытая оболочка заполнена наполовину ( $n = n_b$ ), как у основной конфигурации циклической модели  $(K')^2(K'')^2$  или  $(H')^2(H'')^2$ , получаем  $n_F = 24$ . Отсюда на основании (1), (2), (4) и (9)

энергия возбуждения коллективной моды может быть оценена как

$$\hbar\omega \sim 0.2 \cdot \Delta E \left( \frac{N_0}{1000} \right)^{2/3}. \quad (10)$$

Приближенный характер (10) обусловлен не только погрешностью метода, но и приближенным характером циклической модели, неправильностью границ кластеров и т. п., поэтому в (10) и введен масштабный множитель в виде тысяч элементарных ячеек. Сделаем численную оценку (10) на примере кристаллитов пиролитического графита. В зависимости от термообработки их средний диаметр равен 260–1000, а высота 200–830 Å [11]. Отсюда получаем для числа ячеек  $N_0$  пределы  $(0.3 - 20)10^6$  и соответственно для кванта коллективных возбуждений  $\hbar\omega$  диапазон 10–150 eV. В ситуации плохо определенной энергии наиболее перспективными представляются методы, позволяющие варьировать возбуждение в широких пределах: спектроскопия поглощения синхротронного излучения и характеристические потери энергии заряженных частиц.

В заключение выскажем гипотезу об экспериментальном наблюдении коллективных электронных возбуждений в кластерах трехмерного графита. Если представить себе систему растущих кластеров графита или графитизирующуюся поверхность алмаза, то из-за сильной связи в слоях прирастание должно происходить шестиугольниками, и число примитивных элементарных ячеек варьируется от кластера к кластеру с дискретностью  $\Delta N_0 = \frac{3m}{4}, \frac{2m}{4}, \frac{4m}{4}$ , где  $m$  — количество слоев, причем дискретность  $\frac{3m}{4}$  должна встречаться чаще. Таким образом, каждому переходу  $\Delta E$  мультиплетной структуры циклической модели в спектре высокоэнергетического возбуждения гипотетической системы кластеров, как следует из (10), должна соответствовать гребенка пиков с характерной дискретностью.

Автор выражает благодарность И.В. Станкевичу и его сотрудникам за обсуждение (Институт элементоорганических соединений РАН, лаборатория квантовой химии). С глубокой благодарностью должен отметить поддержку работы С.В. Булярским.

## Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain, H.A. Goldberg. Graphite fibers and filaments. Vol. X. Springer. Berlin–N.Y. (1988). 382 p.
- [2] R. McWeeny. Methods of Molecular Quantum Mechanics. Vol. XV. Academic, London (1989). 573 p.
- [3] Р.А. Эварестов. Квантово-химические методы в теории твердого тела. Изд-во ЛГУ, Л. (1982). 279 с.
- [4] С.С. Моливер. ФТТ **41**, 3, 404 (1999).
- [5] C. Herring. J. Franklin Inst. **233**, 525 (1942); In: R.S. Knox, A. Gold. Symmetry in the solid state. Vol. XII. Benjamin, N.Y. (1964). 344 p. Перевод: Херринг К. Таблицы характеров для двух пространственных групп. В кн.: Нокс Р., Голд А. Симметрия в твердом теле. Наука, М. (1970). С. 282.
- [6] С.С. Моливер. ФТТ **38**, 7, 2029 (1996).
- [7] Н.Б. Брандт, А.С. Котосонов, С.В. Кувшинников, М.В. Семенов. ЖЭТФ **79**, 3(9), 937 (1980).
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Наука, М. (1989). 768 с.
- [9] J.C. Slater. Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).
- [10] D.R. Hartree. The Calculation of Atomic Structures. Wiley, N.Y. (1957). 181 p.
- [11] С.Е. Вяткин, А.Н. Деев, В.Г. Нагорный, В.С. Островский, А.М. Сигарев, Г.А. Соккер. Ядерный графит. Атомиздат, М. (1967). 280 с.