

12,18

## Квантово-механический расчет электронной зонной структуры спирально периодических систем: нанотрубки и наногелицены

© В.В. Порсев, Р.А. Эварестов

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.porsev@spbu.ru

Поступила в Редакцию 22 июня 2022 г.

В окончательной редакции 22 июня 2022 г.

Принята к публикации 27 июня 2022 г.

Рассмотрен метод получения электронных зон в спиральной зоне Бриллюэна из результатов высокоуровневых квантово-механических расчетов программным комплексом CRYSTAL17. На примере углеродной нанотрубки хиральности (4,1) показана предпочтительность таких зон для анализа электронной структуры одномерных структур, по сравнению с электронными зонами в трансляционной зоне Бриллюэна. Для наногелицена — системы, обладающей только спиральной периодичностью — получена зонная картина электронных состояний, соответствующая структуре, наиболее близкой к минимуму энергии. Дополнительно представлена эволюция зонной картины наногелицена в зависимости от торсионных искажений.

**Ключевые слова:** спиральные группы симметрии, электронные зоны, наногелицен, углеродная нанотрубка.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53344.411

### 1. Введение

Нанообъекты с единственной винтовой осью симметрии (такие объекты будем называть одномерными для краткости) в спиральной топологии обладают уникальными свойствами. Помимо известных биологических спиралей ДНК и РНК, существуют другие объекты: спиральные стереорегулярные полимеры, наностержни со спиральной симметрией, нанотрубки разных хиральностей и другие объекты [1]. Теоретическое исследование спиральных наноструктур имеет свои особенности [2–4]. В отличие от симметрии трехпериодических или двухпериодических кристаллов, которая описывается, соответственно, пространственными или слоевыми группами, факторизованными по подгруппе трансляций кристалла, одномерные объекты должны описываться спиральными группами симметрии (англ. line groups). Спиральные группы факторизованы по подгруппе обобщенных трансляций, генерируемой „обобщенной трансляцией“ ( $C_Q|f$ ). Эта операция, порожаемая винтовой осью порядка  $Q$ , заключается в повороте на „угол вращения“  $\varphi = \frac{360^\circ}{Q}$  и „сдвиге“ на  $f$  вдоль оси симметрии. Если  $Q$  является иррациональным числом, то спиральная система не будет обладать трансляционной симметрией, но будет иметь спиральную симметрию.

Таким образом, применение теории спиральных групп позволяет рассматривать одномерные системы как обладающие трансляционной симметрией, так и без нее. Авторами настоящей статьи разработана и применена к наногелиценам [5] оригинальная методика расчета различных свойств (потенциальной энергии, модуля Юнга, ширины запрещенной зоны) одномерных систем без трансляционной симметрии с использованием интерполяции результатов, полученных в расчетах одномерных

систем с трансляционной симметрией [6]. При этом появляется возможность использовать современные неэмпирические расчетные схемы высокого уровня, основанные на методе функционала плотности, в частности, гибридных его вариантах. Указанная методика применима и к расчету электронных состояний различных одномерных систем, что позволяет, например, перейти к рассмотрению электронных свойств стереорегулярных полимеров, обладающих только спиральной симметрией.

Поэтому, для описания спиральных объектов вводятся понятия, естественным образом учитывающие то, что главным параметром структуры является не трансляция, а обобщенная трансляция. В частности, вводится понятие „спиральной зоны Бриллюэна“, СЗБ, которая, в отличие от „трансляционной зоны Бриллюэна“, ТЗБ, не превращается в точку для несоразмерных объектов (т.е. объектов с трансляционным периодом бесконечной длины), для которых вектор трансляционной обратной решетки становится равным нулю [4].

Зонные картины электронных состояний в СЗБ получались в различных работах. Спиральные стереорегулярные полимеры исследовались как расширенным методом Хюккеля [7–12], так и методом Хартри–Фока [13,14]. Расчеты электронных зон для углеродных нанотрубок проводились ранее на основе упрощенных расчетных схем без оптимизации геометрии — DFTB (метод сильной связи) [4] и LACW (линейная комбинация цилиндрических волн с локальным функционалом плотности по Слэтеру) [15,16], метод DFT в приближении LDA (локальной электронной плотности) [17]. В работах [18–21] развивается метод DFT для исследования спиральных наноструктур, однако в настоящий момент его применимость ограничена расчетами нанотрубок и приближением LDA.

Таким образом, несмотря на развитую теорию спиральных зон, их получение для систем со спиральной периодичностью в высокоуровневых DFT-расчетах с гибридными функционалами, с оптимизацией геометрии и расчетом различных физических свойств, таких как фононные спектры, магнитная структура (что требует расчетов со спиновой поляризацией) и т.п. не проводилось.

В настоящей работе представлена методика получения „спиральных“ электронных зон после перехода к СЗБ с использованием результатов квантово-механических расчетов высокого уровня программой CRYSTAL17 [22,23] на примере углеродной нанотрубки хиральности (4,1) и [1.1]гелицена (обозначения см. [5]). Отметим, что [1.1]гелицен (далее — наногелицен) является наноструктурой, обладающей только спиральной периодичностью [6]. Сравнение электронных зон в ТЗБ и СЗБ проведено нами для углеродной нанотрубки хиральности (4,1) и на этом примере показана предпочтительность спиральной классификации для анализа топологии электронных зон. Нужно отметить, что, выборочно, спиральные зоны (более конкретно — верхняя валентная спиральная зона), полученные на основе анализа результатов расчетов по программе CRYSTAL17, рассматривались для некоторых полимеров [11,12]. Однако представленный здесь алгоритм позволяет автоматизировать процесс получения всех электронных зон в СЗБ, давая общую картину электронных состояний в спиральной их классификации.

## 2. Структура спиральных групп

Кратко рассмотрим основные моменты теории спиральных групп симметрии, нужные для понимания результатов настоящей работы. Строгое описание можно найти в книге [4].

Как уже упоминалось, основное отличие спиральных групп симметрии от однопериодических групп состоит в использовании обобщенной трансляции  $Z = (X|f)$ , где  $X$  это либо вращение  $C_Q$  вокруг оси  $Oz$ , либо отражение  $\sigma_V$  в плоскости, содержащей ось  $Oz$ , а  $f$  — сдвиг вдоль оси  $Oz$ . Действие операции  $Z$  переводит один „мономер“ (атомный фрагмент минимального размера, не изменяющийся при использовании обобщенной трансляции) в соседний, а всевозможные степени этой операции,  $Z^n$ , составляют бесконечную циклическую группу  $\mathbf{Z}$ . Если  $X = C_Q$ , то группа  $\mathbf{Z}$  состоит из операций  $(C_Q|f)^n$ .  $C_Q$  задает вращение мономера вокруг оси  $Oz$  на угол

$$\varphi = \frac{360^\circ}{Q}, \quad Q \geq 1. \quad (1)$$

Если имеет место трансляционная периодичность, то это значит, что в группе  $\mathbf{Z}$  присутствуют операции типа  $(I|a)$ , где  $I$  — единичная операция, а  $a$  — период трансляции. Иначе говоря, в  $\mathbf{Z}$  существует подгруппа  $\mathbf{T}$

чистых трансляций. Это значит, что существует такое  $q$ , что

$$(X|f)^q = (X^q|qf) = (I|a). \quad (2)$$

Т.е. период  $a$  выражается через  $f$  как

$$a = qf. \quad (3)$$

Для операции  $(C_Q|f)$  условие  $X^q = I$  приводит к тому, что порядок винтовой оси,  $Q$ , должен быть рациональным числом

$$Q = \frac{q}{r}, \quad q \geq r, \quad (4)$$

$q$  и  $r$  — взаимно простые целые числа.

Угол вращения мономера в случае рационального  $Q$ :

$$\varphi = \frac{r \cdot 360^\circ}{q}. \quad (5)$$

Если симметрия одномерной системы описывается группой с рациональным  $Q$ , то такая система называется „соразмерной“ [4] и является трансляционно периодичной, в дополнение к спиральной периодичности. Если же  $Q$  иррационально, то система называется „несоразмерной“, так как трансляционная периодичность отсутствует, и система обладает только спиральной периодичностью.

Спиральная группа  $\mathbf{L}$ , описывающая симметрию одномерной системы, факторизуется группой  $\mathbf{Z}$  обобщенных трансляций

$$\mathbf{L} = \mathbf{ZP}, \quad (6)$$

где  $\mathbf{P}$  — аксиальная точечная группа симметрии, отражающая дополнительную симметрию мономера, совместную с операциями группы  $\mathbf{Z}$ . Такая факторизация называется „спиральной“ (или „полимерной“). В зависимости от  $\mathbf{P}$ , возможны тринадцать „семейств“ спиральных групп, однако „несоразмерные“ системы могут принадлежать только к первому или пятому семействам.

Первое семейство составляют группы с  $\mathbf{P} = \mathbf{C}_n$  — группой вращений вокруг оси  $Oz$ . В случае рассматриваемых здесь систем порядок оси равен единице, поэтому  $\mathbf{P} = \mathbf{C}_1$  и в таком случае  $\mathbf{L} = \mathbf{Z} \times \mathbf{C}_1$  совпадает с группой  $\mathbf{Z}$ .

Пятое семейство составляют группы с  $\mathbf{P} = \mathbf{D}_n$ . По сравнению с группой  $\mathbf{C}_n$  в группе  $\mathbf{D}_n$  присутствуют операции вращения  $U$  на  $180^\circ$  вокруг осей, перпендикулярных главной оси  $Oz$ . Для систем, рассматриваемых в данной работе,  $\mathbf{P} = \mathbf{D}_1$ , поэтому  $\mathbf{L} = \mathbf{Z} \wedge \mathbf{D}_1$ .

Если  $Q$  рационален, то помимо спиральной факторизации спиральная группа допускает также „трансляционную“ факторизацию по подгруппе  $\mathbf{T}$ . Группа  $\mathbf{L}$  для такой факторизации раскладывается на смежные классы по подгруппе  $\mathbf{T}$  следующим образом:

$$\mathbf{L} = \sum_{j=1}^q \left( C_q^j \left\{ \frac{jP}{q} \right\} a \right) \mathbf{T}(a) \quad (7)$$

— первое семейство,

$$\mathbf{L} = \sum_{j=1}^q \left[ \left( C_q^j \left\{ \frac{jP}{q} \right\} a \right) + U \left( C_q^j \left\{ \frac{jP}{q} \right\} a \right) \right] \mathbf{T}(a) \quad (8)$$

— пятое семейство.

Здесь  $C_q^j$  — вращение на угол  $\varphi_j = j \frac{360^\circ}{q}$ ;  $\left\{ \frac{jp}{q} \right\} a$  — трансляция на дробную часть числа  $jp/q$ , умноженную на период  $a$ . Параметр  $p < q$ , присутствующий в трансляционной факторизации, задает трансляцию на долю периода при вращении на минимальный угол  $\varphi_1 = 360^\circ/q$ . Для систем, рассматриваемых в настоящей работе,  $C_n = C_1$ , поэтому  $p$  и  $q$  являются взаимно простыми.

Элементы  $(C_q^j | \{jp/q\} a)$  не образуют группу, однако повороты  $C_q^j$  образуют изогональную группу  $C_q$ . Трансляционная факторизация позволяет использовать кристаллографические обозначения спиральных групп:  $Lq_p$  для первого семейства и  $Lq_{p2}$  для пятого семейства.

Таким образом, при рациональном  $Q$  возможны две факторизации — спиральная, задаваемая параметрами  $(q, r, f)$  и трансляционная, задаваемая параметрами  $(q, p, a)$ . Параметр  $q$  один и тот же в обеих факторизациях,  $f$  и  $a$  связаны уравнением (3), а параметры  $r$  и  $p$  для рассматриваемых здесь систем выражаются друг через друга согласно следующей формуле:

$$rp \pm 1 = ql, \tag{9}$$

где  $l$  — некоторое положительное целое число.

В работе [6] нами был предложен алгоритм, позволяющий использовать для квантово-механического исследования спирально периодических систем программный комплекс CRYSTAL17 [22,23], разработанный для расчетов в трансляционной факторизации. Оптимизированные атомная и электронная структура спирально периодических систем с иррациональным  $Q$  получаются при интерполяции результатов, полученных для трансляционно периодических систем с рациональными  $Q$ , которые берутся из некоторого интервала, что позволяет также построить кривую зависимости энергии от торсионных напряжений. Контроль вычислительных ресурсов определяется заданием  $r_{\max}$ , и значения  $Q$  в интервале выбираются так, чтобы  $r \leq r_{\max}$ .

### 3. Неприводимые представления спиральных групп

Поскольку группа  $Z$  — циклическая абелева группа (с генератором  $Z = (C_Q | f)$ ), ее неприводимые представления, НП, выражаются в простой форме

$$A_{\tilde{k}}(Z) = e^{i\tilde{k}f}, \quad \tilde{k} \in \left( -\frac{\pi}{f}, \frac{\pi}{f} \right]. \tag{10}$$

Интервал  $(-\pi/f, \pi/f]$  называется „спиральной зоной Бриллюэна“ (или „зоной Джонса“). Параметр  $\tilde{k}$  можно назвать „спиральным“ волновым вектором.

НП конечной циклической абелевой группы  $C_n$  (с генератором  $C_n$ ) определяются как

$$A_{\tilde{m}}(C_n) = e^{i\tilde{m}2\pi/n}, \quad \tilde{m} \in \left( -\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right]. \tag{11}$$

Таким образом, НП спиральных групп первого семейства выражаются как произведения НП групп  $Z$  и  $C_n$  и определяются двумя квантовыми числами  $\tilde{k}$  и  $\tilde{m}$ . Поскольку в настоящей работе рассматриваются системы с  $n = 1$ , можно принять, что  $\tilde{m} = 0$ .

Для пятого семейства НП дополнительно определяются „четностью“  $\Pi_U$ . В случае особых точек, задаваемых значениями  $\tilde{k} = 0, \frac{\pi}{f}$  и  $\tilde{m} = 0, \frac{n}{2}$ , НП будут одномерными и выражаются через произведения НП для генераторов (10), (11) и  $\Pi_U$ . Остальные НП являются двумерными (см. [4]) и в данной работе не возникают, поскольку рассматривается только случай  $\tilde{m} = 0$ .

Выражения (10), (11) позволяют определить НП для спирально периодических систем, в том числе и без трансляционной периодичности (иррациональные значения  $Q$ ). Если же симметрия системы задается рациональным  $Q$ , то возможно введение НП, которые определяются более традиционными квантовыми числами  $k$  и  $m$ , основанными на представлениях подгруппы трансляций  $T$  и изогональной группы  $C_q$ :

$$A_k(I|a) = e^{ika}, \quad k \in \left( -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right], \tag{12}$$

$$A_m(C_q) = e^{im2\pi/q}, \quad m \in \left( -\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right]. \tag{13}$$

Интервал  $(-\pi/a, \pi/a]$  является одномерной зоной Бриллюэна в обычном смысле, а  $k$  — „трансляционным“ волновым вектором. Поскольку  $C_q$  не является подгруппой спиральной группы  $L$ , НП ее генераторов определяются более сложными выражениями

$$A_{k,m}(I|a) = e^{ika}, \tag{14}$$

$$A_{k,m} \left( C_q^1 \left| \left\{ \frac{p}{q} \right\} a \right. \right) = e^{ikap/q} \cdot e^{im2\pi/q}. \tag{15}$$

Поскольку пары  $(\tilde{k}, \tilde{m})$  и  $(k, m)$  задают представления для одной и той же группы, возможно перейти от одной пары к другой и обратно. В данной работе используется переход только в одну сторону — из трансляционной в спиральную факторизацию:

$$(\tilde{k}, \tilde{m}) = \left( k + rm \frac{2\pi}{a} + Kq \frac{2\pi}{a}, m + M \right). \tag{16}$$

Выражение (16) записано для случая  $n = 1$  и позволяет получить значения  $(\tilde{k}, \tilde{m})$  при заданных  $(k, m)$ . Целые числа  $K$  и  $M$  определяются из требования, чтобы  $(\tilde{k}, \tilde{m})$  находились в интервалах, определенных в (10) и (11). Также нужно отметить, что условие  $n = 1$  автоматически задает  $\tilde{m} = 0$ .

### 4. Методика получения электронных спиральных зон

Учет симметрии в CRYSTAL17 производится в трансляционной факторизации. Это значит, что при решении

уравнений Хартри–Фока или Кона–Шема, получаемые одноэлектронные волновые функции  $\chi_{kmi}(x, y, z)$  и их энергии  $\varepsilon_{kmi}$ , классифицируются по квантовым числам  $(k, m)$ , а индекс  $i$  позволяет различить состояния с одинаковым набором  $k$  и  $m$ .

Группировка одноэлектронных энергий как функций от  $k$ ,  $\varepsilon_{mi}(k)$ , позволяет получить зоны электронных состояний в ТЗБ, интерпретация топологии которых позволяет предсказывать те или иные электронные свойства системы.

Однако, поскольку  $k$  определяется через трансляционный период  $a$ , энергетические зоны для спирально периодических систем становятся трудно интерпретируемыми (даже с рациональными  $Q$ ), а в случае несоизмерных систем — просто недоступными. Поэтому возникает необходимость введения „спиральных“ зон одноэлектронных энергий, т.е. переклассификации значений  $\varepsilon_{mi}(k)$  в спиральную факторизацию и получении непрерывных функций  $\varepsilon_{\tilde{m}j}(\tilde{k})$  — в общем случае, и  $\varepsilon_j(\tilde{k})$  для систем, рассматриваемых в данной работе. Таким образом, для получения спиральных зон, необходимо значения  $\varepsilon_{mi}(k)$ , полученные CRYSTAL17 в результате решения электронной задачи (Хартри–Фока или Кона–Шема), перевести в  $\varepsilon_j(\tilde{k})$ .

Согласно уравнению (16), для нахождения  $\tilde{k}$  необходимо знать пару  $(k, m)$  для каждого  $\varepsilon$ . Соответственно, алгоритм действий для получения функций  $\varepsilon_j(\tilde{k})$  заключается в расчете по программе CRYSTAL17 электронной структуры (при оптимизированной геометрии) в трансляционной факторизации, выводе в файл значений  $\varepsilon$  и индексов  $(k, m)$  для них, и последующей переклассификации по формуле (16). Последняя задача требует написания отдельной программы для автоматизации процесса, поскольку даже для относительно простых систем число значений одноэлектронных энергий  $\varepsilon$  может быть сотни или тысячи. К сожалению, хотя вывод распределения  $\varepsilon$  по  $k$  в CRYSTAL17 реализован правильно, процедура вывода распределений  $\varepsilon$  по  $m$  выдает некорректные значения (хотя сам квантово-механический расчет ведется правильно). Для определения  $m$  в данной работе был использован другой подход, основанный на теореме Вигнера (ее применение в квантово-механических расчетах твердых тел см. [24]).

Теорема Вигнера позволяет использовать тот факт, что собственные векторы оператора  $\hat{F}$  (Хартри–Фока или Кона–Шема), определенные в симметризованном базисе кристаллических орбиталей, преобразуются по НП группы симметрии физической системы. Поскольку для первого семейства спиральных групп все НП одномерны, то матрицы  $\mathbb{D}(g)$  операторов  $\hat{D}(g)$ , соответствующие операциям симметрии  $g$  в пространстве одноэлектронных состояний, будут диагонализироваться одновременно с оператором энергии. В случае первого семейства и  $C_1$  симметрии мономера, операциями  $g$  являются  $(C_q^j | \{jp/q\}a)$  из уравнения (7).

Собственные векторы оператора  $\hat{F}$  образуют матрицу  $\mathbb{C}$ , которая диагонализует матрицу оператора энергии  $\mathbb{F}$ :

$$\mathcal{E} = \mathbb{C}^{-1} \mathbb{F} \mathbb{C}. \quad (17)$$

И, одновременно,  $\mathbb{C}$  диагонализуют матрицы  $\mathbb{D}(g)$ :

$$\mathcal{D}(g) = \mathbb{C}^{-1} \mathbb{D}(g) \mathbb{C}. \quad (18)$$

Диагональная матрица  $\mathcal{D}(g)$  содержит на главной диагонали набор чисел НП, соответствующих операции  $g$ . Сравнение этих чисел со значениями, полученными по формуле (15), позволяет точно идентифицировать  $m$ , с помощью (16) получить значения  $\tilde{k}$  и построить спиральные зоны электронных состояний.

Наиболее сложным оказался процесс построения матриц  $\mathbb{D}(g)$ , которые в рассматриваемых системах являются матрицами регулярного представления. Размерность  $\mathbb{D}(g)$  равна числу всех блоховских сумм атомных базисных функций на одну трансляционную ячейку.

Осуществить вывод коэффициентов разложения собственных векторов по базису блоховских функций в CRYSTAL17 возможно с помощью опции CRYAPI\_OUT. Основной проблемой здесь является построение матриц  $\mathbb{D}(g)$  регулярного представления именно в такой реализации, как это сделано в программе CRYSTAL17. Процедура построения матриц  $\mathbb{D}(g)$  в CRYSTAL17 подробно рассмотрена в работе [25] (см. формулы (21)–(24)). В настоящий момент процедура построения регулярного представления  $\mathbb{D}(g)$  нами реализована для атомных  $s$ - и  $p$ -функций,

поэтому ограничена элементами первого и второго периода.

Расчеты проводились в программе CRYSTAL17. Оптимизация геометрии была проведена методом DFT с гибридным функционалом PBE0 [27] в валентно-расщепленном базисе с поляризирующими  $d$ -функциями rob-TZVP [28]. Расчет электронной структуры для последующего получения зон электронных состояний в СЗБ был проведен тем же самым функционалом PBE0 в базисе, образованном из rob-TZVP исключением поляризирующих  $d$ -функций. Нами было проверено, что включение в атомный базис  $d$ -орбиталей практически не влияет на электронную структуру.

## 5. Результаты

Спиральная симметрия одномерных систем определяет и особенности их электронных энергетических зон. Топология электронных энергетических зон в одномерных системах имеет свою специфику и подробно рассмотрена на примере углеродных одностенных нанотрубок различного диаметра. В [4] показано, что спиральные электронные зоны можно ввести вместо трудно интерпретируемой картины трансляционных зон. Применение рассмотренной выше „некристаллографической“ факторизации (6) позволяет перейти к спиральным электронным зонам. При этом, как отмечено

в [4], трансляционные и спиральные зоны соответствуют разным классификациям одних и тех же электронных состояний одномерной системы, и поэтому одному и тому же набору собственных значений и, следовательно, одной и той же природе системы (металл, полупроводник), поскольку ширина запрещенной зоны не изменяется при изменении классификации электронных состояний.

В качестве иллюстрации представленной методики получения спиральной зонной структуры электронных состояний, рассмотрим спиральные зоны хиральной углеродной нанотрубки (4,1), для сравнения с ранее полученными результатами [16]. Для углеродной нанотрубки хиральности  $(n_1, n_2)$  справедливы следующие соотношения, позволяющие получить параметры  $q$  и  $r$  (при  $n_1 = 4, n_2 = 1$ ):

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \tag{19}$$

— вектор сворачивания,

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \tag{20}$$

— вектор трансляции,

$$\frac{t_1}{t_2} = -\frac{2n_2 + n_1}{2n_1 + n_2} = -\frac{2}{3}, \tag{21}$$

$$q = \det \begin{pmatrix} 4 & 1 \\ -2 & 3 \end{pmatrix} = 14, \tag{22}$$

$$n_1 h_2 - n_2 h_1 = 4h_2 - h_1 = 1, \quad h_1 = 3, \quad h_2 = 1, \tag{23}$$

$$r = h_1 t_2 - h_2 t_1 = 11. \tag{24}$$

Здесь векторы  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  — векторы трансляции графенового слоя с углом между ними  $60^\circ$ , а хиральный вектор  $\mathbf{h} = h_1 \mathbf{a}_1 + h_2 \mathbf{a}_2$  [26]. Таким образом, для трубки (4,1), с симметрией, относящейся к пятому семейству спиральных групп, винтовая ось имеет порядок  $Q = 14/11$ . Параметр  $p = 5$  (см. (9)), поэтому в кристаллографической нотации симметрия нанотрубки (4,1) будет обозначаться  $L14_5 2$ .

Каждому значению волнового числа  $k$  в трансляционной зоне соответствует  $q = 14$  значений вектора  $\tilde{k}$  в спиральной зоне, а общее число трансляционных зон определяется размерностью выбранного атомного базиса. Например, для верхней валентной трансляционной зоны получаем  $28 \cdot 2 = 56$ , где 28 — число атомов углерода в трансляционно периодической ячейке, а 2 происходит из того, что валентные электроны находятся на  $2s$ - и  $2p$ -орбиталях. Из сказанного следует, что 56 занятым трансляционным зонам соответствуют  $56/14 = 4$  занятых спиральных зоны. Соответствие значений волнового вектора легко определяется из таблицы.

Это соответствие также может быть установлено с помощью компьютерной программы genkpt [29], связывающей точки суженной зоны Бриллюэна (в данном случае это ТЗБ) и исходной зоны Бриллюэна

Соответствие значений волнового вектора в двух факторизациях\*

| $k$ , ТЗБ | $\tilde{k}$ , СЗБ                                   |
|-----------|---|
| 0         | 0, 1/14, 2/14, 3/14, 4/14, 5/14, 7/14 (= 0.5)       |
| 0.5       | 1/28, 3/28, 5/28, 7/28 (= 0.25), 9/28, 11/28, 13/28 |
| 0.25      | 1/56, 3/56, 7/56, 9/56, 11/56, 13/56, 17/56         |

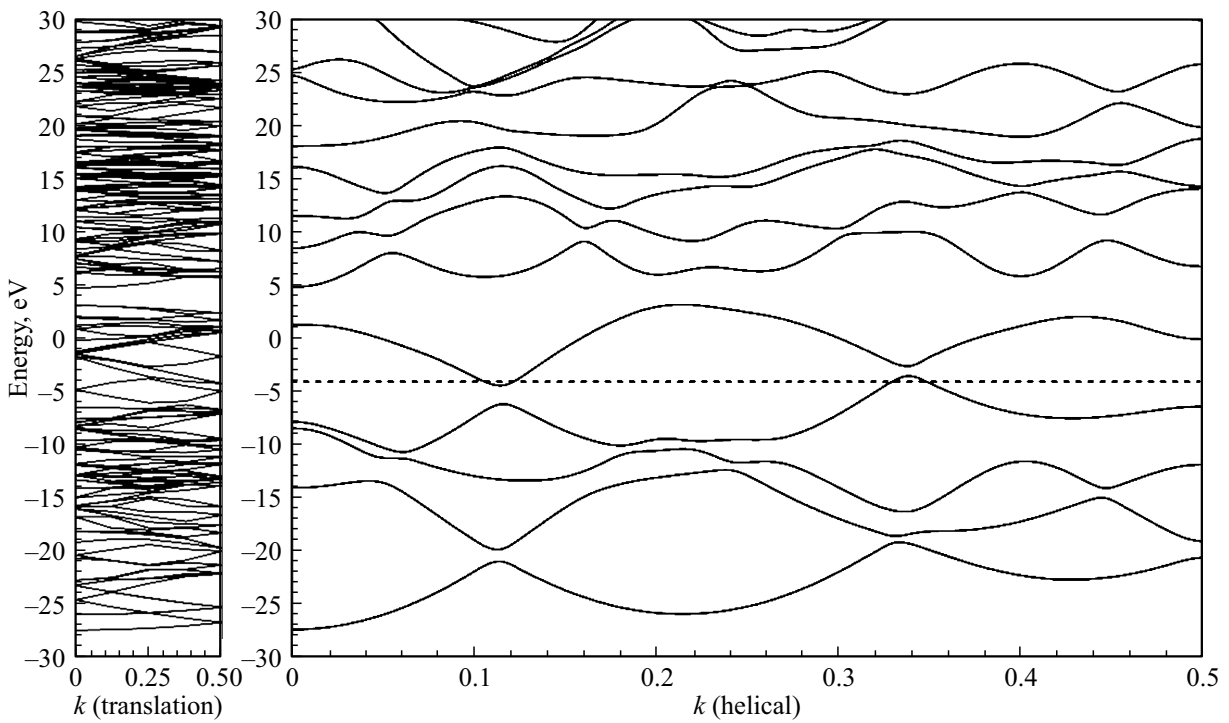
Примечание. \* Значения представлены в долях вектора трансляции соответствующей обратной решетки.

(в данном случае это СЗБ), показывая определенную аналогию между идеей спиральной зоны и идеей „суперъязычки“. Указанная программа предназначена для установления соответствия точек в зоне Бриллюэна в методе SUPERCELL-ZONE FOLDING (расширенная ячейка в прямой решетке — суженная зона Бриллюэна в обратной решетке); см. подробное описание метода и программы genkpt в [29]. Из рис. 1 видно, что картина трансляционных зон дает электронную структуру трубки как металла, а в картине спиральных зон ситуация более сложная. Спиральная верхняя валентная зона частично расположена выше уровня Ферми, а спиральная нижняя зона проводимости частично расположена ниже уровня Ферми. Однако, система в целом является металлом, так как указанные части зон содержат одинаковое число состояний. Эта необычная особенность спиральных зон была получена ранее для рассматриваемой трубки при расчете методом LACW [16].

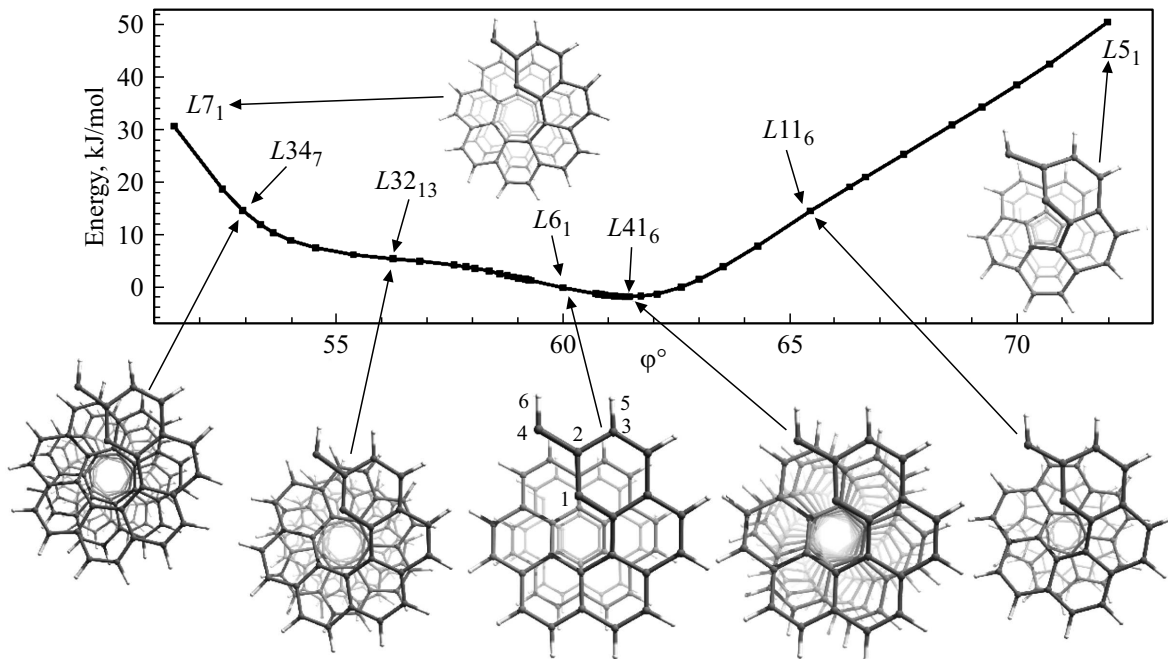
Представленные на рис. 1 спиральные зоны нанотрубки (4,1) имеют в большей степени методический характер; данная система рассматривалась как имеющая трансляционную периодичность, поэтому стало возможно рассмотрение с позиции двух различных факторизаций. При этом показано, что уже в таких примерах спиральная факторизация имеет значительное преимущество, связанное с лучшей интерпретацией зон (рис. 1).

Упомянутое преимущество в полной мере проявляется при исследовании зонной картины для „несоизмерных“ систем, которые обладают только спиральной периодичностью. Здесь мы представляем спиральные электронные зоны наногелицена, который, как показано в работе [6], является системой, обладающей только спиральной периодичностью. Более того, применение спиральной факторизации позволяет рассматривать порядок винтовой оси  $Q$  как параметр, непрерывно меняющийся при торсионном искажении. Соответственно, картина спиральных зон при торсионном искажении также меняется непрерывно.

Наногелиценом здесь называется одномерная структура, которую можно рассматривать как обобщение молекулярных гелиценов [30], заключающееся в продолжении на бесконечность сопряженной  $\pi$ -системы закручиванием вокруг винтовой оси. Ранее нами было показано [6], что такие системы являются спирально периодическими, минимальная энергия должна достигаться при ирраци-



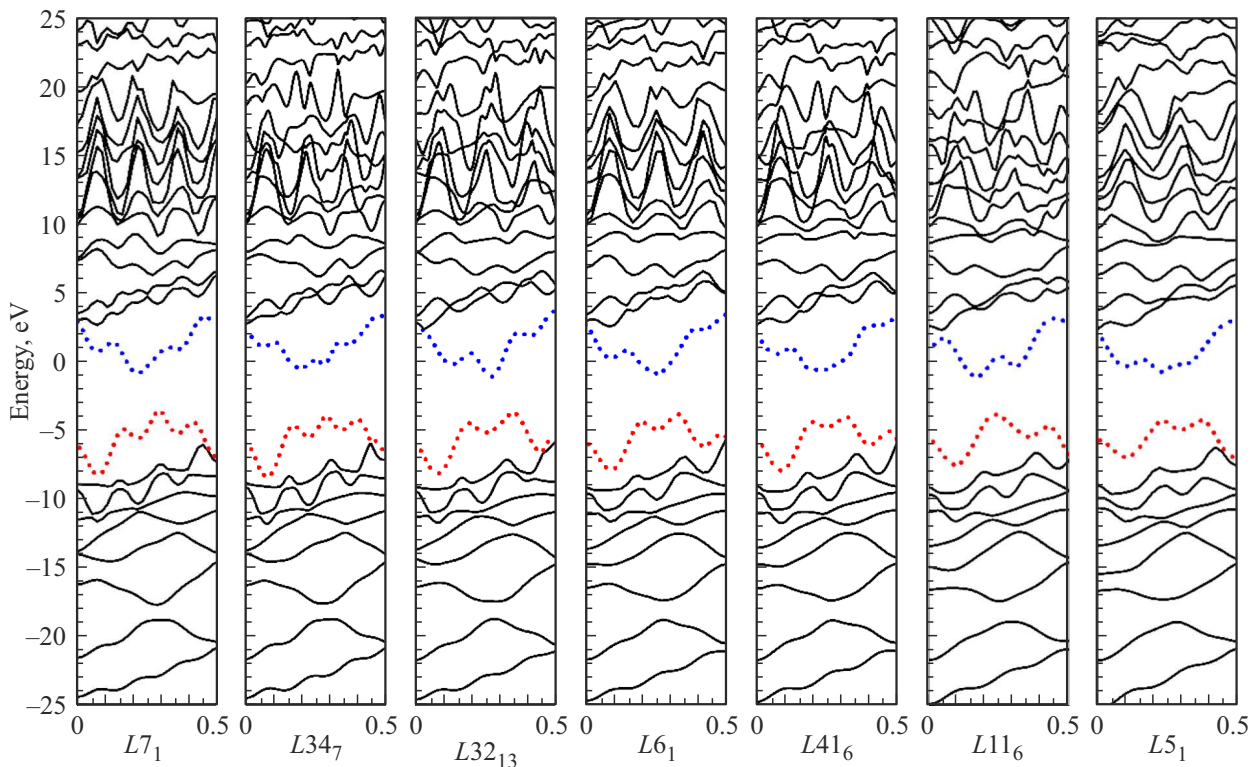
**Рис. 1.** Зоны электронных энергий в ТЗБ (слева) и СЗБ (справа) углеродной нанотрубки (4,1). Значения векторов  $k$  и  $\tilde{k}$  представлены в долях вектора трансляции соответствующей обратной решетки. Энергия Ферми обозначена пунктирной линией в СЗБ.



**Рис. 2.** Зависимость  $E(\varphi)$  в интервале  $\varphi \in [51.43^\circ, 72^\circ]$ . Вид сверху (вдоль оси  $Oz$ ) на атомную структуру наногелицена, серые атомы (1, 2, 3, 4) — углерод, белые атомы (5, 6) — водород. Для структуры с симметрией  $L6_1$  указана нумерация атомов мономера.

ональном значении  $Q$ . Энергию  $E(\varphi)$  на один мономер удобно определять относительно энергии в некоторой фиксированной спиральной симметрии. Здесь за нулевое значение принимается энергия мономера при  $\varphi = 60^\circ$ .

Использование алгоритма, представленного в [6], позволяет получить зависимость энергии  $E(\varphi)$  мономера от угла вращения (см. рис. 2) и определить значение иррационального  $Q$ , соответствующее минимуму энер-



**Рис. 3.** Зоны электронных состояний наногелицена в СЗБ. Симметрия соответствует точкам на торсионной кривой  $E(\varphi)$  рис. 2. Верхняя валентная зона обозначена красной пунктирной линией, нижняя зона проводимости — синей пунктирной линией.

гии, путем интерполяции между соседними рациональными  $Q$  [6]. Вид сверху на атомную структуру наногелицена при выборочных значениях  $\varphi$ , а также соответствующее обозначение группы симметрии, представлены на рис. 2. Для структуры с симметрией  $L6_1$  дополнительно цифрами обозначены атомы, составляющие мономер: таким образом, мономер наногелицена имеет состав  $C_4H_2$ .

На рис. 3 представлена эволюция зонных картин в СЗБ в интервале углов  $\varphi$ , показанном на рис. 2. На каждой из зонных картин сохраняется девять валентных зон, поскольку мономер имеет 18 валентных электронов. Наличие запрещенной зоны согласуется с тем, что наногелицен является полупроводником во всем рассмотренном интервале углов  $\varphi$ , хотя значение ширины запрещенной зоны меняется при изменении  $\varphi$ .

В представленных здесь результатах структура с симметрией  $L41_6$  наиболее близка по энергии к точке минимума  $E(\varphi)$ , соответственно зонная картина электронных состояний при симметрии  $L41_6$  на рис. 3 наиболее близка к картине, соответствующей минимуму  $E(\varphi)$ . Это значит, что изменения зонных картин для других точек на кривой  $E(\varphi)$  можно рассматривать как изменения, обусловленные торсионными искажениями атомной структуры наногелицена.

Как видно на рис. 3, торсионные искажения атомной структуры наногелицена как в сторону „закручивания“ (т.е. увеличения  $\varphi$ ), так и в сторону „раскручивания“

(уменьшение  $\varphi$ ) оставляют неизменной общую топологию зонной структуры электронных состояний в СЗБ. Наблюдаются лишь частные изменения, плавно проявляющиеся при переходе от одной границы исследованного интервала углов  $\varphi$  к другой. Данный факт является отражением того, что атомная структура наногелицена сохраняется во всем исследованном интервале углов, допуская достаточно свободное скольжение витков спирали друг относительно друга, подобно слоям графита.

## 6. Заключение

Представлена методика получения зон электронных состояний в спиральной зоне Бриллюэна из квантово-механических расчетов, выполненных в трансляционной факторизации спиральной группы симметрии одномерных наноструктур. На примере углеродной нанотрубки хиральности (4,1) показана предпочтительность спиральной классификации для анализа топологии электронных зон.

Для наногелицена, обладающего только спиральной периодичностью, построена зонная картина электронных состояний в СЗБ, близко соответствующая по энергии минимуму на кривой энергии от угла вращения,  $E(\varphi)$ . Построение зонных картин для других точек  $E(\varphi)$  позволяет рассмотреть эволюцию электронной структуры при торсионных искажениях. Для наногелицена

показано, что как „скручивающие“, так и „раскручивающие“ торсионные искажения мало меняют электронную зонную структуру в СЗБ, что соответствует сохранению атомной структуры во всем рассмотренном интервале торсионных искажений.

### Финансирование работы

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 22-23-00247. Исследования были проведены с использованием вычислительных возможностей Ресурсного центра „Вычислительный центр СПбГУ“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Y. Wang, J. Xu, Y. Wang, H. Chen. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7, 2930 (2013).
- [2] А.В. Шубников, В.А. Копчик. *Симметрия в науке и искусстве*. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. Наука, М. (1972). 340 с.
- [3] Б.К. Вайнштейн. *Современная кристаллография*. Том. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. Наука, М. (1979). 384 с.
- [4] M. Damjanović, I. Milošević. *Line Groups in Physics. Theory and Applications to Nanotubes and Polymers. Lecture Notes in Physics*. Springer, Berlin (2010). V. 108. 194 p.
- [5] V.V. Porsev, A.V. Bandura, S.I. Lukyanov, R.A. Evarestov. *Carbon* **152**, 755 (2019).
- [6] V.V. Porsev, A.V. Bandura, R.A. Evarestov. *Comput. Mater. Sci.* **203**, 111063 (2022).
- [7] I.I. Ukrainski. *Theor. Chim. Acta* **38**, 139 (1975).
- [8] W.V. Glassey, R. Hoffmann. *Theor. Chem. Acc.* **107**, 272 (2002).
- [9] I. Božović. *Phys. Rev. B* **29**, 12, 6586 (1984).
- [10] D. Rybkovskiy, A. Osadchy, E. Obratsova. *Phys. Status Solidi B* **249**, 12, 2608 (2012).
- [11] M. Jovanovic, J. Michl. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 36, 11158 (2018).
- [12] M. Jovanovic, J. Michl. *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 1, 463 (2022).
- [13] Ch.-X. Cui, M. Kertesz. *Chem. Phys. Lett.* **169**, 5, 445 (1990).
- [14] B. Champagne, V. Liégeois, J.G. Fripiat, F.E. Harris. *J. Phys. Chem. A* **121**, 41, 7993 (2017).
- [15] P. D'yachkov, D. Makaev. *Int. J. Quant. Chem.* **116**, 4, 316 (2016).
- [16] P.N. D'yachkov, I.A. Bochkov. *Math. Comput. Mod.* **22**, 1, 7 (2018).
- [17] Th. Jayasekera, B.A. Landis, J.W. Mintmire. *Int. J. Quant. Chem.* **108**, 15, 2943 (2008).
- [18] A. Banerjee. *J. Mech. Phys. Solids* **154**, 104515 (2021).
- [19] A. Sharma, Ph. Suryanarayana. *Phys. Rev. B* **103**, 3, 035101 (2021).
- [20] Sh. Pathrudkar, H.M. Yu, S. Ghosh, A.S. Banerjee. *Phys. Rev. B* **105**, 19, 195141 (2022).
- [21] H.M. Yu, A.S. Banerjee. *J. Comput. Phys.* **456**, 111023 (2022).
- [22] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8**, 4, e1360 (2018).
- [23] R. Dovesi, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I. Bush, P. D'Arco, Y. Noël, M. Rérat, P. Carbonnière, M. Causá, S. Salustro, V. Lacivita, B. Kirtman, A.M. Ferrari, F.S. Gentile, J. Baima, M. Ferrero, R. Demichelis, M. De La Pierre. *J. Chem. Phys.* **152**, 204111 (2020).
- [24] Р.А. Эварестов, В.П. Смирнов. *Методы теории групп в квантовой химии твердого тела*. Изд-во Ленинград. ун-та, Л. (1987). 375 с.
- [25] C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi. *Int. J. Quant. Chem.* **67**, 5, 299 (1998).
- [26] R.A. Evarestov. *Theoretical Modeling of Inorganic Nanostructures. Symmetry and ab initio Calculations of Nanolayers, Nanotubes and Nanowires*. 2nd ed. NanoScience and Technology. Springer Nature, Switzerland (2020). 857 p.
- [27] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. *J. Chem. Phys.* **105**, 22, 9982 (1996).
- [28] M.F. Peintinger, D.V. Oliveira, T. Bredow. *J. Comput. Chem.* **34**, 6, 451 (2013).
- [29] R.A. Evarestov, A.V. Bandura, I.I. Tupitsyn. *Theor. Chem. Acc.* **137**, 14 (2018).
- [30] Y. Shen, C.-F. Chen. *Chem. Rev.* **112**, 3, 1463 (2012).

*Редактор Ю.Э. Кумаев*