

Электронная структура наноалмаза: проблемы, методы и перспективы

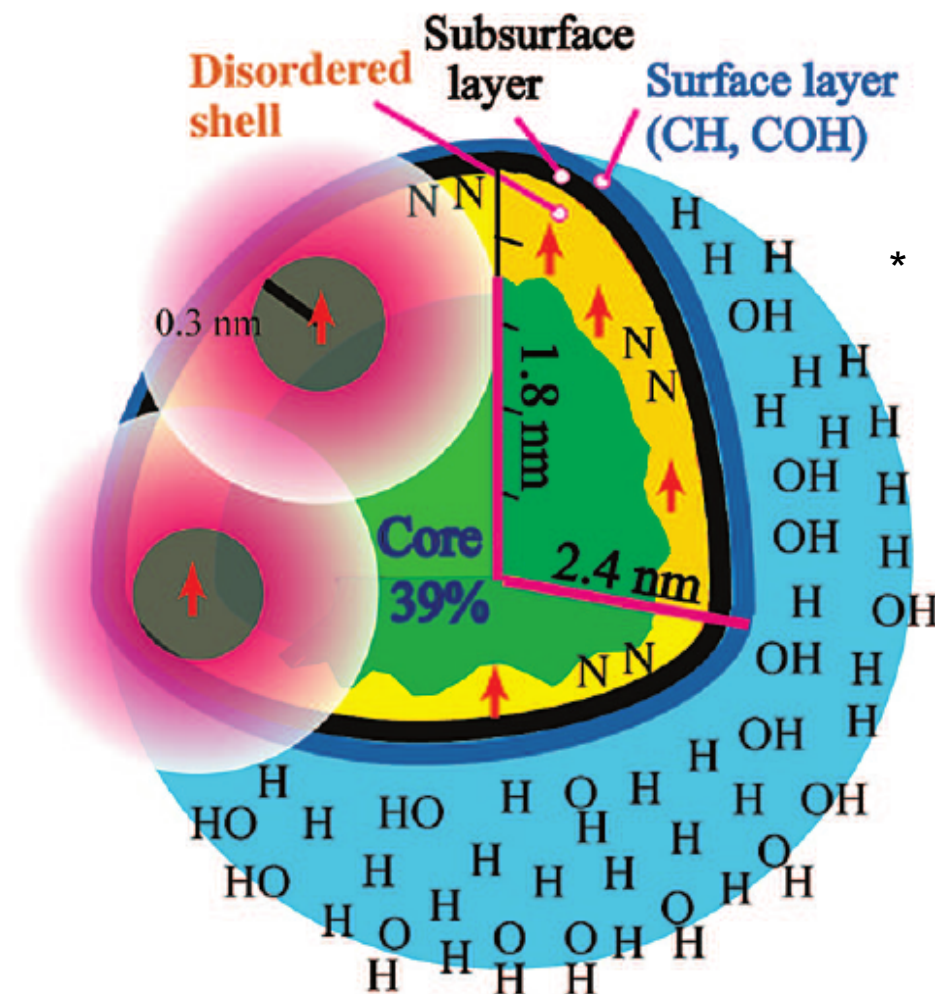
Андрей Зимин

Виктория Савченко

Постановка проблемы

В наноалмазе есть **собственные неспаренные электроны**, которые:

- не связаны с примесями
- ответственны за парамагнетизм
- расположены в области между поверхностью и «алмазным» ядром

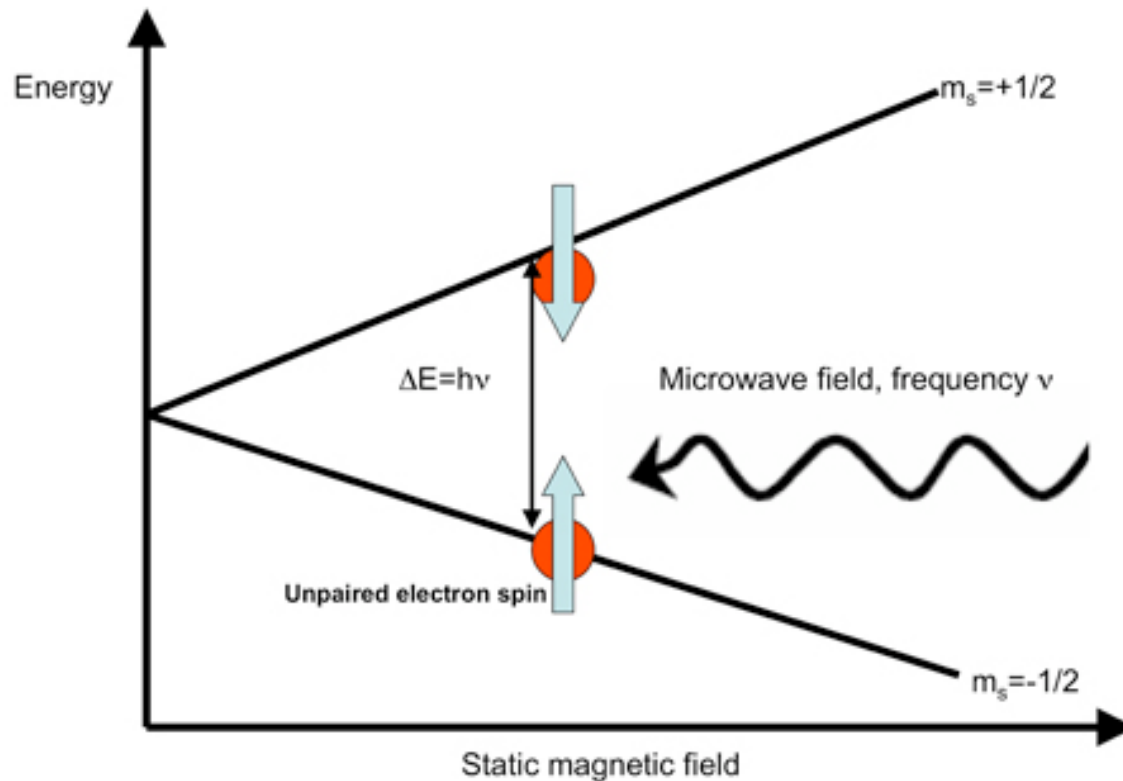


* Fang, X. et al., 2009. Nonaromatic Core-Shell Structure of Nanodiamond from Solid-State NMR Spectroscopy. Journal of the American Chemical Society, 131(4), pp.1426–1435

Вопросы

1. Как в синглетной системе может существовать неспаренный спин?

- Энергия, требуемая для «распаривания» самой верхней электронной пары = ширине запрещенной зоны (~ 5.5 эВ)

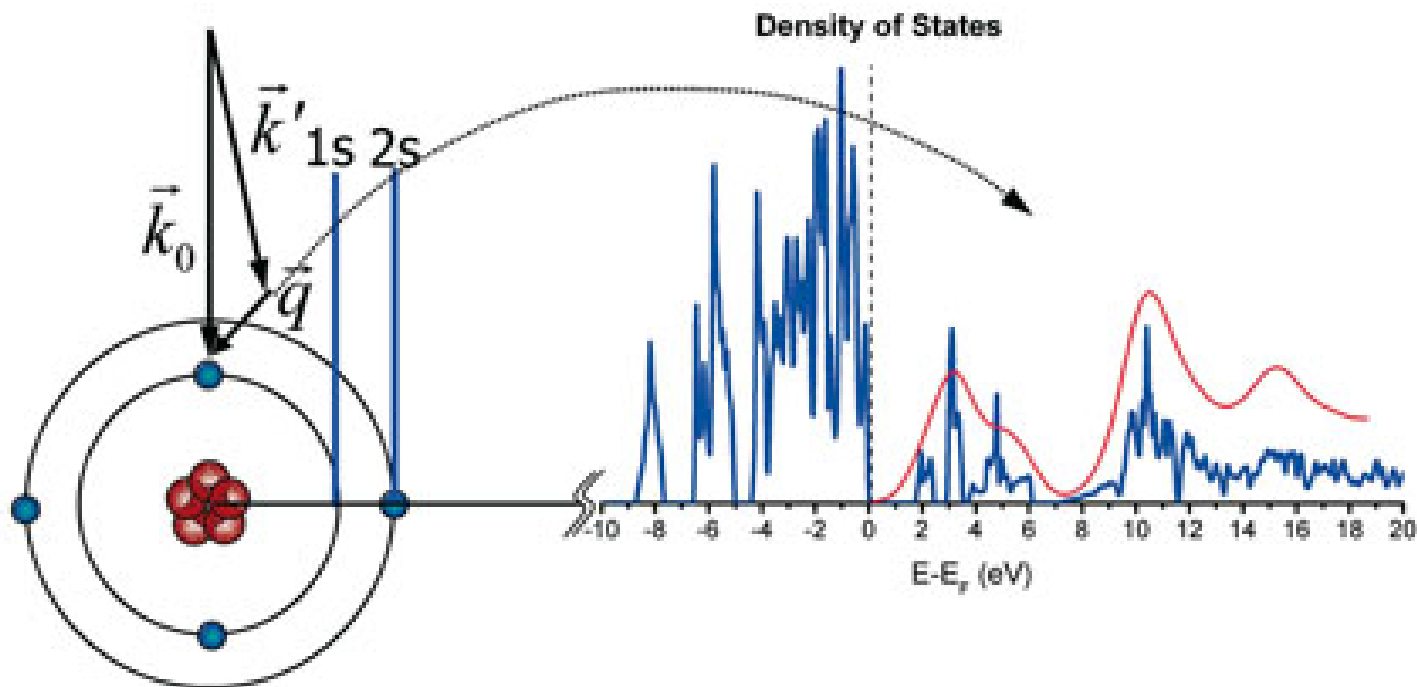


Вопросы

2. Почему в наноалмазе энергия части остовных электронов оказывается выше, чем в обычных алмазах?

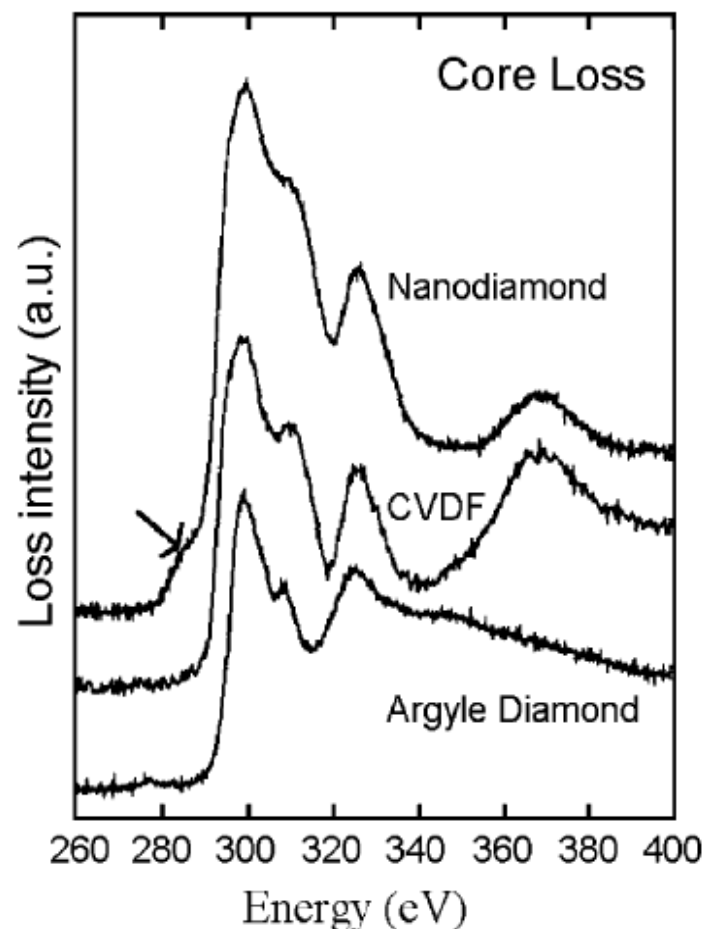
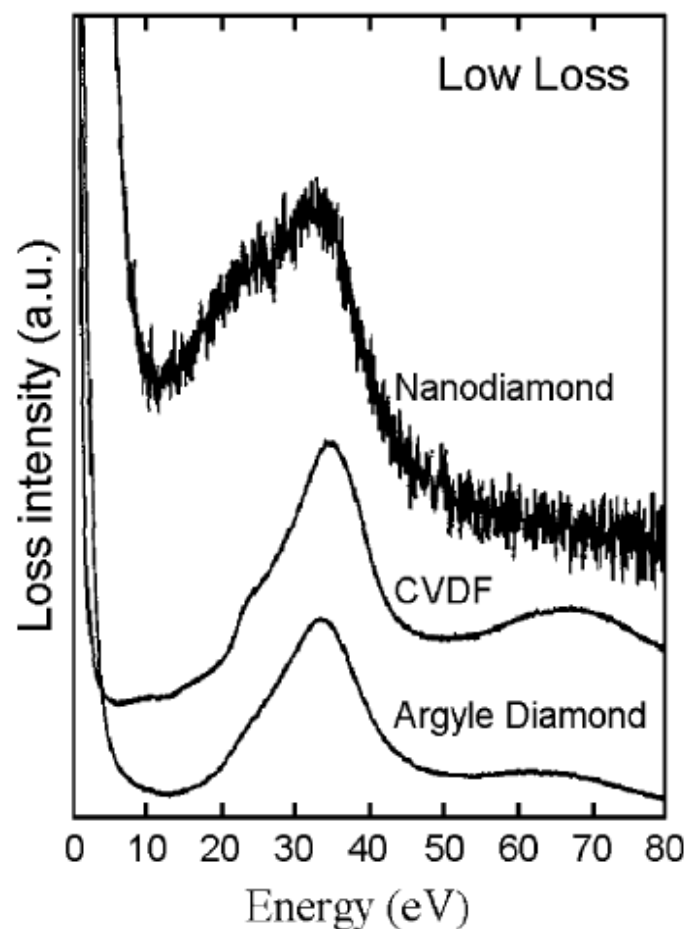
Excitation of an electron
from a core shell...

... into an unoccupied state
above the Fermi-level



Вопросы

2. Почему в наноалмазе энергия части остовных электронов оказывается выше, чем в обычных алмазах?

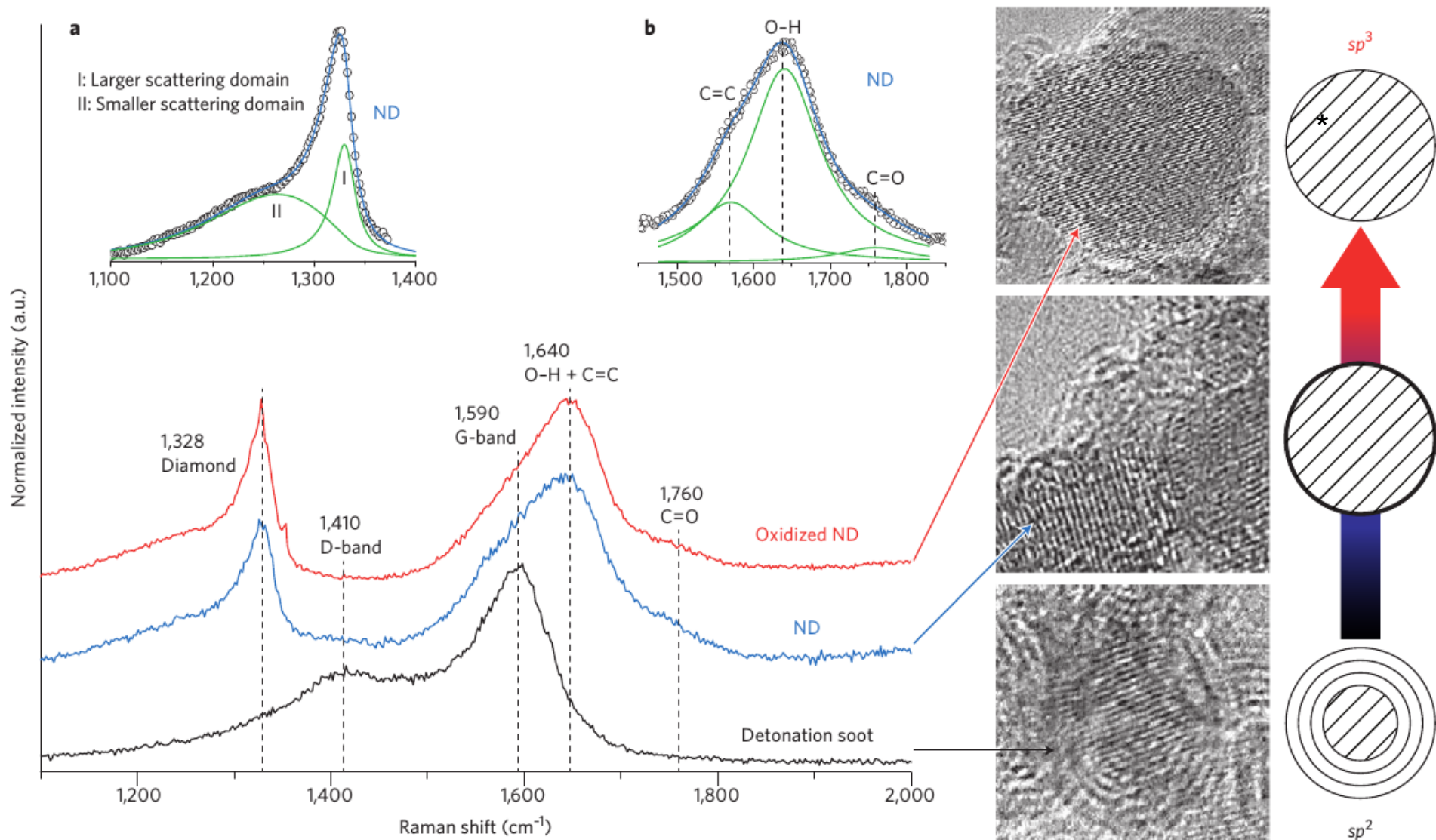


*

* Belobrov, P.I. et al., 2003. Electron spectroscopy of nanodiamond surface states. Applied Surface Science, 215(1-4), pp.169–177.

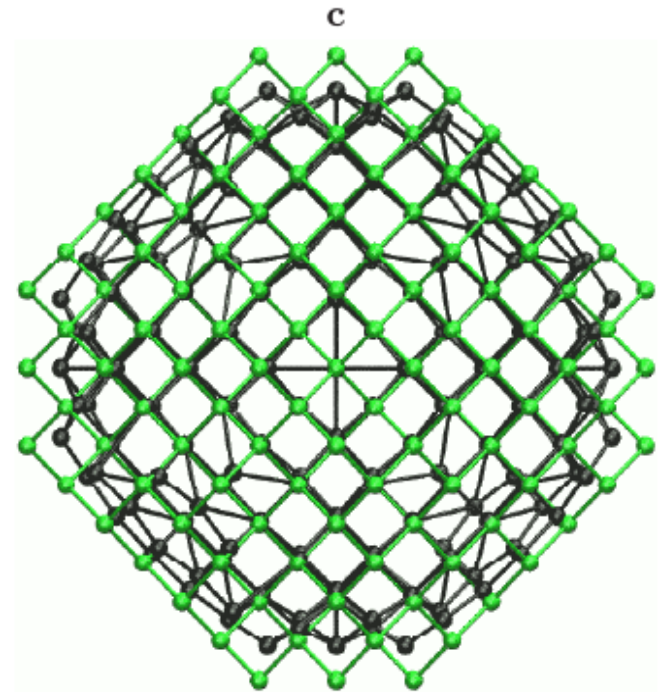
Вопросы

3. Почему пики в колебательных спектрах наноалмаза не похожи ни на «графитовые» (G), ни на «алмазные» (D)?

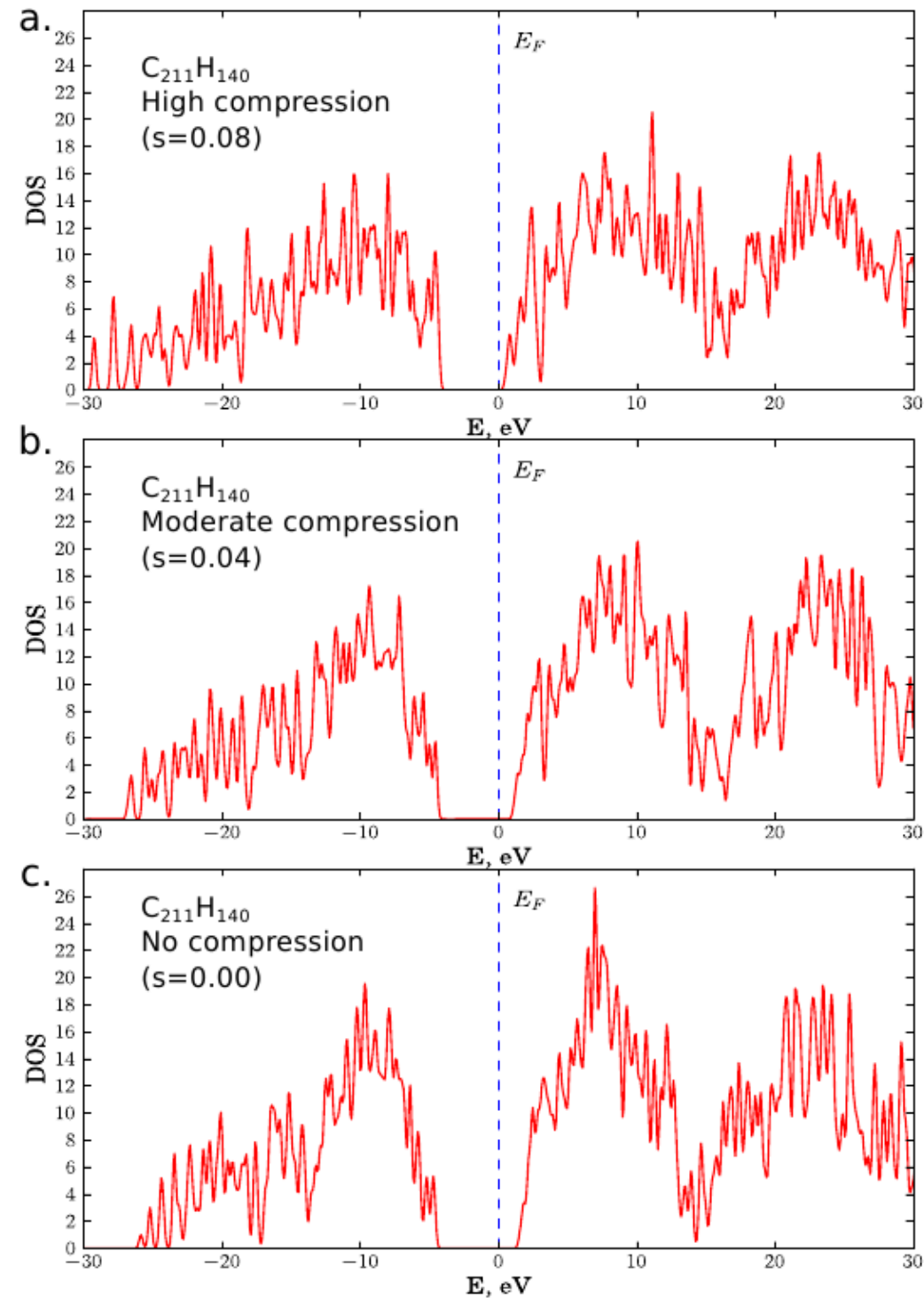


Возможные ответы

- Рассмотрение ряда экспериментальных данных (кроме вышеприведенных) наводит на мысль о том, что состояние атомов углерода в наноалмазе заметно отличается от «нормального» расположения.
- Возможно, он просто сжат с поверхности



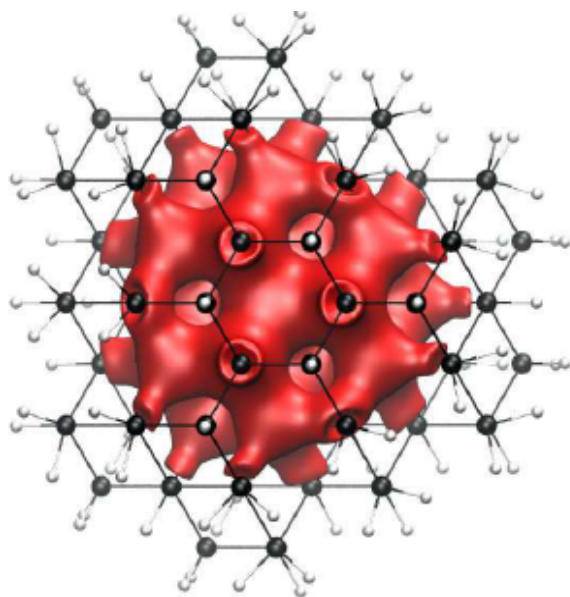
Возможные ответы



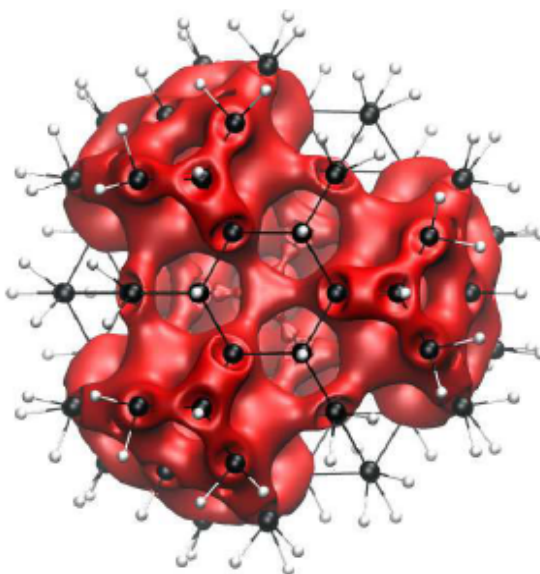
- Если поверхность наноалмаза сжата, то состояние его электронов должно измениться:
- Правая часть плотности состояний действительно сползает влево по мере сжатия наноалмаза.

Возможные ответы

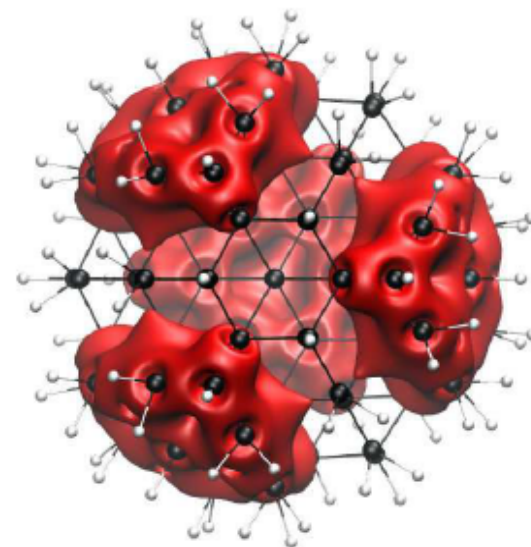
- Первые и последние связывающие волновые функции выходят в подповерхностный слой:



g. $C_{211}H_{140}$, $s = 0.00$



h. $C_{211}H_{140}$, $s = 0.04$



i. $C_{211}H_{140}$, $s = 0.08$

Кстати, где тут sp-гибридные орбитали атомов углерода?

Возможные ответы

- Следовательно, качественное объяснение наблюдаемых явлений можно получить, если считать, что наноалмаз находится в сжатом состоянии.
- Но так ли оно на самом деле?

Возможные ответы

- Сжатие наночастицы при оптимизации её геометрии — сугубо квантовый эффект. Молекулярная механика не может получить такой результат.

Дальнейшие вопросы

- Хотя сжатие и вызванное им смещение волновых функций в подповерхностную область может качественно объяснить эксперимент, до количественных результатов ещё далеко.
- Как будет выглядеть зонная структура наноалмаза и его композита с пироуглеродом, ведущим себя как полупроводник?
- Возможно ли, что корректный ответ будет получен лишь в рамках релятивистского подхода?
- Дальше мы ознакомимся с некоторыми новыми подходами

Basis sets in real space: Wavelet basis sets



BigDFT

<http://bigdft.org>

Introduction

BigDFT run

Atom positions

Basis set

Pseudopotential

XC

SCF Loop

Performances

Poisson Solver

Relaxation

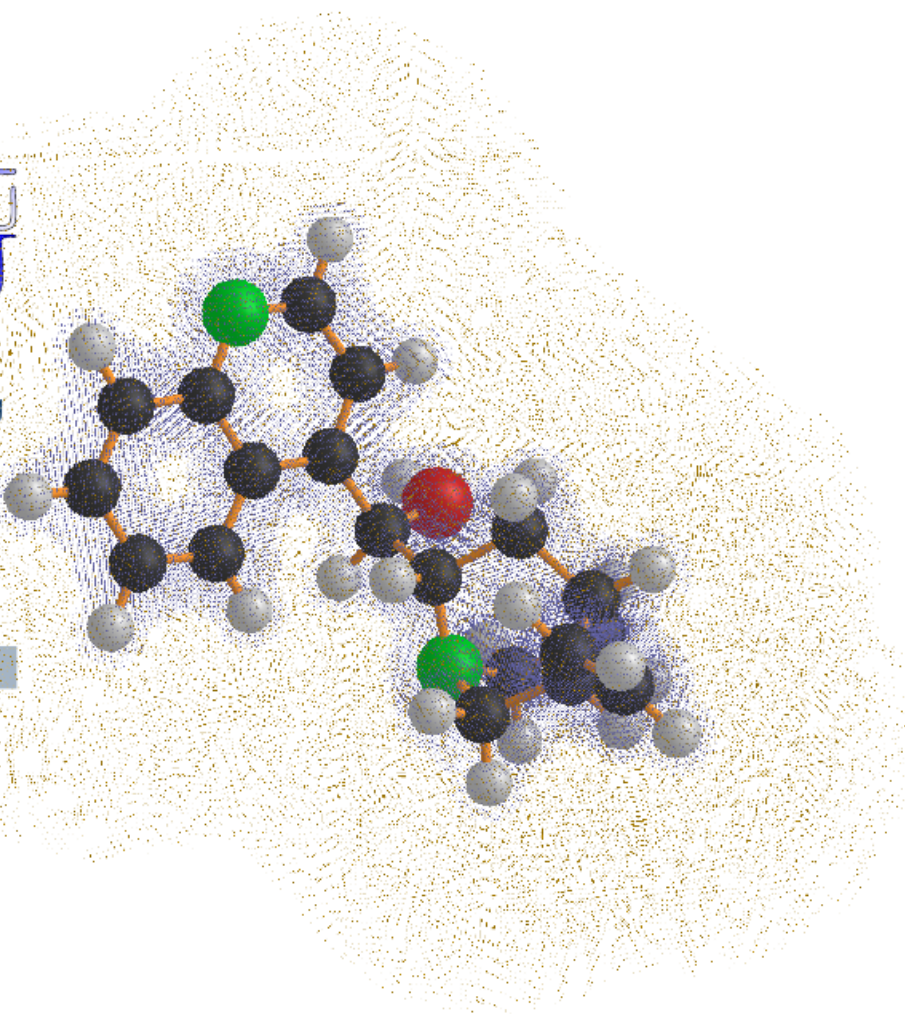
HPC

Perspectives

Order N

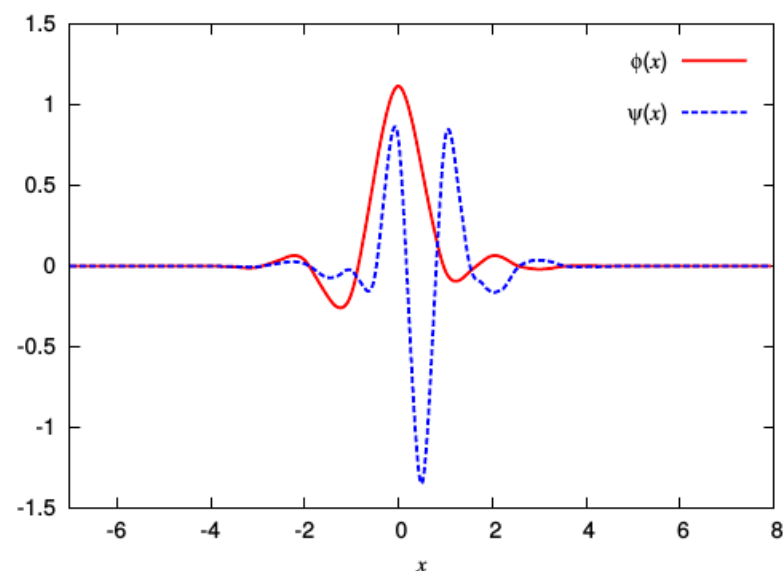
Resonant states

Conclusion



Properties of wavelet basis sets:

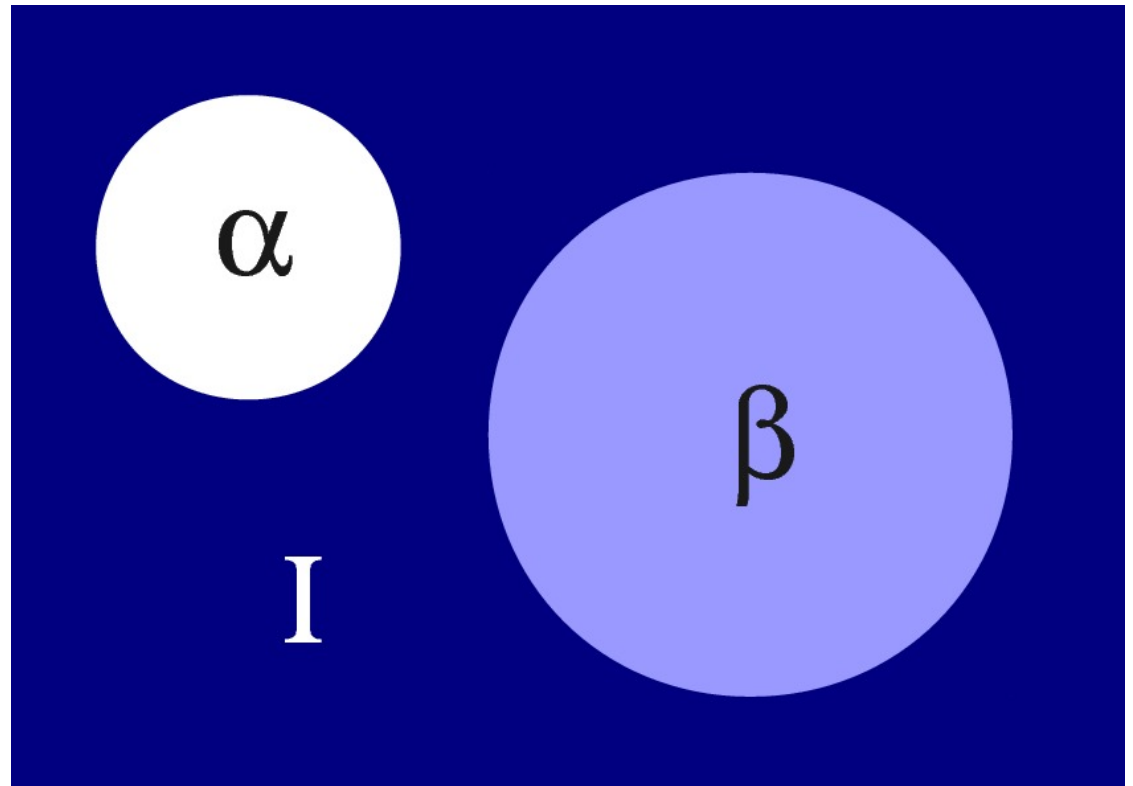
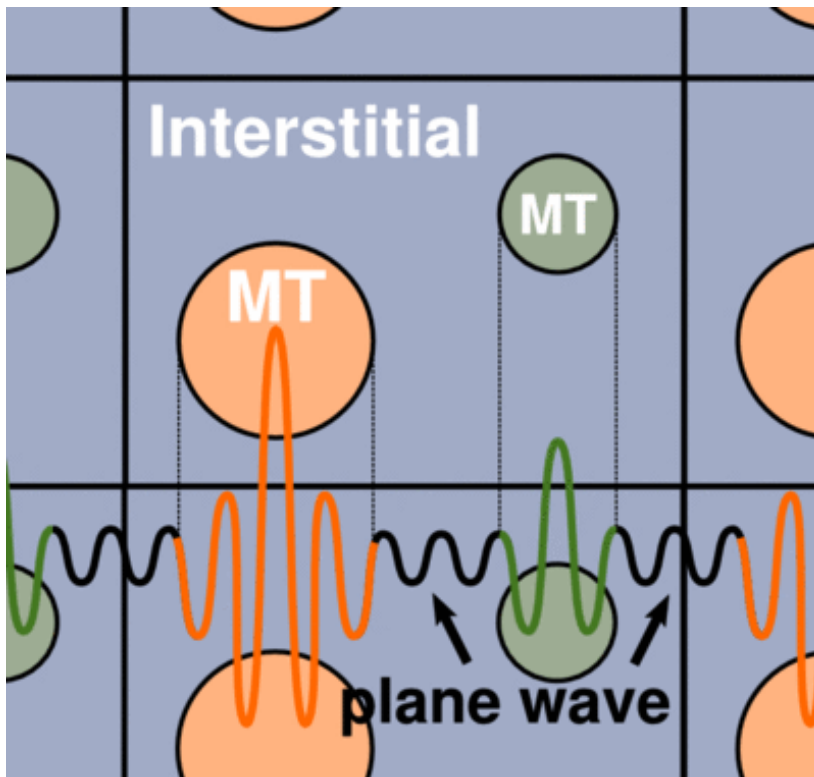
- localized both in real and in Fourier space
- allow for adaptivity (for core electrons)
- are a systematic basis set



A basis set both adaptive and systematic, real space based

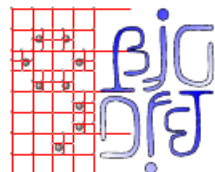
«Расширенные» плоские волны

- Водородоподобные функции в сферах, окружающих атомы и плоские волны в пространстве между ними:



Adaptivity of the mesh

CEA



BigDFT

<http://bigdft.org>

Introduction

BigDFT run

Atom positions

Basis set

Pseudopotential

XC

SCF Loop

Performances

Poisson Solver

Relaxation

HPC

Perspectives

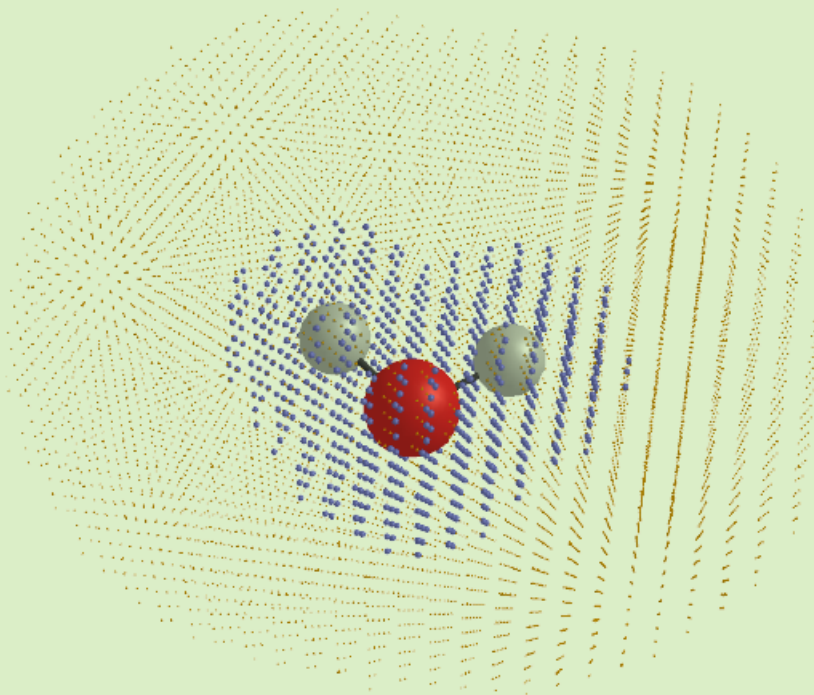
Order N

Resonant states

Conclusion

Adaptivity

Resolution can be refined following the grid point.



The grid is divided in:

- Low resolution pts (SF, 1 DoF)
- High resolution pts (SF + W, 8 DoF)

Points of different resolution belong to **the same** grid.

Data can thus be stored in *compressed form*.

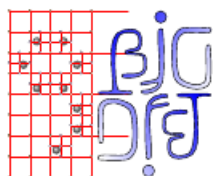
Localization property

Empty regions must not be “filled” with basis functions.

Optimal for big inhomogeneous systems, $O(N)$ approach.

Adaptivity of the mesh

Fine grid (high resolution, `frmult`)



BigDFT

<http://bigdft.org>

Introduction

BigDFT run

Atom positions

Basis set

Pseudopotential

XC

SCF Loop

Performances

Poisson Solver

Relaxation

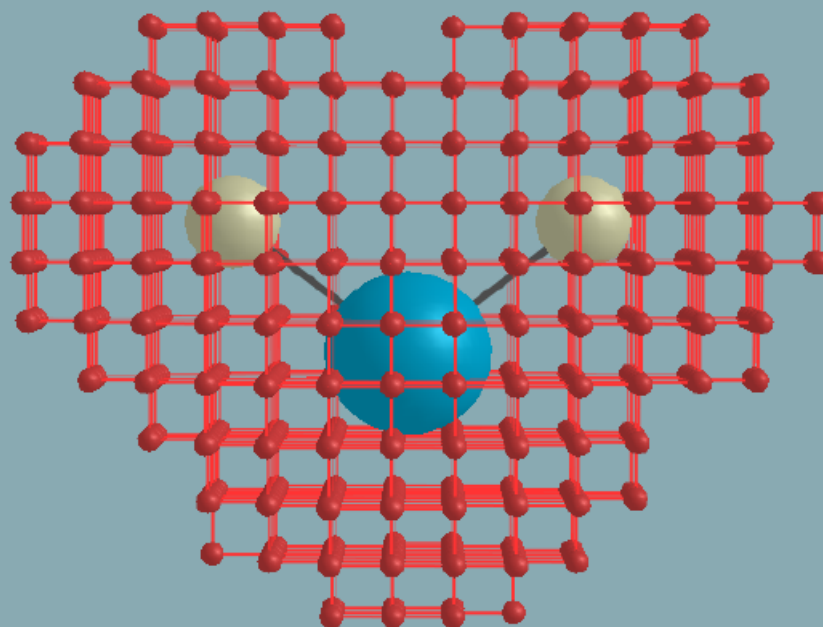
HPC

Perspectives

Order N

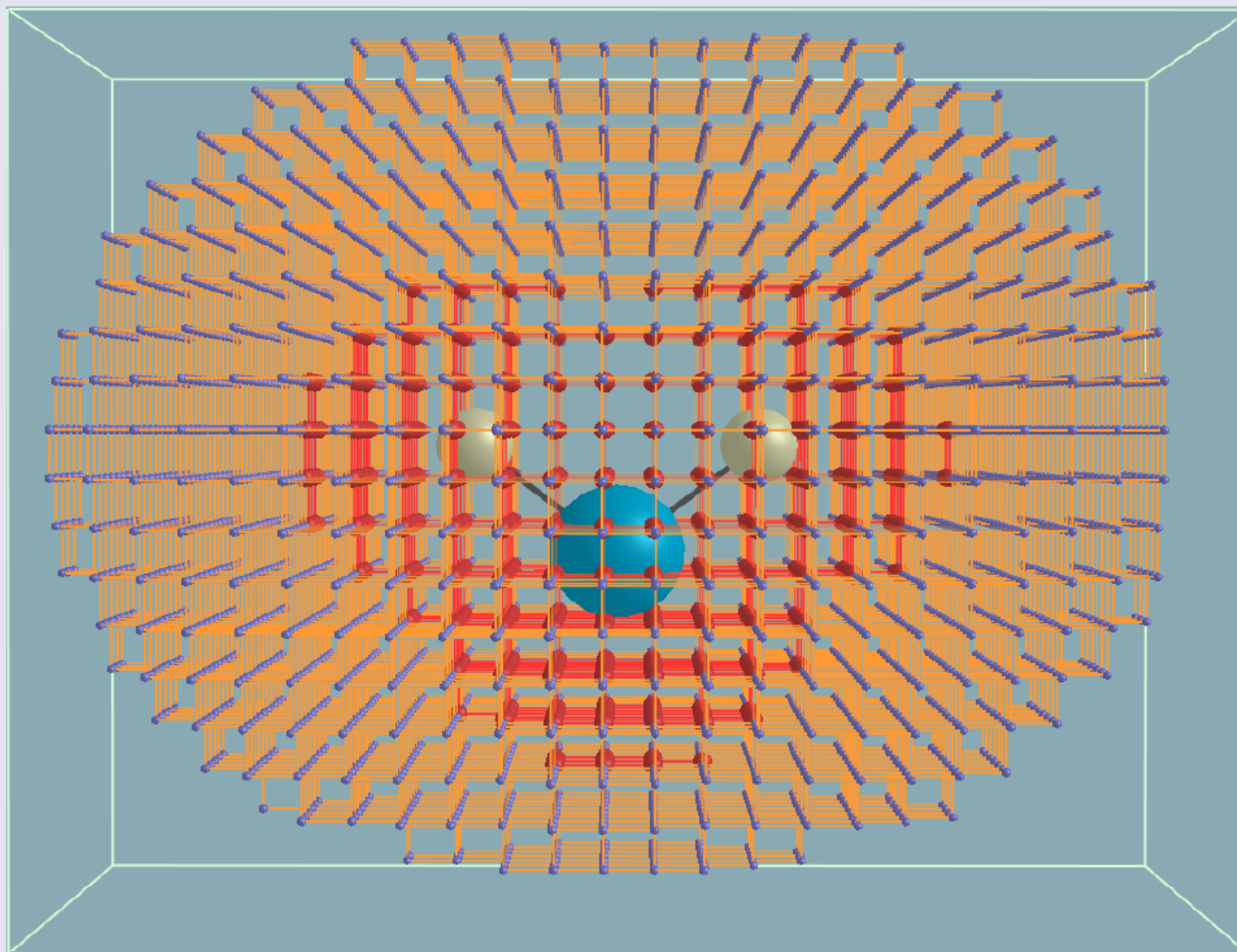
Resonant states

Conclusion

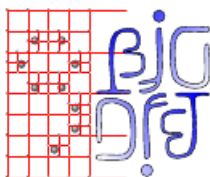


Adaptivity of the mesh

Coarse grid (low resolution, `crmult`)



CEA



BigDFT

<http://bigdft.org>

Introduction

BigDFT run

Atom positions

Basis set

Pseudopotential

XC

SCF Loop

Performances

Poisson Solver

Relaxation

HPC

Perspectives

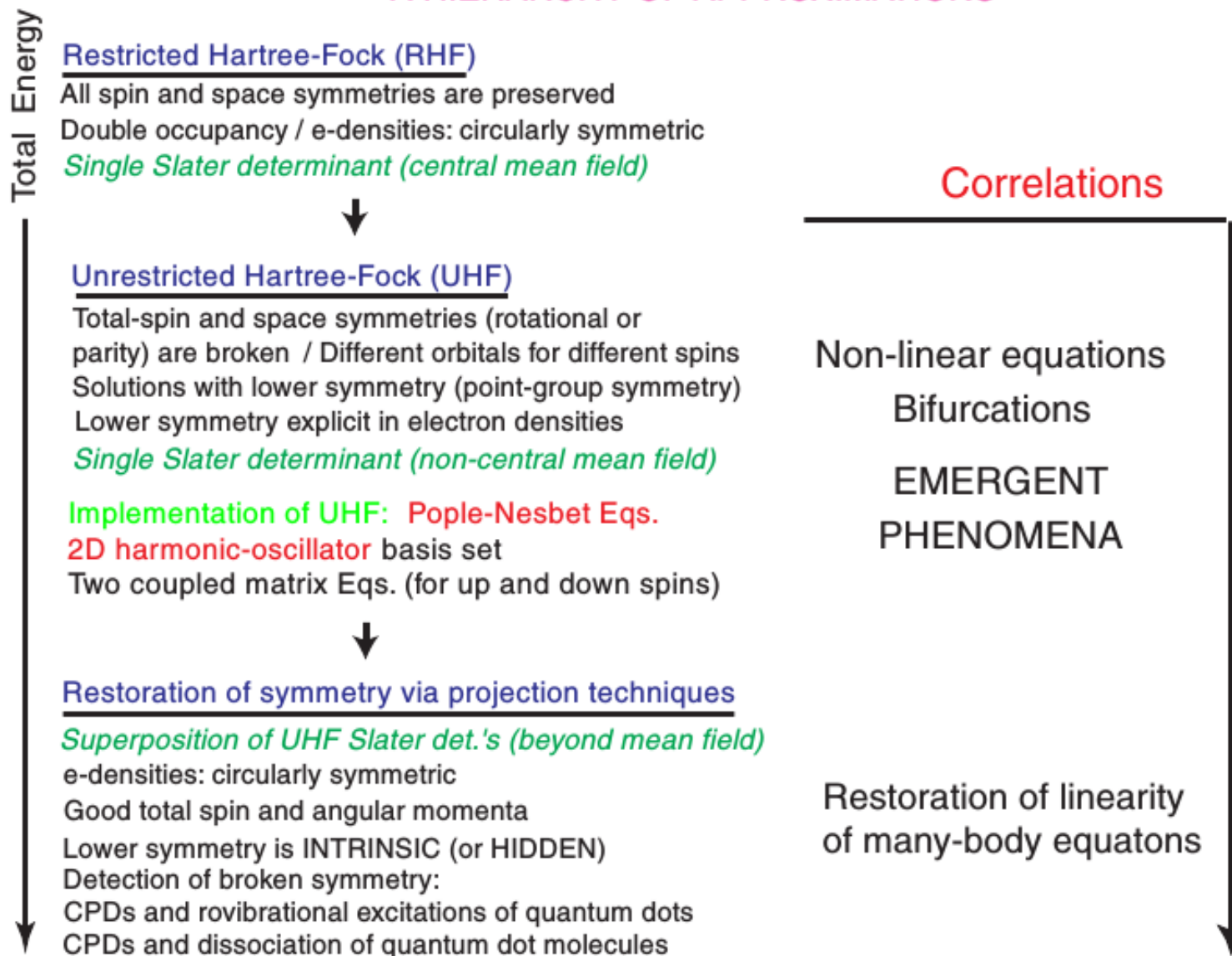
Order N

Resonant states

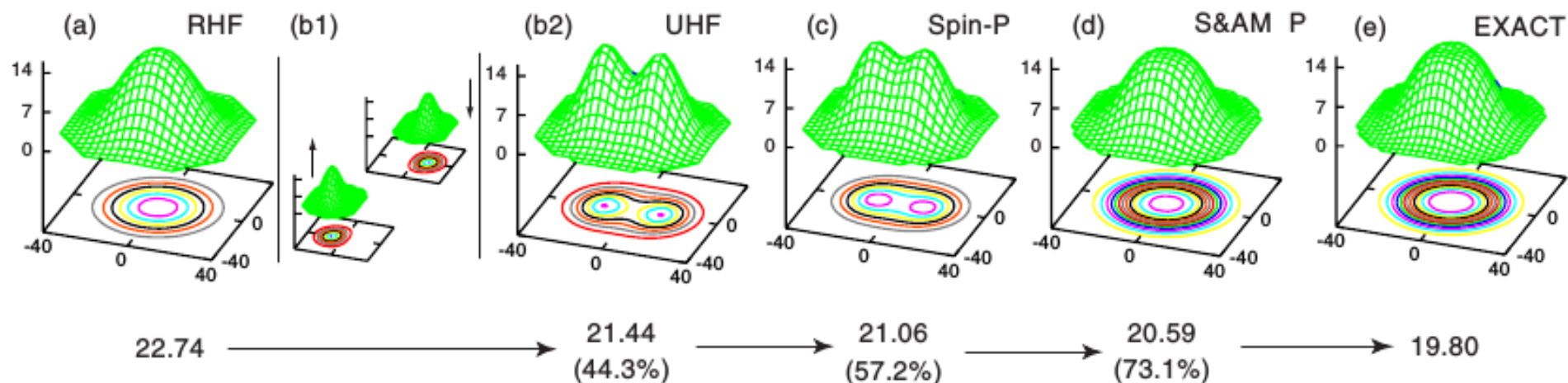
Conclusion

Нарушение и восстановление симметрии

A HIERARCHY OF APPROXIMATIONS



Нарушение и восстановление симметрии



От RHF к точному решению через последующее «методы спиновой проекции»

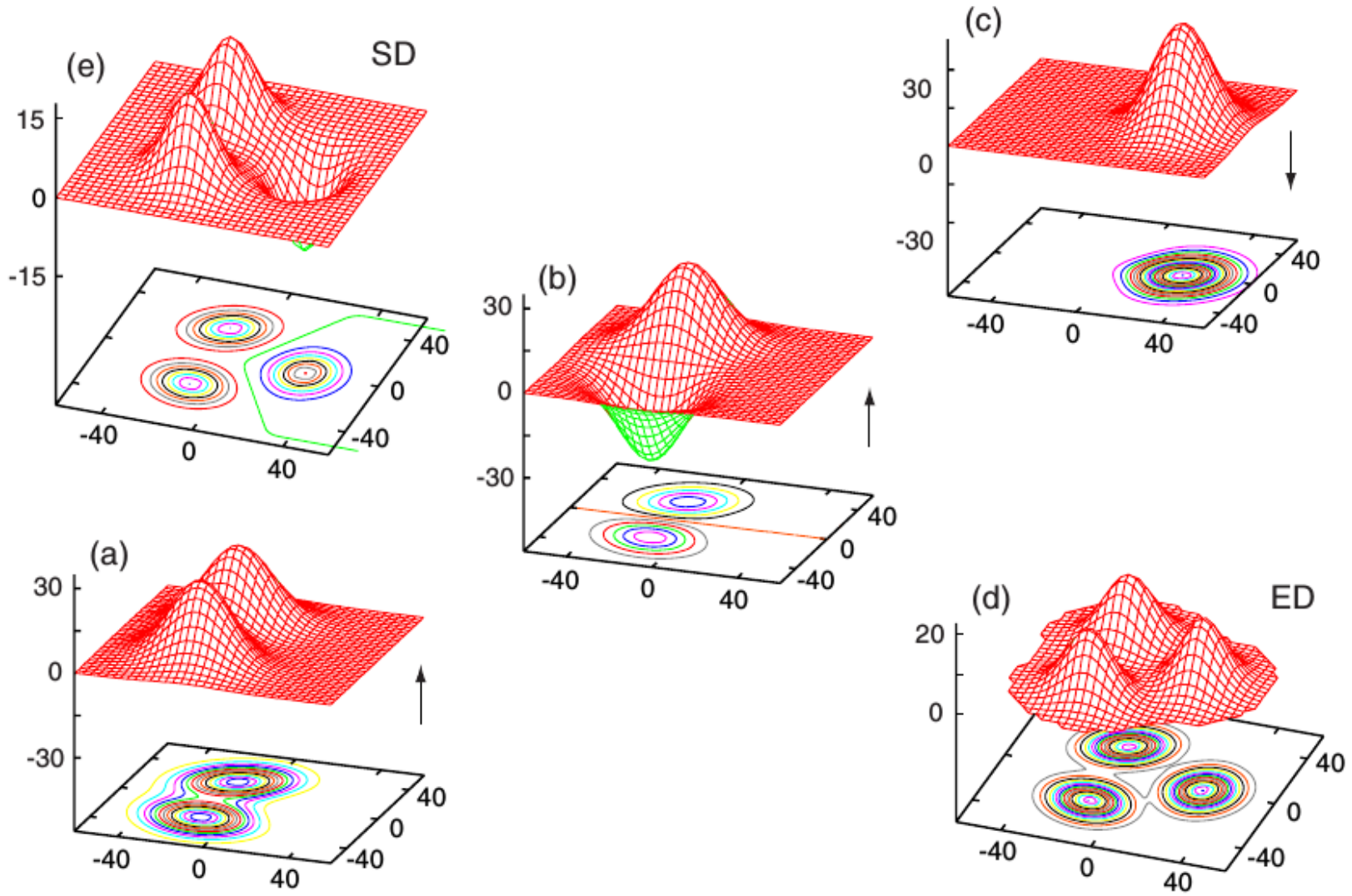


Figure 6. The UHF solution exhibiting breaking of the circular symmetry for $N = 3$ and $S_z = 1/2$ at $R_W = 10$ and $B = 0$. (a) and (b) Real orbitals for the two spin-up electrons. (c) Real orbital for the single spin-down electron. (d) Total electron density (ED). (e) Spin density (SD, difference of the spin-up minus the spin-down partial electron densities). The choice of the remaining parameters is $\hbar\omega_0 = 5$ meV and $m^* = 0.067m_e$. Distances along the horizontal x - and y -axes are in nanometres. The real orbitals are in 10^{-3} nm^{-1} and the densities (electron density and spin density) in 10^{-4} nm^{-2} . The arrows indicate the spin direction.

Мысли напоследок

