

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201612081

www.whxb.pku.edu.cn

单壁 AIAs(111)纳米管结构和电子性质的密度泛函理论研究

王 玮 谭 凯*

(厦门大学化学化工学院化学系, 福建省理论与计算化学重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 通过卷曲立方 AIAs(111)单层片(sheets)构造了一系列($n,0$)和(n,m)一维单壁纳米管。用周期性密度泛函理论(DFT)计算并比较了不同类型 AIAs 纳米管在几何结构、能量及电子性质等方面的差别。计算结果表明锯齿型和椅型纳米管应变能均为负值,并随着管径变大而逐渐变小。然而,它们的带隙相当不同:椅型纳米管为间接带隙,随着管径的增大而带隙减小;锯齿型纳米管为直接带隙,管径为 1.87 nm 时存在着一个极大带隙值(2.11 eV)。这种不同主要源于锯齿型纳米管铝原子间 $3p$ 轨道的耦合贡献。

关键词: 密度泛函理论; 砷化铝; 锯齿型; 椅型; 纳米管
中图分类号: O641

Structure and Electronic Properties of Single Walled Nanotubes from AIAs(111) Sheets: A DFT Study

WANG Wei TAN Kai*

(Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: A series of AIAs nanotubes (NTs) can be formed by rolling up two dimensional periodic (111) single layer sheets, namely ($n,0$) and (n,m) nanotubes. Optimized parameters of the atomic arrangement, energy levels and electronic structure of corresponding nanotubes of different types were calculated and compared by the density functional theory (DFT) method. The calculated results showed that strain energies (E_s) are negative over most of the diameter range for the ($n,0$) and (n,m) series, indicating that these NTs are more stable than a planar AIAs(111) single layer. The strain energy gradually decreases with increasing diameter. The calculated electronic band structures and density of states profiles reveal that the indirect band gaps (E_g) of armchair AIAs nanotubes gradually decreases with increasing diameter, which is distinct behavior from the zigzag nanotubes. The zigzag AIAs nanotubes feature a direct E_g with a peak value (2.11 eV) for a tube of radius 1.87 nm. The origin of the differences in band gaps could be attributed to the $p-p$ coupling interaction between Al $3p$ orbitals in the conduction band of the AIAs zigzag nanotube.

Key Words: Density functional theory; AIAs; Zigzag; Armchair; Nanotube

1 引 言

砷化铝(AIAs)是一种重要的电子器件和光电子器件材料¹,特别是它能与GaAs形成异质结构材料^{2,3},具有特殊的量子井特性和较高的电子迁移率

而备受科学家关注。由于低维AIAs材料具有量子尺寸效应、表面效应等性质,其纳米材料(纳米薄膜,纳米线)在纳米光电子器件实际应用中具有巨大的价值^{4,5}。Li等⁶利用化学束外延方法(CBE)⁷制

Received: September 12, 2016; Revised: December 8, 2016; Published online: December 8, 2016.

*Corresponding author. Email: ktan@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2182826.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21573182).

国家自然科学基金(21573182)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

备了 AlAs/GaAs 核壳纳米线。理论方面的研究报道了具有二维纳米尺寸的二硫化铝单层结构, 预测二硫化铝容易制备得到单层结构^{8,9}。Yang 等¹⁰在二硫化铝或二硫化镓薄层之间插入了超薄二硫化铝纳米层, 利用它作为刻蚀层, 利用应变能作用二硫化镓/二硫化铝纳米层自动卷曲成纳米管^{11,12}。根据这一思路, 超薄二硫化铝纳米层是否可能通过应变能(strain energy)作用自动卷曲成纳米管呢? 然而时至今日实验制备二硫化铝纳米管依然没有成功, 因此开展相应的理论研究就显得非常必要。Rubio 等¹³对碳纳米管的理论研究表明应变能与管径有关, 管径越小应变能越高。同时, 纳米管成分与管壁结构也会影响应变能。与碳纳米管不同的是, 二硫化铝不是层状化合物, 因而成管后有很多悬挂键的产生。要消除悬挂键的影响, 通常采用氢封闭的方法。Tanskanen 等¹⁴用 B3LYP 方法对外表面加氢的二硫化铝纳米管进行计算研究, (111)面构成的锯齿型和椅型的两种管在较大半径区域应力能呈负值, 表明二硫化铝纳米管可稳定存在。然而氢封闭只解决了原子的几何边界条件, 并不满足电子边界条件。我们更希望了解有悬挂键情况下应变能与管径关系, 了解半导体表面态或界面态是不是纳米管不稳定性主要来源。因此本文我们希望使用周期性模型对单壁二硫化铝(111)纳米管不同手性矢量的模型进行研究, 计算应变能大小, 研究管径和应变能的关系, 阐明表面态的出现对纳米管不稳定性的影响。

2 模型与计算方法

从二硫化铝晶体沿(111)面切割, 建立 slab 模型, 结构优化前的 AlAs(111)纳米片如图 1 所示。其中 \vec{a}_1 和 \vec{a}_2 为单层结构平面单胞基矢, 优化后 $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0.4004 \text{ nm}$, Al-As 之间平均键长为 0.2365 nm 。二硫化铝纳米管表示方法类似碳纳米管, 用手性矢量表示, $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, 即表示为 (n,m) , 其中 n, m 为整数, 沿不同手性矢量卷曲单层结构可以得到不同手性的纳米管。如沿图中实线和虚线所示的手性矢量卷曲, 可以得到锯齿型 $(n,0)$ 和椅型 (n,m) ($n=m$) 纳米管, 图 1(右)展现了锯齿型 $(8,0)$ 和椅型 $(6,6)$ 两个优化之后的几何结构。

本文的计算工作均采用 VASP 密度泛函程序包¹⁵, 采用平面波基组解 Kohn-Sham 方程模拟价电子态 Al- $3s^23p^1$ 和 As- $4s^24p^3$, 波函数截断能设置为 400 eV , 并且考虑了价电子自旋极化。交换相关泛函采用 Perdew-Wang (PW91) 广义梯度近似(GGA)^{16,17}。沿管轴方向, 即周期性方向, 采用三个超胞模型, 并且采用 Monkhorst-Pack 法沿管轴方向选取倒格空间 K 点, 设置为 $1 \times 1 \times 5$ 。为了避免纳米管之间的相互作用影响, 管之间真空层大于 1 nm 。我们采用共轭梯度方法优化模型结构, 为了保证结构精度, 能量收敛精度和每个原子受力精度分别设置为 $1 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 。采用 Bader 电荷布局分析 Al 和 As 的带电情况¹⁸。为了比较纳米管的稳定性, 定义应变能 E_{strain} :

$$E_{\text{strain}} = E_{\text{tube}} - E_{\text{sheet}}$$

E_{tube} 为纳米管优化后平衡构型平均到每个 AlAs 单元

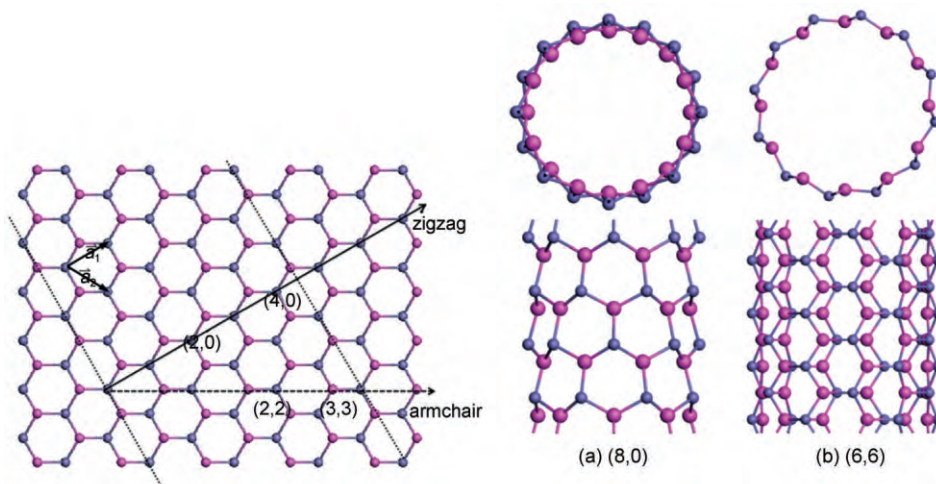


图 1 二硫化铝(111)单层及锯齿型(8,0) (a)和椅型(6,6) (b)结构

Fig.1 AlAs(111) single layer sheet and zigzag (8,0) (a), armchair (6,6) (b) nanotubes

Pink and grey spheres indicate Al and As atoms, respectively. color online

上的能量, E_{sheet} 为单层立方晶型(111)面纳米片平衡构型平均到每个 AlAs 单元上的能量。

3 结果与讨论

首先我们使用 PW91 泛函对于闪锌矿 AlAs 晶体结构进行了优化。此立方晶型的晶格常数为 0.5731 nm, 与之前已报道的理论计算值^{19,20}一致。由表 1 所见, 我们的计算表明立方 AlAs 的带隙为一个 1.41 eV 的直接带隙, 相应的实验值为 2.16 eV²¹。众所周知由于 DFT 方法的自身缺陷, 采用 GGA 计算得到的能隙往往低估²²⁻²⁴。但是它依然能够较为准确地预测带隙的变化趋势。而用杂化泛函计算非常耗时²⁵, 并且本文主要关注能隙变化趋势, 并不需要非常准确的计算, 因此本文依然采用较为普遍且计算快速的 PW91 泛函计算。进而切割体相材料的晶体结构, 产生(111)面, 然后截取单层厚切面, 从而产生单层片结构。在闪锌矿 AlAs 晶体中仅存在一种 Al-As 键长, 在 PW91 方法中计算得到的键长数据为 0.2452 nm, 在纳米片中, 由于 Al 和部分 As 原子的配位数减少, AlAs 键长为 0.2360 nm。体相的结合能是 $-4.67 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, (111)面单层的结合能为 $-4.16 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$,

它们之间的结合能差值为 $0.51 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。通过纳米片卷曲获得不同类型的(111)单壁纳米管。我们选取了 $(n,0)$ 纳米管 ($n = 8-26$) 以及 (n,m) 纳米管 ($n = m = 4-16$) 作为讨论对象。

从表 1 中也可以看出 $\text{Al}-\text{As}_{\perp}$ 和 $\text{Al}-\text{As}_{\parallel}$ 随着半径增大而小幅度减小。由于管壁应力作用, 最大管径纳米管 Al-As 键长值也大于单层片中的键长。 $\text{Al}-\text{As}_{\perp}$ 的减小幅度稍小于 $\text{Al}-\text{As}_{\parallel}$, 表现并不明显。管径大小相近时锯齿型的两种键长均稍大于椅型, 椅型管壁中 Al-As 键分布方向更适合键角均匀分配。经过优化, 锯齿型和椅型的管壁中的 Al 原子和 As 原子之间起伏程度减弱, 但仍然有明显的凹凸形变。Al 原子向管轴方向偏移, As 原子则向相反方向偏移。变量 Buckling 值通常用来评估管壁的凹凸形变大小。计算发现随着管径增大, 椅型和锯齿型管壁的 Buckling 值均逐渐减小, 并且逐渐向单层片平衡结构的 Buckling 值 (0.0500 nm) 靠近。其中, 椅型纳米管的 Buckling 值随半径增大而减小幅度大于锯齿型。这归因于椅型结构中圆周方向受拉伸的 Al-As 键多于锯齿型结构。

PW91 计算结果表明: 锯齿型和椅型两种管型的应变能均为负值。随着管径增加, 管壁的曲率

表 1 优化后的砷化铝晶体、单层纳米片、锯齿型和椅型纳米管的几何构型及能量

Table 1 Optimized geometry and energy of AlAs bulk, single layer (111) nanosheet, armchair and zigzag nanotubes

	D/nm	Band gap/eV			$E_{\text{strain}}/\text{eV}$	Buckling/nm	Bond length/nm	
		VBM	CBM	gap			Al-As _∥	Al-As _⊥
AlAs-bulk	-	1.41			-	-	0.2452	0.2452
slab	-	1.98			-	0.0500	0.2360	0.2360
(n,n)		VBM	CBM	gap				
(4,4)	0.9656	-0.24	2.10	2.34	-0.158	0.0654	0.2419	0.2397
(6,6)	1.4056	-1.06	1.13	2.19	-0.122	0.0594	0.2404	0.2392
(8,8)	1.8565	-1.10	1.00	2.10	-0.099	0.0599	0.2397	0.2391
(10,10)	2.2968	-1.10	0.95	2.05	-0.084	0.0549	0.2393	0.2390
(12,12)	2.7446	-1.06	0.93	1.99	-0.072	0.0532	0.2389	0.2389
(14,14)	3.1947	-1.09	0.87	1.96	-0.063	0.0519	0.2388	0.2390
(16,16)	3.6404	-1.11	0.85	1.96	-0.057	0.0519	0.2386	0.2389
(n,0)								
(8,0)	1.1052	-1.18	0.68	1.86	-0.140	0.0564	0.2420	0.2405
(10,0)	1.3591	-1.15	0.87	2.02	-0.124	0.0596	0.2410	0.2401
(12,0)	1.6144	-1.17	0.91	2.08	-0.110	0.0579	0.2403	0.2397
(14,0)	1.8716	-1.10	1.01	2.11	-0.098	0.0562	0.2399	0.2394
(16,0)	2.1314	-1.08	0.96	2.04	-0.089	0.0551	0.2395	0.2394
(18,0)	2.3890	-1.09	0.91	2.01	-0.081	0.0542	0.2393	0.2393
(20,0)	2.6484	-1.10	0.89	1.99	-0.071	0.0534	0.2391	0.2392
(22,0)	2.9048	-1.11	0.86	1.97	-0.069	0.0527	0.2389	0.2392
(24,0)	3.1669	-1.11	0.83	1.94	-0.064	0.0520	0.2388	0.2391
(26,0)	3.4301	-1.09	0.83	1.92	-0.060	0.0517	0.2387	0.2391

VBM: valence band maximum; CBM: conduction band minimum

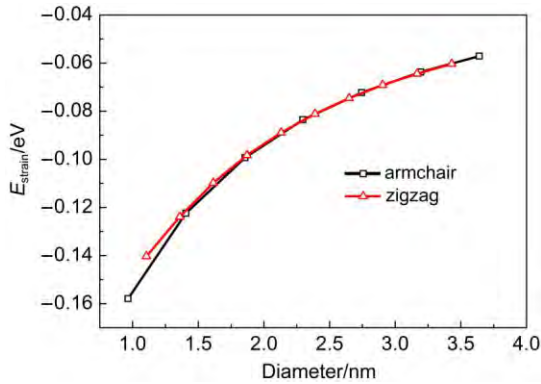


图2 两种类型 AlAs(111)纳米管应变能(E_{strain})和管径的关系示意图

Fig.2 Relationships between strain energy (E_{strain}) and diameter of two types of AlAs(111) nanotubes

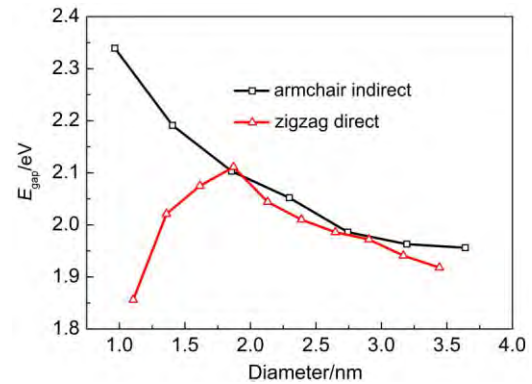


图3 不同类型 AlAs(111)纳米管带隙(E_{gap})和管径的关系示意图

Fig.3 Relationships between band gap (E_{gap}) and diameter of different AlAs(111) nanotubes

减小，管体形变逐渐减小。图2中显示管径大小相近时，椅型和锯齿型应变能大小也相似，因此，

应变能对管型不敏感。应变能结果表明砷化铝纳米管比(111)单层结构稳定，纳米管形成在能量上

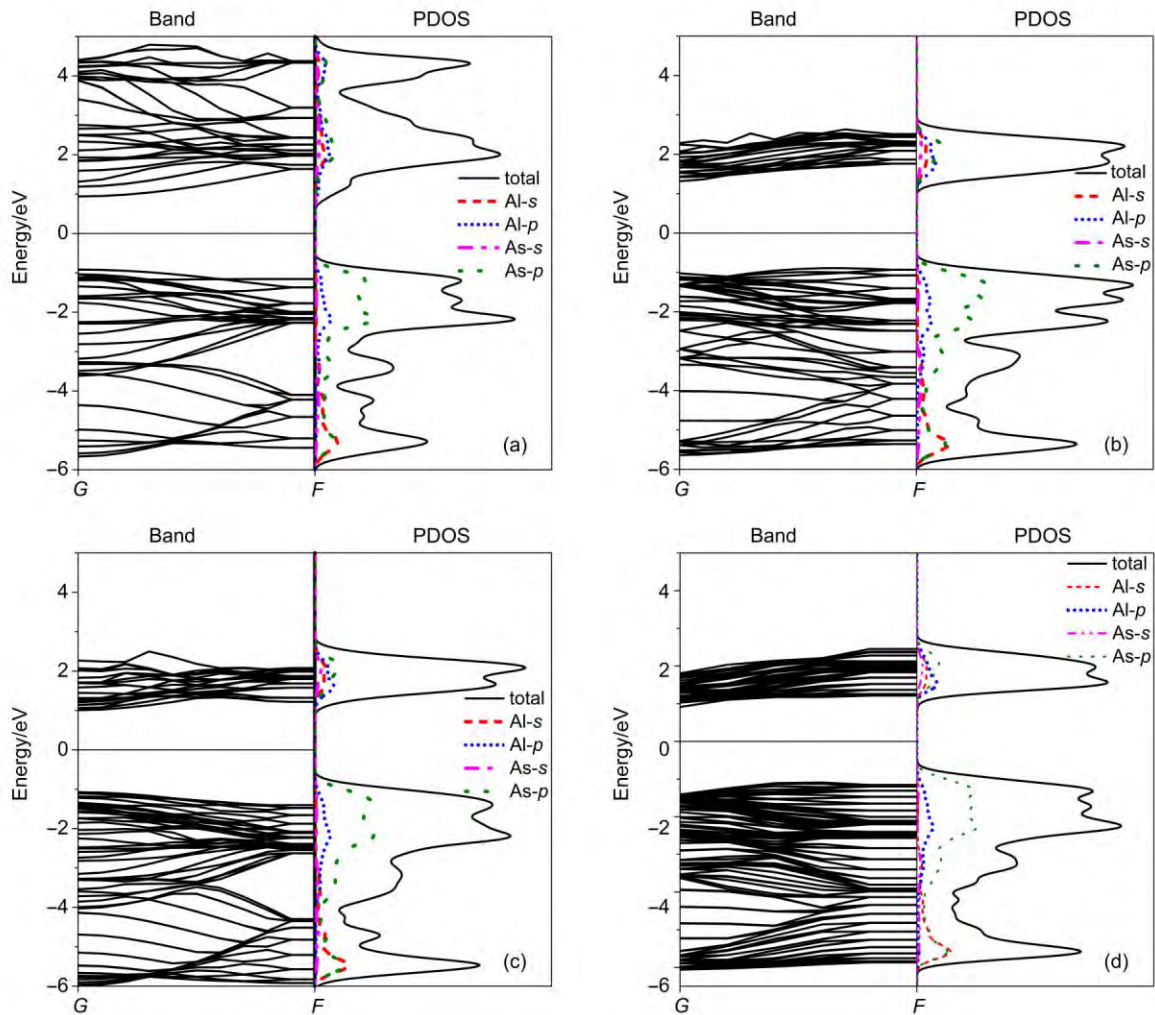


图4 AlAs纳米管的电子能带结构和相应的分态密度(PDOS)图

Fig.4 Electronic band structures and projected density of states (PDOS) of AlAs nanotube (a) zigzag (8,0), (b) armchair (6,6), (c) zigzag (14,0), (d) armchair (12,12)

是有利的。

两种类型纳米管能隙计算的结果如图3所示。通过能带结构分析,椅型纳米管均为间接带隙,而锯齿型纳米管均为直接带隙。椅型纳米管直径从(4,4)的0.9656 nm增长到(16,16)的3.6404 nm,它们的带隙相应地从2.34 eV逐渐减小到1.96 eV,并且趋于稳定,与(111)面单层纳米片带隙(1.98 eV)相差不多。相对于椅型纳米管的带隙变化规律,锯齿型纳米管的带隙变化较为特殊。从图3中可以看出锯齿型纳米管带隙先随直径增大而增大,达到一个最大值之后再逐渐减小。最大值出现在(14,0)管,带隙值为2.11 eV。为了解释锯齿型纳米管的带隙变化的原因,我们分析了椅型纳米管和锯齿型纳米管的能带结构和相应的态密度分布情况。

图4列出了锯齿型(8,0)和(14,0)以及椅型(6,6)和(12,12)的能带图和相应的投影态密度图。对(8,0)管采用含有四个原子层并含32个原子的超胞结构;对(6,6)管也采用含有四个原子层并含48个原子的超胞结构。从能带图中可以看出椅型具有间接带隙,而锯齿型具有直接带隙结构。并且椅型价带顶靠近Brillouin区中间位置,而锯齿型的价带顶和导带底均位于Gamma点。(8,0)管的导带分布能量区间比(14,0)的要宽,并且导带底能级较低,然而,两者的价带形态基本保持不变。椅型的导带底能级随半径增大而逐渐靠近Fermi能级,价带和导带的能量分布宽度受管径影响并不明显。从态密度图中,我们可以看出锯齿型和椅型的导带底主要由Al原子的3p轨道构成,价带顶则主要由As原子4p轨道构成。由以上分析我们可知,椅型的能隙逐渐减小是由导带底(CBM)下移引起的,这是因为由片层卷曲而成的AlAs纳米管壁具有一定的曲率,致使原来平面 π 键发生畸变,电子分布随之变化,会发生 σ - π 杂化重排。原来能量较高的Al 4s或As 5s轨道和Al 3p轨道发生 σ^* - π^* 杂化,形成能级升高的反键态。因此曲率逐渐变大, σ^* 轨道参与减少,而使导带底下移,逐渐靠近Fermi能级。而锯齿型纳米管带隙的异常则应归结于Al 3p轨道 π^* - π^* 作用。

进一步我们比较了锯齿型大管径纳米管和小管径纳米管的导带底和价带顶的电荷密度分布情况。图5中给出了(8,0)和(14,0)的导带底和价带顶的电荷密度分布图。锯齿管的导带底均由Al原子未占据3p轨道构成,并且轨道伸展方向与管轴垂

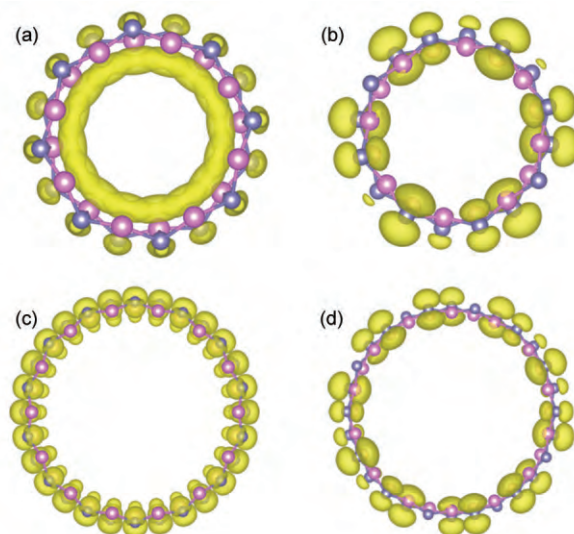


图5 (8,0) (a, b)和(14,0) (c, d)的价带底(a, c)和导带顶(b, d)的电荷密度分布图

Fig.5 Plots of the charge density distribution along valence band (VB) (a, c) and conduction band (CB) (b, d) of (8,0) (a, b) and (14,0) (c, d)
 $\rho = 5 \text{ electron} \cdot \text{nm}^{-3}$

直;价带顶均由As原子的占据的4p轨道构成,轨道伸展方向也与管轴垂直。我们发现当锯齿型纳米管管径较小时,Al原子3p空轨道之间相互作用,在管内垂直于管轴方向形成类似 π 共轭轨道的环形轨道。随着管径增大,Al原子3p空轨道之间相互作用减弱,环形轨道逐渐消失。这是由于纳米管管径较小时,Al原子的未占据3p相互作用较强;当管径增大时,Al原子的未占据3p相互作用逐渐减弱。对在椅型纳米管,Al原子的未占据3p轨道相互作用较弱。同样,从态密度图中可以看出,由于类似 π 共轭轨道的环形轨道存在,(8,0)管的导带底Al原子3p轨道能级降低,使小半径锯齿型纳米管的带隙较小。当管径增大到某一临界值,与(14,0)的管径(1.8716 nm)相近,类似 π 共轭轨道的环形轨道作用几乎减弱消失,导带能量分布区间也逐渐减小并趋于一致,带隙变化规律也与椅型纳米管相似。

4 结论

我们用立方晶型砷化铝(111)面单层纳米片构建了砷化铝锯齿型和椅型纳米管,并用密度泛函理论方法研究了它们的几何结构和电子结构。计算结果表明锯齿型和椅型纳米管应变能均为负值,并随着管径变大而逐渐变小。它们的带隙相

当不同: 椅型纳米管为间接带隙, 随着管径的增大而带隙减小; 锯齿型纳米管为直接带隙, 管径为 1.87 nm 时存在着一个极大带隙值(2.11 eV)。通过分析能带图和相应的投影态密度图, 我们发现椅型的能隙逐渐减小是由能量较高的 Al 4s 或 As 5s 轨道和 Al 3p 轨道发生 $\sigma^*-\pi^*$ 杂化引起的。而锯齿型纳米管存在着一个极大值是由于铝原子间 3p 轨道的耦合与 $\sigma^*-\pi^*$ 杂化共同作用的结果。我们的 DFT 计算从理论上预测了砷化铝纳米管可以稳定存在, 且通过应变能卷曲而成。

References

- (1) Thornton, T. J.; Pepper, M.; Ahmed, H.; Andrews, D.; Davies, G. J. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 1198. doi: 10.1103/PhysRevLett.56.1198
- (2) Schwabe, R.; Pietag, F.; Gottschalch, V.; Wagner, G.; Di Ventura, M.; Bitz, A.; Staehli, J. L. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, R4329. doi: 10.1103/PhysRevB.56.R4329
- (3) Kang, J. U.; Stegeman, G. I.; Aitchison, J. S.; Akhmediev, N. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3699. doi: 10.1103/PhysRevLett.76.3699
- (4) Gunawan, O.; Shkolnikov, Y. P.; Poortere, E. P. D.; Tutuc, E.; Shayegan, M. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 246603. doi: 10.1103/PhysRevLett.93.246603
- (5) Funk, S.; Li, A.; Ercolani, D.; Gemmi, M.; Sorba, L.; Zardo, I. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1400. doi: 10.1021/nn305112a
- (6) Li, A.; Ercolani, D.; Lugani, L.; Nasi, L.; Rossi, F.; Salviati, G.; Beltram, F.; Sorba, L. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4053. doi: 10.1021/cg200620s
- (7) Srivastava, A.; Tyagi, N. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 103. doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.08.046
- (8) Singh, A. K.; Zhuang, H. L.; Hennig, R. G. *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 245431. doi: 10.1103/PhysRevB.89.245431
- (9) Zhuang, H. L.; Singh, A. K.; Hennig, R. G. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 165415. doi: 10.1103/PhysRevB.87.165415
- (10) Jia, S. P.; Chen, G. F.; He, W.; Dai, P.; Chen, J. X.; Lu, S. L.; Yang, H. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *317*, 828. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.09.013
- (11) Prinz, V. Y.; Chekhovskiy, A. V.; Preobrazhenskii, V. V.; Semyagin, B. R.; Gutakovskiy, A. K. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 231. doi: 10.1088/0957-4484/13/2/319
- (12) Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Giannaris, C.; Rubio, A. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 750. doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:10<750::AID-ADMA750>3.0.CO;2-6
- (13) Rubio, A.; Corkill, J. L.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 5081. doi: 10.1103/PhysRevB.49.5081
- (14) Tanskanen, J. T.; Linnolahti, M.; Karttunen, A.; Pakkanen, T. A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10065. doi: 10.1021/jp9028563
- (15) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169. doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169
- (16) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671. doi: 10.1103/PhysRevB.46.6671
- (17) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 12947. doi: 10.1103/PhysRevB.46.12947
- (18) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347. doi: 10.1002/jcc.540141112
- (19) Ahmed, R.; Hashemifar, S. J.; Akbarzadeh, H.; Ahmed, M.; Fazal, E. A. *Comput. Mater. Sci.* **2007**, *39*, 580. doi: 10.1016/j.commatsci.2006.08.014
- (20) Rushton, P. P.; Clark, S. J.; Tozer, D. J. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 115206. doi: 10.1103/PhysRevB.63.115206
- (21) Vurafman, I.; Meyer, J. R.; Ram-Mohan, L. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5815. doi: 10.1063/1.1368156
- (22) Perdew, J. P.; Levy, M. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1884. doi: 10.1103/PhysRevLett.51.1884
- (23) Scharoch, P.; Winiarski, M. *Comput. Phys. Comm.* **2013**, *184*, 2680. doi: 10.1016/j.cpc.2013.07.008
- (24) Garza, A. J.; Scuseria, G. E. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4165. doi: 10.1021/acs.jpcllett.6b01807
- (25) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207. doi: 10.1063/1.1564060