

# Metody symulacji w nanotechnologii

Skrócony opis:

Wykład zawiera wprowadzenie do technik stosowanych w fizyce i biofizyce do komputerowego modelowania nanostruktur i symulacji zachodzących w nich procesów. Wybrane przykłady to np. tunelowanie przez bariery potencjału, modelowanie struktury energetycznej układów grafenowych, optymalizacja naprężeń materiałów w skali nano czy dynamika molekularna nanocząstek o znaczeniu biologicznym. Omówienie metod poprzedzone jest krótkim wprowadzeniem do mechaniki kwantowej. Prezentowane metody mają odniesienie do metod numerycznych poznanych na II roku na zajęciach z metod numerycznych. Studenci piszą własne programy realizujące rozwiązanie danego problemu dla nanostruktur lub uczą się posługiwać gotowym pakietem numerycznym.

Pełny opis:

1. Wstęp do mechaniki kwantowej. Równanie Schroedingera, funkcja falowa, przestrzeń modelowa, macierzowa reprezentacja hamiltonianu, zagadnienie własne dla hamiltonianu.
2. Układy modelowe, atomy i molekuly. Wiązanie chemiczne, hybrydyzacja orbitali.
3. Ośrodek periodyczny, twierdzenie Blocha, wektor falowy, pasmowa struktura widma energii, grafen, nanorurki i nanowstęgi.
4. Metoda ciasnego wiązania, metody diagonalizacji.
5. Wprowadzenie do problemu naprężeń na przykładzie samorosnących kropek kwantowych.
6. Rodzaje i źródła odkształceń:
  - Odkształcenia a naprężenia. Opis tensorowy.
  - Przybliżenie ośrodka ciągłego.
  - Podejście atomistyczne.
7. Równanie Schroedingera zależne od czasu:
  - Ewolucja cząstki swobodnej, fale płaskie, gaussowski pakiet falowy.
8. Ruch w polu potencjału ograniczającego.
9. Rozpraszanie na barierze potencjału, tunelowanie, współczynniki odbicia i transmisji.
10. Tunelowanie przez podwójną bariera potencjału, efekty rezonansowe.
11. Metody numeryczne: Cranka-Nicholson i time splitting.
12. Dozwolone energie układu kwantowego: dyskretne, z zakresu ciągłego i rezonansowe (dyskretne rozmyte w widmie ciągłym).
13. Rozwiązanie równania własnego hamiltonianu dla cząstki w jednowymiarowym potencjale studnia-bariera.
14. Własności stanów rezonansowych.
15. Wprowadzenie do nanotechnologii układów biologicznych. Centralny dogmat biologii molekularnej.
16. Przegląd metod poszukiwania minimum funkcji wielu zmiennych na przykładzie pola siłowego.
17. Metody symulacji dynamiki molekularnej.
18. Modelowanie wytrzymałości biomateriałów (włókna).

Wykład 1.  
3 godziny

# Elementy mechaniki kwantowej

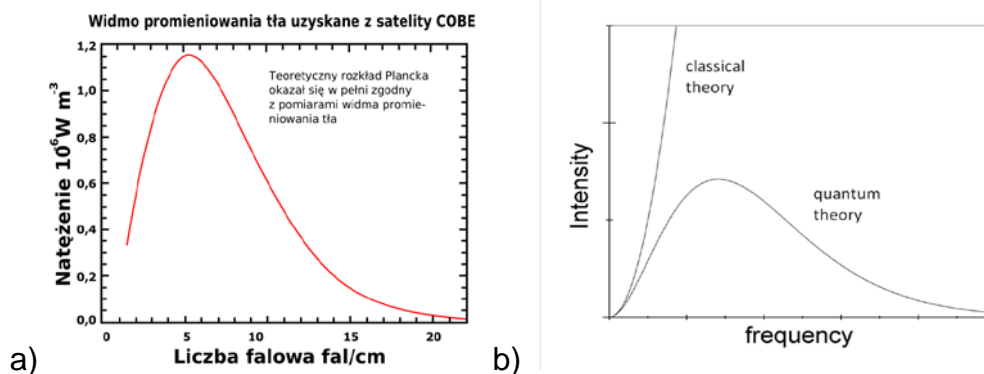
## Geneza mechaniki kwantowej

Fizyka klasyczna opisuje układy makroskopowe, przy czym termin „makro” dotyczy układów o rozmiarach powyżej jednego mikrometra. Mogą to być pojedyncze obiekty o makroskopowych rozmiarach i masach (bryły sztywne lub obiekty modelowane punktami materialnymi) albo zbiory takich obiektów (np. układy planetarne). Zadaniem teorii fizycznej jest opis *stanu układu fizycznego*. W mechanice klasycznej stan układu złożonego np. z wielu cząstek materialnych jest jednoznacznie określony przez podanie położeń i pędów każdego elementu takiego układu w dowolnej chwili czasu. Wielkości te znajduje się rozwiązując równania mechaniki Newtona, które są równaniami różniczkowymi II-go rzędu. Stan klasycznych układów złożonych z bardzo dużej liczby słabo-oddziałujących cząstek (gazów) opisuje się w ramach fizyki statystycznej, nie wnikając w ich mikroskopową strukturę, za pomocą makroskopowych parametrów takich jak temperatura, objętość i ciśnienie.

Przełom XIX i XX wieku przyniósł rozwój technik eksperymentalnych zarówno spektroskopowych jak i elektrycznych. Wykonano wówczas szereg doświadczeń, których rezultatów nie dało się wyjaśnić na gruncie fizyki klasycznej, bez wprowadzenia nowej teorii opisującej rzeczywistość fizyczną na poziomie „mikro”, tj. pojedynczych atomów i molekuł. Należą do nich *promieniowanie ciała doskonale czarnego*, *efekt fotoelektryczny* oraz *doświadczenie Francka-Hertza*.

### Promieniowanie ciała doskonale czarnego.

Ciało doskonale czarne to obiekt fizyczny całkowicie pochłaniający padające na nie promieniowanie elektromagnetyczne. W ramach fizyki klasycznej zostało w XIX wieku sformułowane prawo promieniowania ciała doskonale czarnego, zwane prawem Rayleigha-Jeansa, według którego ilość wypromieniowanej energii powinna być proporcjonalna do czwartej potęgi częstotliwości promieniowania i to niezależnie od temperatury. Tymczasem doświadczenia wykazywały, że maksimum natężenia w widmie emitowanym jest funkcją temperatury (prawo Wiena, Rys.1) i np. dla promieniowania powierzchni Słońca (6000 K) przypada dla długości fali 480 nm. Co więcej, sumując wzór Rayleigha-Jeansa po wszystkich częstotliwościach fal otrzymalibyśmy nieskończenie dużą energię. Rozbieżność ta, nazywana *katastrofą w nadfiolecie* była głównym powodem poszukiwania nowej teorii fizycznej dotyczącej mikroświata.



Rys.1 a) Widmo promieniowania tła (wszechświata), jako pozostałość po Wielkim Wybuchu. Wikipedia [http://pl.wikipedia.org/wiki/Cia%C5%82o\\_doskonale\\_czarne](http://pl.wikipedia.org/wiki/Cia%C5%82o_doskonale_czarne) . b) Porównanie widma

promieniowania ciała doskonale czarnego (krzywa z maksimum) dobrze opisywanego przez kwantową teorię Plancka z przewidywaniami klasycznymi (krzywa monotonicznie rosnąca).

Źródłem promieniowania ciała są w mechanice klasycznej drgające ładunki elektryczne (elektrony w atomach), tzw. oscylatory. Żeby wyjaśnić rozbieżności z klasyczną krzywą (zob. Rys.1) Max Planck w 1900 roku przyjął, że takie oscylatory materii mogą emitować promieniowanie tylko w porcjach o energiach  $E=h\nu$ , gdzie  $\nu$  jest częstotliwością promieniowania ( $\nu=c/\lambda$ ,  $\lambda$  - długość fali,  $c$  – prędkość światła), a  $h$  jest pewną stałą o wartości  $4,135\ 667\ 516 \cdot 10^{-15}$  eVs. Od tego czasu porcje te nazywane są *kwantami*. Zrewolucjonizowało to całkowicie pogląd na strukturę materii, bo oznaczało m.in. to, że struktura energetyczna atomów, z których zbudowana jest cała materia, jest *dyskretna* czyli kwantowa (tzn., że tylko pewne wybrane wartości energii są osiągalne, dostępne).

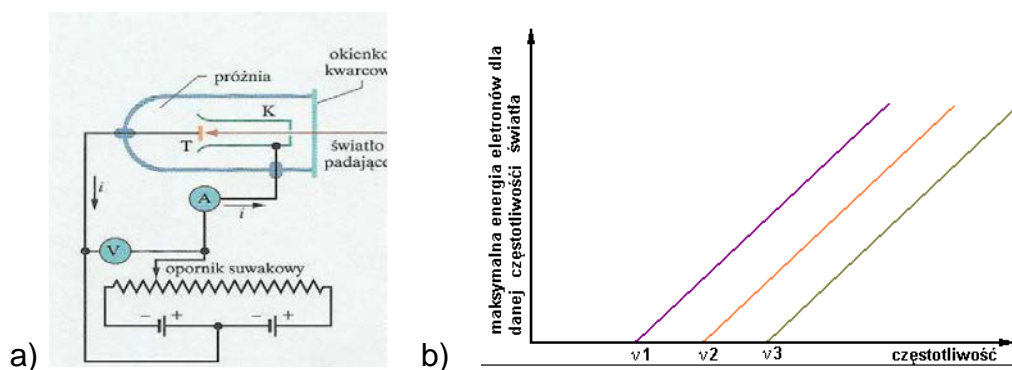
### Zjawisko fotoelektryczne.

Efekt fotoelektryczny został odkryty w 1887 r. przez Heinricha Hertza, bardziej szczegółowo badany później przez Philippa von Lenarda a wyjaśniony przez Alberta Einsteina w 1905 roku w oparciu o teorię kwantów zaproponowaną przez Plancka.

W próżniowej lampie wpiętej w obwód elektryczny (Rys. 2a) światło pada na tarczę i wybija z niej elektrony. Przyłożony potencjał może przyspieszać elektrony do kolektora (K) lub hamować (w zależności od polaryzacji przyłożonego potencjału) i zwracać do emitera (T). Energia elektronów zawracanych  $E=eVh$  ( $V$  – potencjał hamowania) NIE ZALEŻY od natężenia światła (Rys. 2b). Dla dowolnej częstotliwości padającego promieniowania zależność  $E$  – energii elektronów (czyli  $Vh$ ) od częstości  $\nu$  jest liniowa z progiem. Wniosek Einsteina:

$$h\nu = E + \Phi,$$

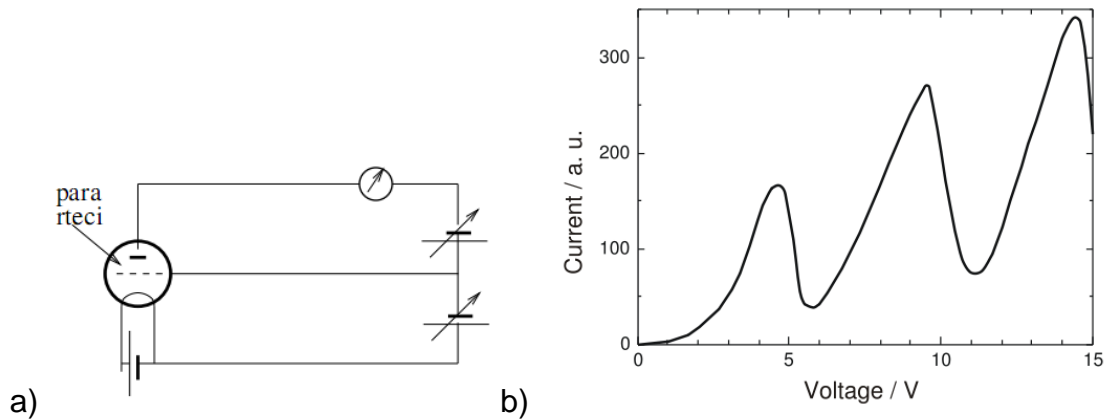
gdzie  $\Phi$  to praca wyjścia z metalu (energia potrzebna na wybicie z metalu elektronów). Warto zauważyć, że nachylenie prostych energii na Rys. 2b jest stałe i równe dokładnie stałej Plancka.



Rys.2 a) Schemat układu do obserwacji zjawiska fotoelektrycznego. "Podstawy Fizyki", D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, PWN Warszawa 2007. b) Wykresy zależności energii emitowanych elektronów od częstotliwości padającego promieniowania, dla różnych metali, z których zbudowana jest tarcza (T). [http://library.thinkquest.org/28383/nowe\\_teksty/html/2\\_8.html](http://library.thinkquest.org/28383/nowe_teksty/html/2_8.html)

### Doświadczenie Francka-Hertza.

W doświadczeniu tym elektrony w nieelastycznych zderzeniach z atomami rtęci (Rys. 3) przekazują im energię w porcjach 4.88 eV – spada wówczas natężenie prądu anodowego. Wniosek: stany energetyczne atomu rtęci są dyskretne; różnica pomiędzy energią stanu podstawowego a energią pierwszego stanu wzbudzonego w atomach rtęci wynosi 4.88 eV.



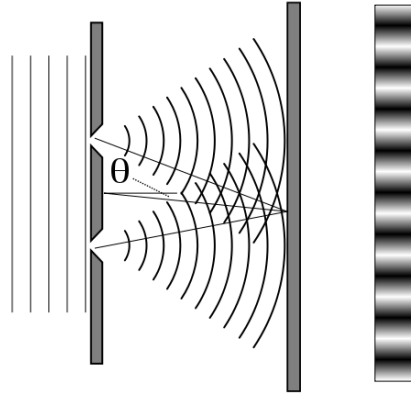
Rys.3 a) Schemat układu do obserwacji doświadczenia Francka-Hertza. b) Wykres prądu anodowego w funkcji napięcia przyspieszającego siatki.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Franck%E2%80%93Hertz\\_experiment](http://en.wikipedia.org/wiki/Franck%E2%80%93Hertz_experiment)

### Fale materii, dyfrakcja promieni X i dyfrakcja elektronów.

Powyższe doświadczenia pokazują ewidentnie dyskretny, czyli kwantowy charakter materii, przynajmniej jeśli mówimy o strukturze energetycznej elementarnych składników materii czyli atomów oraz gdy mamy na myśli wartości energii emitowanego (a także absorbowanego) promieniowania. Inne doświadczenia pokazują inną zaskakującą właściwość materii: jej elementarne składniki, z których jest zbudowana, np. elektrony zachowują się niekiedy jak fale.

Najbardziej podstawową właściwością fal jest ich dyfrakcja (ugięcie na przeszkodach, przesłonach, itp.) oraz interferencja. Typowy obraz przejścia płaskiej fali elektromagnetycznej (światła) przez dwie szczeliny (o szerokości porównywalnej z długością fali), obserwowany na ekranie wygląda tak jak na Rys. 4. W wyniku konstruktywnego i destruktywnego sumowania się grzbietów kulistych fal powstających na szczelinach, na ekranie obserwujemy szereg jasnych i ciemnych prążków. Jeśli szczeliny są punktowe to prążki są koncentryczne. Obraz prążków otrzymuje się też dla siatek dyfrakcyjnych zbudowanych z szeregu bardzo blisko siebie położonych szczelin. Gdy długość fali padającej jest bardzo mała, trudno jest mechanicznie wytworzyć siatkę o bardzo gęstych szczelinach, dlatego dla promieni X (Roentgena) jako siatek używa się kryształów, a rolę szczelin (rys) odgrywają w nich położone płaszczyzny krystalograficzne złożone z regularnej sieci atomów.

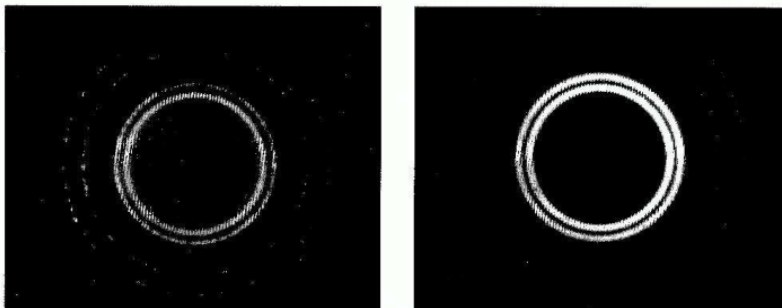
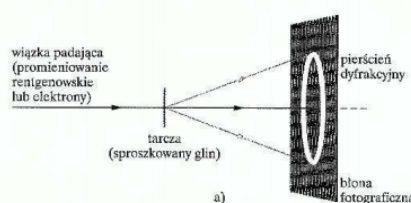


Rys.4 Dyfrakcja fali płaskiej na dwóch szczelinach i powstawanie prążków interferencyjnych na ekranie. [http://en.wikipedia.org/wiki/Double-slit\\_experiment](http://en.wikipedia.org/wiki/Double-slit_experiment)

Jednak bardzo podobny obraz otrzymujemy gdy zamiast fal (np. promieni X) przepuścimy przez układ elektrony. Jest to pokazane na Rys. 5.

## DYFRAKCYJA ELEKTRONÓW I PROMIENI X

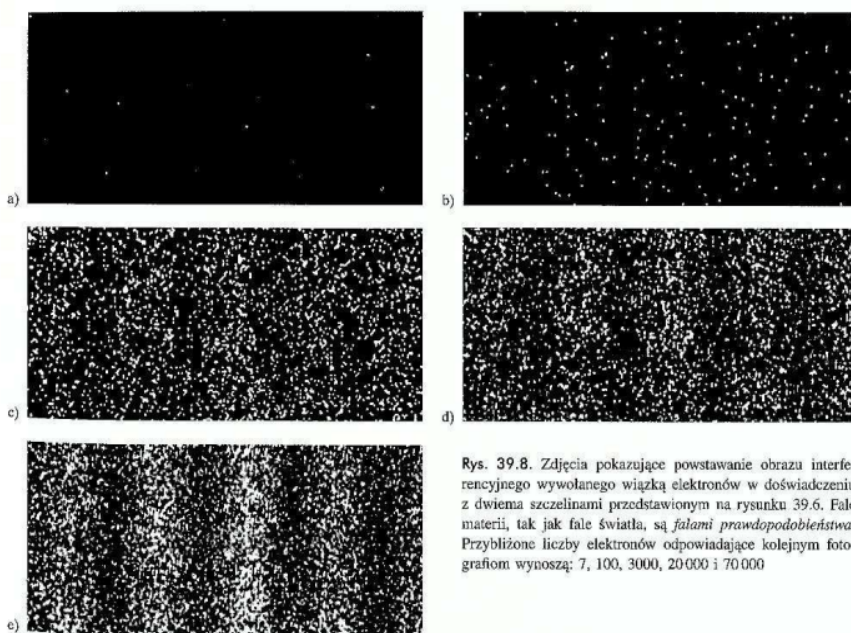
Rys. 39.9. a) Układ doświadczalny wykorzystywany do prezentacji falowego charakteru padającej wiązki metodami dyfrakcyjnymi. Obrazy dyfrakcyjne otrzymane dla b) wiązki promieniowania rentgenowskiego i c) wiązki elektronów (fali materii). Zwróć uwagę, że zasadnicza geometria obu obrazów jest identyczna.



Rys.5 Porównanie dyfrakcji promieni X (fal) i elektronów (cząstek) na kryształach glinu. "Podstawy Fizyki", D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, PWN Warszawa 2007.

W doświadczeniu z elektronami klasyczna fizyka podpowiada nam, że elektrony jako cząstki materialne muszą przejść albo przez jedną albo przez drugą szczelinę. W związku z tym, dla gęstego strumienia elektronów padających na podwójną szczelinę, na luminescencyjnym (scyntylacyjnym) ekranie, który rozjaśnionym pikselem monitoruje zderzenie każdego elektronu z ekranem, spodziewamy się dwóch rozjaśnionych obszarów, bezpośrednio za szczelinami. Wynik doświadczenia jest jednak zupełnie inny – Rys.6. Choć każdy z elektronów „gdzieś” padnie, to obraz uzyskany w wyniku bardzo dużej liczby padających elektronów jest obrazem takim samym jak uzyskany dla fal!

## FALE MATERII



Rys. 39.8. Zdjęcia pokazujące powstawanie obrazu interferencyjnego wywołanego wiązką elektronów w doświadczeniu z dwiema szczelinami przedstawionym na rysunku 39.6. Fale materii, tak jak fale światła, są *falami prawdopodobieństwa*. Przybliżone liczby elektronów odpowiadające kolejnym fotografiom wynoszą: 7, 100, 3000, 20 000 i 70 000

Rys.6 Obraz interferencyjny otrzymany na ekranie luminescencyjnym, w którym elektrony padają na ekran po przejściu przez podwójną szczelinę. Kolejne fazy odpowiadają coraz większej liczbie elektronów. "Podstawy Fizyki", D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, PWN Warszawa 2007.

W efekcie oznacza to, że nie jesteśmy w stanie śledzić trajektorii elektronu, tzn. nie możemy jednocześnie (w tej samej chwili) znać jego położenia i pędu. Nie jest to nasza ułomność a właściwość materii, właściwość świata w którym żyjemy i jawi się on nam jako niedeterministyczny. W mechanice kwantowej ta właściwość odzwierciedlona jest przez tzw. *zasadę nieoznaczoności* Heisenberga. Jasne i ciemne prążki na Rys. 6. odzwierciedlają fakt, że tylko z pewnym prawdopodobieństwem jesteśmy w stanie określić którądy (przez którą szczelinę) przeszedł dany elektron. Nowa fizyka, fizyka kwantowa musi mieć zatem charakter *probabilistyczny*.

### **Wybrane, podstawowe postulaty mechaniki kwantowej**

#### Postulat1.

Stan układu fizyczny w mechanice kwantowej (układu kwantowego) opisywany jest w pełni poprzez pewną funkcję zwaną funkcją falową albo funkcją stanu  $\Psi(\mathbf{x},t)$ , gdzie  $\mathbf{x}$  oznacz zespół współrzędnych położeniowych wszystkich cząstek należących do układu, a  $t$  oznacza czas. Interpretację fizyczną posiada kwadrat modułu funkcji falowej:

$$\Psi^* \Psi d\mathbf{x} = |\Psi|^2 d\mathbf{x}$$

jest prawdopodobieństwem znalezienia układu w objętości  $d\mathbf{x}$ .

Zauważmy, że całka po całej przestrzeni z  $|\Psi|^2$  musi być równa „1”, gdyż prawdopodobieństwo znalezienia układu fizycznego „gdziekolwiek” jest równe pewności. Tym samym, możliwe funkcje falowe układów fizycznych muszą być, mówimy, „kwadratowo całkowne”.

### Postulat2.

Każdej mierzonej (mierzalnej) wielkości fizycznej  $A$  danego układu fizycznego (której mierzona wartość może zależeć od  $X$  oraz od  $t$ ), odpowiada pewien operator  $\mathbf{A}$ . Operatory działają na funkcje, w wyniku działania  $\mathbf{A}\Psi=\Phi$ , otrzymujemy również funkcję (inną, w szczególnych przypadkach tę samą). Przykładowym operatorem może być branie pochodnej z funkcji po jakiejś zmiennej, lub mnożenie funkcji przez jakąś liczbę. Jeśli  $\mathbf{A}\Psi=a\Psi$ , ( $a$  – liczba) to  $\Psi$  jest tzw. funkcją własną operatora  $\mathbf{A}$ .

### Postulat3.

Wynikami pomiaru wielkości fizycznej  $A$  mogą być tylko wartości własne odpowiadające jej operatora  $\mathbf{A}$ .

Uwaga:

Wszystkie funkcje własne dowolnego operatora (nazwijmy je  $\varphi_i$ , i ponumerujmy  $i=1,2,\dots$ ) tworzą bazę (funkcyjną) w przestrzeni funkcji kwadratowo całkowalnych (danego typu). Odpowiadające im wartości własne to  $a_i$ . Zatem, dowolną funkcję opisującą stan układu fizycznego można przedstawić w postaci kombinacji liniowej (rozwiniecie w bazie)

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

Zauważmy analogię z przestrzenią wektorową. W tej przestrzeni wektorowej definiuje się iloczyn skalarny dwóch funkcji  $\varphi_i$  oraz  $\varphi_j$  jako

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$$

gdzie  $\tau$  - zespół wszystkich współrzędnych przestrzennych. Symbol  $\langle | \rangle$  jest tzw. notacją Diraca.

Funkcję nazywamy unormowaną jeśli  $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$ , a dwie funkcje są ortogonalne jeśli ich iloczyn skalarny znika.

W iloczynie skalarnym pod całką występują dwie funkcje, ale jedna z nich może być przecież wynikiem działania jakiegoś operatora na inną funkcję:

$$\langle \varphi | \Phi \rangle = \langle \varphi | H\psi \rangle = \text{ozn} = \langle \varphi | H | \psi \rangle$$

### Postulat4.

Jeśli układ znajduje się w stanie opisywanym funkcją falową  $\Psi$  to prawdopodobieństwo, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej  $A$  otrzymamy wielkość  $a_i$  dane jest przez:

$$P_i = |\langle \varphi_i | \Psi \rangle|^2 = \left| \int \varphi_i^* \Psi d\tau \right|^2$$

Dodatkowo:

A) Jeśli układ fizyczny znajduje się w stanie opisywanym funkcją falową  $\Psi$ , to wartości średniej (uzyskanej z wielu pomiarów) wielkości fizycznej  $A$  (dla układu ciągle w tym samym stanie) odpowiada tzw. wartość oczekiwana odpowiadającego jej operatora  $A$  :

$$\bar{A} = \langle \Psi | A \Psi \rangle = \int \Psi^* A \Psi d\tau$$

B) Pęd to wektorowa wielkość fizyczna  $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ .

Operator pędu też jest wielkością wektorową, składa się z trzech składowych operatorów

np.  $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ .

Tym samym operator energii kinetycznej (przez analogię klasyczną)

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

### Postulat 5.

Funkcja falowa spełnia równanie Schrödingera (a) zależne od czasu

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = H \Psi(\mathbf{x}, t)$$

gdzie dla układu złożonego z  $n$  cząstek  $\mathbf{x} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$  a każde  $\mathbf{x}_i = (x_i, y_i, z_i)$  oraz niezależne od czasu,

$$H \Psi(\mathbf{x}, t) = E \Psi(\mathbf{x}, t) \quad (2)$$

gdzie  $H$  – operator energii całkowitej układu (operator Hamiltona, w skrócie hamiltonian).  $H = T + V$ , a  $V$  to operator energii potencjalnej.

Jeśli  $V$  – energia potencjalna układu nie zmienia się w czasie, tzn.  $V = V(\mathbf{x})$ , to stany własne  $H$  czyli

stany układu fizycznego to stany stacjonarne i  $\Psi(\mathbf{x}, t) = \Psi(\mathbf{x}) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$ .

Uwaga, równanie Schroedingera (2) jest *de facto* równaniem różniczkowym. Jego rozwiązanie wymaga nałożenia na  $\Psi$  warunków brzegowych. Tto one powodują, że rozwiązaniem (2) jest na ogół dyskretny zbiór

$$E_i, \Psi_i$$

Rozwiązanie równania Schroedingera niezależnego od czasu (2) jest podstawowym celem każdego kwantowego problemu fizycznego. Przez jego rozwiązanie znajdujemy bowiem funkcje falowe reprezentujące możliwe stany danego układu, a tym samym otrzymujemy pełną informację o danym układzie fizycznym. Rozwiązanie równania zależnego od czasu daje nam dodatkowo wgląd w dynamikę układu fizycznego, czyli daje nam możliwość poznania (i przewidzenia) jego zachowania się w czasie.

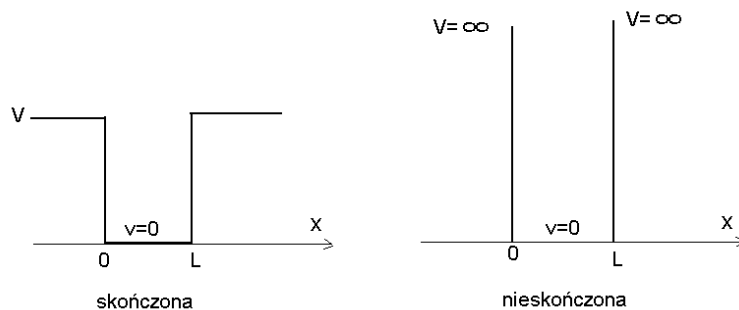


## Najprostsze przykłady kwantowych układów fizycznych

Istnieje tylko kilka modelowych układów fizycznych, które dają się ściśle rozwiązać. Przedstawimy tu niektóre z nich. We wszystkich innych przypadkach reprezentujących złożone układy fizyczne równanie (2) musimy rozwiązywać w sposób przybliżony.

### Cząstka w jednowymiarowej studni potencjału.

Wyobraźmy sobie cząstkę o masie  $m$ , która swobodnie może poruszać się tylko w jednym kierunku (w jednym wymiarze) np.  $x$ , na odcinku o długości  $L$ . Jeśli niezależnie od energii cząstki nie może ona opuścić odcinka  $L$ , to w mechanice kwantowej jej energia potencjalna reprezentowana jest przez dwie nieskończenie wysokie bariery energii potencjalnej umieszczone na końcach odcinka  $L$ . Jeśli cząstka mogłaby się wydostać z obszaru  $L$  przy energii równej np.  $V$ , to wówczas mówimy o studni potencjału o szerokości  $L$  i barierach potencjału o skończonej wysokości  $V$ . Oba przypadki reprezentowane są na Rys. 7.



Rys.7 Skończona (lewa) i nieskończona (prawa) jednowymiarowa studnia potencjału o szerokości  $L$ .

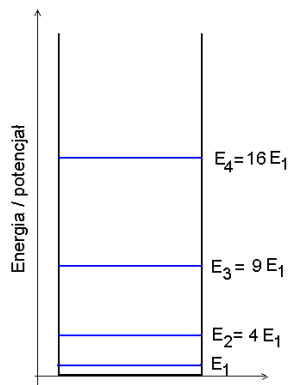
W obu przypadkach równanie Schroedingera (2) jest równaniem zależnym tylko od jednej zmiennej  $x$ . Jako równanie różniczkowe drugiego rzędu wymaga podania dwóch warunków brzegowych w celu uzyskania jego jednoznacznego rozwiązania. W przypadku nieskończonej studni potencjału takimi warunkami są znikanie funkcji falowej  $\Psi(x)$  dla  $x=0$  oraz  $x=L$ ,  $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$ , czyli na brzegach i poza granicami studni (cząstka nie może się wydostać ze studni, tzn. nie może istnieć poza studnią, a zatem prawdopodobieństwo znalezienia jej poza odcinkiem  $L$  jest równe zero). Warunki te powodują, że (2) ma tylko takie możliwe energie własne:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \quad (3)$$

gdzie  $n$  – liczba kwantowa numerująca kolejne rozwiązania, a odpowiadające funkcje falowe

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Schematycznie przedstawia to Rys. 8. Warto przyjrzeć się efektowi skali. Dla dużych, makroskopowych rozmiarów studni  $L$  oraz makroskopowych cząstek (o dużej masie) wzór (3) pokazuje, że możliwe poziomy energetyczne są bardzo gęsto położone na skali energii. Dla  $L=1\text{m}$  oraz  $m=1\text{kg}$ , różnica  $E_2-E_1$  wynosi ok.  $10^{-66}$  Dżuła ( $10^{-47}$  eV) i jest absolutnie niemierzalna (za mała!), podczas gdy w warunkach mikroświata, tzn. np. dla elektronu w pułapce o rozmiarach  $1\text{ nm}$ , ta różnica energii jest rzędu  $1\text{ eV}$  i jest całkowicie mierzalna. Ten przykład podpowiada nam, że otaczająca nas makroskopowa rzeczywistość też poddaje się opisowi mechaniki kwantowej, jednak efekty kwantowe są tu na ogół tak znikome, że niemierzalne.



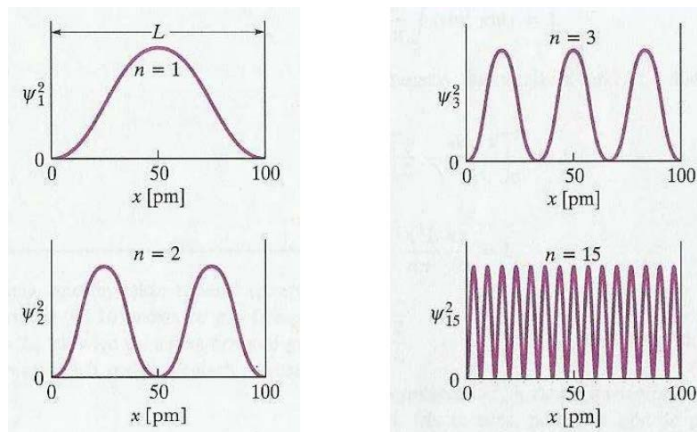
Rys.8 Schemat poziomów energetycznych cząstki w jednowymiarowej, nieskończonej studni potencjału.

Zwróćmy uwagę, że przejścia kwantowe pomiędzy poziomami w tym układzie, czyli wzbudzenia cząstki do wyższej energii np. za pomocą światła (fotonów) możliwe są tylko dla fotonów o energiach równych

$$h\nu = E_n - E_m$$

Proces taki nazywa się absorpcją. Proces odwrotny (deekscytacja) będzie źródłem fotonów (emisja). Oba widma (przez widmo rozumiemy zależność intensywności światła absorbowanego lub emitowanego od energii padających fotonów) mieć zatem będą dyskretny charakter (patrz doświadczenie Francka-Hertza, Rys. 3b).

Kwadraty modułów  $\Psi_n$  (gęstości prawdopodobieństwa) pokazane są na Rys. 9. Te prawdopodobieństwa przypominają „fale”.



Rys.9 Schemat poziomów energetycznych cząstki w jednowymiarowej, nieskończonej studni potencjału. „Podstawy Fizyki”, D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, PWN Warszawa 2007.

### Symetria.

Układ fizyczny może być niezmienniczy ze względu na pewne operacje symetrii. Np. molekula dwuatomowa homojądrowa nie zmienia się jeśli poddamy ją obrotom wokół osi wiązania lub odbiciom w płaszczyźnie prostopadłej do osi wiązania umieszczonej w połowie wiązania.

Nieskończony kryształ będący obiektem periodycznym jest niezmienniczy względem symetrii *translacji*, tzn. przesunięcia o wektor sieci. Jeśli układ jest niezmienniczy ze względu na jakieś operacje symetrii, to opisujący go hamiltonian  $\mathbf{H}$  też jest niezmienniczy a każdej operacji symetrii odpowiada pewien operator  $\mathbf{S}$ . Niezmienniczość  $\mathbf{H}$  względem operacji symetrii prowadzi do tego, że operatory, te komutują:  $[\mathbf{H}, \mathbf{S}] = \mathbf{0}$ , tzn. kolejność ich działania na funkcje falowe  $\mathbf{H}\mathbf{S}\psi$  lub  $\mathbf{S}\mathbf{H}\psi$  nie ma znaczenia – zawsze otrzymamy ten sam wynik. Łatwo pokazać, że takie dwa operatory mają wspólne funkcje własne, a zatem funkcje falowe opisujące stany układu będą musiały: (a) odzwierciedlać symetrię związane z operatorami  $\mathbf{S}$ , (b) być indeksowane dodatkowymi liczbami kwantowymi związanymi z wartościami własnymi  $\mathbf{S}$ .

Wykład 2.  
3 godziny

## Atomy, molekuly i elementy teorii ciała stałego

### *Atom wodoru.*

Atom wodoru to najprostszy układ złożony z dwóch oddziałujących elektrostatycznie cząstek: protonu i elektronu. Ponieważ proton jest ok. 1000 razy cięższy od elektronu, możemy spokojnie założyć, że w obliczu ruchu elektronu jest on nieruchomy (bardzo, bardzo powolny) i przyjąć początek układu współrzędnych na nieruchomym protonie. Wówczas wodór jawi się nam jako ujemnie naładowany elektron poruszający się w kulombowskim polu pochodzącym od dodatnio naładowanego protonu. Zauważmy, że w klasycznej fizyce elektron po prostu spadłby na proton i atom wodoru przestałby istnieć...

Energia potencjalna elektronu w kulombowskim polu elektrostatycznym protonu wynosi

$$V(r) = -\frac{e}{r}, \quad (4)$$

gdzie  $e$  to ładunek elektronu a  $r$  to odległość elektronu od jądra (protonu). Zauważmy, że energia ta jest ujemna (bo cząstki się przyciągają), przeciwnie niż energia kinetyczna elektronu (która jest zawsze dodatnia). Hamiltonian składa się z operatora energii kinetycznej  $\mathbf{T}$ , danego wyrażeniem (1) oraz energii potencjalnej (powyżej). Rozwiązanie

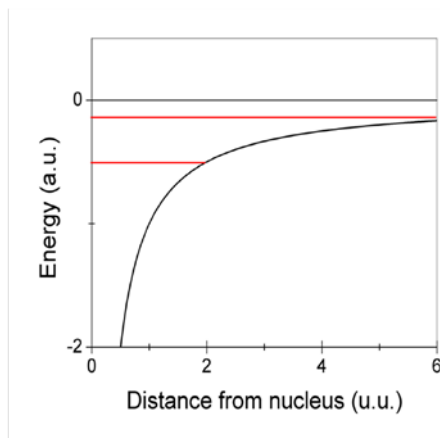
$$H\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t)$$

znów daje dyskretne *widmo* energii własnych, czyli możliwych energii jakie może posiadać elektron w atomie wodoru. Wynoszą one:

$$E_n = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \quad (5a)$$

Gdzie  $n$  to znów liczba kwantowa numerująca kolejne poziomy energetyczne atomu wodoru. Energie te są ujemne, co oznacza, że elektron jest w atomie wodoru „związany” – żeby go uwolnić, czyli zjonizować atom - trzeba dostarczyć dodatniej energii równoważącej energię wiązania. Dla małej masy elektronu (w kg jest to wielkość rzędu  $10^{-30}$ ) różnice pomiędzy poziomami energetycznymi są już całkiem spore i dobrze mierzalne. Energia stanu podstawowego,  $E_1$ , w wodorze to  $-13,6$  eV.

Zauważmy, że jest to również problem cząstki w studni potencjału, z tym, że teraz studnia (4) jest trójwymiarowa, o sferycznej symetrii, ma kształt kulombowskiego „lejka” i jest nieskończenie głęboka. Wraz z poziomami energetycznymi zobrazowana jest ona schematycznie na Rys. 10.

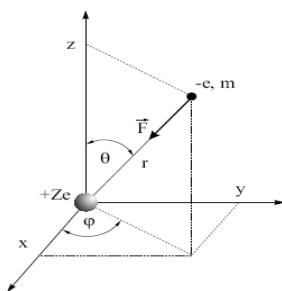


Rys.10 Schematy energii potencjalnej (czarna krzywa) i poziomów energetycznych (czerwona) elektronu w atomie wodoru w jednostkach atomowych ( $m=h=e=1$ ).

Kiedy studnia kwantowa jest więcej niż jednowymiarowa, występuje wówczas na ogół degeneracja poziomów energetycznych. Z degeneracją mamy do czynienia wtedy, gdy jednej energii odpowiada więcej różnych funkcji (stanów kwantowych). Mamy z nią do czynienia również w przypadku atomu wodoru. Najniższy poziom energetyczny jest niezdegenerowany. Drugi poziom jest zdegenerowany cztero-krotnie, a trzeci aż dziewięć-krotnie. Występowanie degeneracji poziomów energetycznych wiąże się na ogół z istnieniem jakiejś symetrii, której podlega dany układ. W przypadku wodoru mamy do czynienia z bardzo wysoką symetrią. Atom wodoru (i tym samym opisujący go hamiltonian) jest niezmienniczy ze względu na dowolne obroty wokół dowolnych osi przechodzących przez proton. Jest to tzw. symetria sferyczna, a wynikająca z niej degeneracja nazywa się *orbitalną*. Tę degenerację „numeruje” się tzw. orbitalnymi ( $l$ ) i magnetycznymi ( $m$ ) liczbami kwantowymi. Dla poziomu energetycznego  $n$ , nazywanego także *powłoką*, mamy  $n$  różnych orbitalnych typów funkcji falowych (tzw. orbitali), każdy z nich dodatkowo zdegenerowany  $1x, 3x, 5x, \dots$  Typy te opisujemy literkami  $s, p, d, \dots$  i nazywamy *podpowłokami*. Funkcje falowe zależą od  $x, y, z$  albo przechodząc do sferycznego układu współrzędnych od  $r$  i dwóch kątów  $\theta$  i  $\phi$ . W sferycznym układzie współrzędnych (Rys. 10a) funkcje falowe wyglądają tak

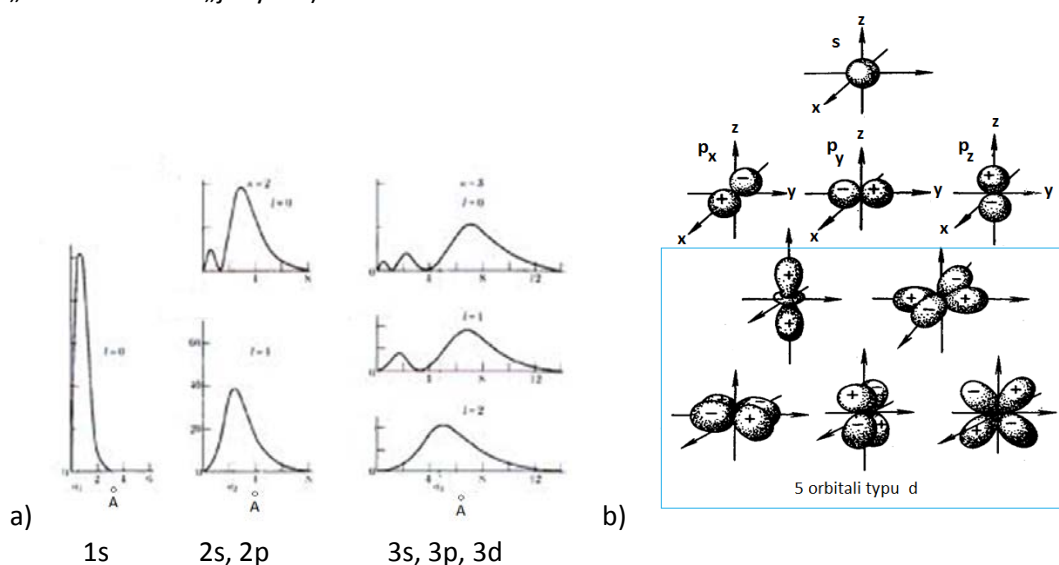
$$\Psi(x, y, z) = \Psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Psi_{n,l,m}, \quad (5b)$$

gdzie  $Y_{l,m}$  to tzw. funkcje kuliste.  $n$  nazywa się główną liczbą kwantową,  $l$  – liczbą orbitalną, a  $m$  magnetyczną liczbą kwantową. Energie w wodorze zależą tylko od  $n$ .



Rys.10b Sferyczny układ współrzędnych

Zależność radialna (od  $r$ ) funkcji falowych w każdym typie jest taka sama i charakteryzuje się pewną liczbą węzłów (tzn. takich odległości od jądra dla których funkcja całkowicie się zeruje). Moduły kwadratów tych funkcji wycałkowane po kątach dają tzw. radialne rozkłady gęstości elektronowej. Maksima tych gęstości pokazują te odległości od jądra, na których prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest największe. Można je nazwać najbardziej prawdopodobnymi orbitami, po których poruszałyby się klasyczny elektron. Gęstości te są pokazane na Rys. 11a. Powierzchnie, na których całkowita gęstość ładunku ma stałą wartość nazywają się „warstwicami” Na Rys. 11b pokazane są kątowe „kształty” tych warstwic dla różnych orbitali, ukazujące rozkład gęstości elektronowej w poszczególnych stanach. (Uwaga: dla danego  $n$  ze względu na degenerację orbitalną każda kombinacja funkcji o różnym  $l$  i  $m$  też jest dobrą funkcją falową, zatem pokazane kształty są „możliwe” a nie „jedyne”).



Rys.11 Schematyczne radialne (a) i kątowe (b) rozkłady gęstości ładunku dla różnych orbitali wodorowych. Dowolna książka z chemii kwantowej lub mechaniki kwantowej.

W atomach wieloelektronowych ze względu na kulombowskie oddziaływanie między elektronami, degeneracja orbitalna zostaje zniesiona (zaburzenie symetrii). Energie poziomów energetycznych zależą ciągle od  $n$  i teraz od  $l$ . Nie zależą jednak o magnetycznej liczby kwantowej  $m$ : każdy poziom o określonym  $(n, l)$  jest  $2l+1$  krotnie zdegenerowany. Kolejność energetyczna poziomów jest następująca: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, ....., ale dla wyższych  $n$  odstępstwa spowodowane oddziaływaniem między elektronami powodują pewne zmiany. Każdy orbital atomowy może być ze względu na spin i zasadę Pauliego obsadzony tylko przez maksymalnie dwa elektrony. Jeśli kilka podpowłok elektronowych jest w pełni zapełnionych a inne są nieobsadzone, to taki atom nazywamy zamkniętopowłokowym. Niechętnie wchodzi on wówczas w reakcje z innymi atomami. Takie są np. atomy gazów szlachetnych. W przypadku atomów otwartopowłokowych „chętnie oddają” one lub „przyjmują” elektrony (tworząc ujemne lub dodatnie jony) dążąc do zamykania powłok elektronowych, gdyż takie układy są najbardziej korzystne energetycznie. Takie atomy łatwo wchodziły w reakcje z innymi tworząc molekuly i kryształy.

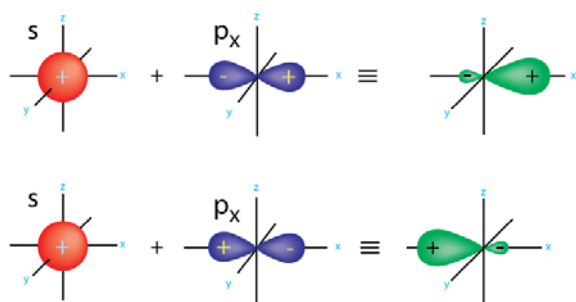
## Orbitale zhybrydyzowane i wiązania chemiczne

### Wiązania chemiczne.

Atomy, choć elektrycznie obojętne mogą łączyć się i tworzyć molekuly oraz kryształy. Połączenie dwóch sąsiednich atomów nazywa się *wiązaniem chemicznym*. Istnieją różne typy wiązań. Gdy jednemu atomowi brakuje elektronu do zamknięcia zewnętrznej powłoki, lub podpowłoki, np. Cl ( $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^5$ ) a inny posiada jeden elektron na zewnętrznej powłoce, np. Na ( $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$ ) to sód chętnie odda jeden elektron a chlor chętnie go przyjmie. Powstaną wówczas dwa jony naładowane jeden dodatnio drugi ujemnie, które będą się przyciągać elektrostatycznie. Powstanie wówczas wiązanie jonowe. Inny typ wiązań występuje w metalach: prawie swobodne elektrony tworzą ujemnie naładowaną chmurę, która utrzymuje kulombowsko „w ryzach” sieć dodatnio naładowanych (i odpychających się) jonów. Wiązanie *molekularne* albo van der Waalsa występuje pomiędzy atomami gazów szlachetnych lub pomiędzy dużymi molekułami (np. białka) ale także pomiędzy warstwami grafenu w graficie. W interesujących nas strukturach grafenowych, wiązania są *kowalencyjne*. Powstają przez nakładanie się orbitali zhybrydyzowanych z orbitali sąsiednich atomów.

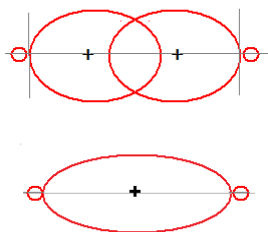
### Orbitale zhybrydyzowane.

Jak wspomniano wcześniej, w przypadku degeneracji poziomów energetycznych w atomie, z funkcji falowych (orbitali) należących do tej samej wartości energii można tworzyć kombinacje liniowe; każda z nich jest tak samo dobrą funkcją falową, orbitalem o innym przestrzennym rozkładzie gęstości elektronowej. W przybliżeniu, takie kombinacje można też tworzyć dla orbitali odpowiadających różnym, ale blisko energetycznie położonym poziomom. Taka sytuacja ma miejsce np. w węglu C ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ), gdzie energie poziomów 2s i 2p są bardzo bliskie (przynajmniej w porównaniu z odległością energetyczną do 1s). Z orbitali 2s i  $2p_x$  można utworzyć dwa nowe orbitale tzw. zhybrydyzowane, sp. Jeden jako sumę  $2s+2p_x$  a drugi jako różnicę  $2s-2p_x$ . Ponieważ orbital  $2p_x$  ma gęstość zlokalizowaną osiowo wzdłuż osi OX, ale dla  $x>0$  jest dodatni a dla  $x<0$  jest ujemny, powstałe orbitale zhybrydyzowane będą „kierunkowe”, jeden z nich będzie miał „więcej” gęstości elektronowej dla  $x>0$  a drugi wręcz przeciwnie. Ilustruje to Rys. 12.



Rys.12. Tworzenie orbitali zhybrydyzowanych typu sp. <http://www.grandinetti.org/comment/18>

Takie orbitale wyjaśniają trwałość wiązania w cząsteczce  $F_2$ , co pokazuje Rys. 13. Nakładające się w obszarze między jądrami fluoru gęstości (chmury ładunku) elektronowej pochodzące od orbitali sp z obu atomów, równoważą (czyli wiążą) kulombowsko odpychające się dodatnie jony fluoru  $F^{1+}$ . Z połączenia (zsumowania) takich dwóch orbitali sp od różnych atomów zbudowany jest tzw. molekularny orbital wiązujący (w tym przypadku tzw. orbital typu  $\sigma$ ).

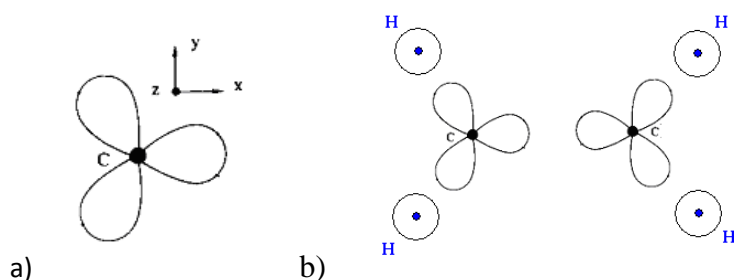


Rys.13. Tworzenie wiązania kowalencyjnego w molekuie  $F_2$ . Suma dwóch orbitali zhybrydowanych  $sp$  daje wiążący orbital typu  $\sigma$ .

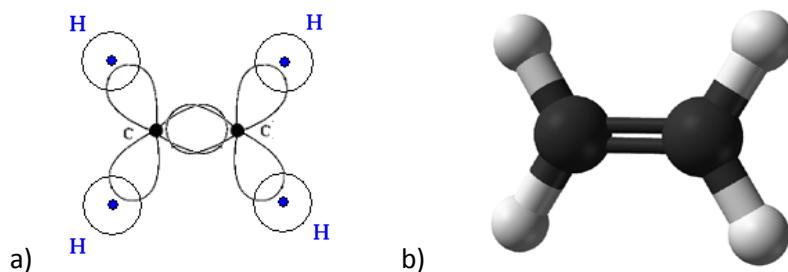
Hybrydyzacja  $sp^2$  prowadzi do wyjaśnienia trwałości wiązań np. w benzenie, grafenie (i częściowo w etylenie  $C_2H_4$ ). Powstaje wówczas gdy z jednego orbitala typu  $s$  i dwóch typu  $p$  (np.  $p_x$  i  $p_y$ ) tworzy się trzy nowe kombinacje, a orbital  $p_z$  pozostawia bez zmian.

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s - p_x + \sqrt{3}p_y) \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s + p_x - \sqrt{3}p_y) \\ \phi_4 &= p_z\end{aligned}$$

Orbitale  $sp^2$  też są kierunkowe i „wskazują” naroża trójkąta równobocznego. Ilustruje to Rys. 14. Natomiast Rys. 15 przedstawia przykład tworzenia wiązania kowalencyjnego w molekuie  $C_2H_4$ .



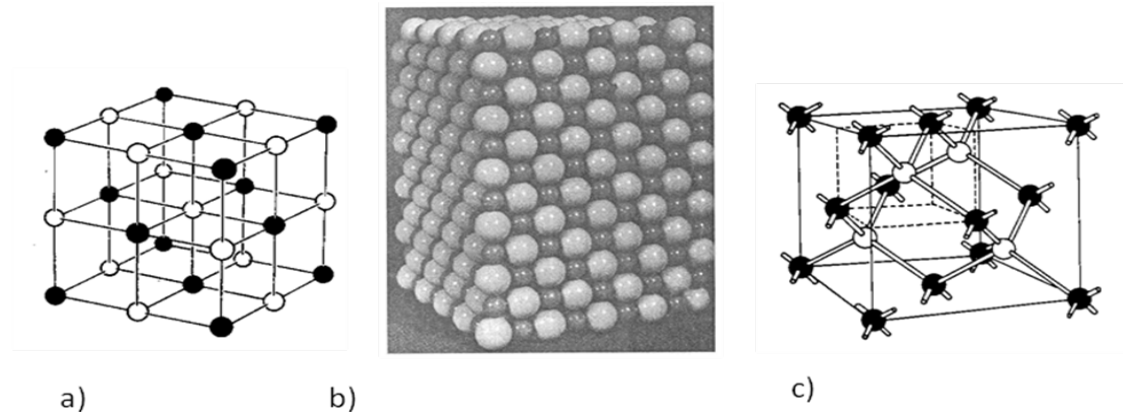
Rys.14. a) Schemat orbitali zhybrydowanych  $sp^2$ . b) Orbitale  $1s$  wodoru i  $sp^2$  węgla przed utworzeniem wiązania w molekuie  $C_2H_4$ .



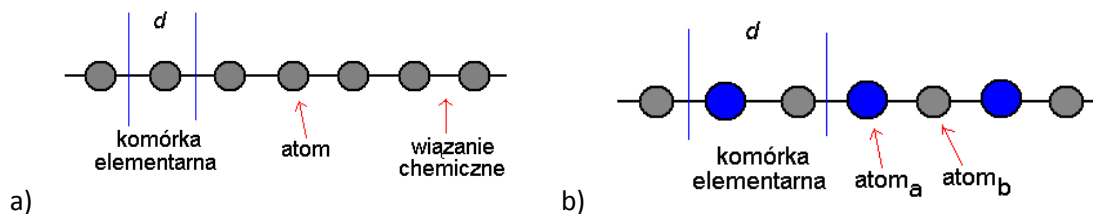
Rys.15. a) Tworzenie kowalencyjnego wiązania molekularnego w cząsteczce  $C_2H_4$ . b) Model cząsteczki  $C_2H_4$ . W rzeczywistości wiązanie pomiędzy węglami nie jest typu  $\sigma$ , ale tworzy się wiązanie typu  $\pi$  z dwóch orbitali hybrydowanych  $sp^3$  węgla. <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ethylene-CRC-MW-3D-balls.png>

## Potencjały periodyczne

Kryształy są przykładami układów fizycznych, w których mamy do czynienia z periodycznie powtarzającą się strukturą przestrzenną. Tę strukturę tworzą atomy połączone wzajemnie za pomocą wiązań chemicznych. Każdy kryształ można otrzymać poprzez powielanie tzw. *komórki elementarnej* zawierającej jeden lub więcej atomów tworzących strukturę krystaliczną sieci. Rys. 16 ukazuje przykłady sieci trójwymiarowych a model sieci jednowymiarowej (łańcucha) pokazany jest na Rys. 17. W obu przypadkach kule obrazują pojedyncze atomy (różne oznaczone różnymi kolorami) a kreski symbolizują wiązania chemiczne między nimi.



Rys.16. Modele sieci krystalicznych, a) i b) NaCl, c) GaAs. "Wstęp do fizyki ciała stałego", C.W. Kittel, PWN, Warszawa 1999.



Rys.17. Model sieci jednowymiarowej. a) złożonej z takich samych atomów, b) złożonej z dwóch różnych atomów w komórce elementarnej. Taki przypadek nazywa się „siecią z bazą” w komórce elementarnej występuje więcej niż jeden atom.

Makroskopowy kryształ jest bardzo złożonym układem fizycznym. Zawiera miliony atomów, elektronów i protonów, silnie ze sobą oddziałujących. Ścisły kwantowo-mechaniczny opis takiego układu jest niemożliwy nie tylko ze względu na trudności obliczeniowe, ale także interpretacyjne (trudno interpretować własności funkcji falowej będącej funkcją tak wielu zmiennych). Dlatego też dokonuje się szeregu przybliżeń. Pierwszym z nich jest rozdzielenie ruchu jąder i elektronów (wspominaliśmy już o tym omawiając krótko atom wodoru). Następnym krokiem jest redukcja ciągle bardzo złożonego hamiltonianu opisującego stan bardzo wielu elektronów w kryształ (kryształ to bardzo duża molekula) do hamiltonianu jednoelektronowego. Nazywa się to *przybliżeniem jednoelektronowym*. Zakłada ono (rozsądnie), że możemy opisywać stany pojedynczych elektronów w molekule lub kryształ (tak jak to ma miejsce np. w atomie wodoru) a funkcję falową całego układu zbuduje się w odpowiedni sposób z funkcji jednoelektronowych. Te jednoelektronowe funkcje nazywają się *orbitalami atomowymi*, *orbitalami molekularnymi* lub *orbitalami krystalicznymi*,



odpowiednio w przypadku atomu, molekuly lub kryształu. Orbitale są rozwiązaniami jednoelektronowych równań typu (2) z tym, że teraz każdy z elektronów oddziałuje kulombowsko z periodyczną siecią dodatnio naładowanych jonów oraz z wszystkimi pozostałymi elektronami. W kolejnym przybliżeniu zarówno energię potencjalnego oddziaływania elektronu z jonami jak i z pozostałymi elektronami (które przecież nie tworzą sztywnej, periodycznej sieci) przybliża się periodycznym wyrażeniem. Np. dla jednowymiarowego kryształu takiego jak na Rys. 17  $V(x+d) = V(x)$ , gdzie  $d$  - okres periodyczności, równy w tym przypadku rozmiarowi komórki elementarnej.

### ***Twierdzenie Blocha i pasmowa struktura energii***

Nietrudno się domyśleć, że skoro kryształ jest periodyczny to w zasadzie cała informacja o jego właściwościach będzie zgromadzona w strukturze pojedynczej komórki elementarnej z dodatkowo nałożonym warunkiem periodyczności. Ten warunek periodyczności to nic innego jak *symetria translacji*. Translacja to nic innego jak przesunięcie obiektu o pewien wektor, w przypadku kryształu o tzw. wektor sieci prostej, który w jednowymiarowym przypadku sprowadza się do odcinka  $d$  (Rys. 17), który w ogólności nazywa się „stałą sieci”. Symetria translacji mówi, że po przesunięciu obiektu o wektor translacji dany obiekt „przechodzi w siebie” – w zasadzie się nie zmienia. Oczywiście może ona dotyczyć tylko układów nieskończonych, jednak dla układów zawierających bardzo dużą liczbę komórek elementarnych, przesunięcie kryształu o jedną komórkę przeprowadzi go w zasadzie „w siebie”, z bardzo drobnymi zmianami na brzegach kryształu. Jeśli interesują nas właściwości kryształu „zapisane” w jego strukturze krystalicznej a nie własności brzegowe, to z bardzo dobrym przybliżeniem możemy bardzo duży (makroskopowy) kryształ traktować jak kryształ nieskończony. To przybliżenie będzie miało pewne konsekwencje na wartości tzw. wektora falowego, ale o tym będzie mowa później. Tymczasem zajmijmy się najważniejszym twierdzeniem dotyczącym układów periodycznych, jest nim twierdzenie Blocha. Mówi ono, że funkcja falowa opisująca stan elektronu w periodycznym potencjale spełnia warunek (tu przedstawiony tylko w jednym wymiarze)

$$\Psi(x + d) = e^{ikd} \Psi(x) \quad (6a)$$

gdzie  $k$  to tzw. wektor falowy. W innej, ale równoważnej postaci twierdzenie Blocha wygląda tak

$$\Psi(x) = e^{ikx} u(x) \quad (6b)$$

gdzie  $u(x)$  jest funkcją o periodyczności sieci, tzn.  $u(x+d)=u(x)$ .

Twierdzenie Blocha wynika z faktu, że jeśli dany układ jest *translacyjnie niezmienniczy* to reprezentujący go hamiltonian  $\mathbf{H}$  komutuje z operatorem translacji  $\mathbf{T}$ . A jeśli tak, to oba operatory mają wspólne funkcje własne, a zatem funkcje własne  $\mathbf{H}$  można ponumerować tak jak funkcje własne  $\mathbf{T}$ . Tą liczbą kwantową numerującą wartości własne operatora translacji jest właśnie wektor falowy  $k$ , który w jednym wymiarze sprowadza się do składowej  $k$ . Rzeczywiście, jeśli w (6a i b) mamy z prawej strony zależność od  $k$ , to lewa strona też musi być indeksowana liczbą  $k$ . Pozostaje nam jeszcze dowiedzieć się czym jest operator translacji. Jego działanie na funkcję falową polega na przesunięciu argumentu funkcji o wektor translacji

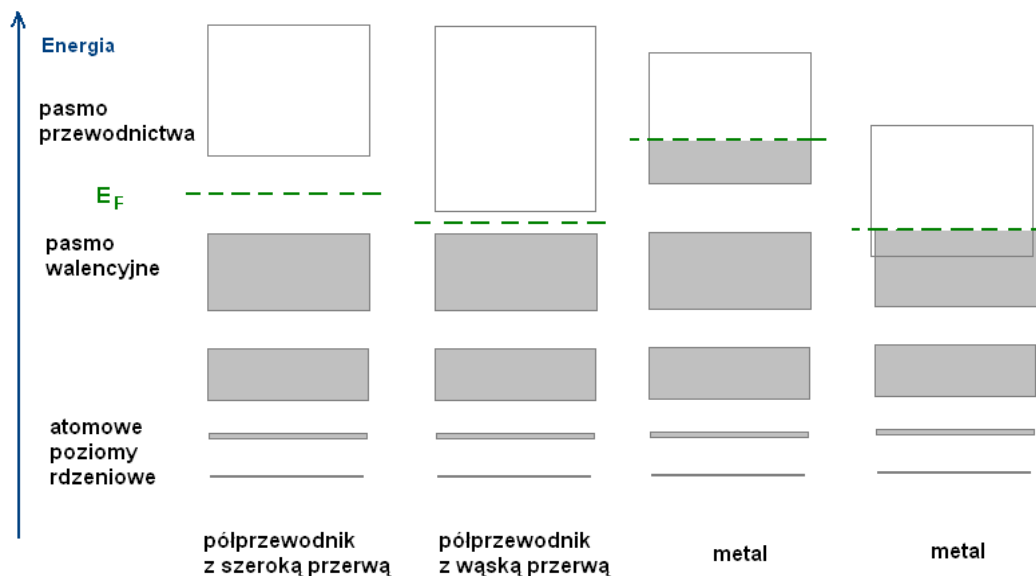
$$T_d \Psi(x) = \Psi(x + d) = e^{ikd} \Psi(x)$$

Ze względu na fakt, że  $e^{ikd}$  jest wielkością niemierną,  $k$  ma wymiar odwrotności długości. Periodyczny czynnik  $e^{ikd}$  zmienia się z okresem  $2\pi$ , a zatem wystarczy, żeby  $k$  zmieniło się w zakresie  $(0, 2\pi/d)$  albo  $(-\pi/d, +\pi/d)$ . Ten zakres nazywa się *strefą Brillouina*. Dla nieskończonego kryształu  $k$  przyjmuje w tym zakresie wartości ciągłe, natomiast gdy kryształ jest skończony i zawiera (w kierunku  $x$ )  $N$  komórek elementarnych,  $k$  się dyskretyzuje i przyjmuje wartości  $k = 0, \dots, 2\pi n/(dN), \dots, n=1, 2, \dots, N$ . Warto zauważyć, że dla dużego  $N$ , mamy bardzo dużo wartości  $k$ , bardzo blisko siebie (gęsto) położonych – czyli prawie jak ciągły indeks.

Niezależnie od  $k$  każda funkcja falowa jest rozwiązaniem równania (2) z periodycznym potencjałem (jakimś potencjałem w ramach komórki elementarnej). Te rozwiązania numerujemy „zwykłą” liczbą kwantową, np.  $n$ . Dla periodycznego potencjału będziemy mieli zatem wartości energii oznaczone jako  $E_n(k)$ , przy czym dla każdego  $n$ ,  $k$  zmienia w przedziale  $(-\pi/d, +\pi/d)$ . Daje to obraz struktury energetycznej kryształów w postaci *pasem*. Pasma numerowane są przez  $n$ , a w ramach pasma energia zmienia się według  $E_n(k)$ , co nazywamy *relacją dyspersyjną* danego pasma. Liczba  $k$  – numeruje stany elektronowe w ramach każdego pasma.

## Metale i półprzewodniki

Dla skończonego kryształu, pasma to „zbiory” energetycznie gęsto położonych poziomów jednoelektronowych, których jest jednak w paśmie skończona ilość. W skończonym kryształe mamy też skończoną liczbę elektronów. Te wszystkie poziomy (stany) jednoelektrodowe musimy teraz obsadzić wszystkimi elektronami jakich dostarczą nam atomy tworzące kryształ. W rzeczywistości stany obsadzamy elektronami z powłok walencyjnych atomów tworzących kryształ, gdyż periodyczny potencjał w równaniu (2) dotyczy w zasadzie tylko walencyjnych elektronów (tych z zewnętrznych powłok elektronowych atomów). Możliwe scenariusze obrazuje Rys. 18.



Rys.18. Schematy energetyczne pasm izolatorów, półprzewodników i metali.

O tym czy dany kryształ jest metalem, półprzewodnikiem czy izolatorem decyduje obsadzenie pasm i przerwy energetyczne pomiędzy pasmami. Jeśli każde dwa pasma są od siebie energetycznie

oddzielone przerwą to o elektrycznym charakterze kryształu decyduje liczba elektronów walencyjnych (w zasadzie ich liczba w komórce elementarnej). Ponieważ każdy poziom jednoelektronowy może być ze względu na spin obsadzony maksymalnie dwoma elektronami, to przy parzystej liczbie elektronów kilka pasm jest całkowicie zapełnionych a pozostałe są nieobsadzone. Najwyższe energetycznie obsadzone pasmo nazywa się pasmem *walencyjnym* a najniższe nieobsadzone pasmem *przewodnictwa*. Jeśli przerwa energetyczna pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa jest duża (kilka eV) to mamy do czynienia z izolatorem, jeśli jest mała (rzędu od 0.5 do 3 eV) mówimy o półprzewodniku samoistnym. Jeśli pasma się nakładają lub jeśli występuje przerwa energetyczna ale liczba elektronów jest nieparzysta (co skutkuje częściowym obsadzeniem ostatniego pasma), to mamy do czynienia z metalem. Gdy pasmo walencyjne zaledwie styka się z pasmem przewodnictwa mówimy wówczas o *semimetalu* lub *półmetal*. Taka sytuacja występuje w grafenie.

Ostatni obsadzony poziom elektronowy w metalu wyznacza tzw. poziom Fermiego,  $E_F$  (dla półprzewodników leży on w przerwie energii wzbronionych). Metal przewodzi prąd elektryczny dlatego, że bezpośrednio powyżej ostatniego obsadzonego poziomu elektronowego (powyżej  $E_F$ ) istnieje *continuum* stanów nieobsadzonych, do których elektron może być wzbudzany (może sukcesywnie zwiększać swoją energię) poprzez powolne przyspieszanie w polu elektrycznym przyłożonym do metalu. W izolatorach i półprzewodnikach samoistnych jest to niemożliwe – wymagane jest wzbudzenie o kilka eV, które nie może być zrealizowane poprzez dodanie energii od zewnętrznego pola elektrycznego (gdyż jest ona zbyt mała dla typowych pól nierozrywających kryształu). Takie wzbudzenia realizuje się na ogół optycznie.

Wykład 3.  
3 godziny

## Metody obliczeniowe i wybrane struktury grafenowe

### *Przestrzenie modelowe.*

Zamiast rozwiązywać równanie różniczkowe (2) można przybliżyć funkcję falową w skończonej bazie  $N$  funkcji  $\varphi$  (np. wzajemnie ortogonalnych i unormowanych - ortonormalnych)

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i \quad (7)$$

i przybliżyć poszukiwaną energię układu jako

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (8)$$

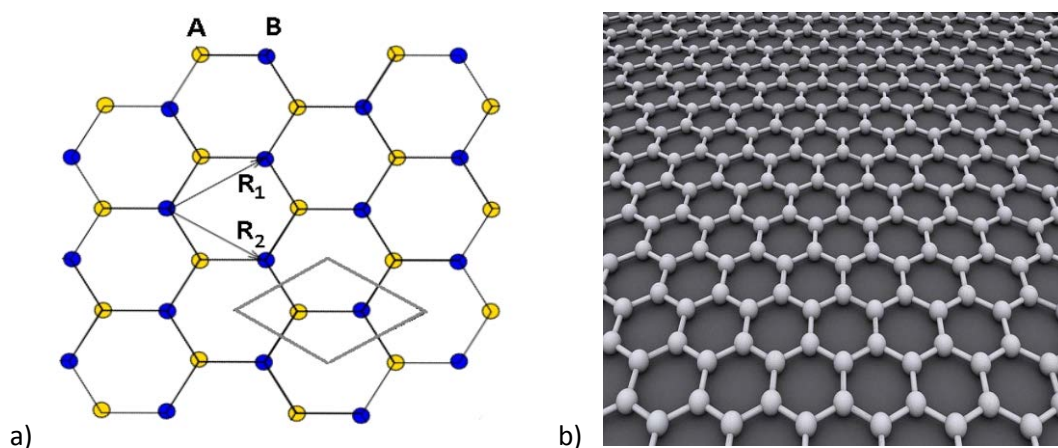
W bazie funkcji  $\varphi_i$  wyrażenie  $\langle \psi | H | \psi \rangle$ , a właściwie zbiór liczb  $H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$ , przyjmuje postać macierzy, a zagadnienie  $H\Psi(\mathbf{x}) = E\Psi(\mathbf{x})$  (równanie 1) przyjmuje postać zagadnienia własnego dla macierzy hamiltonianu  $H$

$$\begin{bmatrix} H_{11} & \dots & H_{1N} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{N1} & \dots & H_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ \dots \\ c_N \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_1 \\ \dots \\ c_N \end{bmatrix} \quad (9)$$

Rozwiązanie polega na ZDIAGONALIZOWANIU macierzy  $H$ . Diagonalizacji dokonuje się na ogół za pomocą transformacji ortogonalnej (lub unitarnej gdy  $H$  jest zespolona)  $S$ , takiej, że  $SHS^T = D$ , gdzie  $D$  jest diagonalna, a wartości na diagonalu są wartościami własnymi macierzy  $H$ . Otrzymujemy  $N$  rozwiązań  $E_i$  (niektóre mogą się powtarzać – degeneracja). Te rozwiązania mają swoją interpretację zgodnie z *zasadą wariacyjną*, która stoi u podstaw przedstawionej wyżej metody przybliżonej należącej do klasy *metod wariacyjnych*. Kolejne wartości  $E_i$  są górnymi przybliżeniami do kolejnych wartości własnych hamiltonianu, czyli przybliżają kolejne ścisłe energie układu fizycznego reprezentowanego przez hamiltonian  $H$ . Dla układów periodycznych,  $H_{ij}$  zależą od  $k$ , gdyż funkcje falowe (nawet te przybliżone) muszą zależeć od wektora falowego. Rozwiązując zatem zagadnienie (9) dla periodycznego układu otrzymujemy pasma  $E_i = E_i(k)$ . Żeby rzeczywiście otrzymać pasma, zagadnienie (9) trzeba rozwiązać dla wielu wartości  $k$  ze strefy Brillouina.

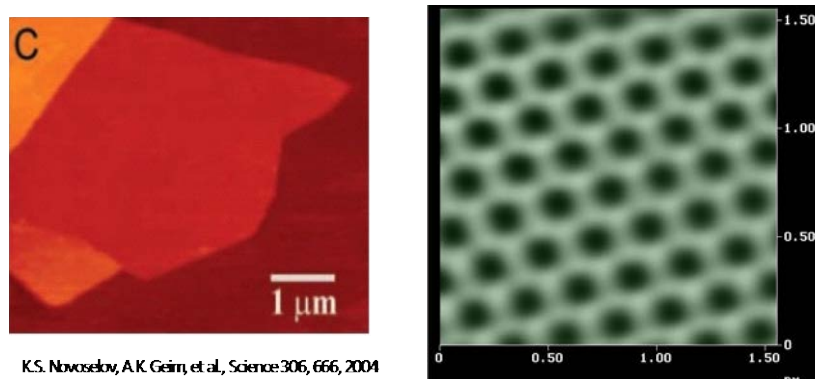
## Grafen.

Grafen to dwuwymiarowa sieć rombowa węgla z bazą dwuatomową i wygląda jak sieć heksagonalna Rys. 19.



Rys.19. a) Heksagonalna sieć grafenu. Komórka elementarna zawiera dwa atomy węgla.  $R_1$  i  $R_2$  to dwa wektory bazowe sieci (z ich kombinacji powstają wektory translacji wskazujące i powielające kolejne komórki elementarne grafenu. b) Model grafenu. <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>

Grafen został po raz pierwszy otrzymany w 2005 roku przez Geima i Novoselova, którzy w 2010 roku zostali za to uhonorowani nagrodą Nobla. Pojedyncze warstwy grafenu otrzymali oni odrywając za pomocą taśmy Scotch kolejne warstwy z grafitu pozostawionego na podłożu przez „ołówkę”. Bardzo łatwo jest rozpoznać pojedynczą warstwę, gdyż jest ona przezroczysta, podczas gdy już warstwa podwójna znacząco tłumi światło. Obecnie grafen otrzymuje się bardziej wyrafinowanymi metodami, np. przez odparowanie krzemu z warstw SiC lub przez osadzanie metodą CVD. Przykładowe obrazy pojedynczych płatków grafenu otrzymane za pomocą mikroskopii skaningowej i tunelowej pokazane są na Rys. 20.



K.S. Novoselov, A.K. Geim, et al., Science 306, 666, 2004

Rys.20. Mikroskopowe obrazy płatków grafenowych.

[http://www.polymermicroscopy.com/eng\\_afm\\_graphit.htm](http://www.polymermicroscopy.com/eng_afm_graphit.htm)

and <http://www.graphene.manchester.ac.uk/story/image-gallery/>

Trwałość grafenu wyjaśniają wiązania kowalencyjne typu  $\sigma$  w płaszczyźnie, tworzone pomiędzy każdymi dwoma sąsiadami poprzez nakrywanie się orbitali hybrydowanych  $sp^2$ . Na każdym węglu pozostaje jednak po jednym elektronie obsadzającym orbital  $p_z$  (prostopadły do płaszczyzny). Te orbitale też tworzą wiązania poprzez tworzenie orbitali molekularnych typu  $\pi$ , wiążących gdy dodajemy do siebie dwa orbitale  $p_z$ , lub gdy je odejmujemy. Ponieważ grafen jest periodyczny w 2 wymiarach, a każde dwa sąsiednie orbitale  $\pi$  są „takie same”, tworzy się z nich (ze względu na powielanie) orbital krystaliczny  $\pi$ . Temu orbitalowi, ze względu na symetrię translacji odpowiadają pasma energetyczne, przez analogię nazywane pasmami  $\pi$ . Obsadzone jest tylko pasmo wiążące i nazywa się pasmem walencyjnym; niewiążące pasmo  $\pi^*$  (antywiążące) to pasmo przewodnictwa. Oba pasma  $E_i(\mathbf{k})$ ,  $i=1,2$  ( $\pi$  oraz  $\pi^*$ ) zależą od wektora falowego  $\mathbf{k}$ , ale teraz jest to rzeczywisty wektor o dwóch składowych  $k_x$  i  $k_y$ . Poziom Fermiego leży między nimi. To dlatego tylko te orbitale (a nie orbitale wiążące  $\sigma$ ) decydują o własnościach elektrycznych grafenu i tylko im poświęcimy dalszą uwagę.

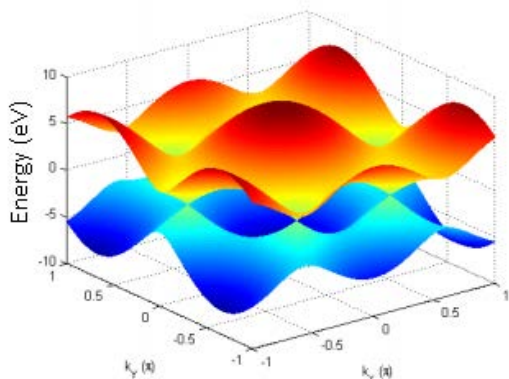
### **Metoda ciasnego wiązania.**

Metoda ciasnego wiązania jest praktyczną realizacją metody przestrzeni modelowej. Jednocząstkowe funkcje (7) mające opisywać stany elektronów walencyjnych (elektronów  $\pi$ ) w grafenie rozwijamy w bazie orbitali  $p_z$ . W komórce elementarnej są dwa takie orbitale, ale z powodu periodyczności kryształu, musimy najpierw utworzyć z nich orbitale zdelokalizowane (tzw. sumy Blocha), spełniające twierdzenie Blocha, a zatem zależne od  $k$ . Takie dwa orbitale bazowe bardzo upraszczają zagadnienie: w tej bazie macierz hamiltonianu ma wymiar 2 (tylko 2, ale kosztem tego, że wszystko

zależą od  $k$ ). Tak prostą macierz (9) można zdiagnozować analitycznie. Dostaniemy wówczas dwa rozwiązania  $E(k)$ :  $E_+(k)$  – wiążące pasmo  $\pi$  oraz  $E_-(k)$  – pasmo antywiążące.

$$E(k_x, k_y) = \pm t \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad (10)$$

Strefa Brillouina (strefa zmienności dwóch składowych  $k_x$  i  $k_y$  wektora  $\mathbf{k}$ ) jest teraz dwuwymiarowa i wygląda jak sześciokąt. Energie tych pasm pokazane są na Rys. 21.



Rys.21. Pasma  $\pi$  w grafenie. Praca doktorska M. Pelc, Toruń, 2012.

Macierz hamiltonianu ma 4 elementy. Te diagonalne odpowiadają sytuacji gdy w  $H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$  spotyka się orbital  $p_z$  z orbitalem  $p_z$  na tym samym atomie. Jest to tzw. całka nawęzłowa. Ponieważ oba elementy diagonalne są takie same (takie same dwa atomy węgla w komórce elementarnej) zatem można przypisać im dowolną wartość, która *de facto* oznaczać będzie tylko identyczne przesunięcie wartości obu pasm na skali energii. Przyjęto się przypisywać im wartość zero, i tym samym jest to wartość energii na poziomie Fermiego. Elementy pozadiagonalne zależą od całki  $H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$  pomiędzy sąsiednimi orbitalami  $p_z$  oraz od  $k_x$  i  $k_y$ . Tę całkę również zamiast obliczać traktujemy jako parametr empiryczny, oznaczamy  $t$  i przypisujemy mu wartość 2.7 eV (wartość w jednostkach energii bowiem jest to element macierzowy operatora energii całkowitej). Po diagonalizacji otrzymamy (10).

### ***Skończone struktury grafenowe.***

W przypadku skończonych struktur grafenowych (nieperiodycznych), które są w zasadzie dużymi molekułami zbudowanymi z atomów węgla, nie można mówić już o komórce elementarnej i wówczas baza funkcji w (7) musi zawierać wszystkie orbitale  $p_z$  zlokalizowane na wszystkich atomach. Nie ma już co prawda zależności od  $k$ , ale kosztem tego musimy zbudować i zdiagnozować bardzo duże macierze hamiltonianu. Dużym pocieszeniem jest fakt, że na ogół pracuje się w tzw. *przybliżeniu najbliższych sąsiadów*, w którym zaniedbuje się wszystkie elementy macierzowe łączące orbitale nie należące do sąsiednich węzłów węglowych. Jest to bardzo racjonalne przybliżenie. W efekcie macierz hamiltonianu jest prawie cała „pusta”, niezerowe elementy pojawiają się w zasadzie tylko na

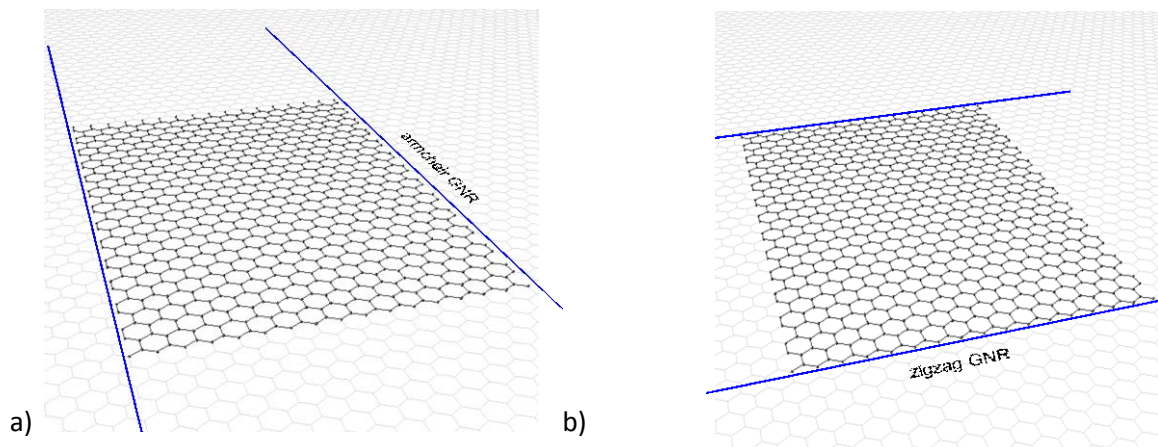


obrzeżach diagonalii (która n.b. jest równa zero). Po diagonalizacji otrzymujemy zbiór wartości własnych, które reprezentują poziomy energetyczne tej „molekuły”.

## Periodyczne struktury grafenowe.

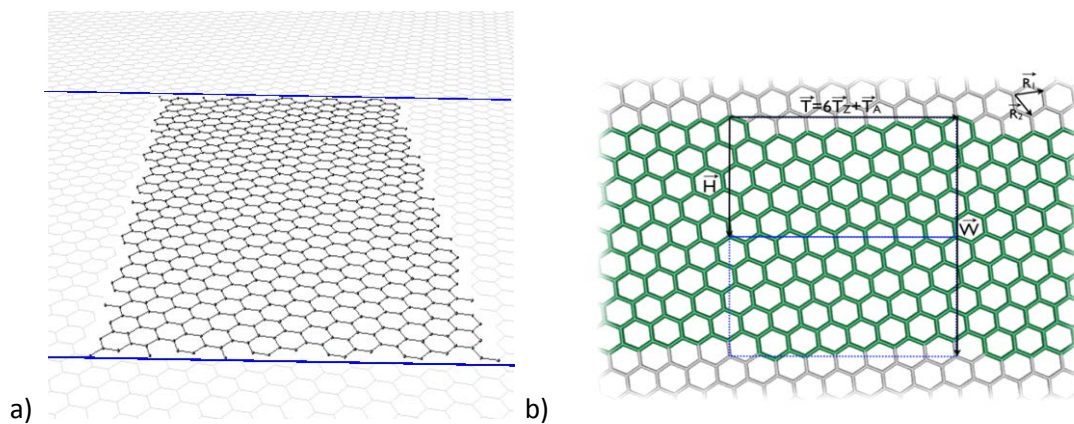
### Nanowstęgi.

Periodyczne struktury grafenowe to nanowstęgi i nanorurki węglowe. Wstęgi powstają przez wycięcie z nieskończonego arkusza grafenu paska o zadanej szerokości i dowolnym kierunku. Gdy brzeg wstęgi jest wycięty wzdłuż wiązań pomiędzy atomami węgla otrzymujemy wówczas wstęgę o brzegu fotelowym (*armchair*). Natomiast gdy cięcie jest w kierunku prostopadłym, otrzymana wstęga ma brzeg typu zygzak (*zigzag*). Oba przypadki zilustrowane są na Rys. 22.



Rys.22. Wstęgi grafenowe. a) armchair oraz b) zigzag.

Wycinając wstęgę w dowolnym innym kierunku otrzymujemy tzw. wstęgi *chiralne*, przykład pokazany jest na Rys. 23. Taka wstęga może mieć nieregularne, choć periodyczne brzegi.



Rys.23. Przykłady wstęg chiralnych. W b) zaznaczono komórkę elementarną wstęgi. Jest to obszar ograniczony z zewnątrz prostokątem o długości  $T$  i szerokości  $W$ .

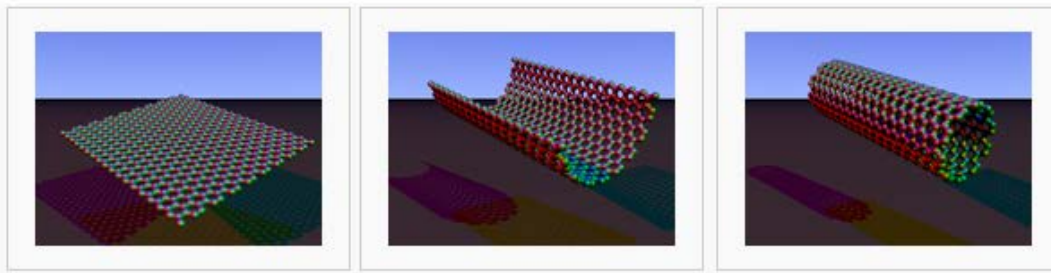
Każdą wstęgę można jednoznacznie zdefiniować przez podanie wektora translacji wstęgi  $T$ , jej szerokości  $W$  oraz szczegółów brzegu (jeśli chcemy modyfikować brzeg po wycięciu poprzez dodawanie lub odejmowanie węzłów brzegowych). Komórki elementarne periodycznych wstęg grafenowych zawierają wszystkie atomy mieszczące się prostokącie zdefiniowanym przez wektor translacji wstęgi  $T$  (Rys. 23 b) i wektor definiujący szerokość wstęgi  $W$ .

Łatwo jest zbudować macierz hamiltonianu dla takiego układu. Procedura jest następująca:

1. numerujemy wszystkie węzły w danej komórce elementarnej i w obu sąsiednich (numeracja przebiega tylko do liczby atomów w komórce),
2. wyzerowujemy wszystkie elementy diagonalne ( w zasadzie całą macierz),
3. w elementach poza-diagonalnych łączących węzły należące do tej samej komórki elementarnej wpisujemy wartość parametru  $t$ ,
4. w elementach diagonalnych łączących i-ty węzeł z komórki z j-tym węzłem z komórki po prawej stronie wstawiamy wartość  $t \times \exp(ikd)$ , a w elementach łączących k-ty węzeł komórki z l-tym węzłem komórki leżącej po lewej stronie wstawiamy  $t \times \exp(-ikd)$
5. jeśli dany węzeł i-ty połączony jest z węzłem j-tym z tej samej komórki i komórki sąsiedniej (np. prawej) to wstawiamy wartość  $t(1 + \exp(ikd))$ , gdyż te węzły łączą się na dwa sposoby,
6. sprawdzamy czy macierz jest hermitowska (tzn.  $H_{ij} = H_{ji}^*$  )
7. ponieważ  $k$  zmienia się w granicach  $0-2\pi/d$ , zatem czynnik  $\exp(\pm ikd)$ , można zastąpić czynnikiem  $\exp(\pm ik)$ , i zmieniać  $k$  od  $0-2\pi$

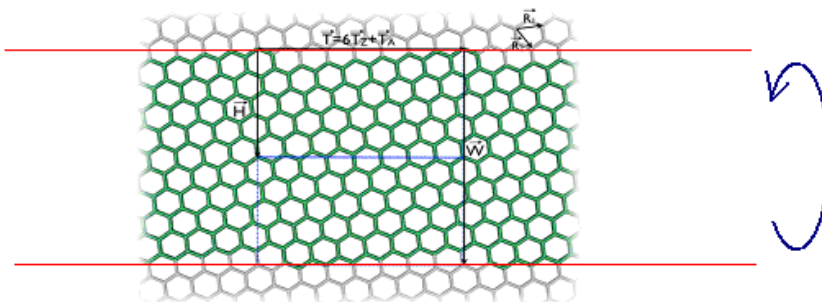
### Nanorurki.

Wstęgi grafenowe można też zwinąć i tworzyć z nich nanorurki węglowe, tak jak to pokazano na Rys. 24.



Rys.24. Tworzenie nanorurki ze wstęgi grafenowej. [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_nanotube](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube)

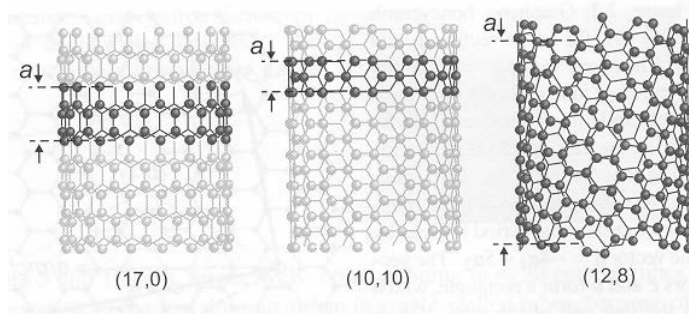
W przypadku nanorurek atomy węgla z jednego brzegu wstęgi są połączone z atomami z drugiego brzegu. Ilustruje to Rys. 25. Należy o tym pamiętać budując macierz hamiltonianu.



Rys.25. Tworzenie nanorurki ze wstęgi grafenowej poprzez zwinięcie i połączenie atomów z przeciwnych brzegów.

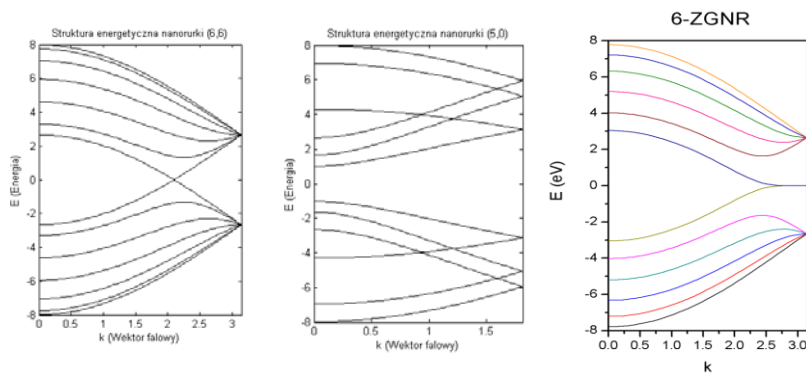
Mogą powstać 3 różne typy nanorurek pokazane na Rys. 26, fotelowe, zygzakowate i chiralne. Tym razem rodzaj nanorurki jest określony przez kształt brzegu na cięciu prostopadłym do osi nanorurki.





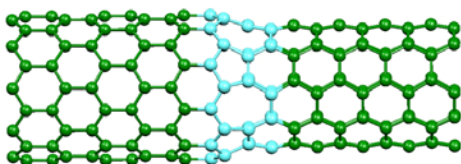
Rys.26. Trzy typy nanorurek węglowych: od lewej –zigzag, armchair, chiralna. *“Physical Properties of Carbon Nanotubes”, M.S. Dresselhouse, G. Dresselhouse, and R. Saito, Imperial College Press, London 1998.*

Każdą nanorurkę węglową można jednoznacznie zdefiniować przez jej tzw. *wektor chiralny* zwany również *wektorem obwodu*. Na Rys. 25 pokrywa się on z wektorem  $W$  (w literaturze oznaczany jest przez  $C_h$ ). Współrzędne wektora chiralnego w bazie wektorów definiujących sieć grafenu (wektory  $R_1$  i  $R_2$  na Rys. 19a) to dwie liczby naturalne  $(n,m)$ . Definiują one jednoznacznie każdą nanorurkę.



Rys.27. Pasmowa struktura energetyczna różnych grafenowych układów periodycznych. Od lewej: nanorurka fotelowa (6,6), nanorurka zygzak (5,0), wstęga zygzak o szerokości 6-ciu komórek elementarnych grafenu.

Ponieważ zarówno wstęgi grafenowe jak i nanorurki są obiektami jednowymiarowymi, ich struktura energetyczna to seria pasm  $E_i(k)$ . Trzy przykłady pokazane są na Rys. 27. W zależności od średnicy i skrętności nanorurek, a w przypadku nanowstęg w zależności od ich szerokości i kształtu brzegu, powstają struktury, które mogą być albo metaliczne albo półprzewodnikowe (na Rys. 27 widać, że nanorurka (6,6) oraz wstęga zygzak są metalami – brak przerwy energetycznej, natomiast nanorurka (5,0) jest półprzewodnikiem o przerwie energetycznej  $\sim 2\text{eV}$ ). Ponadto, dwie różne nanorurki można łączyć za pomocą tzw. *defektów topologicznych 5/7* (czasami 8). Pokazane jest to na Rys. 28. Z takich złączy można tworzyć *supersieci i kropki kwantowe*.



Rys.28. Złącze dwóch nanorurek zygzakowatej  $(2n,0)$  oraz fotelowej  $(n,n)$ . Złącze jest zdefiniowane przez  $n$  par pięciokąt/siedmiokąt.

Zarówno z grafenem jak i z nanorurkami oraz nanowstęgami wiąże się ogromne nadzieje na przyszłą elektronikę węglową. Wykonano już prototypowe tranzystory zbudowane z nanorurek i wstęg grafenowych. Ich rozmiary to zaledwie kilka-kilkadziesiąt nanometrów.