

Modelowanie struktury elektronowej grafenu i jego pochodnych

Metoda ciasnego wiązania i przybliżenie π -elektronowe

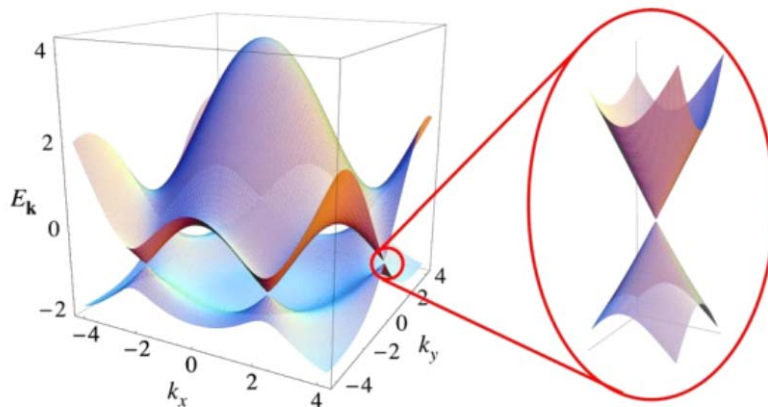
(metoda przestrzeni modelowej)

orbital krystaliczny (molekularny) zbudowany jest jako kombinacja liniowa orbitali p_z na atomach węgla, ze współczynnikami zapewniającymi, że orbital (funkcja) spełniać będzie twierdzenie Blocha, tzn. są równe e^{ikR} , gdzie R wektor łączący sąsiednie atomy (każdy atom węgla ma 3 sąsiadów)

tu mamy tylko 2 (dwa) atomy w komórce elementarnej,

zatem macierz hamiltonianu ma wymiar 2×2 , ale jej elementy zależą od k , które tu jest dwuwymiarowym wektorem (gdyż mamy do czynienia z symetrią translacji na płaszczyźnie, czyli w dwóch liniowo niezależnych kierunkach, x i y)

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



to jest tak proste – analityczne – że nie wymaga żadnego dalszego modelowania;

t – to pozadiagonalny element macierzy H_{ij} , [ale tylko pomiędzy orbitalami p_z na sąsiednich węzłach] - wszystkie są identyczne, bo każda para atomów węgla jest identyczna;

element diagonalny H_{ij} kładziemy = 0, to jest tylko przesunięcie na skali energii

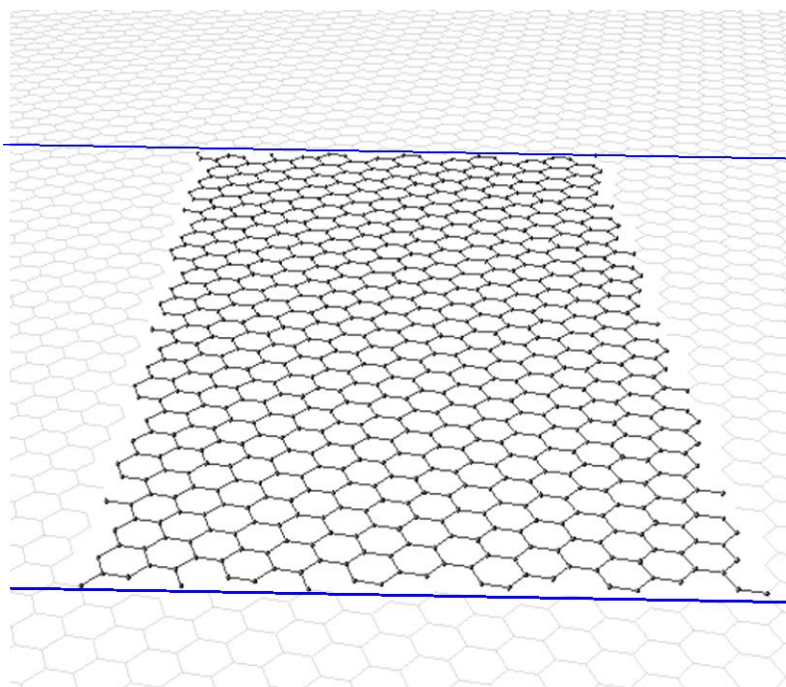
Komentarz-1: metoda ciasnego wiązania jest metodą półempiryczną; nie oblicza się ściśle, a nie szacuje teoretycznie wartości elementów macierzy hamiltonianu H_{ij} , ale traktuje się je jako PARAMETRY empiryczne (tzn. wzięte z doświadczenia) – o takich wartościach, żeby obliczone widmo wartości energii (poziomów, pasm) odzwierciedlało pewne dane mierzalne doświadczalnie – np. energie przejść optycznych między poziomami, krzywizny pasm w okolicy maksimów, które odpowiadają tzw. masom efektywnym [masom nośników prądu w danym materiale]).

Komentarz-2: metoda ciasnego wiązania jest dlatego taka prosta w przypadku grafenu, gdyż operuje się tylko jednym parametrem ($t = \text{ok. } 2.7 \text{ eV}$), a dobrze funkcjonuje, dlatego gdyż orbitale p_z całkiem dobrze odzwierciedlają sytuację fizyczną w grafenie.

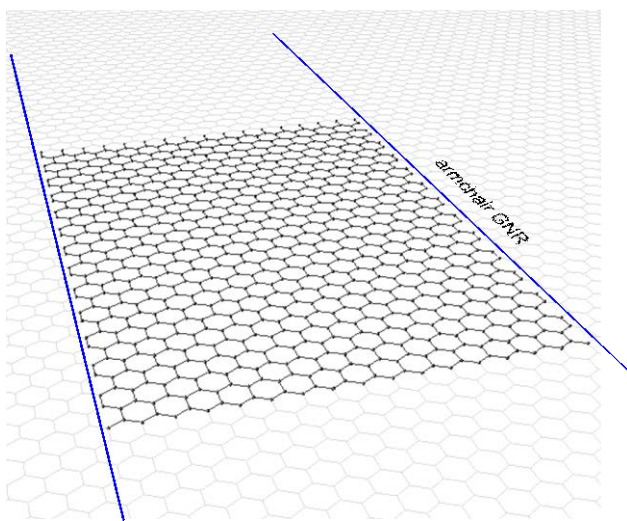
Komentarz-3: grafen dlatego jest tak fascynujący (Nobel – 2010), gdyż jest półmetalem o specyficznym zachowaniu się elektronów przewodnictwa – ich prędkości są rzędu setnych części prędkości światła

My modelować będziemy

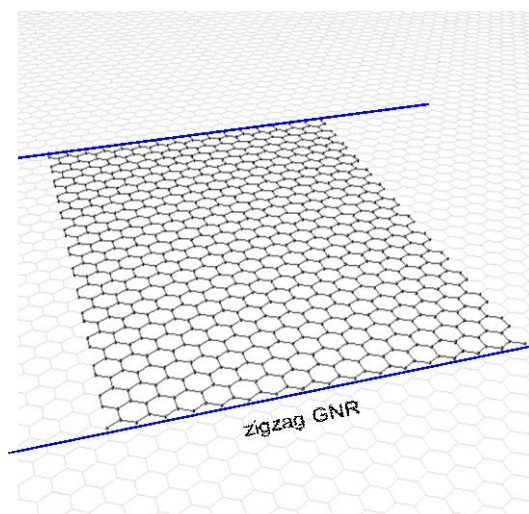
- a) wstęgi grafenowe
- b) nanorurki węglowe



Wstęga o ustalonej szerokości wycięta z powierzchni grafenu (dowolny kierunek cięcia – wstęga chiralna)

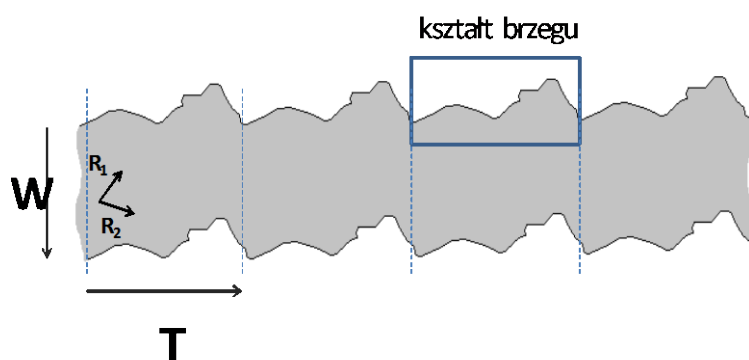
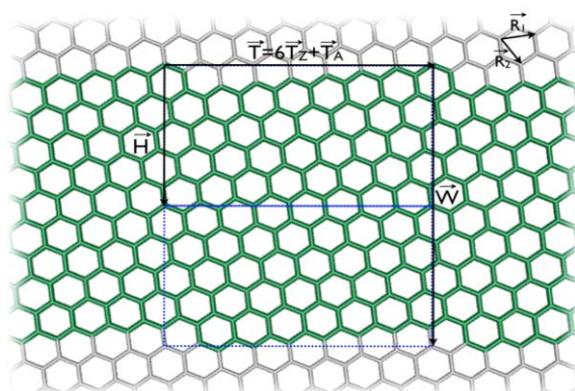


Wstęga fotelowa (o brzegu fotelowym)



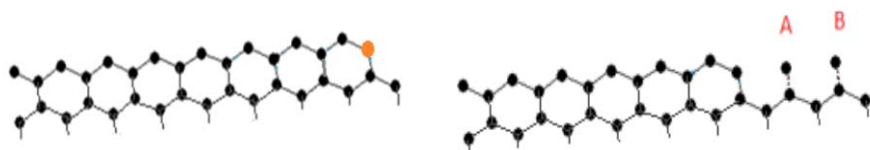
wstęga zygzakowata (o brzegu zygzak)

Periodycznym wstępom można dodawać lub odejmować atomy na brzegu - i tworzyć wstęgi o brzegu „poszarpanym” – takie jakie otrzymuje się w eksperymencie



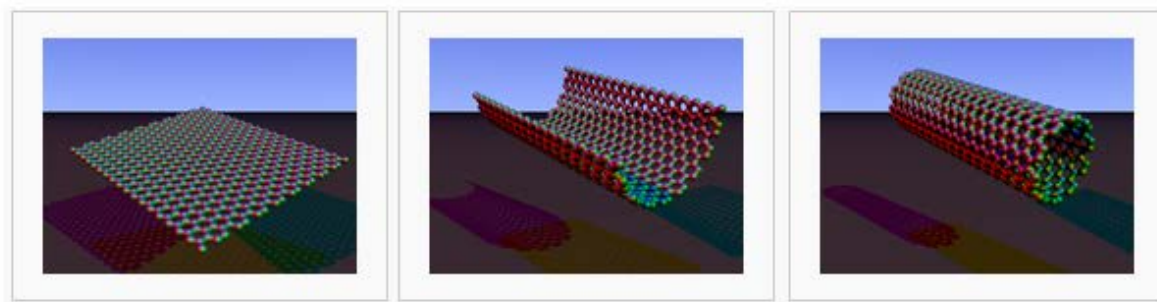
Każdą wstęgę można jednoznacznie zdefiniować przez podanie wektora translacji T , Szerokości W i szczegółów brzegów w „okresie” czyli w komórce elementarnej wstęgi (taka komórka może być bardzo duża, a całą wstęgę nazywa się czasami supersiecią; **wektor translacji T można rozłożyć na składowe w bazie wektorów elementarnych grafenu, te współrzędne są naturalne i równe $T=(n,m)$**

Dwa różne brzegi wstęgi o takim samym wektorze translacji T :



Wstęgi grafenowe można też zwinąć i tworzyć z nich nanorurki węglowe.

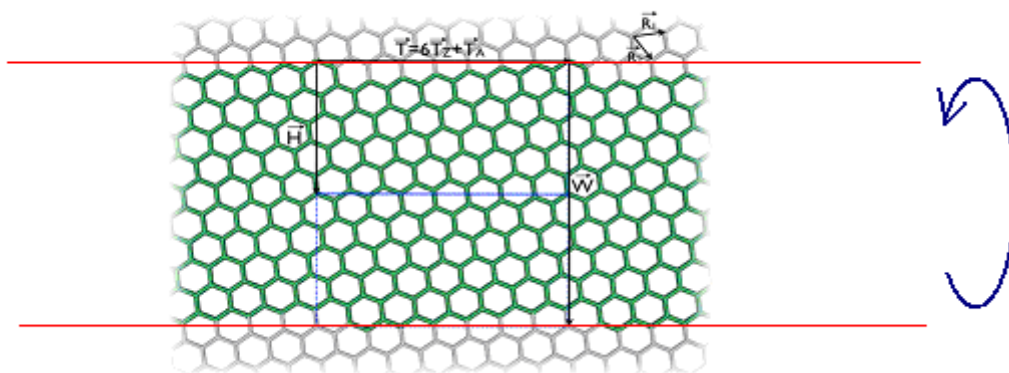
http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube



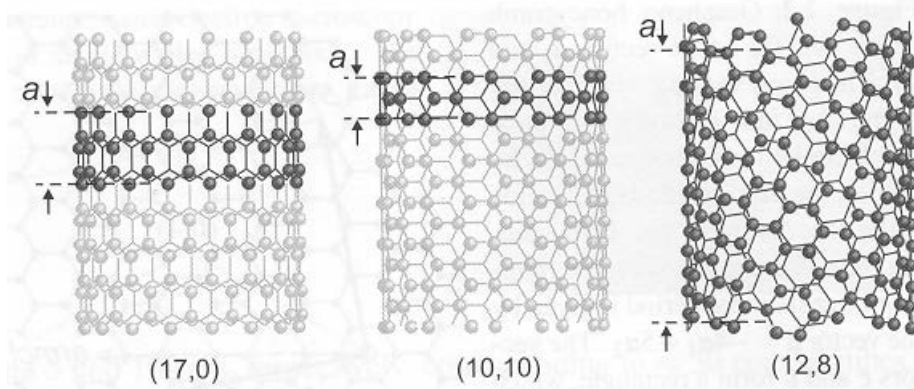
wstęgi:

komórka elementarna zbudowana jest z „prostokąta” grafenu T, W i periodycznie powielana jest w kierunku wektora translacji T ;

nanorurki – podobnie, ale brzegi wstęgi są połączone



mogą powstać 3 różne typy nanorurek:



z wstęgi fotelej rurkę zygzak, z wstęgi zygzak rurkę fotelej, z chiralnej – chiralną

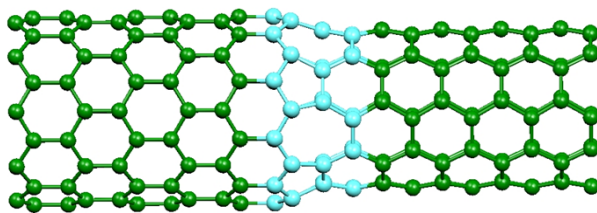
UWAGA: dla nanorurki wektorem jej obwodu (w literaturze zwanym Ch) jest wektor translacji \mathbf{T} odpowiedniej wstęgi (powstającej przez rozcięcie nanorurki wzdłuż)

Najmniejszy wektor prostopadły do \mathbf{T} (definiujący najmniejszą komórkę elementarną wstęgi lub nanorurki) ma współrzędne:

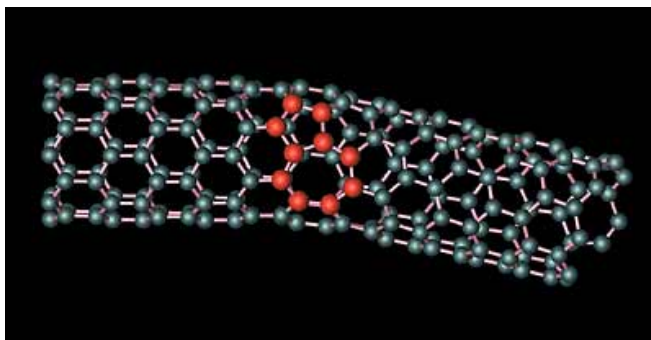
.....

Dalej można też tworzyć złącza nanorurek i złącza wstęg lub płatków grafenowych

obrotowo symetrycznych



lub niesymetrycznych



Zarówno wstęgi (periodyczne) jak i nanorurki to układy kwazi-jednowymiarowe

Zadanie:

Zbudować program, który w modelu ciasnego wiązania i w przybliżeniu π -elektronowym obliczał będzie strukturę energetyczną dowolnych struktur grafenowych

- płatków grafenu
- wstęg opartych o wybraną komórkę elementarną
- nanorurek zbudowanych z w/w wstęg,

i który pozwoli na

- obliczanie widma energii danego układu (tzn. wartości energii poziomów dla układów nieperiodycznych, wartości energii pasm dla układów periodycznych,
- śledzenie jak widmo energetyczne wstęgi zmienia się gdy zwijamy ją w nanorurkę,
- dodawać węzły brzegowe do wstęgi (modyfikować jej brzeg) i badać wpływ brzegu na widmo energetyczne układu;

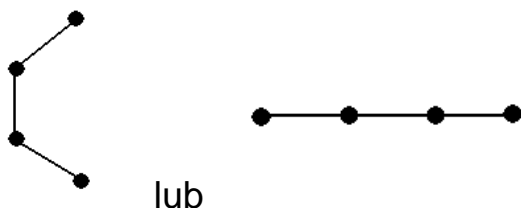
korzystając z dowolnych zewnętrznych narzędzi wykreślać widma energii badanego układu i badać ich zmienności

Program powinien składać się z

- definicji liczby węzłów (atomów węgla) w komórce elementarnej,
 $N = \dim H$
- definicji wiązań wewnątrz komórki elementarnej
(liczba elementów $H_{ij} = t$)
- definicji połączeń pomiędzy komórkami elementarnymi
(te^{ik} , lub $t[1+e^{ik}]$),
- pętli po k
 - diagonalizacji macierzy H dla każdego k ,
wybraną metodą (np. z pakietu LAPACK)
- możliwości symulacji siły wiązania (t) w różnych obszarach
- zapisu danych do pliku;

Konstrukcja macierzy hamiltonianu

1. „molekuła” C_4



$H_{ii} = 0$, $i=1,2,3,4$ - jako diagonalne elementy macierzowe

$$H_{12} = H_{21} = H_{23} = H_{32} = H_{34} = H_{43} = t \quad [= -2.7 \text{ eV}]$$

wszystkie pozostałe $H_{kl} = 0$; tu H nie zależy od k

2. łańcuch jednowymiarowy

Zobaczmy najpierw jak działa metoda ciasnego wiązania w takim szczególnym przypadku.

W przykładzie dla łańcucha 1D



orbital molekularny (spełniający warunek Blocha)

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} \chi(x - na)$$

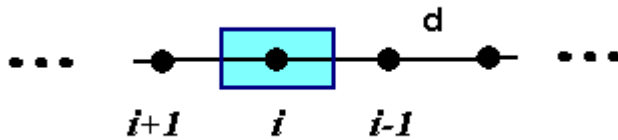
gdzie $\chi(x-na)$ orbital (np. p_z) „ulokowany” na węźle n -tym, odległym od początku układu współrzędnych o na , gdzie a – stała sieci = odległość między węzłami.

Energia, czyli tu element macierzowy hamiltonianu H , będzie tutaj równa

$$E = \langle \phi | \mathbf{H} | \phi \rangle, \text{ uwaga: każda } \Phi \text{ jest sumą wielu } \chi$$

i stosując tzw. **przybliżenie najbliższych sąsiadów**, zakładające, że

rożne od zera $\langle \chi_i | \mathbf{H} | \chi_j \rangle$ są tylko dla $j=i$ oraz j różniącym się od i o 1 (najbliższy sąsiad)



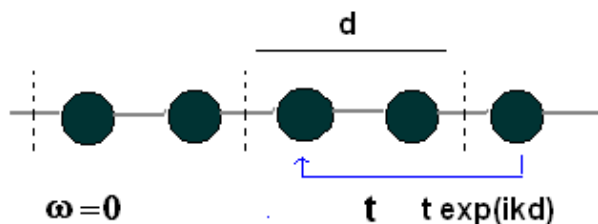
jeden atom (węzeł) w komórce elementarnej;

dostaniemy

$$E = \langle \chi_0 | \mathbf{H} | \chi_1 \rangle e^{ikd} + \langle \chi_0 | \mathbf{H} | \chi_{-1} \rangle e^{-ikd} = t2 \cos(kd)$$

to jest JEDNO pasmo $E(k)$

3. łańcuch jednowymiarowy z dwoma atomami w komórce elementarnej



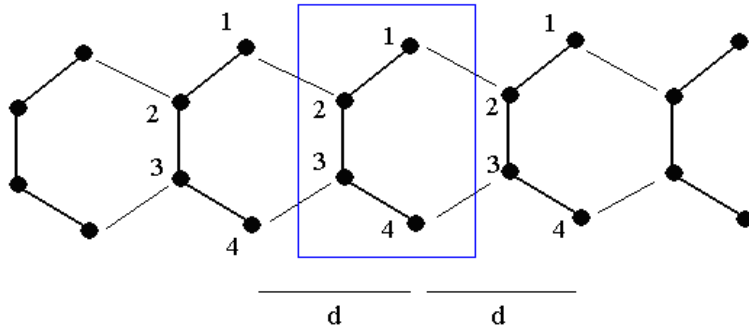
tutaj macierz hamiltonianu ma wymiar 2×2 (bo dwa atomy w komórce elementarnej), zakładając, że elementy diagonalne kładziemy = 0, macierz H ma postać:

$$H = \begin{bmatrix} 0 & t(1 + e^{ikd}) \\ t(1 + e^{-ikd}) & 0 \end{bmatrix}$$

widmo energii jest takie samo, choć teraz formalnie złożone z 2 pasm (bo dwie wartości własne H)

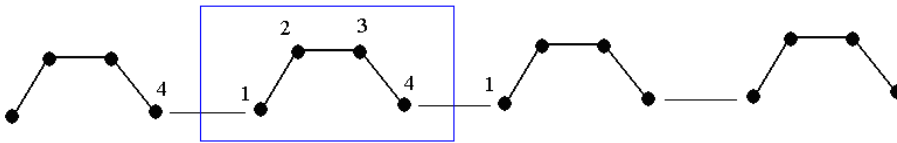
diagonalizujemy dla wielu k przyjmując k w jednostkach π/d , zatem dla kd od 0 - π .

4. minimalna wstęga zygzakowata



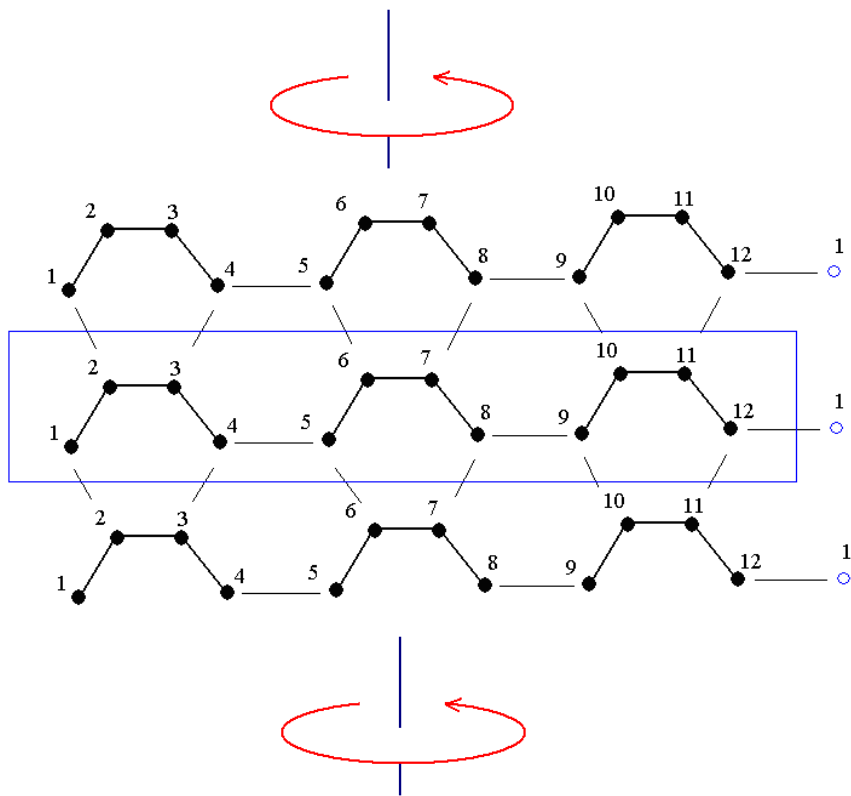
$$H = \begin{bmatrix} 0 & t(1 + e^{ikd}) & 0 & 0 \\ t(1 + e^{-ikd}) & 0 & t & 0 \\ 0 & t & 0 & t(1 + e^{-ikd}) \\ 0 & 0 & t(1 + e^{ikd}) & 0 \end{bmatrix}$$

5. minimalna wstęga fotelowa (patrz p.2 z 4-ma atomami w k.e.)



$$H = \begin{bmatrix} 0 & t & 0 & t(1 + e^{-ikd}) \\ t & 0 & t & 0 \\ 0 & t & 0 & t \\ t(1 + e^{ikd}) & 0 & t & 0 \end{bmatrix}$$

6. nanorurka (3,3)

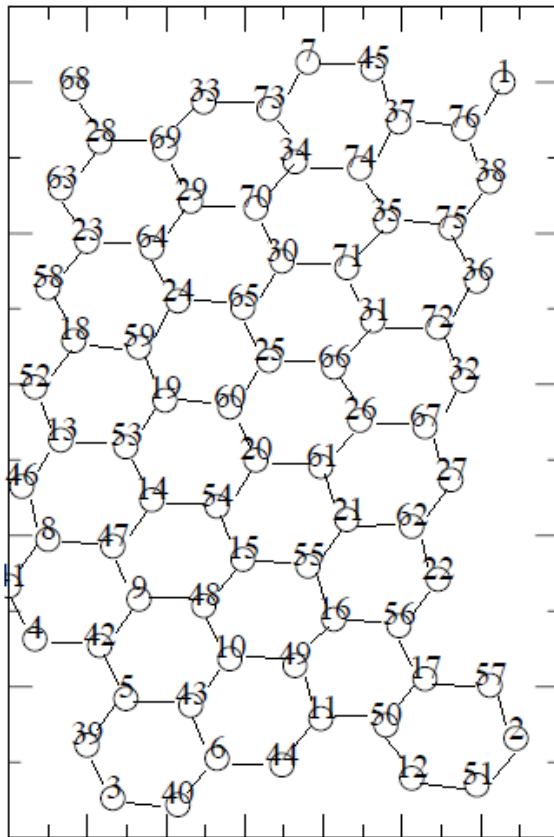


$$\begin{bmatrix}
 0 & t(1+e^{ikd}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\
 t(1+e^{-ikd}) & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & 0 & t(1+e^{-ikd}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & t(1+e^{ikd}) & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & 0 & t(1+e^{ikd}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t(1+e^{-ikd}) & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t(1+e^{-ikd}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t(1+e^{ikd}) & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & \text{itd...}
 \end{bmatrix}$$

7. nanorurka (3,0)

spróbuješ sama/sam

8. wstęga powstająca z rozcięcia nanorurki zdefiniowanej jako (7,1) i odwrotnie [(3,2)]



68 węzłów, 101 połączeń wewnętrznych, wymiar macierzy H - 68

Kilka dodatkowych uwag:

- macierz hamiltonianu jest z definicji hermitowska ($H^T = H^*$) lub po prostu symetryczna dla rzeczywistych elementów;
- dla ośrodków periodycznych macierz jest zawsze zespolona (ze względu na e^{ikd})
- wartości własne macierzy hermitowskiej są rzeczywiste (to jest piękne w m.kw. – bo odpowiadają one mierzalnym wielkościom fizycznym!)
- do diagonalizacji musimy użyć odpowiedniego solvera (np. z LAPACKa)