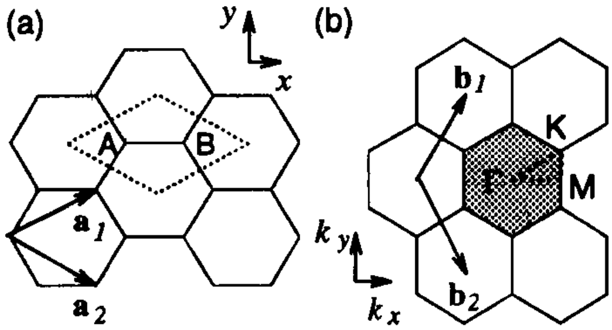
Grafit i nanorurki węglowe

<u>Grafen</u> – sieć rombowa (heksagonalna) z bazą dwuatomową
- dwie przenikające się sieci rombowe



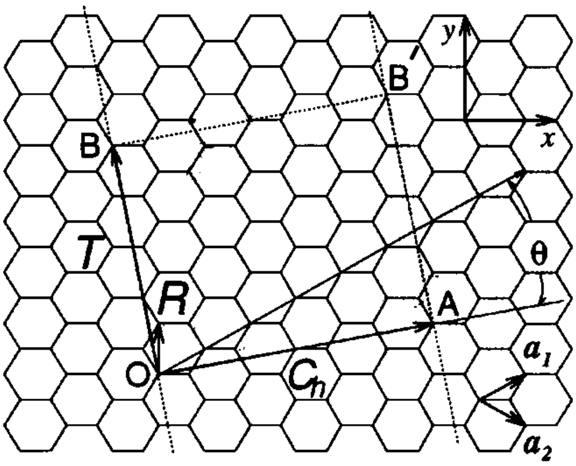
$a_1 = (\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2})$, $\quad a_2 = (\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2})$ $\quad$ a – $(a_{c\text{-}c})\mathrm{x}(3)^{1/2}$

wektory bazowe sieci odwrotnej definiuje się nieco inaczej niż w 3D :
musi zachodzić tylko $(a_i, b_j) = 2\pi\delta_{ij}$

grupą symetrii jest: C_{6v} a ogólniej D_{6h},
grupa jest symorficzna (*O* w środku komórki sześciokątnej)

<u>nanorurki (jednościenne)</u>

zwinięte paski arkusza grafenu
(węzły sieciowe – Bravais – i węzły podsieci)



jednoznacznie definiuje się przez zadanie wektora chiralnego = wektora obwodu C_h ,

C_h – można przedstawić w bazie wektorów bazowych grafemu (*)

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \qquad \text{(n,m) ,} \quad 0 =<|m|=<n$$

średnica $d_t = L/\pi$, $L = |C_h| = \sqrt{C_h \cdot C_h} = a\sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}$

T – wektor translacji
(**)

$$T = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$$

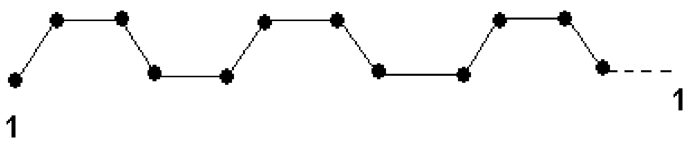
Jest to wektor translacji nanorurki (1D).

Z faktu, że $T \cdot C_h = 0$, t_1 i t_2 - nie mogą mieć wspólnego podzielnika, [jest to najkrótszy wektor o własności (**)] wynika, że

$t_1=(2m+n)/dr$, $t_2=-(2n+m)/dr$,

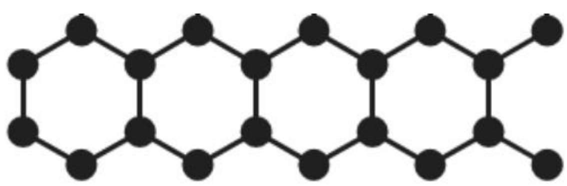
dr – najw.wsp.podz. (2m+n) i (2n+m)

nanorurki fotelowe (armchair) (n,n)
komórka elementarna



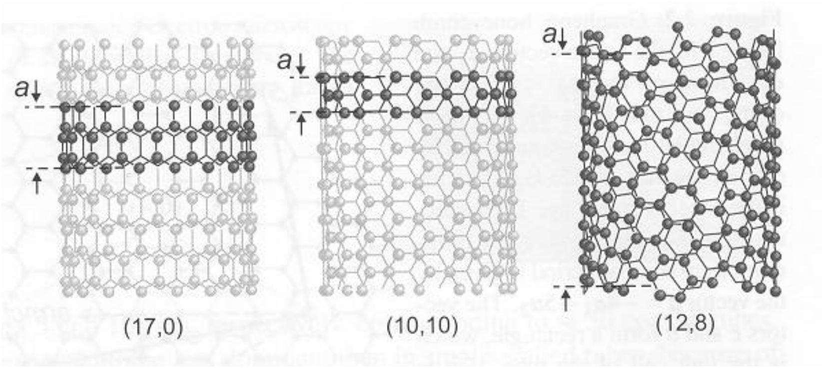
.. ta jest (3,3) , 4n – atomów w u.c. tzn. 6 grafenowych u.c.

nanorurki zygzakowate (zig-zag) (n,0)
komórka elementarna (tu 5,0)



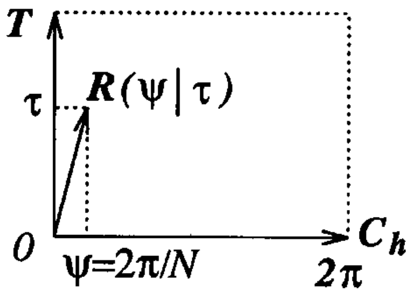
nanorurki – sieci kwazi-1D z bazą (na ogół bardzo dużą)

nanorurki chiralne , n≠m



Wektor symetrii **R**

R – do najbliższego węzła sieciowego (tej samej podsieci)

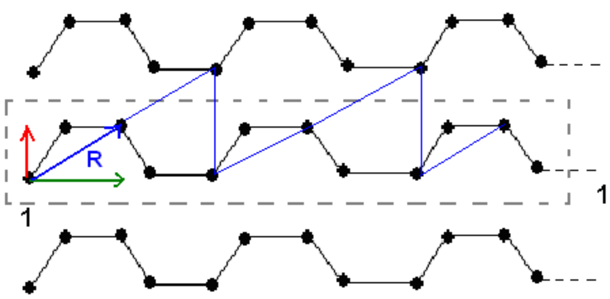


wektor R oznacza operację symetrii:

- obrót wokół osi nanorurki o kąt $\psi=2\pi/N$,
  N – ilość atomów jednej podsieci w kom. el. nanorurki
  2N - ilość atomów w kom. elementarnej nanorurki
- translacja o wektor τ
  τ - nie jest wektorem sieciowym grafenu ani wektorem nT

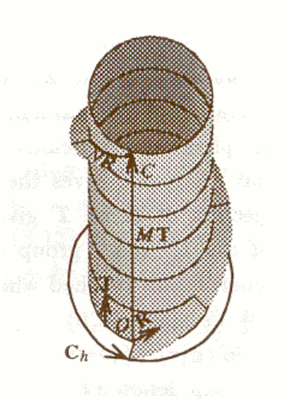
wielokrotne wykonanie **R** (zaczynając od jednego atomu w komórce elementarnej nanorurki), wygeneruje wszystkie atomy „sieciowe” w tej komórce

np.: (3,3)



oczywiście **NR = C_h + MT**, i można pokazać, że M=np-mq,

gdzie p i q to współrzędne **R** w układzie (a_1, a_2)



kolejne operacje: $(\psi|\tau)$, $(\psi|\tau)^2$, $(\psi|\tau)^3$, …, $(\psi|\tau)^N = E$,

tworzą cykliczną grupę abelową oznaczaną C_N .

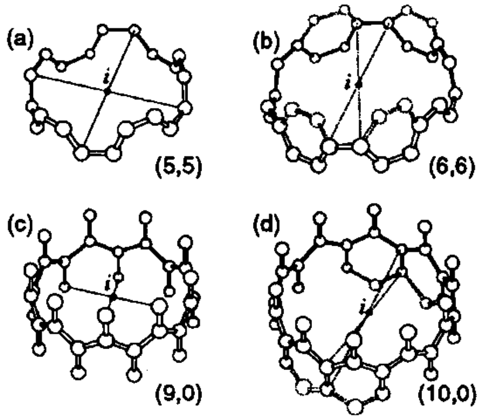
... N - liczba komórek grafenu w komórce element. nanorurki...

z def. $$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R}$$

<u>nanorurki fotelowe i zygzakowate</u> mają:

- oś n-krotną C_n,
- n osi 2-krotnych (albo przecinających wiązanie C-C, albo środek sześcianu)

  to razem daje $\mathbf{D_n}$,
- poza tym mają środek inwersji



ich punktową grupą symetrii jest **D_n x C_i**

ale rezultat tego iloczynu zależy od parzystości *n*
i ostatecznie

$G = D_{nh}$ - $n=2j$
$G = D_{nd}$ - $n=2j+1$

przypomnienie:
…w grupie D_{nd} nie istnieje samodzielnie element σ_h a tylko iloczyny $u_2 \sigma_h$ dodane do elementów D_n …

nanorurki chiralne

- Jeśli n,m - nie mają wspólnego podzielnika
  to jedynymi operacjami i symetrii są operacje śrubowe $(\psi|\tau)$
  czyli grupa abelowa C_N,

- Jeśi n,m mają wspólny podzielnik *d* to nanorurka jest niezmiennicza przy obrotach o C_d , i ostateczną grupą symetrii jest $C_N = C_d \times C_{N/d}$

Sieć odwrotna i IBZ

Dla jednowymiarowego układu jakim jest CN, IBZ też musi być jednowymiarowa,
ale formalnie mamy „periodyczność" także w kierunku C_h …
tzn. periodyczne warunki brzegowe w tym kierunku …

„formalnie" dwa wektory sieci odwrotnej K_1 i K_2

podobnie jak dla grafenu mamy komórkę elementarna zdefiniowaną przez a_1 i a_2 i odpowiadające wektory sieci odwrotnej b_1 i b_2 , to dla „komórki" zdefiniowanej poprzez wektory C_h i T mamy dwa wektory sieci odwrotnej K_1 i K_2 :

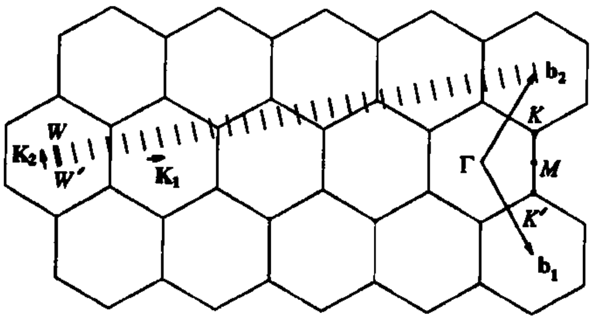
K_1 - związany z „periodycznością" w C_h
K_2 - związany z periodycznością w T

musi zatem zachodzić

$C_h \, . \, K_1 = 2\pi$, $C_h \, . \, K_2 = 0$, $T \, . \, K_1 = 0$, $T \, . \, K_2 = 2\pi$

Pamiętając o (*) i (**) dostaniemy

$K_1 = 1/N \, (-t_2 \, b_1 + t_1 \, b_2)$, $K_2 = 1/N \, (m b_1 - n b_2)$



IBZ nanorurki zaznaczone jest odcinkiem W-W$^{/}$

NK_1 jest wektorem sieci odwrotnej grafenu => wektory *k* różniące się o NK_1 są równoważne

ale μK_1 (dla $\mu = 0, 1, \ldots, N-1$) daje N dyskretnych wektorów k (falowych) odpowiadających kwantyzacji ze względu na „periodyczne" warunki brzegowe w C_h ;

- ➔ dyskretyzacja każdego 2D pasma grafemu na N jednowymiarowych pasm nanorurki ….