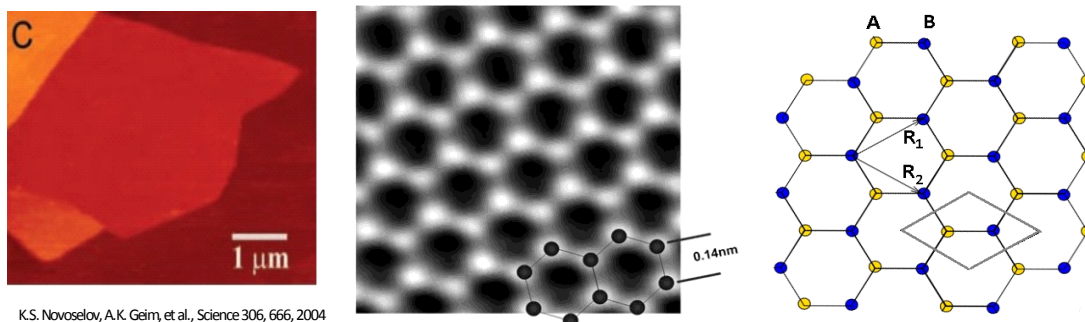


Grafen

2010 nagroda Nobla

Novoselov, Geim, 2004 – wytwarzanie i zbadanie grafenu (metodą „scotchową”) rozmiary jednowarstwowych płatków-mikrometry

epitaksjalny wzrost przez odparowywanie SiC, P.Sutter, Nature Materials 8, 171, 2009 rozmiary > 1 mm

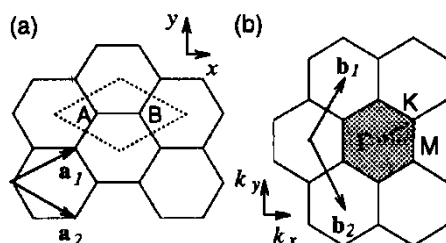


K.S. Novoselov, A.K. Geim, et al., Science 306, 666, 2004

obrazy z mikroskopu optycznego i STM

grafen – sieć rombowa (heksagonalna) z bazą dwuatomową

dwuwymiarowa sieć rombowa węgla z bazą dwuatomową – dwie podsieci A i B (wygląda jak sieć heksagonalna)



wektory bazowe i komórki elementarne sieci prostej i sieci odwrotnej (IBZ)

$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2}\right), \quad a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2}\right) \quad a = (a_{c-c})(3)^{1/2}$$

wektory bazowe sieci odwrotnej definiuje się inaczej niż w 3D

musi zachodzić tylko $(a_i, b_j) = 2\pi\delta_{ij}$

grupą symetrii jest: C_{6v} izomorficzna z D_6 i D_{3d}

- grupa jest symorficzna (O w środku komórki sześciokątnej)

Wiązanie i trwałość grafenu - C – $1s^2 2s^2 2p^2$

walencyjne elektrony - $2s^2 2p^2$; hybrydyzacja sp^2 :

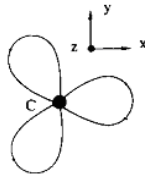
z orbitali $2s$, $2p_x$, $2p_y$ tworzymy 3 nowe orbitale zhybrydowane

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s - p_x + \sqrt{3}p_y)$$

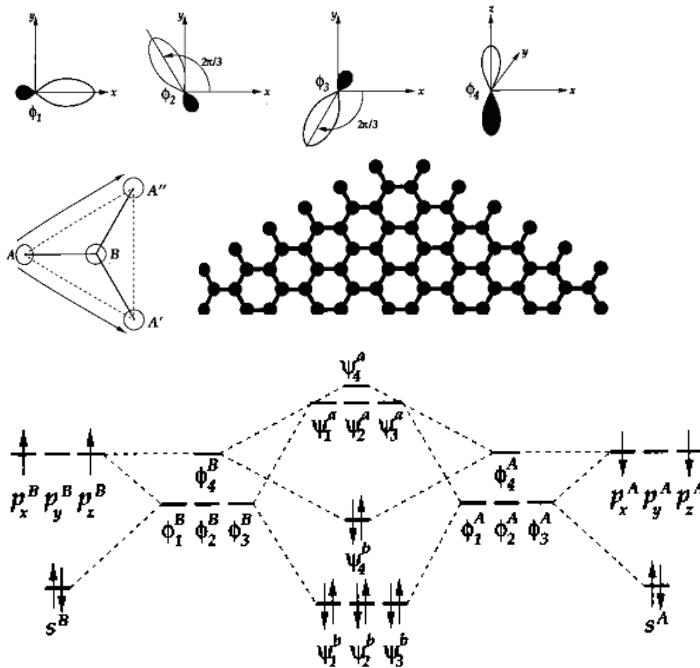
$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s + p_x - \sqrt{3}p_y)$$

$$\phi_4 = p_z$$

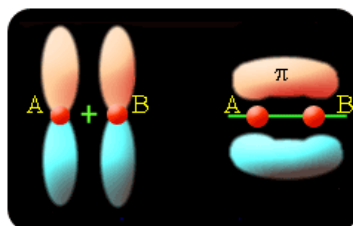


p_z - prostopadły do płaszczyzny (x,y)

po jednym elektronie walencyjnym z każdego atomu – orbital molekularny utworzony z dwóch orbitali zhybrydowanych sp^2 sąsiednich atomów – wiązanie chemiczne



p_z – pozostają z jednym elektroniem i z sąsiednim atomem tworzy orbital molekularny typu π - wiążący



oraz antywiązący

Przybliżenie π -elektronowe (metoda TB)

$$\begin{aligned}\phi_A(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\vec{R}_A} e^{i\vec{k}\vec{R}_A} \chi(\vec{r} - \vec{R}_A); \\ \phi_B(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\vec{R}_B} e^{i\vec{k}\vec{R}_B} \chi(\vec{r} - \vec{R}_B).\end{aligned}$$

macierz hamiltonianu ($H = \text{ozn} = h$ – hamiltonian jednocząstkowy) – wymiar 2x2

$$\langle \chi(\vec{r} - \vec{R}_A) | \hat{H} | \chi(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle = \langle \chi(\vec{r} - \vec{R}_B) | \hat{H} | \chi(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle = \varepsilon.$$

$$\langle \chi(\vec{r} - \vec{R}_A) | \hat{H} | \chi(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle = \langle \chi(\vec{r} - \vec{R}_B) | \hat{H} | \chi(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle = t.$$

$$\begin{aligned}H_{AA} &= \frac{1}{M} \sum_{\vec{R}_A} \langle \chi(\vec{r} - \vec{R}_A) | \hat{H} | \chi(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle = \frac{1}{M} (M\varepsilon) = \varepsilon; \\ H_{BB} &= \frac{1}{M} \sum_{\vec{R}_B} \langle \chi(\vec{r} - \vec{R}_B) | \hat{H} | \chi(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle = \frac{1}{M} (M\varepsilon) = \varepsilon.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}H_{AB} &= \frac{1}{M} \sum_{\vec{R}_A} \sum_{\vec{R}_B} \langle \chi(\vec{r} - \vec{R}_A) | \hat{H} | \chi(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle \\ &= t \cdot \frac{1}{M} \sum_{\vec{R}_A} \sum_{\vec{R}_B} e^{i\vec{k}(\vec{R}_B - \vec{R}_A)}.\end{aligned}$$

ostatecznie:

$$H_{AB} = t \left(e^{i\vec{k}\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\vec{R}_3} \right) = tf(\vec{k}),$$

gdzie

$$f(k) = 1 + 2e^{-k_x a \frac{\sqrt{3}}{2}} \cos(k_y \frac{a}{2})$$

a macierz hamiltonianu (w bazie orbitali Blocha na podsięciach)

$$H = \begin{bmatrix} \varepsilon & tf(\vec{k}) \\ tf^*(\vec{k}) & \varepsilon \end{bmatrix}.$$

(0)

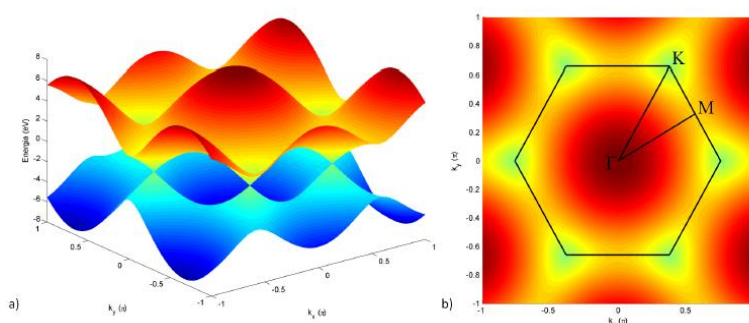
przybliżając macierz nakrywania jedyneką, $S = I$

$$E^\pm(\vec{k}) = \varepsilon \pm t \left| f(\vec{k}) \right|.$$

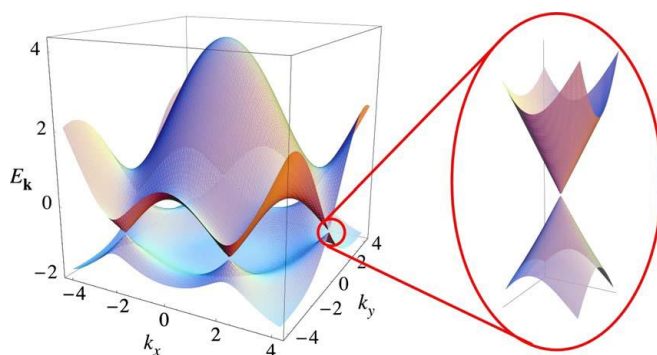
$$E^\pm(\vec{k}) = \pm t \left[1 + 4 \cos \left(k_x \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \cos \left(k_y \frac{a}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(k_y \frac{a}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Dwa pasma (+/-), π -elektronowe, wiążące

(obsadzone = walencyjne lub *dziurowe* oraz anty-wiążące, nieobsadzone=przewodnictwa – elektronowe)



ze strukturą $E(k)$ **LINIOWĄ** dla k bliskich punktom styku (punktom Diraca)



semimetal ...

dla $k \approx$ stożków Diraca (punkty K lub K') $k=K+q$ i po rozwinięciu $E(q)$ dostaniemy

$$\mathbf{E}(q) \approx \pm \frac{3ta}{2} |q|$$

obliczmy:

$t = -2.7 \text{ eV}$, $a = 1.42 \text{ \AA} = 0.142 \times 10^{-9} \text{ m}$, $\hbar = 4 \times 10^{-15} \text{ eVs}$ jeśli wyrazić energię jako $pv/2$ a q wyrazić w jednostkach pędu p ($q \times \hbar / \hbar$)

$$\mathbf{E}(q) \approx \pm \frac{3ta}{2\hbar} |p| = \frac{1}{2} v |p| \quad (1)$$

to $V = 3ta2\pi / \hbar \approx c/300 ! \quad 10^3 \text{ km/s} \Rightarrow 1\text{nm w femtosekundę ...}$

Inne reprezentacje hamiltonianu TB

- reprezentacja liczb obsadzeń

macierz hamiltonianu TB dla grafenu zależy od k ,

gdybyśmy rozważali skończony wycinek grafenu zawierający N atomów, wówczas nie tworzymy sum Blocha, a przybliżona funkcja falowa wyglądałaby tak:

$$\Phi = \sum_i^N c_i \chi_i(\vec{r})$$

gdzie i przebiega po wszystkich węzłach;

przy wszystkich poprzednich założeniach funkcja TB sprowadza się do wektora

$$\mathbf{c}_n = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}_n, \quad n - \text{numeruje kolejne funkcje/wartości własne}$$

z warunkiem $\sum_i^N |c_i|^2 = 1$, macierz hamiltonianu - $N \times N$, elementy diagonalne = ϵ ,

pozadiagonalne (najbliższych sąsiadów) = t ,

rachunek jest jedno-elektronowy, c_i to „wagi” rozkładu **orbitala molekularnego** Φ_n na orbitale atomowe χ_i (p_z),

poziomy energetyczne E_n obsadzone są N elektronami (po dwa - spin),

funkcja falowa N nieoddziałujących elektronów będzie miała postać

$$|\Psi_l\rangle = |\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_N\rangle.$$

W reprezentacji liczb obsadzeń (druga kwantyzacja), hamiltonian jednoelektronowy (nieoddziałujących elektronów)

$$H = \sum_n E_n A_n^+ A_n \quad (\text{formalnie } \sum_{p,q} \epsilon_{pq} A_p^+ A_q)$$

A – operatory kreacji i anihilacji elektronu w n -tym stanie molekularnym,

a $E_n = \int \phi_n^*(i) h_i \phi_n(i) d\tau_i$ [$\hat{H} = \sum_i h_i$, a ϕ_n są ortonormalne jako funkcje własne h],

sprowadzi się ostatecznie do postaci:

$$H = \sum_{i,j} \tilde{t}_{ij} a_i^+ a_j, \quad \tilde{t} = t, \text{ dla } i \neq j, \quad \tilde{t} = \varepsilon, \text{ dla } i = j,$$

$$\tilde{t}_{ij} = \int \chi_i^*(\tau) h \chi_j(\tau) d\tau$$

i, j – węzły sąsiednie (w układach periodycznych t towarzyszy czynnik zależny od k)

a_i^+ , a_i to operatory kreacji / anihilacji elektronu na węzle i -tym, tzn. na i -tym orbitalu p_z ;

kładąc $\varepsilon=0$ (skalowanie energii) i rozróżniając podsieci (a i b)

$$H = t \left(\sum_{\langle i,j \rangle} a_i^+ b_j + \text{H.c.} \right),$$

$\langle i,j \rangle$ - najbliżsi sąsiedzi.

Wróćmy do macierzy hamiltonianu

$$H = \begin{bmatrix} \varepsilon & t f(\vec{k}) \\ t f^*(\vec{k}) & \varepsilon \end{bmatrix}.$$

$$f(k) = 1 + 2e^{-k_x a \frac{\sqrt{3}}{2}} \cos(k_y \frac{a}{2})$$

a macierz hamiltonianu (w bazie orbitali Blocha na podsieciach)

pamiętając, że dwuskładnikowość odpowiada dwóm podsieciom

dla k bliskich K lub K' (dwóch nie-równoważnych punktów Diraca w BZ)

możemy dla $q=k-K$ oraz $q=k-K'$, napisać:

$$H_K(\vec{q}) = \frac{3at}{2} \begin{pmatrix} 0 & (q_x - iq_y) \\ (q_x + iq_y) & 0 \end{pmatrix} \quad i \quad H_{K'}(\vec{q}) = \frac{3at}{2} \begin{pmatrix} 0 & (q_x + iq_y) \\ (q_x - iq_y) & 0 \end{pmatrix}$$

Jeśli interesuje nas sytuacja tylko dla k bliskich punktom Diraca (tzn. dla k bliskich brzegom pasm) to możemy dokonać takiego samego zabiegu jak w metodzie \mathbf{kp} dla układów skończonych - tzn. odejść od periodyczności i w macierzy H zastąpić pędy q operatorami:

$$q_x = -i \frac{\partial}{\partial x}, \quad q_y = -i \frac{\partial}{\partial y}$$

odpowiada to sytuacji „uzmiennienia” [od $r=(x,y)$] współczynników C_i , wówczas:

$$H_K = -i\hbar v \vec{\sigma} \nabla \quad \text{i} \quad H_{K'} = H_K^T, \quad v = 3at / 2\hbar$$

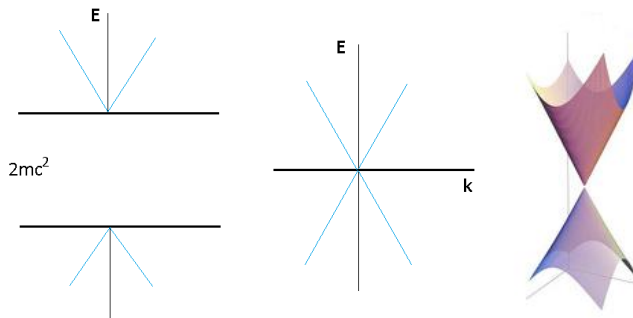
gdzie σ to macierze Pauliego σ_x i σ_y , a $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y})$;

w efekcie, dla k bliskich punktom Diraca, hamiltonian możemy zapisać w postaci 4-spinorowej

$$H = \begin{pmatrix} H_K & 0 \\ 0 & H_{K'} \end{pmatrix}, \quad \text{a funkcje jako} \quad \Psi = \begin{pmatrix} \psi_{Ka} \\ \psi_{Kb} \\ \psi_{K'a} \\ \psi_{K'b} \end{pmatrix}$$

co przypomina reprezentację hamiltonianu Diraca dla bezmasowych fermionów w 2D

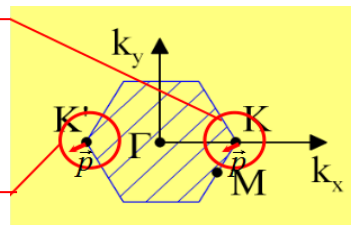
$$(c\alpha p + \beta mc^2)\Psi = E\Psi$$



indeksy a i b rozróżniają dwie podsieci,

a K i K' (1,2) rozróżniają dwa nierównoważne punkty K i K' w IBZ (tzw. *valleys*) ostatecznie można zapisać

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \pi^+ & & \\ \pi & 0 & & \\ & & 0 & -\pi_+ \\ & & -\pi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{a,1} \\ \psi_{b,1} \\ \psi_{b,2} \\ \psi_{a,2} \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{l} \leftarrow \text{K} \\ \leftarrow \text{K}' \end{array} \right.$$



gdzie

$$\pi = p_x + ip_y,$$

$$\pi^* = p_x - ip_y, \quad \text{, } a \text{ i } b \text{ - „izospin”, } 1/2 \text{ - „pseudospin”}$$

zauważmy, że teraz składowe spinorów to fale płaskie

wyjście poza przybliżenie jednoelektrodowe

- model Hubbarda

metoda TB w chemii kwantowej nazywa się modelem (metodą) Hückla – orbitale molekularne φ (π) rozwinięte są w bazie orbitali atomowych (p_z)

hamiltonian jest jedno-cząstkowy i nie uwzględnia oddziaływania między elektronami walencyjnymi (w pewnym stopniu uwzględnia oddziaływanie z elektronami rdzenia, jeśli periodyczny potencjał jest *pseudopotencjałem* uwzględniającym ekranowanie jądra przez elektrony rdzenia)

najprostsze wyjście poza *one-electron approximation* to metoda HF, która dla stanu podstawowego układu N-elektronowego postuluje funkcję (wariacyjną) w postaci

wyznacznika Slatera ze spinorbitali (molekularnych) $\Phi = \varphi \chi_\sigma$,

$$|\Psi\rangle = |\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_N\rangle,$$

teraz w hamiltonianie (układu N oddziałujących elektronów) występuje też

$$g(i, j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}.$$

Jeśli przy wyprowadzeniu równań HF dodatkowo założyć, że kulombowskie oddziaływanie elektronów na tym samym węźle atomowym jest \gg od oddziaływania kulombowskiego pomiędzy węzłami, i dodatkowo będą to elektrony o różnych spinach [o tych samych nie mogą – zasada Pauliego], tzn. gdy w całce (operatorze) kulombowskiej spotkają orbitale atomowe p_z z tego samego węzła i o różnych spinach, [uwaga: wyraz wymienny znika], to

$$\hat{F}(i) = h(i) + \sum_{q \neq p}^N [J_q(i)] \quad (\text{A})$$

$$J_q(i)\varphi_p(i) = \left[\int |\varphi_q^*(j)|^2 g(ij) d\tau_j \right] \varphi_p(i) \quad (\text{B})$$

tu: sumowanie w (A) przebiega tylko po zajętych orbitalach (**molekularnych**) z przeciwnymi spinami,

a odpowiednie równanie Focka – sprowadzone do postaci hamiltonianu jednocząstkowego i wyrażone w bazie orbitali atomowych p_z - będzie wyglądało tak:

$$H = t \sum_{\langle i,j \rangle} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_i (n_{i\uparrow} \langle n_{i\downarrow} \rangle + n_{i\downarrow} \langle n_{i\uparrow} \rangle)$$

gdzie $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$, operatory $a_{i\sigma}$ kreują/anihilują elektron o spinie σ na i -tym węźle, a wielkości w drugim wyrazie w nawiasach $\langle \rangle$ oznaczają gęstość elektronową (spektralną) w węźle i -tym - czyli gęstość obliczoną przez wysumowanie tylko po obsadzonych orbitalach z przeciwnym spinem;

U (podobnie jak t) – to parametr (empiryczny) zdający sprawę z energii kulombowskiego oddziaływania elektronów walencyjnych o przeciwnych spinach na jednym atomie węgla;

$$U = \frac{1}{2} \int \chi_{\uparrow}^*(i) \chi_{\downarrow}^*(j) g(ij) \chi_{\uparrow}(i) \chi_{\downarrow}(j) d\tau_i d\tau_j = \frac{1}{2} \int |\chi(i)|^2 g(ij) |\chi(j)|^2 d\tau_i d\tau_j$$

przy czym χ to orbital p_z .

(uwaga: postać operatora dwucząstkowego w formalizmie drugiej kwantyzacji

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s=1}^M g_{pq}^{rs} X_p^{\dagger} X_q^{\dagger} X_s X_r,$$

$$g_{pq}^{rs} = \int \phi_p^*(\mathbf{x}_1) \phi_q^*(\mathbf{x}_2) \hat{g}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \phi_r(\mathbf{x}_1) \phi_s(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

gdzie w naszym przypadku $p=q=r=s$ tzn. dany węzeł, i odpowiednio wybrane części spinowe a sumowanie po obsadzonych orbitalach ze wzgl. na postać operatora kulombowskiego w operatorze Focka).

Ostatecznie macierz hamiltonianu składa się z dwóch identycznych bloków $H^{TB}(\sigma_i)$, $\sigma_i = [\text{spin-up} / \text{spin-down}]$, każdy z nich mający dodatkowo na diagonalii „ H_{ii} ” gęstości w danym węźle „ i ” pochodzące od obsadzonych orbitali o przeciwnym spinie;

ma on $2N$ rozwiązań; do budowy n_{σ} używamy (sumujemy) tylko tych obsadzonych do poziomu Fermiego (połowa);

Uwaga: macierz w metodzie TB wystarczy zdiagonalizować (raz lub wielokrotnie dla układów periodycznych, tzn. dla wielu wartości k),

natomiast w metodzie Hubbarda całe zagadnienie trzeba rozwiązywać metodą pola samouzgodnionego (SCF) :

- założyć jakąś postać funkcji stanu podstawowego, tzn. każdy elektron opisany jednym z orbitali molekularnych budujących funkcję N -cząstkową, *cząstkowo* obsadza kolejne atomy (w płątku lub w kom.elemnt.) – w rezultacie *jakieś* są obsadzenia każdego z węzłów;

- zbudować gęstości n_{σ} , wstawić do macierzy H i zdiagonalizować ją (dla układów periodycznych – dla wszystkich k); otrzymane rozwiązania (orbitale molekularne) będą inne niż te *założone*; użyć ich – ale tylko obsadzonych (do poziomu Fermiego = połowa energetyczna) do konstrukcji nowych n_{σ} ;
- dalej powtarzać aż do otrzymania zbieżności (np. n_{σ} budujące macierz nie różnią się już od wynikowych n_{σ}).

model Hubbarda to prosty model, ale wyjaśniający szereg zjawisk dla skorelowanych fermionów, szczególnie ich właściwości magnetyczne...