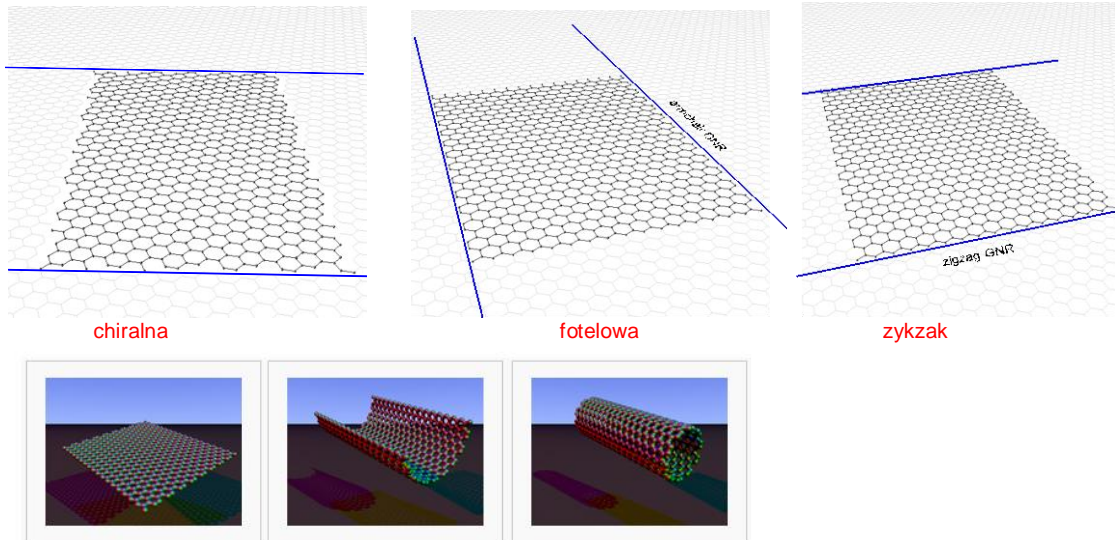


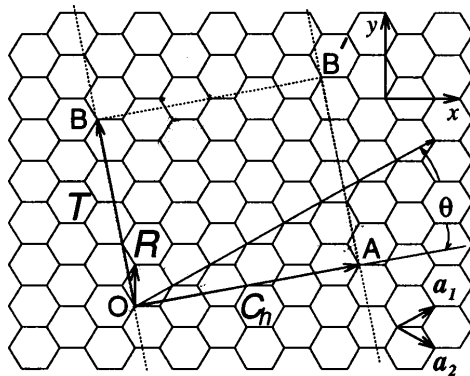
Nanorurki węglowe (jednościenne)

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

wstęgi:



komórka elementarna



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

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

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

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

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 dzielnika,

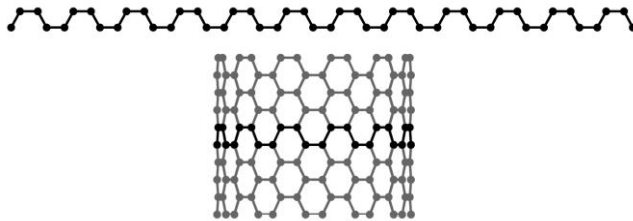
[jest to najkrótszy wektor o własności (**)])
 wynika, że

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

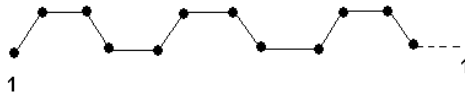
dr – największy wspólny dzielnik (2m+n) i (2n+m)

nanorurki fotelowe (armchair) (n,n)

komórka elementarna



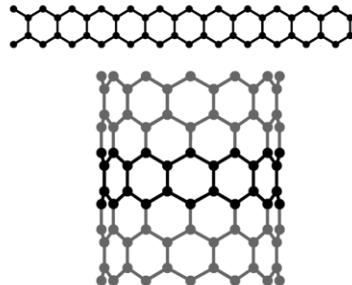
lub



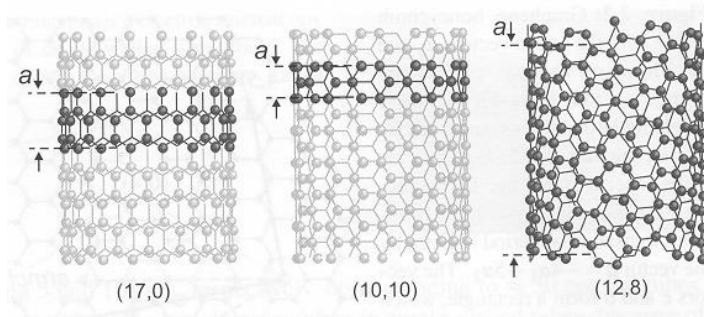
.. ta jest (3,3) , 4n – atomów w u.c. tzn. 6 grafenowych u.c.

nanorurki zygzakowate (zig-zag) (n,0)

komórka elementarna



nanorurki chiralne , n≠m

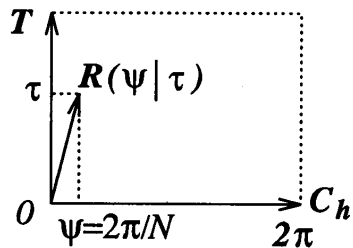


Komórka elementarna nanorurki to „pierścień-walec” (pusty), zawiera wiele atomów w bazie; chiralne – zwykle bardzo dużo

zatem: do opisu pełnej symetrii potrzebne są wektory niesieciowe

Wektor symetrii \mathbf{R}

\mathbf{R} – do najbliższego węzła sieciowego

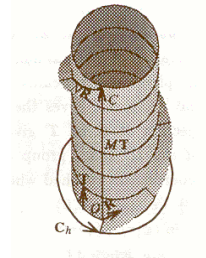
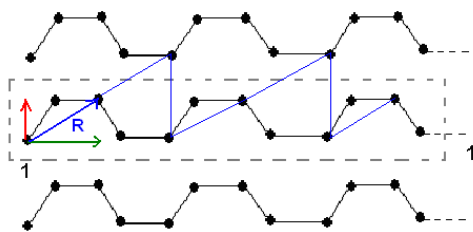


wektor \mathbf{R} oznacza złożoną operację symetrii:

- obrót wokół osi nanorurki o kąt $\psi=2\pi/N$,
 $2N$ - liczba atomów w komórce elementarnej nanorurki (inaczej liczba komórek grafenowych w komórce elementarnej nanorurki)
- translacja o wektor τ
- τ - nie jest wektorem sieciowym grafenu ani wektorem $n\mathbf{T}$

wielokrotne wykonanie \mathbf{R} (zaczynając od jednego atomu w komórce elementarnej nanorurki), wygeneruje wszystkie atomy „sieciowe” (tzn. należące do jednej podsieci) w tej komórce

np.: (3,3)



oczywiście $\mathbf{NR} = \mathbf{C}_h + \mathbf{MT}$, i można pokazać, że $M = np - mq$,
 gdzie p i q to współrzędne \mathbf{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 \mathbf{C}_N

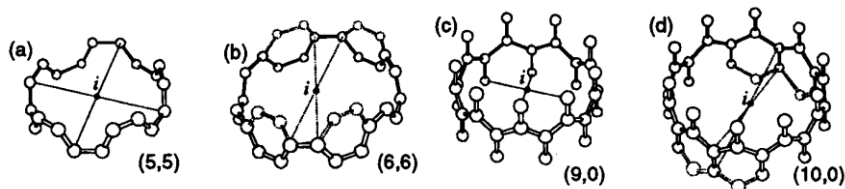
... N - liczba komórek grafenu w komórce elementarnej nanorurki...

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

niektóre nanorurki mogą mieć wyższą symetrię

nanorurki fotelowe i zygzakowate mają:

- oś n -krotną C_n , (*nie mylić n z N*)
- n osi 2-krotnych (albo przecinających wiązanie C-C, albo środek sześcianu) to razem dają grupę D_n ,
- poza tym mają środek inwersji



ich punktową grupą symetrii jest $D_n \times C_i$

ale rezultat tego iloczynu zależy od parzystości n i ostatecznie

$$G = D_{nh} \text{ gdy } n=2j; \quad G = D_{nd} \text{ gdy } n=2j+1$$

nanorurki chiralne

- Jeśli n, m - nie mają wspólnego dzielnika to jedynymi operacjami i symetrii są operacje śrubowe $(\psi|\tau)$ czyli grupa abelowa C_N ,
- Jeśli n, m mają wspólny dzielnik 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 kier. C_h ... w rzeczywistości tylko periodyczne warunki brzegowe

„formalnie” dwa wektory sieci odwrotnej K_1 i K_2 (stowarzyszone z C_h i T)

podobnie jak dla grafenu, gdzie mamy komórkę elementarną zdefiniowaną przez a_1 i a_2 oraz odpowiadające wektory sieci odwrotnej b_1 i b_2 , to dla „komórki” (nanorurkowej) zdefiniowanej przez wektory C_h i T mamy dwa wektory sieci odwrotnej K_1 i K_2 :

K_1 - związany z „periodycznością” w C_h

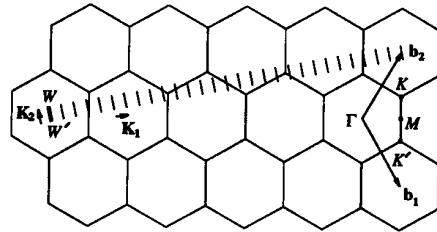
K_2 - związany z periodycznością w T ,

musi zatem zachodzić

$$C_h \cdot K_1 = 2\pi, \quad C_h \cdot K_2 = 0, \quad T \cdot K_1 = 0, \quad T \cdot K_2 = 2\pi,$$

pamiętając o (*) i (**) dostaniemy

$$K_1 = 1/N (-t_2 b_1 + t_1 b_2), \quad K_2 = 1/N (mb_1 - nb_2)$$

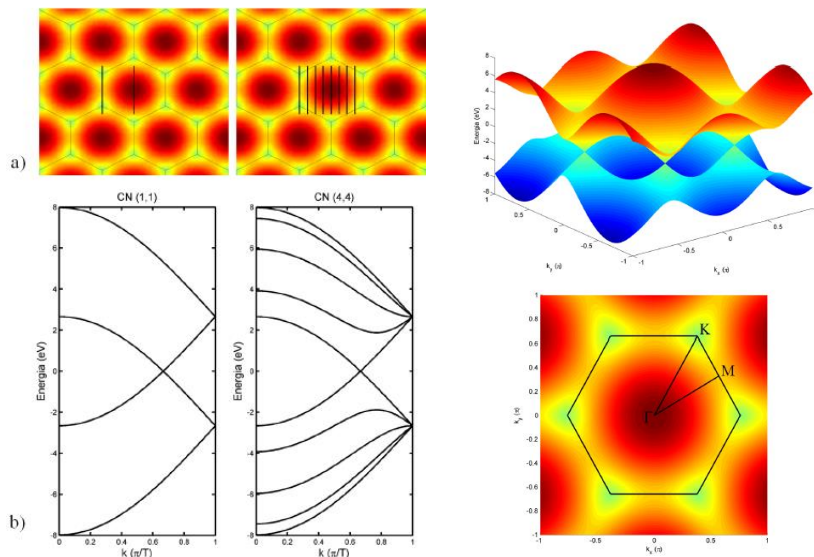


IBZ nanorurki zaznaczone jest odcinkiem $W-W'$

NK_1 jest wektorem sieci odwrotnej grafenu \Rightarrow wektory k różniące się o NK_1 są równoważne

ale μK_1 (dla $\mu = 0, 1, \dots, N-1$) nie są równoważne co w rezultacie daje to N dyskretnych wektorów k (falowych) odpowiadających kwantyzacji ze względu na „periodyczne” warunki brzegowe w C_h ;

\rightarrow dyskretyzacja każdego 2D pasma grafenu na N jednowymiarowych pasm nanorurki



(uwaga: na wykresie pasm jest tylko prawa połowa IBZ)

uwaga: nie musieliśmy wykonywać żadnych obliczeń, wystarczyło skorzystać z obliczeń dla grafenu...

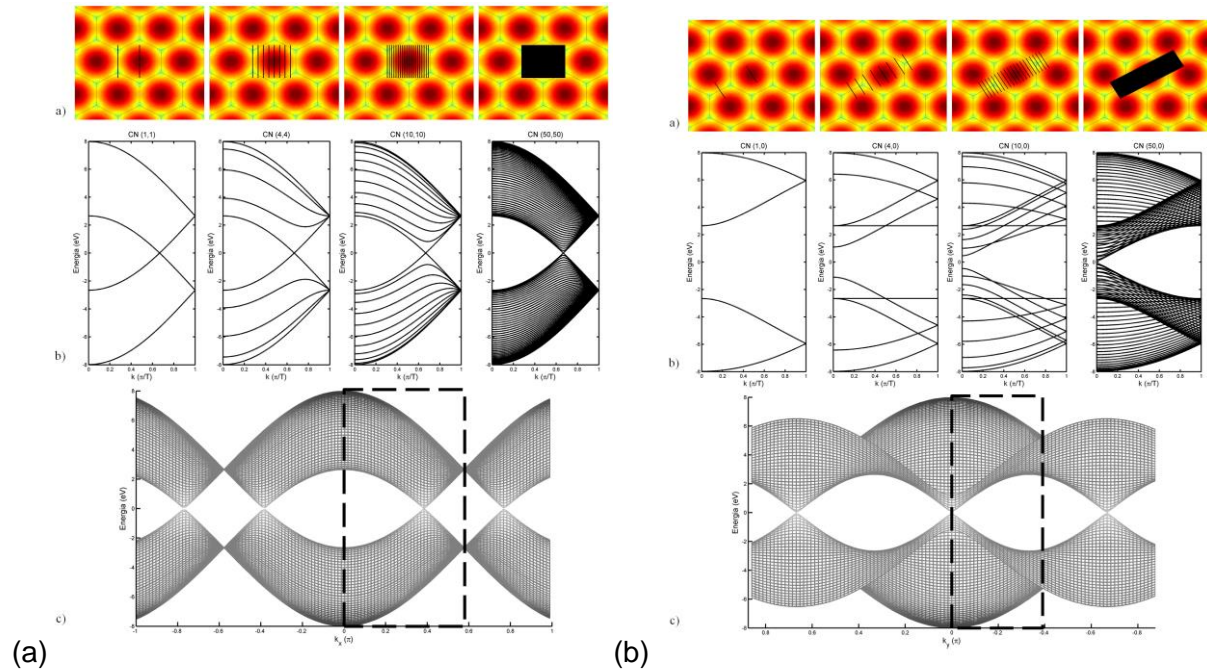
zauważmy, że w zależności o kierunku wektora C_h będzie zależał kierunek położenia „linii” wektorów K_2 , liczba wektorów K_2 zależy od liczby atomów w komórce elementarnej nanorurki (dla fotełowych i zygakowatych – od średnicy) – odpowiada liczbie pasm 1D,

jeśli linie K_2 przechodzą przez punkt styku pasm grafenu to nanorurka będzie metaliczna

jest tak dla wszystkich fotełowych....

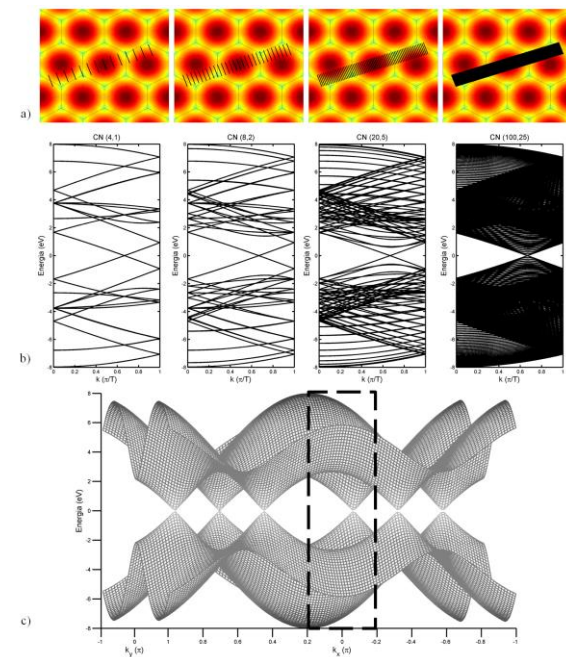
oraz dla tych zygzakowatych, dla których jest wielokrotnością 3

w ogólności zawsze gdy $(n-m)=3l$



przy rosnącej średnicy CN widmo energii zaczyna przypominać widmo grafenowe rzutowane na $W-W'$

dla nanorurek typu zygzak wygląda to jak w (a) a dla nanorurek chiralnych:



Jak to wygląda w metodzie TB

Dla nanorurek fotelowych i typu zygzak można dostać analityczne wzory na energie pasm, wykorzystując warunki graniczne (w IBZ – K_2) i powtarzalności dla wektora falowego (K_1), do wzoru na pasma grafenu:

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

[$q = \mu$]

Dla nanorurek fotelowych (n, n) z kwantyzacji składowej \vec{k}_x (równoległego do wektora \vec{K}_1) otrzymujemy następujący warunek brzegowy (wynikający z relacji (2.36)):

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \left| \vec{C}_h \right| \frac{k_x}{q} = n\sqrt{3}a \frac{k_x}{q} = 2\pi, \quad (2.41)$$

gdzie $q = 1, \dots, N_{hex}$. Wyrażenie na energię nanorurek fotelowych, jako funkcja jednowymiarowego wektora falowego $k = k_y$, ma więc postać:

$$E_q^A(k) = \pm t \left[1 + 4 \cos \left(\frac{q\pi}{n} \right) \cos \left(\frac{ka}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{ka}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.42)$$

Długość wektora translacji dla nanorurek fotelowych wynosi $|\vec{T}| = a$, więc wektor k przyjmuje wartości $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$.

Natomiast nanorurki zygzakowate „zwija się” wzdłuż wektora k_y . Warunek brzegowy przyjmuje więc postać:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \left| \vec{C}_h \right| \frac{k_y}{q} = na \frac{k_y}{q} = 2\pi, \quad (2.43)$$

gdzie $q = 1, \dots, N_{hex}$. Wyrażenie na energię nanorurek fotelowych w funkcji jednowymiarowego wektora falowego przedstawia się następująco:

$$E_q^Z(k) = \pm t \left[1 + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}ka}{2} \right) \cos \left(\frac{q\pi}{n} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{q\pi}{n} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.44)$$

Długość wektora translacji dla nanorurek zygzakowatych wynosi $|\vec{T}| = \sqrt{3}a$, więc wektor k przyjmuje wartości $-\frac{\pi}{\sqrt{3}a} \leq k \leq \frac{\pi}{\sqrt{3}a}$.

Zaobserwowane wcześniej pasma bezdyspersyjne o energii $E(k) = \pm t$, charakterystyczne dla wszystkich wstęp zygzakowatych o parzystej wartości n odpowiadają wartości $q = \frac{n}{2}$ we wzorze (2.44), dla której $\cos \left(\frac{q\pi}{n} \right) = \cos \left(\frac{n\pi}{2n} \right) = \cos \left(\frac{\pi}{2} \right) = 0$.

Obliczenia dla dowolnej struktury periodycznej:

- wydzielić komórkę elementarną,
- wyznaczyć komórki sąsiednie (lewa i prawa)
budowa macierzy hamiltonianu TB
- połączenia wewnątrz komórki – t
- połączenia węzłów między komórkami $t e^{\pm i k d}$, d – długość komórki,
 $k \in [0, \pi/d]$ lub $t e^{\pm i k}$, $k \in [0, \pi]$
- połączenia jednocześnie wewnątrz i między komórkami $(1+t) e^{\pm i k}$

Wstęgi grafenowe

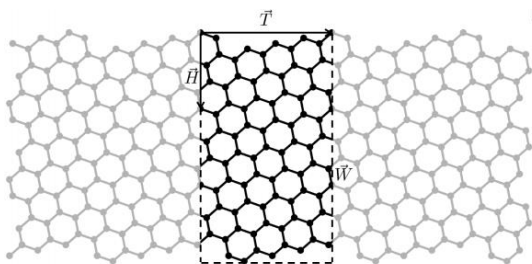
każdą, periodyczną wstęgę grafenową można jednoznacznie zdefiniować przez podanie:

- (-) wektora translacji $\vec{T} = (n, m) = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$,
definiującego długość komórki elementarnej wstęgi

- (-) wektora szerokości wstęgi $|\vec{W}| = N |\vec{H}|$,

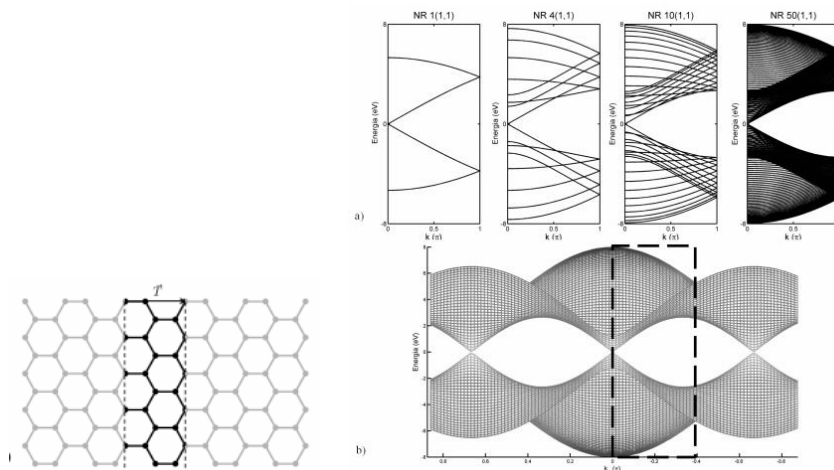
gdzie H to najkrótszy wektor (węzeł - węzeł tej samej podsiatki)
prostopadły do T ,
w ogólności N nie musi być całkowite ...

- (-) szczegółów (kształtu) brzegu(ów)

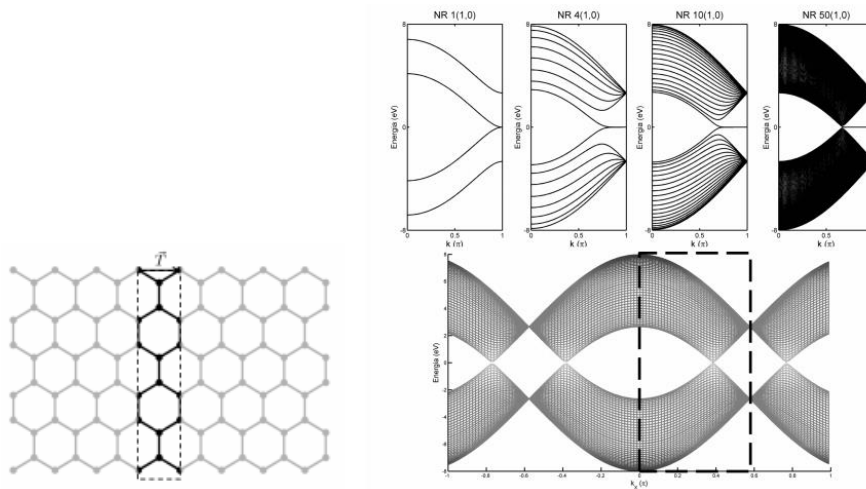


$T \times W$ – komórka elementarna wstęgi,

widma energii wstęg z brzegiem fotelowym



widma energii wstęp z brzegami zygzak



zauważmy podobieństwa vice-versa do widm nanorurek...

Skąd się bierze płaskie pasmo energii $E=0$ (Fermiego) we wstępach zygzakowatych?

- **NIE** z niewysyconych wiązań σ tworzonych ze hybrydizowanych orbitali sp^2 (nie ma ich w rachunku TB π -elektronowym, poza tym mają energie ok. $-2eV$)

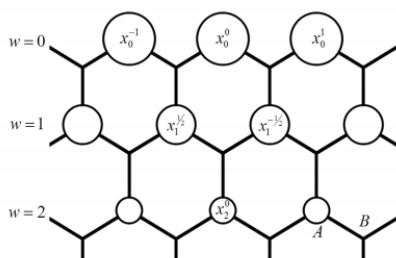
jego (ich - dwa brzegi) istnienie można wyjaśnić post-factum

macierz TB jest w zasadzie trójdiagonalna (zero na diagonalii gdy położymy $\varepsilon=0$)
i-ty węzeł wiąże się przez t tylko maksymalnie z 3-ma innymi węzłami

$$\begin{bmatrix} \dots & t & t & t & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \vdots \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{bmatrix} .$$

istnienie $E=0$ (\sim niezależnego of k) skutkuje $\sum_{i=1}^3 c_i = 0$

można sprawdzić jak dla ZGNR musi zachowywać się funkcja TB (wektor wag na węzłach) dla takiego warunku



z warunkiem periodiczności

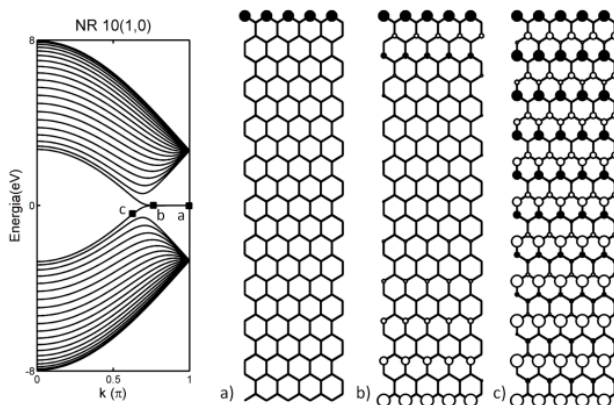
$$x_o^{-1} = e^{ik(n-1)}, x_o^0 = e^{ikn}, x_o^1 = e^{ik(n+1)}, \dots$$

natomiast w głąb wstęgi

$$\begin{aligned} e^{ik(n+1)} + e^{ikn} + x_1^{\frac{1}{2}} &= 0, & \text{czyli: } x_1^{\frac{1}{2}} &= [-2 \cos(\frac{k}{2})] e^{ik(n+\frac{1}{2})}, \\ e^{ik(n-1)} + e^{ikn} + x_1^{-\frac{1}{2}} &= 0, & \text{czyli: } x_1^{-\frac{1}{2}} &= [-2 \cos(\frac{k}{2})] e^{ik(n-\frac{1}{2})}, \\ x_1^{\frac{1}{2}} + x_1^{-\frac{1}{2}} + x_1^0 &= 0, & \text{czyli: } x_1^0 &= [-2 \cos(\frac{k}{2})] e^{ikn}, \\ & & & \text{itp.} \end{aligned}$$

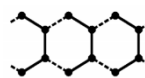
oczywiście dotyczy to węzłów jednej podsiaci (let say A) – tej do której należą węzły brzegowe;

Stąd widać, że wartości funkcji na atomach w -tej warstwy są proporcjonalne do $p_z = [2 \cos(\frac{k}{2})]^{2w}$. Brzegowy charakter funkcji (tzn. jej zanikanie w głąb wstęgi) jest zachowany, gdy współczynnik proporcjonalności jest mniejszy, co do wartości bezwzględnej, od 1 (czyli $|-2 \cos(\frac{k}{2})| \leq 1$). Jest on spełniony dla nieujemnych wartości wektora k leżącego w przedziale: $\frac{2}{3}\pi \leq k \leq \pi$, co jest zgodne z wynikami obliczeń numerycznych. Współczynnik proporcjonalności wartości funkcji na kolejnych warstwach, czyli szybkość zanikania funkcji w głąb wstęgi zależy od wartości k . Dla $k = \pi$ wynosi $p_z = 0$, co oznacza, że stan jest zlokalizowany dokładnie na brzegu półpłaszczyzny, czyli tylko na węzłach brzegowych (warstwa $w = 0$). Im mniejsza wartość k , tym bardziej funkcja wnika w głąb sieci i wolniej zanika. W dolnej granicy przedziału wartości k , czyli $k = \frac{2}{3}\pi$ współczynnik proporcjonalności wynosi $p_z = 1$, więc funkcja jest zdelokalizowana równomiernie na podsiaci A w całej półpłaszczyźnie.

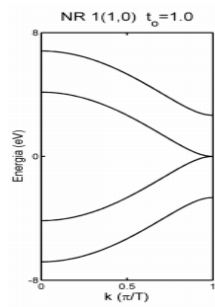


Rysunek 4.3. Struktura energetyczna wstęgi zygzakowatej 10(1,0) oraz wartości funkcji stanów brzegowych na poszczególnych węzłach sieci wstęgi dla wartości wektora faliowego $k = \pi$ (a), $k = \frac{3}{4}\pi$ (b) oraz $k = \frac{2}{3}\pi$ (c). Wartości przedstawione są za pomocą kółek, których kolor odpowiada znakowi dodatniemu (czarne) i ujemnemu (białe), a wielkość odzwierciedla wartość funkcji na danym węźle.

pamiętając, że widmo najwęższej wstęgi zygzak



jest



to płaskie widmo na poziomie Fermiego ma fundamentalne znaczenie dla właściwości magnetycznych wstęg – jest w połowie obsadzone – reguła Hunda – w stanie podstawowym spiny ułożone równolegle ... rezultat *jednej* podsieci na brzegu