

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
TEORINĖS FIZIKOS KATEDRA

Kristijonas Plaušinitis

STIPRIOJO RYŠIO ARTINIŲ PALYGINIMAS
MODELIUOJANT ANGLIES VAMZDELIŲ ENERGIJOS SPEKTRUS

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas
(studijų programa – BRANDUOLINĖS ENERGETIKOS FIZIKA)

Studentas

Kristijonas Plaušinitis

Darbo vadovas

Stepas Toliautas

Recenzentas

dr. Ernestas Žąsinas

Katedros vadovas

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas

Vilnius 2013

Turinys

Įvadas	3
1. Anglies nanovamzdelių teorija	4
1.1 Grafenas	4
1.2 Anglies nanovamzdeliai	5
2. Stipriojo ryšio artinys	8
2.1 Stipriojo ryšio artinio teorija	8
2.2 Stipriojo ryšio artinys trečio artimiausio kaimyno atveju	15
2.3 Vamzdelio kreivumas	16
3. Artinių palyginimas	18
Išvados	25
Literatūros sąrašas	26
Santrauka	27

Įvadas

Stipriojo ryšio artinys – kietojo kūno teorijoje paplitęs modelis, naudojamas įvairiuose daugiadalelių sistemų ar kvazidalelių skaičiavimuose. Nors artinys yra gana paprastas, įprastai jis gana neblogai nusako nagrinėjamą sistemą. Visgi kai kurių darinių atveju jo teikiama nauda yra gana ribota.

Vieni iš tokių darinių yra anglies nanovamzdeliai. Kadangi stipriojo ryšio artinyje anglies nanovamzdelis atitinka į ritinį susuktą idealizuotą grafeno plokštumą, nėra atsižvelgiama nei į tolimesnių kaimynų įtaką, nei į vamzdelio kreivumą. Dėl šių neatitikimų kai kuriais atvejais stipriojo ryšio artiniu braižytas energijos spektras net neteisingai nusako medžiagos elektrines savybes – metalinis vamzdelis tampa puslaidininkiu. Todėl dažniausiai anglies vamzdeliams šis artinys taikomas tik didaktiniais sumetimais, o praktiniam modeliavimui įprastai naudojami pirminių principų skaičiavimai. Tokie kvantinės chemijos modeliai yra labai tikslūs, tačiau trunka ilgai bei reikalauja didelių kompiuterio resursų. Stipriojo ryšio artinį galima smarkiai patobulinti, įskaičius tolimesnių kaimynų įtaką bei naudojant dėl kreivumo pakitusius tarpatominius atstumus. Taip patikslinto artinio teikiama nauda būtų dvejopa. Pirma, kadangi skaičiavimai yra gana paprasti, kokybinį vamzdelio energijos spektrą galima būtų gauti daug greičiau nei naudojant pirminių principų skaičiavimus. Antra, jei modifikuoto artinio rezultatai gaunami pakankamai tikslūs, kai kuriais atvejais juo galima būtų pakeisti pirminių principų skaičiavimus.

Šio darbo **tikslas** – patikslinti stipriojo ryšio artinį, anglies vamzdeliams įskaičius tolimesnių kaimynų įtaką ir kreivumą, bei nustatyti, ar atlikti pakeitimai duoda apčiuopiamos naudos, t.y. ar patikslina gaunamą elektrono energijos spektrą.

1. Anglies nanovamzdelių teorija

1.1 Grafenas

Grafenas – alotropinė anglies atmaina, kurią sudaro vienas sluoksnis sp^2 ryšiais susietų anglies atomų, išsidėsčiusių šešiakampėje gardelėje. 2010 m. už šios medžiagos tyrinėjimą du Mančesterio universiteto mokslininkai – Andrejus Geimas ir Konstantinas Novoselovas – buvo apdovanoti Nobelio premija. Susukant grafeno sluoksnį galima sukurti fulereną arba anglies nanovamzdelį, o sluoksnius formuojant vieną ant kito gaunamas grafitas. Taip pat naudojant grafeną gali būti kuriamos dar egzotiškesnės medžiagos, tokios kaip anglies nanopumpurai (fulerenas, kovalentiškai prijungtas prie išorinės nanovamzdelio sienelės). Pastaruoju metu ši medžiaga sulaukia didžiulio susidomėjimo tiek moksliniuose tyrinėjimuose, tiek įvairiuose verslo projektuose dėl toliau pateikiamų priežasčių:

1. Kadangi elektronai grafene juda greičiau nei silicyje, jų pagrindu sukurti tranzistoriai veikia didesniu dažniu. Šiuo metu yra eksperimentuojama su įvairaus tipo litografijos technologijomis, šių eksperimentų tikslas – naujo tipo, grafeno pagrindu veikiančių integrinių grandynų kūrimas.
2. Dėl labai didelio grafeno paviršiaus ploto jį planuojama panaudoti, kuriant naujos kartos kondensatorius, kurie galėtų kaupti daugiau elektrinės energijos, nei įprasti kondensatoriai.
3. Vyksta intensyvūs grafeno pritaikymo saulės energetikoje tyrimai. Jau dabar yra sukonstruotas saulės modulis, kuriame grafenas naudojamas kaip elektrodas, o anglies nanovamzdeliai sugeria šviesą ir išspinduliuoja elektronus – saulės modulis sukonstruotas vien tik iš anglies darinių, kurie yra daug pigesni, nei medžiagos, įprastai naudojamos saulės energetikoje.

1.2 Anglies nanovamzdeliai

Anglies nanovamzdelis – molekulė, turinti susukto į tuščiaavidurį cilindrą grafeno pluošto pavidalą. Dažnai darinių atradėju klaidingai laikomas Japonijos mokslininkas S. Ijima, tačiau šie dariniai jau buvo žinomi iki jo. Dar 1952 m. dviejų sovietų mokslininkų, L.V. Raduškevičiaus bei V. Lukjanovičiaus, skelbtame straipsnyje yra atspausdintos nuotraukos, kuriose matomi 50 nm skersmens vamzdeliai, sudaryti iš anglies. Šie dariniai pasižymi keletu unikalių fizikinių savybių, dėl kurių jie yra aktyviai tyrinėjami iki šiol:

- Nuo anglies vamzdelio struktūros bei į jį įterpiamų priemaišų priklauso jo elektrinės savybės – vamzdelis gali būti metalas arba puslaidininkis. Esant tam tikroms sąlygoms jie gali tapti superlaidininkais [1, 2]. Be to, vamzdeliams negalioja įprasta laidumo prieklausa nuo laidininko ilgio ir storio [3]. Sujungus du skirtingo skersmens vamzdelius, jie gali atlikti diodo funkciją. Tai iš esmės leistų pagaminti elektrinius grandynus, veikiančius anglies pagrindu.
- Kadangi anglies atomai vamzdeliuose yra susieti sp^2 ryšiais, šie dariniai daug tvirtesni nei kiti anglies dariniai, pvz., deimantai. Vamzdelių išmatuotos Jungo modulio vertės yra dešimtis kartų didesnės už plieno. Kai kurių vamzdelių tempiamasis stipris siekia net 63 GPa. Mechanškai veikiami vamzdeliai ne lūžta, o keičia savo struktūrą; išnykus veikiančiai jėgai, atsistato ir vamzdelio forma [4]. Šias savybes bandoma išnaudoti, kuriant defektams atsparesnes, tvirtesnes ir lengvesnes medžiagas – anglies vamzdeliai yra įpinami tarp kitų darinių, taip juos sutvirtinant.
- Dėl ypač mažo skersmens ir kapiliarinių savybių (šalia darinio esantys atomai įtraukiami į vamzdelio vidų) anglies vamzdeliai pritaikomi atominės jėgos mikroskopuose – šie mikroskopai pasižymi labai aukšta raiška bei daug ilgesne nusidėvėjimo trukme, lyginant su įprastais atominės jėgos mikroskopais [5].
- Yra vykdomi intensyvūs tyrimai, bandant nanovamzdelius pritaikyti įvairiose medicinos srityse. JAV jau yra sukurta ir sėkmingai išbandyta Kanzius onkologinė programa, kuri artimiausiu metu turėtų būti patvirtinta atitinkamų nacionalinių

organizacijų. Naudojant šį gydymo metodą, nanovamzdeliai yra įterpiami šalia auglio ir yra sužadunami radijo bangomis. Išsiskyrusi energija šilumos pavidalu yra pakankamai didelė, kad galėtų sunaikinti vėžines ląsteles arba sukelti jų apoptozę, tačiau beveik nepažeidžia sveikų audinių.

Nepaisant šių fizinių savybių, anglies nanovamzdelių taikymas vis dar išlieka gan ribotas. Tą lemia dvi priežastys:

1. Masinėje gamyboje tampa sudėtinga atskirti skirtingo chiralizmo vamzdelius.
2. Gamybos kaštai – dabartinė rinkos kaina gali siekti iki 300 JAV dolerių už gramą.

Anglies nanovamzdelius dažnai yra patogiu nagrinėti kaip į cilindrą susuktą grafeno plokštumą. Todėl toliau yra trumpai aprašyta vamzdelio susukimo eiga. Grafeno plokštumoje pasižymime chiralo vektorių, kuris yra statmenas vamzdelio ašiai :

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (1)$$

čia n ir m yra vadinamieji chiralo indeksai, o \mathbf{a}_1 ir \mathbf{a}_2 – grafeno plokštumos gardelės vektoriai. Stamenai C_h brėžiame transliacinį vektorių T , kuris yra lygiagretus vamzdelio ašiai :

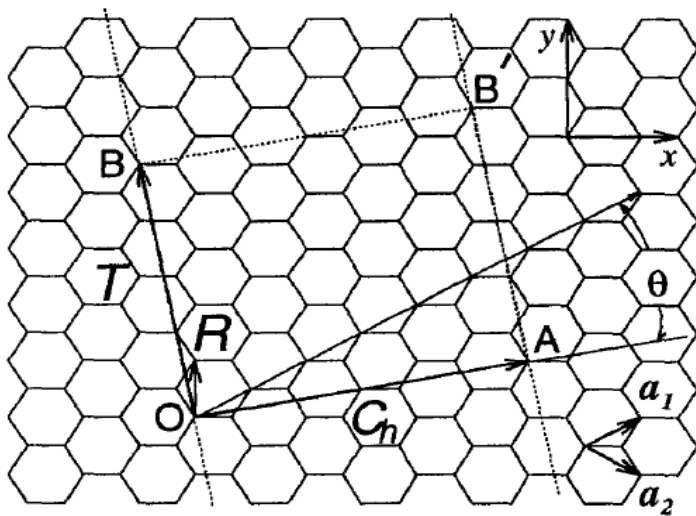
$$T = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2,$$

$$t_1 = \frac{2m+n}{DBD(2n+m, 2m+n)}, \quad t_2 = -\frac{2m+n}{DBD(2n+m, 2m+n)}, \quad (2)$$

čia DBD – didžiausias bendras daliklis.

Šie du vektoriai tarpusavyje nusako vamzdelio elementariąją gardelę [6]. Dar vienas svarbus parametras yra chiralinis kampas θ , kuris apibrėžiamas kaip kampas tarp vektorių C_h ir \mathbf{a}_1 . Šis kampas nusako vamzdelio spiralinę simetriją:

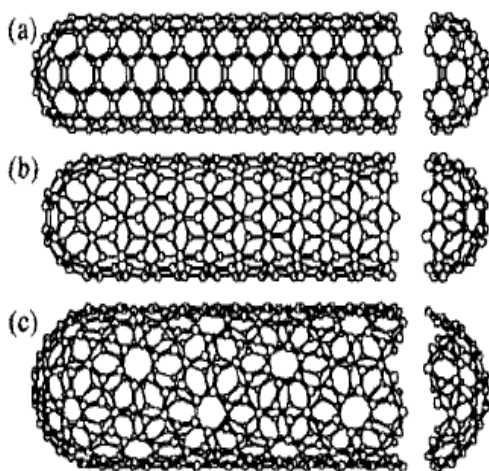
$$\cos \theta = \frac{C_h \mathbf{a}_1}{|C_h| |\mathbf{a}_1|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}. \quad (3)$$



1 pav. Vamzdelio sukimo iš grafeno plokštumos pavyzdys. C_n – chiralinis vektorius, T – translacijos vektorius, sutapdinus OA ir BB' tieses, susukamas vamzdelis. Paveikslėlis atitinka (4,2) chiralinį vamzdelį.

Egzistuoja trys nanovamzdelių tipai, iš kurių du pasižymi didesne simetrija (2 pav.):

- „Kėslė“ tipo vamzdelių sienelėse šešiakampių kraštinės statmenos cilindro ašiai; tokią geometriją atitinka indeksai $(n, m = n)$.
- „Zigzagė“ tipo vamzdelių sienelėse šešiakampių kraštinės yra lygiagrečios cilindro ašiai; šiuos vamzdelius atitinka indeksai $(n, m = 0)$.
- Visi kiti vamzdeliai yra vadinami chiraliniais ir išlaiko tik spiralinę simetriją [6].

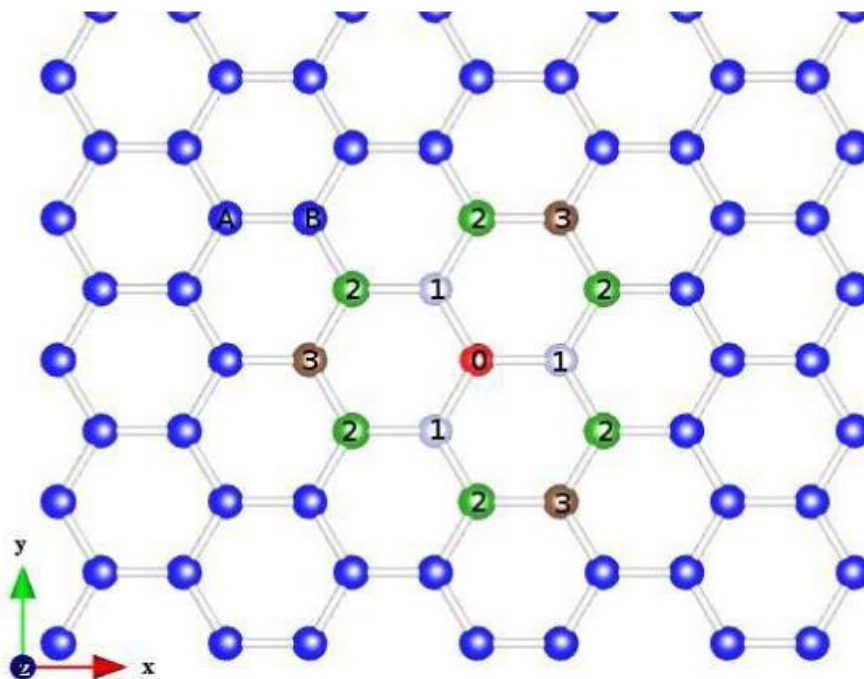


2 pav. Anglies vamzdelių tipai a) „kėslė“ tipo, b) „zigzagė“ tipo, c) „chiralė“ tipo.

2. Stipriojo ryšio artinys

2.1 Stipriojo ryšio artinio teorija

Šiame artinyje elektronas laikomas stipriai susietu su atomu ir todėl gali tik ribotai sąveikauti su gretutiniais kietojo kūno atomais. Dėl to elektrono banginė funkcija turėtų būti panaši į laisvojo atomo, su kuriuo susietas elektronas, atominę orbitalę. Kadangi šiame artinyje anglies vamzdelis atitinka susuktą grafeno plokštumą, iš pradžių parodytas detalus artinio išvedimas grafenui.



3 pav. Artimiausių kaimynų schema grafeno plokštumoje, skaičiuojant nuo atskaitos atomo 0

Kiekvienas anglies atomas turi keturis valentinius elektronus, iš kurių vienas yra 2s elektronas, o likę trys yra 2p elektronai. Kadangi grafene atomai išsidėsto šešiakampėje gardelėje, skirtingų atomų banginės funkcijos persikloja, tačiau sanklota tarp p_z banginės funkcijos ir s, p_x ir p_y funkcijų yra lygi nuliui. Banginės funkcijos s, p_x ir p_y yra simetriškos taškams, esantiems virš grafeno plokštumos arba po grafeno plokštuma, tuo tarpu p_z orbitalė keičia savo ženklą. Tad

integruojant per visą erdvę teigiamos ir neigiamos z komponentės vienos kitas panaikina – sanklota dingsta. Todėl galime teigti, jog p_z elektronai yra nepriklausomi nuo likusių valentinių elektronų ir formuoja grafeno π lygmenis. Norint surasti šių lygmenų išsidėstymą, sprendžiame Šriodingerio lygtį:

$$H\Psi(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{k}), \quad (5)$$

čia H yra Hamiltonianas, $E(\mathbf{k})$ yra tikrinės vertės esant banginiam vektoriui \mathbf{k} , o $\Psi(\mathbf{k})$ yra tikrinės funkcijos. Šios funkcijos gali būti išskleistos tiesine Blocho funkcijų kombinacija $\Phi_l(\mathbf{k})$:

$$\Psi(\mathbf{k}) = \sum_l C_l \Phi_l(\mathbf{k}), \quad (6)$$

Stipriojo ryšio artinyje Blocho funkcijos yra skleidžiamos tiesine atominių banginių funkcijų kombinacija. Grafeno atveju, Blocho funkcijos pavidalas subgardelei A (gardelė išskaidoma į dvi subgardeles, kurias atitinkamai sudaro A ir B atomai (3 pav.)) atrodo taip:

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_A} e^{ikR_A} \varphi(r - \mathbf{R}_A), \quad (7)$$

taip pat užrašome analogišką funkciją Φ_B subgardelei B :

$$\Phi_B = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_B} e^{ikR_B} \varphi(r - \mathbf{R}_B), \quad (8)$$

čia N – elementariųjų gardelių kiekis kietajame kūne, o R_A ir R_B yra gardelės vektoriai, sumuojama per visas elementariąsias gardeles.

Norėdami išspręsti Šriodingerio lygtį, skleidžiame Ψ tiesine Blocho funkcijų kombinacija, padauginę dešinę ir kairiąją puses iš Φ_B ir Φ_A , ir gauname:

$$\begin{aligned} C_A [H_{AA}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AA}(\mathbf{k})] + C_B [H_{AB}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AB}(\mathbf{k})] &= 0 \\ C_B [H_{BA}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{BA}(\mathbf{k})] + C_A [H_{AA}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AA}(\mathbf{k})] &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

čia H_{ij} – matriciniai Hamiltoniano nariai, o S_{ij} žymi sanklota tarp Blocho funkcijų:

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle, \quad S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle. \quad (10)$$

Skaičiavimus dar galima supaprastinti atsižvelgus į tai, kad grafeno pluošte atomai A ir B yra ekvivalentiški – tada galime teigti, jog Hamiltoniano matricos narys H_{AA} yra lygus H_{BB} , o narys H_{BA} yra kompleksiskai jungtinis H_{AB} . Tada užrašome grafeno π lygmenų sekuliarinę lygtį:

$$\begin{vmatrix} H_{AA}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AA}(\mathbf{k}) & H_{AB}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AB}(\mathbf{k}) \\ H_{AB}^*(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AB}^*(\mathbf{k}) & H_{BB}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{BB}(\mathbf{k}) \end{vmatrix}, \quad (11)$$

šios lygties sprendinys gaunamas tokio pavidalo:

$$E^\pm(k) = \frac{(E_1 - 2E_0) \mp \sqrt{(E_1 - 2E_0)^2 - 4E_2E_3}}{2E_3}, \quad (12)$$

kur:

$$\begin{aligned} E_0 &= H_{AA}(k)S_{AA}(k) & E_1 &= H_{AA}^2(k) - H_{AB}(k)H_{AA}^*(k) \\ E_2 &= H_{AA}^2(k) - H_{AB}(k)H_{AB}^*(k) & E_3 &= S_{AA}^2(k) - S_{AB}(k)S_{AB}^*(k). \end{aligned} \quad (13)$$

$E(k)$ yra atominių banginių funkcijų simetrinės kombinacijos tikrinės vertės – $E^+(k)$ atitinka valentinę juostą, tuo tarpu $E^-(k)$ atitiks laidumo juostą.

Toliau yra aprašytas Hamiltoniano matricos narių H_{ij} bei sanklotos narių S_{ij} skleidimas Blocho funkcijomis. Nors formalizmas šiek tiek užtrunka, tačiau detaliam išsivedus narius bus paprasta juos pakeisti, skaičiuojant tolimesnius kaimynus ir vamzdelio kreivumą. Pradedame nuo H_{AA} :

$$H_{AA}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_A | H | \Phi_{A'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{R_A} \sum_{R_{A'}} \langle e^{i\mathbf{k}R_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | e^{i\mathbf{k}R_{A'}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A'}) \rangle. \quad (14)$$

Iš pradžių sumuojame per visus A atomus grafeno kristale ir įskaitome sąveiką tik tarp pirmų gretutinių kaimynų. Kadangi visi trys artimiausi kaimynai priklauso B subgardelei, esant konkrečiam \mathbf{R}_A antroji suma teturės vieną narį $\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{A'}$:

$$\begin{aligned} H_{AA}(k) &= \frac{1}{N} \sum_{R_A} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_A)} \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle = \\ &= \frac{1}{N} N \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle = \varepsilon_{2p}. \end{aligned} \quad (15)$$

Kadangi H_{AA} nusako tik atomo A sąveiką su pačiu savimi, šis narys yra konstanta. Žinant Hamiltonianą bei banginę funkciją φ_A , galėtume surasti konstantos ε_{2p} vertę. Tačiau įprastai ε_{2p} ir panašios empirinės konstantos, atsirandačios kituose Hamiltoniano matricos nariuose yra tiesiog priderinamos („prifitinamos“), lyginant empirinį lygmenų išsidėstymą su eksperimentiniais arba pirminių principų skaičiavimais. Sanklotos nario S_{AA} išvedimas analogiškas H_{AA} išvedimui. Kaip ir H_{AA} , šis narys yra konstanta ir yra prilyginamas vienetui – φ_A banginės funkcijos yra normuotos.

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{R_A} \sum_{R_B} e^{i\mathbf{k}R_B - R_A} \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle. \quad (16)$$

Čia sumuojama per tris artimiausius atomo A kaimynus. Vektoriai R_{1j} nusako pirmųjų artimiausių kaimynų B_{1i} pozicijas atomo A atžvilgiu:

$$\mathbf{R}_{11} = \frac{1}{3}(2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \quad \mathbf{R}_{12} = \frac{1}{3}(-\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2) \quad \mathbf{R}_{13} = \frac{1}{3}(-\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2). \quad (17)$$

Statant lygtį 17 į lygtį 16, gaunami trys integralai, kurių pavidalas – $\langle \varphi_A | H | \varphi_{B_{1i}} \rangle$. Banginės funkcijos φ_A ir φ_B yra radialiai simetriškos, tad šie integralai priklauso tik nuo tarpatominio atstumo. Kadangi A atomo ir jo trijų gretimų kaimynų tarpusavio atstumai yra vienodi, galime įsivesti dar vieną konstantą γ_0 , vadinamą stipriojo ryšio integralu. Tada H_{AB} išraiška tampa:

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle (e^{i\mathbf{k}R_{11}} + e^{i\mathbf{k}R_{12}} + e^{i\mathbf{k}R_{13}}) = \gamma_0 (e^{-\frac{1}{3}i\mathbf{k}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}) (e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_1)} + e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_2)} + 1). \quad (18)$$

Analogiškai H_{AB} išvedamas ir sanklotos narys S_{AB} . Vienintelis pokytis tas, jog vietoj γ_0 šio nario išraiškoje turime įstatyti sanklotos integralą $s_0 = \langle \varphi_A | \varphi_{B_{1j}} \rangle$:

$$S_{AB}(\mathbf{k}) = s_0 (e^{-\frac{1}{3}i\mathbf{k}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}) (e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_1)} + e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_2)} + 1). \quad (19)$$

Nors H_{AB} ir S_{AB} yra kompleksinės funkcijos, tačiau energijos E_i (13 formulė), priklauso tik nuo matricinių ir sanklotos elementų sandaugos su šių elementų kompleksiniais junginiais – galutinis rezultatas gaunamas realus, pvz., E_2 (13 formulė) galime išskleisti taip:

$$E_2 = \varepsilon_{2p} - \gamma_0^2 [3 + 2 \cos \mathbf{k}\mathbf{a}_1 + 2 \cos \mathbf{k}\mathbf{a}_2 + 2 \cos \mathbf{k}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)]. \quad (20)$$

Kadangi panašūs skleidiniai egzistuos ir kitose energijų išraiškose, dėl patogumo įsivedame dvi naujas funkcijas $u(\mathbf{k})$ ir $f(\mathbf{k})$:

$$u(\mathbf{k}) = 2 \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 + 2 \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 + 2 \cos \mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2), \quad f(\mathbf{k}) = 3 + u(\mathbf{k}). \quad (21)$$

Taip pat atvaizduojame lygties skaliarines sandaugas Dekarto koordinatinių sistemoje

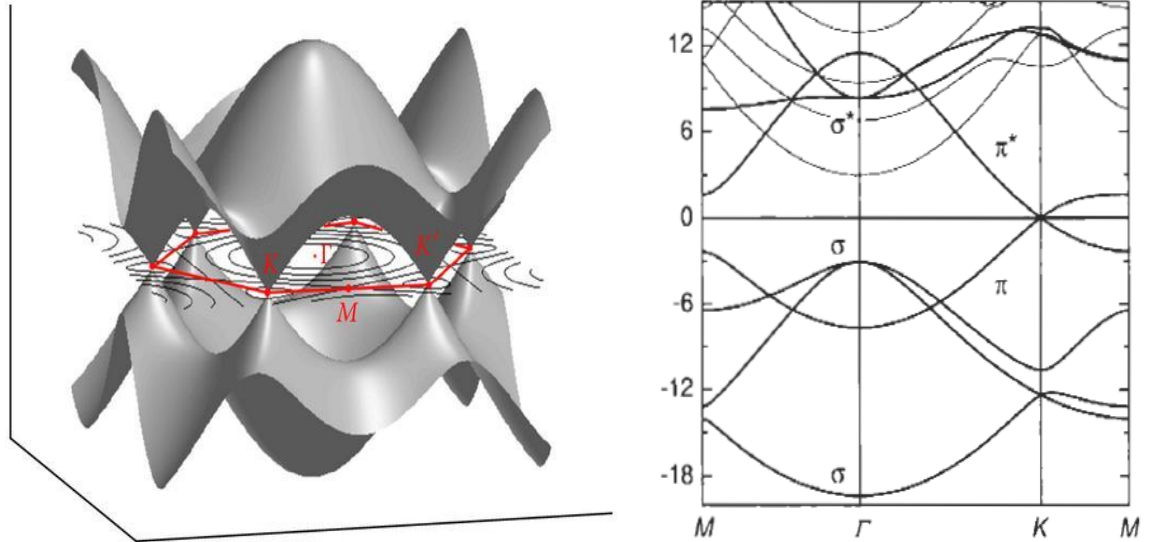
$$u_{xy}(x, y) = 2 \cos a_0 y + 4 \cos \frac{\sqrt{3}a_0}{2} x \cos \frac{a_0}{2} y, \quad f_{xy}(x, y) = 3 + u_{xy}(x, y). \quad (22)$$

Toliau įsistatome Hamiltoniano matricos bei sanklotos matricos narius į 13 lygtį ir pagaliau gauname tikrines vertes stipriojo ryšio artinyje :

$$E^\pm(k_x, k_y) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \sqrt{f_{xy}(k_x, k_y)}}{1 \pm s_0 \sqrt{f_{xy}(k_x, k_y)}}, \quad (23)$$

$$f_{xy}(k_x, k_y) = 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right). \quad (24)$$

Tai ir yra stipriojo ryšio artinys grafenui, kurį mes norėjome gauti šio skyrelio pradžioje . Šia formule ir naudosimės, toliau išvedinėdami išraiškas kiekvienam vamzdelių tipui [7]. Taip pat 4 pav. atvaizduota grafeno energinė dispersija visoje Brijueno zonoje bei pjūviai palei aukštosios simetrijos taškus.



4 pav. kairėje pusėje atvaizduotas grafeno spektras visoje Brijueno zonoje. Dešinėje pusėje atvaizduotas spektro pjūvis palei aukštosios simetrijos taškus M Γ K. Matome, jog Brijueno zonos kraštuose valentinė ir laidumo juostos liečiasi.

„Krėslo“ ir „zigzago“ tipo vamzdeliams stipriojo ryšio artinį pritaikyti nesudėtinga – kadangi šie tipai pasižymi didesne simetrija, dėl kraštinių sąlygų vienas iš banginių vektorių gali įgauti tik nedidelį kiekį skirtingų verčių. „Krėslo“ tipo vamzdeliai yra simetriški x koordinatės atžvilgiu, todėl jiems galiojanti kraštinė sąlyga yra :

$$n = \sqrt{3}k_x a = 2\pi q, \quad (q = 1, \dots, 2n) \quad (25)$$

Iš čia išsireiškiame k_x , jį statome į 23 formulę, kurios išraišką supaprastiname prilyginę parametrus s_0 ir ε_{2p} nuliui ir gauname artinį „krėslo“ tipui:

$$E(k) = \pm\gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (-\pi < ka < \pi). \quad (26)$$

Kadangi „zigzago“ tipo vamzdeliai yra simetriški y koordinatės atžvilgiu, jiems galiojanti kraštinė sąlyga yra:

$$nk_y = 2\pi q, \quad (q = 1, \dots, 2n) \quad (27)$$

Išsireiškiame vektorių k_y ir išraišką vėl statome į supaprastintą 23 formulę:

$$E(k) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \left(-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}}\right). \quad (28)$$

Chiralo tipo nanovamzdeliai atskiros formulės neturi. Norint gauti energijos spektrą šio tipo vamzdeliams, turime išvesti bendrąją formulę, kuri tiktų visų tipų vamzdeliams (skyrelio gale 5 pav. pavaizduotas chiralinio vamzdelio (4, 2) π lygmenų spektras, gautas naudojant išvestą formulę). Vėl turime naudoti supaprastintą 23 formulės išraišką:

$$E(k) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (29)$$

Šiuo atveju turime gauti tiek k_x , tiek k_y išraiškas. Banginių vektorių išraiškas gauname iš formulės :

$$E_\mu(k) = E_{g2D} \left(k \frac{K_2}{|K_2|} + \mu K_1 \right), \quad (\mu = 0, \dots, N-1), \quad \left(\frac{-\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \right), \quad (30)$$

Čia K_1 ir K_2 atitinka anglies nanovamzdelio atvirkštinės gardelės vektorius. Šiuos du vektorius apsiskaičiuojame pasinaudodami išraiška:

$$K_1 = \frac{1}{N} (-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2), \quad K_2 = \frac{1}{N} (m \mathbf{b}_1 - n \mathbf{b}_2), \quad (31)$$

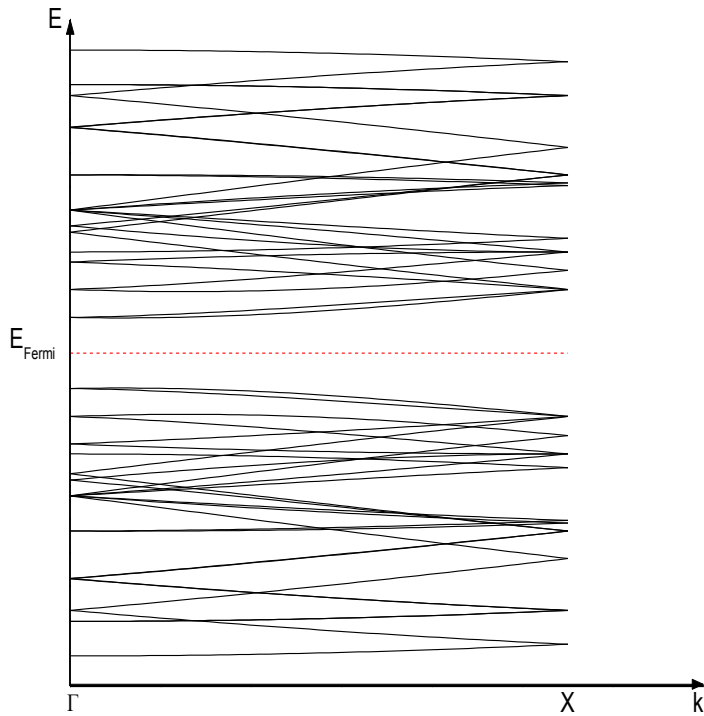
\mathbf{b}_1 ir \mathbf{b}_2 yra dvimačio grafeno atvirkštinės gardelės vektoriai,

$$(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2) = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \quad \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a} \quad x, y \quad \text{koordinatė} \quad (32)$$

N – šešiakampių skaičius, telpantis elementariojoje nanovamzdelio gardelėje:

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{DBD(2n+m, 2m+n)}, \quad (33)$$

čia DBD – didžiausias bendras daliklis.



5 pav. (4,2) chiralinio vamzdelio dispersiniai sąryšiai, gauti naudojant išvestą bendrąją nanovamzdelių formulę.

2. 2 Stipriojo ryšio artinys trijų artimiausių kaimynų atveju

Norint gauti tikslesnius rezultatus, mes turime įskaityti ir tolimesnius kaimyninius atomus. Deja, net neįskaitant dėl vamzdelio kreivumo iškilusių geometrinių neatitikimų, nagrinėjama sistema vis tiek tampa daug sudėtingesnė. Šiuo atveju anglies atomas gali sudaryti tarpelektroninius ryšius su devyniais tolimesniais anglies atomais (3 pav.). Tad norint išspręsti sistemos energijos sekuliarinę lygtį turime įsivesti papildomus empirinius parametrus, kurie nusako sistemos hamiltoniano matricos narius bei sanklotos matricos narius [8]:

$$H_{AA} = E_{2p_z} + \gamma_1 \sum_{d_2} e^{-ik \cdot d_2}, \quad (34)$$

$$H_{AB} = \gamma_0 \sum_{d_1} e^{ik \cdot d_1} + \gamma_2 \sum_{d_3} e^{ik \cdot d_1}, \quad (35)$$

$$S_{AA} = 1 + S_1 \sum_{d_2} e^{-ik \cdot d_2}, \quad (36)$$

$$S_{AB} = S_0 \sum_{d_1} e^{-ik \cdot d_1} + S_2 \sum_{d_3} e^{-ik \cdot d_1}, \quad (37)$$

Nors išraiškos ir tampa sudėtingesnės, tačiau galutinis rezultatas išlieka realus – kaip pavyzdys vėl pateikiamas E_2 skleidimas harmoninėmis funkcijomis:

$$\begin{aligned}
 E_2 = & \left[E_{2pz} + \gamma_1 \left(2 \cos a_0 k_y + 4 \cos \frac{\sqrt{3}a_0}{2} k_x \cos \frac{a_0}{2} k_y \right) \right]^2 - \gamma_0^2 \left(3 + 2 \cos a_0 k_y + \right. \\
 & \left. 4 \cos \frac{\sqrt{3}a_0}{2} k_x \cos \frac{a_0}{2} k_y \right) - \gamma_0 \gamma_2 \left(2(2 \cos 2\pi k_x + 2 \cos 2\pi k_y + 2 \cos 2\pi(k_x - k_y)) + \right. \\
 & \left. 2 \cos 2\pi\sqrt{3}k_x + 2 \cos 2\pi\sqrt{3}k_y + 2 \cos 2\pi(\sqrt{3}k_x - \sqrt{3}k_y) \right) - \gamma_2^2 \left(3 + 2 \cos a_0 k_y + \right. \\
 & \left. 4 \cos \frac{\sqrt{3}a_0}{2} k_x \cos \frac{a_0}{2} k_y \right). \tag{38}
 \end{aligned}$$

Sistemos sekuliarinės lygties sprendinys yra toks pat, kaip ir pirmų gretutinių kaimynų artinio:

$$E(k)_{\pm} = (E_1 - 2E_0) \pm \sqrt{(E_1 - 2E_0)^2 - 4E_2E_3} / 2E_3 \tag{39}$$

čia:

$$E_0 = H_{AA}S_{AA}, \tag{40}$$

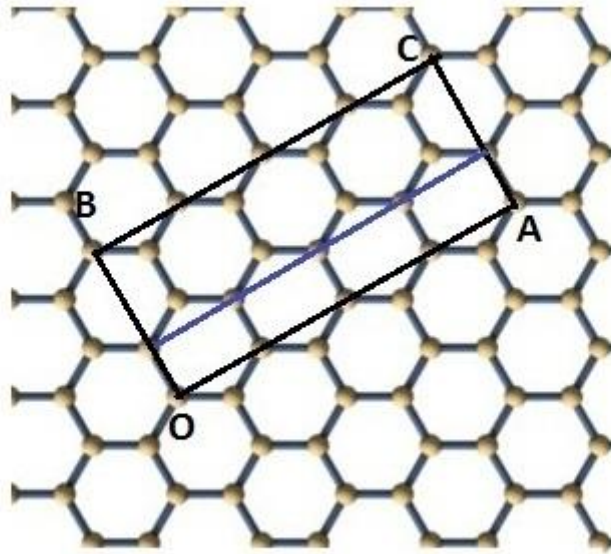
$$E_1 = S_{AB}H_{AB}^* + H_{AB}S_{AB}^*, \tag{41}$$

$$E_2 = H_{AA}^2 - H_{AB}H_{AB}^*, \tag{42}$$

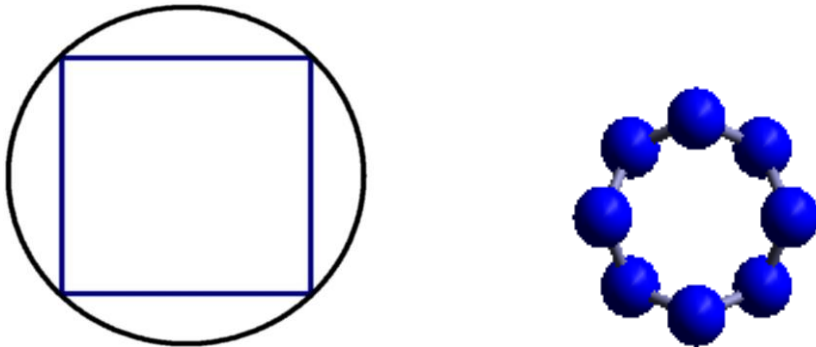
$$E_3 = S_{AA}^2 - S_{AB}S_{AB}^*. \tag{43}$$

2.3 Vamzdelio kreivumas

Bandant grafeno stipriojo ryšio artinį pritaikyti anglies nanovamzdeliams, susiduriama su tam tikrais geometriniais neatitikimais. Jeigu iš grafeno sluoksnio padarome ritinį, atomų su skirtingais azimutiniais kampais ϑ anglies – anglies atstumai pakis. Taip pat iškyla ir kvantiniai – mechaniniai neatitikimai: grafene π orbitalės negali persidengti su σ orbitalėm, kadangi vienos yra griežtai statmenos grafeno sluoksniui, o kitos visuomet jam lygiagrečios, tačiau anglies nanovamzdeliuose jos gali persidengti ir formuoti hibridines orbitales. Todėl aukščiau aprašytas artinys bus netikslus, jei neatsižvelgsime į vamzdelių kreivumą. Norint jį įskaityti, turime perskaičiuoti vamzdelių tarpatominius atstumus. 6 ir 7 pav. kaip pavyzdys pateikiamas (4,0) vamzdelio pjūvio tarpatominių atstumų perskaičiavimas.



6 pav. (4,0) vamzdelio sukimas iš grafeno plokštumos. Tiesė OA atitinka chralinį vektorių, tiesė OB atitinka transliacinį vektorių. Mėlyna atkarpa žymi lygmenį ties kuriuo pavaizduotas vamzdelio pjūvis 7 pav.

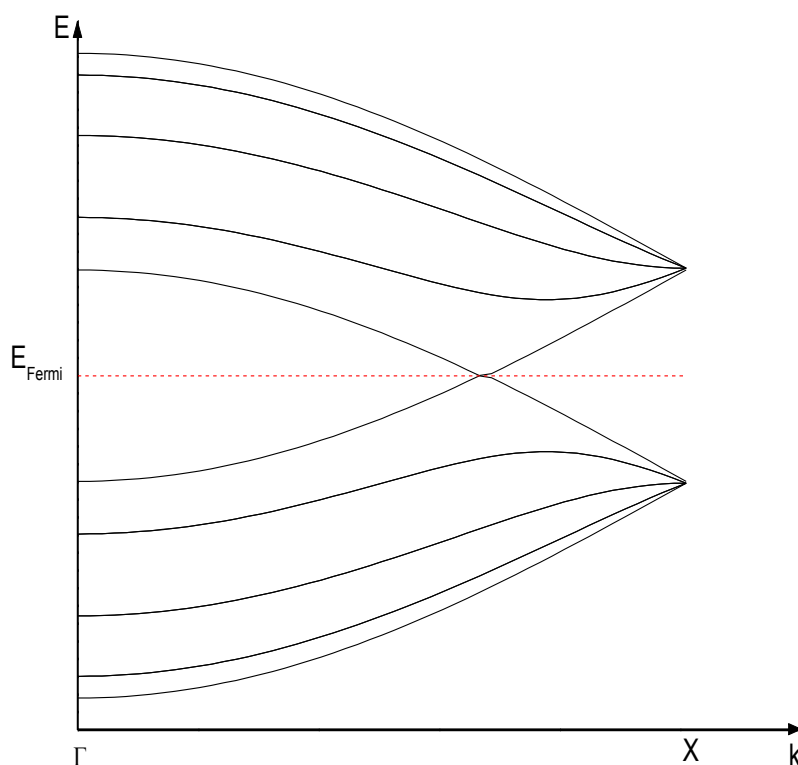


7 pav. (4,0) vamzdelio sluoksnio pjūvis. Juodais lankais pažymėtas tarpatominis atstumas stipriojo ryšio artinyje, mėlynomis kreivėmis pažymėtas dėl kreivumo pakitęs atstumas, tarpatominis atstumas iš $a_{c-c}\sqrt{3}$ tampa $2a_{c-c}\frac{\sqrt{6}}{\pi}$. a_{c-c} yra anglies – anglies atstumai.

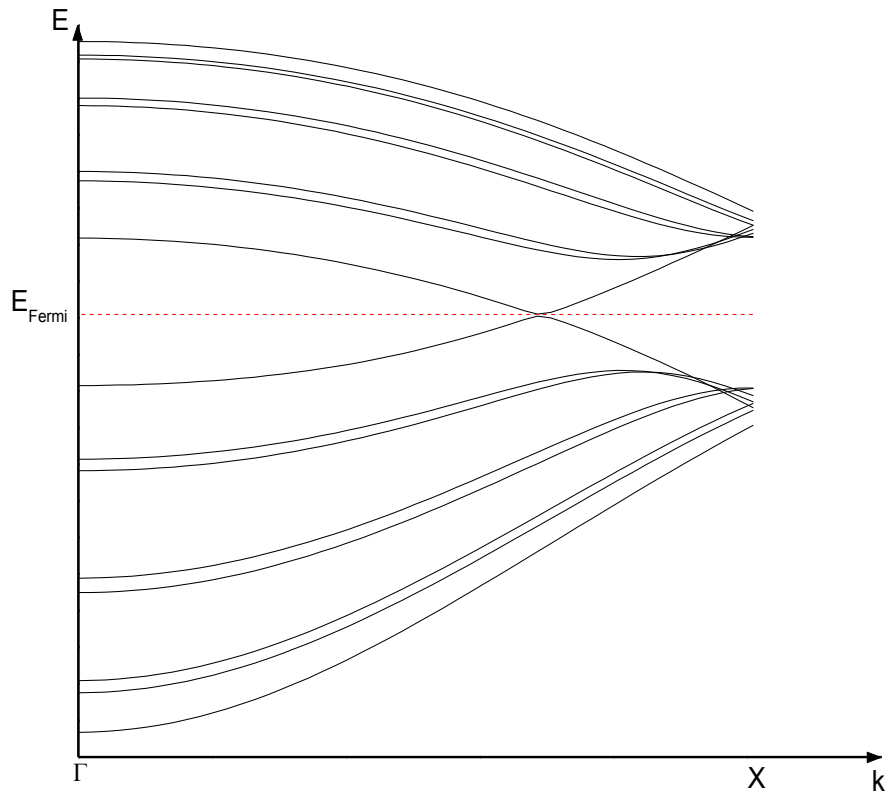
3. Artinių palyginimas

Norint palyginti, ar į stipriojo ryšio artinį įskaičiavus kreivumą gaunami tikslesni rezultatai, buvo atvaizduoti energijos dispersijos grafikai, gauti naudojant stipriojo ryšio artinį pirmam artimiausiam kaimynui, stipriojo ryšio artinį trijų artimiausių kaimynų atveju (įskaičiavus kreivumą) bei pirminių principų skaičiavimus [9]. Raudona punktyrine linija pažymėtas Fermi lygmuo.

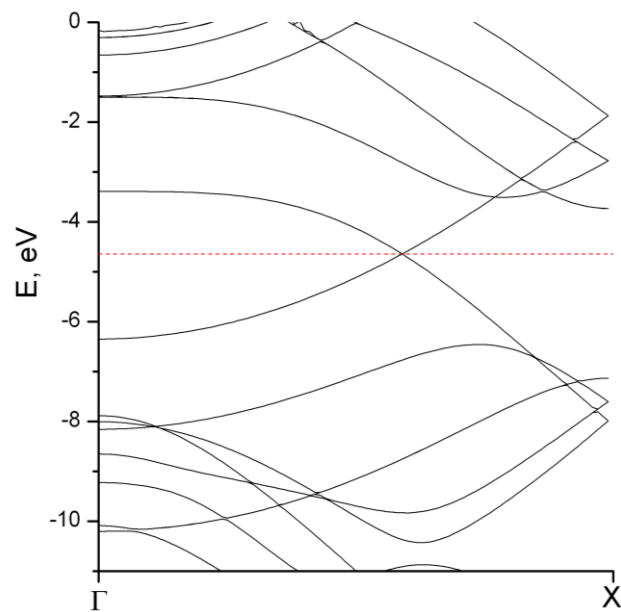
Pirminių principų programos paketu apskaičiuotas (4, 4) vamzdelio energijos spektras pateiktas 10 pav. Arti Fermi lygmens padėties jis atitinka pirmo artimiausio kaimyno stipriojo ryšio metodu gautus rezultatus – matomas valentinės ir laidumo juostų lietimosi taškas ties Fermi lygmeniu. Tačiau spektras nėra simetriškas, o skirtingi energijos lygmenys nesutampa Brijueno zonos krašte. Naudojant modifikuotą artinį, (4,4) vamzdelio spektro asimetriškumas jau aiškiai matomas. Platesnio (5,5) vamzdelio atveju trečio kaimyno artinys ankstesnio stipriojo ryšio artinio smarkiai nepatobulina, spektras nėra griežtai simetriškas, tačiau šis pokytis nėra lengvai pastebimas – linijų išsidėstymas panašus, tačiau tarpai tarp jų skiriasi. Taip pat matome, jog abiem atvejais skirtingi energijos lygmenys jau nebesutampa Brijueno zonos krašte. Skirtingai nei „chiralo“ ir „zigzago“ tipo vamzdeliai, net ir mažo spindulio „krėslo“ tipo vamzdeliai turi tas pačias elektrines savybes – yra metaliniai.



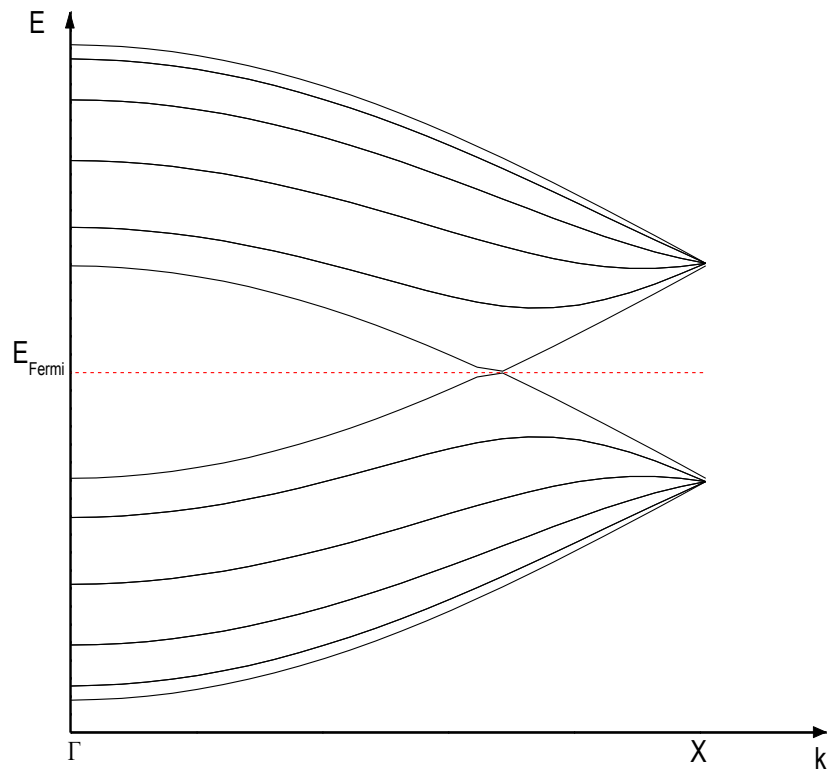
8 pav. (4, 4) vamzdelio energijos dispersijos sąryšiai stipriojo ryšio artiniu



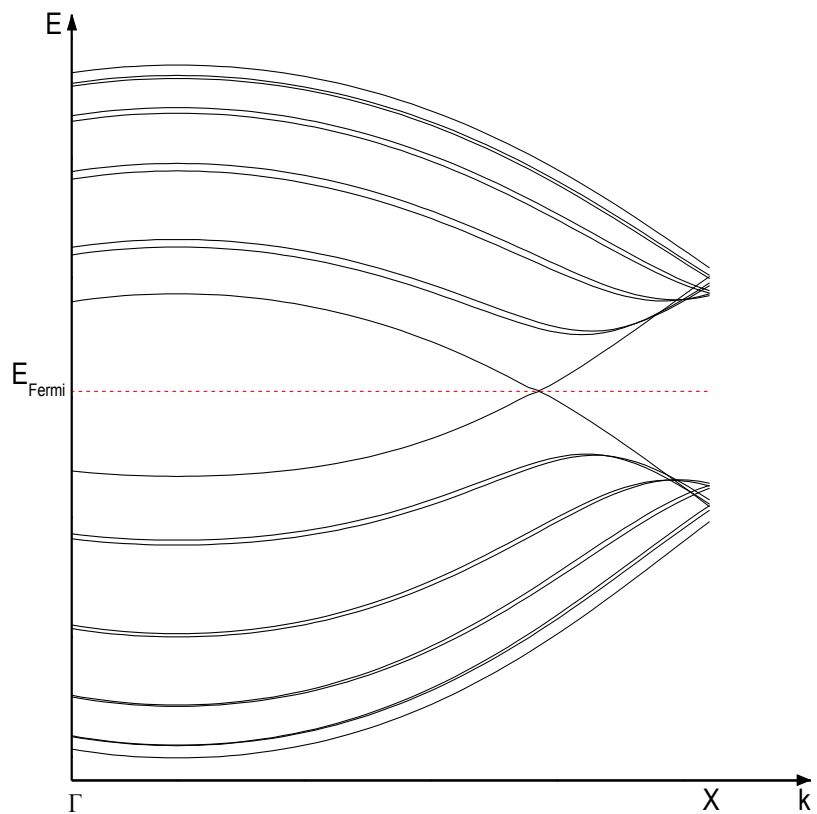
9 pav. (4,4) vamzdelio energijos dispersijos sąryšiai trečio artimiausio kaimyno artiniu



10 pav. (4, 4) vamzdelio energijos spektras, gautas naudojant pirminių principų skaičiavimus [9]

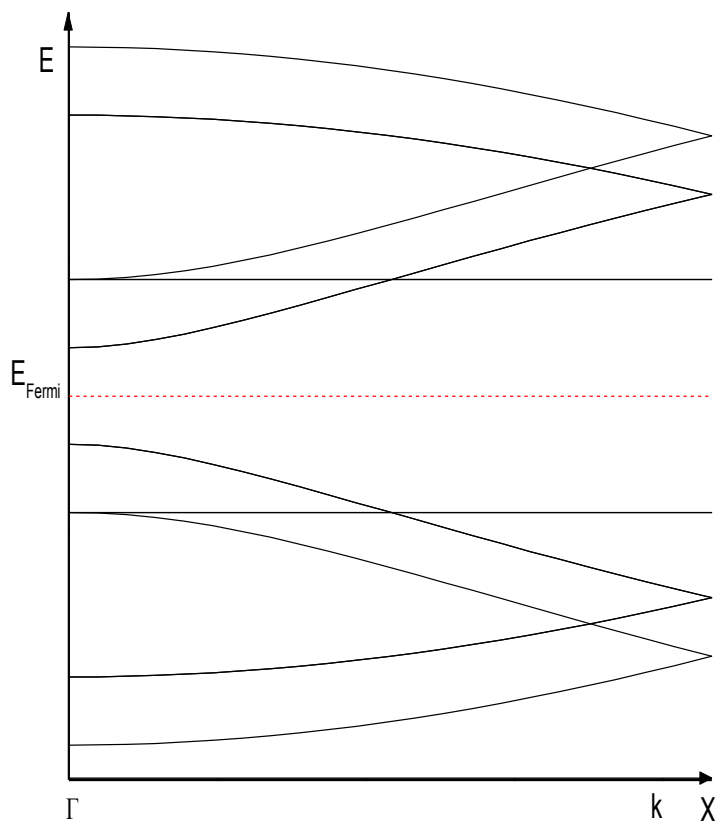


11 pav. (5,5) vamzdelio energijos dispersijos sąryšiai pirmo artimiausio kaimyno stipriojo ryšio artiniu

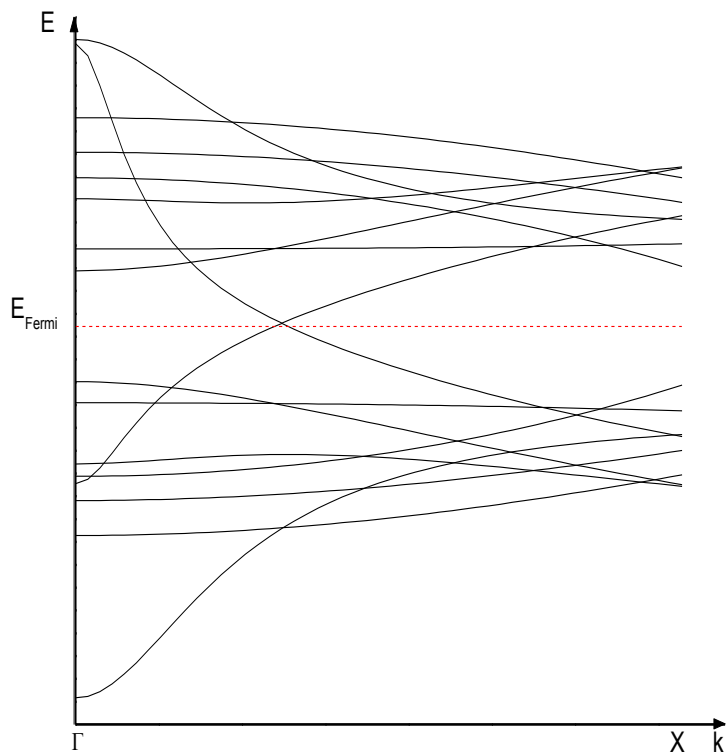


12 pav. (5,5) vamzdelio energijos dispersijos sąryšiai trečio artimiausio kaimyno artiniu

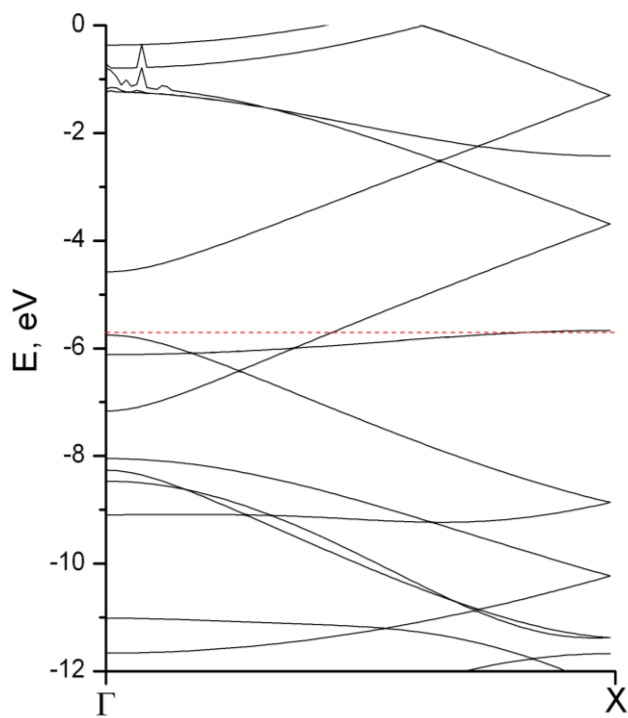
Braižant „zigzago“ tipo vamzdelių energijos spektrus trečio artimiausio kaimyno artiniu, grafikų pagerėjimas yra akivaizdus. Imant (4,0) vamzdelį, trečio artimiausio kaimyno artinys ne tik geriau atitinka pirminių principų skaičiavimų rezultatus, bet ir teisingai nusako vamzdelio elektrines savybes – iš eksperimentinių rezultatų žinoma, jog (4,0) vamzdelis yra metalinis, tačiau pirmo artimiausio kaimyno artinys šios vamzdelio savybės neparodo. Taip pat matome, kad arti Fermi lygmens linijų išsidėstymas yra panašus į pirminių principų skaičiavimų rezultatus. (8,0) vamzdelio atveju trečio artimiausio kaimyno artiniu braižytas grafikas duoda daug tikslesnius rezultatus tiek arti Fermi lygmens, tiek nuo jo nutolus – linijų forma bei tarpai tarp jų geriau atitinka pirminių principų skaičiavimų programiniu paketu braižytą spektrą. Abiem atvejais, naudojant trečiojo artimiausio kaimyno artinį, linijų išsidėstymas nustoja būti simetriškas.



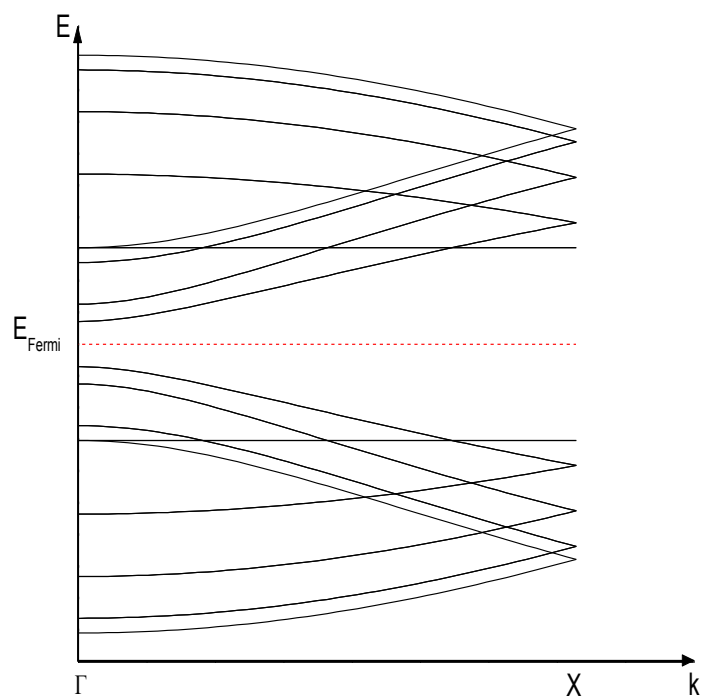
13 pav. (4,0) vamzdelio energijos dispersijos sąryšiai pirmo artimiausio kaimyno stipriojo ryšio artiniu



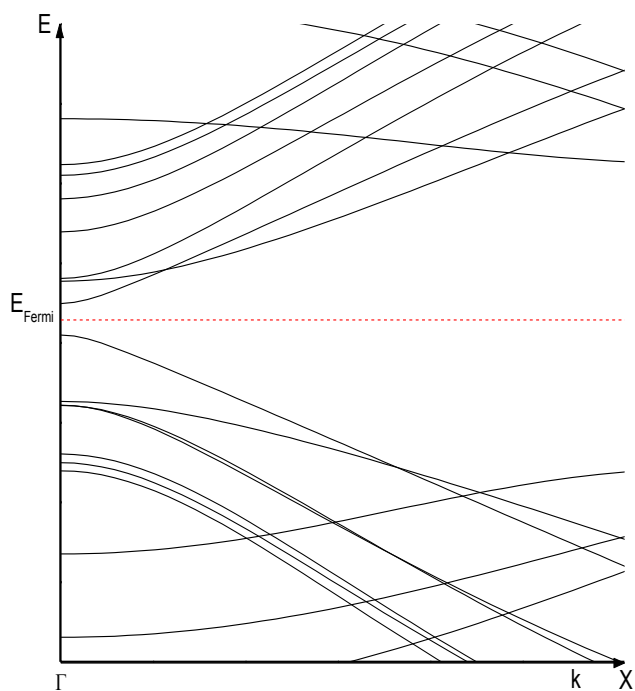
14 pav. (4,0) vamzdelio energijos dispersijos sąryšiai trečiojo artimiausio kaimyno stipriojo ryšio artiniu



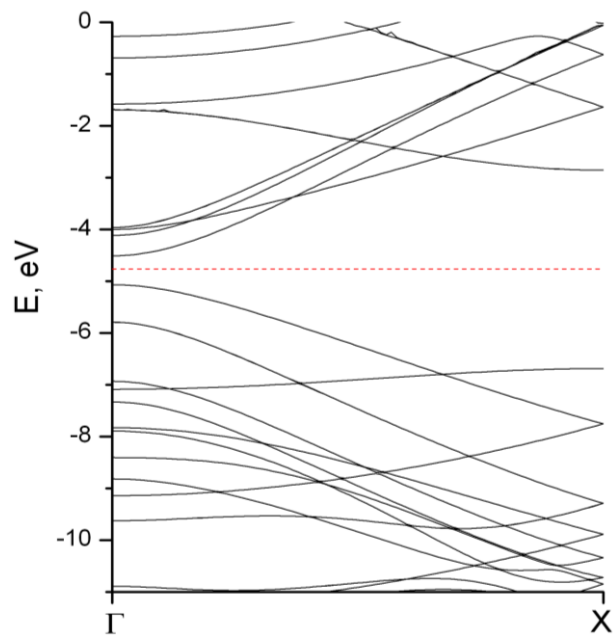
15 pav. (4, 0) vamzdelio energijos spektras, gautas naudojant pirminių principų skaičiavimus [9]



16 pav. (8, 0) vamzdelio energijos dispersijos sąryšiai pirmo artimiausio kaimyno stipriojo ryšio artiniu



17 pav. (8, 0) vamzdelio energijos dispersijos sąryšiai trečio artimiausio kaimyno stipriojo ryšio artiniu



18 pav. (8, 0) vamzdelio energijos spektras, gautas naudojant pirminių principų skaičiavimus [9]

Išvados

1. Šiame darbe nagrinėtas stipriojo ryšio artinys įskaičius trečiojo artimiausio kaimyno įtaką bei kreivumą duoda daug tikslesnius rezultatus, lyginant su stipriojo ryšio artiniu pirmojo kaimyno atveju.
2. Plačių nanovamzdelių energijos spektruose trečio artimiausio kaimyno stipriojo ryšio artiniu linijų išsidėstymas tampa asimetrinis ir panašesnis į pirminių principų skaičiavimais gautą spektrą lyginant su paprasto stipriojo ryšio artinio rezultatais. Siaurų nanovamzdelių atveju pakeistas stipriojo ryšio artinys teisingai nusako šių vamzdelių elektrines savybes.

Literatūros sąrašas

- [1] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature (London) **354**, 56 (1991).
- [2] P. Sheng, N. Wang, Z.-K. Tang, *et al.*, *Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science **292**, 2462 (2001).
- [3] J. Haruyama, I. Takesue, H. Shinohara, *et al.*, *Superconductivity in Entirely End-Bonded Multiwalled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **96**, 057001 (2006).
- [4] R. Martel, V. Derycke, *et al.*, *Carbon nanotube field-effect transistors and logic circuits*. DAC Proceedings **39**, 94 (2002).
- [5] S. S. Wong, E. Joselevich, *et al.*, *Covalently functionalized nanotubes as nanometre sized probes in chemistry and biology*. Nature (London), **394**, 52 (1998).
- [6] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [7] S.Reich, V.Thomsen, J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes – Basic concepts and physical properties* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004).
- [8] J. D. Correa, A. da Silva, M. Pacheco, *Tight-binding model for carbon nanotubes from ab initio calculations* J. Phys.: Condens. Matter **22**, 275503 (2010).
- [9] S. Toliautas, *VASP paketo taikymas anglies darinių energijos spektrams skaičiuoti* (baigiamasis darbas), VU Fizikos fakultetas (2007)

Kristijonas Plaušinaitis

*Stipriojo ryšio artinių palyginimas
modeliuojant anglies vamzdelių energijos spektrus*

Santrauka

Stipriojo ryšio artinys dažnai naudojamas kieto kūno teorijoje, analizuojant sudėtingas molekules ir dažnai duoda gana neblogus rezultatus. Tačiau dėl kvantinių – mechaninių ir geometrinių neatitikimų anglies nanovamzdeliams šio artinio taikymas yra ribotas. Šiame darbe buvo nagrinėti keli būdai patikslinti šį artinį – tolimesnių kaimynų įskaitymas ir vamzdelio kreivumo įskaičiavimas. Pakeistu artiniu nubraižyti energijos spektrai, kurie buvo palyginti su energijos spektrais, gautais naudojant paprastą stipriojo ryšio artinį ir pirminių principų skaičiavimus.

Kristijonas Plaušinitis

*Comparison of tight - binding approximations
for the modeling of carbon nanotube energy spectra*

Summary

The tight binding model is frequently used in condensed matter theory when analysing complex structures and often yields fairly good results. However, its aplicability to carbon nanotubes is limited due to various geometrical and quantum – mechanical discrepancies. In this paper, several solutions of how the model could be improved are investigated, such as the inclusion of further neighbors in the graphene lattice and the calculation of the nanotube’s curvature. The energy spectra produced by the modified and unmodified tight binding models are then compared between each other and to the results produced by *ab initio* calculations.