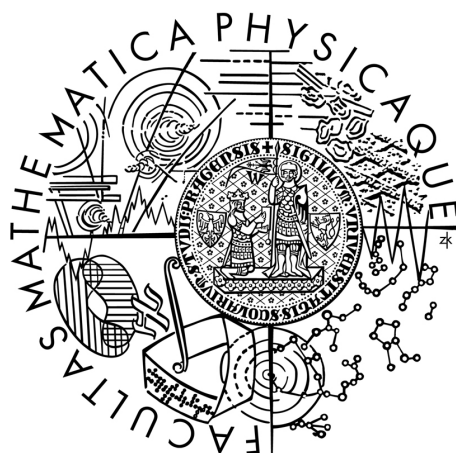


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jan Prachař

Model těsné vazby a jeho aplikace na molekulární elektroniku a transport v mezoskopických systémech

Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Martin Čížek, Ph.D.
Studijní program: Fyzika, obecná fyzika

2006

Poděkování

Následující stránky bych nenapsal bez vedoucího RNDr. Martina Čížka, Ph.D., který mě zásoboval zajímavými náměty a radami pro práci a pozorně četl moje výsledky, Matouše Ringela, který mi poskytl skript na tvorbu grafů, a drahé Marcely, která mě v horkých letních dnech udržovala při práci svým vzorným příkladem a svou láskou.

Děkuji velice těm, kteří dělali pečlivé korektury – Pavlu Bromovi, Matouši Ringelovi, Václavu Cvičkovi a Marcele.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 10. 8. 2006

Jan Prachař

Obsah

Abstrakt	7
1 Úvod	9
2 Model těsné vazby	11
3 Greenova funkce molekulárního můstku	15
3.1 Výpočet self-energie vodiče	16
3.2 Přechodová funkce molekulárního můstku	18
4 Řetízek identických jednohladinových systémů	19
4.1 Pásová struktura	19
4.2 Self-energie polořetízku	20
4.3 Přechodová funkce pro rozptyl na nečistotě	23
5 Řetízek dvou různých jednohladinových systémů	27
5.1 Pásová struktura	27
5.2 Self-energie polořetízku	28
5.3 Přechodová funkce pro rozptyl na nečistotě	31
6 Suiv-Schriefferův-Heegerův model	33
6.1 Pásová struktura	33
6.2 Self-energie polořetízku	34
6.3 Přechodová funkce pro rozptyl na nečistotě	37
7 Řetízek identických dvouhladinových systémů	39
7.1 Pásová struktura	39
8 Uhlíkové nanotrubičky	43
8.1 Pásová struktura grafénu	43
8.2 Struktura uhlíkové nanotrubičky	46
8.3 Pásová struktura uhlíkových nanotrubiček	46
8.4 Self-energie cik-cak nanotrubiček	48

9 Závěr	57
A Dodatek	59
B Dodatek	61
Literatura	63

Název práce: Model těsné vazby a jeho aplikace na molekulární elektroniku a transport v mezoskopických systémech

Autor: Jan Prachař

Katedra (ústav): Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Martin Čížek, Ph.D.

E-mail vedoucího: Martin.Cizek@mff.cuni.cz

Abstrakt

V předložené práci aplikujeme model těsné vazby na molekulární elektroniku. Předmětem teoretického popisu je molekulární můstek, což je systém jedné či několika molekul, které překlenují nepatrnou mezeru mezi dvěma kovovými vodiči. Informace o vodičích potřebná k určení pravděpodobnosti průchodu skrz můstek je dána self-energií vodičů. Hlavním cílem práce je analyticky vypočítat self-energie vybraných modelů v rámci modelu těsné vazby. Pro každý model také určujeme pravděpodobnost průchodu skrz molekulární můstek. V práci rovněž studujeme uhlíkové nanotrubičky, materiál pozoruhodných vlastností, s potenciální možností využití v molekulární elektronice. Podařilo se získat analytický výraz pro self-energií cik-cak nanotrubiček.

Klíčová slova: model těsné vazby, molekulární můstek, self-energie, uhlíkové nanotrubičky

Title: Tight-binding model and its application for molecular electronics and transport in mesoscopic systems

Author: Jan Prachař

Department: Department of Theoretical Physics

Supervisor: RNDr. Martin Čížek, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: Martin.Cizek@mff.cuni.cz

Abstract

In the presented thesis we study application of tight-binding model for molecular electronics. In particular we analyze molecular junction, which is a single molecule or system of molecules between two macroscopic metal leads. All the information about the leads needed to determine the transmission probability across the junction enters through the selfenergy function. Our main goal is to obtain an analytic expressions for the leads' self-energy of selected models using the tight-binding approximation. Within each model we also calculate the transmission function of molecular junction. In the work we also study carbon nanotubes, material of remarkable properties, from the point of molecular electronics. We have succeeded in obtaining analytic solutions for the self-energy of zigzag nanotubes.

Keywords: tight-binding model, molecular junction, self-energy, carbon nanotubes

Úvod

Molekulární elektronika zažívá v současné době ohromný rozvoj. Objevují se zajímavé myšlenky, jak použít jednotlivé molekuly jako samostatné aktivní součásti elektronických obvodů.

Motivací pro výzkum v oblasti molekulární elektroniky a nanotechnologií, kdy se vyvíjejí takové systémy, jejichž prostorová struktura je kontrolována v řádu nanometrů, je již několik desítek let trvající překotný pokrok v elektronickém průmyslu. Neustále dochází k miniaturizaci součástek pro dosažení větší výkonnosti a funkčnosti. Překvapivě dobře platí známý Mooreův zákon, podle kterého se hustota počtu tranzistorů na čipu zdvojnásobí každých 18 měsíců. Dříve či později se velikost elektronických obvodů zmenší natolik, že jednotlivé součástky budou mít atomární rozměry. Na takové škále již hrají dominantní roli kvantové efekty a součástky nemohou fungovat na stejných principech jako na makroskopické úrovni.

Zatím není představitelné sériově vyrábět obvody s atomární přesností. Východiskem by mohla být právě molekulární elektronika, která jako součásti elektronických obvodů využívá předem navržené molekuly požadovaných vlastností. Takové molekuly je potom možné připravovat chemickou syntézou.

V současné době je experimentálně možné připravit obvod, ve kterém je nepatrná mezera mezi kovovými vodiči překlenuta molekulou či systémem molekul. Toto uspořádání nazýváme *molekulární můstek* [1]. Prvním krokem je teoreticky popsat průchod proudu takovým molekulárním můstkem. Jedna z obtížností takového popisu je připojení molekuly na makroskopické vodiče, jehož geometrie je v experimentu těžko kontrolovatelná.

K popisu molekulárního můstku a vodičů vyjdeme z *modelu těsné vazby*. V tomto modelu bude stavový prostor generován bází atomových orbitalů pro jednotlivé atomy můstku a vodičů. Řešení Schrödingerovy rovnice se pak převede na maticovou algebru, což ukážeme v kapitole 2, která je věnována modelu těsné vazby.

V kapitole 3 předvedeme, jakým způsobem je možné vypočítat Greenovu funkci molekulárního můstku, která zcela popisuje transport skrze molekulární můstek. Pokud najdeme Greenovu funkci molekulárního můstku, jsme s jejím popisem hotovi. Ukáže se, že vliv připojených vodičů na molekulární můstek vy-

stupuje pouze prostřednictvím veličiny *self-energie*. Dále v kapitole definujeme *přechodovou funkci*, která popisuje průchod elektronu molekulárním můstkem.

V dalších kapitolách (4 až 7) se pokusíme analyticky řešit některé jednodimenzionální modely vodičů. Konkrétně budeme počítat jejich pásovou strukturu a self-energi. U každého modelu rovněž jako názorný příklad provedeme výpočet přechodové funkce v případě jednoduchého molekulárního můstku – jediného atomového orbitalu. Jednotlivé výsledky všech modelů se budeme snažit porovnat, zdůrazníme jejich rozdíly.

V poslední kapitole 8 budeme studovat *uhlíkové nanotrubičky*. Jedná se o relativně nový materiál s pozoruhodnými vlastnostmi. Cílem kapitoly je kromě výpočtu pásové struktury nalezení jejich self-energie v rámci modelu těsné vazby, kterému se v případě uhlíkových molekul častěji říká Hückelův model. Experimentální výsledky v syntéze nanotrubiček jsou neustále zdokonalovány. Takové struktury, jež umíme ve větším množství vyrobit s přesností v řádu nanometrů, jistě najdou uplatnění v molekulární elektronice.

Model těsné vazby

Pokud k sobě přiblížíme neutrální izolované atomy pevné látky tak, aby vytvořily krystalovou mřížku, dojde ke vzájemnému překryvu vlnových funkcí jednotlivých atomů. Na krystal pevné látky budeme proto nahlížet jako na soubor izolovaných atomů s porušenými elektronovými vlnovými funkcemi. Pokud jsou překryvy některých orbitalů takové, že poruchy příslušných vlnových funkcí izolovaných atomů jsou dostatečně malé, je na místě použít model těsné vazby, který podrobně popíšeme v této kapitole.

Uvažujme krystalovou mřížku s bázovými vektory \mathbf{a}_i (jejich počet je dán dimenzí mřížky). Množina $\mathcal{R} = \{\mathbf{R}; \mathbf{R} = \sum n_i \mathbf{a}_i, n_i \in \mathbb{Z}\}$ je množina mřížových bodů.

Do každého mřížového bodu \mathbf{R} umístíme lokalizovaný potenciál $V(\mathbf{R})$. Částici bez spinu v tomto potenciálu popíšeme pomocí hamiltoniánu $H_0(\mathbf{R}) = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{R})$. Dále předpokládáme, že vázané stavy

$$H_0(\mathbf{R})|\mathbf{R}; n\rangle = E_n|\mathbf{R}; n\rangle, \quad n = 1, \dots, Z \quad (2.1)$$

jsou v prostorové mřížce dobře lokalizované, tj. pro $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$ platí¹

$$|\langle \mathbf{R}'; m | \mathbf{R}; n \rangle| \ll 1. \quad (2.2)$$

Po přechodu na celou mřížku budeme pracovat na Hilbertově prostoru $\mathcal{H} = \mathcal{L}(\{|\mathbf{R}; n\rangle, \mathbf{R} \in \mathcal{R}\})$. V rámci modelu těsné vazby předpokládáme, že hamiltonián H částice v mřížce může být aproximován hamiltoniánem H_0 . Celkový hamiltonián předpokládáme ve tvaru

$$H = \bigoplus_{\mathbf{R}} H_0(\mathbf{R}) + \Delta, \quad (2.3)$$

¹Tento předpoklad lze zajistit přesně Löwdinovou ortogonalizací vektorů $|\mathbf{R}; n\rangle \equiv |\alpha\rangle$. Označíme-li $S_{\alpha\alpha'} \equiv \langle \alpha | \alpha' \rangle$ a $R \equiv (\sqrt{S})^{-1}$, pak nová báze $|\beta\rangle \equiv \sum_{\alpha} R_{\alpha\beta} |\alpha\rangle$ je ortogonální, neboť vlastní čísla S jsou kladná, a tedy $\langle \beta | \beta' \rangle = R_{\beta\alpha} \langle \alpha | \alpha' \rangle R_{\alpha'\beta'} = \delta_{\beta\beta'}$.

2. Model těsné vazby

kde Δ je malá oprava daná překryvem potenciálů v jednotlivých mřížových bodech². Vlastní stavy hamiltoniánu H_0 jsou lokalizované, proto

$$|\langle \mathbf{R}; n | \Delta | \mathbf{R}; n \rangle| \ll |\langle \mathbf{R}; n | H | \mathbf{R}; n \rangle| = |E_n|. \quad (2.4)$$

Podle Blochova teorému musí pro vlnové funkce v periodickém potenciálu $\sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R})$ platit

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}).$$

To obecně zajistíme následující volbou vlastních funkcí H (viz [2], strana 187, paragraf Wannier functions)

$$|\mathbf{k}; m\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |\phi_{\mathbf{R}}; m\rangle.$$

Model těsné vazby předpokládá, že funkce $|\phi_{\mathbf{R}}; m\rangle$ lze vyjádřit jako lineární kombinaci atomových vlnových funkcí (proto se někdy modelu těsné vazby říká LCAO – linear combination of atomic orbitals)

$$|\phi_{\mathbf{R}}; m\rangle = \sum_n \alpha_{nm}(\mathbf{k}) |\mathbf{R}; n\rangle,$$

celkově tedy získáváme

$$|\mathbf{k}; m\rangle = \sum_{n, \mathbf{R}} \alpha_{nm}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |\mathbf{R}; n\rangle. \quad (2.5)$$

Blochova vlnová funkce $|\mathbf{k}; m\rangle$ je periodickou funkcí vlnového vektoru \mathbf{k} , neboť pro vektor \mathbf{K} reciproké mřížky z definice platí $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1$. Nezávislé stacionární stavy tedy čísluje vlnový vektor z primitivní buňky reciproké mřížky. Je konvencí, kterou v této práci dodržíme, za primitivní buňku zvolit první Brillouinovu zónu (Wigner-Seitzova buňka). Ověřme, že zvolená lineární kombinace (2.5) vyhovuje Blochovu teorému.

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} + \mathbf{R} | \mathbf{k}; m \rangle &= \sum_{n, \mathbf{R}'} \alpha_{nm}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \langle \mathbf{r} + \mathbf{R} | \mathbf{R}'; n \rangle = \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{n, \mathbf{R}'} \alpha_{nm}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \langle \mathbf{r} | \mathbf{R}' - \mathbf{R}; n \rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}; m \rangle \end{aligned}$$

Z důvodu normování vektoru $|\mathbf{k}; m\rangle$ musí neznámé funkce $\alpha_{nm}(\mathbf{k})$ splňovat vztahy

$$\sum_n |\alpha_{nm}|^2 = 1, \quad (2.6)$$

neboli matice α_{mn} je unitární.

²Do této opravy můžeme také zahrnout případ, kdy do každého mřížového bodu umístíme více různých potenciálů. Stacionární stavy v každém mřížovém bodě pak totiž nejsou ortogonální.

Pokusme se najít spektrum operátoru H , tj. hledejme funkce $\mathcal{E}_m(\mathbf{k})$

$$H|\mathbf{k}; m\rangle = \mathcal{E}_m(\mathbf{k})|\mathbf{k}; m\rangle. \quad (2.7)$$

Počet funkcí $\mathcal{E}_m(\mathbf{k})$ je stejný jako počet energetických hladin Z . Indexu m říkáme pásový index.

Předně vynásobíme rovnici (2.7) zprava $\langle \mathbf{R}; n|$ a využijeme rozklad (2.5)

$$\sum_{n', \mathbf{R}'} \alpha_{n'm} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \langle \mathbf{R}; n|H|\mathbf{R}'; n'\rangle = \mathcal{E}_m \sum_{n', \mathbf{R}'} \alpha_{n'm} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \langle \mathbf{R}; n|\mathbf{R}'; n'\rangle,$$

což je za předpokladu (2.2) rovnice pro vlastní čísla

$$\sum_{n'} h_{nn'}(\mathbf{k}) \alpha_{n'm} = \mathcal{E}_m(\mathbf{k}) \alpha_{nm}, \quad (2.8)$$

kde

$$h_{nn'}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle 0; n|H|\mathbf{R}; n'\rangle,$$

přičemž využíváme translační symetrii ($[H, \mathcal{T}_{\mathbf{R}}] = 0$) krystalového hamiltoniánu (2.3)

$$\langle \mathbf{R}|H|\mathbf{R}'\rangle = \langle 0|\mathcal{T}_{\mathbf{R}}^{-1}H|\mathbf{R}'\rangle = \langle 0|H\mathcal{T}_{\mathbf{R}}^{-1}|\mathbf{R}'\rangle = \langle 0|H|\mathbf{R}' - \mathbf{R}\rangle.$$

Dále za předpokladu (2.4) a s využitím (2.1) a (2.3) můžeme rovnici pro vlastní čísla (2.8) přepsat na

$$\mathcal{E}_m(\mathbf{k}) = E_n + \sum_{n' \neq n} \frac{\alpha_{n'm}}{\alpha_{nm}} \langle 0; n|\Delta|0; n'\rangle + \sum_{n', \mathbf{R}' \neq 0} \frac{\alpha_{n'm}}{\alpha_{nm}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \langle 0; n|\Delta|\mathbf{R}; n'\rangle. \quad (2.9)$$

Tato rovnice má pro každé m stejný tvar, má však Z různých řešení. Spolu s normovacími podmínkami (2.6) máme soustavu $Z^2 + Z$ rovnic pro $Z^2 + Z$ neznámých α_{nm} a \mathcal{E}_m .

V rámci modelu těsné vazby budeme hledat vlastní funkce $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ mřížkového hamiltoniánu H pro vybrané modely řešením rovnice (2.9). Těmito funkcím říkáme disperzní relace elektronu v mřížce. Množinu funkcí $\mathcal{E}_m(\mathbf{k})$ nazýváme pásová struktura, protože se skládá z energetických pásů (intervalů povolených energií), ve kterých se mohou elektrony vyskytovat, buďto vzájemně oddělených, či překrývajících se. Pásová struktura krystalických látek má široké využití ve fyzice pevných látek, neboť téměř úplně vystihuje jejich chemické a fyzikální vlastnosti.

Greenova funkce molekulárního můstku

V úvodu jsme zmínili, že molekulární elektronika přichází s myšlenkou použít přesně navržené molekuly jako součásti elektrického obvodu a že je experimentálně možné připravit obvod, ve kterém je mezera mezi kovovými vodiči překlenuta molekulou či systémem molekul – molekulárním můstkem.

Hilbertův prostor, na kterém budeme pracovat, definujeme bází atomových orbitalů molekulárního můstku a vodičů. Pro popis průchodu proudu můstkem potřebujeme znát Greenovu funkci systému³

$$G^R(E) = [(E + i\varepsilon)\mathbb{I} - H]^{-1}. \quad (3.1)$$

Horním indexem R značíme retardovanou Greenovu funkci, což souvisí se znaménkem u členu $i\varepsilon$. Pro advanceovanou Greenovu funkci G^A volíme znaménko opačné, tudíž $G^A = (G^R)^*$.

Při výpočtu této Greenovy funkce musíme invertovat nekonečně rozměrnou matici, což je obecně netriviální. K popisu průchodu elektronu můstkem však stačí znát část Greenovy funkce na podprostoru, který přísluší vlastním stavům elektronu na molekulárním můstku. Je tedy zbytečné pracovat s úplnou Greenovou funkcí.

Pokud rozdělíme Hilbertův prostor na dva podprostory – konečnědimenzionální, který přísluší molekulárnímu můstku, a nekonečnědimenzionální příslušející vodičům, rozpadne se hamiltonián na čtyři bloky

$$H = \begin{pmatrix} H_v & T \\ T^\dagger & H_m \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

kde H_v reprezentuje vodiče a H_m reprezentuje můstek. Přepíšme pro tento hamiltonián rovnici (3.1)

$$\begin{pmatrix} G_v & G_{vm} \\ G_{mv} & G^R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (E + i\varepsilon)\mathbb{I} - H_v & T \\ T^\dagger & (E + i\varepsilon)\mathbb{I} - H_m \end{pmatrix}^{-1}.$$

Algebraickou úpravou této rovnice dostaneme (viz [3], strana 147)

$$G^R(E) = [E\mathbb{I} - H_m - \Sigma^R(E)]^{-1}, \quad (3.3)$$

³Z Greenovy funkce můžeme přímo odvodit S-matici můstku, viz [3], strana 139.

kde Σ je self-energie

$$\Sigma^{\text{R}}(E) = \sum T^\dagger g^{\text{R}}(E) T, \quad (3.4)$$

kde sčítáme přes všechny vodiče a g^{R} je retardovaná Greenova funkce pro samotný vodič

$$g^{\text{R}}(E) = [(E + i\varepsilon)\mathbb{I} - H_{\text{v}}]^{-1}. \quad (3.5)$$

Ve vztahu pro Greenovu funkci (3.3) invertujeme konečnědimenzionální matici, jejíž rozměr je dán počtem atomových orbitalů na molekulárním můstku. Vliv vodičů na molekulu vystupuje prostřednictvím self-energie (3.4). Složitost původního problému se přenesla na výpočet self-energie vodičů, ta však může být v některých případech vypočítána analyticky, jak ukážeme v následující kapitole.

Self-energi zapisujeme ve tvaru

$$\Sigma^{\text{R}} \equiv \Delta - \frac{i}{2}\Gamma, \quad (3.6)$$

přičemž význam veličin Δ a Γ lze vidět ze vztahu (3.3) – Δ je posunutí energetických hladin molekuly vlivem připojených vodičů, antihermitovská část Γ souvisí s rozšířením energetických hladin molekuly.

3.1 Výpočet self-energie vodiče

V tomto paragrafu předvedeme metody výpočtu self-energie polonekonečných vodičů, které budou dále v práci aplikovány na konkrétní modely. Slovem „polonekonečný“ rozumíme nekonečně dlouhý vodič, který je na jednom konci uříznut (zakončen) a může jím být připojen k molekulárnímu můstku.

V rámci modelu těsné vazby předpokládáme interakci pouze nejbližších sousedů, to znamená, že v jednodimenzionálním modelu vodiče bude v matici (3.2) v bloku T jediný nenulový prvek $T_{11} = -t'$. Vztah (3.4) pro self-energi jediného vodiče se potom zjednoduší na

$$\Sigma^{\text{R}} = t'^2 g_{11}^{\text{R}}. \quad (3.7)$$

Pro určení self-energie stačí tedy znát pouze jediný maticový element Greenovy funkce vodiče, pro jehož výpočet jsme zvolili několik různých postupů.

V prvním z nich nejprve předpokládejme konečné rozměry vodiče, což implikuje konečný počet vlastních stavů $|k\rangle$ hamiltoniánu vodiče H_{v} . Do vztahu pro self-energi (3.7) vložíme relace úplnosti $\sum_k |k\rangle\langle k| = 1$

$$\begin{aligned} \Sigma^{\text{R}}(E) &= t'^2 \langle 1 | [(E + i\varepsilon)\mathbb{I} - H_{\text{v}}]^{-1} | 1 \rangle = \\ &= t'^2 \sum_{kk'} \frac{\langle 1 | k \rangle \langle k | [(E + i\varepsilon)\mathbb{I} - H_{\text{v}}]^{-1} | k' \rangle \langle k' | 1 \rangle}{\langle k | k \rangle \langle k' | k' \rangle} = \\ &= t'^2 \sum_k \frac{|\langle 1 | k \rangle|^2}{\langle k | k \rangle [E + i\varepsilon - \mathcal{E}(k)]}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

K dalšímu výpočtu je třeba znát vlastní stavy a energie hamiltoniánu vodiče H_v a provést limitu počtu atomů ve vodiči jdoucí do nekonečna.

Alternativní možností je postupovat čistě algebraicky. Elegantně můžeme využít translační symetrie hamiltoniánu vodiče. Těsnovazebný hamiltonián (2.3) nekonečného vodiče má při uvažování interakce pouze sousedních atomových orbitalů tvar

$$H = \begin{pmatrix} \ddots & & & & \vdots \\ & \mathbb{E}_0 & -\mathbb{T} & 0 & \cdots \\ & -\mathbb{T}^\dagger & \mathbb{E}_0 & -\mathbb{T} & \\ \cdots & 0 & -\mathbb{T}^\dagger & \mathbb{E}_0 & \\ & \vdots & & & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

kde \mathbb{E}_0 a \mathbb{T} jsou maticové bloky, jejichž rozměr je roven počtu energetických hladin elektronu v jednom mřížovém bodě řetízku. Hamiltonián polonekonečného vodiče zkonstruujeme tak, že z matice hamiltoniánu (3.9) nekonečného vodiče vybereme pouze odpovídající submatici H_v . Vztah (3.5) pro Greenovu funkci vodiče má potom tvar

$$\left(\begin{array}{c|cc} \mathbf{g}^R & \mathbf{g}_{12}^R & \cdots \\ \hline \vdots & & \ddots \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c|ccc} \mathbb{E} & \mathbb{T} & 0 & \cdots \\ \hline \mathbb{T}^\dagger & \mathbb{E} & \mathbb{T} & \\ 0 & \mathbb{T}^\dagger & \mathbb{E} & \\ \vdots & & & \ddots \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c|ccc} \mathbb{I} & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & \mathbb{I} & 0 & \\ 0 & 0 & \mathbb{I} & \\ \vdots & & & \ddots \end{array} \right),$$

kde $\mathbb{E} = (E + i\varepsilon)\mathbb{I} - \mathbb{E}_0$. Tato rovnice implikuje soustavu dvou rovnic

$$\begin{aligned} \mathbf{g}^R \mathbb{E} + (\mathbf{g}_{12}^R \quad \cdots) \cdot (\mathbb{T}^\dagger \quad 0 \quad \cdots)^T &= \mathbb{I}, \\ \mathbf{g}^R \cdot (\mathbb{T} \quad 0 \quad \cdots) + (\mathbf{g}_{12}^R \quad \cdots) \cdot \begin{pmatrix} \mathbb{E} & \mathbb{T} \\ \mathbb{T}^\dagger & \mathbb{E} \\ & & \ddots \end{pmatrix} &= 0. \end{aligned}$$

Ze soustavy vyloučíme $(\mathbf{g}_{12}^R \quad \cdots)$ a všimneme si, že submatice hamiltoniánu H_v , která se vyskytuje ve druhé rovnici, je zcela shodná s maticí H_v . Její inverze je tedy rovna neznámé Greenově funkci vodiče g^R . Dostaneme

$$\mathbf{g}^R \mathbb{E} - \mathbf{g}^R \cdot (\mathbb{T} \quad 0 \quad \cdots) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{g}^R & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix} \cdot (\mathbb{T}^\dagger \quad 0 \quad \cdots)^T = \mathbb{I},$$

což můžeme přepsat na rovnici pro submatici \mathbf{g}^R

$$\mathbf{g}^R = [\mathbb{E} - \mathbb{T} \mathbf{g}^R \mathbb{T}^\dagger]^{-1},$$

neboli

$$-\mathbf{g}^R \mathbb{T} \mathbf{g}^R \mathbb{T}^\dagger + \mathbf{g}^R [(E + i\varepsilon)\mathbb{I} - \mathbb{E}_0] = \mathbb{I}. \quad (3.10)$$

Toto je soustava kvadratických rovnic pro elementy matice \mathbf{g}^R . Pro výpočet self-energie (3.7) potřebujeme určit prvek \mathbf{g}_{11}^R . K tomu je třeba znát hamiltonián H_v vodiče.

3.2 Přejchodová funkce molekulárního můstku

Kapitolu ukončíme uvedením vztahu pro přechodovou funkci. Přejchodová funkce $T_{pq}(E)$ molekulárního můstku vyjadřuje pravděpodobnost průchodu elektronové vlny s energií E z vodiče q skrz můstek do vodiče p . Pro přechodovou funkci mezi dvěma vodiči lze z (3.3) odvodit užitečný vztah (viz [3], strana 148)

$$T_{pq} = \text{Tr} [\Gamma_p G^R \Gamma_q G^A], \quad (3.11)$$

kde Γ_p , resp. Γ_q je antihermitovská část self-energie vodiče p , resp. q . V případě, že na molekulárním můstku je jediný atomový orbital, a přísluší mu tedy jednodimenzionální prostor, zjednoduší se přechodová funkce (3.11) na

$$T_{pq}(E) = \Gamma_p(E) \Gamma_q(E) |E\mathbb{I} - H_m - \Sigma^R(E)|^{-2}. \quad (3.12)$$

Řetízek identických jednohladinových systémů

Nejjednodušší model, který budeme v této práci studovat, je řetízek, který vznikne spojením jednohladinových systémů, což jsou systémy, které jako izolované mají jediný stacionární stav s energií E_0 . Tímto můžeme například modelovat jedno-dimenzionální molekulu polymeru či tenký kovový drátek. V řetízku dojde k překryvu vlastních funkcí sousedních systémů, což povede k rozšíření energetické hladiny E_0 úměrné amplitudě přeskoku⁴ dané integrálem

$$t = - \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \Delta(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}),$$

kde \mathbf{R} je vektor, který spojuje sousedy v řetízku. Jak uvidíme i u jiných modelů, pro model těsné vazby je charakteristické rozšíření pásu povolených energií úměrné příslušné amplitudě přeskoku.

Jednohladinový hamiltonián je $H_0(\mathbf{R}) = E_0 |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}|$. Uvažujme řetízek těchto systémů s mřížkovým parametrem a , tj. $\mathcal{R} = \{\mathbf{R}; \mathbf{R} = n\mathbf{a}, n \in \mathbb{Z}\}$ a označme $|\mathbf{R} = n\mathbf{a}\rangle \equiv |n\rangle$ (toto označení budeme používat i v dalších kapitolách). Jak jsme naznačili, budeme uvažovat pouze interakci sousedních orbitalů, hamiltonián celého nekonečného řetízku v bázi $\{|n\rangle\}$ tedy bude⁵

$$H = \begin{pmatrix} \ddots & & & \vdots & & \\ & E_0 & -t & 0 & \cdots & \\ & -t & E_0 & -t & & \\ \cdots & 0 & -t & E_0 & & \\ & \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

4.1 Pásová struktura

Porovnáním atomového hamiltoniánu H_0 s hamiltoniánem celého řetízku (4.1) dostaneme

$$\Delta = \sum_n -t |n\rangle \langle n+1| - t |n+1\rangle \langle n|.$$

⁴V angličtině se hovoří o „hopping integral“.

⁵Poznamenejme, že tento hamiltonián má stejnou strukturu jako hamiltonián diskrétní Schrödingerovy rovnice, kde operátor druhé derivace nahradíme $d^2\psi/dx^2 \equiv [\psi(x+a) + \psi(x-a) - 2\psi(x)]/a^2$. Podrobněji viz [4].

4. Řetízek identických jednohladinových systémů

Rovnice (2.9) má v tomto případě jednoduchý tvar

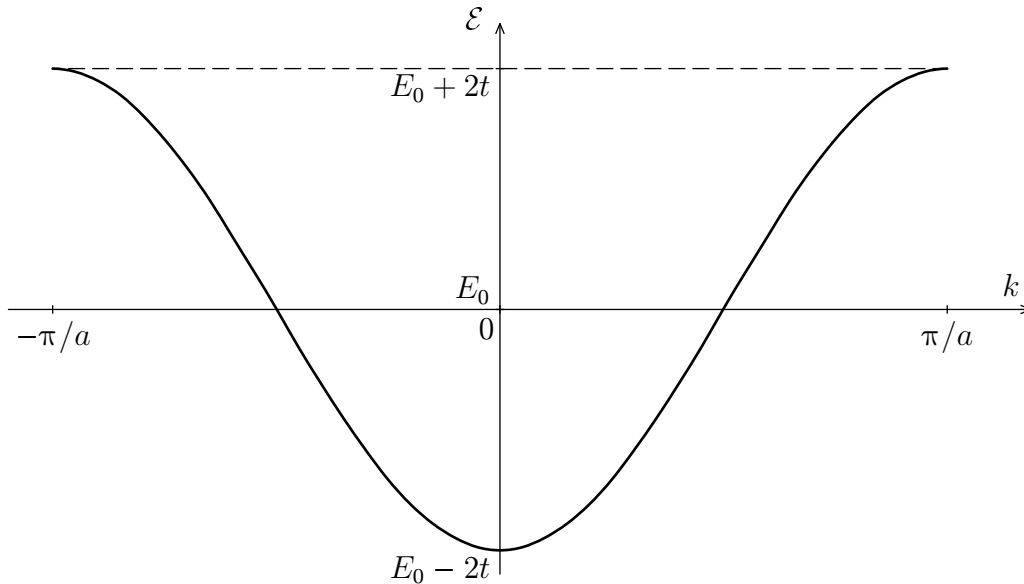
$$\mathcal{E}(k) = E_0 - t(e^{ika} + e^{-ika}) = E_0 - 2t \cos ka, \quad (4.2)$$

což je přímo hledaná energie stacionárního stavu s vlnovým číslem k . Pro vlastní stavy z (2.5) dostaneme

$$\langle n|k \rangle = e^{ikna} \quad \text{nebo} \quad \langle n|k \rangle = e^{-ikna} \quad (4.3)$$

podle vzájemné orientace vektorů \mathbf{R} a \mathbf{K} ($\mathbf{k} = k\mathbf{K}$).

Pásová struktura daná vztahem (4.2) je zobrazena na obrázku 4.1. Vidíme, že se skládá z jednoho pásu šířky $4t$, ve kterém se nachází stejný počet hladin, jako je atomů v řetízku. Jelikož je elektron fermion se spinem $1/2$, bude obsazena právě polovina všech hladin. Fermiho energie je tudíž rovna $E_F = E_0$. Řetízek se bude chovat jako kov, neboť k excitaci elektronu stačí libovolně malá energie.



Obr. 4.1: Pásová struktura řetízku identických jednohladinových systémů. Množina hodnot k je první Brillouinova zóna $(-\pi/a, \pi/a)$.

4.2 Self-energie polořetízku

Na tomto nejjednodušším modelu ukážeme různé způsoby výpočtu self-energie polořetízku. „Polořetízkiem“ budeme v této a dalších kapitolách rozumět polonekonečný řetízek. Hamiltonián polořetízku ukončeného atomem $|1\rangle$ zkonstruujeme z hamiltoniánu (4.1) nekonečného řetízku snadno

$$H_v = \begin{pmatrix} E_0 & -t & 0 & \cdots \\ -t & E_0 & -t & \\ 0 & -t & E_0 & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

V případě hamiltoniánu (4.1) jsme dostali vlastní energii $\mathcal{E}(k)$ (4.2) a vlastní funkce (4.3). Vlastní energie elektronu na polořetízku zůstane nezměněná a vlastní funkce musí vyhovovat rovnici $\sum_{n'} \langle n | H_v | n' \rangle \langle n' | k \rangle = \mathcal{E}(k) \langle n | k \rangle$. Funkce (4.3) i jejich lineární kombinace $C_+ e^{ikna} + C_- e^{-ikna}$ vyhovují této rovnici pro $n \geq 2$, pro $n = 1$ máme

$$E_0 \langle 1 | k \rangle - t \langle 2 | k \rangle = \mathcal{E}(k) \langle 1 | k \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle 2 | k \rangle = (e^{ika} + e^{-ika}) \langle 1 | k \rangle.$$

Tudíž $C_+ = -C_-$ a vlastní funkce hamiltoniánu H_v jsou

$$\langle n | k \rangle = \sin kna.$$

Nyní dosadíme do vztahu (3.8) pro self-energi polořetízku a provedeme limitu počtu atomů N jdoucí do nekonečna

$$\Sigma^R(E) = t'^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=-\pi/a}^{\pi/a} \frac{\sin^2 ka}{\langle k | k \rangle (E + i\varepsilon - E_0 + 2t \cos ka)}.$$

Ze všeho nejdříve vypočítáme normu vektoru $|k\rangle$

$$\langle k | k \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N |\langle n | k \rangle|^2 = \sum_{n=1}^{\infty} \sin^2 nka.$$

Tato řada diverguje, ovšem snadno určíme následující limitu

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sin^2 nka = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{n=1}^N (1 - \cos 2kna) = \frac{1}{2}.$$

Poslední rovnost platí díky omezenosti částečných součtů funkce $\cos 2kna$ pro $k \neq m\pi/2a$ ($m \in \mathbb{Z}$).

Vztah pro self-energi můžeme nyní přepsat na

$$\Sigma^R(E) = t'^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=-\pi/a}^{\pi/a} \frac{2 \sin^2 ka}{N(E + i\varepsilon - E_0 + 2t \cos ka)}$$

a sumu nahradíme integrálem přes 1. Brillouinovu zónu

$$\Sigma^R(E) = at'^2 \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{2\pi} \frac{2 \sin^2 ka}{(E + i\varepsilon - E_0 + 2t \cos ka)}.$$

Máme tedy vypočítat

$$\Sigma^R(E) = \frac{at'^2}{\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \sin^2 ka (E + i\varepsilon - E_0 + 2t \cos ka)^{-1}. \quad (4.5)$$

4. Řetězec identických jednohladinových systémů

Tento integrál je roven (viz dodatek A)

$$\Sigma^{\text{R}}(x) = \frac{t^2}{t} \times \begin{cases} (x - \text{sgn}(x) \cdot \sqrt{x^2 - 1}) & \text{pro } |x| > 1, \\ (x - i \cdot \sqrt{1 - x^2}) & \text{pro } |x| \leq 1, \end{cases} \quad (4.6)$$

kde $x \equiv (E - E_0)/2t$.

Pokusme se určit self-energii rovněž algebraickou cestou. Rovnice (3.10) pro maticový element Greenovy funkce má pro hamiltonián polořetízku (4.4) tvar

$$-t^2(g_{11}^{\text{R}})^2 + (E - E_0 + i\varepsilon)g_{11}^{\text{R}} = 1,$$

neboli

$$t(g_{11}^{\text{R}})^2 - 2(x + i\varepsilon)g_{11}^{\text{R}} + 1/t = 0$$

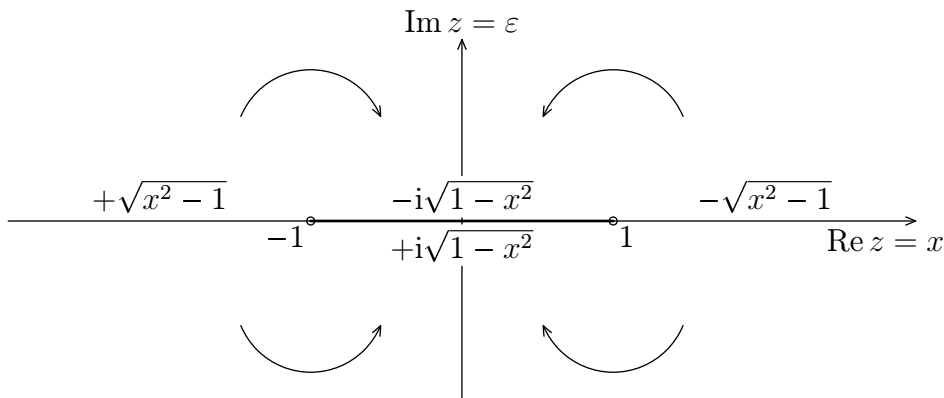
a má řešení (po provedení limity $\varepsilon \rightarrow 0+$)

$$g_{11}^{\text{R}}(x) = \frac{1}{t}(x \pm \sqrt{x^2 - 1}). \quad (4.7)$$

Nyní potřebujeme na základě fyzikálních argumentů rozhodnout, které znaménko v tomto vztahu máme považovat za správné. Zřejmě by mělo platit $\lim_{t \rightarrow 0} g_{11}^{\text{R}} = 1/(E - E_0)$, počítejme tuto limitu při⁶ $|x| > 1$

$$\lim_{t \rightarrow 0} g_{11}^{\text{R}} = \mp \frac{1}{|E - E_0|} + \lim_{t \rightarrow 0} \frac{E - E_0}{2t^2} (1 \pm \text{sgn } x).$$

Tedy pro $x > 1$ je třeba brát v (4.7) znaménko minus a pro $x < -1$ je třeba brát plus. Jaké znaménko zvolit při $|x| \leq 1$ rozhodneme ze spojitosti větve komplexní odmocniny $\sqrt{z^2 - 1} = \sqrt{(z - 1)(z + 1)}$, kde $z = x + i\varepsilon$ (viz obr. 4.2). Pro retardovanou Greenovu funkci (tj. limita $\varepsilon \rightarrow 0+$) bereme ve vztahu (4.7) znaménko minus.



Obr. 4.2: Fyzikální list Riemannovy plochy funkce $\sqrt{z^2 - 1}$ a její funkční hodnoty podél přímky $\text{Im } z = 0$.

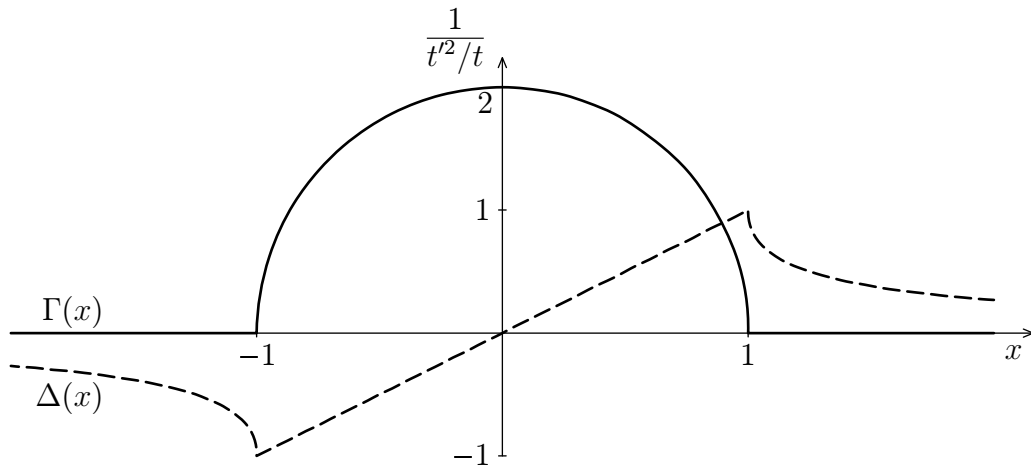
⁶Podmínku $|x| < 1$ nelze pro fixní $E \neq E_0$ v limitním přechodu splnit.

Konečně dosadíme-li do vztahu (3.7) pro self-energii, dostaneme výsledek (4.6) stejný jako ten získaný předchozí metodou. Pro hermitovskou a antihermitovskou část self-energie $\Sigma^R = \Delta - i\Gamma/2$ dostaneme

$$\Delta(x) = \frac{t'^2}{t} \times \begin{cases} (x - \text{sgn}(x) \cdot \sqrt{x^2 - 1}) & \text{pro } |x| > 1, \\ x & \text{pro } |x| \leq 1, \end{cases} \quad (4.8)$$

$$\Gamma(x) = \frac{2t'^2}{t} \times \begin{cases} 0 & \text{pro } |x| > 1, \\ \sqrt{1 - x^2} & \text{pro } |x| \leq 1. \end{cases} \quad (4.9)$$

Tyto funkce jsou zobrazeny na obrázku 4.3. Ihned vidíme, že elektron se nemůže rozplynout ve vodivém polořetízku pro energie jiné než energie z energetického pásu (4.2) (viz též graf na obrázku 4.1), neboť tehdy je antihermitovská část self-energie $\Gamma(E)$ identicky nulová.



Obr. 4.3: Hermitovská a antihermitovská část self-energie polořetízku identických jednohladinových systémů.

4.3 Přechodová funkce pro rozptyl na nečistotě

V předcházejícím paragrafu jsme vypočítali self-energii jednoduchého modelu vodiče, výsledek využijeme pro výpočet přechodové funkce.

Uvažujme tedy nekonečný řetízek identických jednohladinových systémů s jednou nečistotou, což je rovněž jednohladinový systém, jehož jediná energetická hladina je jiná (označme ji $E_0 + F$) než u ostatních atomů v řetízku (nečistota může být příměsový atom). Hamiltonián takového systému v bázi atomových orbitalů bude (amplituda přeskočků t' z příměsového atomu na první atom zbylého řetízku

4. Řetězec identických jednohladinových systémů

je obecně různá od amplitudy přeskočků t)

$$H = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & \vdots & & \\ & E_0 & -t & 0 & 0 & 0 & \dots & \\ & -t & E_0 & -t' & 0 & 0 & & \\ & 0 & -t' & E_0 + F & -t' & 0 & & \\ & 0 & 0 & -t' & E_0 & -t & & \\ \dots & 0 & 0 & 0 & -t & E_0 & & \\ & \vdots & & & & & \ddots & \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

Bude nás zajímat rozptyl elektronu na takovéto nečistotě. Řešením Schrödingery rovnice s hamiltoniánem (4.10) ve speciálním případě $t' = t$ pro amplitudu odražené vlny dostaneme (viz [5], strana 242)

$$\beta(x) = \frac{-f}{f - i\sqrt{1-x^2}},$$

kde $x \equiv (E - E_0)/2t$ a $f \equiv F/2t$. Pro přechodovou funkci propuštěné vlny pak platí

$$T(x) = 1 - |\beta(x)|^2 = \frac{1-x^2}{f^2 + (1-x^2)}. \quad (4.11)$$

Nyní aplikujeme aparát zformulovaný v paragrafu 3.2 na systém s hamiltoniánem (4.10). Hilbertův prostor nečistoty je jednodimenzionální, proto výpočet Greenovy funkce (3.3) pro známé self-energie (4.6) polonekonečných řetězů je triviální.

Pro přechodovou funkci na jednodimenzionálním prostoru platí vztah (3.12). Z (4.9) pro $\Gamma(x)$ vidíme, že přechodová funkce je nenulová pouze pro $|x| < 1$, pak platí

$$T(x) = \left(\frac{2t'^2}{t} \sqrt{1-x^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{[E - (E_0 + F) - 2t'^2/t \cdot x]^2 + (2t'^2/t \cdot \sqrt{1-x^2})^2}.$$

Po úpravě dostaneme

$$T(x) = \frac{1-x^2}{[(t/t')^2(x-f) - x]^2 + (1-x^2)}, \quad (4.12)$$

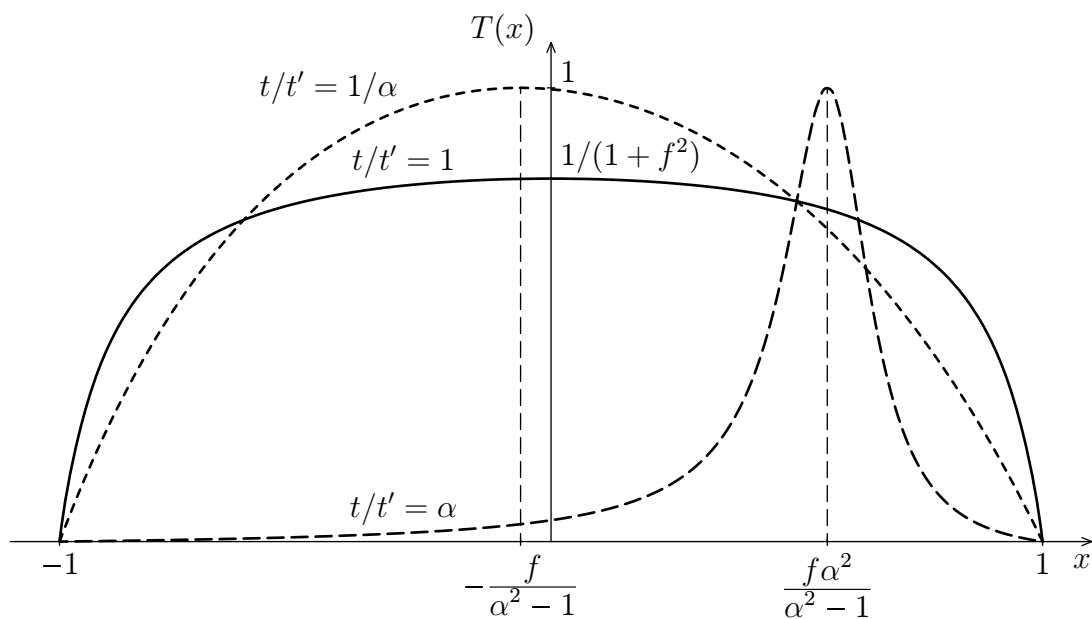
což je pro $t' = t$ ve shodě se vztahem (4.11).

Přechodová funkce⁷ je pro různé hodnoty t/t' vynesena v grafu na obrázku 4.4. Všimněme si, že má strukturu rezonance s maximem 1 v bodě $x_0 = f/(1-(t'/t)^2)$, pokud $|x_0| \leq 1$, jinak přechodová funkce maxima 1 nedosahuje. Šířka rezonance je

$$\frac{2\sqrt{1-f^2}}{(t/t')^2} \quad \text{pro } t/t' \gg 1, \quad \sqrt{2} \quad \text{pro } t/t' \ll 1. \quad (4.13)$$

Čím je hodnota t/t' větší, tím je rezonance užší.

⁷Tato přechodová funkce kvalitativně odpovídá rozptylu elektronu na dvojité bariéře.



Obr. 4.4: Přejchodová funkce pro jednodimenzionální řetězky identických jednohladinových systémů s nečistotou pro různé hodnoty t/t' , $\alpha > 1$.

Řetízek dvou různých jednohladinových systémů

V této kapitole se pokusíme zobecnit model z předcházející kapitoly tím, že jednodimenzionální řetízek vytvoříme ze dvou různých jednohladinových systémů. Tak můžeme modelovat například molekulu polymeru tvořenou dvěma střídajícími se skupinami atomů.

Jednohladinové systémy mají hamiltoniány

$$H_1(n) = (E_0 + \Delta E)|n\rangle\langle n| \quad \text{a} \quad H_2(n) = (E_0 - \Delta E)|n\rangle\langle n|.$$

Řetízek vytvoříme tak, že oba systémy se budou pravidelně střídat, do každého mřížového bodu tedy umístíme vždy jednu dvojici systémů. Vzdálenost dvou mřížových bodů je a , tj. vzdálenost dvou atomů bude $a/2$. Hamiltonián celého nekonečného řetízku v bázi $\{|n; 1\rangle, |n; 2\rangle\}$ bude (v přiblížení interakce pouze nejbližších sousedů)

$$H = \begin{pmatrix} \ddots & & & \vdots & & \\ & E_0 + \Delta E & -t & 0 & \cdots & \\ & -t & E_0 - \Delta E & -t & & \\ \cdots & 0 & -t & E_0 + \Delta E & & \\ & \vdots & & & \ddots & \end{pmatrix}. \quad (5.1)$$

5.1 Pásová struktura

Pásovou strukturu řetízku určíme řešením rovnic (2.9). Nejprve explicitně vyjádříme opravu atomových hamiltoniánů

$$\Delta = \sum_n -t|n; 1\rangle\langle n; 2| - t|n; 2\rangle\langle n+1; 1| - t|n; 2\rangle\langle n; 1| - t|n+1; 1\rangle\langle n; 2|.$$

Potom máme

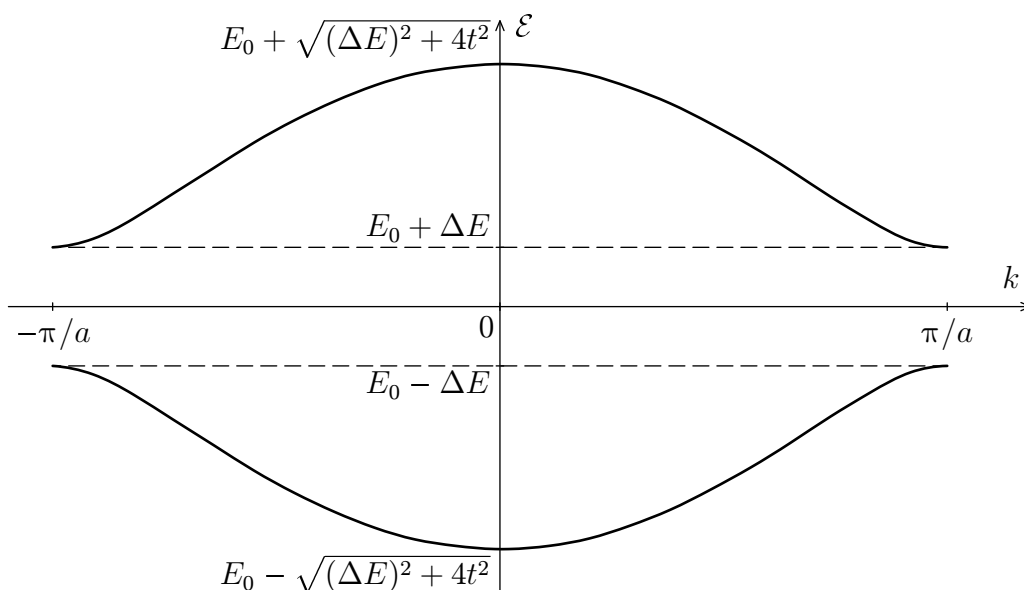
$$\begin{aligned} \mathcal{E}_m(k) &= E_0 + \Delta E - t \frac{\alpha_{2,m}}{\alpha_{1,m}} (1 + e^{-ika}), \\ \mathcal{E}_m(k) &= E_0 - \Delta E - t \frac{\alpha_{1,m}}{\alpha_{2,m}} (1 + e^{ika}). \end{aligned}$$

5. Řetízek dvou různých jednohladinových systémů

Odtud dostaneme

$$\mathcal{E}_{\pm}(k) = E_0 \pm \sqrt{(\Delta E)^2 + 4t^2 \cos^2(ka/2)}. \quad (5.2)$$

Pásová struktura daná tímto vztahem je zobrazena na obrázku 5.1. Spektrum hamiltoniánu sestává ze dvou energetických pásů, mezi nimiž je zakázaný pás šířky $2\Delta E$. Při nulové teplotě budou obsazeny pouze hladiny spodního (valenčního) pásu, jelikož na každý mřížový bod připadají dva elektrony, Fermiho energie je $E_F = E_0$. K excitaci elektronu do neobsazeného (vodivostního) pásu potřebujeme minimální energii $2\Delta E$, řetízek se tedy bude chovat jako polovodič nebo jako izolátor v závislosti na hodnotě ΔE .



Obr. 5.1: Pásová struktura řetízku dvou různých jednohladinových systémů.

5.2 Self-energie polořetízku

Hamiltonián nekonečného řetízku známe (5.1), hamiltonián polonekonečného řetízku zkonstruujeme takto

$$H_v = \begin{pmatrix} E_0 + \Delta E & -t & 0 & \cdots \\ -t & E_0 - \Delta E & -t & \\ 0 & -t & E_0 + \Delta E & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix}.$$

Metodu výpočtu self-energie, která je zmíněná jako první v paragrafu 3.1, zde konkrétně aplikovat nebudeme, neboť suma (3.8) vede na analyticky obtížně řešitelný integrál. Porovnání obou metod z paragrafu 3.1 jsme provedli v předchozí kapitole na jednoduchém modelu, zde se rovnou vydáme snazší algebraickou

cestou. Greenovu funkci vypočítáme z rovnice (3.10), která má v tomto případě tvar

$$\begin{aligned}
 & - \begin{pmatrix} g_{11}^R & g_{12}^R \\ g_{21}^R & g_{22}^R \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ t & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} g_{11}^R & g_{12}^R \\ g_{21}^R & g_{22}^R \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & t \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \\
 & + \begin{pmatrix} g_{11}^R & g_{12}^R \\ g_{21}^R & g_{22}^R \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E + i\varepsilon - E_0 - \Delta E & t \\ t & E + i\varepsilon - E_0 + \Delta E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

a má řešení (po provedení limity $\varepsilon \rightarrow 0+$)

$$g_{11}^R(x) = \frac{1}{t} \left(x + \delta \pm \sqrt{(x + \delta)^2 - \frac{x + \delta}{x - \delta}} \right), \quad (5.3)$$

kde $x \equiv (E - E_0)/2t$ a $\delta \equiv \Delta E/2t$. Člen pod odmocninou je kladný na množině $x \in (-\infty, -\sqrt{1 + \delta^2}) \cup (-|\delta|, |\delta|) \cup (\sqrt{1 + \delta^2}, \infty)$. Okamžitě vidíme, že vztah (5.3) přechází ve vztah (4.7) pro maticový element Greenovy funkce jednoduchého polořetízku pro $\delta = 0$, což určuje volbu znaménka při $|x| > |\delta|$. Pro $|x| < |\delta|$ (tj. $|E - E_0| < |\Delta E|$) počítejme limitu $\lim_{t \rightarrow 0} g_{11}^R$, která by při správné volbě znaménka měla být rovna $1/(E - E_0 - \Delta E)$.

$$\lim_{t \rightarrow 0} g_{11}^R = \mp \frac{\operatorname{sgn}(x + \delta)}{E - E_0 - \Delta E} + \lim_{t \rightarrow 0} \frac{E - E_0 + \Delta E}{2t^2} (1 \pm \operatorname{sgn}(x + \delta)),$$

tudíž pro $|x| < |\delta|$ volíme ve vztahu (5.3) znaménko $(-\operatorname{sgn} \delta)$.

Pro self-energii ze (3.7) dostáváme

$$\begin{aligned}
 \Sigma^R(x) &= \frac{t'^2}{t} \left(x + \delta - \operatorname{sgn}(x + \delta) \cdot \sqrt{(x + \delta)^2 - \frac{x + \delta}{x - \delta}} \right) \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{pro } |x| > \sqrt{1 + \delta^2} \text{ nebo } |x| \leq |\delta|, \\
 \Sigma^R(x) &= \frac{t'^2}{t} \left(x + \delta - i \cdot \sqrt{\frac{x + \delta}{x - \delta} - (x + \delta)^2} \right) \qquad \text{pro } |\delta| < |x| \leq \sqrt{1 + \delta^2}.
 \end{aligned} \quad (5.4)$$

Její hermitovská a antihermitovská část jsou

$$\begin{aligned}
 \Delta(x) &= \frac{t'^2}{t} \left(x + \delta - \operatorname{sgn}(x + \delta) \cdot \sqrt{(x + \delta)^2 - \frac{x + \delta}{x - \delta}} \right), \quad \Gamma(x) = 0 \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{pro } |x| > \sqrt{1 + \delta^2} \text{ nebo } |x| \leq |\delta|,
 \end{aligned}$$

5. Řetízek dvou různých jednohladinových systémů

$$\Delta(x) = \frac{t'^2}{t}(x + \delta), \quad \Gamma(x) = \frac{2t'^2}{t} \cdot \sqrt{\frac{x + \delta}{x - \delta} - (x + \delta)^2}$$

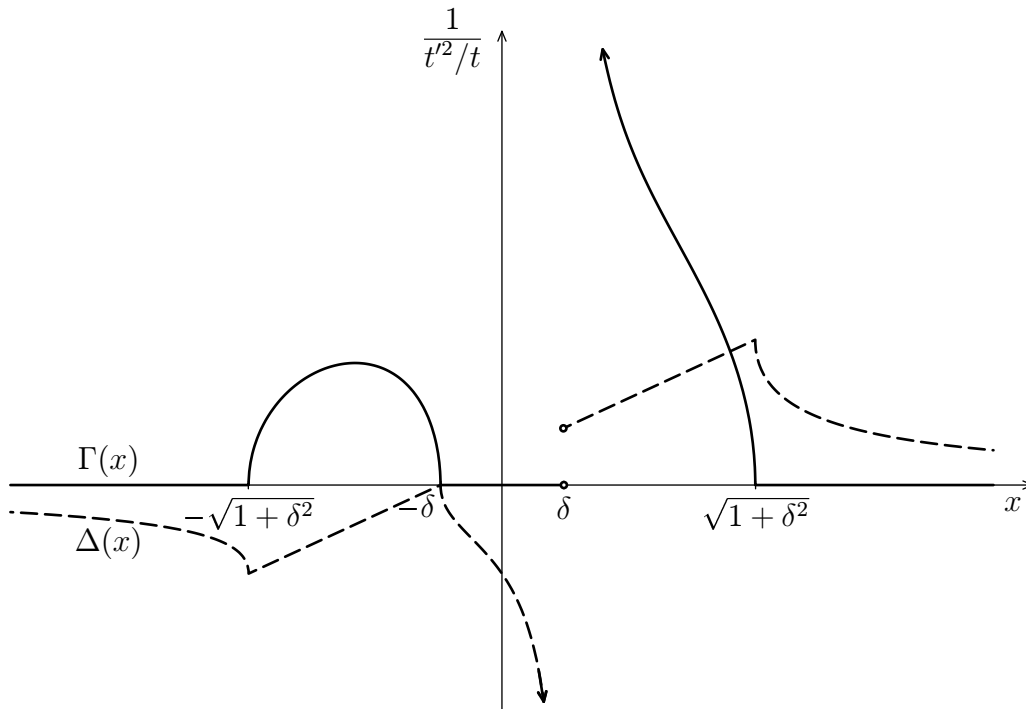
$$\text{pro } |\delta| < |x| \leq \sqrt{1 + \delta^2}.$$

(5.5)

Všimněme si, že obě funkce (viz obr. 5.2) divergují v bodě δ (ovšem z různých stran)

$$\lim_{x \rightarrow \delta(-\text{sgn } \delta)} \Delta(x) = -\infty, \quad \lim_{x \rightarrow \delta(+\text{sgn } \delta)} \Gamma(x) = +\infty,$$

jedná se o singularity, které jako první popsal van Hove a nesou jeho jméno⁸. Podobně jako pro předchozí model dospíváme k závěru, že aby elektron mohl polořetízku uniknout, musí být jeho energie v jednom z energetických pásů (5.2) (viz též graf 5.1). Z obrázku 5.2 rovněž vidíme, že pro $\delta \rightarrow 0$ dostane graf podobu obrázku 4.3 – self-energie jednoduchého řetízku.



Obr. 5.2: Hermitovská a antihermitovská část self-energie polořetízku dvou různých jednohladinových systémů, $\delta > 0$.

⁸Častěji se mluví o singularitách ve spektrální hustotě stavů (viz [2], strana 145). Ve třech rozměrech typicky diverguje derivace spektrální hustoty stavů, singularity se nacházejí na hranicích pásů. V jedné dimenzi může divergovat samotná hustota stavů.

5.3 Přechodová funkce pro rozptyl na nečistotě

Uvažujme systém s hamiltoniánem (5.1) dvou různých střídaných se jednohladinových atomů v jednodimenzionálním řetízku. Do tohoto řetízku zařadíme nečistotu – jednohladinový systém s energií $E_0 + F$. Porušený hamiltonián bude

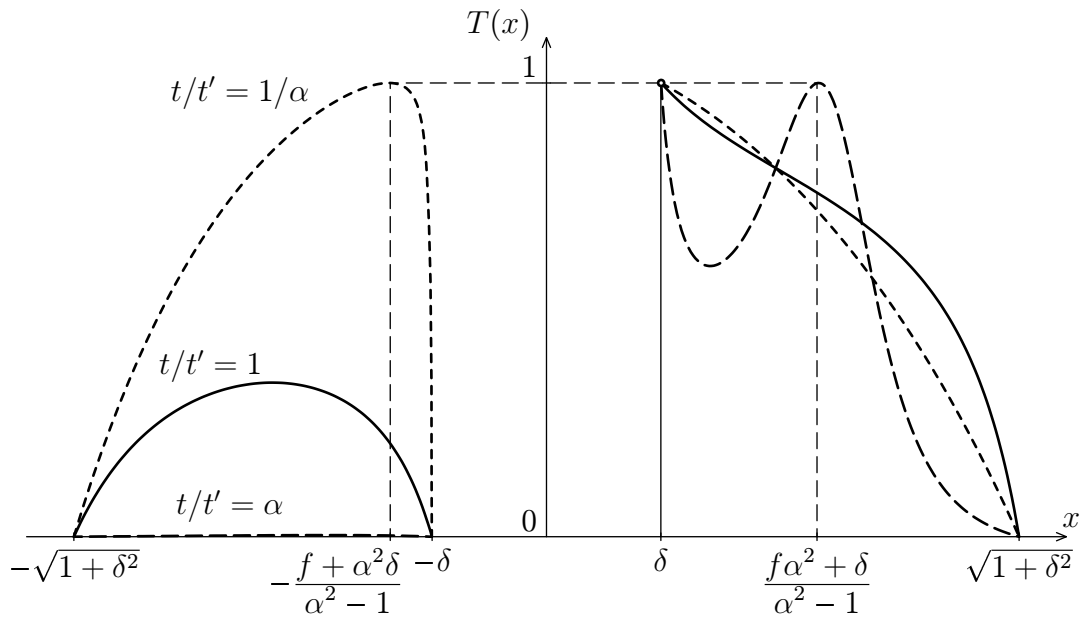
$$H = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & & \vdots & & \\ & E_0 - \Delta E & -t & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \\ & -t & E_0 + \Delta E & -t' & 0 & 0 & & & \\ & 0 & -t' & E_0 + F & -t' & 0 & & & \\ & 0 & 0 & -t' & E_0 + \Delta E & -t & & & \\ \dots & 0 & 0 & 0 & -t & E_0 - \Delta E & & & \\ & \vdots & & & & & \ddots & & \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

Zavedeme označení $x \equiv (E - E_0)/2t$, $\delta \equiv \Delta E/2t$ a $f \equiv F/2t$.

Výpočet přechodové funkce bude opět jednoduchý, protože nečistota má jednu dimenzi. Platí vztah (3.12), přechodová funkce je tedy nenulová pouze pro $|\delta| < \sqrt{1 + \delta^2}$. Využijeme výsledků pro self-energii (5.4) a (5.5) a máme

$$T(x) = \frac{\frac{x + \delta}{x - \delta} - (x + \delta)^2}{\left[\left(\frac{t}{t'} \right)^2 (x - f) - (x + \delta) \right]^2 + \frac{x + \delta}{x - \delta} - (x + \delta)^2}. \quad (5.7)$$

Shrňme některé vlastnosti přechodové funkce.



Obr. 5.3: Přechodová funkce pro jednodimenzionální řetízky dvou různých jednohladinových systémů s nečistotou pro různé hodnoty t/t' ; $\alpha > 1$, $\delta > 0$.

5. Řetízek dvou různých jednohadinových systémů

$$T(\pm\sqrt{1+\delta^2}) = T(-\delta) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow \delta(+\operatorname{sgn} \delta)} T(x) = 1,$$

dále $T(x)$ nabývá maxima 1 v bodě

$$x_0 = \frac{(t/t')^2 f + \delta}{(t/t')^2 - 1},$$

je-li $|\delta| \leq |x_0| \leq \sqrt{1+\delta^2}$, jinak sice přechodová funkce má v bodě δ hodnotu 1, ale lokální maximum hodnoty 1 nedosahuje. Graf přechodové funkce pro různé hodnoty t/t' je na obrázku 5.3.

Suův-Schriefferův-Heegerův model

Suův-Schriefferův-Heegerův (SSH) model je těsnovazebný model pro molekulu polyacetyleny [CH=CH] . Valenční π -elektrony, které tvoří dvojnou vazbu, jsou ve skutečnosti delokalizovány podél celého řetězce a způsobují elektrickou vodivost polymeru, která má charakter polovodičové vodivosti. Myšlenka modelu je, že amplituda přeskočku mezi sousedními atomovými orbitaly roste při zmenšující se vzdálenosti atomů. V trans i cis izomeru polyacetyleny se střídají dvě různé vzdálenosti mezi uhlíkovými atomy, které určují dvě různé hodnoty amplitud přeskočku $t + \delta t$ a $t - \delta t$. Těsnovazebný hamiltonián pro nekonečný řetězec má v bázi atomových π -orbitalů $|n\rangle$ tvar

$$H = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & \\ & E_0 & -t - \delta t & 0 & \dots & \\ & -t - \delta t & E_0 & -t + \delta t & & \\ \dots & 0 & -t + \delta t & E_0 & & \\ & \vdots & & & \ddots & \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

V úvodu kapitoly ještě zmíníme, že řetězec střídajících se dvojných a jednoduchých vazeb je charakteristický pro téměř všechny silně absorbující organické látky, jako je chlorofyl, krev, rhodopsin.

6.1 Pásová struktura

Vypočítejme pásovou strukturu SSH modelu a teoreticky ověřme jeho polovodičový charakter. Nejdříve přeznačme vektory báze; $|\tilde{n}; 1\rangle$ bude značit orbital nalevo od kratší vazby a $|\tilde{n}; 2\rangle$ bude značit orbital napravo od kratší vazby. Potom pro opravu atomového hamiltoniánu platí

$$\Delta = - \sum_{\tilde{n}} (t + \delta t) (|\tilde{n}; 1\rangle \langle \tilde{n}; 2| + |\tilde{n}; 2\rangle \langle \tilde{n}; 1|) - \\ - \sum_{\tilde{n}} (t - \delta t) (|\tilde{n}; 2\rangle \langle \tilde{n} + 1; 1| + |\tilde{n} + 1; 1\rangle \langle \tilde{n}; 2|).$$

6. Suív-Schriefferův-Heegerův model

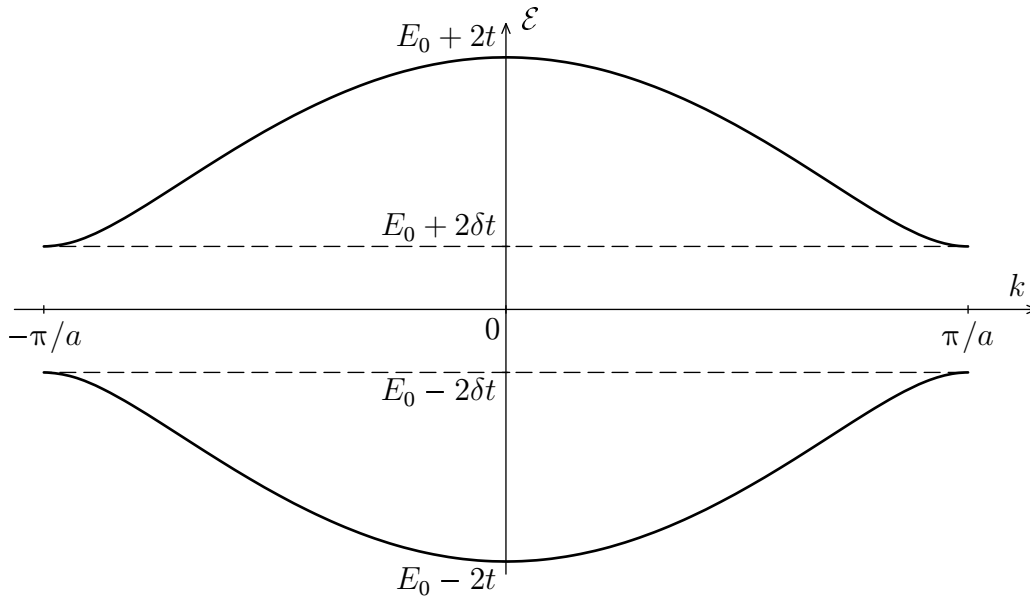
Dosažením do rovnice (2.9) pro vlastní energie mřížkového hamiltoniánu získáme soustavu

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_m(k) &= E_0 - \frac{\alpha_{2,m}}{\alpha_{1,m}}[t + \delta t + (t - \delta t)e^{-ika}], \\ \mathcal{E}_m(k) &= E_0 - \frac{\alpha_{1,m}}{\alpha_{2,m}}[t + \delta t + (t - \delta t)e^{ika}],\end{aligned}$$

kde a jsme označili součet kratší a delší vzdálenosti mezi dvěma sousedními atomy uhlíku. Vyloučením zlomku $\alpha_{2,m}/\alpha_{1,m}$ dostaneme pro disperzní relaci

$$\mathcal{E}_{\pm}(k) = E_0 \pm 2\sqrt{t^2 \cos^2(ka/2) + (\delta t)^2 \sin^2(ka/2)}. \quad (6.2)$$

İhned si všimneme, že pro $\delta t = 0$ obdržíme disperzní relaci (4.2) jednoduchého řetízku. Pásová struktura daná odvozeným vztahem je znázorněna na obrázku 6.1. Všimneme si, že je tvořena dvěma pásy šířky $2(t - \delta t)$, zakázaný pás má šířku $4\delta t$. Dostali jsme tedy podobnou strukturu jako pro řetízek dvou různých jednohladinových systémů (obr. 5.1). Vskutku jsme se přesvědčili, že SSH model má charakter polovodiče s Fermiho energií $E_F = E_0$.



Obr. 6.1: Pásová struktura SSH modelu.

6.2 Self-energie polořetízku

Uvažujme polonekonečnou makromolekulu polyacetyleny a vypočítejme jeho self-energi v rámci SSH modelu. Hamiltonián takového polořetízku uhlíkových atomů bude následující

$$H_v = \begin{pmatrix} E_0 & -t - \delta t & 0 & \cdots \\ -t - \delta t & E_0 & -t + \delta t & \\ 0 & -t + \delta t & E_0 & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix}.$$

Dosazením do algebraické rovnice (3.10) pro elementy retardované Greenovy funkce polořetízku dostaneme

$$\begin{aligned}
 & - \begin{pmatrix} g_{11}^R & g_{12}^R \\ g_{21}^R & g_{22}^R \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ t - \delta t & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} g_{11}^R & g_{12}^R \\ g_{21}^R & g_{22}^R \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & t - \delta t \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \\
 & \quad + \begin{pmatrix} g_{11}^R & g_{12}^R \\ g_{21}^R & g_{22}^R \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E + i\varepsilon - E_0 & t + \delta t \\ t + \delta t & E + i\varepsilon - E_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

Pro první element matice Greenovy funkce obdržíme řešení (po provedení limity $\varepsilon \rightarrow 0+$)

$$g_{11}^R(x) = \frac{1}{t(1-\tau)^2} \left(x - \frac{\tau}{x} \pm \sqrt{\left(x - \frac{\tau}{x}\right)^2 - (1-\tau)^2} \right), \quad (6.3)$$

kde jsme označili $x \equiv (E - E_0)/2t$ a $\tau \equiv \delta t/t$. Předpokládejme, že změny amplitudy přeskočků nejsou větší než samotná amplituda přeskočků $|\delta t/t| = |\tau| < 1$. Výraz pod odmocninou je záporný na množině $(-1, -|\tau|) \cup (|\tau|, 1)$.

Nyní opět musíme vybrat fyzikálně správnou volbu znaménka před odmocninou ve vztahu (6.3). Při $\tau = 0$ přechází tento vztah na Greenovu funkci jednoduchého řetízku (4.7) a tím jsme určili volbu znaménka před odmocninou pro $|x| > |\tau|$. Pro $|x| < |\tau|$ (tj. $|E - E_0| < 2|\delta t|$) vypočítáme limitu $\lim_{t \rightarrow -\delta t} g_{11}^R$, jejíž očekávaná hodnota je $1/(E - E_0)$. Pro takovou limitu dostaneme výraz

$$\lim_{t \rightarrow -\delta t} g_{11}^R = \frac{1}{4\delta t} \left[\frac{E - E_0}{2\delta t} + \frac{2\delta t}{E - E_0} \pm \operatorname{sgn}(x) \operatorname{sgn}(\tau) \left(-\frac{E - E_0}{2\delta t} + \frac{2\delta t}{E - E_0} \right) \right].$$

takže pro $|x| < |\tau|$ musíme ve vztahu (6.3) volit znaménko $\operatorname{sgn}(x) \operatorname{sgn}(\tau)$.

Nyní již můžeme napsat vztah (3.7) pro self-energie polořetízku

$$\begin{aligned}
 \Sigma^R(x) &= \frac{t^2}{t(1-\tau)^2} \left(x - \frac{\tau}{x} + \operatorname{sgn}(\tau) \operatorname{sgn}(x) \cdot \sqrt{\left(x - \frac{\tau}{x}\right)^2 - (1-\tau)^2} \right) && \text{pro } |x| \leq |\tau|, \\
 \Sigma^R(x) &= \frac{t^2}{t(1-\tau)^2} \left(x - \frac{\tau}{x} - \operatorname{sgn}(x) \cdot \sqrt{\left(x - \frac{\tau}{x}\right)^2 - (1-\tau)^2} \right) && \text{pro } |x| > 1, \\
 \Sigma^R(x) &= \frac{t^2}{t(1-\tau)^2} \left(x - \frac{\tau}{x} - i \cdot \sqrt{(1-\tau)^2 - \left(x - \frac{\tau}{x}\right)^2} \right) && \text{pro } |\tau| < |x| \leq 1
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

6. Suřv-Schriefferřv-Heegerřv model

a její hermitovskou a antihermitovskou řást

$$\Delta(x) = \frac{t'^2}{t(1-\tau)^2} \left(x - \frac{\tau}{x} + \operatorname{sgn}(\tau) \operatorname{sgn}(x) \cdot \sqrt{\left(x - \frac{\tau}{x}\right)^2 - (1-\tau)^2} \right) \quad \text{pro } |x| \leq |\tau|,$$

$$\Delta(x) = \frac{t'^2}{t(1-\tau)^2} \left(x - \frac{\tau}{x} - \operatorname{sgn}(x) \cdot \sqrt{\left(x - \frac{\tau}{x}\right)^2 - (1-\tau)^2} \right) \quad \text{pro } |x| > 1,$$

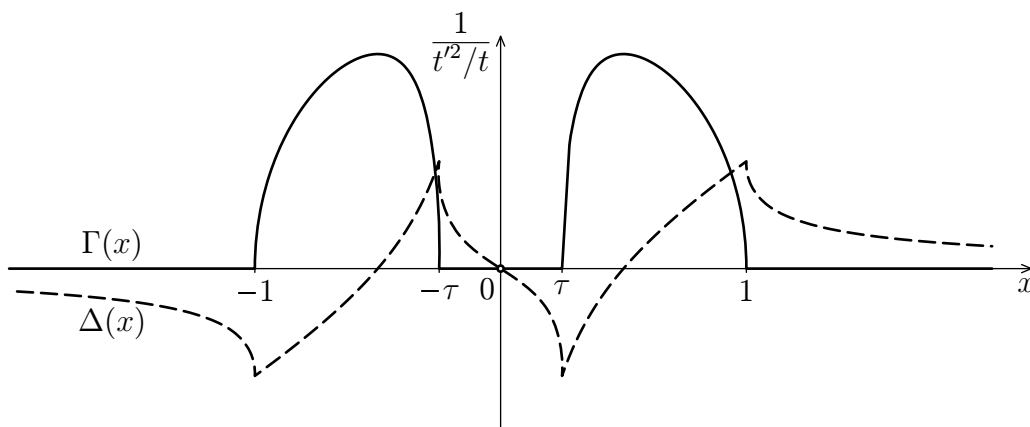
$$\Delta(x) = \frac{t'^2}{t(1-\tau)^2} \left(x - \frac{\tau}{x} \right) \quad \text{pro } |\tau| < |x| \leq 1,$$

$$\Gamma(x) = \begin{cases} 0 & \text{pro } |x| > 1 \text{ nebo } |x| \leq |\tau|, \\ \frac{2t'^2}{t(1-\tau)^2} \cdot \sqrt{(1-\tau)^2 - \left(x - \frac{\tau}{x}\right)^2} & \text{pro } |\tau| < |x| \leq 1. \end{cases} \quad (6.5)$$

Obě funkce $\Delta(x)$ a $\Gamma(x)$ jsou vyneseny v grafu na obrázku 6.2. Srovnějme tento výsledek s výsledkem, jež jsme dostali pro řetřezek dvou řůzných jednohladinových systémřv z kapitoly 5 (viz obr. 5.2). V SSH modelu nedochází k divergenci hermitovské $\Delta(x)$, ani antihermitovské řásti $\Gamma(x)$ self-energie, obě funkce jsou všude kromě bodu $x = 0$ spojité. V tomto bodě platí

$$\lim_{x \rightarrow 0} \Delta(x) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow 0} \Gamma(x) = 0.$$

V ostatních ohledech jsou průběhy funkcí podobné, pro $\tau = 0$ dostáváme self-energi jednoduchého řetřezku jednohladinových systémřv.



Obr. 6.2: Hermitovská $\Delta(x)$ a antihermitovká $\Gamma(x)$ řást self-energie polyacetylenového polořetřezku v rámci SSH modelu, $\tau > 0$.

6.3 Přechodová funkce pro rozptyl na nečistotě

V tomto paragrafu vypočítáme přechodovou funkci pro rozptyl elektronu na nečistotě. Nečistotou rozumíme cizí atom v řetězci molekuly polyacetyleny, s odlišnou energetickou hladinou $E_0 + F$ a odlišnými amplitudami přeskoků $t' \pm \delta t'$. Hamiltonián takového řetězku má tvar

$$H = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & & \vdots \\ & E_0 & -t + \delta t & 0 & 0 & 0 & \dots \\ & -t + \delta t & E_0 & -t' - \delta t' & 0 & 0 & \\ & 0 & -t' - \delta t' & E_0 + F & -t' + \delta t' & 0 & \\ & 0 & 0 & -t' + \delta t' & E_0 & -t - \delta t & \\ \dots & 0 & 0 & 0 & -t - \delta t & E_0 & \\ & \vdots & & & & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (6.6)$$

Jelikož prostor příslušející příměsovému atomu je jednodimenzionální, máme pro přechodovou funkci vztah (3.12), jen si musíme dát pozor, že self-energie dvou polořetězů „připojených“ k nečistotě jsou různé, protože oba polořetězky jsou jinak zakončené. Dosazením vztahů (6.4) a (6.5) pro self-energi z předchozího paragrafu zjistíme, že přechodová funkce je nenulová pro $|\tau| < |x| \leq 1$, což jsou energie z energetických pásů (6.2). Na této množině pak po úpravách dostaneme

$$T(x) = \left[(1 - \tau)^2 - \left(x - \frac{\tau}{x} \right)^2 \right] \times \\ \times \left\{ \left[\alpha_+ \alpha_- (x - f) - \frac{1}{2} \frac{\alpha_+}{\alpha_-} \left(x - \frac{\tau}{x} \right) - \frac{1}{2} \frac{\alpha_-}{\alpha_+} \left(x + \frac{\tau}{x} \right) \right]^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha_+}{\alpha_-} + \frac{\alpha_-}{\alpha_+} \right)^2 \left[(1 - \tau)^2 - \left(x - \frac{\tau}{x} \right)^2 \right] \right\}^{-1}, \quad (6.7)$$

kde jsme označili $f \equiv F/2t$ a $\alpha_{\pm} \equiv (t \pm \delta t)/(t' \pm \delta t')$, ostatní značení přejímáme z předchozího paragrafu. Předpokládejme, že $\delta t/t = \delta t'/t'$, potom $\alpha_+ = \alpha_- \equiv \alpha$ a máme

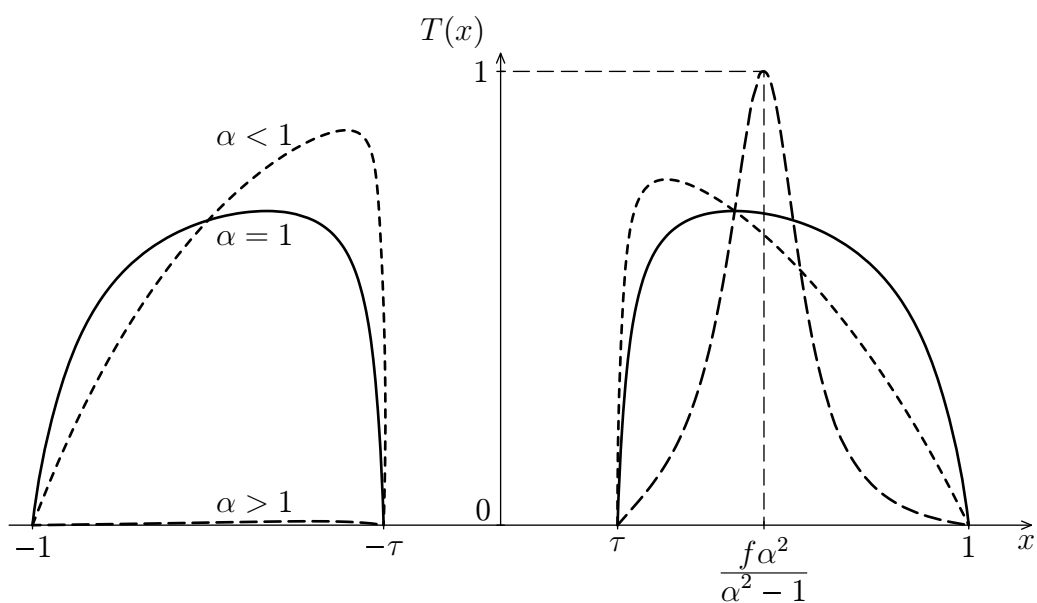
$$T(x) = \frac{(1 - \tau)^2 - \left(x - \frac{\tau}{x} \right)^2}{[\alpha^2(x - f) - x]^2 + (1 - \tau)^2 - \left(x - \frac{\tau}{x} \right)^2}. \quad (6.8)$$

Přechodová funkce je pro tři různé hodnoty α zobrazena na obrázku 6.3, pro $\alpha \geq 1$ má tvar rezonance s maximem 1 v bodě $f\alpha^2/(\alpha^2 - 1)$. Můžeme očekávat, že pro velké hodnoty α bude šířka rezonance stejná jako pro řetězky jednohladinových systémů (4.13)

$$\frac{2\sqrt{1 - f^2}}{\alpha^2},$$

6. Suřv-Schriefferův-Heegerův model

v této oblasti se totiž zakázaný pás příliš neprojeví. Dále můžeme přechodovou funkci srovnat s přechodovou funkcí (5.7) pro řetězku dvou různých jednohladinových systémů, vypočítanou v předchozí kapitole (viz obr. 5.3). Zjistíme, že tato má odlišné chování kolem bodu τ , resp. δ ; to je způsobeno výše diskutovanou divergencí imaginární části $\Gamma(x)$ self-energie (5.5) v bodě δ .



Obr. 6.3: Přechodová funkce pro rozptyl na příměsovém atomu v řetězci molekuly polyacetyleny v rámci SSH modelu, $\tau > 0$.

Řetízek identických dvouhladinových systémů

Rozšířme nyní model představený v kapitole 4 tím, že každý izolovaný atom v řetízku bude mít dvě hladiny s energetickým rozdílem $2\Delta E$. Hamiltonián takového dvouhladinového systému je

$$H_0(n) = (E_0 + \Delta E)|n; 1\rangle\langle n; 1| + (E_0 - \Delta E)|n; 2\rangle\langle n; 2|.$$

Při interakci pouze sousedních orbitalů má hamiltonián celého nekonečného řetízku v bázi $\{|n; 1\rangle, |n; 2\rangle\}$ tvar

$$H = \begin{pmatrix} \ddots & -s & -t_2 & 0 & 0 & 0 \\ -s & E_0 + \Delta E & 0 & -t_1 & -s & 0 \\ -t_2 & 0 & E_0 - \Delta E & -s & -t_2 & 0 \\ 0 & -t_1 & -s & E_0 + \Delta E & 0 & -t_1 \\ 0 & -s & -t_2 & 0 & E_0 - \Delta E & -s \\ 0 & 0 & 0 & -t_1 & -s & \ddots \end{pmatrix}. \quad (7.1)$$

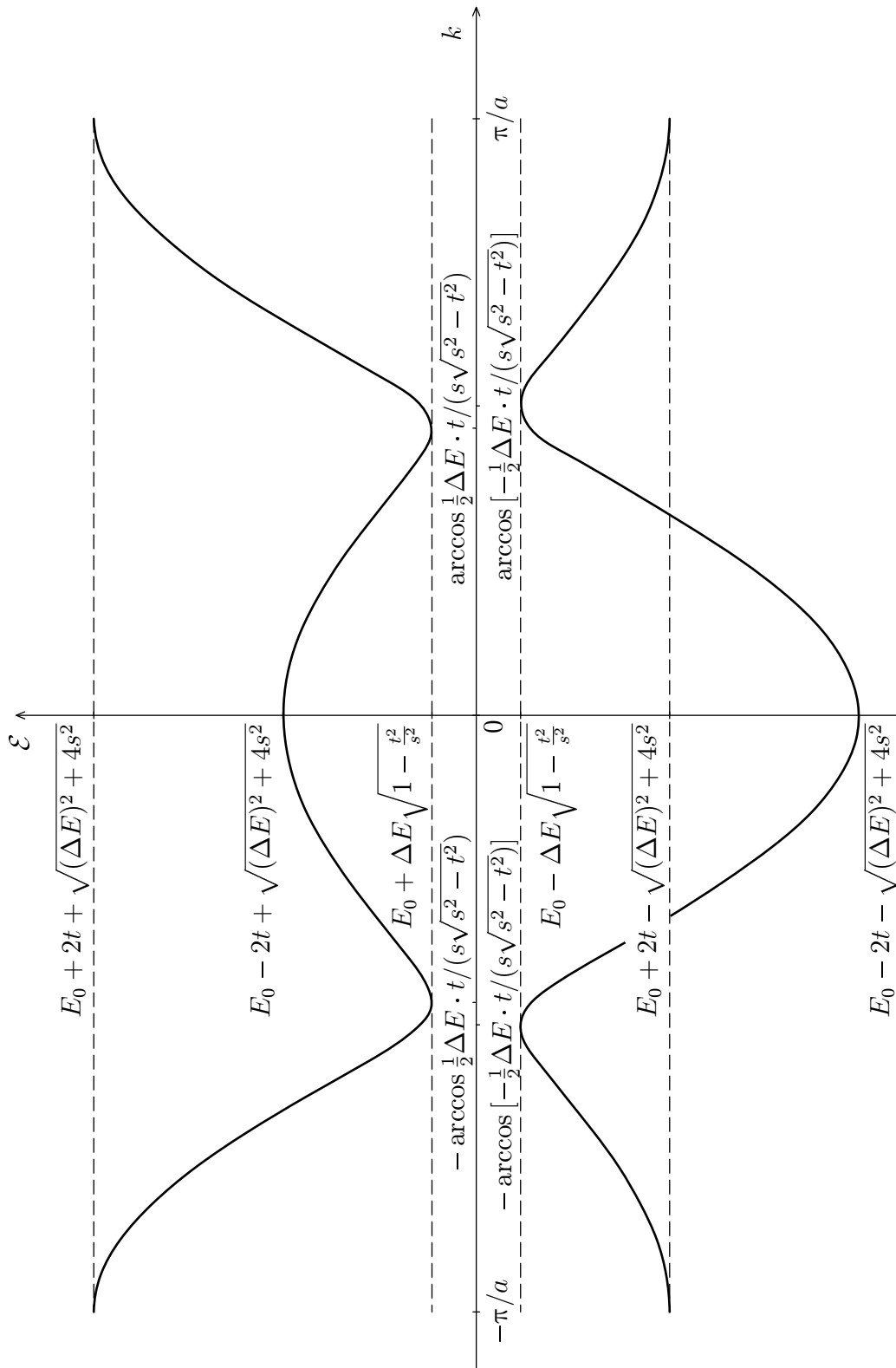
7.1 Pásová struktura

Pro jednoduchost položíme $t_1 = t_2 \equiv t$, tím zjednodušíme diskusi, aniž bychom ublížili fyzikální podstatě modelu. Pro opravu atomového hamiltoniánu máme

$$\begin{aligned} \Delta = & \sum_n -t|n; 1\rangle\langle n+1; 1| - t|n; 2\rangle\langle n+1; 2| - t|n+1; 1\rangle\langle n; 1| - t|n+1; 2\rangle\langle n; 2| + \\ & + \sum_n -s|n; 1\rangle\langle n+1; 2| - s|n; 2\rangle\langle n+1; 1| - s|n+1; 1\rangle\langle n; 2| - s|n+1; 2\rangle\langle n; 1|. \end{aligned}$$

Hledáme vlastní energie $\mathcal{E}_m(k)$ hamiltoniánu H , ty jsou řešením soustavy rovnic (2.6) a (2.9). V tomto modelu konkrétně

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_m(k) &= E_0 + \Delta E - t(e^{ika} + e^{-ika}) - s \frac{\alpha_{2,m}}{\alpha_{1,m}} (e^{ika} + e^{-ika}), \\ \mathcal{E}_m(k) &= E_0 - \Delta E - t(e^{ika} + e^{-ika}) - s \frac{\alpha_{1,m}}{\alpha_{2,m}} (e^{ika} + e^{-ika}). \end{aligned}$$



Obr. 7.1: Pásová struktura řetízku identických dvouhladinových systémů pro $s > t$.

Odtud dostaneme

$$\mathcal{E}_{\pm}(k) = E_0 - 2t \cos ka \pm \sqrt{(\Delta E)^2 + 4s^2 \cos^2 ka}. \quad (7.2)$$

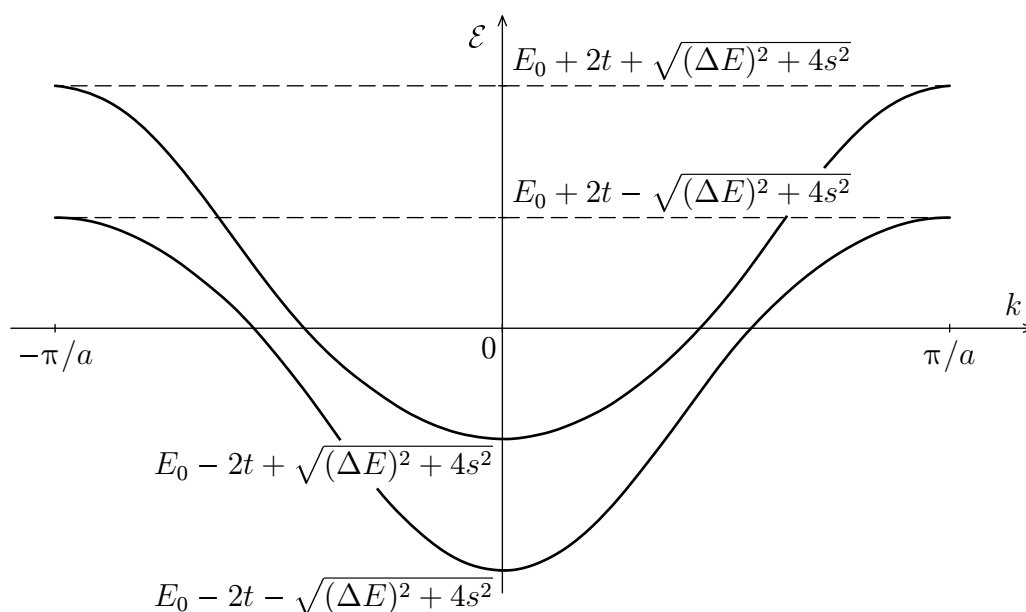
Jak uvidíme dále, pásová struktura má odlišný charakter pro $s > t$ a pro $s < t$.

Pro případ $s > t$ je pásová struktura zobrazena na obrázku 7.1. Struktura je tvořena dvěma disjunktními pásy, šířka zakázaného pásu je $2\Delta E\sqrt{1-t^2/s^2}$. Pokud budou na každý atom v řetízku připadat dva elektrony, bude při nulové teplotě zaplněný jenom spodní pás, Fermiho energie bude $E_F = E_0$. Řetízek se bude chovat jako polovodič.

Je-li $s < t$, budou pásovou strukturu (viz obr. 7.2) tvořit dva překrývající se pásy široké $4t$. Pro určení Fermiho energie si všimneme, že dvě větve disperzní relace nabývají hodnoty $\mathcal{E}_{\pm}(k_{\pm}) = E_0$ pro

$$k_{\pm}a = \arccos\left(\pm \frac{\Delta E}{2\sqrt{t^2 - s^2}}\right).$$

Tudíž $k_+ + k_- = \pi/a$ a Fermiho energie řetízku se dvěma elektrony na každý atom je rovna $E_F = E_0$. Uspořádání, ve kterém se valenční pás překrývá s vodivostním, a část elektronů z valenčního pásu tak může přejít do vodivostního pásu, je typické pro polokov, řetízek bude vodič.



Obr. 7.2: Pásová struktura řetízku identických dvouhladinových systémů pro $s < t$.

Uhlíkové nanotrubičky

V této kapitole budeme studovat elektronové vlastnosti uhlíkových nanotrubiček, které jsou prototypem jednodimenzionálního vodiče – elektronové vlny se skutečně mohou šířit pouze jedním směrem.

Ideální nanotrubička je do válečku srolovaná dvoudimenzionální šestiúhelníková grafitová mřížka. Typická nanotrubička má v průměru několik nanometrů a je na obou koncích uzavřená polovinou fullerénové molekuly. Experimentálně dosahované délky nanotrubiček jsou řádově mikrometry. Pro zajímavé elektronické vlastnosti se takovou strukturu nabízí aplikovat v molekulární elektronice, a proto bude užitečné analyzovat její pásovou strukturu a vypočítat self-energii. Nanotrubičky mají také dobré mechanické vlastnosti (obrovský modul pružnosti v tahu, tvarová pružnost), a proto mohou být využity ve sloučeninách pro zpevnění struktury nebo zvýšení elektrické vodivosti; příkladem je kombinace s polymery.

První nanotrubičky pozoroval Sumio Iijidžima v roce 1991 transmisním elektronovým mikroskopem v laboratořích NEC v Tsukubě [6]. Od té doby experimentální metody přípravy nanotrubiček pokročily. Podařilo se vyvinout postup pro výrobu souboru jednostěnných nanotrubiček shodných vlastností. Mnohem snazší je totiž příprava mnohostěnných nanotrubiček, kdy jednu strukturu tvoří dvě nebo více soustředných nanotrubiček. V této práci budeme studovat pouze jednostěnné nanotrubičky.

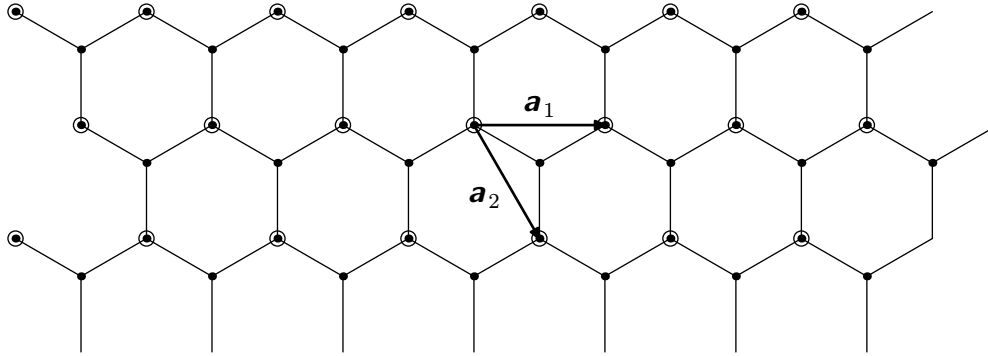
8.1 Pásová struktura grafénu

K analýze pásové struktury nanotrubiček bude potřeba znát pásovou strukturu dvoudimenzionální mřížky grafénu a na tomto místě ji odvodíme. Grafén, což je označení pro jednu krystalovou vrstvu grafitu, má strukturu dvoudimenzionální hexagonální mřížky s dvouatomovou bází $(0, 0)$ a $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ (viz obr. 8.1). Velikost primitivních vektorů je

$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a\sqrt{3},$$

kde a značí vzdálenost uhlíkových atomů v mřížce. Vlnový vektor budeme značit $\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2$, kde \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 jsou primitivní vektory reciproké mřížky, pro

8. Uhlíkové nanotrubičky



Obr. 8.1: Polohy atomů ve dvoudimenzionální mřížce grafénu. Kroužkem jsou označeny body hexagonální mřížky, \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 jsou primitivní vektory.

něž platí

$$|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = \frac{4\pi}{3a}.$$

Na každém atomu uhlíku je jeden valenční π -elektron, jehož energii v izolovaném atomu je E_0 . Každý atom je jednoznačně určen mřížovým vektorem $\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ a symbolem \circ , resp. \bullet pro zakroužkovaný, resp. nezakroužkovaný atom. Stacionární stav elektronu na takovém atomu označme $|m, n; \circ\rangle$, resp. $|m, n; \bullet\rangle$. Problém budeme řešit v rámci modelu těsné vazby. Hamiltonián bude proto vypadat následovně

$$\begin{aligned} \langle m', n'; \circ | H | m, n; \circ \rangle &= E_0 \delta_{m'm} \delta_{n'n}, \\ \langle m', n'; \bullet | H | m, n; \bullet \rangle &= E_0 \delta_{m'm} \delta_{n'n}, \\ \langle m', n'; \circ | H | m, n; \bullet \rangle &= -t(\delta_{m'm} \delta_{n'n} + \delta_{m', m-1} \delta_{n'n} + \delta_{m'm} \delta_{n', n-1}), \\ \langle m', n'; \bullet | H | m, n; \circ \rangle &= -t(\delta_{m'm} \delta_{n'n} + \delta_{m', m+1} \delta_{n'n} + \delta_{m'm} \delta_{n', n+1}), \end{aligned} \quad (8.1)$$

tj. předpokládáme interakci každého atomu pouze se svými třemi nejbližšími sousedy. Disperzní relace elektronu v grafénové mřížce je dána řešením rovnic (2.9), které v tomto konkrétním případě mají tvar

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_m(k_1, k_2) &= E_0 - t(1 + e^{2\pi i k_1} + e^{2\pi i k_2}) \cdot \frac{\alpha_{\bullet m}}{\alpha_{\circ m}}, \\ \mathcal{E}_m(k_1, k_2) &= E_0 - t(1 + e^{-2\pi i k_1} + e^{-2\pi i k_2}) \cdot \frac{\alpha_{\circ m}}{\alpha_{\bullet m}} \end{aligned}$$

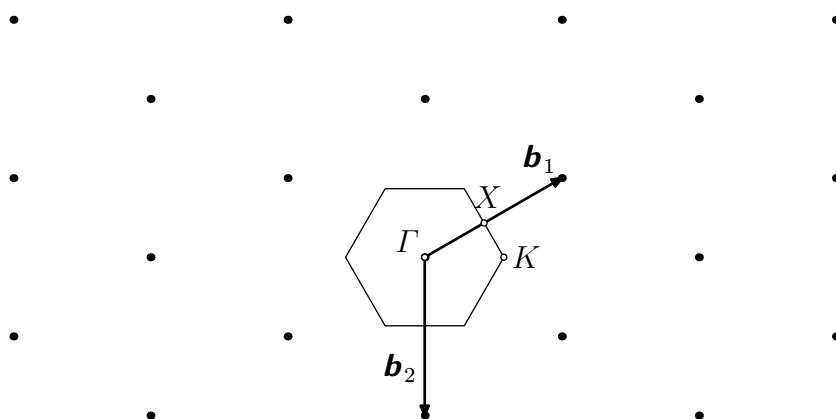
a řešení

$$\mathcal{E}_{\pm}(k_1, k_2) = E_0 \pm t \cdot \sqrt{3 + 2 \cos 2\pi(k_1 - k_2) + 2 \cos 2\pi k_1 + 2 \cos 2\pi k_2}. \quad (8.2)$$

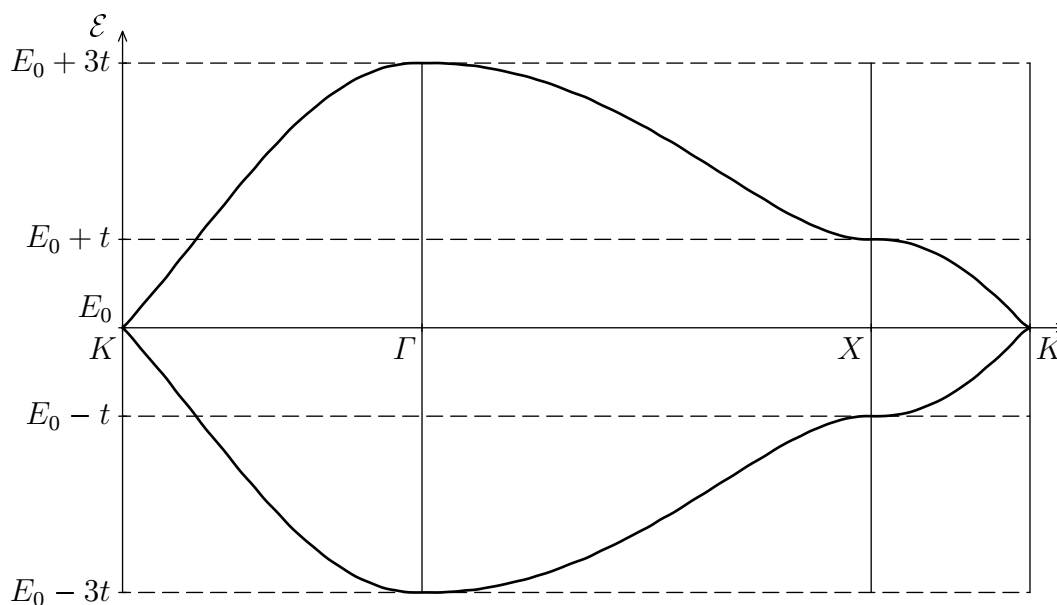
Pro stacionární stavy dostaneme

$$\begin{aligned} \langle m, n; \circ | k_1, k_2; \pm \rangle &= \pm e^{2\pi i(k_1 m + k_2 n)} \sqrt{\frac{1 + e^{2\pi i k_1} + e^{2\pi i k_2}}{2(1 + \cos 2\pi k_1 + \cos 2\pi k_2)}}, \\ \langle m, n; \bullet | k_1, k_2; \pm \rangle &= e^{2\pi i(k_1 m + k_2 n)} \sqrt{\frac{1 + e^{-2\pi i k_1} + e^{-2\pi i k_2}}{2(1 + \cos 2\pi k_1 + \cos 2\pi k_2)}}. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Energie nezávislých stacionárních stavů jsou označeny vlnovými čísly k_1 a k_2 z první Brillouinovy zóny (viz obr. 8.2). Pásová struktura grafénu daná vztahem (8.2) je znázorněna na obrázku 8.3. Jelikož na každý mřížový bod připadají dva elektrony (viz obr. 8.1), bude spodní pás při nulové teplotě zcela zaplněn, Fermiho energie je $E_F = E_0$. Grafit se tedy bude chovat jako vodič (polokov), protože zakázaný pás má v bodech K nulovou šířku.



Obr. 8.2: Reciproká mřížka grafénu, spojitou čarou je ohraničena první Brillouinova zóna, \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 jsou primitivní vektory reciproké mřížky. V obrázku jsou vyznačeny polohy bodů Γ , X a K .



Obr. 8.3: Disperzní relace elektronu v grafénové mřížce podél lomené čáry $K\Gamma XK$ v první Brillouinově zóně.

8.2 Struktura uhlíkové nanotrubičky

Nanotrubička je do válce srolovaná část hexagonální grafénové mřížky. Její struktura je jednoznačně určena mřížovým vektorem, který v hexagonální mřížce spojuje dva body, které po srolování na nanotrubičce splývají. Tento vektor, jehož velikost určuje obvod nanotrubičky, se nazývá chirální vektor $\mathbf{C} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$. Nanotrubičku můžeme tedy charakterizovat dvojicí čísel (m, n) . Jiná možnost je určit chirální vektor průměrem⁹ d nanotrubičky a úhlem ϑ , který svírá chirální vektor s vektorem \mathbf{a}_1 . Pro tyto veličiny je snadné odvodit

$$d = a\sqrt{3}/\pi \cdot \sqrt{m^2 + mn + n^2}, \quad \vartheta = \arctg \frac{n\sqrt{3}}{2m + n}.$$

Ze symetrie mřížky (viz obr. 8.1) plyne, že chirální vektor lze zvolit tak, že

$$0 \leq n \leq m \quad \text{čili} \quad 0^\circ \leq \vartheta \leq 30^\circ. \quad (8.4)$$

Pro případ $m = n$ se užívá označení křeslová nanotrubička (armchair nanotube), chirální úhel je $\vartheta = 30^\circ$. Je-li $n = 0$ neboli $\vartheta = 0^\circ$, mluvíme o cik-cak nanotrubičce (zigzag nanotube). Názvy jsou odvozeny od tvaru nanotrubičky podél chirálního vektoru (pro lepší představu – viz obr. 8.1).

8.3 Pásová struktura uhlíkových nanotrubiček

Již známe pásovou strukturu elektronu v hexagonální mřížce grafénu. Tento výsledek bude v nanotrubičce pozměněn, neboť musíme na vlnovou funkci elektronu naložit dodatečnou periodickou okrajovou podmínku ve směru obvodu nanotrubičky. Jinými slovy vlnová funkce v bodech \mathbf{r} a $\mathbf{r} + \mathbf{C}$ musí být totožná, protože v nanotrubičce se jedná o identické body.

Máme tedy podmínku $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{r} + \mathbf{C} | \mathbf{k} \rangle$. Ze vztahu (2.5) vidíme, že ta bude splněna, je-li

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}} = 1, \quad \text{čili} \quad k_1 m + k_2 n = l, \quad \text{kde } l \in \mathbb{Z}. \quad (8.5)$$

Elektron se tak může pohybovat jen ve směru osy nanotrubičky.

Disperzní relaci nanotrubičky dostaneme, když vztah (8.5) dosadíme do disperzní relace pro grafén (8.2)

$$\mathcal{E}_\pm^l(k_2) = E_0 \pm \pm t \cdot \sqrt{3 + 2 \cos 2\pi \left[\frac{l}{m} - \left(1 + \frac{n}{m}\right) k_2 \right] + 2 \cos 2\pi \left[\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k_2 \right] + 2 \cos 2\pi k_2}. \quad (8.6)$$

Podívejme se nejdříve, kdy bude mít zakázaný pás v okolí Fermiho energie nulovou šířku. To bude zřejmě tehdy, když vlnový vektor odpovídající bodu K

⁹Délka chirálního vektoru je π -násobek průměru nanotrubičky.

z první Brillouinovy zóny bude vyhovovat relaci (8.5). Bodu K odpovídá každá z následujících šesti souřadnic (k_1, k_2)

$$\left(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right), \quad \left(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}\right), \quad \left(-\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}\right), \quad \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right), \quad \left(-\frac{2}{3}, -\frac{1}{3}\right), \quad \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right).$$

Zjistíme, že pokud

$$m - n = 3l, \quad \text{kde } l \in \mathbb{Z}, \quad (8.7)$$

prochází disperzní relace všemi šesti body K a nanotrubička má tak polokovový charakter. Pokud podmínka (8.7) splněna není, neprochází disperzní relace ani jedním bodem K a nanotrubička má pak vlastnosti polovodiče, neboť zakázaný pás má nenulovou šířku. Všechny křeslové nanotrubičky tak mají kovový charakter.

Dále určíme počet energetických pásů nanotrubičky. Souřadnice vlnového vektoru z primitivní buňky reciproké hexagonální mřížky splňují tyto vztahy

$$|k_1| \leq \frac{1}{2}, \quad |k_2| \leq \frac{1}{2},$$

do kterých dosadíme z (8.5). Pokud budeme mít na paměti podmínku (8.4), můžeme odvodit

$$k_2 \in \begin{cases} \left(-\frac{1}{2}, \frac{2l+m}{2n}\right) & \text{pro } -(m+n) \leq 2l < -(m-n), \\ \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & \text{pro } -(m-n) \leq 2l \leq m-n, \\ \left(\frac{2l-m}{2n}, \frac{1}{2}\right) & \text{pro } m-n < 2l \leq m+n. \end{cases} \quad (8.8)$$

Pro jiné hodnoty l neleží žádná hodnota k_2 v první Brillouinově zóně. Počet přípustných hodnot l je polovina počtu energetických pásů, neboť grafén má dva energetické pásy. Všimněme si, že při substituci $l \rightarrow l \pm m$ zůstává disperzní relace (8.6) nezměněna. Tato substituce spojuje l z první a poslední podmínky v (8.8), navíc intervaly přípustných hodnot k_2 odpovídající l a $l \pm m$ jsou navzájem disjunktní a jejich sjednocení dává interval $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. To znamená, že l dohromady s $l \pm m$ dává jeden energetický pás. Pro celkový počet energetických pásů tak dostáváme¹⁰

$$\frac{1}{2}N = 2 \left(\left\lceil \frac{1}{2}(m-n) \right\rceil - 1 \right) + 1 + \left\lfloor \frac{1}{2}(m+n) \right\rfloor - \left(\left\lceil \frac{1}{2}(m-n) \right\rceil - 1 \right).$$

Po úpravě získáme jednoduchý vztah

$$N = 2m. \quad (8.9)$$

Vztah (8.6) spolu s (8.8) určuje pásovou strukturu nanotrubičky (m, n) . Pro cik-cak nanotrubičku máme

$$\mathcal{E}_{\pm}^l(k_2) = E_0 \pm t \cdot \sqrt{3 + 2 \cos 2\pi \left(\frac{l}{m} - k_2 \right) + 2 \cos 2\pi \frac{l}{m} + 2 \cos 2\pi k_2},$$

¹⁰Symbólem $\lfloor x \rfloor$, resp. $\lceil x \rceil$ rozumíme dolní, resp. horní celou část čísla x .

příčemž

$$k_2 \in \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad \text{pro } -m \leq 2l \leq m.$$

Pro křeslovou nanotrubičku máme

$$\mathcal{E}_{\pm}^l(k_2) = E_0 \pm t \sqrt{3 + 2 \cos 2\pi \left(\frac{l}{m} - 2k_2\right) + 2 \cos 2\pi \left(\frac{l}{m} - k_2\right) + 2 \cos 2\pi k_2},$$

příčemž

$$k_2 \in \begin{cases} \left(-\frac{1}{2}, \frac{2l+m}{2m}\right) & \text{pro } -2m \leq 2l \leq 0, \\ \left(\frac{2l-m}{2m}, \frac{1}{2}\right) & \text{pro } 0 < 2l \leq 2m. \end{cases}$$

Pásové struktury pro některé vybrané nanotrubičky jsou zobrazeny na obrázcích 8.4 až 8.15, ve kterých mimo jiné vidíme naplnění podmínky (8.7) pro nulovou šířku zakázaného pásu.

8.4 Self-energie cik-cak nanotrubiček

Při výpočtu self-energie nanotrubičky postupujme stejně jako v paragrafu 3.1, kde jsme odvodili vztah (3.8). Předpokládejme, že je molekulární můstek připojen k zakroužkovanému atomu určenému mřížovým vektorem \mathbf{a}_2 z obrázku 8.1. Odpovídající element Greenovy funkce, který bude vystupovat ve vztahu pro self-energi, je

$$\langle 0, 1; \circ | [(E + i\varepsilon)\mathbb{I} - H_v]^{-1} | 0, 1; \circ \rangle.$$

Self-energie (3.4) bude úměrná tomuto maticovému prvku Greenovy funkce – konstantou úměrnosti je druhá mocnina amplitudy přeskočků t' , který páruje molekulární můstek s nanotrubičkou. Pokud do uvedeného vztahu vložíme relace úplnosti¹¹ $\sum_{k,l} |k; l, +\rangle \langle k; l, +| + |k; l, -\rangle \langle k; l, -| = 1$ dostaneme

$$\Sigma(E) = t'^2 \sum_{k,l} \frac{|\langle 0, 1, \circ | k; l, + \rangle|^2}{\langle k; l, + | k; l, + \rangle [E + i\varepsilon - \mathcal{E}_+^l(k)]} + \frac{|\langle 0, 1, \circ | k; l, - \rangle|^2}{\langle k; l, - | k; l, - \rangle [E + i\varepsilon - \mathcal{E}_-^l(k)]}.$$

Představme si, že je nanotrubička uříznutá podél vektoru \mathbf{a}_1 , na rozhraní tedy platí $n = 0$. Z vlastních stavů (8.3) elektronu v mřížce grafénu a okrajové podmínky pro nanotrubičku odvodíme vlastní stavy elektronu na uříznuté nekonečné

¹¹V tomto paragrafu přeznačíme k_2 na k . Jelikož k_1 je určeno okrajovou podmínkou (8.5), není přehledné používat k rozlišení indexy, protože jako proměnná reciprokého prostoru nám bude sloužit právě k .

„polotrubičke“

$$\begin{aligned} \langle \mu, \nu, \circ | k; l, \pm \rangle &= \pm \exp \left[2\pi i \mu \left(\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right) \right] \sin 2\pi \nu k \times \\ &\times \sqrt{\frac{1 + \exp 2\pi i k + \exp 2\pi i \left(\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right)}{2 \left[1 + \cos 2\pi k + \cos 2\pi \left(\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right) \right]}}, \end{aligned} \quad (8.10)$$

$$\begin{aligned} \langle \mu, \nu, \bullet | k; l, \pm \rangle &= \pm \exp \left[2\pi i \mu \left(\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right) \right] \sin 2\pi \nu k \times \\ &\times \sqrt{\frac{1 + \exp [-2\pi i k] + \exp [-2\pi i \left(\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right)]}{2 \left[1 + \cos 2\pi k + \cos 2\pi \left(\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right) \right]}}. \end{aligned} \quad (8.11)$$

Dosadíme-li tyto vlastní stavy do vztahu pro self-energie, získáme

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= t'^2 \sum_{k,l} \frac{\sin^2 2\pi k |1 + \exp 2\pi i k + \exp 2\pi i \left(\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right)|}{2 |1 + \cos 2\pi k + \cos 2\pi \left(\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right)|} \times \\ &\times \left(\frac{1}{\langle k; l, + | k; l, + \rangle [E + i\varepsilon - \mathcal{E}_+(k)]} + \frac{1}{\langle k; l, - | k; l, - \rangle [E + i\varepsilon - \mathcal{E}_-(k)]} \right) = \\ &= \frac{t'^2}{t} \sum_{k,l} \frac{\sin^2 2\pi k \cdot \sqrt{A(k)}}{\langle k; l | k; l \rangle |1 + \cos 2\pi k + \cos 2\pi \left(\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right)|} \left(\frac{x + i\varepsilon}{(x + i\varepsilon)^2 - A(k)} \right), \end{aligned}$$

přičemž jsme označili $x \equiv (E - E_0)/t$ a

$$A(k) \equiv 3 + 2 \cos 2\pi \left[\frac{l}{m} - \left(1 + \frac{n}{m} \right) k \right] + 2 \cos 2\pi \left[\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right] + 2 \cos 2\pi k.$$

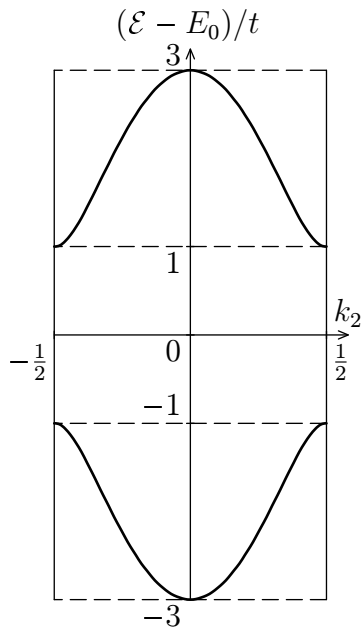
Dále vypočítáme velikost vlastního vektoru $\langle k; l | k; l \rangle$, která vystupuje ve jmenovateli sumy. Využijeme při tom výrazy (8.10) a (8.11) pro vlastní stavy elektronu v nanotrubičke.

$$\begin{aligned} \sum_{\mu, \nu} |\langle \mu, \nu; \circ | k; l, \pm \rangle|^2 + |\langle \mu, \nu; \bullet | k; l, \pm \rangle|^2 &= \\ &= \frac{\sqrt{A(k)}}{|1 + \cos 2\pi k + \cos 2\pi \left(\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right)|} \cdot \sum_{\mu, \nu} \sin^2 2\pi \nu k = \\ &= \frac{N \sqrt{A(k)}}{4 |1 + \cos 2\pi k + \cos 2\pi \left(\frac{l}{m} - \frac{n}{m} k \right)|}, \end{aligned}$$

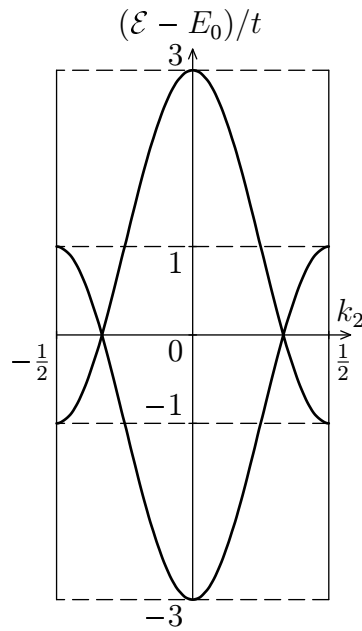
kde N je celkový počet atomů uhlíku v nanotrubičke. Vztah pro self-energie se tedy velice zjednoduší

$$\Sigma(x) = \frac{4t'^2}{tN} \sum_{k,l} \frac{\sin^2 2\pi k (x + i\varepsilon)}{(x + i\varepsilon)^2 - A(k)}.$$

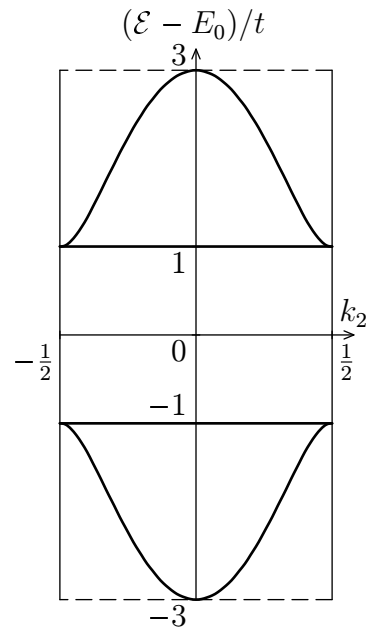
8. Uhlíkové nanotrubičky



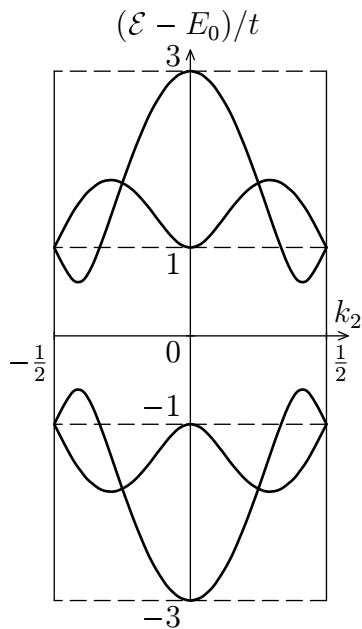
Obr. 8.4: Pásová struktura nanotrubičky (1, 0),
 $d = a\sqrt{3}/\pi \doteq 0,55a$, $\vartheta = 0^\circ$.



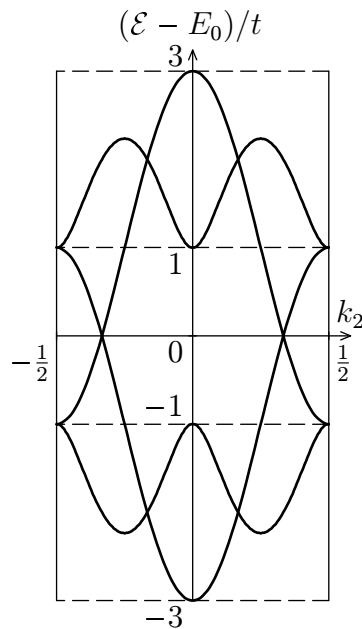
Obr. 8.5: Pásová struktura nanotrubičky (1, 1),
 $d = 3a/\pi \doteq 0,95a$, $\vartheta = 30^\circ$.



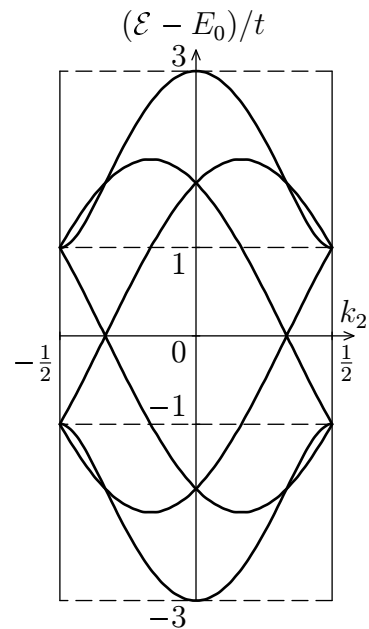
Obr. 8.6: Pásová struktura nanotrubičky (2, 0),
 $d = 2a\sqrt{3}/\pi \doteq 1,1a$, $\vartheta = 0^\circ$.



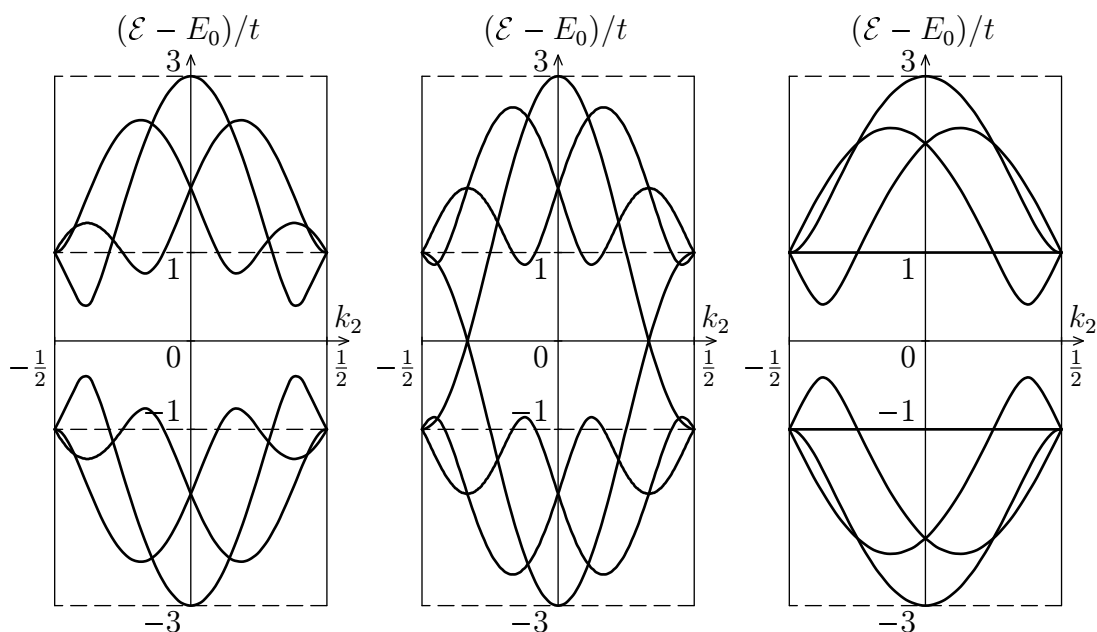
Obr. 8.7: Pásová struktura nanotrubičky (2, 1),
 $d = a\sqrt{21}/\pi \doteq 1,5a$, $\vartheta \doteq 19^\circ$.



Obr. 8.8: Pásová struktura nanotrubičky (2, 2),
 $d = 6a/\pi \doteq 1,9a$, $\vartheta = 30^\circ$.



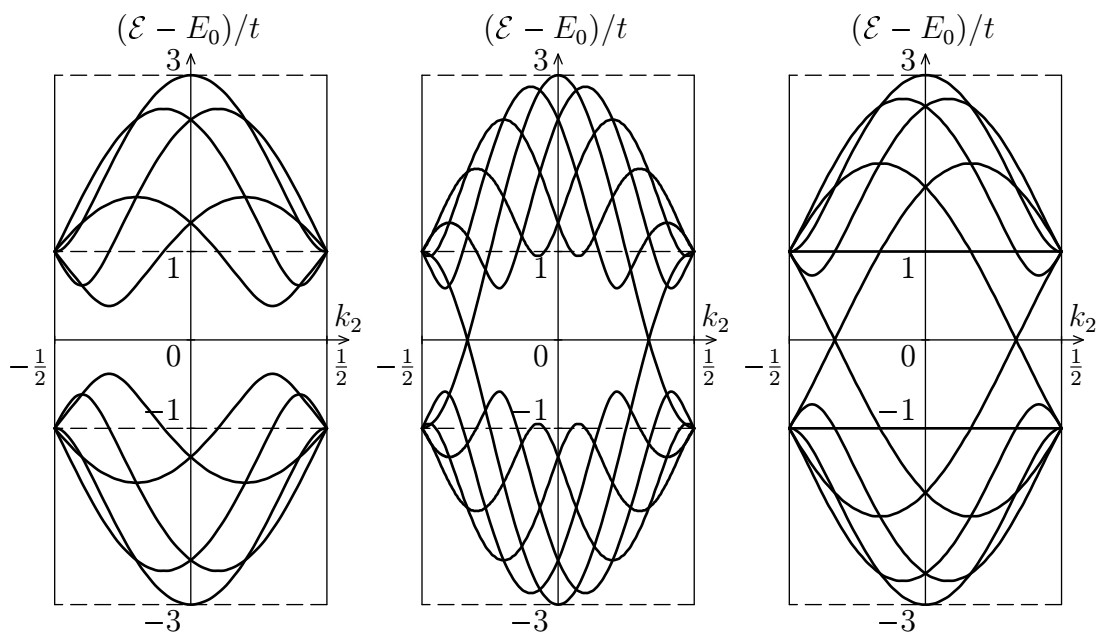
Obr. 8.9: Pásová struktura nanotrubičky (3, 0),
 $d = 3a\sqrt{3}/\pi \doteq 1,7a$, $\vartheta = 0^\circ$.



Obr. 8.10: Pásová struktura nanotrubičky (3, 2), $d = a\sqrt{57}/\pi \doteq 2,4a$, $\vartheta \doteq 23^\circ$.

Obr. 8.11: Pásová struktura nanotrubičky (3, 3), $d = 9a/\pi \doteq 2,9a$, $\vartheta = 30^\circ$.

Obr. 8.12: Pásová struktura nanotrubičky (4, 0), $d = 4a\sqrt{3}/\pi \doteq 2,2a$, $\vartheta = 0^\circ$.



Obr. 8.13: Pásová struktura nanotrubičky (5, 0), $d = 5a\sqrt{3}/\pi \doteq 2,8a$, $\vartheta = 0^\circ$.

Obr. 8.14: Pásová struktura nanotrubičky (5, 5), $d = 15a/\pi \doteq 4,8a$, $\vartheta = 30^\circ$.

Obr. 8.15: Pásová struktura nanotrubičky (6, 0), $d = 6a\sqrt{3}/\pi \doteq 3,3a$, $\vartheta = 0^\circ$.

8. Uhlíkové nanotrubičky

Nyní provedeme limitu počtu atomů N jdoucí do nekonečna a sumu nahradíme integrálem přes 1. Brillouinovu zónu. Pro nanotrubičku (m, n) máme

$$\Sigma(x) = \frac{t'^2}{t} \sum_{l=-\lceil \frac{1}{2}(m-n) \rceil + 1}^{\lfloor \frac{1}{2}(m+n) \rfloor} \int_{-1/2}^{1/2} dk \frac{4(x + i\varepsilon) \sin^2 2\pi k}{(x + i\varepsilon)^2 - A(k)}. \quad (8.12)$$

Horní a dolní mez sumy jsme určili z podmínek (8.8) s uvážením diskuse v odstavci pod nimi.

Nadpis tohoto paragrafu napovídá, že nechceme zůstat u tohoto obecného vztahu pro self-energii nanotrubičky. Podrobně se budeme zabývat cik-cak nanotrubičkami, pokusíme se najít analytický výraz pro jejich self-energii. Položme tedy $n = 0$ a vypočítejme integrál (8.12) (viz dodatek B). Dostaneme

$$\begin{aligned} \Sigma(x) &= \frac{t'^2}{2t} \sum_{l=-\lceil m/2 \rceil + 1}^{\lceil m/2 \rceil - 1} x \frac{(p - q) q \cos \lambda + 4 \sin^2 \lambda}{q(1 + \cos \lambda)} \quad \text{pro } 1 + 2 \cos \lambda/2 < |x|, \\ \Sigma(x) &= \frac{t'^2}{2t} \sum_{l=-\lceil m/2 \rceil + 1}^{\lceil m/2 \rceil - 1} x \frac{p \cos \lambda}{(1 + \cos \lambda)} - ix \operatorname{sgn}(x) \frac{q^2 \cos \lambda + 4 \sin^2 \lambda}{q(1 + \cos \lambda)} \\ &\quad \text{pro } |1 - 2 \cos \lambda/2| < |x| < 1 + 2 \cos \lambda/2, \\ \Sigma(x) &= \frac{t'^2}{2t} \sum_{l=-\lceil m/2 \rceil + 1}^{\lceil m/2 \rceil - 1} x \frac{(p + q) q \cos \lambda - 4 \sin^2 \lambda}{q(1 + \cos \lambda)} \quad \text{pro } |x| < |1 - 2 \cos \lambda/2|, \end{aligned} \quad (8.13)$$

kde $\lambda \equiv 2\pi l/m$,

$$\begin{aligned} p(x) &\equiv -3 - 2 \cos \lambda + x^2, \\ q(x) &\equiv \sqrt{|p^2 - 8 \cos \lambda|}. \end{aligned}$$

Pro konkrétní nanotrubičku $(m, 0)$ zbývá provést sumaci přes l . Ze sumy jsme odebrali člen $l = m/2$ pro sudé m . Tento člen odpovídá energetickému pásu $E_0 \pm t$, ve kterém mají elektrony nulovou rychlost (viz obr. 8.6, 8.12 a 8.15). V tomto případě je $A(k) = 1$ a integrál (8.12) dává příspěvek

$$\frac{2t'^2}{t} \frac{x}{x^2 - 1}.$$

Formu zápisu self-energie jsme zvolili tak, abychom snadno vyjádřili její hermitovskou a antihermitovskou část.

$$\begin{aligned}\Delta(x) &= \frac{t'^2}{2t} \sum_{l=-[m/2]+1}^{[m/2]-1} x \frac{(p-q)q \cos \lambda + 4 \sin^2 \lambda}{q(1 + \cos \lambda)} && \text{pro } 1 + 2 \cos \lambda/2 < |x|, \\ \Delta(x) &= \frac{t'^2}{2t} \sum_{l=-[m/2]+1}^{[m/2]-1} x \frac{p \cos \lambda}{(1 + \cos \lambda)} && \text{pro } |1 - 2 \cos \lambda/2| < |x| < 1 + 2 \cos \lambda/2, \\ \Delta(x) &= \frac{t'^2}{2t} \sum_{l=-[m/2]+1}^{[m/2]-1} x \frac{(p+q)q \cos \lambda - 4 \sin^2 \lambda}{q(1 + \cos \lambda)} && \text{pro } |x| < |1 - 2 \cos \lambda/2|.\end{aligned}\tag{8.14}$$

Funkce $\Gamma(x)$ je nenulová pouze pro $|1 - 2 \cos \lambda/2| < |x| < 1 + 2 \cos \lambda/2$ a tehdy se rovná

$$\Gamma(x) = \frac{t'^2}{t} \sum_{l=-[m/2]+1}^{[m/2]-1} x \operatorname{sgn}(x) \frac{q^2 \cos \lambda + 4 \sin^2 \lambda}{q(1 + \cos \lambda)}.\tag{8.15}$$

Self-energie čtyř nejtenčích cik-cak nanotrubiček jsou vyneseny v grafech na obrázcích 8.16 až 8.19. Z grafů je patrné, že imaginární část $\Gamma(x)$ self-energie je nulová v oblasti zakázaných energií (srov. pásové struktury na obr. 8.4, 8.6, 8.9 a 8.12). To umožňuje napsat vztah pro šířku zakázaného pásu

$$E_{\text{gap}} = 2t \min \left| 1 - 2 \cos \left(\frac{\pi l}{m} \right) \right|,$$

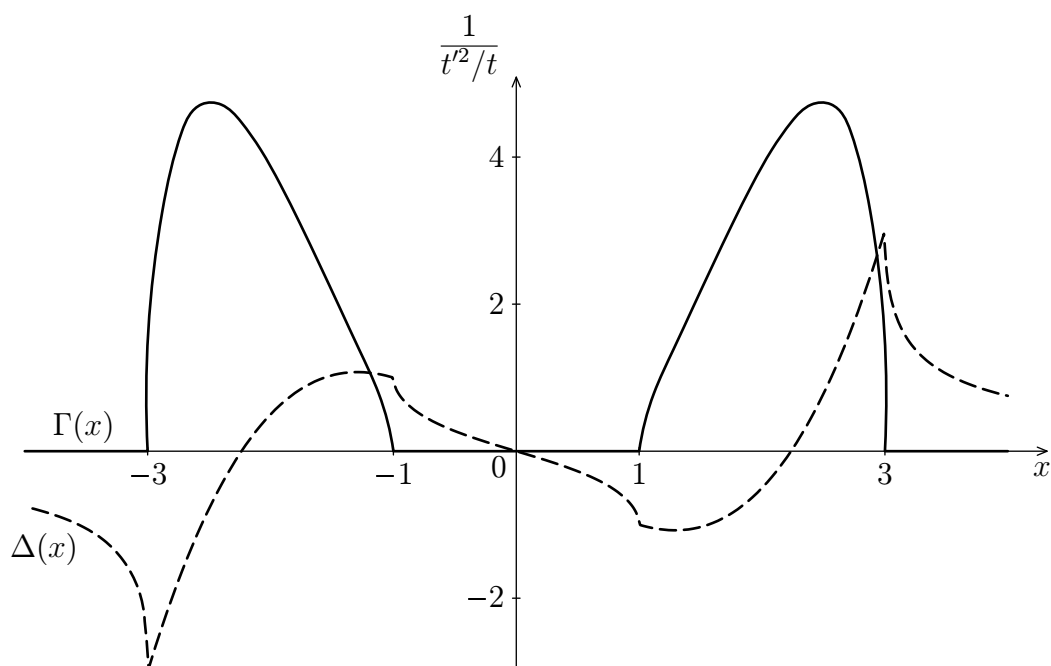
kde minimum počítáme přes všechny přípustné hodnoty l . Pokud si uvědomíme, že absolutní hodnota má minimum pro $l/m = 1/3$, můžeme odvodit

$$E_{\text{gap}} = 2t \times \begin{cases} 0 & \text{pro } m = 3p, \\ |1 - 2 \cos \pi (\frac{1}{3} + \frac{1}{3m})| & \text{pro } m = 3p - 1, \\ |1 - 2 \cos \pi (\frac{1}{3} - \frac{1}{3m})| & \text{pro } m = 3p - 2, \end{cases}\tag{8.16}$$

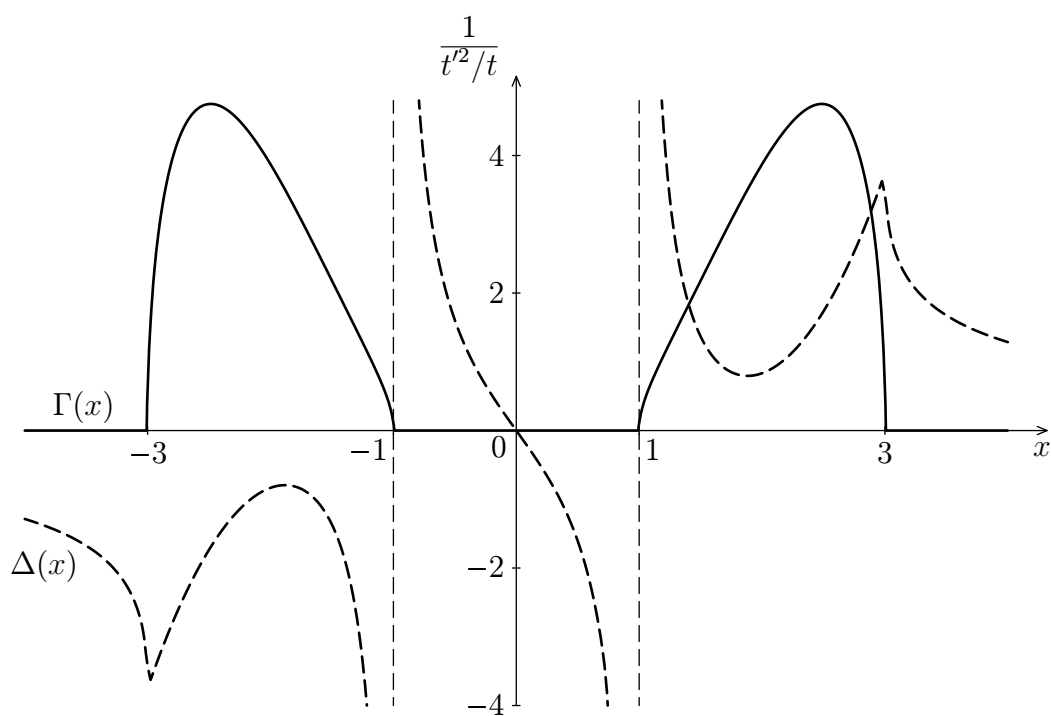
kde $p \in \mathbb{N}$. To vyhovuje tvrzení (8.7) o nulové šířce zakázaného pásu. Pro velice tlusté nanotrubičky ($m \rightarrow \infty$) se zakázaný pás zužuje

$$E_{\text{gap}} \approx \frac{\pi}{m\sqrt{3}}.$$

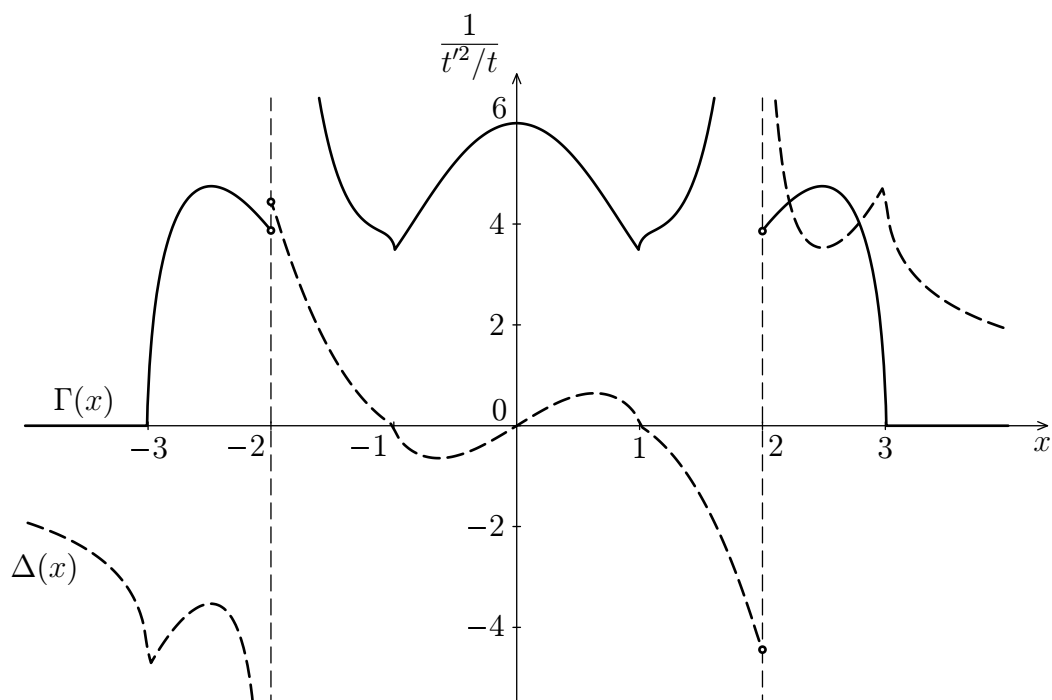
Všechny dostatečně tlusté nanotrubičky budou mít téměř kovový charakter.



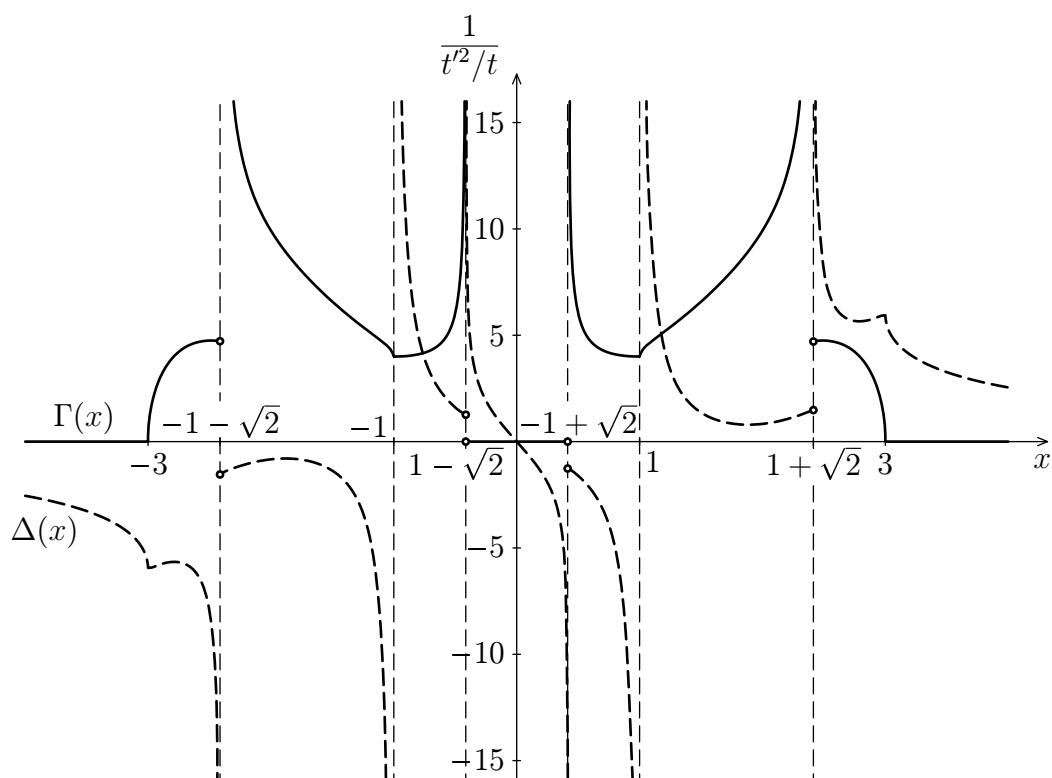
Obr. 8.16: Hermitovská $\Delta(x)$ a antihermitovská $\Gamma(x)$ část self-energie nanotrubičky typu (1,0).



Obr. 8.17: Hermitovská $\Delta(x)$ a antihermitovská $\Gamma(x)$ část self-energie nanotrubičky typu (2,0).



Obr. 8.18: Hermitovská $\Delta(x)$ a antihermitovská $\Gamma(x)$ část self-energie nanotrubičky typu $(3, 0)$.



Obr. 8.19: Hermitovská $\Delta(x)$ a antihermitovská $\Gamma(x)$ část self-energie nanotrubičky typu $(4, 0)$.

Závěr

Na závěr práce shrňme dosažené výsledky. Nejprve jsme se zabývali jednoduchými jednodimenzionálními modely vodičů – řetízem identických jednohladinových systémů, řetízem dvou různých jednohladinových systémů, řetízem identických dvouhladinových systémů a Suovým-Schriefferovým-Heegerovým modelem. Nalezli jsme analyticky jejich pásovou strukturu a povrchové Greenovy funkce (resp. self-energie) vždy pro příslušný polonekonečný řetízek.

Předmětem studia byly rovněž uhlíkové nanotrubičky různých typů. Kromě toho, že jsme přehledně uvedli jejich pásovou strukturu, podařilo se najít analytické výrazy pro self-energii cik-cak nanotrubiček. Všechny výsledky jsou ilustrovány v grafech.

Dodatek **A**

Vypočítáme hodnotu integrálu (4.5)

$$\Sigma^{\text{R}}(E) = \frac{at'^2}{\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \sin^2 ka (E + i\varepsilon - E_0 + 2t \cos ka)^{-1} \quad (\text{A.1})$$

pro $\varepsilon \rightarrow 0+$ (dále v textu budeme zanedbávat členy řádu ε^2). Zavedeme substituci $z = e^{ika}$, abychom integrovali po uzavřené křivce v komplexní rovině

$$\Sigma^{\text{R}}(E) = \frac{t'^2}{4\pi} \int_{|z|=1} \frac{i(z^2 - 1)^2 dz}{z^2 [tz^2 + (E - E_0 + i\varepsilon)z + t]}$$

Další diskusi usnadní označení $x = (E - E_0)/2t$, potom

$$\Sigma^{\text{R}}(x) = \frac{t'^2}{4\pi t} \int_{|z|=1} \frac{i(z^2 - 1)^2 dz}{z^2 [z^2 + 2(x + i\varepsilon)z + 1]}$$

Integrand má tři póly

$$z_0 = 0, \quad z_{\pm} = -(x + i\varepsilon) \pm \sqrt{x^2 - 1 + 2xi\varepsilon},$$

vypočítejme hodnoty reziduí funkce

$$f(z) = \frac{(z^2 - 1)^2}{z^2 [z^2 + 2(x + i\varepsilon)z + 1]}$$

v těchto bodech:

$$\text{Res}_{z_0} f(z) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{d}{dz} (z^2 f(z)) = -2(x + i\varepsilon),$$

$$\text{Res}_{z_{\pm}} f(z) = \pm 2\sqrt{x^2 - 1 + 2xi\varepsilon}.$$

Dále je třeba rozhodnout, zda body z_+ , resp. z_- leží uvnitř či vně kružnice $|z| = 1$. Z vlastnosti $z_+ z_- = 1$ víme, že uvnitř kružnice leží právě jeden z těchto bodů.

$$|z_{\pm}|^2 - 1 = \begin{cases} 2\sqrt{x^2 - 1} \cdot (\sqrt{x^2 - 1} \mp x) < 2\sqrt{x^2 - 1} \cdot (|x| \mp x) & \text{pro } |x| > 1, \\ \mp \frac{2\varepsilon}{\sqrt{1 - x^2}} & \text{pro } |x| \leq 1. \end{cases}$$

To znamená, že z_+ leží uvnitř kružnice pro $x > -1$ a z_- pro $x < -1$. Nyní provedeme limitu $\varepsilon \rightarrow 0+$ a pro (A.1) dostáváme

$$\Sigma^{\text{R}}(x) = \frac{t'^2}{t} \times \begin{cases} (x - \text{sgn}(x) \cdot \sqrt{x^2 - 1}) & |x| > 1, \\ (x - i\sqrt{1 - x^2}) & |x| \leq 1. \end{cases}$$

Dodatek B

V tomto dodatku vypočítáme hodnotu integrálu ve vztahu (8.12) pro self-energii nanotrubičky v případě, že se jedná o cik-cak nanotrubičku ($n = 0$). Konkrétně jde o integrál

$$\int_{-1/2}^{1/2} dk \frac{4(x + i\varepsilon) \sin^2 2\pi k}{(x + i\varepsilon)^2 - (3 + 2 \cos 2\pi (\frac{l}{m} - k) + 2 \cos 2\pi \frac{l}{m} + 2 \cos 2\pi k)}. \quad (\text{B.1})$$

Substitucí $z = e^{2\pi i k}$ přejdeme na integraci po jednotkové kružnici v komplexní rovině, integrál získá tvar

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=1} \frac{dz}{z^2} \frac{(x + i\varepsilon)(z^2 - 1)^2}{1 + z(3 + z - (x + i\varepsilon)^2) + (1 + z)(e^{2\pi i l/m} + ze^{-2\pi i l/m})}.$$

Dále v dodatku budeme značit $\lambda = 2\pi l/m$.

Integrand má póly v bodech $z_0 = 0$ a

$$z_{\pm} = \frac{-3 - 2 \cos \lambda + (x + i\varepsilon)^2 \pm \sqrt{(-3 - 2 \cos \lambda + (x + i\varepsilon)^2)^2 - 8(1 + \cos \lambda)}}{2(1 + e^{-i\lambda})}.$$

Z dvojice bodů z_+ a z_- se uvnitř jednotkové kružnice nachází vždy právě jeden. Bod z_+ leží uvnitř jednotkové kružnice, je-li

$$x \in (-1 - 2 \cos \lambda/2; -|1 - 2 \cos \lambda/2|),$$

bod z_- v ostatních případech. Vypočítáme příslušná rezidua a pro integrál (B.1) dostaneme výsledek

$$x \frac{(p - q) q \cos \lambda + 4 \sin^2 \lambda}{2 q (1 + \cos \lambda)} \quad \text{pro } 1 + 2 \cos \lambda/2 < |x|,$$

$$x \frac{p \cos \lambda}{2(1 + \cos \lambda)} - ix \operatorname{sgn}(x) \frac{q^2 \cos \lambda + 4 \sin^2 \lambda}{2 q (1 + \cos \lambda)} \quad \text{pro } |1 - 2 \cos \lambda/2| < |x| < 1 + 2 \cos \lambda/2,$$

$$x \frac{(p + q) q \cos \lambda - 4 \sin^2 \lambda}{2 q (1 + \cos \lambda)} \quad \text{pro } |x| < |1 - 2 \cos \lambda/2|,$$

kde

$$p(x) \equiv -3 - 2 \cos \lambda + x^2, \quad q(x) \equiv \sqrt{|p^2 - 8 \cos \lambda|}.$$

Literatura

- [1] Čížek, Martin: *Molekulární elektronika a rezonanční elektronový rozptyl*. Čs. čas. fyz. **55** (2005), 164.
- [2] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D.: *Solid State Physics*. Thomson Learning, Inc., 1976.
- [3] Datta, S.: *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, 1995.
- [4] Boykin, T. B., Klimeck, G.: *The discretized Schrödinger equation and simple models for semiconductor quantum wells*. Eur. J. Phys. **25** (2004), 503–514.
- [5] Feynman, R. P., Leighton, R. B., Sands, M.: *Feynmanovy přednášky z fyziky 3/3*. Fragment, Havlíčkův Brod, 2002.
- [6] Dresselhaus, M., Dresselhaus, G., Eklund, P., Saito, R.: *Carbon nanotubes*. Physics World **1** (1998).

