

TDK dolgozat

Kötött és rezonáns elektronállapotok zárt végű szén nanocsövekben

Szerző:

Markó István

Fizika MSc, 2. éves hallgató
BME

Témavezető:

Dr. Zaránd Gergely

Egyetemi tanár
BME Elméleti Fizika Tanszék

Konzulens:

Szombathy Dominik

Doktorandusz
BME Elméleti Fizika Tanszék



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BME
2024

Tartalomjegyzék

1. Bevezető	2
2. Elméleti összefoglaló	3
2.1. A széntől a grafénig	3
2.2. Szén nanocsövek	5
2.3. Zárt nanocsövek topológiája	10
2.4. Kernel polinom módszer	11
3. Eredmények	13
3.1. Kernel polinom módszer tulajdonságai	13
3.2. Egzakt spektrumok vizsgálata	14
3.3. Kiválasztott nanocsövek eredményei	16
3.4. Kéttomos Hubbard-modell	20
3.5. Több cső eredménye és a speciális nanocső	24
4. Konklúzió	26
A. (7,5)-ös cső összes karakterisztikus rezonanciája.	29
B. (8,4)-es cső összes karakterisztikus rezonanciája.	30
C. (10,0)-ás cső összes karakterisztikus rezonanciája.	32

1. Bevezető

A mai fizika egyik legintenzívebben kutatott területe a nanofizika, melynek fontos alkalmazásai vannak a gyógyszeriparban, kvantumtechnológiákban vagy anyagtudományban is [1, 2]. A szén nanocsövek a nanorendszerek prototipikus példái, egzotikus áramvezetési, mechanikus és termikus tulajdonságokkal rendelkeznek, ami ígéretes anyaggá teszi őket a felhasználás szempontjából [3]. Bár a szén nanocsövek az első felfedezett nano struktúrák között voltak, széles körű tanulmányozásuk ellenére rengeteg nyitott kérdés maradt velük kapcsolatban.

A szén nanocsövek szerkezetük szerint “felcsavart” nanocsövek. A nanocsövekben tiltott sáv jöhet létre, a felcsavarási vonalak orientációjának függvényében, és a nanocső ilyenkor egy kvázi-egydimenziós félvezetővé válik [4]. Közelmúltbeli kutatási eredmény, hogy nyílt végű nanocsövekben topológiaiailag védett kötött állapotok jöhetnek létre, amik spinek megjelenéséhez vezetnek a nanocső végein [5]. Ezek az állapotok a félvezető nanocsövek tiltott sávjában találhatóak. Kutatásomban azt vizsgálom, hogy mi történik ezekkel a kötött állapotokkal a sisak lefedése esetében.

A nanocsövekhez egy a M. Robinson és N.A. Marks által fejlesztett és publikussá tett kóddal [6, 7] generáltam ‘sapkákat’, majd numerikus számolásokat végeztem szoros kötésű közelítést alkalmazva. A rövid (véges) csövek teljes energiaspektrumának a kiszámolására egzakt diagonalizációs módszert alkalmaztam, míg hosszú (végtelen) csövek esetében az atomokon megjelenő lokális állapotsűrűségek számolásához Csebisev sorfejtési módszert alkalmaztam [8]. Az utóbbi módszer lehetőséget adott arra, hogy a kötött állapotok mellett rezonanciákat is vizsgáljunk, amíg az egzakt diagonalizációs módszerrel a Fermi-energia értékét határozhattuk meg. A tiltott sávon belüli kötött elektronok spinstruktúrájának modellezésére egy egyszerű Hubbard modellt használtam.

Látni fogjuk, hogy a nyitott cső topologikusan védett állapotai teljesen eltűnnek a lefedett cső végéről, megjelennek viszont újak, melyeket a sisakok hoznak létre. Egy sisak általánosan legalább egy ilyen állapotot hoz létre a tiltott sávban, az esetek körülbelül felében kettőt, nagyon ritkán pedig hármat, mind különböző energiákon. Mivel a sisak mindkét végét ugyanazzal a sisakkal fedjük le ezért ezek az állapotok közel degeneráltak lesznek. Az esetek egy részében, amikor egy sisak legalább két kötött állapotot hoz létre és ezek közül az egyik közel van a vegyértéksávhoz, akkor az utóbbi félig betöltött lesz, ami szabad spin megjelenéséhez vezet. Vizsgálatom során látszik, hogy ezek az új állapotok a sisakokra lokalizálódnak, így a spinek a cső végein jelennek meg. A sisakon lévő kötött állapotokon kívüli a rezonanciák karakterisztikáit kvalitatívan vizsgáltam.

Mind a létrejövő kötött állapotok, mind pedig a rezonanciák valamilyen értelemben topologikus eredetűek: Euler tétele szerint ugyanis egy zárt, ötszögekből és hatszögekből álló nanocső pontosan 12 ötszöget tartalmaz. A létrejövő kötött állapotok és rezonanciák dominánsan ezekre az ötszögekre lokalizálódnak. Ez az Euler-féle topológia tehát dominál a sávszerkezet topologikus tulajdonságai felett.

Vizsgálataim szerint a (6,5) kiralitású nanocső különleges tulajdonságú. Ennek lehetséges sisakjai között egyetlen egynek van kis energiájú topológiája, így nagy eséllyel kísérleti mintákban főként ez az egy konfiguráció realizálódik. Az ilyen sisakokkal rendelkező cső végein létrejönnek a félig betöltött állapotok, ami spinek megjelenéséhez vezet. Egy közelmúltbeli publikációban bemutatott módszerrel nagy, 95%-ot meghaladó tisztaságban lehet ilyen csövet előállítani. [9]. Ez a cső kiváló lehetőséget kínál cső végi spinek és azok kölcsönhatásának kísérleti vizsgálatára. A váratkozás az, hogy a csővégi spinek között olyan kölcsönhatás jön létre,

ami függ a spinek nagyságától, a minta hosszától, illetve a környezet relatív permittivitásától [5]. Ha ez kísérletileg is igazolódna az lehetőséget teremtene cső végi spinek adattárolóként vagy kvantumbitként való felhasználására.

A dolgozatom szerkezete a következő. Először összefoglalom összefoglalom munkám elméleti hátterét. Kitérek a nanocsövek alapvető szerkezeti tulajdonságaira és csoportosítására, illetve szoros kötésű közelítésben meghatározom az elektromos tulajdonságaikat. Áttekintem, hogy zárt nanocsövek sisakjainak milyen megengedett topológiai lehetnek és, hogy ezeknek milyen energiavizonyaik vannak. Bemutatom a kernel polinom módszer elméleti hátterét, aminek a segítségével félvégtelen csövek sisakját vizsgáltam. A dolgozat második felében bemutatom az eredményeimet. Először a numerikus módszerem pontosságát és tulajdonságait taglalom, majd rendszerezem, hogy milyen falyta kötött állapotokat hoznak létre a sisakok a nanocsőben. Ezután vizsgálom két speciális cső sisakatomjainak a lokális állapotsűrűségeit, bemutatva a karakterisztikus rezonanciákat és ábrázolva a kötött állapotok sisakon lévő lokalizációját. A kétatomos Hubbard modell segítségével vizsgálom a cső végén létrejövő spinek elhelyezkedését a cső hosszának függvényében. A dolgozatomat összefoglalóval zárom.

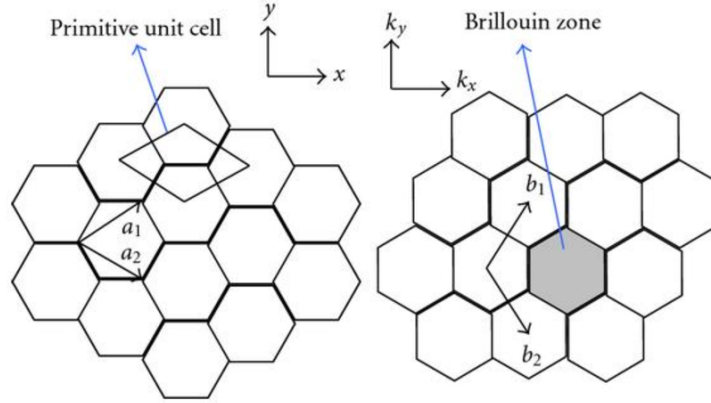
2. Elméleti összefoglaló

2.1. A széntől a grafénig

A grafén a szénatomok egy olyan elrendezése, ahol az atomok egy kétdimenziós hatszögrács csúcspontjain helyezkednek el. Ebben a rendszerben a szimmetria sp^2 hibridizációt tesz lehetővé, ahol (a z tengelyt a grafén síkjára merőlegesnek véve) az s pálya a p_x és p_y pályákkal hibridizálódik, szabadon hagyva a p_z pályát. A közeli atomokon lévő sp^2 pályák tovább hibridizálódnak egymással, alacsony energiájú kötő σ , és magas energiájú nemkötő σ^* elektronsávokat hozva létre. Ehhez hasonlóan, a p_z pályák hibridizációja egymással kötő π és nemkötő π^* sávokat hoz létre, viszont itt a felhasadás mértéke jóval kisebb, mivel a különböző atomokon lévő p_z elektronpályák kevésbé fednek át [10, 4]. A külső atomhéjakon lévő négy elektron pontosan betölti a kötési sávokat. A σ sávok elektronjai a nagy felhasadás miatt nem játszanak szerepet transzport folyamatokban, így a grafén elektromos tulajdonságát majdnem teljesen a π sáv elektronjai határozzák meg.

A grafén leírására a következőkben bemutatott formalizmust használom. A hatszögrács $\mathbf{a}_1$ és $\mathbf{a}_2$ bázisvektorai másodszomszédokat kötnek össze, hosszuk $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a \approx 0.246\text{nm}$ és egy rombusz alakú primitív cellát határoznak meg, két bázis atommal, melyek meghatározzák az A és B alrácsokat[11]. A reciproktérbeli bázisvektorokat jelöljük $\mathbf{b}_1$ és $\mathbf{b}_2$ -vel. A meghatározott Brillouin-zóna hatszög alakú, sarokpontjai $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$, melyek az A és B rácspontok reciproktérbeli megfelelői. A Bloch tétel alapján a $\mathbf{K}$ pontok ekvivalensek egymással, viszont inekvivalensek a $\mathbf{K}'$ pontokkal. Ennek az állításnak az analógja hasonlóan igaz a $\mathbf{K}'$ pontokra is. A számolásokhoz használt vektorok és az állandók értékei a következő táblázatban találhatók.

Név	Jel	Érték
C-C kötés hossza	a_{CC}	0.142 nm
Bázis vektorok hossza	a	$\sqrt{3}a_{CC} = 0.246\text{nm}$
Bázis vektorok	$\mathbf{a}_{1,2}$	$(\frac{\sqrt{3}}{2}, \pm\frac{1}{2})a$
Reciprok bázisvektorok	$\mathbf{b}_{1,2}$	$(\frac{1}{\sqrt{3}}, \pm 1)\frac{2\pi}{a}$
Brillouin-zóna két sarokpontja	$\mathbf{K}, \mathbf{K}'$	$\pm\frac{\mathbf{b}_2-\mathbf{b}_1}{3} = (0, \pm 1)\frac{4\pi}{3a}$



1. ábra. A grafén rácsszerkezete, bázisvektorai és reciprokrácsa. Forrás [12].

A grafén elektromos tulajdonságai egy egyszerű szoros kötésű közelítést használó modellel vizsgálható [13]. Csak elsőszomszédokat véve figyelembe a Hamilton operátor, másodkvantált formalizmusban a következő alakot veszi fel

$$H = -t \sum_{\mathbf{r}_A} \sum_{j=1}^3 (c_{\mathbf{r}_A}^\dagger c_{\mathbf{r}_A + \boldsymbol{\tau}_j} + \text{H.c.}), \quad (1)$$

ahol a $\boldsymbol{\tau}_i$, $i = 1, 2, 3$ vektorok, egy A rácspontot a három, B alrácson lévő elsőszomszédjával kötnek össze és a $c_{\mathbf{r}}^\dagger$ és $c_{\mathbf{r}}$ operátorok szerre létrehoznak illetve eltüntetnek egy π elektront az $\mathbf{r}$ helyen. t jelöli az átfedési integrál értékét, ami grafénben $t \approx 2.7\text{eV}$. Mivel a rendszerünk transláció invariáns, áttérhetünk a Fourier térbe a következő azonosságot felhasználva a

$$c_{\mathbf{r}_\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\sigma} c_{\sigma, \mathbf{k}}^\dagger, \quad \sigma \in \{A, B\} \quad (2)$$

összefüggést, ahol a $c_{\sigma, \mathbf{k}}^\dagger$ operátor létrehoz egy $\mathbf{k}$ impulzusú π elektront a σ alrácson, konjugált transzponáltja $c_{\sigma, \mathbf{k}}$ pedig eltüntet egyet. N az összes atom számát jelöli, és a normálási faktorunk azért $\sqrt{N/2}$, mert a transzformációt adott alrácra végezzük el.

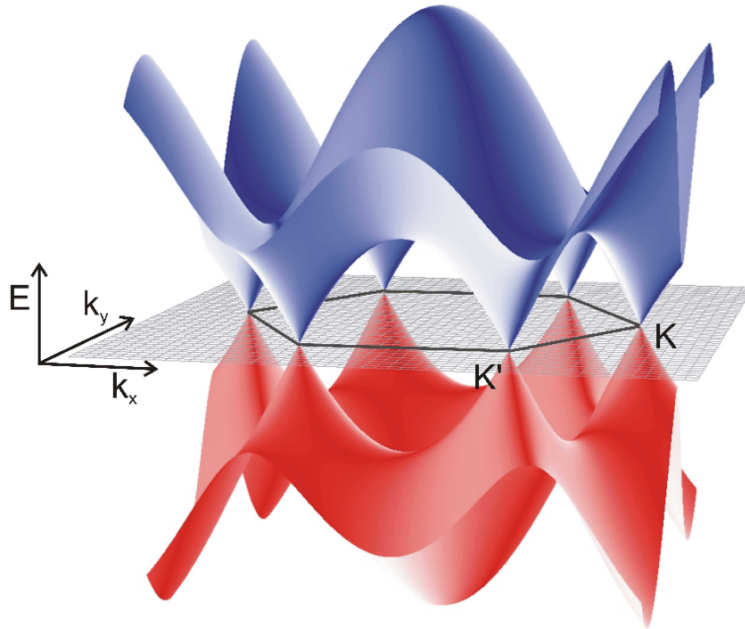
Visszahelyettesítve az 1-es egyenletbe és felhasználva az azonosságot miszerint $\sum_{\mathbf{r}_A} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_A} = N/2 \cdot \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, a következő blokkdiagonális Hamilton operátort kapjuk

$$H = \sum_{\mathbf{k}} (c_{A, \mathbf{k}}^\dagger \quad c_{B, \mathbf{k}}^\dagger) (-t) \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{\mathbf{k}} \\ \Delta_{\mathbf{k}}^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{A, \mathbf{k}} \\ c_{B, \mathbf{k}} \end{pmatrix} \equiv \sum_{\mathbf{k}} \Psi^\dagger h(\mathbf{k}) \Psi, \quad (3)$$

ahol $h(\mathbf{k})$ a Bloch Hamiltoni mátrix és $\Delta_{\mathbf{k}} = \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$. Belátható, hogy az energia sajátértékek megegyeznek a Bloch Hamiltoni mátrix sajátértékeivel, melyek $E(\mathbf{k})_{\pm} = \pm t|\Delta_{\mathbf{k}}|$. A spektrum a 2-es ábrán látható. A vezetési és vegyérték sávok pontosan a diszkrét $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ pontokban érnek össze, ahol az állapotsűrűség zérus. Mivel az elektronok pontosan betöltik a π vegyérték sávot, a Fermi-energia ezen pontokban metszi a sávszerkezetet. Ezeket az anyagokat, ahol a tiltott sáv szélessége pontosan zérus félfémeknek nevezzük. Ebből következik, hogy a kis energiájú gerjesztésekből adódó transzportfolyamatok a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ pontok közvetlen környezetében mennek végbe. Adódik tehát, hogy a diszperziós relációt a sarokpontoknál elsőrendű közelítésben vizsgáljuk. Átírva a $\Delta_{\mathbf{k}}$ változót a $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \boldsymbol{\kappa}$ vagy $\mathbf{k} = \mathbf{K}' + \boldsymbol{\kappa}$ helyettesítéseket használva és $\boldsymbol{\kappa} = 0$ körül elsőrendben sorfejtve a kétdimenziós, zérus tömegű Dirac Hamiltonit kapjuk, amiből a következő, lineáris diszperziós reláció adódik

$$E(\boldsymbol{\kappa})_{\pm} = \pm \hbar v_F |\boldsymbol{\kappa}|, \quad (4)$$

ahol $v_F = 3ta/(2\hbar) = (1/\hbar)|\nabla_{\mathbf{k}} E| \approx 8 \cdot 10^5 \text{ m/s}$ a Fermi-sebesség. Látható tehát, hogy a diszperziós reláció kúp alakú a sarokpontok közelében, ezeket Dirac kúpoknak hívjuk, a $\mathbf{K}$ illetve $\mathbf{K}'$ pontokat pedig Dirac pontoknak [14].



2. ábra. A grafén diszperziós relációja. Forrás [15].

2.2. Szén nanocsövek

Egy tetszőleges, egyfalú szén nanocső egy egy réteg vastagságú, végtelen hosszú graféncsík felcsavarásával hozható létre. Egy ilyen felcsavarást határoz meg a kiralitás-vektor $\mathbf{C}_h$, ami két olyan atomot köt össze amik felcsavarás után egybeesnek. Ez a vektor merőleges a csík, tehát a nanocső irányára és mivel a grafénon két atomot köt össze bármely esetben felírható a grafén bázisvektorainak egész számokkal vett lineáris kombinációja ként, tehát $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, ahol n és m egész számok. Az (n, m) számkettést nevezzük kiralitásnak, ezek alapján csoportosítjuk a nanocsöveket. A grafén szimmetriájából adódóan a kiralitást megszoríthatjuk az

$n \geq m \geq 0$ esetekre, az általánosság elvesztése nélkül. Három speciális eset különböztetünk meg, a cikk-cakk nanocsöveket, amikor $n = m$, a karosszék nanocsöveket, amikor $m = 0$ és a királis nanocsöveket, melyek az összes maradék nanocsövet foglalják magukba. Az első két kategória nevüket onnan kapták, hogy a szénatomok elrendezése a nanocső irányával merőleges vágásánál, hasonló alakzatot alkotnak. A nanocső tekinthető egy egydimenziós kristálynak, melynek az elemi celláját a csővel párhuzamos T bázisvektor határozza meg, ami az a legrövidebb C_h -ra merőleges vektor, mely két rácspontot köt össze. Legyen $d = \gcd(n, m)$, a királ indexek legnagyobb közös osztója, ekkor $T = \sqrt{3}C/d_T$, ahol

$$d_T = \begin{cases} d, & \text{ha } n - m \text{ nem osztható } 3d\text{-vel} \\ 3d, & \text{ha } n - m \text{ osztható } 3d\text{-vel.} \end{cases} \quad (5)$$

A nanocső elemi cellája jóval nagyobb mint a grafén elemi cellája, emiatt több atomot tartalmaz, ami majd később látni fogjuk fontos szerepet játszik az energiaspektrum alakjában.

Mivel a nanocső átmérője általában jóval nagyobb mint az atomok közötti távolság, a grafén sáv szerkezete jó közelítéssel nem változik meg a felcsavarás következtében, egy periodikus határfeltételtől eltekintve [16], amit "zone folding" közelítésnek hívunk. A létrjövő spin-pálya kölcsönhatástól eltekintünk. A cső forgási szimmetriája miatt a hullámfüggvény invariáns kell legyen a C_h kiralitás-vektorral való eltolásra, ami a hullámszám vektorra a $\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h = 2\pi l$ megszorítást adja, ahol l egy egész szám. Ez megegyezik azzal a feltétellel, hogy a hullámszám a cső tengelyére merőleges komponensének a hossza legyen $k_C = 2\pi l/|\mathbf{C}_h| = 2l/D$, ahol D a cső átmérője. A rendszer megengedett hullámszámai ebből következően egymástól egyenlő távolságra lévő, párhuzamos egyenesekre esnek, ezeket kvantálási egyeneseknek nevezünk. Láttuk, hogy a grafénban a vezetési és vegyérték sávok pontosan a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ pontokon érnek össze, ebből következően egy nanocső csak akkor marad fémes, ha az említett kvantálási vonalak pontosan átmennek ezeken. Ha nem metszik a sarokpontokat akkor az energiaspektrumban egy véges nagyságú tiltott sáv jelenik meg, félvezető nanocsövet eredményezve. A Brillouin-zóna szimmetriájából belátható, hogy minden félvezető esetben a kvantálási egyenesek minimum $|\Delta\kappa_\perp| = 2/(3D)$ távolságra vannak a sarokpontoktól, tehát visszahelyettesítve a 4 egyenletbe a tiltott sáv nagyságára az

$$E_G = E_+(\Delta\kappa_\perp) - E_-(\Delta\kappa_\perp) = 2\hbar v_F \cdot \frac{2}{3D} \approx 700 \text{ meV} \quad (6)$$

értéket kapjuk, ahol a D átmérőt 1nm-el becsültük. Zone folding közelítésben a következő egyszerű szabály határozza meg a nanocső vezetési tulajdonságát: ha $n - m$ hárommal osztható, akkor a cső fémes, másképp félvezető. Ebből adódóan a félvezető nanocsövek 2 az 1 arányban meghaladják a fémes nanocsövek számát.

Nyílt végű félvezető nanocsövek ismert tulajdonsága, hogy kiralitástól függően topológiailag védett, zérus energiájú, degenerált kötött állapotokat hoznak létre a tiltott sávban, melyek félig betöltöttek és a cső végein lokalizálódnak [17]. Közelmúltbeli eredmény, hogy hosszútávú Coulomb kölcsönhatást figyelembe véve is megtalálhatóak ezek az állapotok, így kölcsönható spinek jelennek meg nanocsövek végein [5]. A következőkben bemutatom a [17] forrásban leírt módszert, amivel a nanocsövek energiaspektrumának kiszámolása egy egydimenziós problémává alakítható. Látni fogjuk, hogyan függ az eredménytől a topológiailag védett állapotok száma, illetve, hogy a diszperziós reláció hogyan függ a nanocső elemi cellájának a nagyságától. Az analitikus eredmény továbbá segítséget nyújt az általunk használt közelítési módszer konvergálásának a vizsgálatához.

A számoláshoz az 1-es egyenletben már felírt Hamilton operátort fogom használni. A csőben fellelhető új szimmetriák az r_A és r_B rácsvektorok ügyes parametrizálásával használhatók ki. Könnyen látható, hogy egy nanocsőnek d -edfokú forgási szimmetriája van a tengelye körül, ahol, az ezelőtti definíciót használva $d = \text{gcd}(m, m)$. A tengely körüli $2\pi/d$ -vel való forgatás a grafénrácsra való C_h/d -vel való translációnak felel meg. A végtelen cső spirális szimmetriával is rendelkezik, ami pedig az $\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2$ vektorral való translációnak felel meg, ahol a p és q egész számok a

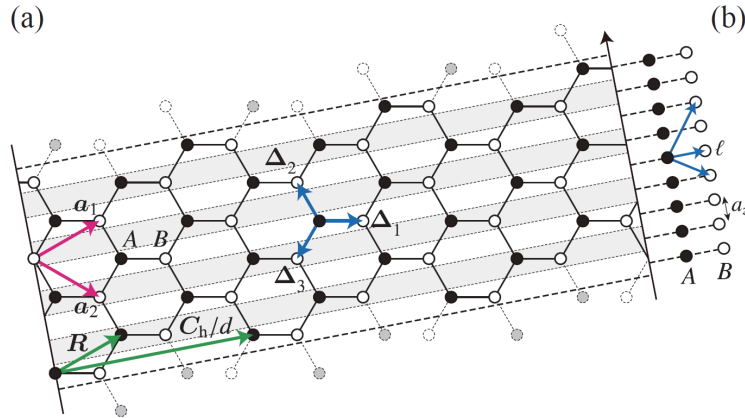
$$mp - nq = d \quad (7)$$

egyenlet megoldásai. Ez gyakorlatilag megegyezik a cső tengelye mentén $a_z = \sqrt{3}da^2/(2\pi D)$ -vel való eltolás és a tengelye körüli θ_z -vel való kis elforgatás együttesével. A θ_z értékét most nem adjuk meg, csak a spirális szimmetria szemléltetése végett említettem meg. Az $\mathbf{R}$ és C_h/d vektorokra mint új bázisvektoraink tekintünk, melyek segítségével minden A és B alrácsra lévő, különböző atomot egyéni indexel jelölhetünk, a következő módon

$$\mathbf{r}_{A,l,\nu} \equiv l\mathbf{R} + \nu(C_h/d), \quad (8)$$

$$\mathbf{r}_{B,l,\nu} \equiv l\mathbf{R} + \nu(C_h/d) + \boldsymbol{\tau}_1, \quad (9)$$

ahol az l egész szám és $\nu = 0, 1, 2, \dots, d-1$. Tehát minden l és ν számpárhoz hozzárendeljük az A alrács egy atomját és az abból $\boldsymbol{\tau}_1$ -el való eltolással kapott B alrács egy atomját. A 3-as ábrán látható, az indexek fizikai jelentése, miszerint ν jelöli, hogy a cső átmérőjének melyik bázisán vagyunk, illetve l azt, hogy a cső iránya mentén melyik a_z állandó által meghatározott sávban. Így véges hosszúságú csövek esetén is helytálló ez a leírás, annyi különbséggel, hogy az első indexet is megszorítjuk egy intervallumra, tehát $l = 0, 2, \dots, L$, ahol La_z a cső hosszával egyenlő.



3. ábra. A nanocső parametrizációja. Forrás [17]. Ezen az ábrán a jelölés kissé eltér attól amit én használtam, itt $\Delta_i \equiv \boldsymbol{\tau}_i$, $i = 1, 2, 3$.

Emlékezzünk, hogy az 1-es összefüggésben az A alrácspontokhoz adjuk hozzá az első-szomszédokba mutató $\boldsymbol{\tau}_i$ vektorokat, így járva be a B alrácsot. Vegyük észre, hogy a (8, 9) egyenletekben definiált indexelést ez az eltolás az $i = 2, 3$ esetekben megváltoztatja, tehát $\mathbf{r}_{A,l,\nu} + \boldsymbol{\tau}_i \neq \mathbf{r}_{B,l,\nu}$. Az általános esetet az

$$\mathbf{r}_{A,l,\nu} + \boldsymbol{\tau}_i = \mathbf{r}_{B,l+\tau'_i,\nu+\tau''_i} \quad (10)$$

összefüggés adja meg, ahol $\tau'_1 = \tau''_1 = 0$, $\tau'_2 = n/d$, $\tau''_2 = -p$, $\tau'_3 = -m/d$, és $\tau''_3 = q$, melynek segítségével átírhatjuk az 1-es Hamiltoni operátort mint

$$H = -t \sum_l \sum_{\nu=0}^{d-1} \sum_{j=1}^3 (c_{A,l,\nu}^\dagger c_{B,l+\tau'_j,\nu+\tau''_j} + \text{H.c.}), \quad (11)$$

ahol $c_{\sigma,l,\nu}^\dagger$ létrehoz, $c_{\sigma,l,\nu}$ pedig eltüntet egy π elektront az $\mathbf{r}_{\sigma,l,\nu}$ rácspontban, $\sigma \in \{A, B\}$. A szemléltetés fontossága végett az l és ν indexekre a Fourier transzformációkat szerre fogjuk elvégezni. Először a ν koordinátát transzformálva a Hamilton operátorunk blokkdiagonálissá alakul, $H = \sum_{\mu=0}^{d-1} H_\mu$ ahol

$$H_\mu = -t \sum_l \sum_{j=1}^3 (e^{i2\pi\mu\tau''_j/d} c_{A,l,\mu}^\dagger c_{B,l+\tau'_j,\mu} + \text{H.c.}). \quad (12)$$

Jelen esetben a $\mu = 0, 1, \dots, d-1$ index az elektron nanocső tengelye körüli pályamomentumának felel meg, amiből egy mágneses momentum is adódik. Ez a Hamiltoni operátor egy olyan egydimenziós problémát határoz meg, aminek a rácsállandója a_z és furcsa megkötésekkel rendelkezik a transzportfolyamatokra, hiszen megtörténhet az, hogy adott atomról az elektron egyik irányban elsőszomszédra, a másik irányban pedig csak másodszomszédra ugorhat, ahogy ez a 3-as ábrán is látható. $c_{\sigma,l,\mu}^\dagger$ tehát létrehoz, $c_{\sigma,l,\mu}$ pedig eltüntet egy μ pályamomentummal rendelkező elektront, mely az egydimenziós rács l indexel jelölt rácspont σ alrácán tartózkodik. Ilyen egydimenziós rendszerek véges eseteiben gyakran előfordul, hogy ha a rendszer félvezető akkor topologikusan védett végállapotok jönnek létre, melyek zérus energiájúak. Látni fogjuk, hogy ez félvezető csövekben megtörténik.

Transzformálva az l indexet a 3-as összefüggéssel teljesen analóg eredményt kapunk

$$H_\mu = \sum_k (c_{A,k,\mu}^\dagger, c_{B,k,\mu}^\dagger) (-t) \begin{pmatrix} 0 & f_\mu(k) \\ f_\mu(k)^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{A,k,\mu} \\ c_{B,k,\mu} \end{pmatrix} \equiv \sum_k \Psi_\mu^\dagger h_\mu(k) \Psi_\mu \quad (13)$$

, ahol k az 1D Brillouin-zóna értékeit veszi fel, $-\pi/a_z \leq k < \pi/a_z$ és

$$f_\mu(k) = \sum_{j=1}^3 e^{i2\pi\mu\tau''_j/d} e^{ika_z\tau'_j}. \quad (14)$$

Így a diszperziós reláció, adott μ pályamomentum esetére egyszerűen adódik mint $E_\mu(k) = \pm t |f_\mu(k)|$. Ebből az eredményből megkaphatjuk a már említett összefüggést, miszerint a nanocső fémes, ha $n - m$ osztható hárommal vagyis az $f_\mu(k)$ függvénynek létezik zérushelye, melyet azon μ és k értékeknél veszi fel, melyek a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ sarokpontokhoz tartoznak. A kapott diszperziós relációk gyakorlatilag megegyeznek az előző alpontban taglalt kvantálási egyeneseikkel, tehát az elektron megengedett $\mu = 0, 1, \dots, d-1$ pályamomentumai határozzák meg őket.

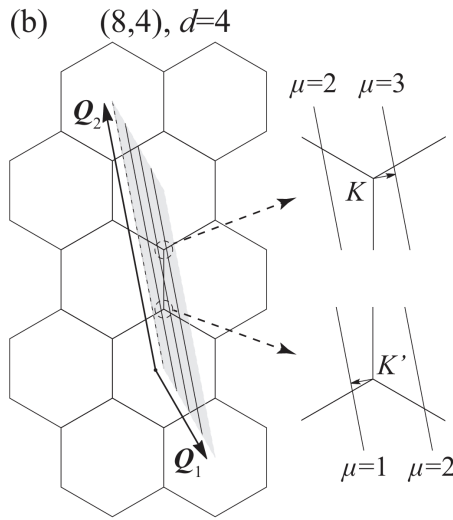
A kvantálási egyeneseket ábrázolhatjuk a reciproktérben, hogy egy szemléletes képet kapjunk [18]. Defináljuk a $\mathbf{Q}_1$ és $\mathbf{Q}_2$ reciproktérbeli vektorokat

$$\mathbf{Q}_1 = -q\mathbf{b}_1 + p\mathbf{b}_2, \quad \mathbf{Q}_2 = \frac{m}{d}\mathbf{b}_1 - \frac{n}{d}\mathbf{b}_2, \quad (15)$$

melyek szerre a C_h/d és R vektorok megfelelői, tehát teljesülnek a $Q_1 \cdot C_h/d = Q_2 \cdot R = 2\pi$ és $Q_1 \cdot R = Q_2 \cdot C_h/d = 0$ azonosságok. A megengedett hullámszámvektorokat a

$$k = \mu \frac{Q_1}{d} + k \frac{Q_2}{|Q_2|} \quad (16)$$

összefüggés adja meg, ahol $\mu = 0, 1, \dots, d-1$ a már megszokott pályamomentumot jelöli és k hasonlóan az egydimenziós első Brillouin-zónában vesz fel értékeket. A Q_1 és Q_2 vektorok egy elemi cellát határoznak meg a reciproktérben, ez az elemi cella a legalkalmasabb arra, hogy átlássuk a kvantálási vonalak szimmetriáit. Ahogy az a 4 ábrán látható a diszperziós reláció ezen cellán belül jár be egy periódust és párhuzamosan fut végig a cella oldalaival.



4. ábra. A kvantálási egyenesek. Forrás [18].

A $h_\mu(k)$ Bloch Hamiltoni mátrix antikommutál a σ_z Pauli mátrixal, amit királis szimmetriának nevezni. Ezen szimmetriának köszönhetően véges tiltott sáv esetében definiálhatjuk a winding számot adott μ pályamomentumú elektron esetére

$$w_\mu = \int_{-\pi/a_z}^{\pi/a_z} \frac{dk}{2\pi} \frac{\partial}{\partial k} f_\mu(k) \equiv \frac{1}{2\pi} \oint_{\text{BZ}} d \arg f_\mu(k), \quad (17)$$

ahol $\arg f_\mu(k)$ jelöli a szöget, amivel a valós tengely pozitív felét el kell forgatni az origó körül, hogy átmenjen az $f_\mu(k)$ komplex számnak megfelelő ponton. A winding szám szemléletesen azt jelöli, hogy a $f_\mu(k)$ komplex függvény hányszor kerüli teljesen körbe az origót, ahogy k végigmegy az egydimenziós Brillouin-zónán. A winding számok határozzák meg a végeken lévő, topologikusan védett állapotok N_{edge} számát,

$$N_{edge} = 4 \sum_{\mu=0}^{d-1} |w_\mu| \quad (18)$$

egy hosszú de véges nanocső esetében, ezt az összefüggést a "bulk edge correspondence"-nek nevezik. A 4-es együttható a kettes spindegeneráltság és a cső két vége miatt jelenik meg. A reláció pontos levezetését most nem taglaljuk. Ezek a végállapotok mind zéró energián találhatóak és félig betöltött spektrum esetén pontosan félig betöltöttek.

2.3. Zárt nanocsövek topológiája

Ebben az alfejezetben a zárt nanocsövek által felvett lehetséges geometriákat taglalom, illetve azok energiaviszonyait. Az előzőekben bemutatott számítás, miszerint topologikus állapotok jelenhetnek meg egy hosszú nanocső végén, nyitott csövekre vonatkozott, viszont ezeknek a csöveknek a kísérleti vizsgálata nehéz. A cső végén lévő atomoknak energetikailag az is kedvező kedvező, hogy egy félgömb szerű felületen szétoszoljanak, megtartva így a hármas koordinációs számukat (elsősomszédok számát) [19, 6]. Felmerül a kérdés tehát, hogy mi történik ekkor a félig betöltött élállapotokkal. Hogy erre válaszolhassunk először meg kell határozni milyen geometriák megengedettek egy nanocső végén, illetve, hogy ezek közül melyik a legkedvezőbbek energetikailag, végül ezeket a rendszereket kell vizsgálnunk. Látni fogjuk, hogy ez az egyszerűnek tűnő probléma valójában milyen gyorsan bonyolulttá válik, ahogy a nanocsövek átmérője nő.

Ha veszünk egy nanocsövet, ami mindkét végén le van zárva, akkor a rendszerünk gyakorlatilag egy konvex poliéder, melyre fennáll Euler törvénye, miszerint

$$V - E + F = 2, \quad (19)$$

ahol V a csúcspontok, esetünkben az atomok száma, E az élek, esetünkben az elsősomszédok közötti kovalens kötések száma és F az oldalak száma, amiket esetünkben az utóbbi kovalens kötések határoznak meg. Egyszerű számolásokból adódik, hogy nem létezik csak hatszögekből álló poliéder és, hogy ha csak ötszögeket engedünk meg, akkor atok száma pontosan 12 kell legyen. Ez a tény valójában a tér görbületét hozza kapcsolatba az elemi sokszögekkel. Hatszögekkel pontosan le tudunk fedni egy kétdimenziós síkot, így ezek a zérus görbülettel egyeznek meg, az ötszögek kisebb szöget zárnak be a csúcspontoknál, így pozitív görbületet határoznak meg, hasonló okokból a hétszögek pedig negatívát. Lehetőségünk van hétszögeket is felhasználni egy konvex poliéder esetében, viszont ekkor minden új hétszöghöz egy ötszöget is hozzá kell adnunk a rendszerhez, hogy a teljes görbület megmaradjon. Ha csak ötszögeket veszünk figyelembe tehát a nanocső két végén 6-6 ötszög kell elhelyezkedjen ahhoz, hogy lezáródhasson.

A levezetett összefüggés megegyezik a fullerének definíciójával, nanocsövekre tehát úgy is tekinthetünk mint meghosszabbított fullerénekre. Minden fullerén meghatároz egy nanocsövet, viszont egy nanocsőhöz több fullerén is tartozhat. Azt a szimpla kérdést, hogy egy adott nanocsőnek hányféle elrendezésű sisakja lehet a [20] forrásban taglalják. Elterjett álláspont az [19, 6], hogy azok a sisakok, melyeken izolált ötszögek találhatóak energetikailag kedvezőbbek, így valószínűbben jönnek létre, ennek megfelelően külön foglalkoznak ezzel az esettel, arra a következtetésre jutva, hogy a cső átmérőjével exponenciálisan nő a lehetséges sisakok száma mindkét esetben. Emiatt gyorsan unpraktikussá válik az összes lehetséges sisak vizsgálata, más módszerhez kell folyamodnunk.

A legkisebb energiájú sisakok megtalálása adott nanocső esetében egy nagyon nemtriviális probléma. Becslést kell adni a sisakon lévő atomok számára, illetve energiaviszonyok vizsgálatával meghatározni az ötszögek helyét a sisakon. Figyelembe véve sisakokat, melyeken létrejön egy plusz hétszög-ötszög defekt a probléma még bonyolulttá válik. Sisakok generálására a NanoCap programot használtam, melynek a működését a [6, 7], forrásokban taglalják. Azt a megállapítást teszik, két ismert sapkájú csövet vizsgálva és DFTB (density functional tight binding) számolásokat végezve az generált csövekre, hogy a program nagy valószínűséggel generál kis energiájú sisakokat. Ez a program hétszög-ötszög defektekkel rendelkező sisakokat

is generál, munkám alatt ilyen sisakokat is vizsgáltam, de a fókusz azokon a sisakokon volt, melyek csak különálló ötszögeket tartalmaztak, mivel ezeknek van a legnagyobb relevanciája valós rendszerekre nézve.

2.4. Kernel polinom módszer

Fedett csövek esetében nehéz a nyitott csövekhez hasonló analitikus számolásokat végezni, hisz elromlanak a translációs és forgási szimmetriáink, emiatt a numerikus számolási lehetőségek maradnak opcióként. Egzakt diagonalizációt használva azt az eredményt kaptam, hogy bizonyos csövek esetében léteznek állapotok a tiltott sávban, most már nem zérus energián, ám ahogy a csövek méretét növeljük ezek az állapotok energiája változik. Ahhoz, hogy megbizonyosodjunk, ezeket az állapotokat a sisakok generálják és nem a csövek véges méretéből adódnak "végtelen" hosszú csöveket kellene vizsgálnunk, melyek hossza eléri az $1000nm$ -es nagyságrendet, ami 100 ezres nagyságrendű rendszerméretet jelent. Láthatjuk tehát, hogy ekkora rendszerek esetében az egzakt diagonalizációs módszer használhatatlanná válik, közelítő módszerekre van szükség.

Az ilyen végtelen nanocsövek vizsgálatára a kernel polinom módszert használjuk [8], amivel a Csebisev-polinomokat használva sorfejthetjük a rendszer teljes és lokális állapotsűrűség függvényeit. Látni fogjuk, hogy ez a módszer jó konvergenciát ad az analitikus eredményekhez. A következőkben kitérünk a módszer működésére és alapvető tulajdonságaira.

Az elsőrendű n -edik Csebisev-polynom explicit alakja $T_m(x) = \cos[n \arccos(x)]$, melyből levezethető a

$$T_0(x) = 1, \quad T_{-1}(x) = T_1(x) = x, \quad (20)$$

$$T_{m+1}(x) = 2xT_m(x) - T_{m-1}(x),$$

rekurzív reláció, ami szemlélteti, hogy a függvény valóban egy polinom, illetve a későbbiekben fontos szerepet játszik az iteratív számolásokban. Könnyen belátható, hogy ezek a polinomok bázist alkotnak a $[-1,1]$ intervallumban értelmezett függvények terén az $\int_{-1}^1 \frac{f(x)g(x)}{\pi\sqrt{1-x^2}} dx$ belső szorzattal. Ennek értelmében a belső szorzatos terek tulajdonságai miatt bármely $[-1,1]$ -ben értelmezett függvény sorfejthető velük, ahol az együtthatókat a belső szorzat határozza meg. Numerikus számolásoknál viszont az a probléma adódik, hogy az integrál $\sqrt{1-x^2}$ szerint divergál, így a sorfejtés egy módosított változatát kell használnunk, miszerint egy tetszőleges $f(x) : [-1,1] \rightarrow \mathbb{R}$ függvényre

$$f(x) = \frac{1}{\pi\sqrt{1-x^2}} \left[\mu_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n T_n(x) \right], \quad (21)$$

ahol az együtthatók

$$\mu_n = \int_{-1}^1 f(x) T_n(x) dx. \quad (22)$$

A valós esetben természetesen csak véges számú együtthatókat határozunk meg és a tapasztalat azt mutatja, hogy a sorfejtés eredményének pontossága gyenge azon pontoknál ahol a függvény nem differenciálható, továbbá oszcillációk jelennek meg szakadási pontoknál és szingularitásoknál. Ezeket az oszcillációkat Gibbs oszcillációknak nevezzük. Ahhoz, hogy javítsunk ezeken a problémákhoz az úgynevezett Jackson kernelt fogjuk használni, ami tompítja

a nagy kitevőjű polinomokból adódó oszcillációkat miközben megtartja a sorfejtett függvény szigorú pozitivitását és az integráljának értékét. Ezek a tulajdonságok számunkra mind fontosak, hiszen lokális állapotsűrűség függvényeket fogunk közelíteni, amik szigorúan pozitívak, integráljuk egy és több szakadási pontot is tartalmazhatnak.

A kernel implementációja a következő: minden kiszámolt μ_n sorfejtési együtthatót megszorozunk egy g_n^J faktorról, ami az együttható n indexén kívül függ a kiszámolt együtthatók M számától és az értéke

$$g_n^J = \frac{1}{M+1} \left[(M-n+1) \cos \frac{\pi n}{M+1} + \sin \frac{\pi n}{M+1} \cot \frac{\pi}{M+1} \right]. \quad (23)$$

Bonyolultnak tűnő alakja ellenére az a függvény egy egyszerű alakú, n függvényében szigorúan monotonan csökken 0 és M között, egy koszinuszhoz hasonlóan. Valóban tehát a magas kitevőjű polinomok hatását csökkenti a sorfejtésben. Így végül a már véges számú kitevőkkel sorfejtett függvényünk alakja

$$f(x) \approx \frac{1}{\pi \sqrt{1-x^2}} \left[g_0^J \mu_0 + 2 \sum_{n=1}^M g_n^J \mu_n T_n(x) \right]. \quad (24)$$

Ahogy már említettük, esetünkben a módszert lokális állapotsűrűség függvények kiszámításához akarjuk használni. Képzeljünk el egy N rácsponttal rendelkező diszkrét rendszert tet-szőleges H Hamilton operátorral, melynek sajátvektorjai $|k\rangle$, E_k sajátértékekkel. Legyen az állapot amelyik adott i rácspontra lokalizálódik $|i\rangle$, ezek az állapotok ortonormált bázist alkotnak a Hilbert téren. Így a lokális állapotsűrűség az i rácsponton

$$\rho_i(E) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |\langle i|k\rangle|^2 \delta(E - E_k), \quad (25)$$

ami valójában az i rácspont kontribúciója az energiaspektrumhoz. Visszahelyettesítve ezt a 22-es kifejezésbe

$$\begin{aligned} \mu_n &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |\langle i|k\rangle|^2 T_n(E_k) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |\langle i|k\rangle|^2 \langle k|T_n(H)|k\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle i|k\rangle \langle k|T_n(H)|k\rangle \langle k|i\rangle = \frac{1}{N} \langle i|T_n(H)|i\rangle, \end{aligned} \quad (26)$$

ahol H a rendszer Hamilton operátora. A gyakorlatban, a gyorsaság miatt a $T_n(H)|i\rangle$ állapotokat a 20-as reláció alapján, iterálva számítjuk ki egymásból.

Fontos kiemelni, hogy az energia sajátértékek általában nem esnek bele a $[-1, 1]$ intervallumba. Továbbá ha beleesnek akkor a sorbefejtés alatt pontosságot veszünk, hisz a függvény egy része amit közelíteni próbálunk a konstans zéró. Emiatt minden esetben ajánlott újranormálni a Hamilton operátort, hogy sajátértékei pontosan a $[-1, 1]$ intervallumba essenek. Ehhez kell a maximum és minimum energiák ismerete, amikre becslést adhatunk ismert algoritmusok

segítségével is, de a mi esetünkben szerencsére ezek az értékek ismertek lesznek. A mátrix átskálázható mint $\tilde{H} = (H - b)/a$, ahol

$$a = (E_{max} - E_{min})/(2 - \epsilon), \quad (27)$$

$$b = (E_{max} + E_{min})/2. \quad (28)$$

Az kis értékű ϵ paraméter a stabilitási problémákat akadályoz meg, amik felmerülnek ha a spektrumba beleesnek a $[-1, 1]$ intervallum határai. A mi esetünkben ezt 0.01-nek választottuk meg. Az energia ugyanígy skálázódik.

Egy mátrix vektor szorzás idő komplexitása ritka mátrixok esetén $O(N)$, így M darab együtttható kiszámítása esetén a teljes iteráció $O(MN)$ operációt kíván. Ez nagy gyorsulás az egzakt diagonalizációval szemben, ahol még ritka mátrixokat használva is az időkomplexitás $O(N^2)$ és $O(N^3)$ közé adódik. Így egy általános, személyi számítógépet használva is lehetőségünk van 100 ezres nagyságrendű rendszerek vizsgálatára.

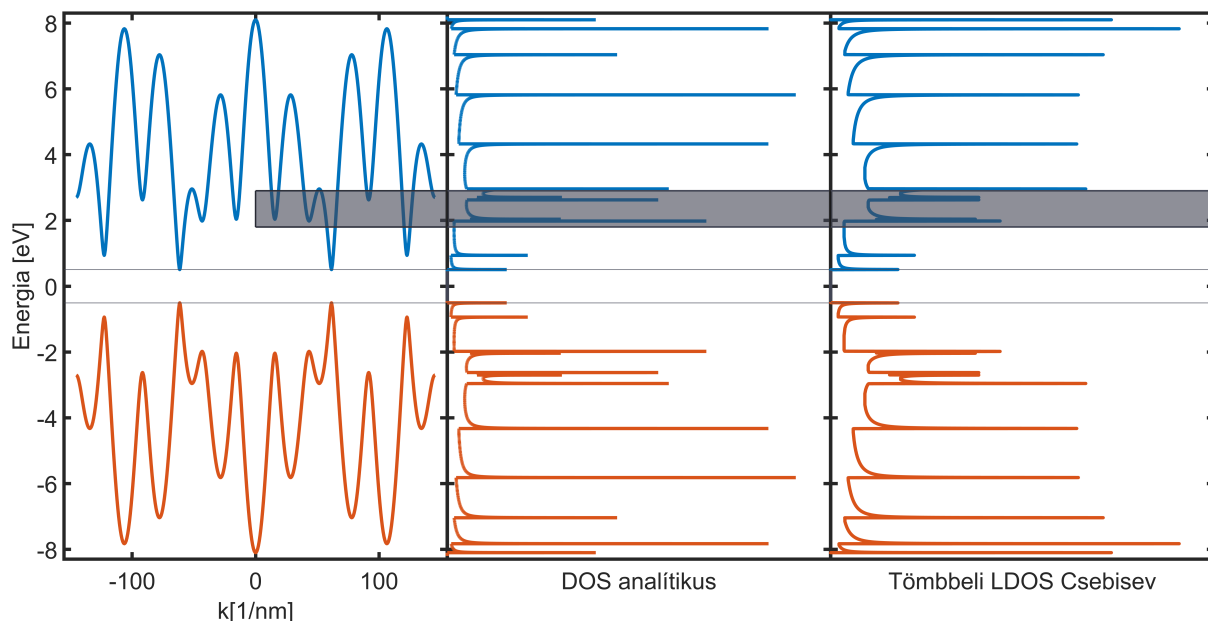
3. Eredmények

3.1. Kernel polinom módszer tulajdonságai

Ebben a fejezetben taglalom, hogy milyen konvergenciát mutat a leírt numerikus módszer a nanocső analitikus spektrumához és, hogy ennek függvényében milyen paramétereket választottam a későbbi számolásokhoz.

Ha megvizsgáljuk a 24-es összefüggést látjuk, hogy a sorfejtés egyetlen bemeneti paramétere a μ_n sorfejtési paraméterek M száma. Minél nagyobb ez a paraméter az algoritmus annál pontosabban megközelíti a kiszámolni kívánt függvényt, ami esetünkben a 25-ös egyenlőség által definiált lokális állapotssűrűség. Látható, hogy diszkrét rendszer esetén a lokális állapotssűrűség gyakorlatilag egymástól változó távolságokra lévő, különböző súlyú Dirac deltákat határoz meg. A $T_n(x)$ Csebisev-polinomok minél nagyobb kitevőjűek annál erősebben oszcillálnak az értelmezési tartományukon, így arra következtetünk, hogy megfelelően sűrű spektrum és kis M esetén az algoritmus a Dirac delták "burkolóját" fogja közelíteni, hisz a sorfejtési függvények között nem szerepel olyan, aminek a meredeksége elég nagy ahhoz, hogy bármely két Dirac delta között csökkenni, vagy nőni tudjon. Abban az esetben viszont, ha az M elég nagy, az algoritmus elkezd közelíteni magukat a Dirac deltákat, ami eleinte egy oszcillációnak tűnő eredményhez vezet (5-as ábra) és ahogy M tovább nő kirajzolódnak a Dirac delták alakjai. Természetesen nem praktikus felbontani az összes Dirac deltát, de az fontos, hogy a sorfejtés pontos legyen annyira, hogy a sorfejtett függvény összes különböző helyen lévő szingularitása tisztán látszódjon, hogy kvalitatív képet kaphassunk a rendszer energiáiról. A nanocsövek tömbbeli lokális állapotssűrűségük esetében a kiralitás növelésével a szingularitások száma és sűrűsége nő. A (8,3)-as csőnek egzaktul kiszámolt energiaspektruma, állapotssűrűsége és a közelített tömbbeli lokális állapotssűrűsége a 5-ös ábrán látható. A megjelenő szingularitásokat, melyek az energiaspektrum lokális minimum és maximum helyeiből adódnak Van Hove szingularitásoknak hívjuk.

Több számítást elvégezve azt tapasztaltam, hogy a nanocsövek spektruma esetén a megemlített oszcillációk nagyjából akkor kezdenek megjelenni miután a sorfejtési együttthatók száma eléri a rendszerméret nyolcad részét, tehát $M > N/8$. A cél minél nagyobb rendszerszámú csövek vizsgálata volt, hogy a lehető legnagyobb pontosságot tudjuk elérni a sorfejtésben és



5. ábra. A (8,3)-as nanocső spektrumának vizsgálata.

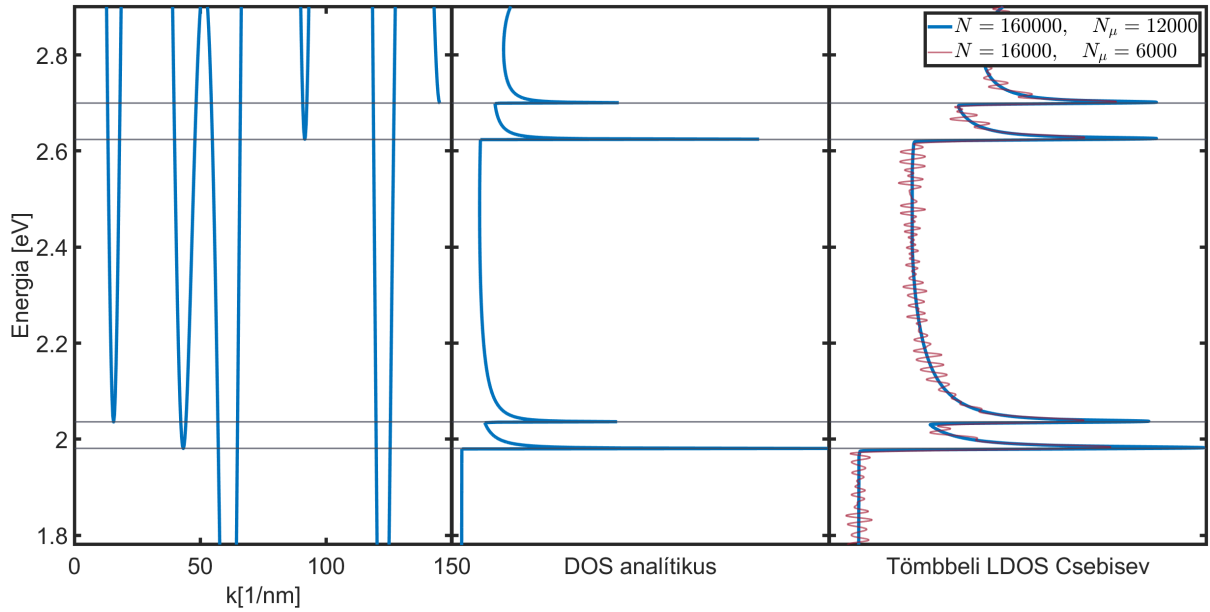
Bal oldalon a végtelen hosszú cső analitikusan számolt energiaspektruma. Középen az ebből számított állapotssűrűség. Jobb oldalon a Csebishev-módszerrel számolt lokális állapotssűrűsége egy $\sim 1600\text{nm}$ -es cső közepénél lévő atomnak.

meg tudjuk különböztetni a felmerülő rezonanciákat és szingularitásokat. A rendszerméretet $N \approx 160$ -ezernek vettük minden számolásban, amit főként a számítási kapacitásunk végeessége határozott meg. Ahogy növeljük a csövek kiralítását, úgy nő az átmérőjük is és ezzel a lehetséges atomszám a cső egy elemi cellájában. Így általánosan minél nagyobb egy cső átmérője annál rövidebb a hossza adott rendszerméret esetén. A választott rendszerméretre a legnagyobb átmérőjű csövek is elérik az $1\mu\text{m}$ -es hosszúságot, ami kvantummechanikailag végtelennek tekinthető. Ebben az esetben a vizsgált (8,3)-as kiralítású cső nagyjából 1600nm . A sorfejtési együtthatók számát $M = 12000$ -nek választottam meg, mivel az volt a tapasztalat, hogy ez elég nagy érték ahhoz, hogy a szingularitások szépen elkülönüljenek és annyival kisebb $N/8$ -nál, hogy nem merül fel az oszcillációk problémája.

A 6-os ábrán, felnagyítva látható a 5-ös ábra besatírozott régiója, ami a négy, egymáshoz legközelebbi szingularitást tartalmazza. Jól látható a sorfejtett esetben is szépen elkülönülő szingularitások csúcsai és a hasonlóság az analitikus és a sorfejtett állapotssűrűség között. Ábrázoltam továbbá egy esetet, ahol az említett oszcillációk lépnek fel, melyek abban a régiókban a leglátványosabbak, ahol kicsi az állapotssűrűség, mivel itt vannak a Dirac delták egymástól a legtávolabb.

3.2. Egzakt spektrumok vizsgálata

Ahogy a bevezetőben említettem, a dolgozat fő célja az volt, hogy választ adjunk a kérdésre, miszerint létezhetnek-e olyan lefedett nanocsövek melyeknek a tiltott sávjában félig betöltött kötött állapotok találhatóak, hasonlóan a fedetlen nanocsövekhez. A kutatásom alatt több csőnek megvizsgáltam az egzakt spektrumát, ebben a fejezetben összesítem a megfigyeléseimet a



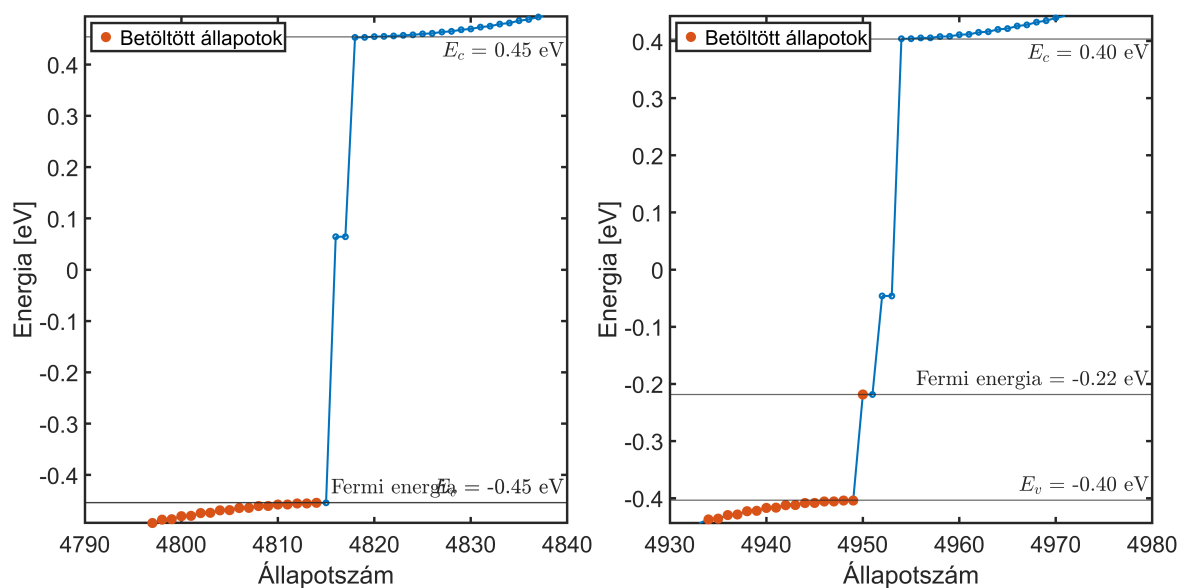
6. ábra. Ráközelítve az 5-ös ábra besatírozott sávjára, ami a négy legközelebbi Van Hove singularitást tartalmazza.

tiltott sávban felbukkanó sajátértékek tulajdonságaival kapcsolatban, felállítva egy rendszerezést.

A kiválasztott sisakok esetében figyeltem arra, hogy ahol lehetséges, előforduljanak olyan sisakok, melyeken csak szeparált ötszögeket tartalmaznak, mivel ezek a legkisebb energiájú elrendezések. Ezeken kívül az általánosság végett ahol rendelkezésre állt vizsgáltam sisakokat melyeken érintkező ötszögek, illetve hétszögek is megtalálhatóak. Az összes csövet vizsgáltam, melynek az átmérője nagyobb mint 0.65nm, félvezető és a kiralitására fennáll, hogy $n, m \leq 11$. Ez összesen 31 különböző nanocső és figyelembe véve a sisakokat 149 különböző rendszer.

Különböző csőhosszakat vizsgáltam, $N \approx 10$ -ezres rendszerméretig. Az volt a tapasztalat, hogy a tiltott sávban páros számú sajátállapot jelenik meg, melyek az IPR (inverse participation ratio) mérték alapján hosszról függetlenül néhány atomra terjednek ki, továbbá, hogy ahogy növeljük a cső hosszát kettesével degenerálttá válnak és ezek a létrejövő sajátállapot párok különböző energiákhoz konvergálnak be. Ábrázolva a megtalálási valószínűségeket azt láttam, hogy ezek az állapotok a cső végein lokalizálódnak, illetve, hogy az azonos energiájú állapotok a cső ellentétes végein találhatóak és egymás tükörképei. Ebből arra következtethetünk, hogy ezeket az állapotokat a sisakok eredményezik és azért válnak kettesével degenerálttá a cső méretének növekedésével, mert egyre jobban közelítenek a félvégtelen nanocső spektrumához, amely a két sisakra a szimmetria miatt ugyanaz. Ezeket az eredményeket megerősítik a Csebisev-módszerrel számított végtelen csövek sisak atomjainak a lokális állapotsűrűségei. Számolásokat végezve olyan csövekre melyeknek az egyik fele zárt és a másik nyílt azt látjuk, hogy a degenerált párokból egy-egy állapot eltűnik és megjelenik két kötött állapot a tiltott sáv két szélén, ellentétes energiákon. Ilyen félvégtelen csövekben a Csebisev-módszert használva azt látjuk, hogy az újonnan megjelent kötött állapotok csak a szabad végen találhatóak meg és a sisak lokális állapotsűrűsége nem változik meg, alátámasztva, hogy a kétszeresen fedett nanocső kötött állapotait a sisakok eredményezik.

A sisakokra lokalizálódott állapotok száma szerint három eset különböztethető meg: egy sisak 1, 2, vagy 3 állapotot hoz létre, ami a spektrumban 2, 4, vagy 6 állapotként jelenik meg a tiltott sávban. Az első és második esetek szerre 72 és 67-szer történnek meg, majdnem az esetek felében, míg a harmadik eset csupán 8-szor jön létre. Az első esetben a két állapoton sosem található elektron, a Fermi-energia mindig a vegyértéksáv tetején található, továbbá a két degenerált állapot mindig a tiltott sáv alsó részében, vagy a zéró energia környékén található, sosem a vezetési sáv közelében. A második eset két alesetre bontható: az első alesetben, a négy állapotból kettő a vezetési sáv közelében található és az egyik kötött állapot sem betöltött, a második alesetben viszont a kisebb energiával rendelkező sajátérték pár a vegyérték sávhoz közel helyezkedik el és minden esetben pontosan egy állapota betöltött. Egy ilyen aleset a 7-es ábrán látható. A harmadik esetben a degenerált állapotpárokból egy a vezetési sávhoz, egy pedig a vegyérték sávhoz van közel és a harmadik valahol a kettő között helyezkedik el. Ezekben az esetekben a vegyértéksávhoz közeli állapotpárból ugyancsak pontosan egy betöltött.



7. ábra. A tiltott sávban lévő kötött állapotokból a kisebb energiájúak félig vannak betöltve, az elektronok így itt megoszlanak a két állapot között.

Több esetet találtunk tehát ahol a tiltott sávban félig betöltött, degenerált állapotok találhatóak, 26-ot a megvizsgált 149-ből. Az a konklúziónk, hogy a sisakok az esetek zömében kötött állapotokat hoznak létre a tiltott sávban. Az, hogy egy sisak miért egy, kettő, vagy három állapotot hoz létre, illetve, hogy egy sisak pár mikor hoz létre félig betöltött állapotpárokat nehéz megállapítani. A tapasztalat annyit mutat, hogy a két sisak együtt legfeljebb egy elektront visz fel a tiltott sávba a vegyérték sávból.

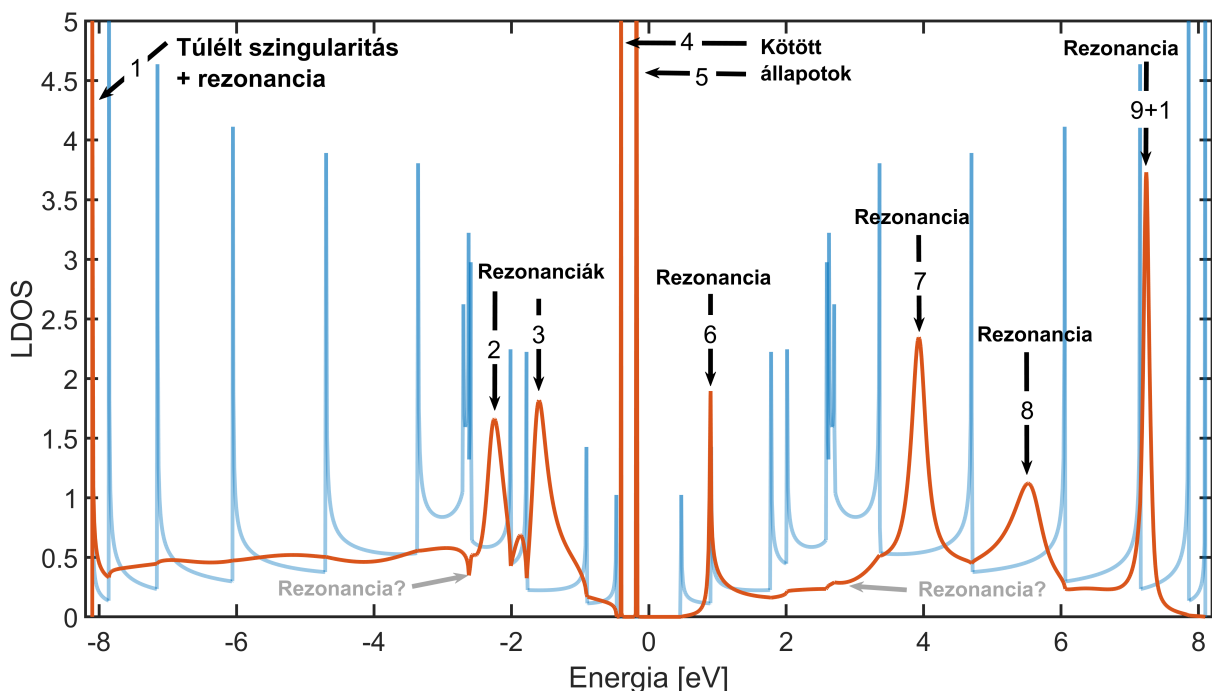
3.3. Kiválasztott nanocsövek eredményei

A következőkben bemutatok egy rendszert, melynek a tiltott sávjában félig betöltött, degenerált állapotok találhatóak, továbbá egy nagyobb térbeli szimmetriával rendelkező rendszert, melyen a rezonanciák egy része kiemelkedően éles.

Ahogy azt az elméleti összefoglalóban említettem a cső átmérőjének méretével exponenciálisan nő a lehetséges sisakok száma. A (7,5)-ös csövek esetében azon sisakok száma, melyeken

csak különálló ötszögek találhatók 14, ami egy relatíve kis szám [20]. A NanoCap program segítségével ennek két variációját sikerült generálni, amiből arra következtethetünk, hogy ez a két sisak az energetikailag legkedvezőbb ezen nanocső esetében. Kiszámítva a spektrumot azt vettük észre, hogy minden sisak esetében létrejönnek félig betöltött kötött állapotok, még azokban is amikor a sisakokon hétszögek is találhatók. Vizsgálatok azt mutatják, hogy a (7,5)-ös csövek előfordulási aránya magas valós minták esetében [19].

A véges rendszer egzakt diagonalizációjának az eredménye a 7-es ábrán látható, ahol az alsó kötött állapot valóban félig betöltött, a kötött állapotok elrendezése követi az előző alfejezetben taglaltakat. A Csebishev-módszerrel kiszámítottam az összes sisak atom lokális állapotosűrűségét, melyek nagyon nemtriviális tulajdonságokat mutattak. Az volt a várakozás, hogy a sisak nélküli csövön megjelenő végállapotok rezonanciák formájában szétterjednek a sisakon és, hogy számuk és talán elhelyezkedésük látványosan függeni fog az ötszögek számától és helyétől. Mivel az ötszögek perturbálják a rendszert ez így is van, viszont a rezonanciák szélessége és magassága a rendszerek nagy részére atomonként erősen fluktuál, nehéz különválasztani és lokalizálni őket, így a számukra is csak egy becslést tudunk mondani. A vizsgált (7,5)-ös cső egy olyan ötszög atomjának a lokális állapotosűrűsége, amin a rezonanciák nagy része megjelenik a 8-as ábrán látható.



8. ábra. A vizsgált (7,5)-ös cső karakterisztikus rezonanciái. Kékkel a tömbbeli, narancssárgával egy sisakatom lokális állapotosűrűsége.

Elsőre észrevehetjük, hogy a megállapított tiltott sávon belüli kötött állapotok valóban megjelennek. Az ezeknél felvett állapotosűrűség egy nagyságrenddel nagyobb a többi rezonanciáénál, így belenagyítottunk a spektrumba, hogy az összes rezonancia jól látható legyen.

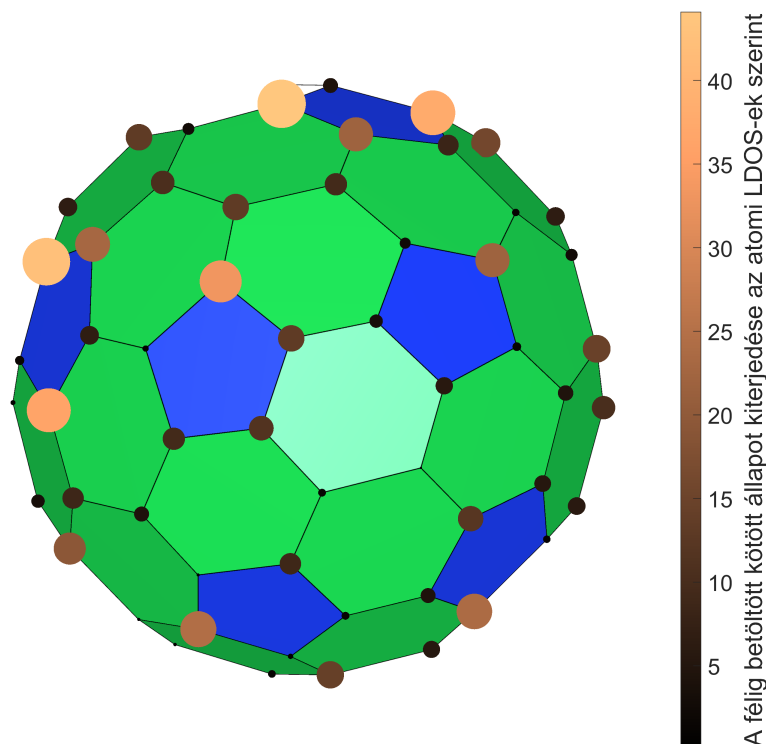
Az egyetlen hely ahol az állapotosűrűség pontosan felveszi egy Van Hove szingularitás alakját a legkisebb energiánál található, aminek az értéke $-3t$. Ez a tulajdonsága a lokális állapotosűrűségnek az összes atom esetében megjelenik, az összes vizsgált csőnél. Ennek az oka az, hogy a cső lezárásával a rendszer visszanyeri a koordinációs számát minden atomra. Végtelen

cső esetében minden atomnak három szomszédja van, ha elvágjuk a csövet akkor a végeknél ez a tulajdonság elvész, de lefedés után újra megjelenik. Az, hogy a $-3t$ sajátértéke a végtelen nanocsőnek és egy tetszőleges méretű lefedett nanocsőnek is könnyen látható. A végtelen cső esetében a diszperziós relációt a 14-es összefüggés adja, ami három komplex szám összegének az abszolút értéke, megszorozva $\pm t$ -vel. Három komplex szám összegének az abszolút értéke maximum három lehet, így a diszperziós reláció alsó szélsőértéke $-3t$, amit $\mu = 0$ -t és $k = 0$ -nál fel is vesz. A fedett cső esetében, mivel minden atom három másikhoz kapcsolódik, belátható, hogy a Hamilton operátornak a koordináta reprezentációjában minden sorban és oszlopban pontosan három $-t$ tag szerepel. A normált konstans vektor, melynek minden eleme $\sqrt{N}$ ennek a mátrixnak sajátvektora lesz, $-3t$ sajátértékkel. Ez az érvelés a végtelen cső esetén is helyt áll, végtelen nagy mátrixra gondolva. Az a tapasztalatunk viszont, hogy a lokális állapotsűrűség ennél a szingularitásnál mindig nagyjából kétszer akkora a cső végi atomokat vizsgálva, mint a cső közepén, emiatt ezt a csúcst is rezonanciának számoljuk.

A többi megjelölt rezonancián láthatjuk, hogy teljesen különböző alakokat vehetnek fel. A 6-ossal jelöltet úgy tűnik, hogy az ottani Van Hove szingularitás adja, viszont ráközelítve látható, hogy a csúcsaik nem egy energián helyezkednek el. A szingularitás valószínűleg csak hatással van rá. Általánosan azt láthatjuk, hogy a lokális állapotsűrűségeknek törési pontjai vannak a Van Hove szingularitásoknál. A szürkével jelzett rezonanciák például, melyekből a pozitív energiájú erre az atomra nem jelenik meg, a sűrűn elhelyezkedő szingularitásokra ülnek fel általában. A 9-es rezonanciát kettőnek számoljuk, mivel több esetben is kettéválík a csúcsa. Láthatjuk, hogy a szingularitást és a kötött állapotokat is számolva 12 rezonanciát kapunk. Ez pont a hatszögek kétszerese, viszont természetesen nem precíz vizsgálattal kaptuk ezt az eredményt. Megeshet az is, hogy egy csúcs valójában több rezonanciából áll, vagy pont ellenkezőleg, hogy egy rezonanciát kétszer számoltunk, mert pont megtörik egy szingularitáson.

Több csövet megvizsgálva azt találtuk, hogy az első szingularitáson és a kötött állapotokon kívül általában 7-9 jól megkülönböztethető rezonancia csúcs jelenik meg és mindig találhatók kérdéses régiók, ahol nehéz pontos megállapításokat tenni. Továbbá az a tapasztalat, hogy nem jelennek meg rezonanciák az energiaspektrum alsó harmadában, az alapállapotú eseten kívül. Ennek az okát viszont nehéz megmondani. Úgy tűnik, hogy azokon a helyeken ahol egymáshoz nagyon közel (egy $\approx 0.3eV$ -os intervallumon belül) több Van Hove szingularitás található nagyobb eséllyel jelennek meg rezonanciák. Egy érdekes eset még a 9-es Van Hove szingularitás analógiái. Az a tapasztalat, hogy az utolsó előtti és a kettővel utolsó előtti Van Hove szingularitások között nagy eséllyel jön létre rezonancia. Ennek a rezonanciának a sisakon való kiterjedése is eltér a többinek a tulajdonságaitól. Ezekről ábrák a függelékben találhatók.

A rezonanciák kiterjedését a sisakon a következő módon határoztam meg. Minden sisakatomra kiszámoltam a lokális állapotsűrűséget és megnéztem, hogy a jelölt rezonanciák csúcsai milyen értékeket vesz fel, majd ezeket az értékeket ábrázoltam a cső sisakjának térbeli ábráján. A csúcsok magasságát az atomok méretével és színskálával is jelöltem. A tiltott sávbeli félig betöltött kötött állapot esetében (4-essel jelölve) ezt a 9-es ábrán jelenítettem meg. Megfigyelhetjük, hogy az állapot főként két ötszögre lokalizálódik, mutatva a kapcsolatot az ötszögek és az állapot között. A függelékben látható a többi rezonancia kiterjedése. Általánosságban azt figyeltem meg, hogy a tiltott sávbeli állapotok mindig valamely ötszögekre lokalizálódnak és, hogy a zérus energiához közeli állapotok adják a legnagyobb állapotsűrűség értékeket. Ennyire általános szabályok már nem mondhatóak el a többi rezonanciáról. Vannak esetek amikor ötszögekre lokalizálódnak, vagy csak kissé részesítik őket előnyben és az egész sisakon majdnem egyenletesen oszlanak el, vagy teljesen figyelmen kívül hagyják őket. Érdekes megfigyelés,

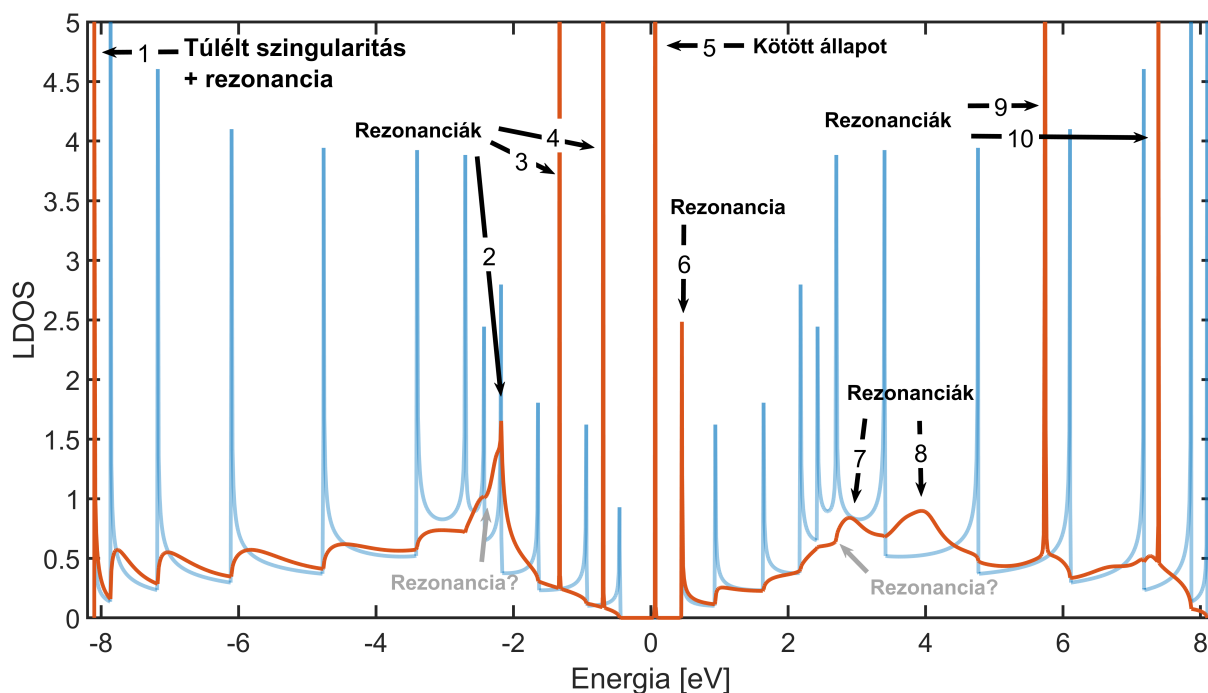


9. ábra. A vizsgált (7,5)-ös kiralitású nanocső kupakja, ábrázolva rajta a félíg betöltött kötött állapot kiterjedését.

hogy az említett 9-es rezonanciához hasonló, más csöveken is megjelenő rezonanciák a sisakon lévő kiterjedésükben is hasonlóságot mutatnak, nem csak a spektrumon belüli helyükben. A vizsgált rendszerekben a sisakokon sok atomra kiterjednek, figyelmen kívül hagyva az ötszögek és hatszögek közti különbséget, és nagyságuk mintha lokális szimmetriákat követne. Ezekről az esetekről ábrák a függelékben találhatóak.

Végül bemutatok egy (8,4)-es kiralitású nanocsövet, mint egy speciális eset, mely olyan sisakkal rendelkezik ami inverziós szimmetriát mutat. Királis nanocsöveknél ritka az, hogy a sisak bármilyen szimmetriával rendelkezzen, ez volt az egyetlen inverziós szimmetriával rendelkező amit találtam. Ennél a csőnél több szingularitásba átmenő rezonancia található, amik hasonlóak az előző példában látott tiltott sávbeli csúcsokhoz. Annak érdekében, hogy az összes rezonanciát egy ábrán láthassuk összeadtuk a sisakon lévő összes atom lokális állapotossűrűségét és ezt lenormáltuk a sisakatomok számával. Ezt a módszert az előző rendszer esetében is próbáltam alkalmazni, viszont voltak rezonanciák melyeknek a mérete nagyon lecsökkent és nehezen voltak kivehetők. Lehetséges, hogy kissé finomítva az elgondoláson, például egy okosan definiált háttér kivonásával felerősíthetők a rezonanciák, pontosabb képet kapva róluk. A spektrum a 10-es ábrán látható.

Egyből szembetűnnek a 3, 4, 9 és 10-es rezonanciák, melyek gyakorlatilag szingularitások és mivel egy Van Hove szingularitásokhoz nincsenek közel, azt feltételezhetjük, hogy teljesen a sisakok hozták létre őket. Egy (10,0)-ás kiralitású csövet találtam még, aminek a sisakja 5-ös forgási szimmetriával rendelkezett. Ennek a lokális állapotossűrűségében is láthatóak voltak hasonló szingularitások a vegyérték és vezetési sávokban, még hozzá kettővel több. Az ábrák erről a spektrumról és a sisakról a függelékben láthatóak. Szimmetriamentes sisakok esetén hasonlóan éles rezonanciák sosem jelentek meg, tehát ezeknek a megjelenése kapcsolatban áll



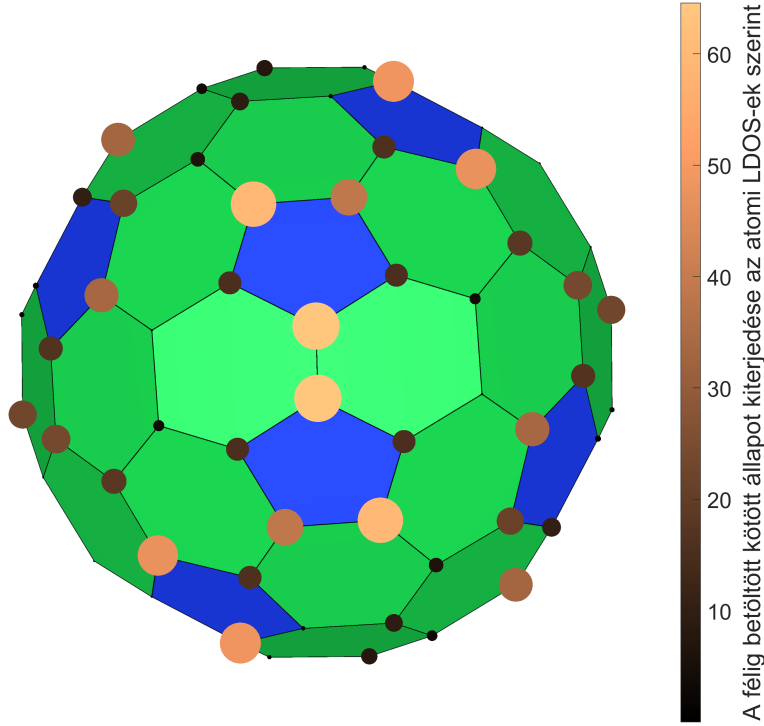
10. ábra. A vizsgált (8,4)-es cső karakterisztikus rezonanciái. Kékkel a tömbbeli lokális állapotsűrűség, narancssárgával a sisak összes atomjára számolt lokális állapotsűrűségek összege, normálva a sisakaromok számával.

valahogy a szimmetriával. Karakterisztikus rezonancia még a 6-os. Több cső esetén megtörténik az, hogy a tiltott sáv valamelyik határán létrejön egy rezonancia és felveszi az ott lévő szingularitás alakját.

Ebben az esetben a sávban lévő egyetlen kötött állapot kiterjedését mutatom be, mely a 11-es ábrán látható. Észrevehető, hogy az inverziós szimmetria értelmében minden egymással ekvivalens atomon az állapot kiterjedése megegyező mértékű. Valóban, maguk a teljes lokális állapotsűrűségek megegyeznek az egymásnak megfelelő atomok esetében. Ez a tulajdonság a (10, 4)-es kiralitású csőnél még látványosabb, amiről ábrák a függelékben találhatóak. Itt is megfigyelhető az, hogy az állapot főként az ötszögekre terjed ki a legjobban, bár a többi atomon is véges megtalálási valószínűsége van. Érdekes viszont, hogy a 3, 4, 6, 8 és 9-es rezonanciák mind erősen ötszögekre lokalizáltak, legalább annyira mint a kötött állapot. Ahogy azt az előzőleg vizsgált (7,5)-ös csőnél megfigyeltük, az utolsó rezonancia itt is teljesen különböző szabályok szerint tűnik lokalizálódni. Ez a rezonancia a (10,0)-ás csőnél is fellép és hasonlóan elűt a többi lokalizációjától, erről ábra ugyancsak a függelékben található.

3.4. Kétatomos Hubbard-modell

Ebben a fejezetben számolásokat végzek egy egyszerű kétatomos Hubbard modellen annak a vizsgálatára, hogyan viselkedhetnek a cső végén lokalizált elektronok. Spint is figyelembe véve a 7-es ábrán látható félig betöltött degenerált állapotokon kettő-kettő elektron tartózkodhat. A félig betöltöttség miatt tehát pontosan két elektron található négy állapoton. A degeneráció miatt ezek az elektronok a két állapot között, tehát a cső két vége között bárhol elhelyezkedhetnek. Ez egy két rácshelyes problémát ad, melyben két elektron szerepel. Egy modell, ami



11. ábra. A vizsgált (8,4)-es kiralitású nanocső kupakja, ábrázolva rajta a félig betöltött kötött állapot kiterjedését.

az elektronok mozgásán kívül figyelembe veszi azt, hogy egy helyen két különböző spinű részecske is tartózkodhat és figyelembe veszi az egy rácsponton tartózkodó elektronok közötti Coulomb kölcsönhatást a Hubbard modell. Ennek a modellnek a Hamiltoni operátora a

$$H = -\gamma \sum_{\langle i,j \rangle} (c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + \text{H.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad s \in \{\uparrow, \downarrow\} \quad (29)$$

alakot veszi fel, ahol γ az átfedési integrál, $c_{i,s}^\dagger$ és $c_{i,s}$ operátorok szerre létrehoznak és eltűntetnek egy s spinű elektront az i helyen, továbbá $\langle i,j \rangle$ a rendezett elsőszomszédokra szummáz. Az U tag reprezentálja a Coulomb kölcsönhatásból adódó potenciálnövekedést abban az esetben ha két elektron ugyanazon a helyen tartózkodik. $n_{is} = c_{i,s}^\dagger c_{i,s}$ az s spinű részecskeszám operátor az i rácshelyen. Természetesen esetünkben, mivel csak két rácshelyünk van ahol az elektronjaink tartózkodhatnak nagyon leegyszerűsödik a probléma. A nanocső esetében az U -t egy állandó értéknek tekintjük, γ pedig a cső hosszának növelésével csökken, mivel egyre távolabb kerülnek egymástól a lehetséges elektronthelyek.

Jelölje a $|s_{11}s_{12}, s_{21}s_{22}\rangle$, $s_{ij} \in \{\uparrow, \downarrow, \emptyset\}$ és $s_{i1} \neq s_{i2}$ vektor azt az állapotot amikor az első rácshelyen $s_{11}s_{12}$ spinű, második rácshelyen $s_{21}s_{22}$ spinű elektronok tartózkodnak. A bázisvektorokat sorban $|\uparrow\downarrow, 0\rangle$, $|0, \uparrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow, \uparrow\rangle$, $|\downarrow, \downarrow\rangle$, $|\uparrow, \downarrow\rangle$, $|\downarrow, \uparrow\rangle$ -nak választva a Hamilton operátor a

$$H = \begin{pmatrix} U & 0 & 0 & 0 & -\gamma & \gamma \\ 0 & U & 0 & 0 & -\gamma & \gamma \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & -\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma & \gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (30)$$

alakot veszi fel, melynek sajátértékei és sajátállapotai, továbbá a sajátállapotok spinjei az 1-es táblázatban találhatóak, ahol

$$C_{\pm} = \frac{U \pm \sqrt{U^2 + 16\gamma^2}}{4\gamma} \quad (31)$$

és az $\mathcal{N}_{\pm}$ változók a normálási együtthatók.

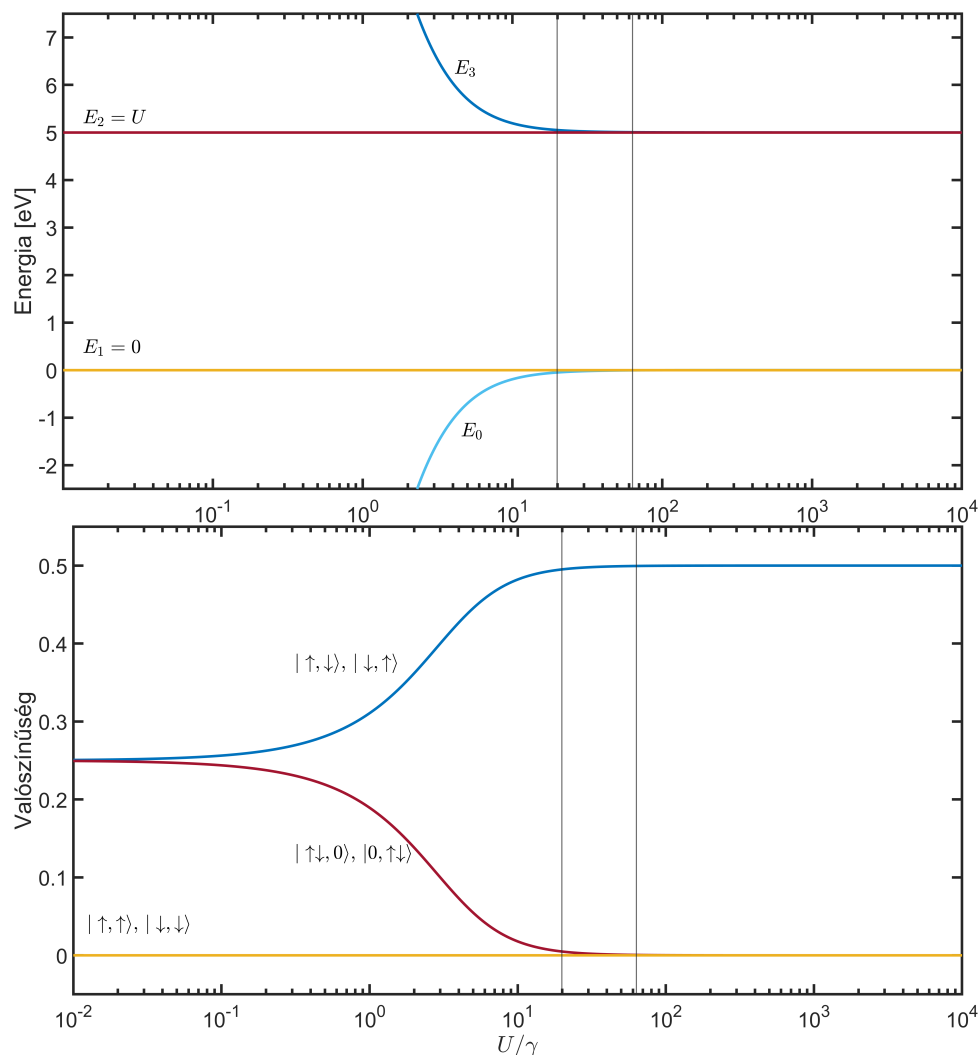
Sajátértékek	Sajátállapotok	S
$E_0 = \frac{U}{2} - \frac{\sqrt{U^2 + 16\gamma^2}}{2}$	$\frac{1}{\mathcal{N}_-} [C_- (\uparrow\downarrow, 0\rangle + 0, \uparrow\downarrow\rangle) + \uparrow, \downarrow\rangle - \downarrow, \uparrow\rangle]$	$2C_-/\mathcal{N}_-$
$E_1 = 0$ (Triplettek)	$ \uparrow, \uparrow\rangle$	1
	$ \downarrow, \downarrow\rangle$	1
	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow, \downarrow\rangle + \downarrow, \uparrow\rangle)$	1
$E_2 = U$ (Szinglet)	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow, 0\rangle - 0, \uparrow\downarrow\rangle)$	0
$E_3 = \frac{U}{2} + \frac{\sqrt{U^2 + 16\gamma^2}}{2}$	$\frac{1}{\mathcal{N}_+} [C_+ (\uparrow\downarrow, 0\rangle + 0, \uparrow\downarrow\rangle) + \uparrow, \downarrow\rangle - \downarrow, \uparrow\rangle]$	$2C_+/\mathcal{N}_+$

1. táblázat. A kétatomos Hubbard modell Hamilton operátorának sajátértékei és sajátállapotai két elektron esetén.

Az első két sajátállapot tehát az 1 és -1 spinű triplettek, a harmadik pedig a szinglet állapot és csak az első két sajátállapot esetében van a rendszernek véges spinje. Sorbarendezve a sajátértékeket: E_5 a legkisebb, utána következnek E_1, E_2, E_3 sajátértékek hármass degenerációval, majd végül E_4 és utána E_6 .

A rendszerünk egyetlen változtatható paramétere a γ , ez befolyásolja a rendszer viselkedését. Először vizsgáljuk meg azt a határesetet, amikor a cső hossza tart a végtelenbe, tehát $\gamma \rightarrow 0 \equiv U/\gamma \rightarrow \infty$. A természetes várakozás az, hogy ekkor a Coulomb kölcsönhatás miatt a két elektron a cső két végére lokalizálódik és teljesen függetlenek lesznek, tehát a $|\uparrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle$ állapotok egyenlő valószínűséggel jönnek létre, míg az $|\uparrow\downarrow, 0\rangle, |0, \uparrow\downarrow\rangle$ állapotok sosem. Láthatjuk viszont, hogy a $|\uparrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle$ állapotok nem szerepelnek az E_5 -ös alapállapotban, így meg kell vizsgálnunk mi történik a sajátértékekkel az említett határesetben. Ahogy $U/\gamma \rightarrow \infty$ a sajátértékekre fennáll, hogy $E_5 \rightarrow 0$ és $E_6 \rightarrow U$, tehát a rendszer két degenerált sajátállapotra redukálódik, a zérus energiájú alapállapotra, amiben az első három és az ötödik sajátvektorok szerepelnek és az U energiás állapotokra, amiben a 4-es és 6-os sajátvektorok szerepelnek. Elég hosszú csőnél annyira kicsi lesz a különbség az említett sajátenergiák

között, hogy a véges hőmérséklet miatt az elektronok szabadon felvehetik bármelyik zérus energiához közeli sajátállapotot, egyenlő valószínűséggel. Továbbá a határesetben $C_- \rightarrow 0$, tehát a $|\uparrow\downarrow, 0\rangle$, $|0, \uparrow\downarrow\rangle$ esetek valószínűsége valóban 0-hoz tart, így hosszú cső esetében valóban független spineket kapunk a végeken.



12. ábra. (a) A Hubbard modell energiái az U/t hányados függvényében.

(b) Teli vonalak: annak a valószínűsége, hogy az adott bázisok egyikét kapjuk az alapállapotból kiindulva, Áttetsző vonalak: annak a valószínűsége, hogy az adott bázisok egyikét kapjuk a nagy U/t érték esetén kialakult degenerált alapállapotból kiindulva. Az egy színnel jelölt állapotok degeneráltak.

Az energiák teljes U/γ -tól való függését és az alapállapotból vett előfordulási valószínűségeit a különböző bázisvektoroknak a 12-es ábrán láthatjuk. Ahogy azt vártuk, az $|\uparrow, \uparrow\rangle$ és $|\downarrow, \downarrow\rangle$ esetek valószínűsége mindenütt zérus, továbbá, hogy az $U/\gamma \rightarrow 0$ esetben az ellentétes spinű elektronok minden lehetséges állapotban ugyanolyan valószínűséggel jelennek meg. A mi esetünkben ez azt szemlélteti, hogy ahogy a cső egyre rövidebb lesz annál kisebb energiába kerül a cső két vége közötti ugrás. A nagy U/γ régióban a második ábra relevanciáját veszti, ahogy E_5 megközelíti a zérus energiát és az elektronok átléphetnek az első három sajátállapotba is.

Természetesen a valós rendszer a taglaltnál jóval összetettebb, nem vettem figyelembe a különböző végeken lévő elektronok közötti Coulomb kölcsönhatást, mágneses kölcsönhatást, illetve a véges hőmérséklet hatását is csak az extrém határesetben állapítottam meg. Mindezek ellenére jó kvalitatív képet kaptunk a spinek viselkedéséről. A problémát sokkal pontosabban Pascu és kollégái vizsgálták [5], ahol megmutatták, hogy a szoros kötésű modellben adódó topologikusan védett végállapotok akkor is létrejönnek, ha figyelembe vesszük a nanocső görbületétől függő másodsomszédok közötti átfedést, továbbá a tetszőlegesen távoli Coulomb kölcsönhatást. Arra az eredményre jutottak, hogy a cső végén lokalizálódott spinek közötti kölcsönhatás függ a spinek nagyságától, a cső hosszától és a környezet relatív permittivitásától. Az 1/2-es spinű végek esetében a kölcsönhatás mindig ferromágneses és a cső hosszának növelésével exponenciálisan csökken. Az 1 és magasabb spinű végállapotok rövid csövek esetében (a (8,3)-as csőre ez $\lesssim 5nm$) a kölcsönhatás antiferromágneses és a cső növelésével ferromágnesessé válik, majd hasonlóan exponenciálisan csökken. Az utóbbi átmenet érzékeny a környezet relatív permeabilitására, melynek pontos megválasztásával akár független spinek is létrehozhatók a cső végén, így ez a mechanizmus akár lehetőséget adhat cső végi spinek manipulálására.

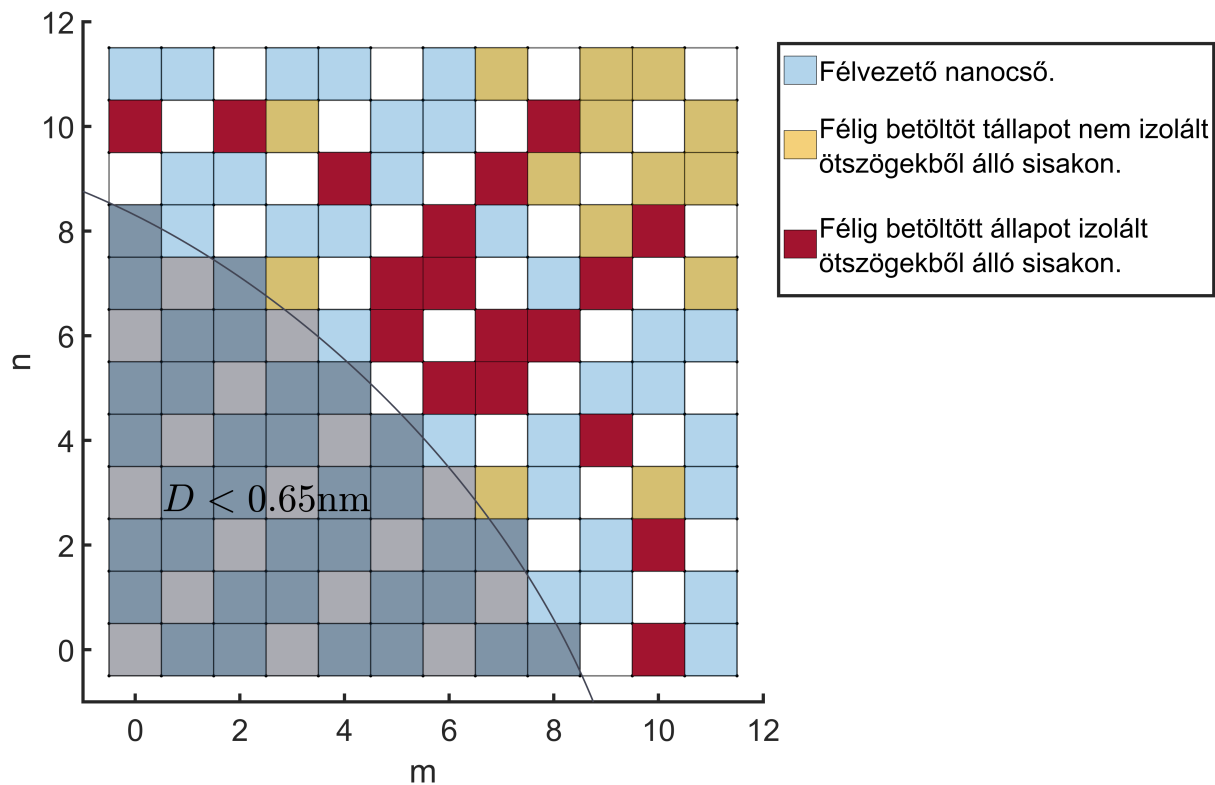
Ha kísérletileg is realizálható a cső végi spinek és kölcsönhatásuk manipulációja az egy új kvantumszámítástechnikai platformot jelenthetne. Ahogy azt említettem a nyílt csövek esetében a kísérletek elvégzése nehéz, viszont láthattuk, hogy fedett nanocsövek végein is létrejöhettek spinek és így megfelelőek lehetnek hasonló kísérletek elvégzéséhez.

3.5. Több cső eredménye és a speciális nanocső

Végül bemutatom az összes vizsgált cső eredményét és kitérek egy speciális esetre ami jó alany lehet valós kísérletek elvégzésére. A nanocsöveket aszerint osztályoztam, hogy találtam-e olyan sisakot, ami félig betöltött kötött állapotot generál, illetve, hogy ezekből melyikek azok, melyeken csak szeparált ötszögek találhatók. Az eredmények a 13-as ábrán láthatóak. A kiralitásból adódó szimmetria miatt az ábra szimmetrikus a 45° -os egyenesre. Szimmetria, vagy szabályszerűség nem látható a táblázatban, tehát a kiralitás szerepéről a folyamatban nem vonhatunk le következtetést.

Mivel úgy tűnik, hogy a sisakok határozzák meg a létrejövő állapotok számát a tiltott sávban, nagy kiralítású csövekre azt gondolhatnánk, hogy sok különböző sisakot vizsgálva fogunk találni olyat ami félig betöltött állapotot hoz létre. Ez általánosan igaznak tűnik, olyan csöveknél amikre több mint 8 sisakot megvizsgáltam mindig találtam félig betöltött kötött állapotot, de mindig csak néhány sisaknál egy adott cső esetében. Nem találtam olyan nagy kiralítású csöveket amik tendenciát mutattak volna kötött állapotok generálására. Az volt a tapasztalat, hogy egy cső sisakjai között a félig betöltött kötött állapotok előfordulása hasonló arányban mutatkozott mint az összes mintában. Tervben van az a továbbhaladási lehetőség, hogy a [6] forrásban leírtak alapján DFTB számolással határozzuk meg az összes cső kis energiájú sisakjait és azokra számoljuk ki az eddigieket, így releváns eredményekhez jutva a valóban előforduló csövekre.

Egy kísérletileg ígéretesnek tűnő cső, ami a dolgozat szempontjából talán a legfontosabb eredmény a (6,5)-ös kiralítású. Látható a 13-as ábrán, hogy erre a csőre találtunk olyan csak szeparált ötszögekből álló sisakot, ami félig betöltött kötött állapotot hoz létre és a [20] forrás eredményei alapján ennek a kiralítású csőnek pontosan egy szeparált ötszögekből álló sisakja van. A dolgozat megírása előtt nem sokkal felfigyeltem a [9] forrásra, amiben egy módszert mutatnak be, mellyel ultra nagy tisztaságú ($> 95\%$) (6,5)-ös csöveket képesek növeszteni, ami



13. ábra. Piros jelöli azt amikor a félig betöltött kötött állapot egy különálló ötszögekből álló sapkán található meg, sárgát a többi eset, halvány kék a félvezető nanocsövek, fehér a fémes nanocsövek.

nagyon kedvező, hisz azt feltételezhetjük, hogy energetikai okokból ezeken a csöveken valószínűleg csak az egyetlen szeparált ötszögekből álló sisak lehet és ez pont félig betöltött állapotokat generál a tiltott sávban. Így a [5] forrásban leírt egymással kölcsönható kötött végállapotok spinjeinek kísérleti vizsgálatára és igazolására egy kíváló rendszer lehet a (6,5)-ös nanocső.

Megvizsgálva a módszert amivel ezeket a sisakokat létrehozzák és vizsgálva a (6,5)-ös cső lehetséges sisakjait látszik, hogy a probléma nem ennyire egyszerű. A munkám alatt két sisakot vizsgáltam a (6,5)-ös csövön, amikből az egyik szeparált ötszögekkel rendelkezett, a másik érintkezőkkel. A [19] forrásban bemutattak egy módszert, ami ötszögek mozgatásával adott kiralitású cső sisakjából szomszédos kiralitású csövek sisakját hozza létre. Azt állapítottam meg, hogy a szeparált ötszögekből álló (6,5)-ös sisak az (5,5)-ös cső nagy szimmetriájú sisakjából hozható létre, egy ötszög elmozgatásával. Hasonlóan a (6,6)-os cső nagy szimmetriájú sisakján egy ötszöget elmozdítva megkapjuk az érintkező ötszögekből álló (6,5)-ös sisakot. Ahhoz viszont, hogy a (6,6)-os cső nagy szimmetriájú sisakjából kapjuk meg a szeparált ötszögekből álló (6,5)-ös sisakot három ötszög mozgatást kell végezzünk, egy ötszöget kétszer és egy másikat egyszer mozgatva. A [9] forrásban a nagy tisztaságú (6,5)-ös csöveket a (6,6)-os csövekből származtatják, így koránt sem biztos, hogy a létrejövő (6,5)-ös csövek sisakja valóban szeparált ötszögekből áll, hisz ez kettővel több ötszög mozgatást venne igénybe mint az érintkező ötszögekből álló sapka. Ennek ellenére nem lehet pontos konklúzióra jutni a kérdéssel kapcsolatban. Lehetséges, hogy a növesztett csövek azt a végét, ami nem a szubsztráton helyezkedik el nem befolyásolja a szubsztrát szimmetriája, továbbá az sem biztos, hogy ha a csöveket leválasztjuk a szubsztrátról akkor azok megtartják a szubsztrát szimmetriáit.

4. Konklúzió

Dolgozatomban választ kerestem arra a kérdésre miszerint a nyitott csövekhez hasonlóan a lezárt csövekben is jelenhetnek-e meg topologikusan védett állapotok, melyek jellemzően a cső végein lokalizálódnak. Továbbá, hogy ezek az állapotok degeneráltak-e és ha igen léteznek-e félig betöltött párok, amik cső végi spineket indukálnának. Mintegy százötven cső-sisak párt megvizsgálva azt találtam, hogy szinte minden félvezető nanocsőben létrejönnek kötött állapotok a tiltott sávban és ezek mindig közel kétszeresen degeneráltak. A nanocsövek kisebb, de jelentős részében az állapot félig betöltött. Egzakt diagonalizációt és egy speciális Csebisev-módszert használva bemutattam, hogy ezeket az állapotokat a sisakok Euler-féle topológiája hozza létre.

Egy speciális Csebisev-módszerrel két kiválasztott cső sisak atomjainak lokális állapotsűrűségét vizsgáltam, további karakterisztikus rezonanciákat keresve. Ez az alapállapothoz tartozó van Hove szingularitás minden atom esetében megtalálható a lokális spektrumban, ezt a koordinációs szám megmaradásával magyaráztam. Több precíz szabályszerűséget nem fedeztem fel a spektrumban, megállapítottam viszont néhány visszatérőnek tűnő karakterisztikát. Ábrázoltam a rezonanciák és a tiltott sávban lévő kötött állapotok kiterjedését a cső sisakján. A kötött állapotok minden esetben legfőképpen az ötszögekre, lokalizálódtak, mutatva a kapcsolatukat az ötszögekkel. Magasabb szimmetriával rendelkező sisakokat vizsgálva láttam, hogy ahogy várható, a szimmetria szerint ekvivalens pontok állapotsűrűségei megegyeznek.

A nanocső végein létrejövő spinek kialakulását a kétatomos Hubbard-moddal vizsgáltam, azt az eredményt kapva, hogy hosszú csövek esetében az elektronok a cső két végén, függetlenek spinekként viselkednek, cső esetén pedig delokalizálódnak, de csak ellentétes spinűek lehetnek.

A [5] referencia szerint nyitott csövek végén ténylegesen megjelennek a topológiai védett állapotok, melyek robusztusak, kölcsönhatnak egymással és a kölcsönhatás fajtáját a spinek nagysága, cső hossza és a környezet relatív permittivitása befolyásolja. Az utóbbinak a precíz szabályozása lehetőséget adhat a cső végi spinek manipulálására, amivel a cső gyakorlatilag mint egy két kvantumbites rendszer realizálódna. Nyitott csöveket kísérletileg ugyanakkor megvalósítani nehéz. Több fedett csövet is találtam, melynek végein elektronok lokalizálódnak. A (6,5)-ös cső lehetséges sisakjai közül pontosan egy olyan, hogy csak egymással nem érintkező ötszögeket adjon és tudjuk, hogy ezeknek a sisakoknak van a legkisebb energiája [19]. Azt gondolhatjuk tehát, hogy a kísérleti minták túlnyomó része ilyen sisakokkal rendelkezik. Számolásaim szerint ez a sisak a cső végén lokalizált spineket eredményez. Shiina és munkatársai egy olyan módszert mutatnak be, amivel ultra nagy, > 95%-os tisztaságú (6,5)-ös kiralitású csöveket lehetséges növeszteni [9]. Ez egy nagyon izgalmas eredmény, ami lehetővé teszi, hogy kísérletileg is vizsgálhatjuk a nanocsövek végein lokalizált elektronokat és a közöttük fellépő kölcsönhatást. Ez lehetőséget teremthet arra, hogy kontrolláltan előállított (6,5)-ös kiralitású nanocsöveket spin adattárolóként vagy kvantumbitként használhassuk.

Köszönetnyilvánítás

A dolgozatban bemutatott TDK kutatás a Kvantuminformatika Nemzeti Laboratórium (NK-FIH 2022-2.1.1-NL-2022-00004), a QuantERA ‘QuSiED’ projekt (No. 101017733), valamint az Innovációs És Technológiai Minisztérium Kooperatív Doktori Program doktori hallgatói

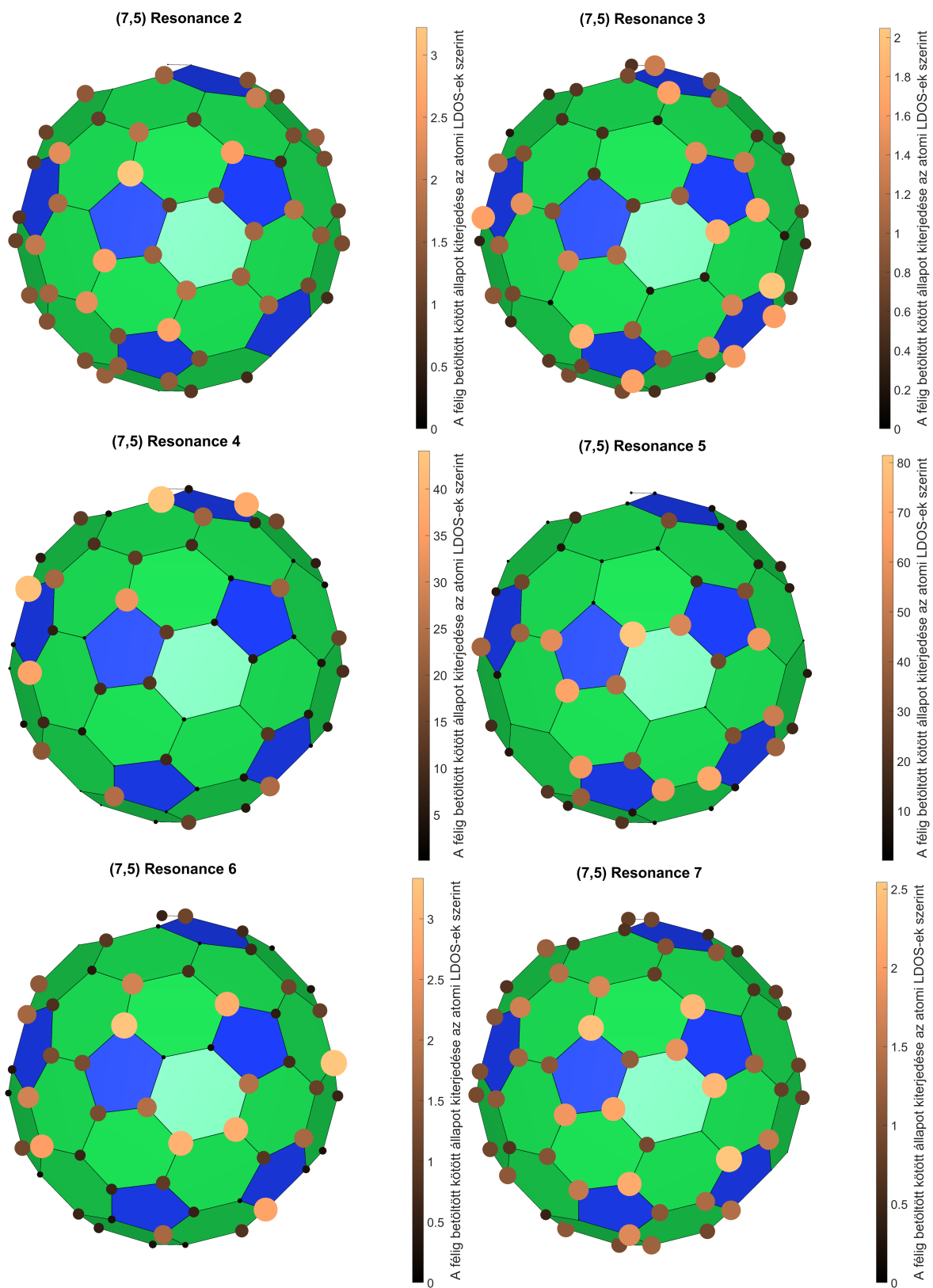
ösztöndíj programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott támogatásával valósult meg.

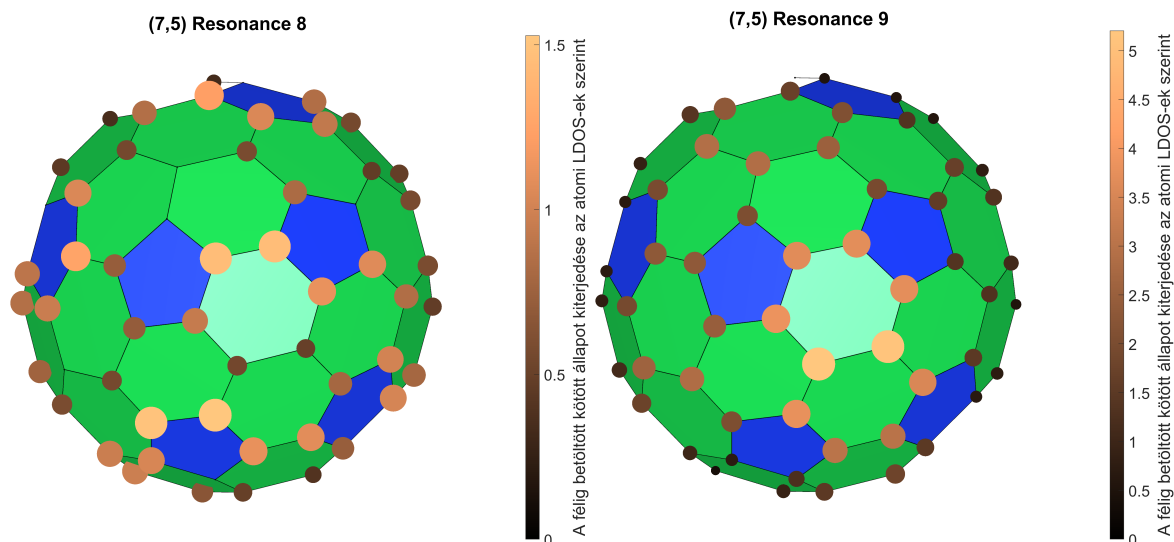
Hivatkozások

- [1] R. Landauer and J. J. Hall. Solid state physics as a source of modern electronics. *Science*, 160(3829):736–741, 1968.
- [2] T. G. Berlincourt. Superconducting niobium-titanium: enabler for affordable MRI and the search for the Higgs boson. *Springer*, 17:334–353, 2016.
- [3] T. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C.M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391:62–64, 1998.
- [4] E. A. Laird, F. Kuemmeth, G.A. Steele, K. Grove-Rasmussen, J. Nygård, K. Flensberg, and L.P. Kouwenhoven. Quantum transport in carbon nanotubes. *Rev. Mod. Phys.*, 87:703–764, 2015.
- [5] C.P. Moca, W. Izumida, B. Dóra, Ö. Legeza, J.K. Asbóth, and G. Zaránd. Topologically protected correlated end spin formation in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 125:056401, 2020.
- [6] M. Robinson, I. Suarez-Martinez, and N.A. Marks. Generalized method for constructing the atomic coordinates of nanotube caps. *Phys. Rev. B*, 87:155430, 2013.
- [7] M. Robinson and N.A. Marks. Nanocap: A framework for generating capped carbon nanotubes and fullerenes. *Computer Physics Communications*, 185(10):2519–2526, 2014.
- [8] A. Weiße, G. Wellein, A. Alvermann, and H. Fehske. The kernel polynomial method. *Rev. Mod. Phys.*, 78:275–306, 2006.
- [9] S. Shiina, T. Murohashi, K. Ishibashi, X. He, T. Koretsune, Z. Liu, W. Terashima, Y.K. Kato, K. Inoue, M. Saito, Y. Ikuhara, and T. Kato. Synthesis of ultrahigh-purity (6,5) carbon nanotubes using a trimetallic catalyst. *ACS Nano*, 18(35):23979–23990, 2024.
- [10] J.-N. Fuchs and M. O. Goerbig. *Introduction to the Physical Properties of Graphene*, Lecture Notes 2008.
- [11] P. Avouris, T. F. Heinz, and T. Low. *2D Materials: Properties and Devices*. Cambridge University Press, 2017.
- [12] D. Fathi. A review of electronic band structure of graphene and carbon nanotubes using tight binding. *Journal of Nanotechnology*, 2011.
- [13] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Published by Imperial College Press and distributed by World Scientific Publishing co., 1998.
- [14] K. K. Huynh, Y. Tanabe, and K. Tanigaki. Both electron and hole Dirac cone states in Ba(FeAs)_2 confirmed by magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, 106:217004, 2011.

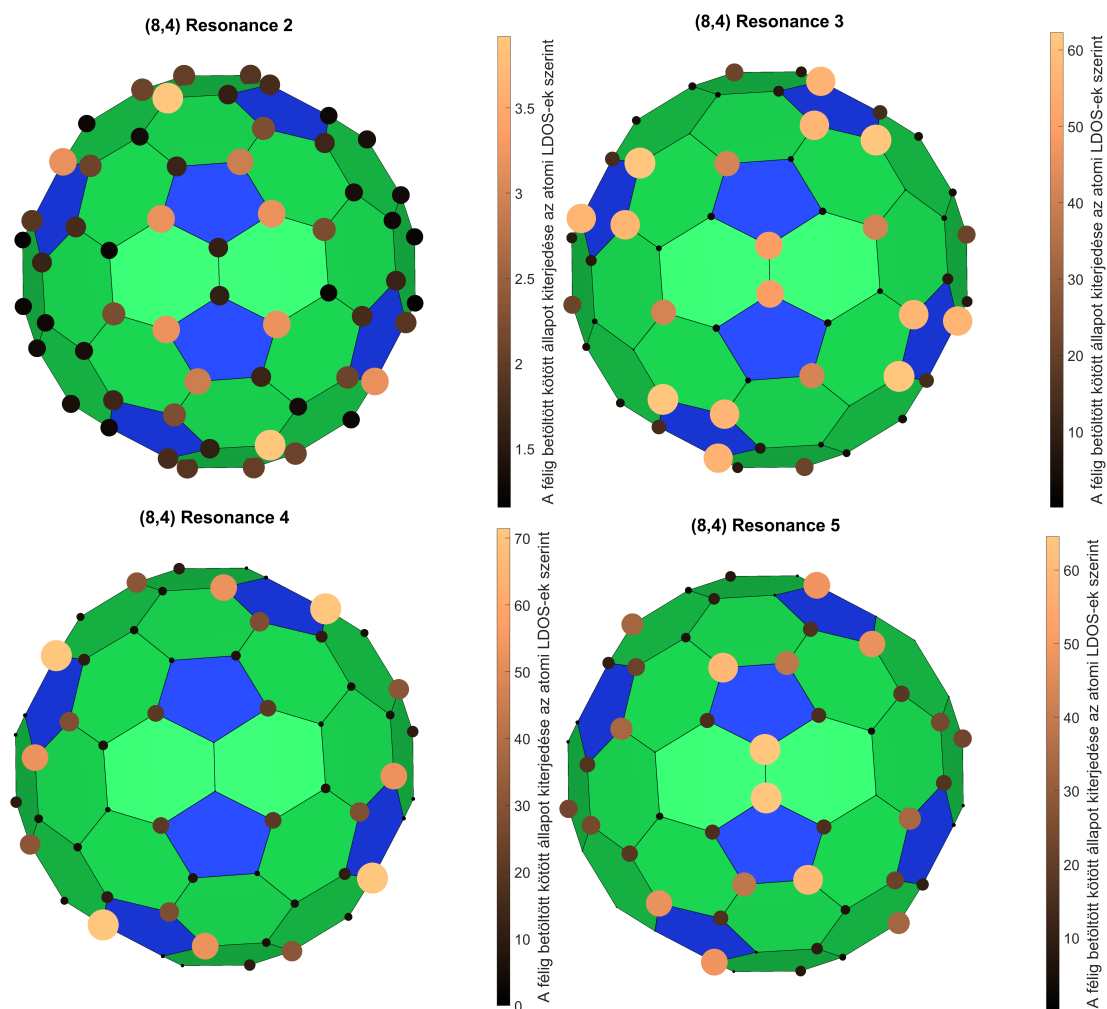
- [15] M. Orlita and M. Potemski. Dirac electronic states in graphene systems: Optical spectroscopy studies. *Semicond Sci Technol*, 25, 2010.
- [16] N. Hamada, S.-I. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1579–1581, 1992.
- [17] R. Okuyama, W. Izumida, and M. Eto. Topological classification of the single-wall carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, 99:115409, 2019.
- [18] W. Izumida, R. Okuyama, A. Yamakage, and R. Saito. Angular momentum and topology in semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 93:195442, 2016.
- [19] S. Reich, L. Li, and J. Robertson. Structure and formation energy of carbon nanotube caps. *Phys. Rev. B*, 72:165423, 2005.
- [20] G. Brinkmann, P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos, and A.H.R. Palser. A census of nanotube caps. *Chemical Physics Letters*, 315(5):335–347, 1999.

A. (7,5)-ös cső összes karakterisztikus rezonanciája.

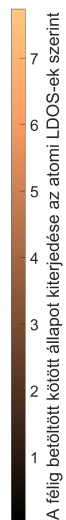
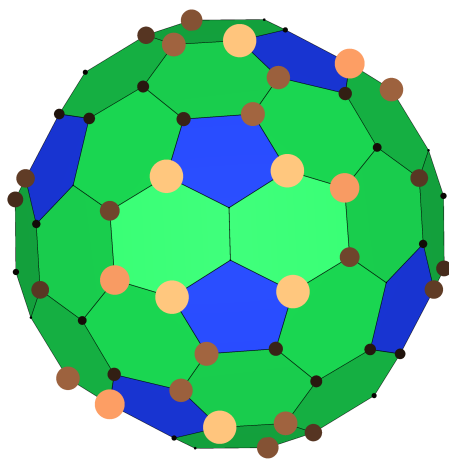




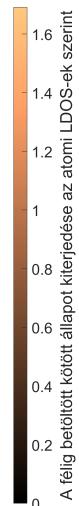
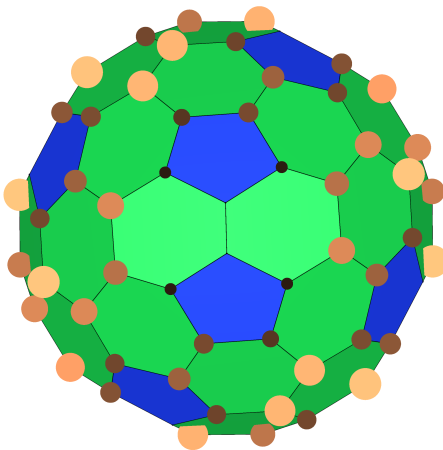
B. (8,4)-es cső összes karakterisztikus rezonanciája.



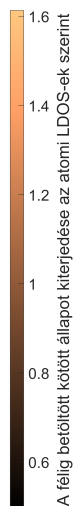
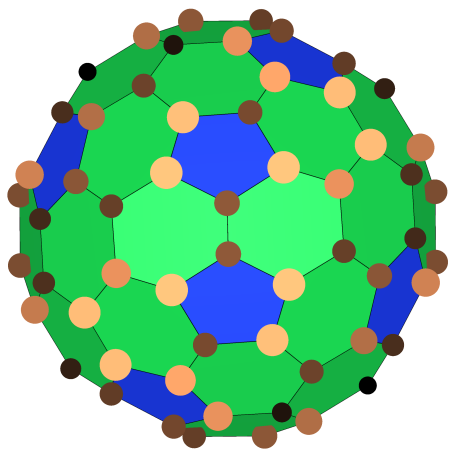
(8,4) Resonance 6



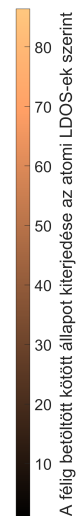
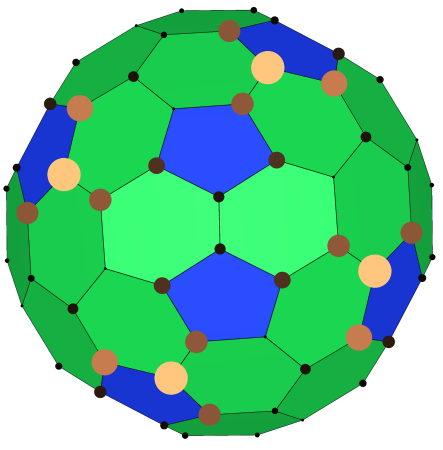
(8,4) Resonance 7



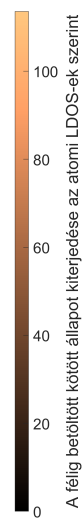
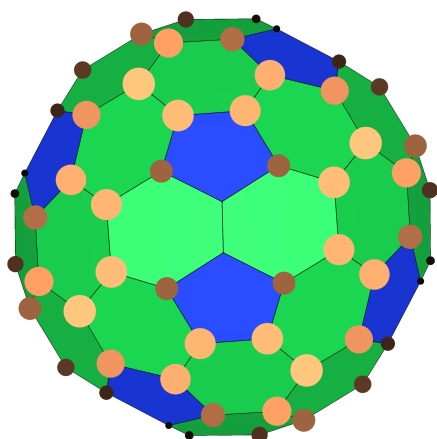
(8,4) Resonance 8



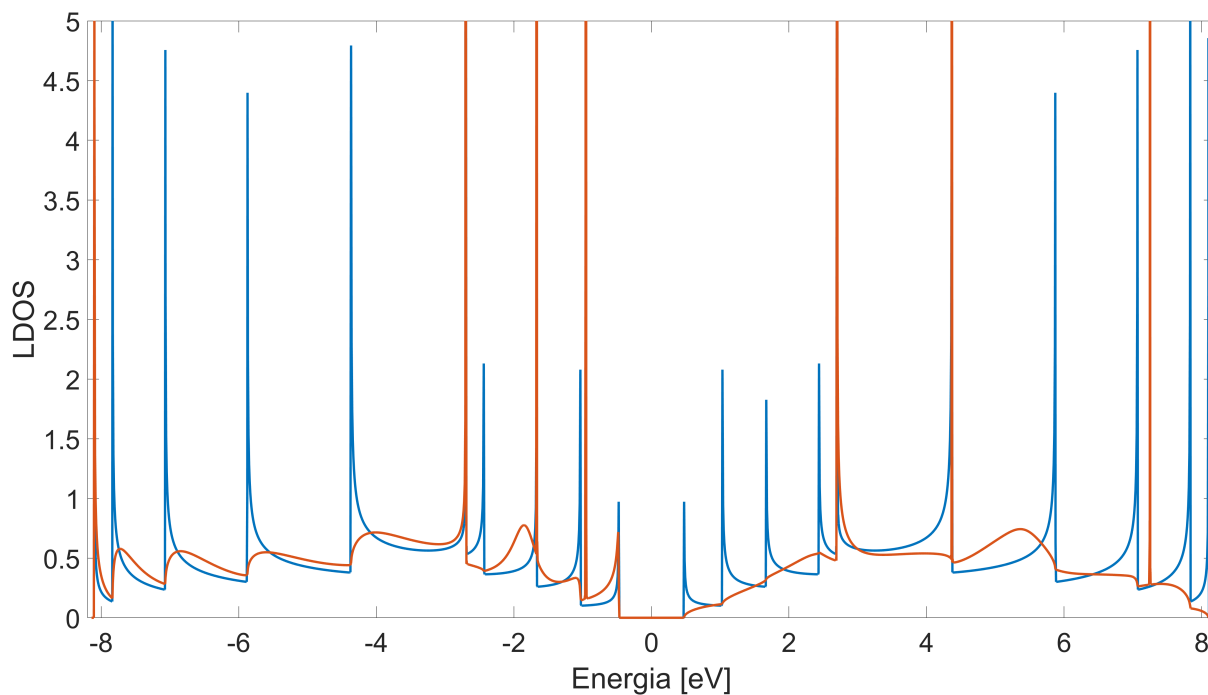
(8,4) Resonance 9



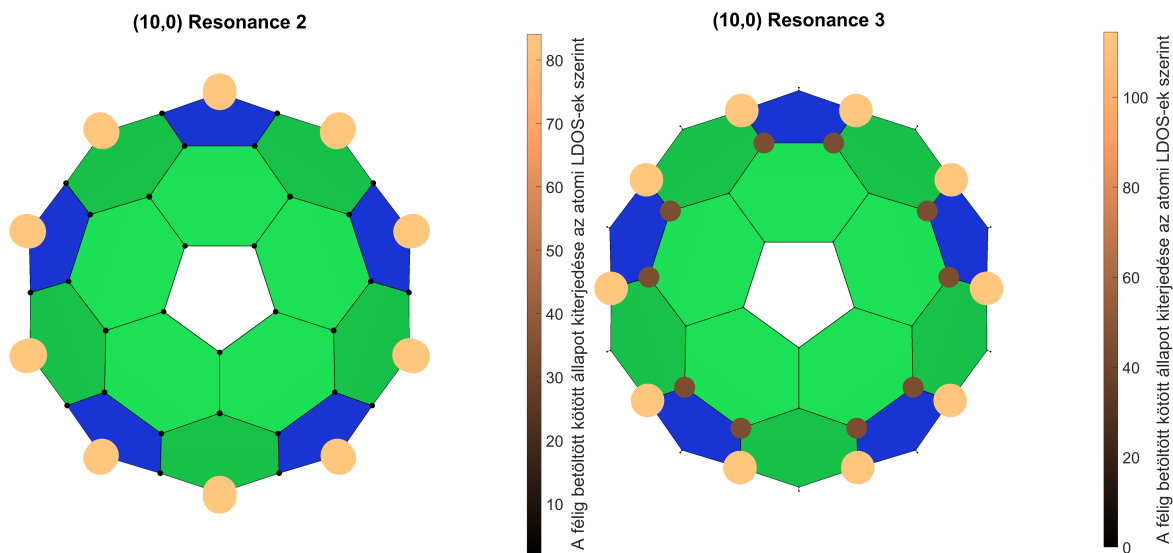
(8,4) Resonance 10



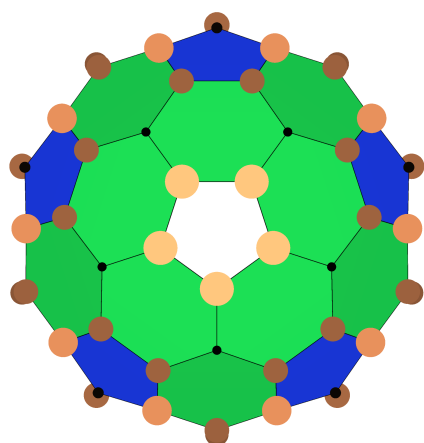
C. (10,0)-ás cső összes karakterisztikus rezonanciája.



14. ábra. A vizsgált (10,0)-ás cső karakterisztikus rezonanciái. Kékkel a tömbbeli lokális állapotsűrűség, narancssárgával a sisak összes atomjára számolt lokális állapotok sűrűségének összege, normálva a sisakaromok számával.

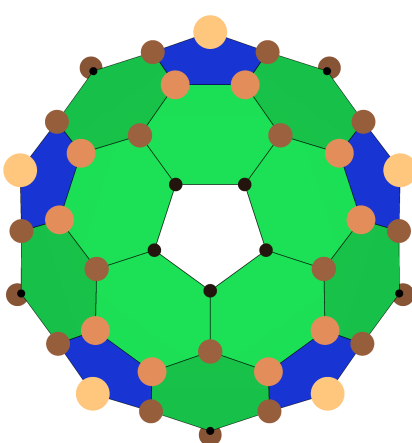


(10,0) Resonance 4



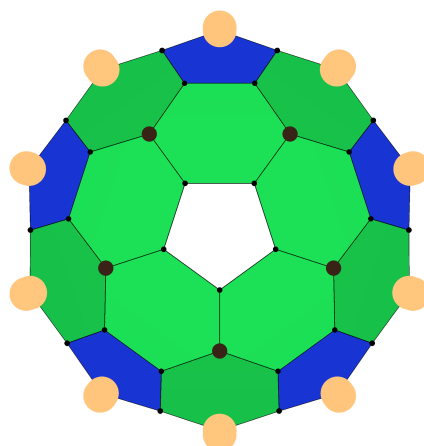
A félig betöltött kötött állapot kiterjedése az atomi LDOS-ek szerint

(10,0) Resonance 5



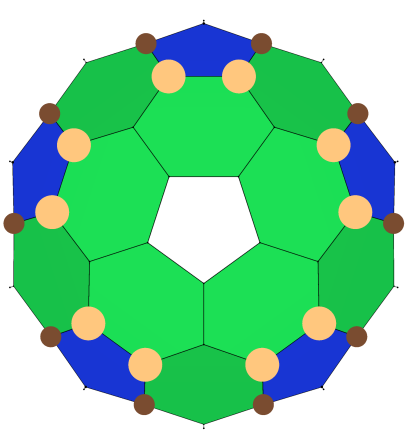
A félig betöltött kötött állapot kiterjedése az atomi LDOS-ek szerint

(10,0) Resonance 6



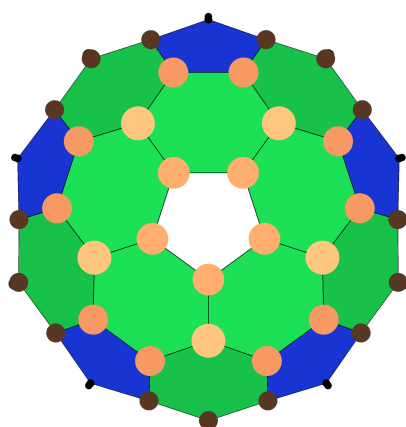
A félig betöltött kötött állapot kiterjedése az atomi LDOS-ek szerint

(10,0) Resonance 7



A félig betöltött kötött állapot kiterjedése az atomi LDOS-ek szerint

(10,0) Resonance 8



A félig betöltött kötött állapot kiterjedése az atomi LDOS-ek szerint