# Elektrónová štruktúra grafénu

### Juraj Hašík

## Grafén a geometria jeho mriežky

Grafén je uhlíkový 2D kryštál, ktorého mriežka má tvar medového plástu. Tvoria ju pravidelné šesťuholníky. Väzby medzi atómami uhlíka, ktoré držia grafén pokope zvierajú uhol 120°. Mriežku grafénu možno popísať ako trojuholníkovú Bravaisovu mriežku s dvojatómovým motívom, ktorá je generovaná dvojicou bázových vektorov

$$\mathbf{a}_1 = a(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$$
  $a$   $\mathbf{a}_2 = a(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}),$ 

kde a je vzdialenosť medzi dvoma susednými atómami uhlíka. Pre grafén je a = 1.42Å. Mriežková konštanta, teda dĺžka bázového vektora je následne 2.46Å.



*Obrázok 1*: Bravaisova mriežka grafénu, poskladaná z kosoštvorcových primitívnych buniek (vľavo). 1. Brillouinova zóna recipročnej mriežky z význačnými bodmi k-priestoru (vpravo).

Označíme aj vektory k najbližším susedom, nakoľko budú užitočné v ďalšej časti:

$$A \to B:$$
  $\delta_1 = a(1,0),$   $\delta_2 = a(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2})$   $a$   $\delta_3 = a(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$ 

To boli vektory k atómom B, lebo tie sú najbližšími susedmi atómu A. Tak isto by sme mohli zapísať aj vektory k najbližším susedom atómu B, tentokrát to ale budú atómy A. Na to stačí zameniť znamienko x-ových komponent vektorov  $\delta_i$ .

$$B \to A:$$
  $\delta'_1 = a(-1,0),$   $\delta'_2 = a(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2})$   $a$   $\delta'_3 = a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$ 

Recipročnú mriežku dostaneme z podmienky pre bázové vektory recipročnej mriežky  $\mathbf{a_i} \cdot \mathbf{b_j} = 2\pi \delta_{ij}$ . Táto podmienka je splnená nasledovnou dvojicou vektorov:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1,\sqrt{3})$$
  $a$   $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1,-\sqrt{3}).$ 

## Tesná väzba

Elektrónová konfigurácia uhlíku (C) je [He]  $2s^2 \ 2p^2$ . Inšpirujeme sa Paulingovým [1] návrhom  $sp^2$  hybridizácie a zadefinujeme nasledovné lineárne kombinácie vodíku podobných vlnových funkcií, ktoré obsadzujú valenčné elektróny uhlíka. Orbitály pre uhlík na A-tom a B-tom mieste v primitívnej bunke rozlíšime identickým indexom. V istých argumentoch v nasledujúcom texte tento index nebude relevantný, v tom prípade ho neuvedieme.

$$\begin{array}{l} |0,A\rangle = |2p_z\rangle & |0,B\rangle = |2p_z\rangle \\ |1,A\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |2p_x\rangle & |1,B\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |2p_x\rangle \\ |2,A\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle & |2,B\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle \\ |3,A\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle & |3,B\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle \end{array}$$

Našou motiváciou pracovať s takýmito špeciálnymi linárnymi kombináciami je uhol, ktorý zvierajú orbitály ležiace v rovine xy, teda rovine mriežky. Má veľkosť  $120^{\circ}$  a to je rovnaký uhol ako medzi väzbami uhlíkov v graféne. Preto je tento výber v istom zmysle prirodzený. Podoba týchto orbitálov je znázornená v nasledujúcom obrázku.



Obrázok 2: Sp<sup>2</sup> hybridizované orbitály atómu uhlíka [2]

Predstavme si, že takéto orbitály sedia na každom atóme uhlíka v grafénovej mriežke. Orbitály  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  a  $|3\rangle$  ležiace v xy rovine zvierajú medzi sebou uhol práve 120°, preto sa prirodzene núka predstava, že dvojice  $sp^2$  orbitálov na susedných atómoch spolu tvoria väzby a tie držia grafén pokope.

Cieľom nasledujúceho postupu bude odvodiť pásovú štruktúru grafénu metódou tesnej väzby. Najprv navrhneme modelový hamiltonián, ktorý umožní delokalizáciu elektrónov pomocou preskokov resp. tunelovaním medzi orbitálmi a následne vyriešime bezčasovú Schrödingerovu rovnicu pre stacionárne stavy.

### Hamiltonián

V našom modeli umožníme preskoky elektrónov medzi orbitálmi najblizších susedov, teda preskoky na orbitály vzdialenejších atómov pokladáme za malé (vodíku podobné vlnové funkcie sú exponenciálne tlmené so vzdialenosťou, preto výrazne klesá prekryv vzdialenejších orbitálov) a nebudeme ich ďalej uvažovať.

Situáciu nám zjednoduší zrkadlová symetria systému voči rovine xy. Orbitály  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  a  $|3\rangle$ , ktorých osi azimutálnej symetrie ležia v rovine xy sú zrejme symetrické voči zrkadleniu rovinou xy. Orbitál  $2p_z$  t.j.  $|0\rangle$  je antisymetrický. Nakoľko mriežka je symetrická voči zrkadleniu rovinou xy je rozumné požadovať rovnakú symetriu aj od hamiltoniánu. Preto musíme vylúčiť členy, ktoré by viazali orbitály rôznej symetrie. Konkrétne členy typu  $|1\rangle g \langle 0|$  alebo  $|0\rangle g \langle 2|$ , kde g je číslo s rozmerom energie [6]. Nech T je operátor zrkadlovej symetrie voči rovine xy, pre ktorý zrejme platí  $TT = \mathbf{1}$ . Požadujeme symetriu hamiltoniánu voči takejto transformácii, teda H' = THT = H. To pre členy miešajúce orbitály rôznej symetrie znamená

$$T |1\rangle g \langle 0| T = |1\rangle g \langle 0| (-1) = |1\rangle g \langle 0| \iff g \equiv 0.$$

Vďaka tejto podmienke sa problém výrazne zjednoduší.

Všetky preskoky medzi orbitálmi na najbližších susedoch, ktoré sú symetrické voči zrkadleniu rovinou xy, teraz vieme zhrnúť do štyroch prípadov a tie sú znázornené v obrázku 3.



Obrázok 3: Možné preskoky medzi orbitálmi a im zodpovedajúce maticové elementy hamitoniánu H - parametere  $G, g_1, g_2$  a  $g_3$ . Zároveň sme zaviedli ako parametre hodnoty prekryvových integrálov pre jednotlivé páry orbitálov  $S, s_1, s_2$  a  $s_3$ .

Takto úsporný popis je možný vďaka tomu, že maticové elementy niesú závislé na absolútnej polohe orbitálov v mriežke. Záleží len tom, či sú atómy na ktorých sú lokalizované orbitály vo vzťahu najbližších susedov. Vezmime si elektrón v ľubovoľnom orbitáli, napr. $|1, A, N\rangle$ , teda v primitívnej bunke N. Povolené preskoky reprezentované maticovými elementami hamiltoniánu vyjadríme nasledovne:

$(Obr.4\ vl'avo)$	$G = \langle 1, B, N   H   1, A, N \rangle,  g$	$g_3 = \langle 1, B, N'   H   1, A,$	$N\rangle = \langle 1, B, N''   H   1, A, N \rangle$
$(Obr.4\ stred)$	$g_1 = \langle 2, B, N   H   1, A, N \rangle = \langle 2 \rangle$	$2, B, N''   H   1, A, N \rangle,$	$g_2 = \langle 2, B, N'   H   1, A, N \rangle$
$(Obr.4\ vpravo)$	$g_1 = \langle 3, B, N   H   1, A, N \rangle = \langle 3, B \rangle$	$3, B, N'   H   1, A, N \rangle,$	$g_2 = \langle 3, B, N'   H   1, A, N \rangle$
	$\epsilon_{sp2} = \langle 1, A, N   H   1, A, N \rangle,$		

kde  $\epsilon_{sp2}$  je energia elektrónu v ľubovoľnom orbitáli z trojice  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  a  $|3\rangle$ . V podstate sme iba vyjadrili všetky možné preskoky z orbitálu  $|1, A, N\rangle$  na orbitály nachádzajúce sa na najbližších susedoch v bunkách N, N' a N'' prostredníctom zavedených parametrov. Dvojice orbitálov, medzi ktorými bude dochádzať ku preskokom, sú ilustratívne zhrnuté v obrázku 4.



Obrázok 4: Orbitály na najbližších susedoch, do ktorých môže pretunelovať elektrón z orbitálu  $|1, A, N\rangle$ . Každý z povolených preskokov spadá do jednej zo štyroch možností v obrázku 3.

Ako ďalší príklad uvedieme preskoky zo stavu  $|2, B, N\rangle$ 

$$\begin{array}{ll} (Obr.5 \ vl' \ avo) & g_1 = \langle 1, A, N | \ H | 2, B, N \rangle = \langle 1, A, M' | \ H | 2, B, N \rangle, & g_2 = \langle 1, A, M'' | \ H | 2, B, N \rangle \\ (Obr.5 \ stred) & g_1 = \langle 2, A, M' | \ H | 2, B, N \rangle = \langle 2, A, M'' | \ H | 2, B, N \rangle, & g_2 = \langle 2, A, N | \ H | 2, B, N \rangle \\ (Obr.5 \ vpravo) & g_3 = \langle 3, A, N | \ H | 2, B, N \rangle = \langle 3, A, M'' | \ H | 2, B, N \rangle, & G = \langle 3, A, M' | \ H | 2, B, N \rangle \\ \epsilon_{sp2} = \langle 2, B, N | \ H | 2, B, N \rangle$$

s tým rozdielom, že tento krát su A-té orbitály z primitívnych buniek M', M'' miesto N', N'', pretože tam sa nachádzajú najbližší susedia uhlíku B z bunky N.



*Obrázok 5:* Orbitály na najbližších susedoch, do ktorých môže pretunelovať elektrón z orbitálu  $|2, B, N\rangle$ . Rovnako ako v obrázku 4, každý z preskokov spadá do jednej zo štyroch možností z obrázku 3.

Pôsobenie hamiltoniánu na zvyšné orbitály symetrické voči zrkadleniu rovinou xy ( $|2, A\rangle$ ,  $|3, A\rangle$ ,  $|1, B\rangle$ ,  $|3, B\rangle$ ) by sme popísali úplne analogicky a nebudeme ho tu explicitne uvádzať.

Zatiaľ sme zadefinovali len časť hamiltoniánu, konkrétne jeho pôsobenie na orbitály symetrické voči zrkadleniu rovinou xy. Ešte musíme určiť, ako bude hamiltonián pôsobiť na druhú skupinu, teda antisymetrické orbitály voči zrkadleniu rovinou xy. To sú konkrétne dva orbitály a to  $|0, A\rangle$  a  $|0, B\rangle$ . Z rovnakého dôvodu ako v predošlom prípade povolíme iba preskoky medzi orbitálmi na najbližších susedoch. Naviac je situácia značne zjednodušená faktom, že tieto orbitály sú rotačne symetrické okolo osi z. Vďaka tomu si vystačíme pri parametrizovaní preskokov len s dvoma parametrami - maticovým elementom hamiltionánu  $\langle 0, B | H | 0, A \rangle = T$  a prekryvovým integrálom  $\rho$ . Povolené preskoky z orbitálu  $|0, A, N\rangle$  výjadríme nasledovne:

$$T = \langle 0, B, N | H | 0, A, N \rangle = \langle 0, B, N' | H | 0, B, N \rangle = \langle 0, B, N'' | H | 0, B, N' \rangle$$
  

$$\epsilon_{2p} = \langle 0, A, N | H | 0, A, N \rangle,$$

kde  $\epsilon_{2p}$  je energia elektrónu v orbitáli  $|0\rangle$ . Hodnoty parametrov aj ilustráciu susedných orbitálov, do ktorých môže tunelovať elektrón z orbitálu  $|0, A, N\rangle$  uvádzame v nasledujúcom obrázku:



 $Obrázok \ 6: \ Parameter \ T \ označujúci maticový element \ H, \ ktorý zodpovedá preskoku medzi orbitálmi \ |0\rangle \ a \ prekryvový integrál týchto orbitálov \ \rho \ (vľavo). Orbitály \ |0, B\rangle \ na \ najbližších susedoch atómu \ A \ s \ orbitálom |0, A, N\rangle, \ do \ ktorých \ tuneluje \ elektrón \ s \ nenulovou \ amplitúdou \ (vpravo).$ 

Maticový element	[eV]	Prekryvový integrál	číslo
G	-10.875	S	0.264
T	-3.033	ρ	0.129
$g_1$	-1.893	$s_1$	0.046
$g_2$	-1.982	$s_2$	0.111
$g_3$	1.051	$s_3$	-0.018
$\epsilon_{sp2}$	-2.896		

Teraz je celá dynamika elektrónov v našom modeli zadefinovaná a môžme pristúpiť k riešeniu Schrödingerovej rovnice. Sumár parametrov nášho modelu tesnej väzby je uvedený v nasledovnej tabuľke:

Tabuľka 1: Tabuľka obsahuje hodnoty pre parametre uvažovaného modelu tesnej väzby na základe hodnôt uvedených v [6]. Hodnota  $\epsilon_{sp2}$  je určená vzhľadom k výberu  $\epsilon_{2p} = 0 \ eV$ .

Pri výbere  $\epsilon_{2p} = 0 \ eV$  budú mať maticové elementy hamitoniánu medzi orbitálmi  $|1, A\rangle$ ,  $|2, A\rangle$  a  $|3, A\rangle$  (alebo všetky na atóme B) jednoduchý tvar [6]:

$$\langle 1, A | H | 1, A \rangle = \langle 2, A | H | 1, A \rangle = \langle 3, A | H | 1, A \rangle = \langle 2, A | H | 2, A \rangle = \langle 3, A | H | 2, A \rangle = \langle 3, A | H | 3, A \rangle = \epsilon_{sp2}$$

#### Riešenie stacionárnej Schrödingerovej rovnice

Pristúpme k riešeniu Schrödingerovej rovnice pre náš model elektrónov v graféne. Naším cieľom nebude nájsť konkrétnu podobu vlnových funkcií elektrónov, ale ich energetické spektrum. Schrödingerova rovnica pre stacionárne stavy má tvar

$$H \left| \phi \right\rangle = E \left| \phi \right\rangle. \tag{1}$$

Náš systém je translačne invariantý voči transláciam o vektory mriežky. Preto ako dôsledok Blochovho teorému budú riešeniami Schrödingerovej rovnice blochovské funkcie, ktoré budú rešpektovať túto symetriu [3]. Inšpirovaní touto skutočnosťou, zaveď me novú sadu vlnových funkcií zložených z lokalizovaných orbitálov  $sp^2$  hybridizácie. Tieto vlnové funkcie budú periodické na grafénovej mriežke:

$$\left|\phi_{orbit\acute{a}l, at\acute{o}m}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}_{n,at\acute{o}m}} \left|orbit\acute{a}l, at\acute{o}m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n,at\acute{o}m})\right\rangle,$$

skrátene

$$|\phi_{o,a}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}_{n,a}} |o,a,n\rangle, \qquad (2)$$

kde suma beží cez všetkých N primitívnych buniek,  $R_{n,a}$  je poloha *a*-teho atómu v *n*-tej bunke. Tieto vlnové funkcie su periodické na grafénovej mriežke s periódou danou jej bázovými vektormi. Dokopy na primitívnu bunku pripadá osem orbitálov (štyri pre každý atóm), preto môžme očakávať, že delokalizáciou elektrónov vznikne až osem povolených pásov v spektre Hamilitoniánu [3].

Navrhnime možné riešenie ako superpozíciu vyššie uvedených blochovských funkcií s neznámimi koeficientami, t.j. nech vlnová funkcia elektrónu v má tvar

$$|\psi\rangle = \sum_{o,a} c_{o,a} |\phi_{o,a}\rangle.$$
(3)

Dosaď me tento ansatz do (1) a obložme vzniknutú rovnicu postupne všetkými ôsmimi blochovskými funkciami (2). Výsledkom bude nasledovná sústava ôsmich rovníc

$$\begin{array}{l} \langle \phi_{0, A} | H | \psi \rangle = \langle \phi_{0, A} | E | \psi \rangle \\ \langle \phi_{1, A} | H | \psi \rangle = \langle \phi_{1, A} | E | \psi \rangle \\ \dots \\ \langle \phi_{3, B} | H | \psi \rangle = \langle \phi_{3, B} | E | \psi \rangle . \end{array}$$

$$(4)$$

Pozrime sa na explicitnú podobu týchto rovníc. Začnime prvou a dosaď me do nej vzťahy (2), (3):

$$\frac{1}{N}\sum_{n}e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{R}_{n,A}}\left\langle 0,A,n\right|H(\sum_{o,a}c_{o,a}\sum_{n'}e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}_{n',a}}\left|o,a,n'\right\rangle )=\frac{1}{N}\sum_{n}e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{R}_{n,A}}\left\langle 0,A,n\right|E(\sum_{o,a}c_{o,a}\sum_{n'}e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}_{n',a}}\left|o,a,n'\right\rangle )$$

Jediné nenulové maticové elementy budú typu  $\langle 0, A, n | H | 0, B, n' \rangle$ , kde atómy A, B sú vo vzťahu najbližších susedov a elementy typu  $\langle 0, A, n | H | 0, A, n \rangle$ , ktoré zodpovedajú energii elektrónu v orbitály  $|0, A\rangle$ . Podobne na pravej strane dostanem nenulové prekryvy resp. skalárne sučiny len orbitálov typu  $|0, A\rangle$ ,  $|0, B\rangle$ . Rovnica sa tým značne zjednoduší.

$$\begin{split} c_{0,A} \frac{1}{N} \sum_{n} \left\langle 0, A, n \right| H \left| 0, A, n \right\rangle + c_{0,B} \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{R}_{n',B} - \mathbf{R}_{n,A})} \left\langle 0, A, n \right| H \left| 0, B, n'(n) \right\rangle = \\ &= E(c_{0,A} \frac{1}{N} \sum_{n} \left\langle 0, A, n \right| 0, A, n \right\rangle + c_{0,B} \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{R}_{n',B} - \mathbf{R}_{n,A})} \left\langle 0, A, n \right| 0, B, n'(n) \right\rangle) \end{split}$$

Index n' beží pre každé n len cez tie primitívne bunky, v ktorých sa nachádzajú najbližší susedia. To je vyjadrené jeho závislosťou n'(n). Teraz môžme dosadiť zavedené parametre nášho modelu a vykonať sumu cez n a n'. Vzniknuté fázové faktory zapíšeme cez vektory k najbližším susedom.

$$c_{0,A}\epsilon_{2p} + c_{0,B}(e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_1} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_2} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_3})T = E(c_{0,A} + c_{0,B}(e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_1} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_2} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_3})\rho)$$

To je prvá rovnica sústavy (4) v kompaktnej forme. Pozrime sa na explicitnú podobu druhej rovnice:

$$\frac{1}{N}\sum_{n}e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{R}_{n,A}}\left\langle 1,A,n\right|H(\sum_{o,a}c_{o,a}\sum_{n'}e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}_{n',a}}\left|o,a,n'\right\rangle )=\frac{1}{N}\sum_{n}e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{R}_{n,A}}\left\langle 1,A,n\right|E(\sum_{o,a}c_{o,a}\sum_{n'}e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}_{n',a}}\left|o,a,n'\right\rangle )$$

Pre orbitál  $\langle 1, A, n |$  budú nenulové maticové elementy  $\langle X, A, n | H | 1, A, n \rangle$  a  $\langle 1, A, n | H | X, B, n'(n) \rangle$ , kde X = 1, 2, 3. Atómy A,B musia byť najbližší susedia. Nenulové prekryvy nadobnú dvojice orbitálov v takom istom vzťahu. Po dosadení a eliminácii nulových maticových a prekryvových členov dostávame:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{n} \left( c_{1,A} \left\langle 1, A, n \right| H \left| 1, A, n \right\rangle + c_{2,A} \left\langle 2, A, n \right| H \left| 1, A, n \right\rangle + c_{3,A} \left\langle 3, A, n \right| H \left| 1, A, n \right\rangle \right) + \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{R}_{n',B} - \mathbf{R}_{n,A})} \left( c_{1,B} \left\langle 1, A, n \right| H \left| 1, B, n'(n) \right\rangle + c_{2,B} \left\langle 1, A, n \right| H \left| 2, B, n'(n) \right\rangle + c_{3,B} \left\langle 1, A, n \right| H \left| 3, B, n'(n) \right\rangle \right) = \\ &= E\left(\frac{1}{N} \sum_{n} \left( c_{1,A} \left\langle 1, A, n \right| 1, A, n \right\rangle + c_{2,A} \left\langle 2, A, n \right| H \left| 1, A, n \right\rangle + c_{3,A} \left\langle 3, A, n \right| H \left| 1, A, n \right\rangle \right) + \\ &\frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{R}_{n',B} - \mathbf{R}_{n,A})} \left( c_{1,B} \left\langle 1, A, n \right| 1, B, n'(n) \right\rangle + c_{2,B} \left\langle 1, A, n \right| 2, B, n'(n) \right\rangle + c_{3,B} \left\langle 1, A, n \right| 3, B, n'(n) \right\rangle ) \end{aligned}$$

Teraz dosadíme paramatrizáciu maticových a prekryvových členov, následne vykonáme sumáciu cez n a najbližších susedov n'. Jednotlivé skupiny členov sme už ilustrovali v obrázku 4. Členy  $\langle 1, A, n | H | 1, B, n'(n) \rangle$  zodpovedajú Obrázku 4 vľavo, členy  $\langle 1, A, n | H | 2, B, n'(n) \rangle$  Obrázku 4 stred a nakoniec členy  $\langle 1, A, n | H | 3, B, n'(n) \rangle$  Obrázku 4 vpravo:

$$\begin{bmatrix} c_{1,A} + c_{2,A} + c_{3,A} \end{bmatrix} \epsilon_{sp2} + c_{1,B} (Ge^{i\mathbf{k}.\delta_1} + g_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + g_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{2,B} (g_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_1} + g_2 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + g_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{3,B} (g_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_1} + g_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + g_2 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) = \\ = E(c_{1,A} + c_{2,A} + c_{3,A} + c_{1,B} (Se^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{2,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_2 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{3,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_2 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) = \\ = E(c_{1,A} + c_{2,A} + c_{3,A} + c_{1,B} (Se^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{2,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_2 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{3,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_2 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) = \\ = E(c_{1,A} + c_{2,A} + c_{3,A} + c_{1,B} (Se^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{2,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_2 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{3,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_2 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) = \\ = E(c_{1,A} + c_{2,A} + c_{3,A} + c_{1,B} (Se^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{2,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{3,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_2 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) = \\ = E(c_{1,A} + c_{2,A} + c_{3,A} + c_{1,B} (Se^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{2,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{3,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_2} + s_2 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) = \\ = E(c_{1,A} + c_{2,A} + c_{3,A} + c_{3,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_1} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{3,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta_3} + s_3 e^{i\mathbf{k}.\delta_3}) + c_{3,B} (s_1 e^{i\mathbf{k}.\delta$$

Toto je konečná podoba druhej rovnice zo sústavy (4).

Rovnakým spôsobom by sme mohli upraviť postupne všetky rovnice sústavy (4). Nebudeme tak robiť a rovno uvedieme výsledok v maticovom zápise. Sustavu rovníc (4) prv preusporiadame nasledovne:

 $\begin{array}{l} \left\langle \phi_{0,\,A} \right| H \left| \psi \right\rangle = \left\langle \phi_{0,\,A} \right| E \left| \psi \right\rangle \\ \left\langle \phi_{0,\,B} \right| H \left| \psi \right\rangle = \left\langle \phi_{0,\,B} \right| E \left| \psi \right\rangle \\ \left\langle \phi_{1,\,A} \right| H \left| \psi \right\rangle = \left\langle \phi_{1,\,A} \right| E \left| \psi \right\rangle \\ \left\langle \phi_{2,\,A} \right| H \left| \psi \right\rangle = \left\langle \phi_{2,\,A} \right| E \left| \psi \right\rangle \\ \left\langle \phi_{3,\,A} \right| H \left| \psi \right\rangle = \left\langle \phi_{3,\,A} \right| E \left| \psi \right\rangle \\ \left\langle \phi_{1,\,B} \right| H \left| \psi \right\rangle = \left\langle \phi_{1,\,B} \right| E \left| \psi \right\rangle \\ \left\langle \phi_{2,\,B} \right| H \left| \psi \right\rangle = \left\langle \phi_{2,\,B} \right| E \left| \psi \right\rangle \\ \left\langle \phi_{3,\,B} \right| H \left| \psi \right\rangle = \left\langle \phi_{3,\,B} \right| E \left| \psi \right\rangle \end{array}$ 

Pri taktomto usporiadaní sa sústava pôvodne ôsmich rovníc rozpadne na nezávislú dvojicu a sešticu rovníc pre koeficienty  $\mathbf{c}$ . V maticovom tvare tomu zodpovedá bloková štruktúra:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c} \quad \Longleftrightarrow \quad \left(\begin{array}{cc} H_{0,2\times 2} & 0\\ 0 & H_{123,6\times 6} \end{array}\right)\mathbf{c} = E\left(\begin{array}{cc} S_{0,2\times 2} & 0\\ 0 & S_{123,6\times 6} \end{array}\right)\mathbf{c}$$
(5)

kde  $\mathbf{c} = (c_{0,A}, c_{0,B}, ..., c_{3,B})$  je vektor koeficientov vo vzťahu (3). Matice  $\mathbf{H}, \mathbf{S}$  obsahujú len fázové faktory a parametre modelu zavedené v tabuľke 1. Táto príhodná bloková štruktúra je dôsledkom požiadavky na symetriu hamiltoniánu voči zrkadleniu rovinou xy. Teraz uvedieme jednotlivé podbloky:

$$\begin{split} H_{0,2\times2} &= \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & (e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_1} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_2} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_3})T \\ \left[ (e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_1} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_2} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_3})T \right]^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix} \\ S_{0,2\times2} &= \begin{pmatrix} 1 & (e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_1} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_2} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_3})\rho \\ \left[ (e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_1} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_2} + e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_3})\rho \right]^* & 1 \end{pmatrix} \end{split}$$

Hviezdička označuje komplexné združenie. Samotné podbloky  $H_{123,6\times 6}$  majú tiež úspornejšiu štrutktúru. Vieme ich vyjadriť ako 3x3 podbloky.

$$H_{123,6\times6} = \begin{pmatrix} e_{sp2,3\times3} & H_{AB,3\times3} \\ H_{BA,3\times3} & e_{sp2,3\times3} \end{pmatrix} \quad S_{123,6\times6} = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{3\times3} & S_{AB,3\times3} \\ S_{BA,3\times3} & \mathbf{1}_{3\times3} \end{pmatrix}$$

Maticu **S** zjednodušuje ortonormovanosť orbitálov na tom istom atóme  $\langle i, A, n | j, A, n \rangle = \delta_{ij}$  a maticu **H** zas voľba  $e_{2p} = 0$ . Preto

$$e_{sp2,3\times3} = \begin{pmatrix} e_{sp2} & e_{sp2} & e_{sp2} \\ e_{sp2} & e_{sp2} & e_{sp2} \\ e_{sp2} & e_{sp2} & e_{sp2} \end{pmatrix}$$

Konkrétna podoba podblokov  $H_{AB,3\times3}$ ,  $S_{AB,3\times3}$  je nasledovná:

$$H_{AB,3x3} = \begin{pmatrix} (Ge^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{3}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{3}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) \\ (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{3}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) \\ (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{3}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{3}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + Ge^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) \\ (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) \\ (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) \\ (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) \\ (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) \\ (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) \\ (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{2}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) \\ (g_{1}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}} + g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{3}}) & (g_{2}e^{i\mathbf{k}.\boldsymbol{\delta}_{1}} + g_{2}e$$

Pre podbloky  $H_{BA,3x3}$ ,  $S_{BA,3x3}$  platí:

$$H_{BA,3x3} = H_{AB,3x3}^{\dagger}, \qquad S_{BA,3x3} = S_{AB,3x3}^{\dagger}$$

To by nás nemalo prekvapiť, keď že matice  $\mathbf{H}, \mathbf{S}$  by mali byť hermitovské. Výpočet to potvrdzuje.

Keď všetky podbloky zložíme naspať ako matriošku do rovnice (5) dostaneme explicitný tvar systému rovníc (4). Nás nebude zaujímať konkrétna osmica koeficientov  $\mathbf{c} = (c_{0,A}, c_{0,B}, ..., c_{3,B})$ , ktoré riešia sústavu (4), ale hodnoty energie E, pre ktoré existuje nejaké netriviálne riešenie. V maticovom tvare sústavy rovníc (4) je podmienka na takú hodnotu energie očividná:

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{c} = 0 \ a \ \mathbf{c} \neq \mathbf{0} \qquad \Longleftrightarrow \qquad det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0 \tag{6}$$

Hodnoty energie E, pre ktoré je determinant  $\mathbf{H} - E\mathbf{S}$  nulový tvoria spektrum hamiltoniánu nášho modelu. Keďže fázové faktory sú funkciami **k**-vektora, tak aj energia  $E = E(\mathbf{k})$  je jeho funkciou. Riešenie podmienky (6) nás konečne privedie k pásovej štruktúre grafénu.

#### Pásová štruktúra grafénu

Podmienka (6) je problémom na nájdenie koreňov polynómu až ôsmeho stupňa v E pre rôzne hodnoty **k**. Preto ju riešime numericky na zvolenej trajektórii v **k**-priestore, konkrétne  $K \to \Gamma \to M \to K$ . Riešením je osmica koreňov pre každý bod **k**, ktoré zodpovedajú ôsmim energetickým pásom. Výsledná pásová štruktúra grafénu vyzerá nasledovne:



Obrázok 7: Pásová štruktúra grafénu. Náš výpočet (vľavo). Porovnanie metódy iného modelu tesnej väzby (plné čiary) a DFT (symboly) z práce [7] (vpravo).

Ako vidno z grafu, väzobné  $\sigma$  pásy ležia hlboko pod Fermiho energiou, ktorá je určená výberom  $\epsilon_{2p} = 0 eV$ . Naopak antiväzobné  $\sigma *$  pásy ležia vysoko nad Fermiho energiou, cca 3 eV vzhľadom na izbovú teplotu, tá zodpovedá energii 0,03 eV. Preto sú elektrické transportné vlastnosti grafénu dané hlavne  $\pi$  pásmi a to v relatívne blízkom okolí **K** bodov brillouinovej zóny. Pri porovnaní s *ab intio* výpočtom metóda tesnej väzby pomerne dobre popisuje  $\pi$  pásy a vazobné  $\sigma$  pásy.

Napriek tomu, že rovnicu (6) pre energiu E sme riešili numericky, vďaka blokovej štruktúre matíc  $\mathbf{H}, \mathbf{S}$  vieme analyticky vypočítať energie  $\pi$  pásov. Tieto pásy vzniknú delokalizáciou orbitálov  $|0\rangle$ . V maticiach  $\mathbf{H}, \mathbf{S}$  im zodpovedajú 2x2 podbloky  $H_0, S_0$ . Označme  $e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_3} = f(\mathbf{k})$ , potom ma rovnica (6) len pre tento podblok tvar:

$$det \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} - E & (T - E\rho)f(\mathbf{k}) \\ (T - E\rho)f^*(\mathbf{k}) & \epsilon_{2p} - E \end{pmatrix} = 0$$

Riešením sú pásy:

$$E_{\pi,\pm} = \frac{\epsilon_{2p} \pm T|f(\mathbf{k})|}{1 \pm \rho |f(\mathbf{k})|} \qquad \epsilon_{2p} = 0 \longrightarrow E_{\pi,\pm} = \frac{\pm T|f(\mathbf{k})|}{1 \pm \rho |f(\mathbf{k})|}$$

Pozrieme sa bližšie na ich podobu v okolí  $\mathbf{K}$  bodu 1. bruillenovej zóny.

#### Diracov kužel

V bode  $\mathbf{K} = [\frac{2\pi}{3a}, \frac{\sqrt{3}}{3}\frac{2\pi}{3a}]$  nadobúda výraz  $f(\mathbf{k})$  nulovú hodnotu. V menovateľ i preto môžme zanedbať prekryvový člen  $\rho | f(\mathbf{k}) |$  a pracujme ďalej v okolí

bodu **K** iba s výrazom  $E_{\pi,\pm} = \pm T |f(\mathbf{k})|$ . Prejdime k novým súradniciam so stredom v bode **K**:

$$q_x = k_x - \frac{2\pi}{3a}$$
$$q_y = k_y - \frac{\sqrt{3}}{3}\frac{2\pi}{3a}$$

Upravme výraz  $|f(\mathbf{k})|$ :

$$f(\mathbf{k})| = |e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_3}| = \sqrt{1 + 4\cos(\frac{3a}{2}k_x)\cos(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y) + 4\cos^2(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y)}$$

Prejdime do nových súradníc a využijeme súčtové vzorce pre kosínus:

$$|f(\mathbf{q})| = \sqrt{1 - 4\cos(\frac{3a}{2}q_x) \left[\frac{1}{2}\cos(\frac{\sqrt{3}a}{2}q_y) - \frac{\sqrt{3}}{2}\sin(\frac{\sqrt{3}a}{2}q_y)\right]} + 4\left[\frac{1}{2}\cos(\frac{\sqrt{3}a}{2}q_y) - \frac{\sqrt{3}}{2}\sin(\frac{\sqrt{3}a}{2}q_y)\right]^2$$

Keďže sa zaujímame len o okolie bodu K, tak goniometrické funkcie nahradíme ich taylorovým rozvojom do druhého rádu. Postupne upravíme výraz, pričom ponechávame iba členy do druhého rádu v  $\mathbf{q}$ . Po troche algebry dostávame pekný výsledok:

$$|f(\mathbf{q})| = \frac{3a}{2}|\mathbf{q}|$$

A teda pre energiu elektrónov v okolí  $\mathbf{K}$  bodu platí:

$$E_{\pi,\pm} = \pm \frac{3a}{2}T|\mathbf{q}|$$

Energetická hladina  $\pi$ -pásov v okolí bodu **K** teda tvorí dva kužele, ktoré sa dotýkajú špičkami práve v bode **K**. Toto je takzvaný Diracov kužel. Tieto kužele vzniknú nielen v bode **K**, ale aj v ostatných vrcholoch bruillenovej zóny grafénu.



Obrázok 8: Diracov kužel v okolí bodu **K**.

# Referencie

[1] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, Ithaca, 1960)

 $[2] \ http://personal.monm.edu/gebauer_peter/chem_230/Lect_pages/Bruice_jpgs&pgs/sp2_hybrids.htm \\ [2] \ http://personal.monm.edu/gebauer_peter/hybrids.htm \\ [2] \ htt$ 

[3] R. Hlubina, Úvod do fyziky materiálov, skriptá, (September 2013)

[5] Antonio H. Castro Neto, Selected Topics in Graphene physics, 2010, arXiv:1004.3682 [cond-mat.mtrl-sci]

[6] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes (Imperial College Press, London, 1998)

[7] S. Konschuh, M. Gmitra, and J. Fabian, Tight-binding theory of the spin-orbit coupling in graphene (Phys. Rev. B 82, 245412, 2010)