

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra fyziky
Studijní program: Kvantové technologie



**Elektronová struktura nízkodimenzionálních
uhlovodíkových systémů**

**Electronic structure of low-dimensional hydrocarbon
systems**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracovala: Bc. Zdenka Sosnová
Vedoucí práce: doc. Ing. Pavel Jelínek Ph.D.
Rok: 2023



Katedra: fyziky

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: Bc. Zdenka Sosnová

Studijní program: Kvantové technologie

Název práce: Elektronová struktura nízkodimenzionálních uhlovodíkových systémů
(česky)

Název práce: Electronic structure of low-dimensional hydrocarbon systems
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

- 1) Základy teorie pásové struktury pevných látek a topologické fáze
- 2) Základy výpočtů elektronové struktury pevných látek (DFT)
- 3) Topologie pásové struktury 1D systémů, SSH model
- 4) Elektronová struktura vybraných uhlovodíkových polymerů se zaměřením na topologickou fázi
- 5) Popis elektronové struktury a topologické fáze vybraných Pi-konjugovaných 1D molekulárních řetízků pomocí komplexního SSH modelu
- 6) Výpočet totální energie a elektronové struktury vybraných Pi-konjugovaných 1D molekulárních řetízků
- 7) Analýza pásové struktury Pi-konjugovaných 1D molekulárních řetízků a jejich topologie
- 8) Studium významu symetrií systému na existenci topologicky chráněných stavů
- 9) Studium topologických fázových přechodů v 1D molekulárních systémech pomocí počítačových simulací

Doporučená literatura:

- [1] J. Singelton: Band Theory and Electronic Properties of Solids, Oxford University Press, Oxford (2001).
- [2] J. K. Asbóth, L. Oroszlány, A. Pályi, in A Short Course on Topological Insulators: Band Structure and Edge States in One and Two Dimensions. Springer International Publishing, Cham (2016).
- [3] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, Rev. Mod. Phys. 60, 781-850 (1988).
- [4] M. Kertesz, C. H. Choi, S. Yang, Chem. Rev. 105, 3448-3481 (2005).
- [5] R.M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, Cambridge (2004)

Jméno a pracoviště vedoucího diplomové práce:

doc. Ing. Pavel Jelínek PhD., Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.

Jméno a pracoviště konzultanta:

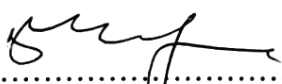
doc. Ing. Ivan Richter, Dr., Katedra fyzikální elektroniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze

Dr. Diego Soler, Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.


Datum zadání diplomové práce: 01.03.2022


Termín odevzdání diplomové práce: 05.01.2023

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.


.....
garant studijního programu


.....
vedoucí katedry


.....
děkan



V Praze dne 01.03.2022



PROHLÁŠENÍ

Já, níže podepsaný

Jméno a příjmení studenta: Zdeňka Sosnova

Osobní číslo: 476610

Název studijního programu (oboru): Kvantové technologie

prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem: Elektronová struktura
nízkodimenzionálních uhlovodíkových systémů

vypracoval(a) samostatně a uvedl(a) veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 2.5.2023

..... Sosnova

podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Pavlu Jelínkovi Ph.D. za jeho rady, věcné vedení i čas, který mi věnoval. Dále bych ráda poděkovala Dr. Diego Soler za jeho pomoc s praktickou částí práce, zejména s technickou stránkou teoretických simulací. Nakonec bych ráda poděkovala doc. Ing. Ivanu Richterovi, za jeho asistenci v rámci formální strany práce a poskytnutí zázemí na půdě fakulty.

Bc. Zdenka Sosnová

Název práce:

Elektronová struktura nízkodimenzionálních uhlovodíkových systémů

Autor: Bc. Zdenka Sosnová

Studijní program: Kvantové technologie

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. Ing. Pavel Jelínek Ph.D.
Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.

Konzultant: doc. Ing. Ivan Richter, Dr.
Katedra fyzikální elektroniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT
Dr. Diego Soler
Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.

Abstrakt: Topologie pásové struktury patří mezi téma, kterému je na poli fyziky pevných látek věnována značná pozornost. V této práci je představen SSH model, na základě kterého je zavedena topologie pásové struktury. Následně jsou zkoumány elektronické vlastnosti a topologické fáze 5-aGNR a ca-GNR pomocí teoretických simulací. Pro strukturu 5-aGNR je také ukázán kvantový fázový přechod mezi jednotlivými topologickými stavy řízený délkou molekuly a vysvětlen pomocí Pseudo Jahn-Tellerova jevu.

Klíčová slova: Topologie pásové struktury, SSH model, GNRs, teoretické simulace

Title:

Electronic structure of low-dimensional hydrocarbon systems

Author: Bc. Zdenka Sosnová

Abstract: Band structure topology belongs among topics, which are given considerable attention in the field of solid state physics. In this work SSH model is introduced and subsequently used to build up the elementary theory of band structure topology. Then electronic properties and topological phases of 5-aGNR and ca-GNR are being researched using theoretical simulations. Finally, quantum phase transition of 5-aGNR, which is driven by the length of the molecule, is shown and explained with Pseudo Jahn-Teller effect.

Key words: Band structure topology, SSH model, GNRs, theoretical simulations

Obsah

1	Elektronová struktura v pevných látkách	9
1.1	Krystalová struktura pevných látek	9
1.1.1	Krystalová mřížka	9
1.1.2	Reciprokový prostor	9
1.2	Od molekuly ke krystalu	10
1.3	Schrödingerova rovnice	12
1.3.1	Born-Oppenheimerova aproximace	12
1.3.2	Blochův teorém	12
1.3.3	Born-von Kármánovy okrajové podmínky	13
1.4	Základy výpočtů elektronové struktury pevných látek	13
1.4.1	Aproximace těsné vazby	13
1.4.2	Hartreeho aproximace (HA)	14
1.4.3	Hartree-Fockova aproximace (HFA)	15
1.4.4	Density functional theory (DFT)	16
2	Graphene nanoribbons (GNRs)	19
2.1	Charakter uhlíkové vazby	19
2.2	Peierlsova distorze	20
3	Topologie pásové struktury	23
3.1	Úvod	23
3.1.1	Úvod do topologie	23
3.1.2	Berryho fáze	24
3.2	1D topologická pásová struktura - SSH model	25
3.2.1	Topologie SSH modelu	28
3.2.2	Berryho fáze SSH modelu	29
3.2.3	Fyzikální význam topologie SSH modelu	30
3.3	Aplikace topologické pásové struktury na vybrané GNRs	31
3.3.1	5-airmchair GNR (5-aGNR)	31
3.3.2	Curved airmchair GNR (ca-GNR)	37
4	Kvantové fázové přechody	40
4.1	Pseudo Jahn-Tellerův jev	40
4.1.1	Dvouhladinový problém	41
4.2	QPT 5-aGNR	43
A	Seznam použitých zkratk	47

Úvod

Topologický popis pevných látek se řadí mezi moderní odvětví fyziky pevných látek, jemuž je v dnešní době věnována značná pozornost. Do této kategorie patří nová skupina materiálů tzv. topologické izolátory, které by mohly najít využití v různých elektronických zařízeních či ke zlepšení kvantového počítání.

Jedním z prvních úspěchů topologické teorie pevných látek byl popis kvantového Hallova jevu.¹ Prvotní snahou bylo popsat tento jev na základě známých teorií. Bylo však zjištěno, že systémy vykazující stejnou symetrii nemají stejné fyzikální chování. Bylo tedy zřejmé, že bude k popisu třeba nový, neznámý aspekt. Pozornost se nově zaměřila na zkoumání fáze vlnové funkce (do té doby hrála důležitou roli pouze amplituda vlnové funkce) popisovaného systému. Na základě rozdílné fáze bylo možné látky klasifikovat na topologicky triviální a netriviální. Bez porušení symetrie celého systému není možné přecházet z jedné skupiny do druhé.

Předmětem této diplomové práce je seznámení se se základy topologie pásové struktury, studium topologie pomocí teoretických simulací vybraných grafen nanoribonů a fázových přechodů mezi jednotlivými topologiemi struktur. Nejprve jsou uvedeny základní poznatky sloužící k popisu pevných látek, mezi něž patří i aproximace sloužící k výpočtům pásové struktury. Následně je detailně představen tzv. SSH model (Su-Schrieffer-Heeger).² Na tomto modelu bude ukázána významnost topologie pásové struktury s ohledem na elektronové stavy. Poté jsou představeny struktury 5-aGNR a (1-5)-ca-GNR, jejich vlastnosti, pásová struktura a topologická fáze. Poslední část je věnována kvantovému fázovému přechodu mezi jednotlivými topologiemi systému, konkrétně Pseudo Jahn-Tellerův jev. PJTE bude aplikován na fázový přechod řízený délkou molekuly 5-aGNR. Všechny teoretické simulace v této práci jsou provedeny pomocí kódu *PythTB*³ založeného na aproximaci těsné vazby a kódu *Fireball*⁴ založeného na teorii funkcionálu hustoty.

1 Elektronová struktura v pevných látkách

1.1 Krystalová struktura pevných látek

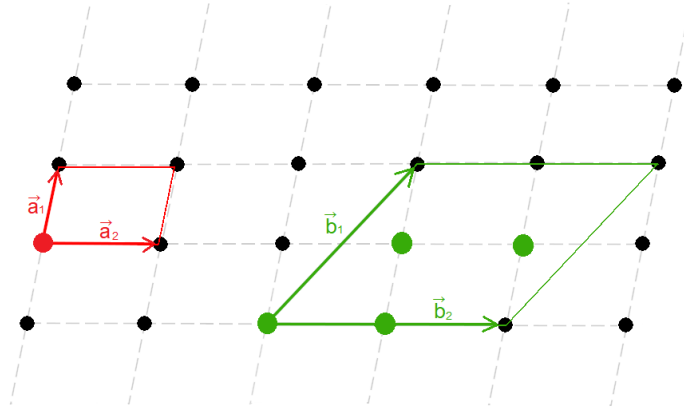
1.1.1 Krystalová mřížka

Krystaly patří ke skupenství pevných látek, které jsou tvořeny periodickým opakováním seskupení atomů.^{5,6} Dokázání této vnitřní struktury krystalů je spjato s objevem rentgenové difrakce.

K teoretickému popisu krystalů se využívá pojmu ideálního krystalu, který je definovaný jako nekonečný krystal v jehož struktuře nejsou žádné "defekty". Atomární struktura všech krystalů může být popsána za pomoci mřížkových vektorů \vec{a}_i a atomární báze \vec{r}_i . Mřížkou rozumíme pravidelné uspořádání bodů v prostoru a atomární bázi základní stavební prvek (atomy nebo ionty) nacházející se v uzlových bodech mřížky. Translační vektor \vec{T} , jehož posouváním je možné získat celý krystal, je definovaný jako lineární kombinace mřížkových vektorů

$$\vec{T} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3, \quad (1)$$

kde u, v, w jsou libovolná celá čísla. Mřížkové vektory nelze zvolit jednoznačně, možné volby můžeme vidět na Obrázku 1.



Obrázek 1: Dvě možnosti volby mřížkových vektorů a atomární báze v krystalové mřížce.

1.1.2 Reciproký prostor

Vzhledem k periodickému uspořádání krystalu jsou periodické i všechny jeho fyzikální vlastnosti, pro libovolnou fyzikální vlastnost tedy platí $n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{T})$. Provedeme Fourierovu transformaci (FT) funkce n

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}(\vec{r} + \vec{T})). \quad (2)$$

Periodicita funkce musí být zachována pro všechna \vec{T} z množiny translačních vektorů, hledáme tedy vektor \vec{G} ve tvaru

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3, \quad (3)$$

kde h, k, l jsou celá čísla, pro která bude platit

$$\vec{T} \cdot \vec{G} = 2\pi m, \quad (4)$$

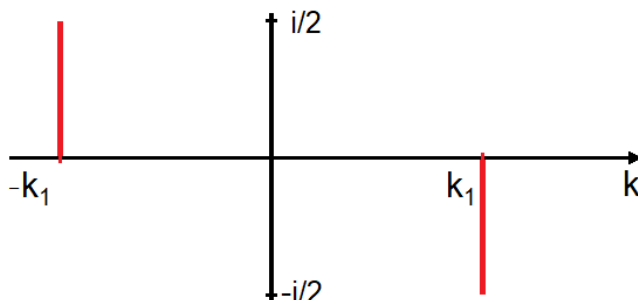
kde m je celé číslo. Tuto podmínku můžeme zapsat i způsobem, že $a_i g_j = \delta_{ij}$. Tyto vztahy platí pro \vec{g}_i definované

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{V}, \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{V}, \quad \vec{g}_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{V}, \quad (5)$$

kde $V = a_1 \cdot a_2 \times a_3$ je objem buňky v přímém prostoru. Vektor \vec{G} nazýváme vektorem reciproké mřížky a všechny body z množiny $\{\vec{G} \mid h, k, l \in \mathbb{Z}\}$ nazýváme mřížkovými body reciproké mřížky. Jednoduchým příkladem přechodu z přímého do reciprokého prostoru je FT funkce

$\sin(k_1 x) = \frac{\exp(ik_1 x) - \exp(-ik_1 x)}{2i}$, jejíž perioda je $a = \frac{2\pi}{k_1}$. Jelikož funkce $\sin(k_1 x)$ je tvořena součtem exponenciál, v recipročním prostoru získáme dva body k_1 a $-k_1$. Reprezentaci funkce $\sin(k_1 x)$ v recipročním prostoru dvěma δ funkcemi můžeme vidět na Obrázku 2.

Primitivní buňka v recipročním prostoru nazýváme Brillouinovou zónou (BZ), jež je periodická s periodou \vec{G} ,



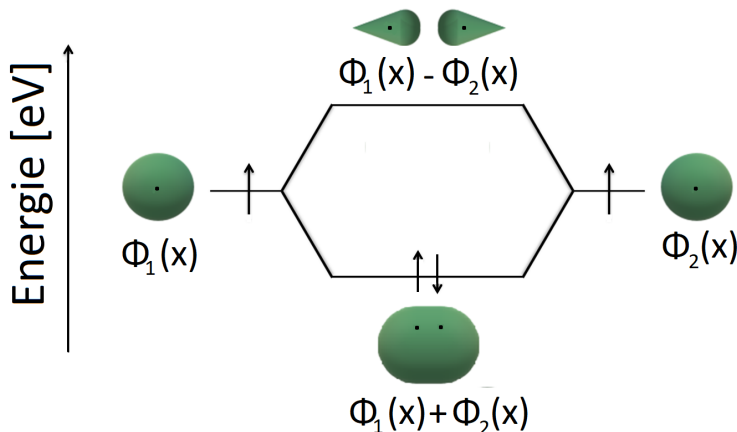
Obrázek 2: Funkce $\sin(k_1 x)$ v recipročním prostoru.

proto stačí zjistit vlastnosti krystalu pouze v jedné z Brillouinových zón.

1.2 Od molekuly ke krystalu

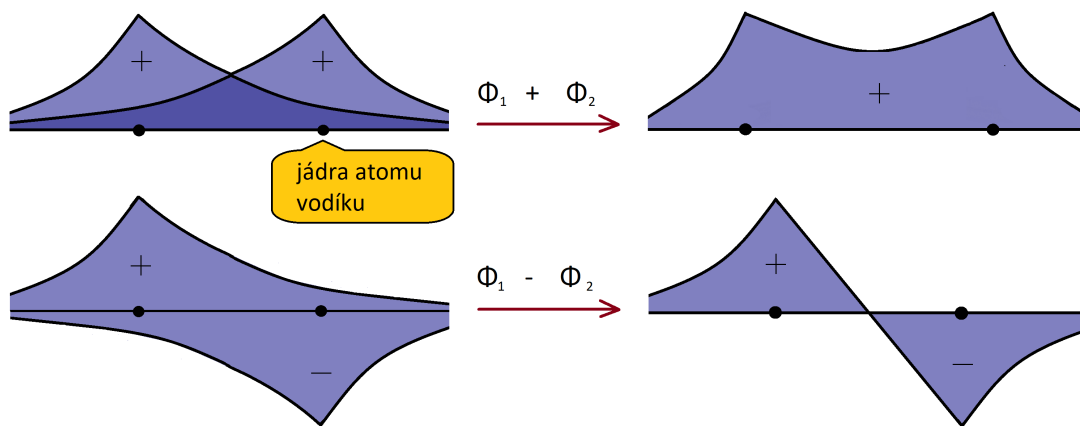
Elektrony v atomu jsou umístěné v tzv. atomových orbitalech (AO), které vymezují prostor, ve kterém se s největší pravděpodobností elektron nachází. AO je popsán vlnovou funkcí, kterou budeme značit $\phi(x)$. Velikost, tvar a prostorová orientace AO jsou dány kvantovými čísly. Přiblíží-li se k sobě dva atomové orbitály, dojde k jejich překryvu a následné hybridizaci atomových orbitalů na orbitály molekulové (MO). Matematicky tento proces můžeme zapsat jako lineární kombinaci AO.

Jako příklad uveďme atom vodíku,⁷ který má jeden elektron v orbitalu s , vlnovou funkci tohoto elektronu označíme $\phi(x)$. Tvar této vlnové funkce můžeme vidět na Obrázku 4. Po přiblížení dvou atomů vodíku k sobě dojde k hybridizaci a vytvoření dvou MO, vazebného $\phi_1(x) + \phi_2(x)$ a antivazebného $\phi_1(x) - \phi_2(x)$. Vazebný orbital vzniká konstruktivní interferencí původních vlnových funkcí a má nižší energii než orbitály původní. Naopak antivazebný orbital vzniká interferencí destruktivní a jeho energie je vyšší než původních AO, což můžeme vidět na Obrázku 3, kde je znázorněn i výsledný tvar MO vzniklých hybridizací dvou s orbitalů. Vlnové funkce MO a jejich vznik můžeme vidět na Obrázku 4.

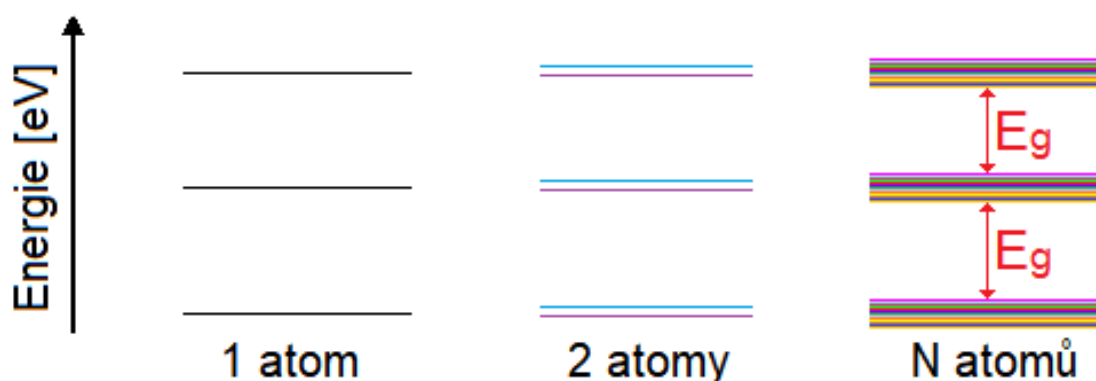


Obrázek 3: Hybridizace dvou s AO za vzniku vazebného a antivazebného MO.

Při přiblížení N atomů k sobě probíhá stejný proces a vzniká velké množství hybridizovaných orbitalů, jednotlivé energetické hladiny se stávají spojitě a dochází ke vzniku energetických pásů, ve kterých se elektrony vyskytovat mohou nebo naopak nemohou. Tento proces je znázorněn na Obrázku 5. Energetické pásy, ve kterých se elektrony vyskytovat nemohou, se nazývají zakázané pásy E_g .

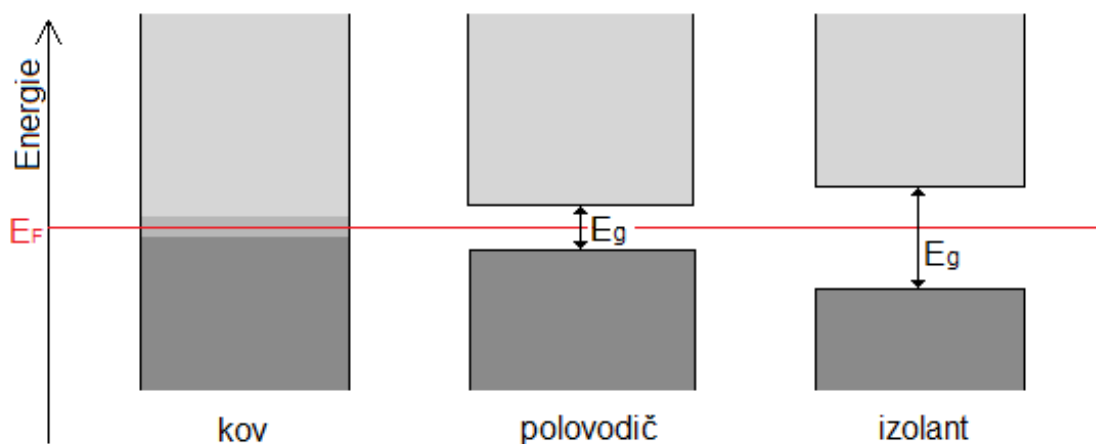


Obrázek 4: Konstruktivní a destruktivní interference vlnových funkcí atomu vodíku.



Obrázek 5: Vytvoření pásové struktury

Transportní vlastnosti elektronů jsou dány existencí a případnou šířkou zakázaného pásu v okolí Fermiho energie, která je definovaná jako energie nejvyššího obsazeného pásu při $T = 0K$. Tento rozdíl je vidět na Obrázku 6. Jedná-li se o kov, dojde k překrytí nejvyššího obsazeného (valenčního) pásu a nejnižšího neobsazeného (vodivostního) pásu a látka jednoduše vede proud. Naopak u polovodičů a izolantů existuje zakázaný pás, u polovodičů je šířky do 3 eV , u izolantů bývá vyšší než 3 eV . Proto nás z hlediska vodivosti zajímá chování tzv. valenčních elektronů.



Obrázek 6: Rozdíl v pásové struktuře v okolí E_F kovů, polovodičů a izolantů.

1.3 Schrödingerova rovnice

Schrödingerova rovnice (SCHR) je fundamentální rovnicí v nerelativistické kvantové mechanice. V teorii pevných látek je využívána zejména pro výpočet elektronové struktury systému. Časově nezávislá SCHR má tvar

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha), \quad (6)$$

kde E značí hodnotu energie pro vlnovou funkci $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$, \hat{H} je Hamiltonův operátor totální energie. Operátor totální energie můžeme rozdělit na tři členy, \hat{H}_{e-e} což je operátor kinetické a potenciální energie elektronů, $\hat{H}_{\alpha-e}$ operátor potenciální energie způsobené interakcí mezi elektrony a jádry a $\hat{H}_{\alpha-\alpha}$ je operátor kinetické a potenciální energie jader. Hamiltonián můžeme zapsat

$$\hat{H} = \hat{H}_{e-e} + \hat{H}_{\alpha-e} + \hat{H}_{\alpha-\alpha} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\alpha-e} - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \hat{V}_{\alpha-\alpha}. \quad (7)$$

Explicitní řešení této rovnice je možné pouze u jednoduchých systémů, obecně musíme k řešení využít aproximací.

1.3.1 Born-Oppenheimerova aproximace

Jednou z nejdůležitějších aproximací je tzv. Born-Oppenheimerova aproximace. Odůvodněním této aproximace je fakt, že hmotnosti jader jsou mnohonásobně větší než hmotnosti elektronů ($m_e \sim 10^{-3}M_\alpha$) a charakteristická rychlost elektronů je tedy výrazně větší než rychlost jader. Proto lze reakci elektronů na změnu polohy jader považovat za okamžitou. Na základě těchto předpokladů vyjádříme celkovou vlnovou funkci jako součin vlnové funkce elektronů, ve které závislost na poloze jader vystupuje pouze jako parametr a vlnové funkce jader, tedy $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \psi(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha)\Phi(\vec{R}_\alpha)$. Díky tomuto rozdělení vlnové funkce je možné separovat řešení SCHR rozdělit na dvě části. Nejprve je možné řešit rovnici pro pohyb elektronů v poli nehybných jader a následně řešit rovnici pohybu jader v rámci klasické fyziky. První části problému přísluší Hamiltonián obsahující člen kinetické energie elektronů a člen potenciální energie vzniklé interakcí elektronů a jader, jejichž polohy jsou parametrizovány,

$$\hat{H}_{elec} = \hat{H}_{e-e} + \hat{H}_{\alpha-e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\alpha-e}. \quad (8)$$

Řešíme SCHR ve tvaru

$$\hat{H}_{elec}\psi(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) = E_e(\vec{R}_\alpha)\psi(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha). \quad (9)$$

Druhým krokem Born-Oppenheimerovy aproximace je řešení SCHR pro pohyb jader, která má tvar

$$[\hat{H}_{\alpha-\alpha} + E_e(\vec{R}_\alpha)]\Phi(\vec{R}_\alpha) = E\Phi(\vec{R}_\alpha). \quad (10)$$

Jelikož cílem práce je zkoumání elektronové struktury, budeme se dále zabývat pouze rovnicí pro popis chování elektronů z prvního kroku Born-Oppenheimerovy aproximace, tedy rovnicí (9).

1.3.2 Blochův teorém

Pro všechny krystalické látky s periodou a platí, že všechny fyzikální vlastnosti závisející na poloze, jsou také periodické s periodou a . Toto platí i pro potenciál, tedy $\hat{V}(x) = \hat{V}(x+a)$.

Blochův teorém popisuje obecný tvar vlnové funkce krystalické látky s periodou a , jež je řešením SCHR. Na jeho základě platí, že vlnová funkce má tvar

$$\psi_k(x) = u_k(x) \exp(ikx), \quad (11)$$

kde k je vlnové číslo a funkce $u_k(x)$ je periodická s periodou a .

Jiná formulace Blochova teorému je, že pro každou vlnovou funkci, která je řešením SCHR, existuje vlnové číslo k takové, že platí

$$\psi_k(x+a) = \psi_k(x) \exp(ika). \quad (12)$$

Vlnová funkce, která je řešením SCHR, závisí na vlnovém čísle k , proto Hamiltonián a energie budou také záviset na k , tvar SCHR vypadá

$$H_k(x_i)\psi_k(x_i) = E_k\psi_k(x_i). \quad (13)$$

1.3.3 Born-von Kármánovy okrajové podmínky

Nejjednodušší příklad krystalu v 1D je řetízek n atomů s periodou a , který má konečnou délku $L = na$. Born-von Kármánovy okrajové neboli periodické okrajové podmínky slouží k tomu, abychom při řešení mohli zanedbat okraje krystalu. V našem případě zajistí, že z řetízku elektronů se stane kruh elektronů. Abychom se na krajích při spojení vyhlí nespojnostem, požadujeme, aby vlnová funkce na obou krajích řetízku byla stejná neboli $\psi(x) = \psi(x + L)$. Podle Blochova teorému platí,

$$\psi(x + L) = \psi(x) \exp(ikL). \quad (14)$$

Aby byla splněna rovnost kterou požadujeme, musí platit že $\exp(ikL) = 1$. Tímto dostaneme omezení na množinu vlnových čísel k , která můžeme volit, neboli podmínka je splněna pro k z množiny $\{\frac{2\pi n}{L} \mid n \in \mathbb{Z}\}$. Jelikož řešení hledáme pouze pro jednu $1.BZ$, počet povolených hodnot vlnových čísel k se rovná n . Pro n jdoucí k nekonečnu dostáváme spojité spektrum vlnových čísel k z $1.BZ$.

1.4 Základy výpočtů elektronové struktury pevných látek

Výpočet elektronové struktury pevných látek spočívá v hledání základního stavu systému, který hledáme řešením SCHR v Born-Oppenheimerově aproximaci tedy

$$\hat{H}_{elec}\psi(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha) = E_e(\vec{R}_\alpha)\psi(\vec{r}_i; \vec{R}_\alpha), \quad (15)$$

kde Hamiltonián \hat{H}_{elec} je ve tvaru zmíněném v rovnici (8).

Vzhledem k velkému množství elektronů v pevné látce je hledání elektronových vlastností pevných látek stále komplikovaným a většinou výpočetně nerealizovatelným problémem. Další aproximací využívanou pro většinu metod je vyjádření mnohočásticové vlnové funkce $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ pomocí N jednoelektronových vlnových funkcí $\psi(\vec{r}_i)$. Vzájemná interakce mezi elektrony bývá vyjádřena pomocí efektivního potenciálu.

Metod pro výpočty elektronové struktury je mnoho, jejich aplikace na reálný systém je vždy omezena na základě použitých předpokladů. V této kapitole jsou uvedeny tři různé metody - Aproximace těsné vazby, Hartree-Fockova (Hartreeho) aproximace a Teorie funkcionálu hustoty (DFT).

1.4.1 Aproximace těsné vazby

Aproximace těsné vazby je založena na poruchovém počtu. Základním předpokladem je, že elektrony jsou silně vázány k atomovému jádru a dochází k překryvu jednotlivých atomárních vlnových funkcí. Celkový Hamiltonián lze zapsat jako součet Hamiltoniánu izolovaného atomu a změny potenciálu danou interakcí elektronu s ostatními atomovými jádry, která se ve středu každého atomu blíží k 0.

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \Delta\hat{U}. \quad (16)$$

Vlastní stavy \hat{H}_{at} jsou atomové vlnové funkce $\phi_i(\vec{r})$,

$$\hat{H}_{at}\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}), \quad (17)$$

kde ϵ_i je energie i -té energetické hladiny izolovaného atomu. Atomové vlnové funkce $\phi_i(\vec{r})$ předpokládáme ortonormální a mající nulový překryv mezi jednotlivými atomy, tedy

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r} + \vec{R}) = \begin{cases} 1, & \text{pokud } i=j \text{ a } \vec{R}=0 \\ 0, & \text{jinak.} \end{cases} \quad (18)$$

Překryvový integrál definujeme jako

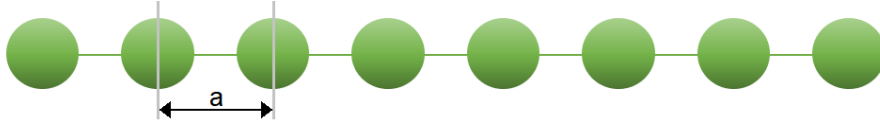
$$\gamma(\vec{R}) = \langle \phi_i(\vec{r}) | \hat{H} | \phi_i(\vec{r} + \vec{R}) \rangle = \int \phi_i^*(\vec{r}) \hat{H} \phi_i(\vec{r} + \vec{R}), \quad (19)$$

a z hlavního předpokladu aproximace těsné vazby jsou jeho hodnoty pro případ $\vec{R} \neq 0$ malé.

Jako příklad uveďme výpočet elektronové struktury řetízku N atomů vodíku, kde v bázi máme jeden atom vodíku s jedním elektronem, s periodou a viz Obrázek 7.

Vlnová funkce ψ tohoto systému splňuje Blochův teorém. Je tvořena lineární kombinací jednotlivých atomových orbitalů ϕ , splňující podmínky uvedené v rovnici (18),

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N c \exp(ikna) \phi(x - na), \quad (20)$$



Obrázek 7: Řetízek atomů vodíku.

kde N je počet atomů v krystalu.

Budeme řešit SCHR, kterou přepíšeme pomocí bra-ketového formalismu

$$\hat{H}|\psi_k(x)\rangle = E|\psi_k(x)\rangle \quad (21)$$

$$\langle\phi(x)|\hat{H}|\psi_k(x)\rangle = \langle\phi(x)|E|\psi_k(x)\rangle. \quad (22)$$

Rovnici upravíme s předpokladem interakce pouze mezi nejbližšími sousedy, pro překryvový integrál tedy platí, že

$$\gamma(x \pm na) = 0, \text{ pro } n > 1. \quad (23)$$

$$c \left(\langle\phi(x)|\hat{H}|\phi(x+a)\rangle \exp(-ika) + \langle\phi(x)|\hat{H}|\phi(x-a)\rangle \exp(ika) + \langle\phi(x)|\hat{H}|\phi(x)\rangle \right) = Ec\langle\phi(x)|\phi(x)\rangle \quad (24)$$

Tato rovnice bude určitě splněna pro volbu $c = 0$, toto řešení však není fyzikálně zajímavé.

Dále rovnici (24) upravíme pomocí vztahů

$$\gamma(0) = \langle\phi(x)|\hat{H}|\phi(x)\rangle = \epsilon, \quad (25)$$

$$\gamma(\pm a) = \langle\phi(x-a)|\hat{H}|\phi(x)\rangle = \langle\phi(x)|\hat{H}|\phi(x+a)\rangle = -t. \quad (26)$$

Překryvový integrál $\gamma(\pm a)$ můžeme interpretovat jako pravděpodobnost přeskočení elektronu z jednoho atomu na druhý, často se používá termín "hopping".

Po dosazení těchto vztahů do rovnice (24) hledáme netriviální řešení rovnice

$$c | -t(\exp(-ika) + \exp(ika)) + \epsilon - E | = 0. \quad (27)$$

Snadno vidíme, že netriviální řešení dostaneme, pokud se bude determinant 1×1 rovnat nule. Velikost determinantu je dána počtem atomů v bázi, máme-li v bázi n atomů, hledáme koeficienty c_1, c_2, \dots, c_n a budeme řešit determinant velikosti $n \times n$.

Řešení rovnice (27) má tvar

$$E(k) = \epsilon - t(\exp(ika) + \exp(-ika)) = \epsilon - 2t \cos(ka) \quad (28)$$

Vzhledem k zavedení periodických okrajových podmínek získáme možné povolené hodnoty k , pro velké N dostáváme skoro spojitý případ a lze udělat graf disperzní relace $E(k)$, viz Obrázek 8. N elektronů obsadí $N/2$ stavů, Fermiho energie E_F je uprostřed pásu, není zde zakázaný pás a mělo by se jednat o vodič.

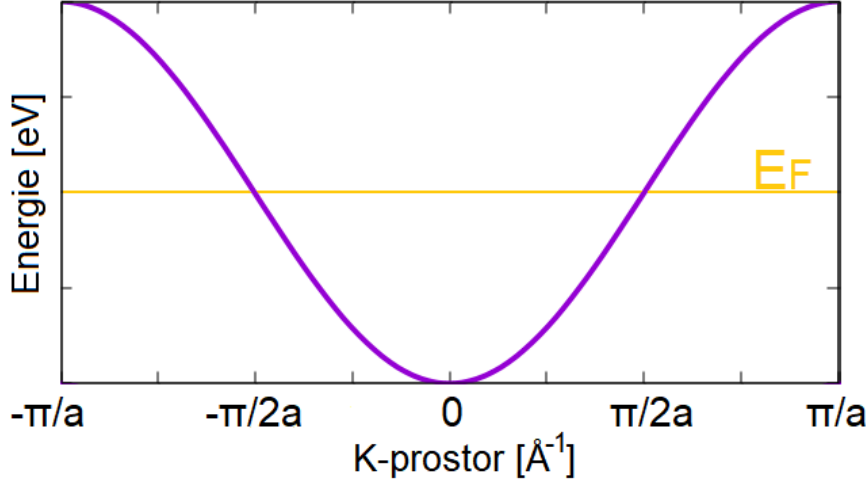
1.4.2 Hartreeho aproximace (HA)

V této aproximaci vyjdeme ze SCHR s využitím Born-Oppenheimerovy rovnice s Hamiltoniánem ve tvaru

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\alpha-e}. \quad (29)$$

Mnohočásticovou vlnovou funkci $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ nahradíme jednoelektronovými vlnovými funkcemi. Prvním krokem bude omezení množiny vlnových funkcí, které budou použity pro minimalizaci funkcionálu energie. Možný tvar normalizované N -elektronové funkce získáme vynásobením N normalizovaných jednoelektronových funkcí, které jsou vzájemně nezávislé a ortonormální

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N). \quad (30)$$



Obrázek 8: Disperzní vztah jednodimenzionálního periodického řetízku elektronů, jako bázi řetízku uvažujeme jeden elektron s periodou a .

Tato aproximace zanedbává Pauliho vylučovací princip (ten vyžaduje, aby výsledná vlnová funkce byla antisymetrická). Jednotlivé jednoelektronové funkce jsou vzájemně nezávislé, dojde k výraznému zjednodušení interakce elektron-elektron na základě průměrné Coulombovského potenciálu od jednotlivých elektronů. Tento potenciál budeme označovat jako Hartreeho potenciál \hat{V}_H a má tvar

$$\hat{V}_H(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j. \quad (31)$$

Pomocí variačního principu budeme hledat extrém výrazu $\langle \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) | \hat{H} | \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rangle$. Jelikož jednotlivé vlnové funkce musí zůstat ortonormální, využijeme Lagrangeovy multiplikátory λ_i a získáme N Hartreeho rovnic

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{\alpha}|} + \hat{V}_H(\vec{r}_i) \right) \psi_i(\vec{r}_i) = \lambda_i \psi_i(\vec{r}_i), \quad (32)$$

kteřé lze zkráceně zapsat ve tvaru

$$\hat{f} \psi_i = \lambda_i \psi_i. \quad (33)$$

1.4.3 Hartree-Fockova aproximace (HFA)

Tato aproximace je založena na stejném principu jako metoda předchozí, předpokládaná vlnová funkce je však antisymetrická a splňuje Pauliho vylučovací princip. Možný tvar výsledné vlnové funkce bude tzv. Slaterův determinant

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (34)$$

jednotlivé vlnové funkce ψ_i, ψ_j předpokládáme vzájemně ortonormální.

Následně provedeme minimalizaci energie (pomocí variačního principu) jako v případě HA a dostaneme N Hartree-Fockových rovnic

$$\hat{F} \psi_i = \lambda_i \psi_i, \quad (35)$$

kde operátor \hat{F} nazýváme Fockovým operátorem. Tento operátor obsahuje stejné členy jako operátor \hat{f} v HA, navíc se v něm objeví tzv. výměnný člen, který působí na elektrony se stejným spinem (je to tedy antisymetrická

vlnové funkce). Budeme řešit rovnice

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{\alpha}|} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \right) \psi_i(\vec{r}_i) - \sum_j \int d\vec{r}_j \frac{\psi_j^*(\vec{r}_j) \psi_i(\vec{r}_j) \psi_j(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \lambda_i \psi_i(\vec{r}_i). \quad (36)$$

Pro HA i HFA je následně důležitá fyzikální interpretace Lagrangeových multiplikátorů λ_i . Jejich význam je dán Koopmanovým teorémem, který říká, že λ_i je záporná energie požadovaná pro odstranění elektronu ve stavu i z pevné látky. Tento teorém lze matematicky zapsat jako

$$\lambda_i = -(E_{woi} - E), \quad (37)$$

kde E_{woi} je energie systému bez elektronu ve stavu i a E je totální energie systému.

1.4.4 Density functional theory (DFT)

DFT nabízí odlišný pohled na popis elektronové struktury. Nehledáme řešení rovnic vlnovou funkcí Ψ jako v předchozích aproximacích, ale elektronovou hustotou

$$n(\vec{r}) = \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N. \quad (38)$$

Elektronová hustota $n(\vec{r})$ značí pravděpodobnost nálezu elektronu v daném objemu.

Formulace kvantově-mechanického problému využitím elektronovým hustot je ekvivalentní využití vlnových funkcí- jedná se tedy o přesný popis (před zavedením jednotlivých aproximací). Spojitost mezi vlnovou funkcí elektronu a elektronovou hustotou byla ukázána Hohenberg-Kohnovými teorémy.

Hohenberg-Kohnovy teorémy

Teorém 1 Základní stav energie je jednoznačně dán funkcioálem elektronové hustoty $n(\vec{r})$.

Tento teorém nám tedy říká, že energii systému lze vyjádřit jako $E[n(\vec{r})]$. Konkrétně lze zapsat jako součet

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (39)$$

kde druhý člen popisuje všechny interakce s vnějším polem. První člen, tedy funkcioál $F[n]$ lze zapsat jako

$$F[n] = T[n] + J[n] + E_{nc}[n], \quad (40)$$

ve kterém jednotlivé členy postupně mají význam kinetické energie elektronů, klasická Coulombická interakce a člen "non-clasical". Člen Coulombické interakce má tvar

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (41)$$

Význam tohoto teorému zejména spočívá v tom, že hustota stavů je veličina 3 prostorových proměnných místo $3N$ proměnných, jako je tomu u vlnové funkce. Z druhého teorému vyplývá důležitá vlastnost funkcioálu.

Teorém 2 Nechť máme definovaný funkcioál $E[n]$ pro libovolný vnější potenciál \hat{V}_{ext} . Funcioál nabývá hodnoty energie základního stavu E_0 právě tehdy, když argumentem je skutečná hodnota elektronové hustoty základního stavu n_0 .

Z těchto teorémů vyplývá existence funkcioálu a možnost tímto způsobem zjistit vlastnosti systému. Není těmito teorémy však určen tvar funkcioálu.

Kohn-Shamovy rovnice Dalším krokem v DFT byl tzv. Kohn-Shamův systém rovnic. Kohn-Shamovy rovnice, které budeme značit spodním indexem KS, jsou tvořeny neinteragujícími elektrony, které mají stejnou základní hustotu stavů jako systém, který popisujeme, tedy platí

$$n_{KS}(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_{i_{KS}}|^2 = n(\vec{r}), \quad (42)$$

kde ϕ_{KS} jsou tzv. Kohn-Shamovy orbitály, kterými popisujeme jednotlivé jedoelektronové vlnové funkce. Pro tento systém můžeme vyjádřit kinetickou energii ve tvaru

$$T_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \int \phi_{i_{KS}}^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \phi_{i_{KS}}(\vec{r}). \quad (43)$$

Kinetické energie T_{KS} a T z rovnice 40 nejsou totožné, jejich rozdíl přičteme ke členu E_{ncl} , výsledný funkcionál označíme jako E_{XC} a budeme ho nazývat tzv. výměnně-korelačním členem. Tento člen obsahuje všechny informace, které jsou o systému neznámé.

Funkcionál energie můžeme nyní zapsat ve tvaru

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] &= T_{KS}[n(\vec{r})] + J[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \int \phi_{i_{KS}}^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \phi_{i_{KS}}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\phi_{i_{KS}}(r_1)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\phi_{j_{KS}}(r_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ &\quad + E_{XC}[n(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_\alpha^M \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha|} |\phi_{i_{KS}}(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1. \quad (44) \end{aligned}$$

Dále využijeme stejně jako u minulých postupů variačního principu a hledáme jakou podmínku musí splňovat orbitály $\{\phi_{i_{KS}}\}$ s předpokladem ortonormality, aby byla energie minimální. Tímto postupem dostaneme N Kohn-Shamových rovnic ve tvaru

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \int \frac{n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_\alpha^M \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_\alpha|} \right) \phi_{i_{KS}} = \epsilon_i \phi_{i_{KS}}. \quad (45)$$

V této rovnici umíme vyjádřit přesný tvar všech členů až na potenciál V_{XC} , který je způsoben výměnně-korelačním členem E_{XC} . Vzájemný vztah těchto dvou členů je dán variací

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n}. \quad (46)$$

Kdyby byl člen E_{XC} znám, bylo by možné zjistit přesné informace o daném systému. Jelikož však tento funkcionál neznáme, je třeba přistoupit k jeho aproximacím. Mezi nejběžnější způsoby aproximace tohoto funkcionálu patří Local density approximation (LDA) a Generalized gradient approximation (GGA).

Local density approximation (LDA) Tato aproximace je založená na popisu systému jako homogenního elektronového plynu. Funkcionál výměnně-korelační energie E_{XC} lze zapsat ve tvaru

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (47)$$

kde $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ je výměnně-korelační energie elektronu v bodě \vec{r} závisující jen na hustotě v jistém okolí tohoto bodu. Tato energie lze rozdělit na část výměnné energie $\epsilon_x[n(\vec{r})]$ a korelační energie $\epsilon_c[n(\vec{r})]$ tedy

$$\epsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \epsilon_x[n(\vec{r})] + \epsilon_c[n(\vec{r})]. \quad (48)$$

Výměnnou energii $\epsilon_x[n(\vec{r})]$ homogenního elektronového plynu je možné vyjádřit analyticky ve tvaru

$$\epsilon_x[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3n(\vec{r})}{\pi}}. \quad (49)$$

Pro korelační energii $\epsilon_c[n(\vec{r})]$ není známý žádný explicitní tvar, avšak velmi přesné jsou pro homogenní elektronový plyn kvantové numerické výpočty Monte-Carlo.

Tato aproximace je vhodná zejména pro systémy, které mají pouze pomalu měnící se elektronovou hustotu. Ukázalo se však, že je tato metoda vhodná i k výpočtu např. délky vazby v molekulách.

Generalized gradient approximation (GGA) Nejnovější směr aproximace funkcionálu E_{XC} se odvíjí od myšlenky zabývat se nejen hustotou stavu elektronů $n(\vec{r})$, ale i jejím gradientem a tímto způsobem vytvořit tzv. gradientně upravený funkcionál. Tento způsob vylepšuje LDA zejména v oblastech s nízkou hustotou stavů. Nejpopulárnější gradientní aproximace je GGA, funkcionál výměnně-korelační energie zapíšeme ve tvaru

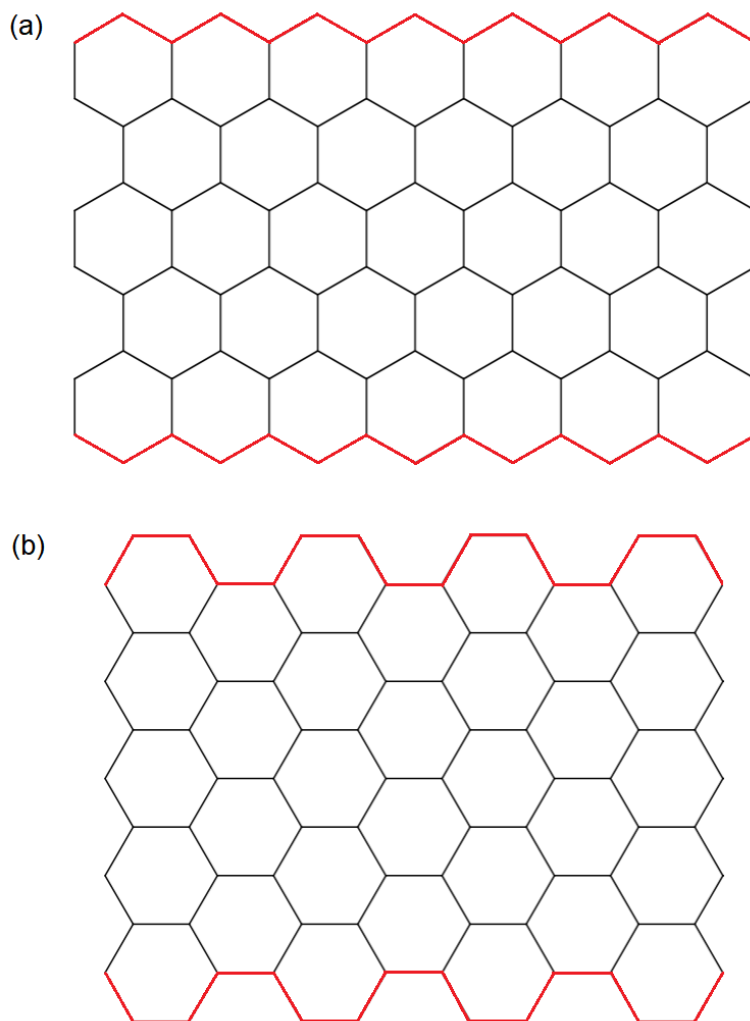
$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})F[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (50)$$

Tento způsob aproximace je nejčastěji užívaný při kvantově-chemických výpočtech, jelikož došlo ke zlepšení výpočtů různých geometrií- vytvoření či rozpad vazby.

2 Graphene nanoribbons (GNRs)

GNRs, jednodimenzionální grafenové nanostruktury, v překladu grafenové nanoproužky, jsou pruhy grafenu o šířce menší než 100nm . Poprvé byly představeny v roce 1996 jako teoretický model,⁸ konkrétně skupiny zigzag GNRs (zGNRs) a armchair GNRs (aGNRs). Rozdíl mezi těmito základními GNRs je znázorněn na Obrázku 9. V současné době existují různé metody syntézy GNRs, nejen pro zGNRs a aGNRs, ale i další typy. Časté metody syntézy GNRs jsou tři - krájení grafenu například litografickým vzorkováním, rozpojování uhlíkových nanotrubiček chemickou oxidací nebo leptáním plazmou a "bottom-up" syntéza z polycyklických molekul.

Základním stavebním kamenem GNRs jsou atomy uhlíku a vodíku. Pro výslednou elektronovou strukturu



Obrázek 9: (a) resp. (b) Příklad zGNR resp. aGNR. Červeně jsou zvýrazněny okraje po celé délce molekuly, na základě kterých se tyto dvě skupiny rozlišují.

nanomateriálu hraje roli jak druh hrany, tak i šířka. Role těchto faktorů na elektronovou strukturu GNR je detailně uvedena v článku "The electronic properties of graphene".⁹

2.1 Charakter uhlíkové vazby

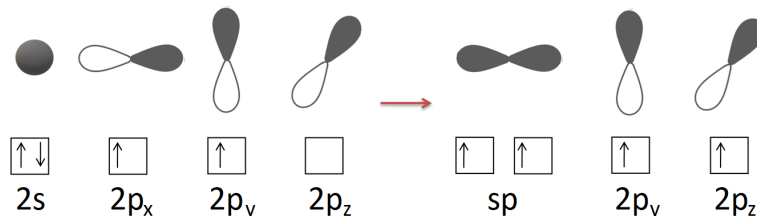
Atom uhlíku má čtyři valenční elektrony, z nichž dva jsou v plně obsazeném orbitalu s a dva v orbitalech p . Jeden orbital p tedy zůstává nezaplňený. U uhlíku dochází k hybridizaci AO už před tvorbou vazby. Možné hybridní AO uhlíku jsou sp , sp^2 a sp^3 . Všechny tyto orbitály vznikly energetickým sjednocením orbitalu s s jedním či více orbitály p .

Například hybridizace sp vzniká lineární kombinací orbitalu $2s$ s orbitalem $2p_x$. Tím dochází ke vzniku dvou orbitalů sp na nové energetické hladině. Orbitály $2p_y$ a $2p_z$ zůstávají beze změny tvaru a energie. AO účastníci se hybridizace můžeme popsat vlnovými funkcemi, které označíme ϕ_s, ϕ_{p_x} . Orbitály sp , které označíme ϕ_{\pm} ,

vzniknou jejich lineární kombinací

$$|\phi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_s\rangle \pm |\phi_{p_x}\rangle). \quad (51)$$

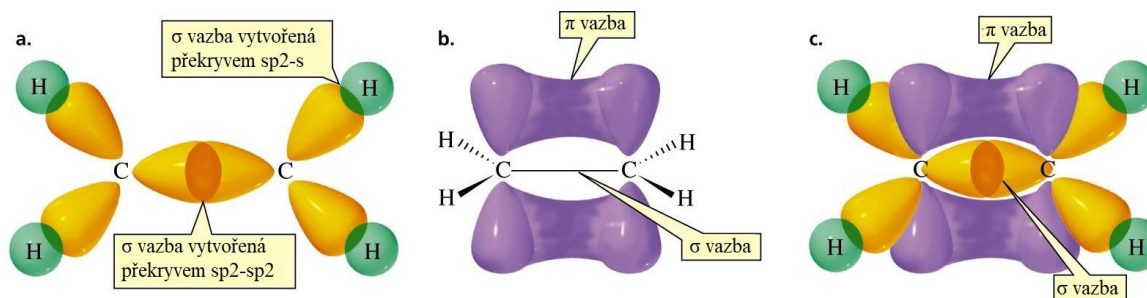
Tento proces můžeme vidět na Obrázku 10. Hybridní AO sp se nacházejí na přímce a vzájemně svírají úhel 180° . Orbitály sp^2 leží v rovině a mají mezi sebou úhel 120° a orbitály sp^3 tvoří čtyřřetě, vzájemný úhel je $109,5^\circ$.



Obrázek 10: Proces sp hybridizace.

Po vytvoření hybridizovaných atomových orbitalů v uhlíku dochází k tvorbě vazeb. V uhlíkových molekulách lze najít dva druhy vazeb- konkrétně vazbu σ a vazbu π . Vazba σ je nejsilnější kovalentní vazba. Vzniká překryvem orbitalů, které jsou orientované ve směru osy spojující jádra. Nejčastěji vzniká hybridizací orbitalů $s-s$, p_x-p_x nebo sp^n-sp^n . σ vazba je přítomna ve všech chemických vazbách (jednoduchých i násobných, které ji vždy obsahují právě jednou). Vazba π vzniká překryvem orbitalů, které jsou ortogonální na směr σ vazby, dochází k menšímu překryvu a výsledná vazba je slabší. Účastní se pouze násobných vazeb. Násobné vazby jsou silnější než vazby jednoduché a obecně platí, že čím je vazba silnější, tím kratší je meziatomová vzdálenost. Ovlivnit tuto vzdálenost však mohou i jiné vazby, na kterých se daný atom podílí.

Na Obrázku 11 můžeme vidět vytvoření vazby σ a π mezi dvěma atomy uhlíku v hybridizaci sp^2 .



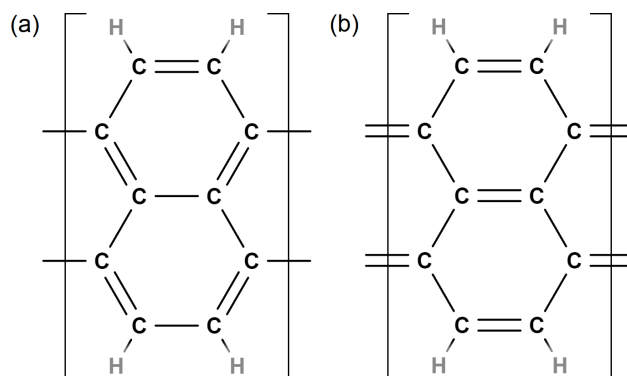
Obrázek 11: Tvar orbitalů sp^2 hybridizace uhlíků tvořících molekulu ethenu.

Jako příklad rozmístění vazeb se podíváme na strukturu 5-aGNR. Pro možné schematické znázornění jednotlivých vazeb je důležité, že uhlíkový atom má čtyři valenční elektrony, neboli je čtyřvazný. V molekule 5-aGNR jsou uhlíkové atomy v sp^2 hybridizaci a v celé molekule se budou vyskytovat pouze jednoduché a dvojně vazby. Pro 5-aGNR lze najít dvě možnosti rozmístění vazeb na základě těchto požadavků, které jsou znázorněny na Obrázku 12. Z Obrázku lze vidět, že každý atom uhlíky se účastní jedné dvojně vazby a ostatní jsou jednoduché. Pravidelné střídání dvojných a jednoduchých vazeb se označuje jako π -konjugace neboli π -konjugované vazby.^{10,11} Tento typ vazby pro jednodimenzionální systémy je důsledkem Peierlsovy distorze.

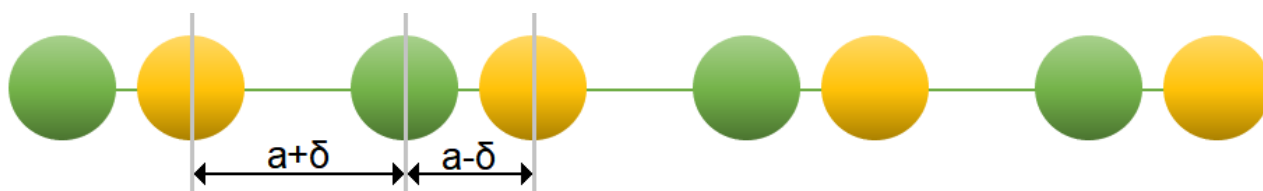
2.2 Peierlsova distorze

Peierlsův teorém: Jednodimenzionální kov, který má částečně zaplněný pás, je vždy nestabilní systém vzhledem k distorzi mřížkového vektoru.^{10,11}

Jedná-li se o systém, který má pás zaplněný přesně z poloviny, Peierlsova distorze popisuje proces dimerizace. Peierlsovu distorzi ukážeme na řetízku N atomů vodíku, které mají periodu a . Při distorzi dochází ke změně

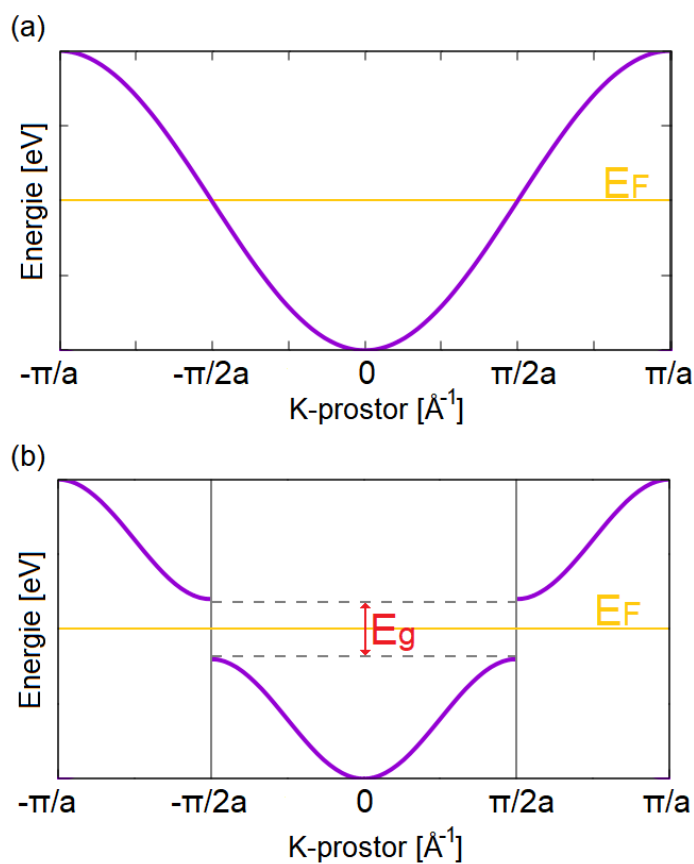


Obrázek 12: Dvě možnosti rozmístění vazeb pro molekulu 5-AGNR. Dochází k pravidelnému střídání dvojných a jednoduchých vazeb, což se označuje jako π -konjugace.



Obrázek 13: 1D řetězec s periodou $2a$ a dvěma atomy v elementární buňce.

vzdáleností jednotlivých atomů na $a + \delta$ a $a - \delta$ viz Obrázek 13. Tento systém má v elementární bázi dva atomy, jeho perioda je $2a$. Pásovou strukturu tohoto systému lze spočítat aproximací těsné vazby, výsledek je znázorněn na Obrázku 13 (b).



Obrázek 14: Porovnání pásových struktur jednodimenzionálních řetězků (a) ideální případ, báze tvořená jedním atomem, perioda řetězku a (b) řetězec po Peierlesově distorzi, báze tvořena dvěma atomy, perioda řetězku $2a$

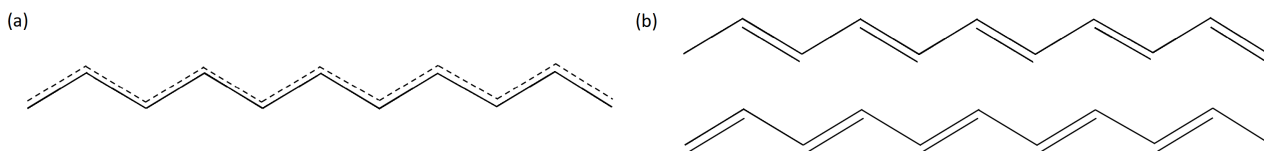
V jaké konfiguraci bude reálný systém záležet na tom, která konfigurace je energeticky výhodnější. Budeme uvažovat pouze příspěvek od energie obsazených vlastních stavů a mechanické energie, tedy energií vzniklou deformací systému. V obecném případě hrají roli i jiné vlivy, například tlak působící na systém nebo teplota. Celkovou energii obsazených vlastních stavů lze zapsat ve tvaru

$$E = \sum_{k=-\pi/2a}^{\pi/2a} E(k). \quad (52)$$

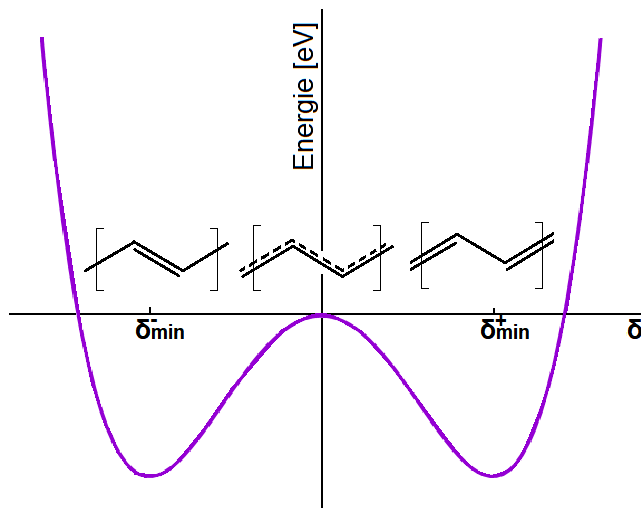
Z Obrázku 14 lze vidět, že tato energie je nižší pro systém s distorzí. Naopak deformace mřížky zvyšuje energii systému.

Lze však ukázat, že změna mechanické energie je nižší než změna energie obsazených stavů. Platí tedy, že $E_{dist} < E$, kde E_{dist} značí energii systému po distorzi a E energii řetízku N atomů s jedním atomem v elementární buňce. Dochází tedy k celkovému snížení energie. Bylo ukázáno, že celková energie nabývá minima při distorzi o hodnotu $\delta_{min} \pm e^{-1/2} e^{-\frac{K}{4\pi}}$, kde K je elastická konstanta materiálu.

Peierslova distorze je základem π -konjugované vazby. Nejjednodušším polymerem tvořený atomy uhlíku, který je charakteristický π -konjugovanou vazbou, je polyacetylen. Polyacetylen byl prvním polymerem, u kterého byla popsána topologie pásové struktury. V následující kapitole bude představen jako tzv. SSH model.^{2,12} Vliv Peierslovy distorze na polyacetylen je znázorněn na Obrázku 15. Závislost energie polyacetyleny vzhledem k distorzi je znázorněn na Obrázku 16. Funkce energie má dvě lokální minima a lokální maximum. Lokální maximum nabývá energie pro systém bez distorze. Naopak lokální minimum přísluší distorzi o δ_{min}^{\pm} . O které lokální minimum se jedná, závisí na způsobu dimerizace polyacetyleny. Celková energie je pro obě možnosti stejná. Odlišnost těchto dvou systémů bude ukázána v následující kapitole.



Obrázek 15: Vliv Peierlsovy distorze na strukturu polyacetyleny. V prvním případě má systém delokalizované π elektrony, jedná se tedy o vodič. Vlivem Peierlsovy distorze dojde k dimerizaci, systém se stává nevodivým, otevírá se zakázaný pás v okolí Fermiho energie o šířce přibližně 1,6 eV.



Obrázek 16: Závislost energie polyacetyleny vzhledem k distorzi. Energie systému bez distorze je lokálním maximumem, systém v této konfiguraci je nestabilní. Minimum energie nabývá systém pro distorzi o δ_{min}^{\pm} .

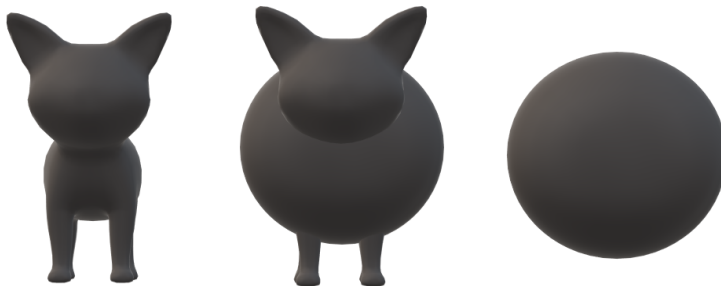
3 Topologie pásové struktury

3.1 Úvod

Jedním ze základních úkolů fyziky pevných látek je určení vlastností, mezi které patří i elektronová struktura zkoumaného systému. Pro popis elektronových vlastností systému slouží koncept pásové struktury, která byla představena v první kapitole. Později byly však objeveny materiály, dnes nazývané topologické izolotary, které měly stavy na úrovni Fermiho energie, ač podle pásové struktury bylo předpovězeno, že se jedná o izolotary. Pro tyto stavy na úrovni Fermiho energie platí, že mají vždy dimenzi o jedna menší než je dimenze systému. Pro $1D$ materiály vzniknou na Fermiho energii koncové stavy, pro $2D$ hranové stavy a pro $3D$ povrchové stavy. Tuto vlastnost systému nelze popsat na základě standardní teorie pásové struktury, popis umožnilo zavedení konceptu topologie do teorie pásové struktury.

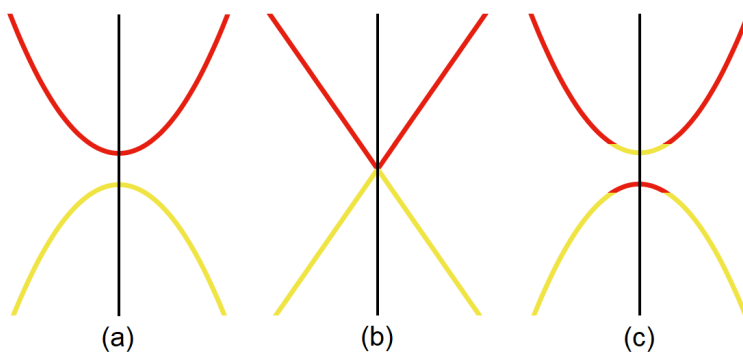
3.1.1 Úvod do topologie

Topologie patří mezi jedno z matematických odvětví a zabývá se studiem různých geometrických tříd objektů. Topologicky ekvivalentní objekty jsou ty, které je možné mezi sebou získat nedestruktivní deformací např. ohnutím či natažením, nikoliv však vytvořením nespojitosti uvnitř objektu. Do stejné topologické třídy objektů patří např. kočka a koule. Topologická transformace mezi nimi je znázorněna na Obrázku 17.



Obrázek 17: Kočka a koule patří do stejné topologické třídy objektů, zde je znázorněna topologická transformace kočky na kouli.

Aby bylo možné zavést tento koncept do fyziky pevných látek, bylo potřeba určit ekvivalenci objektů, mezi kterými lze přecházet nedestruktivní transformací.



Obrázek 18: Schematické znázornění prohození orbitalových charakterů pásů nejbližších Fermiho hladině. (a) Systém odpovídající topologicky triviální fázi obsahující zakázaný pás. (b) Fázový přechod mezi topologicky triviální a netriviální fází, při kterém dojde k zavření zakázaného pásu. (c) Systém odpovídající topologicky netriviální fázi. Došlo ke znovuotevření zakázaného pásu a zároveň k prohození orbitalových charakterů pásů v okolí Fermiho energie.

Energetické vlastní hodnoty a stavy jsou určeny Hamiltoniánem příslušným danému systému, proto byla ekvivalence určena na jejich základě. Předpokládáme, že zkoumaný systém je bez přítomnosti zakázaného pásu. Je-li možné spojitou transformací přejít od jednoho Hamiltoniánu k druhému, systémy jsou ve stejné fázi. Důležité je, že spojitá deformace Hamiltoniánu nezpůsobí vymizení zakázaného pásu. Platí tedy, že pásová struktura izolátoru může vyústit v topologicky netriviální fázi, dojde-li k inverzi energetických hladin v okolí zakázaného

pásu¹³ a tímto procesem dojde k prohození orbitalových charakterů v některém bodě symetrie k-prostoru pro pásy v okolí Fermiho energie. Tento proces je schematicky znázorněn na Obrázku 18. Zároveň bylo ukázáno, že rozdílné topologické fáze lze určit pomocí tzv. Berryho fáze.^{14,15} Berryho fáze je fázový úhel popisující fázový vývoj vektoru podél trajektorie v daném vektorovém prostoru. Nabývá hodnot 0 nebo 2π , každá hodnota popisuje jiný topologický objekt.

3.1.2 Berryho fáze

Existence Berryho fáze v kvantové mechanice je důsledkem nemožnosti pozorovat fáze stavů v Hilbertově prostoru.

Uvažujme kvantový systém popsany Hamiltoniánem H , který závisí na pomalu se s časem měnícím parametru $\lambda(t)$. Vektor $|\psi(t)\rangle$ se vyvíjí adiabaticky podle časově závislé SCHR

$$H(\lambda(t)) |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle. \quad (53)$$

V libovolném čase $0 \leq t \leq T$ je báze Hilbertova prostoru tvořena vektory $|n(\lambda(t))\rangle$, které splňují

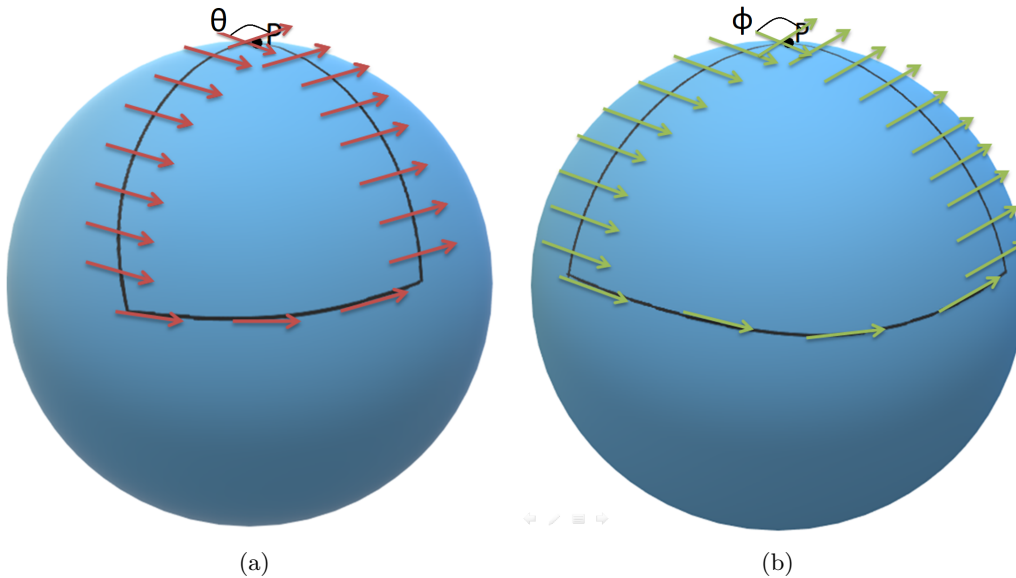
$$H(\lambda) |n(\lambda(t))\rangle = E_n(\lambda) |n(\lambda(t))\rangle. \quad (54)$$

Předpokládáme, že energetické spektrum Hamiltoniánu H je nedegenerované, v průběhu adiabatického časového vývoje tedy nemůže dojít k přeskočení hladin. Pokud se v čase $t = 0$ systém nachází v n -tém energetickém stavu, tedy $|\psi(0)\rangle = |n(\lambda(0))\rangle$, systém bude v průběhu adiabatického časového vývoje v n -té energetické hladině. Obecně se však může vlastní vektor při časovém vývoji změnit o fázový faktor, tedy

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(\lambda(t')) dt'\right) \exp(i\gamma_n(t)) |n(\lambda(t))\rangle. \quad (55)$$

Imaginární exponent $(-\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(\lambda(t')) dt')$ se nazývá dynamická fáze a imaginární exponent $\gamma_n(t)$ je tzv. Berryho fáze. Berryho fáze je určena tak, že vektor $\psi(t)$ musí splňovat rovnici (53). Vložením vyjádření pro časový vývoj stavu $|\psi(t)\rangle$ z rovnice (55) do rovnice (53) dostaneme pro Berryho fázi podmínku ve tvaru

$$\frac{d}{dt} \gamma_n(t) = i \langle n(\lambda) | \frac{\partial}{\partial t} |n(\lambda)\rangle = i \langle n | \nabla_\lambda |n\rangle \frac{d\lambda}{dt}. \quad (56)$$



Obrázek 19: Závislost výsledné změny fáze na volbě uzavřené křivky ve sférickém prostoru. Při pohybu po dané křivce z bodu P ukazuje vektor v daném bodě vždy na západ, při návratu do bodu P má vektor jinou orientaci, která závisí na křivce, po které se pohybujeme. V případě (a) je změna fáze rovna θ . V případě (b) je změna fáze rovna ϕ .

Máme-li cyklickou evoluci, popsanou uzavřenou křivkou $\mathcal{C} : t \rightarrow \lambda(t)$ s podmínkou $\lambda(T) = \lambda(0)$, Berryho fáze lze potom vyjádřit ve tvaru

$$\gamma_n(\mathcal{C}) = i \oint_{\mathcal{C}} \langle n(\lambda) | \nabla_{\lambda} | n(\lambda) \rangle d\lambda := \oint_{\mathcal{C}} A_n(\lambda) d\lambda. \quad (57)$$

V poslední rovnosti byla použita definice Berryho potenciálu $A_n(\lambda) = i \langle n(\lambda) | \nabla_{\lambda} | n(\lambda) \rangle$.

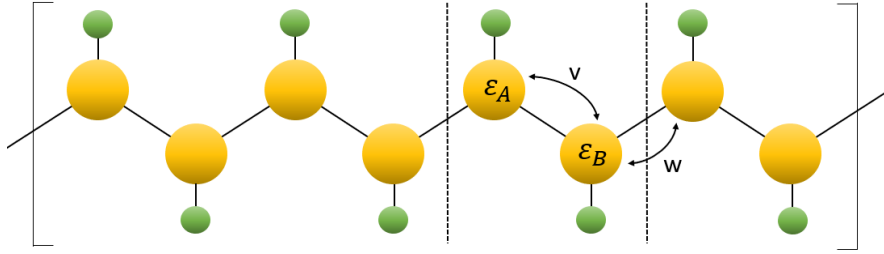
Z tohoto vyjádření je vidět, že Berryho fáze závisí pouze na geometrii prostoru parametru λ a křivky \mathcal{C} v tomto prostoru. Závislost fáze na volbě uzavřené křivky ve sférickém prostoru je znázorněna na Obrázku 19.

3.2 1D topologická pásová struktura - SSH model

Polyacetylen patří k prvním polymeru, u něhož bylo zjištěno, že je možné, aby polymery vedly elektrický proud. Díky tomuto objevu došlo k vytvoření důležitého oboru, který se zabývá vodivostními, π -konjugovanými polymery. Zároveň byl model polyacetyleny využit pro představení topologie pásově struktury.

Pásovou strukturu SSH modelu vypočítáme využitím aproximace těsné vazby a budeme postupovat analogicky jako v případě 1D řetízku s jedním atomem v bázi. Tento výpočet byl ukázán v Kapitole 1.4.1. Důležitým předpokladem pro výpočet bude interakce pouze mezi nejbližšími sousedy.

Nyní máme dva atomy v elementární bázi. Model pro výpočet pásově struktury je zobrazen na Obrázku 20.



Obrázek 20: Model molekuly polyacetyleny pro výpočet pásově struktury pomocí aproximace těsné vazby. V elementární buňce uvažujeme dva atomy o energiích ϵ_A a ϵ_B . Překryvnový integrál uvnitř elementární buňky resp. mezi jednotlivými elementárními buňkami má velikost v resp. w .

Atom A popíšeme vlnovou funkcí ϕ_A , atomu B přiřadíme vlnovou funkci ϕ_B . Obecný tvar vlnové funkce splňující Blochův teorém bude vypadat následovně

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(ikna)(c_A \phi_A(x - na) + c_B \phi_B(x - na)). \quad (58)$$

SCHR budeme řešit podobným postupem jako v minulé kapitole. Rovnici roznásobíme zleva nejprve $\langle \phi_A |$, potom $\langle \phi_B |$

$$\begin{aligned} \langle \phi_A(x) | \hat{H} | \psi_k(x) \rangle &= \langle \phi_A(x) | E | \psi_k(x) \rangle \\ \langle \phi_B(x) | \hat{H} | \psi_k(x) \rangle &= \langle \phi_B(x) | E | \psi_k(x) \rangle. \end{aligned} \quad (59)$$

Jelikož předpokládáme interakci pouze mezi nejbližšími sousedy, dostaneme rovnice ve tvaru

$$\begin{aligned} \frac{c_A}{\sqrt{N}} \langle \phi_A(x) | \hat{H} | \phi_A(x) \rangle + \frac{c_B}{\sqrt{N}} \langle \phi_A(x) | \hat{H} | \phi_B(x) \rangle + \frac{c_B \exp(ika)}{\sqrt{N}} \langle \phi_A(x) | \hat{H} | \phi_B(x - a) \rangle = \\ \frac{c_A E}{\sqrt{N}} \langle \phi_A(x) | \phi_A(x) \rangle, \end{aligned} \quad (60)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_B}{\sqrt{N}} \langle \phi_B(x) | \hat{H} | \phi_B(x) \rangle + \frac{c_A}{\sqrt{N}} \langle \phi_B(x) | \hat{H} | \phi_A(x) \rangle + \frac{c_A \exp(-ika)}{\sqrt{N}} \langle \phi_B(x) | \hat{H} | \phi_A(x + a) \rangle = \\ \frac{c_B E}{\sqrt{N}} \langle \phi_B(x) | \phi_B(x) \rangle. \end{aligned} \quad (61)$$

ϵ_A nazveme vlastní energií atomu A a ϵ_B vlastní energií atomu B, lze je zapsat ve tvaru

$$\epsilon_A = \langle \phi_A(x) | \hat{H} | \phi_A(x) \rangle \quad (62)$$

$$\epsilon_B = \langle \phi_B(x) | \hat{H} | \phi_B(x) \rangle. \quad (63)$$

Překryvové integrály definujeme v tomto případě dva (uvažujeme aproximaci interakce pouze nejbližších sousedů). První je překryvový integrál pro atomy uvnitř elementární buňky, který označíme v , a druhý překryvový integrál pro atomy mimo elementární buňku, který označíme w , tedy

$$\langle \phi_A(x) | \hat{H} | \phi_B(x) \rangle = \langle \phi_B(x) | \hat{H} | \phi_A(x) \rangle = v. \quad (64)$$

$$\langle \phi_A(x) | \hat{H} | \phi_B(x-a) \rangle = \langle \phi_B(x) | \hat{H} | \phi_A(x+a) \rangle = w. \quad (65)$$

S předpokladem ortonormality vlnové funkce a předpoklady ze vztahů (62), (63), (64), (65) lze rovnice (60), (61) zapsat jako

$$H(k) \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E(k) \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}, \quad (66)$$

kde

$$H(k) = \begin{pmatrix} \epsilon_A & v + w \exp(-ika) \\ v + w \exp(ika) & \epsilon_B \end{pmatrix}. \quad (67)$$

Tato rovnice má netriviální řešení platí-li

$$\begin{vmatrix} \epsilon_A - E & v + w \exp(-ika) \\ v + w \exp(ika) & \epsilon_B - E \end{vmatrix} = 0. \quad (68)$$

Položíme-li vlastní energie ϵ_A, ϵ_B rovny nule (jedná se o vlastní energii daného atomu, atom uhlíku A i B se podílejí na stejných vazbách, jejich energie jsou stejné) je možné uvažovat disperzní relace s parametry v a w ve tvaru

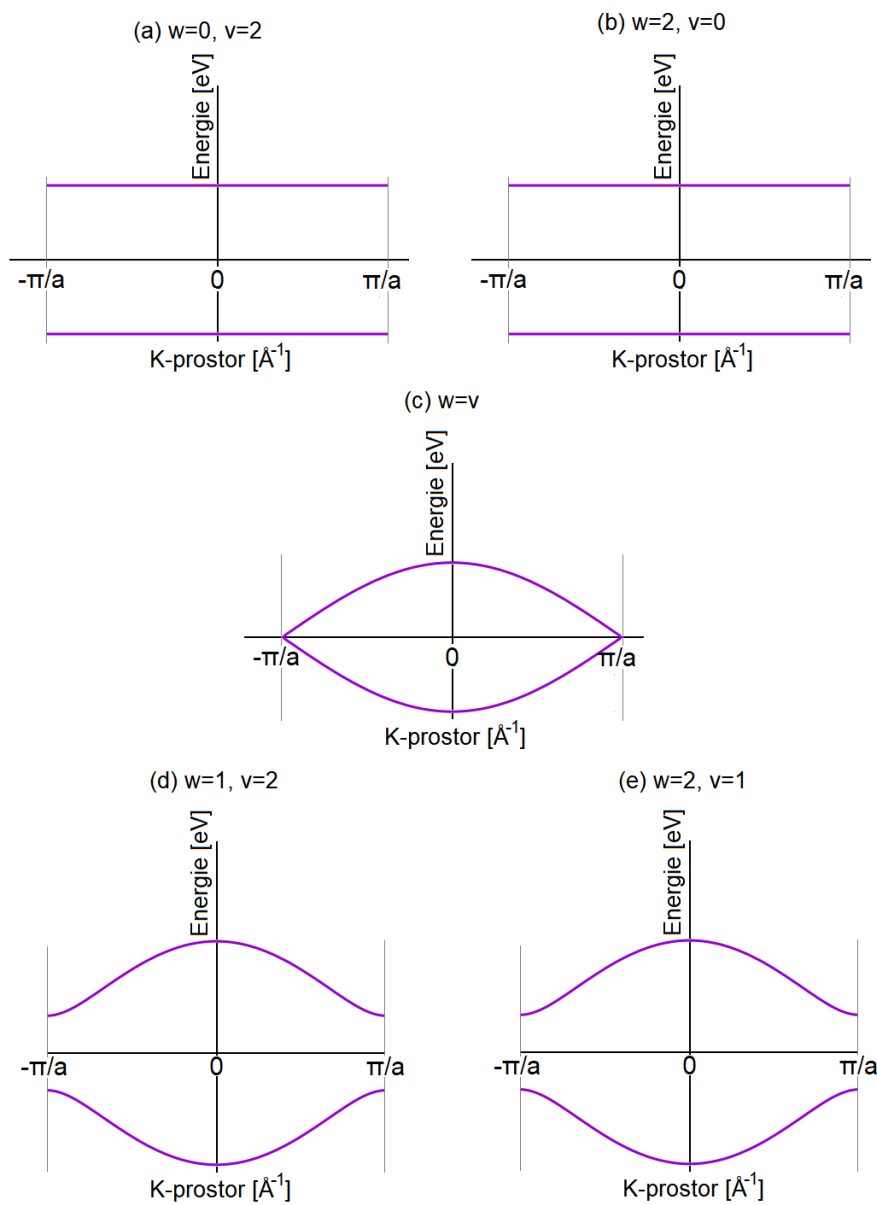
$$E(k) = \pm \sqrt{v^2 + w^2 + 2vw \cos(ka)}. \quad (69)$$

Uvažujme odteď mřížkovou konstantu rovnu jedné, tj. $a = 1$. Vlastní vektory k vlastním číslům získáme ve tvaru

$$|\pm k\rangle = \begin{pmatrix} \pm e^{-i \tan^{-1}(\frac{w \sin(k)}{v+w \cos(k)})} \\ 1 \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} \pm e^{-i\phi(k)} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (70)$$

kde $\phi(k) = \tan^{-1}(\frac{w \sin k}{v+w \cos k})$. Pro dostatečně dlouhý řetízek můžeme graficky znázornit jednotlivé disperzní relace pro různé volby parametrů v a w pro vlnový vektor $k \in (-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$, viz Obrázek 21.

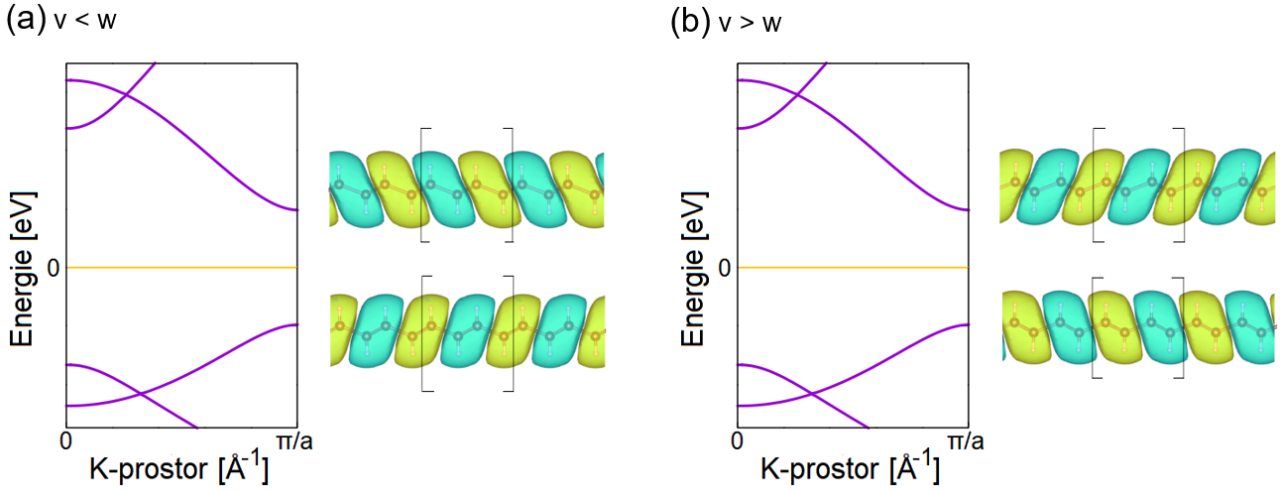
Případ $v = w$ by odpovídal kovovému stavu, avšak jako důsledek Peiersovy distorze je tento systém nestabilní. U ostatních případů se na krajích 1.BZ vždy objevuje zakázaný pás. Zároveň je vidět, že jsou disperzní relace symetrické vůči parametrům, neboli dostáváme stejné výsledky při záměně v a w . Mohlo by se tedy zdát, že změna parametrů v a w nemá podstatný vliv na pozorování fyzikálních veličin. Ve skutečnosti však tyto případy ekvivalentní nejsou a vysvětlení tohoto jevu je možné na základě topologie pásové struktury.



Obrázek 21: Výsledky disperzní relace pro různé volby parametrů w a v . (a) a (b) odpovídá limitě úplné dimerizace. V případě rovnosti parametrů (c) dostáváme pásovou strukturu odpovídající kovovému stavu. Tento systém je však na základě Peiersovy distorze nestabilní. Pásová struktura pro různé hodnoty parametrů w s v (d), (e) obsahují zakázaný pás. Zároveň je vidět, že pásová struktura je stejná vzhledem k záměně těchto parametrů.

3.2.1 Topologie SSH modelu

Nejprve se podíváme na charaktery orbitalů pásů v okolí Fermiho energie, zda dojde k jejich prohození, jak bylo schematicky znázorněno na Obrázku 18. Pomocí programu Fireball jsem provedla výpočty pásové struktury a reálných částí vlnové funkce pro parametry $v < w$ a $v > w$.



Obrázek 22: (a) resp. (b) Pásová struktura a reálné části vlnové funkce v bodě π/a k-prostoru pro parametry $v < w$ resp. $v > w$. Je vidět, že charakter orbitalu nejvyššího obsazeného pásu na Obrázku (a) odpovídá charakteru orbitalové funkce nejnižšího neobsazeného pásu na Obrázku (b) a naopak.

Výsledky výpočtů jsou zobrazeny na Obrázku 22. Pro obě možnosti volby parametrů dostaneme shodné pásové struktury. Naopak orbitalové charaktery nejvyššího obsazeného a nejnižšího neobsazeného pásu jsou prohozené. Dojde-li k prohození orbitalového charakteru vlnové funkce obsazeného pásu, můžeme očekávat, že dojde ke změně Berryho fáze, kterou počítáme pro všechny obsazené pásy. Zároveň se změnou hodnoty velikosti Berryho fáze souvisí i změna topologické fáze systému. Berryho fáze SSH modelu, a její změna, bude ukázána v následující podkapitole.

Pro hlubší pochopení významu topologie pro různé hodnoty v a w (viz. kapitola 3.2) si nejprve přepíšeme Hamiltonián do kompaktního tvaru pomocí Pauliho matic σ_x , σ_y a σ_z , které tvoří bázi prostoru matic $2 \times 2 \in \mathbb{C}^2$.

$$H(k) = \vec{h}(k) \vec{\sigma} \quad (71)$$

Porovnáním tohoto vztahu a našeho původního Hamiltoniánu z Rovnice (67) dostaneme tvar vektoru $\vec{h}(k)$

$$\begin{aligned} h_x(k) &= v + w \cos(k), \\ h_y(k) &= w \sin(k), \\ h_z(k) &= 0. \end{aligned} \quad (72)$$

Vlastní stavy z Rovnice (70) SSH modelu jsou parametrizovány pomocí $\phi(k) = \tan^{-1}\left(\frac{w \sin k}{v + w \cos k}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{h_y(k)}{h_x(k)}\right)$.

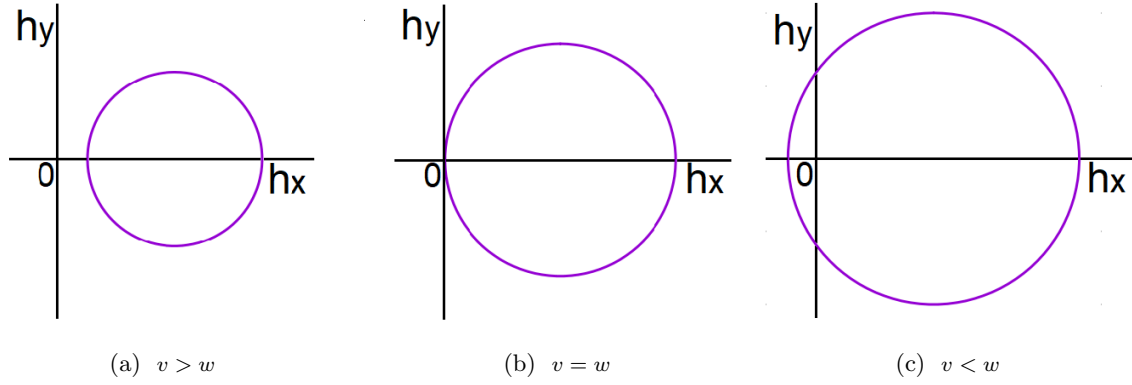
Pro odlišení případů $v > w$ a $w > v$ využijeme pojmu index bodu (winding number).

Definice 1 *Nechť $\varphi : [a, b] \rightarrow \mathbb{C}$ je po částech hladká, uzavřená funkce $z_0 \notin \langle \varphi \rangle$. Index bodu z_0 vzhledem k φ definujeme vztahem*

$$\text{ind}_{\varphi} z_0 = \int_{\varphi} \frac{1}{2\pi i} \frac{dz}{z - z_0}.$$

Tento integrál je definovaný pro každý bod, který neleží na křivce φ . Výsledek tohoto integrálu je vždy kladné číslo a z geometrického hlediska odpovídá tomu, kolikrát křivka φ oběhla daný bod. Pro bod, který leží vně křivky, je index bodu roven vždy 0. Bod, vzhledem ke kterému budeme SSH model zkoumat, bude počátek souřadnic. Graficky znázorníme chování vektoru $\vec{h}(k)$ v rovině h_x, h_y .

Přímo z grafu na Obrázku 23 můžeme vidět, že pro volbu $v > w$ se index bodu rovná 0, pro rovnost parametrů tento pojem není definovaný a pro $v < w$ nabývá index bodu hodnoty 1. Tyto dva případy tedy nejsou topologicky ekvivalentní, jelikož není možné z jednoho na druhý přejít hladkou transformací (vždy bychom museli přejít přes stav $v = w$). Příklad $v > w$ nazýváme topologicky triviální a $v < w$ topologicky netriviální.

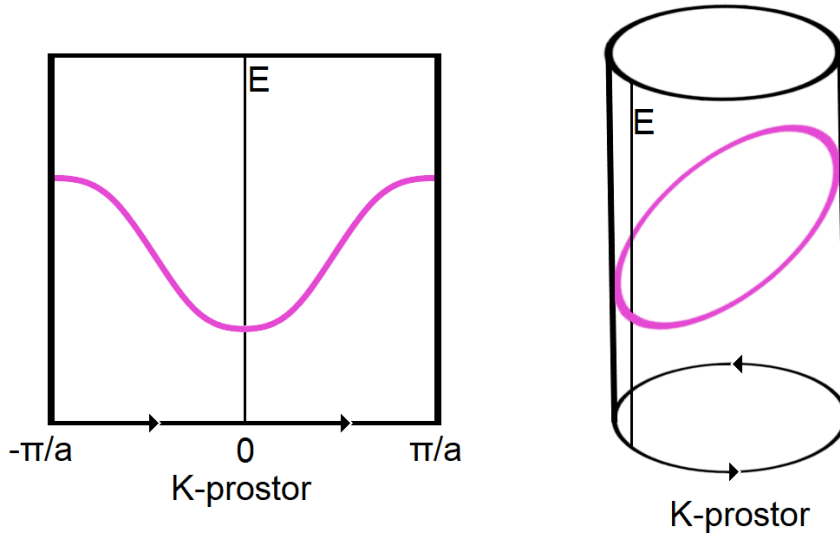


Obrázek 23: Trajektorie $\vec{h}(k)$ pro různé hodnoty v a w .

3.2.2 Berryho fáze SSH modelu

Určení topologické fáze pomocí zavedení indexu bodu z_0 se používá pouze u SSH modelu pro názornější představení tohoto konceptu. U složitějších systémů lze topologickou fázi určit pomocí Berryho fáze, proto si ji teď spočítáme i pro SSH model.

Při pohledu na Hamiltonián SSH modelu z rovnice (67) je vidět, že je závislý na parametru k . Uvažujme jednorozměrnou Brillounovu zónu, která je periodická a má topologii obruče, jako parametrický prostor, jako je znázorněno na Obrázku 24.



Obrázek 24: (a) Klasické znázornění BZ. (b) Znázornění BZ z topologického pohledu.

Vyjdeme z rovnice (57) a nejprve spočítáme Berryho potenciál pro obsazený pás SSH modelu.

$$A_-(k) = i \langle -(k) | \frac{d}{dk} | -(k) \rangle, \quad (73)$$

kde $|-(k)\rangle$ je vlastní vektor SSH modelu vyjádřený v rovnici (70). Využitím tvaru tohoto vektoru lze Berryho potenciál přepsat ve tvaru

$$A_-(k) = -\frac{1}{2} \frac{d\phi}{dk}, \quad (74)$$

kde $\phi(k) = \tan^{-1}\left(\frac{w \sin k}{v + w \cos k}\right)$.

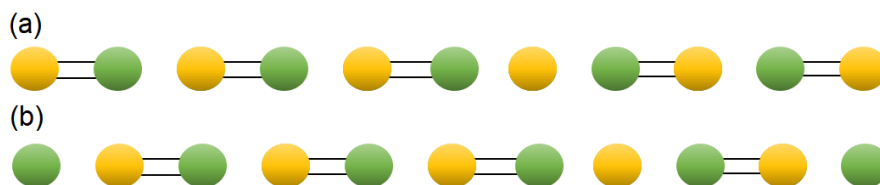
Následně provedeme integraci Berryho potenciálu přes Brillounovu zónu a podělením faktorem π , dostaneme výsledek

$$-\frac{1}{\pi} \oint_{BZ} A_-(k) dk = \begin{cases} 1, & \text{pro } v < w \\ 0, & \text{pro } v > w \\ \text{nedefinováno,} & \text{pro } v = w \end{cases} \quad (75)$$

Dostáváme stejný výsledek jako při výpočtu indexu bodu 0, tyto dva způsoby můžeme pro SSH model považovat za ekvivalentní.

3.2.3 Fyzikální význam topologie SSH modelu

Předchozí analýza Hamiltoniánu je poměrně abstraktní a je otázkou, zda je možné rozdílnou topologii pozorovat na základně různých fyzikálních vlastností. Všechny dosavadní výpočty pro SSH model se týkaly nekonečného řetízku, bylo však ukázáno, že vliv různé topologie na fyzikální vlastnosti systému je pozorován u konečných systémů. U konečného řetízku bude důležité, zda molekula začíná vazbou slabší (jednoduchou) či naopak vazbou silnější (dvojnou). Na základě těchto rozdílů budeme moci rozdělit případ triviální a netriviální. Fyzikálně zajímavý je případ topologicky netriviální, což je případ molekuly, která začíná vazbou slabší. Na konci molekuly můžeme pozorovat vytvoření tzv. koncových stavů, nedojde ke spárování krajního elektronu a to způsobí, že na úrovni Fermiho energie je nenulová hustota stavů. Díky tomuto se z molekuly stává vodič. Nejlépe je tento jev a srovnání s topologicky triviálním případem vidět v limitě úplné dimerizace, tedy kdy pro jeden z překryvových integrálů platí, že je roven nule. Tyto dva případy jsou znázorněné na Obrázku 25. Existence či neexistence



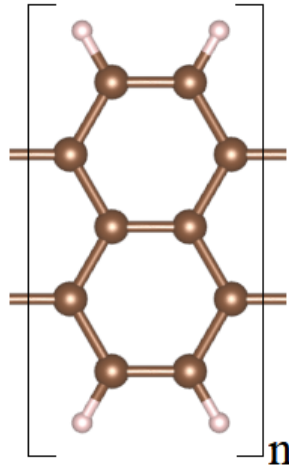
Obrázek 25: Limita úplné dimerizace. (a) Pravděpodobnost přeskočení mezi elementárními buňkami je rovna nule ($w=0$). (b) Pravděpodobnost přeskočení mezi atomem A a atomem B uvnitř elementární buňky je rovna nula ($v=0$).

koncových stavů lze také využít jako kritérium pro určení topologické fáze pásové struktury daného systému.

3.3 Aplikace topologické pásové struktury na vybrané GNRs

Zbýlá část této kapitoly bude zaměřena na teoretické simulace, při kterých byly využity kódy *PythTB*³ a *Fireball*.⁴ Teoretické simulace lze využít pro získání informací o systému, které mohou být experimentálními metodami nedosažitelné. *PythTB* je kód, který je založen na aproximaci těsné vazby, jež byla představena v Kapitole 1.4.1. Lze ho použít pro výpočet elektronové struktury libovolně dimenzionálních systémů a zároveň obsahuje implementaci výpočtu Berryho fáze. *Fireball* je kód, který slouží k teoretickému modelování nanostruktur. Využívá ab initio metod založených na DFT. Teorie funkcionálu hustoty byla uvedena v Kapitole 1.4.4. Pomocí kódu *Fireball* lze zkoumat systémy obsahující až 10000 atomů. Výstupy z tohoto kódu jsou uzpůsobeny k následné jednoduché vizualizaci.

3.3.1 5-airmchair GNR (5-aGNR)



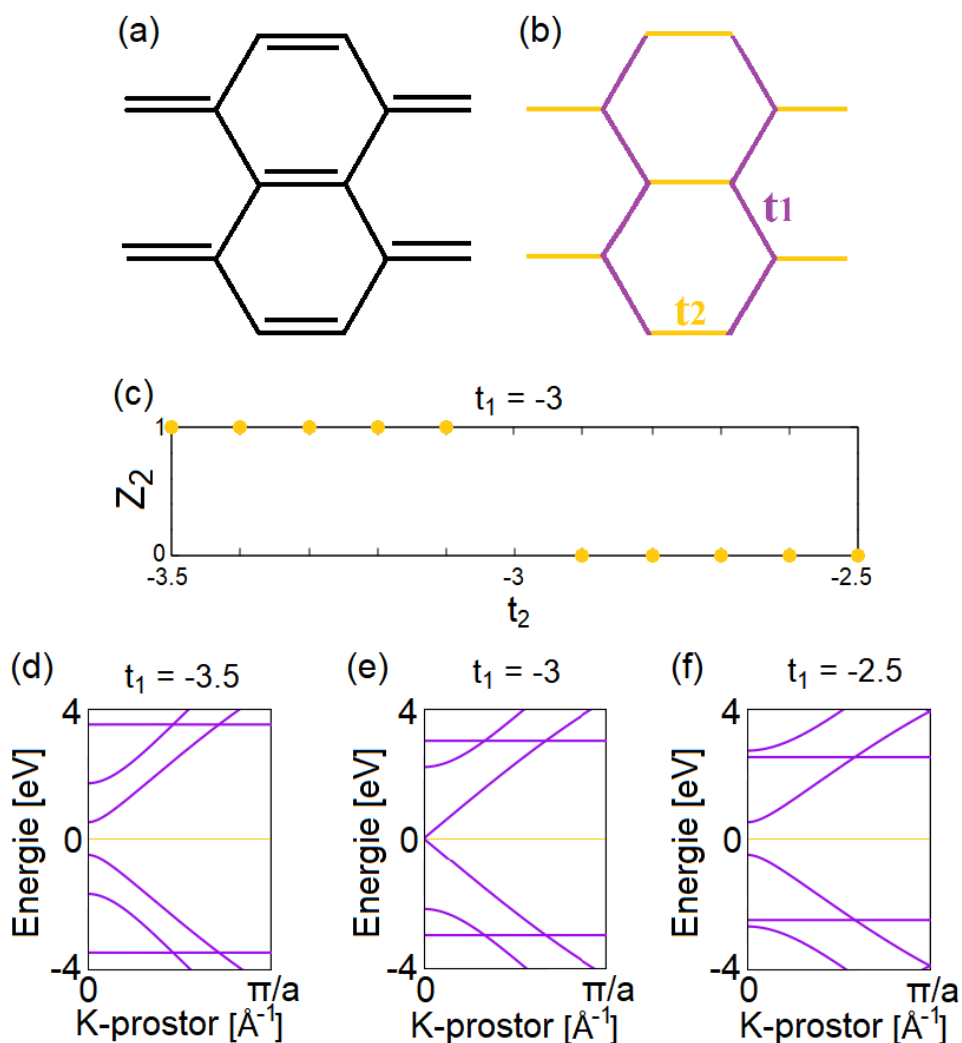
Obrázek 26: Elementární buňka struktury 5-aGNR.

První struktura, pro kterou jsme provedli analýzu pomocí kódů *PythTB* a *Fireball* byla 5-aGNR. Elementární buňka této struktury je znázorněna na Obrázku 26.

Nejprve byla struktura zkoumána v aproximaci těsné vazby s předpokladem interakce pouze nejbližších sousedů. Jako model pro výpočet jsem použila dvě odlišné π -konjugace systému. Elementární buňka nekonečného řetízku pro první z těchto voleb je znázorněna na Obrázku 27 (a). Jednoduchým vazbám byl přiřazen překryvový integrál označený t_1 a dvojným vazbám byl přiřazen překryvový integrál označený t_2 . Následně byly provedeny výpočty pro $t_1 = -3$ a integrál t_2 nabýval hodnot od -3.5 do -2.5 s krokem 0.1. Provedli jsme výpočet pásové struktury a Berryho fáze, která se pro jednodimenzionální materiály často nazývá Zakova fáze (Z_2). Pro oba výpočty bylo v první Brillouinově zóně zvoleno 501 k-bodů.

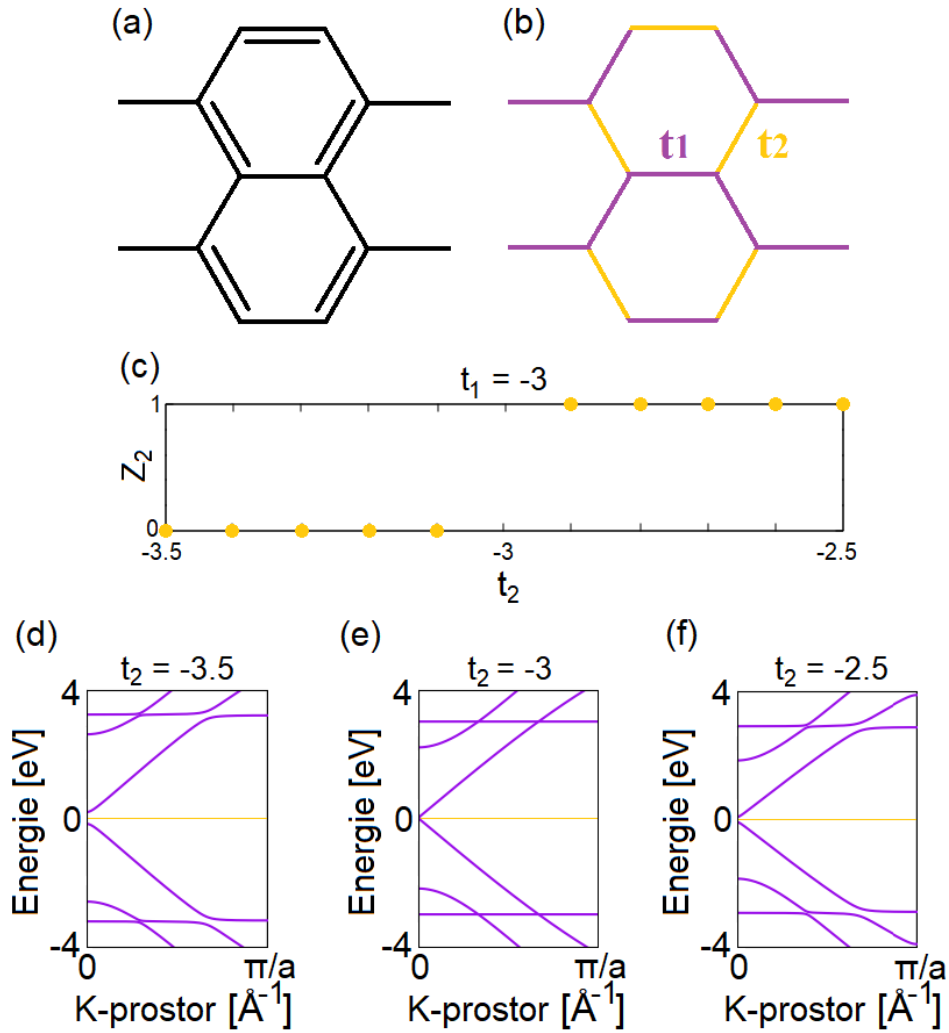
V případě rovnosti překryvových integrálů t_1 a t_2 odpovídá pásová struktura kovovému stavu, v pásové struktuře tedy není přítomný zakázaný pás E_g . Tato pásová struktura je znázorněna na Obrázku 27 (e). Zakova fáze pro tyto hodnoty překryvových integrálů není definovaná. V analogii s SSH modelem lze říci, že se jedná o fázový přechod mezi triviální a netriviální topologií, a zároveň, stejně jako pro SSH model, bude tento systém nestabilní na základě Peierlsovy distorze. Že se jedná o fázový přechod vyplývá i z výpočtu Zakovy fáze pro různé hodnoty t_2 . Pro hodnoty -3.5 , -3.4 , -3.3 , -3.2 a -3.1 je Zakova fáze rovna jedné, což odpovídá topologicky netriviální fázi. Naopak pro hodnoty 2.9, 2.8, 2.7, 2.6 a 2.5 je hodnota Zakovy fáze nula. Zakova fáze pro jednotlivé volby je zobrazena na Obrázku 27 (c). Pásové struktury pro topologicky triviální resp. netriviální fázi jsou znázorněny na Obrázku 27 (d) resp. (f). V obou případech má systém zakázaný pás o velikosti přibližně 1eV. Na základě pásové struktury nejsou tyto fáze nijak odlišné.

Druhá možnost π -konjugace je znázorněna na Obrázku 28 (a) a model použitý pro výpočet je znázorněn na Obrázku 28 (b). Překryvové integrály byly definovány dva, znovu označeny jako t_1 a t_2 . Oba integrály nabývaly stejných hodnot jako pro minulý model. Jelikož se jedná o stejnou strukturu, v případě rovnosti hodnot překryvových integrálů máme pásovou strukturu bez existence zakázaného pásu a s nedefinovanou Zakovou fází. Znamená to tedy, že dochází k přechodu mezi topologicky triviální a netriviální fází. Hodnoty Zakovy fáze pro všechny hodnoty t_2 jsou znázorněny na Obrázku 28. V topologicky triviální fázi se systém nachází pro $t_2 < -3$, pásová struktura odpovídající překryvovému integrálu $t_2 = -3.5$ znázorněna na Obrázku 28 (d). Opět



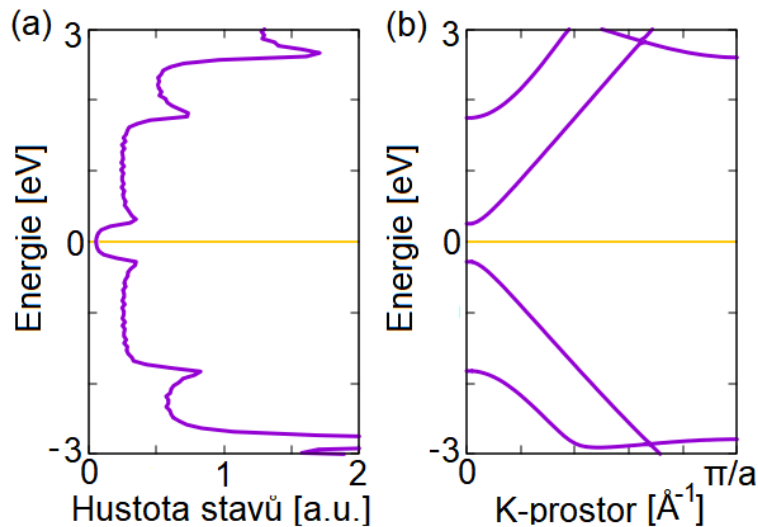
Obrázek 27: (a) Zobrazení možné π - konjugace elementární buňky 5-AGNR (b) Model pro výpočet aproximací těsné vazby s definovanými překryvovými integrály t_1 a t_2 (c) Hodnoty Zakovy fáze pro $t_1 = -3$ a různé hodnoty t_2 . Systém je v topologicky netriviální fázi pro $t_2 < -3$ a v topologicky triviální fázi pro $t_2 > -3$. (d) Pásová struktura pro $t_1 = -3$ a $t_2 = -3, 5$, pro systém v topologicky netriviální fázi. Zakázaný pás má velikost $\sim 1eV$. (e) Pásová struktura pro $t_1 = t_2 = -3$, pásová struktura odpovídá fázovému přechodu, zakázaný pás zde není přítomný. (f) Pásová struktura pro $t_1 = -3$ a $t_2 = -2, 5$. Systém je v topologicky netriviální fázi, zakázaný pás má hodnotu $\sim 1eV$.

zde dochází k otevření zakázaného pásu, který má velikost $\sim 0.45eV$. V topologicky netriviální fázi je systém pro hodnoty $t_2 > -3$. Pásová struktura pro $t_2 = -2.5$ je znázorněna na Obrázku 28, objevuje se zde nenulový zakázaný pás o velikosti $\sim 0.2eV$.



Obrázek 28: (a) Zobrazení možné π - konjugace elementární buňky 5-aGNR (b) Model pro výpočet elektronové struktury a Zakovy fáze aproximací těsné vazby s definovanými překryvovými integrály t_1 a t_2 (c) Hodnoty Zakovy fáze pro $t_1 = -3$ a různé hodnoty t_2 . Systém je v topologicky triviální fázi pro $t_2 < -3$ a v topologicky netriviální fázi pro $t_2 > -3$. Pro hodnotu překryvového integrálu $t_2 = -3$ není Zakova fáze definována, jedná se o fázový přechod mezi topologií triviální a netriviální. (d) Pásová struktura pro $t_1 = -3$ a $t_2 = -3, 5$, pro systém v topologicky netriviální fázi. Zakázaný pás má velikost $\sim 0.45eV$. (e) Pásová struktura pro $t_1 = t_2 = -3$, pásová struktura odpovídá fázovému přechodu, zakázaný pás zde není přítomný. (f) Pásová struktura pro $t_1 = -3$ a $t_2 = -2, 5$. Systém je v topologicky netriviální fázi, zakázaný pás má hodnotu $\sim 0.2eV$.

Pro tuto strukturu jsem udělala i výpočty pomocí DFT kódu *Fireball*. Při výpočtech byly hlubší elektronové stavy popsány pomocí tzv. norm-conserving pseudopotenciálu typu Hamman.¹⁶ Valenční elektrony byly ve všech provedených výpočtech popsány pomocí numerických atomárních funkcí¹⁷ s poloměry pro jednotlivé atomy vodíku s a s^* , $R_c(s) = R_c(s^*) = 4.65$ a.u. a uhlíku s , p , $R_c(s) = R_c(p) = 5.95$ a.u. Byl použit výměnné korelační funkcionál typu BLYP. Tolerance pro konvergenci totální energie byla $10^{-4}eV$ a síl $0.05eV/\text{\AA}$. Nejprve jsem uvažovala nekonečný řetězek s elementární buňkou z Obrázku 26.



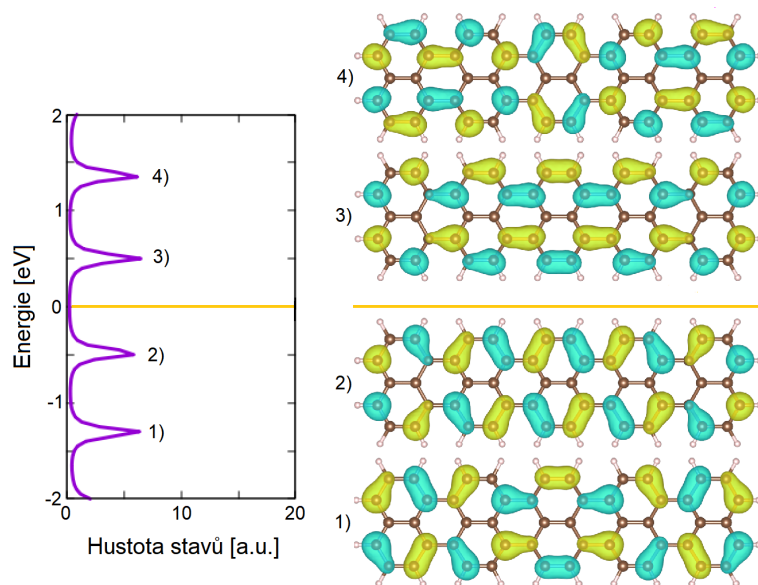
Obrázek 29: (a) Hustota stavů nekonečné struktury 5-aGNR s optimalizovanou elementární buňkou, žlutě je naznačena Fermiho energie. Hustota stavů v okolí E_F je téměř nulová. (b) Pásová struktura nekonečné struktury 5-aGNR s optimalizovanou elementární buňkou, žlutě je naznačena Fermiho energie. Pásová struktura obsahuje zakázaný pás o velikosti $0.54eV$.

Prvním krokem výpočtu byla optimalizace struktury a následný výpočet pásové struktury a hustoty stavů. Výpočty byly provedeny s volbou 100 k-bodů v první BZ. Graf pásové struktury a hustoty stavů je znázorněn na Obrázku 29, žlutě je v grafem označena Fermiho energie E_F . Z grafů lze pozorovat, že je zde přítomen zakázaný pás o velikosti $0.54eV$. Tento systém tedy bude mít přesně definovanou topologickou fázi. Pro rozlišení jsem provedla výpočet Berryho fáze obsazených stavů, s volbou 153 k-bodů. Výpočet ukázal, že Berryho fáze systému je rovna jedné, tedy $\sum \gamma_n(C) = 1$, kde suma jde přes všechny obsazené pásy. Z teorie SSH modelu víme, že význam topologie pásové struktury je vidět při přechodu z nekonečné periodické struktury ke konečným molekulám.

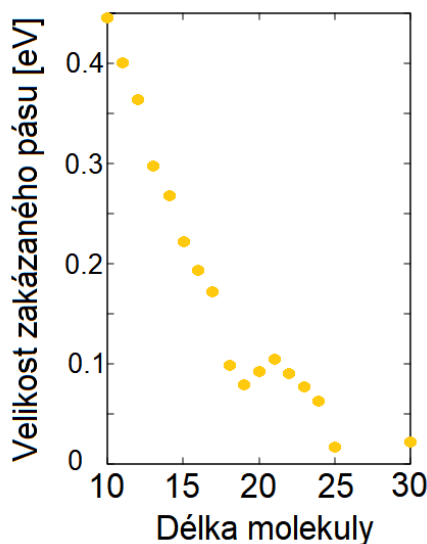
Nejprve jsem uvažovala krátkou molekulu, kde se pětkrát opakovala elementární buňka. Strukturu jsem optimalizovala a následně jsem spustila výpočet hustoty stavů a reálné části vlnové funkce pro dva obsazené a dva neobsazené stavy, které jsou nejbližší v okolí Fermiho energie. Výstup z těchto výpočtů je znázorněn na Obrázku 30. Reálné části vlnové funkce jsou zobrazovány v programu VESTA¹⁸ (Visualization for Electronic and Structural Analysis). Z grafu hustoty stavů je vidět existence zakázaného pásu o velikosti téměř $1eV$, nejvyšší obsazený pás a nejnižší neobsazený pás tedy neleží na Fermiho energii. Z reálných částí vlnové funkce těchto dvou stavů je zároveň vidět, že se nejedná o koncové stavy.

Jelikož by tento systém měl být v topologicky netriviálním stavu, pokračovala jsem výpočty pro molekuly s větším opakováním elementární buňky. Pro tyto molekuly dochází ke snižování velikosti zakázaného pásu s rostoucí délkou molekuly až do délky opakování 19, následně se velikost zakázaného pásu zvýší přibližně o $0.3eV$ a poté začíná znovu klesat. Hodnoty zakázaného pásu pro jednotlivé délky molekuly je znázorněno na Obrázku 31. Prvním velkým skokem ve snižení zakázaného pásu bylo mezi délkou molekuly 16 a 17. Pro obě molekuly jsem si vykreslila hustotu stavů i reálné části vlnové funkce. Výsledky byly pro obě stejné, začíná být nenulová hustota stavů na úrovni Fermiho energie, nicméně z reálných částí vlnových funkcí je vidět, že nedošlo k vytvoření koncových stavů.

Toto pozorování je stejné až do délky 24 opakování elementární buňky, kde velikost zakázaného pásu nabývá hodnoty $0.06eV$. Příslušná hustota stavů a vlnové funkce jsou znázorněny na Obrázku 32 (a). Druhý velký skok ve velikosti zakázaného pásu je právě mezi délkou molekuly 24 a 25. Výsledky pro délku 25 opakování elementární buňky jsou znázorněny na Obrázku 32 (b). Hustota stavů na úrovni Fermiho energie je, stejně jako v předchozím případě, téměř nulová. Hodnota zakázaného pásu se výrazně snížila na $0.015eV$. Pro pásy na úrovni Fermiho energie lze pozorovat existenci koncových stavů pro pásy na této energii. Zároveň došlo k prohození orbitalových charakterů nejvyššího obsazeného a nejnižšího neobsazeného pásu. Mezi délkou 24 a 25 opakování elementární buňky došlo k fázovému přechodu mezi jednotlivými topologickými fázemi. Jedná

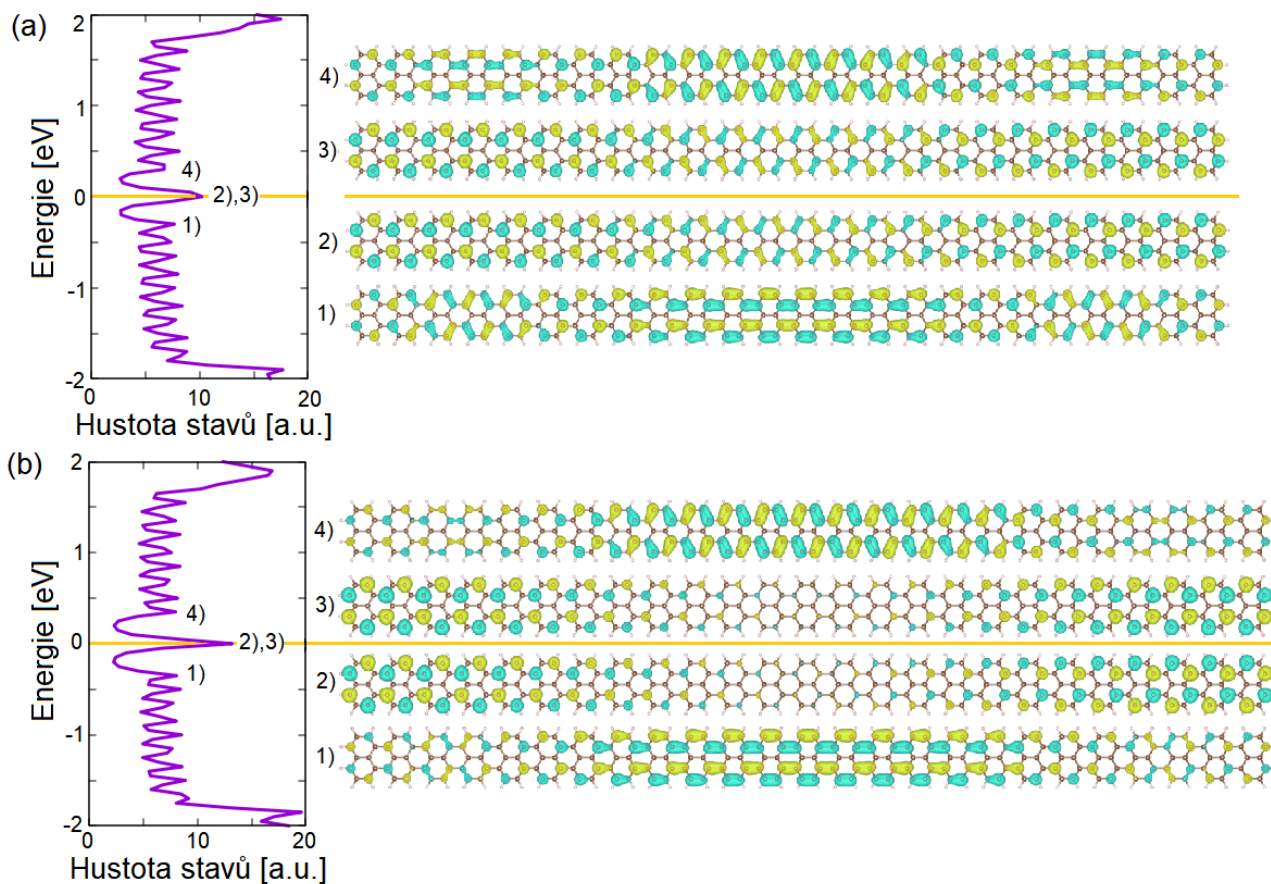


Obrázek 30: Hustota stavů molekuly tvořené pěti opakováními elementární buňky. V okolí Fermiho energie vznikl zakázaný pás o velikosti 1eV . Pro pásy v okolí Fermiho energie jsou zároveň přiřazeny reálné části vlnové funkce. Pásy označeny 2) a 3) příslušející nejbližším pásům v okolí E_F tvoří koncové stavy, systém je v topologicky triviální fázi.

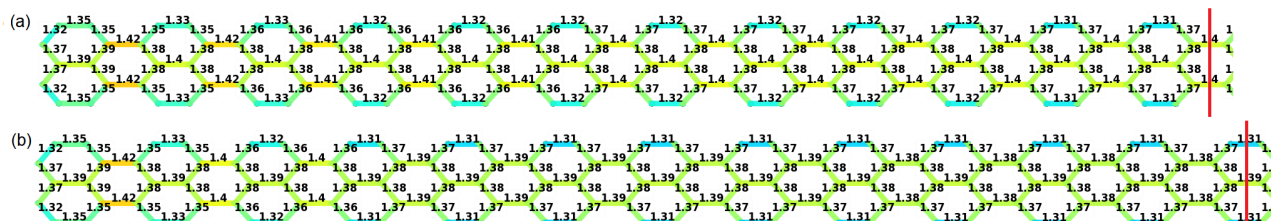


Obrázek 31: Velikost zakázaného pásu pro různé délky molekuly. Lze vidět, že dojde ke dvěma velkým poklesům velikosti zakázaného pásu, nejprve mezi délkou 16 a 17 a podruhé mezi délkou 24 a 25.

se o fázový přechod řízený délkou molekuly. Podívala jsem se i na délky jednotlivých vazeb optimalizovaných molekul. Stejně jako ostatní fázové přechody souvisí i fázový přechod mezi jednotlivými topologiemi se změnou symetrie systému. Délky vazeb těchto dvou struktur, jsou zobrazeny na Obrázku 33. Lze si všimnout, že došlo ke změně délek rovnoběžných vazeb. Ostatní vazby zůstaly nezměněné.

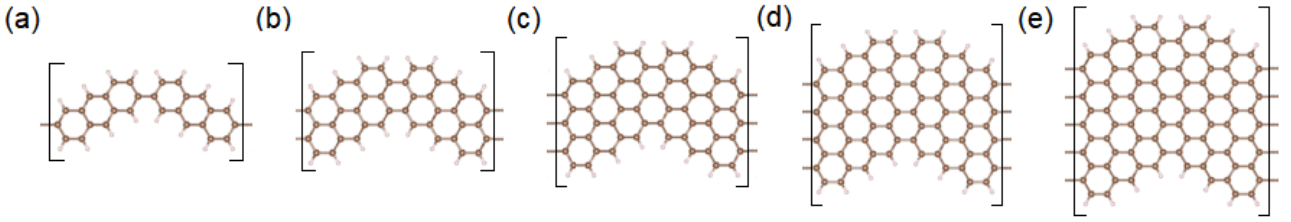


Obrázek 32: (a) resp. (b) Hustota stavů molekuly tvořené 24 resp. 25 opakováními elementární buňky. Porovnáme-li reálné části vlnových funkcí těchto dvou struktur, že pro délku 25 došlo k vytvoření koncových stavů na úrovni Fermiho energie. Zároveň lze pozorovat prohození orbitalových charakterů. Nejvyšší obsazený resp. nejnižší neobsazený pás pro molekulu 24 označený 2) resp. 3) má stejný charakter jako nejnižší neobsazený resp. nejvyšší obsazený pás pro molekulu 25 označený 4) resp. 1). Došlo tedy k fázovému přechodu mezi topologicky triviální a netriviální fází.



Obrázek 33: (a) resp. (b) Délky vazeb molekul tvořené 24 resp. 25 opakováními elementární buňky. Pro větší přehlednost je u obou molekul zobrazena pouze polovina. Mezi těmito délkami došlo k distorzi vazeb, rozdíl je nejvýraznější pozorovatelný uprostřed molekul.

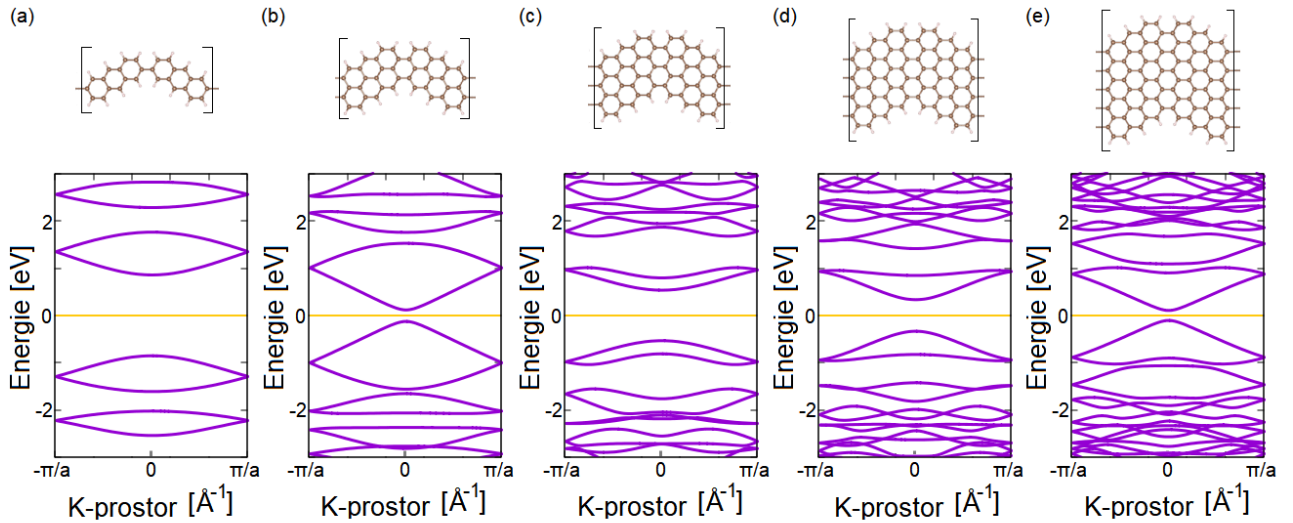
3.3.2 Curved airmchair GNR (ca-GNR)



Obrázek 34: Elementární buňky ca-GNR, jejichž elektronovou strukturu budeme zkoumat v této podkapitole. Jednotlivé elementární buňky budeme v textu značit na základě počtu vazeb uprostřed buňky, tedy (1)-ca-GNR, (2)-ca-GNR, (3)-ca-GNR, (4)-ca-GNR a (5)-ca-GNR.

V této podkapitole budeme pomocí teoretických výpočtů s kódem *Fireball* zkoumat struktury označené Curved airmchair GNR (ca-GNR), jejichž elementární buňky jsou znázorněné na Obrázku 34. Pro periodické struktury budeme v textu dále používat značení (a)-caGNR, kde a odpovídá počtu vazeb uprostřed elementární buňky na Obrázku 34 (a)-(e). Pro konečné struktury zavedeme značení (a,b)-ca-GNR, kde a je použito stejným způsobem jako pro periodické struktury a b bude značit počet opakování elementární buňky. Parametry výpočtu pro tyto struktury jsou stejné jako pro 5-aGNR. Hlubší elektronové stavy byly popsány pomocí tzv. norm-conserving pseudopotenciálu typu Hamman.¹⁶ Valenční elektrony byly ve všech provedených výpočtech popsány pomocí numerických atomárních funkcí¹⁷ s poloměry pro jednotlivé atomy vodíku s a s^* , $Rc(s) = Rc(s^*) = 4.65$ a.u. a uhlíku s , p , $Rc(s) = Rc(p) = 5.95$ a.u. Byl použit výměnně korelační funkcional typu BLYP. Tolerance pro konvergenci totální energie byla $10^{-4}eV$ a sil $0.05eV/\text{Å}$.

Nejprve jsem všechny struktury optimalizovala a následně vypočítala a vykreslila jejich pásovou strukturu.



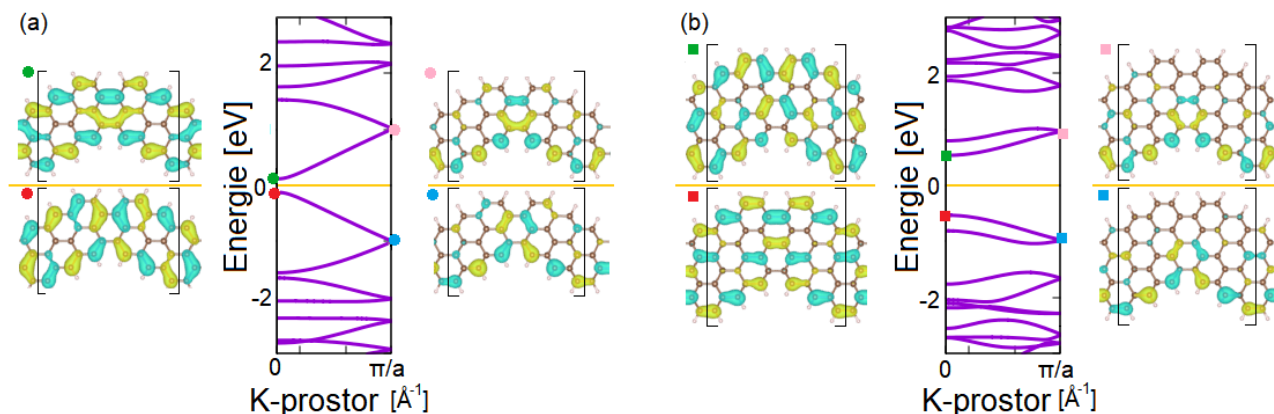
Obrázek 35: (a) Pásová struktura (1)-ca-GNR. Zakázaný pás má velikost $1.7eV$. (b) Pásová struktura (2)-ca-GNR. Velikost zakázaného pásu rapidně klesne na hodnotu $0.25eV$. (c) Pásová struktura (3)-ca-GNR. Narozdíl od očekávání stálého zmenšování zakázaného pásu se jeho velikost znovu zvýší na hodnotu $1.1eV$. (d) Pásová struktura (4)-ca-GNR, zakázaný pás se začíná znovu zmenšovat, konkrétně na velikost $0.7eV$. (e) Pásová struktura (5)-ca-GNR. Zakázaný pás klesá na hodnotu $0.2eV$.

Pro zvětšující se nekonečné struktury bychom očekávali pokles velikosti zakázaného pásu. Mezi strukturami (2)-ca-GNR a (3)-ca-GNR však nastane opačný proces. Z analogie s SSH modelem, kdy při přechodu mezi topologickými fázemi došlo k zavření a následnému otevření zakázaného pásu, lze předpokládat, že mezi těmito strukturami došlo k přechodu z jedné topologické fáze do druhé.

Grafy pásové struktury jsou na Obrázku 35. Pro strukturu (1)-ca-GNR nabývá velikost zakázaného pásu maximální hodnoty, pro strukturu (2)-ca-GNR výrazně klesne a následně pro (3)-ca-GNR se hodnota znovu zvýší. Pro struktury (4)-ca-GNR a (5)-ca-GNR začíná znovu klesat. Vezmeme-li znovu v úvahu SSH model, fázový přechod mezi topologicky triviální a netriviální fází souvisel s vymizením a následným znovu otevřením zakázaného pásu. Na základě této analogie lze předpokládat, že fázový přechod nastane mezi strukturami (2)-ca-GNR a (3)-ca-GNR. Pro potvrzení jsem vykreslila pro tyto struktury reálné části vlnové funkce pro pásy nejbližší

Fermiho energii, v bodech 0 a π/a k-prostoru. Výsledky, pro elementární buňku, jsou ukázány na Obrázku 36. Zaměříme se pouze na vlnové funkce v bodě 0 k-prostoru. Lze si všimnout, že tvar orbitalu nejvyššího obsazeného pásu struktury (2)-ca-GNR a nejnižšího neobsazeného pásu (3)-ca-GNR jsou totožné. Totéž platí i pro nejnižší neobsazený stav (2)-ca-GNR a nejvyšší obsazený stav (3)-ca-GNR. Mezi těmito strukturami došlo k inverzi energetických hladin v okolí zakázaného pásu a zároveň prohození orbitalových charakterů příslušejícím těmto pásům v k-bodě 0. Tento proces ovlivní i Berryho fázi, ke které přispívají pouze obsazené pásy. Můžeme si to představit tak, že při přechodu ze struktury (2)-ca-GNR na (3)-ca-GNR došlo k uzavření zakázaného pásu, došlo ke spojení pásů a prohození před znovuotevřením zakázaného pásu, tento proces byl schematicky znázorněn na Obrázku ??.

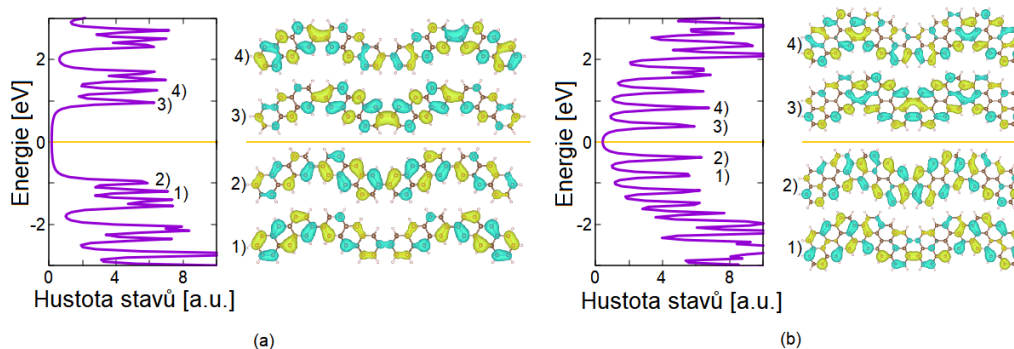
Pro všechny struktury jsem následně udělala výpočty i pro konečné molekuly. Zjistila jsem, že (1,n)-ca-GNR



Obrázek 36: (a) resp. (b) Pásová struktura a reálné části vlnových funkcí pásů nejbližší Fermiho energii v bodech 0 a π/a v k-prostoru pro systém (2)-ca-GNR resp. (3)-ca-GNR. Pro větší přehlednost jsou vlnové funkce a příslušné pásy označeny barevnými symboly. Nejprve se podíváme na orbitály vykreslené v bodě π/a . Je vidět, že tvar vlnových funkcí pro nejvyšší obsazený pás (2)-ca-GNR je stejný jako pro (3)-ca-GNR. To stejné platí i pro nejnižší neobsazený pás. Naopak pro vlnové funkce v bodě 0 v k-prostoru platí, že nejvyšší obsazený orbital (2)-ca-GNR (červené kolečko) odpovídá nejnižšímu neobsazenému stavu (3)-ca-GNR (zelený čtvereček). Stejně tak nejnižší neobsazený pás (2)-ca-GNR (zelené kolečko) odpovídá nejvyššímu obsazenému pásu (3)-ca-GNR (červený čtvereček). Z tohoto pozorování vyplývá, že došlo k prohození pásů mezi těmito strukturami, tedy došlo k fázovému přechodu mezi topologickými fázemi.

a (2,n)-ca-GNR, kde n je celé číslo, jsou v topologicky triviální fázi. Jako příklad je na Obrázku 37 ukázána hustota stavů a reálné části vlnové funkce pro orbitály v blízkosti Fermiho energie struktur (1,2)-ca-GNR a (2,2)-ca-GNR. Pro obě struktury platí, že v okolí Fermiho energie je nulová hustota stavů. Tentýž výsledek dostaneme i pro delší řetízky. Narozdíl od 5-aGNR zde nedochází k fázovému přechodu indukovaném délkou molekuly.

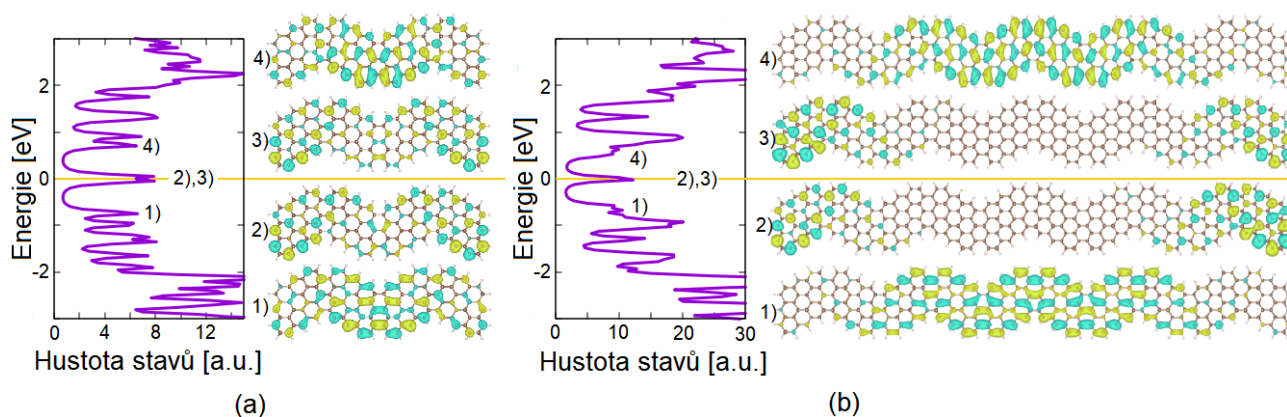
Následně jsem se podívala na molekuly (3,n)-ca-GNR. Pro (3,2)-ca-GNR na Obrázku 38 (a), lze vidět nenulovou



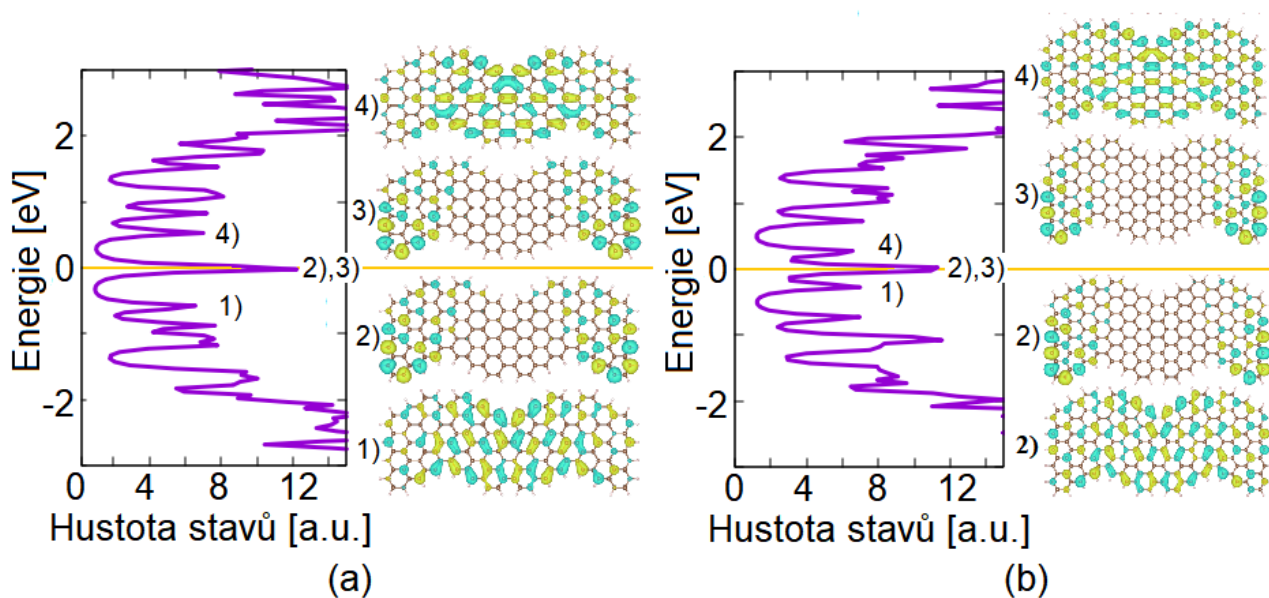
Obrázek 37: (a) resp. (b) Hustota pásů a reálné části vlnových funkcí pro (1,2)-ca-GNR resp. (2,2)-ca-GNR. V obou případech z grafu hustoty stavů je vidět existence zakázaného pásu. Tento systém je tedy v triviální topologické fázi.

hustotu stavů na úrovni Fermiho energie, nicméně koncové stavy ještě nejsou dokonale vytvořené. Pro (3,5)-ca-GNR naopak už lze na Obrázku 38 (b) pozorovat, že jednoznačně došlo k vytvoření koncových stavů. Tento systém je v topologicky netriviálním stavu. Tento závěr lze říci i pro molekuly (4,2)-ca-GNR a (5,2)-ca-GNR, pro něž jsou výsledky na Obrázku 39. Pro tyto systémy jsme tedy znovu mohli pozorovat fázový přechod mezi jednotlivými topologickými fázemi, v porovnání se strukturou 5-aGNR se nejedná o fázový přechod indukovaný

délkou řetízku. Tento fázový přechod byl způsobem zvětšováním elementární buňky a následně byla možné topologicky netriviální fázi pozorovat i pro krátké molekuly.



Obrázek 38: (a) resp. (b) Hustota stavů a reálné části vlnových funkcí (3,2)-ca-GNR resp. (3,5)-ca-GNR. Pro obě struktury lze pozorovat nenulovou hustotu stavů na úrovni Fermiho energie. Pro (3,2)-ca-GNR však ještě nedošlo k úplnému vytvoření stavů. Pro (3,5)-ca-GNR už lze pro pásy ležící na Fermiho energii koncové stavy pozorovat. Systém je v topologicky netriviální fázi.



Obrázek 39: (a) resp. (b) Hustota stavů a reálné části vlnových funkcí pro (4,2)-ca-GNR resp. (5,2)-ca-GNR. Obě struktury mají nenulovou hustotu stavů na úrovni Fermiho a o příslušejících vlnových funkcích lze říci, že se jedná o koncové stavy. Oba systémy jsou v topologicky netriviálním stavu.

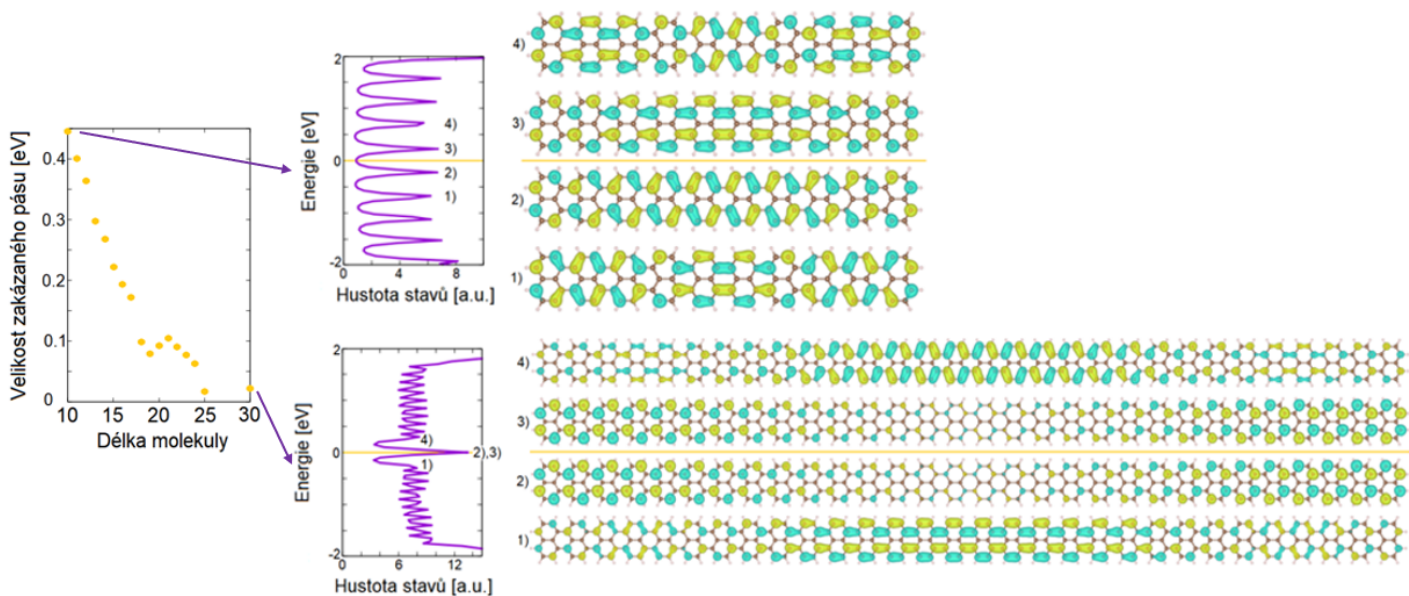
4 Kvantové fázové přechody

Fázové přechody představují transformační proces mezi dvěma stavy hmoty zahrnující změnu vnitřního uspořádání. Klasické fázové transformace jsou způsobeny teplotními fluktuacemi. Vysvětlení klasických fázových přechodů vychází z Landauovy teorie.¹⁹

Při nulové teplotě, kdy nedochází k žádným tepelným fluktuacím, může dojít ke kvantovému fázovému přechodu (QPT).²⁰ QPT je řízen kvantovými fluktuacemi vznikajícími na základě principu neurčitosti při změně neteplotního parametru- například tlaku či magnetického pole.

Ve fyzice pevných látek je značná pozornost věnována QPT mezi fázemi vyznačujícími se silně korelovanými stavy látky s komplexními spiny a nábojovými vzory, které často vedou ke vzniku spinových vln hustoty (SDW) a nábojových vln hustoty (CDW).^{21,22} K přítomnosti takto silně korelovaných fází dochází k výraznému zvýšení náročnosti studia mechanismu fázových přechodů. Z tohoto důvodu probíhá výzkum nových materiálů, ve kterých dochází k QPT mezi dvěma stavy látky a zároveň vykazují pouze mírnou korelaci. Navíc roste i zájem o přímé pozorování QPT na základě přesného vyladění jednotlivých parametrů daného materiálu.

V článku "Atomic scale control and visualization of topological quantum phase transition in π -conjugated polymers driven by their length"²³ byl kvantový fázový přechod řízený délkou molekuly vysvětlen na základě Pseudo Jahn-Tellerova jevu (PJTE). Výsledky tohoto článku chceme aplikovat na QPT 5-aGNR, který byl ukázán v minulé kapitole. Pro tuto strukturu jsme ukázali, že pro krátké molekuly je systém v topologicky triviální fázi a pro molekuly od délky 25 v topologicky netriviální fázi. Společně s vývojem velikosti zakázaného pásu jednotlivých délek jsou výsledky pro krátkou strukturu, 10 opakování elementární buňky, a dlouhou strukturu, 25 opakování elementární buňky, zobrazeny na Obrázku 40. Je zde vidět, že dlouhá molekula má na úrovni Fermiho energie koncové stavy, narozdíl od molekuly krátké, a zároveň došlo k prohození orbitalových charakterů stavů v okolí Fermiho energie. V průběhu zvětšování počtu opakování elementární buňky tedy dojde k fázovému přechodu. Nejprve bude uvedena teorie k PJTE a následně tuto teorii aplikujeme na vysvětlení fázového přechodu.



Obrázek 40: Velikost zakázaného pásu pro konečné molekuly 5-aGNR. Pro krajní délky molekul, tedy 10 a 30, je zároveň vykreslena hustota stavů a reálné části vlnové funkce. Pro molekulu 10 se jedná o systém v topologicky triviální fázi, naopak pro molekulu 30 se jedná o systém v topologicky netriviální fázi.

4.1 Psuedo Jahn-Tellerův jev

"Pseudo Jahn-Tellerův jev je jediný zdroj nestability a distorze vysoce symetrických konfigurací polyatomických systémů v nedegenerovaných stavech, který zároveň podstatně přispívá k nestabilitě degenerovaných stavů."²⁴

Rovnovážná geometrie jakéhokoliv polyatomického systému v nedegenerovaném stavu je definována pomocí minima adiabatické potenciální energie povrchu, kde první derivace je nulová a druhá derivace nabývá kladné hodnoty. Energii systému budeme uvažovat jako funkci vibračního módu Q_λ tedy $E(Q_\lambda)$. V bodě minima

potenciální energie $Q_\lambda = 0$, křivka K jako funkce $E(Q_\lambda)$ ve směru Q_λ

$$K^\lambda = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q_\lambda^2} \right)_0 \quad (76)$$

je kladná, systém je tedy ve stabilním minimu.

Energie základního systému lze vyjádřit ve tvaru

$$E = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle, \quad (77)$$

kde H je Hamiltonián systému a $|\psi_0\rangle$ je vlnová funkce nedegenerovaného základního stavu. Vložení tohoto vyjádření energie do rovnice (76), při zanedbání indexu λ dostaneme

$$K = \langle \psi_0 | \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q^2} \right)_0 | \psi_0 \rangle + 2 \langle \psi_0 | \left(\frac{\partial H}{\partial Q} \right)_0 | \psi'_0 \rangle := K_0 + K_v, \quad (78)$$

kde $\psi'_0 = \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial Q} \right)_0$. K_v rozepíšeme pomocí druhého řádu poruchové teorie do tvaru

$$K_v = -2 \sum_n \frac{|\langle \psi_0 | \left(\frac{\partial H}{\partial Q} \right)_0 | \psi_n \rangle|^2}{E_n - E_0} = -2 \sum_n \frac{|F_{0n}|^2}{\Delta_n}, \quad (79)$$

kde $|\psi_n\rangle$ jsou vlnové funkce excitovaných stavů, Δ_n je energetický rozdíl mezi stavy $|\psi_0\rangle$ a $|\psi_n\rangle$ a F_{0n} jsou nediagonální konstanty "vibronic coupling" (VC), které mixují základní a excitovaný stav n pod vlivem vibračního módu Q . Člen K_v je označován jako vibronický příspěvek.

Bylo dokázáno, že pro první člen rovnice (78) vždy platí $K_0 > 0$.²⁵ Člen K_v zahrnující vibronickou interakci mezi obsazenými a neobsazenými elektronickými stavy skrze daný vibrační mód nabývá z definice záporných hodnot. Systém v bodě vysoce symetrické konfigurace je nestabilní vzhledem k nějakému vibračnímu módu Q pokud platí $K < 0$ ve směru tohoto módu. Tato podmínka je splněna pro $|K_v| > K_0$. Absolutní hodnota K_v nabývá vysokých hodnot pro nízké hodnoty Δ_n tedy rozdílu energií stavů $|\psi_0\rangle$ a $|\psi_n\rangle$ (z tohoto důvodu jsou pro PJTE důležité zejména stavy v blízkosti Fermiho energie) a pro velké hodnoty nediagonálních maticových elementů F_{0n} VC. Člen K_v je jediný zdroj nestability systému. Hlavními parametry PJTE jsou tedy hodnoty K_0 , Δ_n a F_{0n} .

4.1.1 Dvuhladinový problém

Systém, na kterém lze nejjednodušeji demonstrovat PJTE je tzv. dvuhladinový problém. Tento systém má nedegenerovaný základní stav ψ_0 a pouze jeden excitovaný stav ψ_1 , který výrazně přispívá k nestabilitě základního stavu. Energetický rozdíl těchto dvou stavů je roven $2\Delta = E_1 - E_0$. Stav se začínají mixovat vlivem vibračního módu Q .

Konstanta VC má tvar

$$F = \langle \psi_0 | \left(\frac{\partial H}{\partial Q} \right)_0 | \psi_1 \rangle \quad (80)$$

a je dominantní pro vybraný vibrační mód Q .

Rovnice pro interakce dvou nedegenerovaných hladin pod vlivem vibračního módu Q má tvar

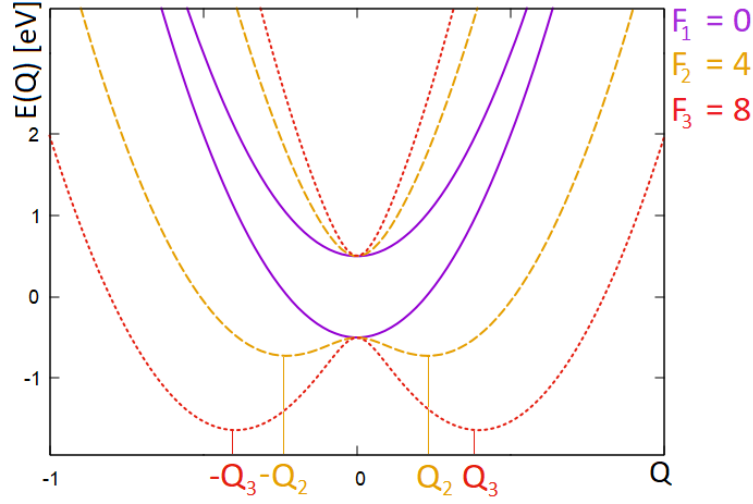
$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}K_0Q^2 - \Delta - \epsilon & FQ \\ FQ & \frac{1}{2}K_0Q^2 + \Delta - \epsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (81)$$

Energie systému jsou závislé na Q a mají tvar

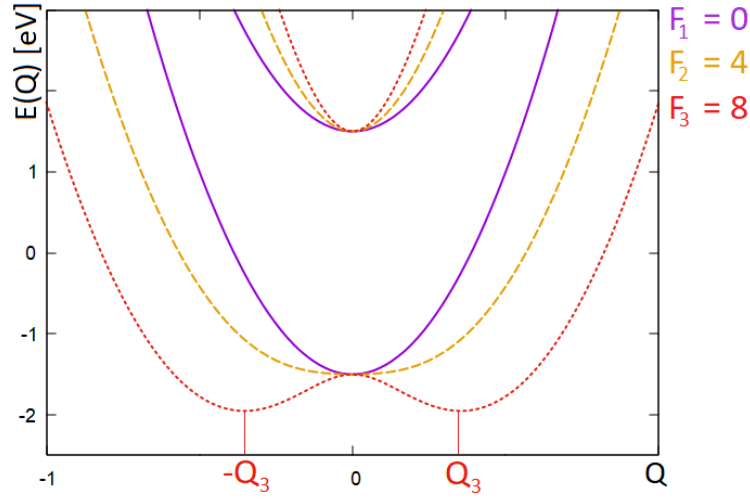
$$\epsilon_\pm = \frac{1}{2}K_0Q^2 \pm [\Delta^2 + F^2Q^2]^{1/2}, \quad (82)$$

a rozvojem druhého členu jí lze přepsat jako

$$\epsilon_\pm = \frac{1}{2}[K_0 \pm F^2/\Delta]Q^2 \pm \Delta \mp \frac{1}{4}F^4/\Delta^3Q^4 \pm \dots \quad (83)$$



(a) Vliv VC konstant F_i $i \in \{1, 2, 3\}$ na energii systému o šířce zakázaného pásu $\Delta_1 = 0.5eV$ mezi stavy ψ_1 a ψ_0 .



(b) Vliv VC konstant F_i $i \in \{1, 2, 3\}$ na energii systému o šířce zakázaného pásu $\Delta_2 = 1.5eV$ mezi stavy ψ_1 a ψ_0 .

Obrázek 41: Vliv konstant VC o velikostech $F_1 = 0eV/\text{\AA}$, $F_2 = 4eV/\text{\AA}$ a $F_3 = 8eV/\text{\AA}$ na energie systémů s hodnotou $K_0 = 20eV/\text{\AA}^2$ a velikostmi zakázaného pásu (a) $\Delta_1 = 0.5eV$ (b) $\Delta_2 = 1.5eV$. Fialovou křivkou je znázorněn stav bez započítání vibračních módů mřížky tedy $F_1 = 0eV/\text{\AA}$, systém se nachází v základním stavu. Oranžovou křivkou je znázorněn stav s hodnotou VC $F_2 = 4eV/\text{\AA}$, systém s nižší hodnotou zakázaného pásu je nestabilní, dojde k fázovému přechodu, nová minima nabývá energie v bodech $\pm Q_2$, naopak systém s větším zakázaných pásem nabývá minima stále v bodě 0. Na systém znázorněný červenou křivkou působí VC o velikosti $F_3 = 8eV/\text{\AA}$, pro oba systémy platí nerovnost 84, systémy jsou nestabilní, energie nabývá minim v bodech $\pm Q_3$.

Z rovnice 83 je vidět, že pro minimum energie systému je podstatný poměr koeficientů K_0 a F^2/Δ . Pokud platí $K_0 > F^2/\Delta$, minima obou pásů zůstávají v bodě 0, jako v případě absence vibronických stavů. Naopak pro

$$K_0 < F^2/\Delta \quad (84)$$

je systém nestabilní vzhledem k vibronickému módu Q , minimum nabývá systém v bodech $\pm Q$, které jsou různé od nuly.

Vliv vibračních módů, v závislosti na parametrech F a Δ na energii systému je znázorněn na Obrázku 41. Parametr K_0 z rovnice (78) je pro oba grafy stejný, nabývá hodnoty $20 eV/\text{\AA}^2$. Systém na prvním grafu má zakázaný pás $\Delta_1 = 0.5eV$, na druhém grafu $\Delta_2 = 1.5eV$. V obou grafech je znázorněna závislost energie na vibračním módu Q pro tři hodnoty "vibronic coupling" konstanty $F_1 = 0eV/\text{\AA}$, $F_2 = 4eV/\text{\AA}$ a $F_3 = 8eV/\text{\AA}$. Pokud $F_1 = 0eV/\text{\AA}$, zanedbáváme vibronické kmity mřížky, energie nabývá minima bodě 0. Pro vibronickou konstantu $F_2 = 4eV/\text{\AA}$, případ znázorněný oranžově, je vidět závislost velikosti zakázaného pásu na distorzi systému. V případě menšího zakázaného pásu již došlo k fázovému přechodu, je splněna nerovnost (84), systém nabývá minima v bodech $\pm Q_2$, pro větší hodnotu zakázaného pásu se energie základního stavu

sníží, excitovaného zvýší, minimum energie má však systém stále v bodě 0. Působí-li na systém vibrační mód Q , k němuž se vztahuje hodnota "vibronic coupling" $F_3 = 8eV/\text{\AA}$, dojde k fázovému přechodu v obou systémech, nerovnost 84 platí pro oba systémy, energie nabývá minim v bodech $\pm Q_3$.

4.2 QPT 5-aGNR

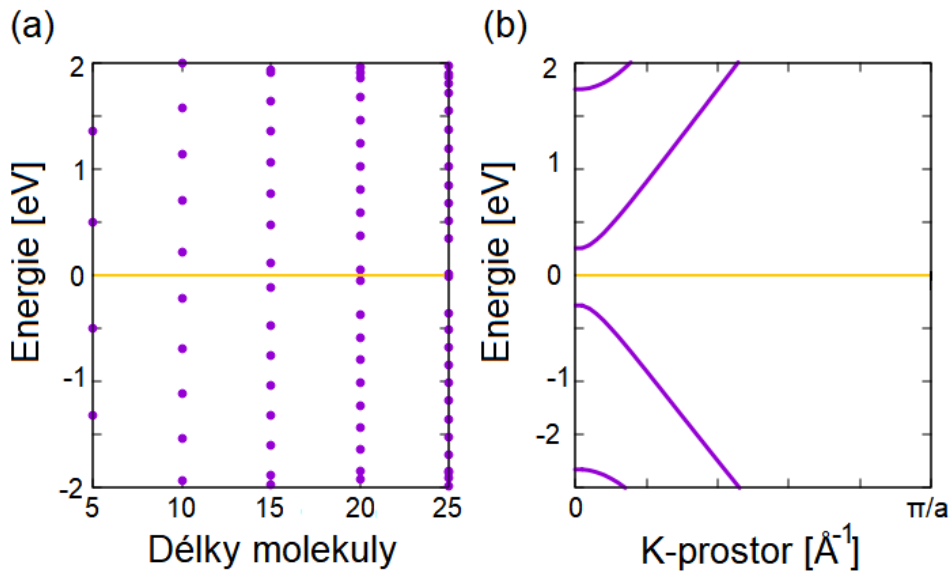
V této podkapitole se zaměříme na analýzu 5-aGNR z hlediska vibronických příspěvků K_v jednotlivých délek 5-aGNR. Pro výpočet vibronických příspěvků vyjdeme z rovnice (79). Při výpočtech jsme však uvažovali více obsazených stavů, vzorec s tímto předpokladem pro vibrační mód Q můžeme vyjádřit jako

$$K_{v,Q} = -2 \sum_{m,n} \frac{|F_{mn,Q}|^2}{\Delta_{m,n}}, \quad (85)$$

kde $\Delta_{m,n}$ je energetický rozdíl mezi obsazeným pásem m a neobsazeným pásem n a F_{mn} jsou nediagonální konstanty VC, který mixují obsazený stav m s neobsazeným stavem n pod vlivem daného vibračního módu.

Výpočet vibronického příspěvku byl proveden pro délky 5, 10, 15, 20 a 25. Pro QPT je důležitý vibronický příspěvek molekuly těsně před fázovým přechodem, nicméně z hlediska vývoje nestability systému byla provedena analýza i kratších molekul. Pro všechny délky molekul jsem do výpočtu vibronického příspěvku uvažovala stavy, které měly energie v intervalu $\pm 1.7eV$. Uvažované stavy s příslušujícími energiemi jsou znázorněny na Obrázku 42. Energetický rozdíl mezi obsazeným stavem m a neobsazeným stavem n je při výpočtu vibronického příspěvku ve jmenovateli, ostatní stavy molekul budou mít pouze zanedbatelný příspěvek.

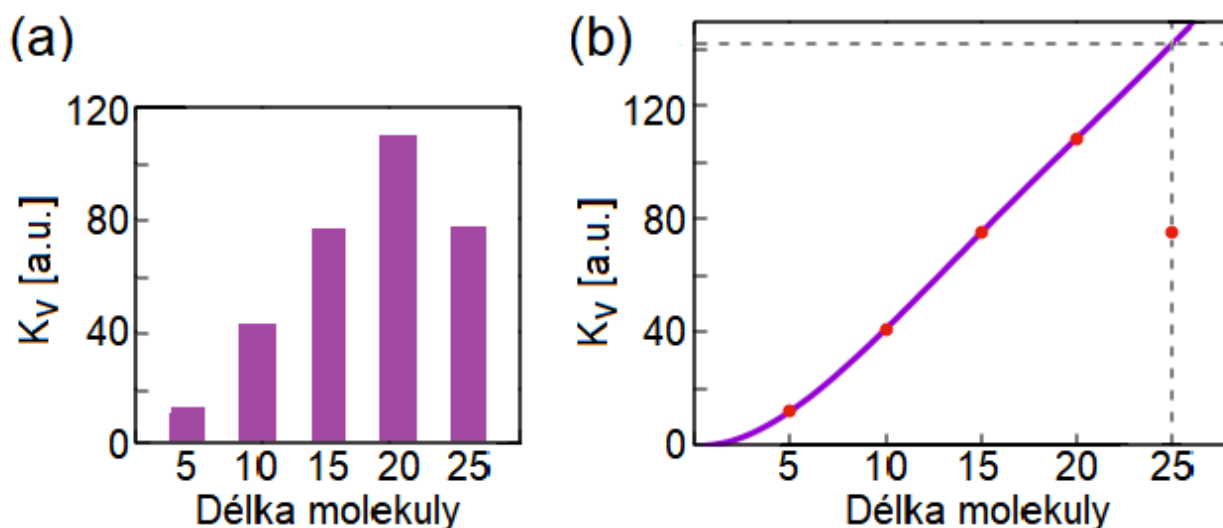
Následně jsem vypočítala člen $|F_{mn,Q}|^2$ pro všechny vibrační módy dané struktury, kromě módů, které obsaho-



Obrázek 42: (a) Energie stavů uvažovaných pro výpočet vibronických příspěvků pro jednotlivé délky molekul. (b) Pásová struktura nekonečného řetízku 5-aGNR. Z grafů lze vidět, že zatímco pro jednotlivé délky molekul dochází k vytvoření koncových stavů na úrovni Fermiho energie, pásová struktura má v této oblasti zakázaný pás.

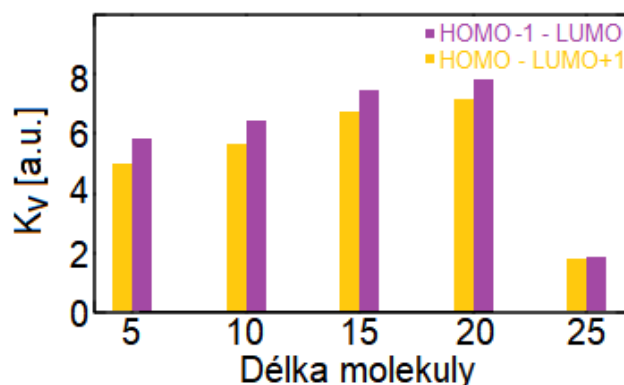
valy pouze vibrace atomů uhlíku. Jak jsme viděli v minulé kapitole, po fázovém přechodu dojde ke změně délek vazeb mezi atomy uhlíků, proto vibrační módy ovlivňující pouze atomy vodíku nebudou přispívat. Následně jsem již mohla vypočítat celkový vibronický příspěvek K_v . Absolutní hodnota toho příspěvku pro jednotlivé molekuly je zobrazena na Obrázku 43 (a). Hodnoty pro molekuly pět až dvacet jsem následně proložila funkcí $f(x) = ax^3 + bx^2 + cx$, fit je znázorněn na Obrázku 43 (b). Z obou Obrázku je vidět, že vibronické příspěvky až do délky dvacet výrazně rostou, pro délku dvacet pět následně dojde k poklesu. Pro délku dvacetpět je vibronický příspěvek o velikosti ~ 75 , kdyby však růst pokračoval jako pro předchozí délky, nabývala by hodnota ~ 140 . Znamená to, že nestabilita systému je pro délku dvacet výrazně větší než pro délku dvacetpět, což lze vysvětlit tak, v analogii s PJTE pro dvouhladinový problém, že došlo k fázovému přechodu a celkový systém přešel do jiné konfigurace, pro kterou systém nabývá minimální energie.

Nakonec jsem se ještě podívala na velikosti vibronických příspěvků mezi jednotlivými stavy. Nejvyšší hodnoty nabýval vibronický příspěvek pro nejvyšší obsazený s druhým nejnižším neobsazeným stavem a pro druhý nejvyšší obsazený stav a nejnižší neobsazený stav. Z Obrázku 44 lze vidět, že pro molekulu o délce dvacetpět



Obrázek 43: (a) Absolutní hodnota vibronického příspěvku pro jednotlivé délky molekul. (b) Hodnoty vibronického příspěvku pro délky pět až dvacet jsou proloženy funkcí $f(x) = ax^3 + bx^2 + cx$, kde $a = -0.028648$, $b = 0.697356$ a $c = -0.427627$. Čerchovanou čarou je znázorněna hodnota vibronického příspěvku pro délku dvacetpět, kdyby pokračoval růst tohoto příspěvku se stejným charakterem jako pro kratší molekuly.

dojde znovu k výraznému snížení této hodnoty. Tento pokles lze zároveň vysvětlit právě QPT, při kterém dojde k prohození orbitalových charakterů nejvyššího obsazeného a nejnižšího neobsazeného pásu. Můžeme tedy říci, že k nestabilitě systému před fázovým přechodem přispívaly právě tyto stavy.



Obrázek 44: (žlutá) resp. (fialová) Hodnoty vibronického příspěvku mezi nejvyšším obsazeným pásem a druhým nejnižším neobsazeným pásem resp. druhým nejvyšším obsazeným pásem a nejnižším neobsazeným pásem. Pro délky pět až dvacet jsou hodnoty těchto příspěvků nejvyšší z hlediska analýzy jednotlivých uvažovaných pásů. Pro délku dvacetpět opakování elementární buňky však dojde k výraznému poklesu hodnoty K_v , můžeme tedy říci, že tyto stavy přispívaly nejvýrazněji k nestabilitě celého systému.

Závěr

Tato práce obsahuje teoretické shrnutí základů fyziky kondenzovaných látek, pozornost je věnována zejména popisu elektronové struktury, která má základ v kvantové mechanice. Jsou zde uvedeny vybrané metody výpočtu elektronové struktury pevných látek - Aproximace těsné vazby, HFA (HA) a DFT. V další části práce jsou představeny GNRs, vazby mezi uhlíkovými atomy přítomné v molekulách GNRs a vysvětlena π -konjugace pomocí Peiersovy distorze. Následně je zaveden pojem topologie pásové struktury pomocí tzv. SSH modelu. Na tuto čistě teoretickou část navazuje popsání pásové struktury vybraných GNRs, demonstrováné teoretickými simulacemi s využitím kódů *PythTB* a *Fireball*.

Byly představeny struktury 5-aGNR a (1-5)-ca-GNR. První uvedou strukturu jsme nejdříve zkoumali pomocí dvou různých modelů v kódu využívající aproximaci těsné vazby. Každý model příslušel jiné π -konjugaci systému. V obou případech jsme pozorovali přechod mezi Zakovou fází rovnou jedné a nule. Tento přechod souvisel s prohozením orbitalových charakterů nejvyššího obsazeného a nejnižšího neobsazeného pásu a zároveň s vytvořením koncových stavů na úrovni Fermiho energie. Následně byla tato struktura zkoumána v DFT kódu *Fireball*. Nekonečná molekula měla pásovou strukturu odpovídající izolátoru, nicméně vypočítaná Zakova fáze byla rovna jedné. Očekávali jsme, že konečné molekuly budou mít přítomny koncové stavy na úrovni Fermiho energie. Zjistili jsme však, že pro krátké struktury je hustota stavů na Fermiho energii nulová, jednalo se o struktury v topologicky triviálním stavu. Při zvětšování struktury bylo zjištěno, že mezi délkou 24 a 25 opakování elementární buňky dojde k fázovému přechodu do topologicky netriviálního stavu. Jedná se o topologický fázový přechod řízený délkou molekuly. Pro struktury (1-5)-ca-GNR byla nejprve vypočítána pásová struktura a reálné části vlnových funkcí v bodech 0 a π/a k-prostoru. Na základě velikosti zakázaného pásu jednotlivých struktur a orbitalových charakterů v k-bodě 0 jsme očekávali, že mezi (2)-ca-GNR a (3)-ca-GNR dojde k fázovému přechodu mezi topologickými fázemi. Následně jsme tedy věnovali pozornost konečných strukturám, kde bylo ukázáno, že struktury (1,n)-ca-GNR a (2,n)-ca-GNR jsou v topologicky triviální fázi a naopak (3-5,n)-ca-GNR v topologicky netriviální fázi. Poslední kapitola byla věnována QPT, konkrétně PJTE, pomocí kterého jsme vysvětlili fázový přechod řízený délkou molekuly pro 5-aGNR.

Zdroje

- ¹ F. D. M. Haldane. Nobel lecture: Topological quantum matter. *Reviews of Modern Physics*, 89:040502, 2017.
- ² N. Batra and G. Sheet. Understanding basic concepts of topological insulators through Su-Schrieffer-Heeger (SSH) model. *arXiv: Mesoscale and Nanoscale Physics*, 2019.
- ³ <https://www.physics.rutgers.edu/pythtb/>. Pythtb webssite.
- ⁴ J. P. Lewis, P. Jelínek, J. Ortega, A. A. Demkov, D. G. Trabada, B. Haycock, H. Wang, G. Adams, J. K. Tomfohr, E. Abad, et al. Advances and applications in the fireball ab initio tight-binding molecular-dynamics formalism. *physica status solidi (b)*, 248:1989, 2011.
- ⁵ I. Kraus and J. Fiala. *Elementární fyzika pevných látek*. České vysoké učení technické v Praze, 2016.
- ⁶ Ch. Kittel and P. McEuen. *Introduction to solid state physics*. Wiley New York, 1976.
- ⁷ M. Orchin and H. H. Jaffé. *The importance of antibonding orbitals*. Houghton Mifflin, 1967.
- ⁸ G. Dresselhaus K. Nakada, M Fujita et al. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, 54:17954–17961, Dec 1996.
- ⁹ A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, Jan 2009.
- ¹⁰ S. Roth and D. Carroll. *One-dimensional metals: conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotubes and graphene*. John Wiley & Sons, 2015.
- ¹¹ W. Barford. *Electronic and optical properties of conjugated polymers*. Oxford University Press, 2013.
- ¹² A. M. Pendás, J. Contreras-García, F. Pinilla, J. D. Mella, C. Cardenas, and F. Muñoz. A chemical theory of topological insulators. *Chemical Communications*, 55:12281, 2019.
- ¹³ T. Das A. Bansil, H. Lin. Colloquium: Topological band theory. *Rev. Mod. Phys.*, 88, Jun 2016.
- ¹⁴ D. Vanderbilt. *Berry Phases in Electronic Structure Theory*. Cambridge University Press, 2018.
- ¹⁵ J. C. Solem and L. C. Biedenharn. Understanding geometrical phases in quantum mechanics: An elementary example. *Foundations of Physics*, 23:185–195, 1993.
- ¹⁶ D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, 1979.
- ¹⁷ Otto F. Sankey and David J. Niklewski. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, 40, 1989.
- ¹⁸ Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 41:653, 2008.
- ¹⁹ L. Landau. The theory of phase transitions. *Nature*, 138:840, 1936.
- ²⁰ J. A. Hertz. Quantum critical phenomena. *Phys. Rev. B*, 14:1165, 1976.
- ²¹ M. H. Hamidian, S. D. Edkins, et al. Detection of a cooper-pair density wave in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. *Nature*, 532:343, 2016.
- ²² Z. Du, H. Li, S. H. Joo, et al. Imaging the energy gap modulations of the cuprate pair-density-wave state. *Nature*, 580:65, 2020.
- ²³ H. González-Herrero, J. Edalatmanesh S. Mendieta-Moreno, et al. Atomic scale control and visualization of topological quantum phase transition in π -conjugated polymers driven by their length. 2021.
- ²⁴ I. B. Bersuker. Pseudo-Jahn-Teller effect—a two-state paradigm in formation, deformation, and transformation of molecular systems and solids. *Chemical Reviews*, 113:1351–1390, 2013.
- ²⁵ I. B. Bersuker. *The Jahn-Teller effect*. Cambridge University Press, 2006.

A Seznam použitých zkratek

SSH model - Su-Schrieffer-Heeger model

FT - Fourierova transformace

BZ - Brillounova zóna

SCHR - Schrödingerova rovnice

E_F - Fermiho energie

HA - Hartreeho aproximace

HFA - Hartree-Fockova aproximace

DFT - Density functional theory

LDA - Local density approximation

GGA - Generalized gradient approximation

GNR - Grafen nanoribon

AO - atomové orbitaly

MO - molekulové orbitaly

aGNR - Airmchair grafen nanoribon

Z_2 - Zakova fáze

ca-GNR - Curved airmchair grafen nanoribon

QPT - Kvantový fázový přechod

PJTE - Psuedo Jahn-Tellerův jev

VC - "Vibronic coupling"

HOMO - Nejvyšší obsazený orbital (Highest occupied molecular orbital)

LUMO - Nejnižší neobsazený orbital (Lowest unoccupied molecular orbital)