

Degenerációk felhasadása szén nanocsövekben

Tézisfüzet

Szakács Péter

Témavezető: Prof. Surján Péter



Kémia doktori iskola

Doktori iskola vezetője: Prof. Inzelt György
Elmélet és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás doktori
program

Doktori program vezető: Prof. Surján Péter

Elméleti Kémia Laboratórium,
Kémiai Intézet
Eötvös Loránd Tudományegyetem
Budapest, 2010.

Bevezetés

A disszertáció gerjesztett illetve ionizált szén nanocsövek lehetséges Jahn-Teller torzulásának, valamint a tripllett gerjesztett állapotú csövek esetleges zérus tér felhasadásának szemiempirikus kvantumkémiai módszerekkel történt vizsgálatának összefoglalója.

Cikk-cakk, karosszék illetve olyan királis csövek, melyek kiralitási indexeinek van közös osztója rendelkeznek a cső tengelyével egybeeső forgástengellyel illetve azzal párhuzamos tükörsíkokkal így ezek a C_{nv} pontcsoportba tartoznak (n a cső kiralitási indexe, királis csövek esetén a két csőindex legnagyobb közös osztója). Ezen pontcsoportok karaktertáblázata – ha $n > 2$ – kétdimenziós irreducibilis reprezentációkat is tartalmaz, így ezen csövek kétszeresen degenerált molekulapályákat is tartalmaznak. A Jahn-Teller tétel szerint, ha ezek a pályák részlegesen vannak betöltve, a degeneráció felhasad, a molekula (esetünkben a nanocső) geometriája torzul. A torzulás nagyságát illetve ennek a csövek tulajdonságaitól való függését vizsgáltam. A Jahn-Teller torzulás mértékét a torzulási energiával és a kötэшossztorzulási paraméterrel jellemeztem. Előbbi a torzult illetve a szimmetrikus nanocső ion energiájának különbsége, utóbbi a torzult kötэшosszak rms eltérése a torzulatlan rendszer kötэшosszaitól. A számításokhoz Longuet-Higgins és Salem (LHS) szemiempirikus modelljét használtam, amely kötэшossz optimalásra alkalmas. A számításokhoz szükséges programokat magam írtam FORTRAN nyelven.

A zérus tér felhasadás relativisztikus effektusokból (spin-spin illetve spin-pálya csatolás) eredeztethető. Abban az esetben, ha $S \geq \frac{1}{2}$ (S a spinkvantumszám), a degenerált spinállapotok kis mértékben külső mágneses tér nélkül is felhasadhatnak. Ezt a jelenséget hívják zérus tér felhasadásnak (ZFS). A számításokhoz az úgynevezett XHUGE módszert (eXtended HUBbard model for GEometry optimization) alkalmaztam. A módszer – hasonlóan az LHS módszerhez – alkalmas a kötэшosszak optimalására. Ez az eljárás azonban, ellentétben az előzővel, képes különbséget tenni a szingulet és a tripllet állapotok között, mivel az elektron-elektron kölcsönhatást is leírja. A dolgozat második felében diszkutálom a ZFS mértékét jellemző paraméterek (D, E) értékét gerjesztett, tripllet állapotú nanocsövekben; illetve ezek függését a cső paramétereiktől.

Jahn-Teller torzulás szén nanocsövekben

1. A csoportelmélet segítségével számos kérdés megválaszolható: a rendszer a torzulás után mely alcsoportba tartozhat; degenerált nívók a felhasadás után mely egydimenziós irreducibilis reprezentációkhoz fognak

tartozni; illetve, hogy a torzulás melyik normálrezgés mentén történik.

- (a) Az első kérdés, amire választ kaphatunk az, hogy a nanocső a torzulás után mely csoportba tartozhat. A $(8,0)$ -ás cső C_{8v} csoportból a C_{4v} alcsoportba történő torzulása során elvesz a $2\pi/8$, illetve a $3 \cdot 2\pi/8$ radiánnal történő forgatási, illetve összesen 4 tükrözési szimmetria. A C_{4v} csoportnak van kétdimenziós irreducibilis reprezentációja, így további torzulás lehetséges. A C_{2v} csoportba történő torzulás esetén csak a négyfogású forgástengely, illetve egy-egy tükörsík vesz el. A torzulás a C_S csoportba is történhet, ebben az esetben a csőtengely körüli forgási szimmetria teljesen elvesz, egyetlen tükörtengely marad meg. A C_2 csoportba történő torzulás esetén a tükrözési szimmetria vesz el, a csőtengely körüli 2π szöggel történő forgatási szimmetria megmarad.
- (b) A második kérdés, hogy a degenerált pályák a torzulás után az alcsoport mely egydimenziós irreducibilis reprezentációi szerint fognak transzformálódni. Ha a $(8,0)$ -ás cső torzulása a C_{4v} csoportba történik, akkor a E_1 és az E_3 irreducibilis reprezentáció szerint transzformálódó molekulapályák degeneráltak maradnak, és az E ábrázolás szerint transzformálódnak. Az E_2 szerint transzformálódó pályák $E_2 = B_1 \oplus B_2$ direktösszeg szerint bomlanak fel. C_{2v} csoportba történő torzulás esetén $E_1 = E_3 = B_1 \oplus B_2$ illetve $E_2 = A_1 \oplus A_2$ egyenletek szerint hasadnak fel a molekulapályák. A C_2 pontcsoportban az $E_1 = E_3 = 2B$ és $E_2 = 2A$ összefüggések, míg a C_S esetben a $E_1 = E_2 = E_3 = A' \oplus A''$ egyenlet mutatja meg, hogy degenerált pályák a felhasadás után mely reprezentáció szerint transzformálódnak.
- (c) A harmadik kérdés, amire választ kaphatunk a csoportelmélet segítségével az, hogy a torzulás mely normálrezgés mentén megy végbe. A $(8,0)$ -ás cső esetében, ha egy E_1 , vagy egy E_3 szerint transzformálódó degenerált pályapár marad részlegesen betöltetlenül, akkor a torzulás az E_2 irreducibilis reprezentáció szerint transzformálódó normálrezgés mehet végbe. Ha az érintett molekulapálya az E_2 reprezentáció szerint transzformálódik, akkor a torzulás a B_1 , vagy a B_2 módus szerint is végbe mehet.
2. Levezettem egy Newton-Raphson eljárásán alapuló módszert az LHS modell keretein belül, amellyel a szimmetrikus ion geometriáját, illetve energiája meghatározható. Beláttam, hogy az úgynevezett egyenlően betöltött degenerált pályapárok módszere ekvivalens a Newton-Raphson eljárásán alapuló módszerrel, ezért egzakt LHS esetben.

3. A nanocsövek elektron-lyuk szimmetriája miatt az azonos ionizáltsági fokú pozitív, illetve negatív ionok torzulása (kötéshosszak illetve energiák) megegyezik.
4. A C_{nv} csoportba tartozó nanocsövek elektronszerkezete a Fermi-nívó környékén a következőképpen nézhet ki:
 - (a) Páratlan n indexű cikk-cakk nanocsövek legmagasabban energiájú betöltött molekulapályája (HOMO), illetve a következő betöltött pálya degenerált. Ilyen típusú nanocső ionok akkor torzulnak, ha a töltésük nem osztható négygyel.
 - (b) Páros n indexű cikk-cakk csövekben a HOMO nemdegenerált, csak alatta lévő két molekulapálya az. Ezért ilyen csövek esetén egy vagy két elektron ionizálása vagy befogása nem okoz torzulást. Három, vagy többszörös ionok (kivéve a $2+4p$ töltésűeket, p egész szám) torzulást szenvednek. Az általam vizsgált (12,4)-es királis cső esetében is ilyen szerkezetű spektrumot találtam.
 - (c) A Karosszék típusú csövek esetében az első degenerált szint a hossz növelésével süllyed. Ennek megfelelően a cső hosszától függ, hogy milyen töltésű ionok torzult geometriájúak.
5. A torzulást jellemző paraméterek értéke a hossz növelésével csökken, és nullához tart.
6. Olyan ionok, amelyekben a degenerált pályapár egyik tagja teljesen betöltött, a másik pedig üres, stabilabbak a nyílt héjúaknál, ezekben nagyobb torzulás tapasztalható.
7. Ha a nem teljesen betöltött degenerált molekulapálya felületi állapot (azaz a cső szélén lokalizált), a torzulás a növekvő csőhossz esetén gyorsabban lecseng, mint ha az érintett molekulapálya a cső teljes hosszán delokalizált.
8. Nagyobb átmérőjű csövekben (azonos töltés esetén) a torzulás kisebb.
9. Szimmetria-adaptáció esetén azt tapasztaltam, hogy a különböző alcsoportba redukált kötéshossz-rendszerek energiája 5-6 tizedesjegyre megegyezik (LHS modellben számítva).
10. Olyan csövekben, amelyekben a HOMO nem degenerált, a HOMO \rightarrow LUMO + 1 gerjesztés hatására torzul a rendszer. LHS módszert használva a torzulást leíró paraméterek értéke megegyezik az egyszerűes ion torzulását leíró értékekkel ($l > 2$). Azokban a csövekben,

ahol a HOMO degenerált, a HOMO \rightarrow LUMO gerjesztés is torzulást indukál. A torzulás, mivel ebben az esetben két degenerált pálya is részlegesen betöltött, nagyobb, mint amikor csak egy pályapár nincs teljesen betöltve.

11. Egy elemi cella hosszúságú csövek esetén a semleges csövek is torzult geometriát mutatnak (alternáló kötéshossz), semleges hosszabb csövek azonban torzulatlanok.

Zérus tér felhasadás tripllett állapotú szén nanocsövekben

12. π -elektron modellt alkalmazva a spin-pálya csatolás hozzájárulása a ZFS-hez nulla.
13. C_{nv} pontcsoportba ($n > 2$) tartozó tripllett állapotú csövekben a háromszoros spindegeneráció csak két részre hasad, ezért az energiakülönbségeket leíró két paraméter közül az egyik nulla lesz. Ha ezen csövek Jahn-Teller torzulást szenvednek, mindhárom spinállapot különböző energiájú lesz.
14. Páros indexű cikk-cakk nanocsövek esetében (π -elektron modellt alkalmazva) a HOMO, illetve a LUMO szélsőségesen lokalizált állapot, a két pálya a cső két ellentétes végén lokalizált. Növelve a cső hosszát, ezek a állapotok "lejjebb" csúsznak, így a HOMO és a LUMO delokalizált lesz. Olyan esetben, amikor mindkét gerjesztésben érintett pálya szigorúan lokalizált, a ZFS a cső hosszának növelésével nullához tart. Ha mindkét gerjesztésben érintett pálya delokalizált (bulk típusú), a felhasadás hosszabb csövekben sem lesz zérus.
15. Jahn-Teller torzult csövekben a torzulás csőhosszal történő lecsengése meghatározza a ZFS mértékét is. A torzult csövek D paramétere hosszabb csövekben a torzulatlan cső megfelelő értékeihez tart. A másik felhasadást jellemző paraméter, az E paraméter nullához tart.
16. Cikk-cakk csövek ZFS paraméterei növekvő átmérő esetén csökkennek, ha külön vizsgáljuk a Jahn-Teller aktív, illetve inaktív fajtákat. Különösen a Jahn-Teller aktívak esetében figyelhető meg, hogy a D paraméterek értékei a származtatott grafén szallag értékeihez tart, ha nő az átmérő. Karosszék típusú csövek csövek D paramétere növekvő átmérő esetén szintén csökken.
17. A ZFS paraméterek a kiralitási szög függvényében nem tendenciózan változnak.

A dolgozat alapját adó publikációk

1. Szakács, P; Kocsis, D; Surján, P:
Jahn-Teller distortion of ionized and excited carbon nanotubes,
J. Chem. Phys. **132**, 034309(1-4) (2010)

beválogatva ide:
Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol **21**, Issue 5.
2. Szakács, P; Surján, P:
Zero-field-splitting in triplet-state nanotubes,
Chem. Phys. Lett. (*elfogadva, nyomdában*)

Egyéb publikációk

1. Szakács, P; Surján, P:
Iterative solution of Bloch-type equations: Stability conditions, and Chaotic behavior,
J. Math. Chem. **43**, 314-327, (2008).
2. Szakács, P; Surján, P:
Stability condition for the Coupled Cluster Equations,
Int. J. Quantum Chem. **108**, 2043-2052, (2008).
3. Szakács, P; Mukherjee, D; Das, S; Surján, P:
Effective π -electron Hamiltonian for small-radii nanotubes: novel interpretation of curvature-induced conductivity,
Phys. Rev. B **77**, 193407(1-4) (2008).

beválogatva ide:
Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol **17**,
Issue 22.

Posztterek

1. Szakács, P; Das, S; Mukherjee, D; Surján, P:
Exact π -electron Hamiltonians for curved systems
Central European Symposium on Theoretical Chemistry,
Litschau, 2007.09.23-26.

2. Szakács, P; Kocsis, D; Surján, P:
Jahn-Teller distortion of ionized and excited carbon nanotubes
Central European Symposium on Theoretical Chemistry,
Hejnice, 2008.09.28 - 10.01.
(1. díjas poszter)
3. Szakács, P; Surján, P:
Zero-field splitting of excited carbon nanotubes
Central European Symposium on Theoretical Chemistry,
Dobogókő, 2009.09.25-28.

Előadás

1. Szakács, P; Surján, P:
Jahn-Teller distortion and zero field splitting in carbon nanotubes
Central European Symposium on Theoretical Chemistry,
Nový Smokovec, 2010.09.12-15.