



Faculteit wetenschappen
Departement Fysica

Proefschrift ter verkrijging van de graad van Master in de Fysica:

Moleculaire instabiliteit in grafeen

Ingediend door: Koen Wouters

Academiejaar: 2018-2019

Promotor: Prof. Dr. Francois Peeters

Co-promotor: Drs. Robbe Van Pottelberge



Inhoudsopgave

1	Inleiding	5
1.1	Motivatie van de thesis	5
1.2	Structuur van de thesis	5
2	Grafeen	7
2.1	De structuur van grafeen	7
2.2	Het tight-binding model	8
2.2.1	Bepaling van de energie	8
2.2.2	De nulpunten van de energie	11
2.2.3	De tight-binding Hamiltoniaan in tweede kwantisatie	12
2.3	De continuüm limiet en Dirac vergelijking	13
2.3.1	De laag-energetische benadering	13
2.3.2	De Dirac Hamiltoniaan en de eigentoestanden	14
2.3.3	Pseudospin en heliceiteit	15
3	Grafeen met een bandkloof	17
3.1	Introductie van de bandkloof	17
3.2	Oplossing met vlakke golffuncties	17
3.3	Oplossing met sferische golffuncties	18
3.3.1	Intermezzo: Oplossing van de Schrödinger vergelijking met sferische golffuncties	18
3.3.2	Oplossing van de Dirac Hamiltoniaan met sferische golven	20
4	De Atomaire Instabiliteit	23
4.1	De relativistische Dirac vergelijking	23
4.2	Atomic collapse in waterstofachtige atomen	24
4.3	De atomaire instabiliteit in grafeen	25
5	Één Coulomblading in grafeen	27
5.1	Grafeen met een centrale potentiaal	27
5.1.1	De algemene differentiaalvergelijkingen	27
5.1.2	Centrale potentialen die sterker dan de Coulombpotentiaal zijn	28
5.2	Grafeen met de Coulombpotentiaal	29
6	Één Coulomblading in een grafeen nanoribbon	35
7	De lineaire combinatie van atomaire orbitalen	41
7.1	Termen van de Hamiltoniaan	41
7.2	De bindings- en anti-bindingsenergie bij twee gelijke ladingen	42
7.3	De bindings- en anti-bindingsenergie bij twee verschillende ladingen	43
8	Twee ladingen in grafeen	46
8.1	De zelfinteractie-integraal	46
8.2	De overlap-integraal	47
8.3	De resonantie integraal	50
8.4	De Coulomb integraal	51
8.5	Controle van de integralen	52
8.6	De resultaten van de berekeningen	53
8.6.1	De resultaten bij gelijke ladingen	53

8.6.2	De resultaten bij verschillende ladingen	56
9	Twee ladingen in een grafeen nanoribbon	60
9.1	De integralen in de LCAO-methode	60
9.1.1	De zelfinteractie integraal	60
9.1.2	De overlapintegraal	61
9.1.3	De resonantie integraal	62
9.1.4	De Coulomb integraal	63
9.1.5	Compacte notatie	63
9.2	De resultaten van de berekeningen	64
10	Conclusies en vervolg	68

Abstract (English)

Graphene is a two-dimensional (2D) layer of carbon atoms with a hexagonal lattice structure. Since it has been realized experimentally for the first time by A. Geim and K. Novoselov in 2004, there has been much research on this material. That is because this material has many interesting mechanical, thermal and electrical properties. The property that is of main interest in this thesis, is that the behaviour of the free electrons in graphene is governed by the Dirac-Weyl equation. In the first part of this thesis we repeat how this Hamiltonian can be derived by using the tight-binding model and then taking the continuum limit. After that, we find a stationary basis of free waves for the system with an effective mass. We also find a basis of stationary spherical waves, in preparation of the rest of this thesis.

Next we study Atomic Collapse. This phenomenon has been predicted first in the case of relativistic Hydrogen-like atoms. When there is a large nuclear charge, the energy of the 1s orbital dives into the valence band and the atom becomes unstable. The graphene system is also described using a Dirac Hamiltonian. Therefore Atomic Collapse appears in this system as well. In graphene, the effective fine-structure constant is larger than in the relativistic Hydrogen atom, which makes this phenomenon even more clearly observable. Therefore, in the second part of this thesis we study the wavefunctions in a system of graphene in which a charge has been induced. For this, we base ourselves on the work of D. S. Novikov. After this we study the same problem in graphene nanoribbons. In this material, the particles are confined in two directions, which makes this a one dimensional (1D) system. The wavefunction of this problem has already been found by C. A. Downing and M. E. Portnoi.

In the third part of this thesis we study systems of graphene and graphene nanoribbons in which two subcritical charges have been induced. We can consider the combination of these two charges to be a molecule. We study these molecules by using a Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) which are solutions to the problem with a single charge. The system with two equal charges in graphene have already been studied by R. A. Adams and C. Essex. The system with two unequal charges and the 1D system have to our knowledge not been studied previously. We find in the limit where the distance between the charges becomes infinite for both the 1D and the 2D system that the ground state energy is equal to that in a system with only the largest charge. In the limit where the charges lie on top of each other, we find for the 2D case where the combined charges are still subcritical, that the ground state energy is equal to the energy of a system with a single charge which is the sum of the two charges in the system. If the combination of the charges is supercritical, we find that at some distance between them, the energy dives into the valence band. In this case we have ‘Molecular Collapse’. In the 1D system we find that the energy always dives into the valence band for some distance, even if the charges together are still subcritical.

Abstract (Nederlands)

Grafeen is een enkele tweedimensionele (2D) laag koolstof atomen met een hexagonale roosterstructuur. Sinds het voor de eerste keer experimenteel gerealiseerd werd door A. Geim en K. Novoselov in 2004, is er nog zeer veel onderzoek naar gedaan. Dit materiaal heeft namelijk verschillende interessante mechanische, themische en elektrische eigenschappen. De eigenschap waar we in deze thesis vooral in geïnteresseerd zijn, is dat de vrije elektronen in grafeen beschreven worden door de Dirac-Weyl vergelijking. In het eerste deel van deze thesis wordt herhaald hoe deze Hamiltoniaan afgeleid kan worden door gebruik te maken van het tight-binding model en vervolgens de continuüm limiet te beschouwen. We bepalen vervolgens een stationaire basis van vrije golven voor het systeem met een effectieve massa. We bepalen ook een basis van stationaire sferische golven, als voorbereiding op de rest van de thesis.

Vervolgens bestuderen we de atomaire instabiliteit. Dit fenomeen werd voor het eerst voorspeld voor relativistische waterstofachtige atomen. In het geval van een grote kernlading, duikt de energie van het 1s orbitaal in de valentieband en wordt het atoom instabiel. Aangezien het systeem van grafeen ook door een Dirac-Hamiltoniaan beschreven wordt, treed de atomaire instabiliteit ook hier op. In grafeen is de effectieve fijnstructuurconstante groter dan bij het relativistische waterstofatoom, waardoor dit fenomeen hier zelfs beter opserveerbaar is. In het tweede deel van deze thesis bestuderen we dan ook de golffuncties van een systeem van grafeen, waarin we een lading induceren. Hiervoor baseren we ons op het werk van D. S. Novikov. Vervolgens bestuderen we hetzelfde probleem in grafeen nanoribbons. In dit materiaal zijn de deeltjes in twee richtingen begrensd, waardoor het een 1 dimensioneel (1D) systeem wordt. Voor dit probleem was de golffunctie reeds bepaald door C. A. Downing en M. E. Portnoi.

In het derde deel van deze thesis bestuderen we systemen van grafeen en grafeen nanoribbons, waarin twee subkritische ladingen in geïnduceerd zijn. We kunnen deze ladingen dan samen beschouwen als een molecule. We bestuderen deze moleculen door gebruik te maken van een Lineaire Combinatie van Atomaire Orbitalen (LCAO) die oplossingen zijn van de problemen met één lading. Het systeem van twee gelijke ladingen in grafeen werd al onderzocht door R. A. Adams en C. Essex. Het systeem met twee verschillende ladingen en het 1D systeem zijn voor zover we weten nog niet eerder onderzocht. We vinden in de limiet dat de ladingen oneindig ver van elkaar zitten zowel in het 1D systeem als in het 2D systeem dat de energie van de grondtoestand gelijk is aan die in een systeem met enkel de grootste lading. In de limiet dat de ladingen op elkaar liggen vinden we in het 2D geval bij ladingen die samen nog steeds subkritisch zijn dat de grondtoestandsenergie gelijk is aan de energie van een systeem met slechts één lading die de som is van de twee ladingen van het systeem. Als de ladingen samen superkritisch zijn, dan vinden we dat de energie bij een bepaalde afstand tussen de ladingen in de valentieband duikt. We spreken dan van de Moleculaire Instabiliteit. In het 1D systeem vinden we dat de energie altijd in de valentiebandduikt bij een bepaalde afstand, zelfs als de ladingen samen nog subkritisch zijn.

Hoofdstuk 1

Inleiding

1.1 Motivatie van de thesis

Grafiet is de kristallijne vorm van koolstof die het langst bekend is. Dit kristal bestaat uit verschillende lagen koolstofatomen in een honinggraad structuur. Één zo een laag wordt grafeen genoemd. Grafeen heeft zeer interessante eigenschappen: het is slechts twee dimensionaal (2D), het is het sterkste en stijfste gekende materiaal, maar toch het meest uitrekbare kristal. Daarnaast heeft het een enorme thermische conductiviteit en de grootste gekende intrinsieke mobiliteit en stroomdichtheid bij kamertemperatuur... [1]. Deze eigenschappen worden echter onderdrukt in bulk grafiet. [2]

Grafeen werd voor het eerst bestudeerd in 1946, door P. R. Wallace, hoewel het daar enkel bestudeerd werd als tussenstap bij het bepalen van de bandstructuur van grafiet. [3] Grafeen is dan ook het startpunt van de berekeningen voor grafiet, koolstof nanobuizen en fullerenen. Hierdoor is het uitvoerig theoretisch bestudeerd. Er werd echter lang geloofd dat grafeen als puur 2D kristal niet kon bestaan. [4] In 2004 waren Nosov et al er echter in geslaagd om een enkele laag grafeen te isoleren aan de hand van de ‘Scotch-tape’-methode. Hierbij worden de lagen van grafiet uit elkaar gehaald. [5]

Door de vele interessante eigenschappen van grafeen, kan dit gebruikt worden in vele toepassingen, zoals flexibele elektronische toestellen, opto-elektronica... Maar de mogelijkheden zijn niet enkel elektronisch, grafeen kan ook gebruikt worden voor biosensoren, waterzuivering, het afleveren van medicijnen in het lichaam... [1, 6, 7]

Door ladingen in grafeen te induceren, creëren we het analoog van een 2D waterstofachtig atoom. Door deze lading voldoende groot te maken, is het mogelijk om de atomaire instabiliteit te induceren. Door de grotere effectieve fijnstructuur constante dan bij echte atomen, is grafeen ideaal om dit fenomeen experimenteel te observeren. Dit is gelukt in 2013 door meerdere ladingen in grafeen in elkaars buurt te brengen. Dit is de motivatie van deze thesis om de atomaire instabiliteit te bestuderen in de buurt van meerdere ladingen.

1.2 Structuur van de thesis

Deze thesis is als volgt opgebouwd:

In **hoofdstuk 2** bestuderen we een laag uniform grafeen. We bepalen de energie van een enkele lading aan de hand van het tight-binding model. Vervolgens leiden we hieruit de continuüm limiet af die de Dirac-Weyl vergelijking geeft.

In **hoofdstuk 3** bestuderen we grafeen met een bandkloof. We bepalen zowel een basis van vrije golven en een basis van sferische golven voor dit probleem.

In **hoofdstuk 4** bespreken we de atomaire instabiliteit in relativistische atomen. We bespreken ook de verschillen met de systemen gebaseerd op grafeen.

In **hoofdstuk 5** bestuderen we een systeem van grafeen met een centrale potentiaal. We bestuderen zowel systemen met een potentiaal die sterker divergeert dan de Coulomb potentiaal en systemen met de Coulomb potentiaal.

In **hoofdstuk 6** bestuderen we een systeem een koolstof nanoribbon waarin we een lading geïnduceerd hebben.

In **hoofdstuk 7** gebruiken we een lineaire combinatie van atomaire orbitalen om een formule voor de energie van systemen met twee ladingen te vinden. Zowel als de ladingen gelijk zijn en als ze verschillen.

In **hoofdstuk 8** berekenen we de variabelen uit hoofdstuk 7 voor het grafeen systeem. We berekenen zowel de bindings- en de anti-bindingsenergie en bepalen de afstand tussen de ladingen waarbij de moleculaire instabiliteit optreedt.

In **hoofdstuk 9** berekenen we de variabelen uit hoofdstuk 7 voor het systeem van grafeen nanoribbons. We berekenen hier enkel de bindings- en de anti-bindingsenergie van het systeem.

Hoofdstuk 2

Grafeen

2.1 De structuur van grafeen

Grafeen is een twee dimensionaal materiaal dat volledig opgebouwd is uit koolstofatomen. Deze bevatten elk zes elektronen. In grafeen en verwante stoffen zoals grafeen nanoribbons en carbon-nanotubes, hebben de koolstofatomen een sp^2 hybridisatie. Deze sp^2 orbitalen worden gecreëerd als de buitenste s -schil hybridiseert met twee p schillen. Hierdoor kunnen de atomen 3 σ bindingen vormen en ontstaat er een hexagonale structuur zoals weergegeven in figuur 2.1. Er blijft dan 1 ongehybridiseert p_z -orbitaal over, dat een gedelokaliseerd elektron bevat.

Een hexagonaal rooster is geen Bravais rooster. Om deze honinggraadstructuur te beschrijven, is een driehoekige eenheidscel met twee atomen nodig. Het hexagonale rooster is dus opgebouwd uit twee subroosters, die horen bij twee naburige atomen. De afstand tussen deze atomen is $a = 0.142 \text{ nm}$. De eenheidsvectoren van het Bravais rooster worden genoteerd als $\vec{a}_1$ en $\vec{a}_2$ en worden weergegeven in figuur 2.1. Deze vectoren worden gegeven door de formules:

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{3a}{2}\hat{y} \quad \text{en} \quad \vec{a}_2 = -\frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{3a}{2}\hat{y}, \quad (2.1)$$

met $\hat{x}$ en $\hat{y}$ eenheidsvectoren volgens respectievelijk de x- en y-as. De vectoren $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ en $\vec{\delta}_3$, die van een atoom in het A subrooster naar zijn drie nabije burens wijzen worden gegeven door de formules:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y}, \quad \vec{\delta}_2 = -\frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \quad \text{en} \quad \vec{\delta}_3 = -a\hat{y}. \quad (2.2)$$

Als we de oorsprong in één van de atomen van het A subrooster kiezen, dan kunnen we de posities van de atomen in het A en B subrooster noteren als respectievelijk:

$$\vec{R}_j^A = \vec{R}_j \quad \text{en} \quad \vec{R}_j^B = \vec{R}_j + \vec{\delta}_3 \quad \text{met} \quad \vec{R}_j = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2.$$

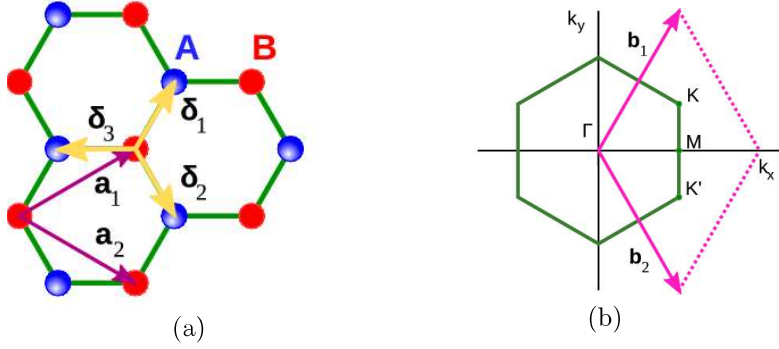
We kunnen het systeem ook beschouwen in de (reciproke) impuls ruimte door een Fourier transformatie uit te voeren. Aangezien de positie ruimte opgespannen wordt door twee basisvectoren, hebben we ook twee reciproke roostervectoren, die genoteerd worden als $\vec{b}_1$ en $\vec{b}_2$. Deze worden gegeven door de formules:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{k}_x + \frac{2\pi}{3a}\hat{k}_y \quad \text{en} \quad \vec{b}_2 = -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{k}_x + \frac{2\pi}{3a}\hat{k}_y.$$

Deze vectoren worden weergegeven in figuur 2.1b. De reciproke roostervectoren zijn gerelateerd aan de basisvectoren van het reële rooster door de relatie:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad \text{met} \quad i = 1, 2 \text{ en } j = 1, 2.$$

De eenheidscel van de reciproke ruimte is de eerste Brillouin zone. Deze is wel een zeshoek zoals weergegeven in figuur 2.1b. Zoals we in de volgende subsectie zullen zien, hebben de hoekpunten van deze cel belangrijke eigenschappen. Deze punten kunnen onderverdeeld worden in twee groepen van inequivalente hoekpunten: ze kunnen niet op elkaar gelegd worden door een translatie volgens de inverse roostervectoren. Als om de rand van de Brillouin zone heen gegaan wordt, wisselen de inequivalente hoekpunten



Figuur 2.1: (a) De hexagonale structuur van het grafeen. De atomen A en B genereren de subroosters weergegeven in respectievelijk het blauw en het rood door translatie volgens de roostervectoren $\vec{a}_1$ en $\vec{a}_2$. De subroosters worden met elkaar verbonden door $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ en $\vec{\delta}_3$. Let op: de x-as wijst hier omhoog en de y-as naar rechts.

(b) De eerste Brioullin zone (groen) in het reciproke rooster, met de twee reciproke roostervectoren $\vec{b}_1$ en $\vec{b}_2$. De inequivalente punten zijn aangeduid door K en K'. Figuren afkomstig uit [8]

elkaar af. Deze punten worden aangeduid door:

$$\vec{K} = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \hat{k}_x \quad \text{en} \quad \vec{K}' = -\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \hat{k}_x.$$

Merk op dat dit punten zijn die tegenoverelkaar liggen. De equivalente punten kunnen gevonden worden door een rotatie over $2\pi/3$.

2.2 Het tight-binding model

2.2.1 Bepaling van de energie

Zoals vermeld in de subsectie 2.1, hebben de koolstofatomen allemaal een ongehybridiseerd p_z -orbitaal dat een vrij elektron bevat. Doordat de elektronen in deze orbitalen gedelokaliseerd zijn, zullen zij de elektronische eigenschappen van het grafeen bepalen.

Om de Hamiltoniaan van het systeem te bepalen gebruiken we het tight-binding formalisme. Deze gebruikt de p_z orbitalen van de afzonderlijke atomen om de Hamiltoniaan en golf functie van het systeem op te stellen, door ze te beschouwen als een lineaire combinatie van deze p_z orbitalen. Aangezien we hier werken met twee subroosters, kunnen we de golf functie van het totale systeem schrijven als een golfvector die de golf functies $|\psi_A\rangle$ en $|\psi_B\rangle$ die overeenkomen met subroosters A en B respectievelijk bevat:

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} |\Psi_A\rangle \\ |\Psi_B\rangle \end{pmatrix}.$$

De energie van het systeem wordt bepaald door het eigenwaardeprobleem $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ op te lossen. Als we deze langs links vermenigvuldigen met $\langle\psi|$ en het rechterlid overbrengen naar het linkerlid, dan krijgen we:

$$0 = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle - E\langle\Psi|\Psi\rangle.$$

Als we nu de vectorvoorstelling van $|\psi\rangle$ invullen, dan krijgen we:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - ES_{BB} \end{pmatrix} = 0. \quad (2.3)$$

In deze matrixvergelijking hebben we $H_{AA} = \langle\Psi_A|\hat{H}|\Psi_A\rangle$, $H_{AB} = \langle\Psi_A|\hat{H}|\Psi_B\rangle = H_{BA}^*$, $H_{BB} = \langle\Psi_B|\hat{H}|\Psi_B\rangle$, $S_{AA} = \langle\Psi_A|\Psi_A\rangle$, $S_{AB} = \langle\Psi_A|\Psi_B\rangle = S_{BA}^*$ en $S_{BB} = \langle\Psi_B|\Psi_B\rangle$ gedefinieerd. In sectie 3 zullen we een systeem waarin de twee subroosters A en B niet equivalent zijn bestuderen. Hier zijn ze echter wel equivalent, waardoor geldt dat $H_{AA} = H_{BB}$ en $S_{AA} = S_{BB}$. Volgens bovenstaande

matrixvergelijking is nul een eigenwaarde van de matrix in het linkerlid. Dit betekent dat de determinant van de matrix nul is. Dit geeft de tweede orde vergelijking voor de energie:

$$\begin{aligned}
0 &= (H_{AA} - ES_{AA})(H_{AA} - ES_{AA}) - (H_{AB}^* - ES_{AB}^*)(H_{AB} - ES_{AB}) \\
&= H_{AA}^2 - 2H_{AA}ES_{AA} + E^2S_{AA} - |H_{AB}|^2 + EH_{AB}S_{AB}^* + EH_{AB}^*S_{AB} - E^2|S_{AB}|^2 \\
&= (S_{AA}^2 - |S_{AB}|^2)E^2 + (-2H_{AA}S_{AA} + H_{AB}S_{AB}^* + H_{AB}^*S_{AB})E + H_{AA}^2 - |H_{AB}|^2 \\
&= H_3E^2 + (-2H_0 + H_1)E + H_2.
\end{aligned}$$

We hebben deze vergelijking vereenvoudigd met de definities:

$$H_0 = H_{AA}S_{AA}, \quad H_1 = H_{AB}S_{AB}^* + H_{AB}^*S_{AB}, \quad H_2 = H_{AA}^2 - |H_{AB}|^2 \quad \text{en} \quad H_3 = S_{AA}^2 - |S_{AB}|^2.$$

De energie van het systeem wordt dus gegeven door:

$$E = \frac{2H_0 - H_1 \pm \sqrt{(-2H_0 + H_1)^2 - 4H_2H_3}}{2H_3}.$$

Om nu de matrix elementen te bepalen maken we gebruik van het Bloch theorema. Als een systeem met een periodische structuur beschouwd wordt, dan kan volgens het Bloch theorema de golf functie $\psi(\vec{r})$ geschreven worden als $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u(\vec{r})$, met $u(\vec{r})$ een functie met dezelfde periodiciteit als de beschouwde structuur en $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ een vlakke golf.

In het tight-binding formalisme nemen we aan dat de p_z orbitalen gelokaliseerd zijn op de atoomposities. De orbitalen van atomen j in het A en B subrooster worden aangeduid door respectievelijk $|\psi_j^A\rangle$ en $|\psi_j^B\rangle$.

In de ruimtebasis kunnen we deze orbitalen schrijven als $\langle\psi_j^{A/B}|\vec{r}\rangle = \psi(\vec{r} - \vec{R}_j^{A/B})$, met $\psi(\vec{r})$ een p_z orbitaal in de oorsprong en $\vec{R}_j^{A/B}$ een vector die naar het atoom wijst. We nemen aan dat de orbitalen niet sterk interageren en ze elkaar niet vervormen, zodat de totale golf functie een lineaire combinatie hiervan is:

$$|\Psi_{A/B}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r} - \vec{R}_j^{A/B})} |\psi_j^{A/B}\rangle.$$

Hierin is N het aantal eenheidscellen in het kristallen. Deze factor is toegevoegd voor de normalisatie. Hierdoor krijgen we dat de overlapintegralen gegeven worden door:

$$S_{AA} = \frac{1}{N} \sum_j \langle\psi_j^A|\psi_j^A\rangle = \frac{1}{N}N = 1.$$

Hierbij hebben we aangenomen dat er geen overlap is tussen de p_z -orbitalen van verschillende atomen. We kunnen deze golf functies nu invullen in de formule voor H_{AA} . Dan vinden we dat dit gegeven wordt door:

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_j \sum_{j'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_{j'}^A - \vec{R}_j^A)} \langle\psi_j^A|\hat{H}|\psi_{j'}^A\rangle.$$

Het matricelement $\langle\psi_j^A|\hat{H}|\psi_{j'}^A\rangle$ is evenredig met $\langle\psi_j^A|\psi_{j'}^A\rangle$, maar we nemen aan dat we de overlap tussen de orbitalen van verschillende atomen in hetzelfde subrooster kunnen verwaarlozen. Daardoor geldt: $\langle\psi_j^A|\hat{H}|\psi_{j'}^A\rangle \sim \delta_{j,j'}$. Als we dit invullen, dan vinden we:

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_j \langle\psi_j^A|\hat{H}|\psi_j^A\rangle = \epsilon_0.$$

Toen dit experimenteel bepaald werd, werd $\epsilon_0 = 0$ gevonden [9], maar we gaan deze term toch niet verwaarlozen. Analoog vinden we als we de golf functies in de formule voor H_{AB} invullen:

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_j \sum_{j'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_{j'}^B - \vec{R}_j^A)} \langle\psi_j^A|\hat{H}|\psi_{j'}^B\rangle.$$

Analoog aan H_{AA} is hier het matrixelement $\langle \psi_j^A | \hat{H} | \psi_j^B \rangle$ evenredig met $\langle \psi_j^A | \psi_j^B \rangle$. We nemen aan dat de p_z orbitalen enkel overlappen met hun 3 naaste burens op het andere subrooster. Hierdoor moeten we per atoom van het B subrooster enkel over deze drie atomen sommeren in plaats van over alle atomen van het A subrooster. We kunnen gebruik maken van de vectoren uit subsectie 2.1 die van het ene subrooster naar het andere wijzen om $\vec{R}_j^A$ te herschrijven als $\vec{R}_j^B + \vec{\delta}_i$, met $i = 1, 2$ of 3 . Als we dit toepassen, dan vinden we:

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_j \sum_{i=1}^3 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_i} \langle \psi_{j,i}^A | \hat{H} | \psi_j^B \rangle.$$

Hierin is $|\psi_{j,i}^A\rangle$ de orbitaal van het atoom op plaats $\vec{R}_j^B + \vec{\delta}_i$ in het A subrooster. De p_z orbitalen zijn allemaal rotatiesymmetrisch rond de as door hun atoom die loodrecht op het grafeenvlak staat. Omwille van de symmetrie van het rooster, zullen alle matrix elementen dus gelijk zijn. We noteren $\sum_j \langle \psi_{j,i}^A | \hat{H} | \psi_j^B \rangle = \epsilon_1$. Hierdoor krijgen we:

$$H_{AB}(\vec{k}) = \epsilon_1 \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3} \right).$$

Analoog vinden we dat de overlap tussen de golf functies van de verschillende subroosters gegeven wordt door:

$$S_{AB} = s_1 \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3} \right), \quad \text{met} \quad s_1 = \sum_j \langle \psi_{j,i}^A | \psi_j^B \rangle.$$

Experimenteel werd gevonden dat ϵ_1 tussen -3 eV en -2.5 eV ligt, terwijl s_1 kleiner dan 0.1 is [9]. Daarom kunnen we s_1 verder verwaarlozen. In de meeste bronnen wordt in plaats van de negatieve ϵ_1 gebruik gemaakt van de positieve ‘hopping’-parameter $t = -\epsilon_1$ om de interactie tussen de orbitalen van naburige atomen aan te duiden.

Als we nu de gevonden formules voor H_{AA} , H_{AB} , S_{AA} en S_{AB} invullen in de formules die we hebben geïntroduceert om de formule voor de energie te vereenvoudigen, dan krijgen we:

$$H_0 = \epsilon_0, \quad H_1 = 0, \quad H_2 = \epsilon_0^2 - t^2 f(\vec{k}) \quad \text{en} \quad H_3 = 1.$$

Als we deze nu invullen in de formule voor de energie, dan vinden we:

$$E(\vec{k}) = \frac{-2\epsilon_0 + 0 \pm \sqrt{(-2\epsilon_0 + 0)^2 - 4(\epsilon_0^2 - t^2 f(\vec{k}))^2}}{2} = -\epsilon_0 \pm t\sqrt{f(\vec{k})}.$$

Hier komt ϵ_0 enkel voor als term die bij de energie opgeteld wordt. Aangezien we het nulpunt van de energie vrij kunnen kiezen, stellen we nu toch $\epsilon_0 = 0$. Daarnaast hebben we hierin de functie $f(\vec{k})$ geïntroduceerd. Deze is gedefinieerd zodat $H_{AB}H_{AB}^* = t^2 f(\vec{k})$. Dit geeft:

$$\begin{aligned} f(\vec{k}) &= \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3} \right) \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3} \right) \\ &= 3 + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\delta}_1 - \vec{\delta}_2)} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{\delta}_1 - \vec{\delta}_2)} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\delta}_1 - \vec{\delta}_3)} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{\delta}_1 - \vec{\delta}_3)} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\delta}_2 - \vec{\delta}_3)} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{\delta}_2 - \vec{\delta}_3)}. \end{aligned}$$

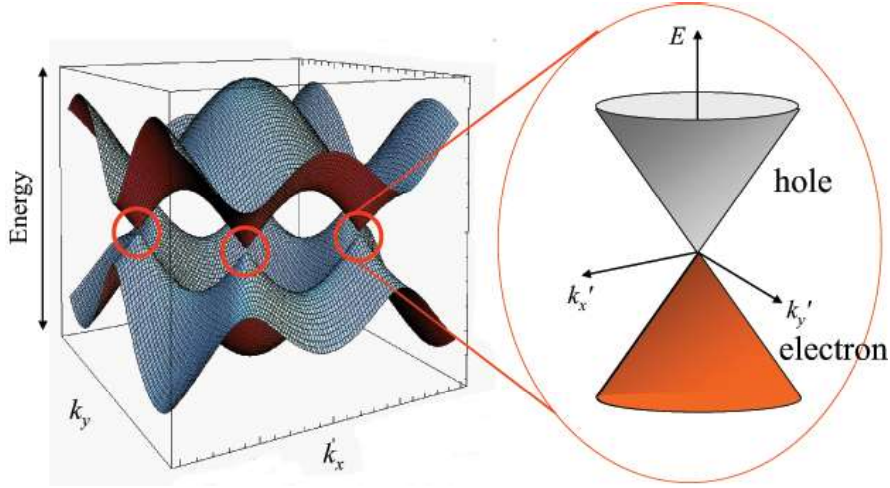
We kunnen hier nu de definities van de $\vec{\delta}_i$'s invullen. Dan krijgen we:

$$\begin{aligned} f(\vec{k}) &= 3 + e^{i\vec{k} \cdot a\sqrt{3}\hat{x}} + e^{-i\vec{k} \cdot a\sqrt{3}\hat{x}} + e^{i\vec{k} \cdot \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + 3\hat{y})} + e^{-i\vec{k} \cdot \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + 3\hat{y})} + e^{i\vec{k} \cdot \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{x} + 3\hat{y})} + e^{-i\vec{k} \cdot \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{x} + 3\hat{y})} \\ &= 3 + 2 \cos\left(a\sqrt{3}k_x\right) + 4 \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{3a}{2}k_y\right). \end{aligned}$$

Als we dit invullen, dan vinden we dat de energie gegeven wordt door:

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos\left(a\sqrt{3}k_x\right) + 4 \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{3a}{2}k_y\right)}. \quad (2.4)$$

Deze energiedispersie wordt weergegeven in figuur 2.2. Hier komt de positieve oplossing overeen met de conductieband en de negatieve oplossing met de valentieband. Aangezien de cosinus een even functie is,



Figuur 2.2: De energiedispersie relatie van grafeen die gevonden werd met het tight-binding model. De energie wordt nul op de hoeken van de Brillouin zone. Figuur afkomstig uit [10]

is de energie symmetrisch onder de transformatie $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$. Als we de overlap tussen de orbitalen van de verschillende atomen s_1 niet verwaarloosd zouden hebben, dan zouden we zoals in [9] vinden dat de energie gegeven wordt door:

$$E(\vec{k}) = \pm \frac{\epsilon_1 \sqrt{f(\vec{k})}}{1 \pm s_0 \sqrt{f(\vec{k})}}.$$

Hierin hebben we ϵ_0 wel verwaarloosd. In dit geval hebben we nog steeds de symmetrie als $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$, maar de symmetrie tussen de valentie en de conductieband is verbroken.

We zouden ook de interactie met verder liggende atomen in rekening kunnen brengen. Maar de afstand tot de tweede en derde meest dichte atomen is bijna hetzelfde zoals te zien is in figuur 2.3. Daarom moeten we meteen ook deze derde dichtste atomen in rekening brengen. Om deze interacties in rekening te brengen worden hopping parameters voor de tweede en derde dichtste burens geïntroduceerd. Experimenteel werd gevonden dat deze hopping parameters slechts 0.68 eV en 0.30 eV bedragen. Aangezien dit veel kleiner is dan de 3 eV die de hopping parameter van de dichtste burens bedraagt, is de dichtste burens benadering meestal voldoende.

2.2.2 De nulpunten van de energie

We zullen nu de nulpunten van de energie die gegeven is door formule 2.4 en bekomen werd door het tight-binding formalisme met de dichtste burens benadering. Deze energie wordt nul als $f(\vec{k})$ nul wordt. Uit de manier waarop we $f(\vec{k})$ gedefinieerd hebben, vinden we dat de energie nul wordt als geldt:

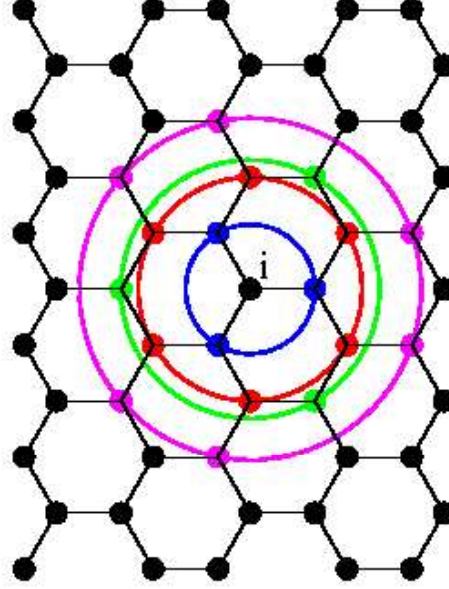
$$e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3} = 0.$$

Als we de formules van de verplaatsingsvectoren invullen en een factor $e^{-i\frac{a}{2}k_y}$ naar voor brengen, dan krijgen we:

$$e^{-i\frac{a}{2}k_y} \left(e^{-i\frac{a\sqrt{3}}{2}k_x} + e^{i\frac{a\sqrt{3}}{2}k_x} + e^{i\frac{3a}{2}k_y} \right) = 0.$$

We hebben $f(\vec{k})$ als het kwadraat van de modulus hiervan, dus de factor voor de haakjes kan geschrapt worden. We kunnen nu de eerste twee termen combineren tot een cosinus en de laatste term schrijven volgens de formule van Euler. Dan vinden we dat de energie nul wordt als geldt:

$$2 \cos \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_x \right) + \cos \left(\frac{3a}{2}k_y \right) + i \sin \left(\frac{3a}{2}k_y \right) = 0.$$



Figuur 2.3: Een grafen rooster met cirkels gecentreerd op een atoom die door zijn eerste, tweede en derde meest nabije burenen gaan. De tweede en derde meest nabije burenen liggen op ongeveer dezelfde afstand. *Figuur afkomstig uit [11].*

Aangezien dit een complexe functie is, moeten zowel het reële als het imaginaire deel tegelijk nul worden. Het imaginaire deel is gewoon een sinusfunctie, dus we vinden:

$$\sin\left(\frac{3a}{2}k_y\right) = 0 \implies \frac{3a}{2}k_y = n\pi \implies k_y = n\frac{2\pi}{3a}, \quad \text{met} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

We kunnen dit resultaat nu invullen in het reële deel. Dan vinden we de relatie:

$$\begin{aligned} 0 = 2 \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_x\right) + 1 &\implies \cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_x\right) = -\frac{1}{2} \implies \frac{a\sqrt{3}}{2}k_x = \pm\frac{2\pi}{3} + m\pi \\ \implies k_x &= \pm\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} + m\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \quad \text{met} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

We vinden dus dat de energie nul wordt in de punten:

$$K = (k_x, k_y) = \left(\pm\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} + m\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, n\frac{2\pi}{3a}\right).$$

Deze punten worden de ‘Dirac punten’ genoemd. Merk op dat als we $m = n = 0$ invullen, we de inequivalente hoekpunten $\vec{K}$ en $\vec{K}'$ terugvinden. De andere hoekpunten van de Brillouin zone zijn equivalent met $\vec{K}$ of $\vec{K}'$, dus daarop is de energie ook nul.

2.2.3 De tight-binding Hamiltoniaan in tweede kwantisatie

We kunnen de Hamiltoniaan voorstellen door gebruik te maken van tweede kwantisatie. Hiervoor definiëren we de operatoren $a_{i,\sigma}$ en $a_{i,\sigma}^\dagger$ die op atoom i van het A subrooster respectievelijk een elektron met spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ creëren en annihileren. Analoog definiëren we de operatoren $b_{i,\sigma}$ en $b_{i,\sigma}^\dagger$ voor het B subrooster. Dan kunnen we de Hamiltoniaan voor het naaste burenen model schrijven als:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma=\uparrow,\downarrow} \left(a_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + a_{i,\sigma} b_{j,\sigma}^\dagger \right).$$

2.3 De continuum limiet en Dirac vergelijking

2.3.1 De laag-energetische benadering

In deze sectie zullen we de lage energie limiet beschouwen. Deze wordt de continuum limiet genoemd. Hier zijn enkel de excitaties in de buurt van het Fermi-niveau van belang. In de vorige sectie hebben we gezien dat de energie nul wordt op de hoeken van de Brillouin zone. We kunnen nu dus de energie expanderen in de buurt van deze Dirac punten door de k -vectoren te schrijven als:

$$\vec{k} = \pm \vec{K} + \vec{q} \quad \text{met} \quad |\vec{q}| \ll |\vec{K}| \sim \frac{1}{a}, \quad (2.5)$$

met $\vec{K}$ en $-\vec{K} = \vec{K}'$ de inequivalente hoekpunten van de Brillouin zone en $\vec{q}$ de vector ten opzichte van deze punten. De andere Dirac punten zijn equivalent aan één van deze twee. We beschouwen in deze thesis enkel dynamica waarbij we verstrooiing van het ene Dirac punt naar het andere kunnen verwaarlozen. Als we terug kijken naar het eigenwaarde probleem in formule 2.3 en opmerken dat $H_{AA} = 0$, dan kunnen we de effectieve Hamiltoniaan schrijven als volgt:

$$H_{eff}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} 0 & H_{AB}(\vec{k}) \\ H_{AB}^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix},$$

met $H_{AB}(\vec{k})$ zoals in sectie 2.2.1, maar vermenigvuldigd met een factor $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3}$. We kunnen in deze formule nu de formule van $\vec{k}$ rond $\pm \vec{K}$ invullen. Dit geeft:

$$\begin{aligned} H_{AB}(\vec{q}) &= -t \left(e^{\mp i\vec{K} \cdot \vec{a}_1} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_1} + e^{\mp i\vec{K} \cdot \vec{a}_2} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_2} + 1 \right) \\ &\approx -t \left(e^{\mp i\frac{2\pi}{3}} (1 - i\vec{q} \cdot \vec{a}_1) + e^{\pm i\frac{2\pi}{3}} (1 - i\vec{q} \cdot \vec{a}_2) + 1 \right) \\ &= -t \left[\underbrace{e^{\mp i\frac{2\pi}{3}} + e^{\pm i\frac{2\pi}{3}} + 1}_{=2\cos(\frac{2\pi}{3})+1=0} - i \left(e^{\mp i\frac{2\pi}{3}} \left(\frac{a\sqrt{3}}{2} q_x + \frac{3a}{2} q_y \right) + e^{\pm i\frac{2\pi}{3}} \left(-\frac{a\sqrt{3}}{2} q_x + \frac{3a}{2} q_y \right) \right) \right] \\ &= it \left[\frac{a\sqrt{3}}{2} q_x \left(e^{\mp i\frac{2\pi}{3}} - e^{\pm i\frac{2\pi}{3}} \right) + \frac{3a}{2} q_y \left(e^{\mp i\frac{2\pi}{3}} - e^{\pm i\frac{2\pi}{3}} \right) \right] \\ &= it \left[\mp ia\sqrt{3} q_x \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) + 3aq_y \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) \right] = t \left[\pm a\sqrt{3} q_x \frac{\sqrt{3}}{2} + i3aq_y \left(-\frac{1}{2}\right) \right] \\ &= \frac{3at}{2} (\pm q_x - iq_y). \end{aligned}$$

Hierbij hebben we gebruik gemaakt van het feit dat $|\vec{q}|$ klein is, zodat we de exponentiële functie konden ontwikkelen in een Taylorreeks tot de eerste orde. Als we dit nu invullen in de formule voor de effectieve Hamiltoniaan, dan krijgen we:

$$H_{eff}^\eta(\vec{q}) = \frac{3at}{2} \begin{pmatrix} 0 & \eta q_x - iq_y \\ \eta q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix} \quad \text{met} \quad \begin{cases} \eta = 1 & \text{in de buurt van } \vec{K}, \\ \eta = -1 & \text{in de buurt van } \vec{K}'. \end{cases}$$

Hierin is $\eta = \pm 1$ de vallei-isospin die weergeeft in de buurt van welk Dirac punt we ons bevinden. We kunnen nu gebruik maken van het feit dat de Fermi snelheid gegeven wordt door:

$$v_F = \frac{3at}{2\hbar}. \quad (2.6)$$

In grafeen bedraagt deze ongeveer $10^6 \text{ m/s} \approx c/300$. Als we nu gebruik maken van de Pauli-matrices, dan kunnen we dit schrijven als:

$$H_{eff}^\eta(\vec{q}) = \hbar v_F (\eta q_x \sigma_x + q_y \sigma_y). \quad (2.7)$$

We kunnen de energie in de continuum limiet bepalen door formule 2.5 in te vullen in formule 2.4 die de dispersierelatie van de energie volgens het tight-binding model geeft. We kunnen de cosinus van een som schrijven als:

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta.$$

Dit geeft voor de eerste cosinus in formule 2.4:

$$\begin{aligned}\cos(\sqrt{3}ak_x) &= \cos\left(\pm\frac{2\pi}{3} + \sqrt{3}aq_x\right) = \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right)\cos(\sqrt{3}aq_x) \mp \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right)\sin(\sqrt{3}aq_x) \\ &= -\frac{1}{2}\cos(\sqrt{3}aq_x) \mp \frac{\sqrt{3}}{2}\sin(\sqrt{3}aq_x) \approx -\frac{1}{2} \mp \frac{3}{2}aq_x + \frac{3}{4}a^2q_x^2.\end{aligned}$$

Hier hebben we gebruikt dat $|\vec{q}|$ klein is, zodat we de oplossing kunnen benaderen met een Taylorreeks tot tweede orde. Voor de tweede cosinus vinden we analoog:

$$\begin{aligned}\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x\right) &= \cos\left(\pm\frac{\pi}{3} + \frac{\sqrt{3}a}{2}q_x\right) = \cos\left(\frac{\pi}{3}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}q_x\right) \mp \sin\left(\frac{\pi}{3}\right)\sin\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}q_x\right) \\ &= \frac{1}{2}\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}q_x\right) \mp \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}q_x\right) \approx \frac{1}{2} \mp \frac{3}{4}aq_x - \frac{3}{16}a^2q_x^2.\end{aligned}$$

Voor de derde cosinus vinden we:

$$\cos\left(\frac{3a}{2}k_y\right) = \cos\left(\pi + \frac{3a}{2}q_y\right) = -\cos\left(\frac{3a}{2}q_y\right) \approx -1 + \frac{9}{8}a^2q_y^2.$$

Hier hebben we gebruikt dat $\cos(\alpha + \pi) = -\cos\alpha$. Als we deze resultaten invullen in de formule voor de energie die we via de tight-binding methode hebben gevonden, dan krijgen we:

$$\begin{aligned}E(q_x, q_y) &= \pm t \sqrt{3 - 1 \mp 3aq_x + \frac{3}{2}a^2q_x^2 - 2 \pm 3aq_x + \frac{3}{4}a^2q_x^2 + \dots} \\ &= \pm t \sqrt{3 - 1 \mp 3aq_x + \frac{3}{2}a^2q_x^2 - 2 \pm 3aq_x + \frac{3}{4}a^2q_x^2 + \frac{9}{4}a^2q_y^2 + \dots} \\ &\approx \pm t \sqrt{\frac{9}{4}a^2(q_x^2 + q_y^2)} = \pm \frac{3at}{2} \sqrt{q_x^2 + q_y^2}.\end{aligned}$$

We kunnen nu de factor voor de wortel nu weer herschrijven als $\hbar v_F$ en de wortel zelf als $|\vec{q}|$. We vinden dus dat in de continuum limiet de energie gegeven wordt door:

$$E(\vec{q}) = \pm \hbar v_F |\vec{q}|. \quad (2.8)$$

We vinden dus één van de speciale maar zeer belangrijke eigenschappen van elektronen in grafen: bij lage energieën hebben de elektronen en gaten een lineair spectrum in plaats van een parabolisch spectrum zoals bij vrije elektronen, bijvoorbeeld in vacuum. Deze deeltjes gedragen zich dus relativistisch, alleen bewegen ze slechts met de Fermi-snelheid v_F . Deze snelheid is ongeveer 300 keer kleiner dan de lichtsnelheid en is onafhankelijk van de impuls en energie van het deeltje. Dit is verschillend van de Fermi-snelheid bij een vrij elektron, die gegeven wordt door:

$$v_{F,vrij} = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \frac{|\vec{q}|}{m}.$$

2.3.2 De Dirac Hamiltoniaan en de eigentoestanden

In de relativistische kwantummechanica, wordt de Dirac Hamiltoniaan voor spin 1/2 deeltjes gegeven door:

$$\hat{H}_{3D}^{Dirac} = c\vec{\alpha} \cdot \hat{\vec{p}} + \beta mc^2. \quad (2.9)$$

Hiering is c de lichtsneheid, $\hat{\vec{p}}$ de impulsoperator, m de massa van het deeltje en zijn $\vec{\alpha}$ en β de Dirac matrices. Deze Hamiltoniaan werkt in op een golf functie met vier componenten die gerelateerd zijn aan de spin en het deeltjes en anti-deeltjes karakter van de deeltjes. In 2D kan deze Hamiltoniaan gereduceerd worden tot:

$$\hat{H}_{2D}^{Dirac} = c\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} + \sigma_z mc^2 = c(\sigma_x \hat{p}_x + \sigma_y \hat{p}_y) + \sigma_z mc^2. \quad (2.10)$$

In plaats van de 4D Dirac matrices hebben we hier nu de 2D Pauli matrices $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ en σ_z staan. Hierdoor werkt deze Hamiltoniaan in op een golf functie met nog maar twee componenten. Deze componenten zijn nu enkel nog gerelateerd aan de spin van de deeltjes, niet meer aan hun deeltjes en anti-deeltjes karakter.

De 2D relativistische Dirac Hamiltoniaan lijkt sterk op de effectieve Hamiltoniaan in de continuüm limiet bij grafen. De enige verschillen zijn dat daar de Fermi-snelheid staat in plaats van de lichtsnelheid en daar de massaterm ontbreekt. Het relativistische gedrag van laag energetische deeltjes in grafen wordt dus ook weergegeven in de Hamiltoniaan, niet enkel in de dispersierelatie. Als we de impulsoperatoren gebruiken zoals bij de relativistische Dirac Hamiltoniaan, dan krijgen we voor de Dirac Hamiltoniaan in grafen:

$$\hat{H}_{2D,0}^\eta = v_F (\eta \hat{p}_x \sigma_x + \hat{p}_y \sigma_y). \quad (2.11)$$

Het subscript ‘2D,0’ duidt op het feit dat dit grafen is zonder addities. Net zoals bij de relativistische Dirac Hamiltoniaan, hebben de golf functies in grafen dus ook twee componenten:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix}.$$

De normalisatie en de verwachtingswaarde van een operator $\hat{A}$ worden gedefinieerd als volgt:

$$\begin{aligned} \int_S |\psi|^2 dS &= \int_S (|\psi_a|^2 + |\psi_b|^2) dS = 1, \\ \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle &= \int_S \begin{pmatrix} \psi_a^* & \psi_b^* \end{pmatrix} \hat{A} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix} dS. \end{aligned}$$

Hierin is S het oppervlak waarover geïntegreerd wordt. We kunnen nu de eigentoestanden van de Dirac Hamiltoniaan in grafen vinden door het eigenwaardeprobleem $\hat{H}_{eff} \Psi = E \Psi$ op te lossen, met H_{eff} de effectieve Hamiltoniaan die gegeven wordt door formule 2.7 en E de energie die gegeven wordt door formule 2.8. Dit geeft in de buurt van het $\vec{K}$ -punt de vergelijkingen:

$$\begin{aligned} \hbar v_F (\eta q_x - i q_y) \psi_b &= \pm \hbar v_F |\vec{q}| \psi_a \implies \psi_a = \pm \frac{\eta q_x - i q_y}{|\vec{q}|} \psi_b, \\ \hbar v_F (\eta q_x + i q_y) \psi_a &= \pm \hbar v_F |\vec{q}| \psi_b \implies \psi_b = \pm \frac{\eta q_x + i q_y}{|\vec{q}|} \psi_a. \end{aligned}$$

We kunnen nu deze breuken herschrijven door de hoek $\theta = \tan^{-1} \left(\frac{q_y}{q_x} \right)$ in te voeren. Dit is de hoek die de vector $\vec{q}$ met de x-as maakt. Dan vinden we dat de vectoren aan elkaar gerelateerd zijn volgens:

$$\psi_a = \pm \eta e^{-i\eta\theta} \psi_b \iff \psi_b = \pm \eta e^{i\eta\theta} \psi_a.$$

Opdat q_x en q_y zinvol zijn, moeten de golf functies eigenfuncties van de impulsoperatoren met deze eigenwaarden zijn. Dit zijn vlakke golven van de vorm: $e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$. Als we normeren over een eenheidsvolume, vinden we dat de golf functies in de buurt van de Dirac punten gegeven worden door:

$$\Psi_{\vec{K}} = \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{2\pi}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\theta} \end{pmatrix} \quad \text{en} \quad \Psi_{\vec{K}'} = \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{2\pi}} \begin{pmatrix} 1 \\ \mp e^{-i\theta} \end{pmatrix}.$$

Het bovenste teken komt hier overeen met de oplossing voor de elektronen en de onderste met die voor de gaten.

2.3.3 Pseudospin en heliceit

Zoals we hebben gezien in de afleiding van de tight-binding Hamiltoniaan in sectie 2.2.1, zijn de componenten van de golf functie in grafen niet meer gerelateerd aan de spin van de deeltjes, maar aan de subroosters in grafen. Hier moet rekening mee gehouden worden als de spin van de deeltjes belangrijk wordt. Om het verschil met een gewone spinor te benadrukken, wordt de golf vector in grafen een pseudo-spinor genoemd.

Aangezien de spin een behouden grootte is, is het aannemelijk dat er een gelijkaardige behouden grootte in grafen is. In het Heisenbergbeeld van de kwantummechanica wordt de tijdsafgeleide van een

operator gegeven door de commutator van die operator met de Hamiltoniaan, met een factor $-i$. In het bijzonder geldt voor de snelheid in de x-richting:

$$\hat{v}_x = -\frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{H}_{eff}^\eta] = -\frac{i}{\hbar} [x, \hbar v_F \eta q_x \hat{\sigma}_x] = -\frac{i}{\hbar} \hbar v_F \eta \hat{\sigma}_x [x, q_x] = v_F \eta \hat{\sigma}_x.$$

Hierin hebben we gebruik gemaakt van de commutatierelaties $[\hat{x}, \hat{q}_x] = i$ en $[\hat{x}, \hat{q}_y] = 0$. Analoog vinden we voor de snelheid in de y-richting: $\hat{v}_y = v_F \sigma_y$. Dit toont aan dat de snelheid van de deeltjes gerelateerd is aan de Pauli-matrices, die op hun beurt gerelateerd zijn aan de pseudospin van de subroosters. We hebben dus gevonden dat de snelheid gerelateerd is aan deze pseudospin. We kunnen nu de tijdsafhankelijkheid van deze snelheden onderzoeken als volgt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{v}_x = -\frac{i}{\hbar} [v_F \eta \sigma_x, \hat{H}_{eff}^\eta] = -\frac{i}{\hbar} v_F \eta [\sigma_x, \hbar v_F q_y \sigma_y] = -\frac{i}{\hbar} v_F \eta \hbar v_F q_y [\sigma_x, \sigma_y] = 2v_F^2 \eta q_x \sigma_z.$$

Hier hebben we gebruik gemaakt van de commutatierelaties van de Pauli-matrices: $[\sigma_x, \sigma_x] = 0$ en $[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$. Analoog vinden we voor de snelheid in de y-richting $\frac{\partial}{\partial t} \hat{v}_y = -2i\sigma_z$. Het behoud van snelheid in de x-richting is dus gerelateerd aan de impuls in de y-richting en omgekeerd. Voor een deeltje dat enkel in de x-richting of y-richting beweegt is de snelheid dus constant. Aangezien deze gerelateerd is aan de pseudospin, is de pseudospin in dat geval dus ook een behouden grootheid.

We vermelden hier ook nog de heliceit h_q van de elektronen. Meestal is dit gedefiniëerd als de projectie van de spin op de bewegingsrichting. In grafen wordt de pseudospin gebruikt in plaats van de spin. De pseudospin wordt dan gegeven door:

$$h_q = \frac{\vec{q} \cdot \vec{\sigma}}{|\vec{q}|}. \quad (2.12)$$

Deze heeft eigenwaarden $+1$ en -1 voor respectievelijk parallele en anti-parallele configuraties. De waarde hiervan is gerelateerd aan bij welk Dirac punt we ons bevinden en de deeltjes die we beschouwen. Er geldt namelijk: $h_q = \eta$ voor elektronen en $h_q = -\eta$ voor gaten.

Hoofdstuk 3

Grafeen met een bandkloof

3.1 Introductie van de bandkloof

In het vorige hoofdstuk hebben we gezien dat de Dirac Hamiltoniaan in grafeen zeer sterk lijkt op de relativistische Dirac Hamiltoniaan, maar dan zonder massa term. Deze term is afwezig in grafeen omdat de atomen op de twee subroosters fysisch identiek zijn.

We kunnen een bandkloof introduceren door een fysisch verschil te creëren tussen de atomen van de twee subroosters. Één mogelijkheid is om een dubbellaag grafeen te beschouwen en een potentiaal verschil te creëren tussen de twee vlakken grafeen [12]. Dubbeellaag grafeen heeft echter een parabolische dispersie-relatie in de buurt van de diracpunten en kan hier dus niet gebruikt worden.

Een andere optie is om de grafeenlaag op een substraat te leggen dat de subroosters zelf inequivalent maakt door de interactie ermee. Een goede keuze hiervoor is hexagonaal Boor-Nitride (h-BN). Dit heeft een gelijkaardige structuur als grafeen, met een rooster mismatch van slechts twee procent, maar twee chemisch inequivalente atomen in de eenheidscel. Er zijn drie manieren om het grafeen en h-BN te stapelen zodat de hexagonale structuren overeenkomen. Bij de stabielste wordt 1 koolstofatoom boven een booratom en 1 koolstofatoom boven het midden van de zeshoek. Bij deze configuratie ontstaat er een bandkloof van 53 meV. [13] Merk op dat het ook mogelijk is om de lagen zo ten opzichte van elkaar roteren, dat er geen bandkloof ontstaat, maar er nieuwe Dirac-punten ontstaan. [14]

De introductie van een bandkloof zorgt ervoor dat de Hamiltoniaan gegeven wordt door:

$$\hat{H}_{2D,M} = v_F (k\hat{p}_x\sigma_x + \hat{p}_y\sigma_y) + \Delta\sigma_z. \quad (3.1)$$

Deze formule introduceert de bandkloof 2Δ , zodat de ondergrens van de conductieband en de bovengrens van de valentieband energie $E = \pm\Delta$ hebben. De bandkloof is gerelateerd aan een effectieve Dirac massa M volgens: $\Delta = Mv_F^2$. Aangezien we aannemen dat er geen extern magnetisch veld is, mogen we in het algemeen aannemen dat M positief is. Als er wel een magnetisch veld zou zijn, dan zou het teken van M wel een invloed kunnen hebben. [15,16] De M in het subscript van de Hamiltoniaan duidt op de toevoeging van deze massaterm.

In hetgeen volgt gebruiken we de eenheden $\hbar = v_F = 1$. Bijgevolg wordt het eigenwaarde probleem $\hat{H}_{2D,M}\psi = E\psi$:

$$\begin{pmatrix} M & \hat{p}_x - i\hat{p}_y \\ \hat{p}_x + i\hat{p}_y & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

3.2 Oplossing met vlakke golf functies

De vlakke golf functies $(\varphi\chi)^T = u_{E,\vec{p}}e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}}$ vormen een eigenbasis van de impuls-operatoren. Hierdoor vinden we:

$$\begin{cases} M\varphi + (p_x - ip_y)\chi = E\varphi, \\ (p_x + ip_y)\varphi - M\chi = E\chi. \end{cases} \implies \begin{cases} \chi = \frac{E-M}{p_x - ip_y}\varphi, \\ (p_x + ip_y)\varphi - M\frac{E-M}{p_x - ip_y}\varphi = E\frac{E-M}{p_x - ip_y}\varphi. \end{cases}$$

De tweede vergelijking is geldig voor elke φ , dus we vinden:

$$0 = (E + M)(E - M) - p_x^2 - p_y^2 = E^2 - (M^2 + p_x^2 + p_y^2).$$

We vinden dus als dispersierelatie voor de energie:

$$E = \pm \sqrt{M^2 + p^2} \quad \text{met} \quad p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}. \quad (3.3)$$

Het plusteken komt overeen met de elektronen en het minteken met de gaten. We vinden dat de componenten van de golf functie aan elkaar gerelateerd zijn volgens:

$$\chi = \frac{E - M}{p_x - ip_y} \varphi = \frac{E - M}{\sqrt{E^2 - M^2} e^{-i\theta_{\vec{p}}}} \varphi = \frac{\sqrt{(E - M)(E + M)}}{\sqrt{(E - M)(E + M)} e^{-i\theta_{\vec{p}}}} \varphi = \pm \sqrt{\frac{|E - M|}{|E + M|}} e^{i\theta_{\vec{p}}} \varphi. \quad (3.4)$$

Hierin is $-\theta_{\vec{p}} = -\arg(p_x - ip_y) = \arg(p_x + ip_y)$ de fasefactor die de richting van $\vec{p}$ weergeeft en hebben we het minteken gekozen zodat die wegviel toen we de exponentiële naar de teller brachten. Het plus en minteken in de laatste formule komen weer overeen met de elektronen en gaten respectievelijk. We hebben hier de absolute waarde genomen onder de wortel, omdat de wortel reëel moet zijn. De vlakke golf functies convergeren niet naar nul op oneindig, dus ze moeten genormeerd worden over een volume V . Dit geeft:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_V dxdy |\psi(x, y)|^2 = \int_V dxdy u_{E, \vec{p}, 1}^* e^{-i\vec{p}\vec{r}} u_{E, \vec{p}, 1} e^{i\vec{p}\vec{r}} + u_{E, \vec{p}, 2}^* e^{-i\vec{p}\vec{r}} u_{E, \vec{p}, 2} e^{i\vec{p}\vec{r}} \\ &= \int_V dxdy u_{E, \vec{p}, 1}^* e^{-i\vec{p}\vec{r}} u_{E, \vec{p}, 1} e^{i\vec{p}\vec{r}} + \sqrt{\frac{|E - M|}{|E + M|}} e^{-i\theta_{\vec{p}}} u_{E, \vec{p}, 1}^* e^{-i\vec{p}\vec{r}} \sqrt{\frac{|E - M|}{|E + M|}} e^{i\theta_{\vec{p}}} u_{E, \vec{p}, 1} e^{i\vec{p}\vec{r}} \\ &= |u_{E, \vec{p}, 1}|^2 \left(1 + \frac{|E - M|}{|E + M|} \right) V = |u_{E, \vec{p}, 1}|^2 \frac{|E + M| + |E - M|}{|E + M|} V = \frac{2|E|V}{|E + M|} |u_{E, \vec{p}, 1}|^2. \end{aligned}$$

Als we als volume waarover we normaliseren het eenheidsvolume nemen dan vinden we voor de normalisatie constante:

$$u_{E, \vec{p}} = w \sqrt{\frac{|E + M|}{2|E|}} \left(\pm \sqrt{\frac{|E - M|}{|E + M|}} e^{i\theta_{\vec{p}}} \right) = \frac{w}{\sqrt{2|E|}} \left(\pm \sqrt{\frac{|E + M|}{|E - M|}} e^{i\theta_{\vec{p}}} \right).$$

Hierin hebben we nog een fase $w = e^{i\phi}$. Dit is de ‘niet-relativistische’ golf functie van het deeltje in het inertiaalstelsel waar $E = M$.

3.3 Oplossing met sferische golf functies

3.3.1 Intermezzo: Oplossing van de Schrödinger vergelijking met sferische golf functies

We kunnen de Dirac vergelijking voor een 2D systeem met een massa ook oplossen in een basis van radiaal-symmetrische golf functies. Alvorens we de sferische eigenbasis van de 2D Dirac Hamiltoniaan met massa oplossen, herhalen we hoe we de sferische oplossingen van een de 2D Schrödinger vergelijking van een vrij deeltje vinden.

Om te beginnen merken we op dat de tijdsafhankelijke en tijdsonafhankelijke Schrödinger vergelijkingen voor een vrij deeltje gegeven worden door: [17]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi \quad \implies \quad \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi = E \psi.$$

Hieruit is onmiddellijk te zien dat de impuls $\vec{p}$ commuteert met de Hamiltoniaan. We kunnen dus de totale impuls $p = |\vec{p}|$ gebruiken om de toestanden te beschrijven. Anderzijds commuteert de z-component

van de draaiimpuls ook met de Hamiltoniaan. Als we de commutator uitwerken, dan vinden we namelijk:

$$\begin{aligned}
\left[\hat{L}_z, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right] &= \frac{1}{2m} \left(\hat{p} \left[\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x, \hat{p} \right] + \left[\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x, \hat{p} \right] \hat{p} \right) \\
&= \frac{1}{2m} \left(\hat{p} \left[\hat{x}, \hat{p} \right] \hat{p}_y + \hat{p} \hat{x} \left[\hat{p}_y, \hat{p} \right] - \hat{p} \left[\hat{y}, \hat{p} \right] \hat{p}_x - \hat{p} \hat{y} \left[\hat{p}_x, \hat{p} \right] + \left[\hat{x}, \hat{p} \right] \hat{p}_y \hat{p} + \hat{x} \left[\hat{p}_y, \hat{p} \right] \hat{p} \right. \\
&\quad \left. - \left[\hat{y}, \hat{p} \right] \hat{p}_x \hat{p} - \hat{y} \left[\hat{p}_x, \hat{p} \right] \hat{p} \right) \\
&= \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \hat{p} \vec{e}_x \hat{p}_y + i\hbar \hat{p} \vec{e}_y \hat{p}_x - i\hbar \vec{e}_x \hat{p}_y \hat{p} + i\hbar \vec{e}_y \hat{p}_x \hat{p} \right) \\
&= \frac{1}{2m} (-i\hbar \hat{p}_x \hat{p}_y + i\hbar \hat{p}_y \hat{p}_x - i\hbar \hat{p}_y \hat{p}_x + i\hbar \hat{p}_x \hat{p}_y) = 0.
\end{aligned}$$

We kunnen de eigenwaarden m van de z-component van de draaiimpuls dus als tweede kwantumgetal gebruiken om de golffuncties te labelen. We kunnen de golffunctie ψ_{pm} nu opsplitsen in een radieel en een angulair deel als volgt:

$$\psi_{pm}(\vec{r}) = R_{pm}(r)\Theta_m(\theta).$$

Aangezien $\hat{p} = -\hbar^2 \vec{\nabla}^2 = -\vec{\nabla}^2$, wordt de tijdsafhankelijke Schrödinger vergelijking in poolcoördinaten gegeven door:

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \right) &= E\psi = \frac{p^2}{2m} \psi \implies \frac{r^2}{R(r)} \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{r}{R(r)} \frac{\partial R(r)}{\partial r} + \frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{\partial^2 \Theta(\theta)}{\partial \theta^2} = -r^2 p^2 \\
\implies \frac{r^2}{R(r)} \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{r}{R(r)} \frac{\partial R(r)}{\partial r} + r^2 p^2 &= -\frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{\partial^2 \Theta(\theta)}{\partial \theta^2} = C.
\end{aligned}$$

Hierin is C een constante aangezien de eerste uitdrukking waar C aan gelijk is onafhankelijk is van θ en de tweede onafhankelijk is van r . We vinden dus als differentiaalvergelijking voor het angulaire deel van de golffunctie:

$$\frac{d^2 \Theta(\theta)}{d\theta^2} + C\Theta(\theta) = 0.$$

We zijn hier overgeschakeld van partiële naar gewone afgeleiden, omdat θ hier de enige variabele is. Dit is een ordinaire lineaire tweede orde differentiaalvergelijking. Meer bepaald is dit de differentiaalvergelijking voor vrije oscillaties. De oplossingen hiervan zijn:

$$\Theta(\theta) = Ae^{i\sqrt{C}\theta} \quad \text{en} \quad \Theta(\theta) = Be^{-i\sqrt{C}\theta} \implies \Theta(\theta) = Ae^{\pm i\sqrt{C}\theta}.$$

We hebben als randvoorwaarde de periodiciteit van het angulaire deel. Hierdoor moeten Θ en zijn afgeleide beiden ongewijzigd zijn na een transformatie $\theta \rightarrow \theta + 2\pi$. We krijgen dus:

$$\begin{aligned}
A &= Ae^{\pm 2i\sqrt{C}\pi} \\
\pm i\sqrt{C}A &= \pm i\sqrt{C}Ae^{\pm 2i\sqrt{C}\pi}.
\end{aligned}$$

De tweede vergelijking kunnen we delen door $\pm i\sqrt{C}$ om de eerste vergelijking te bekomen. Als we de variabele A wegdelen uit de vergelijking, dan krijgen we:

$$e^{\pm 2i\sqrt{C}\pi} = 1 \implies \pm\sqrt{C} = 0, 1, 2, \dots$$

We merken op dat de factor $\pm\sqrt{C}$ overeenkomt met het kwantumgetal van de z-component van de draaiimpuls m . De operator voor de draaiimpuls rond de z-as is in poolcoördinaten namelijk gegeven door: $\hat{l} = -i\partial_\theta$. Als we deze toepassen op een golffunctie met een willekeurige radiële component $R_{pm}(r)$, dan vinden we namelijk:

$$\begin{aligned}
\hat{l}_z (R_{pm}(r)\Theta_m(\theta)(r)) &= -i\partial_\theta (R_{pm}(r)\Theta_m(\theta)(r)) = -iR_{pm}(r)\partial_\theta \Theta_m(\theta) = -iR_{pm}(r)Ae^{\pm i\sqrt{C}\theta} (\pm i\sqrt{C}) \\
&= \pm\sqrt{C}R_{pm}(r)\Theta_m(\theta)(r).
\end{aligned}$$

We vinden dus dat het angulaire deel van de golffunctie gegeven wordt door:

$$\Theta(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\theta}, \quad \text{met} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (3.5)$$

Hierbij is de voorfactor gekozen zoals in ref. [18]. Deze keuze is willekeurig, aangezien de totale golffunctie, met de radiële component genormeerd moet worden.

Voor het radiële deel van de golffunctie vinden we dus de differentiaalvergelijking:

$$r^2 \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + r \frac{dR(r)}{dr} + r^2 p^2 R(r) - m^2 R(r) = 0.$$

Als we nu overschakelen van variabele r naar $\rho = pr$, dan krijgen we voor de afgeleiden:

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = p \frac{d}{d\rho} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{d}{dr} \right) = p \frac{d}{d\rho} \left(p \frac{d}{d\rho} \right) = p^2 \frac{d^2}{d\rho^2}.$$

Als we dit nu invullen in de differentiaalvergelijking, dan krijgen we:

$$\rho^2 \frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \rho \frac{dR(\rho)}{d\rho} + (\rho^2 - m^2) R(\rho) = 0.$$

Dit is de Bessel differentiaalvergelijking. Deze heeft de Besselfuncties $J_m(\rho)$ en de Neumannfuncties $Y_m(\rho)$. We hebben als randvoorwaarde dat de functie eindig blijft. De Neumannfuncties divergeren echter in de limiet $pr \rightarrow 0$, dus de Besselfuncties zijn de enige toegelaten oplossingen.

Aangezien het product van het angulaire deel van de golffunctie met haar complex toegevoegde een factor $1/2\pi$ geeft, vinden we als normalisatie van het radiële deel van de golffunctie [18]:

$$2\pi = \int_0^\infty R_{mp}(r) R_{mp}(r) r dr = |a_{mp}|^2 \int_0^\infty J_m(pr) J_m(pr) r dr = \frac{|a_{mp}|^2}{p} \Rightarrow a_{mp} = \sqrt{2\pi p}.$$

We vinden dus dat de sferische golffuncties die oplossingen van de Schrödinger vergelijking voor een vrij deeltje zijn gegeven worden door:

$$\psi_{mn}(\vec{r}) = \frac{\sqrt{2\pi p}}{\sqrt{2\pi}} J_m(pr) e^{im\theta}.$$

3.3.2 Oplossing van de Dirac Hamiltoniaan met sferische golven

De sferische golffuncties van de 2D Dirac vergelijking kunnen we niet meer karakteriseren aan de hand van de draaiimpuls $\hat{l} = -i\partial_\theta = -i(x\partial_y - y\partial_x)$, aangezien deze niet langer commuteert met de Hamiltoniaan. We kunnen dit zien door de commutator toe te passen op een willekeurige golffunctie ψ :

$$\begin{aligned} [\hat{l}_z, \hat{H}_{2D,M}] \psi &= \hat{l}_z \hat{H}_{2D,M} \psi - \hat{H}_{2D,M} \hat{l}_z \psi \\ &= -i(x\partial_y - y\partial_x) (-i\partial_x \sigma_x - i\partial_y \sigma_y + \Delta \sigma_z) \psi + (-i\partial_x \sigma_x - i\partial_y \sigma_y + \Delta \sigma_z) i(x\partial_y - y\partial_x) \psi \\ &= -(x\partial_y - y\partial_x) (\sigma_x \partial_x \psi + \sigma_y \partial_y \psi + i\Delta \sigma_z \psi) + (\partial_x \sigma_x + \partial_y \sigma_y + i\Delta \sigma_z) (x\partial_y \psi - y\partial_x \psi) \\ &= -(x\sigma_x \partial_x \partial_y \psi + x\sigma_y \partial_y^2 \psi + ix\Delta \sigma_z \partial_y \psi) + (y\sigma_x \partial_x^2 \psi + y\sigma_y \partial_x \partial_y \psi + iy\Delta \sigma_z \partial_x \psi) \\ &\quad + (\sigma_x \partial_y \psi + x\sigma_x \partial_x \partial_y \psi + x\sigma_y \partial_y^2 \psi + ix\Delta \sigma_z \partial_y \psi - y\sigma_x \partial_x^2 \psi + y\sigma_y \partial_x \partial_y \psi - y\sigma_y \partial_x \partial_x \psi \\ &\quad + iy\Delta \sigma_z \partial_y \psi) \\ &= \sigma_x \partial_y \psi + y\sigma_y \partial_x \psi = i(-i\sigma_x \partial_y - iy\sigma_y \partial_x) \psi = i(\sigma_x p_y - \sigma_y p_x) = i(\vec{\sigma} \times \vec{p})_z \psi. \end{aligned}$$

Als we kijken naar de isospin $\frac{1}{2}\hat{\sigma}$ die verschijnt door de golffunctie op te splitsen in twee componenten, dan zien we dat deze ook niet commuteert met de Hamiltoniaan. Voor de commutator van de isospin operator maken we gebruik van de commutatierelaties van de Paulimatrices:

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k, \quad \text{met} \quad \varepsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{als}(i, j, k) = (x, y, z), (y, z, x) \text{ of } (z, x, y), \\ -1 & \text{als}(i, j, k) = (z, y, x), (y, x, z) \text{ of } (x, z, y), \\ 0 & \text{anders.} \end{cases}$$

Hierin is ε het Levi-Civita symbool. Als we dit toepassen op de commutator van de isospinoperator met de Hamiltoniaan, dan vinden we:

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{2} \sigma_z, \hat{H}_{2D,M} \right] &= \left[\frac{1}{2} \sigma_z, -i \partial_x \sigma_x - i \partial_y \sigma_y + \Delta \sigma_z \right] = -\frac{i}{2} [\sigma_z, \sigma_x] \partial_x - \frac{i}{2} [\sigma_z, \sigma_y] \partial_y + \frac{\Delta}{2} [\sigma_z, \sigma_z] \\ &= -\frac{i}{2} 2i \sigma_y \partial_x + \frac{i}{2} 2i \sigma_x \partial_y + \frac{\Delta}{2} 0 = -i (\sigma_y i \partial_x - \sigma_x i \partial_y) = -i (-\sigma_y p_x + \sigma_x p_y) = -i (\vec{\sigma} \times \vec{p})_z. \end{aligned}$$

Uit de gevonden commutatierelaties kunnen we zien dat de som van de isospin en de draaiimpulsoperator wel commuteren met de Hamiltoniaan. Deze behouden grootheid wordt de ‘Isospin-orbitaal’-impuls genoemd en is gedefinieerd als $\hat{j} = \hat{l}_z + \frac{1}{2} \sigma_z$ [18].

Een tweede behouden grootheid is de pariteit van de toestand. Een inversie $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ van het systeem komt overeen met een transformatie $\theta \rightarrow \theta + \pi$ en $\psi \rightarrow \gamma^0 \psi = \sigma_z \psi$. De spinorcomponenten van de golffunctie transformeren dus als $\varphi(\vec{r}) \rightarrow \varphi(-\vec{r})$ en $\chi(\vec{r}) \rightarrow -\chi(-\vec{r})$. [18]. We kunnen het eigenwaarde probleem in formule 3.2 uitschrijven om de relatie tussen de spinorcomponenten te vinden:

$$\begin{cases} M\varphi + (\hat{p}_x - i\hat{p}_y)\chi = E\varphi, \\ (\hat{p}_x + i\hat{p}_y)\varphi - M\chi = E\chi. \end{cases} \implies \begin{cases} \varphi = \frac{1}{E-M} (\hat{p}_x - i\hat{p}_y)\chi, \\ \chi = \frac{1}{E+M} (\hat{p}_x + i\hat{p}_y)\varphi. \end{cases}$$

We kunnen de formule voor χ nu invullen in die voor φ en omgekeerde. Dit geeft de volgende tweede orde differentiaalvergelijkingen:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{E-M} (\hat{p}_x - i\hat{p}_y) \frac{1}{E+M} (\hat{p}_x + i\hat{p}_y) \varphi = \frac{1}{E^2 - M^2} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) \varphi = \frac{\hat{p}^2}{E^2 - M^2} \varphi, \\ \chi &= \frac{1}{E+M} (\hat{p}_x + i\hat{p}_y) \frac{1}{E-M} (\hat{p}_x - i\hat{p}_y) \chi = \frac{1}{E^2 - M^2} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) \chi = \frac{\hat{p}^2}{E^2 - M^2} \chi. \end{aligned}$$

Hier is $\hat{p}$ de impulsoperator in 2D. We vinden dus dezelfde differentiaalvergelijking voor de twee componenten. Daarom zullen we voor het moment enkel met φ werken. We merken op dat we uit formule 3.3 vinden dat de noemer in het rechterlid gelijk is aan p^2 . Als we deze overbrengen, dan wordt deze vergelijking in poolcoördinaten:

$$p^2 \varphi = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \theta^2}.$$

We vinden dus voor de componenten van de golffunctie dezelfde differentiaalvergelijking als voor de golffunctie in het niet-relativistische geval. We kunnen deze dan ook analoog oplossen. Opdat de Isospin-orbitaal-impuls behouden blijft moeten componenten van de draaiimpuls van de twee componenten $l_z = m$ en $l_z = m + 1$ zijn. De pariteit van de toestand is dan $(-1)^m$. Dit geeft voor de golffvector:

$$\psi_{pm} = \begin{pmatrix} F_{pm}(r) \Theta_m(\theta) \\ G_{p,m}(r) \Theta_{m+1}(\theta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A R_{pm}(r) \Theta_m(\theta) \\ i B R_{p,m+1}(r) \Theta_{m+1}(\theta) \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

De factor i is hier toegevoegd omdat deze later nuttig zal zijn. Om de waarden van A en B te bepalen, nemen we de limiet $pr \rightarrow \infty$. Daar is de golffunctie bij benadering een vlakke golf in de richting van $\vec{r}$. Dit betekent dat de relatie tussen de componenten van de golffunctie gegeven wordt door formule 3.4, met $\theta_{\vec{p}} = \theta_{\vec{r}}$. Anderzijds wordt het asymptotisch gedrag van de radiële component van de sferische golffuncties gegeven door:

$$\begin{aligned} \lim_{pr \rightarrow \infty} R_{pm}(r) &= \lim_{pr \rightarrow \infty} \sqrt{2\pi p} J_m(pr) = \lim_{pr \rightarrow \infty} \frac{2}{\sqrt{r}} \cos\left(pr - \frac{m\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right) \\ \lim_{pr \rightarrow \infty} R_{p,m+1}(r) &= \lim_{pr \rightarrow \infty} \sqrt{2\pi p} J_{m+1}(pr) = \lim_{pr \rightarrow \infty} \frac{2}{\sqrt{r}} \cos\left(pr - \frac{(m+1)\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right) \\ &= \lim_{pr \rightarrow \infty} \frac{2}{\sqrt{r}} \sin\left(pr - \frac{m\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right). \end{aligned}$$

We kunnen dit invullen in de componenten van de golffunctie. Als we gebruik maken van het feit dat $\vec{p}$ in dezelfde richting als $\vec{r}$ wijst, dan krijgen we:

$$\begin{aligned} \pm \sqrt{\frac{|E-M|}{|E+M|}} e^{i\theta_{\vec{r}}} &= \lim_{pr \rightarrow \infty} \frac{B}{A} \tan\left(pr - \frac{m\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right) e^{i\theta_{\vec{r}}} \\ \implies \frac{A}{B} &= \pm \sqrt{\frac{|E+M|}{|E-M|}}. \end{aligned}$$

We moeten deze golfvunctie nu nog normeren. Dit is analoog aan de beschrijving met vlakke golven, maar nu moeten we niet meer normeren over een volume, omdat de radiële stukken van de componenten van de golfvunctie al genormeerd zijn over de hele ruimte. Daarnaast normeren we nu op 2π . Dit geeft:

$$\begin{aligned}
2\pi &= \int_0^{2\pi} \int_0^\infty |\psi_{pm}(r, \theta)|^2 r dr d\theta \\
&= \int_0^{2\pi} \int_0^\infty (A^2 R_{pm}^*(r) \Theta_m^*(\theta) R_{pm}(r) \Theta_m(\theta) + B^2 R_{p,m+1}^*(r) \Theta_{m+1}^*(\theta) R_{p,m+1}(r) \Theta_{m+1}(\theta)) r dr d\theta \\
&= A^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \left(2\pi p J_m^2(pr) \frac{1}{2\pi} + \frac{|E-M|}{|E+M|} 2\pi p J_{m+1}^2(pr) \frac{1}{2\pi} \right) r dr d\theta \\
&= 2\pi p A^2 \left(\int_0^\infty J_m^2(pr) r dr + \frac{|E-M|}{|E+M|} \int_0^\infty J_{m+1}^2(pr) r dr \right) = \left(1 + \frac{|E-M|}{|E+M|} \right) A^2 \\
&= \frac{|E+M| + |E-M|}{|E+M|} A^2 = \frac{2|E|}{|E+M|} A^2.
\end{aligned}$$

We vinden dus dezelfde normalisatiefactoren als die bij de vlakke golven. Als we dit invullen, dan vinden we dat de sferische golfvector gegeven wordt door:

$$\psi_{pm} = \frac{1}{\sqrt{2|E|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|E+M|} R_{pm}(r) \Theta_m(\theta) \\ \pm i \sqrt{|E-M|} R_{p,m+1}(r) \Theta_{m+1}(\theta) \end{pmatrix}, \quad (3.7)$$

$$\text{met} \quad R_{pm} = \sqrt{2\pi p} J_m pr \quad \text{en} \quad \Theta(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\theta}. \quad (3.8)$$

Deze golfvector is een eigenvector van de isospin-orbitaal impuls, met eigenwaarde $j = m + \frac{1}{2}$.

Hoofdstuk 4

De Atomaire Instabiliteit

In dit hoofdstuk beschouwen we het probleem van de atomaire instabiliteit bij relativistische atomen in 3D. Dit fenomeen kunnen we daarna in de volgende hoofdstukken onderzoeken in grafeen.

4.1 De relativistische Dirac vergelijking

In subsectie 2.3.2 hebben we gezien dat het gedrag van de elektronen in grafeen bepaald wordt door de Dirac-Weyl Hamiltoniaan en dat deze zeer sterk lijkt op de 2D relativistisch Dirac Hamiltoniaan. Nu zijn we geïnteresseerd in de 3D relativistische Dirac Hamiltoniaan:

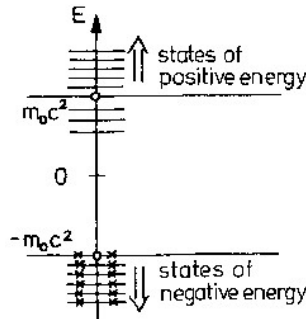
$$\hat{H}_{3D}^{\text{Dirac}} = c\vec{\alpha} \cdot \hat{\vec{p}} + \beta mc^2 + VI_{4 \times 4}. \quad (4.1)$$

Hierin zijn m de massa van het relativistische deeltje, $\vec{\alpha}$ en β de Dirac matrices, V de potentiaal en $I_{4 \times 4}$ de vierdimensionale eenheidsmatrix. De Dirac matrices zijn gegeven door:

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{en} \quad \beta = \begin{pmatrix} I_{2 \times 2} & 0 \\ 0 & -I_{2 \times 2} \end{pmatrix},$$

met σ_i de Pauli matrices en $I_{2 \times 2}$ de tweedimensionale eenheidsmatrix.

In het geval van een vrij elektron is $V = 0$. We krijgen dan een continu spectrum van toestanden met energie groter dan $E = mc^2$ en een continu spectrum van toestanden met energie kleiner dan $E = -mc^2$ met een bandkloof ertussen, zoals weergegeven in figuur 4.1. De positieve energietoestanden komen overeen met hetgeen experimenteel gevonden wordt. Al deze toestanden moeten echter beschouwd worden om een volledige basis in de Hilbertruimte te hebben. [19] Aangezien er nu geen laagste energieniveau is, zou alle materie niet stabiel zijn, aangezien uiteindelijk alle positieve energie toestanden naar negatieve energie toestanden zouden vervallen. Dirac loste dit probleem op in 1930 met zijn gatentheorie. Volgens deze theorie zijn alle negatieve energieniveaus volledig bezet. Door het Pauli-uitsluitingsprincipe kunnen de positieve energietoestanden dan niet vervallen naar negatieve energie toestanden. [20]



Figuur 4.1: De positieve en negatieve energieniveaus die gevonden worden door de Dirac Hamiltoniaan. Door de aanwezigheid van de potentiaal zijn er energieniveaus in de bandgap van het spectrum van het vrije deeltje. Figuur afkomstig uit [21]

Dit vacuum kan geëxciteerd worden door een elektron in een negatieve energietoestand te promoveren

naar één met een positieve energie. In dat geval blijft er een positief geladen holte achter. Het weghalen van een deeltje met negatieve energie uit de vacuümtoestand komt dus overeen met het creëren van een anti-deeltje. [19]

In de aanwezigheid van een zwakke elektrostatische potentiaal zoals een Coulomb potentiaal of een ruimtelijk inhomogeen elektrisch veld, ontstaan er gebonden toestanden met energie in het gebied $0 < E < mc^2$. Deze toestanden zijn ruimtelijk gelokaliseerd en gebonden aan de potentiaal. [22]

Als de potentiaal toeneemt, dan zakken de energieniveaus. Wanneer de energie tot in het gebied $-mc^2 < E < 0$ zakt, dan betekent dit dat de bindingsenergie groter is dan de rustmassa van het elektron. Als in dit geval spontaan een elektron gecreëerd zou worden, dan zou de energie dus afnemen. Dit is echter onmogelijk door de behoudswetten voor lading en leptongetal. [21]

Bij nog sterkere potentialen zakken de energieniveaus tot in de bandgap. In dit geval is het energetisch voordeliger om een elektron-positron paar te vormen. Dit is niet verboden, aangezien het elektron van de top van de valentieband kan vervallen naar het vrije energieniveau dat nu een lagere energie heeft. Het elektron wordt dus gevangen in de elektrostatische potentiaal terwijl het positron ontsnapt.

4.2 Atomic collapse in waterstofachtige atomen

We zullen nu beschrijven wat er gebeurt bij een concreet systeem: een waterstofachtig atoom met atoomnummer Z . De energie van dit systeem wordt gegeven door de bekende fijn-structuur formule:

$$E_{nj} = mc^2 \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{n - |\kappa| + \sqrt{\kappa^2 - Z^2\alpha^2}} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (4.2)$$

Hierin is $n = 1, 2, \dots$ het principiële kwantumgetal, $\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c}$ de fijn-structuur constantante, j het totale angulaire kwantumgetal en κ een grootte die hieraan gerelateerd is. De totale angulaire draaiimpuls j is gerelateerd aan de angulaire draaiimpuls l volgens $j = l \pm \frac{1}{2}$. Het kwantumgetal κ is gedefinieerd als: [22]

$$\kappa = \begin{cases} -(l+1) & \text{als } j = l + \frac{1}{2}, \\ l & \text{als } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases}$$

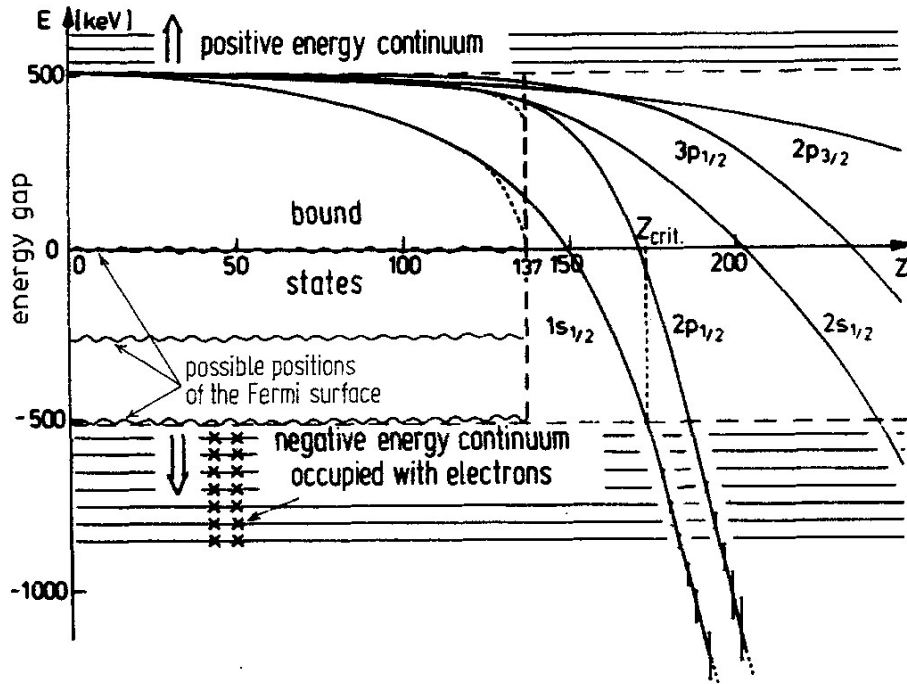
In de fijn-structuur formule is te zien dat de energie complex wordt als $Z\alpha > |\kappa|$. Voor de laagste toestand, de $1s$ toestand, is $\kappa = 1$, zodat de energie complex wordt als de kernlading $Z = 137$ elektronladingen bedraagt. Om te begrijpen wat er hier gebeurt, beschouwen we de golf functie in de limiet $r \rightarrow 0$, met r de afstand tot de atoomkern. In deze limiet gedraagt de golf functie zich als:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \psi(\vec{r}) \sim r^{\sqrt{\kappa^2 - Z^2\alpha^2}} = e^{\ln(r)\sqrt{\kappa^2 - Z^2\alpha^2}}.$$

Als de lading dus groter wordt dan de kritieke lading, dan vinden we dat de exponent imaginair wordt en de golf functie een oscillerende functie wordt, waarvan de frequentie toeneemt als de kern benaderd wordt. Deze golf functie is dan niet meer normeerbaar in de oorsprong. Klassiek kan dit als volgt beschouwd worden: wanneer de lading groter wordt dan een kritieke lading voor een bepaalde energietoestand, dan wordt die toestand instabiel en spiraleert het elektron neer tot in de kern. Dit fenomeen wordt de atomaire instabiliteit genoemd. [22] In deze behandeling van de waterstofachtige atomen verdwijnt de toestand als $Z\alpha > |\kappa|$, aangezien we dan geen oplossing voor de energie meer vinden.

Het beschouwde systeem is echter niet fysisch aangezien om formule 4.2 af te leiden werd aangenomen dat de kern een puntlading is. Als we de eindige grootte van de kern in rekening brengen, dan verdwijnt de atomaire instabiliteit echter niet. Er werd in 1969 gevonden dat de energietoestand nu in de valentieband duikt bij een kernlading $Z = 173$. De preciese waarde hangt af van aannames die gemaakt worden over de potentiaal in de buurt van de kern, zoals bijvoorbeeld de grootte ervan. In figuur 4.2 wordt het energieniespectrum van deze waterstofachtige atomen weergegeven in functie van de kernlading. Hierin is te zien hoe de energieniveaus in het negatieve continuum duiken.

In de vorige sectie hebben we gezien dat als de energie toestand in de valentieband duikt ze instabiel wordt en dat dit leidt tot de uitzending van een positron. Als de energietoestand in de valentieband duikt dan wordt dit een quasi-gebonden toestand (een resonantie). In resonanties zijn de deeltjes instabiel en hebben ze slechts een eindige levensduur. [22] Deze toestanden krijgen een bepaalde breedte en worden uitgesmeerd over het negatieve continuum, zoals weergegeven in figuur 4.2. [21]



Figuur 4.2: De laagste energieniveaus voor relativistische waterstofachtige atomen met kernlading Z . De oplossingen van de fijnstructuur vergelijking worden weergegeven in stippellijn. De volle lijnen zijn de oplossingen voor atomen met een eindige grootte. De toestanden krijgen een bepaalde breedte in het negatieve continuum die weergegeven is door de verticale balkjes (die vergroot zijn met een factor 10). Figuur afkomstig uit [21].

4.3 De atomaire instabiliteit in grafeen

Aangezien de deeltjes in grafeen beschreven worden door een 2D Dirac Hamiltoniaan, kunnen we ons afvragen of er iets gelijkaardigs aan de atomaire instabiliteit optreedt in grafeen. Om deze vraag te beantwoorden beschouwen we eerst de verschillen tussen het relativistische systeem dat we hier beschouwd hebben en een systeem in grafeen: [22]

1. Het beschouwde relativistische geval is 3D, grafeen is slechts 2D en grafeen nanoribbons zijn slechts 1D.
2. In uniform grafeen is er geen effectieve massa en dus ook geen bandkloof.
3. In het relativistische systeem komt de afwezigheid van een elektron overeen met de aanwezigheid van een positron, in grafeen komt dit overeen met een gat (hole).
4. De parameters van de twee systemen zijn verschillend: In grafeen komt de fermi-snelheid v_F voor in plaats van de lichtsnelheid c en de diëlectrische constante in grafeen is verschillend van die in vacuüm. Hierdoor veranderen de fijnstructuurconstante $\alpha \rightarrow \alpha_{eff} \approx 1$ en de sterkte van de Coulomb potentiaal.

We verwachten dus dat het fenomeen van de atomaire instabiliteit wel zal optreden, maar op een andere manier dan in het relativistische geval. We verwachten ook dat door het verschil in dimensies, het op een verschillende manier zal optreden in een systeem van grafeen en een systeem van grafeen nanoribbons. Experimenteel kunnen we de ladingen induceren in grafeen om atomic collapse te observeren door geladen onzuiverheden aan te brengen op het grafeenrooster.

Aangezien er geen bandgap aanwezig is bij uniform grafeen, treedt atomic collapse niet op als het in de valentieband duiken van een gebonden toestand. In plaats daarvan komen in grafeen in de buurt van sterke ladingen resonanties voor die overeenkomen met deze atomaire instabiele toestanden. Deze resonanties zijn uitgespreid over de ruimte en hebben een energie die juist onder het Dirac punt liggen. Deze vorm

van atomic collapse is waargenomen door geïoniseerde calcium onzuiverheden in elkaars buurt te brengen om zo een superkritische lading te bereiken. [23] We zullen het fenomeen van de atomaire instabiliteit in grafeen en grafeen nanoribbons met een bandgap behandelen in de volgende hoofdstukken. In deze thesis bestuderen we wat er gebeurt als er meerdere ladingen in grafeen en grafeen nanoribbons geïnduceerd worden. Deze ladingen kunnen we samen beschouwen als een molecule en we spreken daarom over moleculaire instabiliteit.

Hoofdstuk 5

Één Coulomblading in grafeen

In dit hoofdstuk bestuderen we systemen met een centrale potentiaal om daarna het systeem met een Coulombpotentiaal te beschrijven. In deze sectie baseren we ons op [18]. Om dit beter te kunnen volgen gebruiken we hier de eenheden $\hbar = v_F = 1$ gebruiken.

5.1 Grafeen met een centrale potentiaal

5.1.1 De algemene differentiaalvergelijkingen

De Hamiltoniaan voor een 1D Dirac systeem met 1 lading en een effectieve Dirac massa, in de buurt van het K Dirac punt wordt beschreven door aan de Hamiltoniaan in formule 3.1 de Coulombpotentiaal toe te voegen. Voor we deze bestuderen beschouwen we de Hamiltoniaan met een algemene centrale potentiaal:

$$\hat{H}_{2D} = \hbar v_F (\hat{p}_x \sigma_x + \hat{p}_y \sigma_y) + \Delta \sigma_z + U_{2D}(r) = -i(\sigma_x \partial_x + \sigma_y \partial_y) + M \sigma_z + U_{2D}(r),$$

met r de afstand tot de oorsprong. Hier hebben we gebruik gemaakt van de definitie van de effectieve Dirac massa en de keuze van de eenheden. Aangezien de Coulombpotentiaal radiëel symmetrisch is, commuteert deze met zowel de z -component van de draaiimpuls operator en met de isospin operator. We krijgen dus dezelfde commutatierelaties met deze operatoren als bij de Hamiltoniaan zonder externe potentiaal. De totale draaiimpuls is dus opnieuw een behouden grootte en we kunnen werken met een sferische basis, van de vorm gegeven door formule 3.6 in subsectie 3.3.2.

Omwillen van de symmetrie van het systeem, schrijven we het eigenwaardeprobleem $\hat{H}_{2D} \psi_{pm} = E \psi_{pm}$ in poolcoördinaten, door gebruik te maken van de relaties tussen de verschillende coördinaten stelsels:

$$\begin{aligned} x = r \cos \theta \quad \text{en} \quad y = r \sin \theta \quad &\Longleftrightarrow \quad r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad \text{en} \quad \theta = \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right), \\ \Rightarrow \partial_x = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial \sqrt{x^2 + y^2}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right)}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} &= \frac{1}{2\sqrt{x^2 + y^2}} 2x \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{1 + \left(\frac{y}{x} \right)^2} \frac{-y}{x^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ &= \frac{r \cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{r \sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \\ \Rightarrow \partial_y = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial \sqrt{x^2 + y^2}}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right)}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} &= \frac{1}{2\sqrt{x^2 + y^2}} 2y \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{1 + \left(\frac{y}{x} \right)^2} \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ &= \frac{r \sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{r \cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} = \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}. \end{aligned}$$

Dit geef voor de combinaties van de impulsoperatoren in de Hamiltoniaan:

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \pm i \hat{p}_y &= -i \partial_x \pm \partial_y = -i \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} + i \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \pm \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \pm \frac{\cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ &= (-i \cos \theta \pm \sin \theta) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} (i \sin \theta \pm \cos \theta) \frac{\partial}{\partial \theta} = -i (\cos \theta \pm i \sin \theta) \frac{\partial}{\partial r} \pm \frac{1}{r} (\cos \theta \pm i \sin \theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \\ &= e^{\pm i \theta} \left(-i \partial_r \pm \frac{1}{r} \partial_\theta \right). \end{aligned}$$

We kunnen dit nu invullen in het eigenwaardeprobleem voor de energie en de bekomen formules herschrijven zodat we twee formules hebben die de twee spinorcomponenten aan elkaar relateren:

$$\begin{cases} M\varphi + e^{-i\theta} \left(-i\partial_r - \frac{1}{r}\partial_\theta\right) \chi + U\varphi = E\varphi, \\ e^{i\theta} \left(-i\partial_r + \frac{1}{r}\partial_\theta\right) \varphi - M\chi + U\chi = E\chi. \end{cases} \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} (E - M - U) \varphi = e^{-i\theta} \left(-i\partial_r - \frac{1}{r}\partial_\theta\right) \chi, \\ (E + M - U) \chi = e^{+i\theta} \left(-i\partial_r + \frac{1}{r}\partial_\theta\right) \varphi. \end{cases}$$

We kunnen nu de algemene vorm van de sferische basisfuncties invullen. Dit geeft:

$$\begin{aligned} (E - M - U) F_{pm}(r) \Theta_m(\theta) &= ie^{-i\theta} \left(-i\partial_r - \frac{1}{r}\partial_\theta\right) G_{pm}(r) \Theta_{m+1}(\theta) \\ &= e^{-i\theta} (\partial_r G_{pm}(r)) \Theta_{m+1}(\theta) - ie^{-i\theta} \frac{1}{r} G_{pm}(r) (\partial_\theta \Theta_{m+1}(\theta)) \quad \text{en} \\ i(E + M - U) G_{pm}(r) \Theta_{m+1}(\theta) &= e^{i\theta} \left(-i\partial_r + \frac{1}{r}\partial_\theta\right) F_{pm}(r) \Theta_m(\theta) \\ &= -ie^{i\theta} (\partial_r F_{pm}(r)) \Theta_m(\theta) + e^{i\theta} \frac{1}{r} F_{pm}(r) (\partial_\theta \Theta_m(\theta)). \end{aligned}$$

We kunnen nu gebruik maken van het feit dat $\partial_\theta \Theta_m(\theta) = im\Theta_m(\theta)$ en dat $\Theta_{m+1}(\theta) = e^{i\theta} \Theta_m(\theta)$. Dan kunnen we de hoekafhankelijke component (en een factor i in de tweede gelijkheid) wegdelen en krijgen we nadat we alle termen naar dezelfde kant brengen:

$$\frac{\partial}{\partial r} G_{pm}(r) + \frac{m+1}{r} G_{pm}(r) - (E - M - U) F_{pm}(r) = 0, \quad (5.1a)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} F_{pm}(r) - \frac{m}{r} F_{pm}(r) + (E + M - U) G_{pm}(r) = 0. \quad (5.1b)$$

Tot hier toe hebben we de functies aangeduid met de kwantumgetallen p en m . In plaats van die laatste kunnen we ook de eigenwaarde die hoort bij de totale draaiimpuls $j = m + \frac{1}{2}$ gebruiken. Als we de formules met $\sqrt{r}$ vermenigvuldigen, dan kunnen we ze schrijven met deze eigenwaarde als volgt:

$$\frac{\partial}{\partial r} (G_{pj}\sqrt{r}) + \frac{j}{r} (G_{pj}\sqrt{r}) - (E - M - U) (F_{pj}\sqrt{r}) = 0, \quad (5.2a)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} (F_{pj}\sqrt{r}) - \frac{j}{r} (F_{pj}\sqrt{r}) + (E + M - U) (G_{pj}\sqrt{r}) = 0. \quad (5.2b)$$

In deze vorm is de symmetrie tussen de twee componenten van de golfvector duidelijker zichtbaar. In hetgeen volgt zullen we om de notatie te vereenvoudigen de subscripts p en m of j bij de componenten van de golffunctie weglaten.

5.1.2 Centrale potentialen die sterker dan de Coulombpotential zijn

We kunnen nu de formules 5.1 gebruiken om het gedrag van de golf functies in de buurt van de oorsprong te bestuderen. Voor systemen met een potentiaal U die sneller divergeert dan $1/r$, overheerst de term met de potentiaal in de buurt van de oorsprong en reduceren de formules tot:

$$\partial_r G + U F = 0 \quad \text{en} \quad \partial_r F - U G = 0.$$

We kunnen deze formules nu afleiden naar r en de andere formule omvormen en hierin invullen, dan krijgen we:

$$\begin{aligned} 0 &= \partial_r^2 G + \partial_r U F + U \partial_r F = \partial_r^2 G - \frac{1}{U} \partial_r U \partial_r G + U^2 G \implies U \partial_r^2 G - \partial_r U \partial_r G + U^3 G, \\ 0 &= \partial_r^2 F - \partial_r U G - U \partial_r G = \partial_r^2 F - \frac{1}{U} \partial_r U \partial_r F + U^2 F \implies U \partial_r^2 F - \partial_r U \partial_r F + U^3 F. \end{aligned}$$

Deze differentiaalvergelijking is gekend. De oplossingen hiervan zijn:

$$\begin{aligned} F &= C_1 \exp\left(i \int^r U dr\right) + C_2 \exp\left(-i \int^r U dr\right), \\ G &= C_3 \exp\left(i \int^r U dr\right) + C_4 \exp\left(-i \int^r U dr\right). \end{aligned}$$

Hierbij kunnen we de onderste integratiegrens vrij kiezen, maar moeten we wel consistent zijn. We kunnen deze golf functies nu invullen in de gekoppelde differentiaalvergelijkingen. Om de notatie te vereenvoudigen schrijven we de exponent als f . Dan krijgen we:

$$\begin{aligned} \begin{cases} \partial_r F = C_1 e^f iU - C_2 e^{-f} iU = U (C_3 e^f + C_4 e^{-f}) \\ \partial_r G = C_3 e^f iU - C_4 e^{-f} iU = -U (C_1 e^f + C_2 e^{-f}) \end{cases} &\implies \begin{cases} iC_1 - iC_2 e^{-2f} = C_3 + C_4 e^{-2f} \\ iC_1 + iC_2 e^{-2f} = C_3 - C_4 e^{-2f} \end{cases} \\ \implies \begin{cases} 2iC_1 = 2C_3 \\ 2iC_2 e^{-2f} = -2C_4 e^{-2f} \end{cases} &\implies \begin{cases} C_3 = iC_1, \\ C_4 = -iC_2. \end{cases} \end{aligned}$$

We kunnen de parameters nu herschrijven als $C_1 = Ce^\delta/2i$ en $C_2 = -Ce^{-\delta}/2i$. Door de parameters op deze manier te schrijven, kunnen we de gevonden oplossingen schrijven als:

$$F = C \sin \left(\int^r U dr + \delta \right) \quad \text{en} \quad G = C \cos \left(\int^r U dr + \delta \right).$$

Deze functies oscilleren zeer sterk en hebben geen limiet voor $r \rightarrow 0$. Potentialen met een straal afhankelijkheid r^{-s} met $s > 1$ in de limiet $r \rightarrow 0$, kunnen dus niet meer beschreven worden aan de hand van de laag energetische Dirac theorie.

5.2 Grafeen met de Coulombpotentialiaal

De Coulombpotentialiaal van een lading eQ in vacuum dat een elektron voelt wordt gegeven door:

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2 Q}{r} = -\hbar c \frac{\alpha Q}{r} = -\frac{Z}{r} \quad \text{met} \quad \alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad \text{en} \quad Z = \alpha c Q \approx \frac{300}{137} Q.$$

Hierin is $\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ de fijnstructuur-constante. In de laatste gelijkheid van de potentialiaal zijn we weer overgeschakeld naar de eenheden $\hbar = v_F = 1$, waarin geldt dat $c \approx 300$. Merk op dat we hetzelfde resultaat krijgen als we de Hartree eenheden $\hbar = e = 1$ gebruiken, aangezien dan geldt dat $c = 1/\alpha$. Merk op dat in dat geval $Z = Q$.

De Coulombpotentialiaal is evenredig met r^{-1} en is dus een randgeval: We kunnen het systeem al dan niet beschrijven aan de hand van de laag energetische Dirac theorie, afhankelijk van de waarde van Z . We kunnen hier weer het gedrag van de golf functie in de buurt van de oorsprong bestuderen. We nemen aan dat in de limiet $r \rightarrow 0$ geldt dat $F\sqrt{r} \sim r^\gamma$ en $G\sqrt{r} \sim r^\gamma$. Als we dit invullen in formules 5.2, dan overheersen de singuliere termen, dus kunnen we de andere termen verwaarlozen. We krijgen dan:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\partial}{\partial r} r^\gamma + \frac{j}{r} r^\gamma - \left(E - M + \frac{Z}{r} \right) r^\gamma &\approx \gamma r^{\gamma-1} + j r^{\gamma-1} + Z r^{\gamma-1} \implies \gamma = -j - Z, \\ 0 = \frac{\partial}{\partial r} r^\gamma - \frac{j}{r} r^\gamma + \left(E + M + \frac{Z}{r} \right) r^\gamma &\approx \gamma r^{\gamma-1} - j r^{\gamma-1} + Z r^{\gamma-1} \implies \gamma = j - Z. \end{aligned}$$

We kunnen deze resultaten nu met elkaar vermenigvuldigen, en de wortel nemen. Dan vinden we dat in de limiet $r \rightarrow 0$ de straal afhankelijkheid van $F\sqrt{r}$ en $G\sqrt{r}$ evenredig is met r^γ , waarbij γ gegeven wordt door:

$$\gamma = \sqrt{j^2 - Z^2}, \quad \text{met} \quad j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots$$

We kunnen de laag energetische Dirac theorie dus gebruiken zolang $|Z| < \frac{1}{2}$ zodat dit kleiner is dan $|j|$, voor elke waarde van j .

We zijn geïnteresseerd in de energieniveaus in de bandgap, met $|E| < M$. We kunnen analoog aan het 3D geval de golf functies schrijven als volgt [18]:

$$\begin{aligned} F &= \sqrt{M+E} e^{-\rho/2} \rho^{\gamma-\frac{1}{2}} \tilde{F}(\rho) & G &= \sqrt{M-E} e^{-\rho/2} \rho^{\gamma-\frac{1}{2}} \tilde{G}(\rho) \\ \text{met} \quad \rho &= 2\lambda r & \text{en} \quad \lambda &= \sqrt{M^2 - E^2}. \end{aligned}$$

Als we dit nu invullen in formules 5.1, dan krijgen we:

$$\begin{aligned}
0 &= \sqrt{M-E} \left(-\frac{1}{2} e^{-\rho/2} \rho^{\gamma-\frac{1}{2}} \tilde{G}(\rho) + e^{-\rho/2} \left(\gamma - \frac{1}{2} \right) \rho^{\gamma-\frac{3}{2}} \tilde{G}(\rho) + e^{-\rho/2} \rho^{\gamma-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial \rho} \tilde{G}(\rho) \right) 2\lambda \\
&\quad + \frac{m+1}{r} \sqrt{M-E} e^{-\rho/2} \rho^{\gamma-\frac{1}{2}} \tilde{G}(\rho) - \left(E - M + \frac{Z}{r} \right) \sqrt{M+E} e^{-\rho/2} \rho^{\gamma-\frac{1}{2}} \tilde{F}(\rho) \\
\Rightarrow 0 &= -\frac{1}{2} \tilde{G}(\rho) + \frac{\gamma-\frac{1}{2}}{\rho} \tilde{G}(\rho) + \frac{\partial}{\partial \rho} \tilde{G}(\rho) + \frac{m+1}{\rho} \tilde{G}(\rho) - \left(\frac{E-M}{2\lambda} + \frac{Z}{\rho} \right) \sqrt{\frac{M+E}{M-E}} \tilde{F}(\rho) \\
\Rightarrow 0 &= \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \tilde{G}(\rho) - \frac{\rho}{2} \tilde{G}(\rho) + \left(\gamma - \frac{1}{2} \right) \tilde{G}(\rho) + (m+1) \tilde{G}(\rho) + \frac{\rho}{2} \tilde{F}(\rho) - \frac{\lambda Z}{M-E} \tilde{F}(\rho) \\
\Rightarrow 0 &= \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \tilde{G}(\rho) + (\gamma + j) \tilde{G}(\rho) + \frac{\rho}{2} \left(\tilde{F}(\rho) - \tilde{G}(\rho) \right) - \frac{\lambda Z}{M-E} \tilde{F}(\rho).
\end{aligned}$$

Met een analoge uitwerking vinden we uit de andere formule:

$$0 = \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \tilde{F}(\rho) + (\gamma - j) \tilde{F}(\rho) - \frac{\rho}{2} \left(\tilde{F}(\rho) - \tilde{G}(\rho) \right) + \frac{\lambda Z}{M+E} \tilde{G}(\rho).$$

We introduceren nu twee functie Q_1 en Q_2 , zodat $\tilde{F} = Q_1 + Q_2$ en $\tilde{G} = Q_1 - Q_2$. Dan worden de differentiaalvergelijkingen:

$$\begin{aligned}
0 &= \rho \frac{\partial}{\partial \rho} (Q_1 - Q_2) + (\gamma + j) (Q_1 - Q_2) + \rho Q_2 - \frac{\lambda Z}{M-E} (Q_1 + Q_2), \\
0 &= \rho \frac{\partial}{\partial \rho} (Q_1 + Q_2) + (\gamma - j) (Q_1 + Q_2) - \rho Q_2 + \frac{\lambda Z}{M+E} (Q_1 - Q_2).
\end{aligned}$$

Door de som en het verschil van deze formules te nemen en te delen door twee, krijgen we respectievelijk de vergelijkingen:

$$\begin{aligned}
0 &= \rho \frac{\partial}{\partial \rho} Q_1 + \gamma Q_1 - j Q_2 - \frac{\lambda Z}{M^2 - E^2} (E Q_1 + M Q_2) \\
&= \rho \frac{\partial}{\partial \rho} Q_1 + \left(\gamma - \frac{Z E}{\lambda} \right) Q_1 - \left(j + \frac{Z M}{\lambda} \right) Q_2, \\
0 &= \rho \frac{\partial}{\partial \rho} Q_2 - j Q_1 + \gamma Q_2 - \rho Q_2 + \frac{\lambda Z}{M^2 - E^2} (M Q_1 + E Q_2) \\
&= \rho \frac{\partial}{\partial \rho} Q_2 - \left(j - \frac{Z M}{\lambda} \right) Q_1 + \left(\gamma - \rho + \frac{Z E}{\lambda} \right) Q_2.
\end{aligned}$$

Deze formules kunnen we eenvoudig omvormen naar formules voor Q_1 en Q_2 :

$$\left(j + \frac{Z M}{\lambda} \right) Q_2 = \rho \frac{\partial}{\partial \rho} Q_1 + \left(\gamma - \frac{Z E}{\lambda} \right) Q_1, \quad (5.3a)$$

$$\left(j - \frac{Z M}{\lambda} \right) Q_1 = \rho \frac{\partial}{\partial \rho} Q_2 + \left(\gamma - \rho + \frac{Z E}{\lambda} \right) Q_2. \quad (5.3b)$$

Als we de formule voor Q_1 invullen in de vergelijking waar de formule voor Q_2 uitgehaald hebben, dan krijgen we:

$$\begin{aligned}
0 &= \rho \left(\rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_2 + \frac{\partial}{\partial \rho} Q_2 + \left(\gamma - \rho + \frac{ZE}{\lambda} \right) \frac{\partial}{\partial \rho} Q_2 - Q_2 \right) \left(j - \frac{ZM}{\lambda} \right)^{-1} \\
&\quad + \left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda} \right) \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} Q_2 + \left(\gamma - \rho + \frac{ZE}{\lambda} \right) Q_2 \right) \left(j - \frac{ZM}{\lambda} \right)^{-1} - \left(j + \frac{ZM}{\lambda} \right) Q_2 \\
&= \rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_2 \left(j - \frac{ZM}{\lambda} \right)^{-1} + \rho \left(1 + \gamma - \rho + \frac{ZE}{\lambda} + \gamma - \frac{ZE}{\lambda} \right) \left(j - \frac{ZM}{\lambda} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho} Q_2 \\
&\quad + \left(-\rho + \left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda} \right) \left(\gamma - \rho + \frac{ZE}{\lambda} \right) - \left(j + \frac{ZM}{\lambda} \right) \left(j - \frac{ZM}{\lambda} \right) \right) \left(j - \frac{ZM}{\lambda} \right)^{-1} Q_2 \\
\Rightarrow 0 &= \rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_2 + \rho (1 + 2\gamma - \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} Q_2 \\
&\quad + \left(-\rho + \gamma^2 - \rho\gamma + \frac{\gamma ZE}{\lambda} - \frac{\gamma ZE}{\lambda} + \frac{\rho ZE}{\lambda} - \frac{Z^2 E^2}{\lambda^2} - j^2 + \frac{Z^2 M^2}{\lambda^2} \right) Q_2 \\
&= \rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_2 + \rho (1 + 2\gamma - \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} Q_2 + \left(-\rho + \gamma^2 - \rho\gamma + \frac{\rho ZE}{\lambda} - j^2 + Z^2 \right) Q_2 \\
&= \rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_2 + \rho (1 + 2\gamma - \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} Q_2 - \rho \left(1 + \gamma - \frac{ZE}{\lambda} \right) Q_2 \\
\Rightarrow 0 &= \rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_2 + (1 + 2\gamma - \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} Q_2 - \left(1 + \gamma - \frac{ZE}{\lambda} \right) Q_2.
\end{aligned}$$

Hierbij hebben we gebruik gemaakt van de definitie van $\lambda = \sqrt{M^2 - E^2}$ en het feit dat $\gamma = \sqrt{j^2 - Z^2}$. Als we omgekeerd de formule voor Q_2 invullen in de vergelijking waar we de formule voor Q_1 hebben gehaald invullen, dan krijgen we:

$$\begin{aligned}
0 &= \rho \left(\rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_1 + \frac{\partial}{\partial \rho} Q_1 + \left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda} \right) \frac{\partial}{\partial \rho} Q_1 \right) \left(j + \frac{ZM}{\lambda} \right)^{-1} - \left(j - \frac{ZM}{\lambda} \right) Q_1 \\
&\quad + \left(\gamma - \rho + \frac{ZE}{\lambda} \right) \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} Q_1 + \left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda} \right) Q_1 \right) \left(j + \frac{ZM}{\lambda} \right)^{-1} \\
&= \rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_1 \left(j + \frac{ZM}{\lambda} \right)^{-1} + \rho \left(1 + \gamma - \frac{ZE}{\lambda} + \gamma - \rho + \frac{ZE}{\lambda} \right) \left(j + \frac{ZM}{\lambda} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho} Q_1 \\
&\quad + \left(- \left(j - \frac{ZM}{\lambda} \right) \left(j + \frac{ZM}{\lambda} \right) + \left(\gamma - \rho + \frac{ZE}{\lambda} \right) \left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda} \right) \right) \left(j + \frac{ZM}{\lambda} \right)^{-1} Q_1 \\
\Rightarrow 0 &= \rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_1 + \rho (1 + 2\gamma - \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} Q_1 \\
&\quad + \left(-j^2 + \frac{Z^2 M^2}{\lambda^2} + \gamma^2 - \frac{\gamma ZE}{\lambda} - \rho\gamma + \frac{\rho ZE}{\lambda} + \frac{\gamma ZE}{\lambda} - \frac{Z^2 E^2}{\lambda^2} \right) Q_1 \\
\Rightarrow 0 &= \rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_1 + \rho (1 + 2\gamma - \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} Q_1 + \left(-j^2 + \alpha^2 + \gamma^2 - \rho\gamma + \frac{\rho ZE}{\lambda} \right) Q_1 \\
&= \rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_1 + \rho (1 + 2\gamma - \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} Q_1 - \rho \left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda} \right) Q_1 \\
\Rightarrow 0 &= \rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Q_1 + (1 + 2\gamma - \rho) \frac{\partial}{\partial \rho} Q_1 - \left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda} \right) Q_1.
\end{aligned}$$

Deze vergelijkingen hebben de vorm van de Kummer differentiaalvergelijkingen. Deze worden gegeven door:

$$z \frac{d^2}{dz^2} \mathcal{F} + (c - z) \frac{d}{dz} \mathcal{F} - a \mathcal{F} = 0.$$

De oplossing hiervan is de confluyente hypergeometrische functie $\mathcal{F}(a, c; z)$. Deze is gedefinieerd als volgt:

$$\mathcal{F}(a, c; z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n}{(c)_n} \frac{z^n}{n!}.$$

In deze formule komt het Pochhammersymbool $(a)_n$ voor. Dit is gedefinieerd volgens de recursierelatie: $(a)_n/(a)_{n-1} = a + n - 1$, met randvoorwaarde $(a)_0 = 1$. We kunnen dit in formulevorm schrijven als: $(a)_n = \Gamma(a + n)/\Gamma(a)$. Als we de algemene Kummer differentiaalvergelijking vergelijken met de vergelijkingen voor Q_1 en Q_2 , dan vinden we dat deze functies gegeven worden door:

$$Q_1 = C_1 \mathcal{F}\left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda}, 1 + 2\gamma; \rho\right) \quad \text{en} \quad Q_2 = C_2 \mathcal{F}\left(1 + \gamma - \frac{ZE}{\lambda}, 1 + 2\gamma; \rho\right).$$

De confluyente hypergeometrische functie heeft de eigenschap $\mathcal{F}(a, c; 0) = 1$. Als we dus formules 5.3 in $r = 0$ beschouwen, dan vinden we dat de verhouding tussen de parameters gegeven wordt door:

$$c_{12} \equiv \frac{C_2}{C_1} = \frac{\gamma - \frac{ZE}{\lambda}}{j + \frac{ZM}{\lambda}} = \frac{j - \frac{ZM}{\lambda}}{\gamma + \frac{ZE}{\lambda}}.$$

Met deze verhouding kunnen we de componenten van de golffunctie dus schrijven als:

$$F = C_1 \sqrt{M + E} e^{-\rho/2} \rho^{\gamma - \frac{1}{2}} \left[\mathcal{F}\left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda}, 1 + 2\gamma; \rho\right) + c_{12} \mathcal{F}\left(1 + \gamma - \frac{ZE}{\lambda}, 1 + 2\gamma; \rho\right) \right], \quad (5.4a)$$

$$G = C_1 \sqrt{M - E} e^{-\rho/2} \rho^{\gamma - \frac{1}{2}} \left[\mathcal{F}\left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda}, 1 + 2\gamma; \rho\right) - c_{12} \mathcal{F}\left(1 + \gamma - \frac{ZE}{\lambda}, 1 + 2\gamma; \rho\right) \right]. \quad (5.4b)$$

Door de factor $e^{-\rho/2}$ in de oplossing, worden de componenten van de golffunctie nul op oneindig als de reeksontwikkeling van $\mathcal{F}$ eindig zijn. De confluyente hypergeometrische functies hebben als eigenschap dat een functie $\mathcal{F}(-n, b, z)$ met n een natuurlijk getal, een polynoom is van graad kleiner of gelijk aan n [24]. We vinden dus gebonden toestanden als geldt dat:

$$\gamma(j) - \frac{ZE_{nj}}{\lambda(E_{nj})} = -n \quad \text{met} \quad \begin{cases} n = 0, 1, 2, \dots & \text{als } j > 0, \\ n = 1, 2, \dots & \text{als } j < 0. \end{cases}$$

Merk op dat het linkerlid overeenkomt met de teller van c_{12} . We kunnen de voorwaarde voor gebonden toestanden nu omvormen naar een formule voor de energie van deze toestanden. Hierbij moeten we rekening houden met de energie-afhankelijkheid van λ . Dit geeft:

$$\begin{aligned} ZE_{nj} &= (\gamma(j) + n) \sqrt{M^2 - E_{nj}^2} \implies Z^2 E_{nj}^2 = (\gamma(j) + n)^2 (M^2 - E_{nj}^2) \\ \implies \left(Z^2 + (\gamma(j) + n)^2 \right) E_{nj}^2 &= (\gamma(j) + n)^2 M^2 \implies E_{nj}^2 = \frac{(\gamma(j) + n)^2 M^2}{Z^2 + (\gamma(j) + n)^2} = \frac{M^2}{1 + \frac{Z^2}{(\gamma(j) + n)^2}} \\ \implies E_{nj} &= \frac{M \operatorname{sgn}(Z)}{\sqrt{1 + \frac{Z^2}{(\gamma(j) + n)^2}}} \quad \text{met} \quad \gamma(j) = \sqrt{j^2 - Z^2}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Hier hebben we $\operatorname{sgn}(Z)$ toegevoegd, omdat in de eerste gelijkheid hier het rechterlid positief is, waardoor Z en E_{nj} hetzelfde teken moeten hebben. We zien hier dus dat de gebonden toestanden een dubbele ont-aarding hebben, want $E_{nj} = E_{n,-j}$. We kunnen de normalisatie van de toestanden bepalen door de limiet $r \rightarrow \infty$ te vergelijken met hetgeen we verwachten uit verstrooiingstheorie. Voor een Coulombpotentiaal verwachten we [18]:

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} F(r) &= \frac{\hbar \lambda}{M v_f} \sqrt{\frac{(M v_F^2 + E)(j + Z M v_F / \hbar \lambda)}{2 \hbar v_F Z n! \Gamma(1 + 2\gamma + n)}} (2\lambda r)^{n+\gamma} \frac{e^{-\lambda r}}{\sqrt{r}} \\ &= \underbrace{\frac{\lambda}{M} \sqrt{\frac{(M + E)(j + Z M / \lambda)}{2 Z n! \Gamma(1 + 2\gamma + n)}}}_{A(r)} \underbrace{(2\lambda r)^{n+\gamma} \frac{e^{-\lambda r}}{\sqrt{r}}}_{\lim_{r \rightarrow \infty} R(r)}. \end{aligned}$$

Hierbij komt $R(r)$ overeen met het radiële deel van de golffunctie in een sferische basis zoals in het geval zonder potentiaal. De factor $A(r)$ komt hier overeen met een parameter die bepaald zou moeten worden door de randvoorwaarden. Door de vorm van de Coulombpotentiaal is deze parameter nu echter ook afhankelijk geworden van de afstand tot de oorsprong.

Het gedrag in de limiet naar oneindig van een polynoom is gelijk aan het gedrag van de grootste orde

term van die polynoom. Tussen de vierkante haakjes van de gevonden oplossingen (formules 5.4) staat de som van een polynoom van graad $n = -\gamma + ZE/\lambda$ en een polynoom van graad $n - 1$, hetgeen terug een polynoom van graad n is. In de limiet $r \rightarrow \infty$ vinden we dus dat het gedrag van hetgeen tussen de haakjes staat gegeven wordt door:

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} \mathcal{F}\left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda}, 1 + 2\gamma, \rho\right) &= \frac{(\gamma - \frac{ZE}{\lambda})_n \rho^n}{(1 + 2\gamma)_n n!} = \frac{(-n)_n \rho^n}{(1 + 2\gamma)_n n!} = \frac{(-1)^n n! \Gamma(1 + 2\gamma)}{\Gamma(1 + 2\gamma + n)} \frac{\rho^n}{n!} \\ &= \frac{(-1)^n \Gamma(1 + 2\gamma)}{\Gamma(1 + 2\gamma + n)} \rho^n. \end{aligned}$$

Hierbij hebben we gebruik gemaakt van de definitie van het Pochhammersymbool met Gamma-functies. Anderzijds hebben we gebruikt dat de Pochhammerfunctie als eigenschap heeft dat voor natuurlijke getallen n geldt dat $(-n)_n = (-n)(-n+1)\dots(-2)(-1) = (-1)^n 1 \cdot 2 \dots (n-1)n = (-1)^n n!$. We vinden dus dat het gedrag op oneindig van de gevonden golffunctie gegeven wordt door:

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} F(r) &= (-1)^n C_1 \sqrt{M+E} \frac{\Gamma(1+2\gamma)}{\Gamma(1+2\gamma+n)} e^{-\rho/2} \rho^{n+\gamma-\frac{1}{2}} \\ &= (-1)^n C_1 \sqrt{M+E} \frac{\Gamma(1+2\gamma)}{\Gamma(1+2\gamma+n)} e^{-\lambda r} (2\lambda r)^{n+\gamma-\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

We kunnen nu de verwachtte limiet vergelijken met de gevonden limiet. Dan vinden we voor C_1 :

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{M} \sqrt{\frac{(M+E)(j+ZM/\lambda)}{2Zn!\Gamma(1+2\gamma+n)}} (2\lambda r)^{n+\gamma} &= (-1)^n C_1 \sqrt{M+E} \frac{\Gamma(1+2\gamma)}{\Gamma(1+2\gamma+n)} (2\lambda r)^{n+\gamma-\frac{1}{2}} \sqrt{r} \\ \Rightarrow C_1 &= (-1)^n \frac{\lambda^{3/2}}{M\Gamma(1+2\gamma)} \sqrt{\frac{\Gamma(1+2\gamma+n)(j+ZM/\lambda)}{Zn!}}. \end{aligned}$$

De afleiding voor de andere component is volledig analoog, alleen hebben we dan altijd $\sqrt{M-E}$ in plaats van $\sqrt{M+E}$. Merk op dat we wel dezelfde normalisatiefactor uitkomen. Als we deze nu invullen, dan vinden we dat het radiële deel van de gebonden toestanden van een deeltje beschreven door de Dirac Hamiltoniaan in de buurt van één lading gegeven wordt door:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} F(r) \\ G(r) \end{pmatrix} &= \frac{(-1)^n \lambda^{3/2}}{M\Gamma(1+2\gamma)} \sqrt{\frac{\Gamma(1+2\gamma+n)(j+ZM/\lambda)}{Zn!}} e^{-\lambda r} (2\lambda r)^{\gamma-\frac{1}{2}} \\ &\times \begin{pmatrix} \sqrt{M+E} \left[\mathcal{F}\left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda}, 1+2\gamma; 2\lambda r\right) - \frac{\gamma - \frac{ZE}{\lambda}}{j + \frac{ZE}{\lambda}} \mathcal{F}\left(1 + \gamma - \frac{ZE}{\lambda}, 1+2\gamma; 2\lambda r\right) \right] \\ \sqrt{M-E} \left[\mathcal{F}\left(\gamma - \frac{ZE}{\lambda}, 1+2\gamma; 2\lambda r\right) + \frac{\gamma - \frac{ZE}{\lambda}}{j + \frac{ZE}{\lambda}} \mathcal{F}\left(1 + \gamma - \frac{ZE}{\lambda}, 1+2\gamma; 2\lambda r\right) \right] \end{pmatrix} \\ &= \frac{(-1)^n \lambda^{3/2}}{M\Gamma(1+2\gamma)} \sqrt{\frac{\Gamma(1+2\gamma+n)}{Zn!(j+ZM/\lambda)}} e^{-\lambda r} (2\lambda r)^{\gamma-\frac{1}{2}} \\ &\times \begin{pmatrix} \sqrt{M+E} [(j+ZM/\lambda) \mathcal{F}(-n, 1+2\gamma; 2\lambda r) - n \mathcal{F}(1-n, 1+2\gamma; 2\lambda r)] \\ \sqrt{M-E} [(j+ZM/\lambda) \mathcal{F}(-n, 1+2\gamma; 2\lambda r) + n \mathcal{F}(1-n, 1+2\gamma; 2\lambda r)] \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Om de volledige golffunctie te vinden moeten we dit enkel vermenigvuldigen met de bijhorende radiële component. De tweede component vermenigvuldigen we nog met een factor i per conventie.

In de rest van deze thesis zijn we geïnteresseerd in de grondtoestand van een systeem met een positieve lading, zodat $Z > 0$. We zoeken dus de toestand die formule 5.5 minimaliseert. Om te zien welke dit is vullen we de definitie van γ in:

$$E_{nj} = \frac{M}{\sqrt{1 + \frac{Z^2}{(\gamma(j)+n)^2}}} = \frac{M}{\sqrt{1 + \frac{Z^2}{(\sqrt{j^2 - Z^2} + n)^2}}}.$$

De energie is dus minimaal als hetgeen onder de wortel staat maximaal is. Dit gebeurt als het kwadraat minimaal is. Zowel $\gamma(j)$ en n zijn positief, dus hun som is minimaal als ze elk zelf minimaal zijn. Aangezien geldt dat $j^2 > Z^2$, is de wortel minimaal als j^2 minimaal is, dus als $j = \pm \frac{1}{2}$. De minimale waarde van n is nul, maar komt enkel voor als $j > 0$. De grondtoestand wordt dus gekarakteriseerd door

de kwantumgetallen $(n = 0, j = \frac{1}{2})$. De energie die bij deze toestand hoort is dan:

$$E_{0, \frac{1}{2}} = \frac{M}{\sqrt{1 + \frac{Z^2}{\left(\sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 - Z^2} + 0\right)^2}}} = \frac{M}{\sqrt{1 + \frac{Z^2}{\left(\frac{1}{2}\right)^2 - Z^2}}} = \frac{M\sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 - Z^2}}{\sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 + Z^2}} = 2M\sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 - Z^2} = M\sqrt{1 - 4Z^2}.$$

De radiële delen van de componenten van de golfvector kunnen gevonden worden door de kwantumgetallen in te vullen in formule 5.6. Hierdoor krijgen we in de eerste term een confluyente hypergeometrische functie van de vorm $\mathcal{F}(0, b; z) = 1$ en valt de tweede term tussen de vierkante haakjes weg aangezien we daarbij vermenigvuldigen met $n = 0$. Dit geeft:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} F(r) \\ G(r) \end{pmatrix} &= \frac{\lambda^{3/2}}{M\Gamma(1+2\gamma)} \sqrt{\frac{\Gamma(1+2\gamma)}{Z\left(\frac{1}{2} + ZM/\lambda\right)}} e^{-\lambda r} (2\lambda r)^{\gamma - \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{M+E} \left(\frac{1}{2} + ZM/\lambda\right) \mathcal{F}(0, 1+2\gamma; 2\lambda r) \\ \sqrt{M-E} \left(\frac{1}{2} + ZM/\lambda\right) \mathcal{F}(0, 1+2\gamma; 2\lambda r) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\lambda^{3/2}}{M\sqrt{\Gamma(1+2\gamma)}} \sqrt{\frac{1}{2Z} + \frac{M}{\lambda}} e^{-\lambda r} (2\lambda r)^{\gamma - \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{M+E} \\ \sqrt{M-E} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

We kunnen dit nu vermenigvuldigen met het bijhorende angulaire deel namelijk $\Theta_0(\theta)$ en $i\Theta_1(\theta)$ om de volledige grondtoestand te vinden. Dit geeft:

$$\Psi_0(r, \theta) = \frac{\lambda^{3/2}}{M\sqrt{2\pi\Gamma(1+2\gamma)}} \sqrt{\frac{1}{2Z} + M/\lambda} e^{-\lambda r} (2\lambda r)^{\gamma - \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{M+E} \\ ie^{i\theta} \sqrt{M-E} \end{pmatrix}.$$

We willen in deze thesis onze resultaten voor het 2D probleem vergelijken met de resultaten in [25]. Daar wordt gewerkt met de grootte van de bandgap $\Delta = Mv_F^2$ in plaats van M . Hiervoor kunnen we gewoon de substitutie $M \rightarrow \Delta$ gebruiken. We vinden dan dat de energie van de grondtoestand gegeven wordt door:

$$E_0 = \xi\Delta = \Delta\sqrt{1 - 4Z^2}. \quad (5.7)$$

We hebben hier ξ gedefiniëerd om latere formules te vereenvoudigen. Om te beginnen merken we op dat we $\gamma\left(\frac{1}{2}\right)$ kunnen schrijven als:

$$\gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 - Z^2} = \frac{1}{2}\sqrt{1 - 4Z^2} = \frac{\xi}{2}.$$

Verder krijgen we in deze notatie dat er geldt:

$$\begin{aligned} \sqrt{M \pm E} &\rightarrow \sqrt{\Delta \pm \xi\Delta} = \sqrt{(1 \pm \xi)\Delta} \\ \Rightarrow \lambda = \sqrt{M^2 - E^2} &\rightarrow \sqrt{\Delta^2 - E^2} = \sqrt{\Delta^2 - \Delta^2\sqrt{1 - 4Z^2}^2} = \Delta\sqrt{1 - 1 + 4Z^2} = 2Z\Delta. \end{aligned}$$

Als we deze nieuwe notatie gebruiken dan vinden we dat de grondtoestand gegeven wordt door:

$$\begin{aligned} \Psi_0(r, \theta) &= \frac{(2Z\Delta)^{3/2}}{\Delta\sqrt{2\pi\Gamma(1+\xi)}} \sqrt{\frac{1}{2Z} + \frac{\Delta}{2Z\Delta}} e^{-2Z\Delta r} (4Z\Delta r)^{\frac{\xi}{2} - \frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{\Delta}\sqrt{1+\xi} \\ ie^{i\theta}\sqrt{\Delta}\sqrt{1-\xi} \end{pmatrix} \\ &= \frac{2Z\Delta}{\sqrt{\pi\Gamma(1+\xi)}} e^{-2Z\Delta r} (4Z\Delta r)^{(\xi-1)/2} \begin{pmatrix} \sqrt{1+\xi} \\ ie^{i\theta}\sqrt{1-\xi} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

In de paper waar we onze resultaten mee vergelijken, introduceren ze de lengtemaat $R_\Delta = \hbar v_F / \Delta = 1/\Delta$ in de gekozen eenheden. We vinden dus dat de grondtoestand van een deeltje dat beschreven wordt door de Dirac Hamiltoniaan, in de buurt van een lading gegeven wordt door:

$$\Psi_0(r, \theta) = \frac{2Z}{\sqrt{\pi\Gamma(1+\xi)}R_\Delta} \left(\frac{4Zr}{R_\Delta}\right)^{(\xi-1)/2} e^{-2Zr/R_\Delta} \begin{pmatrix} \sqrt{1+\xi} \\ ie^{i\theta}\sqrt{1-\xi} \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

Dit is hetzelfde resultaat als in [25]. Daar werd echter gebruik gemaakt van de Hartree eenheden. Als we overschakelen merken we namelijk dat er geen extra factoren moeten v_F verschijnen om de eenheden te doen kloppen. In de rest van deze paper zullen we altijd Hartree eenheden gebruiken.

Hoofdstuk 6

Één Coulomblading in een grafeen nanoribbon

In dit hoofdstuk bestuderen we een 1D systeem met één lading. Hiervoor baseren we ons op [26]. Hierin worden de Hartree eenheden $\hbar = e = 1$ gebruikt, dus deze gebruiken we ook in dit hoofdstuk.

De Hamiltoniaan voor een 1D Dirac systeem met 1 lading en een energiekloof $2\hbar v_F \Delta$ wordt beschreven door de volgende Hamiltoniaan:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{1D} &= v_F \hat{p}_x \sigma_x + \hbar v_F \Delta \sigma_y + U(x) = -i\hbar v_F \partial_x \sigma_x \hbar v_F \Delta \sigma_y + U(x) \\ &= i\hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & -\partial_x - \Delta \\ -\partial_x + \Delta & 0 \end{pmatrix} + U_{1D}(x),\end{aligned}$$

met $U_{1D}(x)$ de 1D Coulombpotentialiaal. Merk op dat onze definitie van Δ hier verschilt van die in het 2D probleem, aangezien daar $\Delta_{(2D)}$ de grootte van de gap was en al de eenheden van energie had, terwijl Δ hier een inverse afstand is.

We kunnen de 1D Dirac vergelijking herschrijven als volgt:

$$\frac{1}{i\hbar v_F} (E - U_{1D}(x)) \begin{pmatrix} \varphi_1(x) \\ \varphi_2(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\partial_x - \Delta \\ -\partial_x + \Delta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1(x) \\ \varphi_2(x) \end{pmatrix}.$$

We kunnen dit nu herschrijven door gebruik te maken van de unitaire transformatie $U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$.

Deze transformatie is unitair, want U is een symmetrische reële matrix, dus $U^\dagger = U$. In dit geval geldt dus:

$$U^\dagger U = UU = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+1 & 1-1 \\ 1-1 & 1+1 \end{pmatrix} = I,$$

met I de eenheidsmatrix, dus $U^\dagger = U^{-1}$. Deze transformatie toepassen op de matrix in het rechterlid van voorgaande vergelijking geeft:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -\partial_x - \Delta \\ -\partial_x + \Delta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\partial_x + \Delta & -\partial_x - \Delta \\ +\partial_x - \Delta & -\partial_x - \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\partial_x + \Delta - \partial_x - \Delta & -\partial_x + \Delta + \partial_x + \Delta \\ +\partial_x - \Delta - \partial_x - \Delta & +\partial_x - \Delta + \partial_x + \Delta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -\partial_x & \Delta \\ -\Delta & +\partial_x \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Door de transformatie toe te passen op de golfvectoren $(\varphi_1(x), \varphi_2(x))^\dagger$, krijgen we de golfvectoren $(\psi_1(x), \psi_2(x))^\dagger$. De transformatie toegepast op de 1D Dirac vergelijking geeft dus:

$$\begin{pmatrix} \partial_x & -\Delta \\ \Delta & -\partial_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \end{pmatrix} = i(\epsilon - V_{1D}(x)) \begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

Hierbij hebben we $\epsilon = E/\hbar v_F$ en $V_{1D}(x) = U_{1D}(x)/\hbar v_F$ ingevoerd en de formule met -1 vermenigvuldigd. We gebruiken een verschoven Coulombpotentialiaal om het systeem te beschrijven, omdat de potentialiaal

anders te snel divergeert in $x = 0$:

$$V_{1D}(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon\hbar v_F} \frac{e^2 Q}{a + |x|} = -\frac{1}{v_F} \frac{Q}{a + |x|} = -\frac{U}{a + |x|},$$

in Hartree eenheden $\hbar = e = 1$. Hierin zijn a de verschuivingslengte en $U = \alpha Q/v_F$ een variabele gerelateerd aan de lading. Uit de definitie van Z in 5.2, vinden we dat U en Z gerelateerd zijn volgens:

$$Z = \alpha c Q = \alpha c v_F U = v_F U \approx \frac{c}{300} U \approx \frac{137}{300} U = \frac{U}{U_0}, \quad (6.2)$$

in Hartree eenheden. We hebben hier $U_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{\hbar c} \frac{c}{v_F} = \alpha \frac{c}{v_F}$ ingevoerd die de rol speelt van een effectieve fijnstructuur constante. In op grafen gebaseerde systemen zoals koolstof nanotubes en grafen nanorips, is $v_F \approx \frac{c}{300}$, zodat $U_0 \approx \frac{300}{137} \approx 2.19$. [27]

Als we de potentiaal nu invullen in formule 6.1, dan krijgen we twee gekoppelde formules voor de componenten van de golf functie:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \psi_1 - \Delta \psi_2 = i \left(\epsilon + \frac{U}{a+|x|} \right) \psi_1, \\ \Delta \psi_1 - \frac{\partial}{\partial x} \psi_2 = i \left(\epsilon + \frac{U}{a+|x|} \right) \psi_2. \end{cases} \implies \begin{cases} \psi_2 = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial}{\partial x} \psi_1 - \frac{i}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{U}{a+|x|} \right) \psi_1, \\ \psi_1 = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial}{\partial x} \psi_2 + \frac{i}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{U}{a+|x|} \right) \psi_2. \end{cases} \quad (6.3)$$

Stel dat we de verschuivingslengte niet in hadden gevoerd. Als we dan zoals in subsectie 5.1.2 aannamen dat de componenten van de golf functie evenredig zijn met x^α in de limiet $x \rightarrow 0$, dan zouden we in deze limiet volgende relaties vinden:

$$\alpha x^{\alpha-1} = i U x^{\alpha-1} \quad \text{en} \quad -\alpha x^{\alpha-1} = i U x^{\alpha-1}.$$

Dit heeft enkel als oplossing $\alpha = U = 0$, maar dan hebben we geen lading meer. Dus we moeten de verschuivingslengte a gebruiken.

We kunnen de formules 6.3 voor ψ_1 en ψ_2 nu terug invullen in de formule waar we de andere component uit hebben gehaald. Dan krijgen we:

$$\begin{cases} \Delta \psi_1 - \frac{1}{\Delta} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_1 + \frac{i}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{U}{a+|x|} \right) \frac{\partial}{\partial x} \psi_1 - \frac{i}{\Delta} \frac{U}{(a+|x|)^2} \text{sgn}(x) \psi_1 = \frac{i}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{U}{a+|x|} \right) \frac{\partial}{\partial x} \psi_1 + \frac{1}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{U}{a+|x|} \right)^2 \psi_1 \\ \frac{1}{\Delta} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_2 + \frac{i}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{U}{a+|x|} \right) \frac{\partial}{\partial x} \psi_2 - \frac{i}{\Delta} \frac{U}{(a+|x|)^2} \text{sgn}(x) \psi_2 - \Delta \psi_2 = \frac{i}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{U}{a+|x|} \right) \frac{\partial}{\partial x} \psi_2 - \frac{1}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{U}{a+|x|} \right)^2 \psi_2. \end{cases}$$

We krijgen dus twee tweede orde differentiaalvergelijkingen:

$$\frac{\partial^2 \psi_{1,2}}{\partial x^2} = \left[\Delta^2 \mp i \frac{U}{(a+|x|)^2} \text{sgn}(x) - \left(\epsilon + \frac{U}{a+|x|} \right)^2 \right] \psi_{1,2}. \quad (6.4)$$

Hierbij komt het minteken overeen met de differentiaalvergelijking voor ψ_1 en het plusteken met die voor ψ_2 . Aangezien we hier absolute waarden en een sign-functie hebben, beschouwen we twee gebieden: gebied I met $x < 0$ en gebied II met $x > 0$. We lossen hier de differentiaalvergelijking voor ψ_1 op in gebied II.

Eerst expanderen we de kwadratische term en introduceren we de variabele $\kappa = \sqrt{\Delta^2 - \epsilon^2}$. Aangezien we geïnteresseerd zijn in de gebonden toestanden waarvoor geldt $|\epsilon| < |\Delta|$, geldt $\kappa > 0$.

$$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} = \left[\Delta^2 - i \frac{U}{(a+x)^2} - \epsilon^2 - \frac{2\epsilon U}{a+x} - \frac{U^2}{(a+x)^2} \right] \psi_1 = \left[\kappa^2 - \frac{2\epsilon U}{a+x} - \frac{U^2 + iU}{(a+x)^2} \right] \psi_1.$$

We kunnen nu de variabele $\xi = 2\kappa(a+x)$ definiëren. Dan krijgen we voor de afgeleiden:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \xi} = 2\kappa \frac{\partial}{\partial \xi} \quad \text{en} \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) = 2\kappa \frac{\partial}{\partial \xi} \left(2\kappa \frac{\partial}{\partial \xi} \right) = 4\kappa^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}.$$

We vinden dan voor de differentiaalvergelijking:

$$4\kappa^2 \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \xi^2} = \left[\kappa^2 - \frac{4\kappa\epsilon U}{\xi} - \frac{4\kappa^2 (U^2 + iU)}{\xi^2} \right] \psi_1 \implies \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \xi^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\epsilon U}{\kappa \xi} + \frac{U^2 + iU}{\xi^2} \right] \psi_1.$$

We kunnen nu de twee nieuwe parameters μ en ν definiëren als volgt:

$$\mu = \frac{\epsilon U}{\kappa} \quad \text{en} \quad \nu = iU - \frac{1}{2} \implies \nu^2 = -U^2 - iU + \frac{1}{4}.$$

We kunnen dit nu invullen in de differentiaalvergelijking, dan bekomen we:

$$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \xi^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\mu}{\xi} + \frac{\frac{1}{4} - \nu^2}{\xi^2} \right] \psi_1. \quad (6.5)$$

Dit is de bekende Whittaker differentiaalvergelijking. Deze heeft de Whittakerfuncties als oplossingen. Aangezien we als randvoorwaarden hebben dat de golffunctie normeerbaar is, zijn enkel de Whittaker functies van de tweede soort een oplossing, aangezien die van de eerste soort divergeert op oneindig. We vinden dus als oplossing van de differentiaalvergelijking:

$$\psi_1(x > 0) = W_{\mu, \nu}(\xi_{\text{II}}) = \xi_{\text{II}}^{1/2+\nu} e^{-\xi_{\text{II}}/2} U\left(\frac{1}{2} + \nu - \mu, 1 + 2\nu, \xi_{\text{II}}\right).$$

Hierbij duidt het subscript II op het feit dat dit de keuze van ξ is in het gebied $x > 0$. In deze formule is $U(a, b, \xi_{\text{II}})$ de Kummer confluent hypergeometrische functie die gedefiniëerd is als:

$$U(a, b, \xi_{\text{II}}) = \frac{\Gamma(1-b)}{\Gamma(a-b+1)} \mathcal{F}(a, b, \xi_{\text{II}}) + \frac{\Gamma(b-1)}{\Gamma(a)} \xi_{\text{II}}^{1-b} \mathcal{F}(a-b+1, 2-b, \xi_{\text{II}}).$$

In deze formule is $\mathcal{F}(a, b, \xi_{\text{II}})$ opnieuw de confluent hypergeometrische functie van de eerste soort, die we ook zijn tegengekomen in het 2D geval.

De oplossing voor ψ_{II} in het gebied $x > 0$ is volledig analoog. Het tekenverschil tussen de vergelijkingen voor ψ_1 en ψ_2 wordt opgeheven door het tekenverschil van de sign-functie. We krijgen dus overal dezelfde formules, maar met de substitutie $a + x \rightarrow a - x$. Als we dan de variabele $\xi = 2\kappa(a - x)$ definiëren, krijgen we een minteken bij de eerste afgeleide dat zichzelf opheft bij de tweede afgeleide. We vinden dus exact dezelfde differentiaalvergelijking, met dezelfde oplossingen, maar met een andere definitie van ξ .

De oplossing voor ψ_1 in gebied I is terug te vinden in de appendix en de oplossingen voor ψ_2 in gebied II is analoog. We kunnen de resultaten dan noteren als:

$$\psi_{\text{I}}(x) = \begin{pmatrix} AW_{\mu, \nu+1}(\xi_{\text{I}}) \\ BW_{\mu, \nu}(\xi_{\text{I}}) \end{pmatrix} \quad \text{en} \quad \psi_{\text{II}}(x) = \begin{pmatrix} CW_{\mu, \nu}(\xi_{\text{II}}) \\ DW_{\mu, \nu+1}(\xi_{\text{II}}) \end{pmatrix}.$$

Hierin is $\xi_{\text{I}} = 2\kappa(a - x)$ en $\xi_{\text{II}} = 2\kappa(a + x)$. De Whittaker functie heeft als eigenschap dat als μ en z overal reëel zijn, de functiewaarde ook overal reëel is. In dit geval is enkel μ complex, waardoor de gevonden Whittaker functies ook overal reëel zijn.

We kunnen de relaties tussen de componenten van de golffunctie in één gebied vinden door deze in te vullen in formule 6.3. In gebied I wordt dit:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\Delta} \frac{\partial}{\partial x} \psi_2 + \frac{i}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{U}{a + |x|} \right) \psi_2 \quad \text{en} \quad \psi_2 = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial}{\partial x} \psi_1 - \frac{i}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{U}{a + |x|} \right) \psi_1 \\ \implies AW_{\mu, \nu+1}(\xi_{\text{I}}) &= \frac{B}{\Delta} \frac{\partial}{\partial x} W_{\mu, \nu}(\xi_{\text{I}}) + \frac{iB}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{2\kappa U}{\xi_{\text{I}}} \right) W_{\mu, \nu}(\xi_{\text{I}}) \quad \text{en} \\ BW_{\mu, \nu}(\xi_{\text{I}}) &= \frac{A}{\Delta} \frac{\partial}{\partial x} W_{\mu, \nu+1}(\xi_{\text{I}}) - \frac{iA}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{2\kappa U}{\xi_{\text{I}}} \right) W_{\mu, \nu+1}(\xi_{\text{I}}). \end{aligned}$$

Hier hebben we gebruikt dat in gebied I geldt dat $2\kappa(a + |x|) = \xi_{\text{I}}$. De afgeleide van de Whittaker functie wordt gegeven door:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} W_{\mu, \nu(+1)}(\xi_{\text{I}}) &= -2\kappa \left(\frac{(\xi_{\text{I}} - 2\mu)W_{\mu, \nu(+1)}(\xi_{\text{I}}) - 2W_{\mu+1, \nu(+1)}(\xi_{\text{I}})}{2\xi_{\text{I}}} \right) \\ &= -\kappa W_{\mu, \nu(+1)}(\xi_{\text{I}}) + \frac{2\kappa\mu}{\xi_{\text{I}}} W_{\mu, \nu(+1)}(\xi_{\text{I}}) + \frac{2\kappa}{\xi_{\text{I}}} W_{\mu+1, \nu(+1)}(\xi_{\text{I}}). \end{aligned}$$

Als we dit nu invullen in voorgaande formule, dan vinden we:

$$\begin{aligned} AW_{\mu, \nu+1}(\xi_{\text{I}}) &= -\frac{B\kappa}{\Delta} W_{\mu, \nu}(\xi_{\text{I}}) + \frac{2B\kappa\mu}{\xi_{\text{I}}\Delta} W_{\mu, \nu}(\xi_{\text{I}}) + \frac{2B\kappa}{\xi_{\text{I}}\Delta} W_{\mu+1, \nu}(\xi_{\text{I}}) + \frac{iB}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{2\kappa U}{\xi_{\text{I}}} \right) W_{\mu, \nu}(\xi_{\text{I}}), \\ BW_{\mu, \nu}(\xi_{\text{I}}) &= -\frac{A\kappa}{\Delta} W_{\mu, \nu+1}(\xi_{\text{I}}) + \frac{2A\kappa\mu}{\xi_{\text{I}}\Delta} W_{\mu, \nu+1}(\xi_{\text{I}}) + \frac{2A\kappa}{\xi_{\text{I}}\Delta} W_{\mu+1, \nu+1}(\xi_{\text{I}}) - \frac{iA}{\Delta} \left(\epsilon + \frac{2\kappa U}{\xi_{\text{I}}} \right) W_{\mu, \nu+1}(\xi_{\text{I}}). \end{aligned}$$

We kunnen deze formules omvormen, dan vinden we:

$$A = \left[-\kappa + \frac{2\kappa\mu}{\xi_I} + \frac{2\kappa}{\xi_I} \frac{W_{\mu+1,\nu}(\xi_I)}{W_{\mu,\nu}(\xi_I)} + i \left(\epsilon + \frac{2\kappa U}{\xi_I} \right) \right] \frac{W_{\mu,\nu}(\xi_I)}{W_{\mu,\nu+1}(\xi_I)} \frac{B}{\Delta},$$

$$B = \left[-\kappa + \frac{2\kappa\mu}{\xi_I} + \frac{2\kappa}{\xi_I} \frac{W_{\mu+1,\nu+1}(\xi_I)}{W_{\mu,\nu+1}(\xi_I)} - i \left(\epsilon + \frac{2\kappa U}{\xi_I} \right) \right] \frac{W_{\mu,\nu+1}(\xi_I)}{W_{\mu,\nu}(\xi_I)} \frac{A}{\Delta}.$$

Merk op dat dit altijd moet gelden en dus onafhankelijk is van ξ_I . In het bijzonder moet dit gelden in de limiet $x \rightarrow -\infty$, dus $\xi \rightarrow \infty$. In die limiet verhouden de Whittaker functies die in deze formules voorkomen zich als volgt:

$$\lim_{\xi_I \rightarrow \infty} \frac{W_{\mu+1,\nu+1}(\xi_I)}{W_{\mu,\nu+1}(\xi_I)} \sim \lim_{\xi_I \rightarrow \infty} \xi_I \quad \text{en} \quad \lim_{\xi_I \rightarrow \infty} \frac{W_{\mu,\nu}(\xi_I)}{W_{\mu,\nu+1}(\xi_I)} = 1.$$

Als we dit dan invullen in de vergelijkingen voor A en B, dan krijgen we:

$$A = \lim_{\xi_I \rightarrow \infty} \left[-\kappa + \frac{2\kappa\mu}{\xi_I} + 2\kappa + i \left(\epsilon + \frac{2\kappa U}{\xi_I} \right) \right] \frac{B}{\Delta} = \frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} B,$$

$$B = \lim_{\xi_I \rightarrow \infty} \left[-\kappa + \frac{2\kappa\mu}{\xi_I} + 2\kappa - i \left(\epsilon + \frac{2\kappa U}{\xi_I} \right) \right] \frac{A}{\Delta} = \frac{\kappa - i\epsilon}{\Delta} A.$$

Deze formules zijn equivalent, want als we de formule voor B in die voor A invullen, dan krijgen we:

$$A = \frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} \frac{\kappa - i\epsilon}{\Delta} A = \frac{\kappa^2 + \epsilon^2}{\Delta^2} A = \frac{\Delta^2 - \epsilon^2 + \epsilon^2}{\Delta^2} A = A.$$

Voor gebied II werken we met $\xi_{II} = 2\kappa(a + x)$, waardoor het minteken vooraan in de afgeleide niet verschijnt en de overeenkomstige termen van teken veranderen. In dat geval vinden we in de limiet $\xi_{II} \rightarrow \infty$ hetzelfde resultaat, maar met $\kappa \rightarrow -\kappa$. We kunnen de golf functies dus noteren als:

$$\psi_I(x) = \frac{c_I}{\sqrt{a}} \left(\frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} \frac{W_{\mu,\nu+1}(\xi_I)}{W_{\mu,\nu}(\xi_I)} \right) \quad \text{en} \quad \psi_{II}(x) = \frac{c_{II}}{\sqrt{a}} \left(-\frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} \frac{W_{\mu,\nu}(\xi_{II})}{W_{\mu,\nu+1}(\xi_{II})} \right).$$

We kunnen gebruik maken van de randvoorwaarde dat de golf functie continu moet zijn in $x = 0$, waar $\xi_I = \xi_{II} = 2\kappa a$ om de relatie tussen c_I en c_{II} te vinden:

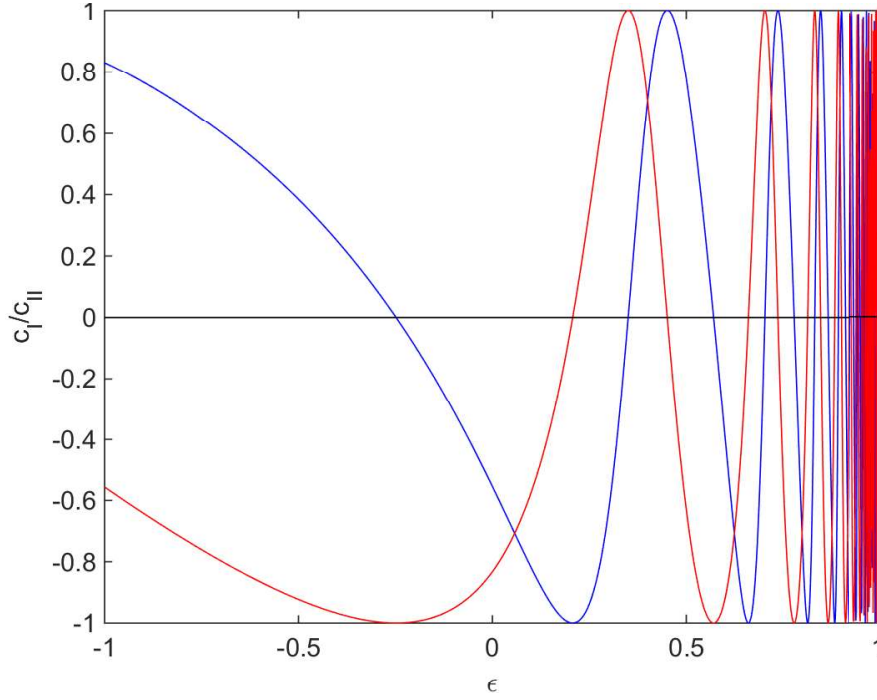
$$\begin{cases} \frac{c_I}{\sqrt{a}} \frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} W_{\mu,\nu+1}(2\kappa a) = \frac{c_{II}}{\sqrt{a}} W_{\mu,\nu}(2\kappa a) \\ \frac{c_I}{\sqrt{a}} W_{\mu,\nu}(2\kappa a) = -\frac{c_{II}}{\sqrt{a}} \frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} W_{\mu,\nu+1}(2\kappa a) \end{cases} \implies \frac{\Delta}{\kappa + i\epsilon} \frac{W_{\mu,\nu}(2\kappa a)}{W_{\mu,\nu+1}(2\kappa a)} = \frac{c_I}{c_{II}} = -\frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} \frac{W_{\mu,\nu+1}(2\kappa a)}{W_{\mu,\nu}(2\kappa a)}.$$

Aan beide vergelijkingen moet tegelijk voldaan worden dus er moet gelden:

$$-1 = \left(\frac{\Delta}{\kappa + i\epsilon} \frac{W_{\mu,\nu}(2\kappa a)}{W_{\mu,\nu+1}(2\kappa a)} \right)^2 \implies \frac{c_I}{c_{II}} = \frac{\Delta}{\kappa + i\epsilon} \frac{W_{\mu,\nu}(2\kappa a)}{W_{\mu,\nu+1}(2\kappa a)} = \pm i. \quad (6.6)$$

De enige variabelen in deze vergelijking zijn de lading U en de energie ϵ . De oplossingen van deze vergelijking geven dus de mogelijke energieën van het systeem met een bepaalde lading. Het reële en imaginaire deel van c_I/c_{II} zijn geplot in figuur 6.1. In deze figuur is te zien dat we de energie kunnen bepalen door de nulpunten van het reële deel te zoeken, aangezien het imaginaire deel dan altijd ± 1 is. Merk op dat voor de grondtoestand geldt: $c_I/c_{II} = -i$.

Anderzijds kunnen we in deze formule $\epsilon = -1$ invullen en hiervuit de lading halen waarbij de energie in de valentieband duikt. Als we dit numeriek oplossen, dan vinden we dat de kritieke lading $U_c = 1.52U_0 \approx 3.33$, met $U_0 = \alpha \frac{c}{v_F} \approx 300/137$, zoals hiervoor.



Figuur 6.1: Het reële (blauw) en imaginaire (rood) deel van de verhouding tussen de componenten van de golfvector bij $U = \frac{300}{137} \approx U_0$. Het reële deel wordt nul als het imaginaire deel ± 1 wordt.

Ten slotte bepaald c_I de normering. Deze wordt als volgt bepaald:

$$\begin{aligned}
 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} (|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2) dx = \int_{-\infty}^0 (|\psi_{I1}(x)|^2 + |\psi_{I2}(x)|^2) dx + \int_0^{\infty} (|\psi_{II1}(x)|^2 + |\psi_{II2}(x)|^2) dx \\
 &= \int_{-\infty}^0 \left(\frac{|c_I|^2}{a} \frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} \frac{\kappa - i\epsilon}{\Delta} W_{\mu, \nu+1}^*(2\kappa(a-x)) W_{\mu, \nu+1}(2\kappa(a-x)) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{|c_I|^2}{a} W_{\mu, \nu}^*(2\kappa(a-x)) W_{\mu, \nu}(2\kappa(a-x)) \right) dx \\
 &\quad + \int_0^{\infty} \left(\frac{|c_{II}|^2}{a} W_{\mu, \nu}^*(2\kappa(a+x)) W_{\mu, \nu}(2\kappa(a+x)) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{|c_{II}|^2}{a} \frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} \frac{\kappa - i\epsilon}{\Delta} W_{\mu, \nu+1}^*(2\kappa(a+x)) W_{\mu, \nu+1}(2\kappa(a+x)) \right) dx.
 \end{aligned}$$

Aangezien c_I en c_{II} enkel met een fasefactor van elkaar verschillen, geldt $|c_I|^2 = |c_{II}|^2$. Daarnaast kunnen we de definitie van κ weer gebruiken om het product van de breuken te vereenvoudigen, zoals bij de controle van de formules voor de parameters A en B.

Verder kunnen we overschakelen van integratievariabele. Voor de eerste integraal schakelen we over naar $\xi = 2\kappa(a-x)$, zodat $d\xi = -2\kappa dx$ en de integratiegrenzen worden dan $-\infty \rightarrow +\infty$ en $0 \rightarrow 2\kappa a$. Analoog, schakelen we in de tweede integraal over naar $\xi = 2\kappa(a+x)$, zodat $d\xi = 2\kappa dx$ en de integratiegrenzen $0 \rightarrow 2\kappa a$ en $+\infty \rightarrow +\infty$ worden. We kunnen met het minteken in $d\xi$ de integratiegrenzen in de eerste integraal omwissellen, waardoor de twee integralen gelijk worden. We vinden dan:

$$1 = \frac{|c_I|^2}{\kappa a} \int_{2\kappa a}^{\infty} (W_{\mu, \nu}^*(\xi) W_{\mu, \nu}(\xi) + W_{\mu, \nu+1}^*(\xi) W_{\mu, \nu+1}(\xi)) d\xi.$$

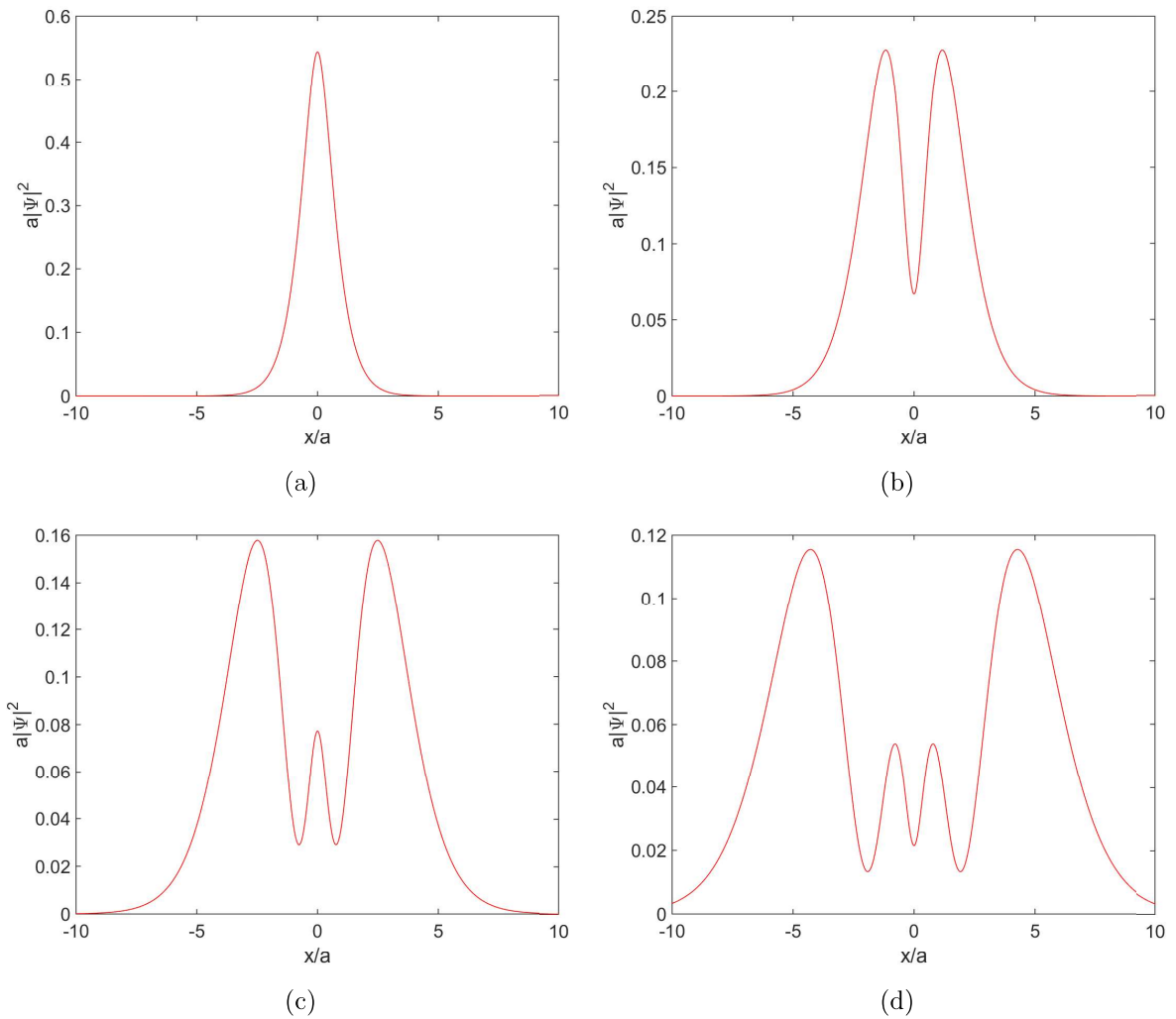
Hierbij is de factor 2 die verschijnt door de som van de twee integralen weggefallen door de factor 2 in $d\xi$. Om de normalisatie van het systeem met een bepaalde lading U te bepalen, moeten we eerst numeriek de energie van de toestand bepalen. De energie komt namelijk voor in de normalisatie in de variabele κa

en in de parameter van de Whittaker functie μ :

$$\kappa a = \sqrt{\Delta^2 - \epsilon^2} a = a\Delta \sqrt{1 - \frac{\epsilon^2}{\Delta^2}} = \sqrt{1 - \tilde{E}^2} \quad \text{en} \quad \mu = \frac{\epsilon U}{\kappa} = \frac{\epsilon U}{\sqrt{\Delta^2 - \epsilon^2}} = \frac{\epsilon U}{\Delta \sqrt{1 - \frac{\epsilon^2}{\Delta^2}}} = \frac{\tilde{E} U}{\sqrt{1 - \tilde{E}^2}}.$$

Hierin is $\tilde{E} = \epsilon/\Delta = E/\hbar v_F \Delta = E/\Delta_{2D}$. Door de energie $\tilde{E}$ te plotten, drukken we de energie dus in dezelfde eenheden uit als in het 2D geval. Merk op dat in tegenstelling tot in het 2D geval, we nu voor de normalisatie van elke toestand van een systeem met een bepaalde lading U , twee numerieke berekeningen moeten doen.

Nu alle parameters van de golffunctie gekend zijn, kunnen we de kansdichtheid plotten zoals in figuur 6.2. Hier en in hetgeen volgt, zullen we bij de beschrijving van 1D systemen de afstanden uitdrukken in eenheden van a . Daarnaast zullen we aannemen dat $a\Delta = 1$. Merk op dat als we deze aanname invullen, we de afstanden uitdrukken in termen van $R_\Delta = \hbar v_F/\Delta_{2D} = 1/\Delta$. We drukken de afstanden dus ook in dezelfde eenheden uit als in het 2D geval, waardoor we de resultaten kunnen vergelijken.

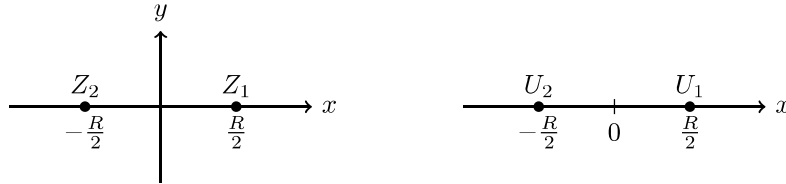


Figuur 6.2: De kansverdeling van de laagste vier energieniveaus een 1D systeem met 1 Coulombloading. De sterkte van de potentiaal is $U = 300/137 \approx U_0$. De energieën van de toestanden zijn $\epsilon/\Delta = -0.248$, $\epsilon/\Delta = 0.350$, $\epsilon/\Delta = 0.570$ en $\epsilon/\Delta = 0.703$

Hoofdstuk 7

De lineaire combinatie van atomaire orbitalen

7.1 Termen van de Hamiltoniaan



Figuur 7.1: De posities van de ladingen in 2D. In 1D wordt enkel de x-as beschouwd.

We bestuderen de grondtoestandsenergie van een 2D systeem van twee ladingen Z op een afstand R van elkaar. Dit systeem is weergegeven in figuur 7.1. Om dit te doen schrijven we de grondtoestand $|\Psi_{Gr}\rangle$ als een lineaire combinatie van de grondtoestanden van een geïsoleerde lading Z_{eff} op de positie $(\frac{R}{2}, 0)$: $|\psi_{1,Gr}\rangle = |1\rangle$ en van een geïsoleerde lading op $(-\frac{R}{2}, 0)$: $|\psi_{2,Gr}\rangle = |2\rangle$, zodat $\Psi_{Gr} = v_1 |1\rangle + v_2 |2\rangle$. De energie van deze grondtoestanden wordt gegeven door formule 5.7, met $Z = Z_{eff}$. We hebben een effectieve lading Z_{eff} geïntroduceerd zodat we deze kunnen gebruiken als variationele parameter om een bovengrens voor de energie van de grondtoestand te vinden. Als we dan $\delta Z_i = Z_i - Z_{eff}$ definiëren, dan kunnen we de Hamiltoniaan van het probleem schrijven als:

$$H = H_0 + V = H_0 - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2} = H_0 - Z_{eff} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - \frac{\delta Z_1}{r_1} - \frac{\delta Z_2}{r_2}.$$

Hierin is H_0 de kinetische energie term en zijn r_1 en r_2 de afstanden tot de twee ladingen, genummerd zoals de één-deeltjes golf functies.

Analoog bestuderen we de grondtoestandsenergie van een 1D systeem met twee ladingen U , door de grondtoestand te schrijven als een lineaire combinatie van de grondtoestanden van een geïsoleerde lading U_{eff} op $x = \frac{R}{2}$: $|\psi_{1,Gr}\rangle = |1\rangle$ en die van een geïsoleerde lading op $x = -\frac{R}{2}$: $|\psi_{2,Gr}\rangle = |2\rangle$. Hierbij hebben we analoog aan het 2D geval U_{eff} ingevoerd als een variationele parameter. Als we dan analoog $\delta U_i = U_i - U_{eff}$ definiëren, dan kunnen we de Hamiltoniaan van het 1D probleem schrijven als:

$$\begin{aligned} H = H_0 + V &= H_0 - \frac{U_1}{a + |x - R/2|} - \frac{U_2}{a + |x + R/2|} \\ &= H_0 - U_{eff} \left(\frac{1}{a + |x - R/2|} + \frac{1}{a + |x + R/2|} \right) - \frac{\delta U_1}{a + |x - R/2|} - \frac{\delta U_2}{a + |x + R/2|}, \end{aligned}$$

met H_0 weer de kinetische energie en a de verschuivingslengte zoals in sectie 6.

Het eigenwaardeprobleem van de Hamiltoniaan kan in het algemeen geschreven worden als:

$$\det \begin{bmatrix} H_{11} - E & H_{12} - SE \\ H_{21} - SE & H_{22} - E \end{bmatrix} = 0. \quad (7.1)$$

Hierin is $H_{ij} = \langle i|H|j \rangle$, E de energie en $S = \langle 1|2 \rangle = \langle 2|1 \rangle$ de overlapintegraal. In deze sectie zullen we de oplossing voor één deeltje met lading Z_{eff} of U_{eff} noteren als $\xi\Delta$. Als we dan de Coulomb integraal definiëren als $C = \langle 1|r_2^{-1}|1 \rangle = \langle 2|r_1^{-1}|2 \rangle$, de resonantie integraal als $A = \langle 1|r_{1,2}^{-1}|2 \rangle = \langle 2|r_{1,2}^{-1}|1 \rangle$ en de zelfinteractie-integraal als $T = \langle 1|r_1^{-1}|1 \rangle = \langle 2|r_2^{-1}|2 \rangle$ voor het 2D systeem en analoge definities voor het 1D systeem invoeren, dan kunnen we de componenten van de matrix uitschrijven. Voor H_{11} vinden we:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle 1|H_0|1 \rangle - \langle 1|\frac{Z_{eff}}{r_1}|1 \rangle - \langle 1|\frac{Z_{eff}}{r_2}|1 \rangle - \langle 1|\frac{\delta Z_1}{r_1}|1 \rangle - \langle 1|\frac{\delta Z_2}{r_2}|1 \rangle \\ &= \langle 1|\left(H_0 - \frac{Z_{eff}}{r_1}\right)|1 \rangle - \langle 1|\frac{\delta Z_1}{r_1}|1 \rangle - \langle 1|\frac{Z_{eff} + \delta Z_2}{r_2}|1 \rangle \\ &= \xi\Delta - \delta Z_1 \langle 1|r_1^{-1}|1 \rangle - Z_2 \langle 1|r_2^{-1}|1 \rangle = \xi\Delta - \delta Z_1 T - Z_2 C. \end{aligned}$$

Hierbij hebben we gebruik gemaakt van het feit dat in de eerste term in de tweede regel we het één-deeltjes probleem met lading Z_{eff} teruggevonden hebben. De energie hiervan is bekend en wordt gegeven door formule 5.7. De term H_{22} vinden we analoog.

De term H_{12} kunnen we uitschrijven als:

$$\begin{aligned} H_{12} &= \langle 1|H_0|2 \rangle - \langle 1|\frac{Z_{eff}}{r_1}|2 \rangle - \langle 1|\frac{Z_{eff}}{r_2}|2 \rangle - \langle 1|\frac{\delta Z_1}{r_1}|2 \rangle - \langle 1|\frac{\delta Z_2}{r_2}|2 \rangle \\ &= \langle 1|\left(H_0 - \frac{Z_{eff}}{r_2}\right)|2 \rangle - Z_{eff} \langle 1|r_1^{-1}|2 \rangle - \delta Z_1 \langle 1|r_1^{-1}|2 \rangle - \delta Z_2 \langle 1|r_2^{-1}|2 \rangle \\ &= \xi\Delta \langle 1|2 \rangle - Z_{eff} A - \delta Z_1 A - \delta Z_2 A = \xi S \Delta - (\delta Z_1 + Z_2) A. \end{aligned}$$

Hier hebben we weer gebruikt dat $|2 \rangle$ een eigenket is van de één-deeltjes Hamiltoniaan in de eerste term van de tweede regel. Voor H_{21} kunnen we op analoge wijze hetzelfde resultaat bekomen. In ref [25] nemen ze echter in plaats van de tweede en vierde term van de derde regel de tweede en derde term samen om Z_1 te vormen in plaats van Z_2 . We kunnen de matrixelementen dus schrijven als:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \xi\Delta - \delta Z_1 T - Z_2 C, \\ H_{12} &= \xi S \Delta - (\delta Z_1 + Z_2) A, \\ H_{21} &= \xi S \Delta - (Z_1 + \delta Z_2) A \quad \text{en} \\ H_{22} &= \xi\Delta - Z_1 C - \delta Z_2 T. \end{aligned}$$

Formule 7.1 kan nu uitgeschreven worden als volgt:

$$\begin{aligned} &(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - SE)(H_{21} - SE) = 0 \\ \implies &(1 - S^2)E^2 + (H_{21}S + H_{12}S - H_{11} - H_{22})E + H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21} = 0 \\ \implies &E = \frac{H_{11} + H_{22} - H_{12}S - H_{21}S \pm \sqrt{(H_{12}S + H_{21}S - H_{11} - H_{22})^2 - 4(1 - S^2)(H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21})}}{2(1 - S^2)}. \end{aligned}$$

7.2 De bindings- en anti-bindingsenergie bij twee gelijke ladingen

In het geval dat de ladingen gelijk zijn ($Z_1 = Z_2 = Z$), dan zijn H_{11} en H_{22} en H_{12} en H_{21} onderling gelijk aan elkaar. We krijgen dan als eigenwaarde probleem:

$$\begin{aligned} E &= \frac{2H_{11} - 2H_{12}S \pm \sqrt{(2H_{12}S - 2H_{11})^2 - 4(1 - S^2)(H_{11}^2 - H_{12}^2)}}{2(1 - S^2)} \\ &= \frac{2H_{11} - 2H_{12}S \pm \sqrt{(4H_{12}^2S^2 - 8H_{11}H_{12}S + 4H_{11}^2 - 4H_{12}^2 + 4H_{11}^2S^2 - 4H_{12}^2S^2)}}{2(1 - S^2)} \\ &= \frac{2H_{11} - 2H_{12}S \pm \sqrt{(-8H_{11}H_{12}S + 4H_{12}^2 + 4H_{11}^2S^2)}}{2(1 - S^2)} = \frac{2H_{11} - 2H_{12}S \pm (2H_{11}S - 2H_{12})}{2(1 - S^2)} \\ &= \frac{H_{11}(1 \pm S) - H_{12}(S \pm 1)}{(1 - S^2)} = \frac{H_{11} \mp H_{12}}{1 \mp S}. \end{aligned}$$

Hierbij hoort de formule met de plustekens bij de bindende toestand en die met de mintekens bij de anti-bindende toestand als $H_{11}S > H_{12}$, dus als $\delta Z_1 (T - A) + Z_2 (C - A) < 0$, anders komen de tekens overeen met de omgekeerde toestand. Als we hier nu de formules voor H_{11} en H_{12} invullen, dan krijgen we als energieën:

$$E_b = \frac{\xi\Delta - \delta ZT - ZC + \xi S\Delta - (Z + \delta Z)A}{1 + S} = \xi\Delta - \frac{\delta ZT + ZC + (Z + \delta Z)A}{1 + S}, \quad (7.2)$$

$$E_{a-b} = \frac{\xi\Delta - \delta ZT - ZC - \xi S\Delta + (Z + \delta Z)A}{1 - S} = \xi\Delta - \frac{\delta ZT + ZC - (Z + \delta Z)A}{1 - S}. \quad (7.3)$$

7.3 De bindings- en anti-bindingsenergie bij twee verschillende ladingen

Als de ladingen niet gelijk zijn, dan kunnen we de formule voor de energie niet zo gemakkelijk vereenvoudigen. Voor de eerste term onder de wortel krijgen we dan:

$$\begin{aligned} & H_{11} + H_{22} - (H_{12} + H_{21})S \\ &= 2\xi\Delta - (Z_1 + Z_2)C - (\delta Z_1 + \delta Z_2)T - 2\xi S^2\Delta + (Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)SA \\ \Rightarrow & (H_{11} + H_{22} - (H_{12} + H_{21})S)^2 \\ &= 4\xi^2\Delta^2 - 4\xi\Delta(Z_1 + Z_2)C - 4\xi\Delta(\delta Z_1 + \delta Z_2)T - 8\xi^2S^2\Delta^2 \\ &+ 4\xi S\Delta(Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)A + (Z_1 + Z_2)^2C^2 + 2(Z_1 + Z_2)(\delta Z_1 + \delta Z_2)CT \\ &+ 4\xi S^2\Delta(Z_1 + Z_2)C - 2S(Z_1 + Z_2)(Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)AC \\ &+ (\delta Z_1 + \delta Z_2)^2T^2 + 4\xi S^2\Delta(\delta Z_1 + \delta Z_2)T \\ &- 2S(\delta Z_1 + \delta Z_2)(Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)AT + 4\xi^2S^4\Delta^2 \\ &- 4\xi S^3\Delta(Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)A + S^2(Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)^2A^2. \end{aligned}$$

Voor de andere term onder de wortel vinden we:

$$\begin{aligned} & H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21} = \xi^2\Delta^2 - \xi\Delta(\delta Z_1 + \delta Z_2)T - \xi\Delta(Z_1 + Z_2)C + \delta Z_1\delta Z_2T^2 + Z_1Z_2C^2 \\ &+ (Z_1\delta Z_1 + Z_2\delta Z_2)CT - \xi^2S^2\Delta^2 + \xi S\Delta(Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)A \\ &- (\delta Z_1 + Z_2)(\delta Z_2 + Z_1)A^2 \\ \Rightarrow & 4(1 - S^2)(H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21}) \\ &= 4\xi^2\Delta^2 - 4\xi\Delta(\delta Z_1 + \delta Z_2)T - 4\xi\Delta(Z_1 + Z_2)C + 4\delta Z_1\delta Z_2T^2 + 4Z_1Z_2C^2 \\ &+ 4(Z_1\delta Z_1 + Z_2\delta Z_2)CT - 4\xi^2S^2\Delta^2 + 4\xi S\Delta(Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)A \\ &- 4(\delta Z_1 + Z_2)(\delta Z_2 + Z_1)A^2 \\ &- 4\xi^2S^2\Delta^2 + 4\xi S^2\Delta(\delta Z_1 + \delta Z_2)T + 4\xi S^2\Delta(Z_1 + Z_2)C - 4S^2\delta Z_1\delta Z_2T^2 \\ &- 4S^2Z_1Z_2C^2 + 4S^2(Z_1\delta Z_1 + Z_2\delta Z_2)CT + 4\xi^2S^4\Delta^2 \\ &- 4\xi S^3\Delta(Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)A + 4S^2(\delta Z_1 + Z_2)(\delta Z_2 + Z_1)A^2. \end{aligned}$$

Door het verschil van de twee termen onder de wortel te nemen vallen hun gemeenschappelijke termen weg. Daarnaast zijn er nog een aantal termen die we samen kunnen voegen. Dit geeft voor hetgeen onder de wortel staat:

$$\begin{aligned} & (H_{11} + H_{22} - (H_{12} + H_{21})S)^2 - 4(1 - S^2)(H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21}) \\ &= (Z_1 - Z_2)^2C^2 + 2(Z_1 - Z_2)(\delta Z_2 - \delta Z_1)CT - 2S(Z_1 + Z_2)(Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)AC \\ &+ (\delta Z_1 - \delta Z_2)^2T^2 - 2S(\delta Z_1 + \delta Z_2)(Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)AT \\ &+ S^2[(Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2)^2 - 4(\delta Z_1 + Z_2)(\delta Z_2 + Z_1)]A^2 \\ &+ 4(\delta Z_1 + Z_2)(Z_1 + \delta Z_2)A^2 + 4S^2\delta Z_1\delta Z_2T^2 + 4S^2Z_1Z_2C^2 \\ &+ 4S^2(Z_1\delta Z_1 + Z_2\delta Z_2)CT. \end{aligned}$$

Als we gebruik maken van de definitie van $\delta Z_i = Z_i - Z_{eff}$, dan krijgen we de vergelijkingen:

$$\begin{aligned}\delta Z_1 - \delta Z_2 &= Z_1 - Z_{eff} - Z_2 + Z_{eff} = Z_1 - Z_2 \\ Z_1 + \delta Z_1 + Z_2 + \delta Z_2 &= 2Z_1 + 2Z_2 + 2Z_{eff} = 2(Z_1 + Z_2 + Z_{eff}) = 2(\delta Z_1 + Z_2) = 2(\delta Z_2 + Z_1) \\ \delta Z_1 \delta Z_2 &= Z_1 Z_2 - (Z_1 + Z_2) Z_{eff} + Z_{eff}^2.\end{aligned}$$

Hiermee kunnen we de formule voor de energie verder vereenvoudigen tot:

$$\begin{aligned}H_{11} + H_{22} - (H_{12} + H_{21}) S - 4(1 - S^2)(H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21}) \\ = (Z_1 - Z_2)^2 (T^2 - 2CT + C^2) - 4(Z_1 + Z_2)(Z_1 + Z_2 - Z_{eff}) ACS \\ + 4ST((Z_1^2 - Z_1 Z_{eff} + Z_2^2 - Z_2 Z_{eff}) CS - (Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff})(Z_1 + Z_2 - Z_{eff}) A) \\ + 4(Z_1 + Z_2 - Z_{eff})^2 A^2 + 4(Z_1 - Z_{eff})(Z_2 - Z_{eff}) S^2 T^2 + 4Z_1 Z_2 C^2 S^2.\end{aligned}$$

We kunnen dit nu het kwadraat van de som van drie termen vervolledigen als volgt:

$$\begin{aligned}H_{11} + H_{22} - (H_{12} + H_{21}) S - 4(1 - S^2)(H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21}) \\ = (Z_1 - Z_2)^2 (T - C)^2 + [2(Z_1 + Z_2 - Z_{eff}) A - (Z_1 + Z_2) CS - (Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff}) ST]^2 \\ - 2(Z_1 + Z_2)(Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff}) CS^2 T - (Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff})^2 S^2 T^2 \\ + 4(Z_1 Z_2 - Z_1 Z_{eff} - Z_2 Z_{eff} + Z_{eff}^2) S^2 T^2 - (Z_1 - Z_2)^2 C^2 S^2 \\ + 4(Z_1^2 - Z_1 Z_{eff} + Z_2^2 - Z_2 Z_{eff}) CS^2 T \\ = (Z_1 - Z_2)^2 (T - C)^2 + [2(Z_1 + Z_2 - Z_{eff}) A - (Z_1 + Z_2) CS - (Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff}) ST]^2 \\ + 2(-Z_1^2 - Z_1 Z_2 + 2Z_1 Z_{eff} - Z_1 Z_2 - Z_2^2 + 2Z_2 Z_{eff} + 2Z_1^2 - 2Z_1 Z_{eff} + 2Z_2^2 - 2Z_2 Z_{eff}) CS^2 T \\ - (Z_1 - Z_2)^2 C^2 S^2 \\ + (4Z_1 Z_2 - 4Z_1 Z_{eff} - 4Z_2 Z_{eff} + 4Z_{eff}^2 - Z_1^2 - Z_2^2 - 4Z_{eff}^2 + 4Z_1 Z_{eff} + 4Z_2 Z_{eff} - 2Z_1 Z_2) S^2 T^2.\end{aligned}$$

Dit kunnen we zeer sterk vereenvoudigen, dit geeft:

$$\begin{aligned}H_{11} + H_{22} - (H_{12} + H_{21}) S - 4(1 - S^2)(H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21}) \\ = (Z_1 - Z_2)^2 (T - C)^2 + [2(Z_1 + Z_2 - Z_{eff}) A - (Z_1 + Z_2) CS - (Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff}) ST]^2 \\ + 2(Z_1^2 + Z_2^2 - 2Z_1 Z_2) CS^2 T - (Z_1^2 + Z_2^2 - 2Z_1 Z_2) S^2 T^2 - (Z_1 - Z_2)^2 C^2 S^2 \\ = (Z_1 - Z_2)^2 [(T - C)^2 - S^2 T^2 + 2CS^2 T - C^2 S^2] \\ + [2(Z_1 + Z_2 - Z_{eff}) A - (Z_1 + Z_2) CS - (Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff}) ST]^2 \\ = (Z_1 - Z_2)^2 [(T - C)^2 - (T - C)^2 S^2] + [2(Z_1 + Z_2 - Z_{eff}) A - (Z_1 + Z_2) CS - (Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff}) ST]^2 \\ = (Z_1 - Z_2)^2 (T - C)^2 (1 - S^2) + [2(Z_1 + Z_2 - Z_{eff}) A - (Z_1 + Z_2) CS - (Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff}) ST]^2.\end{aligned}$$

Hetgeen voor de wortel in de teller staat kunnen we ook herschrijven aan de hand van de formule voor δZ_i :

$$H_{11} + H_{22} - (H_{12} + H_{21}) S = 2\xi\Delta(1 - S^2) - (Z_1 + Z_2)C - (Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff})T + 2(Z_1 + Z_2 - Z_{eff})AS.$$

We vinden dus voor de bindings en anti-bindingsenergie dus:

$$\begin{aligned}E = \xi\Delta - \frac{(Z_1 + Z_2)\frac{C}{2} - (Z_1 + Z_2 - Z_{eff})AS + (Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff})\frac{T}{2}}{1 - S^2} \\ \pm \sqrt{\frac{(Z_1 - Z_2)^2 (T - C)^2}{4(1 - S^2)} + \left(\frac{(Z_1 + Z_2)\frac{CS}{2} - (Z_1 + Z_2 - Z_{eff})A + (Z_1 + Z_2 - 2Z_{eff})\frac{ST}{2}}{1 - S^2}\right)^2}.\end{aligned}\tag{7.4}$$

Het minteken komt overeen met de bindende toestand en het plusteken met de anti-bindende toestand. We kunnen deze resultaten controleren door het geval $Z_1 = Z_2 = Z$ te beschouwen. In dit geval wordt de eerste term onder de wortel nul. Het kwadraat van de tweede term en de wortel heffen elkaar op,

waardoor we krijgen:

$$\begin{aligned}
E &= \xi \Delta - \frac{ZC - (2Z - Z_{eff}) AS + (Z - Z_{eff}) T}{1 - S^2} \pm \frac{ZCS - (2Z - Z_{eff}) A + (Z - Z_{eff}) ST}{1 - S^2} \\
&= \xi \Delta - \frac{ZC (1 \mp S) + (2Z - Z_{eff}) A (S \mp 1) - (Z - Z_{eff}) (1 \mp S) T}{1 - S^2} \\
&= \xi \Delta - \frac{ZC \pm (2Z - Z_{eff}) A + (Z - Z_{eff}) T}{1 \pm S}.
\end{aligned}$$

Dit is hetzelfde resultaat als dat wat we zijn uitgekomen toen we zijn uitgegaan van de aanname dat de ladingen gelijk waren. Merk op dat de tekens nu omgewisseld zijn. Dit komt doordat we hebben aangenomen dat de waarde onder de wortel die gekwadrateerd wordt positief is. Deze aanname komt overeen met de aanname dat $H_{11}S < H_{12}$ bij de afleiding met gelijke ladingen, dus dan komen de formules met de mintekens overeen met de bindende toestand.

Hoofdstuk 8

Twee ladingen in grafeen

In dit hoofdstuk berekenen we de integralen voor het twee-dimensionale systeem. Daarna wordt de energie berekend en worden de resultaten geanalyseerd. We vergelijken de gevonden resultaten met die uit referentie [25]. Daar worden Hartree eenheden gebruikt, dus die gebruiken we hier ook.

8.1 De zelfinteractie-integraal

Aangezien $\langle 1|r_1^{-1}|1\rangle$ een symmetrisch één-deeltjes probleem is, kunnen we deze zelfinteractie-integraal uitrekenen door over te schakelen naar poolcoördinaten:

$$\begin{aligned}\langle 1|r_1^{-1}|1\rangle &= \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{4Z_{eff}^2}{\pi\Gamma(1+\xi)R_\Delta^2} \left(\frac{4Z_{eff}r}{R_\Delta}\right)^{\xi-1} e^{-4Z_{eff}r/R_\Delta} (1+\xi+1-\xi) r dr d\theta \\ &= \frac{8Z_{eff}^2}{\pi\Gamma(1+\xi)R_\Delta^2} 2\pi \int_0^\infty \left(\frac{4Z_{eff}r}{R_\Delta}\right)^{\xi-1} e^{-4Z_{eff}r/R_\Delta} dr.\end{aligned}$$

Als we nu de substitutie $u = 4Z_{eff}r/R_\Delta$, zodat $du = 4Z_{eff}dr/R_\Delta$ gebruiken, dan is de integraal die we nog moeten uitrekenen de definitie van de Gamma functie. We vinden dus:

$$\langle 1|r_1^{-1}|1\rangle = \frac{4Z_{eff}}{\Gamma(1+\xi)R_\Delta} \int_0^\infty u^{\xi-1} e^{-u} du = \frac{4Z_{eff}}{R_\Delta} \frac{\Gamma(\xi)}{\Gamma(1+\xi)} = \frac{4Z_{eff}}{R_\Delta\xi} = \frac{4Z_{eff}\Delta}{\xi}.$$

In de laatste gelijkheid hebben we gebruik gemaakt van de definitie van $R_\Delta = \hbar v_F/\Delta$. Zoals in sectie 2.2 gebruiken we de eenheden $e = \hbar = 1$ waardoor $v_F \approx 1$ en $R_\Delta = 1/\Delta$.

De overlap-, Coulomb en resonantie integralen kunnen niet eenvoudig uitgerekend worden. Omwille van de symmetrie van het systeem schakelen we over naar elliptische coördinaten. Deze worden gegeven door:

$$\mu = \frac{r_1 + r_2}{R} \in [1, \infty[, \quad \nu = \frac{r_1 - r_2}{R} \in [-1, 1],$$

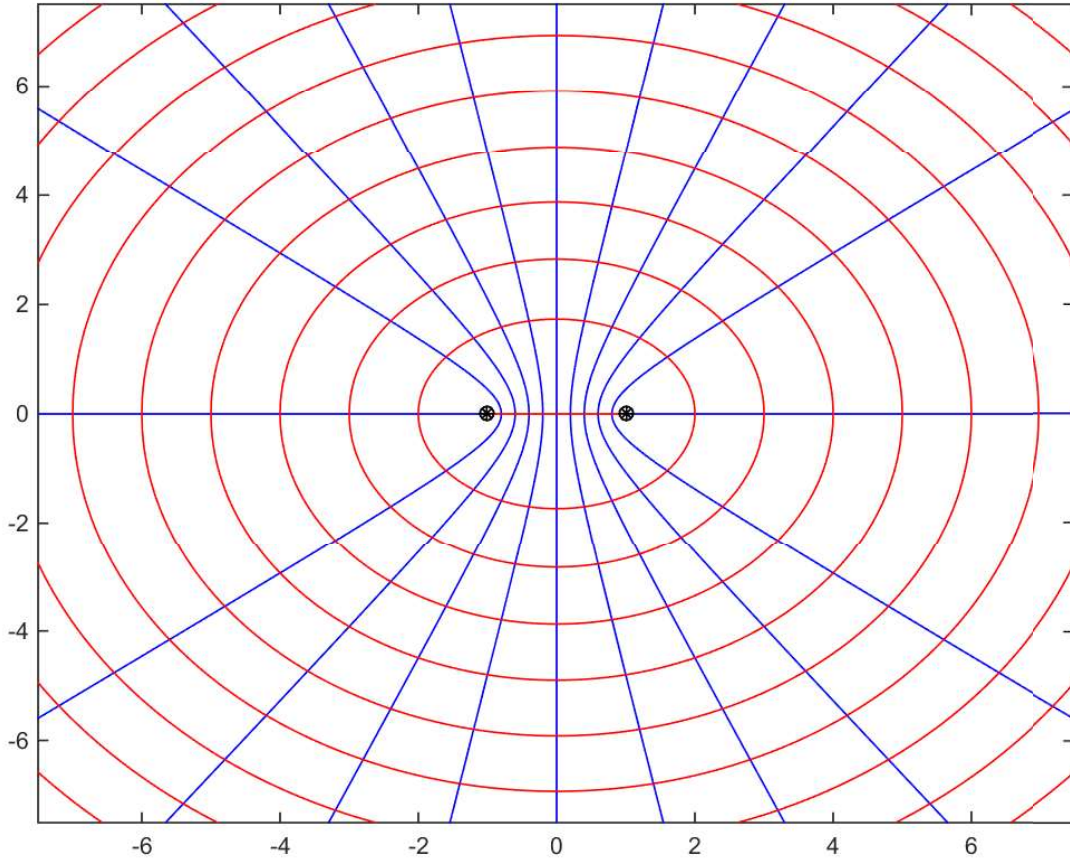
aangezien de ladingen zich in Carthesische coördinaten op de x-as op $x = \pm R/2$ bevinden. De Carthesische coördinaten kunnen terug gevonden worden uit de elliptische coördinaten:

$$x = \frac{R}{2}\mu\nu, \quad y = \pm \frac{R}{2}\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}.$$

Hierbij geeft het $\pm$ teken weer of het beschouwde punt $\vec{r}(x, y)$ in het bovenste of onderste halfvlak ligt. De elliptische coördinaten worden weergegeven in figuur 8.1.

Het oppervlakte element in deze nieuwe coördinaten wordt gerelateerd aan de originele door de absolute waarde van de Jacobiaan (de determinant van de Jacobiaanse matrix):

$$\begin{aligned}\det J &= \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \mu} & \frac{\partial x}{\partial \nu} \\ \frac{\partial y}{\partial \mu} & \frac{\partial y}{\partial \nu} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \pm \frac{\frac{R}{2}\nu}{2\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}} & \mp \frac{\frac{R}{2}\mu}{2\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}} \\ \pm \frac{\mu(1-\nu^2)R}{4\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}} & \mp \frac{\nu(\mu^2-1)R}{4\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}} \end{vmatrix} \\ &= \mp \frac{\nu^2(\mu^2-1)R^2}{4\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}} \mp \frac{\mu^2(1-\nu^2)R^2}{4\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}} = \mp \frac{(\nu^2\mu^2 - \nu^2 + \mu^2 - \mu^2\nu^2)R^2}{4\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}} \\ &= \mp \frac{(\mu^2 - \nu^2)R^2}{4\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}}.\end{aligned}$$



Figuur 8.1: De curves met constante elliptische coördinaten μ (rood) en ν (blauw). De posities van de ladingen $(x = \pm R/2, 0) = (\mu = 1, \nu = \pm 1)$ zijn weergegeven door de zwarte sterretjes.

We vinden dus als oppervlakte element:

$$dxdy = \frac{(\mu^2 - \nu^2)R^2 d\mu d\nu}{4\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}}.$$

8.2 De overlap-integraal

Eerst berekenen we de overlap-integraal. Deze wordt gegeven door:

$$\begin{aligned} S &= \int \frac{2Z_{eff}}{\sqrt{\pi\Gamma(1+\xi)}R_\Delta} \left(\frac{4Z_{eff}r_1}{R_\Delta} \right)^{(\xi-1)/2} e^{-2Z_{eff}r_1/R_\Delta} \left(\sqrt{1+\xi}, -ie^{-i\theta_1}\sqrt{1-\xi} \right) \\ &\quad \times \frac{2Z_{eff}}{\sqrt{\pi\Gamma(1+\xi)}R_\Delta} \left(\frac{4Z_{eff}r_2}{R_\Delta} \right)^{(\xi-1)/2} e^{-2Z_{eff}r_2/R_\Delta} \left(\frac{\sqrt{1+\xi}}{ie^{i\theta_2}\sqrt{1-\xi}} \right) d\vec{r} \\ &= \frac{4Z_{eff}^2}{\pi\Gamma(1+\xi)R_\Delta^2} \left(\frac{4Z_{eff}}{R_\Delta} \right)^{\xi-1} \int (r_1 r_2)^{(\xi-1)/2} e^{-2Z_{eff}(r_1+r_2)/R_\Delta} \left[1 + \xi + e^{i(\theta_2-\theta_1)}(1-\xi) \right] d\vec{r}. \end{aligned}$$

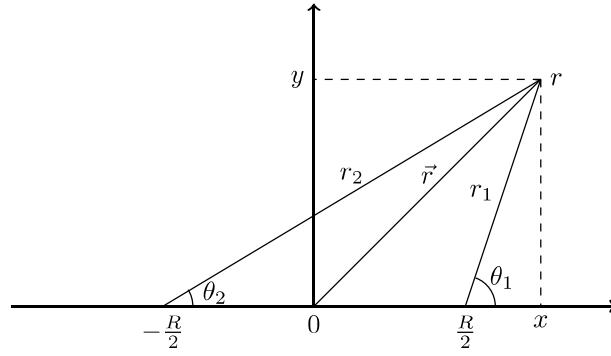
Door de definities van de elliptische coördinaten om te vormen krijgen we de formules:

$$r_1 + r_2 = \mu R \quad \text{en} \quad r_1 r_2 = \frac{R}{2}(\mu + \nu) \frac{R}{2}(\mu - \nu) = \frac{R^2}{4}(\mu^2 - \nu^2).$$

We hebben dan nog een factor $e^{i(\theta_2-\theta_1)}$ om uit te werken in deze vergelijking. De coördinaten (r_1, θ_1) en (r_2, θ_2) zijn de poolcoördinaten met de oorsprong verschoven naar de ladingen. Deze zijn gerelateerd aan de Carthesische coördinaten volgens:

$$x - \frac{R}{2} = r_1 \cos \theta_1, \quad x + \frac{R}{2} = r_2 \cos \theta_2, \quad \text{en} \quad y = r_1 \sin \theta_1 = r_2 \sin \theta_2.$$

De relatie tussen de Carthesische en de eliptische coördinaten is weergegeven in figuur 8.2.



Figuur 8.2: De relatie tussen de Carthesische en de eliptische coördinaten.

We kunnen de factor $e^{\theta_2 - \theta_1}$ nu in eliptische coördinaten uitschrijven:

$$\begin{aligned} e^{i(\theta_2 - \theta_1)} &= (\cos \theta_2 + i \sin \theta_2) (\cos \theta_1 - i \sin \theta_1) = \left(\frac{1}{r_2} \left(x + \frac{R}{2} \right) + i \frac{y}{r_2} \right) \left(\frac{1}{r_1} \left(x - \frac{R}{2} \right) - i \frac{y}{r_1} \right) \\ &= \frac{1}{r_1 r_2} \left[\left(x^2 - \frac{R^2}{4} \right) + y^2 + i \left(-xy - y \frac{R}{2} + xy - y \frac{R}{2} \right) \right] = \frac{1}{r_1 r_2} \left[x^2 + y^2 - \frac{R^2}{4} - y R i \right]. \end{aligned}$$

Dit kunnen we nu schrijven in eliptische coördinaten door gebruik te maken van de formules van hierboven:

$$\begin{aligned} e^{i(\theta_2 - \theta_1)} &= \frac{4}{R^2 (\mu^2 - \nu^2)} \left[\frac{R^2}{4} \mu^2 \nu^2 + \frac{R^2}{4} (\mu^2 - 1) (1 - \nu^2) - \frac{R^2}{4} \mp \frac{R^2}{2} i \sqrt{(\mu^2 - 1) (1 - \nu^2)} \right] \\ &= \frac{1}{\mu^2 - \nu^2} \left[\mu^2 \nu^2 + \mu^2 - \mu \nu^2 - 1 + \nu^2 - 1 \mp 2i \sqrt{(\mu^2 - 1) (1 - \nu^2)} \right] \\ &= \frac{1}{\mu^2 - \nu^2} \left[\mu^2 - 2 + \nu^2 \mp 2i \sqrt{(\mu^2 - 1) (1 - \nu^2)} \right]. \end{aligned}$$

Dit geeft voor de term tussen de vierkante haakjes in de formule voor de overlapintegraal:

$$\begin{aligned} 1 + \xi + e^{i(\theta_2 - \theta_1)} (1 - \xi) &= 1 + \xi + \frac{1}{\mu^2 - \nu^2} \left[\mu^2 - 2 + \nu^2 \mp 2i \sqrt{(\mu^2 - 1) (1 - \nu^2)} \right] (1 - \xi) \\ &= \frac{1}{\mu^2 - \nu^2} \left[\mu^2 - \nu^2 + \mu^2 \xi - \nu^2 \xi + \mu^2 - 2 + \nu^2 \mp 2i \sqrt{(\mu^2 - 1) (1 - \nu^2)} \right. \\ &\quad \left. - \mu^2 \xi + 2\xi - \nu^2 \xi \pm 2i \xi \sqrt{(\mu^2 - 1) (1 - \nu^2)} \right] \\ &= \frac{1}{\mu^2 - \nu^2} [2\mu^2 - 2 - 2\nu^2 \xi + 2\xi] \mp \frac{2i \sqrt{(\mu^2 - 1) (1 - \nu^2)}}{\mu^2 - \nu^2} (1 - \xi) \\ &= \frac{2}{\mu^2 - \nu^2} [\mu^2 - 1 + (1 - \nu^2) \xi] \mp \frac{2i \sqrt{(\mu^2 - 1) (1 - \nu^2)}}{\mu^2 - \nu^2} (1 - \xi). \end{aligned}$$

We zouden dit in zijn geheel kunnen invullen in de formule voor de overlap integraal. We merken echter op dat de complexe term oneven is in de y -richting. Dit is te zien aan de uitdrukking voor $e^{i(\theta_2 - \theta_1)}$, aangezien deze enkel nog vermenigvuldigd is met een constante en er een constante is toegevoegd om aan het resultaat te komen. De rest van het integrandum is even, aangezien de variabelen hier enkel voorkomen als afstanden tot een punt op de x -as. Aangezien we integreren over de hele ruimte, een symmetrisch domein, zal de complexe term dus wegvallen bij de integratie.

Merk op dat de functie die de coördinaten omzet van de Carthesische naar de eliptische basis niet injectief¹ is: de punten die symmetrisch ten opzichte van de x -as liggen hebben dezelfde eliptische coördinaten. Daarom moeten we bij het overschakelen een factor twee toevoegen. We hebben nu dus voor de overlap

¹Een functie $f : X \rightarrow Y$ is injectief als verschillende elementen van X een verschillend beeld hebben, dus als geldt dat $x \neq y \implies f(x) \neq f(y)$.

integraal:

$$\begin{aligned}
S &= \frac{4Z_{eff}^2}{\pi\Gamma(1+\xi)R_\Delta^2} \left(\frac{4Z_{eff}}{R_\Delta} \right)^{\xi-1} 2 \int_1^\infty d\mu \int_{-1}^1 d\nu \left(\frac{R^2}{4} (\mu^2 - \nu^2) \right)^{(\xi-1)/2} e^{-2Z_{eff}\mu R/R_\Delta} \frac{2}{\mu^2 - \nu^2} \\
&\quad \times [\mu^2 - 1 + (1 - \nu^2)\xi] \frac{(\mu^2 - \nu^2)R^2}{4\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}} \\
&= \frac{2^{\xi+1}Z_{eff}^{\xi+1}R^{\xi+1}}{\pi\Gamma(1+\xi)R_\Delta^{\xi+1}} \int_1^\infty d\mu \int_{-1}^1 d\nu \frac{(\mu^2 - \nu^2)^{(\xi-1)/2} e^{-2Z_{eff}\mu R/R_\Delta}}{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}} [\mu^2 - 1 + (1 - \nu^2)\xi] \\
&= \mathcal{N} \int_1^\infty d\mu \int_{-1}^1 d\nu \frac{(\mu^2 - \nu^2)^{(\xi-1)/2} e^{-u\mu}}{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}} [\mu^2 - 1 + (1 - \nu^2)\xi]. \tag{8.1}
\end{aligned}$$

Dit komt overeen met formule (22) in ref [25], met een andere definitie van $\mathcal{N}$. Om deze formule te bekomen hebben we de parameters $\mathcal{N}$ en u ingevoerd. Deze zijn gedefiniëerd als:

$$\mathcal{N} = \frac{u^{\xi+1}}{\pi\Gamma(1+\xi)}, \quad \text{met} \quad u = \frac{2Z_{eff}R}{R_\Delta}.$$

Merk op dat de $\mathcal{N}$ die we hier gevonden hebben een factor 4 verschilt van die in ref. [25]. We kunnen dit resultaat later controleren door de waarde van de overlapintegraal te bepalen in de limiet waar de afstand tussen de ladingen nul wordt. In dat geval worden de golf functies van de verschillende ladingen aan elkaar gelijk, zodat de overlapintegraal de normalisatie van de golf functies wordt.

De integraal over ν kunnen we uitrekenen aan de hand van de gekende integraal:

$$\int_{-1}^1 d\nu (1 - \nu^2)^{\pm 1/2} \left(1 - \frac{\nu^2}{\mu^2} \right)^s = \frac{2\pi}{3 \pm 1} F\left(\frac{1}{2}, -s; \frac{3 \pm 1}{2}; \frac{1}{\mu^2}\right).$$

Hierin is $F(a, b; c; d)$ een algemenere hypergeometrische functie dan de conflente hypergeometrische functie die we tegengekomen zijn bij de problemen met maar 1 lading. Deze functie wordt gedefiniëerd als volgt:

$$F(a, b; c; d) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{c_n} \frac{d^n}{n!}.$$

In deze formule werd net als bij de definitie van de conflente hypergeometrische functie gebruik gemaakt van het Pochhammersymbool. Hiermee kunnen we de overlapintegraal verder uitrekenen tot:

$$\begin{aligned}
S &= \mathcal{N} \int_1^\infty d\mu \frac{1}{\sqrt{\mu^2 - 1}} e^{-u\mu} \left[(\mu^2 - 1) (\mu^2)^{(\xi-1)/2} \int_{-1}^1 d\nu (1 - \nu^2)^{-1/2} \left(1 - \frac{\nu^2}{\mu^2} \right)^{(\xi-1)/2} \right. \\
&\quad \left. + \xi (\mu^2)^{(\xi-1)/2} \int_{-1}^1 d\nu (1 - \nu^2)^{1/2} \left(1 - \frac{\nu^2}{\mu^2} \right)^{(\xi-1)/2} \right] \\
&= \mathcal{N} \int_1^\infty d\mu \frac{e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \left[(\mu^2 - 1) \mu^{\xi-1} \pi F\left(\frac{1}{2}, -\frac{\xi-1}{2}; 1; \frac{1}{\mu^2}\right) + \xi \mu^{\xi-1} \frac{\pi}{2} F\left(\frac{1}{2}, -\frac{\xi-1}{2}; 2; \frac{1}{\mu^2}\right) \right] \\
&= \pi \mathcal{N} \int_1^\infty d\mu \frac{e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \left[\mu^{\xi+1} F\left(\frac{1}{2}, -\frac{\xi-1}{2}; 1; \frac{1}{\mu^2}\right) \right. \\
&\quad \left. - \mu^{\xi-1} \left(F\left(\frac{1}{2}, -\frac{\xi-1}{2}; 1; \frac{1}{\mu^2}\right) - \frac{\xi}{2} F\left(\frac{1}{2}, -\frac{\xi-1}{2}; 2; \frac{1}{\mu^2}\right) \right) \right] \\
&= \pi \mathcal{N} \int_1^\infty d\mu \frac{e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n \left(-\frac{\xi-1}{2}\right)_n}{(1)_n} \frac{1}{n!} \mu^{\xi+1-2n} - \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n \left(-\frac{\xi-1}{2}\right)_n}{(1)_n} \frac{1}{n!} \mu^{\xi-1-2n} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\xi}{2} \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n \left(-\frac{\xi-1}{2}\right)_n}{(2)_n} \frac{1}{n!} \mu^{\xi-1-2n} \right].
\end{aligned}$$

We kunnen nu een functie $\mathcal{I}(s, u)$ definiëren als volgt:

$$\mathcal{I}(s, u) = \int_1^\infty d\mu \frac{\mu^s e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}}. \tag{8.2}$$

We kunnen de waarde van deze functie berekenen voor gegeven waarden van s en u . Substitutie van deze functie geeft:

$$S = \pi \mathcal{N} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n}{n!} \left[\frac{\left(-\frac{\xi-1}{2}\right)_n}{(1)_n} \mathcal{I}(\xi+1-2n, u) - \frac{\left(\frac{1-\xi}{2}\right)_n}{(1)_n} \mathcal{I}(\xi-1-2n, u) + \frac{\xi}{2} \frac{\left(\frac{1-\xi}{2}\right)_n}{(2)_n} \mathcal{I}(\xi-1-2n, u) \right]. \quad (8.3)$$

Merk op dat dit resultaat weer verschillend is van het resultaat dat bekomen wordt in de paper. Daar wordt namelijk als formule voor de overlapintegraal gevonden:

$$S = \pi \mathcal{N} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n}{n!} \left[\frac{\left(-\frac{1+\xi}{2}\right)_n}{(1)_n} \mathcal{I}(\xi+1-2n, u) - \frac{1-\xi}{2} \frac{\left(\frac{1-\xi}{2}\right)_n}{(2)_n} \mathcal{I}(\xi-1-2n, u) \right]. \quad (8.4)$$

We zullen in sectie 8.5 zien dat het verschil tussen de overlapintegraal die gevonden werd in de paper en die hier gevonden werd niet groter dan een duizendste van de waarde van de overlapintegraal in de paper wordt als we de effectieve lading en afstand varieëren. We kunnen proberen de gevonden formule te beschrijven tot die uit de paper, door gebruik te maken van het feit dat uit de definitie van het Pochhammersymbool volgt dat:

$$(a-1)_n = \frac{\Gamma(a+n-1)}{\Gamma(a-1)} = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} \frac{a-1}{a+n-1} = (a)_n \frac{a-1}{a-1+n},$$

$$(a+1)_n = \frac{\Gamma(a+n+1)}{\Gamma(a+1)} = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} \frac{a+n+1}{a+1} = (a)_n \frac{a+1+n}{a+1}.$$

Hiermee kan de gevonden formule voor de overlapintegraal herschreven worden tot:

$$S = \pi \mathcal{N} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n}{n!} \left[\frac{-\frac{\xi-1}{2} + n}{-\frac{\xi-1}{2}} \frac{\left(-\frac{1+\xi}{2}\right)_n}{(1)_n} \mathcal{I}(\xi+1-2n, u) - \frac{1+n}{1} \frac{\left(\frac{1-\xi}{2}\right)_n}{(2)_n} \mathcal{I}(\xi-1-2n, u) + \frac{\xi}{2} \frac{\left(\frac{1-\xi}{2}\right)_n}{(2)_n} \mathcal{I}(\xi-1-2n, u) \right]$$

$$= \pi \mathcal{N} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n}{n!} \left[\frac{1+2n-\xi}{1-\xi} \frac{\left(-\frac{1+\xi}{2}\right)_n}{(1)_n} \mathcal{I}(\xi+1-2n, u) - \frac{2+2n-\xi}{2} \frac{\left(\frac{1-\xi}{2}\right)_n}{(2)_n} \mathcal{I}(\xi-1-2n, u) \right].$$

Dit geeft het resultaat uit de paper als in de eerste term tussen de vierkante haakjes de term $2n$ in de breuk verwaarloosd wordt. In de paper geven ze aan dat de reeks snel convergeert, dus het is mogelijk dat ze deze benadering hebben gebruikt. Als we deze benadering echter gebruiken in de tweede term, dan hebben we in de breuk nog steeds $2-\xi$ in de teller staan in plaats van $1-\xi$ en dit kan niet meer verklaard worden. Merk op dat aangezien uit de definitie van de functie $\mathcal{I}$ volgt dat deze altijd positief is (aangezien μ altijd groter dan 1 is) en ξ kleiner dan 1 is, de tweede term tussen de vierkante haakjes (die van de eerste afgetrokken wordt) ook altijd positief is. Met de benaderingen die we hier hebben toegepast is het resultaat voor de overlap integraal dus kleiner dan het resultaat uit de paper, hoewel zonder deze benaderingen het resultaat groter was. Een andere mogelijke verklaring is dat in de paper de tweede en derde term (verkeerd) samen genomen zijn. Daarom zullen we in hetgeen volgt de formule voor de overlapintegraal die we zelf bekomen zijn gebruiken.

8.3 De resonantie integraal

De resonantie integraal lijkt op de overlapintegraal, maar nu is er een extra factor $r_1^{-1} = \frac{2}{R}(\mu + \nu)^{-1}$ of $r_2^{-1} = \frac{2}{R}(\mu - \nu)^{-1}$. We kunnen beide gevallen tegelijk beschouwen. De extra factoren zijn ook even ten opzichte van de y -as, aangezien het de afstand tot een punt op de x -as is. Als we deze factoren aan

formule 8.1 toevoegen, dan kunnen we de integraal uitschrijven als volgt:

$$\begin{aligned}
A &= \mathcal{N} \int_1^\infty d\mu \int_{-1}^1 d\nu \frac{(\mu^2 - \nu^2)^{(\xi-1)/2} e^{-u\mu}}{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}} [\mu^2 - 1 + (1 - \nu^2) \xi] \frac{2}{R} (\mu \pm \nu)^{-1} \\
&= \frac{2\mathcal{N}}{R} \int_1^\infty d\mu \int_{-1}^1 d\nu \frac{(\mu \mp \nu) (\mu^2 - \nu^2)^{(\xi-3)/2} e^{-u\mu}}{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}} [\mu^2 - 1 + (1 - \nu^2) \xi] \\
&= \frac{2\mathcal{N}}{R} \int_1^\infty d\mu \int_{-1}^1 d\nu \frac{(\mu^2 - \nu^2)^{(\xi-3)/2} e^{-u\mu}}{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}} [\mu^3 - \mu + \mu(1 - \nu^2) \xi].
\end{aligned}$$

Hier hebben we gebruikt dat ν geïntegreerd wordt over een symmetrisch interval om de oneven termen die horen bij de $\mp \nu$ term te schrappen. Merk op dat we bevestigd hebben dat beide oplossingen hetzelfde zijn. We kunnen de integraal over ν nu op dezelfde manier oplossen als bij de overlapintegraal:

$$\begin{aligned}
A &= \frac{2\mathcal{N}}{R} \int_1^\infty d\mu \frac{e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \left[(\mu^3 - \mu) (\mu^2)^{(\xi-3)/2} \int_{-1}^1 d\nu (1 - \nu^2)^{-1/2} \left(1 - \frac{\nu^2}{\mu^2}\right)^{(\xi-3)/2} \right. \\
&\quad \left. + \mu \xi (\mu^2)^{(\xi-3)/2} \int_{-1}^1 d\nu (1 - \nu^2)^{1/2} \left(1 - \frac{\nu^2}{\mu^2}\right)^{(\xi-3)/2} \right] \\
&= \frac{2\mathcal{N}}{R} \int_1^\infty d\mu \frac{e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \left[(\mu^\xi - \mu^{\xi-2}) \pi F\left(\frac{1}{2}, -\frac{\xi-3}{2}; 1; \frac{1}{\mu^2}\right) + \xi \mu^{\xi-2} \frac{\pi}{2} F\left(\frac{1}{2}, -\frac{\xi-3}{2}; 2; \frac{1}{\mu^2}\right) \right] \\
&= \frac{2\pi\mathcal{N}}{R} \int_1^\infty d\mu \frac{e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \sum_{n=0}^\infty \left[\frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n \left(-\frac{\xi-3}{2}\right)_n}{(1)_n} \frac{1}{n!} (\mu^{\xi-2n} - \mu^{\xi-2-2n}) + \frac{\xi}{2} \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n \left(-\frac{\xi-3}{2}\right)_n}{(2)_n} \frac{1}{n!} \mu^{\xi-2-2n} \right] \\
&= \frac{2\pi\mathcal{N}}{R} \sum_{n=0}^\infty \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n}{n!} \left[\frac{\left(-\frac{\xi-3}{2}\right)_n}{(1)_n} \mathcal{I}(\xi - 2n, u) - \frac{\left(-\frac{\xi-3}{2}\right)_n}{(1)_n} \mathcal{I}(\xi - 2 - 2n, u) + \frac{\xi}{2} \frac{\left(-\frac{\xi-3}{2}\right)_n}{(2)_n} \mathcal{I}(\xi - 2 - 2n, u) \right]. \tag{8.5}
\end{aligned}$$

We vermoeden dat bij het opstellen van ref. [25] de formules van de resonantie en de Coulomb-integraal omgewisseld zijn. De resultaten zijn echter nog steeds verschillend. In dat paper werd namelijk voor de resonantie integraal gevonden:

$$A = \frac{2\pi\mathcal{N}}{R} \sum_{n=0}^\infty \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n}{n!} \left[\frac{\left(-\frac{\xi+1}{2}\right)_n}{(1)_n} \mathcal{I}(\xi - 2n, u) - \frac{1 - \xi}{2} \frac{\left(\frac{3-\xi}{2}\right)_n}{(2)_n} \mathcal{I}(\xi - 2 - 2n, u) \right].$$

Ook hier kan het verschil in de resultaten verklaard worden door het (verkeerd) samennemen van de tweede en derde term. Daarom wordt verder ook de formule voor de resonantie integraal die we zelf gevonden hebben gebruikt.

8.4 De Coulomb integraal

Ten derde berekenen we de Coulomb integraal. Als we de golffuncties voor toestand $|1\rangle$ invullen dan krijgen we:

$$\begin{aligned}
C &= \langle 1 | r_2^{-1} | 1 \rangle = \langle 2 | r_1^{-1} | 2 \rangle = \frac{4Z_{eff}^2}{\pi\Gamma(1+\xi) R_\Delta^2} \left(\frac{4Z_{eff}}{R_\Delta}\right)^{\xi-1} \int r_1^{\xi-1} e^{-4Z_{eff}r_1/R_\Delta} [1 + \xi + 1 - \xi] r_2^{-1} d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2\pi\Gamma(1+\xi)} \left(\frac{4Z_{eff}}{R_\Delta}\right)^{\xi+1} 2 \int d\mu \int d\nu \left(\frac{R}{2}(\mu + \nu)\right)^{\xi-1} \left(\frac{R}{2}(\mu - \nu)\right)^{-1} \frac{R^2 (\mu^2 - \nu^2) e^{-2Z_{eff}R(\mu+\nu)/R_\Delta}}{4\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}} \\
&= \frac{2}{R\pi\Gamma(1+\xi)} \left(\frac{2Z_{eff}R}{R_\Delta}\right)^{\xi+1} \int d\mu \int d\nu (\mu + \nu)^\xi \frac{e^{-2Z_{eff}R(\mu+\nu)/R_\Delta}}{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}} \\
&= \frac{2\mathcal{N}}{R} \int d\mu \int d\nu \frac{(\mu + \nu)^\xi e^{-u(\mu+\nu)}}{\sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}}.
\end{aligned}$$

Hier hebben we weer de factor twee toegevoegd om over zowel het bovenste als het onderste halfvlak te integreren en hebben we dezelfde $\mathcal{N}$ en u ingevoerd als bij de overlap en Coulomb integralen. We kunnen nu gebruik maken van de reeksontwikkeling van:

$$\left(1 + \frac{\nu}{\mu}\right)^\xi = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{\xi}{n} \left(\frac{\nu}{\mu}\right)^n,$$

met $\binom{\xi}{n}$ de combinatie van ξ uit n . Dan kunnen we de formule voor de Coulomb integraal schrijven als:

$$\begin{aligned} C &= \frac{2\mathcal{N}}{R} \int d\mu \frac{\mu^\xi e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \int d\nu \frac{\left(1 + \frac{\nu}{\mu}\right)^\xi e^{-u\nu}}{\sqrt{1 - \nu^2}} = \frac{2\mathcal{N}}{R} \int d\mu \frac{\mu^\xi e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \int d\nu \sum_{n=0}^{\infty} \binom{\xi}{n} \frac{\nu^n \mu^{-n} e^{-u\nu}}{\sqrt{1 - \nu^2}} \\ &= \frac{2\mathcal{N}}{R} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{\xi}{n} \int d\mu \frac{\mu^{\xi-n} e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \int d\nu \frac{\nu^n e^{-u\nu}}{\sqrt{1 - \nu^2}}. \end{aligned}$$

De integraal over ν is gekend deze wordt gegeven door:

$$\int_{-1}^1 \frac{e^{-u\nu} \nu^n}{\sqrt{1 - \nu^2}} = (-1)^n \pi \frac{\partial^n I_0(u)}{\partial u^n}.$$

De integraal over μ heeft dan weer de vorm van de functie $\mathcal{I}(s, u)$ die we bij het berekenen van de overlapintegraal gedefinieerd hebben (formule 8.2). We krijgen dan voor de Coulomb integraal:

$$\begin{aligned} C &= \frac{2\mathcal{N}}{R} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{\xi}{n} \int d\mu \frac{\mu^{\xi-n} e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} (-1)^n \pi \frac{\partial^n I_0(u)}{\partial u^n} = \frac{2\pi\mathcal{N}}{R} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \binom{\xi}{n} \frac{\partial^n I_0(u)}{\partial u^n} \int d\mu \frac{\mu^{\xi-n} e^{-u\mu}}{\sqrt{\mu^2 - 1}} \\ &= \frac{2\pi\mathcal{N}}{R} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \binom{\xi}{n} \mathcal{I}(\xi - n, u) \frac{\partial^n I_0(u)}{\partial u^n}. \end{aligned} \quad (8.6)$$

Dit is het resultaat dat in de paper als uitwerking van de resonantie integraal staat met een factor twee verschil. Als we de verschillende definities van $\mathcal{N}$ in rekening brengen, dan hebben we zelfs een factor 16 verschil.

8.5 Controle van de integralen

We kunnen de resultaten die we hier zijn uitkomen controleren in de limieten waar de afstand tussen de ladingen verdwijnt of oneindig groot wordt. Zoals eerder vermeldt, vinden we in de eerste limiet voor de overlap integraal dat deze 1 wordt, aangezien we dan de normalisatie van de golf functie bepalen. Anderzijds moet deze nul worden in de andere limiet, aangezien de golf functies uitdoven op oneindig en dus niet meer overlappen. Als we de oplossing van de overlap integraal plotten in functie van de afstand voor verschillende waarden van Z_{eff} , dan vinden we dat aan deze randvoorwaarden voldaan is.

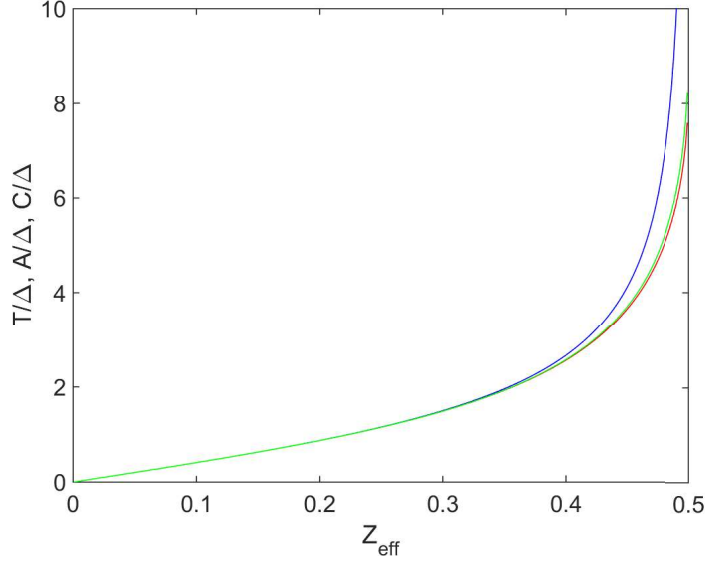
In de limiet waarin de afstand tussen de ladingen nul wordt, vinden we voor zowel de resonantie- als de overlapintegraal $\langle 1|r_1|1 \rangle = 4Z_{eff}\Delta/\xi$. Als we deze integralen plotten zoals in figuur, dan vinden we voor beide integralen weer dat we voldoen aan de randvoorwaarden.

Merk op dat als we de limieten van de resultaten in de paper nagaan, we vinden dat de formules voor de overlap-, resonantie-integralen een factor 4 te groot zijn, terwijl de limiet van de Coulomb integraal in de paper een factor 8 te groot is.

We kunnen die formules dus tegelijk corrigeren door onze formule voor de Coulomb integraal te gebruiken en de factor $\mathcal{N}$ te definiëren als:

$$\mathcal{N} = \frac{u^{\xi+1}}{\pi\Gamma(1+\xi)}, \quad (8.7)$$

zoals we in onze berekeningen gedaan hebben. We kunnen nu de oplossingen die we gevonden hebben vergelijken met die uit de paper nadat ze correct genormeerd zijn, door ze uit te rekenen. Voor zowel de overlap als de resonantie integraal vinden we dat het resultaat dat we gevonden hebben slechts een kleine relatieve afwijking heeft van het resultaat uit de paper bij kleine waarden van Z_{eff} . Bij de overlapintegraal neemt de relatieve fout toe met de afstand tussen de ladingen in de buurt van de kritieke lading. Bij de resonantie integraal is er ook al een redelijk verschil bij lagere effectieve ladingen. Omdat het echter niet



Figuur 8.3: De zelfinteractie- (blauw), resonantie- (rood) en Coulomb- (groen) integralen in functie van de effectieve ladingen bij een kleine afstand tussen de atomen ($R = 0.01R_\Delta$). Als we de afstand verder verkleinen komen de resultaten meer op elkaar te liggen.

ongewoon is voor fouten om op te duiken in papers, zullen we onze eigen formules gebruiken. We vatten ze hier nog even samen:

$$S = \pi \mathcal{N} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n \left(\frac{1-\xi}{2}\right)_n}{n!} \left[\frac{1}{(1)_n} \mathcal{I}(\xi + 1 - 2n, u) + \left(\frac{\xi}{2} \frac{1}{(2)_n} - \frac{1}{(1)_n} \right) \mathcal{I}(\xi - 1 - 2n, u) \right], \quad (8.8)$$

$$A = \frac{2\pi \mathcal{N}}{R} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_n \left(-\frac{\xi-3}{2}\right)_n}{n!} \left[\frac{1}{(1)_n} \mathcal{I}(\xi - 2n, u) + \left(\frac{\xi}{2} \frac{1}{(2)_n} - \frac{1}{(1)_n} \right) \mathcal{I}(\xi - 2 - 2n, u) \right], \quad (8.9)$$

$$C = \frac{2\pi \mathcal{N}}{R} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \binom{\xi}{n} \mathcal{I}(\xi - n, u) \frac{\partial^n I_0(u)}{\partial u^n}, \quad (8.10)$$

met $\mathcal{N}$ zoals in formule 8.7. Hier hebben we de formules herschreven in de vorm zoals ze ingegeven werden in Matlab. Door deze formules te gebruiken moeten er maar twee integralen uitgerekend worden voor de overlap en resonantie integralen, terwijl als we formules 8.5 en 8.3 zouden gebruiken, we een integraal twee keer zouden uitrekenen, hetgeen niet efficiënt zou zijn.

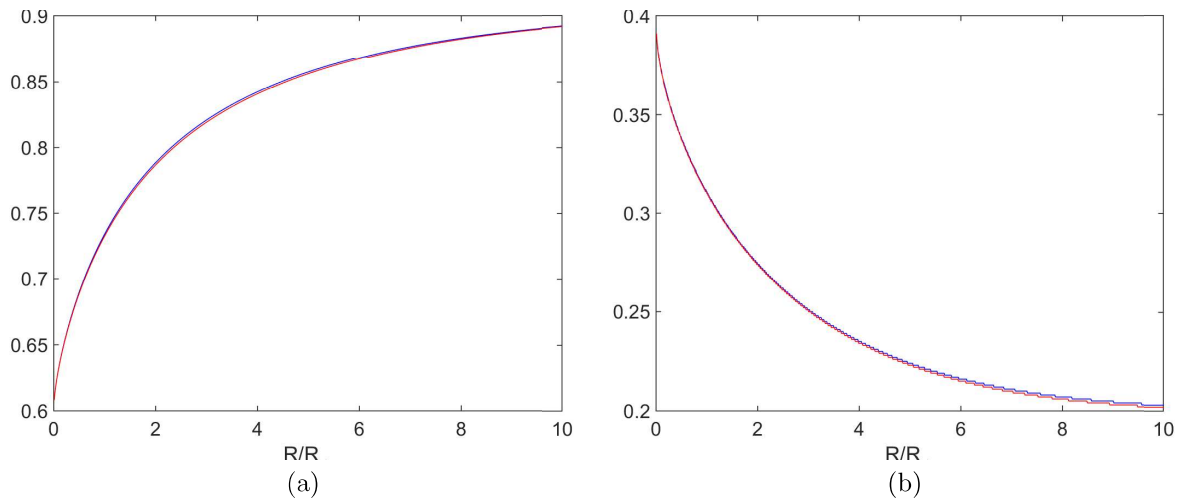
8.6 De resultaten van de berekeningen

8.6.1 De resultaten bij gelijke ladingen

Met Matlab kon de energie bepaald worden voor verschillende combinaties van de effectieve lading en de afstand tussen de ladingen. Voor elke afstand R tussen de ladingen, kan de energie geminimaliseerd worden in functie van Z_{eff} . Hiervoor zijn er twee manieren. Eenerzijds kan de energie bepaald worden voor een reeks waarden van Z_{eff} voor elke R , maar dit is niet erg praktisch als we hoge precisie willen. In dat geval kunnen we numeriek het minimum bepalen. Aangezien de pogingen om dit met een functie van Matlab te doen niet geslaagd waren, hebben we hier zelf een routine voor geschreven. Deze routine begint door de energie bij een bepaalde waarde van Z_{eff} te bepalen. Vervolgens zet de routine een stap in Z_{eff} en bepaald het de nieuwe energie. Als de energie lager is dan de vorige energie, dan wordt uit dit punt opnieuw een stap gezet zoals hiervoor. Als de energie hoger is, dan wordt uit het vorige punt een kleinere stap in de andere richting gezet. Dit herhaalt zich tot een stap in beide richtingen een grotere energie oplevert, maar het verschil in energie kleiner is dan een bepaalde waarde (de precisie).

Eerst worden twee ladingen $Z = 0.2$ bestudeerd, aangezien de grafiek hiervoor geplott werd in [25]. Aangezien onze formules verschillen van die uit die paper, plotten we hier de resultaten van onze formules in het blauw en die uit [25] in het rood. We vinden dan voor de energie van de bindende toestand in

functie van de afstand tussen de ladingen de grafieken in figuur 8.4a. In deze figuur is te zien dat onze resultaten niet sterk verschillen van die met de formules uit [25]. We vinden in de limiet waarin de ladingen oneindig ver van elkaar zitten, de energie van één aparte lading $Z = 0.2$ in het vacuum terug. In de limiet waar de afstand tussen de ladingen verdwijnt vinden we het resultaat van één geïsoleerde lading $Z = 0.4$.



Figuur 8.4: (a) De energie van een systeem van twee ladingen $Z = 0.2$ in functie van de afstand ertussen.

(b) De effectieve lading die de energie minimaliseert.

De blauwe figuren zijn bekomen met de formules die we zelf gevonden hebben, de rode met de formules uit [25]

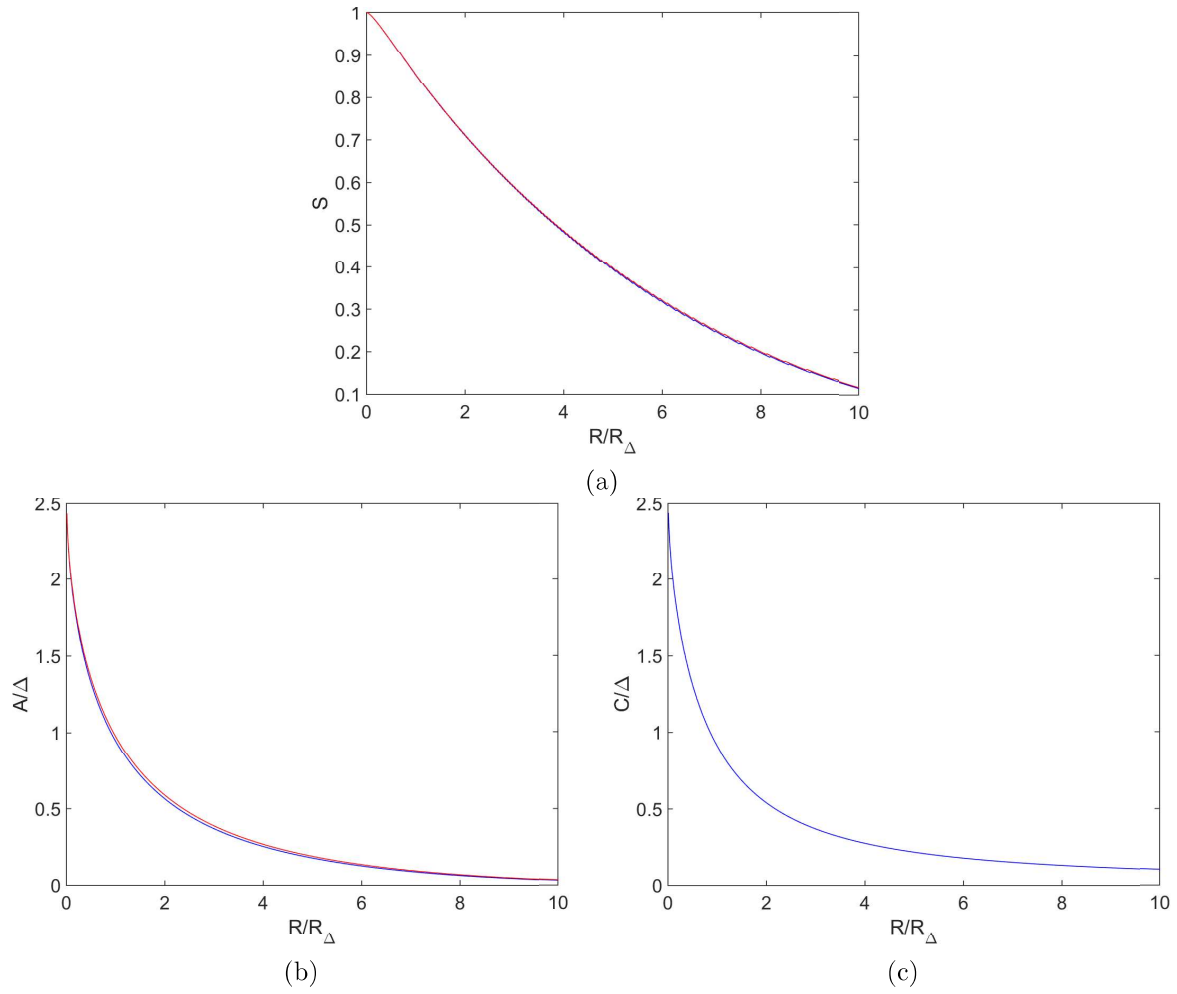
De rechter grafiek in figuur 8.4 geeft de waarde van Z_{eff} waarbij de energie minimaal is in functie van de afstand tussen de deeltjes. Ook hier vinden we dat de resultaten weinig van elkaar verschillen. Als we nu in de limieten gaan kijken, dan zien we dat als de ladingen op elkaar liggen $Z_{eff} = 0.4$, terwijl als de ladingen oneindig ver van elkaar liggen $Z_{eff} = 0.2$ de energie minimaliseert. Merk op dat om deze figuren te plotten, we gebruik maakten van de eerste methode om de minimale energie te bepalen. Hierdoor zijn er discrete stappen (van 0.001) in de waarde van Z_{eff} die zichtbaar zijn bij grote waarden van R .

We kunnen ook de waarden van de overlap-, resonantie- en Coulomb-integraal bepalen bij de waarde van Z_{eff} die de energie minimaliseert bij een bepaalde afstand R . Dit geeft de plots die weergegeven zijn in figuur 8.5. In deze plots is weer te zien dat de resultaten die gevonden worden door onze formules te gebruiken slechts weinig verschillen van die met de formules uit [25]. In figuur 8.5c zijn zelfs enkel onze resultaten geplot omdat de grafieken haast volledig samenvallen. In figuur 8.5a is te zien dat in de limiet dat de afstand tussen de ladingen naar nul gaat, de overlap integraal 1 wordt. Dit komt overeen met hetgeen we verwachten, aangezien de golf functies die gebruikt worden in de LCAO dezelfde lading hebben, waardoor ze dezelfde golf functie worden als ze op hetzelfde punt gecentreerd worden. Anderzijds zien we dat de overlap integraal daalt naarmate de afstand tussen de ladingen toeneemt. We kunnen ook figuur 8.5b en c met elkaar vergelijken in de limiet $R \rightarrow 0$. We zien dat in dat geval de integralen naar dezelfde waarde toestreven, namelijk 2.5.

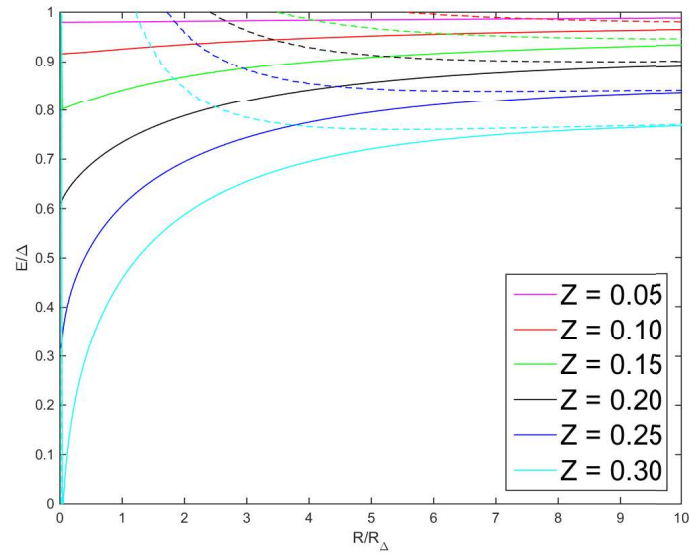
In figuur 8.6 wordt de energie van het systeem van twee relatief kleine gelijke ladingen geplot. Hier worden nu ook de energie van de anti-binde toestand geplot. Merk op dat we om deze te plotten de effectieve lading die de bindings-energie minimaliseert moeten invullen en de energie niet opnieuw moeten minimaliseren.

Als we de ladingen laten toenemen tot tussen 0.25 en 0.5, dan zullen de ladingen op zich wel nog subkritisch zijn, maar samen niet meer. De energie van de bindende toestand zal dan in de valentieband van het grafeen duiken als de ladingen onder een bepaalde afstand van elkaar komen. Zoals vermeld in hoofdstuk 4, zal wanneer dit gebeurt de bindingstoestand in een resonantie met een eindige levensduur veranderen. Aangezien we hier twee ladingen hebben zoals in een molecule, noemen we dit fenomeen “molecular collapse”.

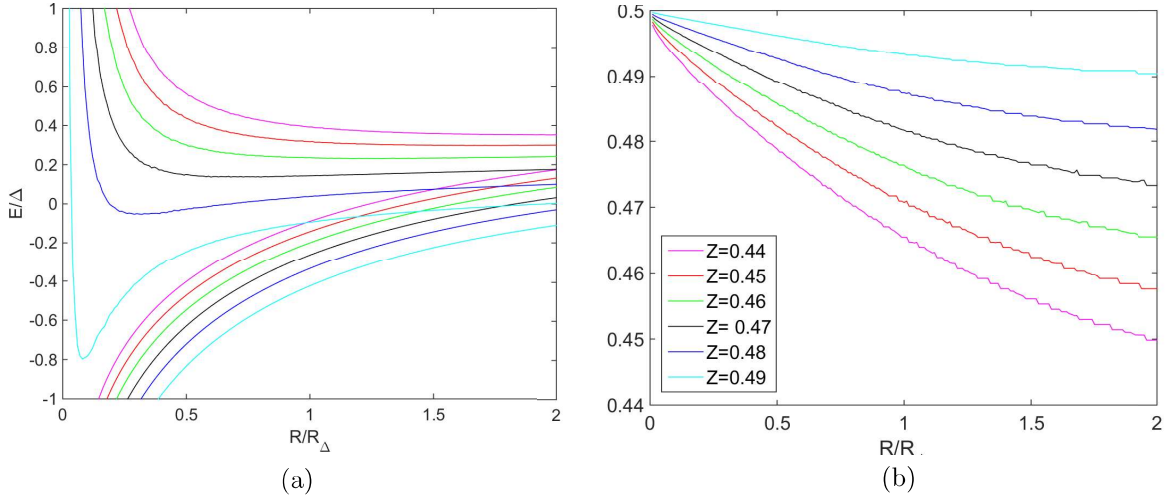
Dit is weergegeven in figuur 8.7a. De volle lijnen geven de energieën van de bindende orbitalen weer. De stippellijnen van dezelfde kleur geven de energieën van de bijbehorende anti-bindende toestanden. We vinden dus dat zowel de energie van de bindende als anti-bindende toestanden afnemen als de ladingen



Figuur 8.5: De overlap integraal (a), resonantie integraal (b) en Coulomb integraal (c) van een systeem van twee ladingen $Z = 0.2$ in functie van de afstand ertussen. De blauwe figuren zijn bekomen met de formules die we zelf gevonden hebben, de rode met de formules uit [25].



Figuur 8.6: De energie van een systeem van twee gelijke ladingen in functie van de afstand er tussen voor systemen met kleine ladingen (0.05 tot 0.30).



Figuur 8.7: (a) De energie van een systeem van twee gelijke ladingen in functie van de afstand ertussen voor systemen met grote subkritische ladingen (0.44 tot 0.49) die samen superkritisch zijn. (b) De effectieve lading die de bindingsenergie minimaliseert voor de ladingen. De figuren gebruiken dezelfde legende.

toenemen. Om deze figuren te plotten moesten we de energie minimaliseren met de tweede methode. Toen we de eerste methode gebruikten, vonden we stuksgewijs continue functies voor de anti-bindings energie, waarbij een continu stuk overeen kwam met een constante waarde van Z_{eff} . Merk op dat Z_{eff} slechts tot de kritieke lading 0.5 kan gaan. Maar bij ladingen kleiner dan 0.25 hebben we gezien dat in de limiet $R \rightarrow 0$ de effectieve lading de som van de ladingen is. De effectieve lading in de systemen met grote subkritische ladingen is weergegeven in figuur 8.7b. Hier is te zien dat de effectieve lading telkens naar de maximale waarde toegaat in de limiet $R \rightarrow 0$. Het is de moeite om te vermelden dat de effectieve lading dus niet stijgt zoals bij de subcritische waarden tot hij de maximale waarde bereikt. Er is dus geen exact punt waarop de LCAO methode plots minder nauwkeurig wordt.

We kunnen de energie van de bindende toestand voor een verzameling van waarden voor de (gelijke) ladingen vinden. We kunnen dan de afstanden zoeken waar deze energieën de valentieband in duiken en dit plotten zoals in figuur 8.8.

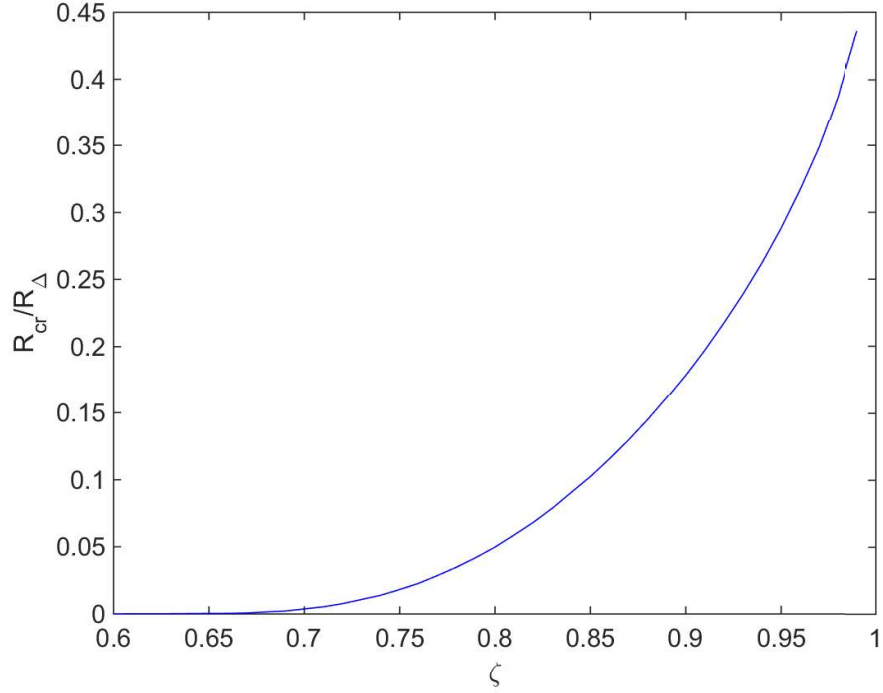
Om de afstand waarop de energie in de valentieband duikt zo efficiënt mogelijk te bepalen, werd gebruik gemaakt dat voor de ladingen waarin we geïnteresseerd zijn, in de limiet $R \rightarrow 0$ de energie altijd in de valentieband zit en in de limiet $R \rightarrow \infty$ nooit. Nu bepalen we het bifurcatiepunt waar de vergelijking $E = -\Delta$ overgaat van nul oplossingen naar 2 oplossingen, met R als parameter. Hierdoor moeten we de minimalisatie van de energie niet altijd volledig uitvoeren, aangezien we weten dat vanaf het moment dat we een energie kleiner dan Δ vinden, we in het gebied met twee nulpunten zitten. We gaan weer numeriek te werk, door nu stappen te zetten in de richting van grotere afstand als we in het gebied met nulpunten zitten, omgekeerd te stappen als we in het andere gebied zitten en elke keer als we van het ene gebied naar het andere over gaan de stapgrootte te laten afnemen, tot we de gewenste precisie hebben.

8.6.2 De resultaten bij verschillende ladingen

Aan de hand van formules 7.4 kunnen we de bindende en anti-bindende energieën bepalen voor systemen met twee verschillende ladingen die we weergeven in figuren 8.9. In deze figuren is te zien dat als we dezelfde ladingen invullen we dezelfde figuren bekommen als wanneer we de formule voor gelijke ladingen gebruiken.

In de limiet waar de afstand tussen de ladingen verdwijnt, krijgen we opnieuw het resultaat van één lading met grootte gelijk aan de som van de twee ladingen. In de andere limiet vinden we dat de energie van de bindende toestand convergeert naar de energie van een systeem met enkel de grootste lading, aangezien de energie van het systeem afneemt met de lading. Dit wordt verduidelijkt in figuur 8.10a waar deze limieten geplot worden voor verschillende combinaties van de twee ladingen, samen met het verschil met de energie van enkel de grootste lading.

Voor de energie van de anti-bindende toestand vinden we echter niet de energie van een systeem met enkel de kleinste lading, behalve in de limiet van gelijke ladingen. Dit is weergegeven in figuur 8.10b waar deze limiet geplot is samen met het verschil met de verwachte limiet. Hierin is te zien dat de gevonden

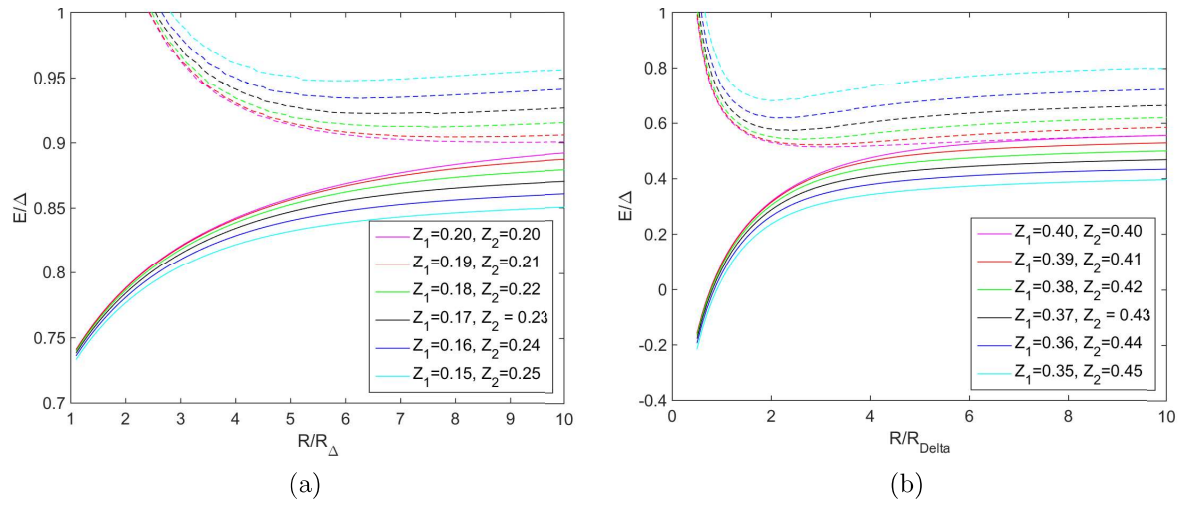


Figuur 8.8: De afstand tussen de ladingen waarbij de grondtoestandsenergie in de valentieband van het grafeen duikt in functie van de som van de ladingen $\zeta = 2Z$.

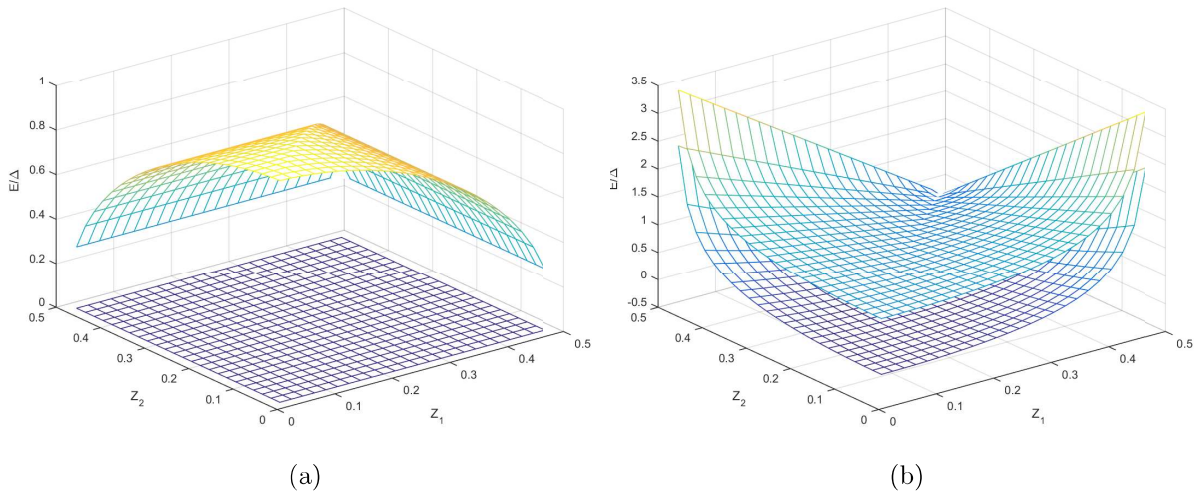
limiet altijd groter is dan de verwachte limiet en soms zelfs in de conductieband van het grafeen zit. Dit kunnen we verklaren door het feit dat Z_{eff} bepaald wordt door de energie van de bindende energie te minimaliseren en er hierbij geen rekening gehouden wordt met de anti-bindende toestand. Naarmate de ladingen verder uit elkaar liggen zal Z_{eff} dan ook een minder goede benadering zijn om de energie van de anti-bindende toestand te bepalen, zoals we observeren.

In figuur 8.11 worden de waarden van Z_{eff} die de energie minimaliseren geplot in functie van de lading voor een systeem met ladingen $Z_1 = 0.15$ en $Z_2 = 0.25$ en een systeem met $Z_1 = 0.35$ en $Z_2 = 0.45$. Hierin is te zien hoe in de limiet waar de afstand tussen de ladingen verdwijnt Z_{eff} de som van de ladingen benadert, terwijl het in de andere limiet de grootste lading benadert.

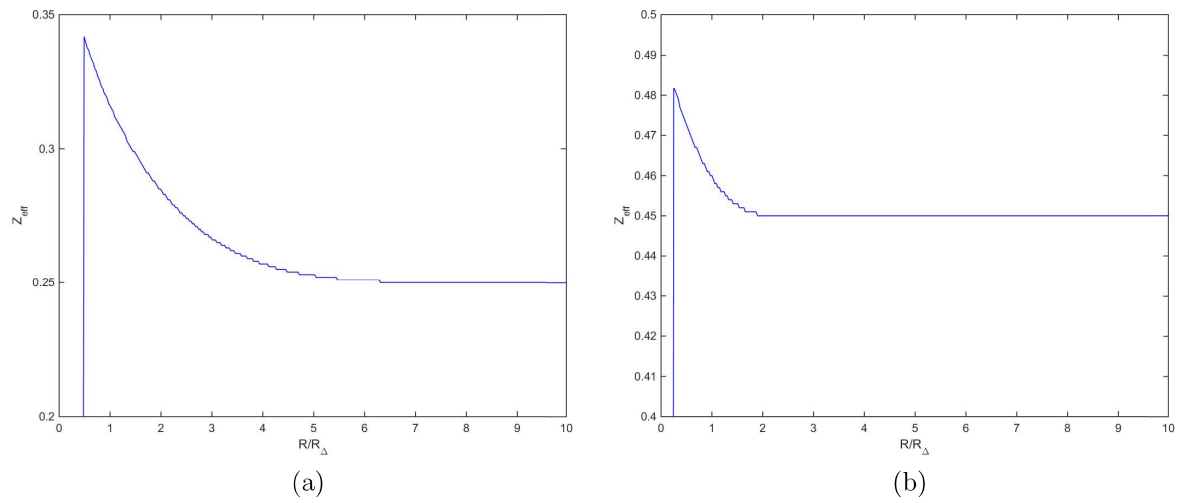
Bij de systemen met twee verschillende ladingen krijgen we numerieke problemen in de limiet $R \rightarrow 0$. Vandaar dat in figuren 8.9 de plots niet tot nul gaan. In het bijzonder zien we in figuur 8.9b dat de minimale energie die we kunnen vinden bij subkritische ladingen die samen superkritisch zijn nog binnen de bandgap ligt. Hierdoor kunnen we dus niet zoals in subsectie 8.6.1 de afstand waarop de energie in de valentieband duikt plotten.



Figuur 8.9: De energie van een systeem van twee verschillende ladingen in functie van de afstand ertussen, die samen 0.4 (a) en 0.8 (b) bedragen. In beide grafieken geven de curves de energie bij ladingen die niet (magenta), 0.01 (rood), 0.02 (groen), 0.03 (zwart), 0.04 (blauw) en 0.05 (cyaan) .



Figuur 8.10: De limiet van de bindings-energie (a) en anti-bindings-energie (b) van systemen van twee verschillende ladingen op oneindige afstand van elkaar, in functie van de ladingen (boven). Hierbij wordt ook het verschil met de verwachte limiet geplot: de energie van een systeem met enkel de grootste (a) of kleinste (b) lading.



Figuur 8.11: De waarde van Z_{eff} in een systeem met twee verschillende ladingen $Z_1 = 0.15$ en $Z_2 = 0.25$ (a) en $Z_1 = 0.35$ en $Z_2 = 0.45$ (b), in functie van de afstand ertussen.

Hoofdstuk 9

Twee ladingen in een grafeen nanoribbon

In dit hoofdstuk gebruiken we de resultaten uit hoofdstuk 6 om het gedrag van de energie te bepalen in functie van de afstand tussen de ladingen. We willen deze resultaten vergelijken met die in hoofdstuk 8. In beide hoofdstukken werden Hartree eenheden gebruikt, dus die gebruiken we hier ook.

Voor het één dimensionale systeem werd eerst geprobeerd om de Schrödinger vergelijking voor twee ladingen analytisch op te lossen in de drie gebieden (voor, tussen en achter de ladingen). Dit gaf echter in de drie gebieden gelijkaardige differentiaalvergelijkingen waar geen algemene oplossing voor gekend is.

9.1 De integralen in de LCAO-methode

9.1.1 De zelfinteractie integraal

In tegenstelling tot in het twee-dimensionale geval, werden alle integralen hier volledig numeriek opgelost. De zelfinteractie-integraal wordt in dit geval gegeven door:

$$\begin{aligned} T &= \langle 1 | \frac{1}{a + |x - \frac{R}{2}|} | 1 \rangle = \langle 2 | \frac{1}{a + |x + \frac{R}{2}|} | 2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\left| \psi_1 \left(x - \frac{R}{2} \right) \right|^2 + \left| \psi_2 \left(x - \frac{R}{2} \right) \right|^2 \right) \frac{dx}{a + |x - \frac{R}{2}|} \\ &= \int_{-\infty}^{R/2} \left(\left| \psi_{I1} \left(x - \frac{R}{2} \right) \right|^2 + \left| \psi_{I2} \left(x - \frac{R}{2} \right) \right|^2 \right) \frac{dx}{a - x + \frac{R}{2}} \\ &\quad + \int_{R/2}^{\infty} \left(\left| \psi_{II1} \left(x - \frac{R}{2} \right) \right|^2 + \left| \psi_{II2} \left(x - \frac{R}{2} \right) \right|^2 \right) \frac{dx}{a + x - \frac{R}{2}} \\ &= \int_{-\infty}^{R/2} \left(\frac{|c_I|^2}{a} \frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} \frac{\kappa - i\epsilon}{\Delta} W_{\mu, \nu+1}^*(2\kappa(a - x + R/2)) W_{\mu, \nu+1}(2\kappa(a - x + R/2)) \right. \\ &\quad \left. + \frac{|c_I|^2}{a} W_{\mu, \nu}^*(2\kappa(a - x + R/2)) W_{\mu, \nu}(2\kappa(a - x + R/2)) \right) \frac{dx}{a - x + \frac{R}{2}} \\ &\quad + \int_{R/2}^{\infty} \left(\frac{|c_{II}|^2}{a} W_{\mu, \nu}^*(2\kappa(a + x - R/2)) W_{\mu, \nu}(2\kappa(a + x - R/2)) \right. \\ &\quad \left. + \frac{|c_{II}|^2}{a} \frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} \frac{\kappa - i\epsilon}{\Delta} W_{\mu, \nu+1}^*(2\kappa(a + x - R/2)) W_{\mu, \nu+1}(2\kappa(a + x - R/2)) \right) \frac{dx}{a + x - \frac{R}{2}}. \end{aligned}$$

We kunnen nu analoog te werk gaan als bij de normering van de golffunctie in sectie 6. In dit geval kiezen we als nieuwe integratievariabele $\xi = 2\kappa(a - x + R/2)$ voor de eerste integraal en $\xi = 2\kappa(a + x - R/2)$ voor de tweede. Hierin is $\kappa = \sqrt{\delta^2 - \epsilon^2}$ zoals in hoofdstuk 6. Voor de eerste integraal krijgen we dan $d\xi = -2\kappa dx$ en de integratiegrenzen worden: $-\infty \rightarrow +\infty$ en $R/2 \rightarrow 2\kappa a$. Voor de tweede integraal vinden we dan weer $d\xi = 2\kappa dx$, met als integratiegrenzen $R/2 \rightarrow 2\kappa a$ en $\infty \rightarrow +\infty$. We kunnen in de eerste integraal de integratiegrenzen weer omwisselen met het minteken van $d\xi$. We krijgen dan analoog

als bij de normalisatie van de golf functie:

$$T = \frac{2|c_I|^2}{a} \int_{2\kappa a}^{\infty} (W_{\mu,\nu}^*(\xi)W_{\mu,\nu}(\xi) + W_{\mu,\nu+1}^*(\xi)W_{\mu,\nu+1}(\xi)) \frac{d\xi}{\xi}.$$

Merk op dat we in dit geval een extra factor 2κ hebben die afkomstig is van de transformatie van de noemer. We kunnen nu gebruik maken van de aanname $a\Delta = 1$ om dit resultaat te herschrijven als:

$$T = 2\Delta |c_I|^2 \int_{2\kappa a}^{\infty} (W_{\mu,\nu}^*(\xi)W_{\mu,\nu}(\xi) + W_{\mu,\nu+1}^*(\xi)W_{\mu,\nu+1}(\xi)) \frac{d\xi}{\xi}.$$

Merk op dat dit de dimensies van energie heeft, zoals we verwachtten.

9.1.2 De overlapintegraal

Voor de overlapintegraal moeten we een onderscheid maken tussen het gebied voor, tussen en achter de ladingen. Dit geeft:

$$\begin{aligned} S = \langle 1|2 \rangle = & \int_{-\infty}^{-R/2} \left(\psi_{I1}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{I1} \left(x + \frac{R}{2} \right) + \psi_{I2}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{I2} \left(x + \frac{R}{2} \right) \right) dx \\ & + \int_{-R/2}^{R/2} \left(\psi_{I1}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{II1} \left(x + \frac{R}{2} \right) + \psi_{I2}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{II2} \left(x + \frac{R}{2} \right) \right) dx \\ & + \int_{R/2}^{\infty} \left(\psi_{II1}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{II1} \left(x + \frac{R}{2} \right) + \psi_{II2}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{II2} \left(x + \frac{R}{2} \right) \right) dx. \end{aligned}$$

We noteren hier de verschillende stukken van de één deeltjes golf functies $|1\rangle$ en $|2\rangle$, waar we later ook naar terug zullen verwijzen om de notatie van de berekeningen in te korten.

$$\begin{aligned} \psi_{I1}(x \pm R/2) &= \frac{c_I}{\sqrt{a}} \frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} W_{\mu,\nu+1}(2\kappa(a - x \mp R/2)) & \psi_{I2}(x \pm R/2) &= \frac{c_I}{\sqrt{a}} W_{\mu,\nu}(2\kappa(a - x \mp R/2)) \\ \psi_{II1}(x \pm R/2) &= \frac{c_{II}}{\sqrt{a}} W_{\mu,\nu}(2\kappa(a + x \pm R/2)) & \psi_{II2}(x \pm R/2) &= -\frac{c_{II}}{\sqrt{a}} \frac{\kappa + i\epsilon}{\Delta} W_{\mu,\nu+1}(2\kappa(a + x \pm R/2)). \end{aligned}$$

Voor de eerste integraal kunnen we nu overschakelen naar de integratievariabele $\xi = 2\kappa(a - x)$, zodat $d\xi = -2\kappa dx$ en de integratiegrenzen worden dan: $-R/2 \rightarrow 2\kappa(a - R/2)$ en $-\infty \rightarrow +\infty$. Analoog aan bij de normalisatie en de zelfinteractie integraal kiezen we voor de derde integraal $\xi = 2\kappa(a + x)$, zodat we ten opzichte van de eerste integraal een extra minteken in $d\xi$ krijgen, waarmee we de integratiegrenzen kunnen omkeren zodat ze hetzelfde zijn als in de eerste integraal. Voor de tweede integraal kiezen we de integratievariabele $\xi = 2\kappa x$, zodat $d\xi = 2\kappa dx$. De integratiegrenzen worden dan: $-R/2 \rightarrow \kappa R$ en $R/2 \rightarrow \kappa R$. Merk op dat we in de tweede integraal nu nog maar 1 factor $(\kappa \pm i\epsilon)/\Delta = \kappa a \pm iE$ hebben. We krijgen dan voor de overlapintegraal:

$$\begin{aligned} S = & \frac{|c_I|^2}{2\kappa a} \int_{\kappa(R+2a)}^{+\infty} (W_{\mu,\nu+1}^*(\xi + \kappa R)W_{\mu,\nu+1}(\xi - \kappa R) + W_{\mu,\nu}^*(\xi + \kappa R)W_{\mu,\nu}(\xi - \kappa R)) d\xi \\ & + \frac{c_I^* c_{II}}{2\kappa a} \int_{-\kappa R}^{\kappa R} ((\kappa a - iE)W_{\mu,\nu+1}^*(\kappa(R+2a) - \xi)W_{\mu,\nu}(\kappa(R+2a) + \xi) \\ & \quad - (\kappa a + iE)W_{\mu,\nu}^*(\kappa(R+2a) - \xi)W_{\mu,\nu+1}(\kappa(R+2a) + \xi)) d\xi \\ & + \frac{|c_I|^2}{2\kappa a} \int_{\kappa(R+2a)}^{+\infty} (W_{\mu,\nu}^*(\xi - \kappa R)W_{\mu,\nu}(\xi + \kappa R) + W_{\mu,\nu+1}^*(\xi - \kappa R)W_{\mu,\nu+1}(\xi + \kappa R)) d\xi. \end{aligned}$$

In de tweede term hebben we nu de factor $c_I^* c_{II}$ staan. Aangezien we de grondtoestanden van twee systemen met 1 lading beschouwen geldt $c_I/c_{II} = -i$, zoals we in sectie 6 hebben gevonden toen we vergelijking 6.6 opgelost hebben voor de laagste energie. Hierdoor kunnen we deze factor schrijven als:

$$c_I^* c_{II} = i c_I^* c_I = i |c_I|^2.$$

We kunnen nu opmerken dat de eerste en de derde integraal elkaars complex toegevoegde zijn. De tweede integraal kunnen we herschrijven door in de tweede term de substitutie $\xi \rightarrow -\xi$ te doen, waardoor we

een extra minteken krijgen. Deze integraal wordt dan:

$$\begin{aligned} \text{Tweede term} = & i \frac{|c_1|^2}{2\kappa a} \int_{-\kappa R}^{\kappa R} ((\kappa a - iE)W_{\mu,\nu}(\kappa(R+2a) + \xi)W_{\mu,\nu+1}^*(\kappa(R+2a) - \xi) \\ & + (\kappa a + iE)W_{\mu,\nu}^*(\kappa(R+2a) + \xi)W_{\mu,\nu+1}(\kappa(R+2a) - \xi)) d\xi. \end{aligned}$$

De tweede term van deze integraal is dus het complex toegevoegde van de eerste term. Aangezien we de som hiervan nemen, krijgen we twee keer het reële deel van de termen. Zoals we bij de afleiding van de golffuncties in sectie 6 al vermeld hebben, zijn de Whittaker functies die we hier gebruiken reëel. De eerste en derde integraal zijn dus gelijk, terwijl in de tweede integraal de factor iE wegvalt en we de factor κa kunnen schrappen met die in de noemer voor de integraal. We kunnen ook dimensieloze eenheden voor de afstand tussen de ladingen $\tilde{R} = R/a$ invoeren. Dan vinden we voor de overlapintegraal:

$$\begin{aligned} S = & \frac{|c_1|^2}{\kappa a} \int_{\kappa a(\tilde{R}+2)}^{+\infty} (W_{\mu,\nu+1}^*(\xi + \kappa a \tilde{R})W_{\mu,\nu+1}(\xi - \kappa a \tilde{R}) + W_{\mu,\nu}^*(\xi + \kappa a \tilde{R})W_{\mu,\nu}(\xi - \kappa a \tilde{R})) d\xi \\ & + i |c_1|^2 \int_{-\kappa a \tilde{R}}^{\kappa a \tilde{R}} W_{\mu,\nu+1}^*(\kappa a(\tilde{R}+2) - \xi)W_{\mu,\nu}(\kappa a(\tilde{R}+2) + \xi) d\xi. \end{aligned}$$

Aangezien dit niet kan afhangen van de keuze van de normalisatie die we gekozen hebben, moet de tweede integraal wegvallen. We hebben $\tilde{R}$ ingevoerd omdat κ en a nu altijd samen voorkomen als het product κa . Bij de berekeningen zullen we dit product als parameter nemen, omdat dit enkel afhankelijk is van de één-deeltjes energie E :

$$\kappa a = \frac{\kappa}{\Delta} = \frac{\sqrt{\Delta^2 - \epsilon^2}}{\Delta} = \sqrt{1 - \frac{\epsilon^2}{\Delta^2}} = \sqrt{1 - E^2}.$$

9.1.3 De resonantie integraal

Voor de resonantie-integraal gaan we analoog te werk aan bij de overlap-integraal.

$$\begin{aligned} A = \langle 1 | \frac{1}{a + |x + \frac{R}{2}|} | 2 \rangle = & \int_{-\infty}^{-R/2} \left(\psi_{\text{II}}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{\text{II}} \left(x + \frac{R}{2} \right) + \psi_{\text{I2}}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{\text{I2}} \left(x + \frac{R}{2} \right) \right) \frac{dx}{a - x - \frac{R}{2}} \\ & + \int_{-R/2}^{R/2} \left(\psi_{\text{II}}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{\text{III}} \left(x + \frac{R}{2} \right) + \psi_{\text{I2}}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{\text{II2}} \left(x + \frac{R}{2} \right) \right) \frac{dx}{a + x + \frac{R}{2}} \\ & + \int_{R/2}^{\infty} \left(\psi_{\text{III}}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{\text{III}} \left(x + \frac{R}{2} \right) + \psi_{\text{II2}}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{\text{II2}} \left(x + \frac{R}{2} \right) \right) \frac{dx}{a + x + \frac{R}{2}}. \end{aligned}$$

In dit geval kiezen we als nieuwe integratievariabele voor de eerste integraal $\xi = 2\kappa(a - x - R/2)$, zodat $d\xi = -2\kappa dx$. De integratiegrenzen worden dan $-\infty \rightarrow +\infty$ en $-R/2 \rightarrow 2\kappa a$. Voor de tweede en derde integraal kiezen we de nieuwe integratievariabele $\xi = 2\kappa(a + x + R/2)$. Dan wordt het lengte element $d\xi = 2\kappa dx$. De nieuwe integratiegrenzen worden dan $-R/2 \rightarrow 2\kappa a$, $R/2 \rightarrow 2\kappa a(\tilde{R} + 1)$ en $+\infty \rightarrow +\infty$. De resonantie integraal wordt dan:

$$\begin{aligned} A = & \frac{|c_1|^2}{2\kappa a} \int_{2\kappa a}^{+\infty} (W_{\mu,\nu+1}^*(\xi + 2\kappa R)W_{\mu,\nu+1}(\xi) + W_{\mu,\nu}^*(\xi + 2\kappa R)W_{\mu,\nu}(\xi)) \frac{2\kappa}{\xi} d\xi \\ & + i \frac{|c_1|^2}{2\kappa a} \int_{2\kappa a}^{2\kappa(R+a)} ((\kappa a - iE)W_{\mu,\nu+1}^*(2\kappa(R+2a) - \xi)W_{\mu,\nu}(\xi) \\ & - (\kappa a + iE)W_{\mu,\nu}^*(2\kappa(R+2a) - \xi)W_{\mu,\nu+1}(\xi)) \frac{2\kappa}{\xi} d\xi \\ & + \frac{|c_1|^2}{2\kappa a} \int_{2\kappa(R+a)}^{+\infty} (W_{\mu,\nu}^*(\xi - 2\kappa R)W_{\mu,\nu}(\xi) + W_{\mu,\nu+1}^*(\xi - 2\kappa R)W_{\mu,\nu+1}(\xi)) \frac{2\kappa}{\xi} d\xi. \end{aligned}$$

In dit geval zijn de eerste en derde integraal echter verschillend, waardoor we ze niet samen kunnen nemen. De twee termen van de tweede integraal hebben ook geen componenten die gelijk zijn, die we kunnen schrappen. Als we gebruik maken van de aanname dat $a\Delta = 1$ en we weer $\tilde{R}$ invoeren, dan

krijgen we voor de resonantie integraal:

$$\begin{aligned}
A = & |c_I|^2 \Delta \int_{2\kappa a}^{+\infty} \left(W_{\mu,\nu+1}^*(\xi + 2\kappa a \tilde{R}) W_{\mu,\nu+1}(\xi) + W_{\mu,\nu}^*(\xi + 2\kappa a \tilde{R}) W_{\mu,\nu}(\xi) \right) \frac{d\xi}{\xi} \\
& + i |c_I|^2 \Delta \int_{2\kappa a}^{2\kappa a(\tilde{R}+1)} \left((\kappa a - iE) W_{\mu,\nu+1}^*(2\kappa a(\tilde{R} + 2) - \xi) W_{\mu,\nu}(\xi) \right. \\
& \quad \left. - (\kappa a + iE) W_{\mu,\nu}^*(2\kappa a(\tilde{R} + 2) - \xi) W_{\mu,\nu+1}(\xi) \right) \frac{d\xi}{\xi} \\
& + |c_I|^2 \Delta \int_{2\kappa a(\tilde{R}+1)}^{+\infty} \left(W_{\mu,\nu}^*(\xi - 2\kappa a \tilde{R}) W_{\mu,\nu}(\xi) + W_{\mu,\nu+1}^*(\xi - 2\kappa a \tilde{R}) W_{\mu,\nu+1}(\xi) \right) \frac{d\xi}{\xi}.
\end{aligned}$$

9.1.4 De Coulomb integraal

De Coulomb integraal lijkt zeer sterk op de resonantie integraal:

$$\begin{aligned}
C = \langle 1 | \frac{1}{a + |x + \frac{R}{2}|} | 1 \rangle = & \int_{-\infty}^{-R/2} \left(\psi_{I1}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{I1} \left(x - \frac{R}{2} \right) + \psi_{I2}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{I2} \left(x - \frac{R}{2} \right) \right) \frac{dx}{a - x - \frac{R}{2}} \\
& + \int_{-R/2}^{R/2} \left(\psi_{I1}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{I1} \left(x - \frac{R}{2} \right) + \psi_{I2}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{I2} \left(x - \frac{R}{2} \right) \right) \frac{dx}{a + x + \frac{R}{2}} \\
& + \int_{R/2}^{\infty} \left(\psi_{II1}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{II1} \left(x - \frac{R}{2} \right) + \psi_{II2}^* \left(x - \frac{R}{2} \right) \psi_{II2} \left(x - \frac{R}{2} \right) \right) \frac{dx}{a + x + \frac{R}{2}}.
\end{aligned}$$

We gebruiken dan ook dezelfde integratievariabelen. Dit geeft:

$$\begin{aligned}
C = & \frac{|c_I|^2}{2\kappa a} \int_{2\kappa a}^{+\infty} \left(W_{\mu,\nu+1}^*(\xi + 2\kappa R) W_{\mu,\nu+1}(\xi + 2\kappa R) + W_{\mu,\nu}^*(\xi + 2\kappa R) W_{\mu,\nu}(\xi + 2\kappa R) \right) \frac{2\kappa}{\xi} d\xi \\
& + \frac{|c_I|^2}{2\kappa a} \int_{2\kappa a}^{2\kappa(R+a)} \left(W_{\mu,\nu+1}^*(2\kappa(R + 2a) - \xi) W_{\mu,\nu+1}(2\kappa(R + 2a) - \xi) \right. \\
& \quad \left. + W_{\mu,\nu}^*(2\kappa(R + 2a) - \xi) W_{\mu,\nu}(2\kappa(R + 2a) - \xi) \right) \frac{2\kappa}{\xi} d\xi \\
& + \frac{|c_I|^2}{2\kappa a} \int_{2\kappa(R+a)}^{+\infty} \left(W_{\mu,\nu}^*(\xi - 2\kappa R) W_{\mu,\nu}(\xi - 2\kappa R) + W_{\mu,\nu+1}^*(\xi - 2\kappa R) W_{\mu,\nu+1}(\xi - 2\kappa R) \right) \frac{2\kappa}{\xi} d\xi \\
= & |c_I|^2 \Delta \int_{2\kappa a}^{+\infty} \left(W_{\mu,\nu+1}^*(\xi + 2\kappa a \tilde{R}) W_{\mu,\nu+1}(\xi + 2\kappa a \tilde{R}) + W_{\mu,\nu}^*(\xi + 2\kappa a \tilde{R}) W_{\mu,\nu}(\xi + 2\kappa a \tilde{R}) \right) \frac{2\kappa}{\xi} d\xi \\
& + |c_I|^2 \Delta \int_{2\kappa a}^{2\kappa a(\tilde{R}+1)} \left(W_{\mu,\nu+1}^*(2\kappa a(\tilde{R} + 2) - \xi) W_{\mu,\nu+1}(2\kappa a(\tilde{R} + 2) - \xi) \right. \\
& \quad \left. + W_{\mu,\nu}^*(2\kappa a(\tilde{R} + 2) - \xi) W_{\mu,\nu}(2\kappa a(\tilde{R} + 2) - \xi) \right) \frac{2\kappa}{\xi} d\xi \\
& + |c_I|^2 \Delta \int_{2\kappa a(\tilde{R}+1)}^{+\infty} \left(W_{\mu,\nu}^*(\xi - 2\kappa a \tilde{R}) W_{\mu,\nu}(\xi - 2\kappa a \tilde{R}) + W_{\mu,\nu+1}^*(\xi - 2\kappa a \tilde{R}) W_{\mu,\nu+1}(\xi - 2\kappa a \tilde{R}) \right) \frac{2\kappa}{\xi} d\xi.
\end{aligned}$$

9.1.5 Compacte notatie

De integranda zijn weer verschillend, maar zelf als ze gelijk waren konden we dit niet gebruiken om de formules te vereenvoudigen, aangezien de integratiegrenzen van de integralen verschillen. We merken op dat de integranda van alle bovenstaande integralen op elkaar lijken. Daarom introduceren we de functies:

$$\begin{aligned}
I_d(x, y) &= W_{\mu,\nu}^*(x) W_{\mu,\nu}(y) + W_{\mu,\nu+1}^*(x) W_{\mu,\nu+1}(y), \\
I_{ex}(x, y) &= (\kappa a + iE) W_{\mu,\nu}^*(x) W_{\mu,\nu+1}(y) - (\kappa a - iE) W_{\mu,\nu+1}^*(x) W_{\mu,\nu}(y).
\end{aligned}$$

Met deze functies kunnen we de integralen compact opschrijven als volgt:

$$S = \frac{|c_I|^2}{\kappa a} \left[\int_{\kappa a(\tilde{R}+2)}^{+\infty} I_d(\xi - \kappa a \tilde{R}, \xi + \kappa a \tilde{R}) d\xi - i \int_{-\kappa a \tilde{R}}^{\kappa a \tilde{R}} I_{ex}(\kappa a(\tilde{R}+2) - \xi, \kappa a(\tilde{R}+2) + \xi) d\xi \right] \quad (9.1)$$

$$T = 2|c_I|^2 \Delta \int_{2\kappa a}^{+\infty} I_d(\xi, \xi) \frac{d\xi}{\xi} \quad (9.2)$$

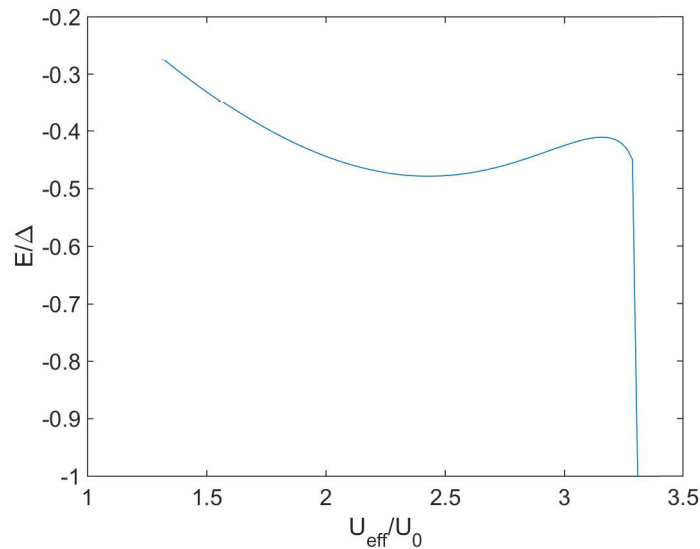
$$A = |c_I|^2 \Delta \left[\int_{2\kappa a}^{+\infty} I_d(\xi + 2\kappa a \tilde{R}, \xi) \frac{d\xi}{\xi} + \int_{2\kappa a(\tilde{R}+1)}^{+\infty} I_d(\xi - 2\kappa a \tilde{R}, \xi) \frac{d\xi}{\xi} - i \int_{2\kappa a}^{2\kappa a(\tilde{R}+1)} I_{ex}(2\kappa a(\tilde{R}+2) - \xi, \xi) \frac{d\xi}{\xi} \right] \quad (9.3)$$

$$C = |c_I|^2 \Delta \left[\int_{2\kappa a}^{+\infty} I_d(\xi + 2\kappa a \tilde{R}, \xi + 2\kappa a \tilde{R}) \frac{d\xi}{\xi} + \int_{2\kappa a}^{2\kappa a(\tilde{R}+1)} I_d(2\kappa a(\tilde{R}+2) - \xi, 2\kappa a(\tilde{R}+2) - \xi) \frac{d\xi}{\xi} + \int_{2\kappa a(\tilde{R}+1)}^{+\infty} I_d(\xi - 2\kappa a \tilde{R}, \xi - 2\kappa a \tilde{R}) \frac{d\xi}{\xi} \right]. \quad (9.4)$$

9.2 De resultaten van de berekeningen

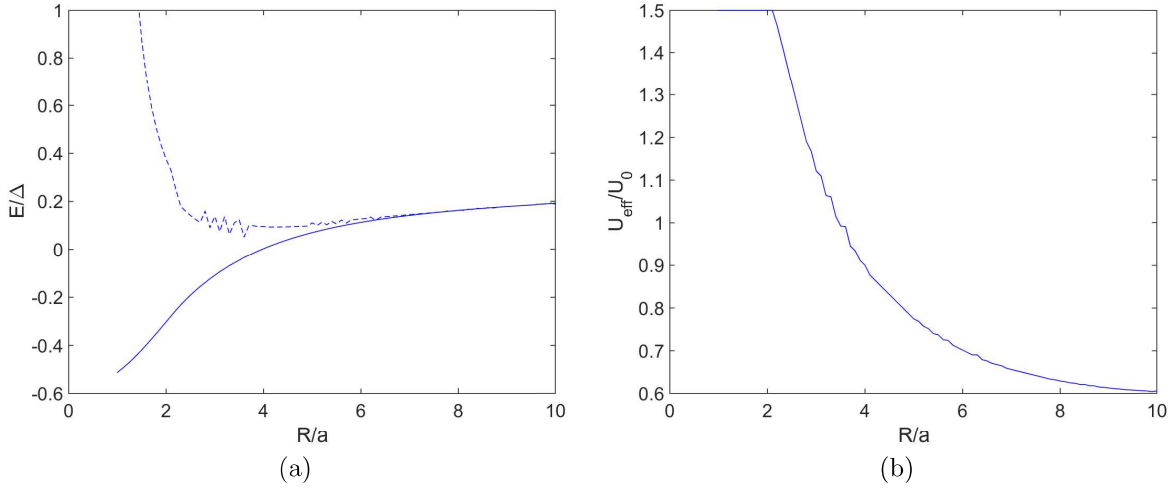
Om de resultaten met die van het 2D systeem te kunnen vergelijken, beschouwen we ladingen U die dezelfde verhouding hebben met de kritieke lading U_c als de ladingen Z hadden met de kritieke lading $Z_c = 0.5$ in het vorige hoofdstuk. Nu is $U_c = 1.52U_0 \approx 3.33$, met $U_0 \approx 300/137$, zoals we in sectie 6 hebben gevonden. De afstanden drukken we uit in eenheden van de verplaatsingsparameter a . Aangezien we $a\Delta_{1D} = 1$ gedefinieerd hebben, drukken we afstanden dus uit in eenheden $1/\Delta_{1D} = 1/v_F\Delta_{2D} = R_\Delta$, net zoals in het 2D geval.

Om de waarde van U_{eff} die de energie minimaliseert efficiënter te bepalen, gebruiken we de waarde die gevonden wordt uit de vorige afstand. Voor de eerste afstand werd vertrokken uit de waarde die verwacht werd, gebaseerd op de resultaten van sectie 8.6: $U_{eff} = 2U$ in de limiet $R \rightarrow 0$ en $U_{eff} = U$ in de limiet $R \rightarrow \infty$. In figuur 9.1 is de energie in functie van U_{eff} geplot, bij een vaste afstand tussen de ladingen. In deze figuur is te zien dat bij ladingen in de buurt van de kritische lading de energie divergeert. Als we met de ladingen dicht bij elkaar starten, dan wordt deze divergentie als minimum beschouwd bij het bepalen van de energie en blijft het gebruikte proces hier vastzitten. Daarom bepalen we de energie eerst bij een grote afstand tussen de ladingen, en brengen we ze dan dicht bij elkaar. We hebben in dat geval geen last van de divergentie, aangezien we in dat geval in de buurt van waar we het minimum verwachten blijven zoeken.



Figuur 9.1: De bindingsenergie in functie van de effectieve lading U_{eff} bij een vaste afstand $R = 5a$ tussen de ladingen. Vlak bij de kritieke lading is er een numerieke divergentie.

In het 2D geval hebben we eerst de energie geplot in functie van twee ladingen $Z = 0.2$. Daarom beginnen we hier met het plotten van de energie in functie van de afstand tussen twee ladingen $U = 0.4U_c$. Het resultaat hiervan is weergegeven in figuur 9.2a, samen met de bijhorende anti-bindingsenergie. De effectieve lading U_{eff} die deze energie geeft bij een afstand R/a is weergegeven in figuur 9.2b. De anti-bindings energie is hier niet weergegeven, omdat we bindings



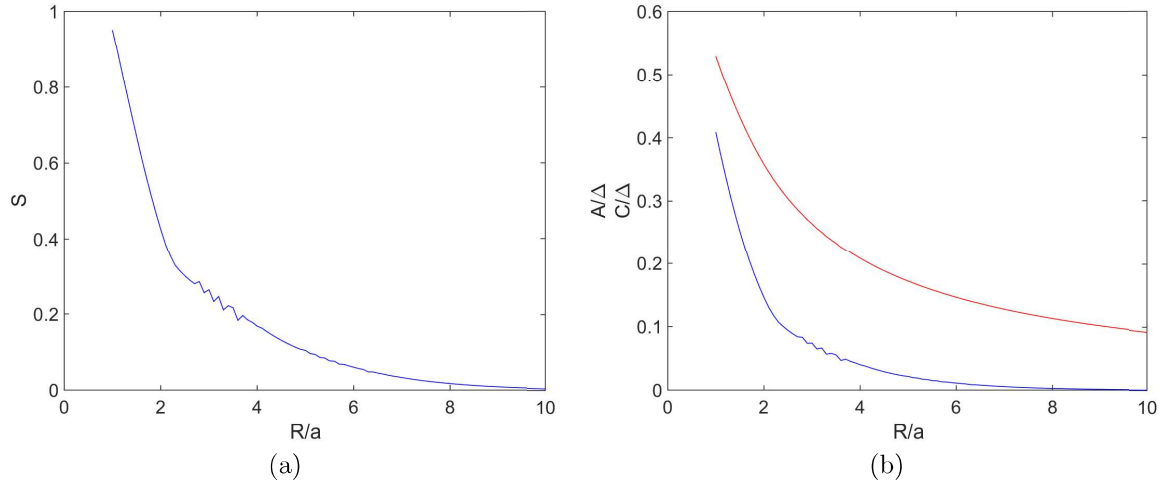
Figuur 9.2: (a) De gevonden bindingsenergie in een systeem met twee ladingen $U = 0.4U_c = 0.61U_0$ in functie van de afstand ertussen. (b) De waarde van U_{eff} die de energie van het systeem minimaliseert bij die afstand.

In deze figuren is te zien dat voor grote afstanden de bindings- en anti-bindingsenergie op een gelijkaardige manier gerelateerd zijn aan de afstand als in het 2D geval. In de limiet $R \rightarrow \infty$ benaderen de beide energieën en U_{eff} de waarden van in het systeem met slechts 1 lading met dezelfde grootte als de ladingen in dit systeem. De onregelmatigheden in de anti-bindingsenergie zijn waarschijnlijk veroorzaakt door een gebrek aan precisie.

In het 1D geval vinden we nu dat als de afstand tussen de ladingen afneemt, de effectieve lading toeneemt tot het de kritische lading bereikt, ook al zijn de ladingen samen nog steeds subkritisch. Merk op dat hoewel de effectieve lading maximaal wordt de energie niet in de valentieband duikt. Als we de twee plots in figuur 9.2 met elkaar vergelijken, dan zien we dat de waarde van U_{eff} het sterkst stijgt (als we de afstand laten afnemen) in het gebied $2a$ tot $4a$. Dit is het gebied waar de onregelmatigheden in de anti-bindingsenergie het duidelijkst zijn.

Er zijn verschillende mogelijke oorzaken voor de plotse toename van de effectieve lading. Het is mogelijk dat de werkelijke waarde van de effectieve lading te dicht in de buurt van de kritieke lading ligt, waardoor de divergentie toch als minimum gevonden wordt. Anderzijds is het mogelijk dat dit veroorzaakt wordt door het toevoegen van de verschuivingsparameter a . Als $R \approx a$, dan lijkt de potentiaal op die van een grotere lading, met een kleinere verschuivingslengte. We zouden dan echter nog steeds in de limiet $R \rightarrow 0$ de energie van een systeem met 1 lading die dubbel zo groot is als in het beschouwde systeem verwachten. Daarbij is door het invoeren van de verschuivingslengte de golf functie slechts een benadering. Deze wordt minder nauwkeurig in de buurt van de lading.

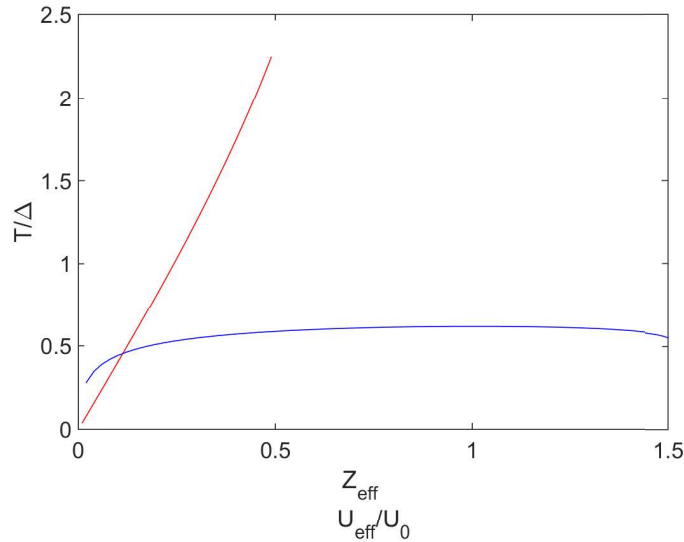
We kunnen net zoals in het 2D geval de gevonden effectieve lading terug invullen in de formules 9.1-9.4. De gevonden waarden van deze integralen in functie van de afstand worden weergegeven in figuur 9.3. Bij de overlap- en Coulomb integralen zijn er weer onregelmatigheden in het gebied waar U_{eff} sterk toeneemt. We zien dat in de limiet $R \rightarrow +\infty$ de overlap integraal weer nu wordt zoals we verwachten. We hebben slecht waarden berekend tot $R = a$, aangezien de effectieve lading dan al constant is en de kritieke waarde heeft. De overlapintegraal lijkt niet naar 1 te gaan in de limiet $R \rightarrow 0$. Als we de overlapintegraal voor kleine R plotten, dan vinden we echter voor elke waarde van U_{eff} dat de integraal 1 wordt. Dit betekent dat de stijging van de overlapintegraal sterk afneemt bij kleine R . Als we naar figuur 8.5a kijken, dan zien we dat in het 2D geval de stijging van de overlapintegraal slechts een beetje afneemt bij kleine R . Dit verschil wordt veroorzaakt doordat de golf functies verschillende vormen hebben: als we ruwe benaderingen gebruiken, hebben we een cirkel in het 2D geval en een rechte in het 1D geval. De overlap- en Coulomb integralen zijn samen geplot in figuur 9.3b. Net zoals de overlapintegraal lijken deze nog sterk te stijgen bij kleine R , hoewel deze ook sterk afzakken voor $R \in [0, a]$. Voor kleine R worden de zelfinteractie-, overlap- en Coulomb integralen namelijk gelijk aan elkaar. De waarde in functie



Figuur 9.3: De overlap- (a) resonantie- (b:blauw) en Coulomb- (b:rood) integraal in een systeem met twee ladingen $U = 0.4U_c = 0.61U_0$ in functie van de afstand ertussen bij de waarde van U_{eff} die de bindingsenergie minimaliseert.

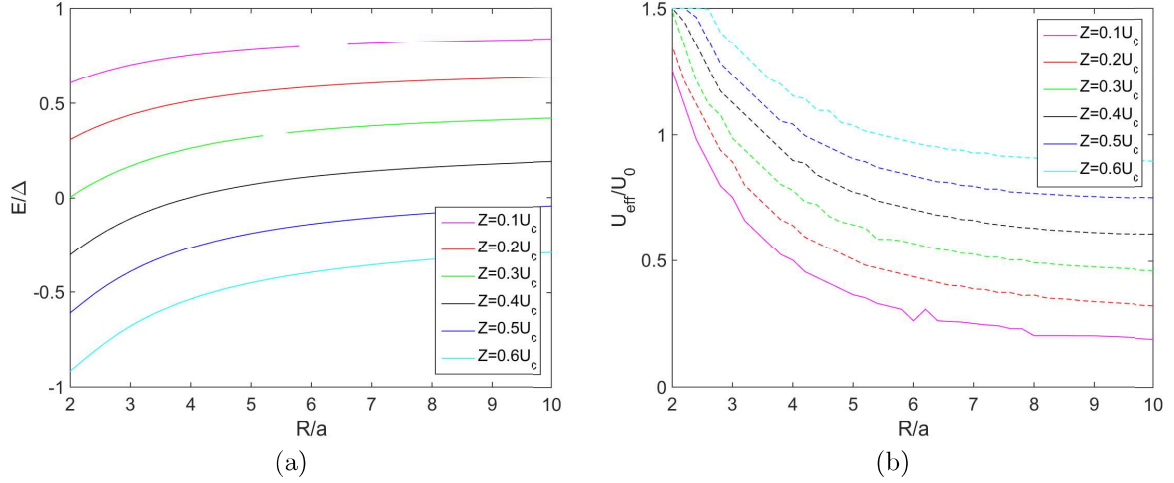
van U_{eff} voor het 1D systeem en Z_{eff} voor het 2D systeem worden weergegeven in figuur 9.4. Als we deze waarden met elkaar vergelijken, dan vinden we dat deze in het 1D geval veel minder variëren met de lading. We zien ook dat de integralen in het 1D geval bij grote ladingen vier keer kleiner zijn dan in het 2D geval en de waarde van ervan zelfs afnemen.

Als we nu naar formule 7.2 kijken, dan merken we dat de gevonden energie van het systeem met slechts 1 lading in het 1D geval zwaarder doorweegt dan in het eerste geval, aangezien deze wel van dezelfde orde zijn in de twee gevallen. Dit is de oorzaak van de divergentie van de energie, aangezien de energie van het systeem met 1 lading afneemt als de lading toeneemt, terwijl de tweede term van formule 7.2 stijgt met de effectieve lading. Hierdoor kan de vraag gesteld worden of er misschien ergens een fout is gebeurd bij de berekeningen, of dit een probleem is doordat we slechts in 1 dimensie werken en de verplaatsingsafstand a ingevoerd hebben.



Figuur 9.4: De zelfinteractie-, resonantie- en Coulomb integraal krijgen de zelfde waarden voor bepaalde U_{eff} in de limiet van kleine R in een 2D (rood) en 1D systeem (blauw).

In sectie 8.6 werden ook de bindings en anti-bindingsenergie van systemen met een reeks andere kleine ladingen geplot. Voor het 1D systeem werden de overeenkomstige ladingen bestudeerd en de resultaten zijn weergegeven in figuur 9.5. Omwille van de lange rekentijd om een hoge precisie te bekomen, werd de bindingsenergie hier slechts tot op 0.01Δ bepaald. Hierdoor hebben de curves van de effectieve lading enkele onregelmatigheden. Omdat bij de anti-bindingsenergie deze onregelmatigheden zeer sterk uitgesproken waren, worden deze hier niet weergegeven.



Figuur 9.5: De energie van een aantal gelijke ladingen in functie van de afstand ertussen.

In deze figuur is net zoals in figuur 9.2 te zien dat in de limiet $R \rightarrow +\infty$ we dezelfde bindingsenergie en effectieve lading krijgen als in een systeem met slechts 1 lading met dezelfde grootte. We zien duidelijker dat de kritieke waarde niet op exact $R = 2a$ bereikt wordt, maar afhangt van de ladingen in het systeem. Merk op dat als we figuur 9.5 zouden doortrekken, de energie van het systeem met twee ladingen $U = 0.6U_c$ in de valentieband duikt. We hebben ook plots gemaakt voor andere subkritische ladingen die samen superkritisch zijn, maar dit levert geen nieuwe inzichten, behalve dat de kritische afstand is toegenomen ten opzichte van het 2D systeem. Deze plots zijn hier dus niet weergegeven.

We zouden kunnen proberen om de afstand waarop de energie in de valentieband duikt te bepalen in functie van de ladingen in het systeem. Deze berekeningen nemen echter zeer veel tijd in beslag¹ en er is daardoor geen tijd meer voor. We kunnen wel nog proberen om de energie te plotten van een systeem met twee verschillende ladingen. Hiervoor wordt net als in het 2D geval een ander script gebruikt dan voor het systeem met gelijke ladingen. Als we wel gelijke ladingen ingegeven werden, dan vinden we hetzelfde resultaat als met het script voor gelijke ladingen. Als we echter proberen om de energie te bepalen voor een systeem met verschillende ladingen, dan krijgen we opnieuw problemen met de waarde van de effectieve lading.

¹Deze berekeningen namen in het 2D geval enkele dagen in beslag en de berekeningen in het 1D geval nemen over het algemeen meer tijd in beslag dan die in het 2D geval.

Hoofdstuk 10

Conclusies en vervolg

In deze thesis hebben we systemen van twee ladingen in grafeen en grafeen nanoribbons bestudeerd. Eerst hebben we een literatuurstudie gedaan. We zijn begonnen met de structuur van het grafeenrooster en hebben zo verder gebouwd tot we de golffuncties in grafeen en grafeen nanoribbons met slechts één lading gevonden hebben. In de literatuur werd gevonden dat in grafeen de atomaire instabiliteit optreedt bij een lading $Q = 0.5$. We hebben zelf gevonden dat in grafeen nanoribbons de atomaire instabiliteit optreedt bij een lading $Q = 1.52$, aangezien dit in de literatuur die hier werd gebruikt niet onderzocht werd.

Vervolgens hebben we de methode van de lineaire combinatie van atomaire orbitalen gebruikt om de grondtoestandsenergie van de systemen met twee ladingen te bestuderen. We hebben daarvoor een effectieve lading geïntroduceerd en de formule voor de energie van een algemeen systeem bepaald, onafhankelijk van de dimensies. De bindings- en anti-bindingsenergie bij gelijke ladingen worden gegeven door formules 7.2 en 7.3. Voor verschillende ladingen vonden we formules 7.4.

Het systeem van twee ladingen in grafeen werd reeds behandeld, dus kunnen we onze resultaten hiermee vergelijken. We vonden dat onze formules voor de overlap en de resonantie integralen licht afweken, dit had als gevolg dat de energieën die we vonden een klein beetje hoger lagen dan die uit de eerdere studie, maar dit verschil is verwaarloosbaar ten opzichte van de grootte van de bandgap.

We vonden dat in de limiet waar de ladingen oneindig ver van elkaar liggen, de bindings- en anti-bindingsenergie overeenkomen met de energie van een systeem met enkel de grootste en kleinste lading respectievelijk. Deze waren dus gelijk in een systeem met twee gelijke ladingen.

Voor een systeem met twee subkritische ladingen, vinden we in de limiet waar de ladingen op elkaar liggen de energie van een systeem met slechts één lading die de som is van de twee in het beschouwde systeem. In het geval van twee subkritische ladingen die samen superkritisch zijn, duikt de energie op een bepaalde afstand in de valentieband. Voor systemen met twee gelijke ladingen hebben we deze afstand kunnen bepalen, maar bij systemen met verschillende ladingen waren er numerieke problemen als de ladingen dicht bij elkaar kwamen.

In grafeen nanoribbons konden we enkel systemen met twee gelijke ladingen behandelen. Hier vonden we in de limiet waar de ladingen oneindig ver van elkaar zitten opnieuw de energie van een systeem met slechts één van deze ladingen. In het 1D geval vonden we nu dat ook voor systemen met twee ladingen die samen subkritisch zijn, de effectieve lading stijgt tot de kritische waarde. Desondanks bleef de energie van deze systemen in de bandgap. Voor systemen met twee ladingen die samen superkritisch zijn, vonden we dat de energie wel in de valentieband dook en dat de kritische afstand groter was dan in grafeen.

Er kan op verschillende manieren verder gebouwd worden op deze thesis. In de eerste plaats kunnen de resultaten in sectie 9.2 gecontroleerd worden en de berekening met een hogere precisie uitgevoerd worden. Ten tweede zou het systeem uitgebreid kunnen worden naar drie of meer ladingen in verschillende configuraties. Daarnaast hebben we hier enkel de $1s$ orbitalen beschouwd in de LCAO methode. We zouden ook verder kunnen gaan door de interactie van hoger gelegen energieniveaus in rekening te brengen.

Bibliografie

- [1] en L. Covaci F. Peeters. *Physics of low dimensional systems*. Universiteit Antwerpen, Departement Fysica, 2016-2017.
- [2] Yakov Kopelevich and Pablo Esquinazi. Graphene physics in graphite. *Advanced Materials*, 19(24):4559–4563, 2007.
- [3] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622, 1947.
- [4] T.M.G. Mohinddin L.A. Ponomarenko D.C. Elias R. Yang I.I. Barbolina P. Blake T.J. Booth D. Jiang K.S. Novoselov, S.V. Morozov et al. Electronic properties of graphene. *physica status solidi (b)*, 244(11):4106–4111, 2007.
- [5] S.V. Morozov D. Jiang Y. Zhang S.V. Dubonos I.V. Grigorieva K.S. Novoselov, A.K. Geim and Alexandr A A.A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [6] en J.C. Grossman D. Cohen-Tanugi. Water desalination across nanoporous graphene. *Nano letters*, 12(7):3602–3608, 2012.
- [7] Q. Zhu N.A. Burns S.A. Khan R. Mo T. Jiang, W. Sun and Z. Gu. Furin-mediated sequential delivery of anticancer cytokine and small-molecule drug shuttled by graphene. *Advanced materials*, 27(6):1021–1028, 2015.
- [8] Advanced quantum mechanics. <https://oer.physics.manchester.ac.uk/AQM2/Notes/Notes-6.4.html>.
- [9] Stephanie Reich, Janina Maultzsch, Christian Thomsen, and Pablo Ordejon. Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, 66(3):035412, 2002.
- [10] P. Kim. Graphene and relativistic quantum physics. In *Dirac Matter*.
- [11] Hossein Karamitaheri.
- [12] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene. *Nature Physics*, 2(9).
- [13] G. Brocks P. J. Kelly G. Giovannetti, P. A. Khomyakov and J. van den Brink. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Physical Review B*, 76(7).
- [14] D. Cormode J. D. Sanchez-Yamagishi K. Watanabe T. Taniguchi P. Jarillo-Herrero P. Jacquod M. Yankowitz, J. Xue and B. J. LeRoy. Emergence of superlattice dirac points in graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Physics*, 8(5).
- [15] G. W. Semenoff. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Physical Review Letters*, 53(26):p.2449–2452, December 1984. 24.
- [16] Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the “parity anomaly”. *Physical Review Letters*.
- [17] D. J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, third edition edition, September 1999.

- [18] D. S. Novikov. Elastic scattering theory and transport in graphene. *Physical Review B*, 76(24):245435, December 2007. 28.
- [19] B. Partoens. *Gevorderde kwantummechanica*. Universiteit Antwerpen, Departement Fysica, 2016-2017.
- [20] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3):376385, 1930.
- [21] W. Greiner. Quantum electrodynamics of strong fields. In *Hadrons and Heavy Ions*, pages 95–226. Springer, 1985.
- [22] R. Van Pottelberge. Atomic collapse: graphene quantum dots with a coulomb impurity. Master thesis, Universiteit Antwerpen, 2017-2018.
- [23] A.V. Shytov V. W. Brar-S. Choi Q. Wu H.Z. Tsai W. Regan A. Zettl R. Kawakami en anderen Y. Wang, D. Wong. Observing atomic collapse resonances in artificial nuclei on graphene. *Science*, 340(6133):734–737, 2013.
- [24] Digital library of mathematical functions:13.2 definitions and properties. <https://dlmf.nist.gov/13.2>.
- [25] R. A. Adams and C. Essex. *Calculus*. Pearson, Toronto, eighth edition edition, 2013.
- [26] en M.E. Portnoi C.A. Downing. One-dimensional coulomb problem in dirac materials. *Physical Review A*, 90(5):052116, 2014.
- [27] C.A. Downing and M.E.Portnoi. One-dimensional coulomb problem in dirac materials. *Physical Review A*, 90(5):052116, November 2014.