



MAGYAR AGRÁR- ÉS ÉLETTUDOMÁNYI EGYETEM

Napelem polimerek sáv szerkezete és fizikai tulajdonságai

Doktori (PhD) értekezés

DOI: 10.54598/001650

Nikolényi István Róbert

Gödöllő
2021

**A doktori iskola
megnevezése:** Műszaki Tudományi Doktori Iskola

tudományága: Agrárműszaki tudományok

vezetője: Prof. Dr. Farkas István, DSc
Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem
Műszaki Intézet

Témavezető: Dr. habil. Mészáros Csaba, PhD
Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem
Matematika és Természettudományi Alapok Intézet

.....
az iskolavezető jóváhagyása

.....
a témavezető jóváhagyása

TARTALOMJEGYZÉK

JELÖLÉSJEGYZÉK	5
1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK	7
1.1. A téma időszerűsége és jelentősége	7
1.2. Célkitűzések	8
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS	9
2.1. Kvázi-egydimenziós napelemanyagok és szimmetriaelvű vizsgálataik	9
2.2. Szimmetriavizsgálatok mágneses mezőben	13
2.3. Nagy mágneses mezők előállításai	15
2.4. A polikristályos szilícium napelemek modellje és alkalmazásai	17
2.5. Polikristályos Si-napelemek hatásfoka	21
2.6. Konjugált polimerek és napelemes modelljeik külső mágneses mezőben	26
2.7. A Hubbard modell és a Pozitív Szemidefinit Operátorok módszere	32
2.8. A szakirodalmi áttekintés összefoglaló értékelése	37
3. ANYAG ÉS MÓDSZER	39
3.1. A vizsgált napelemes polimerek	39
3.2. Pozitív szemidefinit operátorok módszere	40
3.3. Polimerek sáv szerkezetének számítása a Hubbard-modellben	48
4. EREDMÉNYEK	50
4.1. Polifenilén-vinilén származékok sáv szerkezete állandó, külső mágneses mezőben	50
4.2. A legfontosabb napelemes polifenilén-vinilén származékok sáv szerkezete állandó, külső mágneses mezőben	56
4.3. Polifenilén-vinilén származékok alapállapota külső mágneses mező esetén	58
4.3.1. A pozitív szemidefinit alakra történő átírás	58
4.3.2. A fedési egyenletek megoldása	60
4.3.3. Az alapállapot elektronszerkezetének megadása	61
4.3.4. A kapott eredmények általánosítása	64
4.4. Politiofén-fullerén típusú napelemek maximális hatásfokára adott becslések	65
4.4.1. Felhasznált modellek, képletek, fogalmak, jelölések	66
4.4.2. A politiofén sáv szerkezetének számítása	68
4.4.3. Számítási eredmények	70
4.4.4. Az eredmények értékelése	71
4.5. Politiofén oxidációja a spin-pálya csatolás figyelembevételével	73
4.5.1. A vizsgált rendszer modellje	74

4.5.2. A Hamilton operátor átírása pozitív szemidefinit alakra.....	75
2.5.3. A rendszer alapállapotának előállítása	83
4.6. Új tudományos eredmények	83
5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK.....	86
6. ÖSSZEFOGLALÁS	87
7. SUMMARY	88
8. MELLÉKLETEK	89
M1: Irodalomjegyzék.....	89
M2: Az értekezés témaköréhez kapcsolódó saját publikációk.....	99
M3: Függelék	101
F.1. Polikristályos szilícium napelemek szemcsemmodellje külső mágneses mezőben... 101	
F.2. A mágneses mező alkalmazása elektronok mozgékonyosságának mérésére	104
F.3. Oviedo-Casado és munkatársainak „hét energiaszintes” modellje	106
F.4. A PPV származékok diszperziós egyenletéhez használt determináns kifejtésének	109
9. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	112

JELÖLÉSJEGYZÉK

$\mathbf{A}; A_x; A_y; A_z$	a mágneses mező vektorpotenciálja és komponensei	[T/m]
$a_i; b_j$	blokkoperátor komponensek	[(eV) ^{0.5}]
$\hat{A}; \hat{B}$	kvantummechanikai rendszer általános operátora	[-]
\mathbf{B}	mágneses indukcióvektor	[T]
$\hat{A}^\dagger; \hat{B}^\dagger$	kvantummechanikai rendszer általános operátorának adjungáltja	[-]
$\hat{c}_{i+\vec{r}_n, \sigma}^\dagger$	az $\vec{l} + \vec{r}_n$ pontban (i -dik cella \vec{r}_n pontjában) σ spinvetületű elektront keltő operátor	[-]
$\hat{c}_{i+\vec{r}_n, \sigma}$	az $\vec{l} + \vec{r}_n$ pontban (i -dik cella \vec{r}_n pontjában) σ spinvetületű elektront eltüntető operátor	[-]
$\hat{c}_{n, \vec{k}; \sigma}^\dagger$	$\hat{c}_{i+\vec{r}_n, \sigma}^\dagger$ operátor Fourier transzformáltjának komponense	[-]
$\hat{c}_{n, \vec{k}; \sigma}^{\hat{a}}$	$\hat{c}_{i+\vec{r}_n, \sigma}$ operátor Fourier transzformáltjának komponense	[-]
E_g	alapállapot energiája	[eV]
$E_{g, absorber}$	az abszorber (donor) anyag tilossáv szélessége	[eV]
$E_{g, j}$	az akceptor $LUMO_n$ és a donor (abszorber) anyag $HOMO_p$ szintjeinek különbsége	[eV]
E_n	a csomóponti potenciál értéke politiofén esetén	[eV]
ϵ_n	a csomóponti potenciál értéke az $\vec{l} + \vec{r}_n$ pontban (i -dik cella \vec{r}_n pontjában)	[eV]
$\tilde{\epsilon}_n$	a csomóponti potenciál értékének (ϵ_n) és az alapállapoti energia egységcellára vonatkoztatott értékének (q) különbsége	[eV]
η_{max}	maximális hatásfok	[-]
$\Phi; \Phi_0$	mágneses fluxus, ill. fluxuskvantum	[Tm ² =Wb]
$\gamma_{i, j}; \gamma_{i \rightarrow j}$	Peierls fázisfaktor az $i \rightarrow j$ csomópontok között	[-]
\hat{H}	a rendszer Hamilton operátora	[-]
$\hat{H}_0; \hat{H}_{kin}$	a rendszer Hamilton operátorának kinetikus része	[-]
$\hat{H}_U; \hat{H}_{int}$	a rendszer Hamilton operátorának kölcsönhatási része	[-]
$HOMO$	legfelső betöltött sáv energiája (highest occupied molecular orbital)	[eV]
$\vec{k}; k$	hullámszámvektor és annak nagysága	[1/m]
$LUMO$	legalsó, még be nem töltött sáv energiája (lowest unoccupied molecular orbital)	[eV]
$\tilde{M}_{\vec{k}}$	a sáv szerkezet négyzetes alapmátrixa a \hat{H}_0 operátor Fourier transzformációjakor	[-]
$\hat{n}_{i+\vec{r}_n, \sigma}$	az $\vec{l} + \vec{r}_n$ pontban (i -dik cella \vec{r}_n pontjában) σ spinvetületű elektron részecske szám operátora	[-]
$N(E)$	AM 1.5 beeső szoláris fotonfluxus tapasztalati, mért energiafüggése	[-]
$ \Psi_g\rangle; 0\rangle$	az alapállapot hullámfüggvénye, a Fok-féle vákuum	[-]
q	az alapállapot egységcellára vonatkoztatott energiája	[eV]

Jelölésjegyzék

$t; t'$	a megfelelő csomópontok közötti hopping mátrixelem értéke	[eV]
$\hat{X}_{i,\sigma}^\dagger$	a PPV alapállapotának az összefüggőségi feltételt teljesítő egységtartománya az i . és $(i+1)$. cellák között	[-]
τ	politiofén láncok közötti hopping tagjának energiája	[eV]

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

Az értekezésem ezen fejezetében a téma időszerűségét, jelentőségét, valamint a célkitűzéseimet mutatom be.

1.1. A téma időszerűsége és jelentősége

A Napból érkező sugárzási energia villamos energiává való átalakítása természetes, alapvető és napjainkban a megnövekedett energiaigény és ennek a megújuló energiatípusokkal való minél nagyobb arányú biztosítása, valamint az atomerőművekkel kapcsolatos szemléletváltozás miatt is, sürgető mérnöki feladat. Az említett energiaátalakítás alapja az ún. fotovillamos (fényelektromos) jelenség, amely szerint egy pn –átmenetű félvezetőben a beeső fénysugárzás töltéshordozó párokat (elektron-lyuk pár) generálhat, amelyek az említett átmenet kiürített rétegében fellépő ún. beépített tér szétválasztó hatása révén a megfelelő elektródákra való áramlásuk következtében közvetlen módon villamos áramot állíthat elő. Habár a jelenséget E. Becquerel már 1839-ben felfedezte, az alkalmazásokban igazi áttörés csak az 1950-es években történt, elsősorban a műholdak energiaellátásnak problémája kapcsán (1958), amelynek során a szilícium alapú napelemcellák használata megalapozta a műholdak „korszakát”. A földfelszíni alkalmazásoknál már más, jóval olcsóbb technológiára (1973, Lindmayer, Váradi, Berman, Yerkes) volt szükség, amely által a napelemekkel előállított villamos energia versenyképessé vált a közművekben megtermelt energia mennyiségével, megteremtve a lehetőségét a naperőművek építésének. (Magyarországon 2015, Mátrai Erőmű Zrt, 18MW, Váradi, 2014). „...A PV (fotovillamos) rendszerek ma már nélkülözhetetlenek az emberiség számára, nélkülük nem létezne GPS, valamint az internet és tévé is korlátozott elérhetőségű lenne. A jelenleg üzemben lévő PV rendszerek annyi elektromos áramot fejlesztenek, amennyi Magyarország teljes elektromos-áram igényének több mint ötszöröse, és ez idővel a százéves villamos közművek átszervezését is eredményezheti ráadásul ezek a rendszerek képesek volnának elektromossággal ellátni a földön élők azon harmadát, akik ezt jelenleg nélkülözik... (Váradi, 2014)”.

A hazai lehetőségeket jól jellemzi, hogy országunk területére eső napsugárzásból származó energia éves szinten kb. 2900-szorosa energiaigényünknek (Pálfy, 2017). További objektív szempont, hogy ez az energiatípus mindig rendelkezésre áll, függetlenül az aktuális gazdasági hatásoktól. A napelemipar Magyarországon is nagy jövő előtt áll, ezekről a lehetőségekről (pl.: beépíthető napelemteljesítmény különböző típusú területek esetén) Pálfy Miklós publikált számításokat (2004, 2017).

Jelenleg a legnagyobb hatásfokot jelenleg az összetett struktúrájú, többátmenetes (pl. többszörös kvantumvölgyeket tartalmazó) napelemtípusoktól várhatjuk (Nemcsics, 2006), melyeknek koncentrátorok nélküli hatásfokuk 40% körüli, koncentrátorokkal akár 47% (ez utóbbi: AlGaInP/AlGaAs/GaAs/GaInAs(3) (2.15/1.72/1.41/1.17/0.96/0.70 eV Green és társai, 2020, 3. ill. 5.táblázat). Ezek a nagy hatásfokértékek különösen- mint azt az eredeti célja is kijelölte- az űrkutatás számára (pl. a műholdak tápellátásának megoldásánál) alapvetően fontosak, mint ahogyan azt napjaink hazai, nemzetközi szinten egyedülálló mérnöki sikere is megmutatta a SMOG-1 zsebműhold pályára állítása kapcsán (Hödl és társai, 2020, 2018, SMOG-1 Home Page.). A kereskedelmi forgalomban leginkább alkalmazott egyátmenetes szilícium alapúak hatásfoka (26,7%, ill. a GaAs vékony rétegűeké, 28,8% Green és társai, 2017). Ám ez előbbieket egyenetlen felületekre nehezen telepíthetőek, ezért az ugyan jóval

kiseb hatásfokú (13% felett, Zhang és társai, 2018, Green és társai, 2020. 1. táblázat), ám flexibilis, környezetbarát és olcsóbb technológiájú polimer alapú (szerves) napelemek kutatása és fejlesztése -amelyek pl. hátizsákra, sáttetőre, emberi testre telepíthetőek- nagy jövő előtt állnak, mind elméleti, mind kísérleti téren napjaink élvonalbeli kutatómunkái között vannak. Doktori munkám ezen polimeranyagok elméleti vizsgálataira vonatkozik.

1.2. Célkitűzések

Doktori munkám célja a napelempolimernek olyan, a hatásfokjavítás szempontjából alapjellegű elméleti vizsgálata, amelyekkel ezen anyagok eddig még kevésbé tanulmányozott tulajdonságai deríthetők fel és amely eredményekre egy jövőbeni kutatómunka alapozódhat. Ezek a vizsgálatok a gyakorlati („engineering”) kutatások számára jelenthetnek majd iránymutatást. A választott polimereket az ún. Hubbard modell keretében külső mágneses mező jelenlétében is tanulmányozom: a sáv szerkezet és az alapállapot meghatározásával ill. levezetésével. A külső mágneses mezőt több ok miatt is választottam: egyrészt a szerves napelemek hatásfoka-ellentétben a szilícium alapúakéval-növelhető külső mágneses mező jelenlétével, valamint belső fotovillamos folyamatok elkülönített módon tanulmányozhatóak, másrészt részletesebben megindokolt módon szimmetria elvű vizsgálatokkal kapcsolható össze.

További lényeges céлом megmutatni, hogy a Hubbard modell, bár az elméleti fizikában a mágnesség jelenségének mélyebb megértéséhez jött létre és elsősorban mélyebb elméleti eredmények elérésére alkalmazzák, közvetlenül is használható polimer alapú napelemek hatásfokának becslésére. Ez utóbbit, legjobb tudomásom szerint még nem vizsgálták.

A doktori munka vizsgált területei:

- Napelem polimernek sáv szerkezetének és alapállapotának vizsgálata külső, állandó mágneses mezőben,
- Politiófen-fullerén alapú szerves napelemek javíthatóságának vizsgálata a maximális hatásfokra adott becslések alapján,
- A spin-pálya csatolás effektusának fenomenológikus vizsgálata a politiófen oxidációjának esetében (konkrét alapállapot levezetése).

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

Értekezésem ezen részében a doktori munka megalapozását jelentő szakirodalmi háttérrel mutatom be. Az értekezés egyik lényegi része a napelempolimerek külső mágneses mezőbeni tulajdonságainak vizsgálata. A szakirodalom egyértelműen utal arra, hogy a polimer alapú napelemek esetében a mágneses mező növelheti a hatásfokot, ellentétben pl. a szilícium alapúakéval. A szakirodalmi áttekintés részletesen tárgyalja a szilícium alapú és polimer alapú napelemekre vonatkozó modelleket és eredményeket. A fő modellek matematikai részleteit a Függelék tartalmazza. Ugyanakkor a témában megjelent dolgozatok nem említik azt a körülményt, hogy magának a külső mágneses mező létrehozásához is szükséges energia. A disszertáció szerzőjének véleménye szerint, amennyiben a mágneses mező növelheti a hatásfokot, permanens mágnesek azok speciális kialakításaikkal jelenthetnek megoldást. A szilícium napelemek vizsgálata megmutatja, hogy alacsony indukciójú mágneses terek, mint pl. a földi mágneses mezőé, nincsen hatással a diffúziós ill. rekombinációs paramétereken. A $7 \cdot 10^5$ T-nál nagyobb terek esetén már mutatkozik hatás, jelentőssé mT tartományban (és ennél nagyobbaknál) válik. Habár konkrét telepítési körülmények között ekkora terek nem lépnek fel, a modellekből adódó eredményeknek mérés-technikai szerepük lehet, amelyre a 2.4. pont végén rövid utalás történik. Másik fontos alkalmazási terület lehet az űrkutatás, ahol, amint a Jupiter esetére történő hivatkozás is mutatja, a napelemek kerülhetnek mT tartományú mágneses mezőbe. Újabb hangsúly az eredmények alapját képező Hubbard modell ismertetése, amelynek számítási módszereit a következő, „Anyag és Módszer” rész fejti ki. A 2. rész tárgyalja a doktori munka szempontjából lényeges spin-pálya csatolás szerepét és lehetőségét (pl. a polimervázba való nehézfématomok beültetése révén) a hatásfoknövelés célja érdekében. Mivel a doktori munka eredményeinek jelentős része igen nagy, $\sim 10kT$ tartományban történt vizsgálatokról szólnak, külön pontban, röviden, ezek előállíthatóságuk is bemutatásra kerülnek. A fejezet a napelemgenerációk és nanotechnológiai háttérük rövid ismertetésével, majd a doktori munka szempontjából releváns, ám most csupán későbbi kutatómunkát előkészítő szereppel rendelkező szimmetriaelméleti háttér bemutatásával kezdődik.

2.1. Kvázi-egydimenziós napelemanyagok és szimmetriaelvű vizsgálataik

A napelemeket a felhasznált anyag, ár és technológia szempontjából három generációra oszthatjuk fel (Gali, 2017):

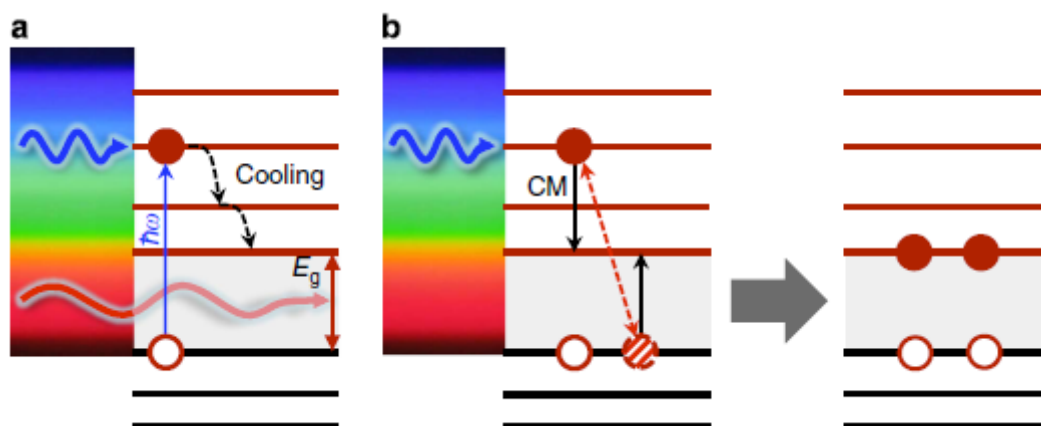
- 1. generációs napelemek a hagyományos szilícium alapúak. Ezek lehetnek mono-és polikristályosak ill. amorf szerkezetűek. Ezek a napelemek érhetőek el leginkább a piacon. Hatásfokuk és megjelenésük lényegesen különböznek (amorfaké 5-8%, monokristályosoké 15-17%, polikristályosoké 10-13% Szabó-Villany Solar-Terv, 2012). A szakirodalmi összefoglaló következő pontjában részletesen foglalkozom a polikristályos napelemekkel külső mágneses mező jelenléte esetén.
- 2. generációs napelemek elsősorban CIGS (réz-indium-gallium-diszelenid) vagy CdTe (kadmium-tellurid) vegyület-félvezetőből készült napelemek. Olyan vékonyrétegű eszközök, amelyeknél a cél az előállítási költségek leszorítása volt az 1. generációsakéhoz képest vállalva a kisebb hatásfokot.
- 3. generációs napelemek „...újfajta anyagokkal kísérletező kutatások és fejlesztések eredményeként létrejövő napelemek (et)...” (Gali, 2017), amelyek olcsó technológiát, ugyanakkor nagy hatásfokot ígérnek. Ezek törekvések az ún. alacsonydimenziós anyagokat tekintik, kvantumpontokat, nanorudakat, kvantumvölgyeket, szuperrácsokat

(mint 0-; 1-; 2 –dimenziós rendszerek). Ide tartoznak a szerves, polimer alapú napelemek is mint kvázi-egydimenziós rendszerek.

A következő pontban a kvázi-egydimenziós anyagokat használó napelemekkel foglalkozom alátámasztva szimmetriaelvű vizsgálatok fontosságát.

Az egyátmenetű napelemek (ún. 1. generációs napelemek) hatásfokát korlátozza az 1961-ben elméleti módon talált ún. Shockley-Quisser-féle (SQ) elméleti hatásfokhatár (33% koncentrátorok nélkül, koncentrátorokkal 40%). Ez a felső határ valamennyi tilossáv szélességre érvényes, maga az SQ-összefüggés az egyes tilossáv szélesség értékekre határoz meg elérhető maximumot. Az említett általános felső határ az 1,34 eV értékhez tartozik). Egy lehetséges fejlesztési irány a többretegű, ún. tandem cellák létrehozása (Nemcsics, 2006, 2001). Tandem típusú cellákkal már 39% -os, koncentrátorok nélküli hatásfokot is elértek már (Gali, 2017).

A SQ-féle levezetés másik alapfeltevése, hogy a félvezetőre beeső foton mindegyike egyetlen töltéshordozó párt generál. A Nanotechnológia eredményei szerint nanostruktúrált napelemekben (az említett kvantumpontról, nanocső, nanorúd, kvantumvölgy, valamint szuperrács alapúak) lehetőség van a referencia pontnak számító SQ elméleti hatásfokhatár felülmúlására. Ezt elsőként Artur Nozik (2002) vetette fel a tömbi félvezetőkben is fellépő, ám ott a hatásfokhoz kevés járulékot adó ún. többlet töltéshordozó generálás folyamata révén (Gali, 2017), (Carrier Multiplication, CM ill. Multiple Exciton Generation, MEG), amikor is egy abszorbeált foton két vagy több elektron-lyuk párt hoz létre egy ún. impakt ionizációs folyamat által, amit a 2.1. ábra mutat (például Cunningham és társai, 2012, Wang és társai, 2010, Cirloganu és társai, 2014, Davis és társai 2015 és ezek hivatkozásai. Aroutiounian és szerzőtársai még korábban, 2001-ben p-i-n cellák intrinsic tartományába kvantumpontról elrendezést javasoltak ugyanúgy, ahogyan Nozik cikkében szerepel).



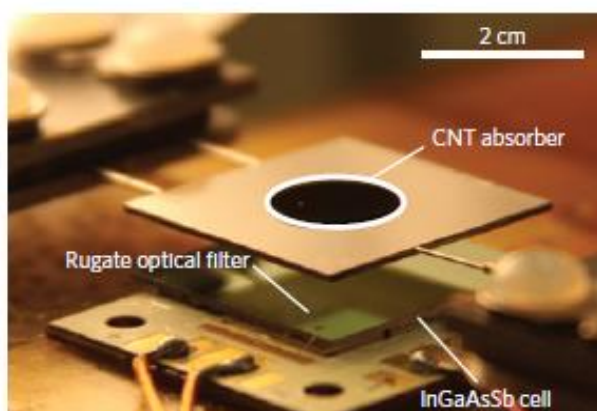
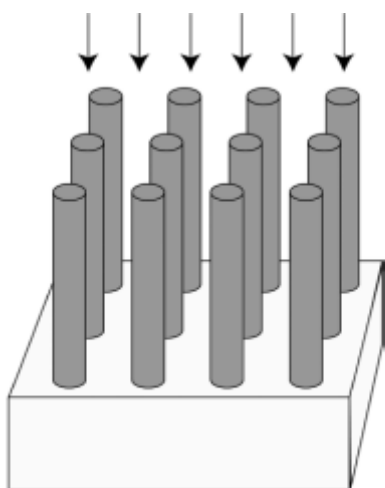
2.1. ábra A többlet töltéshordozó generálás folyamata

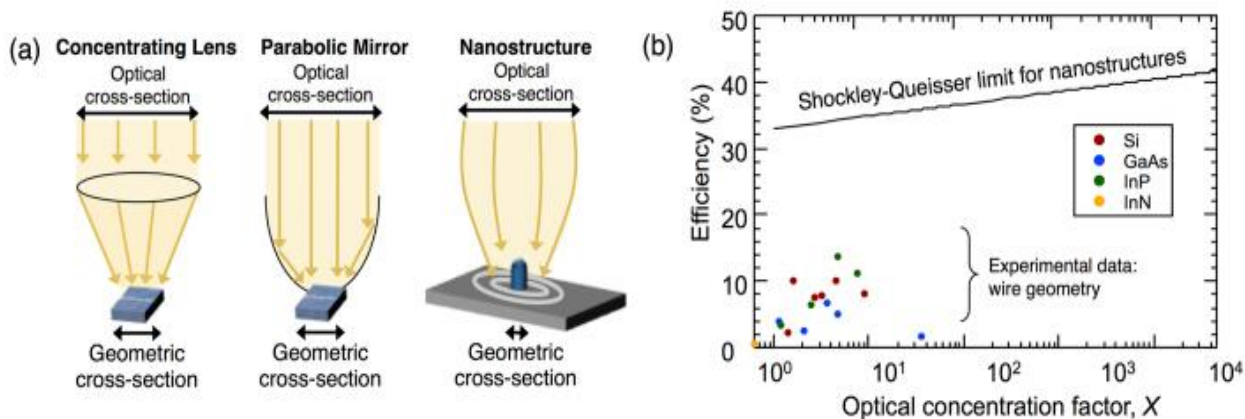
A 2.1. a) ábrán (Cirloganu és társai, 2014) az SQ-levezetés alapfeltevése látható, amely szerint a vezetési sávba magasan gerjesztett elektron gyorsan a vezetési sáv aljába „cseng le”, ennek energiája hővé alakul. A b) ábra szerint a CM-folyamat szerint pl. kvantumpontról alkalmazása esetén a „lecsengés” során lehetőség nyílik egy újabb töltés hordozó pár keltésére is (impakt ionizáció). Ez utóbbi folyamat a fizikában korábbról ismert ún. Auger-féle folyamat inverzének is tekinthető (Nozik, 2002).

Nozik hivatkozott cikkében általános elvként, ám akkor kísérletileg még alá nem támasztott módon az impakt ionizáció lehetőségét veti fel kvantumpontoknak a szerves félvezető polimer mátrixokba történő diszpergálásával (a hatásfok a fotoáram növelése révén növekedne). A cikk hivatkozik a két leggyakoribb napelempolimerre, a MEH-PPV és a P3HT-re ((poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl)-hexyloxy-p-fenilénvinilén, ill. poly(3-hexylthiofént)) vonatkozó korábbi publikációkra, amelyekben CdSe kvantumpontokat használva a polimer/ CdSe határfelület szerepét vizsgálták a töltésszétválasztás folyamatában (Greenham és társai, 1996; Huynh és társai, 1999). Az utóbbi esetben a CdSe QD rúd alakja igen lényeges (8 x 13 nm), mert megnyújtott alakjuknál fogva irányított lánczá tudnak rendeződni utat „biztosítva” az elektronoknak az elektródához.

A kvázi-egydimenziós anyagok vizsgálatát Cunningham és szerzőtársainak bejelentése teszi külön izgalmassá, mely szerint a PbSe nanorúdban a MEG folyamata hatásosabban valósult meg, mint az ugyancsak PbSe anyagú, nulla dimenziós nanokristályban. Másrészt az élvonalbeli szakirodalomban nagy figyelem irányul az ún. vertikálisan rendezett nanodrót tömb (vertically aligned nanowire array), mint technológiára. A 2.2 ábra alsó sora Xu és társainak (2015) eredményeit mutatja, amely szerint a nanostuktúrált napelem önmagában hasonló koncentrátsági fokot tud elérni, mint az első generációs napelemek különböző koncentrátorok (lencsék, parabola tükrök) alkalmazásával (2.2) ábra). A szerzők modellükben az SQ elméletet általánosították nanoszerkezetű napelemekre az ún. részletes egyensúly elvét megtartva. A 2.2.b) ábra mutatja az általánosított elméleti SQ határhatásfokot az optikai koncentrátsághoz ill. az irodalomban már korábban közölt adatokat. InP nanovezeték elrendezésű napelemek SQ hatásfokára végzett számításokat Anttu, (2015), optimalizálva a nanovezetékek hosszát és átmérőjét (2.2. ábra bal felső része). Ezen technológia sikerre vezetett a termikus – fotovillamos napelemeknél is, ahol a közbenső abszorbens többfalú szén nanocsöveknek vertikális, erdőszerű elhelyezésével készült (2.2 ábra jobboldali felső része, Bierman és társai, 2016). Rá kell mutatnunk továbbá az említett elrendezés fontos szerepére az asztrofizikai nagyságú ($\sim MT$ nagyságrendű) mágneses mezők laboratóriumi előállíthatóságánál (2.3. pont).

A kvázi-egydimenziós anyagok szimmetriaelvű vizsgálati megközelítését az alábbi szakirodalmi hivatkozásokkal szeretném alátámasztani:





2.2. ábra Fent: vertikálisan elhelyezett nanovezeték elrendezés illusztrációja balról (Anttu, N.,2015), ill.az MIT-n kifejlesztett ún, termikus-fotovillamos napelem vertikálisan elhelyezett többfalú szén nanocső abszorbenssel (Bierman, et al, 2016). Lent: a) az optikai koncentrátsáág különböző megvalósulásai, b) nanostruktúrált napelemek elméleti határ- ill.kísérleti hatásfoka az optikai koncentrátsáág függvényében

A CM (MEG) effektust Wang és szerzőtársai (6,5) szerkezetű, egyfalú szén nanocsővekben detektálták (Wang és társai, 2010). Ez azért jelentős, mert eddig a nanokristályokban végbement MEG folyamatát az azonos anyagú tömbi előfordulás vonatkozásában vizsgálták (pl. PbSe valamint PbS nanokristályokban mértek CM hozamot Nair és társai (2008). Munkájukban összehasonlították a saját és a korábbi szakirodalmi adatokat Smith és Duttonnak (1958) az PbS tömbi fotocellára közölt eredményeivel. Dolgozatukban a különböző méretű nanokristályok és a tömbi anyagok CM hozamai összehasonlításának vizsgálati alapjait is közlik. Luther és szerzőtársai (2007) 150 nm vastag, elektromosan csatolt PbSe kvantumpontokból felépülő vékonyrétegben tanulmányozták a MEG folyamatát az elektromosan izolált, korábbi eredmények tükrében és vetették össze az abszorpciós hatáskeresztmetszetet a tömbi PbSe hatáskeresztmetszetével.) Ám szénnanocsővek esetében a tömbi összehasonlítás értelmét veszíti, így magának a MEG folyamat tanulmányozásának egy új lehetőségét nyithatja meg ez az eredmény. Doktori munkám szempontjából ez amiatt alapvető, mert *a tömbi összehasonlíthatóság (előfordulás) hiánya határozottan szimmetriatulajdonság!* Valójában az egyfalú szénnanocsővek geometriáját és több lényeges fizikai tulajdonságát (pl. fémes tulajdonságú-e az adott szénnanocső vagy félvezető) a szimmetriáját leíró ún. *vonalcsoportok* határozzák meg (Damjanović , Milosević, 2010, Damjanović és társai, 1999, Ando, 2003), amelyek általánosan még a sztereoreguláris polimerek, nanodrótok, nanorugók, valamint 3-dimenziós szilárd testek kvázi-egydimenziós (láncszerkezetű) részrendszereinek szimmetrialeírására használhatók, ahol a jelenlévő nagy hossz-ill. oldalárány ill. a molekulák erősebb kölcsönhatása (pl.bulbokapnin) kijelöl egy irányt és ezzel egy egyenest, amely mentén egy alap alkotóelem, az ún. monomer szabályosan ismétlődik (z-tengely, Damjanović és Milosević, 2010, Mészáros, 1994). Ezt a kijelölt tengelyt a vonalcsoport szimmetriaelemei önmagába transzformálják. A polimerek vonatkozásában azonban vonalcsoportokkal az elhajló tengelyűek (amely elhajlás a távoli monomerek közötti lehetséges további kötésekre vezethető vissza) nem vizsgálhatók (bár bizonyos topológiai eredmények a sztereoreguláris esetből érvényben maradhatnak, Milosević és társai, 1997). Hasonlóan a „szerteágazó” polimerek is kívül esnek a vonalcsoportok vizsgálatai köréből.

A vonalcsoportcsaládok szerinti osztályozáson alapuló szimmetriaanalízis alapvető eredményekre vezetett a szénnanocsövek ill. a sztereoreguláris polimerek optikai aktivitás vizsgálataiban (pl. a legtöbb szénnanocső optikailag aktív anyag, azaz a beeső fény polarizációs síkját elforgatja, Damjanović és társai, 1999; ugyanakkor a poliacetilén izomerjei optikailag teljesen inaktívak, a termikus tulajdonságok viszont (hőtágulás és vezetőképesség) a transz-transzoid izomer esetében eltérnek a többi poliacetilén izomertől, Milosević és társai, 1997).

A vonalcsoportmódszer ugyancsak alapvető jelentőségű eredményre vezetett a molekulák szimmetrikus alapállapotú mageloszlásainak torzulására korábban bizonyított Jahn-Teller tétel általánosítása polimerekre ill. a kvázi-egydimenziós rendszerekre (Milosević, Damjanović, 1993). Ezen kiterjesztés magyarázatot adhat pl. a transzpoliacetilén esetében kimért anomális hővezetés jelenségére (Guckelsberger és társai, 1981) azáltal, hogy amennyiben a polimer tengelyében nemzérus hőmérséklet gradiens mérhető, a hővezetés vektorának a polimer tengelyére merőleges jelenlétét a szimmetria nem tiltja (Milosević, 1995). Polimerek alapállapotú torzulásai (Peierls torzulás) azért is fontosak, mert pl. a transzpoliacetilén esetében ez vezet a nem nulla tilossáv szélesség megjelenéséhez (ún. Peierls szigetelő) az egyszeres – és kettős kötések váltakozása révén (Springborg, 1991, Tímár és társai 2016).

Kvázi-egydimenziós rendszerek kristályrácsa (pl. poliacetilén) dőpolás hatására ún. inkompenzurábilis moduláción mehet keresztül. Ez utóbbi matematikailag megközelíthető a vonalcsoportok szimmetriaapparátusával. (Mészáros és társai, 2020, Kirschner és Mészáros, 2001, Kirschner és társai, 1997, Mészáros és társai, 1997)

Az inkompenzurábilisen modulált szerkezetű kristályok egyes *lánc –ill. rétegezett* szerkezetű típusai - pl. TIX és TIMX₂ (M=Ga, In; X=Se, S, Te) képletű kalkogenidek- felhasználhatóak ún. optoelektronikai eszközökben is (Panich, 2008). A téma mélységét jól mutatja a TIS és TISe példája, ahol az előbbi mind láncstruktúrában (tetragonális), mind pedig rétegszerkezetben (monoklin) is előállhat (Kashida és társai, 1997), az utóbbi pedig láncszerű szerkezete ellenére háromdimenziós (3D) természetet mutat (Panich, 2008)

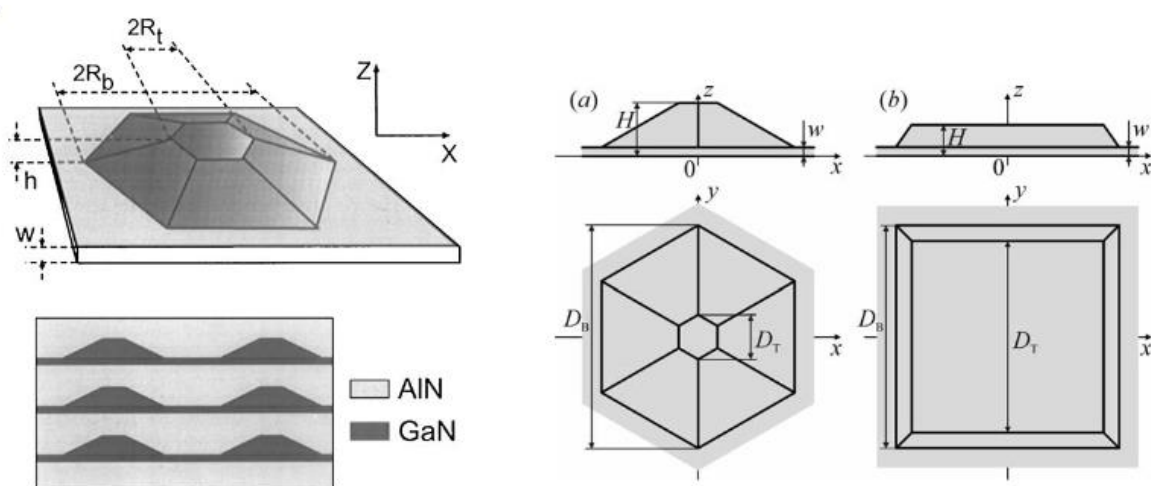
Végezetül, a szimmetriamódszerek hatásosságát két kiegészítéssel szeretném alátámasztani: egyrészt a vonalcsoport megközelítés igen hatásos eszköz lehet az ún. koleszterikus folyadékkristályok (a kristály rétegekből álló periódikus rendszer, a molekulák iránya egy adott rétegben egymással és a réteg síkjával párhuzamosak, a kristály egyes rétegei egymáshoz képest meghatározott szöggel elfordulnak) termodinamikai viselkedésénél szükséges fázisátmenet-elméleti jellegű kutatásokban is (Dzsalosinszkij, 2010) (Kac, 1993), másrészt a szimmetriavizsgálatok kiterjeszhetőek többfalú nanocsövek infravörös és Raman spektrumának elemzésében az ún. rétegcsoportok alkalmazásai révén (Popović és társai, 2019; Nikolić és társai, 2018).

2.2. Szimmetriavizsgálatok mágneses mezőben

A szimmetriavizsgálatok egyik fő alkalmazása a vizsgált rendszer energiaszintjei közötti lehetséges optikai átmenetekre vonatkozó ún. kiválasztási szabályok megállapítása. Ezek felírása a rendszer energiaszintjeinek és az elektronállapotoknak osztályokba sorolásán alapul. Külső, állandó mágneses mező jelenlétében ez a besorolás általánosabb, ún. "projektív" elvű (a szimmetriaelemeket ábrázoljuk, ami azt jelenti, hogy hozzájuk operátorokat (máskor mátrixokat) rendelünk oly módon, hogy két szimmetriaelem szorzatához az egyes szimmetriaelemekhez rendelt operátorok szorzatának egy egységnyi abszolútértékű fázisszorzóval való szorzatát rendeljük, Landau, L.D. Lifsic IX. 1981). Ez a felismerés Peierls

(1931), valamint Brown (1964), Zak (1964, 1964) és Ashby és Miller (1965) alapvető vizsgálatainak alapulnak és további nagyon érdekes és fontos fizikai és matematikai vizsgálatokat (pl. véges rendszerek ill. csoportbővítések) indítottak el. Csak az eltolások csoportjára vonatkozó projektív ábrázolásokat mágneses eltolás csoportoknak (MTG- magnetic translation groups) nevezzük. Meghatározásuk és vizsgálatuk (pl. sáv szerkezet) olyan jelenségekkel hozható kapcsolatba, mint a kvantum Hall effektus, de Haas –van Alfvén effektus.

Konkrét, napelemes szempontból is releváns (pl. GaN, GaAs) szimmetria-alkalmazást adott Tronc és Szmirnov (Tronc P., Smirnov I.V. 2007) kiterjesztve Zak és Brown vizsgálatait a teljes szimmetriacsoportra (azaz nemcsak az eltolás elemeire pl. forgatásokra, tükrözésekre is. Hasonló munkát végzett korábban Tam 1968-ban). Dolgozatukban a tömbi wurtzit és cinkblende szerkezetű félvezető anyagok, valamint az ezen rácsszerkezetekre alapuló nanostruktúrák (szuperrács, kvantumvölgy, kvantum pont - nanohuzalok és nanocsövek esetén (Tronc és társai, 2006)) elektronállapotainak szimmetriaváltozását vezetik le külső mágneses mező jelenlétében. Konkrét példaként tekintve: a tömbi GaN hatszögletű wurtzit szerkezetű, tércsoportja $C_{6v}^4 - P6_3mc$ (186). Amennyiben a mágneses mező a hatértékű C_6 tengellyel párhuzamos, az elektronállapotok szimmetriája - és nem a wurtzit rácse - az $R 56 (p6_3)$ jelölésű ún. (1-periódikus) rúdcsoport (rod group), amely a $C_6 - P6_3$ (173) tércsoport egydimenziós részcsoportja. Emiatt az optikai átmenetekre vonatkozó kiválasztási szabályokat ezen tércsoport szerint kell venni. Ha a mágneses mező az egyik tükörsíkra merőleges, a szimmetriacsoport az $R 10 (p11m)$ (amely síkra való tükrözést és a mágneses mező menti eltolásokat tartalmazza), a neki megfelelő tércsoport $C_s^1 - P11m$ (6). A csúszósíkra való merőlegesség esetén ez $R1(p1)$, amely csak a mágneses mező menti eltolásokat tartalmazza. A neki megfelelő 3-periódikus tércsoport az első sorszámú $C_1^1 - P1(1)$. Ugyanakkor a fononállapotok szimmetriaanalízisét, mivel a fononok érzéketlenek a mágneses mezőre, az eredeti C_{6v}^4 tércsoport egyértékű, ún. irreducibilis ábrázolásai szerint kell végezni. Nanoszerkezet, pl. a hexagonális wurtzit szerkezetre épülő GaN/AlN kvantumpont, alakja egy csonkolt hexagonális piramisnak vehető (2.3. ábra baloldalán és középen az a) résznél, Andreev, Reilly, 2000, Fonoberov, Balandin, 2004).



2.3. ábra A GaN/AlN kvantumpont wurtzit (baloldalán és az a) ábrán) és cinkblende szerkezete és geometriai paraméterei (átvéve: Andreev, Reilly, 2000, ill. Fonoberov, Balandin, 2004). A kvantumpont egy w vastagságú nedvesítő rétegen helyezkedik el. $D_t(R_t)$ ill. $D_b(R_b)$ a hatszög átmérője (sugara) a tetőn, ill. alaplapon.

A kvantumpont szimmetria pontcsoportja C_{3v} (Tronc és társai, 2004, Tronc és Smirnov, 2007). Amennyiben a mágneses mező iránya párhuzamos a szimmetriatengellyel, az elektronállapotok szimmetriáját a C_3 , a tükörsíkra merőleges tér esetén a C_s pontcsoport írja le. A dolgozat közli a szuperrácsokra és kvantumvölgyekre vonatkozó eredményeket, nanocsövekre és nanorudakra vonatkozóakat egy korábbi dolgozat (Tronc és társai, 2006). Az eredmények egy, a hullámfüggvényre vonatkozó ún. közelítő szimmetria leírás (approximate symmetry) keretében adódtak (az elektronpályák kiterjedtsége a mágneses mezőre merőleges síkban a mező növekedésével egyre kisebb területre korlátozódik, amihez képest az elemi rács mérete nagynak tekinthető). Fontos rámutatni még, hogy a Zeeman modellt, amely pl. a polimer alapú napelemek hatásfokjavítását teszi lehetővé külső mágneses mező jelenléte esetén, a szimmetriavizsgálat szempontjából óvatosabban kell kezelni. (Mágneses mező jelenlétében szimmetriasík csak a rá merőleges sík lehet, a Zeeman modell, mivel a mágneses mezőnek a spineken való kölcsönhatásával kapcsolatos, valamennyi szimmetriasíkot „megtartja” (Tronc és Smirnov, 2007).

Kiegészítésként meg kell említeni, hogy a GaN/AlN kvantumpont, amint a 2.3. ábra jobboldali b) része mutatja, cinkblende szerkezetű is lehet (Fonoberov és Balandin, 2004). *Általában igaz, hogy a QD-ok optikai tulajdonságai lényegesen függenek alakjuktól és méreteiktől!* (Elfros, Brus 2021, ill. pl. GaAs esetén Kadam és társai, 2019) Ez „erősebben” is igaz: pl. a csonkolt hatszög alakú GaN/AlN QD esetén az alakot meghatározó geometriai paraméterek fluktuációi a fotolumineszcens (PL) lecsengési görbék alapvetően nemexponenciális jellegét eredményezhetik (Alekszandrov és társai, 2012). Másik kiegészítésként a nanodrótok esetét említjük: pl. elektronnyaláb besugárzás hatására cinkblende/ wurtzit átalakulás (ez részleges is lehet!) mehet végbe (Nemcsics és társai, 2008).

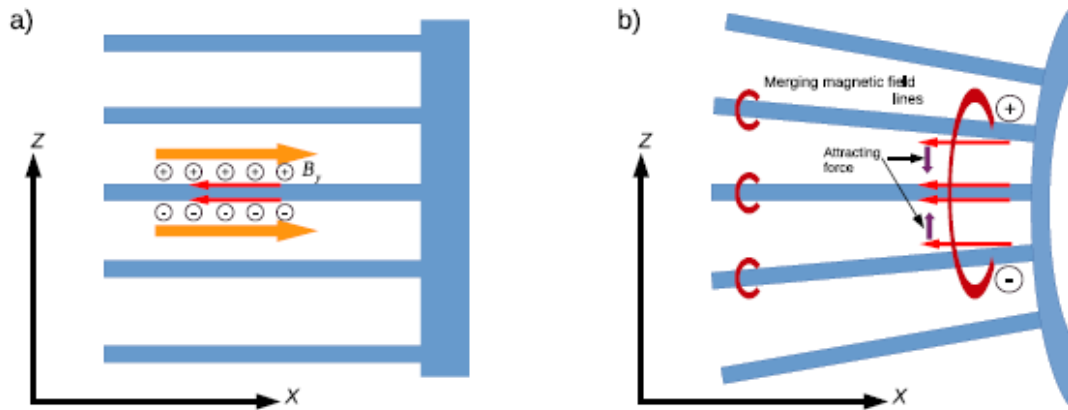
Visszatérve Tronc és Smirnov munkájára, vizsgálatukban a szénnanocsövek szimmetriája szándékosan nem szerepel, mivel szimmetriájukat általánosabb vonalcsoportok írják le. Ez Wang és szerzőtársainak az előző pontban említett eredményei jelentőségének alátámasztását is jelenti!

Doktori munkám az előbb említett szimmetriavizsgálatokhoz kettősen kapcsolódik: az előző alpont végén hivatkozott publikációban (Mészáros és társai, 2020) az inkommutábilisan modulált szerkezetű kristályok szimmetria analizisét projektív ábrázolásokkal (a Möbiusz csoport, unimoduláris csoport) végezzük, másrészt napelempolimerek mágneses mezőbeni vizsgálatainál az elektron térbeli mozgásaihoz (eltolásaihoz) tartozó energiatag kifejezésében a mágneses mező hatását az előzőeken alapuló ún. Peierls-fázisfaktorok révén veszem figyelembe, amelynek a kvantummechanikában mély szimmetriaelméleti (mértékelméleti) háttere van (Landau, Lisic III és IX 1978, 1981, Essler és társai, 2005).

2.3. Nagy mágneses mezők előállításai

A dolgozat eredményeinek egy része igen nagy mágneses mezőben ($\sim 10^4 T$) való vizsgálatokról szól. Ilyen nagyságú mágneses mezők a természetben a neutroncsillagokban (pl. az ún. magnetároknak akár $10^{11} T$) fordulhatnak elő (Geszi, 2011, Pataki, 2020, Szabados, 2014). A nagyteljesítményű lézerek ($\geq 10^{21} \frac{W}{cm^2}$) megjelenése azonban lehetővé teszi MT erősségű, eddig csak asztrofizikai szinten létező mágneses mezők laboratóriumi előállítását (a

lézer jobb behatolását lehetővé tévő) vertikálisan rendezett nanodrót tömb alkalmazásával, amelyre példát Lécz és Andeev alapján (2018) az alábbi 2.3 ábra mutat:

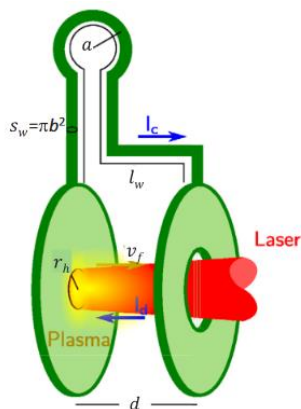


2.4. ábra MegaTesla nagyságú mágneses mező előállításának vázlatja két nanorúd konfiguráció a) párhuzamos és b) konvergáló nanorudak esetén. A lézertény balról jobbra terjed, a piros nyíl a visszafolyó áramot jelzi (Lécz, Andreev, 2018)

A mágneses mező keletkezését elsősorban a fenti ábra a) részén pirossal jelölt ún. visszafolyó áram (return current) okozza. A lézertel történt besugárzás hatására, amely plazmaállapotot idéz elő, a nanorudakból a cirkulárisan poláros elektromos térerősség miatt transzverzálisan elektronok szakadnak ki és a nanorudak közötti térben $\vec{v} \times \vec{B}$ hatására egy longitudinális, előre irányuló áramot (forward current) hoz létre, amely a plazmára vonatkozó töltésemlegességi feltétel miatt az említett visszafolyó áramot indukálja (Kaymak és társai, 2016), amely a nanorúd felületén halad (sőt kifejezetten a szimmetriatengelyre is nyomódhat a fellépő $\vec{j} \times \vec{B}$ Lorentz-erősűrűség következtében). Lécz és Andreev számításai szerint maximálisan elérhető mágneses mező pl. „könnyű” nanorudak esetén, amikor is a rúd átmérője egy kritikus érték alatt van, lényegében a lézer mágneses indukciójának felével egyezik meg.

Párhuzamos nanorúd elrendezés esetén a kialakuló mágneses mező az egyes rudak köré koncentrálódik ((2.4 a) ábra). Kiterjedtebb mező állítható elő konvergáló rudak ($1,4^\circ$) esetén ((2.4.b) ábra).

A nagy mágneses mezők előállíthatóságának jelentős szakirodalma van, másik példaként, ugyancsak lézerplazma létrehozása révén $1,5kT$ nagyságú mágneses indukciót állítottak elő laboratóriumban Fujioma és szerzőtársai (2013) ún. kapacitás-tekerics (capacitor-coil) elrendezésben az U-alakú tekercestől $650 \mu m$ távolságban. Ennek egy lehetséges modellezését adták Tikhonchuk és szerzőtársai (2017).



2.5. ábra A kapacitás-tekerecs (capacitor-coil) felépítése (átvéve: Tikhonchuk és társai, 2017)

A továbbiakban a szakirodalmi áttekintés az egyes napelemtípusok mágneses mezőbeli modelljeinek és szakirodalmának ismertetésével folytatódik.

2.4. A polikristályos szilícium napelemek modellje és alkalmazásai

Mérnöki szempontból nézve a külső mágneses mező hatása vizsgálatának természetes indoka, hogy az állandóan jelenlévő földi mágneses mező mellett a telepítés körülményeitől függően transzformátorok ill. telekommunikációs eszközök mágneses mezői is érhetik őket folyamatosan. Ezek nagyságára Toure és szerzőtársai (2012), valamint, Zoungrana és szerzőtársai közlése alapján (2012) a következő becslések adhatóak: AM antenna esetén, amelynek teljesítménye 50W-50kW közötti a mágneses indukció nagysága nem nagyobb, mint $1,29 \cdot 10^{-7}$ T, FM antenna esetén 500W és 2MW teljesítmény között $4 \cdot 10^{-8}$ T < B < $2,58 \cdot 10^{-6}$ T. Transzformátorok mágneses mezőire pl. Gonscorek és Vick, (2009) (4.6) formulája adhat támpontot. A Föld mágneses mezejének nagysága durván $2,5 \cdot 10^{-5}$ T és $6,5 \cdot 10^{-5}$ T (0,25 Gauss és 0,65 Gauss, National Geophysical Data Center 2013) között változik. Ugyanakkor, ugyancsak mérnöki megfontolások alapján szükséges megvizsgálni ezen előbb említett tartományokat meghaladó, ugyanakkor még „elérhető” nagyságú mezők hatását is vizsgálni, mert, ha a hatásfok kedvezően változna pl. *megfelelően kialakított permanens mágnesek telepítésével* kihasználhatóvá válhatna az effektus. Az űrkutatás szempontjaiból tekintve fontos megemlíteni pl. a Jupiter erős mágneses mezejét, a felszínre számított mágneses indukció közel 2 Gauss és 20 Gauss között ($2 \cdot 10^{-4}$ T és $2 \cdot 10^{-3}$ T) változik (Connerney és társai, 2018). A maximális érték közelében a diffúzióshossz csökkenése már megmutatkozik (2.7. ábra).

A külső mágneses mező a szakirodalom szerint lényegesen eltérő értelemben befolyásolja a különböző generációjú napelemek hatásfokát. A növekvő mágneses mező az első generációs, szilícium alapú napelemek hatásfokára a kísérletileg is alátámasztott elméleti jóslatai szerint, ahogyan azt a Függelék F.1. pontja részletesen tárgyalja, negatív hatású (Fathabadi, 2020, Toure és szerzőtársai (2012), Zoungrana és szerzőtársai (2012)), ugyanakkor, ahogyan azt a dolgozat a 2.5. pontban kifejti, a harmadik generációhoz tartozó polimer alapúak hatásfokát növelheti (Fathabadi, 2019, Shakya és társai, 2008). Polikristályos szilícium napelemekre az említett következtetések a szemcsék oszlopmodellje alapján, n⁺-p-p⁺ típusú napelemet tekintve a $\delta(x,y,z)$ többlet kisebbségi töltéshordozósűrűsége felírt kontinuitási egyenletnek olyan megoldásából adódott, amelyben a fotoáramot a külső mágneses mező is befolyásolta. Ez a hatás Betser és szerzőtársainak magnetotranszport elméletére épült (1995). A modellt részletesen a Függelékben mutatom be Toure és szerzőtársai (2012), Zoungrana és szerzőtársai (2012), valamint Zerbo és szerzőtársainak (2015) dolgozatai alapján.

Ezen modell egyenletei és a kontinuitási egyenlet megoldása természetes általánosításai korábban már publikált, *mágneses mező nélküli* modelleknek ill. megoldási módszerek. *Mágneses mező nélkül* és a beépített $E(z)$ elektromos teret is elhagyva (Függelék (1)), csak frontoldali megvilágítást tekintve a kontinuitási egyenlet megoldását teljesen részletesen tárgyalta még 1993-ban Dugas hátsó átmeneti napelemekre (back junction solar cells) ill. 2008-ban Diallo és szerzőtársainak cikke (Diallo és társai, 2008). Utóbbi cikk fő eredményei a szemcseméretnek (0,005 cm-től 0,2 cm-ig), valamint a szemcsehatáron történő rekombinációs sebességnek ($S_g = 10^2$ cm/s- tól 10^6 cm/s-ig) a hatása a makroszkópikus (pl. üresjárási feszültség, rövidzárási áram, cella fotofeszültsége) ill. mikroszkópikus (pl. kisebbségi töltéshordozó eloszlások S_b ill. S_f függése a szemcsemérettől) paraméterekre vonatkozóan. A kontinuitási egyenletben C_x és C_y együtthatók nem lépnek fel.

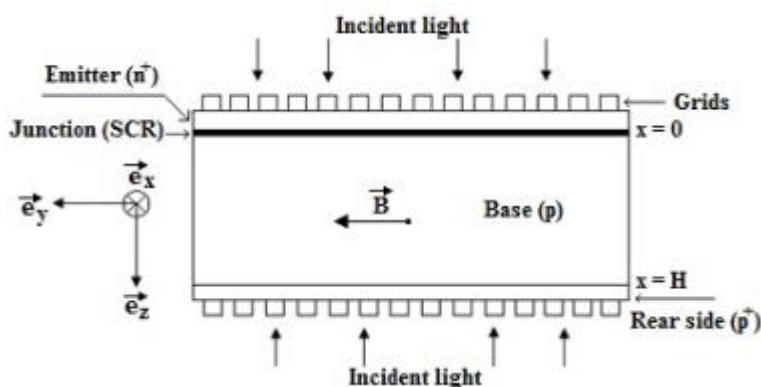
Ugyancsak mágneses mező és $E(z)$ nélküli 3-dimenziós esetet, ugyanakkor három, monokromatikus megvilágítási mód mellett tárgyal Dieye és szerzőtársainak cikke (2015). Az elektron-lyuk párok $G(z)$ generációs rátájának a p - n átmenettől való z -mélység függvényében ezért:

$$G(z) = \alpha(\lambda) I_0 (1 - R(\lambda)) (\varepsilon \exp(-\alpha z) + \gamma \exp(-\alpha (H - z))),$$

ahol $\alpha(\lambda)$ az adott hullámhosszhoz tartozó abszorpciós tényező, I_0 a beeső foton fluxus, $R(\lambda)$ az adott hullámhosszhoz tartozó reflexió tényező. Az ε ill. γ értékek 0 ill. 1 aszerint, hogy frontoldali, hátoldali vagy szimultán megvilágításokról van-e szó. Céljuk a napelem működésének modellezése tetszőleges működési pontban. Ezt a pontot a n^+ - p átmenet S_{fu} rekombinációs sebessége jellemzi (ún. S_{fu} -elv- ld. következő pontban, S_{fu} a szerzők jelölése). Eredményeik a napelem teljesítménysűrűségének függése az S_{fu} -tól az S_{gb} szemcsehatár rekombinációsebesség, a g szemcseméret, a λ gerjesztési hullámhossz különböző értékeinél a többit változatlan értéken hagyva, valamint a megvilágítások módjai szerint is ugyanezt téve, mint előbb. A fotoáram, feszültség és teljesítmény 5 változó: S_{fu} , S_{gb} , S_{bu} , rekombináció sebességeknek ill. a g szemcseméretnek és λ hullámhossznak a függvényei. A $\delta(x,y,z)$ kifejezésében az összegzés 1-től 30-ig terjed. (S_{bu} : a rekombináció sebessége a p - p^+ hátoldali illesztésnél).

A szemcsehatároknak polikristályos Si-napelemeken való hatását a kontinuitási egyenletnek a Green-függvények módszerével történő megoldásával Bannerjee és Saha vizsgálták (1989).

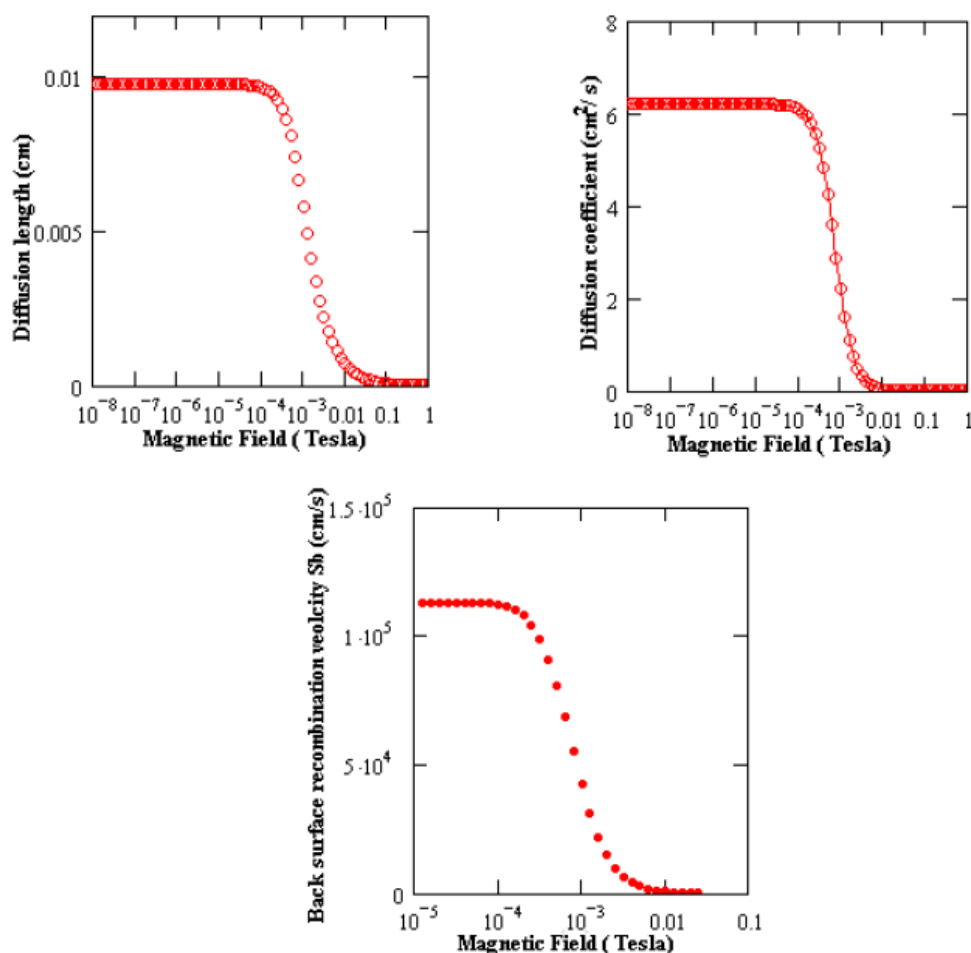
Mágneses mezőben szimultán megvilágítás mellett egydimenziós modellben adtak eredményeket Zerbo és szerzőtársai (2015).



2.6. ábra Kétoldali szilícium napelem egydimenziós, mágneses mezőbeni modellje (átvéve: Zerbo és társai, 2015)

δ kifejezése $\delta = \delta(x; S_f; B)$, azaz a többlet kisebbségi töltéshordozósűrűség az emitter csatolástól való távolságtól, az emitter-bázis csatolás rekombinációs sebességétől ill. a mágneses mezőtől függ. Cikkünkben teljesítménysűrűség, fotoáram és feszültség ábrázolás szerepel $\log S_f$ függvényében (2.9.ábra), valamint táblázatban adtak számítási eredményeket a hatásokra a maximális teljesítménysűrűség munkapontjában B diszkrét értékei mellett 0-tól 10 mT nagyságig. A táblázat jól mutatja a mágneses mező hatásokcsökkentő hatását. Következő dolgozatukban (Zerbo és szerzőtársai, 2016) a táblázatot kiegészítették további elektromos paraméterekkel (pl. a munkaponti $R_{MPP} = V_{peak} / J_{peak}$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] ellenállással).

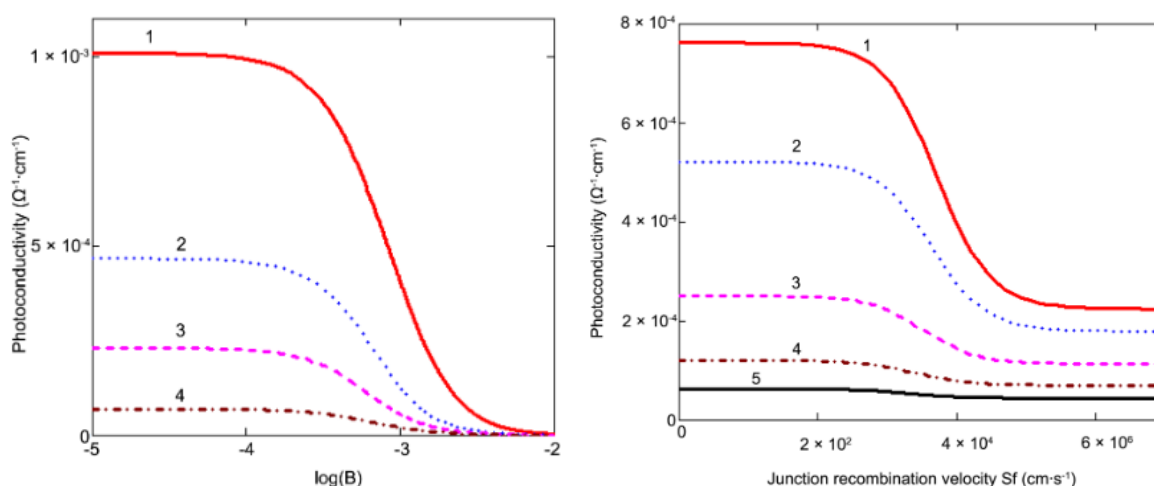
Mágneses mezőben, különböző, „napban” mért fénykoncentrációk mellett (a Függelék (F.1.3) képletének C paramétere) *csak hátoldali megvilágítást* alkalmazva közöltek eredményeket Zoungrana és szerzőtársai (2015). A modell ábráját és paramétereit a Függelék F1.1. ábrája tartalmazza. A diffúziós hossza, diffúziós együtthatóra, valamint a hátoldali rekombinációs sebességre „levágási” görbéket kaptak (logaritmikus skálán!).



2.7. ábra A diffúziós hossz, diffúziós együttható és a hátoldali rekombinációs sebesség függése a külső mágneses mezőtől (Zoungrana és szerzőtársai, 2015)

Az ábrákról jól elkülöníthető három tartomány. Az alacsony mágneses mezőnek nincsen hatása a diffúziós paramétereken, ($B < 7 \cdot 10^{-5} T$) ill. hátoldali rekombinációs sebességen ($B < 9 \cdot 10^{-5} T$), míg $0,12 T$ körül és felett a diffúziós hossz ill. együttható nullává válnak, a $7 \cdot 10^{-5} T < B < 0,12 T$ tartományban csökkennek zérushoz közeli értékre, míg ugyanilyen jellegű csökkenés a hátoldali rekombinációs S_b sebességére nézve a $9 \cdot 10^{-5} T < B < 8 \cdot 10^{-3} T$ tartományon. Tehát a földi mágneses mezőnek ugyan nincsen hatása a diffúziós és rekombinációs paramétereken, a maximális erősségű földi mágneses mezőt „követő” nagyobb mezőknek már viszont van hatása! A cikk tárgyalja a napban mért fénykoncentráció hatását is: kb. 50 napig nem jelent változást S_b -n ezután, kis növekedést követően kb. 100 naptól kezdve C jelentősen növeli S_b -t. A szerzők vizsgálták továbbá az $n^+ - p$ átmenet közelében a töltéshordozó sűrűség kétdimenziós térbeli eloszlását is három mágneses mező értéknél $C = 200$ nap megvilágításintenzitás mellett, (továbbá három megvilágításintenzitás esetén $B = 5 \cdot 10^{-5} T$ mágneses mező mellett), valamint a fotoáram és fotofeszültségnek ($S_f; B$) ill. ($S_f; C(\text{nap})$) kétváltozós függését is (tehát a $n^+ - p$ átmeneti rekombinációs sebesség függését!) még más eredmények mellett.

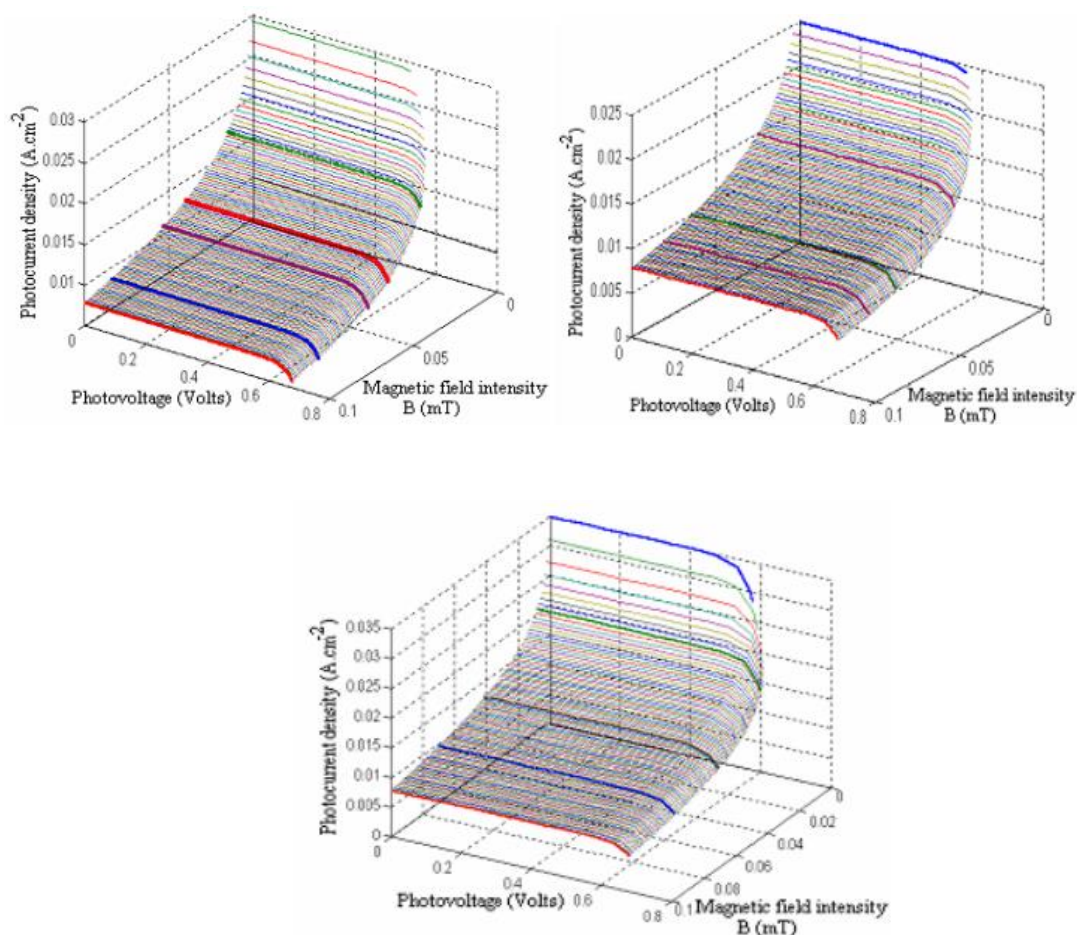
Mágneses mezőben frontoldali megvilágítás esetén háromdimenziós modellt tárgyalt Diao és szerzőtársai (2017). A fotovezetés bázismélység függését három mágneses indukció nagyságnál, valamint a fotovezetés $\log B$ függését négy ill. a fotovezetés S_f függését öt különböző B értéknél (ez utóbbi a 2.7. ábrán).



2.8. ábra A fotovezetés függése a mágneses indukció logaritmusától (balra) ill. az átmeneti rekombináció sebességétől (jobbra) (Diao és társai, 2017)

Ez utóbbinál három tartomány különíthető el, két állandó (0 és $2 \cdot 10^2$ cm/s, valamint $5 \cdot 10^5$ és $7 \cdot 10^7$ cm/s között), amely az üresjárás és rövidzársi működési tartománynak felelnek meg. A középső tartomány lineárisnak vehető, különböző mágneses mezőkre táblázat adja meg az egyenes paramétereit. A lineáris szakasz meredeksége elektromos kapacitásként is értelmezhető, amely növekvő mágneses mezővel csökken. Az említett összefüggéseknek a napelem optimális bázismélység megválasztásánál van szerepük.

A mágneses mezőnek az $I - V$ áram-feszültség görbékre való hatását kétoldali napelemekre (2.6. ábra) Madougou és szerzőtársai adták meg (Madougou és társai, 2007) frontoldali, hátoldali ill. szimultán megvilágítás esetére.



2.9. ábra A fotoáram-fotofeszültség karakterisztika (I-V görbe) függése a külső mágneses mezőtől fronoldali (fent balra), hátoldali (fent jobbra) és szimultán megvilágítás esetén

A szimulációs eredmények szerint fotoáramsűrűség csökken, a fotofeszültség nő a mágneses mezővel valamennyi megvilágítási mód esetében. Az I-V karakterisztikák görbéi „teljes egészében” csökkennek a mágneses mező növekedésével.

2.5. Polikristályos Si-napelemek hatásfoka

Napelemek maximális hatásfokát kísérletileg terhelőellenállás rákapcsolásával és az I-V áram-feszültség karakterisztika felvétele után az összetartozó értékpárok maximális $I_m \cdot V_m$ szorzatának meghatározása jelenti (pl. szukcesszív approximációval. Az $R_m = V_m/I_m$ hányadost optimális terhelőimpedanciának nevezzük (Ziel, A., 1982)). Az előzőekben bemutatott modell a működő napelem szempontjából azon alapszik, hogy az (13) alatt definiált S_f és S_b rekombinációs sebességek teljesen jellemzik a működési tartományt az üresjárástól a rövidzárásig (Dieye és társai, 2015). Az S_f mennyiség az $p-n^+$ átmeneten átjutó töltéshordozókat számlálja a napelem aktuális működési pontjánál (az üresjárástól a rövidzárásig minden közbülső pontban is). S_f nullához közeli értékénél nem jut át töltéshordozó az átmeneten, ez felel meg az üresjárásnak. Hasonlóan S_f nagy értéke felel meg a rövidzáráshoz közeli működésnek. Általános esetben S_f tartalmazza még az ún. S_{f0} ún. belső rekombinációs sebességet is az emitter-bázis átmenetnél is. Ez utóbbi a napelem (külső terhelés) számára „elveszett” töltéshordozókat számlálja (söntjellegű veszteség). Ideális napelem esetén ez utóbbit nullának vesszük (Zerbo és társai, 2015, Zoungrana és társai, 2017, nem nulla, reális állapotot tárgyal Diallo és társai, 2008).

Ezután a fotoáram sűrűség:

$$J_{ph} = \frac{qD^*}{g_x g_y} \int_{-g_x/2}^{+g_x/2} \int_{-g_y/2}^{+g_y/2} \left. \frac{\partial \delta(x, y, z)}{\partial z} \right|_{z=0} dx dy \quad (2.1)$$

(Dugas, 1993; Zougrana és társai, 2012),

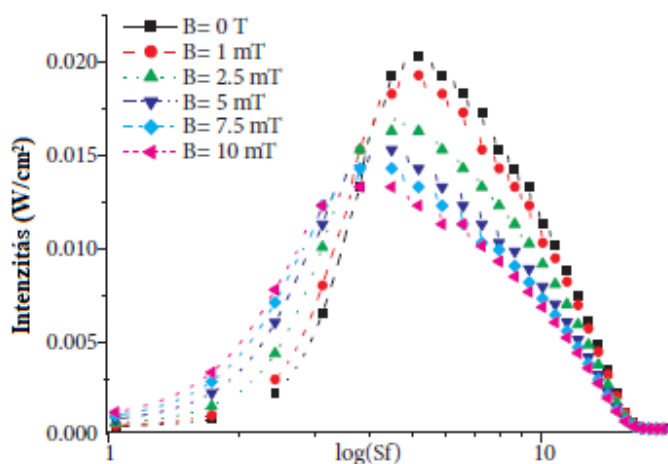
valamint a fotofeszültség:

$$V_{ph} = V_T \ln \left(1 + \frac{N_B}{n_i^2} \right) \int_{-g_x/2}^{+g_x/2} \int_{-g_y/2}^{+g_y/2} \delta(x, y, 0) dx dy. \quad (2.2)$$

Diallo és társai, 2008, Zougrana és társai, 2012), kifejezéseit felhasználva az elektromos teljesítmény:

$$P(S_f, B) = V_{ph}(S_f, B) \cdot J_{ph}(S_f, B) \quad (2.3)$$

szerint számítható és ábrázolható (2.3. ábra).



2.10. ábra A teljesítménysűrűség (intenzitás) függése az n^+p -átmeneti ($z=0$) rekombináció sebességének (S_f) logaritmusától, (Zerbo és társai, 2015).

A 2.10. ábra paraméterei: $L = 0,02$ cm; $H = 0,03$ cm; $D = 26$ cm²/s; $\mu_n = 1000$ cm²/Vs. Zougrana és társai is teljesen hasonló módon végeztek határfok számításokat (2017).

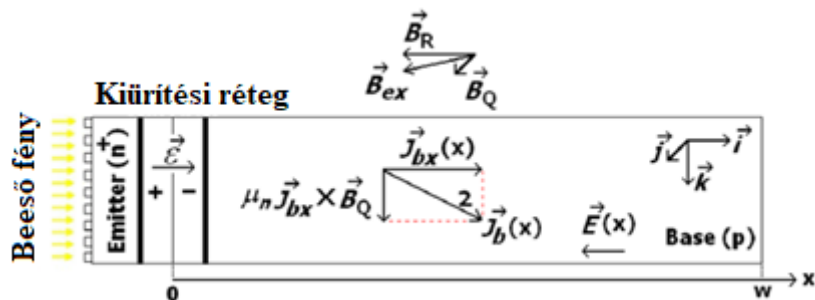
Az összefoglalóban feltett kérdésekre a válasz: *a földi mágneses mezőnek* ($5 \cdot 10^{-5}$ T), ill. a telekommunikációs eszközök antennáitól származó elektromágneses hullámok mágneses terének (AM antenna esetében $B < 1,29 \cdot 10^{-7}$ T, FM antenna esetében $4 \cdot 10^{-8}$ T $< B < 2,58 \cdot 10^{-6}$ T) *nincsen hatása a napelemeken* (Toure és társai, 2012, ez utóbbi dolgozat ezt a megállapítást a napelemnek a vele ekvivalens, a mágneses mezőbeni áramgenerátoros modelljének részletes paramétervizsgálatai után vonták le).

Megjegyzésképpen megállapíthatjuk, hogy a kapott eredmények valójában a Hall effektus alapján várhatóak is, a fotoáramra a külső mágneses mező Lorentz ereje hat és a töltések

pályáját az oldallapok felé irányítja, ahol a töltések rekombinálandhatnak (Zoungrana és társai, 2012).

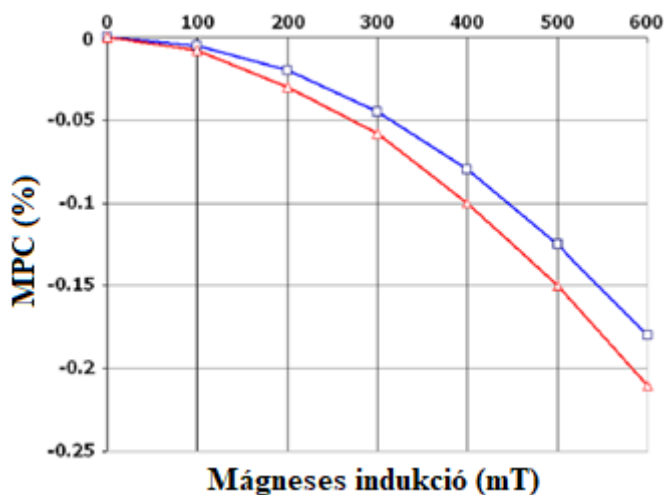
A tárgyalt modellt több irányban lehet továbbfejleszteni a gyakorlati, mérnöki szempontok szerint:

Zoungrana és társainak előbb említett egydimenziós modelljét tárgyalja általánosabban felvett mágneses mező esetén Fathabadi (Fathabadi 2020, Fathabadi, 2019) (2.4. ábra).



2.11. ábra Szilícium napelem modellje \vec{B}_{ex} külső mágneses mezőben (Fathabadi, (2019))

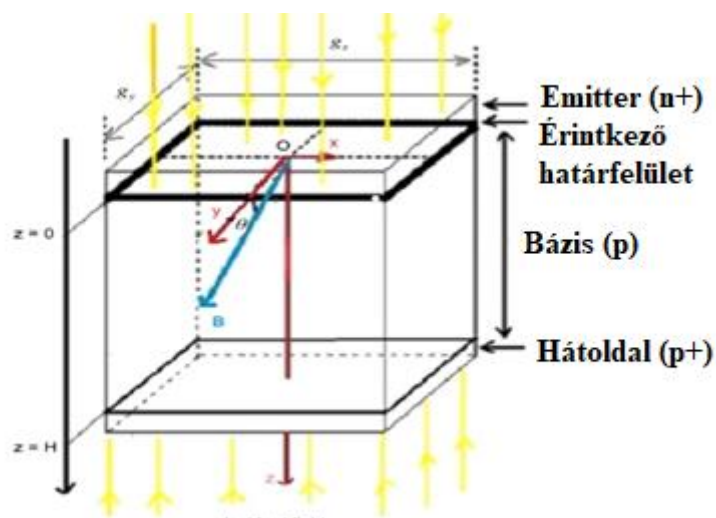
A fotoáram sűrűség nem függ a \vec{B}_{ex} eredő külső mágneses mezőnek az $\vec{E}(x)$ elektromos mezővel párhuzamos \vec{B}_R -komponenstől. A szerző dolgozataiban mind elméletileg, mind kísérletileg az $MPC = (J(B) - J(0))/J(0)$ relatív fotoáram megváltozást határozta meg (és vetette össze polimeralapú ill. festékérzékenyített napelemek kísérletileg talált B-függéseivel; MPC- magnetic field effect on photocurrent) (2.12. ábra).



2.12. ábra Szilícium napelem fotoáramsűrűségének %-os relatív megváltozásának a külső mágneses mező B indukciójától-tól való elméleti (felső görbe) és kísérleti függése

Az MPC elméleti függvénye: $MPC = (1/\sqrt{1 + \mu_n^2 B^2}) - 1$. Látható, hogy ez mindig negatív lesz, vagyis mágneses mező jelenléte az elméleti számítás szerint csökkenti a fotoáramot, a napelem hatásfokára a mágneses mező negatív hatású. Ez, amint már erre több utalás is történt, a földi telepítési körülmények mellett inkább mérés technikai, ugyanakkor az úrkutatás szempontjából valódi gyakorlati szempontot jelenthet.

A szintén az előzőekben bemutatott 3D modellt terjesztette ki beeső szöggel rendelkező mágneses mező esetére szimultán megvilágítás mellett Sourabié és társai (2017) (2.6. ábra).



2.13. ábra n^+-p-p^+ polikristályos kétoldali Si-napelem szemcsemmodellje beeső szöggel „érkező” mágneses mező esetén (Sourabié és társai (2017))

Fő eredményeik

Néhány, a tendenciákat jól mutató konkrét számítási eredményeket ill. függvénykapcsolatot mutat a 2.1. táblázat ill. 2.13. ábra.

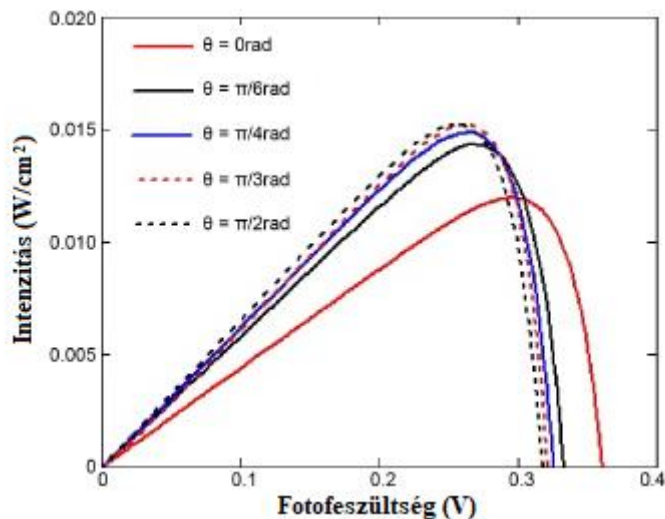
2.1. táblázat A rövidzárási áram, az üresjárási feszültség, a maximális intenzitás, a hatásfok és az ún. „fill faktor” értékei a mágneses mező különböző beesési szögeinél (Sourabie és társai (2017)).

θ (rad)	0	$\pi/6$	$\pi/4$	$\pi/3$	$\pi/2$
J_{sc} (mA)	44.074	58.238	62.082	64.196	65.536
V_{oc} (mV)	361.060	330.400	326.000	321.400	317.89
P_{max} (mW·cm ⁻²)	11.969	14.350	14.884	15.118	15.215
η (%)	11.969	14.350	14.884	15.118	15.215
FF (%)	75.213	74.577	73.542	73.272	73.032

A 2.1. táblázat paraméterei: $B=7,5$ mT, $H=0,03$ cm, $g_x=g_y= 3 \cdot 10^{-3}$ cm, $L_n=0,015$ cm, $S_{gb}= 10^2$ cm/s, $S_b=10^3$ cm/s, $D_n= 26$ cm²/s, $\mu_n=10^3$ cm²/Vs.

Az adatokból látható, hogy mind a teljesítménysűrűség (intenzitás), mind pedig a hatásfok a növekvő beesési szöggel növekszenek. Ezáltal az esetlegesen jelen lévő, a Földi mágneses mező maximumánál nagyságrenddel nagyobb (esetünkben ez mT) mágneses mező negatív hatása kompenzálható a napelem olyan megdöntésével, hogy a mágneses mezővel nem nulla beesési szög jöjjön létre. Bár a gyakorlati telepítések körülményei között ekkora „zavaró” mágneses mezőkre nem kell számítani, a kapott eredmények mérés technikai szempontból lehetnek fontosak. (pl. a mágneses mezőnek a beesési szöggel való hangolása révén). Erről röviden a fejezet végén lesz szó.

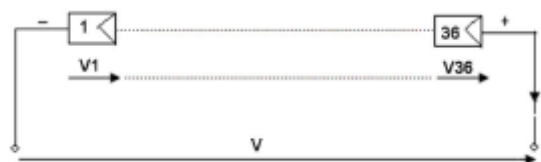
Az üresjárás feszültség és rövidzárási áram szögfüggésére ($B=7,5$ mT-nál) jellegzetes alakú, (a $C|1-\sin\alpha|$ ill. $D|\sin\alpha|$ függvények meneteire emlékeztető) függvényalakokat kaptak. A hatásfok a beesési θ szöggel növekszik $\pi/2$ -ig, ahol eléri maximumát.



2.13. ábra Az intenzitás függése a fotofeszültségtől a mágneses mező különböző beesési szögeinél (Sourabie és társai, (2017))

A 2.13. ábra paraméterei: $B=7,5$ mT, $H=0,03$ cm, $g_x=g_y=3 \cdot 10^{-3}$ cm, $L_n=0,015$ cm, $S_{gb}=10^2$ cm/s, $S_b=10^3$ cm/s, $D_n=26$ cm²/s, $\mu_n=10^3$ cm²/Vs.

Combari és társai (2017) fotovillamos modulokon vizsgálták a mágneses mező hatását (2.14. ábra), amelyek a telepítés helyének közelében lévő telekommunikációs antennák ill. feszültségtranszformátorok mágneses mezőinek tulajdoníthatók.



2.14. ábra Fotovillamos modul szerkezeti vázlat (Combari és társai, (2017))

N_p ág és áganként N_s cellát tartalmazó modul esetén az áram és feszültség:

$$I(S_f, B) = N_p \cdot S \cdot J_{ph}(S_f, B), \quad (2.4)$$

$$V(S_f, B) = N_s \cdot V_{ph}(S_f, B), \quad (2.5)$$

ahol $J_{ph}(S_f, B)$ és $V_{ph}(S_f, B)$ az előzőekben tárgyalt Si-monokristályra kapott áramsűrűség és feszültség kifejezései. A szerzők $N_p=1$ és $N_s=36$ paraméter választással, továbbá $S=7,5$ cm² felülettel számolva az AM1,5 szabvány alapján $P_{inc} = 1000$ W/m² beeső fényintenzitást és így a napelem által felvett teljesítményt 27 W-nak véve a napelem elektromos paramétereire végeztek számításokat

Eredményeikből következik, hogy a maximális áram jelentősen csökken növekvő mágneses mező esetén és bár a feszültség enyhén emelkedik, szorzatuk, a napelem maximális teljesítménye jelentősen csökken és így (27 W-tal való osztás után) a hatásfok is. Lényeges az ún. „fill faktor” (kitöltési tényező, a maximális hatásfok és az I-V görbe alatti terület hányadosa) csökkenése is. Általában elmondható, hogy a kapott eredmények összhangban vannak a Si

napelemekre korábban kapott eredményekkel- pl. az I-V görbék tekintetében is. (Zerbo és társai, 2016), *a mágneses mező kedvezőtlen hatású a fotovillamos modulokon* (Combari és társai, 2017).

Részletezés nélkül megemlítjük, hogy a modell természetes módon általánosítható telekommunikációs eszközök (FM ill. AM rádióantennák) váltakozó elektromos és mágneses mezői hatásának vizsgálatára is (Zerbo és társai, 2012).

A külső mágneses mező mérés technikai szerepe

Amint a fejezet bevezetőjében is szerepelt, a fotoáram külső mágneses mezőbeni változása lehetővé teszi mérés technikai alkalmazását. Ennek alapjait Betser és társai (1995) fektették le az bázisstartománybeli elektronmozgékonyosság mérésével az InP/GaInAs npn-típusú bipoláris heteroátmenetes tranzisztor esetében a bázisbeli elektronáramra merőleges külső mágneses mező alkalmazásával. A mérési módszer alapja az elektronáramra vonatkozó, az ún. magnetotranszport egyenletek alkalmazásából előálló diffúziós együttható új, mágneses mezőbeni kifejezése, amellyel, állandó emitteráram mellett a bázisáram mágneses mezőbeni relatív megváltozása arányos B^2 -tel és az arányossági tényező az elektronmozgékonyosság négyzete: μ_e^2 . A számítás részleteit a Függelék F2. pontja tartalmazza.

Tetszőleges napelemek valamennyi bázisstartománybeli rekombinációs paraméterére (diffúziós hossz, diffúziós együttható, mozgékonyosság, hátoldali rekombináció sebesség) vonatkozó mérési módszert publikáltak Vardanyan és társai (1998, 1997).

Hasonlóan Betser és társai módszeréhez a mérési eljárás alapját a töltéshordozók áramának a külső mágneses mezőben az egyenes vonalú áramlástól való eltérése és modellezése jelenti. Például a bázisstartománybeli diffúziós hossz és rekombináció sebesség *csupán rövidzárási áramok mérésének segítségével* elvégezhető (Vardanyan és társai, 1997, két különböző hullámhosszon történő, hátoldali megvilágítással ugyanazon mágneses indukció esetén, valamint térmentes esetben a mért rövidzárási áramok $\beta := \frac{I_{nB}}{I_n}$ hányadosát véve az így előálló, a rövidzárási áram közelítő kifejezéséből adódó két egyenletet kell az említett paraméterekre megoldani). A módszer előnye, hogy független a beeső fénynyaláb intenzitásától, visszaverődési tényezőtől és kvantumhatásfoktól.

2.6. Konjugált polimerek és napelemes modelljeik külső mágneses mezőben

A napelemekben használt polimereket konjugált polimereknek nevezik, mert a polimervázban az egyszeres és kettős kötések (a kötő σ mellett egy lazító π -kötés) váltakozva vannak jelen. A polimervázra kiterjedő π -konjugáció (π -elektron delokalizáció) teszi lehetővé, hogy félvezető vagy vezető tulajdonságúak lehessenek. Dópolás hatására vezetőképességük több nagyságrenddel növelhető (pl. halogénnel p-típusúra, alkáli fémekkel n-típusúra), amint az a transz-poliacetilén esetében 1977-ben történt (Chiang és társai, 1977) és 2000-ben Nobel díjhoz vezetett. Ez hatalmas paradigmaváltást jelentett a polimerekkel kapcsolatban, mert eddig rájuk elsősorban, mint szigetelőkre tekintettek. A konjugált polimereket ezért vezető polimereknek is nevezik. A vezetőképességnek ez a tág határokra belüli változtathatósága a félvezetőipari alkalmazások területén hatalmas távlatokat nyitott. Az említett publikációt szinte azonnal követte több olyan, amelyek különbözően dópolt (Ozaki és társai, 1979), és dópolás nélküli (Weinberger és társai, 1981, Chen és társai, 1980) transz-poliacetiléneket ajánlottak. A konjugált polimerek alkalmazási területei a napelemeken kívül még a félvezető eszközök fizikájában (Greenham és Friend, 1996), különösen a LED-ek, ahol is az elsőként a polifenilén

vinilént (PPV) javasolták LED anyagnak (Borroughes és társai, 1990), a félvezető vékonyréteg tranzisztorok, szenzor technológia, elektrokróm eszközök, molekuláris elektronika, szuperkondenzátorok, elektromágneses árnyékolás (Ates és társai, 2012, Jiang és társai, 2019, Han és Dai, 2019). Ezeken kívül még megemlítem, hogy dolgozatom tárgyának fő polimerét, amelyek szerkezeti ábráit a következő, „Anyag és Módszer” rész 3.1. pontja tartalmazza, a polifenilén-vinilén származékokat lézer anyagként (CN-PPV, TOP-PPV, MEH-PPV, BuEH – PPV, Xia és társai, 2019) ill. a szcintillációs alapú radioaktív mérés technikában szcintillátor anyagként (Campbell és Crone, 2006) is használják.

A konjugált polimerek mágneses mezőbeni vizsgálatainak fontosságát a már említett napelemhatásfok növelésén túl, amelynek modelljét részletesebben fogom ismertetni, a következők is alátámasztják:

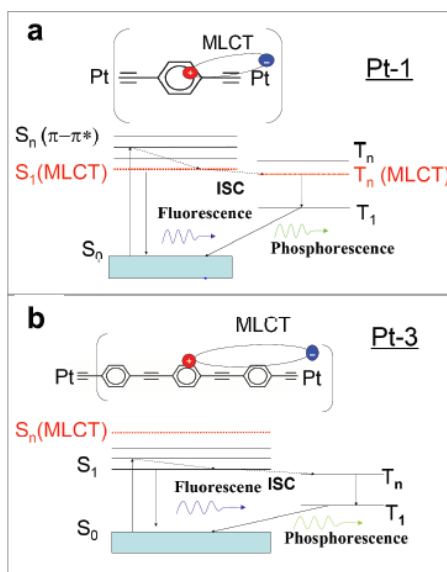
- Dzsalosinszkij és Kac (2012) elegendően nagy külső mágneses mező esetén szupravezetésre irányuló tendenciát mutatott ki kvázi-egydimenziós rendszerekben az ún. umklapp-folyamatok (Peierls, 1929, a szóródó részecskék hullámszámvektorainak összege a kölcsönhatás után egy reciprokrács-vektorral változik meg) jelenléte esetén.
- A külső mágneses mező hatásának vizsgálata a fotoáram megváltozásán, mint vizsgálati módszer lehetővé teszi konjugált polimerek fotovillamos belső folyamatainak feltérképezésére (excitonokból szabad töltéshordozóvá válás folyamatai, Zang és társai, 2010)
- Különleges diamágneses effektusok léteznek külső mágneses mezőben, mint például a mágneses lebegés és a mágneses mezőbeni elrendeződés (pl. PET molekulák elcsavarodása), amelyeket Kimura vizsgált (2003)
- Egy új működési elvű, polimer alapú napelemknél, az ún. szinglet felhasadású fotovillamos eszközöknél magának a szinglet felhasadás jelenlétének kimutatása szintén külső mágneses mezővel történhet (Lee, 2013)

A következőkben az értekezés megalapozása szempontjából alapvető szakirodalmi áttekintésre kerül sor, amelyben a polimer alapú napelemek esetében mutatja be a mágneses mezőnek a hatásfokra gyakorolt, ill. a transzportfolyamatok részleteit feltáró szerepét. Amint a dolgozat elején már utalás történt rá, hogy a polimer alapú napelemknél a külső mágneses mező, ellentétben a szilícium alapúakkal (ugyanaz igaz más jellegűvel a festékérzékenyített napelemekre is, amely típust a cikk szerzője szintén vizsgált, erről a 16. ábra alatt a zárójeles megjegyzést is szól) növelheti a hatásfokot (Fathabadi, 2019, konkrét polimer alapú napelemre: Shakya és társai, 2008). Ez a lehetőség a beeső napsugárzás gerjesztő hatását követő transzportfolyamatok eltérő jellegéből fakad: a polimerben elnyelődött foton, eltérően a szerves napelemektől, a kisebb dielektromos állandó miatt nem eredményez közvetlenül szabad elektron és lyuk töltéseket, hanem közbülső, kötött állapot, ún. exciton képződik. A fotoáram létrejöttéhez az exciton többlépcsős folyamat révén disszociál szabad töltésekre. Ezeket az átmeneti állapotokat töltéstranszfer állapotoknak (CT- charge transfer) nevezi a szakirodalom. A hatásos töltésszétválasztáshoz a polimerhez nanoszinten elektronakceptor anyagokat, pl. C₆₀, C₇₀, PCBM kevernek, amelyre, miután az exciton az ún. donor/akceptor felülethez (D/A) vándorolt az elektron jóval gyorsabban átkerülhet (kb. 45 fs idő alatt), mielőtt az exciton rekombinálna, míg a lyuk a polimerben marad. Ezek után a szétválasztott töltések a megfelelő elektródákra vezetődhetnek (Cheng és társai, 2009).

Alapvető körülmény, hogy a polimerben keletkezett excitonnak „legyen ideje” eljutni a D/A felülethez. Mivel az spinmegmaradás törvénye miatt az alapállapotból gerjesztett exciton az

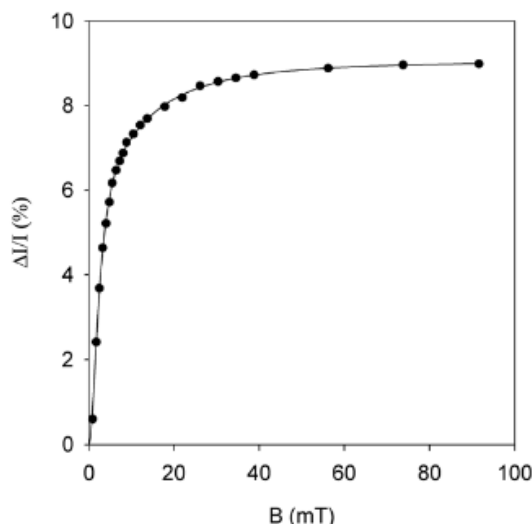
összspin szempontjából az alapállapotéval megegyezően zérus, (ún. szinglet állapotú) rövid idő után visszaomolhat az alapállapotba (élettartamuk ~ 100 ps). A hatásfok szempontjából ezért az alapállapottól eltérő összspinű és ezért nagyobb élettartamú ($\sim 5\mu\text{s}$), ún. triplet állapotú exciton a kedvezőbb (az összspin ekkor egységnyi, az alapállapotba történő visszaomlás spin-tiltott folyamat) (Sheng és társai, 2013). A hatásfokjavítás lehetőségeit kutató fő törekvések egyike a triplet excitonok arányának növelése pl. a szinglet excitonoknak tripletté alakításával. Ezeket az átalakító folyamatokat a szakirodalom „inter-system crossing”-nak (ISC) nevezi.

Egy ilyen átalakító folyamat valósulhat meg nehézfémm atomoknak (pl. Pt) a polimervázba való beültetése révén (2.15. ábra). Ekkor az ISC az ún. spin-pálya csatolás hatására alakítja át a szinglet excitonokat azáltal, hogy az elektron egyedi spinje a nehézfém atomnál történt lokalizációjakor „átfordul” míg a polimer vázában lokalizálódott lyuké nem változik (Sheng és társai, 2013).



2.15. ábra Platina-polimer töltésátmeneti folyamat kétfajta polimerhordozó egység esetén a) két szomszédos Pt atom között egy ill. b) három fenilén gyűrű található. a polimervázban (Sheng és társai, 2013)

Már korábban is felvetődött, hogy az ISC megnövelhető külső mágneses mező hatására is. Fathabadi már említett összehasonlító cikkében hivatkozik Shakya és szerzőtársainak publikációjára (Shakya és társai, 2008), amelyben a mágneses mező hatására bekövetkezett rövidzárási áram relatív megváltozását, az $MPC = [I(B) - I(0)]/I(0)$ százalékos arányt mérték P3HT/PCBM alapú napelemben (2.16. ábra). Az ábráról leolvasható, hogy kb. $B=15$ mT mágneses mező esetén a fotoáram relatív növekedése $\sim 8\%$, majd a növekedés telítődik $\sim 9\%$ relatív növekedés értéken. A görbe közelíthető: $MPC = A_H B^2 / (B + B_L)^2$ nem-Lorentz alakú függvénnyel, ahol A_H és B_L pozitív állandók; $A_H = \lim_{B \rightarrow \infty} MPC(B)$; $MPC(B_L) = A_H / 4$ (Fathabadi, 2019).



2.16. ábra A rövidzárási áram relatív megváltozásának függése [%] a külső mágneses mező B indukciójától P3HT:PCBM alapú napelemcellában (Shakya és társai, 2008).

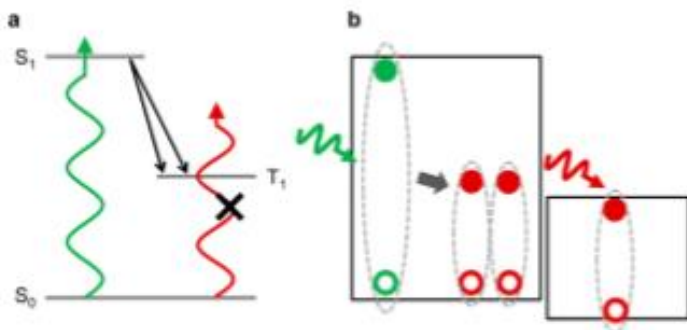
Ezáltal a polimeralapú napelemek erősebb mágneses mezőben nagyobb hatásfokkal működhetnek, ellentétben a szilícium alapúakkal (és a festékérzékenyített napelemekkel is. MPC B-függése ekkor ugyanolyan nem-Lorentz alakú függvényt közelíthető, mint előbb, de most A_H negatív (Fathabadi, 2019).

Dolgozatom megalapozásában alapvető szerepe van Oviedo-Casado és munkatársai által közzétett „hét energiaszintes” modellnek (Oviedo és társai, 2018 és 2017), amely a fotogerjesztéstől a szabad töltéssé válásig tartó teljes fotogenerációs folyamatot írja le. A modellt részletesen bemutatására augyancsak a Függelékben kerül sor.

A modell jelentősége kettős: egyrészt belőle következően *a külső mágneses mező az ISC folyamatok fő forrásának tekinthető* (a CT állapotok időfejlődése nanoszekundum időskálán történik, így a mágneses mező az elektron és lyuk eltérő frekvenciájú precessziós mozgása miatt az elektron spinjét a lyukéhoz képest átbillentheti), másfelől az egyes napelemanyagokra jellemző γ értékek szerint az MPC anyagoként más-és más lehet ($\gamma_{non-gem}$ kivételével, Oviedo-Casado és társai, 2018.3.ábra). Mivel pl. a $|CT, T\rangle$ állapot az alapállapotból közvetlen optikai gerjesztéssel nem érhető el (ún. sötét állapot) és ezért az energiaszintek meghatározására a spektroszkópiai módszerek nem alkalmasak, ugyanakkor a könnyen mérhető MPC megváltozásából (amely változás a mágneses mezőnek az elektron spinjére való hatása révén valósul meg) ezekre, valamint az átmeneteket jellemző γ időállandókra lehet következtetni, ezáltal *a napelempolimerok szisztematikus, laboratóriumi jellemzése válik lehetővé*.

A szakirodalmi áttekintés ezen „gondolatmenetének” végén szeretném röviden megemlíteni a szerves napelemek hatásfokjavításának egy másik, az ISC-től különböző módját, amelynek magának a folyamatnak a tanulmányozásánál a külső mágneses mező jelenléte szintén alapvető szerepet játszik. Ez a folyamat az ún. szingletfelhasadás, és az „egy foton \rightarrow két töltéshordozó” elv szerint javíthatja a hatásfokot. A folyamat során, amennyiben a nagyenergiájú szinglet exciton energiája nagyobb vagy közel kétszerese a triplet excitoné (pl. pentacén esetében $E(S_1) = 1,83 \text{ eV}$, $E(T_1) = 0,86 \text{ eV}$ a szinglet ill. triplet állapot energiája) az $S_1 \rightarrow T_1$ átmenet energetikailag lehetővé válhat termális gerjesztés nélkül, azaz az alapállapotból gerjesztődött nagy energiájú szinglet exciton rövid idő alatt (pentacénben kb.80 fs) felhasadhat két, kb. fele akkora energiájú triplet-triplet párrá. (2.15. ábra). (Eközben az $S_1 \rightarrow LUMO_{akceptor}$ közvetlen

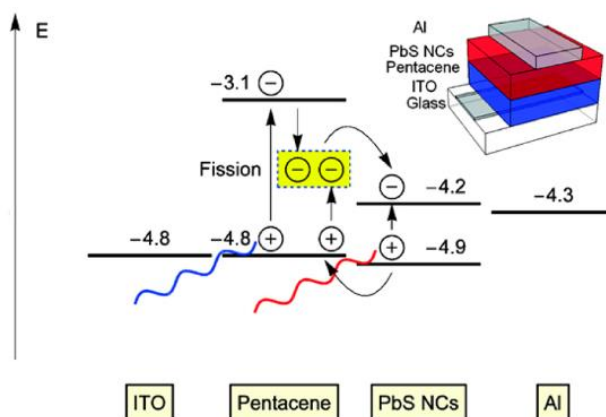
töltésátmenet is végbemegy, ahogyan azt a pentacén/ C_{60} alapú napelem esetén a 2.17. ábra alsó a) ábrájának zöld szaggatott vonala mutatja. A konkrét eszközfelépítés vázlata a b) ábra.)

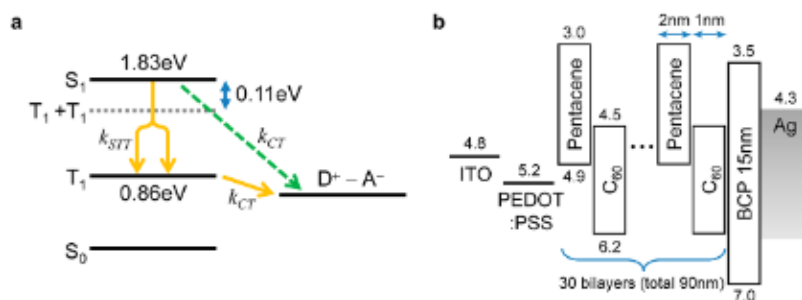


2.17. ábra A szingletfelhasadás folyamata: a) Szingletfelhasadó anyag energia diagramja b) A szinglet-felhasadású napelem modellje (Lee és társai (2013)).

Ezek a párok összeségében szinglet karakterrel rendelkezhetnek, így ez a folyamat a spinszimmetria megmaradása szempontjából megengedett. Mivel az alapállapotból (S_0) a triplet energiaszint (T_1) a spinszimmetria megmaradása miatt közvetlen gerjesztéssel nem érhető el (a triplet állapot ún. sötét állapot), továbbá az a körülmény, hogy a felhasadást mutató anyagok többnyire elektrondonor anyagok, egy másik, olyan elektronakceptor anyagra is szükség van, amelynek a tilossáv szélessége hozzávetőlegesen megegyezik az alapállapot-triplet energiakülönbséggel és így az ehhez tartozó alacsonyabb energiájú fotonokat is abszorbeálni tudja a rendszer.

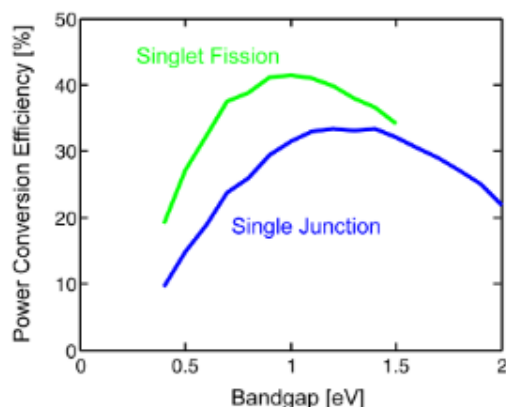
Másrészről maga a szinglet felhasadás, bár a fotoáramot megduplázza, az üresjárási feszültséget felére csökkenti a triplet energiaszintje szerint, így a hatásfokot önmagában még nem növeli meg. A teljesítménynöveléshez feltétlenül szükség van a másik, a $T_1 - S_0$ energiakülönbségnek megfelelő tilossáv szélességű elektronakceptor anyagra, mely szintén generál töltéshordozó párt. (2.17.ábra felső része: pentacén/ PbS donor-akceptor alapú napelem esete)





2.18. ábra A töltésátmenet folyamatai a pentacén/PbS (fent), valamint pentacén/C₆₀ (lent a) ábra) donor-akceptor alapú napelemekben (Lee és társai, 2013). A k mennyiségek a megfelelő átalakulási rátákat jelölik.

A szinglet felhasadás tehát egy elnyelt fotonból két töltéspárt hoz létre, megteremtve ezzel a lehetőségét az egyátmenetű napelemek hatásfokára vonatkozó maximális elméleti határnak, az ún. Shockley-Queisser –féle korlátnak a felülmúlására (Shockley és Queisser, 1961),

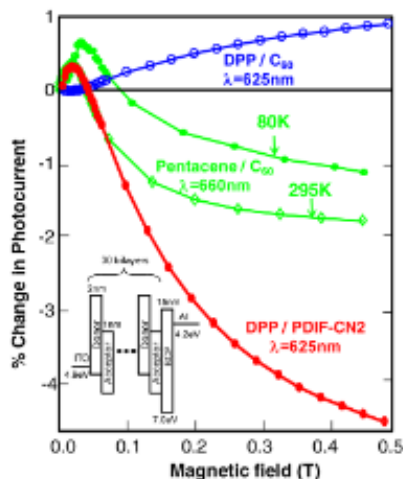


2.19. ábra Az elméleti maximális hatásfok függése a tilossáv szélességtől az egyátmenetes napelemben ($S_1 \rightarrow S_0$) a Shockley és Queisser modell szerint (kék vonal) és a szinglet felhasadású napelemek (zöld vonal) esetében ($S_1 \rightarrow T_1$) (Lee és társai, 2013).

Hasonlóan a nanorészecskéket tartalmazó napelemekben létrejövő ún. töltéshordozó-többszörözés folyamata révén (Gali, 2017). Lényeges különbség, hogy míg ez utóbbi a kvantumbezártság következménye, addig a szinglet felhasadás a már adott energiaszintekhez tartozó jelenség.

A szinglet felhasadás okozta fotoáram függ a külső mágneses mezőtől (2.20. ábra), amely így lehetővé teszi magának a szingletfelhasadás hatásfokhoz való hozzájárulásának vizsgálatát. Egy triplet-triplet párnak, mivel egy triplet három spinkonfigurációban lehet, kilenc különböző spinállapota lehetséges. Ezek közül néhány szinglet jelleggel rendelkezik. Mágneses mező hatására a szinglet jelleg eloszlása megváltozik. Például a tipikus pentacén/C₆₀ alapú napelemekben, ahol a pentacén molekulái párhuzamosak $H < 0,1T$ mágneses tér esetén a szinglet jelleg a kilencből hat állapotra oszlik el fokozva a szinglet felhasadást, míg $H > 0,2 T$ erősségű tér esetén ugyanez már csak két állapotra vonatkozik fékezve azt. Ezen mágneses mező szerinti tulajdonság alapján lehet megkülönböztetni a szinglet felhasadás folyamatát más, ugyancsak mágneses mezőtől függő folyamatoktól (Lee és társai, 2013).

A fotoáram mágneses mezőtől való függése az ún. Merrifield elmélet keretében vizsgálható (Merrifield, 1971).



2.20. ábra. A fotoáram jellegzetes relatív függése a mágneses indukciótól DPP/C₆₀; Pentacén/C₆₀ ill. DPP/ PDIF-CN2 donor-akceptor napelemek esetén (Lee és társai, 2013)

2.7. A Hubbard modell és a Pozitív Szemidefinit Operátorok módszere

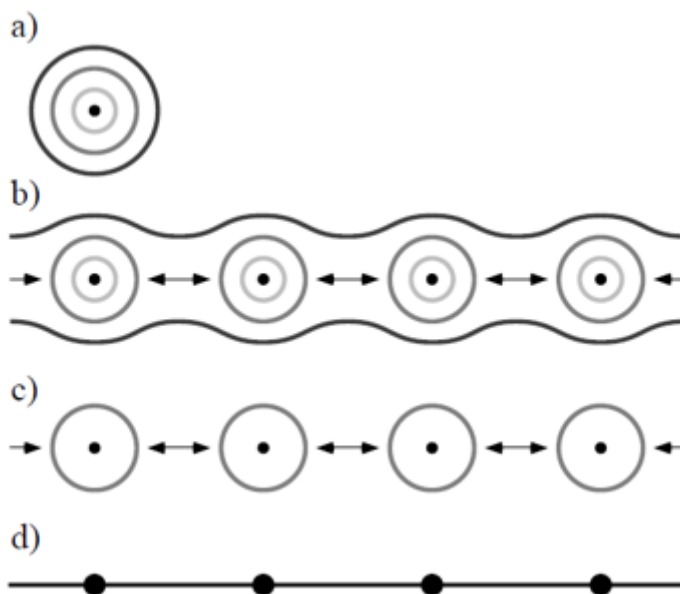
A dolgozatomban számításaimhoz a kvantummechanika Hubbard modelljét használom. A kvantummechanikai számítások célja a vizsgált rendszer (esetemben az aktuális polimer) hullámfüggvényének levezetése, amelynek birtokában valamennyi fizikai tulajdonság (pl. vezetőképességi, elektromos, mágneses s.i.t.) származtatható (a fizikai mennyiségek középértékei). A hullámfüggvény az ún. Schrödinger egyenlet megoldása, amelyet a a rendszer energiaoperátorának, a Hamilton operátornak a sajátfüggvényeként kapunk. A lehetséges sajátértékek a rendszer lehetséges energiaértékeit jelentik. Nagyszámú, egymással kölcsönható, azonos részecskét tartalmazó rendszerek esetében, amikor is vizsgált rendszer hullámfüggvénye nagyszámú konstans tartalmaz, a Schrödinger egyenlet megoldása kivihetlenné válik. Ezen esetek kezelésére (pl. nagyszámú elektron esetén) célszerű a Schrödinger egyenletnek, amely maga egy kvantált egyenlet, az ún. másodkvantált formalizmusát használni. Ekkor a hullámfüggvény változói a térkoordináták és spinvetületek helyett az egyes egyrészecske állapotok betöltöttségi számai lesznek. A másodkvantálás előnye, amely nem-relativisztikus esetben ekvivalens az elsőkvantálás módszerével, különösen a relativisztikus tartományban mutatkozik meg, amikor is a rendszer részecskeszáma (pl. párkeltődés és megsemmisülés révén) megváltozik (Landau és Lifsic, 1978). A Schrödinger egyenlet alkalmazásakor (az egyenlet következményeként adódó kontinuitási egyenlet alapján) a részecskeszám állandó értéken marad.

A Hubbard modell elnevezés Hubbard, Kanamori és Gutzwiller 1963-ban (és a további években) megjelent alapvető cikkeire utal (Hubbard, 1963, 1964, 1965, 1967, Kanamori, 1963, Gutzwiller, 1963) és azt a mély kérdést vizsgálja, hogy az ún. 3d- átmeneti fémeknél (Fe, Ni, Co) tapasztalt erős ferromágnességet, amely az elektronok spinjeinek nagyfokú rendezettségéből származik, okozhatja-e az elektronok közötti, spintől független Coulomb taszítás. (Tasaki, 1998, Mielke és Tasaki, 1993.). A modell, amely a szilárdtest fizika ún. szoros csatolású modelljeire ("tight binding model") épül (2.12. és 2.13. ábrák), a következő egyszerűsítésekből, alapfeltevésekből áll:

- Minden rácsponthoz csakis egy darab, nemdegenerált atompálya tartozik. A direkt (geometriai) térben az egyrészecske állapotok bázisfüggvényeit egyértelműen

meghatározza a Bravais-rács (i, σ) halmaza, ahol i a rács általános csomópontja, σ pedig a spinvetület. (Ehhez hasonlóan a reciprok térben ezek a kvantumszámok a (k, σ) párok összessége, ahol k a hullámszámvektor lehetséges diszkrét értékei). Az elektronok a különböző rácspontokra (atompályákra) „ugrásokkal” kerülhetnek – ez az ún. H_{hop} hopping tag a szoros csatolású modellek ún. átfedési integráljainak megfelelően.

- b) az elektronok közötti kölcsönhatást csakis az ugyanazon atomnál tartózkodó, és ekkor a Pauli-kizárási elvnek megfelelően ellentétes spinekkel rendelkező elektronok között vesszük figyelembe, különböző rácspontoknál lévő elektronok közti Coulomb taszítást a jelenlévő, de figyelembe nem vett, az egyes atomokhoz kötött elektronok leárnýékolják. Ez az ún. kölcsönhatási tag: $H_{int.}$, egy rácspontnál tehát 0, 1 vagy 2 elektron tartózkodhat, ez utóbbi esetben ellentétes spinekkel. A 2.16. ábra esetében a kölcsönhatásból származó energia: $3U$.



2.21. ábra A Hubbard modell rácsmodellje ún. szoros csatolású modellje

A modell származtatásának főbb lépései az ábrán láthatók a következők szerint: a) egyetlen többelektronos atom különböző elektronpályákkal; b) az atomok közeledésével a legkülső (fekete) pálya kiterjedté válik, míg a belsők az egyes atomok köré lokalizálódnak. ezek közül a legfelső (szürke) pályán lévő elektron alagúteffektussal a szomszédos atomra kerülhet nemelhanyagolható valószínűséggel; c) csak ez utóbbi, szürke atompálya elektronjait tekintjük, mert az ezeken tartózkodó elektronok játszanak jelentős szerepet bizonyos alacsonyenergiás folyamatoknál; d) a szürke atompályákat csomópontokká tömörítjük, ezzel kapjuk meg a rácsmodell háttérét.

Az elektronok a szomszédos csomópontokra átugorhatnak (Tasaki, H. 1998).



2.22. ábra Egy megengedett konfiguráció az egydimenziós Hubbard modellben. (Tasaki, H. 1998)

A rendszer Hamilton operátora ezáltal két tagból áll az egyes pontoknak megfelelően:

$$\hat{H} = \hat{H}_{hop} + \hat{H}_{int}. \quad (2.6)$$

A Hubbard modell jellegzetessége, hogy külön- külön az egyes tagok nem vezetnek ferromágnességhez (és más érdekes fizikai jelenséghez), ám a kettő együttesen nemnyilvánvaló tulajdonságok (ferro-és antiferromágnesség, szupravezetés) megjelenését adhatják. Ez matematikai szempontból azzal függ össze, hogy a két tag operátora egymással nem felcserélhető: az előbbi az elektronok hullámjellegét, az utóbbi a részecskejellegét fejezi ki. (Tasaki, 1998). Doktori munkám során a Hubbard modell már említett másodkvantált formáját írtam fel a polifenilén vinilén és a politiofén (PPV, ill. P3AT) napelemes polimercsaládra, az előbbi esetben az alapállapot levezetéséhez mágneses mező jelenlétekor, az utóbbinál a konkrét felhasználáshoz szükséges sávszerkezet változását a különböző Hubbard paraméterek változtatásakor.

A Hubbard modell bemutatásának végén meg kell említeni, hogy a sokrészecskés rendszerek esetében ez a legegyszerűbb lehetőség arra, hogy a Coulomb kölcsönhatás vezető, azaz legnagyobb járulékát, valamint az általa létrehozott korrelációs hatásokat modell szinten figyelembe vegyük.

Az alapállapot levezetéséhez Gulácsi és munkatársai által kifejlesztett pozitív szemidefinit operátorok módszerét (PSZO) alkalmazom, aminek munkám szempontjából lényeges szakirodalmi háttérét szeretném bemutatni ezen fejezet végén. Legvégül kitérek majd a Hubbard modell matematikai apparátusának az eredményeim alapjául szolgáló mérnöki szempontú alkalmazásaira.

Minden valós fizikai rendszernek rendelkeznie kell ún. alapállapottal. Az alapállapot energiája egyben a lehetséges energiaértékek halmazának, azaz a Hamilton operátor spektrumának a minimális és véges eleme is. Kiindulva így egy valós fizikai rendszert leíró tetszőleges Hamilton operátorból, E_g -vel jelölve a rendszer alapállapot energiáját, (azaz a rendszer tetszőleges lehetséges E energiájára $E \geq E_g$), akkor a következő átalakítást tehetjük:

$$\hat{H} = (\hat{H} - E_g \hat{1}) + E_g \hat{1} = \hat{P} + E_g \hat{1}, \quad (2.7)$$

ahol \hat{P} operátor szemidefinit, azaz sajátértékei nemnegatívak (a Hilbert tér minden $|x\rangle$ eleme esetén $\langle x|\hat{P}|x\rangle$ nem negatív), $\hat{1}$ az egységoperátor, E_g most, mint skalárszorító operátor szerepel. Ezért, ha a kiindulási Hamilton operátort

$$\hat{H} = \hat{P} + C_{g,H} \hat{1} \quad (2.8)$$

alakban írjuk fel, amely felírás az előző egyenlet szerint mindig lehetséges, és ahol \hat{P} pozitív szemidefinit (és ezáltal a lehetséges legkisebb sajátértéke zéró), $C_{g,H}$ pedig a rendszer Hamilton operátorának paramétereiből felépített skalár operátor, akkor a

$$\hat{P}|\Psi_g\rangle = 0 \quad (2.9)$$

feltétellel Ψ_g az alapállapot hullámfüggvénye, $C_{g,H}$ pedig az alapállapot energiája lesz, azaz

$$C_{g,H} = E_g. \quad (2.10)$$

A módszer nagy előnye abban áll, hogy teljesen általános, semmilyen dimenzionális, megszorítást nem igényel a Hamilton operátortól. A módszerrel pontos (egzakt, nem perturbáció számítással közelített) eredményeket kaphatunk ún. nemintegrálható rendszerekről

(pl. polimerek alapállapota). Ez utóbbi azt jelenti, hogy a rendszer szabadsági fokainak száma nagyságrendekkel nagyobb, mint a mozgásállandók száma. A módszerről részletesen a következő „Anyag és módszer” fejezetben írok majd. A \hat{P} pozitív szemidefinit operátor megadásánál használni fogunk ún. blokkoperátorokat (ezeket a Hamilton operátor kinetikus részének átírásakor alkalmazzuk, a kölcsönhatási rész már eleve pozitív szemidefinit), a pozitív szemidefinit alakot ezen típusú operátorok és adjugáltjaival való szorzatuk lineáris kombinációjaként adjuk meg, azaz a polimerváz csomópontjainak bizonyos halmazán ható (ott elektront keltő ill. eltüntető) operátorokkal.

Az általunk követett számítási eljárások Gulácsi és szerzőtársainak (2010) ötszög láncolatú vezető polimerekre kidolgozott módszerén alapszik. Ebben a szerzők az ún. magas koncentrációs esetre vezetnek le a polimer alapállapotát, amikor is a legfelsőbb sáv félig betöltött. A módszer alacsony koncentrációs esetre (legalsó sáv félig betöltött) M.Gulácsi és szerzőtársai (2014), külső mágneses és elektromos mező esetére Kovács és Gulácsi (2015) adtak megoldást és vizsgálták a mágneses tulajdonságokat. Hatszögláncolatú (polifenilén, PPP) polimerekre mágneses mezőben és anélkül alacsony koncentrációnál Trencsényi és szerzőtársai (2010) vezettek le alapállapotot és határozták meg az alapállapoti energiát és mágneses tulajdonságokat.

Az eredmények lényege:

- a) a rendszer Hamilton operátorának egy adott pozitív szemidefinit alakra való átírása csak a Hubbard modell paramétereinek egy bizonyos tartományán lehetséges (pl. polifenilén láncokra mágneses mező nélkül részletesen bemutatja Trencsényi és Gulácsi (2012), valamint Trencsényi (2014). Mivel azonban (2.7) igaz, más paramétertartományon más pozitív szemidefinites felbontás fog létezni.
- b) a ferromágneses alapállapot a H_{int} Coulomb eredetű és a Pauli elv miatt előálló kölcsönhatási tagnak köszönhető, tehát az elektronok közötti, spinektől független kölcsönhatásnak, amely, mivel a polimer nem tartalmaz mágneses atomokat, nincsen kapcsolatban a mágneses mezőnek a spinekre való közvetlen hatásától (tehát nem azzal kapcsolatos, amiért pl. a lággyvas mágneses mezőben mágnesessé válik). A Coulomb kölcsönhatásnak nincs köze a spinállapothoz.
- c) a megoldások során többnyire (de nem mindig, pl. a harmónikus oszcillátor pozitív szemidefinit formába való felírásakor) megmarad egy „extra” feltétel a paraméterek között.

Az előbb hivatkozott telített ferromágneses alapállapot alacsony koncentrációnál PPP ill. P3AT polimerek esetén (Trencsényi, 2010, Gulácsi és társai, 2014) ún. Mielke-Tasaki formában valósultak meg (Mielke, Tasaki, 1993). Ez azt jelenti, hogyha a teljesül az ún. összefüggőségi feltétel (részletesebben az „Anyag és módszer” részben mutatom meg, esetemben ez mit jelent), továbbá a sáv szerkezetben a legalsó sáv teljesen egyenes (lapos), azaz diszperziómentes, akkor, ha a legalsó sáv félig töltött, bármilyen pozitív U Coulomb taszító kölcsönhatási együttható esetén az alapállapot ferromágneses lesz.

Ez az ún. lapossáv ferromágnesség, különösen a szobahőmérsékletű szupravezetők előállításának lehetősége miatt napjaink vezető kutatási területe (Melnikov és társai, 2017). Az alacsony elektronkoncentráció, lyukdópolás a gyakorlatban is okozhat sávlaposodást.

Néhány fontos eredmény: az alacsony elektronkoncentráció hatására a Fermi szint közelében tapasztaltak sávlaposodást SiGe/Si/SiGe kvantumvölgyben Melnikov és szerzőtársai (2017).

A valenciasáv tetején közel lapos sáv szerkezetű, mágneses atomokat nem tartalmazó vegyületekben ($\text{Ti}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ és $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$,) Hase és szerzőtársai (2018) lyukdópolással ferromágneses alapállapotot hoztak létre. Még korábban, 1987-ben jóslta meg Anderson az erős lyukdópolás lehetőségét szupravezető állapot létrehozásához oxid szupravezetőben.

Ahogy ezt az előbb már említettem, a Hubbard modell matematikai módszereti közvetlen, mérnöki szempontú alkalmazásokra is lehet felhasználni. Doktori munkámban a polimer alapú (szerves) napelemek maximális hatásfokát vizsgálom Minnaert és Burgelmann (2007) egyszerű és elegáns formulájával. A képlet szerint az elméletileg elérhető hatásfokot a donor-akceptor anyagpáros ún. HOMO (legmagasabban betöltött molekula pálya) és LUMO (legalacsonyabb, be nem töltött molekulapálya) energiaszintjei határozzák meg. A szerves napelemek működési elve szerint a beeső napsugárzás hatására a polimerben (mint elektrondonor anyag) elektron-lyuk pár gerjesztődik. Ellentétben a szervetlen napelemekkel, a gerjesztődés után nem kapunk közvetlenül szabad töltéseket, az elektron-lyuk pár, a hidrogén atomhoz hasonlóan, kötött állapotban marad (ún. exciton állapot). A töltésszétválasztáshoz szükség van egy, a donor anyag energiaszintjeihez a saját energiaszintjeivel megfelelően párosuló akceptor anyagra is. (az 1. ábrához hasonlóan). Ezután az exciton a donor/akceptor felülethez vándorol, ahol az elektron átugrik a számára energetikailag kedvezőbb akceptor LUMO nivóra, míg a lyuk a donor anyagban marad a HOMO nivón. Ezután a már szabaddá vált töltések a megfelelő elektródákra kivezethetők. Az elvileg hasznosítható maximális energiát az előbb említett két nivå különbsége (LUMO (akceptor)-HOMO (donor)) és a donor anyag tilos sáv szélessége (LUMO (donor)-HOMO (donor)) határozza meg. Az előbbi mennyiség arányos a mérhető üresjárási feszültséggel. Minnaert és Burgelmann (2007) a formula alapján a PCBM fullerén akceptorú napelemekre határozta meg az ideális donor anyag tilossáv szélességét, illetve a maximális hatásfokot három scenario (ideális, optimista és realista) esetére. Fő célkitűzésüként eljárásukat általánosították szerves tandem cellák esetére (Minnaert, Veelaert, 2012).

A dolgozat a Hubbard modellt polimerek HOMO-LUMO energiaszintjeinek meghatározására mutat be egy módszert, amelyet a P3AT politiofén család egyes tagjai energiaszintjeinek meghatározására alkalmazunk. A rendszer egy kiszemelt modellparaméterét, a tiofén gyűrűben a két atommal nem szomszédos szén atomhoz tartozó csomóponti potenciál értékét folytonosan változtatva vizsgálom a maximális hatásfok alakulását. Ez a paraméter a tiofén gyűrűhöz kapcsolódó alkil-oldalcsoportok hatását írja le, amelyeknek a politiofén elektromos tulajdonságaira gyakorolt hatása napjainkban is intenzív kutatási terület (Endródi, 2015; He et al., 2007; Al-Ibrahima et al., 2005; Qiao et al., 2001). Kiindulásként a poli(3-hexiltiofén) (P3HT) irodalomban elérhető Hubbard paramétereit használjuk (Lu és Men, 2008; ed. Farchioni, Grosso, 2001).

A HOMO-LUMO energiák mérési eredményei erősen függhetnek a mérési módszerektől is. Pl. a P3DDT, amire eredményeinknél hivatkozunk, LUMO szintje magasabbnak is adódhat a P3HT-énél Huang és társainak módszerénél (Huang és társai, 2010), mint amit Al-Ibrahima és társai a már említett cikkükben adtak. Ezen kívül nem nyilvánvaló azonban, hogy ezek a szintek változatlanok maradnak akkor is, amikor őket „napelemmé” egyesítjük, azaz a közös donor-akceptor felület kialakulása után is. Guan és munkatársai (2010, 2011) a P3HT:PCBM, P3HT:ICBA, P3HT: C₆₀ keverékek esetén mérték közvetlenül a LUMO_p–HOMO_n effektív tilos sáv szélességet ultraibolya (UPS) és inverz fotoemissziós spektroszkópiai (IPES) módszerrel. Azt találták, hogy a méréssel kapott sáv szélesség nagyobb lett a külön-külön mért HOMO és LUMO értékek különbségéből adódottnál. Ez a különbség a donor-akceptor

felületen kialakuló felületi dipólus kialakulására vezethető vissza. Hasonló effektust mértek Kim és munkatársai (Kim et al., 2015).

2.8. A szakirodalmi áttekintés összefoglaló értékelése

Szakirodalmi áttekintésemben részletesen tárgyaltam napelemek és napelempolimerek mágneses mezőbeni modelljeit, valamint vizsgálatuk matematikai módszereit. Szilícium alapú napelemek esetén, mivel a fotogerjesztés után közvetlenül jutunk szabad töltésekhez, a külső mágneses mező a transzportfolyamatokat csökkenti a töltésáramlás oldalirányú eltéréstől. A külső mágneses mező a napelemmodulok hatásfokaira is kedvezőtlenül hat, ezért, amennyiben a telepítésük körülményei folytán pl. mT nagyságú mágneses mező éri őket, a helyszín mágneses adottságaihoz (a mágneses mező irányához) megfelelő módon kell illeszteni. Ez a gyakorlati telepítések esetén kevéssé valószínű, a földi mágneses mező nagysága nem befolyásolja a napelemek és modulok hatásfokát. Másrészről az úrkutatás tápellátásigényeit figyelembe véve napelemek kerülhetnek az említett nagyságú mágneses mezőbe. A mágneses mezőbeni modellek eredményeit a diffúziós és rekombinációs paraméterek mérés technikájában is fel lehet használni.

A polimer alapú napelemeknél (szerves polimereknél), amikor a fotogerjesztés után az elektronok pár kötött állapotban marad, a mágneses mező fokozhatja a szinglet állapotú excitonok tripletté konvertálódását (az ISC folyamatot), ezáltal (Zeemann effektus révén) növelheti a hatásfokot. A fotoáram mágneses mezőbeni relatív megváltozásának mérése a napelempolimerek belső állapotainak és átmeneteinek szisztematikus, laboratóriumi vizsgálatát teszi lehetővé. A hatásfok még növelhető nehézfémeknek a polimervázba ültetésével, ill. a szinglet felhasadás folyamatával, amely utóbbinál a fotoáram szintén függ a külső mágneses mezőtől és ezáltal más belső folyamatoktól elválasztható módon tanulmányozható.

A konjugált polimereket, amelyek a napelempolimerek is, vezető polimereknél is nevezik, mivel vezetőképességük dőpolás hatására tág határok között változtatható. Ez hatalmas távlatokat jelent a félvezetőipari alkalmazásokra nézve. Tulajdonságuk elméleti vizsgálatának egyik alapmodellje a Hubbard modell, amelynek keretében a korábbi (az ún. átlagtérelméleten alapuló, kölcsönhatásfüggetlen) elektronelméletekkel ellentétben az elektronok egymás közötti kölcsönhatása (tágabb értelemben az ún. erősen korrelált rendszerek vizsgálata) is szerepel.

A napelempolimerek alapállapota levezetésének egyik hatásos eszköze a Pozitív Szemidefinit Operátorok módszere. Alkalmazásával egzakt eredmények származtathatók nemintegrálható rendszerekre (amikor is a rendszer szabadsági fokainak száma jóval nagyobb, mint a mozgásállandóké) a rendszer dimenziójától függetlenül. Használatával korábban már polifenilén ill. politiofén napelempolimerekre közöltek mágneses mezőbeni eredményeket. A ferromágneses alapállapot eredete azonban a spinfüggetlen Coulomb kölcsönhatás, a mágneses mező nem hat kölcsön a rendszerben mágneses részletekkel (nincsen Zeeman tag a Hamilton operátorban). Doktori munkám célja ezen eredmények kiterjesztése polifenilén-vinilén származékokra.

Szerves napelemek elérhető maximális hatásfoka a donor/akceptor anyagok energiaszintjeinek relatív helyzetéből becsülhetők. Doktori munkám célja ennek alkalmazása politiofén/fullerén alapú napelemekre a Hubbard modell sáv szerkezeti apparátusával.

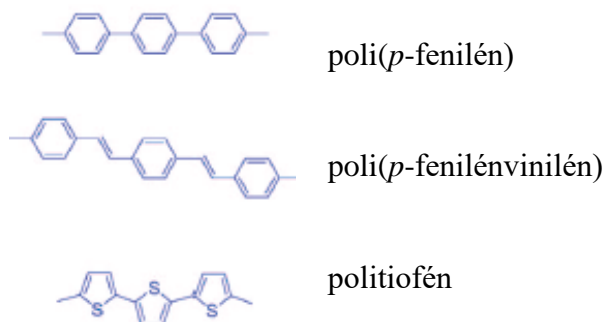
Doktori munkának a Peierls faktorok révén szimmetriaelvű háttere is van. A kvázi-egydimenziós rendszerek szimmetriavizsgálataival alapvető folyamatok, (pl. a töltéshordozó-többszöröződés ill. nanocsövek optikai átmenetei) mélyebb megértése várható.

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

Az értekezésem e fejezetében bemutatom a kutatási céljaim megvalósításához használt kísérleti módszereket és eszközöket, amelyek a vizsgálataimhoz használt programok, illetve a kísérletekhez létrehozott kisminta rendszer és a rendszert felépítő elemek.

3.1. A vizsgált napelemes polimerek

Ebben a pontban az általam tanulmányozott és hivatkozott napelempolimer típusokat mutatom be vizsgálati módszereim szempontjából. Ezt először (aromás) vázszerkezetük megadásával kezdem (3.1. ábra):

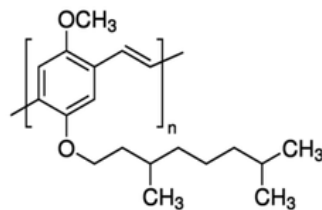


3.1. ábra A tanulmányozott polimertípusok aromás vázszerkezete (Cheng és társai, 2009)

Dolgozatomban olyan rendszereket tekintettem, amelyeknél a vázszerkezethez különböző oldalcsoportok kapcsolódnak. Ezek a leggyakoribb napelemes alkalmazásokban a következőképpen jelennek meg, amelyeket a 3.2- 3.5.ábrák mutatnak (Sigma Aldrich képeivel):

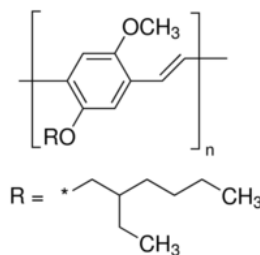
A poli(*p*-fenilénvinilén) származékok:

MDMO PPV (poli [2-metoxi-5- (3', 7'-dimetil-oktiloxi) -1,4-fenilén-vinilén]):



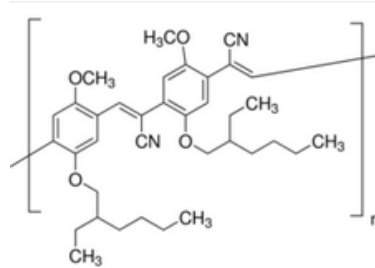
3.2. ábra MDMO PPV szerkezeti ábrája

MEH PPV (Poli [2-metoxi-5- (2-etilhexiloxi) -1,4-fenilén-vinilén]):



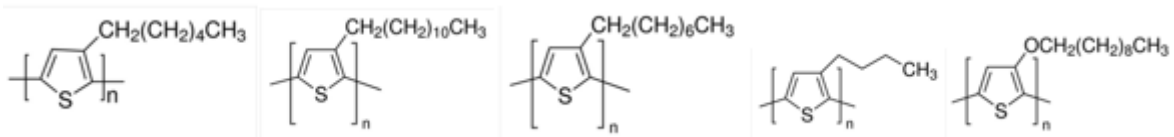
3.3. ábra MEH PPV szerkezeti ábrája

CN PPV (Poli [5- (2-etilhexiloxi) -2-metoxi-ciano-tereftalilidén]):



3.4. ábra CN PPV szerkezeti ábrája

- a poliotiofén típusban:
P3AT (poli(3-alkiltiofén))származékok néhány tagja:



3.5. ábra A P3AT polimerfamilia néhány tagjának szerkezeti képlete. Sorrendben: P3HT(poli(3-hexiltiofén-2,5- diyl)); P3DDT((poli(3-dodeciltiofén-2,5- diyl), P3OT(poli(3-oxiltiofén-2,5- diyl); P3BT ((poli(3-butiltiofén-2,5- diyl); Poly(3-deciloxtiofén -2,5-,diyl).

A különböző oldalcsoportoknak (pl. alkil, ciano csoportok) a vázszerkezethez történő, mérnöki szempontú szintetizálása (side group engineering) alapvetően változtathatja meg a „tisztá” polimer kémiai és fizikai tulajdonságait (vezetőképesség, oldhatóság, regioregularitás, LUMO és HOMO energiaszintek, kibocsájtott fény frekvenciája, termoelektromos tulajdonságok, Seebeck együttható, önszerveződés – Cheng és társai (2009); Yu és Heeger (1995); Endrődy, (2015)) és napjaink élvonalbeli kutatási területét jelenti. Doktori munkámban az oldalcsoportokat a felhasznált Hubbard modell csomóponti potenciál paraméterével veszem figyelembe.

3.2. Pozitív szemidefinit operátorok módszere

A címben megjelölt módszert a tanulmányozott polimer alapállapotú hullámfüggvényének a levezetésére használtam fel. Ebben a részben a módszer lépéseit mutatom be részletesen, amelyhez egy egyszerű példát használok.

A módszer fő lépései:

1. A rendszer Hamilton operátorának felírása másodkvantált formában ($\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma}$ ún. keltő- és eltüntető operátorok szorzatainak lineáris kombinációival). A Hamilton operátor paraméterei: t_{ij} ; ϵ_i és U_n ún. hopping, csomóponti potenciál és kölcsönhatási energia paraméterek, az utóbbi pozitív értékekkel:

$$\hat{H} = \hat{H}(t_{ij}; \epsilon_i; U_n). \quad (3.1)$$

2. A Hamilton operátor átírása pozitív szemidefinit alakra: $\hat{H} = \hat{P} + E_g \hat{1}$ formában, ahol \hat{P} pozitív szemidefinit operátor, E_g az alapállapot energiája. A \hat{P} operátort vagy $\hat{A}^\dagger \hat{A}$ vagy $\hat{A} \hat{A}^\dagger$ alakú operátorszorzatok összegeivel fejezzük ki. Az első esetben elegendő csupán a kinetikus részt átírni, a kölcsönhatási rész ugyanis eleve pozitív szemidefinit, amit a Függelékben bizonyítok be. Az \hat{A} operátorokat $\hat{A}_{i\sigma} = (a_1 \hat{c}_{i1,\sigma} + a_2 \hat{c}_{i2,\sigma} + \dots)$

alakú, az $(i_1; i_2; \dots)$ csomópontokon ható ún. blokkoperátor formában keressük. Ezáltal a $\hat{H} = \hat{P} + E_g \hat{1}$ Hamilton operátort új paraméterekkel írtuk át:

$$\hat{H} = \hat{H}(a_1; a_2; \dots; b_1; b_2; \dots; \dots; E_g). \quad (3.2)$$

3. Mivel a két Hamilton operátornak rigorózan egyenlőnek kell lennie, az új paraméterek a kiindulásiaknak valamilyen függvényei lesznek:

$$\begin{aligned} a_i &= f_i(t_{ij}; \epsilon_l; U_n), \\ b_j &= g_j(t_{ij}; \epsilon_l; U_n), \\ (\dots), \\ E_g &= h(t_{ij}; \epsilon_l; U_n). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Ezeket a függvénykapcsolatokat *fedési egyenleteknek* nevezzük. Ezek az egyenletek a kiindulási paramétertartománynak csak bizonyos szeletein oldhatók meg.

4. Az alapállapot hullámfüggvény levezetése. Ezt a polimer bizonyos rácspontjain elektront keltő operátorok lineáris kombinációjaként majd ezek egységcellánkénti szorzataiként keressük:

$$\prod_{\sigma_j} \prod_j \hat{X}_j^\dagger |0\rangle = \prod_{\sigma_j} \prod_j (x_1 c_{jm1, \sigma_j}^\dagger + x_2 c_{jm2, \sigma_j}^\dagger + \dots x_k c_{jmk, \sigma_j}^\dagger) |0\rangle, \quad (3.4)$$

ahol $|0\rangle$ a vákuum állapotot, azaz a teljesen üres rácsot jelenti, $\sigma_j = \uparrow, \downarrow$ pedig az egyes spinállásokat.

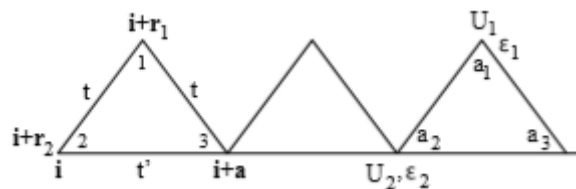
5. Az alapállapot egyértelműségének igazolása. Ezen a ponton a szakirodalomra szeretnék utalni (Gulácsi, 2013).

A módszer lépéseinek részletei

Ezen fejezetpont további részében az előbb leírt pontok tartalmát fejtem ki részletesebben. A 2.pontnál előbb általános megállapításokat teszek, majd a 4. lépéssel folytatom. Ezután térek rá konkrétan a 3. pontra.

Az 1.lépéshez tekintsünk egy egyszerű szerkezetű rendszert a következő ábrán:

Tekintsük az alábbi, (3.6.) ábra szerinti rendszert:



3.6. ábra A példaként tekintett egyszerű, háromszögláncolatú rendszer szerkezete

A Born-Kármán-féle periódikus határfeltételeket használva a Hamilton operátor a következőképpen épül fel:

- az elektron ugrásaiból, amelyek $(\mathbf{i}+r_2) \rightarrow (\mathbf{i}+r_1)$; $(\mathbf{i}+r_1) \rightarrow (\mathbf{i}+a)$; $(\mathbf{i}+r_2) \rightarrow (\mathbf{i}+r_1)$; csomópontok között, valamint megfordított irányokban is. Az ezekhez az ugrásokhoz tartozó energia rendre: t ; t ill. t' (megfordított irányokra szintűgy). Ugráskor az indulási

csomópontnál eltűnik, az érkezési csomópontnál keltődik az elektron. A hozzájuk tartozó másodkvantált alak ezért: $t\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\sigma}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\sigma} + t\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{a},\sigma}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\sigma} + t'\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\sigma}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{a},\sigma} + t'\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\sigma}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\sigma} + t\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\sigma}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{a},\sigma} + t'\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{a},\sigma}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\sigma}$.

Az utóbbi három tagra, amelyek a visszaugrásokat írják le a *H.c.* (hermitikusan konjugált tagok) jelölést használjuk.

- a csomópontokon tartózkodás energiája: $\epsilon_1\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\sigma} + \epsilon_2\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\sigma}$ (itt $\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_j,\sigma} := \hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_j,\sigma}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_j,\sigma}$). Az $(\mathbf{i}+\mathbf{a})$ csomóponti energia a Born-Kármán –féle határfeltételek miatt megegyezik $(\mathbf{i}+\mathbf{r}_2)$ –vel és már a következő egységcellához számítjuk.
- az elektronok kölcsönhatási energiája: $\hat{V} = U_1\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\uparrow}\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\downarrow} + U_2\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\uparrow}\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\downarrow}$; $U_1; U_2 > 0$

Ugyanazon csomóponton csak ellentétes spinű elektronok tartózkodhatnak egyszerre.

Így a rendszer Hamilton operátora:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = & \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N_c} (t\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\sigma}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\sigma} + t\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{a},\sigma}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\sigma} \\ & + t'\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{a},\sigma}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\sigma} + H.c. + \epsilon_1\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\sigma} + \epsilon_2\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\sigma}) \\ & + \sum_{i=1}^{N_c} (U_1\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\uparrow}\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\downarrow} + U_2\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\uparrow}\hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_2,\downarrow}), \end{aligned} \quad (3.5)$$

$(\mathbf{r}_2 = \mathbf{0}; N_c \text{ az egységcellák száma}).$

A továbbiakban a módszer bemutatásánál a kiindulási t és ϵ paramétereket valós értékűeknek veszem. Ez t esetében a mágneses mező nélküli esetre vonatkozik. Külső, állandó mágneses mező jelenléte esetén a t hopping paraméterek komplex értékűekké változnak az ún. Peierls-faktorok révén. Ezt a konkrét „Eredmények” részben eredményeim ismertetésénél fejtem majd.

2. lépés: A \hat{H} Hamilton operátor pozitív szemidefinit alakra való átírását (Gulácsi, EKR jegyzet, 2018)

- a) $\hat{A}^\dagger\hat{A}$ alakú, pozitív szemidefinit operátorok segítségével hajtjuk végre, azaz eltüntető operátorok lineárokombinációit megelőzik ezek keltőpárjainak ugyanazon kombinációi. ($\hat{A}^\dagger\hat{A}$ pozitív szemidefinitőségét a Függelékben igazoljuk.). A megjelölt alakú átírás azt jelenti, hogy:

$$\begin{aligned} \hat{P} &= \hat{H} - E_g\hat{1}, \\ E_g\hat{1} &= q\hat{N}, \\ \hat{H} - q\hat{N} &= \hat{H} - q \sum_{i,\sigma,l} \hat{n}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_l,\sigma} = \hat{P}_1 + \hat{P}_2 \\ &= \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left(\sum_{p=1}^n \hat{P}_{1ip\sigma} + \sum_{r=n}^m \hat{P}_{2ir\sigma} \right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

alakú, ahol $\hat{P}_{1ip\sigma} = \hat{A}_\gamma^\dagger\hat{A}_\gamma = \hat{A}_{i,p,\sigma}^\dagger\hat{A}_{i,p,\sigma}$ operátorokat a kívánt alakban adjuk meg, ugyanakkor $\hat{P}_{2i} \neq \hat{A}_\delta^\dagger\hat{A}_\delta$ ettől eltérő alakúak lehetnek és nem $\hat{A}_\delta\hat{A}_\delta^\dagger$ alakúak. \hat{P}_2 operátor elsősorban a Hubbard kölcsönhatási operátor lesz.

Itt most l az egységcellában lévő csomópontokon fut végig, p pedig az egységcellában felírt $\hat{A}^\dagger \hat{A}$ alakú operátorok számán, r pedig az eltérő alakúakén fut végig. Az egységcellában most tehát m db operátort, n db $\hat{A}^\dagger \hat{A}$ alakút és $m-n$ db ettől eltérőt írtunk fel. \hat{N} az ún. teljes részecskeszám operátor. Az alapállapot energiáját a teljes részecskeszámmal arányosan írjuk fel és ezért, az állandónak vett alapállapoti energia miatt N sajátértékét, azaz a rendszer elektronjainak számát állandó értéken tartjuk a számolások során. Az alapállapot energiája így: $E_g = qN$ és nem függ más blokkoperátor felbontásoktól.

4. lépés: Az általános levezetés módszere szerint ekkor a

$$\hat{P}|\Psi_g\rangle = 0$$

egyenlet megoldásához külön-külön:

$$\hat{P}_1|\Psi_g\rangle = 0$$

és

$$\hat{P}_2|\Psi_g\rangle = 0 \tag{3.7}$$

összefüggéseknek is teljesülniük kell. Ezt úgy is mondjuk, hogy az alapállapoti $|\Psi_g\rangle$ hullámfüggvény benne van külön-külön \hat{P}_1 és \hat{P}_2 operátorok ún. magtereiben (kernel: $\ker\hat{P}_1 \ni |\Psi_g\rangle$ és egyúttal $\ker\hat{P}_2 \ni |\Psi_g\rangle$ is).

Az alapállapotot a 4.pont szerint úgy állítjuk elő, hogy az üres rács bizonyos csomópontjain részecskét (π -elektront) keltünk. Ezáltal a hullámfüggvény alakja:

$$|\Psi_g\rangle = \prod_{(j,\sigma_j)} \hat{X}_{j,\sigma_j}^\dagger |0\rangle, \tag{3.8}$$

ahol j index azokon a csomópontokon fut végig, ahol elektronokat keltünk.

Mielőtt a levezetés stratégiáját mutatnám meg előbb megemlítek néhány, az elektronokhoz tartozó ún. fermionikus operátorokra vonatkozó felcserélési (antikommutációs) relációk:

$$\begin{aligned} \{c_{i\alpha}, c_{j\beta}^\dagger\} &:= c_{i\alpha}c_{j\beta}^\dagger + c_{j\beta}^\dagger c_{i\alpha} = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}; \\ \{c_{i\alpha}, c_{j\beta}\} &:= c_{i\alpha}c_{j\beta} + c_{j\beta}c_{i\alpha} = 0; \\ \{c_{i\alpha}^\dagger, c_{j\beta}^\dagger\} &:= c_{i\alpha}^\dagger c_{j\beta}^\dagger + c_{j\beta}^\dagger c_{i\alpha}^\dagger = 0, \end{aligned} \tag{3.9}$$

ahol δ_{ij} az ún. Kronecker féle delta, aminek definíciója:

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= 1, \quad i = j \text{ esetén} \\ \delta_{ij} &= 0, \quad i \neq j \text{ esetén} \end{aligned}$$

Továbbá érvényesek:

$$c_{i\alpha}|0\rangle = c_{j\beta}^\dagger|1\rangle = 0. \tag{3.10}$$

Ezek után egyszerűsített jelöléssel általános alakban mutatom meg, hogy az alapállapot hogyan kerülhet \hat{P}_1 és \hat{P}_2 magtereibe.

Ker \hat{P}_1 -be kerülés:

Legyen $\hat{P}_1 = \sum_{\gamma} \hat{A}_{\gamma}^{\dagger} \hat{A}_{\gamma}$; az összegzést valamennyi $\gamma = i, \sigma, n$ -re kell végezni (azaz valamennyi egységcellára, spinvetületre és az egységcellán belüli operátorokra). Stratégia: felcserélési relációval azt szeretnénk elérni, hogy \hat{A}_{γ} eltüntető operátorok közvetlenül a $|0\rangle$ vákuumállapot elé kerüljenek az előző összefüggés szerint 0-t eredményezve. Ezt kétféleképpen érhetjük el:

a1) \hat{X}_j^{\dagger} operátoroknak teljesíteniük kell:

$$\{\hat{A}_{\gamma}, \hat{X}_j^{\dagger}\} = 0 \quad (3.11)$$

valamennyi γ -ra és j -re. Dolgozatomban fő eredményeimet ezzel a módszerrel értem el.

Ekkor:

$$\begin{aligned} \hat{P}_1 |\Psi_g\rangle &= \left(\sum_{\gamma} \hat{A}_{\gamma}^{\dagger} \hat{A}_{\gamma} \right) \prod_j \hat{X}_j^{\dagger} |0\rangle = \sum_{\gamma} \left(\hat{A}_{\gamma}^{\dagger} \hat{A}_{\gamma} \prod_j \hat{X}_j^{\dagger} |0\rangle \right) \\ &= \sum_{\gamma} \hat{A}_{\gamma}^{\dagger} (-1)^{n_{\gamma}} \prod_j \hat{X}_j^{\dagger} \hat{A}_{\gamma} |0\rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.12)$$

következik a már említett $c_{i\alpha} |0\rangle = 0$ miatt.

Ker \hat{P}_2 -be kerülés:

A megadott alakú hullámfüggvényben szereplő (j, σ_j) indexpárok egy bizonyos halmazon futnak végig, azaz: $\Omega = \{ (j_1, \sigma_{j_1} = \uparrow); (j_1, \sigma_{j_1} = \downarrow); (j_2, \sigma_{j_2} = \uparrow); (j_2, \sigma_{j_2} = \downarrow); \dots \}$.

A kívánt $\text{Ker} \hat{P}_2$ -be kerülést ennek a halmaznak egy $\Omega' \subset \Omega$ részhalmazára való korlátozással érhetjük el. Esetemben ez pl. minden második elhagyása, azaz csak egyféle spinállás megengedése lesz.

a2) \hat{X}_j^{\dagger} operátoroknak teljesíteniük kell:

$$[\hat{P}_1, \hat{X}_j^{\dagger}] = \left[\sum_{\gamma} \hat{A}_{\gamma}^{\dagger} \hat{A}_{\gamma}, \hat{X}_j^{\dagger} \right] = 0 \quad (3.13)$$

, ahol a $[;]$ az operátorok kommutátorát jelenti, azaz: $[\hat{A}; \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$. Látható, hogy ekkor az eltüntető \hat{A}_{γ} operátorok közvetlenül a vákuumállapot elé kerülnek. Ezzel a módszerrel mutattak ki paramágneses állapotot a polifenilén láncokra Trencsényi és társai (2011). Dolgozatom Eredmények részének végén (4.3. alpont) ezzel a módszerrel állítottam elő magaskoncentrációs alapállapotot ötszögláncolatú polimerekre a spin-pálya csatolás figyelembevételével.

A blokkoperátorok megválasztása a 2.lépés a) változatánál:

Tekintsük az $\{(\mathbf{i}+\mathbf{r}_2); (\mathbf{i}+\mathbf{r}_1); (\mathbf{i}+\mathbf{a})\}$ csomóponthalmazt. Rendeljünk ehhez a halmazhoz egy ún. blokkoperátort:

$$\hat{A}_{i,\sigma} := a_1 \hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{r}_1,\sigma} + a_2 \hat{c}_{\mathbf{i},\sigma} + a_3 \hat{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{a},\sigma}$$

Ekkor:

$$\hat{A}_{i,\sigma}^\dagger = a_1^* \hat{c}_{i+r1,\sigma}^\dagger + a_2^* \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger + a_3^* \hat{c}_{i+a,\sigma}^\dagger \quad (3.14)$$

Ez utóbbi két kifejezésben a_1 ; a_2 és a_3 megfelelő komplex számok. A „*” művelet a komplex konjugálás műveletét jelöli.

Ezek után:

$$\begin{aligned} \hat{A}_{i,\sigma}^\dagger \hat{A}_{i,\sigma} &= (a_1^* \hat{c}_{i+r1,\sigma}^\dagger + a_2^* \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger + a_3^* \hat{c}_{i+a,\sigma}^\dagger)(a_1 \hat{c}_{i+r1,\sigma} + a_2 \hat{c}_{i,\sigma} + a_3 \hat{c}_{i+a,\sigma}) \\ &= a_1^* a_1 \hat{c}_{i+r1,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+r1,\sigma} + a_1^* a_2 \hat{c}_{i+r1,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} + a_1^* a_3 \hat{c}_{i+r1,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+a,\sigma} + a_2^* a_1 \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+r1,\sigma} \\ &\quad + a_2^* a_2 \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} + a_2^* a_3 \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+a,\sigma} + a_3^* a_1 \hat{c}_{i+a,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+r1,\sigma} \\ &\quad + a_3^* a_2 \hat{c}_{i+a,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} + a_3^* a_3 \hat{c}_{i+a,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+a,\sigma} \\ &= a_1^* a_2 \hat{c}_{i+r1,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} + a_3^* a_1 \hat{c}_{i+a,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+r1,\sigma} + a_3^* a_2 \hat{c}_{i+a,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} + H.c. + |a_1|^2 \hat{n}_{i+r1,\sigma} \\ &\quad + |a_2|^2 \hat{n}_{i,\sigma} + |a_3|^2 \hat{n}_{i+a,\sigma} \end{aligned} \quad (3.15)$$

ahol $H.c. = a_2^* a_1 \hat{c}_{i+r1,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+r1,\sigma} + a_1^* a_3 \hat{c}_{i+r1,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+a,\sigma} + a_2^* a_3 \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+a,\sigma}$; a nekik megfelelő szorzatok ún. hermitikus konjugáltjai.

Az E_g alapállapot energiát a módszer szerint, ahogyan azt a 2a) elején írtam, $E_g \hat{1} = q \hat{N} = q[\sum_{i,\sigma} (\hat{n}_{i+r1,\sigma} + \hat{n}_{i,\sigma})]$ alakban írjuk fel.

Ekkor a pozitív szemidefinit átírás alakja a következő lesz:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{P} + E_g \hat{1} &= \left(\sum_{i,\sigma} \hat{A}_{i,\sigma}^\dagger \hat{A}_{i,\sigma} + U_1 \hat{n}_{i+r1,\uparrow} \hat{n}_{i+r1,\downarrow} + U_2 \hat{n}_{i+r2,\uparrow} \hat{n}_{i+r2,\downarrow} \right) \\ &\quad + q \left[\sum_{i,\sigma} (\hat{n}_{i+r1,\sigma} + \hat{n}_{i,\sigma}) \right] \end{aligned} \quad (3.16)$$

Megjegyzés: ahogyan az majd látható lesz, q a kiindulási paramétereknél, ϵ -onok oldalán fog megjelenni, értéke a fedési egyenletek megoldásából fog következni. Tehát a megoldás levezetésének megkezdésekor nem kell ismernünk E_g -t. A $\hat{H}_{int} = \hat{H}_U$ kölcsönhatási tag szintén pozitív szemidefinit és a megkívánt $\hat{A}^\dagger \hat{A}$ alakú.

A 3. pontban említett fedési egyenletekhez az (3.5) kiindulási és (3.16) átírt Hamilton operátorok összevetéséből (3.14) és (3.15) alapján adódnak:

$$\begin{aligned} a_1^* a_2 &= t; & a_3^* a_1 &= t; & a_3^* a_2 &= t'; \\ |a_1|^2 + q &= \epsilon_1; & |a_2|^2 + |a_3|^2 + q &= \epsilon_2. \end{aligned} \quad (3.17)$$

A $H.c.$ elemekre felírt egyenletek nem adnak újabbat (t és ϵ valósak).

A 2.sor első egyenletéből, valamint az első sor első két egyenletéből következik:

$$a_1 = (\sqrt{\epsilon_1 - q}) e^{i\varphi}; \quad a_2 = a_3 = \frac{t}{(\sqrt{\epsilon_1 - q}) e^{i(-\varphi)}} = \frac{t}{\sqrt{\epsilon_1 - q}} e^{i\varphi}. \quad (3.18)$$

A kapott kifejezésben teljesülnie kell: $\epsilon_1 - q > 0$ feltételnek. Ez azt jelenti, hogy a fedési egyenleteket a kiindulási paramétertartomány bizonyos résztartományaira lehet csak megoldani. Látható továbbá, hogy a blokkoperátor komponenseinél ugyanaz az

$e^{i\varphi}$ fázisszorzó jelent meg, ami kiemelhető. Ugyanakkor konjugáltjából $e^{-i\varphi}$ és ezért a $\hat{A}^\dagger \hat{A}$ szorzat képzésekor eltűnik. Emiatt a fázisszorzót nem kell figyelembe vennünk a komponenseknél. Ez általánosan is igaz: ugyanaz a fázisszorzó a blokkoperátor komponenseinél elhagyható és a továbbiakban is ezt teszem.

A 2.sor utolsó egyenletéből:

$$q = \epsilon_2 - \frac{2t^2}{\epsilon_1 - q}. \quad (3.19)$$

A másodfokú egyenlet q -ra megoldva:

$$q = \frac{1}{2} \{(\epsilon_2 + \epsilon_1) \pm \sqrt{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2 + 8t^2}\}. \quad (3.20)$$

Az előjelet az $\epsilon_1 - q > 0$ feltétel alapján $(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ előjele határozza meg.

A q -ra kapott kifejezés értéke többnyire $eV=10^{-16}$ J nagyságrendű. Az alapállapot energiáját $E_g = qN$ összefüggésből és abból, hogy N arányos az egységcellák számával, amely néhány Å (10^{-10} m), 1m hosszú polimerlánc esetén 10^{-6} J nagyságrendre adódik.

A megmaradó egyenlet, az első sor utolsó összefüggése, egy kényszerfeltételt jelent a t' kiindulási paraméterre vonatkozólag. Teljesülnie kell még:

$$t' = \frac{t^2}{\epsilon_1 - q}. \quad (3.21)$$

Eszerint az aktuális pozitív szemidefinites felbontásunkkal csak olyan rendszer írható le, amelyre a kezdőparaméterek esetén az $(\mathbf{i}+\mathbf{r}_2) \rightarrow (\mathbf{i}+\mathbf{r}_1)$ átugrás energiaváltozása megegyezik a többi paraméternek az egyenlet jobb oldala szerinti kifejezésével. Ez a körülmény, nevezetesen, hogy maradni fognak még további megszorítások a kiindulási paraméterekre vonatkozóan sokszor előfordul a polimerszámításoknál. Ahogyan azonban az előző fejezet „Az eredmények lényege” rész c) pontja is utalt rá, nem minden esetben szükségszerű.

A 4.lépést, az alapállapot levezetésének módszerét, a jobb szemléltethetőség miatt az „Eredmények” fejezetben mutatom be.

Most visszatérek a 2.pont kiindulásához: a pozitív szemidefinit alakra való átírhatóság vizsgálatára.

2. lépés: A \hat{H} Hamilton operátor pozitív szemidefinit alakra való átírását (Gulácsi, EKR jegyzet, 2018, Gulácsi, 2013 64 oldalas cikk)

b) $\hat{A}\hat{A}^\dagger$ alakú, pozitív szemidefinit operátorok segítségével hajtjuk végre (azaz most keltő operátorok lineáris kombinációi előzik meg eltüntető párjaik ugyanezen kombinációit).

Ekkor, mivel az eredeti Hamilton operátor egyes tagjai nem ilyen alakúak, lényegesebb módosításokat kell végrehajtani. Mivel ezzel a módszerrel nem dolgoztam, ezt a lehetőséget csak vázlatokban ismertetem utalva a részletekért a szakirodalomra (Gulácsi és társai, 2010). Csak a polimereknél előforduló speciális alakokat veszem.

Az átírt Hamilton-operátor a következő alakú lesz:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_P + E_g \hat{1} \quad (3.22)$$

ahol

$$\begin{aligned}\hat{H}_A &= \sum_{i,\sigma,\alpha} \hat{A}_{i,\sigma,\alpha} \hat{A}_{i,\sigma,\alpha}^\dagger \\ \hat{H}_P &= \sum_n U_n \hat{P}_n\end{aligned}\quad (3.23)$$

Itt most $i = 1, \dots, N_c$ az egységcellák száma; $\sigma = \uparrow; \downarrow$; $\alpha = 1, 2, \dots, B$ az egységcellán belüli blokkoperátorok száma, $n = 1, \dots, m$ az egységcellán belüli csomópontok száma. (Trianguláris felbontás esetén általában $B = m - 1$)

Továbbá:

$$\hat{P}_n = \sum_i \hat{P}_{i,n}; \quad \hat{P}_{i,n} = \hat{n}_{i+r_n,\uparrow} \hat{n}_{i+r_n,\downarrow} - (\hat{n}_{i+r_n,\uparrow} + \hat{n}_{i+r_n,\downarrow}) + 1.$$

Valamint:

$$E_g = qN - N_c \left(2K + \sum_n U_n \right),$$

ahol:

$$K = \sum_{\alpha=1}^B \{ \hat{A}_{i,\sigma,\alpha}, \hat{A}_{i,\sigma,\alpha}^\dagger \}. \quad (3.24)$$

Itt most, mint korábban már láttuk: $\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$; az \hat{A} és \hat{B} operátorok antikommutátora.

Általánosan elmondhatjuk, hogy a fedési egyenletek az előző eset (-1) -szereseinek megfelelően érvényesek úgy, hogy ϵ_i -k helyére ugyanakkor $(\epsilon_i + U_i)$ -k kerülnek, azaz a kölcsönhatási energiák is megjelennek.

Az alapállapot levezetésénél felhasználjuk azt a tényt, hogy $\hat{A}_{i,\sigma,\alpha}^\dagger \hat{A}_{i,\sigma,\alpha}^\dagger = 0$, ami a kiírás után közvetlenül adódik. Ezáltal a hullámfüggvénynek a $\ker \hat{H}_A$ -ba kerülése könnyen megoldódik. A $\ker \hat{H}_P$ -be kerüléshez minden csomóponton tartózkodnia kell elektronnak (ezt, valamint \hat{H}_P pozitív szemidefinit voltát szintén a Függelékben igazolom). Ezt újabb keltő operátorok bevezetésével érjük el.

A hullámfüggvény általános alakja ezért:

$$|\Psi_g\rangle = \left[\prod_{\sigma} \hat{G}_{\sigma}^\dagger \right] \hat{F}^\dagger |0\rangle, \quad (3.25)$$

ahol $\hat{G}_{\sigma}^\dagger = \prod_{i,\alpha} \hat{A}_{i,\sigma,\alpha}^\dagger$, valamint \hat{F}^\dagger operátor adja meg a rendszerhez még hozzáadott elektronokat. Többnyire egy, minden egységcellában ugyanabban a csomópontban adott spinvetülettel keltő operátor, azaz:

$$\hat{F}^\dagger = \prod_i \hat{c}_{i+r_d,\sigma}^\dagger, \quad (3.26)$$

ahol r_d rögzített csomópont az egységcellán belül, σ adott spinvetület. Ennél a konstrukciónál sok a keltő operátor, ezért ez magas koncentrációjú állapotot (az általánosan tekintett, ún. félig betöltött állapot feletti, amikor is a rendszer annyi elektront tartalmaz, ahány rácspont van az

egységcellában) ír majd le. Tipikusan a legfelső sáv félig töltött állapotát (amikor is az elektronok száma az egységcellabeli csomópontok száma kétszeresénél eggyel kevesebb van) kaphatjuk meg vele. A módszer kiterjeszhető olyan esetekre is, amikor a rendszerhez még további elektronokat adunk.

Összefoglalva: a pozitív szemidefinit formára való átírást elvileg két formában, $\hat{A}^\dagger \hat{A}$ ill. $\hat{A} \hat{A}^\dagger$ alakban tettük meg. Az első esetnél kiskoncentrációs, tipikusan egységcellánként egyetlen elektront tartalmazó, míg a második előállítás nagykoncentrációs, cellánként már csak egyetlen szabad hellyel rendelkező polimerek alapállapota állítható elő. A fedési egyenletek a kétféle átírásnál előjelben különböznek egymástól és még abban, hogy a második esetben az ϵ csomóponti potenciálokhoz hozzáadódnak a megfelelő rácsponti kölcsönhatási energiák.

A módszer jelentősége: ahogyan a Szakirodalom fejezetben már szerepelt, a Hubbard-modell a rendezett spinállapotú ferromágnességet az elektronok közötti spinfüggetlen (és árnyékolt) Coulomb kölcsönhatásra vezeti vissza. Ezt dolgozatomban is sikerül megmutatni. Ezáltal ferromágneses lehet egy polimer oly módon is, hogy ő maga mágneses atomokat és részleteket nem tartalmaz. Egy másik fontos eredmény: magas koncentráció esetén pusztán az U_n kölcsönhatási energiák különbözősége is a legfelső sáv kilaposodását eredményezheti annak ellenére, hogy a nemkölcsönható rendszer sávszerkezet számításánál csak a kinetikus részt transzformáljuk a hullámszám térbe (renormálási módszer, Gulácsi és társai, 2010). Erről a módszerről írok a következő pontban. Amennyiben a kölcsönhatást is figyelembe vesszük a disperzióreláció számításakor, effektív sávszerkezetéről beszélünk.

3.3. Polimerek sávszerkezetének számítása a Hubbard-modellben

A polimerek sávszerkezetét úgy kapjuk, hogy a Hamilton operátor \hat{H}_0 kinetikus részét Fourier transzformációval a \mathbf{k} -hullámszám térbe transzformáljuk, majd megfelelő mátrixalakba írva a kapott négyzetes mátrixot diagonalizáljuk. Konkrétan a keltő és eltüntető operátorokat Fourier transzformáljuk az alábbi képlet szerint: $\hat{c}_{i+r_n, \sigma} = \frac{1}{N_C} \sum_{\mathbf{k}=1}^{N_C} e^{-i\mathbf{k}(i+r_n)} \hat{c}_{n, \mathbf{k}, \sigma}$. Ezután a diszkrét Fourier transzformáció számítási módszerei szerint, beírva ezt az alakot a Hamilton operátorba és kihasználva, hogy $\sum_{\mathbf{r}_j} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}_j} = 1$, ha $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ és zérus más esetben. Az előbb vizsgált Hamilton operátor ezáltal a következő alakú lesz (Gulácsi, 2013, 64 oldalas cikk):

$$\hat{H}_0 = \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}=1}^{N_C} (\hat{c}_{2, \mathbf{k}, \sigma}^\dagger; \hat{c}_{1, \mathbf{k}, \sigma}^\dagger) \tilde{M} \begin{pmatrix} \hat{c}_{2, \mathbf{k}, \sigma} \\ \hat{c}_{1, \mathbf{k}, \sigma} \end{pmatrix},$$

ahol:

$$\tilde{M} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & t e^{i\mathbf{k}r_1} (1 + e^{-i\mathbf{k}a}) \\ t e^{-i\mathbf{k}r_1} (1 + e^{-i\mathbf{k}a}) & \epsilon_2 + 2t' \cos \mathbf{k}a \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Itt most \mathbf{k} hullámszámvektor a lánc tengelyének irányába mutat és lehetséges hosszértékei egy egységcellán belül: $|\mathbf{k}| = \frac{2m\pi}{aN_C}$; $m = 0; 1; 2; \dots; N_C - 1$; továbbá $|\mathbf{a}| = a$ az ún. rácscellaállandó.

Ezek után az \tilde{M} mátrixot diagonalizáljuk, azaz felírjuk a sajátérték egyenletet (szekuláris egyenlet). Láthatóan ez egy másodfokú egyenlet lesz a λ sajátérték paraméterre:

$$[\lambda^2 + \epsilon_1 \epsilon_2 - \lambda(\epsilon_1 + \epsilon_2) - 2t^2] + 2[t'(\epsilon_1 - \lambda) - t^2] \cos k = 0, \quad (3.28)$$

ahol $k = \mathbf{k}a$.

A két λ sajátérték k -függvényei jelentik a rendszer sávszerkezetét. Ebben az esetben két sáv jelenik majd meg. Az általam vizsgált polimerek sávszerkezete ennél több, 8, ill. 5 db sáv, ahány rácspont található az egységcellában.

4. EREDMÉNYEK

Ebben a fejezetben vizsgálataim eredményeit mutatom be részletesen. Ezek a magukba foglalják polifenilén-vinilén származékok mágneses mezőbeni vizsgálatát, a politiofén-fullerén alapú napelemek maximális hatásfokának vizsgálatát, valamint az ötszög típusú (pl. politiofén) polimerek vizsgálatát a spin-pálya csatolás energiatagjának figyelembevételével.

4.1. Polifenilén-vinilén származékok sávszerkezete állandó, külső mágneses mezőben

A feladat a címben jelölt napelemanyagok telített ferromágneses alapállapotának és sávszerkezetének megadása külső mágneses mező jelenléte esetén. Az előállított alapállapot ferromágnességének eredete azonban lényegesen más, mint amit a gyakorlati életben tapasztalunk, amittől pl. egy lágyvas darab mágneses mezőben mágnessé válik. Míg ez utóbbiaknál a mágnességet a mágneses mezőnek az elektronok spinjeinek közvetlen „térirányú” beállítása és ezáltal nagyléptékű rendeződése eredményezi, addig a tanulmányozott esetben az elektronok közötti, spinfüggetlen kölcsönhatás rendezi az elektronok spinjét. A mágneses mező hatása ez esetben abban áll, hogy az elektronok pályamomentumával való kölcsönhatása matematikailag azt eredményezi, hogy a hopping tagokat a Peierls fázisfaktorok fogják szorozni. A ferromágneses alapállapot úgy valósul meg, hogy a polimer nem tartalmaz mágneses atomokat és egyéb olyan észleteket, amivel a mágneses mező kölcsönhatna. Az ilyen eredetű mágneses alapállapot létezését korábban már megjósolták hatszög (polifenilén)- és ötszögtípusú (poli 3-alkiltiofén) polimerláncok esetén (Trencsényi és társai, 2011, Gulácsi, M. és társai, 2014; Kovács, Gulácsi, 2015). Vizsgálataim ezen módszerek kiterjesztése vinilén láncolatú hatszög típusú polimerrendszerekre. A konkrét modell a következő:

A rendszer Hamilton operátora a 4.1. ábra szerint:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_U, \quad (4.1)$$

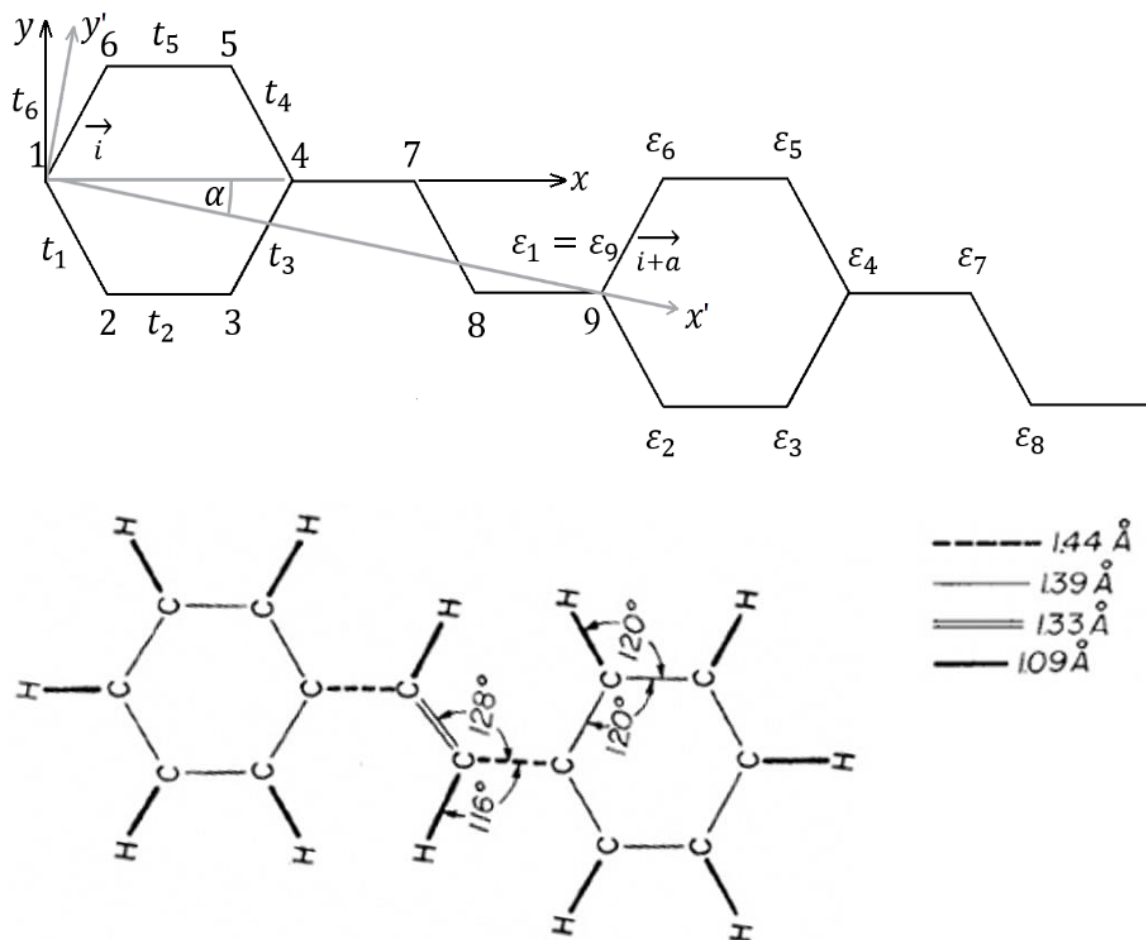
ahol

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = \sum_{\sigma} \sum_i \left\{ \left(\sum_{j=1}^5 t'_j \hat{c}_{i+r_{j+1},\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i+r_{j,\sigma}} \right) + t'_6 \hat{c}_{i+r_{1,\sigma}}^{\dagger} \hat{c}_{i+r_{6,\sigma}} + t'_7 \hat{c}_{i+r_{7,\sigma}}^{\dagger} \hat{c}_{i+r_{4,\sigma}} \right. \\ \left. + t'_8 \hat{c}_{i+r_{8,\sigma}}^{\dagger} \hat{c}_{i+r_{7,\sigma}} + t'_9 \hat{c}_{i+r_{9,\sigma}}^{\dagger} \hat{c}_{i+r_{8,\sigma}} + H.c. + \sum_{k=1}^8 \varepsilon_k \hat{n}_{i+r_{k,\sigma}} \right\} \end{aligned} \quad (4.2)$$

az ún. kinetikus tag, és

$$\hat{H}_U = \sum_i \sum_{n=1}^8 U_n \hat{n}_{i+r_{n,\uparrow}} \hat{n}_{i+r_{n,\downarrow}} \quad (4.3)$$

az ún. kölcsönhatási tag.



4.1. ábra Polifenilén-vinilén rendszer modellbeni paramétereit elforgatott koordináta rendszerben (felül) és szerkezeti adatait (alul: Granier és társai, 1986)

A (4.2.) képletben t'_j a megfelelő szomszédos csomópontok közötti ún. hopping mátrix elemet, $\hat{c}_{i+r_j,\sigma}^\dagger$ és $\hat{c}_{i+r_j,\sigma}$ a másodkvantált formalizmusnak megfelelő, az i -edik cella r_j csomópontjában ($\mathbf{r}_1 = 0$) σ spinnel ún. elektront keltő-és eltüntető operátorokat jelöli (a σ spin értékei $\sigma = \uparrow$, ill. \downarrow lehetnek), ε_k a megfelelő ún. csomóponti potenciálok, amelyekkel a polimervázhoz csatlakozó oldallácok hatása modellezhető. *H. c.*-vel jelölöm a leírt hopping tagok hermitikusan konjugált párjait. $\hat{n}_{i+r_k,\sigma} = \hat{c}_{i+r_k,\sigma}^\dagger c_{i+r_k,\sigma}$ jelenti az i -edik cella k -adik csomópontjában a részecskeszám operátorát. A (4.3) képletben \hat{H}_U tag írja le az elektron-elektron kölcsönhatást az aktuális csomóponton $U_n > 0$ értéket véve mindenhol. U_n pozitivitása fejezi ki az elektronok közötti taszító kölcsönhatást. Az i -re való összegzés N_C számú cellára történik, az összes csomópont száma $N_A = 8N_C$. A polimerváz tengelyének iránya \mathbf{r}_i csomóponttól to the \mathbf{r}_{i+a} felé mutat, ahol $\mathbf{i} + \mathbf{r}_9 = \mathbf{i} + \mathbf{a}$ és az ún. Born-Kármán-féle periódikus határfeltételeket használtuk.

Ahogy már előbb említettem, a mágneses mező hatását csak az elektronok pályamozgásával kapcsolatban vizsgálom. Az elektronok spinjén való közvetlen hatást, az ún. Zeeman-effektust nem vettem figyelembe. Ez matematikai alakban úgy jelentkezik, hogy a csomópontok közötti hopping mátrixelemek valós értékekből komplexekké válnak az ún. Peierls-faktorok használata révén:

$$t'_k = t_k e^{i\gamma_{i,j}} \quad (4.4)$$

amelyben t_k a mágneses mező nélküli valós mátrixelem és mind pozitív mind pedig negatív értéket felvehet, $\gamma_{i,j} = \left(2\pi/\Phi_0\right) \int_i^j \mathbf{A} d\mathbf{l}$ az ún. Peierls fázis, \mathbf{A} a $\mathbf{B} = (0; 0; -B)$ mágneses mező vektorpotenciálja, amelyet az ún. Landau- mértékben írunk fel: $A_x = -yB; A_y = A_z = 0; \Phi_0 = h/e$ az ún. fluxuskvantum, h a Planck-féle állandó és e az elektron töltése.[31].

Az \mathbf{A} vektorpotenciál vonalmenti integrálja $r_i = (x_i, y_i)$ és $r_j = (x_j, y_j)$ csomópontokat összekötő szakasz mentén:

$$\int_i^j \mathbf{A} d\mathbf{l} = -\frac{1}{2}B(x_j - x_i)(y_j + y_i). \quad (4.5)$$

A polifenilén-vinilén származékok sávszerkezete

A sávszerkezet előállításához a Hamilton operátor (4.2) kinetikus tagját a k -hullámszámvektor térbe kell transzformálnunk a $\hat{c}_{i+r_{n,\sigma}} = (1/\sqrt{N_C}) \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{i} + \vec{r}_n)} c_{n,\vec{k},\sigma}$ Fourier transzformációnak megfelelően. Felhasználva, hogy $(1/N_C) \sum_{n=1}^{N_C} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')n} = 1$, amennyiben $\vec{k} = \vec{k}'$ és 0 különben, a Hamilton operátor kinetikus tagjának \vec{k} -térbeli alakjára kapjuk:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\sigma, \vec{k}} C_{\vec{k},\sigma}^\dagger \bar{M}_{\vec{k}} C_{\vec{k},\sigma},$$

amelynél:

$C_{\vec{k},\sigma}^\dagger = (\hat{c}_{1,\vec{k},\sigma}^\dagger; \hat{c}_{2,\vec{k},\sigma}^\dagger; \dots; \hat{c}_{8,\vec{k},\sigma}^\dagger)$ 1x8 méretű sormátrix, $\bar{M}_{\vec{k}}$ egy 8x8 méretű négyzetmátrix:

$$\bar{M}_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} m_{11} & \dots & m_{18} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ m_{81} & \dots & m_{88} \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

amelynek nemnulla elemei:

- a diagonálisok ($\epsilon_1; \epsilon_2; \epsilon_3; \epsilon_4; \epsilon_5; \epsilon_6; \epsilon_7; \epsilon_8$)
- a nemdiagonálisok rendre:

$$\begin{aligned} m_{21} &= t_1 \exp[(+i)(\gamma_{1 \rightarrow 2} + \mathbf{k} \mathbf{r}_2)], \\ m_{61} &= t_6 \exp[(+i)(\gamma_{1 \rightarrow 6} + \mathbf{k} \mathbf{r}_6)], \\ m_{81} &= t_9 \exp[(+i)(\gamma_{a \rightarrow 8} + \mathbf{k}(\mathbf{r}_8 - \mathbf{a}))], \\ m_{32} &= t_2 \exp[(+i)(\gamma_{2 \rightarrow 3} + \mathbf{k}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2))], \\ m_{74} &= t_7 \exp[(+i)(\gamma_{4 \rightarrow 7} + \mathbf{k}(\mathbf{r}_7 - \mathbf{r}_4))], \\ m_{43} &= t_3 \exp[(+i)(\gamma_{3 \rightarrow 4} + \mathbf{k}(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_3))], \\ m_{54} &= t_4 \exp[(+i)(\gamma_{4 \rightarrow 5} + \mathbf{k}(\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_4))], \\ m_{65} &= t_5 \exp[(+i)(\gamma_{5 \rightarrow 6} + \mathbf{k}(\mathbf{r}_6 - \mathbf{r}_5))], \\ m_{87} &= t_8 \exp[(+i)(\gamma_{7 \rightarrow 8} + \mathbf{k}(\mathbf{r}_8 - \mathbf{r}_7))], \end{aligned}$$

továbbá

$$m_{ij} = m_{ji}^*. \quad (4.7)$$

Itt a “*” a komplex konjugálás műveletét jelenti, továbbá a jelölésben a Peierls fázisfaktorokra a kifejezőbb: $\gamma_{i \rightarrow j} := \gamma_{i,j}$ jelölésre tértem át. A (4.7) összefüggés a Hamilton operátor hermitikusságát biztosítja.

A 4.1. ábra alsó részének szerkezeti adatai alapján a csomópontok koordinátáit az elforgatott koordináta rendszerben az alábbi 4.1. táblázatban adtam meg:

4.1. táblázat A rácspontok koordinátái az $(x' - y')$ koordinátarendszerben

A csomópontok sorszáma az i-edik cellában	x'_i koordináták [Å]	y'_i koordináták [Å]
1	0,0000	0,0000
2	0,878316	-1,07737
3	2,250478	-0,8554
4	2,744324	0,443938
5	1,866008	1,521305
6	0,493846	1,299336
7	4,165845	0,673892
8	5,141508	-0,230000
9	6,563029	0,0000

Ezen adatokkal kaphatjuk a nemdiagonális elemekre:

$$\begin{aligned}
 m_{21} &= m_{12}^* = t_1 \exp[+i(0,878316k + 0,720347 \cdot 10^{+5}B) \cdot 10^{-10}], \\
 m_{61} &= m_{16}^* = t_6 \exp[+i(0,4939k - 0,488473 \cdot 10^{+5}B) \cdot 10^{-10}], \\
 m_{81} &= m_{18}^* = t_9 \exp[-i(1,42152k + 0,248949 \cdot 10^{+5}B) \cdot 10^{-10}], \\
 m_{32} &= m_{23}^* = t_2 \exp[+i(1,372162k + 2,01889 \cdot 10^{+5}B) \cdot 10^{-10}], \\
 m_{74} &= m_{47}^* = t_7 \exp[+i(1,42152k - 1,20964 \cdot 10^{+5}B) \cdot 10^{-10}], \\
 m_{43} &= m_{34}^* = t_3 \exp[+i(0,493846k + 0,154684 \cdot 10^{+5}B) \cdot 10^{-10}], \\
 m_{54} &= m_{45}^* = t_4 \exp[-i(0,87832k - 1,31400 \cdot 10^{+5}B) \cdot 10^{-10}], \\
 m_{65} &= m_{56}^* = t_5 \exp[-i(1,37216k - 2,94632 \cdot 10^{+5}B) \cdot 10^{-10}], \\
 m_{87} &= m_{78}^* = t_8 \exp[+i(0,975663k - 0,329686 \cdot 10^{+5}B) \cdot 10^{-10}],
 \end{aligned} \quad (4.8)$$

amelyekben felhasználtam hogy a 4.1. táblázat adatai alapján:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) &= 0,878316k; \quad \mathbf{k}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2) = 1,372162k; \\
 \mathbf{k}(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_3) &= 0,493846k; \quad \mathbf{k}(\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_4) = (-0,87832)k; \\
 \mathbf{k}(\mathbf{r}_6 - \mathbf{r}_5) &= (-1,37216)k; \quad \mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_6) = (-0,4939)k;
 \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\mathbf{k}(\mathbf{r}_7 - \mathbf{r}_4) = 1,42152k; \mathbf{k}(\mathbf{r}_8 - \mathbf{r}_7) = 0,975663k;$$

$$\mathbf{k}(\mathbf{a} - \mathbf{r}_8) = 1,42152k [\text{\AA}],$$

ahol $k = |\mathbf{k}|$.

Ezek után a sávszerkezetet az \widetilde{M}_k mátrix k -tól függő sajátértékeinek meghatározásával (szekuláris egyenlet), majd ábrázolásával nyerjük. A kapott k -függés egyenletét diszperziós egyenletnek nevezzük. A meghatározáshoz a sajátértékszámításhoz szükséges deteminánsnak pl. a Laplace-féle kifejtésével juthatunk. Ezen kifejtés tagjait a Függelékben táblázatos formában soroltuk fel. A kifejtett tagok túlnyomórészt k -tól független valós számok. Különválasztva a k -független és függő tagokat, a diszperziós egyenletre írhatjuk:

$$0 = P + Q(k), \quad (4.10)$$

ahol:

$$\begin{aligned} Q(k) = & -2(\epsilon_5 - \lambda)(\epsilon_6 - \lambda) t_1 t_2 t_3 t_7 t_8 t_9 \\ & \cdot \cos[(\gamma_{1 \rightarrow 2} + \gamma_{2 \rightarrow 3} + \gamma_{3 \rightarrow 4} + \gamma_{4 \rightarrow 7} + \gamma_{7 \rightarrow 8} + \gamma_{8 \rightarrow a}) + \mathbf{ka}] - 2(\epsilon_2 \\ & - \lambda)(\epsilon_3 - \lambda) t_4 t_5 t_6 t_7 t_8 t_9 \cdot \cos(\gamma_{4 \rightarrow 5} + \gamma_{5 \rightarrow 6} + \gamma_{6 \rightarrow 1} + \gamma_{7 \rightarrow 4} \\ & + \gamma_{8 \rightarrow 7} + \gamma_{a \rightarrow 8} - \mathbf{ka}) + \quad (4.11) \\ & + 2t_1 t_2 t_3 t_7 t_8 t_9 t_5^2 \cos[(\gamma_{1 \rightarrow 2} + \gamma_{2 \rightarrow 3} + \gamma_{3 \rightarrow 4} + \gamma_{4 \rightarrow 7} + \gamma_{7 \rightarrow 8} \\ & + \gamma_{8 \rightarrow a}) + \mathbf{ka}] + 2t_4 t_5 t_6 t_7 t_8 t_9 t_2^2 \cos(\gamma_{4 \rightarrow 5} + \gamma_{5 \rightarrow 6} + \gamma_{6 \rightarrow 1} \\ & + \gamma_{7 \rightarrow 4} + \gamma_{8 \rightarrow 7} + \gamma_{a \rightarrow 8} - \mathbf{ka}). \end{aligned}$$

A (4.11) egyenletből könnyeben leolvasható, hogy pl.

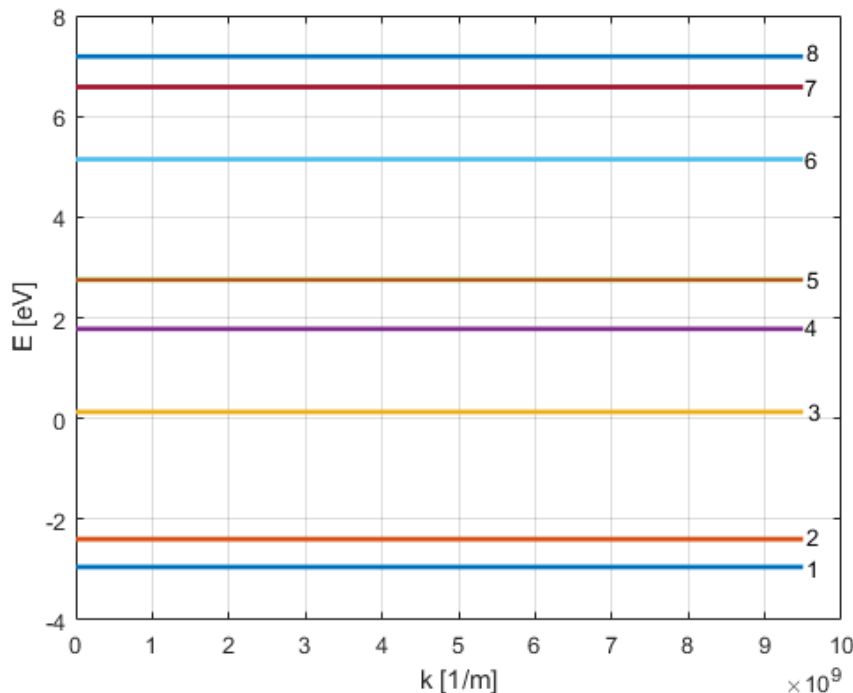
$t_1 = t_2 = t_3 = t_4 = t_5 = t_6$ esetén vagy még általánosabban $t_2 = t_5$; $t_1 t_3 = t_4 t_6$ és $\epsilon_5 = \epsilon_2$ vagy ϵ_3 és ennek megfelelően $\epsilon_6 = \epsilon_3$ vagy ϵ_2 esetén, felhasználva a $\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos((\alpha + \beta)/2) \cos((\alpha - \beta)/2)$ összefüggést (4.11)

átírható:

$$\begin{aligned} Q(k) = & 4 \cos \frac{1}{2} (\gamma_{1 \rightarrow 2} + \gamma_{2 \rightarrow 3} + \gamma_{3 \rightarrow 4} + \gamma_{4 \rightarrow 5} + \gamma_{5 \rightarrow 6} \\ & + \gamma_{6 \rightarrow 1}) \cos \left[\frac{1}{2} (\gamma_{1 \rightarrow 2} + \gamma_{2 \rightarrow 3} + \gamma_{3 \rightarrow 4} + \gamma_{5 \rightarrow 4} + \gamma_{6 \rightarrow 5} + \gamma_{1 \rightarrow 6}) \right. \\ & \left. + \gamma_{4 \rightarrow 7} + \gamma_{7 \rightarrow 8} + \gamma_{8 \rightarrow a} + \mathbf{ka} \right] [-(56)t_1 t_2 t_3 t_7 t_8 t_9 \\ & + t_1 t_2 t_3 t_7 t_8 t_9 t_5^2]. \quad (4.12a) \end{aligned}$$

alakba. Leolvasható, hogy $\gamma_{1 \rightarrow 2} + \gamma_{2 \rightarrow 3} + \gamma_{3 \rightarrow 4} + \gamma_{4 \rightarrow 5} + \gamma_{5 \rightarrow 6} + \gamma_{6 \rightarrow 1} = (2l + 1)\pi$; $l \in \mathbf{Z}$, esetén $Q(k) = 0$ és így a diszperziós egyenletek függetlenek lesznek k -tól, a sávok teljesen lapos egyenesekké válnak függetlenül a t és ϵ paraméterektől.

Ezt az eredményt numerikusan is igazolhatjuk konkrétan megválasztott paraméterekkel, számítógépes programmal ábrázolva (4.2. ábra):



4.2. ábra Teljesen lapos sávszerkezetű PPV a (4.11) feltételek szerint:

$$t_1=t_2=t_3=t_4=t_5=t_6=2.4 \text{ eV}, t_7=t_9=2.2 \text{ eV}, t_8 = 2.6 \text{ eV},$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_4=0.5t_1; \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_5 = \epsilon_6 = \epsilon_7 = \epsilon_8=1.1t_1$$

A Peierls faktorokra vonatkozó, (4.4) alatti megállapítást felhasználva a teljesen lapossáv szerkezet kialakulása a polimer egységcellájának g hatszögrészén áthaladó

$$\Phi = \left(\frac{2l+1}{2}\right) \Phi_0, (l \in \mathbf{Z}) \quad (4.12b)$$

mágneses fluxusok esetén valósul meg ($\Phi = \oint_g \mathbf{A} d\mathbf{l}$). Ez az eredmény megegyezik Trencsényi és munkatársainak a “csak” hatszögek összekapcsolódásából álló polifenilén láncokra kapott eredményeivel (Trencsényi és társai, 2011), *függetlenül* tehát a hatszögeket összekötő hosszabb és speciális helyzetű *vinilén lánc jelenlététől*. A vinilén lánc mágneses mezőbeni szerepe a (4.10) diszperziós egyenlet $Q(k)$ -részében a $\vec{k}\vec{a}$ -t tartalmazó koszinusz faktorban (amikor B értéke eltér a megadott lapossávhoz tartozó értéktől) és a k -tól független P-részben, a Függelék jelölésével a Táblázatban a (78) taghoz tartozó tagban jelenik meg (ez utóbbiban ϵ_7 és ϵ_8 által):

$$2[t_9^2 - (78)] t_1 t_2 t_3 t_6 t_4 t_5 \cos(\gamma_{1 \rightarrow 2} + \gamma_{2 \rightarrow 3} + \gamma_{3 \rightarrow 4} + \gamma_{4 \rightarrow 5} + \gamma_{5 \rightarrow 6} + \gamma_{6 \rightarrow 1}) \quad (4.13)$$

((78) := $(\epsilon_7 - \lambda)(\epsilon_8 - \lambda)$ és (0) a λ -mentes szorzatok)

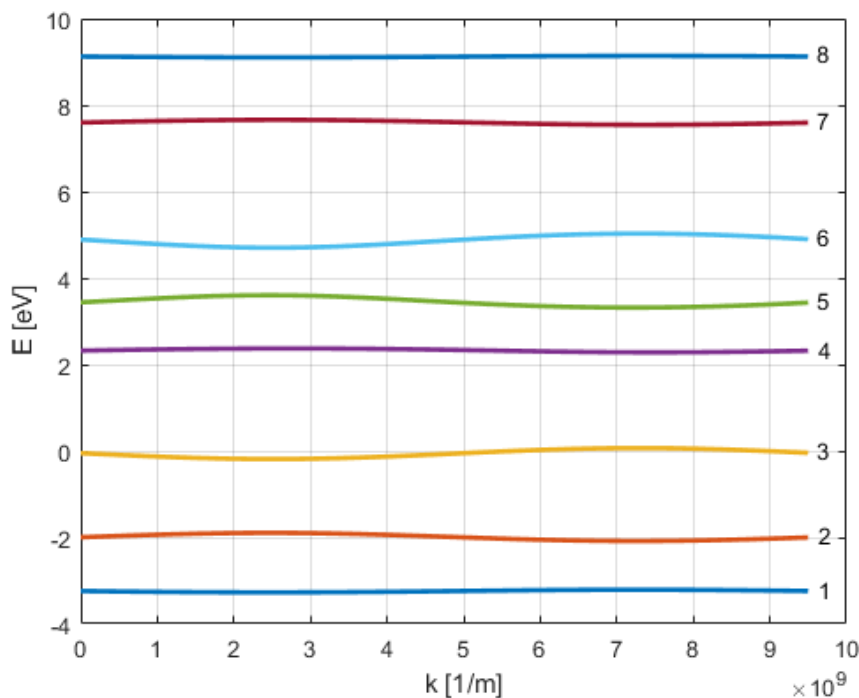
A teljesen lapos sávszerkezet kialakulásához szükséges legkisebb mágneses indukció értéke:

$$l = 0 \text{ esetén: } B = 4,1085 \cdot 10^4 T.$$

ami elérhetetlenül nagy érték. Ez elsősorban a hatszög néhány angströmnyi oldalméreteinek és ebből fakadóan a szabályosnak tekintett hatszög ugyancsak néhány Angström négyzet területéből adódik. Ahhoz, hogy az effektust kihasználhassuk a bezárt terület 10^4 -szeres növelésére lenne szükség.

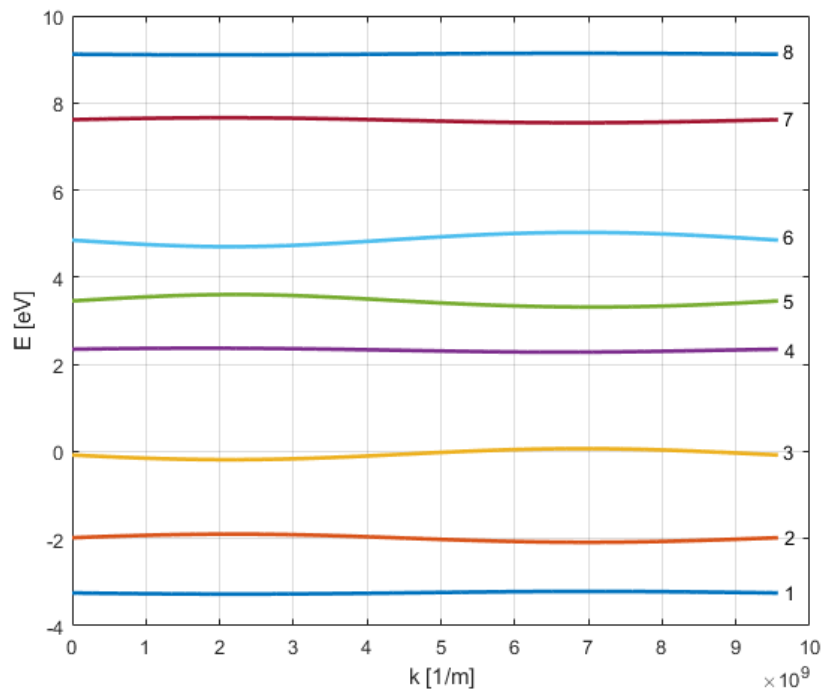
4.2. A legfontosabb napelemes polifenilén-vinilén származékok sáv szerkezete állandó, külső mágneses mezőben

A (4.11) alatti laposság szerkezet feltételét tekintve ellenpéldát adhatunk olyan PPV származékokra, ahol ez a teljes kilaposodás nem mehet végbe (4.3. ábra). A kutatómunka szempontjából alapvetően fontos az a megállapítás, hogy a napelemes alkalmazásokban leggyakrabban előforduló MEH-PPV ((2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi) és MDMO-PPV 2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxiloxi) esetében a teljes laposság nem mehet végbe, azaz minimális diszperzió mindig jelen lesz, mivel szerkezeti okok miatt az ϵ_5 és ϵ_6 -ra kirótt feltétel nem tud teljesülni. Ezen állítást a doktori munka társszerzőjének számítógépes eljárásával speciálisan megválasztott, a (4.11) alatti feltételt nem teljesítő Hubbard paraméterek használatával vizsgáltuk, vajon van-e olyan \mathbf{B} mágneses indukcióérték, amelynél végbemegy valamelyik sáv teljes kilaposodása. A paraméterek: $t_1=t_2=t_3=t_4=t_5=t_6=2.4$ eV, $t_7=t_9=2.2$ eV, $t_8=2.6$ eV, $\epsilon_1=\epsilon_4=\epsilon_7=\epsilon_8=1.2$ eV, $\epsilon_2=4.8$ eV, $\epsilon_3=\epsilon_6=2.64$ eV, $\epsilon_5=7.2$ eV. Ez elsősorban a legalsó, 1-gyel jelölt sáv esetében érdekes, mert az ún. összefüggőségi feltételt teljesítő alapállapot előállításánál ez az alapállapot a legalsó sáv teljes kilaposodás miatt ferromágneses lenne az ún. Mielke-Tasaki értelemben, amelyet a következő alpontban mutatunk ki. A “leglaposabb” eset $B=2,8798 \cdot 10^5$ T-nál jön létre, a sáv szélesség ekkor: 0,061 eV. Hasonlóan megvizsgáltunk egy másik sávot is, ez az általunk sorszámozott 5-dik volt (4.4. ábra), mivel a többivel összehasonlítva ez volt a “legegyenletlenebb”, valamint megadtuk a legkisebb eltérést adó \mathbf{B} értéket és az ún. hibafüggvényt is, amely a teljesen egyenes sávától, mint 0-adfokú polinomtól való eltérést “méri”, valamint ennek periodicitását is (4.5. és 4.6. ábrák). A minimális diszperzió a $B=6,98 \cdot 10^5$ T-nál jön létre, a sáv szélesség ekkor: 0,2865 eV. A $B=0$ T-nál kapott hibafüggvény értékekkel (0.1468 ill. 0.1487 eV) összehasonlítva jól látható a mágneses mező diszperziót csökkentő, a sáv szerkezetet „laposító” hatása.

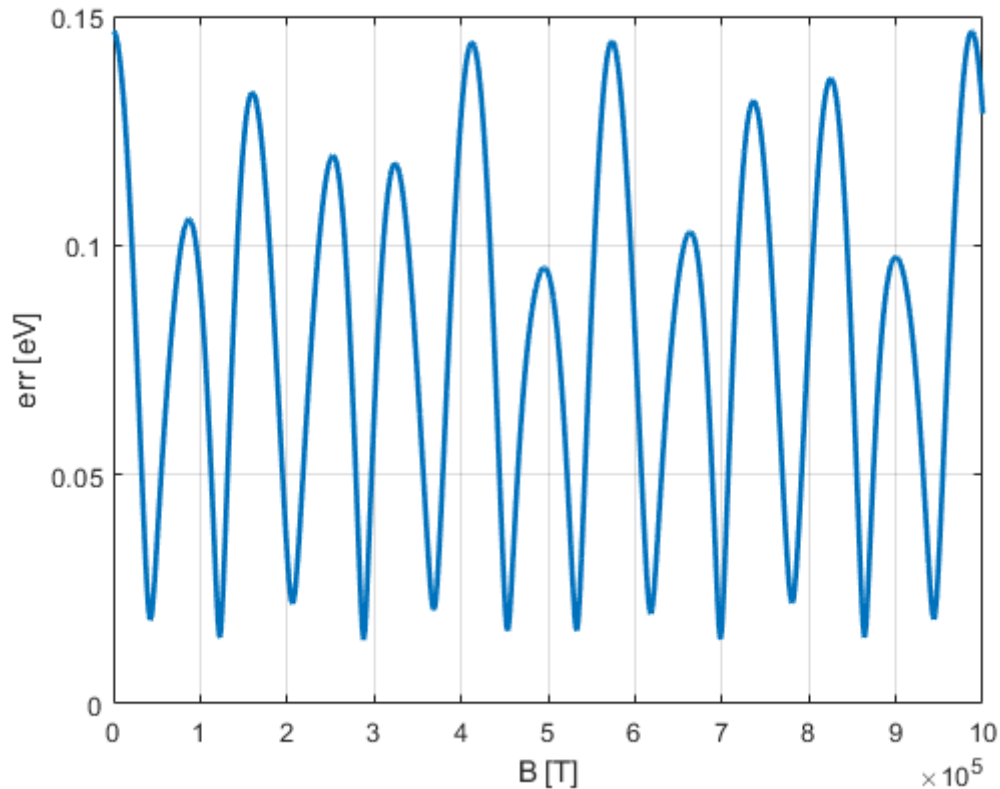


4.3. ábra Illusztratív példa a teljesen laposság szerkezet hiányára a legalsó sávra vonatkozóan

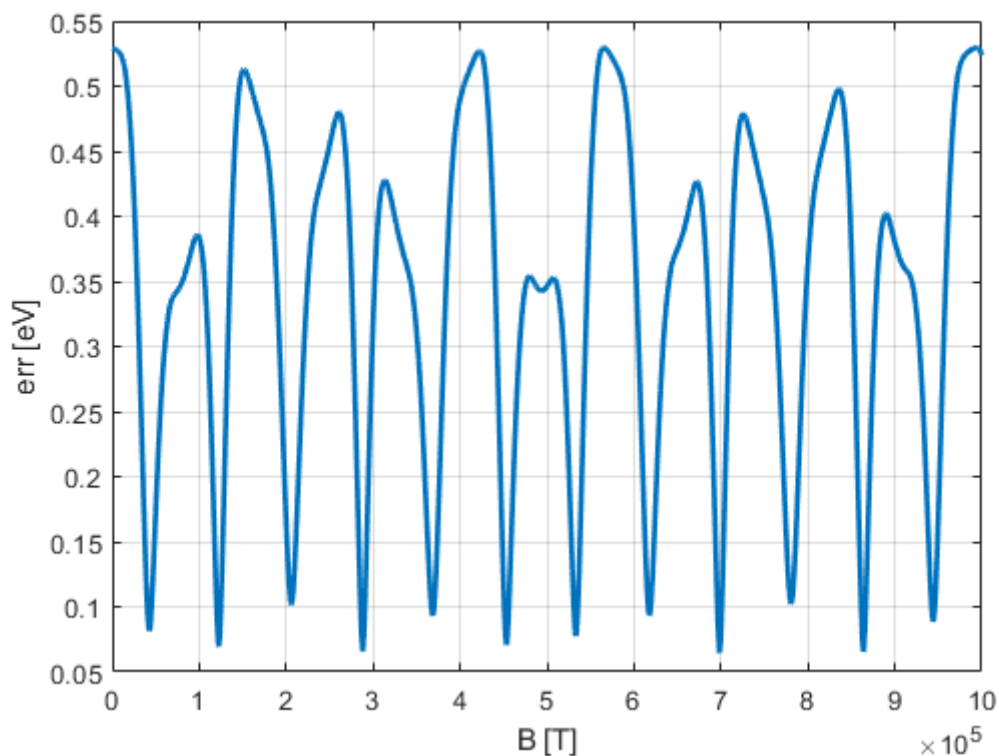
4. Eredmények



4.4. ábra Illusztratív példa a teljesen lapossáv szerkezet hiányára az 5. sávra vonatkozóan



4.5. ábra A hibafüggvény és periodikussága a legalsó sávra vonatkozóan az előző ábránál megadott paraméterekkel, ($B_{\min} = 2.8798 \cdot 10^5$ T , a függvény periódusa: $\Delta B = 9,9 \cdot 10^5$ T , az alsó csúcsok nem tökéletes periodicitást mutatnak)



4.6. ábra A hibafüggvény és periodikussága az 5. sávra vonatkozóan az előző ábránál megadott paraméterekkel ($B_{\min} = 6,98 \cdot 10^5 \text{ T}$, a függvény periódusa: $\Delta B = 9,9 \cdot 10^5 \text{ T}$, az alsó csúcsok nem tökéletes periodicitást mutatnak)

4.3. Polifenilén-vinilén származékok alapállapota külső mágneses mező esetén

4.3.1. A pozitív szemidefinit alakra történő átírás

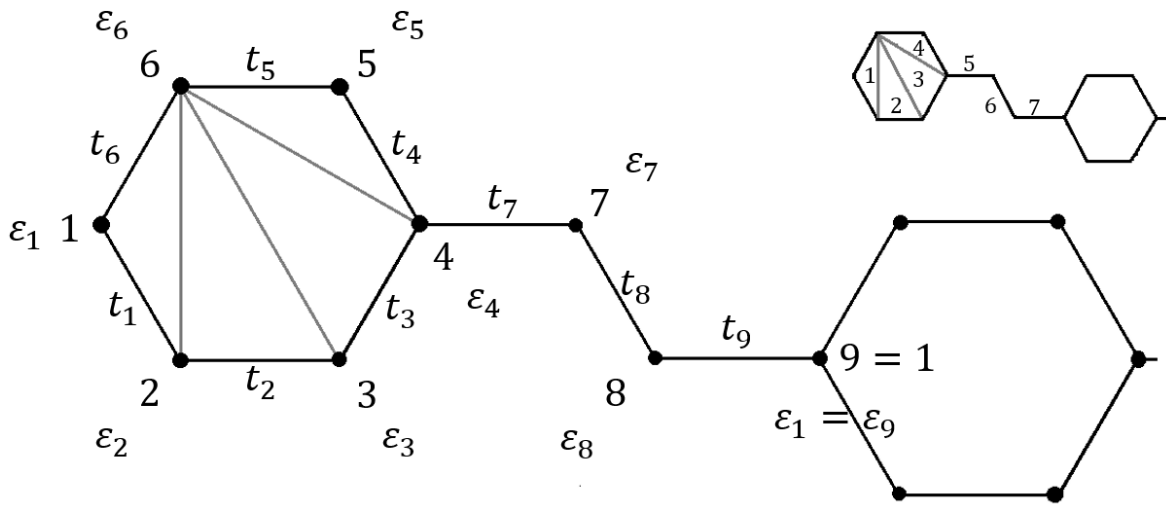
Ebben az alponban a PPV származékok telített ferromágneses alapállapotának létezését igazolom konkrét alapállapoti hullámfüggvény levezetésével. Ez az alapállapot magasan p -dóolt esetre vonatkozik, amikor is a polimer elektronszám betöltöttsége olyan alacsony, hogy minden egységcellában csupán 1 db π elektron tartózkodik. Ekkor, mivel alapállapotról van szó, a mozgási energia szempontjából ez az elektron a legalsó sávon tartózkodik. Mivel a Pauli-elvnek megfelelően minden sávhoz két, ellentétes spinű elektron tartozhat, az általam tárgyalt eset a legalsó sáv félig betöltöttségét jelenti, ami azt is jelenti egyúttal, hogy az alapállapot fémes jellegű.

A továbbiakban az alapállapot levezetéséhez a Pozitív Szemidefinit Operátorok módszerét fogom használni. Igazolni fogom, hogy ez Mielke –Tasaki érelemben valósul meg, azaz a megoldás teljesíteni fogja az összefüggőségi feltételt és a legalsó sáv ekkor teljesen lapos (egyenes) lesz. Valójában az előző alponban bemutatott teljesen lapos sáv szerkezet áll elő. A levezetés módszere korábbi, polimerek alapállapotára kidolgozott módszerek kiterjesztésének tekinthető (Trencsényi és társai, (2011); Kovács és Gulácsi, (2015); Gulácsi és társai (2014); Gulácsi és társai (2010); Gulácsi (2013)).

A Hamilton operátor pozitív szemidefinit alakra való átírását, ahogyan az Anyag és Módszer fejezetben már említettem ún. blokkoperátorok bevezetésével hajtom végre, azaz a polimer szerkezetét blokkokra felosztva a blokkok csomópontjain ható eltüntető operátorok, (mint téroperátorok) lineáris kombinációval a 4.7. ábra szerint:

$$\begin{aligned}
 \hat{A}_{\vec{i},1,\sigma} &= a_1 \hat{c}_{\vec{i},\sigma} + a_2 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_2,\sigma} + a_6 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_6,\sigma}, \\
 \hat{A}_{\vec{i},2,\sigma} &= b_2 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_2,\sigma} + b_3 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_3,\sigma} + b_6 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_6,\sigma}, \\
 \hat{A}_{\vec{i},3,\sigma} &= d_3 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_3,\sigma} + d_4 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_4,\sigma} + d_6 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_6,\sigma}, \\
 \hat{A}_{\vec{i},4,\sigma} &= f_4 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_4,\sigma} + f_5 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_5,\sigma} + f_6 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_6,\sigma}, \\
 \hat{A}_{\vec{i},5,\sigma} &= g_4 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_4,\sigma} + g_7 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_7,\sigma}, \\
 \hat{A}_{\vec{i},6,\sigma} &= h_7 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_7,\sigma} + h_8 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_8,\sigma}, \\
 \hat{A}_{\vec{i},7,\sigma} &= k_8 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_8,\sigma} + k_9 \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_9,\sigma},
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

ahol $\vec{r}_9 = \mathbf{r} = \mathbf{a} = \vec{a}$ és $a_1; a_2; a_6; b_2; \dots; k_9$ komplex számok.



4.7. ábra A választott blokkoperátorok szerkezete

Ezzel a blokkoperátorokkal a teljes Hamilton operátor a következő alakban írható fel pozitív szemidefinit alakban:

$$\hat{H} = (\hat{H} - E_g \hat{1}) + E_g \hat{1} = \hat{P} + E_g \hat{1} = \left(\sum_{\vec{i},\sigma} \sum_{m=1}^7 \hat{A}_{\vec{i},m,\sigma}^\dagger \hat{A}_{\vec{i},m,\sigma} + \hat{H}_U \right) + qN \hat{1}, \tag{4.15}$$

ahol N a teljes részecskeszámot, $E_g = qN$ pedig az alapállapot energiáját jelenti. Mivel az átirított alakú hamilton operátor ekvivalens az eredetivel, felhasználva, hogy \hat{H}_U eleve pozitív szemidefinit, teljesülniük kell az ún. fedési egyenleteknek:

$$\begin{aligned}
 (t'): \quad & a_2^* a_1 = t'_1; b_3^* b_2 = t'_2; d_4^* d_3 = t'_3; f_5^* f_4 = t'_4; f_6^* f_5 = t'_5; \\
 & a_1^* a_6 = t'_6; g_7^* g_4 = t'_7; h_8^* h_7 = t'_8; k_9^* k_8 = t'_9; \\
 (0): \quad & a_6^* a_2 + b_6^* b_2 = 0; d_6^* d_3 + b_6^* b_3 = 0; f_6^* f_4 + d_6^* d_4 = 0; \\
 (\tilde{\epsilon}): \quad & |a_1|^2 + |k_9|^2 = \tilde{\epsilon}_1; |a_2|^2 + |b_2|^2 = \tilde{\epsilon}_2; |b_3|^2 + |d_3|^2 = \tilde{\epsilon}_3; \\
 & |d_4|^2 + |f_4|^2 + |g_4|^2 = \tilde{\epsilon}_4; |f_5|^2 = \tilde{\epsilon}_5; \\
 & |a_6|^2 + |b_6|^2 + |d_6|^2 + |f_6|^2 = \tilde{\epsilon}_6;
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

$$|g_7|^2 + |h_7|^2 = \tilde{\epsilon}_7; |h_8|^2 + |k_8|^2 = \tilde{\epsilon}_8;$$

ahol $\tilde{\epsilon}_j = \epsilon_j - q$; ($j = 1 \dots 8$).

4.3.2. A fedési egyenletek megoldása

Megoldva a (16) egyenleteket kifejezéseket és feltételeket kapunk t' és ϵ -okra. Tárgyalásunk általános **B** mágneses terekben történik.

A kapott kifejezések, alkalmazva a $t'_k = t_k e^{i\gamma_{i,j}}$, ahol t_k pozitív és negatív valós érték egyaránt lehet :

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{t'_1}{\sqrt{A}}; a_2 = \sqrt{A}; a_6 = \frac{t'_6 \sqrt{A}}{t'_1}; b_2 = \frac{t'_2}{\sqrt{B}}; \\ b_3 &= \sqrt{B}; b_6 = -\frac{t'_6 A \sqrt{B}}{(t'_1)(t'_2)}; d_3 = \sqrt{ABC}; \\ d_4 &= \frac{t'_3}{\sqrt{ABC}}; d_6 = -(t'_4)(t'_5) \frac{\sqrt{ABC}}{[(t'_3)\tilde{\epsilon}_5]}; f_4 = \frac{t'_4}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_5}}; \\ f_5 &= \sqrt{\tilde{\epsilon}_5}; f_6 = \frac{t'_5}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_5}}; g_4 = \frac{t'_7}{\sqrt{G}}; g_7 = \sqrt{G}; h_7 = \frac{t'_8}{\sqrt{H}}; \\ h_8 &= \sqrt{H}; k_8 = \frac{t'_9}{\sqrt{K}}; k_9 = \sqrt{K} \end{aligned} \quad (4.17)$$

amelyeknél:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\tilde{\epsilon}_3 \tilde{\epsilon}_2 - t_2^2}{C t_2^2 + \tilde{\epsilon}_3}; B = \frac{C t_2^2 + \tilde{\epsilon}_3}{C \tilde{\epsilon}_2 + 1}; C = -\frac{(t'_6)(t'_3)\tilde{\epsilon}_5}{(t'_1)(t'_2)(t'_4)(t'_5)}; \\ K &= \tilde{\epsilon}_1 - \frac{t_1^2}{A}; H = \tilde{\epsilon}_8 - \frac{t_9^2}{K}; G = \tilde{\epsilon}_7 - \frac{t_8^2}{H} \end{aligned}$$

A kapott kifejezésekben az átírhatósággal kapcsolatban feltételek jelennek meg:

$$\tilde{\epsilon}_5; A; B; C; K; H; G > 0; \text{ valós számoknak kell lenniük.} \quad (4.18)$$

Ezek mellett az átírhatósággal kapcsolatban az eredeti Hubbard paraméterek között is feltételeknek kell fennállniuk:

$$\frac{t_6^2}{t_1^2} A + \frac{t_6^2}{t_1^2 t_2^2} A^2 B + \frac{t_4^2 t_5^2}{t_3^2 \tilde{\epsilon}_5^2} ABC + \frac{t_5^2}{\tilde{\epsilon}_5} = \tilde{\epsilon}_6 \quad (4.19)$$

$$\frac{t_3^2}{ABC} + \frac{t_4^2}{\tilde{\epsilon}_5} + \frac{t_7^2}{G} = \tilde{\epsilon}_4 \quad (4.20)$$

Ez utóbbi két egyenlet egyikéből, pl. (20) az alapállapot energiájához szükséges q -t határozzuk meg. A megmaradt egyenlet kényszerfeltételt jelent az eredeti paraméterek között az átírt alakkal szemben. Ez mutatja az általunk felhasznált pozitív szemidefinit felbontás sajátosságát: *csak olyan esetek alapállapotait tudjuk így meghatározni, ahol az eredeti paraméterek között egy további kényszerösszefüggés teljesül.* (Egy Hamilton operátort többféleképpen lehet pozitív szemidefinit formára felbontani, minden felbontás a paramétertartomány más és más tartományán lesz érvényes).

Visszatérve a (4.18) feltételekhez a legfontosabb a C -re vonatkozó pozitivitási feltétel. Mivel $\tilde{\epsilon}_5^-$ -ra is ugyanez vonatkozik, kapjuk:

$$\begin{aligned} \frac{(t'_6)^*(t'_3)^*}{(t'_1)(t'_2)(t'_4)(t'_5)} &< 0; \text{ valós szám amit kifejtve:} \\ &= \frac{(t'_6)^*(t'_3)^*}{(t'_1)(t'_2)(t'_4)(t'_5)} = \\ &= \frac{t_6 t_3}{t_1 t_2 t_4 t_5} \exp\{(-i\gamma_{6 \rightarrow 1}) + (-i\gamma_{3 \rightarrow 4}) + (i(-\gamma_{1 \rightarrow 2})) \\ &+ (i(-\gamma_{2 \rightarrow 3})) + (i(-\gamma_{4 \rightarrow 5})) + (i(-\gamma_{5 \rightarrow 6}))\} \\ &= \frac{t_6 t_3}{t_1 t_2 t_4 t_5} \exp\left\{-i \frac{2\pi}{\Phi_0} \oint_g \mathbf{A} dl\right\}, \end{aligned} \quad (4.21)$$

ahol g a fenilén hatszög gyűrű pozitív, azaz óramutató járásával megegyező irányítással. A vektorpotenciál tulajdonságából következően:

$$\exp\left\{-i \frac{2\pi}{\Phi_0} \oint_g \mathbf{A} dl\right\} = \exp\left\{+i \frac{2\pi}{\Phi_0} \oint_{-g} \mathbf{A} dl\right\} = \exp\left\{i \frac{2\pi}{\Phi_0} \Phi\right\}, \quad (4.22)$$

ahol Φ a hatszög alakú fenilén gyűrűn áthatoló mágneses fluxus. Ebből következően C akkor és csakis akkor lesz valós szám, ha:

$$\Phi = \frac{k}{2} \Phi_0 \quad (4.23)$$

ahol k tetszőleges egész szám. Levezetésünkből következik, hogy az általunk előbb alkalmazott pozitív szemidefinit felbontás esetén csupán B diszkrét értékeinél kaphatunk megoldást, amely a hatszöggűrűn áthatoló mágneses fluxus megfelelő értékeivel kapcsolatos. Például: $B = 0$ esetén $\Phi = 0$ következik és C pozitivitása páratlan számú negatív t_k esetén valósul meg. Ugyanakkor $\Phi = \left(\frac{2l+1}{2}\right) \Phi_0$; (l tetszőleges egész szám) esetében páros számú t_k -nak kell negatívnak lennie. Ez az eset nem létezik $\mathbf{B} = 0$ -nál. Az általunk kapott lehetséges Φ fluxusértékek és a hozzájuk tartozó \mathbf{B} mágneses indukciónagyságok halmaza tartalmazza Trencsényi és munkatársai által polifenilén polimerekre Φ és \mathbf{B} értékeket ($k = 2l + 1$) (Trencsényi és társai, 2011). Mivel eredményeinket a hatszögalakú fenilén gyűrű más felbontásával kaptuk, ez a tulajdonság a pozitív szemidefinit módszer alapján általánosabb (felbontásfüggetlen) érvényűnek tűnik.

Az alapállapot energiá meghatározását, ahogyan már előbb utaltam rá, (20) egyenletről határozzuk meg q -t kifejezve belőle. A fennmaradó (19) egyenlet egy további megszorítást jelent a kiinduló paraméterekre vonatkozóan. Ez pl. egy olyan speciális oldalcsoporttal rendelkező PPV-t ír le, amelynél a megfelelő csomóponti potenciál értéke a többi paraméteréréttel együtt még a (19) feltételt is teljesíti.

4.3.3. Az alapállapot elektronszerkezetének megadása

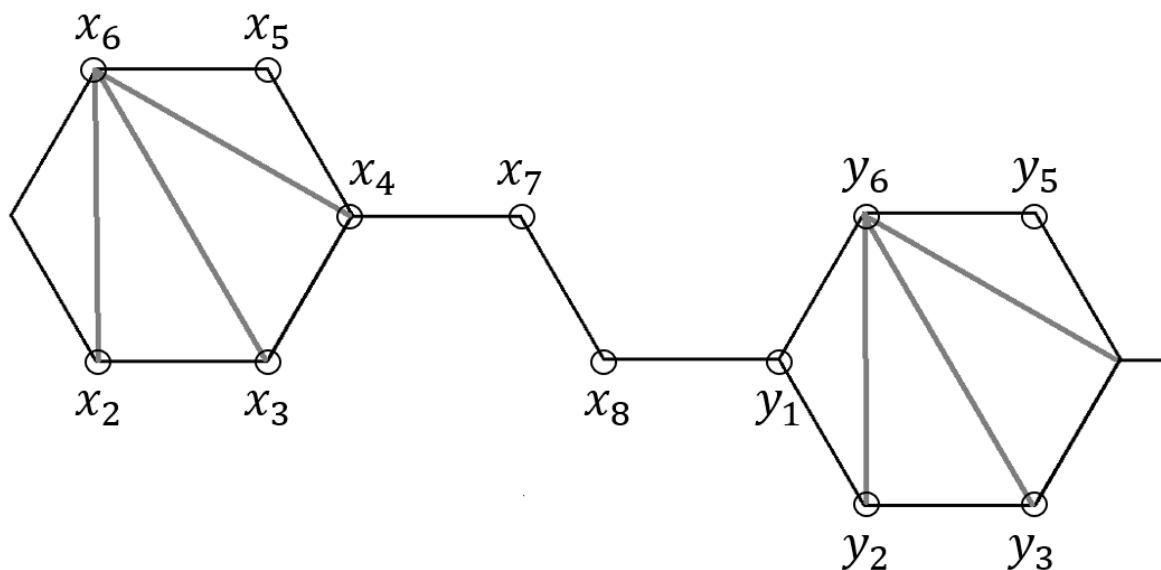
A konkrét alapállapot megadása azt jelenti, hogy a teljesen üres polimerrácsban, amit Fock-féle vákuumállapotnak nevezünk, megfelelő csomópontokon elektronokat “keltünk”. Ennek megfelelően megadunk olyan, az i -dik cellához rendelt $\hat{X}_{i,\sigma}^\dagger$ operátorokat, amelyek a megfelelő csomópontokon keltő operátorok lineáris kombinációjaként állnak elő. Ezek az operátorok teljesítik majd az ún. összefüggőségi feltételt, azaz “értelmezési tartományaiknak” lesz közös

része. Az Anyag és Módszer részben leírt eljárást követve ezen új $\hat{X}_{\vec{i},\sigma}^\dagger$ operátoroknak teljesíteniük kell a

$$\{\hat{A}_{\vec{i},\sigma,j}, \hat{X}_{\vec{i},\sigma}^\dagger\} = 0 \quad (4.24)$$

antikommutációs relációkat valamennyi \vec{i}, σ és j indexértékre. Az $\hat{X}_{\vec{i},\sigma}^\dagger$ operátor alakja a 4.8. ábra szerint a következő:

$$\hat{X}_{\vec{i},\sigma}^\dagger = \sum_{m=2}^8 x_m \hat{c}_{\vec{i}+\vec{r}_m,\sigma}^\dagger + \sum_{n=1}^3 y_n \hat{c}_{\vec{i}+\vec{a}+\vec{r}_n,\sigma}^\dagger + \sum_{k=5}^6 y_k \hat{c}_{\vec{i}+\vec{a}+\vec{r}_k,\sigma}^\dagger \quad (4.25)$$



4.8. ábra Az $\hat{X}_{\vec{i},\sigma}^\dagger$ operátornak megfelelő csomópontok és együtthatók

Az ábráról leolvasható, hogy a különböző egységcellához rendelt operátortartományok közös részei a 2,3,5 és 6 csomópontoknál jelennek meg.

A (24) egyenletek, felhasználva az antikommutátorok Anyag és Módszer részben leírt összefüggéseit, a következő, a 4.2. táblázatban kifejtett egyenletrendszerekre vezetnek:

4.2. táblázat Az $\{\hat{A}_{i,\sigma,j}; \hat{X}_{i,\sigma}^\dagger\} = 0$ feltételt teljesítő egyenletrendszer $\hat{X}_{i,\sigma}^\dagger$ operátor együtthatóira vonatkozóan

$\hat{A}_{i,\sigma,j}$	$\{\hat{A}_{i,\sigma,j}; \hat{X}_{i,\sigma}^\dagger\} = 0$	Egyenletek sorszáma
$\hat{A}_{i,\sigma,1}$	$x_2 a_2 + x_6 a_6 = 0$	(4.26.1)
$\hat{A}_{i,\sigma,2}$	$x_2 b_2 + x_3 b_3 + x_6 b_6 = 0$	(4.26.2)
$\hat{A}_{i,\sigma,3}$	$x_3 d_3 + x_4 d_4 + x_6 d_6 = 0$	(4.26.3)
$\hat{A}_{i,\sigma,4}$	$x_4 f_4 + x_5 f_5 + x_6 f_6 = 0$	(4.26.4)
$\hat{A}_{i,\sigma,5}$	$x_7 g_7 + x_4 g_4 = 0$	(4.26.5)
$\hat{A}_{i,\sigma,6}$	$x_8 h_8 + x_7 h_7 = 0$	(4.26.6)
$\hat{A}_{i,\sigma,7}$	$y_1 k_9 + x_8 k_8 = 0$	(4.26.7)
$\hat{A}_{i+\vec{a},\sigma,1}$	$y_1 a_1 + y_2 a_2 + y_6 a_6 = 0$	(4.26.8)
$\hat{A}_{i+\vec{a},\sigma,2}$	$y_2 b_2 + y_3 b_3 + y_6 b_6 = 0$	(4.26.9)
$\hat{A}_{i+\vec{a},\sigma,3}$	$y_3 d_3 + y_6 d_6 = 0$	(4.26.10)
$\hat{A}_{i+\vec{a},\sigma,4}$	$y_5 f_5 + y_6 f_6 = 0$	(4.26.11)

Látható, hogy a (26) egyenletrendszer 11 egyenlete 12 ismeretlenre vonatkozik. Ez azt jelenti, hogy az egyiket, pl. x_6 -ot szabad paraméternek használhatjuk és a többi ismeretlent általa kifejezhetjük és így $\hat{X}_{i,\sigma}^\dagger$ operátor összes együtthatója előáll x_6 függvényeként. Ezután x_6 -ot az $\prod_i \prod_\sigma \hat{X}_{i,\sigma}^\dagger |0\rangle$ hullámfüggvény normálására használhatjuk.

Most visszatérve a kiindulási teljes (15) Hamilton operátorhoz az alapállapot megkívánja, hogy az előbb említett hullámfüggvény a már eleve pozitív szemidefinit alakú \hat{H}_U kölcsönhatási tag magterébe essen (Anyag és Módszer (3.12) képlet utáni rész). Mivel \hat{H}_U akkor lesz pozitív, ha előfordul valamelyik csomóponton ellentétes spinvetületekkel ún. dupla betöltés, a hullámfüggvényből ki kell "szorítani" ezeket a lehetőségeket. Az $\hat{X}_{i,\sigma}^\dagger$ operátorok mindegyike egyetlen elektront kelt a megjelölt megfelelő tartományokban az x_i együtthatókból eredő valószínűségekkel. A dupla betöltés ezért az $\hat{X}_{i,\sigma}^\dagger$ operátorok összefüggőségi részein fordulhat elő. Ezeket a lehetőségeket úgy rekesztjük ki, hogy a hullámfüggvényben a σ spinvetületekre nem végzünk produktumot, ezt elhagyjuk és σ -nak konkrét, $\sigma = \uparrow$ vagy \downarrow értéket rendelünk minden egységcellára vonatkozóan, azaz a hullámfüggvény:

$$|\Psi_g(N = N_C)\rangle = \prod_i \hat{X}_{i,\sigma}^\dagger |0\rangle \quad (4.27)$$

ahol pl. $\sigma = \uparrow$ és $|0\rangle$ a Fock-féle vákuumállapot.

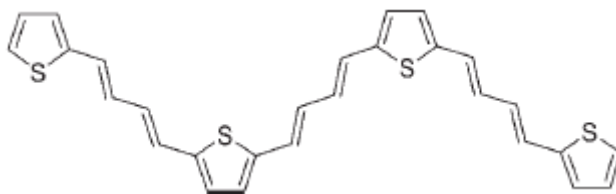
Mivel minden keltett elektron a teljes polimerben azonos spinvetülettel szerepel, a kapott alapállapot ferromágneses, mégpedig telített értelmű. Ez utóbbi azt jelenti, hogy valamennyi

lehetséges elektront “betettük” a rendszerbe, minden egyes egységcellába került adott spinvetületű elektron. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a rendszer töltöttsége a legalsó sávot félig tölti fel. Nem telített megoldást úgy kaphatunk, hogy nem minden cellába helyezünk elektront, vagy matematikailag bizonyos \vec{l} indexekre $\hat{X}_{i,\sigma}^\dagger = 0$ -t választunk. A (26) típusú egyenletek ekkor is fennállnak majd.

Visszatérve a (27) egyenlet megoldására és annak levezetéséhez arra kell rámutatni, hogy az *alapállapotban az elektronspinek korreláltságát a \hat{H}_U kölcsönhatási tag kényszerítette ki*, amely a spinfüggetlen, csomópontokra árnyékolt Coulomb taszítást írja le. Bár a *kapott ferromágnesség* külső mágneses mező jelenlétében állt elő a lehetséges B értékeknél, az *eredete mégis más, mint amit a gyakorlati életben tapasztalunk*, pl. lágyvas mágneses mezőbe helyezésekor. A mi esetünkben a polimernek nincsenek mágneses atomjai vagy egyéb részletei (ez utóbbi irányú kutatások is igen intenzívek napjainkban, Endrődy, B. (2014)), amivel a külső mágneses mező közvetlenül kölcsönhatna, pl. a spineken való Zeeman- kölcsönhatást kizártuk vizsgálatainkból. A külső mágneses mező hatása abban nyilvánul meg, hogy az elektronugrások (alagutazás) hopping energiáját változtatja valósból komplex értékűvé a Peierls-faktorok révén. Mivel a ferromágnesség a legalsó sáv laposodása mellett valósult meg, összefüggőségi feltételt kielégítő megoldásunk ún. Mielke-Tasaki formában valósult meg.

4.3.4. A kapott eredmények általánosítása

Eredményeinket, az alapállapot levezetését természetes módon általánosíthatjuk olyan polimerek esetére, amelyekben a szomszédos széngyűrűket (ötszög vagy hatszög alakúak) hosszabb, váltakozó egyes- és kettős kötések kötik össze. Oligomer esetére (véges számú monomer összekapcsolódása) a 4.9. ábra szerint Roncali publikációja ad példát (2007).



4.9. ábra Véges számú monomer összekapcsolódása

Tiofén gyűrűket újabb (etilénszerű) kettős kötések váltakozó hozzáadása révén hosszabbított láncolattal összekapcsoló oligomer (pl. oligo(tienilén-vinilén), amelynél az ábránál eggyel kevesebb a kettős kötések száma.

Az általánosítás (16) és (17) egyenletekben g, h ill. k -ra vonatkozó egyenletekből indul ki és ezt folytatja oly módon, hogy minden egyes újabb láncdarabhoz egy blokkoperátort rendelünk. Legyen összesen n db kettős kötés a gyűrűket összekötő láncban. Mivel ezek a kettős kötések váltakoznak az egyszerűekkel és az ábra szerint is egyszeres kötéssel indul és végződik a lánc, a következő gyűrű első csomópontjának sorszáma $(7+2n)$ lesz. Ezáltal a (16) alatti ($\tilde{\epsilon}$) egyenletek első egyenlete:

$$|a_1|^2 + |k_{7+2n}|^2 = \tilde{\epsilon}_1 \quad (4.28)$$

és analóg módon kapjuk:

$$k_{6+2n} = \frac{t'_{7+2n}}{\sqrt{K_{7+2n}}}; h_{6+2n} = \sqrt{K_{6+2n}}; \text{ s. í. t.}, \quad (4.29)$$

ahol:

$$K_{7+2n} = \tilde{\epsilon}_1 - \frac{t_1^2}{A}; K_{6+2n} = \tilde{\epsilon}_{6+2n} - \frac{t_{7+2n}^2}{K_{7+2n}}; \text{ s. í. t.} \quad (4.30)$$

és ahol a j -edik kettős és egyszeres kötéshez rendelt blokkoperátor együtthatók rendre:

$h_{6+2j}; h_{5+2j}$ ill. $k_{5+2j}; k_{4+2j}$ ($k_6 = g_4$ and $k_7 = g_7$). Az összes K pozitív.

Az alapállapot levezetése, szerkezete teljesen hasonló az előző pontban a PPV származékokra levezetett és megadott $\hat{X}_{i,\sigma}^\dagger$ operátorokéval, csak most a hosszabb láncot kell teljes egészében az operátor tértartományába beépíteni. A levezetés menete megegyezik a 4.1. táblázat alatt említett menettel. A (26) egyenletrendszerrel analóg egyenletrendszerek $9 + 2n$ egyenletet jelentenek majd $10 + 2n$ változóra.

A fenilén-ill. tiofén gyűrűk közé újabb etilénszerű kettős kötést szintetizálva a rendszer ún. teljes aromássága csökkenthető és ezáltal a tilossáv szélességének csökkenése várható. Ám pl. az előző 4. ábra szerinti két darab kettős kötésű lánc esetén az egyszeres vinilén láncolathoz képest mégis növekedést (kék eltolódást) tapasztaltak, amit a vibrációs szabadságfok megnövekedésére vezettek vissza. Ezeket a kérdéseket (Roncali, 2007, ill. 1997), Frère és társai, 2003) publikációk tárgyalják részletesen.

Összefoglalva kutatómunkám ezen részét az előbbieken tárgyalt módszerekkel ún. Mielke-Tasaki típusú telített ferromágneses alapállapot létezését mutattuk ki PPV származékokban külső mágneses mező jelenlétében. Nemcsak a legalsó, hanem a teljes sáv szerkezet ekkor egyenesekből áll. A ferromágnességet az elektronok közötti spinfüggetlen (árnyékolt) Coulomb taszítás hozta létre. A rendszer nem tartalmazott mágneses atomokat ill. más mágneses részleteket, amelyekkel a külső mágneses mező kölcsönhatott volna., ezért ezen ferromágnesség eredete eltér a közismert esetekétől. A sáv szerkezet teljes kilaposodására feltételt fogalmaztunk meg, megmutattuk, hogy ezt az effektust a hatszögeket összekötő vinilén-lánc nem befolyásolja. Ugyanakkor rámutattunk a vinilén-lánc konkrét szerepére a sáv szerkezet alakulásában. Konkrét ellenpéldával igazoltuk, hogy a leggyakoribb napelem PPV származékok, az MDMO-PPV ill. MEH-PPV esetében a sáv szerkezetben mindig marad diszperzió. Végül bemutattuk a levezetési módszer általánosítását is a gyűrűket hosszabb láncsal összekötő polimerekre is.

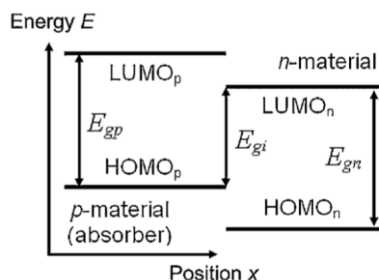
4.4. Politiofén-fullerén típusú napelemek maximális hatásfokára adott becslések

Ebben az alfejezetben a Hubbard modellt konkrét napelemes alkalmazásra, a címben megjelölt típusú napelemek maximális hatásfokának becslésére használom a sáv szerkezet kiszámításának matematikai módszereivel. Azt vizsgáltuk, hogyan változik a politiofén: fullerén napelem maximális hatásfoka a modell egy kiválasztott paraméterének, az E_3 csomóponti potenciál függvényében. Ez a megváltozott paraméter leírhat oldalcsoportok hatását, de megjelenhet pl. deformáció okaként vagy más, célzott molekulakonstrukciós eljárások eredményeként is. A paraméterek beállítását Lu és Men (2007) módszerével és a további megadott Hubbard paraméterekkel végeztük. Az alfejezet végén egy új szempontot, a vákuumszintek eltolódásának effektusát vetjük fel és alkalmazzuk.

4.4.1. Felhasznált modellek, képletek, fogalmak, jelölések

A donor-akceptor típusú napelemek maximálisan elérhető hatásfokára vonatkozó képlet Minnaert és Burgelmann szerint (2007) a 4.10. ábra értelmezésével:

$$\eta_{max} = \frac{E_{g,i} \int_{E_{g,abszorber}}^{\infty} N(E) dE}{\int_0^{\infty} EN(E) dE} \quad (4.31)$$



4.10. ábra A donor és akceptor anyagok relatív LUMO, HOMO energiaszintjei és a (31) összefüggés értelmezése (Minnaert, Burgelmann, 2007)

A (4.31) összefüggésben az $E_{g,i}$ az akceptor $LUMOn$ és a donor (abszorber) anyag $HOMOp$ szintjeinek különbsége, $E_{g,abszorber}$ az abszorber (donor) anyag tilossáv szélessége (azaz $LUMOp - HOMOp$) a 4.10. ábra szerint, E az aktuális energiaszint, $N(E)$ pedig az AM 1.5 beeső szoláris

fotonfluxus tapasztalati, mért energiafüggése. Ez utóbbit (Hulström és társai, 1985) publikáció Appendixe tartalmazza.

A képlet szerint így az elméletileg elérhető hatásfokot a donor-akceptor anyagpáros ún. HOMO és LUMO energiaszintjei határozzák meg. A (4.31) egyenlet az előtte hivatkozott publikáció ún. ideális scenárió esetére vonatkozik, amikor is az integrálás végtelenig megy 100% külső kvantum hatásfokkal. Vizsgálatunk kiindulópontjaként Wang és szerzőtársai adatait használjuk a P3HT (poly(3-hexiltiofén)) energiaszintjeihez (Wang et al, 2018): $HOMOp = -4,7$ eV, $LUMOp = -2,7$ eV, $HOMOn = -6,2$ eV, $LUMOn = -3,8$ eV értékeket választjuk (P3HT: PCBM bázisú napelem). Az energiaszintek a vákuumszintre vonatkoznak, amelynek értéke a 0 eV. A vákuumszintek azonban egymáshoz képest eltolódhatnak, amikor napelemmé egyesítjük őket, amely új szempontot vezethet be az energiaszintek szerinti hatásfokbecslések területén. és amelyre az alfejezet végén az „Eredmények értékelése” pontban konkrét mérési eredményekre alkalmazunk. Szükséges még ugyanakkor még itt megemlíteni, hogy pl. a LUMO szintek értékeire a szakirodalom igen tág tartományban közöl adatokat (pl. a gyakran alkalmazott CV-cyclic voltammetry-módszer használatakor ez a tartomány -3.53 -tól -2.70 eV-ig is terjedhet (Pena et al., 2016).

Minnaert és Burgelmann közölt modellje az alábbi alapfeltevésekből állnak:

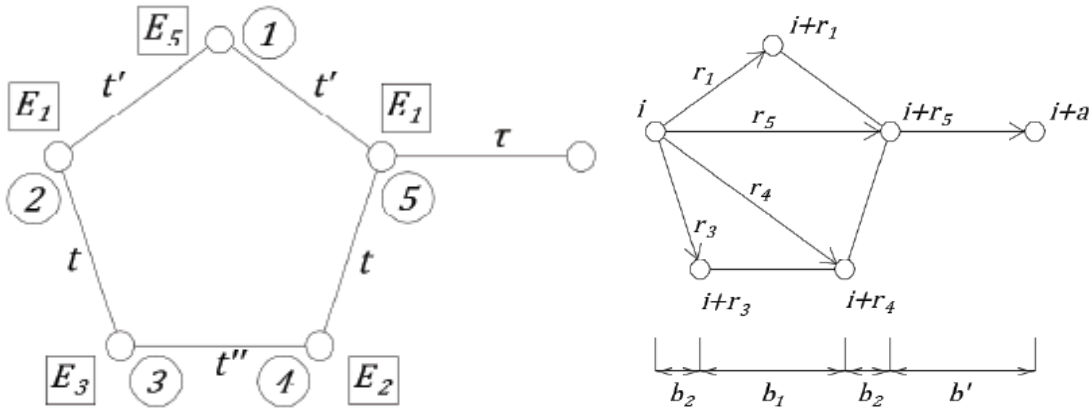
- csak az egyik anyag abszorbeálja a fotonokat, ez a p -típusú donor anyag, a polimer, esetünkben a P3HT,
- minden olyan foton, amelynek energiája nagyobb $E_{g,abszorber}$ -nél és csakis ezek nyelődnek el a donorban és válnak ki fotoeffektust,
- valamennyi fotonelnyelődés a polimerben a folyamat végén szabad elektron és lyuk töltéseket eredményez $E_{g,i}$ hasznos energiával.

d) Mellékfeltételként teljesülnie kell a:

$\Delta LUMO = LUMO (donor) - LUMO (akceptor) \geq 0,2 \text{ eV}$ egyenlőtlenségnek is, ami a polimer alapú napelemek működésének (exciton disszociáció) alapfeltétele (Minnaert, Burgelmann, 2007).

A P3HT-t is tartalmazó P3AT (poli(3-alkiltiofén)) polimercsalád általános Hubbard modelljének kinetikus tagja a 4.11. ábra értelmezésével:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_C} \{ & [\tau \hat{c}_{i+r_5,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i+a,\sigma} + t'' \hat{c}_{i+r_3,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i+r_4,\sigma} \\ & + t' (\hat{c}_{i+r_1,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma} + \hat{c}_{i+r_5,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i+r_1,\sigma}) \\ & + t (\hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i+r_3,\sigma} + \hat{c}_{i+r_4,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i+r_5,\sigma}) + t_1 (\hat{c}_{i+r_3,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i+r_1,\sigma} \\ & + \hat{c}_{i+r_4,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i+r_1,\sigma}) + H. c.] + E_5 \hat{n}_{i+r_1,\sigma} + E_1 (\hat{n}_{i,\sigma} + \hat{n}_{i+r_5,\sigma}) \\ & + E_3 \hat{n}_{i+r_3,\sigma} + E_2 \hat{n}_{i+r_4,\sigma} \} \end{aligned} \quad (4.32)$$



4.11. ábra A P3AT származékok általános Hubbard modellje, illetve geometriai jelölések és méretek (Gulácsi és társai., (2014); Gulácsi (2013); szerk. Farchioni, Grosso, (2011))

ahol a rendszer teljes Hamilton operátorából csak a kinetikus részt írtam le és vizsgáltam, mivel ennek a tagnak a Fourier transzformáltja adja számunkra a sávszerkezetet. Hasonlóan, ahogyan az előző alponthban használtam a jelöléseket itt is $\hat{c}_{\vec{l}+\vec{r}_j,\sigma}^{\dagger}$ az $\vec{l}+\vec{r}_j$ csomópontban egy σ spinű elektront keltő operátort, $\hat{c}_{\vec{l}+\vec{r}_k,\sigma}$ az $\vec{l}+\vec{r}_k$ csomópontban egy σ spinű elektront eltüntető operátort, $\hat{n}_{\vec{l}+\vec{r}_m,\sigma}$ az $\vec{l}+\vec{r}_m$ csomópontban lévő σ spinű elektronszám operátort jelöli, ($\vec{r}_2 = \vec{0}$ és ezért), a $H.c.$ a felírt tagokhoz hermitikusan konjugált tagok összegét rövidíti, amelyek az elektron fordított irányú ugrásait írja le. A Pauli-féle kizárási elv miatt egy csomóponton ugyanazzal a σ spinnel csak maximálisan 1 db elektron tartózkodhat. A σ spin értéke kétféle: \uparrow ill. \downarrow irányú lehet. A 4.11. ábra a polimer egységcelláját mutatja, a felírásakor a Born-Kármán-féle periódikus határfeltételeket alkalmaztuk, N_C az egységcellák száma. Az esetleges további kutatómunkák miatt fontos megemlíteni, hogy Gulácsi M. és társainak hivatkozott cikke (2014) a rendszerre figyelembe veszi az S és C atomok közötti, $1-3$, ill. $1-4$ nemszomszédos, ún. másodrendű hopping mátrixelemeket is, amelyeket nem tüntettem fel, hatásukat nem vizsgáltam.

4.4.2. A poliofén sávszerkezetének számítása

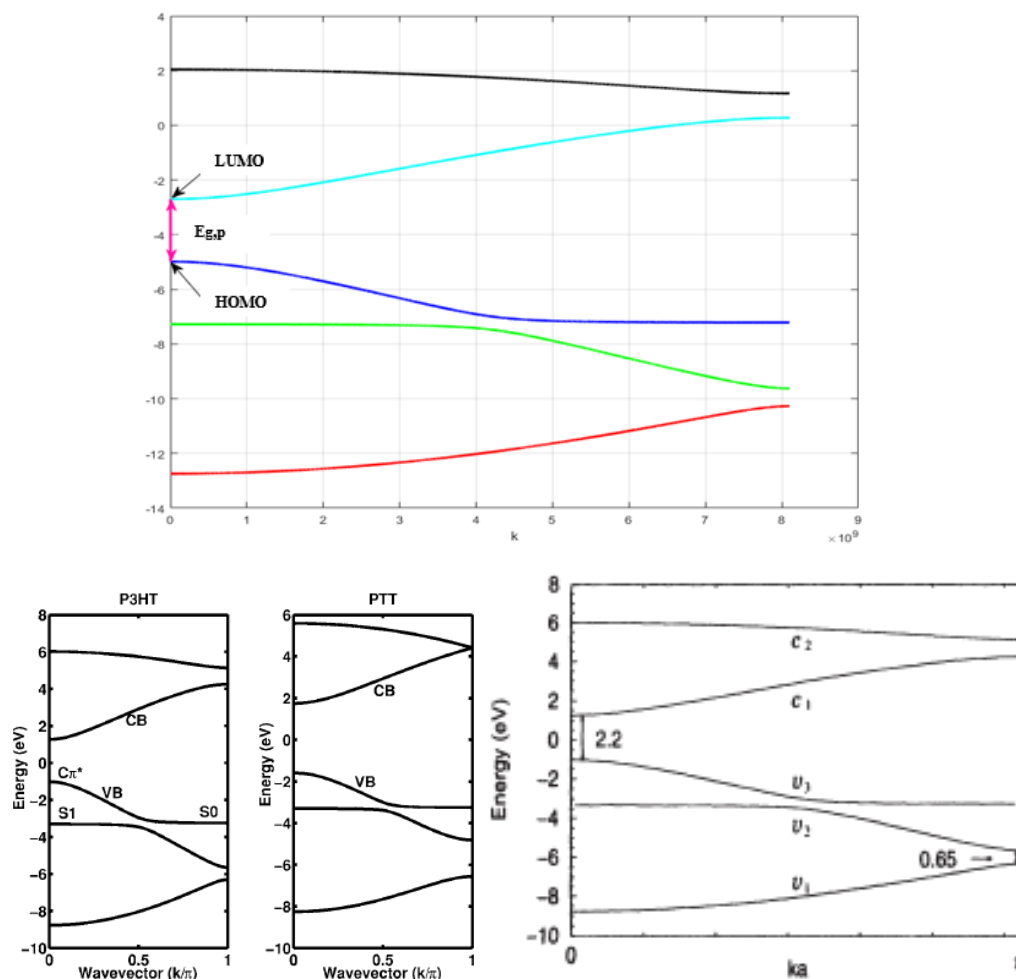
Ezután, ahogyan az előző alponban is történt, a \hat{H}_0 Hamilton operátort a \mathbf{k} hullámszámvektor térbe kell transzformálnunk a $\hat{c}_{i+\vec{r}_n,\sigma} = \left(\frac{1}{\sqrt{N_c}}\right) \sum_{k=1}^{N_c} e^{-i\vec{k}(\vec{i}+\vec{r}_n)} \hat{c}_{n,\vec{k},\sigma}$ Fourier transzformáció szerint, ahol \mathbf{k} hullámszám vektor a lánc irányába mutat és diszkrét értékeken fut keresztül: $|\mathbf{k}| = k = 2m\pi/aN_c$, $m = 0,1,2,\dots,N_c - 1$, ahol, $a = |\mathbf{a}|$, az ún. rácállandó értéke. A diszkrét Fourier transzformáció ismert átalakítási eljárásai után a transzformált Hamilton operátor a következő alakba írható:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_c} (\hat{c}_{1,k,\sigma}^\dagger, \hat{c}_{2,k,\sigma}^\dagger, \dots, \hat{c}_{5,k,\sigma}^\dagger) \tilde{M} \begin{pmatrix} \hat{c}_{1,k,\sigma} \\ \hat{c}_{2,k,\sigma} \\ \dots \\ \hat{c}_{5,k,\sigma} \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$

ahol:

$$\tilde{M} = \begin{pmatrix} E_5 & t'e^{+i\frac{kb}{2}} & 0 & 0 & t'e^{-i\frac{kb}{2}} \\ t'e^{-i\frac{kb}{2}} & E_1 & te^{-ikb_2} & 0 & \tau e^{+ikb'} \\ 0 & te^{+ikb_2} & E_3 & t''e^{-ikb_1} & 0 \\ 0 & 0 & t''e^{+ikb_1} & E_2 & te^{-ikb_2} \\ t'e^{+i\frac{kb}{2}} & \tau e^{-ikb'} & 0 & te^{+ikb_2} & E_1 \end{pmatrix}. \quad (4.34)$$

A polimer sávszerkezetét az \tilde{M} mátrix k -tól függő sajátértékeinek meghatározásával nyerjük, amelyet számítógépes programmal könnyen kirajzoltathatjuk. A 4.12. ábra mutatja az 4.3. táblázatban feltüntetett paraméterek szerinti általunk kapott sávszerkezetet.



4.12. ábra A P3HT-re általunk (fent) és a szakirodalom által a P3HT-re, PTT-re (poly(3,4-dialkyl-2,5,2-terthiophen)) ill. a politiofénre megadott sávszerkezet (lent: Lu, Meng, 2008, szerk. Farchioni, Grosso, 2001)

4.3. táblázat A P3HT polimer Hubbard modellbeli paramétereit Lu és Men, (2007) és Farchioni, Grosso, (2001) adatai alapján (alsó sorban az általunk használt offszet potenciál értéke)

E_1	E_2	E_5	t	t'	t''	τ
-1	0	-3,8	-3,5	-2,5	-2,8	-3,2
$E_{offset} = -3,972$						

A (4.34) mátrixhoz tartozó geometriai adatokat a $b: = b_1 + 2b_2$; $a = b + b' = b_1 + 2b_2 + b'$ és $\vec{r}_2 = \vec{0}$ összefüggések felhasználásával Samuelsen and Mardalen (1997), valamint Bak és szerzőtársai (1961) adatait alapul véve a $b_1 = 1,423 \cdot 10^{-10} m$; $b_2 = 0,523 \cdot 10^{-10} m$ és $b' = 1,410 \cdot 10^{-10} m$ paramétert választottuk.

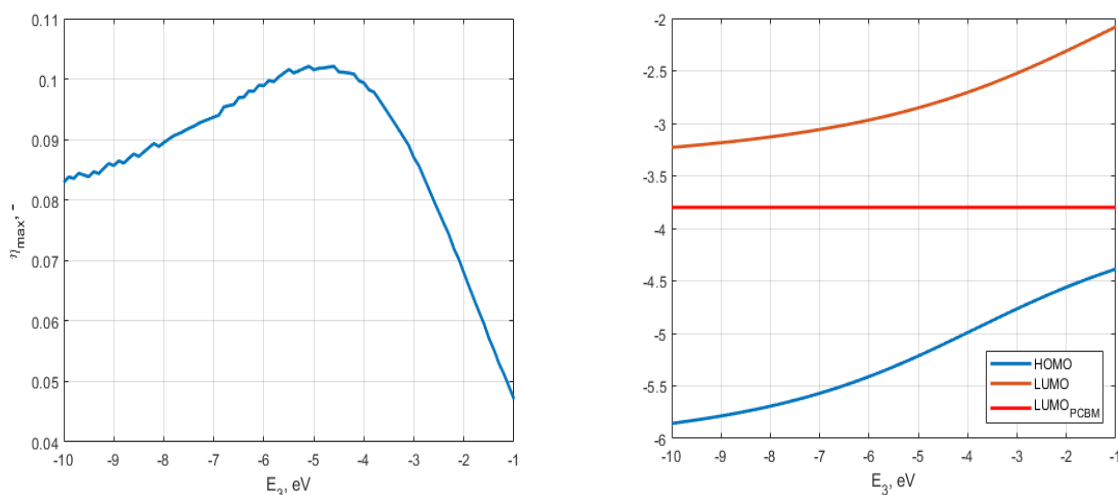
Megjegyzést kell tennem a 4.12. ábrához: Farchioni és Grosso „csupán” politiofénre adta meg a Hubbard paramétereit és a sávszerkezetet. Ezekre a paraméterekre hivatkozik Lu és Men is, akik τ -paraméter különböző értékeinél, amely paraméter a szomszédos ötszög alakú gyűrűk kapcsolatának szorosságát méri, azonosították be a P3HT ill. PTT politiofén polimereket. Ugyanakkor az alsó sor két szélső ábráját összevetve a megadott paramétereket ($\tau = -3.2$ eV)

azonosítottuk a P3HT-vel. A publikációk 0 eV szintje nem a vákuumszint, hanem az ún. Fermi-energia szintjének az energiája.

Lu és Men módszerét, amint az előbb már említettem, Wang és szerzőtársainak P3HT tilossáv szélességéhez (LUMO- HOMO) alkalmaztuk a τ paraméter kis megváltoztatásával ($\tau' = -3,5$ eV). Ezt azért is tettük, mert ez az érték (2 eV) csak kevéssel tér el az idézett publikációkétól (2.2 eV). Ezután kihasználtuk azt a tényt, hogyha a csomóponti potenciálok értékeiből ugyanazt a számot levonjuk, a teljes sávszerkezet függőlegesen eltolódik, ezért a sávszerkezetet a tényleges LUMO, HOMO szintekhez igazítva eltoltuk a megfelelő negatív tartományba Eoffset levonásával. A kirajzolt sávszerkezet középső két sávját kell tekintenünk, ami az ún. félig töltött állapotoknak felel meg. Ugyancsak meg kell említeni, hogy mivel a (4.31) képletben az energiaszintek különbsége szerepel, így ugyanazokra az eredményekre jutunk, ha az akceptor anyag állandó HOMO, LUMO szintjeit emeljük meg az előzőleg említett mértékben.

4.4.3. Számítási eredmények

A számítási eredmények a 4.13. ábrán láthatók:

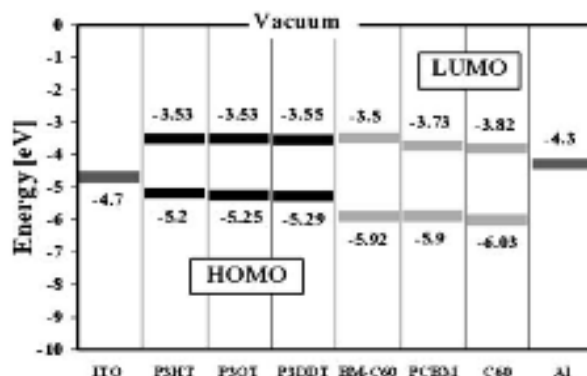


4.13. ábra A maximális hatásfok (bal oldali ábra) valamint a vizsgált polimer család HOMO és LUMO szintjei (jobb oldali ábra) változása az E_3 csomóponti potenciál függvényében

Az ábrán a piros egyenes vonal a referencia LUMO szintjét jelenti. A kiindulásnak tekintett P3HT az $E_3 = -3,97$ eV értéknél van.

A kapott baloldali grafikonról leolvasható, hogy a maximális hatásfok optimuma kb. $E_3 = -4,6$ eV értéknél található, ami a hexilcsoportnál kissé erősebb akceptor funkciójú oldalcsoport szintetizálását jelentené. Ugyanakkor a P3HT-re adódó kb. 10% max. hatásfok egészen $E_3 = -6$ eV-ig lényegében ugyanakkorának vehető, azaz a P3HT a maximálisan elérhető hatásfok szempontjából az E_3 csomóponti potenciál vonatkozásában lényegében az optimum ponton van. Ebben a tartományban a gyakorlatilag kedvező hatásfokot nem az energiaszintek, hanem egyéb, pl. morfológiai tulajdonságok dönthetik el. Látszik továbbá, hogy a P3HT pont ennek a maximális szakasznak a „kezdetén” van, a hexilcsoportnál gyengébb akceptorú oldalcsoportok esetében a maximális hatásfok csökkenése lineárisnak vehető (amennyiben oldalcsoportok hatásával azonosítjuk E_3 változását).

A jobboldali ábra szerint a HOMO-LUMO szintek együttesen növekednek és kb. $E_3 \leq -3eV$ tartományban a HOMO szint esése kissé nagyobb. Ezt a jelleget látszik alátámasztani Al-Ibrahimi és munkatársainak a CV (cyclic voltammetry) mérési módszerrel meghatározott, más kezdeti adatokról induló energiaszint értékei a 4.14. ábra alapján:



4.14. ábra A P3HT, P3OT, P3DDT politiofén származékok ill. BM-C60, PCBM ill. C₆₀ fullerének HOMO és LUMO szintjei a CV módszerrel mérve (az ITO és Al elektródák munkafüggvényeivel) (Al-Ibrahim et al., 2005)

4.4.4. Az eredmények értékelése

A kapott eredményekkel kapcsolatban a következőket kell megemlítenünk:

a) a kapott grafikon a P3AT polimer család említett néhány tagjának HOMO-LUMO szint változását adta jellegre vissza. Ez azért lehet fontos, mert a tiofén gyűrűhöz kapcsolódó alkil-oldalcsoportok hatását írja le és amelyeknek a politiofén elektromos tulajdonságaira gyakorolt hatása napjainkban is intenzív kutatási terület (Endrődi, 2015; He és társai, 2007; Al-Ibrahima és társai., 2005; Qiao és társai, 2001). Ám a mérési eredmények erősen függhetnek a mérési módszerektől is. Pl. a P3DDT LUMO szintje magasabbnak is adódhat a P3HT-énál (Huang et al., 2010).

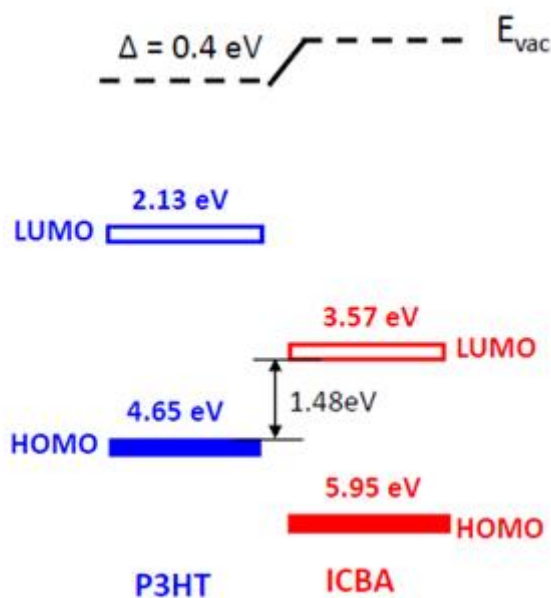
b) az optimális paraméterrel jellemzett donor anyagot csupán az energiaszintek helyzetei szerint határoztuk meg. Ezért valójában még nem lehet kijelenteni, hogy ez az új anyag a P3HT-nál jobb donor lenne, mert ez még egyéb, lényeges anyagi (morfológiai, transzporttulajdonságbeli) jellemzőktől is függ (Minnaert, Burgelmann, 2007b),

c) az E_3 paraméter változtatásakor a többi paraméter értékét változatlan szinten tartottuk. Amennyiben E_3 változását új oldalcsoportnak feleltetjük meg, akkor pl. hosszabb alkil csoport szintetizálása a szomszédos tiofén gyűrűknek a közös C-C kötés körüli elfordulásához vezethet (Al-Ibrahim, 2005) és ennek a τ paraméterre lehet hatása. Ugyanakkor a Hubbard model az E_3 csomóponti potenciált nemcsak oldalcsoporttal azonosíthatja, különböző típusú rendezetlenségek hatására is változhat értéke (kétdimenziós modell esetén pl. Trivedi et al., 2005)).

d) példánkban a donor anyag energiaszintjeit az akceptorétól függetlenül határoztuk meg. Nem nyilvánvaló azonban, hogy ezek a szintek változatlanok maradnak akkor is, amikor őket „napelemmé” egyesítjük, azaz a közös donor-akceptor felület kialakulása után is. Guan és munkatársai (2010, 2011) a P3HT:PCBM, P3HT:ICBA, P3HT: C₆₀ keverékek esetén mérték közvetlenül a LUMO_p–HOMO_n effektív tilos sáv szélességet ultraibolya (UPS) és inverz fotoemissziós spektroszkópiával (IPES) módszerrel. Azt találták, hogy a méréssel kapott

sávszélesség nagyobb lett a külön-külön mért HOMO és LUMO értékek különbségéből adódottnál. Ez a különbség a donor-akceptor felületen kialakuló felületi dipólus kialakulására vezethető vissza. Ez a dipólus „felfelé” eltolja az akceptor anyag szintjeit a donoréhoz viszonyítva, ami az egyes anyagok vákuumszintjeinek eltolódását vonja maga után. Ezt a jelenséget, úgy tűnik, mindig figyelembe kell venni.

A 4.15. ábra a vákuumszintek eltolódását a P3HT:ICBA (poly(3-hexylthiophene):indene-C60 bisadduct) keverék esetét mutatja, a 4.4. táblázat a kísérleti eredményeket foglalja össze külön-külön ill. párosításban a vizsgált donor és akceptor anyagokra. Hasonló eredményt kaptak P3HT:PCBM rendszer vákuumszint eltolódására ($\Delta E=0,57$ eV) Kim és munkatársai (Kim et al., 2015). A jelenség modellezhetősége napjaink komoly kihívása. Egy ígéretes lehetőség származik Vázquez és munkatársaitól (Vázquez és társai, 2005). Elméletük szerint a felületi dipólus nagysága az érintkező szerves anyagok ún. töltésemlegességi szintjei (charge neutrality level, effektív Fermi felületnek is nevezhető) különbségének ($I-S$) alakú szorzata adja, amelyben S az egyes anyagok reciprokok dielektromos állandóinak számtani közepe. Bár ez utóbbiak külön mérési adatokat kívánnának, értékük becsülhető abból az elvből, hogy egységnyivel csökkentett nagyságuk inverze négyzetesen arányos a tilossáv szélességével. Ez alapján úgy tűnik, magából a sáv szerkezetből is kapható releváns becslés, amellyel fenti eredményeink számítógépes szimulációval finomíthatóak.



4.15. ábra A P3HT:ICBA (poly(3-hexylthiophene):indene-C60 bisadduct) keverék vákuumszint eltolódása egy közel 200 meV, a méréshez rendelhető érték levonása után (4.4 táblázat)

A 4.15. ábra szerint a LUMO(ICBA)-HOMO(P3HT) különbség az eltolódásnak megfelelően növekedett.

A kísérleti eredményeket a kiindulási p- és n-típusú anyagokra külön-külön, ill. a kombinált párosításokra a 4.4. táblázat mutatja be.

4.4. táblázat Donor és akceptor napelemanyagok külön-külön vett és napelemmé egyesített energiaszintjei (Guan és társai, 2011)

Sample	IE	EA	E_{vac} alignment D/A gap	UPS/IPS gap(Δ)	KP dipole (in dark)	Equilibrium D/A gap
P3HT	4,65	2,13	-	-	-	-
PCBM	5,80	3,80	-	-	-	-
ICBA	5,95	3,57	-	-	-	-
CuPc	5,2	3,1	-	-	-	-
C ₆₀	6,35	4,0	-	-	-	-
P3HT:C ₆₀	-	-	0,65	1,1 (0,5)	0,33	0,98
CuPc:C ₆₀	-	-	1,1	1,63 (0,53)	0,26	1,36
P3HT:PCBM	-	-	0,85	1,46 (0,6)	N/A	~1,2
P3HT:ICBA	-	-	1,08	1,68 (0,6)	N/A	~1,4

A 4.4. táblázatban IE: az ionizációs potenciál nagysága (-HOMO), EA: az elektron affinitás nagysága (-LUMO) [eV] egységekben. A 4.oszlop az „elméleti” effektív donor-akceptor tilos sáv szélesség ($E_{g,i}$), amely a 3. és 2. oszlopok megfelelő különbségeiből adódnak, az 5. oszlop a ténylegesen mért értékek zárójelben a különbségből adódó, feltételezett felületi dipólus potenciálja. 6.oszlop pedig a sötétben, Kelvin szondával mért dipólpotenciál (Guan és társai, 2011).

Ugyanazt az elvet használva, azaz az aktuális P3HT adatokhoz igazítva a τ -paraméter értékét, (majd később innen változtatva az E_3 paramétert) elvégezve a hatásfok számítását a megadott P3HT:ICBA adatokkal eltolódás nélkül ill. az eltolódással számolva az E_3 paraméterfüggésre kapott függvény jellege eltérő az előzőleg vizsgált P3HT:PCBM napelemétől, a függvényeknek nincsenek lokális maximumuk. A maximum az értelmezési tartomány végpontjában van.

Az ebben a pontban leírtakat összefoglalva a kutatómunka ezen részében, általános, P3AT:PCBM típusú napelemek maximálisan elérhető hatásfokát vizsgáltuk a P3HT:PCBM napelemek irodalomban megadott paramétereiből kiindulva a Hubbard modellben. A vizsgálat a modellbeli E_3 paraméter változtatásával történt. Arra kerestük a választ, hogy érdemes-e olyan molekulakonstrukciós eljárásokat végezni a P3HT-n, amelyek a modellbeli E_3 paramétert változtatják meg. Azt kaptuk, hogy a megadott adatoknak megfelelően a P3HT lényegében az optimum közelében van, a paraméter változtatásával csak kismértékű javulást lehetne elérni. A HOMO, LUMO szintek változásának jellege hasonlóan adódott bizonyos P3AT származékok mérésével meghatározott HOMO, LUMO szintváltozásának tendenciáival, így azonosíthatóak oldalcsoportok hatásaival. Azonban az energiaszintek erősen függenek a mérési eljárástól, valamint hosszabb oldalcsoport szintetizálása az ötszögűrű síkjának elcsavarodását és így a τ -paraméter megváltozását eredményezheti. A donor és akceptor anyagok energiaszintjei a napelemmé egyesítésükkor megváltozhatnak, a vákuumszintek eltolódhatnak. Az eltolódás mértéke várhatóan modellezhető magából a sáv szerkezetből a töltésemlegességi szintekre vonatkozó feltevések mellett.

4.5. Politiofén oxidációja a spin-pálya csatolás figyelembevételével.

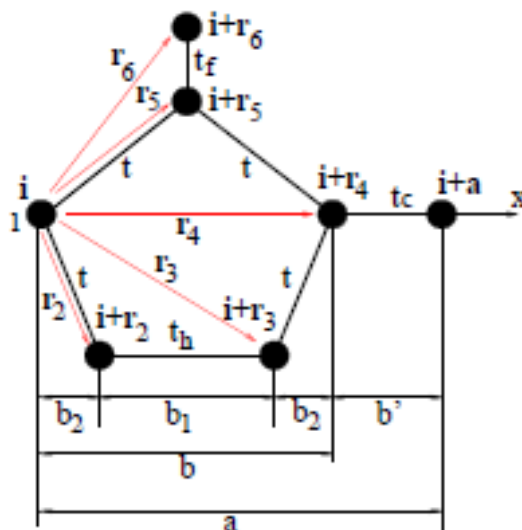
Ebben az alfejezetben az ötszögláncolatú politiofén molekula alapállapotának előállítását írom le abban az esetben, amikor is a rendszer Hamilton operátora olyan tagokat is tartalmaz, amelyek az ún. spin-pálya csatolás (relativisztikus) effektusát írja le. Ahogyan a „Szakirodalmi

Összefoglaló” fejezetben már bemutattuk, ezt a hatást pl. akkor kell figyelembe venni, amikor a szinglet excitonokat tripletté átalakító ISC (inter system crossing) folyamatot szeretnék hatásosabbá tenni a polimervázba beültetett nehézfématomok által. Ezt a modellben az ötszöggyűrűket összekötő t_c kötésnél, az egyszerűség kedvéért fenomenológikus (pusztán a megjelenés szintjén figyelembe vett) paraméterek felvételével vizsgálom. A vizsgálat célja annak igazolása, hogy a konkrét, az irodalomban megadott ill. belőle becsülhető paraméterek mellett létezik alapállapot és ez előállítható a Pozitív Szemidefinit Operátorok módszerével, az effektus a gyakorlati esetek tanulmányozására nagyságrendileg használható. Két előállítást fogok tenni, a spin-pálya csatolás mértéke nagyságrenddel különbözik majd. Az előállítás az „Anyag és Módszer” fejezetben bemutatott második, $\hat{A}\hat{A}^\dagger$ típusú, magaskoncentrációs esetre vonatkozik (legfelső sáv félig betöltött).

4.5.1. A vizsgált rendszer modellje

A leírni kívánt rendszer modelljéül egy általánosabb (Gulácsi és társai, 2010) a poliaminotriazol polimerre megadott modelljét választjuk, amelyet az oxidálódott P3HT polimer alapállapotának meghatározására használunk fel Lu és Meng (2007) publikációja és modellje alapján. A Hubbard paramétereket ez utóbbi cikk adatainak megfelelőek ill. abból becsült, az ábrák és jelölések nagy része a (Gulácsi, 2013) publikáció ábrái és jelölései. A spin-pálya csatolás figyelembevételére a Hamilton operátor és a blokkoperátorok felírásánál a kétdimenziós rendszerekre korábban kidolgozott felírásra és módszerre támaszkodik (Kucska, Gulácsi, 2018).

A rendszer ábrája és Hamilton operátora a 4.16. ábra szerint a következő:



4.16. ábra A P3HT polimer O_2 adszorpciójának modellje a poliaminotriazol polimer modellje (Gulácsi és társai, 2010, 2013) alapján valamint Lu és Meng (2007) szerint:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_U, \quad (4.35a)$$

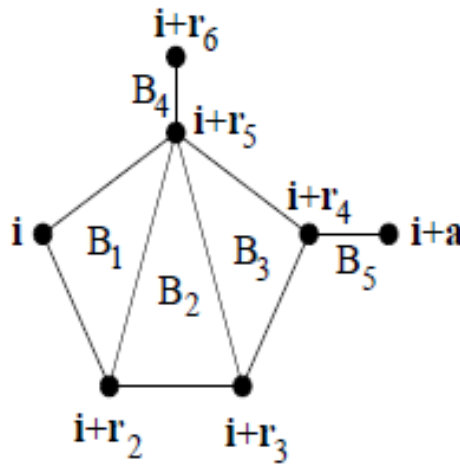
$$\begin{aligned}
 \hat{H}_0 = \sum_i \left\{ & t_c^{\uparrow\uparrow} \hat{c}_{i+r_4, \uparrow}^\dagger \hat{c}_{i+a, \uparrow} + t_c^{\downarrow\downarrow} \hat{c}_{i+r_4, \downarrow}^\dagger \hat{c}_{i+a, \downarrow} + t_c^{\uparrow\downarrow} \hat{c}_{i+r_4, \uparrow}^\dagger \hat{c}_{i+a, \downarrow} \right. \\
 & + t_c^{\downarrow\uparrow} \hat{c}_{i+r_4, \downarrow}^\dagger \hat{c}_{i+a, \uparrow} + H. c. + \epsilon_1^{\uparrow\uparrow} \hat{n}_{i, \uparrow\uparrow} + \epsilon_1^{\downarrow\downarrow} \hat{n}_{i, \downarrow\downarrow} + \epsilon_4^{\uparrow\uparrow} \hat{n}_{i+r_4, \uparrow\uparrow} \\
 & + \epsilon_4^{\downarrow\downarrow} \hat{n}_{i+r_4, \downarrow\downarrow} \\
 & + \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \left\{ t_f \hat{c}_{i+r_6, \sigma}^\dagger \hat{c}_{i+r_5, \sigma} + t_h \hat{c}_{i+r_2, \sigma}^\dagger \hat{c}_{i+r_3, \sigma} \right. \\
 & + t \left(\hat{c}_{i+r_5, \sigma}^\dagger \hat{c}_{i, \sigma} + \hat{c}_{i+r_3, \sigma}^\dagger \hat{c}_{i+r_4, \sigma} + \hat{c}_{i+r_4, \sigma}^\dagger \hat{c}_{i+r_5, \sigma} + \hat{c}_{i, \sigma}^\dagger \hat{c}_{i+r_2, \sigma} \right) \\
 & \left. + H. c. + \sum_{n=2,3,5,6} \epsilon_n \hat{n}_{i+r_n, \sigma} \right\}, \tag{4.35b}
 \end{aligned}$$

$$\hat{H}_U = \sum_{\vec{i}} \sum_{n=1}^6 U_n \hat{n}_{i+\vec{r}_n, \uparrow} \hat{n}_{i+\vec{r}_n, \downarrow} \tag{4.35c}$$

A Hamilton operátorban a spin-pálya csatolás effektust az $\vec{i} + \vec{r}_4$ és $\vec{i} + \vec{a} = \vec{i}$ (Born-Kármán feltétel) csomópontok között a spinfüggő $t_c^{\uparrow\uparrow}$; $t_c^{\downarrow\downarrow}$; $t_c^{\uparrow\downarrow}$; $t_c^{\downarrow\uparrow}$ hopping tényezőkkel ill. $\epsilon_1^{\uparrow\uparrow}$; $\epsilon_1^{\downarrow\downarrow}$; $\epsilon_4^{\uparrow\uparrow}$; $\epsilon_4^{\downarrow\downarrow}$ ugyancsak spinfüggő csomóponti potenciálokkal veszem figyelembe. A „vegyes” potenciálokat $\epsilon_1^{\uparrow\downarrow}$; $\epsilon_1^{\downarrow\uparrow}$; $\epsilon_4^{\uparrow\downarrow}$; $\epsilon_4^{\downarrow\uparrow} = 0$ -nak vettem (Kucska és Gulácsi, 2018). A kevert spinállapotú $t_c^{\uparrow\downarrow}$; $t_c^{\downarrow\uparrow}$ paramétereket az egyszerűség kedvéért független paraméterekként kezelem, vizsgálataim arra irányulnak, hogy ezen paraméterek megjelenése miként befolyásolja a Pozitív Szemidefinit Módszer alkalmazhatóságát.

4.5.2. A Hamilton operátor átírása pozitív szemidefinit alakra

A blokkoperátorok szerkezete a 4.17. ábra alapján:



4.17. ábra Blokkoperátorok szerkezete, ahol a B₅ és B₆ blokkok csomópontjai megegyeznek Gulácsi (2013)

$$\begin{aligned}
 \hat{G}_{1, \vec{i}, \sigma} &= a_{1,1} \hat{c}_{i+\vec{r}_1, \sigma} + a_{1,2} \hat{c}_{i+\vec{r}_2, \sigma} + a_{1,5} \hat{c}_{i+\vec{r}_5, \sigma} \\
 \hat{G}_{2, \vec{i}, \sigma} &= a_{2,2} \hat{c}_{i+\vec{r}_1, \sigma} + a_{2,3} \hat{c}_{i+\vec{r}_3, \sigma} + a_{2,5} \hat{c}_{i+\vec{r}_5, \sigma}
 \end{aligned} \tag{4.36a}$$

$$\begin{aligned}\hat{G}_{3,\vec{r},\sigma} &= a_{3,3}\hat{c}_{i+\vec{r}_3,\sigma} + a_{3,4}\hat{c}_{i+\vec{r}_4,\sigma} + a_{3,5}\hat{c}_{i+\vec{r}_5,\sigma} \\ \hat{G}_{4,\vec{r},\sigma} &= a_{4,4}\hat{c}_{i+\vec{r}_5,\sigma} + a_{4,6}\hat{c}_{i+\vec{r}_6,\sigma}, \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow)\end{aligned}$$

és további kettő blokkoperátor a spin-pálya csatoláshoz:

$$\begin{aligned}\hat{G}_{5,i,\uparrow} &= g_4^\uparrow \hat{c}_{i+r_4,\uparrow} + g_7^\uparrow \hat{c}_{i+a,\uparrow} + g_4^\downarrow \hat{c}_{i+r_4,\downarrow} + g_7^\downarrow \hat{c}_{i+a,\downarrow} \hat{G}_{2,\vec{r},\sigma} \\ &= a_{2,2}\hat{c}_{i+\vec{r}_1,\sigma} + a_{2,3}\hat{c}_{i+\vec{r}_3,\sigma} + a_{2,5}\hat{c}_{i+\vec{r}_5,\sigma},\end{aligned}\quad (4.36b)$$

$$\hat{G}_{6,i,\uparrow} = F_4^\uparrow \hat{c}_{i+r_4,\uparrow} + F_7^\uparrow \hat{c}_{i+a,\uparrow} + F_4^\downarrow \hat{c}_{i+r_4,\downarrow} + F_7^\downarrow \hat{c}_{i+a,\downarrow}$$

Ahogy az „Anyag és Módszer” részben már említettem, a pozitív szemidefinit átírást most a:

$$\hat{H} = \hat{H}_G + \hat{H}_P + E_g \hat{1}$$

alakú, ahol

$$\hat{H}_G = \sum_{i,\sigma,\alpha} \hat{A}_{i,\sigma,\alpha} \hat{A}_{i,\sigma,\alpha}^\dagger; \quad \hat{H}_P = \sum_n U_n \hat{P}_n$$

és

$$\hat{P}_n = \sum_i \hat{P}_{i,n}; \quad \hat{P}_{i,n} = \hat{n}_{i+r_n,\uparrow} \hat{n}_{i+r_n,\downarrow} - (\hat{n}_{i+r_n,\uparrow} + \hat{n}_{i+r_n,\downarrow}) + 1;$$

valamint az

$$E_g = qN - N_c \left(2K + \sum_n U_n \right)$$

ahol:

$$K = \sum_{\alpha=1}^B \{ \hat{A}_{i,\sigma,\alpha}; \hat{A}_{i,\sigma,\alpha}^\dagger \}$$

összefüggések szerint hajtom végre.

Esetemben most:

$$\hat{H}_G = \sum_i \left(\hat{G}_{5,i} \hat{G}_{5,i}^\dagger + \hat{G}_{6,i} \hat{G}_{6,i}^\dagger + \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{\alpha=1}^4 \hat{G}_{\alpha,i,\sigma} \hat{G}_{\alpha,i,\sigma}^\dagger \right) \quad (4.37)$$

Ezáltal a fedési egyenletek, $\epsilon_2 = \epsilon_3$ feltevésével:

$$\begin{aligned}-t_f &= a_{4,6}^* a_{4,5}; \quad -t_h = a_{2,2}^* a_{2,3}; \\ -t &= a_{1,5}^* a_{1,1} = a_{1,1}^* a_{1,2} = a_{3,3}^* a_{3,4} = a_{3,4}^* a_{3,5};\end{aligned}\quad (4.38a)$$

$$0 = a_{2,5}^* a_{2,3} + a_{3,5}^* a_{3,3} = a_{2,5}^* a_{2,2} + a_{1,5}^* a_{1,2}$$

$$\begin{aligned}-t_c^{\uparrow\uparrow} &= g_4^{\uparrow*} g_7^\uparrow + F_4^{\uparrow*} F_7^\uparrow \\ -t_c^{\downarrow\downarrow} &= g_4^{\downarrow*} g_7^\downarrow + F_4^{\downarrow*} F_7^\downarrow \\ -t_c^{\uparrow\downarrow} &= g_4^{\uparrow*} g_7^\downarrow + F_4^{\uparrow*} F_7^\downarrow \\ -t_c^{\downarrow\uparrow} &= g_4^{\downarrow*} g_7^\uparrow + F_4^{\downarrow*} F_7^\uparrow\end{aligned}\quad (4.38b)$$

$$0 = g_4^{\uparrow*} g_4^{\downarrow} + F_4^{\uparrow*} F_4^{\downarrow} \quad (4.38c)$$

$$0 = g_7^{\uparrow*} g_7^{\downarrow} + F_7^{\uparrow*} F_7^{\downarrow}$$

$$q_U - (U_6 + \epsilon_6) = |a_{4,6}|^2$$

$$q_U - (U_5 + \epsilon_5) = |a_{4,5}|^2 + |a_{1,5}|^2 + |a_{3,5}|^2 + |a_{2,5}|^2 \quad (4.38d)$$

$$q_U - (U_2 + \epsilon_2) = |a_{1,2}|^2 + |a_{2,2}|^2 = |a_{2,3}|^2 + |a_{3,3}|^2$$

$$q_U - (U_4 + \epsilon_4^{\uparrow\uparrow}) = |g_4^{\uparrow}|^2 + |F_4^{\uparrow}|^2 + |a_{3,4}|^2$$

$$q_U - (U_4 + \epsilon_4^{\downarrow\downarrow}) = |g_4^{\downarrow}|^2 + |F_4^{\downarrow}|^2 + |a_{3,4}|^2$$

$$q_U - (U_1 + \epsilon_1^{\uparrow\uparrow}) = |g_7^{\uparrow}|^2 + |F_7^{\uparrow}|^2 + |a_{1,1}|^2$$

$$q_U - (U_1 + \epsilon_1^{\downarrow\downarrow}) = |g_7^{\downarrow}|^2 + |F_7^{\downarrow}|^2 + |a_{1,1}|^2$$

(4.38e)

Ezután az általános megoldás megadása helyett, amit a további, részletes kutatómunkához mindenképpen el kell végezni, konkrét, a szakirodalmi adatokra támaszkodó „ $t; \epsilon; U$ ” paraméterek mellett konkrét megoldás megadásával szeretném alátámasztani, hogy a modellben a spin-pálya csatolás nagyságrendileg is vizsgálható, ezáltal a napelemes gyakorlatban előforduló esetek tanulmányozhatóak. Ez elsősorban a „ t ” hopping tagokra vonatkozik majd, bizonyos ϵ -ok és U -k már meghatározottakká válnak az előzőekből.

A továbbiakban valamennyi blokkoperátor együtthatót *valós számnak* választom:

1. megoldás:

Legyenek:

$$g_4^{\uparrow*} = 1,01,$$

$$g_4^{\downarrow} = \frac{1}{1,01},$$

$$F_4^{\uparrow*} = -\frac{1}{1,04},$$

$$F_4^{\downarrow} = 1,04,$$

(4.39a)

valamint:

$$g_7^{\uparrow*} = 1,02,$$

$$g_7^{\downarrow} = \frac{1}{1,02},$$

$$F_7^{\uparrow*} = -\frac{1}{1,03},$$

$$F_7^{\downarrow} = 1,03.$$

(4.39b)

Az együtthatókat $(eV)^{0,5}$ egységekben számítjuk.

Ezekkel a választásokkal:

$$-t_c^{\uparrow\uparrow} = 1,96 \text{ eV}, \quad (4.40)$$

4. Eredmények

$$\begin{aligned} -t_c^{\downarrow\downarrow} &= 2,042 \text{ eV}, \\ (-t_c^{\downarrow\uparrow})^* &= 1,922 * 10^{-4} \text{ eV}, \\ -t_c^{\uparrow\downarrow} &= -1,88 * 10^{-4} \text{ eV} \end{aligned}$$

és a „0”-egyenletek az on-site ($\epsilon^{\uparrow\downarrow}$) –potenciálokra automatikusan teljesülnek.

Ezek után az irodalomban megadott ill. azoknak megfelelő hopping értékekkel számolok (Lu és Meng, (2007)).

Legyenek:

$$\begin{aligned} -t_h &= 2,8 \text{ eV}, \\ -t &= 3 \text{ eV (átlag érték)}, \\ -t_f &= 0,2 \text{ eV}, \end{aligned} \tag{4.41}$$

ez utóbbi megfelel pl. oxigénmolekula adszorpciójának a politiofén kén atomjához:

A blokkoperátor komponenseit a következő, szimmetrikus alakban választom:

$$\begin{aligned} a_{1,1} &= a_{1,2} = a_{1,5} = \sqrt{-t} = \sqrt{3} \text{ (eV)}^{0,5}, \\ a_{3,3} &= a_{3,4} = a_{3,5} = \sqrt{-t} = \sqrt{3} \text{ (eV)}^{0,5}, \\ a_{2,2} &= a_{2,3} = \sqrt{-t_h} = \sqrt{2,8} \text{ (eV)}^{0,5}, \\ a_{2,5} &= -\sqrt{\frac{-t}{-t_h}} = -1,035 \text{ (eV)}^{0,5}, \\ a_{4,5} &= a_{4,6} = \sqrt{-t_f} = \sqrt{0,2} \text{ (eV)}^{0,5}. \end{aligned} \tag{4.42}$$

Válasszuk az irodalmi adatoknak az ϵ -okat az előző, 4.2 alfejezet szerint (Lu és Meng, 2007)!

$$\begin{aligned} \epsilon_5 &= -3,8 \text{ eV}, \\ \epsilon_1^{\uparrow\uparrow} &= \epsilon_4^{\uparrow\uparrow} = 0 \text{ eV}, \\ \epsilon_2 &= \epsilon_3 = -1,0 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Ekkor:

$$q_U - (U_5 + \epsilon_5) = 0,2 + 3 + 3 + 1,071 = 7,27 \text{ eV}$$

Legyen $U_5 = 8 \text{ eV}$ (PPV polimerre irodalmi adat: Zhao és Kim, (2001)).

Ekkor:

$$q_U = 11,47 \text{ eV} \tag{4.43}$$

Ezzel:

$$q_U - (U_1 + \epsilon_1^{\uparrow\uparrow}) = |g_7^{\uparrow}|^2 + |F_7^{\uparrow}|^2 + |a_{1,1}|^2 = 1,02^2 + \left(-\frac{1}{1,03}\right)^2 + 3$$

amiből:

$$U_1 = 6,487 \text{ eV} \tag{4.44}$$

A

$$q_U - (U_1 + \epsilon_1^{\downarrow\downarrow}) = |g_7^\downarrow|^2 + |F_7^\downarrow|^2 + |a_{1,1}|^2 = \left(\frac{1}{1,02}\right)^2 + 1,03^2 + 3$$

egyenletből következik, hogy:

$$\epsilon_1^{\downarrow\downarrow} = -0,039 \text{ eV} \quad (4.45)$$

A

$$q_U - (U_4 + \epsilon_4^{\uparrow\uparrow}) = |g_4^\uparrow|^2 + |F_4^\uparrow|^2 + |a_{3,4}|^2 = 1,01^2 + \left(-\frac{1}{1,04}\right)^2 + 3$$

egyenletből:

$$U_4 = 6,525 \text{ eV} \quad (4.46)$$

és a

$$q_U - (U_4 + \epsilon_4^{\downarrow\downarrow}) = |g_4^\downarrow|^2 + |F_4^\downarrow|^2 + |a_{3,4}|^2 = \left(\frac{1}{1,01}\right)^2 + 1,042 + 3$$

egyenletből:

$$\epsilon_4^{\downarrow\downarrow} = -0,117 \text{ eV} \quad (4.47)$$

következik.

$\epsilon_6 = -5,2 \text{ eV}$ -ot választva (becsülve Lu és Men (2007) 5.ábrája és (2) képlete alapján) a

$$q_U - (U_6 + \epsilon_6) = |a_{4,6}|^2$$

egyenletből:

$$U_6 = 16,47 \text{ eV} (!!!) \quad (4.48)$$

valamint a

$$q_U - (U_2 + \epsilon_2) = |a_{1,2}|^2 + |a_{2,2}|^2 = |a_{2,3}|^2 + |a_{3,3}|^2 = 2,8 + 3 = 5,8$$

egyenletből:

$$U_2 = U_3 = 6,6 \text{ eV} \quad (4.49)$$

adódnak.

Összefoglalva, ebben a konkrét paraméter választási esetben a megfelelő blokkoperátor együtthatókkal a Hamilton operátor $\hat{H}_G + \hat{H}_P$ része pozitív szemidefinit lesz (4.5. táblázat).

4.5. táblázat A vizsgált konkrét eset kezdőparaméterei és együtthatói

Eredeti Hubbard paraméterek	Blokkoperátor együtthatók	Blokkoperátor sorszáma
$t = -3 \text{ eV}$	$a_{1,1} = a_{1,2} = a_{1,5} = \sqrt{-t} = \sqrt{3} \text{ (eV)}^{0,5}$	$\hat{G}_{1,i,\sigma}$ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$)
$t_h = -2,8 \text{ eV}$	$a_{2,2} = a_{2,3} = \sqrt{-t_h} = \sqrt{2,8} \text{ (eV)}^{0,5}$	$\hat{G}_{2,i,\sigma}$

4. Eredmények

	$a_{2,5} = -\sqrt{\frac{-t}{-t_h}} = -1,035 \text{ (eV)}^{0,5}$	$(\sigma = \uparrow, \downarrow)$
	$a_{3,3} = a_{3,4} = a_{3,5} = \sqrt{-t} = \sqrt{3} \text{ (eV)}^{0,5}$	$\hat{G}_{3,i,\sigma}$ $(\sigma = \uparrow, \downarrow)$
$t_f = -0,2 \text{ eV}$	$a_{4,5} = a_{4,6} = \sqrt{-t_f} = \sqrt{0,2} \text{ (eV)}^{0,5}$	$\hat{G}_{4,i,\sigma}$ $(\sigma = \uparrow, \downarrow)$
$\epsilon_1^{\downarrow\downarrow} = -0,039 \text{ eV}$ $\epsilon_1^{\uparrow\uparrow} = \epsilon_4^{\uparrow\uparrow} = 0 \text{ eV}$	$g_4^{\uparrow*} = 1,01 \text{ (eV)}^{0,5}$ $g_4^{\downarrow} = \frac{1}{1,01}$ $g_7^{\uparrow*} = 1,02$ $g_7^{\downarrow} = \frac{1}{1,02}$	$\hat{G}_{5,i}$
$\epsilon_4^{\downarrow\downarrow} = -0,117 \text{ eV}$	$F_4^{\uparrow*} = -\frac{1}{1,04}$ $F_4^{\downarrow} = 1,04$ $F_7^{\uparrow*} = -\frac{1}{1,03}$ $F_7^{\downarrow} = 1,03 \text{ (eV)}^{0,5}$	$\hat{G}_{6,i}$
Továbbá: $\epsilon_2 = \epsilon_3 = -1,0 \text{ eV}$ $\epsilon_5 = -3,8 \text{ eV}$		
$\epsilon_6 = -5,2 \text{ eV}$ valamint: $U_1 = 6,487 \text{ eV}$ $U_2 = U_3 = 6,67 \text{ eV}$ $U_4 = 6,525 \text{ eV}$ $U_5 = 8,000 \text{ eV}$ $U_6 = 16,47 \text{ eV}$		

A következőkben egy másik előállítást is adok, amelynél a spin-pálya csatolás mértéke nagyságrenddel nagyobb, mint az előbb tárgyalt esetben:

2. megoldás:

Válasszuk:

$$\begin{aligned}
 g_4^{\uparrow*} &= 1,1 \text{ (eV)}^{0,5}, \\
 g_4^{\downarrow} &= \frac{1}{1,1}, \\
 F_4^{\uparrow*} &= -\frac{1}{1,3}, \\
 F_4^{\downarrow} &= 1,3, \\
 g_7^{\uparrow*} &= 1,2, \\
 g_7^{\downarrow} &= \frac{1}{1,2}, \\
 F_7^{\uparrow*} &= -\frac{1,3}{1,1 * 1,2} = -0,9848, \\
 F_7^{\downarrow} &= \frac{1,1 * 1,2}{1,3} = -\frac{1}{F_7^{\uparrow*}} = +1,0153846.
 \end{aligned} \tag{4.50}$$

Ezzel a választással továbbra is teljesülnek:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_4^{\uparrow\downarrow} &= (\epsilon_4^{\downarrow\uparrow})^* = 0 = g_4^{\uparrow*} g_4^{\downarrow} + F_4^{\uparrow*} F_4^{\downarrow}, \\
 \epsilon_7^{\uparrow\downarrow} &= (\epsilon_7^{\downarrow\uparrow})^* = 0 = g_7^{\uparrow*} g_7^{\downarrow} + F_7^{\uparrow*} F_7^{\downarrow}.
 \end{aligned}$$

Ekkor:

$$\begin{aligned}
 -t_c^{\uparrow\uparrow} &= g_4^{\uparrow*} g_7^{\uparrow} + F_4^{\uparrow*} F_7^{\uparrow} = 2,0775 \text{ eV}, \\
 -t_c^{\downarrow\downarrow} &= g_4^{\downarrow*} g_7^{\downarrow} + F_4^{\downarrow*} F_7^{\downarrow} = 2,0775 \text{ eV},
 \end{aligned} \tag{4.51}$$

tehát a $t_c^{\uparrow\uparrow} = t_c^{\downarrow\downarrow}$ összefüggés is pontosan érvényes! Ebben az esetben:

$$\begin{aligned}
 -t_c^{\uparrow\downarrow} &= g_4^{\uparrow*} g_7^{\downarrow} + F_4^{\uparrow*} F_7^{\downarrow} = 1,1 * \frac{1}{1,2} - \frac{1}{1,3} * \frac{1,1 * 1,2}{1,3} = 0,135 \text{ eV}, \\
 (-t_c^{\downarrow\uparrow})^* &= (g_4^{\downarrow*} g_7^{\uparrow} + F_4^{\downarrow*} F_7^{\uparrow})^* = -0,189 \text{ eV}
 \end{aligned} \tag{4.52}$$

vagyis a spin-pálya csatolás mértéke az előző esethez ($\sim 10^{-4}$ eV) képest egy nagyságrenddel (10^{+3} -szorosan) növekedett!

A többi paraméter és együttható az előző esethez hasonlóan adódnak:

$$\begin{aligned}
 a_{1,1} &= a_{1,2} = a_{1,5} = \sqrt{-t} = \sqrt{3} \text{ (eV)}^{0,5}, \\
 a_{3,3} &= a_{3,4} = a_{3,5} = \sqrt{-t} = \sqrt{3} \text{ (eV)}^{0,5}, \\
 a_{2,2} &= a_{2,3} = \sqrt{-t_h} = \sqrt{2,8} \text{ (eV)}^{0,5}, \\
 a_{2,5} &= -\sqrt{\frac{-t}{-t_h}} = -1,035 \text{ (eV)}^{0,5}, \\
 a_{4,5} &= a_{4,6} = \sqrt{-t_f} = \sqrt{0,2} \text{ (eV)}^{0,5}
 \end{aligned}$$

és

4. Eredmények

$$\begin{aligned}
 \epsilon_5 &= -3,8 \text{ eV}, \\
 \epsilon_1^{\uparrow\uparrow} &= \epsilon_4^{\uparrow\uparrow} = 0 \text{ eV}, \\
 \epsilon_2 &= \epsilon_3 = -1,0 \text{ eV}.
 \end{aligned}
 \tag{4.53}$$

Hasonlóan az előzőhöz az $U_5 = 8 \text{ eV}$ választással:

$$q_U = 11,47 \text{ eV}, \tag{4.54}$$

Most a

$$q_U - (U_1 + \epsilon_1^{\uparrow\uparrow}) = |g_7^\uparrow|^2 + |F_7^\uparrow|^2 + |a_{1,1}|^2 = 1,2^2 + (-0,9848)^2 + 3$$

egyenletből:

$$U_1 = 6,060 \text{ eV} \tag{4.55}$$

A

$$q_U - (U_1 + \epsilon_1^{\downarrow\downarrow}) = |g_7^\downarrow|^2 + |F_7^\downarrow|^2 + |a_{1,1}|^2 = \left(\frac{1}{1,2}\right)^2 + 1,0153846^2 + 3$$

egyenletből következik, hogy:

$$\epsilon_1^{\downarrow\downarrow} = +0,6845 \text{ eV} \tag{4.56}$$

A

$$q_U - (U_4 + \epsilon_4^{\uparrow\uparrow}) = |g_4^\uparrow|^2 + |F_4^\uparrow|^2 + |a_{3,4}|^2 = 1,1^2 + \left(-\frac{1}{1,3}\right)^2 + 3$$

egyenletből:

$$U_4 = 6,668 \text{ eV} \tag{4.57}$$

és a

$$q_U - (U_4 + \epsilon_4^{\downarrow\downarrow}) = |g_4^\downarrow|^2 + |F_4^\downarrow|^2 + |a_{3,4}|^2 = \left(\frac{1}{1,1}\right)^2 + 1,3^2 + 3$$

egyenletből:

$$\epsilon_4^{\downarrow\downarrow} = -0,7144 \text{ eV} \tag{4.58}$$

Ezután újra $\epsilon_6 = -5,2 \text{ eV}$ -ot választva:

$$U_6 = 16,47 \text{ eV}$$

és

$$U_2 = U_3 = 6,67 \text{ eV} \tag{4.59}$$

adódnak.

Megjegyzés a két pozitív szemidefinit előállításához:

a spin-pálya csatolás mértéke H-atomban: $5 \cdot 10^4 \text{ eV}$. Ugyanakkor az Ar, Kr és Xe fotoelektron spektrumában rendre 0,178, 0,665 és 1,306 eV, igen tekintélyes értékek...” (Veszprémi, Fehér).

2.5.3. A rendszer alapállapotának előállítása

Az „Anyag és Módszer” rész (3.17) és (3.18) képlete, valamint (Gulácsi és társai, 2010) publikáció (4) képlete alapján az alapállapot általános alakja:

$$\Psi_{\text{alapállapot}} = \prod_{i=1}^{N_C} \left\{ \left(\prod_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \prod_{\alpha=1}^4 \hat{G}_{\alpha,i,\sigma}^\dagger \right) \hat{G}_{5,i}^\dagger \hat{G}_{6,i}^\dagger \hat{c}_{i+\vec{r}_{n_i},\uparrow}^\dagger \right\} |0\rangle \quad (4.60)$$

A hullámfüggvény minden cellában 5db \uparrow és 4 db \downarrow spinű elektront tartalmaz. A $\hat{G}_{5,i}^\dagger$ és $\hat{G}_{6,i}^\dagger$ operátorok mindegyike vagy \uparrow vagy \downarrow spinű elektront kelt az elemi cellában, ezért valamelyik irányú spinből biztosan lesz 6 db egy cellában. Mivel azonos spinnel rendelkező elektronok csak különböző csomópontokra kerülhetnek, ezért biztosan lesz mindegyik csomóponton valamilyen spinű elektron. Látható, hogy ez nem teljesülne, ha $\hat{c}_{i+\vec{r}_{n_i},\uparrow}^\dagger$ nem lenne jelen a hullámfüggvényben.

4.6. Új tudományos eredmények

Kutatómunkám során napelem polimereket tanulmányoztam matematikai módszerekkel lehetséges mérnöki alkalmazásuk szempontjából. Eredményeim összegzését az alábbi tézisek formájában mutatom be.

1. Polifenilén-vinilén származékok sáv szerkezete állandó, külső mágneses mező jelenléte esetén

A szakirodalmi előzmények alapján modellt állítottam fel polifenilén-vinilén (PPV) származékok általános matematikai vizsgálatához külső, állandó mágneses mező jelenléte esetére. Ezek a származékok a polimervázhoz kapcsolódó oldalcsoportokban különböznek egymástól. A modell paramétereit tetszőlegesen.

Megmutattam, hogy ezen PPV polimerszármazékok esetén is, a hopping és csomóponti potenciálok modellparamétereire vonatkozó:

$$t_2 = t_5; t_1 t_3 = t_4 t_6 \text{ és } \epsilon_5 = \epsilon_2; \epsilon_3 \text{ és ennek megfelelően } \epsilon_6 = \epsilon_3; \epsilon_2$$

esetén létrejöhet a sáv szerkezet valamennyi sávjának egyidejű egyenessé válása (teljesen lapos sáv szerkezet), hasonlóan a már korábban polifenilén láncolatú polimerekre megjósolt esetekhez hasonlóan. Meghatároztam a teljesen lapossá válás feltételeit a paraméterekre vonatkozóan. Megadtam a teljes kilaposodáshoz tartozó mágneses indukciók értékeinek halmazát, megmutattam, hogy ez a halmaz megegyezik a polifenilén láncokra kapott indukció értékek halmazával. Igazoltam, hogy a teljes kilaposodásra a hosszabb vinilénlánc nincsen hatással, csak a hatszög fenilényűrűn átmenő fluxus a meghatározó. Ugyanakkor részletesen megmutattam a vinilénlánc hatását a sáv szerkezetre.

2. A napelemes alkalmazások legfontosabb polifenilén-vinilén származékainak sáv szerkezete állandó külső mágneses mező jelenléte esetén

Megmutattam, hogy a legfontosabb napelemes polimerek, MEH-PPV, MDMO-PPV esetén a teljesen diszperziómentes sáv szerkezet nem következhet be. Illusztratív ellenpéldán, ahol a valamennyi sáv egyidejű egyenessé válásának feltételei nem állnak fenn, számítógépes szimuláció segítségével igazoltam két sáv esetében, hogy bár a mágneses mező a sávokat laposítja, mindig marad diszperzió. Konkrét példával a paraméterek:

$$t_1=t_2=t_3=t_4=t_5=t_6=2.4eV,$$

$$t_7=t_9=2.2eV,$$

$$t_8=2.6eV,$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_4 = \varepsilon_7 = \varepsilon_8 = 1.2 eV,$$

$$\varepsilon_2 = 4.8 eV,$$

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_6 = 2.64 eV,$$

$\varepsilon_5 = 7.2 eV$ választása esetén a legalsó sáv az egyenest $B = 2,8798 \cdot 10^5$ T-nál közelíti meg legjobban $0,061 eV$ sáv szélességgel. Az (alulról számított) 5. sávra vonatkozóan az egyenestől való legkisebb eltérés $B = 6,98 \cdot 10^5$ T -nál jön létre, a sáv szélesség ekkor: $0,2865 eV$. Meghatároztam a sáv szerkezet periódusát. Az említett konkrét esetben ez: $\Delta B = 9.9 \cdot 10^5$ T.

3. Polifenilén-vinilén származékok alapállapota állandó, külső mágneses mező jelenléte esetén

A pozitív szemidefinit operátorok módszerével az összefüggőségi feltételt kielégítő, telített ferromágneses alapállapoti hullámfüggvényt vezettem le a vizsgált PPV származékokra. A rendszer cellánként 1 db delokalizált π -elektront tartalmazott (a legalsó sáv félig betöltött). Megadtam a módszer alkalmazhatóságának feltételeit. Ezek: $\tilde{\varepsilon}_5; A; B; C; K; H; G > 0$; valós számok, ahol

$$A = \frac{\tilde{\varepsilon}_3 \tilde{\varepsilon}_2 - t_2^2}{C t_2^2 + \tilde{\varepsilon}_3}; B = \frac{C t_2^2 + \tilde{\varepsilon}_3}{C \tilde{\varepsilon}_2 + 1}; C = -\frac{(t_6^*)(t_3^*) \tilde{\varepsilon}_5}{(t_1')(t_2')(t_4')(t_5)'};$$

$$K = \tilde{\varepsilon}_1 - \frac{t_1^2}{A}; H = \tilde{\varepsilon}_8 - \frac{t_9^2}{K}; G = \tilde{\varepsilon}_7 - \frac{t_8^2}{H}$$

Ezek közül az egyik legfontosabb, hogy a kezdő paraméterek között marad egy kényszerfeltétel:

$$\frac{t_6^2}{t_1^2} A + \frac{t_6^2}{t_1^2 t_2^2} A^2 B + \frac{t_4^2 t_5^2}{t_3^2 \tilde{\varepsilon}_5^2} ABC + \frac{t_5^2}{\tilde{\varepsilon}_5} = \tilde{\varepsilon}_6.$$

Megmutattam, hogy a módszer, az általam alkalmazott felbontás mellett csak diszkrét mágneses indukció értékek esetén lehetséges, ezen értékek halmazát meghatároztam. A hatszög láncon átmenő fluxus nagyságára vonatkozóan:

$$\Phi = \frac{k}{2} \Phi_0$$

Ez a halmaz tartalmazza a poliofenilén láncokra korábban publikált mágneses indukció értékek halmazát: $\Phi = \left(\frac{2l+1}{2} \right) \Phi_0$; , ám annál bővebb. Ezen előbbi részhalmaz esetén, mivel a teljes sáv szerkezet egyenessé válik és teljesül az összefüggőségi feltétel, a ferromágneses alapállapot Mielke-Tasaki értelemben valósult meg.

Megadtam az alapállapot qN_C energiájának általános, implicit alakját: q -t a

$$\frac{t_3^2}{ABC} + \frac{t_4^2}{\tilde{\varepsilon}_5} + \frac{t_7^2}{G} = \tilde{\varepsilon}_4$$

egyenletből kell kifejezni. Megmutattam, hogy a ferromágnességet az elektronok közötti spinfüggetlen Coulomb kölcsönhatás okozta, a rendszer nem tartalmazott mágneses atomokat

vagy más mágneses részleteket, amelyekkel a külső mágnes mező közvetlenül kölcsönhatott volna.

Módszeremet általánosítottam olyan polimerekre, amelyekben a szomszédos széngyűrűket a vinilénláncnál hosszabb lánc (több váltakozó egyszeres, ill. kétszere kötés) kapcsolja össze.

4. Politiofén-fullerén típusú napelemek maximális hatásfokára adott becslések

Politiofén származékok PCBM akceptorú napelemjeinek maximális hatásfokát határoztam meg a politiofén Hubbard modelljében az alkil oldalcsoportok kapcsolódási szénatomjához tartozó E_3 csomóponti potenciál modellparaméterének függvényében. Az irodalomból választott P3HT:PCBM adatokból és a P3HT irodalmi Hubbard paramétereiből kiindulva a maximális hatásfokra lokális maximummal rendelkező függvényt kaptam. Megállapítottam, hogy a P3HT a modellparaméter szerint az optimum közelében helyezkedik el, ezáltal a modellparaméter változásával járó molekulakonstrukciós eljárások csak kevéssel növelik az elérhető maximális hatásfokot. Megmutattam, hogy a leírt politiofén származékok HOMO, LUMO energiaszintjeinek változási jellege hasonlóságot mutat bizonyos, a P3HT-től alkil oldalcsoportban különböző egyes poli(3-alkiltiofének) mérésrel meghatározott értékeinek változási jellegével, ezért a modellparaméter azonosítható különböző, szintetizált oldalcsoportok hatásával. Rámutattam más azonosíthatósági lehetőségekre. Felvettem az eredmények számítógép szimulációs finomításának lehetőségét a donor és akceptor anyagok vákuumszintjei eltolódásának a szakirodalomban javasolt.

5. Politiofén oxidációja a spin-pálya csatolás figyelembevételével

A politiofén oxidációjára mint konkrét esetre vezettem le alapállapotú hullámfüggvényt a pozitív szemidefinit operátorok módszerével a jellemző irodalmi adatokra támaszkodva a Hubbard modell szerint a spin-pálya csatolás hatásának figyelembevételével. Két megoldást adtam, amelyek a spin-pálya csatolás mértékében nagyságrendben különböztek. A rendszer elektron koncentrációja magas, a legfelső sáv félig töltött esetére vonatkozik. Bizonyos paraméterek adódtak a felbontási és a pozitív szemidefinit alakra átírás módszere miatt. Irodalmi adatokkal támasztottam alá a konkrét értékek nagyságrendbeli helyességét.

Az adott példákkal igazoltam, hogy a pozitív szemidefinit operátorok módszere konkrét napelemes vizsgálatokra a kevert spinű hopping tagok 10^{-4} eV ill. 0,1 eV energiája szerinti nagyságrendben alkalmazható.

5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Doktori munkám során a PPV származékok alacsonykoncentráció alapállapotára vezettem le hullámfüggvényt. Javasom ennek felhasználásával következtetéseket levonni az alapállapot vezetési tulajdonságaira vonatkozóan az ún. hosszútávú hopping mátrixelem (két olyan csomópont között, amelyek különböző cellában vannak, de ugyanaz a relatív pozíciójuk) alapállapotú várható értékének kiszámításával. Javasom ennek az értéknek különböző paraméterektől, különösen a vinilénlánc könyökének csomóponti potenciáljától való függését vizsgálni annak figyelembevételével, hogy a paraméterek közötti megmaradó kényszerfeltétel miatt egyúttal más paraméter is változik.

Az alapállapot birtokában javasom a PPV származékok abszorpciós együtthatójának egzakt értelmezését a Hubbard modell keretében (pl. Moss (1961) (3) formulája szerint) figyelembe véve az alacsonykoncentrációs állapotot.

A PPV származékok vizsgálatát a Pozitív Szemidefinit Operátorok (PSZO) módszerével végeztem. Javasom a módszer kiterjesztése lehetőségeinek vizsgálatát ún. kopolimerek esetére, (pl. egy hatszöggyűrűt egy ötszöggyűrű követ, egy hatszöggyűrűt egy polifenilén vinilénegység követ (Giro és társai, 2005)).

Dolgozatomban a legkisebb B értéket, amelyre a sáv szerkezet teljesen lapossá válik: $B = 4,1085 \cdot 10^4 T$. Ez jelenleg csak laboratóriumban állítható elő, a gyakorlatban még elérhetetlen. Ám ennek oka az, hogy a mágneses fluxus kis területen, a hatszöggyűrű területén halad át. Láncok közötti kapcsolat estén nagyobb területek adódhatnak, ezáltal a külső mágneses mező sáv szerkezetre gyakorolt hatása technológiailag elérhető mezők esetén is jelentőssé válhat. Mivel a kvázi- egydimenziósság lényegéhez tartozik, hogy az egyes láncok között is javasom a sáv szerkezet kétdimenziós kiterjesztett vizsgálatát a Hamilton operátorban láncok közötti hopping tagok felvételével. Javasom emellett az alapállapot levezetésének vizsgálatát erre a kétdimenzióssá váló rendszerre összehasonlítva a PSZO módszerével már publikált kétdimenziós erősen korrelált rendszereken történt vizsgálatokkal (Kucska, Gulácsi, 2018).

Polimer alapú napelemek hatásfokát a külső mágneses mező növelheti. Ezek a lehetőségek háttérében az ún. Zeemann effektus (felhasadás) áll, amikor is a külső mágneses mező közvetlenül gyakorol hatást az elektronok spinjein. Javasom a PSZO módszer kiterjesztését a Zeeman effektus figyelembevételére (ún. Zeemann tagok felvételével a Hamilton operátorba).

Dolgozatomban a polimer alapú napelemek elérhető maximális hatásfokára adok becsléseket az irodalomban megadott energiaszintek alapján, koncentrátorok nélkül a Hubbard modell keretén belül. Javasom a módszer kiterjesztését az ún. teljes polimer napelemekre, különösen azokra, amelyekben mind a donor mind pedig az akceptor anyag ugyanannak a polimernek a származéka (pl. MEH-PPV:CN-PPV, Yu és Heeger, 1995).

Javasom az eredmények finomítását a vákuumeltolódás effektusának figyelembevételével az irodalomban javasolt modell alapján.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori munkám napelempolimererek tulajdonságaival és polimer alapú napelemek hatásfokának becslésével foglalkozik. A dolgozat egyik témaköre a napelempolimereket, konkrétan a polifenilén-vinilén (PPV) származékokat, új szempontok szerint vizsgálni, másik pedig a polimer alapú napelemek elérhető maximális hatásfokára becslést adni. Az első célnál lényeges körülmény a külső, állandó mágneses mező jelenléte. Ezt a vizsgálatot a szakirodalom alapján az alapozza meg, hogy polimer alapú napelemek esetén, ellentétben a szilícium alapúakkal, a külső mágneses mező növelheti a hatásfokot. Vizsgálataimban ez a szempont más módon jelenik meg. Míg a mágneses mező hatásfoknövelő lehetősége a mezőnek az elektronok spinjein való közvetlen hatásán, a Zeeman effektuson alapul, az általam használt modellben a mágneses mező a modell hopping paraméterének komplex számmá transzformálásában mutatkozik meg. A polimer nem tartalmaz mágneses atomokat ill. egyéb mágneses részleteket, amelyekkel a külső mágneses mező közvetlenül kölcsönhatna. Eredményeim szerint a PPV általam vizsgált származékainál külső mágneses mezőben telített ferromágneses alapállapot létezik. Az alapállapot elektronkoncentrációja esetemben alacsony, minden egységcellában egyetlen π -elektron van (a legalsó energiasáv félig töltött esete). Ezen ferromágnesség eredete azonban más, mint ami a gyakorlati életben megvalósul külső mágneses mező hatására, esetünkben az elektronspín irányának korreláltságát a spinfüggetlen Coulomb taszítás hozza létre. Ezeket a jelenségeket korábban más polimerekre már megjósolták, eredményeim ezek kiterjesztései. Lényeges továbbá, hogy bár az alkalmazott Pozitív Szemidefinit Operátorok (PSZO) módszere elvben minden mágneses indukcióérték mellett alkalmazható (ld. (2.8) összefüggés), az általam választott polimerfelbontásból adódó pozitív szemidefinit alakra történő átírhatóság csak diszkrét mágneses indukcióértékek mellett lehetséges. Más fontos számítási eredmények a PPV származékok sávszerkezetének vizsgálataiból származnak. Megállapítottam, hogy valamennyi energiasáv egyszerre válhat diszperziómentessé, ekkor az energia független a hullámszámvektortól) bizonyos paraméterfeltételek és a mágneses mező indukciójának meghatározott értékeinél, amelyek megegyeznek az alapállapot előállításánál előbb említett mágneses indukcióértékekkel. Ez azt jelenti, hogy ezekben az esetekben a ferromágnesség ún. Mielke-Tasaki értelemben valósul meg. A legkisebb mágneses indukcióérték igen magas, a jelenlegi technológia számára még elérhetetlen. A sávszerkezet feltételei miatt a legfontosabb napelemes PPV származékok esetében (MEH-PPV, MDMO-PPV) a teljes kilaposodás nem állhat fenn.

A dolgozat a Hubbard modell sávszerkezetszámítási apparátusának konkrét, mérnöki célokra történő alkalmazását is tárgyalja. A vizsgálat célja, érdemes-e olyan szintetizálásokat és molekulakonstrukció eljárásokat végezni a poli3-hexiltiofénen (P3HT), amelyeket a modellbeli paraméter megváltozása jellemez. A politiofén irodalmi Hubbard modelljéből és a P3HT irodalmi paramétereiből kiindulva a LUMO/HOMO szintek változását tudtam követni az előbb említett paraméter függvényében, amit fel tudtam használni a polimer alapú napelemek elérhető maximális hatásfokának becslésére az irodalomban közölt hatásfokképlet alapján. A választott összetartozó P3HT:PCBM adatok alapján a P3HT ebből a szempontból az optimum közelében található. A szakirodalmi vizsgálatok azt mutatják, hogy fellép az ún. vákuumszint-eltolódás effektusa, amely az akceptor energiaszinteket megemeli. A PSZO módszer alkalmazható olyan esetekben is, amikor a rendszer Hamilton operátora spinváltó paramétereket (hopping és csomóponti potenciál) is tartalmaz. A dolgozatban alapállapotot vezettem le a politiofén oxidációjára, mint konkrét mérnöki feladatra a spin-pálya csatolás figyelembevételével.

7. SUMMARY

The doctoral dissertation deals with the properties of solar polymers and the estimation of the efficiency of polymer-based solar cells. The one of the topics of the dissertation is to study the solar polymers themselves, specifically about polyphenylene-vinylene (PPV) derivatives, from new perspectives, and the other to estimate the maximum achievable efficiency of polymer-based solar cells as a basis for possible synthesis directions. An essential condition for the first goal was the presence of an external, permanent magnetic field. Based on the literature, this study is based on the fact that in the case of polymer-based solar cells, in contrast to those based on silicon, the external magnetic field can increase the efficiency. In my studies, this aspect appears differently. While the efficiency of the magnetic field is enhanced by the Zeeman effect, direct one of the field on the spins of the electrons, in the model I use, the magnetic field is manifested in the transformation of the hopping parameter of the model into a complex number. The polymer does not contain magnetic atoms or other magnetic details with which the external magnetic field could interact directly. According to my results, the derivatives of PPV I studied may have a saturated ferromagnetic ground state in an external magnetic field. The ground state electron concentration is low in my case, there is a single π -electron in each unit cell (the half-charged case of the lowest energy band). However, the origin of this ferromagnetism is different from that realized in practical life by an external magnetic field, in our case the correlation of the direction of the electron spins is created by the spin-independent Coulomb repulsion. These phenomena have been previously predicted for other polymers, and my results are extensions of these results. It is also important that the applied method, the method of Positive Semidefinite Operators (PSO), can be applied only in the case of discrete magnetic induction values. Other important computational results come from studies of the band structure of PPV derivatives. I found that all energy bands can simultaneously become dispersion-free, then the energy is independent of the wave number vector) at certain parameter conditions and specific values of magnetic field induction, which are the same as the magnetic induction values mentioned above in the production of the ground state. This means that in these cases the ferromagnetism is realized in the mind of Mielke-Tasaki. The lowest magnetic induction value is very high, not yet achievable for current technology. Due to the band structure conditions, complete precipitation cannot occur for the most important solar PPV derivatives (MEH-PPV, MDMO-PPV).

The dissertation applies the band structure calculation apparatus of the Hubbard model for specific, engineering purposes. The study focused on whether it is worthwhile to perform syntheses and molecular construction procedures on poly3-hexylthiophene (P3HT) that are characterized by a change in a model parameter. Using the Hubbard model of the solar polymer polythiophene, based on the literature parameters of P3HT I was able to follow the change of LUMO / HOMO levels and I could also use this change to estimate the maximum achievable efficiency of polymer-based solar cells based on the efficiency formula reported in the literature. Based on the selected related P3HT: PCBM data, P3HT is close to the optimum in this respect. Studies in the literature show that the so-called the effect of the vacuum level shift raises acceptor energy levels.

In the dissertation, a ground state for the oxidation of polythiophene as a specific engineering task considering spin-orbit coupling has been derived.

8. MELLÉKLETEK

M1: Irodalomjegyzék

1. Aleksandrov, A., Gutakovskii, A.K., Zhuravlev, K.S. (2012): Influence of shape of GaN/AlN quantum dots on luminescence decay law, *Physica Status Solidi A* 209. No.4, pp. 653-656, doi: 10.1002/pssa.201100649
2. Al-Ibrahim M., Roth H.K., Schroedner M., Konkin A., Zhokhavets U., Gobsch G., Scharff P., Sensfuss S. (2005): The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells, *Organic Electronics* Vol. 6. pp 65-77.
3. Anderson P.W. (1990): The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity, *Phys. Rev. Lett.* 65, 2306
4. Anderson P.W. (1987): The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity, *Science*, 06 Mar 1987.
5. Ando T. (2003): Physics of Carbon Nanotubes. In: Kramer B. (eds) *Advances in Solid State Physics*. *Advances in Solid State Physics*, vol 43. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-44838-9_1
6. Anttu, N. (2015): Shockley-Queisser Detailed Balance Efficiency Limit for Nanowire, Solar Cells, *ACS Photonics*, pp 446-453. A-H, DOI: 10.1021/ph5004835
7. Ashby, N. and Miller, S.C. (1965): Electric and magnetic translation group, *Physical Review*, Vol.139, pp. 428-436.
8. Bak B., Christensen D., Ygaard L. H., Andersen J. R. (1961): The Structure of Thiophene, *Journal of Molecular Spectroscopy* 7, pp. 58-63.
9. Banerjee, S., Saha, H. (1990): Grain boundary effects in polycrystalline silicon solar cells, *Solar Cells*, Vol.28. pp.77-94.
10. Betser Y., Ritter D., Bahir G., Cohen S. and Sperling J. (1995), Measurement of the minority carrier mobility in the base of heterojunction bipolar transistor using magneto-transport method. *Journal of Applied Physics Letters*, 67 (13), pp., 1883-1884.
11. Bierman, D, Lenert, A., Chan, W.R., Bhatia, B., Celanovic, I., Soljagic, M., Wang, E.N. (2016): Enhanced photovoltaic energy conversion using thermally based spectral shaping, *Nature Energy*, Vol 1., pp. 1-7.
12. Brazovszki S., Kirova N., Bishop A.R. (1998): Theory of electronic states and excitations in PPV *Optical Materials* 9 (1998) pp.465-471.
13. Brown, E., (1964): Bloch Electrons in a Uniform Magnetic Field, *Physical Review*, Vol. 133, No4A, pp. 1038-1044
14. Burroughes, J., Bradley, D., Brown, A. Marks, R.N, Mackay, K., Friend, R.H., Burn P.L., Holmes A.B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* 347, pp.539–541 (<https://doi.org/10.1038/347539a0>)
15. Burroughes, J., Bradley, D., Brown, A., Marks, R.N, Mackay, K., Friend, R.H., Burn P.L., Holmes A.B. Correction (1990): Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* 348, p.352. <https://doi.org/10.1038/348352a0>
16. Campbell I.H., Crone B. K. (2006): Quantum-dot/organic semiconductor composites for radiation detection, *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 77–79.

17. Chen S.N., Heeger A.J., Kiss Z., MacDiarmid A. G., Gau S. C, Peebles D. L. (1980): Polyacetylene, (CH)_x: Photoelectrochemical solar cell, *Appl. Phys. Lett.* 36(1), pp. 96-98.
18. Cheng Y-J., Yang S-H., Hsu C.S. (2009): Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chem. Rev*, 109, pp. 5868–5923
19. Cirloganu, C.M., Padilha, L.A., Lin,Q., Makarov, N.S., Velizhanin, K.A. Klimov, V.I.Luo,H., Robe,I., Pietryga, J.M., Klimov, V.I. (2014): Enhanced carrier multiplication in engineered quasi-type-II quantum dots, *Nature Communications*, pp.1-8. DOI: 10.1038/ncomms5148
20. Combari, D.U., Zerbo,I., Zoungrana, M.,Ramde,E.W., Bathiebo, D.J. (2017): Modelling Study of Magnetic Field Effect on the Performance of a Silicon Photovoltaic Module, *Energy and Power Engineering*, Vol. 9, pp. 419-429.
21. Connerney, J. E. P., Kotsiaros, S., Oliverson, R. J., Espley, J. R., Jørgensen, J. L., Joergensen, P. S., Merayo,J. M. G., Herceg, M., Bloxham, J., Moore, K. M., Bolton, S. J., & Levin, S. M. (2018): A New Model of Jupiter'sMagnetic Field from Juno's First Nine Orbits. *Geophysical Research Letters*, 45 (6), 2590-2596.<https://doi.org/10.1002/2018GL077312>
22. da Costa P.G.,Conwell E.M.(1993): Excitons and the band gap in poly(phenylene vinylene), *Physical Review B* July,Vol. 48, No. 3.
23. Cunningham, P. D.; Boercker, J. E.; Foos, E. E.; Lumb, M. P.;Smith, A. R.; Tischler, J. G.; Melinger, J. S.(2011);, *Nano Lett.*,11, 3476.
24. Cunningham, P. D.; Boercker, J. E.; Foos, E. E.; Lumb, M. P.;Smith, A. R.; Tischler, J. G.; Melinger, J. S.(2011);,Correction to Enhanced Multiple Exciton Generation in Quasi-One-Dimensional Semiconductors, *Nano Lett.*2011,11(8), 3476–3481. DOI:10.1021/nl202014a
25. Damjanović M., Milošević I. (2010): *Line Groups in Physics: Theory and Applications to Nanotubes and Polymers*, Springer Science & Business Media
26. Damjanović, M., Milošević I., Vuković, I.T: Sredanović, R. (1999): Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes, *Physical Review B*, Volume 60, Number 4 pp. 2728-2739.
27. Damjanović, M., Milošević I., Vuković, I.T: Sredanović, R. (1999): Symmetry and lattices of single -wall nanotubes, *Journal of Physics.A: Mathematical and General*. Vol. 32, pp. 4097-4104.
28. Diallo, H.L., Maiga, A.S., Wereme, A., Sissoko,G.(2008): New approach of both junction and back surface recombination velocities in a 3D modelling study of a polycrystalline silicon solar cell, *European Physical Journal Applied Physics*, Vol.42. pp.203-211. DOI:10.1051/epjap:2008085
29. Dieye,M., Mbodji,S., Zoungrana,M. Zerbo,I., Dieng,B.,Sissoko,G. (2015): A 3D modelling of solar cell's electric power under real operating point, *World Journal of Consensed Matter Physics*, Vol.5, pp.275-283.
30. Dugas J. (1994): 3D modelling of a reverse cell made with improved multicrystalline silicon wafers. *Solar Energy Materials and Solar cells* 32, pp. 71-88.

31. Diao, A., Wade, M., Thiame, M., Sissoko, G. (2017): Bifacial silicon solar cell steady photoconductivity under constant magnetic field and junction recombination velocity effects, *Journal of Modern Physics* Vol.8, pp. 2200-2208.
32. Dougherty D.A. (1991): *Spin Control in Organic Molecules*, American Chemical Society, 89 Vol. 24, No.3,
33. Dzyaloshinskii I.E. (2010-e évek eleje): Személyes levelezés Mészáros Csabával
34. Dzyaloshinskii I.E., Kats E.I. (2012): Magnetic field induced order in quasi-one-dimensional systems, *Physics Letters A* 376, pp. 2206–2208.
35. Erel S. (2008) Comparing the Behaviors of some typical Solar Cells Under External Effects. *Teknolaji*, 11 (3), pp. 233-237.
36. Erel S. (2002): The effect of electric and magnetic fields on the operation of a photovoltaic cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 71, pp. 273-280.
37. Endródi B. (2015): Szerkezeti tényezők hatása a vezetőpolimerek termoelektromos tulajdonságaira, Doktori (PhD) értekezés, SZTE TTIKE
38. Essler, F.H.L., Frahm, H., Göhmann, F., Klümpe, A., V. Korepin V. (2005): *The one-dimensional Hubbard Model*, Cambridge University Press. (1.3.1 pont)
39. Fano G., Ortolani F., Parola A. (1992): Electron correlations in the two-dimensional Hubbard model: A group-theoretical and numerical study, *Physical Review B*, Vol. 46, No. 2
40. Farchioni R., Grosso G (2001): *Organic Electronic Materials, Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*, Springer, Berlin
41. Finder C.J., Newton M.G., Allinger N.L. (1974): An Improved Structure of trans-Stilbene *Acta Cryst.* B30, 411 Vol. 42, no. 2, pp.411-415.
42. Fujioka, S., Zhang, Z., Ishihara, K., Shigemori, K., Hironaka, Y., Johzaki, T., Sunahara, A., Yamamoto, N., Nakashima, H., Watanabe, T., Shiraga, H., Nishimura, H., Azechi, H. (2013): Kilotesla Magnetic Field due to a Capacitor-Coil Target Driven by High Power Laser. *Sci Rep* **3**, 1170 <https://doi.org/10.1038/srep01170>
43. Gali Á. (2017): Harmadik generációs napelemek, *Magyar Tudomány*, 5. pp 540-544.
44. Geszti T. (2011): *Kvantummechanika*, Typotex Elektronikus Kiadó Kft.
45. Granier T., Thomas E.L., David R., Karasz F.E., Lenz R.W.: Structure Investigation of Poly (p-Phenylene Vinylene) *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 24, no.12 (1986), pp.2793–2804.
46. Green MA, Dunlop ED, Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Kopidakis M., Hao X. (2020): Solar cell efficiency tables (Version 56). *Prog Photovolt Res Appl.*;28: pp.629–638
47. Greenham N.C., Friend R.H. (1996): *Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymers Solid State Physics*. Vol. 49 (1996), pp.1-149.
48. Gonschorek, K.H., Ralf Vick, R. (2009): *Electromagnetic Compatibility for Device Design and System Integration*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
49. Guan Z-L., Kim J.B., Loo Y-L., Kahn A. (2011): Electronic structure of the poly(3-hexylthiophene):indene-C₆₀ bisadduct bulk heterojunction, *Journal of Applied Physics* 110, 043719;
50. Guan Z-L., Kim J.B., Wang H., Jaye Ch., Fischer D.A., Loo Y-L., Kahn A. (2010): Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene):phenyl-[6,6]-C₆₁butyric acid methyl ester blend, *Organic Electronics* Vol.11, pp.1779-1785.

51. Guckelsberger, K., Rödhammer, P., Gmelin, E., Peo, M., Menke, K., Hocker, J., Roth, S., and Dransfeld, K. (1981): Anomalous thermal conductivity of polyacetylene, *Z. Phys. B* 43, pp.189-191.
52. Gulácsi M., Kovács Gy., Gulácsi Zs.(2014). Flat band ferromagnetism without connectivity conditions in the flat band, *Europhys. Lett.* 107, 57005
53. Gulácsi Zs, (2013): Exact ground states of correlated electrons on pentagon chains, *International Journal of Modern Physics B* Vol. 27, No. 14 pp.1330009 (64 pages), World Scientific Publishing Company DOI: 10.1142/S0217979213300090
54. Gulácsi Zs, Kampf A., Vollhardt D. (2010): Route to Ferromagnetism in Organic Polymers *Phys. Rev. Lett.* 105, 266403
55. Gutzwiller M.C. (1963), Effect of correlation on ferromagnetism of transition metals, *Phys.Rev. Lett.* 10 (1963) 159.
56. Günes S., Neugebauer H., Sarıci ftci N.S.(2007): Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–1338
57. Han Y., Dai L. (2019): Conducting Polymers for Flexible Supercapacitors, *Macromol. Chem. Phys.* 2019, 220, 180035
58. Hase I., T. Yanagisawa T., Kawashima K. (2018): Computational Design of Flat-Band Material, *Nanoscale Research Letters* (2018) DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2464-y>
59. He J., Su Zh. , Yan B. , Xiang L. , Y. Wang Y.(2007): The Effects of Different Side Groups on the Properties of Polythiophene, *Journal of Macromolecular Science, Part A ,Pure and Applied Chemistry* ,Vol. 44, Issue 9. pp. 989-993.
60. Hödl E. V., Herman T., Géczy G., Kristóf T., Kálmán T., Józsa V., Petróczy B., Dudás L., Csarnai T., Nemcsics Á., Gschwindt A. (2020): Az elmélet átültetése a gyakorlatba, avagy a hallgatói zsebműhold az úrben várakozáson felül teljesít, XXVIII. Nemzetközi Gépészeti Konferencia, OGÉT-2020.
61. Hödl E. V., Herman T., Géczy G., Kristóf T., Kálmán T., Józsa V., Petróczy B., Dudás L., Csarnai T., Nemcsics Á., Gschwindt A. (2018): Hallgatók által készített nagy határfokú napelemmel működő műhold; *Proc. of XXVI. OGÉT, Marosvásárhely*, pp 204-207.
62. Hu B. Wu Y. (2007): Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors, *Nature Materials* Vol 6. December
63. Hubbard J. (1963), Electron correlations in narrow energy bands, *Proc. R. Soc. (London)*, A 276 (1963) 238.
64. Hubbard J. (1964).Electron correlations in narrow energy bands. 2. Degenerate band case, *Proc. R.Soc. (London) A* 277 237.
65. Hubbard J (.1964): (Electron correlations in narrow energy bands. 3. Improved solution, *Proc. R. Soc. (London) A* 281 (1964) 401.
66. Hubbard J. (1965): Electron correlations in narrow energy bands. 4. Atomic representation, *Proc.R. Soc. (London) A* 285 (1965) 542.
67. Hubbard J. (1967): Electron correlations in narrow energy bands. 6. Connexion with many-body perturbation theory, *Proc. R. Soc. (London) A* 296 (1967) 100.
68. Hulström R., Bird R., Riordan C. (1985): Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions, *Solar Cells* 15, pp. 361-391.
69. Jiang D., Murugadoss V. Wang Y.Lin J., Ding T., Wang Z., Shao Q., Wang C.,Liu H.,Lu N. Wei R.,Subramania A.,Guo Z.(2019): Electromagnetic Interference

- Shielding Polymers and Nanocomposites - A Review, *PolymerReviews*, 59:2, 280-337, DOI: 10.1080/15583724.2018.1546737
70. Kanamori J. (1963), Electron correlation and ferromagnetism of transition metals, *Prog.Theor. Phys.* 30 (1963) 275.
 71. Kashida S, Saitoy T., Moriz M., Tezukax Y., Shinx S. (1997): Photoemission study of chain- and layer-type TlS crystals, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 pp. 10271–10282.
 72. Kats, E. (1993): Személyes közlés Mészáros Csabának, Grenoble
 73. Kaymak, V., Pukhov, A., Shlyaptsev, V.N., Rocca, J.J. (2016): Nanoscale Ultradense Z-Pinch Formation from Laser-Irradiated Nanowire Arrays, *Physical Review Letters*, PRL 117, pp. 035004-1 035004-5
 74. Kim J.H., Hong J-A., Kwon D-G., Seo J., Park Y. (2014): Energy level alignment in polymer organic solar cells at donor-acceptor planar junction formed by electrospray vacuum deposition, *Applied Physics Letters* Vol.104, pp.163303-1-163303-4
 75. Kimura T. (2003): Study on the Effect of Magnetic Fields on Polymeric Materials and Its Application *Polymer Journal*, Vol. 35, No. 11, pp 823-843.
 76. Kirschner, I; Meszaros, Cs. (2001): Symmetry analysis of static soliton structures and elementary excitations in incommensurately modulated crystals, *Journal Of Physics-Condensed Matter* 13: 23 pp. 5399-5411, 13 p.
 77. Kirschner, I., Mészáros, C. Laiho, R. (1998): Line group theory of commensurate and incommensurate modulations. *Eur. Phys. J. B* 2, pp.191–196 (1998). <https://doi.org/10.1007/s100510050240>
 78. Kovács Gy., and Zs. Gulácsi Zs. (2015): Pentagon chain in external fields, *Philosophical Magazine*, Vol. 95, No. 32, pp. 3674-3695, <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2015.1094191>
 79. Kucska N., Gulácsi Zs. (2018): Exact results relating spin–orbit interactions in two-dimensional strongly correlated systems, *Philosophical Magazine*, DOI: 10.1080/14786435.2018.1441559
 80. Landau, L.D., Lifsic, E.M. (1978): *Elméleti fizika III. Kvantummechanika: nem-relativisztikus elmélet*, Tankönyvkiadó, Budapest
 81. Landau, L.D., Lifsic, E.M. (1988): *Elméleti fizika IX. Statisztikus fizika II.*, Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest
 82. Lee J. (2013): Singlet fission photovoltaics, Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology
 83. Lécz, Zs., Andreev, A. (2018): Laser-induced extreme magnetic field in nanorod targets, *New Journal of Physics*, 20, 033010
 84. Li T., Dagenais M. (2015.): Modified Shockley-Queisser Limit for Quantum Dot Solar Cells, *IEEE*
 85. Lu Ch.K., Men H.F. (2007): Hole doping by molecular oxygen in organic semiconductors: Band-structure calculations, *Physical Review B* 75,
 86. Luther J.M., Beard M.C., Song Q., Law M., Ellington R.J. and Nozik A.J. (2007): Multiple Exciton Generation in Films of Electronically Coupled PbSe Quantum Dots, *Nano Letters* Vol.7, No.6 pp.1779-1784
 87. Madougou, S., Made, F., Boukary, M., Sissoko, G. (2007): I –V Characteristics For Bifacial Silicon Solar Cell Studied Under a Magnetic Field,
 88. Mohammad S.N. (1987): An Alternative Method of the Performance Analysis of Silicon Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 61(2), pp. 767-772.

89. Mielke A., Tasaki H.(1993): Ferromagnetism in the Hubbard Model. Examples from Models with Degenerate Single Electron Ground States, *Commun. Math. Phys.* 158, 341 (1993)
90. Melnikov M.Y., Shashkin A.A., Dolgoplov V.T, Huang S.-H., Liu C.W., Kravchenko S.V. (2017): Indication of band flattening at the fermi level in a strongly correlated electron system, *Sci. Rep.* 7 14539.
91. Mészáros Cs., Bálint Á., Kirschner I., Laiho R., Lähderanta E., Bánkuti J. (1997): Modelling of the oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by line group technique *Superlattices Microstruct.* 1997, 21, 381.
92. Mészáros, Cs.(1994): Vonalsoportok az anyagszerkezetvizsgálatban, *Fizikai Szemle*, pp. 58-62
93. Milošević, I., Živanović. R., Damjanović, M. (1997): Symmetry classification of stereoregular polymers, *Polymer* Vol.38, No. 17, pp. 4445-4453.
94. Milošević, I. (1995): Second-rank tensors for quasi-one-dimensional systems, *Physics Letters A* 204 pp.63-66
95. Milošević I., Damjanović M. (1993): Normal vibrations and Jahn-Teller effect for polymers and quasi-one dimensional systems, *Physical Review B* Vol.47, No.13, pp.7805-7818
96. Minnaert, B., Veelaert P. (2012): Guidelines for the Bandgap Combinations and Absorption Windows for Organic Tandem and Triple-Junction Solar Cells , *Materials* 2012, 5, pp.1933-1953; doi:10.3390/ma5101933
97. Minnaert B., Burgelman M. (2007a): Efficiency potential of organic solar cell, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2007; 15:741–748 DOI: 10.1002/pip
98. Minnaert B., M. Burgelman M.(2007b): Influence of the energy levels ont he efficiency of organic bulk heterojunction solar cells, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Italy
99. Nair G., Geyer S.M., Chang L-Y.,Bawendi M.G. (2008): Carrier multiplication yields in PbS and PbSe nanocrystals measured by transient photoluminescence, *Physical review B* 78, pp.125325-1-10
100. National Geophysical Data Center (2013): Geomagnetism Frequently Asked Question, [https://www.ngdc.noaa.gov/geomag/faqgeom.shtml#What are the magnetic elements](https://www.ngdc.noaa.gov/geomag/faqgeom.shtml#What%20are%20the%20magnetic%20elements)
101. Nemcsics, Á.,Horváth, E.,Nagy Sz.,Molnár M.L., Mojzes I., Horváth. J. Zs.(2008): Some remarks on the nanowires grown on III-V substrate, ASDAM 2008,The Seventh International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, October12-16,2008,Smolenice Castle, Slovakia DOI 10.1109/ASDAM.2008.4743320
102. Nemcsics Á. (2006): Vékonyrétegekről, nanostruktúrákról a napelem ürügyén, *Fizikai Szemle*, 9, pp. 293-299
103. Nemcsics Á. (2001): A napelem és fejlesztési perspektívái, Akadémiai Kiadó, Budapest
104. Nelson C.A., Monahan N.R. Zhu X.Y. (2013): Exceeding the Shockley–Queisser limit in solar energy conversion, *Energy & Environmental Science*, Issue 12.
105. Nishide H. (2011): Magnetic Polymers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Copyright John Wiley & Sons,
106. Nozik A.(2002): Quantum dot solar cells, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*,Vol. 14, Issues 1–2,pp. 115-120

107. Oviedo-Casado, S., Urbina, A., Prior, J. Magnetic fields: a tool for the study of organic solar cells. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 227, 259–268 (2018). <https://doi.org/10.1140/epjst/e2018-00081-7>
108. Oviedo-Casado S., Urbina A., Prior J. (: Magnetic field enhancement of organic photovoltaic cells performance, *Scientific Reports* | 7: 4297 | DOI:10.1038/s41598-017-04621-9
109. Qiao X., Wang X., Mo Zh. (2001): The effects of different alkyl substitution on the structures and properties of poly(3-alkylthiophenes), *Synthetic Metals* Vol.118, pp. 89-95.
110. Ozaki M., Peebles D.L., Weinberger B.R., Chiang C.K., Gau S.C., Heeger A.J., MacDiarmid A.G. (1979): Junction formation with pure and doped polyacetylene, *Appl. Phys. Lett.* 35, 83 (1979); <https://doi.org/10.1063/1.90902>
111. Pálffy Miklós (2004): Magyarország szoláris fotovillamos energetikai potenciálja. *Energiagazdálkodás.* 45, 6, 7–10.
112. Pálffy Miklós (1986): A VKI-ban folyó napelemfejlesztéssel kapcsolatosan elhangzott előadások, publikációk jegyzéke 1974–1986 között. *Elektrotechnika* 79, 10, 387–389.
113. Panich A. M. (2008): Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 293202.
114. Pataki A. (2020): A fehér törpék és a neutroncsillagok fizikája, *Magfizikai Szeminárium*, <http://atomfizika.elte.hu/akos/orak/mfszem/2020/pa.pdf>
115. Peierls, R. S.(1929): Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen, *Ann. Phys.* 395, pp.1055-1101.
116. Peierls, R. Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen. *Z. Physik* 80, 763–791 (1933). <https://doi.org/10.1007/BF01342591>
117. Peña P.A.,Calderón A.B., Hu H.,González I., Saldivar V. M. U. (2017): Measurements of HOMO-LUMO levels of poly(3-hexylthiophene) thin films by a simple electrochemical method, *J. Solid State Electrochem*, DOI 10.1007/s10008-017-3587-2
118. Popović, P.Z. Nikolić, B., Milošević I., Damnjanović M. (2019): Symmetry of rigid-layer modes: Raman and infrared activity, *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 114 113613, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113613>
119. Roncali J. (2007): Molecular Engineering of the Band Gap of π -conjugated systems: Facing Technological Applications, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, (2007), pp.1761–1775.
120. Roncali J (1997): Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated System, *Chem. Rev.* 97, (1997) pp.173–205.
121. Samuelsen E.J., Mardalen J. (1997): Structure of Polythiophenes *Handbook of Organic conductive Molecules and Polymers: Vol.3. conductive Polymers:Spectroscopy and Physical Properties.* Edited by H.S.Nalwa, John Wiley & Sons Ltd.
122. Shakya P., Desai P., Kreouzis T., Gillin W.P., Tuladhar S.M., Ballantyne A.M.,Nelson J. (2008): The effect of applied magnetic field on photocurrent generation in poly-3-hexylthiophene:[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester photovoltaic devices, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 452203 (4pp)

123. Shockley W., Queisser H.J. (1961): Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics*. 32 (3): pp. 510–519.
124. SMOG-1 Home Page: <https://gnd.bme.hu/smog>
125. Smith A., Dutton D.(1958): Behavior of Lead Sulfide Photocells in the Ultraviolet, *Journal of the Optical Society of America*, Vol.48, No.12.pp. 1007-1009.
126. Sourabié,I., Issa Zerbo,I., Zoungrana,M., Combari, D.U., Bathiebo, D,J. (2017): Effect of Incidence angle of magnetic field on the performance of a polycrystalline silicon solar cell under multispectral illumination, *Smart Grid and Renewable Energy*, Vol 8, pp. 325-335.
127. Springborg, M. (1993): A Comparison between Polyethylene and Polycarbonitrile, *Z. Naturforsch.* 48a, pp.159-164
128. Szabados L. (2014): Kozmikus mágnesség, *Magyar Tudomány*, Vol.3. pp. 328-336.
129. Tam A.K., Boyraz O., Unangst J., Nazaretas P., Schreuder M., Nilsson M.(2018) : Quantum-dot doped polymeric scintillation material for radiation detection, *Radiat. Meas.*, vol. 111, no. February, pp. 27–34.
130. Tam, W.G. (1968): Invariance groups of the Schroedinger equation for the case of uniform magnetic field II., *Physica* Vol.42., pp. 557-564.
131. Tasaki, H. (1998): From Nagaoka's ferromagnetism to flat-band ferromagnetism and beyond-An introduction to ferromagnetism in the Hubbard model, *Prog. Theor. Phys.* 99 (1998). Archived as cond-mat/9712219.
132. Tasaki, H. (1998): The Hubbard model-an introduction and selected rigorous results, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 4353–4378. Printed in the UKPII: S0953-8984(98)78681-3
133. Tikhonchuk, V.T. Bailly-Grandvaux, M. Santos, J.J., Poyé, A. (2017): Quasistationary magnetic field generation with a laser-driven capacitor-coil assembly, *Physical Review E*.96.023202, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.023202>
134. Tímár,M., Barcza,G.,Gebhard,F.,Legeza, Ö. (2017): Optical phonons for Peierls chains with long-range Coulomb interactions, *Physical Review B*, Vol. 95, pp. 085150-1-085150-15
135. Tong D. (2016): The Quantum Hall Effect. TIFR Infosys Lectures, University of Cambridge, arXiv:1606.06687, <http://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/qhe.html>no. January (2016), [(1.22)kifejezés a 20.oldalon.]
136. Toure,F , Zoungrana, M , Zouma,B. Mbojji, Si, Gueye,S, Diao,A, Sissoko,G (2012): Influence of Magnetic Field on Electrical Model and Electrical Parameters of a Solar Cell Under Intense Multispectral Illumination, *Global Journal of Science Frontier Research Physics and Space Sciences*, Volume 12 Issue 6.
137. Trencsényi R. (2014): Sokrészezkés rendszerekre vonatkozó egzakt megoldások, Egyetemi doktori (PhD) értekezés, Debreceni Egyetem, Természettudományi Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
138. Trencsényi R., Gulácsi Zs. (2012): The emergence domain of an exact ground state in a non-integrable system: the case of the polyphenylene type of chains, *Philosophical Magazine*, 92:36, 4657-4675, DOI: 10.1080/14786435.2012.716527
139. Trencsenyi R., Gulacsi K., Kovacs E., Gulacsi Zs. (2011): Exact ground states for polyphenylene type of hexagon chains, *Ann. der Phys.*, vol. 523, no. 8–9, pp.741–750.
140. Trivedi N., Denteneer P.J.H., Heidarian D., Scalettar R. T. (2005): Effect of interactions, disorder and magnetic field in the Hubbard model in two dimensions,

- PRAMANA Journal of Physics, Indian Academy of Sciences Vol. 64, No. 6, pp. 1051-1061
141. Tronc, P. és Smirnov, V.P.(2007): Symmetry of electron states in semiconductor structures under a magnetic field, *Physica Status Solidi (b)* Vol.244, No. 6, pp. 2010-2021. DOI 10.1002/pssb.200642446, Corpus ID: 122253114
 142. Tronc,P., Stevanović,V.,Milošević, I.,Damjanović, M.(2006): Symmetry properties of ZnO nanorods and nanotubes, *Physica Status Solidi (b)*, Vol. 243, No. 8, pp. 1750-1756 /DOI 10.1002/pssb.200541382
 143. Zang H., Ivanov I.N., Hu B. (2010): Magnetic Studies of Photovoltaic Processes in Organic Solar Cells, *IEEE Journals of Selected Topics in Quantum Electronics* Vol.16., No.6. pp. 1801-1806.
 144. Zhang K., Chen Z., Armin A., Dong S., Xia R., Yip H-L., Shoaee S., Huang F., Cao Y.(2018): Efficient large area organic solar cells processed by blade-coating with single-component green solvent, *Solar RRL*, 2.,1700169 (9 pages)
 145. Zhao H., Kim K.S(2001).: Model calculation of the band energy gap for poly(p-phenylenevinylene), *J. Phys.: Condens. Matter* 13. pp. 579–593
 146. Zheng,G.,Clark S.J., Brand S.,Abram R.A. (2004): First-principles studies of the structural and electronic properties of poly-para-phenylene vinylene, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, pp. 8609–8620
 147. Zerbo I., Zoungrana M., Sourabié I., Ouedraogo A., Zouma B. and Bathiebo D. J.(2016): External magnetic field effect on bifacial silicon solar cell's electrical parameters. *Energy and Power Engineering*, 8, pp. 146-151.
 148. Zerbo I., Zoungrana M., Sourabié I., Ouedraogo A., Zouma B. and Bathiebo D. J.(2015): External magnetic field effect on bifacial silicon solar cell's electric power and conversion efficiency. *Turkish Journal of Physics*, 39, pp. 288- 294.
 149. Zoungrana, M., Zerbo,I., Soro,B.,Savadogo,M.,Tiedrebeogo,S.,Bathiebo,D.J.(2017): The effect of magnetic field on the efficiency of a silicon solar cell under an intense light concentration, *Advances in Science and Technology Research Journal*, Vol. 11. Issue 2, pp.133-138.
 150. Zoungrana M., Zerbo I., Ouedraogo F., Zouma B. and Zougmore F. (2012): 3D modelling of magnetic field and lighth concentration effects on a bifacial silicon solar cell illuminated by its rear side. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 29, 012020.
 151. Váradi F. Péter (2016): *Van új a nap alatt. A napenergia térhódítása*, Budapest, Móra Könyvkiadó,
 152. Vardanyan, R.R., Kerst, U., Wawer, P., Nell, M.E. and Wagemann, H.G. (1998): Method for Measurement of All Recombination Parameters in the Base Region of Solar Cells. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, 6-10 July, pp.191-193.
 153. Vardanyan, R.R., Kerst, U., Wawer,P., Tierock, B., Wagemann, H.G. (1997): Measurement of Recombination Parameters of Solar Cells in a Magnetic Field. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 30 June-4 July, pp. 2367- 2369
 154. Vázquez, H., W. Gao, W., F. Flores., Kahn, A. (2005): Energy level alignment at organic heterojunctions. role of the charge neutrality level, *Physical Review B* 71

155. Vörös M., S. Wippermann S., Somogyi B., Gali Á., Rocca D., Galli G., Zimanyi G.T. (2014): Germanium nanoparticles with non-diamond core structures for solar energy conversion, *J. Mater. Chem. A*. pp.9820-9827
156. Wang F.J., Bäessler H.r, Vardeny Z.V. (2008): Magnetic Field Effects in π -Conjugated Polymer-Fullerene Blends: Evidence for Multiple Components, *PRL* 101, 236805 (2008) *Physical Review Letters* PRL 101, 236805.
157. Wang, S. Khafizov, M., Tu, X., Zheng, M., Krauss, T.D. (2010): Multiple exciton generation in single-walled carbon nanotubes, *Nano Letters*, 10, pp. 2381–2386, DOI: 10.1021/
158. Wang Y., J. Chen, J., Kim H.D., Wang B., Iriguchi R., Ohkita H. (2018): Ternary Blend Solar Cells Based on a Conjugated Polymer With Diketopyrrolopyrrole and Carbazole Units, *Frontiers in Energy Research, Solar Energy*
159. Weinberger B.R., Akhtar M., Gau S.C. (1982): Polyacetylene Photovoltaic Devices, *Synthetic Metals*, 4 (1982) 187 - 197
160. Weinberger B.R., Chiang C.K., Gau S.C., Heeger A.J., MacDiarmid A.G. (1979): Junction formation with pure and doped polyacetylene, *Appl. Phys. Lett.* 35(1), 1 July
161. Xia H., Hu C., Chen T., Hu D., M. Zhang M., Xie K. (2019): Advances in Conjugated Polymer Lasers, *Polymers*, 11, 443; doi:10.3390/polym11030443
162. Xu Y., Gong T., Munday J.N. (2015): The generalized Shockley-Queisser limit for nanostructured solar cells, *Scientific Reports* 5, DOI: 10.1038/srep13536
163. Yu G., Heeger A.J. (1995): Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, *J. Appl. Phys.* 78, 4510; doi: 10.1063/1.359792 (MEH-PPV:CN-PPV)
164. Yu G., Nishino H., Heeger A.J., Chen T.-A., Rieke R.D. (1995): Enhanced electroluminescence from semiconducting polymer blends, *ELSEVIER Synthetic Metals* 72 pp. 249-252 (P3HT:PPV)
165. Zak, J. (1964): Magnetic translation group, *Physical Review*, Vol 134, pp. 1602-1606
166. Zak, J. (1964): Magnetic translation group II. Irreducible representations Vol 134, pp. 1607-1611.

M2: Az értekezés témaköréhez kapcsolódó saját publikációk*Lektorált cikk világnyelven*

1. **Nikolényi I. R.**, Tóth J. (2021): Magnetic field study of poly (p-phenylenevinylene) derivatives, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 517, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167281> (IF: 2,717)
2. Mészáros Cs., **Nikolényi I. R.**, Bálint Á. (2020): Symmetry analysis of some basic structural properties of incommensurately modulated crystals by projective representations of unimodular groups, *Physica Status Solidi B-Basic Research* Vol. 257, No. 3, Paper 1900403, p. 7. (IF: 1,481 2019/2020)
3. **Nikolényi I. R.**, Mészáros Cs. (2018): Symmetry-based study of quasi-one-dimensional systems relevant to solar cell applications. *Hungarian Agricultural Engineering*, Vol 33., pp. 43-47. ISSN 0864-7410

Lektorált cikk magyar nyelven

4. **Nikolényi, I.R.**, Tóth J., Farkas I. (2020): Politiofén-fullerén alapú szerves napelemek maximális hatásfokának vizsgálata, *Energiagazdálkodás* Vol. 61, No. 3, pp. 2-7.
5. **Nikolényi I. R.**, Tóth J., Farkas I. (2020): A mágneses mező hatása polikristályos napelemek hatásfokára, *Energiagazdálkodás*, Vol. 61, No. 4, pp. 30-36.

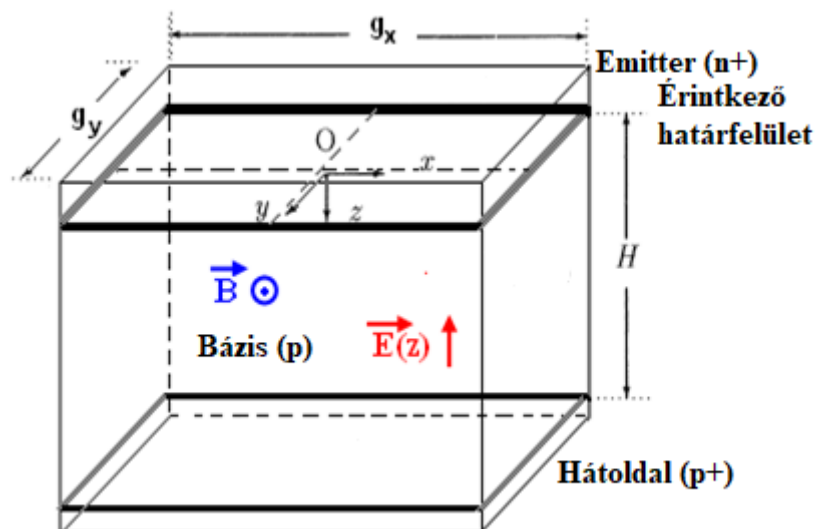
*Nemzetközi konferencia kiadvány**Nemzetközi konferencia abstract*

6. **Nikolényi I. R.**, Tóth, J. (2020): Maximum efficiency study on polythiophene based all-polymer solar cells, 26th Workshop on Energy and Environment. Book of abstracts , Gödöllő, Hungary, Szent István Egyetem, Fizika és Folyamatirányítás Tanszék, 34 p. p. 11
7. **Nikolényi I.R.**, Tóth J.(2020): Hubbard Model for Efficiency Estimations of Organic Solar Cells, Martin, Book of abstracts, BioPhys Spring 2020, 19th International Workshop for Young Scientists Prága, Csehország, Czech University of Life Sciences Prague (CULS) p.39.
8. **Nikolényi I.R.**, Mészáros Cs., Bálint Á. (2018): Theoretical study of conjugated polymers for solar cell applications, 24th Workshop on Energy and Environment, Book of abstracts Gödöllő, Hungary, Szent István University (2018). p.1.
9. **Nikolényi I.R.**, Mészáros Cs. (2017): Symmetry-based study of quasi-one-dimensional systems relevant to solar cell applications, Abstracts of the V. Synergy International Conference, Gödöllő, Hungary, October 16-19, p. 31., ISBN 978-963-269-680-5
10. **Nikolényi I. R.**, Mészáros Cs. (2017): Projective representations for solar cells, In: József, Horabik; Artur, Book of Abstracts, 16th International Workshop for Young Scientists, BioPhys Spring, Lublin, Poland, Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, p. 88.
11. **Nikolényi I.R.** (2016): Symmetry based study of solar cell materials, In: Farkas, I (szerk.) Book of Abstracts, 22th Workshop on Energy and Environment Gödöllő, Magyarország, Szent István University (2016) 27 p. p. 19.

12. Mészáros Cs., **Nikolényi I.R.**, Bálint Á. (2016): Symmetry analysis of collective elementary excitations of chain-type organic molecules, relevant for solar cells, Book of Abstracts, 15th International Workshop for Young Scientists (BioPhys Spring 2016) Prága, Czech Republic, Czech University of Agriculture in Prague (2016) 63 p. p. 56.
13. **Nikolényi I.R.** (2015): Descriptions of quasi-one-dimensional structures and their possible role on the field of solar technologies, 21th Workshop on Energy and Environment ,Gödöllő, Hungary, Szent István University (2015) 37 pp. 22.

Nem lektorált cikk világnyelven

14. Bálint Á., **Nikolényi I.**, Mészáros Cs. (2015): General symmetry properties of incommensurately modulated crystals described by projective representations of line groups, Journal of Universal Science. Online 2: 2 pp. 10-17..8 p.

M3: Függelék*F.1. Polikristályos szilícium napelemek szemcsemodellje külső mágneses mezőben*

F.1.1. ábra Polikristályos kétoldali Si-napelem 3D szemcsemodellje (Toure és társai, 2012)

A szemcséket négyzet keresztmetszetű oszlopoknak (hasáboknak) tekintjük ($g_x=g_y=g$; $0,002 \text{ cm} < g < 0,2 \text{ cm}$). A szemcsék villamos tulajdonságai homogének (doppolási szint, a kisebbségi töltéshordozók mozgékonyasága, élettartama, diffúziós hosszuk). A szemcsehatárok merőlegesek az illesztésekre (átmenetekre), a rekombináció sebessége (S_{gb}) állandó a határon és független a megvilágítástól (AM1), azaz a kontinuitási egyenlet peremfeltételei lineárisak. A megvilágítás egyenletes, a töltéshordozók keletkezési aránya csak a bázisstartomány z -mélységétől függ. A magasan doppolt emitter és az átmenet kiürítési tartományának rekombinációjától eltekintünk. Az alkalmazott, választható nagyságú mágneses mező az $n^+ - p$ ill. $p - p^+$ átmenetek síkjával párhuzamos. Mivel a bázis tartományban a megvilágítás hatására keletkező töltéshordozók koncentrációja nem tekinthető egyenletesnek, ezért a modellbe beépítünk egy, a z -tengelyen kialakult koncentráció gradienseknek megfelelő $E(z)$ villamos mezőt ($E(x)=E(y)=0$). Más belső villamos mezőt (a bázis kristályrácsának villamos terét) nem veszünk figyelembe (Zerbo és társai, 2015). $E(z)$ alakja:

$$E(z) = \frac{D_p - D_n}{\mu_p + \mu_n} \cdot \frac{1}{\delta(x, y, z)} \frac{\partial \delta(x, y, z)}{\partial z}, \quad (\text{F.1.1})$$

ahol D_p és D_n a lyukak és elektronok diffúziós együtthatói, μ_p ill. μ_n a lyukak, ill. elektronok mozgékonyaságai, $\delta(x, y, z)$ a többlet kisebbségi töltéshordozók sűrűsége.

Mivel a hatásfokot főleg a kisebbségi töltéshordozók rekombinációs paramétere határozzák meg (diffúziós hossz, rekombináció sebességek) (Diallo és társai, 2008), a számítások a többlet kisebbségi töltéshordozókra (esetünkben elektron) vonatkozó kontinuitási egyenlet megoldása alapján történik.

A kontinuitási egyenlet:

$$\frac{\partial \delta(x, y, z)}{\partial t} = \frac{1}{e} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n + G(z) - R(z), \quad (\text{F.1.2})$$

ahol $J_n(x, y, z)$ az elektronok áramsűrűsége, $G(z)$ a töltéskeletkezési arány a bázis z -mélységénél, ill. $R(z)$ a rekombinációs arány ugyanitt.

$G(z)$ kifejezését Furlan és Amon (1985) valamint Mohammed (1986) cikke alapján (más sugárzási spektrumhoz hasonlóan) a teljes AM1,5 sugárzási spektrumra az alábbi, háromtagú összegalakban vehetjük fel:

$$G(z) = C \sum_{i=1}^3 a_i \exp(-b_i z). \quad (\text{F.1.3})$$

Ez frontoldali megvilágításra vonatkozik. Az exponensben $(-b_i(H-z))$ szerepel hátoldali megvilágítás esetén, szimultán megvilágításkor pedig mindkét típusú exponenciális tag. Az a_i és b_i együtthatókra Diallo említett cikke is ad adatokat az AM1,5 spektrumra vonatkozóan. C -vel a fénykoncentráció vehető még figyelembe (többnyire „napban” adják meg, pl. Zoungrana és társai, (2015)).

Az $R(z)$ rekombinációs arány alakja:

- $R(z) = \frac{\delta(x, y, z)}{\delta \tau_n}$, ahol τ_n az elektronok élettartama.
- A $J_n(x, y, z)$ áramsűrűség alakja a magnetotranszport elmélet társaiapján (Betser és társai, 1995) három tag összege: a koncentráció gradiens okozta diffúziós áram + a mágneses mező okozta áramsűrűség + a villamos mező okozta sodródási (drift) áramsűrűség:

$$\begin{aligned} \vec{J}_n(x, y, z) &= \vec{J}_c + \vec{J}_{ind} + \vec{J}_{drift} \\ &= eD_n \nabla \delta(x, y, z) - \mu_n \vec{J}_n \times \vec{B} + e\mu_n \delta(x, y, z) \vec{E}. \end{aligned} \quad (\text{F.1.4})$$

A modell az x -és y -tengelyek mentén egyenletes töltéeloszlást tételez fel, ezért a harmadik tag x -és y -szerinti parciális deriváltjait nullának vehetjük, $\frac{\partial J_c}{\partial x} = \frac{\partial J_c}{\partial y} = 0$; \vec{B} iránya y -, \vec{E} iránya z -irányú és állandó az egész bázistérben.

Állandósult állapotban: $\frac{\partial \delta(x, y, z)}{\partial t} = 0$, ezért behelyettesítések után

$$C_x \frac{\partial^2 \delta(x, y, z)}{\partial x^2} + C_y \frac{\partial^2 \delta(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \delta(x, y, z)}{\partial z^2} + \frac{G(z)}{D^*} - \frac{\delta(x, y, z)}{L^{*2}} = 0, \quad (\text{F.1.5})$$

másodrendű parciális differenciálegyenletre jutunk, ahol:

$$D^* = \frac{D_n - \mu_n A}{1 + \mu_n^2 B^2}, \quad (\text{F.1.6a})$$

$$L^{*2} = \tau_n D^*, \quad (\text{F.1.6b})$$

$$A = \frac{D_p - D_n}{\mu_p + \mu_n}. \quad (\text{F.1.6c})$$

Ez az egyenlet a polikristályos, kétoldali Si-napelemekre vonatkozó kontinuitási egyenlet multispektrális megvilágítás (front oldali, hátoldali vagy szimultán) és külső, állandó mágneses mező jelenléte esetén (Toure és társai, 2012; Zoungrana és társai, 2012, Zoungrana és társai, 2017), egy dimenzióban (Diao és társai, 2017).

A kontinuitási egyenlet megoldása

A kontinuitási egyenlet megoldását az alábbi alakban keressük (Toure és társai, 2012; Zoungrana és társai, 2012):

$$\delta(x, y, z) = \sum_j \sum_k Z_{jk}(z) \cos(C_{xj} x) \cos(C_{yk} y), \quad (\text{F.1.7})$$

ahol:

$$C_{xj} = \frac{C_j}{C_x}, C_{yk} = \frac{C_k}{C_y}. \quad (\text{F.1.8})$$

A C_j és C_k együtthatókat a peremfeltételekből számíthatjuk:

$$\left. \frac{\partial \delta(x, y, z)}{\partial x} \right|_{x=\pm \frac{g_x}{2}} = \pm \frac{S_{gb}}{D^*} \delta\left(\pm \frac{g_x}{2}, y, z\right), \quad (\text{F.1.9a})$$

$$\left. \frac{\partial \delta(x, y, z)}{\partial y} \right|_{y=\pm \frac{g_y}{2}} = \pm \frac{S_{gb}}{D^*} \delta\left(x, \pm \frac{g_y}{2}, z\right). \quad (\text{F.1.9b})$$

Tagonkénti differenciálással adódik (végtelen sor esetén ennek elvégezhetőségét vizsgálni kell):

$$C_{xj} \tan\left(C_{xj} \frac{g_x}{2}\right) = \frac{S_{gb}}{D^*}, \quad (\text{F.1.10a})$$

$$C_{yk} \tan\left(C_{yk} \frac{g_y}{2}\right) = \frac{S_{gb}}{D^*}. \quad (\text{F.1.10b})$$

$Z_{jk}(z)$ -re pedig, felhasználva a koszinusz függvények ortogonalitását, másodrendű differenciálegyenletre jutunk (mágneses és $E(z)$ nélküli esetre közli (Diallo és társai, 2008)), amelynek megoldása:

$$Z_{jk}(z) = A_{jk} \cosh\left(\frac{z}{L_{jk}}\right) + B_{jk} \sinh\left(\frac{z}{L_{jk}}\right) - \sum_{i=1}^3 K_i \exp(-b_i z), \quad (\text{F.1.11})$$

ahol:

$$K_i = C \frac{a_i L_{jk}^2}{D_{jk} (b_i^2 L_{jk}^2 - 1)}, \quad (\text{F.1.12a})$$

$$\frac{1}{L_{jk}} = C_j^2 + C_k^2 + \frac{1}{L_n^2}, \quad (\text{F.1.12b})$$

$$\frac{1}{D_{jk}} = \frac{16 \sin\left(C_{xj} \frac{g_x}{2}\right) \sin\left(C_{yk} \frac{g_y}{2}\right)}{D^* [\sin(C_{xj} g_x) + C_{xj} g_x] [\sin(C_{yk} g_y) + C_{yk} g_y]}. \quad (\text{F.1.12c})$$

Az A_{jk} és B_{jk} együtthatókra a Z_{jk} -nak a (7) kontinuitási egyenletbe való visszahelyettesítése után az alábbi peremfeltételek mellett kapunk kifejezést:

$$S_f = \frac{D^*}{\delta(x, y, 0)} \left. \frac{\partial \delta(x, y, z)}{\partial z} \right|_{z=0}, \quad (\text{F.1.13a})$$

$$S_b = -\frac{D^*}{\delta(x, y, H)} \left. \frac{\partial \delta(x, y, z)}{\partial z} \right|_{z=H}, \quad (\text{F.1.13b})$$

ahol (13a) a rekombináció sebessége a p - n^+ átmenet érintkező határfelületén (emitter csatolásnál) és (13b) rekombináció sebessége a p - p^+ csatolásnál (hátoldali érintkező felületnél).

A fentiek alapján az A_{jk} és a B_{jk} együtthatók az alábbi formában írhatók fel:

$$A_{jk} = \sum_{i=1}^3 K_i \frac{\frac{1}{L_{jk}} \left(\frac{S_f}{D^*} - b_i \right) \exp(-b_i H) + \beta_{jk} \left(\frac{S_f}{D^*} + b_i \right)}{\frac{S_f}{D^*} \beta_{jk} + \frac{1}{L_{jk}} \alpha_{jk}}, \quad (\text{F.1.14a})$$

$$B_{jk} = \sum_{i=1}^3 K_i \frac{\frac{S_f}{D^*} \left(\frac{S_b}{D^*} - b_i \right) \exp(-b_i H) + \alpha_{jk} \left(\frac{S_f}{D^*} + b_i \right)}{\frac{S_f}{D^*} \beta_{jk} + \frac{1}{L_{jk}} \alpha_{jk}}, \quad (\text{F.1.14b})$$

ahol:

$$\alpha_{jk} = \frac{1}{L_{jk}} \sinh\left(\frac{H}{L_{jk}}\right) + \frac{S_b}{D^*} \cosh\left(\frac{H}{L_{jk}}\right), \quad (\text{F.1.15a})$$

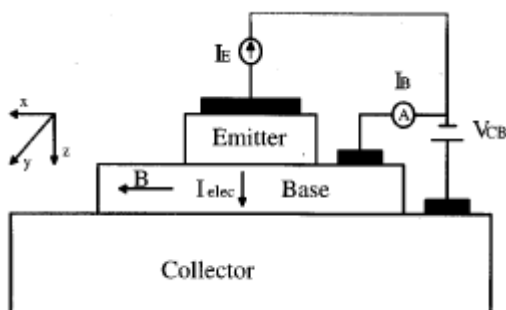
$$\beta_{jk} = \frac{1}{L_{jk}} \cosh\left(\frac{H}{L_{jk}}\right) + \frac{S_b}{D^*} \sinh\left(\frac{H}{L_{jk}}\right). \quad (\text{F.1.15b})$$

Ezzel a kontinuitási egyenletet teljesen, analitikus formában megoldottuk.

Hátoldali megvilágítás esetén a (14) képletek némiképp módosulnak Zoungrana és társai (2012) (10) képlete szerint.

F.2. A mágneses mező alkalmazása elektronok mozgékonyágának mérésére

Kisebbségi töltéshordozók mozgékonyágának mérésére adtak módszert Betser és szerzőtársai (1995) az általános magnetotranszport egyenletek alkalmazásával. Vizsgálatukban n p n -típusú, InP/GaInAs heteroátmenetes bipoláris tranzisztor bázis transzport folyamataira adtak mérési módszert (F.2.1.ábra):



F.2.1. ábra Az npn tranzisztor kísérleti elrendezésének vázlatrajza (Betser és társai, (1995))

Az általános egyenletek:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_e &= eD_e \nabla n - \mu_e \mathbf{J}_e \times \mathbf{B} + e\mu_e n \mathbf{E} \\ \mathbf{J}_h &= -eD_h \nabla p + \mu_h \mathbf{J}_h \times \mathbf{B} + e\mu_h p \mathbf{E} \end{aligned} \quad (F.2.1.)$$

ahol: \mathbf{J}_e , \mathbf{J}_h az elektron-ill. lyukáram sűrűségvektor, μ_e , μ_h az elektronok ill. lyukak mozgékonyasága, n , p az elektronok ill. lyukak koncentrációi, D_e ill. D_h az elektronok ill. lyukak diffúziós együtthatói, e az elektron töltése, \mathbf{B} az alkalmazott mágneses mező, amely most x-irányú, $\mathbf{B} = B\hat{x}$, \mathbf{E} az elektromos mező. (A képletek következnek pl. Ziel, A.(1982) könyvének (6.9) ill.(6.10) képleteiből az \mathbf{F} térerő kifejezésébe a (6.26.) teljes Lorentz-erőt helyettesítve. A könyv jelöléseit használva elektronok esetén $(-e)\mathbf{F}$ és $(-e)\mathbf{v}$ iránya ellentétes).

A konkrét geometriai elrendezésre az F.2.1. ábra jelölései alapján elhanyagolások tehetőek: $\partial n/\partial y = \partial n/\partial x = \partial p/\partial y = \partial p/\partial x = 0$. Továbbá $E_y = 0$ és $J_{hz} = 0$ is feltehető. Alkalmazva a töltés semlegességi elvet, azaz a többlet lyukkonzentráció megegyezik a többlet elektron koncentrációval, az (F.2.1.) egyenletek $J_{ez}, J_{ey}, J_{hz}, J_{hy}$ elektron-és lyukáram sűrűségkomponenseire kapott egyenleteiből az egyszerűsítő feltételek behelyettesítése után az elektron áramsűrűség z-komponensére kapjuk:

$$J_{ez} = e \frac{D_e + (\mu_e n / \mu_h p) D_h}{1 + \mu_e^2 B^2} \frac{\partial n}{\partial z} \quad (F.2.2.)$$

azaz:

$$J_{ez} = eD^*(\mathbf{B}) \frac{\partial n}{\partial z} \quad (F.2.3.)$$

alakban írható, vagyis mágneses mező függő diffúziós együtthatóval a jól ismert diffúziós áramképlethez jutottunk (pl. Ziel, A. 1982 könyvének (6.8) képlete).

A tranzisztorokra vonatkozó alapképletek tehát ilyen értelemben alkalmazhatóak.

A bázisáram és emitteráram között felírható (pl. Ziel (16.1a), (16.3.), (16.8) és (16.9) képletei alapján) a

$$I_b(B) = \frac{W^2}{2D^*(B)\tau} I_e \quad (F.2.4.)$$

összefüggés, ahol W a bázisréteg vastagsága, τ az elektron élettartama. Érvényes továbbá:

$$D^*(B) = \frac{D^*(0)}{1 + \mu_e^2 B^2} \quad (F.2.5.)$$

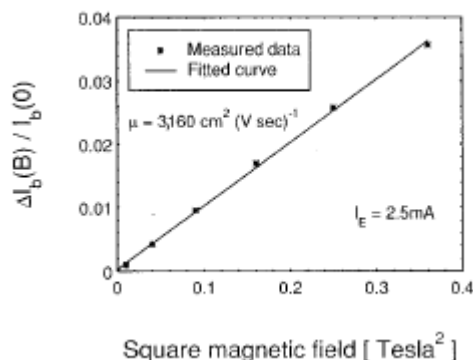
majd egyszerű matematikai rendezés után kapjuk, hogy:

$$\frac{\Delta I_b}{I_b(B=0)} = \mu_e^2 B^2, \quad (F.2.6.)$$

ahol: ΔI_b a bázisáram megváltozása a mágneses mező következtében.

Vagyis $[\Delta I_b / I_b(B=0)]$ mennyiséget B^2 függvényében ábrázolva és az I_e emitter áramot állandó értéken tartva μ_e^2 meredekségű egyenest kapunk. Konkrét mérési eredményük állandó, $V_{cb}=3V$

bázis-kollektor feszültség, $I_e = 2,5 \text{ mA}$ emitteráram mellett a mágneses mezőt $B = 0-0,6 \text{ T}$ –ig változtatva:

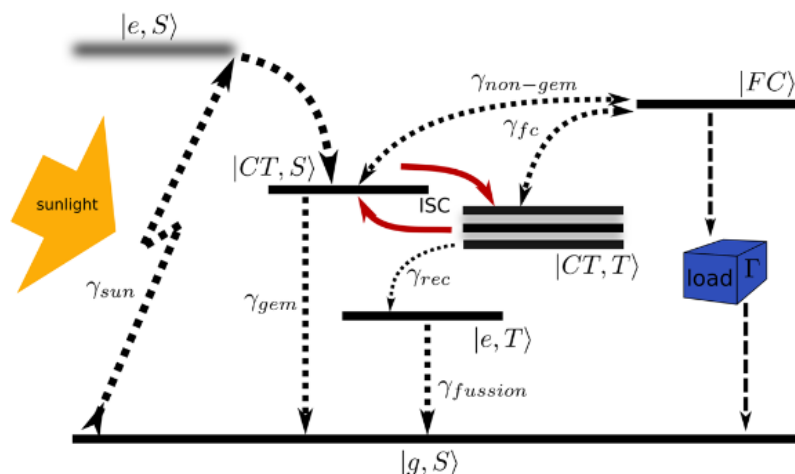


F.2.2. ábra A bázisáram relatív változása a mágneses indukció négyzetének függvényében $I_E = 2,5 \text{ mA}$ emitteráram és $V_{CB} = 3 \text{ V}$ kollektor –bázis feszültség mellett (Betser és társai, 1995)

a mozgékonyásra $\mu_e = 3160 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ értéket kaptak, amely más eredményekkel jó egyezést mutatott. A mérést különböző nagyságú emitteráramok mellett elvégezve (0,5-50 mA) a mozgékonyaság nem változott lényegesen.

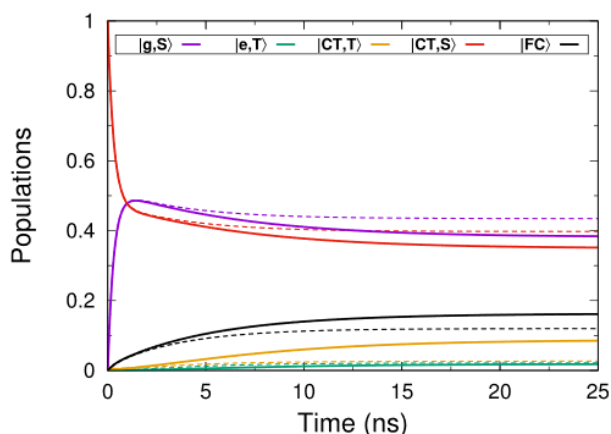
F.3. Oviedo-Casado és munkatársainak „hét energiaszintes” modellje

Ebben a pontban röviden ismertetem Oviedo-Casado és munkatársai által közzétett „hét energiaszintes” modellt (F.3.1. ábra, Oviedo és társai, 2018 és 2017), amely a fotogerjesztéstől a szabad töltéssé válásig tartó teljes fotogenerációs folyamatot írja le: az abszorbeált foton a $|g,S\rangle$ alapállapotból az $|e,S\rangle$ szinglet exciton állapotot gerjeszti, amely gyorsan ($\sim 100 \text{ fs}$). a $|CT,S\rangle$ szinglet töltéstranszfer állapotba alakul közel egységnyi kvantumhatásfokkal (az elektron gyors vándorlása révén a D/A határfelülethez). Innen az elektron vagy teljesen szabad töltéssé disszociál az $|FC\rangle$ állapotba fotoáramot létrehozva vagy az alapállapotba rekombinálódhat. ISC koherens módon „oda-vissza” alakítja a $|CT,S\rangle$ és $|CT,T\rangle$ szinglet és triplet töltéstranszfer állapotokat. A külső mágneses mező hatására a $|CT,T\rangle$ három szintre hasad a Zeeman effektus miatt. Azért, hogy az I-V karakterisztika is nyerhető legyen az alapállapot és az $|FC\rangle$ szabad töltések állapot közé egy Γ ellenállást veszünk fel. A nyílak relatív vastagságai a megfelelő átmenetek karakterisztikus időállandóit, a γ -k az rekombinációs időállandókat jelölik. A modellből valamennyi állapot populációjának és így a triplet excitonok $|CT,T\rangle$, valamint az $|FC\rangle$ populációjának időfejlődése) vizsgálható. Ezek az időfejlődések a nyitott kvantumrendszerekre vonatkozó ún. Lindblad típusú master egyenletből adódnak, amelynek alapmennyisége, (azaz amire az egyenlet vonatkozik) az ún. sűrűségmátrix. Az egyes energiaszintek populációi a sűrűségmátrix diagonális elemeinek felelnek meg. A megoldáshoz meg kell adni a rendszer Hamilton operátorát (energiaoperátor) a master egyenlet jobboldalának első tagjához. Ez felírható az ábra alapján. A második, ún. Lindblad-féle tag írja le a rekombinációs ill. disszociációs folyamatokat. A fotoáramot ezek után az $I = e\rho_{FC,FC} \Gamma$ kifejezés adja meg, ahol $\rho_{FC,FC}$ a szabad töltés állapot populációja, e az elektron töltése. A feszültség: $V = E_{FC} - E_g + (1/\beta) \ln(\rho_{FC,FC} / \rho_{g,g})$, ahol $\beta = 1/(k_B T_\Gamma)$, ahol T_Γ a Γ ellenállás hőmérséklete.



F.3.1. ábra A fotoáram keltődésének energiadiagramja és modellje szerves napelemekben (Oviedo és társai, 2017)

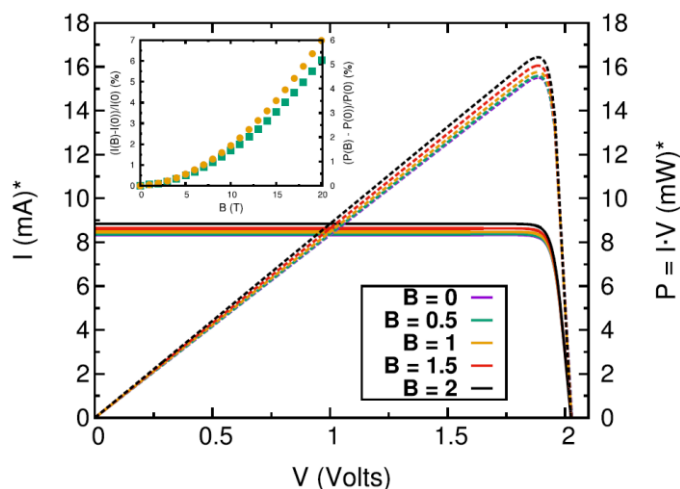
Demonstrációként megadjuk a szerzőknek az egyes populációk időfejlődéseire kapott eredményeiket (F.3.2.ábra), amelyeket még a korábbi, az igen nagyoknak mondható $B=25 T$ értékre vonatkozóan végeztek el:



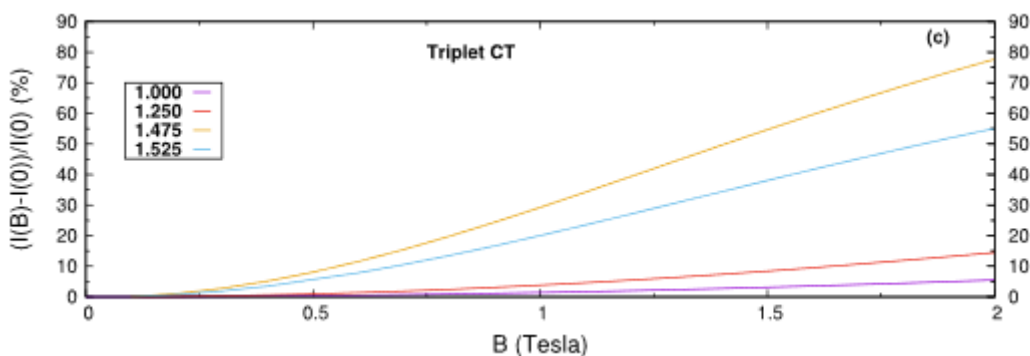
F.3.2. ábra Az egyes energianívokhoz tartozó populációk időfejlődése $B=25 T$ mágneses mező esetén (Oviedo és társai, 2017)

Az ábráról jól leolvasható, hogy állandósult állapotban mind $|CT, T\rangle$, mind pedig $|FC\rangle$ populáció megnövekedett a külső mágneses mezőben.

A fotoáram relatív növekedésére, amelyeket a később módosított paraméterek felhasználásával a jóval realiztikusabb, $B=0$ -tól $2T$ –ig terjedő tartományban végeztek el, más eredmények (pl. az I-V karakterisztika F.3.3. ábra) mellett pl. az alábbiakat kapták:



F.3.3. ábra I-V karakterisztika és a teljesítmény függése a külső mágneses mező egyes értékeinél B=0-tól 2T-ig terjedő tartományban. ($\gamma_{\text{gem}} = 0,1 \text{ ns}$; $\gamma_{\text{non-gem}} = 10 \text{ ns}$; $\gamma_{\text{fc}} = 1,0 \text{ ns}$ $\gamma_{\text{relax}} = 10 \text{ ns}$ (Oviedo és társai, 2018))



F.3.4. ábra Az MPC százalékos függése a triplet CT energiájának különböző értékeinél

Az ábrán látható, hogy a legnagyobb növekedés a szinglet CT energiájához legközelebb levő triplet CT energiaértéknél (sárga görbe), a legkisebb a tőle legtávolabb lévő triplet CT energiaértéken (lila görbe) történt (Oviedo és társai, 2018).

MPC B-függéséhez az utóbbi esetben (16.ábra) a $|CT, T\rangle$ energiaszintjének különböző értékeket véve (eV-okban az ábrán a kis keretben láthatóknak megfelelően) jutottak el (F.3.4.ábra). A fotoáram növekedése akkor lett a legnagyobb (sárga színű függvény), amikor a $|CT, T\rangle$ energiája a legközelebb került $|CT, S\rangle$ -éhez (rezonancia) és a legkisebb, amikor a két szint energiában a legtávolabbra került.

A modell előnye kettős: egyrészt belőle következően *a külső mágneses mező az ISC folyamatok fő forrásának tekinthető* (a CT állapotok időfejlődése nanoszekundum időskálán történik, így a mágneses mező az elektron és lyuk eltérő frekvenciájú precessziós mozgása miatt az elektron spinjét a lyukéhoz képest átbillentheti), másfelől az egyes napelemanyagokra jellemző γ értékek szerint az MPC anyagoként más-és más lehet ($\gamma_{\text{non-gem}}$ kivételével, Oviedo-Casado és társai, 2018. 3.ábra). Mivel pl.a $|CT, T\rangle$ állapot az alapállapotból közvetlen optikai gerjesztéssel nem érhető el (ún. sötét állapot) és ezért az energiaszintek meghatározására a spektroszkópiai módszerek nem alkalmasak, ugyanakkor a könnyen mérhető MPC megváltozásából (amely változás a mágneses mezőnek az elektron spinjére való hatása révén valósul meg) ezekre,

valamint az átmeneteket jellemző γ időállandókra következtetni lehet, ezáltal a napelempolimerek szisztematikus jellemzése válik lehetővé.

F.4. A PPV származékok diszperziós egyenletéhez használt determináns kifejtésének

F.4.1. táblázat A diszperziós egyenlet tagjai és együtthatói.

$(ij\dots k):=(\epsilon_i - \lambda)(\epsilon_j - \lambda) \dots (\epsilon_k - \lambda)$; $(0):= \lambda$ -mentes tagok

Tagok: (ij...k)	Együtthatók: $\alpha_{ij\dots k}$	Tagok: (ij...k)	Együtthatók: $\alpha_{ij\dots k}$
(12345678)	+1	(1456)	$+t_2^2 t_8^2$
(123478)	$-t_5^2$	(1478)	$+t_2^2 t_5^2$
(123456)	$-t_8^2$	(1678)	$+t_2^2 t_4^2$
(123568)	$-t_7^2$	(1568)	$+t_2^2 t_7^2$
(123678)	$-t_4^2$	(3456)	$+t_1^2 t_8^2$
(125678)	$-t_3^2$	(3568)	$+t_1^2 t_7^2$
(145678)	$-t_2^2$	(3478)	$+t_1^2 t_5^2$
(345678)	$-t_1^2$	(3678)	$+t_1^2 t_4^2$
(234578)	$-t_6^2$	(2345)	$+t_6^2 t_8^2$
(234567)	$-t_9^2$	(2378)	$+t_4^2 t_6^2$
(1234)	$+t_5^2 t_8^2$	(2358)	$+t_6^2 t_7^2$
(2578)	$+t_6^2 t_3^2$	(4578)	$+t_2^2 t_6^2$
(5678)	$+t_1^2 t_3^2$	(2347)	$+t_5^2 t_9^2$
(1238)	$+t_5^2 t_7^2$	(2367)	$+t_4^2 t_9^2$
(1236)	$+t_8^2 t_4^2$	(2356)	$+t_4^2 t_7^2$
(1278)	$+t_3^2 t_5^2$	(2567)	$+t_3^2 t_9^2$
(1256)	$+t_3^2 t_8^2$	(4567)	$+t_2^2 t_9^2$
(12)	$-t_3^2 t_5^2 t_8^2$	(14)	$-t_2^2 t_5^2 t_8^2$
(16)	$-t_2^2 t_4^2 t_8^2$	(18)	$-t_2^2 t_5^2 t_7^2$
(34)	$-t_1^2 t_5^2 t_8^2$	(36)	$-t_1^2 t_4^2 t_8^2$
(38)	$-t_1^2 t_5^2 t_7^2$	(25)	$-t_3^2 t_6^2 t_8^2$
(58)	$-t_2^2 t_6^2 t_7^2$	(27)	$-t_3^2 t_5^2 t_9^2$
(47)	$-t_2^2 t_5^2 t_9^2$	(67)	$-t_2^2 t_4^2 t_9^2$
(45)	$-t_2^2 t_6^2 t_8^2$		
(23)	$-t_4^2 t_6^2 t_8^2 - t_3^2 t_5^2 t_8^2 - 2t_4 t_5 t_6 t_7 t_8 t_9 \cos(\gamma_{4 \rightarrow 5} + \gamma_{5 \rightarrow 6} + \gamma_{6 \rightarrow 1} + \gamma_{7 \rightarrow 4} + \gamma_{8 \rightarrow 7} + \gamma_{a \rightarrow 8} - \mathbf{ka})$		

(0)	$ \begin{aligned} & +t_1^2 t_3^2 t_5^2 t_8^2 + t_2^2 t_5^2 t_7^2 t_9^2 + t_2^2 t_4^2 t_6^2 t_8^2 + 2t_1 t_2 t_3 t_7 t_8 t_9 \\ & * t_5^2 \cos[(\gamma_{1 \rightarrow 2} + \gamma_{2 \rightarrow 3} + \gamma_{3 \rightarrow 4} + \gamma_{4 \rightarrow 7} + \gamma_{7 \rightarrow 8} + \gamma_{8 \rightarrow a}) \\ & + \mathbf{ka}] + 2t_4 t_5 t_6 t_7 t_8 t_9 \\ & * t_2^2 \cos(\gamma_{4 \rightarrow 5} + \gamma_{5 \rightarrow 6} + \gamma_{6 \rightarrow 1} + \gamma_{7 \rightarrow 4} + \gamma_{8 \rightarrow 7} + \gamma_{a \rightarrow 8} \\ & - \mathbf{ka}) + 2t_1 t_2 t_3 t_6 t_4 t_5 * t_9^2 \cos(\gamma_{1 \rightarrow 2} + \gamma_{2 \rightarrow 3} + \gamma_{3 \rightarrow 4} \\ & + \gamma_{4 \rightarrow 5} + \gamma_{5 \rightarrow 6} + \gamma_{6 \rightarrow 1}) \end{aligned} $
(56)	$ \begin{aligned} & -t_1^2 t_3^2 t_8^2 - t_2^2 t_7^2 t_9^2 - 2t_1 t_2 t_3 t_7 t_8 t_9 \\ & * \cos[(\gamma_{1 \rightarrow 2} + \gamma_{2 \rightarrow 3} + \gamma_{3 \rightarrow 4} + \gamma_{4 \rightarrow 7} + \gamma_{7 \rightarrow 8} + \gamma_{8 \rightarrow a}) \\ & + \mathbf{ka}] \end{aligned} $
(78)	$ \begin{aligned} & -t_1^2 t_3^2 t_5^2 - t_2^2 t_4^2 t_6^2 - 2t_1 t_2 t_3 t_6 t_4 t_5 * \cos(\gamma_{1 \rightarrow 2} + \gamma_{2 \rightarrow 3} + \gamma_{3 \rightarrow 4} + \gamma_{4 \rightarrow 5} \\ & + \gamma_{5 \rightarrow 6} + \gamma_{6 \rightarrow 1}) \end{aligned} $

A diszperziós egyenlet értelmezése az F.3.1. táblázat alapján:

$$0 = \sum_{(i,j,\dots,k)} \alpha_{i,j,\dots,k} (i, j, \dots, k)$$

F.5. Speciális alakú pozitív szemidefinit operátorok

Ebben a pontban a dolgozat alapjait jelentő, speciális alakú operátorok pozitív szemidefinittségét igazolom:

Jelölések: az állapotfüggvények tere egy elemét, azaz a megfelelő Hilbert-tér egy általános vektorát $|\psi\rangle$ jelöli, két vektor, $|\psi\rangle$ és $|\phi\rangle$ megfelelő sorrendben vett skalárszorzatát $\langle \phi | \psi \rangle$, továbbá érvényes: $\langle \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^*$; ahol „*” a komplex konjugálás művelete.

Egy \hat{A} operátor adjungáltjának nevezzük azt az \hat{A}^\dagger -val jelölt operátort, amelyre minden $|\psi\rangle$ és $|\phi\rangle$ Hilbert térbeli állapotvektorra érvényes: $\langle \phi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A} \phi | \psi \rangle$

Definíció: valamely \hat{A} operátort pozitív szemidefinitnek nevezünk, ha valamennyi sajátértéke nemnegatív valós szám, azaz, valahányszor

$$\hat{A}|\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle$$

valamely $|\psi\rangle$ állapotvektorra, mindannyiszor $\lambda \geq 0$

- $\hat{A}^\dagger \hat{A}$ pozitív szemidefinitisége

Legyen λ olyan nemnegatív valós szám, hogy valamely $|\psi\rangle$ -re

$$\hat{A}^\dagger \hat{A} |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle$$

Balról skalárisan szorozva az egyenletet $|\psi\rangle$ -al (pontosabban fogalmazva a $|\psi\rangle$ -hez tartozó ún. lineáris funkcionállal hassunk az egyenlet mindét oldalán a megfelelő állapotvektorokra):

$$\langle \psi | \hat{A}^\dagger \hat{A} | \psi \rangle = \lambda \langle \psi | \psi \rangle = \lambda \| |\psi\rangle \|^2$$

A baloldal definíció szerint:

$$\langle \psi | \hat{A}^\dagger (\hat{A} | \psi \rangle) = (\langle \hat{A}^\dagger \psi |) (\hat{A} | \psi \rangle) = (\langle \hat{A} \psi |) (\hat{A} | \psi \rangle) = \| \hat{A} | \psi \rangle \|^2 \geq 0.$$

Itt felhasználtuk, hogy $\hat{A}^{\dagger\dagger} = \hat{A}$, amit a következőképpen láthatunk be:

$$\langle \phi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^\dagger \phi \rangle^* = \langle \hat{A}^{\dagger\dagger} \phi | \psi \rangle^* = \langle \phi | \hat{A}^{\dagger\dagger} \psi \rangle^{**} = \langle \phi | \hat{A}^{\dagger\dagger} \psi \rangle$$

Ezáltal $\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma}$ is pozitív szemidefinit.

Hasonlóan látható be $\hat{A}\hat{A}^\dagger$ pozitív szemidefinitésége.

- $\hat{P}_{i,n} = \hat{n}_{i+r_n,\uparrow} \hat{n}_{i+r_n,\downarrow} - (\hat{n}_{i+r_n,\uparrow} + \hat{n}_{i+r_n,\downarrow}) + 1$ pozitív szemidefinitésége:

Közvetlen behelyettesítéssel adódik, mivel $\hat{n}_{i+r_n,\uparrow}$ és $\hat{n}_{i+r_n,\downarrow}$ operátorok sajátértékei 0, ill. 1 lehetnek.

- $\hat{n}_{i+r_n,\uparrow} \hat{n}_{i+r_n,\downarrow}$ pozitív szemidefinitésége:

Felhasználjuk, hogy a fermionikus részecskeszám operátorra az előző pont alapján teljesül, hogy:

$$\hat{n}_{i,\sigma}^2 = \hat{n}_{i,\sigma}.$$

Ezért:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{n}_{i+r_n,\uparrow} \hat{n}_{i+r_n,\downarrow} | \psi \rangle &= \langle \psi | (\hat{n}_{i+r_n,\uparrow})^2 (\hat{n}_{i+r_n,\downarrow})^2 | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | (\hat{n}_{i+r_n,\uparrow} \hat{n}_{i+r_n,\downarrow}) (\hat{n}_{i+r_n,\uparrow} \hat{n}_{i+r_n,\downarrow}) | \psi \rangle = \| (\hat{n}_{i+r_n,\uparrow} \hat{n}_{i+r_n,\downarrow}) | \psi \rangle \|^2 \geq 0 \end{aligned}$$

ahol felhasználtuk, hogy $\hat{n}_{i+r_n,\uparrow} \hat{n}_{i+r_n,\downarrow} = \hat{n}_{i+r_n,\downarrow} \hat{n}_{i+r_n,\uparrow}$

ami közvetlenül adódik az „Anyag és Módszer” résznél említett

$$\{c_{i\alpha}, c_{j\beta}^\dagger\} := c_{i\alpha} c_{j\beta}^\dagger + c_{j\beta}^\dagger c_{i\alpha} = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$$

alkalmazásával (esetünkben ez 0 lesz és páros számú felcseréléseket kell alkalmazni).

9. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném köszönetemet kifejezni Dr. Farkas István Professzor Úrnak, a Doktori Iskola vezetőjének támogatását doktori dolgozatom megírásához.

Köszönöm témavezetőm, Dr. Habil. Mészáros Csaba témaajánlását és segítségét, amellyel a szimmetriaelmélet és azon belül is a kvázi-egydimenziós struktúrák általánosabb szimmetriáját leíró vonalcsoportok és a projektív ábrázolások fontosságára hívta fel a figyelmemet és beavatott a téma művelésébe. Hatására kezdtem el a mágneses mezőbeni vizsgálataimat.

Hálásan köszönöm Dr. Gulácsi Zsolt Professzor Úrnak, a Debreceni Egyetem Fizika Intézet Elméleti Fizika Intézete egyetemi tanárának önzetlen, nagylelkű segítségét, amellyel megismertem a mágnesség alapvető Hubbard modelljét, valamint a Pozitív Szemidefinit Operátorok módszerét. Ezen módszerek alkalmazásával tudtam doktori munkám fő publikációját elkészíteni, amely mindig büszkeséggel fog eltölteni.

Ugyancsak hálával tartozom Dr. Trencsényi Rékának, a Debreceni Egyetem Fizika Intézet Villamosmérnöki Tanszéke adjunktusának ugyancsak nagylelkű és baráti segítségét. Disszertációja és cikkei alapján „jutottam el” Debrecenbe és tudtam fontos publikációkat megjelentetni. Remélem a közös munka a jövőben is fog folytatódni.

Külön köszönöm doktorandusztársam, Tóth János doktorjelölt segítségét, akivel több közös cikket tudtunk megjelentetni. Számítástechnikai és szövegszerkesztői segítsége nélkül nem készülhetett volna el ez a dolgozat.

Köszönöm Kollégáimnak, Dr. Vig Piroska és Dr. Seres István egyetemi docenseknek baráti támogatásukat, amellyel dolgozatom megírásához nyugodt munkahelyi körülményeket biztosítottak és segítettek az oktatás terheiben.

Szeretném megköszönni Dr. Bela Györgyinek, a Szent István Egyetem Ökológiai Mezőgazdasági és Agrár-környezettervezési Tanszék kutatási munkatársának dolgozatomhoz és fő publikációmhoz nyújtott önzetlen szerkesztői segítségét, valamint Dr. Maróti Attilának, a Rényi Alfréd Matematikai Intézet kutatójának, MTA doktornak baráti segítségét fő publikációm átnézésért és javaslataiért. Mindkettőjüknek külön köszönöm emberi támogatásukat, amelyre hálás szívvel emlékszem vissza!

Köszönöm Testvéremnek és Feleségének kedves és megnyugtató szavait, amelyek nehéz időszakokon segítettek át.

Végül és ezáltal kiemelve szeretném megköszönni Feleségemnek, Mártinak emberfeletti, szeretetteljes támogatását, amellyel orvosi hivatásból a világjárvány idején származó sokszoros többletterhek ellenére is a gyermeknevelés feladatait még így is átvállalva biztosította számomra azt az időt, amely nélkül nem lett volna esélyem dolgozatom benyújtására. Köszönöm inspiráló zongorajátékát Mendelssohn és Beethoven műveinek tolmácsolásában.

Hálával gondolok Szüleimre, akiknek emlékére ajánlom ezt munkát!