

Masterarbeit

Variationelle Analysis von Carbonnanoröhren und Störungen von ihnen

variational analysis of carbon nanotubes and their perturbation

Benjamin Schrief

Matr. 395652

Betreuer: Prof. Dr. Benedikt Wirth
Co-Betreuer: Prof. Dr. Manuel Friedrich

Zusammenfassung

Das Verhalten von Carbonnanoröhren unter periodischen Randbedingungen ist gut bekannt. Wie sich diese an den Rändern bei Übergängen zu Kappen als Abschluss einer solchen Röhre verhalten, ist Thema dieser Arbeit. Dabei betrachten wir den speziellen Fall einer sesselförmigen (5, 5)-Konfiguration einer Nanoröhre unter dem Einfluss eines Zwei-Teilchen- und Drei-Teilchen-Potentials mit Knick. Wir zeigen, dass bei kleinsten fixierten Störungen die Abstände der Atome zum Röhrenmittelpunkt alternierend linear abnehmen, bis dieser Abstand dem einer ungestörten Nanoröhre entspricht.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
2. Grundlagen der Nanoröhre und ihrer Strukturen	3
3. Bestimmung eines Energieminimums	10
4. Feste Störung c_0	14
4.1. Erste und zweite Nachbarn	15
4.2. Träger der Störung	19
4.3. Kompakter Träger	28
5. Numerik	33
5.1. Aufbau des Programms	33
5.2. Auswertung und Ausblick	37
Abbildungsverzeichnis	42
Tabellenverzeichnis	43
Quellcodeverzeichnis	44
Literaturverzeichnis	45
A. Quellcode des Programms	46

KAPITEL 1

Einführung

Kohlenstoffnanoröhren, oder auch CNT genannt, lassen sich anschaulich durch das Aufrollen einer planaren Graphenstruktur bilden, bei der die Orientierung des Aufrollens über die Struktur der Röhre entscheidet. Diese Orientierung lässt sich durch einen Vektor (p, q) charakterisieren, sodass ein Atom x an die Position $x + pa + qb$ gebracht wird. Dabei lassen sich, wie in Abbildung 1.1 erkennbar, drei verschiedene Arten von Nanoröhren unterscheiden; Sessel- (armchair) und Zickzackkonfigurationen (zigzag) sowie chirale Konfigurationen. Abhängig von Aussehen und Art der Röhre ergeben sich unterschiedliche chemische und

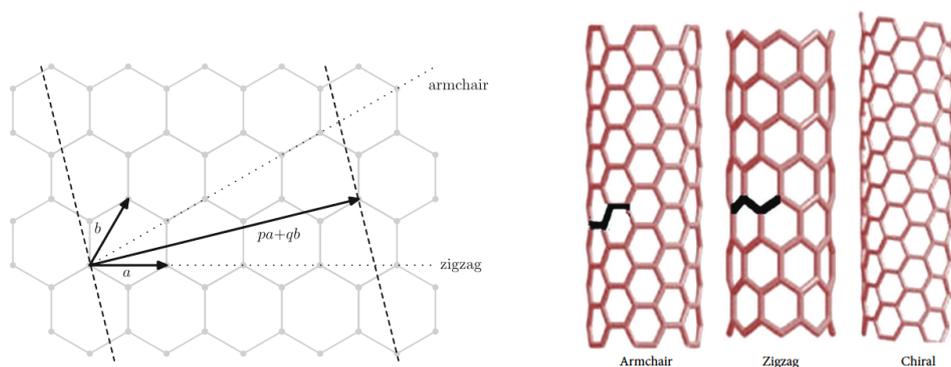


Abbildung 1.1.: Die drei Möglichkeiten des Aufrollens einer planaren Graphenstruktur nach [1] und das daraus resultierende Aussehen der Nanoröhren nach [2].

physikalische Eigenschaften, die Nanoröhren für verschiedenste Anwendungsbereiche interessant werden lassen. Daher ist es nötig, das Verhalten jeder dieser Strukturen möglichst gut zu analysieren und zu verstehen. Hierbei ist in erster Linie die typische sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome von Bedeutung. Diese Form der Hybridisierung sorgt dafür, dass jedes Atom drei Bindungen eingeht und diese sich nach Möglichkeit trigonal planar mit einem Winkel von nahe $2\pi/3$ zueinander ausrichten.

Mathematisch werden die Nanoröhren häufig als eine beliebig lange Röhre betrachtet, bei der man die Randeffekte vernachlässigt und sich auf das Verhalten innerhalb der Röhre konzentriert, da solche Strukturen aus bis zu 10^7 Atomen bestehen. An beiden Enden der Kohlenstoffnanoröhre befinden sich aber Kappen, die die Röhre abschließen. An diesem Übergang herrschen aufgrund der Kappenstruktur andere Bedingungen als innerhalb der

Nanoröhre. Für diese Übergänge und ihr Aussehen liefern wir in dieser Arbeit erste Ansätze, indem wir uns eine explizite Struktur genauer angucken und analysieren.

Dabei wird unser Vorgehen wie folgt sein. Zunächst befassen wir uns mit einer allgemeinen mathematischen Beschreibung der Nanoröhren und wie die Energien solcher CNT aussehen. Wir werden die allgemeine Struktur dann für unseren speziellen Fall umformen, um von einer Betrachtung für jedes einzelne Atom auf eine dort genauer erläuterte Abhängigkeit von Radien zu kommen, mit denen jeweils zehn Atome erfasst werden. Im darauffolgenden Kapitel werden wir zeigen, wie ein (lokales) Minimum aussieht, sodass wir eine Nanoröhrenstruktur angeben können, die von dem System präferiert wird. Anschließend führen wir eine fixierte Störung ein, sodass das System nicht mehr in dem zuvor gezeigten Minimum verharren kann, sondern sich anpassen muss. Diese Situation ist als erster Schritt in Richtung des Ansetzens einer Kappe an den Enden der Röhre zu verstehen. Wir werden sehen, dass unter bestimmten Voraussetzungen an diese Störung die Nanoröhre ein neues Minimum finden und annehmen kann, falls sie nicht als unendlich lang betrachtet wird. Im abschließenden Kapitel werden wir uns mit der Numerik einer solchen Optimierung auseinandersetzen und sehen, dass die numerische Optimierung solcher Strukturen die analytisch erhaltenen Resultate unterstützt.

KAPITEL 2

Grundlagen der Nanoröhre und ihrer Strukturen

Eine typische mathematische Beschreibung einer Nanoröhre ohne Kappen erfolgt durch eine Sammlung von Punkten im \mathbb{R}^3 , die wie folgt aussieht, vergleiche [3] oder [4]:

$$\mathcal{NT} = NT_m + L\mathbb{Z}e_3$$

Hierbei ist $NT_m = \{x_1, \dots, x_m\}$ die Menge der Punkte, die die Bedingung $x_i \cdot e_3 \in [0, L)$ erfüllen. Diese Menge nennen wir eine *m-Zelle*. Diese ist unser Referenzgebiet der Röhre, deren Energie berechnet wird. $L > 0$ beschreibt die Länge dieser Zelle entlang der Achse $e_3 := (0, 0, 1)$ und ist dazu gedacht, die Unendlichkeit der Nanoröhre händeln und trotz fehlender Randbedingungen eine Energie berechnen zu können.

Um diese für die *m-Zelle* mit Zwei-Teilchen- und Drei-Teilchen-Potentialen zu erhalten und dabei auch die Bindungen mit in Betracht zu ziehen, die von einer Zelle zur benachbarten gehen, müssen wir einen verallgemeinerten Abstandsbegriff einführen. Ausgehend davon, dass die Bindungen der Atome circa einen normierten Abstand 1 haben und dass aufgrund der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome die präferierten Bindungswinkel $2\pi/3$ und $4\pi/3$ sind, führen wir folgende Definitionen ein:

$$|x_i - x_j|_L := \min_{z \in \{-1, 0, 1\}} |x_i - x_j + Lze_3|.$$

Dieser Abstand modulo L verknüpft Punkte $x_i, x_j \in NT_m$ mit einem Abstand und hierbei insbesondere auch Punkte an den entgegengesetzten Enden der Zelle mit einer kürzeren Distanz als in der Zelle selbst, um die Periodizität der Nanoröhre zu erfassen. Punkte an den gegenüberliegenden Enden können dadurch eine aktive Bindung eingehen, da es anschaulich so aussieht, als ob die Zelle an beiden Enden an sich selbst angebaut wird und somit Punkte an eigentlich gegenüberliegenden Enden näher beieinander sind.

Davon ausgehend definieren wir uns eine Menge \mathcal{B} , in der wir zueinander benachbarte und durch eine Bindung verbundene Punkte zusammenfassen:

$$\mathcal{B} := \{(i, j) : x_i, x_j \in NT_m, i \neq j, |x_i - x_j|_L < 1.1\}.$$

Hierbei legen wir als Grenzwert für eine Bindung wie in [3] einen Abstand von 1.1 fest. Des Weiteren benötigen wir für die Winkel beim Drei-Teilchen-Potential eine genauere

Beschreibung für die Atome, mit denen das zentrale Atom x_i verbunden ist. Das heißt, wir wollen für die Bindungen der Winkel wissen, ob diese mit einem Atom x_j der eigenen Zelle oder mit dem Stellvertreter-Atom aus der gedachten angehängten Zelle eingegangen werden. Dazu sei mit

$$\mathcal{B}(x_j) := \{i \in \{1, \dots, m\} : (i, j) \in \mathcal{B}\}$$

die Menge der mit x_j verbundenen Punkte gegeben. Dann sei für $i \in \mathcal{N}(x_j)$ das Atom x_i^j das gesuchte Atom, indem $x_i^j \in \{x_i + Lze_3 : z = -1, 0, 1\}$, sodass $|x_i^j - x_j| = |x_i - x_j|_L$. Damit können wir nun eine Indexmenge \mathcal{T} definieren, die Triple von Atomen erfasst, die durch zwei Bindungen verknüpft sind. Insbesondere können wir so die Winkel an den jeweiligen Atomen erschließen.

$$\mathcal{T} := \{(i, j, k) : x_i, x_j, x_k \in NT_m, i \neq j, j \neq k, i \neq k \text{ und } i, k \in \mathcal{B}(x_j)\}$$

Jetzt können wir uns mit der Energie und den von uns darin betrachteten Potentialen befassen. Wir behandeln hierbei nur Zwei-Teilchen- und Drei-Teilchen-Potentiale als Beiträge zur Energie. Weitere in der Realität existierende Wechselwirkungen lassen wir außen vor, da wir mit den beiden betrachteten einen Großteil der Energie abdecken. Somit sei

$$E(\mathcal{NT}) := \frac{1}{2} \sum_{(i,j) \in \mathcal{B}} v_2(|x_i - x_j|_L) + \frac{1}{2} \sum_{(i,j,k) \in \mathcal{T}} v_3(\theta_{ijk}). \quad (2.1)$$

Durch das Zwei-Teilchen-Potential $v_2 : [0, \infty) \rightarrow [-1, \infty)$ beschreiben wir den Abstand zwischen zwei beliebigen Atomen beziehungsweise den Energiebeitrag, den dieser Abstand liefert. Wir orientieren uns hierbei am Lennard-Jones-Potential und vereinfachen dieses für unsere Betrachtung. Dies bedeutet insbesondere, dass existierende Bindungen eine negative Energie liefern sollen, da Bindungen im Vergleich zu isolierten Atomen energetisch günstiger sind. Daher setzen wir

$$v_2(y) := \begin{cases} \infty & \text{für } y < 1 \\ -1 & \text{für } y = 1 \\ 0 & \text{für } y > 1. \end{cases} \quad (2.2)$$

Mit dieser Wahl gehen wir sicher, dass die Atome einen Mindestabstand einhalten. Unterhalb dieses normierten Werts wird die Abstoßung zwischen zwei Atomen so groß, dass die Energie unendlich groß wird und somit eine solche Konstellation ausgeschlossen wird. Für einen Abstand größer als Eins nehmen wir an, dass v_2 keinen Energiebeitrag liefert, sodass wir nur Beiträge erhalten, wenn der Abstand genau gleich Eins ist.

Das Drei-Teilchen-Potential $v_3 : [0, 2\pi/3) \rightarrow [0, \infty)$ soll den Einfluss der Bindungen aufeinander widerspiegeln, indem es für den Winkel zwischen zwei Bindungen einen Energiebeitrag liefert. Dazu erhält v_3 als Argumente drei Atome, die mit mindestens zwei aktiven Bindungen untereinander ausgestattet sind. Da wir uns in einer sp^2 -hybridisierten Struktur

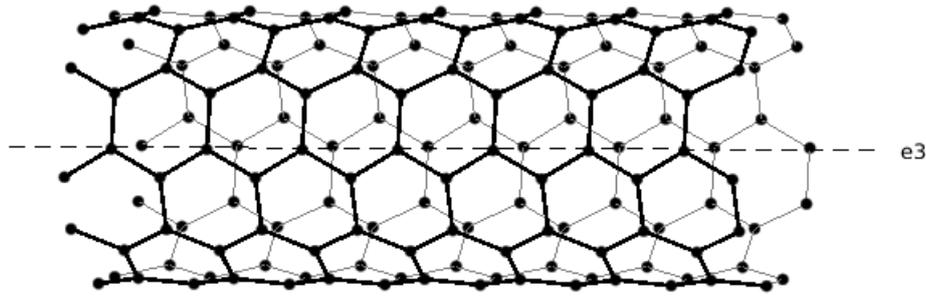


Abbildung 2.1.: Struktur der (5,5)-Nanoröhre

befinden beziehungsweise diese beschreiben wollen, möchten die Atome drei Bindungen haben. Damit v_3 das beschreibt, benötigt es ein Minimum bei einem Winkel von $2\pi/3$. Da es keine Rolle spielen darf, ob wir den Winkel mit oder gegen den Uhrzeigersinn messen, muss v_3 symmetrisch um π sein, das heißt $v_3(\theta) = v_3(2\pi - \theta)$. Desweiteren soll v_3 in einer kleinen Umgebung von $2\pi/3$ konvex und von beiden Seiten strikt fallend sein. Zudem sei v_3 in dieser Umgebung mit Ausnahme im Minimum zweimal stetig differenzierbar. Im Minimum bei $2\pi/3$ soll insbesondere gelten, dass $\lim_{\theta \nearrow 2\pi/3} v_3'(\theta) < 0$ und $\lim_{\theta \searrow 2\pi/3} v_3'(\theta) > 0$ und wir dort somit einen Knick haben.

Die Faktoren $1/2$ vor den beiden Summen in (2.1) kommen zustande, da wir beim Zwei-Teilchen-Potential die Bindungsenergie zwischen zwei Atomen für jedes einzeln berechnen, in der Gesamtenergie die Energie für eine Bindung aber nur einfach auftauchen darf. Eine ähnliche Überlegung gilt für das Drei-Teilchen-Potential. Dort erhalten wir für jede zwei Bindungen an einem Atom zwei Winkel, abhängig davon welche der beiden Bindungen wir mit $x_i - x_j$ bezeichnen. Da die räumliche Ausrichtung der Bindungen zueinander aber nicht doppelt in die Energie hineinspielt, benötigen wir auch hier den Faktor $1/2$.

Aufbauend auf obiger Konstruktion der Nanoröhre befassen wir uns mit der (5,5)-Chiralität als einen expliziten Fall der Sesselform. Dessen Struktur lässt sich nun bis auf Isometrie wie folgt darstellen, vergleiche [3]:

$$\left\{ \left(r \cos \left(\frac{\pi}{5} (2i + k) + q_r j \right), r \sin \left(\frac{\pi}{5} (2i + k) + q_r j \right), pk \right) \mid i = 1, \dots, 5, j = 0, 1, k \in \mathbb{Z} \right\} \quad (2.3)$$

mit

$$q_r := 2 \arcsin \left(\frac{1}{2r} \right).$$

Zudem muss für den Radius r gelten, dass

$$r \in \left(\frac{1}{2 \sin(\pi/5)}, \frac{1}{2 \sin(\pi/10)} \right),$$

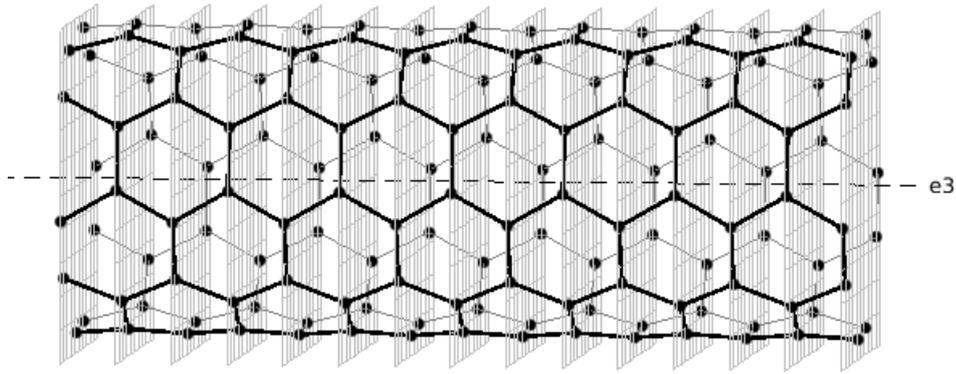


Abbildung 2.2.: Struktur der Nanoröhre mit zur Richtung senkrechten Ebenen. Auf jeder der grau hinterlegten Ebenen liegen genau zehn Atome, die gemäß der im Text beschriebenen Systematik angeordnet sind.

und mit der Schrittgröße $p \in (0, 1)$ erfüllt r folgende Bedingung:

$$p^2 + 4r^2 \sin^2 \left(\frac{\pi}{5} - \frac{q_r}{2} \right) = 1.$$

Wir schauen uns nun genauer die Struktur der (5, 5)-Chiralität der Nanoröhre an. Betrachten wir diese detaillierter, fällt uns auf, dass jeweils zehn Atome in einer zur Richtung der Nanoröhre senkrechten Ebene liegen. Diese Atome liegen jeweils alle auf einem Kreis mit dem Radius r , wobei der Mittelpunkt der Schnittpunkt der Ebene mit der Richtungsachse der Nanoröhre ist. Desweiteren sind die Abstände zwischen den Atomen so groß, dass jedes Atom genau eine Bindung zu einem Atom in derselben Ebene sowie je eine zu einem Atom der jeweils benachbarten Ebenen eingeht. Diese Bindungen - wir sprechen von einer (aktiven) Bindung, wenn der Abstand in einem gewissen Intervall liegt, typischerweise um den Abstand Eins - werden durch das Potential v_2 bestimmt. Durch die strikte Definition von v_2 in (2.2) haben sie alle genau den normierten Abstand Eins. Somit können wir unsere Nanoröhre (2.3) auch über die einzelnen Ebenen mit zugehörigen Radien r_i beschreiben. In jeder dieser Schnittebenen mit der Richtungsachse gilt (bis auf Rotation), dass die zehn Atome wie folgt liegen:

$$\begin{aligned}
 x_1^r &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ g(r) \end{pmatrix}, & x_2^r &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) + g(r) \sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) + g(r) \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) \end{pmatrix}, \\
 x_3^r &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) + g(r) \sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) \\ -\sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) + g(r) \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) \end{pmatrix}, & x_4^r &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\pi}{5}\right) + g(r) \sin\left(\frac{\pi}{5}\right) \\ \sin\left(\frac{\pi}{5}\right) - g(r) \cos\left(\frac{\pi}{5}\right) \end{pmatrix}, \\
 x_5^r &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\cos\left(\frac{\pi}{5}\right) + g(r) \sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) \\ -\sin\left(\frac{\pi}{5}\right) - g(r) \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) \end{pmatrix}, & x_6^r &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\pi}{5}\right) - g(r) \sin\left(\frac{\pi}{5}\right) \\ -\sin\left(\frac{\pi}{5}\right) - g(r) \cos\left(\frac{\pi}{5}\right) \end{pmatrix}, \\
 x_7^r &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\cos\left(\frac{\pi}{5}\right) - g(r) \sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) \\ \sin\left(\frac{\pi}{5}\right) - g(r) \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) \end{pmatrix}, & x_8^r &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) - g(r) \sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) \\ -\sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) + g(r) \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) \end{pmatrix}, \\
 x_9^r &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) - g(r) \sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) \\ \sin\left(\frac{2\pi}{5}\right) + g(r) \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) \end{pmatrix}, & x_{10}^r &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ g(r) \end{pmatrix},
 \end{aligned}$$

wobei $g(r) := \sqrt{4r^2 - 1}$. Da die Ebenen zueinander parallel sind und die Bindungslänge zwischen Atomen der verschiedenen Ebenen ebenfalls Eins ist, entsteht bezüglich der xy -Koordinaten eine sich wiederholende Punktspiegelung um $(0, 0)$. Das bedeutet, für benachbarte Ebenen mit Radien r_1 und r_2 gilt mit Vertauschen der Radien die Beziehung:

$$\begin{aligned}
 x_1^{r_2} &= \begin{pmatrix} x_5^{r_1}(1) \\ -x_5^{r_1}(2) \end{pmatrix}, & x_2^{r_2} &= \begin{pmatrix} x_4^{r_1}(1) \\ -x_4^{r_1}(2) \end{pmatrix}, & x_3^{r_2} &= \begin{pmatrix} x_3^{r_1}(1) \\ -x_3^{r_1}(2) \end{pmatrix}, & x_4^{r_2} &= \begin{pmatrix} x_2^{r_1}(1) \\ -x_2^{r_1}(2) \end{pmatrix}, \\
 x_5^{r_2} &= \begin{pmatrix} x_1^{r_1}(1) \\ -x_1^{r_1}(2) \end{pmatrix}, & x_6^{r_2} &= \begin{pmatrix} x_{10}^{r_1}(1) \\ -x_{10}^{r_1}(2) \end{pmatrix}, & x_7^{r_2} &= \begin{pmatrix} x_9^{r_1}(1) \\ -x_9^{r_1}(2) \end{pmatrix}, & x_8^{r_2} &= \begin{pmatrix} x_8^{r_1}(1) \\ -x_8^{r_1}(2) \end{pmatrix}, \\
 x_9^{r_2} &= \begin{pmatrix} x_7^{r_1}(1) \\ -x_7^{r_1}(2) \end{pmatrix}, & x_{10}^{r_2} &= \begin{pmatrix} x_6^{r_1}(1) \\ -x_6^{r_1}(2) \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

Nur durch diese Art Verschiebung können wir sicherstellen, dass die Ebenen zueinander parallel ausgerichtet sind und die Bindungen zwischen den Atomen verschiedener Ebenen überall dieselbe Länge haben. Würden die Atome in benachbarten Ebenen anders liegen als oben aufgeführt, wären die Bindungen unterschiedlich lang, was mit unserem Potential v_2 in (2.2) zu mindestens einer inaktiven Bindung und damit einer Erhöhung der Energie führt.

Jedes dieser Atome besitzt drei Bindungen, eine in der eigenen Ebene und zwei, die zu benachbarten Ebenen führen. Damit ergeben sich drei verschiedene Winkel. Als α -Winkel bezeichnen wir die Winkel an einem Atom x_i^r , die zwischen einer Bindung in der Ebene und einer Bindung zwischen zwei benachbarten Ebenen entstehen. Der β -Winkel an x_i^r ist derjenige, der zwischen den beiden Bindungen zu den benachbarten Ebenen liegt, siehe Abbildung 2.3. Diese Winkel am Atom $x_j^{r_i}$ können wir mithilfe des Skalarprodukts in

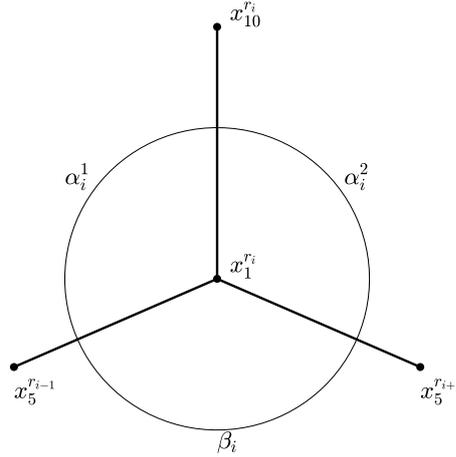


Abbildung 2.3.: Die Ausrichtung der verschiedenen Winkel an einem Atom, beispielhaft an $x_1^{r_i}$. Der β -Winkel verknüpft drei Ebenen, die beiden α -Winkel jeweils die zentrale mit einer benachbarten, erkennbar an den hochgestellten Radien an den jeweiligen Atomen.

Abhängigkeit von den Radien r_{i-1} , r_i und r_{i+1} ausdrücken:

$$\begin{aligned} \alpha_i^1(r_{i-1}, r_i, r_{i+1}) &= \arccos\left(\frac{1}{2}\left(-\sin\left(\frac{\pi}{5}\right)g(r_{i-1}) + \cos\left(\frac{\pi}{5}\right) + 1\right)\right) =: \alpha_i^1(r_{i-1}), \\ \alpha_i^2(r_{i-1}, r_i, r_{i+1}) &= \alpha_i^1(r_{i+1}, r_i, r_{i-1}) =: \alpha_i^2(r_{i+1}), \\ \beta_i(r_{i-1}, r_i, r_{i+1}) &= \arccos(f(r_{i-1}, r_i, r_{i+1}) - z(r_{i-1}, r_i)z(r_i, r_{i+1})), \end{aligned} \quad (2.4)$$

wobei

$$\begin{aligned} f(a, b, c) &:= \frac{1}{4}\left(1 + 2\cos\left(\frac{\pi}{5}\right) + 4b^2 - \sin\left(\frac{\pi}{5}\right)(g(a) + 2g(b) + g(c))\right. \\ &\quad \left.+ g(a)g(c) - \cos\left(\frac{\pi}{5}\right)(g(a)g(b) + g(b)g(c))\right), \\ z(a, b) &:= \sqrt{1 - a^2 - b^2 + \frac{1}{2}\left(\sin\left(\frac{\pi}{5}\right)(g(a) + g(b)) + \cos\left(\frac{\pi}{5}\right)(g(a)g(b) - 1)\right)}. \end{aligned}$$

Die Funktion z beschreibt den Abstand zwischen zwei benachbarten Ebenen mit zugehörigen Radien a und b . Wir sehen, dass die α -Winkel nur vom Radius in der benachbarten Ebene abhängen, somit gilt insbesondere $\alpha_{i-1}^2(r_i) = \alpha_{i+1}^1(r_i)$.

Wir wollen nun den allgemeineren Energieausdruck (2.1) mit Zwei-Teilchen- und Drei-Teilchen-Potentialen detaillierter für die hier vorliegende (5, 5)-Nanoröhre betrachten, insbesondere unter der Besonderheit, dass jeweils zehn Atome in zur Nanoröhrenrichtung senkrecht liegenden Ebenen liegen. Das bedeutet, dass $m \in 10\mathbb{N}$ ist, da jede Ebene voll besetzt ist, und wir geben die Anzahl der Ebenen mit $n \in \mathbb{N}$ an. Somit können wir die m -Zelle der Nanoröhre durch die Anzahl dieser Ebenen charakterisieren. Da zudem das Potential v_2 in (2.2) bekannt ist und alle Atome drei Bindungen besitzen, können wir die Energie der

Nanoröhre schreiben als:

$$E(\mathcal{NT}) = 15n + \frac{1}{2} \sum_{(i,j,k) \in \mathcal{T}} v_3(\theta_{ijk}).$$

Des Weiteren hat jede Ebene einen zugehörigem Radius r_i , wobei $i \in \{1, \dots, n\}$ ist, auf welchem die Atome angeordnet sind. Wir können die Winkel an den Atomen durch die verschiedenen Radien berechnen, sodass es uns möglich ist, den Anteil von v_3 an der Gesamtenergie ebenfalls genauer darzustellen. Damit lässt sich die Energie nun nur noch in Abhängigkeit der Ebenen, das heißt von ihrer Anzahl und den entsprechenden Radien, angeben:

$$\begin{aligned} E(\mathcal{NT}) &= E((r_1, \dots, r_n)) = 15n + \frac{1}{2} \sum_{(i,j,k) \in \mathcal{T}} v_3(\theta_{ijk}) \\ &= 15n + 10 \sum_{i=1}^n \left(v_3(\alpha_i^1(r_{i-1})) + v_3(\alpha_i^2(r_{i+1})) + v_3(\beta_i(r_{i-1}, r_i, r_{i+1})) \right). \end{aligned} \quad (2.5)$$

KAPITEL 3

Bestimmung eines Energieminimums

In diesem Kapitel werden wir ein Minimum für die Energie aus (2.5) erarbeiten. Das heißt wir finden einen Zustand, welchen die Nanoröhre unter den Voraussetzungen an die Potentiale und ihre eigene Struktur annehmen möchte. Dabei nutzen wir die Erkenntnisse aus [3], wo für allgemeinere Nanoröhren unter sehr ähnlichen Voraussetzungen ein Minimum gefunden wird. Der entscheidende Unterschied hier wird sein, dass wir ein Potential v_3 mit Knick betrachten. Das heißt, dass das Potential in seinem Minimum bei $2\pi/3$ nicht differenzierbar ist. Betrachten wir Theorem 4.4 aus [3], stellen wir fest, dass der dortige Minimierer mit seinem β -Winkel immer näher an den Wert $2\pi/3$ heranrückt, je kleiner das vorgegebene Intervall von v_3 wird, den Wert selbst aber nicht annimmt. Die Differenzierbarkeit an der Stelle $v_3(2\pi/3)$ mit $v_3'(2\pi/3) = 0$ scheint hier mit hineinzuspielen. Zudem sind typische Kappen von realen Nanoröhren häufig Fullerene, bei denen mathematisch häufig Drei-Teilchen-Potentiale mit Knick betrachtet werden. Im Fall der (5, 5)-Nanoröhre bildet ein halbiertes C_{60} -Fulleren an beiden offenen Enden der Röhre diese Kappe, wie zum Beispiel in [5] dargestellt wird. Um den Übergang von der Röhre zur Kappe auch mathematisch behandeln zu können, ist es notwendig, ein gemeinsames Potential zu betrachten. Daher besitzt unser Drei-Teilchen-Potential für die Nanoröhre ebenfalls als Voraussetzung eine Nicht-Differenzierbarkeit in $2\pi/3$. Erste numerische Annäherungen - eine genauere numerische Betrachtung folgt in Kapitel 5 - verstärken unsere Vermutung, dass das Minimum unter diesen Voraussetzungen exakt bei $\beta = 2\pi/3$ liegt. Das folgende Theorem untermauert dies auch analytisch:

Theorem 1. *Sei eine Nanoröhre \mathcal{NT} mit (5, 5)-Chiralität gegeben. Die Potentiale seien v_2 aus (2.2) und v_3 wie in Kapitel 2 eingeführt. Des Weiteren verhalte sich v_3 in einer kleinen Umgebung von $2\pi/3$ wie die Betragsfunktion, das heißt $v_3(\theta) = |\theta - 2\pi/3|$ für θ nahe bei $2\pi/3$. Dann wird die Energie $E(\mathcal{NT})$ aus (2.5) lokal minimal, wenn für alle Radien gilt: $r_i^{min} = \cos(\pi/5)\sqrt{5 + 4\cos(\pi/10)}$ für alle i . Dies ist äquivalent zu $\beta_i = 2\pi/3$ für alle i .*

Da das Potential v_3 an der Stelle $\beta = 2\pi/3$ nicht differenzierbar ist, können wir selbst für eine kleine Umgebung nicht mithilfe der ersten Ableitung der Energie bezüglich der Radien argumentieren.

Beweis. Sei also $r_i^{min} = \cos(\pi/5)\sqrt{5 + 4\cos(\pi/10)}$ für alle i . Damit die Energie hier ein lokales Minimum annimmt, betrachten wir kleine Änderungen dieser Radien und betrachten

den daraus resultierenden Wert der Energie. Dazu seien nun $r_i = c_i + r_i^{min}$ mit kleinen Störungen $c_i \in \mathbb{R}$. Zudem sei mindestens ein $c_j \neq 0$. Die Energie ist gegeben durch (2.5), das heißt

$$E(\mathcal{NT}) = E(\{r_i\}) = 15n + 10 \sum_{i=1}^n \left(v_3 \left(\alpha_i^1(r_{i-1}) \right) + v_3 \left(\alpha_i^2(r_{i+1}) \right) + v_3 \left(\beta_i(r_{i-1}, r_i, r_{i+1}) \right) \right).$$

Wir sehen, dass der erste Teil unabhängig von den Radien ist und nur durch deren Anzahl bestimmt wird. Da diese fest gegeben ist, spielt sie für die Minimierung keine Rolle, genauso wie der Vorfaktor zehn beim zweiten Summanden. Für die Minimierung müssen wir folglich nur die Summe im diesem Summanden minimieren. Wir schreiben

$$\tilde{E}(\{r_i\}) = \sum_{i=1}^n \left(v_3 \left(\alpha_i^1(r_{i-1}) \right) + v_3 \left(\alpha_i^2(r_{i+1}) \right) + v_3 \left(\beta_i(r_{i-1}, r_i, r_{i+1}) \right) \right).$$

Zur besseren Lesbarkeit in diesem Beweis nutzen wir ab hier $E(\{r_i\})$ statt $\tilde{E}(\{r_i\})$.

Des Weiteren benötigen wir die partiellen Ableitungen von β_i bezüglich der Radien (für bessere Lesbarkeit verzichten wir - falls möglich - auf die Angabe der Stelle (r_{i-1}, r_i, r_{i+1})):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \beta_i}{\partial r_{i-1}} &= - \frac{\frac{\partial}{\partial r_{i-1}} f - \frac{\partial}{\partial r_{i-1}} z(r_{i-1}, r_i) \cdot z(r_i, r_{i+1})}{\sqrt{1 - (f - z(r_{i-1}, r_i)z(r_i, r_{i+1}))^2}}, \\ \frac{\partial \beta_i}{\partial r_{i+1}} &\stackrel{r_{i-1} \leftrightarrow r_{i+1}}{=} \frac{\partial \beta_i}{\partial r_{i-1}}(r_{i-1}, r_i, r_{i+1}), \\ \frac{\partial \beta_i}{\partial r_i} &= - \frac{\frac{\partial}{\partial r_i} f - \frac{\partial}{\partial r_i} z(r_{i-1}, r_i) \cdot z(r_i, r_{i+1}) - \frac{\partial}{\partial r_i} z(r_i, r_{i+1}) \cdot z(r_{i-1}, r_i)}{\sqrt{1 - (f - z(r_{i-1}, r_i)z(r_i, r_{i+1}))^2}}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Insbesondere halten wir fest, dass mit (3.1) für $r_{i-1} = r_i = r_{i+1} =: r$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \beta_i}{\partial r_i}(r, r, r) = \frac{\partial \beta_i}{\partial r_{i-1}}(r, r, r) = \frac{\partial \beta_i}{\partial r_{i+1}}(r, r, r) \quad (3.2)$$

gilt. Wir nehmen nun an, dass die optimale Struktur die ist, bei der alle Radien gleich r_i^{min} sind. Das bedeutet, die niedrigste Energie wird bei $E(\{r_i^{min}\})$ erreicht. Eine Fehlerabschätzung erster Ordnung für $E(\{r_i\})$ liefert:

$$\begin{aligned} E(\{r_i\}) &= E(\{r_i^{min}\}) + \sum_{i=1}^n (r_i - r_i^{min}) \frac{\partial}{\partial r_i} E(\{r_i^{min}\}) + \mathcal{O}(r_i^2) \\ &= E(\{r_i^{min}\}) + \sum_{i=1}^n c_i \frac{\partial}{\partial r_i} E(\{r_i^{min}\}) + \mathcal{O}(r_i^2). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Nun betrachten wir den zweiten Summanden der letzten Zeile genauer. Wenn dieser immer strikt größer Null ist, ist $E(\{r_i^{min}\})$ ein lokales Minimum und unsere Aussage damit gezeigt.

Wir haben

$$\begin{aligned}
 E(\{r_i\}) &= \sum_{i=1}^n v_3(\alpha_i^1(r_{i-1})) + v_3(\alpha_i^2(r_{i+1})) + v_3(\beta_i(r_{i-1}, r_i, r_{i+1})) \\
 &= \sum_{i=1}^n v_3(\alpha_{i+1}^1(r_i)) + v_3(\alpha_{i-1}^2(r_i)) + v_3(\beta_i(r_{i-1}, r_i, r_{i+1})) \\
 &= \sum_{i=1}^n 2v_3(\alpha_{i-1}^2(r_i)) + v_3(\beta_i(r_{i-1}, r_i, r_{i+1}))
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

und mit der Kurzschreibweise und $\alpha(r_i) := \alpha_{i-1}^2(r_i)$ folgt dann:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial r_i} E(\{r_i\}) &= 2v_3'(\alpha) \frac{\partial \alpha}{\partial r_i}(r_i) + v_3'(\beta_{i-1}) \frac{\partial \beta_{i-1}}{\partial r_i} + v_3'(\beta_i) \frac{\partial \beta_i}{\partial r_i} + v_3'(\beta_{i+1}) \frac{\partial \beta_{i+1}}{\partial r_i} \\
 &\stackrel{(3.2)}{=} 2v_3'(\alpha) \frac{\partial \alpha}{\partial r_i}(r_i) + \frac{\partial \beta_{i-1}}{\partial r_i} \cdot (v_3'(\beta_{i-1}) + 2v_3'(\beta_i) + v_3'(\beta_{i+1})).
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Für kleine Störungen c_i können wir leicht überprüfen, dass die entsprechenden α -Winkel echt kleiner als $2\pi/3$ sind. Das bedeutet für kleine Abweichungen der Radien von r_i^{min} , dass die Steigung des Potentials $v_3'(\alpha) = -1$ für alle i ist. Dies nutzen wir, um den zweiten Summanden in (3.3) weiter zu vereinfachen und erhalten

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^n c_i \frac{\partial}{\partial r_i} E(\{r_i^{min}\}) &= \sum_{i=1}^n c_i \left(2v_3'(\alpha) \frac{\partial \alpha}{\partial r_i}(r_i^{min}) + \frac{\partial \beta_{i-1}}{\partial r_i} \cdot (v_3'(\beta_{i-1}) + 2v_3'(\beta_i) + v_3'(\beta_{i+1})) \right) \\
 &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2} v_3'(\alpha) \frac{\partial \alpha}{\partial r_i}(r_i^{min}) (c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\partial \beta_{i-1}}{\partial r_i}(r_i^{min}) v_3'(\beta_i) (c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}) \right) \\
 &= \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial r_i}(r_i^{min}) + \frac{\partial \beta_{i-1}}{\partial r_i}(r_i^{min}) v_3'(\beta_i) \right) (c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}),
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

wobei mit $v_3'(\beta_i)$ der links- beziehungsweise rechtsseitige Limes $\lim_{\beta_i \rightarrow 2\pi/3} v_3'(\beta_i) = \pm 1$ beschrieben ist. Jeder Summand in (3.6) beschreibt anschaulich gesprochen den Energiebeitrag, den ein Atom aus der entsprechenden Ebene liefert, wenn der zugehörige Radius sich um den Wert c_i ändert. Hierbei sehen wir, dass die Energiedifferenz sich durch eine Gewichtung mit den Störungen benachbarter Ebenen berechnen lässt. Falls diese Gewichtung $c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1} > 0$ ist, so folgt wegen (3.2), dass $\beta_i < 2\pi/3$ und damit $v_3'(\beta_i) = -1$. Analog folgt aus $c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1} < 0$, dass $v_3'(\beta_i) = 1$.

Die Ableitungen von α und β_{i-1} bezüglich r_i an der Stelle r_i^{min} können wir explizit angeben, das Vorzeichen von $v_3'(\beta_i)$ hängt vom Vorzeichen des Faktors $c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}$ ab. Wir erhalten mit auf drei Nachkommastellen gerundeten Werten $\partial \alpha / \partial r_i(r_i^{min}) \approx 0.683$ und

$\partial\beta_{i-1}/\partial r_i(r_i^{min}) \approx -0.365$, dass

$$\sum_{i=1}^n c_i \frac{\partial}{\partial r_i} E(\{r_i^{min}\}) = \sum_{i=1}^n (-0.3415 \pm 0.365) (\pm |c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}|) \geq 0, \quad (3.7)$$

da jeder Summand nicht-negativ ist. Die Rundung nutzen wir hier nur für die Veranschaulichung, auch mit ungerundeten Werten für die partiellen Ableitungen bleibt ein jeder Summand nicht-negativ. Da nach Voraussetzung mindestens ein $c_j \neq 0$ ist - ansonsten befänden wir uns weiterhin in unserem angenommenen Minimum - muss auch ein Summand ungleich Null, also echt größer Null sein. Denn mit der festen Anzahl an Radien r_i und damit auch Störungen c_i ist es nicht möglich, die c_i derart zu wählen, dass alle Gewichtungen Null werden. Dies gelingt nur, falls alle $c_i = 0$ wären. Folglich ist auch

$$\sum_{i=1}^n c_i \frac{\partial}{\partial r_i} E(\{r_i^{min}\}) \stackrel{c_j \neq 0}{>} 0,$$

was wir nutzen können, um aus (3.3) die Relation $E(\{r_i\}) > E(\{r_i^{min}\})$ zu bekommen. Das bedeutet, dass jede Störung eine größere Energie liefert als die Struktur, bei der alle Radien gleich sind und die sicherstellt, dass $\beta_i = 2\pi/3$ für alle i . \square

Wir wissen nun, dass wir unter den Voraussetzungen mit einem Knick im Drei-Teilchen-Potential v_3 eine Minimalstruktur der Nanoröhre erhalten, bei der die β -Winkel als Verbindungen dreier Ebenen den Minimalwert der Funktion v_3 annehmen. Sie liegen somit genau im Knick selbst, was darauf hindeutet, dass die Beschleunigung von v_3 in diesem Punkt eine maßgebende Rolle dabei spielt. Denn vergleichbare Potentiale mit $v'_3(2\pi/3) = 0$ und Differenzierbarkeit in diesem Punkt sorgen dafür, dass das Minimum der Energie wie in [3] einsehbar bei leicht abweichenden β -Winkeln angenommen wird.

KAPITEL 4

Feste Störung c_0

Wir haben festgestellt, dass die Nanoröhre im ungestörten Zustand identische Radien in allen zur Richtung der Röhre senkrechten Ebenen annimmt, die dafür sorgen, dass alle β -Winkel exakt den Wert $2\pi/3$ annehmen. Nun wollen wir uns mit dem Fall befassen, dass an einer Stelle eine fixierte Störung auftritt. Fernziel dieser fixierten Störung ist es zu verstehen, wie die Nanoröhre sich verhält, wenn wir an den Enden eine Kappe ansetzen wollen, die die Röhre in der Realität abschließt. Bei einer (5, 5)-Nanoröhre sind diese Kappen jeweils die Hälften eines C_{60} -Fullerens. Das C_{60} -Fulleren besteht aus zwölf Pentagonen und 20 Hexagonen und bildet einen Ball, dessen Struktur im Alltag bei Fuß- oder Handbällen wiederzufinden ist. Als Kappenabschluss fungiert hier jeweils ein Pentagon, welches senkrecht zur Röhrenrichtung liegt. Schneiden wir dieses Fulleren nun mittig durch und betrachten die jeweils zehn Atome an den Seiten dieser Schnittfläche, liegen diese in einer Ebene, die parallel zum obigen Pentagon verläuft. Eben jene zehn Atome liegen zum einen auf einem Kreis mit gemeinsamem Radius und können zum anderen jeweils eine Bindung zu einem Atom der andockenden Ebene der Nanoröhre eingehen. Da der Radius des Fullerens unter den gleichen Annahmen an die Potentiale v_2 und v_3 allerdings leicht vom optimierten Radius r_i^{min} der Nanoröhre abweicht, können wir dies als eine Art von fester Störung an der Nanoröhre interpretieren. Um das komplexe Verhalten an diesem Übergang von der Nanoröhre zum Fulleren besser verstehen zu können, schauen wir uns hier einen ähnlich gelagerten Fall an, der analytisch und numerisch besser zu handhaben ist.

Dazu betrachten wir eine (5, 5)-Nanoröhre, deren Radien nach Theorem 1 optimiert sind und nehmen uns einen Radius r_0 , der durch eine Störung $c_0 \neq 0$ nicht mehr den energetisch günstigsten Wert annimmt, also $r_0 = c_0 + r_0^{min}$. Dabei führen wir eine Indexverschiebung in der m -Zelle und ihren Ebenen durch, sodass die feste Störung (nahezu) zentral in unserer betrachteten Zelle liegt. Wir verbleiben wie im vorherigen Kapitel bei derart kleinen Störungen, dass Fehlerterme erster Ordnung dominieren und höhere Ordnungen keinen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten nehmen. Wir werden sehen, dass sich die angrenzenden Radien nicht - wie vielleicht intuitiv erwartet - linear oder exponentiell abnehmend dem optimalen Radius annähern, sondern alternierend abnehmend. Das bedeutet, dass sie abwechselnd größer und kleiner als r_i^{min} sein werden, sich dem Wert aber gleichmäßig annähern.

4.1. Erste und zweite Nachbarn

Ausgehend von dieser fixierten Störung interessiert uns zunächst einmal, was in ihrer direkten Nachbarschaft passiert und welchen Einfluss eine Störung auf die benachbarten Radien nimmt. Im vorherigen Kapitel haben wir in (3.6) bereits gesehen, dass für den Energieausdruck in erster Fehlerordnung Summanden auftauchen, bei denen mögliche benachbarte Störungen in einer Gewichtung verknüpft sind und damit interagieren können. Dies betrifft somit direkt erste als auch zweite Nachbarebenen, da ihre Störungen c_i in der Gewichtung gemeinsam auftreten, die sich insbesondere auf die β -Winkel der Ebene mit fixierter Störung und der ersten Nachbarebene beziehen. Um herauszufinden, wie und in welchem Ausmaß die feste Störung c_0 Einfluss auf die Gesamtenergie nimmt, betrachten wir daher zunächst die Fälle, in denen eine direkte Interaktion von anderen Störungen mit c_0 möglich ist. Da wir durch Theorem 1 ein lokales Minimum kennen, bietet es sich an, dass wir dessen Energie als eine untere Schranke für die gestörten Systeme nutzen. Von dieser ausgehend versuchen wir die Energie des Systems mit fixierter Störung unter beliebiger Variation der ersten und zweiten Nachbarn möglichst gut an das ungestörte Minimum anzunähern. Wir definieren die Differenz zum Minimum durch $\Delta E := E(\{r_i\}) - E(\{r_i^{min}\})$ und erhalten mit (3.6), dass

$$\Delta E = \sum_{i=-\lceil n/2 \rceil + 1}^{\lfloor n/2 \rfloor} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial r_i}(r_i^{min}) + \frac{\partial \beta_{i-1}}{\partial r_i}(r_i^{min}) v_3'(\beta_i) \right) (c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}) > 0. \quad (4.1)$$

Wir sehen, dass eine Störung c_j in r_j Einfluss auf drei Summanden hat, denn c_j wirkt auf β_{j-1}, β_j und β_{j+1} . Die in den Summanden auftretenden $c_{j-2}, c_{j-1}, c_{j+1}$ und c_{j+2} sind die Störungen bei den ersten und zweiten Nachbarn. Deren Gewichtung wird direkt durch die drei β -Winkel beeinflusst. Alle weiteren möglichen $c_i \neq 0$ werden höchstens indirekt durch c_j beeinflusst. Da die Werte der partiellen Ableitungen fest sind, werden wir ab hier die gerundeten Werte nutzen. Für jeden Summanden S_i gilt damit

$$\begin{aligned} S_i &:= (-0.3415 - 0.365 v_3'(\beta_i)) (c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}) \\ &= \begin{cases} 0.0235(c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}) & \text{für } c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1} > 0 \\ -0.7065(c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}) & \text{für } c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1} < 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Für die Energiedifferenz (4.1) können wir nun schreiben:

$$\Delta E = \sum_{i=-\lceil n/2 \rceil + 1}^{\lfloor n/2 \rfloor} S_i. \quad (4.3)$$

Wir nehmen an, dass $c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1} \neq 0$ für alle $c_i \neq 0$, um die Grenzfälle $\beta_i = 2\pi/3$ auszuschließen. Sei nun ohne Beschränkung der Allgemeinheit $j = 0$ und $c_0 \neq 0$ eine feste,

aber beliebige Störung, dann ergibt sich

$$\Delta E = \begin{cases} 0.094c_0 & \text{für } c_0 > 0 \\ -2.826c_0 & \text{für } c_0 < 0. \end{cases} \quad (4.4)$$

Diesen Beitrag zur Gesamtenergie gilt es zu minimieren, denn das System wird trotz der festen Störung in ein Minimum zurückkehren wollen. Anhand der S_i sehen wir bereits, dass mit einer festen Störung c_0 das Energieminimum nicht erreicht wird, falls bei weiteren Radien nur Störungen mit demselben Vorzeichen auftreten. Denn dies führt dazu, dass entweder alle gewichteten Summen der c_i größer oder kleiner Null sind und somit die Energiedifferenz

$$\Delta E = \begin{cases} 0.094 \sum_{i=-\lfloor n/2 \rfloor + 1}^{\lfloor n/2 \rfloor} c_i & \text{für } c_0 > 0 \\ -2.826 \sum_{i=-\lfloor n/2 \rfloor + 1}^{\lfloor n/2 \rfloor} c_i & \text{für } c_0 < 0, \end{cases}$$

was in beiden Fällen größer ist, als wenn nur $c_0 \neq 0$. Das heißt, entweder ist die einzelne feste Störung in diesem Fall schon optimal oder im Minimum müssen Störungen mit anderem Vorzeichen ebenfalls auftreten.

Um das genauer zu untersuchen, betrachten wir im ersten Schritt nur die direkten Nachbarn r_{-1} und r_1 , für alle anderen Radien sei $c_i = 0$. Durch die Störungen c_{-1}, c_0 und c_1 werden in (4.3) nur die Summanden S_{-2} bis S_2 beeinflusst, die verbleibenden sind gleich Null. Nun wollen wir für diese Summanden eine Kombination finden, sodass ΔE möglichst gering oder kleiner gleich den Werten in (4.4) ist. Dazu unterscheiden wir die folgenden Fälle:

Für S_{-2} :	$c_{-1} < 0$	$\vee c_{-1} > 0,$
für S_{-1} :	$2c_{-1} + c_0 < 0$	$\vee 2c_{-1} + c_0 > 0,$
für S_0 :	$c_{-1} + 2c_0 + c_1 < 0$	$\vee c_{-1} + 2c_0 + c_1 > 0,$
für S_1 :	$2c_1 + c_0 < 0$	$\vee 2c_1 + c_0 > 0,$
für S_2 :	$c_1 < 0$	$\vee c_1 > 0.$

Anhand dieser Unterteilung entscheidet sich, welchen Vorfaktor das jeweilige S_i für die Gewichtung der Störungen liefert. Falls $c_0 > 0$ ist, ergeben sich abhängig davon, ob die ersten Nachbarn positive oder negative Störungen haben, drei Varianten (eine vierte Variante ist identisch zu Variante zwei mit getauschtem Vorzeichen bei c_{-1} und c_1):

$$1) c_{-1}, c_0, c_1 > 0 \quad 2) c_{-1}, c_0 > 0, c_1 < 0 \quad 3) c_0 > 0, c_{-1}, c_1 < 0.$$

Für Variante eins haben wir bereits zuvor festgestellt, dass dort $\Delta E = 0.094(c_{-1} + c_0 + c_1) >$

$0.094c_0$ gilt. In den anderen Fällen ergibt sich in

$$2) c_{-1}, c_0 > 0, c_1 < 0 :$$

$$i) c_{-1} + 2c_0 + c_1 > 0 :$$

$$a) c_0 + 2c_1 > 0 : \Delta E = 0.094(c_{-1} + c_0) - 0.636c_1$$

$$b) c_0 + 2c_1 < 0 : \Delta E = 0.094c_{-1} - 0.636c_0 - 2.096c_1$$

$$ii) c_{-1} + 2c_0 + c_1 < 0 : \Delta E = -0.636c_{-1} - 2.096c_0 - 2.826c_1$$

sowie in

$$3) c_0 > 0, c_{-1}, c_1 < 0 :$$

$$i) 2c_{-1} + c_0 > 0 :$$

$$a) c_{-1} + 2c_0 + c_1 > 0 :$$

$$I) c_0 + 2c_1 > 0 : \Delta E = 0.094c_0 - 0.636(c_{-1} + c_1)$$

$$II) c_0 + 2c_1 < 0 : \Delta E = -0.636(c_{-1} + c_0) - 2.096c_1$$

$$b) c_{-1} + 2c_0 + c_1 < 0 : \Delta E = -1.366c_{-1} - 2.096c_0 - 2.826c_1$$

$$ii) 2c_{-1} + c_0 < 0 :$$

$$a) c_{-1} + 2c_0 + c_1 > 0 :$$

$$I) c_0 + 2c_1 > 0 : \Delta E = -0.636(c_0 + c_1) - 2.096c_{-1}$$

$$II) c_0 + 2c_1 < 0 : \Delta E = -1.366c_0 - 2.096(c_{-1} + c_1)$$

$$b) c_{-1} + 2c_0 + c_1 < 0 :$$

$$I) c_0 + 2c_1 > 0 : \Delta E = -2.826c_{-1} - 2.096c_0 - 1.366c_1$$

$$II) c_0 + 2c_1 < 0 : \Delta E = -2.826(c_{-1} + c_0 + c_1).$$

All diese Energiedifferenzen können wir mithilfe der Bedingungen an die Störungen positiv gegen die Energiedifferenz mit nur der einfachen Störung c_0 abschätzen. Das bedeutet, diese Fälle sind energetisch ungünstiger.

Falls $c_0 < 0$ ist, treten Kombinationen auf, mit denen wir die Energiedifferenz absenken können. Hierbei ist für uns insbesondere folgender Fall interessant: $c_{-1}, c_1 > 0$, sodass die gewichtete Summe der c_i bei den Summanden S_{-1}, S_0, S_1 dasselbe Vorzeichen wie das jeweils doppelt-gewichtete c_i hat, also

$$2c_{-1} + c_0 > 0, \quad c_{-1} + 2c_0 + c_1 < 0, \quad c_0 + 2c_1 > 0. \quad (4.5)$$

Anschaulich bedeutet das, dass für die Änderung des jeweiligen β -Winkels der zentrale

Radius die beiden äußeren dominiert:

$$c_{-1} > 0 \Rightarrow \beta_{-1} < 2\pi/3, \quad c_0 < 0 \Rightarrow \beta_0 > 2\pi/3, \quad c_1 > 0 \Rightarrow \beta_1 < 2\pi/3.$$

Damit folgt

$$\Delta E = -0.636(c_{-1} + c_1) - 1.366c_0 \stackrel{(4.5)}{<} -0.73c_0 < -2.826c_0. \quad (4.6)$$

Das bedeutet, wenn wir neben der fixierten Störung c_0 nur an den direkten Nachbarn weitere Störungen zulassen, passieren diese nur, falls $c_0 < 0$.

Wenn wir nun auch noch die zweiten Nachbarn hinzunehmen, sprich r_{-2} und r_2 , ergibt sich folgende Situation:

Für S_{-3} :	$c_{-2} < 0$	$\vee c_{-2} > 0,$
für S_{-2} :	$2c_{-2} + c_{-1} < 0$	$\vee 2c_{-2} + c_{-1} > 0,$
für S_{-1} :	$c_{-2} + 2c_{-1} + c_0 < 0$	$\vee c_{-2} + 2c_{-1} + c_0 > 0,$
für S_0 :	$c_{-1} + 2c_0 + c_1 < 0$	$\vee c_{-1} + 2c_0 + c_1 > 0,$
für S_1 :	$c_0 + 2c_1 + c_2 < 0$	$\vee c_0 + 2c_1 + c_2 > 0,$
für S_2 :	$2c_2 + c_1 < 0$	$\vee 2c_2 + c_1 > 0,$
für S_3 :	$c_2 < 0$	$\vee c_2 > 0.$

Wir halten fest, dass die beiden zweiten Nachbarn unabhängig voneinander sind, da sie mehr als eine Ebene zwischen sich haben und somit keinen gemeinsamen β -Winkel. Daher gehen wir nun wie folgt vor: Ausgehend von den Energiedifferenzen $\Delta E(c_{-1}, c_0, c_1)$ bei ersten Nachbarn berechnen wir die Änderung in ΔE , wenn wir zusätzlich einen der zweiten Nachbarn hinzunehmen. Diese bezeichnen wir mit $\Delta E_{dif} := \Delta E(c_{-1}, c_0, c_1, c_2) - \Delta E(c_{-1}, c_0, c_1)$, analog geht es wegen der Symmetrie auch mit c_{-2} . Da r_{-1} und r_2 keinen gemeinsamen β -Winkel besitzen, verändert eine Variation in r_2 nicht den Energiebeitrag von r_{-1} , somit ist $\Delta E_{dif} = \Delta E_{dif}(c_0, c_1, c_2)$. Für bessere Lesbarkeit sei

$$S_i = \begin{cases} S_i^+ & \text{für } c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1} > 0 \\ S_i^- & \text{für } c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1} < 0. \end{cases} \quad (4.7)$$

Der Summand S_i^\pm beinhaltet also insbesondere die Richtungsänderung von β_i ; S_i^+ ist gleichbedeutend mit einer positiven Auslenkung von β_i , S_i^- mit einer negativen. Schauen wir uns nun die möglichen Energieänderungen ΔE_{dif} unter Berücksichtigung aller Variationen von c_0, c_1 und c_2 an, erhalten wir in einem Großteil der Fälle eine positive Änderung, wie zum

Beispiel im Fall $(c_2, c_0 < 0; c_1 > 0)$:

$$\Delta E_{dif}(c_2, c_0 < 0; c_1 > 0) = \begin{cases} -0.636c_2 & \text{für } S_2^+, S_1^+, 2c_1 + c_0 > 0 \\ -1.366c_2 - 0.73(2c_1 + c_0) & \text{für } S_2^+, S_1^-, 2c_1 + c_0 > 0 \\ -1.366c_2 & \text{für } S_2^+, S_1^-, 2c_1 + c_0 < 0 \\ -2.096c_2 - 0.73c_1 & \text{für } S_2^-, S_1^+, 2c_1 + c_0 > 0 \\ -2.826c_2 - 0.73(3c_1 + c_0) & \text{für } S_2^-, S_1^-, 2c_1 + c_0 > 0 \\ -2.826c_2 - 0.73c_1 & \text{für } S_2^-, S_1^-, 2c_1 + c_0 < 0. \end{cases} \quad (4.8)$$

Hierbei stehen S_2^\pm und S_1^\pm für die Situation nach Auftreten der Störung c_2 und die Bedingung an das Vorzeichen von $2c_1 + c_0$ gibt den Zustand von β_1 vor Auftreten der neuen Störung an. Damit wird anschaulich entschieden, ob c_2 stark genug ist, um die bereits vorhandene Richtung der Auslenkung in β_1 umzudrehen. Nur dann und genau dann gibt es in ΔE_{dif} einen Energiebeitrag von c_0 .

Die in (4.8) auftretenden Beiträge können wir aufgrund der Bedingungen an die Störungen positiv gegen Null abschätzen. Dies gilt ebenso für die Fälle $(c_0, c_1, c_2 > 0)$, $(c_0, c_1, c_2 < 0)$, $(c_2 < 0; c_0, c_1 > 0)$ und $(c_2, c_1 < 0; c_0 > 0)$. In den drei verbleibenden Fällen lassen sich nicht immer sofort eindeutige Abschätzungen gegen Null treffen, dort überwiegt aber $\Delta E_{dif} < 0$, wie im Fall $(c_2, c_0 > 0; c_1 < 0)$:

$$\Delta E_{dif}(c_2, c_0 > 0; c_1 < 0) = \begin{cases} 0.094c_2 + 0.73c_1 & \text{für } S_2^+, S_1^+, 2c_1 + c_0 > 0 \\ 0.094c_2 + 0.73(3c_1 + c_0) & \text{für } S_2^+, S_1^+, 2c_1 + c_0 < 0 \\ -0.636c_2 + 0.73c_1 & \text{für } S_2^+, S_1^-, 2c_1 + c_0 < 0 \\ -1.366c_2 & \text{für } S_2^-, S_1^+, 2c_1 + c_0 > 0 \\ -1.366c_2 + 0.73(2c_1 + c_0) & \text{für } S_2^-, S_1^+, 2c_1 + c_0 < 0 \\ -2.096c_2 & \text{für } S_2^-, S_1^-, 2c_1 + c_0 < 0. \end{cases} \quad (4.9)$$

Damit haben wir gesehen, dass wir die Energie der Röhre mit fester Störung c_0 durch Änderung der ersten und zweiten Nachbarn absenken können. Die Energien sind größer als im Minimum der Situation von Theorem 1, aber niedriger, als wenn alle Nachbarn ungestört sind.

4.2. Träger der Störung

Bei den zweiten Nachbarn haben wir ein Verfahren angewendet, welches wir nun detaillierter betrachten werden. Dort haben wir, anschaulich gesprochen, mithilfe von ΔE_{dif} an die bereits vorhandenen Störungen eine weitere, neue Störung angehängt beziehungsweise weitere Störungen zugelassen und dann die Änderung der Energie berechnet. Dieses Zulassen einer weiteren Störung lässt sich auch über den direkten Einfluss von c_0 hinaus ausführen. Ziel ist weiterhin, einen energetisch möglichst günstigen Zustand zu finden. Da wir bereits

aus Theorem 1 wissen, dass es ein Minimum gibt, welches nur im ungestörten Zustand erreicht wird, haben wir für die gestörte Nanoröhre eine untere Schranke. Um nun für eine genügend kleine feste Störung - Fehlerabschätzungen 1. Ordnung dominieren alle höheren Ordnungen - ein Minimum oder Infimum zu finden, möchten wir ΔE minimieren. Dazu ist es von Vorteil, wenn ΔE_{dif} für möglichst viele neu hinzugefügte Störungen einen negativen Wert annimmt, denn nur mit diesen schaffen wir es die Gesamtenergie zu senken.

Aufbauend auf dem zuvor Gezeigten für erste und zweite Nachbarn soll das Verfahren für festes $N \in \mathbb{N}$ auf einem kompakten Träger $\{r_{-N}, \dots, r_N\}$ für Störungen an Radien r_i mit $-N \leq i \leq N$ wie folgt aussehen:

1. Wir erhöhen - startend von $i=2$ - den Index i um 1 und lassen neue Störungen $c_{\pm i}$ zu.
2. Wir berechnen mit dem Verfahren von den zweiten Nachbarn die Energiedifferenz $\Delta E_{dif}(c_{i-2}, c_{i-1}, c_i)$.
3. $\Delta E_{ges} = \Delta E(c_{-1}, c_0, c_1) + 2 \sum_{j=2}^i \Delta E_{dif}(c_{j-2}, c_{j-1}, c_j)$
4. Wir gehen zu Schritt 1, falls $i < N$.

In Schritt zwei ist festzuhalten, dass wir nur eine feste, begrenzte Anzahl an möglichen Werten für ΔE_{dif} haben. Diese hängen nur von den jeweiligen S_i beziehungsweise den dort auftretenden Vorzeichen von $c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}$ ab (siehe (4.8) oder (4.9)). In diesen Fällen ist auch $c_i = 0$ für einige i zulässig, allerdings nicht für zwei aufeinander folgende Radien. Dies würde bedeuten, dass zwei voneinander unabhängige Systeme entstehen, die keine Interaktion zueinander haben, da die Kopplung über β -Winkel nicht für dritte Nachbarn greift. Somit wäre eins der Systeme unabhängig von der Ausgangsstörung c_0 und von diesem wissen wir bereits, dass dort nach Theorem 1 keine derartigen Störungen auftreten, um das Minimum zu erreichen. Im dritten Schritt taucht der Faktor zwei vor der Summe der ΔE_{dif} auf, da im Minimum aus Gründen der Symmetrie nicht unterschiedliche Werte von c_i und c_{-i} auftreten. Wenn einer der von der festen Störung c_0 ausgehenden Zweige energetisch günstiger wäre, würde der andere dieselben Werte annehmen, da sie nicht miteinander interagieren. Um die Zahl der möglichen Kombinationen für ΔE_{ges} weiter reduzieren zu können, schauen wir uns die Möglichkeiten bei ΔE_{dif} an, bei denen der Beitrag nicht-positiv sein kann. Neben (4.9) sind dies

$$\Delta E_{dif}(c_2, c_1 > 0; c_0 < 0) = \begin{cases} 0.094c_2 + 0.73(2c_1 + c_0) & \text{für } S_2^+, S_1^+, 2c_1 + c_0 < 0 \\ -0.636c_2 & \text{für } S_2^+, S_1^-, 2c_1 + c_0 < 0, \end{cases} \quad (4.10)$$

$$\Delta E_{dif}(c_2 > 0; c_1, c_0 \leq 0) = \begin{cases} 0.094c_2 + 0.73(3c_1 + c_0) & \text{für } S_2^+, S_1^+, 2c_1 + c_0 < 0 \\ -0.636c_2 + 0.73c_1 & \text{für } S_2^+, S_1^-, 2c_1 + c_0 < 0 \\ -2.096c_2 & \text{für } S_2^-, S_1^-, 2c_1 + c_0 < 0. \end{cases} \quad (4.11)$$

Wir stellen fest, dass zum einen die neu-erlaubte Störung - hier c_2 - positiv sein muss, um überhaupt die Möglichkeit eines negativen Beitrags von ΔE_{dif} zu haben. Nur dann kann eine neue Störung an einem bestehenden System die Energie absenken. Die Kombinationen

mit positivem ΔE_{dif} sind neben denen mit drei gleichen Vorzeichen der c_i und (4.8) die Folgenden:

$$\Delta E_{dif}(c_2 < 0; c_1 \leq 0; c_0 > 0) = \begin{cases} -2.096c_2 & \text{für } S_1^+, 2c_1 + c_0 > 0 \\ -2.826c_2 & \text{für } S_1^-, 2c_1 + c_0 < 0 \\ -2.826c_2 - 0.73(2c_1 + c_0) & \text{für } S_1^-, 2c_1 + c_0 > 0, \end{cases} \quad (4.12)$$

$$\Delta E_{dif}(c_2 < 0; c_1 > 0; c_0 \geq 0) = \begin{cases} -0.636c_2 & \text{für } S_2^+, S_1^+ \\ -2.096c_2 - 0.73c_1 & \text{für } S_2^-, S_1^+ \\ -2.826c_2 - 0.73(3c_1 + c_0) & \text{für } S_2^-, S_1^-. \end{cases} \quad (4.13)$$

Die von der festen Störung am weitesten entfernte Störung muss folglich eine positive Auslenkung haben, ansonsten wäre die Gesamtenergie ohne diese Störungen geringer und der Zustand somit kein Minimum. Aufgrund der Restriktionen an die vorherigen Störungen - hier c_1 und c_0 - ist es nicht möglich, mehrfach direkt aufeinanderfolgende negative ΔE_{dif} zu generieren. Dies funktioniert maximal mit zwei direkten Nachbarn mit (4.10). Das bedeutet, wir benötigen entweder immer wieder auch möglichst gering positive ΔE_{dif} für einige c_i oder in der jeweiligen Situation lässt sich die Energie nicht weiter senken.

Wir halten fest:

Proposition 1. *Es sei durch $\{r_i | i \in \mathbb{Z}\}$ eine (5, 5)-Nanoröhre mit $r_i = r_i^{min}$ aus Theorem 1 gegeben. Sei $c_0 \neq 0$ eine feste Störung an r_0 und der Träger für zugelassene Störungen $\{c_{-N}, \dots, c_N\}$ sei durch $N > 1 \in \mathbb{N}$ beschränkt. Damit eine Nanoröhre unter den gegebenen Bedingungen ein lokales Minimum annehmen kann, muss die von c_0 am weitesten entfernte Störung, welche ungleich Null ist, positive Auslenkung haben.*

Beweis. Um die Aussage zu beweisen, betrachten wir die ungestörte Nanoröhre, auf die wir eine beliebige Störung an mehreren Radien wirken lassen und nehmen dies als unsere Ausgangskonstruktion. Wir werden zeigen, dass das zusätzliche äußere Hinzufügen einer negativen Störung die Energie im Vergleich zur Ausgangsstruktur erhöht. Zudem ergeben sich Varianten, bei denen die Energie sinkt, falls die neue äußere Störung eine positive Auslenkung hat.

Die Variation eines Radius durch die neu-auf tretende Störung beeinflusst wie bereits zuvor festgehalten nur die β -Winkel der eigenen Ebene, sowie die der beiden direkt benachbarten Ebenen. Gleiches gilt bei den α -Winkeln nur für die ersten Nachbarn. Somit genügt es, wenn wir folgende Möglichkeiten betrachten: Wir nehmen an, dass r_i der äußerste Radius ist, der bei der Ausgangsstruktur eine Störung c_i erfährt. Die zuzufügende Störung soll nun am Radius r_{i+1} wirken. Das bedeutet, dass für uns aus der Ausgangsstruktur ausschließlich die Werte von c_i und c_{i-1} von weiterem Interesse sind, da sich durch c_{i+1} nur Winkel ändern können, bei denen die zweiten Nachbarn mit hineinspielen. Diese Situation ist vergleichbar mit der aus 4.1 und dem Auftreten der zweiten Nachbarn dort. Daher interessiert uns auch hier wieder das Vorzeichen von ΔE_{dif} , nun für allgemeines i und nicht ausschließlich um

c_{i+1}	c_i	c_{i-1}	S_{i+1}	S_i	$2c_i + c_{i-1}$	$\Delta E_{dif}(c_{i-1}, c_i, c_{i+1})$
< 0	≥ 0	≥ 0	> 0	> 0	> 0	$-0.636c_{i+1}$
			< 0	> 0	> 0	$-2.096c_{i+1} - 0.73c_i$
		< 0	< 0	> 0	$-2.826c_{i+1} - 0.73(3c_i + c_{i-1})$	
		> 0	> 0	> 0	$-0.636c_{i+1}$	
			< 0	> 0	$-1.366c_{i+1} - 0.73(2c_i + c_{i-1})$	
		< 0	< 0	$-1.366c_{i+1}$		
	< 0	≥ 0	> 0	> 0	$-2.096c_{i+1} - 0.73c_i$	
			< 0	> 0	$-2.826c_{i+1} - 0.73(3c_i + c_{i-1})$	
		< 0	< 0	$-2.826c_{i+1} - 0.73c_i$		
	< 0	≥ 0	> 0	> 0	$-2.096c_{i+1}$	
			< 0	> 0	$-2.826c_{i+1} - 0.73(2c_i + c_{i-1})$	
		< 0	< 0	$-2.826c_{i+1}$		
< 0	< 0	< 0	< 0	$-2.826c_{i+1}$		

Tabelle 4.1.: Änderung der Energie des beliebigen Systems durch Auftreten einer neuen negativen Störung c_{i+1} . Die Spalten S_{i+1} und S_i geben das Vorzeichen der zugehörigen Gewichtung an (vgl. (4.2)). $2c_i + c_{i-1}$ gibt die Ausrichtung von S_i vor Auftreten von c_{i+1} an.

die feste Störung c_0 herum. Ist $c_{i+1} < 0$, so ergeben sich die in Tabelle 4.1 dargestellten Möglichkeiten. Hierbei ist zu beachten, dass die Spalten von S_{i+1} und S_i das Vorzeichen der jeweiligen Gewichtung $c_i + 2c_{i+1} + c_{i+2}$ beziehungsweise $c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}$ angeben und nicht eine Abschätzung des Summanden selbst. Dieser ist, wie bereits bekannt, immer positiv. Allerdings verändert ein Vorzeichenwechsel der Gewichtung den Faktor des Summanden, sodass der Einfluss auf die Energie variieren und somit dazu beitragen kann, ob ΔE_{dif} positiv oder negativ ist. Die Werte für die jeweiligen Energiedifferenzen in Tabelle 4.1 können wir allesamt durch Ausnutzen der Bedingungen leicht gegen Null abschätzen und sehen, dass $\Delta E_{dif} > -const c_{i+1} > 0$ für all diese Fälle gilt. Im Umkehrschluss bedeutet das für ein bereits gegebenes System von Störungen: Ist die äußerste Störung negativ, so hätte dasselbe System ohne diese äußerste Störung eine niedrigere Energie. Also kann das System kein Minimum darstellen.

Wie sich die Energiedifferenzen ΔE_{dif} verhalten, wenn die äußerste Störung positiv ist, sehen wir in Tabelle 4.2. Dort entstehen Möglichkeiten, wie zum Beispiel in Zeile drei, dass $\Delta E_{dif} < 0$ ist und damit die Energie verringert wird, falls diese Art von Störung an eine vorhandene Struktur ergänzt wird. Das bedeutet insbesondere, dass ohne diese positive Störung die Struktur energetisch ungünstiger ist und Strukturen mit derartiger äußerer Störung ein Minimum darstellen können. \square

Im nächsten Schritt wollen wir nun ausnutzen, dass wir negative äußere Störungen für ein Minimum ausschließen können. Insbesondere wenn wir davon ausgehen, dass Störungen nahe von c_0 einen größeren Einfluss auf die Energie im Minimum haben, weil sie den positiven

c_{i+1}	c_i	c_{i-1}	S_{i+1}	S_i	$2c_i + c_{i-1}$	$\Delta E_{dif}(c_{i-1}, c_i, c_{i+1})$		
> 0	< 0	≤ 0	> 0	> 0	< 0	$0.094c_{i+1} + 0.73(3c_i + c_{i-1})$		
				< 0	< 0	$-0.636c_{i+1} + 0.73c_i$		
			< 0	< 0	$-2.096c_{i+1}$			
		> 0	> 0	> 0	> 0	> 0	$0.094c_{i+1} + 0.73c_i$	
				< 0	< 0	< 0	$0.094c_{i+1} + 0.73(3c_i + c_{i-1})$	
			< 0	> 0	> 0	< 0	$-0.636c_{i+1} + 0.73c_i$	
	≥ 0	< 0	> 0	> 0	> 0	> 0	$-1.366c_{i+1}$	
				< 0	< 0	< 0	$-1.366c_{i+1} + 0.73(2c_i + c_{i-1})$	
			> 0	< 0	< 0	< 0	$-2.096c_{i+1}$	
		≥ 0	< 0	> 0	> 0	> 0	> 0	$0.094c_{i+1}$
					< 0	< 0	< 0	$0.094c_{i+1} + 0.73(2c_i + c_{i-1})$
			≥ 0	> 0	> 0	> 0	> 0	$-0.636c_{i+1}$
						$0.094c_{i+1}$		

Tabelle 4.2.: Änderung der Energie des beliebigen Systems durch Auftreten einer neuen positiven Störung c_{i+1} . Im Vergleich zu Tabelle 4.1 können die Energiedifferenzen ΔE_{dif} sowohl positiv als auch negativ sein.

Energiebeitrag der festen Störung direkt beeinflussen und senken können. Das bedeutet konkret, dass wir die Struktur des Minimums so in Abschnitte unterteilen möchten, dass der jeweils äußerste Radius eines Abschnitts eine positive Störung erfährt. Diese sollte nach Möglichkeit den Varianten aus (4.9), (4.10) oder (4.11) entsprechen, wobei die äußerste Störung durch c_2 angegeben wird. Das stellt sicher, dass in jedem Abschnitt der äußere Teil die Gesamtenergie der Struktur absenkt. Je kleiner die Unterteilung nach obiger Idee gelingt, umso weniger Möglichkeiten ergeben sich, um innerhalb eines Abschnitts die Energie zu erhöhen.

Da wir bereits wissen, dass ausschließlich positive Störungen zu einer Erhöhung der Energie führen, benötigen wir in den einzelnen Abschnitten auch negative Störungen. Die kleinstmögliche Unterteilung wäre somit, wenn ein Abschnitt aus genau einer negativen und einer positiven Störung besteht. Den Energiebeitrag eines Abschnitts berechnen wir wieder, indem wir annehmen, dass wir den Abschnitt schrittweise an die innen bestehende Struktur anfügen, sodass wir auf ΔE_{dif} zurückgreifen können. Da dies in jedem Abschnitt mehrfach passieren wird, bezeichnen wir für jede Störung c_i die entsprechende Energiedifferenz mit ΔE_{dif}^i . Sei nun c_k die äußerste Störung eines solchen Abschnitts. Ausgehend davon, dass für ΔE_{dif}^k ein Fall aus (4.9) bis (4.11) gilt, schauen wir uns an, welche der Fälle aus (4.8) bis (4.13) für c_{k-1} und ΔE_{dif}^{k-1} mit diesen verknüpfbar sind. So lassen sich beispielsweise die Bedingungen von (4.11) für c_k nicht mit denen von (4.8) oder (4.13) für c_{k-1} verknüpfen, dafür aber mit (4.12). Die meisten Fälle liefern $\Delta E_{dif}^{k-1} + \Delta E_{dif}^k > 0$ und sind für uns nicht weiter von Interesse, da sie durch das Anbauen von c_k und c_{k-1} an die vorherige Konstruktion die Gesamtenergie erhöhen. Das gesuchte $\Delta E_{dif}^{k-1} + \Delta E_{dif}^k < 0$ erhalten wir nur durch Kombinationen von (4.9) für c_k mit (4.8) für c_{k-1} . Hierbei schauen wir uns insbesondere



Abbildung 4.1.: Unterteilung einer beliebigen Störung in Abschnitte, sodass die jeweils äußerste Störung eine positive Auslenkung hat. Es sind jeweils zehn Störungen auf beiden Seiten zugelassen und am rechten Rand gelingt es nicht, eine positive äußerste Störung zu erhalten. Somit kann die Struktur verbessert werden, indem die Störung auf mindestens Null geändert wird.

den Fall

$$\begin{aligned} \Delta E_{dif}^{k-1}(c_{k-1}, c_{k-3} < 0; c_{k-2} > 0) &= -2.096c_{k-1} - 0.73c_{k-2}, \\ &\text{für } S_{k-1}^-, S_{k-2}^+, 2c_{k-2} + c_{k-3} > 0 \\ \text{und } \Delta E_{dif}^k(c_k, c_{k-2} > 0; c_{k-1} < 0) &= -0.636c_k + 0.73c_{k-1}, \\ &\text{für } S_k^+, S_{k-1}^-, 2c_{k-1} + c_{k-2} < 0 \end{aligned}$$

genauer an. Addieren wir diese beiden und schätzen die Summe ab, erhalten wir

$$\begin{aligned} \Delta E_{dif}^k + \Delta E_{dif}^{k-1} &= -0.636c_k - 1.366c_{k-1} - 0.73c_{k-2} \\ &> -0.094(c_{k-1} + c_{k-2}) \\ &> -0.047c_{k-1}, \end{aligned} \tag{4.14}$$

wobei $c_{k-1} > 0$ ist. Wenn wir nah genug an die strikten Abschätzungen herankommen, erhalten wir eine negative Energiedifferenz und der Abschnitt wird durch die beiden zusätzlichen Störungen energetisch verbessert. Die Besonderheit dieser Struktur, die wir als einen Abschnitt erfassen können, liegt hier zum einen im minimalen Umfang von nur zwei Ebenen, die zusammengefasst werden und die Energie absenken können. Zum anderen fällt auf, dass die c_i alternierend sind und dass das Vorzeichen der Gewichtung in den Summanden S_i mit zentralen c_i übereinstimmt. Das bedeutet anschaulich gesprochen, dass der zugehörige β -Winkel sich immer in die Richtung aus $2\pi/3$ hinausbewegt, in die ihn die jeweilige zentrale Störung zieht. Wird der zentrale Radius durch eine negative Störung kleiner als r_i^{min} , wird $\beta > 2\pi/3$ und umgekehrt. Insbesondere können in diesem Fall die Beträge der Störungen nach außen hin nicht zunehmen, da ansonsten die äußeren Störungen über die Änderung des jeweils zentralen β -Winkels entscheiden würden. Der entscheidende Aspekt dieser Konstruktion liegt aber vor allem auch in der Möglichkeit, sie aufgrund der obigen

Eigenschaften beliebig oft hintereinander anzuwenden zu können.

Sei nun ohne Beschränkung der Allgemeinheit $c_0 > 0$. Für $c_0 < 0$ erhalten wir die folgenden Aussagen analog mit leicht veränderten Werten, indem wir $c_{-1}, c_1 > 0$ setzen, wie bei den ersten Nachbarn in (4.5). Im folgenden Lemma nutzen wir die obige alternierende Konstruktion und zeigen, dass wir das Verfahren mit zwei neuen Störungen derart nutzen können, dass wir die Energie unter die Energieschwelle einer Nanoröhre mit der einzigen Störung c_0 drücken können.

Lemma 1. *Seien $N, M \in 2\mathbb{N}$. Seien Störungen c_i an den Radien r_{-N}, \dots, r_N erlaubt und sei $c_0 > 0$ beliebig, aber fest. Dann finden wir eine konkave Funktion f_N mit $f_N(N+1) = 0$, die symmetrisch um ihr Maximum an der Stelle $f_N(0) = c_0$ ist, sodass für die Folge $(c_i)_{i=-N, \dots, N} = (c_i)_N$ mit $c_i = (-1)^i f_N(i)$ gilt:*

$$\Delta E((c_i)_N) < \Delta E((c_i)_M) \quad \text{für alle } 0 < M < N. \quad (4.15)$$

Inbesondere existiert ein $K > 0 \in 2\mathbb{N}$, sodass $\Delta E((c_i)_N) < 0.094c_0$ für alle $N > K$.

Beweis. Seien $c_0 > 0$ beliebig, aber fest, $N, M \in 2\mathbb{N}$ und sei f_N konkav, symmetrisch um 0 mit $f_N(0) = c_0$ und $f_N(N+1) = 0$. Nach (4.2) und (4.3) gilt, dass

$$\Delta E((c_i)_N) = \sum_{i=-N-1}^{N+1} S_i = \sum_{i=-N-1}^{N+1} (-0.3415 - 0.365 v_3'(\beta_i)) (c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}).$$

Die gewichtete Summe der c_i in den Summanden können wir mit $c_i = (-1)^i f_N(i)$ für $i = -N, \dots, N$ so zusammenfassen, dass

$$c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1} = (-1)^i 2 \left(f_N(i) - \frac{f_N(i-1) + f_N(i+1)}{2} \right).$$

Da die Funktion f_N nach Voraussetzung konkav ist, gilt $f_N(i) - (f_N(i-1) + f_N(i+1))/2 > 0$. Dadurch erreichen wir, dass sich das Vorzeichen von $c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}$ immer am Vorzeichen des zentralen c_i orientiert. Dies ist genau das Verhalten, welches wir in der Konstruktion vor dem Lemma beobachtet hatten und welches wir nun hier verallgemeinert gezeigt haben. Wir setzen nun

$$f_N(x) := c_0 \left(1 - \frac{x^2}{(N+1)^2} \right) \quad (4.16)$$

und können dann die Energiedifferenz mit (4.7) schreiben als

$$\begin{aligned}
 \Delta E((c_i)_N) &= \sum_{i=-N-1}^{N+1} S_i^\pm = \sum_{i=-N/2}^{N/2} S_{2i}^+ + \sum_{i=-N/2+1}^{N/2} S_{2i-1}^- + S_{N+1}^+ + S_{-N-1}^+ \\
 &= 0.0235 \sum_{i=-N}^N 2c_i - 0.7065 \left(\sum_{i=-N+1}^{N-1} 2c_i + c_N + c_{-N} \right) + 0.0235(c_N + c_{-N}) \\
 &= -1.366 \sum_{i=-N+1}^{N-1} c_i - 0.636(c_N + c_{-N}) \\
 &= 1.366 c_0 \frac{3N+1}{(N+1)^2} - 1.272 c_0 \frac{2N+1}{(N+1)^2} = \frac{1.554N + 0.094}{(N+1)^2} c_0.
 \end{aligned}$$

Da $\Delta E((c_i)_N)$ für $N \geq 2$ streng monoton fallend in N ist, gilt $\Delta E((c_i)_N) < \Delta E((c_i)_M)$ für alle $0 < M < N$ und für $N > 14$ auch $\Delta E((c_i)_N) < 0.094c_0$. \square

Das Lemma liefert uns also ein Verfahren, wie wir systematisch die Energie der Nanoröhre mit fester Störung c_0 senken können und gibt uns eine einfach zu konstruierende Form für die dafür benötigten Störungen. Ist der Träger ausreichend groß, für die obige Funktion f_N ist dies $N > 14$, so unterschreiten wir bereits die Energie der Ausgangsnanoröhre. Diese hat nur die feste Störung c_0 und ansonsten die Radien einer ungestörten, optimierten Röhre und liefert nach (4.4) ein ΔE von $0.094 c_0$. Erweitern wir den zugelassenen Träger für Störungen jeweils um vier Radien, das entspricht einer Erhöhung von N um zwei, können wir die Energie nun sogar beliebig häufig verringern, indem wir die Konstruktion des Lemmas nutzen.

Um ein mögliches Minimum zu finden, wollen wir aber noch zusätzlich versuchen, uns möglichst nah der Abschätzung aus (4.14) zu nähern. Dafür verschärfen wir f_N und definieren:

$$f_N^t(x) := c_0 \left(1 - \frac{|x|^t}{(N+1)^t} \right) \text{ für } 1 \leq t \leq 2. \quad (4.17)$$

Betrachten wir nun für einen festen Träger die Entwicklung der Energiedifferenz bezüglich der Potenz t , erhalten wir das in Abbildung 4.2 dargestellte Verhalten. Wir sehen, dass mit fallender Potenz die Energie bei festem Träger sinkt, es also günstiger ist, eine niedrigere Potenz für die Funktion zu wählen. Des Weiteren unterstreicht die Abbildung das Resultat des Lemmas, dass bei gleicher Potenz und wachsendem Träger der Störungen die Energie ebenfalls sinkt. Eine Besonderheit bei den Funktionen f_N^t gilt es für den Fall $t = 1$ zu beachten. Für $1 < t \leq 2$ sind die Funktionen streng konkav und führen dazu, dass die zentrale Störung darüber entscheidet, in welche Richtung sich der β -Winkel verändert. Für $t = 1$ erhalten wir eine gespiegelte Betragsfunktion. Diese ist nur konkav, was dazu führt, dass wir $c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1} = 0$ für $i \neq -N-1, 0, N+1$ erhalten. Das bedeutet, in der Richtungsableitung erster Fehlerordnung von β sehen wir keine Änderung des Winkels aus $2\pi/3$ heraus. Die entsprechenden Summanden S_i werden Null. Das führt zu folgendem

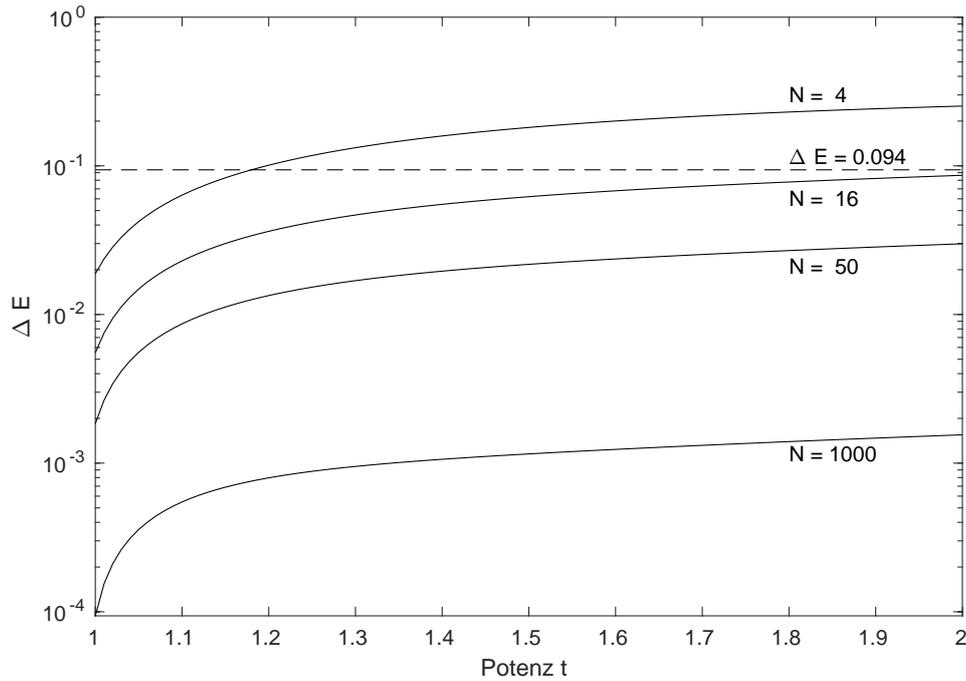


Abbildung 4.2.: Verhalten von ΔE für feste Trägergrößen $N = 4, 16, 50, 1000$ bei Variation von t in der konkaven Funktion f_N^t ; die gestrichelte Linie ist das Energielevel, falls keine weitere Störung als $c_0 > 0$ auftritt; normiert bezüglich c_0 .

Resultat:

Proposition 2. Sei $c_0 > 0$ eine beliebige, aber feste Störung. Für $N \in 2\mathbb{N}$ und zugelassene Störungen $(c_i)_{i=-N, \dots, N}$ mit $c_i = (-1)^i f_N^1(i)$ gilt dann

$$\Delta E((c_i)_N) = 0.094 \frac{c_0}{N+1} < 0.094 c_0 \quad \text{für alle } N > 0. \quad (4.18)$$

Beweis. Sei $c_0 > 0$ und $c_i = (-1)^i f_N^1(i)$ für $i = -N, \dots, N$. Dann verbleiben von den Summanden S_i aus (4.3) nur S_{-N-1} , S_0 und S_{N+1} , denn

$$c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1} = 0 \quad \text{für } i = -N, \dots, -1, 1, \dots, N.$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \Delta E((c_i)_N) &= S_0 + S_{-N-1} + S_{N+1} \\ &= 0.0235 \left(\frac{2c_0}{N+1} + \frac{c_0}{N+1} + \frac{c_0}{N+1} \right) \\ &= 0.094 \frac{c_0}{N+1}, \end{aligned}$$

womit die Aussage gezeigt ist. □

Wir finden also für jeden beliebigen Träger für Störungen c_i eine Anordnung dieser c_i , sodass

wir die Energie des Ausgangssystems mit fester Störung c_0 senken können. Im Fall von ungeradem N setzen wir die äußersten Störungen gleich Null und wenden $c_i = (-1)^i f_{N-1}^1(i)$ an. Insbesondere können wir nun folgendes Theorem beweisen.

Theorem 2. *Sei $c_0 > 0$ eine genügend kleine, aber feste Störung im Radius r_0 einer Nanoröhre mit Radien $\{r_i | i \in \mathbb{Z}\}$. Dann existiert in erster Ordnung kein stabiler Minimierer.*

Beweis. Angenommen es gäbe einen Minimierer $G := \operatorname{argmin} E(\{r_i | i \in \mathbb{Z}, r_0 = r_0^{\min} + c_0\})$ mit $\Delta E(G) = \operatorname{const} > 0$. Wir wissen nach Theorem 1, dass die Energie dieses Minimierers größer sein muss als die vom ungestörtem Minimum, das heißt $\Delta E(G) > 0$. Für $N \in 2\mathbb{N}$ setzen wir $c_i = (-1)^i f_N^1(i)$ und $c_i = 0$ für alle $|i| > N$. Für die Energie dieser Nanoröhre mit $r_i = r_i^{\min} + c_i$ sehen wir mit Proposition 2, dass die Energiedifferenz $\Delta E((c_i)_N)$ streng monoton fallend in N ist mit

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta E((c_i)_N) = 0, \quad (4.19)$$

wobei $\Delta E((c_i)_N) > 0$ gilt. Somit finden wir ein $M \in 2\mathbb{N}$, sodass für alle $N > M$ gilt: $\Delta E((c_i)_N) < \Delta E(G)$. Dies ist ein Widerspruch zur Minimalität von G . \square

Im Fall $c_0 < 0$ können wir analog zu Lemma 1, Proposition 2 und Theorem 2 vorgehen, indem wir $N, M \in 2\mathbb{N} + 1$ und $c_i = (-1)^{i+1} f_N(i)$ setzen. Auch für diese Störungen erhalten wir somit die Aussage, dass wir keinen stabilen Minimierer in erster Ordnung finden.

4.3. Kompakter Träger

In diesem Abschnitt befassen wir uns mit dem Fall, dass wir Störungen in der Nanoröhre nur an einer fest vorgegebenen Anzahl an Radien zulassen können, wir den Träger also nicht erweitern können. In der Realität entspricht beispielsweise die tatsächliche Länge der Nanoröhre einer solchen Begrenzung. Wir halten weiterhin eine genügend kleine, aber feste Änderung des Radius r_0 fest, also $r_0 := r_0^{\min} + c_0$, wobei r_0^{\min} der Radius ist, den unsere Nanoröhre im ungestörten Fall überall annimmt. Für Nanoröhren mit einer solchen fixierten Störung haben wir gesehen, dass wir für einen unbegrenzten Träger kein Minimum finden können. Wir konnten allerdings für beschränkte Träger Konstruktionen angeben, die die Energie der Ausgangssituation absenken. Das führt uns zur Frage, ob wir innerhalb dieser Begrenzung ein Minimum erreichen können. Die Antwort darauf liefert das folgende Theorem:

Theorem 3. *Sei N in $2\mathbb{N}$ beliebig, aber fest und $c_0 > 0$ eine kleine, aber beliebige Variation in r_0 , sodass $r_0 = r_0^{\min} + c_0$. Dann ist die Nanoröhre $NT = \{r_i | r_i = r_0^{\min} + (-1)^i f_N^1(i) \text{ für } i = -N, \dots, N \text{ und } r_i = r_i^{\min} \text{ für } i > |N|\}$ auf dem Träger $\{r_i | i = -N, \dots, N\}$ ein lokaler Minimierer der Energie (2.1).*

Beweis. Im Folgenden werden wir hier auftretende Störungen mit p_i bezeichnen, um Überschneidungen mit den zuvor verwendeten $c_i = (-1)^i f_N^1(i)$ zu vermeiden. Seien also p_i Störungen an der Nanoröhre NT , wobei zu beachten ist, dass $p_0 = 0$ sein muss, um die fixierte Störung in r_0 nicht zu verändern. Wir müssen zeigen, dass wir die aus (4.18) erhaltene Energiedifferenz $\Delta E(NT) = 0.094c_0/(N+1)$ unter den gegebenen Voraussetzungen nicht optimieren können. Dazu betrachten wir nochmal die in der Nanoröhre NT herrschenden Winkel und halten fest, dass die β -Winkel in den meisten Fällen unverändert in $2\pi/3$ sind, da die Gewichtung $c_{i-1} + 2c_i + c_{i+1}$ in diesen Fällen Null ist. Nur beim zentralen und den äußeren beiden Summanden verschwindet die Gewichtung nicht, sondern liefert einen Wert größer Null. Dies führt nun dazu, dass für Störungen p_i und $\widehat{NT} := \{r_i + p_i \mid i \in \{-N-1, \dots, N+1\}\}$ gilt:

$$\Delta \hat{E} := E(\widehat{NT}) - E(NT) = 0.0235 (p_{-N} + p_{-1} + p_1 + p_N) + \sum_{\substack{i=-N \\ i \neq 0}}^N S_i, \quad (4.20)$$

wobei die S_i hier bezüglich der p_i zu betrachten sind. Hierbei wissen wir für S_{-N-1} und S_{N+1} bereits den Vorfaktor 0.0235, da p_{-N} und p_N nur so negativ sein dürfen, dass $r_{\pm N} > r_{\pm N}^{\min}$ weiterhin wegen Proposition 1 erfüllt ist. Ähnliches gilt für S_0 . Um die Aussage des Theorems zu beweisen, genügt es nun $\Delta \hat{E} > 0$ zu zeigen. Wir können zunächst abschätzen, dass

$$\begin{aligned} \Delta \hat{E} &= 0.0235 (p_{-N} + p_{-1} + p_1 + p_N) + \sum_{\substack{i=-N \\ i \neq 0}}^N S_i \\ &\geq 0.0235 \left(p_{-N} + p_{-1} + p_1 + p_N + \sum_{\substack{i=-N \\ i \neq 0}}^N |p_{i-1} + 2p_i + 2p_{i+1}| \right). \end{aligned}$$

Im nächsten Schritt können wir aus Gründen der Symmetrie das Vorzeichen der negativen Indizes vernachlässigen und konzentrieren uns auf

$$p_1 + \sum_{i=1}^N |p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}| + p_N \stackrel{!}{\geq} 0. \quad (4.21)$$

Um die Ungleichung zu zeigen, betrachten wir zunächst die Summe über die Beträge genauer und erhalten für $1 < M < N$:

$$\begin{aligned} p_1 + \sum_{i=1}^M (-1)^i (p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}) &= (-1)^M (p_M + p_{M+1}) \\ &= p_N + \sum_{i=M+1}^N (-1)^{i+1} (p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}). \end{aligned} \quad (4.22)$$

Hierbei haben wir die Beträge für einen kurzen Moment außen vorgelassen und die Summan-

den stattdessen geschieht mit alternierendem Vorzeichen versehen, sodass wir zwei gleich große Teilterme erhalten, die je eine Art Teleskopsumme darstellen. Da dies für beliebiges $1 < M < N$ gilt, folgt

$$\begin{aligned}
 p_1 + \sum_{i=1}^N |p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}| + p_N &= p_1 + \sum_{i=1}^M |p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}| \\
 &\quad + \sum_{i=M+1}^N |p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}| + p_N \\
 &\geq p_1 + \sum_{i=1}^M (-1)^i (p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}) \\
 &\quad + \sum_{i=M+1}^N (-1)^{i+1} (p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}) + p_N \\
 &= 2(-1)^M (p_M + p_{M+1})
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Des Weiteren haben wir noch

$$p_1 + \sum_{i=1}^M (-1)^i (p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}) + p_M = \begin{cases} 2p_M & \text{für } M \text{ gerade} \\ 0 & \text{für } M \text{ ungerade.} \end{cases} \tag{4.24}$$

Nun können wir (4.21) in einer Art Induktion zeigen. Dabei werden wir die Summe der Beträge immer wieder mit (4.23) so aufteilen, dass wir einen Teil mit p_1 und den anderen mit p_N verrechnen können. Im ersten Schritt schauen wir uns folgende Abschätzung an:

$$p_1 + \sum_{i=1}^N |p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}| + p_N \stackrel{(4.24)}{\geq} 2p_N.$$

Wir sehen hier, dass wir für $p_N \geq 0$ bereits fertig sind.

Damit verbleibt der Fall $p_N < 0$. Dann können wir (4.23) mit $M = N - 1$ nutzen und erhalten

$$p_1 + \sum_{i=1}^N |p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}| + p_N \geq -2(p_{N-1} + p_N).$$

Da sich die rechte Seite der Ungleichung für $p_{N-1} \leq -p_N$ positiv gegen Null abschätzen lässt, ist dieser Fall auch gezeigt. Damit verbleibt als nächstes $p_{N-1} > -p_N$.

Sei also zusätzlich $p_{N-1} > -p_N > 0$. Wie zuvor nutzen wir (4.23), diesmal mit $M = N - 2$.

$$p_1 + \sum_{i=1}^N |p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}| + p_N \geq 2(p_{N-2} + p_{N-1}).$$

Hierbei ist für $p_{N-2} \geq -p_{N-1}$ die Abschätzung (4.21) erfüllt. Somit verbleibt der Fall $p_{N-2} < -p_{N-1} < 0$. Diesen können wir analog zum Fall $p_N < 0$ behandeln. Dementspre-

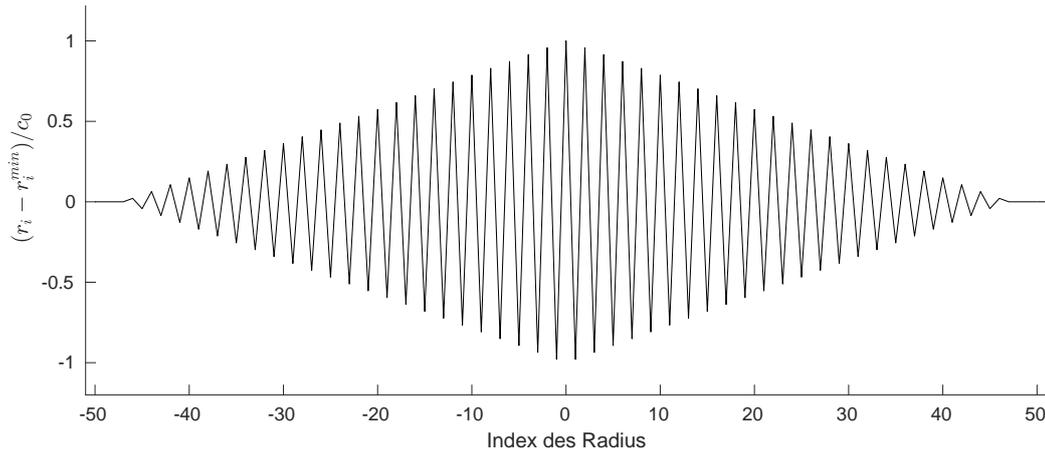


Abbildung 4.3.: Verhalten der Nanoröhre mit fester Störung bei einem kompakten Träger mit $N = 46$.

chend analog laufen auch die daraus resultierenden Fälle, in denen wir M schrittweise um den Wert Eins senken. Die Fälle $p_M < 0$ für gerades M sind analog zum Fall $p_N < 0$, die Fälle $p_M > 0$ für ungerades M analog zu $p_{N-1} > 0$, bis wir schließlich bei $M = 2$ angelangen. Dort ergibt sich

$$p_1 + \sum_{i=1}^N |p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}| + p_N \stackrel{(4.23)}{\geq} 2(p_2 + p_1).$$

Da im vorherigen Schritt ($M = 3$) nur der Fall $p_2 > 0$ zu zeigen verblieb, ist (4.21) für $p_1 \geq 0$ erfüllt. Somit erhalten wir alternierend: Ist der Index i ungerade und $p_i \leq 0$ oder ist i gerade und $p_i \geq 0$ so gilt bereits (4.21).

Den Fall $p_1 < 0$ behandeln wir durch eine Variation der Vorzeichen der Summanden, denn es gilt:

$$p_1 + \sum_{i=1}^N |p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}| + p_N \geq p_1 + \sum_{i=1}^N (-1)^{i+1} (p_{i-1} + 2p_i + p_{i+1}) + p_N = 2p_1.$$

Damit können wir das Verfahren von oben rückwärts aufziehen, startend bei p_1 bis wir p_N erreichen, und erhalten nicht nur für p_1 die fehlende Aussage, sondern nacheinander für alle p_i : Ist der Index i ungerade und $p_i \geq 0$ oder ist i gerade und $p_i \leq 0$, so gilt (4.21). \square

Insbesondere lässt sich die Aussage der Formel (4.21) unter der Annahme, dass mindestens ein $p_j \neq 0$ ist, sogar leicht in eine $>$ -Aussage verschärfen. Dabei werden in den obigen Abschätzungen $<$ zu \leq und $>$ zu \geq und umgekehrt.

Damit haben wir gezeigt, dass wir für eine begrenzte Nanoröhre mit einer lokalen und ausgehend vom ungestörten Minimum aus Abschnitt 3 ausreichend kleinen festen Störung einen stabilen Minimierer finden. Dessen Struktur zeichnet sich insbesondere durch zwei

Merkmale aus. Während im ungestörten Fall alle Radien denselben Wert anstreben, um das lokale Minimum zu erreichen, alternieren hier die Radien um die des ungestörten Falls. Dabei nimmt die Stärke der Auslenkungen aus dem ungestörten Minimum linear ab, ausgehend von der festen Störung bis zu den Rändern der Röhre, wobei die äußerste Auslenkung in jedem Fall positiv sein muss.

KAPITEL 5

Numerik

In diesem Kapitel befassen wir uns mit der Numerik, die unsere analytischen Ergebnisse der vorherigen Kapitel unterstützen und veranschaulichen wird. Dazu nutzen wir *Matlab*. Wie zuvor im vorangegangenen Kapitel interpretieren wir das Ansetzen der Kappe auch numerisch wie das Auftreten einer festen Störung innerhalb der Nanoröhre, um eine Idee zu entwickeln, wie äußere Einflüsse sich auf die Struktur der Röhre auswirken.

5.1. Aufbau des Programms

Wir betrachten zunächst die beiden Funktionen, die wir in unserem Programm konzipiert haben, und erläutern deren Aufbau. Mit der Funktion *energyCappedNanotube* berechnen wir für einen gegebenen Vektor r die Energie E - genauer gesagt den v_3 -Anteil der Energie, da nur dieser variabel ist, vergleiche (2.5) -, deren erste Ableitung DE nach (3.6) bezüglich r sowie die α - und β -Winkel des Systems nach (2.4). Dazu müssen wir der Funktion einen Vektor r , einen Wert r_0 und einen Parameter reg mitgeben. Der Vektor r soll die Menge der Radien enthalten, r_0 gibt den Wert an, welchen der Radius mit fester Störung hat, und der Parameter $reg > 0$ entscheidet, ob und wie stark das Potential v_3 regularisiert wird. Damit erhalten wir die Möglichkeit, dass das Gradientenabstiegsverfahren unseres Minimierers *fminunc* genauer funktioniert und die Nicht-Differenzierbarkeit an der Stelle $2\pi/3$ geglättet wird. Zudem benötigt die Funktion die Anzahl der weiteren erlaubten Störungen m , die auf beiden Seiten der zentralen Störung auftreten dürfen. Hierbei ist zu beachten, dass die Anzahl der erlaubten Störungen nach Möglichkeit in Abhängigkeit der Länge des Vektors r angegeben wird, um sicherzustellen, dass es nicht mehr mögliche Störungen als Radien insgesamt gibt.

```

143 function [E,DE,alpha1,beta] = energyCappedNanotube( r, r0, m, reg )
144
145 % r = vertical vector of nanotube radii; r(1) is the one furthest left, r(n) is
      the one furthest right
146 % r0 = value of radius with fixed perturbation
147 % m = number of maximum allowed perturbations on the left and right side of
      fixed perturbation
148 % reg = parameter for regularisation of v3
149
150 n=length(r); %number of nanotube radii

```

```

151 r(ceil(n/2))=r0; %central radius owns fixed perturbation; r0 = sqrt(3.5+5.5/
      sqrt(5)) would be radius of the half C_{60}-cap
152
153 if reg >0
154     v3 = @(gamma) sqrt(reg+(gamma-2*pi/3).^2);
155     v3Prime = @(gamma) (gamma-2*pi/3)./v3(gamma);
156 else
157     v3 = @(gamma) abs(gamma-2*pi/3);
158     v3Prime = @(gamma) sign(gamma-2*pi/3);
159 end

```

Quellcode 5.1: Die Funktion *energyCappedNanotube* und ihr Funktionskopf inklusive Erläuterungen zu den anzugebenen Variablen

Wir müssen beachten, dass wir numerisch eine feste Anzahl an Radien benötigen, während wir analytisch zunächst abzählbar viele Radien betrachten. Um auch an den äußeren beiden Radien alle Winkel berechnen zu können, führen wir mit *rc1* und *rc2* periodische Randbedingungen ein. Die Formeln für die Winkel α und β erhalten wir aus den Umformungen aus Kapitel 2. Die Energie E , die wir hier berechnen, bezieht sich ausschließlich auf den v_3 -Anteil der Energie, da bei der Optimierung nur dieser Teil, wie im Beweis zu Theorem 1 erläutert, variiert wird. Der Vektor DE beinhaltet in jedem Eintrag die erste Ableitung der Energie bezüglich des jeweils indexgleichen Eintrags des Radiusvektors r .

```

161 % periodic boundary condition
162 rc1 = r(end); % left radius
163 rc2 = r(1); % right radius
164
165
166 % compute all angles (alpha1 is angle between two adjacent radii in left
      direction, alpha2 in right direction, beta in between two nonadjacent radii
      )
167 g = @(x) sqrt(4.*x.^2-1);
168 gPrime = @(x) 4.*x./g(x);
169 alpha1 = acos((-sin(pi/5)*g(r)+cos(pi/5)+1)/2);
170 alpha2 = acos((-sin(pi/5)*g(r)+cos(pi/5)+1)/2);
171 h = @(x,y) g(x).*g(y);
172 hPrime1 = @(x,y) 4*x.*g(y)./g(x);
173 hPrime2 = @(x,y) 4*y.*g(x)./g(y);
174 f = @(a,b,c) (1+2*cos(pi/5)+4*b.^2-sin(pi/5)*(g(a)+2*g(b)+g(c))+h(a,c)-cos(pi
      /5)*(h(a,b)+h(b,c)))/4;
175 fPrime1 = @(a,b,c) (-sin(pi/5)*gPrime(a)+hPrime1(a,c)-cos(pi/5)*hPrime1(a,b))
      /4;
176 fPrime2 = @(a,b,c) (8*b-2*sin(pi/5)*gPrime(b)-cos(pi/5)*(hPrime2(a,b)+hPrime1(b
      ,c)))/4;
177 fPrime3 = @(a,b,c) (-sin(pi/5)*gPrime(c)+hPrime1(c,a)-cos(pi/5)*hPrime1(c,b))
      /4;
178 z = @(a,b) sqrt(1-cos(pi/5)/2-a.^2-b.^2+sin(pi/5)*(g(a)+g(b))/2+cos(pi/5)/2*h(a
      ,b));
179 zPrime1 = @(a,b) (-2*a+sin(pi/5)/2*gPrime(a)+cos(pi/5)/2*hPrime1(a,b))/2./z(a,b
      );
180 zPrime2 = @(a,b) zPrime1(b,a);
181 fValues = f([rc1;r(1:end-1)],r,[r(2:end);rc2]);
182 zValuesM = z([rc1;r(1:end-1)],r);
183 zValuesP = z(r,[r(2:end);rc2]);
184 beta = acos(fValues-zValuesM.*zValuesP);

```

Quellcode 5.2: Periodische Randbedingungen der Funktion und das Berechnen verschiedener Winkel und Ableitungen nach Kapitel 2

Dabei müssen wir darauf achten, dass die hier verwendeten Vektoren für die Zwischenwerte mit dem anschließenden Berechnen der Energie und ihrer Ableitungen kompatibel sind, da die Einträge der Energieableitung DE von mehreren Radien abhängen. Zudem müssen wir einige dieser Ableitungen anschließend explizit auf Null setzen, weil diese nach analytischer Annahme nicht veränderbar sind. Durch die konkrete Angabe dieses Gradienten muss die Optimierungsfunktion $fminunc$ diesen nicht numerisch berechnen, was zu Ungenauigkeiten führen kann und insbesondere die Situation an fixierten Einträgen erschwert.

```

187 % compute energy and its derivatives
188 E = 10*(sum(v3(alpha1))+sum(v3(alpha2))+sum(v3(beta)));
189 DE = zeros(size(r));
190 dalpha1_dr = sin(pi/5)/2*gPrime(r)./sqrt(1-(-sin(pi/5)*g(r)+cos(pi/5)+1).^2/4);
191 DE = v3Prime(alpha1).*dalpha1_dr;
192 dalpha2_dr = sin(pi/5)/2*gPrime(r)./sqrt(1-(-sin(pi/5)*g(r)+cos(pi/5)+1).^2/4);
193 DE = DE + v3Prime(alpha2).*dalpha2_dr;
194 dbeta_dr_im1 = -(fPrime1([rc1;r(1:end-1)],r,[r(2:end);rc2])-zPrime1([rc1;r(1:
    end-1)],r).*zValuesP)./sqrt(1-(fValues-zValuesM.*zValuesP).^2);
195 dbeta_dr_i = -(fPrime2([rc1;r(1:end-1)],r,[r(2:end);rc2])-zPrime2([rc1;r(1:end
    -1)],r).*zValuesP-zValuesM.*zPrime1(r,[r(2:end);rc2]))./sqrt(1-(fValues-
    zValuesM.*zValuesP).^2);
196 dbeta_dr_ip1 = -(fPrime3([rc1;r(1:end-1)],r,[r(2:end);rc2])-zValuesM.*zPrime2(r
    ,[r(2:end);rc2]))./sqrt(1-(fValues-zValuesM.*zValuesP).^2);
197 DE(1:end-1) = DE(1:end-1) + v3Prime(beta(2:end)).*dbeta_dr_im1(2:end);
198 DE(end) = DE(end) + v3Prime(beta(1)).*dbeta_dr_im1(1);
199 DE = DE + v3Prime(beta).*dbeta_dr_i;
200 DE(1) = DE(1) + v3Prime(beta(end)).*dbeta_dr_ip1(end);
201 DE(2:end) = DE(2:end) +v3Prime(beta(1:end-1)).*dbeta_dr_ip1(1:end-1);
202 DE = 10*DE;
203
204 %radii which must not change their values
205 DE(ceil(n/2)) = 0; %fixed perturbation at ceil(n/2)
206 %radii which should not be part of the support
207 for k =1:floor(n/2)-m
208     DE(k)=0;
209 end
210 for k =ceil(n/2)+m+1:n
211     DE(k)=0;
212 end

```

Quellcode 5.3: Berechnung der Energie E und ihrer Ableitung in den jeweiligen Punkten

Die zweite Funktion ist unsere Hauptfunktion *main*, in der die Optimierung und Auswertung der gegebenen Struktur erfolgt. Zur Beschreibung der Struktur benötigen wir zum einen die Gesamtzahl n der zu betrachtenden Radien, sowie mit m die Zahl der einseitig von der zentralen, fixierten Störung c_0 zugelassenen variablen Störungen. Auf diesen Radien wird die Optimierung geschehen. Zudem geben wir einen Regularisierungsparameter *regPar* an, der genau wie die zuvor angegebenen Variablen veränderbar ist und bei der Optimierung zum Einsatz kommen kann, um das Gradientenverfahren rund um die Nicht-Differenzierbarkeit des Drei-Teilchen-Potentials v_3 zu unterstützen. Der Wert *rManuell* ist der Radius im ungestörten Minimum, er ist somit konstant und ergibt sich aus dem Theorem 1.

```

3 function main
4   n = 101; % number of nanotube radii, n \in 4N+1
5   m = floor(n/2)-4; % number of perturbed radii at one side of ceil(n/2), 2*m < n
      -4, m \in 2N
6   c0 = 1e-6; % magnitude of the fixed perturbation
7   regPar=1e-20; % parameter for the possible regularisation of v3
8
9   rManuell = cos(pi/5) * sqrt(5+4*cos(pi/10)); %radii if \beta=2\pi/3 i.e. the
      radii of optimal unperturbed nanotube

```

Quellcode 5.4: Funktionskopf der Funktion *main* mit den frei wählbaren Parametern n , m , c_0 und $regPar$

Hierbei gilt es zu beachten, dass wir n nach Möglichkeit ungerade wählen, um einen zentralen Radius zu erhalten. Desweiteren gehen wir von einer positiven Störung c_0 und geradem m aus, um die Situation aus Kapitel 4 wiederzugeben. Das heißt von der zentralen Störung ausgehend entstehen links und rechts zwei identische Äste mit weiteren Störungen, die abwechselnd negativ und positiv werden sollen. Da die äußerste nach Abschnitt 4.2 positiv sein muss, sollte m folglich gerade sein. Falls wir $c_0 < 0$ wählen, wird m ungerade und wir müssen das Programm an einigen Stellen anpassen.

Im nächsten Abschnitt der *main*-Funktion konstruieren wir einen Startvektor r_1 , welcher nach Möglichkeit einen guten Ausgangspunkt für eine Minimierung liefern soll. Mit der Funktion f_N^1 aus Proposition 2 bauen wir uns in Zweierschritten bis zur Größe m den Vektor c , welcher die Störungen c_i enthält. Für jeden dieser Schritte berechnen wir r_1 sowie die Energie des jeweiligen Systems - diese schreiben wir in einen Vektor E_k - und deren Differenz zum ungestörten Optimum. Diese entspricht ΔE aus dem analytischen Teil. Im letzten Schritt erhalten wir schließlich den Vektor r_1 , dessen Radien auf dem gesamten Träger jeweils um den optimalen Radius alternieren und nach außen abflachen.

```

11 %construction of vector with perturbed radii with increasing support for the
      perturbed radii; good initial vector for the optimisation
12 t=1.0; %exponent for calculation of perturbation vector c, t=1: linear (optimal
      ), t>1: concave
13 E_0 = energyCappedNanotube(rManuell*ones(n,1),rManuell,m,0); %energy minimum
      for unperturbed nanotube
14 E_k = zeros(ceil(m/2),1);
15 E_dif=zeros(ceil(m/2),1);
16 for k = 2:2:m
17     c = c0 * (1-abs(-k:k).^t./(k+1)^t) .* (-1).^(-k:k); %vector of
      perturbations
18     r1 = rManuell .* ones(n,1);
19     r1(ceil(n/2)-k:ceil(n/2)+k) = r1(ceil(n/2)-k:ceil(n/2)+k) + c';
20     E_k(k/2) = energyCappedNanotube(r1,r1(ceil(n/2)),m,0); %energy of system
      with 2*k perturbed radii
21     E_dif(k/2) = E_k(k/2)-E_0;
22 end

```

Quellcode 5.5: Schrittweise Konstruktion einer geeigneten Startstruktur und Berechnung der zugehörigen Energien. Der Parameter t ist variabel und liefert Startvektoren nach (4.17).

Damit sind alle Vorarbeiten abgeschlossen und wir können den Minimierer *fminunc* anwenden. Die Funktion, die es zu minimieren gilt, ist *energyCappedNanotube* mit der festen Störung am mittleren Radius. Das heißt, wir wollen bezüglich des Vektors r minimieren und die feste Störung ist nach obiger Konstruktion $r1(\lceil n/2 \rceil) = r1(51)$. Als Startvektor für *fminunc* nehmen wir das zuvor konstruierte $r1$ und nutzen zudem noch weitere Optionen bei *options*, um dem Minimierer einen größeren Spielraum beim Finden einer besseren Struktur zu verschaffen, als es die Standardwerte zulassen würden.

```

24 %optimisation of the structure of the nanotube depending on the radii
25 options = optimoptions('fminunc','Display','iter-detailed','
    SpecifyObjectiveGradient',true,'StepTolerance',1e-16,'MaxIterations'
    ,100000,'OptimalityTolerance',1e-10);
26 rOptAbs = fminunc(@(r) energyCappedNanotube(r,r1(ceil(n/2)),m,0),r1,options);
27 rOptReg = fminunc(@(r) energyCappedNanotube(r,r1(ceil(n/2)),m,regPar),r1,
    options);

```

Quellcode 5.6: Optimierungen der Startstruktur mit der *Matlab*-Funktion *fminunc*

Wir führen die Optimierung einmal mit und einmal ohne Regularisierung durch, das heißt wir optimieren bei *rOptAbs* bezüglich der ursprünglichen Funktion $v_3(x) = |x - 2\pi/3|$ und bei *rOptReg* regularisieren wir zunächst die Nicht-Differenzierbarkeit an der Stelle $2\pi/3$. Damit umgehen wir das Problem, dass *fminunc* mit dem Gradientenabstieg in die nicht-differenzierbare Stelle läuft und abbricht.

5.2. Auswertung und Ausblick

In diesem Unterkapitel befassen wir uns mit der Auswertung des Programms und hierbei insbesondere mit den Graphen als Resultate zur Unterstützung der analytischen Ergebnisse. Zudem betrachten wir, welche Problematiken innerhalb des Programms auftreten können, wie wir diese versuchen zu behandeln und auf welche Details es bei Änderungen bestimmter Werte zu achten gilt.

Zunächst befassen wir uns mit der Variation der Variablen t in (4.17), welche die Stärke der Störungen beeinflusst. In Abbildung 5.1 sehen wir die Auswirkungen dieser verschiedenen Störungen auf die zugehörigen β -Winkel. Im ungestörten lokalen Minimum gilt nach Theorem 1, dass $\beta_i = 2\pi/3$ für alle i ist. Dort nimmt das Potential v_3 nach Voraussetzung sein Minimum an. Das bedeutet, jede Änderung in einem β -Winkel führt zwangsläufig zu einer Erhöhung dieser Energiebeiträge. Die auf der linken Seite gewählten Störungen entsprechen der alternierenden Konstruktion aus Lemma 1. Dabei starten wir im obersten Fall mit einer quadratischen Abnahme des Betrags der Störung bis hin zum linearen Fall im untersten Graphen. Die Auslenkung der fixierten Störung c_0 setzen wir auf 10^{-6} , sodass Fehlerterme erster Ordnung ausschlaggebend sind. Wir sehen, dass die beiden äußersten β -Winkel im Fall der quadratisch abnehmenden c_i eine Abweichung von $2\pi/3$ von circa $1.5 \cdot 10^{-8}$ haben, während diese im Fall $t = 1$ nur noch bei etwa der Hälfte davon liegt. Zugleich nimmt aber

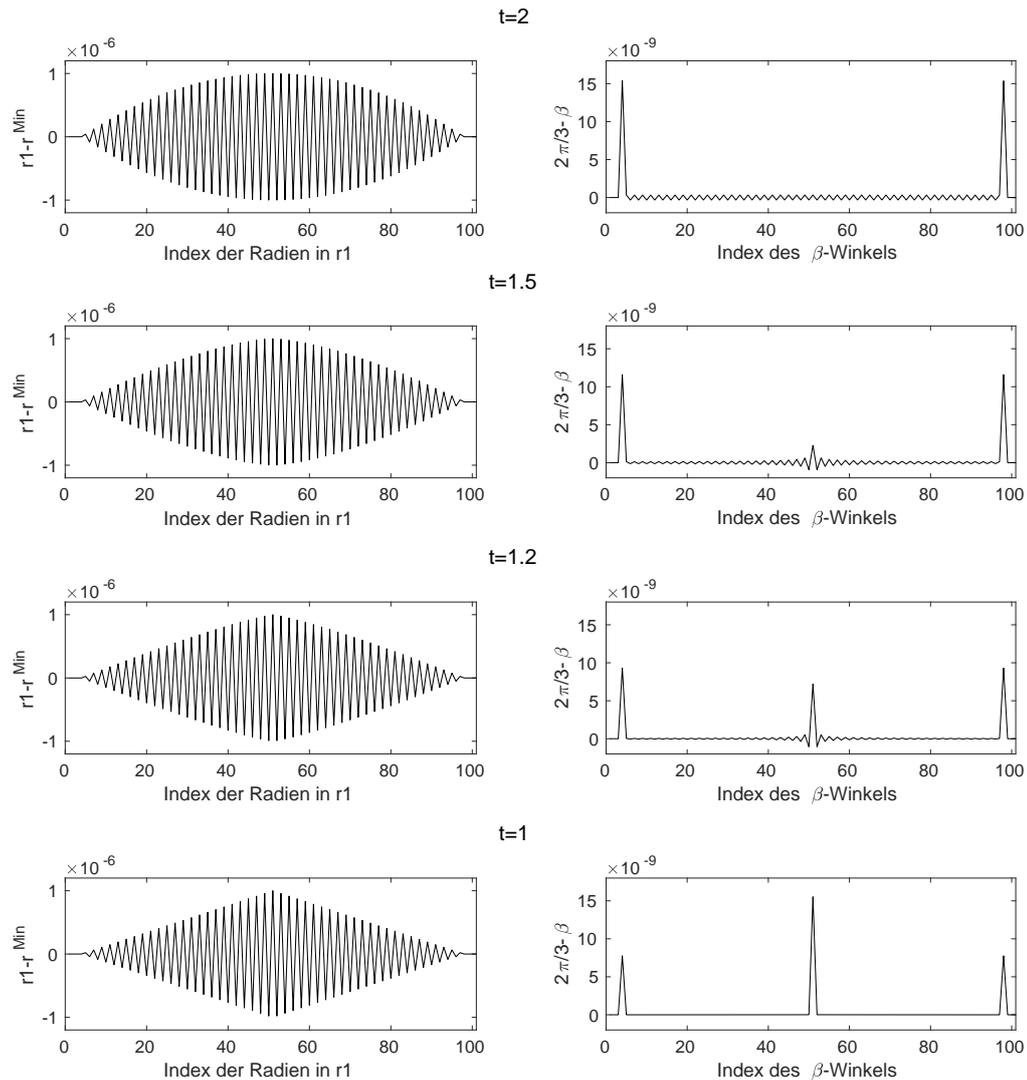


Abbildung 5.1.: Alternierende Störungen der Form $c_i = (-1)^i f_N^t(i)$ für verschiedene t und die daraus resultierenden, von $2\pi/3$ abweichenden β -Winkel

die Abweichung des zentralen β -Winkels mit fallendem t zu und erreicht im linearen Fall in etwa ebenfalls $1.5 \cdot 10^{-8}$. Für die übrigen β -Winkel erkennen wir, dass sie zunächst leichte Auslenkungen vom optimalen Winkel aufweisen und sich diesem für sinkendes t annähern, bis sie im alternierend linearen Fall $2\pi/3$ erreichen. Das bedeutet, dass wir dort nur drei β -Winkel haben, die einen Beitrag ungleich Null zur Energie des Systems liefern: die beiden äußersten und der zentrale Winkel. Der Vollständigkeit halber merken wir an, dass die Graphen der α -Winkel deckungsgleich mit denen der jeweiligen Störungen sind. Dies gilt, da die Winkel jeweils nur vom Radius ihrer linken oder rechten benachbarten Ebene abhängen und wir c_0 so gewählt hatten, dass zweite oder höhere Ordnungsterme nicht dominieren.

Die Energiedifferenzen ΔE dieser Konstruktionen zum ungestörten Minimum können wir aus dem Vektor aus Zeile 71 des Programmcodes - siehe Quellcode 5.7 - generieren, indem

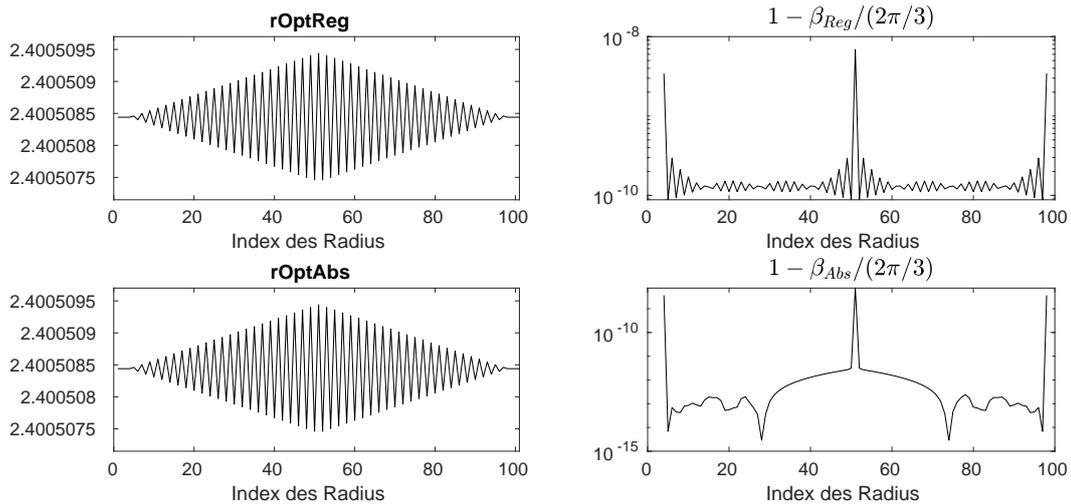


Abbildung 5.2.: Vergleich der Optimierung mit und ohne Regularisierung, ausgehend von der linear alternierenden Abnahme der Störungen auf dem zugelassenen Intervall

wir jeweils die Stelle $m/2$ abrufen. Diese Werte belaufen sich für $t = 2$ auf $\Delta E = 3.2 \cdot 10^{-7}$ und fallen bis $t = 1$ auf $\Delta E = 2.2 \cdot 10^{-8}$ und unterstreichen damit das analytische Resultat.

```

62 for t=[2.0 1.5 1.2 1.0] %exponent for calculation of c
63     E_0 = energyCappedNanotube(rManuell*ones(n,1),rManuell,m,0); %energy
        minimum for unperturbed nanotube
64     E_k = zeros(ceil(m/2),1);
65     E_dif=zeros(ceil(m/2),1);
66     for k = 2:2:m
67         c = c0 * (1-abs(-k:k).^t./(k+1)^t) .* (-1).^(-k:k); %vector of
            perturbations
68         r1 = rManuell .* ones(n,1);
69         r1(ceil(n/2)-k:ceil(n/2)+k) = r1(ceil(n/2)-k:ceil(n/2)+k) + c';
70         E_k(k/2) = energyCappedNanotube(r1,r1(ceil(n/2)),m,0); %energy of
            system with 2*k perturbed radii
71         E_dif(k/2) = E_k(k/2)-E_0;
72     end

```

Quellcode 5.7: Konstruktion und Energieberechnung verschiedener Störungen nach Lemma 1

Als nächstes betrachten wir die numerische Optimierung der Nanoröhre mit fester Störung c_0 , die wir hier als $c_0 = 10^{-6}$ gesetzt haben. Dies passiert in Quellcode 5.6. In beiden Fällen der Abbildung 5.2 haben wir als Startvektor der Optimierung den Vektor gewählt, der nach Theorem 3 ein lokales Minimum darstellen sollte. Wir sehen, dass sowohl das ursprüngliche v_3 in $rOptAbs$ als auch das regularisierte Potential in $rOptReg$ bei der numerischen Minimierung keine nennenswerte Änderung der Störungen und der daraus resultierenden β -Winkel liefern. Die Abweichungen, insbesondere im Fall des unveränderten Potentials v_3 liegen im Fenster der numerischen Ungenauigkeiten, sie betragen bei den Winkeln größtenteils zwischen 10^{-12} und 10^{-15} . Es fällt aber auf, dass die Anzahl der Schritte, bis die Opti-

mierung abbricht, bei der Betragsfunktion wesentlich geringer sind als beim regularisierten Drei-Teilchen-Potential. Das bedeutet, unter gleichen Voraussetzungen an die erlaubten Toleranzen, wie Schrittweite oder maximale Anzahl an Iterationen, gelingt es der numerischen Optimierung durch die Nicht-Differenzierbarkeit der Betragsfunktion an dieser Stelle nicht, geeignet weiter fortzufahren. Die Energiedifferenz dieser numerisch optimierten Strukturen zum analytischen Minimum sind allerdings ebenfalls im Bereich des numerischen Fehlers und unterstützen damit auch das analytische Resultat des Minimums. In diesem Fall liefert die Optimierung des regularisierten Potentials sogar eine in der Größenordnung 10^{-8} höhere Energie bezüglich des eigentlichen Betragspotentials als die Startstruktur, wobei die einzelnen Energien jeweils circa 56.63 betragen. Ähnliche Resultate erhalten wir, wenn wir den Startvektor etwas variieren. In einigen Fällen müssen wir dabei die Optionen für die maximale Iterationsanzahl oder Schrittweite anpassen, um insbesondere mit dem regularisierten Potential bei der Optimierung nicht an eine der festgesetzten Obergrenzen zu stoßen und die Optimierung dadurch abbrechen zu lassen. Die Optimierungen, unabhängig davon ob v_3 regularisiert wird oder nicht, nähern sich bis auf numerische Fehlerordnungen dem analytischen, alternierend linear abnehmendem Fall der Störungen an, bei dem nahezu alle β -Winkel den Wert $2\pi/3$ annehmen und nur der zentrale und die beiden äußersten eine relevante Abweichung erfahren.

Das numerische Verfahren beinhaltet allerdings auch Problematiken und es existieren teils bedingte Wechselwirkungen der einzelnen variablen Parameter. Wollen wir das alternierende, linear abnehmende Verhalten weg von der festen Störung beobachten, müssen wir uns in Größenordnungen von Störungen bewegen, die schnell in den Bereich numerischer Fehler hineinlaufen können, vor allem bei der Berechnung der zugehörigen Winkel. Hierbei ist es dann wichtig, Werte wie den Regularisierungsparameter auf die minimale Schrittweite oder die Optimalitätstoleranz aufeinander abzustimmen und auch die maximal erlaubte Iterationszahl der Optimierung entsprechend anzupassen. Dies wird insbesondere nötig, wenn die feste Störung um Größenordnungen kleiner wird als das hier gewählte $c_0 = 10^{-6}$. Wählen wir den Regularisierungsparameter zu groß, optimieren wir zwar bezüglich dieses neuen Potentials, erhalten aber, wenn wir den hierbei erhaltenen Vektor auf unser ursprüngliches Potential v_3 anwenden, eine messbar höhere Energie als die des Startvektors $r1$, der im hier angegebenen Fall dem analytischen Minimum aus Theorem 3 entspricht. Wählen wir die Störungen zu groß, kommen weitere Effekte wie Fehlerterme zweiter und höherer Ordnungen hinzu, die entscheidenden Einfluss auf das Verhalten der Gesamtstruktur nehmen und damit das analytisch beschriebene Verhalten überlagern.

Wir haben in der Arbeit gesehen, dass wir für eine sesselförmige (5, 5)-Nanoröhre das Verhalten dieser Röhre für kleinste Störungen analytisch erfassen und beschreiben können. Die hierbei auftretende alternierend lineare Abnahme weiterer Störungen an den Radien der jeweiligen Ebenen haben wir zudem auch numerisch dar- und nachstellen können. Die numerische Optimierung hat bei passender feiner Abstimmung der Rahmenbedingungen den analytischen Minimierer bis auf numerische Ungenauigkeiten wiedergegeben. Um das Ansetzen einer halben C_{60} -Kappe an die offene Nanoröhre exakt beschreiben zu können,

genügt die Größe der zugelassenen Störungen noch nicht, da die Differenz der Radien von Kappe und Röhre größer ist. Daher ist es in weitergehenden Untersuchungen nötig auch höhere Fehlerordnungen mit zu betrachten. Allerdings liefert die Betrachtung dieser kleinen Störungen einen guten ersten Indikator, wie die Übergänge zwischen den Strukturen bei größeren Differenzen aussehen können, da ihr Einfluss numerisch auch bei größeren Störungen wiedererkennbar ist.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Aufrollen aus dem planaren und resultierende Nanoröhren	1
2.1. Struktur der (5, 5)-Nanoröhre	5
2.2. Nanoröhre mit zur Richtung senkrechten Ebenen	6
2.3. Ausrichtung der Winkel an einem Atom	8
4.1. Abschnitt mit positiver äußerster Störung	24
4.2. ΔE bei für verschiedene Störungen	27
4.3. Beispiel eines Minimums bei fester Störung	31
5.1. Alternierende Störungen der Form $c_i = (-1)^i f_N^t(i)$	38
5.2. Vergleich der Optimierung mit und ohne Regularisierung	39

Tabellenverzeichnis

4.1. Änderung der Energie durch Auftreten einer negativen Störung c_{i+1}	22
4.2. Änderung der Energie durch Auftreten einer positiven Störung c_{i+1}	23

Quellcodeverzeichnis

5.1. Funktionskopf der Funktion <i>energyCappedNanotube</i>	33
5.2. Berechnen der Winkel und ihrer Ableitungen	34
5.3. Berechnung der Energie E und ihrer Ableitung	35
5.4. Funktionskopf der Funktion <i>main</i>	36
5.5. Konstruktion einer Startstruktur	36
5.6. Optimierung mit der Funktion <i>fminunc</i>	37
5.7. Konstruktion und Energieberechnung nach Lemma 1	39
A.1. Vollständiger Quellcode des verwendeten Programms	46

Literaturverzeichnis

- [1] Edoardo Mainini and Ulisse Stefanelli. Crystallization in carbon nanostructures. *Communications in Mathematical Physics*, 328(2):545–571, 2014.
- [2] H. He, Lien Ai Pham-Huy, Pierre Dramou, Deli Xiao, Pengli Zuo, and C. Pham-Huy. Carbon nanotubes: Applications in pharmacy and medicine. *BioMed Research International*, 2013, 2013.
- [3] Edoardo Mainini, Hideki Murakawa, Paolo Piovano, and Ulisse Stefanelli. Carbon-nanotube geometries as optimal configurations. *Multiscale Modeling & Simulation*, 15(4):1448–1471, 2017.
- [4] Manuel Friedrich, Edoardo Mainini, Paolo Piovano, and Ulisse Stefanelli. Characterization of optimal carbon nanotubes under stretching and validation of the cauchy–born rule. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 231(1):465–517, 2019.
- [5] Alexander L Kalamkarov, AV Georgiades, SK Rokkam, VP Veedu, and MN Ghasemi-Nejhad. Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties. *International journal of Solids and Structures*, 43(22-23):6832–6854, 2006.

ANHANG A

Quellcode des Programms

```

1 %Calculation of the energy and optimisation of the structure of a nanotube with
   (5,5)-armchair-configuration (with a fixed perturbation)
2
3 function main
4   n = 101; % number of nanotube radii, n \in 4N+1
5   m = floor(n/2)-4; % number of perturbed radii at one side of ceil(n/2), 2*m < n
   -4, m \in 2N
6   c0 = 1e-6; % magnitude of the fixed perturbation
7   regPar=1e-20; % parameter for the possible regularisation of v3
8
9   rManuell = cos(pi/5) * sqrt(5+4*cos(pi/10)); %radii if \beta=2\pi/3 i.e. the
   radii of optimal unperturbed nanotube
10
11  %construction of vector with perturbed radii with increasing support for the
   perturbed radii; good initial vector for the optimisation
12  t=1.0; %exponent for calculation of perturbation vector c, t=1: linear (optimal
   ), t>1: concave
13  E_0 = energyCappedNanotube(rManuell*ones(n,1),rManuell,m,0); %energy minimum
   for unperturbed nanotube
14  E_k = zeros(ceil(m/2),1);
15  E_dif=zeros(ceil(m/2),1);
16  for k = 2:2:m
17     c = c0 * (1-abs(-k:k).^t./(k+1)^t) .* (-1).^(-k:k); %vector of
   perturbations
18     r1 = rManuell .* ones(n,1);
19     r1(ceil(n/2)-k:ceil(n/2)+k) = r1(ceil(n/2)-k:ceil(n/2)+k) + c';
20     E_k(k/2) = energyCappedNanotube(r1,r1(ceil(n/2)),m,0); %energy of system
   with 2*k perturbed radii
21     E_dif(k/2) = E_k(k/2)-E_0;
22  end
23
24  %optimisation of the structure of the nanotube depending on the radii
25  options = optimoptions('fminunc','Display','iter-detailed','
   SpecifyObjectiveGradient',true,'StepTolerance',1e-16,'MaxIterations'
   ,100000,'OptimalityTolerance',1e-10);
26  rOptAbs = fminunc(@(r) energyCappedNanotube(r,r1(ceil(n/2)),m,0),r1,options);
27  rOptReg = fminunc(@(r) energyCappedNanotube(r,r1(ceil(n/2)),m,regPar),r1,
   options);
28
29  %output
30  DeltaE_rOptAbs_to_r1 = energyCappedNanotube(rOptAbs,r1(ceil(n/2)),m,0) -
   energyCappedNanotube(r1,r1(ceil(n/2)),m,0)
31  DeltaE_rOptReg_to_minimum = energyCappedNanotube(rOptReg,r1(ceil(n/2)),m,0) -
   E_0

```

```

32 DeltaE_rOptAbs_to_minimum = energyCappedNanotube(rOptAbs, r1(ceil(n/2)),m,0) -
    E_0
33
34 %development of the energy of r1 with growing m
35 s=2:2:m;
36 t=E_dif(s/2);
37 figure(1)
38 plot(s,t);
39 xlabel('size of support(2m+1) for perturbed radii')
40 ylabel('\Delta E')
41 title('alternating decreasing perturbations')
42
43 %if axes are determined they are adjusted to the values n=101, m=46, c0=1e-6
44
45 %comparison of only initial perturbation c0 with different perturbations
    depending on t
46 figure(2)
47 rI = rManuell .*ones(n,1);
48 rI(ceil(n/2)) = rManuell + c0;
49 subplot(5,2,1)
50 plot(rI-rManuell, 'k');
51 xlabel('Index der Radien in r_{c0}');
52 ylabel('r_{c0}-r^{Min}');
53 text(-30, 0, 'r_{c0}')
54 axis([0 101 -1.2*1e-6 1.2*1e-6])
55 [~,~,beta] = energyCappedNanotube(rI,r1(ceil(n/2)),m,0);
56 subplot(5,2,2);
57 plot(2*pi/3-beta, 'k')
58 xlabel('Index des \beta-Winkels')
59 ylabel('2\pi/3-\beta')
60 axis([0 101 -0.2*1e-6 0.8*1e-6])
61 j=3;
62 for t=[2.0 1.5 1.2 1.0] %exponent for calculation of c
63     E_0 = energyCappedNanotube(rManuell*ones(n,1),rManuell,m,0); %energy
        minimum for unperturbed nanotube
64     E_k = zeros(ceil(m/2),1);
65     E_dif=zeros(ceil(m/2),1);
66     for k = 2:2:m
67         c = c0 * (1-abs(-k:k).^t./(k+1)^t) .* (-1).^(-k:k); %vector of
            perturbations
68         r1 = rManuell .* ones(n,1);
69         r1(ceil(n/2)-k:ceil(n/2)+k) = r1(ceil(n/2)-k:ceil(n/2)+k) + c';
70         E_k(k/2) = energyCappedNanotube(r1,r1(ceil(n/2)),m,0); %energy of
            system with 2*k perturbed radii
71         E_dif(k/2) = E_k(k/2)-E_0;
72     end
73     [~,~,alpha3,beta3] = energyCappedNanotube(r1,r1(ceil(n/2)),m,0);
74     subplot(5,2,j)
75     plot(r1-rManuell, 'k');
76     xlabel('Index der Radien in r1');
77     ylabel('r1-r^{Min}');
78     text(-30, 0, ['t=',num2str(t)])
79     axis([0 101 -1.2*1e-6 1.2*1e-6])
80     subplot(5,2,j+1);
81     plot(2*pi/3-beta3, 'k')
82     xlabel('Index des \beta-Winkels')
83     ylabel('2\pi/3-\beta')
84     axis([0 101 -0.2*1e-8 1.8*1e-8])
85     j=j+2;

```

```

86 end
87
88 %plot of the constructed r1 with its angles alpha and beta
89 figure(3)
90 subplot(3,1,1)
91 plot(r1-rManuell, 'k');
92 xlabel('number of radius');
93 ylabel('r1-rManuell');
94 axis([0 101 -1.2*1e-6 1.2*1e-6])
95 title('r1')
96 [~,~,alpha,beta] = energyCappedNanotube(r1,r1(ceil(n/2)),m,0);
97 subplot(3,1,2)
98 plot(2.066360758877635-alpha, 'k');
99 axis([0 101 -1.2*1e-6 1.2*1e-6]);
100 title('\alpha_{r1}');
101 xlabel('index of \alpha');
102 ylabel('\alpha_{min} - \alpha_{r1}');
103 subplot(3,1,3);
104 plot(2*pi/3-beta, 'k')
105 axis([0 101 -0.2*1e-8 1.8*1e-8])
106 xlabel('index of \beta')
107 ylabel('2\pi/3 - \beta_{r1}');
108 title('\beta_{r1}');
109
110 %comparison of the two optimised radii and their angles, especially beta
111 figure(4)
112 subplot(3,2,1)
113 plot(rOptReg);
114 xlabel('number of radius');
115 ylabel('radius');
116 title('rOptReg')
117 [~,~,alpha1,beta] = energyCappedNanotube(rOptReg,r1(ceil(n/2)),m,0);
118 subplot(3,2,3)
119 plot(alpha1/2/pi*3);
120 axis([0 101 0.9866142 0.986615]);
121 title('\alpha_{Reg}');
122 subplot(3,2,5);
123 semilogy(1-beta/2/pi*3)
124 title('1-\beta_{Reg}*3/(2\pi)')
125 subplot(3,2,2)
126 plot(rOptAbs);
127 xlabel('number of radius');
128 ylabel('radius');
129 title('rOptAbs')
130 [~,~,alpha1,beta] = energyCappedNanotube(rOptAbs,r1(ceil(n/2)),m,0);
131 subplot(3,2,4)
132 semilogy(alpha1/2/pi*3)
133 axis([0 101 0.9866142 0.986615]);
134 title('\alpha_{Abs}');
135 subplot(3,2,6)
136 semilogy(1-beta/2/pi*3)
137 title('1-\beta_{Abs}*3/(2\pi)')
138
139 end
140
141
142
143 function [E,DE,alpha1,beta] = energyCappedNanotube( r, r0, m, reg )
144

```

```

145 % r = vertical vector of nanotube radii; r(1) is the one furthest left, r(n) is
      the one furthest right
146 % r0 = value of radius with fixed perturbation
147 % m = number of maximum allowed perturbations on the left and right side of
      fixed perturbation
148 % reg = parameter for regularisation of v3
149
150 n=length(r); %number of nanotube radii
151 r(ceil(n/2))=r0; %central radius owns fixed perturbation; r0 = sqrt(3.5+5.5/
      sqrt(5)) would be radius of the half C_{60}-cap
152
153 if reg > 0
154     v3 = @(gamma) sqrt(reg+(gamma-2*pi/3).^2);
155     v3Prime = @(gamma) (gamma-2*pi/3)./v3(gamma);
156 else
157     v3 = @(gamma) abs(gamma-2*pi/3);
158     v3Prime = @(gamma) sign(gamma-2*pi/3);
159 end
160
161 % periodic boundary condition
162 rc1 = r(end); % left radius
163 rc2 = r(1); % right radius
164
165
166 % compute all angles (alpha1 is angle between two adjacent radii in left
      direction, alpha2 in right direction, beta in between two nonadjacent radii
      )
167 g = @(x) sqrt(4.*x.^2-1);
168 gPrime = @(x) 4.*x./g(x);
169 alpha1 = acos((-sin(pi/5)*g(r)+cos(pi/5)+1)/2);
170 alpha2 = acos((-sin(pi/5)*g(r)+cos(pi/5)+1)/2);
171 h = @(x,y) g(x).*g(y);
172 hPrime1 = @(x,y) 4*x.*g(y)./g(x);
173 hPrime2 = @(x,y) 4*y.*g(x)./g(y);
174 f = @(a,b,c) (1+2*cos(pi/5)+4*b.^2-sin(pi/5)*(g(a)+2*g(b)+g(c))+h(a,c)-cos(pi
      /5)*(h(a,b)+h(b,c)))/4;
175 fPrime1 = @(a,b,c) (-sin(pi/5)*gPrime(a)+hPrime1(a,c)-cos(pi/5)*hPrime1(a,b))
      /4;
176 fPrime2 = @(a,b,c) (8*b-2*sin(pi/5)*gPrime(b)-cos(pi/5)*(hPrime2(a,b)+hPrime1(b
      ,c)))/4;
177 fPrime3 = @(a,b,c) (-sin(pi/5)*gPrime(c)+hPrime1(c,a)-cos(pi/5)*hPrime1(c,b))
      /4;
178 z = @(a,b) sqrt(1-cos(pi/5)/2-a.^2-b.^2+sin(pi/5)*(g(a)+g(b))/2+cos(pi/5)/2*h(a
      ,b));
179 zPrime1 = @(a,b) (-2*a+sin(pi/5)/2*gPrime(a)+cos(pi/5)/2*hPrime1(a,b))/2./z(a,b
      );
180 zPrime2 = @(a,b) zPrime1(b,a);
181 fValues = f([rc1;r(1:end-1)],r,[r(2:end);rc2]);
182 zValuesM = z([rc1;r(1:end-1)],r);
183 zValuesP = z(r,[r(2:end);rc2]);
184 beta = acos(fValues-zValuesM.*zValuesP);
185
186
187 % compute energy and its derivatives
188 E = 10*(sum(v3(alpha1))+sum(v3(alpha2))+sum(v3(beta)));
189 DE = zeros(size(r));
190 dalpha1_dr = sin(pi/5)/2*gPrime(r)./sqrt(1-(-sin(pi/5)*g(r)+cos(pi/5)+1).^2/4);
191 DE = v3Prime(alpha1).*dalpha1_dr;
192 dalpha2_dr = sin(pi/5)/2*gPrime(r)./sqrt(1-(-sin(pi/5)*g(r)+cos(pi/5)+1).^2/4);

```

```

193 DE = DE + v3Prime(alpha2).*dalpha2_dr;
194 dbeta_dr_im1 = -(fPrime1([rc1;r(1:end-1)],r,[r(2:end);rc2])-zPrime1([rc1;r(1:
    end-1)],r).*zValuesP)./sqrt(1-(fValues-zValuesM.*zValuesP).^2);
195 dbeta_dr_i = -(fPrime2([rc1;r(1:end-1)],r,[r(2:end);rc2])-zPrime2([rc1;r(1:end
    -1)],r).*zValuesP-zValuesM.*zPrime1(r,[r(2:end);rc2]))./sqrt(1-(fValues-
    zValuesM.*zValuesP).^2);
196 dbeta_dr_ip1 = -(fPrime3([rc1;r(1:end-1)],r,[r(2:end);rc2])-zValuesM.*zPrime2(r
    ,[r(2:end);rc2]))./sqrt(1-(fValues-zValuesM.*zValuesP).^2);
197 DE(1:end-1) = DE(1:end-1) + v3Prime(beta(2:end)).*dbeta_dr_im1(2:end);
198 DE(end) = DE(end) + v3Prime(beta(1)).*dbeta_dr_im1(1);
199 DE = DE + v3Prime(beta).*dbeta_dr_i;
200 DE(1) = DE(1) + v3Prime(beta(end)).*dbeta_dr_ip1(end);
201 DE(2:end) = DE(2:end) +v3Prime(beta(1:end-1)).*dbeta_dr_ip1(1:end-1);
202 DE = 10*DE;
203
204 %radii which must not change their values
205 DE(ceil(n/2)) = 0; %fixed perturbation at ceil(n/2)
206 %radii which should not be part of the support
207 for k =1:floor(n/2)-m
208     DE(k)=0;
209 end
210 for k =ceil(n/2)+m+1:n
211     DE(k)=0;
212 end
213
214 end

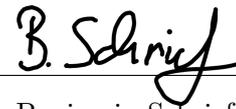
```

Quellcode A.1: Vollständiger Quellcode des verwendeten Programms

Plagiatserklärung

Hiermit versichere ich, *Benjamin Schrief*, dass die vorliegende Arbeit mit dem Titel *Variationelle Analysis von Carbonnanoröhren und Störungen von ihnen - variational analysis of carbon nanotubes and their perturbation* selbstständig verfasst worden ist, dass keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt worden sind und dass die Stellen der Arbeit, die anderen Werken – auch elektronischen Medien – dem Wortlaut oder Sinn nach entnommenen wurden, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Münster, 7. November 2022



Benjamin Schrief

Ich erkläre mich mit einem Abgleich der Arbeit mit anderen Texten zwecks Auffindung von Übereinstimmungen sowie mit einer zu diesem Zweck vorzunehmenden Speicherung der Arbeit in einer Datenbank einverstanden.

Münster, 7. November 2022



Benjamin Schrief