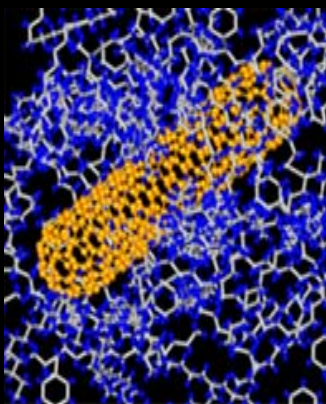


ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

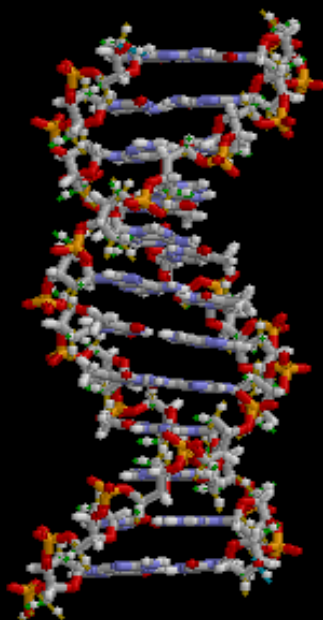
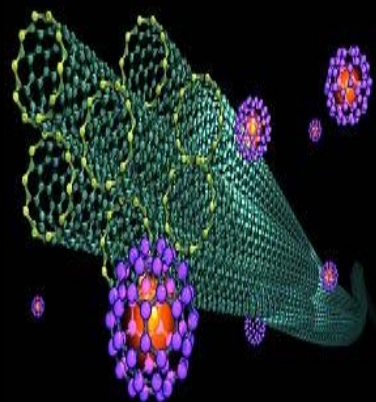
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ
ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΑΤΑΚΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟ DNA ΚΑΙ ΑΛΛΕΣ ΣΥΝΑΦΕΙΣ ΔΟΜΕΣ**



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΑΡΓΑΡΙΤΑΣ ΔΗΜΑΚΟΓΙΑΝΝΗ



ΑΘΗΝΑ 2011

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας
μονοδιαστάτων ατάκτων συστημάτων:
εφαρμογή στο DNA και άλλες συναφείς δομές

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΜΑΡΓΑΡΙΤΑΣ Ι. ΔΗΜΑΚΟΓΙΑΝΝΗ

ΑΘΗΝΑ 2011

Στους γονείς μου, Γιάννη και Ελένη

Πρόλογος

Το παρόν διδακτορικό εκπονήθηκε στον Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών στο χρονικό διάστημα Ιούνιος 2008 - Δεκέμβριος 2011. Κύριος επιβλέπων του διδακτορικού ήταν ο Καθηγητής Γ. Π. Τριμπέρης, στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτερες ευχαριστίες μου τόσο για την ανάθεση του θέματος όσο και για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρέιχε καθόλη τη διάρκεια του διδακτορικού μου. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα για το χρόνο που αφιέρωσε και τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Επίκ. Καθηγητή Κ. Σιμσερίδη για την πολύτιμη βοήθεια και τη συνεργασία μας το τελευταίο διάστημα, καθώς και την Δρ. Μ. Τσέτσερη για τις συζητήσεις μας και τις χρήσιμες συμβουλές της σε κάποιο στάδιο του διδακτορικού.

Ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής Αναπλ. Καθηγητή Α. Μαλάκη και Αναπλ. Καθηγητή Ι. Χατζηαγαπίου. Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή Π. Βαρώτσο, τον Καθηγητή Ν. Στεφάνου, τον Ερευνητή Α' του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος Σ. Θάνο, και τον Επίκ. Καθηγητή Κ. Σιμσερίδη για τη συμμετοχή τους στην Επταμελή Συμβουλευτική Επιτροπή και το ενδιαφέρον τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Δρ. Α. Ζώρα, τον Δρ. Ν. Φυτά, Δρ. Γ. Γκατζούνη και ιδιαίτερα τον συμφοιτητή μου υποψ. Διδάκτορα Χ. Τσερκέζη για το ενδιαφέρον τους και τη βοήθειά τους σε ζητήματα που προέκυψαν καθόλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών, καθώς και όλο το προσωπικό του τομέα.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για τη συμπαράσταση και την υπομονή τους καθ'ολη τη διάρκεια της πανεπιστημιακής μου εκπαίδευσης.

Μ. Ι. Δ.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια καινοτόμες εφαρμογές στον τομέα της νανοτεχνολογίας έχουν στρέψει το ενδιαφέρον στις ιδιότητες μεταφοράς των μονοδιάστατων (1D) συστημάτων. Νανοσωλήνες άνθρακα, νανοςύρματα και αγωγίμα οργανικά μόρια, όπως το DNA, ή και πολυμερή αποτελούν τα πλέον υποσχόμενα 1D συστήματα για νανοτεχνολογικές εφαρμογές. Το DNA θεωρείται ‘στοιχείο-κλειδί’ στην “bottom-up” νανοτεχνολογία. Οι μοναδικές ιδιότητες του DNA, το καθιστούν ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία στο πεδίο των μοριακών νανοκατασκευών και νανοδιατάξεων. Ήδη μόρια DNA χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία DNA λαβίδων (tweezers) και walking devices, σε μοριακούς διακόπτες και μνήμες, DNA αισθητήρες, νανοςύρματα και λογικά κυκλώματα ως και DNA υπολογιστικές μηχανές. Επίσης, η εφαρμογή πολυμερικών ινών και νανοσωλήνων ως στοιχεία νανοηλεκτρονικών διατάξεων αποτελεί πρόκληση στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Λεπτά υμένια από πολυμερισμένες νανοίνες έχουν επιδείξει εξαιρετική απόδοση, όσων αφορά την ευαισθησία και το χρόνο απόκρισής τους, κατά τη χρήση τους ως αισθητήρες αερίων, ενώ αγωγίμα νανοςύρματα μετά από ηλεκτροχημικό πολυμερισμό έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως νανοακίδες σε οθόνες.

Η γνώση των μηχανισμών μεταφοράς που είναι υπεύθυνοι για τη μετρούμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να καταστήσει τους ερευνητές ικανούς να χρησιμοποιήσουν αυτά τα υλικά σε επαναστατικές εφαρμογές ή και στη βελτίωση των ήδη υπαρχουσών. Ως εκ τούτου ένας συνεχώς αυξανόμενος αριθμός πειραμάτων και θεωρητικών διερευνήσεων αναφέρεται στις ηλεκτρικές ιδιότητες μονοδιάστατων συστημάτων. Η πιθανή ύπαρξη ‘αταξίας’ στα συστήματα αυτά καθώς και η ισχυρή αλληλεπίδραση των φορτισμένων φορέων με το ‘πλέγμα’ μπορούν να έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία εντοπισμένων καταστάσεων καθώς και την αυτοπαγίδευση του φορέα. Τα παραπάνω επηρεάζουν δραματικά το μηχανισμό μεταφοράς, και συνεπώς τη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υλικού. Η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας εξαρτάται επίσης από εξωγενείς παράγοντες όπως η μεταβολή της θερμοκρασίας και του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται διερευνήσεις της συμπεριφοράς της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του ηλεκτρικού πεδίου υλικών τα οποία εμφανίζουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Ωστόσο, οι προτεινόμενες ερμηνείες των παρατηρούμενων συμπεριφορών γίνονται κυρίως σε φαινομενολογική βάση και μέχρι σήμερα υπάρχει κενό λεπτομερούς θεωρητικής ανάλυσης η οποία να λαμβάνει αναλυτικά υπόψη τόσο την αταξία όσο και το είδος των φορέων και να καταλήγει σε αναλυτικές εκφράσεις για την εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από το ηλεκτρικό πεδίο. Η παρούσα διατριβή φιλοδοξεί να καλύψει αυτό το κενό.

Αντικείμενο της διατριβής είναι η μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μονοδιαστάτων ατάκτων συστημάτων στα οποία η μεταφορά φορτίου γίνεται με άλματα μικρών πολαρονίων. Η σχετική διερεύνηση παρουσιάζεται σε τρία κεφάλαια.

Στο **Κεφάλαιο 1** μελετάται η **ωμική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μονοδιαστάτων ατάκτων συστημάτων**. Παρουσιάζονται οι συνθήκες κάτω από τις οποίες δημιουργείται ένα μικρό πολαρόνιο και οι μικροσκοπικοί μηχανισμοί μεταφοράς του. Το “Γενικευμένο Μοριακό Κρυσταλλικό Μοντέλο”, το οποίο αποτελεί ένα ρεαλιστικό μοντέλο για την περιγραφή της κίνησης του μικρού πολαρονίου σε άτακτα συστήματα, χρησιμοποιείται μαζί με τη “Θεωρία της γραμμικής απόκρισης” για τον υπολογισμό της ‘μικροσκοπικής’ αγωγιμότητας ενός άτακτου συστήματος, τόσο για την περιοχή των υψηλών όσο και χαμηλών θερμοκρασιών, εφαρμόζοντας χαμηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία (ωμική συμπεριφορά). Για τη μετάβαση από τη ‘μικροσκοπική’ ανάλυση στον υπολογισμό της ‘μακροσκοπικά’ μετρούμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η Θεωρία Διαφυγής είναι το ‘εργαλείο’ που χρησιμοποιείται. Οι γενικές αρχές της Θεωρίας Διαφυγής παρουσιάζονται συνοπτικά. Παρά το γεγονός ότι η απουσία των συσχετισμών μεταξύ των διαδοχικών αλμάτων του φορέα είναι μια αποδεκτή πρώτη προσέγγιση, λαμβάνοντας υπόψη ότι σε ένα άτακτο σύστημα οι ενέργειες των ‘πλεγματικών’ σημείων δεν είναι ίδιες, επηρεάζοντας τα εισερχόμενα αλλά και εξερχόμενα άλματα προς και από αυτά, διερευνάται η επίδραση αυτών των συσχετισμών στη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ως μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση. Η θεωρητική ανάλυση που παρουσιάζεται οδηγεί σε αναλυτικά αποτελέσματα για την εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία, τόσο για την περιοχή των υψηλών όσο και για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, λαμβάνοντας υπόψη φαινόμενα συσχετισμών.

Καθώς, η πολυπλοκότητα της δομής του DNA είναι πιθανό να ευνοεί φαινόμενα συσχετισμών μεταξύ των διαδοχικών αλμάτων των φορέων, τα αναλυτικά αποτελέσματα της προηγούμενης διερεύνησης εφαρμόζονται με επιτυχία στα πλέον αξιόπιστα πειραματικά δεδομένα αναφορικά με τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγω-

γιμότητας στις υψηλές θερμοκρασίες και αποκαλύπτεται η επίδραση των συσχετισμών στη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας και στη μέγιστη απόσταση μετάβασης των φορέων.

Στο **Κεφάλαιο 2** μελετάται η **μη-ωμική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των μονοδιαστάτων ατάκτων συστημάτων**. Στην ανάλυση του προηγούμενου κεφαλαίου το ηλεκτρικό πεδίο θεωρείται ότι δρά απλώς ως ‘οδηγός δύναμη’ (driving force) στο σύστημα, δηλαδή ότι είναι αρκετά χαμηλής έντασης με αποτέλεσμα η αγωγιμότητα να εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία (ωμική συμπεριφορά) και τα άλματα του φορέα να διεγείρονται μόνο θερμικά (thermally-assisted hopping). Στην περίπτωση που το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι μέτριας έντασης τότε συμβάλλει αποφασιστικά στη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παράλληλα με τη θερμοκρασία προκαλώντας τη μετάβαση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την ωμική στη μη-ωμική συμπεριφορά. Η θεωρητική ανάλυση καταλήγει στην αναλυτική έκφραση για την εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της μέγιστης απόστασης μετάβασης από τη θερμοκρασία και μέτριας έντασης ηλεκτρικό πεδίο, τόσο για τις υψηλές όσο και για τις χαμηλές θερμοκρασίες, αγνοώντας ή και λαμβάνοντας υπόψη τους συσχετισμούς.

Τα αποτελέσματα της θεωρητικής ανάλυσης εφαρμόζονται με επιτυχία σε πειραματικά δεδομένα που αφορούν τη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας 1D πολυμερών.

Στο **Κεφάλαιο 3** μελετάται η **επίδραση υψηλής έντασης ηλεκτρικών πεδίων στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των μονοδιαστάτων ατάκτων συστημάτων**. Η προηγούμενη διερεύνηση γενικεύεται με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης ηλεκτρικών πεδίων οποιασδήποτε έντασης στη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και ιδιαίτερα την επίδραση υψηλής έντασης ηλεκτρικών πεδίων, παράλληλα με τη θερμοκρασία. Λαμβάνοντας υπόψη την ‘κατευθυντικότητα’ του ηλεκτρικού πεδίου στο μηχανισμό μεταφοράς διερευνάται με αριθμητικούς υπολογισμούς η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσία υψηλής έντασης ηλεκτρικών πεδίων, ο ανταγωνιστικός ή συνεργατικός ρόλος του ηλεκτρικού πεδίου με τη θερμοκρασία, καθώς και η επίδραση της πυκνότητας καταστάσεων και της χωρικής έκτασης της κυματοσυνάρτησης του μικρού πολαρονίου, τόσο για τις υψηλές όσο και για τις χαμηλές θερμοκρασίες.

Στο Παράρτημα Α’ παρουσιάζεται η επίδραση των συσχετισμών στη μη-ωμική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας 3D ατάκτων συστημάτων δεδομένου ότι μέχρι σήμερα δεν είχε παρουσιαστεί στη διεθνή βιβλιογραφία.

Abstract

In the present thesis, we investigate the effect of the temperature and the electric field on the electrical conductivity of one-dimensional (1D) disordered systems due to phonon-assisted hopping of small polarons. The microscopic transport mechanism is treated within the framework of the Generalized Molecular Crystal Model and the Kubo formula. Percolation theoretical arguments lead to analytical expressions for the macroscopic behavior of the electrical conductivity and the maximum hopping distance, taking into account the effect of correlations, at high (multiphonon-assisted hopping) and low (few phonon-assisted hopping) temperatures, under the influence of low electric fields (ohmic behavior). The analytical results obtained are applied to the experimental data reported on the strong temperature dependence of the electrical conductivity of DNA molecules, observed at high temperatures. Our results reproduce satisfactorily the experimental data reported on λ - DNA and poly(dA)-poly(dT) DNA molecules, considering DNA as a one-dimensional disordered molecular wire in which small polarons are the charge carriers, and the estimated values for the maximum hopping distances indicate that correlation effects are probably responsible for the long range charge transport observed in DNA.

Analytical expressions for the temperature and the (moderate) electric field dependence of the conductivity and the maximum hopping distance, at high and low temperatures, are also obtained. Our results are successfully applied to recent experimental findings on 1D polydiacetylene (PDA-PTS) samples for a wide temperature range and moderate electric fields. Our theoretical analysis reveals the effect of correlations on the non-ohmic behavior of the small polaron hopping conductivity.

Finally, our theoretical analysis is generalized in order to investigate the effect of electric fields of any intensity on the behavior of the electrical conductivity, and especially the effect of strong electric fields, along with the temperature. Taking into account the ‘directionality’ imposed by the electric field on the transport

mechanism, we investigate, applying numerical calculations, the behavior of the conductivity under the influence of strong electric fields. The competitive role of the electric field and the temperature, for high and low temperatures, is revealed. The influence of the density of states and the localization length on the small polaron hopping conductivity in 1D disordered systems is also presented.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	v
Abstract	ix
1 ΩΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΑΤΑΚΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	1
1.1 Μικροσκοπική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας	1
1.1.1 Το μικρό πολαρόνιο	2
1.1.2 'Γενικευμένο Μοριακό Κρυσταλλικό Μοντέλο' -Υπολογισμός του ενδογενούς ρυθμού μετάβασης	7
1.2 Μακροσκοπική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας	13
1.2.1 Θεωρία Διαφυγής	13
1.2.2 Υπολογισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσία συσχετισμών	19
1.2.2.1 Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών	19
1.2.2.2 Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών	25
1.3 Σύνοψη αποτελεσμάτων-Σχόλια	31
1.4 Διερεύνηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μορίων DNA	35
1.4.1 Το DNA στον κόσμο των υλικών	35
1.4.2 Εφαρμογή στην ερμηνεία της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μορίων DNA	42
2 ΜΗ-ΩΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙ- ΜΟΤΗΤΑΣ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΑΤΑΚΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	57

2.1	Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από μέτριας έντασης ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία	57
2.1.1	Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών	60
2.1.2	Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών	64
2.2	Επίδραση των συσχετισμών στη μη-ωμική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας	67
2.2.1	Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών	67
2.2.2	Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών	71
2.3	Σύνοψη αποτελεσμάτων-Σχόλια	73
2.4	Διερεύνηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ατάκτων πολυμερών	75
3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΠΕΔΙΩΝ ΣΤΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΑΤΑΚΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	85
3.1	Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από υψηλής έντασης ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία	85
3.1.1	Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών	86
3.1.2	Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών	91
3.2	Αποτελέσματα-Σχόλια	97
	ΑΝΤΙ ΕΠΙΛΟΓΟΥ	113
A'	Επίδραση των συσχετισμών στη μη-ωμική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας 3D ατάκτων συστημάτων	115
A'.1	Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών	115
A'.2	Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών	116
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	119

Κεφάλαιο 1

ΩΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΑΤΑΚΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

1.1 Μικροσκοπική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Άτακτα ή άμορφα ονομάζονται τα μη-κρυσταλλικά υλικά που χαρακτηρίζονται από έλλειψη περιοδικότητας σε μακροσκοπική κλίμακα. Ενώ υπάρχουν κάποιοι τοπικοί σχηματισμοί γειτονικών ατόμων στο υλικό, οι οποίοι προτιμώνται από άλλους, δεν υπάρχει τάξη που να εκτείνεται σε μεγάλη έκταση. Ειδικά, η απουσία ‘ευρείας έκτασης’ τάξης, η πιθανή παρουσία ‘κενών’, ορίων άλλων συστατικών ή προσμίξεων, συνεισφέρουν στην επιβολή ενός ‘πεδίου αταξίας’ (disorder field) πάνω στο ‘κυρίαρχο συστατικό’ του συστήματος. Έτσι, το περιβάλλον που επιδρά στον φορέα καθώς κινείται μεταξύ ‘σχεδόν-ισοδύναμων’ σημείων, γενικά αλλάζει. Η ύπαρξη του ‘πεδίου αταξίας’, γεννά ορισμένα ερωτηματικά, όπως:

Πώς επηρεάζεται η κίνηση ενός φορέα μεταξύ δύο γειτονικών σημείων, όταν αυτά δεν είναι ισοδύναμα; Για μεγάλη αταξία ο φορέας εντοπίζεται, δηλαδή καθίσταται ανίκανος να κινηθεί για $T = 0\text{K}$ [1].

Αν ο φορέας μπορέσει να κινηθεί, αυξάνοντας τη θερμοκρασία, σε ποιο σημείο θα κινηθεί; Δηλαδή ποιά διαδρομή θα ακολουθήσει και πόσο γρήγορα θα κινηθεί; Αυτό αποτελεί την κεντρική ερώτηση στη ‘Θεωρία Διαφυγής’ (Percolation Theory).

Τέλος, σε τί βαθμό μπορεί η παρουσία ενός φορέα σε ένα τέτοιο σύστημα να αλλάξει την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το πλεγματοειδές σημείο στο οποίο εγκα-

θίσταται αλληλεπιδρώντας ισχυρά με αυτό; Η απάντηση στο ερώτημα αυτό εισάγει την έννοια της ‘αυτοπαγίδευσης’ (self-trapping) ενός φορέα.

Τα ‘πλεγματικά’ σημεία των συνιστώντων το σύστημα συστατικών είναι κατανεμημένα ‘τυχαία’ με αποτέλεσμα τη δημιουργία εντοπισμένων καταστάσεων οι οποίες λειτουργούν ως παγίδες των φορτισμένων φορέων. Παράλληλα η τυχειότητα του ενεργειακού περιβάλλοντος κάθε ‘πλεγματικού’ σημείου επιβάλλει ‘αταξία’ στις τοπικές ενέργειες του φορέα σε κάθε ‘πλεγματικό’ σημείο, δηλαδή στην ενέργεια που θα είχε ο φορέας σε αυτό εξ αιτίας του περιβάλλοντός του εάν δεν επηρέαζε την κατάσταση του ‘πλεγματικού’ σημείου που τον φιλοξενεί. Εάν η αλληλεπίδραση με το πλέγμα είναι ιδιαίτερα ισχυρή, με αποτέλεσμα να εντοπίζεται τοπικά σε μικρή έκταση, καθώς και η δυνατότητά του να μεταφέρεται από ‘πλεγματικό’ σημείο σε ‘πλεγματικό’ σημείο, θερμικά υποβοηθούμενος, μεταφέροντας την παραμόρφωση του σημείου από το οποίο προήλθε στο νέο ‘πλεγματικό’ σημείο, δίνει στο φορέα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ενός ψευδοσωμάτιου το οποίο ονομάζεται “μικρό πολαρόνιο”. Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο παρουσιάζονται οι συνθήκες κάτω από τις οποίες δημιουργείται ένα μικρό πολαρόνιο και οι μικροσκοπικοί μηχανισμοί μεταφοράς του από ένα ‘πλεγματικό’ σημείο σε ένα άλλο. Παρουσιάζεται επίσης το Γενικευμένο Μοριακό Κρυσταλλικό Μοντέλο (G.M.C.M) που αποτελεί ένα ρεαλιστικό μοντέλο για την περιγραφή της κίνησης του μικρού πολαρονίου σε άτακτα συστήματα. Το μοντέλο αυτό, μαζί με την εφαρμογή της “Θεωρίας της γραμμικής απόκρισης”, η οποία καταλήγει στον τύπο του Kubo, οδηγεί στον υπολογισμό της μικροσκοπικής αγωγιμότητας ενός άτακτου συστήματος, σ_{ij} , κατα τη μετάβαση του μικρού πολαρονίου από ένα ‘πλεγματικό’ σημείο i σε ένα ενεργειακά μη-ισοδύναμο j , σε απόσταση r_{ij} , και τελικά στον ενδογενή ρυθμό μετάβασης του φορέα, γ_{ij} , που διαφοροποιείται εξ αιτίας του διαφορετικού τρόπου ενεργοποίησης του μηχανισμού μεταφοράς του μικρού πολαρονίου ανάλογα με την περιοχή θερμοκρασιών στην οποία αναφερόμαστε.

1.1.1 Το μικρό πολαρόνιο

Ο L. D. Landau [2] ήταν ο πρώτος που εισήγαγε την έννοια της ‘αυτοπαγίδευσης’ του ηλεκτρονίου ως τη διαδικασία κατά την οποία το ηλεκτρόνιο εντοπίζεται σε μια περιοχή του χώρου λόγω της ηλεκτροστατικής φύσεως αλληλεπίδρασής του με τα ιόντα ενός πολικού κρυστάλλου. Η επίδραση των δυνάμεων Coulomb μεταξύ του φορέα και των ιόντων οδηγεί στην εμφάνιση πόλωσης στον κρύσταλλο και τον σχηματισμό πηγαδιού δυναμικού με τελικό αποτέλεσμα τον εντοπισμό του φορέα. Ο όρος “polaron” προήλθε αρχικά από ένα τέτοιο μοντέλο, στο οποίο το πηγάδι δυναμικού

δημιουργείται αποκλειστικά από την αλληλεπίδραση μεταξύ του φορέα και των διπλών του οπτικού κλάδου ενός πολικού κρυστάλλου.

Ωστόσο, η έννοια της ‘αυτοπαγίδευσης’ δεν περιορίζεται σε πολικούς κρυστάλλους. Σε μη-πολικούς κρυστάλλους η ισχυρή αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-πλέγματος σε τοπική κλίμακα οδηγεί στη δημιουργία ενός περιοριστικού δυναμικού στο οποίο ο φορέας ‘αυτοπαγιδεύεται’ καταλαμβάνοντας δέσμιες καταστάσεις. Ο φορέας μεταφέρεται με άλματα (hopping) θερμικά υποβοηθούμενος από φωνόνια από ‘πλεγματικό’ σημείο σε ‘πλεγματικό’ σημείο αναιρώντας την παραμόρφωση του προηγούμενου και επιβάλλοντας παραμόρφωση στο νέο σημείο στο οποίο μεταφέρεται. Εάν η κυματοσυνάρτηση του φορέα είναι εντοπισμένη σε ένα ‘πλεγματικό’ σημείο, το οιονεί αυτό σωματίδιο χαρακτηρίζεται ως μικρό πολαρόνιο.

Ο N. F. Mott [3] χρησιμοποίησε ένα απλουστευμένο μοντέλο προκειμένου να υπολογίσει την ενέργεια δέσμευσης (binding energy), E_b , και την ενέργεια άλματος του πολαρονίου (polaron hopping energy), W_H , σε ένα μονοδιάστατο πλέγμα του οποίου τα ‘πλεγματικά’ σημεία αποτελούνται από ίδια διατομικά μόρια που ταλαντώνονται. Η ταλαντωτική ενέργεια του i -μορίου ($i=1, 2$), χωρίς την προσθήκη κάποιου ηλεκτρονίου, δίνεται από την εξίσωση

$$E = \frac{1}{2} M \omega_0^2 q_i^2, \quad (1.1)$$

όπου q_i περιγράφει την ενδοατομική απόσταση στο κάθε μόριο. Υποθέτοντας ότι για ένα ηλεκτρόνιο που τοποθετείται στο 1-μόριο η δυναμική του ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης με το συγκεκριμένο μόριο είναι γραμμική συνάρτηση της ενδοατομικής του απόστασης από τη θέση ισορροπίας ($-Aq_1$), η ταλαντωτική ενέργεια της μονάδας που αποτελείται από το 1-μόριο και το εξωτερικό ηλεκτρόνιο δίνεται από την εξίσωση

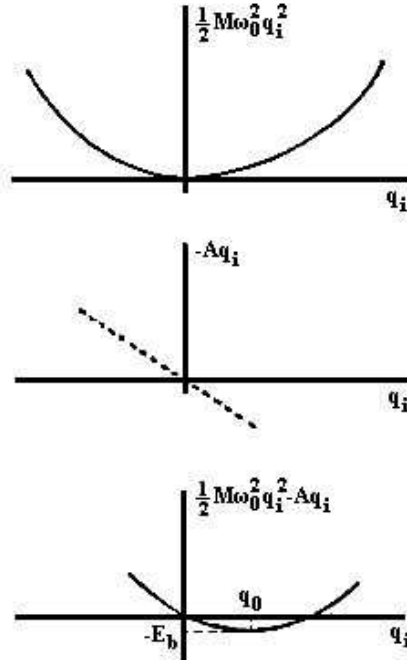
$$E = \frac{1}{2} M \omega_0^2 q_1^2 - Aq_1, \quad (1.2)$$

η οποία γίνεται ελάχιστη όταν $q_1 = q_0$, όπου

$$\left. \frac{dE}{dq_i} \right|_{q_1=q_0} = 0 \Rightarrow q_0 = \frac{A}{M \omega_0^2}, \quad (1.3)$$

Η τιμή της ενέργειας της μονάδας που αποτελείται από το 1-μόριο και το ηλεκτρόνιο, μπορεί τώρα να γραφτεί ως

$$E_{min} = \frac{1}{2} M \omega_0^2 q_0^2 - Aq_0 = -\frac{1}{2} \frac{A^2}{M \omega_0^2} = -E_b, \quad (1.4)$$



Σχήμα 1.1: Δυναμική ενέργεια συστήματος μορίου-ηλεκτρονίου.

όπου $E_b = \frac{1}{2} M \omega_0^2 q_0^2 = \frac{A^2}{2M\omega_0^2}$ η ενέργεια δέσμευσης του μικρού πολαρονίου (σχήμα 1.1).

Συνεπώς, το σύστημα μόριο-ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται ως ένας αρμονικός ταλαντωτής με μετατοπισμένο το σημείο ισορροπίας του κατά q_0 και ενέργεια ίση με

$$E = \frac{1}{2} M \omega_0^2 (q_1 - q_0)^2 - E_b. \quad (1.5)$$

Για να πηδήξει ο φορέας από το 1-μόριο στο 2-μόριο θα πρέπει τα q_1 και q_2 να είναι τέτοια ώστε η ενέργεια του ηλεκτρονίου να είναι ίδια σε καθένα από τα μόρια (coincident event). Δηλαδή,

$$Aq_1 = Aq_2 \Rightarrow q_1 = q_2 = q. \quad (1.6)$$

Οι ενέργειες που απαιτούνται ώστε τα μόρια 1 και 2 να βρεθούν σε μια διαμόρφωση τέτοια ώστε $q_1 = q_2 = q$ είναι αντίστοιχα $\frac{1}{2} M \omega_0^2 (q - q_0)^2$ και $\frac{1}{2} M \omega_0^2 q^2$, οι οποίες προστίθενται σε μια τελική ενέργεια W_H

$$W_H = \frac{1}{2} M \omega_0^2 (q - q_0)^2 + \frac{1}{2} M \omega_0^2 q^2. \quad (1.7)$$

Αυτή είναι ελάχιστη όταν

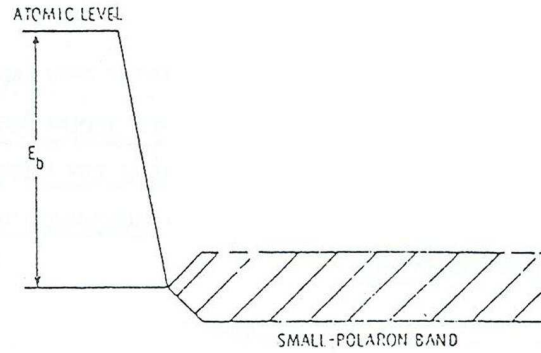
$$q = \frac{1}{2}q_0, \quad (1.8)$$

οπότε,

$$W_{H,min} = \frac{1}{4} \frac{A^2}{M\omega_0^2} = \frac{E_b}{2}. \quad (1.9)$$

Αυτή είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για την πραγματοποίηση ενός άλματος και εκφράζει την πιθανότητα ανα μονάδα χρόνου ένα ηλεκτρόνιο να πηδήσει από το ένα μόριο στο άλλο, η οποία είναι ανάλογη του $\exp(-W_H/k_B T)$.

Δεδομένου ότι το σχηματιζόμενο μικρό πολαρόνιο μπορεί να βρεθεί σε οποιαδήποτε από τις γεωμετρικά ισοδύναμες θέσεις του κρυστάλλου, αναμένεται ο σχηματισμός ενεργειακής ζώνης για το μικρό πολαρόνιο (small polaron band) (σχήμα 1.2). Από την εφαρμογή της tight binding προσέγγισης προκύπτει ότι το εύρος



Σχήμα 1.2: Ενεργειακή ζώνη μικρού πολαρονίου.

αυτής της ζώνης ισούται με το γινόμενο του ολοκληρώματος μεταφοράς, J , των ηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων επί ένα ολοκλήρωμα ταλαντωτικής επικάλυψης. Το δεύτερο ολοκλήρωμα είναι πολύ μικρό, οπότε η ενεργειακή ζώνη του μικρού πολαρονίου είναι πολύ στενή.

Γενικά, υπάρχουν δυο δυνατές προσεγγίσεις για τις ιδιοκαταστάσεις ενός φορέα σε ένα πλέγμα που δύναται να παραμορφωθεί:

- Η “Rigid Solid” προσέγγιση όπου ο φορέας κινείται διαμέσου του υλικού χωρίς να προκαλεί ουσιαστικές μετατοπίσεις των ατόμων γύρω του (weak coupling).

- Η προσέγγιση του μικρού πολαρονίου, όπου το ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά ισχυρά με το πλέγμα και προκαλεί μετατοπίσεις στα γειτονικά του άτομα (strong coupling).

Ο χρόνος που ο φορέας, ο οποίος σχετίζεται με μια ζώνη εύρους $\sim J$, μπορεί να μείνει περιορισμένος σε ένα ‘πλεγματικό’ σημείο σε έναν κρύσταλλο είναι $\sim \hbar/J$ και αυτός είναι ο διαθέσιμος χρόνος για τον φορέα ώστε να επιδράσει στο πλέγμα και να προκαλέσει αλλαγή στη θέση των γειτονικών του ατόμων. Εάν η τιμή του όρου $\sim \hbar/J$ είναι μικρή, δηλαδή ο φορέας κινείται πολύ γρήγορα, τα άτομα δεν προλαβαίνουν να αντιδράσουν στην παρουσία του φορέα και ισχύει η “Rigid Solid” προσέγγιση ακόμα και αν η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-πλέγματος είναι αρκετά ισχυρή. Αντίθετα, αν ο φορέας σπαταλά πολύ χρόνο στη γειτονιά ενός συγκεκριμένου ‘πλεγματικού’ σημείου αυτοπαγιδεύεται, η “Rigid Solid” προσέγγιση αποτυγχάνει και σχηματίζεται ένα μικρό πολαρόνιο.

Στα μη-κρυσταλλικά υλικά ο ρόλος της αταξίας είναι διττός. Από τη μία πλευρά ευθύνεται για την ύπαρξη περιοχών που εντοπίζουν τους φορείς και από την άλλη λειτουργεί ως παράγοντας αύξησης του χρόνου που ο φορέας βρίσκεται σε ένα ‘πλεγματικό’ σημείο. Συγκεκριμένα, ο χρόνος αυτός είναι $\sim \hbar/fJ$, όπου ο όρος f παίρνει την τιμή $f \sim 1$ για τον ιδανικό κρύσταλλο και η τιμή του μειώνεται καθώς αυξάνει η αταξία. Κατά συνέπεια, είναι λογικό να συμπεράνει κανείς ότι σε ένα άμορφο στερεό μερικές τουλάχιστον από τις καταστάσεις που μπορεί να καταλάβει ο φορέας θα είναι πολαρονικού τύπου. Αντίθετα, σε ένα κρυσταλλικό στερεό, η ύπαρξη μικρής αταξίας και συνεπώς εντοπισμένων καταστάσεων αποτελεί απλή ένδειξη της δημιουργίας μικρών πολαρονίων και σαφή απάντηση στο ερώτημα αυτό μπορούν να δώσουν οι μετρήσεις των ιδιοτήτων της ηλεκτρικής μεταφοράς.

Η κίνηση ενός πολαρονίου σε έναν ιδανικό κρύσταλλο μπορεί να γίνει:

1. Χωρίς αλλαγή στον πληθυσμό των φωνονίων (vibration quantum numbers). Οι μεταβάσεις του πολαρονίου σε νέες θέσεις ονομάζονται ‘διαγώνιες μεταβάσεις’ και η κίνησή του αναφέρεται ως “band-like motion”.
2. Με αλλαγή στον πληθυσμό των φωνονίων. Ο φορέας προκειμένου να κάνει ένα άλμα υποβοηθάται ενεργειακά από την ταλαντωτική ενέργεια του πλέγματος. Οι μεταβάσεις χαρακτηρίζονται ως ‘μη-διαγώνιες μεταβάσεις’ και η κίνηση αναφέρεται ως “small polaron hopping motion”.

Και οι δυο μηχανισμοί κίνησης συνεισφέρουν στην ευκινησία του μικρού πολαρονίου. Σε θερμοκρασία $T = 0\text{K}$ κυρίαρχος μηχανισμός είναι η “band-like motion”, ενώ καθώς η θερμοκρασία αυξάνει η συνεισφορά του μηχανισμού αυτού μειώνε-

ται μέχρι που για αρκετά υψηλές θερμοκρασίες η κίνηση του πολαρονίου χαρακτηρίζεται κυρίως από άλματα. Η μετάβαση από τον ένα μηχανισμό στον άλλο οφείλεται στη θερμοκρασιακή εξάρτηση του εύρους ζώνης του μικρού πολαρονίου. Το εύρος ζώνης του μικρού πολαρονίου είναι ανάλογο του Je^{-S} , όπου e^{-S} το ολοκλήρωμα ταλαντωτικής επικάλυψης και S παράμετρος που εξαρτάται από τον πληθυσμό των φωνονίων. Κατά συνέπεια, στις υψηλές θερμοκρασίες η αύξηση του όρου S συνεπάγεται μείωση του εύρους ζώνης και μετάβαση των πολαρονίων μέσω hopping.

Ωστόσο, επειδή η ζώνη του μικρού πολαρονίου είναι εξαιρετικά στενή μπορεί εύκολα κανείς να οδηγηθεί στο συμπέρασμα ότι η ύπαρξη οποιασδήποτε αταξίας θα έχει ως αποτέλεσμα η ζώνη του πολαρονίου να αποτελείται μόνο από εντοπισμένες καταστάσεις Anderson και να μην υφίσταται ο ‘band-like’ μηχανισμός κίνησης.

1.1.2 ‘Γενικευμένο Μοριακό Κρυσταλλικό Μοντέλο’ -Υπολογισμός του ενδογενούς ρυθμού μετάβασης

Για τη μελέτη της κίνησης του μικρού πολαρονίου σε ένα μοριακό κρύσταλλο ο T. Holstein [4] εισήγαγε το 1959 το “Μοριακό Κρυσταλλικό Μοντέλο” (M.C.M). Το μοντέλο αυτό είναι κατάλληλο για την περιγραφή της κίνησης του μικρού πολαρονίου σε ένα κρυσταλλικό (ordered) σύστημα όπου όλα τα ‘πλεγματικά’ σημεία είναι ενεργειακά ισοδύναμα. Αυτή η ενεργειακή ισοδυναμία εκφράζεται από τη σχέση

$$\epsilon_i(0) = \epsilon_j(0) = 0, \quad (1.10)$$

όπου με $\epsilon_i(0)$ ($\epsilon_j(0)$) συμβολίζεται η τοπική ηλεκτρονιακή ενέργεια, η οποία ορίζεται ως η ενέργεια του ηλεκτρονίου στο ‘πλεγματικό’ σημείο $\mathbf{r}_i$ ($\mathbf{r}_j$), αποτέλεσμα της επίδρασης του περιβάλλοντος, θεωρώντας ότι ο φορέας δεν επηρεάζει την κατάσταση του ‘πλεγματικού’ σημείου το οποίο τον φιλοξενεί.

Παράλληλα, σύμφωνα με το M.C.M, η σταθερά αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-πλέγματος, A , παραμένει ίδια καθώς ο φορέας κινείται από ‘πλεγματικό’ σημείο σε ‘πλεγματικό’ σημείο,

$$A_i = A_j = A. \quad (1.11)$$

Προκειμένου να μελετηθεί η κίνηση του μικρού πολαρονίου σε ένα άτακτο σύστημα, όπου οι τοπικές ηλεκτρονιακές ενέργειες διαφέρουν από ‘πλεγματικό’ σημείο σε ‘πλεγματικό’ σημείο, οι G. P. Triberis και L. R. Friedman [5–7] εισήγαγαν το “Γενικευμένο Μοριακό Κρυσταλλικό Μοντέλο” (G.M.C.M) ως γενίκευση του M.C.M. Το μοντέλο αυτό περιγράφεται συνοπτικά στη συνέχεια.

Το σύστημα αποτελείται από N διατομικά μόρια. Κάθε μόριο εκτός από το διάνυσμα θέσης του, $\mathbf{r}_i$, χαρακτηρίζεται και από μια configurational coordinate, x_i , η οποία αντιπροσωπεύει την απόκλιση της ενδοατομικής του απόστασης από τη θέση ισορροπίας. Εξαιτίας της αταξίας του συστήματος οι τοπικές ηλεκτρονικές ενέργειες δεν είναι πλέον ίδιες διαφέροντας από σημείο σε σημείο. Δηλ. σύμφωνα με το G.M.C.M,

$$\epsilon_i(0) - \epsilon_j(0) \neq 0. \quad (1.12)$$

Η ενεργειακή μη-ισοδυναμία δύο ‘πλεγματικών’ σημείων επηρεάζει την ενέργεια δέσμευσης του μικρού πολαρονίου, E_b , το οποίο εντοπίζεται διαδοχικά σε καθένα από αυτά, υπό την έννοια ότι όσο πιο χαμηλά βρίσκεται η τοπική ηλεκτρονική ενέργεια, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια δέσμευσης και συνεπώς πιο εντοπισμένη τείνει να είναι η κυματοσυνάρτηση του φορέα. Από την εξίσωση που περιγράφει την ενέργεια δέσμευσης $E_b(i) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (A_i^2 / 2M\omega_{\mathbf{k}}^2)$ είναι εμφανές ότι δεδομένης της ακαμψίας του πλέγματος, που περιγράφεται από τον όρο $M\omega_{\mathbf{k}}^2$, η διαφοροποίηση της ενέργειας δέσμευσης από ‘πλεγματικό’ σημείο σε ‘πλεγματικό’ σημείο συνεπάγεται διαφοροποίηση της σταθεράς αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-πλέγματος, $A_i \neq A_j$. Συνεπώς, οι ηλεκτρονικές ενέργειες του συστήματος ηλεκτρόνιο-απομονωμένο μόριο δίνονται από τις εξισώσεις

$$\begin{aligned} E_i(x_i) &= \epsilon_i(0) - A_i x_i \\ E_j(x_j) &= \epsilon_j(0) - A_j x_j. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Η βασική εξίσωση κίνησης για το μοντέλο G.M.C.M έχει τη μορφή

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\alpha(\mathbf{r}_i, \dots \mathbf{q}_{\mathbf{k}} \dots; t)] &= \sum_{\mathbf{k}} \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{q}_{\mathbf{k}}^2} + \frac{1}{2} M \omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{q}_{\mathbf{k}}^2 \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} A_i \mathbf{q}_{\mathbf{k}} \sin \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i + \frac{1}{4} \pi \right) + \epsilon_i(0) \right] \alpha(\mathbf{r}_i, \dots \mathbf{q}_{\mathbf{k}} \dots; t) \\ &\quad - J \sum_{\mathbf{h}} \alpha_{\mathbf{r}_i + \mathbf{h}}, \end{aligned} \quad (1.14)$$

όπου $h = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ είναι η απόσταση μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων και τα x_i έχουν εκφραστεί σε όρους κανονικών μεταβλητών $\mathbf{q}_{\mathbf{k}}$

$$x_i = \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{q}_{\mathbf{k}} \sin \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i + \frac{\pi}{4} \right). \quad (1.15)$$

Στην εξίσωση (1.14) ο όρος $\alpha(\mathbf{r}_i, \dots \mathbf{q}_{\mathbf{k}} \dots; t)$ εκφράζει τα πλάτη της συνολικής κυματοσυνάρτησης $\Psi(\mathbf{r}, \dots x_i \dots; t)$ του συστήματος, η οποία στα πλαίσια της tight-binding

προσέγγισης γράφεται ως γραμμικός συνδυασμός των τοπικών ηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων $\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i, x_i)$ στα διάφορα ‘πλεγματικά’ σημεία $\mathbf{r}_i$

$$\Psi(\mathbf{r}, \dots x_i \dots; t) = \sum_i \alpha(\mathbf{r}_i, \dots \mathbf{q}_k \dots; t) \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i, x_i). \quad (1.16)$$

Το $\mathbf{r}$ δηλώνει τη συντεταγμένη του φορέα, το h τον πλησιέστερο γείτονα ενός τυχαίου ‘πλεγματικού’ σημείου $\mathbf{r}_i$ και J είναι το ολοκλήρωμα επικάλυψης (ή μεταφοράς) μεταξύ γειτονικών μορίων που στην tight-binding θεωρία λαμβάνεται κατά προσέγγιση σταθερό ($-J$) για κάθε ζεύγος πλησιέστερων γειτόνων.

Για J πολύ μικρό η κυματική εξίσωση μπορεί να λυθεί στα πλαίσια της χρονικά εξαρτημένης θεωρίας διαταραχών. Η μηδενικής τάξης προσέγγιση, για $J = 0$, έχει ιδιοσυναρτήσεις που περιγράφονται από την εξίσωση

$$\alpha_{\mathbf{r}_i}^{(i)}(\dots \mathbf{q}_k \dots) = \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}_i} \chi^{(i)}(\dots \mathbf{q}_k \dots), \quad (1.17)$$

όπου τα $\chi^{(i)}$ ικανοποιούν την εξίσωση ιδιοτιμών της ενέργειας

$$\begin{aligned} E\chi^{(i)} &= \sum_{\mathbf{k}} \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{q}_k^2} + \frac{1}{2} M \omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{q}_k^2 \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} A_i \mathbf{q}_k \sin \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i + \frac{\pi}{4} \right) + \epsilon_i(0) \right] \chi^{(i)}, \end{aligned} \quad (1.18)$$

η οποία μπορεί ναδειχτεί ότι αντιπροσωπεύει ένα σύστημα N ανεξάρτητων ταλαντωτών (normal modes) με νέες θέσεις ισορροπίας,

$$\mathbf{q}_k^{(i)} = \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \frac{A_i}{M \omega_{\mathbf{k}}^2} \sin \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i + \frac{\pi}{4} \right). \quad (1.19)$$

Η σχέση διασποράς, που προσδιορίζει την εξάρτηση της συχνότητας του κάθε τρόπου ταλάντωσης από το κυμαάνυσμα $\mathbf{k}$ είναι

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 = \omega_0^2 + \frac{1}{2} \omega_1^2 \sum_{\mathbf{h}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{h}), \quad (1.20)$$

όπου ω_0 η αρμονική συχνότητα ταλάντωσης και $|k| = 2\pi p/N$ με p ακέραιο τέτοιο ώστε $-(N-1)/2 \leq p \leq (N-1)/2$ και N ο αριθμός των ‘πλεγματικών’ σημείων.

Οι ιδιοσυναρτήσεις του συστήματος δίνονται ως

$$\chi_{n_{\mathbf{k}}}^{(i)}(\dots \mathbf{q}_k \dots) = \prod_{\mathbf{k}} \Phi_{n_{\mathbf{k}}} \left[\left(\frac{M \omega_{\mathbf{k}}}{\hbar} \right)^{1/2} (\mathbf{q}_k - \mathbf{q}_k^{(i)}) \right], \quad (1.21)$$

όπου $\Phi_{n_{\mathbf{k}}}$ οι κανονικοποιημένες ιδιοσυναρτήσεις του αρμονικού ταλαντωτή

$$\Phi_{n_{\mathbf{k}}}(z) = (2^{n_{\mathbf{k}}} n_{\mathbf{k}}! \pi^{1/2})^{-1/2} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) H_{n_{\mathbf{k}}}(z). \quad (1.22)$$

Το $\{n_{\mathbf{k}}\}$ αντιπροσωπεύει το σύνολο των ταλαντωτικών κβαντικών αριθμών $(..., n_{\mathbf{k}}, ...)$ (vibrational quantum numbers) όταν ο φορέας καταλαμβάνει το ‘πλεγματοειδές’ σημείο με διάνυσμα θέσης $\mathbf{r}_i$ και $H_{n_{\mathbf{k}}}(z)$ είναι τα πολυώνυμα Hermite. Οι ιδιοτιμές της ενέργειας του συστήματος δίνονται από την εξίσωση

$$E_{i,\{n_{\mathbf{k}}\}} = \epsilon_i(0) - E_b(i) + \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(n_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}\right), \quad (1.23)$$

όπου

$$E_b(i) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{A_i^2}{M\omega_{\mathbf{k}}^2} \left(\frac{1}{N}\right) \sin^2\left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i + \frac{\pi}{4}\right) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{A_i^2}{2M\omega_{\mathbf{k}}^2}, \quad (1.24)$$

είναι η ενέργεια δέσμευσης του μικρού πολαρονίου η οποία εξαρτάται από το σημείο που βρίσκεται ο φορέας μέσω της σταθεράς αλληλεπίδρασης A_i .

Τελικά, οι ιδιοσυναρτήσεις μηδενικής τάξης της βασικής εξίσωσης είναι

$$\alpha_{i,\{n_{\mathbf{k}}\}}(\mathbf{r}_i \dots \mathbf{q}_{\mathbf{k}} \dots) = \delta_{\mathbf{r}_i, i} \prod_{\mathbf{k}} \Phi_{\{n_{\mathbf{k}}\}} \left[\left(\frac{M\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar} \right)^{1/2} (\mathbf{q}_{\mathbf{k}} - \mathbf{q}_{\mathbf{k}}^{(i)}) \right]. \quad (1.25)$$

Τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής του συστήματος δίνονται από την εξίσωση

$$\langle m|H|n\rangle = \langle m|H_0 + V|n\rangle = E_{i,\{n_{\mathbf{k}}\}} \delta_{ij} \delta_{\{n_{\mathbf{k}}\}, \{n_{\mathbf{k}}'\}} + \langle m|V|n\rangle,$$

όπου $|n\rangle = |i, \{n_{\mathbf{k}}\}\rangle$ οι ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής H , και H_0 η μηδενικής τάξης Χαμιλτονιανή ($J = 0$) με ιδιοτιμές $E_{i,\{n_{\mathbf{k}}\}}$ που περιγράφονται από την εξίσωση (1.23) και $\langle m|V|n\rangle$ τα στοιχεία πίνακα της διαταραχής (matrix elements of the overlap part of the Hamiltonian) που δίνονται αναλυτικά από την εξίσωση [5]

$$\begin{aligned} \langle m|V|n\rangle &= \langle \mathbf{r}_j, \{n_{\mathbf{k}}'\} | V | \mathbf{r}_i, \{n_{\mathbf{k}}\} \rangle \\ &= -J \sum_{\mathbf{h}} \delta_{\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i + \mathbf{h}} \prod_{\mathbf{k}} \left[\left(1 - (1/N) \left(n_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{2M\omega_{\mathbf{k}}(\hbar\omega_{\mathbf{k}})} \right) \right. \\ &\quad \times \left\{ A_{\mathbf{r}_i + \mathbf{h}}^2 [1 - \lambda \sin(2\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i \pm \mathbf{h}))] + A_{\mathbf{r}_i}^2 [1 - \lambda \sin(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)] \right. \\ &\quad \left. \left. - 2A_{\mathbf{r}_i} A_{\mathbf{r}_i + \mathbf{h}} \left[\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) - \lambda \sin\left(2\mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{r}_i + \frac{1}{2}\mathbf{h}\right)\right) \right] \right\} \right] \delta_{n_{\mathbf{k}}', n_{\mathbf{k}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \pm \left(\frac{4}{N}\right)^{1/2} \left(\frac{n_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}}{2}\right)^{1/2} \frac{1}{2^{1/2} M^{1/2} \omega_{\mathbf{k}} (\hbar \omega_{\mathbf{k}})^{1/2}} \\
& \times \left\{ A_{\mathbf{r}_i + \mathbf{h}} \sin \left[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i + \mathbf{h}) + \frac{1}{4} \pi \right] - A_{\mathbf{r}_i} \sin \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i + \frac{1}{4} \pi \right) \right\} \\
& \times \delta_{n'_{\mathbf{k}}, n_{\mathbf{k} \pm 1}} \Big], \tag{1.26}
\end{aligned}$$

όπου $\lambda = \mp 1$ αν ο όρος $\mathbf{k} \cdot \mathbf{h}$ είναι θετικός ή αρνητικός, αντίστοιχα.

Οι εξισώσεις (1.23) και (1.24) καταδεικνύουν τα βασικά χαρακτηριστικά του G.M.C.M τα οποία είναι

1. χωρικά-εξαρτημένη τοπική ηλεκτρονιακή ενέργεια, $\epsilon_i(0)$.
2. χωρικά-εξαρτημένη σταθερά αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-πλέγματος, A_i , και αντίστοιχα ενέργεια δέσμησης, $E_b(i)$.

Από τα στοιχεία πίνακα της διαταραχής υπολογίζονται τα στοιχεία του τανυστή της ‘μικροσκοπικής’ ταχύτητας του μικρού πολαρονίου από την εξίσωση [8, 9]

$$\mathbf{u}_{ij} = \langle m | \mathbf{u} | n \rangle = \left(\frac{i}{\hbar} \right) \langle m | V | n \rangle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i). \tag{1.27}$$

Τα στοιχεία πίνακα του τανυστή της ηλεκτρικής πυκνότητας ρεύματος ανεξάρτητων φορέων συγκέντρωσης n_c που κινούνται με ταχύτητα u είναι

$$\mathbf{J}_{ij} = n_c e \mathbf{u}_{ij}. \tag{1.28}$$

Οπότε, η ‘μικροσκοπική’ αγωγιμότητα για ένα μικρό πολαρόνιο που μετακινείται μεταξύ δυο ενεργειακά μη-ισοδύναμων ‘πλεγματικών’ σημείων i και j μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο του Kubo [10],

$$\sigma_{ij} = \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\rho \langle \mathbf{J}(-i\hbar\rho) \mathbf{J}(t) \rangle, \tag{1.29}$$

όπου $\beta = 1/k_B T$, τα $\langle \dots \rangle$ δηλώνουν το θερμικό μέσο όρο και $\langle \mathbf{J}(-i\hbar\rho) \mathbf{J}(t) \rangle$ είναι η συνάρτηση συσχετισμού ρεύματος-ρεύματος (current-current correlation function) που μπορεί να εκφραστεί σε όρους ιδιοκαταστάσεων του συστήματος

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{J}(-i\hbar\rho) \mathbf{J}(t) \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_n \exp(-\beta E_n) \langle n | \exp(H_0 \rho) \mathbf{J}(-H_0 \rho) \\
&\quad \cdot \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) \mathbf{J} \exp\left(\frac{-iH_0 t}{\hbar}\right) | n \rangle, \tag{1.30}
\end{aligned}$$

όπου $|n\rangle$, E_n η ιδιοκατάσταση και ιδιοτιμή αντίστοιχα της αδιατάρακτης Χαμιλτονιανής H_0 του συστήματος, $Z = \sum_n \exp(-\beta E_n)$ η κανονική συνάρτηση επιμερισμού του συστήματος, και οι τελεστές $\mathbf{J}(-i\hbar\rho)$ και $\mathbf{J}(t)$ εκφράζονται στην εικόνα του Heisenberg.

Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιεί άλματα ο φορέας συνδέεται με τη σταθερά διάχυσης D μέσω της εξίσωσης

$$L_{ij} = \frac{D_{ij}}{h^2}. \quad (1.31)$$

Όμως, από τη σχέση του Einstein, $D_{ij} = \mu_{ij}/e\beta$, όπου e το φορτίο του ηλεκτρονίου, ο προσδιορισμός της σταθεράς διάχυσης ανάγεται στον υπολογισμό της ευκινησίας μ_{ij} , η οποία συνδέεται με την αγωγιμότητα μέσω της εξίσωσης $\sigma_{ij} = n_e e \mu_{ij}$. Συνεπώς, για το ρυθμό αλμάτων προκύπτει η εξίσωση

$$L_{ij} = \frac{k_B T}{n_e e^2 h^2} \sigma_{ij}. \quad (1.32)$$

Θεωρώντας ότι η εξάρτηση του ρυθμού από την απόσταση των ‘πλεγματικών’ σημείων μεταξύ των οποίων πραγματοποιείται το κάθε άλμα, R_{ij} , περιγράφεται από τον όρο $\exp(-2\alpha R_{ij})$ [11] (α^{-1} είναι η χωρική έκταση της εντοπισμένης ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης) ο ενδογενής ρυθμός μετάβασης (intrinsic transition rate), γ_{ij}^0 , για ένα πολαρόνιο που κινείται μέσω αλμάτων από ένα ‘πλεγματικό’ σημείο i σε ένα άλλο μη-κατειλημένο j θα δίνεται από την εξίσωση

$$\gamma_{ij} = \exp(-2\alpha R_{ij}) L_{ij}. \quad (1.33)$$

Διακρίνουμε δύο περιοχές θερμοκρασιών [5,6]:

I. Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών (h) ($\hbar\omega_0/k_B T \ll 1$)

$$\gamma_{ij}^h = \gamma_0^h \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right) \times \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/2k_B T] & , E_j > E_i \\ \exp[(E_i - E_j)/2k_B T] & , E_j < E_i \end{cases} \quad (1.34)$$

όπου $\gamma_0^h = (J^2/\hbar)(\pi/4\varepsilon_2 k_B T)^{1/2}$ και $\varepsilon_2 = [E_b(i) + E_b(j)]/4$.

II. Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών (l) ($\hbar\omega_0/k_B T \gg 1$)

$$\gamma_{ij}^l = \gamma_0^l \exp(-2\alpha R_{ij}) \times \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/k_B T] & , E_j > E_i \\ 1 & , E_j < E_i \end{cases} \quad (1.35)$$

όπου $\gamma_0^l = (\omega_0/\pi)[\pi J \exp(-2\varepsilon_2/\hbar\omega_0)/\hbar\omega_0]^2 [(4\varepsilon_2/\hbar\omega_0)^{\Delta_{ij}/\hbar\omega_0}/(\Delta_{ij}/\hbar\omega_0)!]$.

1.2 Μακροσκοπική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Στο προηγούμενο υποκεφάλαιο (1.1) αναπτύχθηκε με την εισαγωγή του G.M.C.M και της Θεωρίας γραμμικής απόκρισης (Kubo formula) το θεωρητικό υπόβαθρο για τον υπολογισμό του μικροσκοπικού ρυθμού μετάβασης ενός μικρού πολαρονίου μεταξύ δύο ‘πλεγματικών’ σημείων σε ένα άτακτο σύστημα. Για τη μετάβαση από τη ‘μικροσκοπική’ στη ‘μακροσκοπική’ (μετρούμενη) συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υπό μελέτη φυσικού συστήματος, η Θεωρία Διαφυγής είναι το ‘εργαλείο’ το οποίο θα μας βοηθήσει. Όπως έχει δείχτεί στην περίπτωση των 3D συστημάτων, όταν οι ενέργειες των ‘πλεγματικών’ σημείων δεν είναι ίδιες, η ενέργεια ενός ‘πλεγματικού’ σημείου επηρεάζει τους ρυθμούς αλμάτων προς και από αυτό, συσχετίζοντάς τους. Παρά το γεγονός ότι η απουσία των συσχετισμών μεταξύ των διαδοχικών αλμάτων του φορέα είναι μια αποδεκτή πρώτη προσέγγιση, λαμβάνοντας υπόψη ότι σε ένα άτακτο σύστημα οι ενέργειες των ‘πλεγματικών’ σημείων δεν είναι ίδιες, επηρεάζοντας τα εισερχόμενα αλλά και εξερχόμενα άλματα προς και από αυτά, η προσέγγιση αυτή δεν είναι ρεαλιστική και η επίδραση των συσχετισμών θα πρέπει να ληφθεί υπόψη για το υπό μελέτη σύστημα. Στο παρόν υποκεφάλαιο αναπτύσσουμε τις γενικές αρχές της Θεωρίας Διαφυγής (ενότ. 1.2.1) και παρουσιάζουμε την εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία, T , τόσο για την περιοχή των υψηλών όσο και για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (υποενότ. 1.2.2.1 και 1.2.2.2), λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των συσχετισμών μεταξύ των διαδοχικών αλμάτων του φορέα.

1.2.1 Θεωρία Διαφυγής

Το πρόβλημα της διαφυγής πρωτοτοποθετήθηκε από τους S. R. Broadbent και J. M. Hammersley (1957) [12] με την ερώτηση:

«Ένα πορώδες μέσο, π.χ. μια ασβεστολιθική πέτρα, θα διαβραχεί εσωτερικά όταν την βυθίσουμε μέσα σε ένα υγρό;»

Από τότε η Θεωρία Διαφυγής, όπως εξελίχθηκε, έχει εφαρμοστεί σε διάφορα ετερόκλητα εκ πρώτης όψεως προβλήματα όπως προβλήματα διακλάδωσης, ρυθμού εξάπλωσης, κυκλοφοριακής συμφόρησης, δόμησης του γενεαλογικού δέντρου, καθώς και στη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς σε άμορφα συστήματα ή και σε προβλήματα θεωρητικής βιολογίας.

Η Θεωρία Διαφυγής αναφέρεται στον τρόπο με τον οποίο οι τυχαίες ιδιότητες ενός ‘μέσου’ επιδρούν στη διαφυγή ενός ‘ρευστού’ μέσα από αυτό. Ανάλογα με τη φύση του εκάστοτε προβλήματος ο μηχανισμός διάδοσης μπορεί να αποδοθεί στο ‘ρευστό’ ή στο ‘μέσο’. Την πρώτη περίπτωση εξετάζει η Θεωρία Διάχυσης, ενώ την δεύτερη η Θεωρία Διαφυγής.

Στα πλαίσια της Θεωρίας Διαφυγής ως μέσο χαρακτηρίζεται ένα σύνολο αφηρημένων αντικειμένων που τα λέμε ‘άτομα’ ή ‘σημεία’. Ένα ρευστό ρέει από ένα άτομο-‘πηγή’ προς τα άλλα κατά μήκος δρόμων που τα ενώνουν. Οι δρόμοι που ενώνουν γειτονικά άτομα ονομάζονται ‘δεσμοί’ και μπορεί να είναι ‘ελεύθεροι’ ή ‘μπλοκαρισμένοι’. Το σύνολο των ‘ελεύθερων’ ατόμων που συνδέονται με ‘ελεύθερους’ δεσμούς ορίζουν ένα ‘σύμπλεγμα’ (cluster) και ο αριθμός των δεσμών που ξεκινούν από κάθε άτομο ονομάζεται ‘αριθμός προσανατολισμού’, z .

Κάθε δεσμός μπορεί να χαρακτηριστεί από την πιθανότητα p να σχηματιστεί. Η πιθανότητα αυτή ονομάζεται “πιθανότητα διέλευσης” και καθορίζεται από ορισμένα κριτήρια τα οποία σχετίζονται με φυσικές ιδιότητες του συστήματος. Τα κριτήρια αυτά συνιστούν τη “Συνθήκη Διέλευσης”. Ένας δεσμός που ικανοποιεί τη Συνθήκη Διέλευσης ονομάζεται ‘ελεύθερος’ ή ‘διαπερατός’ δεσμός.

Αν $P(p)$ είναι η “πιθανότητα διαφυγής” που ορίζεται ως η πιθανότητα το ρευστό από ένα άτομο-‘πηγή’ διαλεγμένο τυχαία να διαβρέξει άπειρα άλλα άτομα,

$$P(p) = \lim_{N \rightarrow \infty} P_N(p), \quad (1.36)$$

όπου $P_N(p)$ είναι η πιθανότητα το ρευστό να διαβρέξει τουλάχιστον N άτομα, τότε υπάρχει μια κρίσιμη πιθανότητα p_c

$$p_c = \sup\{p : P(p) = 0\}, \quad (1.37)$$

τέτοια ώστε για $p < p_c$ (και $P(p) = 0$) το ρευστό να μπορεί να διαφύγει μόνο τοπικά, δηλ. τα clusters των ‘υγρών’ ατόμων να έχουν πεπερασμένο μέγεθος, ενώ για $p \geq p_c$ (και $P(p) \neq 0$) ένα cluster άπειρου μεγέθους ή ένα ‘κανάλι διαφυγής’ να μπορεί να διασχίσει το μέσο. Πιο αναλυτικά, αν η πιθανότητα διέλευσης p είναι πολύ μικρή, οι διαπερατοί δεσμοί είναι απομονωμένοι και δεν υπάρχει ροή μέσα από το μακροσκοπικό σύστημα. Όταν η πιθανότητα p αυξηθεί, μερικοί διαπερατοί δεσμοί συνδέονται και σχηματίζουν συμπλέγματα δύο ή περισσότερων δεσμών. Όσο όμως το σύμπλεγμα είναι μικρό δεν υπάρχει ροή μέσα από το σύστημα. Αν η πιθανότητα p αυξηθεί ακόμα περισσότερο έρχεται κάποια στιγμή που νέοι διαπερατοί δεσμοί διασυνδέουν τα ήδη υπάρχοντα συμπλέγματα και σχηματίζεται ένα σύμπλεγμα που καλύπτει ολόκληρο το σύστημα. Η πιθανότητα για την οποία σχηματίζεται το απέραντο σύμπλεγμα ονομάζεται “κρίσιμη πιθανότητα διέλευσης”, p_c . Για $p \geq p_c$, οι διαπερατοί δεσμοί σχηματίζουν

τουλάχιστον ένα τέτοιο σύμπλεγμα διαφυγής συν ένα αριθμό από μικρότερα clusters.

Συνθήκη Διέλευσης - Συνθήκη Διαφυγής

Στα τέλεια κρυσταλλικά υλικά όπου τα ‘πλεγματικά’ σημεία είναι ενεργειακά ισοδύναμα και οι αποστάσεις μεταξύ τους είναι ίσες, η Συνθήκη Διέλευσης για τον κάθε δεσμό εκφράζεται ως εξής:

«Η πιθανότητα για να υπάρχει δεσμός ανάμεσα σε δυο ‘πλεγματικά’ σημεία θα πρέπει να είναι ίση με τη μονάδα.»

Στην περίπτωση, όμως, ενός άτακτου συστήματος υπάρχουν δυο βασικά χαρακτηριστικά που διαχωρίζουν την διαφυγή στο τυχαίο πλέγμα από τη διαφυγή σε οποιοδήποτε κρυσταλλικό υλικό:

- Ο αριθμός προσανατολισμού z δεν έχει ακριβή έννοια διότι δεν υπάρχει πεπερασμένος και σταθερός αριθμός δεσμών που να ξεκινούν από ένα ορισμένο ‘πλεγματικό’ σημείο.
- Δεν είναι δυνατόν να περιοριστούμε σε ένα δίκτυο που να αποτελείται από δεσμούς μεταξύ πρώτων γειτόνων γιατί τα ‘πλεγματικά’ σημεία δεν είναι όλα ενεργειακά ισοδύναμα. Δηλαδή, ευνοούνται οι μεταφορές των ηλεκτρονίων μεταξύ ‘πλεγματικών’ σημείων που προτιμώνται ενεργειακά σε αντίθεση με μεταφορές ανάμεσα σε άμεσα γειτονικά ‘πλεγματικά’ σημεία.

Κατά συνέπεια, η Συνθήκη Διέλευσης για τα άτακτα συστήματα διατυπώνεται ως εξής:

«Η πιθανότητα για να πραγματοποιηθεί διέλευση σε i -τάξης γειτονικό ‘πλεγματικό’ σημείο που να απέχει από το προηγούμενο απόσταση $r \leq r_c$ θα πρέπει να είναι περίπου μονάδα, δηλ. $p_i(r_c) \cong 1$.»

όπου ο δείκτης i δίνει την εξάρτηση της Συνθήκης Διέλευσης από την ενεργειακή στάθμη στην οποία βρίσκεται το ‘πλεγματικό’ σημείο και r_c το μήκος του δεσμού για το οποίο υπάρχει διαφυγή.

Τόσο στα κρυσταλλικά όσο και στα άτακτα συστήματα το ποσοστό των δεσμών που ξεκινάνε από ένα ‘πλεγματικό’ σημείο και πληρούν τη Συνθήκη Διέλευσης στο κρίσιμο σημείο είναι σταθερό. Οι C. Domb και M. F. Sykes [13] για τα 2D κρυσταλλικά συστήματα και ο J. M. Ziman [14] για τα 3D έδειξαν ότι το γινόμενο zr_c , που δηλώνει το ποσοστό των δεσμών ανα ‘πλεγματικό’ σημείο που συνεισφέρει

στη διαφυγή, εξαρτάται μόνο από τις διαστάσεις και όχι από το πλέγμα. Την ακριβή εξάρτηση περιέγραψαν οι V. K. S. Shante και S. Kirkpatrick [15] με την εξίσωση

$$zp_c = d/(d-1), \quad (1.38)$$

όπου d οι διαστάσεις του πλέγματος. Η εξίσωση αυτή συναντάται συχνά ως “Συνθήκη Διαφυγής” καθώς περιγράφει την κατάσταση του συστήματος στο κρίσιμο σημείο. Στα άτακτα συστήματα η Συνθήκη Διαφυγής παίρνει τη μορφή

$$p_c = \sum_i p_i(r_c) = \theta = \sigma\tau\alpha\theta., \quad (1.39)$$

όπου p_c το ποσοστό των δεσμών ανά ‘πλεγματοειδές’ σημείο που συνεισφέρουν στη διαφυγή και p_i οι πιθανότητες διέλευσης στο i -τάξης γειτονικό σημείο με μήκος δεσμού μικρότερο του r_c .

Η μελέτη της μετρούμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός άτακτου συστήματος και ο αναλυτικός υπολογισμός της, απαιτεί τον υπολογισμό του ρυθμού μετάβασης του φορέα από ένα ‘πλεγματοειδές’ σημείο σε ένα άλλο, γ_{ij} . Ο ρυθμός αυτός σε ένα άτακτο σύστημα δεν εξαρτάται μόνο από την απόσταση των ‘πλεγματοειδών’ σημείων ανάμεσα στα οποία κινείται αλλά και από την ενέργειά του σε αυτά, με αποτέλεσμα ο ‘χώρος’ στον οποίο συντελείται η διαφυγή να καθορίζεται τόσο από τις χωρικές όσο και από τις ενεργειακές μεταβλητές που καθορίζουν τον ρυθμό μετάβασης. Η εισαγωγή ενός ‘μικροσκοπικού’ θεωρητικού μοντέλου, όπως το G.M.C.M το οποίο αποδίδει ‘μικροσκοπικά’ το υπό μελέτη άτακτο σύστημα, και η συνεπακόλουθη ανάλυση του μηχανισμού μεταφοράς, οδηγεί στον υπολογισμό αυτού του ρυθμού (εξ. (1.34) και (1.35)), ο οποίος αποδίδει ποσοτικά το πόσο ‘εύκολα’ ή ‘δύσκολα’ μεταφέρεται ο φορέας ανάμεσα σε δύο ‘πλεγματοειδή’ σημεία. Όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια, σύμφωνα με την Θεωρία Διαφυγής, η μελέτη της κίνησης των φορέων μεταξύ εντοπισμένων καταστάσεων, τυχαία κατανεμημένων ενεργειακά και χωρικά, σε ένα άτακτο σύστημα, μπορεί να αντιστοιχηθεί ισοδύναμα στη μελέτη της πιθανότητας διέλευσης του φορέα δια μέσου ενός δικτύου εμπεδήσεων, Z_{ij} . Οι εμπεδήσεις αυτές που συνδέουν τα διάφορα ‘πλεγματοειδή’ σημεία υπολογίζονται αναλυτικά γνωρίζοντας τους μέσους ρυθμούς μεταβασης, Γ_{ij}^0 , οι οποίοι υπολογίζονται από τις αναλυτικές εκφράσεις των γ_{ij} .

$$Z_{ij} = \left[(e^2/k_B T) \Gamma_{ij}^0(R_{ij}, E_i, E_j) \right]^{-1}.$$

Λόγω της εκθετικής εξάρτησης των εμπεδήσεων Z_{ij} , εξαιτίας της έκφρασης του μέσου ρυθμού μετάβασης, από τις παραμέτρους R_{ij} , E_i και E_j , οι επιμέρους εμπεδήσεις

διαφέρουν τάξεις μεγέθους μεταξύ τους. Για τον λόγο αυτό το συνολικό δίκτυο των εμπεδήσεων που καλύπτουν το υλικό μας σε όλη του την έκταση μπορεί να θεωρηθεί ότι συνίσταται από τις εξής τρεις περιοχές:

1. Περιοχές υψηλής εμπεδήσης με $Z_{ij} \gg Z_c$, όπου Z_c η “critical percolation impedance”. Οι περιοχές αυτές λειτουργούν σαν ‘ανοιχτά κυκλώματα’ (‘open circuits’) στο δίκτυο.
2. Περιοχές χαμηλής εμπεδήσης με $Z_{ij} \ll Z_c$. Οι περιοχές αυτές λειτουργούν σαν ‘κλειστά κυκλώματα’ (‘short circuits’) στο δίκτυο.
3. Περιοχές με εμπεδήσεις $Z_{ij} \sim Z_c$. Οι περιοχές αυτές διασυνδέουν τις περιοχές χαμηλής εμπεδήσης και συνθέτουν ένα αγωγίμο cluster που διαπερνά το υλικό (“critical subnetwork”).

Οι εμπεδήσεις της τάξης του Z_c καθορίζουν την εμπεδήση ολόκληρου του δικτύου και η ποσότητα Z_c^{-1} χαρακτηρίζει την μακροσκοπικά παρατηρούμενη αγωγιμότητα του συστήματος, $\sigma = Z_c^{-1}$.

Σε ένα άτακτο σύστημα, όπου η ενέργεια του φορέα διαφέρει από ‘πλεγματικό’ σημείο σε ‘πλεγματικό’ σημείο, δηλ. $E_i \neq E_j$, η ενέργεια του φορέα στο ‘πλεγματικό’ σημείο i , θα επηρεάζει τόσο την εισερχόμενη σε αυτό εμπεδήση όσο και την εξερχόμενη από αυτό, συσχετίζοντας ουσιαστικά τις γειτονικές εμπεδήσεις. Όπως αναφέρθηκε, η σημασία των συσχετισμών έχει διερευνηθεί κατά τη μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε 3D συστήματα [6, 7, 16].

Η μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας απουσία συσχετισμών αποτελεί μια ικανοποιητική πρώτη προσέγγιση ιδιαίτερα σε δομές με περιορισμένη δομική πολυπλοκότητα. Η Συνθήκη Διαφυγής για την περίπτωση αυτή γράφεται [17]

$$p(Z_c) = \sum_0^{Z_c} p(Z_{ij}) = \theta, \quad (1.40)$$

ή για συνεχείς τιμές των Z_{ij} ,

$$p(Z_c) = \int_0^{Z_c} p(Z_{ij}) dZ_{ij} = \int \int \int p(R_{ij}, E_i, E_j) dR_{ij} dE_i dE_j = \theta, \quad (1.41)$$

όπου $p(Z_c)$ είναι η πιθανότητα που εκφράζει τον μέσο αριθμό των εμπεδήσεων μεγέθους Z_c ή μικρότερου που συνεισφέρουν στη διαφυγή. $p(R_{ij}, E_i, E_j)$ είναι η πυκνότητα πιθανότητας ώστε το ‘πλεγματικό’ σημείο με ενέργεια E_i να έχει στη γειτονιά του

και σε απόσταση R_{ij} ένα άλλο ‘πλεγματοειδές’ σημείο ενέργειας E_j όπου μπορεί να πάει ο φορέας. Για την περίπτωση αυτή,

$$p(R_{ij}, E_i, E_j) = p(R_{ij})p(E_i)p(E_j). \quad (1.42)$$

Ιδιαίτερα στο φυσικό σύστημα που εξετάζουμε η $p(Z_c)$ διαφοροποιείται ανάλογα με την περιοχή θερμοκρασιών, καθώς στις υψηλές θερμοκρασίες πλήθος φωνονίων συνεισφέρει στην κίνηση του μικρού πολαρονίου (multiphonon-assisted small polaron hopping), ενώ στις χαμηλές θερμοκρασίες συμμετέχει ο ελάχιστος αριθμός φωνονίων ώστε να έχουμε διατήρηση ενέργειας στο σύστημα (few phonon-assisted small polaron hopping). Υπολογίζοντας την $p(Z_c)$ υπολογίζεται η Z_c , και εν τέλει η αγωγιμότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Ωστόσο, ο ρόλος των συσχετισμών θα πρέπει να διερευνηθεί συστηματικά για το φυσικό σύστημα που μας ενδιαφέρει σε μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση της ηλεκτρικής του συμπεριφοράς. Αυτή η νέα θεώρηση στη διαδικασία μεταφοράς του φορέα αναμένεται, όπως στην περίπτωση των τρισδιάστατων ατάκτων συστημάτων [6, 7], να επηρεάζει την έκφραση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της αγωγιμότητας.

Λαμβάνοντας υπόψη τους συσχετισμούς, για μια τυχαία κατανομή των ‘πλεγματοειδών’ σημείων, θα πρέπει να υπολογιστεί ο μέσος αριθμός των εμπεδήσεων με τιμή $Z_{ij} \leq Z_c$ οι οποίες είναι συνδεδεμένες με ‘πλεγματοειδή’ σημεία δεδομένης ενέργειας E_i . Δηλαδή, να υπολογιστεί η υπό συνθήκη πιθανότητα, $p(Z_c^{cr}|E_i)$, που σύμφωνα με τον Pollak [17], δίνεται από την εξίσωση

$$\begin{aligned} p(Z_c^{cr}|E_i) &= \int_{Z=0}^{Z_c^{cr}} p(Z|E_i) dZ \\ &= \int_{Z=0}^{Z_c^{cr}} p(E_j, R_{ij}|E_i) dR_{ij} dE_j \\ &= \int_{Z=0}^{Z_c^{cr}} p(E_j|E_i) p(R_{ij}) dR_{ij} dE_j, \end{aligned} \quad (1.43)$$

λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των πιθανών διευθετήσεων των E_i και E_j .

Η Συνθήκη Διαφυγής για το σύστημα προκύπτει τώρα από τον υπολογισμό της μέσης τιμής αυτής της πιθανότητας. Αυτή η μέση τιμή αποδεικνύεται ότι είναι ανάλογη του $p(Z_c^{cr}|E_i)N(E_i)$ [17]. Συνεπώς,

$$\bar{p}(Z_c^{cr}) = \frac{\int_0^{E_m} p^2(Z_c^{cr}|E_i) N(E_i) dE_i}{\int_0^{E_m} p(Z_c^{cr}|E_i) N(E_i) dE_i} = \theta, \quad (1.44)$$

όπου για 1D συστήματα $\theta = 2$ [18]. Η επίλυση της εξίσωσης (1.44) οδηγεί στον υπολογισμό του Z_c^{cr} και συνεπώς στον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Δεδομένου ότι για το φυσικό σύστημα που μελετάμε ο μηχανισμός μεταφοράς διαφοροποιείται ανάλογα με την περιοχή των θερμοκρασιών στην οποία αναφερόμαστε, διερευνούμε στη συνέχεια (ενότ. 1.2.2) την επίδραση των συσχετισμών στη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας τόσο για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών όσο και για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών [19, 20].

1.2.2 Υπολογισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσία συσχετισμών

1.2.2.1 Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών

Υποθέτουμε άτακτο σύστημα στο οποίο η αγωγιμότητα αποδίδεται σε άλματα μικρών πολαρονίων μεταξύ εντοπισμένων καταστάσεων τυχαία κατανεμημένων χωρικά και ενεργειακά. Στην περίπτωση των υψηλών θερμοκρασιών ($\hbar\omega_0 \ll k_B T$), οι φορείς υποβοηθούνται ενεργειακά από πλήθος φωνονίων (multiphonon-assisted small polaron hopping). Ο ενδογενής ρυθμός μετάβασης, γ_{ij}^h , περιγράφεται από την εξίσωση (1.34), όπως προέκυψε από το G.M.C.M

$$\gamma_{ij}^h = \gamma_0^h \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right) \times \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/2k_B T] & , E_j > E_i \\ \exp[(E_i - E_j)/2k_B T] & , E_j < E_i \end{cases}$$

όπου $\gamma_0^h = (J^2/\hbar)(\pi/4\varepsilon_2 k_B T)^{1/2}$, $\varepsilon_2 = [E_b(i) + E_b(j)]/4$ και $E_i = \epsilon_i(0) - E_b(i)$ η ηλεκτρονική ενέργεια στο κάθε ‘πλεγματικό’ σημείο i (μετρημένη από το επίπεδο Fermi).

Ο μέσος ρυθμός μετάβασης, Γ_{ij} , μεταξύ δυο ‘πλεγματικών’ σημείων i, j ορίζεται από την εξίσωση [11]

$$\Gamma_{ij} = \langle n_i(1 - n_j)\gamma_{ij} \rangle, \quad (1.45)$$

όπου n_i ο αριθμός κατάληψης του κάθε ‘πλεγματικού’ σημείου i και τα $\langle \dots \rangle$ δηλώνουν μέση τιμή ως προς το χρόνο. Αγνοώντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορέων, με εξαίρεση την ικανοποίηση της αρχής του Pauli, ο ρυθμός γ_{ij} είναι ανεξάρτητος από τον αριθμό κατάληψης του κάθε ‘πλεγματικού’ σημείου και επομένως μπορεί να βγει έξω από τα $\langle \dots \rangle$. Επίσης, από την κατανομή F-D οι αριθμοί κατάληψης είναι

$$\langle n_i \rangle = n_i^0 = \frac{1}{1 + \exp(E_i/k_B T)}, \quad (1.46)$$

που σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας είναι ανεξάρτητοι για τα διαφορετικά ‘πλεγματικά’ σημεία,

$$\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle. \quad (1.47)$$

Συνεπώς, ο μέσος ρυθμός μετάβασης στην ισορροπία, Γ_{ij}^0 , παίρνει τη μορφή [5]

$$\Gamma_{ij}^0 = [\Gamma_{ij}^0 \Gamma_{ji}^0]^{1/2} = [n_i^0(1 - n_j^0)]^{1/2} [n_j^0(1 - n_i^0)]^{1/2} [\gamma_{ij}^0 \gamma_{ji}^0]^{1/2}, \quad (1.48)$$

που για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, και θεωρώντας ότι η ηλεκτρονική ενέργεια είναι πολύ μεγαλύτερη από τη θερμική ενέργεια [5]

$$\Gamma_{ij}^{0h} = \gamma_0^h \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp[-(|E_i| + |E_j| + 2\varepsilon_2)/2k_B T], \quad (1.49)$$

όπου $|E_i| \gg k_B T$, $|E_j| \gg k_B T$.

Υπό την επίδραση ενός χαμηλής έντασης εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, $\mathbf{F}$, ο ενδογενής ρυθμός μετάβασης γράφεται

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}^h(\mathbf{F}) &= \gamma_0^h \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right) \\ &\times \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/2k_B T] \exp(e\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_{ij}/2k_B T) & , E_j > E_i \\ \exp[(E_i - E_j)/2k_B T] \exp(e\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_{ij}/2k_B T) & , E_j < E_i \end{cases} \end{aligned} \quad (1.50)$$

και

$$\begin{aligned} \delta\gamma_{ij}^h &= \gamma_{ij}^h(\mathbf{F}) - \gamma_{ij}^h(0) = \gamma_0^h \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right) \\ &\times \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/2k_B T] e\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_{ij}/2k_B T & , E_j > E_i \\ \exp[(E_i - E_j)/2k_B T] e\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_{ij}/2k_B T & , E_j < E_i \end{cases} \end{aligned} \quad (1.51)$$

ή ισοδύναμα,

$$\delta\gamma_{ij}^h = \gamma_{ij}^h(0) e\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_{ij}/2k_B T, \quad (1.52)$$

όπου το $\gamma_{ij}^h(0)$ καθορίζεται από την εξίσωση (1.34) ανάλογα αν $E_j > E_i$ ή $E_j < E_i$. Έχουμε επίσης,

$$\begin{aligned} \langle \delta n_i \rangle &= [\exp(E_i - \delta\mu_i)/k_B T + 1]^{-1} - [\exp(E_i/k_B T) + 1]^{-1} \\ &= n_i^0(1 - n_i^0)\delta\mu_i/k_B T. \end{aligned} \quad (1.53)$$

Από τις εξισώσεις (1.34), (1.52), (1.53) και το γεγονός ότι

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij}^h(\mathbf{F}) &= \langle n_i \rangle \langle 1 - n_j \rangle \gamma_{ij}^h(\mathbf{F}) \\ &= (n_i^0 + \langle \delta n_i \rangle)(1 - n_j^0 - \langle \delta n_j \rangle)(\gamma_{ij}^h(0) + \delta\gamma_{ij}^h), \end{aligned} \quad (1.54)$$

υπολογίζεται η μέση ροή φορτίου για όλες τις εντοπισμένες καταστάσεις

$$\Gamma_{ij}^h(\mathbf{F}) - \Gamma_{ji}^{0h}(\mathbf{F}) = \frac{1}{k_B T} \Gamma_{ij}^{0h}(e\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_{ij} + \delta\mu_i - \delta\mu_j), \quad (1.55)$$

όπου χρησιμοποιήθηκε η αρχή της λεπτομερούς ισορροπίας

$$\gamma_{ij}/\gamma_{ji} = \exp[(E_i - E_j)/k_B T]. \quad (1.56)$$

Ο όρος $e\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_{ij} + \delta\mu_i - \delta\mu_j$ στην εξίσωση (1.55) αποτελεί τη συνολική ενεργειακή (ηλεκτροχημική) διαφορά μεταξύ των ‘πλεγματοικών’ σημείων i και j . Συνεπώς, η ποσότητα

$$Z_{ij}^h = \left[(e^2/k_B T) \Gamma_{ij}^{0h}(R_{ij}, E_i, E_j) \right]^{-1}, \quad (1.57)$$

μπορεί να ερμηνευτεί ως η εμπεδωση μεταξύ των δύο ‘πλεγματοικών’ σημείων και η μελέτη της κίνησης του φορέα στο άτακτο σύστημα ανάγεται στην ισοδύναμη μελέτη της κίνησης του φορέα διαμέσου ενός δικτύου τυχαία κατανομημένων ‘πλεγματοικών’ σημείων που συνδέονται μεταξύ τους με εμπεδήσεις Z_{ij} . Οι εμπεδήσεις αυτές περιγράφονται από την εξίσωση (1.57) η οποία, για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, γράφεται

$$Z_{ij}^h = Z_0^h \exp(\xi_{ij}^h), \quad (1.58)$$

όπου

$$\xi_{ij}^h = 2\alpha R_{ij} + E_{ij}^h/k_B T, \quad (1.59)$$

με

$$E_{ij}^h = (|E_i| + |E_j| + 2\varepsilon_2)/2, \quad (1.60)$$

και $Z_0^h = k_B T/e^2 \gamma_0^h$. Υποθέτοντας, όπως έχειδειχθεί [5], ότι η ηλεκτρονιακή ενέργεια έχει κυρίως πολारονικό χαρακτήρα, δηλαδή $|E_i| \cong E_b(i)$ και $|E_j| \cong E_b(j)$,

$$E_{ij}^h = \frac{3}{4}[E_b(i) + E_b(j)]. \quad (1.61)$$

Συνεπώς,

$$\xi_{ij}^h = 2\alpha R_{ij} + [E_b(i) + E_b(j)]/k'_B T, \quad (1.62)$$

όπου $k'_B = \frac{4}{3}k_B$. Από εδώ και στο εξής, αναφερόμαστε στην ενέργεια δέσμευσης του μικρού πολαρονίου ως την ενέργεια του φορέα στο κάθε ‘πλεγματοικό’ σημείο και χρησιμοποιούμε το συμβολισμό E_i αντί του $E_b(i)$ για ευκολία. Έτσι, οι εμπεδήσεις για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, Z_{ij}^h , εκφράζονται ως (εξ. (1.58)),

$$Z_{ij}^h = Z_0^h \exp(\xi_{ij}^h),$$

όπου

$$\xi_{ij}^h = 2\alpha R_{ij} + (E_i + E_j)/k'_B T. \quad (1.63)$$

Αντίστοιχα,

$$Z_c^h = Z_0^h \exp(\xi_c^h). \quad (1.64)$$

Για το σχηματισμό του ‘critical subnetwork’ στο σύστημα θα πρέπει να ικανοποιείται η συνθήκη $Z_{ij}^h \leq Z_c^h$, ή ισοδύναμα

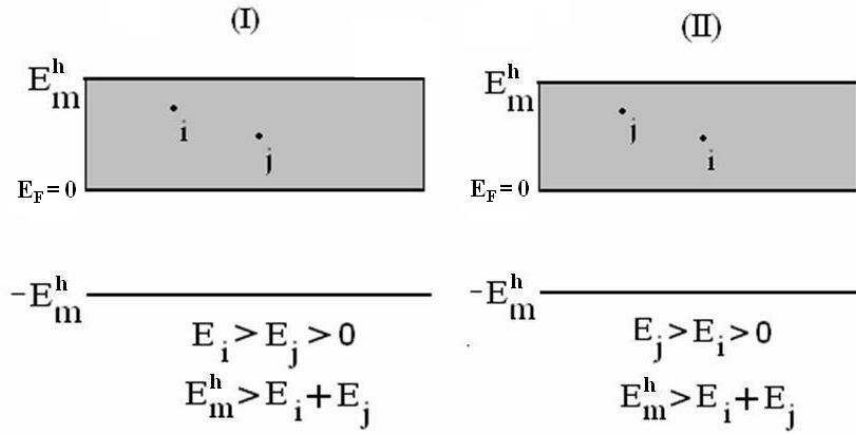
$$\xi_{ij}^h \leq \xi_c^h. \quad (1.65)$$

Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών,

$$\frac{R_{ij}}{R_m^h} + \frac{E_i}{E_m^h} + \frac{E_j}{E_m^h} \leq 1, \quad (1.66)$$

όπου $R_m^h = \xi_c^h \alpha^{-1}/2$ είναι η μέγιστη απόσταση μετάβασης και $E_m^h = k'_B T \xi_c^h$ η μέγιστη ενέργεια του φορέα στο κάθε ‘πλεγματικό’ σημείο.

Λαμβάνοντας υπόψη τους συσχετισμούς (cr), όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 1.2.1, θα πρέπει να καθορίσουμε τις πιθανές διευθετήσεις των E_i και E_j . Αυτές οι ενεργειακές διευθετήσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: Ενεργειακές διευθετήσεις των ‘πλεγματικών’ σημείων στις υψηλές θερμοκρασίες.

Θεωρώντας μια ζώνη εντοπισμένων καταστάσεων πάνω από το επίπεδο Fermi, οι πιθανές ενεργειακές διευθετήσεις των ‘πλεγματικών’ σημείων είναι (I) $E_m^{h,cr} > E_i > E_j$ και (II) $E_m^{h,cr} > E_j > E_i > 0$, όπου $E_F \equiv 0$.

Οπότε, η υπό συνθήκη πιθανότητα $p(Z_c^{h,cr}|E_i)$ για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών υπολογίζεται από την εξίσωση

$$p(Z_c^{cr}|E_i) = \int_{Z=0}^{Z_c^{cr}} p(E_j|E_i)p(R_{ij})dR_{ij}dE_j, \quad (1.67)$$

όπου για μια τυχαία κατανομή ‘πλεγματικών’ σημείων συγκέντρωσης N_s σε ένα μονοδιάστατο σύστημα ισχύει $p(R_{ij}) = N_s$, ενώ η κατανομή στις ενέργειες $p(E_j|E_i)$ υπολογίζεται προσδιορίζοντας την τελική ενέργεια του φορέα E_j από τη συνθήκη για το σχηματισμό του critical subnetwork για όλες τις πιθανές διευθετήσεις μεταξύ των E_i και E_j . Συνεπώς, η πιθανότητα $p(Z_c^{cr}|E_i)$ δίνεται ως

$$p(Z_c^{cr}|E_i) = \sum_m \int \int \left(\frac{N(E_j)}{N_s} \right) N_s dR_{ij} dE_j, \quad (1.68)$$

όπου m το σύνολο των πιθανών διευθετήσεων των E_i και E_j , και τα όρια της ολοκλήρωσης καθορίζονται από την Συνθήκη Διαφυγής όπως καθορίζεται για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών. $N(E_j)$ είναι η πυκνότητα καταστάσεων για το ‘πλεγματικό’ σημείο j .

Επομένως,

$$p(Z_c^{h,cr}|E_i) = \int \int_{(I)} \left(\frac{N(E_j)}{N_s} \right) N_s dR_{ij} dE_j + \int \int_{(II)} \left(\frac{N(E_j)}{N_s} \right) N_s dR_{ij} dE_j, \quad (1.69)$$

όπου κάθε όρος στο δεξί μέλος της εξίσωσης αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη διευθέτηση των ενεργειών και η ολοκλήρωση εκτείνεται σε επιφάνειες που ορίζονται από τη συνθήκη για το σχηματισμό του critical subnetwork για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών (εξ. (1.66)), δηλαδή

$$\frac{R_{ij}}{R_m^{h,cr}} + \frac{E_i}{E_m^{h,cr}} + \frac{E_j}{E_m^{h,cr}} = 1. \quad (1.70)$$

Οπότε,

$$\begin{aligned} p(Z_c^{h,cr}|E_i) &= \int_0^{E'} \left(\frac{N(E_j)}{N_s} \right) dE_j \left(\int_0^{R'^h} N_s dR_{ij} \right) \\ &+ \int_{E_i}^{E'} \left(\frac{N(E_j)}{N_s} \right) dE_j \left(\int_0^{R'^h} N_s dR_{ij} \right), \end{aligned} \quad (1.71)$$

όπου $R'^h = (R_m^{h,cr}/E_m^{h,cr})(E_m^{h,cr} - E_i - E_j)$ και $E' = E_m^{h,cr} - E_i$. Θεωρούμε ότι για το εύρος των ενεργειών που μας ενδιαφέρει $N(E_i) = N(E_j) = N_0 = \sigma\alpha\theta$,

μια υπόθεση συνήθη στη μελέτη των αμόρφων υλικών [5, 11]. Θα μπορούσε βεβαίως κανείς να θεωρήσει διάφορα πρότυπα ενεργειακά εξαρτόμενης D.O.S, όπως $N(E) = N_0 E^n$, $N(E) = N_0 + \lambda E$ ($\lambda > 0$) [17, 21, 22] εάν επιθυμούσε να διερευνήσει την επίδρασή της στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τελικά

$$p(Z_c^{h,cr}|E_i) = \frac{N_0}{2} (R_m^{h,cr}/E_m^{h,cr}) [(E_m^{h,cr} - E_i)^2 + (E_m^{h,cr} - 2E_i)^2]. \quad (1.72)$$

Η Συνθήκη Διαφυγής, που περιγράφεται από την εξίσωση (1.44)

$$\bar{p}(Z_c^{cr}) = \frac{\int_0^{E_m} p^2(Z_c^{cr}|E_i) N(E_i) dE_i}{\int_0^{E_m} p(Z_c^{cr}|E_i) N(E_i) dE_i} = 2,$$

καταλήγει τώρα με τη βοήθεια της εξίσωσης (1.72) στη μορφή

$$\bar{p}(Z_c^{h,cr}) = \frac{N_0}{2} R_m^{h,cr} E_m^{h,cr} = 2, \quad (1.73)$$

και με αντικατάσταση των $R_m^{h,cr}$ και $E_m^{h,cr}$, δίνει

$$\xi_c^{h,cr} = (T_0^{h,cr}/T)^{1/2}, \quad (1.74)$$

όπου $T_0^{h,cr} = 6/N_0 k_B \alpha^{-1}$.

Όπως αναφέραμε, η ποσότητα Z_c^{-1} χαρακτηρίζει την μακροσκοπικά παρατηρούμενη αγωγιμότητα του συστήματος, $\sigma = Z_c^{-1}$, που με τη βοήθεια της εξίσωσης (1.58), παίρνει τη μορφή

$$\sigma^{h,cr} = \sigma_0^{h,cr} \exp(-\xi_c^{h,cr}), \quad (1.75)$$

με $\sigma_0^{h,cr} = (Z_0^{h,cr})^{-1}$. Συνεπώς, η αγωγιμότητα για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, όταν η κίνηση των μικρών πολaronίων γίνεται με άλματα υποβοηθούμενα ενεργειακά από πολλά φωνόνια, και λαμβάνοντας υπόψη τους συσχετισμούς μεταξύ των διαδοχικών αλμάτων, εκφράζεται ως

$$\sigma^{h,cr} = \sigma_0^{h,cr} \exp \left[- \left(\frac{T_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/2} \right]. \quad (1.76)$$

Για δεδομένη θερμοκρασία, η ηλεκτρική αγωγιμότητα γράφεται επίσης ως

$$\sigma^{h,cr} = \sigma_0^{h,cr} \exp(-2R_m^{h,cr}/\alpha^{-1}), \quad (1.77)$$

όπου

$$R_m^{h,cr} = \frac{(T_0^{h,cr})^{1/2} \alpha^{-1}}{2} T^{-1/2}. \quad (1.78)$$

Δηλαδή, η μέγιστη απόσταση μετάβασης των φορέων ακολουθεί τον $T^{-1/2}$ -νόμο. Η εξίσωση (1.76) επιτρέπει τον υπολογισμό του σταθερού όρου $T_0^{h,cr}$ από την κλίση της καμπύλης $\ln \sigma^h - vs - T^{-1/2}$ και κατα συνέπεια, τον υπολογισμό της μέγιστης απόστασης μετάβασης, από την εξίσωση (1.78), για δεδομένη θερμοκρασία.

1.2.2.2 Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών

Στις χαμηλές θερμοκρασίες (l) ($\hbar\omega_0 \gg k_B T$), τα άλματα του φορέα χαρακτηρίζονται από απορρόφηση ή εκπομπή του ελάχιστου αριθμού φωνονίων που απαιτείται ώστε να διατηρείται η ενέργεια σε κάθε άλμα (single phonon-assisted small polaron hopping). Ο ενδογενής ρυθμός μετάβασης, γ_{ij}^l , περιγράφεται από την εξίσωση (1.35), όπως προέκυψε από το G.M.C.M

$$\gamma_{ij}^l = \gamma_0^l \exp(-2\alpha R_{ij}) \times \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/k_B T] & , E_j > E_i \\ 1 & , E_j < E_i \end{cases}$$

όπου $\gamma_0^l = (\omega_0/\pi)[\pi J \exp(-2\varepsilon_2/\hbar\omega_0)/\hbar\omega_0]^2[(4\varepsilon_2/\hbar\omega_0)^{\Delta_{ij}/\hbar\omega_0}/(\Delta_{ij}/\hbar\omega_0)!]$.

Ακολουθώντας την ίδια πορεία με αυτή της περίπτωσης των υψηλών θερμοκρασιών, ο μέσος ρυθμός μετάβασης στην ισορροπία για τις χαμηλές θερμοκρασίες, Γ_{ij}^{0l} , δίνεται από την εξίσωση [5]

$$\Gamma_{ij}^{0l} = \gamma_0^l \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp[-(|E_i| + |E_j| + |E_i - E_j|)/2k_B T], \quad (1.79)$$

όπου $|E_{i,j}| \gg k_B T$.

Υπό την επίδραση ενός χαμηλής έντασης εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, $\mathbf{F}$, ο ενδογενής ρυθμός μετάβασης, γ_{ij}^l , γράφεται

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}^l(\mathbf{F}) &= \gamma_0^l \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp(e\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_{ij}/k_B T) \\ &\times \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/k_B T] & , E_j > E_i \\ 1 & , E_j < E_i \end{cases} \end{aligned} \quad (1.80)$$

και η μέση ροή φορτίου για όλες τις εντοπισμένες καταστάσεις προκύπτει να δίνεται από την αντίστοιχη εξίσωση με αυτή των υψηλών θερμοκρασιών

$$\Gamma_{ij}^l(\mathbf{F}) - \Gamma_{ji}^l(\mathbf{F}) = \frac{1}{k_B T} \Gamma_{ij}^{0l} (e\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_{ij} + \delta\mu_i - \delta\mu_j). \quad (1.81)$$

Συνεπώς, οι εμπεδήσεις Z_{ij}^l περιγράφονται από την εξίσωση

$$Z_{ij}^l = \left[(e^2/k_B T) \Gamma_{ij}^{0l}(R_{ij}, E_i, E_j) \right]^{-1}, \quad (1.82)$$

ή ισοδύναμα

$$Z_{ij}^l = Z_0^l \exp(\xi_{ij}^l), \quad (1.83)$$

όπου τώρα

$$\xi_{ij}^l = 2\alpha R_{ij} + E_{ij}^l/k_B T, \quad (1.84)$$

με

$$E_{ij}^l = (|E_i| + |E_j| + |E_i - E_j|)/2 = \begin{cases} E_j & , E_j > E_i \\ E_i & , E_j < E_i \end{cases}, \quad (1.85)$$

και $Z_0^l = k_B T / e^2 \gamma_0^l$.

Ανάγοντας και πάλι το πρόβλημα μεταφοράς των χαμηλών θερμοκρασιών σε ένα ισοδύναμο δίκτυο τυχαία κατανεμημένων εμπεδήσεων θα πρέπει για το σχηματισμό του critical subnetwork να ικανοποιείται η συνθήκη $Z_{ij}^l \leq Z_c^l$, που από τις εξισώσεις (1.83)-(1.85), γράφεται

$$\xi_{ij}^l \leq \xi_c^l, \quad (1.86)$$

και για τις χαμηλές θερμοκρασίες

$$\frac{R_{ij}}{R_m^l} + \frac{E_{ij}^l}{E_m^l} \leq 1, \quad (1.87)$$

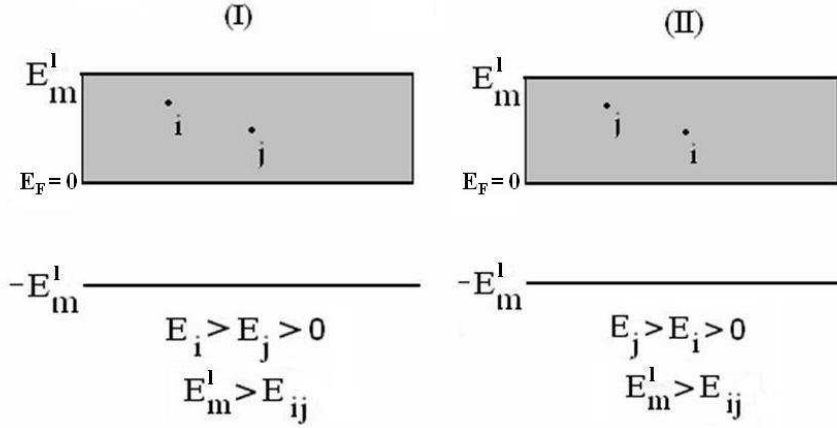
όπου $R_m^l = \xi_c^l \alpha^{-1}/2$ και $E_m^l = k_B T \xi_c^l$.

Λαμβάνοντας υπόψη τους συσχετισμούς (cr), όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 1.2.1, θα πρέπει να καθορίσουμε τις πιθανές διευθετήσεις των E_i και E_j . Αυτές οι ενεργειακές διευθετήσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 1.4.

Θεωρώντας μια ζώνη από εντοπισμένες καταστάσεις πάνω από το επίπεδο Fermi, οι πιθανές ενεργειακές διευθετήσεις των 'πλεγματοικών' σημείων είναι (I) $E_m^l > E_i > E_j$ και (II) $E_m^l > E_j > E_i > 0$, όπου $E_F \equiv 0$.

Οπότε η υπό συνθήκη πιθανότητα $p(Z_c^{l,cr}|E_i)$ για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών υπολογίζεται από την εξίσωση

$$p(Z_c^{l,cr}|E_i) = \int \int_{(I)} \left(\frac{N(E_j)}{N_s} \right) N_s dR_{ij} dE_j + \int \int_{(II)} \left(\frac{N(E_j)}{N_s} \right) N_s dR_{ij} dE_j, \quad (1.88)$$



Σχήμα 1.4: Ενεργειακές διευθετήσεις των ‘πλεγματικών’ σημείων στις χαμηλές θερμοκρασίες.

όπου κάθε όρος στο δεξί μέλος της εξίσωσης αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη διευθέτηση των ενεργειών και η ολοκλήρωση εκτείνεται σε επιφάνειες που ορίζονται από τη συνθήκη για το σχηματισμό του critical subnetwork για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (εξ. (1.87)), δηλαδή

$$\frac{R_{ij}}{R_m^{l,cr}} + \frac{E_{ij}^l}{E_m^{l,cr}} = 1, \quad (1.89)$$

όπου $R_m^{l,cr} = \xi_c^{l,cr} \alpha^{-1}/2$, $E_m^{l,cr} = k_B T \xi_c^{l,cr}$ και

$$E_{ij}^l = \begin{cases} E_j & , E_j > E_i \\ E_i & , E_j < E_i \end{cases} \quad (1.90)$$

Οπότε,

$$\begin{aligned} p(Z_c^{l,cr} | E_i) &= \int_0^{E_i} \left(\frac{N(E_j)}{N_s} \right) dE_j \left(\int_0^{R^l} N_s dr_{ij} \right) \\ &+ \int_{E_i}^{E_m^{l,cr}} \left(\frac{N(E_j)}{N_s} \right) dE_j \left(\int_0^{R'^l} N_s dr_{ij} \right), \end{aligned} \quad (1.91)$$

όπου $R^l = (R_m^{l,cr}/E_m^{l,cr})(E_m^{l,cr} - E_i)$, $E' = E_m^{l,cr} - E_i$, $R'^l = (R_m^{l,cr}/E_m^{l,cr})(E_m^{l,cr} - E_j)$. Θεωρώντας σταθερή πυκνότητα καταστάσεων, από τον υπολογισμό των ολοκληρωμά-

των παίρνουμε

$$p(Z_c^{l,cr}|E_i) = \frac{N_0}{2}(R_m^{l,cr}/E_m^{l,cr})[2E_i(E_m^{l,cr} - E_i) + (E_m^{l,cr} - E_i)^2]. \quad (1.92)$$

Η Συνθήκη Διαφυγής, που περιγράφεται από την εξίσωση (1.44)

$$\bar{p}(Z_c^{cr}) = \frac{\int_0^{E_m} p^2(Z_c^{cr}|E_i)N(E_i)dE_i}{\int_0^{E_m} p(Z_c^{cr}|E_i)N(E_i)dE_i} = 2,$$

καταλήγει τώρα με τη βοήθεια της εξίσωσης (1.92) στη μορφή

$$\bar{p}(Z_c^{l,cr}) = \frac{2N_0}{5}R_m^{l,cr}E_m^{l,cr} = 2, \quad (1.93)$$

και με αντικατάσταση των $R_m^{l,cr}$ και $E_m^{l,cr}$, δίνει

$$\xi_c^{l,cr} = (T_0^{l,cr}/T)^{1/2}, \quad (1.94)$$

όπου $T_0^{l,cr} = 10/N_0k_B\alpha^{-1}$.

Κατά αντιστοιχία με την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, καθώς η ποσότητα Z_c^{-1} χαρακτηρίζει την μακροσκοπικά παρατηρούμενη αγωγιμότητα του συστήματος, $\sigma = Z_c^{-1}$, η αγωγιμότητα για τις χαμηλές θερμοκρασίες γράφεται, μέσω της εξίσωσης (1.83), ως

$$\sigma^{l,cr} = \sigma_0^{l,cr} \exp(-\xi_c^{l,cr}), \quad (1.95)$$

όπου $\sigma_0^{l,cr} = (Z_0^{l,cr})^{-1}$. Συνεπώς, η αγωγιμότητα για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, όταν η κίνηση των μικρών πολaronίων γίνεται με άλματα υποβοηθούμενα ενεργειακά από τον ελάχιστο αριθμό φωνονίων που απαιτείται για τη διατήρηση ενέργειας στο σύστημα, και λαμβάνοντας υπόψη τους συσχετισμούς μεταξύ των δι-αδοχικών αλμάτων του φορέα, εκφράζεται ως

$$\sigma^{l,cr} = \sigma_0^{l,cr} \exp \left[- \left(\frac{T_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/2} \right], \quad (1.96)$$

και για δεδομένη θερμοκρασία γράφεται ως

$$\sigma^{l,cr} = \sigma_0^{l,cr} \exp(-2R_m^{l,cr}/\alpha^{-1}), \quad (1.97)$$

όπου

$$R_m^{l,cr} = \frac{(T_0^{l,cr})^{1/2}\alpha^{-1}}{2}T^{-1/2}. \quad (1.98)$$

Η εξίσωση (1.96) επιτρέπει τον υπολογισμό του σταθερού όρου $T_0^{l,cr}$ από την κλίση της καμπύλης $\ln \sigma^h - \nu s - T^{-1/2}$ και κατα συνέπεια, οδηγεί στον υπολογισμό της μέγιστης απόστασης μετάβασης, από την εξίσωση (1.98), για δεδομένη θερμοκρασία.

1.3 Σύνοψη αποτελεσμάτων-Σχόλια

Συνοψίζοντας, παρουσιάσαμε μια θεωρητική ανάλυση η οποία οδηγεί στον αναλυτικό υπολογισμό της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός μονοδιάστατου άτακτου συστήματος υπό την επίδραση ενός χαμηλής έντασης ηλεκτρικού πεδίου, όταν μικρά πολάρονια κινούνται μέσω αλμάτων μεταξύ τυχαία κατανεμημένων ‘πλεγματικών’ σημείων, τόσο σε υψηλές όσο και χαμηλές θερμοκρασίες, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των συσχετισμών μεταξύ των διαδοχικών αλμάτων του φορέα [19, 20]:

I. Correlated hopping

1. Υψηλές θερμοκρασίες

$$\sigma^{h,cr} = \sigma_0^{h,cr} \exp \left[- \left(\frac{T_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/2} \right], \text{ όπου } T_0^{h,cr} = 6/N_0 k_B \alpha^{-1}.$$

2. Χαμηλές θερμοκρασίες

$$\sigma^{l,cr} = \sigma_0^{l,cr} \exp \left[- \left(\frac{T_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/2} \right], \text{ όπου } T_0^{l,cr} = 10/N_0 k_B \alpha^{-1}.$$

Για λόγους πληρότητας οι αντίστοιχες εκφράσεις για την περίπτωση που απουσιάζουν οι συσχετισμοί από τη θεωρητική ανάλυση δίνονται ως [24, 25]:

II. Uncorrelated hopping

1. Υψηλές θερμοκρασίες

$$\sigma^h = \sigma_0^h \exp \left[- \left(\frac{T_0^h}{T} \right)^{2/3} \right], \text{ όπου } T_0^h = 27^{1/2} N_s^{1/2} \alpha^{1/2} / N_0 k_B.$$

2. Χαμηλές θερμοκρασίες

$$\sigma^l = \sigma_0^l \exp \left[- \left(\frac{T_0^l}{T} \right)^{1/2} \right], \text{ όπου } T_0^l = 4\alpha / N_0 k_B.$$

Για **3D άτακτα συστήματα** και απουσία συσχετισμών, οι G. P. Triberis και L. R. Friedman [5], χρησιμοποιώντας τη Θεωρία Διαφυγής και το Γενικευμένο Μοριακό

Κρυσταλλικό Μοντέλο, έδειξαν ότι ο $T^{-[ε]/([ε]+[r])}$ -νόμος περιγράφει την θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας που οφείλεται στην κίνηση μικρών πολαρονίων με άλματα. Με $[ε]$ δηλώνονται οι διάστασεις της ενέργειας (το πλήθος των ενεργειών) και $[r]$ οι αντίστοιχες χωρικές διαστάσεις που υπεισέρχονται στη Συνθήκη Διέλευσης. Στις υψηλές θερμοκρασίες, όπου $[ε] = 2$ και $[r] = 3$, ο $T^{-2/5}$ -νόμος περιγράφει τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας [5], ενώ στις χαμηλές θερμοκρασίες όπου $[ε] = 1$ και $[r] = 3$ ο $T^{-1/4}$ νόμος (Mott's law). Στην περίπτωση της διαμήκους αγωγιμότητας (longitudinal conduction) σε λεπτά υμένα, στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπου $[ε] = 1$ και $[r] = 2$ προκύπτει θεωρητικά και επαληθεύεται πειραματικά αντίστοιχα ο νόμος $T^{-1/3}$ [17]. Τα παραπάνω έχουν ευρέως εφαρμοστεί σε πλήθος αμόρφων υλικών ([23] και αναφορές εκεί).

Για **1D άτακτα συστήματα**, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας, απουσία συσχετισμών, περιγράφεται, για την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών, από τον $T^{-2/3}$ -νόμο [24, 25], ενώ για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, από τον $T^{-1/2}$ -νόμο [24, 25]. Οι παραπάνω εκφράσεις είναι συνεπείς με την πρόβλεψη του $T^{-[ε]/([ε]+[r])}$ των G. P. Triberis και L. R. Friedman.

Για **3D άτακτα συστήματα**, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των συσχετισμών, κατα την κίνηση του φορέα, οι G. P. Triberis και L. R. Friedman κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι συσχετισμοί αναιρούν την διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες, απουσία συσχετισμών, η οποία παρουσία συσχετισμών ακολουθεί και στις δύο θερμοκρασιακές περιοχές τον $T^{-1/4}$ νόμο [7, 16].

Για **1D άτακτα συστήματα**, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των συσχετισμών, η θεωρητική μας διερεύνηση, αναφορικά με τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, οδήγησε στην $T^{-1/2}$ -εξάρτηση τόσο σε υψηλές όσο και χαμηλές θερμοκρασίες, σε συμφωνία με την αντίστοιχη συμπεριφορά των 3D συστημάτων.

Επιπρόσθετα, η θεωρητική μας ανάλυση επέτρεψε τον υπολογισμό της μέγιστης απόστασης μετάβασης του φορέα τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρουσία συσχετισμών, η οποία δίνεται αναλυτικά ως [19, 20]:

I. Correlated hopping

1. Υψηλές θερμοκρασίες

$$R_m^{h,cr} = \frac{(T_0^{h,cr})^{1/2} \alpha^{-1}}{2} T^{-1/2}, \text{ όπου } T_0^{h,cr} = 6/N_0 k_B \alpha^{-1}.$$

2. Χαμηλές θερμοκρασίες

$$R_m^{l,cr} = \frac{(T_0^{l,cr})^{1/2}\alpha^{-1}}{2}T^{-1/2}, \text{ όπου } T_0^{l,cr} = 10/N_0k_B\alpha^{-1}.$$

Για πληρότητα παραθέτουμε και τις αντίστοιχες εκφράσεις στην περίπτωση του uncorrelated hopping [24, 25]:

II. Uncorrelated hopping

1. Υψηλές θερμοκρασίες

$$R_m^h = \frac{(T_0^h)^{2/3}}{2\alpha}T^{-2/3}, \text{ όπου } T_0^h = 27^{1/2}N_s^{1/2}\alpha^{1/2}/N_0k_B.$$

2. Χαμηλές θερμοκρασίες

$$R_m^l = \frac{(T_0^l)^{1/2}}{2\alpha}T^{-1/2}, \text{ όπου } T_0^l = 4\alpha/N_0k_B.$$

1.4 Διερεύνηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μορίων DNA

Στο υποκεφάλαιο που ακολουθεί τα θεωρητικά μας αποτελέσματα τα οποία αφορούν τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μονοδιαστάτων ατάκτων συστημάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρουσία συσχετισμών, εφαρμόζονται στη διερεύνηση της συμπεριφοράς της πειραματικά μετρούμενης αγωγιμότητας μορίων DNA.

1.4.1 Το DNA στον κόσμο των υλικών

Στον τομέα των νανοτεχνολογικών εφαρμογών ακολουθούνται δύο βασικές στρατηγικές. Η λεγόμενη “top-down” προσέγγιση αναφέρεται στον χειρισμό ενός μικρού αριθμού ατόμων ή μορίων σε μικροσκοπική κλίμακα για τη σχεδίαση κομψών μοτίβων με απώτερο στόχο τη μεταφορά ολόκληρων λειτουργικοτήτων στη νανομετρική κλίμακα. Η σημερινή βιομηχανία των ημιαγωγών βασίζεται σε αυτή την τεχνολογία. Κατά την “top-down” προσέγγιση αξιοποιείται η ιδιαιτερότητα του υλικού και οι αναπτυγμένες τεχνικές κατασκευής, ενώ δημιουργούνται προβλήματα όταν αρχίζουν να επιδρούν οι φυσικές συνθήκες της νανομετρικής κλίμακας. Για παράδειγμα, η ανάγκη απομάκρυνσης της θερμότητας που παράγεται λόγω της περαιτέρω μείωσης των διαστάσεων στα ηλεκτρονικά κυκλώματα και η μετάβαση από την κλασική συμπεριφορά των φορέων στην κβαντική εμποδίζουν σημαντικά την παραγωγική ανάπτυξη της μεθόδου. Η ανάγκη να ξεπεραστούν αυτά τα εμπόδια έχει ωθήσει την έρευνα προς την “bottom-up” προσέγγιση. Στις “bottom-up” κατασκευές πλήθος μορίων αυτο-οργανώνονται σε παράλληλα βήματα, αξιοποιώντας τις ιδιότητες μοριακής αναγνώρισης που έχουν. Οι τελικές κατασκευές αποτελούνται από δομικά στοιχεία τα οποία πρέπει να είναι μικρότερα από το τελικό προϊόν. Αυτό καθιστά δύσκολο τον χειρισμό τους και γι αυτό οι “bottom-up” κατασκευές στηρίζονται σε μεγάλο βαθμό στην αυτο-οργάνωση.

Τα τελευταία χρόνια καινοτόμες εφαρμογές στον τομέα της νανοτεχνολογίας έχουν στρέψει το ενδιαφέρον στις ιδιότητες μεταφοράς των 1D συστημάτων, όπως νανοσωλήνες άνθρακα, νανοςύρματα και αγώγιμα μόρια. Μεταξύ αυτών το DNA, αποτελεί ένα από τα πλέον υποσχόμενα 1D συστήματα. Ως ένα αυτο-οργανούμενο σύστημα, το DNA θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους πρωταγωνιστές στον τομέα της “bottom-up” νανοτεχνολογίας. Οι μοναδικές ιδιότητες αυτο-οργάνωσής του, που οφείλονται στη συμπληρωματικότητα των βάσεων του, A-T και G-C, τη φυσικοχημική σταθερότητα, τη μηχανική ακαμψία, την υψηλής ακρίβειας δυνατότητα

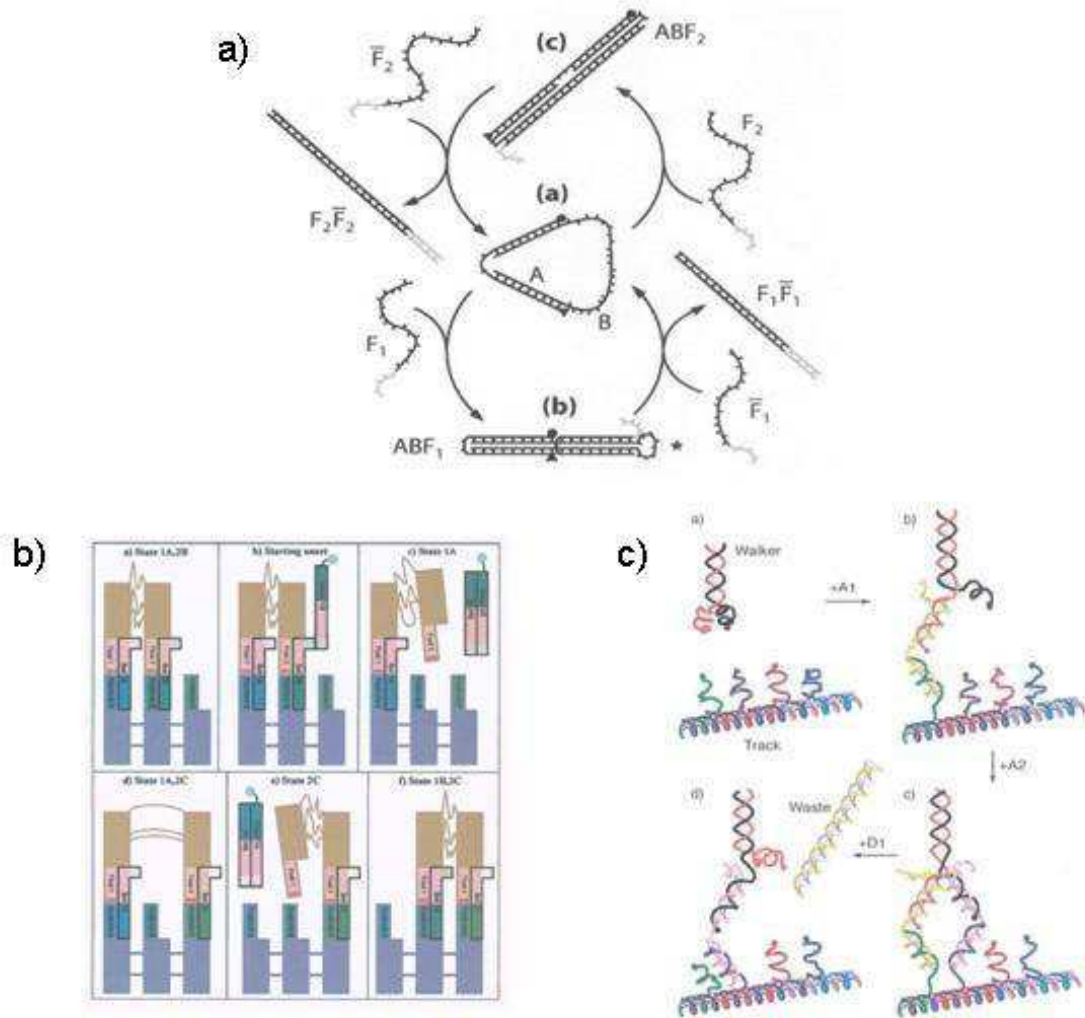
επεξεργασίας και την ικανότητα προσαρμογής που παρουσιάζει, δείχνουν ότι το DNA μπορεί να είναι ένα από τα πιο σημαντικά δομικά στοιχεία στον τομέα των μοριακών νανοδομών και νανοδιατάξεων. Μόρια DNA μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συν-αρμολόγηση διατάξεων και υπολογιστικών στοιχείων, είτε ως συνδετικά στοιχεία είτε ως λειτουργικά στοιχεία της ίδιας της διάταξης.

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του DNA το καθιστούν κατάλληλο για τη χρήση του σε τέτοιες νανοκατασκευές [26]: (α) Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις του DNA είναι οι πιο εύκολα προγραμματιζόμενες και οι πιο αξιόπιστα προβλεπόμενες λόγω της συμπληρωματικότητας των A-T και G-C βάσεων του. (β) Μόρια DNA με οποιαδήποτε ακολουθία βάσεων είναι διαθέσιμα και εύκολο να παραχθούν χρησιμοποιώντας τις συνήθεις τεχνικές σύνθεσης της στερεάς κατάστασης (solid support synthesis). Οι ανάγκες στη βιομηχανία της βιοτεχνολογίας έχουν επίσης οδηγήσει στην ανάπτυξη αξιόπιστων χημικών τεχνικών για την παραγωγή τροποποιημένων δομών, όπως οι ομάδες βιοτίνης, την κατασκευή ετικετών φθορισμού και την ανάπτυξη δομών που λειτουργούν ως συνδετικά στοιχεία σε ευρύτερες δομές. (γ) Το DNA μπορεί να ελεγχθεί και να τροποποιηθεί δομικά από μια μεγάλη ποικιλία ενζύμων που περιλαμβάνει: λιγκάσες για την ένωση τμημάτων DNA, ένζυμα οριοθέτησης που κόβουν το DNA σε καθορισμένες θέσεις, τοποισομεράσες για αλλαγή της τοπολογίας του DNA, πρωτεΐνες οι οποίες βοηθούν στην ανασύνθεση του DNA, DNA/RNA πολυμεράσες που κάνουν αντίγραφα, κ.α.

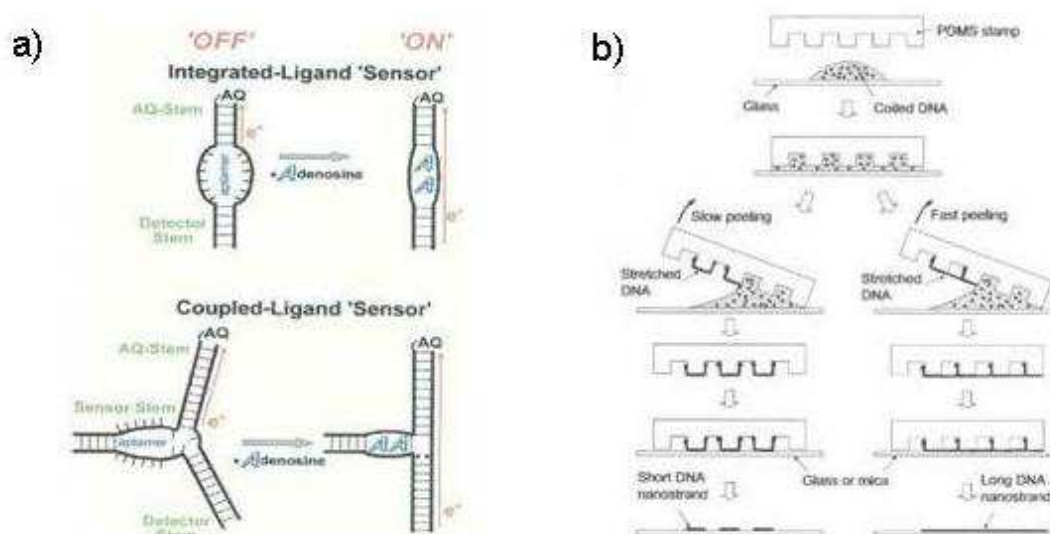
Στην κατεύθυνση αυτή έχουν προταθεί [20]: “DNA tweezers” και μηχανές DNA οι οποίες είτε μπορούν να ανοίγουν και να κλείνουν επανειλημμένα, βρίσκοντας εφαρμογή στην αφαίρεση φαρμάκων από το εσωτερικό φουλερενίων και από αυτο-οργανούμενα DNA τετράεδρα [27], είτε προσομοιάζουν συσκευές τριών καταστάσεων λειτουργίας με τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον σε μοριακά ηλεκτρονικά κυκλώματα [28]. Έχουν σχεδιαστεί “DNA walkers” που ‘περπατάνε’ σε ‘μοριακούς δρόμους’ χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο συνδυασμό συμπληρωματικών αλυσίδων [29–32] και συσκευές που στηρίζονται στην τοπολογία υβριδισμού οι οποίες χρησιμοποιούνται ως translation devices [33]. Οι K. Firman et al έχουν κατασκευάσει ένα ‘μοριακό διακόπτη’ που βασίζεται στο DNA [34]. Η νέα τεχνολογία ονομάζεται “nanoactuator” ή ‘μοριακό δυναμό’. Ο διακόπτης αυτός έχει άμεση πρακτική εφαρμογή στην ανίχνευση τοξίνων και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη βιολογική άμυνα (biodefence) ως βιολογικός αισθητήρας για την ανίχνευση αερομεταφερόμενων παθογόνων παραγόντων. Επίσης, χρησιμοποιώντας DNA molecular switches και νανοσωλήνες άνθρακα έχουν κατασκευαστεί ‘μοριακές μνήμες’ [35]. Οι J. K. Barton et al [36–38] έχουν εργαστεί πάνω σε DNA ηλεκτροχημικούς αισθητήρες. Στην έρευνά τους εκμεταλλεύονται τη δυνατότητα του δίκλωνου DNA να επιτρέπει

τη διέλευση φορέων αγωγιμότητας. Η ηλεκτροχημεία του DNA είναι κατάλληλη για αισθητήρες που ανιχνεύουν αλλαγές στο DNA: βλάβες, αναντιστοιχίες και ακόμη και τη σύνδεση με πρωτεΐνες. Πολλές μέθοδοι ηλεκτροχημικής ανίχνευσης έχουν αναπτυχθεί και διάφοροι τύποι DNA αισθητήρων έχουν σχεδιαστεί [39–42]. Η ανάπτυξη ηλεκτρονικών συσκευών με χρήση μορίων DNA ως σύρματα απαιτεί την καλύτερη κατανόηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του σε διαφορετικές συνθήκες και περιβάλλοντα. Οι A. Okamoto et al. [43] ανέφεραν ότι με την ενσωμάτωση benzodeaza-adenine παραγώγων στο DNA, μπόρεσαν να μειώσουν τα δυναμικά οξειδωσης και να διευρύνουν την περιοχή όπου στοιβάζονται οι βάσεις σε μια ακολουθία DNA με αποτέλεσμα να καταφέρουν να το χρησιμοποιήσουν ως ένα σταθερό και αποτελεσματικό σύρμα. Μια απλή και αξιόπιστη μέθοδος που βασίζεται στο molecular combing και τη soft lithography έχει αναπτυχθεί από τους J. Guan και L. J. Lee [44] για την παραγωγή υψηλού βαθμού τάξης περιοχών από νανοσύρματα DNA που έχουν καλά ορισμένο μήκος και προσανατολισμό και είναι με ακρίβεια τοποθετημένες πάνω από περιοχές χιλιοστομετρικής κλίμακας. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή της επόμενης γενιάς τσιπ DNA και σε λειτουργικά κυκλώματα μονοδιαστάτων νανοδιατάξεων που στηρίζονται στο DNA. Οι E. Winfree et al. [45] έχουν δημιουργήσει λογικά κυκλώματα DNA που λειτουργούν σε αλμυρό νερό, προσομοιάζοντας το ενδοκυτταρικό περιβάλλον και είναι σε θέση να κατασκευάσουν πύλες που να εκτελούν όλες τις θεμελιώδεις λογικές λειτουργίες -AND, OR και NOT-. Τα DNA λογικά κυκλώματα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στον ταχύτατα αναπτυσσόμενο τομέα της συνθετικής βιολογίας, και να οδηγήσουν σε μια νέα γενιά διατάξεων για βιοϊατρικές εφαρμογές, καθώς και στην ανάπτυξη της νανοβιοτεχνολογίας. Τέλος, οι DNA computational devices χρησιμοποιούν ένα μεγάλο αριθμό μορίων DNA σε διάλυμα για την εκτέλεση πολλών λειτουργιών παράλληλα. Το DNA-based computing έχει καταστεί πλέον ένας σημαντικός τομέας έρευνας [46–51] (σχήμα 1.5, 1.6).

Η DNA-τεχνολογία βρίσκεται ερευνητικά μπροστά και σε άλλες προκλήσεις. Ο λόγος είναι ότι σε αντίθεση με άλλα νουκλεϊνικά οξέα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα του DNA, τα μόρια του DNA μεταφέρουν ηλεκτρικά φορτία. Η μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μορίων DNA απασχολεί ερευνητές από το χώρο της Βιολογίας, της Χημείας, της Φυσικής της συμπυκνωμένης ύλης και της Νανοηλεκτρονικής. Η μεταφορά φορτίου κατά μήκος της διπλής έλικας του DNA παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλές βιολογικές διαδικασίες καθώς συνδέεται με την καταστροφή των βάσεων του DNA λόγω οξειδωσης ή ακτινοβόλησης και την επιδιόρθωσή του [52, 53], ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση της αλληλεπίδρασης των πρωτεϊνών με το DNA, σε βιοχημικούς αισθητήρες [36, 54–59] και για την κατασκευή εξειδικευμένων μοριακών ηλεκτρονικών δικτύων [60, 61], κ.α.



Σχήμα 1.5: Νανοτεχνολογικές εφαρμογές του DNA: a) “DNA tweezer” που λειτουργεί μεταξύ τριών καταστάσεων (relaxed, closed και straightened) [28], b), c) “DNA walkers” που πραγματοποιούν βήματα χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο συνδιασμό συμπληρωματικών αλυσίδων [29,30].



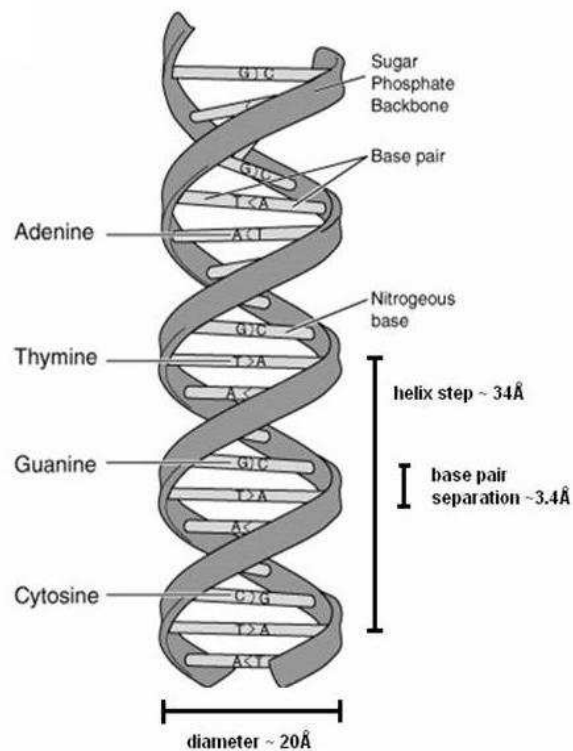
Σχήμα 1.6: a) DNA ηλεκτροχημικοί αισθητήρες που ανιχνεύουν την παρουσία αδενοσίνης από τη διέλευση φορέων αγωγιμότητας μέσω του δίκλωνου DNA [42], b) παραγωγή και μεταφορά νανοσυρμάτων DNA [44].

Το DNA

Το DNA είναι ένα από τα δυο είδη νουκλεϊκών οξέων. Αποτελείται από ένα σύνολο νουκλεοτιδίων τα οποία συνίστανται με τη σειρά τους από τρία διαφορετικά μόρια συνδεδεμένα μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Αυτά είναι η πεντόζη δεσοξυριβόζη, ένα μόριο φωσφορικού οξέος και μια οργανική αζωτούχα ένωση που μπορεί να είναι η αδενίνη (A), η γουανίνη (G), η θυμίνη (T) και η κυτοσίνη (C).

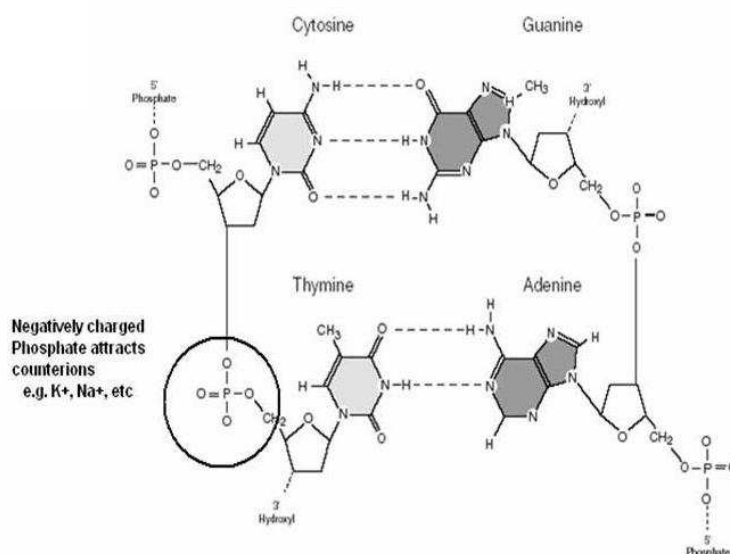
Σύμφωνα με το μοντέλο της διπλής έλικας το μόριο του DNA έχει τα ακόλουθα βασικά δομικά χαρακτηριστικά:

- Αποτελείται από δυο πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες, τους κλώνους, που σχηματίζουν τη διπλή έλικα (σχήμα 1.7).
- Οι αζωτούχες βάσεις (A, G, T, C) σε κάθε κλώνο είναι κάθετες στον κύριο άξονα του μορίου και προεξέχουν προς το εσωτερικό του.



Σχήμα 1.7: Η ‘τυχαία’ μη-περιοδική ακολουθία των βάσεων αποτελεί μια μορφή αταξίας του συστήματος.

- Οι δυο κλώνοι συγκρατούνται (σχήμα 1.8) μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου μήκους $\sim 2.9\text{\AA}$ που σχηματίζονται μεταξύ των αζωτούχων βάσεων τους. Τα ζευγάρια των αζωτούχων βάσεων ανάμεσα στις οποίες μπορούν να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου είναι καθορισμένα: αδερίνη-θυμίνη, που συνδέονται με δυο δεσμούς υδρογόνου, και γουανίνη-κυτοσίνη, που συνδέονται με τρεις δεσμούς υδρογόνου. Οι βάσεις αυτές ονομάζονται συμπληρωματικές και η αλληλουχία τους πάνω στην αλυσίδα είναι τυχαία.
- Η απόσταση μεταξύ των ζευγαριών των βάσεων είναι $\sim 3.4\text{\AA}$ και το βήμα της έλικας $\sim 34\text{\AA}$.
- Τα μόρια φωσφορικού οξέος αποτελούν τα παράπλευρα και εξωτερικά τμήματα της έλικας στα οποία μπορούν να τοποθετηθούν με τυχαίο τρόπο κατιόντα λόγω της έλξης τους από τις αρνητικά φορτισμένες φωσφορικές ρίζες.



Σχήμα 1.8: Η 'τυχαία' κατανομή αντισταθμικών ιόντων κατά μήκος της φωσφορικής ραχοκοκαλιάς του DNA αποτελεί μια δεύτερη μορφή αταξίας του συστήματος.

Στη συνέχεια, θεωρώντας το DNA ως ένα (1D) 'μοριακό σύρμα' που παρουσιάζει αταξία και ως υπεύθυνους φορείς για την παρατηρούμενη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στις υψηλές θερμοκρασίες μικρά πολάρων τα οποία κινούνται με τη βοήθεια πλήθους φωνονίων μέσω αλμάτων κατά μήκος της αλυσίδας του (small polaron multiphonon-assisted hopping) προτείνουμε την ερμηνεία της ισχυρής θερμοκρασιακής εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των μορίων DNA, όπως έχει παρατηρηθεί πειραματικά στις υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιώντας τη θεωρητική ανάλυση που αναπτύξαμε στο Κεφάλαιο 1. Καθώς, η πολυπλοκότητα της δομής του DNA είναι πιθανό να ευνοεί φαινόμενα συσχετισμών μεταξύ των διαδοχικών αλμάτων των φορέων, προχωράμε πέρα από τις μέχρι σήμερα διερευνήσεις όπου οι συσχετισμοί δεν έχουν ληφθεί υπόψη στο μηχανισμό μεταφοράς, και εφαρμόζοντας τα αναλυτικά αποτελέσματα στα οποία καταλήξαμε (ενότ. 1.2.2) στα πλέον αξιόπιστα πειραματικά αποτελέσματα που έχουν δημοσιευτεί μέχρι σήμερα [62–65] για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μορίων DNA [19, 20], διερευνούμε το ρόλο της επίδρασης των συσχετισμών στη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας και τη μέγιστη απόσταση μετάβασης των φορέων.

1.4.2 Εφαρμογή στην ερμηνεία της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μορίων DNA

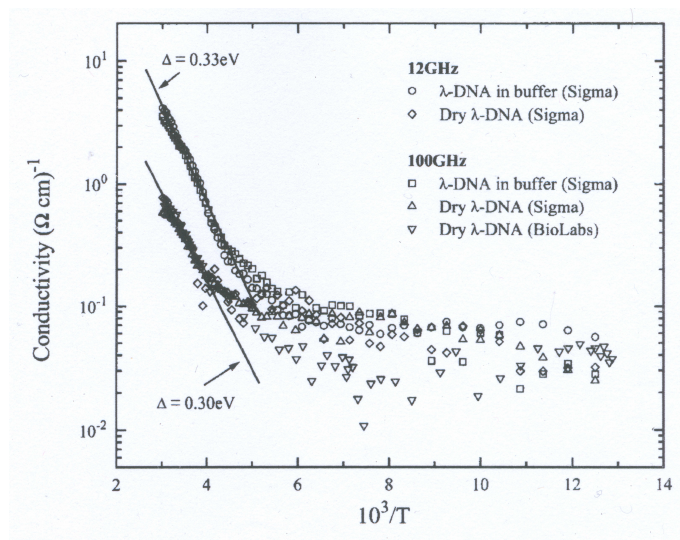
Οι πειραματικές διερευνήσεις αναφορικά με τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό του DNA αποτελούν ένα πεδίο αντιφατικών απόψεων σύμφωνα με τις οποίες το DNA χαρακτηρίζεται ως αγωγός [56, 61, 66–71], υπεραγωγός [59, 72], μονωτής [73–75] ή και ημιαγωγός [63, 64, 76]. Η αξιολόγηση των μέχρι σήμερα πειραματικών αποτελεσμάτων έχει οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι πάρα πολλά από αυτά τα αποτελέσματα δεν ήταν αξιόπιστα. Παράγοντες στους οποίους μπορούν να αποδοθούν τα αντιφατικά συμπεράσματα είναι μεταξύ άλλων [77], οι διαφοροποιήσεις των δειγμάτων τόσο στον αριθμό όσο και στην ακολουθία των ζευγών βάσεων, οι οποίες οδήγησαν σε διαφορετικά πειραματικά αποτελέσματα, και η διαφορετική μεταχείριση των δειγμάτων (ρυθμιστικά διαλύματα και εργαστηριακό περιβάλλον), καθώς τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται κατά την πειραματική διαδικασία μπορεί να ενισχύουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων, σε μερικές περιπτώσεις είναι πιθανό να είναι τα ίδια αγωγιμα, ενώ επίσης μπορεί να επηρεάσουν το ποσοστό αταξίας κατά μήκος της διπλής έλικας οδηγώντας σε μεγαλύτερο ή μικρότερο εντοπισμό του φορτίου και κατά συνέπεια σε μικρότερη ή μεγαλύτερη αγωγιμότητα αντίστοιχα. Επίσης, η ποιότητα των ηλεκτρικών επαφών μπορεί να επηρεάσει δραστικά τη μετρούμενη αγωγιμότητα [78]. Οι μετρήσεις των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του DNA μπορούν να γίνουν είτε με μετρήσεις μικροκυματικών συχνοτήτων χωρίς τη δημιουργία επαφών, είτε με απευθείας μετρήσεις όπου η δημιουργία επαφών μεταξύ DNA και ηλεκτροδίων είναι απαραίτητη. Στις μετρήσεις άμεσης επαφής με το δείγμα DNA είναι πολύ δύσκολο να διασφαλιστεί η άμεση σύνδεση με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια (συνήθως Au). Ωστόσο, ακόμα και αν επιτευχθεί η επαφή, ασθενή φαινόμενα συνάφειας μεταξύ του μορίου DNA και του Au είναι πιθανό να οδηγήσουν στο σχηματισμό μονωτικής επαφής που πιθανώς να ευθύνεται, ως ένα βαθμό, για τις μεγάλες διαφοροποιήσεις στην μετρούμενη αγωγιμότητα [79].

Παρά τους διάφορους παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την μετρούμενη αγωγιμότητα, πρόσφατα δημοσιευμένες πειραματικές εργασίες [62–65] παρουσίασαν εντυπωσιακά κοινά χαρακτηριστικά στη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαφορετικών δειγμάτων DNA. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η ηλεκτρική αγωγιμότητα παραμένει σχεδόν αμετάβλητη με τη θερμοκρασία, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει ιδιαίτερα ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση εκθετικής μορφής. Τα πειραματικά αυτά αποτελέσματα μέχρι σήμερα δεν έχουν αμφισβητηθεί και θεωρούνται από τα πλέον αξιόπιστα.

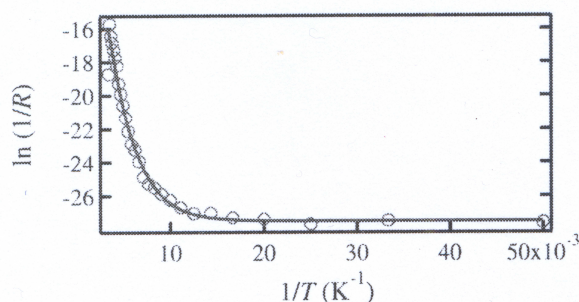
Συγκεκριμένα, οι P. Tran et al. (I) [62] μέτρησαν την αγωγιμότητα και την εξάρτησή της από τη θερμοκρασία κατά μήκος της διπλής έλικας λ-φάγου DNA. Ακολούθησαν μια πειραματική διαδικασία κατά την οποία δεν ήταν απαραίτητη η δημιουργία επαφών με το υπό μελέτη δείγμα και μέτρησαν την εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία σε υψηλές συχνότητες. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα σε κοιλότητα συντονισμού υψηλής ευαισθησίας και ο υπολογισμός της αγωγιμότητας έγινε από τις απώλειες ενέργειας που παρατηρήθηκαν σε αυτή, σε διαφορετικές συχνότητες. Τα δείγματα που χρησιμοποίησαν οι P. Tran et al. ήταν μόρια λ-DNA σε ρυθμιστικό διάλυμα τα οποία μεταχειρίστηκαν ως λεπτά σύρματα διαμέτρου $\sim 2\text{nm}$. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα που χρησιμοποίησαν ήταν λυοφιλοποιημένα μόρια DNA σε ρυθμιστικό διάλυμα (DNA in buffer) και δείγματα ξηρού DNA (dry DNA). Στο σχήμα 1.9 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των Tran et al. Οι P. Tran et al. απέδωσαν τα αποτελέσματά τους για τις χαμηλές θερμοκρασίες σε ιοντική αγωγιμότητα από αντισταθμικά ιόντα. Για τις υψηλές όμως θερμοκρασίες αυτός ο μηχανισμός απορρίφθηκε καθώς δεν μπορούσε να εξηγήσει την ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση και τις υψηλές τιμές της αγωγιμότητας που παρατηρήθηκαν. Ως πιθανότερο μηχανισμό πρότειναν φαινομενολογικά τη διέγερση των φορέων μεταξύ μονοσωματιδιακών ενεργειακών χασμάτων ή κάποιο θερμικά υποβοηθούμενο μηχανισμό αλμάτων, ενώ σημείωσαν ότι η παρατηρούμενη αγωγιμότητα θα μπορούσε να αποδοθεί στο μηχανισμό φωνονικά υποβοηθούμενων αλμάτων μικρών πολaronίων, χωρίς να τεκμηριώσουν αυτό τους το σχόλιο.

Πιο πρόσφατα οι A. Inomata et al (II) [64] μέτρησαν τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας σε ανάλογα μόρια λ-φάγου DNA. Μια σταγόνα αραιού διαλύματος DNA τοποθετήθηκε σε κατάλληλο υπόστρωμα και στη συνέχεια απομακρύνθηκε ο διαλύτης με αναρρόφηση. Τα λ-DNA μόρια επεκτάθηκαν πάνω στο υπόστρωμα μετά την υποχώρηση της διεπαφής αέρα-νερού. Οι $I - V$ μετρήσεις αυτών των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν σε κενό, χρησιμοποιώντας λεπτά ηλεκτρόδια. Στο σχήμα 1.10 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των A. Inomata et al. Τα αποτελέσματά τους παρουσιάζουν παρόμοια θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας με αυτή των P. Tran et al. [62]. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας θεώρησαν ότι είναι ενδεικτική ενός μηχανισμού θερμικά υποβοηθούμενων αλμάτων και η παρατηρούμενη συμπεριφορά αποδόθηκε με το νόμο Arrhenius.

Οι K. H. Yoo et al (III) [63] πραγματοποίησαν μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε poly(dA)-poly(dT) και poly(dG)-poly(dC) μόρια DNA. Τα δείγματα που χρησιμοποίησαν ήταν poly(dG)-poly(dC) και poly(dA)-poly(dT) με μέσο μήκος $1.7 - 2.9\mu\text{m}$ (5000-8600 ζεύγη βάσεων) και 500-1500nm αντίστοιχα. Κατά την πειραματική διαδικασία εφάρμοσαν τη μέθοδο ηλεκτροστατικής παγίδευσης (“electrostatic



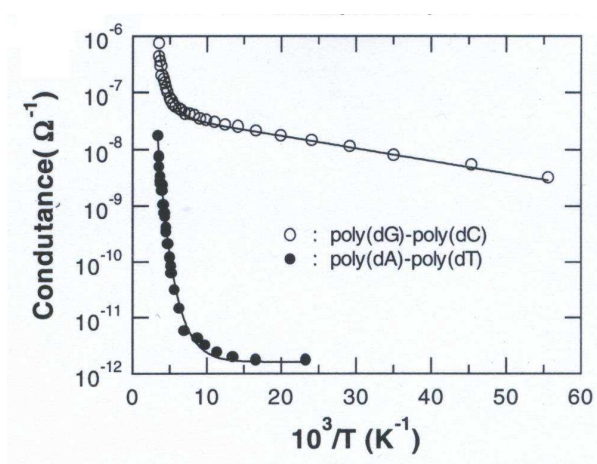
Σχήμα 1.9: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα δείγματα λ-DNA in buffer και dry λ-DNA σε συχνότητες 12GHz και 100GHz. Οι ευθείες γραμμές αντιστοιχούν σε θερμικά υποβοηθούμενο μηχανισμό μεταφοράς [62].



Σχήμα 1.10: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε δείγματα λ-DNA [64]. Η συνεχής γραμμή έχει προκύψει από την προσαρμογή του νόμου Arrhenius στα πειραματικά δεδομένα.

trapping method”) για τη δημιουργία ηλεκτρικών επαφών μεταξύ των μορίων DNA και των μεταλλικών ηλεκτροδίων Au/Ti. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, μια σταγόνα ($\sim 2\mu\text{mol}$) υδατικού διαλύματος DNA τοποθετήθηκε πάνω από το κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων και εφαρμόστηκε τάση μέχρι 5V. Μετά την παγίδευση του μορίου

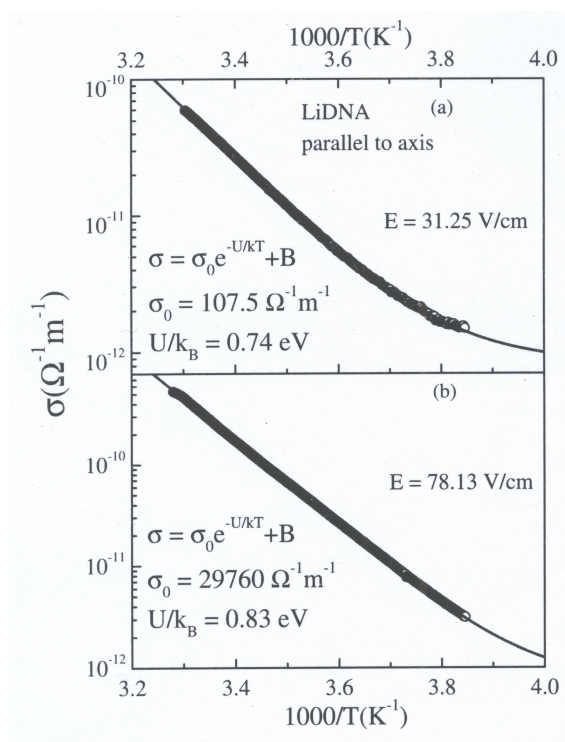
DNA ανάμεσα στα ηλεκτρόδια απομακρύνθηκε οποιαδήποτε υγρασία με αέριο άζωτο και χαρακτηρίστηκε εκ νέου το δείγμα χρησιμοποιώντας αναλυτή ακριβείας. Στο σχήμα 1.11 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των K. H. Yoo et al. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V στις οποίες κατέληξαν για διάφορες θερμοκρασίες ερμηνεύτηκαν με την εφαρμογή ενός μοντέλου αλμάτων μικρών πολαρονίων, για όλο το εύρος θερμοκρασιών, το οποίο είχε χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την ερμηνεία της αγωγιμότητας αμόρφων υλικών στις τρεις διαστάσεις και το οποίο δεν λάμβανε υπόψη την παρουσία αταξίας στο σύστημα [80]. Κατά τη μελέτη τους χρησιμοποίησαν ασαφούς φυσικής προέλευσης φαινομενολογικές παραμέτρους και εκτίμησαν ότι η απόσταση στην οποία πηδούν οι φορείς συμβάλλοντας στην αγωγιμότητα είναι για τα μόρια poly(dA)-poly(dT) 1.68nm (~ 5 ζεύγη βάσεων) σε θερμοκρασία 300K, ενώ για τα μόρια poly(dG)-poly(dC) 2.5nm (~ 7 ζεύγη βάσεων) για $T > 50$ K. Η αδυναμία να ερμηνεύσουν τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της απόστασης μετάβασης στην οποία κατέληξαν χρησιμοποιώντας το συγκεκριμένο θεωρητικό μοντέλο για ολόκληρο το εύρος των θερμοκρασιών τους οδήγησε στο συμπέρασμα ότι άλλοι μηχανισμοί μεταφοράς μπορεί να ευθύνονται για την παρατηρούμενη συμπεριφορά.



Σχήμα 1.11: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας για τα μόρια poly(dA)-poly(dT) DNA και poly(dG)-poly(dC) DNA [63]. Οι συνεχείς καμπύλες έχουν υπολογιστεί από την εφαρμογή ενός μοντέλου αλμάτων μικρών πολαρονίων για 3D άτακτα συστήματα απουσία αταξίας [80].

Οι Z. Kutnjak et al. [65] πραγματοποίησαν μετρήσεις για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας σε wet-spun calf thymus Li-DNA υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου και μετρήσεις για τον έλεγχο της εξάρτησης της αγωγιμότητας

από τη συχνότητα για εύρος συχνοτήτων 20Hz-1MHz. Η ‘wet spinning’ μέθοδος που χρησιμοποίησαν επιτρέπει την ελεγχόμενη παραγωγή λεπτών υμενίων, αυστηρά καθορισμένου προσανατολισμού, από νήματα DNA τα οποία κατά την πειραματική διαδικασία διαχωρίζονται από το υδατικό διάλυμα αλκοόλης στο οποίο βρίσκονται μέσω των συνεχών τάσεων που δέχονται. Οι μετρήσεις για την αντίσταση και τις χαρακτηριστικές καμπύλες των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν, σε δείγματα με 75% σχετική υγρασία και ξηρά δείγματα σε κενό. Στο σχήμα 1.12 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των Z. Kutnjak et al. Η συμπεριφορά της αγωγιμότητας είναι ανάλογη με των τριών προηγούμενων πειραμάτων. Κατέληξαν δε στο συμπέρασμα ότι τα πειραματικά τους αποτελέσματα ακολουθούν ικανοποιητικά το νόμο του Arrhenius χωρίς όμως να αποκλείονται μηχανισμοί όπως ο μηχανισμός αλμάτων.



Σχήμα 1.12: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε δείγματα wet-spun Li-DNA με 75% σχετική υγρασία [65]. Το ηλεκτρικό πεδίο 31.25V/cm (a) και 78.13V/cm (b) εφαρμόστηκε παράλληλα στον άξονα προσανατολισμού του δείγματος.

Ανάμεσα στους μηχανισμούς που έχουν προταθεί για την ερμηνεία της ισχυρής θερμοκρασιακής εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που έχει παρατηρηθεί στις υψηλές θερμοκρασίες, είναι ο μηχανισμός unistep superexchange, multistep hopping [81,82], carrier excitations across single-particle gaps [62], bandlike electronic transport [83], και variable range hopping [84].

Στις παραπάνω αναφορές απουσιάζει η συστηματική παραγωγή μιας αναλυτικής έκφρασης για την ηλεκτρική αγωγιμότητα η οποία να λαμβάνει υπόψη τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του DNA προκειμένου να ερμηνευτούν τα πειραματικά δεδομένα που αναφέραμε. Οι εκφράσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας οι οποίες χρησιμοποιούνται μεταφέρονται μηχανιστικά με σκοπό να προσαρμοστούν στα πειραματικά δεδομένα χωρίς όμως να δίνεται φυσική ερμηνεία των χρησιμοποιούμενων παραμέτρων. Από τις μέχρι σήμερα θεωρητικές μελέτες δεν έχουν ληφθεί υπόψιν τα εξής:

1. *Ο μονοδιάστατος (1D) χαρακτήρας του συστήματος.* Το DNA μπορεί να θεωρηθεί ως ένα 'μοριακό σύρμα' στο οποίο 'πλεγματικά' σημεία είναι τα ζευγάρια βάσεων της διπλής έλικας του DNA.

Παρόλο που η κυματοσυνάρτηση του φορέα μπορεί να είναι περισσότερο συγκεντρωμένη στο ένα μέλος του ζεύγους των βάσεων, ανάλογα με την ενέργεια ιονισμού, π.χ στη βάση G του ζεύγους G-C, υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι η κυματοσυνάρτηση μπορεί να επεκταθεί και σε ολόκληρο το ζεύγος βάσεων με αποτέλεσμα η κίνηση του φορέα να γίνεται από ζεύγος βάσης σε ζεύγος βάσης [85,86]. Ωστόσο, αν ο φορέας βρίσκεται στον ένα κλώνο της διπλής έλικας, είναι πιθανό η μεταφορά του να γίνει αποκλειστικά κατά μήκος αυτού. Ο μηχανισμός μεταφοράς που υφίσταται στην πραγματικότητα εξαρτάται από το είδος των βάσεων που συνθέτουν την ακολουθία του DNA. Υπολογισμοί θεωρώντας τη μια ή των άλλη περίπτωση δεν οδηγούν σε πολύ διαφορετικές ιδιότητες για το πολυαρόνιο [87].

2. *Η ύπαρξη αταξίας στο σύστημα.* Στο DNA η αταξία 'επιβάλλεται' στην κίνηση του φορέα από το σύστημα των νουκλεοβάσεων, τη φωσφορική 'ραχοκοκαλία' (backbone system) του DNA και το περιβάλλον του. Ο P. Tran και η ομάδα του [62] έχουν τονίσει ότι τα θεωρητικά μοντέλα που έχουν προταθεί για την ερμηνεία της πειραματικά παρατηρούμενης συμπεριφοράς της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο DNA, δεν λαμβάνουν υπόψη την αταξία του συστήματος που σχετίζεται με την τυχαία ακολουθία των βάσεων, ούτε τα τυχαία δυναμικά κατά μήκος της διπλής έλικας του DNA που οφείλονται στην τυχαία κατανομή αντισταθμικών ιόντων (counterions) κατά μήκος της. Συγκεκριμένα, η επίδραση

των αντισταθμικών ιόντων και της αταξίας που αυτά εισάγουν στο DNA διερευνήθηκε πρόσφατα από τους Ch. Adessi και M. P. Anandram [88].

3. *Ο σχηματισμός μικρών πολαρονίων.* Αρκετές θεωρητικές και πειραματικές μελέτες υποστηρίζουν τον σχηματισμό μικρών πολαρονίων στο DNA [89–91], και τον μηχανισμό μεταφοράς αυτών μέσω αλμάτων ως τον υπεύθυνο μηχανισμό για την παρατηρούμενη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας [87, 92–94] χωρίς βεβαίως αυτά να συμπεριλαμβάνονται σε ένα μοντέλο που να καταλήγει σε μια αναλυτική έκφραση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της αγωγιμότητας. Οι S. S. Alexandre et al. [95] εκτελώντας υπολογισμούς από πρώτες αρχές πάνω σε poly(dC)-poly(dG) DNA δείγματα, μέχρι και 4 ζευγάρια βάσεων C-G, κατέδειξαν την ισχυρή σύζευξη οπών και πλέγματος και βρήκαν ισχυρές ενδείξεις για το σχηματισμό μικρών πολαρονίων στο DNA. Υπολόγισαν την ενέργεια δέσμευσης των μικρών πολαρονίων καθώς και την ενέργεια ενεργοποίησης των αλμάτων τους. Η μικρή διακύμανση της ενέργειας δέσμευσης συνάρτησε του μέγεθους του DNA (ισχυρός εντοπισμός), οι αρκετά μεγαλύτερες τιμές της ενέργειας δέσμευσης συγκριτικά με το εύρος της ενεργειακής ζώνης του φορέα και ο ισχυρός εντοπισμός της κυματοσυνάρτησής του, όπως προέκυψαν από τη θεωρητική μελέτη των S. S. Alexandre et al., συνιστούν ενδείξεις για το σχηματισμό μικρών πολαρονίων στο DNA.

Όπως σημειώνει η E. M. Conwell [87], δύο είδη πολαρονίων μπορούν να σχηματιστούν στο DNA. Το επονομαζόμενο “distortion polaron”, όπου η παραμόρφωση των μοριακών ‘πλεγματικών’ σημείων ευθύνεται για την αυτοπαγίδευση του φορέα και τον σχηματισμό του μικρού πολαρονίου, ή το “solvated polaron” [96,97], του οποίου ο σχηματισμός οφείλεται στην πόλωση που προκαλεί το πλεονάζον φορτίο του μέσου που περιβάλλει το DNA, όπως νερό και ιόντα.

Στη θεωρητική ανάλυση η οποία προηγήθηκε (κεφ. 1) όλα τα παραπάνω αποτελούν βασικά χαρακτηριστικά τα οποία ενσωματώνονται τόσο στη μικροσκοπική περιγραφή του μηχανισμού μεταφοράς με τη χρήση του G.M.C.M όσο και στη μακροσκοπική ανάλυση χρησιμοποιώντας τη Θεωρία Διαφυγής. Παράλληλα λαμβάνεται υπόψη

4. *Η συμβολή πολλών φωνονίων στην κίνηση των φορέων.* Στις υψηλές θερμοκρασίες συνεισφέρει πλήθος φωνονίων στο μηχανισμό μεταφοράς, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως multiphonon- assisted small polaron hopping, ενώ στις χαμηλές θερμοκρασίες συμμετέχει ο ελάχιστος αριθμός φωνονίων που είναι απαραίτητος ώστε να ισχύει η διατήρηση ενέργειας στο σύστημα και ο μηχανισμός χαρακ-

τηρίζεται αντίστοιχα *few phonon-assisted small polaron hopping*. Το πλήθος των φωνονίων που συνοδεύουν την κίνηση του φορέα επιδρά στο μηχανισμό μεταφοράς και αυτό εκφράζεται από τον ενδογενή ρυθμό μετάβασης του φορέα. Σύμφωνα με το G.M.C.M διακρίνονται δύο περιοχές θερμοκρασιών για το μηχανισμό μεταφοράς, στις οποίες αντιστοιχούν διαφορετικές εκφράσεις για τον ενδογενή ρυθμό μετάβασης (ενότ. 1.1.2)

5. *Οι συσχετισμοί των διαδοχικών αλμάτων του φορέα.* Όπως έχει δειχθεί στο παρελθόν σε 3D άτακτα συστήματα, η δομή του υλικού επιδρά στο εάν οι συσχετισμοί σε μια ακολουθία αλμάτων του φορέα παίζουν σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό μεταφοράς [6,7]. Η πολυπλοκότητα της δομής του DNA είναι πιθανό να ευνοεί φαινόμενα συσχετισμών μεταξύ των διαδοχικών αλμάτων των φορέων κατά την κίνησή τους κατά μήκος της αλυσίδας του. Η ελικοειδής δομή του DNA, το twisting, stretching και bending της διπλής έλικας του DNA) είναι πιθανό να ευθύνονται για τον συσχετισμό των διαδοχικών αλμάτων του φορέα γεγονός το οποίο επιδρά τόσο στην έκφραση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της αγωγιμότητας όσο και στην έκφραση για τη μέγιστη απόσταση μετάβασης των φορέων (ενότ. 1.2.2).

Επομένως, το γεγονός ότι ικανοποιούνται όλες οι βασικές φυσικές προϋποθέσεις που αφορούν το DNA ως φυσικό σύστημα, μας επιτρέπει να επιχειρήσουμε με βάση τα αναλυτικά μας αποτελέσματα την ερμηνεία της μετρούμενης θερμοκρασιακής εξάρτησης της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας.

Καθώς οι πειραματικές τιμές της μετρούμενης αγωγιμότητας στα πειράματα που αναφέραμε μεταβάλλονται τάξεις μεγέθους για τις διάφορες περιοχές θερμοκρασιών, μικρού ή μεγάλου εύρους [62–65], στη συνέχεια εφαρμόζουμε τα θεωρητικά μας αποτελέσματα για τις υψηλές θερμοκρασίες σε εκείνες τις τιμές των πειραματικών δεδομένων που αντιστοιχούν σε περιοχές υψηλών θερμοκρασιών οι οποίες έχουν ικανοποιητική έκταση (I, II και III), θεωρώντας ότι η ευρύτητα της περιοχής των θερμοκρασιών διασφαλίζει την αξιοπιστία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα του Z. Kutnjak [65] έχουν εξαιρεθεί καθώς αναφέρονται σε μια πολύ στενή περιοχή θερμοκρασιών εύρους 40K. Ως περιοχή υψηλών θερμοκρασιών θεωρούμε την περιοχή όπου η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία είναι εμφανώς ισχυρή - αν και η περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών καθορίζεται αυστηρά από τη συνθήκη $\hbar\omega_0/k_B T \ll 1$ [9]. Η περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών χαρακτηρίζεται αντίστοιχα από μια πολύ ασθενή θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας.

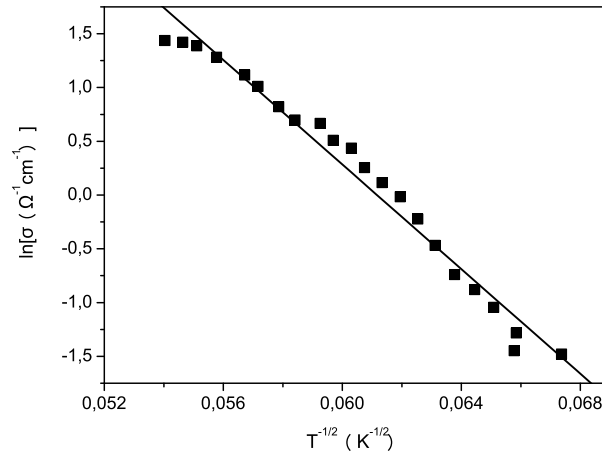
Συγκεκριμένα, αναφερόμαστε στα πειραματικά δεδομένα του P. Tran [62] (I) που αφορούν δείγματα dry λ-DNA, σε συχνότητα 12GHz, στα οποία παρατηρήθηκε σαφής

ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία 227K μέχρι 342K, δηλαδή σε μια θερμοκρασιακή περιοχή εύρους 115K. Οι αντίστοιχες τιμές της αγωγιμότητας που μετρήθηκαν κυμαίνονται από $0.28\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ μέχρι $4.29\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα.

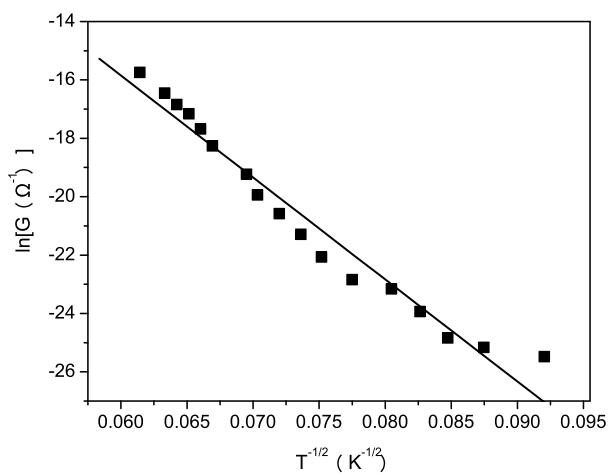
Τα πειραματικά αποτελέσματα των A. Inomata et al. [64] (II) έδειξαν ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας από 118K έως 265K, δηλαδή σε μια περιοχή θερμοκρασιών εύρους 147K. Οι αντίστοιχες τιμές που μετρήθηκαν κυμαίνονται από $0.86 \times 10^{-11}\Omega^{-1}$ μέχρι $1.46 \times 10^{-7}\Omega^{-1}$, αντίστοιχα.

Τα πειραματικά δεδομένα των K. H. Yoo et al. [63] (III) που αφορούν τα μόρια poly(dA)-poly(dT) DNA έδειξαν ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας από 178K μέχρι 306K, δηλαδή μια θερμοκρασιακή περιοχή εύρους 128K. Οι αντίστοιχες τιμές της αγωγιμότητας που μετρήθηκαν κυμαίνονται από $3.31 \times 10^{-11}\Omega^{-1}$ μέχρι $1.5 \times 10^{-8}\Omega^{-1}$, αντίστοιχα.

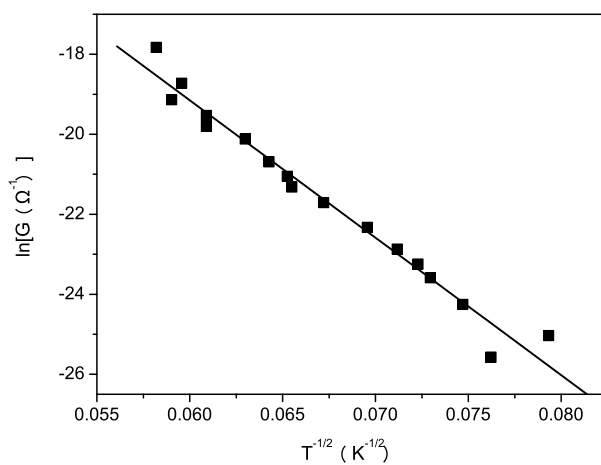
Τα σχήματα 1.13, 1.14 και 1.15 παρουσιάζουν τις γραφικές παραστάσεις $\ln \sigma - vs - T^{-1/2}$ [19] για τα πειραματικά δεδομένα των P. Tran et al (I) [62], A. Inomata et al (II) [64] και των K. H. Yoo et al (III) [63], αντίστοιχα.



Σχήμα 1.13: $\ln \sigma - vs - T^{-1/2}$ [19] για τα αποτελέσματα των P. Tran et al. [62] που αναφέρονται σε μόρια λ-DNA σε συχνότητα 12GHz.



Σχήμα 1.14: $\ln G - T^{-1/2}$ [19] για τα αποτελέσματα των A. Inomata et al. [64] που αναφέρονται σε μόρια λ-DNA.



Σχήμα 1.15: $\ln G - vs - T^{-1/2}$ [19] για τα αποτελέσματα των K. H. Yoo et al. [63] που αναφέρονται σε μόρια poly(dA)-poly(dT) DNA.

Τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται να ακολουθούν ικανοποιητικά τον $T^{-1/2}$ -νόμο (εξ. (1.76)), στον οποίο κατέληξε η θεωρητική μας ανάλυση για 1D συστήματα σε υψηλές θερμοκρασίες

$$\sigma^{h,cr} \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/2} \right], \quad (1.99)$$

όπου $T_0^{h,cr} = 6/N_0 k_B \alpha^{-1}$.

Ωστόσο, δεδομένου ότι η αγωγιμότητα εμφανίζει ισχυρά εκθετική θερμοκρασιακή εξάρτηση, ικανοποιητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα θα μπορούσαν να δώσουν φαινομενολογικά διάφορες εκθετικές εκφράσεις, όπως έχει επιχειρηθεί και στο παρελθόν [62–65]. Κατα συνέπεια, παρά το γεγονός ότι όλα τα φυσικά χαρακτηριστικά του συστήματος έχουν ληφθεί υπόψη στην θεωρητική μας ανάλυση και τα σχήματα 1.13, 1.14 και 1.15 εμφανίζουν τα πειραματικά αποτελέσματα να ακολουθούν ικανοποιητικά τον $T^{-1/2}$ -νόμο, το γεγονός αυτό δεν εγγυάται απαραίτητα την εγκυρότητα του θεωρητικού μας μοντέλου. Η θεωρητική ανάλυση του προτεινόμενου μοντέλου επιτρέπει, όπως είδαμε, και τον υπολογισμό της μέγιστης απόστασης μετάβασης $R_m^{h,cr}(T)$ των φορέων (εξ. (1.78)).

$$R_m^{h,cr} = \frac{(T_0^{h,cr})^{1/2} \alpha^{-1}}{2} T^{-1/2}.$$

Η εξίσωση που περιγράφει τη μέγιστη απόσταση μετάβασης και τη θερμοκρασιακή της εξάρτηση παράχθηκε αναλυτικά λαμβάνοντας υπόψη όλα τα βασικά χαρακτηριστικά του υπό μελέτη συστήματος. Συνεπώς, το αποτέλεσμα του υπολογισμού της μέγιστης απόστασης μετάβασης μπορεί να αποτελέσει ένα επιπρόσθετο σημαντικό κριτήριο για τον έλεγχο της αξιοπιστίας της θεωρίας μας.

Η παράμετρος $T_0^{h,cr}$ που υπεισέρχεται στην έκφραση για τη μέγιστη απόσταση μετάβασης μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση της καμπύλης $\ln \sigma - vs - T^{-1/2}$. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1.78) (για $\alpha^{-1} = 2\text{\AA}$ [98, 99]) υπολογίσαμε την μέγιστη απόσταση μετάβασης των φορέων $R_m^{h,cr}(T)$ για τη ‘χαμηλότερη’ και ‘υψηλότερη’ θερμοκρασία της περιοχής υψηλών θερμοκρασιών.

Για τα μόρια λ-DNA, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα των P. Tran et al [62] (I), υπολογίσαμε: $T_0^{h,cr}(I) = 59 \times 10^3 \text{K}$, $R_m^{h,cr}(I)(227\text{K}) = 16.14\text{\AA}$ (5 ζεύγη βάσεων), και $R_m^{h,cr}(I)(342\text{K}) = 13.15\text{\AA}$ (4 ζεύγη βάσεων).

Αντίστοιχα, για τα μόρια λ-DNA χρησιμοποιώντας τα δεδομένα των A. Inomata et al [64] (II), υπολογίσαμε: $T_0^{h,cr}(II) = 12.19 \times 10^4 \text{K}$, $R_m^{h,cr}(II)(118\text{K}) = 32.13\text{\AA}$ (9 ζεύγη βάσεων), και $R_m^{h,cr}(II)(265\text{K}) = 21.44\text{\AA}$ (6 ζεύγη βάσεων).

Από τα δεδομένα των K. H. Yoo et al [63] (III), υπολογίσαμε: $T_0^{h,cr}(III) = 11.8 \times 10^4 \text{K}$, $R_m^{h,cr}(III)(178\text{K}) = 25.76\text{\AA}$ (8 ζεύγη βάσεων), και $R_m^{h,cr}(III)(306\text{K}) = 19.65\text{\AA}$ (6 ζεύγη βάσεων).

Ο πίνακας 1.1 παρουσιάζει τα αποτελέσματά μας για τη μέγιστη απόσταση μετάβασης των φορέων τόσο για την περίπτωση που λαμβάνονται υπόψη οι συσχετισμοί [19,20] όσο και απουσία αυτών [24], για τη ‘χαμηλότερη’ και ‘υψηλότερη’ θερμοκρασία της περιοχής υψηλών θερμοκρασιών. Η μέγιστη απόσταση μετάβασης έχει επίσης υπολογιστεί για τα νεώτερα δεδομένα των A. Inomata et al. απουσία συσχετισμών.

Πίνακας 1.1: Μέγιστη απόσταση μετάβασης

Exp. data	R_m^h	$R_m^{h,cr}$
I. [62]	(227K)	(227K)
	1.140nm (3 ζ.β.)	1.614nm (5 ζ.β.)
	(342K)	(342K)
	0.870nm (2 ζ.β.)	1.315nm (4 ζ.β.)
II. [64]	(118K)	(118K)
	2.591nm (8 ζ.β.)	3.214nm (9 ζ.β.)
	(265K)	(265K)
	1.481nm (4 ζ.β.)	2.144nm (6 ζ.β.)
III. [63]	(178K)	(178K)
	1.880nm (5 ζ.β.)	2.576nm (8 ζ.β.)
	(306K)	(306K)
	1.300nm (4 ζ.β.)	1.965nm (6 ζ.β.)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας για τη μέγιστη απόσταση μετάβασης των φορέων, τα φαινόμενα συσχετισμού φαίνεται να καθιστούν δυνατά τα άλματα των μικρών πολαρονίων μέχρι και 9 ζεύγη βάσεων, όπως προκύπτει τουλάχιστον από τα υπό μελέτη πειράματα. Την τελευταία δεκαετία κατέστη σαφές ότι οι φορείς μεταφέρονται μέσω του DNA σε μεγάλες αποστάσεις [100–102] (long range charge migration), γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και θεωρητικά από τις τιμές της μέγιστης απόστασης μετάβασης που έχουμε υπολογίσει.

Παράλληλα, οι τιμές της μέγιστης απόστασης μετάβασης των φορέων για τα τρία διαφορετικά πειράματα, αγνοώντας την επίδραση των συσχετισμών, ακολουθούν τη σειρά $R_m^h(II) > R_m^h(III) > R_m^h(I)$ η οποία παραμένει ίδια λαμβάνοντας υπόψη τους συσχετισμούς, για τις ‘χαμηλότερες’ και ‘υψηλότερες’ θερμοκρασίες της περιοχής υψηλών θερμοκρασιών, δηλ. $R_m^{h,cr}(II) > R_m^{h,cr}(III) > R_m^{h,cr}(I)$. Σύμφωνα με τα

αποτελέσματά μας, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, μικρότερα άλματα (ή ισοδύναμα μικρότερες εμπεδήσεις, βλ. εξισώσεις (1.77) και (1.78)) συμβάλλουν στον μηχανισμό μεταφοράς, με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας, σε συμφωνία με το πείραμα.

Ανακεφαλαιώνοντας, θεωρώντας το DNA ως ένα μονοδιάστατο ‘μοριακό σύρμα’ που χαρακτηρίζεται από αταξία, και στο οποίο οι φορείς είναι μικρά πολαρόνια τα οποία κινούνται στις υψηλές θερμοκρασίες με ένα μηχανισμό πολυφωνονικά υποβοηθούμενων αλμάτων, επιχειρήσαμε να ερμηνεύσουμε την πειραματικά παρατηρούμενη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στις υψηλές θερμοκρασίες. Η διερεύνησή μας οδηγεί σε αναλυτικές εκφράσεις για την αγωγιμότητα, καθώς και τη μέγιστη απόσταση μετάβασης των φορέων, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ο μηχανισμός που είναι υπεύθυνος για τη μεταφορά του φορτίου περιγράφεται λεπτομερώς, και για το λόγο αυτό δεν χρειάζεται καμία παράμετρο προσαρμογής. Ο $\ln \sigma^{h,cr} \sim T^{-1/2}$ νόμος στον οποίο καταλήξαμε μετά από αναλυτικούς θεωρητικούς υπολογισμούς αναπαράγει ικανοποιητικά τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της μετρούμενης αγωγιμότητας και επιτρέπει τον υπολογισμό της μέγιστης απόστασης μετάβασης των φορέων. Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα φαινόμενα συσχετισμού είναι πιθανόν να ευθύνονται για τη δυνατότητα άλματος των φορέων σε μακρινές αποστάσεις (long range charge migration).

Όσον αφορά την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, διερευνήσαμε την πιθανότητα ερμηνείας της ασθενούς θερμοκρασιακής εξάρτησης της αγωγιμότητας χρησιμοποιώντας τον $T^{-1/2}$ νόμο στον οποίο καταλήξαμε θεωρητικά. Τα αποτελέσματά μας για τη μέγιστη απόσταση μετάβασης των φορέων έδωσαν εξαιρετικά και μη αποδεκτά μικρές τιμές από εκείνες των υψηλών θερμοκρασιών, σε αντίθεση με τις μικρές τιμές της αγωγιμότητας για τη συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών (βλ. εξίσωση (1.97)). Συνεπώς, ο μηχανισμός αλμάτων μικρών πολαρονίων δεν φαίνεται να είναι ο υπεύθυνος μηχανισμός μεταφοράς στις χαμηλές θερμοκρασίες στο DNA, σε συμφωνία και με άλλες μελέτες [24, 62, 63]

Όπως αναφέραμε σε προηγούμενη ενότητα, διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες του DNA. Οι ομάδες των P. Tran [62], A. Inomata [64] και K. H. Yoo [63] μέτρησαν την ηλεκτρική αγωγιμότητα διαφορετικών δειγμάτων DNA. Τα πειραματικά τους δεδομένα αναφέρονται σε διαφορετικά δείγματα, με διαφορετικό μήκος, διαφορετική αλληλουχία ζευγών βάσεων και διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Αυτές οι διαφορές δε φαίνεται να επηρεάζουν την ποιοτική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας η οποία εμφανίζεται παρόμοια και στα τρία πειράματα. Ωστόσο οι τιμές της αγωγιμότητας διαφέρουν σημαντικά για τα διαφορετικά δείγματα στις αντίστοιχες περιοχές θερμοκρασιών.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημάνουμε ότι το θεωρητικό μας μοντέλο, λαμ-

βάνει υπόψη τα βασικά χαρακτηριστικά του DNA, που το καθιστούν υποψήφιο σύστημα για την εφαρμογή των αναλυτικών μας αποτελεσμάτων (ενότ. 2.1.1). τα οποία μπορούν να αποδοθούν και στα τρία δείγματα DNA στα οποία αναφερόμαστε. Η ενσωμάτωση αυτών των χαρακτηριστικών στην θεωρητική μας μελέτη οδήγησε στην αναλυτική έκφραση για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας, η οποία αναπαράγει ικανοποιητικά την πειραματικά παρατηρούμενη ποιοτική συμπεριφορά της αγωγιμότητας. Συνεπώς, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι τα παραπάνω χαρακτηριστικά του μοντέλου, τα οποία είναι κοινά και για τα τρία δείγματα, υπερσχύουν έναντι των ειδικών χαρακτηριστικών των επιμέρους δειγμάτων, όπως τα δυναμικά των τεσσάρων διαφορετικών βάσεων του DNA, η αλληλουχία των βάσεων, το μήκος της αλυσίδας του μορίου, η γεωμετρία του (twisting, stretching και bending του DNA) καθώς επίσης και άλλοι παράγοντες, όπως η επίδραση των ιόντων, στον καθορισμό της ποιοτικής συμπεριφοράς της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Τα χαρακτηριστικά αυτά θα μπορούσαν να συμπεριληφθούν σε μια θεωρητική μελέτη η οποία θα αποσκοπούσε στην αναπαραγωγή ποσοτικά των μετρούμενων τιμών της αγωγιμότητας συγκεκριμένων δειγμάτων DNA.

Κεφάλαιο 2

ΜΗ-ΩΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΑΤΑΚΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

2.1 Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από μέτριας έντασης ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες μεταφοράς των ατάκτων συστημάτων αποτελούν ενεργό πεδίο έρευνας εδώ και αρκετά χρόνια. Η ανακάλυψη του polymeric field effect transistor και των light emitting diodes [103, 104], έχει προκαλέσει την έντονη ερευνητική δραστηριότητα γύρω από το θέμα της εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των ατάκτων οργανικών υλικών και των συζευγμένων πολυμερών από το ηλεκτρικό πεδίο. Ως αποτέλεσμα, ερευνητικές μελέτες έχουν δείξει ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα 1D ατάκτων συστημάτων, όπως amorphous semiconductors [105, 106], amorphous carbon [107], doped polymers [108–110], conjugated polymers [111, 112], παρουσιάζει ισχυρή μη-γραμμική συμπεριφορά. Στα συστήματα αυτά η παρουσία της αταξίας μπορεί να επηρεάσει τον χαρακτήρα των φορέων αγωγιμότητας και το μηχανισμό μεταφοράς, ενώ η παράλληλη επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και της θερμοκρασίας στη συμπεριφοράς της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας αποτελεί ακόμα ανοιχτό ζήτημα.

Στα 1D άτακτα συστήματα, οι M. M. Fogler και R. S. Kelly [113] διερεύνησαν την επίδραση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου στην ηλεκτρική αντίσταση στις

χαμηλές θερμοκρασίες, όταν ο υπεύθυνος μηχανισμός για τη μεταφορά των φορέων είναι το variable range hopping. Όπως επισήμαναν [113] «... παραδόξως, στην περιοχή των χαμηλών-Τ όπου ο μηχανισμός variable range hopping κυριαρχεί, η μελέτη της συμπεριφοράς της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε μονοδιάστατα συστήματα δεν είχε απασχολήσει τους θεωρητικούς για πολλά χρόνια εκτός από μια πρώιμη αριθμητική μελέτη [114]». Κατά τη μελέτη τους, οι M. M. Fogler και R. S. Kelly [113], θεώρησαν ότι στον αγωγίμο δρόμο των φορέων στα 1D συστήματα υπάρχουν τμήματα υψηλής αντίστασης (“breaks”) των οποίων ο ρόλος σταδιακά μειώνεται, μέχρι που τελικά γίνεται ασήμαντος, καθώς το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται.

Πιο πρόσφατα, οι S. Ma et. al. [115] παρουσίασαν ένα θεωρητικό μοντέλο για την περιγραφή ενός μηχανισμού μεταφοράς μέσω αλμάτων και για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε 1D συστήματα με off-diagonal αταξία. Μελετώντας τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας έδειξαν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η αγωγιμότητα αυξάνει παίρνοντας τιμές πολύ μεγαλύτερες από αυτές στην περίπτωση του μοντέλου του Anderson όπου λαμβάνεται υπόψη η καθαρά diagonal αταξία. Μελέτησαν επίσης την εξάρτηση της αγωγιμότητας από το πεδίο και διαπίστωσαν ότι σε χαμηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία η αγωγιμότητα ακολουθεί το νόμο του Ohm, ενώ σε υψηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία παρουσιάζει μη-ωμικά χαρακτηριστικά.

Μια σειρά από πειραματικές μελέτες αναφέρονται στις ηλεκτρικές ιδιότητες μεταφοράς των 1D ατάκτων συστημάτων [116–118]. Από τα πειραματικά αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων έχει αναδειχθεί η μετάβαση της αγωγιμότητας από την ωμική στη μη-ωμική συμπεριφορά με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου.

Οι J. Cumings et al. [116] μέτρησαν την ηλεκτρική αντίσταση στα άκρα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (multiwall carbon nanotubes) κατά την τηλεσκοπική επέκταση των νανοσωλήνων. Για να επιβεβαιώσουν τον εντοπισμό των φορέων στο μονοδιάστατο σύστημα μέτρησαν την εξάρτηση της αντίστασης του συστήματος από το ηλεκτρικό πεδίο. Βρήκαν ότι κατά την εφαρμογή χαμηλών τάσεων η αντίσταση είναι περίπου σταθερή με μερικές διακυμάνσεις εξαιτίας του πειραματικού θορύβου, ενώ σε υψηλές τάσεις η αντίσταση μειώνεται απότομα οδηγώντας στη μη-γραμμική συμπεριφορά της αγωγιμότητας.

Οι A. N. Aleshin et al. [117] μελέτησαν τη μεταφορά φορτίου σε polydiacetylene quasi-1D single crystals (PDA-PTS) συναρτήσει της θερμοκρασίας, για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, από 25K έως 300K, και μέτριας έντασης ηλεκτρικά πεδία μέχρι 10^5Vm^{-1} . Σύμφωνα με τις μετρήσεις τους, καθώς αυξάνει το ηλεκτρικό πεδίο εμφανίζονται αποκλίσεις από την ωμική συμπεριφορά και η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται ασθενέστερη. Τα πειραματικά τους αποτελέσματα τα

απέδωσαν σε variable range hopping ή θερμικά υποβοηθούμενο μηχανισμό αλμάτων και για θερμοκρασίες $T > 50\text{K}$, σημείωσαν ότι πιθανός μηχανισμός μεταφοράς είναι ο θερμικά υποβοηθούμενος μηχανισμός αλμάτων μικρών πολαρονίων μεταξύ πλησιέστερων γειτόνων. Το συμπέρασμα αυτό είναι καθαρά φαινομενολογικό και δεν στηρίζεται σε κάποιο θεωρητικό μοντέλο ή αναλυτικούς υπολογισμούς. Για τους A. N. Aleshin et al., οι εκφράσεις για την εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης από τη θερμοκρασία και το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο προέρχονται από την καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών τους δεδομένων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Οι Z. K. Tang et al. [118] μελέτησαν πειραματικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα (mono-sized carbon nanotubes fabricated in the channels of AlPO_4-5 zeolite crystals). Οι μετρήσεις πολωμένης φασματοσκοπίας Raman που πραγματοποίησαν έδειξαν τον 1D χαρακτήρα των νανοσωλήνων άνθρακα. Μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία από 25K μέχρι 160K παρατήρησαν ότι η αγωγιμότητα μειώνεται μονότονα καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Ο μηχανισμός αλμάτων περιγράφηκε φαινομενολογικά ως ένας συνδυασμός θερμικής διέγερσης και μηχανισμού σήραγγος. Οι διαφορετικές προσαρμογές, της μορφής $\ln \sigma_{1D} \sim T^{-1/(d+1)}$ με $d = 1, 2$ και 3, που επιχείρησαν στη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας, όπως μετρήθηκε υπό μηδέν τάση και σε χαμηλές θερμοκρασίες, έδειξαν ότι τα πειραματικά τους αποτελέσματα ακολουθούν ικανοποιητικά την $\ln \sigma_{1D} \sim T^{-1/2}$ συμπεριφορά και οδήγησαν τους Z. K. Tang et al. στο συμπέρασμα ότι ένας 1D-μηχανισμός αλμάτων ηλεκτρονίων είναι πιθανώς ο υπεύθυνος μηχανισμός αγωγιμότητας στους νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποίησαν κατά την πειραματική τους διαδικασία.

Στο κεφάλαιο 1, αναπτύξαμε ένα θεωρητικό μοντέλο αλμάτων μικρών πολαρονίων για την περιγραφή της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των μονοδιαστάτων ατάκτων συστημάτων, λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη συσχετισμών μεταξύ των διαδοχικών αλμάτων των φορέων. Στην ανάλυσή μας το ηλεκτρικό πεδίο θεωρήθηκε ότι δρά απλώς ως ‘driving force’ στο σύστημα, δηλαδή ότι είναι αρκετά χαμηλής έντασης με αποτέλεσμα η αγωγιμότητα να εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία (ωμική συμπεριφορά) και τα άλματα του φορέα να διεγείρονται μόνο θερμικά. Στην περίπτωση που το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι μέτριας έντασης τότε συμβάλλει αποφασιστικά στη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παράλληλα με τη θερμοκρασία προκαλώντας τη μετάβαση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την ωμική στη μη-ωμική συμπεριφορά.

Μια αναλυτική έκφραση για την πρόβλεψη της εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από το ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία, λαμβάνοντας υπόψη τον 1D χαρακτήρα του συστήματος, την παρουσία αταξίας και τον πολαρονικό χαρακτήρα

των φορέων, απομένει να θεμελιωθεί θεωρητικά. Αυτό επιχειρείται στην ανάλυση που ακολουθεί η οποία καταλήγει στον αναλυτικό υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και το ηλεκτρικό πεδίο, πέρα από το όριο της γραμμικής απόκρισης (ωμική περιοχή) [119]. Συγκεκριμένα, η ανάλυση αφορά *μέτριας έντασης* ηλεκτρικά πεδία. Όπως αποδεικνύεται [120], ως *μέτριας έντασης* ηλεκτρικά πεδία θεωρούνται εκείνα τα οποία ικανοποιούν τη συνθήκη $e\alpha^{-1}F/2kT < 1$, όπου α^{-1} είναι η χωρική έκταση της εντοπισμένης κυματοσυνάρτησης του φορέα. Στις ενότητες που ακολουθούν παρουσιάζεται η θεωρητική ανάλυση η οποία οδηγεί σε αναλυτικές εκφράσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και *μέτριας έντασης* ηλεκτρικού πεδίου, τόσο για τις *υψηλές* θερμοκρασίες (ενότ. 2.1.1) όσο και για τις *χαμηλές* θερμοκρασίες (ενότ. 2.1.2) και για την περίπτωση όπου οι *συσχετισμοί* αγνοούνται [119].

2.1.1 Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών

Όταν έναν μικρό πολαρόνιο πηδά από ένα ‘πλεγματικό’ σημείο i ενέργειας E_i σε ένα ‘πλεγματικό’ σημείο j ενέργειας E_j , σε απόσταση R_{ij} , ο μέσος ρυθμός μετάβασης στην ισορροπία για την περίπτωση των *υψηλών* θερμοκρασιών ($\hbar\omega_0 \ll k_B T$), Γ_{ij}^{0h} , δείξαμε ότι δίνεται από την εξίσωση (1.49) [5]

$$\Gamma_{ij}^{0h} = \gamma_0^h \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp[-(|E_i| + |E_j| + 2\epsilon_2)/2k_B T],$$

όπου, $\epsilon_2 = (E_i + E_j)/4$, $\gamma_0^h = (J^2/\hbar)(\pi/4\epsilon_2 k_B T)^{1/2}$.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση αυτή και ορίζοντας τις ανηγμένες μεταβλητές $R'_{ij} = 2\alpha R_{ij}$, $E'_i = E_i/k_B T$, $E'_j = E_j/k_B T$, με $k'_B = 4k_B/3$, ο μέσος ρυθμός μετάβασης στην ισορροπία γράφεται ως

$$\Gamma_{ij}^{0h} = \gamma_0^h \exp[-(R'_{ij} + E'_i + E'_j)]. \quad (2.1)$$

Ακολουθώντας τους N. Apsley και H. P. Hughes και G. P. Triberis [121–123], καθώς η πιθανότητα άλματος, Γ_{ij}^{0h} , εξαρτάται από τα R'_{ij} , E'_i και E'_j , είναι λογικό να συνδιάσουμε και τις τρεις αυτές παραμέτρους σε μια. Αυτή η νέα παράμετρος, η ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}^{0h}$ μεταξύ δύο ‘πλεγματικών’ σημείων καθορίζει το μέσο ρυθμό μετάβασης, Γ_{ij}^{0h} , δεδομένου ότι

$$\Gamma_{ij}^{0h} = \gamma_0^h \exp(-\mathfrak{R}^{0h}), \quad (2.2)$$

όπου

$$\mathfrak{R}^{0h} = R'_{ij} + E'_i + E'_j. \quad (2.3)$$

Οι καταστάσεις ανάμεσα στις οποίες πηδά το μικρό πολαρόνιο μπορούν να θεωρηθούν ως σημεία ενός τρισδιάστατου ‘χώρου’ ο οποίος καθορίζεται από ‘τυχαίες’ συνιστώσες (1 χωρική και 2 ενεργειακές, βλ. εξίσωση (2.3)), όπου η ‘απόσταση’ μεταξύ τους καθορίζεται από την ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}^{0h}$. Όσο πιο μικρή είναι αυτή η ‘απόσταση’, τόσο πιο μεγάλη είναι η πιθανότητα άλματος. Η αγωγιμότητα είναι το αποτέλεσμα πολλών διαδοχικών αλμάτων του φορέα μέσα σε αυτόν τον τρισδιάστατο ‘χώρο’ και καθώς τα άλματα μικρής εμβέλειας είναι προτιμητέα, η μέση ‘απόσταση’ των πλησιεστέρων γειτόνων σε αυτό τον τρισδιάστατο ‘χώρο’ θα καθορίζει την αγωγιμότητα του συστήματος.

Παρουσία ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, F , ο μέσος ρυθμός μετάβασης, $\Gamma_{ij}^h(F)$, υποθέτωντας ότι η πιθανότητα κατάληψης του κάθε ‘πλεγματοειδούς’ σημείου δεν αλλάζει εξαιτίας του πεδίου, εκφράζεται ως

$$\Gamma_{ij}^h(F) = \Gamma_{ij}^{0h} \exp(-eFR_{ij} \cos \theta / k_B T), \quad (2.4)$$

ή ισοδύναμα

$$\Gamma_{ij}^h(F) = \gamma_0^h \exp(-[R'_{ij}(1 + \lambda \cos \theta) + E'_i + E'_j]), \quad (2.5)$$

όπου

$$\lambda = eF / 2\alpha k_B T. \quad (2.6)$$

Για την 1D περίπτωση η παράμετρος θ παίρνει τις τιμές 0 ή π . Με βάση τα παραπάνω, μπορούμε να γράψουμε

$$\Gamma_{ij}^h(F) = \gamma_0^h \exp(-\mathfrak{R}_{ij}^h), \quad (2.7)$$

όπου

$$\mathfrak{R}_{ij}^h = R'_{ij}(1 + \lambda \cos \theta) + E'_i + E'_j. \quad (2.8)$$

Οπότε, η αγωγιμότητα του συστήματος $\sigma^h(F, T)$ μεταβάλλεται ως $\exp(-\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^h)$ ή

$$\ln \sigma^h(F, T) = \text{const} - \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^h, \quad (2.9)$$

όπου $\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^h$ είναι η μέση ‘απόσταση’ των πλησιέστερων γειτόνων. Το πρόβλημά μας έγκειται τώρα στον υπολογισμό αυτής της ποσότητας.

Αρχικά, πρέπει να υπολογίσουμε το συνολικό αριθμό των καταστάσεων $N(\mathfrak{R}^h)$ σε ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}_{ij}^h$. Για την περίπτωση των υψηλών θερμοκρασιών μπορούμε να γράψουμε την ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}_{ij}^h$ ως

$$\mathfrak{R}^h = R'(1 + \lambda \cos \theta) + 2E' - \Delta', \quad (2.10)$$

όπου $E'_i = E'_j - \Delta'_{ij}$, Δ'_{ij} είναι η ενέργεια αταξίας μεταξύ των δύο ‘πλεγματοικών’ σημείων i και j , και οι δείκτες από τις παραμέτρους E'_j, Δ'_{ij} και R'_{ij} έχουν παραληφθεί.

Χρησιμοποιώντας τις ανηγμένες μεταβλητές που ορίσαμε προηγουμένως,

$$N(\mathfrak{R}^h) = \sum_{\theta=0,\pi} \left\{ C_1^h \int_0^{\mathfrak{R}^h} \left[\int_{\Delta'}^{\Delta^*} \left(\int_0^{R^{h*}} dR^{h*} \right) dE' \right] d\Delta' \right\}, \quad (2.11)$$

όπου $C_1^h = (k'_B T)^2 N_0^2 / 2\alpha N_S$, $\Delta^{h*} = (\mathfrak{R}^h + \Delta')/2$ και $R^{h*} = [\mathfrak{R}^h - (2E' - \Delta')]/(1 + \lambda \cos \vartheta)$. N_s είναι η συγκέντρωση των ‘πλεγματοικών’ σημείων, και N_0 η πυκνότητα καταστάσεων την οποία θεωρούμε σταθερή στην ανάλυσή μας, δηλ. $N(E_j) = N(E_i) = N_0$. Επίσης, $E_F = 0$.

Ολοκληρώνοντας παίρνουμε

$$N(\mathfrak{R}^h) = C_2^h (\mathfrak{R}^h)^3, \quad (2.12)$$

όπου $C_2^h = C_1^h / 6(1 - \lambda^2)$. Και ορίζοντας

$$\Delta N(\mathfrak{R}) = \frac{\partial N(\mathfrak{R})}{\partial \mathfrak{R}}, \quad (2.13)$$

ο αριθμός των καταστάσεων σε εύρος $\mathfrak{R}$ έως $\mathfrak{R} + d\mathfrak{R}$ είναι $\Delta N(\mathfrak{R}) d\mathfrak{R}$. Συνεπώς, η πιθανότητα μια κατάσταση σε ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}$ να είναι άμεσος γείτονας στον τρισιδιάστατο ‘χώρο’ που ορίσαμε δίνεται από την εξίσωση

$$P_{nn}(\mathfrak{R}) = S(\Delta N(\mathfrak{R})/S)[1 - N(\mathfrak{R})/S]^{S-1}, \quad (2.14)$$

όπου S είναι ο συνολικός αριθμός των καταστάσεων στο σύστημα, ο οποίος είναι προφανώς ένας μεγάλος αριθμός, οπότε μπορούμε να γράψουμε την κατανομή των πλησιέστερων γειτόνων στη μορφή

$$P_{nn}(\mathfrak{R}) = \Delta N(\mathfrak{R}) \exp(-N(\mathfrak{R})). \quad (2.15)$$

Έχοντας υπολογίσει την ποσότητα $N(\mathfrak{R}^h)$ παίρνουμε

$$\Delta N(\mathfrak{R}^h) = C_3^h (\mathfrak{R}^h)^2, \quad (2.16)$$

όπου $C_3^h = 3C_2^h$. Οπότε η κατανομή των πλησιέστερων γειτόνων γράφεται

$$P_{nn}(\mathfrak{R}^h) = 3C_2^h (\mathfrak{R}^h)^2 \exp[-C_2^h (\mathfrak{R}^h)^3]. \quad (2.17)$$

Η μέση απόσταση των πλησιέστερων γειτόνων $\bar{\mathfrak{R}}_{nn}$ δίνεται από την εξίσωση

$$\bar{\mathfrak{R}}_{nn} = \frac{\int_0^\infty \mathfrak{R} P_{nn}(\mathfrak{R}) d\mathfrak{R}}{\int_0^\infty P_{nn}(\mathfrak{R}) d\mathfrak{R}}. \quad (2.18)$$

Αντικαθιστώντας το $P_{nn}^h(\mathfrak{R}^h)$ από την εξίσωση (2.17) στην (2.18) και ολοκληρώνοντας, παίρνουμε

$$\bar{\mathfrak{R}}_{nn}^h = \frac{\Gamma(\frac{4}{3})}{(C_2^h)^{1/3}}, \quad (2.19)$$

όπου $\Gamma(n)$ η συνάρτηση Γάμμα. Και αντικαθιστώντας τα C_2^h και λ ,

$$\bar{\mathfrak{R}}_{nn}^h = \left(\frac{T_0^h}{T} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/3}, \quad (2.20)$$

όπου

$$g(T) = \left(\frac{2\alpha k_B T}{e} \right)^2, \quad (2.21)$$

και

$$T_0^h = \frac{2.18\alpha^{1/2} N_S^{1/2}}{k_B N_0}. \quad (2.22)$$

Συνεπώς, η αγωγιμότητα, $\sigma^h(F, T)$, εκφράζεται ως

$$\sigma^h(F, T) \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0^h}{T} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/3} \right], \quad (2.23)$$

ή ισοδύναμα

$$\ln \sigma^h(F, T) \propto - \left(\frac{T_0^h}{T} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/3}. \quad (2.24)$$

Όταν ικανοποιείται η συνθήκη $F^2/g(T) \ll 1$, δηλ. $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, η έκφραση για την αγωγιμότητα μπορεί να γραφτεί ως

$$\ln \sigma^h(F, T) \propto \ln \sigma^h(0, T) + h(F)/f^h(T), \quad (2.25)$$

όπου

$$\ln \sigma^h(0, T) = - \left(\frac{T_0^h}{T} \right)^{2/3}, \quad (2.26)$$

$$f^h(T) = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{T_0^h}{T} \right)^{2/3} \frac{1}{g(T)} \right]^{-1}, \quad (2.27)$$

και

$$h(F) = F^2. \quad (2.28)$$

Η θεωρητική μας ανάλυση επιτρέπει επίσης τον υπολογισμό της μέγιστης απόστασης μετάβασης των φορέων, $R_m^h(F, T)$. Η μέγιστη απόσταση μετάβασης δίνεται από τη μέση ‘απόσταση’ των πλησιέστερων γειτόνων $\bar{\mathfrak{R}}_{nn}$ όταν η ενέργεια θεωρηθεί ελάχιστη και $\theta = \pi$. Έχοντας υπολογίσει το $\bar{\mathfrak{R}}_{nn}^h$, και χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.8), για $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, παίρνουμε

$$R_m^h(F, T) = \frac{(T_0^h)^{2/3} \alpha^{-1}}{2} T^{-2/3} \left(1 - \frac{F}{g(T)^{1/2}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{F^2}{3g(T)} \right). \quad (2.29)$$

Όπως παρατηρούμε, για $F = 0$ καταλήγουμε ξανά στην $\exp[-(T_0^h/T)^{2/3}]$ συμπεριφορά για την αγωγιμότητα, $\sigma^h(0, T)$, στην οποία είχαν καταλήξει και οι G. P. Triberis et. al. [24], ακολουθώντας μια διαφορετική ανάλυση στηριγμένη στη Θεωρία Διαφυγής.

2.1.2 Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών

Στις χαμηλές θερμοκρασίες, ο μέσος ρυθμός μετάβασης στην ισορροπία, Γ_{ij}^{0l} , δείξαμε ότι δίνεται από την εξίσωση (1.79) [5]

$$\Gamma_{ij}^{0l} = \gamma_0^l \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp[-(|E_i| + |E_j| + |E_i - E_j|/2k_B T)], \quad (2.30)$$

όπου, $\gamma_0^l = (\omega_0/\pi)[\pi J \exp(-2\varepsilon_2/\hbar\omega_0)/\hbar\omega_0]^2[(4\varepsilon_2/\hbar\omega_0)^{\Delta_{ij}/\hbar\omega_0}/(\Delta_{ij}/\hbar\omega_0)!]$.

Παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου, F , ο μέσος ρυθμός μετάβασης, $\Gamma_{ij}^l(F)$, γράφεται ως

$$\Gamma_{ij}^l(F) = \gamma_0^l \exp(-\mathfrak{R}^l), \quad (2.31)$$

όπου

$$\mathfrak{R}^l = R'_{ij}(1 + \lambda \cos \theta) + E^*, \quad (2.32)$$

και $R'_{ij} = 2\alpha R_{ij}$, $E^* = E_i/k_B T$ αν $E_i > E_j$ ή $E^* = E_j/k_B T$ αν $E_j > E_i$. Οι καταστάσεις ανάμεσα στις οποίες πηδά το μικρό πολαρόνιο μπορούν να θεωρηθούν ως σημεία ενός διδιάστατου ‘χώρου’ ο οποίος καθορίζεται από ‘τυχαίες’ συνιστώσες

(1 χωρική και 1 ενεργειακή, βλ. εξίσωση (2.32)), όπου η ‘απόσταση’ μεταξύ τους καθορίζεται από την ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}^l$.

Προκειμένου να υπολογίσουμε την μέση ‘απόσταση’ μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων, $\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^l$, η οποία καθορίζει την αγωγιμότητα $\sigma^l(F, T)$, πρέπει να υπολογίσουμε την ποσότητα $N(\mathfrak{R}^l)$,

$$N(\mathfrak{R}^l) = \sum_{\theta=0,\pi} \left\{ C_1^l \left[\int_0^{\mathfrak{R}^l} \left(\int_0^{R^{l*}} dR' \right) dE^* \right] \right\}, \quad (2.33)$$

όπου $C_1^l = k_B T N_0 / 2\alpha$, $R^{l*} = (\mathfrak{R}^l - E^*) / (1 + \lambda \cos \vartheta)$ και οι δείκτες από την παραμέτρο R'_{ij} έχουν παραληφθεί. Όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς μας

$$N(\mathfrak{R}^l) = C_2^l (\mathfrak{R}^l)^2, \quad (2.34)$$

όπου $C_2^l = C_1^l / (1 - \lambda^2)$.

Από την εξίσωση (2.13)

$$\Delta N(\mathfrak{R}^l) = C_3^l \mathfrak{R}^l, \quad (2.35)$$

όπου $C_3^l = 2C_2^l$, και η κατανομή των πλησιέστερων γειτόνων γράφεται

$$P_{nn}(\mathfrak{R}^l) = 2C_2^l \mathfrak{R}^l \exp[-C_2^l (\mathfrak{R}^l)^2]. \quad (2.36)$$

Αντικαθιστώντας το $P_{nn}(\mathfrak{R}^l)$ στην εξίσωση (2.18) παίρνουμε

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^l = \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{(C_2^l)^{1/2}}. \quad (2.37)$$

Οπότε,

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^l = \left(\frac{T_0^l}{T} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/2}, \quad (2.38)$$

όπου

$$g(T) = \left(\frac{2\alpha k_B T}{e} \right)^2, \quad (2.39)$$

και

$$T_0^l = \frac{1.57\alpha}{k_B N_0}. \quad (2.40)$$

Συνεπώς, η αγωγιμότητα, $\sigma^l(F, T)$, εκφράζεται ως

$$\sigma^l(F, T) \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0^l}{T} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/2} \right], \quad (2.41)$$

ή ισοδύναμα,

$$\ln \sigma^l(F, T) \propto - \left(\frac{T_0^l}{T} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/2}. \quad (2.42)$$

Όταν ικανοποιείται η συνθήκη $F^2/g(T) \ll 1$, δηλ. $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, η έκφραση για την αγωγιμότητα μπορεί να γραφτεί ως

$$\ln \sigma^l(F, T) \propto \ln \sigma^l(0, T) + h(F)/f^l(T), \quad (2.43)$$

όπου

$$\ln \sigma^l(0, T) = - \left(\frac{T_0^l}{T} \right)^{1/2}, \quad (2.44)$$

και

$$f^l(T) = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{T_0^l}{T} \right)^{1/2} \frac{1}{g(T)} \right]^{-1}, \quad (2.45)$$

με

$$h(F) = F^2. \quad (2.46)$$

Έχοντας υπολογίσει την ποσότητα $\bar{\mathfrak{R}}_{nn}^l$, η μέγιστη απόσταση μετάβασης, για $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, γράφεται ως

$$R_m^l(F, T) = \frac{(T_0^l)^{1/2} \alpha^{-1}}{2} T^{-1/2} \left(1 - \frac{F}{g(T)^{1/2}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{F^2}{2g(T)} \right). \quad (2.47)$$

Για $F = 0$ καταλήγουμε ξανά στην $\exp[-(T_0^l/T)^{1/2}]$ -συμπεριφορά για την αγωγιμότητα, $\sigma^h(0, T)$, στην οποία είχαν καταλήξει στο παρελθόν και οι G. P. Triberis et. al. [24], ακολουθώντας μια διαφορετική ανάλυση στηριγμένη στη Θεωρία Διαφυγής.

2.2 Επίδραση των συσχετισμών στη μη-ωμική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Στο προηγούμενο υποκεφάλαιο (2.1) παρουσιάσαμε τη μελέτη της εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία και το ηλεκτρικό πεδίο, υπό την επίδραση *μέτριας έντασης* ηλεκτρικών πεδίων, τόσο για *υψηλές* όσο και για *χαμηλές* θερμοκρασίες, *αγνοώντας τους συσχετισμούς* [119]. Έχοντας δείξει στην ενότητα 1.2.2 ότι οι συσχετισμοί επηρεάζουν την εξάρτηση της αγωγιμότητας, καθώς και της μέγιστης απόστασης μετάβασης, από τη θερμοκρασία, είναι ενδιαφέρον να διερευνήσει κανείς την επίδρασή τους στα 1D άτακτα συστήματα υπό την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου *μέτριας έντασης*. Στις παραγράφους που ακολουθούν, παρουσιάζεται η θεωρητική ανάλυση η οποία καταλήγει σε αναλυτικές εκφράσεις για την εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της μέγιστης απόστασης μετάβασης από τη θερμοκρασία και το ηλεκτρικό πεδίο, *λαμβάνοντας υπόψη τα φαινόμενα των συσχετισμών* [124]. Τα αποτελέσματα της θεωρητικής μας ανάλυσης εφαρμόζονται στη συνέχεια σε πρόσφατα δημοσιευμένα πειραματικά δεδομένα που αφορούν τη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας 1D πολυμερών [117]. Επειδή μέχρι σήμερα δεν έχει θεωρητικά διερευνηθεί η επίδραση των συσχετισμών στη μη-ωμική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των 3D ατάκτων συστημάτων παρουσιάζουμε την ανάλυσή μας στο Παράρτημα Α' [124].

2.2.1 Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών

Στις *υψηλές* θερμοκρασίες ($\hbar\omega_0 \ll k_B T$) ο μέσος ρυθμός μετάβασης υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, $\Gamma_{ij}^h(F)$, δίνεται, όπως είδαμε, από την εξίσωση (2.7)

$$\Gamma_{ij}^h(F) = \gamma_0^h \exp(-\mathfrak{R}^h),$$

όπου

$$\mathfrak{R}^h = R'_{ij}(1 + \lambda \cos \theta) + E'_i + E'_j.$$

Η αγωγιμότητα είναι το αποτέλεσμα μια σειράς αλμάτων στον τρισδιάστατο 'χώρο' που ορίζεται από την 'απόσταση' $\mathfrak{R}^h$, και καθώς τα μικρής εμβέλειας άλματα ευνοούνται, η μέση 'απόσταση' των πλησιέστερων γειτόνων καθορίζει την αγωγιμότητα του

συστήματος. Συγκεκριμένα, η αγωγιμότητα $\sigma^h(F, T)$ μεταβάλλεται ως $\exp(-\overline{\mathcal{R}}_{nn}^h)$, ή ισοδύναμα

$$\ln \sigma^h(F, T) = \text{const} - \overline{\mathcal{R}}_{nn}^h, \quad (2.48)$$

όπου $\overline{\mathcal{R}}_{nn}^h$ είναι η μέση ‘απόσταση’ των πλησιέστερων γειτόνων.

Για τον υπολογισμό του $\overline{\mathcal{R}}_{nn}^h$ πρέπει αρχικά να υπολογίσουμε το συνολικό αριθμό των καταστάσεων $N(\mathcal{R}^h)$ σε ‘απόσταση’ $\mathcal{R}^h$.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να λάβουμε υπόψη την επίδραση των συσχετισμών μεταξύ των γειτονικών ‘πλεγματοειδών’ σημείων, σε μια ακολουθία διαδοχικών αλμάτων. Για μια τυχαία κατανομή ‘πλεγματοειδών’ σημείων, πρέπει να υπολογίσουμε τον μέσο αριθμό των ‘πλεγματοειδών’ σημείων τα οποία διατίθενται σε ένα δεσμό ο οποίος ξεκινά από ένα δεδομένο ‘πλεγματοειδές’ σημείο ενέργειας E'_i , δηλ. την πιθανότητα $P(\mathcal{R}^h|E'_i)$ για όλες τις πιθανές διευθετήσεις των ‘πλεγματοειδών’ σημείων και μετά να υπολογίσουμε τη μέση τιμή αυτής της ποσότητας ως προς τις ενέργειες E'_i , ώστε να πάρουμε τον ολικό αριθμό των καταστάσεων στο χώρο $\mathcal{R}^h$, $N(\mathcal{R}^h)$. Η πιθανότητα $P(\mathcal{R}^h|E'_i)$ δίνεται από τον M. Pollak [17] ως

$$P(\mathcal{R}^h|E'_i) = \int_0^{\mathcal{R}^h} p(E'_j|E'_i)p(R'_{ij})dR'_{ij}dE'_j, \quad (2.49)$$

όπου ο όρος $p(|)$ δηλώνει την υπό συνθήκη πιθανότητα. Για μια τυχαία κατανομή των ‘πλεγματοειδών’ σημείων στη μία διάσταση $p(R'_{ij}) = N_s$, όπου N_s είναι η συγκέντρωση των ‘πλεγματοειδών’ σημείων, και η κατανομή $p(E'_j|E'_i)$ υπολογίζεται από τον προσδιορισμό της ενέργειας E'_j λαμβάνοντας υπόψη όλες τις πιθανές ενεργειακές διευθετήσεις των ζευγαριών i, j . Οπότε, η πιθανότητα $P(\mathcal{R}^h|E'_i)$ δίνεται από την εξίσωση

$$P(\mathcal{R}^h|E'_i) = C_1^h \sum_m \int \int dR'_{ij}dE'_j, \quad (2.50)$$

όπου το m ορίζει το σύνολο των πιθανών διευθετήσεων των E_i και E_j , $C_1^h = k'_B T N_0 / 2\alpha$ και $N(E'_i) = N(E'_j) = N_0$ σταθ. για το εύρος των ενεργειών που μας ενδιαφέρει.

Θεωρούμε μια ζώνη εντοπισμένων καταστάσεων πάνω από το επίπεδο Fermi. Οπότε, οι πιθανές ενεργειακές διευθετήσεις των ‘πλεγματοειδών’ σημείων είναι (I) $E'_i > E'_j > 0$ και (II) $E'_j > E'_i > 0$ όπου $E_F \equiv 0$. Η ολοκλήρωση του δεξιού μέλους της εξίσωσης (2.50) εκτείνεται σε επιφάνειες σταθερού $\mathcal{R}^h$. Συγκεκριμένα, η ολοκλήρωση εκτείνεται σε επιφάνειες που ορίζονται ως

$$\mathfrak{R}^h = R'_{ij}(1 + \lambda \cos \theta) + E'_i + E'_j. \quad (2.51)$$

Οπότε,

$$\begin{aligned} P(\mathfrak{R}^h | E'_i) &= C_1^h \sum_{\theta=0,\pi} \int_0^{\mathfrak{R}^h - E'_i} \left(\int_0^{R^{h*}} dR'_{ij} \right) dE'_j \\ &+ C_1^h \sum_{\theta=0,\pi} \int_{E'_i}^{\mathfrak{R}^h - E'_i} \left(\int_0^{R^{h*}} dR'_{ij} \right) dE'_j, \end{aligned} \quad (2.52)$$

όπου κάθε όρος στο δεξί μέλος της εξίσωσης αυτής αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη διευθέτηση των ‘πλεγματικών’ σημείων και $R^{h*} = [\mathfrak{R}^h - (E'_i + E'_j)]/(1 + \lambda \cos \vartheta)$.

Ο συνολικός αριθμός των καταστάσεων σε ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}^h$ δίνεται τώρα από την εξίσωση

$$N(\mathfrak{R}^h) = \frac{\int_0^{\mathfrak{R}^h} P^2(\mathfrak{R}^h | E'_i) N(E'_i) dE'_i}{\int_0^{\mathfrak{R}^h} P(\mathfrak{R}^h | E'_i) N(E'_i) dE'_i}, \quad (2.53)$$

και ολοκληρώνοντας, παίρνουμε

$$N(\mathfrak{R}^h) = C_2^h (\mathfrak{R}^h)^2, \quad (2.54)$$

όπου $C_2^h = C_1^h/(1 - \lambda^2)$.

Έχοντας υπολογίσει το $N(\mathfrak{R}^h)$, από τις εξισώσεις (2.13), (2.14) και (2.15), η κατανομή των πλησιέστερων γειτόνων γράφεται

$$P_{nn}(\mathfrak{R}^h) = 2C_2^h (\mathfrak{R}^h) \exp[-C_2^h (\mathfrak{R}^h)^2], \quad (2.55)$$

και η μέση ‘απόσταση’ των πλησιέστερων γειτόνων $\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^h$ δίνεται από την εξίσωση (2.18) ως

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^h = \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{(C_2^h)^{1/2}}, \quad (2.56)$$

όπου $\Gamma(n)$ είναι η συνάρτηση Γάμμα. Οπότε,

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^h = \left(\frac{T_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/2}, \quad (2.57)$$

όπου

$$g(T) = \left(\frac{2\alpha k_B T}{e} \right)^2, \quad (2.58)$$

και

$$T_0^{h,cr} = \frac{1.18\alpha}{k_B N_0}. \quad (2.59)$$

Συνεπώς, η αγωγιμότητα, $\sigma^{h,cr}(F, T)$, εκφράζεται ως

$$\sigma^{h,cr}(F, T) \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/2} \right]. \quad (2.60)$$

Όταν ικανοποιείται η συνθήκη $F^2/g(T) \ll 1$, ή αλλιώς $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, η έκφραση για την αγωγιμότητα μπορεί να γραφτεί ως

$$\ln \sigma^{h,cr}(F, T) \propto \ln \sigma^{h,cr}(0, T) + h(F)/f^{h,cr}(T), \quad (2.61)$$

όπου

$$\ln \sigma^{h,cr}(0, T) = - \left(\frac{T_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/2}, \quad (2.62)$$

$$f^{h,cr}(T) = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{T_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/2} \frac{1}{g(T)} \right]^{-1}, \quad (2.63)$$

και

$$h(F) = F^2. \quad (2.64)$$

Η θεωρητική μας ανάλυση επιτρέπει επίσης τον υπολογισμό της μέγιστης απόστασης μεταβάσης των φορέων, $R_m^{h,cr}(F, T)$. Η μέγιστη απόσταση μεταβάσης δίνεται από τη μέση ‘απόσταση’ των πλησιέστερων γειτόνων $\bar{\mathfrak{R}}_{nn}$ όταν η ενέργεια θεωρηθεί ελάχιστη και $\theta = \pi$. Έχοντας υπολογίσει το $\bar{\mathfrak{R}}_{nn}^h$, και χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.8), για $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, παίρνουμε

$$R_m^{h,cr}(F, T) = \frac{(T_0^{h,cr})^{1/2} \alpha^{-1}}{2} T^{-1/2} \left(1 - \frac{F}{g(T)^{1/2}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{F^2}{2g(T)} \right). \quad (2.65)$$

Όπως παρατηρούμε, για $F = 0$ καταλήγουμε ξανά στην $\exp[-(T_0^{h,cr}/T)^{1/2}]$ συμπεριφορά για την αγωγιμότητα, $\sigma^{h,cr}(0, T)$, και τη μέγιστη απόσταση μεταβάσης, στην οποία καταλήξαμε στη μελέτη [19] και παρουσιάσαμε στην ενότητα 1.2.2, ακολουθώντας μια διαφορετική ανάλυση στηριγμένη στη Θεωρία Διαφυγής.

2.2.2 Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών

Στις χαμηλές θερμοκρασίες ο μέσος ρυθμός μετάβασης υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, $\Gamma_{ij}^l(F)$, δίνεται, όπως είδαμε, από την εξίσωση (2.7)

$$\Gamma_{ij}^l(F) = \gamma_0^l \exp(-\mathfrak{R}^l), \quad (2.66)$$

όπου

$$\mathfrak{R}^l = R'_{ij}(1 + \lambda \cos \vartheta) + \begin{cases} E_i^* & , E_i > E_j \\ E_j^* & , E_j > E_i \end{cases} \quad (2.67)$$

όπου $E_i^* = E_i/k_B T$ και $E_j^* = E_j/k_B T$. Για τον υπολογισμό της μέσης ‘απόστασης’ των πλησιέστερων γειτόνων $\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^l$ η οποία καθορίζει την αγωγιμότητα $\sigma^l(F, T)$, πρέπει να υπολογίσουμε την ποσότητα $N(\mathfrak{R}^l)$. Ακολουθώντας αντίστοιχη μεθοδολογία με αυτή που ακολουθήσαμε για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών έχουμε

$$\begin{aligned} P(\mathfrak{R}^l | E_i^*) &= C_1^l \sum_{\theta=0, \pi} \int_0^{E_i^*} \left(\int_0^{R^{l*}} dR'_{ij} \right) dE_j^* \\ &+ C_1^l \sum_{\theta=0, \pi} \int_{E_i^*}^{\mathfrak{R}^h} \left(\int_0^{R^{h*'}} dR'_{ij} \right) dE_j^*, \end{aligned} \quad (2.68)$$

όπου $C_1^l = k_B T N_0 / 2\alpha$, $R^{l*} = (\mathfrak{R}^l - E_i^*) / (1 + \lambda \cos \vartheta)$ και $R^{h*'} = (\mathfrak{R}^l - E_j^*) / (1 + \lambda \cos \vartheta)$.

Ο συνολικός αριθμός των καταστάσεων σε εύρος $\mathfrak{R}^l$, δίνεται τώρα από την εξίσωση

$$N(\mathfrak{R}^l) = \frac{4}{5} C_2^l (\mathfrak{R}^l)^2, \quad (2.69)$$

όπου $C_2^l = C_1^l / (1 - \lambda^2)$, και η πιθανότητα μια κατάσταση σε ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}^l$ να είναι πλησιέστερος γείτονας στον διδιάστατο ‘χώρο’ που ορίσαμε δίνεται από την εξίσωση

$$P_{nn}(\mathfrak{R}^l) = 2C_3^l(\mathfrak{R}^l) \exp[-C_3^l(\mathfrak{R}^l)^2], \quad (2.70)$$

με $C_3^l = 4C_2^l/5$. Η μέση ‘απόσταση’ των πλησιέστερων γειτόνων $\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^l$ δίνεται από την εξίσωση

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^l = \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{(C_3^l)^{1/2}}, \quad (2.71)$$

όπου $\Gamma(n)$ είναι η συνάρτηση Γάμμα. Οπότε,

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^l = \left(\frac{T_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/2}, \quad (2.72)$$

όπου

$$g(T) = \left(\frac{2\alpha k_B T}{e} \right)^2, \quad (2.73)$$

και

$$T_0^{l,cr} = \frac{1.96\alpha}{k_B N_0}. \quad (2.74)$$

Συνεπώς, η αγωγιμότητα, $\sigma^{l,cr}(F, T)$, περιγράφεται από την εξίσωση,

$$\sigma^{l,cr}(F, T) \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/2} \right]. \quad (2.75)$$

Όταν ικανοποιείται η συνθήκη $F^2/g(T) \ll 1$, δηλ. $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, η έκφραση για την αγωγιμότητα μπορεί να γραφτεί ως

$$\ln \sigma^{l,cr}(F, T) \propto \ln \sigma^{l,cr}(0, T) + h(F)/f^{l,cr}(T), \quad (2.76)$$

όπου

$$\ln \sigma^{l,cr}(0, T) = - \left(\frac{T_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/2}, \quad (2.77)$$

$$f^{l,cr}(T) = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{T_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/2} \frac{1}{g(T)} \right]^{-1}, \quad (2.78)$$

και

$$h(F) = F^2. \quad (2.79)$$

Έχοντας υπολογίσει την ποσότητα $\overline{\mathcal{R}}_{nn}^l$, η μέγιστη απόσταση μετάβασης, για $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, γράφεται ως

$$R_m^{l,cr}(F, T) = \frac{(T_0^{l,cr})^{1/2} \alpha^{-1}}{2} T^{-1/2} \left(1 - \frac{F}{g(T)^{1/2}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{F^2}{2g(T)} \right). \quad (2.80)$$

Για $F = 0$, αναπαράγεται η $T^{-1/2}$ -συμπεριφορά για την αγωγιμότητα και τη μέγιστη απόσταση μετάβασης στην οποία καταλήξαμε στην ενότητα 1.2.2 [19], ακολουθώντας μια διαφορετική ανάλυση. Η παράμετρος $T_0^{l,cr}$ εξαρτάται από τις ίδιες παραμέτρους που εξαρτάται και η σταθερή παράμετρος της αντίστοιχης έκφρασης για την αγωγιμότητα και τη μέγιστη απόσταση μετάβασης στη μελέτη [19].

2.3 Σύνοψη αποτελεσμάτων-Σχόλια

Συνοψίζοντας, παρουσιάσαμε μια θεωρητική ανάλυση η οποία οδηγεί στον αναλυτικό υπολογισμό της εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός μονοδιάστατου άτακτου συστήματος από τη θερμοκρασία και το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, όταν μικρά πολάρνια κινούνται μέσω αλμάτων μεταξύ τυχαία κατανεμημένων ‘πλεγμάτων’ σημείων, τόσο σε υψηλές όσο και χαμηλές θερμοκρασίες, και θεωρώντας την επίδραση μέτριας έντασης ηλεκτρικών πεδίων. Τα αποτελέσματά μας για την περίπτωση που οι συσχετισμοί μεταξύ των διαδοχικών αλμάτων του φορέα αγνοούνται (uncorrelated hopping) [119] καθώς και για την περίπτωση που οι συσχετισμοί λαμβάνονται υπόψη (correlated hopping) παρουσιάζονται στη συνέχεια [124]:

I. Uncorrelated hopping

1. Υψηλές θερμοκρασίες

$$\begin{aligned} \ln \sigma^h(F, T) &\propto \ln \sigma^h(0, T) + h(F)/f^h(T), \\ \text{όπου } \ln \sigma^h(0, T) &= - \left(\frac{T_0^h}{T} \right)^{2/3} \text{ με } T_0^h = \frac{2.18\alpha^{1/2} N_S^{1/2}}{k_B N_0}, \\ f^h(T) &= \left[\frac{1}{3} \left(\frac{T_0^h}{T} \right)^{2/3} \frac{1}{g(T)} \right]^{-1} \text{ και } h(F) = F^2. \end{aligned}$$

2. Χαμηλές θερμοκρασίες

$$\begin{aligned} \ln \sigma^l(F, T) &\propto \ln \sigma^l(0, T) + h(F)/f^l(T), \\ \text{όπου } \ln \sigma^l(0, T) &= - \left(\frac{T_0^l}{T} \right)^{1/2} \text{ με } T_0^l = \frac{1.57\alpha}{k_B N_0}, \\ f^l(T) &= \left[\frac{1}{2} \left(\frac{T_0^l}{T} \right)^{1/2} \frac{1}{g(T)} \right]^{-1} \text{ και } h(F) = F^2. \end{aligned}$$

II. Correlated hopping

1. Υψηλές θερμοκρασίες

$$\begin{aligned} \ln \sigma^{h,cr}(F, T) &\propto \ln \sigma^{h,cr}(0, T) + h(F)/f^{h,cr}(T), \\ \text{όπου } \ln \sigma^{h,cr}(0, T) &= - \left(\frac{T_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/2} \text{ με } T_0^{h,cr} = \frac{1.18\alpha}{k_B N_0}, \\ f^{h,cr}(T) &= \left[\frac{1}{2} \left(\frac{T_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/2} \frac{1}{g(T)} \right]^{-1} \text{ και } h(F) = F^2. \end{aligned}$$

2. Χαμηλές θερμοκρασίες

$$\begin{aligned} \ln \sigma^{l,cr}(F, T) &\propto \ln \sigma^{l,cr}(0, T) + h(F)/f^{l,cr}(T), \\ \text{όπου } \ln \sigma^{l,cr}(0, T) &= - \left(\frac{T_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/2} \text{ με } T_0^{l,cr} = \frac{1.96\alpha}{k_B N_0}, \\ f^{l,cr}(T) &= \left[\frac{1}{2} \left(\frac{T_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/2} \frac{1}{g(T)} \right]^{-1} \text{ και } h(F) = F^2. \end{aligned}$$

Επιπρόσθετα, η θεωρητική μας ανάλυση επέτρεψε τον υπολογισμό της μέγιστης απόστασης μετάβασης του φορέα τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες, η οποία δίνεται αναλυτικά ως [119, 124]:

I. Uncorrelated hopping

1. Υψηλές θερμοκρασίες

$$\begin{aligned} R_m^h(F, T) &= \frac{(T_0^h)^{2/3} \alpha^{-1}}{2} T^{-2/3} \left(1 - \frac{F}{g(T)^{1/2}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{F^2}{3g(T)} \right), \\ \text{όπου } T_0^h &= \frac{2.18\alpha^{1/2} N_S^{1/2}}{k_B N_0}. \end{aligned}$$

2. Χαμηλές θερμοκρασίες

$$\begin{aligned} R_m^l(F, T) &= \frac{(T_0^l)^{1/2} \alpha^{-1}}{2} T^{-1/2} \left(1 - \frac{F}{g(T)^{1/2}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{F^2}{2g(T)} \right), \\ \text{όπου } T_0^l &= \frac{1.57\alpha}{k_B N_0}. \end{aligned}$$

II. Correlated hopping

1. Υψηλές θερμοκρασίες

$$\begin{aligned} R_m^{h,cr}(F, T) &= \frac{(T_0^{h,cr})^{1/2} \alpha^{-1}}{2} T^{-1/2} \left(1 - \frac{F}{g(T)^{1/2}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{F^2}{2g(T)} \right), \\ \text{όπου } T_0^{h,cr} &= \frac{1.18\alpha}{k_B N_0}. \end{aligned}$$

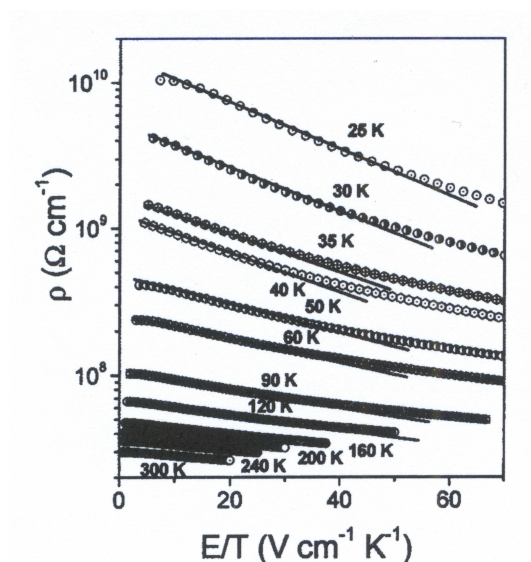
2. Χαμηλές θερμοκρασίες

$$\begin{aligned} R_m^{l,cr}(F, T) &= \frac{(T_0^{l,cr})^{1/2} \alpha^{-1}}{2} T^{-1/2} \left(1 - \frac{F}{g(T)^{1/2}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{F^2}{2g(T)} \right), \\ \text{όπου } T_0^{l,cr} &= \frac{1.96\alpha}{k_B N_0}. \end{aligned}$$

2.4 Διερεύνηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ατάκτων πολυμερών

Όπως επισημάναμε στην εισαγωγή του κεφαλαίου 2, διάφοροι μηχανισμοί μεταφοράς και αντίστοιχες εκφράσεις για την εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία και το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο έχουν προταθεί με σκοπό την ερμηνεία των δημοσιευμένων πειραματικών αποτελεσμάτων που αφορούν την αγωγιμότητα των 1D συστημάτων.

Οι A. N. Aleshin et al. [117] μέτρησαν την ηλεκτρική αντίσταση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε Polydiacetylene quasi-1D single crystals (PDA-PTS), για ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών [25K-300K], και μέτριας έντασης ηλεκτρικά πεδία μέχρι 10^5 Vm^{-1} . Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των A. N. Aleshin et al.



Σχήμα 2.1: Η ηλεκτρική αντίσταση ως συνάρτηση του E/T για το PDA δείγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες [117].

Σύμφωνα με τους A. N. Aleshin et al. μηχανισμός μεταφοράς μέσω αλμάτων μικρών πολαρονίων μεταξύ πλησιέστερων γειτόνων κυριαρχεί για $T > 50\text{K}$. Για $T < 300\text{K}$, η ύπαρξη αταξίας στο σύστημα έχει ως αποτέλεσμα όλες οι καταστάσεις των φορέων να είναι εντοπισμένες και η παρατηρούμενη θερμοκρασιακή εξάρτηση

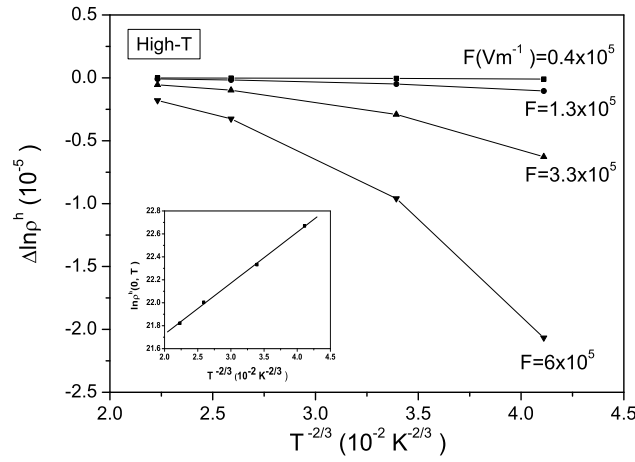
της αντίστασης να αποδίδεται σε κίνηση μέσω αλμάτων μικρών πολαρονίων τα οποία χαρακτηρίζουν τους φορείς των quasi-1D πολυμερών [125], ενώ παράλληλα η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίζουν είναι της τάξης μεγέθους της ενέργειας δέσμευσης των μικρών πολαρονίων. Το συμπέρασμα αυτό των A. N. Aleshin et al. καθιστά τα πειραματικά δεδομένα της έρευνάς τους κατάλληλα για την εφαρμογή των θεωρητικών μας αποτελεσμάτων. Για $T \sim 50 - 200\text{K}$ και για την ωμική περιοχή, με σκοπό να ερμηνεύσουν την παρατηρούμενη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντίστασης χρησιμοποίησαν απλά ένα activation law, ενώ για την ερμηνεία της μη-ωμικής συμπεριφοράς της αντίστασης, η οποία παρατηρήθηκε κατά την εφαρμογή μέτριας έντασης ηλεκτρικών πεδίων, χρησιμοποίησαν μια φαινομενολογική έκφραση η οποία δεν παράγεται αναλυτικά, και φυσικά δεν επεξεργάζονται ένα αναλυτικό μοντέλο το οποίο να λαμβάνει υπόψη του την αταξία του συστήματος, τον πολαρονικό χαρακτήρα των φορέων, τον multiphonon-assisted χαρακτήρα του μηχανισμού μεταφοράς στις υψηλές θερμοκρασίες ή τον few phonon-assisted χαρακτήρα στις χαμηλές θερμοκρασίες, την επίδραση των συσχετισμών το οποίο να καταλήγει σε μια αναλυτική έκφραση για την ηλεκτρική αγωγιμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του ηλεκτρικού πεδίου.

Αναλύοντας τα πειραματικά δεδομένα των A. N. Aleshin et al. [117] παρατηρούμε ότι η μεταβολή της αντίστασης ως συνάρτηση του F/T είναι διακριτά διαφορετική στη θερμοκρασιακή περιοχή 50K έως 90K όπου παρατηρούνται ισχυρότερες μεταβολές στην αντίσταση, συναρτήσει του F/T , από εκείνες σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως από 120K έως 300K, για τις ίδιες τιμές ηλεκτρικού πεδίου. Στην ανάλυσή μας θεωρούμε την πρώτη περιοχή ως περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών, ενώ τη δεύτερη ως περιοχή υψηλών θερμοκρασιών. Σημειώνουμε ότι η συνθήκη $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$ δικαιολογεί την εφαρμογή των προσεγγιστικών μας σχέσεων στα πειραματικά δεδομένα, δεδομένου ότι στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών που εξετάζουμε, $T = 50\text{K}$ έως 90K , η μέγιστη τιμή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου που ικανοποιεί την προσεγγιστική μας σχέση είναι αντίστοιχα $F = 4.31 \times 10^7 \text{Vm}^{-1}$ έως $F = 7.75 \times 10^7 \text{Vm}^{-1}$. Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών που εξετάζουμε, $T = 120\text{K}$ έως 300K , η μέγιστη τιμή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου που ικανοποιεί την προσεγγιστική μας σχέση είναι αντίστοιχα $F = 1.03 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$ έως $F = 2.58 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$.

• Απουσία συσχετισμών

Το σχήμα 2.2 αναπαριστά την απόκλιση της ηλεκτρικής αντίστασης παρουσία ενός μέτριας έντασης ηλεκτρικού πεδίου ($e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, $\alpha^{-1} = 2\text{\AA}$ [98,99]) από την ωμική της τιμή, δηλ. $\Delta \ln \rho^h = \ln \rho^h(F, T) - \ln \rho^h(0, T)$ ως συνάρτηση του

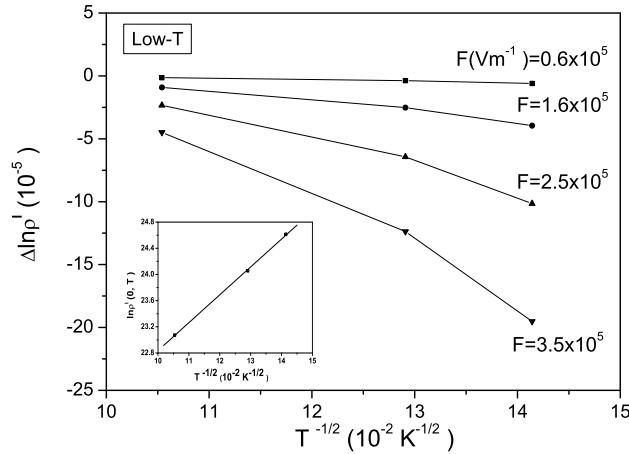
$T^{-2/3}$, σύμφωνα με την εξίσωση (2.25), για διάφορες τιμές ηλεκτρικού πεδίου, στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών [119]. Οι τιμές $\rho(0, T)$ έχουν υπολογιστεί από τα πειραματικά δεδομένα των A. N. Aleshin et al. [117] $\rho - vs - F/T$, με προεκβολή στο $F = 0 \text{ Vm}^{-1}$. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η συνάρτηση $\Delta \ln \rho^h - vs - T^{-2/3}$ για $T = 120\text{K}, 160\text{K}, 240\text{K}, 300\text{K}$ και $F = 0.4 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (πλήρη τετράγωνα), $F = 1.3 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (πλήρεις κύκλοι), $F = 3.3 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (πλήρη τρίγωνα) και $F = 6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (αντεστραμένα πλήρη τρίγωνα). Στο ένθετο παρουσιάζεται επίσης η ωμική συμπεριφορά της αντίστασης, $\ln \rho^h(0, T) - vs - T^{-2/3}$. Από την κλίση της τελευταίας καμπύλης, η σταθερά T_0^h υπολογίζεται $T_0^h \simeq 296\text{K}$.



Σχήμα 2.2: $\Delta \ln \rho^h - vs - T^{-2/3}$ για την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών ($T = 120\text{K}, 160\text{K}, 240\text{K}, 300\text{K}$) και διάφορες τιμές ηλεκτρικού πεδίου: $F = 0.4 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}, F = 1.3 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}, F = 3.3 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ και $F = 6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$. Στο ένθετο παρουσιάζεται η ωμική συμπεριφορά της αντίστασης $\ln \rho^h(0, T) - vs - T^{-2/3}$ [119].

Το σχήμα 2.3 αναπαριστά την απόκλιση της ηλεκτρικής αντίστασης παρουσία ενός μέτριας έντασης ηλεκτρικού πεδίου ($e a^{-1} F \ll 2k_B T$) από την ωμική της τιμή, δηλ. $\Delta \ln \rho^l = \ln \rho^l(F, T) - \ln \rho^l(0, T)$ ως συνάρτηση του $T^{-1/2}$, σύμφωνα με την εξίσωση (2.43), για διάφορες τιμές ηλεκτρικού πεδίου, στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών [119]. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η συνάρτηση $\Delta \ln \rho^l - vs - T^{-1/2}$ για $T = 50\text{K}, 60\text{K}, 90\text{K}$ και $F = 0.6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (πλήρη τετράγωνα), $F = 1.6 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (πλήρεις κύκλοι), $F = 2.5 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (πλήρη τρίγωνα) και $F = 3.5 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (αντεστραμένα πλήρη τρίγωνα). Στο ένθετο παρουσιάζεται

επίσης η ωμική συμπεριφορά της αντίστασης, $\ln \rho^l(0, T) - vs - T^{-1/2}$. Από την κλίση της τελευταίας καμπύλης, η σταθερά T_0^l υπολογίζεται $T_0^h \simeq 1814\text{K}$, τιμή συγκρίσιμη με την αντίστοιχη τιμή που υπολόγισαν οι A. N. Aleshin et al. [117] θεωρώντας ως μηχανισμό υπεύθυνο για τη μεταφορά φορτίου variable range hopping.



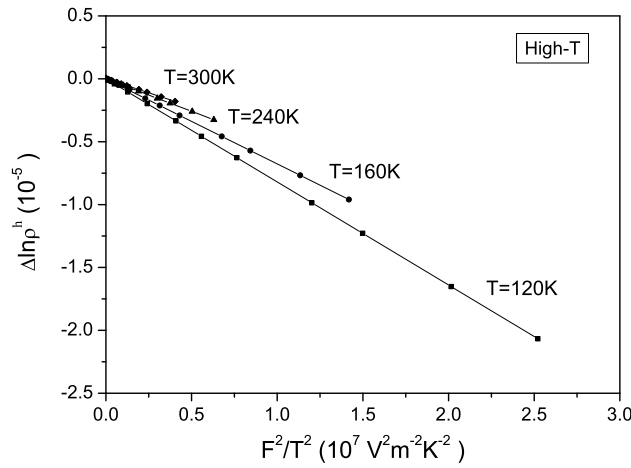
Σχήμα 2.3: $\Delta \ln \rho^l - vs - T^{-1/2}$ για την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών ($T = 50\text{K}$, 60K , 90K) και διάφορες τιμές ηλεκτρικού πεδίου: $F = 0.6 \times 10^5 \text{Vm}^{-1}$, $F = 1.6 \times 10^5 \text{Vm}^{-1}$, $F = 2.5 \times 10^5 \text{Vm}^{-1}$ και $F = 3.5 \times 10^5 \text{Vm}^{-1}$. Στο ένθετο παρουσιάζεται η ωμική συμπεριφορά της αντίστασης $\ln \rho^l(0, T) - vs - T^{-1/2}$ [119].

Από τα σχήματα 2.2 και 2.3 γίνεται φανερό ότι τα θεωρητικά μας αποτελέσματα ερμηνεύουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα των A. N. Aleshin et al. [117], για εξαιρετικά χαμηλής έντασης ηλεκτρικό πεδίο ($F \simeq 0$). Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μεταφορά μικρών πολαρονίων μέσω αλάτων είναι πιθανώς ο υπεύθυνος μηχανισμός μεταφοράς στο σύστημα PDA-PTS, σύμφωνα με τον οποίο η αγωγιμότητα ακολουθεί τον $T^{-2/3}$ -νόμο, στις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ στις χαμηλές θερμοκρασίες τον $T^{-1/2}$ -νόμο.

Επίσης παρατηρούμε ότι για πολύ χαμηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία η αντίσταση, ή ισοδύναμα η αγωγιμότητα, ακολουθεί το νόμο του Ohm. Αυξάνοντας το ηλεκτρικό πεδίο η ηλεκτρική αγωγιμότητα εμφανίζει μη-ωμικά χαρακτηριστικά λόγω της συνεισφοράς του ηλεκτρικού πεδίου στην αγωγιμότητα η οποία σε εξαιρετικά χαμηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία οφείλετο αποκλειστικά και μόνο σε θερμικά υποβοηθούμενα άλματα των φορέων. Η μετάβαση από την ωμική στη μη-ωμική συμπεριφορά ξεκινά γι-

α μικρότερες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία. Επίσης παρατηρούμε ότι η κλίση των καμπύλων, η οποία περιγράφει το ρυθμό αύξησης της αγωγιμότητας, είναι μεγαλύτερη στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, για τις ίδιες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου.

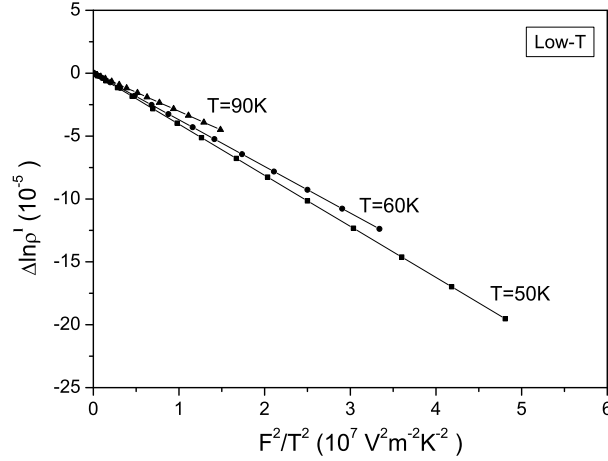
Στο σχήμα 2.4 παρουσιάζεται η αλληλοσυσχέτιση της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου και της θερμοκρασίας, για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών. Σχεδιάζουμε το $\Delta \ln \rho^h = \ln \rho^h(F, T) - \ln \rho^h(0, T)$ ως συνάρτηση του F^2/T^2 , για διάφορες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών για $T = 300\text{K}$ (πλήρεις ρόμβοι), $T = 240\text{K}$ (πλήρη τρίγωνα), $T = 160\text{K}$ (πλήρεις κύκλοι) και $T = 120\text{K}$ (πλήρη τετράγωνα) [119].



Σχήμα 2.4: $\Delta \ln \rho^h - vs - F^2/T^2$ για την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών ($T = 120\text{K}$, 160K , 240K , 300K) [119].

Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η αλληλοσυσχέτιση της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου και της θερμοκρασίας για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών. Σχεδιάζουμε το $\Delta \ln \rho^l = \ln \rho^l(F, T) - \ln \rho^l(0, T)$ ως συνάρτηση του F^2/T^2 , για διάφορες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών για $T = 90\text{K}$ (πλήρη τρίγωνα), $T = 60\text{K}$ (πλήρεις κύκλοι) και $T = 50\text{K}$ (πλήρη τετράγωνα) [119].

Τα σχήματα 2.4 και 2.5 παρουσιάζουν την αλληλοσυσχέτιση του ηλεκτρικού πεδίου και της θερμοκρασίας στη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αντίστασης. Η αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου αποδυναμώνει την επίδραση της θερμοκρασίας οδηγώντας το σύστημα από τον μηχανισμό θερμικά υποβοηθούμενων αλμάτων (thermally assisted



Σχήμα 2.5: $\Delta \ln \rho^l - vs - F^2/T^2$ για την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών ($T=50\text{K}$, 60K , 90K) [119].

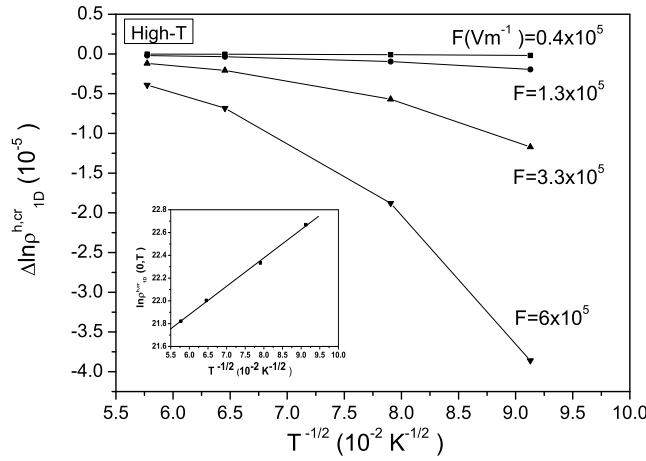
hopping) στον μηχανισμό αλμάτων υποβοηθούμενων από το ηλεκτρικό πεδίο (field assisted hopping).

• Παρουσία συσχετισμών

Λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των συσχετισμών, στη συνέχεια εφαρμόζουμε τα θεωρητικά μας αποτελέσματα στα ίδια πειραματικά δεδομένα [117], με σκοπό να διερευνήσουμε το ρόλο των συσχετισμών στη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Επίσης διερευνάμε την επίδραση των συσχετισμών στην εξάρτηση της μέγιστης απόστασης μετάβασης από το ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία [124].

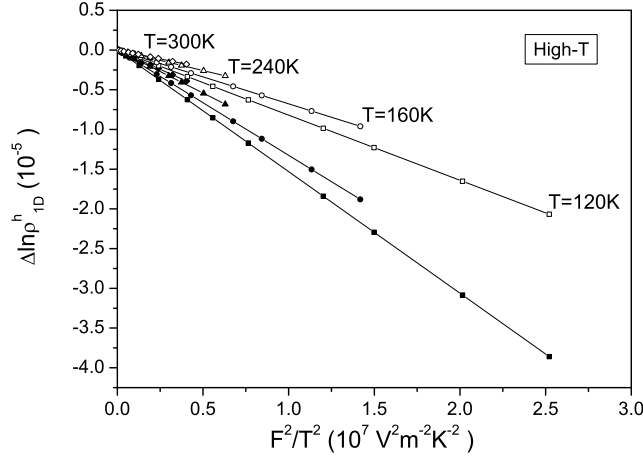
Το σχήμα 2.6 αναπαριστά την απόκλιση της ηλεκτρικής αντίστασης παρουσία ενός μέτριας έντασης ηλεκτρικού πεδίου ($ea^{-1}F \ll 2k_B T, a^{-1} = 2\text{\AA}$ [98, 99]) από την ωμική της τιμή, δηλ. $\Delta \ln \rho^l = \ln \rho^l(F, T) - \ln \rho^l(0, T)$ ως συνάρτηση του $T^{-1/2}$, σύμφωνα με την εξίσωση (2.61), για διάφορες τιμές ηλεκτρικού πεδίου, στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών [124]. Οι τιμές $\rho_{1D}^{h,cr}(0, T)$ έχουν υπολογιστεί από τα πειραματικά δεδομένα των των Aleshin et al. $\rho - vs - F/T$, με προεκβολή στο $F = 0 \text{ Vm}^{-1}$. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η συνάρτηση $\Delta \ln \rho^{h,cr} - vs - T^{-1/2}$ για $T = 120\text{K}$, 160K , 240K , 300K και $F = 0.4 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (πλήρη τετράγωνα), $F = 1.3 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (πλήρεις κύκλοι), $F = 3.3 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ (πλήρη τρίγωνα) και $F = 6 \times$

10^5Vm^{-1} (αντεστραμμένα πλήρη τρίγωνα). Στο ένθετο παρουσιάζεται επίσης η ωμική συμπεριφορά της αντίστασης $\ln \rho_{1D}^{h,cr}(0, T) - vs - T^{-1/2}$. Από την κλίση της τελευταίας καμπύλης, η σταθερά T_0^h υπολογίζεται $T_0^h \simeq 619 \text{K}$. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.59), υπολογίσαμε επίσης την πυκνότητα καταστάσεων, $N_0 = 10^{11} \text{m}^{-1} \text{eV}^{-1}$, τιμή ρεαλιστική για μονοδιάστατα συστήματα.



Σχήμα 2.6: $\Delta \ln \rho^{h,cr} - vs - T^{-1/2}$ για την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών ($T = 120 \text{K}$, 160K , 240K , 300K) και διάφορες τιμές ηλεκτρικού πεδίου: $F = 0.4 \times 10^5 \text{Vm}^{-1}$, $F = 1.3 \times 10^5 \text{Vm}^{-1}$, $F = 3.3 \times 10^5 \text{Vm}^{-1}$ και $F = 6 \times 10^5 \text{Vm}^{-1}$. Στο ένθετο παρουσιάζεται η ωμική συμπεριφορά της αντίστασης $\ln \rho^{h,cr}(0, T) - vs - T^{-1/2}$ [124].

Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η αλληλοσυσχέτιση της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου και της θερμοκρασίας για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών. Σχεδιάζουμε την $\Delta \ln \rho_{1D}^{h,cr} = \ln \rho_{1D}^{h,cr}(F, T) - \ln \rho_{1D}^{h,cr}(0, T)$ ως συνάρτηση του όρου F^2/T^2 και για τις δύο περιπτώσεις, αυτοί απουσιάζουν από το μηχανισμό μεταφοράς (κενά σύμβολα) και όταν οι συσχετισμοί λαμβάνονται υπόψη (συμπαγή σύμβολα), για διάφορες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου, στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, για $T = 300 \text{K}$ (ρόμβοι), $T = 240 \text{K}$ (τρίγωνα), $T = 160 \text{K}$ (κύκλοι) και $T = 120 \text{K}$ (τετράγωνα) [124].



Σχήμα 2.7: $\Delta \ln \rho^h - vs - F^2/T^2$ απουσία συσχετισμών (κενά σύμβολα) και παρουσία συσχετισμών (συμπαγή σύμβολα) για την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών ($T=120\text{K}$, 160K , 240K , 300K) [124].

Από το σχήμα 2.7 γίνεται εμφανές ότι η παρουσία συσχετισμών καθιστά εντονότερη την επίδραση στην αγωγιμότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Οι τιμές του $\Delta \ln \rho_{1D}^{h,cr}$, λαμβάνοντας υπόψη τους συσχετισμούς, είναι σχεδόν διπλάσιες από τις αντίστοιχες απουσία συσχετισμών, για τις ίδιες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου και το ίδιο εύρος θερμοκρασιών. Με άλλα λόγια, η απόκλιση της αγωγιμότητας από την ωμική συμπεριφορά αυξάνοντας τη θερμοκρασία, για δεδομένο ηλεκτρικό πεδίο, εμφανίζεται δύο φορές πιο γρήγορα όταν οι συσχετισμοί παίζουν ρόλο στο υπό μελέτη σύστημα. Για να μπορέσουμε να εκτιμήσουμε ποσοτικά την επίδραση των συσχετισμών στην εξάρτηση της αγωγιμότητας από το ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία, υπολογίζουμε το λόγο $\lambda = \Delta \ln \rho_{1D}^{h,cr} / \Delta \ln \rho_{1D}^h$. Σύμφωνα με τα θεωρητικά μας αποτελέσματα $\lambda = 0.84 \cdot T^{1/6}$. Για $T = 120\text{K}$, 160K , 240K , 300K , $\lambda \simeq 2$.

Επίσης, διερευνήσαμε την εξάρτηση της μέγιστης απόστασης μετάβασης από το ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας (εξ. (2.65)) η μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου, για ένα εύρος τιμών πεδίου από $F = 0.2 \times 10^5 \text{Vm}^{-1}$ έως $F = 6 \times 10^5 \text{Vm}^{-1}$, μεταβάλλει αμελητέα τη μέγιστη απόσταση μετάβασης. Γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι για μέτριας έντασης ηλεκτρικά πεδία η μέγιστη απόσταση μετάβασης εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία. Η θεωρητική $T^{-1/2}$ -εξάρτηση στην οποία καταλήξαμε για τη μέγιστη απόσταση μετάβασης συμ-

φωνεί με το συμπέρασμα των A. N. Aleshin et al για θερμοκρασίες $T > 50\text{K}$.

Για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, η εξάρτηση της αγωγιμότητας από το ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία, όπως προκύπτει από τους θεωρητικούς μας υπολογισμούς λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των συσχετισμών, συμπίπτει με εκείνη στην οποία καταλήξαμε αγνοώντας τους, όπως ήταν αναμενόμενο. Τα φαινόμενα συσχετισμού επιδρούν κυρίως στη συμπεριφορά της αγωγιμότητας στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, όπως έχει δημοσιευτεί και στο παρελθόν [7, 16, 19].

Συνοψίζοντας, αναπτύξαμε ένα θεωρητικό μοντέλο για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας υπό την επίδραση μέτριας έντασης ηλεκτρικών πεδίων, τόσο για την περίπτωση υψηλών όσο και χαμηλών θερμοκρασιών, όταν η αγωγιμότητα οφείλεται σε ενεργειακά υποβοηθούμενα άλματα μικρών πολαρονίων σε άτακτα 1D συστήματα. Στηριζόμενοι σε ένα μηχανισμό μεταφοράς, ο οποίος περιγράφεται λεπτομερώς, καταλήξαμε σε αναλυτικές εκφράσεις για την αγωγιμότητα και τη μέγιστη απόσταση μετάβασης ως συνάρτηση του ηλεκτρικού πεδίου και της θερμοκρασίας, αγνοώντας αλλά και λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των συσχετισμών στην ανάλυσή μας. Η εφαρμογή των θεωρητικών μας αποτελεσμάτων σε πρόσφατα πειραματικά δεδομένα ανέδειξε την αλληλοσυσχέτιση της θερμοκρασίας και του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου στη μετάβαση του συστήματος από την ωμική στη μη-ωμική συμπεριφορά καθώς και το ρόλο των συσχετισμών στη μη-ωμική συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Τα θεωρητικά μας αποτελέσματα βρίσκονται, επίσης, σε συμφωνία με προηγούμενες θεωρητικές μελέτες. Όπως έχει δημοσιευτεί [126–128], στα 1D συστήματα εμφανίζονται διακυμάνσεις στην τυχαία κατανομή των εντοπισμένων καταστάσεων οι οποίες δημιουργούν διαστήματα ‘breaks’ μεγάλης αντίστασης στο δίκτυο μεταφοράς των φορέων (hopping network). Οι M. E. Raikh και I. M. Ruzin [128], διερεύνησαν την επίδραση των ‘breaks’ στην hopping αγωγιμότητα των μονοδιαστάτων συστημάτων και ανέφεραν ότι τα breaks που έχουν σχήμα διαμαντιού, έχουν μέγεθος που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και παρουσιάζουν αντίσταση που υπερβαίνει κατά πολύ εκείνη των τυπικών δεσμών στο δίκτυο. Αυτά τα breaks σε πολύ χαμηλά ηλεκτρικά πεδία έχουν μια κυρίαρχη συνεισφορά στην αντίσταση η οποία εμφανίζει ωμική συμπεριφορά. Ο M. M. Fogler και η ομάδα του [113] διερεύνησαν θεωρητικά την επίδραση πεπερασμένης έντασης ηλεκτρικών πεδίων στην αντίσταση των ατάκτων μονοδιαστάτων συστημάτων, θεωρώντας ως μηχανισμό μεταφοράς το variable range hopping ηλεκτρονίων, και έριξαν περισσότερο φως στο ρόλο αυτών των ‘breaks’. Σύμφωνα με αυτούς, με την αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου οι μεγάλοι αντιστάτες καταργούνται προοδευτικά οδηγώντας στην μη-ωμική συμπεριφορά της αντίστασης. Επίσης, σύμφωνα με τους M. E. Raikh και I. M. Ruzin [128], το μέγεθος των ‘breaks’

σχήματος διαμαντιού είναι αντιστρόφως ανάλογο με τη θερμοκρασία. Έτσι, για το ίδιο εφαρμοζόμενο πεδίο, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μικρότερο είναι το μέγεθος των ‘breaks’, και, κατά συνέπεια, τόσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα, ειδικά για το εύρος τιμών F , όπου τα ‘breaks’ έχουν κυρίαρχη συνεισφορά στην αγωγιμότητα, δηλαδή στα πολύ χαμηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία. Τα παραπάνω συμπεράσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της θεωρητικής μας ανάλυσης τα οποία προκύπτουν από την εφαρμογή στα πειραματικά δεδομένα των A. N. Aleshin et al.

Πρόσφατα, οι S. Ma et al. [115] δημοσίευσαν μια μελέτη πάνω στην εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από το ηλεκτρικό πεδίο σε μονοδιάστατα συστήματα με off-diagonal αταξία. Όπως τόνισαν, σε πολύ χαμηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία, το πεδίο δεν έχει σχεδόν καμία επίδραση στην αγωγιμότητα, ενώ αυξάνοντας το ηλεκτρικό πεδίο παρατηρείται μη-ωμική συμπεριφορά.

Στη μέχρι τώρα έρευνά μας το ενδιαφέρον μας επικεντρώθηκε σε ηλεκτρικά πεδία μέτριας έντασης. Αυξάνοντας την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αναμένεται ο field-assisted hopping μηχανισμός μεταφοράς να κυριαρχήσει έναντι του θερμικά υποβοηθούμενου χαρακτήρα της αγωγιμότητας και τελικά η αγωγιμότητα για πεδία αρκετά υψηλής έντασης να εξαρτάται αποκλειστικά από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η εφαρμογή υψηλής έντασης ηλεκτρικών πεδίων είναι πιθανό να ευνοεί τα άλματα των φορέων κυρίως προς την αντίθετη κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, καθιστώντας πολύ μικρή την πιθανότητα αλμάτων του φορέα προς την κατεύθυνσή του. Η πιθανότητα αυτή επιβάλλει την εφαρμογή της “Κατευθυνόμενης Θεωρίας Διαφυγής” (“Directed Percolation”) [129, 130] για την περίπτωση υψηλής έντασης ηλεκτρικών πεδίων.

Κεφάλαιο 3

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΠΕΔΙΩΝ ΣΤΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΑΤΑΚΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

3.1 Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από υψηλής έντασης ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία

Η θεωρητική μας ανάλυση στο προηγούμενο κεφάλαιο οδήγησε σε αναλυτικές εκφράσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των μονοδιαστάτων ατάκτων συστημάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας και μέτριας έντασης ηλεκτρικών πεδίων.

Στο παρόν κεφάλαιο η θεωρητική μας ανάλυση γενικεύεται με σκοπό να διερευνήσουμε την επίδραση στη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ηλεκτρικών πεδίων οποιασδήποτε έντασης και ιδιαίτερα την επίδραση υψηλής έντασης ηλεκτρικών πεδίων, παράλληλα με τη θερμοκρασιακή της εξάρτηση.

Σύμφωνα με τη θεωρία διαφυγής, οι εντοπισμένες καταστάσεις, τυχαία κατανεμμένες ενεργειακά και χωρικά, διαμορφώνουν ένα ‘χώρο αλμάτων’ (hopping space) τα ‘σημεία’ του οποίου καθορίζονται από τις χωρικές και ενεργειακές συνιστώσες που υπεισέρχονται στον ενδογενή ρυθμό μεταβασης, ανάλογα με την περιοχή θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει. Το πιο πιθανό άλμα του φορέα από μια συγκεκριμένη αρχική ενεργειακή κατάσταση E_i είναι εκείνο που πραγματοποιείται προς το μη-κατειλημμένο ‘σημείο’ που βρίσκεται στη μικρότερη ‘απόσταση’, δηλ. προς τον ‘πλησιέστερο γείτονα’ στο ‘χώρο’ των αλμάτων. Με αυτό το άλμα συνδέεται μια πραγματική φυσική

μετατόπιση, η οποία υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου είναι πιο πιθανό να συμβαίνει προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρικού πεδίου. Η ‘κατευθυντικότητα’ αυτή των αλμάτων επηρεάζει καθοριστικά τη μετατόπιση όταν το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι υψηλής έντασης. Ο υπολογισμός της ‘προτιμητέας’ μέσης απόστασης μετάβασης, $\bar{R}_F$, (average real forward hopping distance) στον πραγματικό χώρο κίνησης του φορέα επιτρέπει τον υπολογισμό της ευκινησίας για δεδομένη αρχική ενέργεια του φορέα E_i , η οποία, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις δυνατές αρχικές ενεργειακές καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί, οδηγεί τελικά στον υπολογισμό της αγωγιμότητας του συστήματος.

Δεδομένου ότι η πιθανότητα άλματος του φορέα εξαρτάται από τον ενδογενή ρυθμό μετάβασης, ο οποίος διαφοροποιείται για τα μικρά πολάρνια ανάλογα με την περιοχή θερμοκρασιών στην οποία αναφερόμαστε (G.M.C.M), παρουσιάζουμε στη συνέχεια την ανάλυσή μας για την περιοχή των υψηλών και χαμηλών θερμοκρασιών αντίστοιχα.

3.1.1 Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών

Όπως είδαμε (ενότ. 1.1.2), ο ενδογενής ρυθμός μετάβασης στις υψηλές θερμοκρασίες δίνεται από την εξίσωση (1.34)

$$\gamma_{ij}^h = \gamma_0^h \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right) \times \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/2k_B T] & , E_j > E_i \\ \exp[(E_i - E_j)/2k_B T] & , E_j < E_i \end{cases}$$

όπου $\gamma_0^h = (J^2/\hbar)(\pi/4\varepsilon_2 k_B T)^{1/2}$ και $\varepsilon_2 = [E_b(i) + E_b(j)]/4$.

Η πιθανότητα άλματος του φορέα μεταξύ δύο εντοπισμένων καταστάσεων εξαρτάται από τη χωρική τους απόσταση και την ενέργειά τους. Συνεπώς, μπορούμε να αντιστοιχίσουμε το κάθε άλμα του φορέα με ένα άλμα σε ένα τρισδιάστατο ‘χώρο’ που ορίζεται από μια χωρική και δύο ενεργειακές συντεταγμένες (hopping space). Με άλλα λόγια, οι εντοπισμένες καταστάσεις του φορέα, τυχαία κατανεμημένες ενεργειακά και χωρικά, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι διαμορφώνουν ένα ‘χώρο’ από ‘σημεία’, ανάμεσα στα οποία κινείται ο φορέας, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, πραγματοποιώντας άλματα. Στο ‘χώρο’ αυτό το πιο πιθανό άλμα του φορέα, όταν βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη αρχική ενεργειακή κατάσταση E_i , είναι εκείνο που πραγματοποιείται προς το μη-κατειλημμένο σημείο που βρίσκεται σε μικρότερη ‘απόσταση’ στο χώρο των αλμάτων. Αυτό καθορίζει τη θέση του ‘πλησιέστερου γείτονα’. Όπως έχουν δείξει αναλυτικά οι N. Apsley και H. P. Hughes [131], η μέση

‘απόσταση’ των ‘πλησιέστερων γειτόνων’ στον ‘χώρο’ των αλμάτων καθορίζει την αγωγιμότητα του συστήματος. Συνεπώς, το πρόβλημά μας έγκειται στον υπολογισμό αυτής της ποσότητας.

Από την έκφραση για τον ενδογενή ρυθμό μετάβασης του φορέα μεταξύ των καταστάσεων i και j στον πραγματικό χώρο, ορίζουμε την ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}_{ij}^{(h)}$ στο ‘χώρο’ των αλμάτων ως,

$$\mathfrak{R}_{ij}^{(h)} = 2\alpha R_{ij} + \left(\frac{\varepsilon_2}{k_B T} \right) + \begin{cases} (E_j - E_i)/2k_B T & , E_j > E_i \\ -(E_i - E_j)/2k_B T & , E_j < E_i \end{cases} \quad (3.1)$$

Θεωρώντας την ενέργεια του φορέα κυρίως πολαρονικού χαρακτήρα [5], και χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό E_i αντί του $E_b(i)$ και E_j αντί του $E_b(j)$ για ευκολία, έχουμε $\varepsilon_2 = (E_i + E_j)/4$, και η ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}_{ij}^{(h)}$ δίνεται από την εξίσωση

$$\mathfrak{R}_{ij}^{(h)} = 2\alpha R_{ij} + \frac{3E_j - E_i}{4k_B T}, \quad (3.2)$$

με $E_j > E_i$ για την περίπτωση της απορρόφησης και $E_i/3 < E_j < E_i$ για την περίπτωση της εκπομπής. Εισάγοντας τις ανηγμένες μεταβλητές $R'_{ij} = 2\alpha R_{ij}$, $E'_i = E_i/2k_B T$ και $E'_j = E_j/2k_B T$, η ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}_{ij}^{(h)}$ γράφεται

$$\mathfrak{R}_{ij}^{(h)} = R'_{ij} + \frac{3}{2}E'_j - \frac{1}{2}E'_i, \quad (3.3)$$

με $E'_j > E'_i$ για την περίπτωση της απορρόφησης και $E'_i/3 < E'_j < E'_i$ για την περίπτωση της εκπομπής.

Υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, F , η ενέργεια που χρειάζεται ο φορέας για την πραγματοποίηση ενός άλματος μεταβάλλεται ως

$$\frac{3}{2}E'_j - \frac{1}{2}E'_i \longrightarrow \frac{3}{2}E'_j - \frac{1}{2}E'_i + \frac{\beta}{2}R'_{ij} \cos \theta, \quad (3.4)$$

όπου $\beta = eF/2\alpha k_B T$. Ορίζοντας ως:

$$\text{αρχική ενέργεια άλματος : } U' = \frac{1}{2}E'_i \quad (3.5)$$

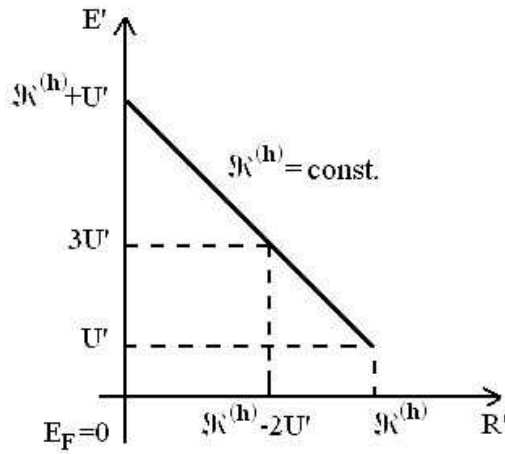
$$\text{τελική ενέργεια άλματος : } E' = \frac{3}{2}E'_j + \frac{\beta}{2}R'_{ij} \cos \theta,$$

η ‘απόσταση’ στο χώρο των αλμάτων γράφεται

$$\mathfrak{R}^{(h)} = R' + E' - U', \quad (3.6)$$

με $E' > 3U'$ για την περίπτωση της απορρόφησης και $U' < E' < 3U'$ για την περίπτωση της εκπομπής. Οι δείκτες από τα $\mathfrak{R}_{ij}^{(h)}, R'_{ij}$ έχουν παραληφθεί.

Για τον υπολογισμό της μέσης ‘απόστασης’ των ‘πλησιέστερων γειτόνων’, $\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)}$, θα πρέπει να υπολογίσουμε τον αριθμό των μη-κατειλημμένων θέσεων σε ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}^{(h)}$ από ένα συγκεκριμένο σημείο αρχικής ενέργειας U' , ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του ηλεκτρικού πεδίου, $\mathcal{N}(\mathfrak{R}^{(h)})$. Ο τρισδιάστατος ‘χώρος’ αλμάτων του φορέα μπορεί να αντιπροσωπευθεί, για δεδομένη γωνία θ , από ένα διδιάστατο διάγραμμα (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Το contour σταθερού $\mathfrak{R}^{(h)}$ για αρχική ενέργεια του φορέα U' . Όλες οι τελικές ενεργειακές καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί ο φορέας, $\mathcal{N}(\mathfrak{R}^{(h)})$, βρίσκονται εντός ή πάνω στο contour $\mathfrak{R}^{(h)}$, για δεδομένη γωνία θ .

Για τα άλματα του φορέα σε ‘αποστάσεις’ μικρότερες ή ίσες με $\mathfrak{R}^{(h)}$ που ξεκινάνε από συγκεκριμένο ‘σημείο’ αρχικής ενέργειας U' , οι τελικές ενεργειακές καταστάσεις θα βρίσκονται εντός ή πάνω στο contour $\mathfrak{R}^{(h)}$, για δεδομένη γωνία θ . Δηλαδή, στο χώρο που ορίζεται από τις σχέσεις $U' < E' < (\mathfrak{R}^{(h)} + U') - R'$ και $0 < R' < \mathfrak{R}^{(h)}$ (σχήμα 3.1). Συνεπώς, ο αριθμός των μη-κατειλημμένων καταστάσεων που περιλαμβάνονται από το contour $\mathfrak{R}^{(h)}$ δίνεται από την εξίσωση

$$\mathcal{N}(\mathfrak{R}^{(h)}) = \sum_{0,\pi} \int_0^{\mathfrak{R}^{(h)}} \int_{\frac{1}{3}(E'_i - \beta R' \cos \theta)}^{\frac{1}{3}[2\mathfrak{R}^{(h)} + E'_i - 2R'(1 + \frac{\beta}{2} \cos \theta)]} N(E'_j) [1 - F(E'_j)] \frac{k_B T}{\alpha} dE'_j dR', \quad (3.7)$$

όπου $N(E'_j)$ η πυκνότητα καταστάσεων και $F(E'_j)$ η κατανομή Fermi-Dirac και χρησι-

μοποιήσαμε τις εξισώσεις (3.5). Ισοδύναμα

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(\mathfrak{R}^{(h)}) &= \mathcal{C}^{(h)} \sum_{0,\pi} \int_0^{\mathfrak{R}^{(h)}} \left\{ \ln \left[1 + \exp \left(\frac{2}{3} \left[2\mathfrak{R}^{(h)} + E'_i - 2R' \left(1 + \frac{\beta}{2} \cos \theta \right) \right] \right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \ln \left[1 + \exp \left(\frac{2}{3} [E'_i - \beta R' \cos \theta] \right) \right] \right\} dR', \end{aligned} \quad (3.8)$$

όπου $\mathcal{C}^{(h)} = \frac{N_0 k_B T}{2\alpha}$ και θεωρήσαμε σταθερή πυκνότητα καταστάσεων, $N(E'_j) = N(E'_i) = N_0$.

Από τον αριθμό των μη-κατειλημμένων καταστάσεων, $\mathcal{N}(\mathfrak{R}^{(h)})$, που βρίσκονται σε δεδομένη ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}^{(h)}$, η μέση ‘απόσταση’ των ‘πλησιέστερων γειτόνων’ του φορέα, $\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)}$, όταν αυτός βρίσκεται σε αρχική κατάσταση ενέργειας E'_i , δίνεται από την εξίσωση [131]

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} = \int_0^\infty \mathfrak{R}^{(h)} P_{nn}(\mathfrak{R}^{(h)}) d\mathfrak{R}^{(h)} = \int_0^\infty \mathfrak{R}^{(h)} \frac{\partial \mathcal{N}(\mathfrak{R}^{(h)})}{\partial \mathfrak{R}^{(h)}} \exp[-\mathcal{N}(\mathfrak{R}^{(h)})] d\mathfrak{R}^{(h)}, \quad (3.9)$$

ή ισοδύναμα

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} = \int_0^\infty \exp[-\mathcal{N}(\mathfrak{R}^{(h)})] d\mathfrak{R}^{(h)}. \quad (3.10)$$

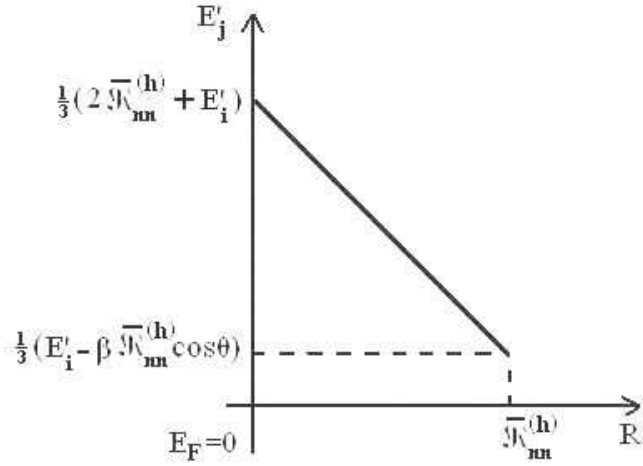
Ο υπολογισμός του $\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)}$, δίνει την ‘απόσταση’, στον τρισδιάστατο ‘χώρο’ που ορίσαμε, όπου υπάρχει ‘πλησιέστερος γείτονας’ για να πάει ο φορέας όταν ξεκινήσει το άλμα του από μια αρχική ενεργειακή κατάσταση E'_i . Ωστόσο, δεν δίνει κάποια πληροφορία για την κατεύθυνση του άλματος του φορέα.

Αν θεωρήσουμε, στον τρισδιάστατο ‘χώρο’ που ορίσαμε, όλα τα ‘σημεία’ όπου ο φορέας έχει αρχική ενέργεια E'_i , και υποθέσουμε ότι όλα τα άλματα από αυτά τα ‘σημεία’ γίνονται σε ‘απόσταση’ $\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)}$, τότε στον πραγματικό χώρο, αυτά τα άλματα θα γίνονται προς τυχαίες κατευθύνσεις, αλλά, για τα άλματα προς την ίδια τελική ενέργεια, ο φορέας θα πηδά σε μεγαλύτερη πραγματική απόσταση όταν το άλμα του γίνεται προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρικού πεδίου. Συνεπώς, αθροίζοντας σε όλες τις τελικές ενεργειακές καταστάσεις, όταν η αρχική ενέργεια του φορέα είναι E'_i , θα υπάρχει μια μέση πραγματική ‘προς τα μπρος’ απόσταση (“average real forward distance”), $\overline{R}_F^{(h)}$ στην οποία θα μεταφέρεται στην πραγματικότητα ο φορέας:

$$\overline{R}_F^{(h)} = \frac{\overline{R}_F'^{(h)}}{2\alpha}. \quad (3.11)$$

Η απόσταση $\overline{R}_F^{(h)}$ υπολογίζεται από το μέσο όρο της ποσότητας $R' \cos \theta$ όταν

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} = \sigma \tau \alpha \theta., \quad (3.12)$$



Σχήμα 3.2: Το contour σταθερού $\mathfrak{R}^{(l)} = \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)}$, για αρχική ενέργεια του φορέα U' και δεδομένη γωνία θ , για τον υπολογισμό του $\overline{R}_F^{(h)}$.

δηλαδή, με τη βοήθεια του σχήματος 3.2, από την εξίσωση

$$\overline{R}_F^{(h)} = \frac{I_1}{I_2}, \quad (3.13)$$

όπου

$$I_1 = \sum_{0,\pi} \int_{\frac{1}{3}(E'_i - \beta \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} \cos \theta)}^{\frac{1}{3}(2\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} + E'_i)} N(E'_j) [1 - F(E'_j)] \left(\frac{\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} - \frac{3}{2}E'_j + \frac{1}{2}E'_i}{1 + \frac{\beta}{2} \cos \theta} \right) \cos \theta dE'_j, \quad (3.14)$$

και

$$I_2 = \sum_{0,\pi} \int_{\frac{1}{3}(E'_i - \beta \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} \cos \theta)}^{\frac{1}{3}(2\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} + E'_i)} N(E'_j) [1 - F(E'_j)] dE'_j, \quad (3.15)$$

όπου οι κοινοί όροι που προέρχονται από την εισαγωγή των ανηγμένων μεταβλητών έχουν απλοποιηθεί.

Για τον αριθμητικό υπολογισμό των ολοκληρωμάτων I_1 και I_2 , καθώς για $\beta = -2/\cos\theta$ τα όριά τους γίνονται ίσα με αποτέλεσμα να αποκλίνουν, ακολουθούμε αλλαγή μεταβλητών και ολοκληρώνουμε ως προς R' . Έχουμε,

$$I_1 = \sum_{0,\pi} \int_0^{\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)}} N \left(\frac{2}{3} \left[\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} - R' \left(1 + \frac{\beta}{2} \cos\theta \right) + \frac{E'_i}{2} \right] \right) \left[1 - F \left(\frac{2}{3} \left[\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} - R' \left(1 + \frac{\beta}{2} \cos\theta \right) + \frac{E'_i}{2} \right] \right) \right] R' \cos\theta dR', \quad (3.16)$$

και

$$I_2 = \sum_{0,\pi} \int_0^{\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)}} N \left(\frac{2}{3} \left[\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} - R' \left(1 + \frac{\beta}{2} \cos\theta \right) + \frac{E'_i}{2} \right] \right) \left[1 - F \left(\frac{2}{3} \left[\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)} - R' \left(1 + \frac{\beta}{2} \cos\theta \right) + \frac{E'_i}{2} \right] \right) \right] dR'. \quad (3.17)$$

Έχοντας υπολογίσει την απόσταση $\overline{R}'_F^{(h)}$, και θεωρώντας ότι η πιθανότητα πραγματοποίησης του κάθε άλματος είναι $\exp(-\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)})$, ορίζουμε το μέσο ρυθμό μεταφοράς των φορέων (μέση ταχύτητα) ως $\nu_{ph} \overline{R}'_F^{(h)} \exp(-\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)})$, όπου ν_{ph} είναι η hopping attack frequency, της τάξης της συχνότητας των φωνωνίων, η οποία θεωρούμε ότι είναι ίδια για όλα τα άλματα των φορέων.

Συνεπώς, η ευκινησία των μικρών πολαρονίων ενέργειας E'_i , δίνεται από την εξίσωση

$$\mu(E'_i) = -\frac{\nu_{ph}}{F} \frac{\overline{R}'_F^{(h)}}{2\alpha} \exp(-\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(h)}), \quad (3.18)$$

και η αγωγιμότητα του συστήματος υπολογίζεται από την εξίσωση

$$\sigma^{(h)}(F, T) = - \int_{-\infty}^{\infty} e N(E'_i) F(E'_i) \mu(E'_i) k_B T dE'_i. \quad (3.19)$$

3.1.2 Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών

Ο ενδογενής ρυθμός μετάβασης στις χαμηλές θερμοκρασίες δίνεται από την εξίσωση (1.35)

$$\gamma_{ij}^l = \gamma_0^l \exp(-2\alpha R_{ij}) \times \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/k_B T] & , E_j > E_i \\ 1 & , E_j < E_i \end{cases}$$

όπου $\gamma_0^l = (\omega_0/\pi)[\pi J \exp(-2\varepsilon_2/\hbar\omega_0)/\hbar\omega_0]^2[(4\varepsilon_2/\hbar\omega_0)^{\Delta_{ij}/\hbar\omega_0}/(\Delta_{ij}/\hbar\omega_0)!]$. Ακολουθώντας αντίστοιχη μεθοδολογία με αυτή των υψηλών θερμοκρασιών, αντιστοιχίζουμε το κάθε άλμα του φορέα με ένα άλμα σε ένα τρισδιάστατο ‘χώρο’ που ορίζεται από μια χωρική και δύο ενεργειακές συντεταγμένες (hopping space). Οι εντοπισμένες καταστάσεις του φορέα, τυχαία κατανομημένες ενεργειακά και χωρικά, θεωρούμε ότι διαμορφώνουν ένα ‘χώρο’ από ‘σημεία’, ανάμεσα στα οποία κινείται ο φορέας πραγματοποιώντας άλματα, και η μέση ‘απόσταση’ των ‘πλησιέστερων γειτόνων’ στο ‘χώρο’ αυτό καθορίζει την αγωγιμότητα του συστήματος.

Από την έκφραση για τον ενδογενή ρυθμό μετάβασης του φορέα μεταξύ των καταστάσεων i και j στον πραγματικό χώρο, ορίζουμε την ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}_{ij}^{(l)}$ στο ‘χώρο’ των αλμάτων ως,

$$\mathfrak{R}_{ij}^{(l)} = \begin{cases} 2\alpha R_{ij} + (E_j - E_i)/k_B T & , E_j > E_i \\ 2\alpha R_{ij} & , E_j < E_i \end{cases} \quad (3.20)$$

Εισάγοντας τις ανηγμένες μεταβλητές $R'_{ij} = 2\alpha R_{ij}$, $E_i^* = E_i/k_B T$ και $E_j^* = E_j/k_B T$, η ‘απόσταση’ $\mathfrak{R}_{ij}^{(l)}$ γράφεται

$$\mathfrak{R}_{ij}^{(l)} = \begin{cases} R'_{ij} + E_j^* - E_i^* & , E_j^* > E_i^* \\ R'_{ij} & , E_j^* < E_i^* \end{cases} \quad (3.21)$$

Υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, F , η ενέργεια που χρειάζεται ο φορέας για την πραγματοποίηση ενός άλματος μεταβάλλεται ως

$$E_j^* - E_i^* \longrightarrow E_j^* - E_i^* + \beta R'_{ij} \cos \theta, \quad (3.22)$$

όπου $\beta = eF/2\alpha k_B T$. Οπότε η ‘απόσταση’ στο χώρο των αλμάτων γράφεται

$$\mathfrak{R}^{(l)} = \begin{cases} R'(1 + \beta \cos \theta) + E_j^* + E_i^* & , E_j^* > E_i^* - \beta R' \cos \theta \\ R' & , E_j^* < E_i^* - \beta R' \cos \theta \end{cases} \quad (3.23)$$

όπου οι δείκτες από τα $\mathfrak{R}_{ij}^{(l)}$ και R'_{ij} έχουν παραληφθεί. Ορίζοντας ως:

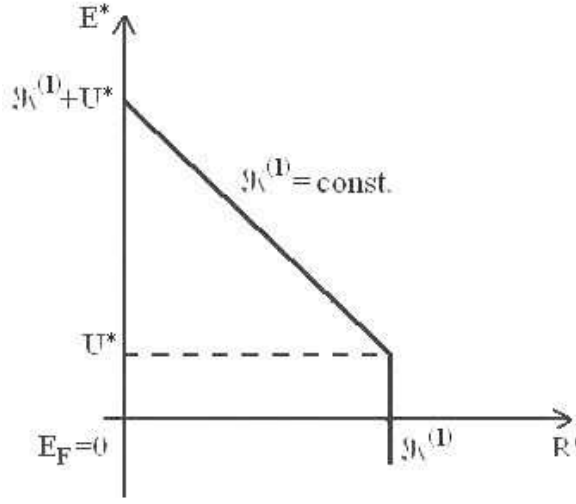
$$\text{αρχική ενέργεια άλματος : } U^* = E_i^* \quad (3.24)$$

$$\text{τελική ενέργεια άλματος : } E^* = E_j^* + \beta R' \cos \theta,$$

η ‘απόσταση’ στο χώρο των αλμάτων μπορεί να γραφτεί ως

$$\mathfrak{R}^{(l)} = \begin{cases} R' + E^* + U^* & , E^* > U^* \\ R' & , E^* < U^* \end{cases} \quad (3.25)$$

Για τον υπολογισμό της μέσης ‘απόστασης’ των ‘πλησιέστερων γειτόνων’ στον ‘χώρο’ των αλμάτων, $\mathcal{R}_{nn}^{(l)}$, θα πρέπει να υπολογίσουμε τον αριθμό των μη-κατειλημμένων θέσεων σε ‘απόσταση’ $\mathcal{R}^{(l)}$ από ένα συγκεκριμένο σημείο αρχικής ενέργειας U^* , ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του ηλεκτρικού πεδίου, $\mathcal{N}(\mathcal{R}^{(l)})$. Ο τρισδιάστατος ‘χώρος’ αλμάτων του φορέα μπορεί να αντιπροσωπευθεί, για δεδομένη γωνία θ , από ένα διδιάστατο διάγραμμα (σχήμα 3.3),



Σχήμα 3.3: Το contour σταθερού $\mathcal{R}^{(l)}$ για αρχική ενέργεια του φορέα U' . Όλες οι τελικές ενεργειακές καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί ο φορέας, $\mathcal{N}(\mathcal{R}^{(l)})$, βρίσκονται εντός ή πάνω στο contour $\mathcal{R}^{(l)}$, για δεδομένη γωνία θ .

Για τα άλματα του φορέα σε ‘αποστάσεις’ μικρότερες ή ίσες με $\mathcal{R}^{(l)}$ που ξεκινάνε από συγκεκριμένο ‘σημείο’ αρχικής ενέργειας U^* , οι τελικές ενεργειακές καταστάσεις θα βρίσκονται εντός ή πάνω στο contour $\mathcal{R}^{(l)}$, για δεδομένη γωνία θ . Δηλαδή, στο χώρο που ορίζεται από τις σχέσεις $-\infty < E^* < (\mathcal{R}^{(l)} + U^*) - R'$ και $0 < R' < \mathcal{R}^{(l)}$ (σχήμα 3.3). Συνεπώς, ο αριθμός των μη-κατειλημμένων καταστάσεων που περικλείονται από το contour $\mathcal{R}^{(l)}$ δίνεται από την εξίσωση

$$\mathcal{N}(\mathcal{R}^{(l)}) = \sum_{0,\pi} \int_0^{\mathcal{R}^{(l)}} \int_{-\infty}^{\mathcal{R}^{(l)} + E_i^* + R'(1+\beta \cos \theta)} N(E_j^*) [1 - F(E_j^*)] \frac{k_B T}{2\alpha} dE_j^* dR', \quad (3.26)$$

όπου χρησιμοποιήσαμε τις εξισώσεις (3.24). Ισοδύναμα,

$$\mathcal{N}(\mathcal{R}^{(l)}) = \mathcal{C}^{(l)} \sum_{0,\pi} \int_0^{\mathcal{R}^{(l)}} \ln[1 + \exp(\mathcal{R}^{(l)} + E_i^* - R'(1 + \beta \cos \theta))] dR', \quad (3.27)$$

όπου $\mathcal{C}^{(l)} = \frac{N_0 k_B T}{2\alpha}$ και θεωρήσαμε σταθερή πυκνότητα καταστάσεων, $N(E_j^*) = N(E_i^*) = N_0$.

Η μέση ‘απόσταση’ των ‘πλησιέστερων γειτόνων’, $\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)}$, του φορέα όταν βρίσκεται σε αρχική κατάσταση ενέργειας E_i^* , δίνεται από την εξίσωση

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} = \int_0^\infty \mathfrak{R}^{(l)} P_{nn}(\mathfrak{R}^{(l)}) d\mathfrak{R}^{(l)} = \int_0^\infty \mathfrak{R}^{(l)} \frac{\partial \mathcal{N}(\mathfrak{R}^{(l)})}{\partial \mathfrak{R}^{(l)}} \exp[-\mathcal{N}(\mathfrak{R}^{(l)})] d\mathfrak{R}^{(l)}, \quad (3.28)$$

που τελικά γράφεται

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} = \int_0^\infty \exp[-\mathcal{N}(\mathfrak{R}^{(l)})] d\mathfrak{R}^{(l)}. \quad (3.29)$$

Ακολουθώντας αντίστοιχη μεθοδολογία με την περίπτωση των υψηλών θερμοκρασιών, θεωρούμε όλα τα ‘σημεία’ όπου ο φορέας έχει αρχική ενέργεια E_i^* , και υποθέτουμε ότι όλα τα άλματα από αυτά τα ‘πλεγματικά’ σημεία γίνονται σε ‘απόσταση’ $\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)}$ στον τρισδιάστατο ‘χώρο’ των αλμάτων. Τότε στον πραγματικό χώρο αυτά τα άλματα θα γίνονται προς τυχαίες κατευθύνσεις, αλλά, για τα άλματα προς την ίδια ενέργεια E_j^* ο φορέας θα πηδά σε μεγαλύτερη πραγματική απόσταση όταν το άλμα του γίνεται προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρικού πεδίου. Συνεπώς, αθροίζοντας σε όλες τις τελικές ενεργειακές καταστάσεις, όταν η αρχική ενέργεια του φορέα είναι E_i^* , υπολογίζουμε τη μέση πραγματική ‘προς τα μπρος’ απόσταση (“average real forward distance”), $\overline{R}_F^{(l)}$, στην οποία πραγματοποιεί άλματα ο φορέας.

$$\overline{R}_F^{(l)} = \frac{\overline{R}'_F^{(l)}}{2\alpha}. \quad (3.30)$$

Η απόσταση $\overline{R}_F^{(l)}$ υπολογίζεται από το μέσο όρο της ποσότητας $R' \cos \theta$ όταν

$$\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} = \sigma \tau \alpha \theta., \quad (3.31)$$

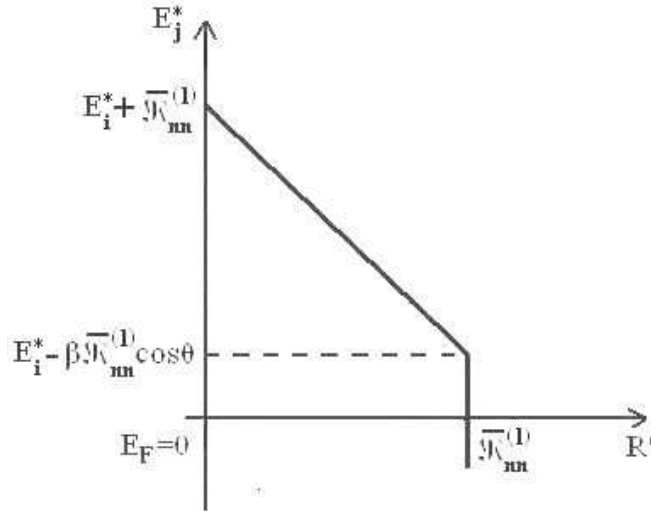
δηλαδή, από την εξίσωση

$$\overline{R}'_F^{(l)} = \frac{I_1 + I_2}{I_3 + I_4}, \quad (3.32)$$

όπου

$$I_1 = \sum_{0,\pi} \int_{E_i^* - \beta \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} \cos \theta}^{E_i^* + \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)}} N(E_j^*) [1 - F(E_j^*)] \left(\frac{\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} - E_j^* + E_i^*}{1 + \beta \cos \theta} \right) \cos \theta dE_j^*, \quad (3.33)$$

$$I_2 = \sum_{0,\pi} \int_{-\infty}^{E_i^* - \beta \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} \cos \theta} N(E_j^*) [1 - F(E_j^*)] \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} \cos \theta dE_j^*, \quad (3.34)$$



Σχήμα 3.4: Το contour σταθερού $\mathfrak{R}^{(l)} = \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)}$, για αρχική ενέργεια του φορέα U' και δεδομένη γωνία θ , για τον υπολογισμό του $\overline{R}'_F$.

$$I_3 = \sum_{0,\pi} \int_{E_i^* - \beta \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} \cos \theta}^{E_i^* + \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)}} N(E_j^*) [1 - F(E_j^*)] dE_j^*, \quad (3.35)$$

και

$$I_4 = \sum_{0,\pi} \int_{-\infty}^{E_i^* - \beta \overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} \cos \theta} N(E_j^*) [1 - F(E_j^*)] dE_j^*, \quad (3.36)$$

όπου οι κοινοί όροι έχουν απλοποιηθεί. Καθώς τα ολοκληρώματα I_1 και I_3 αποκλίνουν για $\beta = -1/\cos \theta$, για τον αριθμητικό υπολογισμό τους αλλάζουμε μεταβλητές και ολοκληρώνουμε ως προς R' :

$$I_1 = \sum_{0,\pi} \int_0^{\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)}} N(\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} - R'(1 + \beta \cos \theta) + E_i^*) [1 - F(\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} - R'(1 + \beta \cos \theta) + E_i^*)] R' \cos \theta dR', \quad (3.37)$$

και

$$I_3 = \sum_{0,\pi} \int_0^{\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)}} N(\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} - R'(1 + \beta \cos \theta) + E_i^*) [1 - F(\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)} - R'(1 + \beta \cos \theta) + E_i^*)] dR'. \quad (3.38)$$

Έχοντας υπολογίσει την απόσταση $\overline{R}_F$, και θεωρώντας ότι η πιθανότητα πραγματοποίησης του κάθε άλματος είναι $\exp(-\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)})$, ορίζουμε το μέσο ρυθμό μεταφοράς των φορέων (μέση ταχύτητα) ως $\nu_{ph}\overline{R}_F^{(l)}\exp(-\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)})$, όπου ν_{ph} είναι η hopping attack frequency, της τάξης της συχνότητας των φωνονίων, η οποία θεωρούμε ότι είναι ίδια για όλα τα άλματα των φορέων.

Συνεπώς, η ευκινησία των μικρών πολαρονίων ενέργειας E_i^* , δίνεται από την εξίσωση

$$\mu(E_i^*) = -\frac{\nu_{ph}}{F} \frac{\overline{R}_F^{(l)}}{2\alpha} \exp(-\overline{\mathfrak{R}}_{nn}^{(l)}), \quad (3.39)$$

και η αγωγιμότητα του συστήματος υπολογίζεται από την εξίσωση

$$\sigma^{(l)}(F, T) = - \int_{-\infty}^{\infty} eN(E_i^*)F(E_i^*)\mu(\mathfrak{R}^{(l)})k_B T dE_i^*. \quad (3.40)$$

3.2 Αποτελέσματα-Σχόλια

Στη συνέχεια έχοντας υπολογίσει αριθμητικά, με βάση τη θεωρητική μας ανάλυση, την ηλεκτρική αγωγιμότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του ηλεκτρικού πεδίου παρουσιάζουμε τη συμπεριφορά της. Διακρίνοντας δύο περιοχές θερμοκρασιών, την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών η οποία εκτείνεται από $T = 10\text{K}$ έως $T = 150\text{K}$ και την περιοχή υψηλών θερμοκρασιών η οποία εκτείνεται από $T = 160\text{K}$ έως $T = 300\text{K}$, μελετάμε την επίδραση ηλεκτρικών πεδίων από $F = 5 \times 10^3 \text{Vm}^{-1}$ έως $5 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$.

I. Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών

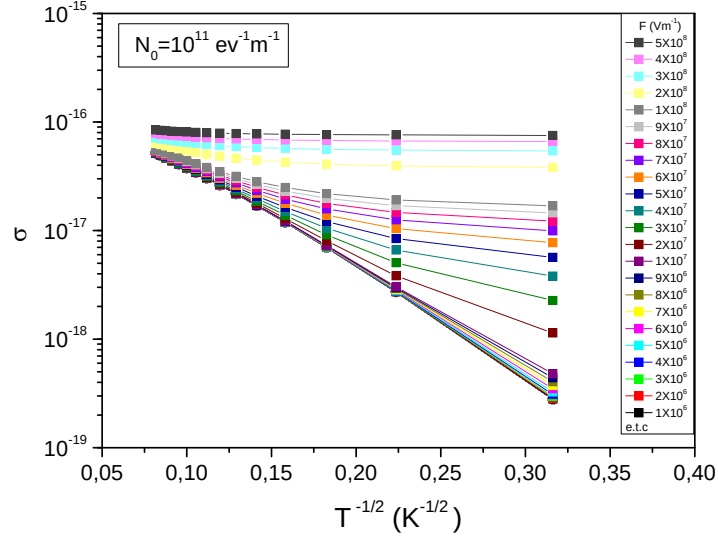
Για την περιοχή θερμοκρασιών $T = 10 - 150\text{K}$ στο σχήμα 3.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματά μας για την αγωγιμότητα ως συνάρτηση του $T^{-1/2}$ για διάφορες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου: $F = 5 \times 10^3 - 5 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} \text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$, $\alpha^{-1} = 2\text{\AA}$ [98,99] και $\nu_{ph} = 10^{12} \text{s}^{-1}$. Οι επιλεγμένες τιμές των παραμέτρων θεωρούνται ρεαλιστικές με βάση πειραματικές και θεωρητικές μελέτες ([117,132,133] και αναφορές εκεί). Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων μας συναρτήσει του $T^{-1/2}$ θα μας βοηθήσει να δείξουμε την ορθότητα των αποτελεσμάτων μας, για χαμηλής έως μέτριας έντασης ηλεκτρικά πεδία, συγκρίνοντας τα αριθμητικά μας αποτελέσματα με τη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ($\ln \sigma \propto T^{-1/2}$) στην οποία καταλήξαμε αναλυτικά (εξ. (2.75)) λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των συσχετισμών, σε προηγούμενο κεφάλαιο (ενότ. 2.2.2) [124],

$$\sigma^{l,cr}(F, T) \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/2} \right],$$

όπου

$$T_0^{l,cr} = \frac{1.96\alpha}{k_B N_0}. \quad (3.41)$$

Όπως παρατηρούμε, για τιμές της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, $F = 5 \times 10^3 - 1 \times 10^6 \text{Vm}^{-1}$, η αγωγιμότητα ακολουθεί την $T^{-1/2}$ συμπεριφορά, όπως αναμέναμε από την αναλυτική έκφραση στην οποία καταλήξαμε για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας υπό την εφαρμογή χαμηλής έως μέτριας έντασης ηλεκτρικών πεδίων, μετά από αναλυτικούς υπολογισμούς ακολουθώντας διαφορετική μεθοδολογία (ενότ. 2.2.2) [124]. Μια μικρή καμπύλωση των γραφικών παραστάσεων στις υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να αποδοθεί στον προεκθετικό όρο.

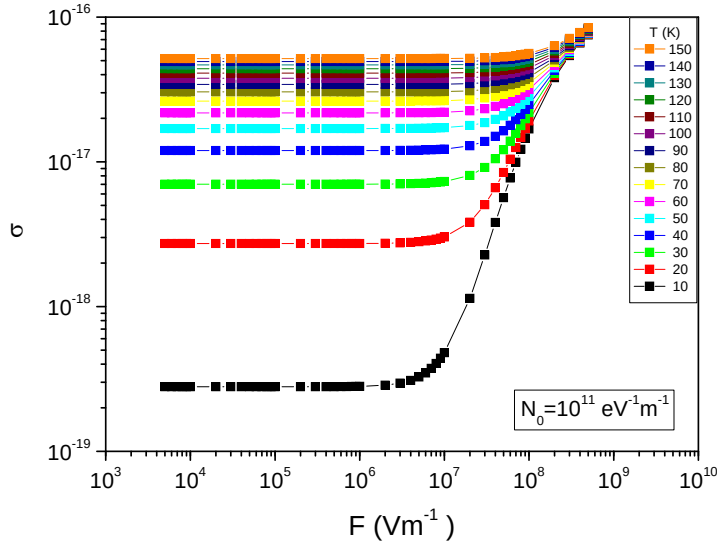


Σχήμα 3.5: $\ln \sigma - vs - T^{-1/2}$ για ηλεκτρικά πεδία έντασης $F = 5 \times 10^3 - 5 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ και πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Για μεγαλύτερες τιμές της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, καθώς μειώνεται η θερμοκρασία παρατηρούμε απόκλιση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την $T^{-1/2}$ -συμπεριφορά η οποία είναι μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Η απόκλιση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το ηλεκτρικό πεδίο αρχίζει να αυξάνει σημαντικά τον αριθμό των διαθέσιμων ‘πλεγματικών’ σημείων στα οποία μπορεί να πάει ο φορέας, με αποτέλεσμα η ‘απόσταση’ $\overline{R}_{nn}^{(l)}$ να μην εξαρτάται πλέον μόνο από τη θερμοκρασία. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται περαιτέρω, για αρκετά υψηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία, η ‘απόσταση’ $\overline{R}_{nn}^{(l)}$ εξαρτάται αποκλειστικά από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, καθώς ουσιαστικά όλα τα άλματα του φορέα γίνονται προς χαμηλότερες ενέργειες. Ως αποτέλεσμα η αγωγιμότητα δεν εξαρτάται πλέον από τη θερμοκρασία και παρατηρείται η μετάβαση από thermally-assisted hopping σε field-assisted hopping.

Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας από το ηλεκτρικό πεδίο, $\ln \sigma - vs - \ln F$ για διάφορες θερμοκρασίες $T = 10 - 150 \text{ K}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ και $\alpha^{-1} = 2 \text{ \AA}$. Όπως παρατηρούμε η αγωγιμότητα ακολουθεί ωμική συμπεριφορά για ηλεκτρικά πεδία χαμηλής έντασης. Η έκταση της ωμικής περιοχής αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας καταδεικνύοντας

την αλληλοσυσχέτιση της επίδρασης της θερμοκρασίας και του ηλεκτρικού πεδίου. Για μέτριας έντασης ηλεκτρικά πεδία αρχίζει η μετάβαση στη μη-ωμική συμπεριφορά με αποτέλεσμα για υψηλής έντασης πλέον ηλεκτρικά πεδία η αγωγιμότητα να είναι αποκλειστικά field-dependent.



Σχήμα 3.6: $\ln \sigma - vs - \ln F$ για θερμοκρασίες $T = 10 - 150\text{K}$ και πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{m}^{-1}$.

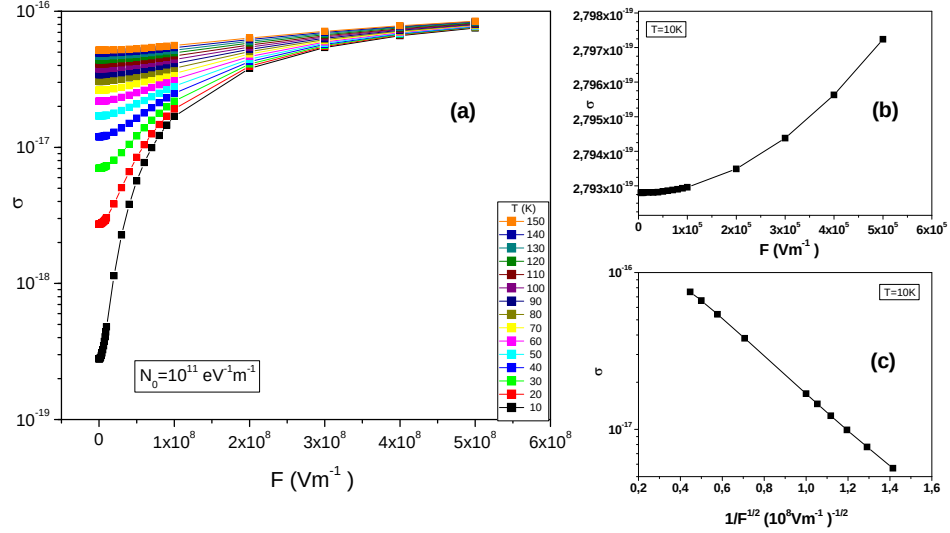
Στο σχήμα 3.7(a) παρουσιάζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας από το ηλεκτρικό πεδίο, $\ln \sigma - vs - F$, για θερμοκρασίες $T = 10 - 150\text{K}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{m}^{-1}$ και $a^{-1} = 2\text{\AA}$. Για ηλεκτρικά πεδία μέτριας έντασης η αγωγιμότητα φαίνεται να ακολουθεί την F^2 -συμπεριφορά (σχήμα 3.7(b)), όπως αναμέναμε από την αναλυτική έκφραση στην οποία καταλήξαμε για την εξάρτηση της αγωγιμότητας από το ηλεκτρικό πεδίο στις χαμηλές θερμοκρασίες, μετά από αναλυτικούς υπολογισμούς (εξ. (3.42)) ακολουθώντας διαφορετική μεθοδολογία [119, 124].

Συγκεκριμένα, όταν ικανοποιείται η συνθήκη $F^2/g(T) \ll 1$, δηλ. $ea^{-1}F \ll 2k_B T$, η έκφραση για την αγωγιμότητα δείξαμε ότι μπορεί να γραφτεί ως

$$\ln \sigma^{l,cr}(F, T) \propto \ln \sigma^{l,cr}(0, T) + h(F)/f^{l,cr}(T),$$

όπου

$$\ln \sigma^{l,cr}(0, T) = - \left(\frac{T_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/2},$$



Σχήμα 3.7: (a) $\ln \sigma - vs - F$ για θερμοκρασίες $T = 10 - 150 \text{ K}$ και πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-1}$, (b) μεγέθυνση της συμπεριφοράς $\ln \sigma - vs - F$ για $T = 10 \text{ K}$ και (c) προσαρμογή στην $\ln \sigma - vs - F^{-1/2}$ για $T = 10 \text{ K}$ και $F = 5 \times 10^7 - 5 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$.

$$f^{l,cr}(T) = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{T_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/2} \frac{1}{g(T)} \right]^{-1},$$

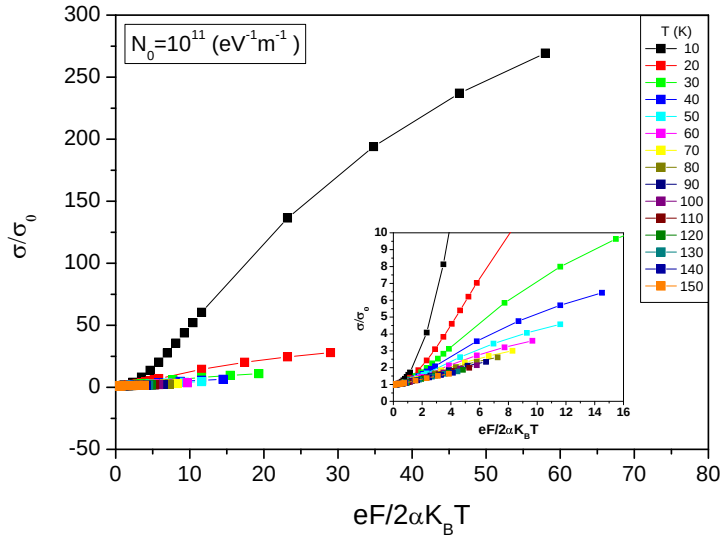
και

$$h(F) = F^2.$$

Για υψηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία η αγωγιμότητα γίνεται ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία και φαίνεται να ακολουθεί την $1/F^{1/2}$ -συμπεριφορά (σχήμα 3.7(c)). Στην περιοχή ανάμεσα στην F^2 και $1/F^{1/2}$, η αγωγιμότητα φαίνεται να αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με το ηλεκτρικό πεδίο.

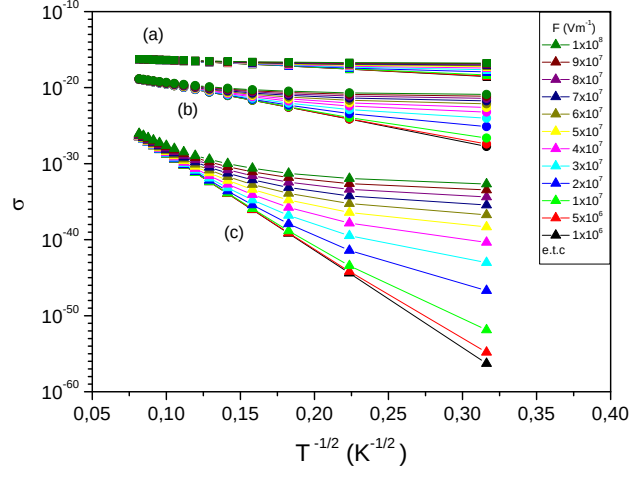
Σύμφωνα με τα προηγούμενα, η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας εξαρτάται τόσο από το ηλεκτρικό πεδίο όσο και από τη θερμοκρασία. Το μέγεθος της εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την ταυτόχρονη επίδραση των F και T γίνεται ακόμα πιο εμφανές από το σχήμα 3.8 όπου παρουσιάζεται το $\sigma/\sigma_0 - vs -$

$eF/2\alpha K_B T$, όπου σ_0 η ηλεκτρική αγωγιμότητα όταν το πεδίο είναι χαμηλής έντασης (ωμική περιοχή), για $T = 10 - 150\text{K}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$ και $a^{-1} = 2\text{\AA}$. Όπως παρατηρούμε, ο βαθμός της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου στην αγωγιμότητα εξαρτάται από την τιμή της θερμοκρασίας και είναι πιο μεγάλος για χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ αντίθετα για μεγαλύτερες τιμές της θερμοκρασίας ο βαθμός της επίδρασής του μειώνεται σημαντικά.

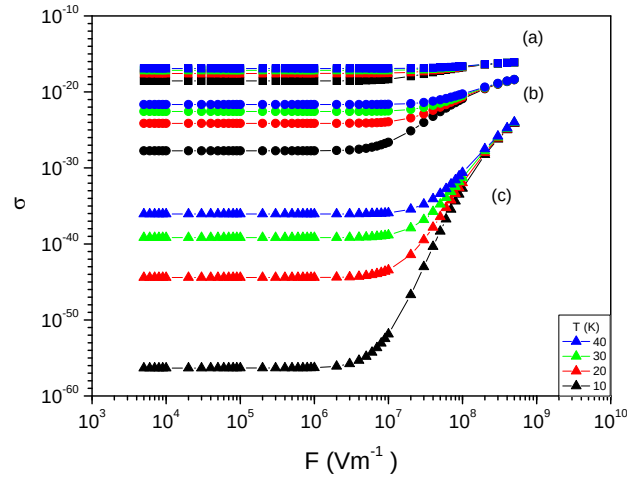


Σχήμα 3.8: $\sigma/\sigma_0 - vs - eF/2\alpha K_B T$ για θερμοκρασίες $T = 10 - 150\text{K}$ και πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$. Στο ένθετο διάγραμμα παρουσιάζεται μεγέθυνση του $\sigma/\sigma_0 - vs - eF/2\alpha K_B T$ στη περιοχή των ‘υψηλότερων’ θερμοκρασιών.

Τέλος τα σχήματα 3.9 και 3.10 παρουσιάζουν την συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του ηλεκτρικού πεδίου αντίστοιχα για διάφορες τιμές πυκνότητας καταστάσεων: $N_0 = 10^9\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$, $10^{10}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$ και $10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$. Όπως αναμέναμε, αυξάνοντας την πυκνότητα καταστάσεων αυξάνεται η αγωγιμότητα του συστήματος καθώς ο φορέας έχει στη διάθεσή του περισσότερες ενεργειακές καταστάσεις για να τον φιλοξενήσουν. Επίσης, η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου είναι μεγαλύτερη όσο πιο μικρή είναι η θερμοκρασία και όσο πιο μικρή είναι η πυκνότητα καταστάσεων.



Σχήμα 3.9: $\ln \sigma - vs - T^{-1/2}$ για ηλεκτρικά πεδία έντασης $F = 5 \times 10^3 - 1 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ και πυκνότητα καταστάσεων: (a) $N_0 = 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-1}$, (b) $N_0 = 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ και (c) $N_0 = 10^9 \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-1}$.



Σχήμα 3.10: $\ln \sigma - vs - \ln F$ για θερμοκρασίες $T = 10 - 40 \text{ K}$ και πυκνότητα καταστάσεων: (a) $N_0 = 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-1}$, (b) $N_0 = 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ και (c) $N_0 = 10^9 \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

II. Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών

Για την περιοχή θερμοκρασιών $T = 160 - 300\text{K}$ στο σχήμα 3.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματά μας για την αγωγιμότητα ως συνάρτηση του $T^{-1/2}$ για διάφορες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου: $F = 5 \times 10^3 - 5 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{m}^{-1}$ και $\alpha^{-1} = 2\text{\AA}$ [98,99]. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων μας συναρτήσει του $T^{-1/2}$ θα μας βοηθήσει να δείξουμε την ορθότητα των αποτελεσμάτων μας, για χαμηλής έως μέτριας έντασης ηλεκτρικά πεδία, συγκρίνοντας τα αριθμητικά μας αποτελέσματα με τη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ($\ln \sigma \propto T^{-1/2}$) στην οποία καταλήξαμε αναλυτικά (εξ. (2.60)) λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των συσχετισμών, σε προηγούμενο κεφάλαιο (ενότ. 2.2.1) [124],

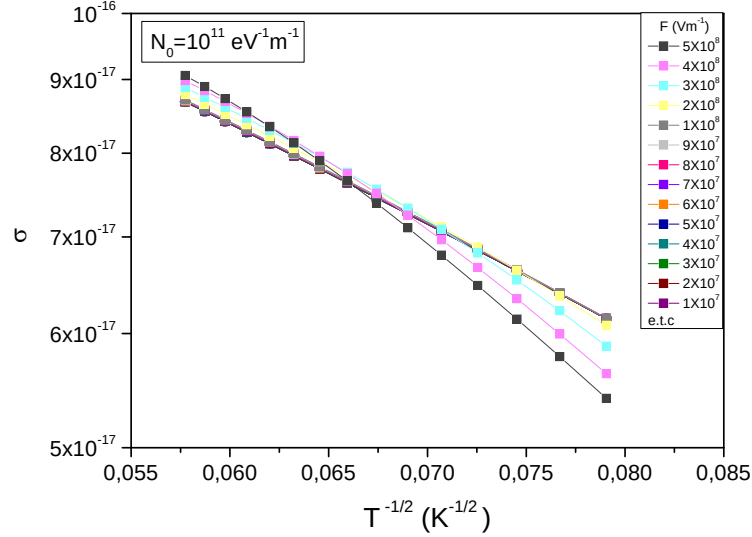
$$\sigma^{h,cr}(F, T) \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/2} \right],$$

όπου

$$T_0^{h,cr} = \frac{1.18\alpha}{k_B N_0}.$$

Όπως παρατηρούμε, για τιμές της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, $F = 5 \times 10^3 - 1 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$, η αγωγιμότητα ακολουθεί την $T^{-1/2}$ συμπεριφορά, όπως αναμέναμε από την αναλυτική έκφραση στην οποία καταλήξαμε για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας υπό την εφαρμογή χαμηλής έως μέτριας έντασης ηλεκτρικών πεδίων, μετά από αναλυτικούς υπολογισμούς ακολουθώντας διαφορετική μεθοδολογία (ενότ. 2.2.1) [124].

Για μεγαλύτερες τιμές της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, παρατηρούμε απόκλιση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την $T^{-1/2}$ -συμπεριφορά η οποία είναι μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Η απόκλιση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το ηλεκτρικό πεδίο αρχίζει να επιβάλλει ‘κατευθυντικότητα’ στα άτομα του φορέα με αποτέλεσμα να δυσχεραίνει την επίδραση της θερμοκρασίας. Για τις μικρότερες τιμές θερμοκρασιών της συγκεκριμένης περιοχής υψηλών θερμοκρασιών, $T \in [160 - 220]\text{K}$ περίπου, η ηλεκτρική αγωγιμότητα εμφανίζεται να παίρνει μικρότερες τιμές όσο υψηλότερης έντασης είναι το ηλεκτρικό πεδίο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στον ανταγωνιστικό ρόλο του ηλεκτρικού πεδίου, που λόγω της ‘κατευθυντικότητας’ που εισάγει στο μηχανισμό μεταφοράς δυσχεραίνει την κίνηση του φορέα η οποία είναι ‘θερμικά υποβοηθούμενη’. Ο ανταγωνιστικός αυτός ρόλος είναι ισχυρότερος στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στην περιοχή αυτή, σε αντίθεση με την περιοχή των

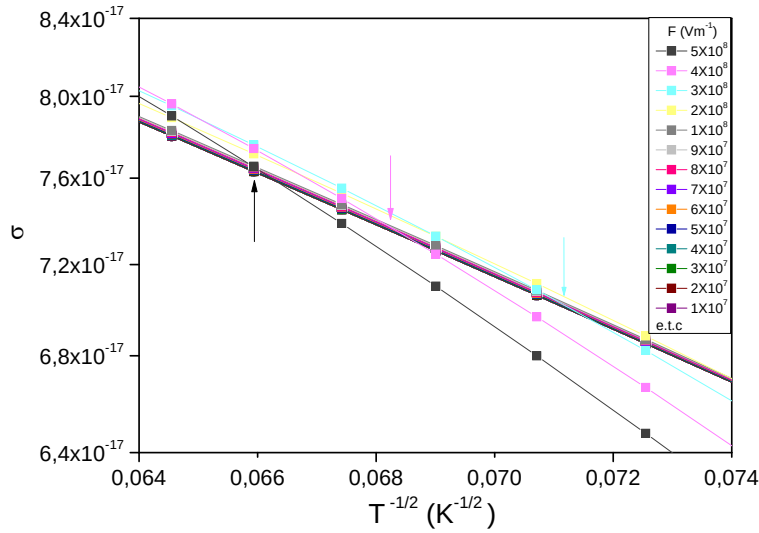


Σχήμα 3.11: $\ln \sigma - vs - T^{-1/2}$ για ηλεκτρικά πεδία έντασης $F = 5 \times 10^3 - 5 \times 10^8 Vm^{-1}$ και πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} eV^{-1} m^{-1}$.

χαμηλών θερμοκρασιών που μελετήσαμε νωρίτερα ($T = 10 - 150 K$), δεν παρατηρείται, η μετάβαση από thermally-assisted hopping σε field-assisted hopping, καθώς, εδώ, οι θερμοκρασίες είναι αρκετά μεγάλες ώστε ο ανταγωνιστικός ρόλος του ηλεκτρικού πεδίου να περιορίζεται στη μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, που μέχρι τώρα ήταν λόγω των υψηλών θερμοκρασιών αποκλειστικά thermally-assisted, χωρίς να είναι όμως αρκετά ισχυρός, λόγω του ότι οι θερμοκρασίες τώρα είναι υψηλές, ώστε να κυριαρχήσει, για τις συγκεκριμένες τιμές παραμέτρων που έχουμε επιλέξει, οδηγώντας σε field-assisted hopping, όπως στην περίπτωση των χαμηλών θερμοκρασιών.

Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, $T \in [220 - 300] K$ περίπου, η θερμοκρασία είναι πλέον τόσο υψηλή ώστε ο ανταγωνιστικός ρόλος του ηλεκτρικού πεδίου λόγω της 'κατευθυντικότητας' που εισάγει στο μηχανισμό μεταφοράς να αναιρείται. Το ηλεκτρικό πεδίο λειτουργεί πλέον συνεργατικά με τη θερμοκρασία στην αύξηση της αγωγιμότητας. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του τόσο μεγαλύτερες τιμές παίρνει η αγωγιμότητα, δεδομένου ότι η θερμοκρασία είναι τόσο υψηλή ώστε ο φορέας να έχει τη δυνατότητα επιλογής πολύ περισσότερων 'θέσεων' απ' ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για τη μετάβαση στις οποίες το πεδίο λειτουργεί συνεργατικά. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειώσουμε ότι ο ανταγωνιστικός ρό-

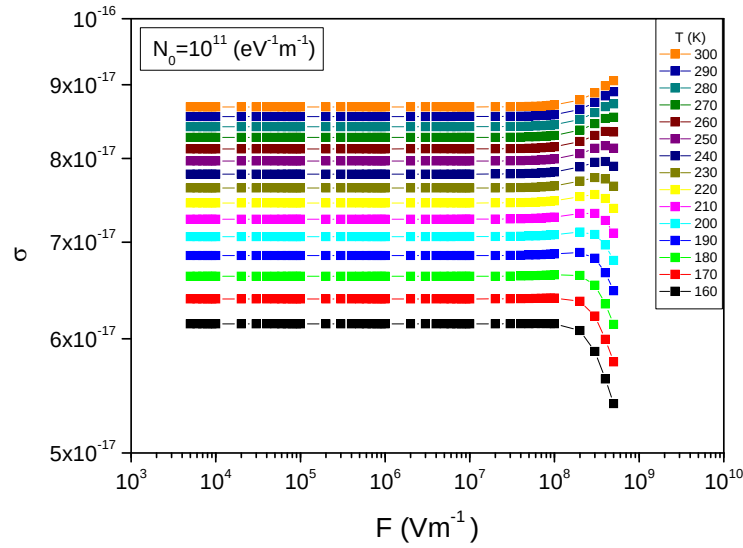
λος του πεδίου και της θερμοκρασίας δεν εμφανίζεται στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών ($T = 10 - 150\text{K}$) που μελετήσαμε νωρίτερα (σχήμα 3.5), καθώς οι τιμές των θερμοκρασιών δεν είναι αρκετά μεγάλες ώστε να λειτουργήσουν ανταγωνιστικά ως προς την ‘κατευθυντικότητα’ του πεδίου. Επίσης, μια πιο προσεκτική ματιά στο διάγραμμα μας επιτρέπει να παρατηρήσουμε ότι η θερμοκρασία, T_{cros} , όπου παρατηρείται η αλλαγή του ρόλου του πεδίου στην αγωγιμότητα (crossing) εξαρτάται από την έντασή του. Συγκεκριμένα, όσο πιο μεγάλη είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου τόσο πιο μεγάλη είναι η τιμή T_{cros} , δηλαδή τόσο περισσότερο καθυστερεί η θερμοκρασία να ‘αντιστρέψει’ το ρόλο του (σχήμα 3.12).



Σχήμα 3.12: Μεγέθυνση του $\ln \sigma - vs - T^{-1/2}$ για ηλεκτρικά πεδία έντασης $F = 5 \times 10^3 - 5 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$ και πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{m}^{-1}$ (σχήμα 3.11) στην περιοχή που παρατηρείται η αλλαγή της επίδρασης του πεδίου στην αγωγιμότητα. Με βέλη σημειώνονται τα σημεία όπου εμφανίζεται αυτή η αλλαγή (T_{cros}) για $F = 3 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$, $4 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$ και $F = 5 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$.

Στο σχήμα 3.13 παρουσιάζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας από το ηλεκτρικό πεδίο, $\ln \sigma - vs - \ln F$ για διάφορες θερμοκρασίες $T = 160 - 300\text{K}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{m}^{-1}$ και $\alpha^{-1} = 2\text{\AA}$. Όπως παρατηρούμε η αγωγιμότητα ακολουθεί ωμική συμπεριφορά για ηλεκτρικά πεδία χαμηλής έως και μέτριας έντασης. Η ωμική περιοχή εκτείνεται σε υψηλότερης έντασης ηλεκτρικά πεδία, συγ-

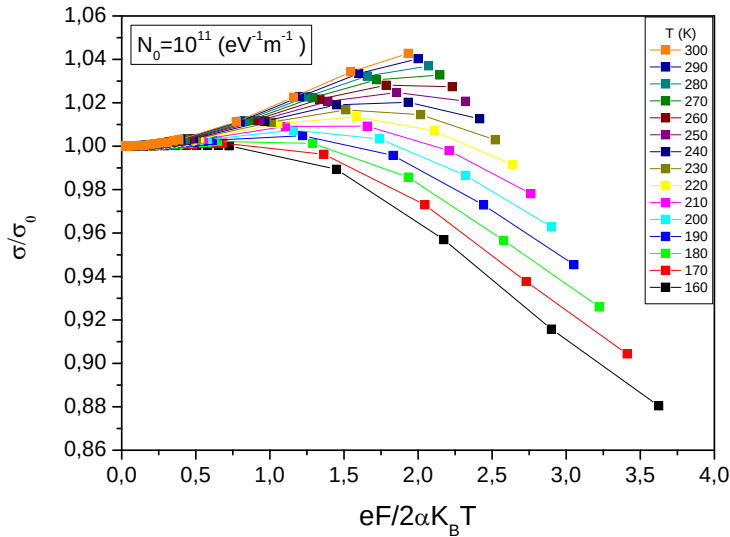
κριτικά με την ωμική περιοχή στην περίπτωση των χαμηλών θερμοκρασιών, καθώς όπως συμπεράναμε και από το αντίστοιχο σχήμα 3.13, η έκταση της ωμικής περιοχής αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για αρκετά υψηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία αρχίζει η μετάβαση στη μη-ωμική συμπεριφορά και παρουσιάζεται η μεταβολή του ρόλου του ηλεκτρικού πεδίου στην ηλεκτρική αγωγιμότητα όπως παρατηρήσαμε και στο σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.13: $\ln \sigma - vs - \ln F$ για θερμοκρασίες $T = 160 - 300\text{K}$ και πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$.

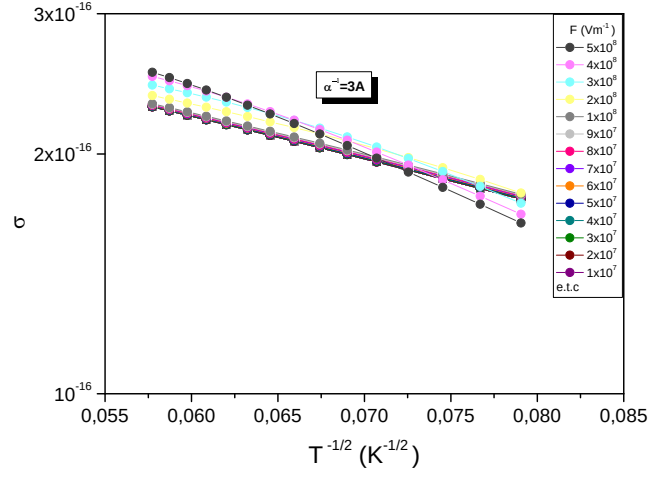
Σύμφωνα με τα προηγούμενα, η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας εξαρτάται τόσο από το ηλεκτρικό πεδίο όσο και από τη θερμοκρασία. Το μέγεθος της εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την ταυτόχρονη επίδραση των F και T γίνεται ακόμα πιο εμφανές στο σχήμα 3.14 όπου παρουσιάζεται το $\sigma/\sigma_0 - vs - eF/2\alpha K_B T$, όπου σ_0 η ηλεκτρική αγωγιμότητα όταν το ηλεκτρικό πεδίο είναι χαμηλής έντασης (ωμική περιοχή), για $T = 160 - 300\text{K}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$ και $\alpha^{-1} = 2\text{\AA}$. Παρατηρούμε ότι, ο ρόλος και ο βαθμός της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου στην αγωγιμότητα εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Για τις ‘χαμηλότερες’ θερμοκρασίες, της περιοχής υψηλών θερμοκρασιών, το σ/σ_0 μειώνεται με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου. Η μείωση ξεκινά σε μικρότερης έντασης ηλεκτρικά πεδία όσο πιο μικρή είναι η θερμοκρασία. Αντίθετα, για τις ‘υψηλότερες’ θερμοκρασίες της περιοχής υψηλών θερμοκρασιών η αγωγιμότητα αυξάνεται με την

αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου. Η αύξηση αυτή ξεκινά σε μικρότερης έντασης ηλεκτρικά πεδία, όσο πιο μεγάλη είναι η θερμοκρασία.

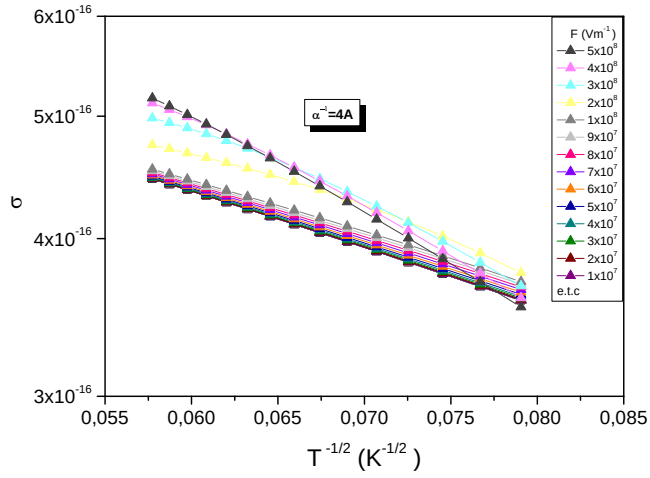


Σχήμα 3.14: σ/σ_0 vs $eF/2\alpha K_B T$ για θερμοκρασίες $T = 160-300\text{K}$ και πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$.

Τα σχήματα 3.15 και 3.16 παρουσιάζουν την συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του ηλεκτρικού πεδίου, για πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$ και χωρική έκταση της εντοπισμένης ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης: $\alpha^{-1} = 3$ και $4\text{\AA}$, αντίστοιχα. Όπως παρατηρούμε, ο ρόλος και ο βαθμός της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου στην ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαρτάται, πέρα από τη θερμοκρασία, και από την έκταση της εντοπισμένης ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης. Συγκεκριμένα, όσο πιο μεγάλο είναι το α^{-1} , δηλαδή όσο ασθενέστερα εντοπισμένος είναι ο φορέας, η τιμή της θερμοκρασίας στην οποία παρατηρείται αντιστροφή του ρόλου του πεδίου στην αγωγιμότητα, T_{cros} , είναι μικρότερη. Κατά συνέπεια αυξάνοντας τη χωρική έκταση της εντοπισμένης κυματοσυνάρτησης, α^{-1} , μικραίνει η περιοχή των θερμοκρασιών όπου το ηλεκτρικό πεδίο ανταγωνίζεται τη θερμοκρασία και μεγαλώνει η περιοχή όπου ενεργεί συνεργατικά με αυτή στην αύξηση της αγωγιμότητας.

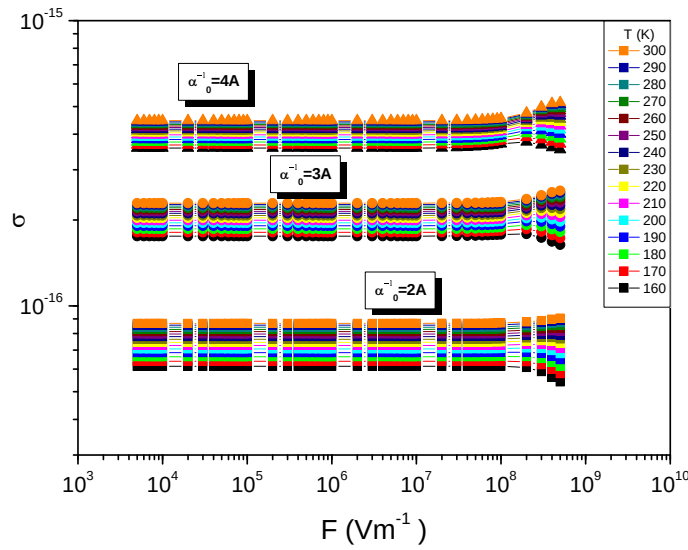


Σχήμα 3.15: $\ln \sigma - vs - T^{-1/2}$ για ηλεκτρικά πεδία έντασης $F = 5 \times 10^3 - 5 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ και έκταση της εντοπισμένης ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης $\alpha^{-1} = 3 \text{ \AA}$.



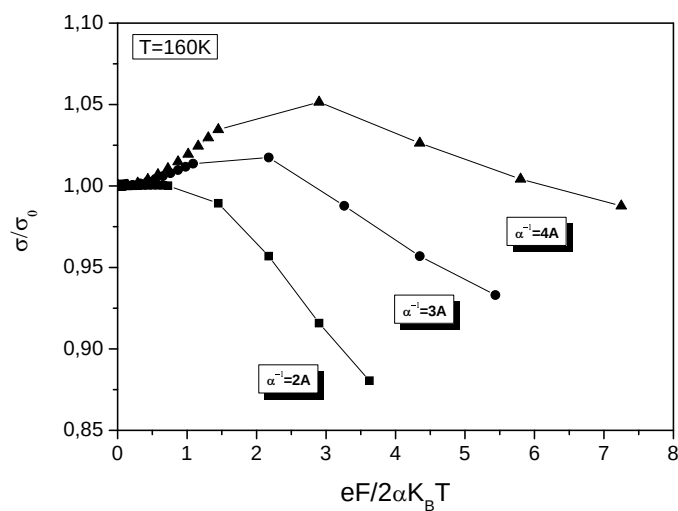
Σχήμα 3.16: $\ln \sigma - vs - T^{-1/2}$ για ηλεκτρικά πεδία έντασης $F = 5 \times 10^3 - 5 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ και έκταση της εντοπισμένης ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης $\alpha^{-1} = 4 \text{ \AA}$.

Επίσης, όσον αφορά το βαθμό επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου στην αγωγιμότητα, παρατηρούμε ότι αυξανόμενης της τιμής του α^{-1} αυξάνεται η αγωγιμότητα του συστήματος για τις ίδιες τιμές έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και τις ίδιες θερμοκρασίες. Αυτό είναι εμφανές και στο σχήμα 3.17 όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας από το ηλεκτρικό πεδίο, $\ln \sigma - vs - \ln F$ για διάφορες θερμοκρασίες $T = 160 - 300\text{K}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$ και $\alpha^{-1} = 2, 3$ και $4\text{\AA}$.

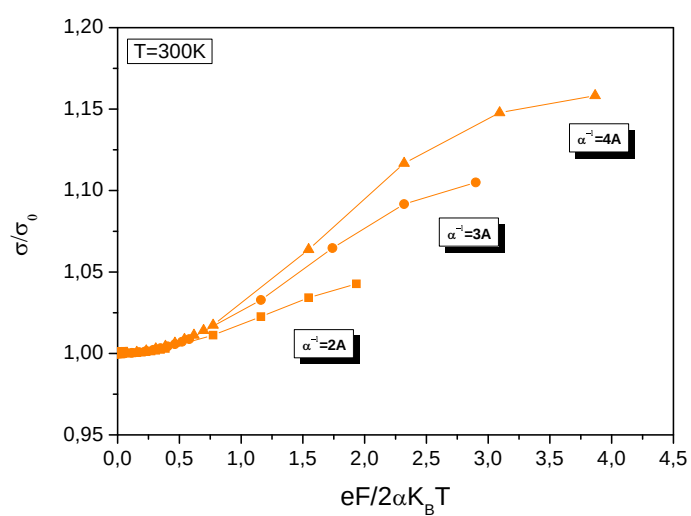


Σχήμα 3.17: $\ln \sigma - vs - \ln F$ για θερμοκρασίες $T = 160 - 300\text{K}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$ και έκταση της εντοπισμένης ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης: $\alpha^{-1} = 2, 3$ και $4\text{\AA}$.

Τέλος, η εξάρτηση του ρόλου και του βαθμού της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου στην ηλεκτρική αγωγιμότητα από την έκταση της εντοπισμένης ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης είναι ακόμα πιο εμφανής, για δεδομένη θερμοκρασία, από τα σχήματα 3.18 και 3.19 όπου παρουσιάζεται το $\sigma/\sigma_0 - vs - eF/2\alpha K_B T$, για πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$ και $\alpha^{-1} = 2, 3$ και $4\text{\AA}$, για θερμοκρασία $T = 160\text{K}$ και 300K , αντίστοιχα. Παρατηρούμε επίσης, ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του α^{-1} , ο βαθμός της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου στην αγωγιμότητα είναι πιο μεγάλος για τις ‘υψηλότερες’ θερμοκρασίες της περιοχής των υψηλών θερμοκρασιών, και πιο μικρός για τις ‘χαμηλότερες’ θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.18: $\sigma/\sigma_0 - vs - eF/2\alpha K_B T$ για θερμοκρασία $T = 160\text{K}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$ και $\alpha^{-1} = 2, 3$ και $4\text{\AA}$.



Σχήμα 3.19: $\sigma/\sigma_0 - vs - eF/2\alpha K_B T$ για θερμοκρασία $T = 300\text{K}$, πυκνότητα καταστάσεων $N_0 = 10^{11}\text{eV}^{-1}\text{m}^{-1}$ και $\alpha^{-1} = 2, 3$ και $4\text{\AA}$.

Συνοψίζοντας, αναπτύξαμε ένα θεωρητικό μοντέλο για τη διερεύνηση της επίδρασης ηλεκτρικών πεδίων οποιασδήποτε έντασης στη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, και ιδιαίτερα την επίδραση υψηλής έντασης ηλεκτρικών πεδίων, παράλληλα με τη θερμοκρασία. Λαμβάνοντας υπόψη την ‘κατευθυντικότητα’ του ηλεκτρικού πεδίου στο μηχανισμό μεταφοράς γενικεύσαμε την προηγούμενη θεωρητική μας ανάλυση που αφορούσε ηλεκτρικά πεδία χαμηλής έως και μέτριας έντασης. Πραγματοποιώντας αριθμητικούς υπολογισμούς διερευνήσαμε τη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας υπό την επίδραση υψηλής έντασης ηλεκτρικών πεδίων, τόσο για τις υψηλές όσο και τις χαμηλές θερμοκρασίες. Από τα αποτελέσματά μας αναδείχτηκε ο ανταγωνιστικός ή συνεργατικός ρόλος του ηλεκτρικού πεδίου και της θερμοκρασίας. Επίσης διερευνήσαμε την επίδραση της πυκνότητας καταστάσεων και της χωρικής έκτασης της εντοπισμένης κυματοσυνάρτησης του φορέα στην εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία και το ηλεκτρικό πεδίο για τα μονοδιάστατα άτακτα συστήματα.

Τα συμπεράσματα των M. M. Fogler και R. S. Kelly [113], M. E. Raikh και I. M. Ruzin [128] καθώς και S. Ma et al. [115] τα οποία αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 2 που αφορούν στη μετάβαση του συστήματος από την ωμική στη μη-ωμική συμπεριφορά συμφωνούν με τα αριθμητικά μας αποτελέσματα, τόσο για τις χαμηλές όσο και τις υψηλές θερμοκρασίες. Σε αρκετά υψηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία, οι επισημάνσεις των M. M. Fogler και R. S. Kelly [113], των M. Pollak και I. Riess [120], καθώς και του B. I. Shklovskii [134], ότι μόνο τα άλματα των φορέων ‘προς τα μπρός’ θα πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τη μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς, συμφωνούν με τη θεωρητική μας ανάλυση.

Επίσης, οι D. Bourbie et al [135] μελέτησαν θεωρητικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα 3D ατάκτων συστημάτων στα πλαίσια του variable range hopping μηχανισμού. Κατά την εφαρμογή υψηλής έντασης ηλεκτρικών πεδίων σημείωσαν ότι η κίνηση των ηλεκτρονίων γίνεται μονοδιάστατη και η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται με την ένταση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Όταν όμως το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά υψηλό, κατά τους D. Bourbie et al, η αγωγιμότητα μειώνεται με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου διότι η αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί στον αποκλεισμό κάποιων δρόμων διαφυγής. Τα παραπάνω συμπεράσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για την αντίστοιχη περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών.

Αντί Επιλόγου

Στην παρούσα διατριβή επιχειρήθηκε η διερεύνηση της συμπεριφοράς της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μονοδιαστάτων ατάκτων συστημάτων στα οποία ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου οφείλεται σε κίνηση μικρών πολαρονίων με άλματα θερμικά υποβοηθούμενα υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Η ‘μικροσκοπική’ μελέτη της κίνησης των μικρών πολαρονίων στηρίχτηκε στο Γενικευμένο Μοριακό Κρυσταλλικό Μοντέλο και στη Θεωρία γραμμικής απόκρισης. Η ‘μακροσκοπική’ συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διερευνήθηκε με θεωρητικές αναλύσεις οι οποίες σκοπό είχαν την παραγωγή αναλυτικών εκφράσεων της εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (α) υπό την εφαρμογή χαμηλής έντασης ηλεκτρικών πεδίων, (β) μέτριας έντασης ηλεκτρικών πεδίων και (γ) υψηλής έντασης ηλεκτρικών πεδίων με την εκτέλεση αριθμητικών υπολογισμών.

Οι αναλυτικές εκφράσεις αυτών των εξαρτήσεων επέτρεψαν να δοθεί, για πρώτη φορά, μια συνεπής ερμηνεία της πειραματικά παρατηρούμενης εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από το ηλεκτρικό πεδίο στο DNA, καθώς και σε μονοδιάστατα πολυμερή για τα οποία μέχρι σήμερα είχαν επιχειρηθεί να δοθούν μόνο φαινομενολογικές ερμηνείες.

Παράλληλα, η θεωρητική ανάλυση για οποιασδήποτε έντασης ηλεκτρικό πεδίο αποκάλυψε την αλληλοσυσχέτιση της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου και της θερμοκρασίας στη συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ιδιαίτερα για υψηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία, σε συμφωνία με θεωρητικές μελέτες άλλων ερευνητών σε παρόμοιες φυσικές καταστάσεις.

Αποτελεί ενδιαφέρον ερευνητικό πεδίο στο μέλλον μια θεωρητική ανάλυση βασισμένη στα προηγούμενα, η οποία θα περιλαμβάνει και άλλα φυσικά χαρακτηριστικά των συστημάτων αυτών, που θα καταλήγει και σε ποσοτικά συμπεράσματα αναφορικά με την τιμή της πειραματικά μετρούμενης αγωγιμότητας, καθώς και η εφαρμογή των θεωρητικών μας αποτελεσμάτων και σε συναφή φυσικά συστήματα, ως και διατάξεις τους.

Παράρτημα Α΄

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΩΝ ΣΤΗ ΜΗ-ΩΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ 3D ΑΤΑΚΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Α΄.1 Περιοχή υψηλών θερμοκρασιών

Για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών στα 3D συστήματα, ο αντίστοιχος μέσος αριθμός των ‘πλεγματικών’ σημείων τα οποία διατίθενται σε ένα δεσμό ο οποίος ξεκινά από ένα δεδομένο ‘πλεγματικό’ σημείο ενέργειας E'_i , δίνεται από την εξίσωση

$$\begin{aligned} P(\tilde{\mathfrak{R}}^h | E'_i) &= \tilde{C}_1^h \int_0^\pi \int_0^{\tilde{\mathfrak{R}}^h - E'_i} \left(\int_0^{\tilde{R}^{h*}} R'_{ij}{}^2 dR'_{ij} \right) dE'_j \sin \theta d\theta \\ &+ \tilde{C}_1^h \int_0^\pi \int_{E'_i}^{\tilde{\mathfrak{R}}^h - E'_i} \left(\int_0^{\tilde{R}^{h*}} R'_{ij}{}^2 dR'_{ij} \right) dE'_j \sin \theta d\theta, \end{aligned} \quad (\text{A'.1})$$

όπου $\tilde{\mathfrak{R}}^h$ είναι για τη 3D περίπτωση η ‘απόσταση’ μεταξύ των καταστάσεων σε ένα πεντα-διάστατο ‘χώρο’ όπως αυτός ορίζεται από τις παραμέτρους R'_{ij} , E'_i και E'_j , και η περισπωμένη ($\sim$) χρησιμοποιείται για να δηλώσει την 3D περίπτωση. Επίσης, $\tilde{C}_1^h = \pi k'_B T N_0 / 2\alpha^3$ και $\tilde{R}^{h*} = [\tilde{\mathfrak{R}}^h - (E'_i + E'_j)] / (1 + \lambda \cos \vartheta)$.

Η μέση ‘απόσταση’ μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων, $\overline{\tilde{\mathfrak{R}}_{nn}^h}$, υπολογίζεται ως

$$\overline{\tilde{\mathfrak{R}}_{nn}^h} = \frac{\Gamma(\frac{5}{4})}{(\tilde{C}_2^h)^{1/4}}, \quad (\text{A'.2})$$

όπου $\tilde{C}_2^h = 5C_1^h/[36(1 - \lambda^2)^2]$ και η αγωγιμότητα, $\sigma_{3D}^{h,cr}(F, T)$, δίνεται τελικά από την εξίσωση

$$\sigma_{3D}^{h,cr}(F, T) \propto \exp \left[- \left(\frac{\tilde{T}_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/4} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/2} \right], \quad (\text{A'.3})$$

όπου

$$\tilde{T}_0^{h,cr} = \frac{2.29\alpha^3}{k_B N_0}. \quad (\text{A'.4})$$

Όταν ικανοποιείται η συνθήκη $F^2/g(T) \ll 1$, ή διαφορετικά $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, η έκφραση για την αγωγιμότητα παίρνει τη μορφή

$$\ln \sigma_{3D}^{h,cr}(F, T) \propto \ln \sigma_{3D}^{h,cr}(0, T) + h(F)/\tilde{f}^{h,cr}(T), \quad (\text{A'.5})$$

όπου

$$\ln \sigma_{3D}^{h,cr}(0, T) = - \left(\frac{\tilde{T}_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/4}, \quad (\text{A'.6})$$

$$\tilde{f}^{h,cr}(T) = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\tilde{T}_0^{h,cr}}{T} \right)^{1/4} \frac{1}{g(T)} \right]^{-1}, \quad (\text{A'.7})$$

και

$$h(F) = F^2. \quad (\text{A'.8})$$

Έχοντας υπολογίσει τον όρο $\overline{\tilde{\mathfrak{R}}_{nn}^h}$, η μέγιστη απόσταση μετάβασης, για $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, δίνεται ως

$$R_{m,3D}^{h,cr}(F, T) = \frac{(\tilde{T}_0^{h,cr})^{1/4} \alpha^{-1}}{2} T^{-1/4} \left(1 - \frac{F}{g(T)^{1/2}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{F^2}{2g(T)} \right). \quad (\text{A'.9})$$

A'.2 Περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών

Για την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών,

$$\begin{aligned} P(\tilde{\mathfrak{R}}^l | E_i^*) &= \tilde{C}_1^l \int_0^\pi \int_0^{E_i^*} \left(\int_0^{\tilde{R}^{l*}} R'_{ij}{}^2 dR'_{ij} \right) dE_j^* \sin \theta d\theta \\ &+ \tilde{C}_1^l \int_0^\pi \int_{E_i^*}^{\tilde{\mathfrak{R}}^l} \left(\int_0^{\tilde{R}^{l*'}} R'_{ij}{}^2 dR'_{ij} \right) dE_j^* \sin \theta d\theta, \end{aligned} \quad (\text{A'.10})$$

όπου $\tilde{\mathfrak{R}}^l$ είναι για την 3D περίπτωση η ‘απόσταση’ μεταξύ των καταστάσεων σε ένα τετρα-διάστατο ‘χώρο’ όπως αυτός ορίζεται απο τις παραμέτρους R'_{ij} , E_i^* και E_j^* . $\tilde{C}_1^l = \pi k_B T N_0 / 2\alpha^3$, $\tilde{R}^{l*} = (\tilde{\mathfrak{R}}^l - E_i^*) / (1 + \lambda \cos \vartheta)$ και $\tilde{R}^{l*' } = (\tilde{\mathfrak{R}} - E_j^*) / (1 + \lambda \cos \vartheta)$.

Η μέση ‘απόσταση’ των πλησιέστερων γειτόνων $\overline{\tilde{\mathfrak{R}}_{nn}^l}$ δίνεται τώρα από την εξίσωση

$$\overline{\tilde{\mathfrak{R}}_{nn}^l} = \frac{\Gamma(\frac{5}{4})}{(\tilde{C}_2^l)^{1/4}}, \quad (\text{A'.11})$$

όπου $\tilde{C}_2^l = 5C_1^l / [42(1 - \lambda^2)^2]$. Οπότε, η αγωγιμότητα, $\sigma_{3D}^{l,cr}(F, T)$, μεταβάλλεται ως,

$$\sigma_{3D}^{l,cr}(F, T) \propto \exp \left[- \left(\frac{\tilde{T}_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/4} \left(1 - \frac{F^2}{g(T)} \right)^{1/2} \right], \quad (\text{A'.12})$$

με

$$\tilde{T}_0^{l,cr} = \frac{3.6\alpha^3}{k_B N_0}. \quad (\text{A'.13})$$

Για $F^2/g(T) \ll 1$, δηλ. $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, η έκφραση που περιγράφει την αγωγιμότητα μπορεί να γραφεί ως

$$\ln \sigma_{3D}^{l,cr}(F, T) \propto \ln \sigma_{3D}^{l,cr}(0, T) + h(F)/\tilde{f}^{l,cr}(T), \quad (\text{A'.14})$$

όπου

$$\ln \sigma_{3D}^{l,cr}(0, T) = - \left(\frac{\tilde{T}_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/4}, \quad (\text{A'.15})$$

$$\tilde{f}^{l,cr}(T) = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\tilde{T}_0^{l,cr}}{T} \right)^{1/4} \frac{1}{g(T)} \right]^{-1}, \quad (\text{A'.16})$$

και

$$h(F) = F^2. \quad (\text{A'.17})$$

Η μέγιστη απόσταση μετάβασης, όταν $e\alpha^{-1}F \ll 2k_B T$, δίνεται απο την εξίσωση

$$R_{m,3D}^{l,cr}(F, T) = \frac{(\tilde{T}_0^{l,cr})^{1/4} \alpha^{-1}}{2} T^{-1/4} \left(1 - \frac{F}{g(T)^{1/2}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{F^2}{2g(T)} \right). \quad (\text{A'.18})$$

Βιβλιογραφία

- [1] Anderson P W 1958 *Phys. Rev.* **109** 1492
- [2] Landau L D 1933 *Phys. Z. Sowjetunion* **3** 664
- [3] Mott N F and Austin I G 1969 *Adv. Phys.* **18** 41
- [4] Holstein T 1959 *Ann. Phys. NY* **8** 325
- [5] Triberis G P and Friedman L R 1981 *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **14** 4631
- [6] Triberis G P and Friedman L R 1985 *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **18** 2281
- [7] Triberis G P 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **74** 1
- [8] Emin D 1975 *Adv. Phys.* **24** 305
- [9] Triberis G P 1985 *Phys. Status Solidi b* **132** 641
- [10] Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Japan* **12** 570
- [11] Ambegaokar V, Halperin B I and Langer J S 1971 *Phys. Rev. B* **4** 2612
- [12] Broadbent S R and Hammersly J M 1957 *Proc. Camb. Phil. Soc.* **53** 629
- [13] Domb C and Sykes M F 1961 *Phys. Rev.* **122** 77
- [14] Ziman J M 1968 *J. Phys. C* **1** 1532
- [15] Shante V K S and Kirkpatrick S 1971 *Adv. Phys.* **20** 325
- [16] Triberis G P and Friedman L R 1986 *J. Non-Cryst. Solids* **79** 29

- [17] Pollak M 1978 *The Metal-Non-Metal Transitions in Disordered Systems* Friedman L R and Tunstall D P (eds)(Edinburgh: SUSSP) p 138
- [18] Shante V K, Varma C M and Bloch A N 1973 *Phys. Rev. B* **8** 4885
- [19] Triberis G P and Dimakogianni M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 035114
- [20] Triberis G P and Dimakogianni M 2009 *Rec. Pat. Nanotechnol.* **3** 135
- [21] Triberis G P, Zianni X, Yannacopoulos A N and Karavolas V C 1991 *J. Phys. Condens. Matter* **3** 337
- [22] Triberis G P 1992 *Phil. Mag. B* **65** 631
- [23] G P Triberis 1993 *Semiconductors* **27** 471
- [24] Triberis G P, Simserides C and Karavolas V C 2005 *J. Phys. Condens. Matter* **17** 2681
- [25] Triberis G P 2007 *The Physics of Low-Dimensional Structures, From Quantum Wells to DNA and Artificial Atoms* (N. Y.: Nova Science Publishers) p 94
- [26] Sun Y and Kiang C 2005 *DNA-based Artificial Nanostructures: Fabrication, Properties, and Applications. Handbook of Nanostructured Biomaterials and Their Applications in Nanotechnology* (Nalwa, American Scientific Publishers) p 1
- [27] Yurke B, Turberfield A J, Mills A P, Simmel F C and Neumann J L 2000 *Nature* **406** 605
- [28] Simmel F C and Yurke B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 883
- [29] Sherman W B and Seeman N C 2004 *Nano Letters* **4** 1203
- [30] Shin J S and Pierce N A 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 10834
- [31] Bath J, Green S J and Turberfield A J 2005 *Angew. Chem-Inter. Ed.* **44** 4358
- [32] Tian Y, He Y, Chen Y and Mao C 2005 *Angew. Chem-Inter. Ed.* **44** 4355
- [33] Seeman N C 2005 *Tren. Biochem. Sci.* **30** 119

- [34] Pennadam S S, Firman K, Alexander C and Gorecki D C 2004 *J. Nanobiotech.* **2** 1
- [35] Occhipinti L, Buonocore F, Vinciguerra V, Rizzotto G, Panzera G, San Biagio F and Italia F. D.W:US7272511 (**2007**)
- [36] Boon E M and Barton J K 2002 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **12** 320
- [37] Boon E M, Ceres D M, Drummond T G, Hill M G and Barton J L 2000 *Nat. Biotech.* **18** 1096
- [38] Kelly S O, Boon E M, Barton J K, Jackson N M and Hill M G 1999 *Nucleic Acids Res.* **27** 4830
- [39] Drummond T G, Hill M G and Barton J K 2003 *Nature Biotech.* **1** 1192
- [40] Palecek E and Jelen F 2002 *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2002 **3** 261
- [41] Wang J 2002 *Anal. Chem. Acta.* **469** 63
- [42] Fahlmann R P and Sen D 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 4616
- [43] Okamoto A, Tanaka K and Saito I 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 5066
- [44] Guan J and Lee L J 2005 *Proc. Nat. Acad. Sci.* **102** 18321
- [45] Seelig G, Soloveichic D, Zhang D Y and Winfree E 2006 *Science* **314** 1585
- [46] Adleman L M 1994 *Science* **266** 1021
- [47] Stojanovic M N and Stefanovic D 2003 *Nature Biotech.* **21** 1069
- [48] Mao C, LaBean T H, Reif J H and Seeman N C 2000 *Nature* **407** 493
- [49] Rothenmund P W, Papadakis N and Winfree E 2004 *PLos Biology* **12** 2041
- [50] Benenson Y, Paz-Elizur T, Adar R, Keiman E, Liuneh Z and Shapiro E 2001 *Nature* **414** 430
- [51] Benenson Y, Adar R, Paz-Elizur T, Liuneh Z and Shapiro E 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **5** 2191
- [52] Beratan D N, Priyadarshy S and Risser S M 1997 *Chem. Biol.* **4** 3

- [53] Kelly S O and Barton J K 1999 *Science* **283** 1375
- [54] Purugganan *et al.* 1988 *Science* **241** 1645
- [55] Arkin M R *et al.* 1996 *Science* **273** 475
- [56] Fink H and Schonenberger C 1999 *Nature* **398** 407
- [57] Porath D, Bezryadin A, Vries S and Dekker C 2000 *Nature* **403** 635
- [58] Cai L, Tabata C and Kawai T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3105
- [59] Kasunov A Y *et al.* 2001 *Science* **291** 280
- [60] Okohama Y *et al.* 1988 *J. Am. Phys. Soc.* **120** 6165
- [61] Lewis F D, Wu T, Zhang Y, Letsinger R L, Greenfield S R and Wasielewski M R 1997 *Science* **277** 673
- [62] Tran P, Alavi B and Gruner G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 564
- [63] Yoo K H *et al.* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 198102
- [64] Inomata A *et al.* 2006 *J. Phys. Soc. Japan* **75** 074803
- [65] Kutnjak Z *et al.* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 098101
- [66] Friedman A E, Chambron J C, Sauvage J P, Turro N J and Barton JK 1990 *J. Am. Chem. Soc.* **112** 4960
- [67] Murphy C J *et al.* 1993 *Science* **262** 1025
- [68] Murphy C J, Arkin M R, Ghatlia N D, Bossmann S H, Turro N J and Barton J K 1994 *Science* **91** 5315
- [69] Keley S, Holmin E R, Stemp E D A and Barton J K 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 9861
- [70] Brun A M and Harriman A 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 3656
- [71] Brun A M and Harriman A 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 10383
- [72] Cai L, Tabata H and Kawai T 2001 *Nanotechnology* **12** 211

- [73] Braun E, Eichen Y, Sivan U and Ben-Yoseph G 1998 *Nature* **391** 775
- [74] Storm A J, Noort Jv, Vries Sd and Dekker C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3881
- [75] Legrand O, Cote D, Bockelmann U 2006 *Phys. Rev. E* **73** 031925
- [76] Gomez-Navaro C, Morero-Herrero F, Pablo P J, Colchero J, Gomez-Herrero J and Baro A M 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99** 8484
- [77] Zhang M and Tarn T 2003 *IEEE* 512
- [78] Otsuka Y, *et al.* 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 891
- [79] Hipps KW 2001 *Science* **294** 536
- [80] Bottger H and Bryskin V V 1985 *Hopping Conduction in Solids* (Berlin: Akademie-Verlag) p73
- [81] Jortner J, Bixon M, Langenbacher T and Michel-Beyerle M E 1998 *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A.)* **95** 12759
- [82] Ratner M 1999 *Nature (London)* **397** 480 and references cited therein
- [83] Cuniberti G, Craco L, Porath D and Dekker C 2002 *Phys. Rev. B* **65** 241314
- [84] Ma S, Hu H, Liu X and Li 2007 *Physica B* **391** 98
- [85] Osuka A *et al.* 1996 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** 92
- [86] Hayashi *et al.* 1996 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** 1964
- [87] Conwell E M and Bloch S M 2006 *J. Phys. Chem. B.* **110** 5801
- [88] Adessi Ch and Anantram M P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2353
- [89] Henderson P T, Jones D, Hampikian D, Kan G and Schuster G B 1999 *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **96** 8353
- [90] Conwell E M and Rakhmanova S V 2000 *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **97** 4556
- [91] Conwell E M 2005 *Proc. Natl. Acad.* **102** 8795
- [92] Schmidt B B, Hettler M H and Schön G 2008 *Phys. Rev. B* **77** 165337

- [93] Giese B, Amaudrut J, Köhler A, Spomann M and Wessely S 2001 *Nature (London)* **412** 318
- [94] Grozema F C, Berlin Y A and Siebbeles L D A 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 10903
- [95] Alexander S S *et al.* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 108105
- [96] Kurnikov I V, Tong G S, Madrid M and Beratan D N 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7
- [97] Basko D, M and Conwell E M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 098102
- [98] Reedjik J A *et al.* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3904
- [99] Yu Z G and Song X 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 6018
- [100] Schuster G B 2000 *Acc. Chem. Res* **33** 253
- [101] Carell T, Behrens C and Gierlich J 2003 *J. Org. Biomol. Chem.* **1** 2221
- [102] Takada T, Kawai K, Fujitsuka M and Majima T 2004 *Natl. Acad. Sci. (USA)* **101** 14002
- [103] Burroughs J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackey K, Friend R H, Burn P L and Holmes A B 1990 *Nature London* **347** 539
- [104] Sheats J R, Antoniadis H, Hueschen M, Leonard W, Miller J, Moon R, Roitman D and Stocking A 1996 *Science* **273** 884
- [105] Nebel C E, Street R A, Johnson N M and Kocka J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6789
- [106] Gleve B, Hartenstein B, Baranovskii S D, Scheidler M, Thomas P and Bässler H 1995 *Phys. Rev. B* **51** 16705
- [107] Godet C and Kumar S 2003 *Philos. Mag.* **83** 3351
- [108] Campbell I H, Smith D L, Neef C J and Ferraris J P 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2809
- [109] Mozer A J, Sariciftci N S, Pivrikas A, Österbacka R, Juska G, Brassat L and Bässler H 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035214

- [110] Novikov S V, Dunlap D H, Kenkre V M, Parris P E and Vannikov A V 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4472
- [111] Yu Z G, Smith D L, Saxena A, Martin R L and Bishop A R 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 721
- [112] Yu Z G, Smith D L, Saxena A, Martin R L and Bishop A R 2001 *Phys. Rev. B* **63** 085202
- [113] Fogler M M and Kelley R S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 166604
- [114] McInnes J A, Butcher P N and Triberis G P 1990 *J. Phys. Condens. Matter* **2** 7861
- [115] Ma S, Xu H, Li Y and Song Z 2007 *Physica B* **398** 55
- [116] Cumings J and Zettl A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 086801
- [117] Aleshin A N *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **69** 214203
- [118] Tang Z K, Sun H D and Wang J 2000 *Physica B* **279** 200
- [119] Triberis G P and Dimakogianni M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 385406
- [120] Pollak M and Riess I 1976 *J. Phys. C* **9** 2339
- [121] Apsley N and Hughes H P 1974 *Phil. Mag.* **30** 963
- [122] Triberis G P 1987 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** 3707
- [123] Triberis G P 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** L821
- [124] Dimakogianni M and Triberis G P 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 355305
- [125] Heeger A J, Kivelson S, Shrieffer J R and Su W P 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [126] Kurkijarvi J 1973 *Phys. Rev. B* **8** 922
- [127] Lee P A 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 2042
- [128] Raikh M E and Ruzin I M 1989 *Sov. Phys. JETP* **68** 642
- [129] Van Lien N and Shklovskii B I 1981 *Solid State Commun.* **38** 99

- [130] Böttger H and Bryskin V V 1980 *Phil. Mag. B* **42** 297
- [131] Apsley N and Hughes H P 1975 *Phil. Mag.* **31** 1327
- [132] Bourbie D, Ikrelef N, Driss-Khodja K and Nedellec P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 184204
- [133] Bourbie D 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 012104
- [134] Shklovskii B I 1973 *Sov. Phys. Semicond.* **6** 1964
- [135] Bourbie D, Ikrelef N and Nedellec P 2004 *Phys. Stat. Sol. (c)* **1** 79