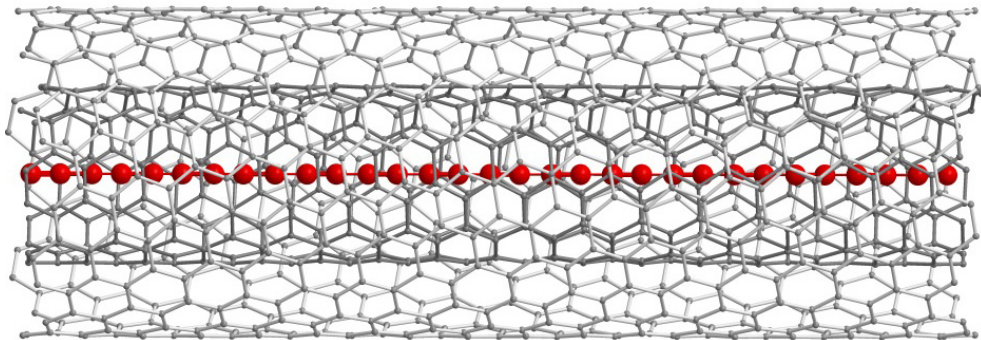




ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Μεταβίβαση φορτίου σε καρβύνες: Περιγραφή Ισχυρής Δέσμησης



Θεόδωρος Αδαμαντόπουλος
Πτυχιακή Εργασία

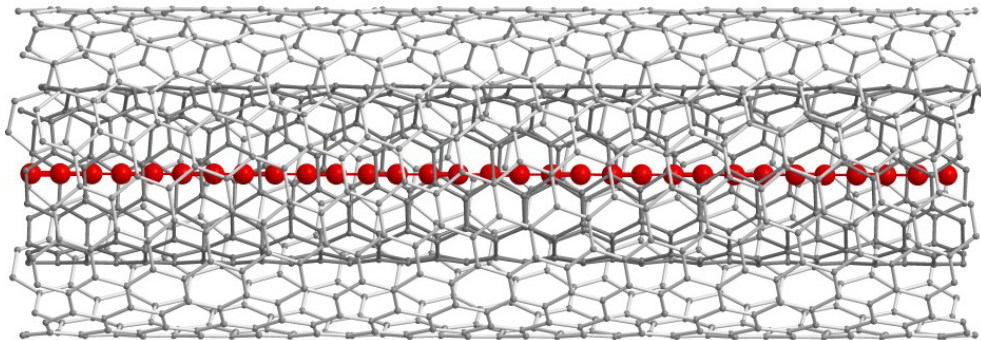
Επιβλέπων:
Κωνσταντίνος Σιμσερίδης
Επίκουρος Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2018



NATIONAL & KAPODISTRIAN
UNIVERSITY OF ATHENS
DEPARTMENT OF PHYSICS
SECTION OF SOLID STATE PHYSICS

Charge transfer in carbynes: Tight-Binding Description



Theodoros Adamantopoulos
B.Sc. Thesis

Supervisor:
Constantinos Simserides
Assistant Professor

ATHENS 2018

Περίληψη

Μελετάμε την ηλεκτρονική δομή και τη μεταβίβαση φορτίου σε καρβύνες, δηλαδή μονοδιάστατες ατομικές αλυσίδες άνθρακα. Στις αλυσίδες αυτές, οι άνθρακες παρουσιάζουν sp υβριδισμό και εμφανίζονται σε δύο δυνατές δομές, την κουμουλενική και την πολυυνική. Εξετάζουμε τη συμπεριφορά ενός επιπλέον φορέα (ηλεκτρονίου ή οπής), όταν τοποθετηθεί σε κάποιο άτομο της αλυσίδας, με την Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμευσης. Θεωρούμε το κάθε άτομο άνθρακα ως δυνατή θέση του φορέα και μελετάμε τη μεταβίβασή του κατά μήκος της αλυσίδας, χρησιμοποιώντας χαρακτηριστικά μεγέθη όπως η επιτόπια ενέργεια του φορέα στο άτομο άνθρακα και οι παράμετροι μεταπήδησής του από ένα άτομο άνθρακα στα αμέσως γειτονικά του. Οι παράμετροι μεταπήδησης δίνονται από τους τύπους του Harrison. Μελετάμε τα ενεργειακά ιδιοφάσματα και την πυκνότητα καταστάσεων. Καταλήγουμε στο ότι οι ιδιοενέργειες όλων των μελετώμενων αλυσίδων είναι συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια του φορέα στο άτομο άνθρακα. Από την απουσία ενεργειακού χάσματος μεταξύ κατειλημμένων και άδειων καταστάσεων, επιβεβαιώνουμε τον μεταλλικό χαρακτήρα των κουμουλενικών καρβυνών. Από την παρουσία ενεργειακού χάσματος μεταξύ κατειλημμένων και άδειων καταστάσεων, επιβεβαιώνουμε τον ημιαγωγικό χαρακτήρα των πολυυνικών καρβυνών. Ακόμα, υπολογίζουμε την πιθανότητα εύρεσης του επιπλέον φορέα σε κάθε άτομο άνθρακα της αλυσίδας συναρτήσει του χρόνου, καθώς και τη μέση χρονικά τιμή της. Για οποιοδήποτε μέγεθος της αλυσίδας, η πιθανότητα αυτή χαρακτηρίζεται από κάποιες ιδιότητες. Υπολογίζουμε το συχνотικό περιεχόμενο, το οποίο είναι περίπου στην περιοχή των PHz, το ρυθμό και την ταχύτητα μεταβίβασης του φορέα κατά μήκος της αλυσίδας. Τα μεγέθη αυτά εξαρτώνται από το μήκος αλλά και από τον τύπο της αλυσίδας. Τέλος, διαπιστώνουμε ότι ο ρυθμός και η ταχύτητα μεταβίβασης μειώνονται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας.

Abstract

We study the electronic structure and charge transfer in carbynes, i.e., one-dimensional atomic carbon chains. In these chains, carbons exhibit sp hybridization and appear in two possible configurations, cumulenic and polyynic. We study the behavior of an additional carrier (electron or hole), when placed on an atom in the chain, using the Tight-Binding Approach. We consider each carbon atom as a possible site for the carrier and study carrier transfer along the chain, by using characteristic quantities such as the on-site energy of the carrier on the carbon atom and the hopping integrals between neighboring carbon atoms. The hopping integrals are given by the Harrison formula. We study the energy eigenspectra and the density of states (DOS). We conclude that the eigenenergies of all the studied chains are symmetrical relative to the on-site energy of the carrier on the carbon atom. From the absence of energy gap between occupied and empty states, we confirm the metallic behavior of cumulenic carbynes. From the presence of energy gap between occupied and empty states, we confirm the semiconducting behavior of polyynic carbynes. We also calculate the time-dependent probability of finding the additional carrier on each carbon atom in the chain, as well as its mean over time value. For any chain size, this probability is characterized by some properties. We calculate the frequency content which is approximately in the PHz regime, the rate and the velocity of carrier transfer along the chain. These quantities depend on both the length and the type of the chain. Finally, we find that the transfer rate and velocity decrease by increasing the chain length.

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	vii
Γλωσσάριο	ix
Συμβολοθήκη	xi
1 Εισαγωγή	1
2 Το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης στη μεταβίβαση του φορτίου σε καρβύνες	4
2.1 π μοριακή δομή των καρβύνων	4
2.2 Οι παράμετροι ισχυρής δέσμησης για τη μεταβίβαση φορτίου σε καρβύνες	6
2.3 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμησης στις καρβύνες	8
2.3.1 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	8
2.3.2 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα	10
2.4 Ορισμός των φυσικών ποσοτήτων που περιγράφουν τη μεταβίβαση φορτίου σε καρβύνες	12
2.4.1 Ο πίνακας της Χαμιλτονιανής	12
2.4.2 Πυκνότητα καταστάσεων	14
2.4.3 Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μία θέση	14
2.4.4 Περίοδοι και συχνότητες μεταβίβασης φορτίου - Φάσματα Fourier	15
2.4.5 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης φορτίου	16
2.4.6 Ταχύτητα μεταβίβασης φορτίου	16
3 Αναλυτικός υπολογισμός απλών ιδιοσυστημάτων	18
3.1 Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με $N = 4$	18
3.1.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα	18
3.1.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	22
3.2 Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με $N = 6$	23
3.2.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα	23

3.2.2	Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	28
3.3	Κυκλική πολυνική καρβύνη με $N = 4$	31
3.3.1	Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα	31
3.3.2	Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	35
3.4	Κυκλική πολυνική καρβύνη με $N = 6$	37
3.4.1	Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα	37
3.4.2	Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	43
4	Κουμουλενικές καρβύνες	47
4.1	Ο πίνακας της Χαμιλτονιανής - Ιδιοφάσμα	47
4.2	Πυκνότητα καταστάσεων	49
4.3	Μέσες χρονικά πιθανότητες	50
4.4	Συχνотικό περιεχόμενο	52
4.5	Μεταβίβαση του φορέα	56
5	Πολυνικές καρβύνες	59
5.1	Ο πίνακας της Χαμιλτονιανής - Ιδιοφάσμα	59
5.2	Πυκνότητα καταστάσεων	63
5.3	Μέσες χρονικά πιθανότητες	64
5.4	Συχνотικό περιεχόμενο	67
5.5	Μεταβίβαση του φορέα	71
6	Σύγκριση κουμουλενικών - πολυνικών καρβυνών	75
7	Σύνοψη	80
	Βιβλιογραφία	82

Γλωσσάριο

Παρατίθενται κάποιοι όροι της διεθνούς ορολογίας που χρησιμοποιούνται μεταφρασμένοι στην παρούσα εργασία.

Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών
Tight-Binding Approach, TB Approach	Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμευσης
Coordination number	Αριθμός σύνταξης, ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων με τους οποίους συνδέεται ένα άτομο.
Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO	Χαμηλότερο Μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
Singly Occupied Molecular Orbital, SOMO	Μερικώς Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
On-site energy	Επιτόπια ενέργεια, η ενέργεια του φορέα όταν αυτός βρίσκεται σε μια δεδομένη θέση (στην περίπτωση μας σε ένα άτομο άνθρακα).
Hopping integral	Ολοκλήρωμα μεταπήδησης, η παράμετρος μεταβάσης του φορέα από τη μια θέση στην άλλη.
Transport	Μεταφορά (υπό τάση, μεταξύ ηλεκτροδίων)
Transfer	Μεταβίβαση
Migration	Μετανάστευση
Carrier	Φορέας, σπή ή ηλεκτρόνιο.
Site	Τοποθεσία ή θέση όπου εντοπίζεται ο φορέας, ο οποίος μεταπηδά από τη θέση αυτή σε γειτονικές της θέσεις. Στη παρούσα εργασία, θέση = άτομο άνθρακα.
Persistence length	Μήκος παραμονής, το μήκος κατά το οποίο η ατομική αλυσίδα παραμένει περίπου ίσια.

Συμβολοθήκη

Οι παρακάτω συμβολισμοί χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία χωρίς να αναφέρεται κάθε φορά η σημασία τους.

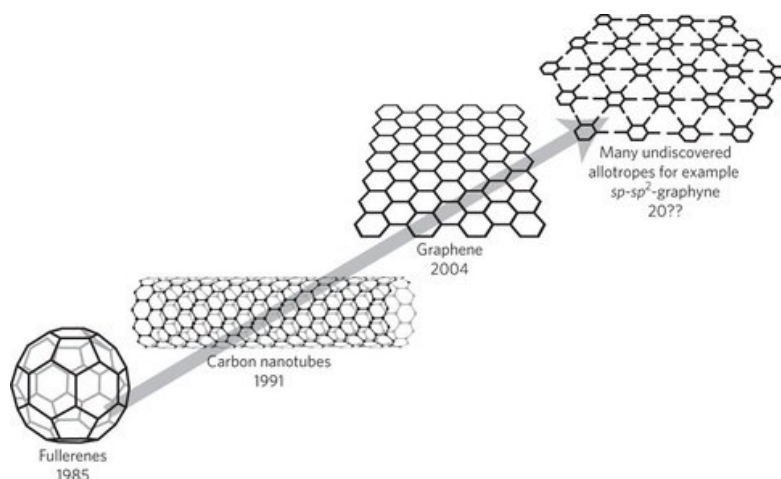
- h : η σταθερά του Planck
- \hbar : η ανηγμένη σταθερά του Planck
- m : η μάζα του ηλεκτρονίου
- i : η φανταστική μονάδα
- π : ο λόγος της περιφέρειας ενός κύκλου προς τη διάμετρό του
- p_z : το τροχιακό των ηλεκτρονίων με τροχιακό κβαντικό αριθμό $l = 1$ ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός) και μαγνητικό κβαντικό αριθμό $m_l = 0$ ($m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$).
- $p_{x,y}$: τα τροχιακά των ηλεκτρονίων που είναι γραμμικός συνδυασμός των τροχιακών με τροχιακό κβαντικό αριθμό $l = 1$ και μαγνητικό κβαντικό αριθμό $m_l = \pm 1$
- $pp\sigma$: ο δεσμός τύπου σ που σχηματίζουν δυο p ατομικά τροχιακά
- $pp\pi$: ο δεσμός τύπου π που σχηματίζουν δυο p ατομικά τροχιακά

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Οι καρβύνες (carbynes), ή αλλιώς ατομικά καλώδια άνθρακα (atomic carbon wires), ή γραμμικός ακετυλενικός άνθρακας (linear acetylenic carbon - LAC), είναι μονοδιάστατες ατομικές αλυσίδες άνθρακα και απεικονίζουν την ιδανική δομή στη νανοκλίμακα, πάχους ενός ατόμου. Είναι μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, στην οποία παρουσιάζει sp υβριδισμό. Άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι το διαμάντι με sp^3 υβριδισμό και ο γραφίτης, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα φουλερένια και το γραφένιο με sp^2 υβριδισμό [1]. Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί εξαιρετική πρόοδος και επιτυχίες στο πεδίο των αλλότροπων του άνθρακα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Η ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985, η σύνθεση και ο καθορισμός των νανοσωλήνων άνθρακα το 1991 και η σύνθεση γραφενίου το 2004 έστρεψαν το ενδιαφέρον σε άλλες μορφές άνθρακα όπως το γραφίνιο και οι καρβύνες. Συγκεκριμένα, οι καρβύνες παρουσιάζουν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως ρυθμιζόμενο ενεργειακό χάσμα, μεγάλο μέτρο ελαστικότητας, μεγάλη ελαστικότητα και ανθεκτικότητα σε θερμοκρασία δωματίου [2]. Η ύπαρξη τους αμφισβητήθηκε στην επιστημονική βιβλιογραφία, τόσο από την θεωρητική, όσο και από την πειραματική κοινότητα, διότι είναι πιο ασταθείς και αντιδρούν ευκολότερα από ότι οι sp^2 και sp^3 δομές άνθρακα. Πρώτη φορά παρατηρήθηκαν στην αστρική σκόνη, σε μετεωρίτες και σε τήγματα γραφίτη [3], [4]. Ο πρώτος άμεσος ηλεκτρικός χαρακτηρισμός ατομικών αλυσίδων άνθρακα παρουσιάστηκε το 2013 [5] και το 2016, παρόλο που μέχρι τότε η μεγαλύτερη κατασκευασμένη αλυσίδα αποτελούνταν από 44 άτομα άνθρακα [6], στο εσωτερικό νανοσωλήνων άνθρακα με διπλά τοιχώματα παράχθηκε αλυσίδα αποτελούμενη από 6,000 άτομα άνθρακα [7]. Συνεπώς, η μελέτη των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς των καρβυνών είναι ένα σύγχρονο ερευνητικό πεδίο με έντονο ενδιαφέρον.

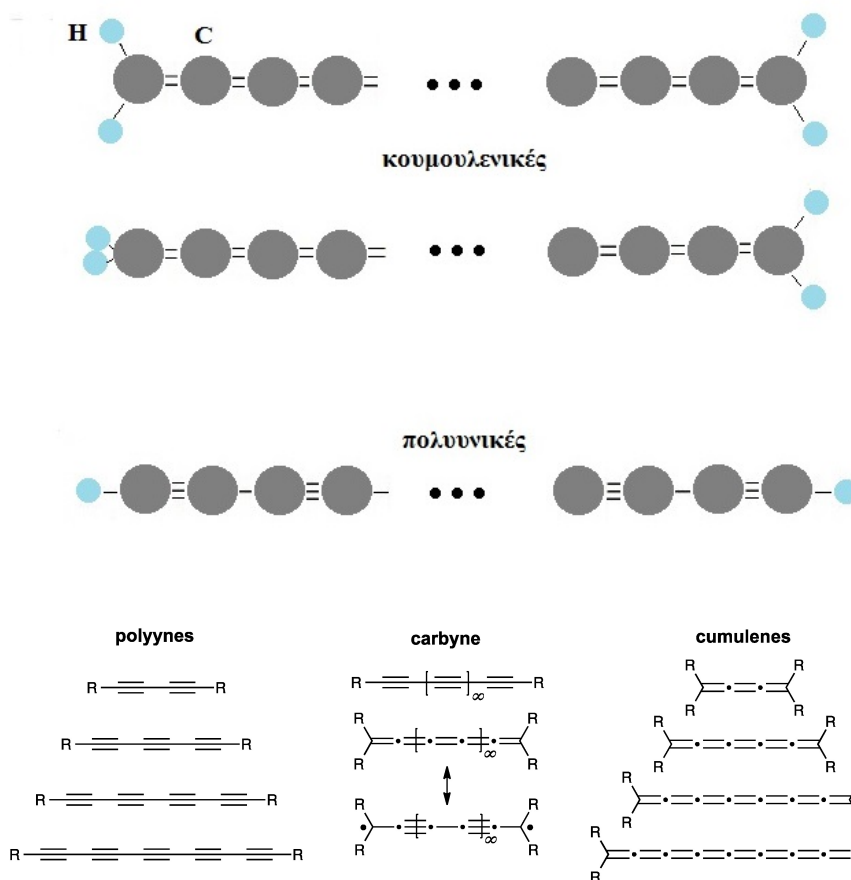
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι καρβύνες παρουσιάζουν sp υβριδισμό. Κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με έναν $sp_z sp_z \sigma$ δεσμό με κάθε ένα από τα αμέσως γειτονικά του άτομα άνθρακα και έχει ένα p_x και ένα p_y ηλεκτρόνιο, τα οποία σχηματίζουν δύο, ενεργειακά εκφυλισμένους, π δεσμούς. Οι καρβύνες παρουσιάζονται σε δύο δυνατές δομές, την κουμουλενική (cumulenic) και την πολυυνική (polyynic), όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2. Στην κουμουλενική δομή, η αλυσίδα αποτελείται από ισαπέχοντα



Σχήμα 1.1 Η εξέλιξη στο πεδίο των αλλότροπων του άνθρακα [1].

άτομα άνθρακα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με διπλούς δεσμούς και συμβολίζεται ως: $\dots = C = C = \dots$. Στην πολυνική δομή, η αλυσίδα αποτελείται από μη ισαπέχοντα άτομα άνθρακα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με εναλλασσόμενους τριπλούς και μονούς δεσμούς και συμβολίζεται ως: $\dots - C \equiv C - \dots$ ή $\dots \equiv C - C \equiv \dots$. Μία χρήσιμη ποσότητα που χαρακτηρίζει την δομή των καρβυνών είναι η εναλλαγή του μήκους δεσμού (Bond Length Alternation - BLA), η οποία ορίζεται ως η διαφορά των αποστάσεων μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα. Συνεπώς, για την κουμουλενική δομή $BLA = 0$ ενώ, για την πολυνική δομή $BLA \neq 0$. Παρόλο που αποδεικνύεται ότι η πολυνική δομή είναι ενεργειακά σταθερότερη, έχει αποδειχθεί ότι υπό προϋποθέσεις είναι εφικτή και η κουμουλενική δομή. Τέλος, αποδεικνύεται ότι η κουμουλενική δομή εμφανίζει μεταλλική συμπεριφορά, ενώ η πολυνική εμφανίζει ημιαγωγική συμπεριφορά.

Στη παρούσα εργασία, θα μελετηθεί η μεταβίβαση φορτίου κατά μήκος της ατομική αλυσίδας άνθρακα χρησιμοποιώντας την Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμησης (Tight-Binding Approach), βάσει του πρότυπου σύρματος (wire model). Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, ο φορέας, ηλεκτρόνιο ή οπή, εντοπίζεται σε κάποιο άτομο άνθρακα της αλυσίδας, ενώ μπορεί να μεταπηδήσει μόνο στο πρώτο γειτονικό άτομο άνθρακα, είτε στο επόμενο είτε στο προηγούμενο. Οι παράμετροι για αυτή την περιγραφή είναι, η επιτόπια ενέργεια του φορέα στο άτομο του άνθρακα και τα ολοκληρώματα μεταπήδησης του φορέα μεταξύ των διαδοχικών ατόμων άνθρακα, οι τιμές των οποίων λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία. Στην Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμησης, μία κουμουλενική καρβύνη μπορεί να θεωρηθεί ως μία ομογενής αλυσίδα με ένα p_x ηλεκτρόνιο ανά άτομο και ένα άτομο ανά μοναδιαία κυψελίδα, επιτόπια ενέργεια ϵ_C και ένα μοναδικό ολοκλήρωμα μεταπήδησης t . Στον αντίποδα, μία πολυνική καρβύνη μπορεί να θεωρηθεί ως μία αλυσίδα με ένα p_x ηλεκτρόνιο ανά άτομο και δύο άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα. Η επιτόπια ενέργεια ϵ_C είναι ίδια, ωστόσο υπάρχουν δύο ολοκληρώματα μεταπήδησης t_s και t_l , για τις



Σχήμα 1.2 Σχηματική απεικόνιση της χημικής δομής αλυσίδων άνθρακα (κάτω εικόνα [8]).

κοντινές (s) και τις μακρυνές (l) αποστάσεις αντίστοιχα. Λόγω του ενεργειακού εκφυλισμού, και στις δύο περιπτώσεις καρβυνών, αντιστοιχεί η ίδια θεώρηση και για τα p_y ηλεκτρόνια.

Η δομή της υπόλοιπης εργασίας είναι η εξής: στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζουμε το πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης για τον προσδιορισμό των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς. Επιπλέον, αναφέρουμε τη γενική μέθοδο επίλυσης του συστήματος εξισώσεων Ισχυρής Δέσμησης και ορίζουμε κάποιες από τις φυσικές ποσότητες που θα διερευνηθούν στα επόμενα κεφάλαια (π.χ. μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα, φάσμα Fourier, καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης, ταχύτητα μεταβίβασης). Στο Κεφάλαιο 3 υπολογίζουμε αναλυτικά τις ιδιοενέργειες και τα ιδιοανύσματα κάποιων απλών ιδιοσυστημάτων. Στα Κεφάλαια 4 και 5 εφαρμόζουμε το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης και παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα για κουμουλενικές και πολυυνικές καρβύνες αντίστοιχα. Τέλος, στο Κεφάλαιο 6 συγκρίνουμε μεταξύ τους τις κουμουλενικές και τις πολυυνικές καρβύνες.

Κεφάλαιο 2

Το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης στη μεταβίβαση του φορτίου σε καρβύνες

2.1 π μοριακή δομή των καρβύνων

Στις καρβύνες τα άτομα άνθρακα που συνθέτουν την αλυσίδα συνδέονται μεταξύ τους μέσω του υβριδισμού sp . Σε πρώτη προσέγγιση, τα τροχιακά p_x και p_y αυτών των ατόμων βρίσκονται κάθετα στο μοριακό επίπεδο, δημιουργώντας π μοριακά τροχιακά, τα οποία καταλαμβάνονται από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονταν στα p_x και p_y ατομικά τροχιακά. Για τη περιγραφή αυτής της π ηλεκτρονικής δομής των μονοδιάστατων ατομικών αλυσίδων άνθρακα, χρησιμοποιείται η μέθοδος Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO). Λόγω του ενεργειακού εκφυλισμού, η προσέγγιση αυτή θα είναι ίδια, είτε αναφερόμαστε στα p_x , είτε στα p_y ατομικά τροχιακά. Για το λόγο αυτό, στην ανάλυση που ακολουθεί, θα ασχοληθούμε μόνο με τα p_x ατομικά τροχιακά.

Σύμφωνα με την LCAO, η π μονοηλεκτρονική μοριακή κυματοσυνάρτηση της αλυσίδας μπορεί να προσεγγιστεί ως εξής:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |p_x^i\rangle \quad (2.1)$$

Ο δείκτης i δηλώνει την άθροιση πάνω σε όλα τα άτομα άνθρακα τα οποία συνεισφέρουν p_x ηλεκτρόνια σε μία δεδομένη αλυσίδα αποτελούμενη από N άτομα άνθρακα. Από την μοριακή κυματοσυνάρτηση γίνεται φανερό πως η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου που καταλαμβάνει το μοριακό τροχιακό $|\psi\rangle$ στο i -οστό άτομο άνθρακα είναι $|c_i|^2$, ενώ $|p_x^i\rangle$ είναι το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό.

Η κυματοσυνάρτηση θα ικανοποιεί την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (2.2)$$

όπου E η ιδιοενέργεια της αλυσίδας. Με αντικατάσταση της (2.1) στην (2.2) προκύπτει:

$$\begin{aligned} \hat{H} \sum_{i=1}^N c_i |p_x^i\rangle &= E \sum_{i=1}^N c_i |p_x^i\rangle \implies \\ \sum_{i=1}^N c_i \langle p_x^j | \hat{H} | p_x^i \rangle &= E \sum_{i=1}^N c_i \langle p_x^j | p_x^i \rangle \end{aligned}$$

Λόγω της ισχυρής δέσμωσης των p_x ατομικών τροχιακών στα άτομα, η επικάλυψη τους για διαφορετικά άτομα θεωρείται αμελητέα, καθώς τα ατομικά τροχιακά των διαφορετικών ατόμων απέχουν αρκετά, σε αντίθεση με την επικάλυψη τους μέσω της Χαμιλτονιανής. Με άλλα λόγια θεωρούμε ότι $\langle p_x^j | p_x^i \rangle = \delta_{ji}$ και $\langle p_x^j | \hat{H} | p_x^i \rangle := H_{ji}$, όπου H_{ji} τα στοιχεία μήτρας της Χαμιλτονιανής του μορίου (της αλυσίδας). Επομένως:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N H_{ji} c_i &= E \sum_{i=1}^N c_i \delta_{ji} \implies \\ \sum_{i=1}^N (H_{ji} - E \delta_{ji}) c_i &= 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Η αναπαράσταση του προβλήματος ιδιοτιμών-ιδιοκαταστάσεων (2.3) με πίνακες είναι η εξής :

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & & \ddots & \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & H_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

Επομένως, καταλήγουμε ότι η επίλυση του συστήματος N εξισώσεων που ικανοποιούν οι συντελεστές c_i της μοριακής κυματοσυνάρτησης και οι αντίστοιχες ιδιοτιμές E ισοδυναμεί με τη διαγωνιοποίηση του $N \times N$ πίνακα της Χαμιλτονιανής με στοιχεία μήτρας τα H_{ji} .

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων μήτρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που αναφέρεται στο άρθρο [9]. Συγκεκριμένα, τα διαγώνια στοιχεία μήτρας $H_{ii} = \epsilon_i$ είναι η επιτόπια ενέργεια του ηλεκτρονίου στο άτομο του άνθρακα. Όσον αφορά τα μη διαγώνια στοιχεία, είναι μηδενικά όταν οι δείκτες i και j αναφέρονται σε άτομα που δεν συνδέονται άμεσα, ενώ όταν συνδέονται με ομοιοπολικό δεσμό χρησιμοποιείται ο τύπος του Harrison [10] :

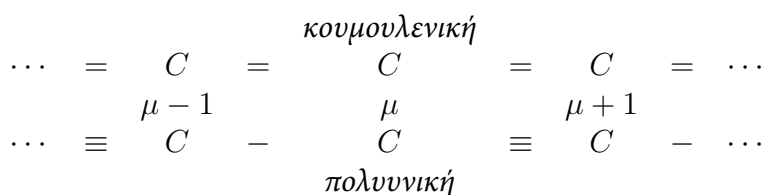
$$H_{ji} = V_{pp\pi}^{Harrison} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d_{ji}^2}, \quad (2.4)$$

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου και d_{ji} η απόσταση μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων.

Τελικά, η διαγωνιοποίηση της Χαμιλτονιανής οδηγεί στον προσδιορισμό των N μοριακών τροχιακών και των ιδιοενεργειών τους. Το κάθε μοριακό τροχιακό καταλαμβάνεται από δύο ηλεκτρόνια, ξεκινώντας από το χαμηλότερο ενεργειακά, έως ότου εξαντληθούν όλα τα p_x ηλεκτρόνια. Το ενεργειακά υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό ονομάζεται π **HOMO** (**Highest Occupied Molecular Orbital**), $|\psi_H\rangle$, ενώ το ενεργειακά χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό ονομάζεται π **LUMO** (**Lowest Unoccupied Molecular Orbital**), $|\psi_L\rangle$.

2.2 Οι παράμετροι ισχυρής δέσμησης για τη μεταβίβαση φορτίου σε καρβύνες

Μπορούμε να περιγράψουμε τη μεταβίβαση του φορτίου στα διαδοχικά άτομα άνθρακα $\dots, \mu - 1, \mu, \mu + 1, \dots$ της αλυσίδας χρησιμοποιώντας το πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης.



Σχήμα 2.1 Αναπαράσταση τριών διαδοχικών ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα, $\mu - 1, \mu, \mu + 1$, για κουμουλενική καρβύνη (πάνω) και πολυυνική καρβύνη (κάτω).

Στα πρότυπα Ισχυρής Δέσμησης που περιγράφουν τη μεταβίβαση του φορτίου είναι απαραίτητη η χρήση κάποιων παραμέτρων. Συγκεκριμένα, για τη μεταβίβαση φορτίου στις καρβύνες, οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμησης είναι η επιτόπια ενέργεια στο άτομο του άνθρακα, καθώς και οι παράμετροι μεταβίβασης μεταξύ των διαδοχικών ατόμων άνθρακα. Η περιγραφή αυτή, καθώς και οι παράμετροι, καθίστανται έγκυροι όταν οι φορείς του φορτίου είναι κατά μέσο όρο εντοπισμένοι σε μια θέση. Επισημαίνουμε ότι το πρότυπο της Ισχυρής Δέσμησης, και συνεπώς και οι παράμετροι του, θα εφαρμοστεί για τη περίπτωση της μεταβίβασης μίας μόνο οπής ή ενός μόνο ηλεκτρονίου και όχι για πολυσωματιδικά φαινόμενα.

Στα πλαίσια της περιγραφής αυτής, η κυματοσυνάρτηση της αλυσίδας άνθρακα μπορεί να αναλυθεί σε κυματοσυναρτήσεις των ατόμων άνθρακα με χρονοεξαρτούμενους συντελεστές:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\mu=1}^N A_{\mu}(t) |p_x^{\mu}\rangle \quad (2.5)$$

Όπως φαίνεται και από τη παραπάνω κυματοσυνάρτηση (2.5) η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο άτομο άνθρακα μ είναι $|A_\mu(t)|^2$.

Προφανώς, η κυματοσυνάρτηση (2.5) θα ικανοποιεί την χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$$

Επομένως, με αντικατάσταση της (2.5) στην εξίσωση Schrödinger προκύπτει :

$$i\hbar \sum_{\mu=1}^N \frac{dA_\mu(t)}{dt} \langle p_x^\lambda | p_x^\mu \rangle = \sum_{\mu=1}^N A_\mu(t) \langle p_x^\lambda | \hat{H} | p_x^\mu \rangle \quad (2.6)$$

Ωστόσο, από την προσέγγιση Ισχυρής Δέσμησης ισχύει ότι:

$$\langle p_x^\lambda | p_x^\mu \rangle = \delta_{\lambda\mu}$$

Ακόμα, αν E_λ είναι η ιδιοενέργεια του ατόμου άνθρακα μ μπορούμε να υποθέσουμε ότι για $\mu = \lambda$:

$$\langle p_x^\lambda | \hat{H} | p_x^\lambda \rangle \equiv E_\lambda, \quad (2.7)$$

Ενώ, για $\mu \neq \lambda$ ορίζουμε την παράμετρο μεταπήδησης $t_{\lambda,\mu}$ μεταξύ των ατόμων άνθρακα μ και λ ως :

$$t_{\lambda,\mu} = \langle p_x^\lambda | \hat{H} | p_x^\mu \rangle \quad (2.8)$$

Τελικά, αντικαθιστούμε τις (2.7) και (2.8) στην (2.6) και καταλήγουμε:

$$i\hbar \frac{dA_\lambda(t)}{dt} = A_\lambda(t) E_\lambda + \sum_{\mu \neq \lambda} A_\mu(t) t_{\lambda,\mu}$$

Λόγω Ισχυρής Δέσμησης, θεωρούμε πώς τα ολοκληρώματα επικάλυψης $t_{\lambda,\mu}$ είναι μη μηδενικά μόνο για τα άμεσα γειτονικά άτομα άνθρακα, δηλαδή για $\mu = \lambda - 1$ και $\mu = \lambda + 1$, οπότε καταλήγουμε στην ακόλουθη εξίσωση Ισχυρής Δέσμησης, την οποία ικανοποιούν οι χρονοεξαρτώμενοι συντελεστές $A_\lambda(t)$:

$$i\hbar \frac{dA_\lambda(t)}{dt} = A_\lambda(t) E_\lambda + A_{\lambda+1}(t) t_{\lambda,\lambda+1} + A_{\lambda-1}(t) t_{\lambda,\lambda-1} \quad (2.9)$$

Οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμησης $t_{\lambda,\mu}$, E_λ που θα χρησιμοποιήσουμε στην παρούσα εργασία είναι αυτές που αναφέρονται στο άρθρο [2]. Ξεκινώντας από τους υπολογισμούς πρώτων αρχών για το μήκος δεσμού ατομικών αλυσίδων άνθρακα, όπως αναφέρεται στο άρθρο [11], προκύπτει $d = 1.282 \text{ \AA}$ για την κουμουλενική δομή και $d_l = 1.301$

\AA , $d_s = 1.265 \text{\AA}$ για την πολυκνική δομή. Έτσι, από τον τύπο του Harrison (2.4), προκύπτουν οι τιμές των παραμέτρων μεταπήδησης $t = -2.92 \text{ eV}$ για κουμουλενικές καρβύνες και $t_l = -2.84 \text{ eV}$, $t_s = -3.00 \text{ eV}$ για πολυκνικές καρβύνες. Όσον αφορά την επιτόπια ενέργεια του φορέα στο άτομο του άνθρακα E_λ , αυτή θα θεωρηθεί μηδενική επειδή αποδεικνύεται ότι, η αλλαγή της δεν επηρεάζει την ενεργειακή δομή της αλυσίδας, πέρα από μία ενεργειακή μετατόπιση.

2.3 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης στις καρβύνες

2.3.1 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Το σύστημα εξισώσεων (2.9) αποτελεί μια διαφορική εξίσωση της μορφής :

$$\dot{\vec{X}}(t) = \tilde{H} \vec{X}(t), \quad (2.10)$$

όπου

$$\vec{X}(t) = \begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix}$$

και

$$\tilde{H} = -\frac{i}{\hbar} H$$

Ο πίνακας της χαμιλτονιανής, H , είναι ένας συμμετρικός $N \times N$ τριδιαγώνιος πίνακας:

$$H = \begin{bmatrix} E_1 & t_{1,2} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ t_{2,1} & E_2 & t_{2,3} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t_{N-1,N-2} & E_{N-1} & t_{N-1,N} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_{N,N-1} & E_N \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Η εξίσωση (2.10) θα επιλυθεί με τη μέθοδο των ιδιοτιμών. Έτσι, αναζητούμε λύσεις της μορφής :

$$\vec{X}(t) = \vec{v} e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (2.12)$$

Αντικαθιστώντας την (2.12) στην εξίσωση (2.10) καταλήγουμε σε ένα πρόβλημα ιδιοσυναρτήσεων - ιδιοτιμών της μορφής :

$$H \vec{v} = E \vec{v} \quad (2.13)$$

όπου \vec{v} τα ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής και E οι ιδιοτιμές της. Επομένως, αφού προσδιοριστούν τα ιδιοδιανύσματα και οι ιδιοτιμές του προβλήματος, συμπεραίνουμε ότι η γενική λύση του προβλήματος είναι :

$$\vec{X}(t) = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k \vec{v}_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \quad (2.14)$$

όπου οι συντελεστές \mathbb{C}_k προσδιορίζονται από τις αρχικές συνθήκες. Για να ισχύει η εξίσωση (2.14), πρέπει τα ιδιοανύσματα \vec{v} να είναι γραμμικώς ανεξάρτητα.

Στην παρούσα εργασία, δεδομένου ότι μελετάται η χρονική εξέλιξη του φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου) όταν αυτός τοποθετείται στο πρώτο μονομερές, η αρχική συνθήκη είναι:

$$\vec{X}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Ακόμη, ορίζουμε τον $N \times N$ πίνακα ιδιοανυσμάτων με στοιχεία τα ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής v_{jk}

$$V = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1k} & \cdots & v_{1N} \\ v_{21} & v_{22} & \cdots & v_{2k} & \cdots & v_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ v_{j1} & v_{j2} & \cdots & v_{jk} & \cdots & v_{jN} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ v_{N1} & v_{N2} & \cdots & v_{Nk} & \cdots & v_{NN} \end{bmatrix},$$

όπου v_{jk} το j -οστό στοιχείο του k -οστού ιδιοανύσματος. Τότε ο πίνακας $\vec{\mathbb{C}}$, ο οποίος απαρτίζεται από τους συντελεστές \mathbb{C}_k , $k = 1, 2, \dots, N$ δίνεται από την εξίσωση:

$$\begin{aligned} \vec{\mathbb{C}} &= V^{-1} X(0) \implies \\ \vec{\mathbb{C}} &= V^T X(0) \end{aligned}$$

Αναφέρουμε ότι στην παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιήθηκε η ιδιότητα των συμμετρικών πινάκων $V^{-1} = V^T$. Οπότε, τελικά ο πίνακας $\vec{\mathbb{C}}$ προκύπτει:

$$\vec{\mathbb{C}} = \begin{bmatrix} v_{11} \\ v_{12} \\ \vdots \\ v_{1k} \\ \vdots \\ v_{1N} \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Ός εκ τούτου, οι συντελεστές \mathbb{C}_k δίνονται από τη γραμμή του πίνακα ιδιοανυσμάτων, η οποία αντιστοιχεί στη θέση, όπου τοποθετήθηκε, αρχικώς, ο φορέας.

Καθώς το πρόβλημα λύθηκε μπορούμε να γράψουμε τη γενική λύση του προβλήματος με τη μορφή πινάκων ως εξής :

$$\begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_j(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \begin{bmatrix} v_{1k} \\ v_{2k} \\ \vdots \\ v_{jk} \\ \vdots \\ v_{Nk} \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι μέσω της παραπάνω λύσης (2.17), είναι εφικτός ο προσδιορισμός διαφορών ακόμα σημαντικών μεγεθών που αφορούν τη μεταβίβαση του φορτίου κατά μήκος των καρβύνων. Ειδικότερα, όπως φαίνεται παρακάτω στην παράγραφο (2.4.3), μπορούμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο j -οστό άτομο άνθρακα της αλυσίδας, $|A_j(t)|^2$, καθώς και την μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο j -οστό άτομο άνθρακα της αλυσίδας, $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$. Επίσης, όπως φαίνεται και στη παράγραφο (2.4.4) παρακάτω, μπορούμε να αναλύσουμε το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβίβασης του φορέα, δηλαδή, τις συχνότητες, $f_{kk'}$, τις περιόδους, $T_{kk'}$ και το μονόπλευρο φάσμα Fourier. Τέλος, όπως φαίνεται παρακάτω στις παραγράφους (2.4.5) και (2.4.6), μπορούμε να υπολογίσουμε τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβίβασης, $k_{j'j}$, από μία θέση j' σε μία θέση j και την αντίστοιχη ταχύτητα μεταβίβασης του φορέα, u .

2.3.2 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Θα πρέπει να επιλυθεί η χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (2.18)$$

όπου αν $t_{\mu,\mu+1}$ η παράμετρος μεταπήδησης μεταξύ των διαδοχικών ατόμων άνθρακα μ και $\mu + 1$, η Χαμιλτονιανή που περιγράφει την ατομική αλυσίδα άνθρακα στο πρότυπο σύρματος είναι :

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N E_{\mu} |p_x^{\mu}\rangle \langle p_x^{\mu}| + \left(\sum_{\mu=1}^{N-1} t_{\mu,\mu+1} |p_x^{\mu}\rangle \langle p_x^{\mu+1}| + h.c. \right), \quad (2.19)$$

Για την επίλυση της εξίσωσης (2.18) θα αναλυθεί η χρονοανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση της αλυσίδας στις κυματοσυναρτήσεις των ατομικών τροχιακών των ατόμων άν-

Θρακα με χρονοανεξάρτητους συντελεστές Γ_μ , δηλαδή :

$$|\psi\rangle = \sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu |p_x^\mu\rangle, \quad (2.20)$$

Όπως φαίνεται και από τη κυματοσυνάρτηση η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο άτομο άνθρακα μ είναι $|\Gamma_\mu|^2$.

Αντικαθιστώντας τις (2.19) και (2.20) στην χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger (2.18) και στη συνέχεια λαμβάνοντας υπόψη το εσωτερικό γινόμενο της εξίσωσης με την κατάσταση $\langle p_x^{\mu'} |$ θα προκύψει ότι :

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu'=1}^N \sum_{\mu=1}^N \Gamma_{\mu'} E_\mu |p_x^\mu\rangle \langle p_x^\mu | p_x^{\mu'}\rangle + \\ & \sum_{\mu'=1}^N \sum_{\mu=1}^{N-1} \Gamma_{\mu'} t_{\mu,\mu+1} (|p_x^\mu\rangle \langle p_x^{\mu+1}| + |p_x^{\mu+1}\rangle \langle p_x^\mu|) |p_x^{\mu'}\rangle = \\ & E \sum_{\mu'=1}^N \Gamma_{\mu'} |p_x^{\mu'}\rangle \implies \\ & \sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu E_\mu |p_x^\mu\rangle + \sum_{\mu=1}^{N-1} t_{\mu,\mu+1} (\Gamma_{\mu+1} |p_x^\mu\rangle + \Gamma_\mu |p_x^{\mu+1}\rangle) = \\ & E \sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu |p_x^\mu\rangle \\ & E_\mu \Gamma_\mu + t_{\mu,\mu+1} \Gamma_{\mu+1} + t_{\mu,\mu-1} \Gamma_{\mu-1} = E \Gamma_\mu, \end{aligned} \quad (2.21)$$

όπου $\mu = 1, 2, \dots, N$.

Δηλαδή καταλήξαμε στο σύστημα εξισώσεων Ισχυρής Δέσμησης. Η επίλυση αυτού του συστήματος εξισώσεων (2.21) ισοδυναμεί με την επίλυση του προβλήματος ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων της Χαμιλτονιανής, όπως δίνεται από τον πίνακα (2.11)

$$H\Gamma = E\Gamma,$$

με

$$\Gamma = \begin{bmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \vdots \\ \Gamma_\mu \\ \vdots \\ \Gamma_N \end{bmatrix}$$

Με τη διαδικασία αυτή, υπολογίζουμε τις ενεργειακές ιδιοτιμές, δηλαδή το ενεργειακό ιδιοφάσμα και την πυκνότητα καταστάσεων (Density of States, DOS) της μονοδιάστατης ατομικής αλυσίδας άνθρακα.

2.4 Ορισμός των φυσικών ποσοτήτων που περιγράφουν τη μεταβίβαση φορτίου σε καρβύνες

2.4.1 Ο πίνακας της Χαμιλτονιανής

Οι πίνακες της Χαμιλτονιανής των υπό μελέτη καρβυνών έχουν την μορφή (2.11). Ενδιαφέρουσες ιδιότητες έχει ο πίνακας (2.11) όταν είναι πίνακας 2-Toeplitz τάξης N [12], δηλαδή της μορφής :

$$B_N = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \gamma_2 & \alpha_1 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (2.22)$$

Τότε, σύμφωνα με τα άρθρα [12], [13] και [14] το χαρακτηριστικό πολυώνυμο του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz εμφανίζεται να σχετίζεται με πολυώνυμο που ικανοποιούν τον αναδρομικό τύπο τριών σημείων του Chebyshev. Ακόμα, οι ιδιοτιμές τέτοιων ιδιοσυστημάτων περιγράφονται από δύο θεωρήματα στο άρθρο [12], για περιττά και άρτια N . Συγκεκριμένα, για περιττά N οι ιδιοτιμές μπορούν να εκφραστούν αναλυτικά από τη σκοπιά των μηδενικών του Chebyshev, ενώ για τα άρτια N δεν υπάρχει συγκεκριμένος τύπος, ωστόσο στο άρθρο [12] υπάρχει μία μέθοδος για την παραγωγή των ιδιοτιμών. Ακόμα, στο ίδιο άρθρο τα ιδιοανύσματα μπορούν να εκφραστούν με πολυώνυμο τα οποία ικανοποιούν την αναδρομική σχέση τριών σημείων του Chebyshev. Στα άλλα δύο άρθρα, [13] και [14], συγκεκριμένες αναλυτικές ιδιοτιμές για πίνακες 2-Toeplitz έχουν βρεθεί μόνο για περιττά N , οι οποίες συμπίπτουν με το άρθρο [12]. Τα θεωρήματα του άρθρου [12] είναι τα εξής :

- Θεώρημα 2.3 του άρθρου [12] : Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz (2.22) τάξης $2m + 1$ είναι α_1 και οι λύσεις των εξισώσεων

$$(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda) - \left[\beta_1 \gamma_1 + \sqrt{\beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2} P_r \right] = 0,$$

όπου $P_r = 2 \cos \frac{r\pi}{m+1}$, $r = 1, 2, \dots, m$, είναι τα μηδενικά του $p'_m(\mu)$ που ορίζεται στις Εξισώσεις (2.23) και (2.25).

- Θεώρημα 2.4 του άρθρου [12] : Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz (2.22) τάξης $2m$ είναι οι λύσεις των τετραγωνικών εξισώσεων

$$(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda) - \left[\beta_1 \gamma_1 + \sqrt{\beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2} Q_r + \beta_2 \gamma_2 \right] = 0,$$

όπου $Q_r, r = 1, 2, \dots, m$, είναι τα μηδενικά του $q'_m(\mu)$ που ορίζεται στις Εξισώσεις (2.24) και (2.26).

Οι αναδρομικοί τύποι τριών σημείων του Chebyshev είναι :

$$p'_{m+1}(\mu) = \mu p'_m(\mu) - p'_{m-1}(\mu), \quad (2.23)$$

$$q'_{m+1}(\mu) = \mu q'_m(\mu) - q'_{m-1}(\mu). \quad (2.24)$$

Τα αρχικά πολυώνυμα είναι :

$$p'_0(\mu) = 1 \quad p'_1(\mu) = \mu, \quad (2.25)$$

$$q'_0(\mu) = 1 \quad q'_1(\mu) = \mu + \beta. \quad (2.26)$$

Τελικά,

$$\beta^2 = \frac{\beta_2 \gamma_2}{\beta_1 \gamma_1},$$

$$\mu = \frac{\nu - (1 + \beta^2)}{\beta},$$

$$\nu = \frac{(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda)}{\beta_1 \gamma_1}.$$

Στα ιδιοσυστήματα των αλυσίδων άνθρακα που θα επιλύσουμε, τα διαγώνια στοιχεία του κάθε πίνακα (2.11) είναι ίσα μεταξύ τους διότι αντιστοιχούν στην επιτόπια ενέργεια του φορέα στο άτομο του άνθρακα, έστω ϵ_C , για την οποία θεωρούμε $\epsilon_C = 0$. Για την κουμουλενική δομή, το ολοκλήρωμα μεταπήδησης t κατά την μεταβίβαση του φορέα μεταξύ των ισαπέχοντων ατόμων άνθρακα, θα είναι η μοναδική μη μηδενική παράμετρος ισχυρής δέσμησης. Για την πολυπυκνική δομή, το ολοκλήρωμα μεταπήδησης κατά την μεταβίβαση του φορέα από ένα άτομο άνθρακα στο αμέσως γειτονικό του, όταν συνδέονται με τριπλό δεσμό θα είναι t_s , ενώ όταν συνδέονται με μονό δεσμό θα είναι t_l . Συνεπώς, στην περίπτωση έχουμε δύο μη μηδενικές παραμέτρους ισχυρής δέσμησης (t_s, t_l). Φαίνεται έτσι ότι, η πολυπυκνική δομή είναι ενεργειακά πολυπλοκότερη από την κουμουλενική, αφού ο αριθμός των παραμέτρων ισχυρής δέσμησης που χρειάζονται για την περιγραφή της είναι μεγαλύτερος.

2.4.2 Πυκνότητα καταστάσεων

Η πυκνότητα καταστάσεων (DOS: **D**ensity **O**f **S**tates) ορίζεται ως ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων ενός φυσικού συστήματος στην ενεργειακή περιοχή $(E, E + dE)$. Έχοντας βρει τα ιδιοφάσματα των υπό μελέτη αλυσίδων άνθρακα, μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα καταστάσεων, η οποία εν γένει δίνεται από την σχέση :

$$g(E) = \sum_{k=1}^N \delta(E - E_k). \quad (2.27)$$

Το μέγεθος αυτό θα μελετηθεί μέσω των διαγραμμάτων της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας. Τα διαγράμματα αυτά για μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα N αποτελούνται από ενεργειακές στάθμες, ενώ αυξάνοντας το N οι ενεργειακές στάθμες εκφυλίζονται σε ένα σύνολο υποζωνών.

2.4.3 Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μία θέση

Η πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο j -οστό άτομο άνθρακα της αλυσίδας, $|A_j(t)|^2$, υπολογίζεται από την σχέση [15], [16] :

$$\begin{aligned} |A_j(t)|^2 &= \left| \sum_{k=1}^N v_{jk} \mathbb{C}_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \right|^2 \implies \\ |A_j(t)|^2 &= \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 v_{jk}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} v_{jk} v_{jk'} \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Η μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο άτομο άνθρακα j , $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$, σε ένα χρονικό διάστημα τ υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\begin{aligned} \langle |A_j(t)|^2 \rangle &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau |A_j(t)|^2 dt \implies \\ \langle |A_j(t)|^2 \rangle &= \frac{1}{\tau} \left[\sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 v_{jk}^2 \int_0^\tau dt + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} v_{jk} v_{jk'} \int_0^\tau dt \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right) \right] \end{aligned}$$

Στο όριο που $\tau \rightarrow \infty$ και αν δεν υπάρχει εκφυλισμός, ο δεύτερος όρος του δεξιού μέλους θα μηδενίζεται και προκύπτει η τελική σχέση:

$$\langle |A_j(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 v_{jk}^2 \quad (2.29)$$

Τέλος, πρέπει να αναφερφεί ότι, οι παραπάνω σχέσεις ισχύουν με την προϋπόθεση ότι οι συντελεστές \mathbb{C}_k και v_{jk} είναι πραγματικοί αριθμοί.

2.4.4 Περίοδοι και συχνότητες μεταβίβασης φορτίου - Φάσματα Fourier

Οι συχνότητες, $f_{kk'}$, καθώς και οι περίοδοι, $T_{kk'}$, κατά τη μεταβίβαση ενός επιπλέον φορέα κατά μήκος της αλυσίδας προσδιορίζονται από την εξίσωση (2.28) :

$$|A_j(t)|^2 = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 v_{jk}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} v_{jk} v_{jk'} \cos(2\pi f_{kk'} t) \quad (2.30)$$

$$f_{kk'} = \frac{1}{T_{kk'}} = \frac{E_k - E_{k'}}{h}, \forall k > k'$$

Παρατηρούμε ότι οι συχνότητες καθώς και οι περίοδοι της μεταβίβασης ενός φορέα εξαρτώνται άμεσα από το ενεργειακό φάσμα της αλυσίδας. Επομένως, προκειμένου να υπολογιστούν τα μεγέθη αυτά πρέπει να έχει προηγηθεί ο προσδιορισμός του ιδιοφάσματος.

Το μονόπλευρο φάσμα Fourier που αντιστοιχεί στην πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο άτομο άνθρακα j , $|A_j(t)|^2$, καθορίζεται από τα πλάτη Fourier, $|\mathcal{F}_j(f)|$, τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε συχνότητα. Τα πλάτη αυτά δίνουν το συχνотικό περιεχόμενο της μεταβίβασης του φορτίου και προσδιορίζονται μέσω της εξίσωσης (2.30) [15], [16] ως :

$$|\mathcal{F}_j(f)| = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 v_{jk}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N |\mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} v_{jk} v_{jk'}| \delta(f - f_{kk'}) \quad (2.31)$$

Επιπλέον, υπάρχουν δύο ακόμη μεγέθη που εκφράζουν το συχνотικό περιεχόμενο της μεταβίβασης του φορέα, η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Weighted Mean Frequency, WMF) και η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) [17], [18].

Καθώς το $2 |\mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} v_{jk} v_{jk'}|$ είναι το πλάτος Fourier της συχνότητας $f_{kk'}$, ορίζουμε την Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα της θέσης j ως :

$$f_{\text{WM}}^j = \frac{\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N |\mathbb{C}_k v_{jk} \mathbb{C}_{k'} v_{jk'}| f_{kk'}}{\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N |\mathbb{C}_k v_{jk} \mathbb{C}_{k'} v_{jk'}|} \quad (2.32)$$

Προφανώς, η WMF εκφράζει τη μέση συχνότητα ταλαντώσεως του φορέα στη θέση j .

Τέλος, δεδομένου ότι η f_{WM}^j αποτελεί τη Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα της θέσης j και η $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$ είναι η μέση πιθανότητα να βρεθεί ο επιπλέον φορέας στη θέση j , προκειμένου να ληφθεί ένα μέτρο της συνολικής συχνότητας ταλαντώσεως του φορέα στην αλυσίδα άνθρακα ορίζουμε την Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα :

$$f_{\text{TWM}} = \sum_{j=1}^N f_{\text{WM}}^j \langle |A_j(t)|^2 \rangle. \quad (2.33)$$

2.4.5 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης φορτίου

Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης $k_{j'j}$ αποτελεί μια καλή προσέγγιση του ρυθμού με τον οποίο ο φορέας (οπή ή ηλεκτρόνιο) μεταβιβάζεται στο άτομο άνθρακα j , εάν αρχικά είχε τοποθετηθεί στο άτομο άνθρακα j' και ορίζεται ως :

$$k_{j'j} = \frac{\langle |A_j(t)|^2 \rangle}{t_{j'j}}, \quad (2.34)$$

όπου $t_{j'j}$ είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε η πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο άτομο άνθρακα j να γίνει για πρώτη φορά ίση με τη μέση τιμή της,

$$|A_j(t)|^2 = \langle |A_j(t)|^2 \rangle \quad (2.35)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (2.28) και (2.29) στην (2.35) καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} v_{jk} v_{jk'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = 0 \quad (2.36)$$

Άρα, ο χρόνος $t_{j'j}$ αντιστοιχεί στην πρώτη λύση t της εξίσωσης (2.36).

2.4.6 Ταχύτητα μεταβίβασης φορτίου

Η ταχύτητα της μεταβίβασης του φορέα (ηλεκτρονίου ή οπής) ορίζεται ως :

$$u = kd, \quad (2.37)$$

όπου d η απόσταση της μεταβίβασης, δηλαδή το συνολικό μήκος της αλυσίδας.

Για την κουμουλενική δομή, όλα τα άτομα άνθρακα συνδέονται με τα γειτονικά τους με διπλό δεσμό και η απόσταση τους είναι $d = 1.282 \text{ \AA}$. Συνεπώς, το συνολικό μήκος της αλυσίδας θα είναι:

$$d = 1.282(N - 1)\text{\AA}. \quad (2.38)$$

Για την πολυυνική δομή το συνολικό μήκος της αλυσίδας θα εξαρτάται από τον αριθμό των τριπλών και των μονών δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Όταν δύο άτομα άνθρακα συνδέονται με τριπλό δεσμό η απόστασή τους θα είναι $d_s = 1.265 \text{ \AA}$, ενώ όταν συνδέονται με μονό δεσμό θα είναι $d_l = 1.301 \text{ \AA}$. Αν η αλυσίδα ξεκινάει με τριπλό (μονό) δεσμό, το συνολικό μήκος της θα δίνεται από την σχέση:

$$\begin{aligned}d_{N=2\nu} &= \frac{N}{2}d_{s(l)} + \left(\frac{N}{2} - 1\right) d_{l(s)} \\d_{N=2\nu+1} &= \frac{N-1}{2} (d_s + d_l),\end{aligned}\tag{2.39}$$

όπου $\nu = 1, 2, 3, \dots$

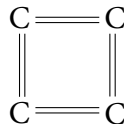
Κεφάλαιο 3

Αναλυτικός υπολογισμός απλών ιδιοσυστημάτων

3.1 Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με $N = 4$

3.1.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Θεωρούμε μία κυκλική κουμουλενική καρβύνη η οποία αποτελείται από $N = 4$ άτομα άνθρακα. Η επιτόπια ενέργεια στο άτομο του άνθρακα θα είναι $\epsilon = 0$ και το ολοκλήρωμα μεταπήδησης μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα θα είναι $t_{CC} = -2.92$ eV. Σχηματικά η αλυσίδα άνθρακα φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 3.1:



Σχήμα 3.1 Κουμουλενική καρβύνη με $N = 4$ άτομα άνθρακα και κυκλικές συνθήκες.

Η μοριακή κυματοσυνάρτηση της αλυσίδας γράφεται ως:

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu=1}^4 c_{\nu} |p_x^{\nu}\rangle \quad (3.1)$$

Για τους συντελεστές c_{ν} ισχύει:

$$c_{\nu} = ce^{i(\nu-1)\phi}, \quad (3.2)$$

όπου $\nu = 1, 2, 3, 4$.

Η παραπάνω σχέση δηλώνει ότι από άτομο σε άτομο η φάση της κυματοσυνάρτησης αλλάζει κατά $e^{i\phi}$. Εφαρμόζουμε κυκλικές συνοριακές συνθήκες, δηλαδή το $N + 1$ άτομο

άνθρακα ταυτίζεται με το 1, άρα $c_5 = c_1 \Rightarrow e^{i4\phi} = e^0 \Rightarrow 4\phi = 2\pi n \Rightarrow \phi = \frac{\pi}{2}n$, όπου n ακέραιος.

Η κυματοσυνάρτηση θα ικανοποιεί την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle,$$

Με αντικατάσταση της (3.1) και αν πολλαπλασιάσουμε με την κατάσταση $\langle p_x^1|$ προκύπτει:

$$\sum_{\nu=1}^4 c_\nu \langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^\nu \rangle = E \sum_{\nu=1}^4 c_\nu \langle p_x^1 | p_x^\nu \rangle = E c_1.$$

Λόγω Ισχυρής Δέσμευσης ισχύει: $\langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^1 \rangle = \epsilon$ για την επιτόπια ενέργεια, $\langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^2 \rangle = \langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^4 \rangle = t_{CC}$ για το ολοκλήρωμα μεταπήδησης, ενώ οι υπόλοιποι όροι μηδενίζονται. Αντικαθιστούμε και λαμβάνουμε:

$$c_1 \epsilon + c_2 t_{CC} + c_4 t_{CC} = E c_1$$

Από την (3.2) και αν γράψουμε $e^{i\phi} + e^{-i\phi} = 2 \cos \phi$, τελικά προκύπτει:

$$E = \epsilon + 2t_{CC} \cos \phi \quad (3.3)$$

Εκλέγουμε τις 4 ανεξάρτητες λύσεις έτσι ώστε να βρίσκονται εντός της 1ης ζώνης Brillouin. Ορίζοντας το ψευδοκυματόνυσμα $k = \frac{2\pi n}{Nd}$, όπου d η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα, τα όρια της 1ης ζώνης Brillouin βρίσκονται στο διάστημα $k \in (-\frac{\pi}{d}, \frac{\pi}{d}]$. Βλέπουμε ότι για $n = 2 \Rightarrow k = \frac{\pi}{d}$, συνεπώς, διαλέγουμε $n = -1, 0, 1, 2$. Οι ενεργειακές στάθμες που προκύπτουν από την (3.3) τότε είναι:

$$\begin{aligned} E_{-1} &= \epsilon + 2t_{CC} \cos\left(-\frac{\pi}{2}\right) = \epsilon \\ E_0 &= \epsilon + 2t_{CC} \cos(0) = \epsilon + 2t_{CC} \\ E_1 &= \epsilon + 2t_{CC} \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) = \epsilon \\ E_2 &= \epsilon + 2t_{CC} \cos(\pi) = \epsilon - 2t_{CC} \end{aligned}$$

Τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα θα έχουν την γενική μορφή:

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = c \begin{bmatrix} 1 \\ e^{i\phi} \\ e^{i2\phi} \\ e^{i3\phi} \end{bmatrix}$$

Τα ιδιοανύσματα αυτά είναι κανονικοποιημένα, δηλαδή $\vec{v} \cdot \vec{v} = 1 \Rightarrow 4|c|^2 = 1$ και διαλέγουμε $c = \frac{1}{2}$. Οπότε, τα ιδιοανύσματα που προκύπτουν για τις αντίστοιχες ενεργειακές στάθμες είναι:

- Για την $E_{-1} = \epsilon$:

$$v_{-1}^{\vec{}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \\ -1 \\ i \end{bmatrix}$$

- Για την $E_0 = \epsilon + 2t_{CC}$:

$$v_0^{\vec{}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- Για την $E_1 = \epsilon$:

$$v_1^{\vec{}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ i \\ -1 \\ -i \end{bmatrix}$$

- Για την $E_2 = \epsilon - 2t_{CC}$:

$$v_2^{\vec{}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Παρατηρούμε ότι τα ιδιοανύσματα $v_1^{\vec{}}$ και $v_{-1}^{\vec{}}$ είναι μιγαδικά συζυγή και αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοενέργεια $E_1 = E_{-1} = \epsilon$, άρα κάθε γραμμικός συνδυασμός τους θα είναι επίσης ιδιοάνυσμα της ίδιας ιδιοενέργειας διότι:

Αν για τα $v_1^{\vec{}}$ και $v_{-1}^{\vec{}}$ ισχύει:

$$\hat{H}v_1^{\vec{}} = E_1v_1^{\vec{}} \quad \text{και} \quad \hat{H}v_{-1}^{\vec{}} = E_{-1}v_{-1}^{\vec{}}$$

Τότε για τον γραμμικό συνδυασμό τους ισχύει:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\lambda v_1^{\vec{}} + \mu v_{-1}^{\vec{}}) &= \lambda \hat{H}v_1^{\vec{}} + \mu \hat{H}v_{-1}^{\vec{}} = \lambda E_1 v_1^{\vec{}} + \mu E_{-1} v_{-1}^{\vec{}} = \\ &E_1(\lambda v_1^{\vec{}} + \mu v_{-1}^{\vec{}}) = E_{-1}(\lambda v_1^{\vec{}} + \mu v_{-1}^{\vec{}}). \end{aligned}$$

Για να είναι τα ιδιοανύσματα πραγματικά, επιλέγουμε τον γραμμικό συνδυασμό τους

να είναι:

$$\begin{aligned} \vec{v}_{1,-1}' &= \frac{\vec{v}_1 + \vec{v}_{-1}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \vec{v}_{1,-1}' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \vec{v}_{1,-1}'' &= \frac{i\vec{v}_1 - i\vec{v}_{-1}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \vec{v}_{1,-1}'' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

και επιλέγουμε αυτά για τις ενέργειες E_1 και E_{-1} αντίστοιχα.

Τελικά, αντικαθιστώντας τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας ϵ και του ολοκληρώματος μεταπήδησης t_{CC} , οι ενεργειακές στάθμες και τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα τους κατά αύξουσα ενέργεια είναι:

- Για την $E_0 = \epsilon + 2t_{CC} = -5.84 \text{ eV}$: (HOMO)

$$\vec{v}_0 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- Για την $E_1 = E_{-1} = \epsilon = 0 \text{ eV}$: (SOMO)

$$\vec{v}_{1,-1}' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{και} \quad \vec{v}_{1,-1}'' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- Για την $E_2 = \epsilon - 2t_{CC} = 5.84 \text{ eV}$: (LUMO)

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Τα 4 ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα 4 ατομικά τροχιακά p_x θα καταλάβουν τις 2 χαμηλότερες στάθμες, δηλαδή την E_0 (πλήρως, με 2 ηλεκτρόνια) και την $E_1 = E_{-1}$ (μερικώς, δηλαδή από ένα ηλεκτρόνιο η κάθε μία). Οι εκφυλισμένες στάθμες E_1 και E_{-1} καταλαμβάνονται από ένα ηλεκτρόνιο η κάθε μία και για αυτό το λόγο, ονομάζονται και SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) στάθμες.

3.1.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Η γενική λύση του προβλήματος ιδιοτιμών - ιδιοσυναρτήσεων της Χαμιλτονιανής, όπως προσδιορίστηκε στην ενότητα (2.3.1), θα δίνεται από την σχέση (2.14). Στην περίπτωση που εξετάζουμε, αν για απλοποίηση αντικαταστήσουμε την τιμή της επιτόπιας ενέργειας $\epsilon = 0$, η γενική λύση μπορεί να γραφτεί ως:

$$\begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \\ A_4(t) \end{bmatrix} = \sigma_1 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} 2t_{CC}t} + \sigma_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} + \sigma_3 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} + \sigma_4 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{\frac{i}{\hbar} 2t_{CC}t} \quad (3.4)$$

Θεωρούμε αρχική τοποθέτηση του φορέα στο 1ο άτομο άνθρακα, άρα για $t = 0$, η (3.4) γίνεται:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \sigma_1 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} + \sigma_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} + \sigma_3 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} + \sigma_4 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Το σύστημα εξισώσεων που προκύπτει είναι:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 + \sqrt{2}\sigma_2 + \sigma_4 = 2 \\ \sigma_1 - \sqrt{2}\sigma_3 - \sigma_4 = 0 \\ \sigma_1 - \sqrt{2}\sigma_2 + \sigma_4 = 0 \\ \sigma_1 + \sqrt{2}\sigma_3 - \sigma_4 = 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 = \sigma_4 = \frac{1}{2} \\ \sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \sigma_3 = 0 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Μετά και την επίλυση του συστήματος (3.5) μπορούμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο j -οστό άτομο άνθρακα της αλυσίδας, $|A_j(t)|^2$ και την μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο άτομο άνθρακα j , $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$. Αναλυτικότερα:

- $A_1(t) = \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar} 2t_{CC}t} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar} 2t_{CC}t} \Rightarrow A_1(t) = \frac{1}{2} [1 + \cos(\frac{2t_{CC}t}{\hbar})]$, οπότε:

$$|A_1(t)|^2 = \frac{3}{8} + \frac{1}{8} \cos\left(\frac{4t_{CC}t}{\hbar}\right) + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right)$$

Συνεπώς,

$$\langle |A_1(t)|^2 \rangle = \frac{3}{8} = 0.375$$

- $A_2(t) = \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar} 2t_{CC}t} - \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar} 2t_{CC}t} \Rightarrow A_2(t) = -\frac{i}{2} \sin\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right)$, οπότε:

$$|A_2(t)|^2 = \frac{1}{8} - \frac{1}{8} \cos\left(\frac{4t_{CC}t}{\hbar}\right)$$

Συνεπώς,

$$\langle |A_2(t)|^2 \rangle = \frac{1}{8} = 0.125$$

- $A_3(t) = \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} - \frac{1}{2} + \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} \Rightarrow A_3(t) = \frac{1}{2}[-1 + \cos(\frac{2t_{CC}t}{\hbar})]$, οπότε:

$$|A_3(t)|^2 = \frac{3}{8} + \frac{1}{8} \cos\left(\frac{4t_{CC}t}{\hbar}\right) - \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right)$$

Συνεπώς,

$$\langle |A_3(t)|^2 \rangle = \frac{3}{8} = 0.375$$

- $A_4(t) = \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} - \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} \Rightarrow A_4(t) = -\frac{i}{2} \sin\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right)$, οπότε:

$$|A_4(t)|^2 = \frac{1}{8} - \frac{1}{8} \cos\left(\frac{4t_{CC}t}{\hbar}\right)$$

Συνεπώς,

$$\langle |A_4(t)|^2 \rangle = \frac{1}{8} = 0.125$$

Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται δύο περίοδοι ταλάντωσης του επιπλέον φορέα μέσα στην αλυσίδα άνθρακα. Για $t_{CC} < 0$, είναι: $T_A = \frac{2\pi\hbar}{|2t_{CC}|} = \frac{\hbar}{|2t_{CC}|}$ και $T_B = \frac{2\pi\hbar}{|4t_{CC}|} = \frac{\hbar}{|4t_{CC}|}$ δηλαδή, $T_A = 2T_B$. Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε ότι, η περίοδος ταλάντωσης του 1ου ατόμου άνθρακα είναι $T_1 = \text{ΕΚΠ}(T_A, T_B) = \frac{\hbar}{|2t_{CC}|}$, του 2ου είναι $T_2 = \frac{\hbar}{|4t_{CC}|} = \frac{T_1}{2}$, του 3ου $T_3 = T_1$ και του 4ου $T_4 = T_2$.

3.2 Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με $N = 6$

3.2.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

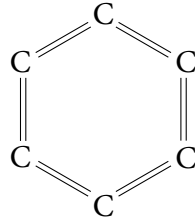
Θεωρούμε μία κυκλική κουμουλενική καρβύνη η οποία αποτελείται από $N = 6$ άτομα άνθρακα. Η επιτόπια ενέργεια στο άτομο του άνθρακα θα είναι $\epsilon = 0$ και το ολοκλήρωμα μεταπήδησης μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα θα είναι $t_{CC} = -2.92$ eV. Σχηματικά η αλυσίδα άνθρακα φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 3.2:

Η μοριακή κυματοσυνάρτηση της αλυσίδας γράφεται ως:

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu=1}^6 c_{\nu} |p_{\nu}^{\prime}\rangle \quad (3.6)$$

Για τους συντελεστές c_{ν} ισχύει:

$$c_{\nu} = ce^{i(\nu-1)\phi}, \quad (3.7)$$



Σχήμα 3.2 Κουμουλενική καρβύνη με $N = 6$ άτομα άνθρακα και κυκλικές συνθήκες.

όπου $\nu = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

Η παραπάνω σχέση δηλώνει ότι από άτομο σε άτομο η φάση της κυματοσυνάρτησης αλλάζει κατά $e^{i\phi}$. Εφαρμόζουμε κυκλικές συνοριακές συνθήκες, δηλαδή το $N + 1$ άτομο άνθρακα ταυτίζεται με το 1, άρα $c_7 = c_1 \Rightarrow e^{i6\phi} = e^0 \Rightarrow 6\phi = 2\pi n \Rightarrow \phi = \frac{\pi}{3}n$, όπου n ακέραιος.

Η κυματοσυνάρτηση θα ικανοποιεί την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle,$$

Με αντικατάσταση της (3.6) και αν πολλαπλασιάσουμε με την κατάσταση $\langle p_x^1|$ προκύπτει:

$$\sum_{\nu=1}^6 c_\nu \langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^\nu \rangle = E \sum_{\nu=1}^6 c_\nu \langle p_x^1 | p_x^\nu \rangle = E c_1.$$

Λόγω Ισχυρής Δέσμωσης ισχύει: $\langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^1 \rangle = \epsilon$ για την επιτόπια ενέργεια, $\langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^2 \rangle = \langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^6 \rangle = t_{CC}$ για το ολοκλήρωμα μεταπήδησης, ενώ οι υπόλοιποι όροι μηδενίζονται. Αντικαθιστούμε και λαμβάνουμε:

$$c_1 \epsilon + c_2 t_{CC} + c_6 t_{CC} = E c_1$$

Από την (3.7) και αν γράψουμε $e^{i\phi} + e^{-i\phi} = 2 \cos \phi$, τελικά προκύπτει:

$$E = \epsilon + 2t_{CC} \cos \phi \quad (3.8)$$

Εκλέγουμε τις 6 ανεξάρτητες λύσεις έτσι ώστε να βρίσκονται εντός της 1ης ζώνης Brillouin. Συνεπώς, διαλέγουμε $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$. Οι ενεργειακές στάθμες που προκύπτουν από την (3.8) τότε είναι:

$$E_{-2} = \epsilon + 2t_{CC} \cos\left(-\frac{2\pi}{3}\right) = \epsilon - t_{CC}$$

$$E_{-1} = \epsilon + 2t_{CC} \cos\left(-\frac{\pi}{3}\right) = \epsilon + t_{CC}$$

$$E_0 = \epsilon + 2t_{CC} \cos(0) = \epsilon + 2t_{CC}$$

$$E_1 = \epsilon + 2t_{CC} \cos\left(\frac{\pi}{3}\right) = \epsilon + t_{CC}$$

$$E_2 = \epsilon + 2t_{CC} \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \epsilon - t_{CC}$$

$$E_3 = \epsilon + 2t_{CC} \cos(\pi) = \epsilon - 2t_{CC}$$

Τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα θα έχουν την γενική μορφή:

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{bmatrix} = c \begin{bmatrix} 1 \\ e^{i\phi} \\ e^{i2\phi} \\ e^{i3\phi} \\ e^{i4\phi} \\ e^{i5\phi} \end{bmatrix}$$

Τα ιδιοανύσματα αυτά είναι κανονικοποιημένα, δηλαδή $\vec{v} \cdot \vec{v} = 1 \Rightarrow 6|c|^2 = 1$ και διαλέγουμε $c = \frac{1}{\sqrt{6}}$. Οπότε, τα ιδιοανύσματα που προκύπτουν για τις αντίστοιχες ενεργειακές στάθμες είναι:

- Για την $E_{-2} = \epsilon - t_{CC}$:

$$v_{-2}^{\rightarrow} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 1 \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}$$

- Για την $E_{-1} = \epsilon + t_{CC}$:

$$v_{-1}^{\rightarrow} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -1 \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}$$

- Για την $E_0 = \epsilon + 2t_{CC}$:

$$\vec{v}_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- Για την $E_1 = \epsilon + t_{CC}$:

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -1 \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}$$

- Για την $E_2 = \epsilon - t_{CC}$:

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 1 \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}$$

- Για την $E_3 = \epsilon - 2t_{CC}$:

$$\vec{v}_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Παρατηρούμε ότι τα ιδιοανύσματα \vec{v}_1, \vec{v}_{-1} και \vec{v}_2, \vec{v}_{-2} είναι μιγαδικά συζυγή και αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοενέργεια $E_1 = E_{-1} = \epsilon + t_{CC}$ και $E_2 = E_{-2} = \epsilon - t_{CC}$ αντίστοιχα, άρα κάθε γραμμικός συνδυασμός τους θα είναι επίσης ιδιοάνυσμα της ίδιας ιδιοενέργειας.

Για να είναι τα ιδιοανύσματα πραγματικά, επιλέγουμε τον γραμμικό συνδυασμό τους

να είναι:

$$\begin{aligned} \vec{v}'_{1,-1} &= \frac{\vec{v}_1 + \vec{v}_{-1}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \vec{v}'_{1,-1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -1 \\ -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix} \\ \vec{v}''_{1,-1} &= \frac{i\vec{v}_1 - i\vec{v}_{-1}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \vec{v}''_{1,-1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} \\ \vec{v}'_{2,-2} &= \frac{\vec{v}_2 + \vec{v}_{-2}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \vec{v}'_{2,-2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 1 \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \\ \vec{v}''_{2,-2} &= \frac{i\vec{v}_2 - i\vec{v}_{-2}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \vec{v}''_{2,-2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

και επιλέγουμε αυτά για τις ενέργειες E_1, E_{-1}, E_2, E_{-2} αντίστοιχα.

Τελικά, αντικαθιστώντας τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας ϵ και του ολοκληρώματος μεταπήδησης t_{CC} , οι ενεργειακές στάθμες και τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα τους κατά αύξουσα ενέργεια είναι:

- Για την $E_0 = \epsilon + 2t_{CC} = -5.84 \text{ eV}$:

$$\vec{v}_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- Για την $E_1 = E_{-1} = \epsilon + t_{CC} = -2.92 \text{ eV}$: (HOMO)

$$\vec{v}'_{1,-1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -1 \\ -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \text{και} \quad \vec{v}''_{1,-1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}$$

- Για την $E_2 = E_{-2} = \epsilon - t_{CC} = 2.92 \text{ eV}$: (LUMO)

$$\vec{v}'_{2,-2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 1 \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \text{και} \quad \vec{v}''_{2,-2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}$$

- Για την $E_3 = \epsilon - 2t_{CC} = 5.84 \text{ eV}$:

$$\vec{v}_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Τα 6 ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα 6 ατομικά τροχιακά p_x θα καταλάβουν τις 3 χαμηλότερες στάθμες, δηλαδή την E_0 και την $E_1 = E_{-1}$ (όλες πλήρως, με 2 ηλεκτρόνια). Συνεπώς, η HOMO στάθμη είναι η $E_1 = E_{-1}$ και η LUMO στάθμη η $E_2 = E_{-2}$. Η πρώτη διεγερμένη κατάσταση θα εμφανιστεί όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από τη στάθμη HOMO στην στάθμη LUMO. Η απαιτούμενη ενέργεια για την διέγερση αυτή θα είναι $\Delta E = 2|t| = 5.84 \text{ eV}$.

3.2.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Η γενική λύση του προβλήματος ιδιοτιμών - ιδιοσυναρτήσεων της Χαμιλτονιανής, όπως προσδιορίστηκε στην ενότητα (2.3.1), θα δίνεται από την σχέση (2.14). Στην περίπτωση που εξετάζουμε, αν για απλοποίηση αντικαταστήσουμε την τιμή της επιτόπιας ενέργειας $\epsilon = 0$, η γενική λύση μπορεί να γραφτεί ως:

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \\ A_4(t) \\ A_5(t) \\ A_6(t) \end{bmatrix} &= \sigma_1 \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} 2t c c t} + \sigma_2 \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -1 \\ -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} t c c t} + \sigma_3 \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} t c c t} + \\
&+ \sigma_4 \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 1 \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{bmatrix} e^{\frac{i}{\hbar} t c c t} + \sigma_5 \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} e^{\frac{i}{\hbar} t c c t} + \sigma_6 \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{\frac{i}{\hbar} 2t c c t}
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Θεωρούμε αρχική τοποθέτηση του φορέα στο 1ο άτομο άνθρακα, άρα για $t = 0$ η (3.9) γίνεται:

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} &= \sigma_1 \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} + \sigma_2 \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -1 \\ -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix} + \sigma_3 \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} + \\
&+ \sigma_4 \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 1 \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{bmatrix} + \sigma_5 \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} + \sigma_6 \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

Το σύστημα εξισώσεων που προκύπτει είναι:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 + \sqrt{2}\sigma_2 + \sqrt{2}\sigma_4 + \sigma_6 = \sqrt{6} \\ \sigma_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_2 - \frac{\sqrt{6}}{2}\sigma_3 - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_4 - \frac{\sqrt{6}}{2}\sigma_5 - \sigma_6 = 0 \\ \sigma_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_2 - \frac{\sqrt{6}}{2}\sigma_3 - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_4 + \frac{\sqrt{6}}{2}\sigma_5 + \sigma_6 = 0 \\ \sigma_1 - \sqrt{2}\sigma_2 + \sqrt{2}\sigma_4 - \sigma_6 = 0 \\ \sigma_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_2 + \frac{\sqrt{6}}{2}\sigma_3 - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_4 - \frac{\sqrt{6}}{2}\sigma_5 + \sigma_6 = 0 \\ \sigma_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_2 + \frac{\sqrt{6}}{2}\sigma_3 - \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_4 + \frac{\sqrt{6}}{2}\sigma_5 - \sigma_6 = 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 = \sigma_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \sigma_2 = \sigma_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \sigma_3 = \sigma_5 = 0 \end{pmatrix} \tag{3.10}$$

Μετά και την επίλυση του συστήματος (3.10) μπορούμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο j -οστό άτομο άνθρακα της αλυσίδας, $|A_j(t)|^2$ και την μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο άτομο άνθρακα j , $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$. Αναλυτικότερα:

- $A_1(t) = \frac{1}{6}e^{-\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} + \frac{1}{3}e^{-\frac{i}{\hbar}t_{CC}t} + \frac{1}{3}e^{\frac{i}{\hbar}t_{CC}t} + \frac{1}{6}e^{\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} \Rightarrow$
 $A_1(t) = \frac{1}{3} \left[\cos\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) + 2 \cos\left(\frac{t_{CC}t}{\hbar}\right) \right]$, οπότε:

$$|A_1(t)|^2 = \frac{5}{18} + \frac{1}{18} \cos\left(\frac{4t_{CC}t}{\hbar}\right) + \frac{2}{9} \cos\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) + \frac{2}{9} \cos\left(\frac{t_{CC}t}{\hbar}\right) + \frac{2}{9} \cos\left(\frac{3t_{CC}t}{\hbar}\right)$$

Συνεπώς,

$$\langle |A_1(t)|^2 \rangle = \frac{5}{18} = 0.277^-$$

- $A_2(t) = A_6(t) = \frac{1}{6}e^{-\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} + \frac{1}{6}e^{-\frac{i}{\hbar}t_{CC}t} - \frac{1}{6}e^{\frac{i}{\hbar}t_{CC}t} - \frac{1}{6}e^{\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} \Rightarrow$
 $A_2(t) = A_6(t) = -\frac{i}{3} \left[\sin\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) + \sin\left(\frac{t_{CC}t}{\hbar}\right) \right]$, οπότε:

$$|A_2(t)|^2 = |A_6(t)|^2 = \frac{1}{9} - \frac{1}{18} \cos\left(\frac{4t_{CC}t}{\hbar}\right) - \frac{1}{18} \cos\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) + \frac{1}{9} \cos\left(\frac{t_{CC}t}{\hbar}\right) - \frac{1}{9} \cos\left(\frac{3t_{CC}t}{\hbar}\right)$$

Συνεπώς,

$$\langle |A_2(t)|^2 \rangle = \langle |A_6(t)|^2 \rangle = \frac{1}{9} = 0.111^-$$

- $A_3(t) = A_5(t) = \frac{1}{6}e^{-\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} - \frac{1}{6}e^{-\frac{i}{\hbar}t_{CC}t} - \frac{1}{6}e^{\frac{i}{\hbar}t_{CC}t} + \frac{1}{6}e^{\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} \Rightarrow$
 $A_3(t) = A_5(t) = \frac{1}{3} \left[\cos\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) - \cos\left(\frac{t_{CC}t}{\hbar}\right) \right]$, οπότε:

$$|A_3(t)|^2 = |A_5(t)|^2 = \frac{1}{9} + \frac{1}{18} \cos\left(\frac{4t_{CC}t}{\hbar}\right) + \frac{1}{18} \cos\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) - \frac{1}{9} \cos\left(\frac{t_{CC}t}{\hbar}\right) - \frac{1}{9} \cos\left(\frac{3t_{CC}t}{\hbar}\right)$$

Συνεπώς,

$$\langle |A_3(t)|^2 \rangle = \langle |A_5(t)|^2 \rangle = \frac{1}{9} = 0.111^-$$

$$\bullet A_4(t) = \frac{1}{6}e^{-\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} - \frac{1}{3}e^{-\frac{i}{\hbar}t_{CC}t} + \frac{1}{3}e^{\frac{i}{\hbar}t_{CC}t} - \frac{1}{6}e^{\frac{i}{\hbar}2t_{CC}t} \Rightarrow$$

$$A_4(t) = -\frac{i}{3} \left[\sin\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) - 2\sin\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \right], \text{ οπότε:}$$

$$|A_4(t)|^2 = \frac{5}{18} - \frac{1}{18} \cos\left(\frac{4t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{2}{9} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) -$$

$$-\frac{2}{9} \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{2}{9} \cos\left(\frac{3t_{CC}}{\hbar}t\right)$$

Συνεπώς,

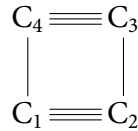
$$\langle |A_4(t)|^2 \rangle = \frac{5}{18} = 0.277^-$$

Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται τέσσερις περίοδοι ταλάντωσης του επιπλέον φορέα μέσα στην αλυσίδα άνθρακα. Για $t_{CC} < 0$, είναι: $T_A = \frac{2\pi\hbar}{|t_{CC}|} = \frac{h}{|t_{CC}|}$, $T_B = \frac{2\pi\hbar}{|2t_{CC}|} = \frac{h}{|2t_{CC}|}$, $T_C = \frac{2\pi\hbar}{|3t_{CC}|} = \frac{h}{|3t_{CC}|}$ και $T_D = \frac{2\pi\hbar}{|4t_{CC}|} = \frac{h}{|4t_{CC}|}$ δηλαδή, $T = 2T_B = 3T_C = 4T_D$. Όλα τα άτομα άνθρακα θα ταλαντώνονται με την ίδια περίοδο $T = \text{ΕΚΠ}(T_A, T_B, T_C, T_D) = \frac{h}{|t_{CC}|}$.

3.3 Κυκλική πολυνική καρβύνη με $N = 4$

3.3.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Θεωρούμε μία κυκλική πολυνική καρβύνη η οποία αποτελείται από $N = 4$ άτομα άνθρακα. Η επιτόπια ενέργεια στο άτομο του άνθρακα θα είναι $\epsilon = 0$ και το ολοκλήρωμα μεταπήδησης μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα θα είναι $t_s = -3.00$ eV αν συνδέονται με τριπλό δεσμό και $t_l = -2.84$ eV αν συνδέονται με μονό δεσμό. Σχηματικά η αλυσίδα άνθρακα φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 3.3:



Σχήμα 3.3 Πολυνική καρβύνη με $N = 4$ άτομα άνθρακα και κυκλικές συνθήκες.

Η μοριακή κυματοσυνάρτηση της αλυσίδας γράφεται ως:

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu=1}^4 c_{\nu} |p_x^{\nu}\rangle \quad (3.11)$$

Για τους συντελεστές c_{ν} ισχύει:

$$c_{\nu} = \begin{cases} ae^{i(\frac{\nu-1}{2})\phi} & , \text{ για } \nu = 1, 3 \\ be^{i(\frac{\nu}{2}-1)\phi} & , \text{ για } \nu = 2, 4 \end{cases} \quad (3.12)$$

Η παραπάνω σχέση δηλώνει ότι ανά δύο άτομα η φάση της κυματοσυνάρτησης αλλάζει κατά $e^{i\phi}$. Εφαρμόζουμε κυκλικές συννοριακές συνθήκες, δηλαδή το $N + 1$ άτομο άνθρακα ταυτίζεται με το 1, άρα $c_5 = c_1 \Rightarrow e^{i2\phi} = e^0 \Rightarrow 2\phi = 2\pi n \Rightarrow \phi = \pi n$, όπου n ακέραιος.

Η κυματοσυνάρτηση θα ικανοποιεί την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle,$$

Με αντικατάσταση της (3.11) και αν πολλαπλασιάσουμε με τις καταστάσεις $\langle p_x^1|$ και $\langle p_x^2|$ προκύπτει:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^4 c_\nu \langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^\nu \rangle &= E \sum_{\nu=1}^4 c_\nu \langle p_x^1 | p_x^\nu \rangle = E c_1 \\ \sum_{\nu=1}^4 c_\nu \langle p_x^2 | \hat{H} | p_x^\nu \rangle &= E \sum_{\nu=1}^4 c_\nu \langle p_x^2 | p_x^\nu \rangle = E c_2. \end{aligned}$$

Λόγω Ισχυρής Δέσμευσης ισχύει: $\langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^1 \rangle = \langle p_x^2 | \hat{H} | p_x^2 \rangle = \epsilon$ για την επιτόπια ενέργεια, $\langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^2 \rangle = t_s$ και $\langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^4 \rangle = \langle p_x^2 | \hat{H} | p_x^3 \rangle = t_l$ για τα ολοκληρώματα μεταπήδησης, ενώ οι υπόλοιποι όροι μηδενίζονται. Αντικαθιστούμε και λαμβάνουμε:

$$\begin{aligned} \epsilon a + (t_s + e^{i\phi} t_l) b &= E a \\ (t_s + e^{i\phi} t_l) a + \epsilon b &= E b \end{aligned}$$

Ή σε μορφή συστήματος:

$$\begin{bmatrix} \epsilon & t_s + e^{i\phi} t_l \\ t_s + e^{i\phi} t_l & \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon - E & t_s + e^{i\phi} t_l \\ t_s + e^{i\phi} t_l & \epsilon - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Θέτουμε την διακρίνουσα του συστήματος ίση με μηδέν και για απλοποίηση αντικαθιστούμε την τιμή της επιτόπιας ενέργειας $\epsilon = 0$, οπότε προκύπτει:

$$\det \begin{bmatrix} \epsilon - E & t_s + e^{i\phi} t_l \\ t_s + e^{i\phi} t_l & \epsilon - E \end{bmatrix} = 0 \Rightarrow (\epsilon - E)^2 - (t_s + e^{i\phi} t_l)^2 = 0 \Rightarrow E_\pm = \pm (t_s + e^{i\phi} t_l) \quad (3.13)$$

Εκλέγουμε τις 4 ανεξάρτητες λύσεις έτσι ώστε να βρίσκονται εντός της 1ης ζώνης Brillouin. Ορίζοντας το ψευδοκυματόνισμα $k = \frac{2\pi n}{\frac{N}{2}(d_s + d_l)}$, όπου $a = d_s + d_l$ η πλεγματική σταθερά, $d_{s(l)}$ η κοντινή (μακρινή) απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα και $\frac{N}{2}$ ο αριθμός των επαναλήψεων της πλεγματικής σταθεράς. Τα όρια της 1ης ζώνης Brillouin βρίσκονται στο διάστημα $k \in (-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$. Βλέπουμε ότι για $n = 0 \Rightarrow k = 0$

και για $n = 1 \Rightarrow k = \frac{\pi}{a}$, συνεπώς, διαλέγουμε $n = 0, 1$. Οι ενεργειακές στάθμες που προκύπτουν από την (3.13) τότε είναι:

$$\begin{aligned} E_{0+} &= t_s + t_l \\ E_{0-} &= -t_s - t_l \\ E_{1+} &= t_s - t_l \\ E_{1-} &= -t_s + t_l \end{aligned}$$

Τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα θα έχουν την γενική μορφή:

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ b \\ ae^{i\phi} \\ be^{i\phi} \end{bmatrix}$$

Υπολογίζουμε για κάθε ενεργειακή στάθμη, κατά αύξουσα ενέργεια, τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα:

- Για την $E_{0+} = t_s + t_l = -5.84 \text{ eV}$:

$$\begin{bmatrix} -E_{0+} & t_s + t_l \\ t_s + t_l & -E_{0+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow -(t_s + t_l)a + (t_s + t_l)b = 0 \Rightarrow a = b$$

Άρα, $v_{0+} = a \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$. Επειδή τα ιδιοανύσματα είναι κανονικοποιημένα, δηλαδή

$$v_{0+} \cdot v_{0+} = 1 \Rightarrow 4|a|^2 = 1 \text{ και διαλέγουμε } a = \frac{1}{2}, \text{ τελικά είναι:}$$

$$v_{0+} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- Για την $E_{1+} = t_s - t_l = -0.16 \text{ eV}$: (HOMO)

$$\begin{bmatrix} -E_{1+} & t_s - t_l \\ t_s - t_l & -E_{1+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow -(t_s - t_l)a + (t_s - t_l)b = 0 \Rightarrow a = b$$

Άρα, $v_{1+}^{\vec{}} = a \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}$. Επειδή τα ιδιοανύσματα είναι κανονικοποιημένα, δηλαδή $v_{1+}^{\vec{}} \cdot v_{1+}^{\vec{}} = 1 \Rightarrow 4|a|^2 = 1$ και διαλέγουμε $a = \frac{1}{2}$, τελικά είναι:

$$v_{1+}^{\vec{}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

- Για την $E_{1-} = -t_s + t_l = 0.16 \text{ eV}$: (LUMO)

$$\begin{bmatrix} -E_{1-} & t_s - t_l \\ t_s - t_l & -E_{1-} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow -(-t_s + t_l)a + (t_s - t_l)b = 0 \Rightarrow a = -b$$

Άρα, $v_{1-}^{\vec{}} = a \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}$. Επειδή τα ιδιοανύσματα είναι κανονικοποιημένα, δηλαδή $v_{1-}^{\vec{}} \cdot v_{1-}^{\vec{}} = 1 \Rightarrow 4|a|^2 = 1$ και διαλέγουμε $a = \frac{1}{2}$, τελικά είναι:

$$v_{1-}^{\vec{}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- Για την $E_{0-} = -t_s - t_l = 5.84 \text{ eV}$:

$$\begin{bmatrix} -E_{0-} & t_s + t_l \\ t_s + t_l & -E_{0-} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow -(-t_s - t_l)a + (t_s + t_l)b = 0 \Rightarrow a = -b$$

Άρα, $v_{0-}^{\vec{}} = a \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$. Επειδή τα ιδιοανύσματα είναι κανονικοποιημένα, δηλαδή $v_{0-}^{\vec{}} \cdot v_{0-}^{\vec{}} = 1 \Rightarrow 4|a|^2 = 1$ και διαλέγουμε $a = \frac{1}{2}$, τελικά είναι:

$$v_{0-}^{\vec{}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Τα 4 ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα 4 ατομικά τροχιακά p_x θα καταλάβουν τις 2 χαμηλότερες στάθμες, δηλαδή την E_{0+} και την E_{1+} (πλήρως, με 2 ηλεκτρόνια). Συνεπώς, η HOMO στάθμη είναι η E_{1+} και η LUMO στάθμη η E_{1-} . Η πρώτη διεγερμένη κατάσταση θα εμφανιστεί όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από τη στάθμη HOMO στην στάθμη LUMO. Η απαιτούμενη ενέργεια για την διέγερση αυτή θα είναι $\Delta E = 0.32$ eV.

3.3.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Η γενική λύση του προβλήματος ιδιοτιμών - ιδιοσυναρτήσεων της Χαμιλτονιανής, όπως προσδιορίστηκε στην ενότητα (2.3.1), θα δίνεται από την σχέση (2.14). Στην περίπτωση που εξετάζουμε η γενική λύση μπορεί να γραφτεί ως:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \\ A_4(t) \end{bmatrix} &= \sigma_1 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}(t_s+t_l)t} + \sigma_2 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}(t_s-t_l)t} \\ &+ \sigma_3 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}(-t_s+t_l)t} + \sigma_4 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}(-t_s-t_l)t} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Θεωρούμε αρχική τοποθέτηση του φορέα στο 1ο άτομο άνθρακα, άρα για $t = 0$ η (3.14) γίνεται:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \sigma_1 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} + \sigma_2 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} + \sigma_3 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} + \sigma_4 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Το σύστημα εξισώσεων που προκύπτει είναι:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 = 2 \\ \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 = 0 \\ \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 = 0 \\ \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4 = 0 \end{pmatrix} \Rightarrow (\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = \frac{1}{2}) \quad (3.15)$$

Μετά και την επίλυση του συστήματος (3.15) μπορούμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο j -οστό άτομο άνθρακα της αλυσίδας, $|A_j(t)|^2$ και την μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο άτομο άνθρακα j , $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$. Αναλυτικότερα:

- $A_1(t) = \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar}(t_s+t_l)t} + \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar}(t_s+t_l)t} + \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar}(t_s-t_l)t} + \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar}(t_s-t_l)t} \Rightarrow$
 $A_1(t) = \frac{1}{2} \left[\cos\left(\frac{(t_s+t_l)t}{\hbar}\right) + \cos\left(\frac{(t_s-t_l)t}{\hbar}\right) \right],$ οπότε:

$$|A_1(t)|^2 = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \cos\left(-\frac{2t_s}{\hbar}t\right) + \frac{1}{4} \cos\left(-\frac{2t_l}{\hbar}t\right) + \frac{1}{8} \cos\left(-\frac{2(t_s+t_l)}{\hbar}t\right) + \frac{1}{8} \cos\left(\frac{2(t_l-t_s)}{\hbar}t\right)$$

- $A_2(t) = \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar}(t_s+t_l)t} - \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar}(t_s+t_l)t} + \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar}(t_s-t_l)t} - \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar}(t_s-t_l)t} \Rightarrow$
 $A_2(t) = -i \sin\left(\frac{t_s}{\hbar}t\right) \cos\left(\frac{t_l}{\hbar}t\right),$ οπότε:

$$|A_2(t)|^2 = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \cos\left(-\frac{2t_s}{\hbar}t\right) + \frac{1}{4} \cos\left(-\frac{2t_l}{\hbar}t\right) - \frac{1}{8} \cos\left(-\frac{2(t_s+t_l)}{\hbar}t\right) - \frac{1}{8} \cos\left(\frac{2(t_l-t_s)}{\hbar}t\right)$$

- $A_3(t) = \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar}(t_s+t_l)t} + \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar}(t_s+t_l)t} - \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar}(t_s-t_l)t} - \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar}(t_s-t_l)t} \Rightarrow$
 $A_3(t) = \sin\left(\frac{t_s}{\hbar}t\right) \sin\left(-\frac{t_l}{\hbar}t\right),$ οπότε:

$$|A_3(t)|^2 = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \cos\left(-\frac{2t_s}{\hbar}t\right) - \frac{1}{4} \cos\left(-\frac{2t_l}{\hbar}t\right) + \frac{1}{8} \cos\left(-\frac{2(t_s+t_l)}{\hbar}t\right) + \frac{1}{8} \cos\left(\frac{2(t_l-t_s)}{\hbar}t\right)$$

- $A_4(t) = \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar}(t_s+t_l)t} - \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar}(t_s+t_l)t} - \frac{1}{4}e^{-\frac{i}{\hbar}(t_s-t_l)t} + \frac{1}{4}e^{\frac{i}{\hbar}(t_s-t_l)t} \Rightarrow$
 $A_4(t) = -i \cos\left(\frac{t_s}{\hbar}t\right) \sin\left(\frac{t_l}{\hbar}t\right),$ οπότε:

$$|A_4(t)|^2 = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \cos\left(-\frac{2t_s}{\hbar}t\right) - \frac{1}{4} \cos\left(-\frac{2t_l}{\hbar}t\right) - \frac{1}{8} \cos\left(-\frac{2(t_s+t_l)}{\hbar}t\right) - \frac{1}{8} \cos\left(\frac{2(t_l-t_s)}{\hbar}t\right)$$

Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται τέσσερις περίοδοι ταλάντωσης του επιπλέον φορέα μέσα στην αλυσίδα άνθρακα. Για $t_s < t_l < 0$, είναι: $T_A = \frac{2\pi\hbar}{2|t_s|} = \frac{\hbar}{2|t_s|}$, $T_B = \frac{2\pi\hbar}{2|t_l|} = \frac{\hbar}{2|t_l|}$, $T_C = \frac{2\pi\hbar}{2|t_s+t_l|} = \frac{\hbar}{2|t_s+t_l|}$ και $T_D = \frac{2\pi\hbar}{2(t_l-t_s)} = \frac{\hbar}{2(t_l-t_s)}$. Οι τέσσερις περίοδοι που εμπλέκονται δεν συνδέονται μεταξύ τους με ρητές σχέσεις, οπότε η κίνηση δεν είναι περιοδική. Όμως, για τον υπολογιστή υπάρχει περιοδική κίνηση όπου όλα τα άτομα άνθρακα θα ταλαντώνονται με την ίδια περίοδο $T = \text{ΕΚΠ}(T_A, T_B, T_C, T_D)$. Συνεπώς, στο όριο που $t \rightarrow \infty$:

$$\langle |A_1(t)|^2 \rangle = \langle |A_2(t)|^2 \rangle = \langle |A_3(t)|^2 \rangle = \langle |A_4(t)|^2 \rangle = \frac{1}{4} = 0.25$$

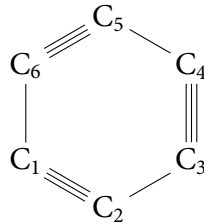
Στην ενότητα (2.4.3) αναφέραμε ότι εάν δεν υπάρχει εκφυλισμός η μέση πιθανότητα θα δίνεται από την σχέση (2.29). Στην περίπτωση αυτή δεν έχουμε εκφυλισμό και βλέπουμε ότι όντως η σχέση αυτή ισχύει καθώς προκύπτει :

- $\langle |A_1(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^4 \sigma_k^2 v_{1k}^2 = 0.25$
- $\langle |A_2(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^4 \sigma_k^2 v_{2k}^2 = 0.25$
- $\langle |A_3(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^4 \sigma_k^2 v_{3k}^2 = 0.25$
- $\langle |A_4(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^4 \sigma_k^2 v_{4k}^2 = 0.25$

3.4 Κυκλική πολυυνική καρβύνη με $N = 6$

3.4.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Θεωρούμε μία κυκλική πολυυνική καρβύνη η οποία αποτελείται από $N = 6$ άτομα άνθρακα. Η επιτόπια ενέργεια στο άτομο του άνθρακα θα είναι $\epsilon = 0$ και το ολοκλήρωμα μεταπήδησης μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα θα είναι $t_s = -3.00$ eV αν συνδέονται με τριπλό δεσμό και $t_l = -2.84$ eV αν συνδέονται με μονό δεσμό. Σχηματικά η αλυσίδα άνθρακα φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 3.4:



Σχήμα 3.4 Πολυυνική καρβύνη με $N = 6$ άτομα άνθρακα και κυκλικές συνθήκες.

Η μοριακή κυματοσυνάρτηση της αλυσίδας γράφεται ως:

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu=1}^6 c_{\nu} |p_x^{\nu}\rangle = a e^{i\phi} |p_x^1\rangle + b e^{i\phi} |p_x^2\rangle + a e^{i2\phi} |p_x^3\rangle + b e^{i2\phi} |p_x^4\rangle + a e^{i3\phi} |p_x^5\rangle + b e^{i3\phi} |p_x^6\rangle \quad (3.16)$$

Για τους συντελεστές c_ν ισχύει:

$$c_\nu = \begin{cases} ae^{i(\frac{\nu+1}{2})\phi} & , \text{για } \nu = 1, 3, 5 \\ be^{i\frac{\nu}{2}\phi} & , \text{για } \nu = 2, 4, 6 \end{cases} \quad (3.17)$$

Η παραπάνω σχέση δηλώνει ότι ανά δύο άτομα η φάση της κυματοσυνάρτησης αλλάζει κατά $e^{i\phi}$. Εφαρμόζουμε κυκλικές συνοριακές συνθήκες, δηλαδή το $N + 1$ άτομο άνθρακα ταυτίζεται με το 1, άρα $c_7 = c_1 \Rightarrow e^{i3\phi} = e^0 \Rightarrow 3\phi = 2\pi n \Rightarrow \phi = \frac{2\pi}{3}n$, όπου n ακέραιος.

Η κυματοσυνάρτηση θα ικανοποιεί την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle,$$

Με αντικατάσταση της (3.16) και αν πολλαπλασιάσουμε με τις καταστάσεις $\langle p_x^1|$ και $\langle p_x^2|$ προκύπτει:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^6 c_\nu \langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^\nu \rangle &= E \sum_{\nu=1}^6 c_\nu \langle p_x^1 | p_x^\nu \rangle = E c_1 \\ \sum_{\nu=1}^6 c_\nu \langle p_x^2 | \hat{H} | p_x^\nu \rangle &= E \sum_{\nu=1}^6 c_\nu \langle p_x^2 | p_x^\nu \rangle = E c_2. \end{aligned}$$

Λόγω Ισχυρής Δέσμευσης ισχύει: $\langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^1 \rangle = \langle p_x^2 | \hat{H} | p_x^2 \rangle = \epsilon$ για την επιτόπια ενέργεια, $\langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^2 \rangle = t_s$ και $\langle p_x^1 | \hat{H} | p_x^6 \rangle = \langle p_x^2 | \hat{H} | p_x^3 \rangle = t_l$ για τα ολοκληρώματα μεταπήδησης, ενώ οι υπόλοιποι όροι μηδενίζονται. Αντικαθιστούμε και λαμβάνουμε:

$$\begin{aligned} \epsilon a + (t_s + e^{-i\phi} t_l) b &= E a \\ (t_s + e^{i\phi} t_l) a + \epsilon b &= E b \end{aligned}$$

Ή σε μορφή συστήματος:

$$\begin{bmatrix} \epsilon & t_s + e^{-i\phi} t_l \\ t_s + e^{i\phi} t_l & \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon - E & t_s + e^{-i\phi} t_l \\ t_s + e^{i\phi} t_l & \epsilon - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Θέτουμε την διακρίνουσα του συστήματος ίση με μηδέν και για απλοποίηση αντικαθιστούμε την τιμή της επιτόπιας ενέργειας $\epsilon = 0$, οπότε προκύπτει:

$$\begin{aligned} \det \begin{bmatrix} \epsilon - E & t_s + e^{-i\phi} t_l \\ t_s + e^{i\phi} t_l & \epsilon - E \end{bmatrix} = 0 &\Rightarrow (\epsilon - E)^2 - (t_s + e^{i\phi} t_l)(t_s + e^{-i\phi} t_l) = 0 \Rightarrow \\ E_{\pm} &= \pm \sqrt{t_s^2 + t_l^2 + 2t_s t_l \cos \phi} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Εκλέγουμε τις 6 ανεξάρτητες λύσεις έτσι ώστε να βρίσκονται εντός της 1ης ζώνης Brillouin. Συνεπώς, διαλέγουμε $n = -1, 0, 1$. Οι ενεργειακές στάθμες που προκύπτουν από την (3.18) τότε είναι:

$$\begin{aligned} E_{-1+} &= \sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l} \\ E_{-1-} &= -\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l} \\ E_{0+} &= |t_s + t_l| = -t_s - t_l \\ E_{0-} &= -|t_s + t_l| = t_s + t_l \\ E_{1+} &= \sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l} \\ E_{1-} &= -\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l} \end{aligned}$$

Τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα θα έχουν την γενική μορφή:

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ae^{i\phi} \\ be^{i\phi} \\ ae^{i2\phi} \\ be^{i2\phi} \\ ae^{i3\phi} \\ be^{i3\phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ae^{i\phi} \\ be^{i\phi} \\ ae^{-i\phi} \\ be^{-i\phi} \\ a \\ b \end{bmatrix}$$

Τα ιδιοανύσματα αυτά είναι κανονικοποιημένα, δηλαδή:

$$\vec{v} \cdot \vec{v} = 1 \Rightarrow 3|a|^2 + 3|b|^2 = 1 \Rightarrow |a|^2 + |b|^2 = \frac{1}{3} \quad (3.19)$$

Υπολογίζουμε για κάθε ενεργειακή στάθμη, κατά αύξουσα ενέργεια, τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα:

- Για την $E_{0-} = t_s + t_l = -5.84 \text{ eV}$:

$$\begin{bmatrix} -E_{0-} & t_s + t_l \\ t_s + t_l & -E_{0-} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow -(t_s + t_l)a + (t_s + t_l)b = 0 \Rightarrow a = b$$

$$\text{Άρα, } \vec{v}_{0-} = a \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \text{ Από την σχέση κανονικοποίησης (3.19) προκύπτει: } |a|^2 = \frac{1}{6}$$

και διαλέγουμε $a = b = \frac{1}{\sqrt{6}}$. Τελικά είναι:

$$v_{0-}^{\vec{}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- Για την $E_{1-} = E_{-1-} = -\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l} \approx -2.92 \text{ eV}$: (HOMO)

$$\begin{bmatrix} -E_{1-} & t_s + e^{-i\phi} t_l \\ t_s + e^{i\phi} t_l & -E_{1-} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow -E_{1-} a + (t_s + e^{-i\phi} t_l) b = 0 \Rightarrow$$

$$b = -\frac{t_s + e^{i\phi} t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} a$$

Από την σχέση κανονικοποίησης (3.19) προκύπτει $|a|^2 = \frac{1}{6}$ και διαλέγουμε $a = \frac{1}{\sqrt{6}}$. Για την ενέργεια αυτή έχουμε διπλό εκφυλισμό για $n = \pm 1$. Τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα είναι:

$$v_{1-}^{\vec{}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\frac{1}{2}(t_s+t_l) - i\frac{\sqrt{3}}{2}(t_s-t_l)}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_s t_l}} \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\frac{1}{2}t_s-t_l + i\frac{\sqrt{3}}{2}t_s}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_s t_l}} \\ 1 \\ \frac{-t_s + \frac{1}{2}t_l - i\frac{\sqrt{3}}{2}t_l}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_s t_l}} \end{bmatrix} \quad v_{-1-}^{\vec{}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\frac{1}{2}(t_s+t_l) + i\frac{\sqrt{3}}{2}(t_s-t_l)}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_s t_l}} \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\frac{1}{2}t_s-t_l - i\frac{\sqrt{3}}{2}t_s}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_s t_l}} \\ 1 \\ \frac{-t_s + \frac{1}{2}t_l + i\frac{\sqrt{3}}{2}t_l}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_s t_l}} \end{bmatrix}$$

Παρατηρούμε ότι τα ιδιοανύσματα $v_{1-}^{\vec{}}$ και $v_{-1-}^{\vec{}}$ είναι μιγαδικά συζυγή και αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοενέργεια $E_{1-} = E_{-1-} = -\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}$, άρα κάθε γραμμικός συνδυασμός τους θα είναι επίσης ιδιοάνυσμα της ίδιας ιδιοενέργειας. Για να είναι τα ιδιοανύσματα πραγματικά, επιλέγουμε τον γραμμικό συνδυασμό

τους να είναι:

$$\begin{aligned} \vec{v}'_{1^-, -1^-} &= \frac{\vec{v}_{1^-} + \vec{v}_{-1^-}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \vec{v}'_{1^-, -1^-} = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{bmatrix} -1 \\ \frac{t_s + t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ -1 \\ \frac{t_s - 2t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ 2 \\ \frac{-2t_s + t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \end{bmatrix} \\ \vec{v}''_{1^-, -1^-} &= \frac{i\vec{v}_{1^-} - i\vec{v}_{-1^-}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \vec{v}''_{1^-, -1^-} = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{bmatrix} -\sqrt{3} \\ \frac{\sqrt{3}(t_s - t_l)}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ \sqrt{3} \\ \frac{-\sqrt{3}t_s}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ 0 \\ \frac{\sqrt{3}t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

και επιλέγουμε αυτά για τις ενέργειες E_{1^-} και E_{-1^-} αντίστοιχα.

- Για την $E_{1^+} = E_{-1^+} = \sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l} \approx 2.92 \text{ eV}$: (LUMO)

$$\begin{bmatrix} -E_{1^+} & t_s + e^{-i\phi}t_l \\ t_s + e^{i\phi}t_l & -E_{1^+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow -E_{1^+}a + (t_s + e^{-i\phi}t_l)b = 0 \Rightarrow$$

$$b = \frac{t_s + e^{i\phi}t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} a$$

Από την σχέση κανονικοποίησης (3.19) προκύπτει $|a|^2 = \frac{1}{6}$ και διαλέγουμε $a = \frac{1}{\sqrt{6}}$. Για την ενέργεια αυτή έχουμε διπλό εκφυλισμό για $n = \pm 1$. Τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα είναι:

$$\vec{v}_{1^+} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{-\frac{1}{2}(t_s + t_l) + i\frac{\sqrt{3}}{2}(t_s - t_l)}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{-\frac{1}{2}t_s + t_l - i\frac{\sqrt{3}}{2}t_s}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ 1 \\ \frac{t_s - \frac{1}{2}t_l + i\frac{\sqrt{3}}{2}t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \end{bmatrix} \quad \vec{v}_{-1^+} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{-\frac{1}{2}(t_s + t_l) - i\frac{\sqrt{3}}{2}(t_s - t_l)}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{-\frac{1}{2}t_s + t_l + i\frac{\sqrt{3}}{2}t_s}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ 1 \\ \frac{t_s - \frac{1}{2}t_l - i\frac{\sqrt{3}}{2}t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \end{bmatrix}$$

Παρατηρούμε ότι τα ιδιοανύσματα v_{1+}^{\rightarrow} και v_{-1+}^{\rightarrow} είναι μιγαδικά συζυγή και αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοενέργεια $E_{1+} = E_{-1+} = \sqrt{t_s^2 + t_l^2} - t_s t_l$, άρα κάθε γραμμικός συνδυασμός τους θα είναι επίσης ιδιοάνυσμα της ίδιας ιδιοενέργειας. Για να είναι τα ιδιοανύσματα πραγματικά, επιλέγουμε τον γραμμικό συνδυασμό τους να είναι:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{v_{1+,-1+}'} &= \frac{v_{1+}^{\rightarrow} + v_{-1+}^{\rightarrow}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \overrightarrow{v_{1+,-1+}'} = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{bmatrix} -1 \\ \frac{-t_s - t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ -1 \\ \frac{-t_s + 2t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ 2 \\ \frac{2t_s - t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \end{bmatrix} \\ \overrightarrow{v_{1+,-1+}''} &= \frac{i v_{1+}^{\rightarrow} - i v_{-1+}^{\rightarrow}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \overrightarrow{v_{1+,-1+}''} = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{bmatrix} -\sqrt{3} \\ \frac{-\sqrt{3}(t_s - t_l)}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ \sqrt{3} \\ \frac{\sqrt{3}t_s}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \\ 0 \\ \frac{-\sqrt{3}t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

και επιλέγουμε αυτά για τις ενέργειες E_{1+} και E_{-1+} αντίστοιχα.

- Για την $E_{0+} = -t_s - t_l = 5.84 \text{ eV}$:

$$\begin{bmatrix} -E_{0+} & t_s + t_l \\ t_s + t_l & -E_{0+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow (t_s + t_l)a + (t_s + t_l)b = 0 \Rightarrow a = -b$$

Άρα, $v_{0+}^{\rightarrow} = a \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$. Από την σχέση κανονικοποίησης (3.19) προκύπτει: $|a|^2 = \frac{1}{6}$

και διαλέγουμε $a = -b = \frac{1}{\sqrt{6}}$. Τελικά είναι:

$$v_{0+}^{\rightarrow} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

Τα 6 ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα 6 ατομικά τροχιακά p_x θα καταλάβουν τις 3 χαμηλότερες στάθμες, δηλαδή την E_{0-} και την $E_{1-} = E_{-1-}$ (όλες πλήρως, με 2 ηλεκτρόνια). Συνεπώς, η HOMO στάθμη είναι η $E_{1-} = E_{-1-}$ και η LUMO στάθμη η $E_{1+} = E_{-1+}$. Η πρώτη διεγερμένη κατάσταση θα εμφανιστεί όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από τη στάθμη HOMO στην στάθμη LUMO. Η απαιτούμενη ενέργεια για την διέγερση αυτή θα είναι $\Delta E \approx 5.84$ eV.

3.4.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Η γενική λύση του προβλήματος ιδιοτιμών - ιδιοσυναρτήσεων της Χαμιλτονιανής, όπως προσδιορίστηκε στην ενότητα (2.3.1), θα δίνεται από την σχέση (2.14). Στην περίπτωση που εξετάζουμε η γενική λύση μπορεί να γραφτεί ως:

$$\begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \\ A_4(t) \\ A_5(t) \\ A_6(t) \end{bmatrix} = \sigma_1 v_{0-} \vec{e}^{-\frac{i}{\hbar}(t_s+t_l)t} + \overset{\rightarrow}{\sigma_2 v_{1-, -1-}} e^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_s t_l}t} + \overset{\rightarrow}{\sigma_3 v_{1-, -1-}''} e^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_s t_l}t} + \overset{\rightarrow}{\sigma_4 v_{1+, -1+}'} e^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_s t_l}t} + \overset{\rightarrow}{\sigma_5 v_{1+, -1+}''} e^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_s t_l}t} + \sigma_6 v_{0+} \vec{e}^{\frac{i}{\hbar}(t_s+t_l)t} \quad (3.20)$$

Θεωρούμε αρχική τοποθέτηση του φορέα στο 1ο άτομο άνθρακα, άρα για $t = 0$ η (3.20) γίνεται:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \sigma_1 v_{0-} \vec{e} + \overset{\rightarrow}{\sigma_2 v_{1-, -1-}'} + \overset{\rightarrow}{\sigma_3 v_{1-, -1-}''} + \overset{\rightarrow}{\sigma_4 v_{1+, -1+}'} + \overset{\rightarrow}{\sigma_5 v_{1+, -1+}''} + \sigma_6 v_{0+} \vec{e}$$

Από την επίλυση του συστήματος εξισώσεων που προκύπτει βρίσκουμε:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 = \sigma_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \sigma_2 = \sigma_4 = -\frac{1}{2\sqrt{3}} \\ \sigma_3 = \sigma_5 = -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

Μετά και την επίλυση του συστήματος (3.21) μπορούμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο j -οστό άτομο άνθρακα της αλυσίδας, $|A_j(t)|^2$ και την μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο άτομο άνθρακα j , $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$. Αναλυτικότερα:

- $A_1(t) = \frac{1}{3} \cos\left(\frac{(t_s+t_l)}{\hbar}t\right) + \frac{2}{3} \cos\left(\frac{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right)$, οπότε:

$$\begin{aligned} |A_1(t)|^2 &= \frac{5}{18} + \frac{2}{9} \cos\left(-\frac{t_s+t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right) + \\ &\quad + \frac{2}{9} \cos\left(\frac{-t_s-t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right) + \\ &\quad + \frac{1}{18} \cos\left(-\frac{2(t_s+t_l)}{\hbar}t\right) + \frac{2}{9} \cos\left(\frac{2\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right) \end{aligned}$$

- $A_2(t) = -\frac{i}{3} \left[\sin\left(\frac{(t_s+t_l)}{\hbar}t\right) + \frac{(2t_s-t_l)}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \sin\left(\frac{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right) \right]$, οπότε:

$$\begin{aligned} |A_2(t)|^2 &= \frac{1}{18} \left[\left(\frac{2t_s-t_l}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \right)^2 + 1 \right] - \frac{1}{18} \cos\left(-\frac{2(t_s+t_l)}{\hbar}t\right) - \\ &\quad - \frac{1}{18} \left(\frac{2t_s-t_l}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \right)^2 \cos\left(\frac{2\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right) - \\ &\quad - \frac{2t_s-t_l}{9\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \cos\left(-\frac{t_s+t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right) + \\ &\quad + \frac{2t_s-t_l}{9\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \cos\left(\frac{-t_s-t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right) \end{aligned}$$

- $A_3(t) = A_5(t) = \frac{1}{3} \cos\left(\frac{(t_s+t_l)}{\hbar}t\right) - \frac{1}{3} \cos\left(\frac{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right)$, οπότε:

$$\begin{aligned} |A_3(t)|^2 &= |A_5(t)|^2 = \frac{1}{9} - \frac{1}{9} \cos\left(-\frac{t_s+t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right) - \\ &\quad - \frac{1}{9} \cos\left(\frac{-t_s-t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right) + \\ &\quad + \frac{1}{18} \cos\left(-\frac{2(t_s+t_l)}{\hbar}t\right) + \frac{1}{18} \cos\left(\frac{2\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}{\hbar}t\right) \end{aligned}$$

$$\bullet A_4(t) = -\frac{i}{3} \left[\sin \left(\frac{(t_s+t_l)t}{\hbar} \right) - \frac{(t_s+t_l)}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \sin \left(\frac{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}t}{\hbar} \right) \right], \text{ οπότε:}$$

$$\begin{aligned} |A_4(t)|^2 &= \frac{1}{18} \left[\left(\frac{t_s+t_l}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \right)^2 + 1 \right] - \frac{1}{18} \cos \left(-\frac{2(t_s+t_l)t}{\hbar} \right) - \\ &\quad - \frac{1}{18} \left(\frac{t_s+t_l}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \right)^2 \cos \left(\frac{2\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}t}{\hbar} \right) + \\ &\quad + \frac{t_s+t_l}{9\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \cos \left(-\frac{t_s+t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}t}{\hbar} \right) - \\ &\quad - \frac{t_s+t_l}{9\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \cos \left(\frac{-t_s-t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}t}{\hbar} \right) \end{aligned}$$

$$\bullet A_6(t) = -\frac{i}{3} \left[\sin \left(\frac{(t_s+t_l)t}{\hbar} \right) - \frac{(t_s-2t_l)}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \sin \left(\frac{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}t}{\hbar} \right) \right], \text{ οπότε:}$$

$$\begin{aligned} |A_6(t)|^2 &= \frac{1}{18} \left[\left(\frac{t_s-2t_l}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \right)^2 + 1 \right] - \frac{1}{18} \cos \left(-\frac{2(t_s+t_l)t}{\hbar} \right) - \\ &\quad - \frac{1}{18} \left(\frac{t_s-2t_l}{\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \right)^2 \cos \left(\frac{2\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}t}{\hbar} \right) + \\ &\quad + \frac{t_s-2t_l}{9\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \cos \left(-\frac{t_s+t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}t}{\hbar} \right) - \\ &\quad - \frac{t_s-2t_l}{9\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} \cos \left(\frac{-t_s-t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}t}{\hbar} \right) \end{aligned}$$

Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται τέσσερις περιόδοι ταλάντωσης του επιπλέον φορέα μέσα στην αλυσίδα άνθρακα. Για $t_s < t_l < 0$, είναι:

$$\begin{aligned} T_A &= \frac{2\pi\hbar}{2|t_s+t_l|} = \frac{\hbar}{2|t_s+t_l|}, & T_B &= \frac{2\pi\hbar}{2\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} = \frac{\hbar}{2\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}, \\ T_C &= \frac{2\pi\hbar}{|t_s+t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}|} = \frac{\hbar}{|t_s+t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}|}, \\ T_D &= \frac{2\pi\hbar}{-t_s-t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}} = \frac{\hbar}{-t_s-t_l+\sqrt{t_s^2+t_l^2-t_st_l}}. \end{aligned}$$

Οι τέσσερις περίοδοι που εμπλέκονται δεν συνδέονται μεταξύ τους με ρητές σχέσεις, οπότε η κίνηση δεν είναι περιοδική. Όμως, για τον υπολογιστή υπάρχει περιοδική κίνηση όπου όλα τα άτομα άνθρακα θα ταλαντώνονται με την ίδια περίοδο $T = \text{ΕΚΠ}(T_A, T_B, T_C, T_D)$. Συνεπώς, στο όριο που $t \rightarrow \infty$:

- $\langle |A_1(t)|^2 \rangle = \frac{5}{18} = 0.277^-$
- $\langle |A_2(t)|^2 \rangle = \frac{1}{18} \left[\left(\frac{2t_s - t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \right)^2 + 1 \right] \approx 0.1205$
- $\langle |A_3(t)|^2 \rangle = \langle |A_5(t)|^2 \rangle = \frac{1}{9} = 0.111^-$
- $\langle |A_4(t)|^2 \rangle = \frac{1}{18} \left[\left(\frac{t_s + t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \right)^2 + 1 \right] \approx 0.2773$
- $\langle |A_6(t)|^2 \rangle = \frac{1}{18} \left[\left(\frac{t_s - 2t_l}{\sqrt{t_s^2 + t_l^2 - t_s t_l}} \right)^2 + 1 \right] \approx 0.1022$

Στην ενότητα (2.4.3) αναφέραμε ότι εάν δεν υπάρχει εκφυλισμός η μέση πιθανότητα θα δίνεται από την σχέση (2.29). Στην περίπτωση αυτή έχουμε εκφυλισμό και βλέπουμε ότι όντως η σχέση αυτή δεν ισχύει καθώς προκύπτει :

- $\langle |A_1(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^6 \sigma_k^2 v_{1k}^2 = 0.1944 \neq 0.277$
- $\langle |A_2(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^6 \sigma_k^2 v_{2k}^2 = 0.1115 \neq 0.1205$
- $\langle |A_3(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^6 \sigma_k^2 v_{3k}^2 = 0.1944 \neq 0.111$
- $\langle |A_4(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^6 \sigma_k^2 v_{4k}^2 = 0.1993 \neq 0.2773$
- $\langle |A_5(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^6 \sigma_k^2 v_{5k}^2 = 0.111$
- $\langle |A_6(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^6 \sigma_k^2 v_{6k}^2 = 0.1901 \neq 0.1022$

Κεφάλαιο 4

Κουμουλενικές καρβύνες

4.1 Ο πίνακας της Χαμιλτονιανής - Ιδιοφάσμα

Οι κουμουλενικές καρβύνες, από μαθηματική άποψη, είναι παρόμοιες με τα πολυμερή τύπου α', τα οποία εξετάζονται στην αναφορά [19]. Ο πίνακας της Χαμιλτονιανής είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος ομοιόμορφος πίνακας τάξης N , της μορφής:

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon & t & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ t & \epsilon & t & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t & \epsilon & t \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t & \epsilon \end{bmatrix}$$

με ιδιοτιμές

$$E_k = \epsilon + 2t \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right),$$

όπου $k = 1, 2, \dots, N$.

Όλες οι ιδιοτιμές είναι πραγματικές και διακριτές (μη εκφυλισμένες) αφού ο πίνακας είναι συμμετρικός ($H = H^T$). Επίσης, όλες οι ιδιοτιμές είναι συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια ϵ . Επιπλέον, για περιττά N , στις ιδιοτιμές περιλαμβάνεται η "τετριμμένη" ιδιοτιμή ($= \epsilon$). Όλες οι ιδιοτιμές βρίσκονται στο διάστημα $[\epsilon - 2|t|, \epsilon + 2|t|]$. Το ιδιοφάσμα των κουμουλενικών καρβυνών φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Το στοιχείο j του ιδιοανύσματος k δίνεται από τη σχέση:

$$u_{jk} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{jk\pi}{N+1}\right),$$

όπου $k = 1, 2, \dots, N$ και $j = 1, 2, \dots, N$.

Εφόσον τα u_{jk} δεν εξαρτώνται από το ϵ ή το t , τότε, για κάθε k , η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε ένα συγκεκριμένο άτομο άνθρακα j , $|u_{jk}|^2$ επίσης δεν εξαρτάται από το ϵ ή το t . Αυτή η ιδιότητα διατηρείται στην χρονοεξαρτώμενη περίπτωση και μπορεί να ονομαστεί *φασματική ανεξαρτησία (eigenspectrum independence)* [19] των πιθανοτήτων παρουσίας του φορέα σε κάθε θέση. Επειδή $\sin\left(\frac{(N-j+1)k\pi}{N+1}\right) = \pm \sin\left(\frac{jk\pi}{N+1}\right)$, είναι επακόλουθο ότι όλες οι ιδιοκαταστάσεις k , $|u_{jk}|^2$ είναι παλινδρομικές, δηλαδή η πιθανότητα κατάληψης του j -οστού ατόμου άνθρακα είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης του $(N-j+1)$ -οστού ατόμου άνθρακα. Αυτή η ιδιότητα επίσης διατηρείται στην χρονοεξαρτώμενη περίπτωση και μπορεί να ονομαστεί *παλινδρομικότητα (palindromicity)* [19].

Σε μία αλυσίδα στην οποία εφαρμόζουμε κυκλικές περιοδικές συνθήκες, θα είναι $H(1, N) = t_{1,N} = H(N, 1) = t_{N,1} \neq 0$. Για κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος ομοιόμορφος πίνακας τάξης N με δύο "διαταραγμένες γωνίες", της μορφής:

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon & t & 0 & \cdots & 0 & 0 & t \\ t & \epsilon & t & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t & \epsilon & t \\ t & 0 & 0 & \cdots & 0 & t & \epsilon \end{bmatrix}$$

με ιδιοτιμές

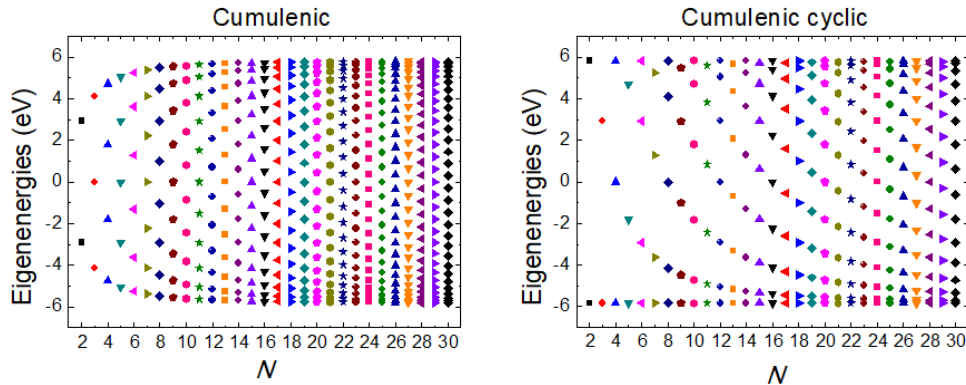
$$E_k = \epsilon + 2t \cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right),$$

όπου $k = 1, 2, \dots, N$.

Γενικά, δεν είναι όλες οι ιδιοτιμές διακριτές καθώς υπάρχουν εκφυλισμοί. Ο αριθμός των διακριτών ιδιοτιμών είναι $M = \frac{N+1}{2}$ για N περιττό και $M = \frac{N+2}{2}$ για N άρτιο. Το ιδιοφάσμα των κυκλικών κουμουλενικών καρβυνών φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Το στοιχείο j του ιδιοανύσματος k δίνεται από τη σχέση:

$$u_{jk} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left(\frac{ij2k\pi}{N}\right),$$

όπου $k = 1, 2, \dots, N$ και $j = 1, 2, \dots, N$. Εφόσον τα $|u_{jk}|^2 = \frac{1}{N}$, για κάθε ιδιοκατάσταση k , η πιθανότητα κατάληψης είναι ίδια για όλα τα άτομα άνθρακα.



Σχήμα 4.1 Τα ιδιοφάσματα των κουμουλενικών (αριστερά) και κυκλικών κουμουλενικών (δεξιά) καρβυνών.

4.2 Πυκνότητα καταστάσεων

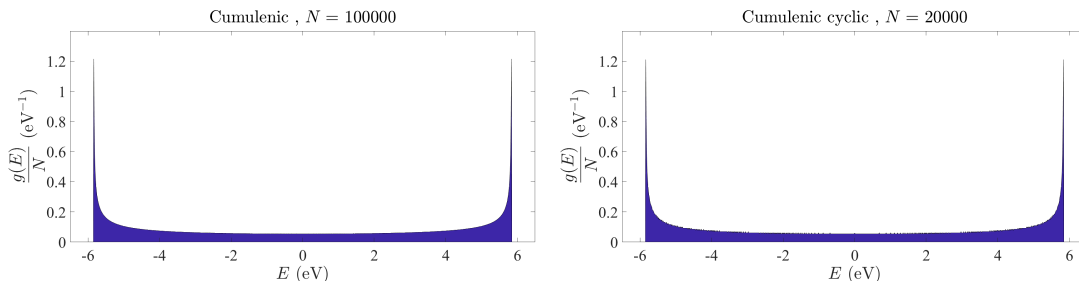
Τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων (DOS) για κουμουλενικές και κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν, ταυτίζονται με αυτά που απορρέουν από την μελέτη των αντίστοιχων ιδιοφασμάτων. Συγκεκριμένα, οι ενέργειες είναι συμμετρικές ως προς την επιτόπια ενέργεια στο άτομο του άνθρακα $\epsilon = 0$, η οποία συμπεριλαμβάνεται στις τιμές τους, ενώ ανήκουν στο διάστημα $[\epsilon - 2|t|, \epsilon + 2|t|]$. Επιπλέον, οι ζώνες δεν διαχωρίζονται σε υποζώνες, άρα δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ υποζωνών. Επίσης, το $|2p_x\rangle$ τροχιακό του κάθε ατόμου άνθρακα έχει 1 ηλεκτρόνιο. Είναι δηλαδή μισογεμάτο, οπότε και η ζώνη που προκύπτει από N τέτοια τροχιακά είναι μισογεμάτη. Άρα, δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ κατειλημμένων και άδειων ενεργειακών καταστάσεων σε θερμοκρασία 0K, οπότε έχουμε μεταλλική συμπεριφορά. Τέλος, στα όρια των ζωνών οι DOS αποκλίνουν και εμφανίζονται ασυνέχειες Van Hove.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα DOS βλέπουμε ότι, για πολύ μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα N είναι πρακτικά ίδια για κυκλικές και μη κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες. Στο όριο μεγάλου N , η πυκνότητα καταστάσεων κουμουλενικών καρβυνών δίνεται από την έκφραση [2]:

$$g(E_k) = \frac{N}{\pi \sqrt{4t^2 - (E_k - \epsilon)^2}}.$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι, το μήκος παραμονής (*persistence length*) των καρβυνών είναι περίπου 14 nm σε θερμοκρασία δωματίου [20]. Επομένως, 14 nm/ 0.13 nm (τυπικό μήκος ομοιοπολικού δεσμού) σημαίνει περίπου 100 άτομα άνθρακα στην αλυσίδα. Οπότε, το $N = 10^4$ - 10^5 άτομα άνθρακα που χρησιμοποιούμε για την πυκνότητα καταστάσεων

γίνεται μόνο για παραστατικούς λόγους, υποθέτοντας ότι μπορούμε να έχουμε τόσο μακριές ατομικές αλυσίδες άνθρακα.



Σχήμα 4.2 Πυκνότητες καταστάσεων κουμουλενικών καρβυνών (αριστερά), με αριθμό ατόμων άνθρακα $N = 10^5$ και κυκλικών κουμουλενικών καρβυνών (δεξιά), με αριθμό ατόμων άνθρακα $N = 2 \cdot 10^4$.

4.3 Μέσες χρονικά πιθανότητες

Στην περίπτωση των κουμουλενικών καρβυνών, οι μέσες πιθανότητες $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$ διατηρούν τις ιδιότητες των ιδιοανυσμάτων u_{jk} . Οι ιδιότητες αυτές έχουν αναλυθεί στην αναφορά [19] διότι οι κουμουλενικές καρβύνες είναι, από μαθηματική άποψη, όμοιες με τα πολυμερή τύπου α' , τα οποία περιγράφονται στο άρθρο αυτό. Δηλαδή, οι κουμουλενικές καρβύνες είναι παλινδρομικές και δεν εξαρτώνται από την επιτόπια ενέργεια ϵ και το ολοκλήρωμα μεταφοράς t , παρά μόνο από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα N . Συνεπώς, η φασματική ανεξαρτησία και η παλινδρομικότητα του χρονοανεξάρτητου προβλήματος διατηρούνται και στο χρονοεξαρτημένο πρόβλημα.

Για αρχική συνθήκη τοποθέτησης του φορέα στο πρώτο άτομο άνθρακα, οι μέσες χρονικά πιθανότητες θα είναι:

$$\langle |A_1(t)|^2 \rangle = \langle |A_N(t)|^2 \rangle = \frac{3}{2(N+1)}, \forall N \geq 2, \quad (4.1)$$

$$\langle |A_2(t)|^2 \rangle = \dots = \langle |A_{N-1}(t)|^2 \rangle = \frac{1}{N+1}, \forall N \geq 3. \quad (4.2)$$

Γενικά, για αρχική τοποθέτηση του φορέα σε ένα συγκεκριμένο άτομο άνθρακα, παίρνουμε $\frac{1}{2(N+1)}$ επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα στο άτομο που έγινε η αρχική τοποθέτηση και στο συμμετρικό του ως προς το κέντρο της αλυσίδας. Επομένως, για N περιττό και αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό άτομο άνθρακα, αυτό το άτομο θα αποκτήσει $\frac{2}{2(N+1)}$ επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα. Άρα, αν ονομάσουμε ψ και χ τις μέσες χρονικά πιθανότητες για τα ευνοούμενα και τα υπόλοιπα άτομα άνθρακα αντίστοιχα, τότε:

$$\psi = \chi + \frac{1}{2(N+1)}$$

ή

$$\psi = \chi + \frac{2}{2(N+1)}$$

για N περιττό και αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό άτομο άνθρακα. Εφόσον το άθροισμα όλων των μέσων χρονικά πιθανοτήτων είναι 1, προκύπτει:

$$\psi = \frac{3}{2(N+1)}, \quad \chi = \frac{1}{N+1}$$

εκτός από την περίπτωση που έχουμε N περιττό και αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό άτομο άνθρακα, όπου ισχύει:

$$\psi = \frac{2}{N+1}, \quad \chi = \frac{1}{N+1}.$$

Στην περίπτωση των κυκλικών κουμουλενικών καρβυνών, το πρώτο άτομο άνθρακα αλληλεπιδρά με το τελευταίο. Για αρχική τοποθέτηση του φορέα σε ένα συγκεκριμένο άτομο άνθρακα, παίρνουμε $\frac{1}{N}$ επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα στο άτομο αυτό και στο αντιδιαμετρικό του, αν αυτό υπάρχει (δηλαδή για άρτια N). Άρα, αν ονομάσουμε ψ και χ τις μέσες χρονικά πιθανότητες για τα ευνοούμενα και τα υπόλοιπα άτομα άνθρακα αντίστοιχα, τότε:

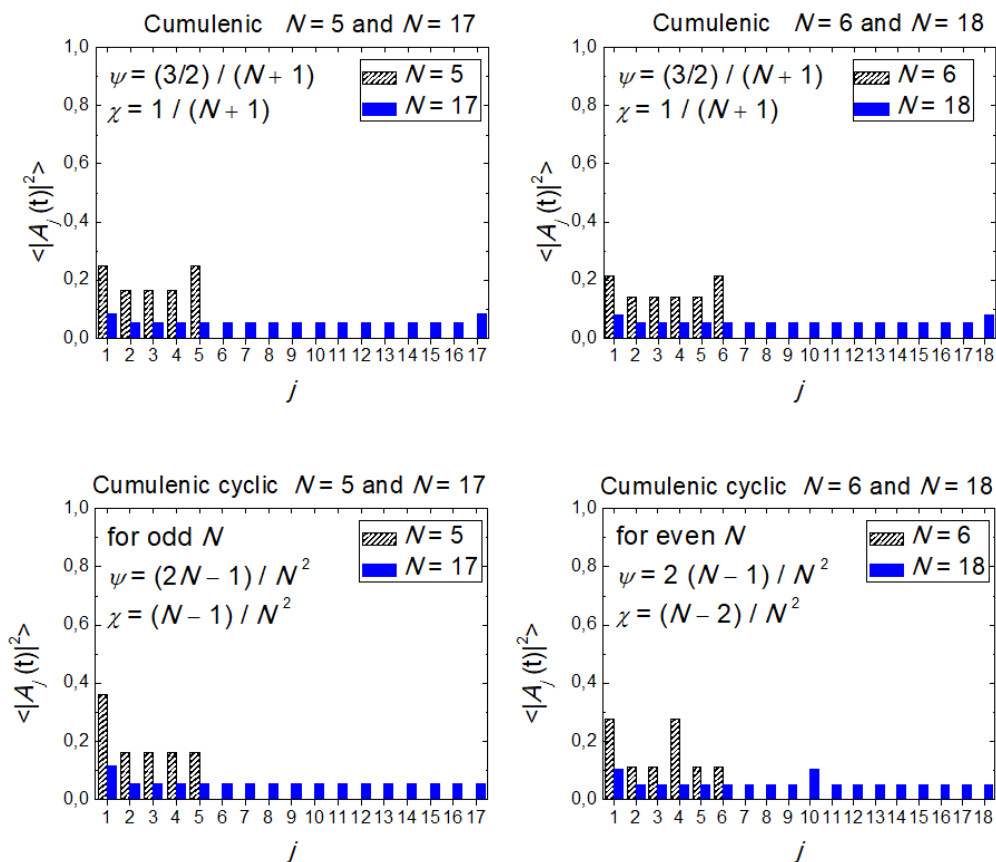
$$\psi = \chi + \frac{1}{N}.$$

Εφόσον το άθροισμα όλων των μέσων χρονικά πιθανοτήτων είναι 1, προκύπτει:

$$\psi = \frac{2(N-1)}{N^2}, \quad \chi = \frac{N-2}{N^2}, \quad \text{για άρτιο } N, \quad (4.3)$$

$$\psi = \frac{2N-1}{N^2}, \quad \chi = \frac{N-1}{N^2}, \quad \text{για περιττό } N. \quad (4.4)$$

Στο Σχήμα 4.3 φαίνονται οι μέσες πιθανότητες $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$ αν τοποθετήσουμε αρχικά τον φορέα στο πρώτο άτομο άνθρακα για κουμουλενικές (πάνω σειρά) και κυκλικές κουμουλενικές (κάτω σειρά) καρβύνες. Οι περιπτώσεις που εξετάζονται είναι για $N = 5$ και $N = 17$ στην αριστερή στήλη και για $N = 6$ και $N = 18$ στην δεξιά στήλη και ακολουθούν τις εξισώσεις (4.1, 4.2) και (4.3, 4.4).



Σχήμα 4.3 Μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε άτομο άνθρακα j για κουμουλενικές (πάνω) και κυκλικές κουμουλενικές (κάτω) καρβυνες.

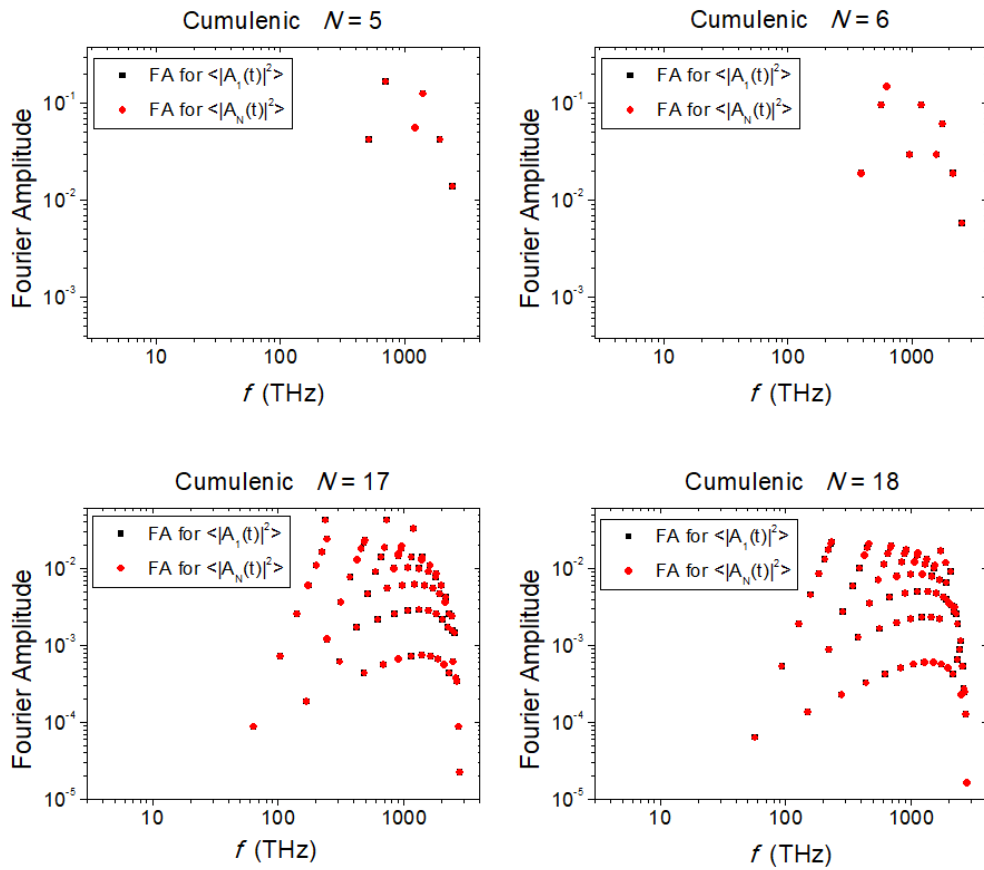
4.4 Συχνотικό περιεχόμενο

Τα διαγράμματα των φασμάτων Fourier του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα, για κουμουλενικές και κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες που αποτελούνται από $N = 5, 6, 17, 18$ άτομα άνθρακα, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.4 και στο Σχήμα 4.5 αντίστοιχα. Από την Σχέση (2.31) συμπεραίνουμε ότι αν οι ιδιοκαταστάσεις k , $|u_{jk}|^2$ είναι παλινδρομικές, δηλαδή $|u_{j,k}|^2 = |u_{N-j+1,k}|^2$, η παλινδρομικότητα αυτή επεκτείνεται και στα φάσματα Fourier, δηλαδή $|\mathcal{F}_j(f)| = |\mathcal{F}_{N-j+1}(f)|$. Από τα διαγράμματα στο Σχήμα 4.4 παρατηρούμε ότι, σε όλες τις υπό μελέτη κουμουλενικές αλυσίδες, τα φάσματα Fourier του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα ταυτίζονται. Συνεπώς, είναι παλινδρομικά, όπως ακριβώς και οι αντίστοιχες ιδιοκαταστάσεις. Αντιθέτως, από τα διαγράμματα στο Σχήμα 4.5 παρατηρούμε ότι, σε όλες τις υπό μελέτη κυκλικές κουμουλενικές αλυσίδες, τα φάσματα Fourier του πρώτου και του τελευταίου ατόμου

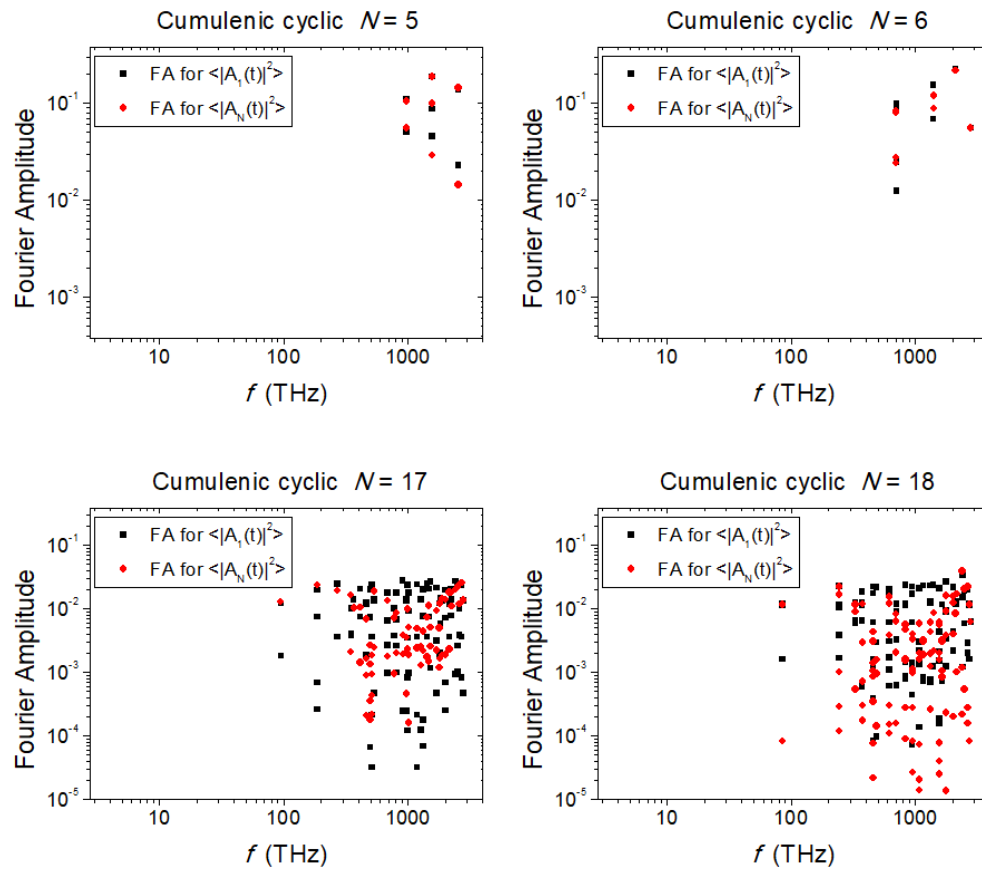
άνθρακα δεν ταυτίζονται. Συνεπώς, δεν είναι παλινδρομικά καθώς ούτε οι αντίστοιχες ιδιοκαταστάσεις είναι παλινδρομικές. Τέλος, από τα Σχήματα 4.4, 4.5, παρατηρούμε ότι το συχνотικό περιεχόμενο της μεταβίβασης ενός επιπλέον φορέα σε κουμουλενικές και κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες βρίσκεται στην περιοχή των $\approx 50\text{-}3000$ THz, δηλαδή στην περιοχή από το μέσο υπέρυθρο (mid infrared - MIR) έως το κοντινό υπεριώδες (near ultraviolet - NUV) και το υπεριώδες C (Ultraviolet C - UVC [21]) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η τιμή του άνω ορίου των φασμάτων Fourier μπορεί να προβλεφθεί ακριβώς από το ενεργειακό φάσμα μέσω της σχέσης $f_{max} = \frac{E_{max} - E_{min}}{h}$. Η μέγιστη συχνότητα που προκύπτει είναι $f_{max} \approx 2824$ THz.

Τα διαγράμματα της Σταθμισμένης Μέσης Συχνότητας (Weighted Mean Frequency - WMF) του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα N για κουμουλενικές και κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.6. Για την κουμουλενική περίπτωση, παρατηρούμε ότι η WMF ελαττώνεται με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας και παρουσιάζει παλινδρομικότητα, με την WMF του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα να ταυτίζονται. Για την κυκλική κουμουλενική περίπτωση, η WMF επίσης μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας. Παλινδρομικότητα εμφανίζουν μόνο οι περιπτώσεις με μέγεθος αλυσίδας $N = 2, 4$, ενώ σε αυτές με $N = 3, 6$ η WMF του πρώτου ατόμου άνθρακα είναι μεγαλύτερη από του τελευταίου. Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις η WMF του πρώτου ατόμου άνθρακα είναι μικρότερη από του τελευταίου.

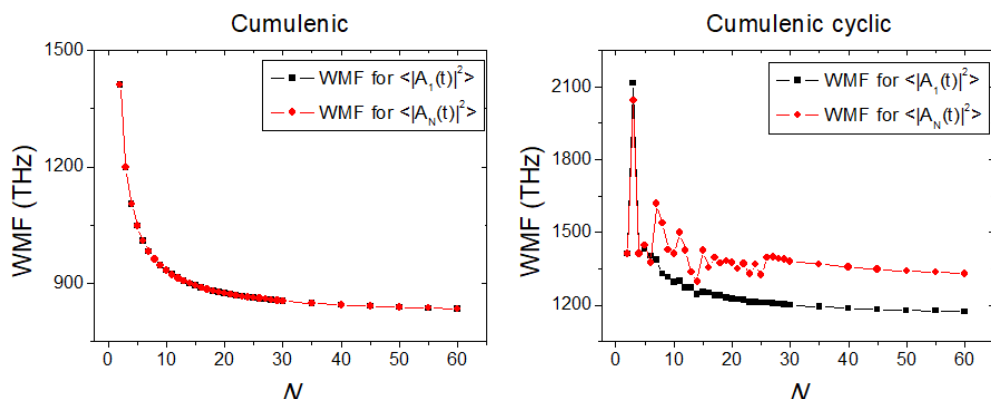
Τα διαγράμματα της Ολικής Σταθμισμένης Μέσης Συχνότητας (Total Weighted Mean Frequency - TWMF) συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα N για κουμουλενικές και κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7. Για την κουμουλενική περίπτωση, παρατηρούμε ότι η TWMF ελαττώνεται με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας, τείνοντας στη τιμή των ≈ 960 THz. Για την κυκλική κουμουλενική περίπτωση, η TWMF επίσης μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας, τείνοντας στη τιμή των ≈ 1180 THz.



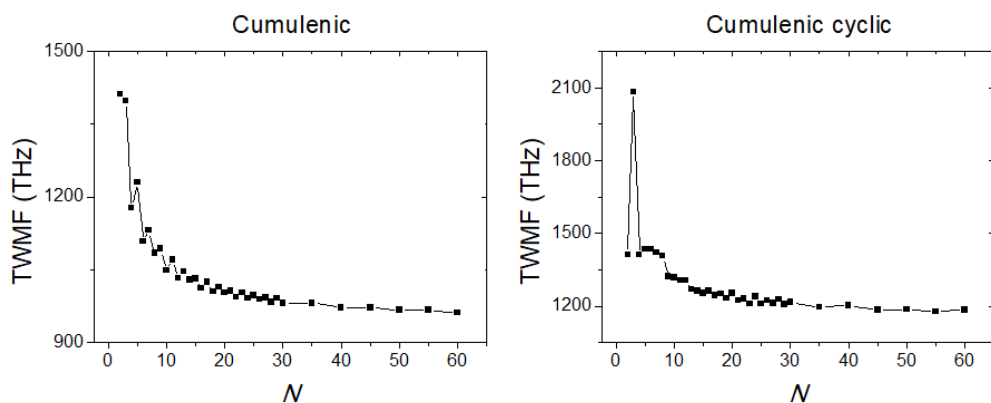
Σχήμα 4.4 Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο πρώτο και το τελευταίο άτομο άνθρακα κουμουλενικών καρβυνών.



Σχήμα 4.5 Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο πρώτο και το τελευταίο άτομο άνθρακα κυκλικών κουμουλενικών καρβυνών.



Σχήμα 4.6 Η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα, N , για κουμουλενικές (αριστερά) και κυκλικές κουμουλενικές (δεξιά) καρβύνες.



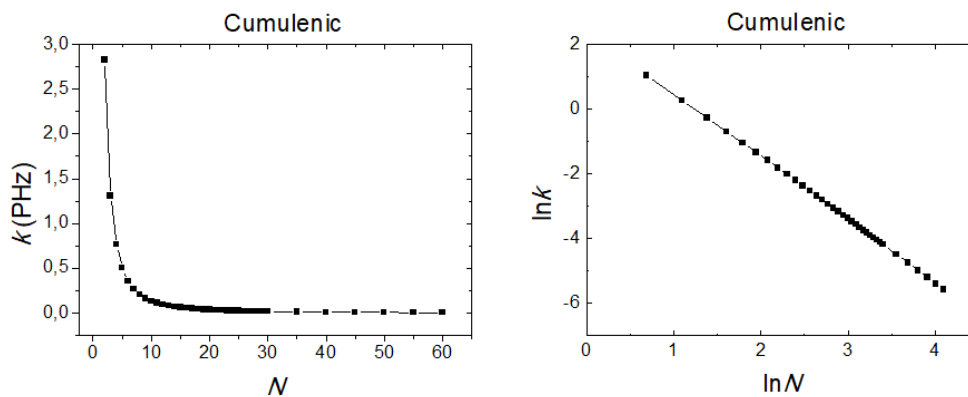
Σχήμα 4.7 Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα, N , για κουμουλενικές (αριστερά) και κυκλικές κουμουλενικές (δεξιά) καρβύνες.

4.5 Μεταβίβαση του φορέα

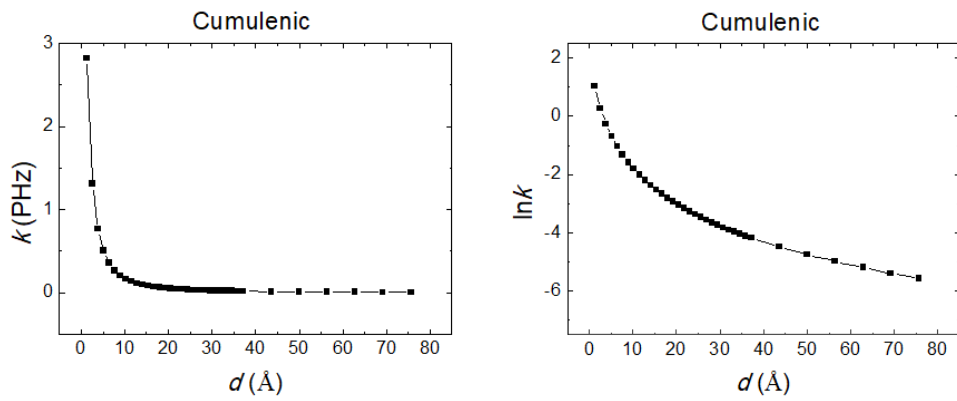
Για να μελετήσουμε τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβίβασης k εξετάζουμε την συμπεριφορά του συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα N και συναρτήσει του μήκους της ατομικής αλυσίδας άνθρακα d . Για την περίπτωση των κουμουλενικών καρβυνών, η μελέτη αυτή γίνεται μέσω των διαγραμμάτων $k = f(N)$ και $\ln k = f(\ln N)$, τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 4.8, καθώς και των διαγραμμάτων $k = f(d)$ και $\ln k = f(d)$, τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 4.9. Επίσης, για να μελετήσουμε την

ταχύτητα μεταβίβασης u εξετάζουμε την συμπεριφορά της συναρτήσεως του μήκους της ατομικής αλυσίδας άνθρακα d . Για την περίπτωση των κουμουλενικών καρβυνών, η μελέτη αυτή γίνεται μέσω του διαγράμματος $u = f(d)$, το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 4.10. Σημειώνουμε ότι, επειδή η μελέτη του μέσου ρυθμού μεταβίβασης γίνεται για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο άτομο άνθρακα της αλυσίδας και μεταβίβασης του στο N -οστό, δεν έχει νόημα η μελέτη αυτή για την περίπτωση των κυκλικών κουμουλενικών καρβυνών.

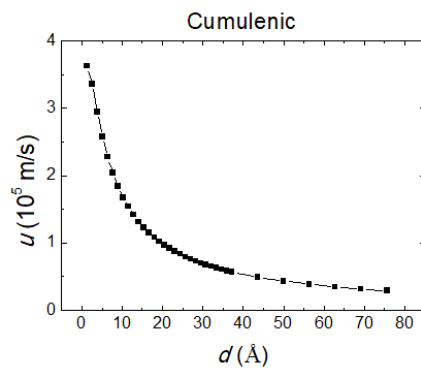
Παρατηρώντας τα διαγράμματα (4.8) και (4.9) συμπεραίνουμε ότι, σε όλες τις υπό μελέτη κουμουλενικές αλυσίδες, ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης ελαττώνεται με την αύξηση του αριθμού N και του μήκους d . Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι, όσο μεγαλύτερο το μέγεθος της αλυσίδας, τόσο πιο δύσκολη η μεταβίβαση ενός φορέα διαμέσου αυτής. Δηλαδή, λόγω της εξορισμού άμεσης εξάρτησης του d από το N , η εξάρτηση του k από αυτά είναι της ίδιας φύσης. Επίσης, στο διάγραμμα (4.8) παρατηρούμε ότι η σχέση $\ln k = f(\ln N)$ ταιριάζει πολύ καλά σε ευθεία, πράγμα αναμενόμενο, λόγω της ομοιότητας των κουμουλενικών καρβυνών με τα πολυμερή τύπου a' [19], [22]. Τέλος, από το διάγραμμα (4.10) συμπεραίνουμε ότι, σε όλες τις υπό μελέτη κουμουλενικές αλυσίδες, η ταχύτητα μεταβίβασης ελαττώνεται με την αύξηση του μήκους d . Επομένως, όσο μεγαλύτερο το μήκος της αλυσίδας, τόσο πιο αργή η μεταβίβαση ενός φορέα διαμέσου αυτής.



Σχήμα 4.8 Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης συναρτήσεως του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα N (αριστερά) και ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης συναρτήσεως του λογαρίθμου του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα N (δεξιά) για κουμουλενικές καρβύνες.



Σχήμα 4.9 Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης (αριστερά) και ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης (δεξιά) συναρτήσει του μήκους της ατομικής αλυσίδας άνθρακα d για κουμουλενικές καρβύνες.



Σχήμα 4.10 Η ταχύτητα μεταβίβασης του φορέα συναρτήσει του μήκους της ατομικής αλυσίδας άνθρακα d για κουμουλενικές καρβύνες.

Κεφάλαιο 5

Πολυυνικές καρβύνες

5.1 Ο πίνακας της Χαμιλτονιανής - Ιδιοφάσμα

Στην περίπτωση των πολυυνικών καρβυνών, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος πίνακας 2-Toeplitz τάξης N [12], ο οποίος έχει δύο μορφές ανάλογα με το αν η αλυσίδα ξεκινάει με τριπλό ή μονό δεσμό:

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon & t_s & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t_s & \epsilon & t_l & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & t_l & \epsilon & t_s & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t_s & \epsilon & t_l & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad \text{ή} \quad H = \begin{bmatrix} \epsilon & t_l & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t_l & \epsilon & t_s & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & t_s & \epsilon & t_l & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t_l & \epsilon & t_s & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix},$$

όπου στην πρώτη περίπτωση η αλυσίδα ξεκινάει με τριπλό δεσμό και στην δεύτερη με μονό. Το ιδιοφάσμα των πολυυνικών καρβυνών φαίνεται στο Σχήμα 5.1.

Για περιττά N , σύμφωνα με το άρθρο [13], οι ιδιοτιμές μπορούν να γραφούν ως :

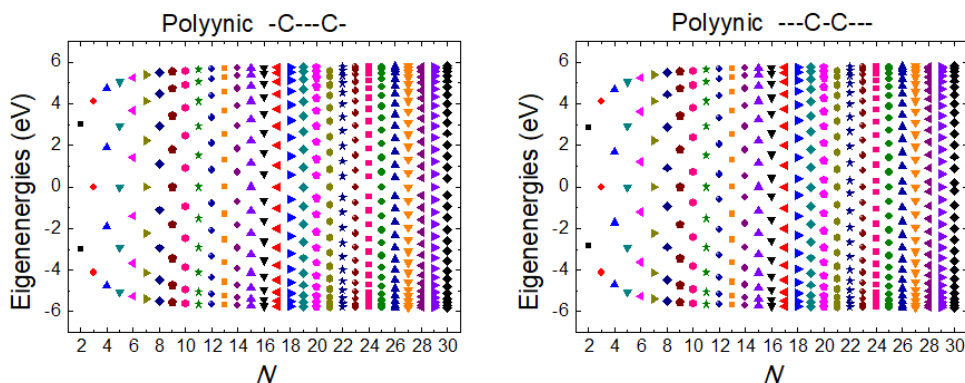
$$E_k = \begin{cases} \epsilon + \sqrt{t_s^2 + t_l^2 + 2t_s t_l \cos \theta_k}, & k = 1, \dots, m \\ \epsilon - \sqrt{t_s^2 + t_l^2 + 2t_s t_l \cos \theta_k}, & k = m + 1, \dots, 2m \\ \epsilon, & k = N \end{cases} \quad (5.1)$$

όπου

$$\theta_k = \begin{cases} \frac{2k\pi}{N+1} & k = 1, \dots, m \\ \frac{2(k-m)\pi}{N+1} & k = m + 1, \dots, 2m \end{cases}.$$

Ωστόσο, οι (5.1) ταυτίζονται με τις ιδιοτιμές που προκύπτουν στο άρθρο [12]:

$$\{E_k\} = \begin{cases} \epsilon, & \text{και} \\ \epsilon \pm \sqrt{t_s^2 + t_l^2 + 2t_s t_l \cos \left(\frac{r\pi}{m+1}\right)} \end{cases} \quad (5.2)$$



Σχήμα 5.1 Τα ιδιοφάσματα των πολυνικικών καρβύνων όταν η αλυσίδα ξεκινά με τριπλό δεσμό (αριστερά) ή μονό δεσμό (δεξιά).

όπου $m = \frac{N-1}{2}$ και $r = 1, 2, \dots, m$. Συνεπώς, το ιδιοφάσμα των πολυνικικών καρβύνων για περιττά N προσδιορίζεται από την (5.2). Προκύπτει ότι όλες οι ιδιοτιμές είναι πραγματικές, διακριτές (μη εκφυλισμένες), συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια ϵ , περιλαμβάνουν την “τετριμμένη” ιδιοτιμή ($= \epsilon$) και ανήκουν στο διάστημα $[\epsilon - \sqrt{t_s^2 + t_l^2 + 2|t_s t_l|}, \epsilon + \sqrt{t_s^2 + t_l^2 + 2|t_s t_l|}]$. Για πολυνικές αλυσίδες με N περιττό, το πλήθος των παραμέτρων μεταπήδησης t_s και t_l είναι ίσο, οπότε για τις ίδιες παραμέτρους ϵ, t_s, t_l , το σύνολο των ιδιοτιμών E_k παραμένει το ίδιο αν αλλάξουμε την αλληλουχία των ατόμων άνθρακα, δηλαδή $E_k(\dots - C \equiv C - \dots) = E_k(\dots \equiv C - C \equiv \dots)$, δηλαδή οι αλυσίδες είναι ενεργειακά ισοδύναμες ανεξάρτητα με την τάξη δεσμού που ξεκινάνε.

Για άρτια N αντίθετως, το πλήθος των παραμέτρων μεταπήδησης t_s και t_l δεν είναι ίσο και λόγω αυτής της πολυπλοκότητας δεν έχει βρεθεί κάποια κλειστή αναλυτική λύση στη βιβλιογραφία. Ωστόσο, μία αναλυτική συνταγή για την εύρεση των ιδιοτιμών υπάρχει στο άρθρο [12] και περιγράφεται στην παράγραφο (2.4.1). Από την αριθμητική επίλυση του προβλήματος και την μελέτη των ιδιοφασμάτων, συμπεραίνουμε ότι όλες οι ιδιοτιμές είναι διακριτές, συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια ϵ και ανήκουν στο ίδιο διάστημα με τις ιδιοτιμές για περιττά N , δηλαδή στο $[\epsilon - \sqrt{t_s^2 + t_l^2 + 2|t_s t_l|}, \epsilon + \sqrt{t_s^2 + t_l^2 + 2|t_s t_l|}]$.

Συνοψίζοντας, στην περίπτωση περιττών N , υπάρχει αναλυτική λύση σε κλειστή μορφή (“τύπος”), ενώ στην περίπτωση άρτιων N , δεν υπάρχει αναλυτική λύση σε κλειστή μορφή, μέχρι στιγμής, εξ όσων γνωρίζουμε.

Όσον αφορά τα ιδιοανύσματα των πολυνικικών καρβύνων, για περιττά N , αναλυτικές εκφράσεις των ιδιοανυσμάτων βρίσκονται στο άρθρο [13]. Προκύπτει ότι τα ιδιοανύσματα έχουν τις ιδιότητες $|u_{jk}(\dots - C \equiv C - \dots)| = |u_{(N-j+1)k}(\dots \equiv C - C \equiv \dots)|$ και $|u_{jk}(\dots - C \equiv C - \dots)| = |u_{j(N-k+1)}(\dots - C \equiv C - \dots)|$. Τα ιδιοανύσματα u_{jk} εξαρτώνται από τα t_s και t_l , συνεπώς για κάθε k , η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε κά-

ποιο άτομο άνθρακα j , $|u_{jk}|^2$, επίσης εξαρτάται από τα t_s και t_l . Επομένως, σε αντίθεση με τις κουμουλενικές καρβύνες, υπάρχει μερική φασματική εξάρτηση των πιθανοτήτων παρουσίας του φορέα σε ένα συγκεκριμένο άτομο άνθρακα, δηλαδή εξάρτηση από τις παραμέτρους μεταπήδησης αλλά όχι από τις επιτόπιες ενέργειες οι οποίες, άλλωστε, είναι ίσες. Ακόμα, για περιττά N , τα $|u_{jk}|^2$ είναι παλινδρομικά μόνο για τα άρτια j , ιδιότητα που διατηρείται και στην χρονοεξαρτώμενη περίπτωση. Αντίθετα, για άρτια N , δεν έχει βρεθεί κάποια κλειστή αναλυτική λύση (“τύπος”) για τα ιδιοανύσματα τους στη βιβλιογραφία. Από τα αριθμητικά αποτελέσματα προκύπτει ότι, τα $|u_{jk}|^2$ είναι παλινδρομικά για όλα τα j και η ιδιότητα αυτή διατηρείται στην χρονοεξαρτώμενη περίπτωση. Συνεπώς, υπάρχει παλινδρομικότητα για άρτια N και μερική παλινδρομικότητα για περιττά N .

Σε μία κυκλική πολυυνική αλυσίδα, θα είναι $H(1, N) = t_{1,N} = H(N, 1) = t_{N,1} \neq 0$. Για άρτια N , θεωρούμε $H(1, N) = H(N, 1) = t_l$ (απλού δεσμού), αν η αλυσίδα ξεκινά με τριπλό δεσμό (t_s) (π.χ. $-C \equiv C - C \equiv C-$), ενώ, θεωρούμε $H(1, N) = H(N, 1) = t_s$ (τριπλού δεσμού), αν η αλυσίδα ξεκινά με μονό δεσμό (t_l) (π.χ. $\equiv C - C \equiv C - C \equiv$). Για περιττά N , υπάρχει αντιγνωμία γιατί το είδος του δεσμού που επιθυμεί ο πρώτος άνθρακας για να συνδεθεί με τον τελευταίο δεν είναι ίδιο με το είδος του δεσμού που επιθυμεί ο τελευταίος για να συνδεθεί με τον πρώτο (π.χ. $\equiv C - C \equiv C-$ ή $-C \equiv C - C \equiv$). Οπότε, συμβιβάζομαστε θεωρώντας ότι $H(1, N) = H(N, 1) = t$, δηλαδή θεωρούμε το μήκος του δεσμού ούτε κοντό πολυυνικό, ούτε μακρύ πολυυνικό, αλλά κουμουλενικό. Για κυκλικές πολυυνικές καρβύνες, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος πίνακας 2-Toeplitz τάξης N [12] με δύο “διαταραγμένες γωνίες”, ο οποίος έχει τις 4 δυνατές παρακάτω μορφές:

- Όταν η αλυσίδα ξεκινάει με τριπλό δεσμό:

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon & t_s & 0 & \cdots & 0 & 0 & t_l \\ t_s & \epsilon & t_l & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t_l & \epsilon & t_s \\ t_l & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_s & \epsilon \end{bmatrix} \quad \text{ή} \quad H = \begin{bmatrix} \epsilon & t_s & 0 & \cdots & 0 & 0 & t \\ t_s & \epsilon & t_l & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t_s & \epsilon & t_l \\ t & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_l & \epsilon \end{bmatrix},$$

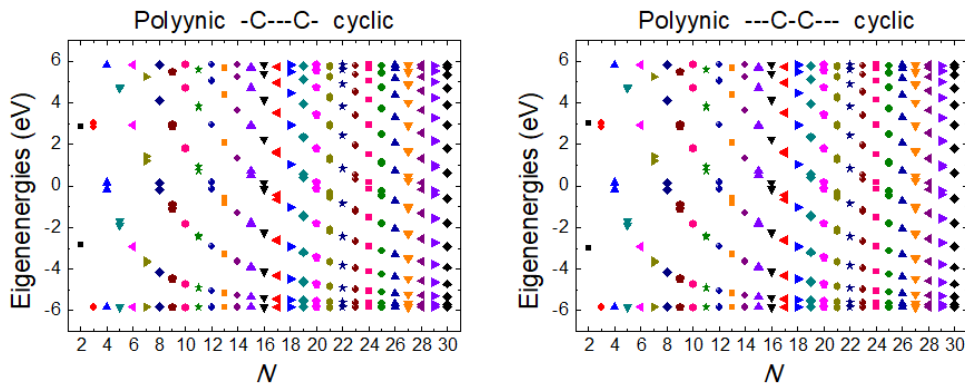
όπου στην πρώτη περίπτωση N άρτιο και στη δεύτερη περίπτωση N περιττό.

- Όταν η αλυσίδα ξεκινάει με μονό δεσμό:

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon & t_l & 0 & \cdots & 0 & 0 & t_s \\ t_l & \epsilon & t_s & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t_s & \epsilon & t_l \\ t_s & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_l & \epsilon \end{bmatrix} \quad \text{ή} \quad H = \begin{bmatrix} \epsilon & t_l & 0 & \cdots & 0 & 0 & t \\ t_l & \epsilon & t_s & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t_l & \epsilon & t_s \\ t & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_s & \epsilon \end{bmatrix},$$

όπου στην πρώτη περίπτωση N άρτιο και στη δεύτερη περίπτωση N περιττό.

Το ιδιοφάσμα των κυκλικών πολυπυκνών καρβυνών φαίνεται στο Σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2 Τα ιδιοφάσματα των κυκλικών πολυπυκνών καρβυνών όταν η αλυσίδα ξεκινά με τριπλό δεσμό (αριστερά) ή μονό δεσμό (δεξιά).

Για N άρτιο, υπάρχουν αναλυτικές λύσεις, οι οποίες προκύπτουν σχετικά εύκολα, επειδή η μοριακή κυματοσυνάρτηση της αλυσίδας γράφεται ως:

$$\begin{aligned}
 |\psi\rangle &= ae^{i\phi}|p_x^1\rangle + be^{i\phi}|p_x^2\rangle + \\
 &\quad ae^{i2\phi}|p_x^3\rangle + be^{i2\phi}|p_x^4\rangle + \\
 &\quad \dots \\
 &\quad ae^{i\frac{N}{2}\phi}|p_x^{N-1}\rangle + be^{i\frac{N}{2}\phi}|p_x^N\rangle.
 \end{aligned}$$

Οπότε, κάνοντας πράξεις σύμφωνα με τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στους αναλυτικούς υπολογισμούς του Κεφαλαίου 3, οι ιδιοτιμές θα δίνονται από την σχέση:

$$E_{\pm} = \pm \sqrt{t_s^2 + t_l^2 + 2t_s t_l \cos \phi},$$

με $\phi = \frac{4\pi n}{N}$, όπου n ακέραιος. Για να είμαστε στην 1η ζώνη Brillouin, επειδή $k = \frac{2\pi n}{Na}$, όπου $a = d_s + d_l$, θα πρέπει $n = 0, \pm 1, \dots, \pm(\frac{N}{4} - 1), +\frac{N}{4}$.

Συμπεραίνουμε ότι και στις δύο περιπτώσεις οι ιδιοτιμές είναι ίδιες (για $N \geq 3$). Για περιττά N δεν υπάρχουν εκφυλισμοί, ενώ για άρτια N υπάρχουν εκφυλισμοί και οι ιδιοτιμές είναι συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια ϵ . Ο αριθμός των διακριτών ιδιοτιμών είναι $M = N - 2[\frac{N-2}{4}]$ για άρτια N και $M = N$ για περιττά N , όπου $[x]$ το ακέραιο μέρος του x [19].

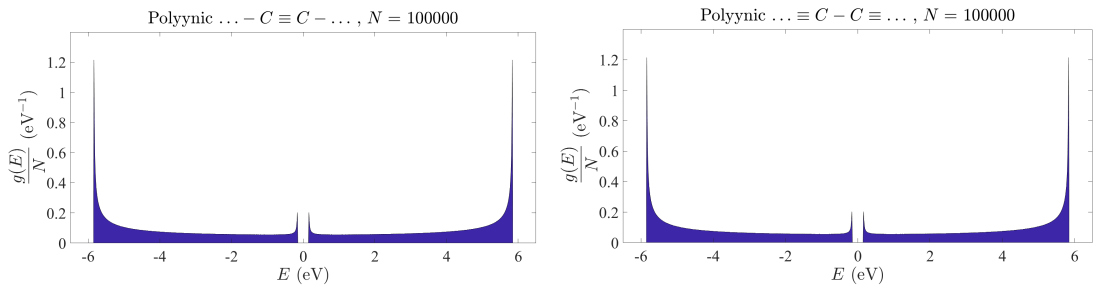
5.2 Πυκνότητα καταστάσεων

Τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων (DOS) για πολυνικές και κυκλικές πολυνικές καρβύνες παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3 και στο Σχήμα 5.4 αντίστοιχα. Οι ενέργειες είναι συμμετρικές ως προς την επιτόπια ενέργεια στο άτομο του άνθρακα $\epsilon = 0$ ενώ ανήκουν στο διάστημα $\left[\epsilon - \sqrt{t_s^2 + t_l^2 + 2|t_s t_l|}, \epsilon + \sqrt{t_s^2 + t_l^2 + 2|t_s t_l|} \right]$. Επιπλέον, οι ζώνες διαχωρίζονται σε υποζώνες, με ενεργειακό χάσμα $E_g \approx 0.32$ eV, γεγονός που επιβεβαιώνει την ημιαγωγική συμπεριφορά των πολυνικών καρβυνών. Η τιμή αυτή του ενεργειακού χάσματος βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την τιμή που αναφέρεται στο άρθρο [11] από όπου παίρνουμε τις τιμές για τα μήκη των δεσμών. Τέλος, στα όρια των ζωνών οι DOS αποκλίνουν και εμφανίζονται ασυνέχειες Van Hove.

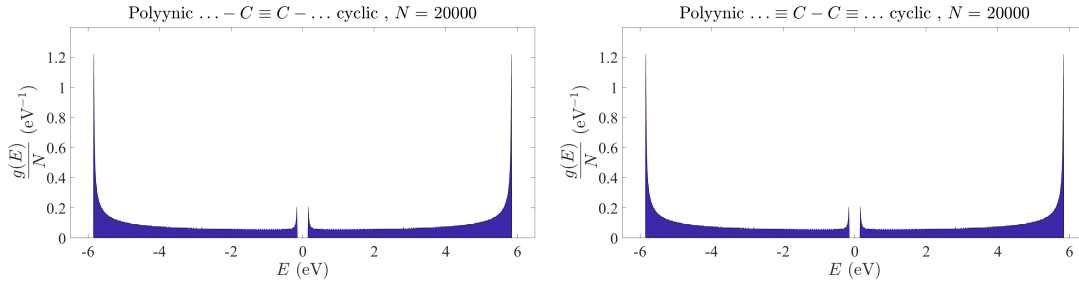
Παρατηρώντας τα διαγράμματα DOS βλέπουμε ότι, για πολύ μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα N είναι πρακτικά ίδια για κυκλικές και μη κυκλικές πολυνικές καρβύνες. Στο όριο μεγάλου N , η πυκνότητα καταστάσεων πολυνικών καρβυνών δίνεται από την έκφραση [2]:

$$g(E_k) = \frac{N|E_k - \epsilon|}{\pi \sqrt{4t_s^2 t_l^2 - [(E_k - \epsilon)^2 - t_s^2 - t_l^2]^2}}$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι, το μήκος παραμονής (*persistence length*) των καρβυνών είναι περίπου 14 nm σε θερμοκρασία δωματίου [20]. Επομένως, 14 nm/ 0.13 nm (τυπικό μήκος ομοιοπολικού δεσμού) σημαίνει περίπου 100 άτομα άνθρακα στην αλυσίδα. Οπότε, το $N = 10^4$ - 10^5 άτομα άνθρακα που χρησιμοποιούμε για την πυκνότητα καταστάσεων γίνεται μόνο για παραστατικούς λόγους, υποθέτοντας ότι μπορούμε να έχουμε τόσο μακριές ατομικές αλυσίδες άνθρακα.



Σχήμα 5.3 Πυκνότητες καταστάσεων πολυνικών καρβυνών όταν η αλυσίδα ξεκινά με τριπλό δεσμό (αριστερά) ή μονό δεσμό (δεξιά), με αριθμό ατόμων άνθρακα $N = 10^5$.



Σχήμα 5.4 Πυκνότητες καταστάσεων κυκλικών πολυνικών καρβυνών όταν η αλυσίδα ξεκινά με τριπλό δεσμό (αριστερά) ή μονό δεσμό (δεξιά), με αριθμό ατόμων άνθρακα $N = 2 \cdot 10^4$.

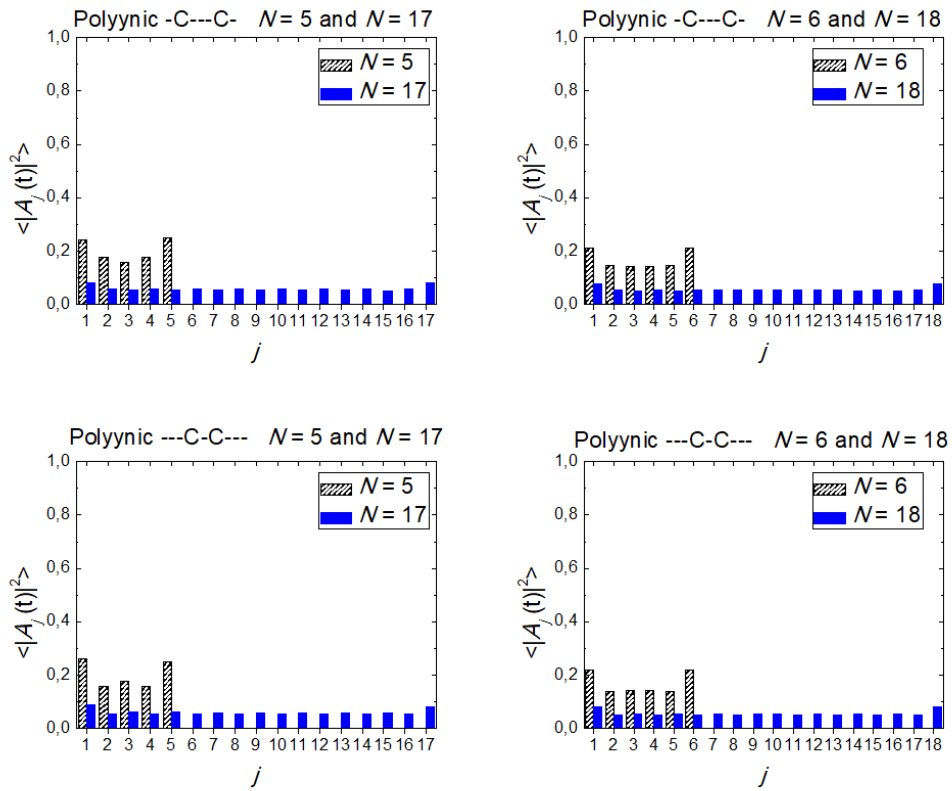
5.3 Μέσες χρονικά πιθανότητες

Οι μέσες πιθανότητες $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$ διατηρούν τις ιδιότητες των ιδιοανυσμάτων u_{jk} . Επειδή δεν εξαρτώνται μόνο από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα N , δεν ισχύει η φασματική ανεξαρτησία. Ωστόσο, ισχύει ότι είναι παλινδρομικές για άρτια N και μερικώς παλινδρομικές για περιττά N , αφού στην περίπτωση αυτή η παλινδρομικότητα ισχύει μόνο για τα άρτια j . Η ιδιότητα αυτή εκφράζεται ως:

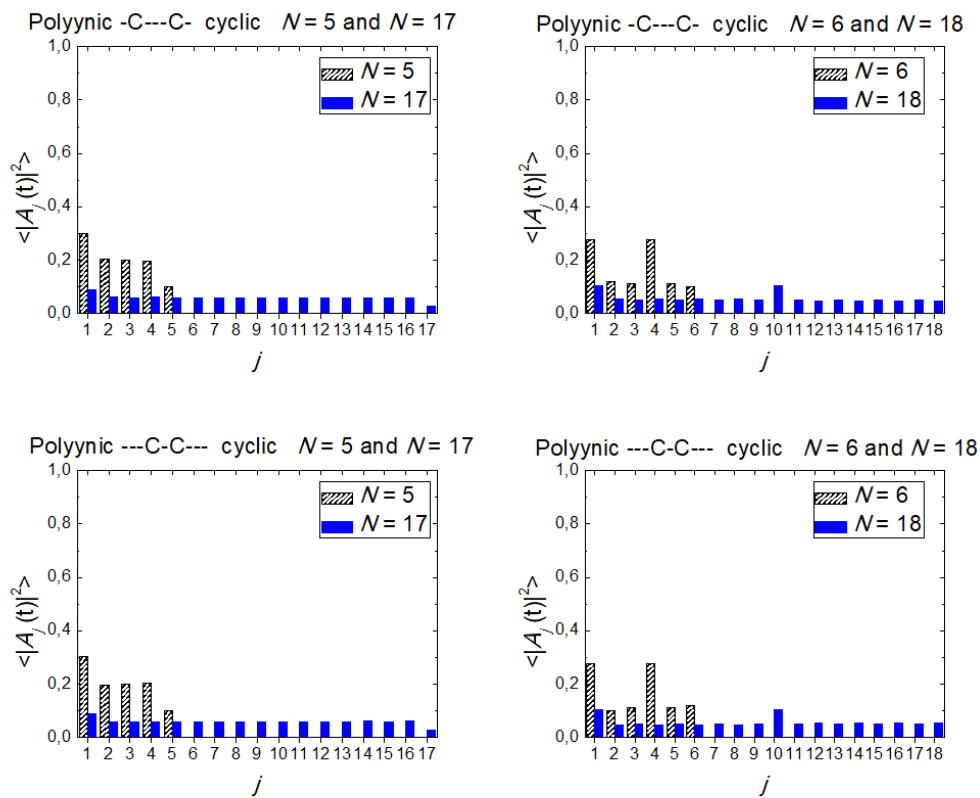
$$\langle |A_{1+i}(t)|^2 \rangle = \langle |A_{N-i}(t)|^2 \rangle, \text{ όπου } \begin{array}{l} \text{για } N \text{ άρτιο, } i = 0, 1, \dots, N-1, \\ \text{για } N \text{ περιττό, } i = 1, 3, \dots, N-2. \end{array}$$

Στο Σχήμα 5.5 φαίνονται οι μέσες πιθανότητες $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$ αν τοποθετήσουμε αρχικά τον φορέα στο πρώτο άτομο άνθρακα για πολυνικές καρβύνες που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (πάνω) και πολυνικές καρβύνες που ξεκινούν με μονό δεσμό (κάτω). Οι περιπτώσεις που εξετάζονται είναι για $N = 5$ και $N = 17$ στην αριστερή στήλη και για $N = 6$ και $N = 18$ στην δεξιά στήλη.

Στο Σχήμα 5.6 φαίνονται οι μέσες πιθανότητες $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$ αν τοποθετήσουμε αρχικά τον φορέα στο πρώτο άτομο άνθρακα για κυκλικές πολυνικές καρβύνες που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (πάνω) και κυκλικές πολυνικές καρβύνες που ξεκινούν με μονό δεσμό (κάτω). Οι περιπτώσεις που εξετάζονται είναι για $N = 5$ και $N = 17$ στην αριστερή στήλη και για $N = 6$ και $N = 18$ στην δεξιά στήλη.



Σχήμα 5.5 Μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε άτομο άνθρακα j για πολυννικές καρβύνες που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (πάνω) και πολυννικές καρβύνες που ξεκινούν με μονό δεσμό (κάτω).



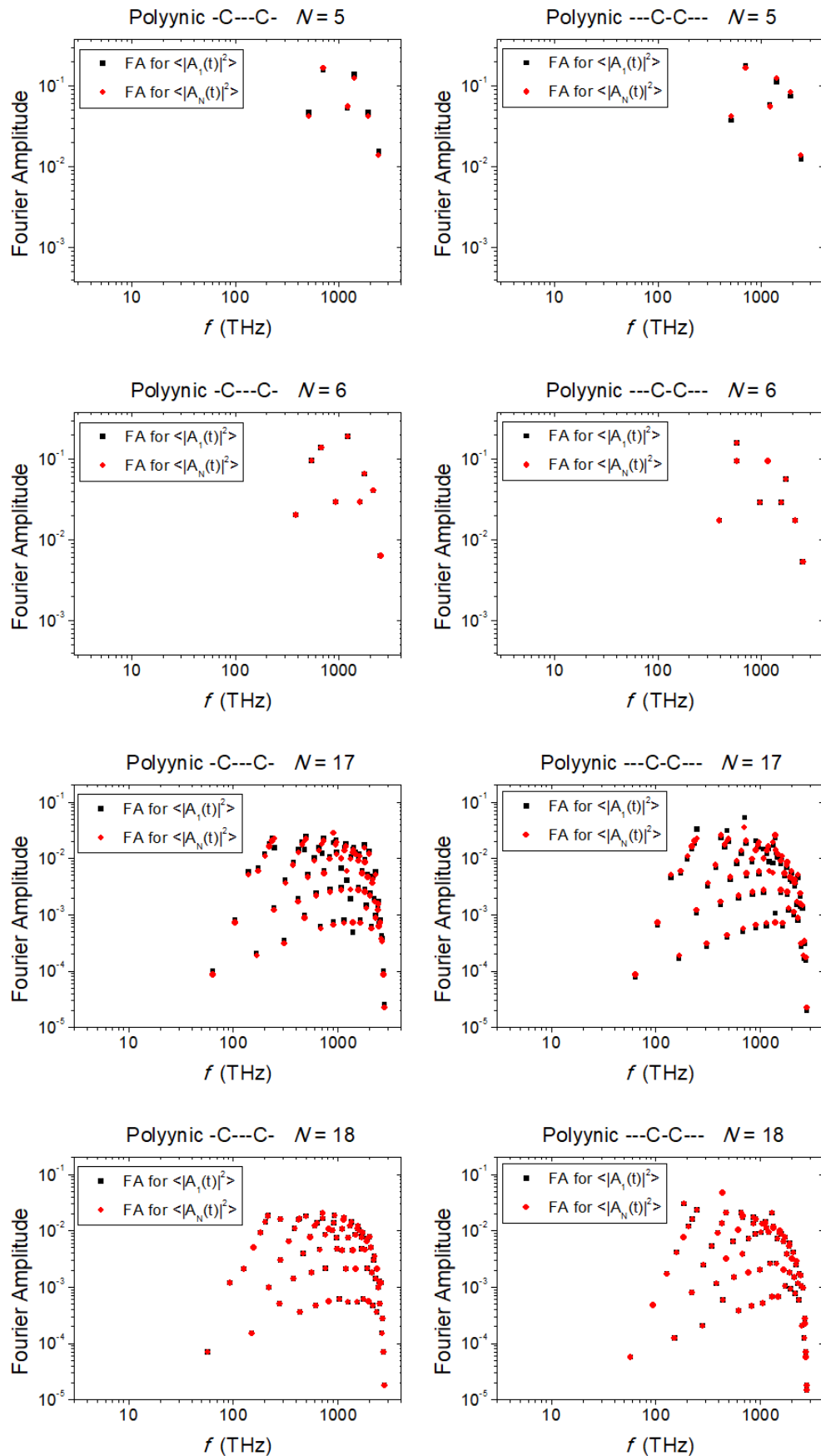
Σχήμα 5.6 Μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε άτομο άνθρακα j για κυκλικές πολυμικές καρβύνες που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (πάνω) και κυκλικές πολυμικές καρβύνες που ξεκινούν με μονό δεσμό (κάτω).

5.4 Συχνотικό περιεχόμενο

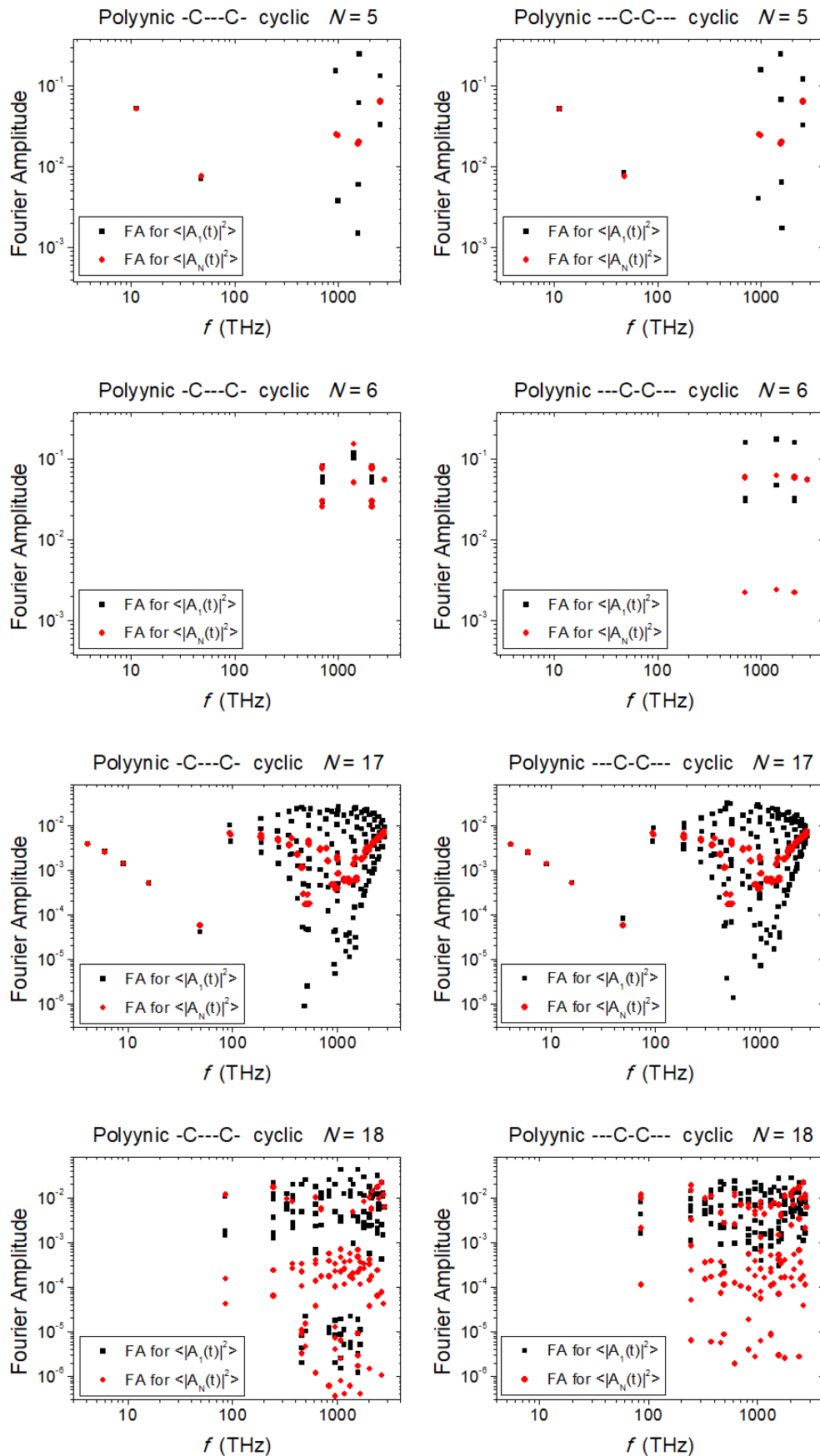
Τα διαγράμματα των φασμάτων Fourier του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα, για πολυυνικές και κυκλικές πολυυνικές καρβύνες παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7 και στο Σχήμα 5.8 αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι, μόνο για τις περιπτώσεις των πολυυνικών καρβυνών με άρτιο N , τα φάσματα Fourier του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα ταυτίζονται. Συνεπώς, είναι παλινδρομικά, όπως ακριβώς και οι αντίστοιχες ιδιοκαταστάσεις. Αντιθέτως, στις υπόλοιπες περιπτώσεις τα φάσματα Fourier του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα δεν ταυτίζονται. Συνεπώς, δεν είναι παλινδρομικά καθώς ούτε οι αντίστοιχες ιδιοκαταστάσεις είναι παλινδρομικές. Τέλος, παρατηρούμε ότι το συχνотικό περιεχόμενο της μεταβίβασης ενός επιπλέον φορέα σε πολυυνικές και κυκλικές πολυυνικές καρβύνες βρίσκεται στην περιοχή των ≈ 50 -3000 THz, δηλαδή στην περιοχή από το MIR έως το NUV και το υπεριώδες C (Ultraviolet C - UVC [21]) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η τιμή του άνω ορίου των φασμάτων Fourier μπορεί να προβλεφθεί ακριβώς από το ενεργειακό φάσμα μέσω της σχέσης $f_{max} = \frac{E_{max} - E_{min}}{h}$. Η μέγιστη συχνότητα που προκύπτει είναι $f_{max} \approx 2824$ THz.

Τα διαγράμματα της Σταθμισμένης Μέσης Συχνότητας (Weighted Mean Frequency - WMF) του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα συναρτήσε του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα, N , για πολυυνικές και κυκλικές πολυυνικές καρβύνες παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.9 και στο Σχήμα 5.10. Για την πολυυνική περίπτωση, παρατηρούμε ότι η WMF ελαττώνεται με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας. Ακόμα, παρουσιάζει παλινδρομικότητα μόνο για άρτια N , με την WMF του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα να ταυτίζονται. Για περιττά N , η WMF του τελευταίου ατόμου άνθρακα είναι μικρότερη από την WMF του πρώτου ατόμου άνθρακα, όταν η αλυσίδα ξεκινάει με τριπλό δεσμό, ενώ είναι μεγαλύτερη από την WMF του πρώτου ατόμου άνθρακα όταν ξεκινάει με μονό. Για την κυκλική πολυυνική περίπτωση, η WMF επίσης μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας. Παλινδρομικότητα εμφανίζουν μόνο οι περιπτώσεις με μέγεθος αλυσίδας $N = 2, 4$, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από αυτή με $N = 3$ η WMF του πρώτου ατόμου άνθρακα είναι μικρότερη από του τελευταίου.

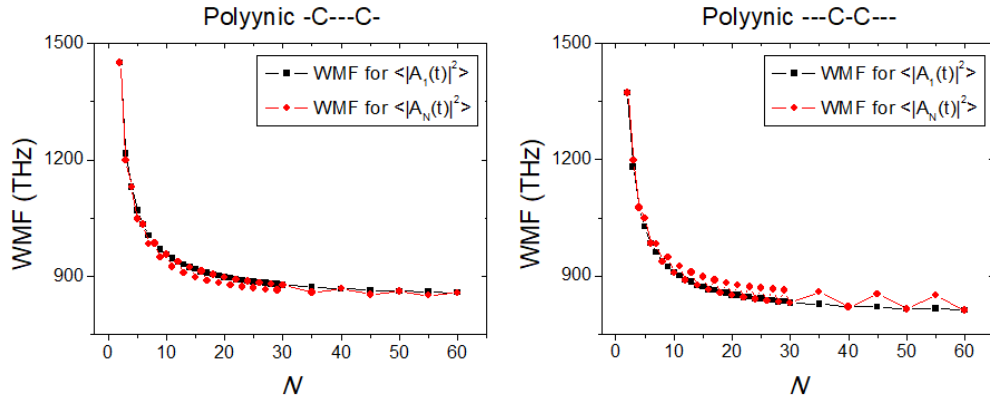
Τα διαγράμματα της Ολικής Σταθμισμένης Μέσης Συχνότητας (Total Weighted Mean Frequency - TWMF) συναρτήσε του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα, N , για πολυυνικές και κυκλικές πολυυνικές καρβύνες παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.11 και στο Σχήμα 5.12. Για την πολυυνική περίπτωση, παρατηρούμε ότι η TWMF ελαττώνεται με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας, τείνοντας στη τιμή των ≈ 950 THz. Για την κυκλική πολυυνική περίπτωση, η TWMF επίσης μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας, τείνοντας στη τιμή των ≈ 1200 THz.



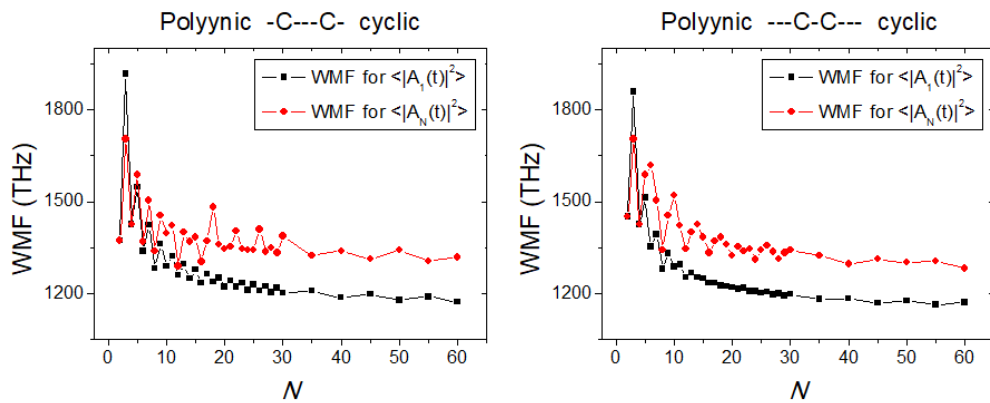
Σχήμα 5.7 Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο πρώτο και το τελευταίο άτομο άνθρακα πολυυνικών καρβυνών που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (αριστερά) και μονό δεσμό (δεξιά).



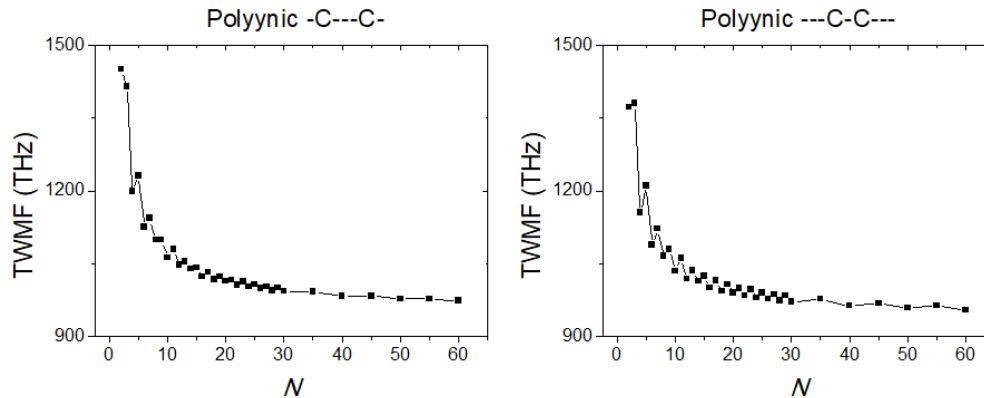
Σχήμα 5.8 Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο πρώτο και το τελευταίο άτομο άνθρακα κυκλικών πολυνικικών καρβυνών που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (αριστερά) και μονό δεσμό (δεξιά).



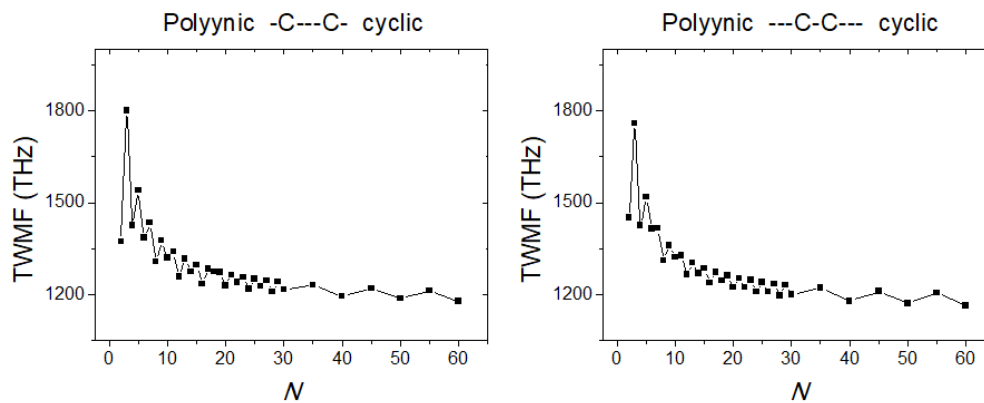
Σχήμα 5.9 Η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα N για πολυυνικές καρβύνες που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (αριστερά) και μονό δεσμό (δεξιά).



Σχήμα 5.10 Η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα του πρώτου και του τελευταίου ατόμου άνθρακα συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα N για κυκλικές πολυυνικές καρβύνες που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (αριστερά) και μονό δεσμό (δεξιά).



Σχήμα 5.11 Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα, N , για πολυυνικές καρβύνες που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (αριστερά) και μονό δεσμό (δεξιά).



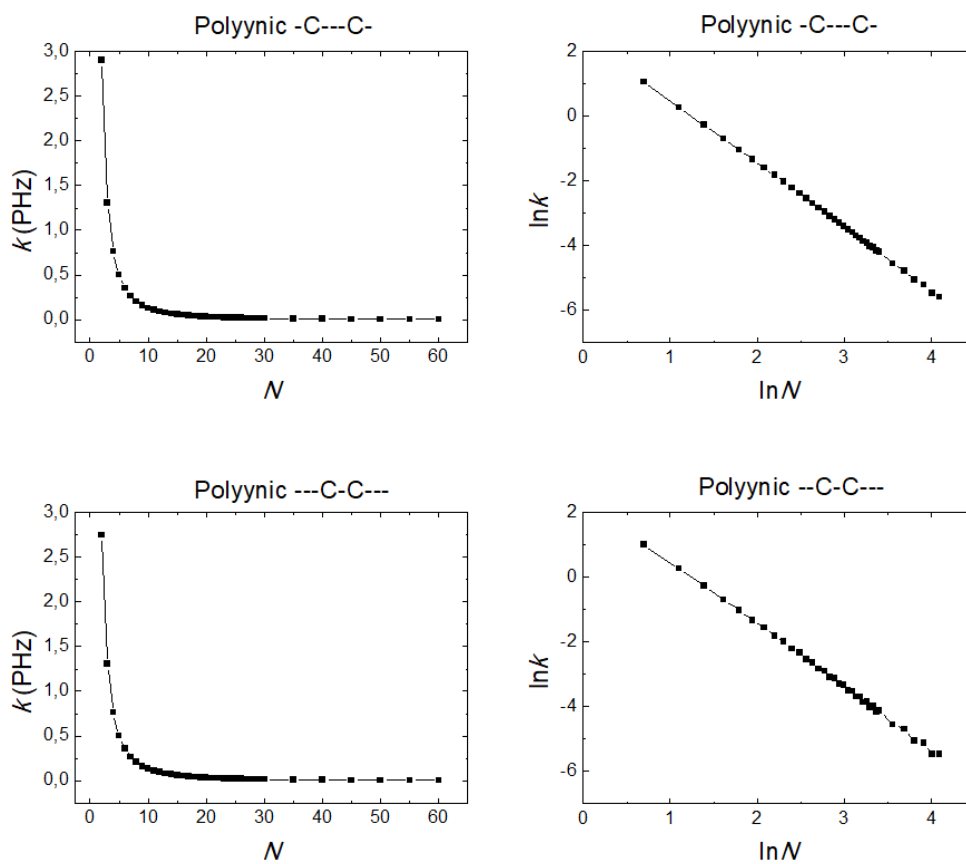
Σχήμα 5.12 Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα, N , για κυκλικές πολυυνικές καρβύνες που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (αριστερά) και μονό δεσμό (δεξιά).

5.5 Μεταβίβαση του φορέα

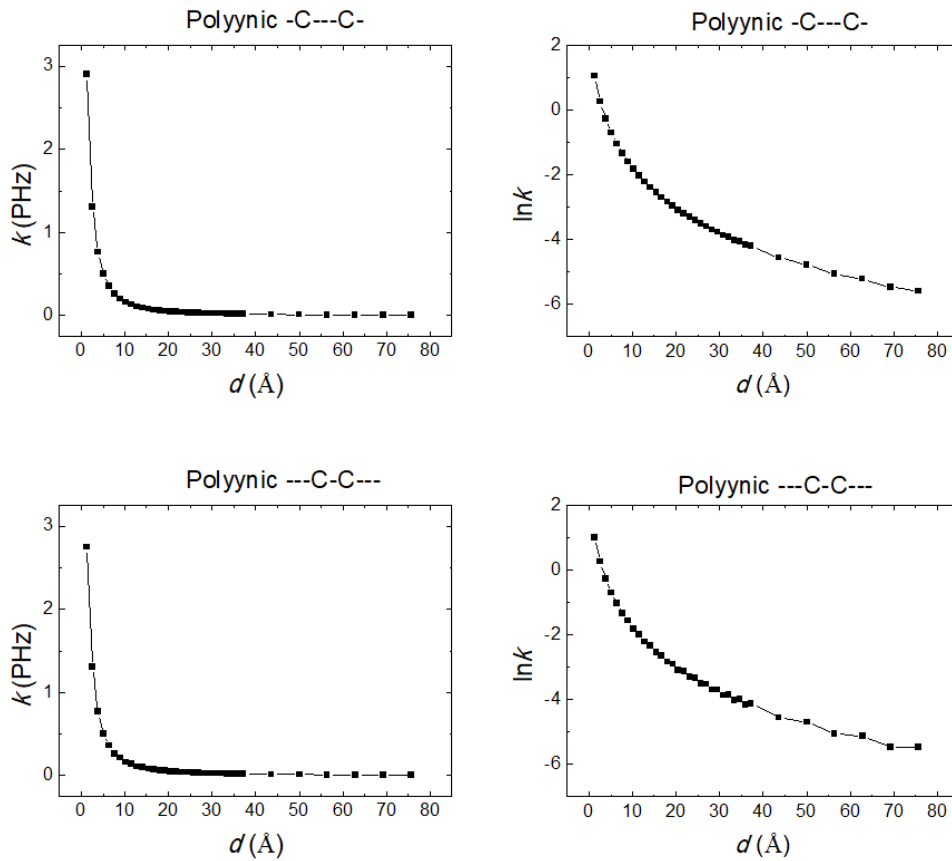
Για την περίπτωση των πολυυνικών καρβυνών, τα διαγράμματα $k = f(N)$ και $\ln k = f(\ln N)$ φαίνονται στο Σχήμα 5.13 και τα διαγράμματα $k = f(d)$ και $\ln k = f(d)$ φαίνονται στο Σχήμα 5.14. Επίσης, το διάγραμμα $u = f(d)$ φαίνεται στο Σχήμα 5.15. Σημειώνουμε ότι, όπως και στην κουμουλενική περίπτωση, επειδή η μελέτη του μέσου ρυθμού μεταβίβασης γίνεται για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο άτομο άνθρακα της αλυσίδας και μεταβίβασης του στο N -οστό, δεν έχει νόημα η μελέτη αυτή για την περι-

πτώση των κυκλικών πολυυνικών καρβυνών.

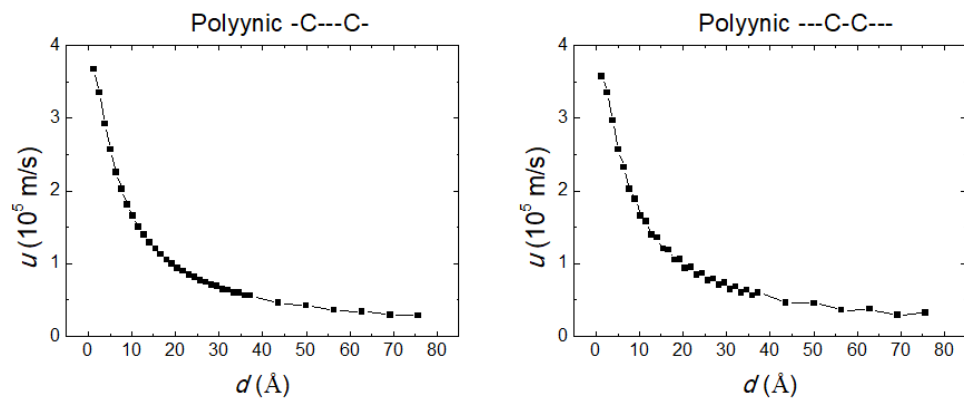
Παρατηρώντας τα διαγράμματα (5.13) και (5.14) συμπεραίνουμε ότι, σε όλες τις υπό μελέτη πολυυνικές αλυσίδες, ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης ελαττώνεται με την αύξηση του αριθμού N και του μήκους d . Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι, όσο μεγαλύτερο το μέγεθος της αλυσίδας, τόσο πιο δύσκολη η μεταβίβαση ενός φορέα διαμέσου αυτής. Δηλαδή, λόγω της εξορισμού άμεσης εξάρτησης του d από το N , η εξάρτηση του k από αυτά είναι της ίδιας φύσης. Τέλος, από το διάγραμμα (5.15) συμπεραίνουμε ότι, σε όλες τις υπό μελέτη πολυυνικές αλυσίδες, η ταχύτητα μεταβίβασης ελαττώνεται με την αύξηση του μήκους d . Επομένως, όσο μεγαλύτερο το μήκος της αλυσίδας, τόσο πιο αργή η μεταβίβαση ενός φορέα διαμέσου αυτής.



Σχήμα 5.13 Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα N (αριστερά) και ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης συναρτήσει του λογαρίθμου του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα N (δεξιά) για πολυυνικές καρβύνες που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (πάνω) και μονό δεσμό (κάτω).



Σχήμα 5.14 Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης (αριστερά) και ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης (δεξιά) συναρτήσει του μήκους της ατομικής αλυσίδας άνθρακα d για πολυυνικές καρβύνες που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (πάνω) και μονό δεσμό (κάτω).



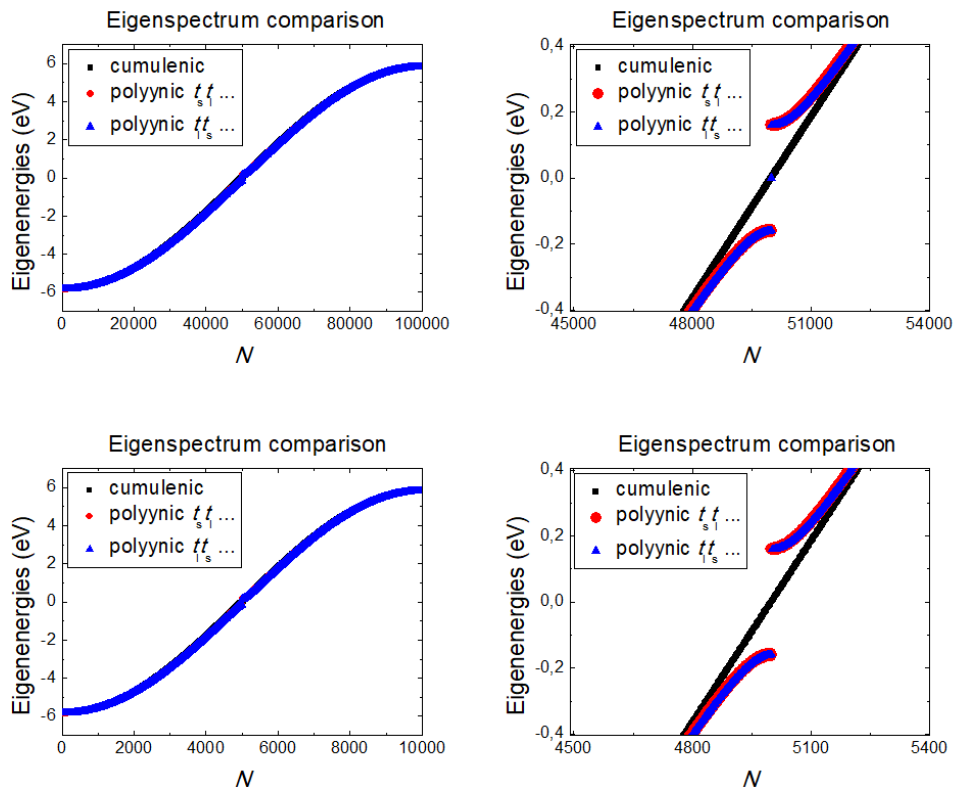
Σχήμα 5.15 Η ταχύτητα μεταβίβασης του φορέα συναρτῆσει του μήκους της ατομικής αλυσίδας άνθρακα d για πολυνικέες καρβύνες που ξεκινούν με τριπλό δεσμό (αριστερά) και μόνο δεσμό (δεξιά).

Κεφάλαιο 6

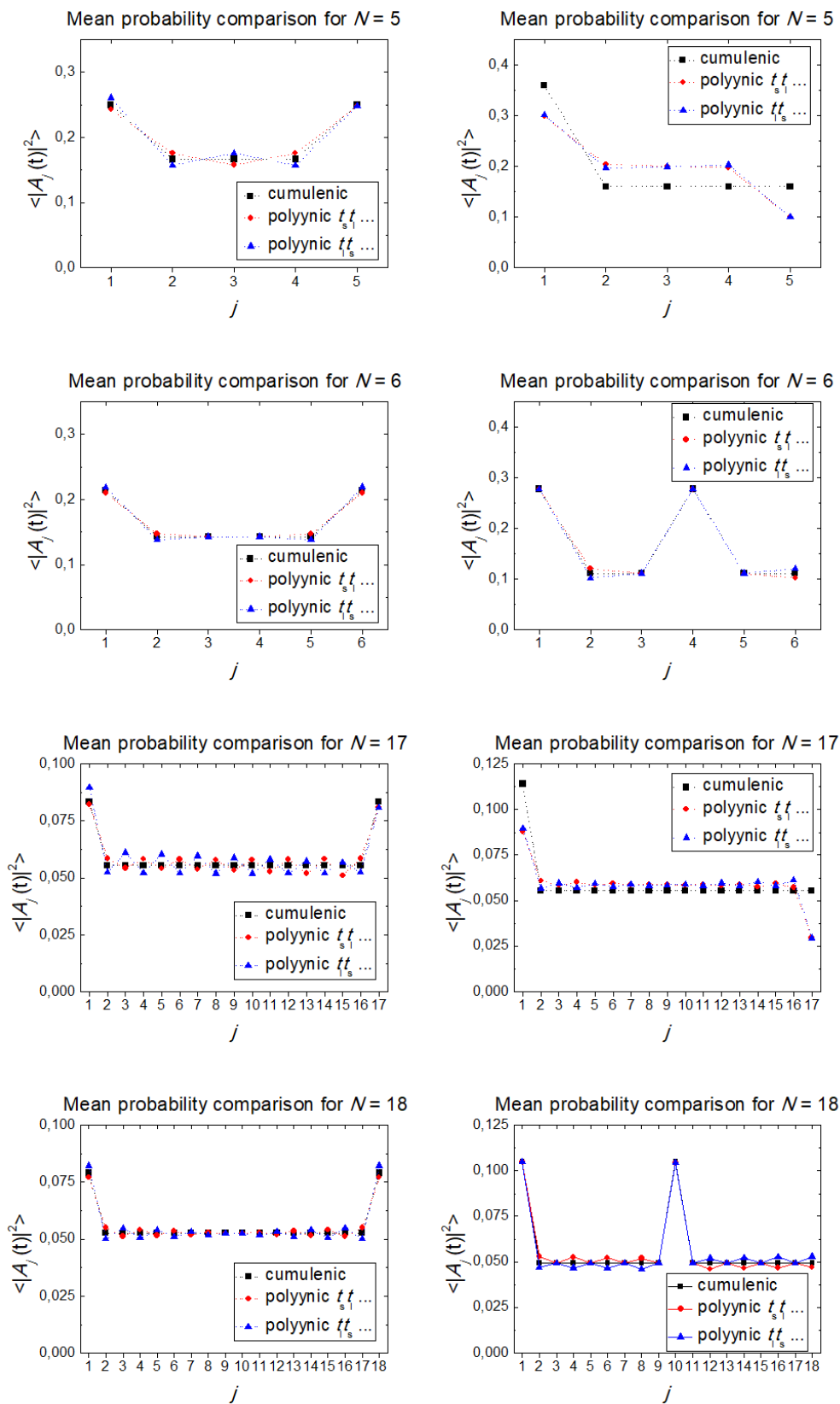
Σύγκριση κουμουλενικών - πολυυνικών καρβυνών

Επειδή οι παράμετροι μεταπήδησης t_s, t_l των πολυυνικών καρβυνών είναι σχεδόν ίσες με την παράμετρο μεταπήδησης των κουμουλενικών καρβυνών t ($t_s < t < t_l$), τα πολυμερή αυτά δεν διαφέρουν πολύ στο ενεργειακό τους φάσμα και στην πυκνότητα καταστάσεων, με εξαίρεση την ύπαρξη ενεργειακού χάσματος της τάξεως των ≈ 0.32 eV στις πολυυνικές καρβύνες, εξ ου και ο τυπικά ημιαγωγικός τους χαρακτήρας, σε αντίθεση με τον ωμικό χαρακτήρα των κουμουλενικών καρβυνών, επειδή οι ζώνες στις καρβύνες είναι ημισυμπληρωμένες, εξ αιτίας του γεγονότος ότι τα τροχιακά $2p_x$ (και $2p_y$) έχουν από ένα ηλεκτρόνιο. Να σημειωθεί ότι, όπως έχει δειχθεί πρόσφατα στην αναφορά [2], ο ωμικός χαρακτήρας των κουμουλενικών καρβυνών και ο ημιαγωγικός χαρακτήρας των πολυυνικών καρβυνών εκδηλώνεται στις ιδιότητες μεταφοράς του φορέα π.χ. στις χαρακτηριστικές ρεύματος - τάσεως. Για τον ίδιο λόγο, οι κουμουλενικές και πολυυνικές καρβύνες δεν διαφέρουν πολύ ως προς τις μέσες χρονικά πιθανότητες παρουσίας του φορέα σε κάθε άτομο άνθρακα, στο συχνοτικό περιεχόμενο της ταλαντωτικής κίνησης του φορέα καθώς και στους ρυθμούς και στις ταχύτητες μεταβίβασης του φορέα κατά μήκος της αλυσίδας.

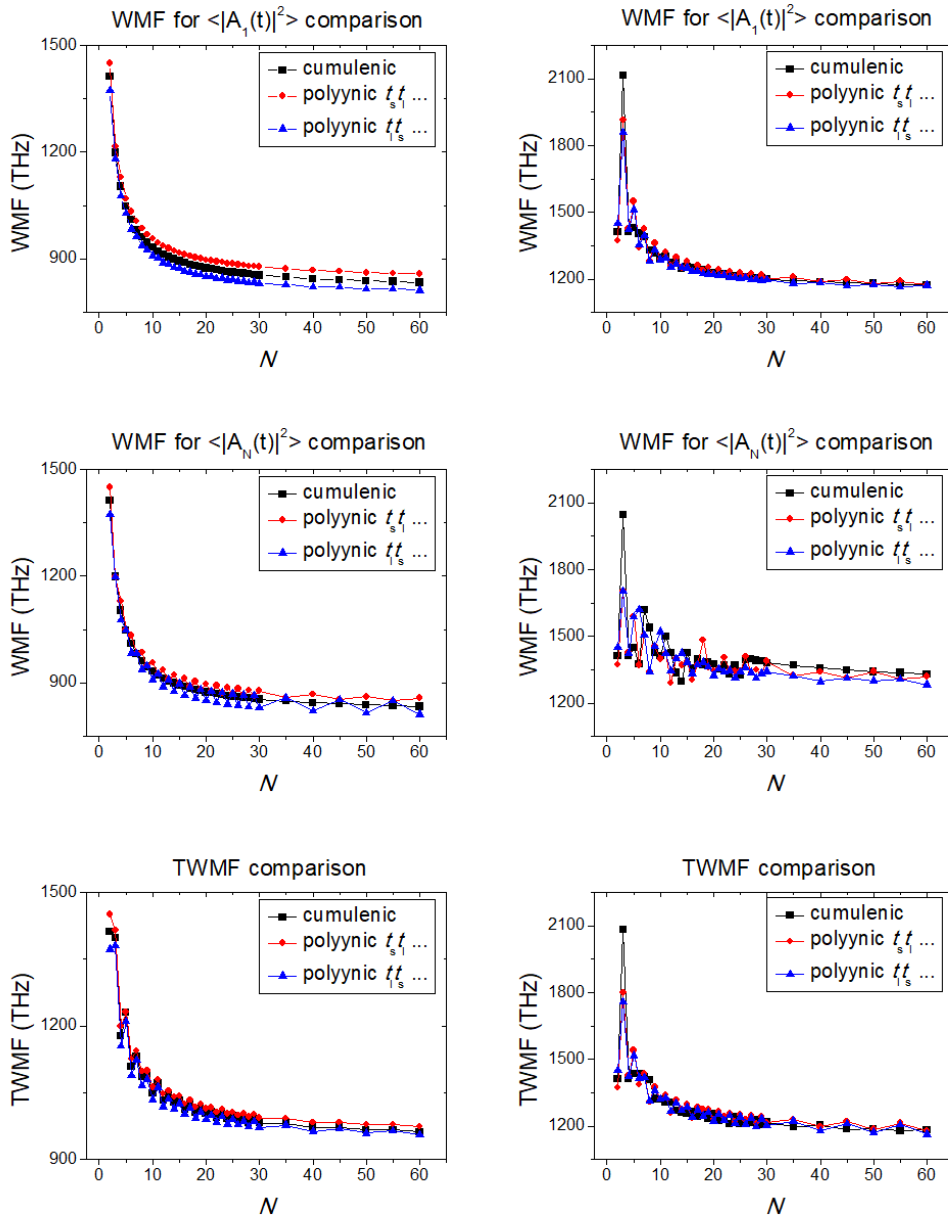
Η παραπάνω παρατήρηση επιβεβαιώνεται και από την μορφή των συγκριτικών διαγραμμάτων κουμουλενικών και πολυυνικών καρβυνών. Στο Σχήμα 6.1 φαίνονται τα συγκριτικά διαγράμματα των ιδιοφασμάτων, στο Σχήμα 6.2 φαίνονται τα συγκριτικά διαγράμματα των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα σε κάθε άτομο άνθρακα, στο Σχήμα 6.3 φαίνονται τα συγκριτικά διαγράμματα του συχνοτικού περιεχομένου και στο Σχήμα 6.4 φαίνονται τα συγκριτικά διαγράμματα του ρυθμού και της ταχύτητας μεταβίβασης του φορέα.



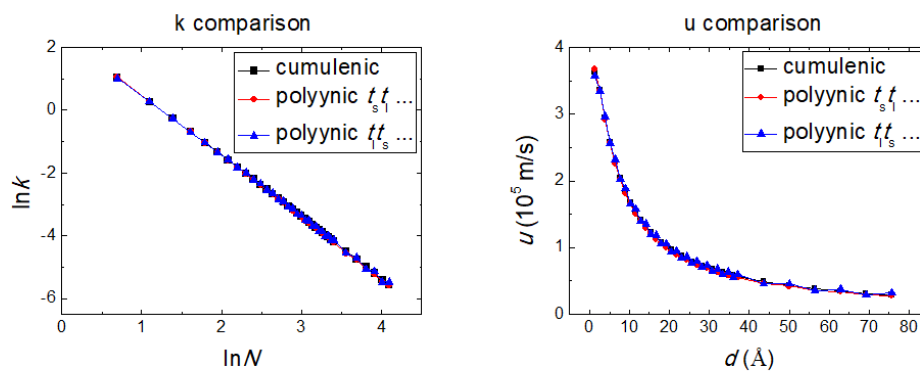
Σχήμα 6.1 Σύγκριση των ιδιοφασμάτων μη κυκλικών (πάνω) και κυκλικών (κάτω) καρβυνών.



Σχήμα 6.2 Σύγκριση των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα σε κάθε άτομο άνθρακα j για μη κυκλικές (αριστερά) και κυκλικές (δεξιά) καρβύνες με αριθμό ατόμων άνθρακα $N = 5, 6, 17, 18$ (από πάνω προς τα κάτω). Οι στικτές γραμμές χρησιμεύουν ως οφθαλμικοί οδηγοί.



Σχήμα 6.3 Σύγκριση του συχνοτικού περιεχομένου της μεταβίβασης του φορέα κατά μήκος μη κυκλικών (αριστερά) και κυκλικών (δεξιά) καρβυνών. Η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα του πρώτου (πάνω) και του τελευταίου (κέντρο) ατόμου άνθρακα και η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (κάτω) συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα, N .



Σχήμα 6.4 Σύγκριση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης συναρτήσει του λογαρίθμου του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα, N (αριστερά) και σύγκριση της ταχύτητας μεταβίβασης του φορέα συναρτήσει του μήκους της ατομικής αλυσίδας άνθρακα, d (δεξιά) για κουμουλενικές και πολυυνικές καρβύνες.

Κεφάλαιο 7

Σύνοψη

Χρησιμοποιώντας την Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμευσης, μελετήσαμε τη μεταβίβαση φορτίου σε κουμουλενικές και πολυυνικές καρβύνες, με αρχική συνθήκη τοποθέτησης του επιπλέον φορέα στο πρώτο άτομο άνθρακα της αλυσίδας που αποτελείται από N άτομα άνθρακα. Αρχικά, από την μελέτη των ιδιοφασμάτων και των διαγραμμάτων πυκνότητας καταστάσεων συμπεραίνουμε ότι, σε κάθε περίπτωση οι ιδιοενέργειες ανήκουν σε ένα διάστημα που καθορίζεται από την επιτόπια ενέργεια ϵ στο άτομο του άνθρακα και τα ολοκληρώματα μεταπήδησης t , t_s , και t_l , ενώ είναι συμμετρικές γύρω από την ϵ . Στις περιπτώσεις των κουμουλενικών, κυκλικών κουμουλενικών, πολυυνικών με N περιττό και κυκλικών πολυυνικών με N άρτιο έχουμε στη διάθεση μας κλειστές αναλυτικές εκφράσεις (“τύπους”) για τις ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα, οι οποίες και συμφωνούν με τους αριθμητικούς υπολογισμούς. Για τις περιπτώσεις των πολυυνικών καρβυνών με N άρτιο και των κυκλικών πολυυνικών καρβυνών με N περιττό, δεν υπάρχουν κλειστές αναλυτικές εκφράσεις (“τύποι”) στην βιβλιογραφία. Επιβεβαιώνουμε τον μεταλλικό χαρακτήρα των κουμουλενικών καρβυνών και τον ημιαγωγικό των πολυυνικών, όπου υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δύο υποζωνών της τάξεως των ≈ 0.32 eV. Οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε ένα συγκεκριμένο άτομο άνθρακα της αλυσίδας είναι παλινδρομικές για κουμουλενικές καρβύνες και πολυυνικές καρβύνες με άρτιο N , ενώ είναι μερικώς παλινδρομικές για πολυυνικές καρβύνες με περιττό N . Στη συνέχεια, από την μελέτη των φασμάτων Fourier, συμπεραίνουμε ότι η παλινδρομικότητα ή μη μίας αλυσίδας επεκτείνεται και σε αυτά, ενώ το συχνотικό περιεχόμενο της μεταβίβασης εντοπίζεται στην περιοχή από το MIR έως το NUV του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η μέση σταθμισμένη συχνότητα (WMF) κάθε ατόμου άνθρακα και η ολική σταθμισμένη μέση συχνότητα (TWMF) του πολυμερούς, η οποία είναι περίπου στην περιοχή των PHz, γενικά ελαττώνονται με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας, N . Για την WMF, η παλινδρομικότητα ή μη μίας αλυσίδας επεκτείνεται και εδώ. Επίσης, από την μελέτη της μεταβίβασης του φορέα μέσω του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης και της ταχύτητας μεταβίβασης, συμπεραίνουμε ότι όσο μεγαλύτερο το μέγεθος της αλυσίδας, τόσο πιο αργή καθίσταται η μεταβίβαση διαμέσου αυτής. Τέλος, συγκρίνουμε

τις κουμουλενικές και τις πολυυνικές καρβύνες και συμπεραίνουμε ότι δεν διαφέρουν πολύ μεταξύ τους, με εξαίρεση την ύπαρξη του ενεργειακού χάσματος στις πολυυνικές, επειδή οι παράμετροι μεταπήδησής τους, αντίστοιχα, δεν διαφέρουν πολύ μεταξύ τους.

Βιβλιογραφία

- [1] A. Hirsch, The era of carbon allotropes, *Nature Materials* **9**, 868–871 (2010).
- [2] K. Lambropoulos and C. Simserides, Electronic structure and charge transport properties of atomic carbon wires, *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 26890–26897 (2017).
- [3] K. D. Sattler, *Carbon Nanomaterials Sourcebook: Nanoparticles, Nanocapsules, Nanofibers, Nanoporous Structures, and Nanocomposites, Volume II*, CRC Press (2016).
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- [5] O. Cretu, A. R. Botello-Mendez, I. Janowska, C. Pham-Huu, J.-C. Charlier, and F. Banhart, Electrical transport measured in atomic carbon chains, *Nano Letters* **13**, 3487–3493 (2013).
- [6] W. A. Chalifoux and R. R. Tykwinski, Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne, *Nature Chemistry* **2**, 967–971 (2010).
- [7] L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J. C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z. J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, and T. Pichler, Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne, *Nature Materials* **15**, 634–639 (2016).
- [8] J. A. Januszewski and R. R. Tykwinski, Synthesis and properties of long [n]cumulenes ($n \geq 5$), *Chemical Society Reviews* **43**, 3184–3203 (2014).
- [9] L. G. D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Empirical LCAO parameters for π molecular orbitals in planar organic molecules, *Molecular Physics* **107**, 1755–1771 (2009).
- [10] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, 2nd ed. (Dover, New York, 1989); *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, River Edge, NJ, 1999).

- [11] S. Cahangirov, M. Topsakal, and S. Ciraci, Long-range interactions in carbon atomic chains, *Physical Review B*, **82**, 195444 (2010).
- [12] M. J. C. Gover, The eigenproblem of a tridiagonal 2-Toeplitz matrix, *Linear Algebra and its Applications* **197-198**, 63-78 (1994).
- [13] S. Kouachi, Eigenvalues and eigenvectors of tridiagonal matrices, *Electronic Journal of Linear Algebra* **15**, 115-133 (2006).
- [14] R. Álvarez-Nodarse, J. Petronilho, and N.R. Quintero, On some tridiagonal k -Toeplitz matrices: Algebraic and analytical aspects. Applications, *Journal of Computational and Applied Mathematics* **184**, 518-537 (2005).
- [15] Κ. Λαμπρόπουλος, Μεταφορά φορτίου σε περιοδικά τμήματα DNA: Περιγραφή ισχυρής δέσμησης σε επίπεδο ζευγών βάσεων και σε επίπεδο βάσεων, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
- [16] K. Lambropoulos, M. Chatzieleftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, R.Lopp, M. Theodorakou, M. Tassi, and C. Simserides, Electronic structure and carrier transfer in B-DNA monomer polymers and dimer polymers: Stationary and time-dependent aspects of a wire model versus an extended ladder model, *Physical Review E* **94**, 062403 (2016).
- [17] K. Lambropoulos, M. Mantela, and C. Simserides, Frequency content of carrier oscillations along B-DNA polymers, *Progress in Electromagnetics Research Symposium - Fall (PIERS - FALL)*, Singapore, 2017, 186-193.
- [18] K. Lambropoulos, C. Vantaraki, P. Bilia, M. Mantela, and C. Simserides, Periodic polymers with increasing repetition unit: Energy structure and carrier transfer, *Phys. Rev. E* **98**, 032412 (2018).
- [19] K. Lambropoulos, M. Chatzieleftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, M.Theodorakou, and C. Simserides, Unbiased charge oscillations in B-DNA: Monomer polymers and dimer polymers, *Physical Review E* **92**, 032725 (2015).
- [20] M. Liu, V. I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu, and B. I. Yakobson, Carbyne from First Principles: Chain of C Atoms, a Nanorod or a Nanorope, *ACS Nano* **7**, 10075–10082 (2013).
- [21] <http://halas.rice.edu/conversions>, Rice University, Halas Nanophotonics Group.
- [22] Μ. Χατζηελευθερίου, Μεταφορά φορτίου σε πολυμερή τμήματα DNA: Περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2015.