



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

Επίδραση των δονήσεων στη μεταβίβαση φορτίου
σε ανοιχτές καρβύνες

Ιάκωβος Αποστόλου

Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης (Επίκουρος Καθηγητής)

Συνεπιβλέπων: Αντώνιος - Μάρκος Αλβέρτης (Μεταδιδακτορικός Ερευνητής)

ΑΘΗΝΑ 2021



NATIONAL AND KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF ATHENS
DEPARTMENT OF PHYSICS
SECTION OF CONDENSED MATTER PHYSICS

**Effect of vibrations on charge transfer
in open carbynes**

Iakovos Apostolou

Diploma Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides (Assistant Professor)

Co-Supervisor: Antonios - Markos Alvertis (Post-Doctoral Researcher)

ATHENS 2021

Ευχαριστίες

Θα ήθελα αρχικώς να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Κωνσταντίνο Σιμσερίδη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ και εκπαιδευτώ σε ένα ενδιαφέρον ερευνητικό θέμα συνεργαζόμενος με άτομα της ερευνητικής του ομάδας σε ένα υγιές και γεμάτο συνεργασία περιβάλλον. Πολύ περισσότερο αξίζει να αναφερθώ στο διδασκαλικό του ρόλο, στην συμμετοχή του στα προβλήματα και απορίες που παρουσιάζονταν, στην επιμονή του για συνεχή έλεγχο της επεξεργασίας και στην υπομονή αλλά και στην αυθόρμητη και ταυτόχρονα ειλικρινή στάση να εντοπίζει και αναφέρει τις αδυναμίες μου ώστε με το χρόνο να συντελείται πρόοδος.

Επίσης, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον μεταδιδακτορικό Ερευνητή του Πανεπιστημίου του Cambridge Αντώνη Αλβέρτη ο οποίος αφιλοκερδώς μας έδωσε τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε στοιχεία της έρευνας του και ανέλαβε προσωπικά να μας διδάξει και να προσαρμόσει το ερευνητικό του έργο στα πλαίσια της δικής μας μελέτης. Είμαι ευγνώμων προς το πρόσωπό του για όλη την στάση επαγγελματισμού που επέδειξε και για τον καθοδηγητικό ρόλο που έδειχνε κατά τη διάρκεια των συναντήσεων ώστε να επιτύχουμε συνεργαζόμενοι την εκτέλεση όλης της επεξεργασίας.

Δεν θα μπορούσα σε καμία των περιπτώσεων να ξεχάσω να αναφερθώ στον Μεταδιδακτορικό ερευνητή του Τμήματος Φυσικής ΕΚΠΑ Κωνσταντίνο Λαμπρόπουλο για την τεράστια συνεισφορά του. Οι υπολογιστικές και τεχνικές του γνώσεις, η ικανότητα διαπίστωσης των προβλημάτων, η άμεση διάθεση του, όποτε τον χρειάστηκα, αλλά και η ιδέες που είχε, ήταν στοιχεία που φανερώνουν ότι αποτέλεσε από τη μία, πολύτιμο συνεργάτη προκειμένου η δουλειά να αποτυπωθεί σε αποτελέσματα αλλά και στήριγμα μου σε πολλά προβλήματα.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά συγγενείς και φίλους για τη βοήθεια τους, κάνοντας και μια αναφορά στον πολύ καλό μου φίλο και μεταπτυχιακό φοιτητή του προγράμματος Πυρηνικής και Στοιχειωδών Σωματιδίων του Τμήματος Φυσικής Ορέστη Σάρρα για όλη την στήριξη του κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών σπουδών μου. Μέσα από την αγάπη του για τη φυσική κατάφερε να με εμπνεύσει να αναγνωρίσω καθαρά την ομορφιά της επιστήμης πέρα από την απαίτηση της και συντέλεσε ακόμη και στην επιλογή της κατεύθυνσης μου διαμορφώνοντας υγιές περιβάλλον διαλόγου και έκφρασης διαφόρων προβληματισμών.

Περίληψη

Διερευνούμε τη μεταβίβαση οπής (κενή θέση ηλεκτρονίου) σε ανοιχτές κουμουλενικές και πολυυινικές καρβύνες, δηλαδή, σε ατομικά νανοσύρματα άνθρακα με Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας Πραγματικού Χρόνου (Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT), μέσω του υπολογιστικού πακέτου ανοιχτού κώδικα NWChem.

Μελετάμε μόρια με έξι άτομα άνθρακα. Ένα κουμουλενικό με συνεπίπεδα μεθυλένια, το οποίο συμβολίζουμε *cubco* (cumulenic coplanar with 6 carbon atoms) και τρία πολυυινικά: το ένα ξεκινά με μικρότερο μήκος δεσμού και συμβολίζεται *pol6sl* (polyynic short-long with 6 carbon atoms) και τα άλλα δύο ξεκινούν με μεγαλύτερο μήκος δεσμού, τα οποία δευτερευόντως διακρίνονται σε εκείνα στα οποία τα μεθύλια βρίσκονται σε διαβαθμισμένη και εκλειπτική διαμόρφωση και τα συμβολίζουμε αντιστοίχως ως *pol6lss* και *pol6lse* (polyynic long-short staggered and polyynic long-short eclipsed). Στη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT), χρησιμοποιούμε τα σύνολα βάσης 6-31G*, cc-pVDZ, cc-pVTZ και το συναρτησοειδές ανταλλαγής και συσχέτισης B3LYP. Αρχικά βελτιστοποιούμε τη γεωμετρία, ώστε να αποδίδει τη στατική θεμελιώδη κατάσταση τους. Στη βελτιστοποιημένη γεωμετρία εκτελούμε λειτουργία DFT για τον υπολογισμό της ενέργειας, από όπου αποκτούμε και την κατανομή φορτίου Löwdin σε κάθε θέση της στατικής γεωμετρίας των μορίων. Ως θέσεις εκλέγουμε τα ενδιαμέσα άτομα C και τα ακραία άτομα C μαζί με τα άτομα H με τα οποία συνδέονται. Οπότε, οι ακραίες θέσεις είναι CH, CH₂, CH₃, αναλόγως με την περίπτωση.

Μελετάμε τη μεταβίβαση μιας επιπλέον οπής κατά μήκος της αλυσίδας. Εισάγουμε την οπή τεχνητά στην αρχική θέση της αλυσίδας, κάνοντας CDFT (constrained DFT), χρησιμοποιώντας την υπόδειξη της ανάλυσης φορτίου Löwdin. Εξετάζουμε έπειτα, με RT-TDDFT, τη χρονική απόκριση του συστήματος, ως προς το φορτίο και τη διπολική ροπή, στις θέσεις της αλυσίδας.

Λαμβάνουμε υπόψιν τις μοριακές δονήσεις και υπολογίζουμε τα ιδιοδιανύσματα και τις ιδιοσυχνότητες των κανονικών τρόπων δονήσεως μέσω του Εσσιανού πίνακα. Παράγουμε παραμορφωμένες γεωμετρίες για κάθε μόριο, συνθέτοντας όλους τους κανονικούς τρόπους δονήσεως στην αρμονική προσέγγιση, με βάση την κατανομή Bose-Einstein και αποκτάμε με αυτόν τον τρόπο τις δονητικές μικροκαταστάσεις του συστήματος. Κάθε γεωμετρία του συνόλου των μικροκαταστάσεων έχει δημιουργηθεί από τη συνολική μετατόπιση των κανονικών τρόπων, προς τη διεύθυνση όλων των ιδιοδιανυσμάτων, όπου ο κάθε τρόπος έχει συγκεκριμένο βάρος πιθανότητας. Το σύνολο αυτών των γεωμετριών αποδίδει τις διακυμάνσεις του συστήματος σε σταθερή θερμοκρασία. Λαμβάνουμε αποτελέσματα RT-TDDFT σε όλες τις παραμορφωμένες γεωμετρίες για τις θερμοκρασίες 0 K και 300 K. Σε κάθε μόριο, υπολογίζουμε, για τη στατική και τη μέση δονητική κατάσταση κάθε παραμορφωμένης γεωμετρίας:

- Τη μέση, χρονικά, πιθανότητα εύρεσης της οπής σε κάθε θέση.
- Το συχνотικό περιεχόμενο, δηλαδή, τις κύριες συχνότητες ταλάντωσης της διπολικής ροπής κατά μήκος του άξονα του μορίου και τα αντίστοιχα πλάτη ταλάντωσης με ανάλυση FFT.
- Το μέγιστο ποσοστό μεταβιβάσεως.
- Το μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως.

Abstract

We investigate hole (empty electron position) transfer in open cumulenic and polyynic carbynes, i.e., atomic carbon nanowires, with Real-Time Time-Dependent Density-Functional Theory (RT-TDDFT), through the open-source computer package NWChem.

We study molecules with 6 carbon atoms. One cumulenic with coplanar methylene end-groups, which we symbolize cu6co (cumulenic coplanar with 6 carbon atoms) and three polyynic molecules: One starts with short bond length and is symbolized by pol6sl (polyynic short-long with 6 carbon atoms) and the other two start with long bond length, which are subdivided into with staggered and eclipsed methyl end-groups and are denoted by pol6lss and pol6lse, respectively (polyynic long-short staggered and polyynic long-short eclipsed). In Density Functional Theory (DFT), we use the basis sets 6-31G*, cc-pVDZ, cc-pVTZ and the B3LYP exchange and correlation functional. First, we optimize the geometry, to find their static ground state. In the optimized geometry, we perform DFT for the calculation of the energy, from where we obtain the Löwdin charge distribution in each site of the static geometry of the molecules. As sites we choose the intermediate C atoms, while, the extreme sites consist of C atoms together with the H atoms with which they are connected. Thus, the extreme sites are CH, CH₂, CH₃, depending on the case.

We study the transfer of an additional hole along the chain, which we artificially insert in the initial site of the chain, using CDFT (constrained DFT), and the Löwdin charge population analysis.

We take into account the molecular vibrations and calculate the eigenvectors and eigenfrequencies of the normal modes of vibration via the Hessian matrix. We generate distorted geometries for each molecule, combining all the normal modes of vibration in the harmonic approximation, based on the Bose-Einstein distribution and, in this way, we obtain the vibrational microstates of the system. Each geometry of the set of microstates is created by the total displacement of the normal modes, in the direction of all eigenvectors, where each mode has a specific probability weight. The set of these geometries gives the fluctuations of the system at constant temperature. We obtain RT-TDDFT results for all deformed geometries at temperatures 0 K and 300 K. For each molecule, we calculate, for the static and the mean vibrational state of each deformed geometry:

- The mean over time probabilities to find the hole at each site.
- The frequency content, i.e., the main oscillation frequencies of the dipole moment along the axis of the molecule and the corresponding oscillation amplitudes with FFT analysis.
- The maximum transfer percentage.
- The mean transfer rate.

Περιεχόμενα

Γλωσσάριο	xī
Συμβολοθήκη	xv
1 Εισαγωγή	1
2 Μέθοδοι ηλεκτρονιακής δομής και υπολογιστικές λειτουργίες	4
2.1 Μέθοδοι ηλεκτρονιακής δομής συστημάτων πολλών σωματιδίων	4
2.1.1 Born-Oppenheimer	4
2.1.2 Θεμελιώδης κατάσταση DFT	5
2.1.3 Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας Time-Dependent-Kohn-Sham (TD-DFT)	8
2.2 Υπολογιστικές λειτουργίες του λογισμικού NWChem που χρησιμοποιήθηκαν	9
2.2.1 Βελτιστοποίηση Γεωμετρίας (Geometry Optimization)	9
2.2.2 Ανάλυση πληθυσμού Mulliken και Löwdin	10
2.2.3 CDFT– Constrained DFT : Περιορισμένη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας	11
2.2.4 RT-TDDFT, Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory	13
3 Αποτελέσματα στατικών γεωμετριών	14
3.1 Cubco static	15
3.1.1 Φορτίο στις θέσεις ως συνάρτηση του χρόνου	15
3.1.2 Διπολική ροπή στον άξονα z και συχνοτικό περιεχόμενο FFT.	16
3.1.3 Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα	17
3.2 Pol6sl static	18
3.2.1 Φορτίο στις θέσεις συναρτήσει του χρόνου	19
3.2.2 Διπολική ροπή στον άξονα z και συχνοτικό περιεχόμενο FFT	19
3.2.3 Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα	21
3.3 Pol6lse static	22
3.3.1 Φορτίο στις θέσεις συναρτήσει του χρόνου	22
3.3.2 Διπολική ροπή στον άξονα z και συχνοτικό περιεχόμενο FFT	24
3.3.3 Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα	25
3.4 Pol6lss static	26

3.4.1	Φορτίο στις θέσεις συναρτήσεως του χρόνου	26
3.4.2	Διπολική ροπή στον άξονα z και συχνοτικό περιεχόμενο FFT	28
3.4.3	Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα	29
4	Κανονικοί Τρόποι Δονήσεως και Παραμορφωμένες Γεωμετρίες	31
4.1	Υπολογισμός κανονικών τρόπων δονήσεως	31
4.2	Παραγωγή παραμορφωμένων γεωμετριών	35
5	Αποτελέσματα για τη στατική και τη μέση κατάσταση δονήσεως μηδενικού σημείου	37
5.1	Μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως	37
5.2	Μέγιστο ποσοστό μεταβιβάσεως	39
5.3	Συχνοτικό περιεχόμενο υπό την επίδραση των δονήσεων	41
5.4	Μέσες χρονικά πιθανότητες υπό την επίδραση των δονήσεων	45
6	Συγκριτικά αποτελέσματα για θερμοκρασίες 0K και 300K και συμπεράσματα	48
	Βιβλιογραφία	53

Γλωσσάριο

Ακολουθεί Γλωσσάριο με όρους που χρησιμοποιούνται στην εργασία.

Πίνακας 1 Γλωσσάριο - *Glossary*

όνομα-περιγραφή	abbreviation	name-description
Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας	DFT	Density Functional Theory
Περιορισμένη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας	CDFT	Constrained Density Functional Theory
Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας	TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας Πραγματικού Χρόνου	RT-TDDFT	Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory
καρβύνες (μόρια-αλυσίδες ατόμων άνθρακα)		carbynes
κουμουλενικό μόριο (ισαπέχοντα άτομα άνθρακα)	cu	cumulenic molecule
πολυυνικό μόριο (μη ισαπέχοντα άτομα άνθρακα)	pol	polyynic molecule
κουμουλενικό 6 ατόμων άνθρακα με συνεπίπεδα μεθυλένια	cu6co	cumulenic coplanar with 6 carbon atoms
πολυυνικό 6 ατόμων άνθρακα που ξεκινάει με μικρό μήκος δεσμού	pol6sl	polyynic short-long with 6 carbon atoms
πολυυνικό 6 ατόμων άνθρακα που ξεκινάει με μεγάλο μήκος δεσμού	pol6ls	polyynic long-short with 6 carbon atoms
πολυυνικό 6 ατόμων άνθρακα που ξεκινάει με μεγάλο μήκος δεσμού και εκλειπτική διαμόρφωση μεθυλίων	pol6lse	polyynic long-short with 6 carbon atoms and eclipsed methyl groups
πολυυνικό 6 ατόμων άνθρακα που ξεκινάει με μεγάλο μήκος δεσμού και διαβαθμισμένη διαμόρφωση μεθυλίων	pol6lss	polyynic long-short with 6 carbon atoms and staggered methyl groups

Υπολογιστικό Πακέτο Ανοιχτού Κώδικα	NWChem	North West Chemistry
Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης	TB	Tight-Binding Model
Εναλλαγή Μήκους Δεσμού	BLA	Bond Length Alternation
Σύνολο Βάσης Γκαουσιανού Τύπου	6-31G*	Gaussian Type Basis Set
Σύνολο Βάσης	cc-pVDZ	correlation-consistent polarised Valence Double Zeta
Σύνολο Βάσης	cc-pVTZ	correlation-consistent polarised Valence Triple Zeta
Συναρτησοειδές Ανταλλαγής και Συσχέτισης	B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
βελτιστοποίηση γεωμετρίας		geometry optimization
ανάλυση Φορτίου Mulliken		Mulliken population analysis
ανάλυση φορτίου Löwdin		Löwdin population analysis
Γρήγορος Μετασχηματισμός Φουριέ	FFT	Fast Fourier Transform
συχνотικό περιεχόμενο		frequency content
οπή		hole
άτομο		atom
ατομικό φορτίο		atomic charge
ηλεκτρονιακό φορτίο		electronic charge
πυρήνας		nucleus
καρδιά (εσωτερικό)		core
μόριο		molecule
στερεό		solid
στερεά κατάσταση		solid state
συμπυκνωμένη ύλη		condensed matter
αλλότροπα άνθρακα		carbon allotropes
φουλερένιο		fullerene
νανοσωλήνες άνθρακα		carbon nanotubes
γραφένιο		graphene
υβριδισμένες μορφές άνθρακα		hybridized carbon forms
νανοσύρμα		nanowire
ατομικές μονάδες		atomic units
κβαντική χημεία		quantum chemistry
υπολογιστική Φυσική		computational physics
υπολογιστική χημεία		computational chemistry
μοριακή δυναμική		molecular dynamics
μαγνητικές ιδιότητες		magnetic properties
ηλεκτρικές ιδιότητες		electrical properties

οπτικές ιδιότητες		optical properties
ιδιότητες μεταφοράς		transfer properties
θέση όπου εντοπίζεται ο φορέας		site
μεταβίβαση φορτίου		charge transfer
μοριακές δονήσεις		molecular vibrations
κανονικοί τρόποι δονήσεως		normal vibrational modes
αρμονικός ταλαντωτής		harmonic oscillator
αρμονική πυκνότητα		harmonic density
θέση ευσταθούς ισορροπίας		stable equilibrium position
ιδιοάνυσμα		eigenvector
ιδιοτιμή		eigenvalue
ιδιοσυχνότητα		eigenfrequency
ιδιοκατάσταση		eigenstate
στατική κατάσταση		static state
θεμελιώδης κατάσταση		ground state
δονητική κατάσταση ή κατάσταση δονήσεως		vibrational state
κβαντικές δονήσεις		quantum vibrations
κυματοσυνάρτηση		wave function
κανονικοποιημένη		normalized
βάρος πιθανότητας		probability weight
κβαντομηχανική αναμενόμενη τιμή		quantum expectation value
σταθερή φάση		constant phase
μέσος όρος		average value
ατομικά τροχιακά		atomic orbital
Χαμιλτονιανή		Hamiltonian
ορίζουσα Slater		Slater determinant
τελεστής βαθμίδας		gradient operator
πίνακας		matrix
Εσσιανός πίνακας		Hessian matrix
ορθοκανονική βάση		orthonormal basis
επικάλυψη		overlap
πολλαπλασιαστής Lagrange		Lagrange multiplier
κβαντική μηχανική, κβαντομηχανική		quantum mechanics
νανοκλίμακα		nanoscale
νανοεπιστήμη		nanoscience
κινητική ενέργεια		kinetic energy
ελκτική αλληλεπίδραση		attractive interaction
απωστική αλληλεπίδραση		repulsive interaction
ανταλλαγή και συσχέτιση		exchange and correlation

ομογενές αέριο ηλεκτρονίων		homogeneous electron gas
δυναμικό Coulomb		Coulomb potential
μηδενικό σημείο		zero point
διακυμάνσεις μηδενικού σημείου		zero point fluctuations
φερμιόνιο		fermion
μποζόνιο		boson
αυτοσυνεπές πεδίο	SCF	self-consistent field
παραμορφωμένη γεωμετρία		deformed geometry
μικροκατάσταση		microstate
μικροκαταστάσεις δονήσεως		vibrational microstates
διαμόρφωση		configuration
επαναληπτικός υπολογιστικός βρόχος		repetitive computational loop
κέντρο μάζας		center of mass
φωτοαπορρόφηση		photoabsorption
φάσμα		spectrum
επιτόπια ενέργεια		on-site energy
ολοκληρώματα μεταβιβάσεως		hopping integrals
περιοδικά πολυμερή		periodic polymers

Συμβολοθήκη

Πίνακας 2 Συμβολοθήκη - Symbols

συμβολισμός symbolism	ονομασία name
\hbar	ανηγμένη σταθερά Planck reduced Planck constant
$\rho(\vec{r})$	ηλεκτρονιακή πυκνότητα electronic density
e	στοιχειώδες φορτίο elementary charge
m_e	μάζα ηλεκτρονίου electron mass
T	θερμοκρασία Temperature
K	Κέλβιν: μονάδα μέτρησης θερμοκρασίας Kelvin: unit of temperature
\mathbf{K}	Εσσιανός πίνακας δυναμικής ενέργειας Hessian Matrix for potential energy
λ_ν	ιδιοτιμές Εσσιανού πίνακα Hessian matrix eigenvalues
ω_ν με $\nu = 1, 2, \dots, 3N - 6$	ιδιοσυχνότητες δονήσεως του κανονικού τρόπου k normal mode k vibrational eigenfrequencies
\vec{X}	διάνυσμα λύσης ταλαντωτικής μορφής vector oscillating format solution
\vec{X}_0	ιδιοδιάνυσμα κανονικού τρόπου δονήσεως normal mode vibrational eigenvector
r_i, r_j με $i, j = 1, 2, \dots, N$	διανύσματα θέσης ηλεκτρονίων με δείκτες i, j position vector of electrons with indices i, j
Z_n	πυρηνικό Φορτίο nuclear Charge
R_n, R_m με $n, m = 1, 2, \dots, N$	διανύσματα θέσης πυρήνων με δείκτες n, m poosition vector of nuclei with indices n, m

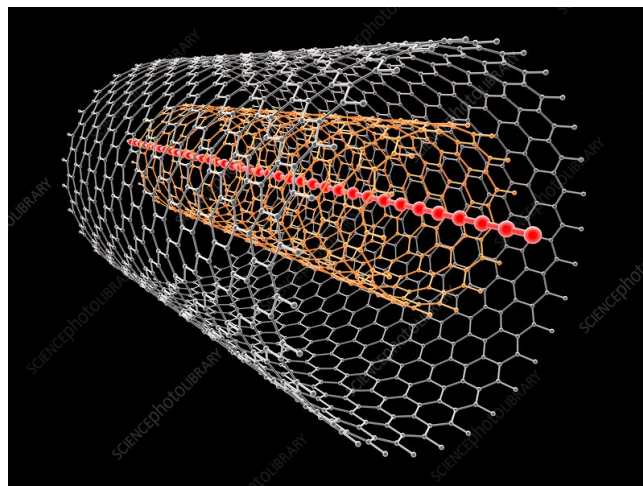
H_e	Χαμιλτονιανή ηλεκτρονίου Hamiltonian of electron
T_e	κινητική ενέργεια ηλεκτρονίου kinetic energy of electron
V_{e-e}	απωστική αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων repulsive interaction of electrons
V_{ext}	εξωτερικό δυναμικό external potential
V_{xc}	δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης exchange-correlation potential
U_H	δυναμικό Hartree Hartree potential
V_{ks}	ενεργό δυναμικό Kohn-Sham Kohn-Sham effective potential
$ \Psi\rangle$	ιδιοκατάσταση Χαμιλτονιανής eigenstate of Hamiltonian
$E[\rho]$	ενέργεια ως συναρτησιακό της πυκνότητας energy as a functional of density
$E_{xc}[\rho]$	ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης exchange-correlation energy
$\epsilon_{xc}(\vec{r})$	ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης ανά σωματίδιο exchange-correlation energy per particle
Ψ_j	κυματοσυνάρτηση του τροχιακού j wavefunction of orbital j
ϵ_j	ιδιοενέργεια του τροχιακού j Eigenenergy of Orbital j
P_{nm}	πίνακας πυκνότητας density matrix
S_{nm}	πίνακας επικάλυψης overlap matrix
C_{mi}, C_{nj}	μοριακά τροχιακά molecular orbitals
$tr(A)$	ίχνος πίνακα A trace of matrix A
N_A^M	ανάλυση πληθυσμού Mulliken Mulliken population analysis
N_A^L	ανάλυση πληθυσμού Löwdin Löwdin population analysis
Q_A^M	ατομικό Φορτίο με ανάλυση Mulliken atomic charge with Mulliken population analysis

Q_A^L	ατομικό Φορτίο με ανάλυση Löwdin atomic charge with Löwdin population analysis
$w(\vec{r})$	συνάρτηση βάρους weight function
λ_c	πολλαπλασιαστής Lagrange Lagrange multiplier
N_c	επιθυμητός αριθμός ηλεκτρονίων που επιβάλλεται ως περιορισμός desired electron number imposed as a constraint
F_n	δυνάμεις στα άτομα forces on atoms
E_{GS}	ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης ground state energy
q_i, q_j	γενικευμένες χωρικές συντεταγμένες generalized spatial coordinates
$\{q_k\}$	συνολικές συντεταγμένες απομάκρυνσης από τη Θέση ισορροπίας total displacement coordinates from the equilibrium position
$V_{\{q_k\}}$	δυναμική ενέργεια συναρτήσει συντεταγμένων απομάκρυνσης από τη θέση ισορροπίας potential energy as a function of displacement coordinates from the equilibrium position
q_i, q_j με $i, j = 1, 2, \dots, 3N$	χωρικές συντεταγμένες ατόμων spatial coordinates of atoms
$\vec{\emptyset}$	διάνυσμα συντεταγμένων θέσεων ισορροπίας equilibrium position vector of atoms
$\vec{0}$	μηδενικό διάνυσμα zero vector
δ_{ij}	Δέλτα του Κρόνεκερ Kronecker Delta
n_ν με $n_\nu = 0, 1, 2, \dots$	χβαντικός αριθμός ενέργειας δονήσεως vibrational quantum number
ϵ_0	ενέργεια μηδενικού σημείου zero point energy
$H_n(x)$	πολυώνυμο Hermite Hermite polynomials
$N(\omega_\nu)$	συντελεστής κανονικοποίησης normalization factor

$\phi_{n\nu}$	ιδιοκατάσταση αρμονικού ταλαντωτή harmonic oscillator eigenstate
O	τυχαίο μέγεθος random observable
u	συλλογική συντεταγμένη πυρηνικής μετατόπισης collective nuclear displacement coordinate
$ x_{n\nu}\rangle$	ιδιοδιάνυσμα του κβαντικού αρμονικού ταλαντωτή eigenvector of quantum harmonic oscillator
$ \Phi(u, T) ^2$	αρμονική πυκνότητα harmonic density
k_B	σταθερά Μπόλτςμαν Boltzmann constant
Z	συνάρτηση σπιμερισμού partition function
ν	κανονικός τρόπος δόνησης vibrational normal mode
σ_ν^2	πλάτος Γκαουσιανής Gaussian width
N_u	πλήθος διαμορφώσεων number of configurations
N_s	αριθμός θέσεων του μορίου number of sites of the molecule
k_{ij} με $i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$	μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως mean transfer rate
t_{ij} με $i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$	μέσος χρόνος μεταβιβάσεως mean transfer time
p_{ij} με $i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$	μέγιστο ποσοστό μεταβιβάσεως maximum transfer rate
d_z	διπολική ροπή στον άξονα z dipole moment in z axis
$A(d_z)$	πλάτος Γρήγορου Μετασχηματισμού Φουριέ στον άξονα z amplitude of Fast Fourier Transform in z axis
q_i με $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$	τιμή Φορτίου στις θέσεις i του Μορίου value of charge at site i of the molecule
$\langle A_i(t) ^2 \rangle$ με $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$	μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα στην θέση i mean over time probability to find the carrier at site i
f	συχνότητα διπολικής ροπής dipole moment frequency

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή



Σχήμα 1.1 Σχηματισμός καρβυνών μέσα σε νανοσωλήνες άνθρακα [1]

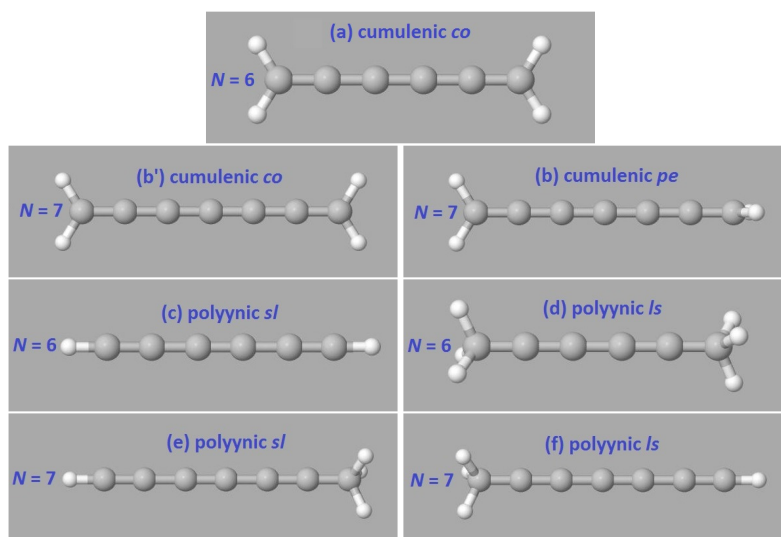
Η ταχύτατη εξέλιξη των τελευταίων δεκαετιών πάνω στην έρευνα αλλότροπων μορφών άνθρακα [2] και οι επιτυχίες που γνώρισε το συγκεκριμένο πεδίο τα τελευταία χρόνια, τράβηξαν μεγάλη προσοχή από την κοινότητα της νανοεπιστήμης. Η ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985 [3], η σύνθεση και ο καθορισμός των νανοσωλήνων άνθρακα το 1991 [4], καθώς και η σύνθεση γραφενίου το 2004 [5], έστρεψαν το ενδιαφέρον σε άλλες μορφές άνθρακα όπως οι καρβύνες [2,6–8]. Οι καρβύνες (carbynes) αποτελούν μονοδιάστατες υβριδοποιημένες μορφές άνθρακα, με πάχος ενός ατόμου, οι οποίες αντιπροσωπεύουν ένα ατομικό νανοςύρμα ή διαφορετικά ένα ατομικό καλώδιο άνθρακα. Το φυσικό αυτό σύστημα είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον και παρουσιάζει αξιοσημείωτες ιδιότητες που το καθιστούν πολλά υποσχόμενο σε εφαρμογές. Το ρυθμιζόμενο ενεργειακό χάσμα, το μεγάλο μέτρο ελαστικότητας του, η ανθεκτικότητα της δομής σε θερμοκρασία δωματίου, η ακαμψία και η μεγάλη ευελιξία είναι μερικές από τις ιδιότητες που δικαιολογούν την ευρεία επιστημονική προσοχή που έχουν προσελύσει [7,9]. Το 2016, παρόλο που μέχρι τότε η μεγαλύτερη κατασκευασμένη αλυσίδα αποτελούνταν από 44 άτομα άνθρακα [10], στο εσωτερικό νανοσωλήνων άνθρακα με διπλά τοιχώματα σχηματίστηκε αλυσίδα αποτελούμενη από 6.000 άτομα άνθρακα.

Όπως περιγράφεται και στην αναφορά [11], ως προς την ηλεκτρονιακή τους δομή, οι καρβύνες παρουσιάζουν έναν sp υβριδισμό και κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με έναν δεσμό σ με τα γειτονικά άτομα άνθρακα κατέχοντας επίσης ένα p_x και ένα p_y ηλεκτρόνιο σχηματίζοντας 2 εκφυλισμένους π δεσμούς. Η δομή carbyne εμφανίζεται σε 2 δυνατές μορφές, την κουμουλενική (cumulenic) και την πολυυνική (polyynic). Στην κουμουλενική μορφή τα άτομα άνθρακα ισαπέχουν μεταξύ τους και συνδέονται με διπλούς δεσμούς, ενώ στην πολυυνική δομή, τα άτομα άνθρακα δεν ισαπέχουν και συνδέονται εναλλάξ με απλούς και τριπλούς δεσμούς. Χρήσιμη λοιπόν, πληροφορία για το είδος της δομής αποτελεί η εναλλαγή του μήκους δεσμού (Bond Length Alternation, BLA), η οποία ορίζεται ως η διαφορά των αποστάσεων μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα. Θεωρούμε λοιπόν την αντιστοίχιση

$$BLA = 0 \quad \text{cumulenic}$$

$$BLA \neq 0 \quad \text{polyynic}$$

Οι κουμουλενικές δομές καρβυνών διακρίνονται σε 2 υποκατηγορίες. Τις συνεπίπεδες ομάδες μεθυλενίου, όπου οι 2 ακραίες ομάδες ατόμων (άνθρακας και υδρογόνα) στα άκρα της αλυσίδας βρίσκονται σε παράλληλο επίπεδο (coplanar-co) και τις κάθετες ομάδες μεθυλενίου, όπου οι 2 ακραίες ομάδες ατόμων (άνθρακας και υδρογόνα) στα άκρα της αλυσίδας βρίσκονται σε κάθετο επίπεδο (perpendicular-pe). Οι πολυυνικές δομές διακρίνονται σε short-long (pol-sl) οι οποίες ξεκινούν με μικρότερο μήκος δεσμού και σε long-short (pol-ls) οι οποίες ξεκινούν με μεγαλύτερο μήκος δεσμού και δευτερευόντως διακρίνονται σε διαβαθμισμένη και εκλειπτική διαμόρφωση των μεθυλίων στα άκρα, με αντίστοιχους συμβολισμούς pol-lss και pol-lse [12, 13].



Σχήμα 1.2 Αναπαράσταση πιθανών δομών Καρβυνών [13].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε θεωρία ηλεκτρονιακής δομής DFT και βελτιστοποιήσαμε τη γεωμετρία των μορίων που επεξεργαστήκαμε για όλα τα άτομα με τη χρήση της ενσωματωμένης στο πακέτο NWChem υπολογιστικής λειτουργίας DFT optimize.

Στόχος της εργασίας αυτής είναι σε πρώτη φάση να μελετήσουμε τη μεταβίβαση φορτίου κατά μήκος των αλυσίδων *carbyne* και σε δεύτερη φάση να αναδείξουμε τις δονήσεις που υφίσταται το σύστημα μας, εξετάζοντας ποιες είναι οι πιθανές διαφοροποιήσεις όταν λάβουμε υπόψιν την επίδραση τους.

Με τον όρο μεταβίβαση θεωρούμε ότι δημιουργείται ένας επιπλέον φορτισμένος φορέας, ηλεκτρόνιο ή στην περίπτωση μας οπή (για παράδειγμα με κάποια οξείδωση), σε κάποια θέση του μορίου, ο οποίος, σε μια απλουστευμένη εικόνα, μετακινείται συνεχώς στην προσπάθεια του να βρεθεί σε ευνοϊκότερες προς κατάληψη περιοχές, κατά μήκος της αλυσίδας [12, 13]. Το σύστημα το οποίο εξετάζουμε το φαινόμενο εμπίπτει στη ναυοκλίμακα, περιοχή φαινομένων που διέπεται από τους νόμους της κβαντικής μηχανικής. Ως εκ τούτου αν θέλουμε να προσεγγίσουμε τη θεωρητική μας περιγραφή όσο γίνεται πιο κοντά στην πραγματικότητα θα πρέπει να συμπεριλάβουμε και κβαντικά φαινόμενα, όπως οι μοριακές δονήσεις οι οποίες είναι ενεργές ακόμα και σε θερμοκρασία $T = 0\text{ K}$. Το υπολογιστικό πακέτο NWChem παρέχει πολλά ενσωματωμένα εργαλεία ώστε να μελετήσουμε ποσοτικά το φαινόμενο. Έχουμε τη δυνατότητα να προσομοιώσουμε τη μεταβίβαση του φορέα κατά μήκος της αλυσίδας, χωρίζοντας κατάλληλα το μόριο σε διακριτές θέσεις. Ο υπολογισμός της χρονικής εξέλιξης του φορτίου σε κάθε θέση μας αποκαλύπτει χαρακτηριστικά των ταλαντώσεων φορτίου. Μπορούμε επίσης, εκμεταλλευόμενοι τον δονητικό υπολογισμό κανονικών τρόπων και ιδιοσυχνοτήτων, να δημιουργήσουμε μετατοπισμένες γεωμετρίες, στις οποίες ο κάθε κανονικός τρόπος κατέχει, (σύμφωνα με την κατανομή Bose-Einstein), το δικό του βάρος πιθανότητας και ‘υποδεικνύει’ την κατεύθυνση της μετατόπισης. Πρόκειται ουσιαστικά για έναν αναλυτικό τρόπο παραγωγής των μικροκαταστάσεων σταθερής θερμοκρασίας του συστήματος, για τις οποίες μπορεί με τυχαίο τρόπο να βρεθεί το σύστημα μας τη στιγμή που εισάγουμε τον επιπλέον φορέα. Οι περίοδοι των ταλαντώσεων φορτίου είναι σημαντικά μικρότεροι από αυτές των μοριακών ταλαντώσεων. Έτσι είμαστε ασφαλείς από τυχούσες ενοχλητικές εμπλοκές αλλαγής γεωμετρίας κατά τη μελέτη μεταβίβασης του φορτίου. Μπορούμε λοιπόν να διαχειριστούμε στατιστικά το φαινόμενο μας και να εξάγουμε για κάθε μέγεθος που μας ενδιαφέρει την αναμενόμενη τιμή του συγκρίνοντας τη και με την τιμή του στην ισορροπία.

Στο δεύτερο κεφάλαιο εξηγούμε τις θεωρίες ηλεκτρονικής δομής DFT που χρησιμοποιούμε υπολογιστικά και περιγράφουμε τις λειτουργίες αριθμητικών υπολογισμών που διατίθενται στο υπολογιστικό πακέτο NWChem, ώστε να πάρουμε τελικά τις χρονοεξαρτώμενες τιμές φορτίου και διπολικής ροπής. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα της στατικής κατάστασης, απεικονίζοντας γραφικές παραστάσεις φορτίων και διπολικής ροπής με το χρόνο, το συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής κατά μήκος του άξονα z με το αντίστοιχο πλάτος FFT και τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε θέση. Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφουμε τη θεωρία κανονικών τρόπων δονήσεως και στη συνέχεια παρουσιάζουμε μια τεχνική σύνθεση τους για την παραγωγή διαμορφώσεων παραμορφωμένης γεωμετρίας ώστε να συμπεριληφθεί στην επεξεργασία μας η συμβολή των μοριακών δονήσεων. Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζουμε συγκριτικά αποτελέσματα του μέσου ρυθμού μεταβιβάσεως, του μέγιστο ποσοστό μεταβιβάσεως της μέσης πιθανότητας εύρεσης του φορέα και την περιοχή συχνοτήτων της διπολικής ροπής κατά μήκος του άξονα z με το αντίστοιχο πλάτος FFT για τη στατική κατάσταση και τη μέση κατάσταση δονήσεως μηδενικού σημείου. Τέλος στο έκτο κεφάλαιο επισυνάπτουμε συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τα χαρακτηριστικά μεγέθη μεταβιβάσεως φορτίου (k, p) στις θερμοκρασίες 0 K και 300 K και παραθέτουμε τα συμπεράσματά μας.

Κεφάλαιο 2

Μέθοδοι ηλεκτρονιακής δομής και υπολογιστικές λειτουργίες

2.1 Μέθοδοι ηλεκτρονιακής δομής συστημάτων πολλών σωματιδίων

Η θεμελίωση και ερμηνεία των ιδιοτήτων ενός συστήματος πολλών ηλεκτρονίων είναι δυνατόν να γίνει ξεκινώντας από την ηλεκτρονιακή δομή του η οποία υπολογίζεται μέσα στα πλαίσια της κβαντομηχανικής περιγραφής. Οι μαγνητικές, οπτικές, ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών, οι ιδιότητες μεταφοράς, προκειμένου να υπολογιστούν, καθιστούν αναγκαίο το να έρθουμε ουσιαστικά αντιμέτωποι με το πρόβλημα της επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger για ένα δυναμικό που περιγράφει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σωματίδια (ηλεκτρόνια, πυρήνες ατόμων), τα οποία αποτελούν το υλικό. Συνεπώς, η πλήρης Χαμιλτονιανή του συστήματος θα περιέχει τις κινητικές και δυναμικές ενέργειες των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, καθώς και την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ τους [14].

2.1.1 Born-Oppenheimer

Η περιγραφή προέρχεται από την εργασία στην αναφορά [15]. Εξετάζοντας ένα σύστημα υλικού πολλών σωμάτων (μόριο, στερεό) η πιο γενική Χαμιλτονιανή θα είναι

$$H_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_n \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_n \frac{Z_n e^2}{|r - R_n|} + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m}{|R_n - R_m|}. \quad (2.1)$$

Στην εξίσωση (2.1) οι δείκτες i, j αναφέρονται σε ηλεκτρόνια ενώ οι δείκτες n, m σε πυρήνες. Οι όροι που εμπεριέχονται με τη σειρά είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, η κινητική ενέργεια των πυρήνων, η απωστική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων, η ελκτική αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου και πυρήνα και η απωστική αλληλεπίδραση των πυρήνων.

Η απόκτηση λύσης σε αυτό το πρόβλημα για οποιοδήποτε ρεαλιστικό σύστημα είναι αδύνατη, αφού πρέπει να αντιμετωπιστεί με 10^{23} βαθμούς ελευθερίας. Το πρόβλημα μπορεί να απλοποιηθεί χρησιμοποιώντας τη προσέγγιση Born-Oppenheimer [16]. Η αναλογία μάζα πρωτονίων προς μάζα ηλεκτρονίων είναι $\frac{m_p}{m_e} = 1836$, επομένως οι ατομικοί πυρήνες είναι βαρύτεροι και κινούνται πολύ πιο αργά από τα ηλεκτρόνια. Μπορεί λοιπόν να θεωρηθεί ότι τα ηλεκτρόνια αντιδρούν σχεδόν στιγμιαία στην κίνηση και ότι αισθάνονται το δυναμικό που παράγουν οι πυρήνες οι οποίοι είναι 'παγωμένοι' στις θέσεις R .

Εκμεταλλευόμενοι αυτή τη προσέγγιση και έχοντας θεωρήσει για λόγους απλοποίησης ατομικές μονάδες προκύπτει ότι:

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_n \frac{Z_n}{|r - R_n|} + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m}{|R_n - R_m|}. \quad (2.2)$$

2.1.2 Θεμελιώδης κατάσταση DFT

Μια σταθερή ηλεκτρονιακή κατάσταση περιγράφεται από μια κυματοσυνάρτηση $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ που ικανοποιεί την εξίσωση Schrödinger πολλών σωμάτων:

$$H_e |\Psi\rangle = [T_e + V_{e-e} + V_{ext}] |\Psi\rangle, \quad (2.3)$$

όπου T_e είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και V_{e-e} η απωστική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων. Ο όρος V_{ext} είναι η ενέργεια από το εξωτερικό πεδίο λόγω των θετικά φορτισμένων πυρήνων.

Υπάρχουν πολλές εξελιγμένες μέθοδοι για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger πολλών σωμάτων. Εμείς θα περιγράψουμε τη θεωρία συναρτησοειδούς της πυκνότητας DFT [17, 18]. Η DFT είναι από τις πιο δημοφιλείς και ευπροσάρμοστες μεθόδους που διατίθενται στη φυσική συμπυκνωμένης ύλης και υποστηρίζεται από πολλά πακέτα υπολογιστικής φυσικής και υπολογιστικής χημείας όπως και το NWChem. Είναι αρκετά εύχρηστη για τον υπολογισμό ιδιοτήτων θεμελιώδους κατάστασης, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απόκτηση της συνολικής ενέργειας ενός συστήματος πολλών σωμάτων, καθώς και για τη μελέτη δομικών και δονητικών ιδιοτήτων.

Κεντρική μεταβλητή της θεώρησης DFT αποτελεί η πυκνότητα ηλεκτρονίων $\rho(\vec{r})$, η οποία καθορίζει μονοσήμαντα τις ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος και εξαρτάται μόνο από 3 χωρικές μεταβλητές. Αυτό μας οδηγεί σε μια πολύ βοηθητική συνεπαγωγή ότι το πρόβλημα των $3N$ συντεταγμένων N ηλεκτρονίων ανάγεται σε πρόβλημα 3 συντεταγμένων. Η επιλογή της πυκνότητας ως βασική μεταβλητή δικαιολογείται δεδομένου ότι οι φυσικές ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης ενός συστήματος εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την πυκνότητα. Ως εκ τούτου η κυματοσυνάρτηση του συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας:

$$\Psi_0(\vec{r}) = \Psi[\rho_0(\vec{r})]. \quad (2.4)$$

Η απόδειξη αυτής της θεώρησης είναι έξω από τους στόχους της πτυχιακής εργασίας και δεν αναδεικνύεται αναλυτικά.

Το πρόβλημα καθορισμού των τροχιακών του συστήματος αλληλεπιδρώντων σωματιδίων επιλύεται με την θεώρηση των βάσεων Kohn-Sham, η οποία οικοδομείται σε ένα εικονικό σύστημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, υπό την επίδραση ενός ενεργού δυναμικού $V_{ks}(\vec{r})$, αποδίδοντας όμως την ίδια ηλεκτρονιακή πυκνότητα με το πραγματικό σύστημα όπου τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν. Για την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης συνεπώς ισχύει [18]:

$$E_o = E[\rho_o] = \langle \Psi[\rho_o] | \hat{H} | \Psi[\rho_o] \rangle. \quad (2.5)$$

Η ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης μπορεί να γραφτεί με τη μορφή:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.6)$$

$$E[\rho] = T[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}(\vec{r}), \quad (2.7)$$

όπου E_{xc} είναι η ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης.

Η εύρεση μιας προσέγγισης για τον όρο ανταλλαγής και συσχέτισης είναι απαραίτητη για την επιτυχία της θεωρίας συναρτησιακού της πυκνότητας. Η συσχέτιση γενικά εκφράζει το μέτρο του κατά πόσο επηρεάζουν την κίνηση ενός ηλεκτρονίου τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια, ενώ η ανταλλαγή περιγράφει τη συσχέτιση μεταξύ ηλεκτρονίων με παράλληλο spin. Η αρχή για μια τέτοια προσέγγιση δίνεται από το ομογενές αέριο ηλεκτρονίων, στην περίπτωση του οποίου μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης με αρκετά μεγάλη ακρίβεια. Έτσι λοιπόν γράφουμε την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ενός ανομοιογενούς ηλεκτρονικού αερίου πυκνότητας $\rho(\vec{r})$ θεωρώντας τη συνεισφορά από κάθε σημείο \vec{r} σαν αυτή να προέρχεται από ένα ομοιογενές ηλεκτρονικό αέριο που έχει παντού σταθερή πυκνότητα, ίση με την τοπική πυκνότητα $\rho(\vec{r})$ [14, 19]:

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \epsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}), \quad (2.8)$$

όπου $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά σωματίδιο.

$$V_{xc}[\rho](\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.9)$$

Γενικά $\frac{\delta F[f(t)]}{\delta f}$ είναι η συναρτησιακή παράγωγος της F ως προς $f(t)$.

Το ενεργό δυναμικό Coulomb περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων καθώς και τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και συσχέτισης αλλά και το εξωτερικό δυναμικό.

$$V_{ks}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + V_{xc}[\rho](\vec{r}). \quad (2.10)$$

- Όπου $V_{ext}(\vec{r})$ είναι το εξωτερικό δυναμικό.

- Όπου $V_{xc}[\rho](\vec{r})$ είναι η αλληλεπίδραση ανταλλαγής και συσχέτισης.
- Όπου $U_H(\vec{r})$ είναι το δυναμικό Hartree.

$$U_H(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.11)$$

Δεδομένου λοιπόν ότι τα σωματίδια στο σύστημα Kohn-Sham είναι φερμιόνια που δεν αλληλεπιδρούν, οι εξισώσεις έχουν αντίστοιχη μορφή της εξίσωσης Schrödinger πολλών σωματιδίων. Η κυματοσυνάρτηση Kohn-Sham συνεπώς είναι μια ορίζουσα Slater κατασκευασμένη από ένα σύνολο τροχιακών που είναι οι λύσεις χαμηλότερης ενέργειας για τη σχέση:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ks}(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (2.12)$$

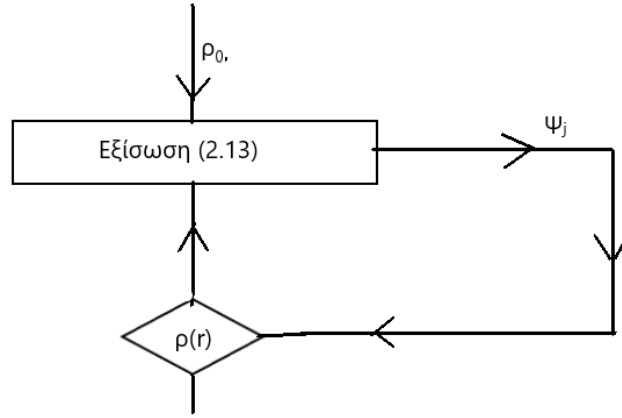
Δουλεύοντας για ευκολία σε ατομικές μονάδες ($\hbar = m=1$).

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + V_{ks}(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Από την οποία εξίσωση οι κυματοσυναρτήσεις τροχιακών j ($\Psi_j(\vec{r})$) αναπαράγουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{occ}} \Psi_j^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{occ}} |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.14)$$

Το πρόβλημα συνεπώς επίλυσης των εξισώσεων Kohn-Sham λύνεται με αυτοσυνεπή επαναληπτικό τρόπο. Συνήθως ξεκινάμε μια αρχική πυκνότητα ρ_0 και αντικαθιστώντας την στις εξισώσεις παράγεται μια νέα. Εφαρμόζουμε τη νέα πυκνότητα ξανά στην εξίσωση 2.13 και συνεχίζουμε διαδοχικά την ίδια διαδικασία έως ότου επιτευχθεί σύγκλιση. Η μέθοδος αυτή προσδιορισμού της ηλεκτρονιακής κατάστασης λέγεται μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου και περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιείται ο υπολογιστικός υπολογισμός της θεμελιώδους κατάστασης DFT. Στην παρακάτω εικόνα (σχήμα 2.1) φαίνεται η δομή ενός τέτοιου απλού αλγορίθμου προσδιορισμού της κατάστασης, ο οποίος συγκλίνει όταν η διαφορά δύο διαδοχικών κύκλων γίνει αμελητέα, δηλαδή μικρότερη από κάποια μικρή ποσότητα που ορίζουμε στον αλγόριθμο.



Σχήμα 2.1 Εικονική παράσταση αλγορίθμου αυτοσυνεπούς πεδίου DFT.

2.1.3 Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας Time-Dependent-Kohn-Sham (TD-DFT)

Η θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας έχει επεκταθεί και σε συστήματα που εξαρτώνται από το χρόνο. Ένα τέτοιο σύστημα θεμελιώνεται από το θεώρημα TD-DFT [20]. Αποδεικνύεται ότι υπάρχει μοναδική αντιστοιχία του ενεργού δυναμικού εξαρτώμενου από το χρόνο, $V_{ks}(\vec{r}, t)$, με την χρονικά εξαρτώμενη πυκνότητα φορτίου, $\rho(\vec{r}, t)$. Η θεμελίωση του TD-DFT είναι το θεώρημα Runge-Gross (RG) (1984) [20].

Το επόμενο βήμα στην ανάπτυξη μιας υπολογιστικά χρήσιμης μεθόδου είναι ο προσδιορισμός του εικονικού συστήματος χωρίς αλληλεπιδράσεις που έχει την ίδια πυκνότητα με το φυσικό σύστημα ενδιαφέροντος με αλληλεπιδράσεις. Όπως και στο DFT, αυτό ονομάζεται (εξαρτώμενο από το χρόνο) σύστημα Kohn-Sham:

$$i \frac{\partial \Psi_j(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}(\vec{r}, t) \right] \Psi_j(\vec{r}, t) \quad (2.15)$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^{N_{occ}} |\Psi_j(\vec{r}, t)|^2 \quad (2.16)$$

Η μέθοδος TD-DFT χρησιμοποιείται στη φυσική και τη χημεία για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων και της δυναμικής των συστημάτων πολλών σωμάτων παρουσία χρονικών εξαρτώμενων διαταραχών, όπως ηλεκτρικά ή μαγνητικά πεδία. Η επίδραση τέτοιων πεδίων στα μόρια και τα στερεά μπορεί να μελετηθεί με το TD-DFT για την εξαγωγή χαρακτηριστικών, όπως ενέργειες διέγερσης, ιδιότητες απόκρισης που εξαρτώνται από τη συχνότητα και φάσματα φωτοαπορρόφησης.

2.2 Υπολογιστικές λειτουργίες του λογισμικού NWChem που χρησιμοποιήθηκαν

Το NWChem [21] είναι ένα πακέτο λογισμικού χημείας το οποίο περιλαμβάνει λειτουργικότητα κβαντικής χημείας και μοριακής δυναμικής. Έχει σχεδιαστεί για να λειτουργεί σε παράλληλους υπερυπολογιστές υψηλής απόδοσης.

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας κλειστού κελύφους και ανοιχτού κελύφους και των τροχιακών Kohn-Sham χρησιμοποιούνται σχηματισμοί γραμμικών συνδυασμών από συναρτήσεις (π.χ. Gaussians) που αντιπροσωπεύουν ατομικά τροχιακά και επικεντρώνονται γύρω από τους διαφορετικούς ατομικούς πυρήνες. Η αποτελεσματικότητα των ατομικών τροχιακών συνόλων επιτρέπει τον συνδυασμό τους με τη χρήση υβριδικών λειτουργιών, διατηρώντας παράλληλα ένα λογικό υπολογιστικό κόστος. Εμείς χρησιμοποιήσαμε 3 ειδών βάσεις 6-31G* [22, 23], cc-pVDZ [24], cc-pVTZ [24].

Η ακριβής ισορροπία μεταξύ του όρου ανταλλαγής και των υπόλοιπων όρων ελέγχεται μέσω ορισμένων παραμέτρων, που επιλέγονται συνήθως εμπειρικά. Χρησιμοποιήσαμε για τη προσέγγιση αυτή της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής και συσχέτισης ένα σύνολο βάσεων, το συναρτησοειδές Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr (B3LYP) [25, 26].

2.2.1 Βελτιστοποίηση Γεωμετρίας (Geometry Optimization)

Χρησιμοποιούμε την περιγραφή της εργασίας από την αναφορά [15]. Οι δομικές ιδιότητες ενός συστήματος μπορούν να ληφθούν ελαχιστοποιώντας την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης E_{GS} , σε σχέση με τις ατομικές θέσεις. Αυτό μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας έναν αριθμό διαφορετικών αλγορίθμων ελαχιστοποίησης που εξαρτώνται από τον υπολογισμό του τελεστή βαθμίδας της ενέργειας ($\vec{\nabla}_{R_n} E_{GS}$), δηλαδή των δυνάμεων στα άτομα στην θέση R_n [27].

$$F_n = -\frac{\partial E_{GS}}{\partial R_n}. \quad (2.17)$$

Η εύρεση της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας μιας δομής είναι πολύ σημαντική προκειμένου να ληφθούν ακριβείς ιδιότητες διέγερσης. Είναι επίσης σημαντικό για τον υπολογισμό των μοριακών δονήσεων. Η ανάλυση δονήσεων έχει νόημα και αποδίδει πραγματικές ιδιοσυχνότητες μόνο στη περίπτωση πλήρους βελτιστοποίησης της γεωμετρίας, όπου οι πρώτες παράγωγοι της ενέργειας σε σχέση με τις χωρικές συντεταγμένες είναι μηδέν. Διαφορετικά εμφανίζονται φανταστικές ιδιοσυχνότητες. Είναι αντιληπτό επομένως ότι, στην εργασία αυτή, το πρώτο μας βήμα ήταν να βελτιστοποιούμε πλήρως τη γεωμετρία, για όλες τις βάσεις των μορίων που χρησιμοποιήσαμε, και πάνω σε αυτήν στηριχτήκαμε για το κομμάτι της περαιτέρω διερεύνησης της προσομοίωσης μας.

2.2.2 Ανάλυση πληθυσμού Mulliken και Löwdin

Οι θεωρίες ηλεκτρονιακής δομής DFT βασίζονται, όπως έχουμε εξηγήσει, στον υπολογισμό της πυκνότητας φορτίου. Η πυκνότητα αυτή αναπαριστά το ηλεκτρονιακό νέφος στο χώρο και στην πραγματικότητα αποδίδει την πιθανότητα να βρεθούν τα ηλεκτρόνια γύρω από ένα άτομο. Μεγάλες τιμές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας αποκαλύπτουν τις ατομικές θέσεις, ενώ μικρές τιμές ηλεκτρονιακής πυκνότητας οριοθετούν το μέγεθος του μορίου [28].

Η απόδοση τιμής ηλεκτρονιακού φορτίου στα άτομα προκύπτει από την ανάλυση πληθυσμού Mulliken [29–32] ή Löwdin [33]. Η ανάλυση πληθυσμού Mulliken βασίζεται στην προβολή της πυκνότητας στα ατομικά τροχιακά. Η παρακάτω θεωρητική ανάλυση για τον καθορισμό του φορτίου Mulliken και Löwdin περιγράφεται αναλυτικότερα στο άρθρο [34].

Εάν οι συντελεστές της βάσης στο μοριακό τροχιακό είναι C_{mj} , οι όροι του πίνακα πυκνότητας είναι:

$$P_{mn} = 2 \sum_{j=1} C_{mj} C_{nj}^* \quad (2.18)$$

Ο πίνακας του πληθυσμού N τότε έχει όρους:

$$N_{mn} = P_{mn} S_{mn} = \sum_{m=1} (PS)_m = Tr(PS), \quad (2.19)$$

όπου $tr(A)$ είναι το ίχνος ενός πίνακα A και αλγεβρικά αποδίδεται ως το άθροισμα των διαγώνιων όρων.

S είναι ο πίνακας επικάλυψης των συναρτήσεων βάσης.

Ο πληθυσμός λοιπόν Mulliken είναι:

$$N^m = \sum_{m=1} (PS)_m \quad (2.20)$$

Η αφαίρεση του ατομικού πληθυσμού από το πυρηνικό φορτίο (Z_a) ενός ατόμου του μορίου, οδηγεί στο ατομικό φορτίο. Η ισοκατανομή του πληθυσμού επικάλυψης στα 2 άτομα ενός δεσμού, οδηγεί στην έννοια του ατομικού πληθυσμού:

$$Q_m = Z_a - N^m = Z_a - \sum_{m=1} (PS)_m \quad (2.21)$$

Η εξίσωση (2.20) δεν είναι η μόνη δυνατότητα υπολογισμού των πληθυσμών, καθώς υπάρχει μια πολύ γνωστή ιδιότητα πινάκων που, για τρεις τετραγωνικές μήτρες A , B και C ισχύει:

$$tr(ABC) = tr(BCA) = tr(CAB) \quad (2.22)$$

Επομένως, η λήψη του ίχνους του $S^\lambda PS^{\lambda-1}$ θα δώσει τον ίδιο αριθμό N , για οποιοδήποτε λ , αλλά με διαφορετικά μερικά ίχνη. Η μόνη μετρήσιμη φυσική ποσότητα, ο αριθμός των ηλεκτρονίων, θα είναι η ίδια για έναν άπειρο αριθμό μικροκαταστάσεων για τον προσδιορισμό των πληθυσμών ηλεκτρονίων σε κάθε άτομο. Έχει αποδειχθεί [33, 35] ότι ο γραμμικός μετασχηματισμός $S^{-1/2}$ παράγει το σύνολο ορθοκανονικής βάσης που έχει μέγιστη ομοιότητα με την αρχική μη ορθογώνια

βάση. Εάν ο πληθυσμός στο κέντρο A επιλέγεται να είναι ο πληθυσμός αυτών των ορθογώνιων τροχιακών, σε αντίθεση με την αρχική βάση του A, ο πληθυσμός του Löwdin λαμβάνεται:

$$N_A^L = \sum_{m \in A} (S^{1/2} P S^{1/2})_{mm'} \quad (2.23)$$

Τα ατομικά φορτία δίνονται για κάθε μεθοδολογία από τους πληθυσμούς Mulliken και Löwdin δίνονται με άνω δείκτες M,L αντίστοιχα:

$$Q_A^M = Z_A - N_A^M \quad (2.24)$$

$$Q_A^L = Z_A - N_A^L \quad (2.25)$$

Εμείς χρησιμοποιήσαμε ανάλυση πληθυσμού Löwdin, η οποία δεν πάσχει από εξαιρετικά γρήγορες ταλαντώσεις φορτίου που συμβαίνει στη Mulliken ανάλυση και ως αποτέλεσμα δίνει μια πιο σαφή εικόνα της μεταβίβασης φορτίου, όπως περιγράφεται και στο άρθρο [12].

2.2.3 CDFT– Constrained DFT : Περιορισμένη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας

Ο φορμαλισμός της Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας γενικεύεται με τη χρήση γενικότερων περιορισμών.

Αποδεικνύεται [36] ότι κάνοντας μια κατάλληλη επιλογή του εξωτερικού δυναμικού, θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε DFT φορμαλισμό για τον υπολογισμό χαμηλότερης ενέργειας ενός συστήματος με αυθαίρετο περιορισμό πυκνότητας.

$$E[\rho] = \frac{-\nabla^2}{2} + V_{ks}(\vec{r}) = \frac{-\nabla^2}{2} + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3r \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.26)$$

Τώρα προσθέτουμε έναν γενικό περιορισμό στην πυκνότητα:

$$\int d^3r w(\vec{r}) \rho(\vec{r}) = N_c \quad (2.27)$$

Η $w(\vec{r})$ λειτουργεί ως συνάρτηση βάρους που καθορίζει τον περιορισμό.

Για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας E (στην εξίσωση 2.26) υπό τον περιορισμό (εξίσωση 2.27) χρησιμοποιείται ένας πολλαπλασιαστής lagrange, λ_c

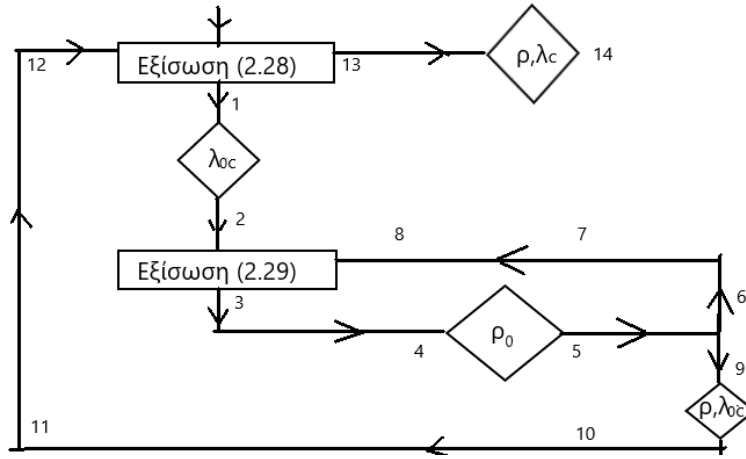
$$E[\rho, \lambda_c] = \min_{\rho} \max_{\lambda_c} [E[\rho] + \sum_c \lambda_c \int d^3r w(\vec{r}) \rho(\vec{r}) - N_c]. \quad (2.28)$$

Ο δεύτερος όρος στο δεξιό μέλος της εξίσωσης 2.28 αντιπροσωπεύει το άθροισμα των δυνατοτήτων περιορισμού που εφαρμόζονται στο σύστημα προκειμένου να διασφαλιστεί ότι ο επιθυμητός αριθμός ηλεκτρονίων N_c εντοπίζεται σε συγκεκριμένα μέρη του συστήματος (θέσεις).

Από την παραπάνω εξίσωση 2.27 και υπό την προϋπόθεση ότι τα ατομικά τροχιακά είναι κανονικοποιημένα θα έχουμε:

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + V_{ks}(\vec{r}) + \lambda_c w(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (2.29)$$

Η ενεργειακή έκφραση του CDFT, επιλύεται με συνέπεια με μια προσέγγιση δύο επιπέδων [36, 37] : έναν εξωτερικό βρόχο βελτιστοποίησης για τους περιορισμούς (2.27) και έναν εσωτερικό βρόγχο για σύγκλιση της ηλεκτρονικής δομής (2.29). Η αναπαράσταση της υπολογιστικής επεξεργασίας αυτής φαίνεται στο σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2 Εικονική αναπαράσταση του αλγορίθμου αυτοσυνεπούς διαδικασίας CDFT με αριθμοποιημένη τη σειρά εκτέλεσης πράξεων.

Το λ_c είναι γνωστό μόνο σιωπηρά. Το σωστό λ_c πρέπει να κάνει την πυκνότητα να ικανοποιεί την εξίσωση 2.27. Για κάθε δεδομένο λ_c η εξίσωση 2.29 καθορίζει μοναδικά ένα σύνολο τροχιακών. Όταν αυτά τα τροχιακά χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της πυκνότητας ρ και μετά το $E[\rho, \lambda_c]$ γίνεται συνάρτηση μόνο του λ_c . Αυτό είναι η αρχική ιδέα πίσω από τη βελτιστοποιημένη αποτελεσματική θεωρία δυναμικού (effective potential theory) [38] και η γενίκευσή του σε πιθανές λειτουργίες.

Στην εργασία μας αρχικά κάναμε έναν υπολογισμό DFT της θεμελιώδους κατάστασης ουδέτερου μορίου, το οποίο διαμερίζουμε σε διακριτές θέσεις, και βρήκαμε το φορτίο σε κάθε θέση με βάση την ανάλυση Löwdin. Στη συνέχεια δημιουργήσαμε την αρχική κατάσταση με CDFT, τοποθετώντας παντού το προηγούμενο υπολογισμένο κατά ανάλυση Löwdin φορτίο, εκτός από την πρώτη θέση όπου αυξάνουμε το ηλεκτρονικό φορτίο κατά +1 (δημιουργία οπής). Για παράδειγμα αν έχουμε ένα μόριο με 6 άτομα άνθρακα με κατανομή ηλεκτρονικού φορτίου κατά Löwdin στις θέσεις $\text{site}_1 \equiv \text{CH}_2$, $\text{site}_2 \equiv \text{C}$, $\text{site}_3 \equiv \text{C}$, $\text{site}_4 \equiv \text{C}$, $\text{site}_5 \equiv \text{C}$, $\text{site}_6 \equiv \text{CH}_2$, μετασχηματίζουμε την κατανομή του φορτίου ως εξής:

- $site_1$: 0,04 \implies_{+1} CDFT : 1,04
- $site_2$: -0,01 \implies CDFT : -0,01
- $site_3$: -0,03 \implies CDFT : -0,03
- $site_4$: -0,03 \implies CDFT : -0,03
- $site_5$: -0,01 \implies CDFT : -0,01
- $site_6$: 0,04 \implies CDFT : 0,04

Η ταυτόχρονη ικανοποίηση των περιορισμών για τις 6 θέσεις δημιουργεί μια φόρτιση στο σύστημα του μέχρι πρότινος ουδέτερου μορίου, οδηγεί σε μια δυναμική διαδικασία όπου το 'εισαχθέν' φορτίο παλινδρομεί κατά μήκος του μορίου και οι τιμές ηλεκτρονιακών φορτίων στις θέσεις υφίστανται χρονική εξέλιξη. Χρησιμοποιήσαμε λειτουργία RT-TDDFT, η οποία ήταν διαθέσιμη στο πακέτο NWChem, εντός της οποίας ενσωματώσαμε τον περιορισμό ανάλυσης πληθυσμού για τον υπολογισμό της φόρτισης κάθε τμήματος του μορίου σε κάθε χρονικό βήμα.

2.2.4 RT-TDDFT, Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory

Παρουσιάζεται μια αποτελεσματική λειτουργία Χρονικά Εξαρτημένη Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας σε πραγματικό χρόνο (RT-TDDFT) [39] υλοποιήσιμη στο NWChem.

Όπως περιγράψαμε η θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας που εξαρτάται από το χρόνο, μετατρέπει την εξίσωση Schrödinger που εξαρτάται από το χρόνο σε ένα πλασματικό σύστημα ηλεκτρονίων τα οποία, δεν αλληλεπιδρούν, ικανοποιούν τις εξισώσεις Kohn-Sham (TDKS) και εξαρτώνται από το χρόνο με ένα δυναμικό $V_{KS}(\vec{r}, t) = V_{ext} + U_H + V_{xc}$ που περιγράφεται από την εξαρτώμενη από το χρόνο ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(\vec{r}, t)$. Σε ατομικές μονάδες έχουμε:

$$i \frac{\partial \Psi_j(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}, t) \quad (2.30)$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^{N_{occ}} |\Psi_j(\vec{r}, t)|^2 \quad (2.31)$$

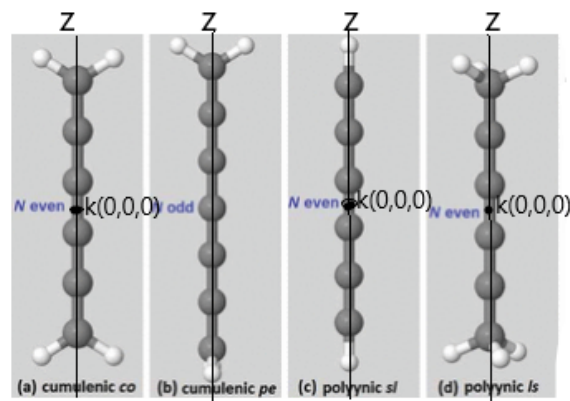
Η μέθοδος RT-TDDFT βασίζεται σε απευθείας αριθμητική ολοκλήρωση της εξίσωσης 2.30. Η πυκνότητα ηλεκτρονίων, που λαμβάνεται σε ένα βήμα επίλυσης, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του Hamiltonian στο επόμενο βήμα του επαναληπτικού υπολογιστικού βρόγχου. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την παραδοσιακή προσέγγιση γραμμικής απόκρισης, η οποία δεν είναι στην πραγματικότητα μια μέθοδος με επίλυση χρόνου αλλά επιλύει την εξίσωση 2.30 στον τομέα συχνοτήτων για τις ενέργειες διέγερσης ενός συστήματος που υπόκειται σε μικρή διαταραχή.

Κεφάλαιο 3

Αποτελέσματα στατικών γεωμετριών

Επεξεργαστήκαμε μόρια με $N = 6$ άτομα άνθρακα, ένα κουμουλενικό (cubco) και τρία πολυυ-νικά (pol6sl, pol6lse, pol6lss).

Γεωμετρικά θεωρούμε ότι το μόριο αποτελεί μια αλυσίδα από άνθρακες η οποία σχηματίζεται κατά μήκος του άξονα z και στις άκρες της οποίας τοποθετούνται υδρογόνα όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.1. Έχουμε δηλαδή διαμερίσει 6 θέσεις κατά μήκος του μορίου. Κάθε θέση (site) επομένως χαρακτηρίζεται από ένα άτομο άνθρακα εκτός από τις 2 ακριανές τοποθεσίες οι οποίες συμπεριλαμβάνουν και τα υδρογόνα. Η οπή δημιουργήθηκε στο αρνητικό άκρο του άξονα z .



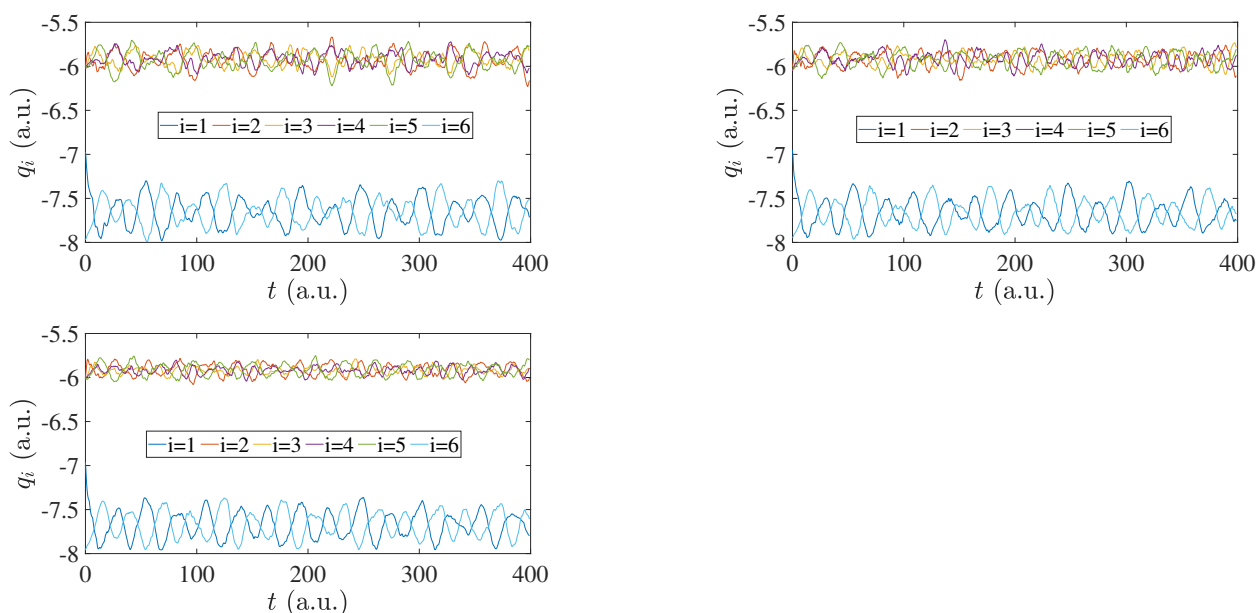
Σχήμα 3.1 Γεωμετρική αναπαράσταση μορίων [12].
 k : το κέντρο του μορίου.

Παρακάτω παρουσιάζουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τη βοήθεια του προγράμματος Matlab επιλύοντας αριθμητικά την εξίσωση (2.15) με χρονικό βήμα $\delta t = 0,5$ a.u..

3.1 Cubco static

Παρουσιάζουμε γραφικές παραστάσεις για χρόνο $t = 400$ a.u. για τα φορτία και τη διπολική ροπή στον άξονα z σε κάθε θέση i σε συνάρτηση με το χρόνο και το αντίστοιχο πλάτος FFT, καθώς και για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα. Στις γραφικές παραστάσεις αυτές φορτίων συναρτήσει του χρόνου (σχήμα 3.2), ο κατακόρυφος άξονας που προσδιορίζει το φορτίο, έχει ατομικές μονάδες τιμής φορτίων ηλεκτρονίου. Κάθε χρώμα αντιστοιχεί στην τιμή φορτίου κάθε θέσης. Εξετάζοντας γεωμετρικά το μόριο από κάτω προς τα πάνω με σειρά για τις θέσεις site_{*i*} με $i=1, i=2, i=3, i=4, i=5, i=6$ αντιστοιχίζεται η χρονική εξέλιξη του φορτίου κάθε θέσης, με τα χρώματα (μπλε, κόκκινο, κίτρινο, μωβ, πράσινο, γαλάζιο).

3.1.1 Φορτίο στις θέσεις ως συνάρτηση του χρόνου



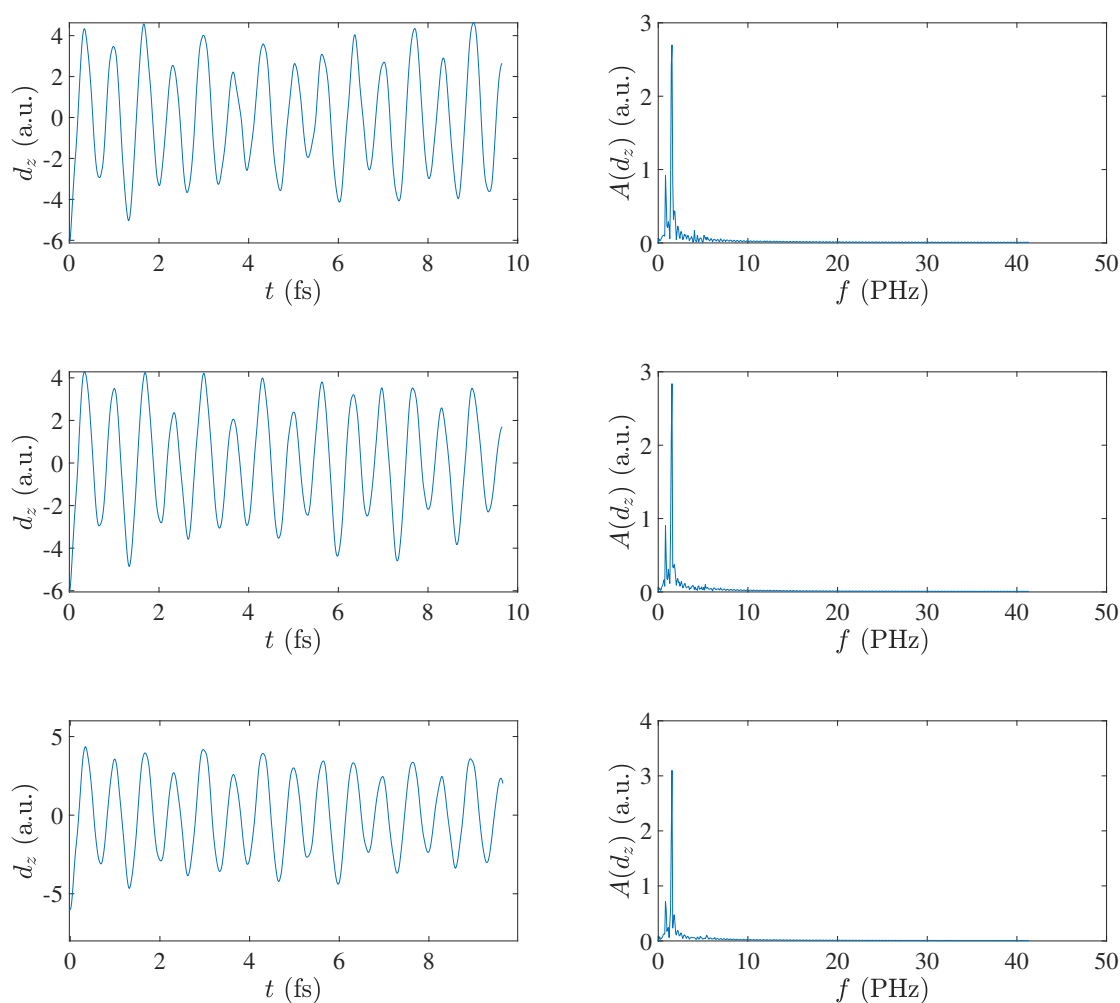
Σχήμα 3.2 Αριθμητικά αποτελέσματα *RT-TDDFT* για την χρονική εξέλιξη της τιμής φορτίου (q_i) σε κάθε θέση i στο μόριο *cubco*. Από πάνω αριστερά προς τα δεξιά και κάτω έχουμε τα εξής. *i)* *RT-TDDFT* με τη βάση *6-31G**. *ii)* *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVDZ*. *iii)* *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVTZ*.

Βλέπουμε ότι η τιμή του φορτίου κάθε θέσης με το χρόνο έχει ταλαντωειδή μορφή. Οι δύο ακραίες θέσεις (με μπλε και γαλάζιο χρώμα) θα ξεκίναγαν, υπό συνθήκες ουδετερότητας φορτίου, με τιμή φορτίου -8 (CH₂: 8 ηλεκτρόνια) και λόγω της οπής που δημιουργείται η θέση site₁ ξεκινάει με τιμή -7. Οι υπόλοιπες μεσαίες θέσεις (C: 6 ηλεκτρόνια) ξεκινούν με τιμή -6.

3.1.2 Διπολική ροπή στον άξονα z και συχνοτικό περιεχόμενο FFT.

Η κίνηση της οπής γύρω από τις θέσεις του μορίου δημιουργεί μια ταλαντωειδή δυναμική στη διπολική ροπή γύρω από το κέντρο μάζας του μορίου κατά μήκος του άξονα z.

Παρουσιάζουμε παρακάτω γραφικές παραστάσεις για τη διπολική ροπή στον άξονα z με το χρόνο και το πλάτος FFT όπως προκύπτει απλώς από το Matlab χωρίς περαιτέρω επεξεργασία και για τις τρεις βάσεις.



Σχήμα 3.3 Αποτελέσματα RT-TDDFT για τις τρεις βάσεις.

Διπολική ροπή d_z στον άξονα z συναρτήσεως του χρόνου στις αριστερές εικόνες.

Πλάτος FFT ($A(d_z)$) της διπολικής ροπής (d_z) στις δεξιές εικόνες. Από πάνω προς τα κάτω έχουμε τα εξής. i) RT-TDDFT με τη βάση 6-31G* . ii) RT-TDDFT με τη βάση cc-pVDZ. iii) RT-TDDFT με τη βάση cc-pVTZ.

Βλέπουμε, από τις γραφικές παραστάσεις στο αριστερό μέρος της σελίδας των εικόνων (σχήμα 3.3 που απεικονίζουν τη διπολική ροπή συναρτήσεως του χρόνου, ότι η διπολική γύρω από το

κέντρου μάζας του μορίου ταλαντώνεται με σχεδόν σταθερή συχνότητα κατά μήκος του άξονα z χωρίς σταθερό όμως πλάτος. Στο δεξιό μέρος της σελίδας των εικόνων, παρατηρούμε το συχνοτικό περιεχόμενο με το αντίστοιχο πλάτος FFT της ταλάντωσης της διπολικής ροπής. Διακρίνουμε καθαρά 2 τοπικά μέγιστα ένα μικρότερου πλάτους και ένα μεγαλύτερου πλάτους. Το συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής ροπής επομένως εμπεριέχει, μια κύρια συχνότητα μεγαλύτερης συμμετοχής στην ταλάντωση στα 1,534 PHz και μια δευτερεύουσα συχνότητα μικρότερης συμμετοχής στην ταλάντωση στα 0,8074 PHz, με τις τιμές των συχνοτήτων να επιβεβαιώνονται και με τις τρεις βάσεις.

3.1.3 Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα

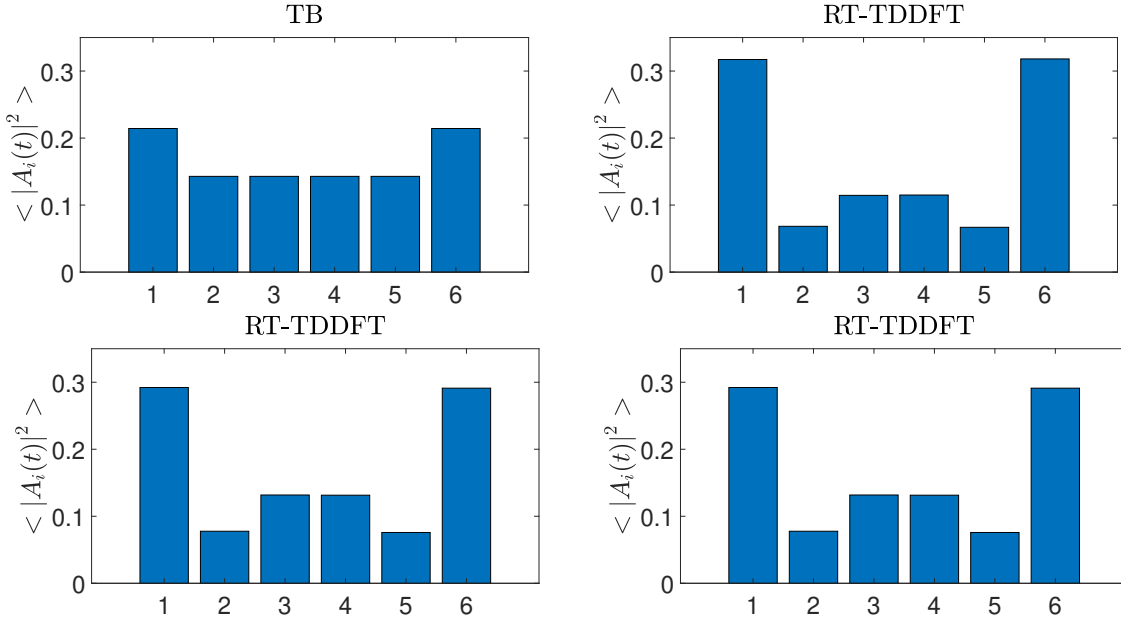
Σε μια αντιμετώπιση του προβλήματος με αναλυτικό φορμαλισμό του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης Tight-Binding, (TB), που περιγράφεται αναλυτικά στην εργασία [11], η κατανομή των μέσων χρονικά πιθανοτήτων εύρεσης του επιπλέον φορέα στις θέσεις του κουμουλενικού μορίου έχει κάποια χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά περιγράφονται στην αναφορά [40], καθώς από μαθηματική άποψη, οι κουμουλενικές καρβύνες είναι όμοιες με τα πολυμερή τύπου A που περιγράφονται στο συγκεκριμένο άρθρο.

Ξεκινώντας με αρχική συνθήκη τοποθέτησης του φορέα στη πρώτη θέση $site_1$, οι μέσες χρονικά πιθανότητες θα είναι:

$$\langle |A_1(t)|^2 \rangle = \langle |A_{N_s}(t)|^2 \rangle = \frac{3}{2(N_s + 1)}, \quad \forall N_s \geq 2, \quad (3.1)$$

$$\langle |A_2(t)|^2 \rangle = \langle |A_{N_s-1}(t)|^2 \rangle = \frac{1}{N_s + 1}, \quad \forall N_s \geq 3, \quad (3.2)$$

όπου $N_s=6$, ο αριθμός των θέσεων στις οποίες έχουμε διαμερίσει το μόριο και $\langle |A_i(t)|^2 \rangle$, η μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα στην κάθε θέση i . Παρουσιάζουμε παρακάτω τα αποτελέσματα RT-TDDFT σε μορφή ραβδογράμματος για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα για τις τρεις βάσεις και για τις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης.



Σχήμα 3.4 Θεωρητικά αποτελέσματα Ισχυρής Δέσμησης (*Tight-Binding*) και αριθμητικά αποτελέσματα *RT-TDDFT* για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε θέση του μορίου *cubco*. Από πάνω αριστερά προς τα δεξιά και κάτω. *i)* Ισχυρή Δέσμηση. *ii)* *RT-TDDFT* με τη βάση *6-31G**. *iii)* *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVDZ*. *iv)* *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVTZ*.

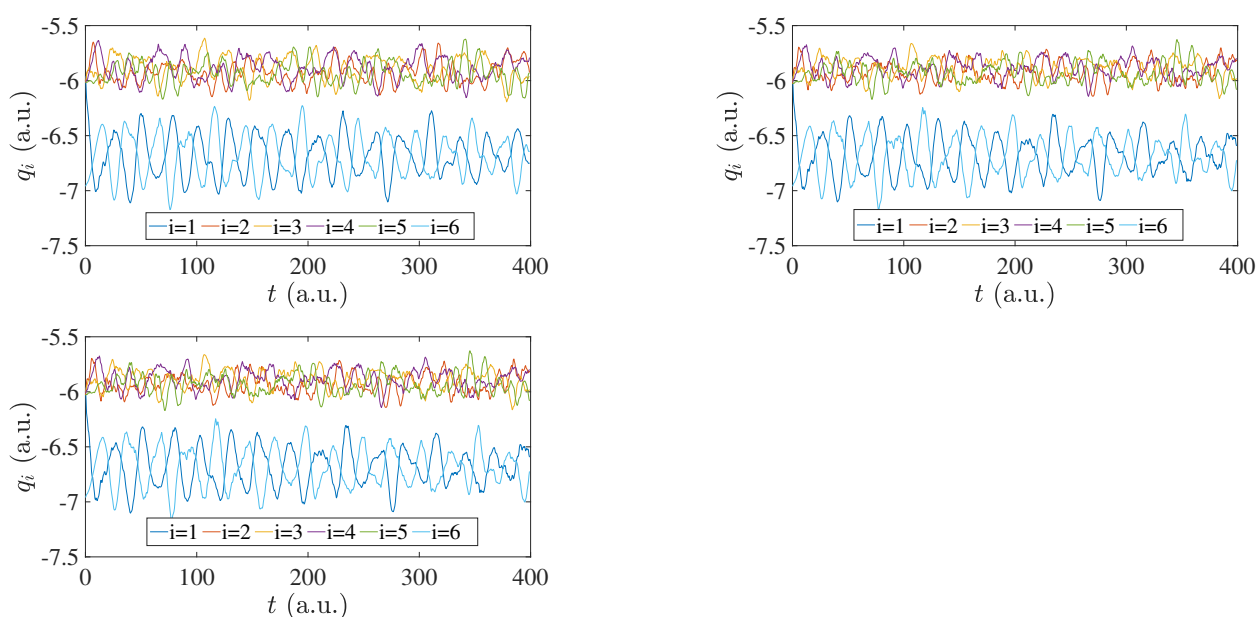
Βλέπουμε τα γραφήματα (σχήμα 3.4) με αποτελέσματα *RT-TDDFT* για τις τρεις βάσεις και το γράφημα που προκύπτει εφαρμόζοντας τη θεωρητικές τιμές για της μέσες χρονικά πιθανότητες από το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης. Παρατηρούμε στα γραφήματα που προκύπτουν από αριθμητικά αποτελέσματα *RT-TDDFT* ότι οι δύο ακραίες θέσεις κατέχουν μεγαλύτερη πιθανότητα εύρεσης του φορέα και ότι διατηρείται μια συμμετρική μορφή κατανομής της πιθανότητας στις θέσεις σε κάθε βάση, στοιχεία τα οποία επιβεβαιώνονται και από τη γράφημα που προκύπτει με *Tight-Binding*. Το διαφορετικό στοιχείο των γραφικών *RT-TDDFT* που εντοπίζουμε να μην ταυτίζεται με το *Tight-Binding* είναι ότι οι πιθανότητες των μεσαίων θέσεων (*site₂*, *site₃*, *site₄*, *site₅*) δεν είναι ίσες, αλλά οι συμμετρικές θέσεις, ως προς το κέντρο του μορίου, έχουν σχεδόν ίση πιθανότητα (*site₂*=*site₅*, *site₃*=*site₄*)

3.2 Pol6sl static

Παρουσιάζουμε γραφικές παραστάσεις για χρόνο $t = 400$ a.u. για τα φορτία και τη διπολική ροπή στον άξονα z σε συνάρτηση με το χρόνο και το αντίστοιχο πλάτος FFT, καθώς και για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε θέση.

3.2.1 Φορτίο στις θέσεις συναρτήσει του χρόνου

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις φορτίων συναρτήσει του χρόνου (σχήμα 3.5), ο κατακόρυφος άξονας που προσδιορίζει το φορτίο, έχει ατομικές μονάδες τιμής φορτίων ηλεκτρονίου. Κάθε χρώμα αντιστοιχεί στην τιμή φορτίου κάθε θέσης. Εξετάζοντας γεωμετρικά το μόριο από κάτω προς τα πάνω με σειρά για τις θέσεις $site_i$ με $i=1, i=2, i=3, i=4, i=5, i=6$ αντιστοιχίζεται η χρονική εξέλιξη του φορτίου κάθε θέσης, με τα χρώματα (μπλε, κόκκινο, κίτρινο, μωβ, πράσινο, γαλάζιο).



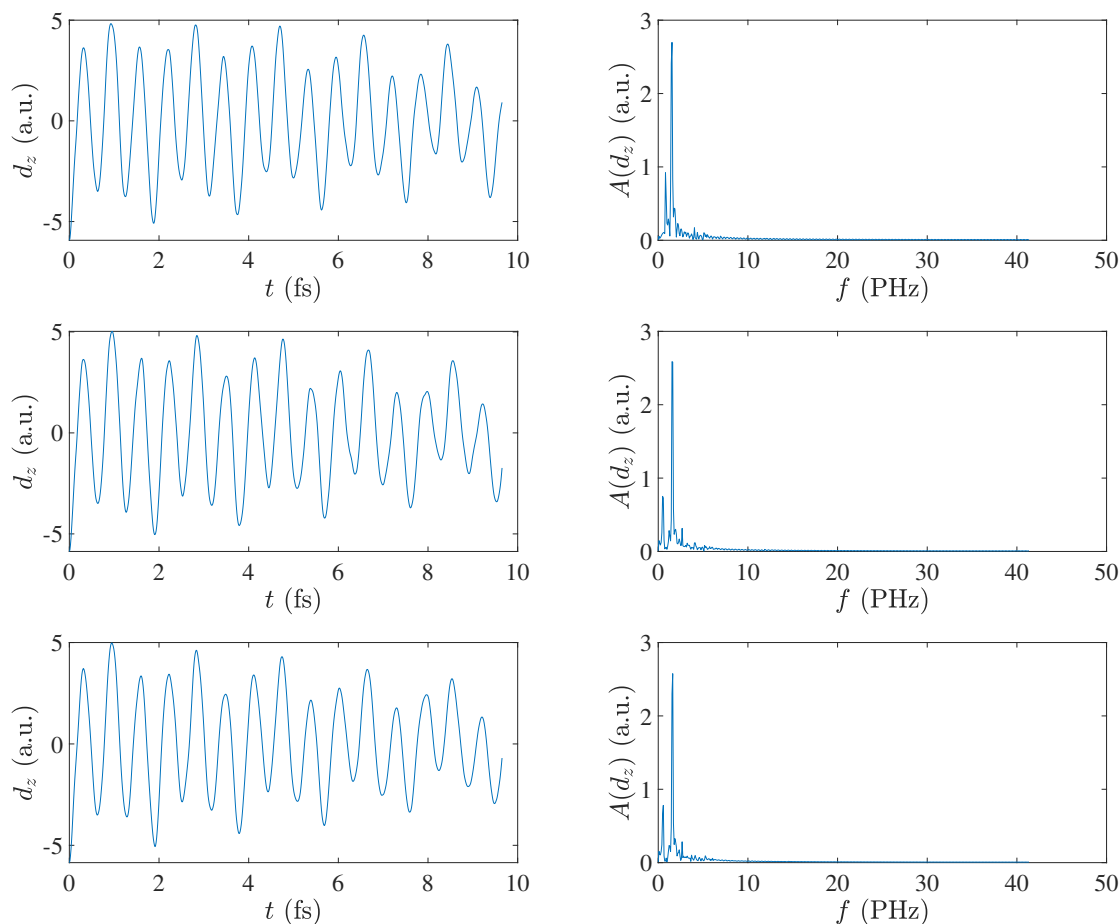
Σχήμα 3.5 Αριθμητικά αποτελέσματα *RT-TDDFT* για την χρονική εξέλιξη της τιμής φορτίου (q_i) σε κάθε θέση i στο μόριο *pol6sl*. Από πάνω αριστερά προς τα δεξιά και κάτω έχουμε τα εξής. *i)* *RT-TDDFT* με τη βάση *6-31G**. *ii)* *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVDZ*. *iii)* *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVTZ*.

Βλέπουμε ότι η τιμή του φορτίου κάθε θέσης συναρτήσει του χρόνου έχει ταλαντωειδή μορφή. Οι δύο ακραίες θέσεις (με μπλε και γαλάζιο χρώμα) θα ξεκίναγαν, υπό συνθήκες ουδετερότητας φορτίου, με τιμή φορτίου -7 (CH: 7 ηλεκτρόνια) και λόγω της οπής που δημιουργείται η θέση $site_1$ ξεκινάει με τιμή -6. Οι υπόλοιπες μεσαίες θέσεις (C: 6 ηλεκτρόνια) ξεκινούν με τιμή -6.

3.2.2 Διπολική ροπή στον άξονα z και συχνοτικό περιεχόμενο FFT

Η κίνηση της οπής γύρω από τις θέσεις του μορίου δημιουργεί μια ταλαντωειδή δυναμική στη διπολική ροπή γύρω από το κέντρο μάζας του μορίου κατά μήκος του άξονα z .

Παρουσιάζουμε παρακάτω γραφικές παραστάσεις για τη διπολική ροπή στον άξονα z με το χρόνο και το πλάτος FFT όπως προκύπτει απλώς από το Matlab χωρίς περαιτέρω επεξεργασία και για τις τρεις βάσεις.



Σχήμα 3.6 Αποτελέσματα RT-TDDFT για τις τρεις βάσεις.

Διπολική ροπή d_z στον άξονα z συναρτήσεως του χρόνου στις αριστερές εικόνες.

Πλάτος FFT ($A(d_z)$) της διπολικής ροπής (d_z) στη δεξιάς εικόνες. Από πάνω προς τα κάτω έχουμε τα εξής. i) RT-TDDFT με τη βάση 6-31G*. ii) RT-TDDFT με τη βάση cc-pVDZ. iii) RT-TDDFT με τη βάση cc-pVTZ.

Όπως και στο κουμουλενικό μόριο cubco, από τις γραφικές παραστάσεις και για το πολυυνικό ro1b6sl, στο αριστερό μέρος της σελίδας των εικόνων (σχήμα 3.6) που απεικονίζουν τη διπολική ροπή, παρατηρούμε ότι η διπολική ροπή γύρω από το κέντρο μάζας του μορίου ταλαντώνεται με σχεδόν σταθερή συχνότητα κατά μήκος του άξονα z χωρίς σταθερό όμως πλάτος. Στο δεξιό μέρος της σελίδας των εικόνων, παρατηρούμε το συχνοτικό περιεχόμενο με το αντίστοιχο πλάτος FFT της ταλάντωσης της διπολικής ροπής. Είναι φανερά και σε αυτό το μόριο 2 τοπικά μέγιστα στο συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής ροπής, ένα μικρότερου πλάτους και ένα μεγαλύτερου πλάτους. Το συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής ροπής επομένως εμφανίζει, μια κύρια συχνότητα με μεγαλύτερο πλάτος FFT στα 1,615 PHz και μια δευτερεύουσα συχνότητα με μικρότερο πλάτος FFT στα 0,5652 PHz, με τις τιμές των συχνοτήτων να επιβεβαιώνονται και με τις τρεις βάσεις.

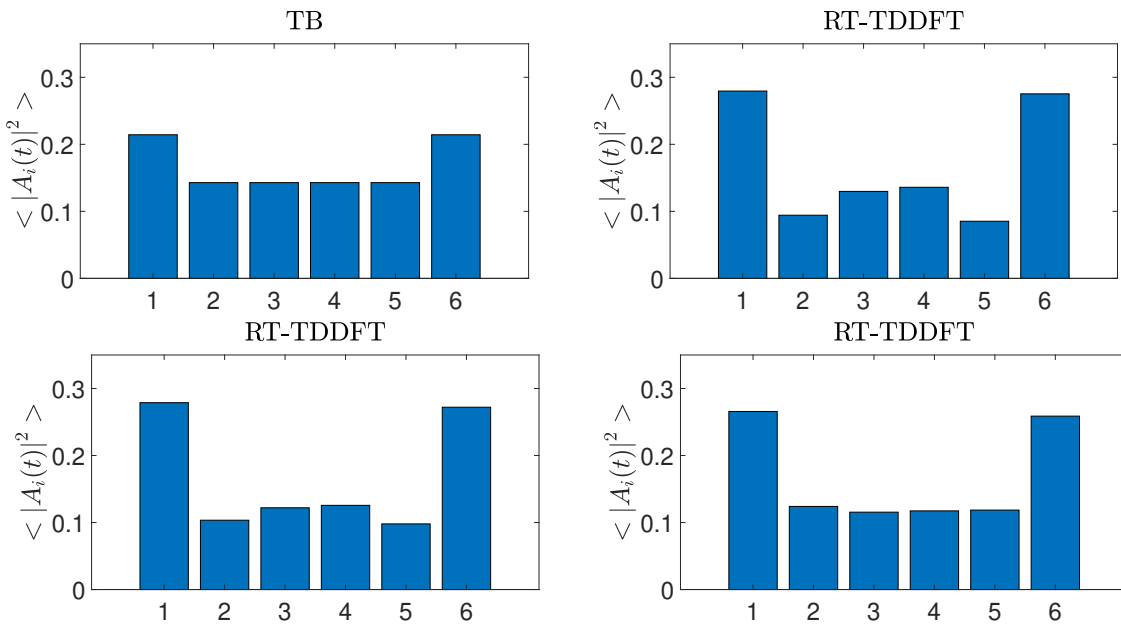
3.2.3 Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα

Σε μια αντιμετώπιση του προβλήματος με τον αναλυτικό φορμαλισμό του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης Tight-Binding, TB, που περιγράφεται αναλυτικά στην εργασία [11], η κατανομή των μέσων χρονικά πιθανοτήτων εύρεσης του επιπλέον φορέα στις θέσεις του πολυυνικίου μορίου έχει κάποια χαρακτηριστικά.

Ξεκινώντας με αρχική συνθήκη τοποθέτησης του φορέα στη πρώτη θέση $site_1$, οι μέσες χρονικά πιθανότητες θα είναι:

$$\langle |A_{i+1}(t)|^2 \rangle = \langle |A_{N_s-1}(t)|^2 \rangle \quad (3.3)$$

Παρουσιάζουμε παρακάτω, αντίστοιχα με το προηγούμενο μόριο, τα αποτελέσματα RT-TDDFT σε μορφή ραβδογράμματος για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα για τις τρεις βάσεις και για τις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης.



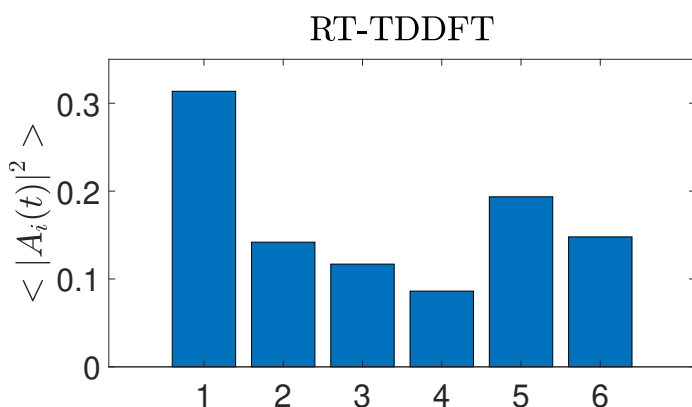
Σχήμα 3.7 Θεωρητικά Αποτελέσματα Ισχυρής Δέσμευσης (*Tight-Binding*) και αριθμητικά αποτελέσματα *RT-TDDFT* για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε τοποθεσία στο μόριο *pol6sl*. Από πάνω αριστερά προς τα δεξιά και κάτω. *i)* Ισχυρή Δέσμευση. *ii)* *RT-TDDFT* με τη βάση *6-31G**. *iii)* *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVDZ*. *iv)* *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVTZ*.

Βλέπουμε τα γραφήματα (σχήμα 3.7) με αποτελέσματα *RT-TDDFT* για τις τρεις βάσεις και το γράφημα που προκύπτει εφαρμόζοντας τη θεωρητικές τιμές για της μέσες χρονικά πιθανότητες από το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης. Παρατηρούμε στα γραφήματα που προκύπτουν από αριθμητικά αποτελέσματα *RT-TDDFT* ότι, οι δύο ακραίες θέσεις κατέχουν μεγαλύτερη πιθανότητα εύρεσης του φορέα και ότι διατηρείται μια συμμετρική μορφή κατανομής της πιθανότητας στις θέσεις και για τις τρεις βάσεις στοιχεία τα οποία επιβεβαιώνονται και από τη γραφική που προκύπτει με *Tight-Binding*. Οι πιθανότητες των μεσαίων θέσεων ($site_2$, $site_3$, $site_4$, $site_5$) για τις βάσεις αυτές δεν

είναι ίσες, όπως οι θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης, αλλά οι συμμετρικές θέσεις, ως προς το κέντρο του μορίου, έχουν σχεδόν ίση πιθανότητα ($\text{site}_2 = \text{site}_5$, $\text{site}_3 = \text{site}_4$). Στη βάση cc-pVTZ, από την άλλη, η κατανομή των πιθανοτήτων στις κεντρικές θέσεις του μορίου (site_2 , site_3 , site_4 , site_5) είναι σχεδόν ίσες, , ώστε η μορφή του γραφήματος για τη βάση αυτή φαίνεται ποιοτικά να είναι αρκετά κοντά με το Tight-Binding.

3.3 Pol6lse static

Το γράφημα για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα με RT-TDDFT για χρόνο $t = 400$ a.u. παρουσιάζει μια ασυνήθιστη ποιοτικά εικόνα.

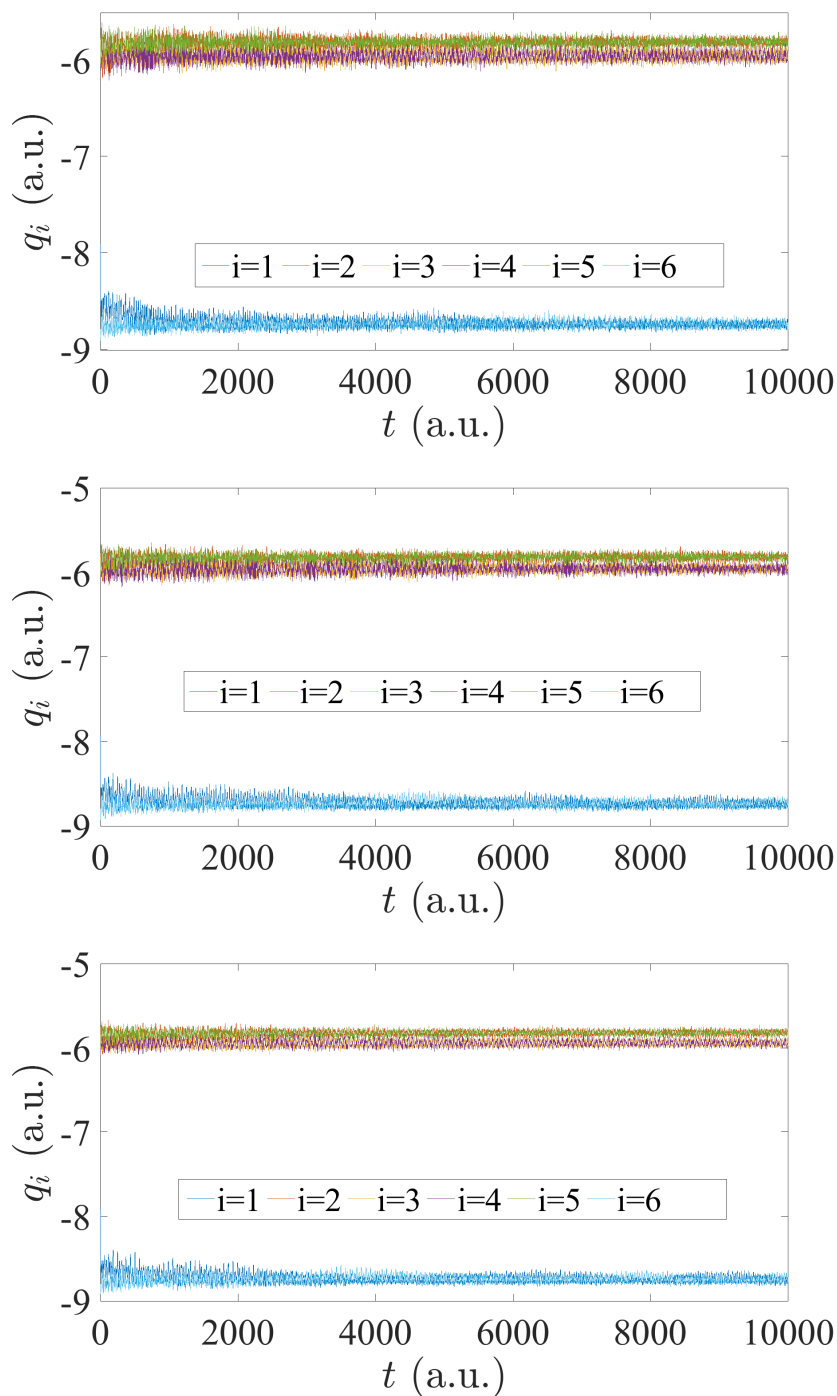


Σχήμα 3.8 Αποτελέσματα για τις μέσες χρονικά πιθανότητες με RT-TDDFT σε χρόνο $t = 400$ a.u. στο μόριο pol6lse.

Όπως βλέπουμε στο χρόνο αυτό, οι μέσες χρονικά πιθανότητες δεν κατανέμονται συμμετρικά στις θέσεις, όπως προβλέπει το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης. Συμπεραίνουμε, επομένως, ότι τα 400 a.u. δεν επαρκούν για να συγκλίνει το μόριο. Για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα RT-TDDFT παρουσιάζονται για χρόνο $t = 10000$ a.u..

3.3.1 Φορτίο στις θέσεις συναρτήσει του χρόνου

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (σχήμα 3.9) εικονίζεται το φορτίο των θέσεων του μορίου συναρτήσει του χρόνου.. Εξετάζοντας γεωμετρικά το μόριο από κάτω προς τα πάνω με σειρά για τις θέσεις site_i με $i=1$, $i=2$, $i=3$, $i=4$, $i=5$, $i=6$ αντιστοιχίζεται η χρονική εξέλιξη φορτίου κάθε θέσης, με τα χρώματα (μπλε, κόκκινο, κίτρινο, μωβ, πράσινο, γαλάζιο).



Σχήμα 3.9 Αριθμητικά αποτελέσματα *RT-TDDFT* για την χρονική εξέλιξη της τιμής φορτίου (q_i) σε κάθε θέση i του μόριου *pol6lse*. Από πάνω προς τα κάτω έχουμε τα εξής. *i*) *RT-TDDFT* με τη βάση *6-31G**. *ii*) *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVDZ*. *iii*) *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVTZ*.

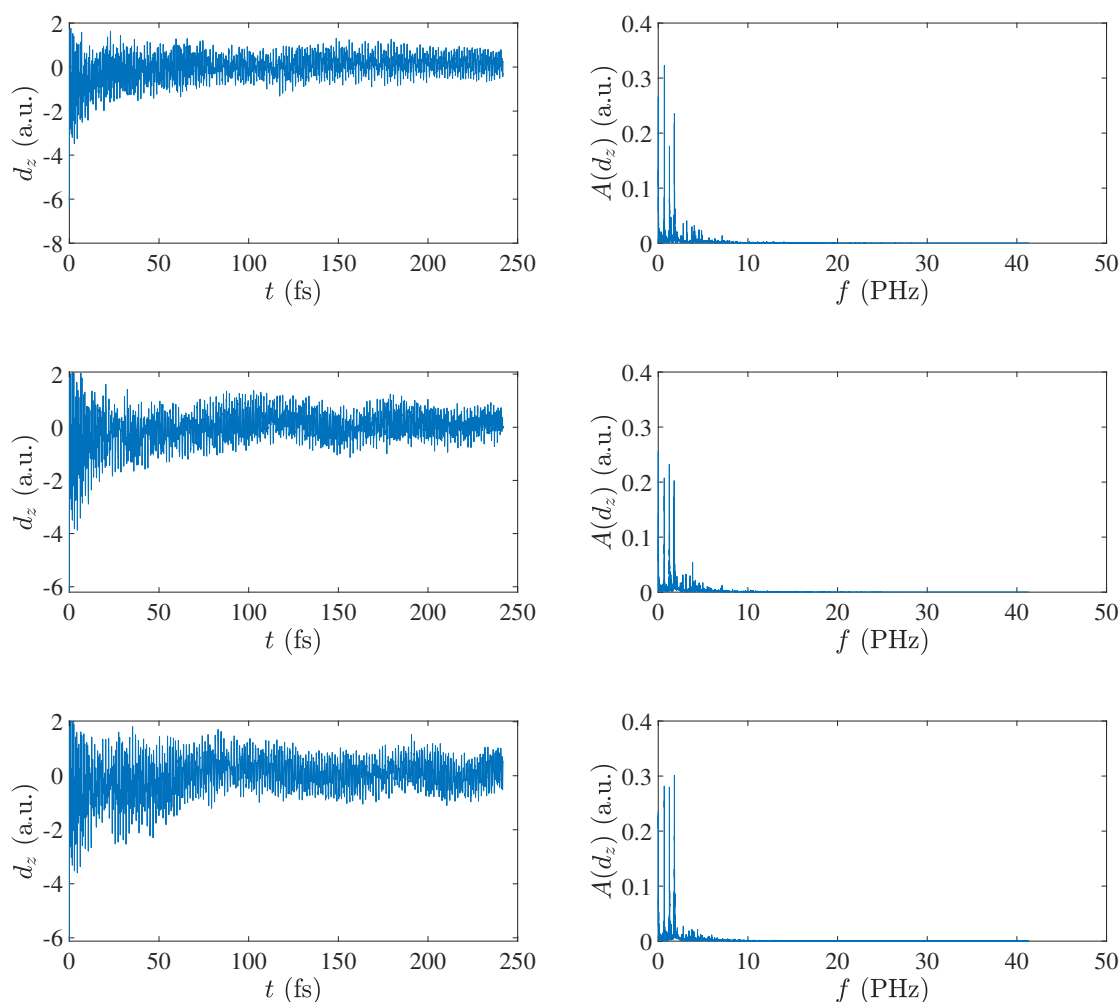
Το γεγονός ότι έχουμε υποβάλει τα αποτελέσματα σε πολύ μεγαλύτερο χρόνο, μας εμφανίζει πάρα πολλές ταλαντώσεις στο διαθέσιμο χρονικό άξονα ώστε να μην γίνεται διακριτή η ίδια καθαρή

ταλαντωειδής μορφή της τιμής φορτίου κάθε θέσης συναρτήσει του χρόνου.

3.3.2 Διπολική ροπή στον άξονα z και συχνοτικό περιεχόμενο FFT

Η κίνηση της οπής γύρω από τις θέσεις του μορίου δημιουργεί μια ταλαντωειδή δυναμική στη διπολική ροπή γύρω από το κέντρο μάζας του μορίου κατά μήκος του άξονα z .

Παρουσιάζουμε παρακάτω γραφικές παραστάσεις για τη διπολική ροπή στον άξονα z με το χρόνο και το πλάτος FFT όπως προκύπτει απλώς από το Matlab χωρίς περαιτέρω επεξεργασία και για τις τρεις βάσεις.



Σχήμα 3.10 Αποτελέσματα για τις τρεις βάσεις .

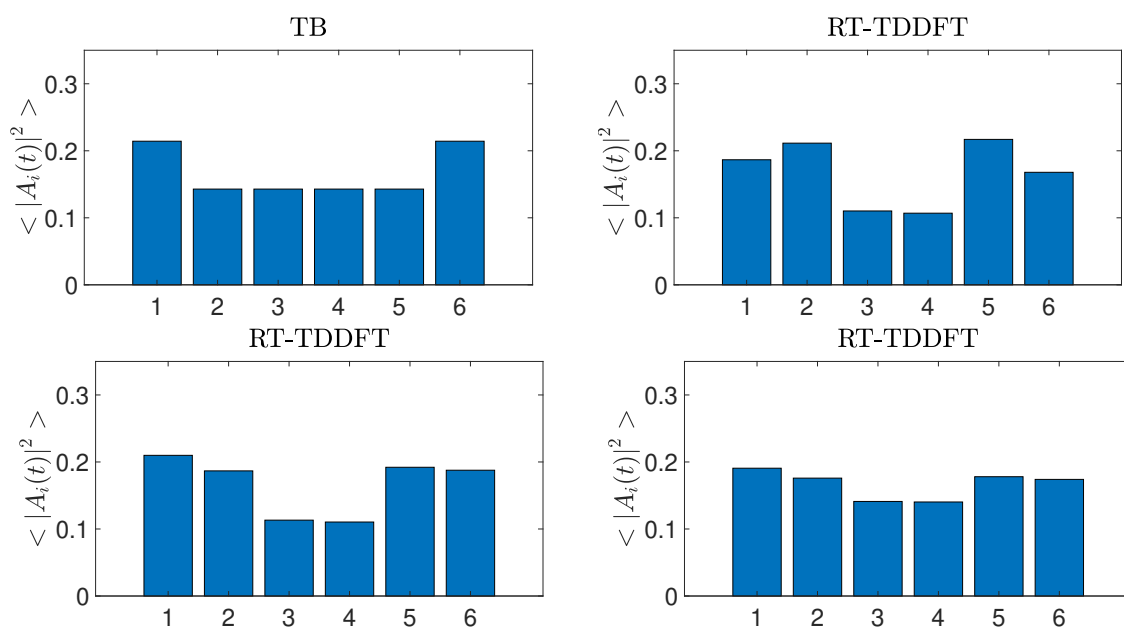
Διπολική ροπή d_z στον άξονα z συναρτήσει του χρόνου στις αριστερές εικόνες.

Πλάτος FFT ($A(d_z)$) της διπολικής ροπής (d_z) στις δεξιές εικόνες. Από πάνω προς τα κάτω έχουμε τα εξής. i) RT-TDDFT με τη βάση 6-31G*. ii) RT-TDDFT με τη βάση cc-pVDZ. iii) RT-TDDFT με τη βάση cc-pVTZ.

Βλέπουμε, από τις γραφικές παραστάσεις στο αριστερό μέρος της σελίδας των εικόνων (σχήμα 3.10) που απεικονίζουν τη διπολική ροπή συναρτήσε του χρόνου, ότι η διπολική ροπή γύρω από το κέντρο μάζας του μορίου ταλαντώνεται με σχεδόν σταθερή συχνότητα κατά μήκος του άξονα z χωρίς σταθερό όμως πλάτος. Όπως και στις εικόνες των φορτίων στις θέσεις συναρτήσε του χρόνου, η ταλάντωση δεν είναι καθαρά διακριτή λόγω του μεγάλου χρόνου που υποβάλλαμε αυτό το μόριο. Στο δεξιό μέρος των εικόνων παρατηρούμε το συχνοτικό περιεχόμενο με το αντίστοιχο πλάτος FFT της ταλάντωσης της διπολικής ροπής. Οι 4 πιο κύριες με σημαντικό πλάτος έχουν τις εξής τιμές: $f_1 = 0,0025$ PHz ίδια για κάθε βάση, $f_2 \in (0,6712-0,6838)$ PHz στην οποία οι τρεις βάσεις προσδιορίζουν διαφορετική τιμή μικρής απόκλισης, $f_3 \in (1,2336-1,2490)$ PHz στην οποία οι τρεις βάσεις προσδιορίζουν διαφορετική τιμή μικρής απόκλισης, $f_4 \in (1,774-1,804)$ PHz στην οποία οι τρεις βάσεις προσδιορίζουν διαφορετική τιμή μικρής απόκλισης.

3.3.3 Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα

Παρουσιάζουμε παρακάτω, αντίστοιχα με το προηγούμενο μόριο, τα αποτελέσματα RT-TDDFT σε μορφή ραβδογράμματος για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα για τις τρεις βάσεις και για τις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης.



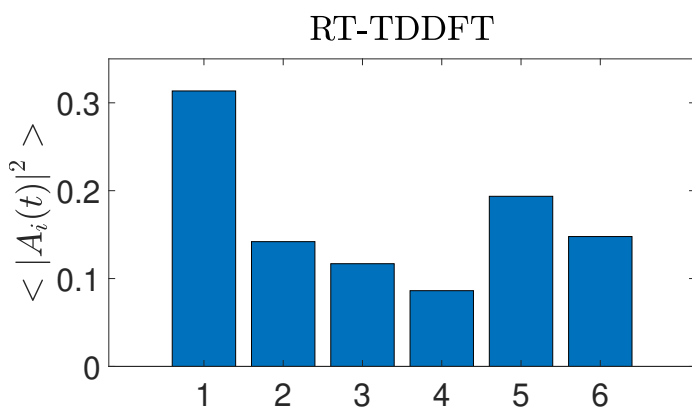
Σχήμα 3.11 Θεωρητικά Αποτελέσματα Ισχυρή Δέσμευση (*Tight-Binding*) και αριθμητικά αποτελέσματα RT-TDDFT για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε τοποθεσία στο μόριο polblse. Από πάνω αριστερά προς τα δεξιά και κάτω. i) Ισχυρή Δέσμευση. ii) RT-TDDFT με τη βάση 6-31G*. iii) RT-TDDFT με τη βάση cc-pVDZ. iv) RT-TDDFT με τη βάση cc-pVTZ.

Βλέπουμε τα γραφήματα (σχήμα 3.11) με αποτελέσματα RT-TDDFT για τις τρεις βάσεις και το γράφημα που προκύπτει εφαρμόζοντας τη θεωρητικές τιμές για της μέσες χρονικά πιθανότητες από το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης. Οι εικόνες που αντιστοιχούν στις τρεις βάσεις και αναφέρονται

σε αποτελέσματα RT-TDDFT ποιοτικά φαίνονται πιο κοντά από αυτές του σχήματος 3.8 στη μορφή που παρατηρήσαμε στις εικόνες αποτελεσμάτων RT-TDDFT και Tight-Binding για τα προηγούμενα μόρια, αλλά δεν αναδεικνύονται τα ίδια ακριβώς χαρακτηριστικά. Οι ακραίες θέσεις φαίνεται να μην έχουν σε όλες τις βάσεις μεγαλύτερη και σχεδόν ίση πιθανότητα πράγμα το οποίο συμβαίνει στην εικόνα που αντιστοιχεί σε Tight-Binding.

3.4 Pol6lss static

Το γράφημα (3.12) για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα με RT-TDDFT για χρόνο $t = 400$ a.u. παρουσιάζει αντίστοιχα με το προηγούμενο μόριο pol6lss μη συγκλίνουσα, κατά τα γνωστά ποιοτικά χαρακτηριστικά, εικόνα.

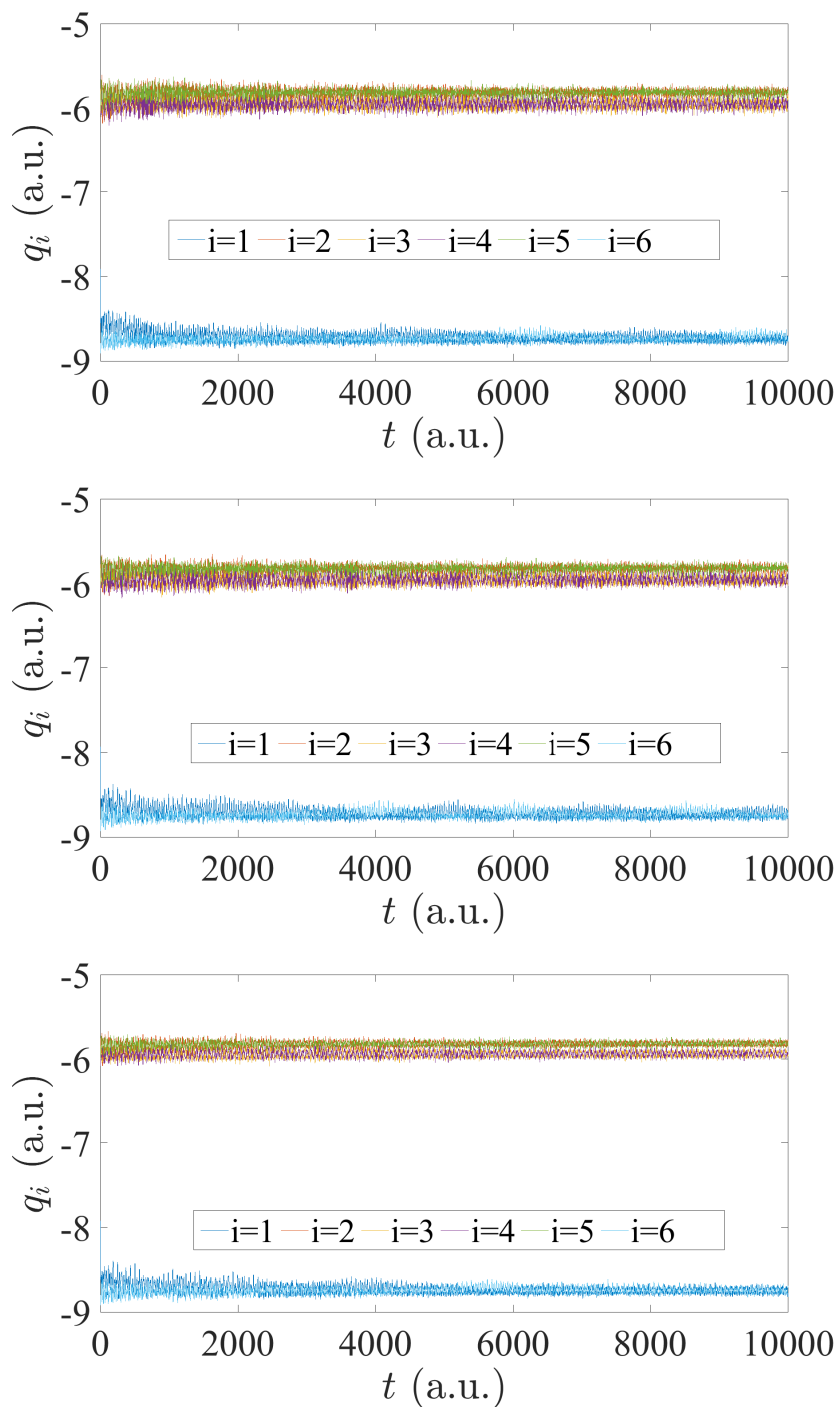


Σχήμα 3.12 Αποτελέσματα για τις μέσες χρονικά πιθανότητες με RT-TDDFT σε χρόνο $t = 400$ a.u. στο μόριο pol6lss.

Όπως βλέπουμε, η κατανομή των μέσων χρονικά πιθανοτήτων στις θέσεις του μορίου δεν είναι συμμετρική, όπως προκύπτει στη μορφή τους από το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης. Μπορούμε, επομένως να συμπεράνουμε ότι τα 400 a.u. δεν επαρκούν για να συγκλίνει το μόριο. Για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα RT-TDDFT παρουσιάζονται για χρόνο $t = 10000$ a.u..

3.4.1 Φορτίο στις θέσεις συναρτήσεως του χρόνου

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις (σχήμα 3.13) εικονίζεται το φορτίο των θέσεων του μορίου συναρτήσεως του χρόνου. Ισχύει η ίδια αντιστοίχιση χρώματος και τιμής φορτίου κάθε θέσης που είδαμε και στα προηγούμενα μόρια.



Σχήμα 3.13 Αριθμητικά αποτελέσματα *RT-TDDFT* για την χρονική εξέλιξη της τιμής φορτίου (q_i) σε κάθε θέση i του μόριου *polblss*. Από πάνω προς τα κάτω έχουμε τα εξής. *i*) *RT-TDDFT* με τη βάση *6-31G**. *ii*) *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVDZ*. *iii*) *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVTZ*.

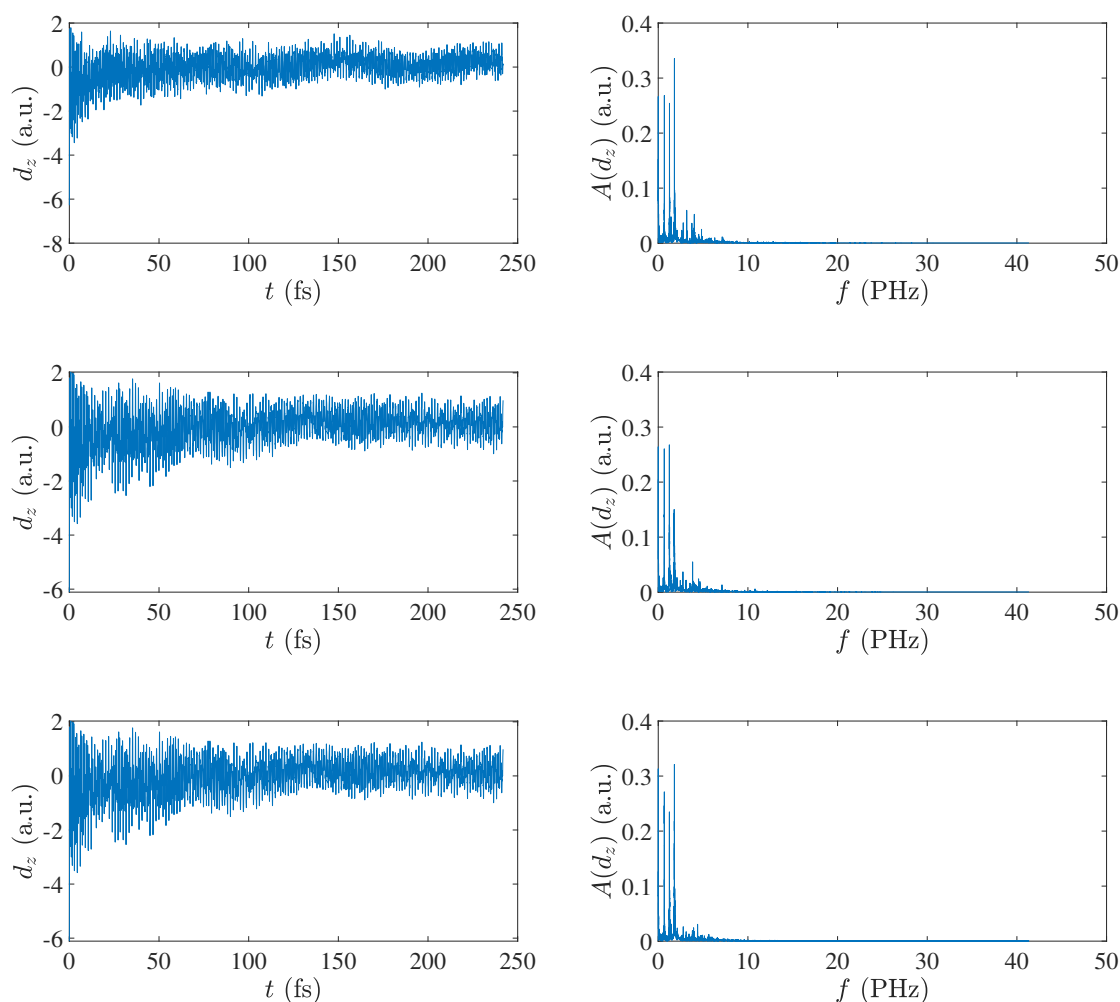
Παρόμοια με τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις για το μόριο *polblse* ο μεγάλος χρόνος υποβολής των αποτελεσμάτων δεν επιτρέπει τη καθαρή διάκριση των ταλαντωειδών μορφών στο

διαθέσιμο χρονικό άξονα.

3.4.2 Διπολική ροπή στον άξονα z και συχνοτικό περιεχόμενο FFT

Η κίνηση της οπής γύρω από τις θέσεις του μορίου δημιουργεί μια ταλαντωειδή δυναμική στη διπολική ροπή γύρω από κέντρο μάζας του μορίου κατά μήκος του άξονα z .

Παρουσιάζουμε παρακάτω γραφικές παραστάσεις για τη διπολική ροπή στον άξονα z με το χρόνο και το πλάτος FFT όπως προκύπτει απλώς από το Matlab χωρίς περαιτέρω επεξεργασία και για τις τρεις βάσεις.



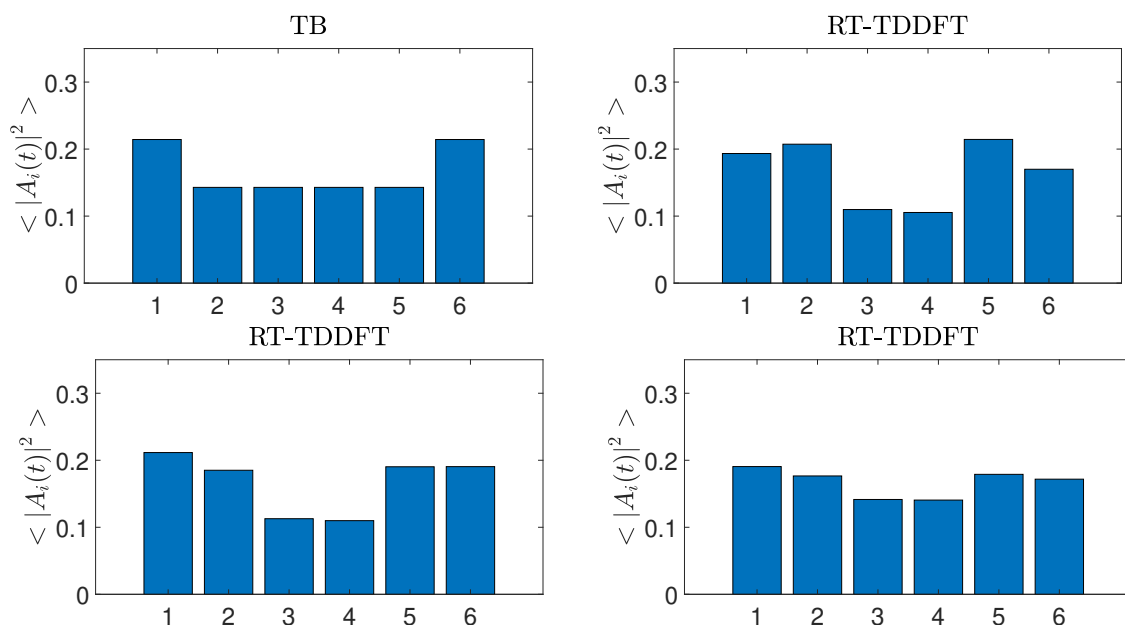
Σχήμα 3.14 Αποτελέσματα *RT-TDDFT* για τις τρεις βάσεις.

Διπολική ροπή d_z στον άξονα z συναρτήσεως του χρόνου στις αριστερές εικόνες.

Πλάτος *FFT* ($A(d_z)$) της διπολικής ροπής (d_z) στη δεξιά εικόνες. Από πάνω προς τα κάτω έχουμε τα εξής. *i*) *RT-TDDFT* με τη βάση $6-31G^*$. *ii*) *RT-TDDFT* με τη βάση $cc-pVDZ$. *iii*) *RT-TDDFT* με τη βάση $cc-pVTZ$.

Βλέπουμε, από τις γραφικές παραστάσεις στο αριστερό μέρος της σελίδας των εικόνων (σχήμα 3.14) που απεικονίζουν τη διπολική ροπή συναρτήσεως του χρόνου, ότι η διπολική ροπή γύρω από το κέντρο μάζας του μορίου ταλαντώνεται με σχεδόν σταθερή συχνότητα κατά μήκος του άξονα z χωρίς σταθερό όμως πλάτος. Όπως και στις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις για το μόριο *rolblse*, η ταλάντωση δεν φαίνεται καθαρά λόγω του μεγάλου χρόνου που υποβάλλαμε αυτό το μόριο. Στο δεξιό μέρος των εικόνων παρατηρούμε το συχνοτικό περιεχόμενο με το αντίστοιχο πλάτος FFT της ταλάντωσης της διπολικής ροπής. Παρατηρούμε και σε αυτό το μόριο περισσότερα από 2 τοπικά μέγιστα στο συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής ροπής. Έχουμε επομένως περισσότερες συχνότητες να συμμετέχουν στην ταλάντωση της διπολικής ροπής. Οι 4 πιο κύριες με σημαντικό πλάτος είναι σχεδόν ίσες με αυτές που παρατηρήθηκαν στο προηγούμενο μόριο *rolblse*. Συγκεκριμένα έχουμε τις συχνότητες $f_1 = 0,0025$ PHz με συμφωνία των τριών βάσεων, f_2 , για την οποία, προσδιορίζεται διαφορετική τιμή για τις τρεις βάσεις μέσα στην περιοχή συχνοτήτων (0,6737-0,6838) PHz με μικρή δηλαδή απόκλιση από τη μια βάση στην άλλη, f_3 , για την οποία, προσδιορίζεται διαφορετική τιμή για τις τρεις βάσεις μέσα στην περιοχή συχνοτήτων (1,2339-1,254) PHz, με μικρή δηλαδή απόκλιση από τη μια βάση στην άλλη, f_4 , για την οποία, προσδιορίζεται διαφορετική τιμή για τις τρεις βάσεις μέσα στην περιοχή συχνοτήτων (1,776-1,804) PHz, με μικρή δηλαδή απόκλιση από τη μια βάση στην άλλη.

3.4.3 Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα



Σχήμα 3.15 Θεωρητικά Αποτελέσματα Ισχυρής Δέσμευσης *Tight-Binding* και αριθμητικά αποτελέσματα *RT-TDDFT* για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε τοποθεσία στο μόριο *rolblss*. Από πάνω αριστερά προς τα δεξιά και κάτω. *i*) Ισχυρή Δέσμευση. *ii*) *RT-TDDFT* με τη βάση *6-31G**. *iii*) *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVDZ*. *iv*) *RT-TDDFT* με τη βάση *cc-pVTZ*.

Βλέπουμε στο σχήμα 3.15 τα γραφήματα με αποτελέσματα RT-TDDFT για τις τρεις βάσεις και το γράφημα που προκύπτει εφαρμόζοντας τη θεωρητικές τιμές για της μέσες χρονικά πιθανότητες από το πρότυπο ισχυρής δέσμευσης. Όμοια με το μόριο *rol6lse*, οι εικόνες που αντιστοιχούν στις τρεις βάσεις και αναφέρονται σε αποτελέσματα RT-TDDFT ποιοτικά φαίνονται πιο κοντά από αυτές του Σχήματος 3.12 στη μορφή που παρατηρήσαμε στις εικόνες αποτελεσμάτων RT-TDDFT και Tight-Binding για τα προηγούμενα μόρια *cubco*, *rol6sl*, αλλά δεν αναδεικνύονται τα ίδια ακριβώς χαρακτηριστικά. Οι ακραίες θέσεις φαίνεται να μην έχουν σε όλες τις βάσεις τη μεγαλύτερη και σχεδόν ίση πιθανότητα πράγμα το οποίο συμβαίνει στην εικόνα που αντιστοιχεί σε Tight-Binding.

Το συμπέρασμα λοιπόν που προκύπτει είναι ότι ήταν στη σωστή κατεύθυνση να υποβάλλουμε τα μόρια *rol6lse*, *rol6lss* σε μεγαλύτερο χρόνο σε σχέση με τα δύο προηγούμενα μόρια αλλά όχι αρκετός ώστε η μορφή των εικόνων να αποκτήσει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά. Ο μεγαλύτερος αριθμός ατόμων υδρογόνου που έχουμε στις ακραίες θέσεις αυτών των μορίου είναι πιθανό να δημιουργεί την ανάγκη για μεγάλο χρόνο προκειμένου η κατανομή των πιθανοτήτων εύρεσης στις θέσεις να συγκλίνουν στην συμμετρική μορφή.

Κεφάλαιο 4

Κανονικοί Τρόποι Δονήσεως και Παραμορφωμένες Γεωμετρίες

4.1 Υπολογισμός κανονικών τρόπων δονήσεως

Στα πολυατομικά συστήματα μορίων και στερεών σε συνθήκες ισορροπίας τα άτομα δεν εντοπίζονται ακίνητα σε κάποια θέση, αλλά σε οποιαδήποτε θερμοκρασία δονούνται γύρω από μια θέση ευσταθούς ισορροπίας. Στην αρμονική προσέγγιση μπορούμε να προσεγγίσουμε τις κινήσεις του μορίου ως υπέρθεση συγκεκριμένων ανεξάρτητων δονήσεων, τους λεγόμενους κανονικούς τρόπους δονήσεως. Κατά τη εμφάνιση ενός κανονικού τρόπου δονήσεως, όλα τα μέρη του συστήματος κινούνται με την ίδια συχνότητα και με μια σχέση σταθερής φάσης ώστε να προσομοιάζουν ένα κύμα.

Θεωρούμε την δυναμική ενέργεια $V(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ ενός συστήματος N ατόμων ίσης μάζας m , το οποίο περιγράφεται από $3N$ χωρικές συντεταγμένες (3 συντεταγμένες για κάθε άτομο $R_n = (q_1, q_2, q_3)$ που αντιστοιχεί στους 3 άξονες). Αναπτύσσοντας την δυναμική ενέργεια κατά Taylor για μικρή μετατόπιση από τη θέση ισορροπίας, θα έχουμε:

$$V_{(\{q_k\})} = V_{(\emptyset)} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial V}{\partial q_i} q_{k_i} \right] \{q_k \rightarrow 0\} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left[q_{k_i} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} q_{k_j} \right] \{q_k \rightarrow 0\} \quad (4.1)$$

$$\text{όπου } \vec{\emptyset} = \begin{bmatrix} q_{01} \\ q_{02} \\ \vdots \\ \vdots \\ q_{03N} \end{bmatrix}$$

οι θέσεις ισορροπίας για το σύστημα των $3N$ συντεταγμένων.

$$\text{Όπου } \vec{q}_k = \begin{bmatrix} q_1 - q_{01} \\ q_2 - q_{02} \\ \vdots \\ \vdots \\ q_{3N} - q_{03N} \end{bmatrix} \text{ οι μετατοπίσεις από τις θέσεις ισοροπίας}$$

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial q_1 \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial q_1 \partial q_{3N}} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial q_2 \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial q_2 \partial q_{3N}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial q_{3N} \partial q_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial q_{3N} \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial q_{3N} \partial q_{3N}} \end{bmatrix}$$

Ο \mathbf{K} είναι ο Εσσιανός πίνακας που παράγεται από τη δεύτερη παράγωγο της δυναμικής ενέργειας ως προς όλους τους συνδυασμούς $K_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$ των χωρικών συντεταγμένων.

Στην αρμονική προσέγγιση η δυναμική ενέργεια εμφανίζει τοπικά ελάχιστα στις θέσεις ισοροπίας ($q_k = 0$), επομένως $[\frac{\partial V}{\partial q_i}]_{\{q_k = 0\}} = 0$

$$V_{\{q_k\}} = V_{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} [(q_i - q_{0i}) K_{ij} (q_j - q_{0j})]_{\{q_k = 0\}}. \quad (4.2)$$

Θέτω $x_i = q_i - q_{0i}$, $x_j = q_j - q_{0j}$ και έτσι έχουμε:

$$V_{(x)} = V_{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} [x_i K_{ij} x_j] \quad (4.3)$$

Από την εξίσωση Νεύτωνα έχουμε ότι:

$$\Sigma \vec{F}_i = m \ddot{x}_i \implies \quad (4.4)$$

$$- \vec{\nabla} V = m \ddot{\vec{X}} \quad (4.5)$$

$$\text{με } \vec{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ x_{3N} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -\frac{\partial V}{\partial x_1} \\ -\frac{\partial V}{\partial x_2} \\ \vdots \\ -\frac{\partial V}{\partial x_{3N}} \end{bmatrix} = m \begin{bmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \\ \vdots \\ \ddot{x}_{3N} \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x_1} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_1} [K_{11}x_1x_1 + K_{12}x_1x_2 + K_{21}x_2x_1 + \dots + K_{13N}x_1x_{3N} + K_{3N1}x_{3N}x_1] = -m\ddot{x}_1 \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x_2} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_2} [K_{12}x_1x_2 + K_{21}x_2x_1 + K_{22}x_2x_2 + \dots + K_{23N}x_2x_{3N} + K_{3N2}x_{3N}x_2] = -m\ddot{x}_2 \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x_{3N}} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_{3N}} [K_{13N}x_1x_{3N} + K_{3N1}x_{3N}x_1 + K_{23N}x_2x_{3N} + K_{3N2}x_{3N}x_2 + \dots + K_{3N3N}x_{3N}x_{3N}] = -m\ddot{x}_{3N} \quad (4.9)$$

Από την ισότητα των μεικτών παραγώγων γνωρίζουμε ότι:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_i} \quad (4.10)$$

Συνεπώς ο πίνακας \mathbf{K} είναι συμμετρικός:

$$K_{ij} = K_{ji} \quad (4.11)$$

Μαζεύοντας τις εξισώσεις σε μορφή πινάκων θα έχουμε ότι:

$$\begin{bmatrix} K_{11}x_1 + K_{12}x_2 + \dots + K_{13N}x_{3N} \\ K_{21}x_1 + K_{22}x_2 + \dots + K_{23N}x_{3N} \\ \vdots \\ K_{3N1}x_1 + K_{3N2}x_2 + \dots + K_{3N3N}x_{3N} \end{bmatrix} = -m \begin{bmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \\ \vdots \\ \ddot{x}_{3N} \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

[41] Συνοπτικά γράφονται:

$$m\ddot{\vec{X}} + \mathbf{K}\vec{X} = \vec{0} \quad (4.13)$$

$$\text{όπου } \vec{0} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Θέτω ταλαντωτική λύση της μορφής:

$$\vec{X} = \vec{X}_0 e^{i\omega_\nu t} \quad (4.14)$$

με τέτοιο τρόπο ώστε οι συνιστώσες του X_0 να είναι τα σχετικά πλάτη ταλάντωσης όλων των συντεταγμένων που δονούνται με την ίδια συχνότητα ω_ν . Με αυτόν τον τρόπο ικανοποιείται η συνθήκη που επιβάλλει σε όλες τις συντεταγμένες να δονούνται με την ίδια χαρακτηριστική συχνότητα. Το σύνολο όλων των διανυσμάτων X_0 ονομάζονται κανονικοί τρόποι δονήσεως και οι αντίστοιχες συχνότητες, ιδιοσυχνότητες δονήσεως [41].

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (4.11) έχουμε:

$$\mathbf{K}\vec{X}_0 - m\omega_\nu^2\vec{X}_0 = \vec{0} \implies \quad (4.15)$$

$$\begin{bmatrix} \sum_j K_{1j}x_{0j} \\ \sum_j K_{2j}x_{0j} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \sum_j K_{3Nj}x_{0j} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m\omega_\nu^2x_{01} \\ m\omega_\nu^2x_{02} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ m\omega_\nu^2x_{03N} \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

Έτσι έχουμε για κάθε $i = 1, 2, \dots, 3N$ και χρησιμοποιώντας τη σχέση

$$x_{0i} = \sum_j \delta_{ij}x_{0j} \quad (4.17)$$

$$\sum_j K_{ij}x_{0j} - m\omega_\nu^2 \sum_j \delta_{ij}x_{0j} = 0 \implies \quad (4.18)$$

$$\sum_j [K_{ij} - m\omega_\nu^2\delta_{ij}]x_{0j} = 0 \implies \quad (4.19)$$

$$[\mathbf{K} - m\omega_\nu^2\mathbf{I}]\vec{X}_0 = \vec{0} \quad (4.20)$$

Όπου $\mathbf{I} = \sum_j \delta_{ij}$ είναι ο μοναδιαίος πίνακας.

Για να έχουμε μη τετριμμένη, μηδενική λύση, πρέπει η ορίζουσα του γραμμικού συστήματος να είναι μηδέν

$$\det(\mathbf{K} - m\omega_\nu^2\mathbf{I}) = 0 \quad (4.21)$$

Ο υπολογισμός των κανονικών τρόπων δονήσεως ανάγεται σε πρόβλημα ιδιοδιανυσμάτων-ιδιοτιμών και προκύπτουν επομένως από τη διαγωνοποίηση του Ερσιανού πίνακα όπου τα στοιχεία του στη διαγώνιο είναι οι ιδιοτιμές $\lambda_\nu = m\omega_\nu^2$

$$\mathbf{K}\vec{X}_0 = \lambda_\nu \vec{X}_0. \quad (4.22)$$

Λύνοντας το γραμμικό αυτό σύστημα προκύπτουν $3N$ λύσεις ιδιοτιμών-ιδιοδιανυσμάτων από τις οποίες οι κανονικοί τρόποι μοριακών δονήσεων είναι σε αριθμό $3N - 6$. Οι υπόλοιπες λύσεις, αντιστοιχούν τρεις για περιστροφές γύρω από τους 3 άξονες και τρεις για κινήσεις του κέντρου μάζας κατά μήκος των αξόνων.

Όταν ο K είναι θετικός οι ιδιοτιμές είναι θετικές και οι λύσεις ανταποκρίνονται στις φυσικές δονήσεις ταλαντωτικού χαρακτήρα για συστήματα στερεών, μορίων. Διαφορετικά όταν υπάρχουν αρνητικές ιδιοτιμές προκύπτουν μιγαδικές συχνότητες, το σύστημα σε αυτήν την περίπτωση είναι γενικά ασταθές και οι λύσεις αδυνατούν να περιγράψουν τις δονήσεις τέτοιων συστημάτων.

Η συνολική ενέργεια δονήσεως του συστήματος δίνεται ως :

$$E(n_1, n_2, \dots, n_{3N}) = \sum_{\nu=1}^{3N-6} \hbar\omega_\nu \left(n_\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (4.23)$$

Η Συνολική κυματοσυνάρτηση δονήσεως θα είναι:

$$\Phi = \prod_{\nu=1}^{3N-6} \phi_{n_\nu}(x_i) \quad (4.24)$$

Με $\phi_{n_\nu}(x_i)$ συμβολίζουμε την ιδιοκατάσταση του αρμονικού ταλαντωτή

$$\phi_{n_\nu}(x_i) = N(\omega_\nu) H_{n_\nu} \left(\sqrt{\frac{m\omega_\nu}{\hbar}} x_i \right) e^{-\frac{m\omega_\nu}{2\hbar} x_i^2} \quad (4.25)$$

Με $H_n(x)$ συμβολίζουμε τα πολυώνυμα Hermite.

$N(\omega_\nu)$ είναι συντελεστής, ώστε η κυματοσυνάρτηση να είναι κανονικοποιημένη $\int dx_i |\Phi_{n_\nu}(x_i)|^2 = 1$

4.2 Παραγωγή παραμορφωμένων γεωμετριών

Όπως περιγράψαμε οι μοριακές δονήσεις παραμορφώνουν την στατική βελτιστοποιημένη γεωμετρία. Ακόμα και σε θερμοκρασία $T = 0$ K, όπου όλοι οι κανονικοί τρόποι δεν έχουν διεγερθεί ($n_\nu = 0$), υπάρχουν κβαντικές διακυμάνσεις μηδενικού σημείου καθώς οι πυρήνες δονούνται με ενέργεια ανά κανονικό τρόπο $\epsilon_0 = \frac{\hbar\omega_\nu}{2}$.

Αφού υπολογίσαμε μέσα στο υπολογιστικό περιβάλλον του NWChem τα ιδιοδιανύσματα των κανονικών τρόπων δονήσεως διερευνούμε συστηματικά την επίδραση της πυρηνικής κβαντικής κίνησης στα χαρακτηριστικά μεταβιβάσεως φορτίου που υπολογίζουμε. Για τον ακριβή υπολογισμό της

κατάστασης δονήσεως χρησιμοποιούμε μια τεχνική δειγματοληψίας Monte Carlo συνδυάζοντας υπολογισμούς RT-TDDFT. Η μέθοδος έχει σχεδιαστεί προκειμένου να αποδίδει τις διαμορφωμένες μικροκαταστάσεις δονήσεως για οποιαδήποτε θερμοκρασία μετατοπίζοντας κατά την κατεύθυνση του κάθε κανονικού τρόπου, με αντίστοιχο βάρος, σύμφωνα με το ποσοστό πιθανότητας προσδιοριζόμενο από την κατανομή Bose-Einstein [42, 43].

Όπως περιγράφεται στις αναφορές [15, 44] σε μια θερμοκρασία T , για τον υπολογισμό ενός μεγέθους O , συμπεριλαμβανουμε τη συμβολή των μοριακών δονήσεων μέσω της χβαντομηχανικής αναμενόμενης τιμής:

$$O(T) = \frac{1}{Z} \sum_{n_\nu} \langle x_{n_\nu}(u) | O(u) | x_{n_\nu}(u) \rangle e^{\frac{-E_{n_\nu}}{k_B T}} \quad (4.26)$$

Με $|x_{n_\nu}\rangle$ συμβολίζουμε το ιδιοδιάνυσμα του χβαντικού αρμονικού ταλαντωτή, που αντιστοιχεί σε χβαντικό αριθμό n_ν και ενέργειας E_{n_ν} .

όπου Z είναι η συνάρτηση επιμερισμού $Z = \sum_{n_\nu} e^{\frac{-E_{n_\nu}}{k_B T}}$ όπου u είναι συλλογική συντεταγμένη πυρηνικής μετατόπισης που περιλαμβάνει τα πλάτη όλων των κανονικών τρόπων στο σύστημα. Αντικαθιστώντας την κυματοσυνάρτηση ενός χβαντικού αρμονικού ταλαντωτή θα έχουμε:

$$O(T) = \int du |\Phi(u, T)|^2 O(u) \quad (4.27)$$

η αρμονική πυκνότητα σε θερμοκρασία T :

$$|\Phi(u, T)|^2 = \prod_{\nu} (2\pi\sigma_{\nu}^2(T))^{-1/2} \exp\left\{\left(\frac{-u_{\nu}^2}{2\sigma_{\nu}^2(T)}\right)\right\} \quad (4.28)$$

είναι μορφής Gaussian με πλάτος:

$$\sigma_{\nu}^2(T) = \frac{1}{2\omega_{\nu}} \coth\left(\frac{\omega_{\nu}}{2k_B T}\right) \quad (4.29)$$

όπου το ν είναι δείκτης που αναφέρεται στους κανονικούς τρόπους δονήσεως του μορίου που μελετάται.

Η μέθοδος Monte Carlo προσεγγίζει το ολοκλήρωμα στην εξίσωση 4.27 δημιουργώντας διαμορφώσεις u που κατανέμονται σύμφωνα με την αρμονική πυκνότητα στην θερμοκρασία της επιλογής μας. Στη συνέχεια η αναμενόμενη τιμή υπολογίζεται ως ο απλός μέσος όρος των υπολογισμένων τιμών στις διαμορφώσεις πλήθους N_u

$$O(u) = \frac{1}{N_u} \sum_i O(u_i) \quad (4.30)$$

Για τα μόρια που επεξεργαστήκαμε, δημιουργήσαμε 100 παραμορφωμένες διαμορφώσεις ώστε να επιτύχουμε σύγκλιση των αποτελεσμάτων μας. Κάναμε χρήση αυτής της τεχνικής για θερμοκρασίες $T = 0$ K και $T = 300$ K και οι υπολογισμοί για κάθε μέγεθος που μελετήθηκε έγιναν μέσω RT-TDDFT.

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα για τη στατική και τη μέση κατάσταση δονήσεως μηδενικού σημείου

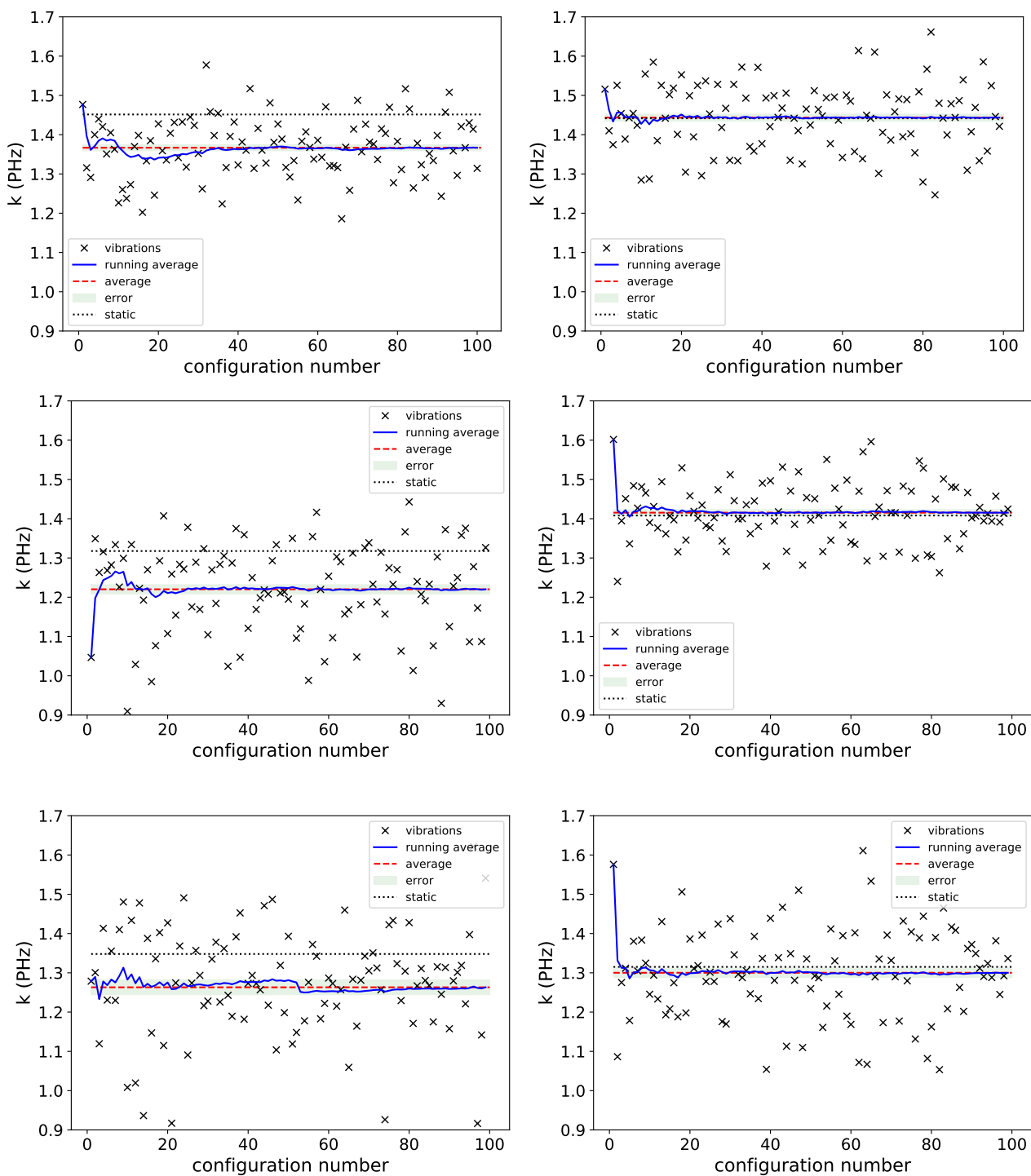
Παρουσιάζουμε συγκριτικά αποτελέσματα μεγεθών συνεκτικών τιμών μεταβιβάσεως που προσδιορίζουν τη μεταβίβαση φορτίου κατά μήκος των θέσεων του μορίου, για το συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής ροπής και τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα. Τα αποτελέσματα έχουν υπολογιστεί με RT-TDDFT για όλες τις παραμορφωμένες γεωμετρίες που δημιουργήσαμε με τη τεχνική που περιγράψαμε στο κεφάλαιο 4 για θερμοκρασία $T = 0$ K. Επεξεργαστήκαμε σε αυτήν την στατιστική διαδικασία πολλών γεωμετριών τα μόρια cubco, pol6sl. Όπως δείξαμε στο κεφάλαιο 3 τα υπόλοιπα 2 μόρια (pol6lse, pol6lss) απαιτούσαν αρκετά μεγαλύτερο χρόνο για να συγκλίνουν και δεν τα υποβάλλαμε σε υπολογισμούς στις 100 διαμορφωμένες μικροκαταστάσεις.

5.1 Μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως

Όπως αναφέρεται και στις αναφορές [12, 13], μια ποσότητα που αξιολογεί ταυτόχρονα το μέγεθος της μεταβιβάσεως φορτίου και την κλίμακα χρόνου του φαινομένου, είναι ο μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως.

$$k_{ij} = \frac{\langle |A_j(t)|^2 \rangle}{t_{ij}} \quad (5.1)$$

Όπου t_{ij} είναι ο μέσος χρόνος μεταβιβάσεως. Αφήνοντας, δηλαδή τον φορέα στην θέση i είναι ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου για πρώτη φορά η πιθανότητα εύρεσης του φορέα στην θέση j φτάσει στην μέση τιμή της, $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$. Εμείς θεωρούμε $i = 1, j = 6$ εξετάζοντας τη μεταβίβαση από την πρώτη προς την τελευταία θέση. Στις γραφικές παραστάσεις που ακολουθούν ισχύουν τα εξής: Οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές αφορούν τη στατική τιμή για το μέγεθος και τα σταυρωτά σχήματα (x) αντιπροσωπεύουν τις τιμές σε κάθε γεωμετρία. Οι κόκκινες διακεκομμένες γραμμές δείχνουν το μέσο όρο από το σύνολο των μικροκαταστάσεων ενώ οι μπλε συνεχείς γραμμές την εξέλιξη του μέσο όρου με την αύξηση μικροκαταστάσεων. Τέλος το γκρι πλαίσιο γύρω από τη μέσο όρο των καταστάσεων δόνησης δείχνει τη σχετική στατιστική αβεβαιότητα του μέσου όρου.



Σχήμα 5.1 Αποτελέσματα για το μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως για τη στατική κατάσταση *static* και για το μέσο όρο της συνεισφοράς των μικροκαταστάσεων δονήσεως *vibration*.

Αριστερή εικόνα: μόριο *cubco*.

Δεξιά εικόνα: μόριο *pol6sl*.

Από πάνω προς τα κάτω έχουμε τα εξής. *i)* Αποτελέσματα με τη βάση *6-31G**. *ii)* Αποτελέσματα με τη βάση *cc-pVDZ*. *iii)* Αποτελέσματα με τη βάση *cc-pVTZ*.

Στο εικόνες (σχήμα 5.1) βλέπουμε τις γραφικές παραστάσεις για τα 2 μόρια και στις 3 βάσεις σε όλες τις διαμορφωμένες γεωμετρίες (configurations) που δημιουργήσαμε. Στο αριστερό μέρος της σελίδας των εικόνων παρουσιάζεται το μέγεθος k για το κουμουλενικό μόριο ενώ στο δεξιό μέρος για το πολυυνικό μόριο. Κοιτώντας ταυτόχρονα τη μπλε και τη μαύρη διακεκομμένη γραμμή αυτό που παρατηρούμε χαρακτηριστικά είναι ότι η επίδραση των δονήσεων μεταβάλλουν αρκετά περισσότερο το κουμουλενικό cubo. Συγκεκριμένα παρατηρείται μια μείωση του μεγέθους k της τάξης του 6% για τις βάσεις 6-31G*, cc-pVTZ και της τάξης του 7% για τη βάση cc-pVDZ. Στο πολυυνικό μόριο, κατά μέσο όρο το μέγεθος k μένει σχεδόν ανεπηρέαστο. Τα σύνολα βάσης 6-31G* και cc-pVDZ, σε αντίθεση με τη συμπεριφορά του μέσου ρυθμού μεταβιβάσεως στο κουμουλενικό μόριο, καταδεικνύουν μικρή αύξηση του μέσου ρυθμού μεταβιβάσεως για το πολυυνικό μόριο περίπου κατά 0,19% και 0,52% αντίστοιχα, ενώ στη βάση cc-pVTZ, για το μέγεθος k παρατηρείται μικρή μείωση κατά περίπου 1,14%. Το ενδιαφέρον που παρατηρείται στο πολυυνικό μόριο είναι ότι η μικρή απόκλιση της στατικής τιμής και της μέσης δονητικής κατάστασης φαίνεται να καλύπτεται από τη όρια της σχετικής στατιστικής αβεβαιότητας και από τις 3 βάσεις καθώς αν παρατηρήσουμε το γκρι πλαίσιο στις εικόνες δεξιά θα διαπιστώσουμε ότι καλύπτει και τη μαύρη διακεκομμένη γραμμή. Κοιτώντας όλα τα σταυρωτά σχήματα (x) και συγκρίνοντας τις εικόνες για το κουμουλενικό και το πολυυνικό μόριο μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι στο πολυυνικό μόριο υπάρχουν αρκετές γεωμετρίες στις οποίες το μέγεθος k έχει τιμή μεγαλύτερης της τιμής του στην στατική γεωμετρία. Συμπεραίνουμε επομένως ότι υπό την επίδραση των δονήσεων υπάρχουν αρκετές πιθανότητες ώστε το πολυυνικό μόριο να βρεθεί σε γεωμετρίες στις οποίες ο μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως φορτίου είναι εμφανώς αυξημένος από την τιμή του στη στατική γεωμετρία. Διαφορετικά συνειδητοποιούμε ότι στο κουμουλενικό μόριο, οι περισσότερες γεωμετρίες προσδίδουν στο k τιμή μικρότερου του μέσου όρου και σε λίγες φαίνεται η τιμή του να ξεπερνά το μέσο όρο. Μπορούμε, λοιπόν να υποστηρίξουμε ότι ο μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως, υπό την επίδραση των δονήσεων, κατά πλειοψηφία μειώνεται στο κουμουλενικό μόριο και μένει ανεπηρέαστος κατά πλειοψηφία στο πολυυνικό μόριο με τιμή του όμως να είναι αυξημένη σε αρκετές μικροκαταστάσεις δονήσεως.

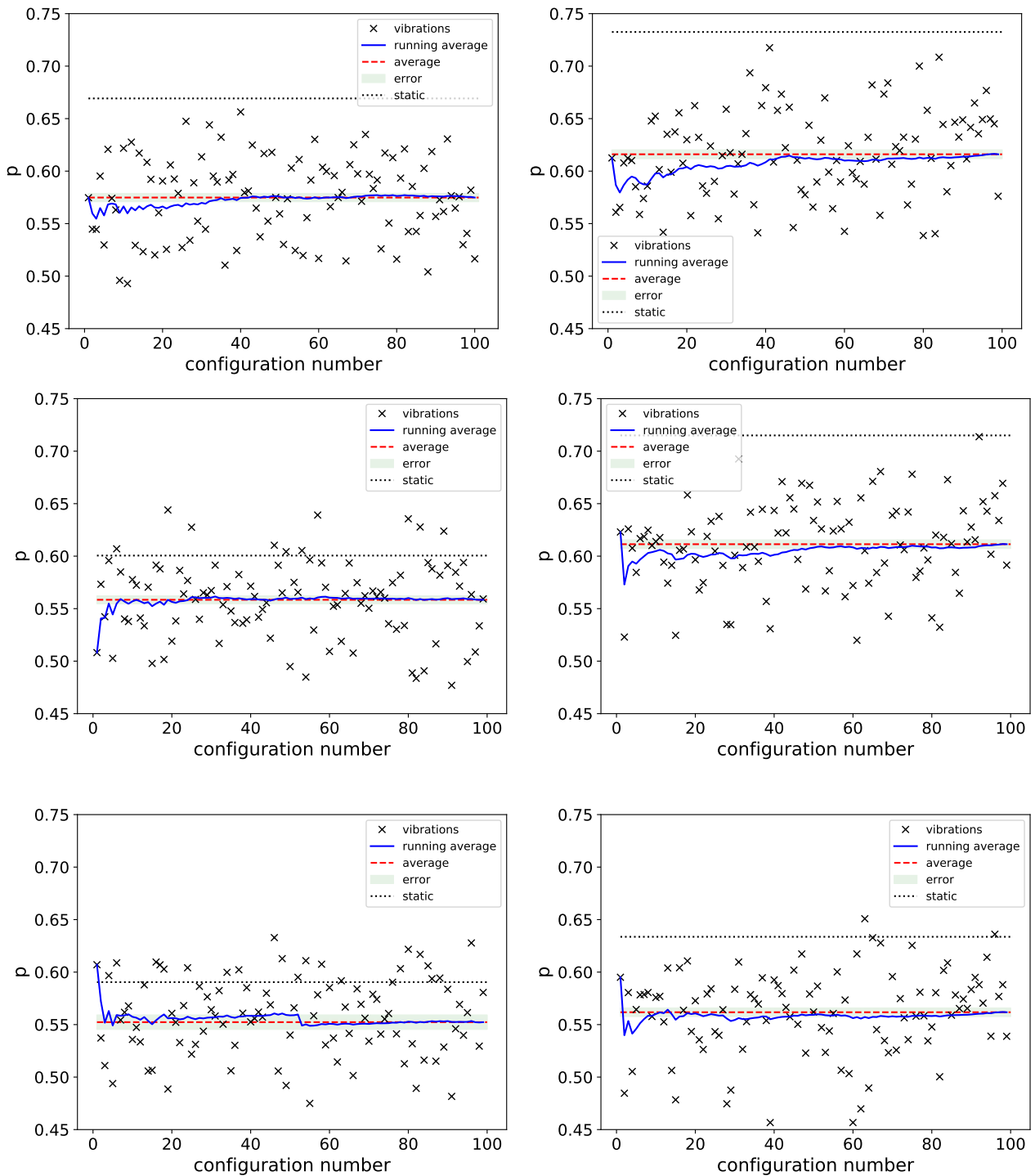
5.2 Μέγιστο ποσοστό μεταβιβάσεως

Άλλο ένα χαρακτηριστικό μέγεθος που προσδιορίζει τη μεταβίβαση φορέα από μια θέση i σε μια θέση j είναι το μέγιστο ποσοστό μεταβιβάσεως, p_{ij} .

$$p_{ij} = \max\{|A_{j(t)}|^2\} \quad (5.2)$$

Αφήνοντας, τον φορέα στην θέση i το μέγιστο ποσοστό μεταβιβάσεως προσδιορίζει την μέγιστη τιμή της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στην θέση j .

Εμείς θεωρούμε αρχικά τον φορέα στην πρώτη θέση site₁ και εξετάζουμε τη μεταβίβαση προς την τελευταία θέση site₆. Παρουσιάζουμε όμοια αποτελέσματα με το μέγεθος k στα οποία οι τιμές των μεγεθών εικονίζονται από αντίστοιχα σχήματα και εικονίδια.



Σχήμα 5.2 Αποτελέσματα για το μέγιστο ποσοστό μεταβιβάσεως για τη στατική κατάσταση *static* και για τον μέσο όρο της συνεισφοράς των μικροκαταστάσεων δονήσεως *vibration*.

Αριστερή εικόνα: μόριο *cubo*.

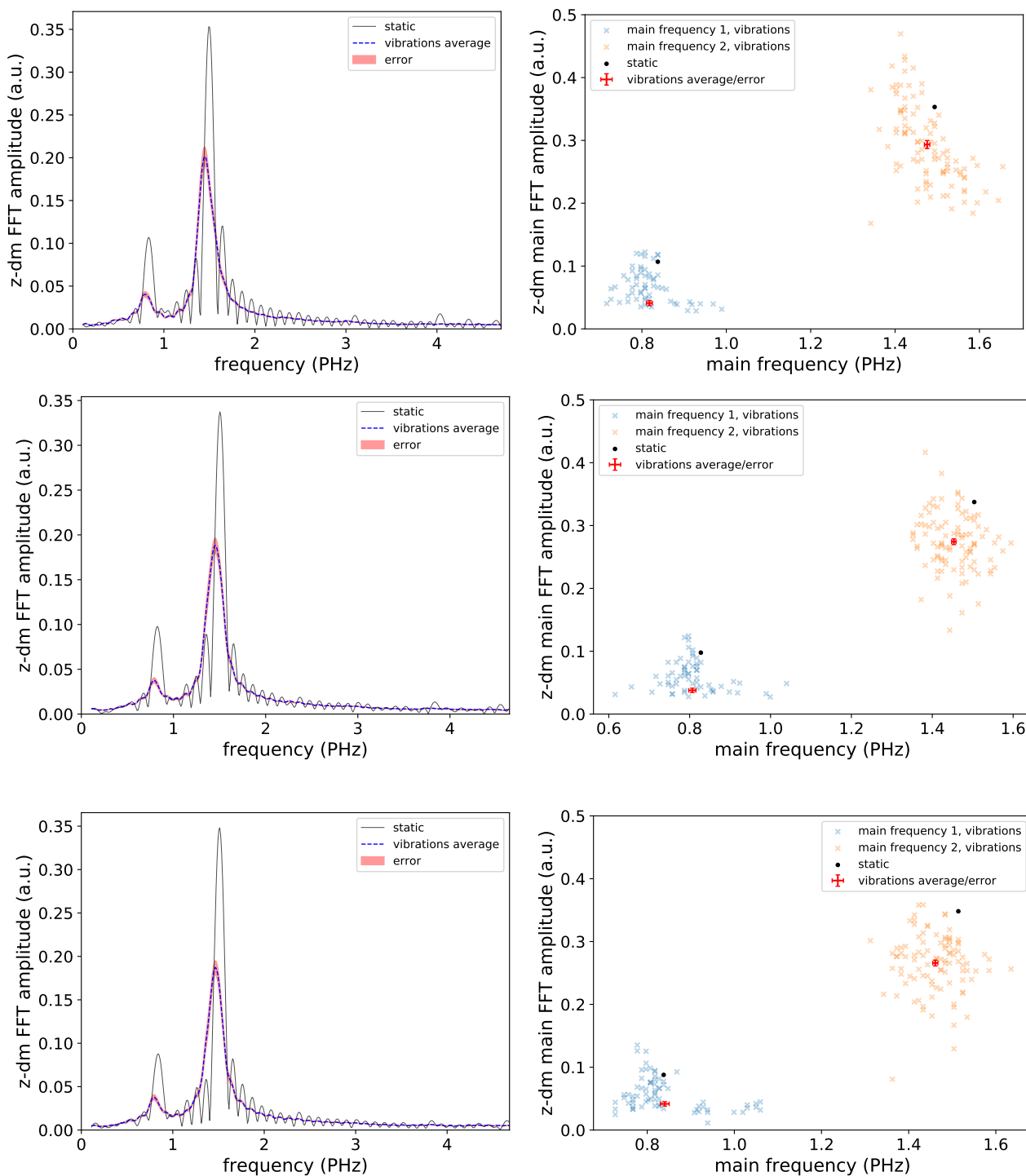
Δεξιά εικόνα: μόριο *polbsl*.

Από πάνω προς τα κάτω έχουμε τα εξής. *i*) Αποτελέσματα με τη βάση *6-31G**. *ii*) Αποτελέσματα με τη βάση *cc-pVDZ*. *iii*) Αποτελέσματα με τη βάση *cc-pVTZ*.

Παραπάνω παρατηρούμε τις γραφικές παραστάσεις για το μέγεθος p (σχήμα 5.2) στο αριστερό και στο δεξιό μέρος της σελίδας των εικόνων όπου έχουμε το κουμουλενικό και το πολυυνικό μόριο αντίστοιχα. Μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι σε κάθε βάση η τιμή του μέγιστου ποσοστού μεταβιβάσεως στην στατική κατάσταση (μαύρη διακεκομμένη γραμμή) είναι μεγαλύτερη για το πολυυνικό μόριο. Η επίδραση των δονήσεων μειώνει την τιμή του μεγέθους p και για τα 2 μόρια. Διαφορετικά από ότι παρατηρήσαμε για τη επίδραση των δονήσεων στην τιμή του μεγέθους k , στο μέγεθος p παρατηρείται σημαντική μείωση της τιμής του εξαιτίας των δονήσεων και για τα 2 μόρια με ισχυρότερη να φαίνεται στο πολυυνικό. Στις βάσεις cc-pVDZ, cc-pVTZ για το κουμουλενικό μόριο παρατηρείται μείωση του p κοντά στο 7% και 6, 5% αντίστοιχα, ενώ για το πολυυνικό μόριο παρατηρείται μείωση 15% και 12% αντίστοιχα. Στη βάση 6-31G* για το κουμουλενικό μόριο παρατηρείται μείωση του p κατά 14%, ενώ για το πολυυνικό μόριο παρατηρείται μείωση του p κατά 16%.

5.3 Συχνотικό περιεχόμενο υπό την επίδραση των δονήσεων

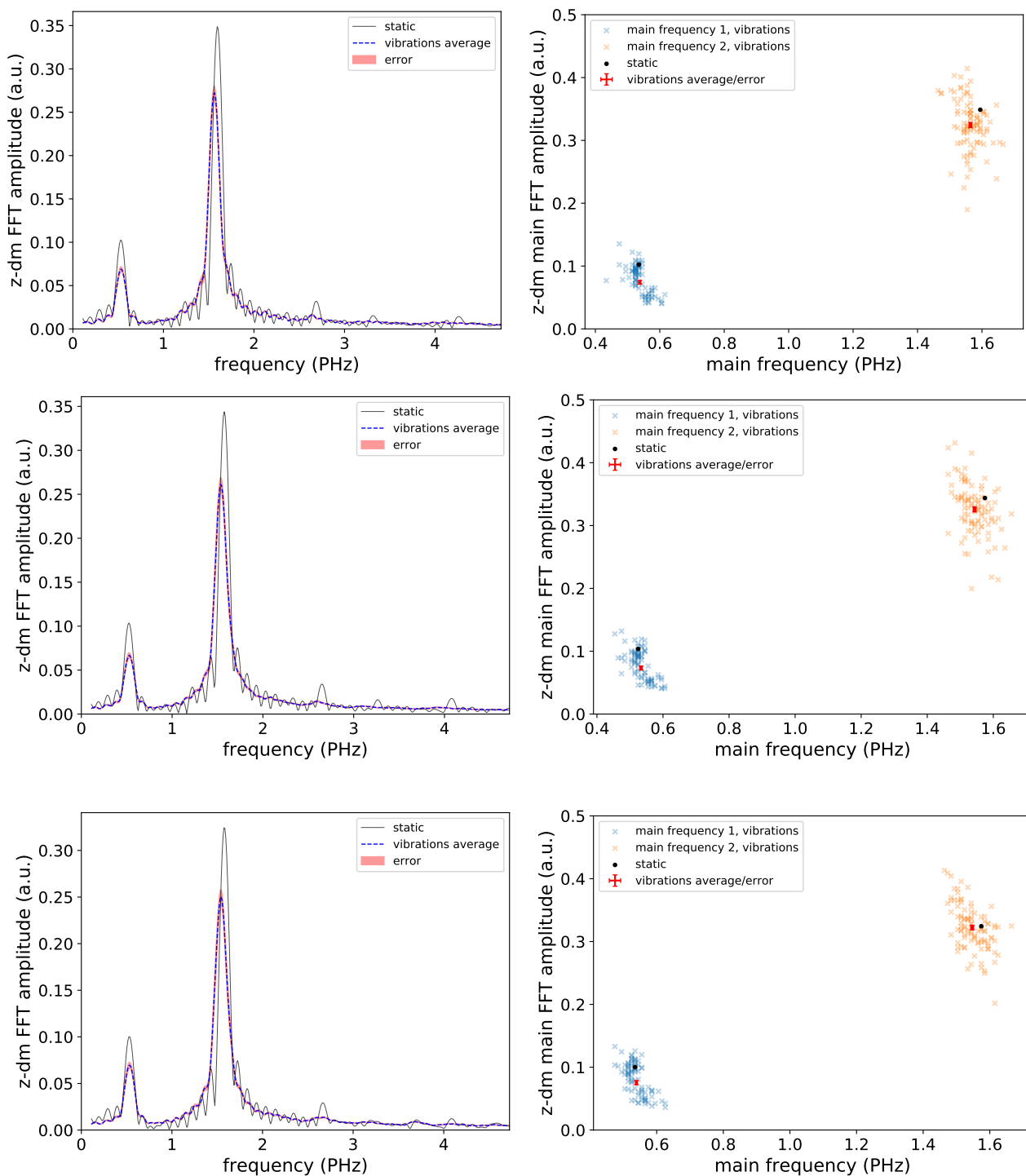
Παρακάτω παρουσιάζουμε τις γραφικές παραστάσεις συχνотικού περιεχομένου της διπολικής ροπής στον άξονα z για το μόρια $c_{10}H_{16}$ και για τις τρεις βάσεις. Στις παρακάτω εικόνες αριστερά παρουσιάζονται γραφικές παραστάσεις για το συχνотικό περιεχόμενο της ταλάντωσης της διπολικής ροπής στον άξονα z και το με το αντίστοιχο πλάτος FFT. Στις εικόνες αυτές φαίνεται και η γραφική παράσταση για τη στατική κατάσταση (χωρίς δονήσεις) με μαύρη συνεχή γραμμή, αλλά και η γραφική παράσταση η οποία έχει προκύψει από το ποσοστό συνεισφοράς κάθε συχνότητας από κάθε παραμορφωμένη γεωμετρία λόγω των δονήσεων, με μπλε διακεκομμένη γραμμή καθώς και η σχετική στατιστική αβεβαιότητα με ροζ πλαίσιο. Στις εικόνες του δεξιά φαίνονται οι τιμές του ζεύγους, συχνότητας διπολικής με το αντίστοιχο πλάτος FFT, όλων των παραμορφωμένων διαμορφώσεων για τις 2 παρατηρούμενες συχνότητες. Τα σταυρωτά πορτοκαλί σχήματα απεικονίζουν τις τιμές της υψηλότερης, κύριας συνεισφοράς, συχνότητας, για κάθε παραμορφωμένη γεωμετρία και τα σταυρωτά μπλε σχήματα απεικονίζουν τις τιμές της χαμηλότερης, δευτερεύουσας συνεισφοράς συχνότητας για κάθε παραμορφωμένη γεωμετρία. Οι μαύρες κουκκίδες αναπαριστούν το ζεύγος τιμών για τη στατική γεωμετρία, ενώ τα κόκκινοι σταυροί το ζεύγος τιμών για το μέσο όρο όλων των παραμορφωμένων διαμορφώσεων εξαιτίας των δονήσεων.



Σχήμα 5.3 Αποτελέσματα για το συχνοτικό περιεχόμενο και το αντίστοιχο πλάτος FFT της διπολικής ροπή στον άξονα z του μορίου CuBeO για τη στατική κατάσταση *static* και για τον μέσο όρο της συνεισφοράς των μικροκαταστάσεων δονήσεως *vibration*. Από πάνω προς τα κάτω έχουμε τα εξής. *i*) Αποτελέσματα με τη βάση 6-31G*. *ii*) Αποτελέσματα με τη βάση cc-pVDZ. *iii*) Αποτελέσματα με τη βάση cc-pVTZ.

Στις εικόνες (σχήμα 5.3) βλέπουμε τις γραφικές παραστάσεις για το κουμουλενικό μόριο. Όπως είδαμε και στις στατικές γεωμετρίες στο Κεφάλαιο 3, διακρίνουμε περιεχόμενο 2 συχνοτήτων με διαφορετικό πλάτος της καθεμίας, με τις οποίες ταλαντώνεται η διπολική ροπή στον άξονα z , καθώς στο αριστερό μέρος της σελίδας των εικόνων βλέπουμε καθαρά τα 2 τοπικά μέγιστα. Σε γενικό επίπεδο, παρατηρούμε για το κουμουλενικό μόριο, κοιτώντας τις εικόνες στο δεξιό μέρος της σελίδας των γραφικών, ότι οι κόκκινοι σταυροί βρίσκονται αριστερότερα και χαμηλότερα των μαύρων κουκκίδων, γεγονός το οποίο μας πληροφορεί για μείωση των συχνοτήτων της διπολικής ροπής όταν λάβουμε υπόψιν τις δονήσεις. Η διαφορά αυτή στη συχνότητα μεταξύ της στατικής κατάστασης και της μέσης κατάστασης δονήσεως για τις βάσεις 6-31G*, cc-pVDZ είναι της τάξης του 2% και 2,5% αντίστοιχα στην χαμηλότερη συχνότητα και της τάξης 1% και 3,3% αντίστοιχα στην υψηλότερη συχνότητα. Στην βάση cc-pVTZ, η τιμή της μεγαλύτερης συχνότητας, στη μέση κατάσταση δονήσεως, είναι μικρότερη κατά περίπου 3,4% από την τιμή στην στατική κατάσταση. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι οι δονήσεις αναγκάζουν τη διπολική ροπή να ταλαντώνεται, γύρω από το κέντρο μάζας του κουμουλενικού μορίου, κατά μήκος του άξονα z , με περιεχόμενο μικρότερων συχνοτήτων από αυτό που παρατηρούμε στη στατική γεωμετρία, αλλά και μικρότερου πλάτους FFT. Κοιτώντας ακόμη, τα μπλε και τα πορτοκαλί σταυρωτά σχήματα, παρατηρούμε ότι κατά πλειοψηφία βρίσκονται χαμηλότερα και αριστερότερα της μαύρης κουκκίδας. Επίσης και από τις εικόνες στο αριστερό μέρος της σελίδας των γραφικών επιβεβαιώνεται η ίδια παρατήρηση καθώς βλέπουμε τη μπλε διακεκομμένη γραμμή να έχει τα δύο μέγιστα ελαφρώς αριστερότερα και μικρότερου πλάτους από αυτά της μαύρης συνεχούς γραμμής. Για την μικρότερη συχνότητα διπολικής ροπής στη βάση cc-pVTZ παρατηρείται, διαφορετικά με τις υπόλοιπες συχνότητες για όλες τις βάσεις, τιμή ελαφρώς μεγαλύτερη καθώς, όπως βλέπουμε στο σχήμα 5.3 iii), ο κόκκινος σταυρός είναι ελάχιστα δεξιότερα της μαύρης κουκκίδας. Η διαφορά αυτή είναι της τάξης του 0.3%.

Παρουσιάζουμε όμοια αποτελέσματα για το μόριο rol6sl. Στις εικόνες του αριστερού μέρους της σελίδας παρουσιάζονται γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν το συχνотικό περιεχόμενο της ταλάντωσης της διπολικής ροπής στον άξονα z και το αντίστοιχο πλάτος FFT το οποίο αναδεικνύει το ποσοστό συμμετοχής της κάθε συχνότητας στην ταλάντωση. Στις εικόνες αυτές φαίνεται και η γραφική παράσταση για τη στατική κατάσταση (χωρίς δονήσεις) με μαύρη συνεχή γραμμή, αλλά και η γραφική παράσταση η οποία έχει προκύψει από το ποσοστό συνεισφοράς κάθε συχνότητας από κάθε παραμορφωμένη γεωμετρία λόγω των δονήσεων, με μπλε διακεκομμένη γραμμή καθώς και η σχετική στατιστική αβεβαιότητα με ροζ πλαίσιο. Στις εικόνες του δεξιού μέρους της σελίδας φαίνονται οι τιμές του ζεύγους, συχνότητας διπολικής με το αντίστοιχο πλάτος FFT, όλων των παραμορφωμένων διαμορφώσεων για τις 2 παρατηρούμενες συχνότητες. Τα σταυρωτά πορτοκαλί σχήματα απεικονίζουν τις τιμές της υψηλότερης, κύριας συνεισφοράς, συχνότητας για κάθε παραμορφωμένη γεωμετρία και τα σταυρωτά μπλε σχήματα απεικονίζουν τις τιμές της χαμηλότερης, δευτερεύουσας συνεισφοράς, συχνότητας για κάθε παραμορφωμένη γεωμετρία. Οι μαύρες κουκκίδες αναπαριστούν το ζεύγος τιμών για τη στατική γεωμετρία, ενώ τα κόκκινοι σταυροί το ζεύγος τιμών για το μέσο όρο όλων των παραμορφωμένων διαμορφώσεων εξαιτίας των δονήσεων.



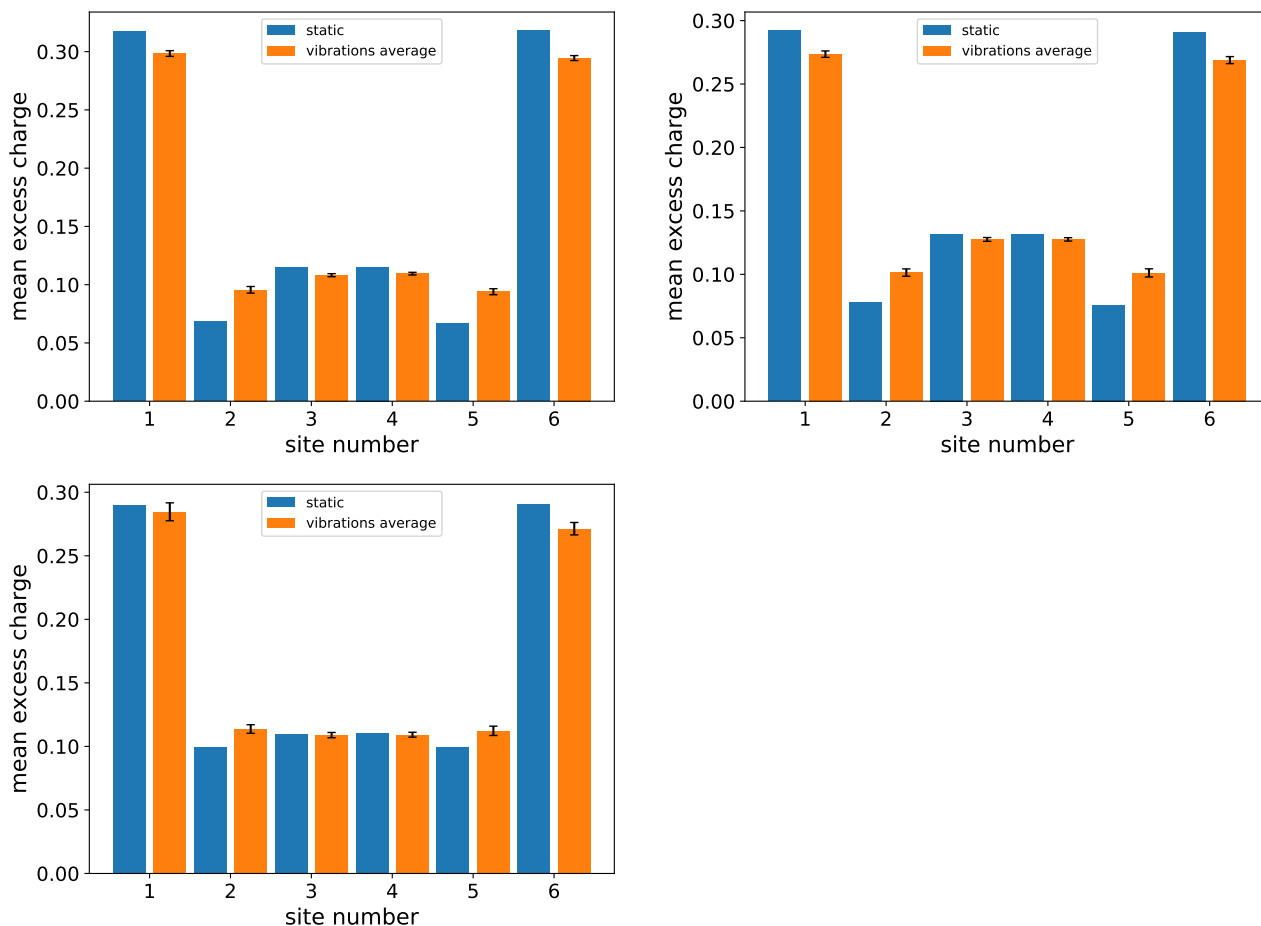
Σχήμα 5.4 Αποτελέσματα για το συχνοτικό περιεχόμενο και το πλάτος FFT της διπολικής ροπή στον άξονα z του μορίου $rolbsl$ για τη στατική κατάσταση $static$ και για τον μέσο όρο της συνεισφοράς των μικροκαταστάσεων δονήσεως $vibration$. Από πάνω προς τα κάτω έχουμε τα εξής. *i*) Αποτελέσματα με τη βάση $6-31G^*$. *ii*) Αποτελέσματα με τη βάση $cc-pVDZ$. *iii*) Αποτελέσματα με τη βάση $cc-pVTZ$.

Στις εικόνες (σχήμα 5.4) βλέπουμε τις γραφικές παραστάσεις συχνοτήτων της διπολικής ροπής και πλάτους FFT για τη στατική και τη μέση κατάσταση δονήσεως του πολυυνικού μορίου στις τρεις βάσεις. Φαίνονται καθαρά και σε αυτό το μόριο, κοιτώντας το αριστερό μέρος τις σελίδας των εικόνων τα 2 τοπικά μέγιστα που αντιστοιχούν στις 2 συχνότητες που συμμετέχουν με διαφορετικό πλάτος στην ταλάντωση της διπολικής ροπής. Το ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του πολυυνικού μορίου είναι ότι σε όλες τις βάσεις η πρώτη και μικρότερη συχνότητα ταλάντωσης της διπολικής ροπής, η οποία συνεισφέρει λιγότερο στην ταλάντωση, που προκύπτει από την επίδραση των δονήσεων είναι λίγο μεγαλύτερη σε σχέση με τη στατική περίπτωση, ενώ η δεύτερη και μεγαλύτερη συχνότητα ταλάντωσης, η οποία συνεισφέρει περισσότερο στην ταλάντωση, που προκύπτει από την επίδραση των δονήσεων είναι μικρότερη από αυτήν της στατικής κατάστασης. Η συγκεκριμένη διαπίστωση φαίνεται να επιβεβαιώνεται και από το δεξιό μέρος της σελίδας των εικόνων, όπου οι κόκκινοι σταυροί είναι ελαφρώς δεξιότερα από τις μαύρες κουκκίδες στην μικρότερη συχνότητα και εμφανώς αριστερότερα από τις μαύρες κουκκίδες αντίστοιχα στη μεγαλύτερη συχνότητα, αλλά και από το αριστερό μέρος των εικόνων στις οποίες βλέπουμε τη μπλε διακεκομμένη γραμμή να εμφανίζει το πρώτο μέγιστο ελαφρώς δεξιότερα του μεγίστου της μαύρης γραμμής και το δεύτερο μέγιστο της μπλε διακεκομμένης γραμμής εμφανώς αριστερότερα του μεγίστου της μαύρης γραμμής. Η διαφορά αυτή στη συχνότητα μεταξύ της στατικής κατάστασης και της μέσης κατάστασης δονήσεως για τις βάσεις 6-31G*, cc-pVDZ είναι της τάξης του 1,9% και 2% αντίστοιχα στην υψηλότερη συχνότητα και της τάξης 0,6% και 1,7% αντίστοιχα στην χαμηλότερη συχνότητα. Στην βάση cc-pVTZ η τιμή της μεγαλύτερης συχνότητας στη μέση κατάσταση δονήσεως, είναι μικρότερη κατά περίπου 1,7% από την τιμή στην στατική κατάσταση και η τιμή της μικρότερης συχνότητας στη μέση κατάσταση δονήσεως είναι μεγαλύτερη κατά περίπου 0,8% από τη στατική κατάσταση. Συμπεραίνουμε, λοιπόν ότι, οι δονήσεις αναγκάζουν τη διπολική ροπή να ταλαντώνεται, γύρω από το κέντρο μάζας, κατά μήκος του άξονα z του πολυυνικού μορίου, με μικρότερη κύρια συχνότητα μεγαλύτερης συνεισφοράς στην ταλάντωση και μεγαλύτερη δευτερεύουσα συχνότητα μικρότερης συνεισφοράς στην ταλάντωση από αυτές που θα είχε στη στατική κατάσταση. Τα αντίστοιχα πλάτη FFT όμως είναι μειωμένα σε σχέση με την τιμή τους στην στατική κατάσταση.

5.4 Μέσες χρονικά πιθανότητες υπό την επίδραση των δονήσεων

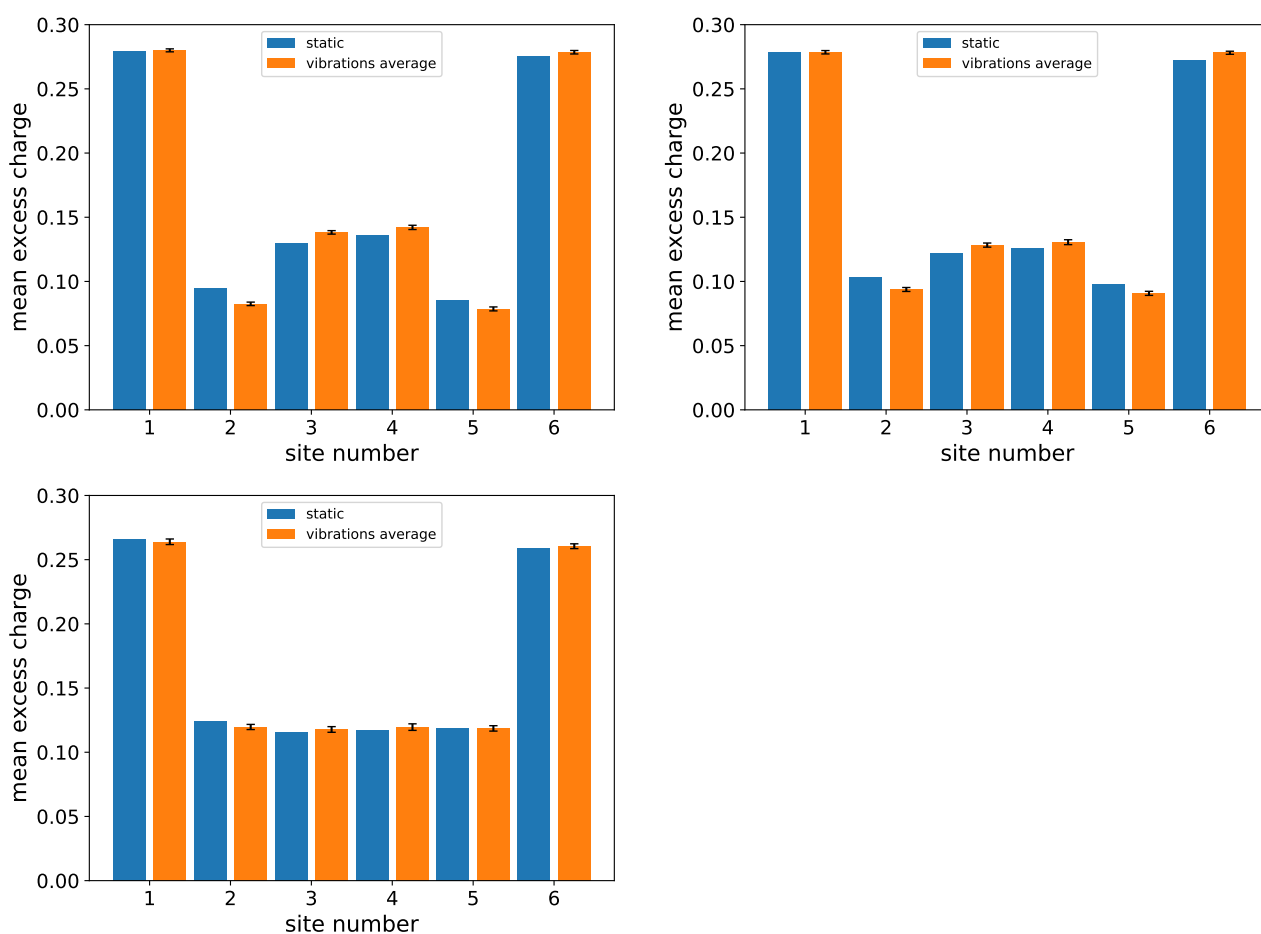
Παρουσιάζουμε στις παρακάτω εικόνες τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα για τη στατική κατάσταση και τη μέσο όρο των παραμορφωμένων μικροκαταστάσεων που προκύπτουν από τις δονήσεις.

Στις παρακάτω εικονιζόμενα ραβδογράμματα (5.5), οι μπλε ράβδοι αντιστοιχούν στην μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα στη στατική κατάσταση. Οι πορτοκαλί ράβδοι αντιστοιχούν την μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα στη μέση κατάσταση δονήσεως



Σχήμα 5.5 Αποτελέσματα *RT-TDDFT* για το μόριο *cubco* για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα, για την στατική και τη μέση δονητική κατάσταση της συνεισφοράς των μικροκαταστάσεων. Από πάνω αριστερά προς τα δεξιά και κάτω έχουμε τα εξής. *i)* Αποτελέσματα με τη βάση *6-31G**. *ii)* Αποτελέσματα με τη βάση *cc-pVDZ*. *iii)* Αποτελέσματα με τη βάση *cc-pVTZ*.

Βλέπουμε στις εικόνες του σχήματος 5.5 τις μέσες χρονικά πιθανότητες για τις τρεις βάσεις για το κουμουλενικό μόριο. Φαίνεται ότι για όλες τις βάσεις, με και χωρίς την επίδραση των δονήσεων, είναι ότι οι πιθανότητες εύρεσης του φορέα στις ακραίες θέσεις είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις πιθανότητες για τις υπόλοιπες θέσεις, πράγμα που είδαμε και στο κεφάλαιο 3. Παρατηρούμε ότι οι ακραίες θέσεις ($site_1$, $site_6$) και οι θέσεις ($site_3$, $site_4$), για την περίπτωση της κατάστασης δονήσεως, εμφανίζουν μικρότερη πιθανότητα εύρεσης της οπής συγκριτικά με τις πιθανότητες που εμφανίζουν στη στατική κατάσταση. Αντίθετα οι θέσεις ($site_2$, $site_5$) για την περίπτωση της κατάστασης δονήσεως εμφανίζουν μεγαλύτερη πιθανότητα εύρεσης της οπής συγκριτικά με τις πιθανότητες που εμφανίζουν, οι θέσεις αυτές, στην στατική κατάσταση. Οι μεγαλύτερες διαφορές των μέσων χρονικά πιθανοτήτων μεταξύ της στατικής κατάσταση και της κατάστασης δονήσεως, παρατηρούνται στις ακραίες θέσεις ($site_1$, $site_6$) και στις γειτονικές τους ($site_2$, $site_5$) με μειωμένη και αυξημένη αντίστοιχα των πιθανοτήτων μέσης δονητικής κατάσταση από τη στατική κατάσταση.



Σχήμα 5.6 Αποτελέσματα *RT-TDDFT* για το μόριο *rolbsl* για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα, για την στατική και τη μέση δονητική κατάσταση της συνεισφοράς των μικροκαταστάσεων. Από πάνω αριστερά προς τα δεξιά και κάτω έχουμε τα εξής. *i)* Αποτελέσματα με τη βάση *6-31G**. *ii)* Αποτελέσματα με τη βάση *cc-pVDZ*. *iii)* Αποτελέσματα με τη βάση *cc-pVTZ*.

Βλέπουμε στις εικόνες του σχήματος 5.6 τις μέσες χρονικά πιθανότητες για τις τρεις βάσεις για το πολυυνικό μόριο. Αν εξαιρέσουμε το γεγονός ότι και σε αυτό το μόριο για όλες τις βάσεις και τις καταστάσεις (στατικές και μέσες δονητικές) οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα είναι μεγαλύτερες στις ακραίες θέσεις, ως προς άλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά διαπιστώνονται αντίθετες παρατηρήσεις με αυτές του κουμουλενικού μορίου. Βλέπουμε ότι οι ακραίες θέσεις (*site₁*, *site₆*) και οι κεντρικές θέσεις (*site₃*, *site₄*), για την περίπτωση της μέσης κατάστασης δονήσεως, εμφανίζουν μεγαλύτερη πιθανότητα εύρεσης της οπής συγκριτικά με τις πιθανότητες που εμφανίζουν, οι θέσεις αυτές, στη στατική κατάσταση. Επίσης οι θέσεις (*site₂*, *site₅*) για την περίπτωση της κατάστασης δονήσεως εμφανίζουν μικρότερη πιθανότητα εύρεσης της οπής συγκριτικά με τις πιθανότητες που εμφανίζουν στην στατική κατάσταση. Οι μεγαλύτερες διαφορές των μέσων χρονικά πιθανοτήτων μεταξύ της στατικής κατάσταση και της κατάστασης δονήσεως, παρατηρούνται στις κεντρικές θέσεις (*site₃*, *site₄*) και στις γειτονικές τους (*site₂*, *site₅*) με αυξημένη και μειωμένη αντίστοιχα των πιθανοτήτων μέσης δονητικής κατάστασης από την στατική κατάσταση.

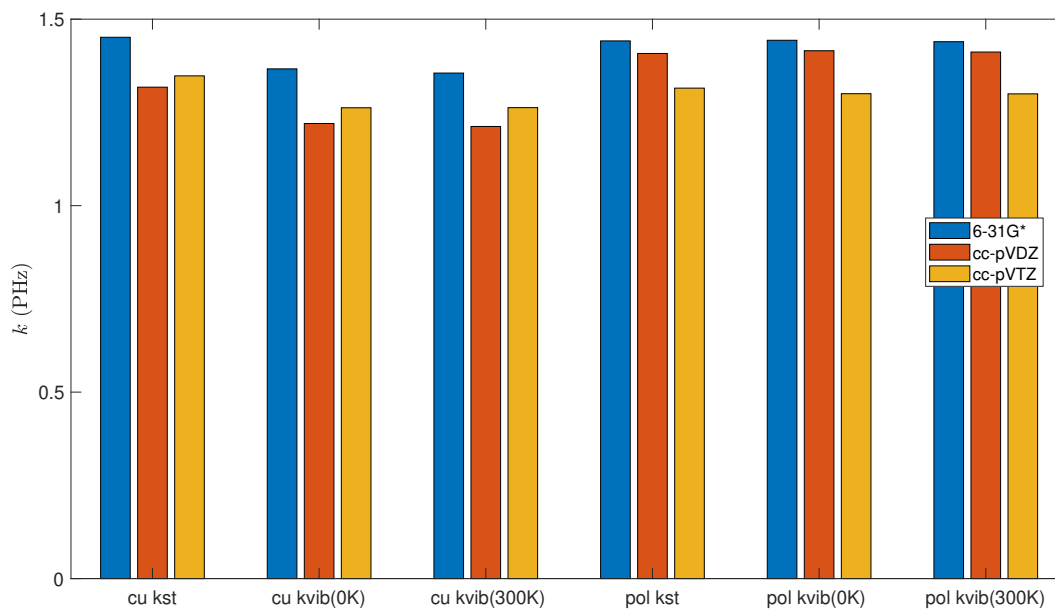
Κεφάλαιο 6

Συγκριτικά αποτελέσματα για θερμοκρασίες $T = 0$ K και $T = 300$ K και συμπεράσματα

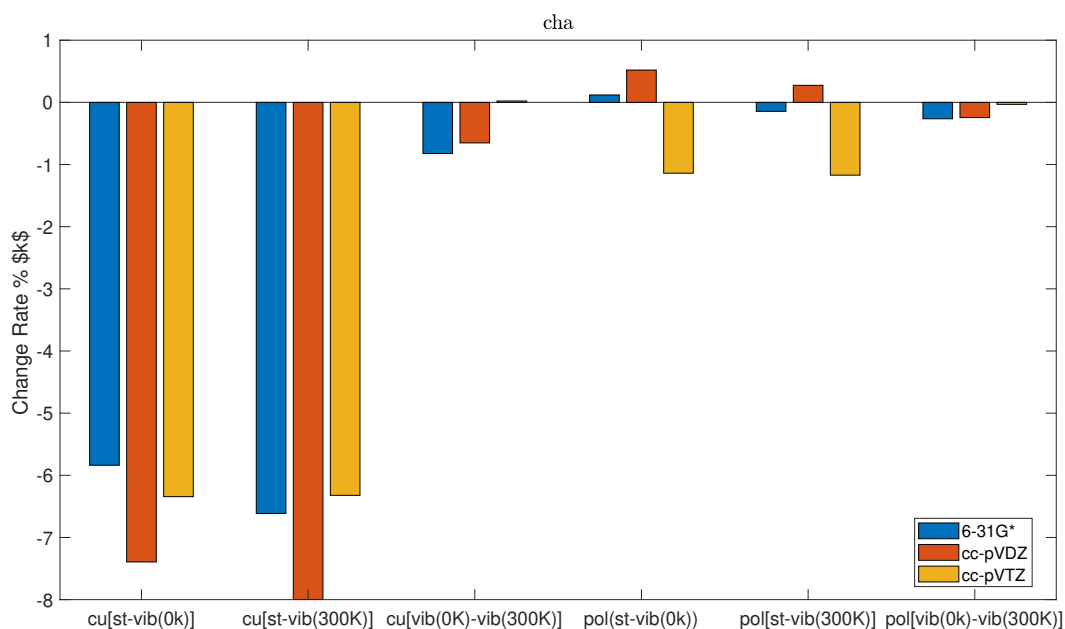
Η μέθοδος παραγωγής παραμορφωμένων γεωμετρικά διαμορφώσεων και αριθμητικών αποτελεσμάτων RT-TDDFT για τη στατική και τη μέση κατάσταση δονήσεως, εκτός από την καταστάσεις δονήσεως μηδενικού σημείου, εκτελέστηκε και για θερμοκρασία $T = 300$ K.

Παρουσιάζουμε συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως και για το μέγιστο ποσοστό μεταβιβάσεως. Αν θεωρήσουμε ότι έχουμε τρεις καταστάσεις για κάθε μέγεθος οι οποίες είναι η στατική κατάσταση και η μέσες δονητικές καταστάσεις που προκύπτουν από τις δυο θερμοκρασίες, τότε υπολογίζουμε για τα 2 μεγέθη (k , p) την ποσοστιαία μεταβολή τους από τη μια κατάσταση στην άλλη και αξιολογούμε με αυτόν τον τρόπο την επίδραση των δονήσεων στα χαρακτηριστικά μεταβιβάσεως και στις 2 θερμοκρασίες.

Βλέπουμε παρακάτω τις συγκεντρωτικές εικόνες, ραβδογράμματα για τα μεγέθη k και p καθώς και για τις ποσοστιαίες μεταβολές της τιμής των μεγεθών αυτών σε κάθε κατάσταση. Οι μπλε ράβδοι αντιστοιχούν στη βάση 6-31G*, οι κόκκινοι στη βάση cc-pVDZ και οι κίτρινοι στη βάση cc-pVTZ. Στα γραφήματα οι περιοχές του οριζόντιου άξονα για τις οποίες υπολογίζουμε το κάθε μέγεθος, για τα κουμουλενικό και το πολυυνικό μόριο αντίστοιχα συμβολίζονται με cu, pol, ενώ κάθε κατάσταση συμβολίζεται st, αν πρόκειται για στατική κατάσταση και vib(0K), vib(300K) αν πρόκειται για μέση κατάσταση δονήσεως σε θερμοκρασία $T = 0$ K και $T = 300$ K αντίστοιχα.

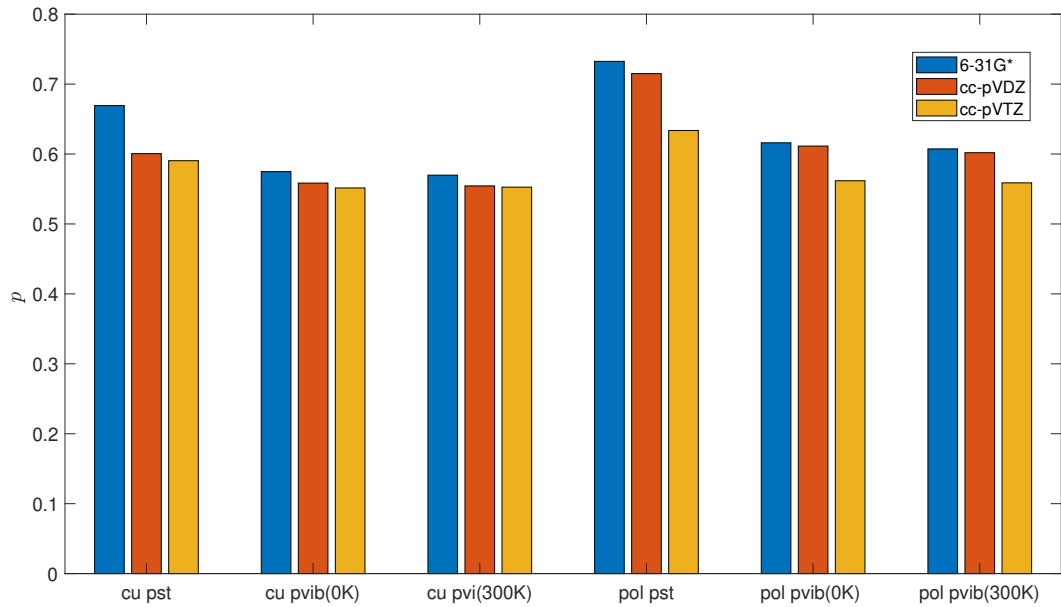


Σχήμα 6.1 Συνολικά αποτελέσματα του μεγέθους k για τα 2 μόρια (*cu*, *pol*) σε όλες τις βάσεις για την στατική κατάσταση και τη μέση δονητική κατάσταση κάθε θερμοκρασίας.

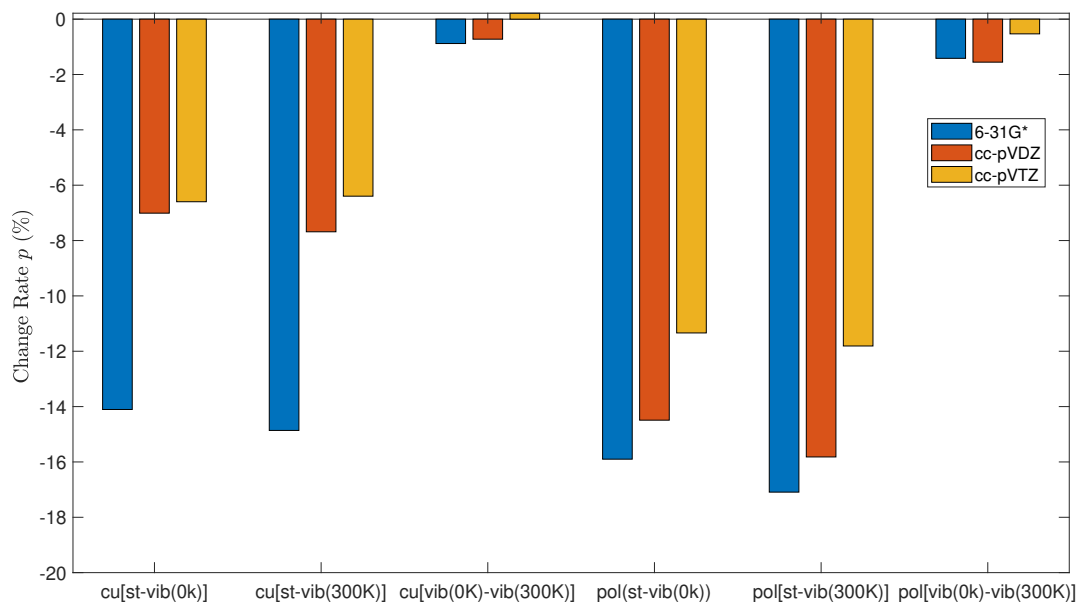


Σχήμα 6.2 Συνολικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας μεταβολής του μεγέθους k σε κάθε κατάσταση για τα 2 μόρια (*cu*, *pol*) σε όλες τις βάσεις για την στατική κατάσταση και τη μέση δονητική κατάσταση κάθε θερμοκρασίας.

60 Συγκριτικά αποτελέσματα για θερμοκρασίες 0K και 300K και συμπεράσματα



Σχήμα 6.3 Συνολικά αποτελέσματα του μεγέθους p για τα 2 μόρια (cu, pol) σε όλες τις βάσεις για την στατική κατάσταση και τη μέση δονητική κατάσταση κάθε θερμοκρασίας.



Σχήμα 6.4 Συνολικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας μεταβολής του μεγέθους p κάθε κατάστασης για τα 2 μόρια (cu, pol) σε όλες τις βάσεις για την στατική κατάσταση και τη μέση δονητική κατάσταση κάθε θερμοκρασίας.

Από τις εικόνες για το μέγεθος k (σχήμα 6.1, σχήμα 6.2) φαίνεται πως οι δονήσεις παρουσιάζουν ισχυρότερη επίδραση στο κουμουλενικό μόριο (cubco) και συγκεκριμένα μειώνουν τα χαρακτηριστικά μεταβιβάσεως. Όπως είδαμε και στο κεφάλαιο 5 αλλά κοιτώντας και το Σχήμα 6.2 η τιμή του μέσου ρυθμού μεταβιβάσεως για το κουμουλενικό μόριο παρουσιάζει αισθητή μείωση σε σχέση με την τιμή που εμφανίζει στην στατική κατάσταση. Στη μεγαλύτερη θερμοκρασία των 300 K παρατηρείται ακόμη μεγαλύτερη μείωση του μεγέθους k χωρίς όμως η τιμή να είναι δραματικά πιο μειωμένη, αλλά κάτω από 1% από την τιμή του στην κατάσταση θερμοκρασίας 0 K. Στο πολυυνικό μόριο, από την άλλη, η τιμή του k είναι ελάχιστα αυξημένη στη μέση κατάσταση δονήσεως για τις βάσεις 6-31G* και cc-pVDZ και λίγο μειωμένη στη βάση cc-pVTZ σε σχέση με την τιμή του στη στατική κατάσταση. Στην μέση κατάσταση δονήσεως για θερμοκρασία $T = 300$ K έχουμε παρόμοια συμπεριφορά για το μέγεθος k χωρίς δηλαδή ιδιαίτερα δραματική αλλαγή της τιμής του υπό την επίδραση των δονήσεων και ελάχιστη συνεπώς διαφορά από την τιμή του στη θερμοκρασία 0 K. Κοιτώντας τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το μέγιστο ποσοστό μεταβιβάσεως και τη ποσοστιαία μεταβολή του σε κάθε κατάσταση (σχήμα 6.3, σχήμα 6.4) παρατηρούμε ότι υφίσταται μεγαλύτερη μείωση στο πολυυνικό μόριο αλλά εξίσου εμφανής και στο κουμουλενικό μόριο. Βλέπουμε επίσης ότι στην βάση 6-31G*, προκαλείται μεγαλύτερη μεταβολή στο μέγεθος p και μάλιστα διπλάσια στο κουμουλενικό μόριο σε σχέση με τις άλλες δυο βάσεις. Παρόμοια με το μέγεθος k , το μέγιστο ποσοστό μεταβιβάσεως στην κατάσταση θερμοκρασίας 300 K δεν υφίσταται δραματικά μεγαλύτερη μείωση και στα 2 μόρια από την τιμή που είχε σε θερμοκρασία 0 K.

Για τις 2 συχνότητες με τις οποίες ταλαντώνεται η διπολική ροπή, γύρω από το κέντρο μάζας του μορίου κατά μήκος του άξονα z , η επίδραση των δονήσεων προκαλεί μικρή μεταβολή. Οι τιμές της κύριας και της δευτερεύουσας συχνότητας τους είναι μειωμένες συγκριτικά με τις τιμές στην στατική κατάσταση για το κουμουλενικό μόριο, εκτός από την δευτερεύουσα συχνότητα που προκύπτει από τη βάση cc-pVTZ στην οποία η τιμή της είναι ελάχιστα αυξημένη. Η τιμή της κύριας και δευτερεύουσας συχνότητας είναι μειωμένη και αυξημένη αντίστοιχα συγκριτικά με τις τιμές τους στη στατική κατάσταση για το πολυυνικό μόριο για όλες τις βάσεις. Επίσης για την συχνότητα της διπολικής στον άξονα z διακρίνουμε και άλλη μια παρατήρηση. Η τιμή της στο ίδιο μόριο για κάθε βάση είναι ίση. Μπορούμε επομένως, να υποστηρίξουμε ότι είναι ανεξάρτητη από το σύνολο βάσης που χρησιμοποιούμε. Οι μέσες χρονικά πιθανότητες υπό την επίδραση των δονήσεων αποκαλύπτουν ότι η πιθανότητα της οπής να βρεθεί στο απέναντι άκρο, σε σχέση με τις τιμές στη στατική κατάσταση είναι μειωμένη για το κουμουλενικό μόριο και αυξημένη για το πολυυνικό μόριο

Συμπερασματικά, μπορούμε να υποστηρίξουμε ότι η οπή που δημιουργείται στο ένα άκρο του μορίου αναγκάζει τη διπολική ροπή να ταλαντωθεί γύρω από το κέντρο μάζας του μορίου κατά μήκος του άξονα z με συχνοτικό περιεχόμενο, το οποίο περιλαμβάνει δυο συχνότητες, μια κύρια σημαντικής συμμετοχής στην ταλάντωση και μία δευτερεύουσα με μικρότερη συμμετοχή στην ταλάντωση. Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω διαπιστώνουμε ότι, όταν λάβουμε υπόψιν τις δονήσεις, η μεταβίβαση της οπής στο απέναντι άκρο του κουμουλενικού μορίου μάλλον δυσχεραίνεται, ενώ στο πολυυνικό μόριο, η μεταβίβαση παρουσιάζει κατά μέσο όρο μικρή αύξηση, δηλαδή μάλλον διευκολύνεται. Σε μια θεωρητική αντιμετώπιση με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης, η μεταβίβαση, η οποία νοείται ως συνισταμένη μεταπηδήσεων σε γειτονικά άτομα, έχει χαρακτηριστικά, τα οποία εξαρτώνται από την επιτόπια ενέργεια του φορέα σε κάθε θέση και από τα ολοκληρώματα μεταβι-

βάσεως του φορέα μεταξύ διαδοχικών θέσεων, παράμετροι οι οποίες εξαρτώνται από το είδος της δομής και των δεσμών μεταξύ των ατόμων και επομένως έχουν διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ κουμουλενικών και πολυυνικών καρβυνών, όπως περιγράφεται και στην εργασία [11]. Γενικότερα, η συμπεριφορά περιοδικών δομών με διαφορετική μονάδα επαναλήψεως, έχει μελετηθεί στο άρθρο [45]. Συγκεκριμένα, οι κουμουλενικές καρβύνες έχουν όμοια χαρακτηριστικά μεταβιβάσεως (ίδια επιτόπια ενέργεια και ένα μόνο ολοκλήρωμα μεταβιβάσεως) με τα περιοδικά πολυμερή τύπου G..., ενώ οι πολυυνικές καρβύνες έχουν όμοια χαρακτηριστικά μεταβιβάσεως (ίδια επιτόπια ενέργεια και δύο εναλλασσόμενα ολοκλήρωματα μεταβιβάσεως) με τα περιοδικά πολυμερή τύπου GC... Στην Εικόνα 11 του άρθρου [45] φαίνεται ότι ο μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως είναι μεγαλύτερος για το πολυμερές G... από ό,τι για το πολυμερές GC..... Είναι δηλαδή και θεωρητικά καθαρό ότι οι κουμουλενική δομή είναι πιο βολική ως προς τη μεταβίβαση συγκριτικά με τη πολυυνική. Οι δονήσεις λοιπόν, πιθανώς να παραμορφώνουν την σχετική βολική ως προς τη μεταβίβαση δομή του κουμουλενικού μορίου, ώστε τελικά η μεταβίβαση της οπής στο απέναντι άκρο να δυσχεραίνεται. Το πολυυνικό μόριο, το οποίο δεν έχει την πιο ευνοϊκή, ως προς τη μεταβίβαση δομή, όταν παραμορφωθεί τείνει να εξερευνήσει και γεωμετρίες πιο ευνοϊκές, ως προς την μεταβίβαση, με τιμή μέσου ρυθμού μεταβιβάσεως αισθητά μεγαλύτερη από την τιμή που παρουσίαζε στην στατική κατάσταση. Τέλος, όπως περιγράψαμε και παραπάνω, οι μεταβολές των τιμών των μεγεθών της μεταβιβάσεως αλλά και των συχνοτήτων ταλαντώσεως του μορίου υπό την επίδραση των δονήσεων μεταξύ των θερμοκρασιών $T = 0 \text{ K}$ και $T = 300 \text{ K}$ είναι σχετικά μικρές. Μπορούμε να συμπεράνουμε λοιπόν ότι οι χβαντικές δονήσεις μηδενικού σημείου είναι ικανές να αναδείξουν το μέγεθος της επίδρασης των δονήσεων στις ιδιότητες μεταβιβάσεως των μορίων.

Βιβλιογραφία

- [1] A. Pasienska. *carbyne*, artwork. sciencephoto.com.
- [2] A. Hirsch. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, 9:868–871, 2010.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R.E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [4] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [6] J. A. Januszewski and R. R. Tykwinski. Synthesis and properties of long [n]cumulenes ($n \geq 5$). *Chemical Society Reviews*, 43:3184–3203, 2014.
- [7] F. Banhart. Chains of carbon atoms: A vision or a new nanomaterial? *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6:559–569, 2015.
- [8] C. S. Casari, M. Tommasini, R. R. Tykwinski, and A. Milani. Carbon-atom wires: 1-d systems with tunable properties. *Nanoscale*, 8:4414–4435, 2016.
- [9] K. Lambropoulos and C. Simserides. Electronic structure and charge transport properties of atomic carbon wires. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:26890–26897, 2017.
- [10] W. A. Chalifoux and R. R. Tykwinski. Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne. *Nature Chemistry*, 2:967–971, 2010.
- [11] Αδαμαντόπουλος Θ. *Μεταβίβαση φορτίου σε καρβύνες: Περιγραφή Ισχυρής Δέσμευσης, Πτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών*, 2018.
- [12] C. Simserides, A. Morphis, and K. Lambropoulos. Hole transfer in cumulenic and polyynic carbynes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124:12834–12849, 2020.
- [13] C. Simserides, A. Morphis, and K. Lambropoulos. Hole transfer in open carbynes. *Materials*, 13:3979, 2020.

- [14] Στεφάνου, Ν. *Περιγραφή αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων στα στερεά, Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος, Ηλεκτρονική δομή και ιδιότητες της ύλης.*
- [15] A. M. Alvertis. *On exciton-vibration and exciton-photon interactions in organic semiconductors.* PhD thesis, University of Cambridge, 2021.
- [16] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389:457–484, 1927.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, 1996.
- [20] E. Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52:997–1000, 1984.
- [21] M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, and W. A. de Jong. Nwchem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, 181:1477–1489, 2010.
- [22] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. xii. further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56:2257–2261, 1972.
- [23] P. C. Hariharan and J. A. Pople. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretical Chemistry Accounts*, 28:213–222, 1973.
- [24] T. Dunning. Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations .1. the atoms boron through neon and hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, 90:1007–1023, 1989.
- [25] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37:785–789, 1988.
- [26] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 59:1200–1211, 1980.
- [27] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64:1045–1097, 1992.

- [28] Περτσεμλή Ε. *Θεωρητική Μελέτη Λοβαστατίνης. Συναρμογή με νουκλεοβάσεις, νουκλεοτιδία και αμινοξέα. Συναγωγαστική αναστολή της HMG-CoA ανάγνωσης*, 2007.
- [29] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on lcao-mo molecular wave functions. iii. effects of hybridization on overlap and gross ao populations. *The Journal of Chemical Physics*, 23:2338–2342, 1955.
- [30] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on lcao-mo molecular wave functions. ii. overlap populations, bond orders, and covalent bond energies. *The Journal of Chemical Physics*, 23:1841–1846, 1955.
- [31] R. S. Mulliken. Report on notation for the spectra of polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 23:1997–2011, 1955.
- [32] R. S. Mulliken. Criteria for the construction of good self-consistent-field molecular orbital wave functions, and the significance of lcao-mo population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 36:3428–3439, 1962.
- [33] P. O. Löwdin. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 18:365–375, 1950.
- [34] G. Bruhn, E. R. Davidson, I. Mayer, and A. E. Clark. Löwdin population analysis with and without rotational invariance. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106:2065–2072, 2006.
- [35] B. C. Carlson and J. M. Keller. Orthogonalization procedures and the localization of wannier functions. *Physical Review*, 105:102–103, 1957.
- [36] J. D. Talman and W. F. Shadwick. Optimized effective atomic central potential. *Physical Review A*, 14:36–40, 1976.
- [37] P. H. Dederichs, S. Blügel, R. Zeller, and H. Akai. Ground states of constrained systems: Application to cerium impurities. *Physical Review Letters*, 53:2512–2515, 1984.
- [38] W. Yang, P. W. Ayers, and Q. Wu. Potential functionals: Dual to density functionals and solution to the v -representability problem. *Physical Review Letters*, 92:146404, 2004.
- [39] K. Lopata and N. Govind. Modeling fast electron dynamics with real-time time-dependent density functional theory: Application to small molecules and chromophores. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7:1344–1355, 2011.
- [40] K. Lambropoulos, M. Chatzieftheriou, 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.
- [41] Ιωάννου Π. και Αποστολάτος Θ. *Θεωρητική Μηχανική*. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2007.

-
- [42] S. Bose. Plancks gesetz und lichtquantenhypothese. *Zeitschrift fur Physik*, 26:178–181, 1924.
- [43] A. Einstein. *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases*, pages 237–244. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [44] T. J. H. Hele, B. Monserrat, and A. M. Alvertis. Systematic improvement of molecular excited state calculations by inclusion of nuclear quantum motion: A mode-resolved picture and the effect of molecular size. *The Journal of Chemical Physics*, 154:244109, 2021.
- [45] K. Lambropoulos, C. Vantaraki, P. Bilia, M. Mantela, and C. Simserides. Periodic polymers with increasing repetition unit: Energy structure and carrier transfer. *Physical Review E*, 98:032412, 2018.