



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

Μεταβίβαση Φορτίου σε Κυκλικές Καρβύνες  
με Ισχυρή Δέσμευση

Πολύμνια Γλαμπεδάκη

Πτυχιακή Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης,  
Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2022





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

# Charge Transfer in Cyclic Carbynes via Tight Binding

**Polymnia Glampedaki**

Diploma Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides,  
Associate Professor

ATHENS 2022



## Ευχαριστίες

Αρχικά, θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της παρούσας εργασίας, κύριο Κωνσταντίνο Σιμσερίδη. Εκδηλώνοντας εμπιστοσύνη στο πρόσωπό μου, πρώτος εκείνος μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ και να εμβαθύνω στο συγκεκριμένο τρέχον ερευνητικό θέμα. Το πρόσχαρο και φιλικό περιβάλλον που δημιούργησε στα πλαίσια της συνεργασίας μας, ανοιχτό για τη διατύπωση και επίλυση οποιασδήποτε απορίας, συντέλεσε δυναμικά στην καλλιέργεια και ανάπτυξη της όρεξης για ενασχόληση με το αντικείμενο σε ακόμη μεγαλύτερο βαθμό. Οι χρήσιμες συμβουλές του, η προθυμία του για καθοδήγηση, η άμεση διαθεσιμότητα του για συζήτηση όλων των αμφιβολιών που προέκυψαν, τόσο σε θεωρητικό επιστημονικό επίπεδο, όσο και στο πρακτικό προγραμματιστικό κομμάτι, αλλά και η ενεργή παρουσία του σε όλα τα βήματα της εργασίας, είναι λίγοι από εκείνους τους παράγοντες που συνέβαλαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας και στην πρόσδοση μιας ευχάριστης νότας στην διαδικασία.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή του Τμήματος Φυσικής, μέλος της ερευνητικής ομάδας του κυρίου Σιμσερίδη, κύριο Κωνσταντίνο Λαμπρόπουλο. Δίχως την ικανότητά του να εντοπίζει σφάλματα που τυχόν έχουν διαφύγει, καθώς και την προθυμία του να συνδράμει στην επίλυση φαινομενικών αδιεξόδων, δεν θα είχε επιτευχθεί το παρόν ολοκληρωμένο αποτέλεσμα που παρουσιάζεται παρακάτω.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα συγγενικά και φιλικά μου πρόσωπα που με βοήθησαν ενεργά καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Η παρουσία τους και η στήριξη που μου προσέφεραν με κάθε δυνατό τρόπο είναι ανεκτίμητης αξίας και συντέλεσε καθοριστικά στην ολοκλήρωση της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας και γενικότερα των σπουδών μου, στην επαύξηση του ενδιαφέροντος και πάθους μου για την επιστήμη, στην καλλιέργεια και ανάπτυξη της προσωπικότητάς μου κατά τη διάρκεια αυτών των τεσσάρων ετών.



## Περίληψη

Η συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία αφορά στη μελέτη του φαινομένου της μεταβίβασης φορτίου σε κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης (Tight Binding Model). Οι κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες αποτελούν νανοσύρματα άνθρακα, που εμφανίζουν sp-υβριδισμό, παρουσιάζουν ίσες αποστάσεις μεταξύ των ατόμων και διατάσσονται σε κυκλική (ακριβέστερα πολυγωνική) μορφή (καρβύνες-δαχτυλίδια). Εισάγοντας τεχνητά έναν φορέα (οπή ή ηλεκτρόνιο) σε μια θέση της κυκλικής αλυσίδας, εξετάζουμε την πιθανότητα εμφάνισής του σε καθένα από τα άτομα του μορίου. Η ανάλυση γίνεται χρησιμοποιώντας βασικές παραμέτρους, όπως την επιτόπιο ενέργεια των ατόμων και τα ολοκληρώματα αλληλεπίδρασης αυτών, με τα τελευταία να υπολογίζονται από τους τύπους του Harrison. Η αλληλεπίδραση περιορίζεται αποκλειστικά μεταξύ πρώτων γειτόνων. Εκτός από την ταλάντωση του φορτίου, κάποια ακόμα μεγέθη που μας απασχολούν και χαρακτηρίζονται απαραίτητα για τη διερεύνηση και κατανόηση του φαινομένου, είναι το ενεργειακό φάσμα, οι μέσες χρονικά πιθανότητες, ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης του φορέα, η ταλάντωση της διπολικής ροπής του μορίου και το συχνοτικό περιεχόμενο των πιθανοτήτων και της διπολικής ροπής. Σε γενικότερο πλαίσιο, η μελέτη της μεταβίβασης φορτίου σε καρβύνες διαμορφώνει ένα σημείο συνάντησης των επιστημών της Φυσικής και Χημείας, των Μαθηματικών και των Υπολογιστών, για την οποία είναι αναγκαία η επιστράτευση βασικών αρχών της Κβαντομηχανικής και της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, γνώσεων από τη Θεωρία Πινάκων και την Επίλυση Διαφορικών Εξισώσεων, από την Υπολογιστική Φυσική και την Στατιστική.





## Abstract

This thesis concerns the investigation of the phenomenon of charge transfer in cyclic carbynes via the Tight Binding Model. Cyclic carbynes are in reality carbon nanowires, which exhibit sp-hybridization, display equal distances between the carbon atoms and are arranged in a cyclic (more accurately polygonal) geometry (carbynes-rings). By inserting artificially a charge carrier (hole or electron) on an atom in the cyclic chain, we calculate the probability of detecting it on any of the molecule's atoms. We use some characteristic parameters, such as the atoms' on-site energies and their interaction integrals, the latter being calculated using Harrison's formula. The interactions are restricted exclusively between neighboring carbon atoms. Some more quantities, apart from the charge oscillation, which we analyze and are considered crucial for studying the phenomenon, are the energy spectrum, the mean over time probabilities, the pure mean transfer rate of the carrier, the dipole moment oscillation and the probabilities and dipole moment frequency content. In general, the analysis of the charge transfer in carbynes phenomenon forms a path in which the sciences of Physics and Chemistry, Maths and Computers meet together. Thus, fundamental principles of Quantum Mechanics and Solid State Physics and basic knowledge of Matrices and Differential Equations, Computational Physics and Statistics become required.



---

# Περιεχόμενα

Γλωσσάριο	xī
Συμβολοθήκη	xv
<b>1 Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
<b>2 Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης</b>	<b>4</b>
2.1 Βασικές παράμετροι του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης . . . . .	4
2.1.1 Ολοκλήρωμα Αλληλεπίδρασης . . . . .	4
2.1.2 Επιτόπιος Ενέργεια . . . . .	6
2.2 Μοριακή κατάσταση και ιδιοφάσμα . . . . .	7
2.3 Χρονοεξαρτώμενο Πρόβλημα . . . . .	9
2.4 Φυσικά μεγέθη προς μελέτη της μεταβίβασης του φορέα . . . . .	12
2.4.1 Πιθανότητα και μέση χρονικά πιθανότητα εντοπισμού του φορέα . . . . .	12
2.4.2 Συχνотικό περιεχόμενο ταλάντωσης - Φάσματα Fourier . . . . .	13
2.4.3 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορέα . . . . .	14
2.4.4 Διπολική ροπή μορίου . . . . .	15
2.4.5 Fast Fourier Transform . . . . .	15
2.4.6 Πυκνότητα Καταστάσεων . . . . .	18
<b>3 Επίλυση απλών συστημάτων</b>	<b>20</b>
3.1 Γενική μέθοδος εύρεσης ιδιοενεργειών & ιδιοανυσμάτων . . . . .	20
3.2 Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με $N=3$ . . . . .	21
3.2.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα . . . . .	21
3.2.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα . . . . .	23
3.3 Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με $N=4$ . . . . .	24
3.3.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα . . . . .	24
3.3.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα . . . . .	27
3.4 Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με $N=6$ . . . . .	28
3.4.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα . . . . .	28
3.4.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα . . . . .	32
3.5 Γενικές παρατηρήσεις από την επίλυση των ιδιοσυστημάτων . . . . .	35
<b>4 Γραφική απεικόνιση αποτελεσμάτων &amp; Σχολιασμός</b>	<b>37</b>

---

4.1	Ενεργειακό Φάσμα . . . . .	37
4.2	Μέσες χρονικά πιθανότητες . . . . .	39
4.3	Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης . . . . .	40
4.4	Συχνοτικό Περιεχόμενο . . . . .	42
4.5	Διπολική Ροπή . . . . .	45
5	Σύνοψη	47
	Βιβλιογραφία	49

# Γλωσσάριο

Πίνακας 1 Γλωσσάριο - Glossary

όνομα-περιγραφή	abbreviation	name-description
καρβύνες		carbynes
γραμμική καρβύνη		linear carbyne
κυκλική καρβύνη (δαχτυλίδι)		cyclic carbyne (ring)
κουμουλενικό μόριο	cu	cumulenenic molecule
πολυϊνικό μόριο	pol	polyynic molecule
κουμουλενικό μόριο με συνεπίπεδες ακραίες ομάδες	cuco	cumulenenic molecule with coplanar methyl groups
κουμουλενικό μόριο με ακραίες ομάδες σε κάθετα επίπεδα	cupe	cumulenenic molecule with perpedincular methyl groups
πολυϊνικό μόριο που ξεκινάει με μεγάλο μήκος δεσμού	polls	polyynic molecule long-short
πολυϊνικό μόριο που ξεκινάει με μικρό μήκος δεσμού	polsl	polyynic molecule short-long
πολυϊνικό μόριο με εκλειπτική διαμόρφωση μεθυλίων	pole	polyynic molecule with eclipsed methyl groups
πολυϊνικό μόριο με διαβαθμισμένη διαμόρφωση μεθυλίων	pols	polyynic molecule with staggered methyl groups
αλλότροπα άνθρακα		carbon allotropes
υβριδισμένος		hybridized
φουλερένια		fullerenes
νανοσωλήνες άνθρακα	CNTs	carbon nanotubes
γραφένιο		graphene
κυκλική πολυϊνική καρβύνη με 18 άτομα άνθρακα	cyclo[18]carbon	cyclic polyynic carbyne consisted of 18 carbon atoms
μεταβίβαση φορτίου		charge transfer
οπή	h	hole
ηλεκτρόνιο	e	electron
άτομο		atom
άνθρακας		carbon
σ-δεσμός		σ-bond

π-δεσμός		π-bond
διπλός δεσμός	=	double bond
τριπλός δεσμός	≡	triple bond
απλός δεσμός	-	single bond
Εναλλαγή Μήκους Δεσμού	BLA	Bond Length Alternation
Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης	TB	Tight-Binding Model
αλληλεπίδραση πρώτων γειτόνων		first neighbors interaction
ατομικό τροχιακό		atomic orbital
λοβός		lobe
Χαμιλτονιανή		Hamiltonian
επικάλυψη		overlap
ολοκλήρωμα επικάλυψης		overlap integral
ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης		interaction integral
επιτόπιος ενέργεια		on-site energy
θέση εντοπισμού του φορέα		site
Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών	LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
κυματοσυνάρτηση		wavefunction
κανονικοποίηση		normalization
μονοηλεκτρονικό πολυσταθμικό σύστημα		single-electron multi-level system
εξίσωση Schrödinger		Schrödinger's equation
πιθανότητα		probability
συχνοτικό περιεχόμενο		frequency content
προτιμητέο άτομο		favored atom
μη προτιμητέο άτομο		unfavored atom
απέναντι άτομο		opposite atom
ταλάντωση		oscillation
φάσμα/πλάτη Fourier		Fourier spectrum/amplitudes
Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα	WMF	Weighted Mean Frequency
Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα	TWMF	Total Weighted Mean Frequency
καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης		pure mean transfer rate
φάσμα		spectrum
διπολική ροπή		dipole moment
κέντρο φορτίου	CC	center of charge
Μετασχηματισμός Fourier	FT	Fourier Transform
Αντίστροφος Μετασχηματισμός Fourier	IFT	Inverse Fourier Transform
Διακριτός Μετασχηματισμός Fourier	DFT <sub>r</sub>	Discrete Fourier Transform
Γρήγορος Μετασχηματισμός Fourier	FFT	Fast Fourier Transform
Πυκνότητα Καταστάσεων	DOS	Density Of States
θεώρημα Bloch		Bloch's theorem
περιοδικότητα		periodicity

---

1 <sup>η</sup> Ζώνη Brillouin	1 <sup>η</sup> ZB	1 <sup>st</sup> Brillouin Zone
ηλεκτρομαγνητικό φάσμα		electromagnetic spectrum
παλινδρομικότητα		palindromicity
ιδιοάνυσμα		eigenvector
ιδιοτιμή		eigenvalue
ιδιοσυχνότητα		eigenfrequency
ιδιοκατάσταση		eigenstate
ιδιοενέργεια		eigenenergy
ιδιοφάσμα		eigenspectrum
ορθοκανονική βάση		orthonormal basis
εκφυλισμός		degeneracy
βάρος πιθανότητας		probability weight
διαφορική εξίσωση		differential equation
πίνακας		matrix
γραμμικό σύστημα εξισώσεων		system of linear equations
πεδίο χρόνου		time domain
πεδίο συχνοτήτων		frequency domain
άρτιος		even
περιττός		odd





# Συμβολοθήκη

Πίνακας 2 Συμβολοθήκη - *Symbolotheque*

συμβολισμός symbolism	ονομασία name
$h$	σταθερά Planck Planck constant
$\hbar$	ανηγμένη σταθερά Planck reduced Planck constant
$m$	μάζα ηλεκτρονίου electron mass
$d$	απόσταση δύο διαδοχικών ατόμων άνθρακα distance between two consecutive carbon atoms
$U_{ss\sigma}$	δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης διαδοχικών ατόμων άνθρακα, που σχηματίζουν δεσμό $ss\sigma$ interaction potential energy between two consecutive carbon atoms, which form $ss\sigma$ bond
$U_{pp\sigma}$	δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης διαδοχικών ατόμων άνθρακα, που σχηματίζουν δεσμό $pp\sigma$ interaction potential energy between two consecutive carbon atoms, which form $pp\sigma$ bond
$U_{sp\sigma}$	δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης διαδοχικών ατόμων άνθρακα, που σχηματίζουν δεσμό $sp\sigma$ interaction potential energy between two consecutive carbon atoms, which form $sp\sigma$ bond
$U_{pp\pi}$	δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης διαδοχικών ατόμων άνθρακα, που σχηματίζουν δεσμό $pp\pi$ interaction potential energy between two consecutive carbon atoms, which form $pp\pi$ bond
$U_{sp\pi\sigma}$	δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης διαδοχικών ατόμων άνθρακα, που σχηματίζουν δεσμό $sp\pi\sigma$ interaction potential energy between two consecutive carbon atoms, which form $sp\pi\sigma$ bond

$ s\rangle$	ηλεκτρονιακή κατάσταση στο $2s$ ατομικό τροχιακό electronic state at the $2s$ atomic orbital
$ p\rangle$	ηλεκτρονιακή κατάσταση στο $2p$ ατομικό τροχιακό electronic state at the $2p$ atomic orbital
$ sp\rangle$	ηλεκτρονιακή κατάσταση στο $sp$ υβριδικό τροχιακό electronic state at the $sp$ hybrid orbital
$\hat{H}$	ηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή Hamiltonian of electron
$t, t_{CC}$	ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης interaction integral
$\epsilon_{2s}$	επιτόπιος ενέργεια του ηλεκτρονίου στο ατομικό τροχιακό $2s$ on-site energy of electron at $2s$ atomic orbital
$\epsilon_{2p}$	επιτόπιος ενέργεια του ηλεκτρονίου στο ατομικό τροχιακό $2p$ on-site energy of electron at $2p$ atomic orbital
$\epsilon_{sp}$	επιτόπιος ενέργεια του ηλεκτρονίου στο υβριδικό τροχιακό $sp$ on-site energy of electron at $sp$ hybrid orbital
$\epsilon$	επιτόπιος ενέργεια του ηλεκτρονίου on-site energy of electron
$ \psi\rangle$	μοριακή κατάσταση ηλεκτρονίου molecular state of electron
$c_{ni}$ με $n = 1, 2, \dots, N$ και $i = 1, 2, \dots, I$ (όπου $N$ και $I$ το πλήθος των ατόμων και των τροχιακών κάθε ατόμου αντίστοιχα)	συντελεστές στον γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών coefficients in linear combination of atomic orbitals
$ \phi_i^n\rangle$ με $n = 1, 2, \dots, N$ και $i = 1, 2, \dots, I$	κατάσταση ατομικού τροχιακού άνθρακα atomic orbital state of carbon
$\hat{H}_{at}$	ατομική Χαμιλτονιανή Hamiltonian of atom
$\hat{U}_n$ με $n = 1, 2, \dots, N - 1$	δυναμική ενέργεια ατόμων άνθρακα carbon atoms' potential energy
$\hat{T}$	κινητική ενέργεια ηλεκτρονίου electron's kinetic energy
$\hat{U}_{at}$	δυναμική ενέργεια του ατόμου atom's potential energy

$\delta_{ij}$	δέλτα Kronecker Kronecker delta
$C$	πίνακας συντελεστών γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών matrix of coefficients in linear combination of atomic orbitals
$H$	πίνακας Χαμιλτονιανής Hamiltonian matrix
$ \psi(t)\rangle$	χρονοεξαρτώμενη μοριακή κατάσταση ηλεκτρονίου time dependent molecular state of electron
$C_{ni}(t)$ με $n = 1, 2, \dots, N$ και $i = 1, 2, \dots, I$	χρονοεξαρτώμενοι συντελεστές στον γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών time dependent coefficients in linear combination of atomic orbitals
$i$	φανταστική μονάδα imaginary unit
$\vec{X}$	πίνακας χρονοεξαρτώμενων συντελεστών στον γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών matrix of time dependent coefficients in linear combination of atomic orbitals
$\dot{\vec{X}}$	πίνακας χρονικής παραγώγου χρονοεξαρτώμενων συντελεστών στον γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών matrix of time derivative of time dependent coefficients in linear combination of atomic orbitals
$\vec{v}$	ιδιοανύσματα χαμιλτονιανής Hamiltonian eigenvectors
$t$	χρόνος time
$\sigma_n$ με $n = 1, 2, \dots, N$	συντελεστές εξαρτώμενοι από τις αρχικές συνθήκες coefficients depending on initial conditions
$\vec{X}(0)$	πίνακας αρχικών συνθηκών matrix of initial conditions
$\vec{V}$	πίνακας ιδιοανυσμάτων Χαμιλτονιανής matrix of Hamiltonian eigenvectors
$\sigma$	πίνακας συντελεστών εξαρτώμενων από τις αρχικές συνθήκες matrix of coefficients depending on initial conditions

$ C_\mu(t) ^2$ με $\mu = 1, 2, \dots, N$	χρονοεξαρτώμενη πιθανότητα ευρέσεως του φορέα στο $\mu$ -οστό άτομο άνθρακα time dependent probability to find the carrier on the $\mu$ -th carbon atom
$\langle  C_\mu(t) ^2 \rangle$ με $\mu = 1, 2, \dots, N$	μέση χρονικά πιθανότητα ευρέσεως του φορέα στο $\mu$ -οστό άτομο άνθρακα mean over time probability to find the carrier on the $\mu$ -th carbon atom
$\psi$	μέση χρονικά πιθανότητα ευρέσεως του φορέα σε προτιμητέο άτομο mean over time probability to find the carrier on a favored atom
$\chi$	μέση χρονικά πιθανότητα ευρέσεως του φορέα σε μη προτιμητέο άτομο mean over time probability to find the carrier on an unfavored atom
$N_e$	αριθμός ατόμων άνθρακα σε καρβύνη με άρτιο πλήθος ατόμων number of carbon atoms in a carbyne with an even number of atoms
$N_o$	αριθμός ατόμων άνθρακα σε καρβύνη με περιττό πλήθος ατόμων number of carbon atoms in a carbyne with an odd number of atoms
$\psi_e$	μέση χρονικά πιθανότητα προτιμητέου ατόμου σε καρβύνη με άρτιο πλήθος ατόμων favored atom mean over time probability in a carbyne with an even number of atoms
$\psi_o$	μέση χρονικά πιθανότητα προτιμητέου ατόμου σε καρβύνη με περιττό πλήθος ατόμων favored atom mean over time probability in a carbyne with an odd number of atoms
$\chi_o$	μέση χρονικά πιθανότητα μη προτιμητέου ατόμου σε καρβύνη με περιττό πλήθος ατόμων unfavored atom mean over time probability in a carbyne with an odd number of atoms

$\Psi$	λόγος της μέσης χρονικά πιθανότητας προτιμητέου ατόμου καρβύνης με άρτιο πλήθος ατόμων προς τη μέση χρονικά πιθανότητα προτιμητέου ατόμου καρβύνης με περιττό πλήθος ατόμων fraction of favored atom mean over time probability of a carbyne with an even number of atoms divided by favored atom mean over time probability of a carbyne with an odd number of atoms
$X$	λόγος της μέσης χρονικά πιθανότητας μη προτιμητέου ατόμου καρβύνης με άρτιο πλήθος ατόμων προς τη μέση χρονικά πιθανότητα μη προτιμητέου ατόμου καρβύνης με περιττό πλήθος ατόμων fraction of unfavored atom mean over time probability of a carbyne with an even number of atoms divided by unfavored atom mean over time probability of a carbyne with an odd number of atoms
$f_{kk'}$ με $k = 1, 2, \dots, N - 1$ και $k' = 1, 2, \dots, N,$ $k' > k$	συχνότητα μεταβίβασης του φορέα από την $k$ -οστή στην $k'$ -οστή ενεργειακή στάθμη charge transfer frequency between the $k$ -th and $k'$ -th energy level
$T_{kk'}$ με $k = 1, 2, \dots, N - 1$ και $k' = 1, 2, \dots, N,$ $k' > k$	περίοδος μεταβίβασης του φορέα από την $k$ -οστή στην $k'$ -οστή ενεργειακή στάθμη charge transfer period between the $k$ -th and $k'$ -th energy level
$E_k$ ή $E_{k'}$ με $k, k' = 1, 2, \dots, N$	ιδιοενέργεια της $k$ ή $k'$ στάθμης eigenenergy of the $k$ -th or $k'$ -th level
$ F_\mu(f) $ με $\mu = 1, 2, \dots, N$	πλάτος Fourier του $\mu$ -οστού ατόμου άνθρακα του μονόπλευρου φάσματος Fourier Fourier amplitude of the $\mu$ -th carbon atom of the one-sided Fourier spectrum
$f$	συχνότητα frequency
$f_{WMF}^\mu$ με $\mu = 1, 2, \dots, N$	Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα στο $\mu$ -οστό άτομο άνθρακα Weighted Mean Frequency of $\mu$ -th carbon atom
$f_{TWMF}$	Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα Total Weighted Mean Frequency
$k_{j'j}$ με $j' = 1, 2, \dots, N - 1$ και $j = 1, 2, \dots, N,$ $j > j'$	καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης του φορέα από το $j'$ -οστό στο $j$ -οστό άτομο άνθρακα charge pure mean transfer rate between the $j'$ -th and $j$ -th carbon atom
$t_{j'j}$ με $j' = 1, 2, \dots, N - 1$ και $j = 1, 2, \dots, N,$ $j > j'$	χρόνος μεταβίβασης του φορέα από το $j'$ -οστό στο $j$ -οστό άτομο άνθρακα charge transfer time between the $j'$ -th and $j$ -th carbon atom

$\mathbf{dm}$	άνυσμα διπολικής ροπής μορίου molecule's dipole moment vector
$\mathbf{R}_j$ με $j = 1, 2, \dots, N$	άνυσμα θέσης του $j$ -οστού ατόμου με αρχή το κέντρο φορτίου του μορίου $j$ -th carbon atom's position vector starting from the molecule's center of charge
$\mathbf{r}_j$ με $j = 1, 2, \dots, N$	άνυσμα θέσης του $j$ -οστού ατόμου με αρχή αυθαίρετο σημείο του χώρου $j$ -th carbon atom's position vector starting from an arbitrary point
$q_j$ με $j = 1, 2, \dots, N$	φορτίο του $j$ -οστού ατόμου άνθρακα charge of the $j$ -th carbon atom
$\mathbf{r}_{cc}$	άνυσμα θέσης του κέντρου φορτίου του μορίου center of charge position vector
$X(f)$	Μετασχηματισμός Fourier στο πεδίο των συχνοτήτων Fourier Transform in the frequency domain
$x(t)$	Αντίστροφος Μετασχηματισμός Fourier στο πεδίο του χρόνου Inverse Fourier Transform in the time domain
$x_n$ με $n = 0, 1, \dots, N - 1$	διακριτές τιμές της συνάρτησης $x(t)$ discrete values of $x(t)$ function
$\tau$	χρονικό βήμα λήψης διακριτών τιμών time step in discrete value sampling
$X_n$ με $n = 0, 1, \dots, N - 1$	Διακριτός Μετασχηματισμός Fourier στο πεδίο των συχνοτήτων Discrete Fourier Transform in the frequency domain
$x_k$ με $k = 0, 1, \dots, N - 1$	Αντίστροφος Διακριτός Μετασχηματισμός Fourier στο πεδίο του χρόνου Inverse Discrete Fourier Transform in the time domain
$f_n$ με $n = -N/2, \dots, N/2$	διακριτές τιμές συχνότητας discrete frequency values
$t_k$ με $k = 0, 1, \dots, N - 1$	διακριτές τιμές χρόνου discrete time values
$f_c$	συχνότητα δειγματοληψίας Nyquist Nyquist sampling frequency
$X_n^e$ με $n = 0, 1, \dots, N - 1$	Μετασχηματισμός Fourier ημιαθροίσματος άρτιων όρων Fourier transform of semi-summation of even terms
$X_n^o$ με $n = 0, 1, \dots, N - 1$	Μετασχηματισμός Fourier ημιαθροίσματος περιττών όρων Fourier transform of semi-summation of odd terms

$\phi$	διαφορά φάσης phase difference
--------	-----------------------------------



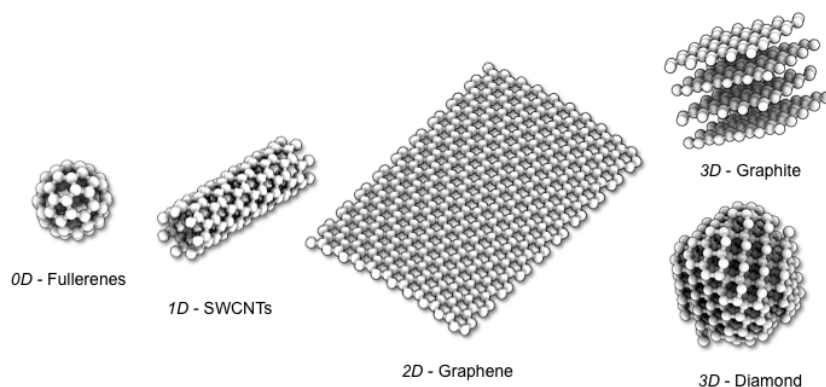


---

# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

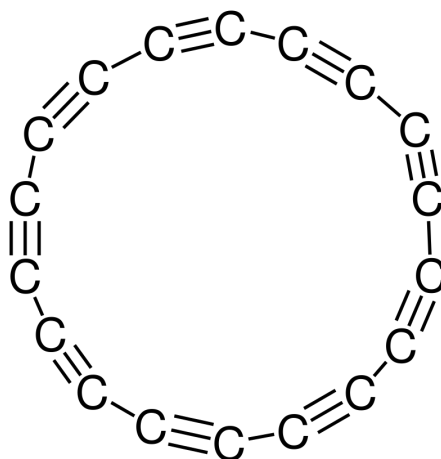
Η αφθονία του στη φύση και η δυνατότητα δημιουργίας δεσμών με τρεις διαφορετικούς υβριδισμούς και κατ' επέκταση τρεις διαφορετικές γεωμετρίες, πυροδότησε την έρευνα γύρω από τις αλλότροπες μορφές του άνθρακα, δίνοντας το βήμα για την κατασκευή νέων συνθετικών μορφών του. Η ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985 [1] σήμανε μια νέα εποχή, όπου ακολούθησε μεν η σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) το 1991 [2] και η ανακάλυψη του γραφενίου το 2004 [3], [4], έδωσε δε το έναυσμα για την εξέταση τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο της 1D δομής, δηλαδή των καρβυνών (παρόλο που οι CNTs έχουν χαρακτηριστεί ως μονοδιάστατη μορφή άνθρακα, αυτοί κατέχουν κυλινδρικό σχήμα και για την περιγραφή τους είναι απαραίτητη η επέκταση στον τριδιάστατο χώρο) [5].



**Σχήμα 1.1** Οι αλλότροπες μορφές του άνθρακα: 0D-Φουλερένια (*Fullerenes*), 1D-Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (*Single wall carbon nanotubes, SWCNTs*), 2D-Γραφένιο (*Graphene*), 3D-Γραφίτης (*Graphite*), 3D-Διαμάντι (*Diamond*).

Οι καρβύνες, λοιπόν, αποτελούν ατομικά νανοσύρματα που παρουσιάζουν  $sp$ -υβριδισμό και έχουν παρατηρηθεί σε τήγματα γραφίτη κρατήρων, σε μετεωρίτες και σε αστρική σκόνη [6]. Μάλιστα, όπως τα φύλλα γραφενίου μπορούν να διπλωθούν και να δημιουργήσουν νανοκυλίνδρους, έτσι και οι μονοδιάστατες καρβύνες δύνανται να ενωθούν στα άκρα τους, διαμορφώνοντας δαχτυλίδια, δηλαδή κυκλικές δομές [5]. Πράγματι, το 2019 επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη κυκλικής καρβύνης με

τη σύνθεση της σταθερής *cyclo[18]carbon* [7]. Το μεγάλο μέτρο ελαστικότητας, η σημαντική ακαμψία που εμφανίζουν και το ρυθμιζόμενο ενεργειακό χάσμα είναι μερικές από τις εξέχουσες ιδιότητες που έχουν στρέψει την έρευνα στην μελέτη τους την τελευταία δεκαετία [6], [8].



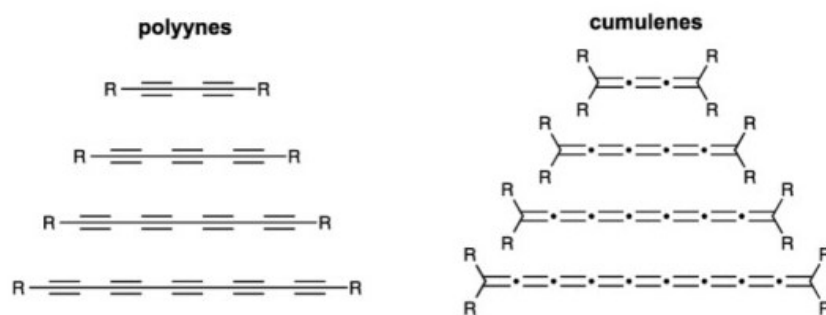
Σχήμα 1.2 Σχηματική απεικόνιση της *cyclo[18]carbon*.

Τα άτομα στις γραμμικές καρβύνες, όπως ήδη αναφέρθηκε, παρουσιάζουν *sp*-υβριδισμό, δημιουργώντας  $\sigma$ -δεσμούς μεταξύ διαδοχικών ατόμων, ενώ τα  $p_y$  και  $p_z$  ατομικά τροχιακά τους δημιουργούν  $\pi$ -δεσμούς, υποθέτοντας ότι το μόριο κείται επί του επιπέδου  $x-y$ . Ακόμη, οι καρβύνες διαχωρίζονται ως προς τη μορφή τους σε δύο κατηγορίες, τις κουμουλενικές (*cumulenic*, *cum*) και τις πολυϊνικές (*polyynic*, *pol*). Σε μια απλοϊκή Kekule αναπαράσταση, στις πρώτες τα άτομα συνδέονται με διπλούς δεσμούς, με τη μεταξύ τους απόσταση να παραμένει σταθερή, σε αντίθεση με την πολυϊνική μορφή, όπου εμφανίζονται απλοί και τριπλοί δεσμοί εναλλάξ, δημιουργώντας διαφοροποιήσεις στις ενδοατομικές αποστάσεις [8]. Αυτό στην πραγματικότητα σημαίνει πως η ισχύς των  $\pi$ -δεσμών που σχηματίζει κάθε ένα από τα άτομα του μορίου είναι είτε η ίδια δεξιά κι αριστερά (κουμουλενική μορφή), είτε όχι (πολυϊνική μορφή). Ορίζεται, λοιπόν, η επονομαζόμενη *εναλλαγή του μήκους δεσμού* (*Bond Length Alternation*, *BLA*), όπου:

$$\begin{cases} \text{BLA} = 0, & \text{κουμουλενικές,} \\ \text{BLA} \neq 0, & \text{πολυϊνικές.} \end{cases} \quad (1.1)$$

Οι γραμμικές κουμουλενικές και πολυϊνικές καρβύνες χωρίζονται με τη σειρά τους σε δύο υποκατηγορίες, ανάλογα με τη διάταξη των δύο ακραίων ομάδων (πρώτο και τελευταίο άτομο άνθρακα). Όταν οι δύο ακραίες ομάδες είναι συνεπίπεδες, τότε θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν στα αγγλικά ως *coplanar cumulenic*, ενώ, όταν βρίσκονται σε κάθετα επίπεδα, ονομάζονται *perpendicular cumulenic carbynes*. Οι πολυϊνικές, ξεκινώντας με μικρότερο και έπειτα μεγαλύτερο δεσμό ή το αντίθετο (*sl* ή *ls*), χωρίζονται σε εκλειπτικές (*eclipsed*) και διαβαθμισμένες (*staggered*), υπό την έννοια πως όταν τις παρατηρούμε από τον άξονα του μορίου, στην πρώτη κατηγορία η μία ακραία ομάδα καλύπτει την άλλη, οπότε δεν φαίνεται, ενώ στην δεύτερη η μία ακραία ομάδα είναι στραμμένη ως προς την άλλη κατά 180 μοίρες, επομένως φαίνεται [9], [10].

Στόχο της συγκεκριμένης εργασίας αποτελεί η μελέτη του φαινομένου της μεταβίβασης φορτίου σε κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες (δαχτυλίδια), σύμφωνα με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης (Tight Binding model, TB). Ως μεταβίβαση φορτίου ορίζεται η εισαγωγή ενός ηλεκτρονίου ή οπής σε κάποιο άτομο του μορίου με τεχνητό τρόπο και η μετακίνηση του φορέα σε ευνοϊκότερη θέση κατά μήκος της αλυσίδας. Το TB μοντέλο επιτρέπει σε πρώτη προσέγγιση να λαμβάνεται υπόψη μονάχα η αλληλεπίδραση πρώτων γειτόνων, δηλαδή ο φορέας δύναται να κινηθεί μεταξύ διαδοχικών ατόμων αποκλειστικά. Στη μεταβίβαση συμμετέχουν όλα τα τροχιακά σαν πιθανοί δρόμοι ( $\sigma$  και  $\pi$  δεσμοί), εννοώντας πως ο φορέας μπορεί να ακολουθήσει τρεις ξεχωριστές διαδρομές για τη μετακίνησή του μεταξύ των διαδοχικών ατόμων, η συμμετοχή των οποίων διαμορφώνεται από την ισχύ του δεσμού που δημιουργείται.



**Σχήμα 1.3** Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών μορφών μιας καρβύνης.

Η δομή που ακολουθείται στη συνέχεια της εργασίας είναι η εξής: Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύονται οι βασικές παράμετροι για την περιγραφή του φαινομένου, όπως είναι το ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης και η επιτόπιος ενέργεια, και υπολογίζονται οι τελικές τιμές τους, σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν. Έπειτα, γίνεται ο υπολογισμός των ιδιοενεργειών, των πιθανοτήτων και μέσων πιθανοτήτων μεταβίβασης, του μονόπλευρου φάσματος Fourier και του συχνοτικού περιεχομένου, του μέσου ρυθμού μεταβίβασης, της διπολικής ροπής του μορίου και της πυκνότητας καταστάσεων. Δηλώνονται, ακόμη, κάποιες υπολογιστικές τεχνικές που συνδράμουν στην επαλήθευση των αποτελεσμάτων. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η γενική μέθοδος εύρεσης ιδιοτιμών και ιδιοανυσμάτων, χρησιμοποιώντας το θεώρημα Bloch, και γίνεται ο αναλυτικός υπολογισμός για τρία μόρια ( $N = 3, N = 4, N = 6$ ). Στο τέταρτο και τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των υπό εξέταση μεγεθών για καρβύνες με μέγεθος  $N = 3, \dots, 20$  και ακολουθεί ο σχολιασμός τους.

---

## Κεφάλαιο 2

# Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης

## 2.1 Βασικές παράμετροι του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης

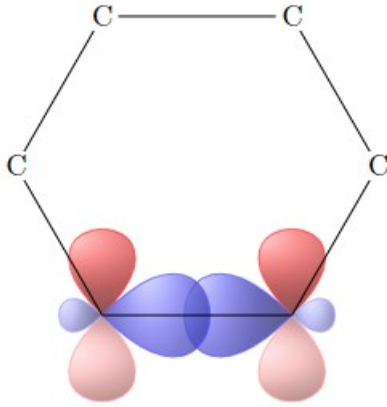
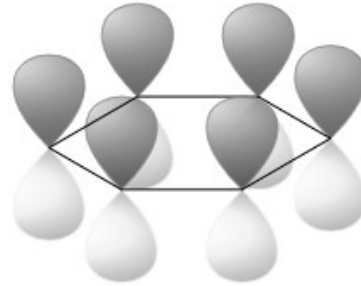
### 2.1.1 Ολοκλήρωμα Αλληλεπίδρασης

Για τη μελέτη της μεταβίβασης φορτίου σε κυκλικές καρβύνες, είναι αναγκαίο να εξεταστεί πρωτίστως η μοριακή δομή τους. Για την περιγραφή του φαινομένου λαμβάνεται υπόψιν η αλληλεπίδραση μέσω χαμιλτονιανής των ατομικών τροχιακών  $2s, 2p_x, 2p_y$  και  $2p_z$ . Τα τροχιακά  $s$  και  $p_x$  κάθε ατόμου σχηματίζουν ένα  $sp$  υβριδικό τροχιακό. Επομένως, οφείλουμε να εξετάσουμε τις αλληλεπιδράσεις  $sp$  και  $p$  τροχιακών. Εφόσον η επικάλυψη  $spsp$  είναι μετωπική, θα υπάρχει σχηματισμός  $\sigma$  δεσμού ( $spsp\sigma$ ), ενώ τα  $p_y p_y$  και  $p_z p_z$  σχηματίζουν  $\pi$  δεσμούς ( $p_y p_y \pi, p_z p_z \pi$ ), καθώς οι επικαλύψεις τους είναι πλευρικές.

Το ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης  $t$  (το οποίο θα οριστεί στην ενότητα (2.2)) θα δίνεται από τον τύπο του *Harrison* [11]:

$$\begin{aligned}U_{ssp} &= -1.32 \frac{\hbar^2}{md^2}, \\U_{pp\sigma} &= -2.22 \frac{\hbar^2}{md^2}, \\U_{sp\sigma} &= -1.42 \frac{\hbar^2}{md^2}, \\U_{pp\pi} &= -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2},\end{aligned}\tag{2.1}$$

όπου  $m$  η μάζα του ηλεκτρονίου και  $d$  η απόσταση δύο διαδοχικών ανθράκων, η οποία στην περίπτωση των κουμουλενικών καρβυνών είναι η ίδια για όλα τα άτομα ( $d = 128.2$  pm) [9]. Σε αυτό το σημείο επισημαίνουμε πως το πρόσημο (-) στη σχέση (2.1) αφορά την επικάλυψη λοβών ίδιου προσήμου, ενώ στην αντίθετη περίπτωση θα άλλαζε σε (+).

(i) Τροχιακά  $sp$  και  $p_y$ .(ii) Τροχιακά  $p_z$ .

**Σχήμα 2.1** Σχηματική αναπαράσταση τροχιακών κυκλικής καρβύνης με  $N = 6$  άτομα άνθρακα (i) στο επίπεδο  $x-y$  (κάτοψη), (ii) στον τριδιάστατο χώρο.

Ο φορέας (ηλεκτρόνιο ή οπή) μπορεί να μεταβιβαστεί σε γειτονικά άτομα επιλέγοντας έναν εκ των πιθανών δεσμών  $\sigma$  ή  $\pi$ . Το ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης, λοιπόν, θα εμπεριέχει όλες τις αλληλεπιδράσεις που προαναφέρθηκαν ως άθροισμα παράλληλων δρόμων, οπότε η τιμή του διαμορφώνεται ως εξής:

$$t = U_{sps\sigma} + 2U_{pp\pi}. \quad (2.2)$$

Φυσικά, αυτοί οι δρόμοι δεν είναι ισοδύναμοι, αλλά εξαρτώνται από την ισχύ του δεσμού των τροχιακών που τους αποτελούν. Το ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης, λοιπόν, είναι κατά μία έννοια, η σταθμισμένη μέση τιμή όλων των δυνατών αλληλεπιδράσεων και το ποσοστό κατά το οποίο συμμετέχει κάθε μία στη διαμόρφωση της τιμής του δίνεται από τους αριθμητικούς συντελεστές στην σχέση (2.1).

Η τιμή της δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης των  $sp$  τροχιακών μπορεί να βρεθεί αναλύοντας τον υβριδισμό στις συνιστώσες του. Ειδικότερα, γνωρίζουμε πως τα τροχιακά  $sp$  αποτελούν γραμμικό συνδυασμό ενός  $s$  με ένα  $p$  τροχιακό, δηλαδή [12]:

$$|sp\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle \pm |p\rangle), \quad (2.3)$$

όπου στην περίπτωση μας  $|p\rangle \equiv |p_x\rangle$ . Το πρόσημο, (+) ή (-), στην (2.3) έχει να κάνει με την εμφάνιση του μεγάλου λοβού προς τα δεξιά ή αριστερά. Εμείς, λοιπόν, διαθέτουμε δύο άτομα με  $|sp_L\rangle$ ,  $|sp_R\rangle$  και από τη στιγμή που επιθυμούμε να επικοινωνούν οι μεγάλοι λοβοί θα ισχύει:

$$\begin{aligned} |sp_L\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|s_L\rangle + |p_L\rangle), \\ |sp_R\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|s_R\rangle - |p_R\rangle). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Το στοιχείο πίνακα της χαμιλτονιανής που αποτελεί το ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης των δύο  $sp$  υπολογίζεται παρακάτω:

$$\begin{aligned}
\langle sp_L | \hat{H} | sp_R \rangle &= \frac{1}{2} \left[ (\langle s_L | + \langle p_L |) \hat{H} (|s_R\rangle - |p_R\rangle) \right] = \\
&= \frac{1}{2} \left( \langle s_L | \hat{H} | s_R \rangle - \langle s_L | \hat{H} | p_R \rangle + \langle p_L | \hat{H} | s_R \rangle - \langle p_L | \hat{H} | p_R \rangle \right) \\
&= \frac{1}{2} (U_{ss\sigma} + U_{sp\sigma} + U_{sp\sigma} + U_{pp\sigma}) \\
&= \frac{1}{2} (U_{ss\sigma} + 2U_{sp\sigma} + U_{pp\sigma}).
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Επομένως το ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης διαμορφώνεται ως εξής:

$$t = 2U_{pp\pi} + U_{sp\sigma} + \frac{1}{2}(U_{ss\sigma} + U_{pp\sigma}). \tag{2.6}$$

Προσθέτοντας τους συντελεστές από την (2.1), προκύπτει:

$$t = -4.45 \frac{\hbar^2}{md^2} = -20.63 \text{ eV}. \tag{2.7}$$

### 2.1.2 Επιτόπιος Ενέργεια

Ως επιτόπιος ορίζεται η ενέργεια του ηλεκτρονίου στο τροχιακό του ατόμου στο οποίο ανήκει. Για τα άτομα του άνθρακα ισχύει [13]:

$$\begin{aligned}
\epsilon_{2s} &= -19.5 \text{ eV}, \\
\epsilon_{2p} &= -10.7 \text{ eV}.
\end{aligned} \tag{2.8}$$

Η ενέργεια του  $sp$  τροχιακού ισούται με τη μέση τιμή των  $2s$  και  $2p$ :

$$\epsilon_{sp} = \frac{\epsilon_{2s} + \epsilon_{2p}}{2} = -15.1 \text{ eV}. \tag{2.9}$$

Λόγω των παράλληλων δρόμων που υπεισέρχονται στον υπολογισμό του ολοκληρώματος αλληλεπίδρασης, η επιτόπιος ενέργεια θα ισούται με τη σταθμισμένη μέση τιμή των ενεργειών των τροχιακών αυτών:

$$\epsilon = \frac{1}{3}\epsilon_{sp} + \frac{2}{3}\epsilon_{2p} = -12.17 \text{ eV}, \tag{2.10}$$

όπου οι συντελεστές προκύπτουν από τον βαθμό εκφυλισμού των τροχιακών που συμμετέχουν στη μεταβίβαση του φορέα.

## 2.2 Μοριακή κατάσταση και ιδιοφάσμα

Υποθέτουμε πως η μοριακή κατάσταση αποτελεί γραμμικό συνδυασμό όλων των καταστάσεων των τροχιακών των ατόμων που δημιουργούν την αλυσίδα (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) [14], δηλαδή:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{ni} |\phi_i^n\rangle, \quad (2.11)$$

όπου  $N$  το πλήθος των ατόμων,  $I$  το πλήθος των τροχιακών ανά άτομο και  $|\phi_i^n\rangle$  τα ατομικά τροχιακά, που στην περίπτωση των κυκλικών καρβυνών είναι τα  $sp$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ . Σε πρώτη προσέγγιση, η χαμιλτονιανή μονοηλεκτρονικού πολυσταθμικού συστήματος ισούται με [15]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \sum_{n=1}^{N-1} \hat{U}_n, \quad (2.12)$$

όπου  $\hat{H}_{at} = \hat{T} + \hat{U}_{at}$ , η ατομική χαμιλτονιανή, η οποία ισούται με την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου συν τη δυναμική ενέργεια του ατόμου και  $\sum_n \hat{U}_n$  το άθροισμα των δυναμικών ενεργειών όλων των υπόλοιπων ατόμων του μορίου.

Σύμφωνα με την εξίσωση Schrödinger, για τον υπολογισμό του ιδιοφάσματος, οφείλει κανείς να δράσει με τη χαμιλτονιανή (2.12) πάνω στην κατάσταση (2.11):

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle. \quad (2.13)$$

Δρώντας με το τροχιακό  $j$  του ατόμου  $m$ ,  $\langle \phi_j^m |$ , στην (2.13) και έπειτα χρησιμοποιώντας την (2.11), προκύπτει:

$$\langle \phi_j^m | \hat{H} |\psi\rangle = \langle \phi_j^m | E |\psi\rangle \Rightarrow \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{ni} \langle \phi_j^m | \hat{H} | \phi_i^n \rangle = E \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{ni} \langle \phi_j^m | \phi_i^n \rangle. \quad (2.14)$$

Εξετάζουμε αριστερό και δεξί μέλος της εξίσωσης (2.14) ξεχωριστά. Όσον αφορά το δεξί μέλος, χωρίζοντας το διπλό άθροισμα σε τροχιακά του ίδιου ατόμου ( $m = n$ ) και διαφορετικών ( $m \neq n$ ) προκύπτει:

$$\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{ni} \langle \phi_j^m | \phi_i^n \rangle = \sum_{\substack{n=1 \\ m=n}}^N \sum_{i=1}^I c_{ni} \langle \phi_j^m | \phi_i^n \rangle + \sum_{\substack{n=1 \\ m \neq n}}^N \sum_{i=1}^I c_{ni} \langle \phi_j^m | \phi_i^n \rangle. \quad (2.15)$$

Το  $\langle \phi_j^m | \phi_i^n \rangle$  ονομάζεται ολοκλήρωμα επικάλυψης και υποθέτουμε πως ισούται με:

$$\langle \phi_j^m | \phi_i^n \rangle \approx \delta_{nm} \delta_{ij}. \quad (2.16)$$

Δηλαδή υποθέτουμε πως η επικάλυψη τροχιακών διαφορετικών ατόμων είναι αμελητέα, ενώ η επικάλυψη τροχιακών του ίδιου ατόμου ισούται με  $\delta_{ij}$ .

Όσον αφορά το αριστερό μέλος, εργαζόμαστε όπως και στην (2.15):

$$\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{ni} \langle \phi_j^m | \hat{H} | \phi_i^n \rangle = \sum_{\substack{n=1 \\ m=n}}^N \sum_{i=1}^I c_{ni} \langle \phi_j^m | \hat{H} | \phi_i^n \rangle + \sum_{\substack{n=1 \\ m \neq n}}^N \sum_{i=1}^I c_{ni} \langle \phi_j^m | \hat{H} | \phi_i^n \rangle. \quad (2.17)$$

Στην περίπτωση που τα ατομικά τροχιακά ανήκουν στο ίδιο άτομο, χρησιμοποιώντας την (2.12), προκύπτει:

$$\langle \phi_j^n | \hat{H} | \phi_i^n \rangle = \langle \phi_j^n | \hat{H}_{at} | \phi_i^n \rangle + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq n}}^N \langle \phi_j^n | \hat{U}_k | \phi_i^n \rangle. \quad (2.18)$$

Η δράση της ατομικής χαμιλτονιανής για τροχιακά του ίδιου ατόμου δίνει την επιτόπιο ενέργεια αυτού,  $\epsilon$ :

$$\langle \phi_j^n | \hat{H}_{at} | \phi_i^n \rangle = \epsilon \langle \phi_j^n | \phi_i^n \rangle = \epsilon \delta_{ij}. \quad (2.19)$$

Μία ακόμη βασική υπόθεση που γίνεται στα πλαίσια του προβλήματος είναι ότι τα τροχιακά ενός ατόμου δεν επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία των υπόλοιπων ατόμων στο μόριο. Με άλλα λόγια:

$$\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq n}}^N \langle \phi_j^n | \hat{U}_k | \phi_i^n \rangle \approx 0. \quad (2.20)$$

Επομένως:

$$\langle \phi_j^n | \hat{H} | \phi_i^n \rangle \approx \epsilon \delta_{ij}. \quad (2.21)$$

Στην περίπτωση που τα τροχιακά δεν ανήκουν στο ίδιο άτομο (δεύτερο διπλό άθροισμα της (2.17)), τότε λαμβάνεται υπόψιν μόνο η αλληλεπίδραση πρώτων γειτόνων, δηλαδή το άθροισμα έχει μη μηδενική τιμή για  $m = n \pm 1$  και το στοιχείο πίνακα ονομάζεται ολοκληρώμα αλληλεπίδρασης (υπολογίστηκε στην ενότητα (2.1)):

$$\langle \phi_j^m | \hat{H} | \phi_i^n \rangle = H_{nmij} = t \delta_{n \pm 1, m}. \quad (2.22)$$

Χρησιμοποιώντας τις (2.16), (2.21) και (2.22) και αντικαθιστώντας στην (2.14), καταλήγουμε στην παρακάτω μορφή της εξίσωσης:

$$\sum_{n=1}^N \sum_m c_n (\epsilon \delta_{nm} + t \delta_{n \pm 1, m}) = E \sum_{n=1}^N c_n \delta_{nm}. \quad (2.23)$$

Η (2.23) με τη μορφή πινάκων μπορεί να γραφεί ως:

$$\begin{bmatrix} \epsilon & t & 0 & \dots & t \\ t & \epsilon & t & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \dots & 0 \\ t & 0 & \dots & t & \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix}, \quad (2.24)$$



ή διαφορετικά:

$$H \cdot C = E \cdot C, \quad (2.25)$$

όπου

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & \dots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & \dots & H_{nm} & \dots & H_{nN} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & \dots & \dots & H_{NN-1} & H_{NN} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon & t & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & t \\ t & \epsilon & t & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \dots & 0 & t & \epsilon & t & \dots & 0 \\ 0 & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots & \dots & 0 \\ \vdots & \dots & \ddots & \dots & t & \epsilon & t & 0 \\ t & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & t & \epsilon \end{bmatrix}, \quad (2.26)$$

ο πίνακας της Χαμιλτονιανής και

$$C = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix}, \quad (2.27)$$

ο πίνακας των πλατών  $\{c_n\}$ .

Από τις εξισώσεις (2.23) ή (2.24) προκύπτει η τελική μορφή της εξίσωσης προς επίλυση για την εύρεση των ιδιοενεργειών:

$$\boxed{\epsilon \cdot c_n + t \cdot (c_{n+1} + c_{n-1}) = E c_n}. \quad (2.28)$$

Με τις προσεγγίσεις που έγιναν, λοιπόν, καταλήξαμε στην επίλυση ενός προβλήματος  $N \times N$ .

## 2.3 Χρονοεξαρτώμενο Πρόβλημα

Για τη μελέτη και ανάλυση του φαινομένου της μεταβίβασης ενός φορέα σε καρβύνες, οφείλουμε να εξετάσουμε την κατάσταση με χρονοεξαρτώμενους συντελεστές, δηλαδή:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I C_{ni}(t) |\phi_i^n\rangle. \quad (2.29)$$

Χρησιμοποιώντας τη χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (2.30)$$

και δρώντας ξανά με το  $\langle \phi_j^m |$  ισχύει:

$$\begin{aligned}
i\hbar \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^I \frac{\partial C_{ni}(t)}{\partial t} \langle \phi_j^m | \phi_i^n \rangle &= \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^I C_{ni}(t) \langle \phi_j^m | \hat{H} | \phi_i^n \rangle \\
i\hbar \sum_{n=1}^N \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} \delta_{mn} &= \sum_{n=1}^N C_n(t) (\epsilon \delta_{mn} + t \delta_{n\pm 1, m}),
\end{aligned} \tag{2.31}$$

όπου παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των (2.16), (2.21) και (2.22). Προκύπτει, λοιπόν:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} = \epsilon C_n(t) + t C_{n+1}(t) + t C_{n-1}(t)}. \tag{2.32}$$

Υπό τη μορφή πινάκων, η διαφορική εξίσωση (2.32) γράφεται ως εξής:

$$\dot{\vec{X}} = -\frac{i}{\hbar} H \cdot \vec{X}, \tag{2.33}$$

όπου  $H$  ο πίνακας της χαμιλτονιανής που ορίστηκε στην (2.26) και  $\vec{X}$  ο πίνακας των συντελεστών της (2.29):

$$\vec{X}(t) = \begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_N(t) \end{bmatrix}. \tag{2.34}$$

Η διαφορική εξίσωση (2.33) έχει γενική λύση της μορφής:

$$\vec{X}(t) = \vec{v} e^{-\frac{i}{\hbar} E t}. \tag{2.35}$$

Αντικαθιστώντας στην (2.33), προκύπτει:

$$H \vec{v} = E \vec{v}, \tag{2.36}$$

δηλαδή καταλήγουμε σε ένα πρόβλημα ιδιοτιμών - ιδιοανυσμάτων,  $N \times N$ . Αν τα ιδιοανύσματα είναι γραμμικώς ανεξάρτητα, τότε τελικά ο πίνακας  $\vec{X}(t)$  διαμορφώνεται ως:

$$\vec{X}(t) = \sum_{n=1}^N \sigma_n \vec{v}_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \tag{2.37}$$

όπου οι τιμές των συντελεστών  $\{\sigma_n\}$  καθορίζονται από τις αρχικές συνθήκες.

Όπως θα εξηγήσουμε και παρακάτω, το τετράγωνο του πλάτους,  $|C_n(t)|^2$ , ορίζεται ως η πιθανότητα ο φορέας να βρεθεί στο άτομο  $n$  τη χρονική στιγμή  $t$ . Στο πρόβλημα που εξετάζουμε γίνεται η υπόθεση πως ο φορέας εκκινεί από το άτομο με  $n = 1$ , οπότε τη στιγμή  $t = 0$  η πιθανότητα να βρεθεί σε οποιοδήποτε άλλο είναι μηδενική. Επομένως:

$$\vec{X}(0) = \begin{bmatrix} C_1(0) \\ C_2(0) \\ \vdots \\ C_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.38)$$

Ακόμη, ορίζοντας το σύνολο των ιδιοανυσμάτων σαν ένα πίνακα  $N \times N$ , όπου κάθε στήλη αντιστοιχεί σε ένα ιδιοάνυσμα:

$$\vec{V} = [\vec{v}_1 \quad \vec{v}_2 \quad \dots \quad \vec{v}_N] = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & v_{13} & \dots & \dots & v_{1N} \\ v_{21} & v_{22} & v_{23} & \dots & \dots & v_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ v_{n1} & v_{n2} & \dots & \ddots & \ddots & v_{nN} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ v_{N1} & v_{N2} & \dots & \dots & v_{NN-1} & v_{NN} \end{bmatrix}, \quad (2.39)$$

και το σύνολο των συντελεστών  $\{\sigma_n\}$  σαν ένα πίνακα  $N \times 1$ :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \vdots \\ \sigma_N \end{bmatrix}, \quad (2.40)$$

αντικαθιστώντας τις (2.38), (2.39) και (2.40) στην (2.37), θα υπολογίσουμε τις τιμές των  $\{\sigma_n\}$ :

$$\vec{X}(0) = \vec{V} \cdot \sigma \Rightarrow \sigma = \vec{V}^{-1} \cdot \vec{X}(0) \quad (2.41)$$

και επειδή  $\vec{V}^{-1} = \vec{V}^T$ , αφού η βάση των  $\{v_n\}$  είναι ορθοκανονική, θα ισχύει τελικά:

$$\sigma = \begin{bmatrix} v_{11} \\ v_{12} \\ \vdots \\ v_{1N} \end{bmatrix}. \quad (2.42)$$

Επομένως, η τελική μορφή των συντελεστών  $\{C_n(t)\}$  είναι η:

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_N(t) \end{bmatrix} = \sum_{n=1}^N \sigma_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \begin{bmatrix} v_{1n} \\ v_{2n} \\ \vdots \\ v_{Nn} \end{bmatrix}, \quad (2.43)$$

όπου ο δείκτης  $n$  δηλώνει την  $n$ -οστή ιδιοτιμή/ιδιοάνυσμα, ή διαφορετικά:

$$C_\mu(t) = \sum_{k=1}^N \sigma_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} v_{\mu k}. \quad (2.44)$$

## 2.4 Φυσικά μεγέθη προς μελέτη της μεταβίβασης του φορέα

### 2.4.1 Πιθανότητα και μέση χρονικά πιθανότητα εντοπισμού του φορέα

Η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα στο  $\mu$ -οστό άτομο τη χρονική στιγμή  $t$  δίνεται από το τετράγωνο του πλάτους του συντελεστή  $C_\mu(t)$ , δηλαδή (από την (2.44)) [16]:

$$|C_\mu(t)|^2 = \sum_{\substack{k=1 \\ k'=1}}^N \sigma_k \sigma_{k'}^* \cdot v_{\mu k} v_{\mu k'}^* \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t + \frac{i}{\hbar} E_{k'} t} \xrightarrow[\nu \in \mathbb{R}]{\sigma \in \mathbb{R}} \quad (2.45)$$

$$|C_\mu(t)|^2 = \sum_{\substack{k=1 \\ k'=1}}^N \sigma_k \sigma_{k'} \cdot v_{\mu k} v_{\mu k'} \cdot e^{-i \frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t}$$

Χωρίζουμε το διπλό άθροισμα σε δυο αθροίσματα, όπου  $k = k'$  και  $k \neq k'$ , οπότε:

$$|C_\mu(t)|^2 = \sum_{k=1}^N \sigma_k^2 v_{\mu k}^2 + \sum_{\substack{k, k'=1 \\ k' \neq k}}^N \sigma_k \sigma_{k'} \cdot v_{\mu k} v_{\mu k'} \cdot e^{-i \frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t} \Rightarrow \quad (2.46)$$

$$|C_\mu(t)|^2 = \sum_{k=1}^N \sigma_k^2 v_{\mu k}^2 + 2 \sum_{\substack{k, k'=1 \\ k' > k}}^N \sigma_k \sigma_{k'} \cdot v_{\mu k} v_{\mu k'} \cdot \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right)$$

Η μέση χρονικά πιθανότητα σε χρονικό διάστημα  $\tau$  υπολογίζεται από το θεώρημα μέσης τιμής:

$$\langle |C_\mu(t)|^2 \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt |C_\mu(t)|^2 \quad (2.47)$$

Αντικαθιστώντας από την (2.46):

$$\langle |C_\mu(t)|^2 \rangle = \frac{1}{\tau} \sum_{k=1}^N \int_0^\tau dt \sigma_k^2 v_{\mu k}^2 + \frac{2}{\tau} \sum_{\substack{k, k'=1 \\ k' > k}}^N \int_0^\tau dt \sigma_k \sigma_{k'} \cdot v_{\mu k} v_{\mu k'} \cdot \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right) \quad (2.48)$$

$$\langle |C_\mu(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N \sigma_k^2 v_{\mu k}^2 + \frac{2}{\tau} \sum_{\substack{k, k'=1 \\ k' > k}}^N \sigma_k \sigma_{k'} \cdot v_{\mu k} v_{\mu k'} \int_0^\tau dt \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right)$$

Αν επιλεγθεί ένας πολύ μεγάλος χρόνος,  $\tau \rightarrow \infty$ , στην περίπτωση των γραμμικών καρβυνών, όπου δεν παρουσιάζονται εκφυλισμοί, ο δεύτερος όρος σβήνει και μπορεί να αγνοηθεί. Αντίθετα,

στις κυκλικές καρβύνες, λόγω της εμφάνισης διπλών εκφυλισμών, ο δεύτερος όρος μπορεί να συνεισφέρει στον πρώτο (μηδενική συχνότητα). Επομένως, από την επίλυση της (2.48) υπολογίζεται η μέση χρονικά πιθανότητα εντοπισμού του φορέα στο άτομο  $\mu$ .

Στις κυκλικές καρβύνες, ακόμη, υπάρχουν άτομα τα οποία είναι προτιμητέα (favored) σε αντίθεση με άλλα μη προτιμητέα (unfavored), από την άποψη ότι η πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε αυτά είναι μεγαλύτερη. Για άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα, προτιμητέα είναι το πρώτο (όπου, κατά σύμβαση, εκεί τοποθετείται ο φορέας αρχικά) (first site) και ο απέναντί του (opposite site). Για περιττό αριθμό ατόμων, προτιμητέος είναι μόνο ο πρώτος. Δηλαδή:

$$\text{προτιμητέος} = \begin{cases} n = 1 \ \& \ n = \frac{N}{2} + 1, & \text{αν } N \text{ άρτιο,} \\ n = 1, & \text{αν } N \text{ περιττό,} \end{cases} \quad (2.49)$$

όπου  $n$  η θέση του ατόμου (site) και  $N$  το σύνολο των ατόμων του μορίου. Μάλιστα, αποδεικνύεται πως οι μέσες χρονικά πιθανότητες για προτιμητέα και μη προτιμητέα άτομα λαμβάνουν τις τιμές [17]:

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{2(N-1)}{N^2} \ \& \ \chi = \frac{N-2}{N^2}, & \text{για } N \text{ άρτιο,} \\ \psi &= \frac{2N-1}{N^2} \ \& \ \chi = \frac{N-1}{N^2}, & \text{για } N \text{ περιττό,} \end{aligned} \quad (2.50)$$

όπου  $\psi$  ο προτιμητέος και  $\chi$  ο μη προτιμητέος.

## 2.4.2 Συχνοτικό περιεχόμενο ταλάντωσης - Φάσματα Fourier

Επόμενο στην ανάλυσή μας είναι να μελετήσουμε το συχνοτικό περιεχόμενο της ταλάντωσης του  $\mu$ -οστού ατόμου. Συμβολίζοντας τις χαρακτηριστικές συχνότητες ως:

$$f_{kk'} = \frac{1}{T_{kk'}} = \frac{E_k - E_{k'}}{h}, \quad (2.51)$$

και κάνοντας μετασχηματισμό Fourier στην (2.46) βρίσκουμε τα πλάτη Fourier,  $|F_\mu(f)|$ , του μονόπλευρου φάσματος Fourier [16], [18]:

$$|F_\mu(f)| = \sum_{k=1}^N \sigma_k^2 v_{\mu k}^2 \delta(f) + 2 \left| \sum_{\substack{k,k'=1 \\ k'>k}}^N \sigma_k \sigma_{k'} v_{\mu k} v_{\mu k'} \delta(f - f_{kk'}) \right|. \quad (2.52)$$

Παρατηρούμε, λοιπόν, πως το ποσοστό συμμετοχής κάθε συχνότητας  $f_{kk'}$  στην ταλάντωση των πιθανοτήτων, το οποίο εκφράζεται μέσω των πλατών  $|F_\mu(f)|$ , εξαρτάται τόσο από τα ιδιοανύσματα  $\vec{v}$ , όσο και από τις αρχικές συνθήκες που επιβάλλονται. Δηλαδή, το φάσμα Fourier είναι αντιπροσωπευτικό του κάθε μορίου και των συνθηκών που έχουν επιλεχθεί για το σύστημα.

Τα προκύπτοντα φάσματα Fourier είναι αποτέλεσμα όλων των προσεγγίσεων που γίνονται, όπως το πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης, τα εγγενή χαρακτηριστικά των μορίων που εξετάζουμε, όπως μέγεθος και ηλεκτρονιακή δομή και οι επιβαλλόμενες αρχικές συνθήκες. Δηλαδή, αν είχαμε

διαφορετικά άτομα το φάσμα θα άλλαζε καθώς δεν θα ήταν ίδια η ηλεκτρονιακή δομή, επομένως θα άλλαζε το ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης, η επιτόπιος ενέργεια κ.ο.κ..

Ας αναλύσουμε σε αυτό το σημείο τη σχέση (2.52). Επικεντρώναστε στο δεύτερο άθροισμα, καθώς το πρώτο αναφέρεται σε μηδενική συχνότητα και δεν εξετάζεται. Στις γραμμικές καρβύνες, όπου δεν εμφανίζονται εκφυλισμοί, οι  $f_{kk'}$  είναι μοναδικές, οπότε κάθε συνδυασμός  $\sigma_k \sigma_{k'} \nu_{\mu k} \nu_{\mu k'}$  συνεισφέρει σε μία και μόνο ιδιοσυχνότητα. Αντίθετα, στις κυκλικές καρβύνες, όπου υπάρχουν διπλοί εκφυλισμοί, οφείλουμε να εξετάσουμε δύο υποπεριπτώσεις: Αν το  $f_{kk'} = 0$ , τότε αυτό συνεισφέρει στο πρώτο άθροισμα, επομένως αγνοείται. Αν, όμως, λαμβάνει τιμή διάφορη του μηδενός, τότε, η μετάβαση που πραγματοποιείται από μια δεδομένη στάθμη σε δύο εκφυλισμένες παράγει την ίδια ιδιοσυχνότητα. Με άλλα λόγια, διατηρώντας σταθερό το  $k$  υπάρχει η δυνατότητα  $f_{kk'} = f_{kk''}$ , για  $k' \neq k''$ . Το πλάτος Fourier, τότε, θα πρέπει να ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα όλων των πλατών που αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοσυχνότητα. Αυτός είναι ο λόγος που λαμβάνουμε την απόλυτη τιμή ολόκληρου του αθροίσματος κι όχι μόνο του γινομένου  $\sigma_k \sigma_{k'} \nu_{\mu k} \nu_{\mu k'}$ .

Από τα παραπάνω ορίζεται η *Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα* (Weighted Mean Frequency), ως η μέση συχνότητα σε κάθε άτομο (site), χρησιμοποιώντας σαν βάρη τα πλάτη Fourier [19]:

$$f_{WMF}^{\mu} = \frac{\left| \sum_{\substack{k,k'=1 \\ k'>k}}^N \sigma_k \sigma_{k'} \nu_{\mu k} \nu_{\mu k'} \right| f_{kk'}}{\left| \sum_{\substack{k,k'=1 \\ k'>k}}^N \sigma_k \sigma_{k'} \nu_{\mu k} \nu_{\mu k'} \right|}, \quad f_{kk'} \neq 0. \quad (2.53)$$

Η εξαίρεση της μηδενικής συχνότητας από το παραπάνω άθροισμα είναι σημαντική, καθώς αν και στον αριθμητή μηδενίζει το πλάτος Fourier που τη συνοδεύει, στον παρονομαστή συνεισφέρει στο άθροισμα της κανονικοποίησης. Προς αποφυγή, λοιπόν, σφαλμάτων, δύνανται να μηδενιστούν συνολικά τα πλάτη που αντιστοιχούν σε μεταβίβαση μεταξύ εκφυλισμένων καταστάσεων. Σημειώνουμε πως η παρέμβαση αυτή δεν επηρεάζει το αποτέλεσμά μας.

Ακόμη, ορίζεται μια ολική συχνότητα για το μόριο, η *Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα* (Total Weighted Mean Frequency), ως η WMF με βάρη τις μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε site:

$$f_{TWMF} = \sum_{\mu=1}^N \langle |C_{\mu}(t)|^2 \rangle f_{WMF}^{\mu}. \quad (2.54)$$

### 2.4.3 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορέα

Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης του φορέα,  $k_{j'j}$ , αποτελεί μέγεθος που εκφράζει τον ρυθμό διάδοσης του φορέα στο  $j$ -άτομο ξεκινώντας από το  $j'$ -άτομο. Σαν μέγεθος μας δίνει πληροφορίες για τη χρονική κλίμακα των φαινομένων που εξετάζουμε. Ορίζεται ως:

$$k_{j'j} = \frac{\langle |C_j(t)|^2 \rangle}{t_{j'j}}, \quad (2.55)$$

όπου ο χρόνος  $t_{j'j}$  ισούται με εκείνον τον χρόνο, όπου η πιθανότητα θα εξισωθεί με τη μέση πιθανότητα για πρώτη φορά, δηλαδή:

$$|C_j(t)|^2 = \langle |C_j(t)|^2 \rangle. \quad (2.56)$$

Συνδυάζοντας τις (2.46), (2.48) και (2.56) υπολογίζεται ο χρόνος  $t_{j'j}$ . Επειδή η τελική σχέση είναι δύσκολα επιλύσιμη, γίνεται χρήση αριθμητικών μεθόδων προς εύρεση του  $t_{j'j}$ .

#### 2.4.4 Διπολική ροπή μορίου

Συνεχίζοντας την ανάλυση, υπολογίζουμε τη διπολική ροπή του μορίου, η οποία ορίζεται ως το άθροισμα των θέσεων των ατόμων από το κέντρο φορτίου (Center of Charge, CC) του μορίου επί την πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε άτομο:

$$\mathbf{dm} = \sum_{j=1}^N \mathbf{R}_j |C_j(t)|^2, \quad (2.57)$$

όπου ο δείκτης  $j$  αντιστοιχεί στο  $j$ -οστό άτομο άνθρακα. Διαθέτοντας τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου,  $\mathbf{r}_j$ , από κάποιο αυθαίρετο σημείο του χώρου, είναι εύκολο να υπολογίσουμε το κέντρο φορτίου από τη γνωστή σχέση:

$$\mathbf{r}_{cc} = \frac{\sum_j^N \mathbf{r}_j q_j}{\sum_j^N q_j}, \quad (2.58)$$

όπου  $\mathbf{r}_{cc}$  το άνωσμα του κέντρου φορτίου και  $q_j$  το φορτίο του ατόμου  $j$ . Το άνωσμα θέσης κάθε ατόμου από το CC,  $\mathbf{R}_j$ , δίνεται από τη σχέση:

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{cc}. \quad (2.59)$$

Όπως φαίνεται και από τον ορισμό, η διπολική ροπή του μορίου εξαρτάται τόσο από τη μορφολογική δομή του, όσο και από την ηλεκτρονιακή δομή του. Για αυτό, η μελέτη και ανάλυση του συγκεκριμένου μεγέθους φανερώνει κάποια προτιμητέα διεύθυνση διάδοσης βάσει αυτών των χαρακτηριστικών.

#### 2.4.5 Fast Fourier Transform

Παραπάνω έχουμε εξηγήσει τη μέθοδο εύρεσης του συχνοτικού περιεχομένου, σύμφωνα με τις αναλυτικές λύσεις στις οποίες καταλήξαμε. Προς επαλήθευση των αποτελεσμάτων, εφαρμόζουμε έναν αλγόριθμο, που ονομάζεται *Γρήγορος Μετασχηματισμός Fourier* (Fast Fourier Transform, FFT). Ο FFT αποτελεί έναν οικονομικότερο χρονικά τρόπο μετασχηματισμού συναρτήσεων από

το πεδίο του χρόνου στο πεδίο των συχνοτήτων. Για την κατανόηση του, χρειάζεται μια ανασκόπηση σε κάποια βασικά στοιχεία του Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform, FT) και του Διακριτού Μετασχηματισμού Fourier (Discrete Fourier Transform, DFT).

Ως γνωστόν, μια φυσική διεργασία μπορεί να περιγραφεί είτε στο πεδίο του χρόνου είτε στο πεδίο των συχνοτήτων από δύο διαφορετικές συναρτήσεις,  $x(t)$ ,  $X(f)$ . Η εναλλαγή στους δύο χώρους γίνεται μέσω του Μετασχηματισμού Fourier και του Αντίστροφου Μετασχηματισμού Fourier, ως εξής:

$$X(f) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{i2\pi ft} dt, \quad (2.60)$$

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(f) e^{-i2\pi ft} df.$$

Ας υποθέσουμε τώρα ότι η συνάρτηση  $x(t)$  δεν είναι γνωστή, παρά μόνο κάποιες τιμές της σε ίσα χρονικά διαστήματα. Ας υποθέσουμε, ακόμη, ότι αυτές οι τιμές είναι στο πλήθος  $N$  και ότι έχουν ληφθεί με χρονικό βήμα  $\tau$ , έτσι ώστε [20]:

$$x_n = x(n\tau), \quad n = 0, 1, \dots, N - 1, \quad (2.61)$$

$$f = \frac{1}{\tau}, \quad (2.62)$$

όπου  $x_n$  οι διακριτές τιμές της συνάρτησης και  $f$  ο ρυθμός λήψης δεδομένων (sampling rate). Τότε ο υπολογισμός της  $X(f)$  γίνεται χρησιμοποιώντας τον Διακριτό Μετασχηματισμό Fourier, όπου φυσικά και η  $X$  θα λαμβάνει διακριτές τιμές:

$$X_n = \sum_{k=0}^{N-1} x_k e^{i2\pi f_n t_k}, \quad (2.63)$$

$$x_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} X_n e^{-i2\pi f_n t_k},$$

όπου  $f_n$  οι τιμές της συχνότητας και  $t_k$  οι τιμές του χρόνου. Η μέθοδος DFT, λοιπόν, χρησιμοποιείται όταν η συνάρτηση είναι διακριτοποιημένη και περιορισμένης διάρκειας [21]. Σημειώνεται εδώ πως η εφαρμογή της είναι δυνατή ακόμη και αν η συνάρτηση είναι απλώς περιοδική. Τότε, ορίζεται μια χαρακτηριστική συχνότητα που ονομάζεται Συχνότητα Δειγματοληψίας Nyquist (Nyquist sampling frequency),  $f_c$ , ως:

$$f_c = \frac{1}{2\tau}. \quad (2.64)$$

Η δειγματοληψία στο διάστημα  $[-f_c, f_c]$  ενέχει κάποιους κινδύνους που οφείλουμε να λάβουμε υπόψιν. Αν το συχνοτικό περιεχόμενο της συνάρτησης είναι περιορισμένο σε διάστημα μικρότερο



του παραπάνω, τότε το πρόβλημα έχει προσπεραστεί. Στην αντίθετη περίπτωση, όμως, που είναι μεγαλύτερο, παρατηρείται ένα φαινόμενο που ονομάζεται aliasing (ας πούμε αλλοίωση τιμών) και οι τιμές της συνάρτησης εκτός του  $[-f_c, f_c]$  περιλαμβάνονται σε αυτές εντός του διαστήματος, προκαλώντας λανθασμένη εικόνα του φάσματος Fourier. Ένας έλεγχος-τρόπος να αποφευχθεί αυτό το σφάλμα είναι ο εξής: Αν υποθέσουμε ότι ολόκληρο το συχνοτικό εύρος βρίσκεται εντός του  $[-f_c, f_c]$ , η συνάρτηση οφείλει να μηδενίζεται στα άκρα του διαστήματος. Η προσέγγιση, λοιπόν, του μηδενός στα άκρα επιβεβαιώνει μια ορθή δειγματοληψία, ενώ στην αντίθετη περίπτωση μας προειδοποιεί για λανθασμένη τεχνική και ανάγκη αύξησης του εύρους, ίσως βέβαια με σημαντικό υπολογιστικό κόστος.

Οι διακριτές τιμές της συχνότητας δίνονται από τη σχέση:

$$f_n = \frac{n}{N\tau}, \quad n = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2}. \quad (2.65)$$

Εφαρμόζοντας την (2.65) στην (2.63), με χρόνο  $t_k = k\tau$ , προκύπτει:

$$X_n = \sum_{k=0}^{N-1} x_k e^{i2\pi nk/N}, \quad (2.66)$$

$$x_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} X_n e^{-i2\pi nk/N}.$$

Πώς θα μπορούσαμε να επιλύσουμε την (2.66) υπολογιστικά και να βρούμε την  $X_n$ ; Το πρώτο βήμα θα ήταν να θέσουμε έναν μιγαδικό αριθμό  $g = e^{i2\pi/N}$  και να τη γράψουμε ως:

$$X_n = \sum_{k=0}^{N-1} g^{nk} x_k. \quad (2.67)$$

Ο  $g^{nk}$  στην πραγματικότητα είναι μια συμπτυγμένη μορφή ενός πίνακα  $N \times N$ . Δηλαδή πρόκειται για πολλαπλασιασμό πινάκων. Το πλήθος των πράξεων που οφείλει να κάνει ένας υπολογιστής είναι  $N$  (πολλαπλασιασμοί)  $\times N$  (αθροίσματα)  $= O(N^2)$  για τον υπολογισμό των πλατών Fourier στο διάστημα  $[-f_c, f_c]$ . Η εφαρμογή μιας παραλλαγής της παραπάνω σχέσης μέσω του αλγορίθμου FFT έχει σαν στόχο τον ταχύτερο υπολογισμό της συνάρτησης. Η βάση της είναι η εξής: Διαχωρίζουμε το παραπάνω άθροισμα σε όρους με άρτιο και περιττό  $k$ :

$$\begin{aligned} X_n &= \sum_{k=0}^{N/2-1} g^{n2k} x_{2k} + \sum_{k=0}^{N/2-1} g^{n(2k+1)} x_{2k+1} \\ &= \sum_{k=0}^{N/2-1} e^{i2\pi n 2k/N} x_{2k} + \sum_{k=0}^{N/2-1} e^{i2\pi n (2k+1)/N} x_{2k+1} \\ &= \sum_{k=0}^{N/2-1} e^{i2\pi n k/(N/2)} x_{2k} + \sum_{k=0}^{N/2-1} e^{i2\pi n/N} e^{i2\pi n k/(N/2)} x_{2k+1} \\ &= X_n^e + g^n X_n^o, \end{aligned} \quad (2.68)$$

όπου  $X_n^e$  και  $X_n^o$  η άρτια και περιττή συνιστώσα του  $X_n$ , αντίστοιχα. Η τελευταία σειρά της (2.68) δηλώνει πως το πρόβλημα έχει απλοποιηθεί σε δύο DFTr διάστασης  $O\left(\frac{N^2}{4}\right)$ . Εφαρμόζοντας την ίδια μέθοδο σε καθένα από τα  $X_n^e, X_n^o$ , καταλήγουμε στην επίλυση τεσσάρων DFTr διάστασης  $O\left(\frac{N^2}{16}\right)$ . Μειώνοντας συνεχώς τη διάσταση του προβλήματος με την παραπάνω μέθοδο, προκύπτει ένα πρόβλημα τάξεως υπολογισμών:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{1ος διαχωρισμός:} & \frac{N}{2} \longrightarrow & 2\left(\frac{N}{2}\right)^2 + N = \frac{N^2}{2} + N \\
 \text{2ος διαχωρισμός:} & \frac{N}{4} \longrightarrow & 2\left(2\left(\frac{N}{4}\right)^2 + \frac{N}{2}\right) + N = \frac{N^2}{4} + 2N \\
 \text{3ος διαχωρισμός:} & \frac{N}{8} \longrightarrow & 2\left(2\left(2\left(\frac{N}{8}\right)^2 + \frac{N}{4}\right) + \frac{N}{2}\right) + N = \frac{N^2}{8} + 3N \\
 & \vdots & \vdots \\
 & \vdots & \vdots \\
 \text{p-ος διαχωρισμός:} & \frac{N}{2^p} \longrightarrow & \dots \dots \dots = \frac{N^2}{2^p} + pN.
 \end{array}$$

Επιλέγοντας την τιμή του  $N$ , έτσι ώστε  $N = 2^p$ , ισχύει:

$$\frac{N^2}{2^p} + pN = N + N \log_2 N \approx N \log_2 N. \quad (2.69)$$

Με λίγα λόγια, εφαρμόζοντας FFT αντί για DFTr σύμφωνα με τη σχέση (2.68), το υπολογιστικό κόστος μειώνεται από  $O(N^2)$  σε  $O(N \log_2 N)$ .

### 2.4.6 Πυκνότητα Καταστάσεων

Η πυκνότητα καταστάσεων (Density Of States, DOS) ορίζεται ως το πλήθος των ενεργειακών σταθμών που φέρει το σύστημα υπό εξέταση στην περιοχή  $[E, E + dE]$ . Η σχέση από την οποία υπολογίζεται η συνάρτηση της πυκνότητας,  $g(E)$ , είναι η:

$$g(E) = 2 \sum_k \delta(E - E_k), \quad (2.70)$$

όπου  $E_k$  οι διακριτές ενεργειακές στάθμες του προβλήματος που εξετάζουμε. Ο παράγοντας 2 έχει να κάνει με εκφυλισμό λόγω spin.

Αν οι στάθμες  $E_k$  δίνονται από την παρακάτω σχέση (θα αποδειχθεί στο επόμενο κεφάλαιο) [15], [22]:

$$E_k = \epsilon + 2t \cos(kd), \quad (2.71)$$

όπου  $\epsilon$  η επιτόπιος ενέργεια,  $t$  το ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης και  $d$  η ενδοατομική απόσταση, τότε από τις (2.70) και (2.71) έχουμε:

$$\begin{aligned} g(E) &= 2 \sum_k \delta(E - \epsilon - 2t \cos(kd)) \\ &= 2 \sum_k \frac{\Delta k}{\Delta k} \delta(E - \epsilon - 2t \cos(kd)). \end{aligned}$$

Γνωρίζουμε πως  $\Delta k = \frac{2\pi}{Nd}$ . Αν το  $N \rightarrow \infty$ , έτσι ώστε  $\Delta k \rightarrow 0$ , τότε το άθροισμα μετατρέπεται σε ολοκλήρωμα. Ακόμη, η συνάρτηση  $\cos(x)$  είναι άρτια, άρα:

$$\begin{aligned} g(E) &= 2 \frac{Nd}{2\pi} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dk \delta(E - \epsilon - 2t \cos(kd)) \\ &= 2 \frac{Nd}{\pi} \int_0^{\pi/d} dk \delta(E - \epsilon - 2t \cos(kd)). \end{aligned}$$

Θέτουμε  $x = 2t \cos(kd)$ . Τότε  $dx = -2td \sin(kd)dk$ . Ακόμη  $\sin(kd) = \frac{\sqrt{(2t)^2 - x^2}}{2t}$ . Επομένως:

$$g(E) = \frac{2t}{2td} 2 \frac{Nd}{\pi} \int_{-2t}^{2t} dx \frac{\delta(E - \epsilon - x)}{\sqrt{(2t)^2 - x^2}} \Rightarrow$$

$$\boxed{g(E) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{(2t)^2 - (E - \epsilon)^2}}}. \quad (2.72)$$

Σημειώνουμε πως στην συγκεκριμένη εργασία δεν θα σχολιαστεί η πυκνότητα καταστάσεων των μορίων που εξετάζονται, καθώς αυτά αποτελούνται από λίγα άτομα και η  $g(E)$  θα εμφανίζεται απλώς σαν διακριτές γραμμές (άθροισμα δ-συναρτήσεων) κι όχι σαν συνεχής συνάρτηση.

---

## Κεφάλαιο 3

### Επίλυση απλών συστημάτων

#### 3.1 Γενική μέθοδος εύρεσης ιδιοενεργειών & ιδιοανυσμάτων

Για την εύρεση των βασικών παραμέτρων που περιγράφουν τη μεταβίβαση φορτίου, οφείλουμε να λύσουμε την εξίσωση (3.1):

$$Ec_n = \epsilon c_n + t(c_{n+1} + c_{n-1}). \quad (3.1)$$

Λαμβάνουμε τη γενική περίπτωση κουμουλενικής καρβύνης  $N$  ατόμων. Λόγω του θεωρήματος Bloch, είναι γνωστό πως οι συντελεστές  $c_n$  θα εμφανίζουν περιοδικότητα της μορφής [23], [22]:

$$c_n = ce^{in\phi}, \quad (3.2)$$

όπου  $c$  σταθερά. Ακόμη, εκτελώντας έναν πλήρη κύκλο, η κυματοσυνάρτηση οφείλει να παραμένει αμετάβλητη, δηλαδή:

$$c_{N+1} \equiv c_1 \Rightarrow ce^{i(N+1)\phi} = ce^{i\phi} \Rightarrow \phi = \frac{2\pi}{N}\nu, \quad (3.3)$$

όπου  $\nu \in \mathbb{Z}$ . Τέλος, αναζητούμε λύσεις εντός της πρώτης ζώνης Brillouin (1<sup>η</sup> ZB), δηλαδή  $-\pi/d < k \leq \pi/d$ , όπου  $d$  η απόσταση δύο διαδοχικών ατόμων ανθράκων και  $k$  το ψευδοκυματόνισμα. Γνωρίζοντας πως  $k = \frac{2\pi\nu}{Nd}$ , έχουμε:

$$-\frac{\pi}{d} < \frac{2\pi\nu}{Nd} \leq \frac{\pi}{d} \Rightarrow -\frac{N}{2} < \nu \leq \frac{N}{2}, \quad (3.4)$$

με  $\nu \in \mathbb{Z}$ . Ικανοποιώντας τις συνθήκες (3.2), (3.3) και (3.4) στην (3.1) προκύπτει [15]:

$$\begin{aligned} Ece^{in\phi} &= \epsilon ce^{in\phi} + tce^{i(n+1)\phi} + tce^{i(n-1)\phi} \Rightarrow \\ E &= \epsilon + t(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \Rightarrow \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\boxed{E = \epsilon + 2t \cos \phi}. \quad (3.6)$$

Θέτοντας, μάλιστα, την τιμή της επιτοπίου ενέργειας ίση με μηδέν,  $\epsilon = 0$ , προκύπτει:

$$\boxed{E = 2t \cos \phi}. \quad (3.7)$$

Τα ιδιοανύσματα θα είναι της μορφής [23]:

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{bmatrix} = c \begin{bmatrix} 1 \\ e^{i\phi} \\ e^{2i\phi} \\ \vdots \\ e^{i(N-2)\phi} \\ e^{i(N-1)\phi} \end{bmatrix}, \quad (3.8)$$

ενώ, από την κανονικοποίησή τους, υπολογίζεται ο συντελεστής  $c$ :

$$|\vec{v}|^2 = 1 \Rightarrow N \cdot c^2 = 1 \Rightarrow c = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (3.9)$$

Η τελική μορφή, λοιπόν, των ιδιοανυσμάτων είναι:

$$\vec{v} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{bmatrix} 1 \\ e^{i\phi} \\ e^{2i\phi} \\ \vdots \\ e^{i(N-2)\phi} \\ e^{i(N-1)\phi} \end{bmatrix}. \quad (3.10)$$

## 3.2 Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με $N=3$

Προς αποφυγή συγχύσεων, στο συγκεκριμένο κεφάλαιο το ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης θα συμβολίζεται ως  $t_{CC}$ .

### 3.2.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

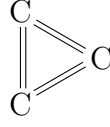
Η μοριακή κατάσταση για  $N = 3$  είναι:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^3 \sum_{i=1}^I c_{ni} |\phi_i^n\rangle, \quad (3.11)$$

όπου  $n$  το πλήθος των ατόμων και  $i$  τα τροχιακά ανά άτομο. Θέτοντας  $n = 1$  στην (3.1) έχουμε:

$$Ec_1 = \epsilon c_1 + t(c_2 + c_3), \quad (3.12)$$

όπου προφανώς ο δείκτης  $(n - 1)$  αναφέρεται στο τελευταίο άτομο, δηλαδή στο τρίτο. Παρακάτω παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση κουμουλενικής καρβύνης με τρία άτομα άνθρακα:



**Σχήμα 3.1** Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 3$  άτομα άνθρακα.

Από την ανισότητα (3.4) βρίσκουμε πως ο δείκτης  $\nu$  λαμβάνει τις τιμές  $\nu = -1, 0, 1$ . Επομένως οι δυνατές γωνίες από τη συνθήκη (3.3) είναι οι  $\phi = \frac{-2\pi}{3}, 0, \frac{2\pi}{3}$ . Προσδίδοντας στο πρώτο άτομο τον δείκτη  $\nu = 0$ , στο δεύτερο τον δείκτη  $\nu = 1$  και στο τρίτο τον δείκτη  $\nu = -1$ , υπολογίζουμε τις ιδιοενέργειες από την (3.7):

$$\begin{aligned} E_0 &= 2t_{CC}, \\ E_1 &= 2t_{CC} \cos \frac{2\pi}{3} = -t_{CC}, \\ E_{-1} &= 2t_{CC} \cos \left( -\frac{2\pi}{3} \right) = -t_{CC}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Παρατηρούμε ότι συναντάται ένας διπλός εκφυλισμός,  $E_1 = E_{-1}$ . Η μορφή των ιδιοανυσμάτων, από την (3.10), θα είναι:

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ e^{i\phi} \\ e^{2i\phi} \end{bmatrix}. \quad (3.14)$$

Για τις τρεις διαφορετικές τιμές του  $\phi$  που αντιστοιχούν στις τρεις ιδιοενέργειες λαμβάνουμε:

- Για την ιδιοτιμή  $E_0$ :

$$\vec{v}_0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (3.15)$$

- Για την ιδιοτιμή  $E_1$ :

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}. \quad (3.16)$$

- Για την ιδιοτιμή  $E_{-1}$ :

$$\vec{v}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}. \quad (3.17)$$

Επιθυμώντας τα ιδιοανύσματα να είναι ορισμένα πραγματικά και δεδομένου ότι υπάρχει διπλός εκφυλισμός, δημιουργούμε δύο καινούρια ιδιοανύσματα με γραμμικό συνδυασμό των  $\vec{v}_1$  και  $\vec{v}_{-1}$ :

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= \frac{\vec{v}_{-1} + \vec{v}_1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}, \\ \vec{v}'_{-1} &= \frac{i\vec{v}_{-1} - i\vec{v}_1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}.\end{aligned}\quad (3.18)$$

Με αντικατάσταση των τιμών της επιτοπίου ενέργειας και του ολοκληρώματος αλληλεπίδρασης, οι ιδιοενέργειες και τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα παρουσιάζονται παρακάτω:

- Για την  $E_0 = \epsilon + 2t_{CC} = -53.43$  eV :

$$\vec{v}_0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

- Για τις  $E_1 = E_{-1} = \epsilon - t_{CC} = 8.46$  eV:

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}, \quad \vec{v}'_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}.$$

### 3.2.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Από τη σχέση (2.43) έχουμε:

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ C_3(t) \end{bmatrix} = \sigma_1 \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-i2t_{CC}t/\hbar} + \sigma_2 \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{+it_{CC}t/\hbar} + \sigma_3 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{+it_{CC}t/\hbar}. \quad (3.19)$$

Θέτοντας τη συνθήκη της (2.38), οφείλουμε να επιλύσουμε ένα γραμμικό σύστημα  $3 \times 3$ :

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3}}\sigma_1 + \frac{2}{\sqrt{6}}\sigma_2 = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{3}}\sigma_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\sigma_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_3 = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}}\sigma_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\sigma_2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_3 = 0 \end{cases} \quad (3.20)$$

Εναλλακτικά, από τη σχέση (2.42) βρίσκουμε απευθείας τους συντελεστές  $\sigma$ :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} \\ \sqrt{2}/\sqrt{3} \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.21)$$

Άρα, σε μορφή πινάκων τα πλάτη πιθανότητας είναι:

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ C_3(t) \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-i2t_{cc}t/\hbar} + \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{+it_{cc}t/\hbar}. \quad (3.22)$$

Επομένως οι πιθανότητες είναι:

- $$C_1(t) = \frac{1}{3}e^{-i2t_{cc}t/\hbar} + \frac{2}{3}e^{it_{cc}t/\hbar} \Rightarrow |C_1(t)|^2 = \frac{5}{9} + \frac{4}{9}\cos\left(\frac{3t_{cc}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\langle |C_1(t)|^2 \rangle = \frac{5}{9}},$$

- $$C_2(t) = \frac{1}{3}e^{-i2t_{cc}t/\hbar} - \frac{1}{3}e^{it_{cc}t/\hbar} \Rightarrow |C_2(t)|^2 = \frac{2}{9} - \frac{2}{9}\cos\left(\frac{3t_{cc}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\langle |C_2(t)|^2 \rangle = \frac{2}{9}},$$

- $$C_3(t) = \frac{1}{3}e^{-i2t_{cc}t/\hbar} - \frac{1}{3}e^{it_{cc}t/\hbar} \Rightarrow |C_3(t)|^2 = \frac{2}{9} - \frac{2}{9}\cos\left(\frac{3t_{cc}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\langle |C_3(t)|^2 \rangle = \frac{2}{9}}.$$

Παρατηρείται πως η περίοδος ταλάντωσης του φορέα στο μόριο είναι μοναδική και ίση με  $T = \frac{\hbar}{3t_{cc}}$ .

### 3.3 Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με $N=4$

#### 3.3.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Η μοριακή κατάσταση για  $N = 4$  είναι:

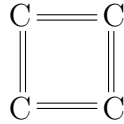
$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^4 \sum_{i=1}^I c_{ni} |\phi_i^n\rangle, \quad (3.23)$$

όπου  $n$  το πλήθος των ατόμων και  $i$  τα τροχιακά ανά άτομο. Θέτοντας  $n = 1$  στην (3.1) έχουμε:



$$Ec_1 = \epsilon c_1 + t(c_2 + c_4). \quad (3.24)$$

Παρακάτω παρατίθεται σχηματική αναπαράσταση κουμουλενικής καρβύνης με τέσσερα άτομα άνθρακα:



**Σχήμα 3.2** Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 4$  άτομα άνθρακα.

Εργαζόμενοι όπως στην περίπτωση του ατόμου με 3 άτομα άνθρακα, ο δείκτης  $\nu$  λαμβάνει τις τιμές  $\nu = -1, 0, 1, 2$  και οι γωνίες που αντιστοιχούν σε αυτές είναι οι  $\phi = -\frac{\pi}{2}, 0, \frac{\pi}{2}, \pi$ . Οι ιδιοενέργειες του προβλήματος, από τη σχέση (3.7) είναι οι:

$$\begin{aligned} E_0 &= 2t_{CC}, \\ E_1 &= 2t_{CC} \cos \frac{\pi}{2} = 0, \\ E_2 &= 2t_{CC} \cos \pi = -2t_{CC}, \\ E_{-1} &= 2t_{CC} \cos \left(-\frac{\pi}{2}\right) = 0. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Για τις τέσσερις διαφορετικές τιμές του  $\phi$  που αντιστοιχούν στις παραπάνω ιδιοενέργειες λαμβάνουμε:

- Για την ιδιοτιμή  $E_0$ :

$$\vec{v}_0 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (3.26)$$

- Για την ιδιοτιμή  $E_1$ :

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ i \\ -1 \\ -i \end{bmatrix}. \quad (3.27)$$

- Για την ιδιοτιμή  $E_2$ :

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}. \quad (3.28)$$

- Για την ιδιοτιμή  $E_{-1}$ :

$$\vec{v}_{-1} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \\ -1 \\ i \end{bmatrix}. \quad (3.29)$$

Επιθυμώντας τα ιδιοανύσματα να είναι ορισμένα πραγματικά και δεδομένου ότι υπάρχει διπλός εκφυλισμός, δημιουργούμε δύο καινούρια ιδιοανύσματα με γραμμικό συνδυασμό των  $\vec{v}_1$  και  $\vec{v}_{-1}$ :

$$\begin{aligned} \vec{v}_1 &= \frac{\vec{v}_1 + \vec{v}_{-1}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}, \\ \vec{v}'_{-1} &= \frac{i\vec{v}_{-1} - i\vec{v}_1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Επομένως, αντικαθιστώντας τις τιμές της επιτοπίου ενέργειας και του ολοκληρώματος αλληλεπίδρασης, οι ιδιοενέργειες και τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα είναι:

- Για την  $E_0 = \epsilon + 2t_{CC} = -53.43 \text{ eV}$  :

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

- Για την  $E_2 = \epsilon - 2t_{CC} = 29.09 \text{ eV}$  :

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

- Για τις εκφυλισμένες  $E_1 = E_{-1} = \epsilon = -12.17 \text{ eV}$ :

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \vec{v}'_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}.$$

### 3.3.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Ακολουθούμε τη συλλογιστική πορεία της ενότητας (3.2):

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ C_3(t) \\ C_4(t) \end{bmatrix} = \sigma_1 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-i2t_{CC}t/\hbar} + \sigma_2 \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{+i2t_{CC}t/\hbar} + \sigma_3 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} + \sigma_4 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}. \quad (3.31)$$

Από τη σχέση (2.42) βρίσκουμε απευθείας τους συντελεστές  $\sigma$ :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.32)$$

Άρα, σε μορφή πινάκων τα πλάτη πιθανότητας είναι:

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ C_3(t) \\ C_4(t) \end{bmatrix} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-i2t_{CC}t/\hbar} + \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{+i2t_{CC}t/\hbar} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.33)$$

Επομένως οι πιθανότητες είναι:

•

$$C_1(t) = \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) + \frac{1}{2} \Rightarrow |C_1(t)|^2 = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \cos^2\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) \Rightarrow$$

$$|C_1(t)|^2 = \frac{3}{8} + \frac{1}{8} \cos\left(\frac{4t_{CC}t}{\hbar}\right) + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\langle |C_1(t)|^2 \rangle = \frac{3}{8}},$$

•

$$C_2(t) = -\frac{i}{2} \sin\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) \Rightarrow |C_2(t)|^2 = \frac{1}{4} \sin^2\left(\frac{2t_{CC}t}{\hbar}\right) \Rightarrow$$

$$|C_2(t)|^2 = \frac{1}{8} - \frac{1}{8} \cos\left(\frac{4t_{CC}t}{\hbar}\right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\langle |C_2(t)|^2 \rangle = \frac{1}{8}},$$

•

$$C_3(t) = \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{1}{2} \Rightarrow |C_3(t)|^2 = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \cos^2\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$|C_3(t)|^2 = \frac{3}{8} + \frac{1}{8} \cos\left(\frac{4t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\langle |C_3(t)|^2 \rangle = \frac{3}{8}},$$

•

$$C_4(t) = \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow |C_4(t)|^2 = \frac{1}{4} \cos^2\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$|C_4(t)|^2 = \frac{1}{8} + \frac{1}{8} \cos\left(\frac{4t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\langle |C_4(t)|^2 \rangle = \frac{1}{8}}.$$

Παρατηρούμε δύο περιόδους ταλάντωσης. Το δεύτερο και το τέταρτο (τελευταίο) άτομο ταλαντώνονται με την ίδια περίοδο  $T_A = \frac{h}{4t_{CC}}$ . Το πρώτο και το τρίτο άτομο εμφανίζουν μια επιπλέον περίοδο, την  $T_B = \frac{h}{2t_{CC}}$ . Ωστόσο, επειδή ο λόγος των δύο περιόδων είναι ρητός, θα ταλαντώνονται με τη μεγαλύτερη περίοδο, δηλαδή την  $T_B$ .

### 3.4 Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με $N=6$

#### 3.4.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

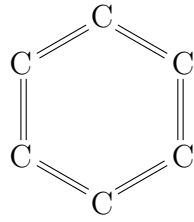
Η μοριακή κατάσταση κουμουλενικής καρβύνης με  $N = 6$  άτομα είναι:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^6 \sum_{i=1}^I c_{ni} |\phi_i^n\rangle, \quad (3.34)$$

όπου  $n$  το πλήθος των ατόμων και  $i$  τα τροχιακά ανά άτομο. Θέτοντας  $n = 1$  στην (3.1) έχουμε:

$$Ec_1 = \epsilon c_1 + t(c_2 + c_6). \quad (3.35)$$

Ακολουθώντας τη συλλογιστική πορεία των παραπάνω παραδειγμάτων, βρίσκουμε τις επιτρεπτές τιμές του  $\nu = -2, -1, 0, 1, 2, 3$  και της γωνίας  $\phi = \frac{-2\pi}{3}, \frac{-\pi}{3}, 0, \frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}, \pi$ . Οι ιδιοενέργειες που αντιστοιχούν στις γωνίες είναι οι:



Σχήμα 3.3 Κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 6$  άτομα άνθρακα.

$$\begin{aligned}
 E_0 &= 2t_{CC}, \\
 E_1 &= 2t_{CC} \cos \frac{\pi}{3} = t_{CC}, \\
 E_2 &= 2t_{CC} \cos \frac{2\pi}{3} = -t_{CC}, \\
 E_3 &= 2t_{CC} \cos \pi = -2t_{CC}, \\
 E_{-1} &= 2t_{CC} \cos \left(-\frac{\pi}{3}\right) = t_{CC}, \\
 E_{-2} &= 2t_{CC} \cos \left(-\frac{2\pi}{3}\right) = -t_{CC},
 \end{aligned} \tag{3.36}$$

ενώ τα ιδιοανύσματα:

- Για την ιδιοτιμή  $E_0$ :

$$\vec{v}_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \tag{3.37}$$

- Για την ιδιοτιμή  $E_1$ :

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -1 \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}. \tag{3.38}$$

- Για την ιδιοτιμή  $E_2$ :

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 1 \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}. \quad (3.39)$$

- Για την ιδιοτιμή  $E_3$ :

$$\vec{v}_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \end{bmatrix}. \quad (3.40)$$

- Για την ιδιοτιμή  $E_{-1}$ :

$$\vec{v}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -1 \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}. \quad (3.41)$$

- Για την ιδιοτιμή  $E_{-2}$ :

$$\vec{v}_{-2} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 1 \\ -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}. \quad (3.42)$$

Δημιουργούμε πραγματικά ιδιοανύσματα στις εκφυλισμένες στάθμες  $E_1, E_{-1}$  και  $E_2, E_{-2}$ :

$$\vec{v}_1 = \frac{\vec{v}_1 + \vec{v}_{-1}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ -1 \\ -2 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (3.43)$$

$$\vec{v}'_{-1} = \frac{i\vec{w}_{-1} - i\vec{v}'_1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}.$$

$$\vec{v}_2 = \frac{\vec{v}_2 + \vec{v}_{-2}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \\ 2 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}, \quad (3.44)$$

$$\vec{v}'_{-2} = \frac{i\vec{w}_{-2} - i\vec{v}'_2}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}.$$

Συνοψίζοντας, οι ιδιοενέργειες και τα πραγματικώς ορισμένα ιδιοανύσματά τους παρουσιάζονται παρακάτω:

- Για την  $E_0 = \epsilon + 2t_{CC} = -53.43 \text{ eV}$  :

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

- Για την  $E_3 = \epsilon - 2t_{CC} = 29.09 \text{ eV}$  :

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

- Για τις εκφυλισμένες  $E_1 = E_{-1} = \epsilon + t_{CC} = -32.8 \text{ eV}$ :

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ -1 \\ -2 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \vec{v}_{-1} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}.$$

- Για τις εκφυλισμένες  $E_2 = E_{-2} = \epsilon - t_{CC} = 8.46 \text{ eV}$ :

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \\ 2 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}, \quad \vec{v}_{-2} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}.$$

### 3.4.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Έχοντας υπολογίσει τις ιδιοενέργειες και τα ιδιοανύσματα, είμαστε σε θέση να βρούμε τις πιθανότητες μεταβίβασης. Η γενική μορφή αυτών φαίνεται παρακάτω:

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ C_3(t) \\ C_4(t) \\ C_5(t) \\ C_6(t) \end{bmatrix} = \frac{\sigma_1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-i2t_{CC}t/\hbar} + \frac{\sigma_2}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{+i2t_{CC}t/\hbar} + \frac{\sigma_3}{\sqrt{12}} \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ -1 \\ -2 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-it_{CC}t/\hbar} + \frac{\sigma_4}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{-it_{CC}t/\hbar} \\ + \frac{\sigma_5}{\sqrt{12}} \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \\ 2 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{+it_{CC}t/\hbar} + \frac{\sigma_6}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{+it_{CC}t/\hbar}.$$

(3.45)



Θέτοντας την αρχική συνθήκη της (2.38), μπορούμε να λύσουμε το γραμμικό σύστημα  $6 \times 6$  ή, από την εξίσωση (2.42), να υπολογίσουμε απευθείας τα  $\sigma$ :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} \\ 0 \\ 1/\sqrt{3} \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.46)$$

Επομένως, τα πλάτη πιθανοτήτων διαμορφώνονται ως εξής:

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ C_3(t) \\ C_4(t) \\ C_5(t) \\ C_6(t) \end{bmatrix} = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-i2t_{CC}t/\hbar} + \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{+i2t_{CC}t/\hbar} + \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ -1 \\ -2 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-it_{CC}t/\hbar} + \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \\ 2 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{+it_{CC}t/\hbar}. \quad (3.47)$$

Οι πιθανότητες μετάβασης σε κάθε άτομο είναι:

•

$$C_1(t) = \frac{1}{3} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{2}{3} \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} |C_1(t)|^2 &= \frac{1}{9} \cos^2\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{4}{9} \cos^2\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{4}{9} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \\ &= \frac{5}{18} + \frac{1}{18} \cos\left(\frac{4t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{2}{9} \cos\left(\frac{3t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{2}{9} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{2}{9} \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow \\ &\quad \boxed{\langle |C_1(t)|^2 \rangle = \frac{5}{18}}, \end{aligned}$$

•

$$C_2(t) = -\frac{i}{3} \sin\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{i}{3} \sin\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} |C_2(t)|^2 &= \frac{1}{9} \sin^2\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{1}{9} \sin^2\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{2}{9} \sin\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) \sin\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \\ &= \frac{1}{9} - \frac{1}{18} \cos\left(\frac{4t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{1}{9} \cos\left(\frac{3t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{1}{18} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{1}{9} \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow \\ &\quad \boxed{\langle |C_2(t)|^2 \rangle = \frac{1}{9}}, \end{aligned}$$

•

$$C_3(t) = \frac{1}{3} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{1}{3} \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} |C_3(t)|^2 &= \frac{1}{9} \cos^2\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{1}{9} \cos^2\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{2}{9} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \\ &= \frac{1}{9} + \frac{1}{18} \cos\left(\frac{4t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{1}{9} \cos\left(\frac{3t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{1}{18} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{1}{9} \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow \\ &\quad \boxed{\langle |C_3(t)|^2 \rangle = \frac{1}{9}}, \end{aligned}$$

•

$$C_4(t) = -\frac{i}{3} \sin\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{2i}{3} \sin\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} |C_4(t)|^2 &= \frac{1}{9} \sin^2\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{4}{9} \sin^2\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{4}{9} \sin\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) \sin\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \\ &= \frac{5}{18} - \frac{1}{18} \cos\left(\frac{4t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{2}{9} \cos\left(\frac{3t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{2}{9} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{2}{9} \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow \\ &\quad \boxed{\langle |C_4(t)|^2 \rangle = \frac{5}{18}}, \end{aligned}$$

•

$$C_5(t) = \frac{1}{3} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{1}{3} \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} |C_5(t)|^2 &= \frac{1}{9} \cos^2\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{1}{9} \cos^2\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{2}{9} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \\ &= \frac{1}{9} + \frac{1}{18} \cos\left(\frac{4t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{1}{9} \cos\left(\frac{3t_{CC}}{\hbar}t\right) + \frac{1}{18} \cos\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{1}{9} \cos\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow \\ &\quad \boxed{\langle |C_5(t)|^2 \rangle = \frac{1}{9}}, \end{aligned}$$

•

$$C_6(t) = -\frac{i}{3} \sin\left(\frac{2t_{CC}}{\hbar}t\right) - \frac{i}{3} \sin\left(\frac{t_{CC}}{\hbar}t\right) \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}
|C_6(t)|^2 &= \frac{1}{9} \sin^2 \left( \frac{2t_{CC}}{\hbar} t \right) + \frac{1}{9} \sin^2 \left( \frac{t_{CC}}{\hbar} t \right) + \frac{2}{9} \sin \left( \frac{2t_{CC}}{\hbar} t \right) \sin \left( \frac{t_{CC}}{\hbar} t \right) \\
&= \frac{1}{9} - \frac{1}{18} \cos \left( \frac{4t_{CC}}{\hbar} t \right) - \frac{1}{9} \cos \left( \frac{3t_{CC}}{\hbar} t \right) - \frac{1}{18} \cos \left( \frac{2t_{CC}}{\hbar} t \right) + \frac{1}{9} \cos \left( \frac{t_{CC}}{\hbar} t \right) \Rightarrow
\end{aligned}$$

$$\boxed{\langle |C_6(t)|^2 \rangle = \frac{1}{9}}.$$

Παρατηρούμε πως στην ταλάντωση των πιθανοτήτων συμμετέχουν τέσσερις περίοδοι, οι  $T_A = \frac{h}{t_{CC}}$ ,  $T_B = \frac{h}{2t_{CC}}$ ,  $T_C = \frac{h}{3t_{CC}}$  και  $T_D = \frac{h}{4t_{CC}}$ . Επειδή οι λόγοι των περιόδων είναι ρητοί αριθμοί, η  $T_A$  είναι και η περίοδος της ταλάντωσης.

### 3.5 Γενικές παρατηρήσεις από την επίλυση των ιδιοσυστημάτων

Από τις παραπάνω λύσεις είναι δυνατόν να εξαγάγουμε κάποια γενικότερα συμπεράσματα, τα οποία θα φανούν χρήσιμα και στην ανάλυση που ακολουθεί στο επόμενο κεφάλαιο. Καταρχάς, και στα τρία παραδείγματα των  $N = 3, 4, 6$  παρουσιάζονται διπλοί εκφυλισμοί, αποτέλεσμα της επιβολής κυκλικών περιοδικών συνθηκών. Ακόμη, παρατηρούμε πως, ενώ στα μόρια των  $N = 3, 6$  οι συχνότητες που συμμετέχουν στις ταλαντώσεις είναι οι ίδιες για όλα τα άτομα, στο μόριο των  $N = 4$  αυτές διαφοροποιούνται. Μάλιστα, το συχνοτικό περιεχόμενο του πρώτου και του τρίτου ατόμου (απέναντι) στην κυκλική καρβύνη με τα τέσσερα άτομα είναι το ίδιο. Η παρατήρηση αυτή ίσως μπορεί να γενικευθεί σε μόρια με αριθμό ατόμων πολλαπλάσιο του τέσσερα.

Σε αυτό το σημείο καλούμαστε να ελέγξουμε αν ευσταθεί η σχέση (2.50):

$$N = 3 \rightarrow \text{περιττός} \rightarrow \begin{cases} \psi = \frac{5}{9}, \\ \chi = \frac{2}{9}, \end{cases}$$

$$N = 4 \rightarrow \text{άρτιος} \rightarrow \begin{cases} \psi = \frac{3}{8}, \\ \chi = \frac{1}{8}, \end{cases}$$

$$N = 6 \rightarrow \text{άρτιος} \rightarrow \begin{cases} \psi = \frac{5}{18}, \\ \chi = \frac{1}{9}. \end{cases}$$

Συγκρίνοντας τα παραπάνω με αυτά που υπολογίσαμε αναλυτικά στις ενότητες (3.2), (3.3) και (3.4), παρατηρούμε πως είναι τα ίδια και επαληθεύουμε τις λύσεις μας.

Αναφέρουμε σε αυτό το σημείο πως όλες οι κινήσεις που εξετάστηκαν παραπάνω χαρακτηρίζονται περιοδικές, καθώς υπήρχε η δυνατότητα εύρεσης του ΕΚΠ μεταξύ των εμφανιζόμενων περιόδων. Σε διαφορετική περίπτωση, η κίνηση είναι απεριοδική και δεν μπορούμε να βρούμε κοινή περίοδο για την ταλάντωση της πιθανότητας.

---

## Κεφάλαιο 4

# Γραφική απεικόνιση αποτελεσμάτων & Σχολιασμός

### 4.1 Ενεργειακό Φάσμα

Ο πίνακας της Χαμιλτονιανής για γραμμική κουμουλενική καρβύνη είναι [17]:

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon & t & 0 & \dots & \dots & 0 \\ t & \epsilon & t & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & t & \epsilon & t \\ 0 & 0 & \dots & 0 & t & \epsilon \end{bmatrix}. \quad (4.1)$$

Επιβάλλοντας κυκλικές περιοδικές συνθήκες έτσι ώστε  $H_{1N} = H_{N1} = t \neq 0$ , ο πίνακας της Χαμιλτονιανής διαμορφώνεται ως εξής:

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon & t & 0 & \dots & 0 & t \\ t & \epsilon & t & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & t & \epsilon & t \\ t & 0 & \dots & 0 & t & \epsilon \end{bmatrix}, \quad (4.2)$$

καθώς το πρώτο με το τελευταίο άτομο είναι πλέον γειτονικά, επομένως καθίσταται δυνατή η μεταβίβαση του φορέα μεταξύ αυτών. Οι ιδιοενέργειες και οι συνιστώσες των ιδιοανυσμάτων δίνονται από τις εκφράσεις:

$$\lambda_k = \epsilon + 2t \cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right), \quad (4.3)$$

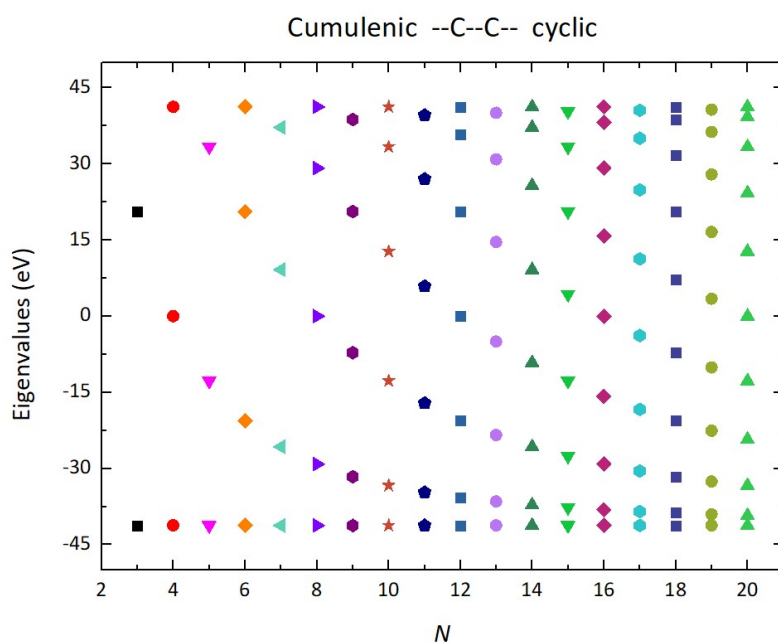
$$v_{\mu k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left(\frac{i\mu 2k\pi}{N}\right), \quad (4.4)$$

όπου  $k$  ο δείκτης της ιδιοτιμής/ιδιοανύσματος και  $\mu$  ο δείκτης της συνιστώσας του  $k$ -ιδιοανύσματος. Λόγω των περιοδικών συνθηκών το φαινόμενο εμφανίζει διπλούς εκφυλισμούς. Το πλήθος των διακριτών τιμών είναι [17]:

$$M = \frac{N+1}{2}, \quad \text{για } N \text{ περιττό,}$$

$$M = \frac{N+2}{2}, \quad \text{για } N \text{ άρτιο.}$$
(4.5)

Η μορφή του ενεργειακού φάσματος φαίνεται παρακάτω:



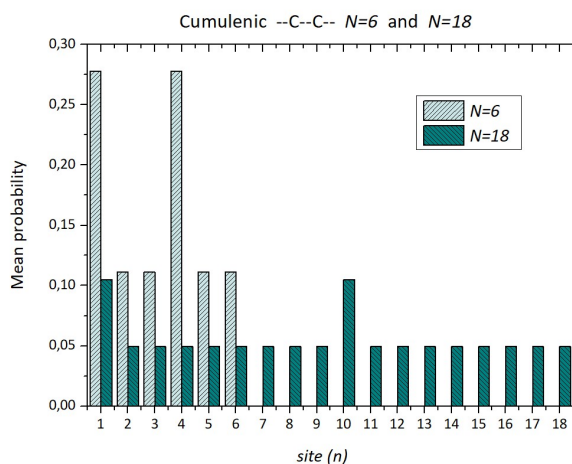
Σχήμα 4.1 Ενεργειακό φάσμα κυκλικών καρβυνών μεγέθους  $N = 3 - N = 20$ .

Από το γράφημα (4.1) επιβεβαιώνεται τόσο η εμφάνιση των διπλών εκφυλισμών, όσο και η σχέση (4.5), από την οποία μπορεί να υπολογιστεί το πλήθος τους. Υπενθυμίζουμε πως για την εύρεση των ιδιοτιμών έχει ληφθεί  $\epsilon = 0$ . Αν θέταμε την τιμή που έχει υπολογιστεί στη σχέση (2.10), το φάσμα θα παρουσίαζε μετατόπιση κατά το απόλυτο  $\epsilon$  προς τα κάτω.

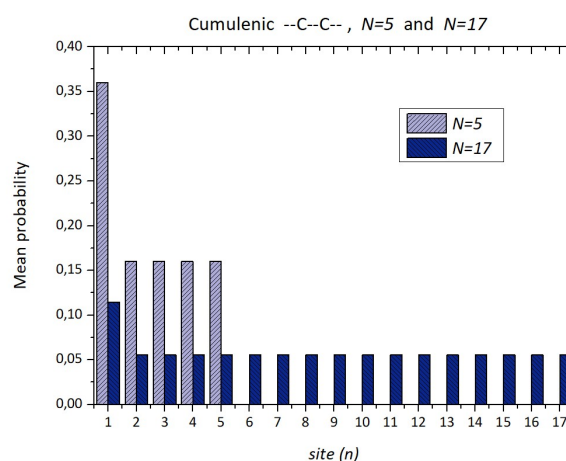
Παρατηρούμε πως για άρτιο αριθμό ατόμων, το ιδιοφάσμα είναι συμμετρικό ως προς το μηδέν. Το αποτέλεσμα αυτό προκύπτει από τις επιτρεπτές τιμές της μεταβλητής  $\nu$  και των γωνιών  $\phi$  στις σχέσεις (3.3), (3.4). Όσον αφορά τα περιττά  $N$ , οι μέγιστες τιμές τους εμφανίζουν ανοδική πορεία, προσεγγίζοντας τις μέγιστες τιμές των άρτιων, καθώς, όσο αυξάνεται το  $N$ , η μέγιστη γωνία  $\phi$  προσεγγίζει την τιμή  $\pi$ . Οι ελάχιστες τιμές ιδιοενέργειας όλων των καρβυνών είναι ίσες, ενώ η φαινομενική ανοδική πορεία που εμφανίζουν, πιθανώς οφείλεται σε υπολογιστικές αδυναμίες (διαφορές τάξεως  $O(10^{-14})$ ).

## 4.2 Μέσες χρονικά πιθανότητες

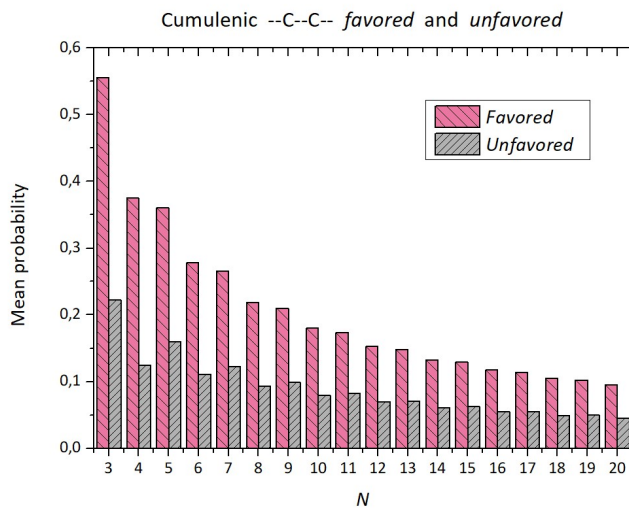
Παρακάτω φαίνονται τρία γραφήματα της μέσης χρονικά πιθανότητας εξεταζόμενης κάθε φορά υπό διαφορετικό πρίσμα:



(i) Μέσες πιθανότητες σε κάθε άτομο για κυκλικές καρβύνες με άρτιο αριθμό ατόμων, για  $N = 6$  και  $N = 18$ .



(ii) Μέσες πιθανότητες σε κάθε άτομο για κυκλικές καρβύνες με περιττό αριθμό ατόμων, για  $N = 5$  και  $N = 17$ .



(iii) Μέσες πιθανότητες προτιμητέων και μη προτιμητέων ατόμων για κυκλικές καρβύνες μεγέθους  $N = 3 - N = 20$ .

**Σχήμα 4.2** Γραφική αναπαράσταση των μέσων χρονικά πιθανοτήτων για (i) άρτιο, (ii) περιττό αριθμό ατόμων και (iii) προτιμητέα και μη προτιμητέα άτομα, κυκλικών κουμουλενικών καρβυνών.

Όπως είχαμε αναφέρει και στην ενότητα (2.4), για άρτιο πλήθος ατόμων, αναμένουμε να υπάρχουν δύο προτιμητέα άτομα, το πρώτο όπου τοποθετείται ο φορέας αρχικά και το απέναντί του, ενώ όλα τα υπόλοιπα είναι μη προτιμητέα. Αντίθετα, στις καρβύνες με περιττό αριθμό ατόμων, όλα τα άτομα είναι μη προτιμητέα εκτός από το πρώτο. Όσον αφορά τις τιμές των προτιμητέων και μη

προτιμητέων είναι εύκολο να διαπιστωθεί πως τηρούν τις σχέσεις (2.50) και, μάλιστα, από αυτές μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα ότι φθίνουν δημιουργώντας μια υπερβολή ( $\sim 1/N$ ). Στο τρίτο γράφημα του σχήματος (4.2) παρατηρούμε πως οι προτιμητέοι ανά δύο λαμβάνουν κοντινές τιμές, ενώ, όσο μεγαλώνει το μέγεθος της καρβύνης, αυτές είναι περίπου ίσες, σε αντίθεση με τους μη προτιμητέους, όπου οι τιμές διαφέρουν έως ότου μεγαλώσει αρκετά το  $N$ . Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις που έχουμε εξαγάγει στην (2.50) και θέτοντας τον αριθμό των περιπτών ατόμων,  $N_o$ , ως τον αριθμό των άρτιων,  $N_e$ , συν τη μονάδα, μπορούμε να πούμε:

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{\psi_e}{\psi_o} = \frac{2(N_e - 1) N_o^2}{(2N_o - 1) N_e^2} = \frac{2(N_e^2 - 1) (N_e + 1)}{N_e^2 (2N_e + 1)} \\ X &= \frac{\chi_e}{\chi_o} = \frac{(N_e - 2) N_o^2}{(N_o - 1) N_e^2} = \frac{(N_e - 2) (N_e + 1)^2}{N_e^3}\end{aligned}\tag{4.6}$$

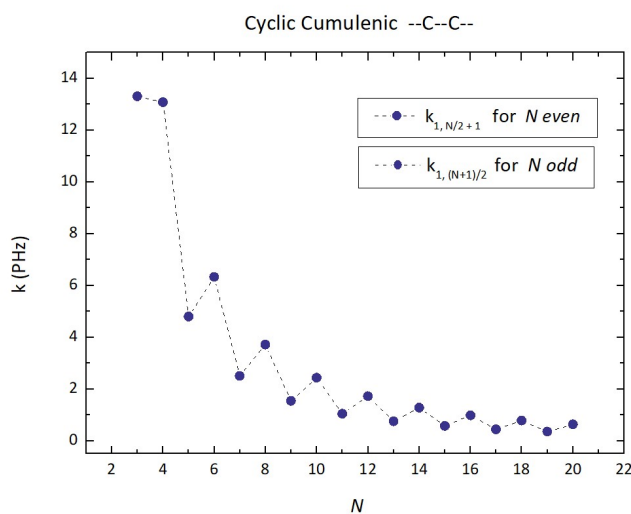
Πράγματι για μικρά  $N_e$  το  $\Psi$  έχει τιμή λίγο μεγαλύτερη της μονάδας, ενώ το  $X$  λίγο μικρότερη. Ωστόσο, καθώς το  $N_e$  αυξάνεται οι τιμές προσεγγίζουν τη μονάδα.

### 4.3 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης

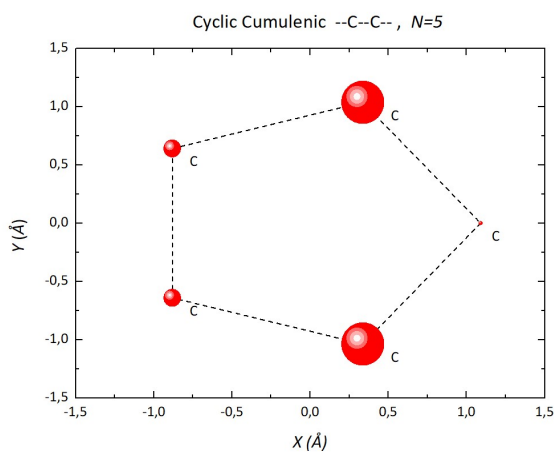
Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα (2.4), μελετάμε τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβίβασης του φορέα από το πρώτο άτομο στο απέναντί του. Στο γράφημα (4.3) (i) φαίνεται η μορφή που λαμβάνει για διαφορετικού μεγέθους καρβύνες. Ένα λογικό συμπέρασμα που είναι δυνατόν να εξαχθεί από τις τιμές, το οποίο αναμενόταν ούτως ή άλλως, είναι ότι εμφανίζεται άνοδος των τιμών στα άρτια πλήθη ατόμων, καθώς ο απέναντι σε αυτά είναι προτιμητέος και η πιθανότητα να βρεθεί εκεί ο φορέας είναι μεγαλύτερη από ό,τι στα υπόλοιπα.

Για την απόκτηση καλύτερης διαίσθησης και κατανόησης του φαινομένου, έχουν προστεθεί δύο σχήματα, όπου απεικονίζεται η γεωμετρία κυκλικών καρβυνών με  $N = 5, 6$ . Το μέγεθος των σφαιρών δηλώνει την τιμή του μεγέθους  $k$  για μεταβίβαση του φορέα στο εκάστοτε άτομο. Αρχικώς, ο φορέας τοποθετείται δεξιά. Οι μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται στους πρώτους γείτονες αυτού, δηλαδή το δεύτερο και το τελευταίο άτομο, αφού η απόσταση που οφείλει να διανύσει ο φορέας σε αυτά είναι η μικρότερη δυνατή. Όπως, όμως, σχολιάσαμε ήδη, η τιμή του  $k$ , δεν εξαρτάται μόνο από τις θέσεις των ατόμων στον χώρο, αλλά και από τη μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ένα από αυτά. Στις καρβύνες με άρτιο πλήθος ατόμων, λόγω της ύπαρξης ενός ακόμη προτιμητέου, η τιμή του ρυθμού αυξάνεται στον απέναντι σε σχέση με εκείνες των γειτονικών του, όπως φαίνεται και στο γράφημα (iii). Συνοψίζοντας, εμφανίζεται μια συμμετρία του ρυθμού μεταβίβασης ως προς το x-z επίπεδο, αν υποθέσουμε ότι το μόριο κείται επί του x-y επιπέδου.

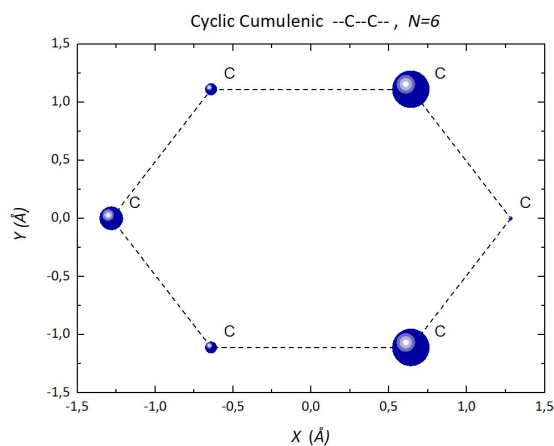




- (i) Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης του φορέα από το πρώτο άτομο στο απέναντί του, για κυκλικές καρβύνες μεγέθους  $N = 3 - N = 20$ .



- (ii) Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας κυκλικής καρβύνης με  $N = 5$  και της τιμής του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης (κόκκινες σφαίρες) σε καθένα από τα άτομά της.

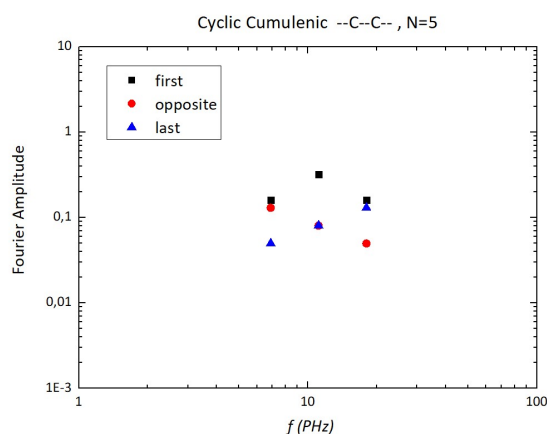


- (iii) Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας κυκλικής καρβύνης με  $N = 6$  και της τιμής του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης (μπλε σφαίρες) σε καθένα από τα άτομά της.

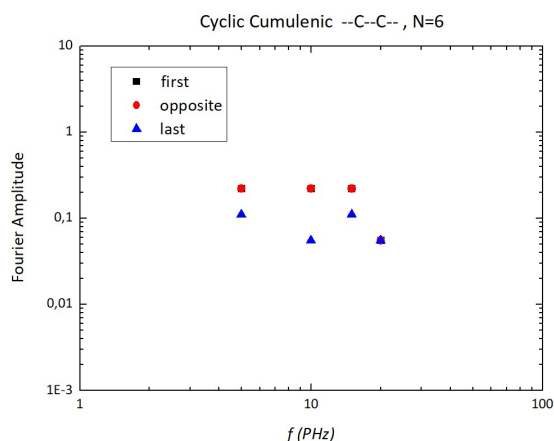
**Σχήμα 4.3** Γραφική και σχηματική αναπαράσταση των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβίβασης του φορέα για κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες.

## 4.4 Συχνотικό Περιεχόμενο

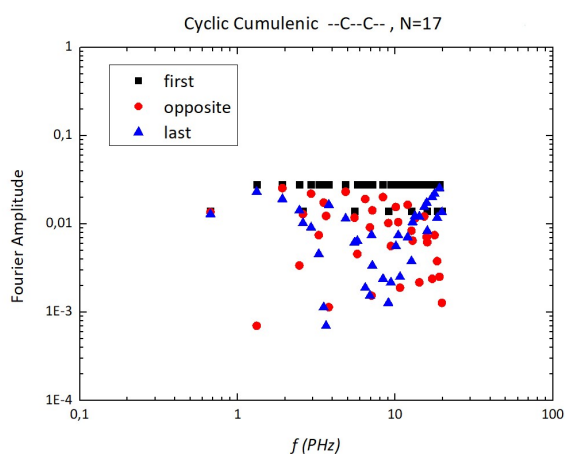
Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier κυκλικών καρβυνών με άρτιο και περιττό πλήθος ατόμων άνθρακα. Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται πως το πρώτο άτομο, όντας προτιμητέο, εμφανίζει μεγαλύτερα πλάτη από τα υπόλοιπα. Στην περίπτωση βέβαια των άρτιων καρβυνών, το φάσμα του πρώτου και του απέναντι ταυτίζονται. Από τα γραφήματα εξάγουμε πως το συχνотικό περιεχόμενο του φαινομένου κυμαίνεται στα 0.65-10 PHz, δηλαδή στο Κοντινό Υπεριώδες (Near Ultraviolet, NUV) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Σημειώνεται, ακόμη, πως σαν τελευταίος στα παρακάτω γραφήματα ορίζεται ο προηγούμενος του πρώτου, δηλαδή ο προηγούμενος αυτού όπου τοποθετείται αρχικά ο φορέας (ο όρος αυτός χρησιμοποιείται καταχρηστικά, καθώς στις κυκλικές καρβύνες δεν υφίσταται η έννοια του τελευταίου όπως ορίζεται στις γραμμικές καρβύνες).



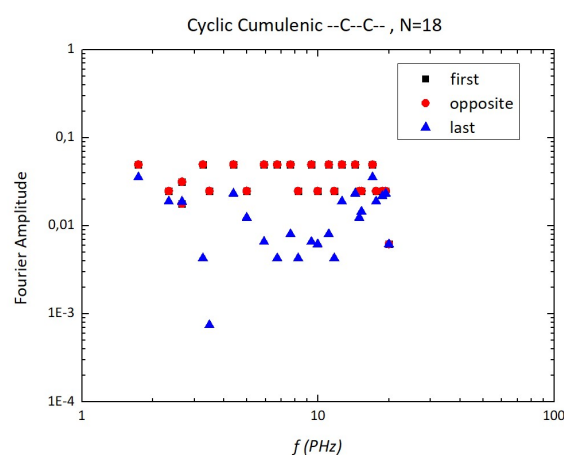
(i) Φάσμα Fourier για κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 5$ .



(ii) Φάσμα Fourier για κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 6$ .



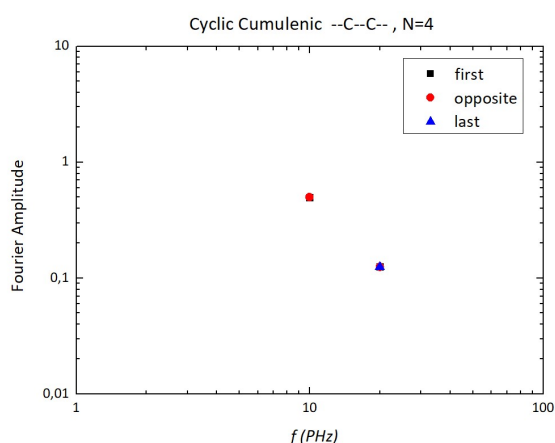
(iii) Φάσμα Fourier για κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 17$ .



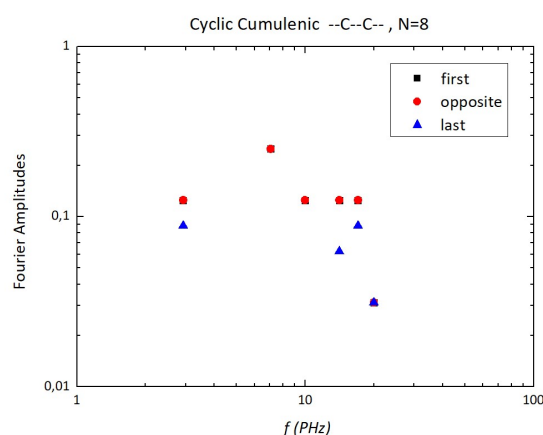
(iv) Φάσμα Fourier για κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 18$ .

Σχήμα 4.4 Γραφική απεικόνιση των φασμάτων Fourier για άρτιες και περιττές κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες.

Σε αυτό το σημείο μπορεί να γίνει μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση σχετικά με εκείνα τα μόρια που φέρουν αριθμό ατόμων πολλαπλάσιο του τέσσερα. Αντιλαμβανόμαστε πως το φάσμα του πρώτου και του απέναντι περιλαμβάνει συχνότητες, οι οποίες λείπουν από αυτό του τελευταίου. Δηλαδή στις καρβύνες με πλήθος ατόμων πολλαπλάσιο του τέσσερα, το συχνοτικό περιεχόμενο των προτιμητέων ατόμων είναι πιο ευρύ σε σχέση με αυτό των μη προτιμητέων, πράγμα που θα επηρεάζει και οποιοδήποτε μέγεθος εξαρτάται από αυτά (πχ. WMF και TWMF).

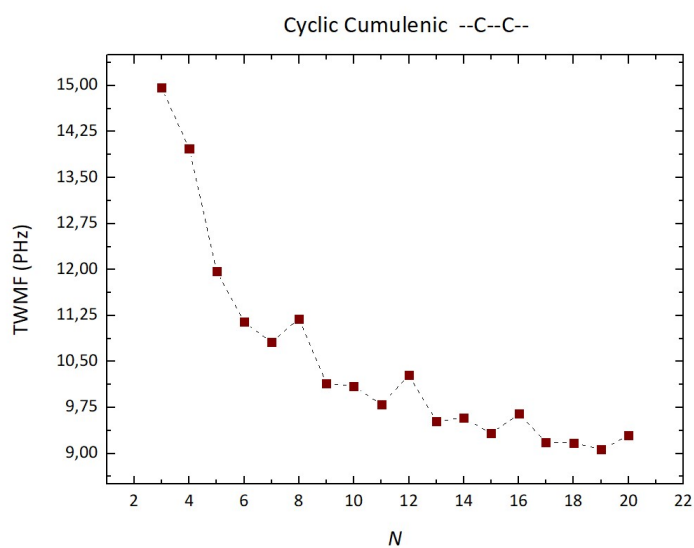


(i) Φάσμα *Fourier* για κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 4$ .

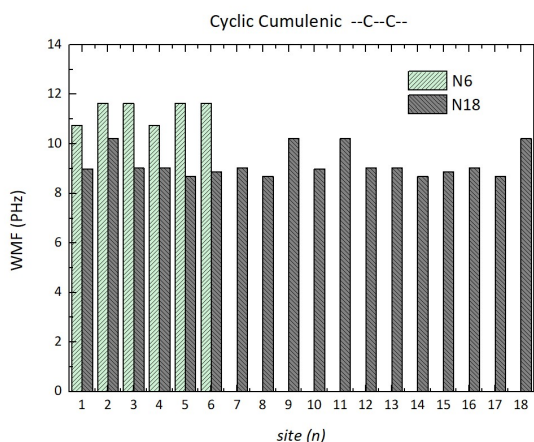


(ii) Φάσμα *Fourier* για κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 8$ .

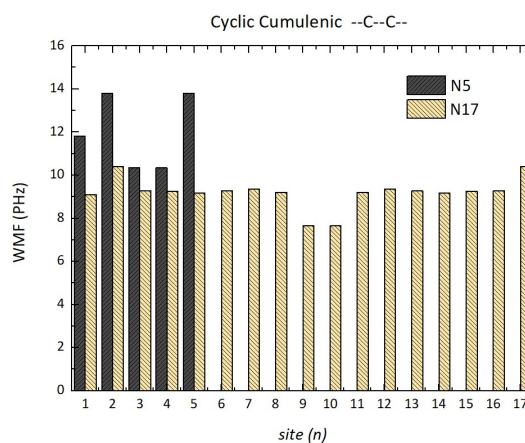
Σχήμα 4.5 Γραφική απεικόνιση των φασμάτων *Fourier* για άρτιες κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες με πλήθος ατόμων πολλαπλάσιο του τέσσερα.



(i) Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (*TWMF*) για κυκλικές καρβύνες μεγέθους  $N = 3 - N = 20$ .



(ii) Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (WMF) για άρτιο πλήθος ατόμων κυκλικών καρβυνών,  $N = 6$  και  $N = 18$ .



(iii) Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (WMF) για περιττό πλήθος ατόμων κυκλικών καρβυνών,  $N = 5$  και  $N = 17$ .

**Σχήμα 4.6** Γραφική απεικόνιση  $TWMF$  και  $WMF$  κυκλικών κουμουλενικών καρβυνών.

Παραπάνω παρουσιάζεται ένα γράφημα της Ολικής Σταθμισμένης Μέσης Συχνότητας. Οι τιμές έχουν φθίνουσα πορεία, με άνοδο σε καρβύνες με άρτιο πλήθος ατόμων, η οποία είναι εμφανώς μεγαλύτερη σε καρβύνες με πλήθος ατόμων πολλαπλάσιων του τέσσερα. Ξεκινώντας από την τιμή των 15 PHz, μπορεί να ειπωθεί με επιφύλαξη πως η φθίνουσα καμπύλη φαίνεται να τείνει στην τιμή των 9 PHz, τουλάχιστον για το δεδομένο μέγεθος καρβυνών, που εξετάζουμε στην παρούσα εργασία.

Όσον αφορά τα γραφήματα της Σταθμισμένης Μέσης Συχνότητας, τα αποτελέσματα παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Η σχέση που δίνει τον απέναντι του πρώτου σε καρβύνες με περιττό πλήθος ατόμων είναι:

$$\text{απέναντι} = \frac{N+1}{2} \quad \text{ή} \quad \frac{N+3}{2}, \quad (4.7)$$

δηλαδή λόγω της χαρακτηριστικής συμμετρίας των πολυγώνων με περιττό αριθμό κορυφών, οι απέναντι είναι δύο (εμείς κατά σύμβαση μιλάμε πάντα για τον πρώτο εξ αυτών). Απομακρυνόμενοι από αυτούς τους δύο με ίδιο βήμα (δηλαδή μιλώντας για την καρβύνη με τα 5 άτομα, οι απέναντι είναι ο 3 και ο 4, άρα, αν απομακρυνθούμε με ένα βήμα, θα βρεθούμε στον 2 και στον 5), οι WMF είναι οι ίδιες. Με άλλα λόγια, το μόριο είναι συμμετρικό ως προς ένα υποθετικό κέντρο στο ήμισυ της απόστασης των δύο απέναντι (φυσικά δεν εννοούμε γεωμετρικά, αλλά ως προς το γράφημα που έχει σχεδιαστεί παραπάνω). Κάτι τέτοιο επιβεβαιώνεται και από την καρβύνη με  $N = 17$ , γνωρίζοντας πως οι απέναντι είναι οι 9 και 10. Προκύπτει, λοιπόν, πως, εξαιρώντας το πρώτο άτομο, όπου εκεί τοποθετείται αρχικά ο φορέας, οι τιμές εμφανίζουν παλινδρομικότητα.

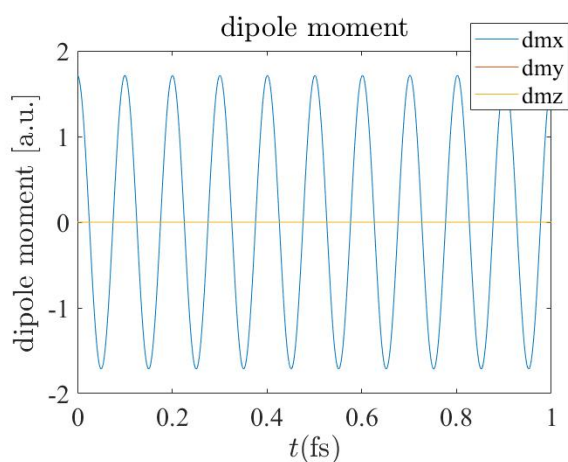
Όσον αφορά τις άρτιες καρβύνες, τα συμπεράσματα διαφέρουν. Αναλύοντας τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει, είναι δυνατό να βρεθεί μια ομάδα τιμών των WMF με εύρος από το πρώτο άτομο έως ένα άτομο πριν τον απέναντι, η οποία επαναλαμβάνεται αυτούσια για το υπόλοιπο μόριο. Επεξηγώντας την παραπάνω πρόταση, στην περίπτωση της καρβύνης με 18 άτομα άνθρακα, η WMF του πρώτου ατόμου είναι η ίδια με του δέκατου, του δεύτερου με του ενδέκατου κλπ. Η πρόταση

αυτή μπορεί εύκολα να επιβεβαιωθεί και από το σχετικό γράφημα για την κυκλική καρβύνη με 6 άτομα άνθρακα. Προκύπτει, λοιπόν, το συμπέρασμα πως οι δύο διαδρομές, δηλαδή από τον πρώτο μέχρι ένα άτομο πριν τον απέναντι κι από τον απέναντι μέχρι τον τελευταίο, μάλλον είναι ίδιες.

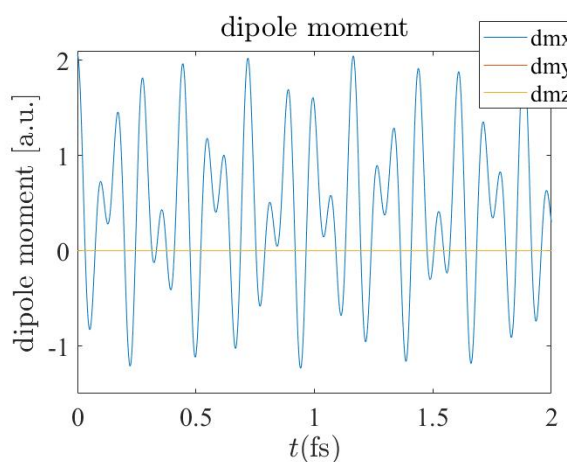
Και στις δύο περιπτώσεις (άρτιο και περιττό πλήθος ατόμων) παρατηρείται μείωση των τιμών των WMF καθώς αυξάνεται το μέγεθος της καρβύνης.

## 4.5 Διπολική Ροπή

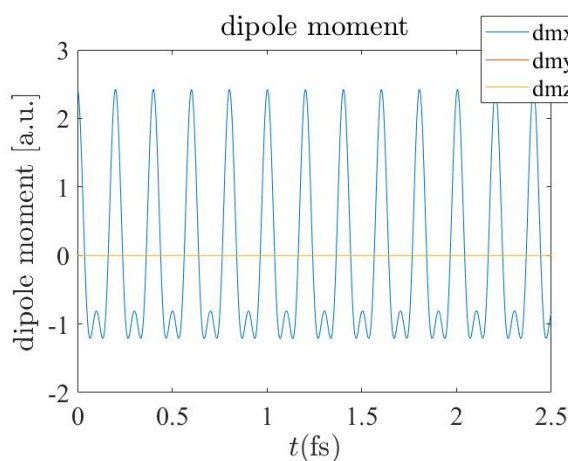
Στα παρακάτω γραφήματα παρατίθενται η ταλάντωση της διπολικής ροπής για τρεις κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες, καθώς και το φάσμα Fourier της διπολικής ροπής για τέσσερις καρβύνες.



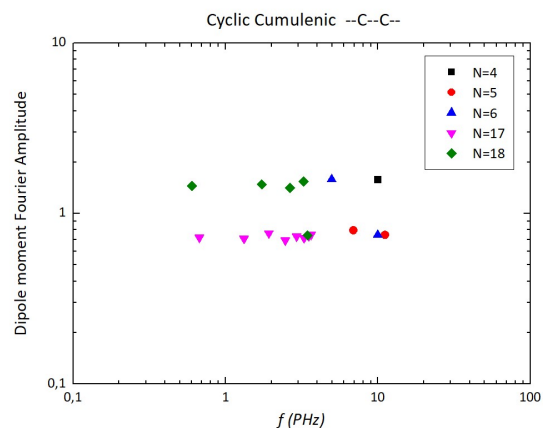
(i) Ταλάντωση της διπολικής ροπής σε κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 4$ .



(ii) Ταλάντωση της διπολικής ροπής σε κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 5$ .



(iii) Ταλάντωση της διπολικής ροπής σε κυκλική κουμουλενική καρβύνη με  $N = 6$ .



(iv) Φάσμα Fourier της διπολικής ροπής για κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες με  $N = 5, 6, 17, 18$ .

**Σχήμα 4.7** Γραφική απεικόνιση της ταλάντωσης της διπολικής ροπής και του φάσματος Fourier για άρτιες και περιττές κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες.

Η ταλάντωση της διπολικής ροπής στους άξονες  $y$  και  $z$  είναι μηδενική, καθώς οι κυκλικές καρβύνες είναι συμμετρικές ως προς τα επίπεδα  $x-z$  και  $x-y$ , ακόμη και μετά την εμφάνιση του φορέα. Κάτι τέτοιο δεν ισχύει για το επίπεδο  $y-z$  και, επομένως, η ταλάντωση στον  $x$ -άξονα δεν μπορεί να είναι μηδενική. Οι περιττές καρβύνες, εκ των πραγμάτων, δεν κατέχουν κάποια συμμετρία ως προς το συγκεκριμένο επίπεδο, ενώ οι άρτιες παύουν να είναι συμμετρικές μετά την εισαγωγή του ηλεκτρονίου ή της οπής. Επομένως, η εμφάνιση της ταλάντωσης της  $dm_x$  στο γράφημα είναι δικαιολογημένη. Αυτή μπορεί να αποτελεί απλή κίνηση (πχ. για την καρβύνη με  $N = 4$ ) ή σύνθετη κίνηση (πχ. καρβύνες με  $N = 5$ ,  $N = 6$ ).

Ακόμη, φαίνεται πως το συχνотικό περιεχόμενο της διπολικής ροπής είναι πιο περιορισμένο από εκείνο της ταλάντωσης των πιθανοτήτων. Για παράδειγμα, στην καρβύνη με  $N = 5$ , στο φάσμα Fourier εμφανίζονται τρεις συχνότητες στην ταλάντωση των απεικονιζόμενων ατόμων, ενώ στη διπολική ροπή δύο. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αυτό έχει να κάνει με τη μορφολογία της εκάστοτε καρβύνης, αλλά και τις πιθανότητες συνυπολογισμένες για ολόκληρο το μόριο, σύμφωνα με τη σχέση (2.57). Δηλαδή, στο συγκεκριμένο παράδειγμα, η μεγαλύτερη συχνότητα δεν εμφανίζεται στο φάσμα της διπολικής ροπής, διότι τα πλάτη Fourier της υπό συζήτηση συχνότητας, συνδυασμένα με τις θέσεις στον άξονα  $x$  που κατέχουν τα άτομα, αναιρούνται μεταξύ τους, προσδίδοντας μηδενικό πλάτος.

---

## Κεφάλαιο 5

### Σύνοψη

Μελετήσαμε κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες, δηλαδή, πιθανά μόρια αποτελούμενα μόνο από  $N$  ισαπέχοντα άτομα άνθρακα. Υπολογίσαμε τα ολοκληρώματα αλληλεπίδρασης από τους τύπους του Harrison. Εκτιμήσαμε τις επιτόπιες ενέργειες λαμβάνοντας υπ' όψιν όλα τα συμμετέχοντα στο φαινόμενο τροχιακά των ατόμων. Από την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger καταλήξαμε σε ένα  $N \times N$  πρόβλημα ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων για τον υπολογισμό του ενεργειακού ιδιοφάσματος. Από την χρονοεξαρτημένη εξίσωση Schrödinger καταλήξαμε σε ένα  $N \times N$  σύστημα διαφορικών εξισώσεων, το οποίο επιλύεται με τη μέθοδο ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων, ώστε να υπολογίσουμε τη μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε καθένα από τα άτομα του μορίου.

Χρησιμοποιήσαμε ένα Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης, το οποίο επιτρέπει την αλληλεπίδραση του φορέα (ηλεκτρονίου ή οπής) αποκλειστικά με γειτονικά άτομα. Υπολογίσαμε τα ιδιοφάσματα και την πυκνότητα καταστάσεων. Εκτός από τη στιγμιαία πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε θέση, υπολογίσαμε τη μέση χρονικά πιθανότητα και σχολιάσαμε τις τιμές της για προτιμητέα και μη προτιμητέα άτομα. Ακόμα, περιγράψαμε την ταλάντωση της διπολικής ροπής του μορίου, τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβίβασης του φορέα από το άτομο όπου τοποθετείται αρχικά σε άλλα άτομα, το συχνοτικό περιεχόμενο της ταλάντωσης της πιθανότητας, τόσο με χρήση αναλυτικής σχέσης, όσο και υπολογιστικά με αλγόριθμο. Επίσης, περιγράψαμε το συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής ροπής.

Ακολούθησε η αναλυτική επίλυση τριών απλών ιδιοσυστημάτων καρβυνών με  $N = 3, 4, 6$ .

Τέλος, παραθέσαμε τα σχετικά με τα εξετασθέντα μεγέθη γραφήματα, δηλαδή τα αποτελέσματά μας. Από το γράφημα του ενεργειακού φάσματος έγιναν φανεροί οι διπλοί εκφυλισμοί, τους οποίους εμφανίζουν τα υπό εξέταση μόρια, ενώ από τα γραφήματα των μέσων πιθανοτήτων επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη προτιμητέων και μη προτιμητέων ατόμων στις κυκλικές κουμουλενικές καρβύνες, καθώς και καταμετρήθηκε το πλήθος τους. Στα γραφήματα των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβίβασης του φορέα παρατηρήθηκαν φθίνουσες τιμές με την αύξηση του αριθμού  $N$  των ατόμων στο μόριο. Με την σχηματική αναπαράστασή των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβίβασης σε δύο μικρές καρβύνες καταφέραμε να τους αντιληφθούμε διαισθητικά. Από το συχνοτικό περιεχόμενο της ταλάντωσης του πρώτου, του απέναντι και του τελευταίου ατόμου διαπιστώσαμε σχετικές διαφοροποιήσεις, ενώ από τις Σταθμισμένες Μέσες Συχνότητες διακρίναμε κάποια μοτίβα, τα οποία παρουσιάζονται σε άρτιο και σε περιττό πλήθος ατόμων στο μόριο. Τέλος, από την ταλάντωση της διπολικής ροπής και την εξαγωγή του συχνοτικού περιεχομένου της αποκτήσαμε μια εικόνα για την συνολική

ταλάντωση φορτίου στο μόριο.



---

# Βιβλιογραφία

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [2] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [3] 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.
- [4] A. Hirsch. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, 9:868–871, 2010.
- [5] F. Banhart. Chains of carbon atoms: A vision or a new nanomaterial? *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6:559–569, 2015.
- [6] K. D. Sattler. *Carbon Nanomaterials Sourcebook: Nanoparticles, Nanocapsules, Nanofibers, Nanoporous Structures and Nanocomposites*, volume 2. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016.
- [7] K. Lambropoulos, A. M. Alvertis, A. Morphis, and C. Simserides. Cyclo[18]carbon including zero-point motion: ground state, first singlet and triplet excitations, and hole transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24:7779–7787, 2022.
- [8] K. Lambropoulos and C. Simserides. Electronic structure and charge transport properties of atomic carbon wires. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:26890–26897, 2017.
- [9] C. Simserides, A. Morphis, and K. Lambropoulos. Hole transfer in cumulenic and polyynic carbynes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124:12834–12849, 2020.
- [10] C. Simserides, A. Morphis, and K. Lambropoulos. Hole transfer in open carbynes. *Materials*, 13:3979, 2020.
- [11] W. A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids: The physics of the chemical bond*. Dover Publications, New York, 1989.
- [12] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [13] H. B. Gray. *Electrons and Chemical Bonding*. Benjamin, 1964.

- [14] M. Mantela, C. Simserides, and R. Di Felice. LCAO electronic structure of nucleic acid bases and other heterocycles and transfer integrals in B-DNA, including structural variability. *Materials*, 14, 2021.
- [15] Κ. Σιμσερίδης. Δισταθμικό σύστημα από δύο μονοσταθμικά συστήματα, Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος «Νανοδομές και Βιοϋλικά», Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2020.
- [16] Κ. Λαμπρόπουλος. Μεταφορά φορτίου σε περιοδικά τμήματα DNA: Περιγραφή Ισχυρής Δέσμησης σε επίπεδο ζευγών βάσεων και σε επίπεδο βάσεων, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
- [17] 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.
- [18] K Lambropoulos, M Chatzieftheriou, A Morphis, K Kaklamanis, R Lopp, M Theodorakou, M Tassi, and C Simserides. Electronic structure and carrier transfer in B-DNA monomer polymers and dimer polymers: Stationary and time-dependent aspects of a wire model versus an extended ladder model. *Physical Review E*, 94(6):062403, 2016.
- [19] 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.
- [20] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77: The art of scientific computing*, volume 1. Press Syndicate of the University of Cambridge, 2 edition, 1997.
- [21] P. Cuff. *ELE 201: Information Signals, Course notes, Princeton University*, 2017.
- [22] Π. Μπίλια. Ιδιοφάσμα και πυκνότητα καταστάσεων πολυμερών: Σύγκριση αναλυτικών αποτελεσμάτων και αποτελεσμάτων Matlab, Εργασία στο μάθημα «Νανοδομές και Βιοϋλικά», Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2020.
- [23] Θ. Αδαμαντόπουλος. Μεταβίβαση φορτίου σε καρβύνες: Περιγραφή Ισχυρής Δέσμησης, Πτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2018.