

Τίτλος

Ηλεκτρονική δομή και χωροχρονική εξέλιξη οξειδώσεως σε μακρές πολυύνες και δικυανοπολυύνες
Electronic structure and spatiotemporal evolution of oxidation in polyynes and dicyanopolyynes

Περίληψη

Η διπλωματική αυτή εργασία αφορά τη συνέχιση και επέκταση της εργασίας:

[Electronic structure, absorption spectra and oxidation dynamics in polyynes and dicyanopolyynes, L. Chalkopiadis, K. Lambropoulos, C. Simserides, Physical Chemistry Chemical Physics \(2024\)](#)

όπου μελετώνται τα αρχικά μέλη των ομολόγων αυτών σειρών, μήκους της τάξεως του nm.

Η περίληψη του άρθρου είναι η εξής:

The advent of femtosecond to attosecond experimental tools has made now possible to study such ultrafast carrier dynamics, e.g., the spatial and temporal charge density evolution, after an initial oxidation or reduction in molecules, candidates for atomic wires like polyynes and dicyanopolyynes. Here, we study the electronic structure and hole transfer in symmetric molecules containing carbon, nitrogen and hydrogen, the first members in the series of polyynic carbynes and dicyanopolyynes, using methods based on density functional theory (DFT): constrained DFT (CDFT), time-dependent DFT (TDDFT) and real-time TDDFT (RT-TDDFT), with Löwdin population analysis, comparing many levels of theory and obtaining convergence of the results. For the same purposes, we develop a Tight Binding (TB) variant using all valence orbitals of all atoms. This TB variant is applied here in linear molecules, but it is also adequate for electronic structure, charge transfer and charge transport of non-linear molecules and clusters of molecules. We calculate the electronic structure, the time-dependent dipole moment and the probabilities of finding the hole at each site, their mean over time values, the mean transfer rates from the oxidation site to other sites and the frequency content (using charge as well as dipole moment oscillations). We take into account zero-point motion. The initial conditions for RT-TDDFT are obtained by CDFT. For TB, we explore different initial conditions: we place the hole at a particular orbital or distribute it among a number of orbitals; it is also possible to include phase differences between orbitals. Finally, we compare with available experimental data.

Τα μόρια αυτά είναι ευθύγραμμα, ιδανικά για νανοσύρματα. Ενδιαφέρομαι τώρα να προχωρήσω στη μελέτη μακρυτέρων μελών της σειράς των πολυυνών (ή και των δικυανοπολυυνών σε δεύτερο στάδιο). Πάρα πολύ χονδρικός, 10 άτομα C στη σειρά αντιστοιχούν σε μήκος περίπου 1.4 nm, ενώ το μήκος ακαμψίας των πολυυνών είναι 14 nm [Liu:2013] ή 1000 nm [Shi:2016], άρα μπορούμε να φτάσουμε σε ευθύγραμμα σύρματα μήκους περίπου 100 ατόμων ή 7000 ατόμων.

[\[Liu:2013\] M. Liu, V. I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu, B. I. Yakobson, Carbyne from First Principles: Chain of C Atoms, a Nanorod or a Nanorope, ACS Nano 7 \(2013\) 10075](#)

[\[Shi:2016\] Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne, L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J. C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z. J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, T. Pichler, Nature Materials 15 \(2016\) 634](#)

Για το χρονοανεξάρτητο πρόβλημα, θα υπολογίσουμε ιδιοενέργειες και πυκνότητα καταστάσεων. Για το χρονοεξαρτημένο πρόβλημα μετά από μία οξείδωση (δηλαδή τη δημιουργία μιας οπής), θα υπολογίσουμε τις μέσες χρονικά πιθανότητες παρουσίας της οπής σε κάθε θέση και σε κάθε τροχιακό, τους μέσους ρυθμούς μεταβιβάσεως και το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβιβάσεως ως προς το φορτίο και τη διπολική ροπή.

Η μελέτη σε μικρά σύρματα θα γίνει με μεθόδους βασισμένες στη DFT και στην TB. Σκοπός μας είναι να συνεχίσουμε τη μελέτη με όλες τις μεθόδους, όσο αυτό είναι εφικτό από άποψη υπολογιστικού κόστους. Σε μακρύτερα σύρματα θα εγκαταλείψουμε αναγκαστικά τις βασισμένες στη DFT μεθόδους για το χρονοεξαρτημένο πρόβλημα.

Η μελέτη είναι αναλυτική (δηλαδή εξισώσεις) και αριθμητική (δηλαδή προγραμματισμός).

Υπάρχουν και επόμενα στάδια.

Keywords

nanowires; polymer; oxidation; hole; polyynes; dicyanopolynes; transfer; Tight Binding; Density Functional Theory

Επιθυμητές γνώσεις

- Καλή γνώση Κβαντικής Μηχανικής I και II. Επίλυση διαφορικών εξισώσεων με τη μέθοδο ιδιοτιμών - ιδιοανυσμάτων, όπως π.χ. στο μάθημα της Κβαντικής Οπτικής.
- Αγγλική γλώσσα σε επίπεδο αναγνώσεως επιστημονικών κειμένων.
- Προγραμματισμός σε γλώσσα matlab. Θα μάθουμε μαζί matlab, πάντως. Επίσης, εξοικείωση με την υπολογιστική πλατφόρμα NWChem.

Μαθησιακά αποτελέσματα

- Εξοικείωση με την έρευνα και τη συγγραφή επιστημονικών κειμένων.
- Επεξεργασία κειμένου (μπορείτε να μάθετε και Latex επί τη ευκαιρία).
- Συνδυασμός αναλυτικής και αριθμητικής αντιμετώπισης προβλημάτων.
Πώς η αναλυτική λύση ελέγχει την αριθμητική και αντιστρόφως.
- Απόκτηση προγραμματιστικών δεξιοτήτων σε matlab, NWChem.
- Χρήση Jmol, Origin, Latex.

Υπεύθυνος Καθηγητής

- Κωνσταντίνος Σιμσερίδης
- csimseri@phys.uoa.gr