

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μετάφραση από τα Αγγλικά στα Ελληνικά των κεφαλαίων από 1-4 του βιβλίου “Η ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΗ ΠΙΣΩ ΑΠΟ ΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΦΩΤΟΝΙΚΗ”

Μαρτασίδης Μιχαήλ

A.M.: 4208

Επιβλέπων καθηγητής : Δημήτριος Πλιάκης

T.E.I. Κρήτης

Παράρτημα Χανίων

Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών

Guglielmo Lanzani

**Η φωτοφυσική πίσω από τα φωτοβολταϊκά και την
φωτονική**

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
2	Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας—ύλης σε σύστημα δύο επιπέδων	6
2.1	Εισαγωγή	6
2.2	Γενικότητα στην Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας—ύλης	7
2.3	Σύνοψη στο μοντέλο δύο επιπέδων	12
2.4	Απορρόφηση	17
2.5	Μη γραμμική απορρόφηση	18
2.6	Αδιαβατική προσέγγιση	23
2.7	Αρχή Franck Condon	25
2.8	Πέρα από την προσέγγιση Condon	32
	Παράρτημα 2.A: Πίνακας πυκνότητας δύο επιπέδων	36
	Παράρτημα 2.B: Σύντομος οδηγός θεωρίας διαταραχών	39
	Αναφορές	39
3	Μοριακό Εξιτόνιο	40
3.1	Σύνολα μοριακών εξιτονίων	40
3.1.1	Παράλληλα δίπολα (<i>H</i> -Συσσωματώματα)	43
3.1.2	Δίπολα σε σειρά (<i>J</i> -Συσσωματώματα)	44
3.1.3	Κάθετα δίπολα	45
3.1.4	Ομοεπίπεδα δίπολα	45
3.1.5	3D Γεωμετρία διπόλου ($\theta = 90^\circ$)	46
3.2	Μοντέλο διανύσματος για το μεγάλο σύνολο	52
3.3	Αλληλεπίδραση καθεστώτων και παλμική δυναμική	54
3.4	Γρήγορη ματιά στα συσσωματώματα των καταστάσεων των πολλαπλών εξιτονίων	56
3.5	Ο ρόλος της διαταραχής	58
4	Καταστάσεις διέγερσης στα στερεά	60
4.1	Σχετικά με την προέλευση των ζωνών στα στερεά	60
4.2	Εξιτόνια	65
4.2.1	Εξιτόνιο Frenkel	66
4.2.2	Εξιτόνιο Wannier-Mott	71
4.2.3	1D Εξιτόνια	76

1 Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια μίας συνέντευξης, τον Μάιο του 2003, ο νομπελίστας Richard Smalley πρότεινε μια λίστα των 10 μεγαλύτερων προβλημάτων της ανθρωπότητας για τα επόμενα 50 χρόνια. Η λίστα ήταν : (i) η ενέργεια, (ii) το νερό, (iii) τα τρόφιμα, (iv) το περιβάλλον, (v) η φτώχεια, (vi) η τρομοκρατία και ο πόλεμος, (vii) η ασθένεια, (viii) η εκπαίδευση, (ix) η δημοκρατία, και (x) ο πληθυσμός. Αυτή είναι μια αρκετά λογική λίστα, με την οποία μπορούμε εύκολα να συμφωνήσουμε. Το πιο εντυπωσιακό σημείο είναι, ότι υπάρχει ουσιαστικά ένα και μόνο ένα πρόβλημα, επειδή κάθε θέμα της λίστας συσχετίζεται στενά με όλα τα άλλα. Ας πάρουμε οποιοδήποτε από τα προβλήματα, και ας προσπαθήσουμε να το συσχετίσουμε με τα άλλα. Για παράδειγμα ας πάρουμε το νούμερο (iii) " τα τρόφιμα ". Απαιτείται ενέργεια για την παραγωγή και τη διανομή της τροφής - η ποιότητα και η ποσότητα του νερού σχετίζονται επίσης με την παραγωγή τροφίμων (τόσο για τη γεωργία όσο και την κτηνοτροφία) - το περιβάλλον υπαγορεύει την ποιότητα των τροφίμων (ρύπανση) και επηρεάζεται από τις τεχνικές παραγωγής αυτών - η φτώχεια έχει κατά πολύ να κάνει με την έλλειψη της τροφής - η τρομοκρατία και ο πόλεμος φέρνει τη φτώχεια και την πείνα, και αντιστρόφως - οι ασθένειες μπορεί να είναι μια συνέπεια της έλλειψης τροφίμων ή της αλλοίωση αυτών (η συντήρηση των τροφίμων απαιτεί ενέργεια και εκπαίδευση) - η εκπαίδευση επηρεάζει τον τρόπο που οι πολίτες επιλέγουν και απορρίπτουν την τροφή - η δημοκρατία έχει να κάνει με την κατανομή του πλούτου, συμπεριλαμβανομένης της τροφής - και η πληθυσμιακή ανάπτυξη δημιουργεί μια ολοένα αυξανόμενη ζήτηση για τρόφιμα. Υπάρχει ένα μόνο πρόβλημα - μπορούμε να το ονομάσουμε *αιφόρος ανάπτυξη*.

Το 1990, η συνολική κατανάλωση ενέργειας στον κόσμο (ως κύρια δύναμη) ήταν περίπου 12 TW, με πληθυσμό 5,3 δισεκατομμύρια άνθρωποι (Υπηρεσία Απογραφής των ΗΠΑ, διεθνής βάση δεδομένων). Το 2050, αναμένεται να είναι 28 TW, με πληθυσμό 8-10 δισεκατομμύρια άνθρωποι. Αν και οι αριθμοί αυτοί υπόκεινται σε μεγάλες διακυμάνσεις, επισημαίνουν μια σταθερή αλήθεια : η ενεργειακή ζήτηση θα συνεχίσει να αυξάνεται.

Μια άλλη βέβαιη απόδειξη είναι ότι τα ορυκτά καύσιμα, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο άνθρακας είναι καταδικασμένα να τελειώσουν. Ειδικότερα, πολλοί συμμαρτίζονται την άποψη ότι το τέλος της εποχής του πετρελαίου πλησιάζει. Το τέλος αυτό καθεαυτό δύσκολα μπορεί να αμφισβητηθεί, αλλά το πότε θα συμβεί αυτό είναι αντικείμενο διαφωνίας. Η καμπύλη της κατανάλωσης καυσίμου ονομάζεται γραφήμα Χαμπερτ. Ο Χάμπερτ ήταν γεωφυσικός που εργαζόταν για τη Shell Oil Company πίσω στη δεκαετία του 1960. Το διάγραμμά του περιγράφει την παραγωγή πετρελαίου (ή οποιωνδήποτε άλλων ορυκτών καυσίμων) συναρτήσει του χρόνου. Λαμβάνεται ως ένα παράγωγο της λογιστικής καμπύλης, $Q(t) = \frac{Q_{\infty}}{[1+e^{A(\tau m-t)}]}$, η οποία περιγράφει την αυτοπεριοριζόμενη ανάπτυξη (για παράδειγμα, η αύξηση του πληθυσμού όταν οι πόροι είναι ανάλογα μειωμένοι). Το γράφημα Χάμπερτ $PH(t) = \frac{Dq}{dt} = AQ_{\infty} \frac{e^{A(\tau m-t)}}{[1+e^{A(\tau m-t)}]^2}$ είναι παρόμοιο με ένα Γκαουσιανό γράφημα. Η κλίση

παρουσιάζει μεγαλύτερη καμπύλη όταν οι πετρελαιοπηγές εντοπιστούν, και αντίστοιχα μικρή καμπύλη όταν η ανακάλυψη νέων πόρων γίνεται δύσκολη και το



Ανανέωση: ηλιακή, αιολική, κύματα παλίρροιας, βιομάζα, υδροηλεκτρική ενέργεια

Σχήμα 1.1 Η κατανομή σε πηγές ενέργειας της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας (στοιχεία 2005).

κόστος εξαγωγής αυξάνεται, για την επίτευξη της κορυφής. Κορυφή έχουμε όταν τα μισά από τα διαθέσιμα αποθεματικά έχουν χρησιμοποιηθεί. Η φθορά είναι αναμενόμενη με τον ίδιο ρυθμό αύξησης, προκαλώντας το χαρακτηριστικό συμμετρικό σχήμα καμπάνας. Στον πραγματικό κόσμο, δεν υπάρχει κανένας λόγος το σχήμα να είναι συμμετρικό, επειδή πολλές οικονομικές μεταβλητές μπορεί να το αλλάξουν, συνήθως δίνοντας μια πιο αργή ουρά φθοράς. Τοποθετώντας την με αληθινά στοιχεία, η αυξανόμενη πλευρά επιτρέπει "προβλέψεις" στην κορυφή και τη φθορά, η οποία το 1970 για το πετρέλαιο των ΗΠΑ αποδείχθηκε αρκετά ακριβής. Η κορυφή εντοπίζεται όταν το ήμισυ του συνολικού αποθεματικού έχει εξαχθεί. Το 2011, οι περισσότερες προβλέψεις ήθελαν την κορυφή του παγκόσμιου πετρελαίου γύρω στο 2040. Αυτό είναι ιδιαίτερα δραματικό δεδομένου ότι το ίδιο το πετρέλαιο παίρνει περίπου το 30% του ενεργειακού ισοζυγίου, και συμπεριλαμβανομένων και άλλων ορυκτών καυσίμων (φυσικό αέριο και άνθρακας), το ποσοστό αυτό πλησιάζει το 90% (Σχήμα 1.1).

Το ζήτημα των εναλλακτικών λύσεων για το πετρέλαιο είναι κατά συνέπεια καυτό για αυτόν τον αιώνα. Η πυρηνική ενέργεια θα μπορούσε να είναι μια εναλλακτική λύση, υπό την προϋπόθεση ότι οι σκληρές περιβαλλοντικές απειλές, όπως η αποθήκευση των αποβλήτων, η προμήθεια των πρώτων υλών, καθώς και ευαίσθητα πολιτικά ζητήματα που συνδέονται με στρατιωτικές εφαρμογές μπορούν να διατηρηθούν υπό έλεγχο. Η συζήτηση μεταξύ των εμπειρογνομόνων σχετικά με το ποιά πηγή ενέργειας μπορεί να είναι φθηνότερη, δυστυχώς, δεν είναι ποτέ επιστημονική, αλλά τις περισσότερες φορές πρόκειται για μάχη συμφερόντων. Κάθε πλευρά αγωνίζεται για να στηρίξει τη δική της επιχείρηση (που θα μπορούσε να προσφέρει θέσεις εργασίας, χρήματα, και εξουσία στους υποστηρικτές της). Είναι δύσκολο να έχεις αντικειμενική άποψη. Ενώ η πυρηνική ενέργεια μπορεί να είναι μια επιλογή για μερικές από τις χώρες με τις κατάλληλες γεωπολιτικές συνθήκες, δεν είναι μια καθολική λύση και σίγουρα δεν είναι η σταθερή λύση, επειδή δεν είναι ανανεώσιμη. Ο άνθρακας είναι μια άλλη ενδιαμέση εναλλακτική λύση, με τα δικά της προβλήματα. Ο άνθρακας είναι διαθέσιμος σε τεράστια αποθέματα, παρόλα αυτά περιορισμένος, αλλά η χρήση του αποτελεί σημαντική περιβαλλοντική πρόκληση: η καύση του άνθρακα παράγει μεγάλη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα και άλλων αερίων του θερμοκηπίου. Είναι περίεργο το γεγονός ότι η αρνητική

επίπτωση στο περιβάλλον της καύσης άνθρακα θεωρείται ως ένα κοινωνικό πρόβλημα εδώ και πολύ καιρό. Το 1273, ο βασιλιάς Εδουάρδος Ι είπε τα εξής στο κοινοβούλιο του: *Να είναι γνωστό σε όλους μέσα στον ήχο της φωνής μου, ό τι όποιος βρεθεί ένοχος για την καύση του άνθρακα (στο Λονδίνο), πρέπει να υποστεί την απώλεια του κεφαλιού του.* Αυτός μερικές φορές θεωρείται ο πρώτος νόμος αντιρρύπανσης και είναι περιττό να πούμε ότι ήταν ένας πολύ επιτυχής νόμος.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου θεωρείται ως μία από τις χειρότερες προκλήσεις για τη σταθερότητα του πλανήτη, έτσι η γεωλογική αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα (CCS) είναι ένα ζήτημα που πρέπει να επιλυθεί, αν τελικά ο άνθρακας πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Υπάρχει ένας " οδικός χάρτης χαμηλών εκπομπών άνθρακα ", λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση μεταξύ του ακαθάριστου εγχώριου προϊόντος (ΑΕΠ) και των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, ο οποίος αναφέρεται στην εξίσωση $GDP = C \times (E/C) \times (GDP/E)$, η οποία αφορά την αύξηση της οικονομικής παραγωγικότητας (GDP), χωρίς αύξηση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (C). Ο δεύτερος όρος, E / C , αφορά το το ποσό της ενέργειας που παράγεται ανά άνθρακα που εκπέμπεται, ενώ ο τρίτος όρος GDP/E αφορά τον πλούτο ανά την κατανάλωση ενέργειας. Και τα δύο θα πρέπει να ενισχυθούν, και χρειαζόμαστε μια έρευνα και αναπτυξιακό πρόγραμμα με στόχο την αύξηση του ΑΕΠ(GDP), σε έναν κόσμο περιορισμένου άνθρακα. Το G7 είναι μέτρια ενεργειακά αποδοτικό, με περίπου 30 δολάρια κατά κεφαλήν ΑΕΠ και ενεργειακής απόδοσης των 160 δολαρίων του ΑΕΠ ανά δισεκατομμύριο τζάουλ. Οι Ηνωμένες Πολιτείες και ο Καναδάς είναι οι λιγότερο αποδοτικές στην ομάδα. Για παράδειγμα, η Ρωσία, η Σαουδική Αραβία και το Ιράν είναι μάλλον αναποτελεσματικές και χαμηλής παραγωγικότητας (με κάτω από 15.000 \$ κατά κεφαλήν ΑΕΠ), ενώ στην Ασία, οι Φιλιππίνες και το Μπαγκλαντές είναι υψηλής ενεργειακής απόδοσης, αλλά με τη χαμηλότερη παραγωγικότητα και το κατά κεφαλήν ΑΕΠ στο top 40 της οικονομίας (για το ΑΕΠ), με το ΑΕΠ ανά κάτοικο κάτω ή πολύ κάτω από 5.000 \$. Η περίπτωση των Ηνωμένων Πολιτειών είναι πράγματι διδακτική. Αυτή η τραχιά τάση μας λέει ότι, όταν μεγάλα αποθέματα ενέργειας είναι διαθέσιμα υπάρχει ελάχιστη φροντίδα για την απόδοση, παρά την τεχνολογία και τον πλούτο. Τα έθνη του κόσμου έχουν πολύ δρόμο μπροστά τους για να φτάσουμε στο σημείο όπου η απόδοση θα είναι βιώσιμη. Εν τω μεταξύ, η εποχή του πετρελαίου είναι κοντά στο τέλος της. Υπάρχουν σκεπτικιστές, οι οποίοι δεν το πιστεύουν αυτό, και θυμίζουν την έκρηξη του 1970 που δεν οδήγησε πουθενά. Εκείνη την εποχή, είχαμε μια κρίση των τιμών του πετρελαίου λόγω της πρόβλεψης

της κατάσβεσης αποθεμάτων πετρελαίου γύρω στο 2000. Τελικά τίποτα δεν συνέβη χάρη στους νέους πόρους που βρέθηκαν και η τεχνολογία εξόρυξης βελτιώθηκε. Είναι πολύ δύσκολο, ωστόσο, το γεγονός ότι το ίδιο θα μπορούσε να συμβεί και πάλι, για πολλούς λόγους. Οι τεχνολογίες εξόρυξης θα μπορούσαν ακόμα να βελτιωθούν, αλλά σε εκθετική αύξηση του κόστους. Με βάση την παρούσα σάρωση και την ερευνητική τεχνολογία, δεν υπάρχουν νέα αποθεματικά που θα μας επιτρέψουν να δούμε τον πλανήτη ως μία διαφανή σφαίρα.

Εν ολίγοις, τρεις λόγοι για να αναθεωρήσουμε την ενεργειακή στρατηγική μας είναι η ανεπάρκεια, το περιβάλλον, και η ζήτηση.

Οι επιστήμονες έχουν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της καινοτόμου ενεργειακής στρατηγικής. Κατ 'αρχάς, η επανάσταση στον τομέα της βασικής επιστήμης είναι απαραίτητη. Χρειαζόμαστε νέες αρχές για συγκομιδή ενέργειας και τη μετατροπή της, νέα υλικά και νέα αντίληψη για τις συσκευές. Οι νανοεπιστήμες και οι

βιοεπιστήμες παραμένουν στην πρώτη γραμμή και προσφέρουν την καλύτερη ευκαιρία για αυτές τις καινοτομίες. Μεταξύ των πολλών πιθανών λύσεων, οι πιο εκτεταμένη χρήση της ηλιακής ενέργειας παίζει μεγάλο ρόλο.

Η ηλιακή ακτινοβολία είναι μια τεράστια πηγή ενέργειας, περίπου 170 PW. Η μέση ένταση ακτινοβολίας είναι 1000 Wm^{-2} , η οποία μειώνεται σε 10 Wm^{-2} σε συννεφιασμένη και μολυσμένη ατμόσφαιρα πόλης. Ωστόσο, εκτιμάται ότι καλύπτοντας 0,16% του εδάφους της γης με 10% αποδοτικό ηλιακό πάνελ θα ήταν αρκετό για να παράγουμε 20 TW, που είναι η αναμενόμενη πλανητικές απαιτήσεις περίπου το 2050. Η ηλιακή ακτινοβολία είναι η μόνη γνωστή, ασφαλής και αξιόπιστη ενεργειακή πηγή από έναν αντιδραστήρα πυρηνικής σύντηξης, τον ήλιο. Είναι μια καθαρή πηγή ενέργειας με περιορισμένες επιπτώσεις στο περιβάλλον, και είναι ανανεώσιμη. Ακόμη και αν υστερεί άλλων πηγών δεν αποτελεί άμεση απειλή, η ηλιακή ενέργεια έχει πολλά άλλα ελκυστικά χαρακτηριστικά τα οποία αξίζουν την προσοχή των επιστημόνων και των μηχανικών. Όπως ο συγγραφέας Ian McEwan θέτει, στο απολαυστικό μυθιστόρημα του "Solar," η Εποχή του Λίθου δεν τελείωσε λόγω έλλειψης λίθων.

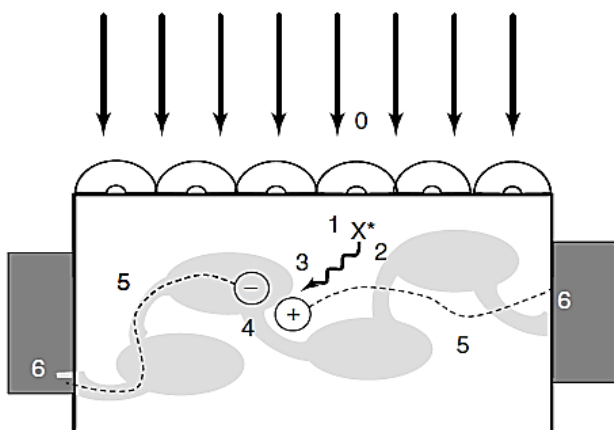
Η ηλιακή ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε θερμική ενέργεια (ηλιακή θερμοδυναμική), θερμαίνοντας υλικά υψηλής θερμικής χωρητικότητας - μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου και την αποθήκευσή του μακριά - ή μπορεί να μετατραπεί απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Η ηλιακή θερμοδυναμική είναι η καταλληλότερη για μεγάλες εγκαταστάσεις - η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να είναι η μελλοντική λύση, αλλά εξακολουθεί να είναι πολύ ανώριμο και δύσκολο να εφαρμοστεί. Τα ηλιακά φωτοβολταϊκά είναι κατάλληλα για φορητές πηγές ενέργειας και για την τοπική χρήση στα εγχώρια ή μικρές, απομακρυσμένες περιοχές. Αυτή αναμένεται να είναι η επόμενη επανάσταση στη χρήση της ενέργειας.

Η αρχή των φωτοβολταϊκών αποδίδεται στον Alexandre Edmond Becquerel, ο οποίος ανακάλυψε ένα φυσικό φαινόμενο το οποίο επιτρέπει τη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Ο Willoughby Smith ανακάλυψε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο στο σελήνιο το 1873. Το 1876, μαζί με έναν φοιτητή του, ο William G. Adams ανακάλυψε ότι φωτίζοντας μια διασταύρωση μεταξύ σεληνίου και πλατίνας έχουμε επίσης φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Αυτές οι δύο ανακαλύψεις ήταν η βάση για την πρώτη κατασκευή ηλιακών κυττάρων από σελήνιο, τα οποία κατασκευάστηκαν το 1877. Τα φωτοβολταϊκά εξακολουθούσαν να κινούν την περιέργεια μέχρι που το πυρίτιο μπήκε στο παιχνίδι. Τα ηλιακά κύτταρα πυριτίου χρονολογούνται από το 1940, αλλά η ανακάλυψή τους έλαβε χώρα στα εργαστήρια Bell, όταν ο Gerald Pearson, ένας φυσικός, δημιούργησε, προφανώς χωρίς τη θέλησή του, ένα ηλιακό κύτταρο πυριτίου με απόδοση πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των κυττάρων σεληνίου. Βελτιωμένα από δύο άλλους επιστήμονες στα Bell - Darryl Chapin και Calvin Fuller - τα ηλιακά κύτταρα πυριτίου Bell θα μπορούσαν να λειτουργήσουν με 6% απόδοση σε μια ηλιόλουστη ημέρα.

Αυτό προσέλκυσε αμέσως το ενδιαφέρον των μηχανικών από τις πιο ισχυρές στρατιές εκείνων των χρόνων, τις Ηνωμένες Πολιτείες και την Σοβιετική Ένωση, οι οποίες ήξεραν καλά ότι τέτοια φωτοβολταϊκά κύτταρα θα μπορούσαν να τροφοδοτήσουν τους δορυφόρους στον ψυχρό πόλεμο της κούρσας του διαστήματος. Αξιοπεριεργό είναι το γεγονός, πως ο πρώτος πελάτης για φωτοβολταϊκή ενέργεια ήταν η βιομηχανία εξόρυξης πετρελαίου. Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα χρησιμοποιούνταν σε εξέδρες γέωτρησης πετρελαίου στον Κόλπο του Μεξικού για να τροφοδοτήσουν φώτα ασφαλείας. Ίσως η πιο ενδιαφέρουσα χρήση είναι,

ωστόσο, σε απομακρυσμένες περιοχές όπου η ισχύς του δικτύου δεν θα φτάσει. Ως παράδειγμα, όταν μια μεγάλη ξηρασία έπληξε την περιοχή του Σαχέλ, στην Αφρική, στη δεκαετία του 1970, ο πατέρας του Bernard Verspieren ξεκίνησε ένα πρόγραμμα φωτοβολταϊκής άντλησης νερού προκειμένου να αντλήσει νερό από το υδροφόρο γεωλογικό στρώμα. Το 1977, εγκατέστησε την πρώτη αυτών των συσκευών. Η συσκευή αυτή είναι πλέον παγκοσμίως φήμης μοντέλο που έγινε εξαιρετικά δημοφιλής. Εκείνη τη στιγμή μόνο 10 φωτοβολταϊκές αντλίες νερού λειτουργούσαν. Τώρα υπάρχουν δεκάδες χιλιάδες.

Η φωτοβολταϊκή μετατροπή και η ηλιακή φωτοεπαγόμενη διάσπαση νερού για να παραχθεί υδρογόνο, φέρει ένα κοινό έδαφος στη φυσική, και αυτό το βιβλίο ασχολείται με τέτοια επιστημονικά υπόβαθρα. Σε γενικές γραμμές, η φωτοβολταϊκή μετατροπή αφορά επτά διαδικασίες (Σχήμα 1.2), και λαμβάνοντας υπόψη ιδιαίτερα τα κύτταρα τρίτης γενιάς, μπορούμε να τις αναφέρουμε ως (1) συλλογής φωτός, (2) απορρόφηση του φωτός, (3) διεγερμένη κατάσταση θερμοποίησης, (4) ενέργεια διάχυσης, (5) διαχωρισμός φορτίου, (6) η μεταφορά φορτίου, και (7) χρέωση συλλογής. Κάθε ένα από αυτά τα βήματα θα πρέπει να κατανοηθεί βαθιά και μπορεί να βελτιστοποιηθεί, κατασκευαστεί, ή να καινοτομηθεί. Σημείο (1) σχετικά με τη φωτονική, (2) αφορά την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας ύλης, (3-6) αφορούν την επιστήμη των υλικών και την φυσική στερεάς κατάστασης, και (6), κυρίως ό, τι αφορά τις διεπαφές. Αυτό το βιβλίο εστιάζει κυρίως στα σημεία (1-5). Τι είναι ένα βιβλίο, και γιατί στην εποχή της Βικιπαίδειας; Φυσικά, λεπτομερεί παράγωγα και οι λίστες των εννοιών είναι ξεπερασμένα και παρωχημένα. Ίσως, μια απλή σύνοψη στην οποία πολλές διαφορετικές έννοιες και ιδέες είναι μαζί, συνδεδεμένες με έναν κοινό σκοπό, εξακολουθεί να είναι χρήσιμη. Για το λόγο αυτό, τα θέματα συζητούνται εδώ με έναν ποιοτικό τρόπο και φιλτράρονται από προσωπική άποψη. Ο στόχος είναι να παρέχουμε μια απλή περιγραφή, όπως αυτή της πίσω όψης του φακέλου, και μπορεί κανείς να έχει αυτό το είδος της συζήτησης, χωρίς να χρησιμοποιήσει τυπική θεωρία. Ας υποθέσουμε ότι ένας μαθητής σας καλεί να εξηγήσετε ένα φαινόμενο, ή βρίσκεστε στο εργαστήριο και πρέπει να κατανοήσετε την έννοια του πειράματος που κάνετε.



Σχήμα 1.2 Οι επτά διεργασίες μέσα στις οποίες η φωτοβολταϊκή μετατροπή μπορεί να διαχωριστεί, αναφερόμενοι σε έναν πολυμερή όγκο ετεροεπαφής κυττάρων. (1) συλλογής φωτός (2)

απορρόφηση φωτός, (3) διεγερμένη κατάσταση θερμοποίησης, (4) ενέργεια διάχυσης, (5) διαχωρισμός φορτίου, (6) μεταφορά φορτίου, και (7) χρέωση συλλογής.

Δεν υπάρχει χρόνος ή χώρος για μια πλήρη θεωρητική παραγωγή, αλλά θα μπορούσε να είναι σημαντικό το να κατανοήσουμε τη θεμελιώδη ιδέα και να αξιολογήσουμε τις τάξεις μεγέθους των εμπλεκόμενων ποσοτήτων. Για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια ενός πειράματος *rimp probe* μπορείτε να δείτε την απορρόφηση *triplet-triplet*, και γνωρίζοντας την διατομή της τριπλής απορρόφησης και την μονατομική λεύκανση μπορείτε να υπολογίσετε το ρυθμό διαμόρφωσης και επομένως να κανετε εικασίες σχετικά με τον μηχανισμό *spin-flip*. Διαβάζοντας αυτό το βιβλίο θα πρέπει να σας παρέχονται εργαλεία για την ανάθεση και αξιολόγηση φαινομένων και μια ιδέα για τα θεμελιώδη φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα.

2

Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας—ύλης σε σύστημα δύο επιπέδων

2.1

Εισαγωγή

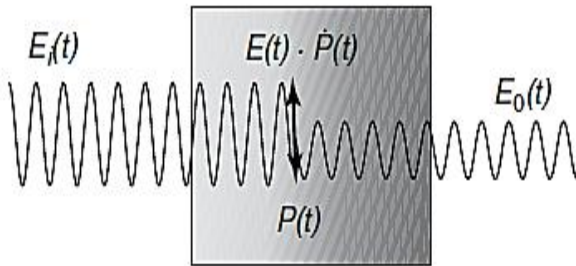
Η Ισχυρή αλληλεπίδραση με τα φωτόνια είναι το πιο σχετικό γνώρισμα συζευγμένων μορίων με βάση τον άνθρακα, η οποία καθορίζει τις λειτουργίες τους ως φυσικά χρωμοφόρα. Σε τεχνητές εφαρμογές, η υψηλή δυνατότητα πόλωσης υπεύθυνη για την οπτική απόκριση οδηγεί σε ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές και μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, οι οποίες αξιοποιούνται στην φωτονική, την οπτοηλεκτρονική, την βιοηλεκτρονική και την νανομικροηλεκτρονική. Το π-ηλεκτρόνιο μετεγκατάστασης παρέχει πολλές από τις ιδιότητες των συζευγμένων συστημάτων. Το π-ηλεκτρόνιο μετεγκατάστασης οφείλεται στην επικάλυψη των p-τύπου ατομικών τροχιακών κατά μήκος της κατεύθυνσης της σύζευξης του άνθρακα. Σε πολλές περιπτώσεις, τα συζευγμένα μόρια είναι γραμμικά, σχήματος ράβδου, ή επίπεδα, με σημαντικό εγκλεισμό της ηλεκτρονικής κίνησης στις δύο ή στη μία διάσταση. Η συσχέτιση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ηλεκτρονική δυναμική, και οι θεωρίες είναι αναγκαστικά περίπλοκες, ώστε να προβλέπεται σωστά η ηλεκτρονική δομή. Στις στοιχειώδεις διεγέρσεις, υλικά με βάση τον άνθρακα είναι ως επί το πλείστον εξιτονικά, δηλαδή, υποστηρίζουν τις ουδέτερες καταστάσεις με συλλογικό ή απεντοπισμένο χαρακτήρα. Η μεγάλη πολωσιμότητα οδηγεί σε μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, οι οποίες εκδηλώνονται σε μία ποικιλία από φαινόμενα, όπως η πολυφωτονική απορρόφηση, η σκληρή μετατόπιση, η δημιουργία αρμονικών, και ο δείκτης της μη γραμμικής διαμόρφωσης. Οι καταστάσεις μεταφοράς φορτίου και τα *polarons* (πολομένα) που έρχονται στο παιχνίδι, σε στερεά κατάσταση είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες στον τομέα των μεταφορών και των συσκευών, που εμφανίζονται ως ενδιάμεση ή δευτερεύουσα διέγερση υπό την απορρόφηση του φωτός.

Εδώ εισάγουμε, σε γενικές γραμμές αλλά κυρίως όσον αφορά τα μοριακά υλικά, την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας-ύλης. Στη συνέχεια δηλώνουμε με απλά λόγια και χωρίς τον πλήρη φορμαλισμό το μοντέλο δύο επιπέδων, για να παρέχουμε μία μικροσκοπική εικόνα και μία φυσική εικόνα.

2.2

Γενικότητα στην Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας—ύλης

Το ηλεκτρομαγνητικό (ΗΜ) πεδίο που αλληλεπιδρά με ένα υλικό μπορεί να καταθέσει ενέργεια στη χαρακτηριστική συχνότητα που καθορίζει το φάσμα απορρόφησης. Το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας, E , δημιουργεί μια πόλωση P στο υλικό (σύνολο των μορίων). Το παράγωγο του χρόνου του P είναι ένα ρεύμα μετατόπισης που αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας και οδηγεί σε απώλεια ενέργειας.



Σχήμα 2.1 Το πεδίο ακτινοβολίας δημιουργεί πόλωση $P(t)$, της οποίας το παράγωγο του χρόνου (το ρεύμα μετατόπισης) αλληλεπιδρά με το πεδίο που προκαλεί μια μετατόπιση φάσης (πραγματικός δείκτης διάθλασης) και απώλεια σε πλάτος (φανταστικός δείκτης διάθλασης). Η απώλεια της ενέργειας ακτινοβολίας αποτίθεται στο υλικό. Η σκέδαση δεν λαμβάνεται υπόψη.

Διαφορετικά η πόλωση της ταλάντωσης οδηγεί σε ακτινοβολία επανεκπομπή με μια αλλαγή στη φάση (Σχήμα 2.1). Η μέση ισχύς που απορροφάται ανά μονάδα όγκου στο πολωμένο μέσο είναι

$$\left\langle \frac{\text{Ισχύς}}{\text{όγκος}} \right\rangle = \left\langle E_y(t) \frac{dP_y(t)}{dt} \right\rangle = \frac{1}{2} \text{Re} [E(i\omega P)^*] \quad (2.1)$$

όπου η ορθογώνια παρένθεση εννοεί τον μέσο χρόνο και το χρόνο που εξαρτάται από τις ποσότητες που περιγράφονται με $\tilde{A}_y(t) = \text{Re}[A_y(t)e^{i\omega t}]$ με $A_y(t)$ σύνθετο πλάτος για την γ-συνιστώσα.

Σε γενικές γραμμές, η σχέση μεταξύ E και P είναι μη τοπική σε χρόνο και χώρο. Η μη τοπική ιδιότητα στο χώρο είναι σημαντική μόνο για το X-ray, και μπορεί να αγνοηθεί. Η μη τοπική ιδιότητα στο χώρο πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και αυτό οδηγεί σε εξαρτημένα από τη συχνότητα λειτουργία απόκρισης. Σύμφωνα με τη γραμμική προσέγγιση γράφουμε

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) \quad (2.2)$$

και με τη γραμμική σύνθετη επιδεικτικότητα γράφουμε $\chi^{(1)}(\omega) = \text{Re} \chi^{(1)}(\omega) - i \text{Im} \chi^{(1)}(\omega)$, η οποία εμπεριέχει τις ιδιότητες των υλικών. Ο χ παράγεται από κάποιο μοντέλο για την ηλεκτρονική δομή που περιγράφει τον μηχανισμό συντονισμού. Σύμφωνα με την Εξ. (2.2), ο ρυθμός της απώλειας ενέργειας για το Ε.Μ. πεδίο στην Εξ. (2.1) γίνεται

$$\left\langle \frac{\text{Ισχύς}}{\text{όγκος}} \right\rangle = \frac{1}{2} f(x) = \omega \varepsilon_0 \text{Im} \chi^{(1)} |E|^2 \quad (2.3)$$

Η ένταση διάσπασης του επίπεδου Ε.Μ. κύματος που μεταδίδεται στο μέσο που χαρακτηρίζεται από την ευαισθησία του $\chi^{(1)}$ δίνεται από το νόμο του Lambert-Beer:

$$I(z) = I_0 e^{-a(\omega)z} \quad (2.4)$$

με συντελεστή απορρόφησης $-a = I^{-1} \frac{dI}{dz}$. Η εξοικονόμηση ενέργειας απαιτεί

$$\frac{dI}{dz} = - \left\langle \frac{\text{καταναλώμενη ισχύς}}{\text{μονάδα όγκου}} \right\rangle = - \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \text{Im} \chi^{(1)} |E|^2 \quad (2.5)$$

Και χρησιμοποιώντας $I = \frac{c\varepsilon}{2n} |E|^2$ όπου $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = n^2$, θα βρείτε τη σχέση μεταξύ της απορρόφησης και της ευαισθησίας

$$a = \frac{\omega}{cn} \text{Im} \chi^{(1)} = \sigma(\omega)N \quad (2.6)$$

Η δεξιά πλευρά ορίζει συντελεστή απορρόφησης με διαφορετικό τρόπο, συχνά χρήσιμο στη φασματοσκοπία.

Το $\sigma(\omega)$ είναι η διατομή της μετάβασης. Εκφράζεται ως μονάδες της περιοχής και αντιπροσωπεύει την πιθανότητα να χτυπηθεί το μόριο, ως στόχος, από την εισερχόμενη ροή φωτονίων. Το προϊόν της ροής φωτονίων (φωτόνια ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου) με διατομή δίνει το ρυθμό της απορρόφησης ανά μονάδα μορίου. Το N είναι ο αριθμός των διαθέσιμων μορίων ανά μονάδα όγκου, η οποία είναι η μοριακή πυκνότητα σε χαμηλή διέγερση. Σε υψηλή πυκνότητα διέγερσης N θα πρέπει να αντικατασταθεί με N , η διαφορά πληθυσμού μεταξύ του εδάφους και τις διεγερμένες καταστάσεις, όπως φαίνεται στη συνέχεια. Για λόγους πληρότητας, κάτι άλλο παρατηρήσιμο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της απορρόφησης είναι ο συντελεστής δεκαδικής μοριακής εξάλειψης, ε , ορίζεται από

$$I = I_0 10^{-\varepsilon[M]z} \quad (2.7)$$

όπου $[M]$ είναι η μοριακή συγκέντρωση (μόρια / λίτρο) των ειδών απορρόφησης. Δεδομένου ότι $N = N_A [M] \times 10^{-3}$, όπου N είναι η μοριακή συγκέντρωση ανά κυβικό εκατοστόμετρο και N_A ο αριθμός Avogadro (= $6,02 \times 10^{23}$) προκύπτει ότι

$$\sigma = \frac{2303\varepsilon}{N_A} = 3.81 \times 10^{-19} \varepsilon(\text{cm}^2) \quad (2.8)$$

Η μέτρηση της απορρόφησης σε ένα διάλυμα με ακριβή συγκέντρωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πειραματική αξιολόγηση της διπολικής ροπής μιας μοριακής μετάβασης, η οποία είναι ένας σημαντικός αριθμός σύγκρισης με τη θεωρία και επιτρέπει επίσης την εκπόνηση του ρυθμού μετάβασης (βλ εξίσωση Strickler-Berg). Η σχέση που συνδέει τη μετάβαση δίπολο μέγεθος με την ολοκληρωμένη ένταση απορρόφησης όπως μετριέται σε διάλυμα είναι

$$|\mu|^2 = 9.186 \times 10^{-3} \text{Debye}^2 \text{mol}^{-1} \text{cm} \int \epsilon d \ln \bar{\nu} \quad (2.9)$$

Αυτή η εξίσωση δεν περιέχει την τοπική διόρθωση πεδίου, παρόμοια με αυτές που οφείλονται στις επιδράσεις του διαλύτη. Αυτό θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων από τα θεωρητικά μοντέλα που βασίζονται σε παραμέτρους που λαμβάνονται με την τοποθέτηση ενεργειών διέγερσης μετρούμενες σε διάλυμα, οι οποίες περιλαμβάνουν τις επιδράσεις του διαλύτη. Σε ένα διάλυμα, ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και των μορίων του διαλύτη γύρω από αυτό (κλουβί διαλύτη) μπορεί να μετατοπίσουν τις ηλεκτρονικές πηγές ενέργειας. Ως αποτέλεσμα, οι συντονισμοί στη φάση του αερίου είναι διαφορετικοί από εκείνους στο διάλυμα, σύμφωνα με

$$\bar{\nu}_{0-0} = \bar{\nu}^{gas}_{0-0} - K|\mu|^2 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2.10)$$

όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη, $|\mu|^2$ είναι το τετράγωνο της μετάβασης της διπολικής ροπής, και K είναι μια σταθερά αντιστρόφως ανάλογη προς το μοριακό όγκο της διαλυμένης ουσίας. Συνήθως $K = 1/hca^3$, όπου a είναι η ακτίνα της σφαιρικής κοιλότητας κατανομής του μορίου. Η δύναμη του ταλαντωτή είναι μια αριθμητική ποσότητα που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της έντασης μίας μετάβασης. Για ένα δίπολο επιτρέπεται μετάβαση, μεταξύ των πεδίων " 0 " και " K ", εδώ θεωρείται ότι κατά μήκος της κατεύθυνσης " x ", η ισχύς του ταλαντωτή ορίζεται ως

$$F_{k0} = \frac{2m\omega_{k0}}{\hbar} |\langle k|x|0\rangle|^2 \quad (2.11)$$

Η ποσότητα αυτή καθορίζει την "περιοχή" απορρόφησης της μετάβασης φασματικής λειτουργίας σύμφωνα με

$$F_{k0} = \frac{4.39 \times 10^{-9}}{n} \int \epsilon_{k0}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{4.39 \times 10^{-9}}{nc} \int \epsilon_{k0}(v)(dv) \quad (2.12)$$

Το θεώρημα του Thomas-Reiche-Kuhn αναφέρει ότι " Αν Z ο αριθμός των ηλεκτρονίων στο ατομικό σύστημα, το σύνολο της ισχύος ταλαντωτή για όλες τις πιθανές μεταβάσεις είναι ίσο με Z , $\sum_k f_{k0} = Z$ αν όλα τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στην θεμελιώδη κατάσταση. Για ένα ηλεκτρόνιο $\sum_k f_{k0} = 1$, όπου το άθροισμα εκτείνεται σε όλες τις πιθανές τελικές καταστάσεις " K ". Ο κανόνας αθροίσματος είναι επίσης κατανοητός στην κλασική προσέγγιση.

Σημειώστε ότι η αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης είναι μία σπάνια περίπτωση κατά την οποία κβαντικές και η κλασικές εξισώσεις είναι πολλές φορές τυπικά ισοδύναμες. Αυτό είναι ιδιαίτερα αληθές για την πολωσιμότητα, την διηλεκτρική συνάρτηση, και την ευαισθησία. Στην κλασική άποψη, οι κανόνες αθροίσματος αφορούν τη διατήρηση του αριθμού των ταλαντωτών, κάθε κβαντική μετάβαση που συνδέεται με ένα ταλαντωτή με συχνότητα $\omega_{0k} = \omega_j$, συντελεστή απόσβεσης $\gamma = 2/T_2$ (σε χώρο ω μέγα) και πλάτος πού σταθμίζεται από $f_{k0} = f_j$. Εάν N_j είναι το κλάσμα των ηλεκτρονίων που συντονίζονται στις $\omega_{0k} = \omega_j$, η διηλεκτρική συνάρτηση είναι

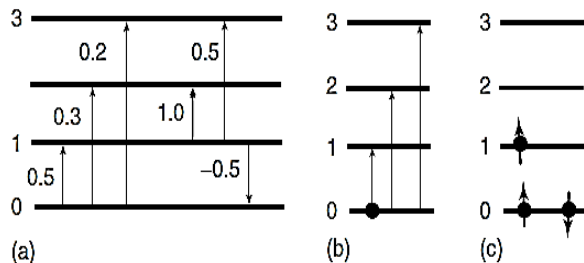
$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i n_j \omega} = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{m} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i n_j \omega} \quad (2.13)$$

και η διατήρηση των ηλεκτρονίων συνεπάγεται $\sum_j N_j = \sum_j N_j \cdot f_j = N$ ή $\sum_j f_j = 1$.

Ο κανόνας αθροίσματος εφαρμόζεται σε ολόκληρο το σύστημα, λαμβάνοντας υπόψη ότι μία απλή μετάβαση μπορεί να έχει μια ισχύ ταλαντωτή μικρότερη ή μεγαλύτερη από τη μονάδα. Μπορεί επίσης να είναι αρνητική, λόγω του παράγοντα διαφοράς συχνότητας ω_{0k} , όταν οι μεταβάσεις εξετάζονται προς τα κάτω (εξαναστασμένη εκπομπή). Η δύναμη ταλαντωτή είναι μια μέτρηση του πόσο μια μετάβαση " επιτρέπεται ", διότι η τιμή της εξαρτάται κυρίως από την διπολική ροπή, που με τη σειρά της εξαρτάται από την επικάλυψη της κυματοσυνάρτησης μεταξύ των αρχικών και τελικών καταστάσεων καθώς και από την συμμετρία της κυματοσυνάρτησης. Αυτή η διαπίστωση αντιπροσωπεύει το γνωστό γεγονός ότι μεταβάσεις μεταφοράς φορτίου, που συνδέονται με την μετατόπιση του ενός ηλεκτρονίου από ένα μόριο ή μια θέση σε μία γειτονική τοποθεσία, έχουν πολύ μικρή ισχύ ταλαντωτή και τεράστια μόνιμη διπολική ροπή: η επικάλυψη της κυματοσυνάρτησης είναι μικρή, και η μετάβαση της διπολικής ροπής είναι επίσης μικρή. Αντίθετα, μεταβάσεις μεταξύ των μελών με " παρόμοιες " επεκτάσεις κυματοσυνάρτησης (π.χ., αμφότερες εντοπισμένες ή και οι δύο εκτοπισμένες στον ίδιο όγκο χώρου) και τη σωστή συμμετρία έχουν μεγάλη μετάβαση διπολικής ροπής και μεγάλη ισχύ ταλαντωτή.

Στο βιβλίο του για τις οπτικές ιδιότητες των στερεών, ο Frederick Wooten εισάγει ένα παράδειγμα για τον κανόνα αθροίσματος βασισμένο σε ένα σύστημα τεσσάρων επιπέδων. Ο ίδιος αποδίδει αυθαίρετα δύναμη ταλαντωτή για τις $0 - n$ και $1 - n$ μεταβάσεις ($n = 0,1,2,3$), σύμφωνα με τον κανόνα $\sum_k f_{km} = 1$. Στη συνέχεια, λαμβάνει υπόψη δύο παραδείγματα για να τονίσει την επίδραση της κατάστασης του κανόνα πλήρωσης και περιστροφής (αρχή αποκλεισμού του Pauli) στον κανόνα του αθροίσματος. (i) Το σύστημα έχει δύο ηλεκτρόνια σε επίπεδο 0: οι πιθανές μεταβάσεις είναι 0-1, 0-2, και 0-3, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2: και η συνολική ισχύς ταλαντωτή είναι $\sum_k f_{k0} = 2$. (ii) Το σύστημα έχει τρία ηλεκτρόνια, δύο στο επίπεδο " 0 " και ένα στο επίπεδο " 1." Το μερικό άθροισμα δίνει $\sum_k f_{k1} = 1,5$ για το ηλεκτρόνιο στο επίπεδο 1. Το ηλεκτρόνιο με αυξανόμενη περιστροφή στο επίπεδο " 0 " έχει

συνολική ισχύ ταλαντωτή 0,5, διότι η μετάβαση 0-1 απαγορεύει οποιαδήποτε περιστροφή: το ηλεκτρόνιο με φθίνουσα περιστροφή στο επίπεδο 0 είναι ανεπηρέαστο, και η συνολική ισχύς ταλαντωτή είναι 1. Συνολικά, ο κανόνας $\sum_k f_{km} = 3$ ικανοποιείται αν το m συγκεντρώσει όλα τα ηλεκτρόνια στο σύστημα.

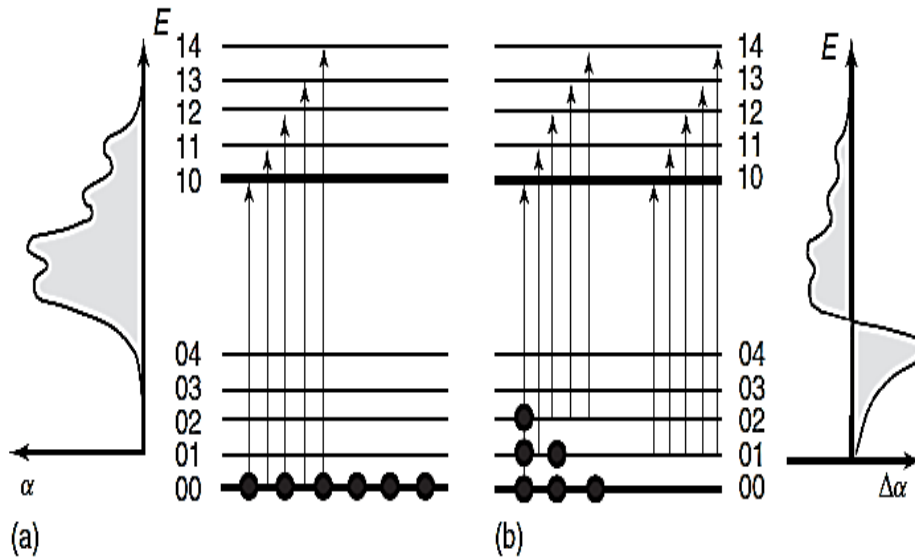


Σχήμα 2.2 (α) Ορισμός της δύναμης ταλαντωτή για μεταβάσεις 0-n και 1-n και ένα ηλεκτρόνιο. Η συνολική δύναμη ταλαντωτή (β) μόνο το επίπεδο 0 καταλαμβάνεται από ένα. Εάν δύο ηλεκτρόνια ήταν στην κατάσταση εδάφους, η συνολική δύναμη ταλαντωτή θα ήταν δύο. (γ) Επίσης το επίπεδο ένα

είναι κατειλημμένο και οι επιτρεπόμενες μεταβάσεις επηρεάζονται από την αρχή αποκλεισμού του Pauli. Η συνολική ισχύς ταλαντωτή είναι τρία, αλλά η μετάβαση κάθε ηλεκτρονίου συνοψίζεται σε διαφορετικές τιμές.

Ο κανόνας της διατήρησης της ισχύος ταλαντωτή προκύπτει στα πειράματα φωτοδιαμόρφωσης, στα οποία οι αλλαγές μετάδοσης μετρώνται επάνω στην φωτοδιέγερση. Στο φάσμα διαφοράς μετάδοσης (φωτοδιεγερμένη μετάδοση μείον σκοτεινή μετάδοση), νέες μεταβάσεις απορρόφησης (αναδυόμενη δύναμη ταλαντωτή) στο υλικό χάσμα είναι πάντα αντισταθμισμένες από φωτολεύκανση (μειωμένη δύναμη ταλαντωτή) στην απορρόφηση της θεμελιώδους κατάστασης. Μία ακριβής ισορροπία δεν αναμένεται, όπως στην αρχή, το φασματικό εύρος που απαιτείται για την εκπλήρωση του κανόνα θα πρέπει να επεκταθεί σε όλες τις επιτρεπόμενες μεταβάσεις. Οι καυτές δονούμενες μεταβάσεις είναι μια ειδική περίπτωση, κατά την οποία η ανακατανομή του πληθυσμού αλλάζει την απορρόφηση της θεμελιώδους κατάστασης (Σχήμα 2.3, [1-4]). Ένα μοριακό συγκρότημα είναι στην δική του θεμελιώδη κατάσταση (κρύο). Οι επιτρεπόμενες μεταβάσεις είναι από το μηδέν μέχρι το επίπεδο δόνησης. Κάθε μόριο συμβάλλει στη συνολική απορρόφηση. Λόγω υψηλότερης θερμοκρασίας ή διέγερσης, ο μοριακός πληθυσμός στη συνέχεια ανακατανέμεται σε διάφορα δονητικά επίπεδα (θερμή κατάσταση). Νέες μεταβάσεις ξεκινούν από υψηλότερα δονητικά επίπεδα, επεκτείνοντας το φάσμα απορρόφησης στο κόκκινο του αρχικού οπτικού χάσματος. Επειδή η ισχύς ταλαντωτή είναι συνεχής, η συνολική έκταση του διαφορικού φάσματος (θερμό-κρύο) είναι μηδέν.

Τα φάσματα απορρόφησης εκφράζονται συχνά σε σχέση με το μήκος κύματος: ωστόσο, άλλες μονάδες που χρησιμοποιούνται έχουν συχνότητα $\nu = \frac{c}{\lambda}$, ή $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, στο s^{-1} , κυματαριθμούς $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ στο cm^{-1} , ενέργια $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \hbar\omega$ στα ηλεκτροβόλτ, όπου $1 eV = 8065 cm^{-1} = 1.6 \times 10^{-19} J = 23.6 kcal/mol$. Τα φωτόνια με ενέργεια 1eV έχουν μήκος κύματος $\lambda = 1240$.



Σχήμα 2.3 Ένα παράδειγμα δονούμενων μοριακών μεταβάσεων για να δείξουμε την επίδραση της σταθεράς ισχύς ταλαντωτή. (α) Πολλαπλή δόνηση των καταστάσεων και μεταβάσεις από το χαμηλότερο επίπεδο δόνησης. Οι κουκκίδες εδώ αντιπροσωπεύουν το μοριακό πληθυσμό. Το φάσμα απορρόφησης εμφανίζεται στην αριστερή πλευρά.

(β) Η καυτή μετάβαση της θεμελιώδους κατάσταση, με υψηλότερα δονητικά επίπεδα τα οποία είναι τώρα κατιλιμενα. Η συνολική δύναμη ταλαντωτή δεν αλλάζει. Το κομάτι που λείπει από την μετάβαση της θεμελιώδους κατάσταση θα εμφανιστεί στη δονούμενη κατάσταση διέγερς.

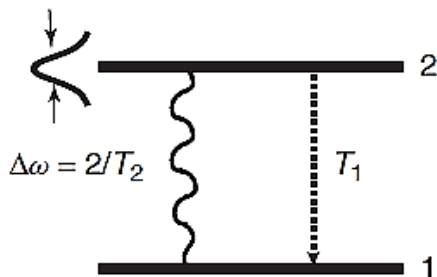
2.3

Σύνοψη στο μοντέλο δύο επιπέδων

Η ηλεκτρική ευαισθησία συνήθως εκπονείται στο πλαίσιο ενός μοντέλου για την ηλεκτρονική δομή. Γνωστό και επιτυχημένο είναι το κλασικό μοντέλο Lorentz, το οποίο περιγράφει το υλικό ως μια συλλογή μονωμένων ταλαντωτών. Κάθε ταλαντωτής έχει μια χαρακτηριστική συχνότητα που σχετίζεται με μια λειτουργία στο οπτικό φάσμα. Καλύτερες λεπτομέρειες στην διαδικασία προκύπτουν από την κβαντομηχανική περιγραφή για την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας - ύλης, η οποία συνήθως ξεκινά λαμβάνοντας υπόψη ένα σύστημα δύο επιπέδων (Σχήμα 2.4). Εδώ η διαφορά ενέργειας $\frac{E_2 - E_1}{h}$ είναι η συχνότητα του ταλαντωτή στο κλασικό μοντέλο. Κάθε χαρακτηριστική μετάβαση στο υλικό μπορεί να περιγραφεί ως ένα σύστημα

δύο επιπέδων όταν συνεκτικές επιδράσεις λόγω της ταυτόχρονης διέγερσης από διάφορες ηλεκτρονικές μεταβάσεις μπορούν να αγνοηθούν.

Το πρότυπο σύστημα, στην ενέργεια $E_2 - E_1 = E_0$, έχει δύο καταστάσεις: την θεμελιώδη κατάσταση $|1\rangle$ και την κατάσταση διέγερσης $|2\rangle$. Η ισοτιμία της κυματοσυνάρτησης είναι τέτοια ώστε ο χειριστής της διπολικής ροπής να έχει ένα μη μηδενικό στοιχείο του πίνακα μετάβασης $\mu_{12} = |\langle 2|\tilde{\mu}|1\rangle| = \mu_{21}^*$ και μόνιμη μηδενική κατάσταση διπόλου $|\langle 1|\tilde{\mu}|1\rangle| = |\langle 2|\tilde{\mu}|2\rangle| = 0$. Η χαλάρωση του συστήματος χαρακτηρίζεται από δύο σταθερές χρόνου, τις T_1 και T_2 , οι οποίες ονομάζονται *διάρκεια ζωής και Απώλεια Φάσης*. Έχουν μια ακριβή φυσική σημασία, η οποία εμφανίζεται στο γράψιμο της εξίσωσης του συστήματος εξέλιξης- χρόνου. Για να γίνει αυτό, θα πρέπει να εισαγάγουμε τον πίνακα φορμαλισμού και τον λεγόμενο πίνακα πυκνότητας για το σύστημα δύο επιπέδων. Είναι μια στατιστική περιγραφή του συστήματος, κατά την έννοια του συνόλου του μέσου όρου, του οποίου οι ρίζες και ο επίσημος ορισμός βρίσκονται στη θεωρία της κβαντικής μηχανικής. Ορισμένες πτυχές της θεωρίας αναφέρθηκαν στο Παράρτημα 2.A, αλλά ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης μπορεί να βρει όλες τις λεπτομέρειες ουσιαστικά σε οποιοδήποτε βιβλίο σχετικά με την κβαντική μηχανική. Μερικά παραδείγματα είναι στη βιβλιογραφία στο τέλος του κεφαλαίου.



Σχήμα 2.3 Το σύστημα δύο επιπέδων, με σχηματική ένδειξη των δύο διαδικασιών χαλάρωσης.

Για το σκοπό μας, και για να καταλήξουμε σύντομα σε πρακτικές ποσότητες, παραλείπουμε την θεωρία και αναφερόμαστε μόνο σε μερικούς ορισμούς. Ο πίνακας πυκνότητας για το σύστημα δύο επιπέδων δίδεται από τέσσερις χρονο-εξαρτώμενους μιγαδικούς αριθμούς, $\begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix}$, με την ακόλουθη φυσική σημασία: $\mu(t) = \mu_{21}\rho_{12} + \mu_{12}\rho_{21}$ είναι η χρονο-εξαρτώμενη διπολική ροπή και $P(t) = N\mu(t)$ είναι το συνολικό χρονο-εξαρτώμενο συστατικό πόλωσης (σε μια κατεύθυνση όπου το μ είναι μη μηδενικό). Ο N είναι ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου, δηλαδή, ο αριθμός των συστημάτων δύο επιπέδων, υποτίθεται ότι είναι όλα ίσα, στο σύνολο. Ο N επιτρέπει τη σύνδεση του μοντέλου μας σε μετρήσιμες ποσότητες συνόλων. $\Delta N = N(\rho_{11} - \rho_{22})$ είναι η διαφορά πληθυσμού μεταξύ των δύο επιπέδων. Σε ισορροπία, ο αδιέγερτος πληθυσμός του επιπέδου " 2 " για το σύστημα μπορεί να θεωρείται ότι είναι μηδέν.

Η χρονική εξέλιξη των στοιχείων του πίνακα πυκνότητας, όπως εξάγεται από την εξίσωση του Schrödinger, περιγράφεται από δύο διαφορικές εξισώσεις:

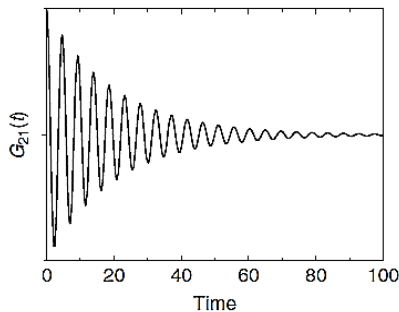
$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = -i\omega_o\rho_{21} - \frac{\rho_{21}}{T_2} + i\frac{\mu}{\hbar}(\rho_{11} - \rho_{22})E(t) \quad (2.14a)$$

$$\frac{d(\rho_{11} - \rho_{22})}{dt} = \frac{(\rho_{11} - \rho_{22})}{T_1} + 2i\frac{\mu}{\hbar}E(t)(\rho_{21} - \rho_{21}^*) \quad (2.14a)$$

Η αλληλεπίδραση του συστήματος με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο λαμβάνει χώρα μέσω της διπολικής ροπής. Η εξίσωση (2.14b) περιγράφει την παραγωγή μίας διαφοράς πληθυσμού, σύμφωνα με το μηχανισμό απορρόφησης που περιγράφεται παραπάνω, και τη φθορά της. Η εξίσωση (2.14a) περιγράφει τη συνεκτική υπέρθεση των δύο καταστάσεων, δημιουργώντας την ταλαντευόμενη πόλωση. Εδώ περιλαμβάνεται ένας όρος φαινομενολογικής φθοράς, μερικές φορές αναφέρεται ως *όρος σύγκρουσης*. Η εξίσωση (2.14) αποσαφηνίζει τις έννοιες των T_1 και T_2 . Το T_1 είναι η διάρκεια ζωής της διαφοράς πληθυσμού, δηλαδή είναι, η διεγερμένη-κατάσταση πληθυσμού. Τυπικά, στα μόρια είναι ένας αριθμός μεταξύ 0,1 και 10 ns.

Το T_2 είναι η διάρκεια ζωής της πόλωσης που προκαλείται στο υλικό. Τυπικά, σε μεγάλα μόρια, σε θερμοκρασία δωματίου είναι 10-100 ns. Σημειώστε ότι η πόλωση οφείλεται στους μη διαγωνίους όρους του πλέγματος πυκνότητας, που αντιπροσωπεύουν τη συνεκτική υπέρθεση των δύο καταστάσεων κατά τη διάρκεια της σύζευξης με το πεδίο. Το T_2 είναι σημαντικό στην φασματοσκοπία επειδή είναι υπεύθυνο για τη γραμμή διεύρυνσης της μετάβασης. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, το σχήμα γραμμής είναι Λορεντζιανό. Επίσης το T_1 προκαλεί " διεύρυνση " του συντονισμού, εξαιτίας της σχέσης μεταξύ του χρόνου και της ενέργειας, όμως στις περισσότερες περιπτώσεις $T_1 \gg T_2$, οπότε η συνεισφορά του είναι αμελητέα.

Οι δύο όροι στην εξ. (2.14) που περιέχει το ηλεκτρικό πεδίο αντιπροσωπεύουν την διαδικασία διέγερσης, δηλαδή, το πώς το πεδίο αλληλεπιδρά με το σύστημα. Σημειώστε ότι οι δύο εξισώσεις είναι συζευγμένες. Για να σπάσει αυτόν τον βρόχο, μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει την θεωρία των διαταραχών. Αρχικά υποθέτοντας ότι ο πληθυσμός είναι γνωστός ($\rho_{11}^{(1)} = 1, \rho_{22}^{(1)} = 0$), είναι δυνατό να επεξεργαστούμε την πρώτης τάξης λύση για πόλωση $\rho_{12}^{(1)}, \rho_{21}^{(1)}$. Όταν αυτό χρησιμοποιείται στην εξίσωση των διαγωνίων όρων, μια



Σχήμα 2.5 Λειτουργία Απόκρισης για παρορμητική διέγερση του έξω-διαγωνίου όρου στην εξίσωση της κίνησης του πίνακα πυκνότητας.

δεύτερης τάξης διόρθωση στον πληθυσμό $\rho_{11}^{(2)} - \rho_{22}^{(2)}$ μπορεί να ληφθεί, και ούτω καθεξής.

Στον συντονισμό, η πόλωση $P(t)$ ταλαντώνεται με συχνότητα $\omega_0 = \frac{E_0}{\hbar}$, αποσβενόμενη από την T_2 . Η λύση στην πρώτη τάξη για τα μη διαγώνια στοιχεία, υποθέτοντας ότι $\rho_{11} = 1$ και $\rho_{22} = 0$ είναι

$$\rho_{21}^{(1)}(t) = \mu_{21} G_{21}(t) \otimes E(t) \quad (2.15)$$

Αυτή είναι η συνέλιξη της περιβάλλουσας του ηλεκτρικού πεδίου με την λειτουργία παλμικής αντίδρασης

$$G_{21} = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \exp(-i\omega_0 t - t/T_2) \quad (2.16)$$

όπου $\theta(t)$ είναι η συνάρτηση Heaviside. Το $\rho_{21}^{(1)}(t)$ είναι ασήμαντο και δεν θα ληφθεί υπόψη. Ο χρόνος εξάρτησης της $G_{21}(t)$ φαίνεται στο Σχήμα 2.5. Ο μετασχηματισμός Fourier της εξίσωσης (2.15), $\rho_{21}^{(1)} = \mu_{21} \frac{-\frac{1}{\hbar}}{(\omega - \omega_0) + i\frac{1}{T_2}} E(\omega)$, εισάγεται στο $P(t) = N\mu(t)$, λαμβάνοντας υπόψη την απόκριση και χρησιμοποιώντας την εξ. (2.2), επιτρέπει τη λήψη της γραμμικής ευαισθησίας του συστήματος δύο επιπέδων:

$$\text{Im } x^{(1)}(\omega) = \frac{\mu^2 N}{2\varepsilon_0 \hbar} g(\omega) \quad (2.17a)$$

$$\text{Re } x^{(1)}(\omega) = \frac{\mu^2 N (\omega_0 - \omega) T_2}{2\varepsilon_0 \hbar} g(\omega) \quad (2.17b)$$

όπου $g(\omega)$ είναι η κανονικοποιημένη συνάρτηση του σχήματος για "ομοιογενή διεύρυνση"

$$g(\omega) = \frac{\Delta\omega}{(\omega_0 - \omega)^2 \left(\frac{\Delta\omega}{2}\right)^2} \quad (2.18)$$

Για ένα όχι πολύ μεγάλο ηλεκτρικό πεδίο $N = N_1 + N_2 \approx N_1$. Όταν το ηλεκτρικό πεδίο του κύματος γίνει μεγάλο τότε η $\Delta N \cong N_1 - N_2$ αντικαθιστά το N της εξ. (2.17). Αυτό συμβαίνει για $\left(\frac{\mu E}{\hbar}\right)^2 > \frac{1}{T_1 T_2}$ και οδηγεί σε κορεσμό. Επειδή το N είναι σε αυτή την περίπτωση μια συνάρτηση του πεδίου έντασης, η διαδικασία είναι, ωστόσο, μη γραμμική στο πεδίο αλληλεπίδρασης. Το πλάτος της μετάβασης συντονισμού είναι $\Delta\omega = \frac{2}{T_2}$. Από αυτή την εξίσωση, μπορεί να φαίνεται εύκολο να μετρηθεί το T_2 , αλλά δεν είναι έτσι, γιατί είναι σπάνιο να μπορεί κανείς να μετρήσει μία μεμονωμένη μετάβαση. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το

πειραματικό πλάτος απορρόφησης έχει ανομοιογενή διεύρυνση, και από την επιθεώρηση ενός αποσπάσματος μόνο ένα κατώτερο όριο για το T_2 . Αυτό είναι, εν μέρει, η αιτιολόγηση για την μονομοριακή φασματοσκοπία.

Σύμφωνα με τη παραπάνω θεωρία, η εξαρτώμενη από τη συχνότητα διατομή της μετάβασης είναι

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{2c} \frac{\mu^2}{\epsilon_0 \hbar n} g(\omega) \quad (2.19)$$

Αυτό μας δίνει μια εικόνα για την " δύναμη " του συνδέσμου σε φωτόνια, που συνήθως εκφράζεται σε τετραγωνικά εκατοστά. Μια τυπική τιμή για ένα μεγάλο οργανικό μόριο με επιτρεπόμενο οπτικό χάσμα διπόλου είναι $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2$.

Είχαμε ανέφερε ότι η πόλωση φθείρεται, αλλά δεν διευκρίνισαμε τον λόγο. Αυτό είναι πράγματι ένα πολύ σύνθετο φαινόμενο, δύσκολο να διαμορφωθεί στο σημείο όπου το μεγαλύτερο μέρος της θεωρίας το περιλαμβάνει "φαινομενολογικά." Οποιαδήποτε διαταραχή στο σύστημα (φωνόνια – ρηονοπς- και άλλων εσωτερικών βαθμών ελευθερίας συγκρούσεις με άλλα μόρια από το δείγμα και το περιβάλλον του, καθώς και περίπτωση σκέδασης μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων) συμβάλλει στην καταστροφή της φάσης των συλλογικών ταλαντευόμενων διπόλων (η πόλωση είναι η συνεκτική υπέρθεση όλων των μοριακών διπόλων). Εξαιρετικά απομονωμένα συστήματα θα έχουν πολύ στενές γραμμές λόγω των πολύ μεγάλων και με απώλεια φάσης χρόνων. Επίσης, η αποτελεσματική απενεργοποίηση (φθορά πληθυσμού) της κατάστασης διεγερσης συμβάλλει στην καταστροφή του σχετικού διπόλου, οπότε υπάρχει μια σχέση μεταξύ των T_1 και T_2 . Επειδή ο πληθυσμός εξαρτάται από το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης (βλέπε παράρτημα 2.A και εξ. (2.A.7)), η σχέση είναι

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (2.20)$$

Το T_2 είναι συχνά άσχετο επειδή είναι πολύ μακρύτερο από το T_2^* . Ωστόσο, όταν το T_1 γίνει πολύ μικρό, η εξασθένηση πληθυσμού μπορεί να συμβάλει ή ακόμα και να οδηγήσει σε απώλεια φάσης, $T_2 = 2T_1$. Σημειώστε την φαινομενικά δύσκολη κατάσταση εδώ ότι η συνοχή (πόλωση) φθείρεται δύο φορές πιο αργά από ό, τι ο πληθυσμός, και αυτό μπορεί να φανεί σαν να έχει κανείς πόλωση σε ένα μη διεγερμένο δείγμα. Αυτό ωστόσο, είναι ένα μαθηματικό παράδοξο, γιατί η λειτουργία της εκθετικής φθοράς δεν φτάνει ποτέ στο μηδέν.

Αυτά που παρουσιάζονται παραπάνω είναι μια σύνοψη της καθιερωμένης θεωρίας για την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης. Οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις μπορούν να γίνουν κατανοητές εντός αυτού του πλαισίου, το οποίο γίνεται πιο περίπλοκο, όταν πρόκειται για πραγματικές περιπτώσεις. Οι μεμονωμένες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις διασπείρονται σε μία ποικιλία των δονούμενων (vibronic) μεταβάσεων λόγω των δονητικών λειτουργιών (εκατοντάδες σε μεγάλα μόρια) . Οι ανομοιογενής μάσκες διεύρυνσης, η ομοιογενής συμπεριφορά που περιγράφεται, και τυπικά το σχήμα, καθορίζονται από την κατανομή των μεταβάσεων των ενεργειακών κενών (προκαλούμενα από διαταραχή). Η σύζευξη με άλλα μόρια του δείγματος οδηγεί στο σχηματισμό των εξιτονίων εκτεταμένων καταστάσεων

διέγερσης, τα οποία έχουν μια συνέχεια των καταστάσεων. Ο φορμαλισμός που παρουσιάστηκε εξακολουθεί να ισχύει, αλλά η αυστηρή εφαρμογή του χρειάζεται λίγη προσοχή. Για παράδειγμα, κάθε κατάσταση- k της συνέχειας σε μια ζώνη μπορεί να συσχετίζεται με ένα σύστημα δύο επιπέδων, αλλά η συνολική συμπεριφορά πρέπει να θεωρηθεί ως μια ολοκλήρωση κατά τη διάρκεια πολλών μεταβάσεων. Επίσης, η γραμμική προσέγγιση μπορεί να καταρρεύσει, όπως συμβαίνει πάντα, χρησιμοποιώντας βραχείς παλμούς φωτός, κάνοντας έκκληση για μια ανώτερη τάξη στην πόλωση έναντι του πεδίου επέκτασης και στη θεωρία διαταραχών για το πλέγμα πυκνότητας.

Εκτός από τις οριακές περιπτώσεις, οι έννοιες της διπολικής ροπής, της διατομής, της απώλειας φάσης, του χρόνου, και της διάρκειας είναι καθολικά χρήσιμες για μια γρήγορη αιτιολογηση των πειραμάτων στην φασματοσκοπία. Είναι ένα κομμάτι της εργαλειοθήκης της φασματοσκοπίας.

2.4

Η απορρόφηση

Απορρόφηση μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο, το οποίο είναι εξαιρετικά αξιόπιστο, φιλικό προς τον χρήστη και με εμπορικό εξοπλισμό. Η βασική ρύθμιση περιλαμβάνει μια πηγή φωτός, ένα μονοχρωμάτορα (πρίσμα, ή παραθλαστικό φράγμα), έναν συγκρατητή του δείγματος, και έναν ανιχνευτή. Η περαιτέρω συζήτηση για αυτό το θέμα είναι περιττή, καθώς είναι τετριμμένη. Η μετρούμενη ποσότητα είναι είτε προς μετάδοση (%) είτε προς απορρόφηση. Στις απόλυτες τιμές μέτρησης θα πρέπει να αξιολογηθούν προσεκτικά, η ανακλαστικότητα και η σκέδαση και τελικά η συμβολή του υποστρώματος. Σε γενικές γραμμές, το απορροφούμενο μέρος του προσπίπτοντος φωτός, I_0 , στο μήκος κύματος λ είναι

$$DI(\lambda) = (1 - R(\lambda)) (1 - S(\lambda)) (1 - T(\lambda)) I_0 \quad (2.21)$$

όπου R είναι η ανακλαστικότητα, η οποία εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης και τον δείκτη διάθλασης, S είναι η συμβολή σκέδασης, και T η μετάδοση. Με ένα προσεκτικό πείραμα θα αξιολογηθούν όλες αυτές οι συνεισφορές, μετρώντας την ανακλαστικότητα του κατοπτρικού (δηλ, αυτό το μέρος του ανακλώμενου φωτός που ακολουθεί τον νόμο του Snell), το ποσοστό σκέδασης χρησιμοποιώντας μια σφαίρα ολοκλήρωσης, και στη συνέχεια την διαδιδόμενη ένταση. Από τη μετρούμενη T , μπορεί να ληφθεί η απορρόφηση A , στη συνέχεια ο συντελεστής απορρόφησης και η διατομή απορρόφησης ή ο συντελεστής απόσβεσης. Αυτό απαιτεί κάποια επιπλέον γνώση του πάχους, της πυκνότητας ή της συγκέντρωσης του δείγματος. Η συμβολή του γυάλινου δοχείου ή του υποστρώματος συνήθως αφαιρείται κατά τη διάρκεια της μέτρησης σε μια διαμόρφωση διπλής δέσμης. Όταν αυτή η γεωμετρία δεν είναι διαθέσιμη, είναι πιο δύσκολο να ληφθούν ακριβείς μετρήσεις, απλά επειδή η πηγή φωτός δεν είναι ποτέ αρκετά σταθερή ώστε να επιτρέψει τις, σε σειρά, ακριβείς σαρώσεις.

Όταν η μετάδοση δεν είναι διαθέσιμη, τα προφίλ (γραφική παράσταση) διέγερσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την λήψη ενός φάσματος το οποίο είναι συναφές με την απορρόφηση, αλλά δεν είναι το ίδιο πράγμα. Για παράδειγμα, μπορεί κανείς να μετρήσει την

φωτοφωταύγεια (PL) σε σταθερό μήκος κύματος, ή το ολοκληρωμένο φάσμα εκπομπής, και να σαρώσει τη διέγερση. Το λαμβανόμενο φάσμα ονομάζεται *φάσμα διέγερσης PL*. Το φάσμα διέγερσης χαρτογραφεί όλα τα μέλη που μετά από διέγερση οδηγούν άμεσα ή έμμεσα στην εκπομπή φωτός. Ωστόσο, μπορούν να υπάρχουν άνευ εκπομπής καταστάσεις που εξακολουθούν να συμβάλουν στην απορρόφηση, έτσι το προφίλ διέγερσης δεν είναι ένα αντίγραφο του φάσματος απορρόφησης. Αυτό το είδος της μέτρησης χρησιμοποιείται, για παράδειγμα, στην φασματοσκοπία μεμονωμένου μορίου, λόγω εκπομπής, αλλά όχι μετάδοσης, μπορεί να ανιχνευθεί, λόγω της πειραματικής ευαισθησίας. Η εκπομπή δεν έχει κανένα υπόβαθρο (έως ένα βαθμό και αφότου πληρούνται οι κατάλληλες προϋποθέσεις), ενώ η μετάδοση είναι μια αλλαγή της έντασης σε ένα μεγάλο υπόβαθρο, εισάγοντας έτσι ένα πρόσθετο συστατικό θορύβου που οφείλεται στις διακυμάνσεις του υποβάθρου.

Ένα ενδιαφέρον πείραμα είναι η εκπόλωση PL. Μια γραμμική πολωμένη δέσμη διεγείρει το δείγμα, και μια πολωμένη παράλληλη δέσμη PL ή κάθετη σ' αυτό καταγράφεται. Σαρώνοντας το μήκος κύματος διέγερσης, μπορεί κανείς να συλλέξει φάσματα για τις δύο πολώσεις. Αυτά μπορεί να είναι αντίγραφα κάποιων άλλων, μπορεί όμως να είναι και διαφορετικά. Αυτό συμβαίνει όταν τα δίπολα μετάβασης προσανατολίζονται σε διαφορετικές κατευθύνσεις για διαφορετικές καταστάσεις.

2.5

Μη γραμμική απορρόφηση

Σε υψηλή ένταση η απορρόφησης γίνεται εξαρτώμενη από την ένταση. Η εξάρτηση από την ένταση (I) του συντελεστή απορρόφησης (α) αντιπροσωπεύεται από την επέκταση

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I + \gamma^2 + \dots \quad (2.22)$$

Όπου $\alpha_0 \propto \text{Im } x^{(1)}$, $\beta \propto \text{Im } x^{(3)}$, και $\gamma \propto \text{Im } x^{(5)}$, ενώ ο ρυθμός απώλειας ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας του υλικού για απορρόφηση φωτός είναι

$$\frac{dW}{dt} = AI + BI^2 + CI^3 \quad (2.23)$$

Κατά συνέπεια, ο μη γραμμικός νόμος του Lambert-Beer μπορεί εύκολα να γραφεί ως

$$\frac{dI}{dz} = a_0 I + \beta I^2 + \gamma I^3 + \dots \quad (2.24)$$

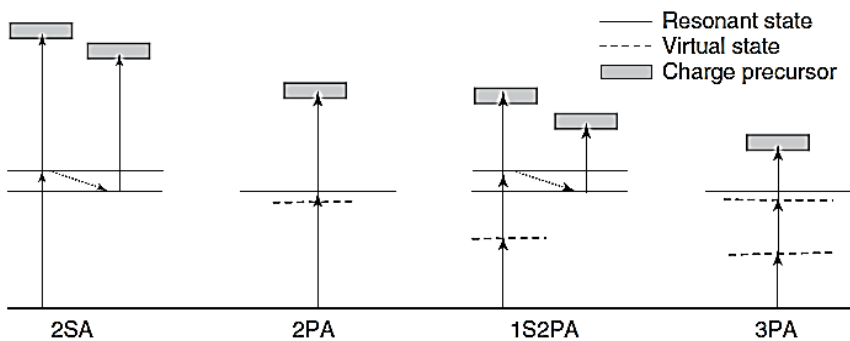
Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί φυσικοί μηχανισμοί στην απορρόφηση, την εκπομπή, ή το φωτορεύμα που μπορούν να οδηγήσουν σε μια μη γραμμική απόκριση. Η αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης περιλαμβάνει συνεκτικές πολυφωτονικές διεργασίες, όπως οι δύο-φωτονίων (2PA) και τριών φωτονίων (3PA) μεταβάσεις, οι οποίες είναι οι χ^3 και χ^5 επιδράσεις, αντίστοιχα, και οι οποίες αφορούν εικονικές καταστάσεις και μεταβάσεις δύο-

βημάτων (2SA) που περιλαμβάνουν μια ενδιάμεση πραγματική κατάσταση, και η αποτελεσματική τρίτης-τάξης μη γραμμικότητά τους (στο ηλεκτρικό πεδίο) στην πραγματικότητα αποτελείται από την ακολουθία δυο γραμμικών επιδράσεων χ^1 . Ο συνδυασμός αυτών των διαδικασιών είναι επίσης δυνατός, για παράδειγμα, η δύο-φωτονίων απορρόφηση (2PA) ακολουθούμενη από διαδικασία συντονισμού ενός-σταδίου (1S2PA) όπως περιγράφεται στο Σχήμα 2.6.

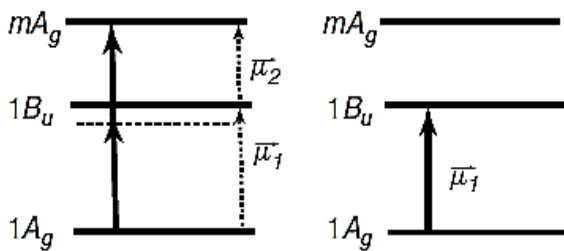
Η 2PA μπορεί να ανιχνευθεί με διάφορα πειράματα. Τα περισσότερα από αυτά απαιτούν μικρούς οπτικούς παλμούς, επειδή η 2PA εξαρτάται από το τετράγωνο της έντασης. Η 2PA περιγράφεται από το φανταστικό μέρος της ευαισθησίας τρίτης-τάξης. Ο τυπικός όρος είναι $E \cdot \frac{\partial P^3}{\partial t} \propto (Im \chi^3 EEE)E \propto I^2$. Ο συντελεστής β της μη γραμμικής απορρόφησης παραπάνω είναι συνδεδεμένος με το φανταστικό μέρος της ευαισθησίας τρίτης τάξης και με την προσέγγιση τριών-επιπέδων και μπορεί να γραφτεί ως

$$\beta = \frac{\pi\omega (N_{1A_g} - N_{mA_g}) \mu_1^2 \mu_2^2}{\hbar^2 (\Delta E - \hbar\omega)^2 \varepsilon^2 c^2} n^2 g(\omega) \quad (2.25)$$

όπου η μετάβαση δύο φωτονίων από $1A_g$ σε mA_g πραγματοποιείται μέσω μίας εικονικής κατάστασης, όπως στο Σχήμα 2.7, και το πλάτος είναι παρόμοιο με αυτό που ορίζεται για την ενός-φωτονίου μετάβαση.



Σχήμα 2.6 Παραδείγματα των μεταβάσεων που οδηγούν σε μη γραμμική απορρόφηση. 2SA = δύο-σταδίων απορρόφηση. 1S2PA = ενός σταδίου δύο-φωτονίων απορρόφηση. 3PA = τριών-φωτονίων απορρόφηση.

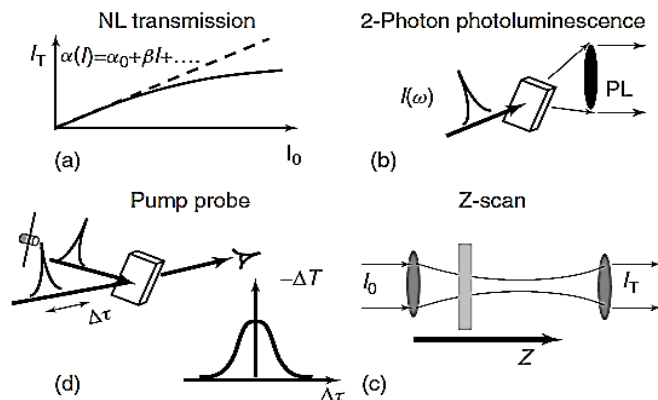


Σχήμα 2.7 Ενός και δύο-φωτονίων μετάβαση στο σύστημα τριών επιπέδων με συμμετρία C_{2h}

Σημειώστε ότι δεν υπάρχει διπολική ροπή που συνδέει τις αρχικές και τελικές καταστάσεις.

Σε συστήματα με αντίστροφη συμμετρία, υπάρχει ένας κανόνας αποκλεισμού για τις καταστάσεις επίτρεψης ενός-φωτονίου (ungerade = άνιση ή “*u*”) και δύο-φωτονίων (gerade = ίση ή “*g*”). Έτσι η 2PA χρησιμοποιείται για να εντοπίσει ίσες (gerade) καταστάσεις, αλλιώς παραμένει αδρανής στη γραμμική απορρόφηση. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο, μελετώντας ένα υλικό για τα φωτοβολταϊκά, θα πρέπει να γνωρίζετε σχετικά με τη μη γραμμική απορρόφηση τους. Οι δύο-φωτονίων καταστάσεις επίτρεψης θα μπορούσαν να παίξουν ρόλο στην ενεργειακή χαλάρωση, την παραγωγή φορτίου, ή τον ανασυνδυασμό. Τώρα εξετάζουμε μια σειρά από πειραματικές τεχνικές χρήσιμες για τη μέτρηση της μη γραμμικής απορρόφησης. Ξεκινάμε με τις τεχνικές μονής δέσμης.

- 1) **Μη γραμμική μετάδοση** Σε αυτό το πείραμα (Σχήμα 2.8α), η μετάδοση μετράται κατά την αλλαγή της εισερχόμενης έντασης. Ένα γράφημα $T(I)$ θα δείξει απόκλιση από τη γραμμική τάση αν η 2PA, ή ένας άλλος μη γραμμικός μηχανισμός, είναι ενεργός. Αυτό, είναι εύκολο να ειπωθεί, αλλά δύσκολο να γίνει στην πράξη, διότι πρέπει να καταγραφεί η απόλυτη τιμή εκπομπής. Μια προσεκτική διαδικασία βαθμονόμησης και ένα σταθερό σύστημα λέιζερ είναι αναγκαία. Επιπλέον, είναι μάλλον δύσκολο να ληφθεί ένα φάσμα, επειδή κάθε φασματικό σημείο θα έχει το πρόβλημα της ακριβούς εξομάλυνσης από το ένα μήκος κύματος στο επόμενο.
- 2) **Κατατομή διέγερσης Δύο-φωτονίων PL (Σχήμα 2.8β)** Αυτή είναι μια από πιο δημοφιλείς τεχνικές. Εδώ, τα διεγερμένα φωτόνια με ενέργεια κάτω του μισού του οπτικού χάσματος του ενός φωτονίου σαρώνονται στην ενέργεια κατά τον έλεγχο PL. Η διέγερση φτάνει σε μια υψηλά βρισκόμενη “*g*” κατάσταση: μετά από εσωτερική μετατροπή, η PL ανιχνεύεται από την κατώτατη, “*u*” κατάσταση. Η ερμηνεία του πειράματος υποθέτει ότι ο κανόνας Vanilov-Kasha ισχύει. Προσοχή η κανονικοποίηση της έντασης είναι απαραίτητη. Συνιστάται έλεγχος της εξαρτώμενης απο το τετράγωνο PL, τουλάχιστον για μερικά μήκη κύματος, για να εξασφαλιστεί ότι η διαδικασία είναι πράγματι η 2PA. Επίσης, το φάσμα PL πρέπει να καταγραφεί πλήρως, να αποκλείει άλλους μηχανισμούς εκπομπών, όπως τον φωσφορισμό ή τους ρύπους.



Σχήμα 2.8 Τεχνικές για μη γραμμικές μετρήσεις απορρόφησης.

- 3) **Ηλεκτροαπορρόφηση** Ένα CW ηλεκτρικό πεδίο λειτουργεί ως διαταραχή στην ηλεκτρονική δομή και μπορεί να προκαλέσει μετατόπιση των επιπέδων ενέργειας (επίδραση Stark ή Frank-Keldish για διακριτά και συνεχή μελη, αντίστοιχα) ή "σπάσιμο" της συμμετρίας, αναμειγνύοντας τους χαρακτήρες των καταστάσεων. Κατά συνέπεια, οι "g" καταστάσεις αποκτούν λίγο "u" χαρακτήρα, και γίνονται εν μέρει καταστάσεις επίτρεψης ενός-φωτονίου. Αυτό το αποτέλεσμα οδηγεί στην εμφάνιση νέου ηλεκτρικού πεδίου που προκαλείται από τις ζώνες απορρόφησης. Η ηλεκτροαπορρόφηση συνήθως πραγματοποιείται με CW (continuous wave) φως. Η διαμόρφωση του ηλεκτρικού πεδίου και η τεχνική κλειδώματος (lock-in technique) επιτρέπουν την ανίχνευση μικρών αλλαγών στη μετάδοση, της τάξεως 10^{-4} της γραμμικής μετάδοσης. Από την άποψη της ευαισθησίας, αυτό το πείραμα είναι μη γραμμικό και το σήμα εξαρτάται από $\propto \chi^3(\omega, 0, 0)F^2$ όπου F είναι το εφαρμοζόμενο πεδίο και τα μηδενικά στη συχνότητα προσδιορίζουν το CW πεδίο. Αυτό το πείραμα απαιτεί μια συσκευή με ηλεκτρόδια που επιτρέπουν την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου στο δείγμα, αποφεύγοντας ενδεχομένως έγχυση ρεύματος. Συνήθως, το σήμα ανιχνεύεται στο διπλάσιο της συχνότητας διαμόρφωσης, σύμφωνα με το εξαρτημένο από το πλάτος πεδίου, τετράγωνο.
- 4) **Το προφίλ διέγερσης της φωτοαγωγιμότητας** Το δραστικό φάσμα της φωτοαγωγιμότητας (δηλαδή, το το προφίλ διέγερση της φωτοαγωγιμότητας) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση "g" καταστάσεων που οδηγούν στην δημιουργία των φορέων φορτίου και ως εκ τούτου του ρεύματος. Σε αυτό το σημείο, πάλι απαιτούνται σύντομοι οπτικοί παλμοί, προκειμένου να γίνει το πείραμα σε μια συσκευή με τα κατάλληλα ηλεκτρόδια για τη συλλογή του φωτορεύματος. Έχει ενδιαφέρον η σύγκριση – διασταύρωση (cross check) - του πειράματος της φωτοαγωγιμότητας δύο-φωτονίων με αυτό της PL δύο-φωτονίων. Τα φάσματα μπορεί να είναι διαφορετικά, όσο οι καταστάσεις έχουν διαφορετικές ικανότητες να παράγουν φορτία. Ως ένα πολύ γενικό και ακατέργαστο κανόνα, θα πρέπει να περιμένουμε την ουδέτερη και χωρίς ρεύμα διέγερση που οδηγεί την PL σε χαμηλή ενέργεια και περισσότερη παραγωγή φορέων φορτίου να πηγαίνει υψηλά με την ενέργεια διέγερσης, σύμφωνα με την εικόνα του αυτοιονισμού. Κορυφές κοιλάδες, και κάθε συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στην παρουσία των συντονισμών με μια συνεχή ζώνη που ευνοούν το διαχωρισμό φορτίου. Ένα συγκεκριμένο είδος της μη γραμμικής φασματοσκοπίας που μπορεί να είναι εδώ, βασίζεται στο εξαρτημένο, από την καταγραφόμενη ένταση σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης, διαγράμμα φωτορεύματος. Τοποθετώντας το σήμα $PC(\omega) \sim \beta(\omega)I^2 + \gamma(\omega)I^3 + \dots$ παρέχονται οι φασματικοί συντελεστές $\beta(\omega)$ και $\gamma(\omega)$ που σχετίζονται με τις δύο-και τριών-φωτονίων μεταβάσεις. Κάνοντας μια γραφική παράσταση αυτών των συντελεστών σε σχέση με τη διπλή ή τη τριπλή ενέργεια, για β και γ , αντίστοιχα, οδηγούμαστε σε φάσματα που ενδέχεται να αναδείξουν ηλεκτρονικούς συντονισμούς που συνδέονται με τις δύο φωτονίων και τριών φωτονίων καταστάσεις επίτρεψης.

- 5) **Σάρωση-Z (Σχήμα 2.8c)** Αυτή η τεχνική βασίζεται στην διάδοση μιας Γκαουσιανής δέσμης μέσω του δείγματος. Στη λεγόμενη γεωμετρία ανοικτού διαφράγματος είναι απλή και αξιόπιστη. Μια Γκαουσιανή δέσμη (τελικά διαμορφώνεται από ένα τηλεσκόπιο και φιλτράρεται στο χώρο) εστιάζεται από ένα φακό. Η αποκλίνουσα δέσμη από το εστιακό σημείο εκ νέου συγκεντρώνεται σε μία ορισμένη απόσταση επάνω σε έναν ανιχνευτή, ο οποίος βλέπει το σύνολο της περιοχής της δέσμης. Το δείγμα τοποθετείται στη δέσμη του και η θέση του σαρώνεται κατά μήκος του "z" άξονα διάδοσης δέσμης, πέρα από το σημείο εστίασης. Πλησιάζοντας στο $z = 0$, όπου βρίσκεται το σημείο εστίασης, η ένταση αυξάνεται μέχρι ένα μέγιστο. Κατά συνέπεια, η μη γραμμική απορρόφηση θα αυξηθεί και η διαδιδόμενη ένταση θα μειωθεί. Καταγράφοντας την μετάδοση έναντι της θέσης-z, ο ανιχνευτής (τυπικά μία φωτοδίοδος) θα μετρήσει μια πτώση στην γραφική παράσταση της έντασης στο $z = 0$, λόγω της 2PA (ή οποιασδήποτε άλλης μη γραμμικής απορρόφησης). Ένα φάσμα 2PA μπορεί να ληφθεί εάν το πείραμα αυτό επαναλαμβάνεται σε κάθε μήκος κύματος και κάθε φορά η βαθμονόμηση (καλιμπράρισμα) είναι εκτός λειτουργίας. Οι απόλυτες τιμές μπορούν να ληφθούν αν χρησιμοποιηθεί ένα δείγμα βαθμονόμησης γνωστής διατομής 2PA. Η τεχνική είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για τα δείγματα στο διάλυμα. Όταν χρησιμοποιείται ένα στερεό δείγμα, όπως είναι ένα φιλμ, μια δοκιμαστική σάρωση σε πολύ χαμηλή ένταση μπορεί να επιτρέψει τη διόρθωση της καταγραφής υψηλής έντασης για ανομοιογένειες του δείγματος, η οποίες θα οδηγούσαν σε ένα ψευδές z-εξαρτημένο σήμα, λόγω ανεπιθύμητων γραμμικών επιδράσεων.

Στο " κλειστό " σύστημα διαφράγματος, όταν ένα διάφραγμα τοποθετείται μπροστά από τον ανιχνευτή, η z-σάρωση μπορεί επίσης να παρέχει πληροφορίες στο πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης και, ειδικότερα, στην ένδειξη του μη γραμμικού συντελεστή. Αυτό είναι σημαντικό, π.χ. για να διακριθούν οι θερμικές επιδράσεις από τις ηλεκτρονικές επιδράσεις. Μία μεταβολή της θερμοκρασίας που προκαλείται στο δείκτη διάθλασης είναι λόγω της θερμικής διαστολής, οδηγώντας σε χαμηλότερη πυκνότητα και έτσι έναν μικρότερο δείκτη διάθλασης (αρνητικός μη γραμμικός συντελεστής του δείκτη διάθλασης). Πριν από μερικά χρόνια, η ανακάλυψη ενός πολύ μεγάλου μη γραμμικού πραγματικού δείκτη διάθλασης (δείχνοντας έναν πολύ μεγάλο πραγματικό x^3) σε Κινέζικο πράσινο τσάι προσέλκυσε την προσοχή. Η σπουδαιότητα της είδησης, ωστόσο μειώθηκε όταν αποδείχθηκε ότι η μη γραμμικότητα ήταν θερμική, με αποτέλεσμα να έχει πολύ μεγάλο χρόνο απόκρισης.

Τεχνικές διπλής δέσμης

- 6) **Pump probe (Εικόνα 2.8d)** Το pump probe πείραμα μετρά x^3 , έτσι μπορεί να ανιχνεύσει την 2PA. Στον ανιχνευτή(pump probe), ένας πρώτος παλμός (αντλία) διεγείρει το δείγμα και ένας δεύτερος, καθυστερημένος παλμός (ανιχνευτής) μετρά το επαγόμενο από την αντλία αποτέλεσμα. Μια απλή έκδοση είναι ο αλλοιωμένος (degenerate) ανιχνευτής αντλίας, όπου ο παλμός ανιχνευτή είναι ένα αντίγραφο του παλμού αντλίας. Η παροδική μετάδοση μετράται για τους παλμούς ανιχνευτή με ενέργεια μικρότερη από το δείγμα του οπτικού κενού. Μια συσχέτιση εχμής στο $t = 0$ είναι η υπογραφή της 2PA (ένα φωτόνιο αντλίας και ένα φωτόνιο ανιχνευτή προστίθεται μέχρι να καλυφθεί το κενό). Μπορούν επίσης να διεξαχθούν δύο όψεων πειράματα, χρησιμοποιώντας πάλι φωτόνια με κατώτερη ενέργεια διακένου. Μερικές

φορές, όταν ένας από τους δύο παλμούς, ιδίως της αντλίας, απορροφάται γραμμικά, μπορεί να εμφανισθούν δύο στάδια συντονισμών. Αυτό θα προκαλέσει μία πολύ σύντομη κορυφή(peak) $\Delta T/T$ στο φάσμα, περιοριζόμενη από την πειραματική αυτοσυσχέτιση. Αυτό το πείραμα είναι απλό, αρκεί ο ανιχνευτής αντλίας να έχει ρυθμιστεί είναι καλά. Οι απόλυτες τιμές της 2PA διατομής απαιτούν προσεκτικούς χειρισμούς, όπως και σε προηγούμενα πειράματα. Η ενέργεια του παλμού και η περιοχή της δέσμης πρέπει να είναι γνωστά με ακρίβεια, ειδικά όταν προσπαθούμε να συλλέξουμε όλο το φάσμα, και απαιτείται η κανονικοποίηση από μήκος κύματος-σε-μήκος κύματος.

- 7) **Μη γραμμική φωτοαγωγιμότητα** Με τη χρήση βραχέων παλμών στη γεωμετρία αυτοσυσχέτισης, το φωτορεύμα, που παράγεται από δύο παλμούς με χρονοκαθυστέρηση που συμπίπτουν στον χώρο, μπορεί να ανιχνευθεί. Αυτό οδηγεί σε αυτοσυσχέτιση παλμών δεύτερης τάξης (συσχέτισης εντάσεως) που προκαλείται από την παραγωγή φορτίου. (Παρομοίως, μπορεί κανείς να μετρήσει το PL που έπεται της διέγερσης της αυτοσυσχέτισης. Και τα δύο πειράματα περιέχουν πληροφορίες σχετικά με τις μη γραμμικές δυναμικές του συστήματος). Στην φωτοαγωγιμότητα, το σήμα δεν αποδεσμεύεται ποτέ από το πλαίσιο στο οποίο βρίσκεται. Σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις, και συνδέοντας το συνολικό ηλεκτρικό πεδίο $E_1(t) + E_2(t)e^{i\omega\tau}$ λόγω της υστέρησης κατά τ των παλμών φωτός, διαπιστώνει κανείς ότι ένα σήμα 2PA θα έχει μια 3:1 αναλογία υπόβαθρου κορυφής (χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η ελικοειδής διαμόρφωση και η ανίχνευση κλειδώματος). Σημειώστε ότι η 2PA μπορεί να επιτευχθεί εάν το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών είναι μεγαλύτερο από την ενέργεια των φωτονίων, έτσι για να μετρηθεί η αυτοσυσχέτιση των υπεριώδων ορατών παλμών, ένας ημιαγωγός με μεγάλη ζώνη διάκενου είναι απαραίτητη. Για μια μετάβαση τριών φωτονίων (3PA) αναλογία υπόβαθρου κορυφής θα είναι 10: 1.

2.6

Αδιαβατική προσέγγιση

Το Born-Oppenheimer, ή η αδιαβατική, προσέγγιση βασίζονται σε εικασίες ό τι οι πυρηνικές και οι ηλεκτρονικές κινήσεις μπορούν να διαχωριστούν, δηλαδή, να εκδηλώνονται σε καλά διαχωρισμένα πεδία χρόνου. Αυτό υποστηρίζεται από την παρατήρηση ότι η μάζα ηλεκτρονίου είναι πολύ μικρότερη από την πυρηνική μάζα $m_e/M_N \approx 10^{-3} - 10^{-4}$, και σύμφωνα με την κλασική φυσική η ταχύτητα των πυρήνων θα είναι μικρότερη από εκείνη των ηλεκτρονίων, $v_N \ll v_e$. Τα ηλεκτρόνια κινούνται σε ένα μόριο του οποίου οι πυρήνες είναι σταθεροί.

Από την κβαντική μηχανική άποψη, αυτό μεταφράζεται στον διαχωρισμό

Μεταξύ των ηλεκτρονικών και των πυρηνικών ενεργειών. Μια απλή αιτιολογία είναι η εξής. Ένα ηλεκτρόνιο περιορίζεται σε έναν όγκο ακτίνας R (μοριακού μεγέθους) έχει μια δυναμική

$$P \cong \frac{\hbar}{R} \text{ και ενέργεια } E_e = \frac{P^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} . \text{ Η ενέργεια της πυρηνικής ταλάντωσης είναι } E_N =$$

$\hbar \sqrt{\frac{K}{M_N} (n + \frac{1}{2})}$. Η μέγιστη ενέργεια της πυρηνικής ταλάντωσης στο δεσμευμένο σύστημα είναι συγκρίσιμη με την ηλεκτρονική ενέργεια, $kR^2 = E_e$. Θέτοντας $k \cong \frac{E_e}{R^2}$ παίρνουμε

$$\frac{E^N}{E_e} = \frac{\hbar \left(\frac{E_e}{R^2 M_N} \right)^{1/2}}{E_e} = \left(\frac{m_e}{M_N} \right)^{1/2} \approx 10^{-2} \quad (2.26)$$

Αυτό που προκύπτει είναι μια εικόνα των καλά διαχωρισμένων ηλεκτρονικών ενεργειών, με τα δονητικά επίπεδα να κάνουν μια λεπτή δομή στο ενδιάμεσο. Η συνολική ενέργεια είναι το άθροισμα των ηλεκτρονικών και δονητικών ενεργειών, και τη συνολική κυματοσυνάρτηση είναι το προϊόν των ηλεκτρονικών και πυρηνικών κυματοσυναρτήσεων. Για ένα απλό μονοδιάστατο δυατομικό μόριο (π.χ., H_2^+)

$$\psi(r, R1, R2) = \Phi(r, R1, R2)\chi(R1, R2) \quad (2.27)$$

όπου r είναι οι ηλεκτρονικές συντεταγμένες και R_k οι πυρηνικές συντεταγμένες. Η γενίκευση στην τρισδιάστατη περίπτωση και ένα πολυατομικό μόριο κάνουν την έκφραση πιο περίπλοκη, χωρίς σημαντικές ποιοτικές διαφορές. Η εξάρτηση της ηλεκτρονικής συνάρτησης Φ στις πυρηνικές συντεταγμένες είναι "παραμετρική," με την έννοια ότι για κάθε σύνολο των R μπορεί να βρεθεί μια λύση για $\Phi_{\underline{R}}(r)$. Η πιο κοινή επιλογή είναι να χρησιμοποιηθεί η γεωμετρία ισορροπίας, R_{eq} , για την εκπόνηση του ηλεκτρονικού φάσματος.

Παραγωγή της μοριακής εξίσωσης της κίνησης υπό την B-O προσέγγιση είναι ένα τυποποιημένο θέμα σε πολλά διδακτικά βιβλία, το οποίο δεν χρειάζεται να επαναλάβουμε εδώ. Εμείς απλά κάνουμε μια ανασκόπηση σε μερικά κρίσιμα σημεία και αποτελέσματα.

Με το γράψιμο της ανεξάρτητης από τον χρόνο εξίσωσης του Schrödinger για το μόριο χρησιμοποιώντας την εξ. (2.27) για την κυματοσυνάρτηση, μπορεί κανείς να πάρει ένα πλήρη διαχωρισμό των ηλεκτρονικών και πυρηνικών εξισώσεων κίνησης εάν μια σειρά όρων, που είναι γνωστή ως *μη αδιαβατικοί όροι*, παραβλεφθεί. Στο απλό πρόβλημα που εξετάζουμε, οι όροι αυτοί είναι

$$W = - \sum_{k=1,2} \frac{\hbar^2}{2M_k} \left(2 \frac{\partial \Phi}{\partial R_k} \frac{\partial \chi}{\partial R_k} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial R_k^2} \chi \right) \quad (2.28)$$

Ο όρος W στην μοριακή Χαμιλτονιανή είναι υπεύθυνος για τα μη αδιαβατικά αποτελέσματα, όπως

- 1) μη ραδιενεργές μεταβάσεις που επάγονται από όρους όπως $\langle \Phi_m | \frac{\partial^2}{\partial R_k^2} | \Phi_l \rangle$ ή $\langle \Phi_m | \frac{\partial}{\partial R_k} | \Phi_l \rangle$
- 2) προδιάσπαση (predissociation)
- 3) παραμόρφωση Jahn-Teller

4) μεταβάσεις Herzberg-Teller.

Όλα αυτά αποτιμώνται από την θεωρία διαταραχών, κυρίως μέσω του χρυσού κανόνα του Fermi, χρησιμοποιώντας μέρος του W ως φορέα διαταραχής. Αυτές οι μη αδιαβατικές επιδράσεις εξαιρούνται από τον υπολογισμό της ηλεκτρονικής δομής της κατάστασης-εδάφους, αλλά διαδραματίζουν καίριο ρόλο στη δυναμική του διεγερμένου μορίου.

Σύμφωνα με την αδιαβατική προσέγγιση, κάθε ηλεκτρονική κατάσταση έχει ένα σύνολο από δονητικές καταστάσεις, που αποτελούν τη λεγόμενη δονούμενη (vibronic) κατάσταση. Οι διεγερμένες καταστάσεις ενέργειας θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από τον ηλεκτρονικό κβαντικό αριθμό, n , και ένα σύνολο από δονητικούς κβαντικούς αριθμούς, $\{v_1, v_2, \dots, v_N\}$ περιγράφοντας τον πληθυσμό της κάθε δονητικής λειτουργίας. Μία κατάσταση $(n, \{v_1, v_2, \dots, v_N\})$ έχει ενέργεια $E_n + (v_1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_1 + (v_2 + \frac{1}{2})\hbar\omega_2 + \dots + (v_N + \frac{1}{2})\hbar\omega_N$ όπου το E_n είναι η ηλεκτρονική ενέργεια και τα $\hbar\omega$ οι δονητικές ενέργειες.

2.7

Αρχή Franck Condon

Σύμφωνα με μια σειρά προσεγγίσεων, όπως συνοψίζονται παρακάτω, μπορούμε να προβούμε στην αξιολόγηση του φάσματος της μοριακής απορρόφησης, εισάγοντας την αρχή Franck-Condon. Σκοπός μας είναι να εκφράσουμε το στοιχείο του πίνακα της διπολικής ροπής. Το τετράγωνο μπορεί στη συνέχεια να εισαχθεί μέσω της έκφρασης για τη διατομή απορρόφησης, όπως αναλύθηκε παραπάνω.

Μέσα στην αδιαβατική προσέγγιση ($m_e/M_N \ll 1$ ή $\Delta E_e/\Delta E_N$), χρησιμοποιούμε $\psi(r, \bar{R}) = \Phi_e(r, \bar{R})\chi_n^e(\bar{R})$. Εδώ το \bar{R} είναι ένα σύνολο πυρηνικών συντεταγμένων. Ο δείκτης “ e ” αντιστοιχεί σε μια ηλεκτρονική κατάσταση, ενώ “ n ” είναι ένας δονητικός κβαντικός αριθμός. Ο φορέας διπολικής ροπής είναι

$$\hat{\mu} = -e \sum_i r_i - e \sum_k Z_k R_k = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_N \quad (2.29)$$

Προκειμένου να διατηρηθεί η εξίσωση απλή, υποθέτουμε ότι μόνο η μία δόνηση πρέπει να ληφθεί υπόψη. Για τη μετάβαση του στοιχείου του πίνακα διπόλου από την ηλεκτρονική g εντός της δονητικής κατάστασης m στην ηλεκτρονική e εντός της δονητικής κατάστασης n ισχύει

$$\tilde{\mu} = \langle \Phi_e(r, R) \chi_n^e | \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_N | \Phi_g(r, R) \chi_m^g(R) \rangle \quad (2.30)$$

$$\tilde{\mu} = \langle \chi_n^e(R) | \langle \Phi_e(r, R) | \hat{\mu}_e | \Phi_g(r, R) \rangle | \chi_m^g(R) \rangle + \langle \chi_n^e(R) | \hat{\mu}_N | \chi_m^g(R) \rangle \langle \Phi_g(r, R) | \Phi_e(r, R) \rangle \quad (2.31)$$

Στην εφαρμογή του ορθοκανονικού κανόνα για το ηλεκτρονικό σύστημα, ο τελευταίος όρος από τα δεξιά είναι μηδέν, εκτός αν $e = g$. Όταν συμβαίνει αυτό, ο κανόνας περιγράφει τις δονητικές μεταβάσεις, συνήθως στο IR. Στην προκειμένη περίπτωση θα παραβλέψουμε αυτόν τον όρο, διατηρώντας $e \neq g$.

$$\tilde{\mu} = \langle \chi_n^e(R) | \langle \Phi_e(r, R) | \hat{\mu}_e | \Phi_g(r, R) \rangle | \chi_m^g(R) \rangle = \langle \chi_n^e(R) | \mu_{eg}(R) | \chi_m^g(R) \rangle \quad (2.32)$$

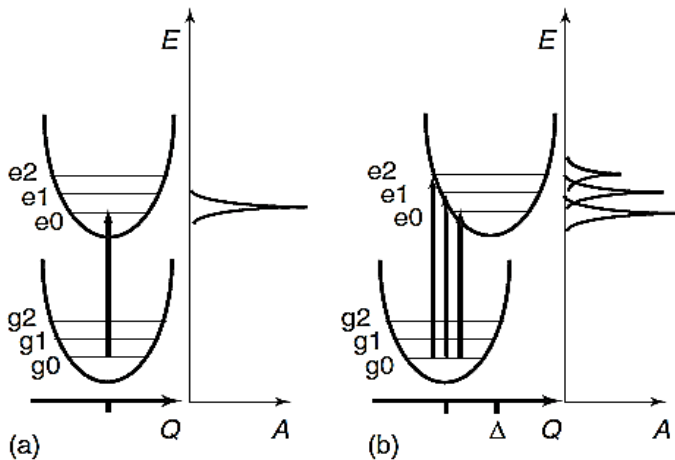
Όπου $\mu_{eg} = \langle \Phi_e(r, R) | \hat{\mu}_e | \Phi_g(r, R) \rangle$ είναι η ηλεκτρονική διπολική ροπή. Λόγω της εξάρτησης της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης από τις πυρηνικές συντεταγμένες, η διπολική ροπή επίσης εξαρτάται από αυτές. Η εξάρτηση αυτή, ωστόσο, αδύναμη, και η διπολική ροπή μπορεί να πάρει την εξής μορφή $\mu_{eg} = \mu_{eg}^0 + \mu'_{eg}R + \dots$. Διατηρώντας μόνο τον πρώτο όρο, υιοθετεί κανείς την λεγόμενη προσέγγιση Condon.

Σύμφωνα με την προσέγγιση Condon, η μετάβαση της διπολικής ροπής από την ηλεκτρονική κατάσταση g εντός της δονητικής κατάστασης m στην ηλεκτρονική κατάσταση e εντός της δονητικής κατάστασης n είναι

$$\tilde{\mu}_{gm,en} = \mu_{eg}^0 \langle \chi_n^e(R) | \chi_m^g(R) \rangle \quad (2.33)$$

Η διατομή απορρόφησης είναι ανάλογη με το τετράγωνο της ποσότητας αυτής,

$$\sigma \propto |\tilde{\mu}_{gm,en}|^2 = |\mu_{eg}^0|^2 |\langle \chi_n^e(R) | \chi_m^g(R) \rangle|^2 = |\mu_{eg}^0|^2 \times FC \quad (2.34)$$



Σχήμα 2.9 (α) Μηδενική μετατόπιση μεταξύ της θεμελιώδους και των καταστάσεων διέγερσης. Το μόριο δεν αλλάζει γεωμετρία στην ηλεκτρονική μετάβαση (καμία σύζευξης ηλεκτρονίων-φωτονίων). Μόνο μία δονούμενη (vibronic) μετάβαση επιτρέπεται, στην προκειμένη περίπτωση η 0-0, μόνο η g_0 είναι πυκνοκατοικημένη. Το “A” είναι η απορρόφηση και το “E” η ενέργεια. Το

αναμενόμενο φάσμα απορρόφησης εμφανίζεται. (β) μετατόπιση θέσης ισοροπίας Δ μεταξύ θεμελιώδους και της κατάστασης διέγερσης δυναμικών. Στην αδιάστατη μονάδα εμφανίζεται μια αυθαίρετη τιμή. Συνεπώς, το φάσμα απορρόφησης δείχνει αντίγραφα δόνησης. Από τα οποία μόνο τα τρία πρώτα απεικονίζονται.

Σε αυτο το σημειο θα ονομάσουμε FC τα Frank-Condon ολοκληρώματα, τα οποία είναι ολοκληρώματα επικάλυψης του τετραγώνου των δονητικών κυματοσυναρτήσεων. Η πλήρης έκφραση για την δονούμενη μετάβαση της διατομής μεταξύ δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων, της θεμελιώδους (g) και της διέγερσης (e), θα είναι

$$\sigma_A = \frac{\omega \mu_{eg}^2 |\langle n|m \rangle|^2}{c 2\epsilon_0} g(\omega) = \frac{\omega \mu_{eg}^2}{c 2\pi\epsilon_0} \frac{|\langle n|m \rangle|^2 \Gamma}{(E_{en} - E_{gm} - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (2.35)$$

όπου η έκφραση για τα ολοκληρώματα FC έχει απλοποιηθεί και έχει υποτεθεί η Λορεντζιανή για την συνάρτηση του σχήματος γραμμής (g).

Ας εξετάσουμε πρώτα τη σπάνια περίπτωση κατά την οποία η κατάσταση διέγερσης και η θεμελιώδης κατάσταση έχουν την *ίδια συχνότητα δόνησης και γεωμετρία ισορροπίας*. Σε αυτήν την περίπτωση, η επιφάνεια δυναμικού της κατάστασης διέγερσης είναι ένα αντίγραφο της επιφάνειας δυναμικού της θεμελιώδους κατάστασης, απλώς είναι κατακόρυφα μετατοπισμένη. Λόγω της ορθο κανονικότητας των αρμονικών κυματοσυναρτήσεων ταλαντωτή, μόνο οι μεταβάσεις μεταξύ των ίδιων δονητικών κβαντικών αριθμών $n = m$ έχουν μη μηδενικά FC ολοκληρώματα. Αν το “0” επίπεδο δόνησης της θεμελιώδους κατάστασης είναι το μόνο με πληθυσμό, τότε υπάρχει μόνο μια μετάβαση, η λεγόμενη μετάβαση στο “0 – 0” όπως στο Σχήμα 2.9.

Σε γενικές γραμμές, ωστόσο, αυτή δεν είναι η περίπτωση επειδή οι δονητικές κυματοσυναρτήσεις της ηλεκτρονικής κατάστασης διέγερσης, e , είναι διαφορετικές από εκείνες της θεμελιώδους κατάστασης, g . Από την θεμελιώδη κατάσταση στην κατάσταση διέγερσης πολλά πράγματα μπορούν να αλλάξουν, με αποτέλεσμα την εμφάνιση των μη μηδενικών FC ολοκληρωμάτων:

- 1) Η γεωμετρία ισορροπίας της κατάστασης διέγερσης μπορεί να είναι διαφορετική από την γεωμετρία ισορροπίας της θεμελιώδους κατάστασης. Οι πιθανές επιφάνειες ενέργειας (PESs) είναι ίσες στο σχήμα αλλά μετατοπισμένες κατα μήκος της R .
- 2) Για την ίδια κανονική λειτουργία, η συχνότητα στην κατάσταση διέγερσης μπορεί να είναι διαφορετική από εκείνη της θεμελιώδους κατάστασης. Σε αρμονική προσέγγιση, $\omega_e - \omega_g \neq 0$.
- 3) Οι συντεταγμένες της κανονικής λειτουργίας στην κατάσταση διέγερσης μπορεί να είναι διαφορετικές από εκείνες στην θεμελιώδη κατάσταση (δηλαδή, αλλάζει η κατεύθυνση της δονητικής μετατόπισης των πυρήνων). Στην περίπτωση αυτή, η νέα κατεύθυνση μπορεί να εκφράζεται από ένα γραμμικό συνδυασμό των κανονικών λειτουργιών της θεμελιώδους κατάστασης, μια λειτουργία που ονομάζεται *περιστροφή Duschinsky* (Πλαίσιο 2.2). Στις περισσότερες περιπτώσεις, ωστόσο, αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να παραβλεφθεί, υποθέτοντας ότι το σχήμα του μορίου είναι αμετάβλητο. Αυτό συνεπάγεται την παράβλεψη της επίδρασης Dushinsky.

Τέλος, σε πραγματικές συνθήκες το PES είναι αναρμονικό για τις μοριακές δονήσεις, όπως αποδεικνύεται από την θερμική διαστολή (βλέπε Πλαίσιο 2.1). Η θερμική διαστολή δεν θα συνέβαινε σε ένα καθαρά αρμονικό σύστημα, στην περίπτωση αυτή, δεν έχει σημασία σε

ποια δονητική κατάσταση είναι το σύστημα, η θέση ισορροπίας (μέση Διαπυρηνική απόσταση) δεν αλλάζει ποτέ. Παρά την χαρακτηριστική απόδειξη της πανταχού αναρμονικότητας (anharmonicity), σε γενικές γραμμές η αρμονική προσέγγιση είναι αποδεκτή όταν έχουμε να κάνουμε με οπτικές μεταβάσεις.

Για τους παραπάνω λόγους, τα FC ολοκληρώματα είναι διάφορα του μηδενός, κάτι στο οποίο οφείλεται η δονούμενη (vibronic) εξέλιξη στο φάσμα απορρόφησης. Στο μοντέλο εκποτισμένου αρμονικού ταλαντωτή (Σχήμα 2.9) μόνο το αποτέλεσμα 1 έχει ληφθεί υπόψη. Κατά συνέπεια, η κατάσταση διέγερσης PES είναι ένα αντίγραφο της θεμελιώδους PES αλλά μετατοπισμένη κατά μήκος των πυρηνικών συντεταγμένων. Πλέον οι δονητικές κυματοσυναρτήσεις στο “g” και το “e” δεν είναι οι ίδιες (επειδή έχουν διαφορετική θέση ισορροπίας) και, το πιο σημαντικό, δεν πληρούν τον κανόνα της ορθοκανονικότητας. Τα ολοκληρώματα επικάλυψης είναι διαφορετικά του μηδενός για κάθε ζεύγος δονητικών κβαντικών αριθμών. Αυτό αναπτύσσει μια σειρά από δονητικά αντίγραφα στα οποία έχει δοθεί ηλεκτρονική ισχύς ταλαντωτή (η οποία είναι αμετάβλητη). Σε κάθε δονούμενη (vibronic) μετάβαση έχει δοθεί ένα εύρος από την ηλεκτρονική απώλεια φάσης T_2 στην πρώτη προσέγγιση, ίσο σε όλες. Το πλάτος της κάθε δονητικής αιχμής είναι ανάλογο με το αντίστοιχο τετράγωνο του ολοκληρώματος επικάλυψης, το οποίο με τη σειρά του είναι μία συνάρτηση της μετατόπισης Δ . Η μετατόπιση δR για την ισχυρά ενεργή λειτουργία μπορεί να είναι της τάξης του 0,01 nm. Θυμηθείτε ότι αυτή εκφράζεται σε αδιάστατες μονάδες $\Delta = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} \delta R$.

Στο μοντέλο του εκποτισμένου αρμονικού ταλαντωτή, τα Franck-Condon ολοκληρώματα μπορούν να εκπονηθούν αναλυτικά. Ας υποθέσουμε ότι μόνο το μηδενικό επίπεδο δόνησης είναι πυκνοκατοικημένο στην “g”. Η δονούμενη (vibronic) μετάβαση $0 - n$ έχει FC ολοκλήρωμα :

$$F_{n0} = \frac{e^{-S} S^n}{n!} \quad (2.36)$$

Όπου $S = \frac{\Delta^2}{2}$ είναι ο λεγόμενος παράγοντας Huang-Ryys. Αυτή η έκφραση προφανώς αντιστοιχεί στην κατανομή Poisson, με μέση τιμή την S . Αυτό δεν είναι τυχαίο, και έχει βαθιές επιπτώσεις. Κάθε κατάσταση δόνησης “n” έχει συμπληρωθεί σύμφωνα με ένα συντελεστή βαρύτητας που αντιστοιχεί στο συντελεστή Poisson. Έχοντας ένα επαρκές εύρος ζώνης για διέγερση, όλες οι καταστάσεις δόνησης στο “e” θα είχαν συμπληρωθεί, σύμφωνα με την κατανομή Poisson. Έτσι η συνεκτική τους υπέρθεση θα ήταν, εξ ορισμού, η “συνεκτική” κατάσταση στην κβαντική μηχανική. Ένα τέτοιο κυματοπακέτο ταλάντωσης θα αντιστοιχεί στην ελάχιστη κατάσταση αβεβαιότητας. Αυτό θα αναφερθεί περαιτέρω κατά τη συζήτηση για την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας-ύλης στο πεδίο του χρόνου στο κεφάλαιο 7.

Το “S” αντιπροσωπεύει τον μέσο αριθμό των φωνονίων, που παράγεται από την δονούμενη (vibronic) μετάβαση. Αυτό μπορεί να φανεί με την ανάκτηση της έκφρασης σε πραγματικό χώρο:

$$S = \frac{\Delta^2}{2} = \frac{m\omega}{2\hbar} \delta R^2 = \frac{m\omega^2}{2\hbar\omega} \delta R^2 = \frac{m\omega^2 \delta R^2}{2\hbar\omega} = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad (2.37)$$

Εδώ το ΔE είναι η ενεργειακή μετατόπιση από το κατώτατο επίπεδο της PES σε μετατόπιση Δ από τη θέση ισορροπίας. Το ΔE είναι γνωστό ως *ενεργειακή χαλάρωση*, και δίνεται από $\Delta E = E_{vert} - E_{00}$, όπου E_{vert} είναι η ενέργεια της κατακόρυφης μετάβασης η οποία εμφανίζεται σε καθορισμένες πυρηνικές συντεταγμένες, και E_{00} η μετάβαση χωρίς δόνηση. Η $\Delta E = S\hbar\omega$ μπορεί επίσης να ονομαστεί ενέργεια “ αναδιοργάνωσης ”, με την έννοια που ορίζεται στο κεφάλαιο 8 στην θεωρία του Marcus. Αυτή είναι η ενέργεια που απαιτείται για να αλλοιωθεί η διαμόρφωση της θεμελιώδους κατάστασης και να πάρει την μορφή της διαμόρφωσης της κατάστασης διέγερσης χωρίς ηλεκτρονική μετάβαση. Αν η συχνότητα δόνησης στη κατάσταση διέγερσης, ω_e , είναι διαφορετική από ότι στην θεμελιώδη, ω_g , ο όρος αυτός θα μετατραπεί σε $\Delta E = S \frac{\hbar\omega_e^2}{\hbar\omega_g}$ για να ληφθεί υπόψη το έργο είναι απαραίτητη η αλλαγή συχνότητας.

Τα FC ολοκληρώματα δίνουν το πλάτος του κάθε δονούμενου (vibronic) αντιγράφου. Η τιμή του S για μια μεμονομένη - λειτουργία παλμικής διαδοχής εξάγεται εύκολα από τη χρήση πειραματικών φασμάτων χρησιμοποιώντας $\frac{I_{01}}{I_{00}} = S$ όπου I_{nm} είναι το πλάτος της μετάβασης από το επίπεδο δόνησης n στο επίπεδο δόνησης m . Ανάλογα με την τιμή του S , η παλμική διαδοχή έχει διαφορετική μορφή. Για $S < 1$ η κορυφή $0 - 0$ είναι η υψηλότερη. Καθώς το S αυξάνεται, άλλες κορυφές στην διαδοχή γίνονται υψηλότερες. Για ένα πολύ μεγάλο S , τυπικά για λειτουργίες χαμηλής συχνότητας, η κατανομή Poisson προσεγγίζει την Γκαουσιανή και το υψηλότερο αντιγράφο δόνησης είναι περίπου το κέντρο του διαμορφωμένου φάσματος. Στο Σχήμα 2.11 αναπαρίσταται η γραφική παράσταση δονούμενης (vibronic) απορρόφησης για διαφορετικές τιμές των Δ ή S .

Στην πραγματικότητα, αρκετές λειτουργίες έχουν μετατόπιση τέτοια ώστε να προκαλέσουν μεγάλη παλμική διαδοχή. Στα πραγματικά φάσματα υπάρχει συμφόρηση δονούμενων μεταβάσεων, και για αυτό είναι απαραίτητη μια προσεκτική ανάλυση (βλέπε το παράδειγμα στο πλαίσιο 2.2). Πρακτικά, αυτό μπορεί να γίνει μόνο για υψηλής ανάλυσης φάσματα, που λαμβάνονται από τα απομονωμένα μόρια ενός αδρανούς στερεού πλέγματος σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η ανάλυση παρέχει έναν ακριβή προσδιορισμό της διαφοράς μεταξύ των κανονικών τιμών των συντεταγμένων ισορροπίας μεταξύ της θεμελιώδους και της κατάστασης διέγερσης. Αυτές οι κανονικές (normal) μετατοπίσεις συντεταγμένων μαζί με τις συχνότητες δόνησης δίνουν έναν ποσοτικό προσδιορισμό της διαφοράς μεταξύ $0 - 0$ (χαλάρωση) και των κατακόρυφων ενεργειών διέγερσης (έλλειψη χαλαρότητας) κάτι το οποίο δεν απαιτεί καμία γνώση προκειμένου να γίνει κατανοητό το πώς οι κανονικές συντεταγμένες περιγράφονται με όρους ατομικής μετατόπισης. Η διαφορά μεταξύ των κανονικών τιμών των συντεταγμένων ισορροπίας στην θεμελιώδη και την κατάσταση διέγερσης, δR , μπορεί να προκύπτει από την τοποθέτηση της γραφικής παράστασης της δονούμενης (vibronic) έντασης για να βρεθεί το S και ως εκ τούτου, χρησιμοποιώντας την εξ. (2.37).

Με τον ίδιο τρόπο μπορούν να αναλυθούν τα PL φάσματα, λαμβάνοντας ωστόσο υπόψη τις μεταβάσεις προς τα κάτω (downwarding) από το χαμηλότερο επίπεδο δόνησης της κατάστασης διέγερσης. Η εκτίμηση των PL φασμάτων μπορεί να γίνει από ένα μόνο μόριο, και αυτή τεχνική είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την απόκτηση μίας καλά-λυμένης ακολουθίας δόνησης. Τα PL έχουν μια δονητική δομή που αντιστοιχεί στις λειτουργίες των “ g ” ενώ η

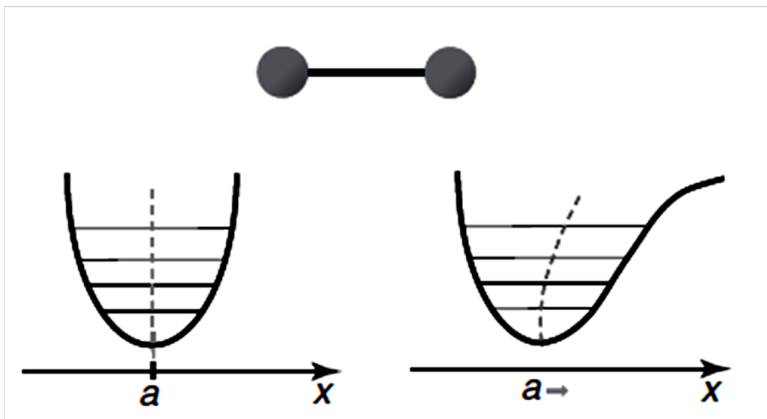
απορρόφηση δείχνει την κατάσταση λειτουργίας των “e”. Ένας απλός τρόπος να δοκιμαστούν κάποιες από τις προσεγγίσεις που αναφέρονται παραπάνω, είναι συγκρίνοντας την δονούμενη (vibronic) διαμόρφωση της απορρόφησης με αυτήν της εκπομπής, για παράδειγμα, αν η συχνότητα δόνησης είναι η ίδια. Σε γενικές γραμμές, τα πειράματα δείχνουν ότι αυτή μεταβαίνει από τους λίγους κυματαριθμούς στους περισσότερους (Βλέπε την παράγραφο

Πλαίσιο 2.1: Θερμική διαστολή

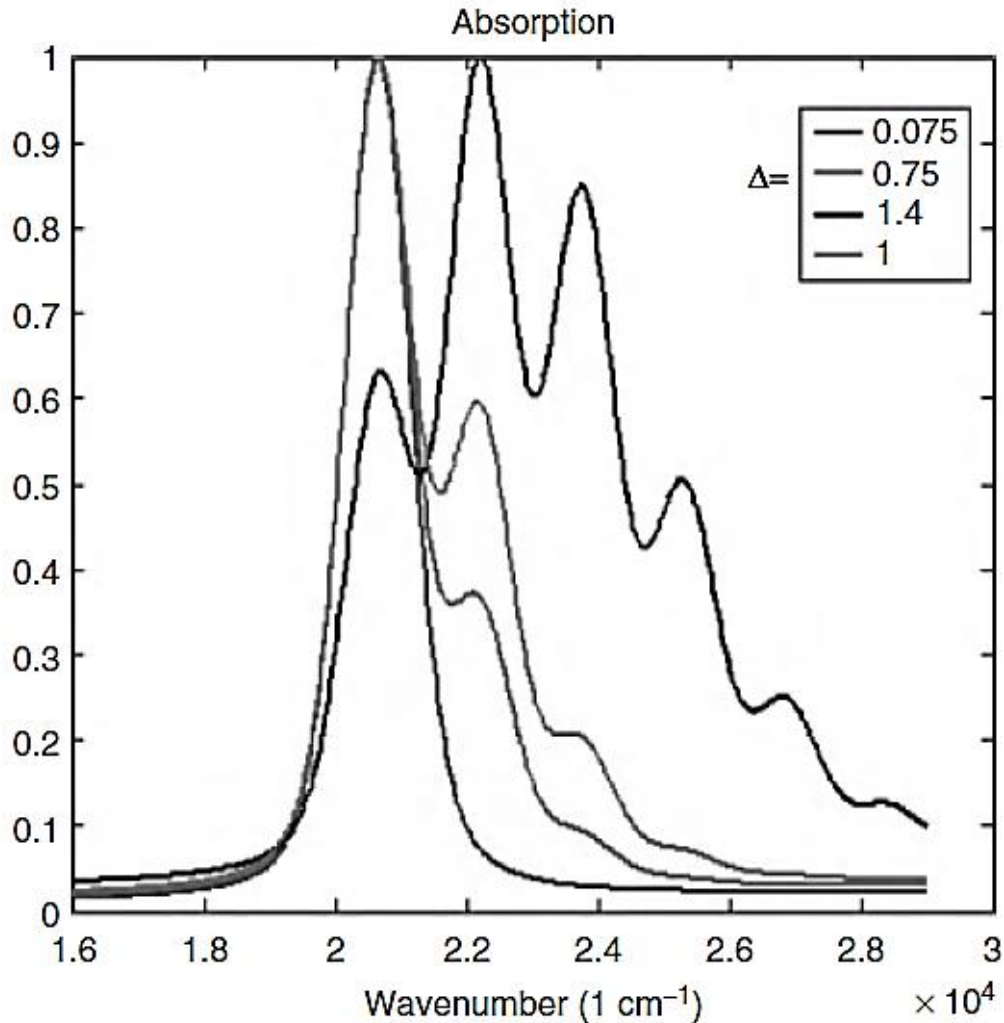
Το φαινόμενο της θερμικής διαστολής, συνηθισμένο στην καθημερινή μας ζωή, μπορεί να εξηγηθεί μόνο με τη δονητική αναρμονικότητα. Για να το δούμε αυτό, εξετάζουμε ένα απλό διατομικό (biatomic) μόριο. Παρουσιάζοντας την αναρμονική δόνηση δυναμικού δείχνουμε ότι μία υψηλότερη θερμοκρασία αντιστοιχεί σε αύξηση της μέσης διατομικής απόστασης.

Κατά τη διάρκεια της εξάπλωσης της δόνησης, η διατομική απόσταση αλλάζει από a ένα σε $a \pm x$. Η αρμονική ελαστική δύναμη είναι $F = -K\langle x \rangle$, και η αρμονική ενέργεια που συνδέεται με την ταλάντωση είναι $F_K \cong \frac{1}{2}Kx^2$. Στη θερμική ισορροπία $\langle F_K \rangle = \langle E_T \rangle = \frac{1}{2}K_B T$ και η δύναμη είναι μηδενική. Ως εκ τούτου, στο πλαίσιο της αρμονικής προσέγγισης η μέση διατομική απόσταση δεν αλλάζει γιατί $\langle x \rangle = 0$. Σε αυτό το επίπεδο της προσέγγισης η θερμική διαστολή δεν μπορεί να εξηγηθεί.

Η μέση τετραγωνική μετατόπιση, ωστόσο, είναι $\langle x \rangle^2 = \frac{K_B T}{K}$, διάφορη του μηδενός και εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Η αναρμονική ελαστική δύναμη είναι $F = -Kx + K'x^2$ με $K'/K \ll 1$. Σε ισορροπία, η ελαστική δύναμη είναι μηδενική, $F = -K\langle x \rangle + K'\langle x^2 \rangle = 0$, που συνεπάγεται $\langle x \rangle = \frac{K'}{K}\langle x^2 \rangle$. Αν χρησιμοποιήσουμε το τετράγωνο της αρμονικής μετατόπισης σε αυτήν την έκφραση, η μέση θέση με αναρμονικότητα θα είναι $\langle x \rangle = \frac{K'}{K^2}K_B T$. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι κάθε φορά που $K \neq 0$ η μέση ενδοατομική απόσταση αυξάνεται με τη θερμοκρασία, δηλαδή, υπάρχει θερμική διαστολή. Αυτό είναι εμφανές στο σχήμα 2.10, που δείχνει την αλλαγή στην θέση ισορροπίας μόνο για το αναρμονικό δυναμικό.



Σχήμα 2.10 Το δυναμικό δόνησης για το διατομικό (biatomic) μόριο “ x ” είναι η ενδοατομική απόσταση. Αριστερά: το αρμονικό δυναμικό δόνησης. Η μέση θέση ισορροπίας δεν αλλάζει με τον πληθυσμό δόνησης (θερμοκρασία). Δεξιά: αναρμονικό δυναμικό δόνησης. Η μέση θέση ισορροπίας εξαρτάται από τον πληθυσμό δόνησης. Οι υψηλά ευρισκόμενες καταστάσεις (υψηλή θερμοκρασία) συσχετίζονται με μεγαλύτερες



Σχήμα 2.11 Γραφική παράσταση δόνησης για δονούμενη απορρόφηση σε διαφορετικές μετατοπίσεις μεταξύ της θεμελιώδους και της διέγερσης PES .

σχετικά με την εξίσωση Strickler-Berg για μια περαιτέρω συζήτηση για τη κατοπτρική συμμετρία μεταξύ εκπομπής και απορρόφησης). Μια αξιοσημείωτη διαφορά παρατηρείται μεταξύ των μορίων πολυενίου και των αρωματικών μορίων. Σε τέτοια συστήματα, το μοτίβο διμερισμού (η εναλλαγή μονών και διπλών δεσμών) μπορεί να αλλάξει στη κατάσταση διέγερσης. Τα αρωματικά μόρια μπορούν να μετατραπούν σε κινουειδή μορφή στην πρώτη μονήρη κατάσταση διέγερσης, με πλήρη ανταλλαγή των θέσεων του μονού και του διπλού δεσμού. Αυτό οδηγεί σε ενδιαφέροντα φαινόμενα όπως οι μεγάλες διαμορφωτικές αναπροσαρμογές (για παράδειγμα, εξομάλυνσής) καθώς και μια δραματική αλλαγή κάποιων συχνοτήτων δόνησης.

Πλαίσιο 2.2: Πολύτροπη δονούμενη (Vibronic) Εξέλιξη

Πολλαπλή έκφραση Huang-Ryys για δύο ανεξάρτητους ταλαντωτές σε ω_1 και ω_2 .

$$S = S^1 + S^2$$

$$I(\omega) \propto |\tilde{\mu}_{eg}|^2 e^{-S} \sum_{k_1, k_2} \frac{S_1^{k_1} S_2^{k_2}}{k_1! k_2!} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0 - k_1 \omega_1 - k_2 \omega_2)^2 + \Gamma^2}$$

k_1	k_2	$I_{k_1 k_2}$	E	$I_{k_1 k_2} / I_{00}$
0	0	I_{00}	ω_0	1
0	1	I_{01}	$\omega_0 + \omega_2$	S_2
0	2	I_{02}	$\omega_0 + 2\omega_2$	$S_2^2/2$
0	1	I_{10}	$\omega_0 + \omega_1$	S_1
1	1	I_{11}	$\omega_0 + \omega_1 + \omega_2$	$S_1 S_2$

2.8

Πέρα από την προσέγγιση Condon

Κατ' αρχάς, ας κάνουμε ένα βήμα πίσω. Το FC όπως συζητήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο περιγράφει την επίδραση κάποιας συγκεκριμένης δόνησης στο φάσμα απορρόφησης, σε αυτό με την κατάλληλη συμμετρία. Οι FC ενεργές δονήσεις είναι το σύνολο των συμμετρικών, ή "αναπνευστικών" λειτουργιών, οι οποίες δεν αλλάζουν το σχήμα του μορίου. Οι δονήσεις αυτές έχουν την ίδια συμμετρία με αυτή της θεμελιώδους κατάστασης (ισορροπία) και αλλάζουν τη θέση ισορροπίας κατά τη μετάβαση στην κατάσταση διέγερσης. η διαφορά στη θέση ισορροπίας μεταξύ των δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων είναι μηδέν για μη-συμμετρικές λειτουργίες. Αυτές οι συμμετρικές, FC ενεργές λειτουργίες στοχεύουν επίσης στον συντονισμό των φασμάτων Raman, έτσι ώστε να μπορούν αυτά να εκχωρηθούν από μια προσεκτική μελέτη για την φασματοσκοπία.

Η λεπτομερής συζήτηση για τη συμμετρία και τη θεωρία των ομάδων στη φασματοσκοπία είναι σίγουρα έξω από το πεδίο αυτού του βιβλίου: μια καλή αναφορά γίνεται στη βιβλιογραφία. Ενώ ένας καλός φασματόσκοπος θα πρέπει να το γνωρίζει αυτό, μπορούμε σε αυτό το σημείο να επιχειρήσουμε μια σύντομη περίληψη. Κάθε μόριο έχει ένα ιδιόμορφο σχήμα, το οποίο πληροί μια σειρά πράξεων συμμετρίας (περιστροφή, αντιστροφή

και ανάκλαση) πάνω στις πυρηνικές συντεταγμένες του (για παράδειγμα, η αντιστροφή είναι x, y, z πάνω σε $-x, -y, -z$). Στο τέλος της κάθε λειτουργίας το ληφθέν μόριο θα πρέπει να είναι όπως το αρχικό προκειμένου η λειτουργία να είναι έγκυρη. Στην μαθηματική θεωρία, το σύνολο όλων των ορθών διεργασιών συμμετρίας αποτελεί μια ομάδα. Αυτή η ομάδα μπορεί να αντιπροσωπεύεται από ένα σύνολο ειδών συμμετρίας, και η κάθε κατάσταση, ηλεκτρονική ή δονητική ή κυματοσυνάρτησης, μπορεί να ανατεθεί σε ένα από αυτά τα είδη συμμετρίας. Ένα σημαντικό είδος είναι το συνολικά συμμετρικό είδος, το οποίο είναι αυτό της θεμελιώδους κατάστασης.

Στην παράγραφο αυτή θα επανεξεταστεί η θεωρία των δονούμενων ζεύξεων, η οποία αναπτύχθηκε παραπάνω, λαμβάνοντας υπόψη τον φορέα της δονούμενης σύζευξης $\frac{\partial H}{\partial Q}$ και εφαρμόζοντας τη θεωρία της διαταραχής. Το δυναμικό της ενέργειας για μία μεμονομένη λειτουργία μπορεί να επεκταθεί ως

$$V_e(Q) = V_e(0) + \left. \frac{\partial V_e}{\partial Q} \right|_0 Q + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V_e}{\partial Q^2} \right|_0 Q^2 \quad (2.38)$$

Ο γραμμικός όρος στη Q είναι η δύναμη που ασκείται επί των πυρήνων ακολουθώντας την ηλεκτρονική μετάβαση. Ο δεύτερος όρος είναι η ελαστική συνεισφορά και περιέχει την σταθερά ισχύος του δεσμού. Στην αρμονική προσέγγιση οι παράγωγοι ανώτερης τάξης είναι μηδενικές. Με την ερμηνεία αυτή παίρνουμε

$$\begin{aligned} V_e(Q) &= V_e(0) + \left. \langle e | \frac{\partial H}{\partial Q} | e \rangle \right|_0 Q + \frac{1}{2} K_e Q^2 \\ &= V_e(0) + \frac{1}{2} K_e \left[Q + \frac{\left. \langle e | \frac{\partial H}{\partial Q} | e \rangle \right|_0}{K_e} \right]^2 - \frac{1}{2} K_e \left[Q + \frac{\left. \langle e | \frac{\partial H}{\partial Q} | e \rangle \right|_0}{K_e} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.39)$$

Η έκφραση (2.39) μας δίνει την ενέργεια ενός εκτοπισμένου αρμονικού ταλαντωτή, ως διαταραγμένη κατάσταση η οποία οφείλεται στον φορέα δονούμενης σύζευξης. Η μετατόπιση της θέσης ισορροπίας, συνδέεται με την δονούμενη σύζευξη με

$$\left. \langle e | \frac{\partial H}{\partial Q} | e \rangle \right|_0 = K_e \Delta \quad (2.40)$$

Έτσι, προκειμένου να έχουν μια μη μηδενική μετατόπιση, η δύναμη που εκφράζεται από το διαγώνιο στοιχείο του πίνακα στον αριστερό όρο της εξ. (2.42) πρέπει να είναι διάφορη του μηδενός. Αυτό μπορεί να συμβεί μόνο αν το Q είναι η απόλυτα συμμετρικό, διαφορετικά η

ολοκληρωμένη συνάρτηση είναι περιττή και το ολοκλήρωμα μηδέν. Σημειώστε ότι, σύμφωνα με την εξ. (2.39), η οποία αντιπροσωπεύει την “προβολή δονούμενης σύζευξης”, η ενέργεια του αρμονικού ταλαντωτή έχει μειωθεί κατά το ποσό $1/2K_e\Delta^2$ σε σχέση με το μόριο μηδενικής σύζευξης.

Τώρα θα δούμε τι συμβαίνει όταν εξετάζουμε τον επόμενο όρο στην διαστολή της διπολικής ροπής, $\mu_{eg} = \langle \Phi_e(r, R) | \hat{\mu}_e | \Phi_g(r, R) \rangle = \mu_{eg}^0 + \mu'_{eg} R \dots$, ή, εναλλακτικά, αλλά ακριβώς με την ίδια έννοια, θεωρούμε ότι η ενέργεια μιας ηλεκτρονικής κατάστασης μπορεί να αλλάξει κατά τη διάρκεια μιας δόνησης:

$$H = H(0) + \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots \quad (2.41)$$

Όπως μπορείτε να δείτε, η εξ.(2.41) έχει τα χαρακτηριστικά μιας δονούμενης (vibronic) σύζευξης, και εξετάζουμε μια δύναμη που δρα πάνω σε πυρήνες. Τώρα, όμως, βλέπουμε μη διαγώνιους όρους (πριν εξετάσαμε τον διαγώνιο όρο $\langle e | \frac{\partial H}{\partial Q} | e \rangle$). Χρησιμοποιώντας τη θεωρία των διαταραχών, βλέπουμε ότι το αποτέλεσμα ενός μη διαγώνιου όρου είναι

- 1) μετατοπίση της κατάστασης της ενέργειας,
- 2) ανάμιξη της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης.

Και τα δύο φαινόμενα προκαλούνται από την πυρηνική κίνηση. Με άλλα λόγια, η μοριακή δόνηση αλλάζει προσωρινά το μοριακό σχήμα και απαιτεί επανακανονικοποίηση της ηλεκτρονικής δομής. Στην πράξη, θεωρούμε πρώτα ένα ακίνητο μόριο και βρίσκουμε τις ιδιοκαταστάσεις της μηδενικής του τάξης: στη συνέχεια υποθέτουμε μια αδύναμη διαταραχή της πυρηνικής του θέσης και βρίσκουμε τις νέες πρώτης τάξης ηλεκτρονικές καταστάσεις του. Οι κυματοσυναρτήσεις που προκύπτουν είναι

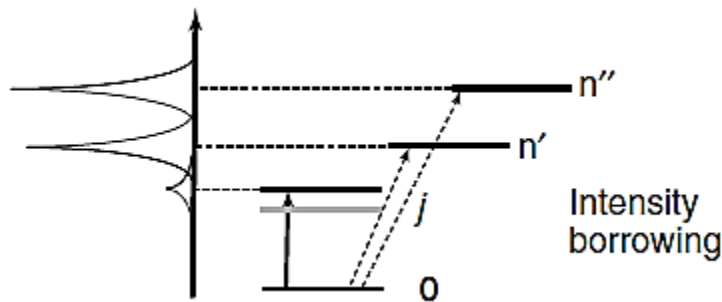
$$\psi_j^{(1)} = \psi_j^{(0)} + \sum_{k \neq j} a_k \psi_k \quad (2.42)$$

όπου ο συντελεστής είναι

$$a_k = \frac{\langle k | \sum_n (\partial H / \partial Q_n)_0 | j \rangle Q_n}{E_l - E_k} \quad (2.43)$$

Το στοιχείο του πίνακα της διπολική ροπή γίνεται

$$\mu_{j,0} = \langle j | \mu | 0 \rangle + \sum_n a_n^* \langle n | \mu | 0 \rangle = \sum_n a_n^* \langle n | \mu | 0 \rangle \quad (2.44)$$



Εικόνα 2.12 Η απαγορευμένη ηλεκτρονική μετάβαση διπόλου $0 - j$ αποκτά ισχύ ταλαντωτή από τα υψηλότερα επίπεδα μετατόπισης $0 - n'$ και $0 - n''$ μέσω του μηχανισμού δονούμενης σύζευξης. Το φάσμα απορρόφησης φαίνεται στα αριστερά. Η ψευδής προέλευση της κορυφής φαίνεται, ενώ η δονητική δομή έχει παραβλεφθεί.

Εδώ, ο πρώτος όρος στη δεξιά πλευρά είναι η FC συμβολή, όπως συζητήθηκε παραπάνω. Αν αυτός ο όρος είναι μηδέν, λόγω του κανόνα επιλογής συμμετρίας (απαγορευμένη μετάβαση διπόλου), ο δεύτερος όρος γίνεται σημαντικός, και βλέπει κανείς ότι η μετάβαση $0 - n$ εξακολουθεί να είναι δυνατή, αν και με πολύ χαμηλή ένταση, ανάλογη με

$$|\mu_{j,0}|^2 = \left| \sum_n a_n^* \langle n | \mu | 0 \rangle \right|^2 \quad (2.45)$$

Ο όρος αυτός αντιπροσωπεύει τον μηχανισμό δανεισμού έντασης λόγω της δονούμενης σύζευξης. Μπορεί να εμφανιστεί τόσο στην απορρόφηση όσο και στην εκπομπή. Ουσιαστικά η απαγορευμένη μετάβαση διπόλου $0 - n$, “δανειζεται” ένταση από τις μεταβάσεις και την δίνει στις άλλες καταστάσεις (n' , n'' στο Σχήμα 2.12). Η συνεισφορά από τις άλλες καταστάσεις σταθμίζεται, ως συνήθως, στην θεωρία διαταραχών από τον παρονομαστή της ενέργειας έτσι ώστε μόνο οι γειτονικές καταστάσεις να μπορούν να συμβάλουν.

Η δονούμενη (vibronic) σύζευξη που περιγράφηκε, είναι επίσης γνωστή ως σύζευξη Herzberg-Teller. Προκαλεί το φαινόμενο της ψευδούς προέλευσης. Αυτό προέρχεται από την περαιτέρω παρατήρηση ότι μια δονούμενη επιτρεπόμενη μετάβαση (δηλαδή, μια απαγορευμένη μετάβαση διπόλου ενεργοποιείται από την δονούμενη σύζευξη), $0 - j$ δεν συμβαίνει στο ενεργειακό χάσμα E_{0-j} . Στην απορρόφηση, ένα κβάντο δόνησης πρέπει να δημιουργείται, έτσι ώστε η απορρόφηση της ενεργειακής μετάβασης να εμφανίζεται σε υψηλότερη ενέργεια $E^{HT} = (0 - J) > E_{0-j}$. Στην εκπομπή, και πάλι ένα φωνόνιο πρέπει να παράγεται, και στην κορυφή μετάβασης εμφανίζεται ένα κβάντο δόνησης κάτω από την πραγματική προέλευση των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων. Έτσι θα πρέπει κανείς να αναγνωρίσει την ψευδή προέλευση, να βρεί ποιά δονητική λειτουργία είναι υπεύθυνη για την ενεργοποίηση του ΗΤ, και να ανακτήσει το φωνόνιο μηδέν, του διπόλου του απαγορευμένου ηλεκτρονικού ενεργειακού χάσματος.

Οι δονήσεις που μπορούν να είναι ενεργές σε αυτή τη διαδικασία δεν είναι εξ ολοκλήρου συμμετρικές. Ο λόγος είναι ότι μόνον οι “ Q ” μπορούν να δώσουν ένα μη μηδενικό εκτός-διαγώνιου πίνακα όρο για τον φορέα δονούμενης σύζευξης στην εξ. (2.45) και στις ακόλουθες εξισώσεις. Διαισθητικά, μια μη εξ ολοκλήρου συμμετρική δόνηση αλλάζει το σχήμα του μορίου, έτσι αυτό, μπορεί να “αντισταθμίσει” την ασυμμετρία της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης διαστρέφοντάς την. Αυτή είναι μια δυναμική χαλάρωση της αρχικής γεωμετρικής κατάστασης, η οποία παράγει προσωρινά ένα νέο μόριο με μικρότερη συμμετρία. Όσο χαμηλότερη είναι η συμμετρία τόσο λιγότερο αυστηροί οι κανόνες επιλογής.

Κατά την φασματική κατανομή, θα πρέπει να γνωρίζει κανείς ότι στην κορυφή μιας ΗΤ μετάβασης(υπό τις κατάλληλες συνθήκες δόνησης), θα μπορούσε να αναπτυχθεί η εξέλιξη Franck-Condon η οποία οφείλεται σε μια εξ ολοκλήρου συμμετρική λειτουργία.

Παράρτημα 2. Α: Πλέγμα Πυκνότητας Δύο Επιπέδων

Στην παρακάτω κυματοσυνάρτηση περιγράφεται ένα σύστημα δύο επιπέδων (ένα άτομο ή ένα μόριο στο σύνολο) σε κατάσταση “ s ”

$$\psi_s(\vec{r}, t) = C_1^s(t)\Phi_1(\vec{r}) + C_2^s(t)\Phi_2(\vec{r}) \quad (2. A. 1)$$

Οι συντελεστές “ $C_n(t)$ ” περιγράφουν την χρονική εξέλιξη της κατάστασης “ s ”, η οποία ορίζεται από την αρχική κατάσταση ($C_n^s(0)$), σύμφωνα με τη συνήθη ερμηνεία της κβαντικής μηχανικής:

$$\begin{aligned} C_1^s(t)C_1^{s*}(t) & \text{ είναι η πιθανότητα να βρήσκειται στην κατάσταση “1”}: \\ C_1^s(t)C_2^{s*}(t) \text{ ή } C_2^s(t)C_1^{s*}(t) & \text{ είναι η πιθανότητα η κατάσταση “s” να είναι μια} \\ & \text{συνεκτική υπέρθεση των “1” και “2”}: \\ C_2^s(t)C_2^{s*}(t) & \text{ είναι η πιθανότητα να βρήσκειται στην κατάσταση “2”}. \end{aligned}$$

Η κατανομή των καταστάσεων (με τη στατιστική έννοια του όρου) στο σύνολο δίνεται από μια συνάρτηση $p(s)$. Ο φορμαλισμός του πίνακα πυκνότητας επιτρέπει την επεξεργασία των αναμενόμενων τιμών των φορέων σε περιπτώσεις όπου η ακριβής κυματοσυνάρτηση είναι άγνωστη μέσω ενός στατιστικού μέσου όρου, σύμφωνα με

$$\rho_{nm} = \sum_s p(s) C_m^{s*}(t) C_n^s(t) = \overline{C_m^{s*}(t) C_n^s(t)} \quad (2. A. 2)$$

Ακόμη και αν το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου $p(s)$ δεν εκφράζεται ρητά, είναι σημαντικό να έχουμε υπόψη την γενική έννοια του ορισμού της εξ. (2.A.2): ο πίνακας πυκνότητας αντιπροσωπεύει το συνολικό μέσο όρο της κατανομής του συστήματος.

Ο συνολικός μέσος όρος της αναμενόμενης τιμής του διακριτού A είναι

$$\overline{\langle A \rangle} = \sum_s p(s) \sum_{nm} p(s) C_m^{s*}(t) C_n^s(t) A_{mn} = \sum_{nm} \rho_{nm} A_{mn} = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \quad (2. A. 3)$$

όπου ο τελευταίος από τα δεξιά όρος αξιοποιεί τη σύνθεση του πλέγματος και το “tr” συμβολίζει το ίχνος. Η φυσική έννοια των στοιχείων του πλέγματος πυκνότητας για το σύστημα δύο επιπέδων λαμβάνεται σύμφωνα με την εξ. (2.A.3).

Η χρονική εξέλιξη του πλέγματος πυκνότητας είναι

$$\dot{\rho}_{nm} = \sum_s \frac{dp(s)}{dt} C_m^{s*}(t) C_n^s(t) + \sum_s p(s) C_m^{s*}(t) \frac{dC_n^s(t)}{dt} + \frac{dC_m^{s*}(t)}{dt} \quad (2.A.4)$$

Υποθέτοντας ό τι ο $p(s)$ είναι ανεξάρτητος από τον χρόνο, μόνο ο δεύτερος όρος παραμένει διάφορος του μηδενός. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Schrodinger για την χρονική εξέλιξη του ενδεχόμενου πλάτους ($i\hbar \frac{d}{dt} C_m^s(t) = \sum_n H_{mn} C_n^s(t)$) και μετά από κάποιους υπολογισμούς (βλέπε πλήρη παράγωγο στην αναφ. [5]), η γενική έκφραση από την οποία προκύπτει η εξ. (1.7) είναι

$$\dot{\rho}_{nm} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]_{nm} \quad (2.A.5)$$

όπου οι αγκύλες υποδηλώνουν τον μετατροπέα Poisson. Όταν χρησιμοποιείται η $\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mu} \cdot E(t)$ στην εξ. (2.A.5) οι εξ (2.14a) και (2.14b) λαμβάνονται, μετά την πρόσθετη ενσωμάτωση του όρου “σύγκρουσης”. Το τελευταίο γίνεται προσθέτοντας φαινομενολογικά όρους απόσβεσης, και ορίζεται γενικά για το σύστημα δύο επιπέδων ως $\gamma_{12} = \gamma_{21} = \frac{1}{T_2}$ και $\gamma_{22} = \frac{1}{T_1}$. Εδώ έχουμε υιοθετήσει την απλούστευση ό, τι η ρ_{11} θεωρητικά ανήκει στην θεμελιώδη κατάσταση και έχει άπειρη διάρκεια ζωής.

Η λύση της Εξ. (2.A.5) μπορεί να επιτευχθεί με την εισαγωγή των κρουστικών συναρτήσεων G_{22} και G_{21}

$$G_{21} = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \exp(-i\omega_{21}t - t/T_2)$$

$$G_{22} = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \exp(-t/T_1)$$

όπου $\theta(t)$ είναι η συνάρτηση Heaviside. Ο φορέας πυκνότητας είναι η συνέλιξη της κρουστικής συνάρτησης (η απόκριση σε μια διέγερση τύπου δ) μαζί με τον όρο πηγής, η οποία είναι η ίδια το προϊόν του ηλεκτρικού πεδίου και του φορέα πυκνότητας.

$$\rho_{eg}(t) = \mu_{eg} G_{eg}(t) \otimes \{E(t) [\rho_{gg}(t) - \rho_{ee}(t)]\}$$

$$\rho_{ee}(t) = G_{ee}(t) \otimes \{E(t) [\mu_{eg} \rho_{ge}(t) - \rho_{eg}(t) \mu_{ge}]\}$$

Και οι δύο συναρτήσεις απόκρισης αναπαράγονται στο Σχήμα 2.A.1. Αυτές οι εξισώσεις είναι ως επί το πλείστον λυμένες υποθέτοντας ότι το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά μικρό έτσι ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί η θεωρία διαταραχών, $\rho^{(0)}(t) + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \dots$. Αυτό επιτρέπει την εκπόνηση της λύσης της τάξης $p + 1$ από την λύση της τάξης p μέσω μιας επαναληπτικής προσέγγισης. Η εξάπλωση της διαταραχής οδηγεί σε ανάπτυξη της εναλλασσόμενης διέλευσης πόλωσης (συνεκτικότητα) και των όρων πληθυσμού, όπως $\rho_{11}^{(0)}(t) \rightarrow \rho_{21}^{(1)}(t) \rightarrow \rho_{22}^{(2)}(t) \rightarrow \rho_{21}^{(3)}(t) \rightarrow \dots$

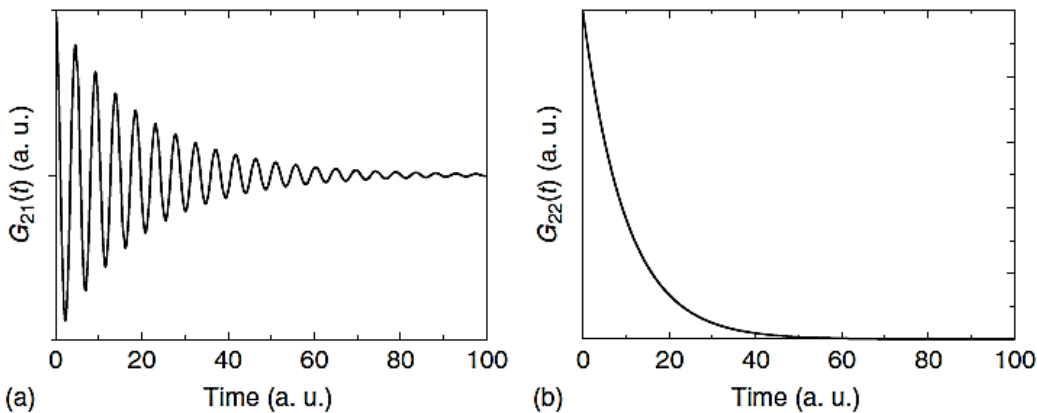
Σε αυτό το σημείο εξάγουμε την εξ.(2.20) και γράφουμε τη χρονική εξέλιξη της κατάστασης πληθυσμού ως

$$|C_2(t)|^2 = |C_2(0)|^2 e^{-t/T_1} \quad (2.A.6)$$

Όπου το πλάτος εξαρτάται από $C_2(t) = C_2(0)e^{i\omega_2 t} e^{-t/2T_1}$ και ομοίως $C_1(t) = C_1(0)e^{i\omega_1 t}$ όπου γράφουμε ρητά τη φάση του εξαρτημένου από τον χρόνο συντελεστή, με $E_2 = \hbar\omega_2$. Τότε ο όρος συνοχής είναι

$$C_1(t)C_2^*(t) = C_1(0)C_2^*(0)e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} e^{-t/2T_1} \propto e^{-t/2T_1} \quad (2.A.7)$$

Η εξίσωση (2.A.7) δείχνει την διάσπαση της συνοχής να βρίσκεται στο ήμισυ του πληθυσμιακού ποσοστού, όταν η διάσπαση πληθυσμού είναι η μόνη πηγή απώλεια φάσης.



Εικόνα 2.A. Συνάρτηση κρουστικής απόκρισης για το σύστημα δύο επιπέδων, σε αυθαίρετες κλίμακες. Υποθέτουμε ό τι $T_2 = 2T_1$.

Παράρτημα 2.B: Σύντομος Οδηγός Θεωρίας Διαταραχών

Η λύση μηδενικής τάξης του πρώτου προβλήματος για την ενέργεια και τις κυματοσυναρτήσεις είναι $\hat{H}_0|n\rangle = E_n^0|n\rangle$. Μια διαταραχή H' ενεργεί στο σύστημα, έτσι ώστε ο φορέας της

συνολικής ενέργειας να είναι $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$. Η διόρθωση πρώτης τάξης για την ενέργεια είναι $E'_n = E_n^0 + H'_{nm}$, όπου τα διαγώνια στοιχεία του πλέγματος διαταραχής είναι $H'_{nm} = \langle n | \hat{H}' | m \rangle$. Αν οι διαγώνια όροι είναι μηδέν, δεν υπάρχει καμία διόρθωση για την πρώτη τάξη στον τομέα της ενέργειας.

Η διόρθωση πρώτης τάξης για τις κυματοσυναρτήσεις είναι $|n'\rangle = |n^0\rangle - \sum_{k \neq n} a_k |n_k^0\rangle$ όπου ο συντελεστής διαστολής είναι $a_k = \frac{H'_{nm}}{E_n^0 - E_k^0}$.

Ο χρυσός κανόνας του Fermi εκφράζει το ρυθμό μετάβασης στην ημιτονοειδή χρονικά εξαρτώμενη διαταραχή ως

$$W_{nk} = \frac{2\pi}{\hbar} |\hat{H}'_{nk}|^2 \rho(E_{nk})$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα των τελικών καταστάσεων.

Αναφορές

1. Garbugli, M., Virgili, T., Schrader, S., and Lanzani, G. (2009) *J. Mater. Chem.*, 19, 7551–7560.
2. Kasha, M. (1950) *Discuss. Faraday Soc.*, 9, 14
3. Beer, M. and Longuet-Higgins, H.C. (1955) *J. Chem. Phys.*, 23, 1390.
4. Englman, R. and Jortner, J. (1970) *Mol. Phys.*, 18, 145.
5. Robert W., Boyd. Non linear optics Academic Press Inc.

3 Μοριακό Εξιτόνιο

3.1 Σύνολα μοριακών εξιτονίων

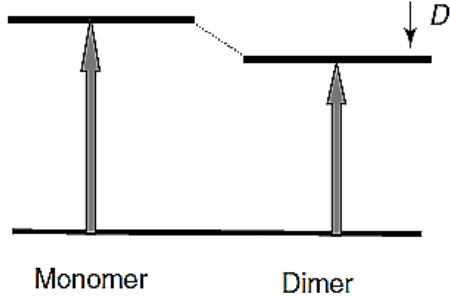
Μέχρι τώρα εξετάσαμε την απορρόφηση από ένα μεμονωμένο μόριο. Τώρα θα εξετάσουμε τι συμβαίνει όταν τα μόρια βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους στα συσσωματώματα ή στα στερεά. Σε γενικές γραμμές, ακόμη και οι πολύ ασθενείς αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν πριν την επικάλυψη της κυματοσυνάρτησης και των ομοιοπολικών δεσμών, μπορούν να επιφέρουν δραματικές συνέπειες για το φάσμα απορρόφησης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διπολική ροπή μπορεί να είναι ισχυρή στις επιτρεπόμενες μεταβάσεις, και η ιδιόμορφη -μεγάλων αποστάσεων αλληλεπίδρασή τους, μπορεί να επιφέρει το φαινόμενο της σύζευξης Coulomb.

Το απλούστερο, και ταυτόχρονα πολύ διδακτικό, προς μελέτη σύστημα, είναι το φυσικό διμερές. Ένα φυσικό διμερές αποτελείται από δύο μόρια τα οποία ενώνονται από ασθενείς (van der Waals) δυνάμεις διπόλου-διπόλου, χωρίς χημικό δεσμό. Σε αυτήν την περίπτωση, μπορούμε να συζητήσουμε για το αποτέλεσμα του εξιτονιακού μοντέλου, το οποίο είναι ένα παράδειγμα της θεωρίας σχετικά με την κατάσταση της αλληλεπίδρασης. Αρχικά θα παραλείψουμε την τυπική κβαντομηχανική, η οποία βασίζεται στη θεωρία διαταραχών. Η εξιτονιακή σύζευξη είναι ένα τυπικό φαινόμενο το οποίο μπορεί να αιτιολογηθεί απλά, προκειμένου να ληφθούν ποιοτικές πληροφορίες που μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Σε αυτό το σημείο θα ακολουθήσουμε το μοντέλο διπολικής αλληλεπίδρασης το οποίο αναπτύχθηκε από τον Michael Kasha. Ως συνήθως, η ακριβής ποσοτική πρόβλεψη μπορεί να επιτευχθεί μόνο με τις υψηλής ακρίβειας προσομοιώσεις κβαντικής μηχανικής.

Κατ' αρχάς, ας λάβουμε υπόψη ότι βάζοντας ένα δεύτερο μόριο κοντά σε ένα πρώτο μόριο, επηρεάζεται το συνολικό διηλεκτρικό περιβάλλον, οδηγώντας σε μια μετατόπιση εντός των ενεργειακών καταστάσεων. Η μετατόπιση είναι προς το κόκκινο, και διαθέτει μια αδύναμη ελκυστική αλληλεπίδραση τόσο στην θεμελιώδη (D^0) όσο και στην κατάσταση διέγερσης (D^*). Το Σχήμα 3.1 δείχνει το συνδυασμένο αποτέλεσμα σε μία μοναδική μετατόπιση, D , του ενεργειακού χάσματος του διμερούς σε σχέση με το μονομερές. Επειδή υπάρχουν δύο μόρια στο διμερές, η ένταση της απορρόφησης διπλασιάζεται σε σχέση με το μονομερές, και σε αυτό το επίπεδο προσέγγισης η κατάσταση του διμερούς είναι διπλά υποβαθμισμένη.

Τώρα, ας εξετάσουμε την απορρόφηση του φωτός όταν αυτό εμφανίζεται στο διμερές. Με την παρουσία ενός συντονιζόμενου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, και τα δύο μονομερή που συνθέτουν το διμερές θα αναπτύξουν μια μετάβαση διπολικής ροπής. Τέτοια δίπολα εντός του διμερούς ταλαντώνονται το ένα κοντά στο άλλο και μπορούν να αλληλεπιδρούν. Για να περιγράψουμε την αλληλεπίδραση αυτή θα υιοθετήσουμε το σημείο διπολικής προσέγγισης. Αν είναι εντός φάσης, όπως στην εικόνα 3.2a, η αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου είναι απωθητική. Αυτό αυξάνει την ενέργεια της κατάστασης του διμερούς, προσθέτοντας ένα θετικό όρο. Αντιθέτως, όταν οι μεταβάσεις των δύο διπόλων είναι εκτός φάσης, η

αλληλεπίδρασή τους είναι ελκτική και η κατάσταση ενέργειας του διμερούς μειώνεται, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2b.



Σχήμα 3.1 Πηγαίνοντας από μονομερές στο διμερές η ενέργεια της ηλεκτρονικής μετάβασης μειώνεται κατά ένα ποσοστό (D). Στην προκειμένη περίπτωση, η ηλεκτρονική κατάσταση στο διμερές είναι διπλά μειωμένη.

Έτσι, η αλληλεπίδραση συντονισμού οδηγεί σε μια διάσπαση η οποία αναιρεί την ενεργειακή μείωση. Στο διμερές υπάρχουν δύο νέες “ειδικές” καταστάσεις διεγέρσης, τις οποίες μοιράζονται από κοινού τα δύο μόρια. Ο εντοπισμός της ενέργειας στο ένα ή το άλλο μόριο (τα οποία είναι ταυτόσημα) δεν επιτυγχάνεται, και το πλάτος των δύο νέων καταστάσεων διεγέρσης κατανέμεται εξίσου μεταξύ των δύο μορίων.

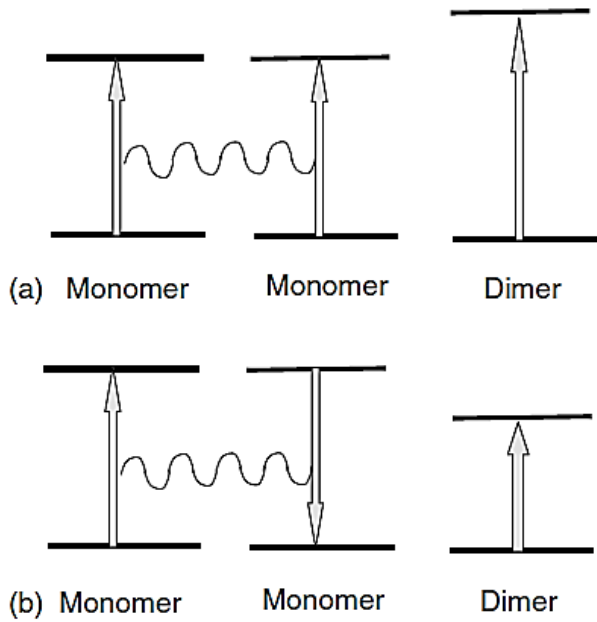
Όσο η προσέγγιση σημείου δίπολου ισχύει, ένα απλό μοντέλο ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μπορεί να παρέχει ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με (i) το μέγεθος της διάσπασης συντονισμού, (ii) την ισχύ ταλάντωτή των μεταβάσεων του διμερούς, και (iii) την πόλωση των μεταβάσεων του διμερούς. Η προσέγγιση σημείου δίπολου ισχύει για όσο $R \gg \mu/e$, όπου R είναι η ενδομοριακή απόσταση (αφορά τον μοριακό κέντρο), μ η στιγμή της μετάβασης της διπολικής ροπής, και e το ηλεκτρονικό φορτίο. Στην θεωρία αυτή η μοριακή μετάβαση των διπολικών ροπών αποτελεί προϋπόθεση. Η αλληλεπίδραση συντονισμού των καταστάσεων διεγέρσης, V , προσεγγίζεται από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των διπολικών ροπών:

$$V = \frac{(\bar{\mu}_1 \cdot \bar{\mu}_2)|r_{12}|^2 - 3(\bar{\mu}_1 \bar{r}_{12})(\bar{\mu}_2 \bar{r}_{12})}{|\bar{r}_{12}|^5} \quad (3.1)$$

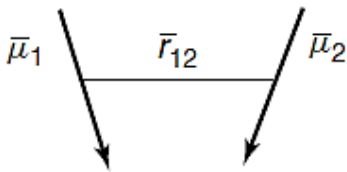
Όπου τα $\mu_{1,2}$ είναι η στιγμή της μετάβασης της διπολικής ροπής των μορίων 1 και 2, και το r_{12} είναι η διανυσματική απόσταση μεταξύ των μοριακών κέντρων (Σχήμα 3.3). Για μια επιτρεπόμενη μετάβαση με δύναμη ταλάντωτή περίπου 1, το τετράγωνο της διπολικής ροπής εκτιμάται να είναι

$$\mu^2 = \frac{3e^2\hbar}{4\pi m_e \nu} = 6.7 \times 10^{-58} (cm)^2 \quad (3.2)$$

χρησιμοποιώντας $V = 10^{-15} s^{-1}$. Για μια απόσταση $R = 0.5 \text{ nm}$, η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι $V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu^2}{R^3} \cong 0.3 \text{ eV}$. Αυτή είναι μια λογική τάξη μεγέθους για τον διαχωρισμό συντονισμού.



Σχήμα 3.2 Η μετάβαση της αλληλεπίδρασης διπόλου οδηγεί σε διάσπαση του οπτικού χάσματος.



Σχήμα 3.3 Οι δύο μεταβάσεις διπόλων σε διανυσματική αναπαράσταση με συγκεκριμένη αλληλεπίδραση

Η διπολική ροπή των μεταβάσεων του διμερούς είναι το διανυσματικό άθροισμα των μοριακών διπολικών ροπών:

$$\bar{\mu}_D = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\mu}_1 \pm \bar{\mu}_2) \quad (3.3)$$

όπου τα + και - αναφέρονται στις δύο αποσχίσεις των καταστάσεων του διμερούς.

3.1.1

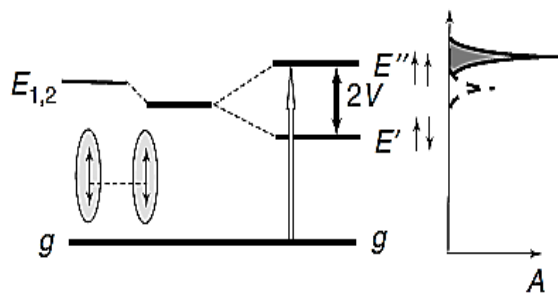
Παράλληλα δίπολα (H-Συσσωματώματα)

Η περίπτωση αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 3.4.

Υποθέτοντας πως τα δίπολα είναι εντός φάσης, η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι $V = \frac{\bar{\mu}_1^2}{|r_{12}|^3} > 0$, απωθητική. Οι δύο καταστάσεις του διμερούς, για δίπολα εντός [+] και εκτός [-] φάσης, έχουν ενέργεια:

$$E'' = (E_1^* + E_2) + d + V \quad [+]$$
(3.4a)

$$E' = (E_1^* + E_2) + d - V \quad [-]$$
(3.4b)



Σχήμα 3.4 Το H-διμερές. Τα ανοιχτά γκρι σχήματα δείχνουν την μοριακή διάταξη. Η δεύτερης τάξης επίπτωση (van der Waals) αλλάζει την κατάσταση του μονομερούς διατηρώντας την ενεργειακή μείωση. Η αλληλεπίδραση του εξιτονίου διασπά την

μετάβαση του μονομερούς ανατρέποντας την ενεργειακή μείωση. Τα μικρά βέλη αναπαριστούν την φορά του διπόλου. Η γκριζα αιχμή πάνω δεξιά είναι η νέα απορρόφηση του διμερούς. Η διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά την μετάβαση του μονομερούς.

Με $E'' > E'$. Οι δύο μεταβάσεις έχουν διπολικές ροπές:

$$\bar{\mu}_D'' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2) = \sqrt{2}\bar{\mu}_1 \quad (3.5a)$$

$$\bar{\mu}_D' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2) = 0 \quad (3.5b)$$

Ως εκ τούτου, το μοντέλο μπορεί επίσης να προβλέψει τη δύναμη των μεταβάσεων: το δίπολο επιτρέπει την διέλευση του υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου, ενώ απαγορεύει την διέλευση του χαμηλότερου. Η συνολική ένταση απορρόφησης είναι ανάλογη με το τετράγωνο της διπολικής ροπής, $\bar{\mu}_D^2 = 2\bar{\mu}_1^2$ και ακριβώς διπλάσια της έντασης της μετάβασης του μονομερούς. Τα συσσωματώματα μας οδηγούν στο ενδιαφέρον φαινόμενο της συγκέντρωσης της ισχύος ταλαντωτή. Επιπλέον, σύμφωνα με τον κανόνα Kasha, το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο είναι ουσιαστικά μη-εκπέμπον λόγω της ταχείας χαλάρωσης στο κατώτερο επίπεδο, ενώ το δίπολο απαγορεύει την διέλευση του χαμηλότερου ενεργειακού επιπέδου, επομένως

δεν αναμένεται εκπομπή από τη διαμόρφωση των H -συσσωματωμάτων. Στην πράξη, ορισμένες πολύ αδύναμες εκπομπές μπορούν να ανιχνευθούν από την E' , είτε λόγω της κακής ευθυγράμμισης των διπόλων στα συσσωματώματα, είτε λόγω της ενεργοποίησης της δόνησης. Από αυτό μαθαίνουμε ότι η διαχείριση της διαμοριακής διάταξης επιτρέπει την ρύθμιση του συντονισμού της ενέργειας και των οπτικών ιδιοτήτων, προσφέροντας έτσι τον χειρισμό της μοριακής τεχνολογίας.

3.1.2

Δίπολα σε σειρά (J -Συσσωματώματα)

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης για τα εντός-φάσης δίπολα είναι $V = -2 \frac{\bar{\mu}_1^2}{|r_{12}|^3} < 0$, ελκτική (σχήμα 3.5). Οι καταστάσεις των δύο διμερών έχουν ενέργεια

$$E' = (E_1^* + E_2) + D + V \quad [+]$$
(3.6a)

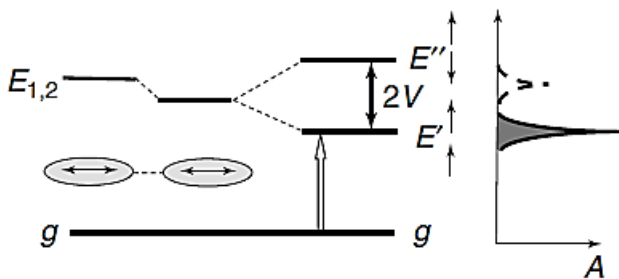
$$E'' = (E_1^* + E_2) + D - V \quad [-]$$
(3.6b)

και οι δύο μεταβάσεις έχουν διπολικές ροπές (και ως εκ τούτου δυνάμεις ταλαντωτή):

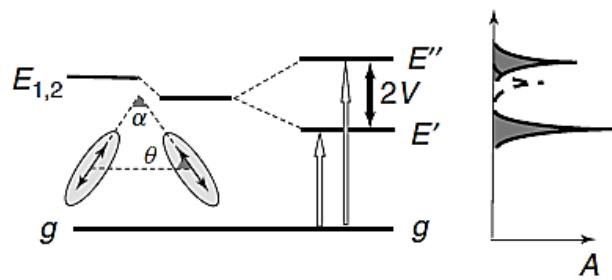
$$\bar{\mu}'_D = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2) = \sqrt{2}\bar{\mu}_1$$
(3.7a)

$$\bar{\mu}''_D = \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2) = 0$$
(3.7b)

Εδώ η κατάσταση έχει αντιστραφεί: το κατώτερο επίπεδο, ελκτική αλληλεπίδραση, είναι η κατάσταση $[+]$ με μη-μηδενικό δίπολο, ενώ το ανώτερο επίπεδο, απωθητική αλληλεπίδραση, είναι μηδέν. Έτσι, το μοντέλο προβλέπει μετατόπιση της απορρόφησης και μετατοπισμένη φωτοφωταυγεία (PL). Επειδή ο χρόνος της ακτινοβολίας είναι ανάλογος με το τετράγωνο της διπολικής ροπής, αποδεικνύεται ότι ο χρόνος της ακτινοβολίας της μετάβασης του διμερούς είναι ο μισός από αυτόν της μετάβασης του μονομερούς.



Σχήμα 3.5 Το J -διμερές



Σχήμα 3.6 Λοξά δίπολα.

3.1.3 Κάθετα δίπολα

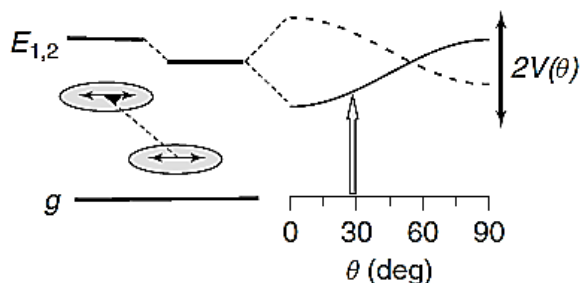
$$V = \frac{\bar{\mu}_1^2}{|r_{12}|^3} (\cos a + 3 \cos^2 \theta) \quad (3.8)$$

Για την κατάσταση “+” $\bar{\mu}_D^+ = \sqrt{2}\bar{\mu}_1 \sin \theta$ ενώ για την “-” $\bar{\mu}_D^- = \sqrt{2}\bar{\mu}_1 \cos \theta$. Σημειώστε ότι παίρνουμε πίσω τα H -συσσωματώματα για $a = 0$, και τα J -συσσωματώματα για $a = \pi, \theta = 0$. Σύμφωνα με τον κανόνα διανυσματικού αθροίσματος, η πόλωση των δύο μεταβάσεων είναι ορθογώνια (Σχήμα 3.6).

3.1.4 Ομοεπίπεδα δίπολα

$$V = \frac{\bar{\mu}_1^2}{|r_{12}|^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (3.9)$$

Αυτή η διαμόρφωση (σχήμα 3.7) υπογραμμίζει το ρόλο της αμοιβαίας θέσης στον έλεγχο της ενέργειας αλληλεπίδρασης. Για $\theta = 54.7^\circ$, $V = 0$, και δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση, παρά την εγγύτητα των μορίων (κατά την προσέγγιση διπόλου). Η μία μετάβαση επιτρέπεται $\bar{\mu}_D = \sqrt{2}\bar{\mu}_1$, ενώ η άλλη απαγορεύεται. Και πάλι θα γυρίσουμε στις προηγούμενες περιπτώσεις, για $\theta = 0$ έχουμε το J -διμερές και για $\theta = 90^\circ$ έχουμε το H -διμερές.



Σχήμα 3.7 Ομοεπίπεδα δίπολα

3.1.5

3D Γεωμετρία διπόλου ($\theta = 90^\circ$)

$$V = \frac{\bar{\mu}_1^2}{|r_{12}|^3} (\cos a) \quad (3.10)$$

$$\bar{\mu}'_D = \sqrt{2}\bar{\mu}_1 \text{sen} \frac{\alpha}{2} \quad (3.11a)$$

$$\bar{\mu}''_D = \sqrt{2}\bar{\mu}_1 \cos \frac{\alpha}{2} \quad (3.11b)$$

Για $a = 90^\circ$, η αλληλεπίδραση είναι μηδενική, και οι δύο μεταβάσεις υποβαθμίζονται: για $\alpha = 0$, παίρνουμε το H -διμερές με την E'' να είναι πλήρως επιστρέψιμη ενώ η E' μη επιστρέψιμη (Σχήμα 3.8).

Κλείνοντας, τη θεωρία του μοριακού εξιτονίου του Kasha, στη προσέγγιση του σημείου δίπολου, δίνεται με απλά λόγια η απεικόνιση του αποτελέσματος των αδύναμων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Σε απαλές περιπτώσεις αυτές οι αλληλεπιδράσεις παίζουν τον κύριο ρόλο, και πολλά φυσικά συστήματα, όπως οι ενώσεις συλλογής φωτός σε βακτήρια και φυτά των φωτοσυνθετικών κέντρων αντίδρασης, εκμεταλλεύονται αυτά τα φαινόμενα για τη ρύθμιση του συντονισμού της αλληλεπίδρασης μεταξύ των υπομονάδων και του ελέγχου της “διανυσματικής” μεταφοράς ενέργειας. Στους οργανικούς ημιαγωγούς, επίσης, αυτές οι αλληλεπιδράσεις οδηγούν σε στερεάς κατάστασης επιπτώσεις, όπως η φασματικές αλλαγές, η μετανάστευση της ενέργειας, καθώς και η απόσβεση των εκπομπών.

Όταν η ενδομοριακή απόσταση, R , γίνει μικρότερη από το μήκος δίπολου, $R < \mu/e$, η προσέγγιση δίπολου καταρρέει. Η πλήρης αλληλεπίδραση Coulomb, επεκτάθηκε στην ανώτερη τάξη, θα μπορούσε να δοθεί μια καλύτερη περιγραφή, ενώ η κβαντομηχανική σε ένα κατάλληλο σετ βάσης είναι απαραίτητη για την ποσοτική εκτίμηση του συνδέσμου. Ο ρόλος της εμπλεκόμενης φυσικής, ωστόσο, εξηγείται από το απλό μοντέλο του σημείου δίπολου που αναφέραμε.

Η κβαντομηχανική παρέχει μια πιο γενική περιγραφή του φαινομένου, διατηρώντας μια αρκετά αυστηρή αντιστοιχία με το μοντέλο της αλληλεπίδρασης του σημείου δίπολου. Στην προσέγγιση της αλληλεπίδρασης της θεμελιώδους κατάστασης, μια καλή εικασία για την κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους κατάστασης του διμερούς είναι η συνάρτηση προϊόντος $\Psi = \Phi_1 - \Phi_2$. Κατά την εξέταση της πρώτης (ενός-εξιτονίου) κατάστασης διέγερσης, είτε το μόριο 1 είτε το μόριο 2 θα μπορούσε να είναι στην κατάσταση διέγερσης, με το άλλο μόριο να βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση. Αν η συνολική Χαμιλτονιανή, H , περιέχει έναν όρο αλληλεπίδρασης $V, H = H_1 + H_2 + V_{12}$, το απλό σετ βάσης του προϊόντος δεν μπορεί να διαγωνοποιήσει τον ενεργειακό πίνακα.

$$E = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

και

$$H_{11} = \langle \Phi_1 | H_1 | \Phi_1 \rangle \quad (3.13a)$$

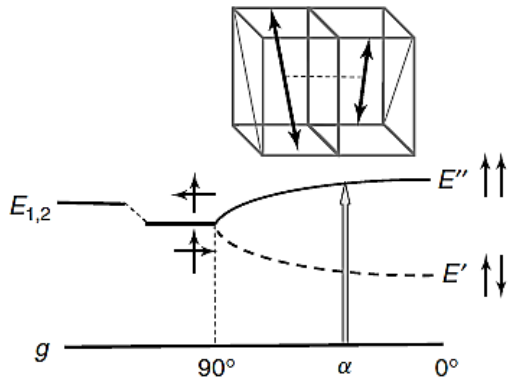
$$H_{22} = \langle \Phi_2 | H_2 | \Phi_2 \rangle \quad (3.13b)$$

$$H_{12} = \langle \Phi_1 | H_{12} | \Phi_2 \rangle = H_{12}^* \quad (3.13c)$$

Είναι διάφορα του μηδενός. Η διαγωνοποίηση οδηγεί σε νέες καταστάσεις και αντίστοιχες ενέργειες, σύμφωνα με την

$$\Psi_e' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1^* \Phi_2 + \Phi_1 \Phi_2^*) \quad E_e' = H_{11} + H_{12} \quad (3.14a)$$

$$\Psi_e'' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1^* \Phi_2 - \Phi_1 \Phi_2^*) \quad E_e'' = H_{11} - H_{12} \quad (3.14b)$$



Σχήμα 3.8 3D γεωμετρία διπόλου ($q = 90^\circ$).

Οι νέες καταστάσεις που προέκυψαν είναι το σετ βάσης του μοριακού εξιτονίου και αποτελούν την συνεκτική υπέρθεση των μεμονωμένων τοπικών καταστάσεων διέγερσης. Κάθε μία από αυτές τις λύσεις είναι στατική και συνδέεται με μία πλήρως απεντοπισμένη κατάσταση που αφορά και τα δύο μόρια. Οι καταστάσεις [+] και [-] του παραπάνω μοντέλου διπόλου είναι τώρα η συμμετρική και η αντισυμμετρική σύνθεση της κυματοσυνάρτησης, με τον κόμβο στην κυματοσυνάρτηση να αντιπροσωπεύει την ενδο-διπολική φάση.

Η ταυτόχρονη διέγερση των δύο καταστάσεων εξιτονίου, εφόσον οι κανόνες επιλογής το επιτρέπουν, θα οδηγήσει σε μια συνεκτική υπέρθεση των καταστάσεων διέγερσης, με ολική κυματοσυνάρτηση $\psi_S = c' \Psi_e' e^{-i \frac{E_e'}{\hbar} t} + c'' \Psi_e'' e^{-i \frac{E_e''}{\hbar} t}$. Το τετράγωνο του πλάτους $\psi_S \psi_S^*$ της κατάστασης συνοχής έχει όρους στατικού διαγώνιου πληθυσμού καθώς και ταλαντωτικούς μη διαγώνιους όρους που αντιπροσωπεύουν την κβαντική δυναμική, στην χαρακτηριστική συχνότητα $|E' - E''|/\hbar$ (πλαίσιο 3.1). Αυτή η κατάσταση συνοχής αφορά την ταλάντωση της πιθανότητας διέγερσης πίσω και εμπρός, μεταξύ των δύο μονομερών. Η συνοχή μπορεί να παράγεται από μια αρκετά σύντομη χρονικά διέγερση. Σε περίπτωση απουσίας του περιβάλλοντος στο οποίο αλληλεπιδρούν ασθενή υποσυστήματα, όπως τα μόρια του διαλύτη, η απώλεια φάσης δεν συμβαίνει και το σύστημα παραμένει σε συνεκτική υπέρθεση. Στην

πραγματικότητα, θα διασπάται σε ένα ρυθμό που καθορίζεται από την αλληλεπίδραση με το περιβάλλον (πλαίσιο 3.1). Έχουμε πλέον εισαγάγει δύο τύπους συνοχής. Ο ένας είναι η συνεκτική υπέρθεση της τοπικής κατάστασης για το σχηματισμό του εξιτονίου, ο άλλος είναι η συνεκτική υπέρθεση των καταστάσεων εξιτονίων η οποία οδηγεί σε περιοδική ταλάντωση φάσεως στη συνολική κυματοσυνάρτηση. Αμφότερες οι διαδικασίες, όταν συνδέονται με ένα μηχανισμό σκέδασης, προκαλούν μεταφορά ενέργειας. Σε γενικές γραμμές, η κβαντική συνεκτική μεταφορά είναι πολύ πιο αποδοτική από ό, τι η ασυνάρτητη ενέργεια μεταπήδησης όπως περιγράφεται παρακάτω, σύμφωνα με τη θεωρία Foerster. Για να εξηγήσουμε καλύτερα τη συνεκτική διαδικασία μεταφοράς ενέργειας, ας εξετάσουμε τις ακόλουθες δύο περιπτώσεις. Πρώτον, η κατάσταση της κυματοσυνάρτησης του εξιτονίου μπορεί ξαφνικά να καταρρεύσει και να γίνει εντοπισμένη λόγω της σκέδασης με κάποια διαταραχή ή αλληλεπίδραση με το περιβάλλον. Αν η διαταραχή είναι εσωτερική στο σύστημα (φωνόνια), η διαδικασία αυτή ονομάζεται *διαδικασία αυτο-παγίδευσης*. Κατά συνέπεια, η αρχικά απεντοπισμένη ενέργεια, είναι πλέον παρούσα σε έναν από τα δύο μόρια. Αυτό αντιπροσωπεύει μια μετατόπιση της ενέργειας σε σχέση με την αρχική κατάσταση.

Η δεύτερη περίπτωση είναι η συνεκτική υπέρθεση, όταν το πλάτος της κυματοσυνάρτησης ταλαντεύεται μπρος και πίσω. Λόγω της απώλειας φάσης και της διάχυσης (δεξαμενή ενέργειας) το πλάτος της πιθανότητας μπορεί κάποια στιγμή να σταματήσει την κίνηση της ταλάντωσης και να εδραιωθεί σε ένα από τα δύο μόρια. Και πάλι, αυτό είναι μετατόπιση ενέργειας. Αυτός ο μηχανισμός μεταφοράς μπορεί να ακούγεται επουσιώδης σε αυτό το παράδειγμα, αλλά σε μεγαλύτερα συσσωμάτωμα ή κρυστάλλους γίνεται ζωτικής σημασίας. Κοιτάξτε το παράδειγμα στην Εικόνα 3.9. Η ενέργεια από το σύστημα κεραίας A μεταβιβάζεται στο σύστημα B1. Ωστόσο, το B1 δεν είναι απομονωμένο, αλλά συνεκτικά συζευγμένο με τα άλλα μόρια μέσα στο συσσωμάτωμα. Η ενέργεια από το A μεταφέρεται έτσι σε μια κατάσταση εξιτονίου, η οποία είναι, μια συνεκτική υπέρθεση των τοπικών κυματοσυναρτήσεων στο B (σύστημα γέφυρα). Δεδομένου ότι υπάρχει μια ισχυρή συνοχή μεταξύ των πέντε αυτών τοποθεσιών, κάποια τελική κατάσταση F σε συνδυασμό με οποιαδήποτε από τις πέντε περιοχές θα είναι αποτελεσματικά αναμειγμένη με το σύνολο των καταστάσεων εξιτονίου (το ποσό της ανάμιξης εξαρτάται από το μέγεθος του χάσματος ενέργειας μεταξύ της κατάστασης εξιτονίου και της κατάστασης F). Με άλλα λόγια, κάποιο πιθανό πλάτος διανέμεται στιγμιαία σε όλα τα B_n μόρια μέσα στο συσσωμάτωμα. Εάν ένα από αυτά τα μόρια είναι πιο ισχυρά συζευγμένο στην τελική κατάσταση, για παράδειγμα, το μόριο B_5 , αυτό θα επηρεάσει τη μεταφορά ενέργειας προς την F. Τι σημαίνει στιγμιαία; εδώ θα πρέπει να γίνουμε πιο ακριβείς. Εάν η μεταφορά $A \rightarrow B$ παρουσιάζεται σε ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, σε σύγκριση με το χρόνο μεταφοράς συντονισμού στη κατάσταση συνοχής (όπου ΔE η διάσπαση εξιτονίου) τότε μια ενιαία κατάσταση εξιτονίου έχει συμπληρωθεί στο τέλος της μεταφοράς. Εάν η ενέργεια μεταφερθεί από το A στο B σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα τότε σχηματίζεται μια συνεκτική υπέρθεση των καταστάσεων του εξιτονίου, δηλαδή, ένα κυματοπακέτο. Αυτό θα ταλαντώνονται συνεκτικά πίσω και εμπρός μεταξύ των μορίων του συνόλου με συχνότητα . Και στις δύο περιπτώσεις, μέσα σε ένα χρονικό διάστημα η ενέργεια φτάνει την B_5 με πολύ αποτελεσματικό τρόπο. Αν η B_5 συνδέεται με την C, η μεταφορά ενέργειας μπορεί να προκύψει μέσα από την κατάσταση συνοχής.

Πλαίσιο 3.1: Συνοχή Εξιτονίου

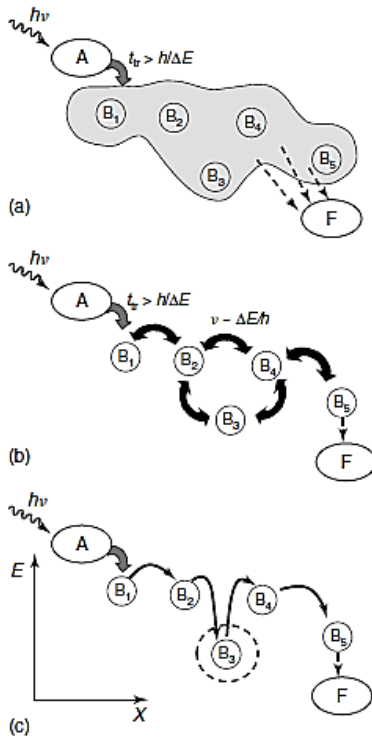
Θεωρούμε ένα απλό διμερές με καταστάσεις εξιτονίου αυτές της εξ.(3.14) $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1^*\Phi_2 + \Phi_1\Phi_2^*)$ με ενέργεια $E_1 = H_{11} + H_{12}$ και $\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1^*\Phi_2 - \Phi_1\Phi_2^*)$ με ενέργεια $E_2 = H_{11} - H_{12}$. Η κβαντική υπέρθεση των δύο καταστάσεων εξιτονίου, έχει μια χρονική εξέλιξη, σύμφωνα με $\psi_S(t) = c_1\Psi_1e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + c_2\Psi_2e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}$. Η πιθανότητα το τετράγωνο μιας τέτοιας κατάστασης να περιλαμβάνει σταθερούς όρους και όρους ταλάντωσης, αποτυπώνεται εύκολα στον πίνακα πυκνότητας για το σύστημα:

$$\rho = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1^*c_2e^{-i|E_1-E_2|/\hbar}t \\ c_2^*c_1e^{+i|E_1-E_2|/\hbar}t & |c_2|^2 \end{pmatrix}$$

Τα στοιχεία του διαγώνιου πίνακα πυκνότητας, δηλαδή οι πληθυσμοί, είναι στάσιμα κατά την δυναμική της Χαμιλτονιανής συνοχής εξιτονίου, ενώ τα στοιχεία του μη-διαγώνιου πίνακα πυκνότητας έχουν μια εξαρτημένη από το χρόνο φάση που ενσωματώνει την κβαντική δυναμική. Ως αποτέλεσμα, η συνεκτική κυματοειδής δυναμική εξαρτάται από την ύπαρξη της συνοχής εξιτονίου.

Μια συντηρητική άποψη προβλέπει ότι τέτοιες συνοχές εξιτονίου διασπώνται γρήγορα σε συστήματα διαταραχής ή συστήματα ενσωματωμένα σε σύνθετα περιβάλλοντα. Ένα αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι αυτό των μορίων πηγμένου στα φωτοσυνθετικά συμπλέγματα. Τα μόρια πηγμένου είναι διατεταγμένα και στενά τοποθετημένα στο χώρο σύμφωνα με μία προκαθορισμένη γεωμετρία. Έτσι η αλληλεπίδραση τους θα οδηγήσει στις καταστάσεις εξιτονίου. Κατά συνέπεια, οι διαγώνιες καταστάσεις του πίνακα πυκνότητας εξιτονίου έχουν συμπεριληφθεί στη θεωρία μόλις η ακριβής θέση των μορίων πηγμένου έχει καταστεί διαθέσιμη από τα δεδομένα περίθλασης των ακτίνων Χ των κρυσταλλικών συγκροτημάτων. Μόνο πρόσφατα, ωστόσο, η χρονοαναλυόμενη φασματοσκοπία έχει επισημάνει τον ρόλο της συνοχής, δηλαδή τον ρόλο των μη-διαγώνιων καταστάσεων. Ενάντια στην συντηρητική άποψη, η οποία προέβλεψε μια γρήγορη απώλεια φάσης μιάς τέτοιας συνοχής, φαίνεται ότι η φάση διατηρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η φύση αυτών των συνοχών αποτελεί αντικείμενο έρευνας. Είτε αυτό έχει έναν λειτουργικό ρόλο στο φωτοσυνθετικό σύμπλεγμα ή είναι απλώς ένα ατύχημα το οποίο δεν έχει γίνει ακόμη κατανοητό.

Αυτή η συζήτηση εξάγεται από πρόσφατα έργα τα οποία δημοσιεύθηκαν από τον Fleming κ.ά, όπως αναφέρεται στο τμήμα της βιβλιογραφίας.



Σχήμα 3.9 (a) η μεταφορά ενέργειας από το A στο F είναι μέσω της συνεκτικής υπέρθεσης των $B(n)$ καταστάσεων ενός εξιτονίου. Κάθε πλευρά είναι σε διαφορετική θέση σε χώρο 1D, και τα επίπεδα της ενέργειας έχουν κωδικοποιηθεί στο κατακόρυφο ύψος. Η B_3 έχει την χαμηλότερη ενέργεια στο σύνολό. Η σκιασμένη περιοχή αντιπροσωπεύει την κυματοσυνάρτηση της κατάστασης εξιτονίου με την χαμηλότερη ενέργεια. (b) Όπως στην A, μόνο που

εδώ η αρχική κατάσταση είναι η συνεκτική υπέρθεση των καταστάσεων του εξιτονίου (κυματοπακέτο), οι οποίες ταλαντεύονται μεταξύ των συνόλων B. (c) Η μεταφορά ενέργειας γίνεται με μεταπήδησεις μεταξύ των ασύνδετων πλευρών από το A στο F μέσω $B(n)$. Η χαμηλότερη ενεργειακή πλευρά B_3 , μπορεί να μετατραπεί σε παγίδα διακόπτοντας έτσι την διαδικασία.

Σημειώστε, ωστόσο, ότι σε αυτή την εικόνα μπορεί να προκύψει μεταφορά ενέργειας από οποιοδήποτε σημείο του συστήματος γέφυρας, λόγω της συνεκτικής ανάμιξης. Είναι η κατάσταση εξιτονίου που μεταφέρει την ενέργεια με πολύ πιο αποτελεσματικό τρόπο από μια μη συνεκτική μεταφορά μέσω των σημείων B_n της γέφυρας με εσωτερική μεταπήδηση. Στην τελευταία περίπτωση μπορεί να προκύψει εγκλωβισμός, για παράδειγμα, στο B_3 , το οποίο μπορεί λειτουργήσει ως δεξαμενή ενέργειας, διακόπτοντας τη μεταφορά (Εικόνα 3.9c). Η αποσυνοχή ηγείται της διαδικασίας, υπαγορεύοντας τη διάρκεια της κατάστασης συνοχής, μαζί με την διαδικασία μεταφοράς. Τα παραπάνω επηρεάζουν μόνο τη φάση μεταξύ των καταστάσεων: η τελευταία οδηγεί σε ανακατανομή της ενέργειας. Η τελική παράδοση της ενέργειας στην εντοπισμένη κατάσταση F απαιτεί και τα δύο. Για πολλά χρόνια πιστευόταν ότι σε πολύπλοκα συστήματα όπως οι βιολογικές ενώσεις ή τα άναρχα στερεά, η συνοχή δεν θα μπορούσε να επιβιώσει για περισσότερο από μερικά femtoseconds. Κατά συνέπεια, οι συνεκτικές διεργασίες δεν ελήφθησαν υπόψη. Ωστόσο, πρόσφατα πειράματα αποκαλύπτουν

Πλαίσιο 3.2: κβαντικά φαινόμενα στη Βιολογία

Το 22ο Συνέδριο Χημείας Solvay “ κβαντικά φαινόμενα στη χημεία και βιολογία ”, που πραγματοποιήθηκε στις Βρυξέλλες (Β) από τις 13 έως 16 Οκτ, 2010, επικεντρώθηκε στα κβαντικά φαινόμενα στη βιολογία. Το θέμα εισήχθη από τον πρόεδρό της Graham R. Fleming. Στην ομιλία του, ο Fleming τόνισε πως η άποψη σχετικά με τη σημασία των επιπτώσεων της κβαντικής στη βιολογία έχει αλλάξει με το χρόνο. Η παλιά άποψη ήταν ότι η κβαντική μηχανική είναι σημαντική για απομονωμένα συστήματα σε καθαρή κατάσταση, αλλά μπορούν να αγνοηθούν στα μεγάλα συστήματα με στατιστικές καταστάσεις σε θερμική ισορροπία. Η νέα, αναδυόμενη άποψη είναι ότι η συνοχή της φάσης (Πλαίσιο 3.1) και τα κβαντικά αποτελέσματα παίζουν καθοριστικό ρόλο στα μεγάλα βιολογικά συμπλέγματα. Υπάρχουν πολλά φαινόμενα που μπορούν να επανεξεταστούν υπό αυτή την άποψη: η συλλογή φωτός στη φωτοσύνθεση, η όραση, διάνοιξη σπιδρέων ηλεκτρονίου και πρωτονίου, οσφρητική ανίχνευση και αίσθηση εντοπισμού μαγνήτη (magnetoreception). Δεν είναι έκπληξη το γεγονός ότι μέσα στα σύνολα, στενά συζευγμένα μόρια έχουν εξιτονική αλληλεπίδραση. Αντίστοιχα, σταθερές καταστάσεις (διαγώνια στο φορμαλισμό του πίνακα πυκνότητας) έχουν συμπεριληφθεί στη θεωρία όλων των παραπάνω φαινομένων. Το νέο αποτέλεσμα είναι ότι τα υπερταχεία μη γραμμικά φασματοσκοπικά πειράματα (κυρίως η λεγόμενη φασματοσκοπία 2D) τονίζουν την διατήρηση της συνεκτικής υπέρθεσης των κβαντικών καταστάσεων, επίσης, σε μεγάλα βιολογικά συμπλέγματα. Φαινόμενα όπως η μεταφορά ενέργειας (συγκομιδή φωτός), η μεταφορά ηλεκτρονίων ή πρωτονίων (φωτοσύνθεση), ο ισομερισμός (πρώιμη εκδήλωση της όρασης), οι μεταφορές φορτίου σε μεγάλες αποστάσεις (φωτοσύνθεση), ή η εξέλιξη των ζευγών (magnetoreception) θα μπορούσαν κατ' αρχήν να επηρεαστούν από τη συνοχή. Η συγκομιδή φωτός συζητήθηκε στο Πλαίσιο 3.1. Η διάνοιξη σπιδρέων ηλεκτρονίων, αφορά τη συνεκτική μετατόπιση από τη μια θέση στην άλλη μέσω μιας μη-κλασσικής κατάστασης (συνήθως μέσω ενός περιορισμού) ως εναλλακτική λύση για μεταπήδηση πάνω από το εμπόδιο. Εικαστικά είναι σαν να περνάει κανείς μέσα από έναν τοίχο αντί να κάνει τον κύκλο αυτού. Άλλες διαδικασίες θεωρούν τη μεταφορά πρωτονίων σε ενζυματικές αντιδράσεις ή την ταυτόχρονη μεταφορά ενός πρωτονίου και ενός ηλεκτρονίου από διαφορετικές περιοχές (η λεγόμενη *proton-coupled electron transfer*). Ίσως το πιο εκπληκτικό αποτέλεσμα είναι ότι ο προσανατολισμός των ζώων μέσω του μαγνητικού πεδίου της γης φαίνεται να αξιοποιεί το συντονισμό του μαγνητικού πεδίου της απόδοσης ζεύγους ριζικής αντίδρασης. Είναι συναρπαστικό το γεγονός ύπαξης της πιθανότητας τα βιολογικά συστήματα να εκτελούν ένα είδος πειράματος μαγνητικού συντονισμού για την καθοδήγηση των εποχιακών τους μεταναστεύσεων ή άλλου είδους καθοδηγήσεων.

Το πείραμα που χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ανάδειξη της κβαντικής συνοχής είναι η φασματοσκοπία 2D ηχώ φωτονίου. Η ηχώ του φωτονίου επιτρέπει τη μέτρηση της δυναμικής της πόλωσης (συνοχή), και η 2D

αυτού του πειράματος έχει ως στόχο την απεικόνιση της μη διαγώνιας συνοχής ενός πολυεπίπεδου συστήματος. Ουσιαστικά είναι σαν μια πραγματική απεικόνιση του πίνακα πυκνότητας του συστήματος.

Τα κύρια ζητήματα που συζητήθηκαν από τον Φλέμινγκ όσον αφορά την κβαντική συνοχή στην βιολογία και της χημεία είναι (i) Είναι σημαντική η συνοχή; (ii) Από ποια χρήση είναι; και (iii) Μπορούμε να εντοπίσουμε παρεμβολές μεταξύ των μονοπατιών;

Αυτό το πεδίο της έρευνας προσελκύει πολλή προσοχή λόγω της σχέσης του με πολύ σημαντικά και θεμελιώδη φαινόμενα και της εμβέλειας και εν μέρει της ανεξερεύνητης φύσης του. Ο χρόνος και το έργο πολλών επιστημόνων, θα παρέχει ενδεχομένως απαντήσεις στις ερωτήσεις που αναφέρονται εδώ.

ότι αυτή δεν είναι η περίπτωση, επισημαίνοντας το ρόλο της κβαντικής υπέρθεσης καταστάσεων στη ροή της ενέργειας. Μεταξύ άλλων, το παράδειγμα των συστημάτων συλλογής φωτός LH-II και LH-I σε φωτοσυνθετικά βακτήρια είναι ιδιαίτερα διδακτικό (βλέπε Πλαίσιο 3.2). Η σύζευξη εξιτονίων μπορεί να είναι ένα διαγνωστικό εργαλείο για την γεωμετρική διάταξη των μεγάλων μορίων ή πρωτεϊνών στον χώρο. Για το σκοπό αυτό, το υπό μελέτη σύστημα λειτουργεί με σωστά προσαρτημένα χρωμοφόρα, τα οποία αλληλεπιδρούν με διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με τη διαμόρφωση.

Η σύζευξη εξιτονίου μπορεί να είναι μια λαβή για τον έλεγχο της μεταφοράς ενέργειας συντονισμού και της ενέργειας στα συσσωματώματα. Στα φωτοβολταϊκά, η μοριακή συσσωμάτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη ρύθμιση του φάσματος απορρόφησης, για βέλτιστη μεταφορά ενέργειας συντονισμού και υψηλότερη αποδοτικότητα εγχύσεως φορτίου. Υπό το φως των συστημάτων συλλογής, οι συντονισμοί εξιτονίου είναι “ρυθμισμένοι” από τη φύση με τον έλεγχο της οργάνωσης στο χώρο των εμπλεκόμενων χρωστικών ουσιών να γίνεται μέσω της δομής της πρωτεΐνης. Αυτό οδηγεί σε βελτιστοποιημένη μεταφορά ενέργειας προς αντιδραστικά σημεία (π.χ., το ειδικό ζευγάρι όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός φορτίου). Τέλος, η ενδομοριακή αλληλεπίδραση V μπορεί να είναι η αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου που αναφέραμε παραπάνω, ή μία πλήρης αλληλεπίδραση Coulomb, μεταξύ των κυματοσυναρτήσεων του μονομερούς. Το μοντέλο που εν συντομία περιγράψαμε είναι υπεραπλουστευμένο, επειδή δεν είχαμε εξετάσει την ενδομοριακή δόνηση, (ii) έχουμε παραβλέψει τις διαμοριακές δονήσεις, και (iii) έχουμε παραμελήσει την αλληλεπίδραση μεταξύ του διμερούς και του περιβάλλοντος. Ωστόσο, το πιο αξιοσημείωτο στοιχείο του μοριακού εξιτονίου, το οποίο είναι, η ενέργεια απεντοπισμού, έχει περιγραφεί.

3.2

Διανυσματικό μοντέλο για το μεγάλο σύνολο

Ένας σωρός επίπεδων μορίων, πρόσωπο με πρόσωπο, όπως μια τράπουλα, συνιστά την επέκταση των H -διμερών όπως είδαμε παραπάνω στα λεγόμενα H -συσσωματώματα. Τα N

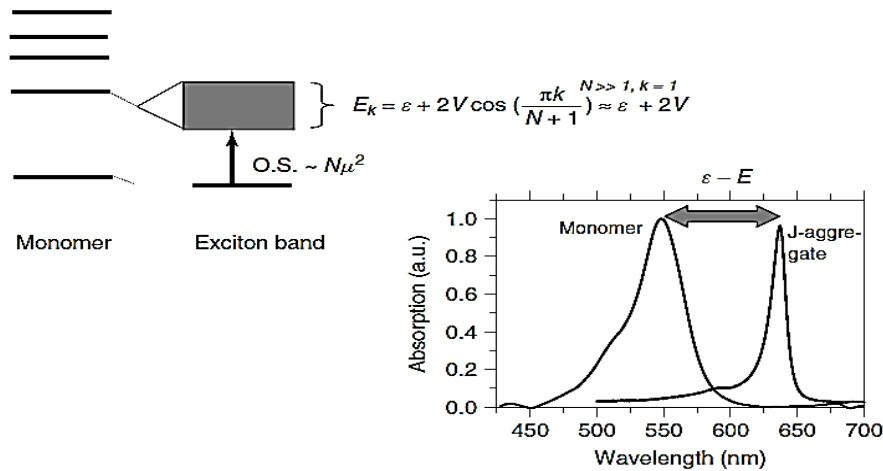
μόρια θα οδηγήσουν σε N καταστάσεις μέσα στα σύνολα. Η κατάσταση με την υψηλότερη ενέργεια επιτυγχάνεται όταν όλα τα δίπολα ταλαντώνονται σε φάση (απωστική αλληλεπίδραση), και με την χαμηλότερη όταν όλα τα δίπολα ταλαντώνονται κατά ζεύγη εκτός φάσης (ελκυστική αλληλεπίδραση). Και πάλι, η υψηλότερη κατάσταση είναι οπτικά ενεργή με μέγιστη μετάβαση διπολικής ροπής: η χαμηλότερη κατάσταση είναι σκοτεινή, με μηδενική σύζευξη διπόλου.

Λαμβάνοντας υπόψη την σε σειρά διάταξη, ουρά-προς-κεφαλή (tail-to-head), παίρνουμε ένα J -συσσωμάτωμα, όπου το αποτέλεσμα είναι αντίστροφο: η χαμηλότερη κατάσταση είναι οπτικώς ενεργή, ενώ η υψηλότερη είναι σκοτεινή. Σε γενικές γραμμές, μπορούμε να ονομάσουμε τις δύο διατάξεις με το πρόσημο της ενδομοριακής αλληλεπίδρασης. $V > 0$ για τα Σύνολα- H , και $V < 0$ για τα J -συσσωματώματα. Αν το k χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των καταστάσεων, το ενεργειακό φάσμα ενός συνόλου μορίων N είναι

$$E_k = \varepsilon + 2V \cos\left(\frac{\pi k}{N+1}\right) \quad (3.15)$$

όπου $k = 1, 2, \dots, N$. Για $k = 1$ και $N \gg 1$ $E_1 = \varepsilon + 2V$ είναι η ενέργεια της οπτικώς ενεργής κατάστασης (Σχήμα 3.10). Για $N \gg 1$ το εύρος ζώνης του εξιτονίου είναι $4V$. Κάθε κατάσταση αντιστοιχεί σε μια συλλογική, απεντοπισμένη διέγερση. Στην φασματοσκοπία αυτό έχει διάφορες συνέπειες: την αναδιανομή της ισχύος ταλαντωτή σε λίγες μεταβάσεις και την ομαδική αυθόρμητη εκπομπή (υπερακτινοβολία) όταν όλα τα δίπολα παρεμβαίνουν στη φάση. Η ζώνη εξιτονίου είναι στενή επειδή η δονητική σύζευξη πιέζεται έντονα από τον απεντοπισμό του εξιτονίου (βλέπε επανακανονικοποίηση σύζευξης εξιτονίου-φονονίου στο επόμενο κεφάλαιο), μειώνοντας έτσι το σχήμα γραμμής σε αυτό μιας ομοιογενούς, μηδενικού φονονίου γραμμής. Στην πράξη, όταν $k = 1$ η μετάβαση συγκεντρώνει 80-90% της συνολικής ισχύος του ταλαντωτή $\sim N\mu^2$ ενώ η υπόλοιπη πηγαίνει σε κάποιες άλλες καταστάσεις k . Η εκπομπή των J -συσσωματωμάτων από το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο της συνεκτικής κατάστασης διέγερσης, είναι μια συλλογική διαδικασία που ονομάζεται *υπερακτινοβολία*. Ο χρόνος ακτινοβολίας μειώνεται, κατά $1/N$, και αυτό μπορεί να επηρεάσει την κβαντική απόδοση όταν η μη ραδιενεργός φθορά γίνεται πιο αργή από αυτή την τιμή. Η εκπομπή είναι ισχυρή και φασματικά περιορισμένη. Το εύρος της εκπομπής στενεύει κατά την αύξηση της N , ωστόσο η διάρκεια της ακτινοβολίας επικρατήσει της απώλειας φάσης. Υπάρχουν δύο άλλες διεργασίες εκπομπής που οδηγούν σε απότομες, έντονες εκπομπές: ο υπερφθορισμός και η ενισχυμένη αυθόρμητη εκπομπή (ASE).

Ένα πολυχρωμοφόρο σύστημα όπου τα δίπολα μετάβασης προστίθενται στην φάση κατά τη διάρκεια ενός χρόνου προετοιμασίας, πριν λάβει χώρα η εκπομπή, αποκαλείται σύστημα υπερφθορισμού. Σε αντίθεση με την υπερακτινοβολία, ο υπερφθορισμός είναι ένα φαινόμενο συλλογικής δράσης όπου η συνοχή διαμορφώνεται στην κατάσταση διέγερσης. Η (ASE) είναι μια μη συνεκτική - συλλογική διαδικασία, όπου η αυθόρμητη εκπομπή από οποιοδήποτε χρωμοφόρο στο σύνολο ενισχύεται ταξιδεύοντας μέσα στο σύστημα λόγω της εξαναγκασμένη εκπομπή. Το οπτικό κέρδος είναι μια απαραίτητη προϋπόθεση για την (ASE). Η μεταφορά διασφαλίζεται με τις κατάλληλες συνθήκες στην διεγερμένη ένταση του δείγματος. Στην (ASE), ούτε η κατάσταση διέγερσης της κυματοσυνάρτησης ούτε τα δίπολα



Εικόνα 3.10 J -συσσωματώματα για μεγάλο N , με ένα παράδειγμα χρωστικής κυανίνης, με N περίπου 10.

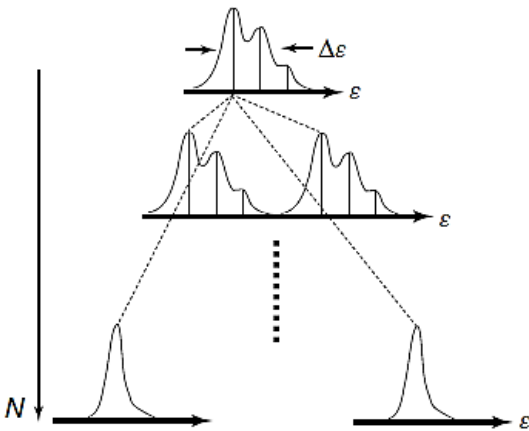
εκπομπής αποτελούν συνεκτική υπέρθεση των συνιστωσών, παρ' όλα αυτά το εκπεμπόμενο φως που υφίσταται κάποιο χωρικό φιλτράρισμα κατά τον πολλαπλασιασμό δείχνει κατευθυντικότητα (χωρική συνοχή). Αυτό ορίζεται από τις γεωμετρικές ιδιότητες της εκπεμπόμενης έντασης (μήκος και διατομή της διεγερμένης έντασης). Η τυπική της γεωμετρία, είναι μία λεπτή, μακριά λωρίδα, με πάχος πάνω από την διακοπή για τον κυματοδηγό. Η ASE είναι παρόμοια με την εκπομπή λέιζερ, αλλά δεν πρέπει να συγχέεται με αυτήν. Η εκπομπή λέιζερ ορίζεται από τις λειτουργίες ενός οπτικού αντηχείου που περιέχει το ενεργό μέσο και διαμορφώνει την αλληλεπίδραση αυτών.

3.3

Αλληλεπίδραση καθεστώτων και παλμική δυναμική

Έστω V είναι η εξιτονική σύζευξη και ϵ το πλάτος της δονούμενης (vibronic) απορρόφησης του σχήματος του μονομερούς (Σχήμα 3.11). Ισχυρή σύζευξη έχουμε όταν $\frac{2V}{\Delta\epsilon} \gg 1$. Στην περίπτωση αυτή, η αδιαβατική προσέγγιση ισχύει: οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις αλληλεπιδρούν για να σχηματίσουν την εξιτονιακή ζώνη, η οποία είναι ευρύτερη από την απόσταση δόνησης, ενώ το αντίγραφο της δόνησης ακολουθεί αδιαβατικά. Το πλάτος του εξιτονίου $V \approx \frac{\bar{\mu}_0^2}{|R|^3}$, όπου μ_0 είναι η ηλεκτρονική διπολική ροπή της ηλεκτρονικής μετάβασης που ασκήθηκε στην ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση, $\bar{\mu}_0 = \langle \Phi_e(r, R) | \hat{\mu}_e | \Phi_g(r, R) \rangle$. Η ηλεκτρονική προέλευση “μετατοπίστηκε” από τη σύζευξη εξιτονίου και η φθορά εξουδετερώθηκε. Τα αντίγραφα της δόνησης είναι στην κορυφή της κάθε μετάβασης εξιτονίου διαδίδοντας την ισχύ ταλαντωτή. Ωστόσο, η ένταση αυτών των αντιγράφων δεν είναι ίση με αυτή του μονομερούς, επειδή σύζευξη ηλεκτρονίου-φονονίου επανα-κανονικοποιείται εντός της ζώνης εξιτονίου. Όσο περισσότερα τα συζευγμένα μόρια μέσα στο σύνολο τόσο μεγαλύτερο το αντίγραφο εξιτονίου και μικρότερο το αντίγραφο

δόνησης. Για $N \gg 1$ και ισχυρή σύζευξη, το αντίγραφο δόνησης εξαφανίζεται. Ο λόγος είναι ότι κατά την εξάπλωση της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης στο συσσωμάτωμα, το πλάτος

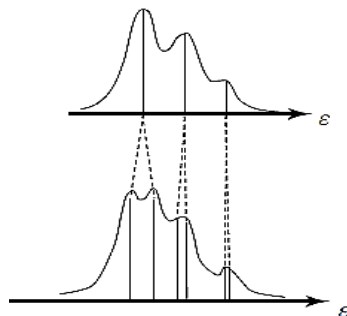


Σχήμα 3.11 Επίδραση ισχυρής σύζευξης στο διμερές. Στην κορυφή είναι το σχήμα της μοριακής απορρόφησης. Η διάσπαση εξιτονίου καθορίζεται από τη συνολική δύναμη ταλαντωτή του

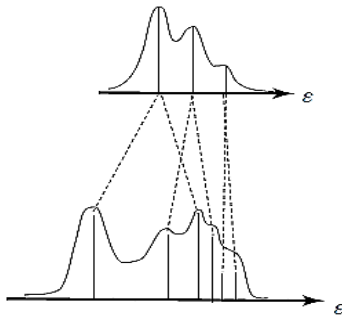
δονούμενου (vibronic) μοριακού φάσματος. Για μεγαλύτερα μεγέθη, από πάνω προς τα κάτω, το μέγεθος του εξιτονίου αυξάνεται. Εμφανίζεται η επίδραση στις ενδομοριακές δονήσεις.

της τοπικής διέγερσης γίνεται μικρότερο, μειώνοντας την επίδραση της παραμόρφωσης στην πυρηνική διαμόρφωση των μορίων.

Για ασθενή σύζευξη $\frac{2V}{\Delta\varepsilon} \ll 1$ κάθε δονούμενη μετάβαση αλληλεπιδρά ξεχωριστά, γιατί η αδιαβατική προσέγγιση καταρρέει. Η διάσπαση εξιτονίου της $o - n$ δονούμενης μετάβασης είναι κατά προσέγγιση $V \approx \frac{\bar{\mu}_{0n}^2 F_{0n}}{|R|^3}$, όπου ο F_{0n} είναι ο FC συντελεστής της μοριακής μετάβασης (Σχήμα 3.12). Το καθεστώς της ενδιάμεσης σύζευξης, όταν $\Delta\varepsilon \approx 2V$ αποτελεί το συχνότερο στη φύση και το πιο δύσκολο να προσδιοριστεί. Το σχήμα 3.13 προτείνει ένα πιθανό σενάριο.



Σχήμα 3.12 Το καθεστώς ασθενούς σύζευξης, όταν η διάσπαση εξιτονίου είναι μικρότερη από την απόσταση δόνησης. Κάθε δονούμενη (vibronic) μετάβαση στο μοριακό φάσματα καθορίζει την διάσπαση του εξιτονίου.



Σχήμα 3.13 Ενδιάμεση σύζευξη. Εδώ τα πράγματα δεν μπορούν να απλοποιηθούν, και το φάσμα του συνόλου είναι κατά κάποιο τρόπο ένα μίγμα των δύο σχημάτων 3.14 και 3.15.

Πολύ ασθενής σύζευξη έχουμε όταν οι ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις και οι ενεργειακές μεταβάσεις είναι αμετάβλητες, αλλά κάποια αλληλεπίδραση συντονισμού μπορεί να εξακολουθεί να έχει επίδραση στην ενεργειακή διάδοση, που οδηγεί σε αργή ταχύτητα μεταφοράς. Στην περίπτωση αυτή, η ενέργεια αλληλεπίδρασης αξιολογείται στη δεύτερη σειρά με την αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου, οδηγώντας σε μια εξαρτημένη από την απόσταση $V \sim R^{-6}$ χαρακτηριστική μεταφορά ενέργειας Forster. Η διαδικασία μεταφοράς της ενέργειας δεν είναι συνεκτική και μπορεί να επιλυθεί με βάση το χρόνο (δηλαδή, η διάδοση της ενέργειας μεταξύ των καταστάσεων είναι παρατηρήσιμη). Ο τυπικός ρυθμός εξαρτάται από τον χρόνο, ή τη διασπορά, $\gamma(\tau) \sim t^{-1/2}$.

3.4

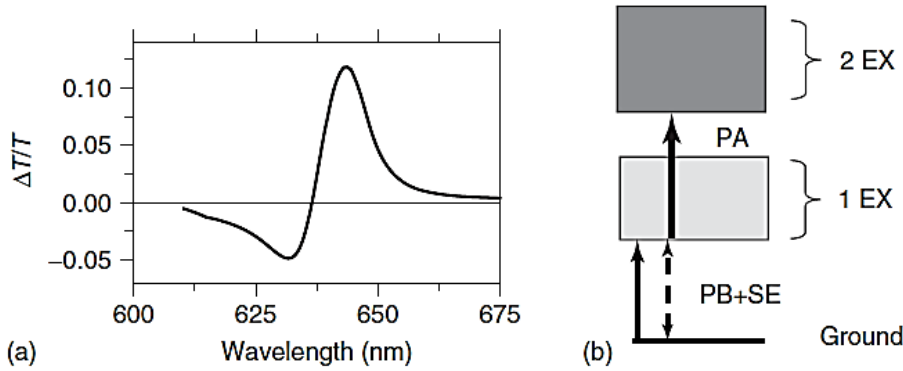
Γρήγορη ματιά στα συσσωματώματα των καταστάσεων των πολλαπλών εξιτονίων

Όταν η σύζευξη των εξιτονίων είναι ισχυρή, το συσσωμάτωμα χάνει όλες του τις μοριακές ιδιότητες και συμπεριφέρεται ως ένα νέο σύστημα. Οι Στοιχειώδεις καταστάσεις διέγερσης είναι τα εξιτόνια στη δομή ζωνών του συσσωματώματος, που ορίζεται από τη ζώνη ενός-εξιτονίου, δύο-εξιτονίων, και ούτω καθεξής. Η ενός-εξιτονίου ζώνη αντιστοιχεί στην διέγερση ενός μορίου στο συσσωμάτωμα, και μπορεί να φιλοξενήσει N καταστάσεις, μια κατάσταση ανά μόριο. Η δύο-εξιτονίων ζώνη αφορά τη διέγερση δύο μορίων στο συσσωμάτωμα και περιέχει $N(N-1)/2$ καταστάσεις, διότι αυτός είναι ο αριθμός των πιθανών τρόπων να προετοιμάσει μια τέτοια κατάσταση, εκτός από μια διπλή διέγερση μεμονωμένου μορίου λαμβάνοντας υπόψη και τα πανομοιότυπα μόρια (μετάθεση του ζεύγους διέγερσης). Η τριών-εξιτονίων ζώνη θα έχει $N(N-1)(N-2)/3!$, και ούτω καθεξής.

Ας θεωρήσουμε ένα J -συσσωμάτωμα. Ακολουθώντας την διέγερση στη ζώνη ενός-εξιτονίου, μετά τη χαλάρωση, η χαμηλότερη κατάσταση θα είναι κατειλημμένη. Η μεταφορά της διαφοράς φάσματος, όπως μετράται με την τεχνική pump probe, θα δείξει φωτοαποχρωματισμό (PB), εξαναγκασμένη εκπομπή (SE) από τη χαμηλότερη κατάσταση της ζώνης ενός-εξιτονίου ($k=1$) και απορρόφηση κατάστασης διέγερσης (φωτοεπαγόμενη απορρόφηση (PA)), από τη ζώνης ενός-εξιτονίου στην επόμενη των δύο-εξιτονίων. Η (PA) θα

υποστεί κυανή μετατόπιση σε σχέση με τον (PB), παίρνοντας μία χαρακτηριστική μορφή όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.14. Ο διαχωρισμός ενέργειας μεταξύ (PA) και (PB) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του μεγέθους του συνόλου και της δύναμης συζεύξεως, σύμφωνα με την

$$\Delta\varepsilon = \hbar\omega_{PB} = 2V \left[\cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{N+1}\right) \right] \cong -\frac{3\pi^2V}{(N+1)^2} \quad (3.16)$$



Σχήμα 3.14 (α) Το φάσμα των Συνόλων- J με την τεχνική pump probe. (β) Η δομή της ζώνη εξιτονίων του συνόλου.

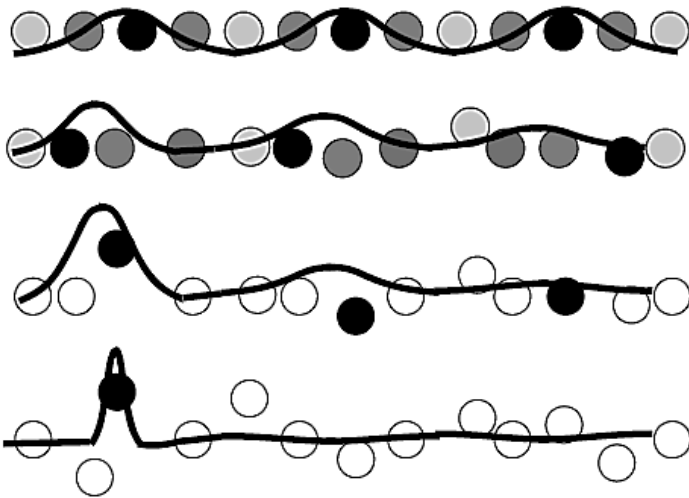
όπου υποθέτουμε ό τι $N \gg 1$ προκειμένου να λάβουμε την τελευταία εξίσωση. Η μετατόπιση της ενέργειας μεταξύ του μονομερούς και του συσσωματώματος, $V = \frac{E-\varepsilon}{2}$, μετρούμενη μέσω του φάσματος γραμμικής απορρόφησης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της V , η οποία μπορεί στη συνέχεια να εισαχθεί στην Εξ. (3.16) για να ληφθεί το N . Ας υποθέσουμε ότι η μοριακή κορυφή είναι $E = 2.3 \text{ eV}$ και ο συντονισμός του J -συσσωματώματος είναι $\varepsilon = 1.9 \text{ eV}$, τότε $V = -0.2 \text{ eV}$, και υποθέτοντας $\Delta\varepsilon = -0.01 \text{ eV}$, $N = \pi \sqrt{\frac{3V}{\Delta\varepsilon} - 1} \approx 23$.

Για το διμερές (με $k = 1,2$) η PA μετάβαση συνδέει την κατάσταση απόσχισης χαμηλής ενέργειας του διμερούς με την κατάσταση διπλής διέγερσης. Η ενέργεια αυτής της κατάστασης είναι πολύ απλά η διπλάσια από αυτή της διέγερσης μεμονωμένου μορίου, σύμφωνα με την προσέγγιση Heitler-London, θεωρώντας $2E \gg V$. Η PA μετάβαση έχει ενέργεια $2E - (E - |V|) = E + |V|$ και ο διαχωρισμός μεταξύ των κορυφών PA και PB είναι $2V$.

3.5

Ο ρόλος της διαταραχής

Η κατανομή των ενεργειακών πηγών λόγω διαταραχής, $\varepsilon_n = \varepsilon + \delta\varepsilon_n$, μπορεί να επηρεάσει τη δομή του εξιτονίου μέχρι την πλήρη καταστροφή του, όπως και του εντοπισμού της επακόλουθης κυματοσυνάρτησης (βλεπε σχήμα 3.15). Υποθέτοντας ότι η κατανομή ενέργειας που οφείλεται στην διαταραχή περιγράφεται από μια συνάρτηση $P_\sigma(\varepsilon)$ πλάτους σ μπορούμε να διακρίνουμε τρία καθεστώτα, όπως περιγράφονται στο Σχήμα 3.16. Στην περίπτωση ασθενούς διαταραχής, η επαγόμενη από αλληλεπιδράσεις διαταραχή είναι πολύ μικρή για να προκαλέσει αποτελεσματική κατάσταση ανάμιξης. Αυτό θα προκαλέσει μικρές διακυμάνσεις

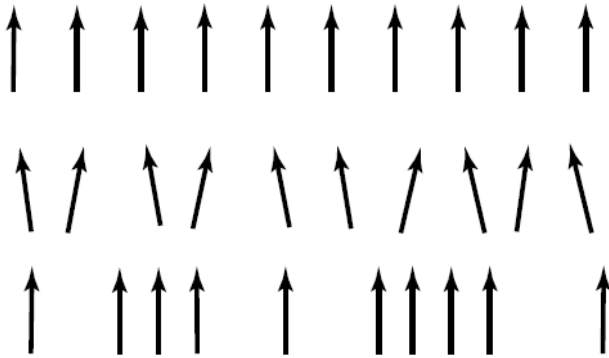


Σχήμα 3.15 Ένα παραστατικό του φαινομένου του εντοπισμού εξιτονίου που οφείλεται στην διαταραχή. Αρχικά (πρώτη σειρά) το πλάτος της πιθανότητας για μοριακή διέγερση είναι ομοιόμορφα κατανομημένο μέσα στο συσσωμάτωμα. Η ασθενής διαταραχής (δεύτερη σειρά) ανακατανέμει μία πιθανότητα, τέτοια ώστε

να επηρεάζει την κανονική διάταξη σε μικρή έκταση. Στην τρίτη σειρά, λόγω της ισχυρής διαταραχής, το πιθανό πλάτος έχει σχεδόν εντοπιστεί, και τελικά βρίσκεται στην μία μόνο πλευρά όταν η διαταραχή είναι πολύ ισχυρή. Στην τέταρτη σειρά, η κατάσταση του εξιτονίου είναι πλήρως διαταραγμένη.

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} \text{Weak (no state mixing)} \\ \sigma \ll E_2 - E_1 \end{array} \right\} \text{FWHM} \approx \sigma / \sqrt{N} \quad \text{Exciton energy fluctuations} \\
 \\
 \left. \begin{array}{l} \text{Medium (state mixing)} \\ \frac{\sigma}{V} \end{array} \right\} N \rightarrow N_D \quad \text{Exciton localization} \\
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad (N \gg N_D \gg 1) \\
 \\
 \left. \begin{array}{l} \text{Strong (no exciton)} \\ \sigma \gg V \end{array} \right\} \text{FWHM} \approx \sigma \quad \text{Individual molecule limit}
 \end{array}$$

Σχήμα 3.16 Τα τρία καθεστώτα μοριακής διαταραχής και η επίδρασή τους στην συνολική κατάσταση εξιτονίου.



Σχήμα 3.17 Διαφορετικά είδη διαταραχής θέσης.

της ενέργειας εξιτονίου και την εξάπλωση του συντονισμού εξιτονίου χωρίς όμως να *σπάσει* τη κατάσταση συνοχής. Η ενδιάμεση διαταραχή θα προκαλέσει εντοπισμό εξιτονίου εξαιτίας της κατάστασης ανάμιξης. Αυτό θα μειώσει τον αριθμό των μορίων που συμμετέχουν αποτελεσματικά στη μαζική διέγερση. Η κατάσταση συνοχής σε αυτή την περίπτωση επεκτείνεται σε έναν αριθμό μορίων μικρότερο από τον συνολικό αριθμό των μορίων στο συσσωμάτωμα, και το μήκος της συνοχής είναι $LC = N_D a$, όπου a είναι η ενδομοριακή απόσταση. Αυτή είναι η συνηθέστερη περίπτωση στον πραγματικό κόσμο, όταν ένα συσσωμάτωμα από N μεγέθη μπορούν να υποστηρίξουν πραγματικά μια συνεκτική συλλογική διέγερση σε ένα μικρότερο αριθμό μορίων, $N_D < N$.

Τέλος, όταν οι διακυμάνσεις διαταραχής είναι μεγαλύτερες από την ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου, η μαζική κατάσταση συνοχής δεν μπορεί να καθοριστεί. Η παρατηρήσιμη ζώνη ενέργειας θα είναι πλήρως ασυναφής λόγω της διανομής της ενέργειας των εντοπισμένων μοριακών καταστάσεων.

Η διαταραχή μπορεί να έχει προκληθεί από τις διακυμάνσεις της μοριακής θέσης και τον προσανατολισμό του μορίου στο συσσωμάτωμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.17, αλλάζοντας έτσι την ενδομοριακή αλληλεπίδραση. Ως παράδειγμα, βλέπουμε τα H -συσσωματώματα. Ας υποθέσουμε ότι εισάγεται μια τυχαία κλίση γωνίας, οδηγώντας σε πλάγια δίπολα. Αυτό αλλάζει τον κανόνα επιλογής και ενεργοποιεί τη μετάβαση χαμηλής ενέργειας, όπως συζητήθηκε παραπάνω για το λοξό διμερές δίπολου. Μία άλλη επίδραση είναι ο διαχωρισμός του συσσωματώματος σε μικρότερα συσσωματώματα, όταν ορισμένα μόρια είναι πιο κοντά από κάποια άλλα στα ζεύγη, στα τριμερή (trimers), ή στις μεγάλες ομάδες. Αυτό οδηγεί στον εντοπισμό της κυματοσυνάρτησης και την διεύρυνση της ενεργειακής μετάβασης, σύμφωνα με την κατανομή n -mers.

4

Καταστάσεις διέγερσης στα στερεά

4.1

Σχετικά με την προέλευση των ζωνών στα στερεά

Οι ενεργειακές ζώνες είναι χαρακτηριστικές των συσσωματωμάτων των θεμελιωδών μονάδων (άτομα ή μόρια). Τα διακριτά ενεργειακά επίπεδα της αρχικής μονάδας διανέμονται μέσα σε μια συνεχή ενεργειακή κατάσταση, όταν αλληλεπιδρούν με το συσσωμάτωμα / στερεό, δηλαδή, μειώνοντας την απόστασης της ενδομονάδας. Δύο πολύ διαφορετικές καταστάσεις μπορούν να προκύψουν: οι συνεκτικές και οι ασυναφείς ενεργειακές ζώνες.

Ας θεωρήσουμε την ηλεκτρονική γραμμή απορρόφηση μέσα από το μοντέλο δύο επιπέδων για ένα μεμονωμένο άτομο ή μόριο, Σχήμα 4.1. Το πλήρες εύρος στο ήμισυ του μεγίστου (*FWHM*) δίνεται από

$$\Delta\omega_{FWHM} = 2\Gamma = \frac{2}{T_2}, \text{ και το ομογενές σχήμα στο φάσμα είναι κατά Lorentz:}$$

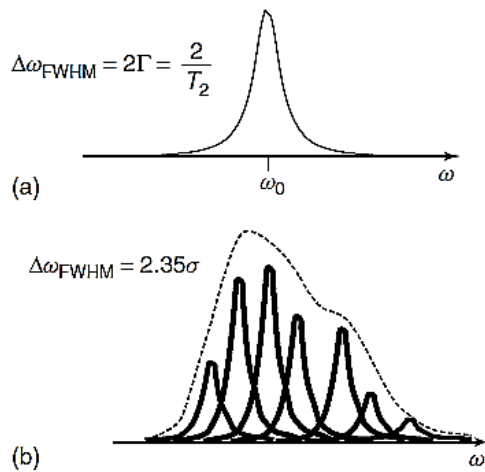
$$A\omega = C\omega \cdot \mu^2 \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} + \Gamma^2 \quad (4.1)$$

Αυτό περιγράφει μία ηλεκτρονική μετάβαση χωρίς δονούμενη σύζευξη. Η ηλεκτρονική απώλεια φάσης και το εύρος γραμμής προέρχονται από την αλληλεπίδραση με το περιβάλλον. Σε ένα σύνολο μη αλληλεπιδρώντων μορίων η εξίσωση αυτή εξακολουθεί να ισχύει, αφού το εύρος γραμμής έχει αποδοθεί σε ομοιογενή διεύρυνση. Ομογενής διεύρυνση σημαίνει ότι κάθε μόριο συνολικά συναντά το ίδιο περιβάλλον και τις ίδιες διαταραχές, και μια μοναδική συνάρτηση κατανομής του κατά Lorentz σχήματος περιγράφει την ενέργεια διακύμανσης. Όταν κάθε μόριο στο σύνολο υπόκειται σε μια τοπική διαταραχή διαφορετική για κάθε θέση, η διεύρυνση αποκτά μία ανομοιογενή συμβολή, και το συνολικό σχήμα γίνεται η συνέλιξη του ομοιογενούς σχήματος με σχήμα διανομής (συνήθως Γκαουσιανό). Αυτό ονομάζεται προφίλ Voigt (Σχήμα 4.1):

$$A_I(\omega) = P_\sigma(\omega) \oplus A(\omega) \approx P_\sigma(\omega) \quad (4.2)$$

Εδώ, το P_σ είναι η ανομοιογενής διανομή. Το πλάτος της γραμμής απορρόφησης θα είναι μεγαλύτερο από ότι στην περίπτωση ομοιογενούς διανομής. Στις περισσότερες περιπτώσεις (μόρια σε διάλυμα ή στερεά, σε θερμοκρασία δωματίου), η διαταραχή επικρατεί του σχήματος, και το φασματικό πλάτος ουσιαστικά αντικατοπτρίζει την διακύμανση της ανομοιογενούς κατανομής (λες και η ομοιογενής γραμμή είναι μια δ-εξίσωση της συχνότητας). Στην περίπτωση αυτή, η *FWHM* περιγράφεται από $\Delta\omega_{FWHM} = 2.35\sigma$ όπου σ είναι η τυπική απόκλιση της κατανομής. Για παράδειγμα, σε ένα μοριακό στερεό, η διαταραχή προκαλεί μία γκαουσιανή πυκνότητα καταστάσεων (DOS) όπως

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.3)$$



Σχήμα 4.1 (α) Ομογενής εύρος γραμμής. (β) Ανομοιογενής εύρος γραμμής.

Μια τέτοια συνάρτηση κατανομής μπορεί κάλλιστα να περιγράψει τόσο την DOS των ουδετέρων όσο και την DOS των φορτισμένων καταστάσεων. Δεν υπάρχει άμεση πειραματική απόδειξη ότι η κατανομή είναι Γκαουσιανή. Είναι ωστόσο γνωστό, ότι η ανομοιογενής διεύρυνση του οπτικού φάσματος είναι στις περισσότερες περιπτώσεις Γκαουσιανού σχήματος. Ο λόγος είναι ότι η ενέργεια του πλέγματος πόλωσης ενός διεγερμένου μορίου εξαρτάται από πολλές εσωτερικές συντεταγμένες, με την καθέ μία να μεταβάλλεται τυχαία. Σε αυτές τις συνθήκες μπορεί κανείς να εφαρμόσει το θεώρημα του κεντρικού ορίου που προβλέπει την περιβάλλουσα Gauss, ανεξάρτητα από το συγκεκριμένο είδος της αλληλεπίδρασης.

Η διαταραχή προκαλεί το σχηματισμό ζωνών στα μοριακά στερεά ή σε οποιαδήποτε άλλα άμορφα υλικά με ασθενείς αλληλεπιδράσεις ενδομονάδας (Interunit). Οι ζώνες αυτές αντιστοιχούν σε διαφορετικές ενέργειες που βρίσκονται σε διαφορετικές θέσεις σε πραγματικό χώρο. Μόλις ένας πληθυσμός μιας διεγερμένης κατάστασης παράγεται από οποιαδήποτε εξωτερική διέγερση με μια χαρακτηριστική αρχική πιθανότητα κατοχής DOS, η ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί μέσα από ένα ανομοιογενές DOS, τροποποιώντας την κατανομή κατοχής (συνήθως θα υπάρξει συνολική μείωση του μέσου όρου της ενέργεια και διεύρυνση του σχήματος διανομής, οδηγώντας σε χαμηλότερη ενέργεια). Αυτό συμβαίνει με την ανακόλουθη ενέργεια η οποία αναπηδα μεταξύ των περιοχών σε πραγματικό χώρο. Συγχρόνως, μετά την ενέργεια χαλάρωσης ηλεκτρονίων, περίσσεια ενέργεια απορροφάται από την ενδομοριακή δονητική αναδιανομή. Πολλά πειραματικά αποτελέσματα αντανakλούν την παρουσία μιας ζώνης προκαλούμενης από την διαταραχή, για παράδειγμα:

- 1) Η απορρόφηση των φασματικών γραμμών είναι ευρύτερη μέσα στα συσσωματώματα απ' ό τι στα απομονωμένα μόρια:
- 2) Τα φάσματα εκπομπής μπορεί να είναι στενότερα λόγω της φασματικής μετάβασης στα κατώτερα επίπεδα πριν την εκπομπή (ένα είδος διαμοριακού κανόνα Kasha). Όταν συμβαίνει αυτό, μια ευμεγέθους μετατόπιση Stoke παρατηρείται μεταξύ της απορρόφησης και της μεγίστης εκπομπής. Όταν αυτό δεν συμβαίνει, η ενέργεια επανεκπέμπεται από την περιοχή απορρόφησης, μια κατάσταση γνωστή ως συντονισμένη εκπομπή. Συνήθως αυτό συμβαίνει κάτω από ένα ορισμένο κατώφλι ενέργειας που ονομάζεται όριο εντοπισμού.
- 3) Η διάρκεια ζωής της κατάστασης διέγερσης δεν έχει καθοριστεί σαφώς αλλά περιγράφεται από μια κατανομή τιμών εντός ενός εύρους. Αντίστοιχα, η κινητική αποσύνθεση της κατάστασης διέγερσης του πληθυσμού δεν είναι μονοεκθετική.
- 4) Η μεταφοράς φορτίου είναι διασποράς, δηλαδή, υπάρχει μια κατανομή των σταθερών χρόνου αναπήδησης για τους φορείς και η μεταφορά δεν είναι γκαουσιανή. Ένα πακέτο ή στρώμα φορέων θα εξαπλωθεί στο χώρο και το χρόνο, χωρίς ένα σαφώς καθορισμένο χρόνο μεταφοράς.

Οι ενεργειακές ζώνες στα σύνολα / στερεά μπορεί να προκύψουν επίσης από έναν πολύ διαφορετικό φαινόμενο: την αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών (άτομα ή μόρια). Αυτό οδηγεί σε ζώνες ενεργειακής συνοχής. Για άτομα με άπειρο διαχωρισμό, η κατάσταση του κάθε ηλεκτρονίου είναι N -εκφυλισμένη, όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων στο πλέγμα. Στη μείωση της ενδοατομικής απόστασης, ο εκφυλισμός αυξάνεται και τα N -μέλη κατανέμονται σε μια ζώνη, σχηματίζοντας μία ημι-συνέχεια για αρκετά μεγάλα N . Αυτή η ζώνη είναι, ωστόσο, πολύ διαφορετική από αυτή που συζητήθηκε παραπάνω. Κάθε κατάσταση είναι πλήρως απεντοπισμένη στο χώρο, ενώ η διαταραχή προκαλεί μία εντοπισμένη κατάσταση με διαφορετική ενέργεια σε κάθε θέση. Στη φύση η διάδοση της ενέργειας ή του φορτίου είναι συνεκτική και κυματοειδής, ενώ στη διαταραχή γίνεται μέσω της αναπήδησης.

Κάθε κατάσταση στη ζώνη, αντιπροσωπεύει μια συλλογική διέγερση όλου του κρυστάλλου με πλήρως απεντοπισμένη κυματοσυνάρτηση, πάνω από το πλέγμα ή το σύνολο. Με την παρουσία ενός περιοδικού πλέγματος, ο κβαντικός αριθμός που χαρακτηρίζει κάθε κατάσταση στη ζώνη είναι ένα διάνυσμα k του αντίστροφου χώρου του πλέγματος. Η διάδοση περιγράφεται από την ημικλασσική κατάσταση η οποία δομήθηκε στη συνεκτική υπέρθεση καταστάσεων ζώνης, γνωστή ως *κυματοπακέτο*. Το θέμα αυτό εξετάζεται λεπτομερώς στην παρακάτω ενότητα. Η ενέργεια που εξαρτάται από το κύματο-διάνυσμα k σύμφωνα με έναν νόμο διασποράς, $E(\vec{k})$. Σε n -D το \vec{k} είναι ένα n -συστατικό του κύματο-διανύσματος, και η διασπορά μπορεί να είναι διαφορετική κατά μήκος της κάθε κατεύθυνσης.

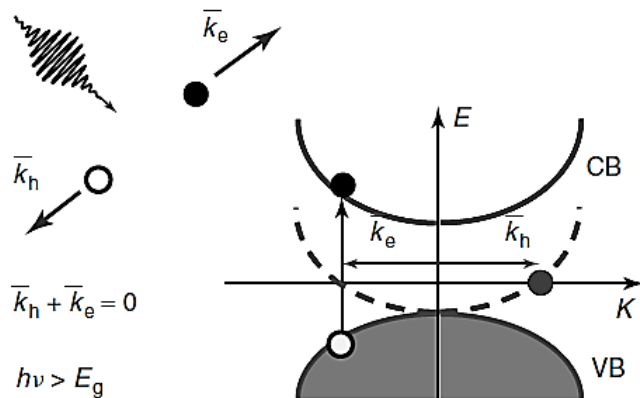
Τώρα έχουμε περιγράψει εν συντομία την εξίσωση κίνησης ενός ηλεκτρονίου σε μια ενεργειακή ζώνη. Το ηλεκτρόνιο περιγράφεται από ένα κύματοπακέτο το οποίο δημιουργήθηκε από την υπέρθεση των απεντοπισμένων καταστάσεων μέσα σε ορισμένο εύρος Δk γύρω από ένα συγκεκριμένο κύματοδιάνυσμα k . (Εδω υιοθετήσαμε μια απλή 1D εικόνα παραλείποντας την σημειογραφία διανύσματος). Η ταχύτητα ομάδας του κυματοπακέτου είναι $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$. Η επίδραση του κρυστάλλου στην κίνηση του ηλεκτρονίου περιέχεται στο νόμο διασποράς $E(k)$. Στο κατώτατο σημείο της ζώνης το

παράγωγο είναι μηδέν και το κυμάτοπακέτο είναι ακίνητο. Μια δύναμη F εφαρμόζεται στο ηλεκτρόνιο η οποία μπορεί να αλλάξει την κατάσταση του σύμφωνα με $\hbar \frac{\partial k}{\partial t} = F$, όπου η ποσότητα $\hbar k$ παίζει το ρόλο της ορμής σε ένα τυπικό ισοδύναμο του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα. Έτσι θα μπορέσουμε να διαφοροποιήσουμε εγκαίρως την εξίσωση ταχύτητας ομάδας για την απόκτηση

$$\frac{\partial v_g}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k \partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{dk}{dt} = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right) F \quad (4.4)$$

Αν προσδιορίσουμε την $\left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)$ με μία μάζα, η Εξ. (4.4) παίρνει τη μορφή του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα $F = m^* \frac{\partial v_g}{\partial t}$, όπου ορίζουμε ενεργό μάζα m^* , από το παρόν προκύπτει $m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)$.

Με την παραδοχή ότι στο δεύτερο νόμο του Νεύτωνα το $\hbar k$ συμπεριφέρεται ως ώθηση για το ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας, μπορούμε να ορίσουμε την ενεργό μάζα.



Σχήμα 4.2 Φωτογένεση ηλεκτρονίων και των οπών. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την οπή ζώνης που προσομοιώνει τη δυναμική μιας οπής η οποία κατασκευάστηκε με την αναστροφή της ζώνης

σθένους στην κορυφή. Το κυματοδιάνυσμα και η ενέργεια της οπής είναι ίσα αλλά με αντίθετο πρόσημο προς το κυματοδιάνυσμα και την ενέργεια του κενού τροχιακού στη ζώνη σθένους.

Μια αυστηρή παραγωγοποίηση της $\frac{\hbar dk}{dt} = F$ βρίσκεται σε πολλά βιβλία σχετικά με την φυσική της στερεάς κατάστασης.

Στους ημιαγωγούς, σε $T = 0$, η πλήρως απασχολημένη υψηλότερη ενεργειακή ζώνη είναι η ζώνη σθένους: η πρώτη κενή ζώνη, την οποία χωρίζει το ενεργειακό χάσμα, είναι η ζώνη αγωγιμότητας. Η απορρόφηση φωτονίου προωθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (Σχήμα 4.2). Το ηλεκτρόνιο έχει κυματοδιάνυσμα k και φορτίο $-e$. Το κενό τροχιακό που έμεινε στη ζώνη σθένους μοντελοποιείται ως ένα θετικό σωματίδιο, και ονομάζεται οπή. Η γεμάτη ζώνη έχει συνολικό κυματοδιάνυσμα $\sum \bar{k} = 0$. Αν ένα ηλεκτρόνιο λείπει από μια κατάσταση του κυματοδιανύσματος \bar{k}_e , το κυματοδιάνυσμα της κατάστασης του κενού είναι $-\bar{k}_e$. Αυτό είναι το κυματοδιάνυσμα της οπής $\bar{k}_h = -\bar{k}_e$. Σύμφωνα με τον

κανόνα επιλογής που βασίζεται στη διατήρησης της ορμής των φωτονίων, το συνολικό κυματοδιάνυσμα του ζεύγους $e - h$ είναι $\bar{k}_h + \bar{k}_e = 0$. Η ενέργεια της οπής είναι $E(\bar{k}_h) = -E(\bar{k}_e)$, δηλαδή η ενέργεια του εκλιπόντος ηλεκτρονίου στη ζώνη σθένους. Ας είναι το μηδέν της ενέργειας της ζώνη σθένους στην κορυφή της ζώνης. Όσο χαμηλότερα στη ζώνη βρίσκεται το εκλιπόν ηλεκτρόνιο τόσο υψηλότερη είναι η ενέργεια του συστήματος. Το αντίθετο πρόσημο της ενέργειας σημαίνει ότι χρειάζεται περισσότερο έργο για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από μια βαθιά κατάσταση από ό, τι από μια ρηχή. Λόγω της αντιστροφής του προσήμου της ενέργειας, η κατάλληλη αναπαράσταση της οπής ζώνης είναι ανάποδα σε σχέση με τη ζώνη σθένους, δηλαδή, έχει την ίδια καμπυλότητα με την ζώνη αγωγιμότητας. Σύμφωνα με την εικόνα της ζώνης στο Σχήμα 4.2, η ενεργός μάζα τόσο του ηλεκτρονίου όσο και της οπής είναι θετική. Η οπή έχει την ταχύτητα του εκλιπόντος ηλεκτρονίου, δηλαδή, αντίθετη από εκείνη του ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας. Μέσα σε αυτή την εικόνα, η απορρόφηση φωτονίων σε έναν ημιαγωγό προκαλεί παραγωγή ζεύγους, με διατήρηση του φορτίου, της ορμής και της ενέργειας. Ωστόσο, σε σχέση με την ίδια διαδικασία στο κενό, η μάζα διατηρείται και ο κρύσταλλος δεν έχει διαφορετικό βάρος κατά την δημιουργία του ηλεκτρονίου και της οπής.

Τα δύο σωματίδια σχηματίζονται με αντίθετη ορμή, έτσι το ένα αποκλίνει από το άλλο στο χώρο.

Η περίσσεια ενέργεια του φωτονίου $e = h\nu - E_{gap} \approx \frac{\hbar k^2}{2m_e^*} = E_e(k_e)$ πηγαίνει ουσιαστικά στην κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου, διότι συνήθως $m_h^* \gg m_e^*$.

Η DOS για κάθε ενεργειακή ζώνη αποκτά ιδιαίτερη σημασία για την φωτοφυσική και τη μεταφορά. Ο αριθμός των καταστάσεων μεταξύ E και $E + dE$ ανά μονάδα όγκου είναι $g(E)dE$, όπου $g(E)$, είναι η συνάρτηση κατανομής της DOS. Επειδή κάθε κατάσταση $E(k)$ αντιστοιχεί σε μια τιμή k , μπορεί κανείς να μετρήσει πόσες τιμές k επιτρέπονται στον στοιχειώδη όγκο του διαστήματος k που αντιστοιχεί στο ενεργειακό φάσμα, $E + dE$. Σε 3D ο στοιχειώδης όγκος είναι $d\bar{k} = 4\pi k^2 dk$. Ο αριθμός των επιτρεπόμενων k -τιμών είναι $\frac{d\bar{k}}{v_k} \propto d\bar{k}$ όπου v_k είναι ο όγκος ανά τιμή k . Στην ιστροπική αποτελεσματική προσέγγιση μάζας $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ έτσι $k^2 \propto E$ και $dk \propto \frac{1}{\sqrt{E}} dE$ δίνοντας $g(E) \propto d\bar{k} \propto \sqrt{E}$.

In 2D $d\bar{k} = 2\pi k dk$ και $g(E)$ είναι σταθερά.

In 1D $d\bar{k} = dk$ και $g(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E}}$.

Ένας διαφορετικός νόμος διασποράς οδηγεί σε διαφορετική DOS. Για παράδειγμα, στο γραφένιο ή τον μεταλλικό άνθρακα νανοσωλήνων $E(k) \propto k$, ένα χαρακτηριστικό που σχετίζεται με τα άμαζα φερμιόνια Dirac (επειδή συμπεριφέρονται σαν διασπορά φωτονίων), και όπου για 2D $g(E) \propto E$, ενώ για 1D $g(E)$ είναι σταθερό.

Στους ημιαγωγούς ζώνης, η απορρόφηση οφείλεται στη ζώνη σθένους κατά τις μεταβιβάσεις της ζώνης αγωγιμότητας, οι οποίες περιλαμβάνει καταστάσεις Μπλοχ. Σε γενικές γραμμές, η διπολική ροπή της κάθε μετάβασης εξαρτάται από το διάνυσμα $-k$: ωστόσο υποθέτοντας πως μια σφαιρική συμμετρία επιτρέπει τη παράβλεψη του διανυσματικού χαρακτήρα του k , εισάγοντας ένα μέσο δίπολο, και μια περαιτέρω προσέγγιση είναι ότι αυτό

το δίπολο είναι σταθερό σε όλο το εύρος των επιτρεπόμενων k . Στο πλαίσιο αυτής της προσέγγισης, το φάσμα απορρόφησης χαρτογραφεί την πυκνότητα των αρχικών και τελικών καταστάσεων, σε συνδυασμό με τη μετάβαση, ονομάζεται *κοινή πυκνότητα καταστάσεων* J_{cv} . Η εξοικονόμηση ενέργειας απαιτεί μόνο οι καταστάσεις με ενεργειακό διαχωρισμό $E_{cv}(k) = \hbar\omega$ να εμπλέκονται στην οπτική μετάβαση στην ενέργεια $\hbar\omega$. Υποθέτοντας ότι παραβολικές ζώνες $E_{cv}(k) = E_{gap} + \frac{\hbar k^2}{2\mu_{eh}}$, όπου μ_{eh} είναι η μειωμένη μάζα του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών και ορίζεται ως $\mu_{eh} = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)^{-1}$. Αυτό επιτρέπει την μεταμόρφωση του υπολογισμού της J_{cv} από διάστημα- k σε ενέργεια $\int d\bar{k} \delta(E_{cv} = \hbar\omega) = \frac{4\pi}{h^3} \mu_{eh} \int [2\mu_{eh}(E_{cv} - E_{gap})]^{1/2} \delta(E_{cv} - \hbar\omega) DE_{cv}$, γεγονός που συνεπάγεται μια συμπεριφορά του συντελεστή απορρόφησης $\alpha \propto (\hbar\omega - E_{gap})^{1/2}$.

Υπάρχει επίσης ένας κανόνας αθροίσματος ταλαντωτή για στερεά, ο οποίος μπορεί να γραφτεί ως $\int_0^\infty \omega \text{Im } \chi(\omega) d\omega = \frac{1}{2} \pi \omega_p^2$ όπου $\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m_e}$ είναι η συχνότητα πλάσματος, και γράφεται εναλλακτικά ως $\sum_j f_{jh}(k) = 1 - \frac{m_e}{m_h^*(k)}$. Εδώ η $f_{jh}(k)$ είναι η ισχύς ταλαντωτή για τη μετάβαση από την κατάσταση k της συμπληρωμένης ζώνης h στη κατάσταση k της ζώνης j . Για επίπεδες, στενές ζώνες η ενεργός μάζα m_h^* είναι πολύ μεγάλη, και ο κανόνας αθροίσματος τείνει προς την μοριακή έκφραση. Ωστόσο, για παραβολικές ζώνες (ελεύθερα ηλεκτρόνια) με $\frac{m_e}{m_h^*(k)} \approx 1$, η συνολική ισχύς του ταλαντωτή μπορεί να είναι πολύ μικρή.

Καταλήγοντας, η ίδια η ύπαρξη του κανόνα αθροίσματος για την αντοχή του ταλαντωτή λέει δύο σημαντικά πράγματα: (i) η δύναμη απορρόφησης ενός υλικού περιορίζεται από την ηλεκτρονική του πυκνότητα (αριθμός των διαθέσιμων ηλεκτρονικών μεταπτώσεων) και (ii) για την αναδιανομή πληθυσμού, οι νέες μεταβάσεις είναι ενεργές (φωτοεπαγόμενη απορρόφηση) και, κατά συνέπεια, οι υπόλοιπες θα πρέπει να μειωθούν (φωτοεπαγόμενη λεύκανση).

4.2 Εξιτόνια

Τα εξιτόνια είναι ημισωματίδια που αντιπροσωπεύουν μια συλλογική κατάσταση διέγερσης ενός συνόλου ατόμων ή μορίων μέσα σε ένα συσσωμάτωμα ή σε έναν κρύσταλλο. Ένα ημισωματίδιο είναι μια ημικλασική κατάσταση η οποία εκπροσωπείται από ένα κύματοπακέτο του οποίου η μάζα και η ταχύτητα μπορούν να οριστούν. Τα εξιτόνια είναι ουδέτερες (χωρίς ρεύμα) κυματοειδής διεγέρσεις. Η κάθε κατάσταση εξιτονίου είναι μονοενεργητική, σαν ένα μονοχρωματικό συστατικό σε ένα παλμό φωτός. Οι πραγματικές διεγέρσεις δεν είναι ποτέ μονοχρωματικές, αντιθέτως διαθέτουν ένα ορισμένο εύρος ζώνης ενέργειας, το οποίο καθορίζεται από τη διαδικασία παραγωγής. Η συνεκτική υπέρθεση των καταστάσεων εξιτονίου προκαλεί το κύματοπακέτο. Ένα εξιτονικό κύματοπακέτο μεταφέρει ενέργεια σύμφωνα με την ταχύτητα ομάδας καθώς επίσης και την ενεργό μάζα η οποία ορίζεται από την καμπύλη διασποράς ενέργειας.

Τα εξιτόνια επηρεάζουν τις οπτικές ιδιότητες του συσσωματώματος ή κρύσταλλου. Οι ιδιότητές τους όπως η χωρική επέκταση, η ταχύτητα διάδοσης, οι οπτικές μεταβάσεις, και η διάρκεια ζωής, εξαρτώνται από τον τύπο της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων ή των μορίων στο σύνολο, από την χωρική διάταξη τους και τον σχετικό προσανατολισμό, καθώς επίσης και από τη συμμετρία του κρυσταλλικού πλέγματος. Τα εξιτόνια μπορεί να χαρακτηρίζονται από την ενέργεια σύνδεσης, η οποία είναι η ενέργεια που απαιτείται για το διαχωρισμό τους σε ζεύγη ελεύθερων φορέων φορτίου: ωστόσο, αυτό δεν ισχύει πάντα και εξαρτάται από τον τύπο της αλληλεπίδρασης καθώς και από τη διαστασιμότητα του κρυστάλλου.

Υπάρχουν δύο ακραίες περιπτώσεις: το εξιτόνιο Frenkel αφορά στερεά που γίνονται από ασθενώς αλληλεπιδρούσες μονάδες, για παράδειγμα, οι μοριακοί κρύσταλλοι. Το εξιτόνιο Frenkel είναι η γενική περίπτωση του μοριακού εξιτονίου το οποίο περιγράφηκε προηγουμένως, σύμφωνα με τον Kasha. Το τετράγωνο του πλάτους της κυματοσυνάρτησης συνδέεται με την πιθανότητα να βρεθεί η κατάσταση διέγερσης μέσα στο πλέγμα. Η κατάσταση διέγερσης που διεξάγεται γύρω από εξιτόνιο είναι μοριακού τύπου και εντοπίζεται σε ένα μεμνωμένο μόριο. Η κυματοσυνάρτηση του εξιτονίου περιγράφει το ποσό της διέγερσης που φέρει το κάθε μόριο. Τα κυματοπακέτα του εξιτονίου Frenkel είναι μικρά στο χώρο, λόγω της καμπύλης της επίπεδης διασποράς (μεγάλη ενεργός μάζα) σε χώρο- k .

Το εξιτόνιο Wannier-Mott (W-M) αφορά τα στερεά τα οποία συγκροτούνται από ισχυρούς δεσμούς ατόμων, για παράδειγμα, τα ομοιοπολικά στερεά. Αυτή η ενότητα περιγράφει τη διάδοση ενός ζεύγους ηλεκτρονίου και οπής. Σύμφωνα με την κλασική άποψη, η τροχιά ηλεκτρονίου και οπής (του ενός γύρω από το άλλο) σε μια απόσταση (ακτίνα εξιτονίου) είναι πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά πλέγματος. Αυτό το σύστημα θυμίζει ένα άτομο υδρογόνου, όπου τη θέση του πρωτονίου πέρνει ένα ποζιτρόνιο. Η κυματοσυνάρτηση του εξιτονίου περιγράφει δύο παρατηρήσιμα χαρακτηριστικά: την κίνηση των ηλεκτρονίου-οπής και το κέντρο κίνησης της μάζας. Η διάδοση του κέντρου της μάζας περιγράφεται από ένα κυματοπακέτο, με ημι-συνεχή διασπορά ενέργειας στο χώρο- k . Η κίνηση ηλεκτρονίων-οπών περιγράφεται από τις κυματοσυναρτήσεις υδρογόνου (hydrogenic wavefunctions) οι οποίες συνδέονται με ένα διακριτό φάσμα ενεργειακών καταστάσεων.

Τόσο η Frenkel όσο και η W-M κατάσταση εξιτονίου (με καθορισμένες ενέργεια και ημι-ορμή) είναι στάσιμα κύματα, απεντοπισμένα σε ολόκληρο το κρύσταλλο. Η συνεκτική υπέρθεση των καταστάσεων αυτών, ωστόσο, είναι ένα κυματοπακέτο με πεπερασμένη διάδοση στον πραγματικό (ΔX) και τον αντίστροφο (ΔK) χώρο. Αυτή είναι η ημικλασική κατάσταση. Στο σημείο αυτό θα περιγράψουμε αναλυτικότερα τις δύο ακραίες περιπτώσεις.

4.2.1 Εξιτόνιο Frenkel

Για να εισαχθεί η έννοια του μοριακού εξιτονίου, χρησιμοποιούμε το απλό παράδειγμα του 1D. Θεωρούμε N μόρια σε ένα γραμμικό πλέγμα με απόσταση " a ." Θεωρούμε ένα μοριακό στερεό όπου η διαμοριακή σύζευξη είναι πολύ ασθενέστερη από την ενδομοριακή. Ακολουθώντας την διέγερση, για παράδειγμα με το φως, λόγω της διαμοριακής αλληλεπίδρασης, η μοριακή κατάσταση διέγερσης μετατοπίζεται σε ολόκληρο τον κρύσταλλο ή το σύνολο. Αυτή είναι μια συλλογική κατάσταση που περιγράφεται από μια

κυματοσυνάρτηση Bloch και χαρακτηρίζεται από μια ημι-ορμή k , η οποία είναι ένας καλός κβαντικός αριθμός. Η κυματοσυνάρτηση του εξιτονίου περιγράφει την πιθανότητα να βρεθεί η μοριακή κατάσταση διέγερσης σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία του πλέγματος. Επειδή η διαμοριακή αλληλεπίδραση είναι μικρή, η κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος μπορεί απλώς να εκφραστεί ως το γινόμενο των N μοριακών κύματων (Σχήμα 4.3).

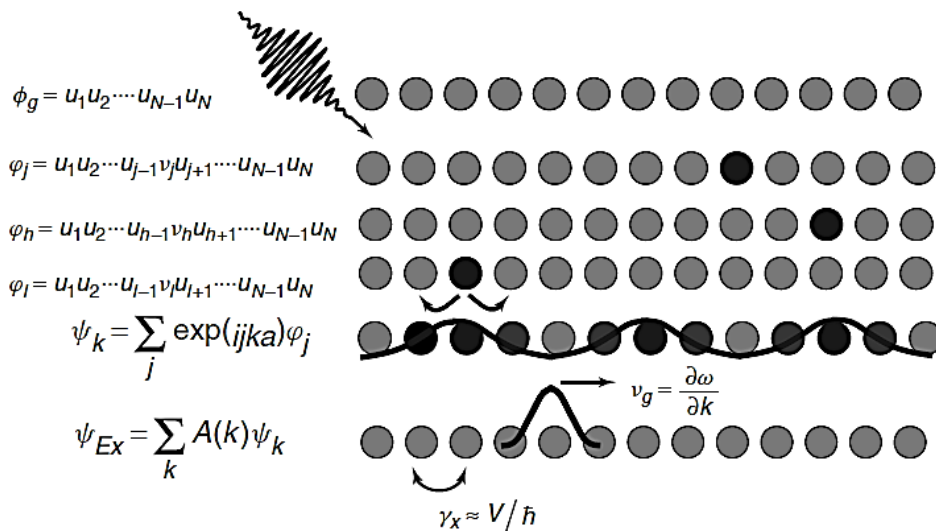
$$\psi_g = u_1 u_2 \dots u_{N-1} u_N \quad (4.5.)$$

Εάν το j -οστό μόριο είναι διεγερμένο, και χωρίς να ληφθεί υπόψη η διαμοριακή ζεύξη, η κυματοσυνάρτηση της κατάστασης διέγερσης θα είναι

$$\varphi_j = u_1 u_2 \dots u_{j-1} v_j u_{j+1} \dots u_{N-1} u_N \quad (4.6)$$

Όπου το “ v_j ” αντιπροσωπεύει τη μοριακή κατάσταση διέγερσης. Χωρίς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, υπάρχουν N εκφυλισμένες καταστάσεις όπως αυτή στην Εξ. (4.6), με ενέργεια ε , η λύση της μοριακής εξίσωσης Schrodinger $H\varphi_j = \varepsilon_j \varphi_j$ όπου $\varepsilon_j = \varepsilon \quad \forall j$.

Αν υπάρχει διαμοριακή αλληλεπίδραση και λαμβάνοντας υπόψη μόνο την πλησιέστερη γειτονική σύζευξη, η εξίσωση Schrödinger για την κατάσταση του κρυστάλλου, είναι $H\varphi_j = \varepsilon_j \varphi_j + V(\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1})$.



Σχήμα 4.3 Η κατασκευή της κυματοσυνάρτησης εξιτονίου Frenkel και η διάδοσή της μέσω της συνεκτικής κίνησης. Το πακέτο κύμα έχει διασπορά Δk σε χώρο- k και Δx σε πραγματικό χώρο με $\Delta k \Delta x \leq \hbar$.

Η “ V ” είναι η ενέργεια της διαμοριακής αλληλεπίδρασης, και μπορεί να είναι της ίδιας προέλευσης με αυτή του μοριακού εξιτονίου. Με άλλα λόγια, η V αντιπροσωπεύει τον ρυθμό μεταφοράς ενέργειας από το μόριο j στο μόριο $j \pm 1$. Στην φάση αυτή, κάθε κατάσταση φ_j δεν

είναι πλέον μία ιδιοτιμή του ενεργειακού πίνακα. Η διαγωνοποίηση οδηγεί σε νέες ενέργειες και σε ένα νέο σύνολο βάσης, με κυματοσυναρτήσεις που εκφράζονται από τον γραμμικό συνδυασμό των φ_j σύμφωνα με

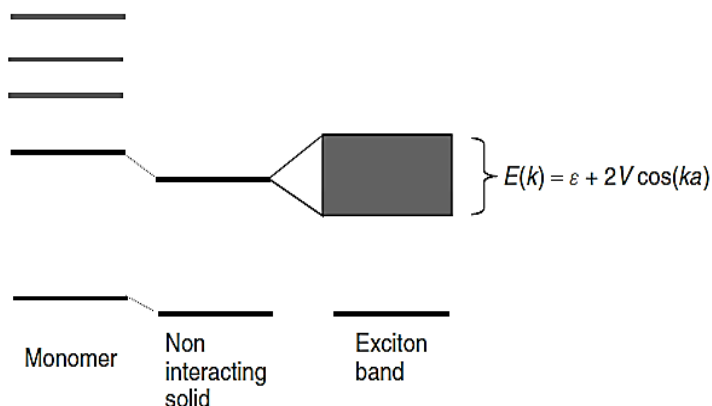
$$\Psi_K = \sum_j e^{ijka} \varphi_j \quad (4.7)$$

Αυτές είναι συνεκτική υπερθέσεις των κυματοσυναρτήσεων του αρχικού προϊόντος, με μια καλά καθορισμένη φάση που εξαρτάται από τον κβαντικό αριθμό K . Τα $\hbar K$ παίζουν το ρόλο της ημι-ορμής του εξιτονίου.

Με την εισαγωγή της κυματοσυναρτήσεως (Εξ. (4.7)) στην εξίσωση του Schrödinger πέρνει κανείς

$$H\Psi_K = \sum_j e^{ijka} [\varepsilon + V(e^{-ika} + e^{ika})] \varphi_j = (\varepsilon + 2V \cos Ka) \Psi_K = E(K) \Psi_K \quad (4.8)$$

Όπου το K μπορεί να θεωρηθεί ως ημισυνεχής μεταβλητή που καλύπτει την πρώτη ζώνη Brillouin. Η διαμοριακή σύνδεση V απομακρύνει τον εκφυλισμό, σχηματίζοντας μια ζώνη καταστάσεων, των οποίων το εύρος στον τομέα της ενέργειας είναι $4V$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4. Διατήρησης της ορμής και το γεγονός ότι τα φωτόνια έχουν ένα πολύ μικρό κυματοδιάνυσμα σημαίνει ότι μόνο τα εξιτόνια με $K \approx 0$ είναι οπτικά επιτρεπόμενα. Για $V > 0$, η κορυφή απορρόφησης μετατοπίζεται σε υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με τη μοριακή μετάβαση, όπως και στο συσσωμάτωμα- H , και σύμφωνα με τον Kasha η εκπομπή κρυστάλλου είναι απαγορευμένη. Για $V < 0$, υπάρχει μια μετατόπιση προς το ερυθρό της κορυφής του εξιτονίου, όπως στο συσσωμάτωμα- J , και η εκπομπή επιτρέπεται. Ο σχηματισμός των εξιτονίων συνεπάγεται επίσης την επανακανονικοποίηση της σύζευξης ηλεκτρονίου-φωτονίου, όπως ειπώθηκε για το συσσωμάτωμα. Ως αποτέλεσμα, η δονητική εξέλιξη που οφείλεται στην ενδομοριακή δόνηση συνήθως μειώνεται, και σε ό τι αφορά την ισχυρή σύζευξη είναι πλήρως καταστέλλομενη. Τα εξιτόνια μπορούν, ωστόσο, να προβάλλουν τη σύζευξη στις διαμοριακές δονήσεις (λειτουργίες πλέγματος).



Σχήμα 4.4 Στο αλληλεπιδρόν στερεό, ο εκφυλισμός εξουδετερώνεται. Η διαδικασία αυτή παρουσιάζεται μόνο για τη χαμηλότερη κατάσταση διέγερσης. Κάθε μοριακή κατάσταση, ωστόσο, θα χωριστεί σε μια ζώνη, διαφορετικού πλάτους, ανάλογα με τις ιδιότητες της κατάστασης.

Για $Ka \ll 1$, μπορούμε να εκτιμήσουμε την ενεργό μάζα του εξιτονίου σε σχέση με το εύρος ζώνης αυξάνοντας τον όρο του συνημιτόνου $\cos(ka \cong 1 - \frac{1}{2}k^2a^2)$:

$$E(K) = \varepsilon + 2V \cos Ka \approx \varepsilon + 2V - VK^2a^2 = \varepsilon + 2V + \frac{\hbar^2 K^2}{2M_X^*} \quad (4.9)$$

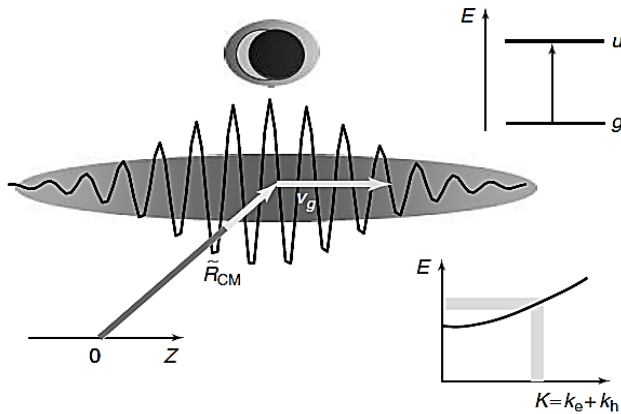
από όπου προκύπτει

$$M_X^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial E}{\partial K} \right)^{-1} = -\frac{\hbar^2}{2Va^2} \quad (4.10)$$

Υποθέτοντας ότι $a \approx 0.5nm$, $V = 0.1ev$ βρίσκουμε $|M_X^*| \approx 2 \times 10^{-29}kg$. Αυτή είναι περίπου 20 φορές μεγαλύτερη από την ελεύθερη μάζα του ηλεκτρονίου, καταδεικνύοντας ότι τα εξιτόνια Frenkel είναι “ογκώδη” σωματίδια. Η μέγιστη ταχύτητα υπό την συνεκτική κίνηση δίνεται από την ταχύτητα ομάδας. Το Σχήμα 4.5 παρέχει μια απλή εικόνα για το κυματοπακέτο εξιτονίου.

Σύμφωνα με τον Davydov, η απεντοπισμένη συλλογική κατάσταση εξιτονίου καθορίζεται από τη συνεκτική μεταφορά ενέργειας μεταξύ των μορίων σε ποσοστό $\gamma_X \approx \frac{V}{\hbar} = 10^{-14}s^{-1}$. Αυτή η μεταφορά ενέργειας δεν θα πρέπει να συγχέεται με τη διάδοση εξιτονίου όπως περιγράφεται παραπάνω από την v_X . Οι δύο διαδικασίες περιγράφουν δύο διαφορετικές συνάψεις: η γ_X συνδέεται με τη συνεκτική υπέρθεση των μοριακών καταστάσεων και την απεντοπισμένη ενέργεια στην κατάσταση ενός εξιτονίου: η v_X συνδέεται με την κυματοειδή διάδοση της συνεκτικής υπέρθεσης της κατάστασης εξιτονίου που αποτελεί το κυματοπακέτο. Μία τέτοια διάδοση πληροί την διατήρηση του K , έως ότου ένα συμβάν σκέδασης αλλάξει το K , ή τελικά καταστρέψει πλήρως το κυματοπακέτο. Στην περίπτωση αυτή, το εξιτόνιο γίνεται εντοπισμένο, χάνει όλες τις ιδιότητές του, και ουσιαστικά γίνεται μια μοριακή κατάσταση διέγερσης. Επειδή η κατάσταση αυτή μπορεί ακόμα να μεταδοθεί, αλλά με ασυνάρτητη αναπήδηση (για παράδειγμα, λόγω της σύζευξης Forster), κάποιες φορές ονομάζεται επίσης “εξιτόνιο”. Στην πραγματικότητα, ωστόσο, αυτή δεν είναι πλέον μια κατάσταση εξιτονίου επειδή έχει χάσει όλα χαρακτηριστικά των ημι-σωματιδίων. Η τυπική ταχύτητα μεταφοράς ενέργειας από την ασυνάρτητη αναπήδηση είναι $\gamma_M \ll 10^{-13}s^{-1}$.

Η Συνεκτική μεταφορά εξιτονίου είναι πολύ πιο αποδοτική από ό,τι η ασυνάρτητη αναπήδηση, και μπορεί να έχει σημαντικό ρόλο στα φωτοβολταϊκά, βλέπε Πλαίσιο 4.1. Τα εξιτόνια έχουν μέση ελεύθερη διαδρομή, $l_X \gg a$. Για βαλλιστική μεταφορά, παραβλέποντας την σκέδαση, η απόσταση που διανύει ένα εξιτόνιο κατά τη διάρκεια της ζωής του $\tau_X \approx 1ns$ και χρησιμοποιώντας προσεγγιστικά εκτιμήσεις κατά τα ανωτέρω είναι $l_X = 3 \times 10^{-5}m$. Αυτή είναι μια τεράστια απόσταση, εφικτή μόνο σε έναν ιδανικό κρύσταλλο. Στο ασθενές καθεστώς σκέδασης, ένα εξιτόνιο διαδίδεται συνεκτικά με καλά καθορισμένα ημι-κυματοδιάνυσματα (η κεντρική τιμή της κατανομής κυματοπακέτου) μεταξύ των γεγονότων σκέδασης. Στη σκέδαση, το ημι-κυματοδιάνυσμα θα αλλάξει από K_X σε μία διαφορετική τιμή K'_X . Στην 1D μεταφορά, η σταθερά διάχυσης για το ασθενές καθεστώς σκέδασης μπορεί να οριστεί με την παραδοχή της θερμικής ισορροπίας και χρησιμοποιώντας το θεώρημα της ισοκατανομής $\frac{1}{2}M^*v_X^2 = \frac{1}{2}M^* \frac{D_X T_X}{T_X^2} = \frac{1}{2}K_B T$.



Σχήμα 4.5 Το κυματοπακέτο εξιτονίου Frenkel που σχετίζεται με την μοριακή διέγερση $g - u$.

Εδώ το T_X είναι ο χρόνος συνοχής μεταξύ των γεγονότων σκέδασης που άλλαξαν το κυματοδιάγραμμα του εξιτονίου. Υποθέτοντας ένα χρόνο σκέδασης $T_X \approx 0.1 \text{ ns}$ και μάζα εξιτονίου $M^* = 10 m_0$ σε θερμοκρασία δωματίου, παίρνουμε $D_X = \frac{k_B T}{M^*} T_X \approx 5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$. Χρησιμοποιώντας αυτήν την τιμή, η αντίστοιχη μέση ελεύθερη διαδρομή είναι $l_X = \sqrt{D T_X} \approx 70 \text{ nm}$. Σε καθεστώς ισχυρής σκέδασης, το κυματοδιάγραμμα του εξιτονίου δεν έχει καθοριστεί πλήρως, και η διαδικασία μεταφοράς μεταβαίνει στη ασυνάρτητη αναπήδηση, η οποία συνδέεται με μια σταθερή διάχυση (υποθέτοντας $\gamma_M = 10^{-12} \text{ s}^{-1} a = 0.1 \text{ nm}$). Η μέση ελεύθερη διαδρομή $l_M = \sqrt{D T_X} \approx 3 \text{ nm} \ll l_X$.

Οι δύο διαδικασίες της μεταφοράς ενέργειας μπορούν να διακριθούν με βάση τη διαφορετική εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία. Σε χαμηλή θερμοκρασία η συνεκτική μεταφορά ενισχύεται λόγω της μειωμένης σκέδασης, αυτή η κατάσταση συνοχής υφίσταται περισσότερο και η l_X είναι μεγαλύτερη. Σε υψηλή θερμοκρασία ο ρυθμός αναπήδησης είναι μεγαλύτερος, για δύο λόγους: (i) θερμική διαστολή η οποία προκαλεί μεγαλύτερη φασματική επικάλυψη μεταξύ γειτονικών μορίων, τα οποία με τη σειρά τους ενισχύουν την διπλόλική σύζευξη και επομένως τη μεταφορά ενέργειας, και (ii) ενεργά θερμικά άλματα γίνονται ολοένα πιο πιθανά.

Η σταθερή διάχυση της ενέργειας μπορεί να εκτιμηθεί με διάφορους τρόπους:

- 1) μετρώντας την φθορά της φωτο-επαγόμενης πόλωσης ανισοτροπίας σε ένα πείραμα pump probe:
- 2) με τη μέτρηση της κινητικής απόσβεσης των καταστάσεων διέγερσης σε ξένες προσμίξεις, μόλις η συγκέντρωση και κατ'επέκταση η μέση απόσταση των παραγόντων απόσβεσης είναι γνωστή.
- 3) με μέτρηση του ρυθμού απόσβεσης έναντι της απόσταση από μια διασύνδεση σβέσης.

Μπορεί κανείς να εκτιμήσει την μέση ελεύθερη διαδρομή, μεταβάλλοντας την απόσταση των παραγόντων απόσβεσης σε αμφότερες (1) και (2). Σε σύγκριση με την σταθερά πλέγματος μπορεί κανείς να κάνει μια εικασία σχετικά με το είδος της μεταφοράς που λαμβάνει χώρα και έτσι να εκτιμήσει τη σταθερή διάχυση. Οι πειραματικές τιμές μπορούν στη συνέχεια να

συγκριθούν με τις θεωρητικές σύμφωνα με το νόμο της διασποράς, για τη συνεκτική μεταφορά, ή τον ρυθμό Forster και η διάρκεια ζωής για την ασυνάρτητη μεταφορά.

Ο χρόνος σκέδασης ή της συνοχής T_X μπορεί να εκτιμηθεί από το πλάτος συντονισμού του εξιτονίου, υποθέτοντας $T_2 = 2T_X$ επειδή η οπτική απώλεια φάσης προκαλείται από τα ίδια γεγονότα σκέδασης τα οποία είναι υπεύθυνα για την αποσυνοχή και τον εντοπισμό της κυματοσυνάρτησης του εξιτονίου.

4.2.2

Εξιτόνιο Wannier-Mott

Η εικόνα μεμονομένων-σωματιδίων υποθέτει ότι οι κάθετες μεταβάσεις από τη ζώνη σθένους (οπές) στην ζώνη αγωγιμότητας (ηλεκτρονία) αφήνουν όλες τις άλλες συμπληρωμένες καταστάσεις αμετάβλητες. Με άλλα λόγια, οι καταστάσεις Bloch λαμβάνουν υπόψη την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ιόντων όχι όμως και την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων. Στην πραγματικότητα, όταν ένα ηλεκτρόνιο ωθείται στη ζώνη αγωγιμότητας, επηρεάζονται και όλες οι άλλες καταστάσεις στον κρύσταλλο. Αυτό είναι ένα πολύπλοκο

Πλαίσιο 4.1: Κβαντική Συνοχή στα Φωτοβολταϊκά

Η συνεκτική ή η ασυνάρτητη φύση των καταστάσεων διέγερσης υπαγορεύει την αποδοτικότητα της ενέργειας σύζευξης και μεταφοράς. Αυτό γενικά ισχύει και για την ενέργεια, καθώς και για τη μεταφορά φορτίων. Η χρήση των κρυστάλλων στα μοριακά φωτοβολταϊκά θα μπορούσε να φέρει κάποια πλεονεκτήματα, για παράδειγμα, καλύτερη μεταφορά, αλλά αυτό σπάνια υιοθετείται λόγω των πρακτικών περιορισμών στους άνευ ελαττωμάτων αναπτυσσόμενους κρυστάλλους.

Τα συσσωματώματα που υποστηρίζουν διεγέρσεις εξιτονίου θα μπορούσαν να εφαρμοστούν ως μονάδες συγκομιδής φωτός στις νέες φωτοβολταϊκές αρχιτεκτονικές. Κατ'αρχήν, αυτό θα επέτρεπε την ισχυρή απορρόφηση στο συντονισμό εξιτονίου και τις αποδοτικές μεταφορές μέσω της πορείας της κβαντικής συνοχής. Στην πράξη, αυτό δεν έχει ακόμη αξιοποιηθεί.

Ένα διαφορετικό θέμα είναι το ζήτημα της κβαντικής συνοχής στα πολυμερή φιλμ. Μετά την πρόσφατη συζήτηση σχετικά με το ρόλο των επιπτώσεων της κβαντικής στη βιολογία, και την ένδειξη της μακροχρόνιας κβαντικής συνοχής σε πολύπλοκα βιολογικά συστήματα, υπάρχει μια ισοδύναμη ιδέα ότι μια συνεκτική κατάσταση θα μπορούσε να εμπλέκεται στην αρχική απορρόφηση του φωτός παρά τη μειωμένη τάξης του πολυμερούς φιλμ. Τα μικρά εξιτόνια (για παράδειγμα τα συσσωματώματα-H) μπορούν να εξηγήσουν τα οπτικά φάσματα, όπως αποδεικνύεται από τον Frank Spano και την Jenny Clark. Θα μπορούσαν επίσης να εμπλέκονται στην μεταφορά της αρχικής ενέργειας. Η αρχική φωτοδιέγερση στα πολυμερή θα μπορούσε να είναι ένα ελεύθερο ζεύγος φορέων, το οποίο ενώνεται αργότερα σε μια κατάσταση εξιτονίου. Αυτό το βραχύβιο χωρίς φορτία ζεύγος θα μπορούσε να οδηγήσει σε υπερταχύ διαχωρισμό φορτίων, σύμφωνα με το μοντέλο SSH (βλέπε Heeger *et al.* (1988)).

Η ύπαρξη ενός πιθανού υβριδικού εξιτονίου Frenkel-Wannier-Mott στη διασύνδεση των οργανικών και ανόργανων ημιαγωγών έχει συζητηθεί από τον Vladimir Agranovich. Η εξωτερική φύση αυτής της κατάστασης θα λάβει το καλύτερο των δύο διεγέρσεων, για παράδειγμα, υψηλή αντοχή ταλαντωτή (Frenkel) και άριστες ιδιότητες μεταφοράς και εύκολη διάσπαση (W-M). Ωστόσο, η προσπάθεια εύρεσης αδιάσειστων στοιχείων μέσω πειραμάτων εξακολουθεί να υφίσταται.

Τα εξιτόνια θεωρούνται πρωτογενείς φωτοδιεγέρσεις στους νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι μπορεί να παίζουν έναν ρόλο στα φωτοβολταϊκά. Τα πολυκρυσταλλικά φιλμ κατασκευάζονται από ένα σύνολο νανοκρυστάλλων διαφόρων μεγεθών και προσανατολισμών, των οποίων οι διεγέρσεις περιγράφονται καλά από το μοντέλο εξιτονίου. Το Πεντακένιο, του οποίου το μονό εξιτόνιο μπορεί να υποβληθεί σε αποτελεσματική μονή διάσπαση, είναι μια περίπτωση μελέτης για το σχηματισμό εξιτονίου Frenkel.

πολυσωματιδιακό πρόβλημα, του οποίου η πρώτη προσέγγιση είναι το σύστημα δυο-σωματιδίων, όπως περιγράφεται από τη εικόνα W-M.

Σύμφωνα με τη μετάβαση ζώνης προς ζώνη, όπως περιγράφηκε παραπάνω, υποθέτουμε ότι μετά τη φωτοδιέγερση, ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής δημιουργείται, με συνολικό φορέα- k $\bar{K}_x = \bar{k}_e + \bar{k}_h$. Σημειώστε ότι η οπτική διέγερση επιτρέπει μόνο καταστάσεις εξιτονίου με $K_x \approx 0$, λόγω της διατήρησης της ορμής. Αν το πέτασμα δεν είναι μεγάλο, η έλξη Coulomb θα κρατήσει τα δύο σωματίδια ενωμένα σε ένα υδρογονοειδές (hydrogenoid) σύστημα. Η κατάσταση των δύο σωματιδίων μπορεί να περιγραφεί σε πραγματικό χώρο από τις θέσεις των στοιχείων της, \bar{r}_e και \bar{r}_h , σχετική απόσταση $\bar{r} = \bar{r}_e - \bar{r}_h$ και κέντρο συντεταγμένων της μάζας $\bar{R}_x = \frac{m_e^* \bar{r}_e + m_h^* \bar{r}_h}{m_e^* + m_h^*}$ (Σχήμα 4.6). Η συνολική ενέργεια του

συστήματος είναι $E_{K_x, n} = E_g - \frac{r}{n^2} + \frac{\hbar^2 K_x^2}{m_e^* + m_h^*}$ όπου

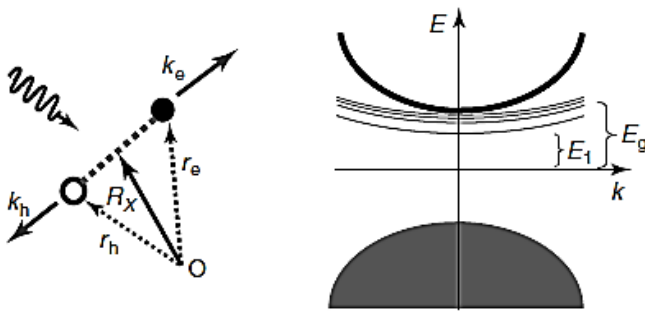
- E_g είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ελεύθερων Ηλεκτρονίων και οπών (δηλ. η ζώνη διάκενου των ημιαγωγών);
- $-\frac{r}{n^2}$ (με $n = 1, 2, \dots$) είναι η n -οστή ιδιοτιμή ενέργειας του δεσμευμένου ζεύγους $e-h$, το διάλυμα του μοντέλου-υδρογόνου της εξίσωσης Schrodinger με δυναμική ενέργεια $U(\bar{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_3} \frac{e^2}{r}$. Οι δεσμευμένες καταστάσεις βρίσκονται κάτω από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας, ουσιαστικά μειώνοντας το οπτικό χάσμα του υλικού. Το R είναι η τροποποιημένη σταθερά Rydberg $R = R_0 \frac{m_0}{\mu} \frac{1}{\epsilon^2}$ με $R_0 = 13.6 \text{ eV}$, το ϵ η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού, και $\mu^{-1} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ η μειωμένη μάζα του συστήματος. Το φάσμα της ενέργειας έχει μια σειρά διακεκριμένων καταστάσεων για την αύξηση του n μέχρι τη συγχώνευση μέσα στο συνεχές της ζώνης αγωγιμότητας. Η (Bohr) ακτίνα του υδρογονοειδούς (hydrogenoid) ατόμου ηλεκτρονίου-ποζιτρονίου στο μέσο του ημιαγωγού είναι $a_B = a_B^0 \epsilon \left(\frac{m_0}{\mu} \right)$. Χρησιμοποιώντας $a_B^0 = 0.5 \text{ nm}$, $\epsilon = 20$, $\mu =$

0.1 $m_0 a_B \approx 5 \text{ nm} \gg a$ όπου a είναι η σταθερά πλέγματος. Η ενέργεια δέσμωσης του εξιτονίου ορίζεται από $E_b = E_1 - E_g$;

- $\frac{\hbar^2 K_X^2}{m_e^* + m_h^*}$ είναι το κέντρο μάζας της μετατόπισης της κινητικής ενέργειας στα πλαίσια της προσέγγισης της ενεργούς μάζας. Ο παραβολικός νόμος της διασποράς περιγράφει την ελεύθερη κίνηση του συστήματος δύο σωματιδίων στον ομοιοπολικό κρύσταλλο.

Η κυματοσυνάρτηση που σχετίζεται με την κατάσταση της ενέργειας $E_{K_X, n}$ μπορεί να εκφραστεί ως

$$\Psi_X^{K_X, n}(\bar{R}, \bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\bar{K}_X \cdot \bar{R}} F_n(\bar{r}) \quad (4.11)$$

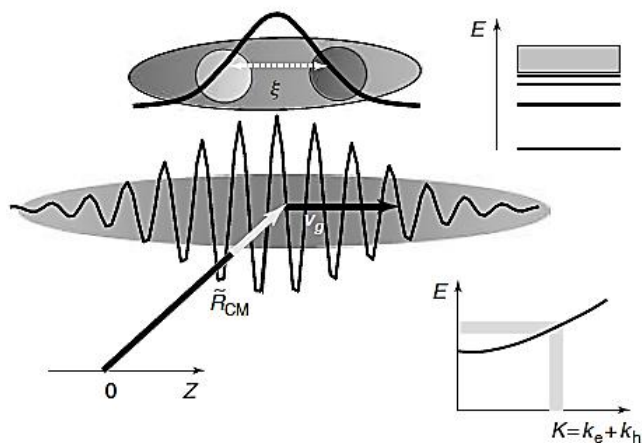


Σχήμα 4.6 (α) Οι συντεταγμένες σε πραγματικό χώρο για δεσμούς ηλεκτρονίων και οπών στην κατάσταση εξιτονίου. (β) Η εικόνα της ζώνης μεμονωμένου-σωματιδίου και οι καταστάσεις εξιτονίου δύο σωματιδίων.

Το κέντρο της κίνησης της μάζας περιγράφεται από ένα επίπεδο κύμα, που αντιστοιχεί σε πλήρη απεντοπισμό στον κρύσταλλο. Στην περίπτωση του αυτο-εγκλωβισμού, ο απεντοπισμός χάνεται και το κέντρο της μάζας του εξιτονίου παγιδεύεται σε μια τοποθεσία χαμηλότερης ενέργειας, μια βλάβη, ή ένα ρύπος. Οι λειτουργίες F_n περιγράφουν την εσωτερική δυναμική του εξιτονίου, δηλαδή, τη σχετική κίνηση του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών. Αυτές είναι οι λύσεις της εξίσωσης Schrodinger σχετικά με το άτομο υδρογόνου, με ανάλογη σειρά των s , p , και λοιπών καταστάσεων (το n αντιπροσωπεύει το πλήρες σύνολο των κβαντικών αριθμών n , l , m της λύσης του άτομο υδρογόνου). Οι πραγματικές διεγέρσεις είναι συνεκτικές υπερθέσεις των καταστάσεων εξιτονίου, στον χώρο- k , και φάσμα Δk , το οποίο αντιστοιχεί στο χωρικά περιορισμένο κυματοπακέτο $\Delta X = \frac{2\pi}{\Delta k}$. Το σχήμα 4.7 αποτελεί μια απλή εικόνα για το κυματοπακέτο εξιτονίου. Για οπτική διέγερση, όταν $\bar{K}_X = \bar{k}_e + \bar{k}_h \cong 0$, η εξάπλωση του κυματοπακέτου εξιτονίου στον πραγματικό χώρο είναι $\Delta X \sim \lambda$ το μήκος κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Το αντίστοιχο μεσοδιάστημα- k περιέχει πολλά ζεύγη $e - h$ (όλα διαμορφωμένα από κάθετες μεταβάσεις και με σχεδόν μηδενικό συνολικό κυματοδιάνυσμα). Για τη μη οπτική διέγερση, για παράδειγμα, ο σχηματισμός των εξιτονίων στον ανασυνδυασμό $e - h$, το $K_X \neq 0$ και ο γενικός κανόνας είναι $\bar{K}_X = \bar{k}_e + \bar{k}_h = \left(\bar{k} + \frac{1}{2}\bar{K}_X\right) + \left(\frac{1}{2}\bar{K}_X - \bar{k}\right)$.

Για οπτική διέγερση, $K_x \approx 0$, και η κατάσταση εξιτονίου μπορεί να γραφτεί ως μια γραμμική υπέρθεση των καταστάσεων ζώνης αγωγιμότητας-ζώνης σθένους (ηλεκτρονιο-οπής), σύμφωνα με $\Psi_x = \sum_k A(k) c_e(k) v_h(-k)$.

Αυτό θυμίζει την ίδια προσέγγιση που ακολουθήθηκε στη δημιουργία της κυματοσυνάρτησης του εξιτονίου Frenkel, αν λάβουμε υπόψη ότι η κυματοσυνάρτηση ηλεκτρονίου-οπής λαμβάνεται από την κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους κατάστασης ($\Psi_0 = A\{v(k_1)v(k_2) \dots v(k_n) \dots v(k_N)\}$) με την μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, $\Psi_{c_{k_n}, v_{k_n}} = A\{v(k_1)v(k_2) \dots c(k_n) \dots v(k_N)\}$. Το $A(k)$ σταθμίζει τη συμβολή της κάθε k -κατάστασης, και ο μετασχηματισμός Φουριέ αυτής είναι $F(r)$ η σχετική κυματοσυνάρτηση της κίνησης.



Σχήμα 4.7 Εξιτόνιο Wannier-Mott. Απεικονίζονται, το κέντρο μάζας του κυματοπακέτου, και η σχετική κίνηση $e - h$.

Όλα τα ζεύγη $e - h$ που διατηρούν το συνολικό κυματοδιάνυσμα εξιτονίου θα συνεισφέρουν στην κατάσταση εξιτονίου, συμπληρώνοντας έναν αντίστοιχο όγκο στον χώρο- k , γνωστό ως όγκος εξιτονίου. Το εξιτόνιο ως ημι-σωματίδιο είναι ένα μποζόνιο, με συνολικό αριθμό περιστροφών $S = 0$. Κατ' αρχήν, τα εξιτόνια ακολουθούν τη στατιστική Bose-Einstein και μπορούν να οδηγήσουν σε φαινόμενα όπως η συμπύκνωση Bose. Ωστόσο, αυτά τα μποζόνια είναι σύνθετα και αποτελούνται από ζεύγη φερμιονίων. Τα φερμιόνια ακολουθούν τη στατιστική Fermi-Dirac και υπόκεινται στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Κατά συνέπεια, η υποκείμενη φύση των φερμιονίων μπορεί σε κάποιο σημείο να προκύψει στη φυσική συμπεριφορά ενός πληθυσμού εξιτονίων. Ένα παράδειγμα είναι η πλήρωση του χώρου των φάσεων με την γενιά οπτικών εξιτονίων. Η παραγωγή εξιτονίων σε ένα υλικό είναι παρόμοια με το γέμισμα ενός κιβωτίου με μπάλες. Υπάρχει ένας πεπερασμένος αριθμός εξιτονίων που μπορεί να υποστηρίξει ένα σύστημα, ο αριθμός αυτός προσδιορίζεται από τον κατειλημμένο (από τα εξιτόνια) όγκο. Ο ακριβής υπολογισμός του κατειλημμένου όγκου θα πρέπει να γίνει στο χώρο- k όπου μέλη της $e - h$ κατάστασης "χρησιμοποιούνται" για την κατασκευή του εξιτονίου. Σε αυτόν τον υπολογισμό, σημαντικό ρόλο παίζει η φερμιονική φύση της κατάστασης των ηλεκτρονίων και των οπών. Αποδεικνύεται ότι, ο όγκος στον πραγματικό χώρο είναι ο αντίστροφος του όγκου στον χώρο- k . Ο όγκος των εξιτονίων ενός W-M εξιτονίου είναι

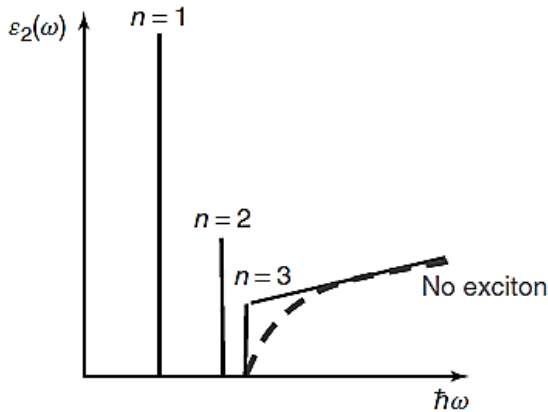
ο όγκος που καταλαμβάνεται από το ζεύγος $e - h$, περίπου $\frac{3}{4}\pi\alpha_B^3$ σε $3D$ ή $2\alpha_B$ σε $1D$. Παρακάτω περιγράφεται ένα απλό πείραμα κατά το οποίο μετριέται το μέγεθος του εξιτονίου για την περίπτωση εξιτονίου $1D$.

Η επίδραση των εξιτονίων επί των οπτικών ιδιοτήτων του ημιαγωγού είναι δραματικά κάτωθεν του χάσματος, στην περιοχή μεταδόσεως. Θεωρούμε ένα μοντέλο δύο-ζωνών για τον ημιαγωγό και εξετάζουμε το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής λειτουργία ε_2 , η οποία είναι ανάλογη προς την απορρόφηση (Εικόνα 4.8). Χωρίς την επίδραση εξιτονίου έχουμε

$$\begin{aligned}\varepsilon_2^F(\omega) &= 0 & \hbar\omega < E_g \\ \varepsilon_2^F(\omega) &= \frac{c}{\omega^2} (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} & \hbar\omega > E_g\end{aligned}\quad (4.12)$$

Με την επίδραση εξιτονίου αυτό γίνεται

$$\begin{aligned}\varepsilon_2^X(\omega) &= \hbar\omega_n = E_g - \frac{R}{n^2} & \hbar\omega < E_g \\ \varepsilon_2^X(\omega) &= \varepsilon_2^F(\omega)h(x) & \hbar\omega > E_g\end{aligned}\quad (4.13)$$



Σχήμα 4.8 Επίδραση εξιτονίου στην απορρόφηση band-to-band.

όπου $h(x) = h\left(\sqrt{\frac{R}{\hbar\omega - E_g}}\right)$ είναι η διόρθωση του παραπάνω χάσματος. Η πρώτη εξίσωση περιγράφει ένα διακριτό φάσμα με μία σειρά γραμμών, με μειούμενη δύναμη ταλαντωτή $f_n \sim n^{-3}$ με την αύξηση του $n = 1, 2, 3, \dots$. Υποθέτοντας σταθερή διπολική ροπή για το σθένος των μεταβάσεων της ζώνης αγωγιμότητας, M_{cv} , το τετράγωνο της διπολικής ροπής του εξιτονίου είναι $M_X^2 \propto |F_n(0)|^2 M_{cv}^2$, δηλαδή, αυτό εξαρτάται από την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου πάνω από την οπή στο υδρογονοειδές (hydrogenoid) άτομο. Οι πραγματικές διεγέρσεις είναι κυματοπακέτα των καταστάσεων εξιτονίου, που περιγράφονται από την συνεκτική υπέρθεση

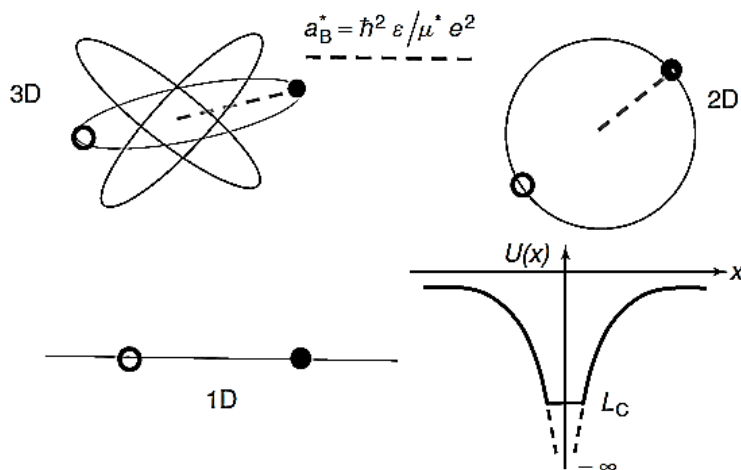
$$\Psi = \sum_{K_X} L(K_X) \Psi_X^{K_X, n} \quad (4.14)$$

Ένα τέτοιο εξιτονικό κυματοπακέτο διαδίδεται συνεκτικά στο κρύσταλλο με ομαδική ταχύτητα $v_X = \frac{1}{\hbar} \bar{v}_n E(K_X)$. Η συνάρτηση $L(K_X)$ περιγράφει το πιθανό πλάτος για κάθε K_X εντός της εμβέλειας του ΔK , το οποίο ορίζει τη ζώνη εξιτονίου. Η συνεκτική μεταφορά όπως συζητήθηκε για το εξιτόνιο Frenkel εξακολουθεί να ισχύει για το κέντρο της μάζας του εξιτονίου W-M, από τη στιγμή που εφαρμόζονται οι κατάλληλοι νόμοι μάζας και τη διασποράς. Επειδή η αποτελεσματική μάζα W-M είναι 1 ή 2 τάξεις μεγέθους μικρότερη από τη μάζα εξιτονίου Frenkel, αμφότερες η ταχύτητα και η σταθερά διάδοσης, πέρνουν υψηλότερες τιμές.

4.2.3

Εξιτόνια 1D

Το πρόβλημα του 1D μοντέλου υδρογόνου έχει μελετηθεί το 1950. Είναι σαφές ότι το δυναμικό Coulomb $V(x)$ τείνει στο αρνητικό άπειρο, και το πρόβλημα δεν έχει οριστεί, με μοναδική (χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης) κυματοσυνάρτηση (μία συνάρτηση-δ άπειρη στο $x = 0$) (Εικόνα 4.9). Το μαθηματικό παράδοξο μπορεί να λυθεί με την εισαγωγή της τεχνικής cutoff στο πηγάδι Coulomb. Αυτό έχει μια άμεση φυσική έννοια: τα πραγματικά συστήματα δεν είναι ποτέ 1D. Καλούμε 1D ένα σύστημα του οποίου ο λόγος L/d , όπου L είναι το μήκος και το d είναι η τετραγωνική ρίζα ενός τμήματος, είναι πολύ μεγάλος.



Σχήμα 4.9 3D, 2D και 1D υδρογονοειδές πρόβλημα. Κάτω δεξιά είναι το πηγάδι Coulomb σε 1D.

Έτσι η 1D είναι μια προσέγγιση. Θα υπάρξει ένα κρίσιμο μήκος, L_C , κάτω από το οποίο η προσέγγιση 1D δεν ισχύει, ο λόγος προσεγγίζει τη μονάδα, και τη προσέγγιση σημειακού φορτίου καταρρέει. Μετά την εισαγωγή της L_C αποκοπής (cutoff), το πρόβλημα μπορεί να λυθεί αναλυτικά. Η χαμηλότερη κυματοσυνάρτηση εξιτονίου θυμίζει ακόμη την ιδιομορφία στο $x = 0$, και παρουσιάζει μία απότομη κορυφή. Η 1D κυματοσυνάρτηση για $n = 1$ είναι

$$F_1(x) = \left(\frac{a}{L_c}\right)^{1/2} e^{-\frac{|x|a}{L_c}} \quad (4.15)$$

όπου a είναι η σταθερά πλέγματος. Η διπολική ροπή της μετάβασης εξιτονίου δίνεται από το άθροισμα όλων των συμβαλλόμενων μεταβάσεων $e - h$ σε χώρο- k , σταθμισμένο από τη κυματοσυνάρτηση εξιτονίου $A(k)$ η οποία είναι ο μετασχηματισμός Fourier της $F(x)$.

$$|\mu_{Ex}|^2 = N \left| \sum_k A(k) M_{CV}(k) \right|^2 = NM_0^2 \left| \sum_k A(k) \right|^2 = NM_0^2 |F_1(0)|^2 \quad (4.16)$$

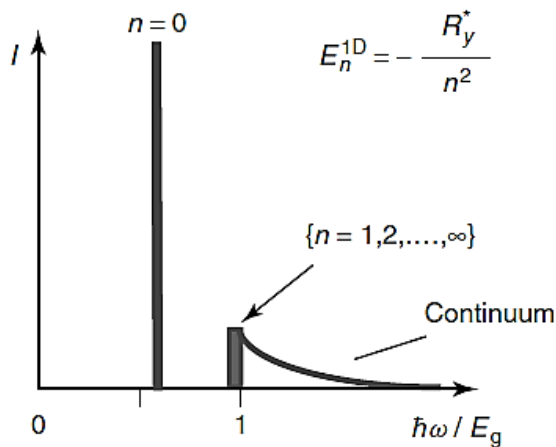
όπου παίρνουμε το θεμελιώδες αποτέλεσμα ό τι η διπολική ροπή της μετάβασης εξιτονίου είναι ανάλογη προς την κυματοσυνάρτηση $e - h$ στο $x = 0$, δηλαδή, η πιθανότητα το ηλεκτρόνιο και η οπή να είναι και τα δύο στην αρχή των αξόνων. Σύμφωνα με την εκθετική κυματοσυνάρτηση F_1 παίρνουμε

$$|\mu_{Ex}|^2 = \frac{a}{L_c} NM_0^2$$

Για το εξιτόνιο W-M $L_c \gg a$, ενώ για το εξιτόνιο Frenkel $L_c \approx a$, πράγμα που σημαίνει ότι τα εξιτόνια Frenkel έχουν πολύ μεγαλύτερες μεταβάσεις διπολικής ροπής.

Το φάσμα απορρόφησης του 1D εξιτονίου W-M δείχνει μια πολύ μεγάλη ένταση μόνο στην πρώτη μετάβαση φασματικής γραμμής και μια εξασθενημένη μετάβαση ζώνης-προς-ζώνη (band-to-band) (Εικόνα 4.10).

Η απορρόφηση και ο κορεσμός εξαρτώνται από το μέγεθος του εξιτονίου. Με απλά λόγια, η απορρόφηση A είναι ανάλογη με τον αριθμό των εξιτονίων που μπορεί να υποστηρίξει το σύστημα, $A \sim N_x = Na/L_c$. Αυτό ονομάζεται *μοντέλο πλήρωσης του χώρου φάσεων*. Στις φωτοδιέγερση, υπάρχει κορεσμός επειδή ο αριθμός των εξιτονίων που μπορεί να παράγεται είναι πεπερασμένος $A^* \sim N_x(1 - DN/N_x)$, όπου ΔN είναι ο αριθμός των απορροφημένων φωτονίων και των



Σχήμα 4.10 Απορρόφηση 1D εξιτονίου. Η μετάβαση ζώνης-προς-ζώνη πάνω από το χάσμα είναι υπερβολική, σε πραγματικές συνθήκες, μπορεί να εξαλειφθεί πλήρως.

παραγόμενων εξιτονίων. Η μειωμένη απορρόφηση υπό τη φωτοδιέγερση ονομάζεται *φωτολεύκανση*, και είναι πειραματικά προσβάσιμη. Αυτό μας βοηθάει να μετρήσουμε πειραματικά το

“μέγεθος” του εξιτονίου, ή την κρίσιμη παράμετρο L_c . Μια απλή έκφραση είναι $\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^{exp} = -\frac{\Delta N}{N_x} = -nL_c$ όπου n είναι η γραμμική πυκνότητα των φωτο παραγόμενων εξιτονίων. Αυτό το μοντέλο καταρρέει όταν αρχίζουν να επικαλύπτονται οι κυματοσυναρτήσεις του εξιτονίου και να παρουσιάζονται φαινόμενα μη γραμμικής αλληλεπίδρασης. Σε μια υψηλότερη πυκνότητα, δύο (biexciton) ή περισσότερες (exciton strings) καταστάσεις μπορούν να συμπιεστούν σε μία.

Σημειώστε ότι η $F(O)$ είναι μη μηδενική για καταστάσεις όπως η s , ενώ για καταστάσεις όπως η p θα έχουμε μηδενικό πλάτος στην αρχή των αξόνων. Αυτό επιφέρει έναν κανόνα επιλογής για τις μεταβάσεις του ενός και των δύο φωτονίων, χαρακτηριστικό των εξιτονίων, το οποίο αντιστοιχεί σε μία διαφορά μεταξύ του χάσματος απορρόφησης δύο φωτονίων και του χάσματος απορρόφησης ενός φωτονίου. Σε πλήρη αντίθεση, για τη μετάβαση από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, στους ημιαγωγούς, το χάσμα απορρόφησης δύο φωτονίων συμπίπτει με το χάσμα απορρόφησης ενός φωτονίου.

Η μη γραμμική οπτική εξαρτάται από τον κορεσμό, στα πλαίσια του απλού μοντέλου δύο επιπέδων. Η διαφορετική συμπεριφορά του κορεσμού των εξιτονίων Frenkel και W-M αντανακλά μια διαφορετική μη γραμμική απόκριση των δύο καταστάσεων. Η πυκνότητα του κορεσμού, N_x είναι $N_x \approx N$ για τα εξιτόνια Frenkel και $N_x \ll N$ για τα εξιτόνια W-M. Αυτό ταιριάζει απόλυτα με τη σχέση που αφορά την ισχύ ταλαντωτή όπως προαναφέρθηκε. Αποδεικνύεται ότι τα περιορισμένα εξιτόνια Frenkel θα πρέπει να έχουν πολύ μεγαλύτερη οπτική μη γραμμικότητα από τα εκτεταμένα εξιτόνια W-M.