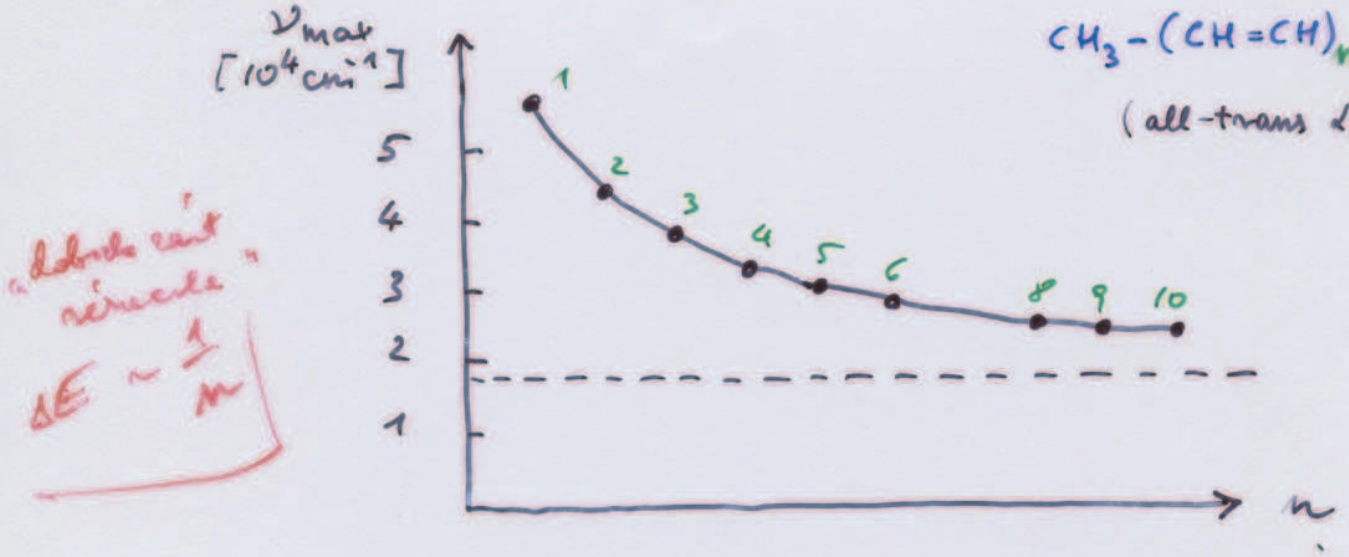
i) gap



$CH_3-(CH=CH)_n-CH_3$

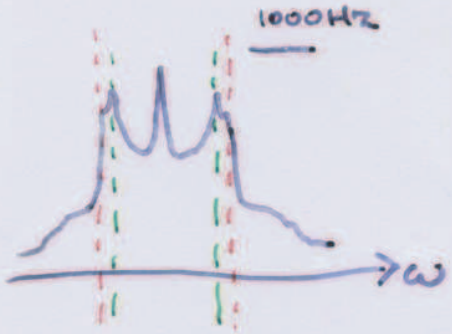
(all-trans α,ω dimethylpo

Konjugált polimerekben $E_g \approx 1{,}5-4$ eV

ii) alternálás

$(CH)_x$ ^{13}C NMR (Yannoni, Clark)

Előállításnál: keverő $H-{}^{13}C\equiv{}^{13}C-H$ is!

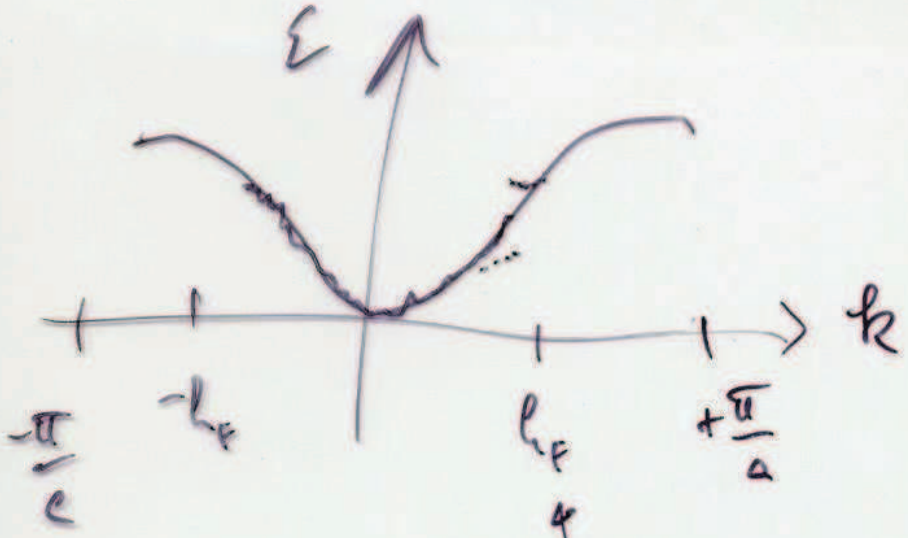


$\Rightarrow$ $r_1 = 1{,}44$ Å

$r_2 = 1{,}36$ Å

Felhasadás dipól-dipól kh. miatt

1dim instabilitások

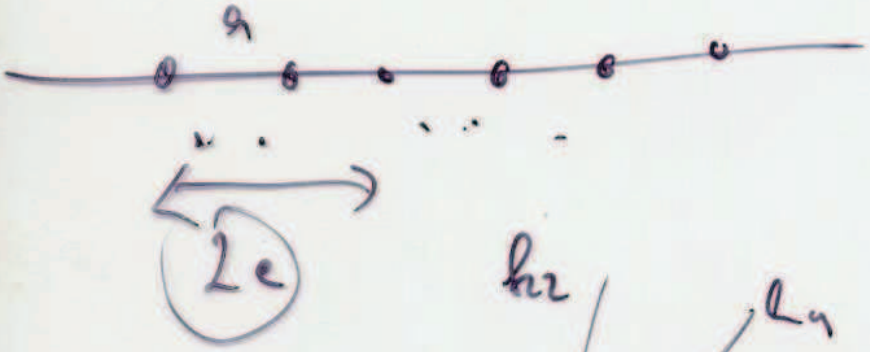


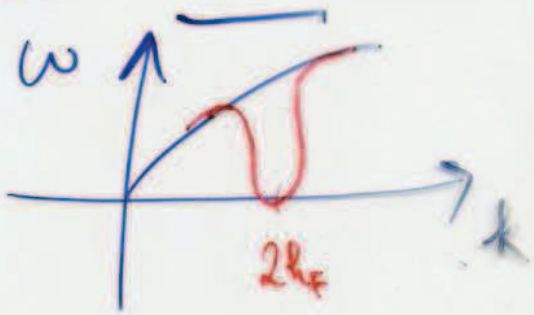
$2k_F$

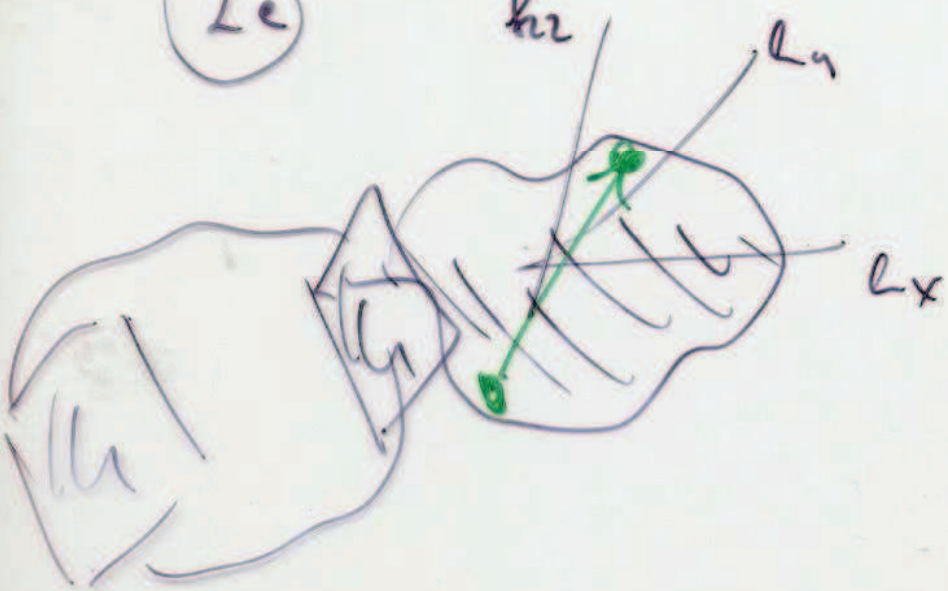
$\frac{\pi}{2a}$

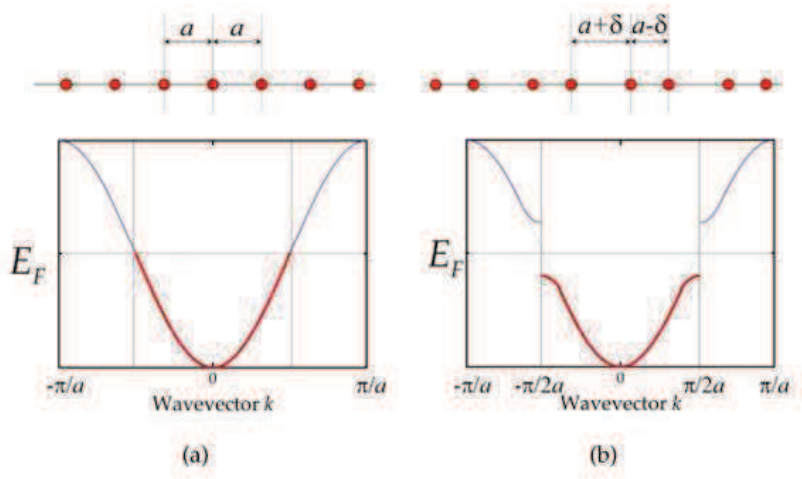
$2k_e = \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{2a}$

Peierls $\longleftrightarrow$ Kohn

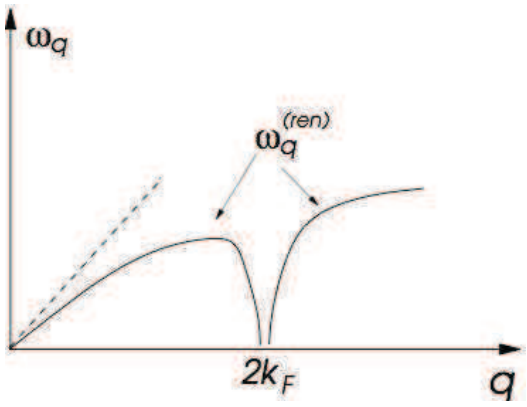








Peierls distortion (https://www.utwente.nl/tnw/pin/onderzoek/physical_properties_of_low-dimensional_systems/physical_properties_of_low-dimensional_systems-8.png)



Kohn anomaly (http://www.itp.phys.ethz.ch/education/fs14/sst/slides/Peierls.pdf)

Konjugált polimerek kvantumkémiai leírása

- Born-Oppenheimer (adiabatikus) közelítés

$$\Psi\left(\{\xi\}_{el},\{R\}_{mc}\right) = \psi_{el}\left(\{\xi\},\{R\}\right) \times \psi_{mc}\left(\{R\}\right)$$

- σ - π szeparáció

$$\psi_{el}\left(\{\xi_\pi,\xi_\sigma\}\right) = \psi_\pi\left(\{\xi_\pi\}\right) \times \psi_\sigma\left(\{\xi_\sigma\}\right)$$

További közelítések → „egyszerű" modellek (π)

- Hückel-modell — egyelektron kép, nincs explicit el-el kölcsönhatás
- Hubbard-modell — azonos atomon lévő π elektron párok Cb-taszítását figyelembe veszi
- Pariser-Parr Pople PPP-modell — bármely két atomon lévő π elektron párok Cb-taszítását figyelembe veszi

(Össz-vegyértékelektron módszerek (szemiempirikus CNDO, MNDO ....)
σ és π ! ab initio , DFT)

HÜCKEL – MODELL

– független elektronok (1 Slater-determináns)

$$\Psi_\Pi(\{\xi_\Pi\}) = \Psi(\xi_1 \dots \xi_N) = \hat{A}\left(\psi_1(1) \dots \psi_N(N)\right)$$

($\psi_i = \phi_i(\vec{r}) \cdot \gamma_i(s)$ spin-orbital)

– LCAO–MO

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum C_j^{(i)} \cdot \chi_j(\vec{r})$$

MO ↑ AO

$$\chi_j(\vec{r}) = \chi_{p_z}(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

Másodkvantált formalizmusban:

$$\hat{H} = \sum_{m,n} \sum_s h_{mn}\, a^+_{ms} a_{ns} =$$

$$= \sum_m \alpha_m \sum_s a^+_{ms} a_{ms} + \sum_{m,n} \beta_{mn} \sum_s a^+_{ms} a_{ns}$$

(első szomszédok)

i: $i_1 \leftrightarrow i_2$

$$\Rightarrow \hat{H} = \sum_m \alpha_m \sum_s a^+_{ms} a_{ms} + \sum_i \beta_i \sum_s \left(a^+_{i_1 s} a_{i_2 s} + a^+_{i_2 s} a_{i_1 s}\right)$$

atomokra kötésekre

β: rezonancia integrál, hopping –

Spec. azonos atomok

$$\hat{H} = \alpha \sum_{m} \sum_{s} a^+_{ms} a_{ms} + \beta \sum_i \sum_s \left(a^+_{i_1 s} a_{i_2 s} + a^+_{i_2 s} a_{i_1 s}\right)$$

TOPOLÓGIA

HUBBARD – MODELL

$$\hat{H} = \sum_{m n, s} h_{mn} a^{+}_{ms} a_{ns} + \sum_{n} \gamma_{n} \hat{N}_{n\uparrow} \hat{N}_{N\downarrow}$$

$$\left(\hat{N}_{m\sigma} \equiv a^{+}_{m\sigma} a_{m\sigma} \right)$$

Spec. azonos atomok

$$\hat{H} = \alpha \sum_{n} \sum_{s} a^{+}_{ns} a_{ns} + \beta \sum_{i} \sum_{s} \left(a^{+}_{i_1 s} a_{i_2 s} + a^{+}_{i_2 s} a_{i_1 s} \right) + U \sum_{n} \hat{N}_{n\uparrow} \hat{N}_{n\downarrow}$$

PPP – modell

$$\hat{H} = \sum_{mn, s} h_{mn} a^{+}_{ms} a_{ns} + \frac{1}{2} \sum_{mn} \sum_{s_1 s_2} \gamma_{mn} \hat{N}_{ms_1} \hat{N}_{ns_2} - \frac{1}{2} \sum_{n} \sum_{s} \gamma_{nn} \hat{N}_{ns}$$

$$\gamma_{mn} = \begin{cases} \dfrac{1}{R_{mn} + 2/(\gamma_{mm} + \gamma_{nn})} & \text{Mataga – Nishimoto} \\ \dfrac{1}{\sqrt{R_{mn}^2 + 4/(\gamma_{mm} + \gamma_{nn})^2}} & \text{Ohno} \end{cases}$$