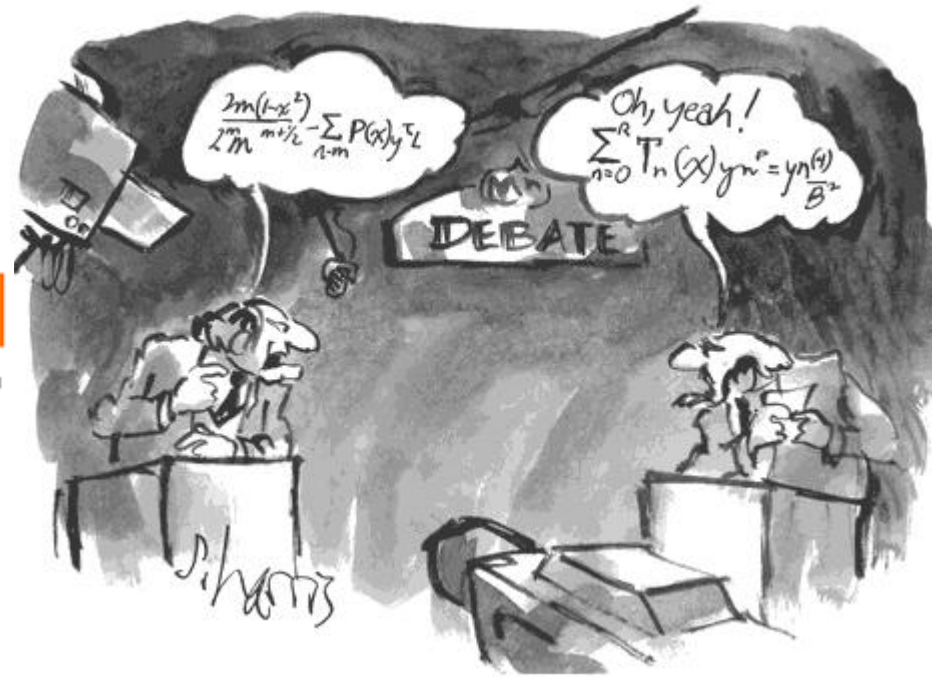


Przejścia optyczne w cząsteczkach

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

<http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/NT>

Ninżynieria
nanostruktur



<http://www.sciencecartoonsplus.com/>

Podziękowania za pomoc w przygotowaniu zajęć:

Prof. dr hab. Paweł Kowalczyk

Prof. dr hab. Dariusz Wasik

Uniwersytet Warszawski

2011

Cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera



Max Born
(1882-1970)



Jacob R. Oppenheimer
(1904-1967)

Powtórzenie

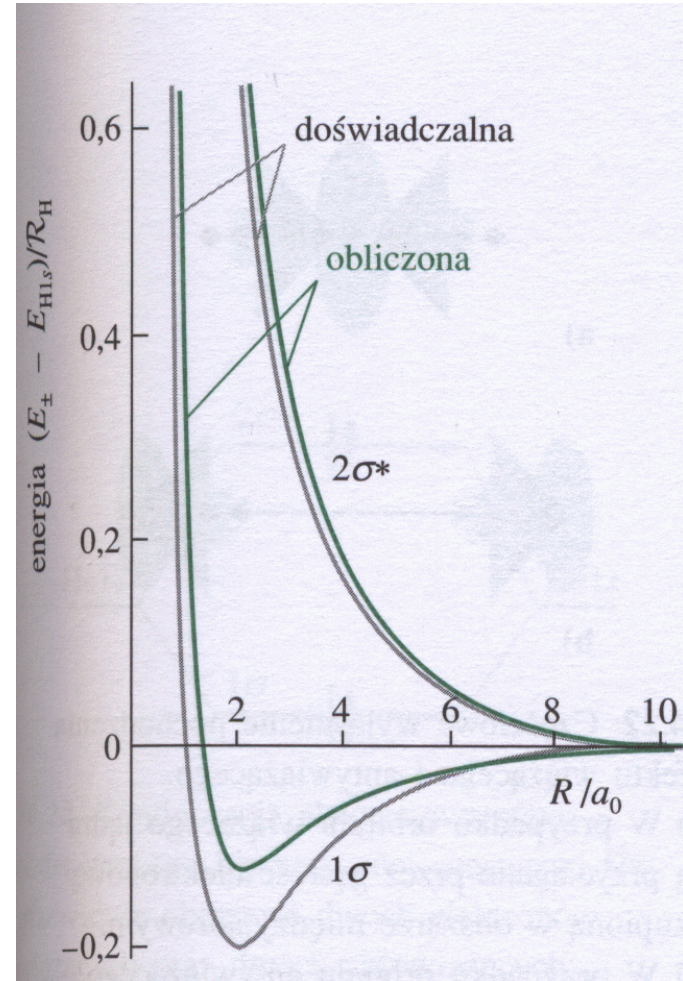
Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Ostatecznie więc ruch jąder odbywa się w potencjale wyznaczonym przez energię stanu elektronowego i dlatego mówi się zwykle, że zależność $E_{el}^n(R)$ wyznacza **powierzchnię energii potencjalnej**.

Przybliżenie Borna-Oppenheimera nie jest spełnione gdy powierzchnie energii potencjalnej dwóch stanów elektronowych zblizają się.



Powtórzenie

Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Energia kinetyczna drgań (oscylacji) i rotacji (obrotów) separują się, ponieważ zakładamy „małe” drgania i powolne obroty.

$$[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + \Delta E_{el}(\vec{R})]\chi(\vec{R}) = E_N \chi(\vec{R})$$

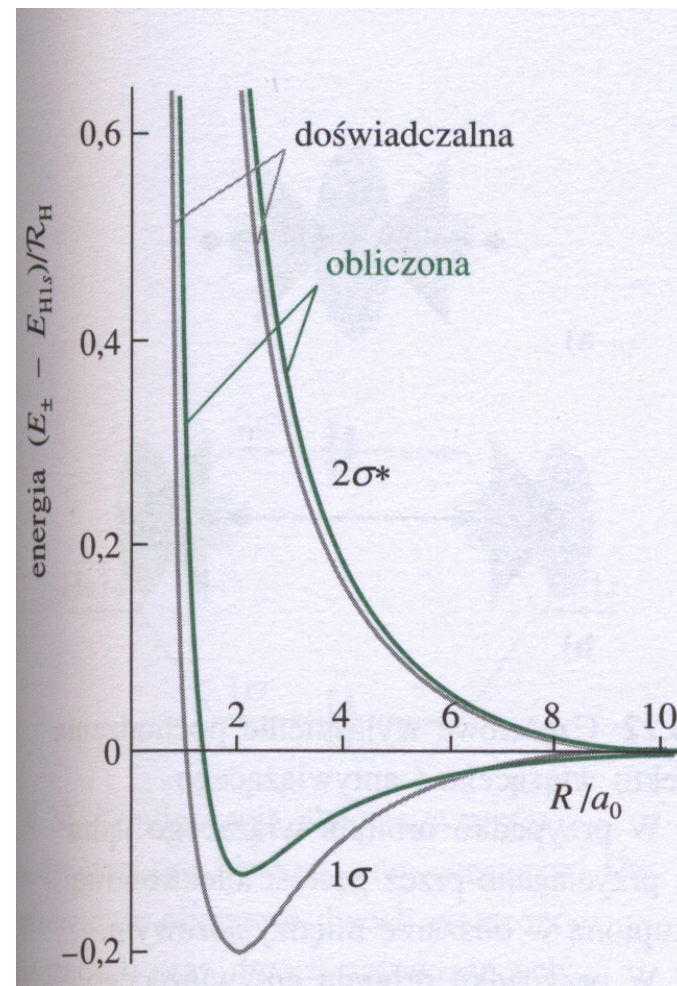
Operatory działają na różne współrzędne: możemy rozdzielić zmienne.

$$\chi(\vec{R}) = \chi_{osc}(R)\chi_{rot}(\theta, \varphi)$$

$$E_N = E_{osc} + E_{rot}$$

$$\Psi = \Psi_{el} \chi_{osc} \chi_{rot}$$

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$$

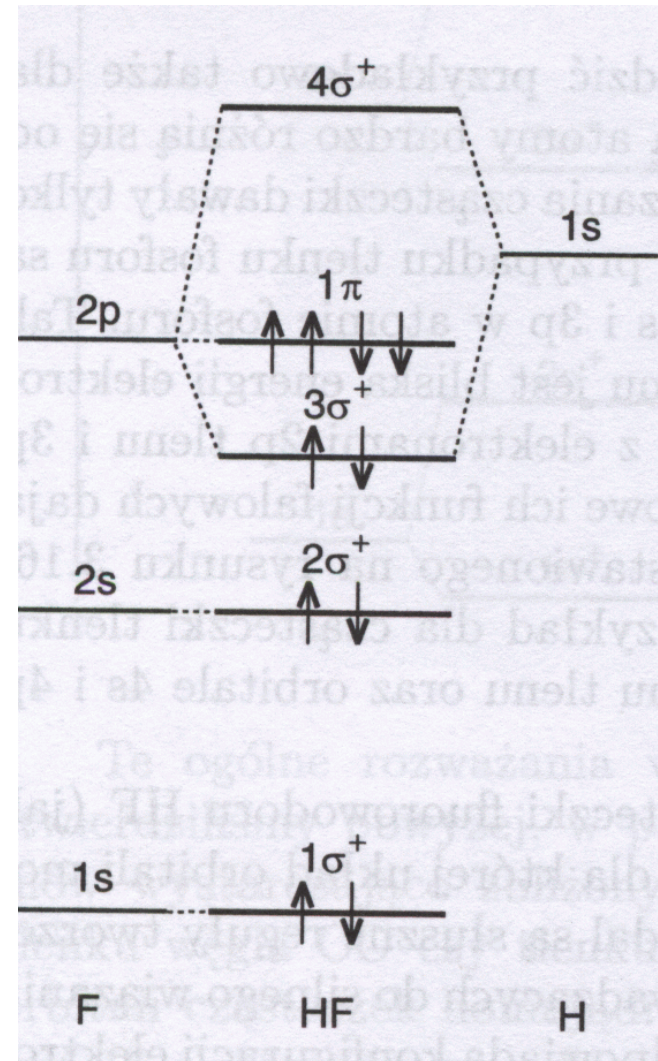


Cząsteczki

Przykład: cząsteczka HF

F: $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$

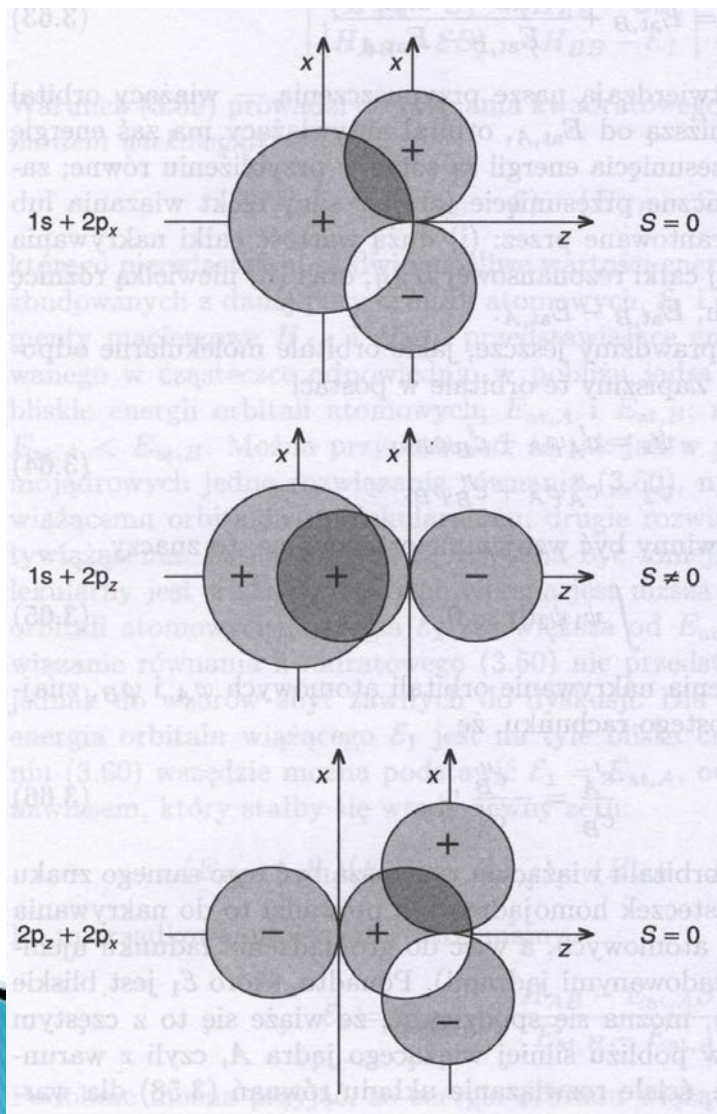
1. Zbliżone wartości energii mają orbital $2p$ dla fluoru oraz $1s$ dla wodoru.
2. Tylko orbital $2p_z$ daje różną całość nakrywania z orbitalem $1s$ (orbital wiążący σ).
3. 2 elektrony fluoru z orbitalu $2p_x$ i 2 elektrony z orbitalu $2p_y$ nie uczestniczą w wiązaniu cząsteczki HF i są nazywane **wolnymi parami elektronowymi**.
4. Podobnie $1s$ i $2s$ fluoru nie tworzą wiązania z elektronem $1s$ wodoru ze względu na dużą różnicę energii.
5. Stan podstawowy: $^1\Sigma^+$



Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

P. Kowalczyk



<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php>

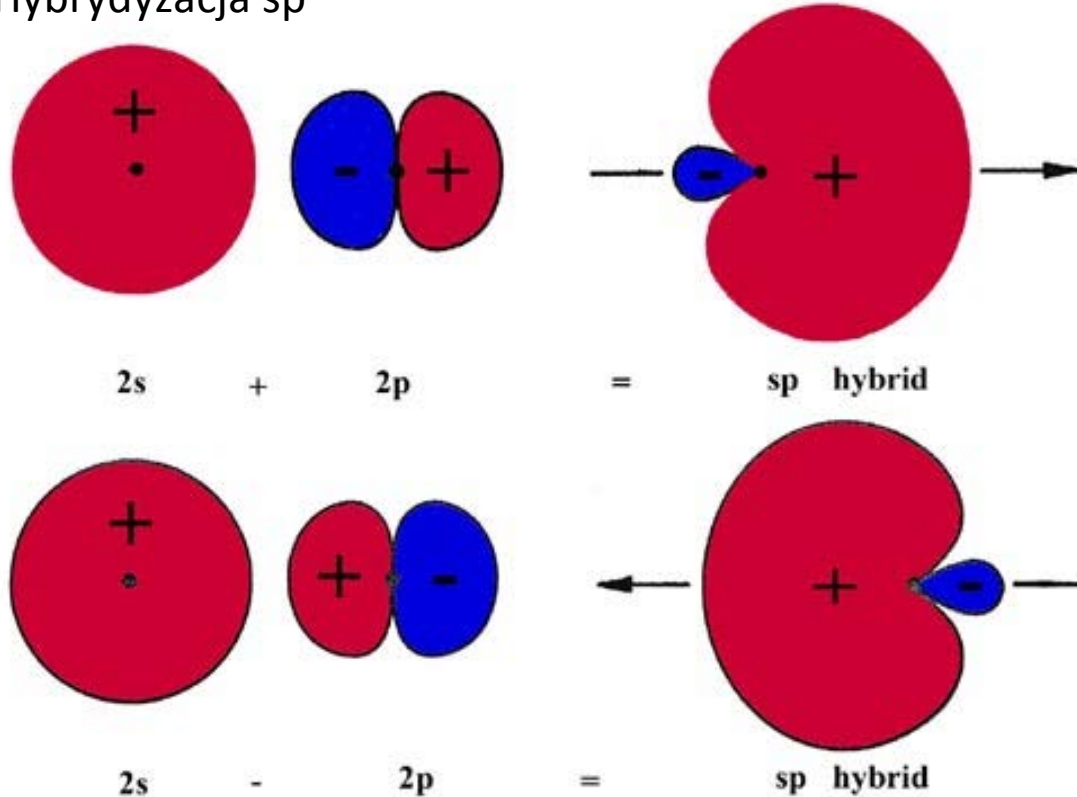
Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp ² hybrid (3 orbitals) 	3	trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp ³ hybrid (4 orbitals) 	4	tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp ³ hybrid (5 orbitals) 	5	trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) 	6	octahedral

Cząsteczki

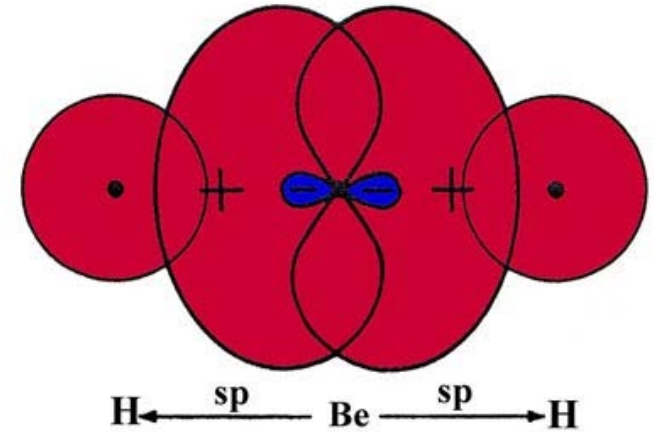
Hybrydyzacja sp i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą 180°.

Hybrydyzacja sp



Wodorek Berylu BeH_2



$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x$$
$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x$$

Cząsteczki

Hybrydyzacja sp^2 i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą 120° .

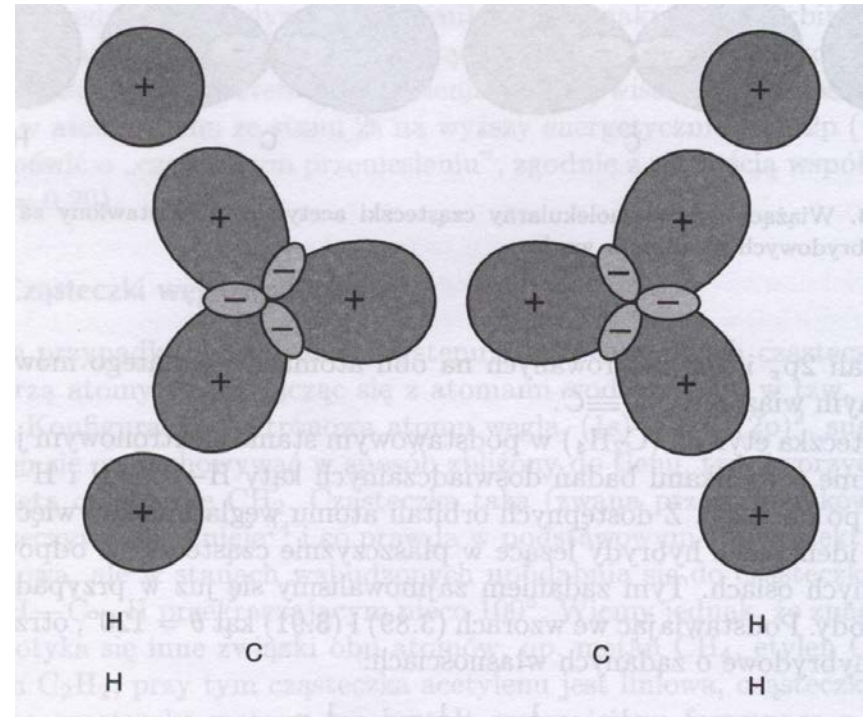
Hybrydyzacja sp^2

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_z$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \frac{2}{\sqrt{6}} p_z$$

Etylen C_2H_4



Cząsteczki

Hybrydyzacja sp^3 i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą $109,5^\circ$.

Hybrydyzacja sp^3

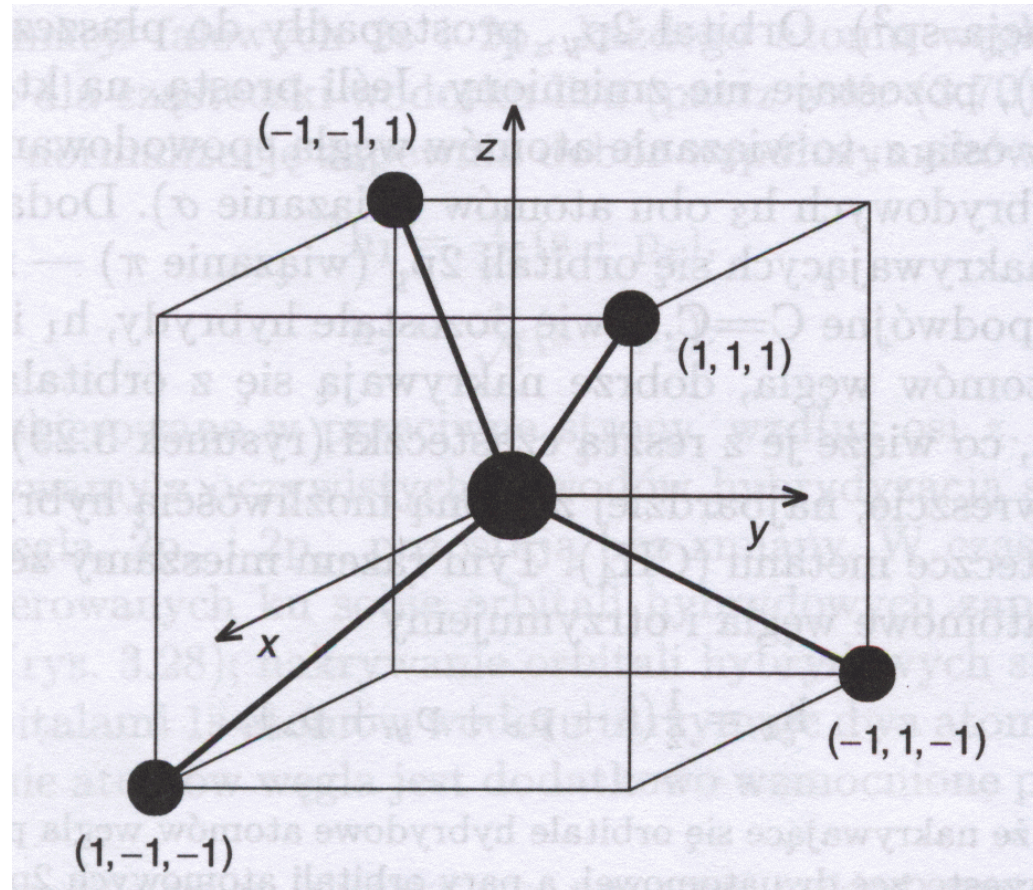
$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

Metan CH_4



Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą $109,5^\circ$.

Hybrydyzacja sp^3

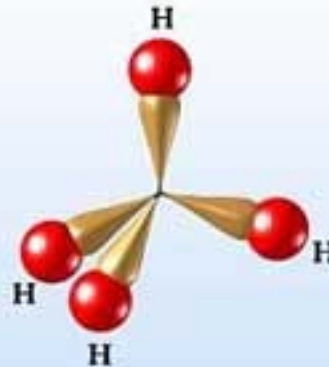
$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

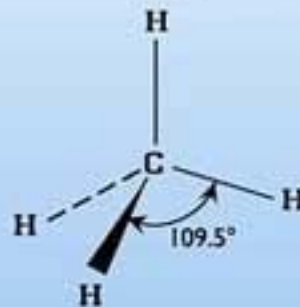
$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

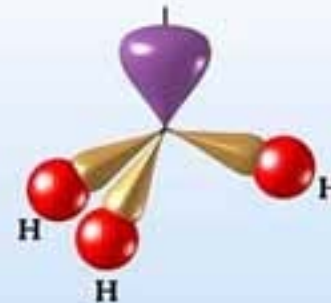
Metan CH_4



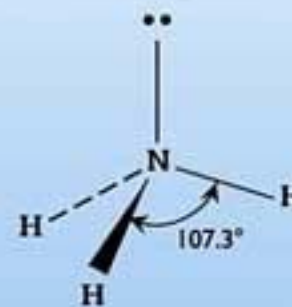
CH_4



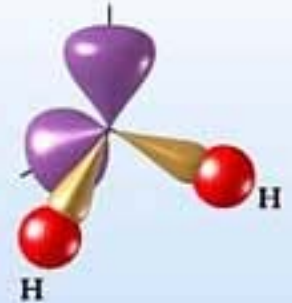
Amoniak NH_3



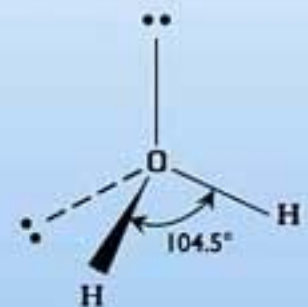
NH_3



Woda H_2O



H_2O



Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą $109,5^\circ$.

Hybrydyzacja sp^3

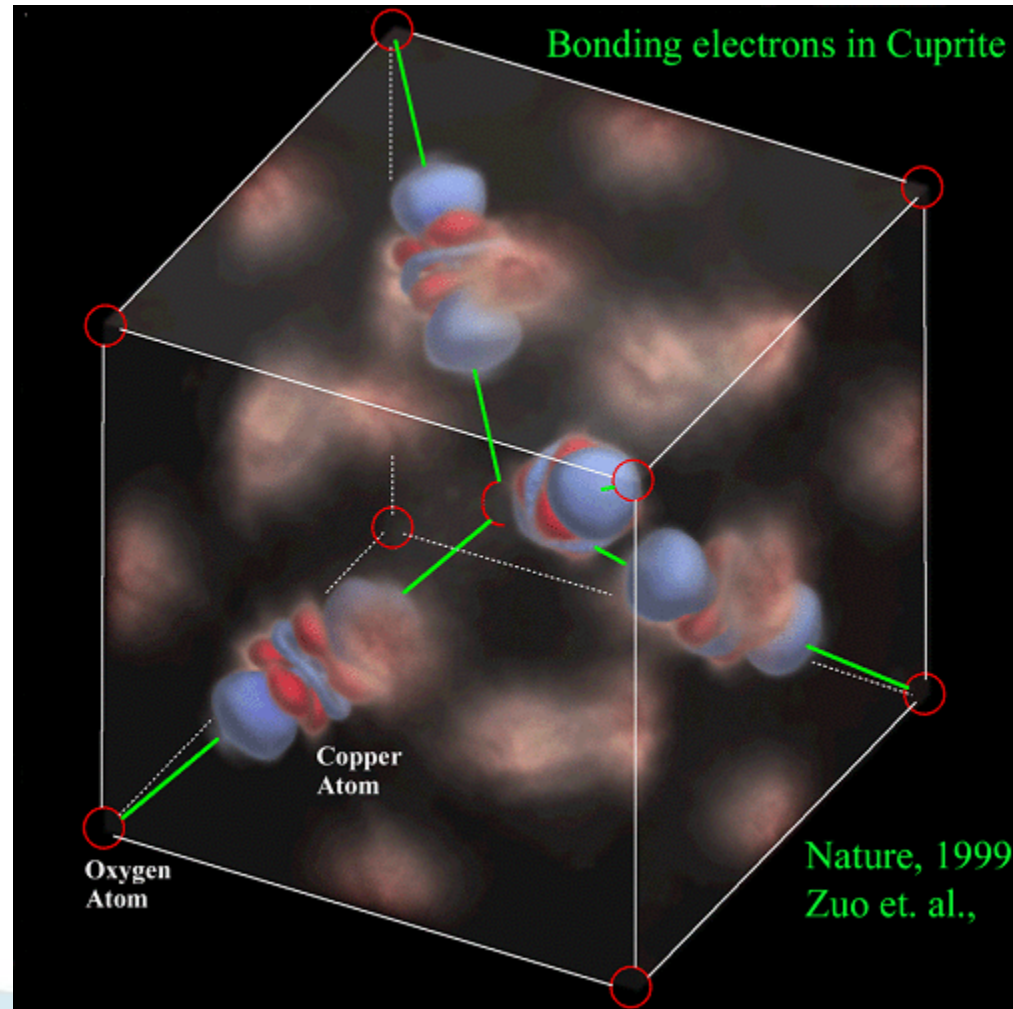
$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

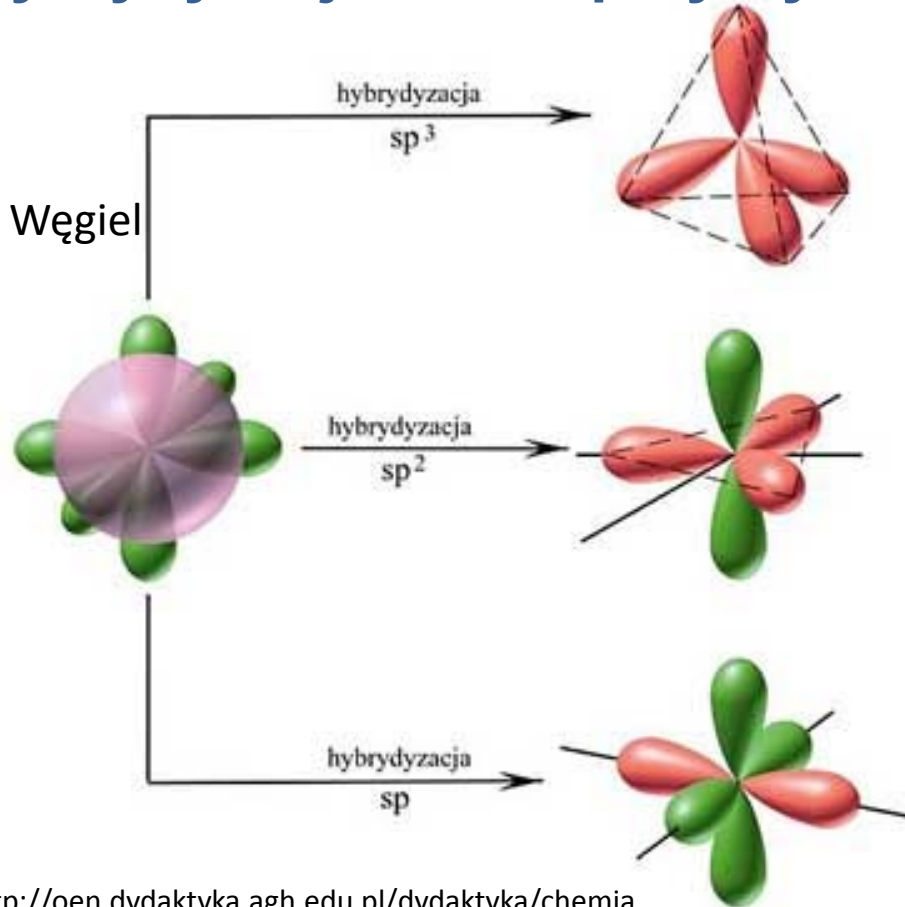
$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

CuO



Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia



<http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia>

<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php>

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	 linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp^2 hybrid (3 orbitals) 	3	 trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp^3 hybrid (4 orbitals) 	4	 tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp^3 hybrid (5 orbitals) 	5	 trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d^2sp^3 hybrid (6 orbitals) 	6	 octahedral

Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

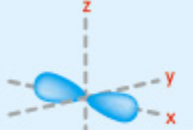






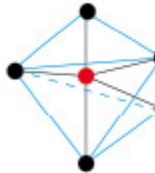


A summary of hybrid orbitals, valence bond theory, VSEPR, resonance structures, and octet rule.

Linear	Trigonal planar	Tetrahedral	Trigonal bipyramidal	Octahedral
sp	sp^2	sp^3	dsp^3	d^2sp^3
BeH_2	BH_3	CH_4	PF_5	SF_6
BeF_2	BF_3	CF_4	PCl_5	IOF_5
CO_2	CH_2O	CCl_4	$PFCl_4$	PF_6^-
HCN	$(>C=O)$	CH_3Cl	$:SF_4$	SiF_6^{2-}
$HC^{\circ}CH$	$>C=C<$	NH_4^+	$:TeF_4$	$:BrF_5$
	CO_3^{2-}	$:NH_3$	$::ClF_3$	$:IF_5$
	benzene	$:PF_3$	$::BrF_3$	$::XeF_4$
	graphite	$:SOF_2$	$:::XeF_2$	
	fullerenes	$::OH_2$	$:::I_3^-$	
	$\bullet NO_2$	$::SF_2$	$(:::I I_2)$	
	N_3^-		$:::ICl_2^-$	
	$:OO_2 (O_3)$	SiO_4^{4-}		
	$:SO_2$	PO_4^{3-}		
	SO_3	SO_4^{2-}		
		ClO_4^-		

• a lone odd electron

: a lone electron pair

<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php>

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	 linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp ² hybrid (3 orbitals) 	3	 trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp ³ hybrid (4 orbitals) 	4	 tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp ³ hybrid (5 orbitals) 	5	 trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) 	6	 octahedral

Cząsteczki

Cząsteczka benzenu

Wiązania σ (sp^2) są „zlokalizowane” i tworzą sztywny szkielet, natomiast elektrony tworzące wiązania π są zdelokalizowane.

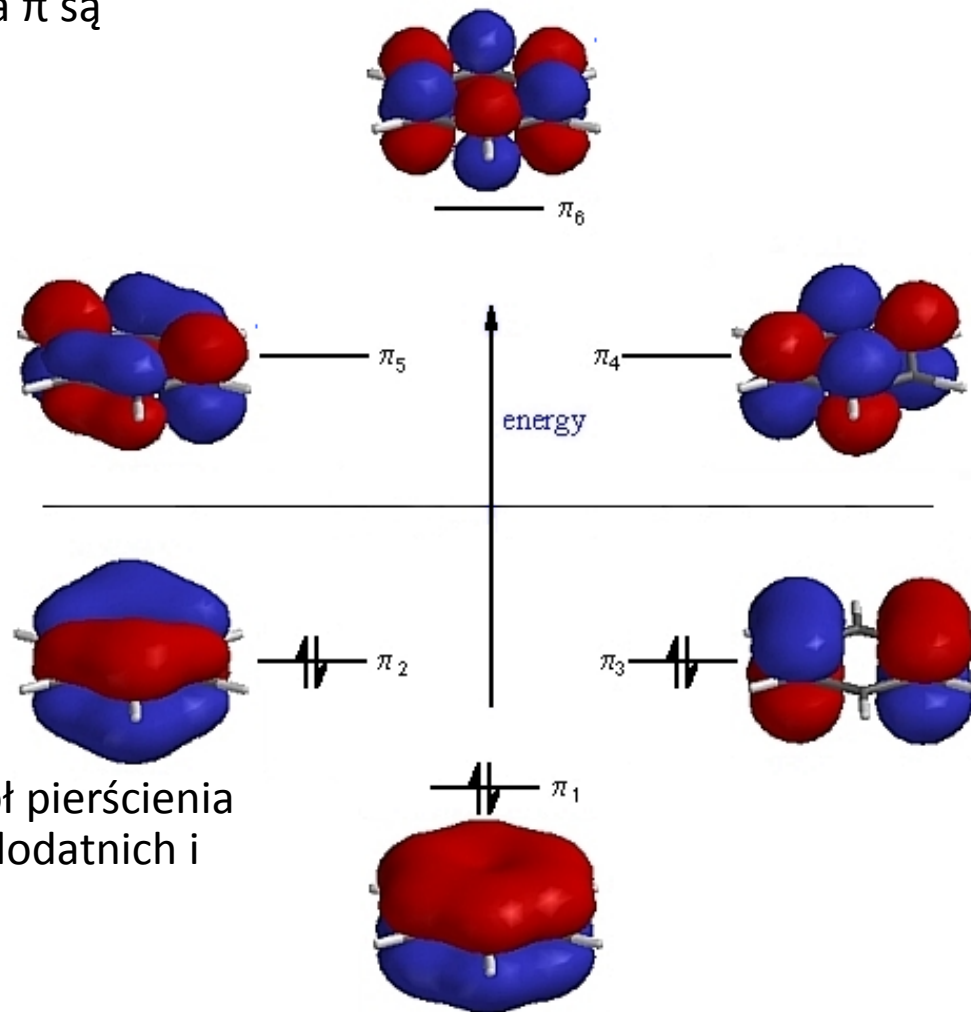
$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{(2\pi i/6)kn} p_{z,n}$$

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos(2\pi k / 6)$$
$$k = 0, \pm 1, \pm 2, 3$$

Funkcje falowe tej postaci pokazują, że sześć orbitali atomowych $2p_z$ daje równoprawny wkład do wszystkich orbitali molekularnych.

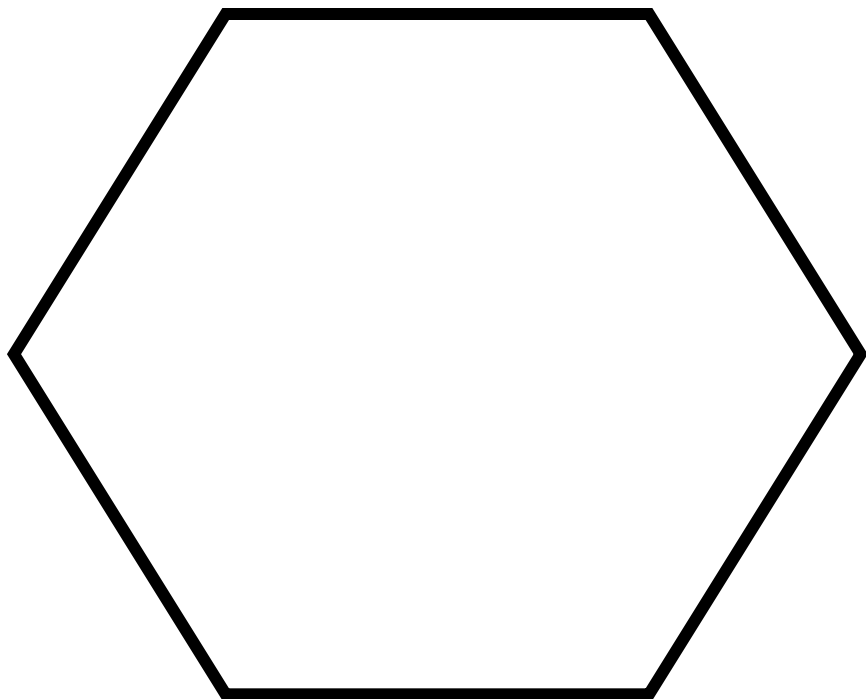
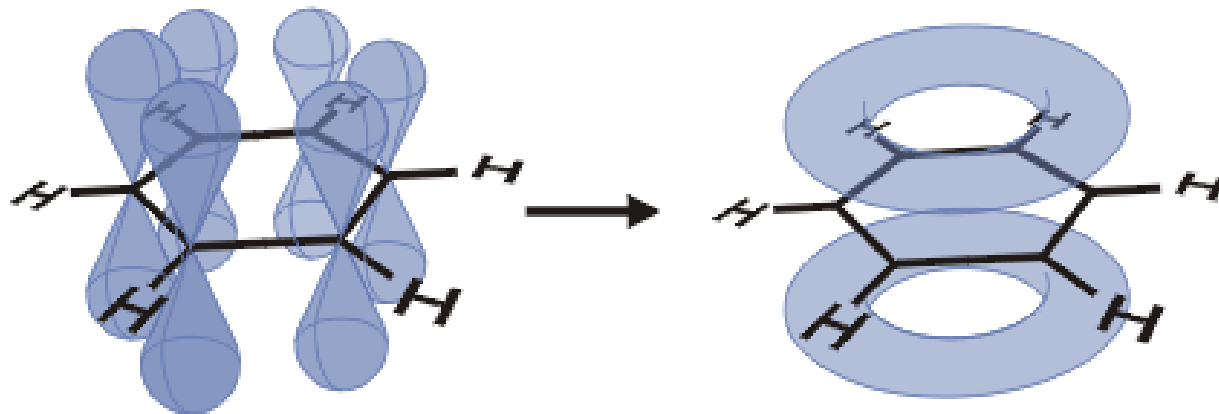
Funkcje te odpowiadają falam biegnącym wokół pierścienia atomów węgla, w przeciwnych kierunkach dla dodatnich i ujemnych wartości k

Benzen

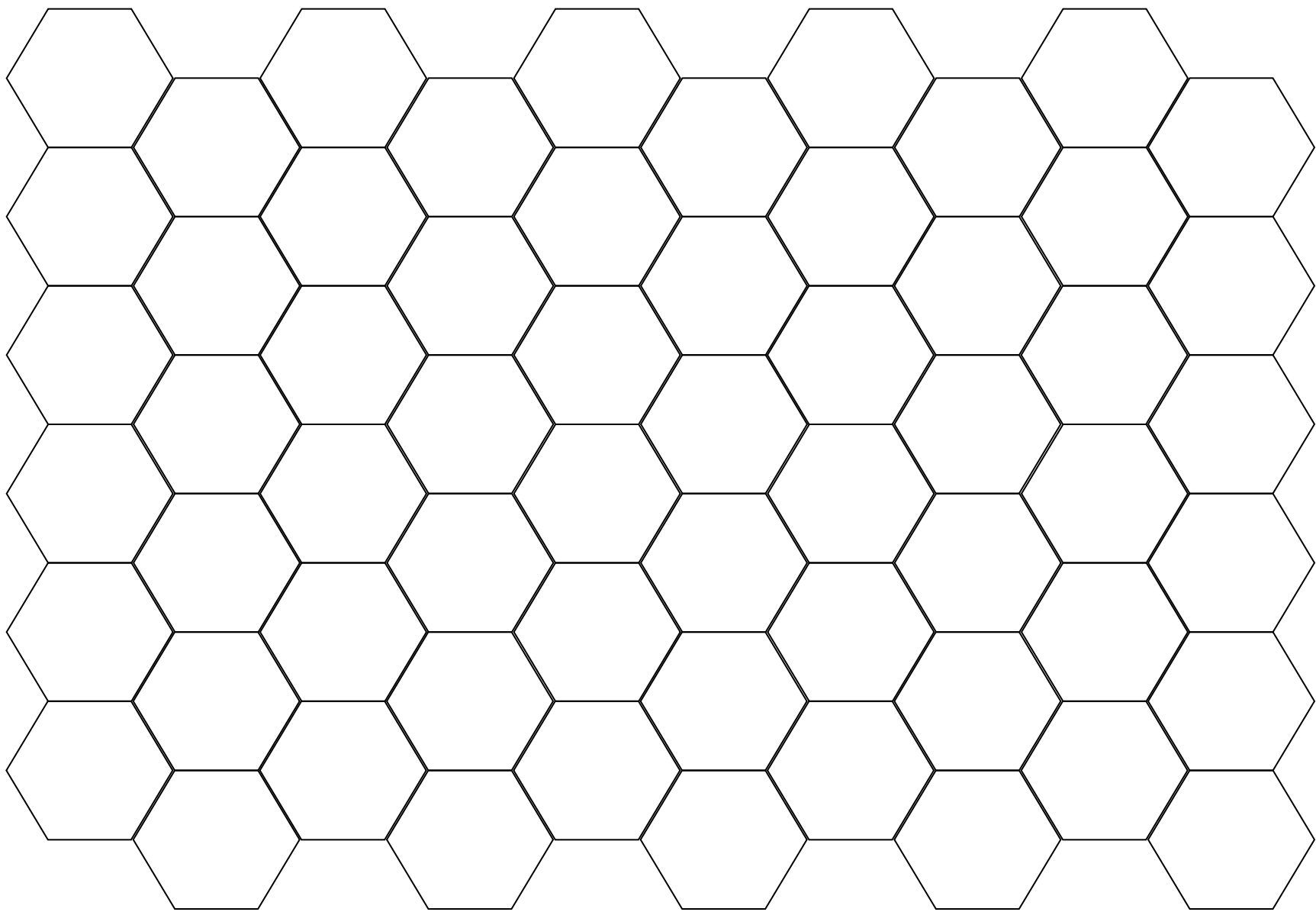


Wiązanie rezonansowe

sp^2



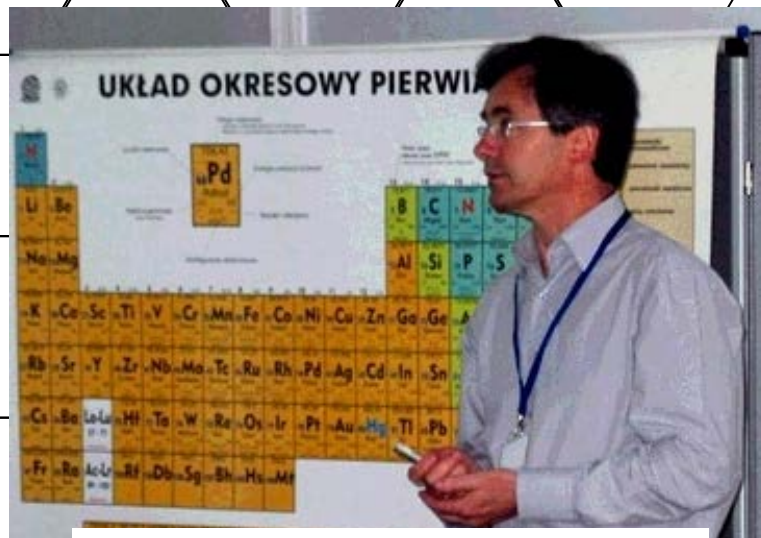
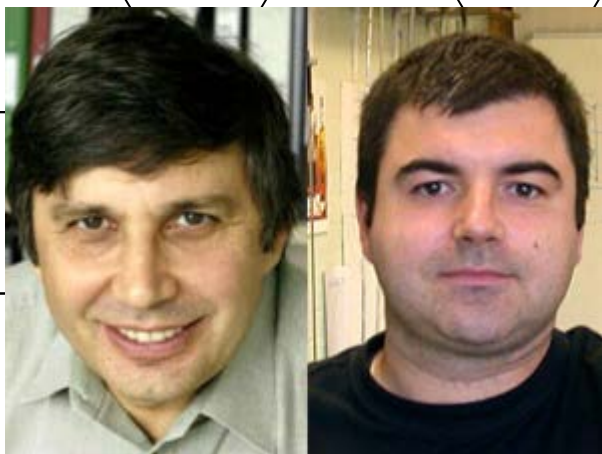
Friedrich August Kekule 1829 - 1896





The Nobel Prize in Physics 2010

Andre Geim, Konstantin Novoselov



dr inż. Włodzimierz Strupiński,

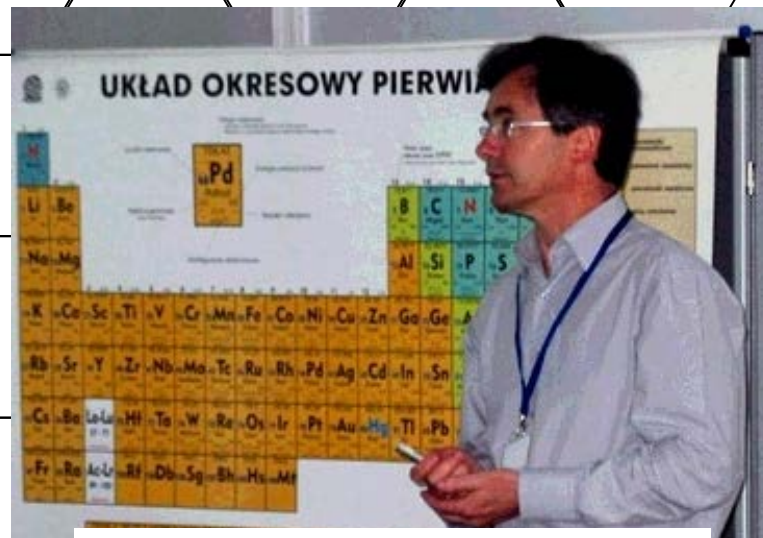
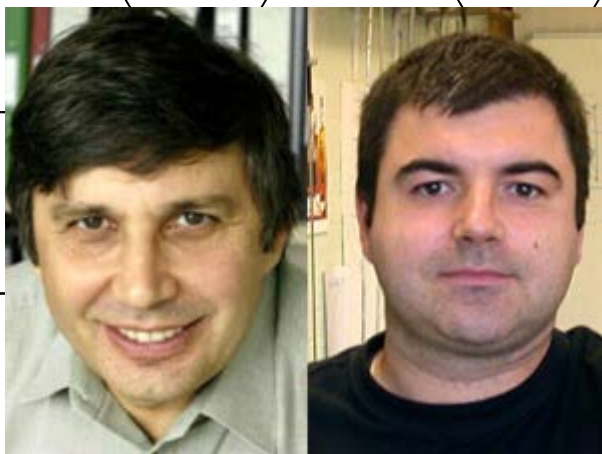


dr hab. **Andrzej Wysmołek**





The Nobel Prize in Physics 2010
Andre Geim, Konstantin Novoselov

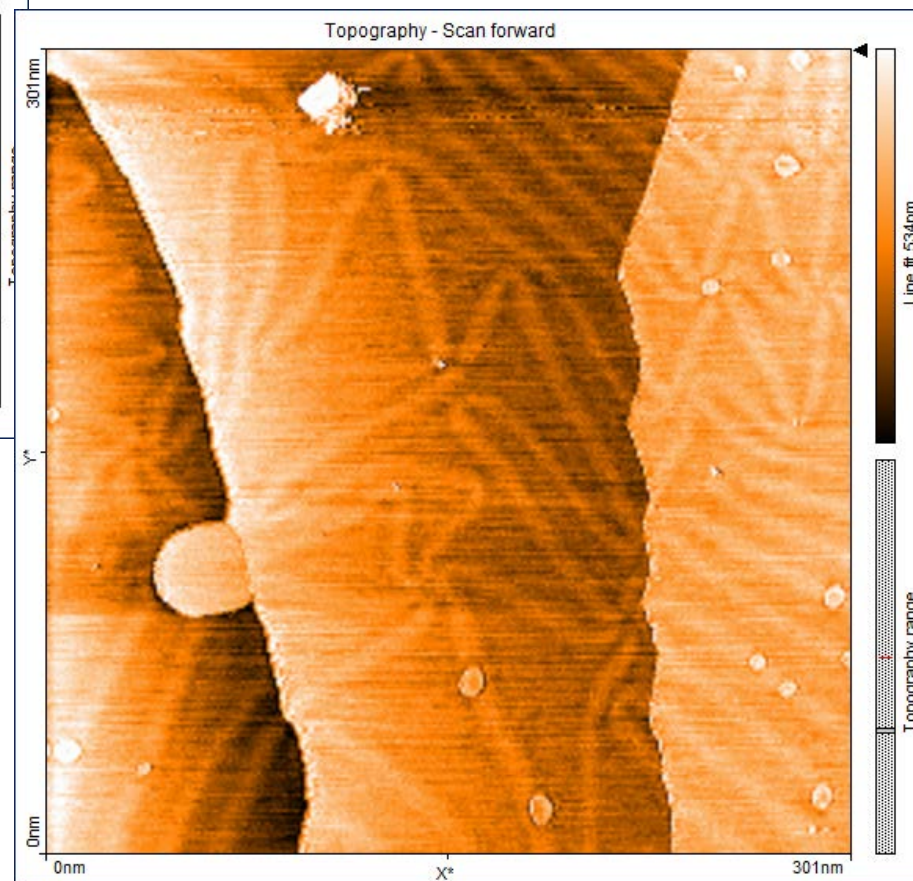
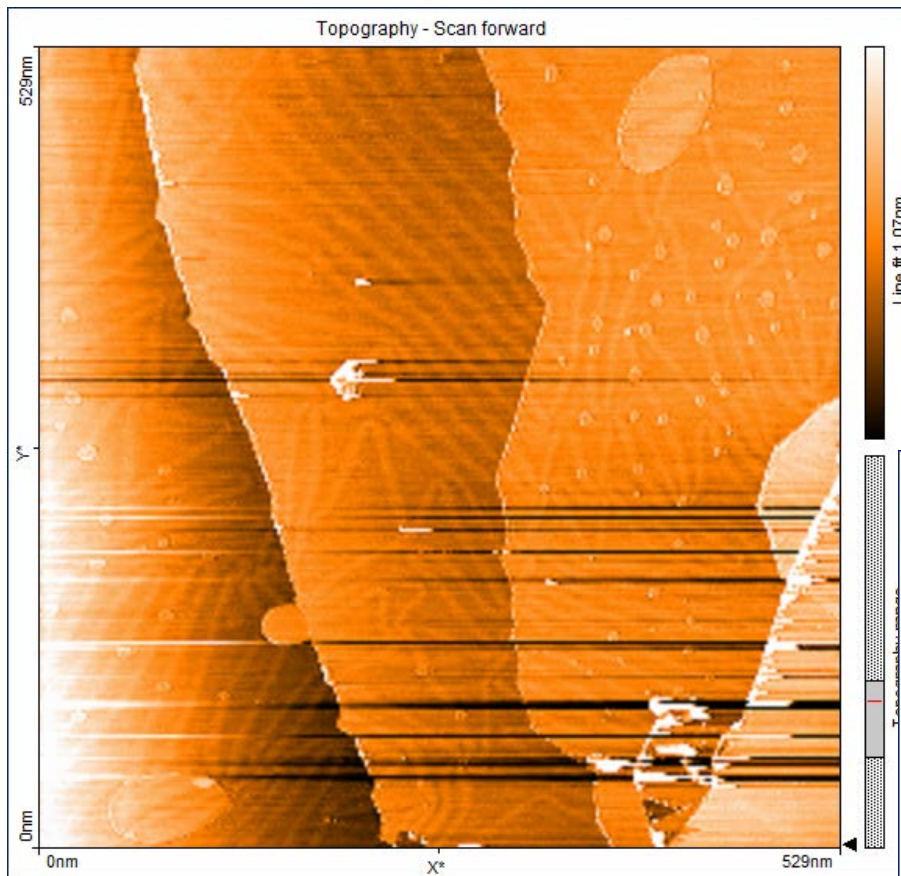


dr inż. Włodzimierz Strupiński,



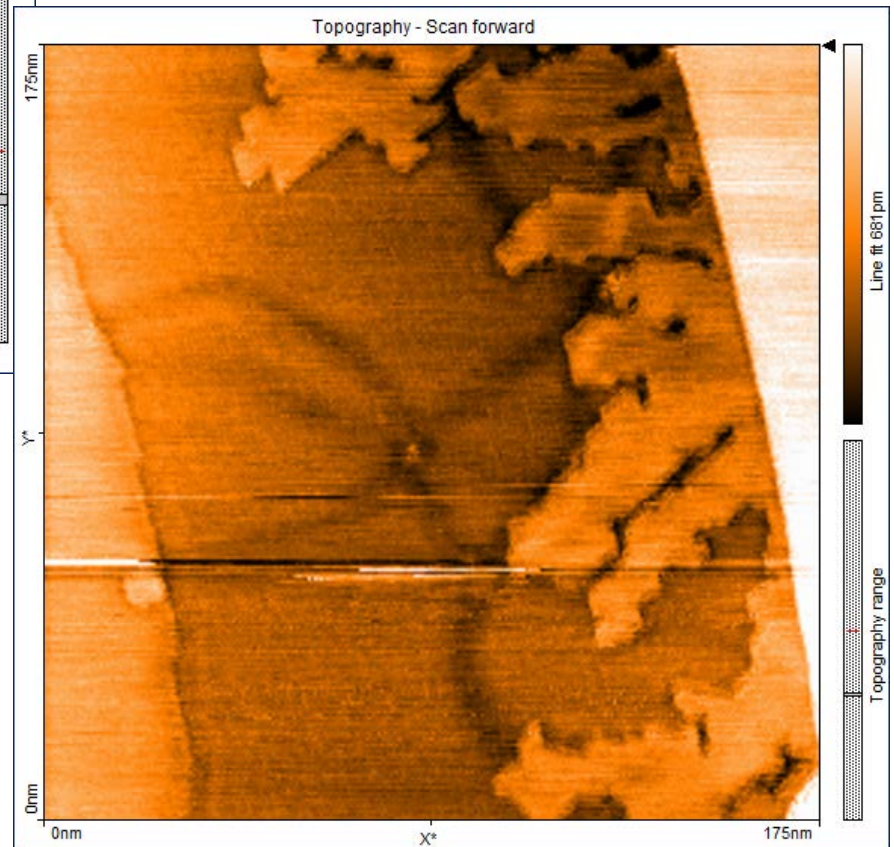
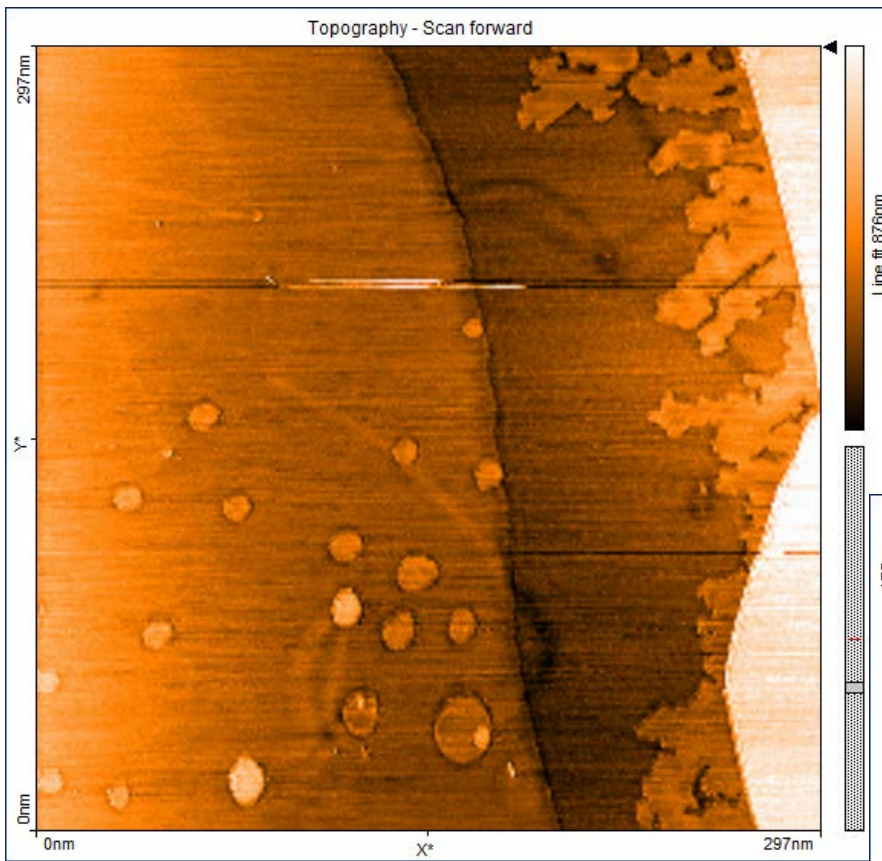
dr hab. Andrzej Wysmołek





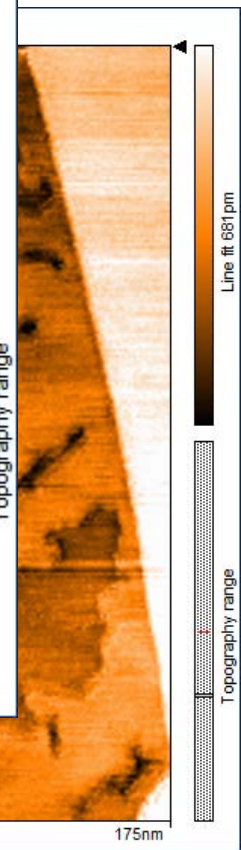
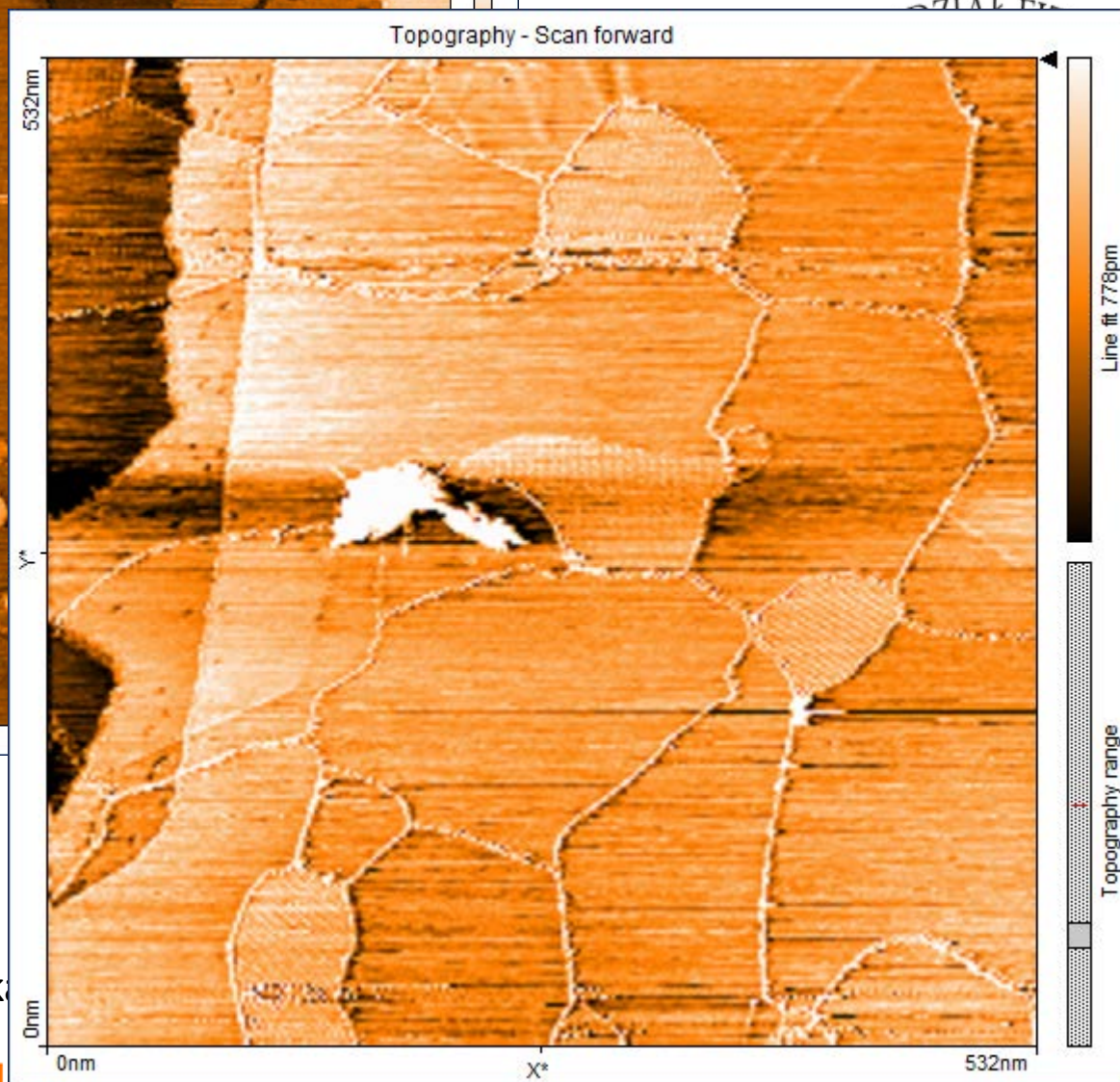
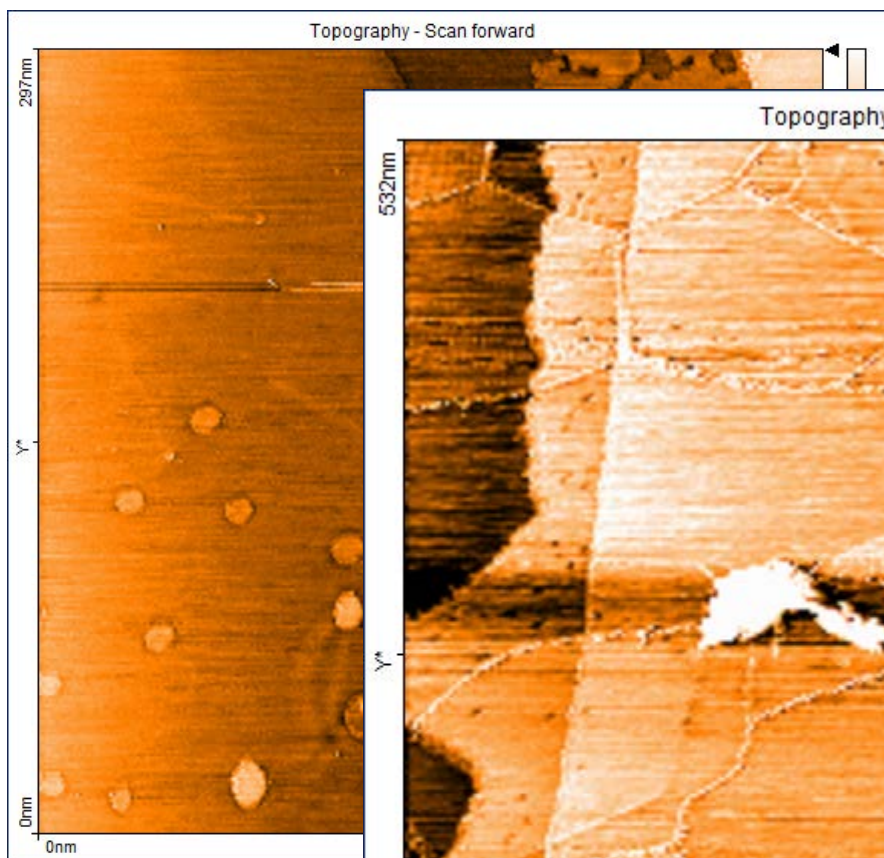
dr Jacek Szczytko
 Michał Kluz
 Izabela Rytarowska

inżynieria
 nanostruktur



dr Jacek Szczytko
 Michał Kluz
 Izabela Rytarowska



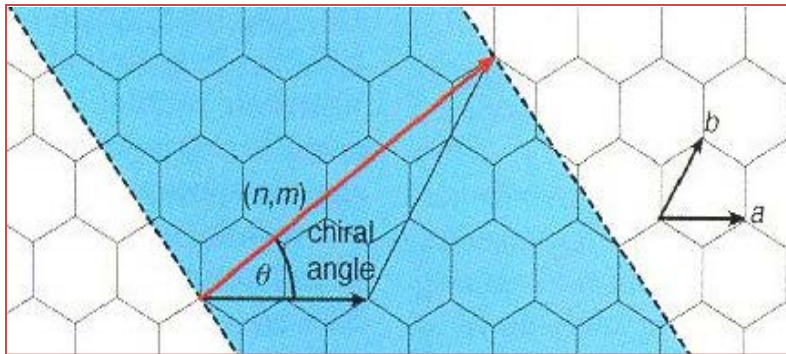
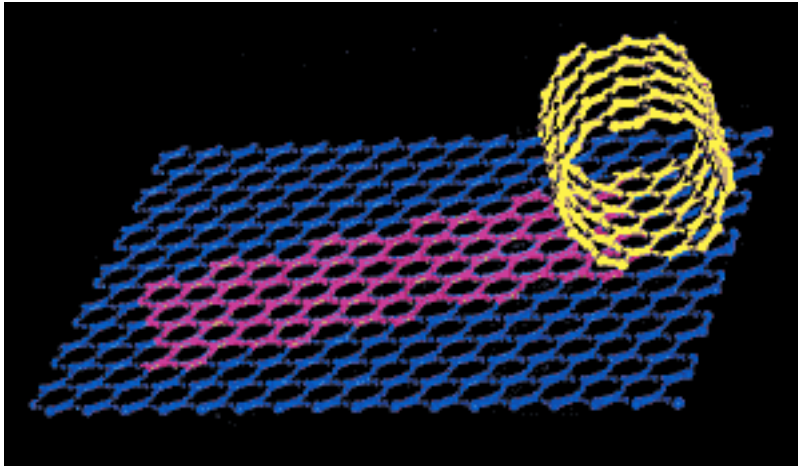


dr Jacek Szczytko
Michał Kluz
Izabela Rytarowski



Nanorurki

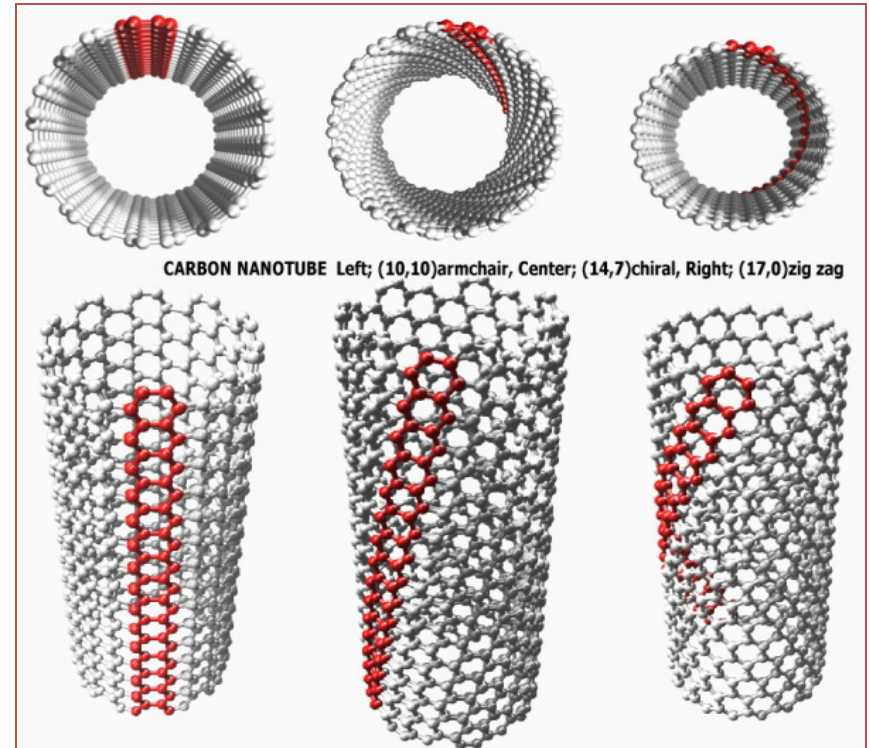
Nanorurki można sobie wyobrazić jako warstwy atomów węgla (takie jak w graficie), które zostały zrolowane.



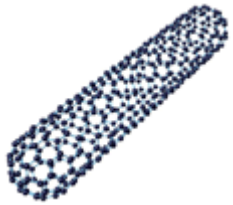
Orientacja jest zdefiniowana przez wektor chiralny (n,m)
$$c_h = n a + m b$$

Rozróżniamy orientacje:

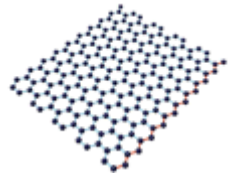
- **Armchair**
- **Zig-zag**
- **Chiral**



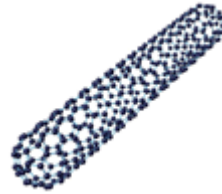
Ogród Zoologiczny nanorurek



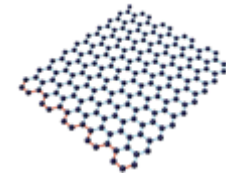
Single Wall Nanotube
(Zig-Zag Type)



Uprolling a Graphene
(Zig-Zag Type)



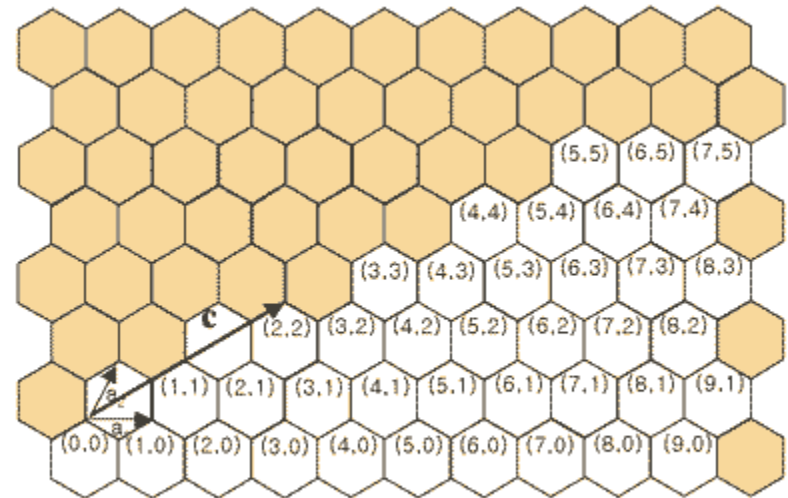
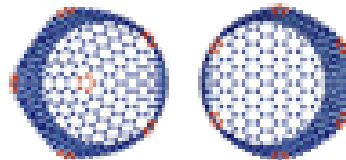
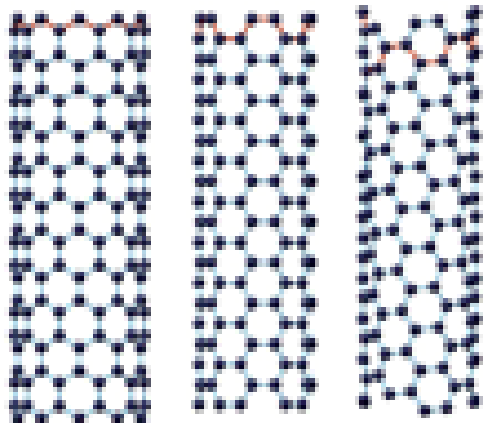
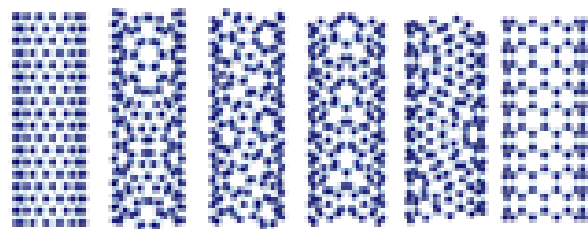
Single Wall Nanotube
(Arm-Chair Type)



Uprolling a Graphene
(Arm-Chair Type)



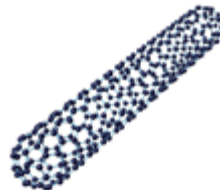
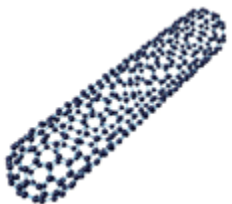
Single Wall Nanotube
(Chiral Type)



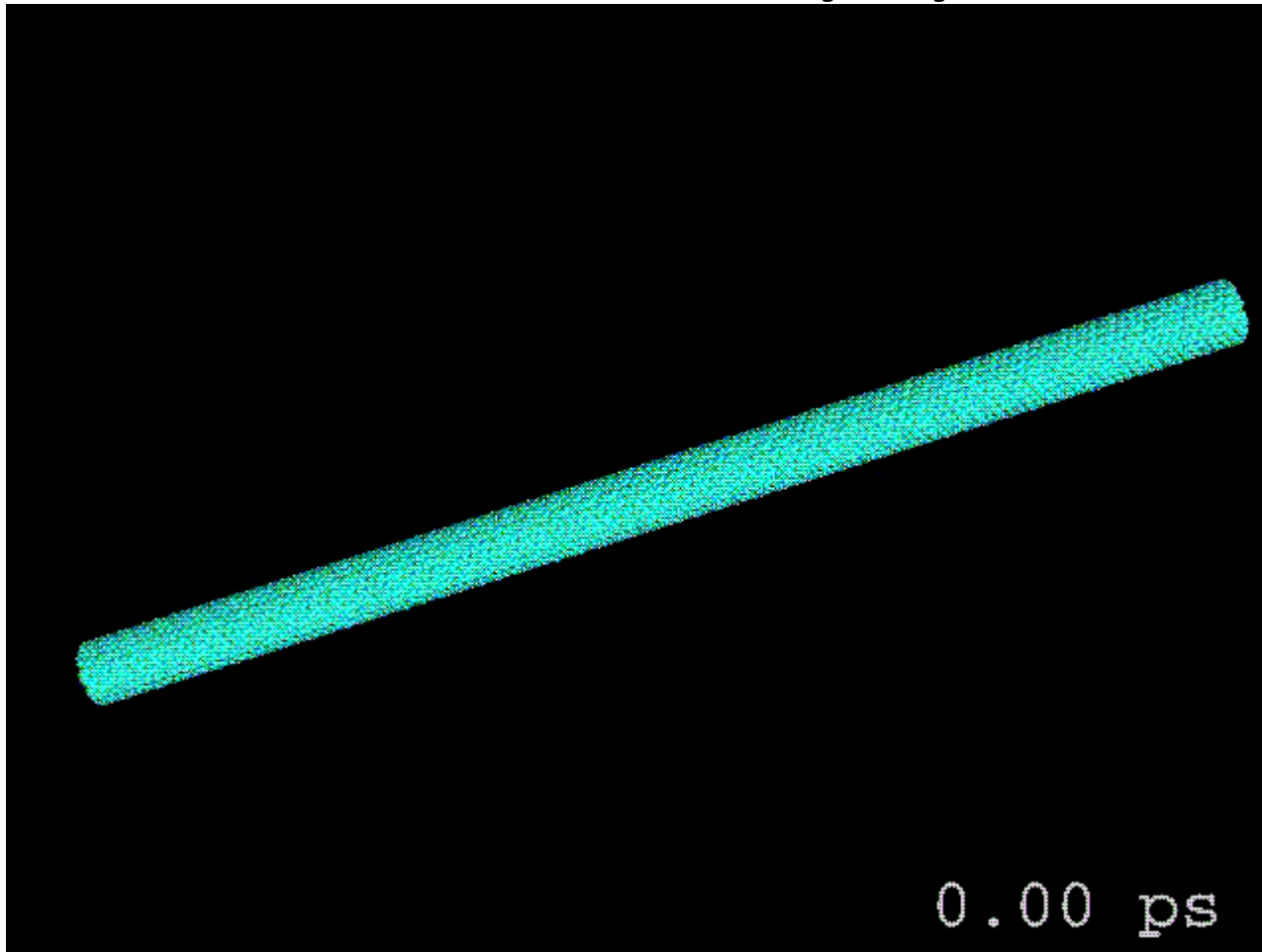
$$\phi = 0.246 (n^2 + nm + m^2)^{1/2} / \pi \text{ (nm)}$$

Nanomaszyny

1. Najsilniejsze u najbardziej giętkie wiązanie molekularne (wiązanie kowalencyjne C-C)
2. Moduł Younga ponad 1TPa (w porównaniu do 70 GPa dla Al, 700 GPa dla włókien węglowych)
3. Odporność na rozciąganie 45 GPa (najbardziej odporna stal pęka przy 2GPa)
4. Stosunek wytrzymałości do wagi 500 większy niż Al, podobnie dla stali i tytanu. Jeden rząd wielkości więcej niż dla grafitu / żywicy epoxy
5. Maksymalne naprężenia ok. 10% większe niż dla znanych materiałów
6. Przewodnictwo cieplne ok. 3000 W/mK wzdłuż osi (i małe w poprzek)
7. Przewodność elektryczna 1.000.000 większa niż Cu!

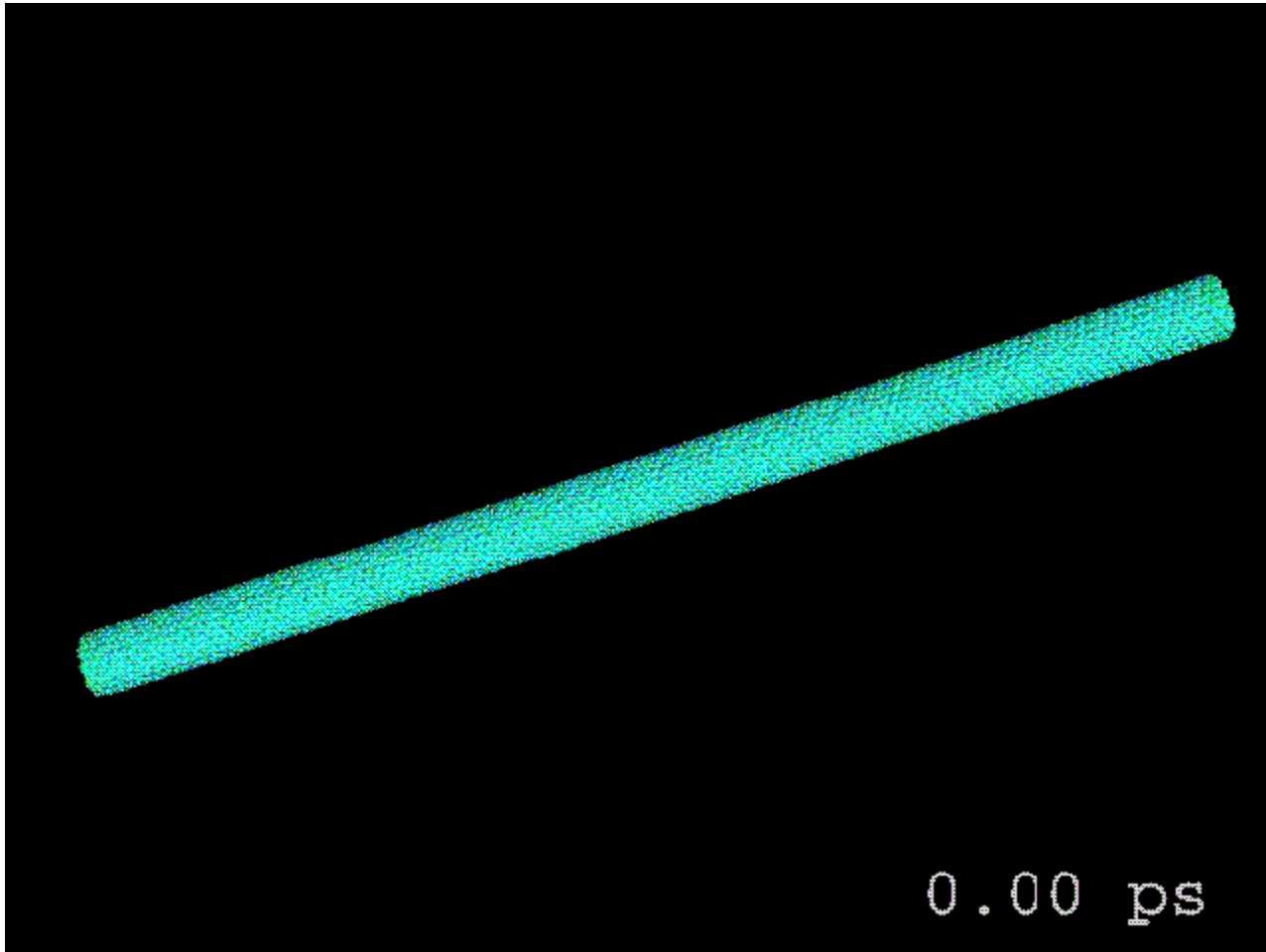


Nanomaszyny



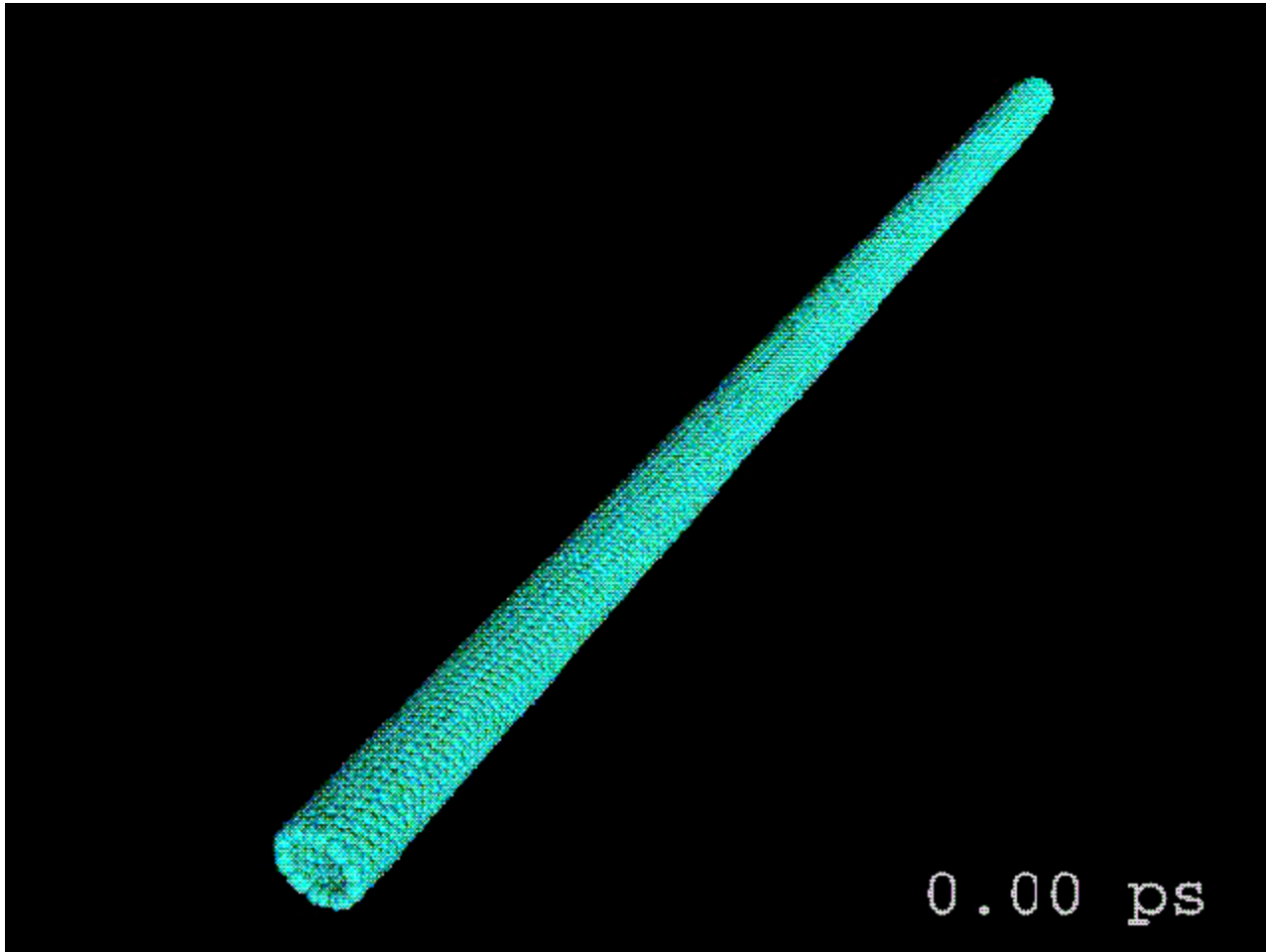
Single – twist

Nanomaszyny



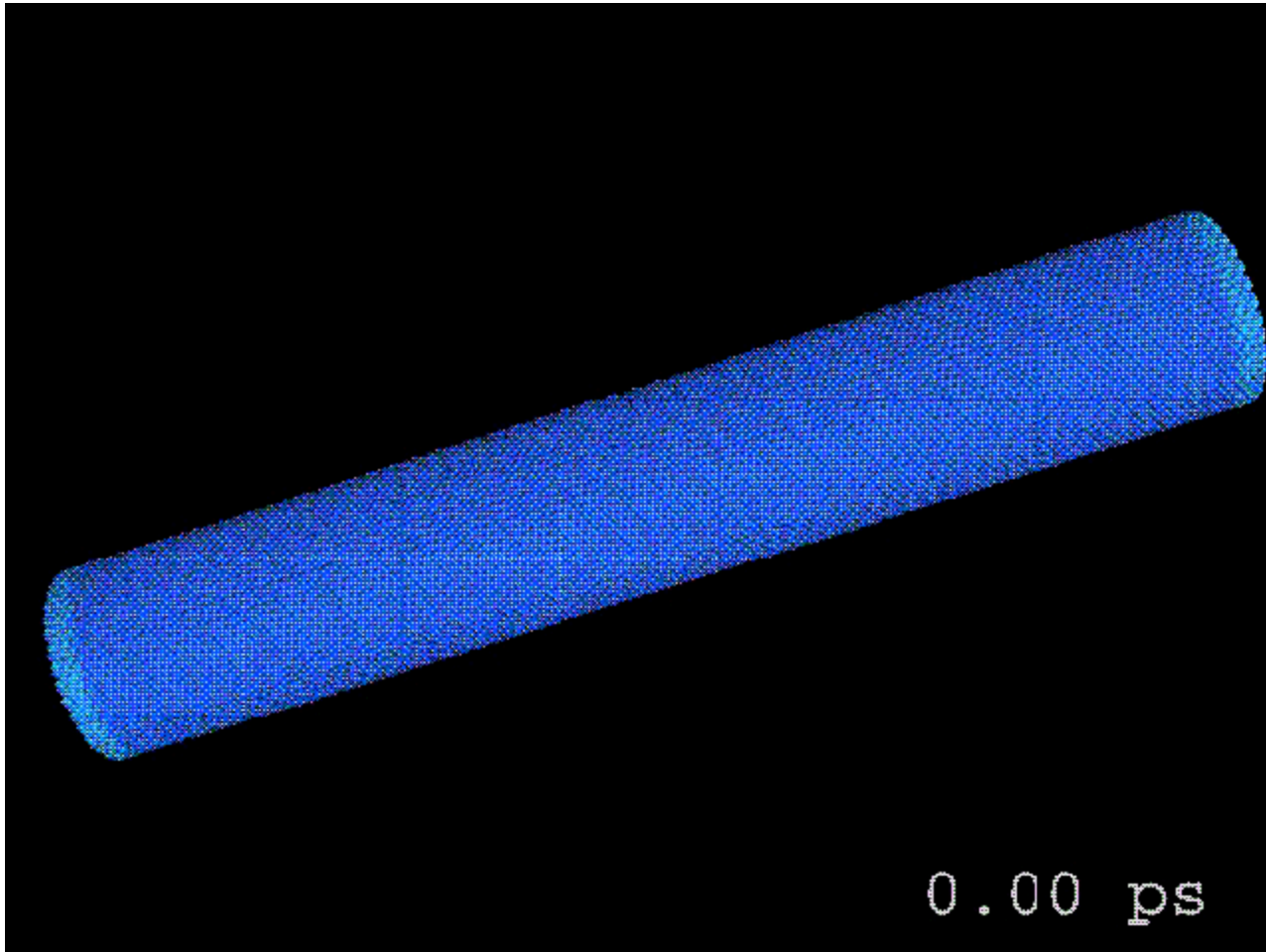
Single – bend

Nanomaszyny



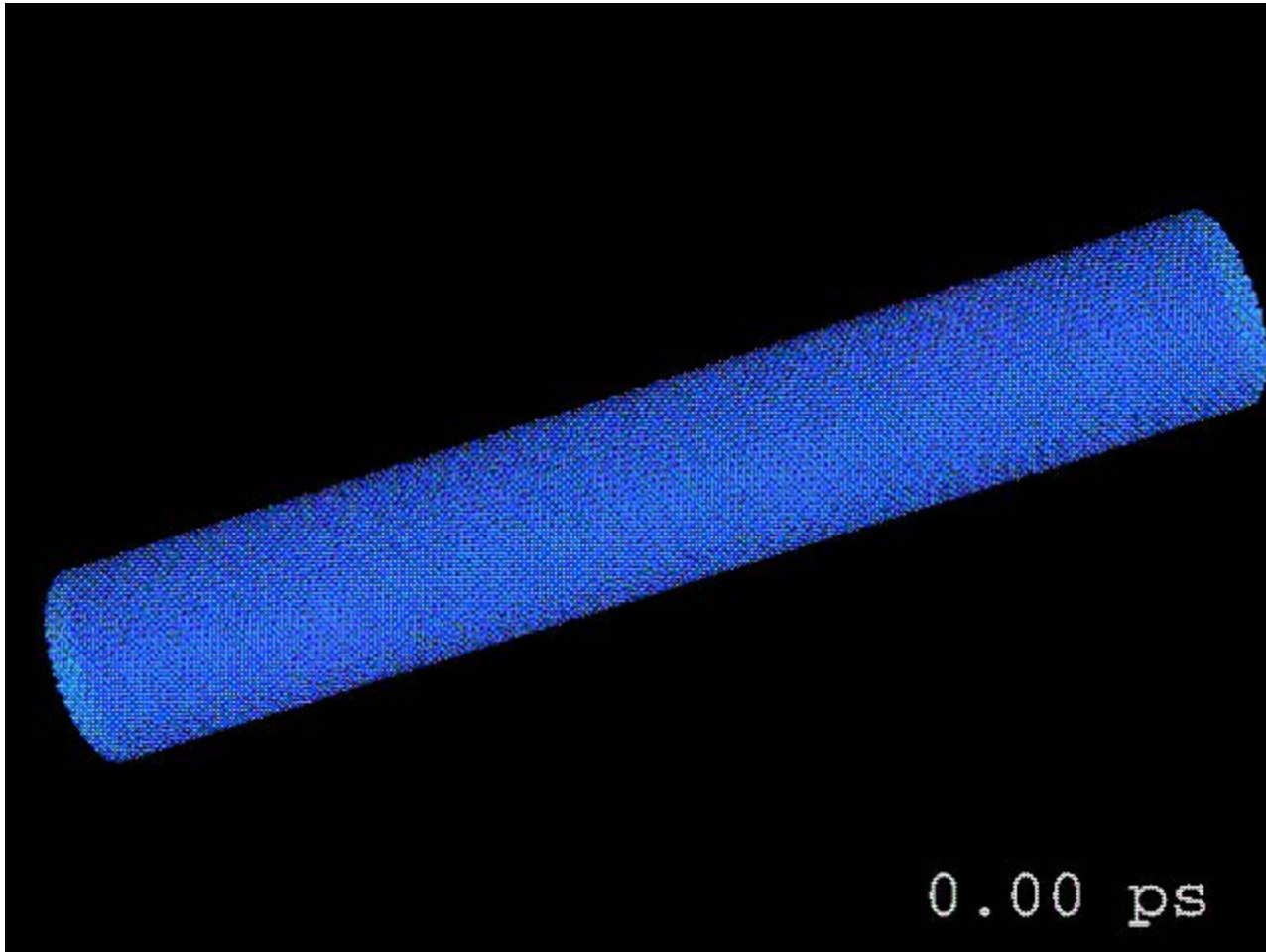
Single – compress

Nanomaszyny



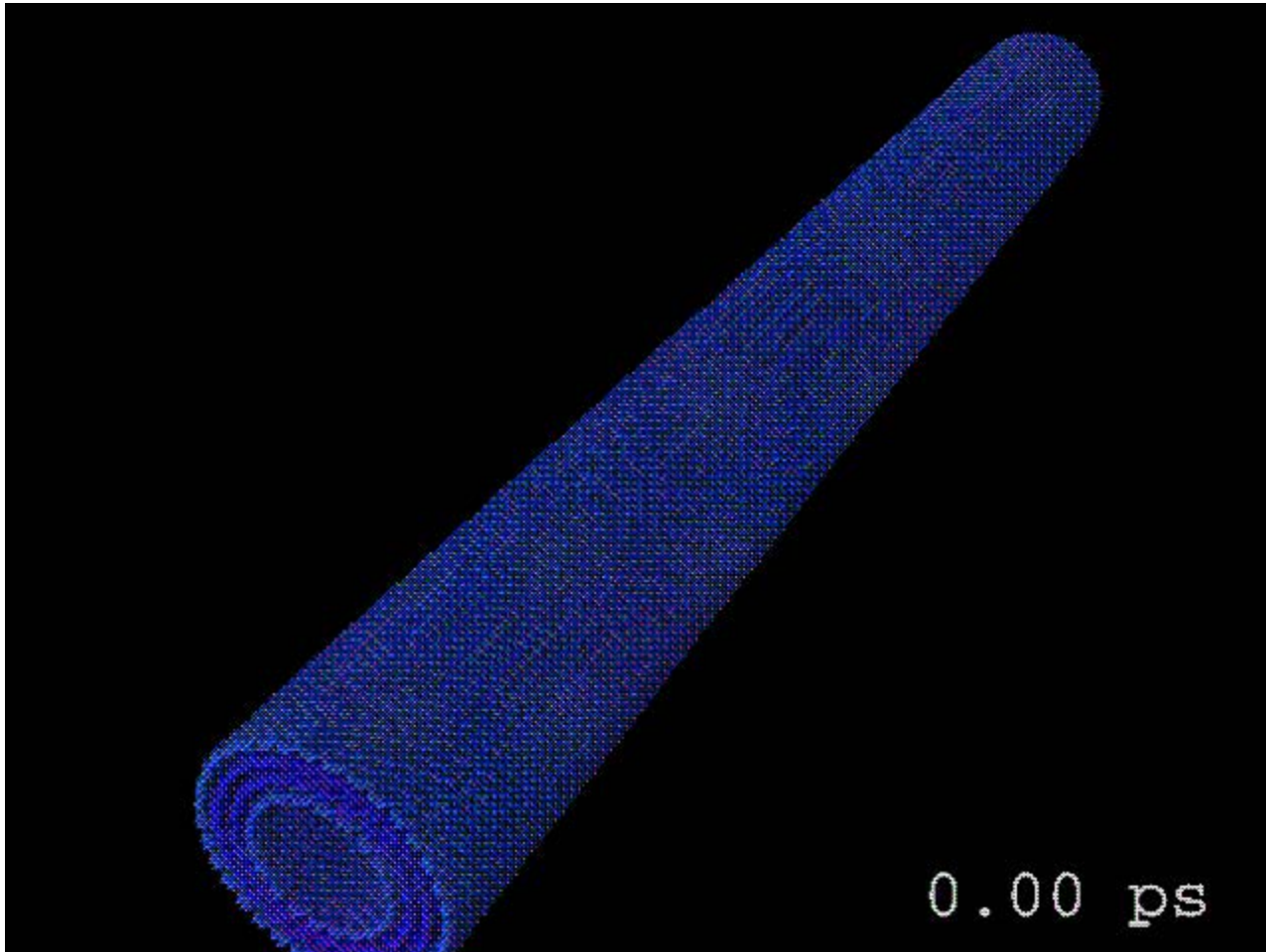
Multi – twist

Nanomaszyny

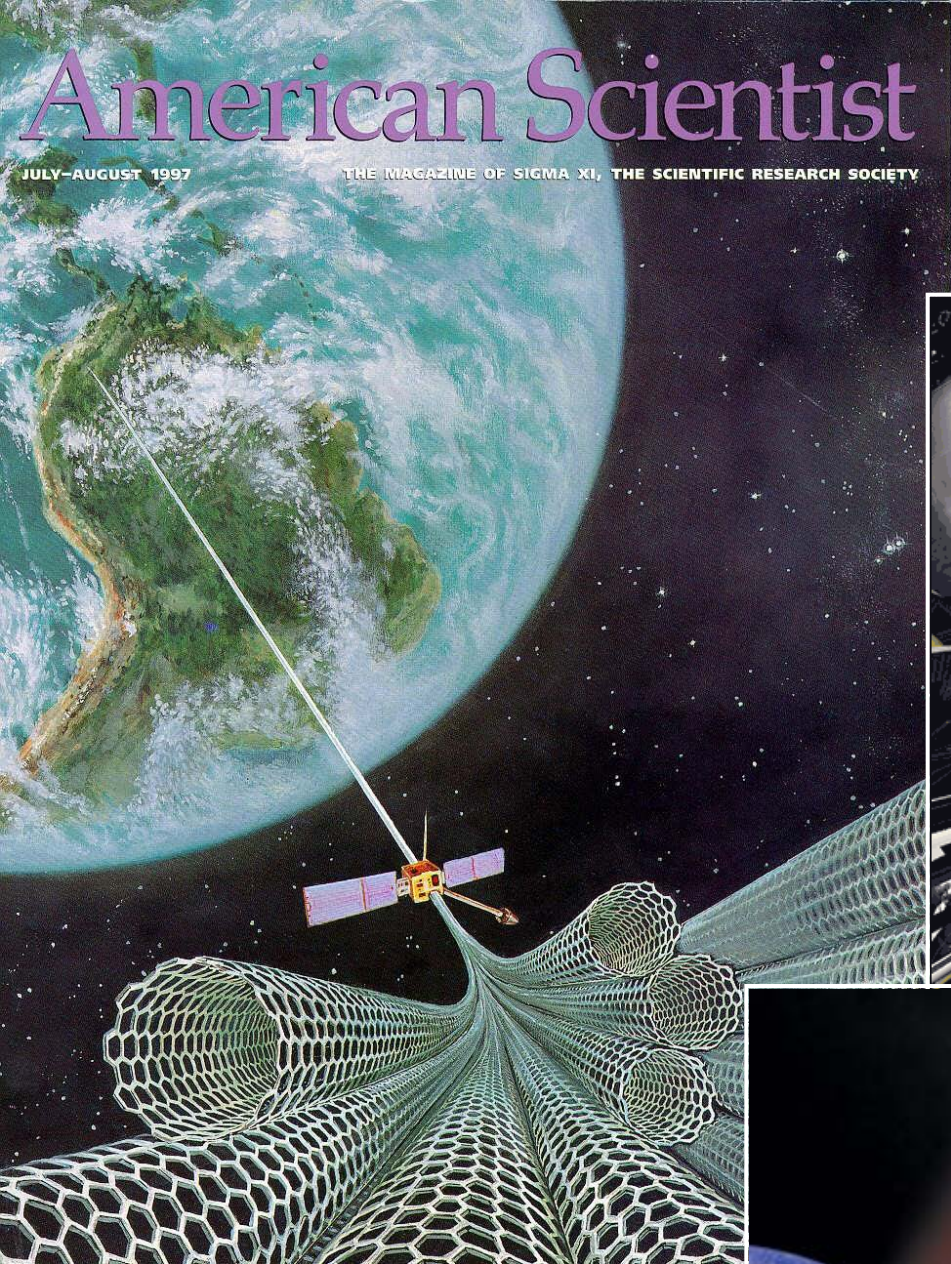


Multi – bend

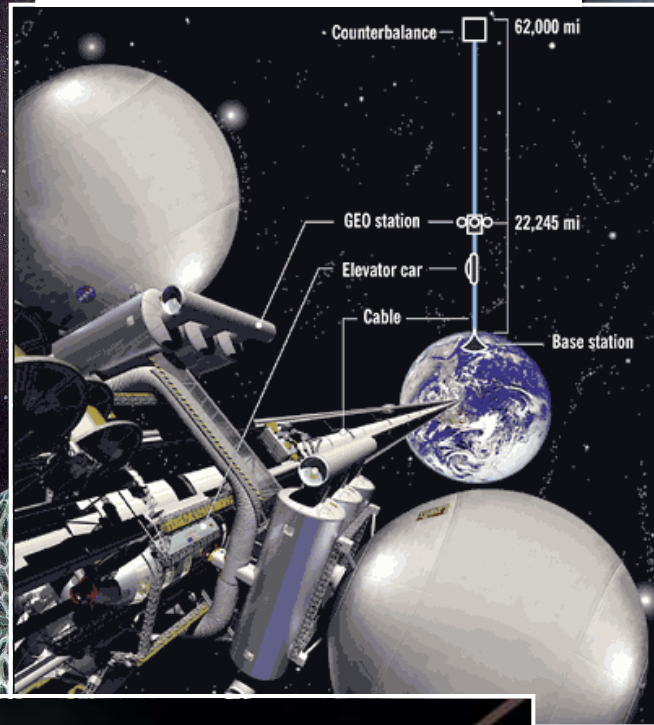
Nanomaszyny



Multi – compress

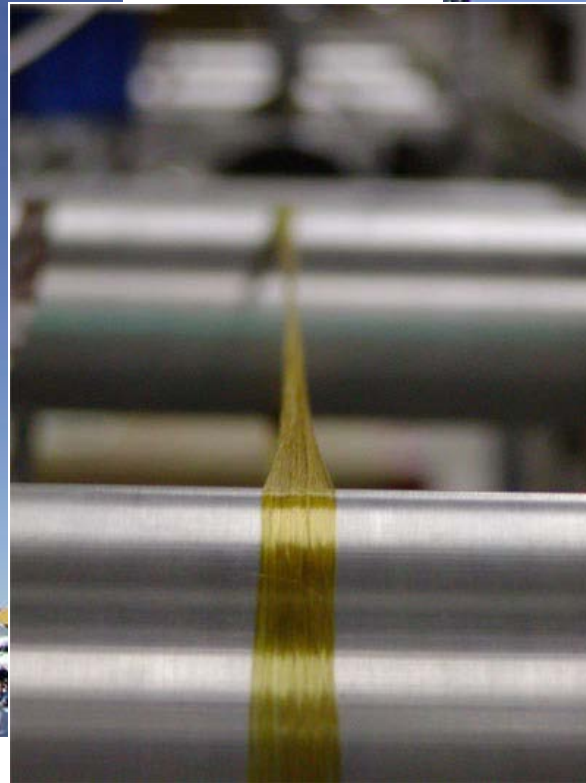


Winda do nieba



Winda do nieba

<http://www.spaceelevator.com/>



Winda do nieba

LETTERS

Ultralong single-wall carbon nanotubes

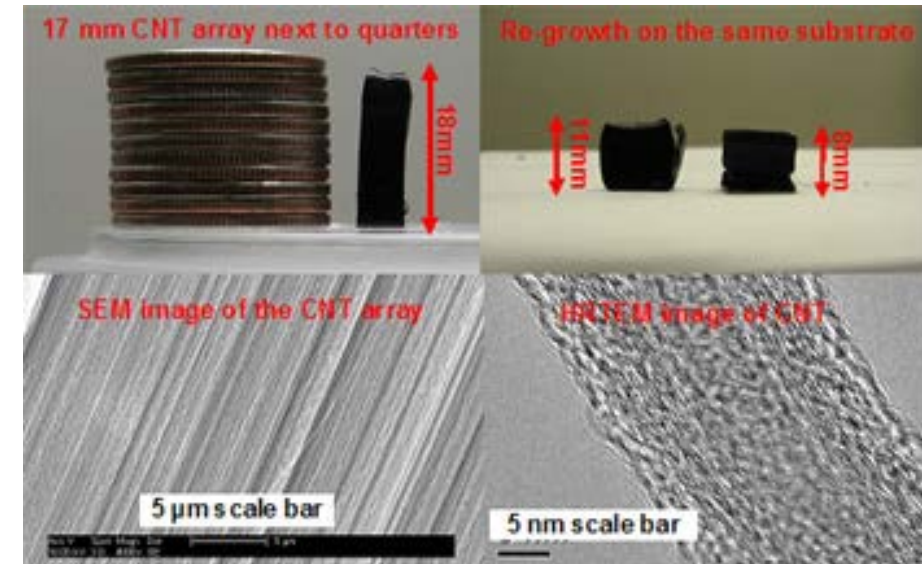
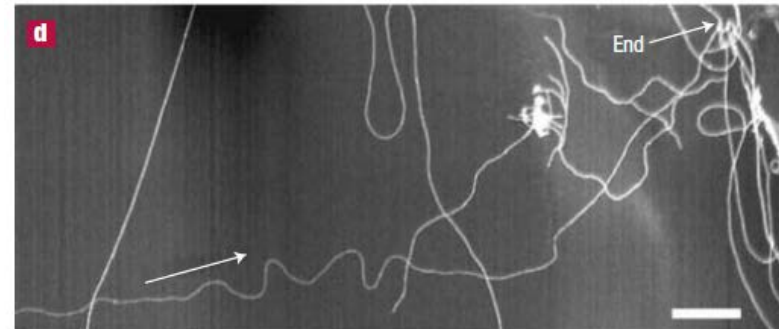
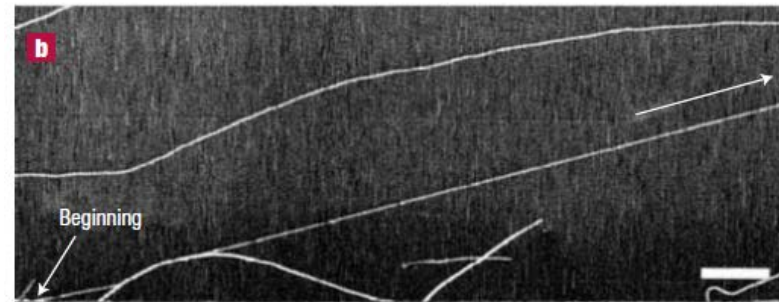
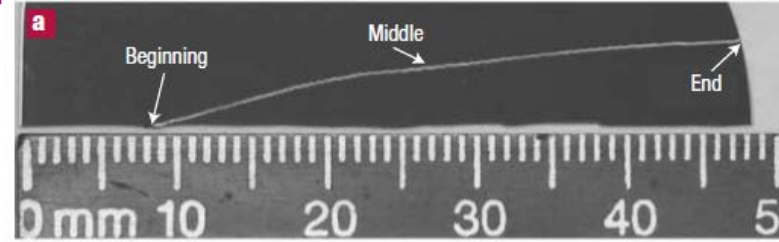
L. X. ZHENG¹, M. J. O'CONNELL¹, S. K. DOORN¹, X. Z. LIAO¹, Y. H. ZHAO¹, E. A. AKHADOV¹,
M. A. HOFFBAUER¹, B. J. ROOP¹, Q. X. JIA¹, R. C. DYE¹, D. E. PETERSON¹, S. M. HUANG², J. LI^{1,2}
AND Y. T. ZHU^{1*}

¹Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87545, USA

²Chemistry Department, Duke University, Durham, North Carolina 27708, USA

*e-mail: yzhu@lanl.gov

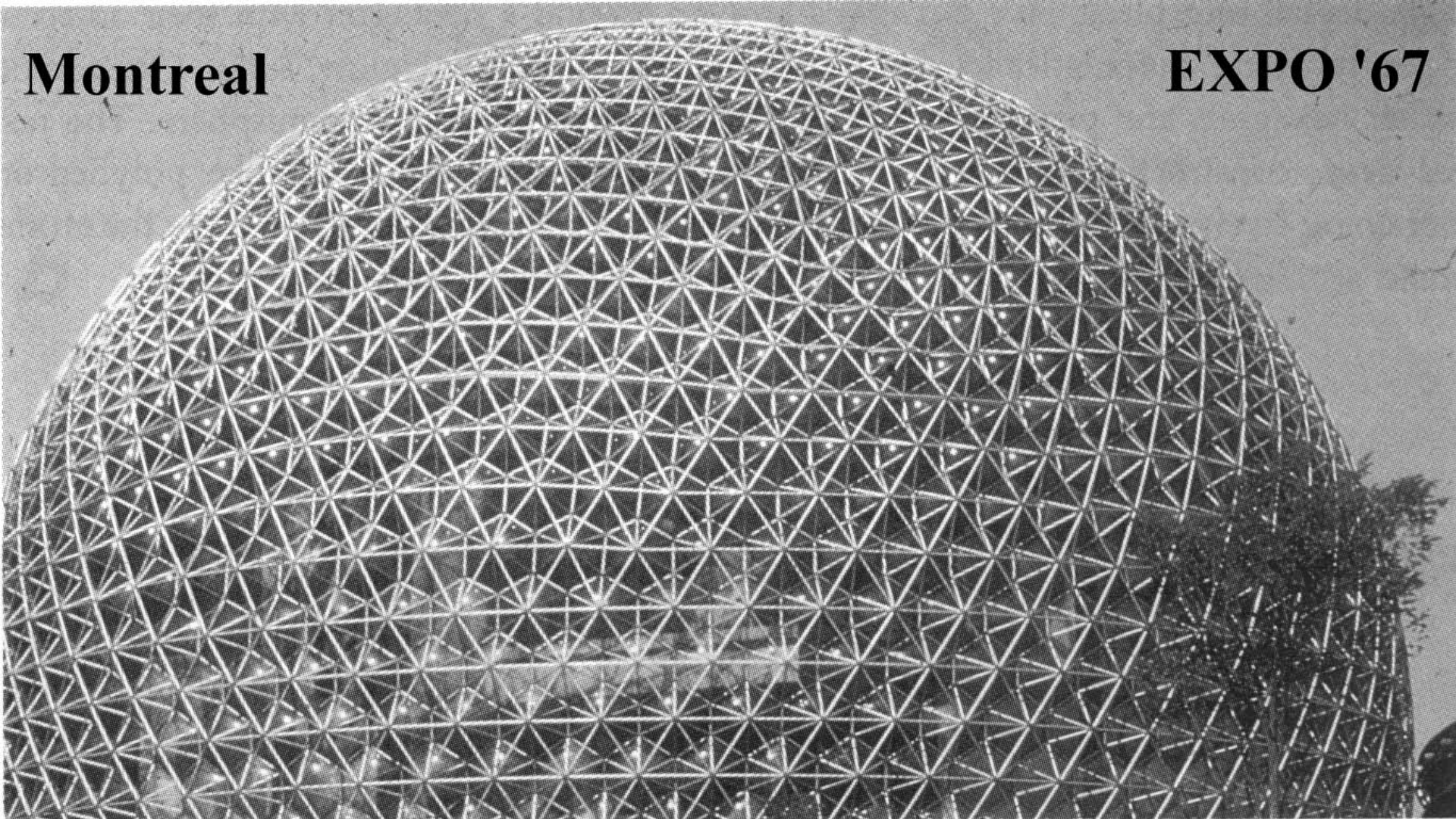
nature materials | VOL 3 | OCTOBER 2004 | www.nature.com/naturematerials



<http://www.uc.edu/news/NR.asp?id=5700>

Fullereny

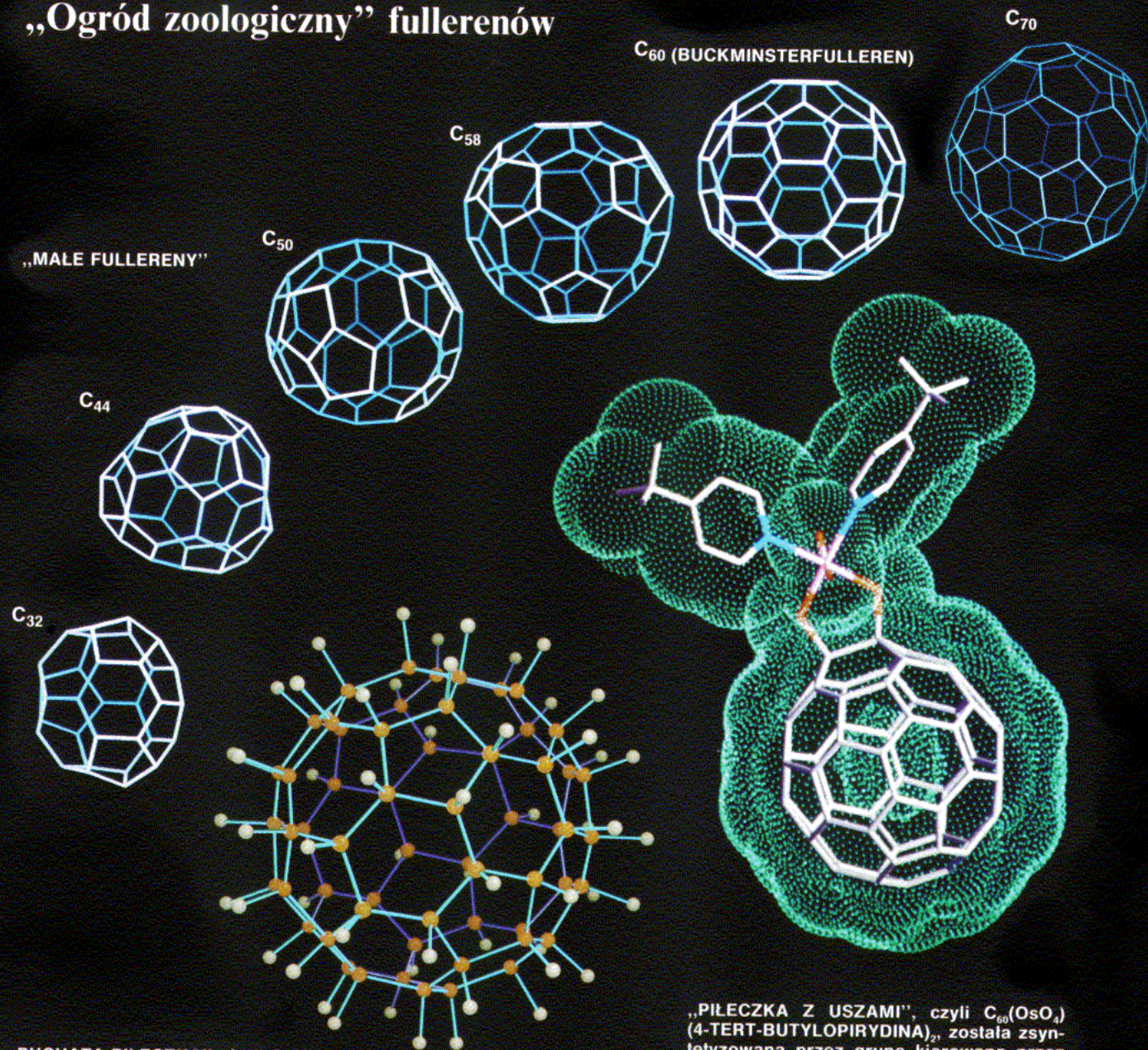
Buckminster Fuller pour un exposition en 1967 à Montréal

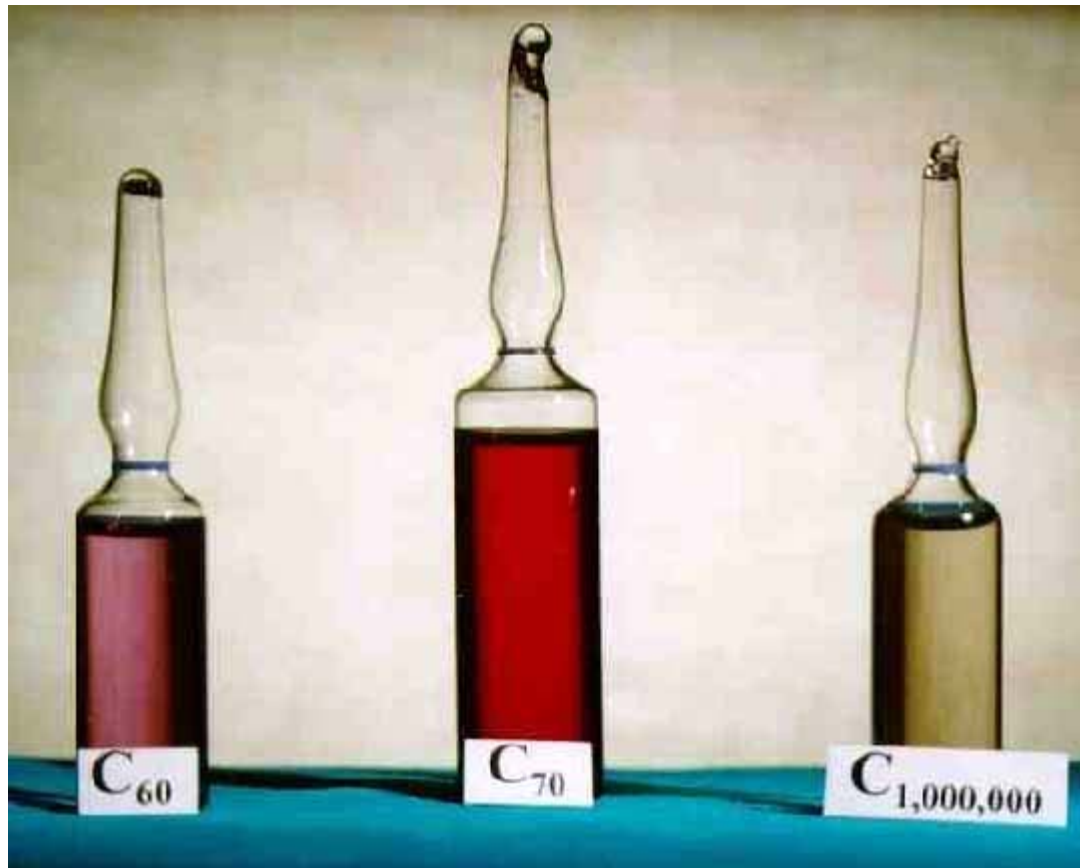


Montreal

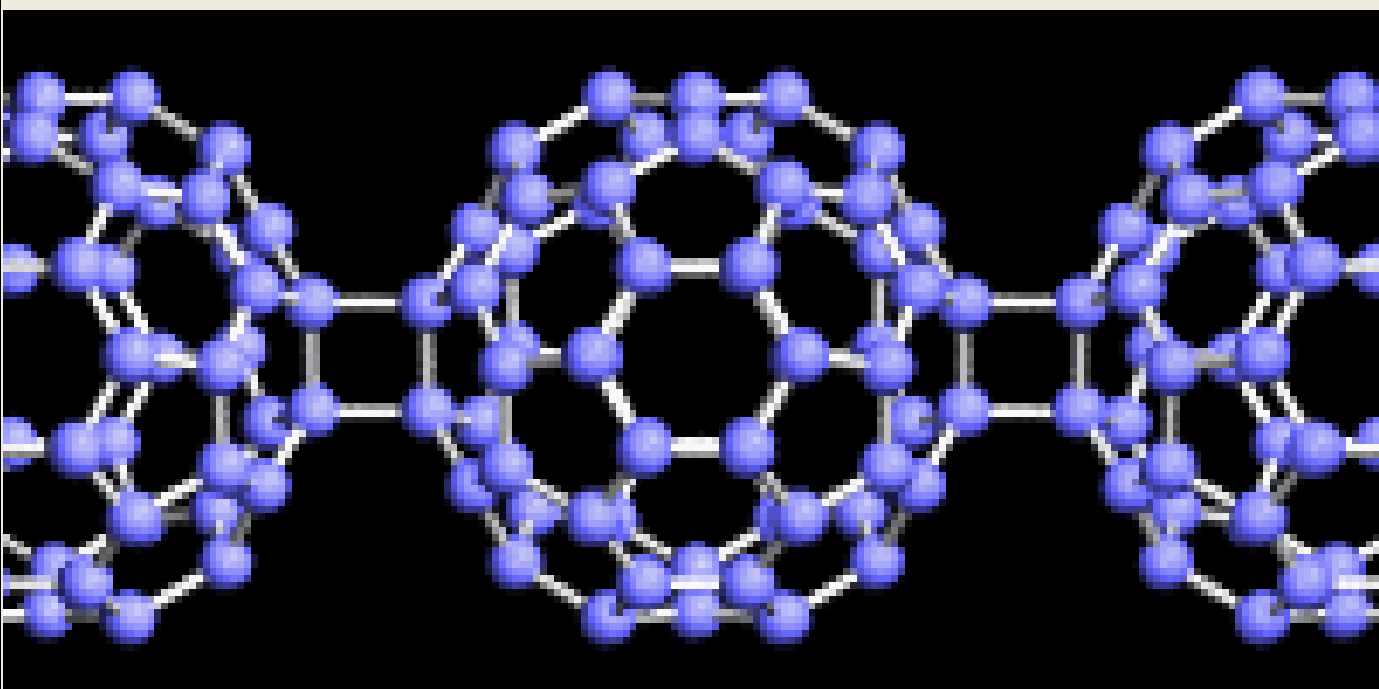
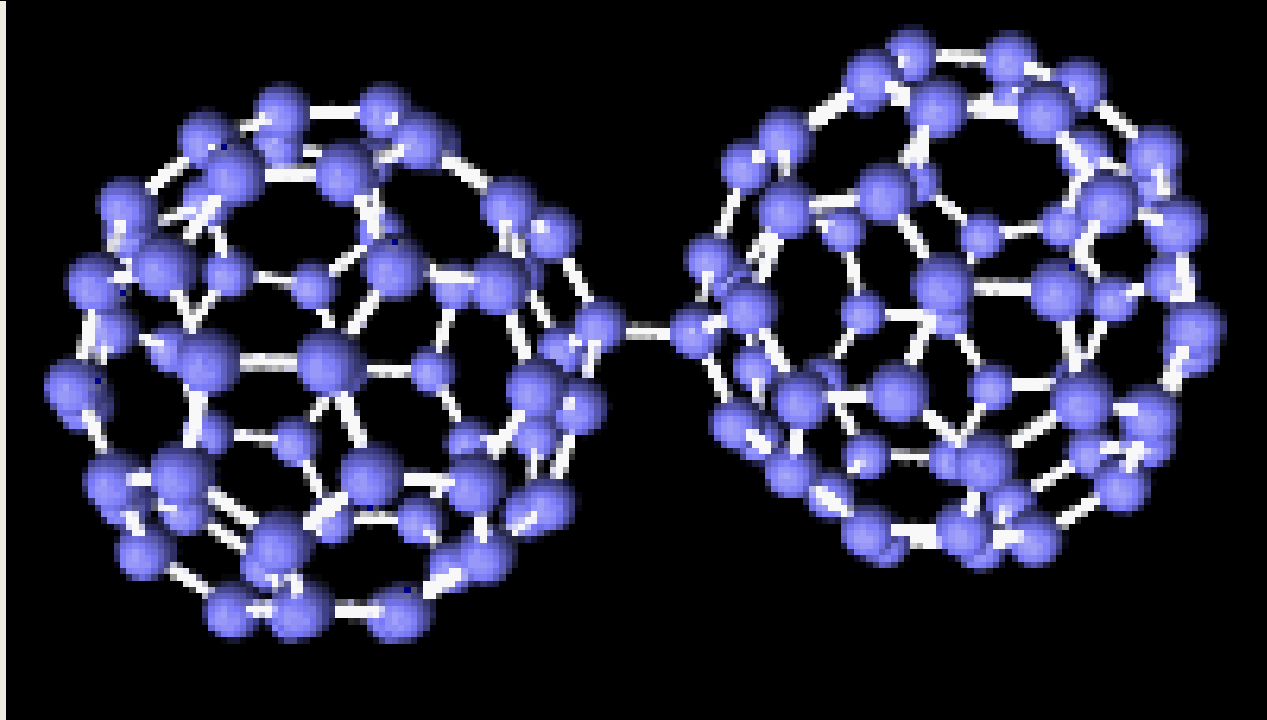
EXPO '67

„Ogród zoologiczny” fullerenów

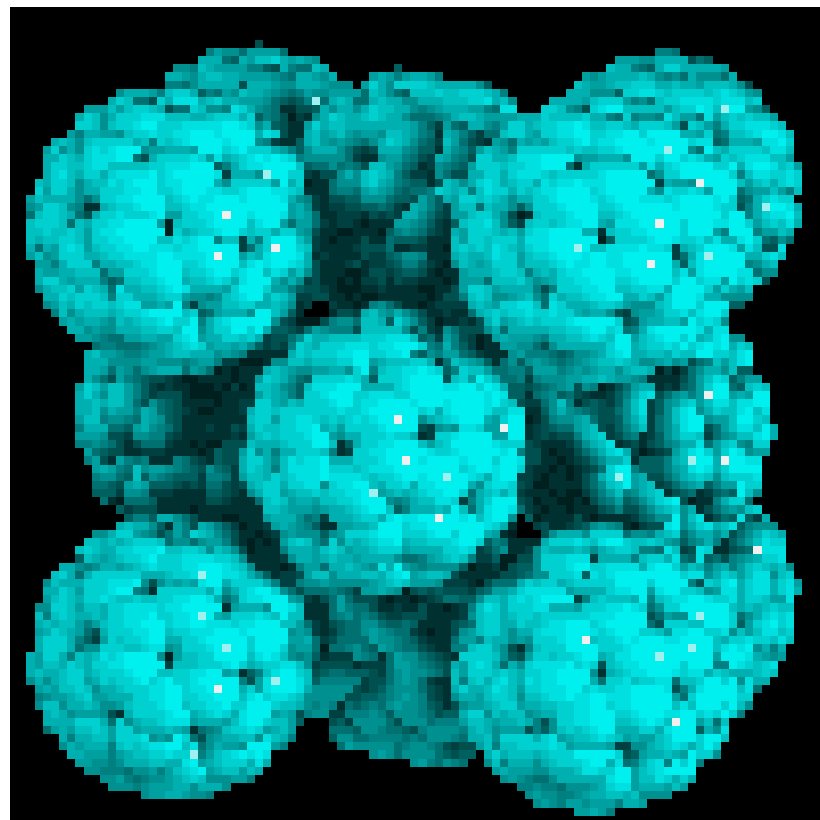
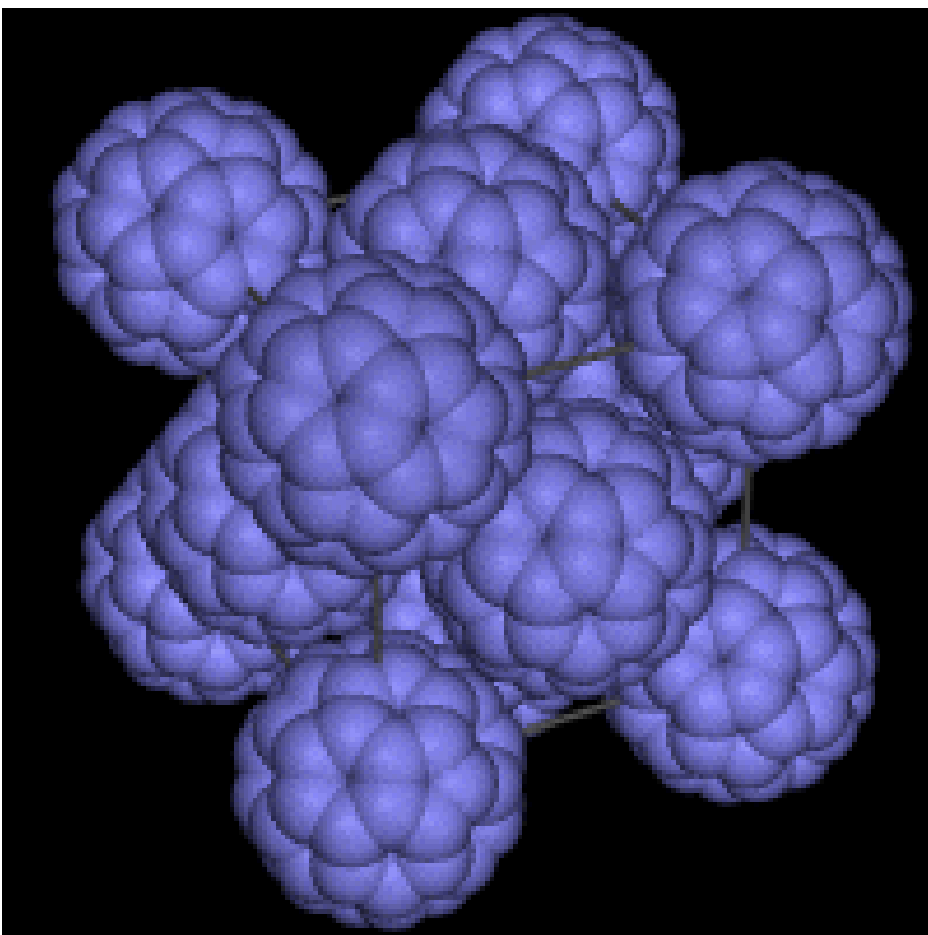




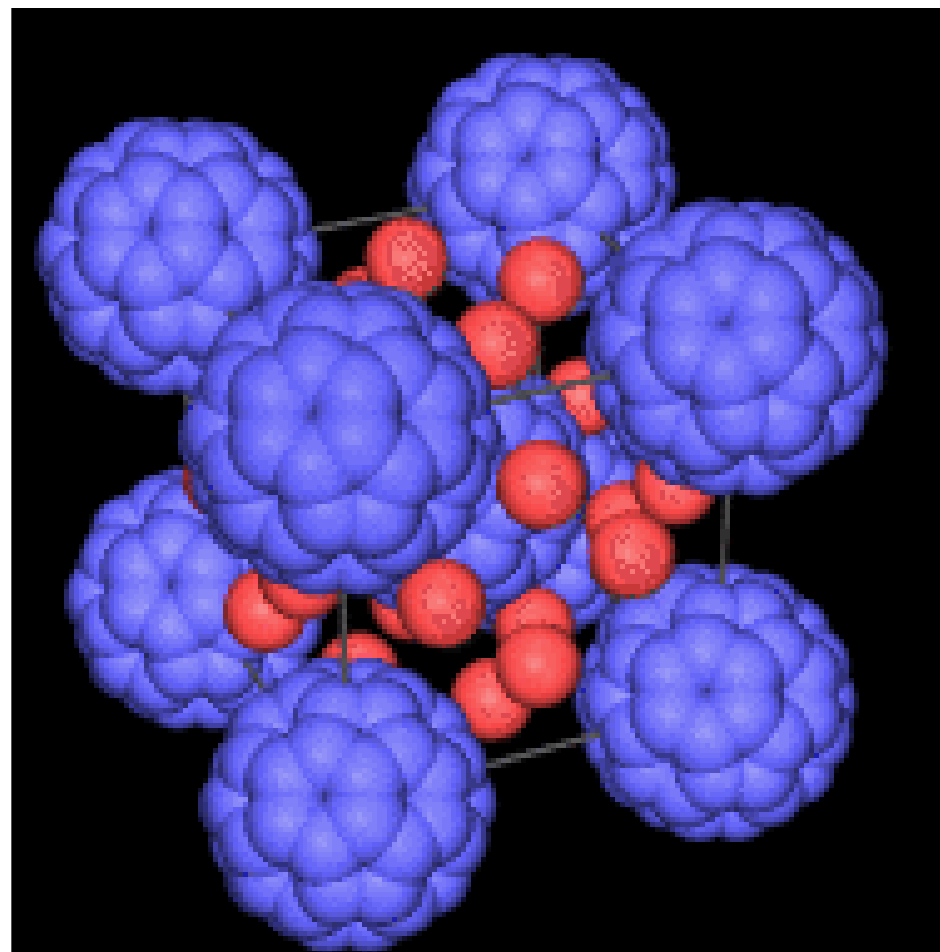
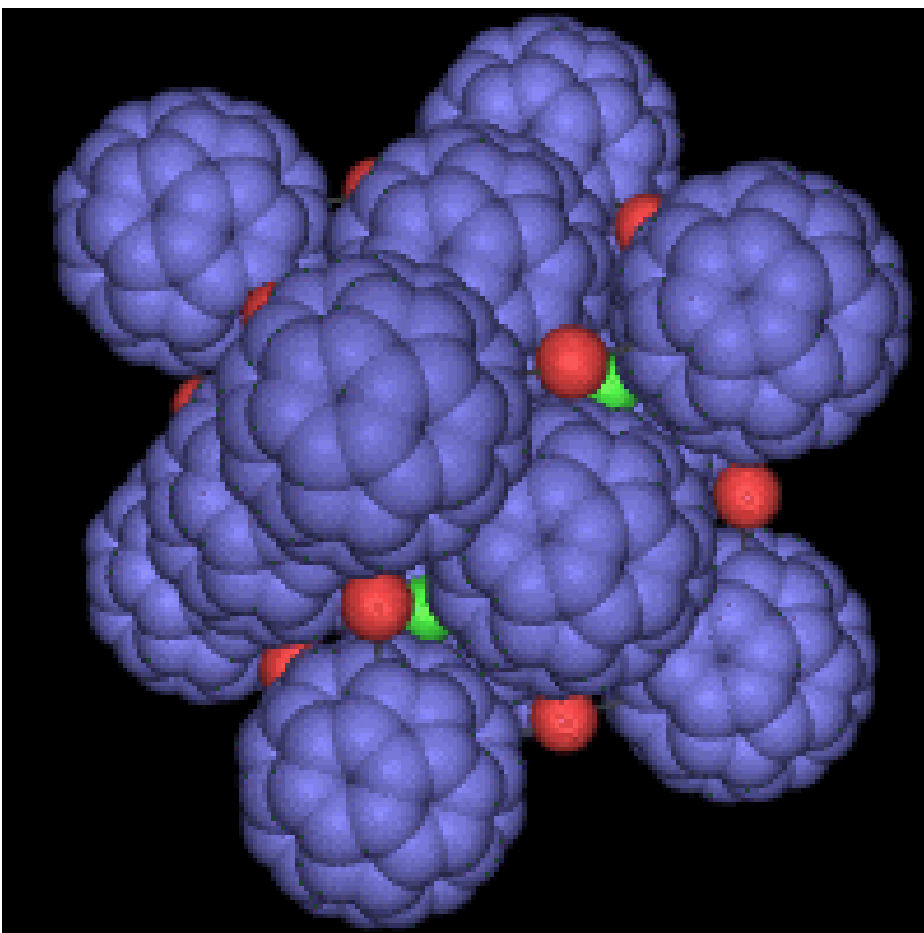
Roztwory w toluenie



C_{60} kryształy fcc



C_{60} kryształy złożone

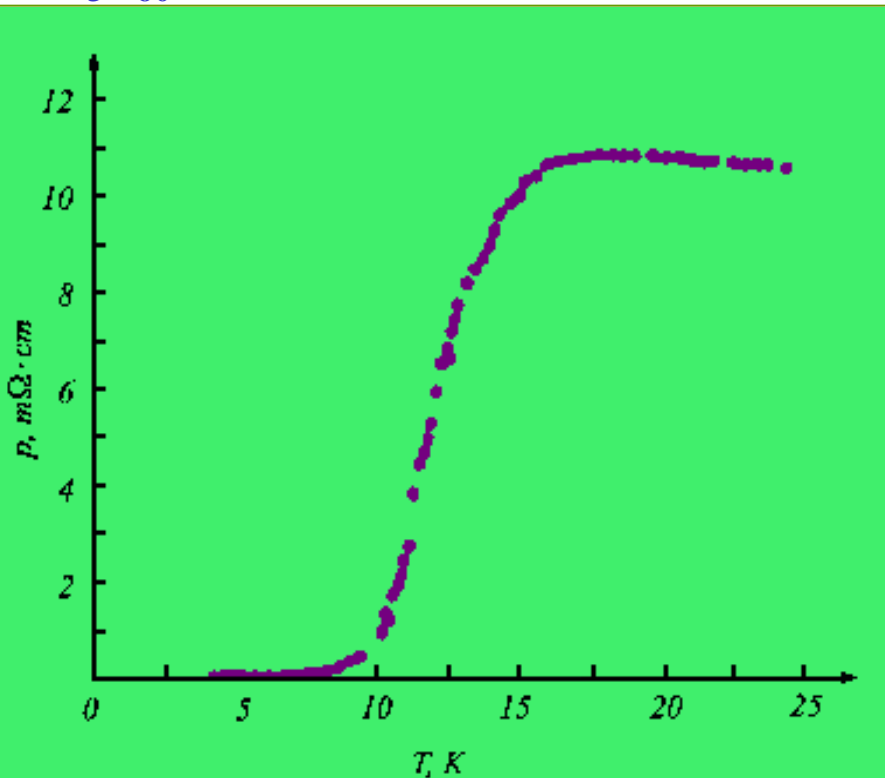


C_{60} kryształy złożone

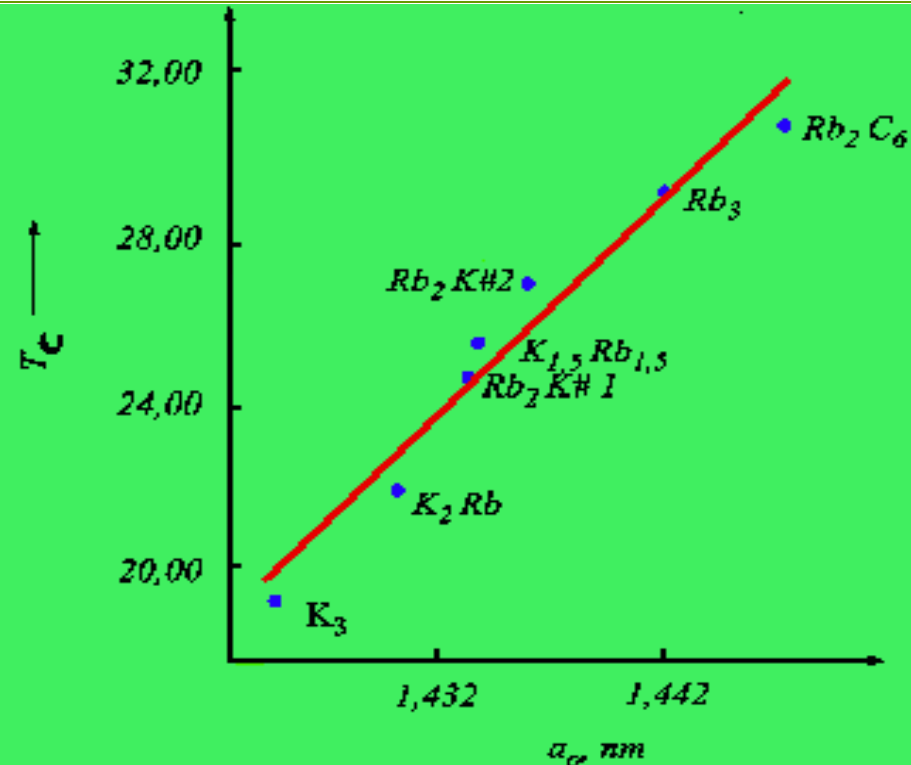
Nadprzewodnictwo K_3C_{60}

X.D. Xiang, J.G. Hou, et al. Nature 361, 54, 1993

Zależność oporu właściwego
 K_3C_{60} od temperatury

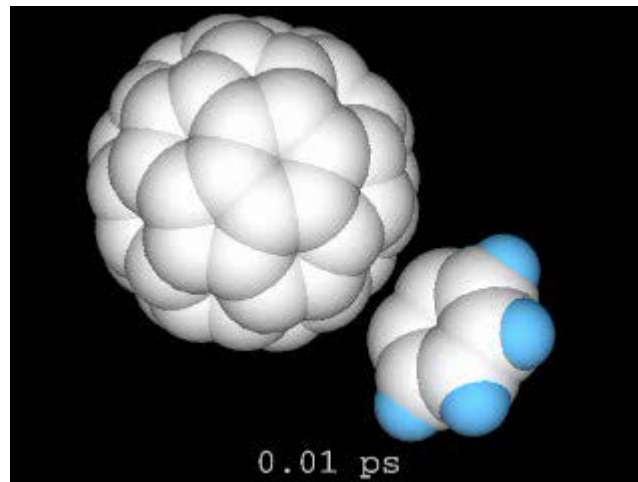
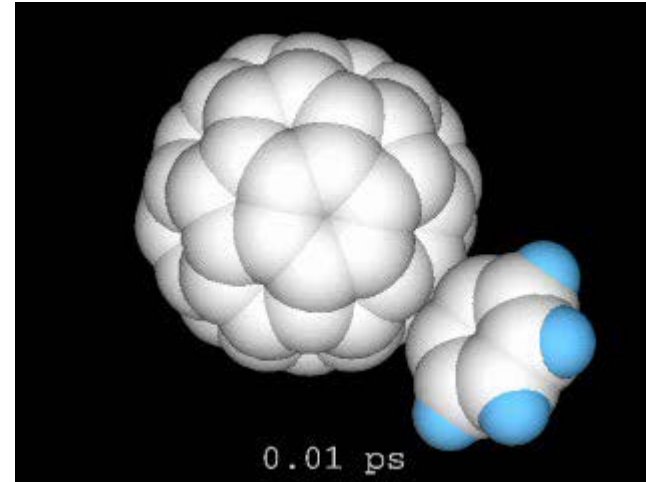
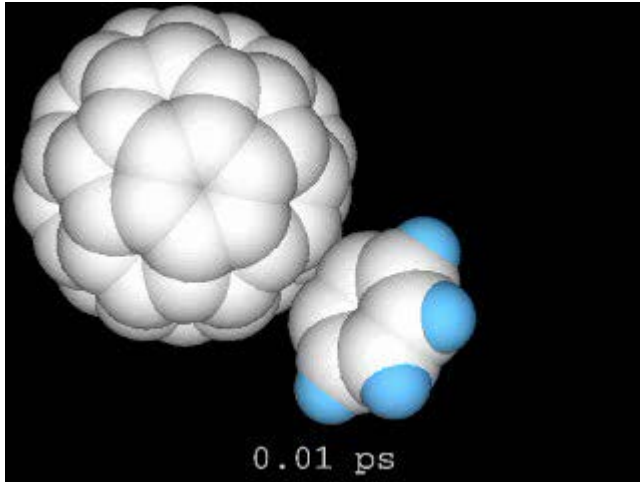


Zależność T_c od stałej sieci



Nanomaszyny

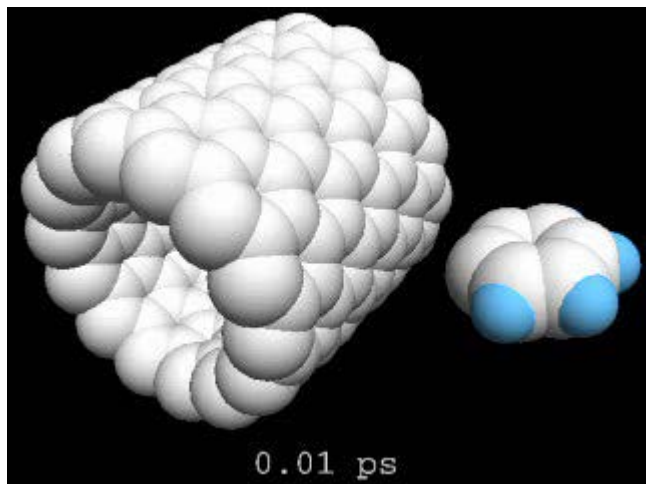
Benzen + C₆₀



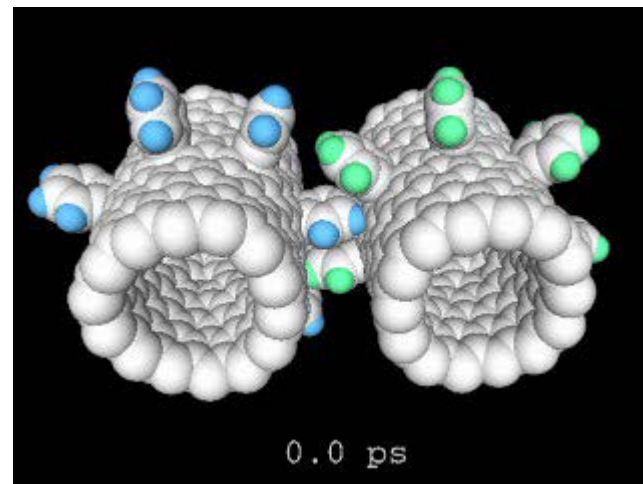
W sam raz

Nanomaszyny

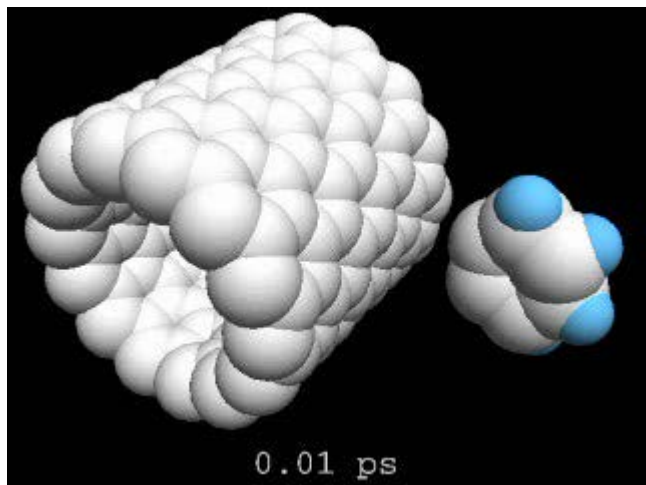
Benzen + CN



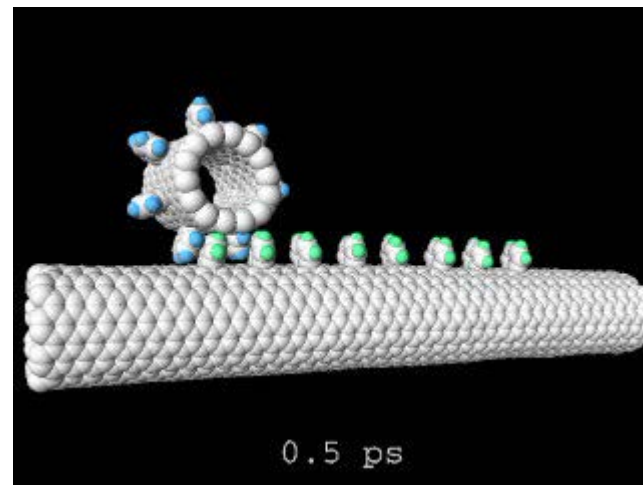
Za wolno



Gear Rotation in a Vacuum 200 rot/ns

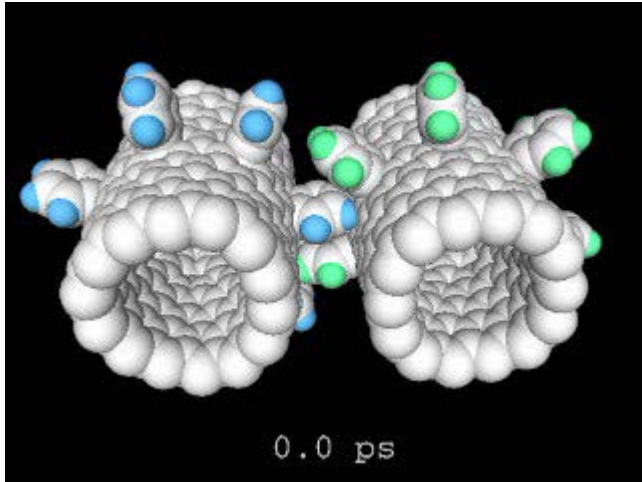


W sam raz

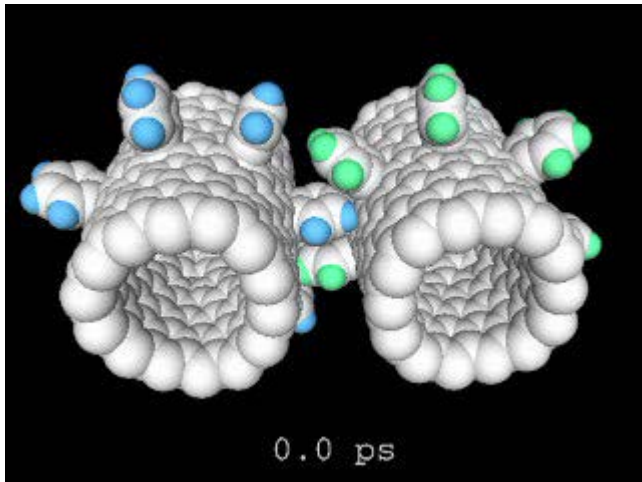


Powered Sharf

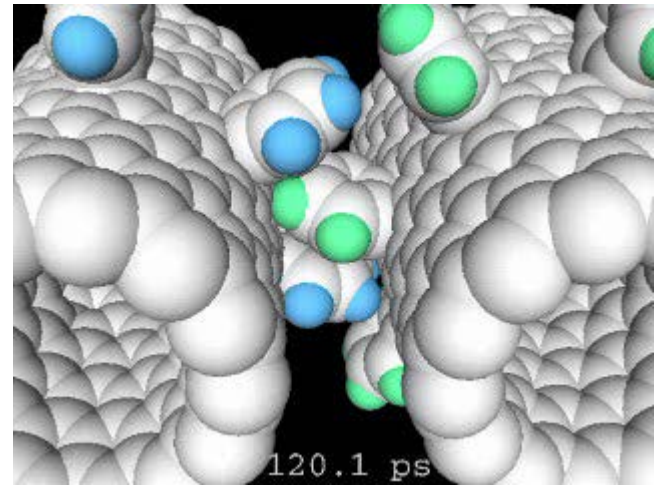
Nanomaszyny



Gear Rotation at RT 50/70/100 rot/ns



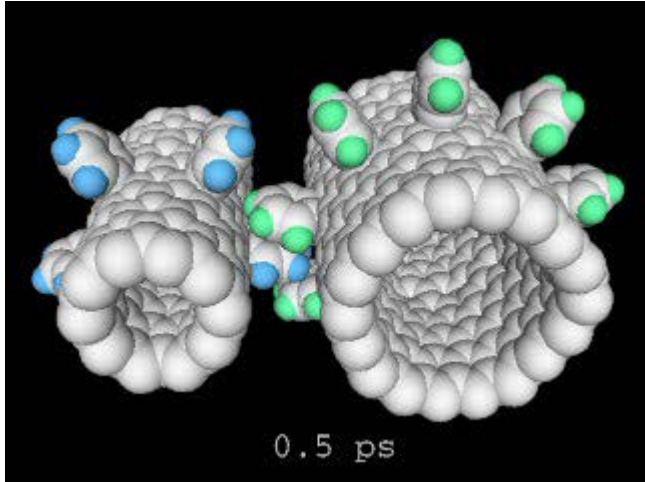
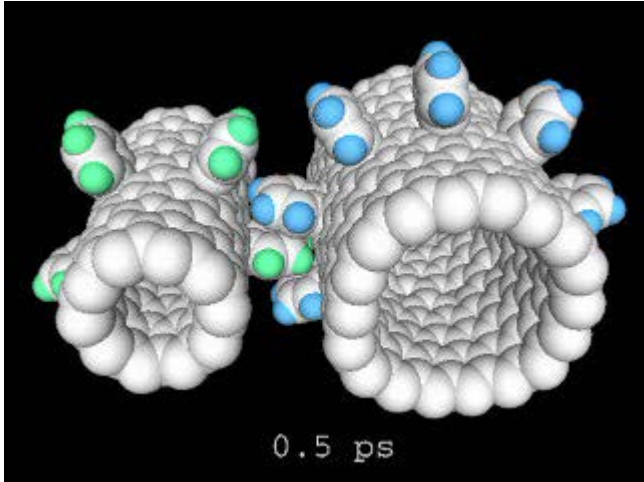
Gear Rotation at RT 50 rot/ns



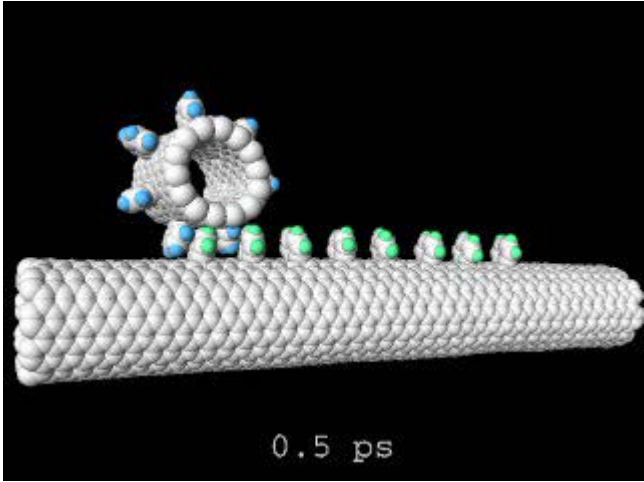
Too fast > 100 rot/ns

Nanomaszyny

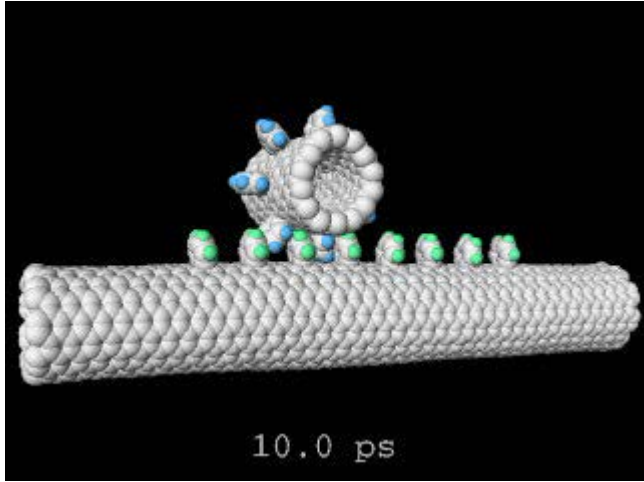
Large Gear Drives Small Gear



Gear and Shaft Operation



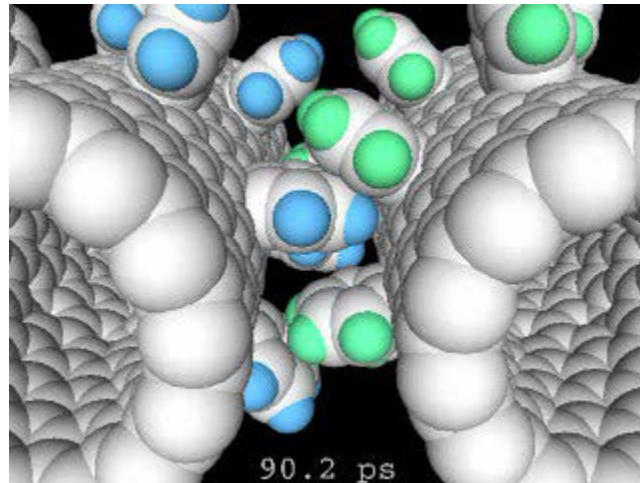
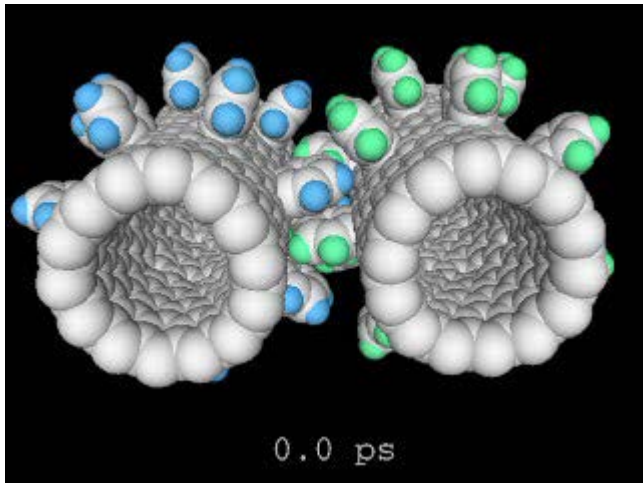
Powered Shaft



Powered Gear

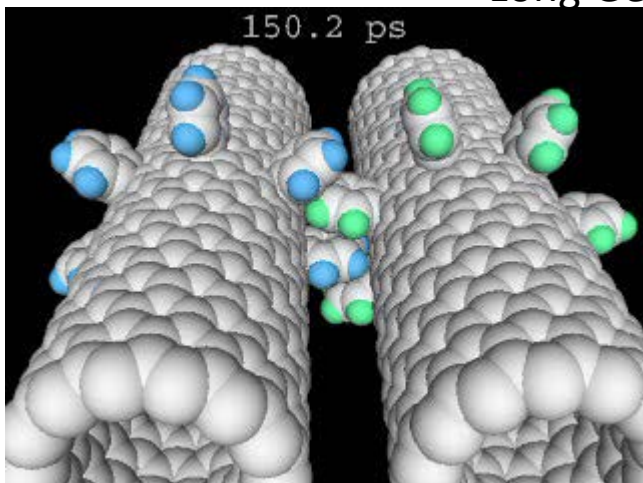
Nanomaszyny

Rotation of Gears with Two Off-line Rows of Teeth

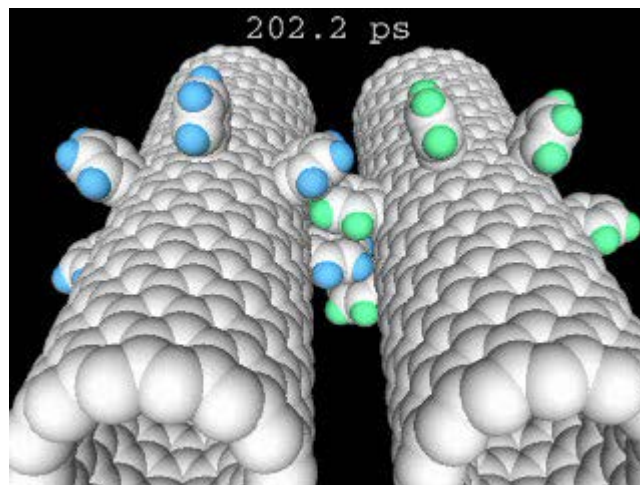


Zbyt szybko

Long Gear Rotation at Room Temperature



Startup



Rotating

Negatively Curved Graphitic Sheet Model of Amorphous Carbon

S. J. Townsend,^(a) T. J. Lenosky,^(a) D. A. Muller,^(a) C. S. Nichols,^(b) and V. Elser^(a)

Cornell University, Ithaca, New York 14853

(Received 9 April 1992)

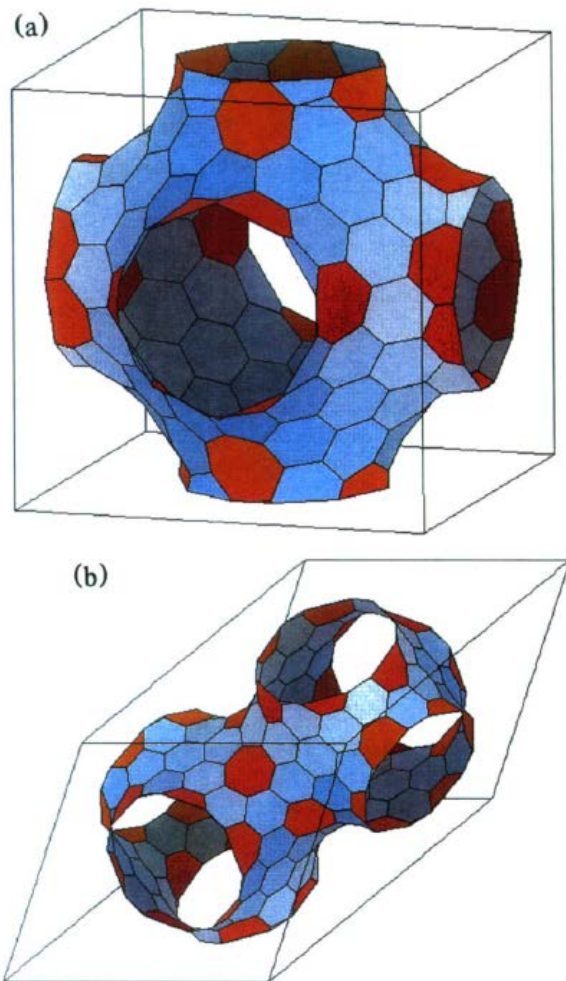


FIG. 1. Views of two new crystalline schwarzites. Each has 216 carbon atoms per primitive unit cell with 80 six-membered rings (blue) and 24 seven-membered rings (orange). The structure in (a) lies on a *P* minimal surface in a cubic cell 15.7 Å on a side. The structure in (b) lies on a *D* minimal surface in an fcc cell whose cubic lattice constant is 24.6 Å.

„plumber’s nightmare”

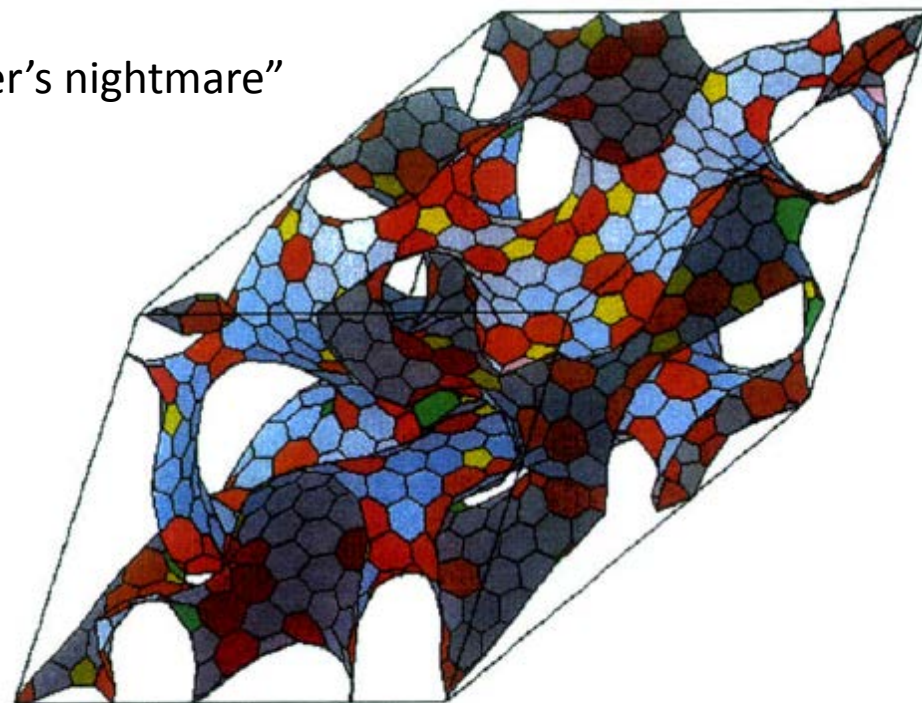


FIG. 2. View of a random schwarzite model on a surface of genus 12 per fcc supercell. The structure has 1248 carbons arranged into 38 five-membered rings (yellow), 394 six-membered rings (blue), 155 seven-membered rings (orange), 12 eight-membered rings (green), and 1 nine-sided ring (pink). Slower annealing produces a structure with many fewer five-membered rings. The cubic unit cell (4 times the volume of the fcc cell shown) is 42.9 Å on a side.

Ok,
Shu

Szwarcyty

IMAGE ANALYSIS OF A NEGATIVELY CURVED GRAPHITIC SHEET MODEL FOR AMORPHOUS CARBON

L. A. BURSILL AND LAURE N. BOURGEOIS

*School of Physics, The University of Melbourne, Parkville,
Vic. 3052 Australia*

Received 4 September 1995

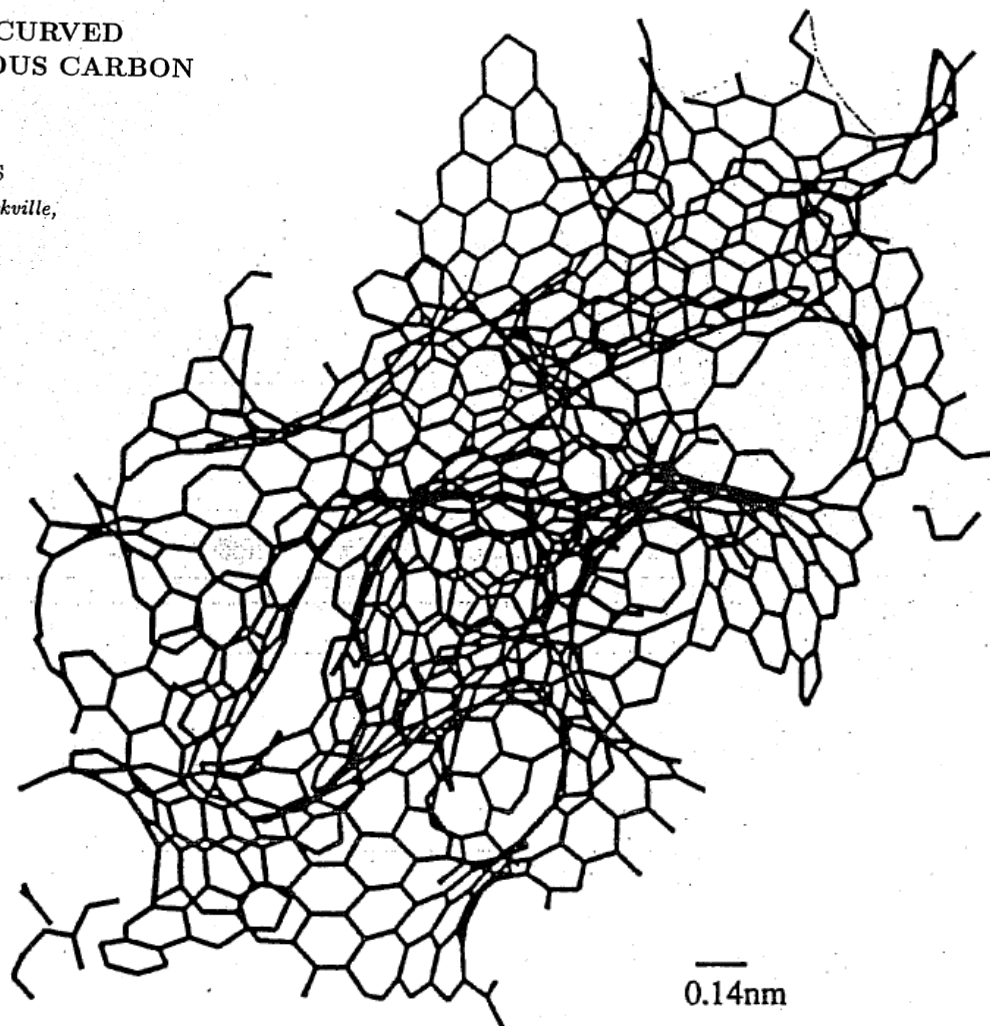


Fig. 2. Random schwartzite model of a surface of genus 12; the volume shown has the shape of a primitive f.c.c cell.

Magnetism in All-Carbon Nanostructures with Negative Gaussian Curvature

Noejung Park,^{1,2} Mina Yoon,³ Savas Berber,³ Jisoon Ihm,^{4,2} Eiji Osawa,⁵ and David Tománek^{3,*}

¹Research Organization for Information Science and Technology, 2-2-54 Naka-Meguro, Meguro-ku, Tokyo 153-0061, Japan

²Center for Nanotube and Nanostructured Composites, Sungkyunkwan University, Suwon, 440-746, Korea

³Department of Physics and Astronomy, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824-2320, USA

⁴School of Physics, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

⁵NanoCarbon Research Institute Limited, Chosei-mura, Chosei-gun, Chiba 2994395, Japan

(Received 8 July 2003; published 5 December 2003)

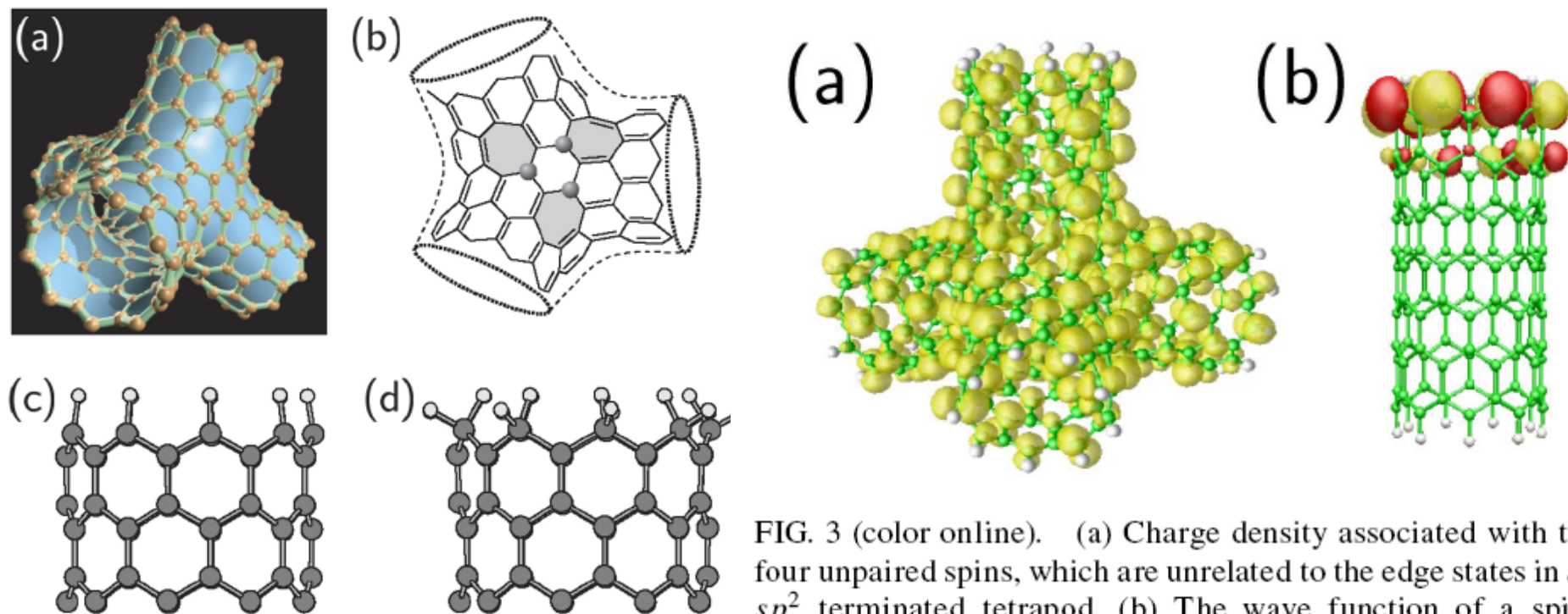


FIG. 3 (color online). (a) Charge density associated with the four unpaired spins, which are unrelated to the edge states in an sp^2 terminated tetrapod. (b) The wave function of a spin-polarized edge state in an sp^2 terminated (9, 0) nanotube. We use color shading to represent the phase of the wave function.

Cząsteczki

Cząsteczka benzenu

Wiązania σ (sp^2) są „zlokalizowane” i tworzą sztywny szkielet, natomiast elektrony tworzące wiązania π są zdelokalizowane.

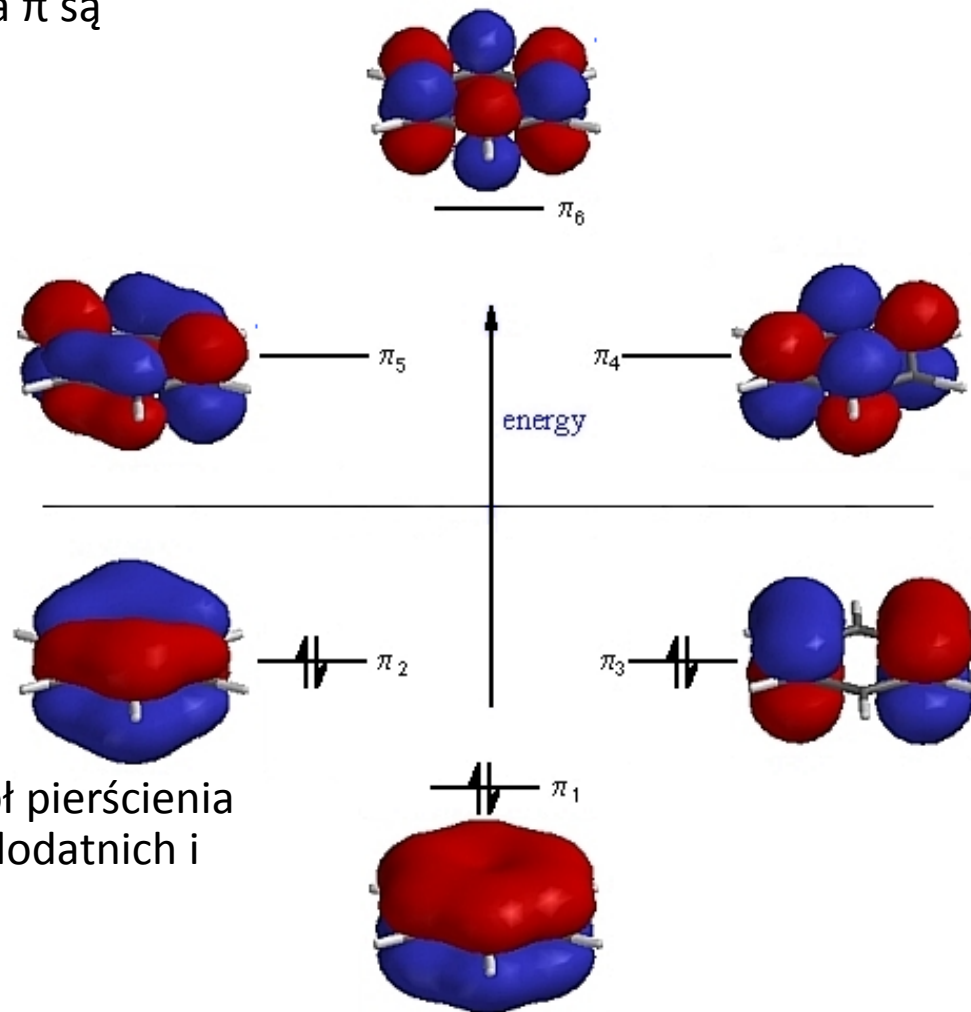
$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{(2\pi i/6)kn} p_{z,n}$$

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos(2\pi k / 6)$$
$$k = 0, \pm 1, \pm 2, 3$$

Funkcje falowe tej postaci pokazują, że sześć orbitali atomowych $2p_z$ daje równoprawny wkład do wszystkich orbitali molekularnych.

Funkcje te odpowiadają falam biegnącym wokół pierścienia atomów węgla, w przeciwnych kierunkach dla dodatnich i ujemnych wartości k

Benzen



Cząsteczki

Cząsteczki polimerów

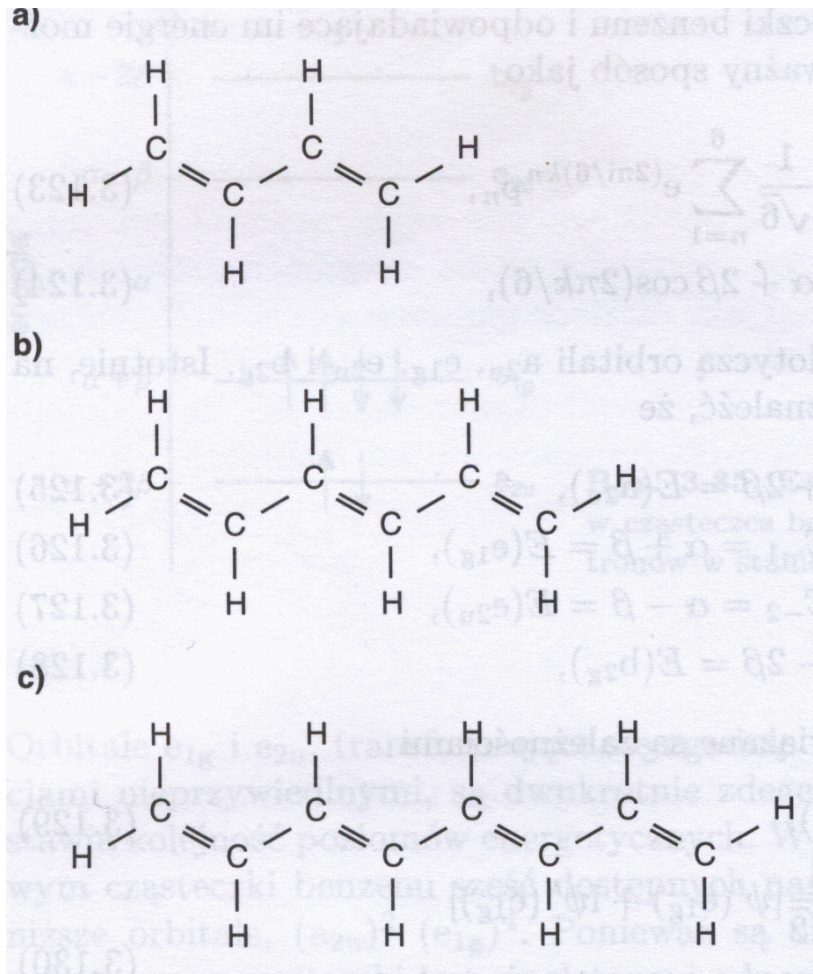
Wiązania σ (sp^2) są „zlokalizowane” i tworzą sztywny szkielet, natomiast elektrony tworzące wiązania π są zdelokalizowane.

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{(2\pi i / N)kn} p_{z,n}$$

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos(2\pi k / N)$$

W polimerach sekwencje $-C=C-C=C-C=C\dots$ to także wiązania rezonansowe – elektrony są zdelokalizowane.

Polimery

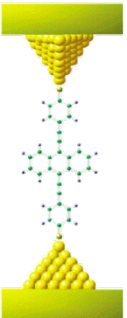
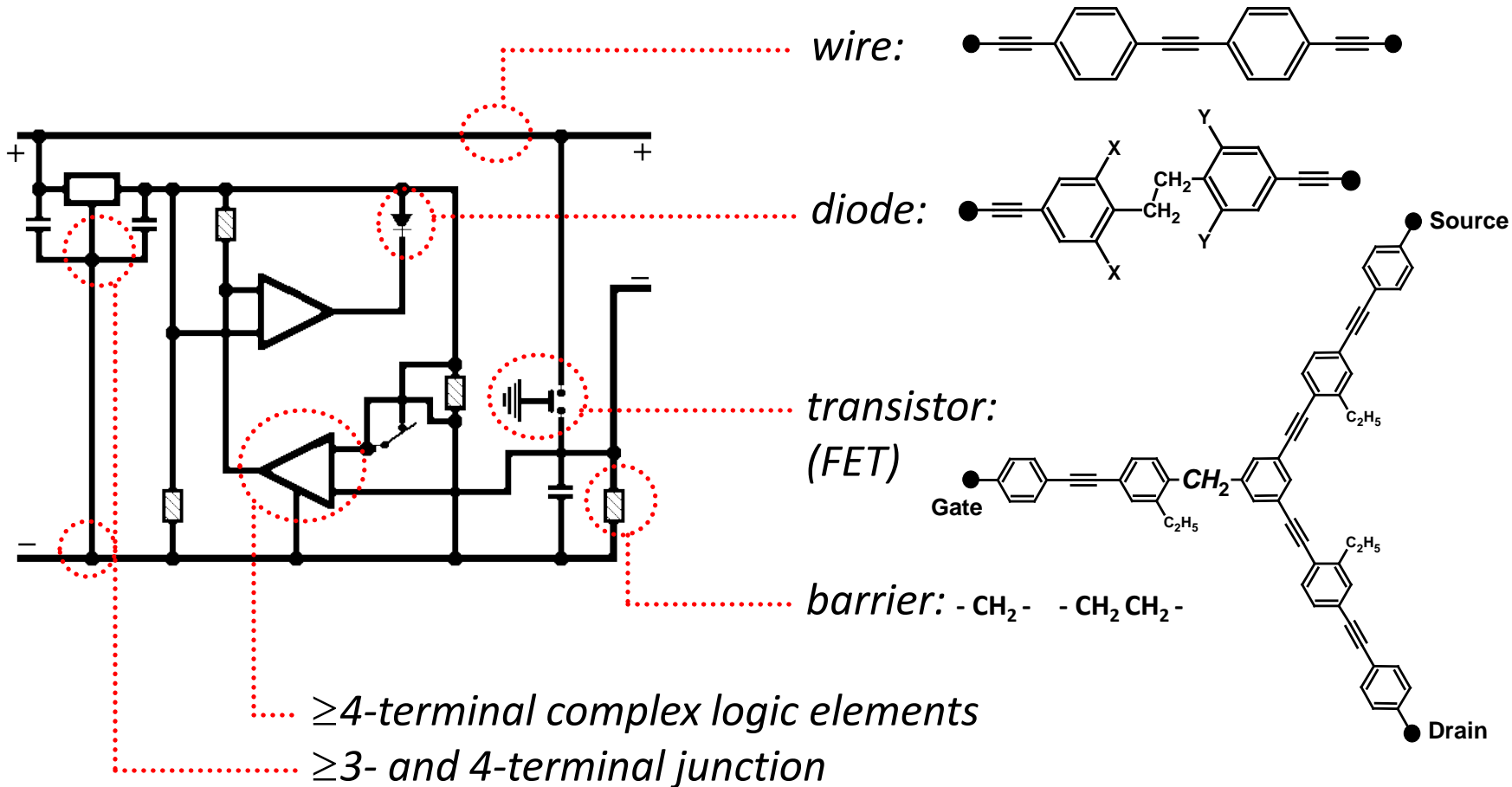


State-of-the-Art: Electronic Circuits

Kees Hummelen - University of Groningen

From macroscopic
copper ($\sim 1 \mu\text{m}$)

to nanoscale electronics
organic molecules ($\sim 0.3\text{-}3 \text{ nm}$)



Nanoprzetłaczalniki

Self-assembled monolayer organic field-effect transistors

Jan Hendrik Schön, Hong Meng & Zhenan Bao

Bell Laboratories, Lucent Technologies, Mountain Avenue, Murray Hill, New Jersey 07974, USA

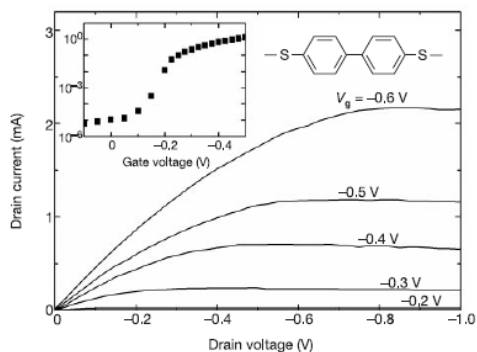


Figure 2 Transistor characteristics of a 4,4'-biphenyldithiol (molecule 2) SAMFET at room temperature. The inset shows the transfer characteristics, that is, drain current at $V_d = -1$ V as a function of V_g .

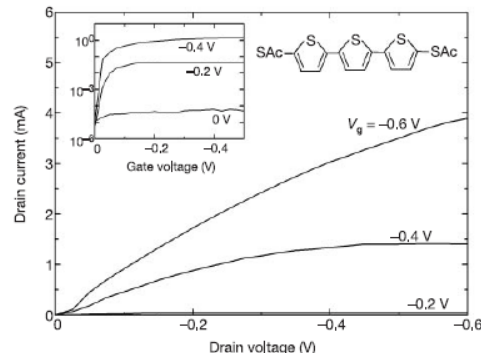


Figure 3 Transistor characteristics of molecule 6 SAMFET at room temperature. The inset shows the characteristics on a logarithmic scale. For $V_d = 0$ V, more or less linear and symmetric I - V characteristics are observed.

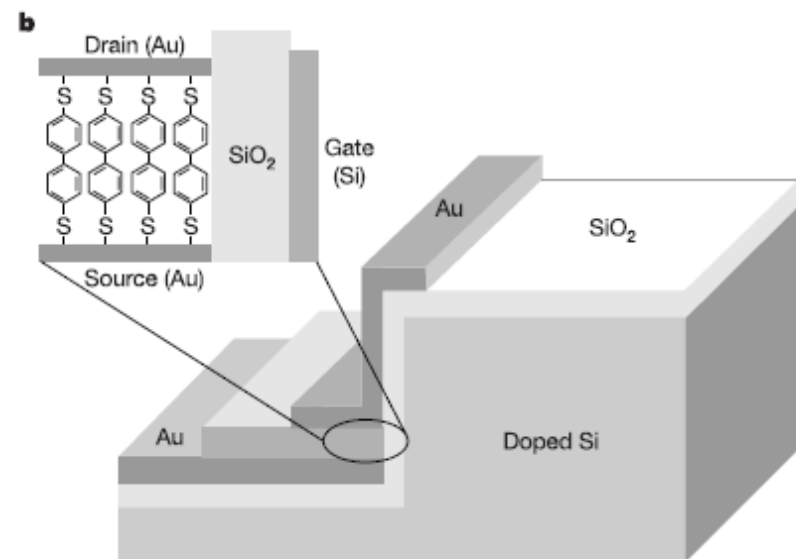
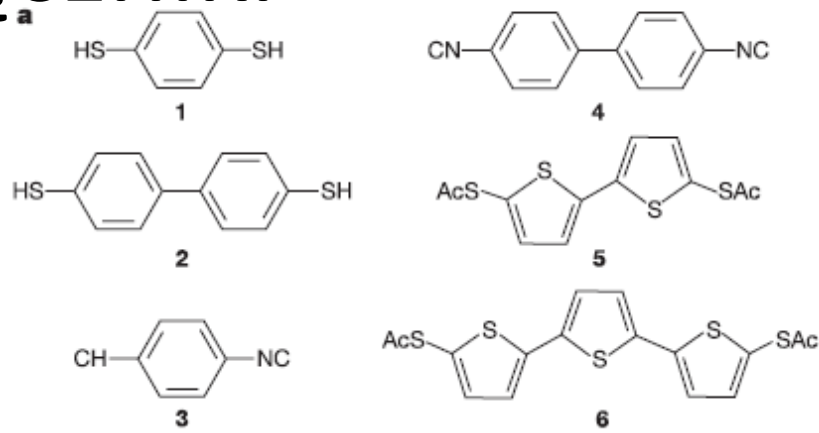


Figure 1 Structure of the investigated molecules and transistors. **a**, Molecular structure of the investigated materials; **b**, SAMFET structure: a highly doped Si-substrate is used as the gate electrode, a thermally grown SiO_2 layer acts as gate insulator, the gold source electrode is deposited by thermal evaporation, the active semiconducting material is a self-assembled monolayer (SAM) of one of the six molecules (1–6), and the drain contact is defined by shallow-angle shadow evaporation of gold. The active region of the device is magnified.

Nanoprzetłaczalniki

REPORT OF THE INVESTIGATION COMMITTEE ON THE POSSIBILITY OF SCIENTIFIC MISCONDUCT IN THE WORK OF HENDRIK SCHÖN AND COAUTHORS

http://www.lucent.com/news_events/pdf/researchreview.pdf

September 2002

Self-assembled monolayer organic field-effect transistors

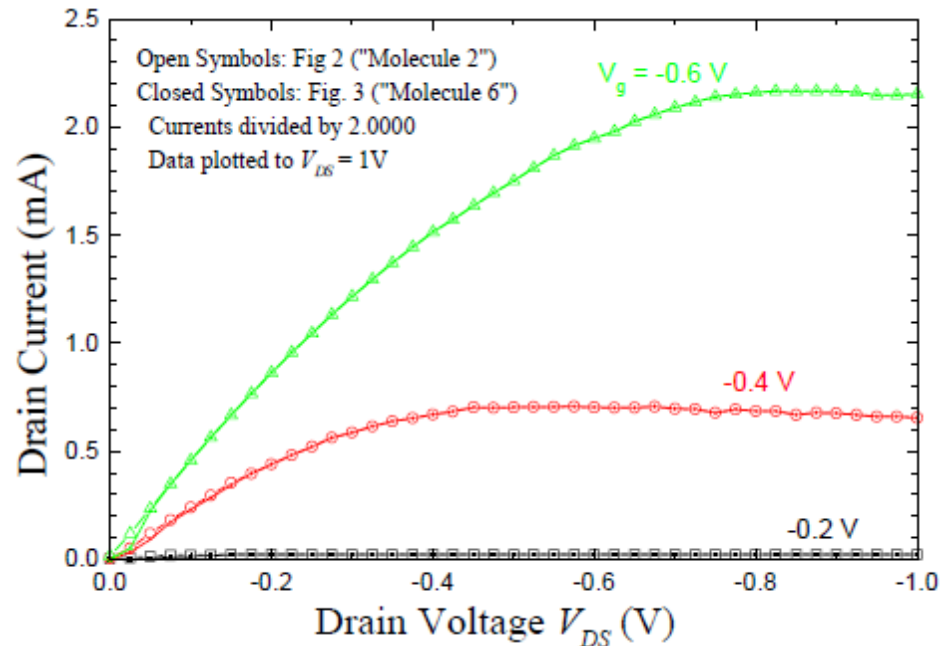
Jan Hendrik Schön, Hong Meng & Zhenan Bao

Nature 413, 713–716 (2001); correction *Nature* 414, 470 (2001).

This manuscript was, in part, the subject of an independent investigation¹ conducted at the behest of Bell Laboratories, Lucent Technologies. The independent committee reviewed concerns related to the validity of data associated with the device measurements described in the paper. As a result of the committee's findings, we are issuing a retraction of the paper. We note nevertheless that this paper may also contain some legitimate ideas and contributions. □

1. Beasley, M. R., Datta, S., Kogelnik, H., Kroemer, H. & Monroe, D. Report of the Investigation Committee on the Possibility of Scientific Misconduct in the Work of Hendrik Schön and Coauthors. (<http://publish.aps.org/reports/>) (doi:10.1103/aps.reports.lucent) (Lucent Technologies/American Physical Society, September 2002).

Figure 3. Original plotting data from Figure 1 and Figure 2 (extracted from an electronic draft), replotted to illustrate that the data present in both are exactly the same, after dividing the latter by 2. All but a few of the solid symbols are within the open symbols, and agree with each other to five significant figures, although they represent distinct data sets.

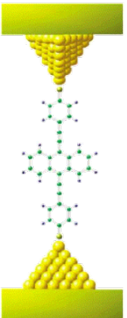
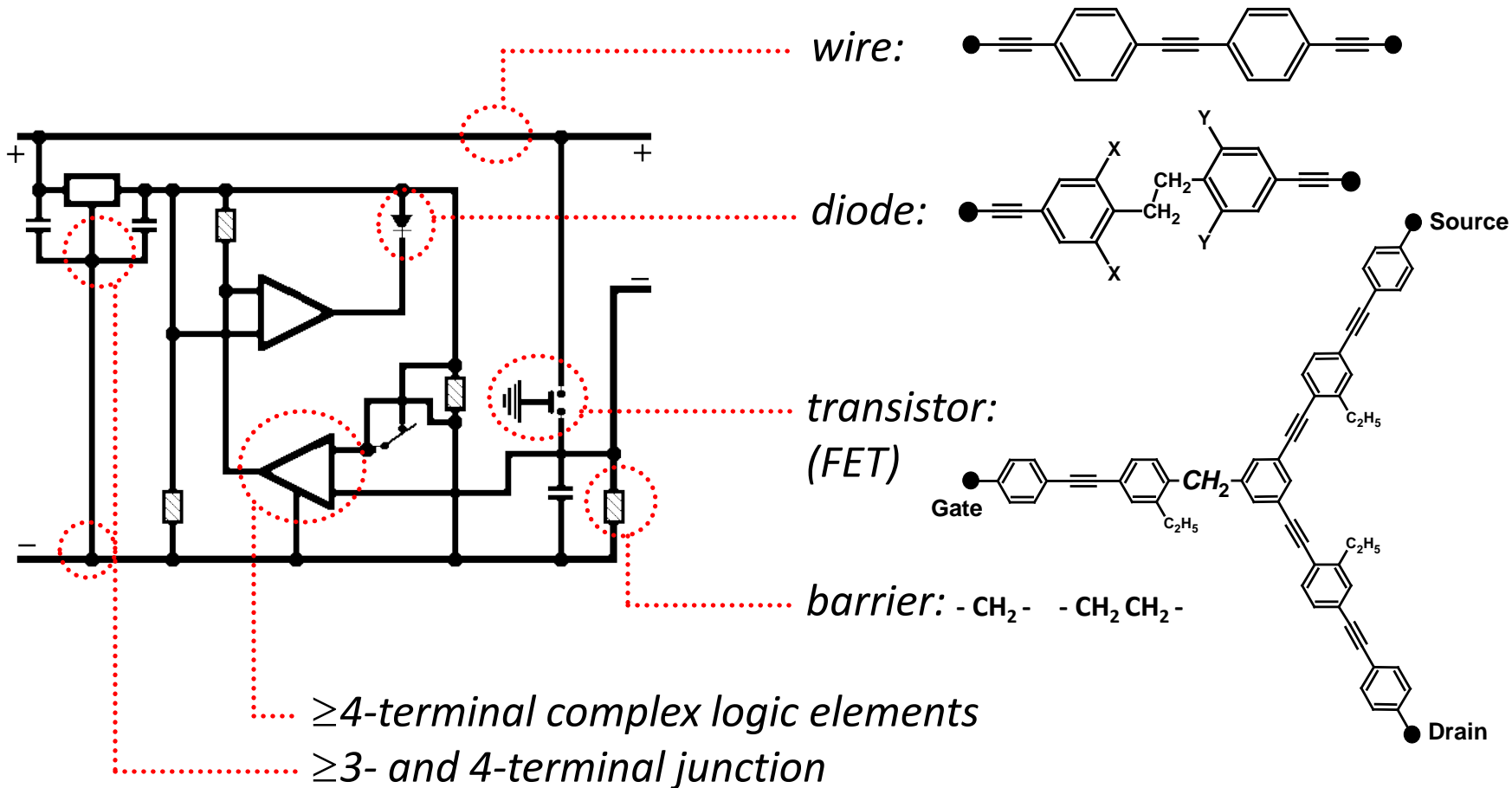


State-of-the-Art: Electronic Circuits

Kees Hummelen - University of Groningen

From macroscopic
copper ($\sim 1 \mu\text{m}$)

to nanoscale electronics
organic molecules ($\sim 0.3\text{-}3 \text{ nm}$)



State-of-the-Art: Electronic Circuits

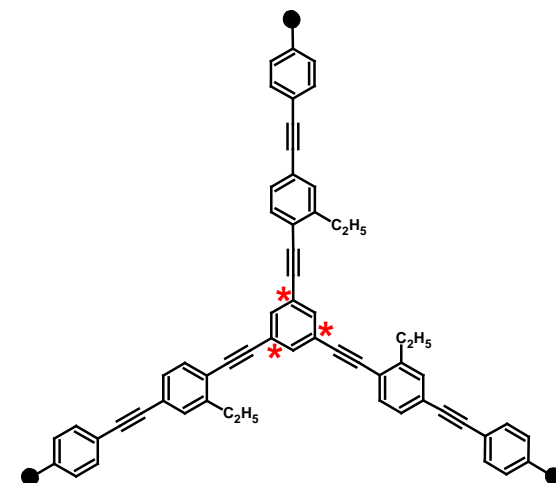
Kees Hummelen - University of Groningen

3-terminal junctions: 'T-junction' wires^[1]

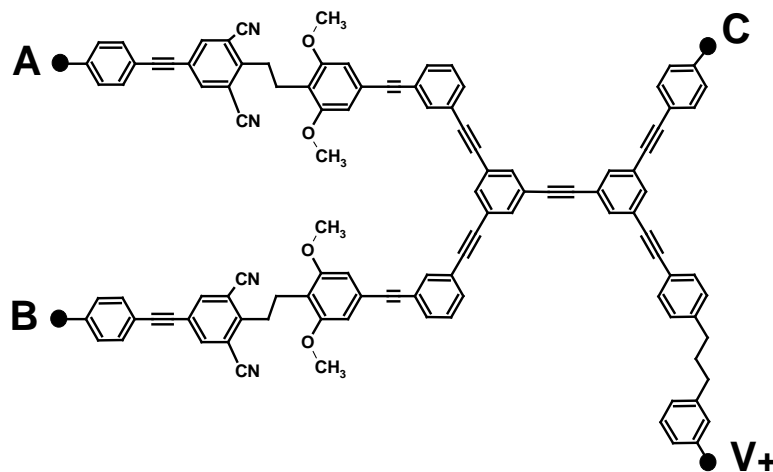
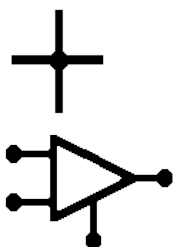


M.A. Ratner et. al.^[2]

"...failure to measure transport when built on meta-positions..."



≥4-terminal: junctions ... no examples
logic elements, AND-gate:

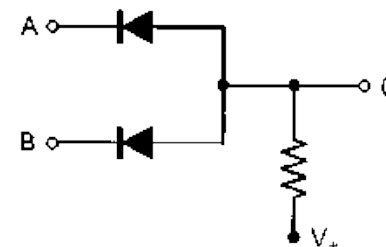


C. Joachim et. al.^[3]

"...molecules remain based on 3-branch molecules..."

AND circuit diagram

Ain	Bin	Cout
1	1	1
0	1	0
1	0	0
0	0	0



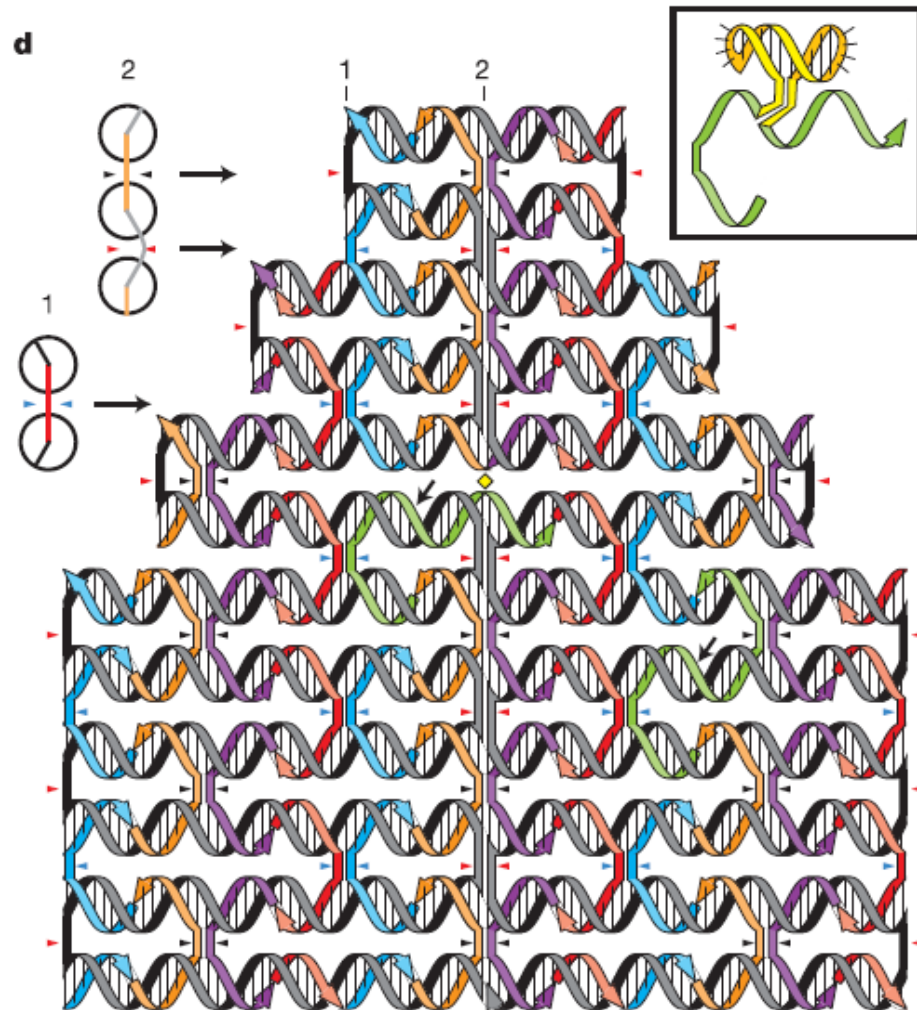
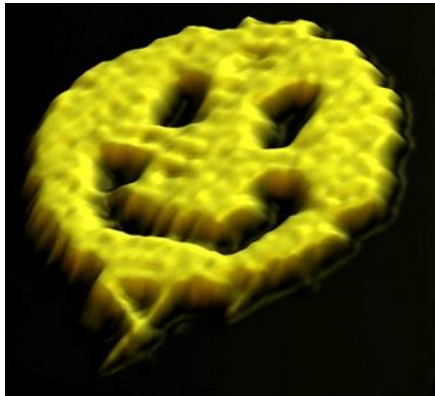
Nano i bio (DNA)

Vol 440|16 March 2006|doi:10.1038/nature04586

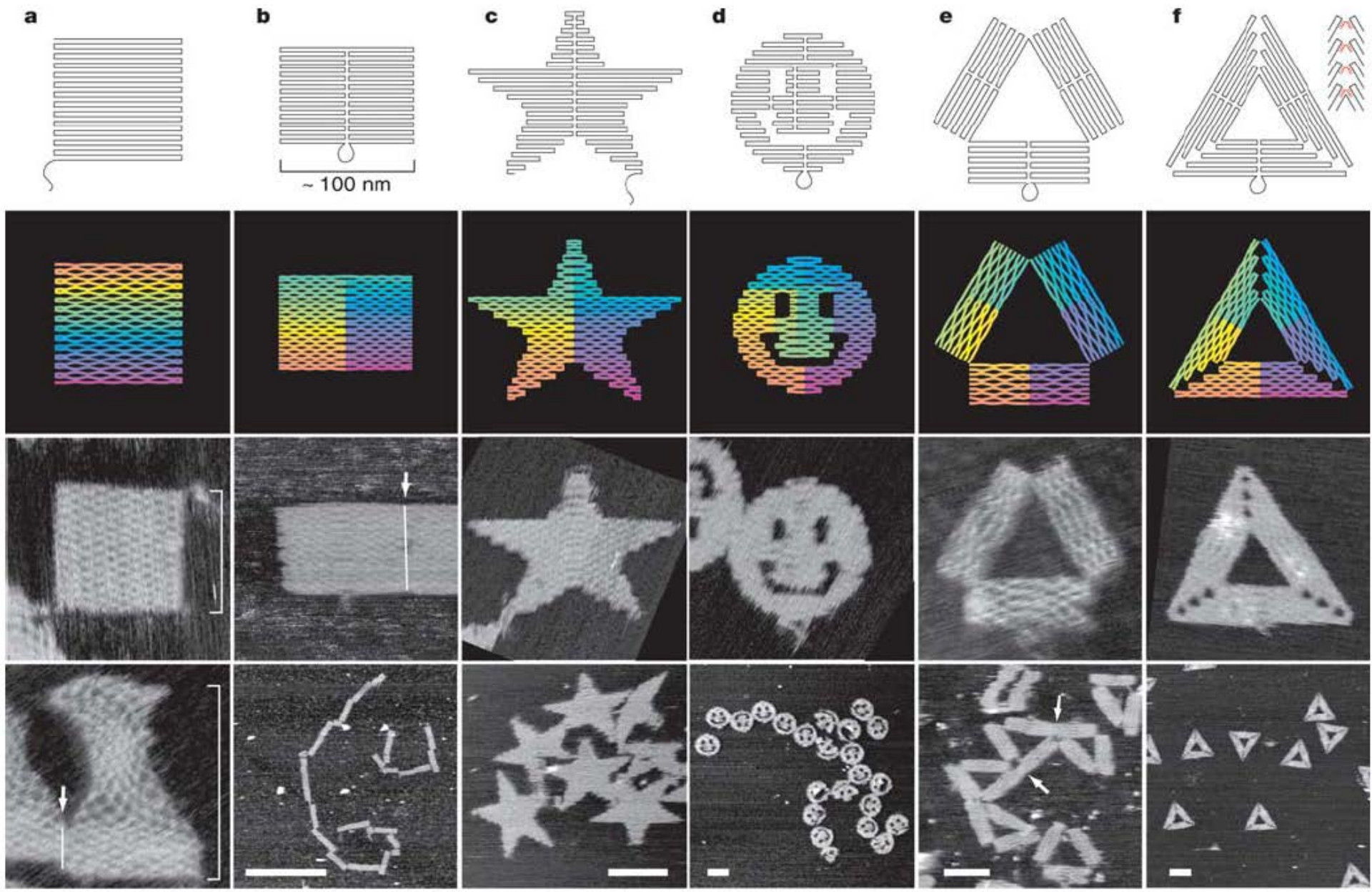
nature

Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns

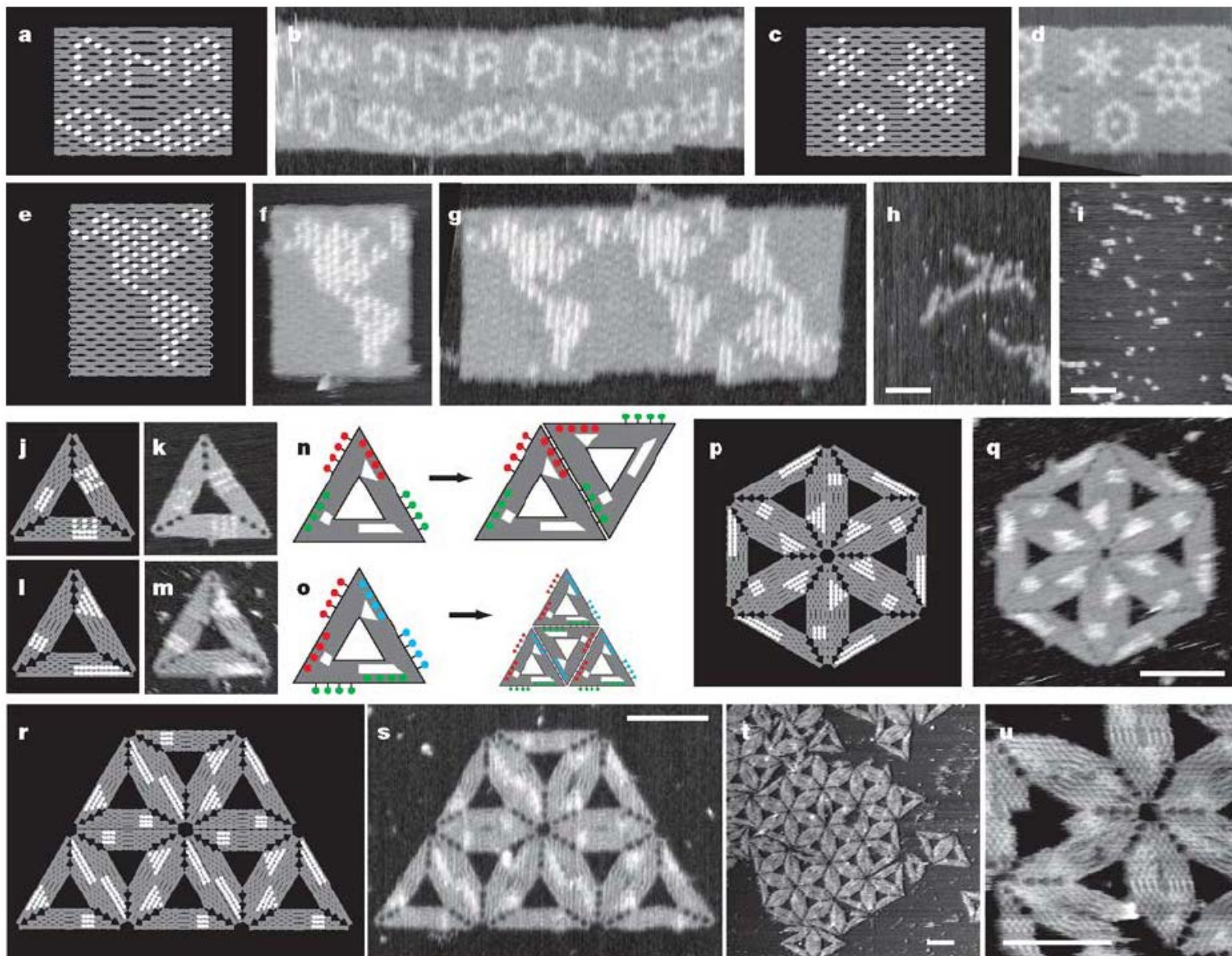
Paul W. K. Rothemund¹



Nano i bio (DNA)



Nano i bio (DNA)



Nano i bio (DNA)

nature
nanotechnology

LETTERS

PUBLISHED ONLINE: 16 AUGUST 2009 | DOI: 10.1038/NNANO.2009.220

Placement and orientation of individual DNA shapes on lithographically patterned surfaces

Ryan J. Kershner^{1†}, Luisa D. Bozano¹, Christine M. Micheel^{1†}, Albert M. Hung^{1†}, Ann R. Fornof^{1†}, Jennifer N. Cha^{1†}, Charles T. Rettner¹, Marco Bersani^{1†}, Jane Frommer¹, Paul W. K. Rothemund^{2*} and Gregory M. Wallraff^{1*}

¹IBM Almaden Research Center, San Jose, California 95120, USA,

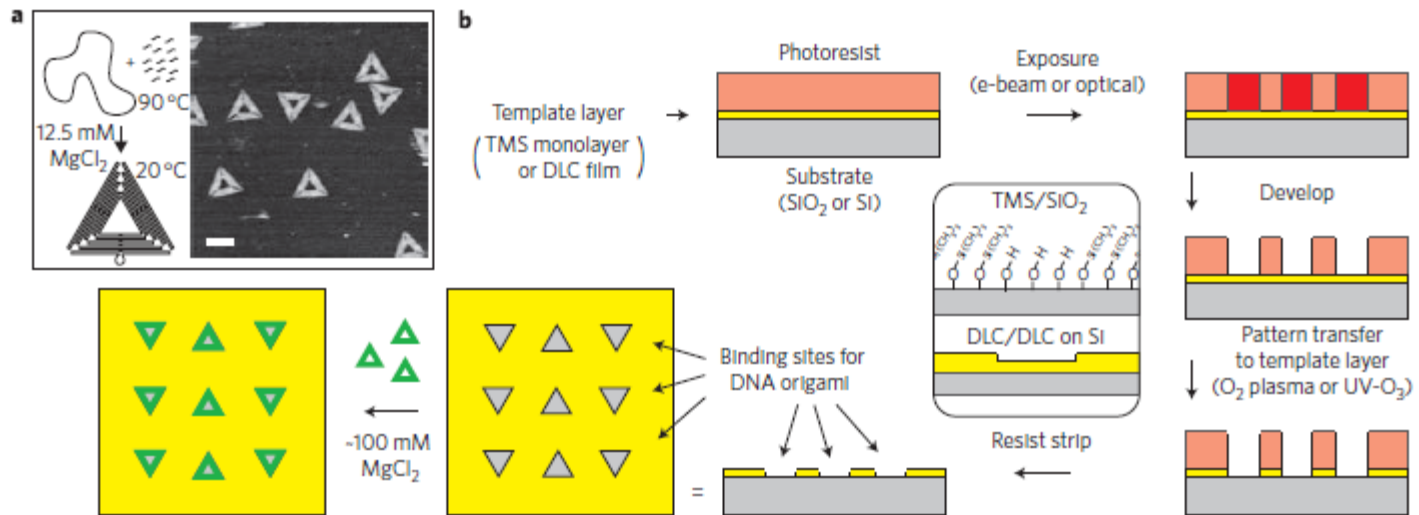


Figure 1 | The problem of random DNA nanostructure deposition and a lithographic scheme for addressing it. a, Synthetic scheme for DNA origami triangles (left) and atomic force microscopy height image (right) showing random deposition on mica. The triangles' edges are ~127 nm; scale bar, 100 nm. **b**, Fabrication of DNA origami binding sites. The inset highlights differentiation of the background and features (background/features) for the trimethylsilyl (TMS) monolayer and diamond-like carbon (DLC) films. Silanol groups occur in oxidized areas of the TMS monolayers. Features etched into the ~10-nm DLC template layer are 0.5-1.5 nm deep. No silicon is exposed; such surfaces have DLC features on a DLC background, and so we refer to them as 'DLC/DLC'.

Nano i bio (DNA)

nature
nanotechnology

LETTERS

PUBLISHED ONLINE: 16 AUGUST 2009 | DOI: 10.1038/NNANO.2009.220

Placement and orientation of individual DNA shapes on lithographically patterned surfaces

Ryan J. Kershner^{1†}, Luisa D. Bozano¹, Christine M. Micheel^{1†}, Albert M. Hung^{1†}, Ann R. Fornof^{1†}, Jennifer N. Cha^{1†}, Charles T. Rettner¹, Marco Bersani^{1†}, Jane Frommer¹, Paul W. K. Rothmund^{2*} and Gregory M. Wallraff^{1*}

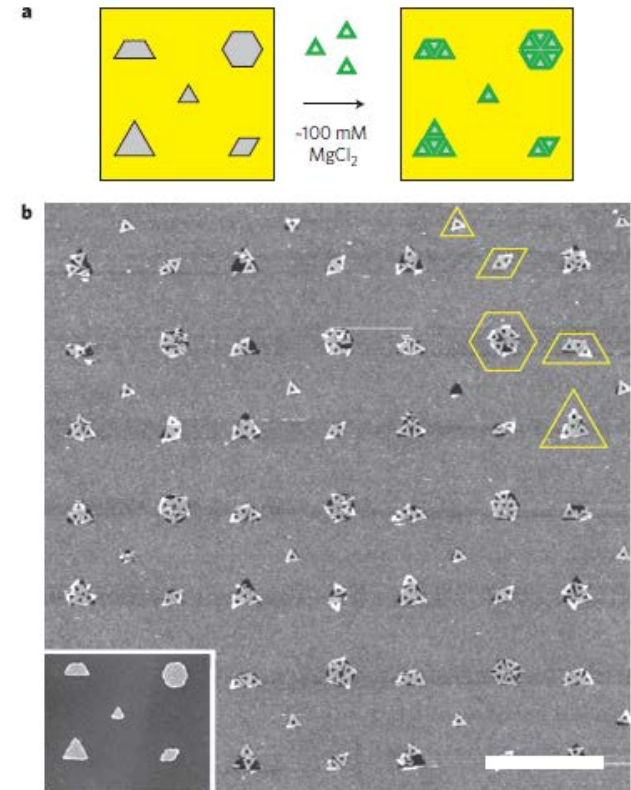
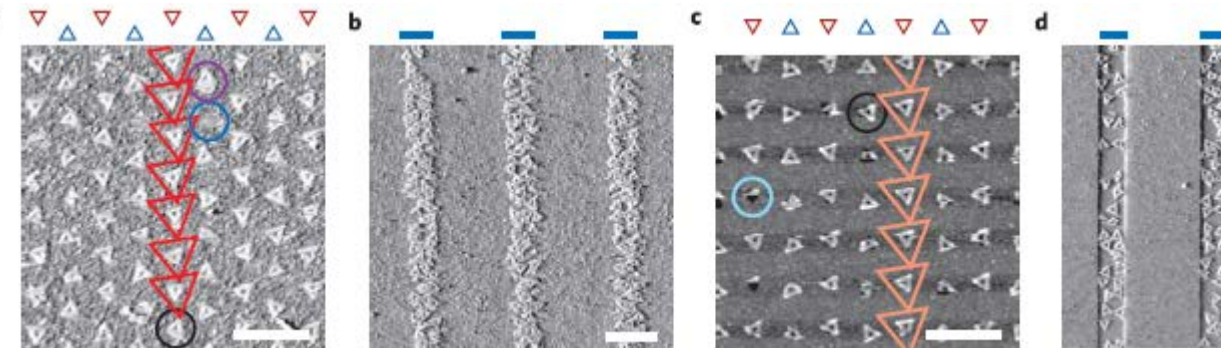
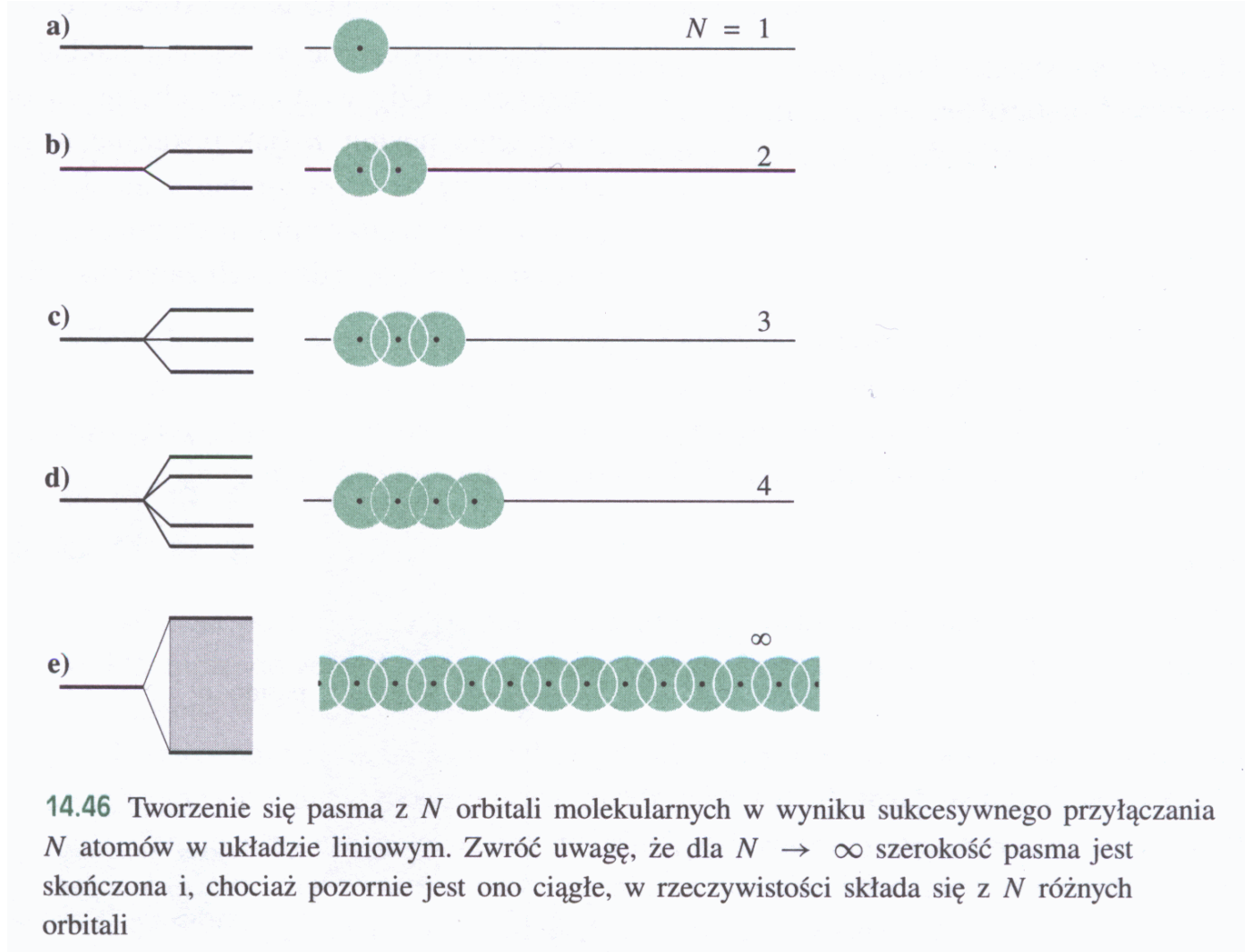


Figure 4 | Placement of triangles onto a variety of shapes.

a, Scheme showing how one, two, three, four or six DNA triangles are expected to bind sites with the shape of a unit triangle, rhombus, trapezoid, double-sized triangle and hexagon. **b**, AFM of results on DLC/DLC; unit triangle is ~ 120 nm. Yellow outlines highlight examples with well-oriented triangles. Inset: Scanning electron micrograph of Au/Cr islands on Si created by liftoff using a similar electron-beam pattern. These liftoff-generated patterns are used to calibrate the electron-beam dose (i) to optimize the sharpness of shapes and (ii) to ensure complete resist removal (if incomplete, islands do not adhere). Scale bar, $1 \mu\text{m}$.

¹IBM Almaden Research Center, San Jose, California 95120, USA, ²Department of Bioengineering, Computer Science, and Computation & Neural Systems, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA; [†]Present address: University of Wisconsin, Madison, Wisconsin 53706, USA (R.J.K.); The National Academies, Washington DC 20001, USA (C.M.M.); Department of Nanoengineering, University of California, San Diego, California 92093, USA (A.M.H., J.N.C.); Center for Nanoscience, Ludwig-Maximilians Universität, 80799 Munich, Germany (A.R.F.); Dipartimento di Fisica, Università di Padova, I-35131 Padova, Italy (M.B.). *e-mail: pwkr@dna.caltech.edu; gmwall@almaden.ibm.com

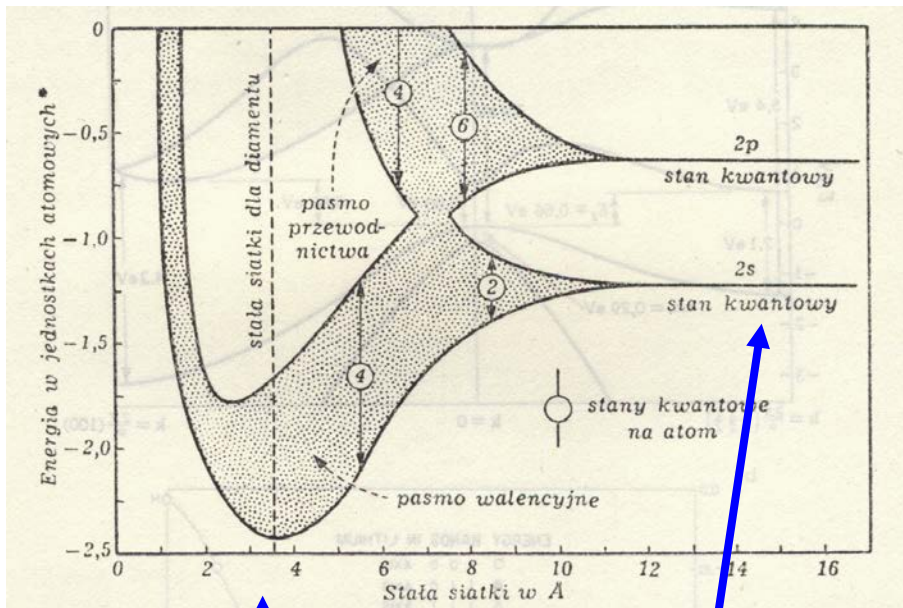
Od cząsteczki do ciała stałego



Czy dwa półprzewodniki dadzą cały przewodnik?

- Co to jest izolator, półprzewodnik, przewodnik?

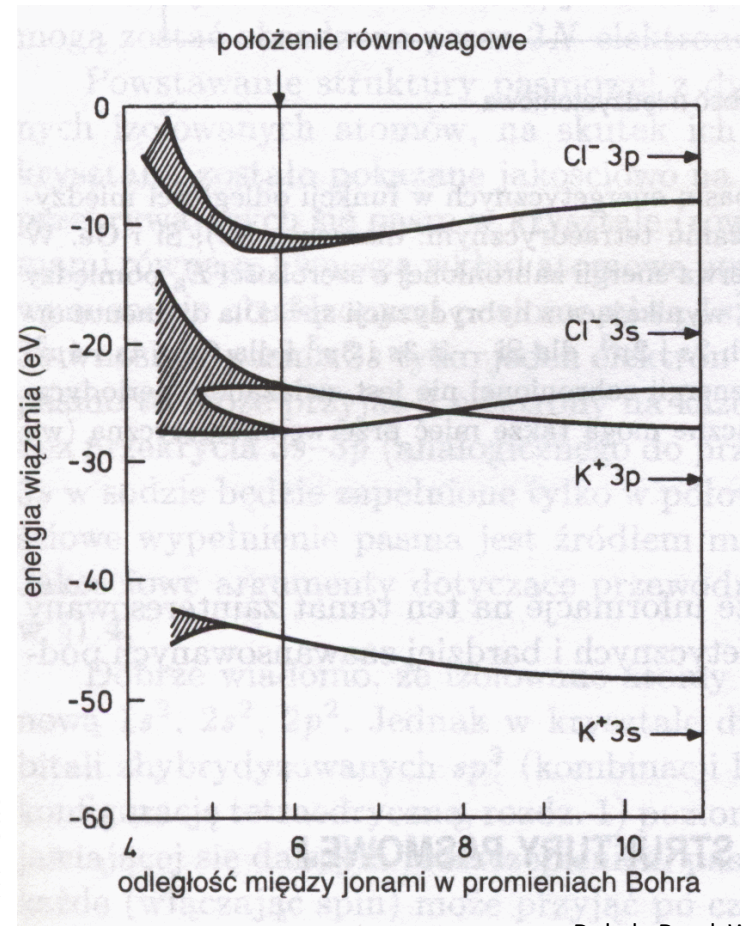
J. Ginter



Mała odległość między atomami
pasma

Duża odległość między atomami
poziomy

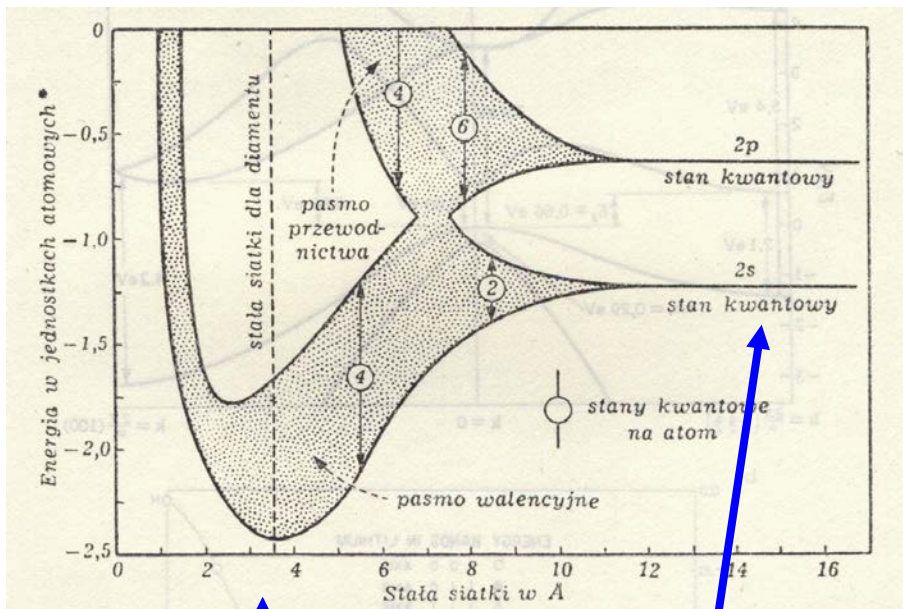
W. Ibach



Czy dwa półprzewodniki dadzą cały przewodnik?

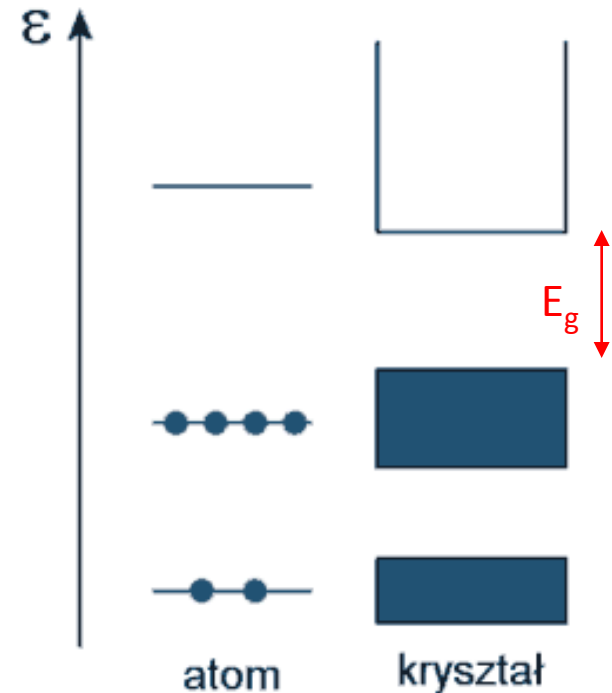
- Co to jest izolator, półprzewodnik, przewodnik?

J. Ginter



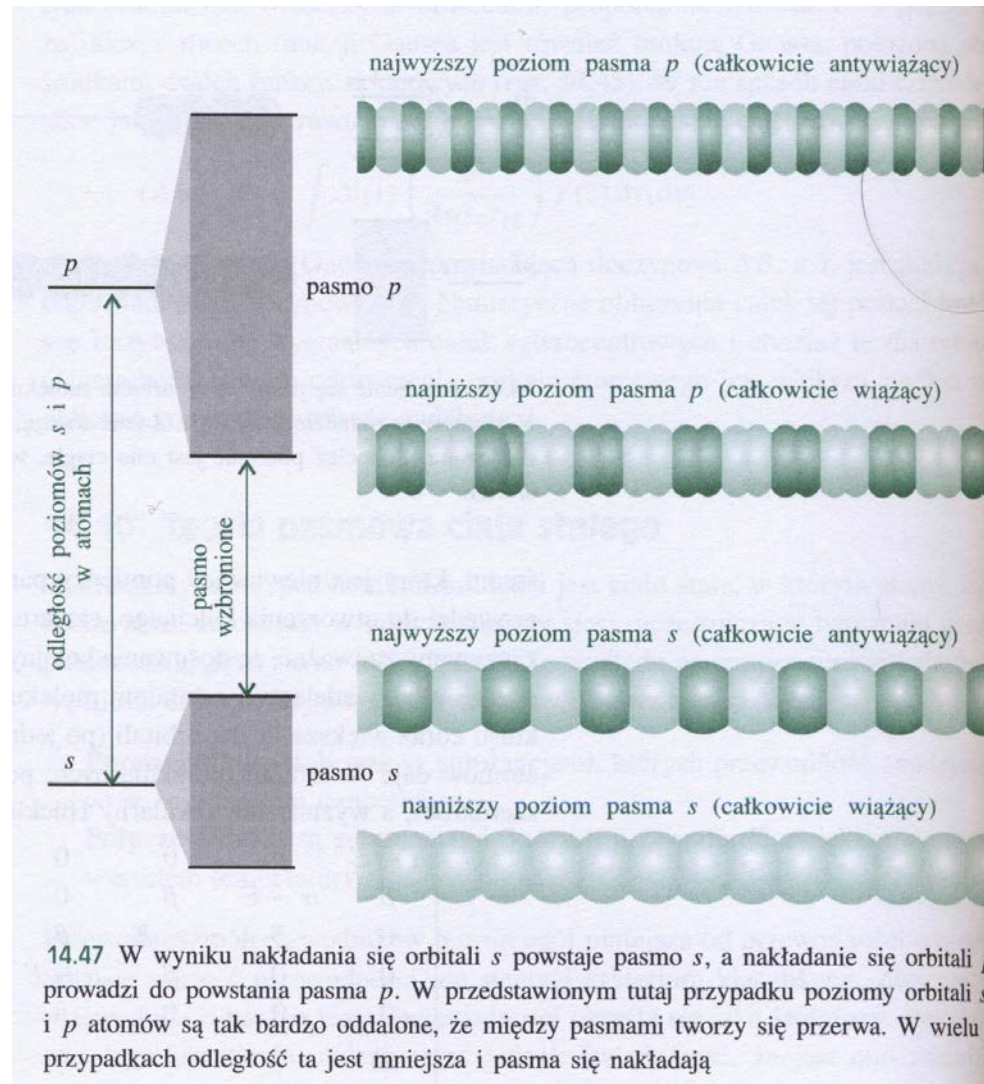
Mała odległość między atomami
pasma

Duża odległość między atomami
poziomy



Przerwa energetyczna
Energy gap

Od cząsteczki do ciała stałego



Cząsteczki

Przybliżenie Borna Oppenheimera



Max Born
(1882-1970)



Jacob R. Oppenheimer
(1904-1967)

Powtórzenie

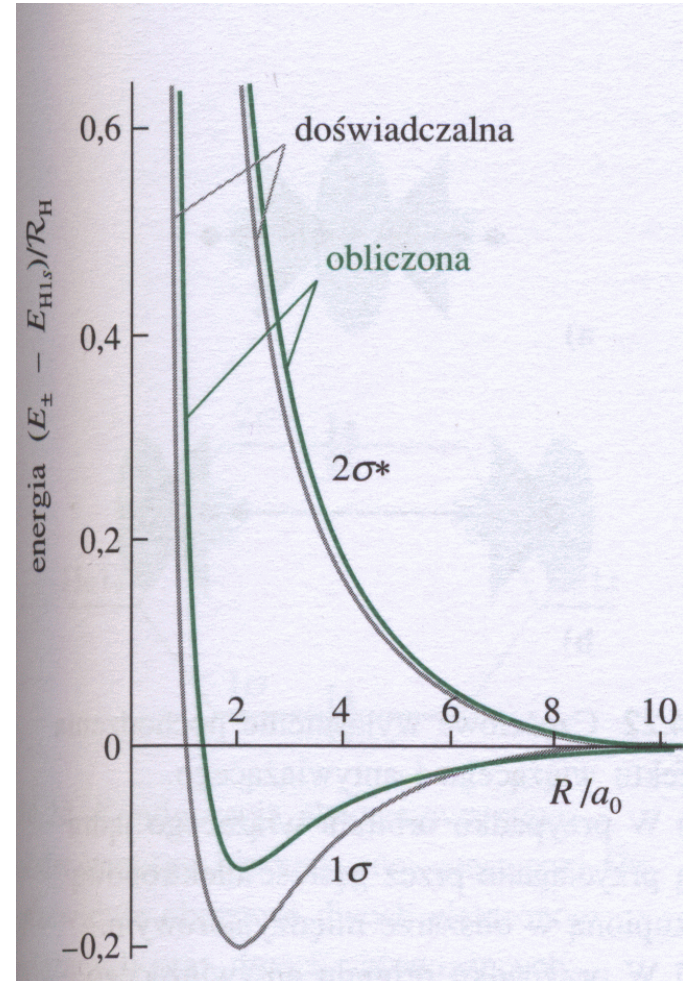
Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Ostatecznie więc ruch jąder odbywa się w potencjale wyznaczonym przez energię stanu elektronowego i dlatego mówi się zwykle, że zależność $E_{el}^n(R)$ wyznacza **powierzchnię energii potencjalnej**.

Przybliżenie Borna-Oppenheimera nie jest spełnione gdy powierzchnie energii potencjalnej dwóch stanów elektronowych zblizają się.



Powtórzenie

Cząsteczki

Przybliżenia

$$[\hat{T}_N + E_{el}^n(\vec{R})]\chi^n(\vec{R}) = E\chi^n(\vec{R})$$

Energia kinetyczna drgań (oscylacji) i rotacji (obrotów) separują się, ponieważ zakładamy „małe” drgania i powolne obroty.

$$[\hat{T}_{osc} + \hat{T}_{rot} + \Delta E_{el}(\vec{R})]\chi(\vec{R}) = E_N\chi(\vec{R})$$

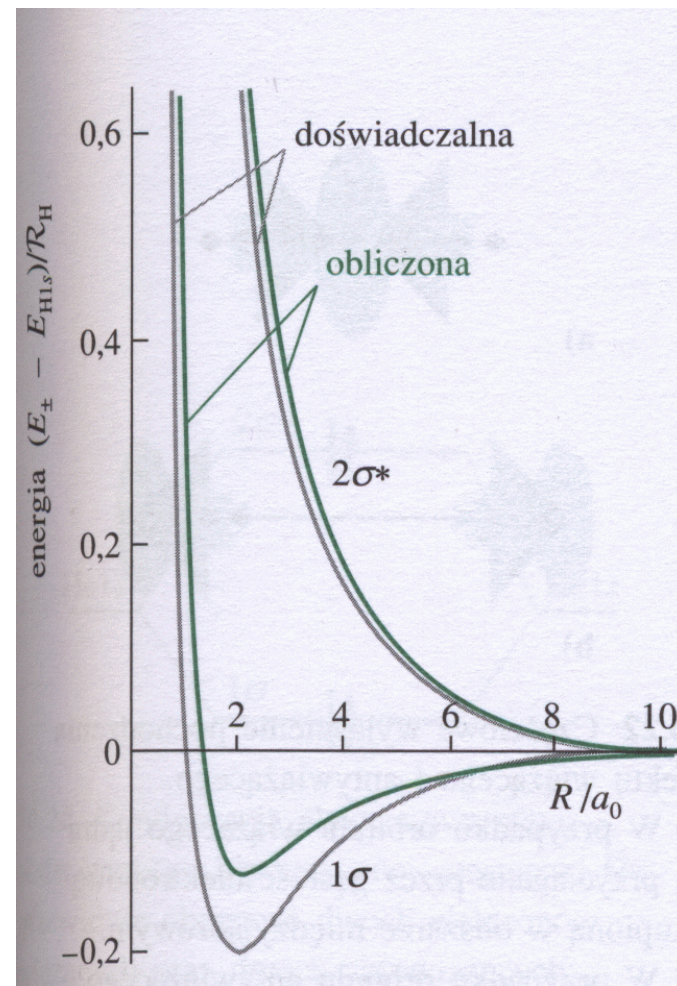
Operatory działają na różne współrzędne: możemy rozdzielić zmienne.

$$\chi(\vec{R}) = \chi_{osc}(R)\chi_{rot}(\theta, \varphi)$$

$$E_N = E_{osc} + E_{rot}$$

$$\Psi = \Psi_{el}\chi_{osc}\chi_{rot}$$

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$$



Cząsteczki

Przybliżenia

Cząsteczka dwuatomowa w układzie środka masy:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_{el}^n(R) \right] \chi^n(\vec{R}) = E \chi^n(\vec{R})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + E_{el}^n(R) \right] \chi^n(\vec{R}) = E \chi^n(\vec{R})$$

Operatory działają na różne współrzędne, możemy rozdzielić zmienne.

$$\chi^n(\vec{R}) = \frac{1}{R} \chi_{osc}^n(R) \chi_{rot}^n(\theta, \varphi)$$

Radialne $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi_{osc}^n}{dR^2} + \left(E_{el}^n(R) + \frac{\lambda}{2\mu R^2} \right) \chi_{osc}^n = E \chi_{osc}^n$

Kątowe $\hat{L}^2 \chi_{rot}^n = \lambda \chi_{rot}^n$

Widma rotacyjne

Rotacja

Cząsteczka dwuatomowa w układzie środka masy:

$$\hat{L}^2 \chi_{rot}^n = \lambda \chi_{rot}^n$$

$$\chi_{rot}^n = \chi_{rot}^n(\theta, \varphi) = Y_{JM}(\theta, \varphi) \quad J=0, 1, 2 \dots \quad M = -J, \dots, +J$$

Operatory działają na różne współrzędne, możemy rozdzielić zmienne.

$$\lambda = \hbar^2 J(J+1)$$

$$E_{rot}^J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$$

I – moment bezwładności jąder względem osi przechodzącej przez środek masy i prostopadłej do osi cząsteczki

Widma rotacyjne

Przybliżenie sztywnego rotatora

Stała rotacyjna

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}$$

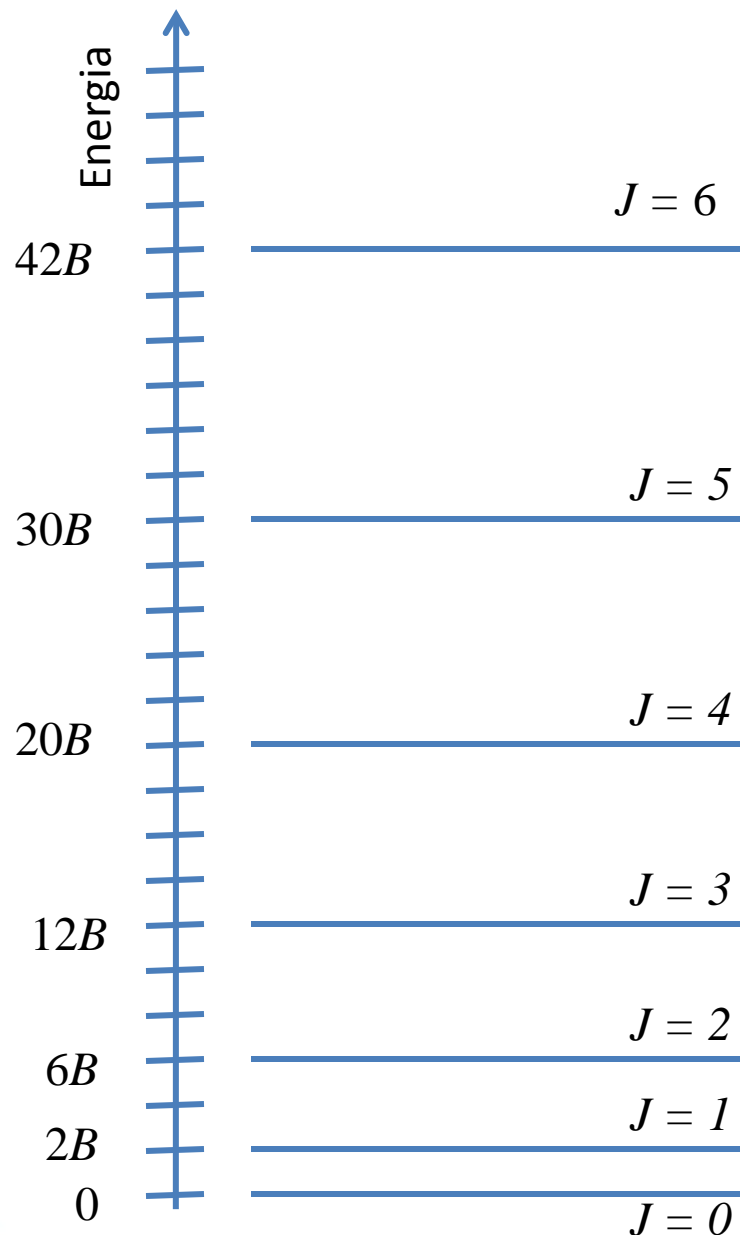
$$E_{rot}^J = BJ(J + 1)$$

Kolejne poziomy energetyczne

$$\Delta E_J = E_{rot}^J - E_{rot}^{J-1} =$$

$$B[J(J + 1) - (J - 1)J] = 2BJ$$

0,1-10 cm⁻¹



Widma rotacyjne

Przybliżenie sztywnego rotatora

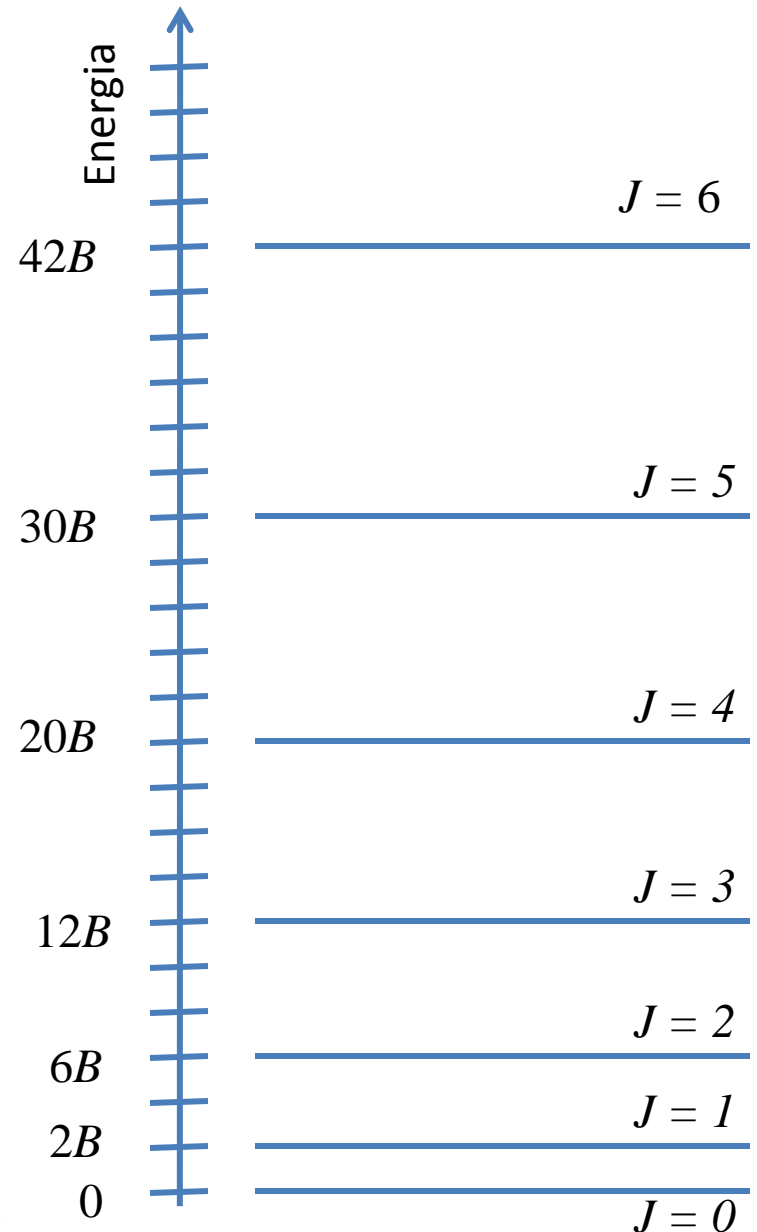
Przejścia optyczne:

Cząsteczka musi być polarna, tj. musi mieć trwały moment dipolowy.

Homojądrowe cząsteczki dwuatomowe oraz symetryczne cząsteczki liniowe, np. CO_2 są nieaktywne.

Aktywne są cząsteczki heterojądrowe oraz np. H_2O , OCS

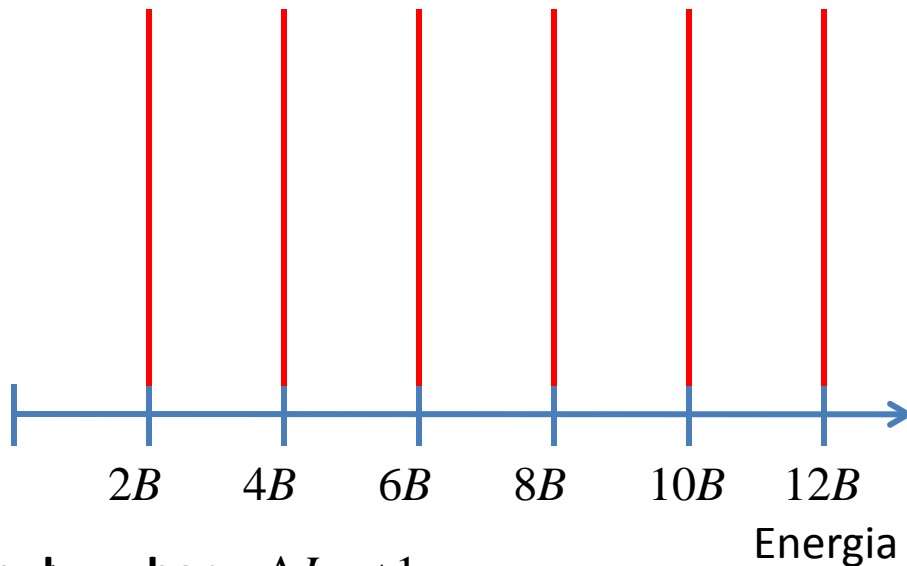
Reguły wyboru: $\Delta J = \pm 1$



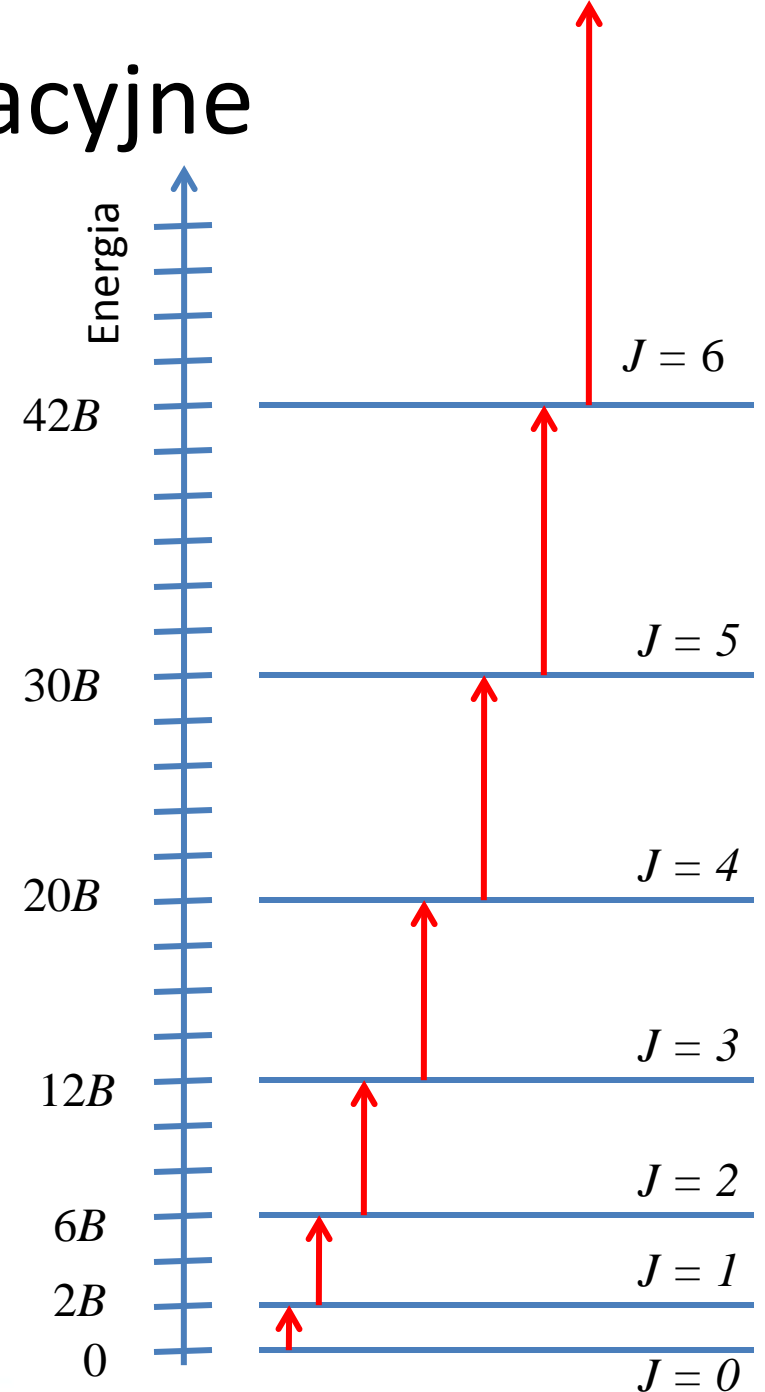
Widma rotacyjne

Przybliżenie sztywnego rotatora

Przejścia optyczne:



Reguły wyboru: $\Delta J = \pm 1$

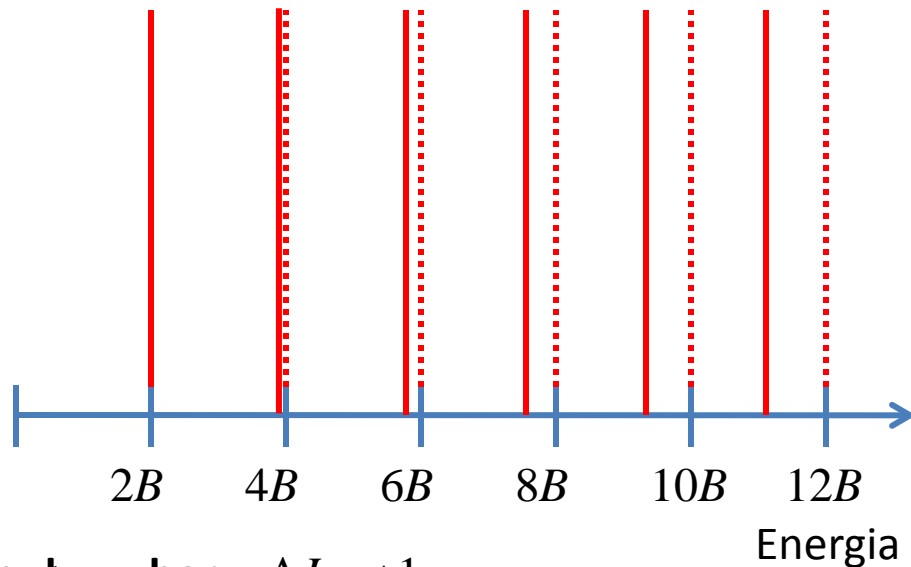


Widma rotacyjne

Przybliżenie sztywnego rotatora

Przejścia optyczne:

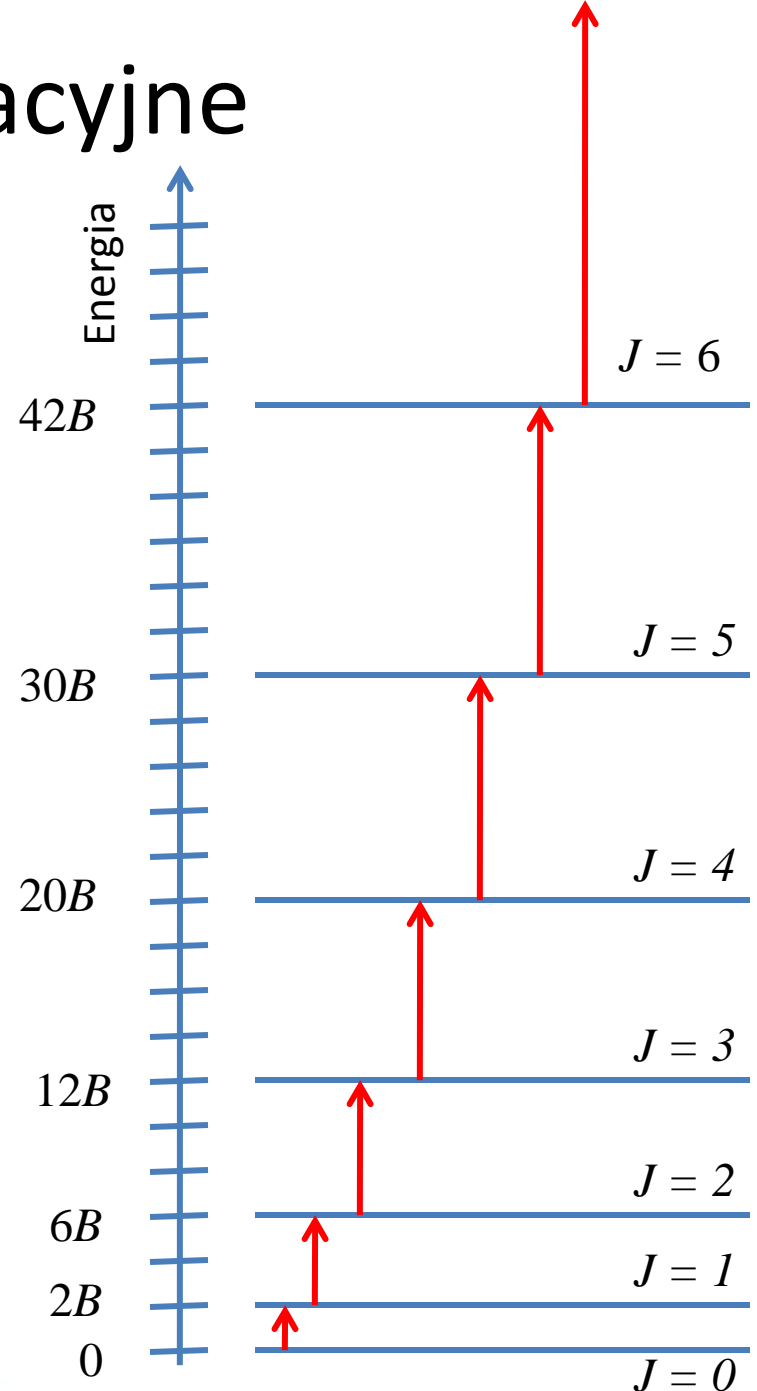
Po uwzględnieniu siły odśrodkowej



Reguły wyboru: $\Delta J = \pm 1$

$$B_v = B - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \text{ Stała odkształcenia odśrodkowego}$$

$$E_{rot}^J = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2$$

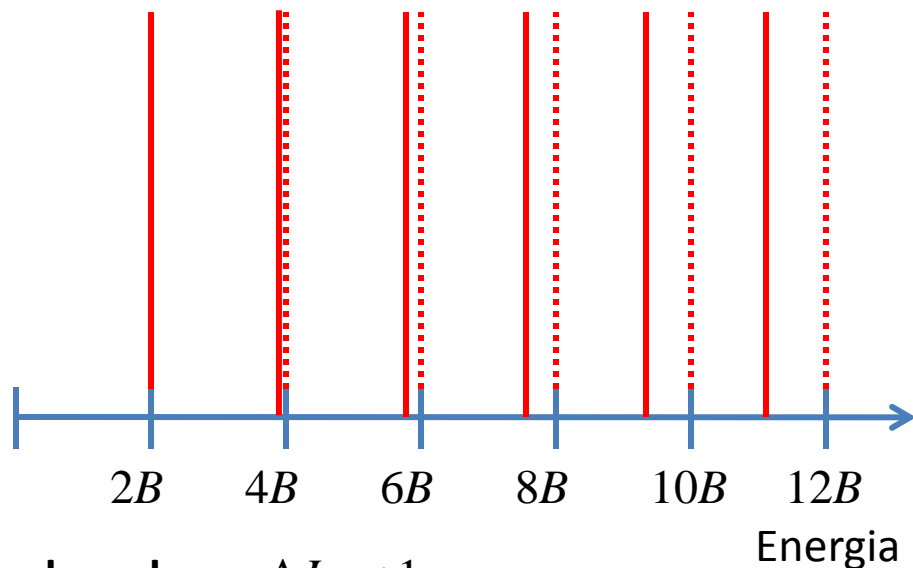


Widma rotacyjne

Przybliżenie sztywnego rotatora

Przejścia optyczne:

Po uwzględnieniu siły odśrodkowej



Cząsteczka	B (meV)	R_0 Å
OH	2,341	0,97
HCl	1,32	1,27
NO	0,211	1,15
CO	0,239	1,13
KBr	0,01	2,94

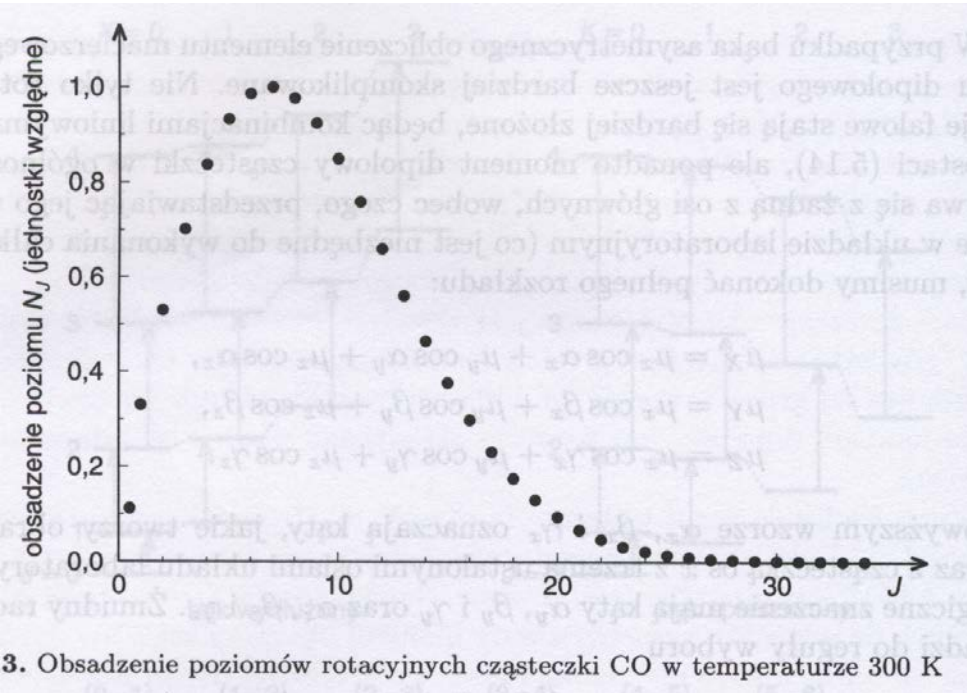
Reguły wyboru: $\Delta J = \pm 1$

$$B_v = B - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Stała odkształcenia odśrodkowego}$$

$$E_{rot}^J = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2$$

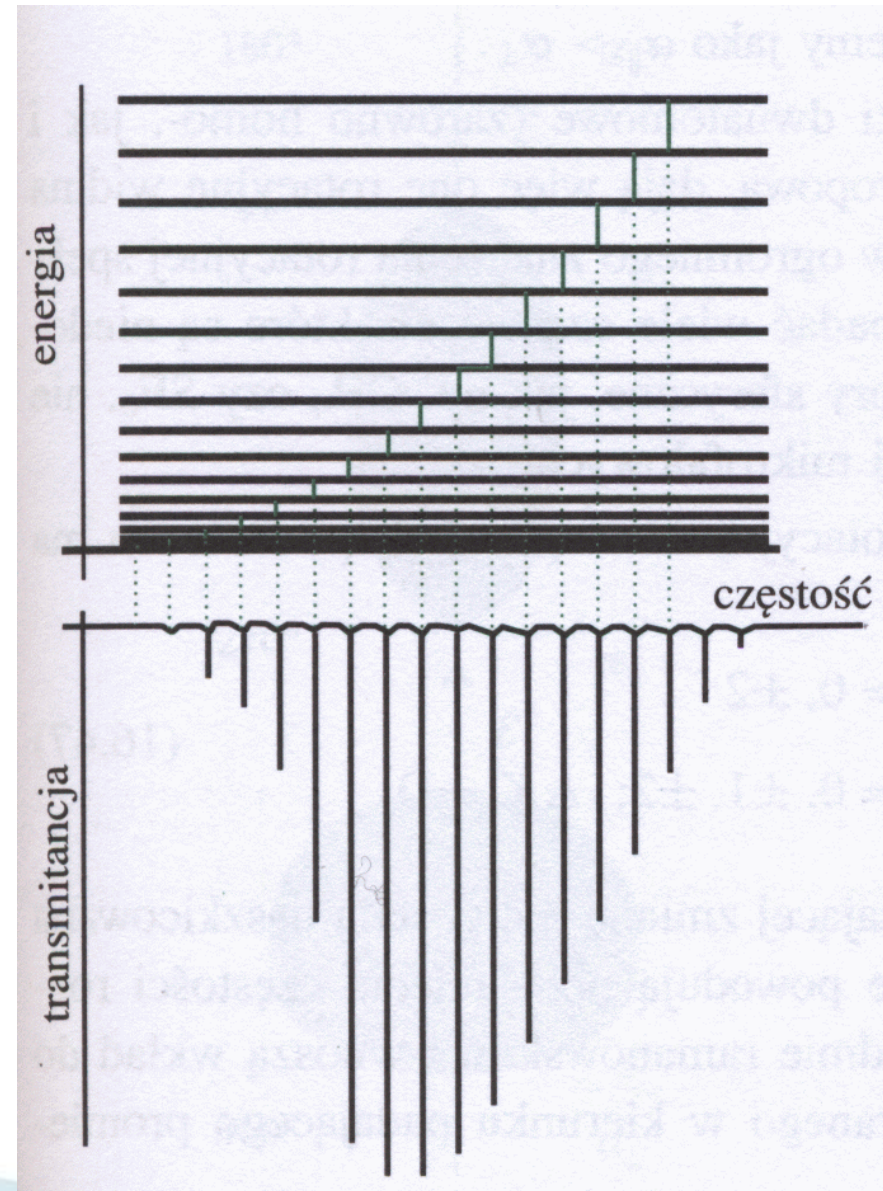
Widma rotacyjne

Obsadzenie stanów



P. Kowalczyk

P. Atkins



Widma rotacyjne

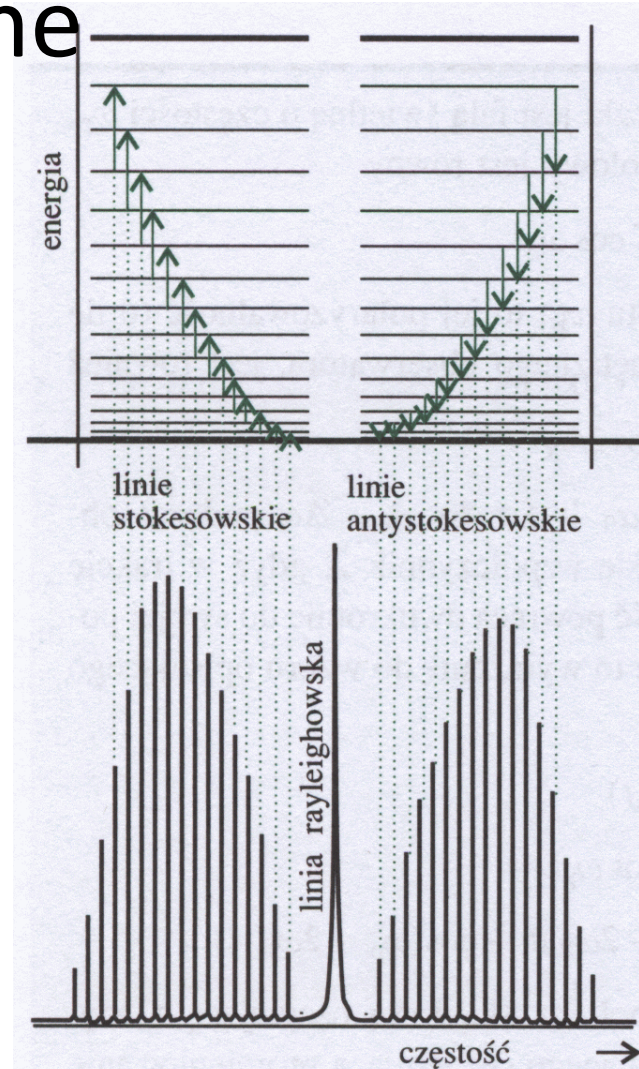
Rotacyjne widma Ramanowskie

Ogólna reguła:

Polaryzowalność cząsteczki musi być anizotropowa.

Dla rotatorów liniowych oznacza to: $\Delta J = 0, \pm 2$

P. Atkins



16.27 Poziomy energii rotacyjnej rotatora liniowego oraz przejścia dozwolone przez ramanowską regułę wyboru $\Delta J = \pm 2$. Pokazano także typową postać rotacyjnego widma ramanowskiego

Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

$E(R)$ - zwykle w postaci numerycznej.

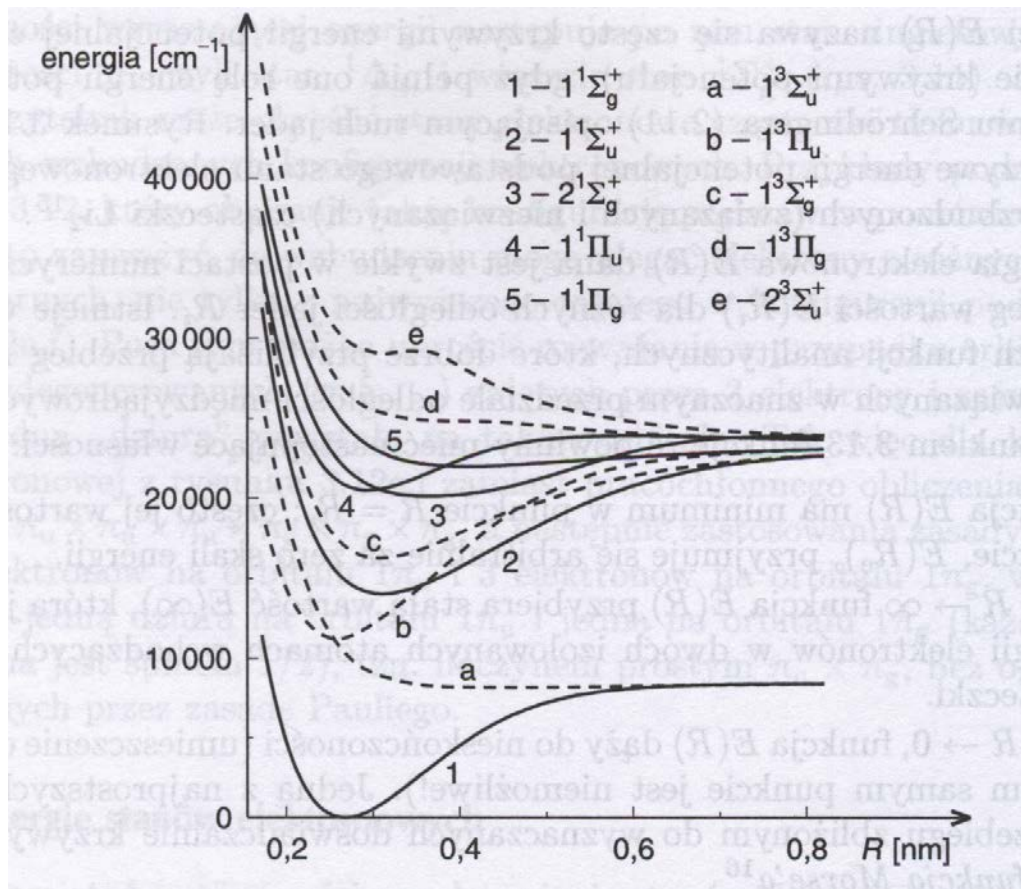
Przybliżenia – potencjał Morse'a

Np. Lit

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

$$V(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + V$$



Stany elektronowe

Opis stanów elektronowych

Energia elektronowa zależy silnie od odległości między jądrami.

$E(R)$ - zwykle w postaci numerycznej.

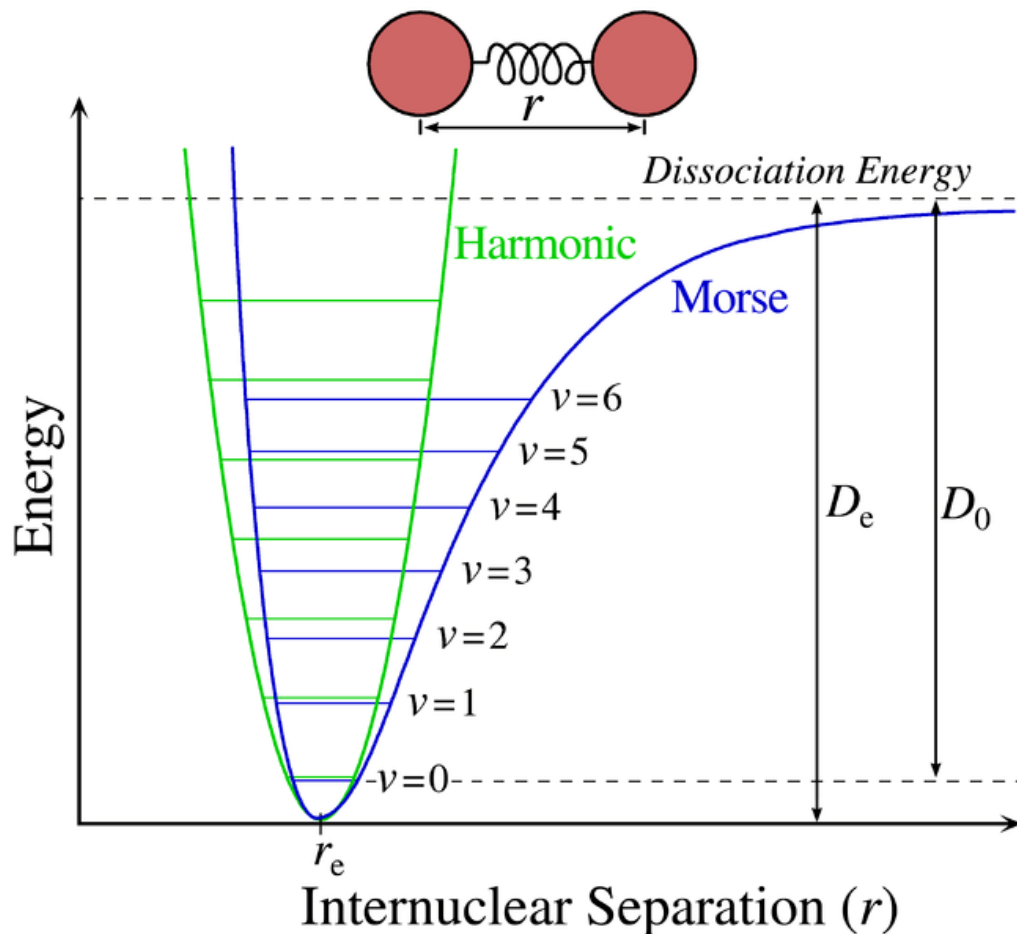
Przybliżenia – **potencjał Morse'a**

Np. Lit

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

$$V(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + V$$



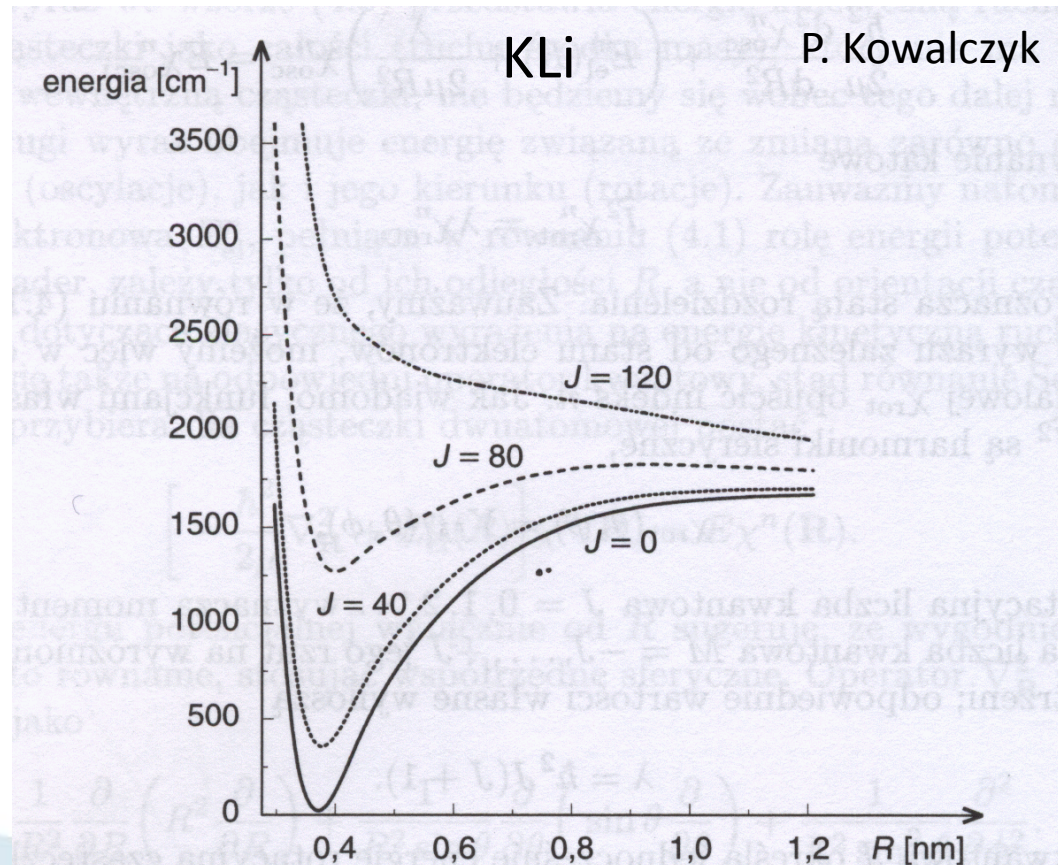
Widma oscylacyjne

Energia elektronowa a rotacja cząsteczki

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E_{el}^n(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right] \chi_{osc}^{n v J} = E \chi_{osc}^{n v J}$$

$$V_{ef}(R) = E_{el}^n(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}$$

Energia elektronowa zależy **NIE TYLKO** od odległości między jądrami, ale też od tego jak szybko cząsteczka **ROTUJE**.



Widma oscylacyjne

Przybliżenie harmoniczne

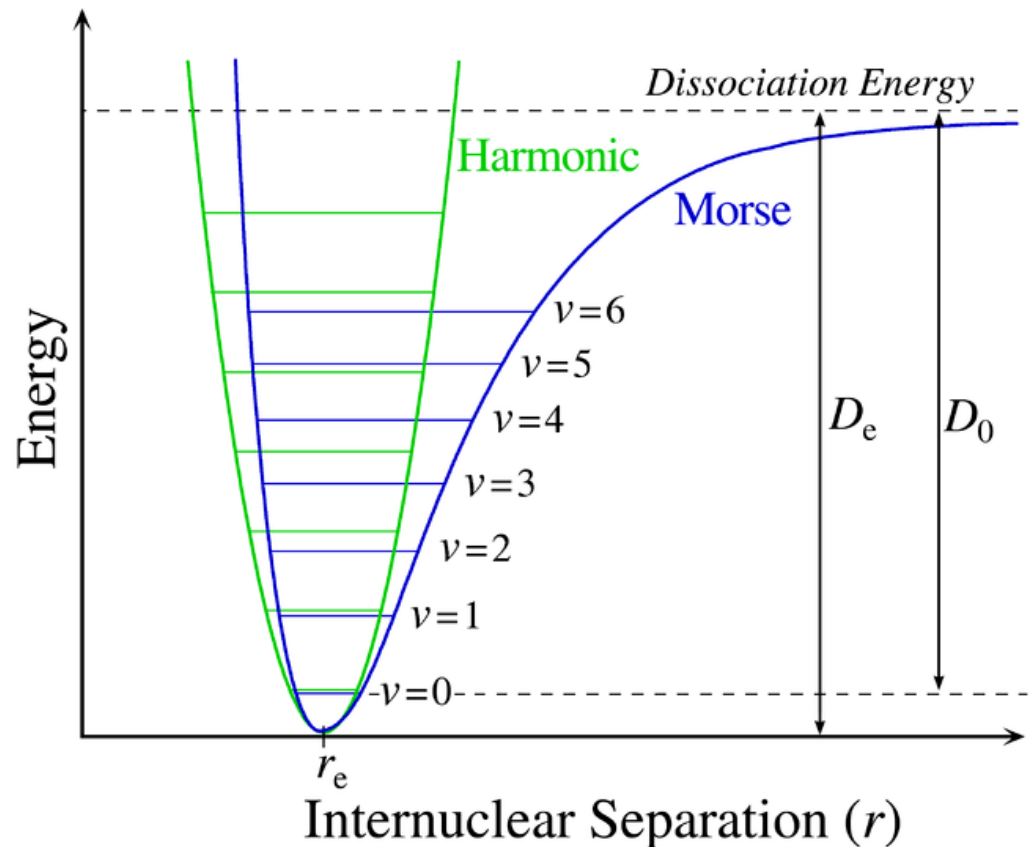
Rozwijamy potencjał wokół położenia równowagi

$$E_{el}^n(R) \approx \frac{1}{2} k_n (R - R_e)^2$$

Oscylator harmoniczny:

$$\chi_{osc}^v = N_v e^{-\frac{x^2}{2}} H_v(x)$$

$$E_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad 10^2 - 10^3 \text{cm}^{-1}$$



Widma oscylacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Rozwijamy potencjał wokół położenia równowagi

$$E_{el}^n(R) \approx \frac{1}{2} k_n (R - R_e)^2$$

Oscylator harmoniczny:

$$\chi_{osc}^v = N_v e^{-\frac{x^2}{2}} H_v(x)$$

$$E_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad 10^2 - 10^3 \text{cm}^{-1}$$

Anharmoniczność:

$$E_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

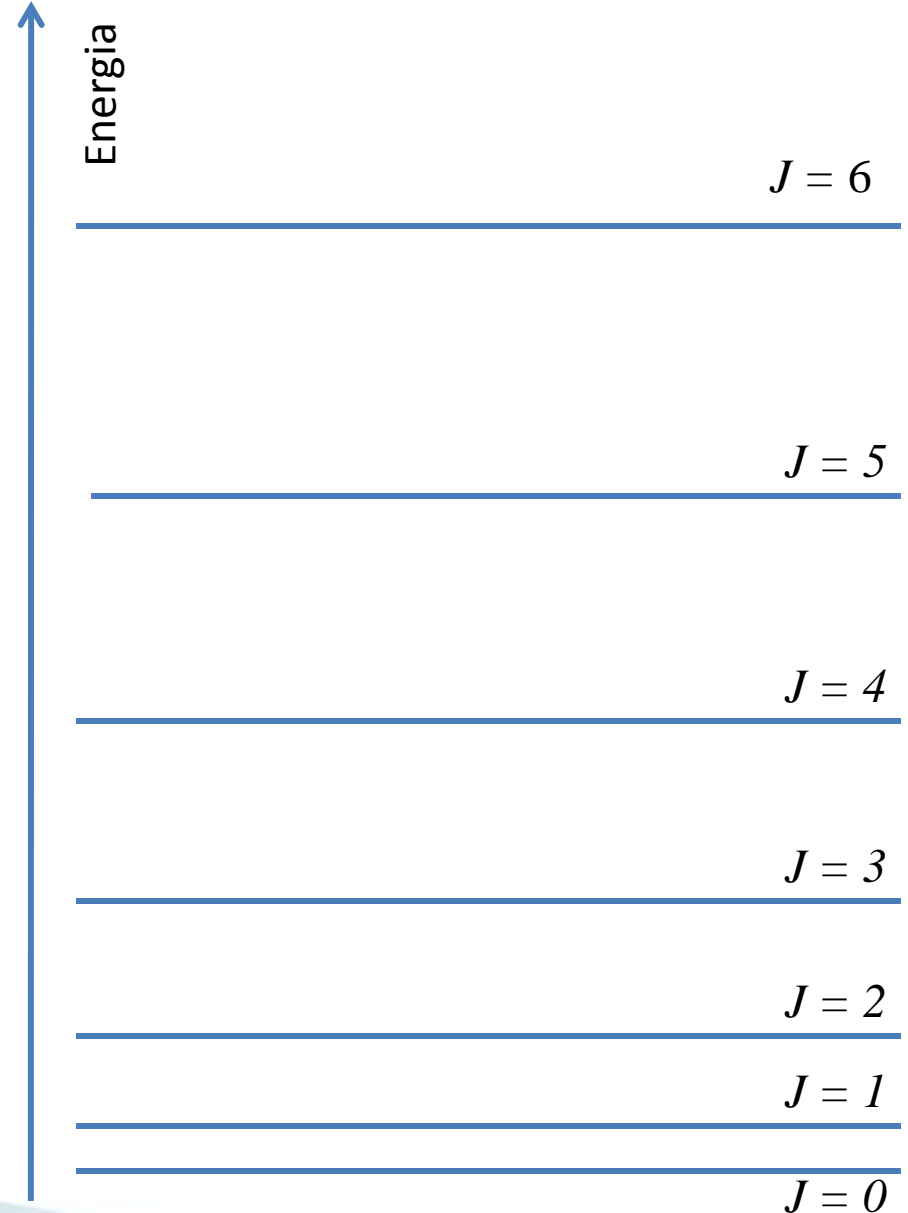
Cząsteczka	Energia $h\nu$ (eV)
C ₂	0,204
N ₂	0,293
O ₂	0,196
HCl	0,357
HBr	0,316
HJ	0,491

Widma oscylacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Poziomy energetyczne oscylacyjno-rotacyjne

$$E = E_{el}^n + BJ(J+1) + \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

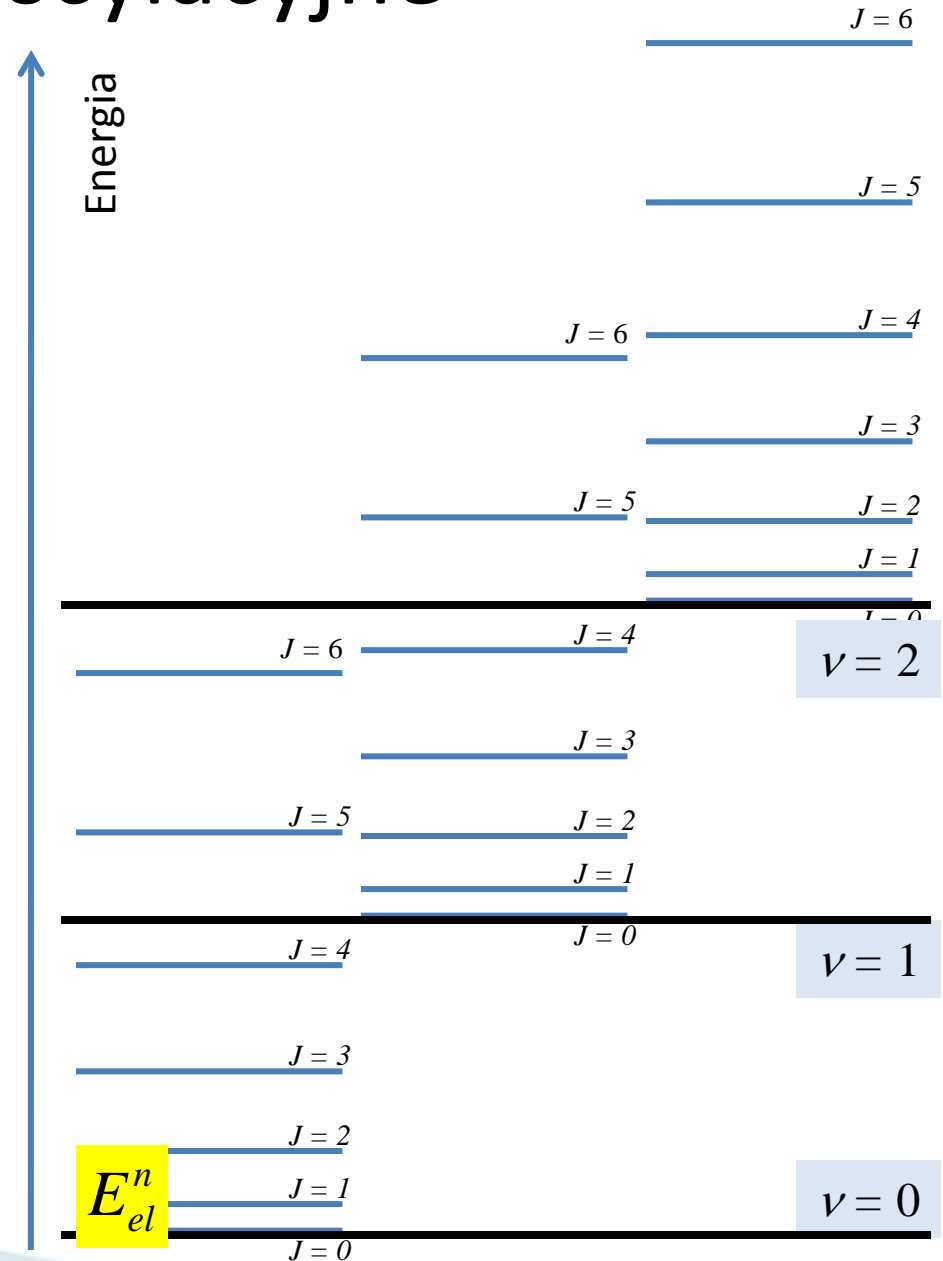


Widma oscylacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Poziomy energetyczne oscylacyjno-rotacyjne

$$E = E_{el}^n + BJ(J+1) + \hbar\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$



Widma oscylacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Poziomy energetyczne oscylacyjno-rotacyjne

Reguła wyboru: $\Delta v = \pm 1$

Z reguły dla przejść oscylacyjno-rotacyjnych: $B_{v'} \approx B_{v''}$

Gałąź R

$$\Delta J = J' - J'' = +1$$

$$\Delta E = \hbar\omega_e + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2$$

Gałąź Q

$$\Delta J = 0$$

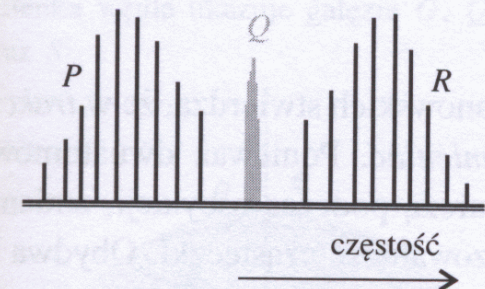
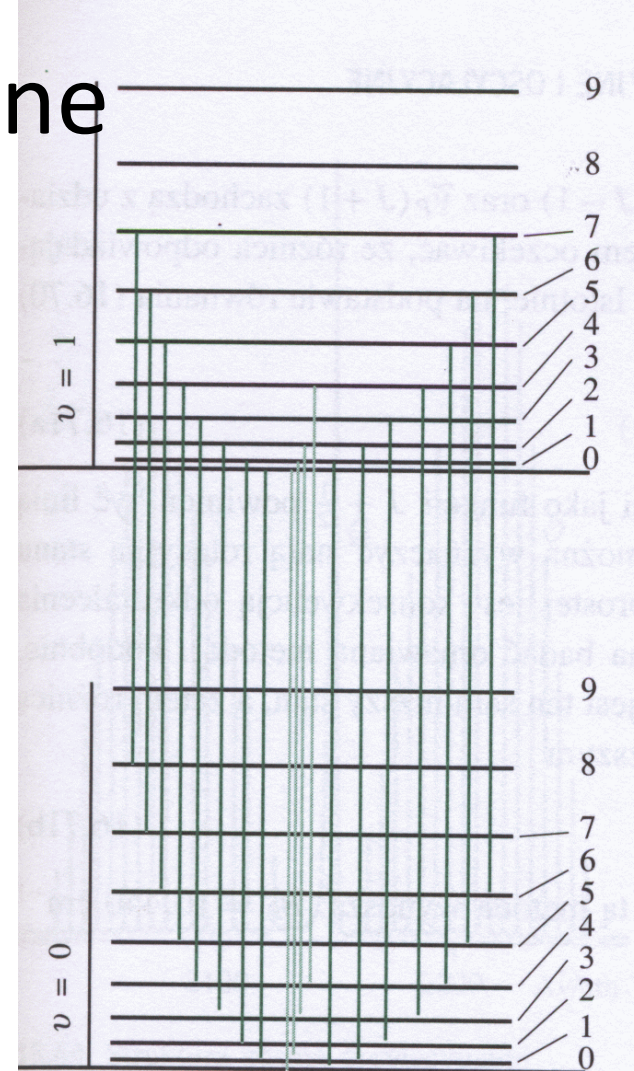
$$\Delta E = \hbar\omega_e + (B_{v'} - B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2$$

Gałąź P

$$\Delta J = J' - J'' = -1$$

$$\Delta E =$$

BŁĄD! We wzorze!



Widma oscylacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Poziomy energetyczne oscylacyjno-rotacyjne

Reguła wyboru: $\Delta v = \pm 1$

Z reguły dla przejść oscylacyjno-rotacyjnych: $B_{v'} \approx B_{v''}$

Gałąź R

$$\Delta J = J' - J'' = +1$$

$$\Delta E = \hbar\omega_e + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J''$$

Gałąź Q

$$\Delta J = 0$$

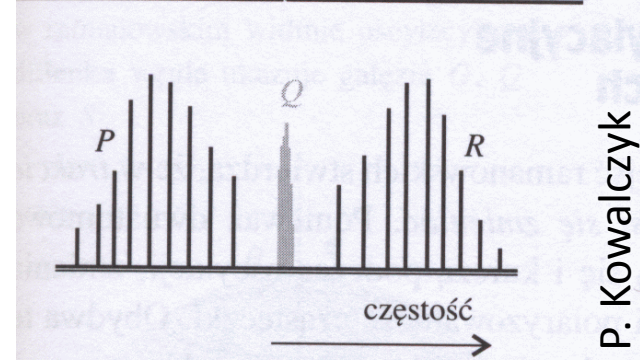
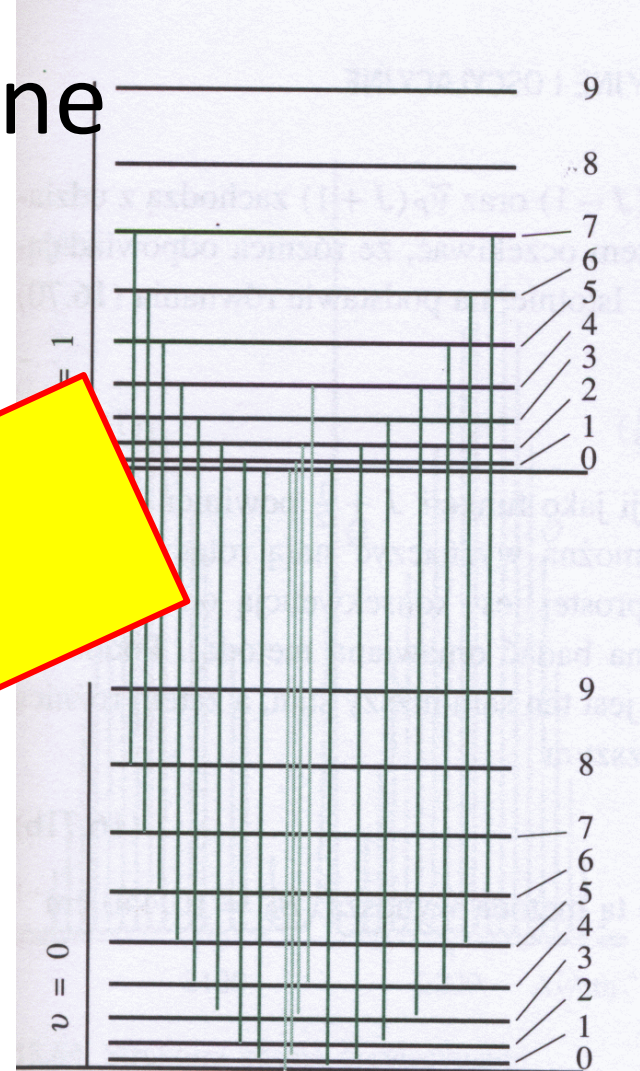
$$\Delta E = \hbar\omega_e + (B_{v'} - B_{v''})J''$$

Gałąź P

$$\Delta J = J' - J'' = -1$$

$$\Delta E = \hbar\omega_e + (B_{v'} + B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2$$

Na ćwiczeniach!

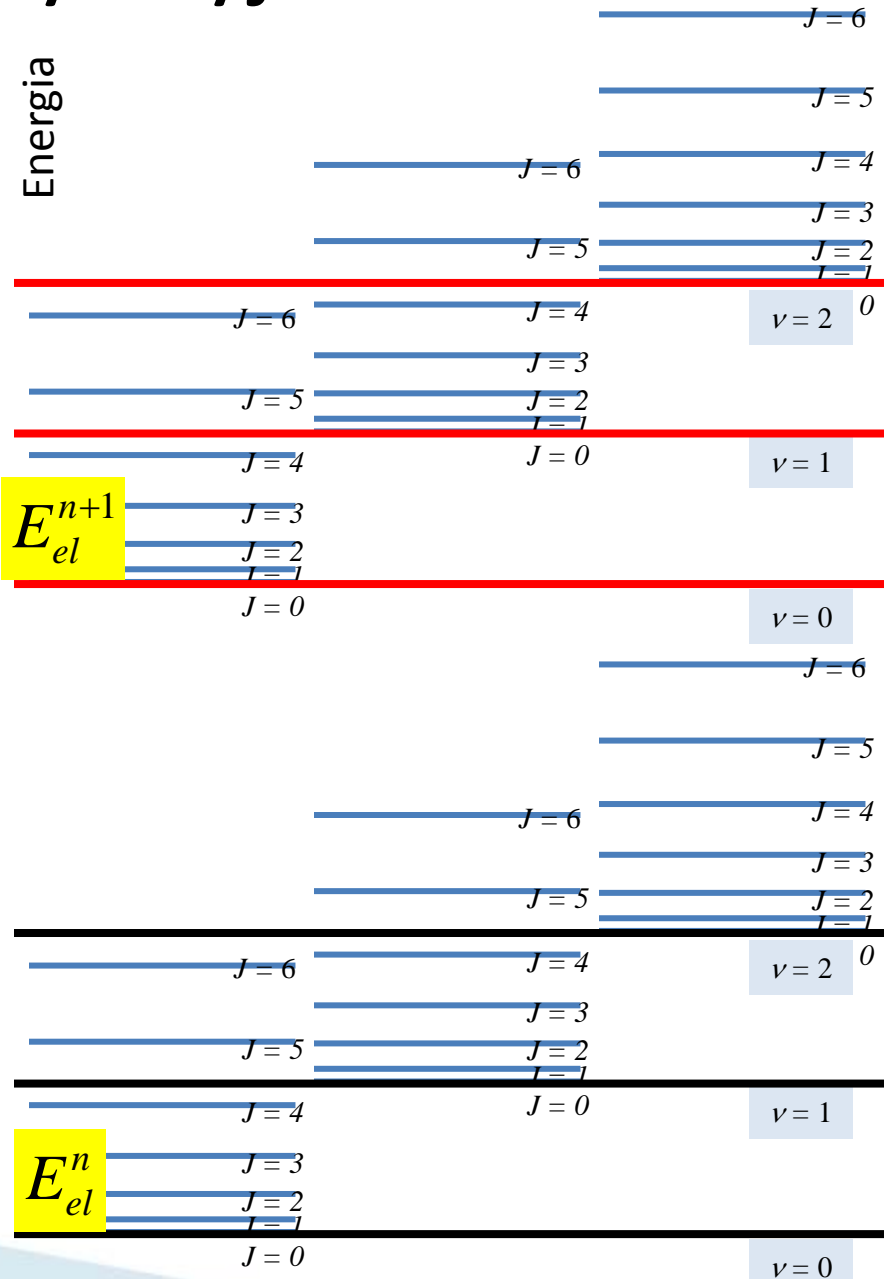


Widma oscylacyjne

Przybliżenie harmoniczne

Poziomy energetyczne oscylacyjno-rotacyjne

$$E = E_{el}^n + BJ(J + 1) + \hbar\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$



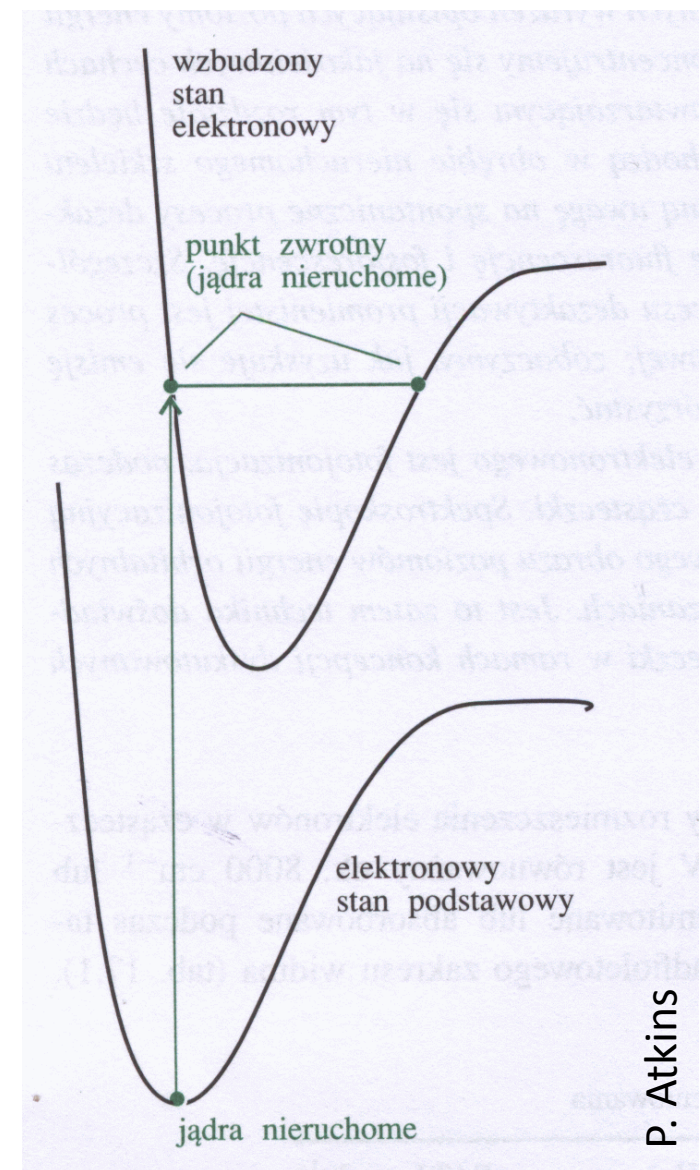
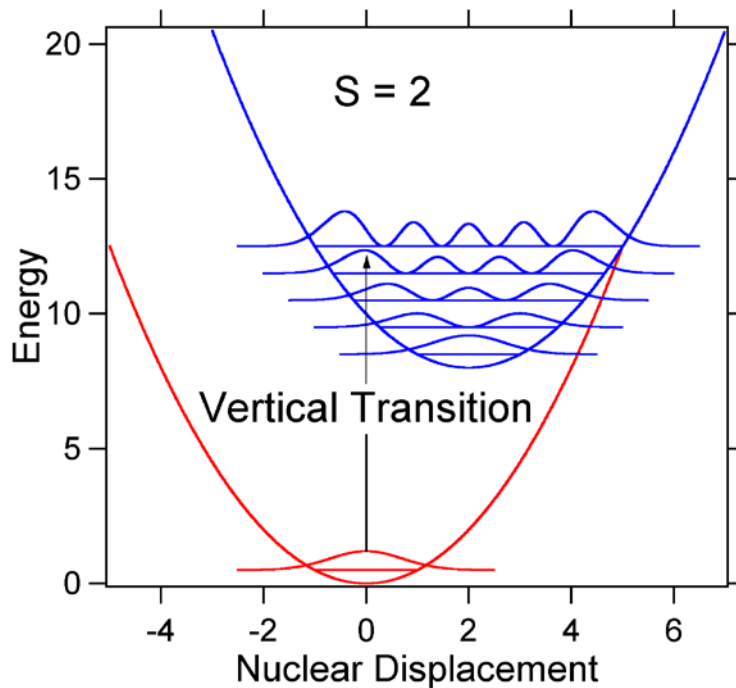
Widma elektronowe

Zasada Francka-Condon

$$\langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle = \int \chi_{v'} \chi_{v''} dR \int \langle M_{el} \rangle \chi'_{rot} \chi''_{rot} d\Omega$$

$$M_{el}(R) = \int \Psi'_{el}^*(\vec{r}, \vec{R}) \mu_{el} \Psi''_{el}(\vec{r}, \vec{R}) d\tau_{el}$$

Ponieważ jądra są znacznie cięższe od elektronów, przejścia elektronowe zachodzą znacznie szybciej, niż jądra są w stanie na nie zareagować.



Widma elektronowe

Zasada Francka-Condona

James Franck
1882 – 1964



Edward U. Condon
1902 – 1974



Widma rotacyjne związane są tylko ze zmianą ruchu obrotowego – $\lambda \sim 0.1 - 10$ cm (mikrofale)

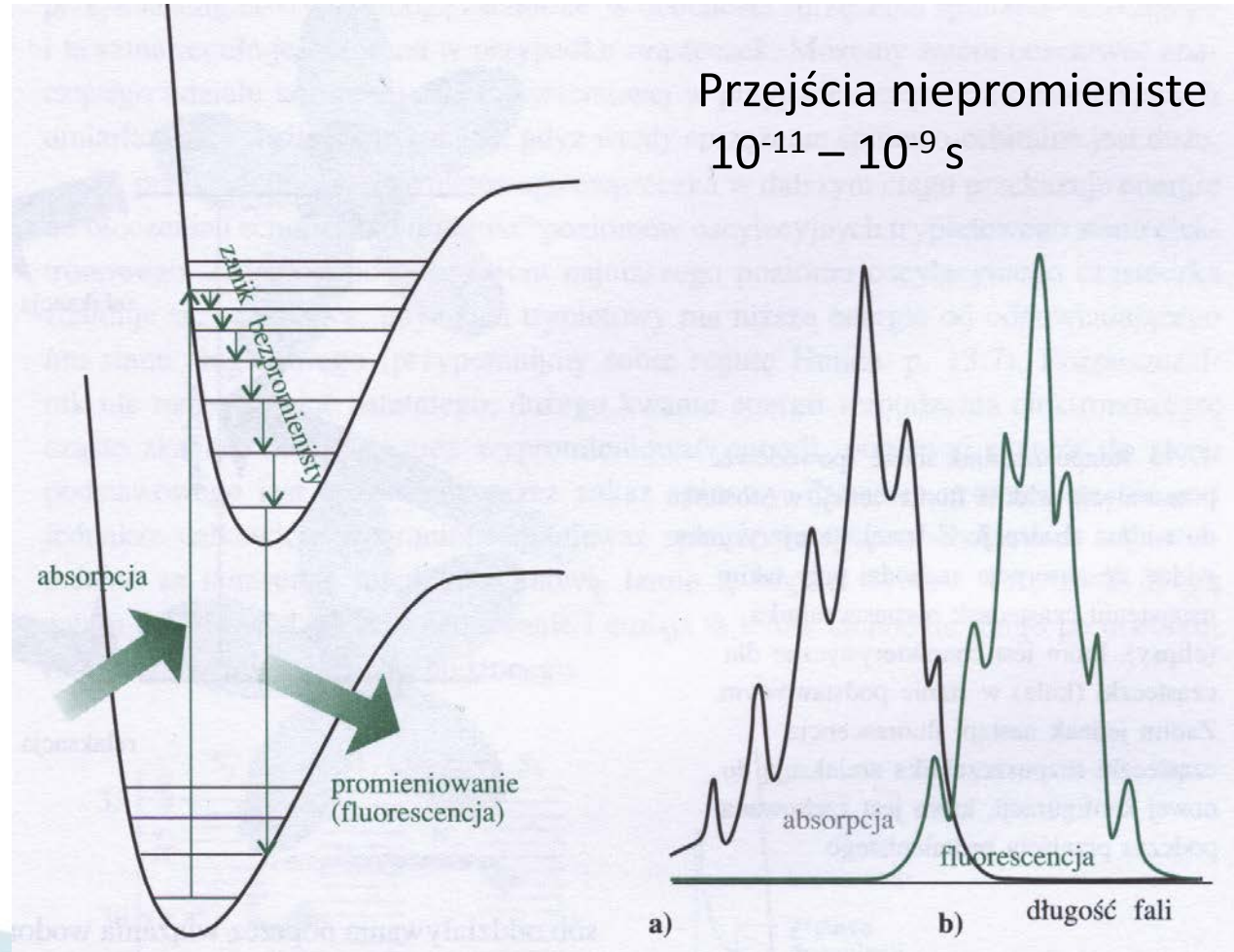
Widma oscylacyjno-rotacyjne odpowiadają jednocześnie zmianie stanu drgań i rotacji cząsteczki – $\lambda \sim 1 - 100$ μm (podczerwień)

Widma elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjne związane są ze zmianą stanu chmury elektronowej, której towarzyszy też zmiana oscylacji i rotacji – $\lambda \sim 100$ nm – 1 μm (zakres widzialny i nadfioletu)

Fluorescencja i fosforescencja

Fluorescencja

Zanik natychmiastowy po wyłączeniu promieniowania wzbudzającego ($10^{-8} - 10^{-4}$ s)



Fluorescencja i fosforescencja

Fluorescencja

Emisja spontaniczna, może utrzymywać się przez długi czas (od 10^{-4} s do godzin)

