

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Μελέτη της ηλεκτρονικής δομής
επιπέδων οργανικών μορίων
με γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών

Αλεβίζος Αθανάσιος
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2014

Περιεχόμενα

1	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών	1
1.1	Γενικά για την LCAO	1
1.2	Η LCAO στο μοριακό ιόν του υδρογόνου	4
1.3	Ετεροπολικός Δεσμός: NaCl	8
1.4	Βενζόλιο: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα	11
1.5	Βενζόλιο: Ανάλυση των sp^2 υβριδικών τροχιακών στα $2s$, $2p_x$ και $2p_y$ ατομικά τροχιακά	13
1.6	Γραμμικός συνδυασμός τροχιακών στο βενζόλιο με sp^2 υβριδικά τροχιακά ανθράκων, $2p_z$ ατομικά τροχιακά ανθράκων, και $1s$ ατομικά τροχιακά υδρογόνων	19
1.7	LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά	23
2	Παραδείγματα εφαρμογής της μεθόδου LCAO με p_z ατομικά τροχιακά σε μερικά επίπεδα οργανικά μόρια	26
2.1	Βενζόλιο (Benzene, C_6H_6)	27
2.2	1, 3, 5 - Τριαζίνη (1, 3, 5 - Triazine, $C_3H_3N_3$)	33
2.3	Πυριδίνη (Pyridine, C_5H_5N)	38
2.4	Πυριμιδίνη (Pyrimidine, $C_4H_4N_2$)	43
3	Πρόχειρη εφαρμογή της μεθόδου στο φουράνιο ή οξόλιο (furan, C_4H_4O)	48
A'	Εξίσωση Schrödinger και στοιχεία πίνακα σε αναπαράσταση θέσεως	52

ii

Β' Προγράμματα

54

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

63

Κεφάλαιο 1

ΓΡΑΜΜΙΚΟΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Θα αναλύσουμε τη μέθοδο του Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) [1].

1.1 Γενικά για την LCAO

Η μέθοδος του γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών προέκυψε από την προσπάθεια των φυσικών και χημικών να εξηγήσουν τη φύση του χημικού δεσμού. Αυτό το μοντέλο εκτός του ότι μας εξηγεί τον χημικό δεσμό, μας δίνει ποσοτικές και ποιοτικές πληροφορίες για τη στερεοχημεία, τις διαστάσεις και για αρκετές φασματοσκοπικές ποσότητες των διαφόρων μορίων. Η κύρια ιδέα της μεθόδου είναι να εκφράσουμε την μοριακή κυματοσυνάρτηση $\psi(\vec{r})$ μέσω γραμμικού συνδυασμού των ατομικών κυματοσυναρτήσεων. Γύρω από τον πυρήνα κάθε ατόμου που συμμετέχει σε ένα δεσμό η λύση της εξίσωσης Schrödinger προσεγγίζει την ατομική κυματοσυνάρτηση. Έτσι σε ένα χημικό δεσμό η αντίστοιχη μοριακή κυματοσυνάρτηση στη μέθοδο LCAO θεωρείται ως μια υπέρθεση-γραμμικός συνδυασμός των αντίστοιχων ατομικών τροχιακών. Γενικά, το μοριακό τροχιακό $\psi(\vec{r})$ γράφεται ως γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών $\phi_{i\nu}(\vec{r})$ δηλαδή

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^N \sum_{i=1}^I c_{i\nu} \phi_{i\nu}(\vec{r}), \quad (1.1)$$

όπου ο δείκτης ν αναφέρεται στο ν άτομο του μορίου και ο δείκτης i στο τροχιακό i . Υπάρχουν, ως υποθέσουμε, N άτομα και I τροχιακά. Στην περίπτωση που στον

χημικό δεσμό συνεισφέρει ένα μόνο τροχιακό από κάθε άτομο, τότε δεν υπάρχει το δεύτερο άτομο. Εφαρμόζουμε την Εξ. (1.1) στην χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (1.2)$$

όπου \hat{H} είναι ο τελεστής της χαμιλτονιανής και E οι ιδιοτιμές της ενέργειας. Πολλαπλασιάζουμε με $\phi_{j\mu}(\vec{r})^*$ και ολοκληρώνουμε στο χώρο

$$\sum_{\nu} \sum_i c_{i\nu} \int d^3\vec{r} \phi_{j\mu}(\vec{r})^* \hat{H} \phi_{i\nu}(\vec{r}) = E \sum_{\nu} \sum_i c_{i\nu} \int d^3\vec{r} \phi_{j\mu}(\vec{r})^* \phi_{i\nu}(\vec{r}). \quad (1.3)$$

Δηλαδή καταλήγουμε στο ομογενές γραμμικό σύστημα

$$\sum_{\nu} \sum_i c_{i\nu} H_{j\mu i\nu} = E \sum_{\nu} \sum_i c_{i\nu} S_{j\mu i\nu}. \quad (1.4)$$

Εδώ τα στοιχεία πίνακα της επικάλυψης μέσω της χαμιλτονιανής

$$H_{j\mu i\nu} = \langle \phi_{j\mu} | \hat{H} | \phi_{i\nu} \rangle = \int d^3\vec{r} \phi_{j\mu}(\vec{r})^* \hat{H} \phi_{i\nu}(\vec{r}). \quad (1.5)$$

και τα στοιχεία πίνακα της επικάλυψης

$$S_{j\mu i\nu} = \langle \phi_{j\mu} | \phi_{i\nu} \rangle = \int d^3\vec{r} \phi_{j\mu}(\vec{r})^* \phi_{i\nu}(\vec{r}), \quad (1.6)$$

όπως φαίνεται και στο παράρτημα Α'.

Στη διπλωματική αυτή εργασία, αφού συζητήσουμε μερικές χαρακτηριστικές περιπτώσεις εφαρμογής της LCAO, θα την εφαρμόσουμε στην περίπτωση επιπέδων οργανικών μορίων όπως οι βάσεις του DNA, χρησιμοποιώντας μόνο τα p_z ατομικά τροχιακά τα οποία είναι κάθετα στο επίπεδο του οργανικού μορίου. Οπότε, η Εξ. (1.1) γίνεται

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^N c_{\nu} p_{z\nu}(\vec{r}), \quad (1.7)$$

όπου ο δείκτης ν αναφέρεται στο ν άτομο, από τα συνολικά N άτομα του μορίου. Οπότε, χρησιμοποιώντας την Εξ. (1.7), πολλαπλασιάζοντας με $p_{z\mu}(\vec{r})^*$ και ολοκληρώνοντας στο χώρο, η Εξ. (1.2) γίνεται

$$\sum_{\nu} c_{\nu} \int d^3\vec{r} p_{z\mu}(\vec{r})^* \hat{H} p_{z\nu}(\vec{r}) = E \sum_{\nu} c_{\nu} \int d^3\vec{r} p_{z\mu}(\vec{r})^* p_{z\nu}(\vec{r}). \quad (1.8)$$

Δηλαδή καταλήγουμε στο ομογενές γραμμικό σύστημα

$$\sum_{\nu} c_{\nu} H_{\mu\nu} = E \sum_{\nu} c_{\nu} S_{\mu\nu}. \quad (1.9)$$

Εδώ

$$H_{\mu\nu} = \langle p_{z\mu} | \hat{H} | p_{z\nu} \rangle = \int d^3\vec{r} p_{z\mu}(\vec{r})^* \hat{H} p_{z\nu}(\vec{r}). \quad (1.10)$$

και

$$S_{\mu\nu} = \langle p_{z\mu} | p_{z\nu} \rangle = \int d^3\vec{r} p_{z\mu}(\vec{r})^* p_{z\nu}(\vec{r}). \quad (1.11)$$

Θεωρώντας τώρα ότι τα στοιχεία πίνακα της επικάλυψης της Εξ. (1.11) είναι ίσα με $\delta_{\mu\nu}$ (δ του Kronecker) δηλαδή ότι τα p_z ατομικά τροχιακά είναι ορθοκανονικά, η Εξ. (1.9) γίνεται

$$\sum_{\nu=1}^N (H_{\mu\nu} - E\delta_{\mu\nu}) c_{\nu}. \quad (1.12)$$

Δηλαδή πρέπει να διαγωνοποιήσουμε τη χαμιλτονιανή. Τότε θα προκύψουν $l = 1, \dots, N$ ιδιοτιμές (E_l) και ιδιοανύσματα με συνιστώσες $c_{l\nu}$. Υποθέσαμε ορθοκανονικότητα των τροχιακών p_z που εντοπίζονται σε διαφορετικά άτομα (πράγμα που μπορεί να επιτευχθεί με κατάλληλη εκλογή ατομικοειδών τροχιακών).

Γενικότερα, εκτός από τα μόρια, η LCAO χρησιμοποιείται ευρέως και στη φυσική στερεάς κατάστασης εξηγώντας διάφορες ιδιότητες των στερεών. Συγκεκριμένα, μπορεί να εξηγήσει την κατάταξη των στερεών σε μέταλλα, ημιμέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Όμως, παρά τις δυνατότητες που προσφέρει, η εφαρμογή της μεθόδου γίνεται πολυπλοκότερη όσο αυξάνεται ο αριθμός των παραμέτρων. Μειονέκτημα της μεθόδου θεωρείται η ύπαρξη παραμέτρων οι οποίες είτε θεωρούνται δεδομένες μέσω συγκρίσεως με άλλους υπολογισμούς και το πείραμα είτε εκφράζονται συναρτήσει ατομικών μεγεθών όπως το μήκος των δεσμών μεταξύ γειτονικών μεθόδων. Ο καλύτερος τρόπος κατανόησης της μεθόδου είναι η εφαρμογή σε ένα απλό σύστημα, όπως π.χ. εις το μοριακό ιόν του υδρογόνου (δείτε §1.2), το χλωριούχο νάτριο (δείτε §1.3) και το βενζόλιο (δείτε § 1.4, 1.5, 1.6, 1.7). Η εφαρμογή της LCAO στο μόριο του βενζολίου πραγματοποιείται για εξοικείωση με ένα σχετικά πολυπλοκότερο σύστημα, του οποίου η δομή ομοιάζει με αυτή των αζωτούχων βάσεων του γενετικού υλικού, εξαιτίας της ύπαρξης αρωματικών επίπεδων κυκλικών δακτυλίων. Κατόπιν, θα μελετήσουμε τέτοια επίπεδα οργανικά μόρια αποτελούμενα από άτομα C, N, O, H.

1.2 Η LCAO στο μοριακό ιόν του υδρογόνου

Στο μοριακό ιόν του υδρογόνου το μοναδικό ηλεκτρόνιο μοιράζεται την ταυτόχρονη έλξη των δύο πυρήνων A και B . Η μοριακή κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την κίνηση του ηλεκτρονίου θεωρείται γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών $1s$ που περιγράφουν την κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από κάθε πυρήνα ξεχωριστά αν αυτός ήταν μοναδικός του συστήματος. Θεωρούμε ότι γνωρίζουμε τις ατομικές ιδιοενέργειες $\tilde{\epsilon}_i$ και ιδιοσυναρτήσεις $\phi_i(\vec{r})$ που αναφέρονται στις γνωστές ιδιοκαταστάσεις του ατόμου του υδρογόνου [2]. Η μοριακή χαμιλτονιανή είναι

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r} - \vec{R}_A) + U(\vec{r} - \vec{R}_B). \quad (1.13)$$

Ο πρώτος και ο δεύτερος όρος συναποτελούν την ατομική (“atomic”) χαμιλτονιανή του ατόμου A , ενώ ο πρώτος και ο τρίτος όρος συναποτελούν την ατομική χαμιλτονιανή του ατόμου B . Έτσι όταν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην περιοχή του πυρήνα A [δηλαδή όταν $|\vec{r} - \vec{R}_A| \approx \leq \alpha_{\text{Bohr}}$ και $|\vec{r} - \vec{R}_B| \gg \alpha_{\text{Bohr}}$, όπου α_{Bohr} είναι η ακτίνα Bohr του ατόμου του υδρογόνου, \vec{R}_A (\vec{R}_B) είναι το διάνυσμα θέσεως του πυρήνα A (B) και \vec{r} το διάνυσμα θέσεως του ηλεκτρονίου], η δυναμική ενέργεια που αντιλαμβάνεται το ηλεκτρόνιο είναι παρόμοια με αυτή του απομονωμένου ατόμου και η κυματοσυνάρτηση είναι παρόμοια με την ατομική δηλαδή $\psi(\vec{r}) \approx \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A)$. Αντίστοιχα κοντά στην περιοχή του πυρήνα B έχουμε $\psi(\vec{r}) \approx \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B)$.

Οπότε η μοριακή κυματοσυνάρτηση θεωρείται ο γραμμικός συνδυασμός των δύο ατομικών

$$\psi(\vec{r}) = c_A \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) + c_B \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B) \quad (1.14)$$

όπου c_A , c_B μιγαδικοί αριθμοί που εκφράζουν τον βαθμό συμμετοχής των επιμέρους ατομικών τροχιακών. Τα μέτρα στο τετράγωνο των δύο αυτών συντελεστών εκφράζουν την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στην περιοχή γύρω από τον αντίστοιχο πυρήνα. Περαιτέρω, για απλότητα θα γράφουμε $\phi_A = \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A)$ και $\phi_B = \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B)$. Η Εξ. (1.2) γίνεται

$$\hat{H}(c_A \phi_A + c_B \phi_B) = E(c_A \phi_A + c_B \phi_B) \quad (1.15)$$

Πολλαπλασιάζουμε με το συζυγές του ϕ_A και ολοκληρώνουμε στο χώρο. Εναλλακτικά γράφουμε $dV = d^3\vec{r}$.

$$c_A \int dV \phi_A^* \hat{H} \phi_A + c_B \int dV \phi_B^* \hat{H} \phi_B = E c_A \int dV \phi_A^* \phi_A + E c_B \int dV \phi_B^* \phi_B. \quad (1.16)$$

Ορίζουμε

$$\epsilon_A \equiv H_{AA} = \int dV \phi_A^* \hat{H} \phi_A, \quad (1.17)$$

$$V_2 \equiv H_{AB} = \int dV \phi_A^* \hat{H} \phi_B, \quad (1.18)$$

$$S \equiv S_{AB} = \int dV \phi_A^* \phi_B, \quad (1.19)$$

ενώ

$$\int dV \phi_A^* \phi_A = 1. \quad (1.20)$$

Άρα

$$c_A \epsilon_A + c_B V_2 = E c_A + E c_B S. \quad (1.21)$$

Είναι γνωστές οι ιδιοσυναρτήσεις του ατόμου του υδρογόνου [2], η ϕ_A είναι η $1s$ δηλαδή η ϕ_{100} που μπορεί να θεωρηθεί πραγματική και θετική. Πράγματι [2], σε σφαιρικές συντεταγμένες r, θ, φ ,

$$\phi_{100}(r, \theta, \varphi) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad (1.22)$$

όπου a_0 είναι η ακτίνα Bohr. Άρα $S > 0$. Επίσης $V_2 < 0$ διότι κλασικά είναι ένας όρος που οδηγεί στην έλξη των ατόμων δηλαδή χαμηλώνει την ενέργεια. Επίσης, να σημειωθεί ότι

$$\epsilon_A \equiv H_{AA} = \int dV \phi_A^* \hat{H} \phi_A \neq \int dV \phi_A^* \hat{H}^{atomic} \phi_A = H_{AA}^{atomic} \equiv \tilde{\epsilon}_A. \quad (1.23)$$

Το atomic δηλώνει ατομική χαμιλτονιανή δηλαδή τους (1ο και 2ο) όρους της Εξ. (1.13). Τελικά η Εξ. 1.21 γράφεται

$$(\epsilon_A - E)c_A + (V_2 - ES)c_B = 0. \quad (1.24)$$

Πολλαπλασιάζουμε τώρα με το συζυγές του ϕ_B και ολοκληρώνουμε στο χώρο.

$$c_A \int dV \phi_B^* \hat{H} \phi_A + c_B \int dV \phi_B^* \hat{H} \phi_B = E c_A \int dV \phi_B^* \phi_A + E c_B \int dV \phi_B^* \phi_B. \quad (1.25)$$

Αλλά

$$\epsilon_B \equiv H_{BB} = \int dV \phi_B^* \hat{H} \phi_B, \quad (1.26)$$

κι ακόμα

$$V_2^* \equiv H_{BA} = \int dV \phi_B^* \hat{H} \phi_A, \quad (1.27)$$

$$S_{BA} = \int dV \phi_B^* \phi_A = S^*. \quad (1.28)$$

Ακόμα

$$\int dV \phi_B^* \phi_B = 1, \quad (1.29)$$

λόγω ορθοκανονικότητας. Εν τέλει βγάζουμε την εξίσωση

$$c_A V_2^* + c_B \epsilon_B = E c_A S^* + E c_B. \quad (1.30)$$

Επειδή στο άτομο του υδρογόνου οι ϕ_A και ϕ_B είναι πραγματικές $V_2^* = V_2$ και $S^* = S$ οπότε $c_A V_2 + c_B \epsilon_B = E c_A S + E c_B$. Τελικά η Εξ. 1.30 γράφεται

$$(V_2 - ES)c_A + (\epsilon_B - E)c_B = 0. \quad (1.31)$$

Επίσης ισχύει

$$\epsilon_A = \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_A \rangle = \langle \phi_B | \hat{H} | \phi_B \rangle = \epsilon_B \equiv \epsilon \quad (1.32)$$

Άρα από τις Εξ.(1.24, 1.31, 1.32) έχουμε σε μορφή πινάκων:

$$\begin{pmatrix} \epsilon - E & V_2 - ES \\ V_2 - ES & \epsilon - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1.33)$$

Για να έχει μη τετριμμένη λύση το παραπάνω σύστημα της Εξ. (1.33) θα πρέπει η ορίζουσα να μηδενίζεται. $\det = 0 \Rightarrow (\epsilon - E)^2 - (V_2 - ES)^2 = 0 \Rightarrow$

$$(\epsilon - E)^2 = (V_2 - ES)^2. \quad (1.34)$$

Λύνοντας ως προς E παίρνουμε δύο ιδιοτιμές της ενέργειας

$$E_a = \frac{\epsilon - V_2}{1 - S} \quad (1.35)$$

και

$$E_b = \frac{\epsilon + V_2}{1 + S} \quad (1.36)$$

Η ιδιοενέργεια E_a αντιστοιχεί στη λεγόμενη *αντιδεσμική (antibonding)* κατάσταση, ενώ η ιδιοενέργεια E_b αντιστοιχεί στη λεγόμενη *δεσμική (bonding)* κατάσταση. Οι ονομασίες αυτές θα εξηγηθούν παρακάτω.

Αντικαθιστούμε πρώτα την E_a που δίνεται από την Εξ. (1.35) στην (1.33) για να βρούμε τους συντελεστές c_A και c_B . Κάνοντας τις πράξεις βγάζουμε ότι $c_A = -c_B$. Αυτό σημαίνει ότι δεδομένης της μορφής των ϕ_A και ϕ_B που δεν είναι παρά οι 1s ιδιοσυναρτήσεις του ατόμου του υδρογόνου που δεν μηδενίζονται πουθενά στο χώρο δηλαδή δεν έχουν κόμβο (δεσμό, node) οι αντίθετοι συντελεστές συνεπάγονται ότι θα υπάρχει στην μοριακή ιδιοσυνάρτηση $\psi(\vec{r})$ που δίνεται από την Εξ. 1.14 ένα σημείο μηδενισμού, δηλαδή ένας κόμβος. Αυτό σημαίνει ότι πρόκειται για την 1η διεγερμένη κατάσταση του χβαντικού φρέατος του μοριακού ιόντος του υδρογόνου. Άρα αυτός ο συνδυασμός δεν αντιστοιχεί στην θεμελιώδη κατάσταση του χβαντικού φρέατος εξ ου και το όνομα *αντιδεσμική*. Κανονικοποιούμε την αντιδεσμική ιδιοσυνάρτηση και έχουμε:

$$\int \psi^* \psi dV = 1 \Rightarrow \int (c_A^* \phi_A^* - c_B^* \phi_B^*)(c_A \phi_A - c_B \phi_B) dV = 1. \quad (1.37)$$

Άρα

$$|c_A|^2 = \frac{1}{2(1-S)}. \quad (1.38)$$

Δηλαδή συνολικά

$$c_A = -c_B = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} e^{i\theta}. \quad (1.39)$$

όπου θ αυθαίρετη φάση.

Αντικαθιστούμε τώρα την E_b που δίνεται από την Εξ. (1.36) στην (1.33) για να βρούμε τους συντελεστές c_A και c_B . Κάνοντας τις πράξεις έχουμε $c_A = c_B$. Αυτό σημαίνει ότι δεδομένης της μορφής των ϕ_A και ϕ_B που δεν είναι παρά οι 1s ιδιοσυναρτήσεις του ατόμου του υδρογόνου που δεν μηδενίζονται πουθενά στο χώρο δηλαδή δεν έχουν κόμβο (δεσμό, node) οι ίσοι συντελεστές συνεπάγονται ότι ΔΕΝ θα υπάρχει στην μοριακή ιδιοσυνάρτηση $\psi(\vec{r})$ που δίνεται από την Εξ. 1.14 σημείο μηδενισμού, δηλαδή ΔΕΝ θα υπάρχει κόμβος. Αυτό σημαίνει ότι πρόκειται για τη θεμελιώδη κατάσταση του χβαντικού φρέατος του μοριακού ιόντος του υδρογόνου εξ ου και το όνομα *δεσμική*. Από την κανονικοποίηση της δεσμικής έχουμε

$$|c_A|^2 = \frac{1}{2(1+S)}. \quad (1.40)$$

Δηλαδή συνολικά

$$c_A = c_B = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} e^{i\varphi}. \quad (1.41)$$

όπου φ αυθαίρετη φάση.

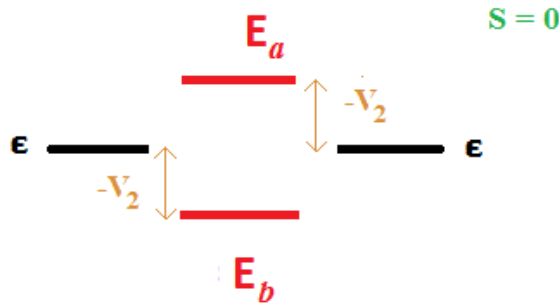
Σημειωτέον ότι αφού συμφώνως με τα παραπάνω, η ‘δεσμική’ E_b αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση και η ‘αντιδεσμική’ E_a αντιστοιχεί στην 1η διεγερμένη κατάσταση θα πρέπει $E_a > E_b$. Δεδομένου ότι $1 > S > 0$, και λόγω των Εξ. (1.35-1.36) θα πρέπει $V_2 < \epsilon S$. Εξάλλου, η επικάλυψη S είναι αρκετά μικρότερη από 1. Από τις Εξ. (1.35-1.36) προκύπτει

$$E_a - \epsilon = \frac{\epsilon S - V_2}{1 - S} \Rightarrow \lim_{S \rightarrow 0} E_a - \epsilon = -V_2 > 0 \quad (1.42)$$

και

$$\epsilon - E_b = \frac{\epsilon S - V_2}{1 + S} \Rightarrow \lim_{S \rightarrow 0} \epsilon - E_b = -V_2 > 0. \quad (1.43)$$

Δηλαδή για αρκετά μικρό S , $E_a > \epsilon > E_b$. Η περίπτωση $S = 0$ παρουσιάζεται στην παρακάτω Εικόνα 1.1.



Σχήμα 1.1: Μοριακό ιόν H_2^+ . Παρουσιάζεται η περίπτωση $S = 0$.

1.3 Ετεροπολικός Δεσμός: NaCl

Η μέθοδος του γραμμικού συνδιασμού ατομικών τροχιακών (LCAO) εφαρμόζεται παρομοίως στα διατομικά ιοντικά μόρια. Ένα τέτοιο μόριο είναι το NaCl. Τα ατομικά τροχιακά θα γραφούν και πάλι ως γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών. Η δομή των απομονωμένων ατόμων είναι: για το νάτριο (Na): $[Ne]3s^1 = [1s^2 2s^2 2p^6]3s^1$ και για το χλώριο (Cl): $[Ne]3s^2 3p^5$. Θα χρησιμοποιήσουμε την $\phi_s(\vec{r} - \vec{R}_A)$ για το Na και την $\phi_p(\vec{r} - \vec{R}_B)$ για το Cl. Η μοριακή κυματοσυνάρτηση θα είναι ο γραμμικός συνδυασμός των δύο ατομικών

$$\psi(\vec{r}) = c_A \phi_s(\vec{r} - \vec{R}_A) + c_B \phi_p(\vec{r} - \vec{R}_B). \quad (1.44)$$

Από τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger και αντικαθιστώντας την $\psi(\vec{r})$ έχουμε

$$\hat{H}(c_A\phi_{sA} + c_B\phi_{pB}) = E(c_A\phi_{sA} + c_B\phi_{pB}). \quad (1.45)$$

Για απλότητα γράψαμε παραπάνω και θα γράφουμε από εδώ και πέρα $\phi_{sA} = \phi_s(\vec{r} - \vec{R}_A)$ και $\phi_{pB} = \phi_p(\vec{r} - \vec{R}_B)$. Πολλαπλασιάζουμε και τα δύο μέλη της παραπάνω εξίσωσης με την ϕ_{sA}^* και ολοκληρώνουμε σε όλο τον χώρο. Οπότε

$$\int \phi_{sA}^* \hat{H} c_A \phi_{sA} dV + \int \phi_{sA}^* \hat{H} c_B \phi_{pB} dV = \int \phi_{sA}^* E c_A \phi_{sA} dV + \int \phi_{sA}^* E c_B \phi_{pB} dV \quad (1.46)$$

Ορίζουμε

$$\epsilon_A = \int \phi_{sA}^* \hat{H} \phi_{sA} dV \quad (1.47)$$

$$V_2 = \int \phi_{sA}^* \hat{H} \phi_{pB} dV \quad (1.48)$$

$$S = \int \phi_{sA}^* \phi_{pB} dV \quad (1.49)$$

και λόγω ορθοκανονικότητας ισχύει

$$\int \phi_{sA}^* \phi_{sA} dV = 1. \quad (1.50)$$

Τα αντικαθιστούμε στην Εξ. (1.46) και παίρνουμε

$$c_A \epsilon_A + c_B V_2 = E c_A + E c_B S \Rightarrow \quad (1.51)$$

$$(\epsilon_A - E) c_A + (V_2 - E S) c_B = 0. \quad (1.52)$$

Στη συνέχεια πολλαπλασιάζουμε την Εξ. (1.45) με ϕ_{pB}^* και ολοκληρώνουμε σε όλο τον χώρο, άρα έχουμε

$$\int \phi_{pB}^* \hat{H} c_A \phi_{sA} dV + \int \phi_{pB}^* \hat{H} c_B \phi_{pB} dV = \int \phi_{pB}^* E c_A \phi_{sA} dV + \int \phi_{pB}^* E c_B \phi_{pB} dV \quad (1.53)$$

Ορίζουμε όπως πριν

$$\epsilon_B = \int \phi_{pB}^* \hat{H} \phi_{pB} dV, \quad (1.54)$$

ενώ

$$V_2^* = \int \phi_{pB}^* \hat{H} \phi_{sA} dV \quad (1.55)$$

και

$$S^* = \int \phi_{pB}^* \phi_{sA} dV. \quad (1.56)$$

Ακόμα, λόγω ορθοκανονικότητας

$$\int \phi_{pB}^* \phi_{pB} dV = 1. \quad (1.57)$$

Άρα έχουμε την παρακάτω εξίσωση

$$c_A V_2^* + c_B \epsilon_B = E c_A S^* + E c_B \Rightarrow \quad (1.58)$$

$$(V_2^* - E S^*) c_A + (\epsilon_B - E) c_B = 0. \quad (1.59)$$

Όμως ισχύει $V_2^* = V_2$ και $S^* = S$, διότι οι ϕ_{sA} και ϕ_{pB} είναι πραγματικές, οπότε έχουμε το παρακάτω σύστημα δύο εξισώσεων σε μορφή πινάκων

$$\begin{pmatrix} \epsilon_A - E & V_2 - ES \\ V_2 - ES & \epsilon_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1.60)$$

Μη τετριμμένη λύση έχουμε όταν η ορίζουσα είναι μηδενική, δηλαδή

$$(\epsilon_A - E)(\epsilon_B - E) - (V_2 - ES)(V_2 - ES) = 0 \quad (1.61)$$

Λύνοντας την εξίσωση καταλήγουμε στο τριώνυμο

$$(1 - S^2)E^2 + (2SV_2 - \epsilon_A - \epsilon_B)E + \epsilon_A \epsilon_B - V_2^2 = 0. \quad (1.62)$$

Επιπλέον ορίζουμε

$$V_3 = \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{2} \quad (1.63)$$

και

$$\epsilon = \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2}. \quad (1.64)$$

όπου το V_3 είναι θετικό. Αυτό προκύπτει από τις ενέργειες ιονισμού του νατρίου και του χλωρίου. Κατ' αρχήν υποθέτουμε ότι

$$\epsilon_A \equiv H_{AA} = \int \phi_{sA}^* \hat{H} \phi_{sA} dV \neq \text{αλλά} \approx \int \phi_{sA}^* \hat{H}^{atomic} \phi_{sA} dV = H_{AA}^{atomic} \equiv \tilde{\epsilon}_A, \quad (1.65)$$

δηλαδή ότι κοντά στο Νάτριο η μοριακή Χαμιλτονιανή μπορεί να προσεγγιστεί χονδροειδώς από την ατομική Χαμιλτονιανή. Γνωρίζουμε ότι η ενέργεια ιονισμού του Νατρίου $I(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV} = -\tilde{\epsilon}_A$ και του Χλωρίου $I(\text{Cl}) = 12.97 \text{ eV} = -\tilde{\epsilon}_B$, οπότε $\epsilon_A > \epsilon_B$ και άρα $V_3 > 0$. Ακόμα,

$$\epsilon_A = \epsilon + V_3, \quad (1.66)$$

$$\epsilon_B = \epsilon - V_3. \quad (1.67)$$

Οπότε, μετά από αντικατάσταση των Εξ. (1.63)-(1.64), το τριώνυμο της Εξ. (1.62) γίνεται

$$(1 - S^2)E^2 + (2SV_2 - 2\epsilon)E + \epsilon^2 - V_3^2 - V_2^2 = 0 \quad (1.68)$$

με διακρίνουσα

$$\Delta = \beta^2 - 4\alpha\gamma = 4(V_2 - \epsilon S)^2 + 4V_3^2(1 - S^2) \quad (1.69)$$

η οποία έχει λύσεις

$$E_b = \frac{\epsilon - SV_2 - \sqrt{(V_2 - \epsilon S)^2 + V_3^2(1 - S^2)}}{1 - S^2} \quad (1.70)$$

και

$$E_a = \frac{\epsilon - SV_2 + \sqrt{(V_2 - \epsilon S)^2 + V_3^2(1 - S^2)}}{1 - S^2}. \quad (1.71)$$

Εάν για απλότητα θεωρήσουμε $S = 0$, έχουμε:

$$E_b = \epsilon - \sqrt{V_2^2 + V_3^2} \quad (1.72)$$

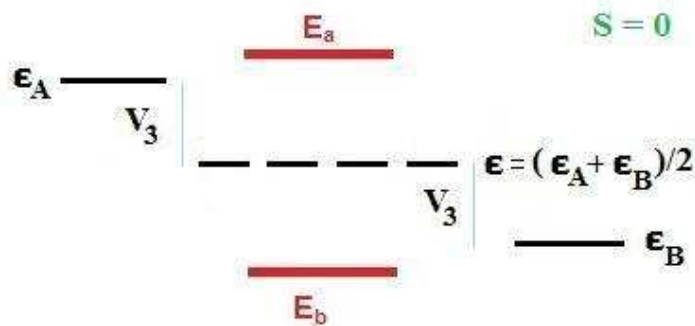
και

$$E_a = \epsilon + \sqrt{V_2^2 + V_3^2}. \quad (1.73)$$

Στο Σχήμα (1.2) παρουσιάζεται το διάγραμμα των ενεργειακών σταθμών του NaCl για την περίπτωση $S = 0$.

1.4 Βενζόλιο: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα

Ας συζητήσουμε τον λεγόμενο sp^2 υβριδισμό που περιγράφεται στο Σχήμα 1.3. Ας υποθέσουμε ότι αναμιγνύουμε δηλαδή υβριδίζουμε ένα s και δύο p ατομικά τροχιακά του ίδιου φλοιού ενώ αφήνουμε ανεπηρέαστο το τρίτο p ατομικό τροχιακό. Τότε σχηματίζονται τρία λεγόμενα sp^2 υβριδικά τροχιακά. Επί παραδείγματι, ανακατεύουμε τα



Σχήμα 1.2: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών του NaCl για $S = 0$.

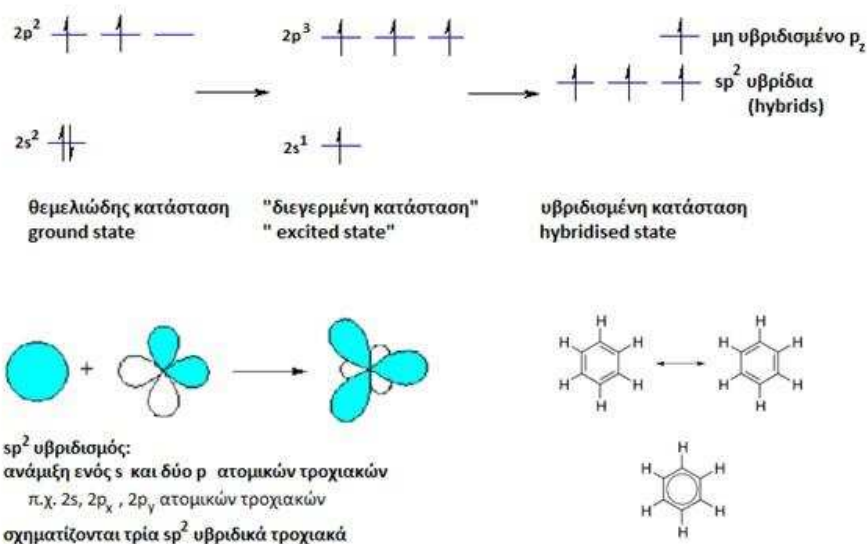
s , p_x , p_y , ενώ αφήνουμε ανεπηρέαστο το p_z . Επειδή τα s , p_x , p_y είναι συμμετρικά ως προς το επίπεδο xy , το ίδιο θα ισχύει για τα τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά. Μάλιστα, αφού οι υβριδισμοί γίνονται ώστε τα τρία sp^2 να είναι ισοδύναμα, θα πρέπει να σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° . Τα υβριδισμένα τροχιακά έχουν ίσες ενεργειακές στάθμες, μεταξύ αυτών της μίας s και των δύο p που υβριδίζονται, ενώ η στάθμη p που δεν συμμετέχει παραμένει ανεπηρέαστη. Αυτά γίνονται στην περίπτωση που το άτομο χρειάζεται τρεις περίπου ισοδύναμους δεσμούς στο ίδιο επίπεδο. Τέτοια παραδείγματα είναι το αιθέριο και το βενζόλιο το οποίο θα μελετήσουμε αναλυτικά παρακάτω.

Στο βενζόλιο λοιπόν οι άνθρακες έχουν sp^2 υβριδισμό (υβριδίζονται το $2s$ και π.χ. τα $2p_x$, $2p_y$ ατομικά τροχιακά), οπότε προκύπτει η δομή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3. Κάθε άνθρακας χρησιμοποιεί δύο sp^2 τροχιακά για να δεθεί με τους δύο γειτονικούς του άνθρακες. Οπότε κάθε άνθρακας σχηματίζει δύο sp^2 sp^2 σ δεσμούς. Κάθε άνθρακας χρησιμοποιεί το τρίτο sp^2 τροχιακό του για να δεθεί με το γειτονικό του άτομο υδρογόνου με sp^2 s σ δεσμό. Επιπλέον οι άνθρακες δένονται με ppp δεσμό μέσω των $2p_z$ ατομικών τροχιακών τους. Έτσι, ο δεσμός μεταξύ των ανθράκων είναι τύπου σ αλλά και τύπου π .

Συνοπτικά, λοιπόν: Ο υβριδισμός sp^2 συμβαίνει όταν το άτομο (π.χ. ο άνθρακας) προσδένεται σε 3 άτομα ή ομάδες ατόμων και έχει κατά $1/3$ χαρακτήρα s και κατά $2/3$ χαρακτήρα p . Τα τρία sp^2 υβρίδια δείχνουν προς τις κορυφές ισοπλεύρου τριγώνου το κέντρο του οποίου καταλαμβάνει το άτομο με τον sp^2 υβριδισμό και τις κορυφές τα άτομα ή οι ομάδες των ατόμων με τις οποίες αυτό συνδέεται. Οπότε τα τρία sp^2 υβρίδια σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° .

Συνοπτικά, στο βενζόλιο κάθε άνθρακας συνδέεται με sp^2 sp^2 σ δεσμούς με τους

γειτονικούς του άνθρακες και με sp^2 s σ δεσμό με ένα άτομο υδρογόνου. Υπάρχει ακόμα τύπου $pp\pi$ αλληλεπίδραση μεταξύ όλων των p_z ατομικών τροχιακών των ανθράκων [μάλιστα η απλοϊκή εικόνα απλός, διπλός, απλός, διπλός, απλός, διπλός δεσμός δεν ισχύει: όλοι οι δεσμοί είναι κατά τη φυσική δικαιοσύνη ισοδύναμοι όπως υπονοεί ο κύκλος στη μικρή δεξιά εικόνα].

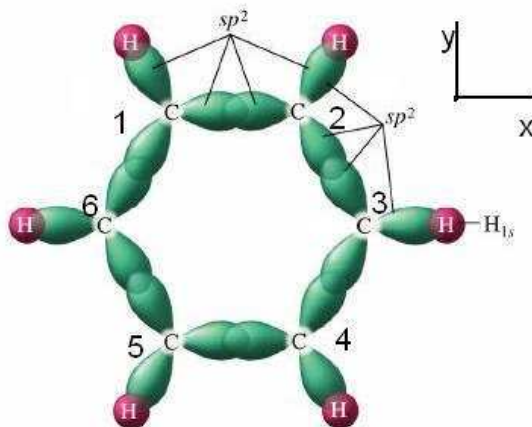


Σχήμα 1.3: Ο sp^2 υβριδισμός στο βενζόλιο.

1.5 Βενζόλιο:

Ανάλυση των sp^2 υβριδικών τροχιακών στα $2s$, $2p_x$ και $2p_y$ ατομικά τροχιακά

Στο βενζόλιο, θα αναλύσουμε τα sp^2 υβριδικά τροχιακά γύρω από κάθε άτομο άνθρακα στα $2s$, $2p_x$ και $2p_y$ ατομικά τροχιακά του άνθρακα. Στο Σχήμα 1.4 φαίνονται τα sp^2 γύρω από κάθε άτομο άνθρακα αλλά και τα $1s$ ατομικά τροχιακά των ατόμων υδρογόνου. Επιλέγουμε και κάποια αυθαίρετη αρίθμηση των ατόμων άνθρακα, π.χ. όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4. Κοιτώντας τώρα το μόριο του βενζολίου π.χ. από πάνω, για κάθε άτομο άνθρακα, ονομάζουμε δ το sp^2 τροχιακό που το συνδέει με το γειτονικό του άτομο άνθρακα δεξιά, α το sp^2 τροχιακό που το συνδέει με το γειτονικό



Σχήμα 1.4: Τα sp^2 υβριδικά τροχιακά γύρω από κάθε άτομο άνθρακα αλλά και τα $1s$ ατομικά τροχιακά των ατόμων υδρογόνου.

του άτομο άνθρακα αριστερά και ϵ το sp^2 τροχιακό που το συνδέει με το άτομο υδρογόνου προς τα έξω. Στην παρακάτω ανάλυση λαμβάνουμε υπ' όψη τρεις παράγοντες ήτοι την κανονικοποίηση, τα σχετικά βάρη των s και p ατομικών τροχιακών στο sp^2 μοριακό τροχιακό και τη γεωμετρία δηλαδή το Σχήμα 1.4. Επίσης, για απλότητα, για τα $2s, 2p_x, 2p_y$ ατομικά τροχιακά του άνθρακα γράφουμε s, p_x, p_y .

Για το πρώτο άτομο άνθρακα. Το δ αναλύεται συναρτήσει των s και p_x ως

$$\delta = c_1 s + c_2 p_x \quad (1.74)$$

αφού κείται πάνω στον άξονα x . Με κανονικοποίηση παίρνουμε

$$\int |\delta|^2 d^3 r = 1 \Rightarrow \int (c_1^* s^* + c_2^* p_x^*) (c_1 s + c_2 p_x) d^3 r = 1. \quad (1.75)$$

Κάνοντας τις πράξεις καταλήγουμε στην εξίσωση

$$\int |c_1|^2 |s|^2 d^3 r + \int |c_2|^2 |p_x|^2 d^3 r + \int c_1^* c_2 s^* p_x d^3 r + \int c_2^* c_1 p_x^* s d^3 r = 1, \quad (1.76)$$

η οποία λόγω ορθοκανονικότητας γίνεται

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1. \quad (1.77)$$

Επειδή κάθε sp^2 τροχιακό έχει κατά $1/3$ s χαρακτήρα και κατά $2/3$ p χαρακτήρα

$$|c_2|^2 = 2|c_1|^2. \quad (1.78)$$

Λύνοντας το σύστημα των Εξ. (1.77)-(1.78), βρίσκουμε

$$3|c_1|^2 = 1. \quad (1.79)$$

Έτσι π.χ. έχουμε για πραγματικές λύσεις τις τιμές των c_1, c_2

$$c_1 = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}, c_2 = \pm\sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (1.80)$$

Επιλέγω το + για το c_1 και το + για το c_2 , αφού θέλω να ικανοποιείται το Σχήμα 1.4. Άρα,

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x). \quad (1.81)$$

Το α αναλύεται συναρτήσει των s, p_x και p_y ως

$$\alpha = c_1s + c_2p_x + c_3p_y. \quad (1.82)$$

και με κανονικοποίηση παίρνουμε

$$\int |\alpha|^2 d^3r = 1 \Rightarrow \int (c_1^*s^* + c_2^*p_x^* + c_3^*p_y^*)(c_1s + c_2p_x + c_3p_y) d^3r = 1. \quad (1.83)$$

Λαμβάνοντας πάλι υπ' όψιν την ορθοκανονικότητα των ατομικών τροχιακών,

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1. \quad (1.84)$$

Επειδή κάθε sp^2 τροχιακό έχει κατά $1/3$ s χαρακτήρα και κατά $2/3$ p χαρακτήρα

$$|c_2|^2 + |c_3|^2 = 2|c_1|^2. \quad (1.85)$$

Λύνοντας το σύστημα των Εξ. (1.84)-(1.85), βρίσκουμε

$$\begin{aligned} 3|c_1|^2 &= 1 \\ |c_2|^2 + |c_3|^2 &= \frac{2}{3} \end{aligned} \quad (1.86)$$

Επιπλέον, από τη γεωμετρία έχουμε

$$\frac{|c_3|^2}{|c_2|^2} = \frac{\cos^2(30^\circ)}{\cos^2(60^\circ)} = \frac{(\frac{\sqrt{3}}{2})^2}{(\frac{1}{2})^2} = 3 \Rightarrow |c_3|^2 = 3|c_2|^2. \quad (1.87)$$

Λύνοντας το σύστημα των Εξ. (1.86)-(1.87), θεωρώντας π.χ. πραγματικές λύσεις για τις τιμές των c_1, c_2, c_3 , βρίσκουμε

$$c_1 = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}, c_2 = \pm\sqrt{\frac{1}{6}}, c_3 = \pm\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.88)$$

Οπότε, π.χ. $c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}$ και σύμφωνα με το σχήμα διαλέγουμε τα c_2 και c_3 έτσι ώστε $c_2 = -\sqrt{\frac{1}{6}}$ και $c_3 = -\sqrt{\frac{1}{2}}$. Τελικά, βρίσκουμε

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right). \quad (1.89)$$

Το ε αναλύεται συναρτήσει των s, p_x και p_y ως

$$\varepsilon = c_1s + c_2p_x + c_3p_y. \quad (1.90)$$

Η κανονικοποίηση του ε , λαμβάνοντας υπ' όψιν την ορθοκανονικότητα των ατομικών τροχιακών, καταλήγει στην

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1. \quad (1.91)$$

Επειδή κάθε sp^2 τροχιακό έχει κατά $1/3$ s χαρακτήρα και κατά $2/3$ p χαρακτήρα,

$$|c_2|^2 + |c_3|^2 = 2|c_1|^2. \quad (1.92)$$

Λύνοντας το σύστημα των Εξ. (1.91)-(1.92), βρίσκουμε

$$\begin{aligned} 3|c_1|^2 &= 1, \\ |c_2|^2 + |c_3|^2 &= \frac{2}{3}. \end{aligned} \quad (1.93)$$

Επιπλέον, από τη γεωμετρία έχουμε

$$\frac{|c_3|^2}{|c_2|^2} = \frac{\cos^2(30^\circ)}{\cos^2(60^\circ)} = \frac{(\frac{\sqrt{3}}{2})^2}{(\frac{1}{2})^2} = 3 \Rightarrow |c_3|^2 = 3|c_2|^2. \quad (1.94)$$

Λύνοντας το σύστημα των Εξ. (1.93)-(1.94), θεωρώντας π.χ. πραγματικές λύσεις για τις τιμές των c_1, c_2, c_3 , βρίσκουμε

$$c_1 = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}, c_2 = \pm\sqrt{\frac{1}{6}}, c_3 = \pm\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.95)$$

Οπότε π.χ. $c_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}$ και σύμφωνα με το σχήμα διαλέγουμε τα c_2 και c_3 έτσι ώστε $c_2 = -\sqrt{\frac{1}{6}}$ και $c_3 = +\sqrt{\frac{1}{2}}$. Τελικά,

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y). \quad (1.96)$$

Για το δεύτερο άτομο άνθρακα. Στη συνέχεια, έτσι όπως εργαστήκαμε για το πρώτο άτομο του άνθρακα, θα εργαστούμε και για το δεύτερο. Οι εξισώσεις που θα βρούμε θα πρέπει και αυτές να ικανοποιούν το σχήμα που παραθέσαμε προηγουμένως, έτσι ώστε να σχηματισθεί τελικώς ο δακτύλιος του βενζολίου, τον οποίο θέλουμε να διαμορφώσουμε. Το α θα είναι συναρτήσει του s και του p_x , άρα της μορφής

$$\alpha = c_1s + c_2p_x \quad (1.97)$$

και ακολουθώντας την ίδια διαδικασία που ακολουθήσαμε αναλύοντας την κατάσταση για το πρώτο άτομο άνθρακα, λαμβάνοντας δηλαδή υπ' όψη την κανονικοποίηση, το σχετικό βάρος των s και p ατομικών τροχιακών και το σχήμα, καταλήγουμε στην έκφραση

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{3}}(s - \sqrt{2}p_x) \quad (1.98)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = -\sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (1.99)$$

Το δ θα είναι συναρτήσει των s , p_x , p_y , δηλαδή της μορφής

$$\delta = c_1s + c_2p_x + c_3p_y. \quad (1.100)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία καταλήγουμε στην έκφραση

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y) \quad (1.101)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = +\sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_3 = -\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.102)$$

Το ε θα είναι συναρτήσει των s , p_x , p_y , δηλαδή της μορφής

$$\varepsilon = c_1s + c_2p_x + c_3p_y. \quad (1.103)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία καταλήγουμε στην έκφραση

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right) \quad (1.104)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = +\sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_3 = +\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.105)$$

Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία και για τα υπόλοιπα άτομα του άνθρακα μέχρι να φτάσουμε στο έκτο άτομο το οποίο συνδέεται με το πρώτο, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.4.

Για το έκτο άτομο άνθρακα. Το ε θα είναι συναρτήσει του s και του p_x , άρα της μορφής

$$\varepsilon = c_1s + c_2p_x. \quad (1.106)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία που χρησιμοποιήσαμε και για τα προηγούμενα άτομα καταλήγουμε στην έκφραση

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{3}}(s - \sqrt{2}p_x) \quad (1.107)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = -\sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (1.108)$$

Το δ θα είναι συναρτήσει των s , p_x , p_y δηλαδή της μορφής

$$\delta = c_1s + c_2p_x + c_3p_y. \quad (1.109)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία καταλήγουμε στην έκφραση

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right) \quad (1.110)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = +\sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_3 = +\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.111)$$

Το α , θα είναι συναρτήσει των s , p_x , p_y δηλαδή της μορφής

$$\alpha = c_1s + c_2p_x + c_3p_y. \quad (1.112)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία καταλήγουμε στην έκφραση

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y) \quad (1.113)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = +\sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_3 = -\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.114)$$

1.6 Γραμμικός συνδυασμός τροχιακών στο βενζόλιο με sp^2 υβριδικά τροχιακά ανθράκων, $2p_z$ ατομικά τροχιακά ανθράκων, και $1s$ ατομικά τροχιακά υδρογόνων

Εδώ ακολουθούμε την πορεία που περιγράφεται αναλυτικά αλλού [3]. Το πρώτο βήμα για την εφαρμογή της μεθόδου του γραμμικού συνδυασμού των τροχιακών είναι η προσέγγιση της μοριακής κυματοσυνάρτησης ως άθροισμα των υβριδικών τροχιακών sp^2 των ανθράκων (που συμβολίζουμε $\alpha, \delta, \varepsilon$), των $2p_z$ ατομικών τροχιακών των ανθράκων (που συμβολίζουμε απλώς p_z) και των $1s$ ατομικών τροχιακών των υδρογόνων (που συμβολίζουμε s_H). Γενικά, όπως αναφέραμε στην αρχή του κεφαλαίου (Εξ. 1.1), το μοριακό τροχιακό $\psi(\vec{r})$ γράφεται ως γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών $\phi_{i\nu}(\vec{r})$ δηλαδή

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^N \sum_{i=1}^I c_{i\nu} \phi_{i\nu}(\vec{r}), \quad (1.115)$$

όπου ο δείκτης ν προσδιορίζει το άτομο του μορίου και ο δείκτης i το είδος του τροχιακού ($\alpha, \delta, \varepsilon, s_H, p_z$), ενώ υποθέσαμε ότι υπάρχουν N άτομα και I τροχιακά. Ο συντελεστής $c_{i\nu}$ είναι διαφορετικός για κάθε είδος τροχιακού, ενώ εξαιτίας της συμμετρίας του μορίου, οι συντελεστές κάθε ατόμου ως προς το ίδιο τροχιακό διαφέρουν μεταξύ τους κατά μια φάση $e^{ki\phi}$, όπου k παίρνει τιμές από 1-5. Έτσι η μορφή της κυματοσυνάρτησης είναι:

$$\begin{aligned}
\psi = & c_1\delta_1 + c_1e^{i\phi}\delta_2 + \dots + c_1e^{5i\phi}\delta_6 + \\
& c_2\alpha_1 + c_2e^{i\phi}\alpha_2 + \dots + c_2e^{5i\phi}\alpha_6 + \\
& c_3p_{z1} + c_3e^{i\phi}p_{z2} + \dots + c_3e^{5i\phi}p_{z6} + \\
& c_4\varepsilon_1 + c_4e^{i\phi}\varepsilon_2 + \dots + c_4e^{5i\phi}\varepsilon_6 + \\
& c_5s_{H1} + c_5e^{i\phi}s_{H2} + \dots + c_5e^{5i\phi}s_{H6}
\end{aligned} \tag{1.116}$$

Λόγω συμμετρίας, $e^{6i\phi} = 1$. Θεωρούμε τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$H\psi = E\psi. \tag{1.117}$$

Ας πολλαπλασιάσουμε κάθε φορά με τη συζυγή κυματοσυνάρτηση κάθε τροχιακού $\alpha, \delta, \varepsilon, p_z, s_H$ του πρώτου ατόμου του άνθρακα, δηλαδή με $\alpha_1^*, \delta_1^*, \varepsilon_1^*, p_{z1}^*, s_{H1}^*$. Θα προκύψει ένα σύστημα πέντε εξισώσεων (Εξ. 1.131-1.135 παρακάτω) για τον υπολογισμό των πέντε αγνώστων c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 του αναπτύγματος της μοριακής κυματοσυναρτήσεως 1.116. Να σημειωθεί ότι παραλείπονται οι επικαλύψεις των κυματοσυναρτήσεων διαφορετικών ατόμων, δηλαδή στο δεύτερο μέλος της εξίσωσης Schrödinger κρατώνται μόνο εσωτερικά γινόμενα των ίδιων κυματοσυναρτήσεων που είναι ίσα με τη μονάδα. Τα υβριδικά τροχιακά $\alpha, \delta, \varepsilon$, όπως και τα ατομικά τροχιακά s_H, p_z είναι πραγματικές κυματοσυναρτήσεις άρα είναι ίσες με τις συζυγείς τους. Λόγω συμμετρίας, υπάρχει ισότητα ορισμένων στοιχείων της μήτρας της χαμιλτονιανής ενώ κάποια άλλα στοιχεία πίνακα θεωρούνται για απλότητα προσεγγιστικά ίσα. Για παράδειγμα:

$$\langle \varepsilon_1 | H | \varepsilon_2 \rangle \approx \langle \alpha_1 | H | \delta_2 \rangle \tag{1.118}$$

$$\langle \alpha_1 | H | \varepsilon_2 \rangle = \langle \varepsilon_1 | H | \delta_2 \rangle \tag{1.119}$$

$$\langle s_{H1} | H | \varepsilon_2 \rangle = \langle s_{H2} | H | \varepsilon_1 \rangle \tag{1.120}$$

$$\langle s_{H1} | H | \alpha_2 \rangle = \langle s_{H2} | H | \delta_1 \rangle \tag{1.121}$$

$$\langle s_{H2} | H | \alpha_1 \rangle = \langle s_{H1} | H | \delta_2 \rangle \tag{1.122}$$

$$\langle s_{H1} | H | \alpha_1 \rangle = \langle s_{H1} | H | \delta_1 \rangle \tag{1.123}$$

$$\langle \delta_1 | H | \varepsilon_2 \rangle = \langle \varepsilon_1 | H | \alpha_2 \rangle \approx \langle \delta_1 | H | \delta_2 \rangle = \langle \alpha_1 | H | \alpha_2 \rangle \tag{1.124}$$

$$\langle \alpha_1 | H | \varepsilon_1 \rangle = \langle \varepsilon_1 | H | \delta_1 \rangle \approx \langle \alpha_1 | H | \delta_1 \rangle \tag{1.125}$$

$$\langle \delta_1 | H | \delta_1 \rangle = \langle \alpha_1 | H | \alpha_1 \rangle \approx \langle \varepsilon_1 | H | \varepsilon_1 \rangle \tag{1.126}$$

Η ισχύς των δεσμών μεταξύ s, p τύπου τροχιακών μπορεί να αποδοθεί με εμπειρικές εκφράσεις της μορφής [W.A. Harrison] [4]

$$V_{sp\sigma} = -1.42 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.127)$$

$$V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.128)$$

$$V_{pp\sigma} = -2.22 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.129)$$

$$V_{ss\sigma} = -1.32 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.130)$$

όπου m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου ($\approx 9.109 \times 10^{-31}$ kg) και d η απόσταση των πυρήνων των ατόμων. Όταν στο δεσμό ή γενικότερα στην αλληλεπίδραση συμμετέχει ένα άτομο υδρογόνου η $V_{sp\sigma}$ πολλαπλασιάζεται με μια παράμετρο b , ενώ όταν συμμετέχουν δύο άτομα υδρογόνου η $V_{ss\sigma}$ πολλαπλασιάζεται με μια παράμετρο c . Οι παράμετροι b και c που εμφανίζονται, είναι εμπειρικές και χρησιμοποιούνται διότι οι εκφράσεις που έχουν δοθεί προηγουμένως στις Εξ. 1.127 και 1.130 δεν ισχύουν για τα ατομικά τροχιακά s του υδρογόνου λόγω μετατοπίσεως του ηλεκτρονικού νέφους των ηλεκτρονίων των υδρογόνων. Θεωρούμε $c = b^2$ [3].

Ακολουθεί αναλυτικός υπολογισμός, εν είδει παραδείγματος, ενός στοιχείου μήτρας της χαμιλιτονιακής.

$$\begin{aligned} \langle s_{H1} | H | \delta_2 \rangle &= \langle s_{H1} | H | \frac{1}{\sqrt{3}}(s_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{x2} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}p_{y2}) \rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \langle s_{H1} | H | s_2 \rangle + \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{2}} \langle s_{H1} | H | p_{x2} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{3}\sqrt{2}} \langle s_{H1} | H | p_{y2} \rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-1.32 \frac{\hbar^2}{md^2})b + \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \langle s_{H1} | H | p_{x2//} \rangle \cos 26^\circ + \langle s_{H1} | H | p_{x2\perp} \rangle \cos 64^\circ \} b \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle s_{H1} | H | p_{y2\perp} \rangle \cos 26^\circ + \langle s_{H1} | H | p_{y2//} \rangle \cos 64^\circ \} b = \\ &= \frac{\hbar^2 b}{md^2} [\frac{-1.32}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{6}}(-1)(-1.42) \cos 26^\circ - \frac{1}{\sqrt{2}}(-1.42) \cos 64^\circ] \approx 0.32b \text{ eV}. \end{aligned}$$

Το σύστημα των πέντε εξισώσεων που προκύπτει (θεωρώντας μόνο αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών οντοτήτων C-H) [3] είναι

$$\begin{aligned} c_1 &< \delta_1 | H | \delta_1 \rangle + c_1 2 \cos \phi \langle \delta_1 | H | \delta_2 \rangle + \\ c_2 &< \delta_1 | H | \alpha_1 \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle \delta_1 | H | \alpha_2 \rangle + c_2 \langle \alpha_1 | H | \delta_2 \rangle e^{-i\phi} + \\ c_4 &< \delta_1 | H | \alpha_1 \rangle + c_4 \langle \delta_1 | H | \delta_2 \rangle e^{i\phi} + c_4 \langle \varepsilon_1 | H | \delta_2 \rangle e^{-i\phi} + \\ c_5 &< s_{H1} | H | \delta_1 \rangle + c_5 \langle s_{H2} | H | \delta_1 \rangle e^{i\phi} + c_5 \langle s_{H1} | H | \delta_2 \rangle e^{-i\phi} = E c_1 \end{aligned} \quad (1.131)$$

$$\begin{aligned}
c_1 < \delta_1 |H| \alpha_1 \rangle + c_1 < \alpha_1 |H| \delta_2 \rangle e^{i\phi} + c_1 < \delta_1 |H| \alpha_2 \rangle e^{-i\phi} + \\
c_2 < \alpha_1 |H| \alpha_1 \rangle + c_2 < \alpha_1 |H| \alpha_2 \rangle 2 \cos \phi + \\
c_4 < \delta_1 |H| \alpha_1 \rangle + c_4 < \varepsilon_1 |H| \delta_2 \rangle e^{i\phi} + c_4 < \delta_1 |H| \delta_2 \rangle + \\
c_5 < s_{H1} |H| \delta_1 \rangle + c_5 < s_{H1} |H| \delta_2 \rangle e^{i\phi} + c_5 < s_{H2} |H| \delta_1 \rangle e^{-i\phi} = Ec_2
\end{aligned} \tag{1.132}$$

$$c_3 < p_{z1} |H| p_{z1} \rangle + c_3 < p_{z1} |H| p_{z2} \rangle 2 \cos \phi = Ec_3 \tag{1.133}$$

$$\begin{aligned}
c_1 < \delta_1 |H| \alpha_1 \rangle + c_1 < \varepsilon_1 |H| \delta_2 e^{i\phi} \rangle + c_1 < \delta_1 |H| \delta_2 \rangle e^{-i\phi} + \\
c_2 < \delta_1 |H| \alpha_1 \rangle + c_2 < \delta_1 |H| \delta_2 \rangle e^{i\phi} + c_2 < \varepsilon_1 |H| \delta_2 \rangle e^{-i\phi} + \\
c_4 < \delta_1 |H| \delta_1 \rangle + c_4 < \alpha_1 |H| \delta_2 \rangle 2 \cos \phi + \\
c_5 < s_{H1} |H| \varepsilon_1 \rangle + c_5 < s_{H2} |H| \varepsilon_1 \rangle 2 \cos \phi = Ec_4
\end{aligned} \tag{1.134}$$

$$\begin{aligned}
c_1 < s_{H1} |H| \delta_1 \rangle + c_1 < s_{H1} |H| \delta_2 \rangle e^{i\phi} + c_1 < s_{H2} |H| \delta_1 \rangle e^{-i\phi} + \\
c_2 < s_{H1} |H| \delta_1 \rangle + c_2 < s_{H2} |H| \delta_1 \rangle e^{i\phi} + c_2 < s_{H1} |H| \delta_2 \rangle e^{-i\phi} + \\
c_3 < s_{H1} |H| p_{z1} \rangle + c_3 < s_{H1} |H| p_{z2} \rangle 2 \cos \phi + \\
c_4 < s_{H1} |H| \varepsilon_1 \rangle + c_4 < s_{H1} |H| \varepsilon_2 \rangle 2 \cos \phi + \\
c_5 < s_{H1} |H| s_{H1} \rangle + c_5 < s_{H1} |H| s_{H2} \rangle 2 \cos \phi = Ec_5
\end{aligned} \tag{1.135}$$

Επειδή λόγω συμμετρίας $e^{i6\phi} = 1 \Rightarrow \phi = n\frac{\pi}{3}$, όπου n ακέραιος, αλλά υπάρχουν 6 μόνο ανεξάρτητες τιμές του ϕ , οπότε έχουμε 5 εξισώσεις για κάθε ϕ , δηλαδή συνολικά 30 εξισώσεις. Το σύστημα αυτό γράφεται υπό μορφή πίνακα 30×30 (ή 6 πίνακες 5×5), η διαγωνοποίηση του οποίου (των οποίων) δίνει τις ιδιοτιμές E της ενέργειας του μορίου και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα [3]. Δε θα το λύσουμε εδώ. Ας εξετάσουμε όμως ποιοτικά την ανάμιξη των ατομικών τροχιακών στο βενζόλιο. Ο άνθρακας έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $1s^2 2s^2 2p^2$ και το υδρογόνο $1s^1$. Δηλαδή συνολικά έχουμε $7 \times 6 = 42$ ηλεκτρόνια στο βενζόλιο, από τα οποία $(4+1) \times 6 = 30$ είναι ηλεκτρόνια σθένους δηλαδή συμβάλουν στη δημιουργία των δεσμών που φτιάχνουν το μόριο, ενώ $2 \times 6 = 12$ είναι εσωτερικά ηλεκτρόνια των ανθράκων. Τα $\alpha, \delta, \varepsilon$ αναλύονται σε τύπου s, p_x, p_y ατομικά τροχιακά και το s_H είναι τύπου s , άρα η αλληλεπίδραση μεταξύ τους περιέχει και αλληλεπιδράσεις τύπων $sp\sigma, ss\sigma, pp\sigma$. Αντιθέτως, τα p_z ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με τύπου $pp\pi$ αλληλεπιδράσεις που είναι ασθενέστερες των αλληλεπιδράσεων τύπων $sp\sigma, ss\sigma, pp\sigma$ (Εξ. 1.127, 1.128, 1.129, 1.130). Επίσης, επειδή τα p_z είναι κάθετα στο επίπεδο του μορίου ενώ τα $\alpha, \delta, \varepsilon, s_H$ κείνται σε αυτό, η αλληλεπίδραση μεταξύ τους μηδενίζεται. Ακόμα, όπως φαίνεται

στο Σχήμα 1.3, τα ατομικά τροχιακά p_z βρίσκονται ενεργειακά κατά τι υψηλότερα των υβριδικών τροχιακών $\alpha, \delta, \varepsilon$. Οι παραπάνω παρατηρήσεις εξηγούν γιατί τα μοριακά τροχιακά (τα λεγόμενα π) που οφείλονται στην ανάμιξη των ατομικών τροχιακών p_z βρίσκονται στο μέσο περίπου του ενεργειακού διαγράμματος του μορίου του βενζολίου [3]. Δηλαδή, από τα 6 p_z ατομικά τροχιακά αναμένεται να προκύπτουν 6 μοριακά τροχιακά τύπου π , ενώ από τα $\alpha, \delta, \varepsilon, s_H$ αναμένεται να προκύπτουν $6 \times 4 = 24$ μοριακά τροχιακά εκ των οποίων 12 θα βρίσκονται άνωθεν των μοριακών τροχιακών π και 12 κάτωθεν. Αυτά τα 12 κατώτερα γεμίζουν με 24 ηλεκτρόνια, οπότε μένουν 6 ηλεκτρόνια για τα π μοριακά τροχιακά, επομένως το HOMO (LUMO) θα είναι το τρίτο (τέταρτο) – αυξανομένης της ενέργειας – από τα π τροχιακά. Έτσι, μια απλοποιημένη προσέγγιση είναι να μελετηθεί η μοριακή ηλεκτρονιακή δομή περιορίζοντας τη βάση μας μόνο στα p_z τροχιακά, πράγμα που γίνεται στην επόμενη παράγραφο θεωρητικά για το βενζόλιο, αλλά και στο υπόλοιπο της εργασίας αριθμητικά για το βενζόλιο και για κάποιά άλλα μόρια.

1.7 LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά

Έτσι, ας θεωρήσουμε ότι μας ενδιαφέρουν μόνο τα μοριακά τροχιακά της μορφής

$$\psi = \sum_{\nu=1}^6 c_{\nu} p_{z\nu}. \quad (1.136)$$

Αν το $\nu = 1$ συμμετέχει στο παραπάνω άθροισμα (1.136) με $ce^{i\phi} p_{z1}$, το $\nu = 2$ συμμετέχει με $ce^{i2\phi} p_{z2}$, το $\nu = 3$ συμμετέχει με $ce^{i3\phi} p_{z3}$, ..., το $\nu = 6$ συμμετέχει με $ce^{i6\phi} p_{z6}$, δηλαδή από άτομο σε άτομο αλλάζει η φάση κατά $e^{i\phi}$ έτσι ώστε

$$c_{\nu} = ce^{i\nu\phi}, \nu = 1, 2, 3, \dots, 6. \quad (1.137)$$

Επειδή το 'έβδομο' άτομο ταυτίζεται με το πρώτο, $e^{i6\phi} = e^0 \Rightarrow 6\phi = 2\pi n \Rightarrow \phi = \frac{\pi}{3}n$, όπου n ακέραιος. Όμως, από το εκθετικό, μόνο 6 ανεξάρτητες λύσεις έχουμε, οπότε μπορούμε να τις εκλέξουμε ούτως ώστε το $n = 0$ που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση (Εξ. 1.145) να είναι στο κέντρο της ζώνης, δηλαδή να παρουσιάζουμε τα πάντα εντός της 1ης ζώνης Brillouin. Οπότε διαλέγουμε τελικά $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

Θεωρούμε τα ολοκληρώματα

$$\epsilon = \int dV p_{z\nu}^* H p_{z\nu} \quad (1.138)$$

και

$$V_2 = \int dV p_{z\nu}^* H p_{z\nu+1} < 0. \quad (1.139)$$

Θεωρούμε τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

$$H\psi = E\psi, \quad (1.140)$$

αντικαθιστούμε σε αυτή την πιο πάνω έκφραση (1.136) του ψ , πολλαπλασιάζουμε με p_{z1}^* και ολοκληρώνουμε στο χώρο, οπότε έχουμε:

$$\begin{aligned} \int p_{z1}^* H (ce^{i\phi} p_{z1} + ce^{i2\phi} p_{z2} + \dots + ce^{i6\phi} p_{z6}) dV &= \\ \int p_{z1}^* E (ce^{i\phi} p_{z1} + ce^{i2\phi} p_{z2} + \dots + ce^{i6\phi} p_{z6}) dV &\Rightarrow \\ ce^{i\phi} \epsilon + ce^{i2\phi} V_2 + 0 + 0 + 0 + ce^{i6\phi} V_2^* &= E ce^{i\phi} + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 \Rightarrow \\ c_1 \epsilon + (c_2 + c_6) V_2 &= E c_1. \end{aligned} \quad (1.141)$$

και ομοίως κυκλικά. Δηλαδή γενικά θα ισχύει ο τύπος

$$c_\nu \epsilon + V_2 (c_{\nu-1} + c_{\nu+1}) = E c_\nu, \quad \nu = 1, 2, \dots, 6 \quad (1.142)$$

όπου $c_0 = c_6$ και $c_7 = c_1$. Από τις Εξ. (1.137) και (1.142) συνεπάγεται $ce^{i\nu\phi} \epsilon + V_2 (ce^{i(\nu-1)\phi} + ce^{i(\nu+1)\phi}) = E ce^{i\nu\phi} \Rightarrow \epsilon + V_2 (e^{-i\phi} + e^{i\phi}) = E$. Όμως, $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ και $e^{-i\phi} = \cos \phi - i \sin \phi$, άρα $e^{i\phi} + e^{-i\phi} = 2 \cos \phi$ και επομένως

$$E = \epsilon + 2V_2 \cos \phi. \quad (1.143)$$

Αν θεωρήσουμε $\phi = \frac{\pi}{3}n$, με $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$ έχουμε

$$\left(\begin{array}{l} E_{-2} = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{-2\pi}{3} = \epsilon - V_2 \\ E_{-1} = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{-\pi}{3} = \epsilon + V_2 \\ E_0 = \epsilon + 2V_2 \cos 0 = \epsilon + 2V_2 \\ E_1 = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{\pi}{3} = \epsilon + V_2 \\ E_2 = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{2\pi}{3} = \epsilon - V_2 \\ E_3 = \epsilon + 2V_2 \cos \pi = \epsilon - 2V_2 \end{array} \right) \Rightarrow \quad (1.144)$$

κατά φθίνουσα ενέργεια (δείτε Εξ. 1.139) έχουμε

$$\begin{aligned} E_3 &= \epsilon - 2V_2 \\ E_{-2} = E_2 &= \epsilon - V_2 \quad (\text{LUMO}) \\ E_{-1} = E_1 &= \epsilon + V_2 \quad (\text{HOMO}) \\ E_0 &= \epsilon + 2V_2 \end{aligned} \quad (1.145)$$

Τα 6 ηλεκτρόνια που βρισχόντουσαν στα 6 ατομικά τροχιακά p_z , θα καταλάβουν τις 3 χαμηλότερες στάθμες. Να σημειωθεί ότι το στοιχείο μήτρας V_2 , αφού είναι τύπου $pp\pi$, σύμφωνα με τη συνταγή του Harrison θα δίνεται από την Εξ. 1.128. Η πειραματική τιμή της αποστάσεως μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα στο βενζόλιο είναι $d_{\text{exp}} = 1.397 \text{ \AA}$ [5]. $\Rightarrow V_2 \approx -2.45 \text{ eV}$. Προφανώς, η πρώτη ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση θα εμφανιστεί όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από τη στάθμη E_1 ή E_{-1} (HOMO) στη E_2 ή E_{-2} (LUMO). Σύμφωνα με την Εξ. 1.145, η απαιτούμενη ενέργεια για τη διέγερση αυτή θα είναι $2|V_2| = 4.90 \text{ eV}$, ενώ η πειραματική τιμή είναι περίπου 4.8 eV [6].

Κεφάλαιο 2

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LCAO ΜΕ p_z ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ ΣΕ ΜΕΡΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΜΟΡΙΑ

Εφαρμόζουμε τη μέθοδο LCAO σε επίπεδα οργανικά μόρια που μελετήθηκαν ήδη στο άρθρο [7]. Θα χρειαστεί να διαγωνοποιήσουμε Πίνακες Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ κατά την Εξ. (1.12). Σύμφωνα με το άρθρο [7],

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} E_X & \text{αν } \mu = \nu \\ 0 & \text{αν } \mu \neq \nu \text{ και τα άτομα δεν συνδέονται με } sp^2 \text{ δεσμό} \\ V_{pp\pi} & \text{αν } \mu \neq \nu \text{ και τα άτομα συνδέονται με } sp^2 \text{ δεσμό} \end{cases} \quad (2.1)$$

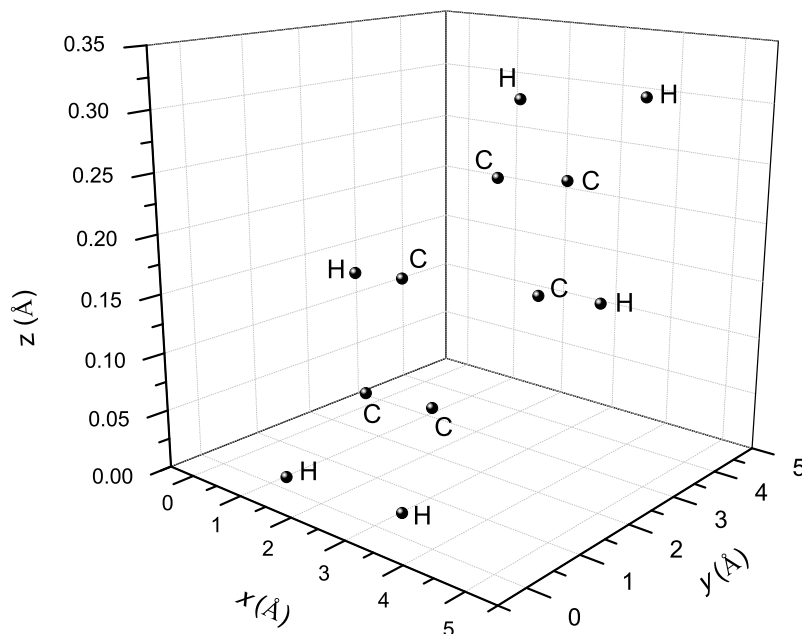
Σχετικά με τα διαγώνια στοιχεία πίνακα $H_{\mu\mu} = E_X$ γνωστά και ως επιτόπιες ενέργειες (on-site energies) χρησιμοποιούμε $E_C = -6.7$ eV για τον άνθρακα, $E_{N_2} = -7.9$ eV για το άζωτο με ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό δηλαδή με αριθμό συντάξεως 2, $E_{N_3} = -10.9$ eV για το άζωτο με δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό δηλαδή με αριθμό συντάξεως 3 και $E_O = -11.8$ eV για το οξυγόνο που βρίσκεται πάντοτε εκτός του δακτυλίου για όλα τα επίπεδα οργανικά μόρια που μελετήθηκαν στην εργασία [7]. Αυτές οι εμπειρικές τιμές προέκυψαν μετά από προσομοιώσεις της ηλεκτρονικής δομής πάνω από εξήντα επιπέδων οργανικών μορίων [7]. Σχετικά με τα γειτονικά μη διαγώνια στοιχεία πίνακα χρησιμοποιούμε την έκφραση του Harrison [4]

$$V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d_{\mu\nu}^2}, \quad (2.2)$$

όπου $d_{\mu\nu}$ είναι το μήκος του ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των ατόμων μ και ν και m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου.

2.1 Βενζόλιο (Benzene, C_6H_6)

Αρχικά, θα μελετήσουμε το βενζόλιο (benzene). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [8] παίρνουμε τις συντεταγμένες του κάθε ατόμου στο βενζόλιο. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Origin κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στο βενζόλιο (Σχήμα 2.1). Επίσης, αριθμούμε τα άτομα άνθρακα. Οι συντεταγμένες



Σχήμα 2.1: Βενζόλιο (benzene), C_6H_6 . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST [8]. Το εσωτερικό κανονικό εξάγωνο σχηματίζεται από άτομα άνθρακα, ενώ τα υπόλοιπα είναι άτομα υδρογόνου.

του κάθε ατόμου στο βενζόλιο φαίνονται στον Πίνακα 2.1. Η πειραματική τιμή της αποστάσεως μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα στο βενζόλιο είναι $d_{\text{exp}} = 1.397 \text{ \AA}$ [5]. Επίσης, στις αναφορές [6] βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.25 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.45 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 4.80 \text{ eV}$. Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα γραμμέ-

Πίνακας 2.1: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στο βενζόλιο σε Å [8].

άτομο	x	y	z
C	1.9047	3.5333	0.2237
C	3.2883	3.3891	0.2345
C	3.8560	2.1213	0.1612
C	3.0401	0.9977	0.0771
C	1.6565	1.1421	0.0663
C	1.0888	2.4099	0.1396
H	1.4582	4.5312	0.2815
H	3.9303	4.2734	0.3007
H	4.9448	2.0077	0.1699
H	3.4870	0.0000	0.0197
H	1.0145	0.2578	0.0000
H	0.0000	2.5234	0.1311

νο σε fortran (benzene.f) υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Το πρόγραμμα benzene.f καθώς και τα βοηθητικά αρχεία εισόδου (benzene.input) και εξόδου (benzene.output) παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

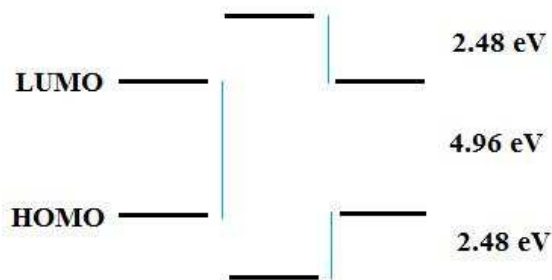
Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση του βενζολίου τα έξι άτομα άνθρακα. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο benzene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 2.1), την πειραματική απόσταση μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα [5] και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους [6].

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση του βενζολίου,

ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t & 0 & 0 & 0 & t \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ t & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

όπου $E_C = -6.7$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2). Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.1). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο benzene.output. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στο βενζόλιο όπως προείπαμε έχουμε $E_C = -6.7$ eV ενώ όλες οι αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων με τη βοήθεια του Πίνακα 2.1 προκύπτουν $d \approx 1.391$ Å, οπότε κατά την Εξ. (2.2) προκύπτει $t = V_{pp\pi} \approx -2.481$ eV. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_i για το βενζόλιο σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές του βενζολίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 6 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 3 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g του βενζολίου σε eV φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

Τα ιδιοδιανύσματα του βενζολίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και

Πίνακας 2.2: Ιδιοτιμές ενέργειας για το βενζόλιο σε eV.

l	E_l
1	-11.66
2	-9.18
3	-9.18
4	-4.22
5	-4.22
6	-1.74

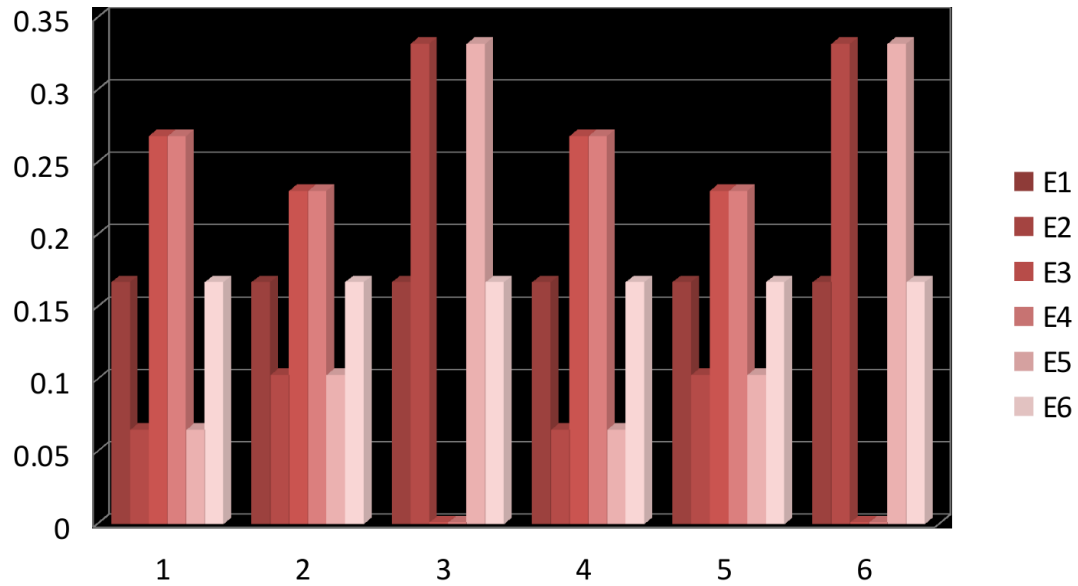
Πίνακας 2.3: HOMO, LUMO και E_g του βενζολίου σε eV .

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.18	-4.22	4.96
πειραματικά	-9.25	-4.45	4.80
σχετικό σφάλμα	-0.01	-0.05	0.03

το φανταστικό μέρος του $c_{i\nu}$ και το $|c_{i\nu}|^2$. Για την ιδιοενέργεια E_1 έχουμε την ίδια πιθανότητα και για τα έξι άτομα του άνθρακα (16.6%). Για την ιδιοενέργεια E_2 παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη πιθανότητα με τιμή 33.2% έχει το τρίτο και έκτο άτομο άνθρακα, ενώ τα υπόλοιπα έχουν μικρότερες πιθανότητες. Για την ιδιοενέργεια $E_3 \approx E_2$ που είναι το HOMO, έχουμε 26.8% για το πρώτο και τεταρτο άτομο άνθρακα και ακολουθούν το δεύτερο και το πέμπτο με 23%, ενώ τα άλλα άτομα έχουν ελάχιστη πιθανότητα. Για την ιδιοενέργεια $E_4 \approx E_5$ που είναι το LUMO, ισχύουν ακριβώς τα ίδια όπως για το HOMO. Τέλος για την E_6 η κατάσταση είναι όμοια με αυτή της E_1 . Στο ιστόγραμμα του Σχήματος 2.3 παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{i\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για κάθε ιδιοενέργεια E_l .

Πίνακας 2.4: Ιδιοανύσματα για το βενζόλιο. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιοστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	4.083E-01	0.000E+00	0.167
1	2	4.082E-01	0.000E+00	0.167
1	3	4.082E-01	0.000E+00	0.167
1	4	4.082E-01	0.000E+00	0.167
1	5	4.082E-01	0.000E+00	0.167
1	6	4.083E-01	0.000E+00	0.167
2	1	2.551E-01	0.000E+00	0.065
2	2	-3.211E-01	0.000E+00	0.103
2	3	-5.761E-01	0.000E+00	0.332
2	4	-2.551E-01	0.000E+00	0.065
2	5	3.210E-01	0.000E+00	0.103
2	6	5.761E-01	0.000E+00	0.332
3	1	-5.179E-01	0.000E+00	0.268
3	2	-4.798E-01	0.000E+00	0.230
3	3	3.808E-02	0.000E+00	0.001
3	4	5.180E-01	0.000E+00	0.268
3	5	4.799E-01	0.000E+00	0.230
3	6	-3.806E-02	0.000E+00	0.001
4	1	-5.179E-01	0.000E+00	0.268
4	2	4.798E-01	0.000E+00	0.230
4	3	3.808E-02	0.000E+00	0.001
4	4	-5.180E-01	0.000E+00	0.268
4	5	4.799E-01	0.000E+00	0.230
4	6	3.806E-02	0.000E+00	0.001
5	1	2.551E-01	0.000E+00	0.065
5	2	3.211E-01	0.000E+00	0.103
5	3	-5.761E-01	0.000E+00	0.332
5	4	2.551E-01	0.000E+00	0.065
5	5	3.210E-01	0.000E+00	0.103
5	6	-5.761E-01	0.000E+00	0.332
6	1	4.083E-01	0.000E+00	0.167
6	2	-4.082E-01	0.000E+00	0.167
6	3	4.082E-01	0.000E+00	0.167
6	4	-4.082E-01	0.000E+00	0.167
6	5	4.082E-01	0.000E+00	0.167
6	6	-4.083E-01	0.000E+00	0.167



Σχήμα 2.3: Βενζόλιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο (1, 2, ..., 6) για κάθε ιδιοενέργεια (E1, E2, ..., E6), $|c_{l\nu}|^2$. Εδώ l είναι ο δείκτης της ιδιοενέργειας και ν είναι ο δείκτης του ατόμου.

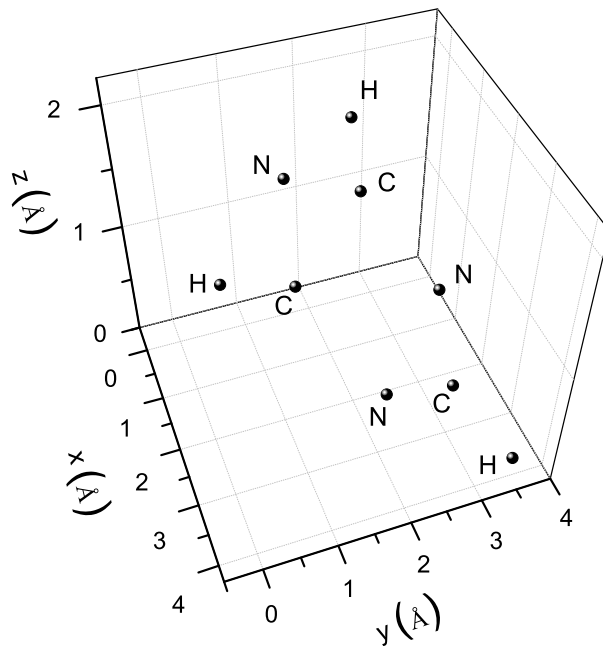
2.2 1, 3, 5 - Τριαζίνη (1, 3, 5 - Triazine, $C_3H_3N_3$)

Θα μελετήσουμε με την ίδια μέθοδο την 1, 3, 5 - τριαζίνη $C_3H_3N_3$. Όπως στο βενζόλιο έτσι και στην 1, 3, 5 - τριαζίνη χρησιμοποιούμε το National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [8] για να βρούμε τις συντεταγμένες των ατόμων στο μόριό της. Με τη βοήθεια του Origin φτιάχνουμε ένα τρισδιάστατο σχήμα που μας δείχνει την θέση του κάθε ατόμου στο μόριο και τα αριθμούμε (Σχήμα 2.4). Οι συντεταγμένες αυτές βρίσκονται στον Πίνακα 2.5. Το πρώτο άτομο είναι άζωτο, το δεύτερο άνθρακας και συνεχίζεται εναλλάξ. Οπότε χρειαζόμαστε την απόσταση μεταξύ αζώτου και άνθρακα. Η πειραματική τιμή αυτής της αποστάσεως είναι $d_{\text{exp}} = 1.338 \text{ \AA}$ [9]. Οι πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g είναι: $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -11.70 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -6.05 \text{ eV}$ και $E_g = 5.65 \text{ eV}$ [10]. Χρησιμοποιούμε παρόμοιο με το προηγούμενο πρόγραμμα φτιαγμένο σε fortran (triazine.f) για να υπολογίσουμε τις ιδιοτιμές, τα ιδιοανύσματα, τα HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα E_g .

Πίνακας 2.5: Οι συντεταγμένες των ατόμων στην 1, 3, 5 - τριαζίνη σε \AA [8]. Όλα τα άζωτα έχουν αριθμό συντάξεως 2.

άτομο	x	y	z
N	1.8178	3.2844	0.7914
C	3.1182	2.9715	0.5589
N	3.6592	1.8069	1.0003
C	2.8666	0.9461	1.6890
N	1.5622	1.2274	1.9406
C	1.0541	2.4006	1.4840
H	3.7481	3.6774	0
H	3.2909	0	2.0522
H	0	2.6410	1.6796

Στη αρχή του προγράμματος δηλώνουμε πόσα άτομα συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Στην περίπτωση της 1, 3, 5 - τριαζίνης έχουμε έξι άτομα, 3 άτομα αζώτου και 3 άτομα άνθρακα. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Ας εξηγήσουμε τώρα πως λειτουργεί το πρόγραμμα. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο triazine.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα και του αζώτου που συνεισφέρουν p_z τροχιακά (Πίνακας 2.5), την πειραματική απόσταση μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα-αζώτου και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού



Σχήμα 2.4: 1,3,5 - τριαζίνη. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST [8]. Το εσωτερικό κανονικό εξαέγωνο αποτελείται από τρία άτομα αζώτου και τρία άτομα άνθρακα, εναλλάξ. Κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με ένα άτομο υδρογόνου.

χάσματος E_g μεταξύ τους [10]. Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της 1, 3, 5 - τριαζίνης, ο πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_{N_2} & t & 0 & 0 & 0 & t \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_{N_2} & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_{N_2} & t \\ t & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_{N_2} = -7.9$ eV (υπενθυμίζεται ότι το N_2 εδώ σημαίνει άτομο

αζώτου με αριθμό συντάξεως 2) και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2), ενώ οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.5). Από τη διαγωνιοποίηση λαμβάνουμε τις ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το ενεργειακό χάσμα E_g μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο triazine.output. Επίσης υπολογίζεται το σφάλμα στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στην 1, 3, 5 - τριαζίνη όλες οι αποστάσεις που προκύπτουν από τις θέσεις των ατόμων σύμφωνα με τον Πίνακα 2.5 είναι $d \approx 1.358 \text{ \AA}$, οπότε $t = V_{pp\pi} \approx -2.604 \text{ eV}$. Οι ιδιοτιμές της ενέργειας E_l παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.6.

Πίνακας 2.6: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 1, 3, 5 - τριαζίνη σε eV.

l	E_l
1	-12.542
2	-9.973
3	-9.972
4	-4.628
5	-4.627
6	-2.058

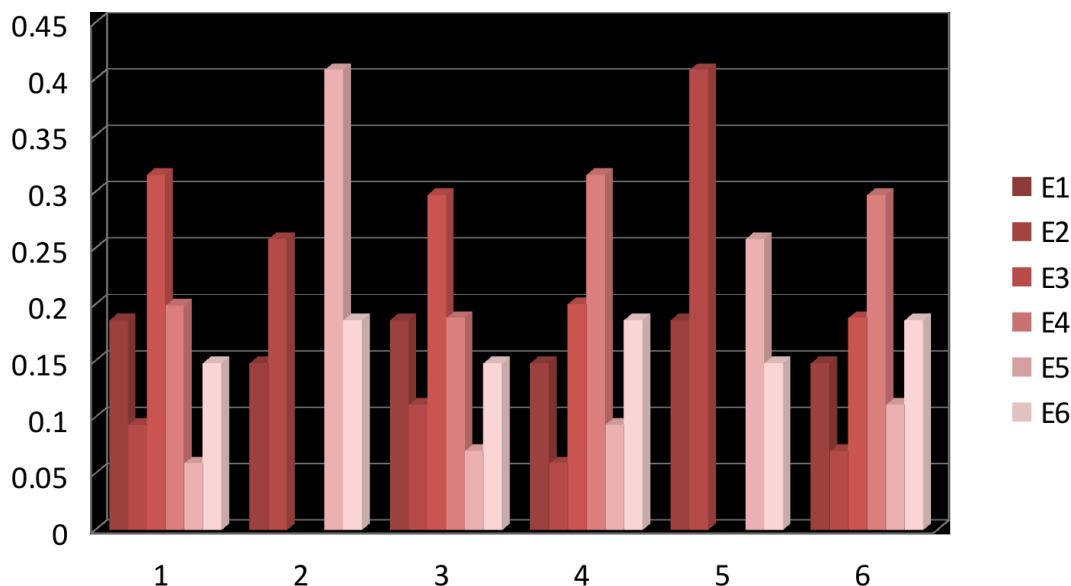
Γνωρίζουμε ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό όπως επίσης και κάθε άτομο αζώτου (N_2) συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο. Οπότε έχουμε έξι συνολικά ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα τρία χαμηλότερα ενεργειακά τροχιακά. Στον Πίνακα 2.7 φαίνονται τα HOMO, LUMO και HOMO-LUMO gap.

Πίνακας 2.7: HOMO, LUMO και E_g της 1, 3, 5 - τριαζίνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.972	-4.628	5.344
πειραματικά	-11.700	-6.050	5.650
σχετικό σφάλμα	-0.148	-0.235	-0.054

Τα ιδιοδιανύσματα της 1, 3, 5 - τριαζίνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.8. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Για την ιδιοενέργεια E_1 έχουμε την ίδια πιθανότητα για κάθε άτομο αζώτου (18.6%) ενώ για κάθε άτομο άνθρακα έχουμε πιθανότητα (14.8%). Για την ιδιοενέργεια E_2 παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη πιθανότητα με τιμή 40.8% έχει πέμπτο άτομο (αζωτο), ενώ ακολουθεί το δεύτερο

άτομο (άνθρακας) με πιθανότητα (25.8%). Τα υπόλοιπα άτομα έχουν μικρότερες πιθανότητες. Για την ιδιοενέργεια $E_3 \approx E_2$ που είναι το HOMO, έχουμε 31.5% για το πρώτο άτομο (άζωτο) και ακολουθούν το τρίτο άτομο με 29.7%, το τέταρτο με 20% και το έκτο με 18.8%. Τα υπόλοιπα έχουν μηδενικές πιθανότητες. Για την ιδιοενέργεια E_4 που είναι το LUMO την μεγαλύτερη πιθανότητα την έχει το τέταρτο άτομο (άνθρακας) με 31.5%, μετά ακολουθεί το έκτο άτομο (άνθρακας) με 29.7% ενώ τα υπόλοιπα έχουν μικρότερες πιθανότητες. Για την ιδιοενέργεια E_5 η μεγαλύτερη πιθανότητα εμφανίζεται στο δεύτερο άτομο με 40.8% και ακολουθεί το πέμπτο άτομο με 25.8% και τα υπόλοιπα άτομα έχουν μικρότερες πιθανότητες. Τέλος για την E_6 ισχύει ακριβώς ότι και για στην E_1 .



Σχήμα 2.5: 1, 3, 5 - τριαζίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο (άνθρακα ή αζώτου) του δακτυλίου (1, 2, ..., 6) για κάθε ιδιοενέργεια (E_1, E_2, \dots, E_6), $|c_{\nu l}|^2$. Εδώ l είναι ο δείκτης της ιδιοενέργειας και ν είναι ο δείκτης του ατόμου.

Πίνακας 2.8: Ιδιοανύσματα για την 1, 3, 5 - τριαζίνη. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	4.310E-01	0.000E+00	0.186
1	2	3.842E-01	0.000E+00	0.148
1	3	4.309E-01	0.000E+00	0.186
1	4	3.841E-01	0.000E+00	0.148
1	5	4.310E-01	0.000E+00	0.186
1	6	3.842E-01	0.000E+00	0.148
2	1	3.053E-01	0.000E+00	0.093
2	2	5.082E-01	0.000E+00	0.258
2	3	3.334E-01	0.000E+00	0.111
2	4	-2.428E-01	0.000E+00	0.059
2	5	-6.387E-01	0.000E+00	0.408
2	6	-2.655E-01	0.000E+00	0.070
3	1	-5.612E-01	0.000E+00	0.315
3	2	-1.303E-02	0.000E+00	0.000
3	3	5.451E-01	0.000E+00	0.297
3	4	4.467E-01	0.000E+00	0.200
3	5	1.621E-02	0.000E+00	0.000
3	6	-4.336E-01	0.000E+00	0.188
4	1	-4.466E-01	0.000E+00	0.199
4	2	1.637E-02	0.000E+00	0.000
4	3	4.337E-01	0.000E+00	0.188
4	4	-5.613E-01	0.000E+00	0.315
4	5	1.290E-02	0.000E+00	0.000
4	6	5.449E-01	0.000E+00	0.297
5	1	2.430E-01	0.000E+00	0.059
5	2	-6.386E-01	0.000E+00	0.408
5	3	2.653E-01	0.000E+00	0.070
5	4	3.052E-01	0.000E+00	0.093
5	5	-5.083E-01	0.000E+00	0.258
5	6	3.336E-01	0.000E+00	0.111
6	1	3.842E-01	0.000E+00	0.148
6	2	-4.310E-01	0.000E+00	0.186
6	3	3.841E-01	0.000E+00	0.148
6	4	-4.309E-01	0.000E+00	0.186
6	5	3.842E-01	0.000E+00	0.148
6	6	-4.310E-01	0.000E+00	0.186

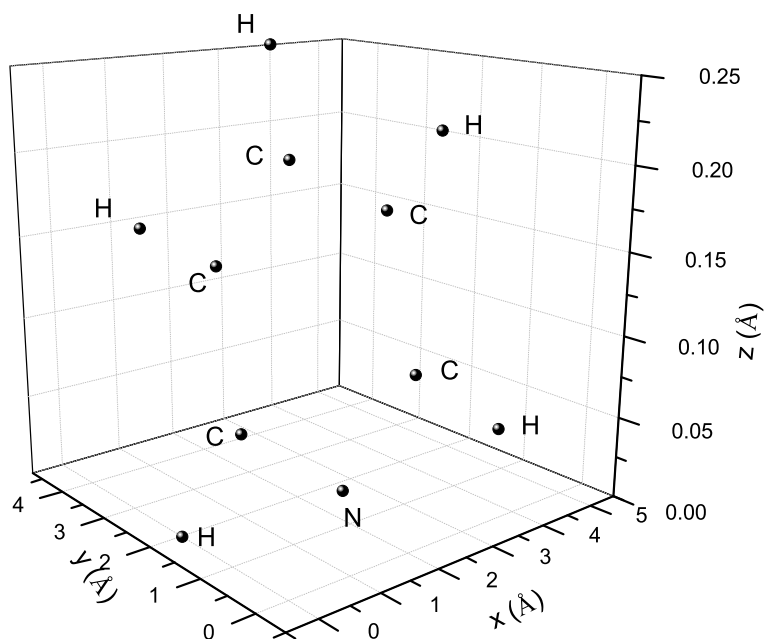
2.3 Πυριδίνη (Pyridine, C₅H₅N)

Το επόμενο μόριο που θα μελετήσουμε είναι η πυριδίνη η οποία αποτελείται από έξι άτομα. Τα πέντε από αυτά είναι άνθρακες και το ένα άζωτο. Από την ιστοσελίδα του NIST [8] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων της πυριδίνης. Με τη βοήθεια του Origin φτιάχνουμε ένα τρισδιάστατο σχήμα που μας δείχνει την θέση του κάθε ατόμου στο μόριο και τα αριθμούμε (Σχήμα 2.6). Οι συντεταγμένες παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.9. Η πειραματική απόσταση μεταξύ του ατόμου του αζώτου και του ατόμου του άνθρακα είναι $d_{\text{exp C-N}} = 1.340 \text{ \AA}$ ενώ η πειραματική απόσταση των ατόμων του άνθρακα είναι $d_{\text{exp C-C}} = 1.390 \text{ \AA}$. Οι πειραματικές τιμές για τα HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα είναι: $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.75 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.85 \text{ eV}$ και $E_g = 4.90 \text{ eV}$ [11]. Χρησιμοποιούμε το πρόγραμμα pyridine.f για να υπολογίσουμε τις ιδιοτιμές, τα ιδιοανύσματα, τα HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα E_g μεταξύ τους. Το πρόγραμμα έχει όμοια δομή με τα προηγούμενα προγράμματα. Εισάγουμε τις συντεταγμένες των ατόμων, την πειραματική απόσταση μεταξύ των ατόμων αλλά και τις πειραματικές τιμές των HOMO, LUMO και ενεργειακού χάσματος από το αρχείο pyridine.input. Έξι άτομα, ένα άτομο αζώτου (με αριθμό συντάξεως 2) και πέντε άτομα άνθρακα συνεισφέρουν p_z τροχιακά.

Πίνακας 2.9: Οι συντεταγμένες των ατόμων στο μόριο της πυριδίνης [8]. Το άζωτο έχει αριθμό συντάξεως 2.

άτομο	x	y	z
N	1.7932	0.9321	0.0237
C	1.0897	2.0875	0.0481
C	1.7256	3.3269	0.1305
C	3.1153	3.3709	0.1879
C	3.8359	2.1807	0.1618
C	3.1443	0.9716	0.0792
H	3.6362	4.3315	0.2527
H	4.9292	2.1889	0.2054
H	1.1363	4.2489	0.1493
H	3.6509	0.0000	0.0549
H	0.0000	1.9834	0.0000

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της πυριδίνης



Σχήμα 2.6: Πυριδίνη. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST [8].

ο πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_{N2} & t' & 0 & 0 & 0 & t' \\ t' & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ t' & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

$N2$ σημαίνει άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 2. Όπως προείπαμε $E_C = -6.7$ eV και $E_{N2} = -7.9$ eV. Η τιμή των t' και t δίνεται από τον τύπο του $V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.2) και εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των ατόμων όπως είπαμε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το ενεργειακό χάσμα E_g μεταξύ τους. Τα

αποτελέσματα του προγράμματος εξάγονται στο αρχείο pyridine.output. Επίσης υπολογίζεται και το σφάλμα στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Η απόσταση μεταξύ ατόμου αζώτου και γειτονικού ατόμου άνθρακα όπως προκύπτει από τα δεδομένα του NIST είναι $d_{C-N} \approx 1.353 \text{ \AA}$ ενώ η απόσταση μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα προκύπτει $d_{C-C} \approx 1.392 \text{ \AA}$, οπότε $t' = V_{pp\pi} \approx -2.623 \text{ eV}$ και $t = V_{pp\pi} \approx -2.465 \text{ eV}$. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την πυριδίνη σε eV παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 2.10.

Πίνακας 2.10: Ιδιοτιμές ενέργειας για την πυριδίνη σε eV.

l	E_l
1	-12.034
2	-9.644
3	-9.165
4	-4.487
5	-4.235
6	-1.834

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα και το άτομο αζώτου (N_2) συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό τους, έχουμε 6 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 3 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της πυριδίνης σε eV παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 2.11.

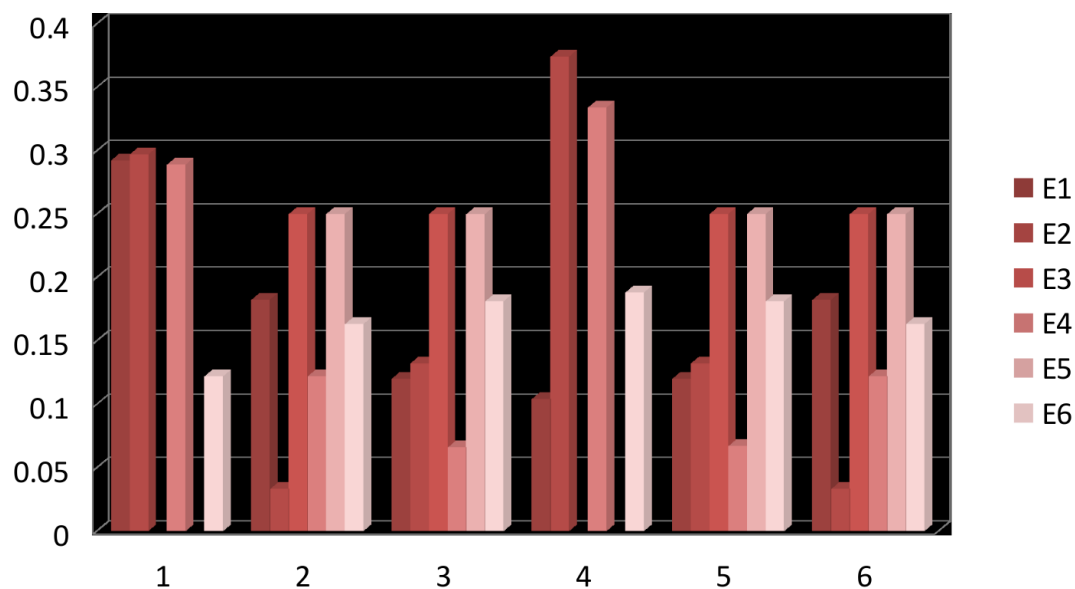
Πίνακας 2.11: HOMO, LUMO και E_g της πυριδίνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.165	-4.487	4.678
πειραματικά	-9.750	-4.850	4.900
σχετικό σφάλμα	-0.060	-0.075	-0.045

Τα ιδιοανύσματα της πυριδίνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.12. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$.

Για την ιδιοενέργεια E_1 έχουμε την μεγαλύτερη πιθανότητα στο άτομο του αζώτου (29.2 %) ενώ τα υπόλοιπα άτομα έχουν μικρότερες πιθανότητες. Για την ιδιοενέργεια E_2 παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη πιθανότητα με τιμή 37.4% έχει το τέταρτο άτομο (άνθρακας), ενώ ακολουθεί το πρώτο άτομο (άζωτο) με πιθανότητα 29.7 %. Τα υπόλοιπα άτομα έχουν αρκετά μικρότερες πιθανότητες. Για την ιδιοενέργεια E_3

που είναι το HOMO, έχουμε 25.5 % για το δεύτερο, τρίτο, πέμπτο και έκτο άτομο άνθρακα. Τα υπόλοιπα άτομα έχουν μηδενική πιθανότητα. Για την ιδιοενέργεια E_4 που είναι το LUMO την μεγαλύτερη πιθανότητα την έχει το τέταρτο άτομο (άνθρακας) με 33.4 % μετά ακολουθεί το πρώτο άτομο (άζωτο) με 28.9 % ενώ τα υπόλοιπα έχουν μικρότερες πιθανότητες. Για την ιδιοενέργεια E_5 ισχύουν ακριβώς τα ίδια με την ιδιοενέργεια E_3 . Τέλος για την E_6 παρατηρούμε ότι όλα τα άτομα έχουν περίπου τις ίδιες πιθανότητες. Ξεχωρίζει το τέταρτο άτομο με πιθανότητα 18.8 %.



Σχήμα 2.7: Πυριδίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του δακτυλίου (1, 2, ..., 6) για κάθε ιδιοενέργεια (E_1, E_2, \dots, E_6), $|c_{l\nu}|^2$. Εδώ l είναι ο δείκτης της ιδιοενέργειας και ν είναι ο δείκτης του ατόμου.

Πίνακας 2.12: Ιδιοανύσματα για την πυριδίνη. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	5.407E-01	0.000E+00	0.292
1	2	4.261E-01	0.000E+00	0.182
1	3	3.467E-01	0.000E+00	0.120
1	4	3.223E-01	0.000E+00	0.104
1	5	3.468E-01	0.000E+00	0.120
1	6	4.262E-01	0.000E+00	0.182
2	1	5.447E-01	0.000E+00	0.297
2	2	1.810E-01	0.000E+00	0.033
2	3	-3.633E-01	0.000E+00	0.132
2	4	-6.115E-01	0.000E+00	0.374
2	5	-3.630E-01	0.000E+00	0.132
2	6	1.813E-01	0.000E+00	0.033
3	1	-1.708E-04	0.000E+00	0.000
3	2	-5.001E-01	0.000E+00	0.250
3	3	-4.999E-01	0.000E+00	0.250
3	4	1.258E-04	0.000E+00	0.000
3	5	5.001E-01	0.000E+00	0.250
3	6	4.999E-01	0.000E+00	0.250
4	1	5.373E-01	0.000E+00	0.289
4	2	-3.499E-01	0.000E+00	0.122
4	3	-2.576E-01	0.000E+00	0.066
4	4	5.778E-01	0.000E+00	0.334
4	5	-2.582E-01	0.000E+00	0.067
4	6	-3.493E-01	0.000E+00	0.122
5	1	3.144E-04	0.000E+00	0.000
5	2	4.998E-01	0.000E+00	0.250
5	3	-5.002E-01	0.000E+00	0.250
5	4	3.876E-04	0.000E+00	0.000
5	5	4.998E-01	0.000E+00	0.250
5	6	-5.002E-01	0.000E+00	0.250
6	1	-3.496E-01	0.000E+00	0.122
6	2	4.042E-01	0.000E+00	0.163
6	3	-4.258E-01	0.000E+00	0.181
6	4	4.339E-01	0.000E+00	0.188
6	5	-4.259E-01	0.000E+00	0.181
6	6	4.043E-01	0.000E+00	0.163

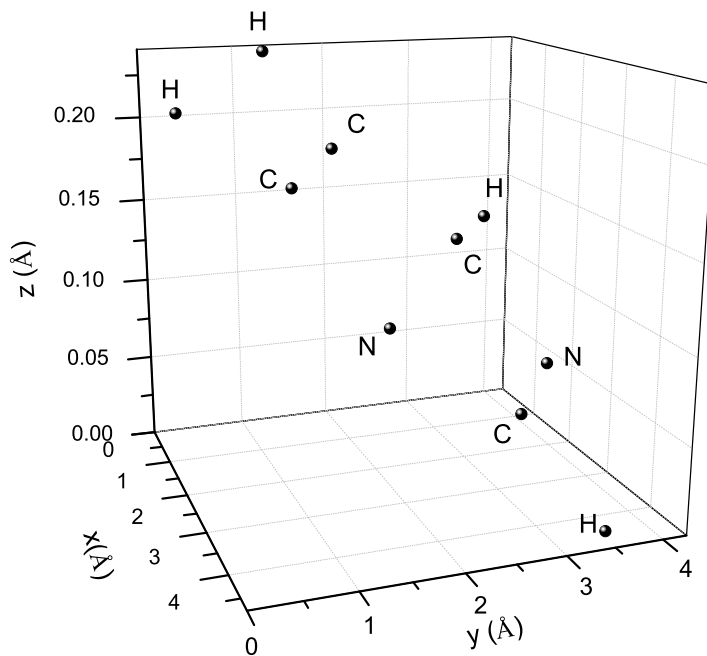
2.4 Πυριμιδίνη (Pyrimidine, C₄H₄N₂)

Ο δακτύλιος της πυριμιδίνης αποτελείται από έξι άτομα. Ας πούμε ότι το πρώτο και το τρίτο άτομο είναι άζωτο, ενώ τα υπόλοιπα άνθρακες. Από το NIST [8] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων της πυριμιδίνης. Στη συνέχεια χρησιμοποιούμε το Origin για δούμε την θέση των ατόμων και φτιάχνουμε το τρισδιάστατο Σχήμα 2.8. Οι συντεταγμένες φαίνονται στον Πίνακα 2.13. Από τις αναφορές [11] έχουμε τις πειραματικές τιμές για τα HOMO, LUMO και ενεργειακό χάσμα E_g , ήτοι $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -11.4$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -6.30$ eV, $E_g = 5.1$ eV. Χρησιμοποιούμε και πάλι πρόγραμμα παρόμοιο με αυτό που παρατίθεται στο Παράρτημα Β'. Χρησιμοποιούμε το πρόγραμμα pyrimidine.f για να υπολογίσουμε τις ιδιοτιμές, τα ιδιοανύσματα, τα HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα E_g μεταξύ τους. Το πρόγραμμα έχει όμοια δομή με τα προηγούμενα προγράμματα. Εισάγουμε τις συντεταγμένες των ατόμων, την πειραματική απόσταση μεταξύ των ατόμων αλλά και τις πειραματικές τιμές των HOMO, LUMO και ενεργειακού χάσματος από το αρχείο pyridine.input. Έξι άτομα, δύο άτομα αζώτου (με αριθμό συντάξεως 2) και τέσσερα άτομα άνθρακα συνεισφέρουν p_z τροχιακά.

Πίνακας 2.13: Συντεταγμένες ατόμων της πυριμιδίνης

άτομο	x	y	z
N2	2.2709	3.8329	0.0587
C	3.3952	3.0733	0.0527
N2	3.3583	1.7181	0.1095
C	2.1580	1.0949	0.1747
C	0.9722	1.8307	0.1837
C	1.0643	3.2218	0.1236
H	0.0000	1.3321	0.2364
H	2.1844	0.0000	0.2188
H	0.1889	3.8814	0.1256
H	4.3713	3.5739	0.0000

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιηθούμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της πυριμιδίνης,



Σχήμα 2.8: Πυριμιδίνη. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST [8]

ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_{N_2} & t'' & 0 & 0 & 0 & t' \\ t'' & E_C & t'' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t'' & E_{N_2} & t' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t' & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ t' & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

όπου $E_C = -6.7$ eV και $E_{N_2} = -7.9$ eV αφού τα άτομα αζώτου έχουν αριθμό συντάξεως 2. Η τιμή των t, t', t'' καθορίζεται από τον τύπο 2.2 και εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των ατόμων όπως είπαμε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου. Από τη διαγωνιοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους E_g . Επίσης υπολογίζεται

και το σφάλμα στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την πυριμιδίνη σε eV παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.14: Ιδιοτιμές ενέργειας για την πυριμιδίνη σε eV.

l	E_l
1	-12.312
2	-9.986
3	-9.367
4	-4.614
5	-4.381
6	-1.939

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο αλλά και κάθε άτομο αζώτου (N_2) συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 6 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 3 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της πυριμιδίνης σε eV παρουσιάζονται παρακάτω. Τα ι-

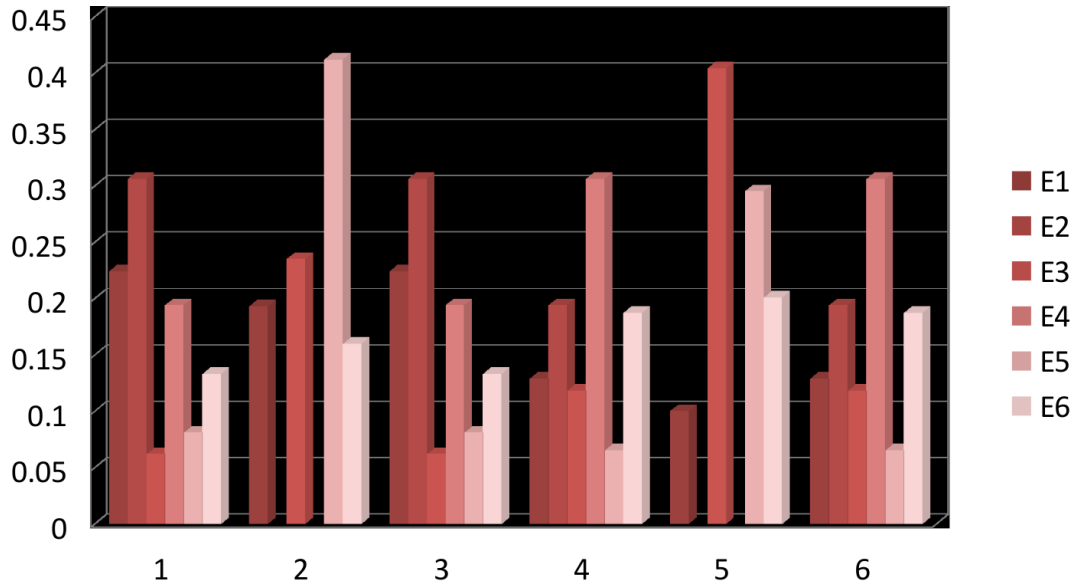
Πίνακας 2.15: HOMO, LUMO και E_g της πυριμιδίνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.367	-4.614	4.754
πειραματικά	-11.400	-6.300	5.100
σχετικό σφάλμα	-0.178	-0.268	-0.068

διοανύσματα της πυριμιδίνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.16. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$.

Για την ιδιοενέργεια E_1 έχουμε την μεγαλύτερη πιθανότητα στα άτομα του αζώτου με 22.4%, ενώ ακολουθεί το δεύτερο άτομο του άνθρακα με 19.3%. Τα υπόλοιπα έχουν κάπως μικρότερες πιθανότητες. Για την ιδιοενέργεια E_2 παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη πιθανότητα με τιμή 30.6% έχουν τα δύο άτομα αζώτου, ενώ έχουμε δύο άτομα άνθρακα με πιθανότητα 19.4%. Τα υπόλοιπα άτομα έχουν μηδενικές πιθανότητες. Για την ιδιοενέργεια E_3 που είναι το HOMO, έχουμε 40.4% για το πέμπτο άτομο άνθρακα, η οποία είναι και η μεγαλύτερη. Τα υπόλοιπα άτομα έχουν μικρότερες πιθανότητες. Για την ιδιοενέργεια E_4 που είναι το LUMO την μεγαλύτερη πιθανότητα την έχει το τέταρτο και το έκτο άτομο άνθρακα με 30.6%, μετά ακολουθούν

τα δύο άτομα αζώτου με 19.4% και στα υπόλοιπα άτομα η πιθανότητα είναι μηδέν. Για την ιδιοενέργεια E_5 το δεύτερο άτομο (άνθρακας) έχει την μεγαλύτερη πιθανότητα (41.2%), ακολουθεί το πέμπτο άτομο (άνθρακας) με κάπως μικρότερη πιθανότητα (29.5%) και τα υπόλοιπα άτομα έχουν αρκετά μικρότερες πιθανότητες. Τέλος για την E_6 παρατηρούμε ότι όλα τα άτομα έχουν περίπου παρόμοιες πιθανότητες. Ξεχωρίζει το πέμπτο άτομο με πιθανότητα 20.1%



Σχήμα 2.9: Πυριμιδίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του δακτυλίου (1, 2, ..., 6) για κάθε ιδιοενέργεια (E_1, E_2, \dots, E_6), $|c_{l\nu}|^2$. Εδώ l είναι ο δείκτης της ιδιοενέργειας και ν είναι ο δείκτης του ατόμου.

Πίνακας 2.16: Ιδιοανύσματα για την πυριμιδίνη. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	4.733E-01	0.000E+00	0.224
1	2	4.398E-01	0.000E+00	0.193
1	3	4.734E-01	0.000E+00	0.224
1	4	3.596E-01	0.000E+00	0.129
1	5	3.159E-01	0.000E+00	0.100
1	6	3.596E-01	0.000E+00	0.129
2	1	5.530E-01	0.000E+00	0.306
2	2	-3.287E-05	0.000E+00	0.000
2	3	-5.531E-01	0.000E+00	0.306
2	4	-4.406E-01	0.000E+00	0.194
2	5	1.043E-04	0.000E+00	0.000
2	6	4.407E-01	0.000E+00	0.194
3	1	-2.483E-01	0.000E+00	0.062
3	2	-4.852E-01	0.000E+00	0.235
3	3	-2.481E-01	0.000E+00	0.062
3	4	3.441E-01	0.000E+00	0.118
3	5	6.360E-01	0.000E+00	0.404
3	6	3.441E-01	0.000E+00	0.118
4	1	4.408E-01	0.000E+00	0.194
4	2	-3.387E-04	0.000E+00	0.000
4	3	-4.405E-01	0.000E+00	0.194
4	4	5.532E-01	0.000E+00	0.306
4	5	-2.371E-04	0.000E+00	0.000
4	6	-5.529E-01	0.000E+00	0.306
5	1	-2.850E-01	0.000E+00	0.081
5	2	6.415E-01	0.000E+00	0.412
5	3	-2.854E-01	0.000E+00	0.081
5	4	-2.552E-01	0.000E+00	0.065
5	5	5.433E-01	0.000E+00	0.295
5	6	-2.558E-01	0.000E+00	0.065
6	1	3.647E-01	0.000E+00	0.133
6	2	-3.994E-01	0.000E+00	0.160
6	3	3.647E-01	0.000E+00	0.133
6	4	-4.324E-01	0.000E+00	0.187
6	5	4.478E-01	0.000E+00	0.201
6	6	-4.324E-01	0.000E+00	0.187

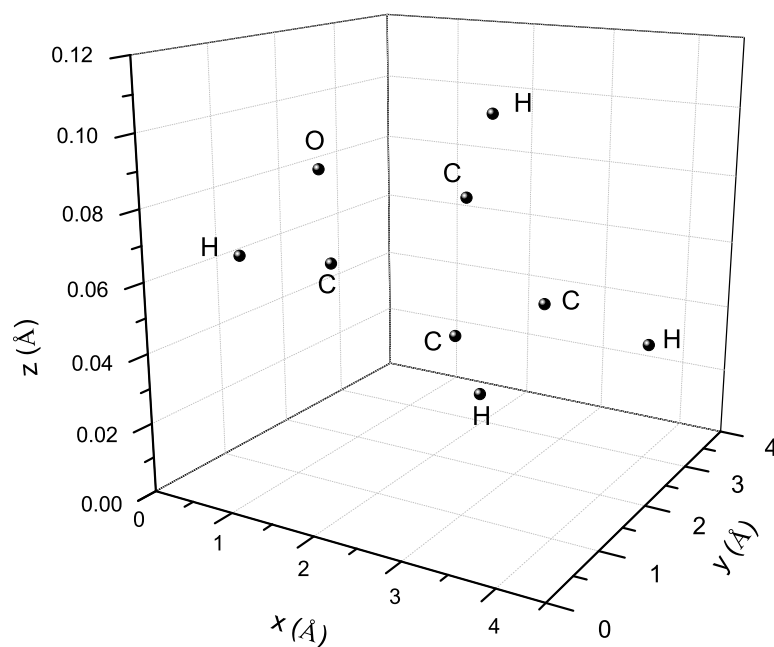
Κεφάλαιο 3

ΠΡΟΧΕΙΡΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΤΟ ΦΟΥΡΑΝΙΟ Η ΟΞΟΛΙΟ (furan, C_4H_4O)

Θα μελετήσουμε με την ίδια μέθοδο (LCAO) το φουράνιο ή οξόλιο το οποίο είναι ένας ετεροκυκλικός αρωματικός ανθράκας που το μόριό του συγκροτείται από έναν πενταμελή δακτύλιο με ένα ετεροάτομο οξυγόνου. Ενώ δηλαδή σε όλες τις ενώσεις που μελετήθηκαν με την παραμετροποίηση της αναφοράς [7], δεν υπήρχε οξυγόνο στους δακτυλίους, τώρα μελετάμε μια ένωση με ένα άτομο οξυγόνου στο δακτύλιο. Από την ιστοσελίδα του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [8] παίρνουμε τις συντεταγμένες του κάθε ατόμου του φουρανίου. Ο δακτύλιος του μορίου αποτελείται από πέντε άτομα, ένα άτομο οξυγόνου και τέσσερα άτομα άνθρακα. Στη συνέχεια χρησιμοποιούμε το Origin και φτιάχνουμε ένα τρισδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει την θέση των ατόμων του φουρανίου και τα αριθμούμε. Οι συντεταγμένες των ατόμων φαίνονται στον Πίνακα 3.1, ενώ οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST [8] παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1. Η πειραματική τιμή της αποστάσεως μεταξύ ατόμων άνθρακα $d_{\text{exp1}} = 1.361 \text{ \AA}$ και η πειραματική τιμή της αποστάσεως μεταξύ ατόμου οξυγόνου και γειτονικών ατόμων άνθρακα είναι $d_{\text{exp2}} = 1.362 \text{ \AA}$ [9]. Από τα δεδομένα του NIST (Gas phase ion energetics data) [8] έχουμε την ενέργεια ιονισμού $IE(\text{evaluated}) = 8.88 \text{ eV}$ που είναι η απόλυτη τιμή της ενέργειας HOMO. Ακόμα, από το άρθρο των Klapstein et al. [12] έχουμε $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.80 \text{ eV}$. Χρησιμοποιούμε και πάλι ένα πρόγραμμα fortran παρόμοιο με αυτό του βενζολίου για να υπολογίσουμε τις ιδιοτιμές, τα ιδιοανύσματα, τα HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 3.1: Συντεταγμένες του κάθε ατόμου στο φουράνιο [8] σε Å.

άτομο	x	y	z
O	1.8529	0.3732	0.0940
C	3.1659	0.7915	0.0885
C	3.2275	2.1622	0.0503
C	1.8641	2.6288	0.0307
C	1.0719	1.5081	0.0584
H	1.5480	3.6671	0.0000
H	0.0000	1.3379	0.0579
H	3.9082	0.0000	0.1144
H	4.1140	2.7891	0.0370



Σχήμα 3.1: Φουράνιο (furan), C_4H_4O . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST [8]. Το εσωτερικό πεντάγωνο σχηματίζεται από τα 4 άτομα άνθρακα και το άτομο οξυγόνου, ενώ τα υπόλοιπα είναι άτομα υδρογόνου.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή ο Πίνακας (2.1) στην περίπτωση του φουράνιου είναι

$$\begin{bmatrix} E_{O2} & t' & 0 & 0 & t' \\ t' & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t \\ t' & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

όπου $E_C = -6.7$ eV [7] και θέτουμε αρχικά $E_{O2} = E_{O1} = -11.8$ eV. Δηλαδή υποθέτουμε ότι η επιτόπια ενέργεια του ατόμου του οξυγόνου το οποίο στο φουράνιο βρίσκεται εντός του δακτυλίου και έχει αριθμό συντάξεως 2 είναι ίση με την επιτόπια ενέργεια ατόμου οξυγόνου που βρίσκεται εκτός δακτυλίου με αριθμό συντάξεως 1. Η τιμή $E_{O1} = -11.8$ eV είναι η τιμή που χρησιμοποιήθηκε στην παραμετροποίηση της αναφοράς [7]. Η τιμές των t' και t δίνονται από την Εξ. 2.2, εξαρτώνται δηλαδή από την απόσταση d μεταξύ των ατόμων. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.1.

Η διαγωνοποίηση γίνεται και πάλι με πρόγραμμα fortran παρόμοιο με τα προηγούμενα. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους, E_g . Επίσης υπολογίζεται και το σφάλμα στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Οι ιδιοτιμές ενέργειας σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Ιδιοτιμές ενέργειας για το φουράνιο σε eV.

l	E_l
1	-13.952
2	-9.720
3	-8.342
4	-3.839
5	-2.747

Τα ιδιοδιανύσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$.

Πίνακας 3.3: Ιδιοανύσματα για το φουράνιο. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	8.280E-01	0.000E+00	0.686
1	2	3.525E-01	0.000E+00	0.124
1	3	1.818E-01	0.000E+00	0.033
1	4	1.817E-01	0.000E+00	0.033
1	5	3.524E-01	0.000E+00	0.124
2	1	4.182E-01	0.000E+00	0.175
2	2	-1.721E-01	0.000E+00	0.030
2	3	-6.189E-01	0.000E+00	0.383
2	4	-6.188E-01	0.000E+00	0.383
2	5	-1.720E-01	0.000E+00	0.030
3	1	1.334E-05	0.000E+00	0.000
3	2	-5.943E-01	0.000E+00	0.353
3	3	-3.830E-01	0.000E+00	0.147
3	4	3.831E-01	0.000E+00	0.147
3	5	5.944E-01	0.000E+00	0.353
4	1	-3.737E-01	0.000E+00	0.140
4	2	5.883E-01	0.000E+00	0.346
4	3	-2.897E-01	0.000E+00	0.084
4	4	-2.900E-01	0.000E+00	0.084
4	5	5.884E-01	0.000E+00	0.346
5	1	7.349E-05	0.000E+00	0.000
5	2	-3.832E-01	0.000E+00	0.147
5	3	5.944E-01	0.000E+00	0.353
5	4	-5.943E-01	0.000E+00	0.353
5	5	3.829E-01	0.000E+00	0.147

Παράρτημα Α΄

ΕΞΙΣΩΣΗ Schrödinger ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΙΝΑΚΑ ΣΕ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΘΕΣΕΩΣ

Για παράδειγμα, σε μία διάσταση, η γενική διατύπωση της π.χ. χρονοεξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger είναι

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \Rightarrow \quad (\text{A}'1)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle x | \psi(t) \rangle = \langle x | \hat{H} | \psi(t) \rangle \Rightarrow \quad (\text{A}'2)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle x | \psi(t) \rangle = \int dx' \langle x | \hat{H} | x' \rangle \langle x' | \psi(t) \rangle \Rightarrow \quad (\text{A}'3)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \int dx' \hat{H} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, x \right) \delta(x - x') \psi(x', t) \Rightarrow \quad (\text{A}'4)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, x \right) \psi(x, t). \quad (\text{A}'5)$$

Η τελευταία εξίσωση είναι η αναπαράσταση θέσεως της χρονοεξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger.

Ομοίως

$$\begin{aligned} H_{j\mu i\nu} &= \langle \phi_{j\mu} | \hat{H} | \phi_{i\nu} \rangle = & (\text{A}'6) \\ & \int d^3\vec{r}' \int d^3\vec{r} \langle \phi_{j\mu} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \hat{H} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \phi_{i\nu} \rangle = \\ & \int d^3\vec{r}' \int d^3\vec{r} \phi_{j\mu}(\vec{r}')^* \hat{H} \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \phi_{i\nu}(\vec{r}) = \\ & \int d^3\vec{r} \phi_{j\mu}(\vec{r})^* \hat{H} \phi_{i\nu}(\vec{r}). \end{aligned}$$

$\chi\alpha$

$$\begin{aligned}
S_{j\mu i\nu} &= \langle \phi_{j\mu} | \phi_{i\nu} \rangle = & (A'.7) \\
&\int d^3\vec{r}' \int d^3\vec{r} \langle \phi_{j\mu} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \phi_{i\nu} \rangle = \\
&\int d^3\vec{r}' \int d^3\vec{r} \phi_{j\mu}(\vec{r}')^* \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \phi_{i\nu}(\vec{r}) = \\
&\int d^3\vec{r} \phi_{j\mu}(\vec{r})^* \phi_{i\nu}(\vec{r}).
\end{aligned}$$

Παράρτημα Β'

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Τα προγράμματα τα δημιούργησε ο επιβλέπων. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν εφόσον γίνεται αναφορά στο πρωτότυπο.

Αρχείο benzene.input

Benzene from NIST

calculated positions in Angstroem (rearranged after 3D plotting with Origin)

1.9047 3.5333 0.2237 C

3.2883 3.3891 0.2345 C

3.8560 2.1213 0.1612 C

3.0401 0.9977 0.0771 C

1.6565 1.1421 0.0663 C

1.0888 2.4099 0.1396 C

de= 1.397 ! Angstroem ! rCC from Davico et al JACS 117 (1995) 2590

HOMOe= -9.250 LUMOe= -4.45 EGe= 4.800 ! references of HKS Molecular Physics 107 (2009) 1755

Αρχείο benzene.f

program benzene

implicit none

! Declarations...

!! Parameters...

integer,parameter::N=6

integer,parameter::LWORK=64*N ! LWORK $i = \max(1, 2*N-1)$

integer,parameter::LDA=2*N ! LDA $i = \max(1, N)$

```

!! Local arrays...
double precision,dimension(N)::W
complex*16,dimension(LDA,N)::A,AA
double precision, dimension(LDA,N)::REA,IMA
double precision,dimension(3*N)::RWORK ! dimension (max(1, 3*N-2))
complex*16,dimension(LWORK)::WORK
complex*16,dimension(N,N)::suma
complex*16,dimension(N,N)::He,H
real*8,dimension(N):: x,y,z
integer,dimension(N)::num
character(len=2),dimension(N):: elem

!! Local scalars...
integer info,i,j,k,flag
integer pze ! number of pz electrons
complex*16 iunit
real*8 ap
real*8 EG,HOMO,LUMO,EGe,HOMOe,LUMOe,sfHOMO,sfLUMO,sfEG
real*8 d ! calculated from NIST
real*8 de! experimental
! character*40 garbage
character(len=40) garbage

! Executable Statements...
flag=0
info=0
iunit=(0.0d0,1.0d0)
! hbar = 1.05457148d-34 ! J s
! m = 9.10938188d-31 ! kg
! e = 1.60217646d-19 ! C
! so that we measure distance in Angstroem and V2 is in eV
ap=-0.63d0*(1.05457148**2)/(9.10938188*1.60217646)*1.0d2
pze=6

do i=1,N; do j=1,N
H(i,j)=(0.0d0,0.0d0)

```

```
enddo; enddo
```

```
open(unit=20,file="benzene.input")
read(20,*) garbage
read(20,*) garbage
do i=1,N
read(20,2) x(i),y(i),z(i),elem(i)
2 format(3(f6.4,4x),a2)
if (elem(i).eq.'N2') then ! Nitrogen with coordination number 2
H(i,i)=( -7.9d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'N3') then ! Nitrogen with coordination number 3
H(i,i)=(-10.9d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'C ') then ! Carbon
H(i,i)=( -6.7d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'O1') then ! Oxygen with coordination number 1
H(i,i)=(-11.8d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
end if
3 format(a2,4x,3(f6.4,4x),f5.1,x,f5.1)
end do
read(20,6) de
6 format(3x,f7.4)
read (20,23) HOMOe,LUMOe,EGe
23 format (6x,f8.3,2x,6x,f8.3,2x,4x,f8.3)
close (unit=20)
```

```
open(unit=21,file="benzene.output")
write(21,*) 'ap=',ap
write(21,*) 'atom distances calculated by NIST'
write(21,*) 'atom x(A) y(A) z(A) E(eV)'
do i=1,N
write(21,3) elem(i),x(i),y(i),z(i),H(i,i)
enddo
write(21,7) de
7 format('de=',f7.4,' (A) experimental distance')
write(21,*) ''
if (flag.eq.0) then
write(21,*) 'calculated by NIST distance values have been used'
```

```

else
write(21,*) 'experimental distance values have been used'
endif

```

```

do i=1,N; do j=1,N
REA(i,j)=0.0d0
IMA(i,j)=0.0d0
enddo; enddo

```

```

REA(1,2)=1.0d0
REA(1,6)=1.0d0
REA(2,1)=1.0d0
REA(2,3)=1.0d0
REA(3,2)=1.0d0
REA(3,4)=1.0d0
REA(4,3)=1.0d0
REA(4,5)=1.0d0
REA(5,4)=1.0d0
REA(5,6)=1.0d0
REA(6,1)=1.0d0
REA(6,5)=1.0d0

```

```

write(21,*) "distance(A) i j Hamiltonian(eV)"
do i=1,N; do j=1,N
He(i,j)=REA(i,j)+iunit*IMA(i,j)
if (He(i,j).eq.(1.0d0,0.0d0)) then
d=sqrt((x(i)-x(j))**2+(y(i)-y(j))**2+(z(i)-z(j))**2)
write(21,21) d
21 format(' d=',f6.3,' (A)')
if (flag.eq.0) then
H(i,j)=He(i,j)*ap/(d**2)
else
H(i,j)=He(i,j)*ap/(de**2)
endif
endif
endif
write(21,2121) i,j,H(i,j)
2121 format(17x,i2,2x,i2,2x,f7.3,2x,f7.3)

```

```
enddo; enddo
```

```
do i=1,N; do j=1,N
```

```
AA(i,j)=H(i,j)
```

```
enddo; enddo
```

```
call ZHEEV('V','L', N, AA, LDA, W, WORK, LWORK, RWORK,INFO )
```

```
! if (info.ne.0) write(*,*) 'info:',info,' // diagonalize (lapack)'
```

```
write(21,*)"the eigenvalues are"
```

```
do i=1,N
```

```
write(21,1) i,W(i)
```

```
1 format(i2,2x,es12.3)
```

```
enddo
```

```
if (modulo(N,2).eq.0) then
```

```
write(*,*) "OK"
```

```
do i=1,N
```

```
if (i.eq.pze/2) then
```

```
HOMO = W(i)
```

```
LUMO = W(i+1)
```

```
endif
```

```
enddo
```

```
else
```

```
write(*,*) "OPA!"
```

```
endif
```

```
EG = LUMO - HOMO
```

```
write (21,*) "HOMO(eV) LUMO(eV) EG(eV)"
```

```
write (21,22) HOMO,LUMO,EG
```

```
22 format (f8.3,2x,f8.3,2x,f8.3)
```

```
write (21,*) "HOMOe(eV) LUMOe(eV) EGe(eV)"
```

```
write (21,24) HOMOe,LUMOe,EGe
```

```
24 format (f8.3,3x,f8.3,3x,f8.3)
```

```
sfHOMO=(HOMO-HOMOe)/HOMOe
```

```
sfLUMO=(LUMO-LUMOe)/LUMOe
```

```
sfEG=(EG-EGe)/EGe
```

```
write (21,25) sfHOMO,sfLUMO,sfEG
25 format ('sfHOMO=',f8.3,3x,'sfLUMO=',f8.3,3x,'sfEG=',f8.3)
```

```
write(21,*)"The eigenvectors are"
do i=1,N; do j=1,N
write(21,5) i,j,AA(j,i),abs(AA(j,i))**2.d0
5 format(i2,2x,i2,4x,es12.3,2x,es12.3,4x,f6.3)
enddo; enddo
```

```
write(21,*)"checking of eigenvalues and eigenvectors"
```

```
do k=1,N; do j=1,N
suma(j,k)=(0.0d0,0.0d0)
do i=1,N
suma(j,k)=suma(j,k)+H(j,i)*AA(i,k)
enddo
if ( abs(suma(j,k)-W(k)*AA(j,k)).gt.1.d-12 ) then
write(21,4) j,k,suma(j,k)-W(k)*AA(j,k)
4 format('j=',i2,2x,'k=',i2,4x,es12.5,2x,es12.5)
write (21,*) 'problem'
endif
enddo; enddo
```

```
close (unit=21)
```

```
end
```

```
include 'lapack-set.f'
```

```
Αρχείο benzene.output
ap= -4.8005766216810928
atom distances calculated by NIST
atom x(A) y(A) z(A) E(eV)
C 1.9047 3.5333 0.2237 -6.7 0.0
C 3.2883 3.3891 0.2345 -6.7 0.0
C 3.8560 2.1213 0.1612 -6.7 0.0
C 3.0401 0.9977 0.0771 -6.7 0.0
```

C 1.6565 1.1421 0.0663 -6.7 0.0
C 1.0888 2.4099 0.1396 -6.7 0.0
de= 1.3970 (A) experimental distance

calculated by NIST distance values have been used
distance(A) i j Hamiltonian(eV)

1 1 -6.700 0.000

d= 1.391 (A)

1 2 -2.481 0.000

1 3 0.000 0.000

1 4 0.000 0.000

1 5 0.000 0.000

d= 1.391 (A)

1 6 -2.481 0.000

d= 1.391 (A)

2 1 -2.481 0.000

2 2 -6.700 0.000

d= 1.391 (A)

2 3 -2.481 0.000

2 4 0.000 0.000

2 5 0.000 0.000

2 6 0.000 0.000

3 1 0.000 0.000

d= 1.391 (A)

3 2 -2.481 0.000

3 3 -6.700 0.000

d= 1.391 (A)

3 4 -2.481 0.000

3 5 0.000 0.000

3 6 0.000 0.000

4 1 0.000 0.000

3 6 0.000 0.000

4 1 0.000 0.000

4 2 0.000 0.000

d= 1.391 (A)

4 3 -2.481 0.000

4 4 -6.700 0.000

d= 1.391 (A)
4 5 -2.481 0.000
4 6 0.000 0.000
5 1 0.000 0.000
5 2 0.000 0.000
5 3 0.000 0.000
d= 1.391 (A)
5 4 -2.481 0.000
5 5 -6.700 0.000
d= 1.391 (A)
5 6 -2.481 0.000
d= 1.391 (A)
6 1 -2.481 0.000
6 2 0.000 0.000
6 3 0.000 0.000
6 4 0.000 0.000
d= 1.391 (A)
6 5 -2.481 0.000
6 6 -6.700 0.000
the eigenvalues are
1 -1.166E+01
2 -9.181E+00
3 -9.181E+00
4 -4.219E+00
5 -4.219E+00
6 -1.738E+00
HOMO(eV) LUMO(eV) EG(eV)
-9.181 -4.219 4.961
HOMOe(eV) LUMOe(eV) EGe(eV)
-9.250 -4.450 4.800
sfHOMO= -0.008 sfLUMO= -0.052 sfEG= 0.034
The eigenvectors are
1 1 4.083E-01 -0.000E+00 0.167
1 2 4.082E-01 0.000E+00 0.167
1 3 4.082E-01 -0.000E+00 0.167
1 4 4.082E-01 0.000E+00 0.167
1 5 4.082E-01 -0.000E+00 0.167

1 6 4.083E-01 0.000E+00 0.167
2 1 2.551E-01 0.000E+00 0.065
2 2 -3.211E-01 0.000E+00 0.103
2 3 -5.761E-01 0.000E+00 0.332
2 4 -2.551E-01 0.000E+00 0.065
2 5 3.210E-01 0.000E+00 0.103
2 6 5.761E-01 0.000E+00 0.332
3 1 -5.179E-01 0.000E+00 0.268
3 2 -4.798E-01 0.000E+00 0.230
3 3 3.808E-02 0.000E+00 0.001
3 4 5.180E-01 0.000E+00 0.268
3 5 4.799E-01 0.000E+00 0.230
3 6 -3.806E-02 0.000E+00 0.001
4 1 -5.179E-01 0.000E+00 0.268
4 2 4.798E-01 0.000E+00 0.230
4 3 3.808E-02 0.000E+00 0.001
4 4 -5.180E-01 0.000E+00 0.268
4 5 4.799E-01 0.000E+00 0.230
4 6 3.806E-02 0.000E+00 0.001
5 1 2.551E-01 0.000E+00 0.065
5 2 3.211E-01 0.000E+00 0.103
5 3 -5.761E-01 0.000E+00 0.332
5 4 2.551E-01 0.000E+00 0.065
5 5 3.210E-01 0.000E+00 0.103
5 6 -5.761E-01 0.000E+00 0.332
6 1 4.083E-01 0.000E+00 0.167
6 2 -4.082E-01 0.000E+00 0.167
6 3 4.082E-01 0.000E+00 0.167
6 4 -4.082E-01 0.000E+00 0.167
6 5 4.082E-01 0.000E+00 0.167
6 6 -4.083E-01 0.000E+00 0.167

checking of eigenvalues and eigenvectors

Βιβλιογραφία

- [1] Ε.Ν. Οικονόμου, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος Ι, Μέταλλα, ημιαγωγοί, μονωτές. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2010.
Μέρος δεύτερο: Εισαγωγή στη μέθοδο LCAO. Γενικά για τη μέθοδο LCAO. Και Κεφάλαιο 8. Η LCAO στην απλούστερη εκδοχή της: Μόρια.
- [2] R. M. Eisberg, Θεμελιώδης Σύγχρονη Φυσική, Έκδόσεις Πνευματικού, 4η έκδοση, Αθήνα 1995, σελ. 305.
- [3] Λώρενς Χόουκ, Διπλωματική Εργασία Υπολογισμός παραμέτρων της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης για την μοντελοποίηση μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου στο DNA, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Επιβλέποντες Γ. Καλόσακας, Κ. Σιμσερίδης, Πάτρα Οκτώβριος 2007.
- [4] (a) W.A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, 2nd ed. (Dover, New York, 1989); (b) W.A. Harrison, Elementary Electronic Structure (World Scientific, River Edge, NJ, 1999).
- [5] G.E. Davico, V.M. Bierbaum, C.H. DePuy, G. Barney Ellison, R. R. Squires, The C-H Bond Energy of Benzene, J. Am. Chem. Soc. **117** (1995) 2590.
- [6] Οι πειραματικές τιμές για το βενζόλιο προέρχονται από πηγές που αναφέρονται στο άρθρο [7]:
(a) J.O. Howell, J.M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R.M. Wightman, and J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 106, 3968 (1984)
(b) B. Kovac, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide, and H. Hopf, J. Am. Chem. Soc. 102, 4314 (1980)
(c) W. Kaim, H. Tesmann, and H. Bock, Chem. Ber. 113, 3221 (1980)
(d) T. Kobayashi, Phys. Lett. 69, 105 (1978)
(e) L. Klasinc, I. Novak, M. Scholz, and G. Kluge, Croat. Chem. Acta. 51, 43 (1978)

- (f) W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **66**, 828 (1977)
 - (g) E. Clar and W. Schmidt, *Tetrahedron*. **32**, 2563 (1976)
 - (h) P.K. Bischof, M.J.S. Dewar, D.W. Goodman, and T.B. Jones, *J. Organomet. Chem.* **82**, 89 (1974)
 - (i) M. Klessinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 525 (1972)
 - (j) H. Bock, G. Wagner, and J. Kroner, *Chem. Ber.* **105**, 3850 (1972)
 - (k) R. Gleiter, E. Heilbronner, and V. Hornung, *Angew. Chem. Int. Edn* **9**, 901 (1970)
 - (l) J.A. Sell and A. Kupperman, *Chem. Phys.* **33**, 367 (1978)
 - (m) M. Gower, L.A.P. Kane-Maguire, J.P. Maier, and D.A. Sweigart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **316** (1977)
 - (n) H. Bock, W. Kaim, and H.E. Rohwer, *J. Organomet. Chem.* **135**, 14 (1977)
 - (o) T. Kobayashi and S. Nagakura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7**, 187 (1975)
 - (p) W. Schafer and A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 898 (1972)
 - (q) T.A. Carlson and C.P. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 561 (1971)
 - (r) H. Bock and W. Fuss, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* **10**, 182 (1971)
 - (s) C.N.R. Rao, *Ultra-violet and Visible Spectroscopy: Chemical Applications* (Butterworth, London, 1975)
 - (t) H.H. Perkampus, *UV-VIS Atlas of Organic Compounds* (VCH, Weinheim, 1992).
- [7] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Empirical LCAO parameters for molecular orbitals in planar organic molecules, *Mol. Phys.* **107**, 1755 (2009).
- [8] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [9] <http://cccbdb.nist.gov/badbondlengths2.asp?method=3&basis=11>
- [10] Οι πειραματικές τιμές για την 1, 3, 5 - τριαζίνη προέρχονται από πηγές που αναφέρονται στο άρθρο [7]:
- (a) C.N.R. Rao, *Ultra-violet and Visible Spectroscopy: Chemical Applications* (Butterworth, London, 1975).
 - (b) M. Shahbaz, S. Urano, P.R. LeBreton, M.A. Rossman, R.S. Hosmane, and N.J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2805 (1984).
 - (c) A. Bolovinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos, and G. Andritsopoulos, *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 240 (1984).

- [11] Οι πειραματικές τιμές για την πυριδίνη (a-d) και την πυριμιδίνη (a-c) προέρχονται από πηγές που αναφέρονται στο άρθρο [7]:
- (a) R. Gleiter, E. Heilbronner, and V. Hornung, *Angew. Chem. Int. Edn* 9, 901 (1970).
 - (b) C.N.R. Rao, *Ultra-violet and Visible Spectroscopy: Chemical Applications* (Butterworth, London, 1975).
 - (c) A. Bolovinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos, and G. Andritsopoulos, *J. Mol. Spectrosc.* 103, 240 (1984).
 - (d) C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A.J. Ashe, D.T. Clark, U.T. Cogley, D. Kilcast, and I. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 928 (1973); E. Heilbronner, V. Hornung, F.H. Pinkerton, and S.F. Thames, *Helv. Chim. Acta.* 55, 289 (1972).
- [12] D. Klapstein, C.D. MacPherson, R.T. O'Brien, The photoelectron spectra and electronic structure of 2-carbonyl furans, *Can. J. Chem.* 68, 747 (1990).