



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Ηλεκτρονική δομή του βενζολίου
με γραμμικό συνδυασμό
ατομικών και υβριδικών τροχιακών

Στέφανος Μπάσιμ Ατάτα
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2016



NATIONAL AND KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF ATHENS
DEPARTMENT OF PHYSICS
SECTION OF SOLID STATE PHYSICS

**Electronic structure of benzene
with linear combination of
atomic and hybrid orbitals**

Stefanos Basim Atata
Diploma Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides

ATHENS 2016

Περίληψη

Η διπλωματική εργασία έχει ως στόχο τη θεωρητική μελέτη της ηλεκτρονικής δομής του μορίου του βενζολίου (C_6H_6) χρησιμοποιώντας γραμμικό συνδυασμό ατομικών και υβριδικών τροχιακών.

Συγκεκριμένα, οι μοριακές κυματοσυναρτήσεις εκφράζονται ως γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών $1s$ των υδρογόνων, των ατομικών τροχιακών $2p_z$ των ανθράκων και των τριών sp^2 υβριδικών τροχιακών των ανθράκων, τα οποία εκφράζονται ως γραμμικοί συνδυασμοί των $2s$, $2p_x$ και $2p_y$ ατομικών τροχιακών των ανθράκων. Υπολογίζουμε τις μοριακές ιδιοενέργειες, βρίσκουμε το HOMO, το LUMO και επομένως το ενεργειακό χάσμα μεταξύ κατειλημμένων και άδειων ενεργειακών σταθμών. Πρακτικά, λύνουμε αριθμητικά, έξι φορές, ένα πρόβλημα ιδιοτιμών ενός πίνακα 5×5 . Ο προγραμματισμός γίνεται σε γλώσσα fortran.

Στη μέθοδό μας χρησιμοποιούμε τους τύπους του Harrison [1] που περιγράφουν την αλληλεπίδραση μεταξύ s και p ατομικών τροχιακών σε δεσμούς σ ή π . Έτσι υπεισέρχονται τρεις αυθαίρετες παράμετροι τις οποίες προσπαθούμε να προσδιορίσουμε συγκρίνοντας τα θεωρητικά μας αποτελέσματα με πειραματικά δεδομένα.

Summary

This thesis aims to investigate the electronic structure of the benzene molecule (C_6H_6) with linear combination of atomic and hybrid orbitals.

Specifically, the molecular wave functions are expressed as a linear combination of the atomic orbitals $1s$ of hydrogens, the atomic orbitals $2p_z$ of carbons and the three sp^2 hybrid orbitals of carbons, which are expressed as linear combinations of the $2s$, $2p_x$ and $2p_y$ atomic orbitals of carbons. We calculate the molecular eigenenergies, we find the values of the HOMO and the LUMO and therefore the value of the energy gap between occupied and empty states. Practically, we solve numerically, six times, an eigenvalue problem of a 5×5 matrix. The relevant program has been developed in fortran.

We use Harrison's formula [1] which describes the interaction between s and p atomic orbitals in σ or π bonds. This way, three arbitrary parameters are involved, which we try to determine by comparing our theoretical results with experimental data.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Σιμσερίδη που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με αυτό το θέμα, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της διπλωματικής εργασίας. Ένα μεγάλο ευχαριστώ χρωστάω και στην οικογένειά μου που με στήριξε με κάθε τρόπο σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	ii
0.1 Γλωσσάριο	ii
0.2 Συμβολοθήκη	iii
1 Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών και Υβριδικών Τροχιακών	1
1.1 Γενικά για την LCAO	1
1.2 Η LCAO στο μοριακό ιόν του υδρογόνου	4
1.3 Ετεροπολικός Δεσμός: NaCl	9
1.4 Βενζόλιο: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα	13
1.5 Ανάλυση των sp^2 υβριδικών τροχιακών στο βενζόλιο σε $2s$, $2p_x$ και $2p_y$ ατομικά τροχιακά	14
1.6 Τύποι ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ατομικών τροχιακών.	20
1.7 Συζευγμένα συστήματα	21
1.8 Γραμμικός συνδυασμός τροχιακών στο βενζόλιο με sp^2 υβριδικά τροχιακά ανθράκων, $2p_z$ ατομικά τροχιακά ανθράκων και $1s$ ατομικά τροχιακά υδρογόνων	23
1.9 Μέθοδος Hückel.	43
1.10 LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά	43
2 Εφαρμογή της μεθόδου LCAO με p_z ατομικά τροχιακά στο βενζόλιο	46
2.1 Βενζόλιο (Benzene, C_6H_6)	47
3 Ηλεκτρονική δομή του βενζολίου με ατομικά και υβριδικά τροχιακά	52
3.1 Αλλάζοντας μόνο το b	52

3.2	Αλλάζοντας τις παραμέτρους b , $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$	62
A'	Εξίσωση Schrödinger και στοιχεία πίνακα σε αναπαράσταση θέσεως	84
B'	Προγράμματα	86
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	120

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

0.1 Γλωσσάριο

Ακολουθεί πίνακας με τις κυριότερες συντομογραφίες και τη σημαντικότερη ορολογία.

Πίνακας 1: Γλωσσάριο

σύντμηση	όνομα	abbreviation	name
LCAO	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών	LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
HOMO	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Χαμηλότερο μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
	επιτόπια ενέργεια		on-site energy
	συζευγμένο		conjugated
	ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων		lone pairs
	ρίζα		radical
	ión καρβενίου		carbenium ion
	κυκλική		cyclic
	άκυκλη		acyclic
	ετεροάτομα		heteroatoms

0.2 Συμβολοθήκη

Πίνακας 2: Συμβολοθήκη. Περιέχονται μερικά γενικά σύμβολα.

σύμβολο	ονομασία στην ελληνική	ονομασία στην αγγλική
b	Παράγοντας αλληλεπιδράσεως σε δεσμό που εμπλέκει ένα άτομο Υδρογόνου	Interaction factor in a bond involving one Hydrogen atom
$c = b^2$	Παράγοντας αλληλεπιδράσεως σε δεσμό μεταξύ δύο ατόμων Υδρογόνου	Interaction factor in a bond between two Hydrogen atoms
σ	σ δεσμός	σ bond
π	π δεσμός	π bond
h	Σταθερά του Planck	Planck constant
$\hbar$	Ανοιγμένη σταθερά του Planck	Reduced Planck constant
m	μάζα ηλεκτρονίου	electron mass
$E_{2p}C$	Επιτόπια Ενέργεια του $2p$ Τροχιακού του Άνθρακα	On-site energy of Carbon's $2p$ orbital
$E_{2s}C$	Επιτόπια Ενέργεια του $2s$ Τροχιακού του Άνθρακα	On-site energy of Carbon's $2s$ orbital

Θα συμβολίζουμε τις μονάδες μετρήσεως ενός φυσικού μεγέθους M με $[M]$.

Κεφάλαιο 1

Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών και Υβριδικών Τροχιακών

Εδώ θα αναλύσουμε τη μέθοδο του Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) [2].

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 το 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 στο χημικό δεσμό συνεισφέρει ένα μόνο τροχιακό από κάθε άτομο, τότε δεν υπάρχει το δεύτερο άθροισμα. 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

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

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 Χαμιλτονιανής (δηλαδή τα στοιχεία πίνακα της επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων μέσω της Χαμιλτονιανής)

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

και τα στοιχεία πίνακα της επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων

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

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

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

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

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

και

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

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

$$\sum_{\nu=1}^N (H_{\mu\nu} - E \delta_{\mu\nu}) c_{\nu} = 0. \quad (1.12)$$

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 ατόμων. 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, 1.8, 1.10). 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 ϵ_i και ιδιοσυναρτήσεις $\phi_i(\vec{r})$ που αναφέρονται στις γνωστές ιδιοκαταστάσεις του ατόμου του υδρογόνου [3]. 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 $dV = d^3r$.

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

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 [3], η ϕ_A είναι η $1s$ δηλαδή η ϕ_{100} που μπορεί να θεωρηθεί πραγματική και θετική. Πράγματι [3], 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

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

και ακόμη

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

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

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 κβαντικού φρέατος του μοριακού ιόντος του υδρογόνου. Άρα αυτός ο συνδυασμός δεν αντιστοιχεί στην θεμελιώδη κατάσταση του κβαντικού 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 ίδιοι 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 κβαντικού 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.

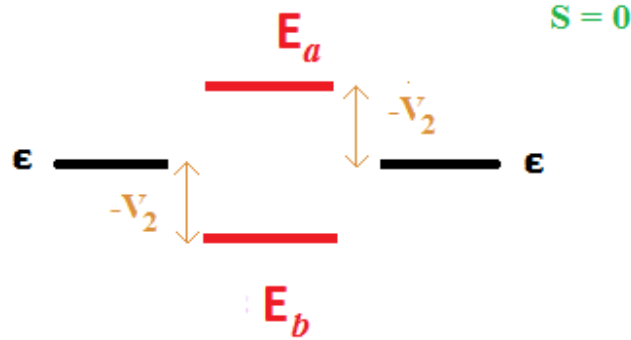
Από τις Εξ. (1.35-1.36) προκύπτει

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

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 συνδυασμού ατομικών τροχιακών (LCAO) εφαρμόζεται παρομοίως στα διατομικά ιοντικά μόρια. Ένα τέτοιο μόριο είναι το NaCl. Τα μοριακά τροχιακά θα γραφούν και πάλι ως γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών. Η δομή των απομονωμένων ατόμων είναι: για το νάτριο (Na): $[\text{Ne}]3s^1 = [1s^2 2s^2 2p^6]3s^1$ και για το χλώριο (Cl): $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$. 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

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

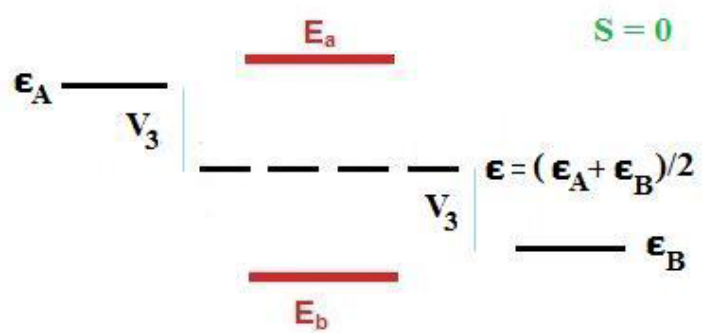
Εάν για απλότητα θεωρήσουμε $S = 0$, έχουμε:

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

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 $S = 0$.



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

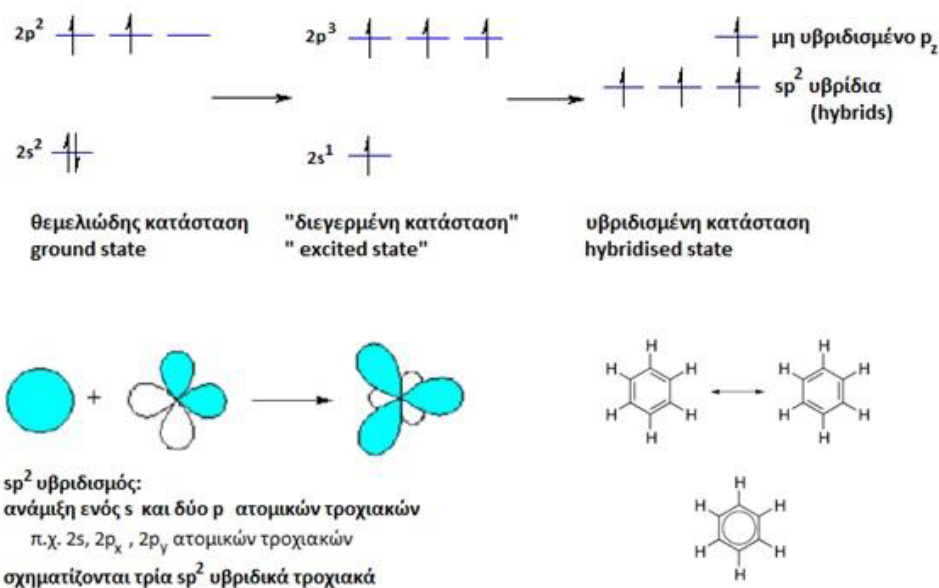
1.4 Βενζόλιο: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα

Θα συζητήσουμε τώρα το 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 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 ppp 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).

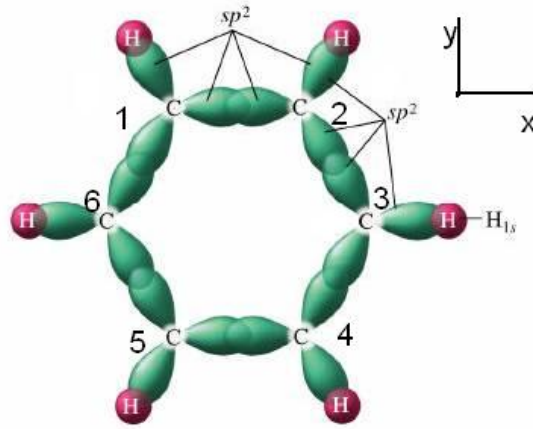


Σχήμα 1.3: Ο sp^2 υβριδισμός στο βενζόλιο.

1.5 Ανάλυση των sp^2 υβριδικών τροχιακών στο βενζόλιο σε $2s$, $2p_x$ 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 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 .



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

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

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

Κάνοντας τις πράξεις καταλήγουμε στην εξίσωση

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

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

$$\alpha = c_1 s + c_2 p_x + c_3 p_y. \quad (1.82)$$

και με κανονικοποίηση παίρνουμε

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

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

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

Το ε αναλύεται συναρτήσει των s , p_x και p_y ως

$$\varepsilon = c_1 s + c_2 p_x + c_3 p_y. \quad (1.90)$$

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

$$\alpha = c_1 s + c_2 p_x \quad (1.97)$$

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

$$\delta = c_1 s + c_2 p_x + c_3 p_y. \quad (1.100)$$

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

$$\varepsilon = c_1 s + c_2 p_x + c_3 p_y. \quad (1.103)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία καταλήγουμε στην έκφραση

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

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

$$\varepsilon = c_1 s + c_2 p_x. \quad (1.106)$$

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

$$\delta = c_1 s + c_2 p_x + c_3 p_y. \quad (1.109)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία καταλήγουμε στην έκφραση

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

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

$$\alpha = c_1 s + c_2 p_x + c_3 p_y. \quad (1.112)$$

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 Τύποι ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ατομικών τροχιακών.

Ας αφιερώσουμε λίγο χώρο στους τύπους των ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ατομικών τροχιακών που απεικονίζονται στο Σχήμα 1.5. Για το χαρακτηρισμό ενός δεσμού ως σ ή π σκεφτόμαστε που τοποθετείται η επικάλυψη των τροχιακών που συμμετέχουν στο δεσμό σε σχέση με τους πυρήνες των αντιστοίχων ατόμων. Η επικάλυψη $S = \int dV \psi_A^* \psi_B$, όπου ψ_A και ψ_B είναι οι κυματοσυναρτήσεις των τροχιακών που συμμετέχουν στο δεσμό τις οποίες μπορούμε να θεωρήσουμε εδώ πραγματικές. Εάν το μέγιστο της επικάλυψης βρίσκεται πάνω στο ευθύγραμμο τμήμα που συνδέει τους δύο πυρήνες, ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως σ . Εάν η επικάλυψη είναι μέγιστη άνωθεν και κάτωθεν του ευθυγράμμου τμήματος που συνδέει τους δύο πυρήνες, ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως π . Ο δεσμός π είναι ασθενέστερος του δεσμού σ . Οι χαρακτηρισμοί σ και π χρησιμοποιούνται ακόμα και όταν ενώνονται υβριδικά τροχιακά. Συνήθως ισχύει το εξής: ο απλός δεσμός είναι (σ), ο διπλός δεσμός (σ, π) και ο τριπλός δεσμός (σ, π, π). Έτσι, ο διπλός δεσμός (σ, π) είναι μεν ισχυρότερος του απλού (σ), αλλά όχι δύο φορές ισχυρότερος, ενώ ο τριπλός δεσμός (σ, π, π) είναι ισχυρότερος του διπλού (σ, π). Στο Σχήμα 1.5 απεικονίζονται μόνο οι περιπτώσεις όπου η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών είναι θετική ($S > 0$) και άρα αυξάνεται η πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο μεταξύ των πυρήνων, δηλαδή απεικονίζονται μόνο τα δεσμικά μοριακά τροχιακά. Για τα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών είναι αρνητική ($S < 0$) και άρα μειώνεται η πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο μεταξύ των πυρήνων, οπότε εμφανίζεται μια επιπλέον κομβική επιφάνεια. Η δε συνθήκη $S = 0$ χαρακτηρίζεται ως μη δεσμική και αντιστοιχεί στην περίπτωση κατά την οποία δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ατομικών τροχιακών. Μπορεί ακόμη να γίνει η γενίκευση ότι η ισχύς ενός δεσμού είναι περίπου ανάλογη προς την έκταση της επικάλυψης των ατομικών τροχιακών, δηλαδή οι δεσμοί σχηματίζονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιείται η επικάλυψη. Στην περίπτωση $S > 0$ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο χώρο μεταξύ των πυρήνων αυξάνεται, οπότε οι πυρήνες θωρακίζονται μεταξύ τους και η έτσι η άπωσή τους μειώνεται. Αυτό σημαίνει ελάττωση της ενέργειας του μορίου και επομένως δεσμική κατάσταση. Στην περίπτωση $S < 0$ ο χώρος μεταξύ των πυρήνων απογυμνώνεται από ηλεκτρονιακό νέφος το οποίο συγκεντρώνεται περισσότερο στην εξωτερικό χώρο με αποτέλεσμα την ενίσχυση των απωθητικών δυνάμεων μεταξύ των πυρήνων, αυτή είναι δηλαδή μια αντιδεσμική κατάσταση. Στη αντιδεσμική κατάσταση υπάρχει μια επιπλέον κομβική επιφάνεια μεταξύ των πυρήνων (όπου η πυκνότητα πιθανότητας μηδενίζεται). Η ισχύς των δεσμών μεταξύ s ή p ατομικών τροχιακών μπορεί να

αποδοθεί με εμπειρικές εκφράσεις της μορφής W.A. Harrison [1]

$$V_{sp\sigma} = -1.42 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.115)$$

$$V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.116)$$

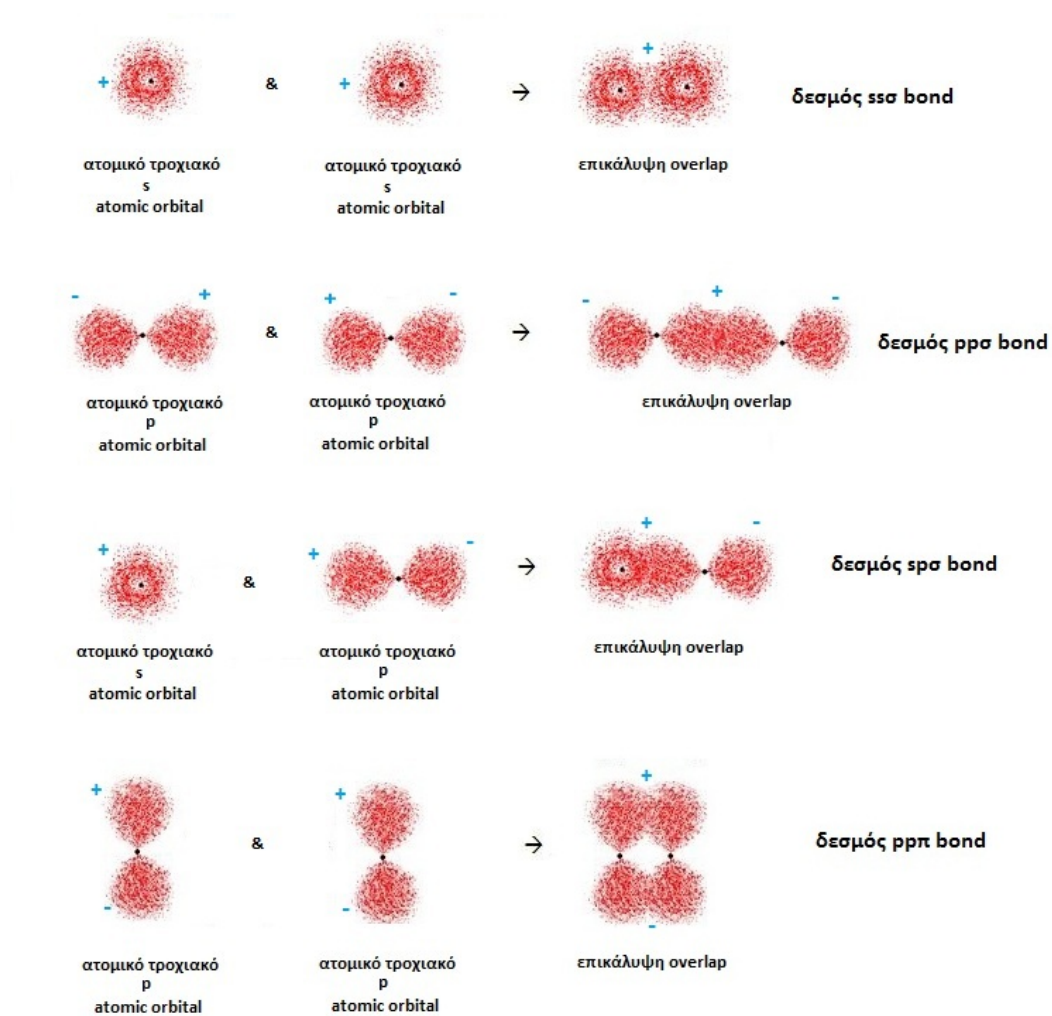
$$V_{pp\sigma} = -2.22 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.117)$$

$$V_{ss\sigma} = -1.32 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.118)$$

όπου m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου ($\approx 9.109 \times 10^{-31}$ kg) και d η απόσταση των πυρήνων των ατόμων. Όταν ο προσανατολισμός των ατομικών τροχιακών είναι αντίθετος από αυτόν που δείχνει το Σχήμα 1.5, αλλάζει το πρόσημο από $-$ σε $+$. 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. 1.115 και 1.118 δεν ισχύουν για τα ατομικά τροχιακά s του υδρογόνου επειδή οι δεσμοί που εμπλέκουν άτομα υδρογόνου εμφανίζουν μεγάλη μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους και επιπλέον θα πρέπει να είναι ασθενέστεροι, αφού τα υδρογόνα αντικαθίστανται εύκολα στις οργανικές ενώσεις. Θεωρούμε $c = b^2$ [4].

1.7 Συζευγμένα συστήματα

Με τον όρο συζευγμένο (conjugated) χαρακτηρίζουμε ένα σύστημα στο οποίο υπάρχει μια περιοχή συζευγμένων δηλαδή συνδεδεμένων ατομικών τροχιακών p με δεσμούς τύπου π όπου τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια απεντοπίζονται γεφυρώνοντας και ενισχύοντας έτσι προσκείμενους απλούς δεσμούς π.χ. τύπου σ . Μάλιστα, τα π ηλεκτρόνια δεν ανήκουν σε ένα δεσμό ή άτομο, αλλά στο σύστημα των συζευγμένων ατόμων. Η ένωση μπορεί να περιέχει ακόμα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων (lone pairs), ρίζες (radicals) ή ιόντα καρβενίου (carbenium ions). Η ένωση μπορεί να είναι κυκλική (cyclic), άκυκλη (acyclic), γραμμική (linear) ή συνδυασμός τους. Τα μεγαλύτερα συζευγμένα συστήματα απαντώνται στο γραφένιο, στο γραφίτη, σε αγωγίμα πολυμερή όπως το DNA και σε νανοσωλήνες άνθρακα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μελετήσουμε ένα τέτοιο πρότυπο συζευγμένο σύστημα, το βενζόλιο.



Σχήμα 1.5: Δεσμοί μεταξύ s ή p ατομικών τροχιακών. Η ισχύς τους δίνεται από τους τύπους (1.115), (1.116), (1.117), (1.118). Όταν ο προσανατολισμός των ατομικών τροχιακών είναι αντίθετος από αυτόν που δείχνει το σχήμα, αλλάζει το πρόσημο από $-$ σε $+$.

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

Το πρώτο βήμα για την εφαρμογή της μεθόδου του γραμμικού συνδυασμού των τροχιακών είναι η προσέγγιση της μοριακής κυματοσυναρτήσεως ως άθροισμα τριών υβριδικών τροχιακών sp^2 των ανθράκων (τα οποία συμβολίζουμε α, δ, ϵ), $2p_z$ ατομικών τροχιακών των ανθράκων (τα οποία συμβολίζουμε εδώ συχνά απλώς p_z) και $1s$ ατομικών τροχιακών των υδρογόνων (τα οποία συμβολίζουμε s_H). Δηλαδή, γενικεύοντας την Εξ. 1.1, την οποία αναφέραμε στην αρχή του κεφαλαίου, γράφουμε το μοριακό τροχιακό $\psi(\vec{r})$ ως γραμμικό συνδυασμό (εδώ ατομικών και υβριδικών) τροχιακών $\phi_{i\nu}(\vec{r})$, δηλαδή

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^N \sum_{i=1}^I c_{i\nu} \phi_{i\nu}(\vec{r}), \quad (1.119)$$

όπου ο δείκτης ν προσδιορίζει το πλεγματο σημείο και ο δείκτης i το είδος του τροχιακού, ενώ υποθέτουμε ότι υπάρχουν N πλεγματο σημεία και I τροχιακά. Στην περίπτωση του βενζολίου, στα πλαίσια της παρούσης προσεγγίσεως, έχουμε 5 τροχιακά ($\alpha, \delta, \epsilon, s_H, p_z$) και 6 πλεγματο σημεία, δηλαδή $I = 5$ και $N = 6$. Σε κάθε πλεγματο σημείο έχουμε ένα άτομο άνθρακα και ένα άτομο υδρογόνου, δηλαδή συνολικά έχουμε 12 άτομα. Σε κάθε πλεγματο σημείο έχουμε 5 τροχιακά, συγκεκριμένα: τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά του άνθρακα (α, δ, ϵ), το $2p_z$ ατομικό τροχιακό του άνθρακα (p_z) και το $1s$ ατομικό τροχιακό του υδρογόνου (s_H). Δηλαδή η συγκεκριμένη Εξ. 1.119 γίνεται

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^6 \sum_{i=1}^5 c_{i\nu} \phi_{i\nu}(\vec{r}). \quad (1.120)$$

Ο συντελεστής $c_{i\nu}$ είναι διαφορετικός για κάθε είδος τροχιακού, ενώ εξαιτίας της συμμετρίας του μορίου, οι συντελεστές κάθε ατόμου για το ίδιο τροχιακό διαφέρουν μεταξύ τους κατά μια φάση $e^{ki\phi}$, όπου το k παίρνει τιμές 1, 2, 3, 4, 5, δείτε την Εξ. 1.121. Έτσι η μορφή της κυματοσυναρτήσεως είναι:

$$\begin{aligned}
\psi = & c_1\delta_1 + c_1e^{i\phi}\delta_2 + \dots + c_1e^{5i\phi}\delta_6 + \\
& c_2\alpha_1 + c_2e^{i\phi}\alpha_2 + \dots + c_2e^{5i\phi}\alpha_6 + \\
& c_3p_{z1} + c_3e^{i\phi}p_{z2} + \dots + c_3e^{5i\phi}p_{z6} + \\
& c_4\varepsilon_1 + c_4e^{i\phi}\varepsilon_2 + \dots + c_4e^{5i\phi}\varepsilon_6 + \\
& c_5s_{H1} + c_5e^{i\phi}s_{H2} + \dots + c_5e^{5i\phi}s_{H6}
\end{aligned} \tag{1.121}$$

Λόγω συμμετρίας, $e^{6i\phi} = 1$. Άρα, $\phi = m\frac{\pi}{3}$, όπου m ακέραιος, αλλά υπάρχουν 6 μόνο ανεξάρτητες τιμές του ϕ . Μπορούμε, επί παραδείγματι, να διαλέξουμε $m = -2, -1, 0, 1, 2, 3$. Τότε, το ψευδοκυματάνυσμα $k = \frac{2\pi m}{Na}$, όπου a η απόσταση δύο διαδοχικών ανθράκων, παίρνει τιμές $k = -\frac{2\pi}{3a}, -\frac{\pi}{3a}, 0, \frac{\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a}, \frac{\pi}{a}$, δηλαδή βρίσκεται μέσα στην 1η Ζώνη Brillouin, η οποία συμβατικά ορίζεται ως $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$.

Θεωρούμε τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

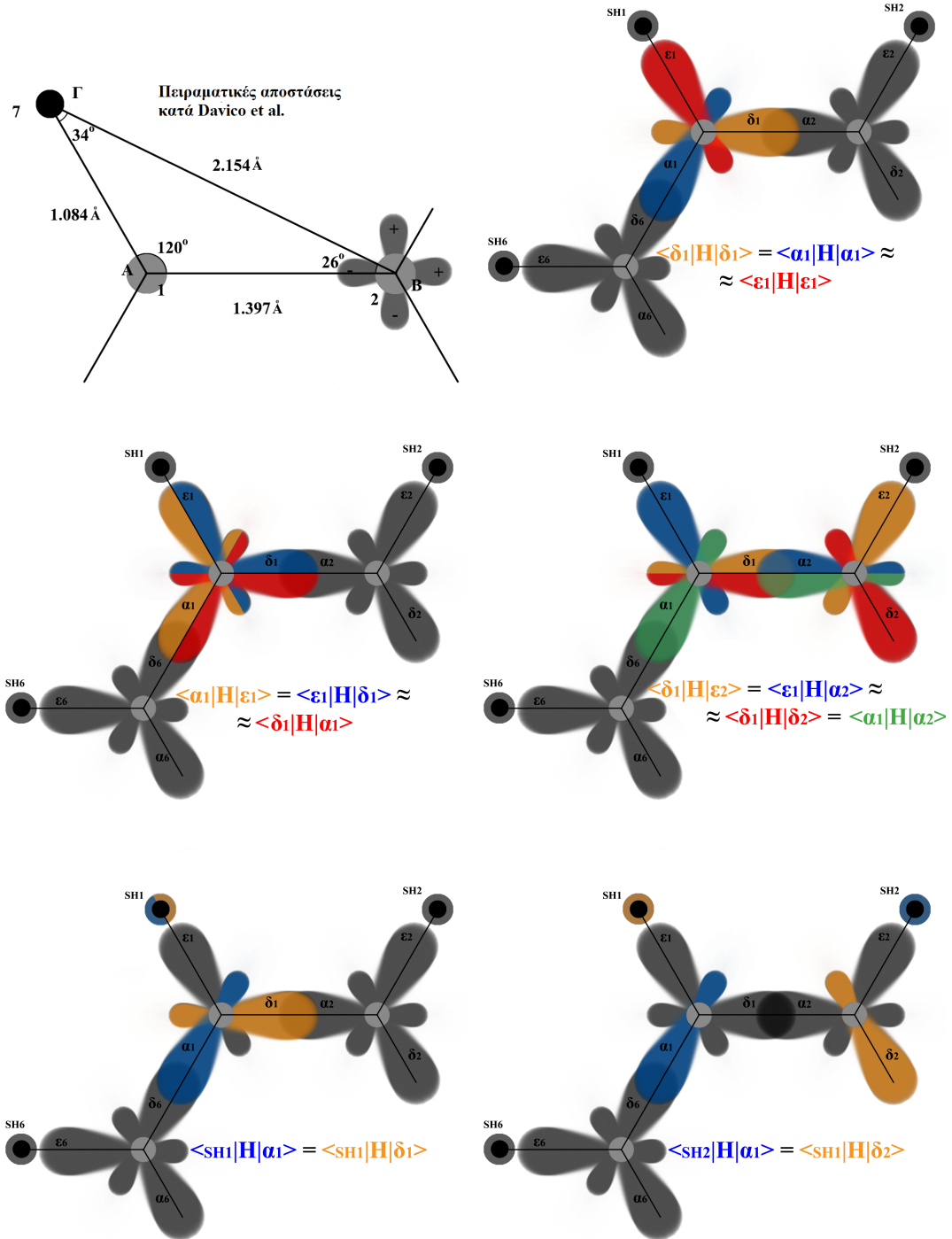
$$H\psi = E\psi. \tag{1.122}$$

Συνδυάζουμε την Εξ. 1.121 με την Εξ. 1.122. Στη συνέχεια, πολλαπλασιάζουμε κάθε φορά με τη συζυγή κυματοσυνάρτηση κάθε τροχιακού $\alpha, \delta, \varepsilon, p_z, s_H$ του πρώτου πλεγματοειδούς σημείου, δηλαδή με $\alpha_1^*, \delta_1^*, \varepsilon_1^*, p_{z1}^*, s_{H1}^*$ και ολοκληρώνουμε σε όλο το χώρο, δηλαδή παίρνουμε τα αντίστοιχα εσωτερικά γινόμενα. Οι πράξεις γίνονται αναλυτικότερα παρακάτω, στις Εξ. 1.138, 1.139, 1.140, 1.141, 1.142, 1.143, 1.144, 1.145, 1.146, 1.147, 1.148. Προκύπτει ένα σύστημα πέντε εξισώσεων, δηλαδή οι Εξ. 1.149, 1.150, 1.151, 1.152, 1.153 παρακάτω, για τον υπολογισμό των πέντε αγνώστων c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 του αναπτύγματος της μοριακής κυματοσυναρτήσεως της Εξ. 1.121. Να σημειωθεί ότι παραλείπουμε τις επικαλύψεις των κυματοσυναρτήσεων διαφορετικών ατόμων χωρίς την εμπλοκή της Χαμιλτονιανής, δηλαδή στο δεύτερο μέλος κρατάμε 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, ορισμένα στοιχεία του πίνακα της Χαμιλτονιανής είναι ίσα, ενώ κάποια άλλα στοιχεία του πίνακα της Χαμιλτονιανής τα θεωρούμε για απλότητα προσεγγιστικά ίσα. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζουμε αυτά τα στοιχεία του πίνακα της Χαμιλτονιανής, τα οποία είτε είναι ακριβώς ίσα είτε περίπου ίσα, αφορούν αλληλεπίδραση μεταξύ sp^2 υβριδικών τροχιακών ανθράκων ή και $1s$ ατομικών τροχιακών υδρογόνων και εμπλέκουν το πρώτο πλεγματοειδές σημείο. Λόγω συμμετρίας, κι άλλα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής ισούνται με κάποιο από αυτά που παρατίθενται. Επί παραδείγματι, $\langle \delta_1 | H | \delta_6 \rangle = (\text{λόγω ερμιτιανότητας}) \langle \delta_6 | H | \delta_1 \rangle = \langle \delta_1 | H | \delta_2 \rangle$, κ.ο.κ.. Στα Σχήματα 1.6 και 1.7 παριστάνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ υβριδικών ή/και ατομικών τροχιακών, οι οποίες οδηγούν εις τις αυστηρές ισότητες αλλά και τις προσεγγιστικές

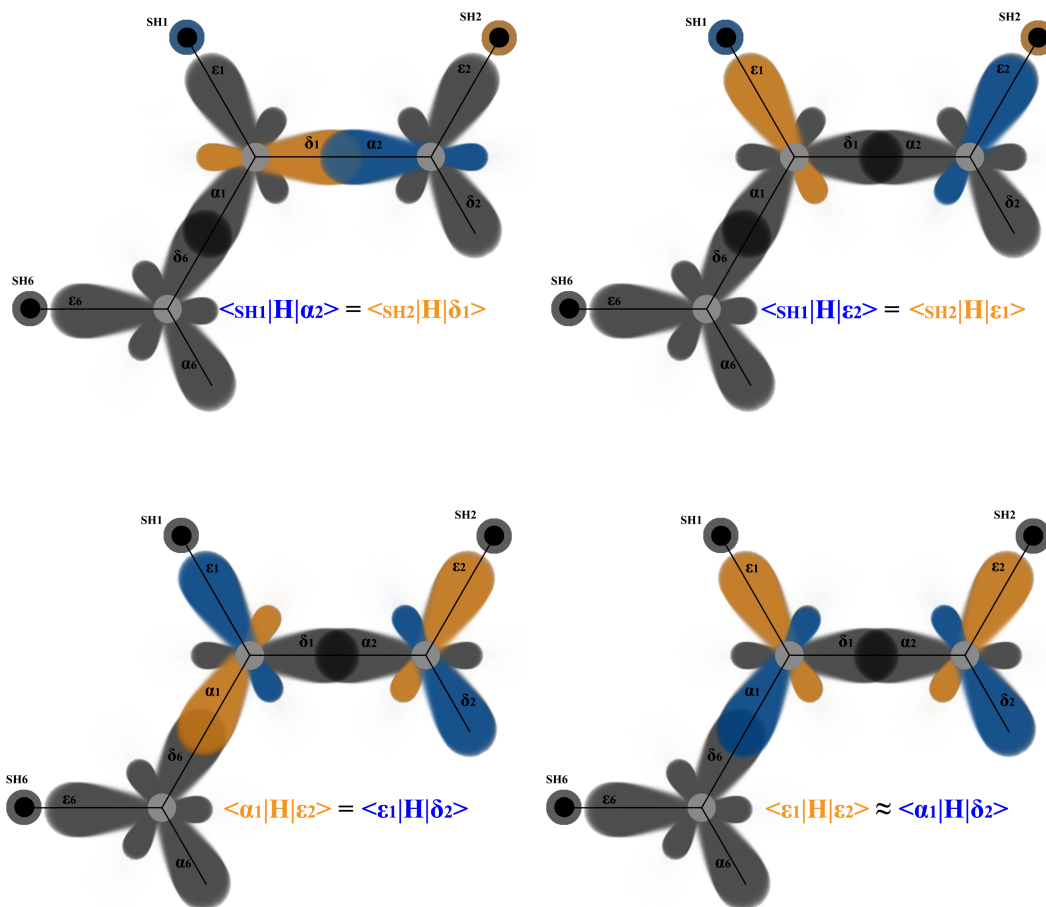
ισότητες, οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα 1.1. Στις παρακάτω πράξεις χρησιμοποιούμε τις πειραματικές αποστάσεις δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα και ενός ατόμου άνθρακα με το γειτονικό του άτομο υδρογόνου που είναι $1.397 \text{ \AA}$ και $1.084 \text{ \AA}$, αντιστοίχως [5]. Η σχετική γεωμετρία παριστάνεται στο άνω αριστερά κομμάτι του Σχήματος 1.6.

Πίνακας 1.1: Τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής, τα οποία είτε είναι ακριβώς ίσα είτε περίπου ίσα, αφορούν αλληλεπίδραση μεταξύ sp^2 υβριδικών τροχιακών ανθράκων ή και $1s$ ατομικών τροχιακών υδρογόνων και εμπλέκουν το πρώτο πλεγματικό σημείο. Λόγω συμμετρίας, τα υπόλοιπα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής ισούνται με κάποιο από αυτά.

$\langle s_{H1} H \alpha_1\rangle$	=	$\langle s_{H1} H \delta_1\rangle$
$\langle s_{H2} H \alpha_1\rangle$	=	$\langle s_{H1} H \delta_2\rangle$
$\langle s_{H1} H \varepsilon_2\rangle$	=	$\langle s_{H2} H \varepsilon_1\rangle$
$\langle s_{H1} H \alpha_2\rangle$	=	$\langle s_{H2} H \delta_1\rangle$
$\langle \alpha_1 H \varepsilon_2\rangle$	=	$\langle \varepsilon_1 H \delta_2\rangle$
$\langle \varepsilon_1 H \varepsilon_2\rangle$	$\approx$	$\langle \alpha_1 H \delta_2\rangle$
$\langle \delta_1 H \varepsilon_2\rangle$	=	$\langle \varepsilon_1 H \alpha_2\rangle \approx \langle \delta_1 H \delta_2\rangle = \langle \alpha_1 H \alpha_2\rangle$
$\langle \delta_1 H \delta_1\rangle$	=	$\langle \alpha_1 H \alpha_1\rangle \approx \langle \varepsilon_1 H \varepsilon_1\rangle$
$\langle \alpha_1 H \varepsilon_1\rangle$	=	$\langle \varepsilon_1 H \delta_1\rangle \approx \langle \delta_1 H \alpha_1\rangle$



Σχήμα 1.6: Άνω αριστερά: Θέσεις ατόμων κατά Davico et al. [5]. Στα υπόλοιπα: Αναπαράσταση αλληλεπιδράσεων μεταξύ υβριδικών ή/και ατομικών τροχιακών.



Σχήμα 1.7: (Συνέχεια Σχήματος 1.6) Αναπαράσταση αλληλεπιδράσεων μεταξύ υβριδικών ή/και ατομικών τροχιακών.

Παρακάτω παρουσιάζουμε τους υπολογισμούς όλων των στοιχείων πίνακα της Χαμιλτονιανής. Κάνουμε τις εξής προσεγγίσεις και θεωρήσεις:

- Προσπαθώντας να υπολογίσουμε τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής μεταξύ ατομικών τροχιακών υδρογόνων s_H και υβριδικών τροχιακών ανθράκων $\alpha, \delta, \varepsilon$, εκφράζουμε τα υβριδικά τροχιακά σε $2s, 2p_x$ και $2p_y$ συνιστώσες χρησιμοποιώντας την ανάλυση που έγινε στην § 1.5, για να μπορέσουμε να χρησιμοποιήσουμε τους τύπους του Harrison, δηλαδή τις Εξ. 1.115, 1.116, 1.117, 1.118. Τότε, γενικώς, τα ατομικά τροχιακά τύπου $2p$ αναλύονται σε δύο συνιστώσες, μία παράλληλη στον άξονα που συνδέει τα δύο άτομα και μία κάθετη σε αυτόν. Για παράδειγμα, στη σύνδεση μεταξύ τροχιακού ε_1 και s_{H1} , ο άξονας x σχηματίζει γωνία 60 μοιρών με τον άξονα που συνδέει τα δύο άτομα, ως τον πούμε ξ . Έτσι το ατομικό τροχιακό $2p_x$ αναλύεται στην παράλληλη στον άξονα ξ συνιστώσα $2p_{x//}$ και στην κάθετη σε αυτόν $2p_{x\perp}$ συνιστώσα. Η ίδια ταχτική ακολουθείται και για το $2p_y$ καθώς και στα υπόλοιπα στοιχεία πίνακα, όπου παρουσιάζεται το ίδιο φαινόμενο. Δείτε τις Εξ. 1.125, 1.126, 1.128, 1.129, 1.130.
- Θεωρούμε ότι τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής μεταξύ γειτονικών ατομικών τροχιακών p_x και p_y μηδενίζονται, επειδή ο σχετικός προσανατολισμός τους δίνει μηδενική επικάλυψη χωρίς τη Χαμιλτονιανή, οπότε και με τη Χαμιλτονιανή αναμένεται τα στοιχεία πίνακα αυτά να είναι πολύ μικρά.
- Θεωρούμε ότι τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής μεταξύ διαφορετικών ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου (s, p_x, p_y, p_z) μηδενίζονται, αφού τα ατομικά τροχιακά είναι ορθογώνιες κυματοσυναρτήσεις και γύρω από κάθε άτομο η Χαμιλτονιανή του μορίου $\hat{H}$ είναι προσεγγιστικά ίση με τη Χαμιλτονιανή του ατόμου $\hat{H}_{\text{ατόμου}}$.
- Θεωρούμε ότι τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής μεταξύ γειτονικών ατομικών τροχιακών s και p_z μηδενίζονται, επειδή ο σχετικός προσανατολισμός τους δίνει μηδενική επικάλυψη χωρίς τη Χαμιλτονιανή, οπότε και με τη Χαμιλτονιανή αναμένεται τα στοιχεία πίνακα αυτά να είναι πολύ μικρά.
- Η εμπειρική παράμετρος b υπεισέρχεται στους τύπους του Harrison, δηλαδή στις Εξ. 1.115, 1.116, 1.117, 1.118, όταν οι δεσμοί εμπλέκουν άτομα υδρογόνου, διότι οι δεσμοί που εμπλέκουν άτομα υδρογόνου εμφανίζουν μεγάλη μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους και επιπλέον θα πρέπει να είναι ασθενέστεροι, αφού τα υδρογόνα αντικαθίστανται εύκολα στις οργανικές ενώσεις.

- Σε πρώτη προσέγγιση (§ 3.1), θεωρούμε τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής μεταξύ ιδίων ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου άνθρακα (π.χ. $2s$ με $2s$, $2p$ με $2p$) ίσα με τα αντίστοιχα στοιχεία πίνακα της ατομικής Χαμιλτονιανής, δηλαδή με τις λεγόμενες οι επιτόπιες ατομικές ενέργειες, οι οποίες προσδιορίζονται από τις ενέργειες ιονισμού του απομονωμένου ατόμου του άνθρακα των $2p$ και $2s$ ατομικών τροχιακών, αντιστοίχως. Ισούνται με $E_{2p}C = -10.66$ eV και $E_{2s}C = -19.47$ eV [6]. Αργότερα (§ 3.2), θα αφήσουμε αυτή την προσέγγιση, διότι το περιβάλλον ενός ατόμου άνθρακα εντός ενός επιπέδου οργανικού μορίου όπως το βενζόλιο δεν είναι ταυτόσημο με το περιβάλλον ενός απομονωμένου ατόμου άνθρακα.
- Θεωρούμε το στοιχείο πίνακα της Χαμιλτονιανής μεταξύ των $1s$ ατομικών τροχιακών του υδρογόνου ίσο με το αντίστοιχο στοιχείο πίνακα της ατομικής Χαμιλτονιανής, δηλαδή με τη λεγόμενη οι επιτόπια ατομική ενέργεια, η οποία προσδιορίζεται από την ενέργεια ιονισμού του απομονωμένου ατόμου του υδρογόνου του $1s$ ατομικού τροχιακού. Ισούται με $E_{1s}H = -13.6$ eV [6].
- Οι παράμετροι b , $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$ προσδιορίζονται στις § 3.1 και § 3.2 συγκρίνοντας τα θεωρητικά - υπολογιστικά μας αποτελέσματα με τις πειραματικές τιμές της ενέργειας ιονισμού και του ενεργειακού χάσματος μεταξύ HOMO και LUMO του βενζολίου.
- Χρησιμοποιούμε την προσέγγιση ανεξάρτητων ηλεκτρονίων δηλαδή αγνοούμε τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ ηλεκτρονίων. Ως Χαμιλτονιανή του συστήματος χρησιμοποιούμε το άθροισμα των τελεστών της κινητικής και δυναμικής ενέργειας που περιγράφουν την κίνηση του ηλεκτρονίου.
- Δείτε το Σχήμα 1.6 (άνω αριστερά). Στις παρακάτω πράξεις θα χρειαστούμε την ποσότητα

$$\varepsilon_{12} = \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} \approx 3.9 \text{ eV}, \quad (1.123)$$

όπου m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου και (AB) είναι η απόσταση των ατόμων άνθρακα 1 και 2. Επίσης, θα χρειαστούμε τα πηλίκα

$$\left(\frac{AB}{A\Gamma}\right)^2 \approx 1.660865, \quad \left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2 \approx 0.420631, \quad (1.124)$$

όπου Γ είναι η θέση του υδρογόνου που συνδέεται με τον πρώτο άνθρακα.

Ακολουθούν αναλυτικά οι πράξεις υπολογισμού των στοιχείων πίνακα της Χαμιλτονιανής με όλα τα τροχιακά που εμπλέκουν το πρώτο πλεγματοειδές σημείο. Λόγω συμμετρίας, τα υπόλοιπα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής ισούνται με κάποιο από αυτά που παρατίθενται. Επί παραδείγματι, $\langle \delta_1 | H | \delta_6 \rangle = (\text{λόγω ερμιτιανότητας}) \langle \delta_6 | H | \delta_1 \rangle = \langle \delta_1 | H | \delta_2 \rangle$, $\langle s_{H1} | H | \alpha_1 \rangle = \langle s_{H1} | H | \delta_1 \rangle$, κ.ο.κ.. Με s , p_x , p_y συμβολίζουμε τα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ατομικά τροχιακά του άνθρακα.

$$\begin{aligned}
 \langle s_{H1} | H | \delta_1 \rangle &= \langle s_{H1} | H | \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 + \sqrt{2}p_{x1}) \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\langle s_{H1} | H | s_1 \rangle + \sqrt{2}\langle s_{H1} | H | p_{x1} \rangle) = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\langle s_{H1} | H | s_1 \rangle + \sqrt{2} \overbrace{\langle s_{H1} | H | p_{x1\perp} \rangle}^0 + \sqrt{2} \langle s_{H1} | H | p_{x1//} \rangle \right) = \\
 &= \frac{b}{\sqrt{3}} \left(V_{ss\sigma}(d = (A\Gamma)) - \sqrt{2}V_{sp\sigma}(d = (A\Gamma)) \cos 60^\circ \right) = \\
 &= \frac{b}{\sqrt{3}} \varepsilon_{12} \left(\frac{AB}{A\Gamma} \right)^2 \left(-1.32 + \sqrt{2} \cdot 1.42 \cdot \frac{1}{2} \right) \approx 3.739713 \cdot (-1.32 + 1.004) \text{ b eV} \approx -1.18175 \text{ b eV}
 \end{aligned} \tag{1.125}$$

$$\begin{aligned}
 \langle s_{H1} | H | \delta_2 \rangle &= \langle s_{H1} | H | \frac{1}{\sqrt{3}}(s_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{x2} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}p_{y2}) \rangle = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \langle s_{H1} | H | s_2 \rangle + \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{2}} \langle s_{H1} | H | p_{x2} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{3}\sqrt{2}} \langle s_{H1} | H | p_{y2} \rangle = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \langle s_{H1} | H | s_2 \rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \langle s_{H1} | H | p_{x2//} \rangle + \overbrace{\langle s_{H1} | H | p_{x2\perp} \rangle}^0 \} - \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \overbrace{\langle s_{H1} | H | p_{y2\perp} \rangle}^0 + \langle s_{H1} | H | p_{y2//} \rangle \} = \\
 &= \frac{b}{\sqrt{3}} V_{ss\sigma}(d = (B\Gamma)) - \frac{b}{\sqrt{6}} V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 26^\circ - \frac{b}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 64^\circ = \\
 &= \varepsilon_{12} \left(\frac{AB}{B\Gamma} \right)^2 \left(\frac{-1.32}{\sqrt{3}} + \frac{1.42}{\sqrt{6}} 0.898794 + \frac{1.42}{\sqrt{2}} 0.438371 \right) \text{ b} \approx 0.32662 \text{ b eV}
 \end{aligned} \tag{1.126}$$

$$\begin{aligned}
 \langle s_{H1} | H | s_{H2} \rangle &= V_{ss\sigma} \cdot c = -1.32 \frac{\hbar^2}{md^2} c \approx \frac{-1.32 \cdot 1.054^2 \cdot 10^{-68}}{9.109 \cdot 10^{-31} \cdot 2.481^2 \cdot 10^{-20}} \frac{\text{J}^2 \text{s}^2}{\text{kg m}^2} c \approx \\
 &= \frac{-0.0261536 \cdot 10^{-17}}{1.602 \cdot 10^{-19}} c \text{ eV} \approx -1.63256 \text{ c eV}
 \end{aligned} \tag{1.127}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H1}|H|\varepsilon_2\rangle &= \langle s_{H1}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{x2} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}p_{y2})\rangle = \\
&\frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H1}|H|s_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H1}|H|p_{x2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H1}|H|p_{y2}\rangle = \\
&\frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H1}|H|s_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\langle s_{H1}|H|p_{x2//}\rangle + \overset{0}{\cancel{\langle s_{H1}|H|p_{x2\perp}\rangle}}\right] + \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\overset{0}{\cancel{\langle s_{H1}|H|p_{y2\perp}\rangle}} + \langle s_{H1}|H|p_{y2//}\rangle\right] = \\
&\frac{b}{\sqrt{3}}V_{ss\sigma}(d=(B\Gamma)) - \frac{b}{\sqrt{6}}V_{sp\sigma}(d=(B\Gamma))\cos 26^\circ + \frac{b}{\sqrt{2}}V_{sp\sigma}(d=(B\Gamma))\cos 64^\circ = \\
\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2\left(\frac{-1.32}{\sqrt{3}} + \frac{1.42}{\sqrt{6}}\cdot 0.898794 - \frac{1.42}{\sqrt{2}}\cdot 0.438371\right)b &\approx -1.11752 \text{ } \textcolor{red}{b} \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.128}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H2}|H|\delta_1\rangle &= \langle s_{H2}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 + \sqrt{2}p_{x1})\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_1\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|p_{x1}\rangle = \\
&\frac{1}{\sqrt{3}}\left[\langle s_{H2}|H|s_1\rangle + \sqrt{2}\overset{0}{\cancel{\langle s_{H2}|H|p_{x1\perp}\rangle}} + \sqrt{2}\langle s_{H2}|H|p_{x1//}\rangle\right] = \\
&\frac{b}{\sqrt{3}}\left[V_{ss\sigma}(d=(B\Gamma)) + \sqrt{2}V_{sp\sigma}(d=(B\Gamma))\cos 26^\circ\right] = \\
&\frac{b}{\sqrt{3}}\left[-1.32\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2 - 1.42\cdot 0.898794\cdot \sqrt{2}\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2\right] = \\
&\frac{b}{\sqrt{3}}\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2\left[-1.32 - 1.42\cdot 0.898794\cdot \sqrt{2}\right] \approx -0.947121\cdot 3.124943 \text{ } b \text{ eV} \approx -2.95970 \text{ } \textcolor{red}{b} \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.129}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H1}|H|\varepsilon_1\rangle &= \langle s_{H1}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}p_{x1} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}p_{y1})\rangle = \\
&\frac{1}{\sqrt{3}} \left[\langle s_{H1}|H|s_1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H1}|H|p_{x1}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\langle s_{H1}|H|p_{y1}\rangle \right] = \\
&\frac{1}{\sqrt{3}} \left(bV_{ss\sigma} - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H1}|H|p_{x1\perp}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H1}|H|p_{x1//}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\langle s_{H1}|H|p_{y1\perp}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\langle s_{H1}|H|p_{y1//}\rangle \right) = \\
&\frac{b}{\sqrt{3}} \left(V_{ss\sigma}(d = (A\Gamma)) + \frac{1}{\sqrt{2}}V_{sp\sigma}(d = (A\Gamma)) \cos 60^\circ + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}V_{sp\sigma}(d = (A\Gamma)) \cos 30^\circ \right) = \\
&\frac{b}{\sqrt{3}}\varepsilon_{12} \left(\frac{AB}{A\Gamma} \right)^2 \left(-1.32 - \frac{1.42}{2\sqrt{2}} - \frac{3 \cdot 1.42}{2\sqrt{2}} \right) \approx -12.44645 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.130}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_1|H|\delta_2\rangle &= \langle \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}p_{x1} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}p_{y1})|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{x2} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}p_{y2})\rangle = \\
&\frac{1}{3} \left(\langle s_1|H|s_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_1|H|p_{x2}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\langle s_1|H|p_{y2}\rangle \right. \\
&\quad - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle p_{x1}|H|s_2\rangle - \frac{1}{2}\langle p_{x1}|H|p_{x2}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}\langle p_{x1}|H|p_{y2}\rangle \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\langle p_{y1}|H|s_2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}\langle p_{y1}|H|p_{x2}\rangle - \frac{3}{2}\langle p_{y1}|H|p_{y2}\rangle \right) = \\
&\frac{1}{3} \left(V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \frac{1}{\sqrt{2}}V_{sp\sigma}(d = (AB)) - \frac{1}{\sqrt{2}}V_{sp\sigma}(d = (AB)) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2}V_{pp\sigma}(d = (AB)) - \frac{3}{2}V_{pp\pi}(d = (AB)) \right) = \\
&\frac{1}{3} \left(-1.32 + \frac{1.42}{\sqrt{2}} + \frac{1.42}{\sqrt{2}} - \frac{2.22}{2} + \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \varepsilon_{12} \approx 0.68014 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.131}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_1 | H | \delta_2 \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{x1} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} p_{y1} \right) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s_2 + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{x2} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} p_{y2} \right) \right\rangle = \\
&\frac{1}{3} \left(\langle s_1 | H | s_2 \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_1 | H | p_{x2} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \langle s_1 | H | p_{y2} \rangle \right. \\
&\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{x1} | H | s_2 \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{x1} | H | p_{x2} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{x1} | H | p_{y2} \rangle \\
&\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \langle p_{y1} | H | s_2 \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{y1} | H | p_{x2} \rangle + \frac{3}{2} \langle p_{y1} | H | p_{y2} \rangle \right) = \\
&\frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d=(AB)) - \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d=(AB)) - \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d=(AB)) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d=(AB)) + \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d=(AB)) \right] = \\
&\frac{1}{3} \left[-1.32 + \frac{2 \cdot 1.42}{\sqrt{2}} - \frac{2.22}{2} + \frac{3(-0.63)}{2} \right] \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} \approx -1.77686 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.132}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_1 | H | \delta_2 \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_1 + \sqrt{2} p_{x1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s_2 + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{x2} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} p_{y2} \right) \right\rangle = \\
&\frac{1}{3} \left(\langle s_1 | H | s_2 \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_1 | H | p_{x2} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \langle s_1 | H | p_{y2} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{2} \langle p_{x1} | H | s_2 \rangle + \langle p_{x1} | H | p_{x2} \rangle - \sqrt{3} \langle p_{x1} | H | p_{y2} \rangle \right) = \\
&\frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d=(AB)) - \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d=(AB)) + \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d=(AB)) - V_{pp\sigma}(d=(AB)) \right] = \\
&\frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} \left(-1.32 + \frac{1.42}{\sqrt{2}} + \sqrt{2}(-1.42) + 2.22 \right) \approx \frac{-0.104092}{3} \varepsilon_{12} \approx -0.13532 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.133}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_1 | H | \alpha_2 \rangle &= \langle \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 + \sqrt{2}p_{x1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}}(s_2 - \sqrt{2}p_{x2}) \rangle = \\
&= \frac{1}{3} \left[\langle s_1 | H | s_2 \rangle - \sqrt{2} \langle s_1 | H | p_{x2} \rangle + \sqrt{2} \langle p_{x1} | H | s_2 \rangle - 2 \langle p_{x1} | H | p_{x2} \rangle \right] = \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \sqrt{2}V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \sqrt{2}V_{sp\sigma}(d = (AB)) + 2V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] = \\
&= \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} (-1.32 - 2\sqrt{2} \cdot 1.42 - 4.44) \approx -12.70928 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.134}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_1 | H | \alpha_1 \rangle &= \langle \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 + \sqrt{2}p_{x1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}p_{x1} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}p_{y1}) \rangle = \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_1 | H | s_1 \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_1 | H | p_{x1} \rangle + \frac{0\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \langle s_1 | H | p_{y1} \rangle + \sqrt{2} \langle p_{x1} | H | s_1 \rangle - \langle p_{x1} | H | p_{x1} \rangle - \sqrt{3} \langle p_{x1} | H | p_{y1} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} (E_{2s}C - E_{2p}C) = \frac{1}{3} (-19.47 \text{ eV} + 10.66 \text{ eV}) = -2.93667 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.135}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_1 | H | \delta_1 \rangle &= \langle \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 + \sqrt{2}p_{x1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 + \sqrt{2}p_{x1}) \rangle = \\
&= \frac{1}{3} \left[\langle s_1 | H | s_1 \rangle + \sqrt{2} \langle s_1 | H | p_{x1} \rangle + \sqrt{2} \langle p_{x1} | H | s_1 \rangle + 2 \langle p_{x1} | H | p_{x1} \rangle \right] \\
&= \frac{1}{3} \left[E_{2s}C + 2E_{2p}C \right] = \frac{1}{3} \left[-19.47 \text{ eV} + 2(-10.66 \text{ eV}) \right] = -13.59667 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.136}$$

$$\langle s_{H1} | H | s_{H1} \rangle = -13.6 \text{ eV} \tag{1.137}$$

Στις Εξ. 1.135 και Εξ. 1.136, $-10.66 \text{ eV} = E_{2p}C$ και $-19.47 \text{ eV} = E_{2s}C$ είναι [6], οι επιτόπιες ατομικές ενέργειες του απομονωμένου ατόμου του άνθρακα των $2p$ και $2s$ ατομικών τροχιακών, οι οποίες προσδιορίζονται από τις ενέργειες ιονισμού του απομονωμένου ατόμου του άνθρακα των $2p$ και $2s$ ατομικών τροχιακών. Στην Εξ. 1.137, $-13.6 \text{ eV} = E_{1s}H$ είναι [6], η επιτόπια ατομική ενέργεια του απομονωμένου ατόμου του υδρογόνου του $1s$ ατομικού τροχιακού, η οποία προσδιορίζεται από την ενέργεια ιονισμού του απομονωμένου ατόμου του υδρογόνου του $1s$ ατομικού τροχιακού. Στον Πίνακα 1.2 φαίνονται συγκεντρωτικά όλα τα αποτελέσματα των παραπάνω εξισώσεων:

Πίνακας 1.2: Στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής, τα οποία δηλώνουν αλληλεπίδραση μεταξύ sp^2 υβριδικών τροχιακών ανθράκων ή και $1s$ ατομικών τροχιακών υδρογόνων και εμπλέκουν το πρώτο πλεγματικό σημείο. Με μπλέ χρώμα σημειώνονται τα μεγαλύτερα από αυτά, δηλαδή το $\langle s_{H1}|H|\varepsilon_1\rangle$, το οποίο περιγράφει το δεσμό υδρογόνου - άνθρακα και το $\langle \delta_1|H|\alpha_2\rangle$, το οποίο περιγράφει το δεσμό μεταξύ δύο ανθράκων στο δακτύλιο αλλά και το $\langle s_{H1}|H|s_{H1}\rangle$, το οποίο περιγράφει την επιτόπια ενέργεια του υδρογόνου στο $1s$ ατομικό τροχιακό. Με ιώδες χρώμα σημειώνονται δύο, μάλιστα σχετικά μεγάλα, στοιχεία πίνακα, τα οποία εξαρτώνται από τις επιτόπιες ενέργειες του άνθρακα στο $2s$ και στο $2p$ ατομικό τροχιακό, δηλαδή το $\langle \alpha_1|H|\varepsilon_1\rangle = \langle \varepsilon_1|H|\delta_1\rangle \approx \langle \delta_1|H|\alpha_1\rangle$ και το $\langle \delta_1|H|\delta_1\rangle = \langle \alpha_1|H|\alpha_1\rangle \approx \langle \varepsilon_1|H|\varepsilon_1\rangle$.

$\langle s_{H1} H \alpha_1\rangle$	=	$\langle s_{H1} H \delta_1\rangle$	=	-1.18175 b eV				
$\langle s_{H2} H \alpha_1\rangle$	=	$\langle s_{H1} H \delta_2\rangle$	=	0.326623 b eV				
$\langle s_{H1} H s_{H2}\rangle$	=			-1.63256 c eV				
$\langle s_{H1} H \varepsilon_2\rangle$	=	$\langle s_{H2} H \varepsilon_1\rangle$	=	-1.11752 b eV				
$\langle s_{H1} H \alpha_2\rangle$	=	$\langle s_{H2} H \delta_1\rangle$	=	-2.95970 b eV				
$\langle s_{H1} H \varepsilon_1\rangle$	=			-12.44645 b eV				
$\langle \alpha_1 H \varepsilon_2\rangle$	=	$\langle \varepsilon_1 H \delta_2\rangle$	=	0.68014 eV				
$\langle \varepsilon_1 H \varepsilon_2\rangle$	$\approx$	$\langle \alpha_1 H \delta_2\rangle$	=	-1.77686 eV				
$\langle \delta_1 H \varepsilon_2\rangle$	=	$\langle \varepsilon_1 H \alpha_2\rangle$	$\approx$	$\langle \delta_1 H \delta_2\rangle$	=	$\langle \alpha_1 H \alpha_2\rangle$	=	-0.13532 eV
$\langle \delta_1 H \alpha_2\rangle$	=			-12.70928 eV				
$\langle \alpha_1 H \varepsilon_1\rangle$	=	$\langle \varepsilon_1 H \delta_1\rangle$	$\approx$	$\langle \delta_1 H \alpha_1\rangle$	=	-2.93667 eV		
$\langle \delta_1 H \delta_1\rangle$	=	$\langle \alpha_1 H \alpha_1\rangle$	$\approx$	$\langle \varepsilon_1 H \varepsilon_1\rangle$	=	-13.59667 eV		
$\langle s_{H1} H s_{H1}\rangle$	=			-13.6 eV				

Ήρθε η στιγμή να συνδυάσουμε την Εξ. 1.121 με την Εξ. 1.122. Προκύπτει

$$\begin{aligned}
 H & \left(c_1\delta_1 + c_1e^{i\phi}\delta_2 + \dots + c_1e^{5i\phi}\delta_6 + \right. \\
 & c_2\alpha_1 + c_2e^{i\phi}\alpha_2 + \dots + c_2e^{5i\phi}\alpha_6 + \\
 & c_3p_{z1} + c_3e^{i\phi}p_{z2} + \dots + c_3e^{5i\phi}p_{z6} + \\
 & c_4\varepsilon_1 + c_4e^{i\phi}\varepsilon_2 + \dots + c_4e^{5i\phi}\varepsilon_6 + \\
 & \left. c_5s_{H1} + c_5e^{i\phi}s_{H2} + \dots + c_5e^{5i\phi}s_{H6} \right) = \\
 E & \left(c_1\delta_1 + c_1e^{i\phi}\delta_2 + \dots + c_1e^{5i\phi}\delta_6 + \right. \\
 & c_2\alpha_1 + c_2e^{i\phi}\alpha_2 + \dots + c_2e^{5i\phi}\alpha_6 + \\
 & c_3p_{z1} + c_3e^{i\phi}p_{z2} + \dots + c_3e^{5i\phi}p_{z6} + \\
 & c_4\varepsilon_1 + c_4e^{i\phi}\varepsilon_2 + \dots + c_4e^{5i\phi}\varepsilon_6 + \\
 & \left. c_5s_{H1} + c_5e^{i\phi}s_{H2} + \dots + c_5e^{5i\phi}s_{H6} \right) =
 \end{aligned} \tag{1.138}$$

Στη συνέχεια, ας πολλαπλασιάσουμε κάθε φορά με τη συζυγή κυματοσυνάρτηση κάθε τροχιακού $\alpha, \delta, \varepsilon, p_z, s_H$ του πρώτου πλεγματοειδούς σημείου, δηλαδή με $\alpha_1^*, \delta_1^*, \varepsilon_1^*, p_{z1}^*, s_{H1}^*$ και ας ολοκληρώσουμε σε όλο το χώρο, δηλαδή ας πάρουμε τα αντίστοιχα εσωτερικά γινόμενα. Μετά, θα λάβουμε υπ' όψιν μόνο τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής που εκφράζουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρώτων γειτόνων, ότι τα ατομικά τροχιακά p_z είναι κάθετα στα άλλα τροχιακά, τα οποία κείνται στο επίπεδο του μορίου ($\delta, \alpha, \varepsilon, s_H$), ότι $e^{6i\phi} = 1$, τις συμμετρίες του μορίου, αλλά και θα θεωρήσουμε την επικάλυψη τροχιακών διαφορετικών ατόμων χωρίς την εμπλοκή της Χαμιλτονιανής μηδενική.

Αν πολλαπλασιάσουμε με δ_1^* θα πάρουμε

$$\begin{aligned}
 c_1\langle\delta_1|H|\delta_1\rangle & + c_1e^{i\phi}\langle\delta_1|H|\delta_2\rangle + \dots + c_1e^{5i\phi}\langle\delta_1|H|\delta_6\rangle + \\
 c_2\langle\delta_1|H|\alpha_1\rangle & + c_2e^{i\phi}\langle\delta_1|H|\alpha_2\rangle + \dots + c_2e^{5i\phi}\langle\delta_1|H|\alpha_6\rangle + \\
 c_3\langle\delta_1|H|p_{z1}\rangle & + c_3e^{i\phi}\langle\delta_1|H|p_{z2}\rangle + \dots + c_3e^{5i\phi}\langle\delta_1|H|p_{z6}\rangle + \\
 c_4\langle\delta_1|H|\varepsilon_1\rangle & + c_4e^{i\phi}\langle\delta_1|H|\varepsilon_2\rangle + \dots + c_4e^{5i\phi}\langle\delta_1|H|\varepsilon_6\rangle + \\
 c_5\langle\delta_1|H|s_{H1}\rangle & + c_5e^{i\phi}\langle\delta_1|H|s_{H2}\rangle + \dots + c_5e^{5i\phi}\langle\delta_1|H|s_{H6}\rangle = \\
 c_1\langle\delta_1|E|\delta_1\rangle & + c_1e^{i\phi}\langle\delta_1|E|\delta_2\rangle + \dots + c_1e^{5i\phi}\langle\delta_1|E|\delta_6\rangle + \\
 c_2\langle\delta_1|E|\alpha_1\rangle & + c_2e^{i\phi}\langle\delta_1|E|\alpha_2\rangle + \dots + c_2e^{5i\phi}\langle\delta_1|E|\alpha_6\rangle + \\
 c_3\langle\delta_1|E|p_{z1}\rangle & + c_3e^{i\phi}\langle\delta_1|E|p_{z2}\rangle + \dots + c_3e^{5i\phi}\langle\delta_1|E|p_{z6}\rangle + \\
 c_4\langle\delta_1|E|\varepsilon_1\rangle & + c_4e^{i\phi}\langle\delta_1|E|\varepsilon_2\rangle + \dots + c_4e^{5i\phi}\langle\delta_1|E|\varepsilon_6\rangle + \\
 c_5\langle\delta_1|E|s_{H1}\rangle & + c_5e^{i\phi}\langle\delta_1|E|s_{H2}\rangle + \dots + c_5e^{5i\phi}\langle\delta_1|E|s_{H6}\rangle \Rightarrow
 \end{aligned} \tag{1.139}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \delta_1 | H | \delta_1 \rangle + c_1 2 \cos \phi \langle \delta_1 | H | \delta_2 \rangle \\
& + c_2 \langle \delta_1 | H | \alpha_1 \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle \delta_1 | H | \alpha_2 \rangle + c_2 e^{-i\phi} \langle \alpha_1 | H | \delta_2 \rangle \\
& + c_4 \langle \delta_1 | H | \varepsilon_1 \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \delta_1 | H | \varepsilon_2 \rangle + c_4 e^{-i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | \delta_2 \rangle \\
& + c_5 \langle \delta_1 | H | s_{H1} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \delta_1 | H | s_{H2} \rangle + c_5 e^{-i\phi} \langle s_{H1} | H | \delta_2 \rangle \\
& = E c_1
\end{aligned} \tag{1.140}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε με α_1^* θα πάρουμε:

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \alpha_1 | H | \delta_1 \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \alpha_1 | H | \delta_2 \rangle + \dots + c_1 e^{5i\phi} \langle \alpha_1 | H | \delta_6 \rangle + \\
& c_2 \langle \alpha_1 | H | \alpha_1 \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle \alpha_1 | H | \alpha_2 \rangle + \dots + c_2 e^{5i\phi} \langle \alpha_1 | H | \alpha_6 \rangle + \\
& c_3 \langle \alpha_1 | H | p_{z1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \alpha_1 | H | p_{z2} \rangle + \dots + c_3 e^{5i\phi} \langle \alpha_1 | H | p_{z6} \rangle + \\
& c_4 \langle \alpha_1 | H | \varepsilon_1 \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \alpha_1 | H | \varepsilon_2 \rangle + \dots + c_4 e^{5i\phi} \langle \alpha_1 | H | \varepsilon_6 \rangle + \\
& c_5 \langle \alpha_1 | H | s_{H1} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \alpha_1 | H | s_{H2} \rangle + \dots + c_5 e^{5i\phi} \langle \alpha_1 | H | s_{H6} \rangle =
\end{aligned} \tag{1.141}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \alpha_1 | E | \delta_1 \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \alpha_1 | E | \delta_2 \rangle + \dots + c_1 e^{5i\phi} \langle \alpha_1 | E | \delta_6 \rangle + \\
& c_2 \langle \alpha_1 | E | \alpha_1 \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle \alpha_1 | E | \alpha_2 \rangle + \dots + c_2 e^{5i\phi} \langle \alpha_1 | E | \alpha_6 \rangle + \\
& c_3 \langle \alpha_1 | E | p_{z1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \alpha_1 | E | p_{z2} \rangle + \dots + c_3 e^{5i\phi} \langle \alpha_1 | E | p_{z6} \rangle + \\
& c_4 \langle \alpha_1 | E | \varepsilon_1 \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \alpha_1 | E | \varepsilon_2 \rangle + \dots + c_4 e^{5i\phi} \langle \alpha_1 | E | \varepsilon_6 \rangle + \\
& c_5 \langle \alpha_1 | E | s_{H1} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \alpha_1 | E | s_{H2} \rangle + \dots + c_5 e^{5i\phi} \langle \alpha_1 | E | s_{H6} \rangle \Rightarrow \\
& c_1 \langle \delta_1 | H | \alpha_1 \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \alpha_1 | H | \delta_2 \rangle + c_1 e^{-i\phi} \langle \delta_1 | H | \alpha_2 \rangle \\
& + c_2 \langle \alpha_1 | H | \alpha_1 \rangle + c_2 2 \cos \phi \langle \alpha_1 | H | \alpha_2 \rangle \\
& + c_4 \langle \delta_1 | H | \alpha_1 \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | \delta_2 \rangle + c_4 e^{-i\phi} \langle \delta_1 | H | \delta_2 \rangle \\
& + c_5 \langle s_{H1} | H | \delta_1 \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle s_{H1} | H | \delta_2 \rangle + c_5 e^{-i\phi} \langle s_{H2} | H | \delta_1 \rangle \\
& = E c_2
\end{aligned} \tag{1.142}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε με p_{z1}^* θα πάρουμε (με δεδομένο ότι το $p_z \perp$ στο επίπεδο του μορίου και θεωρώντας αμελητέα τα $\langle p_{z1} | p_{z2} \rangle \rightarrow 0$ και $\langle p_{z1} | p_{z6} \rangle \rightarrow 0$):

$$\begin{aligned}
& c_3 \langle p_{z1} | H | p_{z1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle p_{z1} | H | p_{z2} \rangle + c_3 e^{5i\phi} \langle p_{z1} | H | p_{z6} \rangle = \\
& c_3 \langle p_{z1} | E | p_{z1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle p_{z1} | E | p_{z2} \rangle + c_3 e^{5i\phi} \langle p_{z1} | E | p_{z6} \rangle \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.143}$$

$$\begin{aligned}
& c_3 \langle p_{z1} | H | p_{z1} \rangle + c_3 (e^{i\phi} + e^{5i\phi}) \langle p_{z1} | H | p_{z2} \rangle = \\
& c_3 \langle p_{z1} | H | p_{z1} \rangle + c_3 (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \langle p_{z1} | H | p_{z2} \rangle = \\
& c_3 \langle p_{z1} | H | p_{z1} \rangle + c_3 2 \cos \phi \langle p_{z1} | H | p_{z2} \rangle \\
& = E c_3
\end{aligned} \tag{1.144}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε με ε_1^* θα πάρουμε:

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \varepsilon_1 | H | \delta_1 \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | \delta_2 \rangle + \dots + c_1 e^{5i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | \delta_6 \rangle + \\
& c_2 \langle \varepsilon_1 | H | \alpha_1 \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | \alpha_2 \rangle + \dots + c_2 e^{5i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | \alpha_6 \rangle + \\
& c_3 \langle \varepsilon_1 | H | p_{z1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | p_{z2} \rangle + \dots + c_3 e^{5i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | p_{z6} \rangle + \\
& c_4 \langle \varepsilon_1 | H | \varepsilon_1 \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | \varepsilon_2 \rangle + \dots + c_4 e^{5i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | \varepsilon_6 \rangle + \\
& c_5 \langle \varepsilon_1 | H | s_{H1} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | s_{H2} \rangle + \dots + c_5 e^{5i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | s_{H6} \rangle = \\
& c_1 \langle \varepsilon_1 | E | \delta_1 \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | E | \delta_2 \rangle + \dots + c_1 e^{5i\phi} \langle \varepsilon_1 | E | \delta_6 \rangle + \\
& c_2 \langle \varepsilon_1 | E | \alpha_1 \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | E | \alpha_2 \rangle + \dots + c_2 e^{5i\phi} \langle \varepsilon_1 | E | \alpha_6 \rangle + \\
& c_3 \langle \varepsilon_1 | E | p_{z1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | E | p_{z2} \rangle + \dots + c_3 e^{5i\phi} \langle \varepsilon_1 | E | p_{z6} \rangle + \\
& c_4 \langle \varepsilon_1 | E | \varepsilon_1 \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | E | \varepsilon_2 \rangle + \dots + c_4 e^{5i\phi} \langle \varepsilon_1 | E | \varepsilon_6 \rangle + \\
& c_5 \langle \varepsilon_1 | E | s_{H1} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | E | s_{H2} \rangle + \dots + c_5 e^{5i\phi} \langle \varepsilon_1 | E | s_{H6} \rangle \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.145}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \delta_1 | H | \alpha_1 \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | \delta_2 \rangle + c_1 e^{-i\phi} \langle \delta_1 | H | \delta_2 \rangle \\
& + c_2 \langle \delta_1 | H | \alpha_1 \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle \delta_1 | H | \delta_2 \rangle + c_2 e^{-i\phi} \langle \varepsilon_1 | H | \delta_2 \rangle \\
& + c_4 \langle \delta_1 | H | \delta_1 \rangle + c_4 2 \cos \phi \langle \alpha_1 | H | \delta_2 \rangle \\
& + c_5 \langle s_{H1} | H | \varepsilon_1 \rangle + c_5 2 \cos \phi \langle s_{H2} | H | \varepsilon_1 \rangle \\
& = E c_4
\end{aligned} \tag{1.146}$$

Και τέλος αν πολλαπλασιάσουμε με s_{H1}^* θα πάρουμε:

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle s_{H1} | H | \delta_1 \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle s_{H1} | H | \delta_2 \rangle + \dots + c_1 e^{5i\phi} \langle s_{H1} | H | \delta_6 \rangle + \\
& c_2 \langle s_{H1} | H | \alpha_1 \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle s_{H1} | H | \alpha_2 \rangle + \dots + c_2 e^{5i\phi} \langle s_{H1} | H | \alpha_6 \rangle + \\
& c_3 \langle s_{H1} | H | p_{z1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle s_{H1} | H | p_{z2} \rangle + \dots + c_3 e^{5i\phi} \langle s_{H1} | H | p_{z6} \rangle + \\
& c_4 \langle s_{H1} | H | \varepsilon_1 \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle s_{H1} | H | \varepsilon_2 \rangle + \dots + c_4 e^{5i\phi} \langle s_{H1} | H | \varepsilon_6 \rangle + \\
& c_5 \langle s_{H1} | H | s_{H1} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle s_{H1} | H | s_{H2} \rangle + \dots + c_5 e^{5i\phi} \langle s_{H1} | H | s_{H6} \rangle = \\
& c_1 \langle s_{H1} | E | \delta_1 \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle s_{H1} | E | \delta_2 \rangle + \dots + c_1 e^{5i\phi} \langle s_{H1} | E | \delta_6 \rangle + \\
& c_2 \langle s_{H1} | E | \alpha_1 \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle s_{H1} | E | \alpha_2 \rangle + \dots + c_2 e^{5i\phi} \langle s_{H1} | E | \alpha_6 \rangle + \\
& c_3 \langle s_{H1} | E | p_{z1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle s_{H1} | E | p_{z2} \rangle + \dots + c_3 e^{5i\phi} \langle s_{H1} | E | p_{z6} \rangle + \\
& c_4 \langle s_{H1} | E | \varepsilon_1 \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle s_{H1} | E | \varepsilon_2 \rangle + \dots + c_4 e^{5i\phi} \langle s_{H1} | E | \varepsilon_6 \rangle + \\
& c_5 \langle s_{H1} | E | s_{H1} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle s_{H1} | E | s_{H2} \rangle + \dots + c_5 e^{5i\phi} \langle s_{H1} | E | s_{H6} \rangle \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.147}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle s_{H1} | H | \delta_1 \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle s_{H1} | H | \delta_2 \rangle + c_1 e^{-i\phi} \langle s_{H2} | H | \delta_1 \rangle \\
& + c_2 \langle s_{H1} | H | \delta_1 \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \delta_1 \rangle + c_2 e^{-i\phi} \langle s_{H1} | H | \delta_2 \rangle \\
& + c_4 \langle s_{H1} | H | \varepsilon_1 \rangle + c_4 2 \cos \phi \langle s_{H1} | H | \varepsilon_2 \rangle \\
& + c_5 \langle s_{H1} | H | s_{H1} \rangle + c_5 2 \cos \phi \langle s_{H1} | H | s_{H2} \rangle \\
& = E c_5
\end{aligned} \tag{1.148}$$

Άρα θα προκύψει ένα σύστημα πέντε εξισώσεων που θα είναι το εξής [4]:

$$\begin{aligned}
 & c_1 < \delta_1 |H| \delta_1 > + c_1 2 \cos \phi < \delta_1 |H| \delta_2 > + \\
 & c_2 < \delta_1 |H| \alpha_1 > + c_2 < \delta_1 |H| \alpha_2 > e^{i\phi} + c_2 < \alpha_1 |H| \delta_2 > e^{-i\phi} + \\
 & c_4 < \delta_1 |H| \alpha_1 > + c_4 < \delta_1 |H| \delta_2 > e^{i\phi} + c_4 < \varepsilon_1 |H| \delta_2 > e^{-i\phi} + \\
 & c_5 < s_{H1} |H| \delta_1 > + c_5 < s_{H2} |H| \delta_1 > e^{i\phi} + c_5 < s_{H1} |H| \delta_2 > e^{-i\phi} = Ec_1
 \end{aligned} \tag{1.149}$$

$$\begin{aligned}
 & c_1 < \delta_1 |H| \alpha_1 > + c_1 < \alpha_1 |H| \delta_2 > e^{i\phi} + c_1 < \delta_1 |H| \alpha_2 > e^{-i\phi} + \\
 & c_2 < \alpha_1 |H| \alpha_1 > + c_2 < \alpha_1 |H| \alpha_2 > 2 \cos \phi + \\
 & c_4 < \delta_1 |H| \alpha_1 > + c_4 < \varepsilon_1 |H| \delta_2 > e^{i\phi} + c_4 < \delta_1 |H| \delta_2 > e^{-i\phi} + \\
 & c_5 < s_{H1} |H| \delta_1 > + c_5 < s_{H1} |H| \delta_2 > e^{i\phi} + c_5 < s_{H2} |H| \delta_1 > e^{-i\phi} = Ec_2
 \end{aligned} \tag{1.150}$$

$$c_3 < p_{z1} |H| p_{z1} > + c_3 < p_{z1} |H| p_{z2} > 2 \cos \phi = Ec_3 \tag{1.151}$$

$$\begin{aligned}
 & c_1 < \delta_1 |H| \alpha_1 > + c_1 < \varepsilon_1 |H| \delta_2 > e^{i\phi} + c_1 < \delta_1 |H| \delta_2 > e^{-i\phi} + \\
 & c_2 < \delta_1 |H| \alpha_1 > + c_2 < \delta_1 |H| \delta_2 > e^{i\phi} + c_2 < \varepsilon_1 |H| \delta_2 > e^{-i\phi} + \\
 & c_4 < \delta_1 |H| \delta_1 > + c_4 < \alpha_1 |H| \delta_2 > 2 \cos \phi + \\
 & c_5 < s_{H1} |H| \varepsilon_1 > + c_5 < s_{H2} |H| \varepsilon_1 > 2 \cos \phi = Ec_4
 \end{aligned} \tag{1.152}$$

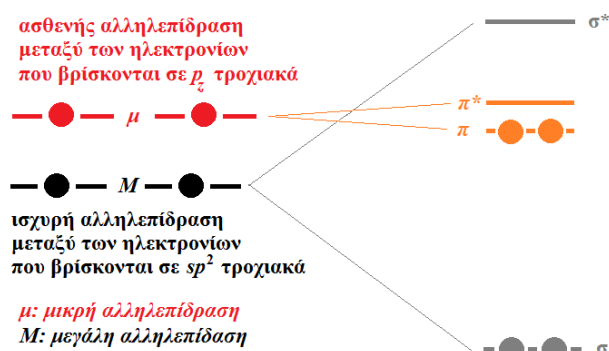
$$\begin{aligned}
 & c_1 < s_{H1} |H| \delta_1 > + c_1 < s_{H1} |H| \delta_2 > e^{i\phi} + c_1 < s_{H2} |H| \delta_1 > e^{-i\phi} + \\
 & c_2 < s_{H1} |H| \delta_1 > + c_2 < s_{H2} |H| \delta_1 > e^{i\phi} + c_2 < s_{H1} |H| \delta_2 > e^{-i\phi} + \\
 & c_4 < s_{H1} |H| \varepsilon_1 > + c_4 < s_{H1} |H| \varepsilon_2 > 2 \cos \phi + \\
 & c_5 < s_{H1} |H| s_{H1} > + c_5 < s_{H1} |H| s_{H2} > 2 \cos \phi = Ec_5
 \end{aligned} \tag{1.153}$$

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 ιδιοανύσματα [4].

$$(1.154)$$

$$\begin{bmatrix} -13.597 - 0.270 \cos \phi & -2.937 - 12.709e^{i\phi} - 1.777e^{-i\phi} & 0 & -0.135e^{i\phi} + 0.678e^{-i\phi} - 2.937 & -1.182b - 2.96be^{i\phi} + 0.332be^{-i\phi} \\ -2.937 - 12.709e^{-i\phi} - 1.777e^{i\phi} & -13.597 - 0.270 \cos \phi & 0 & -2.937 + 0.678e^{i\phi} - 0.135e^{-i\phi} & -1.182b - 2.96be^{-i\phi} + 0.332be^{i\phi} \\ 0 & 0 & -10.66 - 4.914 \cos \phi & 0 & 0 \\ -0.135e^{-i\phi} + 0.678e^{i\phi} - 2.937 & -0.135e^{i\phi} + 0.678e^{-i\phi} - 2.937 & 0 & -13.597 - 3.554 \cos \phi & -12.447b - 2.236 \cos \phi \\ -1.182b - 2.96be^{-i\phi} + 0.332be^{i\phi} & -1.182b - 2.96be^{i\phi} + 0.332be^{-i\phi} & 0 & -12.447b - 2.236 \cos \phi & -13.6 - 3.268c \cos \phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{bmatrix}$$

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. Ας προσέξουμε τα εξής τρία σημεία: **(1)** Τα α, δ, ϵ 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 $sp\sigma, sss, ppr\sigma$. Αντιθέτως, τα p_z ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με τύπου $pp\pi$ αλληλεπιδράσεις που είναι ασθενέστερες των αλληλεπιδράσεων τύπων $sp\sigma, sss, ppr\sigma$ (Εξ. 1.115, 1.116, 1.117, 1.118). **(2)** Επειδή τα p_z είναι κάθετα στο επίπεδο του μορίου ενώ τα $\alpha, \delta, \epsilon, s_H$ κείνται σε αυτό, η αλληλεπίδραση μεταξύ τους μηδενίζεται. **(3)** Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3, τα ατομικά τροχιακά p_z βρίσκονται ενεργειακά κατά τι υψηλότερα των υβριδικών τροχιακών α, δ, ϵ . **Συμπέρασμα:** Οι παρατηρήσεις (1), (2), (3) 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 [4]. Κι επειδή κάθε άνθρακας συμμετέχει με τρία sp^2 και ένα p_z που το καθένα έχει ένα ηλεκτρόνιο, θα μπορούσαμε να λάβουμε υπ' όψιν μόνο π μοριακά τροχιακά για την εύρεση της ηλεκτρονιακής δομής κοντά στο HOMO και LUMO πράγμα που γίνεται στη μέθοδο Hückel. Αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.8.



Σχήμα 1.8: Συγκρίνεται ποιοτικά η ισχύς των σ δεσμών και των π δεσμών και δικαιολογείται ποιοτικά γιατί θα μπορούσαμε να λάβουμε υπ' όψιν μόνο π μοριακά τροχιακά για την εύρεση της ηλεκτρονιακής δομής κοντά στο HOMO και LUMO πράγμα που γίνεται στη μέθοδο Hückel.

Από τα 6 p_z ατομικά τροχιακά προκύπτουν 6 μοριακά τροχιακά τύπου π , ενώ από τα $\alpha, \delta, \epsilon, s_H$ προκύπτουν $6 \times 4 = 24$ μοριακά τροχιακά εκ των οποίων (σύμφωνα με το παραπάνω Συμπέρασμα) 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 μο-

ριακά 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 στο επόμενο υποκεφάλαιο θεωρητικά για το βενζόλιο και στο υπόλοιπο της εργασίας αριθμητικά για το βενζόλιο και για δεκάδες άλλα μόρια.

1.9 Μέθοδος Hückel.

Η μέθοδος προτάθηκε από τον Erich Hückel σε μια σειρά άρθρων στις αρχές της δεκαετίας του 1930 [7]. Τα μοριακά τροχιακά φτιάχνονται με γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών σε συζευγμένα συστήματα υδρογονανθράκων, όπως το βενζόλιο, το αιθάνιο, το βουταδιένιο [7]. Η μέθοδος επεκτάθηκε αργότερα [8] σε συζευγμένα συστήματα όπως η πυριδίνη, το πυρόλιο και το φουράνιο τα οποία περιέχουν και άλλων ειδών άτομα εκτός από τον άνθρακα και το υδρογόνο όπως το άζωτο και το οξυγόνο, οπότε με αυτή την έννοια καλούνται ετεροάτομα (heteroatoms).

Η μέθοδος Hückel, αν και απλουστευτική, είναι ένα χρήσιμο εκπαιδευτικό εργαλείο, το οποίο περιορίζεται σε συζευγμένα συστήματα. Σύμφωνα με το συμπέρασμα του υποκεφαλαίου 1.8 και την ποιοτική εξήγηση του Σχήματος 1.8, θα μπορούσαμε να λάβουμε υπό όψιν μόνο π μοριακά τροχιακά για την εύρεση της ηλεκτρονιακής δομής κοντά στο HOMO και LUMO πράγμα που γίνεται στη μέθοδο Hückel. Αυτό λέγεται διαχωρησιμότητα $\sigma - \pi$ (sigma-pi separability). Για τον παραπάνω λόγο η μέθοδος Hückel περιορίζεται σε επίπεδα μόρια.

Η μέθοδος προβλέπει την π μοριακή δομή του μορίου, εκφράζοντας τις ενέργειες των μοριακών τροχιακών συναρτήσει δύο όρων α και β . α είναι η επιτόπια ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε τροχιακό $2p$ (π.χ. Εξίσωση 1.157) και β η ενέργεια αλληλεπιδράσεως μεταξύ δύο $2p$ τροχιακών (π.χ. Εξίσωση 1.158).

1.10 LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά

Ας θεωρήσουμε λοιπόν ότι μας ενδιαφέρουν μόνο τα μοριακά τροχιακά της μορφής

$$\psi = \sum_{\nu=1}^6 c_{\nu} p_{z\nu}. \quad (1.155)$$

Αν το $\nu = 1$ συμμετέχει στο παραπάνω άθροισμα (1.155) 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

$$c_{\nu} = ce^{i\nu\phi}, \nu = 1, 2, 3, \dots, 6. \quad (1.156)$$

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. 1.164) 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

$$\epsilon = \int dV p_{z\nu}^* H p_{z\nu} \quad (1.157)$$

και

$$V_2 = \int dV p_{z\nu}^* H p_{z\nu+1} < 0. \quad (1.158)$$

Θεωρούμε τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

$$H\psi = E\psi, \quad (1.159)$$

αντικαθιστούμε σε αυτή την πιο πάνω έκφραση (1.155) του ψ , πολλαπλασιάζουμε με p_{z1}^* και ολοκληρώνουμε στο χώρο, οπότε έχουμε:

$$\begin{aligned} \int p_{z1}^* H (ce^{i\phi} p_{z1} + ce^{i2\phi} p_{z2} + \dots + ce^{i6\phi} p_{z6}) dV &= \\ \int p_{z1}^* E (ce^{i\phi} p_{z1} + ce^{i2\phi} p_{z2} + \dots + ce^{i6\phi} p_{z6}) dV &\Rightarrow \\ ce^{i\phi} \epsilon + ce^{i2\phi} V_2 + 0 + 0 + 0 + ce^{i6\phi} V_2^* &= E ce^{i\phi} + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 \Rightarrow \\ c_1 \epsilon + (c_2 + c_6) V_2 &= E c_1. \end{aligned} \quad (1.160)$$

και ομοίως κυκλικά. Δηλαδή γενικά θα ισχύει ο τύπος

$$c_\nu \epsilon + V_2 (c_{\nu-1} + c_{\nu+1}) = E c_\nu, \quad \nu = 1, 2, \dots, 6 \quad (1.161)$$

όπου $c_0 = c_6$ και $c_7 = c_1$. Από τις Εξ. (1.156) και (1.161) 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

$$E = \epsilon + 2V_2 \cos \phi. \quad (1.162)$$

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

$$\left(\begin{array}{l} E_{-2} = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{-2\pi}{3} = \epsilon - V_2 \\ E_{-1} = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{-\pi}{3} = \epsilon + V_2 \\ E_0 = \epsilon + 2V_2 \cos 0 = \epsilon + 2V_2 \\ E_1 = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{\pi}{3} = \epsilon + V_2 \\ E_2 = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{2\pi}{3} = \epsilon - V_2 \\ E_3 = \epsilon + 2V_2 \cos \pi = \epsilon - 2V_2 \end{array} \right) \Rightarrow \quad (1.163)$$

κατά φθίνουσα ενέργεια (δείτε Εξ. 1.158) έχουμε

$$\begin{aligned}
 E_3 &= \epsilon - 2V_2 \\
 E_{-2} &= E_2 = \epsilon - V_2 \quad (\text{LUMO}) \\
 E_{-1} &= E_1 = \epsilon + V_2 \quad (\text{HOMO}) \\
 E_0 &= \epsilon + 2V_2
 \end{aligned}
 \tag{1.164}$$

Τα 6 ηλεκτρόνια που βρισκόντουσαν στα 6 ατομικά τροχιακά p_z , θα καταλάβουν τις 3 χαμηλότερες στάθμες. Να σημειωθεί ότι το στοιχείο πίνακα V_2 , αφού είναι τύπου $pp\pi$, σύμφωνα με τη συνταγή του Harrison θα δίνεται από την Εξ. 1.116. 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. 1.164, 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 [9].

Κεφάλαιο 2

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LCAO ΜΕ p_z ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ ΣΤΟ BENZOLIO

Πολλά επίπεδα οργανικά μόρια μελετήθηκαν ήδη στο άρθρο [10] εφαρμόζοντας τη μέθοδο LCAO μόνο με p_z ατομικά τροχιακά. Με την ίδια μέθοδο, αλλά και με άλλες μεθόδους μελετήθηκαν αρκετά ακόμα σημαντικά για τη βιολογία μόρια [11]. Εδώ θα παραθέσουμε, απλώς ως παράδειγμα, την εφαρμογή της μεθόδου στο βενζόλιο. Γενικώς, διαγωνοποιούμε Πίνακες Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ κατά την Εξ. (1.12). Σύμφωνα με το άρθρο [10],

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

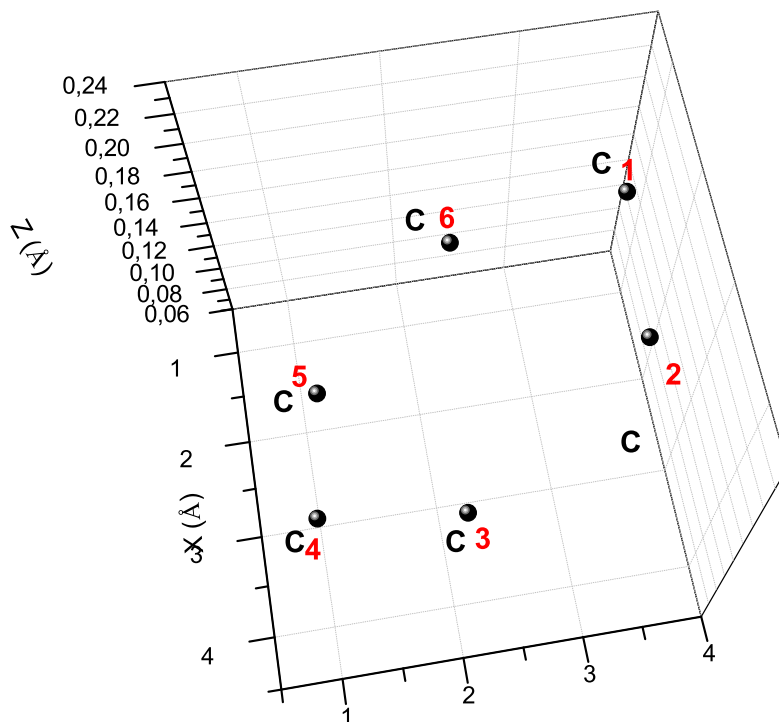
Σχετικά με τα διαγώνια στοιχεία πίνακα $H_{\mu\mu} = E_X$ γνωστά και ως επιτόπιες ενέργειες (on-site energies) χρησιμοποιούμε $E_C = -6.7$ eV για τον άνθρακα, $E_{N2} = -7.9$ eV για το άζωτο με ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό δηλαδή με αριθμό συντάξεως 2, $E_{N3} = -10.9$ eV για το άζωτο με δύο ηλεκτρόνια 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 [10]. Αυτές οι εμπειρικές τιμές προέκυψαν μετά από προσομοιώσεις της ηλεκτρονικής δομής πάνω από εξήντα επιπέδων οργανικών μορίων [10]. Σχετικά με τα γειτονικά μη διαγώνια στοιχεία πίνακα χρησιμοποιούμε την έκφραση του Harrison [1]

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

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)

Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [12] 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



Σχήμα 2.1: Βενζόλιο (benzene), C_6H_6 . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST [12].

συντεταγμένες 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 [9] 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 γραμμένο 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'.

Πίνακας 2.1: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στο βενζόλιο σε $\text{\AA}$ [12].

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

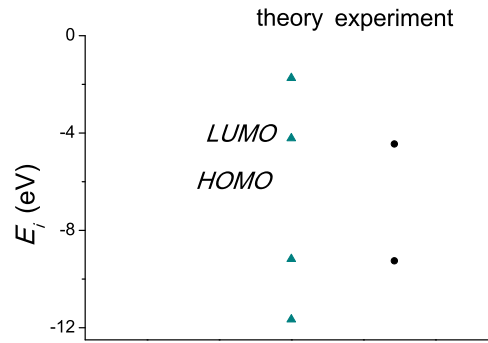
Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση του βενζολίου τα έξι άτομα άνθρακα. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση 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 [9].

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 $E_C = -6.7 \text{ eV}$ 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 $[(\text{υπολογισμένη τιμή} - \text{πειραματική τιμή})/\text{πειραματική τιμή}]$ στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στο βενζόλιο όπως

προσείπαμε 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_l 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.

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

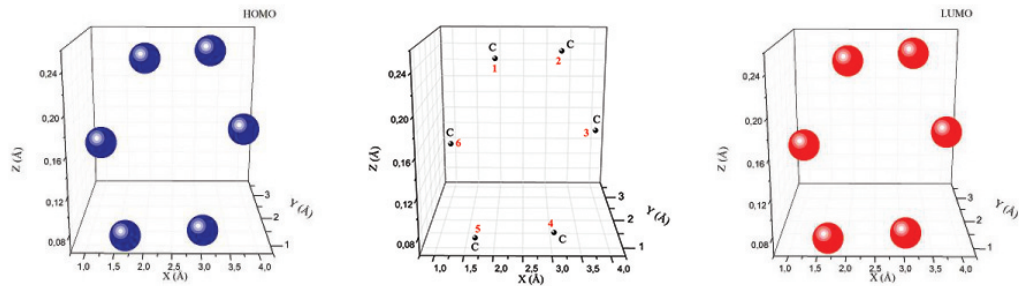
Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 6 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 3 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g του βενζολίου σε eV φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

Τα ιδιοανύσματα του βενζολίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και τις πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$. Για την ιδιοενέργεια E_1 έχουμε την ίδια πιθανότητα και για τα έξι άτομα του άνθρακα δηλαδή $\frac{1}{6}$. Οι ιδιοενέργειες E_2 και E_3 είναι ίσες θεωρητικά (δείτε § 1.10) αλλά και αριθμητικά σχεδόν ταυτίζονται, έχουμε δηλαδή εκφυλισμό των σταθμών 2 και 3, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το HOMO. Έτσι, αφού στην περίπτωση

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

εκφυλισμού μπορούμε να πάρουμε ως ιδιοανύσματα οιονδήποτε γραμμικό συνδυασμό των ιδιοανυσμάτων που αντιστοιχούν στις εκφυλισμένες στάθμες, το πρόγραμμα ή σωστότερα η υπορουτίνα της Lapack που κάνει τη διαγωνοποίηση διαλέγει αυτά που εμφανίζονται στον Πίνακα 2.4. Φυσικά, για κάθε άτομο, το άθροισμα των αντιστοίχων πιθανοτήτων διά δύο ισούται με $\frac{1}{6}$. Το ίδιο συμβαίνει και με τις άλλες δύο εκφυλισμένες στάθμες 4 και 5, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το LUMO. Τέλος για την E_6 η κατάσταση είναι όμοια με αυτή της E_1 .



Σχήμα 2.3: Οι θέσεις των ατόμων C του βενζολίου, καθώς και οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του δακτυλίου (1, 2, ..., 6) για τις ιδιοενέργειες που αντιστοιχούν στα $HOMO$ και $LUMO$. [13]

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 -ιστό 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

Κεφάλαιο 3

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ BENZOLΙΟΥ ΜΕ ΑΤΟΜΙΚΑ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

Όπως δείξαμε στο Κεφάλαιο 1, για κάθε άτομο άνθρακα, έχουμε το sp^2 υβριδικό τροχιακό α , το οποίο το συνδέει με το γειτονικό του άτομο άνθρακα αριστερά, το sp^2 υβριδικό τροχιακό δ , το οποίο το συνδέει με το γειτονικό του άτομο άνθρακα δεξιά, το sp^2 υβριδικό τροχιακό ε , το οποίο το συνδέει με ένα άτομο υδρογόνου και το p_z , δηλαδή το $2p_z$ ατομικό τροχιακό. Επιπλέον έχουμε το s_H , δηλαδή το $1s$ ατομικό τροχιακό του υδρογόνου.

Μέσω του κυρίως προγράμματος (stefanos.f, Παράρτημα Β') μελετήσαμε το ενεργειακό φάσμα και τον χαρακτήρα των σχετικών μοριακών τροχιακών. Όπως δείξαμε στο Κεφάλαιο 1, εμπλέκονται τρεις παράμετροι, δηλαδή τα b , $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$. Κάθε μοριακό τροχιακό χαρακτηρίζεται από το ποσοστό του που οφείλεται στο δ και α τροχιακό (d-a χαρακτήρας, αφορά το δεσμό σ C-C στο δακτύλιο με υβριδικά τροχιακά), από το ποσοστό του που οφείλεται στο ε και s_H τροχιακό (e-sh χαρακτήρας, αφορά το δεσμό σ μεταξύ C-H) και από το ποσοστό του που οφείλεται σε p_z τροχιακά (pz χαρακτήρας, αφορά το δεσμό π C-C). Συνοπτικώς, λοιπόν, οι χαρακτήρες είναι p_z (pz), δ - α (d-a) και ε - s_H (e-sh).

3.1 Αλλάζοντας μόνο το b

Μεταβάλλουμε το b από 0.5 έως 2.0 (Σχήμα 3.1). Επιπλέον, αναλύουμε το χαρακτήρα (pz, d-a, e-sh) κάθε μοριακού τροχιακού. Για παράδειγμα, δείχνουμε στους Πίνακες 3.1 και 3.2 τις ιδιοενέργειες και τα ιδιοανύσματα, για $b = 0.5$. Σε όλες τις ιδιοκαταστάσεις, η πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου δεν είναι ίδια σε κάθε τροχιακό, άρα και σε κάθε χαρακτήρα. Επιπλέον, αν υπάρχει πιθανότητα εμφάνισης σε ένα 'οριζόντιο' τροχιακό (δ , α , ε , s_H) τότε δεν υπάρχει πιθανότητα εμφάνισης σε ένα τροχιακό p_z , καθώς και αντίστροφως. Για παράδειγμα, στη χαμηλότερη ιδιοενέργεια, έχουμε κατά 84% d-a χαρακτήρα, κατά 16% e-sh χαρακτήρα και 0% pz χαρακτήρα.

Πίνακας 3.1: Ταξινομημένες, κατά φθίνουσα σειρά, ιδιοενέργειες του βενζολίου, σε eV, για $b = 0.5$, $E_{2p}C = -10.66$ eV και $E_{2s}C = -19.47$ eV. Ο χαρακτήρας του μοριακού τροχιακού προκύπτει ελέγχοντας τον Πίνακα με τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα δηλαδή τον Πίνακα 3.2.

i	Ταξινομημένες Ιδιοενέργειες	Χαρακτήρας Μοριακού Τροχιακού
1	3.556E+00	100% d-a
2	1.270E+00	71.8% d-a, 28.1% e-sh
3	3.610E-01	97.8% d-a, 2.2% e-sh
4	3.610E-01	97.8% d-a, 2.2% e-sh
5	-1.082E+00	74.6% d-a, 25.4% e-sh
6	-1.082E+00	74.6% d-a, 25.4% e-sh
7	-5.746E+00	100% pz
8	-7.986E+00	2.4% d-a, 97.7% e-sh
9	-7.986E+00	2.4% d-a, 97.7% e-sh
10	-8.203E+00	100% pz
11	-8.203E+00	100% pz
12	-8.287E+00	100% e-sh
13	-8.530E+00	25.4% d-a, 74.7% e-sh
14	-8.530E+00	25.4% d-a, 74.7% e-sh
15	-8.790E+00	25.6% d-a, 74.4% e-sh, LUMO
16	-1.312E+01	100% pz, HOMO
17	-1.312E+01	100% pz, HOMO
18	-1.557E+01	100% pz
19	-1.674E+01	18.8% d-a, 81.3% e-sh
20	-1.674E+01	18.8% d-a, 81.3% e-sh
21	-1.708E+01	2.6% d-a, 97.5% e-sh
22	-1.920E+01	21.6% d-a, 78.3% e-sh
23	-1.920E+01	21.6% d-a, 78.3% e-sh
24	-2.139E+01	16% d-a, 84% e-sh
25	-2.488E+01	100% d-a
26	-2.559E+01	84.4% d-a, 18.6% e-sh
27	-2.559E+01	84.4% d-a, 18.6% e-sh
28	-3.002E+01	78.2% d-a, 21.8% e-sh
29	-3.002E+01	78.2% d-a, 21.8% e-sh
30	-3.318E+01	84% d-a, 16% e-sh

Πίνακας 3.2: Ιδιοανύσματα για $b = 0.5$, $E_{2p}C = -10.66 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$, για τις ταξινομημένες, κατά φθίνουσα σειρά, ιδιοενέργειες του βενζολίου, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη του τροχιακού τ , το δείκτη της ιδιοενέργειας i , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{\tau i}$ και το $|c_{\tau i}|^2$, το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο τ -ιστό τροχιακό για την i -ιστή ιδιοενέργεια.

τ	i	$Re(c_{\tau i})$	$Im(c_{\tau i})$	$ c_{\tau i} ^2$
δ	1	-7.071E-01	0.000E+00	0.500
α	1	7.071E-01	0.000E+00	0.500
p_z	1	-3.130E-17	0.000E+00	0.000
ε	1	-2.832E-17	0.000E+00	0.000
s_H	1	3.342E-17	0.000E+00	0.000
δ	2	-5.993E-01	0.000E+00	0.359
α	2	-5.993E-01	-6.138E-17	0.359
p_z	2	-1.565E-17	-9.768E-33	0.000
ε	2	4.757E-01	2.436E-17	0.226
s_H	2	-2.355E-01	-1.206E-17	0.055
δ	3	-6.993E-01	0.000E+00	0.489
α	3	5.113E-01	4.771E-01	0.489
p_z	3	3.672E-17	-6.715E-18	0.000
ε	3	3.007E-02	-7.629E-02	0.007
s_H	3	-4.527E-02	1.149E-01	0.015
δ	4	-6.993E-01	0.000E+00	0.489
α	4	5.113E-01	-4.771E-01	0.489
p_z	4	3.672E-17	6.715E-18	0.000
ε	4	3.007E-02	7.629E-02	0.007
s_H	4	-4.527E-02	-1.149E-01	0.015
δ	5	-6.105E-01	0.000E+00	0.373
α	5	-3.045E-01	5.291E-01	0.373
p_z	5	2.981E-17	-2.472E-17	0.000
ε	5	3.655E-01	-2.114E-01	0.178
s_H	5	-2.392E-01	1.383E-01	0.076
δ	6	-6.105E-01	0.000E+00	0.373
α	6	-3.045E-01	-5.291E-01	0.373
p_z	6	2.981E-17	2.472E-17	0.000
ε	6	3.655E-01	2.114E-01	0.178
s_H	6	-2.392E-01	-1.383E-01	0.076

Πίνακας 3.2: Ιδιοανύσματα για $b = 0.5$ (Συνέχεια)

δ	7	4.227E-17	0.000E+00	0.000
α	7	5.471E-17	1.520E-32	0.000
p_z	7	-1.000E+00	-5.146E-16	1.000
ε	7	9.891E-17	2.840E-32	0.000
s_H	7	4.548E-17	2.156E-32	0.000
δ	8	-1.083E-01	0.000E+00	0.012
α	8	1.074E-01	1.429E-02	0.012
p_z	8	-1.741E-16	-3.996E-17	0.000
ε	8	-4.480E-02	6.767E-01	0.460
s_H	8	4.749E-02	-7.172E-01	0.517
δ	9	-1.083E-01	0.000E+00	0.012
α	9	1.074E-01	-1.429E-02	0.012
p_z	9	-1.741E-16	3.996E-17	0.000
ε	9	-4.480E-02	-6.767E-01	0.460
s_H	9	4.749E-02	7.172E-01	0.517
δ	10	-1.022E-15	0.000E+00	0.000
α	10	-1.678E-16	1.007E-15	0.000
p_z	10	-3.883E-01	9.215E-01	1.000
ε	10	-1.284E-15	1.093E-15	0.000
s_H	10	1.215E-15	-1.014E-15	0.000
δ	11	-1.022E-15	0.000E+00	0.000
α	11	-1.678E-16	-1.007E-15	0.000
p_z	11	-3.883E-01	-9.215E-01	1.000
ε	11	-1.284E-15	-1.093E-15	0.000
s_H	11	1.215E-15	1.014E-15	0.000
δ	12	-2.951E-03	0.000E+00	0.000
α	12	-2.951E-03	0.000E+00	0.000
p_z	12	-1.813E-17	0.000E+00	0.000
ε	12	6.403E-01	0.000E+00	0.410
s_H	12	-7.681E-01	0.000E+00	0.590

Πίνακας 3.2: Ιδιοανύσματα για $b = 0.5$ (Συνέχεια)

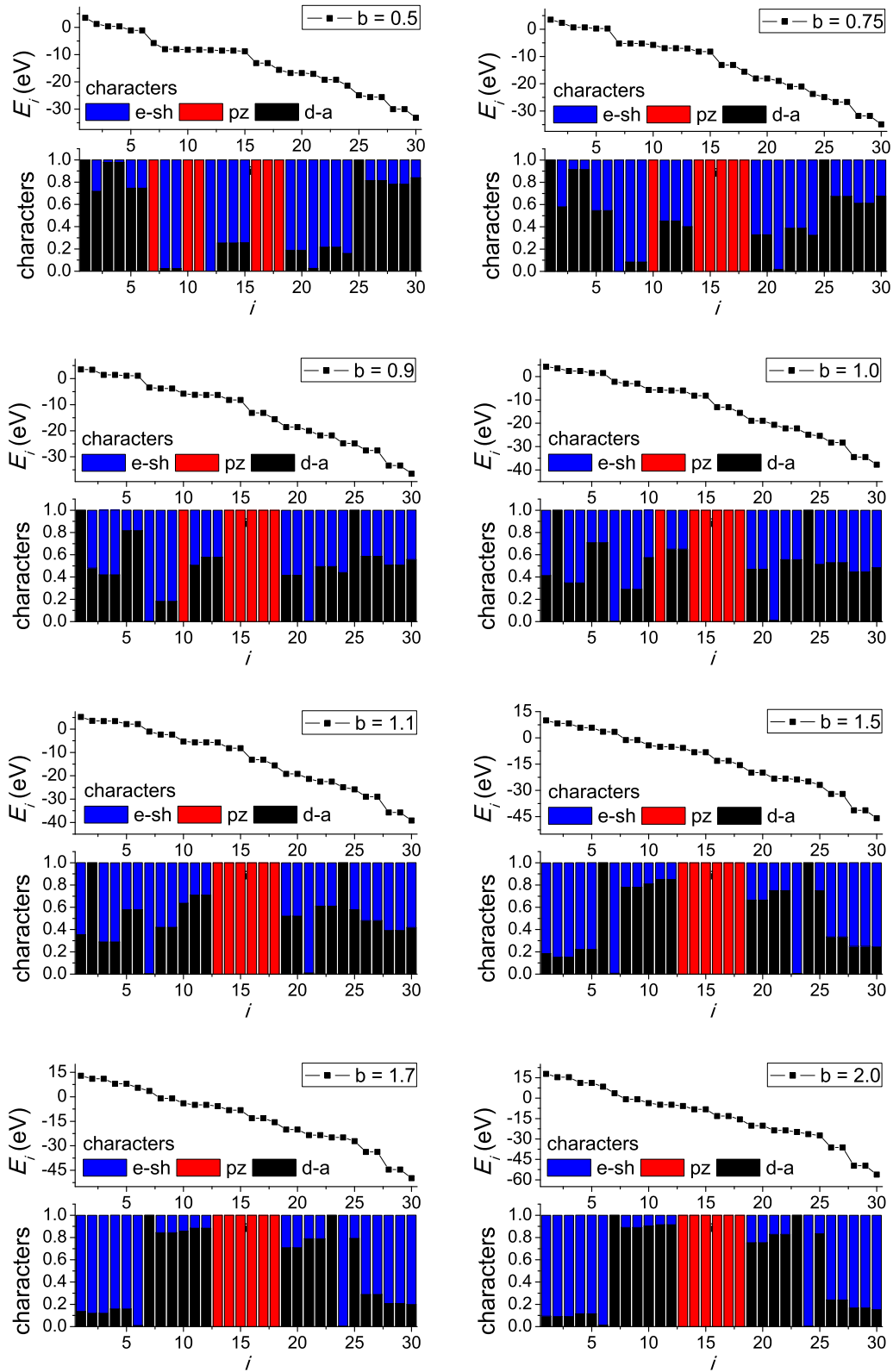
δ	13	3.561E-01	0.000E+00	0.127
α	13	5.572E-02	-3.517E-01	0.127
p_z	13	-1.041E-15	2.687E-15	0.000
ε	13	4.693E-01	-4.008E-01	0.381
s_H	13	-4.597E-01	3.926E-01	0.366
δ	14	3.561E-01	0.000E+00	0.127
α	14	5.572E-02	3.517E-01	0.127
p_z	14	-1.041E-15	-2.687E-15	0.000
ε	14	4.693E-01	4.008E-01	0.381
s_H	14	-4.597E-01	-3.926E-01	0.366
δ	15	3.578E-01	0.000E+00	0.128
α	15	3.578E-01	5.109E-17	0.128
p_z	15	9.777E-17	3.999E-32	0.000
ε	15	5.900E-01	4.213E-17	0.348
s_H	15	-6.291E-01	-4.492E-17	0.396
δ	16	1.097E-16	0.000E+00	0.000
α	16	6.222E-17	1.743E-17	0.000
p_z	16	9.396E-01	-3.423E-01	1.000
ε	16	-9.350E-17	3.750E-17	0.000
s_H	16	-3.210E-16	-1.698E-16	0.000
δ	17	1.097E-16	0.000E+00	0.000
α	17	6.222E-17	-1.743E-17	0.000
p_z	17	9.396E-01	3.423E-01	1.000
ε	17	-9.350E-17	-3.750E-17	0.000
s_H	17	-3.210E-16	1.698E-16	0.000
δ	18	1.983E-16	0.000E+00	0.000
α	18	7.924E-17	0.000E+00	0.000
p_z	18	-1.000E+00	0.000E+00	1.000
ε	18	-2.161E-16	0.000E+00	0.000
s_H	18	-2.754E-16	0.000E+00	0.000

Πίνακας 3.2: Ιδιοανύσματα για $b = 0.5$ (Συνέχεια)

δ	19	3.059E-01	0.000E+00	0.094
α	19	-2.168E-01	2.159E-01	0.094
p_z	19	-4.783E-17	-1.172E-16	0.000
ε	19	-2.186E-01	-5.293E-01	0.328
s_H	19	-2.658E-01	-6.436E-01	0.485
δ	20	3.059E-01	0.000E+00	0.094
α	20	-2.168E-01	-2.159E-01	0.094
p_z	20	-4.783E-17	1.172E-16	0.000
ε	20	-2.186E-01	5.293E-01	0.328
s_H	20	-2.658E-01	6.436E-01	0.485
δ	21	-1.134E-01	0.000E+00	0.013
α	21	-1.134E-01	-9.398E-17	0.013
p_z	21	-7.068E-19	-3.724E-32	0.000
ε	21	-6.523E-01	-2.704E-16	0.426
s_H	21	-7.408E-01	-3.071E-16	0.549
δ	22	3.293E-01	0.000E+00	0.108
α	22	2.635E-01	1.974E-01	0.108
p_z	22	-3.867E-16	1.113E-16	0.000
ε	22	-5.987E-01	-1.994E-01	0.398
s_H	22	-5.887E-01	-1.960E-01	0.385
δ	23	3.293E-01	0.000E+00	0.108
α	23	2.635E-01	-1.974E-01	0.108
p_z	23	-3.867E-16	-1.113E-16	0.000
ε	23	-5.987E-01	1.994E-01	0.398
s_H	23	-5.887E-01	1.960E-01	0.385
δ	24	2.831E-01	0.000E+00	0.080
α	24	2.831E-01	0.000E+00	0.080
p_z	24	8.017E-16	0.000E+00	0.000
ε	24	-7.028E-01	0.000E+00	0.494
s_H	24	-5.880E-01	0.000E+00	0.346

Πίνακας 3.2: Ιδιοανύσματα για $b = 0.5$ (Συνέχεια)

δ	25	7.071E-01	0.000E+00	0.500
α	25	-7.071E-01	-9.294E-17	0.500
p_z	25	-3.076E-18	-3.723E-33	0.000
ε	25	-3.495E-17	-4.402E-17	0.000
s_H	25	-3.585E-18	-3.672E-17	0.000
δ	26	6.379E-01	0.000E+00	0.407
α	26	-2.185E-01	5.993E-01	0.407
p_z	26	1.052E-17	9.053E-18	0.000
ε	26	1.927E-01	2.753E-01	0.113
s_H	26	1.552E-01	2.218E-01	0.073
δ	27	6.379E-01	0.000E+00	0.407
α	27	-2.185E-01	-5.993E-01	0.407
p_z	27	1.052E-17	-9.053E-18	0.000
ε	27	1.927E-01	-2.753E-01	0.113
s_H	27	1.552E-01	-2.218E-01	0.073
δ	28	-6.252E-01	0.000E+00	0.391
α	28	-4.517E-01	-4.322E-01	0.391
p_z	28	-4.970E-17	1.300E-17	0.000
ε	28	-3.412E-01	-1.369E-01	0.135
s_H	28	-2.676E-01	-1.074E-01	0.083
δ	29	-6.252E-01	0.000E+00	0.391
α	29	-4.517E-01	4.322E-01	0.391
p_z	29	-4.970E-17	-1.300E-17	0.000
ε	29	-3.412E-01	1.369E-01	0.135
s_H	29	-2.676E-01	1.074E-01	0.083
δ	30	6.479E-01	0.000E+00	0.420
α	30	6.479E-01	0.000E+00	0.420
p_z	30	-7.857E-17	0.000E+00	0.000
ε	30	3.100E-01	0.000E+00	0.096
s_H	30	2.534E-01	0.000E+00	0.064

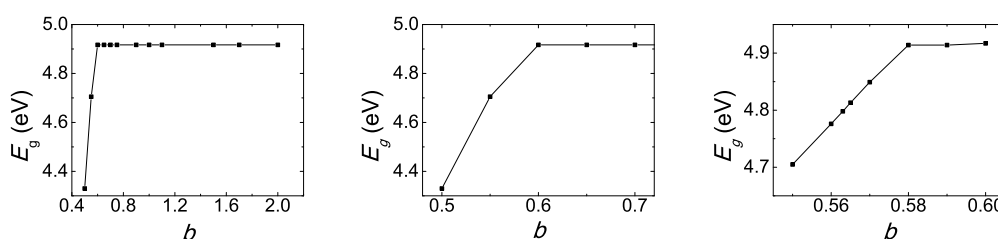


Σχήμα 3.1: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους. Μεταβάλλουμε το b διατηρώντας $E_{2p}C = -10.66$ eV και $E_{2s}C = -19.47$ eV.

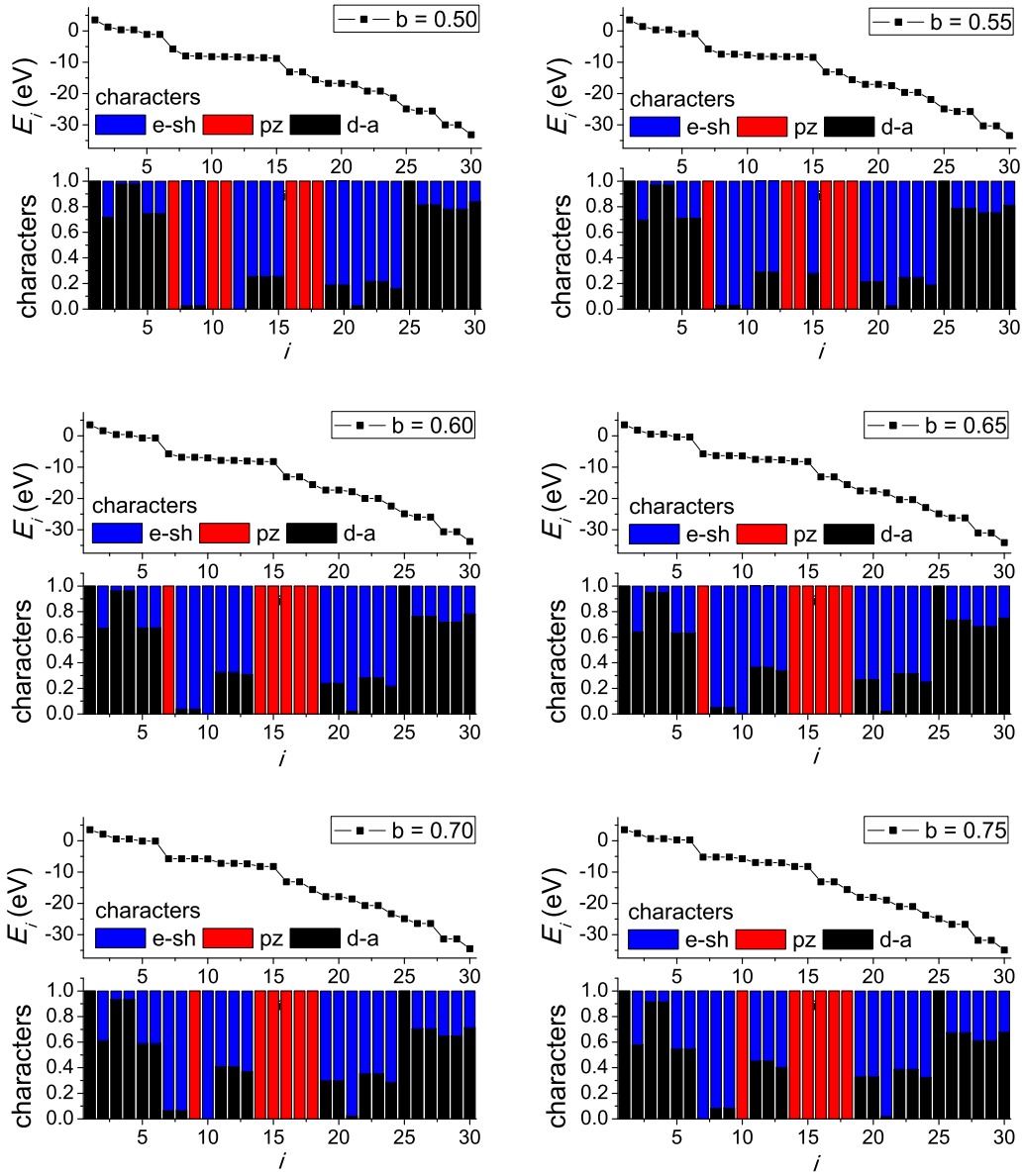
Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους, μεταβάλλοντας το b , αλλά διατηρώντας τα $E_{2p}C = -10.66$ eV και $E_{2s}C = -19.47$ eV, οι οποίες είναι οι ενέργειες ιονισμού του απομονωμένου ατόμου του άνθρακα των $2p$ και $2s$ ατομικών τροχιακών, αντιστοίχως [6].

Με την αύξηση του παράγοντα b παρατηρείται ομαδοποίηση όλων των μοριακών τροχιακών με pz χαρακτήρα στο κέντρο του διαγράμματος, όπου βρίσκονται το HOMO και το LUMO. Πλήρης ομαδοποίηση εμφανίζεται για $b > 1.0$. Για μικρές τιμές του b , υπάρχει σχετική ομαδοποίηση του d-a χαρακτήρα, δηλαδή του χαρακτήρα του δακτυλίου, στα άκρα του διαγράμματος, ενώ για μεγάλες τιμές του b υπάρχει σχετική ομαδοποίηση του e-sh χαρακτήρα, δηλαδή του χαρακτήρα του δεσμού C-H, στα άκρα του διαγράμματος. Αν ίσχυε το δεύτερο, αυτό θα σήμαινε ότι θα υπήρχε ισχυρότερη αλληλεπίδραση σ μεταξύ C-H μέσω των τροχιακών ϵ και s_H από ότι μεταξύ C-C μέσω των τροχιακών δ και α , δηλαδή ο δεσμός ενός ατόμου υδρογόνου με ένα άτομο άνθρακα θα ήταν πιο ισχυρός σε σχέση με το δεσμό μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα του δακτυλίου. Ακόμα, το άτομο του υδρογόνου θα δημιουργούσε ισχυρότερους δεσμούς από ότι τα άλλα άτομα, δείτε π.χ. τις εκφράσεις Harrison 1.115 και 1.118. Αυτά μάλλον δεν πρέπει να ισχύουν, διότι, γενικώς, τα υδρογόνα αντικαθίστανται ευκολότερα από όσο σπάνε οι δακτύλιοι στις οργανικές ενώσεις. Επομένως, ο παράγοντας b απαιτείται μάλλον να παίρνει μικρές τιμές ώστε τα άτομα του δακτυλίου να είναι εκείνα με τους ισχυρότερους δεσμούς.

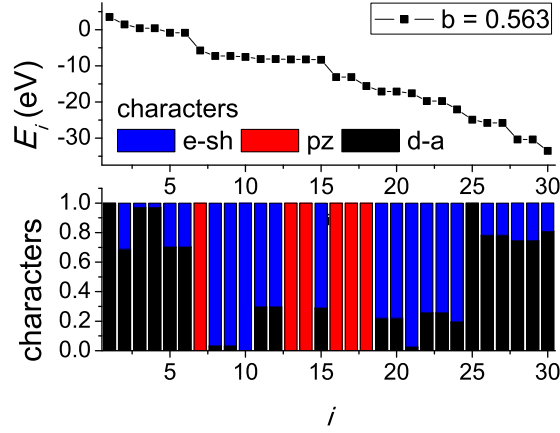
Το συμπέρασμα ότι το b θα πρέπει μάλλον να είναι μικρότερο της μονάδας, φαίνεται και από το ενεργειακό χάσμα. Μέσω των προσομοιώσεων παρατηρείται ότι το ενεργειακό χάσμα E_g , μεταξύ του HOMO και του LUMO, αρχικώς αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο παράγοντας b , ενώ στη συνέχεια σταθεροποιείται στην τιμή 4.917 eV (Σχήμα 3.2). Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα [9] το ενεργειακό χάσμα είναι $E_g = 4.8$ eV. Στο Σχήμα 3.2 παρατηρούμε ότι η τιμή αυτή επιτυγχάνεται όταν $b = 0.563$. Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζουμε τη γραφική παράσταση των χαρακτήρων p_z (pz), δ - α (d-a) και ϵ - s_H (e-sh) για τιμές του παράγοντα b από $b = 0.5$ έως το $b = 0.75$ με βήμα 0.05. Στο σχήμα 3.4 φαίνεται η ειδική περίπτωση $b = 0.563$.



Σχήμα 3.2: Η μεταβολή του ενεργειακού χάσματος E_g με το b και η εύρεση της τιμής του b που δίνει ενεργειακό χάσμα ίσο με το πειραματικό [9], δηλαδή ίσο με 4.8 eV.



Σχήμα 3.3: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους. Μεταβάλλουμε το b από 0.5 έως 0.75, διατηρώντας $E_{2p}C = -10.66$ eV και $E_{2s}C = -19.47$ eV.



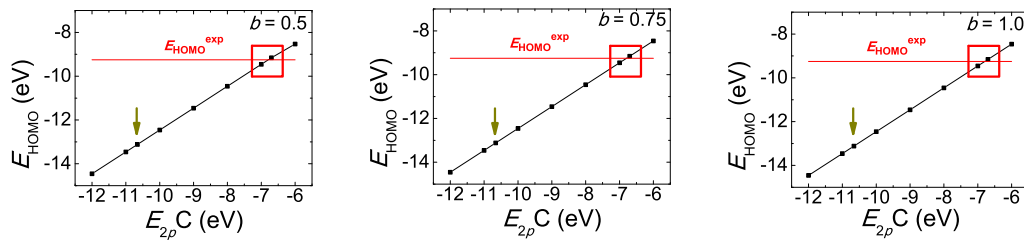
Σχήμα 3.4: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους, για $b = 0.563$, διατηρώντας $E_{2p}C = -10.66$ eV και $E_{2s}C = -19.47$ eV. Για αυτή την τιμή του b το ενεργειακό χάσμα είναι $E_g = 4.8$ eV δηλαδή ίσο με το πειραματικό [9].

3.2 Αλλάζοντας τις παραμέτρους b , $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$

Μέχρι στιγμής εξετάστηκε η ενεργειακή δομή του βενζολίου, άρα και η θέση των HOMO και LUMO, μεταβάλλοντας μόνο τον παράγοντα b , χρησιμοποιώντας καθορισμένες τιμές για τις επιτόπιες ενέργειες, $E_{2p}C = -10.66$ eV και $E_{2s}C = -19.47$ eV, αυτές του απομονωμένου ατόμου άνθρακα στο $2p$ και στο $2s$ ατομικό τροχιακό [6]. Κι αν καταφέραμε να κάνουμε το υπολογισμένο αριθμητικώς ενεργειακό χάσμα ίσο με το πειραματικό, μια προσεκτική ματιά στα Σχήματα και στους Πίνακες του §3.1 θα μας πείσει ότι η θέση όλου του ενεργειακού φάσματος είναι μετατοπισμένη περίπου 4 eV προς χαμηλότερες ενέργειες από ότι δείχνει το πείραμα. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι η πειραματική θέση του HOMO όπως προκύπτει από την ενέργεια ιονισμού του βενζολίου είναι $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.25$ eV [9]. Που να οφείλεται αυτή η διαφορά; Ίσως οφείλεται στο ότι οι τιμές $E_{2p}C = -10.66$ eV και $E_{2s}C = -19.47$ eV αφορούν επιτόπιες ενέργειες του απομονωμένου ατόμου άνθρακα στο $2p$ και στο $2s$ ατομικό τροχιακό [6], δηλαδή αφορούν την ατομική Χαμιλτονιανή του άνθρακα και όχι τη μοριακή Χαμιλτονιανή, με άλλα λόγια δεν είναι βέβαιο ότι οι επιτόπιες ενέργειες του άνθρακα θα έπρεπε να έχουν αυτές τις τιμές που χρησιμοποιήσαμε. Έτσι, στο παρόν υποκεφάλαιο, θα επιλέξουμε ένα εύρος τιμών των $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$ για να μελετήσουμε την ηλεκτρονική δομή του βενζολίου.

Στο Σχήμα 3.5 δίνονται οι γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της ενέργειας HOMO, E_{HOMO} , συναρτήσει του $E_{2p}C$, για $b = 0.5, 0.75$ και 1.0 , ενώ διατηρούμε το $E_{2s}C =$

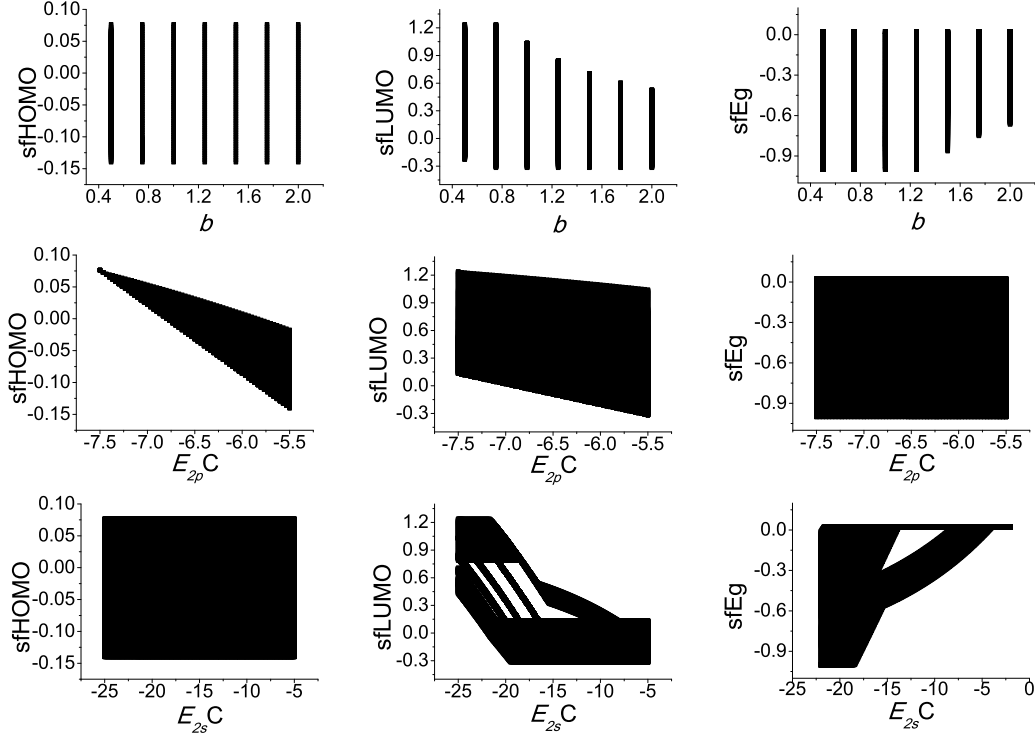
-19.47 eV. Παρατηρούμε ότι τα διαγράμματα είναι όμοια και η μεταβολή της E_{HOMO} με το $E_{2p}C$ είναι γραμμική. Για $E_{2p}C = -6.7$ eV, $E_{\text{HOMO}} = -9.159$ eV και για $E_{2p}C = -7$ eV, $E_{\text{HOMO}} = -9.459$ eV. Η πειραματική τιμή της ενέργειας του HOMO, όπως προκύπτει από την ενέργεια ιονισμού του βενζολίου [9] είναι $E_{\text{HOMO}}^{\text{exp}} \approx -9.25$ eV. Άρα, μπορούμε ίσως να εκτιμήσουμε ότι το $E_{2p}C$ πρέπει να είναι μεταξύ -6.7 eV και -7 eV. Στο Σχήμα 3.5, με το βέλος σημειώνουμε την τιμή της E_{HOMO} που λαμβάνουμε χρησιμοποιώντας την επιτόπια ενέργεια του απομονωμένου άνθρακα στο $2p$ τροχιακό, δηλαδή για $E_{2p}C = -10.66$ eV, ενώ το τετράγωνο δείχνει την περιοχή των $E_{2p}C$ για την οποία $E_{\text{HOMO}} \approx E_{\text{HOMO}}^{\text{exp}}$.



Σχήμα 3.5: Γραφική παράσταση της μεταβολής του HOMO συναρτήσει του $E_{2p}C$, για $b = 0.5$, 0.75 και 1.0 , ενώ διατηρούμε το $E_{2s}C = -19.47$ eV. Με το βέλος φαίνεται η τιμή της E_{HOMO} που λαμβάνουμε χρησιμοποιώντας την επιτόπια ενέργεια του απομονωμένου άνθρακα στο $2p$ τροχιακό, δηλαδή για $E_{2p}C = -10.66$ eV. Το τετράγωνο δείχνει την περιοχή των $E_{2p}C$ για την οποία $E_{\text{HOMO}} \approx E_{\text{HOMO}}^{\text{exp}}$.

Στο σχήμα 3.6 πραγματοποιούμε γραφική εκτίμηση του σφάλματος της ενέργειας του HOMO, E_{HOMO} , της ενέργειας του LUMO, E_{LUMO} και του μεταξύ τους ενεργειακού χάσματος, E_g , συναρτήσει των παραγόντων b , $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$, χρησιμοποιώντας ένα εύρος των τιμών αυτών, με σκοπό την εύρεση της περιοχής όπου η τιμή των σφαλμάτων είναι κατά απόλυτη τιμή, μικρότερη του 0.01. Όλα αυτά τα σφάλματα είναι σχετικά σφάλματα ως προς τις πειραματικές τιμές [9]. Η πρώτη σειρά προσομοιώσεων δίνει τη μεταβολή των σφαλμάτων συναρτήσει του παράγοντα b . Παρατηρούμε ότι οι τιμές των σφαλμάτων γεμίζουν όλο το χώρο για τις τιμές του παράγοντα b που ερευνήσαμε καθώς και ότι στις περιπτώσεις της E_{LUMO} και του E_g , αυξάνοντας την τιμή του b , οι θετικές τιμές του σφάλματος (E_{LUMO}) και αντιστοίχως οι αρνητικές τιμές του σφάλματος (E_g) μειώνονται κατ' απόλυτη τιμή. Όμως, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, δεν αναζητούμε μεγάλη τιμή για τον παράγοντα b . Στις προσομοιώσεις όπου μελετήθηκε η μεταβολή των σφαλμάτων συναρτήσει του παράγοντα $E_{2p}C$, παρατηρούμε ότι υπάρχει ένα εύρος τιμών του $E_{2p}C$ προσεγγιστικά μεταξύ -5.5 eV και -7.0 eV, όπου τα σφάλματα μηδενίζονται. Σχετικά με τις προσομοιώσεις αλλάζοντας τον παράγοντα $E_{2s}C$, παρατηρούμε ότι υπάρχει μεγάλο εύρος τιμών του όπου μηδενίζονται τα σφάλματα. Γενικώς, αποτέλεσμα των προσομοιώσεων, οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα 3.6, είναι ότι θα μπορούσαμε να περιορίσουμε το εύρος των τιμών του $E_{2p}C$ προσεγγιστικά μεταξύ -5.5 eV και -7.0 eV, ενώ υπενθυμίζουμε πως και λίγο παραπάνω στο Σχήμα 3.5

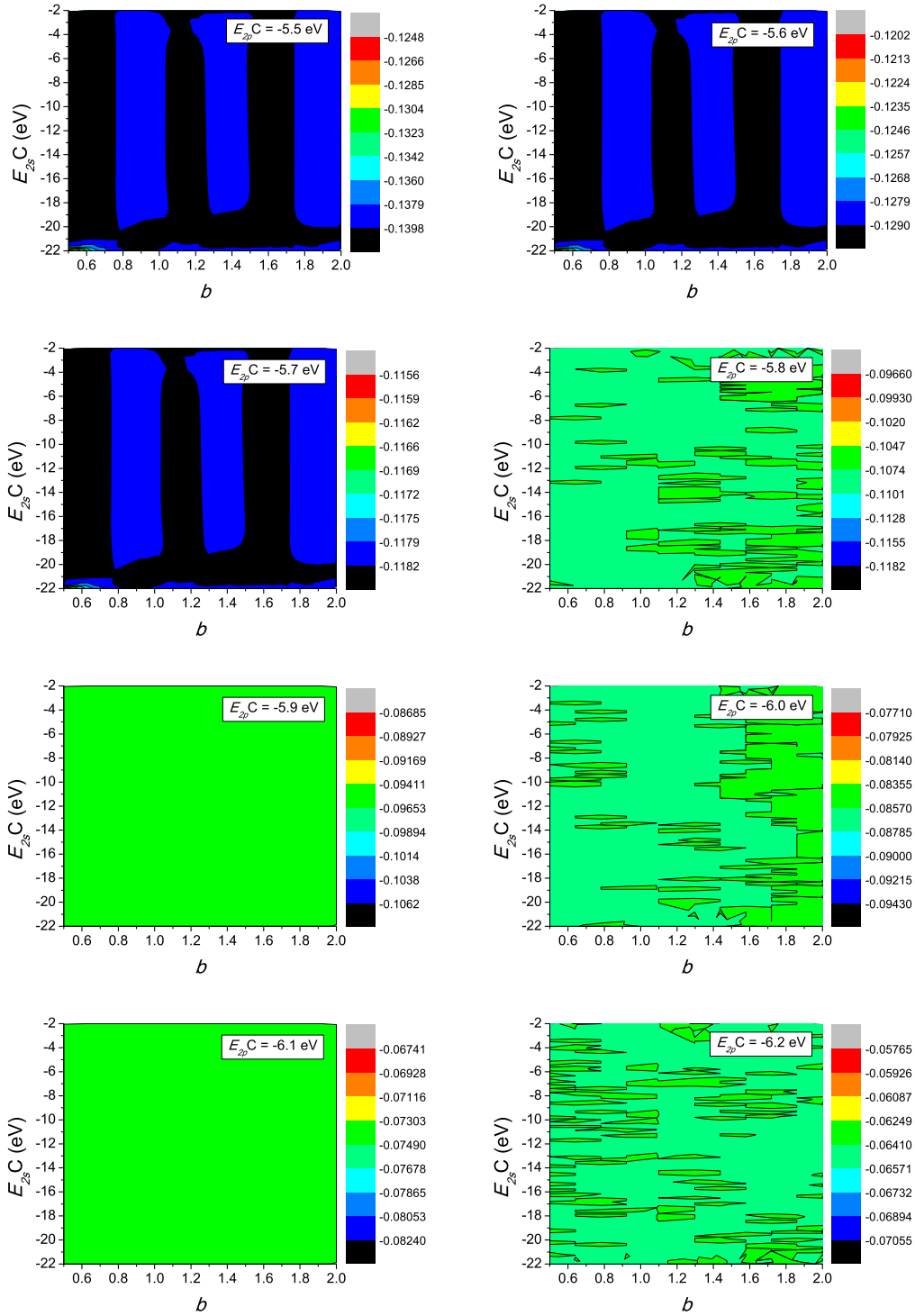
εκτιμήσαμε ότι το εύρος των τιμών του $E_{2p}C$ είναι μεταξύ -7 eV και -6.7 eV, εκεί όμως είχαμε διατηρήσει το $E_{2s}C = -19.47$ eV.



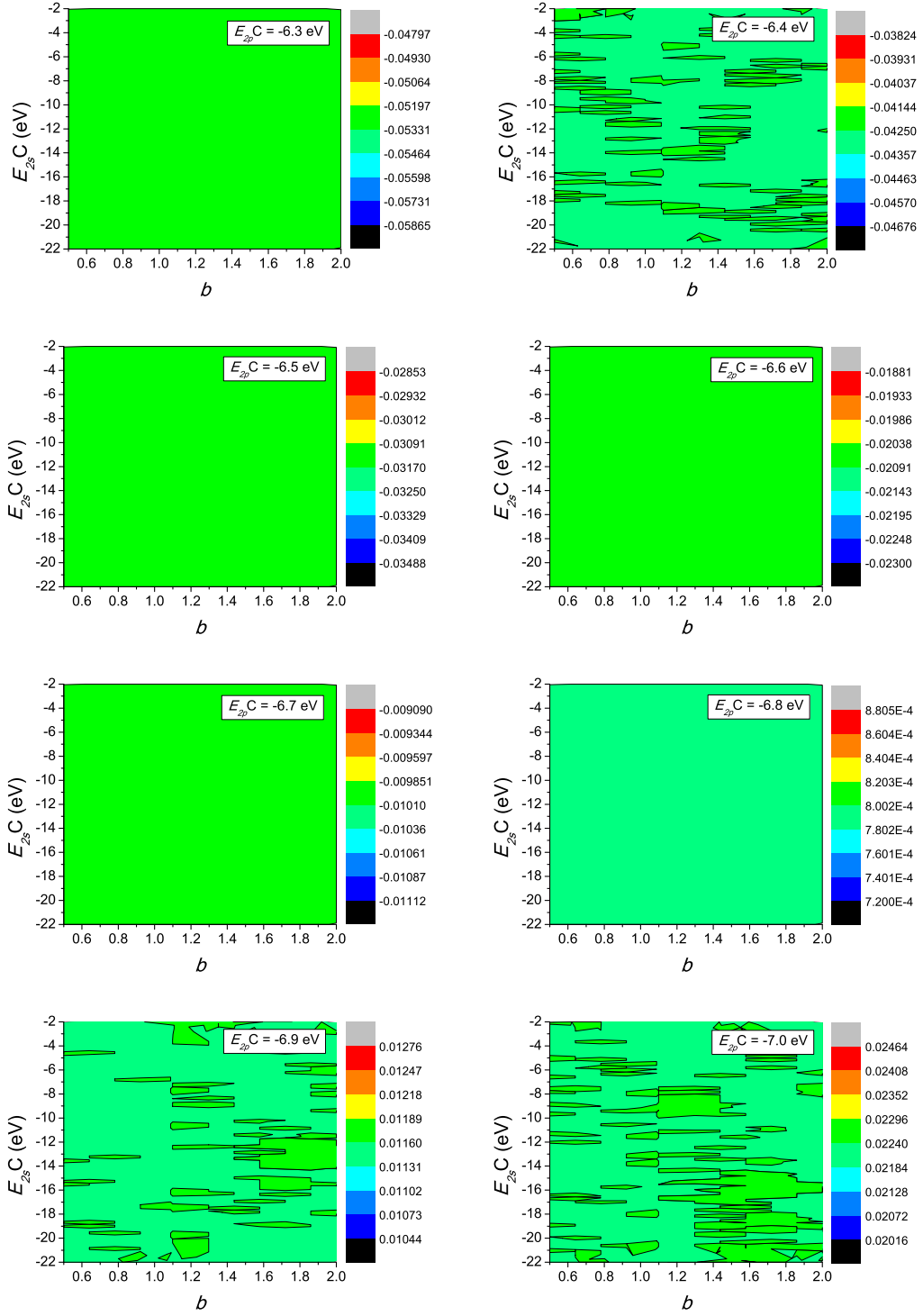
Σχήμα 3.6: Γραφική παράσταση των σφαλμάτων της ενέργειας του HOMO, E_{HOMO} , της ενέργειας του LUMO, E_{LUMO} και του μεταξύ τους ενεργειακού χάσματος, E_g , συναρτήσει των παραγόντων b , $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$.

Αφού περιορίσαμε το εύρος του $E_{2p}C$, μπορούμε να μελετήσουμε, για συγκεκριμένες τιμές του, την εξάρτηση από τους υπόλοιπους παράγοντες. Έτσι κατασκευάστηκαν διαγράμματα των σφαλμάτων των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , συναρτήσει των $E_{2s}C$ και b . Σκοπός ήταν η εύρεση τιμών των $E_{2s}C$ και b τέτοιων ώστε το σφάλμα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g να είναι κατά απόλυτη τιμή μικρότερο από 0.01. Η διαδικασία αυτή έγινε για τιμές του $E_{2p}C$ από -7.0 eV έως -5.5 eV με βήμα 0.1 eV. Σε όλα αυτά τα διαγράμματα χρησιμοποιούμε χρωματική κλίμακα.

Στα Σχήματα 3.7 και 3.8 δίνονται τα διαγράμματα του σφάλματος στην E_{HOMO} . Παρατηρούμε ότι για $E_{2p}C = -6.8$ eV, το σφάλμα στην E_{HOMO} είναι της τάξεως μεγέθους του 10^{-4} , ενώ μεγαλώνει είτε αυξάνοντας είτε μειώνοντας το $E_{2p}C$. Άρα, ως προς το σφάλμα στην E_{HOMO} , βέλτιστη τιμή του $E_{2p}C$ είναι -6.8 eV.



Σχήμα 3.7: Το σφάλμα στην E_{HOMO} , για $E_{2p}C = -5.5$ eV έως -6.2 eV.

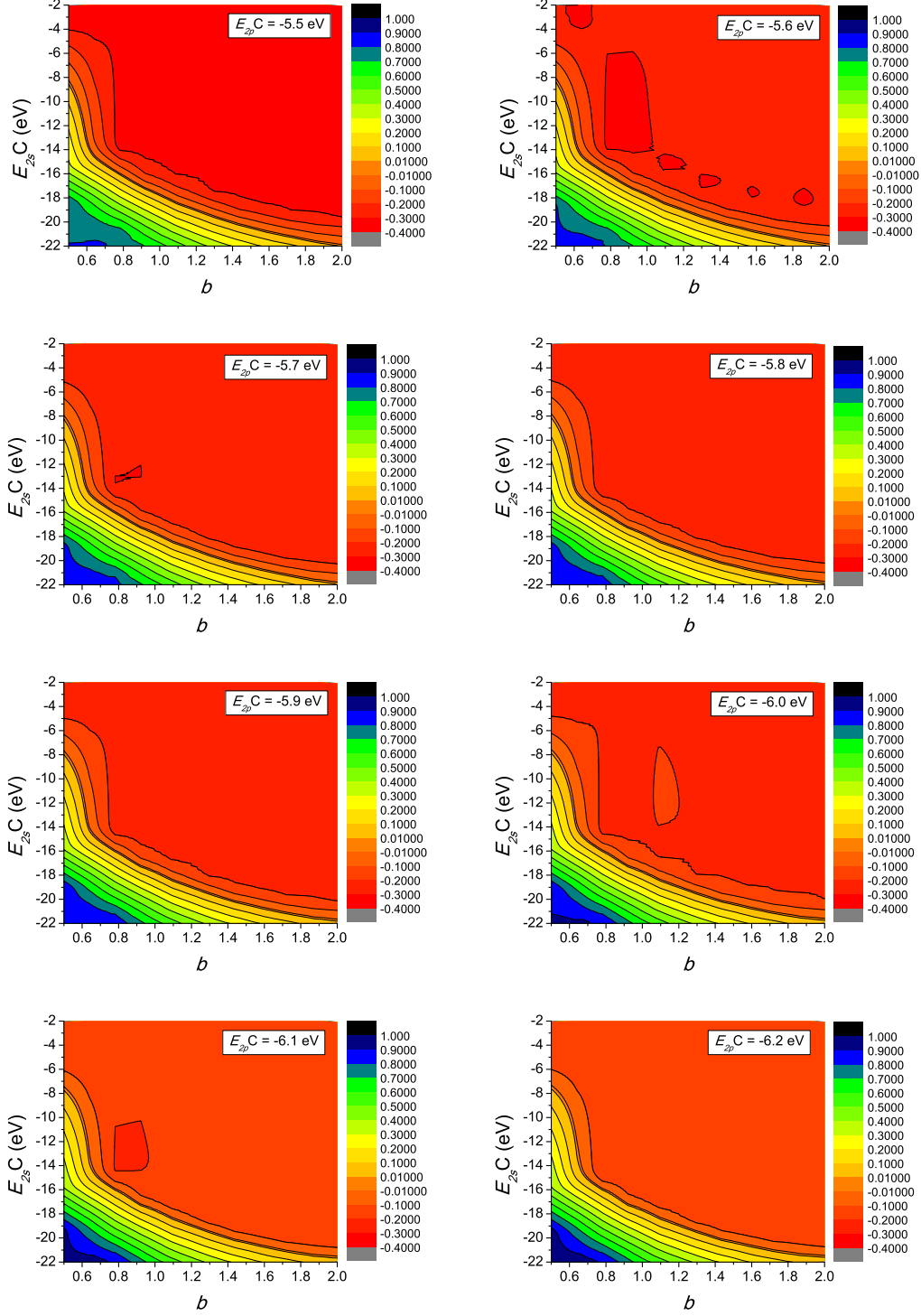


Σχήμα 3.8: Το σφάλμα στην E_{HOMO} , για $E_{2p}C = -6.3$ eV έως -7.0 eV.

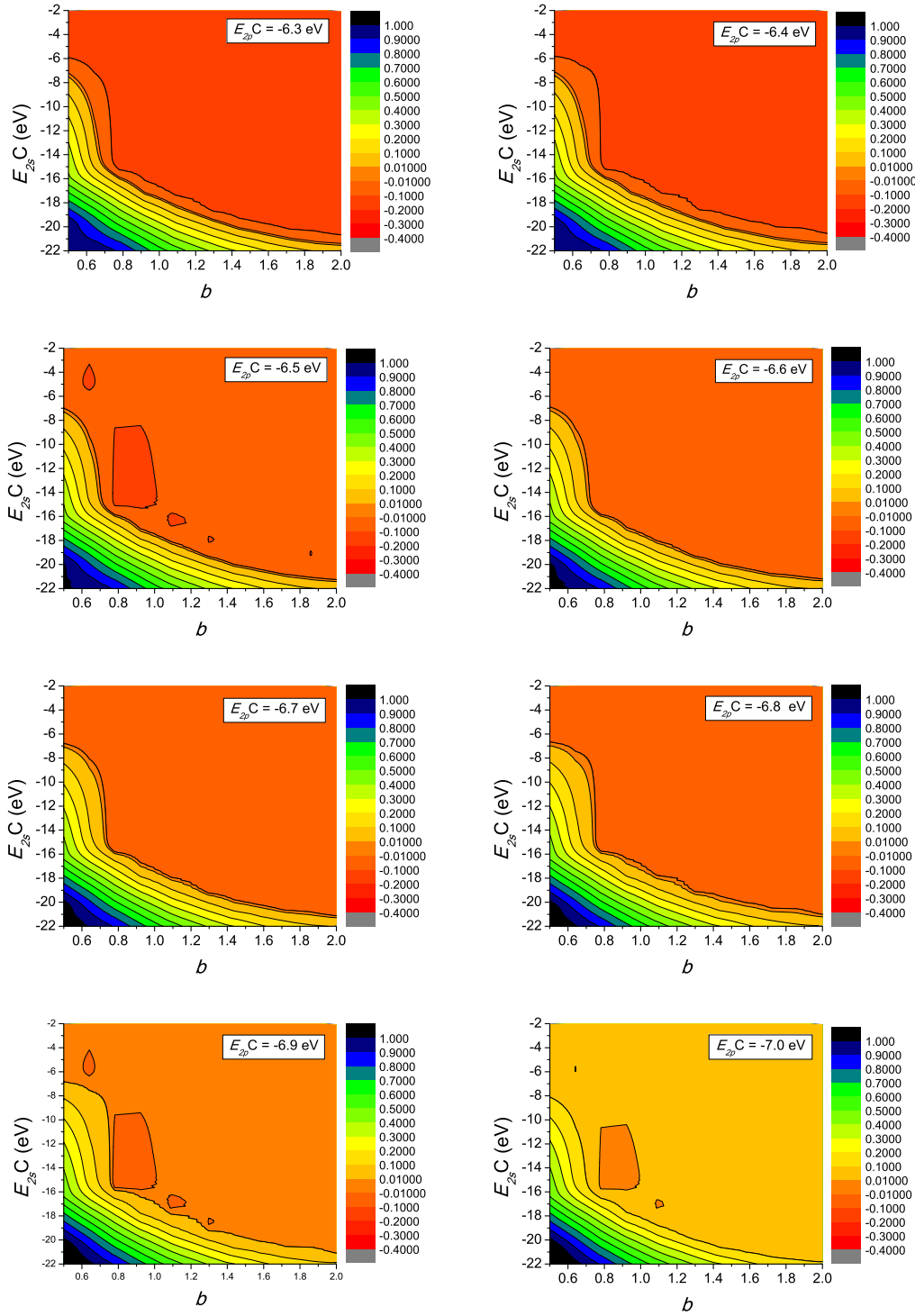
Στα Σχήματα 3.9 και 3.10 παρουσιάζουμε τα διαγράμματα του σφάλματος στην E_{LUMO} . Παρατηρούμε ότι υπάρχουν περιοχές, όπου η απόλυτη τιμή του σφάλματος στην E_{LUMO} είναι μικρότερη από 0.01. Καθώς μεταβάλλεται το $E_{2p}C$, η περιοχή αυτή μετατοπίζεται. Στην περίπτωση $E_{2p}C = -6.9$ eV, η περιοχή αυτή καλύπτει πάνω από το 60% του διαγράμματος. Στην περίπτωση $E_{2p}C = -7.0$ eV, η περιοχή καταλαμβάνει ένα μικρό χώρο περίπου μεταξύ $E_{2s}C = -16$ eV έως -10 eV και $b = 0.75$ έως 1.0. Στην περίπτωση $E_{2p}C = -6.8$ eV, μέρος της περιοχής όπου η απόλυτη τιμή του σφάλματος στην E_{LUMO} είναι μικρότερη από 0.01 είναι μια στενή ζώνη γύρω από $b = 0.75$, όπου το $E_{2s}C$ κυμαίνεται περίπου μεταξύ -16 eV και -8 eV. Συμπερασματικά, θα μπορούσαμε και να προτιμήσουμε $E_{2p}C = -6.8$ eV και $b = 0.75$.

Στα Σχήματα 3.11 και 3.12 παρουσιάζουμε διαγράμματα για το σφάλμα στο E_g . Όπως στην περίπτωση του σφάλματος στην E_{LUMO} , υπάρχουν περιοχές των $E_{2s}C$ και b όπου το σφάλμα στο E_g σχεδόν μηδενίζεται. Στην περίπτωση όπου $E_{2p}C = -6.8$ eV, για $b = 0.75$ υπάρχει ένα εύρος τιμών του $E_{2s}C$ από -16 eV έως -8 eV όπου το σφάλμα στο E_g σχεδόν μηδενίζεται.

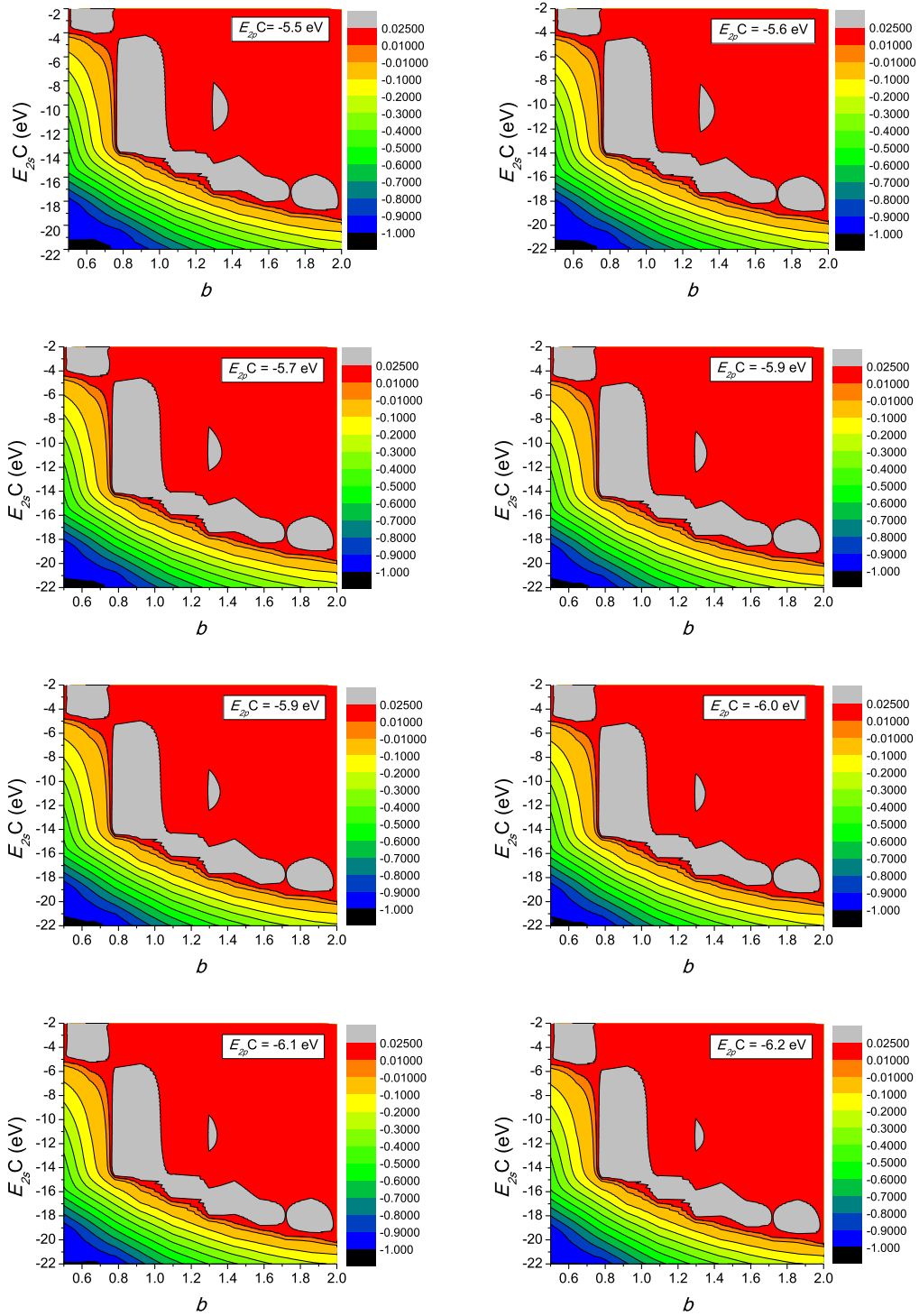
Ας συνοψίσουμε όλα τα αποτελέσματα που συγκεντρώσαμε. Ο παράγοντας b πρέπει να είναι μικρότερος της μονάδας. Η $E_{2p}C$ πρέπει να είναι γύρω στο -6.8 eV και όχι ίση με εκείνη του απομονωμένου ατόμου του άνθρακα του $2p$ τροχιακού. Η $E_{2s}C$ πρέπει επίσης να μην είναι ίση με εκείνη του απομονωμένου ατόμου του άνθρακα του $2s$ τροχιακού, αλλά να κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών από -16 eV έως -8 eV, για $b = 0.75$. Αυτή η τιμή του b είναι αρκετά βολική διότι δίνει περιοχές πολύ μικρών σφαλμάτων στις E_{HOMO} , E_{LUMO} και στο E_g .



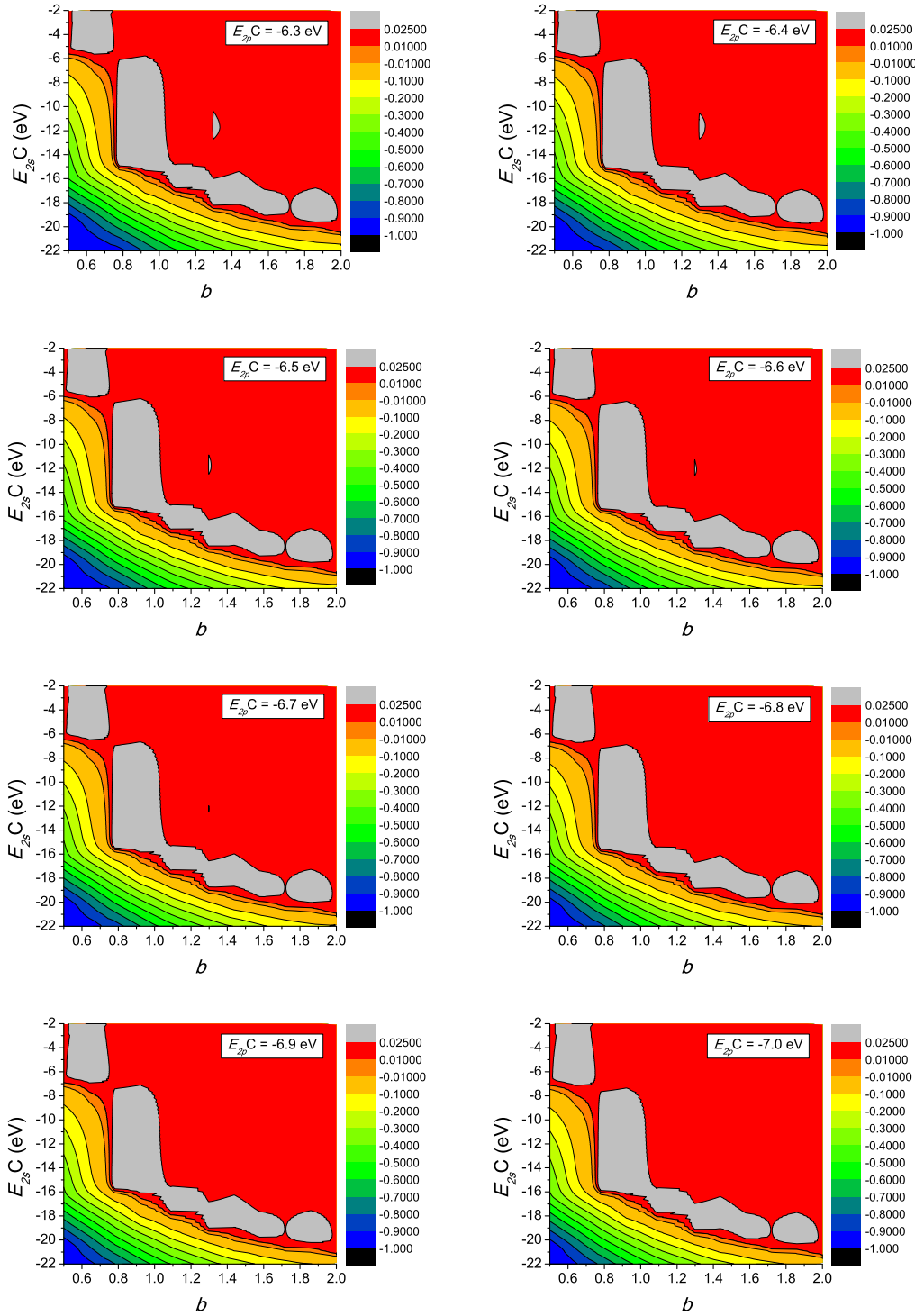
Σχήμα 3.9: Το σφάλμα στην E_{LUMO} , για $E_{2p}C = -5.5$ eV έως -6.2 eV.



Σχήμα 3.10: Το σφάλμα στην E_{LUMO} , για $E_{2p}C = -6.3$ eV έως -7.0 eV.



Σχήμα 3.11: Το σφάλμα στο E_g , για $E_{2p}C = -5.5$ eV έως -6.2 eV.



Σχήμα 3.12: Το σφάλμα στο E_g , για $E_{2p}C = -6.3$ eV έως -7.0 eV.

Έχοντας προσδιορίσει τις τιμές των b και $E_{2p}C$ προηγουμένως, θα προσπαθήσουμε να εκτιμήσουμε την τιμή του $E_{2s}C$ επιδιώχοντας να μηδενίσουμε το σφάλμα στην εκτίμηση του πειραματικού ενεργειακού χάσματος (οπότε και στη θέση του LUMO). Στον Πίνακα 3.3 δίνονται οι αντίστοιχες τιμές της $E_{2s}C$, των E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , καθώς και των αντιστοιχών σχετικών σφαλμάτων ως προς τις πειραματικές τιμές $sfHOMO$, $sfLUMO$ και $sfEg$, διατηρώντας το $b = 0.75$ και το $E_{2p}C = -6.8$ eV. Παρατηρούμε ότι όταν το $E_{2s}C$ πλησιάζει στο μηδέν το $sfEg$ αυξάνεται από αρνητικές τιμές έως μια θετική τιμή, η οποία μετά παραμένει σταθερή καθώς αυξάνεται περαιτέρω το $E_{2s}C$. Όταν $E_{2s}C = -15.8$ eV, η τιμή του $sfEg$ είναι -0.0151 , ενώ όταν $E_{2s}C = -15.6$ eV η τιμή του $sfEg$ είναι 0.0141 . Δηλαδή, πρακτικά το σφάλμα στον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος μηδενίζεται για $E_{2s}C = -15.7$ eV.

Συμπερασματικά, για τις τιμές $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8$ eV και $E_{2s}C = -15.7$ eV, οι τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g είναι περίπου ίσες με τις πειραματικές.

Στη συνέχεια, γνωρίζοντας τις τιμές των παραγόντων αυτών, θα υπολογίσουμε τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής, τα οποία παραθέτουμε στον Πίνακα 3.4.

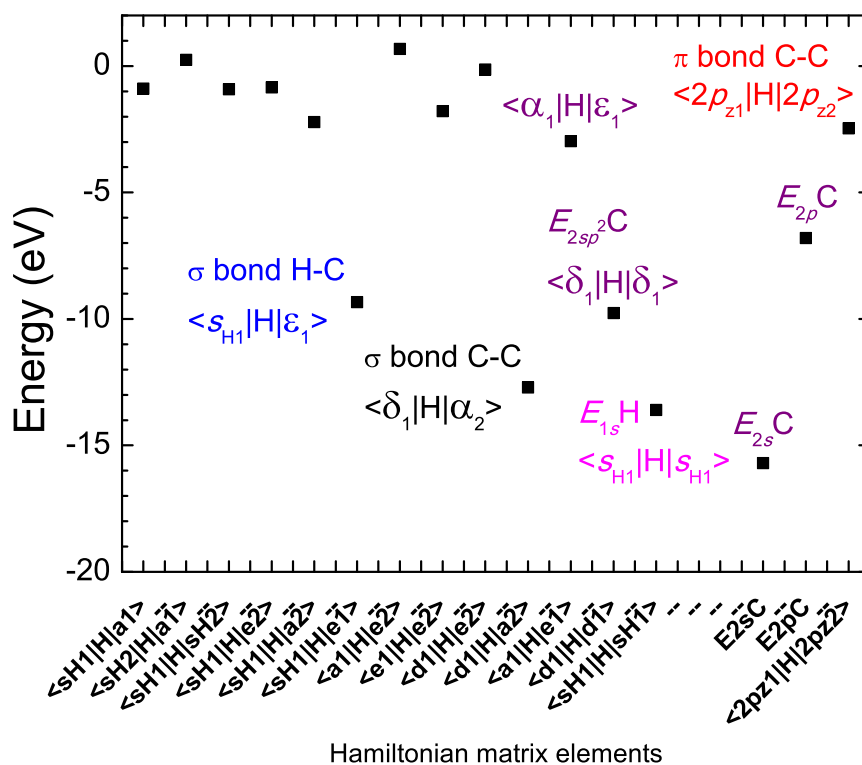
Πίνακας 3.3: Αλλάζουμε το $E_{2s}C$ διατηρώντας το $b = 0.75$ και το $E_{2p}C = -6.8$ eV. Προκύπτουν οι τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , $sfHOMO$, $sfLUMO$ και $sfEg$ που παρουσιάζονται.

$E_{2s}C$	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	$sfHOMO$	$sfLUMO$	$sfEg$
-22	-9.257	-8.5942	0.6628	8E-4	0.9313	-0.8619
-21.8	-9.257	-8.4788	0.7782	8E-4	0.9054	-0.8379
-21.6	-9.257	-8.3621	0.8949	8E-4	0.8791	-0.8136
-21.4	-9.257	-8.2439	1.0131	8E-4	0.8526	-0.7889
-21.2	-9.257	-8.1243	1.1327	8E-4	0.8257	-0.764
-21	-9.257	-8.0035	1.2535	8E-4	0.7985	-0.7388
-20.8	-9.257	-7.8813	1.3757	8E-4	0.7711	-0.7134
-20.6	-9.257	-7.7578	1.4992	8E-4	0.7433	-0.6877
-20.4	-9.257	-7.6332	1.6238	8E-4	0.7153	-0.6617
-20.2	-9.257	-7.5073	1.7497	8E-4	0.687	-0.6355
-20	-9.257	-7.3804	1.8766	8E-4	0.6585	-0.609
-19.8	-9.257	-7.2523	2.0047	8E-4	0.6297	-0.5824
-19.6	-9.257	-7.1232	2.1338	8E-4	0.6007	-0.5554
-19.4	-9.257	-6.993	2.264	8E-4	0.5715	-0.5283
-19.2	-9.257	-6.8619	2.3951	8E-4	0.542	-0.501
-19	-9.257	-6.7299	2.5271	8E-4	0.5123	-0.4735
-18.8	-9.257	-6.597	2.66	8E-4	0.4825	-0.4458
-18.6	-9.257	-6.4632	2.7938	8E-4	0.4524	-0.418
-18.4	-9.257	-6.3287	2.9283	8E-4	0.4222	-0.3899
-18.2	-9.257	-6.1934	3.0636	8E-4	0.3918	-0.3617
-18	-9.257	-6.0574	3.1996	8E-4	0.3612	-0.3334
-17.8	-9.257	-5.9208	3.3362	8E-4	0.3305	-0.305
-17.6	-9.257	-5.7836	3.4734	8E-4	0.2997	-0.2764
-17.4	-9.257	-5.6458	3.6112	8E-4	0.2687	-0.2477
-17.2	-9.257	-5.5075	3.7495	8E-4	0.2376	-0.2189
-17	-9.257	-5.3688	3.8882	8E-4	0.2065	-0.19
-16.8	-9.257	-5.2297	4.0273	8E-4	0.1752	-0.161
-16.6	-9.257	-5.0902	4.1668	8E-4	0.1439	-0.1319
-16.4	-9.257	-4.9504	4.3066	8E-4	0.1124	-0.1028
-16.2	-9.257	-4.8103	4.4467	8E-4	0.081	-0.0736
-16	-9.257	-4.67	4.587	8E-4	0.0494	-0.0444
-15.8	-9.257	-4.5296	4.7274	8E-4	0.0179	-0.0151
-15.6	-9.257	-4.3891	4.8679	8E-4	-0.0137	0.0141
-15.4	-9.257	-4.343	4.914	8E-4	-0.024	0.0238
-15.2	-9.257	-4.343	4.914	8E-4	-0.024	0.0237
-15	-9.257	-4.343	4.914	8E-4	-0.024	0.0237
-14.8	-9.257	-4.343	4.914	8E-4	-0.024	0.0238
-14.6	-9.257	-4.343	4.914	8E-4	-0.024	0.0237

Πίνακας 3.4: Τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής του Πίνακα 1.2 χρησιμοποιώντας τις τιμές των παραμέτρων $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8$ eV και $E_{2s}C = -15.7$ eV.

$\langle s_{H1} H \alpha_1\rangle$	=	$\langle s_{H1} H \delta_1\rangle$	=	-0.8863125 eV
$\langle s_{H2} H \alpha_1\rangle$	=	$\langle s_{H1} H \delta_2\rangle$	=	0.24496725 eV
$\langle s_{H1} H s_{H2}\rangle$	=			-0.918315 eV
$\langle s_{H1} H \varepsilon_2\rangle$	=	$\langle s_{H2} H \varepsilon_1\rangle$	=	-0.83814 eV
$\langle s_{H1} H \alpha_2\rangle$	=	$\langle s_{H2} H \delta_1\rangle$	=	-2.219775 eV
$\langle s_{H1} H \varepsilon_1\rangle$	=			-9.3348375 eV
$\langle \alpha_1 H \varepsilon_2\rangle$	=	$\langle \varepsilon_1 H \delta_2\rangle$	=	0.68014 eV
$\langle \varepsilon_1 H \varepsilon_2\rangle$	$\approx$	$\langle \alpha_1 H \delta_2\rangle$	=	-1.77686 eV
$\langle \delta_1 H \varepsilon_2\rangle$	=	$\langle \varepsilon_1 H \alpha_2\rangle$	$\approx$	$\langle \delta_1 H \delta_2\rangle$
			=	$\langle \alpha_1 H \alpha_2\rangle$
			=	-0.13532 eV
$\langle \delta_1 H \alpha_2\rangle$	=			-12.70928 eV
$\langle \alpha_1 H \varepsilon_1\rangle$	=	$\langle \varepsilon_1 H \delta_1\rangle$	$\approx$	$\langle \delta_1 H \alpha_1\rangle$
	=		=	-2.96667 eV
$\langle \delta_1 H \delta_1\rangle$	=	$\langle \alpha_1 H \alpha_1\rangle$	$\approx$	$\langle \varepsilon_1 H \varepsilon_1\rangle$
	=		=	-9.76667 eV
$\langle s_{H1} H s_{H1}\rangle$	=			-13.6 eV

Στο Σχήμα 3.13 παρουσιάζονται γραφικά τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής του Πίνακα 3.4, δηλαδή για τις τιμές των παραμέτρων που εκτιμήσαμε: $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8$ eV και $E_{2s}C = -15.7$ eV. Παρατηρούμε, σε σχέση με τον αρχικό Πίνακα 1.2, ότι τα στοιχεία πίνακα που εξαρτώνται από τον παράγοντα b έχουν μια συγκεκριμένη τιμή. Επίσης, σε σχέση με τον αρχικό Πίνακα 1.2, στα στοιχεία πίνακα που εξαρτώνται από τα $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$, παρατηρείται μια μικρή μεταβολή στο $\langle \alpha_1|H|\varepsilon_1\rangle = \langle \varepsilon_1|H|\delta_1\rangle \approx \langle \delta_1|H|\alpha_1\rangle$ από -2.93667 eV σε -2.96667 eV και μια μεγαλύτερη μεταβολή στο $\langle \delta_1|H|\delta_1\rangle = \langle \alpha_1|H|\alpha_1\rangle \approx \langle \varepsilon_1|H|\varepsilon_1\rangle$ από -13.59667 eV σε -9.76667 eV.



Σχήμα 3.13: Τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής για τις τελικές των παραμέτρων, δηλαδή για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8$ eV και $E_{2s}C = -15.7$ eV.

Πίνακας 3.5: Σύγκριση των ενεργειών για τις τιμές των παραμέτρων που εκτιμήσαμε, δηλαδή για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8$ eV και $E_{2s}C = -15.7$ eV. Θεωρητικές - υπολογισμένες τιμές είναι οι E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , ενώ πειραματικές τιμές [9] είναι οι E_{HOMO}^{exp} , E_{LUMO}^{exp} , E_g^{exp} . Επίσης παρουσιάζονται τα αντίστοιχα σφάλματα $sfHOMO$, $sfLUMO$, $sfEg$. Όλες οι τιμές είναι σε eV.

b	$E_{2p}C$	$E_{2s}C$
0.75	-6.80	-15.70
E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g
-9.257	-4.459	4.798
E_{HOMO}^{exp}	E_{LUMO}^{exp}	E_g^{exp}
-9.250	-4.450	4.800
$sfHOMO$	$sfLUMO$	$sfEg$
0.001	0.002	0.000

Έχοντας υπολογίσει τις τιμές των παραμέτρων b , $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$, τρέχουμε το πρόγραμμα stefanos.f και παίρνουμε τις ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα για τις τιμές αυτές των παραμέτρων. Στον Πίνακα 3.5 παρατηρούμε ότι όντως για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8$ eV και $E_{2s}C = -15.7$ eV τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g προσεγγίζουν το μηδέν. Στους Πίνακες 3.6 και 3.7 δίνονται οι ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα για τις τελικές τιμές των παραμέτρων.

Πίνακας 3.6: Ταξινομημένες, κατά φθίνουσα σειρά, ιδιοενέργειες του βενζολίου, σε eV, για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8$ eV και $E_{2s}C = -15.7$ eV. Ο χαρακτήρας του μοριακού τροχιακού προκύπτει ελέγχοντας τον Πίνακα με τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα δηλαδή τον Πίνακα 3.7.

i	Ταξινομημένες Ιδιοενέργειες	Χαρακτήρας Μοριακού Τροχιακού
1	7.416E+00	100% d-a
2	5.824E+00	64% d-a, 36% e-sh
3	4.408E+00	95.2% d-a, 4.8% e-sh
4	4.408E+00	95.2% d-a, 4.8% e-sh
5	3.537E+00	64.2% d-a, 35.8% e-sh
6	3.537E+00	64.2% d-a, 35.8% e-sh
7	-1.886E+00	100% pz
8	-3.025E+00	4.6% d-a, 95.3% e-sh
9	-3.025E+00	4.6% d-a, 95.3% e-sh
10	-3.272E+00	100% e-sh
11	-4.168E+00	36.2% d-a, 63.9% e-sh
12	-4.168E+00	36.2% d-a, 63.9% e-sh
13	-4.343E+00	100% pz
14	-4.343E+00	100% pz
15	-4.459E+00	35.2% d-a, 64.8% e-sh, LUMO
16	-9.257E+00	100% pz, HOMO
17	-9.257E+00	100% pz, HOMO
18	-1.171E+01	100% pz
19	-1.565E+01	44.2% d-a, 55.7% e-sh
20	-1.565E+01	44.2% d-a, 55.7% e-sh
21	-1.732E+01	0.8% d-a, 99.2% e-sh
22	-1.837E+01	48% d-a, 52.1% e-sh
23	-1.837E+01	48% d-a, 52.1% e-sh
24	-2.102E+01	100% d-a
25	-2.110E+01	40.6% d-a, 59.3% e-sh
26	-2.365E+01	55.4% d-a, 44.7% e-sh
27	-2.365E+01	55.4% d-a, 44.7% e-sh
28	-2.888E+01	52.2% d-a, 47.9% e-sh
29	-2.888E+01	52.2% d-a, 47.9% e-sh
30	-3.188E+01	59.2% d-a, 40.7% e-sh

Πίνακας 3.7: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -15.7 \text{ eV}$, για τις ταξινομημένες, κατά φθίνουσα σειρά, ιδιοενέργειες του βενζολίου, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη του τροχιακού τ , το δείκτη της ιδιοενέργειας i , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{\tau i}$ και το $|c_{\tau i}|^2$, το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο τ -ιστό τροχιακό για την i -ιστή ιδιοενέργεια.

ν	i	$Re(c_{i\nu})$	$Im(c_{i\nu})$	$ c_{i\nu} ^2$
δ	1	-7.071E-01	0.000E+00	0.500
α	1	7.071E-01	0.000E+00	0.500
p_z	1	-2.046E-17	0.000E+00	0.000
ε	1	5.532E-17	0.000E+00	0.000
s_H	1	2.891E-17	0.000E+00	0.000
δ	2	-5.658E-01	0.000E+00	0.320
α	2	-5.658E-01	-5.929E-17	0.320
p_z	2	-1.829E-17	-7.241E-34	0.000
ε	2	5.206E-01	2.728E-17	0.271
s_H	2	-2.978E-01	-1.560E-17	0.089
δ	3	-6.902E-01	0.000E+00	0.476
α	3	5.085E-01	-4.666E-01	0.476
p_z	3	2.134E-18	1.461E-17	0.000
ε	3	4.943E-02	1.270E-01	0.019
s_H	3	-6.145E-02	-1.579E-01	0.029
δ	4	-6.902E-01	0.000E+00	0.476
α	4	5.085E-01	-4.666E-01	0.476
p_z	4	2.134E-18	1.461E-17	0.000
ε	4	4.943E-02	1.270E-01	0.019
s_H	4	-6.145E-02	-1.579E-01	0.029
δ	5	5.666E-01	-0.000E+00	0.321
α	5	2.758E-01	4.949E-01	0.321
p_z	5	-6.541E-18	1.107E-16	0.000
ε	5	-4.240E-01	-2.492E-01	0.242
s_H	5	2.937E-01	1.726E-01	0.116
δ	6	5.666E-01	-0.000E+00	0.321
α	6	2.758E-01	4.949E-01	0.321
p_z	6	-6.541E-18	1.107E-16	0.000
ε	6	-4.240E-01	-2.492E-01	0.242
s_H	6	2.937E-01	1.726E-01	0.116

Πίνακας 3.7: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -15.7 \text{ eV}$ (Συνέχεια)

δ	7	5.706E-17	0.000E+00	0.000
α	7	8.035E-17	4.793E-33	0.000
p_z	7	-1.000E+00	-8.277E-17	1.000
ε	7	1.104E-16	-4.303E-32	0.000
s_H	7	-9.571E-17	-1.075E-31	0.000
δ	8	-1.526E-01	0.000E+00	0.023
α	8	1.388E-01	-6.331E-02	0.023
p_z	8	-5.695E-17	-1.332E-18	0.000
ε	8	-1.596E-01	-7.345E-01	0.565
s_H	8	1.323E-01	6.090E-01	0.388
δ	9	-1.526E-01	0.000E+00	0.023
α	9	1.388E-01	-6.331E-02	0.023
p_z	9	-5.695E-17	-1.332E-18	0.000
ε	9	-1.596E-01	-7.345E-01	0.565
s_H	9	1.323E-01	6.090E-01	0.388
δ	10	5.683E-03	-0.000E+00	0.000
α	10	5.683E-03	-0.000E+00	0.000
p_z	10	6.645E-17	-0.000E+00	0.000
ε	10	7.387E-01	-0.000E+00	0.546
s_H	10	-6.740E-01	0.000E+00	0.454
δ	11	4.251E-01	0.000E+00	0.181
α	11	1.009E-01	4.129E-01	0.181
p_z	11	4.766E-15	-1.095E-14	0.000
ε	11	4.953E-01	3.889E-01	0.397
s_H	11	-3.870E-01	-3.038E-01	0.242
δ	12	4.251E-01	0.000E+00	0.181
α	12	1.009E-01	4.129E-01	0.181
p_z	12	4.766E-15	-1.095E-14	0.000
ε	12	4.953E-01	3.889E-01	0.397
s_H	12	-3.870E-01	-3.038E-01	0.242

Πίνακας 3.7: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -15.7 \text{ eV}$ (Συνέχεια)

δ	13	5.061E-15	0.000E+00	0.000
α	13	1.096E-15	4.850E-15	0.000
p_z	13	-4.084E-01	9.128E-01	1.000
ε	13	5.891E-15	4.809E-15	0.000
s_H	13	-4.544E-15	-3.597E-15	0.000
δ	14	5.061E-15	0.000E+00	0.000
α	14	1.096E-15	4.850E-15	0.000
p_z	14	-4.084E-01	9.128E-01	1.000
ε	14	5.891E-15	4.809E-15	0.000
s_H	14	-4.544E-15	-3.597E-15	0.000
δ	15	-4.194E-01	0.000E+00	0.176
α	15	-4.194E-01	-5.613E-17	0.176
p_z	15	-1.166E-16	-1.276E-32	0.000
ε	15	-6.130E-01	-4.102E-17	0.376
s_H	15	5.219E-01	3.493E-17	0.272
δ	16	-4.426E-17	0.000E+00	0.000
α	16	-1.909E-17	-1.256E-17	0.000
p_z	16	2.944E-01	-9.557E-01	1.000
ε	16	9.032E-17	-2.216E-17	0.000
s_H	16	4.489E-17	1.115E-16	0.000
δ	17	-4.426E-17	0.000E+00	0.000
α	17	-1.909E-17	-1.256E-17	0.000
p_z	17	2.944E-01	-9.557E-01	1.000
ε	17	9.032E-17	-2.216E-17	0.000
s_H	17	4.489E-17	1.115E-16	0.000
δ	18	8.669E-17	0.000E+00	0.000
α	18	1.109E-17	0.000E+00	0.000
p_z	18	-1.000E+00	0.000E+00	1.000
ε	18	4.369E-17	0.000E+00	0.000
s_H	18	-5.384E-17	0.000E+00	0.000

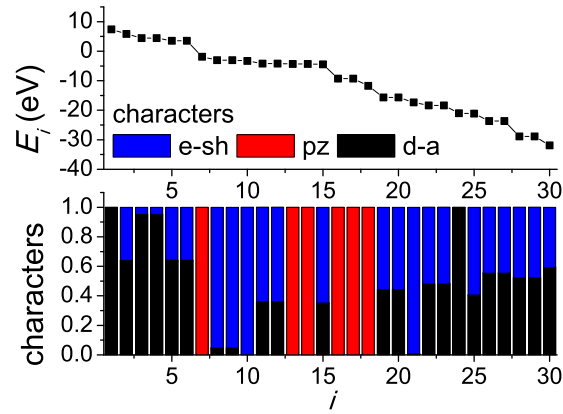
Πίνακας 3.7: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -15.7 \text{ eV}$ (Συνέχεια)

δ	19	4.705E-01	0.000E+00	0.221
α	19	-2.145E-01	-4.188E-01	0.221
p_z	19	1.435E-16	-5.687E-17	0.000
ε	19	-2.150E-01	3.517E-01	0.170
s_H	19	-3.246E-01	5.310E-01	0.387
δ	20	4.705E-01	0.000E+00	0.221
α	20	-2.145E-01	-4.188E-01	0.221
p_z	20	1.435E-16	-5.687E-17	0.000
ε	20	-2.150E-01	3.517E-01	0.170
s_H	20	-3.246E-01	5.310E-01	0.387
δ	21	-6.302E-02	0.000E+00	0.004
α	21	-6.302E-02	-2.084E-16	0.004
p_z	21	-1.603E-17	3.983E-32	0.000
ε	21	-5.943E-01	-9.824E-16	0.353
s_H	21	-7.993E-01	-1.321E-15	0.639
δ	22	-4.896E-01	0.000E+00	0.240
α	22	-3.928E-01	2.922E-01	0.240
p_z	22	-1.556E-17	9.709E-17	0.000
ε	22	4.253E-01	-1.408E-01	0.201
s_H	22	5.370E-01	-1.778E-01	0.320
δ	23	-4.896E-01	0.000E+00	0.240
α	23	-3.928E-01	2.922E-01	0.240
p_z	23	-1.556E-17	9.709E-17	0.000
ε	23	4.253E-01	-1.408E-01	0.201
s_H	23	5.370E-01	-1.778E-01	0.320
δ	24	7.071E-01	0.000E+00	0.500
α	24	-7.071E-01	-9.931E-17	0.500
p_z	24	-4.559E-18	2.079E-33	0.000
ε	24	-3.014E-17	-9.007E-17	0.000
s_H	24	-1.992E-16	-1.095E-16	0.000

Πίνακας 3.7: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -15.7 \text{ eV}$ (Συνέχεια)

δ	25	4.511E-01	0.000E+00	0.203
α	25	4.511E-01	0.000E+00	0.203
p_z	25	2.403E-16	0.000E+00	0.000
ε	25	-5.228E-01	0.000E+00	0.273
s_H	25	-5.654E-01	0.000E+00	0.320
δ	26	-5.262E-01	0.000E+00	0.277
α	26	1.866E-01	4.920E-01	0.277
p_z	26	4.321E-17	1.676E-18	0.000
ε	26	-2.487E-01	3.603E-01	0.192
s_H	26	-2.866E-01	4.152E-01	0.255
δ	27	-5.262E-01	0.000E+00	0.277
α	27	1.866E-01	4.920E-01	0.277
p_z	27	4.321E-17	1.676E-18	0.000
ε	27	-2.487E-01	3.603E-01	0.192
s_H	27	-2.866E-01	4.152E-01	0.255
δ	28	-5.106E-01	0.000E+00	0.261
α	28	-3.523E-01	3.696E-01	0.261
p_z	28	3.535E-18	-2.961E-17	0.000
ε	28	-4.269E-01	1.829E-01	0.216
s_H	28	-4.714E-01	2.019E-01	0.263
δ	29	-5.106E-01	0.000E+00	0.261
α	29	-3.523E-01	3.696E-01	0.261
p_z	29	3.535E-18	-2.961E-17	0.000
ε	29	-4.269E-01	1.829E-01	0.216
s_H	29	-4.714E-01	2.019E-01	0.263
δ	30	-5.445E-01	0.000E+00	0.296
α	30	-5.445E-01	0.000E+00	0.296
p_z	30	6.714E-17	0.000E+00	0.000
ε	30	-4.254E-01	0.000E+00	0.181
s_H	30	-4.755E-01	0.000E+00	0.226

Στο Σχήμα 3.14 δίνονται οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους, για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8$ eV και $E_{2s}C = -15.7$ eV. Σε σύγκριση με το Σχήμα 3.1 για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -10.66$ eV και $E_{2s}C = -19.47$ eV, παρατηρούμε ότι οι παράμετροι που μελετήθηκαν μεταβάλλουν και τον χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών εκτός από τις τιμές των ιδιοενεργειών.



Σχήμα 3.14: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους, για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8$ eV και $E_{2s}C = -15.7$ eV.

Παράρτημα Α΄

ΕΞΙΣΩΣΗ Schrödinger ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΙΝΑΚΑ ΣΕ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΘΕΣΕΩΣ

Σε μία διάσταση, η γενική διατύπωση της 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:

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

$\chi\alpha$

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

Παράρτημα Β'

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Το κυρίως πρόγραμμα stefanos.f δημιουργήθηκε αρχικώς από τον Επιβλέποντα τη Διπλωματική Εργασία, Κωνσταντίνο Σιμσερίδη. Τροποποιήθηκε, έτρεξε και ελέγχθηκε συστηματικά από τον Εκπονούντα τη Διπλωματική Εργασία, Στέφανο Μπάσιμ Ατάτα. Διάφορους ελέγχους έκανε και η κυρία Μαρία Μπαζίνη, Εκπονούσα άλλη σχετιζόμενη Διπλωματική Εργασία. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί, εφόσον γίνεται αναφορά στο πρωτότυπο.

Πριν την κατασκευή του κυρίως προγράμματος πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ορθής λειτουργίας της υπορουτίνας της Lapack, την οποία χρησιμοποιούμε στο κυρίως πρόγραμμα για τη διαγωνιοποίηση της Χαμιλτονιανής. Ο έλεγχος έγινε με ερμιτιανούς πίνακες μικρών διαστάσεων. Το αντίστοιχο προγραμματάκι είναι το Pauli.f. Περιέχει το 2ο πίνακα του Pauli και τέσσερις άλλους 2×2 και 3×3 πίνακες.

Τα πρόγραμμα benzene.f, το οποίο περιγράφει το βενζόλιο μόνο με p_z τροχιακά, είχε δημιουργηθεί παλαιότερα από τον Επιβλέποντα τη Διπλωματική Εργασία και απλώς χρησιμοποιήθηκε στη Διπλωματική αυτή Εργασία.

Τα αρχεία με την κατάληξη .input περιέχουν δεδομένα, τα οποία διαβάζονται από τα αντίστοιχα πρόγράμματα με την κατάληξη .f. Αντιστοίχως, τα αρχεία με την κατάληξη .output περιέχουν τα αποτελέσματα των προγραμμάτων.

Αρχείο pauli.f

Η τρέχουσα μορφή του προγράμματος υπολογίζει τις ιδιοτιμές και τις ιδιοενέργειες για τον δεύτερο πίνακα του Pauli. Για να υπολογίσει κάποιο από τους υπόλοιπους πίνακες, δίνουμε στον πίνακα Pauli τη μορφή σχολίου, προσθέτοντας στην αρχή κάθε πρότασης το σύμβολο '!', και αντίστοιχα αφαιρούμε το σύμβολο αυτό από το παράδειγμα που θέλουμε να εξετάσουμε.

```

program Pauli

implicit none

!   Declarations...
!!  Parameters...
integer,parameter::MD=2           ! matrix dimension
integer,parameter::LWORK=64*MD    ! LWORK >= max(1,2*MD-1)
integer,parameter::LDA=2*MD       ! LDA >= max(1,MD)
double precision, parameter :: pi = 4.0d0*datan(1.0d0)

!!   Local arrays...
double precision,dimension(MD)::W
complex*16,dimension(LDA,MD)::AA
double precision,dimension(3*MD)::RWORK
!   dimension (max(1, 3*MD-2))
complex*16,dimension(LWORK)::WORK
complex*16,dimension(MD,MD)::suma
complex*16,dimension(MD,MD)::H

!!   Local scalars...
integer      info,i,j,k
integer      nume ! number of electrons
complex*16   iunit

!   Executable Statements...
info=0
iunit=(0.0d0,1.0d0)

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

```

```

open(unit=21,file="pauli.output")

!      do i=1,MD; do j=1,MD
!      if (i.eq.j) then
!          H(i,j)=float(i)+iunit*0.0d0
!      else
!          H(i,j)=(0.0d0,0.0d0)
!      endif
!      enddo; enddo

!      Second Pauli Matrix
H(1,1)=(0.0d0,0.0d0)
H(1,2)=(0.0d0,-1.0d0)
H(2,1)=(0.0d0,1.0d0)
H(2,2)=(0.0d0,0.0d0)

!      Example 1
!      H(1,1)=(1.0d0,0.0d0)
!      H(1,2)=(0.0d0,-1.0d0)
!      H(2,1)=(0.0d0,1.0d0)
!      H(2,2)=(1.0d0,0.0d0)

!      Example 2
!      H(1,1)=(1.0d0,0.0d0)
!      H(1,2)=(0.0d0,2.0d0)
!      H(2,1)=(0.0d0,-2.0d0)
!      H(2,2)=(1.0d0,0.0d0)

!      Example 3
!      H(1,1)=(2.0d0,0.0d0)
!      H(1,2)=(1.0d0,-1.0d0)
!      H(2,1)=(1.0d0,1.0d0)
!      H(2,2)=(1.0d0,0.0d0)

!      example 4 (MD=3)
!      H(1,1)=(0.0d0,0.0d0)
!      H(1,2)=(0.0d0,1.0d0)
!      H(1,3)=(0.0d0,0.0d0)

```

```

!      H(2,1)=(0.0d0,-1.0d0)
!      H(2,2)=(0.0d0,0.0d0)
!      H(2,3)=(0.0d0,1.0d0)
!      H(3,1)=(0.0d0,0.0d0)
!      H(3,2)=(0.0d0,-1.0d0)
!      H(3,3)=(0.0d0,0.0d0)

      do i=1,MD; do j=1,MD
      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,MD; do j=1,MD
      AA(i,j)=H(i,j)
      enddo; enddo

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

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

      write(21,*)"the_eigenvalues_are"
      do i=1,MD
      write(21,1) i,W(i)
1      format(i2,2x,es12.3)
      enddo

      write(21,*)"The_eigenvectors_are"
      do i=1,MD; do j=1,MD
      write(21,5) j,i,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,MD; do j=1,MD
      suma(j,k)=(0.0d0,0.0d0)

```

```

do i=1,MD
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

```

Αρχείο pauli.output

```

!           Second Pauli Matrix

      1      1      0.000      0.000
      1      2      0.000     -1.000
      2      1      0.000      1.000
      2      2      0.000      0.000

the eigenvalues are
1      -1.000E+00
2       1.000E+00

The eigenvectors are
1      1      -7.071E-01      0.000E+00      0.500
2      1       0.000E+00      7.071E-01      0.500
1      2      -7.071E-01      0.000E+00      0.500
2      2       0.000E+00     -7.071E-01      0.500

!           Example 1

      1      1      1.000      0.000
      1      2      0.000     -1.000
      2      1      0.000      1.000
      2      2      1.000      0.000

the eigenvalues are
1       0.000E+00
2       2.000E+00

The eigenvectors are
1      1      -7.071E-01      0.000E+00      0.500
2      1       0.000E+00      7.071E-01      0.500
1      2      -7.071E-01      0.000E+00      0.500
2      2       0.000E+00     -7.071E-01      0.500

!           Example 2

      1      1      1.000      0.000
      1      2      0.000      2.000

```

2	1	0.000	-2.000
2	2	1.000	0.000

the eigenvalues are

1	-1.000E+00
2	3.000E+00

The eigenvectors are

1	1	-7.071E-01	0.000E+00	0.500
2	1	-0.000E+00	-7.071E-01	0.500
1	2	-7.071E-01	0.000E+00	0.500
2	2	0.000E+00	7.071E-01	0.500

! Example 3

1	1	2.000	0.000
1	2	1.000	-1.000
2	1	1.000	1.000
2	2	1.000	0.000

the eigenvalues are

1	-9.113E-17
2	3.000E+00

The eigenvectors are

1	1	-5.774E-01	0.000E+00	0.333
2	1	5.774E-01	5.774E-01	0.667
1	2	-8.165E-01	0.000E+00	0.667
2	2	-4.082E-01	-4.082E-01	0.333

! Example 4 (MD=3)

1	1	0.000	0.000
1	2	0.000	1.000
1	3	0.000	0.000
2	1	0.000	-1.000
2	2	0.000	0.000
2	3	0.000	1.000
3	1	0.000	0.000
3	2	0.000	-1.000

3 3 0.000 0.000

the eigenvalues are

1 -1.414E+00
 2 1.101E-16
 3 1.414E+00

The eigenvectors are

1	1	5.000E-01	0.000E+00	0.250
2	1	0.000E+00	7.071E-01	0.500
3	1	-5.000E-01	0.000E+00	0.250
1	2	7.071E-01	0.000E+00	0.500
2	2	0.000E+00	-8.868E-17	0.000
3	2	7.071E-01	0.000E+00	0.500
1	3	-5.000E-01	0.000E+00	0.250
2	3	0.000E+00	7.071E-01	0.500
3	3	5.000E-01	0.000E+00	0.250

Αρχείο benzene.f

```

program benzene

implicit none

!   Declarations...
!!  Parameters...
integer,parameter::N=6
integer,parameter::LWORK=64*N      ! LWORK >= max(1,2*N-1)
integer,parameter::LDA=2*N        ! LDA >= max(1,N)

!!   Local arrays...
double precision,dimension(N)::W
complex*16,dimension(LDA,N)::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
!SOS NOT necessary integer,dimension(N)::num
character(len=2),dimension(N):: elem

!!   Local scalars...
integer      info,i,j,k,flag
integer      pze ! number of pz electrons
integer      parametrization ! HKS or MMTS parametrization
complex*16   iunit
real*8       chi
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...
parametrization=2 ! HKS=1, MMTS=2

```

```

if (parametrization.eq.1) then
write(*,*) 'HKS□parametrization'
chi=-0.63d0
else if (parametrization.eq.2) then
write(*,*) 'MMTS□parametrization'
chi=-0.77d0
end if
write(*,*) 'chi=',chi

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=chi*(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 (parametrization.eq.1) then
    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
      else if (elem(i).eq.'O2')      then
! Oxygen with coordination number 1
      H(i,i)=(-10.5d0,0.0d0)         ! onsite energy in eV
      end if
      else if (parametrization.eq.2) then
      if (elem(i).eq.'N2')           then
! Nitrogen with coordination number 2
      H(i,i)=(-9.62d0,0.0d0)         ! onsite energy in eV
      else if (elem(i).eq.'N3')      then
! Nitrogen with coordination number 3
      H(i,i)=(-11.48d0,0.0d0)         ! onsite energy in eV
      else if (elem(i).eq.'C_')      then ! Carbon
      H(i,i)=(-6.56d0,0.0d0)         ! onsite energy in eV
      else if (elem(i).eq.'O1')      then
! Oxygen with coordination number 1
      H(i,i)=(-10.35d0,0.0d0)         ! onsite energy in eV
      else if (elem(i).eq.'O2')      then
! Oxygen with coordination number 1
      H(i,i)=(-12.5d0,0.0d0)         ! onsite energy in eV
      end if
    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) HOM0e,LUM0e,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
        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

        do i=1,N
        if (i.eq.pze/2) then
        HOMO = W(i)
        LUMO = W(i+1)
        endif
        enddo
        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.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.output

```

ap=  -5.8673714264991137
atom distances calculated by NIST
atom  x(A)      y(A)      z(A)      E(eV)
C      1.9047    3.5333    0.2237    -6.6    0.0
C      3.2883    3.3891    0.2345    -6.6    0.0
C      3.8560    2.1213    0.1612    -6.6    0.0
C      3.0401    0.9977    0.0771    -6.6    0.0
C      1.6565    1.1421    0.0663    -6.6    0.0
C      1.0888    2.4099    0.1396    -6.6    0.0
de= 1.3970 (A) experimental distance

calculated by NIST distance values have been used
distance(A)      i      j      Hamiltonian(eV)
                  1      1      -6.560      0.000
d= 1.391 (A)
                  1      2      -3.032      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      -3.033      0.000
d= 1.391 (A)
                  2      1      -3.032      0.000
                  2      2      -6.560      0.000
d= 1.391 (A)
                  2      3      -3.032      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      -3.032      0.000
                  3      3      -6.560      0.000
d= 1.391 (A)
                  3      4      -3.032      0.000
                  3      5       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     -3.032      0.000
      4      4     -6.560      0.000
d= 1.391 (A)
      4      5     -3.032      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     -3.032      0.000
      5      5     -6.560      0.000
d= 1.391 (A)
      5      6     -3.032      0.000
d= 1.391 (A)
      6      1     -3.033      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     -3.032      0.000
      6      6     -6.560      0.000
the eigenvalues are
1      -1.262E+01
2      -9.592E+00
3      -9.592E+00
4      -3.528E+00
5      -3.528E+00
6      -4.958E-01
HOMO(eV)  LUMO(eV)  EG(eV)
  -9.592   -3.528    6.064
HOMOe(eV) LUMOe(eV) EGe(eV)
  -9.250   -4.450    4.800
sfHOMO=   0.037   sfLUMO=  -0.207   sfEG=   0.263
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

Αρχείο stefanos.f

Η τρέχουσα μορφή του προγράμματος υπολογίζει τα HOMO, LUMO, E_g , sfHOMO, sfLUMO και sfEg για δεδομένη τιμή του $E_{2p}C$ και ένα εύρος τιμών των $E_{2s}C$ και b . Για τον υπολογισμό μη δεδομένης τιμής του $E_{2p}C$ ενεργοποιούμε το αντίστοιχο Loop. Για συγκεκριμένες τιμές των $E_{2p}C$, $E_{2s}C$ και b ενεργοποιούμε τις παραμέτρους στην αρχή του προγράμματος.

```

program stefanos

implicit none

!   Declarations...
!!  Parameters...
integer,parameter::N=6           ! number of atoms
integer,parameter::MD=5          ! matrix dimension
integer,parameter::LWORK=64*MD   ! LWORK >= max(1,2*MD-1)
integer,parameter::LDA=2*MD      ! LDA >= max(1,MD)
double precision, parameter :: pi = 4.0d0*datan(1.0d0)
!!  double precision, parameter :: b = 0.75d0
!!  double precision, parameter :: c = b**2
!!  double precision, parameter :: E2sC = -19.47d0
!!  double precision, parameter :: E2pC = -10.66d0

!!  Local arrays...
double precision,dimension(MD)::W
double precision,dimension(MD,-2:-2+N-1,MD*N)::TW
double precision,dimension(N*MD)::OTW,NTW
complex*16,dimension(LDA,MD)::AA
complex*16,dimension(MD,MD,-2:-2+N-1,MD*N)::TAA
complex*16,dimension(MD,MD*N)::NTAA
double precision,dimension(3*MD)::RWORK
!   dimension (max(1, 3*MD-2))
complex*16,dimension(LWORK)::WORK
complex*16,dimension(MD,MD)::suma
complex*16,dimension(MD,MD)::H
real*8,dimension(N):: x,y,z
character(len=2),dimension(N):: elem
integer*1 flagg(MD*N)
real*8  ospc1,ospc2

```

```

!!      Local scalars...
integer      info,i,j,k,flag
integer      iphi ! iphi=-2,-1,0,1,2,3
integer      it   ! it = i + MD*(iphi+2)
integer      oit
integer      nume ! number of electrons
complex*16   iunit
real*8       EG,HOMO,LUMO,EGe,HOMOe,LUMOe,sfHOMO,sfLUMO,sfEG
real*8       d ! calculated from NIST
real*8       de ! experimental
real*8       phi,phimin,phimax,stepphi,ath
! character*40      garbage
character(len=40) garbage

integer ib,nb,iE2pC,iE2sC,nE2pC,nE2sC
double precision b,c,E2sC,E2pC
double precision bmin,bmax,bstep
double precision E2pCmin,E2pCmax,E2pCstep
double precision E2sCmin,E2sCmax,E2sCstep

!      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
nume=30

open(unit=20,file="stefanos.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)
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)

      nb=7
!     nb=3
      bmin=0.5d0; bmax=2.0d0
      bstep=(bmax-bmin)/(nb-1)

!     nE2pC=11
!     nE2pC=3
!     E2pCmin=-6.8d0; E2pCmax=-5.8d0
!     E2pCstep=(E2pCmax-E2pCmin)/(nE2pC-1)
      E2pC=-5.5d0

      nE2sC=101
!     nE2sC=3
      E2sCmin=-22.0d0; E2sCmax=-2.0d0
      E2sCstep=(E2sCmax-E2sCmin)/(nE2sC-1)

      do ib=1,nb      ! ***** b LOOP *****
      b=bmin+(ib-1)*bstep
      c  = b**2
!     do iE2pC=1,nE2pC      ! ***** E2pC LOOP *****
!     E2pC=E2pCmin+(iE2pC-1)*E2pCstep
      do iE2sC=1,nE2sC      ! ***** E2sC LOOP *****
      E2sC=E2sCmin+(iE2sC-1)*E2sCstep

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

      open(unit=21,file="stefanos.output")
!     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)
3    format(a2,4x,3(f6.4,4x),f5.1)
!     enddo
!     write(21,7) de

```

```

7      format('de=',f7.4,'_␣(A)_␣experimental_␣distance')
!      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,MD; do j=1,MD
!      if (i.eq.j) then
!          H(i,j)=float(i)+iunit*0.0d0
!      else
!          H(i,j)=(0.0d0,0.0d0)
!      endif
!      enddo; enddo

      do iphi=-2,-2+N-1; do i=1,MD; do it=1,MD*N
      TW(i,iphi,it)=0.0d0
      enddo; enddo; enddo
      do j=1,MD; do i=1,MD; do iphi=-2,-2+N-1; do it=1,MD*N
      TAA(i,i,iphi,it)=(0.0d0,0.0d0)
      enddo; enddo; enddo; enddo

      !phi=iphi*pi/3   e.g. -2*pi/3,-pi/3,0,pi/3,2*pi/3,pi
      phimin=(-2.0d0/3.0d0)*pi
      phimax=pi
      stepphi=(phimax-phimin)/dble(6-1)

      do iphi=-2,3   ! PHI LOOP *****
      phi=phimin+stepphi*(iphi+2)

!      write(21,*) ''
!      write(21,2804) phi,iphi
!2804  format('***** Diagonalizing for phi=',f8.5,2x,'i.e.
!          for iphi=',i2)

      ospc1 = (1.0d0/3.0d0)*E2sC+(2.0d0/3.0d0)*E2pC
! on-site parameter combination 1
      ospc2 = (1.0d0/3.0d0)*E2sC-(1.0d0/3.0d0)*E2pC

```

```

! on-site parameter combination 2
!       write(*,*) ospc1, ospc2

!       H(1,1)=-13.597d0-0.270d0*cos(phi)+iunit*0.0d0
!       H(1,1)=ospc1-0.270d0*cos(phi)+iunit*0.0d0
!       H(1,2)=-2.937d0-(12.709d0+1.777d0)*cos(phi)
!       &       -iunit*(12.709d0-1.777d0)*sin(phi)
!       H(1,2)=ospc2-(12.709d0+1.777d0)*cos(phi)
!       &       -iunit*(12.709d0-1.777d0)*sin(phi)
!       H(1,3)=0.0d0+iunit*0.0d0
!       H(1,4)=-2.937d0-(0.135d0-0.679d0)*cos(phi)
!       &       -iunit*(0.135d0+0.679d0)*sin(phi)
!       H(1,4)=ospc2-(0.135d0-0.679d0)*cos(phi)
!       &       -iunit*(0.135d0+0.679d0)*sin(phi)
!       H(1,5)=-1.183d0*b-(2.962d0-0.332d0)*b*cos(phi)
!       &       -iunit*(2.962d0+0.332d0)*b*sin(phi)
!       H(2,1)=-2.937d0-(12.709d0+1.777d0)*cos(phi)+
!       &       iunit*(12.709d0-1.777d0)*sin(phi)
!       H(2,1)=ospc2-(12.709d0+1.777d0)*cos(phi)+
!       &       iunit*(12.709d0-1.777d0)*sin(phi)
!       H(2,2)=-13.597d0-0.270d0*cos(phi)+iunit*0.0d0
!       H(2,2)=ospc1-0.270d0*cos(phi)+iunit*0.0d0
!       H(2,3)=0.0d0+iunit*0.0d0
!       H(2,4)=-2.937d0+(0.679d0-0.135d0)*cos(phi)
!       &       +iunit*(0.679d0+0.135d0)*sin(phi)
!       H(2,4)=ospc2+(0.679d0-0.135d0)*cos(phi)
!       &       +iunit*(0.679d0+0.135d0)*sin(phi)
!       H(2,5)=-1.183d0*b+(0.332d0-2.962d0)*b*cos(phi)
!       &       +iunit*(0.332d0+2.962d0)*b*sin(phi)
!       H(3,1)=0.0d0+iunit*0.0d0
!       H(3,2)=0.0d0+iunit*0.0d0
!       H(3,3)=-10.660d0-4.914d0*cos(phi)+iunit*0.0d0
!       H(3,3)=-10.660d0+4.9174d0*cos(phi)+iunit*0.0d0
!       H(3,3)=E2pC-4.914d0*cos(phi)+iunit*0.0d0
!       H(3,4)=0.0d0+iunit*0.0d0
!       H(3,5)=0.0d0+iunit*0.0d0
!       H(4,1)=-2.937d0-(0.135d0-0.679d0)*cos(phi)
!       &       +iunit*(0.135d0+0.697d0)*sin(phi)
!       H(4,1)=ospc2-(0.135d0-0.679d0)*cos(phi)
!       &       +iunit*(0.135d0+0.697d0)*sin(phi)

```

```

!      H(4,2)=-2.937d0+(0.679d0-0.135d0)*cos(phi)
!      &      -iunit*(0.679d0+0.135d0)*sin(phi)
!      H(4,2)=ospc2+(0.679d0-0.135d0)*cos(phi)
!      &      -iunit*(0.679d0+0.135d0)*sin(phi)
!      H(4,3)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(4,4)=-13.597d0-3.554d0*cos(phi)+iunit*0.0d0
!      H(4,4)=ospc1-3.554d0*cos(phi)+iunit*0.0d0
!      H(4,5)=-12.505d0*b-2.236d0*b*cos(phi)+iunit*0.0d0
!      H(5,1)=-1.183d0*b-(2.962d0-0.332d0)*b*cos(phi)
!      &      +iunit*(2.962d0+0.332d0)*b*sin(phi)
!      H(5,2)=-1.183d0*b+(0.332d0-2.962d0)*b*cos(phi)
!      &      -iunit*(0.332d0+2.962d0)*b*sin(phi)
!      H(5,3)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(5,4)=-12.505d0*b-2.236d0*b*cos(phi)-iunit*0.0d0
!      H(5,5)=-13.600d0-3.268d0*c*cos(phi)+iunit*0.0d0

!      We use on-site energy 2pz 6.8 eV (see analytical
!      2pz-only solution)
!      H(1,1)=H(1,1)+2.6d0
!      H(2,2)=H(2,2)+2.6d0
!      H(3,3)=H(3,3)+3.9d0
!      H(4,4)=H(4,4)+2.6d0

      do i=1,MD; do j=1,MD
      if (i>j) then
      H(i,j)=conjg(H(j,i))
      endif
      enddo; enddo

!      write(21,*) ''
!      write(21,*) 'The Hamiltonian is:'
      do i=1,MD; do j=1,MD
      if (H(i,j).ne.conjg(H(j,i))) then
!      write(*,*) 'OPA'
      endif
!      write(21,2121) i,j,H(i,j)
2121 format(i2,2x,i2,2x,f7.3,2x,f7.3)
      enddo; enddo

```

```

do i=1,MD; do j=1,MD
AA(i,j)=H(i,j)
enddo; enddo

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

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

!   write(21,*)"eigenvalues"
do i=1,MD
it=i+MD*(iphi+2)
!   write(21,*) it
TW(i,iphi,it)=W(i)
!   write(21,1) i,W(i)
1   format(i2,2x,es12.3)
enddo

!   write(21,*)"eigenvectors"
do i=1,MD; do j=1,MD
!   write(21,5) j,i,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,*)"
!   write(21,*)"checking of eigenvalues and eigenvectors"

do k=1,MD; do j=1,MD
suma(j,k)=(0.0d0,0.0d0)
do i=1,MD
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

!   write(21,*)"

```

```

do i=1,MD; do j=1,MD
  it=i+MD*(iphi+2)
  TAA(j,i,iphi,it)=AA(j,i)
!   write(21,1912) j,i,iphi,it,TAA(j,i,iphi,it),
!   &               abs(TAA(j,i,iphi,it))*2.d0
!1912 format(4(i2,2x),2x,es12.3,2x,es12.3,4x,f6.3)
  enddo; enddo

enddo ! PHI LOOP *****

!   write(21,*)''
!   write(21,*)"All eigenvalues"
do iphi=-2,3; do i=1,MD
  it=i+MD*(iphi+2)
!   write(21,2805) i,iphi,it,TW(i,iphi,it)
2805 format(3(i2,2x),es12.3)
  enddo; enddo

!   write(21,*)''
!   write(21,*)'All eigenvectors'
do iphi=-2,3; do i=1,MD; do j=1,MD
  it=i+MD*(iphi+2)
!   write(21,1912) j,i,iphi,it,TAA(j,i,iphi,it),
!   &               abs(TAA(j,i,iphi,it))*2.d0
1912 format(4(i2,2x),2x,es12.3,2x,es12.3,4x,f6.3)
  enddo; enddo; enddo

!   write(21,*)''
!   write(21,*)'All eigenvalues'
!   ! N*MD=30
do iphi=-2,3; do i=1,MD
  it=i+MD*(iphi+2)
  OTW(it)=TW(i,iphi,it)
!   write(21,2807) it,OTW(it)
2807 format(i2,2x,es12.3)
  enddo; enddo

call quickisort(OTW,NTW,30)

!   write(21,*)''

```

```

!      write(21,*)'Sorted Eigenenergies, i.e. Energy spectrum'
!      do iphi=-2,3; do i=1,MD
!      do it=1,N*MD
!      it=i+MD*(iphi+2)
!      write(21,2808) it,NTW(it)
2808  format(i2,2x,es12.3)
!      enddo
!      enddo; enddo

      write(21,*)''
      write (21,*) "b░░░░░░░░E2pC░░░░░░░░E2sC"
      write (21,33) b,E2pC,E2sC
33  format (f8.2,2x,f8.2,2x,f8.2)
!      write(21,*)''
!      do it=1,MD*N
!      if (it.eq.nume/2) then
!      LUMO = NTW(it)
!      HOMO = NTW(it+1)
!      endif
!      enddo
      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(100,100) b,E2pC,E2sC,HOMO,LUMO,EG,sfHOMO,sfLUMO,sfEG
      write(200,200) b,E2pC,E2sC,sfHOMO
      write(300,300) b,E2pC,E2sC,sfEg
100  format(9(f8.4,4x))
200  format(4(f8.4,4x))
300  format(4(f8.4,4x))

      do oit=1,N*MD

```

```

        flagg(oit)=0
        enddo
        do it=1,MD*N; do j=1,MD
            NTAA(j,it)=(0.0d0,0.0d0)
        enddo; enddo

        do it=1,MD*N ! $$$$$$
        do iphi=-2,3; do i=1,MD !***
            oit=i+MD*(iphi+2)
!       write(21,*) flagg(oit)
!!      if (NTW(it).eq.TW(i,iphi,oit)) then !@
            if ((NTW(it).eq.TW(i,iphi,oit)).and.(flagg(oit).eq.0))
                then !@
!       if (flagg(oit).eq.0) then !%%
!       write(21,*) 'tralala'
            ath=0.0d0
            do j=1,MD
                NTAA(j,it)=TAA(j,i,iphi,oit)
                ath=ath+abs(NTAA(j,it))**2
            enddo
!       write(21,*) ath
!       endif !%%
!       flagg(oit)=1
!       goto 1821
            endif !@
        enddo; enddo !***
1821    continue
        enddo ! $$$$$$

!       write(21,*)''
!       write(21,*)'Eigenvectors corresponding to Sorted
!       Eigenenergies'
!       do it=1,MD*N; do j=1,MD
!       write(21,1913) j,it,NTAA(j,it),abs(NTAA(j,it))**2.d0
!1913    format(2(i2,2x),2x,es12.3,2x,es12.3,4x,f6.3)
!       enddo; enddo

        enddo ! ***** E2sC LOOP *****
!       enddo ! ***** E2pC LOOP *****
        enddo ! ***** b LOOP *****

```

```

close (unit=21)

end

include 'lapack-set.f'
include 'quickisort.f'

```

Αρχείο stefanos.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 stefanos.output

```

b          E2pC          E2sC
0.50       -5.50       -22.00
HOMO(eV)   LUMO(eV)   EG(eV)
-8.096     -8.096     0.000
HOMOe(eV)  LUMOe(eV)  EGe(eV)
-9.250     -4.450     4.800
sfHOMO=    -0.125     sfLUMO=    0.819     sfEG=    -1.000

```

```

b          E2pC          E2sC
0.50       -5.50       -21.80
HOMO(eV)   LUMO(eV)   EG(eV)
-8.023     -8.023     0.000
HOMOe(eV)  LUMOe(eV)  EGe(eV)
-9.250     -4.450     4.800
sfHOMO=    -0.133     sfLUMO=    0.803     sfEG=    -1.000

```

```

b          E2pC          E2sC
0.50       -5.50       -21.60
HOMO(eV)   LUMO(eV)   EG(eV)
-7.957     -7.957     0.000
HOMOe(eV)  LUMOe(eV)  EGe(eV)
-9.250     -4.450     4.800
sfHOMO=    -0.140     sfLUMO=    0.788     sfEG=    -1.000

```

...

```

b          E2pC          E2sC
0.50       -5.50       -2.00
HOMO(eV)   LUMO(eV)   EG(eV)
-7.957     -3.043     4.914
HOMOe(eV)  LUMOe(eV)  EGe(eV)
-9.250     -4.450     4.800
sfHOMO=    -0.140     sfLUMO=    -0.316     sfEG=    0.024

```

```

b          E2pC          E2sC
0.75       -5.50       -22.00
HOMO(eV)   LUMO(eV)   EG(eV)
-7.957     -7.957     0.000

```

HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	0.788	sfEG= -1.000

b	E2pC	E2sC		
0.75	-5.50	-21.80		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-7.957	0.000		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	0.788	sfEG= -1.000

...

b	E2pC	E2sC		
0.75	-5.50	-2.00		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-3.043	4.914		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	-0.316	sfEG= 0.024

b	E2pC	E2sC		
1.00	-5.50	-22.00		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-7.290	0.667		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	0.638	sfEG= -0.861

b	E2pC	E2sC		
1.00	-5.50	-21.80		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-7.168	0.789		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	0.611	sfEG= -0.836

...

b	E2pC	E2sC		
1.00	-5.50	-2.00		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-3.043	4.914		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	-0.316	sfEG= 0.024

b	E2pC	E2sC		
1.25	-5.50	-22.00		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-6.261	1.696		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	0.407	sfEG= -0.647

b	E2pC	E2sC		
1.25	-5.50	-21.80		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-6.133	1.824		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	0.378	sfEG= -0.620

...

b	E2pC	E2sC		
1.25	-5.50	-2.00		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-3.043	4.914		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	-0.316	sfEG= 0.024

b	E2pC	E2sC	
1.50	-5.50	-22.00	
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)	
-7.957	-5.486	2.471	
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)	
-9.250	-4.450	4.800	

sfHOMO= -0.140 sfLUMO= 0.233 sfEG= -0.485

b	E2pC	E2sC	
1.50	-5.50	-21.80	
HOMO(eV)	LUMO(eV)	EG(eV)	
-7.957	-5.357	2.600	
HOMOe(eV)	LUMOe(eV)	EGe(eV)	
-9.250	-4.450	4.800	
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	0.204 sfEG= -0.458

...

b	E2pC	E2sC	
1.50	-5.50	-2.00	
HOMO(eV)	LUMO(eV)	EG(eV)	
-7.957	-3.043	4.914	
HOMOe(eV)	LUMOe(eV)	EGe(eV)	
-9.250	-4.450	4.800	
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	-0.316 sfEG= 0.024

b	E2pC	E2sC	
1.75	-5.50	-22.00	
HOMO(eV)	LUMO(eV)	EG(eV)	
-7.957	-4.918	3.039	
HOMOe(eV)	LUMOe(eV)	EGe(eV)	
-9.250	-4.450	4.800	
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	0.105 sfEG= -0.367

b	E2pC	E2sC	
1.75	-5.50	-21.80	
HOMO(eV)	LUMO(eV)	EG(eV)	
-7.957	-4.788	3.169	
HOMOe(eV)	LUMOe(eV)	EGe(eV)	
-9.250	-4.450	4.800	
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	0.076 sfEG= -0.340

...

b	E2pC	E2sC
1.75	-5.50	-2.00

HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-3.043	4.914		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	-0.316	sfEG= 0.024

b	E2pC	E2sC		
2.00	-5.50	-22.00		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-4.503	3.454		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	0.012	sfEG= -0.280

b	E2pC	E2sC		
2.00	-5.50	-21.80		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-4.372	3.585		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	-0.017	sfEG= -0.253

...

b	E2pC	E2sC		
2.00	-5.50	-2.00		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	EG (eV)		
-7.957	-3.043	4.914		
HOMOe (eV)	LUMOe (eV)	EGe (eV)		
-9.250	-4.450	4.800		
sfHOMO=	-0.140	sfLUMO=	-0.316	sfEG= 0.024

Βιβλιογραφία

- [1] (a) W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Dover, New York (1989); (b) W.A. Harrison, *Elementary Electronic Structure*, World Scientific, River Edge, NJ (1999).
- [2] 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.
- [3] R.M. Eisberg, *Θεμελιώδης Σύγχρονη Φυσική*, Έκδόσεις Πνευματικού, 4η έκδοση, σελ. 305, Αθήνα (1995).
- [4] 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 (2007).
- [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] H. Gray, *Electrons and Chemical Bonding*, W.A.Benjamin, New York, Amsterdam (1965).
- [7] E. Hückel,
 - (a) Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen, *Zeitschrift für Physik*, **70** (1931) 204;
 - (b) Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten, *ibid.* **72** (1931) 310;
 - (c) Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III, *ibid.* **76** (1932) 628;
 - (d) Die freien Radikale der organischen Chemie. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. IV, *ibid.* **83** (1933) 632.

- [8] R.B. Woodward and R. Hoffmann, Stereochemistry of Electrocyclic Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 395.
- [9] (a) J.O. Howell, J.M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R.M. Wightman, and J.K. Kochi, Electron transfer from aromatic hydrocarbons and their π -complexes with metals. Comparison of the standard oxidation potentials and vertical ionization potentials, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3968.
 (b) B. Kovac, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide, and H. Hopf, Photoelectron spectra of the cyclophanes, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4314.
 (c) W. Kaim, H. Tesmann, and H. Bock, $\text{Me}_3\text{C}-$, $\text{Me}_3\text{Si}-$, $\text{Me}_3\text{Ge}-$, $\text{Me}_3\text{Sn}-$ und $\text{Me}_3\text{Pb}-$ substituierte benzol- und naphthalin-derivate und ihre radikal-anionen, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3221.
 (d) T. Kobayashi, A simple general tendency in photoelectron angular distributions of some monosubstituted benzenes, *Phys. Lett.* **69** (1978) 105.
 (e) L. Klasinc, I. Novak, M. Scholz, and G. Kluge, Photoelectron spectra of substituted pyridines and benzenes and their interpretation by the CNDO/SWW method, *Croat. Chem. Acta.* **51** (1978) 43.
 (f) W. Schmidt, Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. V. Correlations with ultraviolet absorption spectra in the catacondensed series, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 828.
 (g) E. Clar and W. Schmidt, Correlations between photoelectron and phosphorescence spectra of polycyclic hydrocarbons, *Tetrahedron.* **32** (1976) 2563.
 (h) P.K. Bischof, M.J.S. Dewar, D.W. Goodman, and T.B. Jones, Photoelectron spectra of molecules. VI. Hyperconjugation versus $p_\pi-d_\pi$ bonding in group IVb compounds, *J. Organomet. Chem.* **82** (1974) 89.
 (i) M. Klessinger, Ionization potentials of substituted benzenes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 525.
 (j) H. Bock, G. Wagner, and J. Kroner, Photoelectron Spectra and Molecular Properties, XIV. The Delocalization of the Sulfur-Electron Pair in CH_3S -Substituted Aromatics, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3850.
 (k) J.A. Sell and A. Kupperman, Angular distributions in the photoelectron spectra of benzene and its monohalogenated derivatives, *Chem. Phys.* **33** (1978) 367.
 (l) H. Bock, W. Kaim, and H.E. Rohwer, Radical ions XI. One-electron oxidation of alkylsilyl benzenes in the gas phase and in solution, *J. Organomet. Chem.* **135** (1977) 14.
 (m) T. Kobayashi and S. Nagakura, Angular distribution for the photoelectron spectra of benzene and hexafluorobenzene, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7** (1975) 187.
 (n) W. Schafer and A. Schweig, Zur Konjugation in aromatischen Aminen und Phosphanen, *Angew. Chem.* **84** (1972) 898.
 (o) T.A. Carlson and C.P. Anderson, Angular distribution of the photoelectron

- spectrum for benzene, Chem. Phys. Lett. **10** (1971) 561.
- (p) C.N.R. Rao, Ultra-violet and Visible Spectroscopy: Chemical Applications, Butterworth, London (1975).
- (q) H.H. Perkampus, UV-VIS Atlas of Organic Compounds, VCH, Weinheim (1992).
- [10] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Empirical LCAO parameters for molecular orbitals in planar organic molecules, Mol. Phys. **107**, 1755 (2009).
- [11] M. Mantela, A. Morphis, M. Tassi, and C. Simserides, Lowest ionisation and excitation energies of biologically important heterocyclic planar molecules, Molecular Physics **114**, 709 (2016).
- [12] National Institute of Standards and Technology, Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [13] Μ. Μαντέλα, Μελέτη της ηλεκτρονικής δομής τροποποιημένων ή μη βάσεων DNA και παρομοίων μορίων με τη μέθοδο του γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής, Αθήνα (2015).