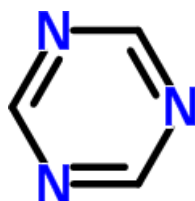




ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Ηλεκτρονική δομή της 1,3,5-τριαζίνης
με γραμμικό συνδυασμό
ατομικών και υβριδικών τροχιακών



Μαρία Μπαζίνη
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2017



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

**Electronic structure of 1,3,5-triazine
with linear combination of atomic and hybrid orbitals**

Maria Bazini
Diploma Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides

ATHENS 2017

Περίληψη

Μελετάμε την ηλεκτρονική δομή της 1,3,5-τριαζίνης ή s-τριαζίνης ($C_3H_3N_3$) με γραμμικό συνδυασμό ατομικών και υβριδικών τροχιακών. Δηλαδή, η μοριακή κυματοσυνάρτηση εκφράζεται ως γραμμικός συνδυασμός των ατομικών και υβριδικών τροχιακών των στοιχείων που συνιστούν το μόριο. Λαμβάνουμε υπό όψιν τα $2p_z$ ατομικά τροχιακά των ατόμων άνθρακα και αζώτου, τα $1s$ ατομικά τροχιακά των ατόμων υδρογόνου και τα sp^2 υβριδικά τροχιακά, τα οποία προκύπτουν από την ανάμιξη των $2p_x$, $2p_y$ και $2s$ ατομικών τροχιακών των ατόμων άνθρακα και αζώτου. Δηλαδή, μας απασχολεί μόνο ο φλοιός σθένους των ατόμων. Επιλύοντας την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger, καταλήγουμε σε ένα σύστημα εξισώσεων, από το οποίο βρίσκουμε τις ιδιοενέργειες και τα ιδιοανύσματα του μελετούμενου μορίου. Έτσι, βρίσκουμε το χαρακτήρα κάθε ενεργειακής στάθμης του μορίου. Δηλαδή, εξετάζουμε το κατά πόσο η κυματοσυνάρτηση, η οποία αντιστοιχεί στην κάθε ενεργειακή στάθμη οφείλεται σε κάθε είδος ατομικού ή υβριδικού τροχιακού. Υπάρχουν ενεργειακές στάθμες οι οποίες οφείλονται αποκλειστικά στα $2p_z$ ατομικά τροχιακά των ατόμων άνθρακα και αζώτου. Αντίθετα, οι άλλες οφείλονται λιγότερο ή περισσότερο είτε στα υβριδικά τροχιακά του δακτυλίου είτε σε αυτά που αντιπροσωπεύουν το δεσμό άνθρακα - υδρογόνου είτε στα υβριδικά τροχιακά του αζώτου που αντιστοιχούν στο ασύζευκτο ζεύγος των ηλεκτρονίων σθένους του. Επίσης, βρίσκουμε το HOMO, το LUMO και το μεταξύ τους ενεργειακό χάσμα E_g και προσπαθούμε να ελαχιστοποιήσουμε την απόκλιση των θεωρητικών αποτελεσμάτων από τα αντίστοιχα πειραματικά, μεταβάλλοντας τις παραμετρούς ισχυρής δεσμεύσεως, οι οποίες εμπλέκονται στους υπολογισμούς. Η γεωμετρία προέρχεται από το NIST [1]. Χρησιμοποιούμε πρόγραμμα σε γλώσσα προγραμματισμού fortran.

Abstract

We study the electronic structure of 1,3,5-triazine or s-triazine ($C_3H_3N_3$) with linear combination of atomic and hybrid orbitals. Specifically, the molecular wave function is expressed as a linear combination of the atomic and hybrid orbitals of the elements that constitute the molecule. We take into account the $2p_z$ atomic orbitals of the atoms of carbon and nitrogen, the $1s$ atomic orbitals of the atoms of hydrogen and the sp^2 hybrid orbitals made by the mixing the $2p_x$, $2p_y$ and $2s$ atomic orbitals of carbon and nitrogen. This means that we take into account only the valence shell. By solving the Schrödinger equation, we arrive at a system of equations, by which we calculate the eigenenergies and the eigenvectors of the molecule. In that way, we determine the character of every energy level of the molecule. In other words, we calculate the degree to which every wave function corresponding to a certain energy level is a result of any of the types of atomic or hybrid orbitals taken into account. Some energy levels are made up exclusively from the $2p_z$ atomic orbitals of the atoms of carbon and nitrogen. Other energy levels correspond more or less to either the hybrid orbitals of the main ring, the orbitals that represent the bond between carbon and hydrogen or the hybrid orbitals that represent the nitrogen's lone pair of valence electrons. Moreover, we calculate the HOMO, the LUMO and the energy gap between them, E_g and we try to minimize the deviation between the theoretical results and the corresponding experimental results, by changing the tight binding parameters which are involved in the calculations. The geometry of the molecule originates from NIST [1]. We use a program written in fortran language.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επιβλέποντα καθηγητή, Κωνσταντίνο Σιμσερίδη, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της Διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, ειδικά τη μητέρα μου, για τη στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	iii
0.1 Γλωσσάριο	iii
0.2 Συμβολοθήκη	iv
1 Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών	1
1.1 Γενικά για την LCAO	1
1.2 Η LCAO στο μοριακό ιόν του υδρογόνου	4
1.3 Ετεροπολικός Δεσμός: NaCl	9
1.4 1,3,5-τριαζίνη: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα και του αζώτου	13
1.5 Ανάλυση των sp^2 υβριδικών τροχιακών στην 1,3,5-τριαζίνη σε $2s$, $2p_x$ και $2p_y$ ατομικά τροχιακά	15
1.6 Τύποι ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ατομικών τροχιακών.	21
1.7 Γραμμικός συνδυασμός τροχιακών στην 1,3,5-τριαζίνη με sp^2 υβριδικά τροχιακά αζώτων και ανθράκων, $2p_z$ ατομικά τροχιακά αζώτων και ανθράκων και $1s$ ατομικά τροχιακά υδρογόνων	24
2 Η μέθοδος LCAO με p_z ατομικά τροχιακά σε επίπεδα οργανικά μόρια	70
2.1 Μέθοδος Hückel: Συζευγμένα Συστήματα	70
2.2 LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά	72
2.3 Βενζόλιο (Benzene, C_6H_6)	75
2.4 1,3,5-τριαζίνη (1,3,5-triazine, $C_3H_3N_3$)	79
3 Ηλεκτρονική δομή της 1,3,5-τριαζίνης με εφαρμογή της μεθόδου LCAO με συνδυασμό sp^2 υβριδικών τροχιακών ανθράκων	

και αζώτων, $2p_z$ ατομικών τροχιακών ανθράκων και αζώτων και $1s$ ατομικών τροχιακών υδρογόνων	83
3.1 Μεταβάλλοντας μία μόνο παράμετρο	84
3.2 Μεταβάλλοντας δύο παραμέτρους μαζί	104
4 Μεταβάλλοντας όλες τις παραμέτρους	127
4.1 Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους για $b = 0.75$	127
4.2 Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους για $b = 0.5$	141
A' Εξίσωση Schrödinger και στοιχεία πίνακα σε αναπαράσταση θέσεως	146
B' Προγράμματα	148
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	161

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	Ανηγγμένη σταθερά του Planck	Reduced Planck constant
m	μάζα ηλεκτρονίου	electron mass
E_{2pC}	Επιτόπια Ενέργεια του 2p Τροχιακού του Άνθρακα	On-site energy of Carbon's 2p orbital
E_{2sC}	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 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

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

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

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

και τα στοιχεία πίνακα της επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων είναι

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

όπως φαίνεται και στο παράρτημα Α'.

Στη διπλωματική αυτή εργασία, αφού συζητήσουμε μερικές χαρακτηριστικές περιπτώσεις εφαρμογής της LCAO, θα την εφαρμόσουμε στην περίπτωση του μορίου της 1,3,5-τριαζίνης. Στην εφαρμογή της μεθόδου LCAO, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν μόνο τα p_z ατομικά τροχιακά, τα οποία είναι κάθετα στο επίπεδο του οργανικού μορίου. Στην περίπτωση αυτή, 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

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

Συνεπώς, 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 (το οποίο 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 την 1,3,5-τριαζίνη (δείτε § 1.4, 1.5, 1.7, 2.2). Η εφαρμογή της LCAO στο μόριο του βενζολίου και της 1,3,5-τριαζίνης πραγματοποιείται για εξοικείωση με ένα σχετικά πολυπλοκότερο σύστημα, του οποίου η δομή ομοιάζει με αυτή των αζωτούχων βάσεων του γενετικού υλικού, εξαιτίας της ύπαρξης αρωματικών επίπεδων κυκλικών δακτυλίων. Κατόπιν, θα μελετήσουμε τέτοια επίπεδα οργανικά μόρια αποτελούμενα από άτομα C, N, O, H.

1.2 Η LCAO στο μοριακό ιόν του υδρογόνου

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

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

κι ακόμα

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

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

Ακόμα

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

λόγω ορθοκανονικότητας. Εν τέλει βγάζουμε την εξίσωση

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

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

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

Επίσης ισχύει

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

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

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

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

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

Λύνοντας ως προς E παίρνουμε δύο ιδιοτιμές της ενέργειας

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

και

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

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

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

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

Άρα

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

Δηλαδή συνολικά

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

όπου θ αυθαίρετη φάση.

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

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

Δηλαδή συνολικά

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

όπου φ αυθαίρετη φάση.

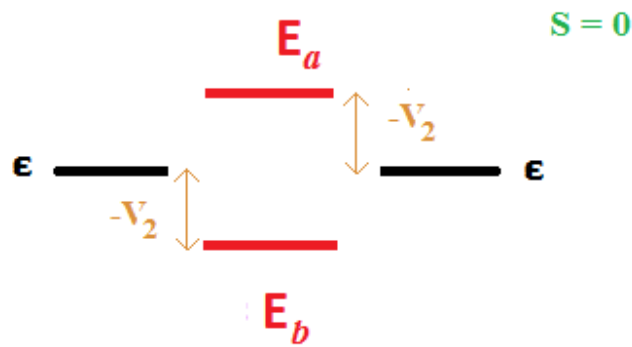
Σημειωτέον ότι αφού συμφώνως με τα παραπάνω, η ‘δεσμική’ E_b αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση και η ‘αντιδεσμική’ E_a αντιστοιχεί στην 1η διεγερμένη κατάσταση θα πρέπει $E_a > E_b$. Δεδομένου ότι $1 > S > 0$, και λόγω των Εξ. (1.35-1.36) θα πρέπει $V_2 < \epsilon S$. Εξάλλου, η επικάλυψη S είναι αρκετά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

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

και

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

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



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

1.3 Ετεροπολικός Δεσμός: NaCl

Η μέθοδος του γραμμικού 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

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

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

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

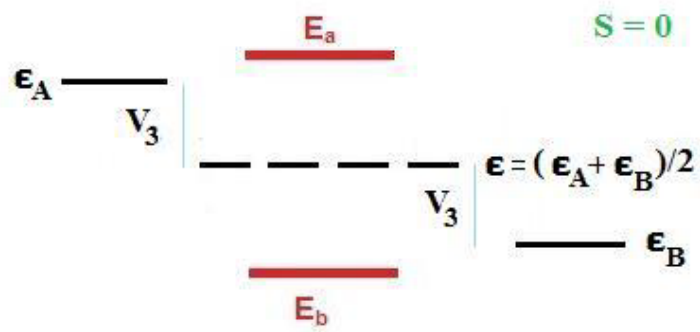
Εάν για απλότητα θεωρήσουμε $S = 0$, έχουμε:

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

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 1,3,5-τριαζίνη: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα και του άζωτου

Στην ενότητα αυτή, θα συζητήσουμε 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 ισοδύναμα 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.

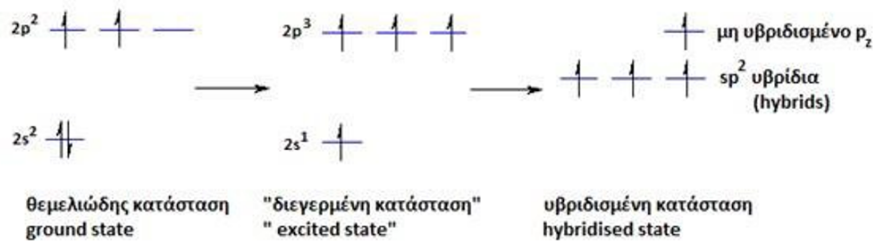
Ο υβριδισμός sp^2 συμβαίνει όταν το άτομο προσδένεται σε τρία άτομα ή ομάδες ατόμων και έχει κατά $1/3$ χαρακτήρα s και κατά $2/3$ χαρακτήρα p . Τα τρία sp^2 υβρίδια δείχνουν προς τις κορυφές ισοπλεύρου τριγώνου, το κέντρο του οποίου καταλαμβάνει το άτομο με τον sp^2 υβριδισμό και τις κορυφές τα άτομα ή οι ομάδες των ατόμων με τις οποίες αυτό συνδέεται. Οπότε, τα τρία sp^2 υβρίδια σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° . Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει σε μόρια όπως το αιθένιο, το βενζόλιο και την 1,3,5-τριαζίνη, την οποία θα μελετήσουμε αναλυτικά παρακάτω.

Στο βενζόλιο (C_6H_6), οι άνθρακες έχουν sp^2 υβριδισμό (υβριδίζονται το $2s$ και π.χ. τα $2p_x$, $2p_y$ ατομικά τροχιακά), οπότε προκύπτει η κυκλική δομή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3. Κάθε άνθρακας χρησιμοποιεί δύο sp^2 τροχιακά για να δεθεί με τους δύο γειτονικούς του άνθρακες, σχηματίζοντας δύο sp^2 sp^2 σ δεσμούς. Επίσης, 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 pp δεσμό μέσω των $2p_z$ ατομικών τροχιακών τους. Συνεπώς, ο δεσμός μεταξύ των ανθράκων είναι τύπου σ αλλά και τύπου π . Τα τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά του άνθρακα σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° .

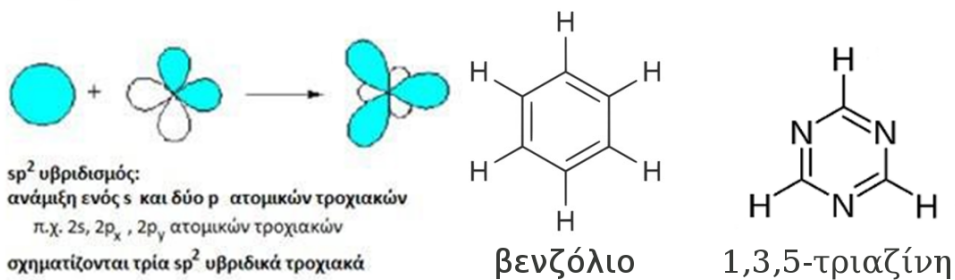
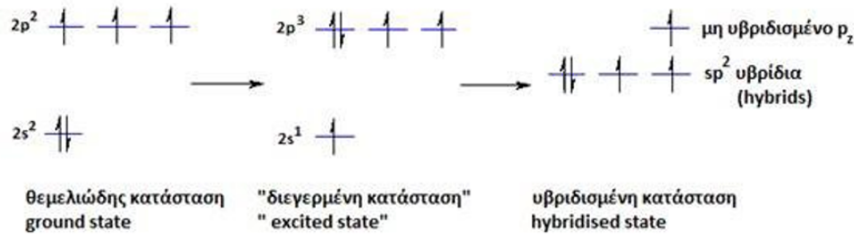
Στην 1,3,5-τριαζίνη ($C_3H_3N_3$), οι άνθρακες και τα άζωτα εναλλάσσονται στον δακτύλιο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3. Όπως και στο βενζόλιο, οι άνθρακες έχουν sp^2 υβριδισμό. Κάθε άνθρακας χρησιμοποιεί δύο sp^2 τροχιακά για να δεθεί με τα δύο γειτονικά του άζωτα με sp^2 sp^2 σ δεσμούς, ενώ χρησιμοποιεί το τρίτο sp^2 τροχιακό του για να δεθεί με το γειτονικό του άτομο υδρογόνου με sp^2 s σ δεσμό. Ομοίως, τα άζωτα εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό, στον οποίο υβριδίζονται το $2s$ και π.χ. τα $2p_x$, $2p_y$ ατομικά τροχιακά. Έτσι, σχηματίζουν τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά. Κάθε άζωτο χρησιμοποιεί τα δύο sp^2 τροχιακά για να συνδεθεί με τα γειτονικά του άτομα

άνθρακα. Όμως, σε αντίθεση με τον άνθρακα, το τρίτο sp^2 τροχιακό κάθε αζώτου δε χρησιμοποιείται σε δεσμούς μέσα στο μόριο, διότι είναι κατειλημμένο από το ζεύγος ασύζευκτων ηλεκτρονίων του (Σχήμα 1.3). Συνεπώς, σχηματίζει δύο sp^2 sp^2 σ δεσμούς με τους δύο γειτονικούς του άνθρακες, ενώ δε συνδέεται με άλλα άτομα, διότι το ζεύγος ασύζευκτων ηλεκτρονίων του καταλαμβάνει το τρίτο sp^2 υβριδικό τροχιακό του [4]. Τα τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά του αζώτου σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° . Επιπλέον, οι άνθρακες και τα άζωτα συνδέονται με ppp δεσμό μέσω των $2p_z$ ατομικών τροχιακών τους. Έτσι, ο δεσμός μεταξύ των ανθράκων και των αζώτων είναι τύπου σ , αλλά και τύπου π .

Υβριδισμός στον Άνθρακα



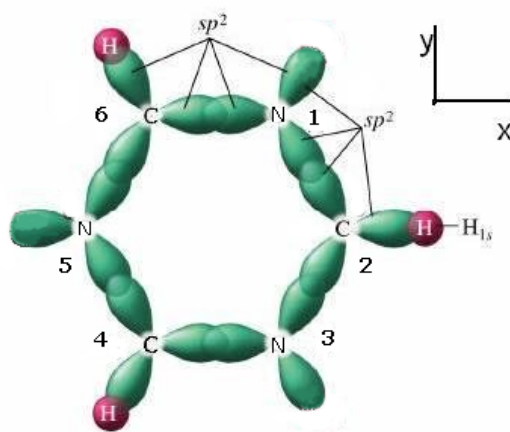
Υβριδισμός στο Άζωτο



Σχήμα 1.3: Σχηματικά, ο sp^2 υβριδισμός στο βενζόλιο και στην 1,3,5-τριαζίνη.

1.5 Ανάλυση των sp^2 υβριδικών τροχιακών στην 1,3,5-τριαζίνη σε $2s$, $2p_x$ και $2p_y$ ατομικά τροχιακά

Στην 1,3,5-τριαζίνη, θα αναλύσουμε τα sp^2 υβριδικά τροχιακά γύρω από κάθε άτομο άνθρακα και αζώτου στα $2s$, $2p_x$ και $2p_y$ αντίστοιχα ατομικά τροχιακά. Στο Σχήμα 1.4 φαίνονται τα sp^2 γύρω από κάθε άτομο άνθρακα και αζώτου, αλλά και τα $1s$ ατομικά τροχιακά των ατόμων υδρογόνου. Στο μόριο της 1,3,5-τριαζίνης, τα άτομα αζώτου βρίσκονται στις θέσεις 1,3 και 5, ενώ εναλλάσσονται με άτομα άνθρακα στις θέσεις 2,4 και 6. Στην ανάλυση που ακολουθεί, επιλέγουμε την ίδια αρίθμηση, τοποθετώντας άτομα αζώτου στις θέσεις 1,3,5 και άτομα άνθρακα στις θέσεις 2,4,6, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.



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

Εξετάζοντας το μόριο της τριαζίνης π.χ. από πάνω, για κάθε άτομο άνθρακα και αζώτου, ονομάζουμε δ το sp^2 τροχιακό που το συνδέει με το γειτονικό του άτομο δεξιά, α το sp^2 τροχιακό που το συνδέει με το γειτονικό του άτομο αριστερά και ϵ το sp^2 τροχιακό που το συνδέει με το άτομο που βρίσκεται προς τα έξω. Χρησιμοποιούμε τους δείκτες N και C για τα τροχιακά των ατόμων αζώτου και άνθρακα αντίστοιχα. 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 των ατόμων άνθρακα και αζώτου γράφουμε s , p_x , p_y , με

τους αντίστοιχους δείκτες.

Για το άτομο αζώτου στην πρώτη θέση: Το δ_N αναλύεται συναρτήσει των s_N , p_{xN} και p_{yN} ως

$$\delta_N = c_1 s_N + c_2 p_{xN} + c_3 p_{yN} \quad (1.74)$$

Με κανονικοποίηση παίρνουμε

$$\int |\delta_N|^2 d^3r = 1 \Rightarrow \int (c_1^* s_N^* + c_2^* p_{xN}^* + c_3^* p_{yN}^*)(c_1 s_N + c_2 p_{xN} + c_3 p_{yN}) d^3r = 1. \quad (1.75)$$

Κάνοντας τις πράξεις καταλήγουμε στην εξίσωση

$$\begin{aligned} & \int |c_1|^2 |s_N|^2 d^3r + \int |c_2|^2 |p_{xN}|^2 d^3r + \int |c_3|^2 |p_{yN}|^2 d^3r + \int c_1^* c_2 s_N^* p_{xN} d^3r \\ & + \int c_2^* c_1 p_{xN}^* s_N d^3r + \int c_1^* c_3 s_N^* p_{yN} d^3r + \int c_3^* c_1 p_{yN}^* s_N d^3r \\ & + \int c_2^* c_3 p_{xN}^* p_{yN} d^3r + \int c_3^* c_2 p_{yN}^* p_{xN} d^3r = 1, \end{aligned} \quad (1.76)$$

η οποία λόγω ορθοκανονικότητας γίνεται

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1. \quad (1.77)$$

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

$$|c_2|^2 + |c_3|^2 = 2|c_1|^2. \quad (1.78)$$

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

$$\begin{aligned} 3|c_1|^2 &= 1 \\ |c_2|^2 + |c_3|^2 &= \frac{2}{3}. \end{aligned} \quad (1.79)$$

Επιπλέον, από τη γεωμετρία έχουμε

$$\frac{|c_3|^2}{|c_2|^2} = \frac{\cos^2(30^\circ)}{\cos^2(60^\circ)} = \frac{(\frac{\sqrt{3}}{2})^2}{(\frac{1}{2})^2} = 3 \Rightarrow |c_3|^2 = 3|c_2|^2. \quad (1.80)$$

Λύνοντας το σύστημα των Εξ. (1.79)-(1.80), θεωρώντας π.χ. πραγματικές λύσεις για τις τιμές των c_1, c_2, c_3 , βρίσκουμε

$$c_1 = \pm \sqrt{\frac{1}{3}}, c_2 = \pm \sqrt{\frac{1}{6}}, c_3 = \pm \sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.81)$$

Επιλέγουμε το + για το c_1 , το + για το c_2 και το - για το c_3 αφού θέλουμε να ικανοποιείται το Σχήμα 1.4. Άρα,

$$\delta_N = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_N + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xN} - \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yN}). \quad (1.82)$$

Το α_N αναλύεται συναρτήσει των s_N , και p_{xN} ως

$$\alpha_N = c_1 s_N + c_2 p_{xN}. \quad (1.83)$$

αφού κείται πάνω στον άξονα x . Με κανονικοποίηση παίρνουμε

$$\int |\alpha_N|^2 d^3r = 1 \Rightarrow \int (c_1^* s_N^* + c_2^* p_{xN}^*)(c_1 s_N + c_2 p_{xN}) d^3r = 1. \quad (1.84)$$

Λαμβάνοντας πάλι υπ' όψιν την ορθοκανονικότητα των ατομικών τροχιακών,

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1. \quad (1.85)$$

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

$$|c_2|^2 = 2|c_1|^2. \quad (1.86)$$

Λύνοντας το σύστημα των Εξ. (1.85)-(1.86), θεωρώντας π.χ. πραγματικές λύσεις για τις τιμές των c_1, c_2 , βρίσκουμε

$$c_1 = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}, c_2 = \pm\sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (1.87)$$

Συνεπώς, έχουμε $c_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}$ και σύμφωνα με το σχήμα, διαλέγουμε το c_2 έτσι ώστε $c_2 = -\sqrt{\frac{2}{3}}$. Τελικά, βρίσκουμε

$$\alpha_N = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_N - \sqrt{\frac{2}{3}}p_{xN}). \quad (1.88)$$

Το ε_N αναλύεται συναρτήσει των s, p_{xN} και p_{yN} ως

$$\varepsilon_N = c_1 s_N + c_2 p_{xN} + c_3 p_{yN}. \quad (1.89)$$

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

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1. \quad (1.90)$$

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

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

Λύνοντας το σύστημα των Εξ. (1.90)-(1.91), βρίσκουμε

$$\begin{aligned} 3|c_1|^2 &= 1, \\ |c_2|^2 + |c_3|^2 &= \frac{2}{3}. \end{aligned} \quad (1.92)$$

Επιπλέον, από τη γεωμετρία έχουμε

$$\frac{|c_3|^2}{|c_2|^2} = \frac{\cos^2(30^\circ)}{\cos^2(60^\circ)} = \frac{(\frac{\sqrt{3}}{2})^2}{(\frac{1}{2})^2} = 3 \Rightarrow |c_3|^2 = 3|c_2|^2. \quad (1.93)$$

Λύνοντας το σύστημα των Εξ. (1.92)-(1.93), θεωρώντας π.χ. πραγματικές λύσεις για τις τιμές των c_1, c_2, c_3 , βρίσκουμε

$$c_1 = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}, c_2 = \pm\sqrt{\frac{1}{6}}, c_3 = \pm\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.94)$$

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,

$$\varepsilon_N = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_N + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xN} + \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yN}). \quad (1.95)$$

Για το άτομο άνθρακα στη δεύτερη θέση: 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 ε_C θα είναι συναρτήσει του s_C και του p_{xC} , άρα της μορφής

$$\varepsilon_C = c_1 s_C + c_2 p_{xC} \quad (1.96)$$

και λαμβάνοντας και πάλι υπό όψιν την κανονικοποίηση, το σχετικό βάρος των s και p ατομικών τροχιακών και το σχήμα, καταλήγουμε στην έκφραση

$$\varepsilon_C = \sqrt{\frac{1}{3}}(s_C + \sqrt{2}p_{xC}) \quad (1.97)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = +\sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (1.98)$$

Το δ_C θα είναι συναρτήσει των s_C, p_{xC}, p_{yC} , δηλαδή της μορφής

$$\delta_C = c_1 s_C + c_2 p_{xC} + c_3 p_{yC}. \quad (1.99)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, καταλήγουμε στην έκφραση

$$\delta_C = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_C - \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xC} - \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yC}) \quad (1.100)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = -\sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_3 = -\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.101)$$

Το α_C θα είναι συναρτήσει των s_C, p_{xC}, p_{yC} , δηλαδή της μορφής

$$\alpha_C = c_1 s_C + c_2 p_{xC} + c_3 p_{yC}. \quad (1.102)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, καταλήγουμε στην έκφραση

$$\alpha_C = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_C - \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xC} + \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yC}) \quad (1.103)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = -\sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_3 = +\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.104)$$

Για το άτομο αζώτου στην τρίτη θέση: Με όμοιο τρόπο, το δ_N θα είναι συναρτήσει του s_N και του p_{xN} , άρα της μορφής

$$\delta_N = c_1 s_N + c_2 p_{xN} \quad (1.105)$$

και καταλήγουμε στην έκφραση

$$\delta_N = \sqrt{\frac{1}{3}}(s_N - \sqrt{2}p_{xN}) \quad (1.106)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = -\sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (1.107)$$

Το α_N θα είναι συναρτήσει των s_N, p_{xN}, p_{yN} , δηλαδή της μορφής

$$\alpha_N = c_1 s_N + c_2 p_{xN} + c_3 p_{yN}. \quad (1.108)$$

Τελικά

$$\alpha_N = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s_N + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN} \right) \quad (1.109)$$

όπου

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = +\sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_3 = +\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.110)$$

Το ε_N θα είναι συναρτήσει των s_N, p_{xN}, p_{yN} , δηλαδή της μορφής

$$\varepsilon_N = c_1 s_N + c_2 p_{xN} + c_3 p_{yN}. \quad (1.111)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, καταλήγουμε στην έκφραση

$$\varepsilon_N = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s_N + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN} \right) \quad (1.112)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = +\sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_3 = -\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.113)$$

Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία και για τα υπόλοιπα άτομα, μέχρι να φτάσουμε στο άτομο άνθρακα στην έκτη θέση, το οποίο συνδέεται με το άτομο αζώτου στην πρώτη θέση, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.4.

Για το άτομο άνθρακα στην έκτη θέση: Το δ_C θα είναι συναρτήσει των s_C, p_{xC} δηλαδή της μορφής

$$\delta_C = c_1 s_C + c_2 p_{xC}. \quad (1.114)$$

Ομοίως με τα προηγούμενα, καταλήγουμε στην έκφραση

$$\delta_C = \sqrt{\frac{1}{3}} (s + \sqrt{2} p_x) \quad (1.115)$$

δηλαδή

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = +\sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (1.116)$$

Το α_C , θα είναι συναρτήσει των s_C, p_{xC}, p_{yC} δηλαδή της μορφής

$$\alpha_C = c_1 s_C + c_2 p_{xC} + c_3 p_{yC}. \quad (1.117)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, καταλήγουμε στην έκφραση

$$\alpha_C = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_C - \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xC} - \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yC}) \quad (1.118)$$

όπου

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = -\sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_3 = -\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.119)$$

Το ε_C , θα είναι συναρτήσει των s_C , p_{xC} , p_{yC} δηλαδή της μορφής

$$\varepsilon_C = c_1 s_C + c_2 p_{xC} + c_3 p_{yC}. \quad (1.120)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, καταλήγουμε στην έκφραση

$$\varepsilon_C = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_C - \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xC} + \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yC}) \quad (1.121)$$

όπου

$$c_1 = +\sqrt{\frac{1}{3}}, \quad c_2 = -\sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_3 = +\sqrt{\frac{1}{2}}. \quad (1.122)$$

1.6 Τύποι ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ατομικών τροχιακών.

Ας εξετάσουμε λίγο τους τύπους των ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ατομικών τροχιακών που απεικονίζονται στο Σχήμα 1.5. Για το χαρακτηρισμό ενός δεσμού ως σ ή π , σκεφτόμαστε πού τοποθετείται η επικάλυψη των τροχιακών που συμμετέχουν στο δεσμό σε σχέση με τους πυρήνες των αντιστοίχων ατόμων. Η επικάλυψη είναι $S = \int dV \psi_A^* \psi_B$, όπου ψ_A και ψ_B 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 στις

οποίες η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών είναι θετική ($S > 0$) και 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 ($S < 0$), 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 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, οπότε έχουμε 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 [5]

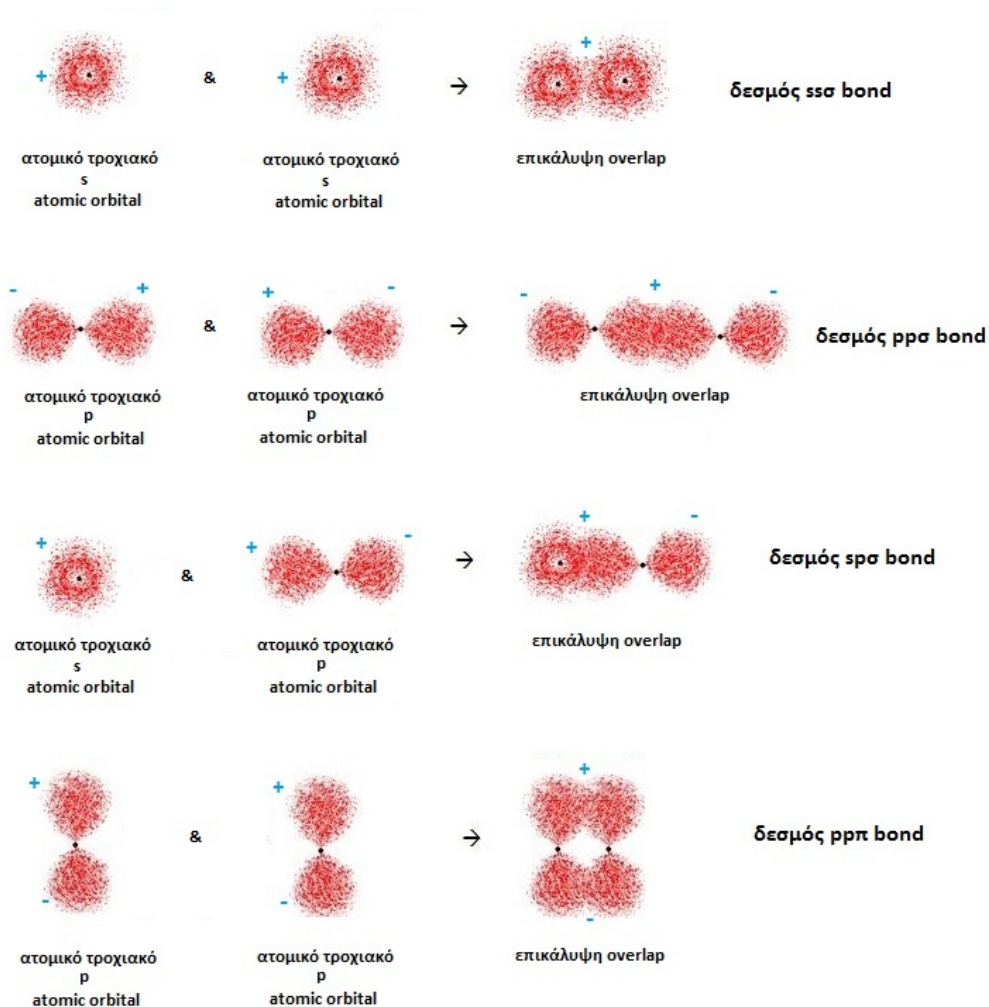
$$V_{sp\sigma} = -1.42 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.123)$$

$$V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.124)$$

$$V_{pp\sigma} = -2.22 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.125)$$

$$V_{ss\sigma} = -1.32 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.126)$$

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 είναι εμπειρικές και χρησιμοποιούνται διότι οι εκφράσεις που έχουν δοθεί προηγουμένως στις Εξ. 1.123 και 1.126 δεν ισχύουν για τα ατομικά τροχιακά s του υδρογόνου, λόγω μετατοπίσεως του ηλεκτρονικού νέφους των υδρογόνων. Θεωρούμε $c = b^2$ [6].



Σχήμα 1.5: Δεσμοί μεταξύ s ή p ατομικών τροχιακών. Η ισχύς τους δίνεται από τους τύπους (1.123), (1.124), (1.125), (1.126). Όταν ο προσανατολισμός των ατομικών τροχιακών είναι αντίθετος από αυτόν που δείχνει το σχήμα, αλλάζει το πρόσημο από - σε +.

1.7 Γραμμικός συνδυασμός τροχιακών στην 1,3,5-τριαζίνη με sp^2 υβριδικά τροχιακά αζώτων και ανθράκων, $2p_z$ ατομικά τροχιακά αζώτων και ανθράκων και $1s$ ατομικά τροχιακά υδρογόνων

Εδώ ακολουθούμε την πορεία που περιγράφεται αναλυτικά αλλού [6]. Το πρώτο βήμα για την εφαρμογή της μεθόδου του γραμμικού συνδυασμού των τροχιακών είναι η προσέγγιση της μοριακής κυματοσυνάρτησης ως άθροισμα των sp^2 υβριδικών τροχιακών των ατόμων αζώτου και άνθρακα (που συμβολίζουμε $\delta_N, \alpha_N, \varepsilon_N$ και $\delta_C, \alpha_C, \varepsilon_C$ αντιστοίχως), των $2p_z$ ατομικών τροχιακών των ατόμων αζώτου και άνθρακα (που συμβολίζουμε απλώς p_{zN} και p_{zC} αντιστοίχως) και των $1s$ ατομικών τροχιακών των υδρογόνων (που συμβολίζουμε s_H). Γενικά, όπως αναφέραμε στην αρχή του κεφαλαίου (Εξ. 1.1), το μοριακό τροχιακό $\psi(\vec{r})$ γράφεται ως γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών $\phi_{i\nu}(\vec{r})$ δηλαδή

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^N \sum_{i=1}^I c_{i\nu} \phi_{i\nu}(\vec{r}), \quad (1.127)$$

όπου ο δείκτης ν προσδιορίζει το άτομο του μορίου και ο δείκτης i το είδος του τροχιακού ($\delta, \alpha, p_z, \varepsilon, s_H$), ενώ υποθέσαμε ότι υπάρχουν N άτομα και I τροχιακά. Στην περίπτωση της 1,3,5-τριαζίνης, στα πλαίσια της παρούσης προσεγγίσεως, θεωρούμε ότι έχουμε 3 πλεγματοειδή σημεία, καθένα από τα οποία αποτελείται από το σύστημα ενός ατόμου αζώτου και του γειτονικού του ατόμου άνθρακα. Δηλαδή $N = 3$. Σε κάθε πλεγματοειδή σημείο, υπάρχει ένα άτομο αζώτου με 4 τροχιακά και ένα άτομο άνθρακα με 5 τροχιακά, συγκεκριμένα: τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά του αζώτου, το $2p_z$ ατομικό τροχιακό του αζώτου, τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά του άνθρακα, το $2p_z$ ατομικό τροχιακό του άνθρακα και το $1s$ ατομικό τροχιακό του υδρογόνου. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η Εξ. 1.127 γίνεται

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^3 \sum_{i=1}^9 c_{i\nu} \phi_{i\nu}(\vec{r}). \quad (1.128)$$

Ο συντελεστής $c_{i\nu}$ είναι διαφορετικός για το κάθε είδος ατόμου και των τροχιακών που περιλαμβάνει, ενώ εξαιτίας της συμμετρίας του μορίου, οι συντελεστές κάθε πλεγματοειδούς σημείου ως προς το ίδιο τροχιακό διαφέρουν μεταξύ τους κατά μία φάση $e^{ki\phi}$, όπου $k = 0, 1, 2$.

Έτσι η μορφή της κυματοσυνάρτησης είναι:

$$\begin{aligned}
\psi = & c_1\delta_{N1} + c_1e^{i\phi}\delta_{N3} + c_1e^{2i\phi}\delta_{N5} + \\
& c_2\alpha_{N1} + c_2e^{i\phi}\alpha_{N3} + c_2e^{2i\phi}\alpha_{N5} + \\
& c_3p_{zN1} + c_3e^{i\phi}p_{zN3} + c_3e^{2i\phi}p_{zN5} + \\
& c_4\varepsilon_{N1} + c_4e^{i\phi}\varepsilon_{N3} + c_4e^{2i\phi}\varepsilon_{N5} + \\
& c_5\delta_{C2} + c_5e^{i\phi}\delta_{C4} + c_5e^{2i\phi}\delta_{C6} + \\
& c_6\alpha_{C2} + c_6e^{i\phi}\alpha_{C4} + c_6e^{2i\phi}\alpha_{C6} + \\
& c_7p_{zC2} + c_7e^{i\phi}p_{zC4} + c_7e^{2i\phi}p_{zC6} + \\
& c_8\varepsilon_{C2} + c_8e^{i\phi}\varepsilon_{C4} + c_8e^{2i\phi}\varepsilon_{C6} + \\
& c_9s_{H2} + c_9e^{i\phi}s_{H4} + c_9e^{2i\phi}s_{H6}
\end{aligned} \tag{1.129}$$

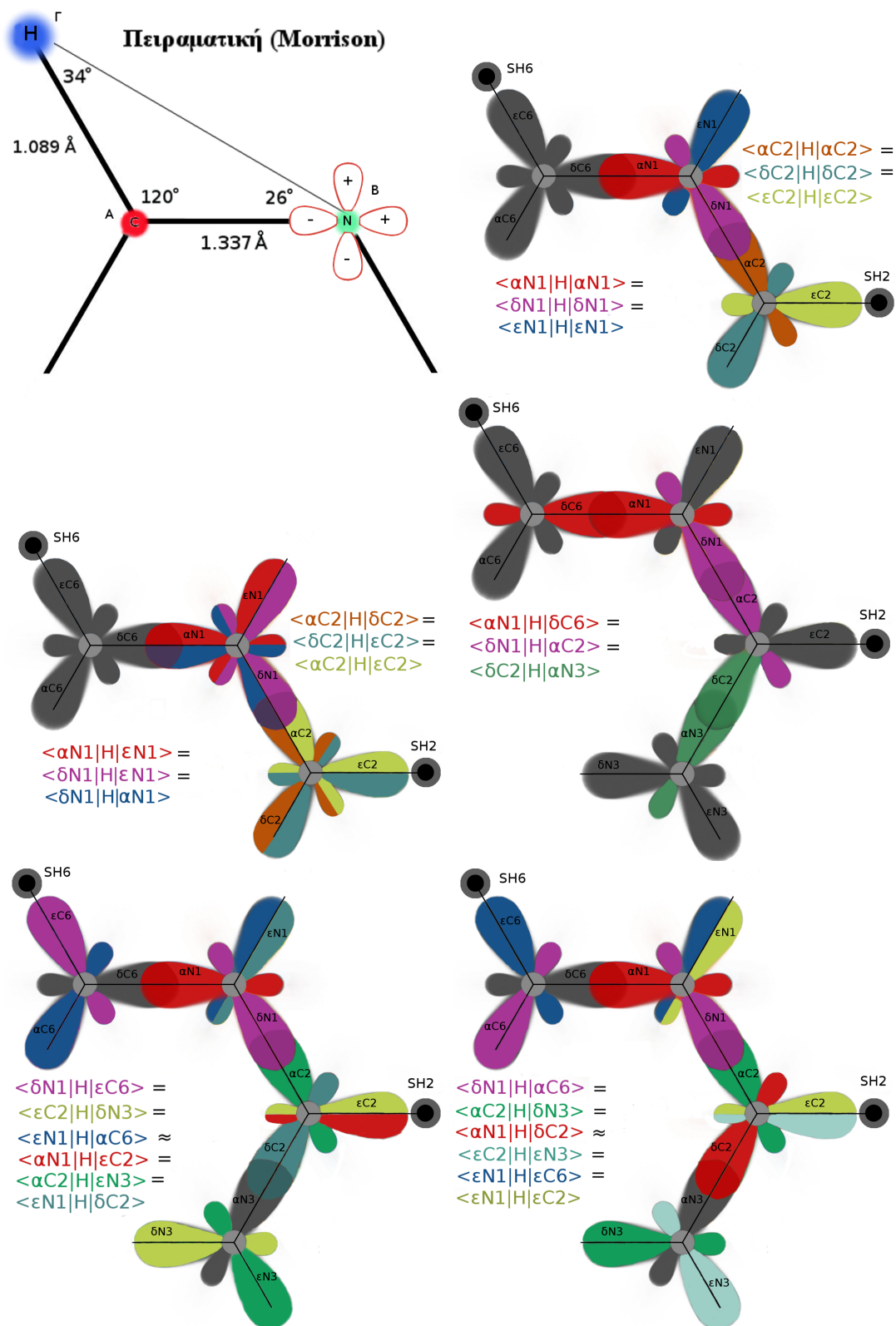
Λόγω συμμετρίας, $e^{3i\phi} = 1$. Θεωρούμε τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$H\psi = E\psi. \tag{1.130}$$

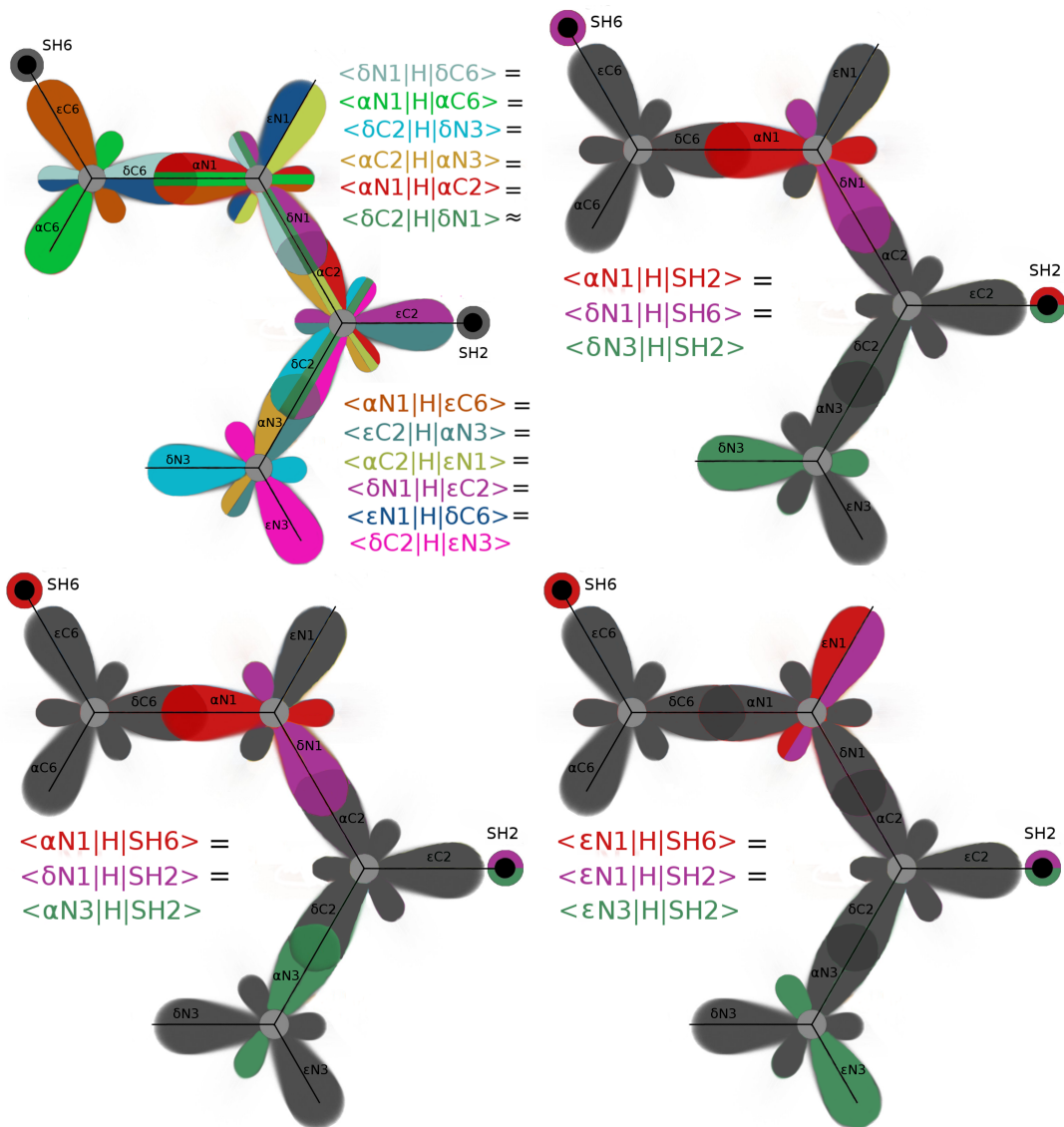
Στη συνέχεια, θα συνδυάσουμε τις 1.129 και 1.130 και θα πολλαπλασιάσουμε κάθε φορά με τη συζυγή κυματοσυνάρτηση κάθε τροχιακού δ_{N1} , α_{N1} , p_{zN1} , ε_{N1} , δ_{C2} , α_{C2} , p_{zC2} , ε_{C2} και s_{H2} του πρώτου πλεγματοσυνάρτησης σημείου, δηλαδή με δ_{N1}^* , α_{N1}^* , p_{zN1}^* , ε_{N1}^* , δ_{C2}^* , α_{C2}^* , p_{zC2}^* , ε_{C2}^* και s_{H2}^* . Θα προκύψει ένα σύστημα εννέα εξισώσεων (Εξ. 1.207-1.215 παρακάτω) για τον υπολογισμό των εννέα αγνώστων $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6, c_7, c_8, c_9$ του αναπτύγματος της μοριακής κυματοσυνάρτησης 1.129. Να σημειωθεί ότι παραλείπονται οι επικαλύψεις των κυματοσυναρτήσεων διαφορετικών ατόμων, δηλαδή στο δεύτερο μέλος της εξίσωσης Schrödinger κρατώνται μόνο εσωτερικά γινόμενα των ιδίων κυματοσυναρτήσεων που είναι ίσα με τη μονάδα. Τα υβριδικά τροχιακά $\delta, \alpha, \varepsilon$, όπως και τα ατομικά τροχιακά s_H, p_z είναι πραγματικές κυματοσυναρτήσεις, άρα είναι ίσες με τις συζυγείς τους. Λόγω συμμετρίας, υπάρχει ισότητα ορισμένων στοιχείων του πίνακα της Χαμιλτονιανής, ενώ κάποια άλλα στοιχεία πίνακα θεωρούνται για απλότητα προσεγγιστικά ίσα.

Πίνακας 1.1: Συνοψίζονται τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής, τα οποία αναφέρονται σε αλληλεπίδραση μεταξύ sp^2 υβριδικών τροχιακών ανθράκων και αζώτων ή και $1s$ ατομικών τροχιακών υδρογόνων.

$\langle \delta_{N1} H \delta_{N1} \rangle$	$=$	$\langle \alpha_{N1} H \alpha_{N1} \rangle$	\approx	$\langle \varepsilon_{N1} H \varepsilon_{N1} \rangle$
$\langle \alpha_{N1} H \varepsilon_{N1} \rangle$	$=$	$\langle \varepsilon_{N1} H \delta_{N1} \rangle$	\approx	$\langle \alpha_{N1} H \delta_{N1} \rangle$
$\langle \delta_{C2} H \delta_{C2} \rangle$	$=$	$\langle \alpha_{C2} H \alpha_{C2} \rangle$	\approx	$\langle \varepsilon_{C2} H \varepsilon_{C2} \rangle$
$\langle \alpha_{C2} H \varepsilon_{C2} \rangle$	$=$	$\langle \varepsilon_{C2} H \delta_{C2} \rangle$	\approx	$\langle \alpha_{C2} H \delta_{C2} \rangle$
$\langle \delta_{N1} H \delta_{C6} \rangle$	$=$	$\langle \delta_{C2} H \delta_{N3} \rangle$	$=$	$\langle \alpha_{N1} H \alpha_{C6} \rangle$
$\langle \alpha_{C2} H \alpha_{N3} \rangle$	$=$	$\langle \alpha_{N1} H \alpha_{C2} \rangle$	$=$	$\langle \delta_{C2} H \delta_{N1} \rangle$
				\approx
$\langle \alpha_{N1} H \varepsilon_{C6} \rangle$	$=$	$\langle \varepsilon_{C2} H \alpha_{N3} \rangle$	$=$	$\langle \alpha_{C2} H \varepsilon_{N1} \rangle$
$\langle \delta_{N1} H \varepsilon_{C2} \rangle$	$=$	$\langle \varepsilon_{N1} H \delta_{C6} \rangle$	$=$	$\langle \delta_{C2} H \varepsilon_{N3} \rangle$
$\langle \delta_{N1} H \alpha_{C6} \rangle$	$=$	$\langle \alpha_{C2} H \delta_{N3} \rangle$	$=$	$\langle \alpha_{N1} H \delta_{C2} \rangle$
				\approx
$\langle \varepsilon_{N1} H \varepsilon_{C6} \rangle$	$=$	$\langle \varepsilon_{C2} H \varepsilon_{N3} \rangle$	$=$	$\langle \varepsilon_{N1} H \varepsilon_{C2} \rangle$
$\langle \delta_{N1} H \varepsilon_{C6} \rangle$	$=$	$\langle \varepsilon_{C2} H \delta_{N3} \rangle$	$=$	$\langle \varepsilon_{N1} H \alpha_{C6} \rangle$
				\approx
$\langle \alpha_{C2} H \varepsilon_{N3} \rangle$	$=$	$\langle \alpha_{N1} H \varepsilon_{C2} \rangle$	$=$	$\langle \varepsilon_{N1} H \delta_{C2} \rangle$
$\langle \alpha_{N1} H \delta_{C6} \rangle$	$=$	$\langle \delta_{C2} H \alpha_{N3} \rangle$	$=$	$\langle \delta_{N1} H \alpha_{C2} \rangle$
$\langle s_{H6} H \delta_{N1} \rangle$	$=$	$\langle s_{H2} H \delta_{N3} \rangle$	$=$	$\langle s_{H2} H \alpha_{N1} \rangle$
$\langle s_{H6} H \alpha_{N1} \rangle$	$=$	$\langle s_{H2} H \alpha_{N3} \rangle$	$=$	$\langle s_{H2} H \delta_{N1} \rangle$
		$\langle s_{H2} H \alpha_{C2} \rangle$	$=$	$\langle s_{H2} H \delta_{C2} \rangle$
$\langle s_{H6} H \varepsilon_{N1} \rangle$	$=$	$\langle s_{H2} H \varepsilon_{N3} \rangle$	$=$	$\langle s_{H2} H \varepsilon_{N1} \rangle$



Σχήμα 1.6: Άνω αριστερά: Θέσεις ατόμων [1]. Η πειραματική απόσταση C-N και C-H συμπίπτουν με αυτές που παρατίθενται στην αναφορά [7]. 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, ακολουθεί ο υπολογισμός όλων των στοιχείων πίνακα της Χαμιλτονιανής. Στους υπολογισμούς αυτούς, τα ατομικά τροχιακά τύπου p αναλύονται σε δύο συνιστώσες, μία παράλληλη στον άξονα που συνδέει τα δύο άτομα και μία κάθετη σε αυτόν. Κάνουμε τις εξής προσεγγίσεις:

- Για να υπολογίσουμε τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής μεταξύ ατομικών τροχιακών υδρογόνων s_H , υβριδικών τροχιακών αζώτων α_N , δ_N , ϵ_N και υβριδικών τροχιακών ανθράκων α_C , δ_C , ϵ_C , 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. 1.123, 1.124, 1.125, 1.126. 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 των τροχιακών δ_{N1} και s_{H2} , ο άξονας x σχηματίζει γωνία 60° με τον άξονα που συνδέει τα δύο άτομα, ας 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 τακτική ακολουθείται και για το $2p_y$, καθώς και στα υπόλοιπα στοιχεία πίνακα, στα οποία παρουσιάζεται το ίδιο φαινόμενο.
- Θεωρούμε ότι τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής μεταξύ γειτονικών ατομικών τροχιακών p_x και p_y μηδενίζονται, όταν ο σχετικός προσανατολισμός τους δίνει μηδενική επικάλυψη χωρίς τη Χαμιλτονιανή, οπότε και με τη Χαμιλτονιανή αναμένεται τα στοιχεία πίνακα αυτά να είναι πολύ μικρά. Για παράδειγμα, τα τροχιακά p_{xN1} και p_{yC6} είναι κάθετα μεταξύ τους, μην επιτρέποντας πλευρική επικάλυψη. Ομοίως, τα τροχιακά p_{yN1} και s_{C6} προσανατολίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε η επικάλυψη κατά μήκος του άξονα x να είναι μηδενική.
- 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. 1.123, 1.124, 1.125, 1.126, όταν οι δεσμοί εμπλέκουν άτομα υδρο-

γόνου, 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, θεωρούμε τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής μεταξύ ιδίων ατομικών τροχιακών του ιδίου ατόμου άνθρακα και ιδίων ατομικών τροχιακών του ιδίου αζώτου (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 και του αζώτου των $2p$ και $2s$ ατομικών τροχιακών αντιστοίχως. Αυτές είναι ίσες με $E_{2sN}C = -25.54$ eV, $E_{2pN}C = -13.14$ eV, $E_{2pC}C = -10.66$ eV και $E_{2sC}C = -19.47$ eV [8]. Αργότερα, θα αφήσουμε αυτή την προσέγγιση, διότι το περιβάλλον ενός ατόμου άνθρακα εντός ενός επιπέδου οργανικού μορίου, όπως η 1,3,5-τριαζίνη, δεν είναι ταυτόσημο με το περιβάλλον ενός απομονωμένου ατόμου άνθρακα ή ενός απομονωμένου ατόμου αζώτου.
- 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 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 [8].
- Έχει χρησιμοποιηθεί η 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.
- Στις παρακάτω πράξεις, χρησιμοποιούμε τις πειραματικές αποστάσεις δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα και αζώτου και ενός ατόμου άνθρακα με το συνδεδεμένο σε αυτόν άτομο υδρογόνου, οι οποίες είναι 1.337 Å και 1.089 Å, αντιστοίχως [7], όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6. Στους παρακάτω υπολογισμούς, θα χρειαστεί η ποσότητα

$$\varepsilon_{12} = \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} \approx 4.26 \text{ eV} \quad (1.131)$$

όπου m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου και (AB) είναι η απόσταση μεταξύ ενός ατόμου αζώτου στη θέση A και ενός ατόμου άνθρακα στη θέση B . Επίσης,

θα χρειαστούν τα πηλίκα

$$\left(\frac{AB}{A\Gamma}\right)^2 \approx 1.507326, \quad \left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2 \approx 0.403421 \quad (1.132)$$

όπου Γ είναι η θέση του υδρογόνου που συνδέεται με το αντίστοιχο άτομο άνθρακα.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αναλυτικά οι υπολογισμοί των στοιχείων πίνακα της Χαμιλτονιανής με όλα τα τροχιακά που εμπλέκουν το πρώτο πλεγματοειδές σημείο, δηλαδή το σύστημα του αζώτου που βρίσκεται στην πρώτη θέση της αλυσίδας και του άνθρακα που βρίσκεται στη δεύτερη θέση της αλυσίδας του μορίου. Λόγω της συμμετρίας που παρουσιάζει το μόριο, ορισμένα στοιχεία πίνακα ισούνται με κάποια από τα υπόλοιπα. Επίσης, λόγω ερμιτιανότητας, όλα τα στοιχεία πίνακα είναι ίσα με τα συζυγή τους, για παράδειγμα $\langle s_{H2}|H|\delta_{C2}\rangle = \langle \delta_{C2}|H|s_{H2}\rangle$ και $\langle \delta_{N1}|H|\alpha_{C2}\rangle = \langle \alpha_{C2}|H|\delta_{N1}\rangle$. Για απλότητα, με s, p_x, p_y συμβολίζονται τα $2s, 2p_x, 2p_y$ ατομικά τροχιακά του αζώτου και του άνθρακα, με τους αντίστοιχους δείκτες για το κάθε άτομο.

$$\begin{aligned} \langle s_{H2}|H|\delta_{N1}\rangle &= \langle s_{H2}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yN1})\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{N1}\rangle \\ &+ \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H2}|H|p_{xN1}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yN1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{N1}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H1}|H|p_{xN1\perp}\rangle \rightarrow 0 \\ &+ \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H2}|H|p_{xN1//}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H1}|H|p_{yN1\perp}\rangle \rightarrow 0 - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yN1//}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}V_{ss\sigma}(d=(B\Gamma))b + \frac{1}{\sqrt{6}}V_{sp\sigma}(d=(B\Gamma))\cos 34^\circ b - \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(-1)V_{sp\sigma}(d=(B\Gamma))\cos 56^\circ b = \frac{b}{\sqrt{3}}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2 \\ &\left(-1.32\frac{\hbar^2}{m(AB)^2} + \frac{-1.42}{\sqrt{2}}0.8290376\frac{\hbar^2}{m(AB)^2} - \frac{1.42\sqrt{3}}{\sqrt{2}}0.559192\frac{\hbar^2}{m(AB)^2}\right) \\ &= \frac{b}{\sqrt{3}}\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2\left(-1.32 + \frac{-1.42}{\sqrt{2}}0.8290376 - \frac{1.42\sqrt{3}}{\sqrt{2}}0.559192\right) \\ &\approx -3.100626 b \text{ eV} \end{aligned} \quad (1.133)$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H6}|H|\alpha_{N1}\rangle &= \langle s_{H6}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} - \sqrt{2}p_{xN1})\rangle = \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}(\langle s_{H6}|H|s_{N1}\rangle - \sqrt{2}\langle s_{H6}|H|p_{xN1}\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(V_{ss\sigma}b - \sqrt{2}\langle s_{H6}|H|p_{xN1\perp}\rangle - \sqrt{2}\langle s_{H6}|H|p_{xN1//}\rangle\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(V_{ss\sigma}(d = (B\Gamma))b - \sqrt{2}(-1)V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma))\cos 26^\circ b\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{\hbar^2}{m(AB)^2}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2\left(-1.32b - 1.42\sqrt{2}\cdot 0.828794b\right) \\
&= \frac{b}{\sqrt{3}}\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2\left(-1.32 - 1.42\sqrt{2}\cdot 0.828794\right) \approx -3.10063b \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.134}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H2}|H|\alpha_{N3}\rangle &= \langle s_{H2}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N3} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xN3} + \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yN3})\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\langle s_{H2}|H|s_{N3}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{xN3}\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yN3}\rangle\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(V_{ss\sigma}(d = (B\Gamma))b + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{xN3\perp}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{xN3//}\rangle\right) \\
&+ \sqrt{\frac{3}{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yN3\perp}\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yN3//}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(V_{ss\sigma}(d = (B\Gamma))b + \frac{1}{\sqrt{2}}V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma))\cos 34^\circ b + \sqrt{\frac{3}{2}}V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma))\cos 56^\circ b\right) \\
&= \frac{b}{\sqrt{3}}\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{A\Gamma}\right)^2\left(-1.32 - \frac{1.42\cdot 0.829038}{\sqrt{2}} - \frac{1.42\sqrt{3}\cdot 0.559192}{\sqrt{2}}\right) \\
&\approx -3.10063b \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.135}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H2}|H|\alpha_{N1}\rangle &= \langle s_{H2}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} - \sqrt{2}p_{xN1})\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{N1}\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\langle s_{H2}|H|p_{xN1}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{N1}\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\langle s_{H2}|H|p_{xN1//}\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\langle s_{H2}|H|p_{xN1\perp}\rangle \xrightarrow{0} \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} V_{ss\sigma}(d = (B\Gamma)) b - \sqrt{\frac{2}{3}} V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 34^\circ b \\
&= \frac{b}{\sqrt{3}} \varepsilon_{12} \left(\frac{AB}{B\Gamma} \right)^2 \left(-1.32 + 1.42\sqrt{2} \cdot 0.8290376 \right) \approx 0.34218 b \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.136}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H6}|H|\delta_{N1}\rangle &= \langle s_{H6}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yN1})\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}(\langle s_{H6}|H|s_{N1}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H6}|H|p_{xN1}\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}}\langle s_{H6}|H|p_{yN1}\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}(V_{ss\sigma}b + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H6}|H|p_{xN1\perp}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H6}|H|p_{xN1//}\rangle \\
&\quad - \sqrt{\frac{3}{2}}\langle s_{H6}|H|p_{yN1\perp}\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}}\langle s_{H6}|H|p_{yN1//}\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(V_{ss\sigma}(d = (B\Gamma)) b + \frac{1}{\sqrt{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 26^\circ b - \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 64^\circ b \right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[-1.32 \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} \left(\frac{AB}{B\Gamma} \right)^2 b + \frac{1.42 \cdot 0.898794}{\sqrt{2}} \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} \left(\frac{AB}{B\Gamma} \right)^2 b \right. \\
&\quad \left. + \frac{1.42\sqrt{3} \cdot 0.438371}{\sqrt{2}} \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} \left(\frac{AB}{B\Gamma} \right)^2 b \right] = \frac{b}{\sqrt{3}} \varepsilon_{12} \left(\frac{AB}{B\Gamma} \right)^2 \\
&\quad \left(-1.32 + \frac{1.42 \cdot 0.898794}{\sqrt{2}} + \frac{1.42\sqrt{3} \cdot 0.438371}{\sqrt{2}} \right) \approx 0.34218 b \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.137}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H2}|H|\delta_{N3}\rangle &= \langle s_{H2}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N3} - \sqrt{2}p_{xN1})\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\langle s_{H2}|H|s_{N3}\rangle - \sqrt{2}\langle s_{H2}|H|p_{xN3}\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}(V_{ss\sigma}(d = (B\Gamma)) b - \sqrt{2}\langle s_{H2}|H|p_{xN3_{\perp}}\rangle - \sqrt{2}\langle s_{H2}|H|p_{xN3_{//}}\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(V_{ss\sigma}(d = (B\Gamma)) b - \sqrt{2}V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 34^{\circ} b\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(-1.32\frac{\hbar^2}{m(AB)^2}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2 b - 1.42\sqrt{2} \cdot 0.829038\frac{\hbar^2}{m(AB)^2}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2 b\right) \\
&= \frac{b}{\sqrt{3}}\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2\left(-1.32 - 1.42\sqrt{2} \cdot 0.829038\right) \approx 0.34218 b \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.138}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H2}|H|\delta_{C2}\rangle &= \langle s_{H2}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{6}}p_{xC2} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_{yC2})\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{C2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H2}|H|p_{xC2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yC2}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{C2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H2}|H|p_{xC2_{//}}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yC2_{\perp}}\rangle \\
&= \frac{b}{\sqrt{3}}V_{ss\sigma}(d = (A\Gamma)) - \frac{1}{\sqrt{6}}V_{sp\sigma}(d = (A\Gamma)) \\
&= \frac{b}{\sqrt{3}}\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{A\Gamma}\right)^2\left(-1.32 + \frac{1.42}{\sqrt{2}}\right) \approx -1.17116 b \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.139}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H2}|H|\alpha_{C2}\rangle &= \langle s_{H2}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{6}}p_{xC2} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{yC2})\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{C2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H2}|H|p_{xC2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yC2}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{C2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H2}|H|p_{xC2_{//}}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yC2_{\perp}}\rangle \\
&= \frac{b}{\sqrt{3}}V_{ss\sigma}(d = (A\Gamma)) - \frac{1}{\sqrt{6}}V_{sp\sigma}(d = (A\Gamma)) \\
&= \frac{b}{\sqrt{3}}\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{A\Gamma}\right)^2\left(-1.32 + \frac{1.42}{\sqrt{2}}\right) \approx -1.17116 b \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.140}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H2}|H|\varepsilon_{C2}\rangle &= \langle s_{H2}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{C2} + \sqrt{2}p_{xC2})\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{C2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\langle s_{H2}|H|p_{xC2}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}V_{ss\sigma}b + \sqrt{\frac{2}{3}}\langle s_{H2}|H|p_{xC2_{\perp}}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\langle s_{H2}|H|p_{xC2_{//}}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}V_{ss\sigma}(d = (A\Gamma))b + \sqrt{\frac{2}{3}}V_{sp\sigma}(d = (A\Gamma))b \\
&= \frac{-1.32}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} \left(\frac{AB}{A\Gamma}\right)^2 b - \frac{1.42 \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} \left(\frac{AB}{A\Gamma}\right)^2 b \\
&= \frac{b}{\sqrt{3}} \varepsilon_{12} \left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2 (-1.32 - 1.42\sqrt{2}) \approx -12.33853 b \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.141}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H2}|H|\varepsilon_{N1}\rangle &= \langle s_{H2}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yN1})\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{N1}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H2}|H|p_{xN1}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yN1}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{N1}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H2}|H|p_{xN1_{\perp}}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H2}|H|p_{xN1_{//}}\rangle \\
&\quad + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H1}|H|p_{yN1_{\perp}}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yN1_{//}}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}V_{ss\sigma}(d = (B\Gamma))b + \frac{1}{\sqrt{6}}V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 34^\circ b \\
&\quad + \frac{1}{\sqrt{2}}(-1)V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 56^\circ b = \frac{b}{\sqrt{3}} \varepsilon_{12} \left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2 \\
&\quad \left(-1.32 - \frac{1.42 \cdot 0.8290376}{\sqrt{2}} + \frac{1.42\sqrt{3} \cdot 0.559192}{\sqrt{2}}\right) \approx -1.4339 b \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.142}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H6}|H|\varepsilon_{N1}\rangle &= \langle s_{H6}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yN1})\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}(\langle s_{H6}|H|s_{N1}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H6}|H|p_{xN1}\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}}\langle s_{H6}|H|p_{yN1}\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}(V_{ss\sigma} b + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H6}|H|p_{xN1\perp}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H6}|H|p_{xN1//}\rangle \\
&\quad + \sqrt{\frac{3}{2}}\langle s_{H6}|H|p_{yN1\perp}\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}}\langle s_{H6}|H|p_{yN1//}\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\left[V_{ss\sigma}(d = (B\Gamma)) b + \frac{1}{\sqrt{2}}(-1)V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 26^\circ b + \sqrt{\frac{3}{2}}V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 64^\circ b\right] \\
&= \frac{b}{\sqrt{3}}\left(-1.32\frac{\hbar^2}{m(AB)^2}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2 + \frac{1.42 \cdot 0.898794}{\sqrt{2}}\frac{\hbar^2}{m(AB)^2}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2\right. \\
&\quad \left.- \frac{1.42\sqrt{3} \cdot 0.438371}{\sqrt{2}}\frac{\hbar^2}{m(AB)^2}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2\right) = \frac{b}{\sqrt{3}}\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2 \\
&\left[-1.32 + \frac{1.42 \cdot 0.898794}{\sqrt{2}} - \frac{1.42\sqrt{3} \cdot 0.438371}{\sqrt{2}}\right] \approx -1.43316 b \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.143}$$

$$\begin{aligned}
\langle s_{H2}|H|\varepsilon_{N3}\rangle &= \langle s_{H2}|H|\frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N3} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xN3} - \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yN3})\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{N3}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H2}|H|p_{xN3}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yN3}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\langle s_{H2}|H|s_{N3}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H1}|H|p_{xN3\perp}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle s_{H2}|H|p_{xN3//}\rangle \\
&\quad - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yN3\perp}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle s_{H2}|H|p_{yN3//}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}V_{ss\sigma}(d = (B\Gamma)) b + \frac{1}{\sqrt{6}}V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 34^\circ b - \frac{1}{\sqrt{2}}V_{sp\sigma}(d = (B\Gamma)) \cos 56^\circ b \\
&= \frac{b}{\sqrt{3}}\varepsilon_{12}\left(\frac{AB}{B\Gamma}\right)^2\left(-1.32 - \frac{1.42 \cdot 0.8290376}{\sqrt{2}} + \frac{1.42\sqrt{3} \cdot 0.559192}{\sqrt{2}}\right) \\
&\approx -1.4339 b \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.144}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{C2} | H | \alpha_{N3} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N3} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN3} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN3}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N3} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xN3} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yN3} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{N3} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{xN3} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{yN3} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{N3} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{xN3} \rangle - \frac{3}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{yN3} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ + \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ - \right. \\
&\quad \frac{1}{\sqrt{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \frac{1}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \\
&\quad - \frac{\sqrt{3}}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \\
&\quad - \sqrt{\frac{3}{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ - \frac{\sqrt{3}}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ \\
&\quad + (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] - \frac{3}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ + \\
&\quad \left. V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ] \right] = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \right. \\
&\quad + \frac{3}{2\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{8} V_{pp\sigma}(d = (AB)) - \frac{3}{8} V_{pp\pi}(d = (AB)) \\
&\quad + \frac{3}{8} V_{pp\sigma}(d = (AB)) + \frac{3}{8} V_{pp\pi}(d = (AB)) + \frac{3}{2\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{3}{8} V_{pp\sigma}(d = (AB)) \\
&\quad \left. + \frac{3}{8} V_{pp\pi}(d = (AB)) + \frac{9}{8} V_{pp\sigma}(d = (AB)) - \frac{3}{8} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + 2\sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + 2 V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - 2 \cdot 1.42 \sqrt{2} - 2 \cdot 2.22 \right) \approx -13.8824 \text{ eV}
\end{aligned}$$

(1.145)

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} - \sqrt{2} p_{xN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C6} + \sqrt{2} p_{xC6}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C6} \rangle + \sqrt{2} \langle s_{N1} | H | p_{xC6} \rangle - \sqrt{2} \langle p_{xN1} | H | s_{C6} \rangle - 2 \langle p_{xN1} | H | p_{xC6} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) - 2 (-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} \left(-1.32 - 2 \cdot 1.42 \sqrt{2} - 2 \cdot 2.22 \right) \approx -13.8824 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.146}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{N1} | H | \alpha_{C2} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xC2} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yC2} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{C2} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{xC2} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{yC2} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{C2} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{xC2} \rangle - \frac{3}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{yC2} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ + \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \frac{1}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} [V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ + \frac{\sqrt{3}}{2} [V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ \right. \\
&\quad \left. + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] - \frac{3}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ \right. \\
&\quad \left. + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ] \right] = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + 2 \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + 2 V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{m(AB)^2} (-1.32 - 2 \cdot 1.42 \sqrt{2} - 2 \cdot 2.22) \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - 4.0163665 - 4.44 \right) \approx -13.8824 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.147}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{C2} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xC2} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yC2} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{C2} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{xC2} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{yC2} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{C2} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{xC2} \rangle - \frac{3}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{yC2} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \frac{2}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) - \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + \frac{2 \cdot 1.42}{\sqrt{2}} - \frac{2.22}{2} + \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx 0.74292 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.148}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C6} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC6} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC6}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xC6} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yC6} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{xC6} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{yC6} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{C6} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{xC6} \rangle - \frac{3}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{yC6} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) - \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + 1.42 \sqrt{2} - \frac{2.22}{2} + \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx 0.74292 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.149}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C6} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC6} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC6}) \right\rangle = \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xC6} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yC6} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{xC6} \rangle - \right. \\
&\quad \left. \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{yC6} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{xC6} \rangle - \frac{3}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{yC6} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) - \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + 1.42 \sqrt{2} - \frac{2.22}{2} + \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx 0.74292 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.150}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N3} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN3} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN3}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N3} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xN3} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yN3} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{N3} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{xN3} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{yN3} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{N3} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{xN3} \rangle - \frac{3}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{yN3} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ - \right. \\
&\quad \frac{1}{\sqrt{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \frac{1}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \\
&\quad + \frac{\sqrt{3}}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \\
&\quad + \sqrt{\frac{3}{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ + \frac{\sqrt{3}}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + \\
&\quad (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] - \frac{3}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ \\
&\quad \left. + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ] \right] = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right. \\
&\quad \left. - \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] = \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + 1.42 \sqrt{2} - \frac{2.22}{2} + \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx 0.74292 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.151}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} - \sqrt{2} p_{xN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} + \sqrt{2} p_{xC2}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C2} \rangle + \sqrt{2} \langle s_{N1} | H | p_{xC2} \rangle - \sqrt{2} \langle p_{xN1} | H | s_{C2} \rangle - 2 \langle p_{xN1} | H | p_{xC2} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) - \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + 1.42 \sqrt{2} - \frac{2.22}{2} + \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx 0.74292 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.152}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{N3} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} + \sqrt{2} p_{xC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N3} - \sqrt{2} p_{xN3}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N3} \rangle - \sqrt{2} \langle s_{C2} | H | p_{xN3} \rangle + \sqrt{2} \langle p_{xC2} | H | s_{N3} \rangle - 2 \langle p_{xC2} | H | p_{xN3} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) - \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + 1.42 \sqrt{2} - \frac{2.22}{2} + \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx 0.74292 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.153}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C6} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC6} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC6}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xC6} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yC6} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{xC6} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{yC6} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{C6} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{xC6} \rangle + \frac{3}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{yC6} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) + \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + 1.42 \sqrt{2} - \frac{2.22}{2} - \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx -1.94088 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.154}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{C2} | H | \delta_{N3} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N3} - \sqrt{2} p_{xN3}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N3} \rangle - \sqrt{2} \langle s_{C2} | H | p_{xN3} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{N3} \rangle + \langle p_{xC2} | H | p_{xN3} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{N3} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{3} \langle p_{yC2} | H | p_{xN3} \rangle \right) = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ + [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ - \sqrt{3} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ \right. \\
&\quad \left. + (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \right] \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) + \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + 1.42 \sqrt{2} - \frac{2.22}{2} + \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx -1.94088 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.155}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{N1} | H | \delta_{C2} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} - \sqrt{2} p_{xN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) \right\rangle = \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C2} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xC2} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yC2} \rangle - \sqrt{2} \langle p_{xN1} | H | s_{C2} \rangle + \langle p_{xN1} | H | p_{xC2} \rangle + \sqrt{3} \langle p_{xN1} | H | p_{yC2} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \frac{1}{\sqrt{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ + [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{3} [V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \right] \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) + \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + 1.42 \sqrt{2} - \frac{2.22}{2} - \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx -1.94088 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.156}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C6} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC6} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC6}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xC6} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yC6} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{xC6} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{yC6} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{xC6} \rangle + \frac{3}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{yC6} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) + \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + 1.42 \sqrt{2} - \frac{2.22}{2} - \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx -1.94088 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.157}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} + \sqrt{2} p_{xN3}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N3} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN3} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN3}) \right\rangle = \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N3} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xN3} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yN3} \rangle + \sqrt{2} \langle p_{xC2} | H | s_{N3} \rangle + \langle p_{xC2} | H | p_{xN3} \rangle - \sqrt{3} \langle p_{xC2} | H | p_{yN3} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ + [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{3} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \right] \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) + \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + 1.42 \sqrt{2} - \frac{2.22}{2} - \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx -1.94088 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.158}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} + \sqrt{2} p_{xN3}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) \right\rangle = \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N1} \rangle \right. \\
&+ \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xN1} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yN1} \rangle + \sqrt{2} \langle p_{xC2} | H | s_{N1} \rangle + \langle p_{xC2} | H | p_{xN1} \rangle + \sqrt{3} \langle p_{xC2} | H | p_{yN1} \rangle \left. \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ + \sqrt{\frac{3}{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \right. \\
&+ (-1) \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ + [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \\
&+ \left. \sqrt{3} [V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \right] \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{2} V_{pp\sigma}(d = (AB)) + \frac{3}{2} V_{pp\pi}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 + 1.42 \sqrt{2} - \frac{2.22}{2} - \frac{3 \cdot 0.63}{2} \right) \approx -1.94088 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.159}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C6} + \sqrt{2} p_{xC6}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C6} \rangle + \sqrt{2} \langle s_{N1} | H | p_{xC6} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{C6} \rangle + \langle p_{xN1} | H | p_{xC6} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{C6} \rangle \right. \\
&- \left. \sqrt{3} \langle p_{yN1} | H | p_{xC6} \rangle \right) = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \right. \\
&+ \frac{1}{\sqrt{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) + (-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \left. \right] \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{1.42 \sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.160}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{C2} | H | \delta_{N3} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N3} - \sqrt{2} p_{xN3}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N3} \rangle - \sqrt{2} \langle s_{C2} | H | p_{xN3} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{N3} \rangle + \langle p_{xC2} | H | p_{xN3} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{N3} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{3} \langle p_{yC2} | H | p_{xN3} \rangle \right) = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ + [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{\frac{3}{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ + \sqrt{3} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ \right. \\
&\quad \left. + (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \right] = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \right. \\
&\quad \left. - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] = \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{\sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.161}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} - \sqrt{2} p_{xN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C6} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC6} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC6}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xC6} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yC6} \rangle - \sqrt{2} \langle p_{xN1} | H | s_{C6} \rangle + \langle p_{xN1} | H | p_{xC6} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{3} \langle p_{xN1} | H | p_{yC6} \rangle \right) = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{1.42 \sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.162}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{N3} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N3} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN3} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN3}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N3} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xN3} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yN3} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{N3} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{xN3} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{yN3} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{N3} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{xN3} \rangle + \frac{3}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{yN3} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ + \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ - \right. \\
&\quad \left. \frac{1}{\sqrt{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \frac{1}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ + \frac{\sqrt{3}}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ \right. \\
&\quad \left. + (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] + \frac{3}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ \right. \\
&\quad \left. + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ] \right] = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{1.42 \sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.163}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} - \sqrt{2} p_{xN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C6} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC6} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC6}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C6} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xC6} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yC6} \rangle - \sqrt{2} \langle p_{xN1} | H | s_{C6} \rangle + \langle p_{xN1} | H | p_{xC6} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{3} \langle p_{xN1} | H | p_{yC6} \rangle \right) = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{1.42 \sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.164}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{N3} \rangle &= \langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} + \sqrt{2} p_{xN3}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N3} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN3} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN3}) \rangle = \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N3} \rangle \right. \\
&+ \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xN3} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yN3} \rangle + \sqrt{2} \langle p_{xC2} | H | s_{N3} \rangle + \langle p_{xC2} | H | p_{xN3} \rangle \\
&+ \left. \sqrt{3} \langle p_{xC2} | H | p_{yN3} \rangle \right) = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ \right. \\
&+ \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ + \sqrt{2} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ \\
&+ \left. [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \right. \\
&+ \left. \sqrt{3} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \right] \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{1.42 \sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.165}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle &= \langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} + \sqrt{2} p_{xC2}) \rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C2} \rangle + \sqrt{2} \langle s_{N1} | H | p_{xC2} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{C2} \rangle + \langle p_{xN1} | H | p_{xC2} \rangle - \right. \\
&\sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{C2} \rangle - \left. \sqrt{3} \langle p_{yN1} | H | p_{xC2} \rangle \right) = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \sqrt{2} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ \right. \\
&+ \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \\
&- \sqrt{\frac{3}{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ - \sqrt{3} [V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + \\
&V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \left. \right] = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{1.42 \sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.166}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{N1} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} - \sqrt{2} p_{xN1}) \right\rangle = \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N3} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{2} \langle s_{C2} | H | p_{xN3} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{N3} \rangle + \langle p_{xC2} | H | p_{xN3} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{N3} \rangle + \sqrt{3} \langle p_{yC2} | H | p_{xN3} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) - \sqrt{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \frac{1}{\sqrt{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ \right. \\
&\quad \left. + [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] + \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{3} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \right] \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{\sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.167}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N1} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xN1} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yN1} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{N1} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{xN1} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{yN1} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{N1} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{xN1} \rangle + \frac{3}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{yN1} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{1.42 \sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.168}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{C2} | H | \delta_{N1} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N1} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xN1} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yN1} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{N1} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{xN1} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{yN1} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{N1} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{xN1} \rangle + \frac{3}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{yN1} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \sqrt{\frac{3}{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ - \right. \\
&\quad \left. \frac{1}{\sqrt{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \frac{1}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} [V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ - \frac{\sqrt{3}}{2} [V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ \right. \\
&\quad \left. + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] + \frac{3}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ \right. \\
&\quad \left. + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ] \right] = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{1.42 \sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned}
\tag{1.169}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C6} + \sqrt{2} p_{xC6}) \right\rangle = \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{N1} | H | s_{C6} \rangle + \sqrt{2} \langle s_{N1} | H | p_{xC6} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{C6} \rangle + \langle p_{xN1} | H | p_{xC6} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{C6} \rangle + \sqrt{3} \langle p_{yN1} | H | p_{xC6} \rangle \right) = \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{1.42 \sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.170}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{C2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N3} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN3} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN3}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} \left(\langle s_{C2} | H | s_{N3} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xN3} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yN3} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{N3} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{xN3} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{yN3} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{N3} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{xN3} \rangle + \frac{3}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{yN3} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \sqrt{\frac{3}{2}} V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ - \right. \\
&\quad \left. \frac{1}{\sqrt{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 60^\circ - \frac{1}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ + (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{\frac{3}{2}} (-1) V_{sp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ - \frac{\sqrt{3}}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos 30^\circ \cos 60^\circ \right. \\
&\quad \left. + (-1) V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos 60^\circ \cos 30^\circ] + \frac{3}{2} [(-1) V_{pp\sigma}(d = (AB)) \cos^2 30^\circ \right. \\
&\quad \left. + V_{pp\pi}(d = (AB)) \cos^2 60^\circ] \right] = \frac{1}{3} \left[V_{ss\sigma}(d = (AB)) + \frac{\sqrt{2}}{2} V_{sp\sigma}(d = (AB)) - V_{pp\sigma}(d = (AB)) \right] \\
&= \frac{1}{3} \varepsilon_{12} \left(-1.32 - \frac{1.42 \sqrt{2}}{2} + 2.22 \right) \approx -0.14781 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.171}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) \right\rangle = \\
&\frac{1}{3} (\langle s_{N1} | H | s_{N1} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xN1} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yN1} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{N1} \rangle + \\
&\frac{1}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{xN1} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{yN1} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{N1} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{xN1} \rangle + \\
&\frac{3}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{yN1} \rangle) = \frac{1}{3} (E_{2sN} + 2E_{2pN}) = \frac{1}{3} (-25.54 - 26.28) = -17.2733 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.172}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} - \sqrt{2}p_{xN1}) \middle| H \middle| \frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} - \sqrt{2}p_{xN1}) \right\rangle \\
&= \frac{1}{3} (\langle s_{N1} | H | s_{N1} \rangle - \sqrt{2} \langle s_{N1} | H | p_{xN1} \rangle - \sqrt{2} \langle p_{xN1} | H | s_{N1} \rangle + 2 \langle p_{xN1} | H | p_{xN1} \rangle) \\
&= \frac{1}{3} (E_{2s}N + 2E_{2p}N) = \frac{1}{3} (-25.54 - 26.28) = -17.2733 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.173}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yN1}) \middle| H \middle| \frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yN1}) \right\rangle = \\
&\frac{1}{3} (\langle s_{N1} | H | s_{N1} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xN1} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yN1} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{N1} \rangle + \\
&\frac{1}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{xN1} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{yN1} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{N1} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{xN1} \rangle + \\
&\frac{3}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{yN1} \rangle) = \frac{1}{3} (E_{2s}N + 2E_{2p}N) = \frac{1}{3} (-25.54 - 26.28) = -17.2733 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.174}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}}p_{yN1}) \middle| H \middle| \frac{1}{\sqrt{3}}(s_{N1} - \sqrt{2}p_{xN1}) \right\rangle = \\
&\frac{1}{3} (\langle s_{N1} | H | s_{N1} \rangle - \sqrt{2} \langle s_{N1} | H | p_{xN1} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{N1} \rangle - \langle p_{xN1} | H | p_{xN1} \rangle - \\
&\sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{N1} \rangle + \sqrt{3} \langle p_{yN1} | H | p_{xN1} \rangle) = \frac{1}{3} (E_{2s}N - E_{2p}N) = \\
&\frac{1}{3} (-25.54 + 13.14) = -4.1333 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.175}$$

$$\begin{aligned}
\langle \epsilon_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{xN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} - \sqrt{2} p_{xN1}) \right\rangle = \\
&\frac{1}{3} (\langle s_{N1} | H | s_{N1} \rangle - \sqrt{2} \langle s_{N1} | H | p_{xN1} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{N1} \rangle - \langle p_{xN1} | H | p_{xN1} \rangle + \\
&\sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{N1} \rangle - \sqrt{3} \langle p_{yN1} | H | p_{xN1} \rangle) = \frac{1}{3} (E_{2s}N - E_{2p}N) = \\
&\frac{1}{3} (-25.54 + 13.14) = -4.1333 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.176}$$

$$\begin{aligned}
\langle \epsilon_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{N1} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xN1} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yN1}) \right\rangle = \\
&\frac{1}{3} (\langle s_{N1} | H | s_{N1} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{N1} | H | p_{xN1} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{N1} | H | p_{yN1} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xN1} | H | s_{N1} \rangle + \\
&\frac{1}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{xN1} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xN1} | H | p_{yN1} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yN1} | H | s_{N1} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{xN1} \rangle - \\
&\frac{3}{2} \langle p_{yN1} | H | p_{yN1} \rangle) = \frac{1}{3} (E_{2s}N - E_{2p}N) = \frac{1}{3} (-25.54 + 13.14) = -4.1333 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.177}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{C2} | H | \delta_{C2} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) \right\rangle = \\
&\frac{1}{3} (\langle s_{C2} | H | s_{C2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xC2} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yC2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{C2} \rangle + \\
&\frac{1}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{xC2} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{yC2} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{C2} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{xC2} \rangle + \\
&\frac{3}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{yC2} \rangle) = \frac{1}{3} (E_{2s}C + 2E_{2p}C) = \frac{1}{3} (-19.47 - 21.32) = -13.5967 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.178}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{C2} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) \right\rangle = \\
&= \frac{1}{3} (\langle s_{C2} | H | s_{C2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xC2} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yC2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{C2} \rangle + \\
&+ \frac{1}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{xC2} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{yC2} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{C2} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{xC2} \rangle + \\
&+ \frac{3}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{yC2} \rangle) = \frac{1}{3} (E_{2s}C + 2E_{2p}C) = \frac{1}{3} (-19.47 - 21.32) = -13.5967 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.179}$$

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} + \sqrt{2} p_{xC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} + \sqrt{2} p_{xC2}) \right\rangle = \\
&= \frac{1}{3} (\langle s_{C2} | H | s_{C2} \rangle + \sqrt{2} \langle s_{C2} | H | p_{xC2} \rangle + \sqrt{2} \langle p_{xC2} | H | s_{C2} \rangle + 2 \langle p_{xC2} | H | p_{xC2} \rangle) = \\
&= \frac{1}{3} (E_{2s}C + 2E_{2p}C) = \frac{1}{3} (-19.47 - 21.32) = -13.5967 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.180}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) | H | \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} + \sqrt{2} p_{xC2}) \right\rangle = \\
&= \frac{1}{3} (\langle s_{C2} | H | s_{C2} \rangle + \sqrt{2} \langle s_{C2} | H | p_{xC2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{C2} \rangle - \langle p_{xC2} | H | p_{xC2} \rangle - \\
&- \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{C2} \rangle - \sqrt{3} \langle p_{yC2} | H | p_{xC2} \rangle) = \frac{1}{3} (E_{2s}C - E_{2p}C) = \\
&= \frac{1}{3} (-19.47 + 10.66) = -2.9367 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.181}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{C2} | H | \alpha_{C2} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} - \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) \middle| H \middle| \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) \right\rangle = \\
&= \frac{1}{3} (\langle s_{C2} | H | s_{C2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle s_{C2} | H | p_{xC2} \rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} \langle s_{C2} | H | p_{yC2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{C2} \rangle + \\
&+ \frac{1}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{xC2} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{xC2} | H | p_{yC2} \rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{C2} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{xC2} \rangle - \\
&\frac{3}{2} \langle p_{yC2} | H | p_{yC2} \rangle) = \frac{1}{3} (E_{2s}C - E_{2p}C) = \frac{1}{3} (-19.47 + 10.66) = -2.9367 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.182}$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{xC2} + \sqrt{\frac{3}{2}} p_{yC2}) \middle| H \middle| \frac{1}{\sqrt{3}} (s_{C2} + \sqrt{2} p_{xC2}) \right\rangle = \\
&= \frac{1}{3} (\langle s_{C2} | H | s_{C2} \rangle + \sqrt{2} \langle s_{C2} | H | p_{xC2} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p_{xC2} | H | s_{C2} \rangle - \langle p_{xC2} | H | p_{xC2} \rangle + \\
&+ \sqrt{\frac{3}{2}} \langle p_{yC2} | H | s_{C2} \rangle + \sqrt{3} \langle p_{yC2} | H | p_{xC2} \rangle) = \frac{1}{3} (E_{2s}C - E_{2p}C) \\
&= \frac{1}{3} (-19.47 + 10.66) = -2.9367 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.183}$$

$$\langle s_{H2} | H | s_{H2} \rangle = -13.6 \text{ eV} \tag{1.184}$$

$$\langle p_{zN1} | H | p_{zN1} \rangle = E_{2p}N = -13.14 \text{ eV} \tag{1.185}$$

$$\langle p_{zC2} | H | p_{zC2} \rangle = E_{2p}C = -10.66 \text{ eV} \tag{1.186}$$

$$\begin{aligned}
\langle p_{zC2} | H | p_{zN3} \rangle &= \langle p_{zC2} | H | p_{zN1} \rangle = \langle p_{zN1} | H | p_{zC6} \rangle = \\
V_{pp\pi}(d = (AB)) &= \varepsilon_{12} (-0.63) = -2.6838 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{1.187}$$

Πίνακας 1.2: Στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιαής, τα οποία δηλώνουν αλληλεπίδραση μεταξύ sp^2 υβριδικών τροχιακών ανθράκων, αζώτων ή και $1s$ ατομικών τροχιακών υδρογόνων.

$\langle \delta_{N1} H \delta_{N1} \rangle = \langle \alpha_{N1} H \alpha_{N1} \rangle \approx \langle \varepsilon_{N1} H \varepsilon_{N1} \rangle =$ $\frac{1}{3}(E_{2s}N + 2E_{2p}N) = -17.2733 \text{ eV}$
$\langle \alpha_{N1} H \varepsilon_{N1} \rangle = \langle \varepsilon_{N1} H \delta_{N1} \rangle \approx \langle \alpha_{N1} H \delta_{N1} \rangle =$ $\frac{1}{3}(E_{2s}N - E_{2p}N) = -4.1333 \text{ eV}$
$\langle \delta_{C2} H \delta_{C2} \rangle = \langle \alpha_{C2} H \alpha_{C2} \rangle \approx \langle \varepsilon_{C2} H \varepsilon_{C2} \rangle =$ $\frac{1}{3}(E_{2s}C + 2E_{2p}C) = -13.5967 \text{ eV}$
$\langle \alpha_{C2} H \varepsilon_{C2} \rangle = \langle \varepsilon_{C2} H \delta_{C2} \rangle \approx \langle \alpha_{C2} H \delta_{C2} \rangle =$ $\frac{1}{3}(E_{2s}C - E_{2p}C) = -2.9367 \text{ eV}$
$\langle \delta_{N1} H \delta_{C6} \rangle = \langle \delta_{C2} H \delta_{N3} \rangle = \langle \alpha_{N1} H \alpha_{C6} \rangle =$ $\langle \alpha_{C2} H \alpha_{N3} \rangle = \langle \alpha_{N1} H \alpha_{C2} \rangle = \langle \delta_{C2} H \delta_{N1} \rangle \approx$ $\langle \alpha_{N1} H \varepsilon_{C6} \rangle = \langle \varepsilon_{C2} H \alpha_{N3} \rangle = \langle \alpha_{C2} H \varepsilon_{N1} \rangle$ $\langle \delta_{N1} H \varepsilon_{C2} \rangle = \langle \varepsilon_{N1} H \delta_{C6} \rangle = \langle \delta_{C2} H \varepsilon_{N3} \rangle = -0.1478 \text{ eV}$
$\langle \delta_{N1} H \alpha_{C6} \rangle = \langle \alpha_{C2} H \delta_{N3} \rangle = \langle \alpha_{N1} H \delta_{C2} \rangle \approx$ $\langle \varepsilon_{N1} H \varepsilon_{C6} \rangle = \langle \varepsilon_{C2} H \varepsilon_{N3} \rangle = \langle \varepsilon_{N1} H \varepsilon_{C2} \rangle = -1.9409 \text{ eV}$
$\langle \delta_{N1} H \varepsilon_{C6} \rangle = \langle \varepsilon_{C2} H \delta_{N3} \rangle = \langle \varepsilon_{N1} H \alpha_{C6} \rangle \approx$ $\langle \alpha_{C2} H \varepsilon_{N3} \rangle = \langle \alpha_{N1} H \varepsilon_{C2} \rangle = \langle \varepsilon_{N1} H \delta_{C2} \rangle = 0.7429 \text{ eV}$
$\langle \alpha_{N1} H \delta_{C6} \rangle = \langle \delta_{C2} H \alpha_{N3} \rangle = \langle \delta_{N1} H \alpha_{C2} \rangle = -13.8824 \text{ eV}$
$\langle \varepsilon_{C2} H s_{H2} \rangle = -12.3385 \text{ b eV}$
$\langle s_{H6} H \delta_{N1} \rangle = \langle s_{H2} H \delta_{N3} \rangle = \langle s_{H2} H \alpha_{N1} \rangle = 0.3422 \text{ b eV}$
$\langle s_{H6} H \alpha_{N1} \rangle = \langle s_{H2} H \alpha_{N3} \rangle = \langle s_{H2} H \delta_{N1} \rangle = -3.1006 \text{ b eV}$
$\langle s_{H2} H \alpha_{C2} \rangle = \langle s_{H2} H \delta_{C2} \rangle = -1.1712 \text{ b eV}$
$\langle s_{H6} H \varepsilon_{N1} \rangle = \langle s_{H2} H \varepsilon_{N3} \rangle = \langle s_{H2} H \varepsilon_{N1} \rangle = -1.4339 \text{ b eV}$

Στον πίνακα 1.2, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των παραπάνω εξισώσεων. Στη συνέχεια, θα συνδυάσουμε τις εξισώσεις 1.129 και 1.130. Έχουμε

$$\begin{aligned}
 H & \left(c_1 \delta_{N1} + c_1 e^{i\phi} \delta_{N3} + c_1 e^{2i\phi} \delta_{N5} + \right. \\
 & c_2 \alpha_{N1} + c_2 e^{i\phi} \alpha_{N3} + c_2 e^{2i\phi} \alpha_{N5} + \\
 & c_3 p_{zN1} + c_3 e^{i\phi} p_{zN3} + c_3 e^{2i\phi} p_{zN5} + \\
 & c_4 \varepsilon_{N1} + c_4 e^{i\phi} \varepsilon_{N3} + c_4 e^{2i\phi} \varepsilon_{N5} + \\
 & c_5 \delta_{C2} + c_5 e^{i\phi} \delta_{C4} + c_5 e^{2i\phi} \delta_{C6} + \\
 & c_6 \alpha_{C2} + c_6 e^{i\phi} \alpha_{C4} + c_6 e^{2i\phi} \alpha_{C6} + \\
 & c_7 p_{zC2} + c_7 e^{i\phi} p_{zC4} + c_7 e^{2i\phi} p_{zC6} + \\
 & c_8 \varepsilon_{C2} + c_8 e^{i\phi} \varepsilon_{C4} + c_8 e^{2i\phi} \varepsilon_{C6} + \\
 & \left. c_9 s_{H2} + c_9 e^{i\phi} s_{H4} + c_9 e^{2i\phi} s_{H6} \right) = \\
 E & \left(c_1 \delta_{N1} + c_1 e^{i\phi} \delta_{N3} + c_1 e^{2i\phi} \delta_{N5} + \right. \\
 & c_2 \alpha_{N1} + c_2 e^{i\phi} \alpha_{N3} + c_2 e^{2i\phi} \alpha_{N5} + \\
 & c_3 p_{zN1} + c_3 e^{i\phi} p_{zN3} + c_3 e^{2i\phi} p_{zN5} + \\
 & c_4 \varepsilon_{N1} + c_4 e^{i\phi} \varepsilon_{N3} + c_4 e^{2i\phi} \varepsilon_{N5} + \\
 & c_5 \delta_{C2} + c_5 e^{i\phi} \delta_{C4} + c_5 e^{2i\phi} \delta_{C6} + \\
 & c_6 \alpha_{C2} + c_6 e^{i\phi} \alpha_{C4} + c_6 e^{2i\phi} \alpha_{C6} + \\
 & c_7 p_{zC2} + c_7 e^{i\phi} p_{zC4} + c_7 e^{2i\phi} p_{zC6} + \\
 & c_8 \varepsilon_{C2} + c_8 e^{i\phi} \varepsilon_{C4} + c_8 e^{2i\phi} \varepsilon_{C6} + \\
 & \left. c_9 s_{H2} + c_9 e^{i\phi} s_{H4} + c_9 e^{2i\phi} s_{H6} \right)
 \end{aligned} \tag{1.188}$$

Στο σημείο αυτό, θα πολλαπλασιάσουμε κάθε φορά με τη συζυγή κυματοσυνάρτηση κάθε τροχιακού $\delta_{N1}, \alpha_{N1}, p_{zN1}, \varepsilon_{N1}, \delta_{C2}, \alpha_{C2}, p_{zC2}, \varepsilon_{C2}, s_{H2}$ του πρώτου πλεγματοειδούς σημείου, δηλαδή με $\delta_{N1}^*, \alpha_{N1}^*, p_{zN1}^*, \varepsilon_{N1}^*, \delta_{C2}^*, \alpha_{C2}^*, p_{zC2}^*, \varepsilon_{C2}^*, s_{H2}^*$, και θα ολοκληρώσουμε σε όλο το χώρο. Στην παρακάτω ανάλυση, θα λάβουμε υπ' όψιν μόνο τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής που αντιστοιχούν σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρώτων γειτόνων, τις συμμετρίες του μορίου και τη σχέση $e^{3i\phi} = 1 \Rightarrow e^{2i\phi} = e^{-i\phi}$. Επίσης, θεωρούμε τα τροχιακά p_z κάθετα στο επίπεδο του μορίου, δηλαδή στο επίπεδο που κείνται τα υπόλοιπα τροχιακά $\delta, \alpha, \varepsilon$ και s_H .

Αν πολλαπλασιάσουμε με δ_{N1}^* (θεωρώντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μη γειτονικών ατόμων αμελητέες) θα πάρουμε :

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \delta_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \delta_{N1} | H | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | H | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | H | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \delta_{N1} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \delta_{N1} | H | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | H | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | H | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \delta_{N1} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | H | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | H | s_{H6} \rangle \\
& = \\
& + c_1 \langle \delta_{N1} | E | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \delta_{N1} | E | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \delta_{N1} | E | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | E | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | E | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \delta_{N1} | E | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \delta_{N1} | E | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \delta_{N1} | E | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \delta_{N1} | E | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | E | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | E | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \delta_{N1} | E | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | E | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \delta_{N1} | E | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \delta_{N1} | E | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \delta_{N1} | E | s_{H6} \rangle \\
& \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.189}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \delta_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle + c_2 \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle + c_4 \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_5 \langle \delta_{N1} | H | \delta_{C2} \rangle \\
& + c_5 e^{-i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{C2} \rangle + c_6 e^{-i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_8 \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle \\
& + c_8 e^{-i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle + c_9 \langle \delta_{N1} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{-i\phi} \langle \delta_{N1} | H | s_{H6} \rangle \\
& = E c_1
\end{aligned} \tag{1.190}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε με α_{N1}^* θα προκύψει :

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \alpha_{N1} | H | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \alpha_{N1} | H | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \alpha_{N1} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | s_{H6} \rangle \\
& = \\
& + c_1 \langle \alpha_{N1} | E | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \alpha_{N1} | E | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \alpha_{N1} | E | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \alpha_{N1} | E | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \alpha_{N1} | E | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \alpha_{N1} | E | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \alpha_{N1} | E | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \alpha_{N1} | E | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \alpha_{N1} | E | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \alpha_{N1} | E | s_{H6} \rangle \\
& \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.191}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle + c_2 \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle + c_4 \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_5 \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{C2} \rangle \\
& + c_5 e^{-i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{C2} \rangle + c_6 e^{-i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_8 \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle \\
& + c_8 e^{-i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle + c_9 \langle \alpha_{N1} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{-i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | s_{H6} \rangle \\
& = E c_2
\end{aligned} \tag{1.192}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε τώρα με p_{zN1}^* , (με δεδομένο ότι το $p_z \perp$ στο επίπεδο του μορίου) θα πάρουμε:

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle p_{zN1} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | H | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | H | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle p_{zN1} | H | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | H | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle p_{zN1} | H | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | H | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | H | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle p_{zN1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | H | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle p_{zN1} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | H | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle p_{zN1} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | H | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle p_{zN1} | H | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | H | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | H | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle p_{zN1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | H | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle p_{zN1} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | H | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | H | s_{H6} \rangle \\
& = \\
& + c_1 \langle p_{zN1} | E | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | E | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | E | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle p_{zN1} | E | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | E | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | E | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle p_{zN1} | E | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | E | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | E | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle p_{zN1} | E | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | E | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | E | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle p_{zN1} | E | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | E | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | E | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle p_{zN1} | E | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | E | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | E | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle p_{zN1} | E | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | E | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | E | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle p_{zN1} | E | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | E | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | E | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle p_{zN1} | E | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle p_{zN1} | E | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle p_{zN1} | E | s_{H6} \rangle \\
& \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.193}$$

$$\begin{aligned}
& c_3 \langle p_{zN1} | H | p_{zN1} \rangle + c_7 \langle p_{zN1} | H | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{-i\phi} \langle p_{zN1} | H | p_{zC6} \rangle \\
& = E c_3
\end{aligned} \tag{1.194}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε με ε_{N1}^* , θα προκύψει :

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \varepsilon_{N1} | H | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \varepsilon_{N1} | H | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \varepsilon_{N1} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | s_{H6} \rangle \\
& = \\
& + c_1 \langle \varepsilon_{N1} | E | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \varepsilon_{N1} | E | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \varepsilon_{N1} | E | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \varepsilon_{N1} | E | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \varepsilon_{N1} | E | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \varepsilon_{N1} | E | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \varepsilon_{N1} | E | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \varepsilon_{N1} | E | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \varepsilon_{N1} | E | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | E | s_{H6} \rangle \\
& \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.195}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle + c_2 \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle + c_4 \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_5 \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{C2} \rangle \\
& + c_5 e^{-i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{C2} \rangle + c_6 e^{-i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_8 \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle \\
& + c_8 e^{-i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle + c_9 \langle \varepsilon_{N1} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{-i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | s_{H6} \rangle \\
& = E c_4
\end{aligned} \tag{1.196}$$

Πολλαπλασιάζοντας με $\delta_{C_2}^*$, θα πάρουμε :

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \delta_{C_2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \delta_{C_2} | H | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \delta_{C_2} | H | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \delta_{C_2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \delta_{C_2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \delta_{C_2} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \delta_{C_2} | H | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \delta_{C_2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \delta_{C_2} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | s_{H6} \rangle \\
& = \\
& + c_1 \langle \delta_{C_2} | E | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \delta_{C_2} | E | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \delta_{C_2} | E | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \delta_{C_2} | E | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \delta_{C_2} | E | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \delta_{C_2} | E | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \delta_{C_2} | E | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \delta_{C_2} | E | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \delta_{C_2} | E | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \delta_{C_2} | E | s_{H6} \rangle \\
& \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.197}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \delta_{C_2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_2 \langle \delta_{C_2} | H | \alpha_{N1} \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \alpha_{N3} \rangle \\
& + c_4 \langle \delta_{C_2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \delta_{C_2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_5 \langle \delta_{C_2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_6 \langle \delta_{C_2} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_8 \langle \delta_{C_2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_9 \langle \delta_{C_2} | H | s_{H2} \rangle \\
& = E c_5
\end{aligned} \tag{1.198}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε με α_{C2}^* , θα πάρουμε :

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \alpha_{C2} | H | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \alpha_{C2} | H | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \alpha_{C2} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | s_{H6} \rangle \\
& = \\
& + c_1 \langle \alpha_{C2} | E | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \alpha_{C2} | E | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \alpha_{C2} | E | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \alpha_{C2} | E | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \alpha_{C2} | E | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \alpha_{C2} | E | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \alpha_{C2} | E | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \alpha_{C2} | E | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \alpha_{C2} | E | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \alpha_{C2} | E | s_{H6} \rangle \\
& \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.199}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_2 \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{N1} \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{N3} \rangle \\
& + c_4 \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_5 \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_6 \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_8 \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_9 \langle \alpha_{C2} | H | s_{H2} \rangle \\
& = E c_6
\end{aligned} \tag{1.200}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε με p_{zC2}^* , θα πάρουμε (με δεδομένο ότι το $p_z \perp$ στο επίπεδο του μορίου):

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle p_{zC2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | H | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle p_{zC2} | H | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | H | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle p_{zC2} | H | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | H | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | H | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle p_{zC2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | H | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle p_{zC2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | H | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle p_{zC2} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | H | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle p_{zC2} | H | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | H | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | H | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle p_{zC2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | H | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | H | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle p_{zC2} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | H | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | H | s_{H6} \rangle \\
& = \\
& + c_1 \langle p_{zC2} | E | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | E | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | E | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle p_{zC2} | E | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | E | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | E | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle p_{zC2} | E | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | E | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | E | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle p_{zC2} | E | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | E | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | E | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle p_{zC2} | E | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | E | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | E | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle p_{zC2} | E | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | E | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | E | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle p_{zC2} | E | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | E | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | E | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle p_{zC2} | E | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | E | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | E | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle p_{zC2} | E | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | E | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle p_{zC2} | E | s_{H6} \rangle \\
& \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.201}$$

$$\begin{aligned}
& c_3 \langle p_{zC2} | H | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{-i\phi} \langle p_{zC2} | H | p_{zN3} \rangle + c_7 \langle p_{zC2} | H | p_{zC2} \rangle \\
& = E c_7
\end{aligned} \tag{1.202}$$

Πολλαπλασιάζοντας με ε_{C2}^* , θα προκύψει :

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \varepsilon_{C2} | H | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \varepsilon_{C2} | H | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \varepsilon_{C2} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | s_{H6} \rangle \\
& = \\
& + c_1 \langle \varepsilon_{C2} | E | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle \varepsilon_{C2} | E | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle \varepsilon_{C2} | E | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle \varepsilon_{C2} | E | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle \varepsilon_{C2} | E | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle \varepsilon_{C2} | E | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle \varepsilon_{C2} | E | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle \varepsilon_{C2} | E | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle \varepsilon_{C2} | E | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | E | s_{H6} \rangle \\
& \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.203}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_2 \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{N1} \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{N3} \rangle \\
& + c_4 \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_5 \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_6 \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_8 \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_9 \langle \varepsilon_{C2} | H | s_{H2} \rangle \\
& = E c_8
\end{aligned} \tag{1.204}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε με s_{H2}^* , θα πάρουμε :

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle s_{H2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | H | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle s_{H2} | H | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | H | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle s_{H2} | H | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | H | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle s_{H2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | H | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle s_{H2} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | H | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle s_{H2} | H | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | H | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle s_{H2} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | H | s_{H6} \rangle \\
& = \\
& + c_1 \langle s_{H2} | E | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle s_{H2} | E | \delta_{N3} \rangle + c_1 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | E | \delta_{N5} \rangle + c_2 \langle s_{H2} | E | \alpha_{N1} \rangle \\
& + c_2 e^{i\phi} \langle s_{H2} | E | \alpha_{N3} \rangle + c_2 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | E | \alpha_{N5} \rangle + c_3 \langle s_{H2} | E | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle s_{H2} | E | p_{zN3} \rangle \\
& + c_3 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | E | p_{zN5} \rangle + c_4 \langle s_{H2} | E | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle s_{H2} | E | \varepsilon_{N3} \rangle + c_4 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | E | \varepsilon_{N5} \rangle \\
& + c_5 \langle s_{H2} | E | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{i\phi} \langle s_{H2} | E | \delta_{C4} \rangle + c_5 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | E | \delta_{C6} \rangle + c_6 \langle s_{H2} | E | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_6 e^{i\phi} \langle s_{H2} | E | \alpha_{C4} \rangle + c_6 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | E | \alpha_{C6} \rangle + c_7 \langle s_{H2} | E | p_{zC2} \rangle + c_7 e^{i\phi} \langle s_{H2} | E | p_{zC4} \rangle \\
& + c_7 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | E | p_{zC6} \rangle + c_8 \langle s_{H2} | E | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{i\phi} \langle s_{H2} | E | \varepsilon_{C4} \rangle + c_8 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | E | \varepsilon_{C6} \rangle \\
& + c_9 \langle s_{H2} | E | s_{H2} \rangle + c_9 e^{i\phi} \langle s_{H2} | E | s_{H4} \rangle + c_9 e^{2i\phi} \langle s_{H2} | E | s_{H6} \rangle \\
& \Rightarrow
\end{aligned} \tag{1.205}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle s_{H2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_2 \langle s_{H2} | H | \alpha_{N1} \rangle + c_2 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \alpha_{N3} \rangle \\
& + c_4 \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + c_5 \langle s_{H2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_6 \langle s_{H2} | H | \alpha_{C2} \rangle \\
& + c_8 \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_9 \langle s_{H2} | H | s_{H2} \rangle \\
& = E c_9
\end{aligned} \tag{1.206}$$

Άρα θα προκύψει ένα σύστημα εννέα εξισώσεων που θα είναι το εξής (θεωρώντας μόνο αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων) [6]:

$$\begin{aligned} & c_1 \langle \delta_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle + c_2 \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle + c_4 \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + \\ & c_5 \langle \delta_{N1} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{-i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle + \\ & c_6 \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{C2} \rangle + c_6 e^{-i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle + \\ & c_8 \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{-i\phi} \langle \delta_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle + \\ & c_9 \langle \delta_{N1} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{-i\phi} \langle \delta_{N1} | H | s_{H6} \rangle = E c_1 \end{aligned} \quad (1.207)$$

$$\begin{aligned} & c_1 \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle + c_2 \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle + c_4 \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + \\ & c_5 \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{-i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle + \\ & c_6 \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{C2} \rangle + c_6 e^{-i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle + \\ & c_8 \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{-i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle + \\ & c_9 \langle \alpha_{N1} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{-i\phi} \langle \alpha_{N1} | H | s_{H6} \rangle = E c_2 \end{aligned} \quad (1.208)$$

$$\begin{aligned} & c_3 \langle p_{zN1} | H | p_{zN1} \rangle + c_7 \langle p_{zN1} | H | p_{zC2} \rangle + \\ & c_7 e^{-i\phi} \langle p_{zN1} | H | p_{zC6} \rangle = E c_3 \end{aligned} \quad (1.209)$$

$$\begin{aligned} & c_1 \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle + c_2 \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle + c_4 \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + \\ & c_5 \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{C2} \rangle + c_5 e^{-i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{C6} \rangle + \\ & c_6 \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{C2} \rangle + c_6 e^{-i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \alpha_{C6} \rangle + \\ & c_8 \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_8 e^{-i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{C6} \rangle + \\ & c_9 \langle \varepsilon_{N1} | H | s_{H2} \rangle + c_9 e^{-i\phi} \langle \varepsilon_{N1} | H | s_{H6} \rangle = E c_4 \end{aligned} \quad (1.210)$$

$$\begin{aligned} & c_1 \langle \delta_{C2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \delta_{C2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_2 \langle \delta_{C2} | H | \alpha_{N1} \rangle + \\ & c_2 e^{i\phi} \langle \delta_{C2} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_4 \langle \delta_{C2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \delta_{C2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + \\ & c_5 \langle \delta_{C2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_6 \langle \delta_{C2} | H | \alpha_{C2} \rangle + \\ & c_8 \langle \delta_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_9 \langle \delta_{C2} | H | s_{H2} \rangle = E c_5 \end{aligned} \quad (1.211)$$

$$\begin{aligned} & c_1 \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_2 \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{N1} \rangle + \\ & c_2 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_4 \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + \\ & c_5 \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_6 \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{C2} \rangle + \\ & c_8 \langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_9 \langle \alpha_{C2} | H | s_{H2} \rangle = E c_6 \end{aligned} \quad (1.212)$$

$$\begin{aligned} & c_3 \langle p_{zC2} | H | p_{zN1} \rangle + c_3 e^{i\phi} \langle p_{zC2} | H | p_{zN3} \rangle + \\ & c_7 \langle p_{zC2} | H | p_{zC2} \rangle = E c_7 \end{aligned} \quad (1.213)$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_2 \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{N1} \rangle + \\
& c_2 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_4 \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + \\
& c_5 \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_6 \langle \varepsilon_{C2} | H | \alpha_{C2} \rangle + \\
& c_8 \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_9 \langle \varepsilon_{C2} | H | s_{H2} \rangle = E c_8
\end{aligned} \tag{1.214}$$

$$\begin{aligned}
& c_1 \langle s_{H2} | H | \delta_{N1} \rangle + c_1 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \delta_{N3} \rangle + c_2 \langle s_{H2} | H | \alpha_{N1} \rangle + \\
& c_2 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \alpha_{N3} \rangle + c_4 \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{N1} \rangle + c_4 e^{i\phi} \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{N3} \rangle + \\
& c_5 \langle s_{H2} | H | \delta_{C2} \rangle + c_6 \langle s_{H2} | H | \alpha_{C2} \rangle + \\
& c_8 \langle s_{H2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle + c_9 \langle s_{H2} | H | s_{H2} \rangle = E c_9
\end{aligned} \tag{1.215}$$

Επειδή λόγω συμμετρίας $e^{i3\phi} = 1 \Rightarrow \phi = n \frac{2\pi}{3}$, όπου n ακέραιος, αλλά υπάρχουν 3 μόνο ανεξάρτητες τιμές του ϕ , οπότε έχουμε 9 εξισώσεις για κάθε ϕ , δηλαδή συνολικά 27 εξισώσεις. Το σύστημα αυτό γράφεται υπό μορφή πίνακα 27×27 (ή 3 πίνακες 9×9), η διαγωνοποίηση του οποίου (των οποίων) δίνει τις ιδιοτιμές E της ενέργειας του μορίου και τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα [6].

Στον πίνακα που ακολουθεί, θα χρησιμοποιηθούν οι παρακάτω συμβολισμοί:

$$\langle \delta_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle = \langle \alpha_{N1} | H | \alpha_{N1} \rangle = \langle \varepsilon_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle = \frac{1}{3}(E_{2sN} + 2E_{2pN}) = E_{2spN+}$$

$$\langle \alpha_{N1} | H | \varepsilon_{N1} \rangle = \langle \varepsilon_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle = \langle \alpha_{N1} | H | \delta_{N1} \rangle = \frac{1}{3}(E_{2sN} - E_{2pN}) = E_{2spN-}$$

$$\langle \delta_{C2} | H | \delta_{C2} \rangle = \langle \alpha_{C2} | H | \alpha_{C2} \rangle = \langle \varepsilon_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle = \frac{1}{3}(E_{2sC} + 2E_{2pC}) = E_{2spC+}$$

$$\langle \alpha_{C2} | H | \varepsilon_{C2} \rangle = \langle \varepsilon_{C2} | H | \delta_{C2} \rangle = \langle \alpha_{C2} | H | \delta_{C2} \rangle = \frac{1}{3}(E_{2sC} - E_{2pC}) = E_{2spC-}$$

$$\langle s_{H2} | H | s_{H2} \rangle = -13.6 \text{ eV} = E_{1sH} \text{ c}$$

$$E_{pzCN-} = -2.68(1 + e^{-i\phi})$$

$$E_{pzCN+} = -2.68(1 + e^{i\phi})$$

$$\begin{bmatrix}
E_{2sp1N+} & E_{2sp1N-} & 0 & E_{2spN-} & -0.148(1+e^{-i\phi}) & -13.882-1.941e^{-i\phi} & 0 & -0.148+0.743e^{-i\phi} & -3.1b+0.342be^{-i\phi} \\
E_{2sp1N-} & E_{2sp1N+} & 0 & E_{2spN-} & -1.941-13.882e^{-i\phi} & -0.148(1+e^{-i\phi}) & 0 & 0.743-0.148e^{-i\phi} & 0.342b-3.1be^{-i\phi} \\
0 & 0 & E_{2pN} & 0 & 0 & 0 & E_{pzCN-} & -1.941(1+e^{-i\phi}) & 0 \\
E_{2sp1N-} & E_{2sp1N-} & 0 & E_{2spN+} & 0.743-0.148e^{i\phi} & E_{2spC+} & 0 & E_{2spC-} & -1.434b(1+e^{-i\phi}) \\
-0.148(1+e^{i\phi}) & -1.941-13.882e^{i\phi} & 0 & 0 & -0.148+0.743e^{i\phi} & E_{2spC-} & 0 & -1.171b & 0 \\
-13.882-1.941e^{i\phi} & -0.148(1+e^{i\phi}) & 0 & 0 & -0.148+0.743e^{i\phi} & E_{2spC+} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & E_{pzCN+} & 0 & 0 & 0 & E_{2pC} & -12.34b & -12.34b \\
-0.148+0.743e^{i\phi} & 0.743-0.148e^{i\phi} & 0 & -1.941(1+e^{i\phi}) & -1.941(1+e^{i\phi}) & E_{2spC+} & 0 & -12.34b & -12.34b \\
-3.1b+0.342be^{i\phi} & 0.342b-3.1be^{i\phi} & 0 & -1.434b(1+e^{i\phi}) & -1.434b(1+e^{i\phi}) & E_{2spC-} & 0 & E_{1sHC} & 0
\end{bmatrix}
\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{bmatrix}
= E
\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{bmatrix}$$

Κεφάλαιο 2

Η ΜΕΘΟΔΟΣ LCAO ΜΕ p_z ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΜΟΡΙΑ

Στην προηγούμενη υποενότητα, παρουσιάστηκε ο φορμαλισμός της μεθόδου LCAO για το μόριο της 1,3,5-τριαζίνης. Τα υβριδικά και τα ατομικά τροχιακά της αναλύθηκαν στα επιμέρους δ_N , α_N , p_{zN} , ε_N , δ_C , α_C , p_{zC} , ε_C και s_H , εκ των οποίων τα τροχιακά p_{zN} και p_{zC} είναι κάθετα στο επίπεδο που βρίσκονται τα υπόλοιπα τροχιακά. Τα τροχιακά τύπου p_z είναι κάθετα στο επίπεδο των υπολοίπων τροχιακών και σε άλλα επίπεδα οργανικά μόρια, όπως το βενζόλιο και η πυριδίνη. Σε μια απλουστευμένη προσέγγιση, η μέθοδος LCAO μπορεί να εφαρμοστεί λαμβάνοντας υπ' όψιν μόνο τα p_z ενός μορίου, όπως θα συζητηθεί στη συνέχεια του κεφαλαίου. Έπειτα, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου LCAO με p_z τροχιακά, για την περίπτωση του βενζολίου και της 1,3,5-τριαζίνης, όπως προέκυψαν από τις μελέτες [9], [10].

2.1 Μέθοδος Hückel: 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 κι 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 ακόμη 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. Μερικά παραδείγματα συζευγμένων επίπεδων οργανικών μορίων είναι οι βάσεις των νουκλεϊκών οξέων, ισομερή τους, καθώς και παρόμοια μόρια που εκτός από άνθρακα και υδρογόνο μπορεί να περιέχουν ακόμα άζωτο και οξυγόνο. Τα μεγαλύτερα συζευγμένα συστήματα απαντώνται στο γραφένιο, στο γραφίτη, σε αγωγή πολυμερή όπως το DNA και σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Η μέθοδος προτάθηκε από τον Erich Hückel σε μια σειρά άρθρων στις αρχές της δεκαετίας του 1930 [11]. Τα μοριακά τροχιακά φτιάχνονται με γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών σε συζευγμένα συστήματα υδρογονανθράκων, όπως το βενζόλιο, το αιθένιο και το βουταδιένιο [11]. Η μέθοδος επεκτάθηκε αργότερα [12] 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).

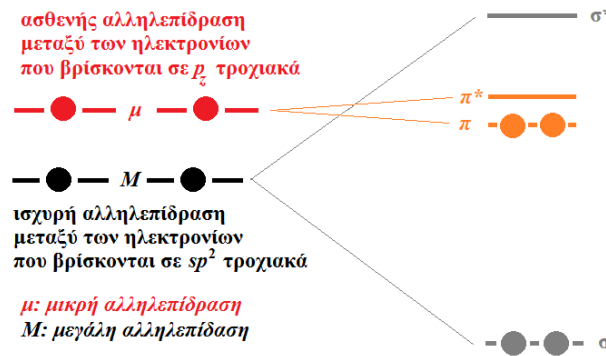
Στο σημείο αυτό, θα εξετάσουμε ποιοτικά την ανάμιξη των ατομικών τροχιακών σε ένα απλό επίπεδο οργανικό μόριο, όπως είναι το βενζόλιο. Ο άνθρακας έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $1s^2 2s^2 2p^2$ και το υδρογόνο $1s^1$. Δηλαδή, συνολικά έχουμε $7 \times 6 = 42$ ηλεκτρόνια στο βενζόλιο, από τα οποία $(4 + 1) \times 6 = 30$ 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:

- Τα $\delta_C, \alpha_C, \varepsilon_C$ αναλύονται σε τύπου s, p_x, p_y ατομικά τροχιακά και το s_H είναι τύπου s , άρα η αλληλεπίδραση μεταξύ τους περιέχει και αλληλεπιδράσεις τύπων $sp\sigma, ss\sigma, pp\sigma$. Αντιθέτως, τα p_z ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με τύπου $pp\pi$ αλληλεπιδράσεις που είναι ασθενέστερες των αλληλεπιδράσεων τύπων $sp\sigma, ss\sigma, pp\sigma$ (Εξ. 1.123, 1.124, 1.125, 1.126).
- Επειδή τα p_z είναι κάθετα στο επίπεδο του μορίου, ενώ τα $\delta_C, \alpha_C, \varepsilon_C, s_H$ κείνται σε αυτό, η αλληλεπίδραση μεταξύ τους μηδενίζεται.
- Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3, τα ατομικά τροχιακά p_z βρίσκονται ενεργειακά κατά τι υψηλότερα των υβριδικών τροχιακών $\delta, \alpha, \varepsilon$.

Συμπέρασμα: Οι παραπάνω παρατηρήσεις εξηγούν γιατί τα μοριακά τροχιακά (τα λεγόμενα π) που οφείλονται στην ανάμιξη των ατομικών τροχιακών p_z βρίσκονται στο μέσο περίπου του ενεργειακού διαγράμματος του μορίου του βενζολίου [6]. Κι επειδή κάθε άνθρακας συμμετέχει με τρία sp^2 και ένα p_z , εκ των οποίων 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, το οποίο γίνεται στη μέθοδο Hückel. Αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.

Από τα 6 p_z ατομικά τροχιακά προκύπτουν 6 μοριακά τροχιακά τύπου π , ενώ από τα $\alpha_C, \delta_C, \varepsilon_C, s_H$ 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 μοριακά τροχιακά. Επομένως, το HOMO (LUMO) θα είναι το τρίτο (τέταρτο) - αυξανόμενης της ενέργειας - από τα π τροχιακά. Συνεπώς, μια απλοποιημένη προσέγγιση είναι να



Σχήμα 2.1: 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, το οποίο γίνεται στη μέθοδο Hückel.

μελετηθεί η μοριακή ηλεκτρονιακή δομή περιορίζοντας τη βάση μας μόνο στα p_z τροχιακά, η οποία παρουσιάζεται στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου θεωρητικά για το βενζόλιο, αλλά και για την 1,3,5-τριαζίνη.

Με βάση το παραπάνω Συμπέρασμα και την ποιοτική εξήγηση του Σχήματος 2.1, θα μπορούσαμε να λάβουμε υπ' όψιν μόνο π μοριακά τροχιακά για την εύρεση της ηλεκτρονιακής δομής κοντά στο HOMO και LUMO, το οποίο γίνεται γίνεται στη μέθοδο Hückel. Αυτό λέγεται διαχωριστικότητα $\sigma - \pi$ (sigma-pi separability).

2.2 LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά

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

$$\psi = \sum_{\nu=1}^6 c_{\nu} p_{z\nu}. \quad (2.1)$$

Αν το $\nu = 1$ συμμετέχει στο παραπάνω άθροισμα (2.1) 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 η φάση αλλάζει κατά $e^{i\phi}$, έτσι ώστε

$$c_{\nu} = ce^{i\nu\phi}, \nu = 1, 2, 3, \dots, 6. \quad (2.2)$$

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, έχουμε μόνο 6 ανεξάρτητες λύσεις, οπότε μπορούμε να τις εκλέξουμε ούτως ώστε το $n = 0$ που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση (Εξ. 2.10) να είναι στο κέντρο της ζώνης, δηλαδή να βρισκόμαστε εντός της 1ης ζώνης Brillouin. Οπότε, εκλέγουμε $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

Θεωρούμε τα ολοκληρώματα

$$\epsilon = \int dV p_{z\nu}^* H p_{z\nu} \quad (2.3)$$

και

$$V_2 = \int dV p_{z\nu}^* H p_{z\nu+1} < 0. \quad (2.4)$$

Θεωρούμε τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

$$H\psi = E\psi, \quad (2.5)$$

αντικαθιστούμε σε αυτή την παραπάνω έκφραση (2.1) του ψ , πολλαπλασιάζουμε με p_{z1}^* και ολοκληρώνουμε στο χώρο, οπότε έχουμε:

$$\begin{aligned} \int p_{z1}^* H (ce^{i\phi} p_{z1} + ce^{i2\phi} p_{z2} + \dots + ce^{i6\phi} p_{z6}) dV = \\ \int p_{z1}^* E (ce^{i\phi} p_{z1} + ce^{i2\phi} p_{z2} + \dots + ce^{i6\phi} p_{z6}) dV \Rightarrow \\ ce^{i\phi} \epsilon + ce^{i2\phi} V_2 + 0 + 0 + 0 + ce^{i6\phi} V_2^* = Ece^{i\phi} + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 \Rightarrow \\ c_1 \epsilon + (c_2 + c_6) V_2 = E c_1. \end{aligned} \quad (2.6)$$

και ομοίως κυκλικά. Γενικά, θα ισχύει ο τύπος

$$c_\nu \epsilon + V_2 (c_{\nu-1} + c_{\nu+1}) = E c_\nu, \quad \nu = 1, 2, \dots, 6 \quad (2.7)$$

όπου $c_0 = c_6$ και $c_7 = c_1$. Από τις Εξ. (2.2) και (2.7) συνεπάγεται $ce^{i\nu\phi} \epsilon + V_2 (ce^{i(\nu-1)\phi} + ce^{i(\nu+1)\phi}) = Ece^{i\nu\phi} \Rightarrow \epsilon + V_2 (e^{-i\phi} + e^{i\phi}) = E$. 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 τελικά

$$E = \epsilon + 2V_2 \cos \phi. \quad (2.8)$$

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

$$\left(\begin{array}{l} E_{-2} = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{-2\pi}{3} = \epsilon - V_2 \\ E_{-1} = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{-\pi}{3} = \epsilon + V_2 \\ E_0 = \epsilon + 2V_2 \cos 0 = \epsilon + 2V_2 \\ E_1 = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{\pi}{3} = \epsilon + V_2 \\ E_2 = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{2\pi}{3} = \epsilon - V_2 \\ E_3 = \epsilon + 2V_2 \cos \pi = \epsilon - 2V_2 \end{array} \right) \Rightarrow \quad (2.9)$$

κατά φθίνουσα ενέργεια (δείτε Εξ. 2.4), έχουμε

$$\begin{aligned} E_3 &= \epsilon - 2V_2 \\ E_{-2} &= E_2 = \epsilon - V_2 \quad (\text{LUMO}) \\ E_{-1} &= E_1 = \epsilon + V_2 \quad (\text{HOMO}) \\ E_0 &= \epsilon + 2V_2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Τα 6 ηλεκτρόνια που βρίσκονταν στα 6 p_z ατομικά τροχιακά, θα καταλάβουν τις 3 χαμηλότερες στάθμες. Να σημειωθεί ότι το στοιχείο πίνακα V_2 , αφού είναι τύπου $pp\pi$, σύμφωνα με τις εκφράσεις του Harrison, δίνεται από την Εξ. 1.124. Η πειραματική τιμή της αποστάσεως μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα στο βενζόλιο είναι $d_{\text{exp}} = 1.397 \text{ \AA}$ [13]. $\Rightarrow V_2 \approx -2.45 \text{ eV}$. 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. 2.10, η απαιτούμενη ενέργεια για τη διεγερση αυτή θα είναι $2|V_2| = 4.90 \text{ eV}$, ενώ η πειραματική τιμή είναι περίπου 4.8 eV [14].

Με όμοιο τρόπο, προκύπτει ο αντίστοιχος φορμαλισμός της μεθόδου LCAO με p_z τροχιακά για την 1,3,5-τριαζίνη.

Στη συνέχεια, παρουσιάζουμε την εφαρμογή της μεθόδου LCAO με p_z τροχιακά στο βενζόλιο και στην 1,3,5-τριαζίνη, που μελετήθηκαν ήδη στο άρθρο [15]. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις υποενότητες § 2.3 και § 2.4, προέρχονται από τις μελέτες [9], [10] και θα χρησιμοποιηθούν για ποσοτική σύγκριση μεταξύ της αναλυτικής μεθόδου LCAO με ατομικά και υβριδικά τροχιακά και της απλοποιημένης μεθόδου LCAO με p_z ατομικά τροχιακά. Για την εύρεση του ενεργειακού φάσματος και των ιδιοανυσμάτων, διαγωνοποιήθηκαν Πίνακες Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ κατά την Εξ. (1.12). Σύμφωνα με το άρθρο [15],

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} E_X & \text{αν } \mu = \nu \\ 0 & \text{αν } \mu \neq \nu \text{ και τα άτομα δεν συνδέονται με } sp^2 \text{ δεσμό} \\ V_{pp\pi} & \text{αν } \mu \neq \nu \text{ και τα άτομα συνδέονται με } sp^2 \text{ δεσμό} \end{cases} \quad (2.11)$$

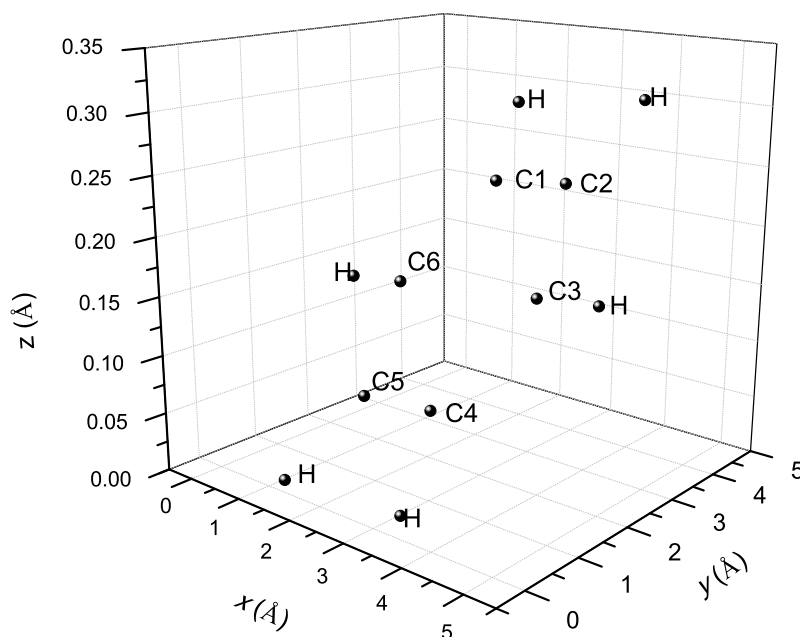
Σχετικά με τα διαγώνια στοιχεία πίνακα $H_{\mu\mu} = E_X$, γνωστά και ως επιτόπιες ενέργειες (on-site energies), χρησιμοποιήθηκε $E_C = -6.7 \text{ eV}$ για τον άνθρακα, $E_{N2} = -7.9 \text{ eV}$ για το άζωτο με ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, δηλαδή με αριθμό συντάξεως 2, και $E_{N3} = -10.9 \text{ eV}$ για το άζωτο με δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, δηλαδή με αριθμό συντάξεως 3, σύμφωνα με την εργασία [15]. Εμπειρικές τιμές όπως αυτές προέκυψαν μετά από προσομοιώσεις της ηλεκτρονικής δομής πάνω από εξήντα επιπέδων οργανικών μορίων [15]. Σχετικά με τα γειτονικά μη διαγώνια στοιχεία πίνακα, χρησιμοποιήθηκε η έκφραση του Harrison [5]

$$V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d_{\mu\nu}^2}, \quad (2.12)$$

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

2.3 Βενζόλιο (Benzene, C_6H_6)

Αρχικά, παρουσιάζουμε το βενζόλιο (benzene). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [1] βρέθηκαν οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στο βενζόλιο. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας το Origin, δημιουργήθηκε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στο βενζόλιο (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Βενζόλιο (benzene), C_6H_6 . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST [1].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στο βενζόλιο φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

Η πειραματική τιμή της αποστάσεως μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα στο βενζόλιο είναι $d_{\text{exp}} = 1.397 \text{ \AA}$ [13]. Επίσης, στις αναφορές [14] βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g , οι οποίες είναι $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.25 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.45 \text{ eV}$, και $E_{g \text{ exp}} = 4.80 \text{ eV}$ αντιστοίχως. Χρησιμοποιήθηκε ένα πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (benzene.f) [9], με το οποίο υπολογίστηκαν τα ιδιοανύσματα, οι ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια, συγκρίθηκαν τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 2.1: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στο βενζόλιο σε \AA [1].

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, δηλώθηκε ο αριθμός των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση του βενζολίου τα έξι άτομα άνθρακα. Επίσης, δηλώθηκαν όλες οι μεταβλητές και οι σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια του προγράμματος. Η λειτουργία του προγράμματος είναι η εξής: 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 [13] και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους [14].

Μετά ορίζεται, ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιηθεί κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.11). Στην περίπτωση του βενζολίου, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t & 0 & 0 & 0 & t \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ t & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

όπου $E_C = -6.7$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.12). Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.1). Από τη διαγωνοποίηση προέκυψαν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Επίσης, υπολογίστηκε και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στο βενζόλιο, όπως ήδη αναφέρθηκε, έχουμε $E_C = -6.7$ eV ενώ όλες οι αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων με τη βοήθεια του Πίνακα 2.1 προκύπτουν $d \approx 1.391$ \AA , οπότε κατά την Εξ. (2.12)

προκύπτει $t = V_{pp\pi} \approx -2.481$ eV. Οι ιδιοτιμές της ενέργειας E_l για το βενζόλιο σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

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.

Πίνακας 2.3: HOMO, LUMO και E_g του βενζολίου, καθώς και η επιτόπια ενέργεια E_{2pC} των $2p_z$ τροχιακών του άνθρακα σε eV.

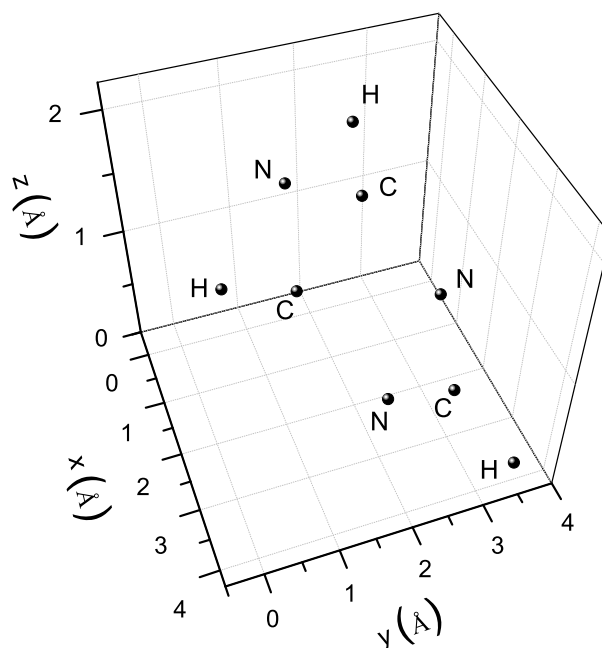
	HOMO	LUMO	E_g	E_{2pC}
υπολογισμός	-9.18	-4.22	4.96	-6.70
πειραματικά	-9.25	-4.45	4.80	
σχετικό σφάλμα	-0.01	-0.05	0.03	

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 το $|c_{l\nu}|^2$. Για την ιδιοενέργεια E_1 , έχουμε την ίδια πιθανότητα και για τα έξι άτομα του άνθρακα (16.6%). Για την ιδιοενέργεια E_2 , παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη πιθανότητα έχει το τρίτο και έκτο άτομο άνθρακα, με τιμή 33.2%, ενώ τα υπόλοιπα έχουν μικρότερες πιθανότητες. Για την ιδιοενέργεια $E_3 \approx E_2$, που είναι το HOMO, έχουμε 26.8% για το πρώτο και τέταρτο άτομο άνθρακα, ακολουθούν το δεύτερο και το πέμπτο με 23%, ενώ τα άλλα άτομα έχουν ελάχιστη πιθανότητα. Για την ιδιοενέργεια $E_4 \approx E_5$, που είναι το LUMO, ισχύει ακριβώς ό,τι προέκυψε για το HOMO. Τέλος, η κατάσταση E_6 η κατάσταση είναι όμοια με την κατάσταση E_1 [9], [10].

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

2.4 1,3,5-τριαζίνη (1,3,5-triazine, $C_3H_3N_3$)



Σχήμα 2.3: 1,3,5-τριαζίνη (1,3,5-triazine), $C_3H_3N_3$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST [1].

Με την ίδια μέθοδο, μελετήθηκε το μόριο της 1,3,5-τριαζίνης. Οι συντεταγμένες των ατόμων στην 1,3,5-τριαζίνη βρέθηκαν από το National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [1] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.5. Στο σχήμα 2.3, το οποίο δημιουργήθηκε μέσω του προγράμματος Origin, παρουσιάζονται οι θέσεις κάθε ατόμου μέσα στο μόριο. Η πειραματική τιμή της απόστασης μεταξύ ενός άνθρακα και ενός αζώτου είναι $d_{exp} \approx 1.338 \text{ \AA}$ [1]. Οι πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g είναι $HOMO_{exp} = -11.70 \text{ eV}$, $LUMO_{exp} = -6.05 \text{ eV}$ και $E_{g_{exp}} = -5.65 \text{ eV}$ [16].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 1,3,5-τριαζίνη φαίνονται στον Πίνακα 2.5.

Για τον υπολογισμό των ιδιοενεργειών, των ιδιοανυσμάτων και των θέσεων των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g , χρησιμοποιήθηκε ένα πρόγραμμα παρόμοιο αυτό που δημιουργήθηκε για τη μελέτη του βενζολίου, σε γλώσσα fortran (triazine.f). Μέσα στο πρόγραμμα, δηλώθηκε πόσα άτομα συνεισφέρουν p_z τροχιακά, τα οποία για την περίπτωση

Πίνακας 2.5: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 1,3,5-τριαζίνη σε Å [1].

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

της 1,3,5-τριαζίνης είναι 3 άτομα αζώτου και 3 άτομα άνθρακα. Επίσης, δηλώθηκαν οι συντεταγμένες των ατόμων μέσα στο μόριο, καθώς και οι πειραματικές τιμές των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . Στη συνέχεια, ορίστηκε ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής που πρέπει να διαγωνοποιηθεί κατά την Εξ. (1.12), οποίος είναι ο Πίνακας (2.14) για την 1,3,5-τριαζίνη.

$$\begin{bmatrix} E_{N2} & t & 0 & 0 & 0 & t \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_{N2} & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_{N2} & t \\ t & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_{N2} = -7.9$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.12). Η επιτόπια ενέργεια που χρησιμοποιήθηκε για το άζωτο ανταποκρίνεται σε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 2. Στην 1,3,5-τριαζίνη, όλες οι αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα και αζώτου είναι $d \approx 1.338$ Å, οπότε κατά την Εξ. (2.12) προκύπτει $t = V_{pp\pi} \approx -2.604$ eV. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την 1,3,5-τριαζίνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.6.

Κάθε άτομο άνθρακα και κάθε άτομο αζώτου συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, άρα έχουμε 6 ηλεκτρόνια, τα οποία καταλαμβάνουν τα 3 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Τα HOMO, LUMO και E_g της 1,3,5-τριαζίνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.7.

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

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

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

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

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

(άνθρακας), με τιμή 25.8%. Για την ιδιοενέργεια $E_3 \approx E_2$ που είναι το HOMO, έχουμε 31.5% για το πρώτο άτομο (άζωτο), ενώ ακολουθούν το τρίτο άτομο αζώτου με 29.7%, το τέταρτο άτομο άνθρακα με 20% και το έκτο άτομο άνθρακα με 18.8%. Για την ιδιοενέργεια $E_4 \approx E_5$, που είναι το LUMO, τη μεγαλύτερη πιθανότητα έχει το τέταρτο άτομο άνθρακα με 31.5% και το έκτο άτομο άνθρακα με 29.7%, ενώ τα υπόλοιπα άτομα παρουσιάζουν μικρότερες πιθανότητες. Τέλος, η κατάσταση E_6 η κατάσταση είναι όμοια με την κατάσταση E_1 [9], [10].

Τα παραπάνω αποτελέσματα εφαρμογής της μεθόδου LCAO με p_z ατομικά τροχιακά, ειδικότερα οι επιτόπιες ενέργειες των ατόμων του άνθρακα και του αζώτου, θα συγκριθούν με τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από την αναλυτική εφαρμογή της μεθόδου LCAO στην 1,3,5-τριαζίνη με συνδυασμό υβριδικών τροχιακών και ατομικών τροχιακών.

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

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

Κεφάλαιο 3

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ 1,3,5-ΤΡΙΑΖΙΝΗΣ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LCAO ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ sp^2 ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ ΑΖΩΤΩΝ, $2p_z$ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ ΑΖΩΤΩΝ ΚΑΙ $1s$ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό, θα εφαρμόσουμε τη μέθοδο LCAO στο μόριο της 1,3,5-τριαζίνης. Στην ανάλυση που διεξάχθηκε στο Κεφάλαιο 1, δείξαμε πως το άτομο του άνθρακα σχηματίζει 3 sp^2 υβριδικά τροχιακά, εκ των οποίων το sp^2 υβριδικό τροχιακό δ_C συνδέεται με το γειτονικό του άτομο αζώτου δεξιά, το sp^2 υβριδικό τροχιακό α_C συνδέεται με το γειτονικό του άτομο αζώτου αριστερά, ενώ το sp^2 υβριδικό τροχιακό ϵ_C συνδέεται εξωτερικά με το γειτονικό του άτομο υδρογόνου. Ομοίως, το άτομο του αζώτου σχηματίζει 3 sp^2 υβριδικά τροχιακά, εκ των οποίων το sp^2 υβριδικό τροχιακό δ_N συνδέεται με το γειτονικό του άτομο άνθρακα δεξιά, το sp^2 υβριδικό τροχιακό α_N συνδέεται με το γειτονικό του άτομο άνθρακα αριστερά, ενώ το sp^2 υβριδικό τροχιακό ϵ_N περιέχει το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου, το οποίο δε συμμετέχει σε δεσμούς μέσα στο μόριο.

Για τη διαγωνοποίηση του πίνακα 9×9 , όπως υπολογίστηκε στο Κεφάλαιο 1, και την εύρεση του ενεργειακού φάσματος και του αντίστοιχου χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα *maria.f* (Παράρτημα Β'). Ο χαρακτήρας κάθε μοριακού τροχιακού καθορίζεται από το ποσοστό του που οφείλεται σε καθένα από τα αντίστοιχα υβριδικά και ατομικά τροχιακά που εμπλέκονται. Συγκεκριμένα, οι χαρακτήρες $d - aN$ και $d - aC$ οφείλονται στα δ_N και α_N υβριδικά τροχιακά του αζώτου και στα δ_C και α_C του υβριδικά τροχιακά του άνθρακα αντίστοιχως, τα οποία σχηματίζουν τους δεσμούς $\sigma C - N$ στο δακτύλιο, ενώ οι χαρακτήρες p_zN και p_zC οφείλονται στους δεσμούς π που σχηματί-

ζουν τα p_z ατομικά τροχιακά του αζώτου και του άνθρακα αντίστοιχα. Ο χαρακτήρας eN οφείλεται στο υβριδικό τροχιακό του αζώτου που περιέχει το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του. Τέλος, ο χαρακτήρας $e - shC$ αντιστοιχεί στο δεσμό που σχηματίζει το sp^2 υβριδικό τροχιακό ε_C του άνθρακα με το γειτονικό του υδρογόνο.

Όπως προέκυψε από το Κεφάλαιο 1, στην ανάλυση της ηλεκτρονική δομής της 1,3,5-τριαζίνης συμμετέχουν πέντε παράμετροι, οι οποίες είναι οι b , E_{2pC} , E_{2sC} , E_{2pN} και E_{2sN} . Συνοπτικά, οι παράμετροι αυτοί εκφράζουν τα εξής:

Η παράμετρος b εμφανίζεται στις εκφράσεις του Harrison, είναι εμπειρική και εμπλέκεται στις αλληλεπιδράσεις που περιέχουν άτομα υδρογόνου. Εκφράζει το γεγονός ότι οι δεσμοί που εμπλέκουν άτομα υδρογόνου θα πρέπει να είναι ασθενέστεροι σε σχέση με τους αντίστοιχους δεσμούς μεταξύ πολυηλεκτρονιακών ατόμων, καθώς το ηλεκτρονιακό νέφος έχει έντονη μετατόπιση.

Οι παράμετροι E_{2pC} , E_{2sC} είναι οι επιτόπιες ενέργειες του ατόμου άνθρακα στο $2p$ και στο $2s$ ατομικό τροχιακό αντιστοίχως. Ομοίως, οι E_{2pN} και E_{2sN} είναι οι επιτόπιες ενέργειες του ατόμου αζώτου στο $2p$ και στο $2s$ ατομικό τροχιακό αντιστοίχως. Αρχικά, οι παράμετροι αυτοί θα διατηρηθούν στις τιμές $E_{2pC} = -10.66$ eV και $E_{2sC} = -19.47$ eV, $E_{2pN} = -13.14$ eV και $E_{2sN} = -25.54$ eV, οι οποίες αντιστοιχούν στις ενέργειες ιονισμού των απομονωμένων ατόμων άνθρακα και αζώτου για τα $2p$ και τα $2s$ ατομικά τροχιακά αντιστοίχως [8].

Σε μια πρώτη προσέγγιση, θα μεταβάλλουμε μία από αυτές τις παραμέτρους κάθε φορά, διατηρώντας τις υπόλοιπες σταθερές, ενώ στη συνέχεια θα μεταβάλλουμε δύο από αυτές τις παραμέτρους ταυτόχρονα. Στο τελευταίο σκέλος της ανάλυσης, θα μεταβάλλουμε όλες τις παραμέτρους ταυτόχρονα.

3.1 Μεταβάλλοντας μία μόνο παράμετρο

Αρχικά, μεταβάλλουμε το b από 0.25 ως 2.0, με βήμα 0.25 και μελετούμε το ενεργειακό φάσμα που προκύπτει, καθώς και το χαρακτήρα κάθε μοριακού τροχιακού ($d - aN$, $d - aC$, p_zN , p_zC , eN , $e - shC$). Στους πίνακες 3.1 και 3.2 παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες του συστήματος και τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα τους, για $b = 0.5$. Τα ιδιοανύσματα εκφράζουν την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου σε καθένα από τα υβριδικά και ατομικά τροχιακά, για την αντίστοιχη ιδιοκατάσταση. Για παράδειγμα, στην εκφυλισμένη ιδιοενέργεια $E_{11} = E_{12} = -8.943$ eV έχουμε 29% πιθανότητα κατάληψης στο p_{zN} ατομικό τροχιακό του αζώτου και 71% πιθανότητα κατάληψης στο p_{zC} ατομικό τροχιακό του άνθρακα, ενώ η πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου σε οποιοδήποτε από τα υπόλοιπα τροχιακά είναι 0%. Συνεπώς, το μοριακό τροχιακό για τη συγκεκριμένη ιδιοκατάσταση έχει 29% χαρακτήρα p_zN και 71% χαρακτήρα p_zC . Παρατηρούμε πως όταν υπάρχει πιθανότητα κατάληψης στα p_{zN} και p_{zC} τροχιακά, τα οποία είναι κάθετα στα τροχιακά τύπου δ , α και ε , δεν υπάρχει πιθανότητα κατάληψης σε κάποιο από τα υπόλοιπα τροχιακά, όπως και το αντίστροφο.

Πίνακας 3.1: Παράδειγμα ταξινομημένων, κατά φθίνουσα σειρά, ιδιοενεργειών της 1,3,5-τριαζίνης, σε eV, για $b = 0.5$, $E_{2p}C = -10.66$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV, $E_{2p}N = -13.14$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ 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	3.676	46% d-aN, 54% d-aC
2	1.707	20.8% d-aN, 23.6% d-aC, 4.4% e-shN , 51.2% e-shC
3	1.059	24.6% d-aN, 21.8% d-aC, 0.3% e-shN , 53.3% e-shC
4	1.059	24.6% d-aN, 21.8% d-aC, 0.3% e-shN , 53.3% e-shC
5	-0.6229	29.2% d-aN, 46.4% d-aC, 1.2% e-shN , 23.2% e-shC
6	-0.6229	29.2% d-aN, 46.4% d-aC, 1.2% e-shN , 23.2% e-shC
7	-2.497	16.2% d-aN, 23.4% d-aC, 5.2% e-shN , 55.2% e-shC
8	-3.776	31% d-aN, 38.4% d-aC, 4.3% e-shN , 26.3% e-shC
9	-3.776	31% d-aN, 38.4% d-aC, 4.3% e-shN , 26.3% e-shC
10	-6.391	38.7% pzN, 61.3% pzC
11	-8.943	29% pzN, 71% pzC, LUMO
12	-8.943	29% pzN, 71% pzC, LUMO
13	-14.51	8.4% d-aN, 9.2% d-aC, 30.2% e-shN , 52.2% e-shC, HOMO
14	-14.51	8.4% d-aN, 9.2% d-aC, 30.2% e-shN , 52.2% e-shC, HOMO
15	-14.86	71% pzN, 29% pzC
16	-14.86	71% pzN, 29% pzC
17	-14.98	6% d-aN, 9.4% d-aC, 32.2% e-shN , 52.4% e-shC
18	-17.19	4.8% d-aN, 7.6% d-aC, 52.6% e-shN , 35% e-shC
19	-17.19	4.8% d-aN, 7.6% d-aC, 52.6% e-shN , 35% e-shC
20	-17.41	61.3% pzN, 38.7% pzC
21	-19.71	2.8% d-aN, 6% d-aC, 53% e-shN , 38.2% e-shC
22	-27.48	54% d-aN, 46% d-aC
23	-27.69	45.8% d-aN, 45% d-aC, 2.6% e-shN , 6.6% e-shC
24	-27.69	45.8% d-aN, 45% d-aC, 2.6% e-shN , 6.6% e-shC
25	-33.28	56.2% d-aN, 32% d-aC, 8.9% e-shN , 2.9% e-shC
26	-33.28	56.2% d-aN, 32% d-aC, 8.9% e-shN , 2.9% e-shC
27	-36.73	54.2% d-aN, 37.4% d-aC, 5.3% e-shN , 3.1% e-shC

Πίνακας 3.2: Παράδειγμα ιδιοανυσμάτων για $b = 0.5$, $E_{2p}C = -10.66$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV, $E_{2p}N = -13.14$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV, για τις ταξινομημένες, κατά φθίνουσα σειρά, ιδιοενέργειες της 1,3,5-τριαζίνης, 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_N	1	0.4797	0.000	0.230
α_N	1	-0.4797	0.000	0.230
p_{zN}	1	-2.238E-16	0.000	0.000
ε_N	1	3.087E-18	0.000	0.000
δ_C	1	0.5195	0.000	0.270
α_C	1	-0.5195	0.000	0.270
p_{zC}	1	1.339E-16	0.000	0.000
ε_C	1	2.231E-17	0.000	0.000
s_H	1	1.177E-18	0.000	0.000
δ_N	2	-0.3222	0.000	0.104
α_N	2	-0.3222	0.000	0.104
p_{zN}	2	-2.567E-16	0.000	0.000
ε_N	2	0.2088	0.000	0.044
δ_C	2	0.3439	0.000	0.118
α_C	2	0.3439	0.000	0.118
p_{zC}	2	3.113E-16	0.000	0.000
ε_C	2	-0.4381	0.000	0.192
s_H	2	0.5658	0.000	0.320
δ_N	3	0.3506	0.000	0.123
α_N	3	-0.3458	-0.05772	0.123
p_{zN}	3	-7.806E-17	-6.959E-17	0.000
ε_N	3	-0.00415	0.05008	0.003
δ_C	3	-0.1419	0.2983	0.109
α_C	3	-0.3204	-0.08013	0.109
p_{zC}	3	3.002E-18	2.714E-17	0.000
ε_C	3	0.3116	-0.147	0.119
s_H	3	-0.5824	0.2748	0.415

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

δ_N	4	0.3506	0.000	0.123
α_N	4	-0.3458	-0.05772	0.123
p_{zN}	4	-7.806E-17	-6.959E-17	0.000
ε_N	4	-0.00415	0.05008	0.003
δ_C	4	-0.1419	0.2983	0.109
α_C	4	-0.3204	-0.08013	0.109
p_{zC}	4	3.002E-18	2.714E-17	0.000
ε_C	4	0.3116	-0.147	0.119
s_H	4	-0.5824	0.2748	0.415
δ_N	5	-0.3815	0.000	0.146
α_N	5	-0.03776	-0.3796	0.146
p_{zN}	5	-4.838E-17	-6.571E-17	0.000
ε_N	5	0.08069	0.07307	0.012
δ_C	5	-0.4727	-0.08991	0.232
α_C	5	0.4678	0.1127	0.232
p_{zC}	5	-1.154E-18	4.34E-17	0.000
ε_C	5	0.05461	-0.2534	0.067
s_H	5	-0.08604	0.3993	0.167
δ_N	6	-0.3815	0.000	0.146
α_N	6	-0.03776	-0.3796	0.146
p_{zN}	6	-4.838E-17	-6.571E-17	0.000
ε_N	6	0.08069	0.07307	0.012
δ_C	6	-0.4727	-0.08991	0.232
α_C	6	0.4678	0.1127	0.232
p_{zC}	6	-1.154E-18	4.34E-17	0.000
ε_C	6	0.05461	-0.2534	0.067
s_H	6	-0.08604	0.3993	0.167
δ_N	7	-0.2844	0.000	0.081
α_N	7	-0.2844	0.000	0.081
p_{zN}	7	-2.219E-16	0.000	0.000
ε_N	7	0.2273	0.000	0.052
δ_C	7	0.3425	0.000	0.117
α_C	7	0.3425	0.000	0.117
p_{zC}	7	-1.359E-16	0.000	0.000
ε_C	7	0.1167	0.000	0.014
s_H	7	-0.7338	0.000	0.538

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

δ_N	8	0.3938	0.000	0.155
α_N	8	0.07705	-0.3862	0.155
p_{zN}	8	-4.086E-17	-3.176E-19	0.000
ε_N	8	-0.1595	0.1308	0.043
δ_C	8	-0.3301	-0.2874	0.192
α_C	8	-0.4377	-0.00177	0.192
p_{zC}	8	1.584E-18	4.85E-17	0.000
ε_C	8	-0.05216	-0.01965	0.003
s_H	8	0.4782	0.1801	0.261
δ_N	9	0.3938	0.000	0.155
α_N	9	0.07705	-0.3862	0.155
p_{zN}	9	-4.086E-17	-3.176E-19	0.000
ε_N	9	-0.1595	0.1308	0.043
δ_C	9	-0.3301	-0.2874	0.192
α_C	9	-0.4377	-0.00177	0.192
p_{zC}	9	1.584E-18	4.85E-17	0.000
ε_C	9	-0.05216	-0.01965	0.003
s_H	9	0.4782	0.1801	0.261
δ_N	10	2.697E-18	0.000	0.000
α_N	10	-3.133E-16	0.000	0.000
p_{zN}	10	0.6225	0.000	0.387
ε_N	10	2.147E-16	0.000	0.000
δ_C	10	3.315E-16	0.000	0.000
α_C	10	-2.095E-17	0.000	0.000
p_{zC}	10	-0.7826	0.000	0.613
ε_C	10	-3.318E-16	0.000	0.000
s_H	10	3E-16	0.000	0.000
δ_N	11	6.298E-17	0.000	0.000
α_N	11	-7.238E-18	-5.485E-17	0.000
p_{zN}	11	0.5303	0.09549	0.290
ε_N	11	-1.598E-16	-1.948E-17	0.000
δ_C	11	3.603E-18	-4.311E-17	0.000
α_C	11	2.474E-17	2.308E-17	0.000
p_{zC}	11	-0.2853	-0.7927	0.710
ε_C	11	-2.092E-17	3.808E-18	0.000
s_H	11	-1.017E-16	4.95E-17	0.000

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

δ_N	12	6.298E-17	0.000	0.000
α_N	12	-7.238E-18	-5.485E-17	0.000
p_{zN}	12	0.5303	0.09549	0.290
ε_N	12	-1.598E-16	-1.948E-17	0.000
δ_C	12	3.603E-18	-4.311E-17	0.000
α_C	12	2.474E-17	2.308E-17	0.000
p_{zC}	12	-0.2853	-0.7927	0.710
ε_C	12	-2.092E-17	3.808E-18	0.000
s_H	12	-1.017E-16	4.95E-17	0.000
δ_N	13	0.2056	0.000	0.042
α_N	13	-0.195	-0.06526	0.042
p_{zN}	13	1.463E-15	-7.399E-16	0.000
ε_N	13	0.08838	-0.5426	0.302
δ_C	13	-0.1128	-0.1821	0.046
α_C	13	0.03616	0.2112	0.046
p_{zC}	13	8.716E-16	6.685E-16	0.000
ε_C	13	-0.6225	0.2358	0.443
s_H	13	-0.2618	0.09917	0.078
δ_N	14	0.2056	0.000	0.042
α_N	14	-0.195	-0.06526	0.042
p_{zN}	14	1.463E-15	-7.399E-16	0.000
ε_N	14	0.08838	-0.5426	0.302
δ_C	14	-0.1128	-0.1821	0.046
α_C	14	0.03616	0.2112	0.046
p_{zC}	14	8.716E-16	6.685E-16	0.000
ε_C	14	-0.6225	0.2358	0.443
s_H	14	-0.2618	0.09917	0.078
δ_N	15	-2.814E-16	0.000	0.000
α_N	15	2.24E-16	-1.315E-16	0.000
p_{zN}	15	0.5303	-0.6545	0.710
ε_N	15	4.409E-16	1.983E-15	0.000
δ_C	15	5.586E-16	2.053E-16	0.000
α_C	15	-1.51E-16	-5.693E-16	0.000
p_{zC}	15	0.5321	0.08444	0.290
ε_C	15	2.283E-16	-6.807E-16	0.000
s_H	15	1.137E-16	-1.901E-16	0.000

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

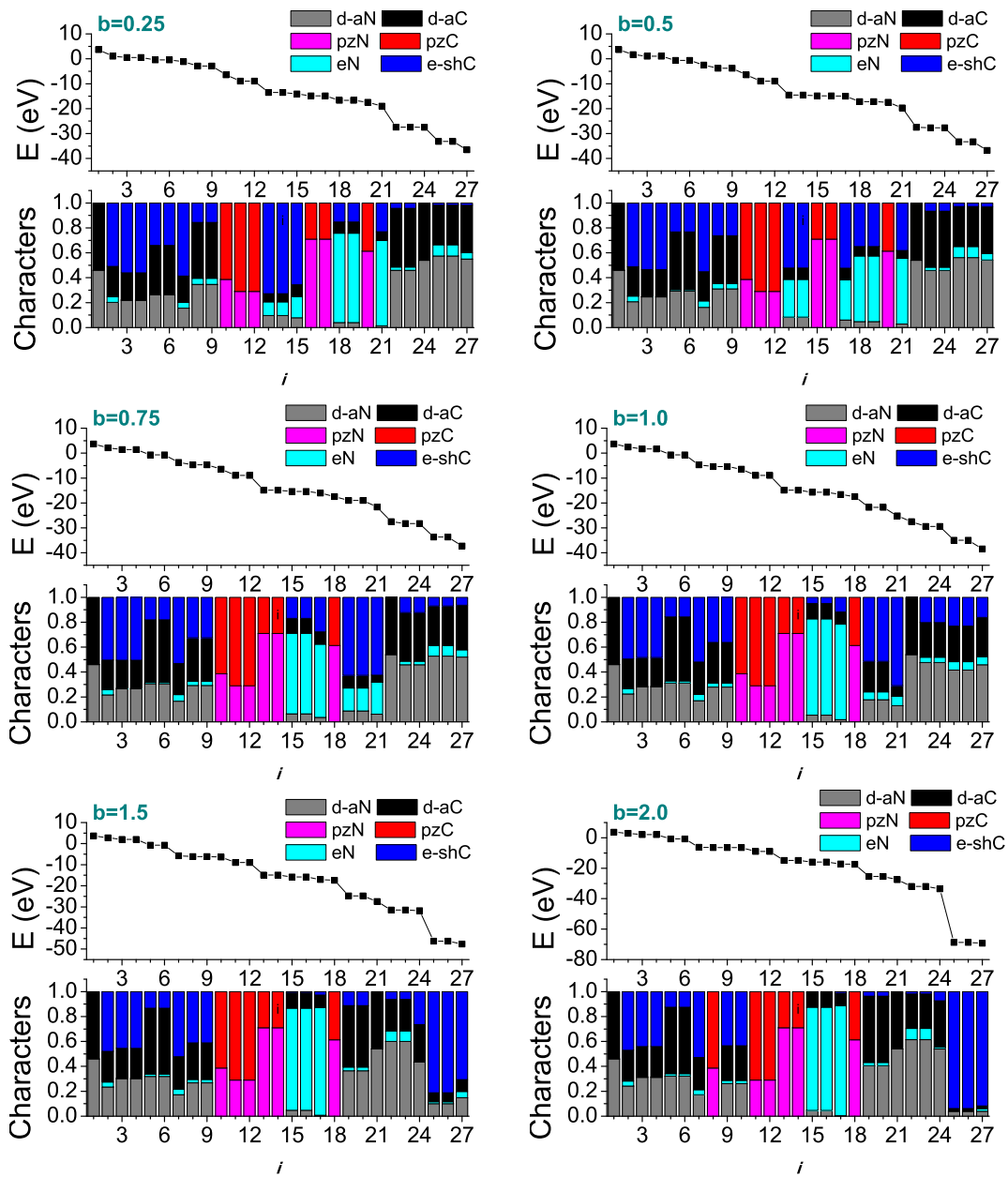
δ_N	16	-2.814E-16	0.000	0.000
α_N	16	2.24E-16	-1.315E-16	0.000
p_{zN}	16	0.5303	-0.6545	0.710
ε_N	16	4.409E-16	1.983E-15	0.000
δ_C	16	5.586E-16	2.053E-16	0.000
α_C	16	-1.51E-16	-5.693E-16	0.000
p_{zC}	16	0.5321	0.08444	0.290
ε_C	16	2.283E-16	-6.807E-16	0.000
s_H	16	1.137E-16	-1.901E-16	0.000
δ_N	17	-0.174	0.000	0.030
α_N	17	-0.174	0.000	0.030
p_{zN}	17	1.094E-15	0.000	0.000
ε_N	17	-0.5672	0.000	0.322
δ_C	17	0.2166	0.000	0.047
α_C	17	0.2166	0.000	0.047
p_{zC}	17	5.397E-16	0.000	0.000
ε_C	17	0.6723	0.000	0.452
s_H	17	0.2683	0.000	0.072
δ_N	18	0.1541	0.000	0.024
α_N	18	0.1318	-0.07975	0.024
p_{zN}	18	-1.243E-15	-2.546E-16	0.000
ε_N	18	-0.6985	0.1948	0.526
δ_C	18	0.04894	0.1881	0.038
α_C	18	0.189	0.04508	0.038
p_{zC}	18	-1.004E-16	-5.322E-16	0.000
ε_C	18	-0.3864	-0.3786	0.293
s_H	18	-0.1727	-0.1692	0.058
δ_N	19	0.1541	0.000	0.024
α_N	19	0.1318	-0.07975	0.024
p_{zN}	19	-1.243E-15	-2.546E-16	0.000
ε_N	19	-0.6985	0.1948	0.526
δ_C	19	0.04894	0.1881	0.038
α_C	19	0.189	0.04508	0.038
p_{zC}	19	-1.004E-16	-5.322E-16	0.000
ε_C	19	-0.3864	-0.3786	0.293
s_H	19	-0.1727	-0.1692	0.058

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

δ_N	20	3.158E-16	0.000	0.000
α_N	20	1.284E-16	0.000	0.000
p_{zN}	20	0.7826	0.000	0.613
ε_N	20	2.894E-16	0.000	0.000
δ_C	20	-1.902E-16	0.000	0.000
α_C	20	-7.731E-17	0.000	0.000
p_{zC}	20	0.6225	0.000	0.387
ε_C	20	-1.337E-15	0.000	0.000
s_H	20	-8.702E-16	0.000	0.000
δ_N	21	-0.1195	0.000	0.014
α_N	21	-0.1195	0.000	0.014
p_{zN}	21	5.708E-16	0.000	0.000
ε_N	21	0.7278	0.000	0.530
δ_C	21	-0.1741	0.000	0.030
α_C	21	-0.1741	0.000	0.030
p_{zC}	21	8.086E-16	0.000	0.000
ε_C	21	0.5664	0.000	0.321
s_H	21	0.2456	0.000	0.060
δ_N	22	-0.5195	0.000	0.270
α_N	22	-0.5195	0.000	0.270
p_{zN}	22	1.094E-16	0.000	0.000
ε_N	22	-1.739E-16	0.000	0.000
δ_C	22	0.4797	0.000	0.230
α_C	22	-0.4797	0.000	0.230
p_{zC}	22	2.291E-17	0.000	0.000
ε_C	22	-2.602E-18	0.000	0.000
s_H	22	4.314E-17	0.000	0.000
δ_N	23	-0.479	0.000	0.229
α_N	23	0.3404	-0.3371	0.229
p_{zN}	23	-6.766E-17	1.095E-17	0.000
ε_N	23	-0.06135	-0.1491	0.026
δ_C	23	0.03977	0.4722	0.225
α_C	23	-0.4668	0.08156	0.225
p_{zC}	23	-4.331E-18	-1.577E-17	0.000
ε_C	23	-0.1403	0.182	0.053
s_H	23	-0.0699	0.09064	0.013

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

δ_N	24	-0.479	0.000	0.229
α_N	24	0.3404	-0.3371	0.229
p_{zN}	24	-6.766E-17	1.095E-17	0.000
ε_N	24	-0.06135	-0.1491	0.026
δ_C	24	0.03977	0.4722	0.225
α_C	24	-0.4668	0.08156	0.225
p_{zC}	24	-4.331E-18	-1.577E-17	0.000
ε_C	24	-0.1403	0.182	0.053
s_H	24	-0.0699	0.09064	0.013
δ_N	25	-0.5301	0.000	0.281
α_N	25	-0.4892	0.2043	0.281
p_{zN}	25	1.844E-18	-1.114E-17	0.000
ε_N	25	-0.2926	0.05863	0.089
δ_C	25	-0.0643	-0.3943	0.160
α_C	25	-0.3828	-0.1141	0.160
p_{zC}	25	4.637E-19	2.61E-18	0.000
ε_C	25	-0.09893	-0.1125	0.022
s_H	25	-0.05663	-0.06439	0.007
δ_N	26	-0.5301	0.000	0.281
α_N	26	-0.4892	0.2043	0.281
p_{zN}	26	1.844E-18	-1.114E-17	0.000
ε_N	26	-0.2926	0.05863	0.089
δ_C	26	-0.0643	-0.3943	0.160
α_C	26	-0.3828	-0.1141	0.160
p_{zC}	26	4.637E-19	2.61E-18	0.000
ε_C	26	-0.09893	-0.1125	0.022
s_H	26	-0.05663	-0.06439	0.007
δ_N	27	-0.5203	0.000	0.271
α_N	27	-0.5203	0.000	0.271
p_{zN}	27	-5.414E-17	0.000	0.000
ε_N	27	-0.231	0.000	0.053
δ_C	27	-0.4326	0.000	0.187
α_C	27	-0.4326	0.000	0.187
p_{zC}	27	-1.039E-17	0.000	0.000
ε_C	27	-0.1473	0.000	0.022
s_H	27	-0.09546	0.000	0.009



Σχήμα 3.1: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για διάφορες τιμές του b , με σταθερά τα $E_{2pN} = -13.14$ eV, $E_{2sN} = -25.54$ eV, $E_{2pC} = -10.66$ eV και $E_{2sC} = -19.47$ eV.

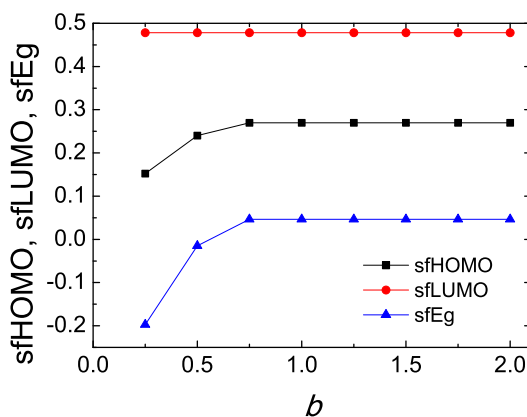
Στο Σχήμα 3.1, για $b = 0.75$ και $b = 1.0$ παρατηρείται σχεδόν πλήρης ομαδοποίηση των p_zN και p_zC χαρακτήρων στο κέντρο του διαγράμματος, δηλαδή στην περιοχή που βρίσκονται οι HOMO και LUMO. Στην περίπτωση της 1,3,5-τριαζίνης, το LUMO αναμένεται να εμφανίζει p_zC και p_zN χαρακτήρες. Αντίθετα, το HOMO αναμένεται να καταλαμβάνεται σε μεγάλο ποσοστό από τον eN χαρακτήρα, δηλαδή από τα sp^2 τροχιακά του αζώτου που περιέχουν το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του. Αυτό συμβαίνει διότι το άτομο του αζώτου παρουσιάζει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το άτομο του άνθρακα [4]. Αυτή η εικόνα φαίνεται να ισχύει μερικώς για $b = 0.5$, όμως το ποσοστό κατάληψης του HOMO δε ξεπερνά το 20%. Για $b = 0.75$ και $b = 1.0$, παρατηρείται σχετική ομαδοποίηση του eN χαρακτήρα σε ενέργειες κοντά στο HOMO.

Επίσης, παρατηρούμε ότι για $b < 1.0$ εμφανίζεται σχετική ομαδοποίηση των $d - aN$ και $d - aC$ χαρακτήρων στις χαμηλές ενέργειες, δηλαδή στις ενέργειες για $i > 22$. Οι $d - aN$ και $d - aC$ χαρακτήρες εκφράζουν τους δεσμούς C-N του δακτυλίου και αναμένεται να επικρατούν στις χαμηλές ενέργειες, καθώς οι σ δεσμοί μεταξύ των αζώτων και των ανθράκων του δακτυλίου είναι πολύ ισχυροί. Αντίθετα, για $b > 1.0$ οι χαμηλές ενέργειες έχουν κατά μεγάλο ποσοστό $e - shC$ χαρακτήρα, ο οποίος εκφράζει την αλληλεπίδραση σ μεταξύ του e_C και του s_H . Η κατάληψη των χαμηλών ενεργειών από μοριακά τροχιακά $e - shC$ χαρακτήρα θα σήμαινε πως η αλληλεπίδραση σ μεταξύ C-H είναι ισχυρότερη από την αλληλεπίδραση σ μεταξύ C - N, γεγονός που δε συμβαίνει διότι οι δεσμοί που εμπλέκουν υδρογόνα σπάνε ευκολότερα από τους δεσμούς του δακτυλίου στις οργανικές ενώσεις. Συνεπώς, μάλλον θα πρέπει να ισχύει $b < 1.0$, ώστε οι δεσμοί του δακτυλίου να είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς μεταξύ C - H [17].

Στη συνέχεια, βρίσκουμε τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g για τιμές του b από 0.25 ως 2.0. Διατηρούμε τις υπόλοιπες παραμέτρους στις τιμές $E_{2pN} = -13.14$ eV, $E_{2sN} = -25.54$ eV, $E_{2pC} = -10.66$ eV και $E_{2sC} = -19.47$ eV. Τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g , τα οποία συμβολίζονται με sfHOMO, sfLUMO και sf E_g αντιστοίχως, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.

Παρατηρώντας το Σχήμα 3.2, βλέπουμε πως τα σφάλματα στις τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g σταθεροποιούνται για $b \geq 0.75$, ενώ το ενεργειακό χάσμα E_g σταθεροποιείται στην τιμή $E_g = -5.913$. Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, η τιμή του b θα πρέπει να είναι μικρότερη του 1.0.

Στη συνέχεια, λόγω των παραπάνω παρατηρήσεων και του [17], θα θέσουμε $b = 0.75$ για τη μελέτη των υπολοίπων παραμέτρων.

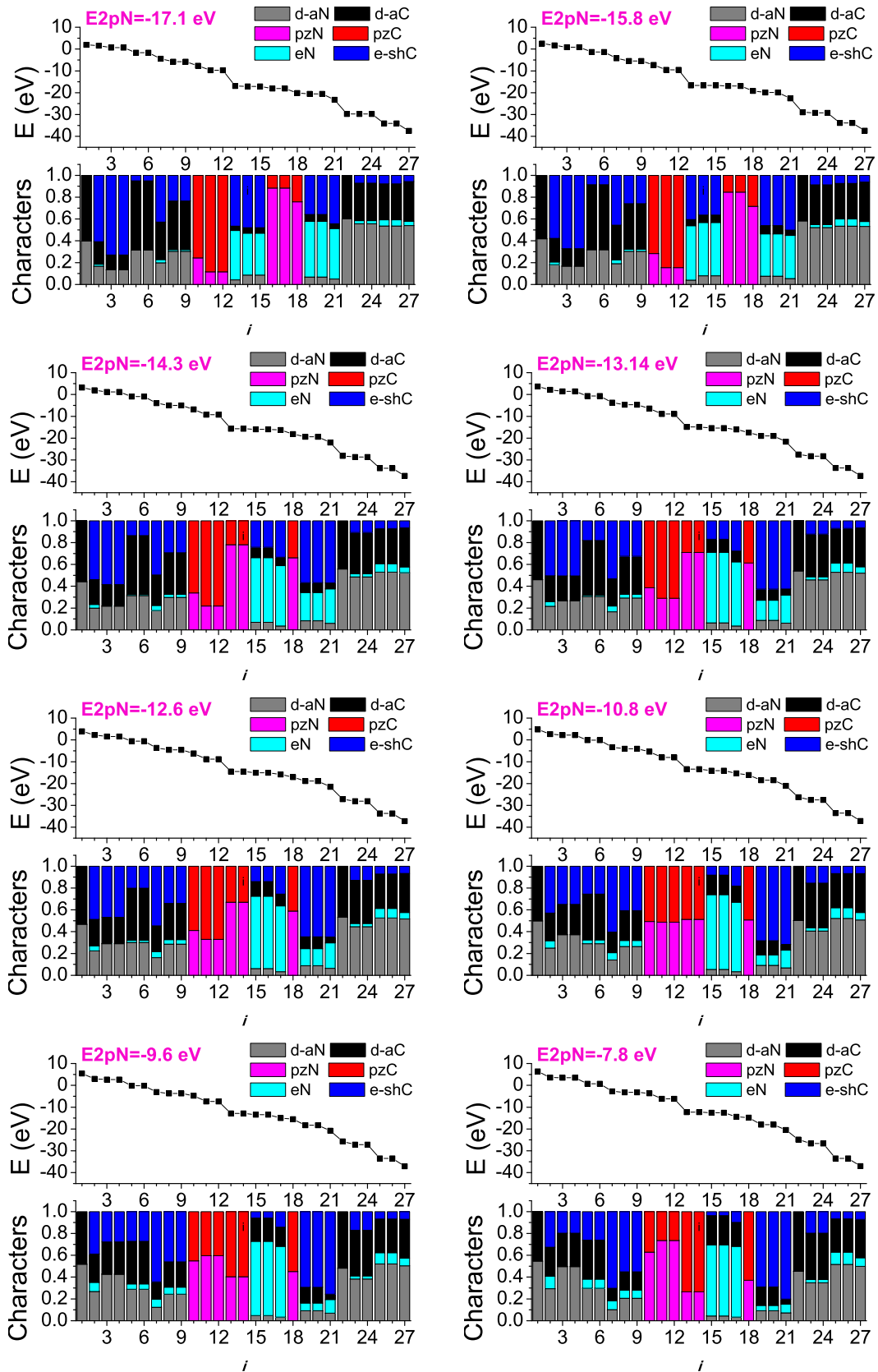


Σχήμα 3.2: Τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g για διάφορες τιμές του b , διατηρώντας τα $E_{2pN} = -13.14$ eV, $E_{2sN} = -25.54$ eV, $E_{2pC} = -10.66$ eV και $E_{2sC} = -19.47$ eV.

Στο σημείο αυτό, θα μελετήσουμε την παράμετρο E_{2pN} , για ένα εύρος τιμών από -18.0 eV ως -3.0 , με βήμα περίπου 0.7 eV, διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους. Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά, καθώς και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για διάφορες τιμές της E_{2pN} .

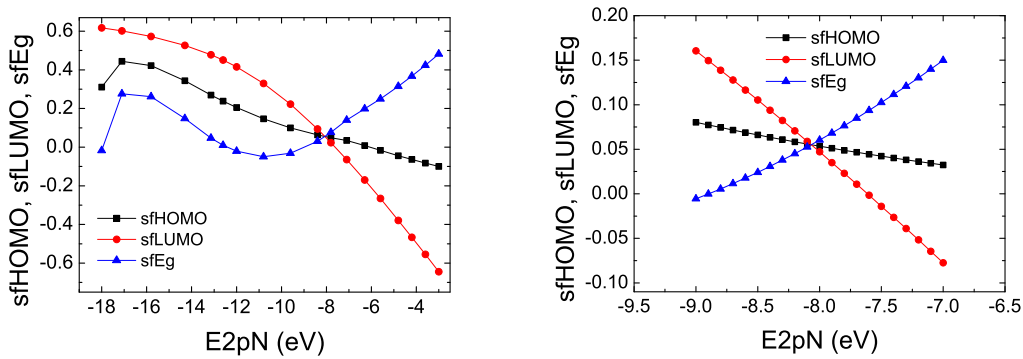
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3, εμφανίζεται σχετική ομαδοποίηση των p_zN και p_zC χαρακτήρων στις θέσεις των HOMO και LUMO, για τιμές της E_{2pN} μικρότερες ή ίσες του -14.3 eV. Επίσης, για τιμές της E_{2pN} από -17.1 eV ως -15.8 eV, το HOMO παρουσιάζει eN και $e - shC$ χαρακτήρα, ενώ το LUMO καταλαμβάνεται από p_zN και p_zC τροχιακά. Για τιμές της E_{2pN} από -14.3 eV ως -12.6 eV, παρατηρούμε έντονη υπερίσχυση του p_zN χαρακτήρα στο HOMO. Αντίθετα, για τιμές από $E_{2pN} = -17.1$ eV έως και $E_{2pN} = -15.8$ eV, επικρατεί ο p_zC χαρακτήρας στο HOMO. Για $E_{2pN} = -10.8$ eV, η οποία είναι σχεδόν ίση με την $E_{2pC} = -10.66$ eV του άνθρακα, οι p_zN και p_zC χαρακτήρες καταλαμβάνουν το HOMO με περίπου 50% πιθανότητα η καθεμία.

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις το δεξί άκρο του φάσματος των ιδιοενεργειών εμφανίζει σε προσεγγιστικά ίση αναλογία $d - aN$ και $d - aC$ χαρακτήρες, όπως αναμενόταν για τις χαμηλές ενεργειακές στάθμες, ενώ εμφανίζει eN χαρακτήρα με πιθανότητα μικρότερη του 10%.



Σχήμα 3.3: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για διάφορες τιμές της E_{2pN} , με σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ eV, $E_{2pC} = -10.66$ eV και $E_{2sC} = -19.47$ eV.

Στη συνέχεια, υπολογίζουμε την απόκλιση των τιμών των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους, για τιμές της $E_{2p}N$ από -18.0 eV ως -3.0 eV , με βήμα περίπου 0.7 eV (Σχήμα 3.4, Αριστερά). Παρατηρούμε πως τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g συμπίπτουν σε μια περιοχή γύρω από την $E_{2p}N = -8.0 \text{ eV}$. Συνεπώς, εστιάζουμε στην περιοχή για τιμές της $E_{2p}N$ από -9.0 eV ως -7.0 eV και μεταβάλλουμε την τιμή του με βήμα 0.1 eV (Σχήμα 3.4, Δεξιά).

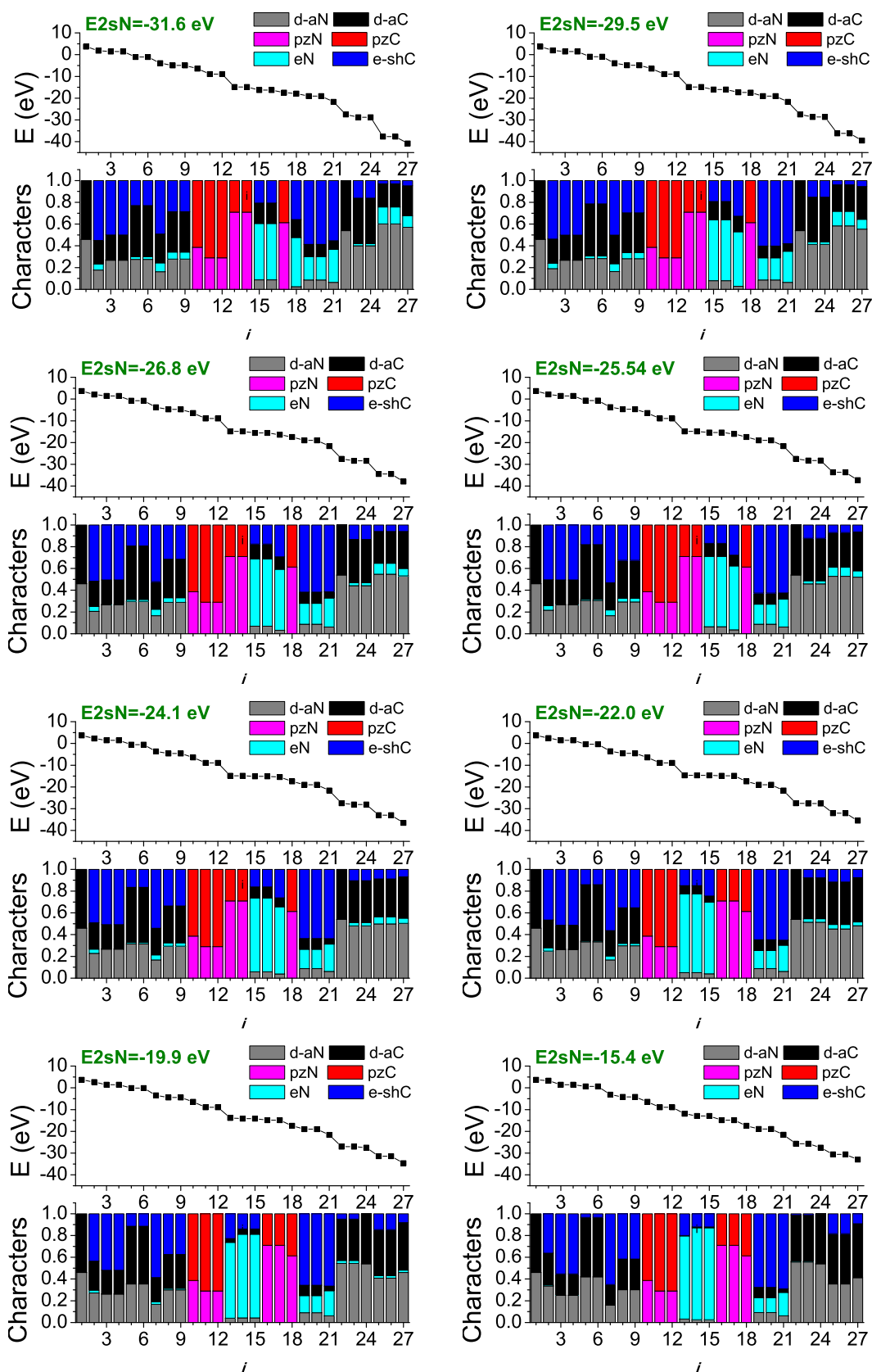


Σχήμα 3.4: Αριστερά: Τα σφάλματα στις ενέργειες των $HOMO$, $LUMO$ και E_g για τιμές της $E_{2p}N$ από -18.0 eV ως -3.0 eV , με βήμα περίπου 0.7 eV , διατηρώντας τα $b = 0.75$, $E_{2s}N = -25.54 \text{ eV}$, $E_{2p}C = -10.66 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$. Δεξιά: Εστίαση στην περιοχή σύμπτωσης των σφαλμάτων των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g για τιμές από $E_{2p}N = -9.0 \text{ eV}$ ως $E_{2p}N = -7.0 \text{ eV}$, με βήμα 0.1 eV , για $b = 0.75$, $E_{2s}N = -25.54 \text{ eV}$, $E_{2p}C = -10.66 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$

Στο εστιασμένο γράφημα του Σχήματος 3.4, βλέπουμε ότι τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g συμπίπτουν για $E_{2p}N = -8.1 \text{ eV}$ και παρουσιάζουν απόκλιση περίπου 5% από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους, η οποία είναι σχετικά μικρή. Εξετάζοντας το χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών του Σχήματος 3.3 για τις τιμές $E_{2p}N = -9.6 \text{ eV}$ και $E_{2p}N = -7.8 \text{ eV}$, στο εύρος των οποίων περιλαμβάνεται η $E_{2p}N = -8.1 \text{ eV}$, βλέπουμε πως το LUMO παρουσιάζει p_zN και p_zC χαρακτήρες, όπως αναμενόταν. Όμως, το HOMO εμφανίζει επίσης p_zN και p_zC χαρακτήρες, ενώ αναμενόταν να έχει eN χαρακτήρα, σύμφωνα με το [4].

Συνεπώς, για δεδομένα $b = 0.75$, $E_{2s}N = -25.54 \text{ eV}$, $E_{2p}C = -10.66 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$, η $E_{2p}N$ δεν παρουσιάζει κάποια τιμή, η οποία να δίνει μικρά σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , ικανοποιώντας παράλληλα και τις συνθήκες [4] για τους χαρακτήρες των μοριακών τροχιακών των HOMO και LUMO.

Στη συνέχεια, θα εξετάσουμε την παράμετρο $E_{2s}N$ με τον ίδιο τρόπο.

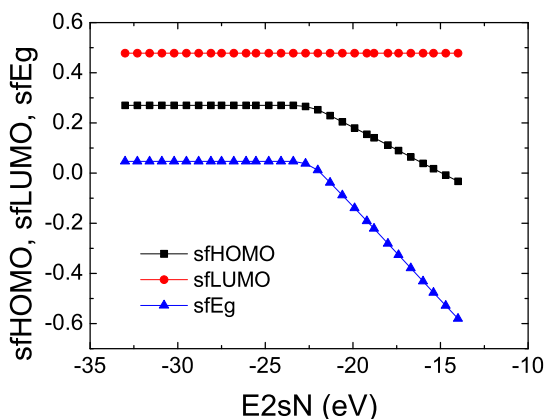


Σχήμα 3.5: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για διάφορες τιμές της E_{2sN} , με σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2pN} = -13.14$ eV, $E_{2pC} = -10.66$ eV και $E_{2sC} = -19.47$ eV.

Επιλέγουμε ένα εύρος τιμών από -32.0 eV ως -15.0 eV για την $E_{2s}N$ και εξετάζουμε το χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών. Στο Σχήμα 3.5, παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για διάφορες τιμές της $E_{2s}N$, διατηρώντας σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2p}N = -13.14 \text{ eV}$, $E_{2p}C = -10.66 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5, για τις τιμές $E_{2s}N = -22.0 \text{ eV}$ και $E_{2s}N = -15.4 \text{ eV}$, καθώς και για όλες τις τιμές της $E_{2s}N$ που βρίσκονται μεταξύ αυτών, το LUMO παρουσιάζει p_zN και p_zC χαρακτήρες, ενώ το HOMO έχει eN χαρακτήρα. Όμως, η HOMO-1, δηλαδή η ενεργειακή στάθμη που βρίσκεται κάτωθεν της HOMO, δεν παρουσιάζει p_zN και p_zC χαρακτήρες, όπως προβλέπεται από το [4]. Αντίθετα, έχει eN χαρακτήρα. Για τις υπόλοιπες τιμές της $E_{2s}N$ που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5, οι HOMO και LUMO έχουν p_zN και p_zC χαρακτήρες. Επίσης, σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζεται σχετική ομαδοποίηση των $d - aN$ και $d - aC$ χαρακτήρων στις χαμηλές ενεργειακές στάθμες, όπως αναμενόταν.

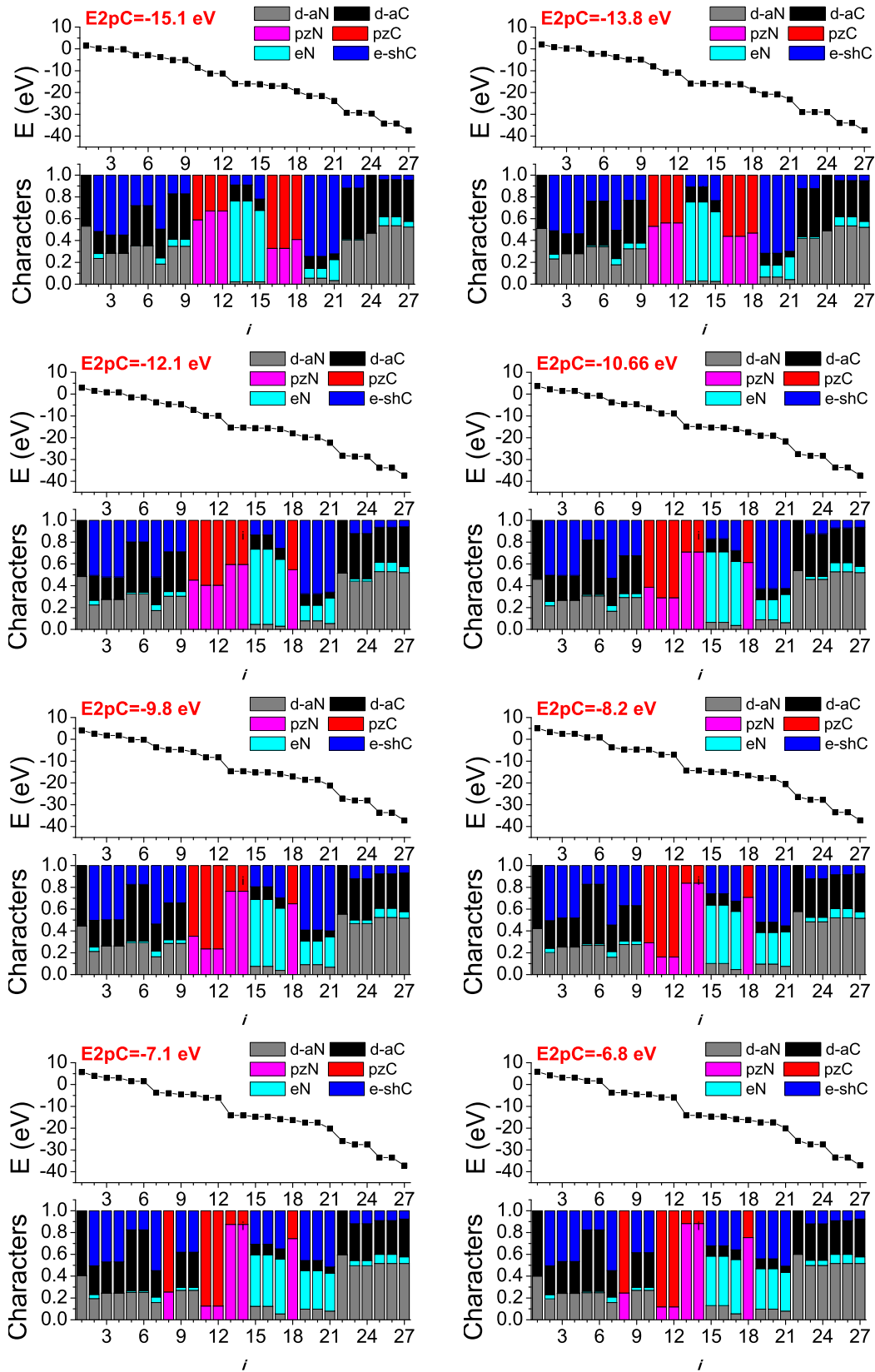
Έπειτα, υπολογίζουμε τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους, για τιμές της $E_{2s}N$ από -33.0 eV ως -14.0 eV , με βήμα περίπου 0.7 eV .



Σχήμα 3.6: Τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g για τιμές της $E_{2s}N$ από -33.0 eV ως -14.0 eV , με βήμα περίπου 0.7 eV . Διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2p}N = -13.14 \text{ eV}$, $E_{2p}C = -10.66 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6, τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g δε συμπίπτουν σε καμία περιοχή του γραφήματος. Επίσης, παρατηρούμε ότι το σφάλμα του ενεργειακού χάσματος E_g τείνει να μηδενιστεί για τιμές της $E_{2s}N$ από -22.0 eV ως -21.0 eV . Συνολικά, δεν υπάρχει κάποια περιοχή στο γράφημα, στην οποία οι τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g να συμπίπτουν ταυτόχρονα με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους.

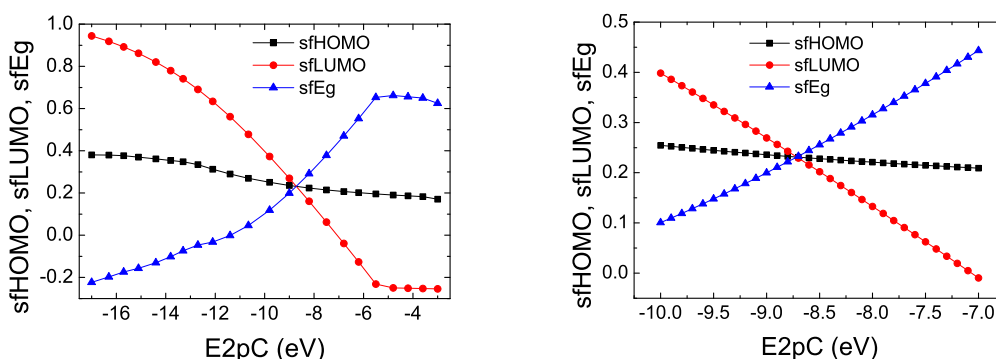
Έπειτα, θα μελετήσουμε την επιτόπια ενέργεια των $2p$ τροχιακών του άνθρακα, $E_{2p}C$.



Σχήμα 3.7: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για διάφορες τιμές της $E_{2p}C$, με σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2p}N = -13.14$ eV, $E_{2s}N = -25.54$ eV και $E_{2s}C = -19.47$ eV.

Περιορίζουμε το εύρος των τιμών από -15.0 eV ως -6.0 eV για το $E_{2p}C$ και εξετάζουμε το χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών. Στο Σχήμα 3.7, παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους, για διάφορες τιμές της $E_{2p}C$, διατηρώντας τα $b = 0.75$, $E_{2p}N = -13.14 \text{ eV}$, $E_{2s}N = -25.54 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$. Στο Σχήμα 3.7, βλέπουμε ότι για τιμές από $E_{2p}C = -15.1 \text{ eV}$ έως $E_{2p}C = -13.8 \text{ eV}$ το LUMO εμφανίζει p_zN και p_zC χαρακτήρες. Επίσης, το HOMO έχει eN χαρακτήρα, όπως και το HOMO-1, δηλαδή η ενεργειακή στάθμη που βρίσκεται κάτωθεν της HOMO. Από το [4], το HOMO-1 αναμενόταν να έχει p_zN και p_zC χαρακτήρες. Αντίθετα, στις περιοχές για τιμές της $E_{2p}C$ από -12.1 eV έως -6.8 eV , οι HOMO και LUMO εμφανίζουν p_zN και p_zC χαρακτήρες, με τα p_zN τροχιακά να υπερισχύουν στο HOMO και τα p_zC στο LUMO.

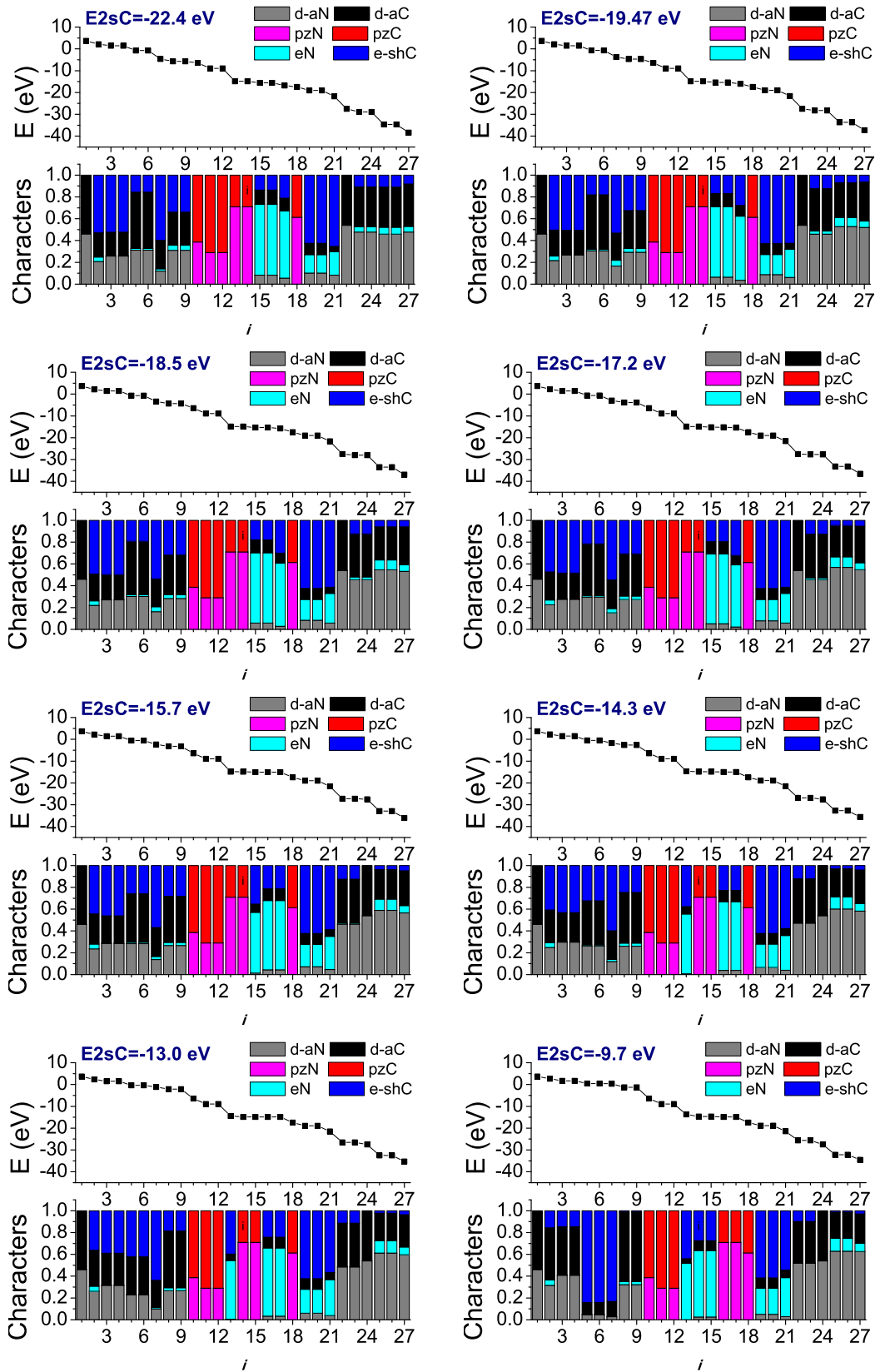
Στη συνέχεια, υπολογίζουμε τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους, για τιμές της $E_{2p}C$ από -17.0 eV ως -3.0 eV , με βήμα περίπου 0.7 eV (Σχήμα 3.8, Αριστερά). Παρατηρούμε πως τα σφάλματα αυτά συμπίπτουν σε μια περιοχή γύρω από το $E_{2p}C = -8.5 \text{ eV}$. Επομένως, εστιάζουμε στην περιοχή για τιμές της $E_{2p}C$ από -10.0 eV ως -7.0 eV και μεταβάλλουμε την τιμή της με βήμα 0.1 eV (Σχήμα 3.8, Δεξιά).



Σχήμα 3.8: Αριστερά: Τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g για διάφορες τιμές της $E_{2p}C$, διατηρώντας τα $b = 0.75$, $E_{2p}N = -13.14 \text{ eV}$, $E_{2s}N = -25.54 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$. Δεξιά: Εστίαση στην περιοχή σύμπτωσης των σφαλμάτων των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g για τιμές από $E_{2p}C = -10.0 \text{ eV}$ ως $E_{2p}C = -7.0 \text{ eV}$, με βήμα 0.1 eV , για $b = 0.75$, $E_{2s}N = -25.54 \text{ eV}$, $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$ και $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$.

Από το δεξί γράφημα του Σχήματος 3.8, παρατηρούμε ότι βλέπουμε ότι τα εστιασμένα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g συμπίπτουν για $E_{2p}C = -8.7 \text{ eV}$ και παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση, της τάξεως του 23%, από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους.

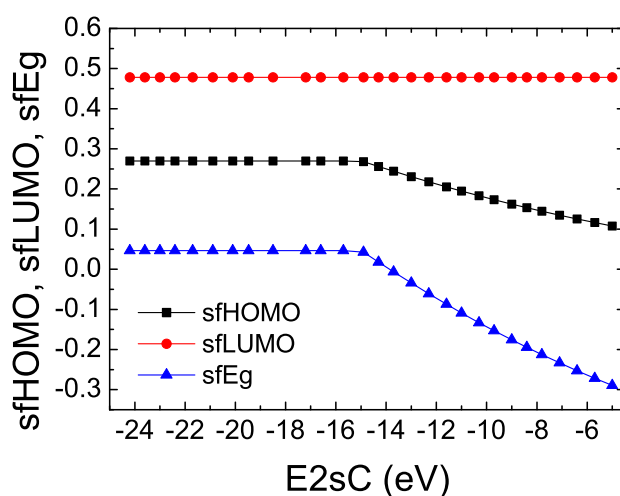
Στη συνέχεια, θα μελετήσουμε την παράμετρο $E_{2s}C$, ακολουθώντας την ίδια διαδικασία.



Σχήμα 3.9: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για διάφορες τιμές της $E_{2s}C$, με σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2p}N = -13.14$ eV, $E_{2s}N = -25.54$ eV και $E_{2p}C = -10.66$ eV.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9, βλέπουμε πως για τιμές από $E_{2s}C = -22.4 \text{ eV}$ έως $E_{2s}C = -15.7 \text{ eV}$ οι HOMO και LUMO εμφανίζουν p_zN και p_zC χαρακτήρες. Για την τιμή $E_{2s}C = -9.7 \text{ eV}$ το LUMO εμφανίζει p_zN και p_zC χαρακτήρες και το HOMO eN χαρακτήρα. Για την ίδια τιμή, το HOMO-1 εμφανίζει επίσης eN χαρακτήρα. Επίσης, για όλες τις τιμές εμφανίζεται σχετική ομαδοποίηση των $d - aN$ και $d - aC$ χαρακτήρων στις χαμηλές ενεργειακές στάθμες.

Στο σημείο αυτό, υπολογίζουμε τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους, για τιμές της $E_{2s}C$ από -24.0 eV ως -5.0 eV , με βήμα περίπου 0.7 eV (Σχήμα 3.10).



Σχήμα 3.10: Τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g για διάφορες τιμές της $E_{2s}C$, διατηρώντας τα $b = 0.75$, $E_{2p}N = -13.14 \text{ eV}$, $E_{2p}C = -10.66 \text{ eV}$ και $E_{2s}N = -25.54 \text{ eV}$.

Στο Σχήμα 3.10, παρατηρούμε ότι το σφάλμα της E_g τείνει να μηδενιστεί για τιμές της $E_{2s}C$ κοντά στα -24.0 eV . Όμως, για την ίδια περιοχή τα αντίστοιχα σφάλματα των E_{HOMO} και E_{LUMO} κυμαίνονται από 25% ως 50%. Επομένως, οι τιμές E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g δεν συγκλίνουν ταυτόχρονα προς τις αντίστοιχες πειραματικές τους σε καμία περιοχή του Σχήματος 3.10.

Συνολικά, η μεταβολή μίας μόνο εκ των παραμέτρων δε δίνει ένα ολοκληρωμένη αποτέλεσμα για τις τιμές που πρέπει να έχουν, ώστε να ανταποκρίνονται ικανοποιητικά στις συνθήκες που χαρακτηρίζουν την 1,3,5-τριαζίνη.

3.2 Μεταβάλλοντας δύο παραμέτρους μαζί

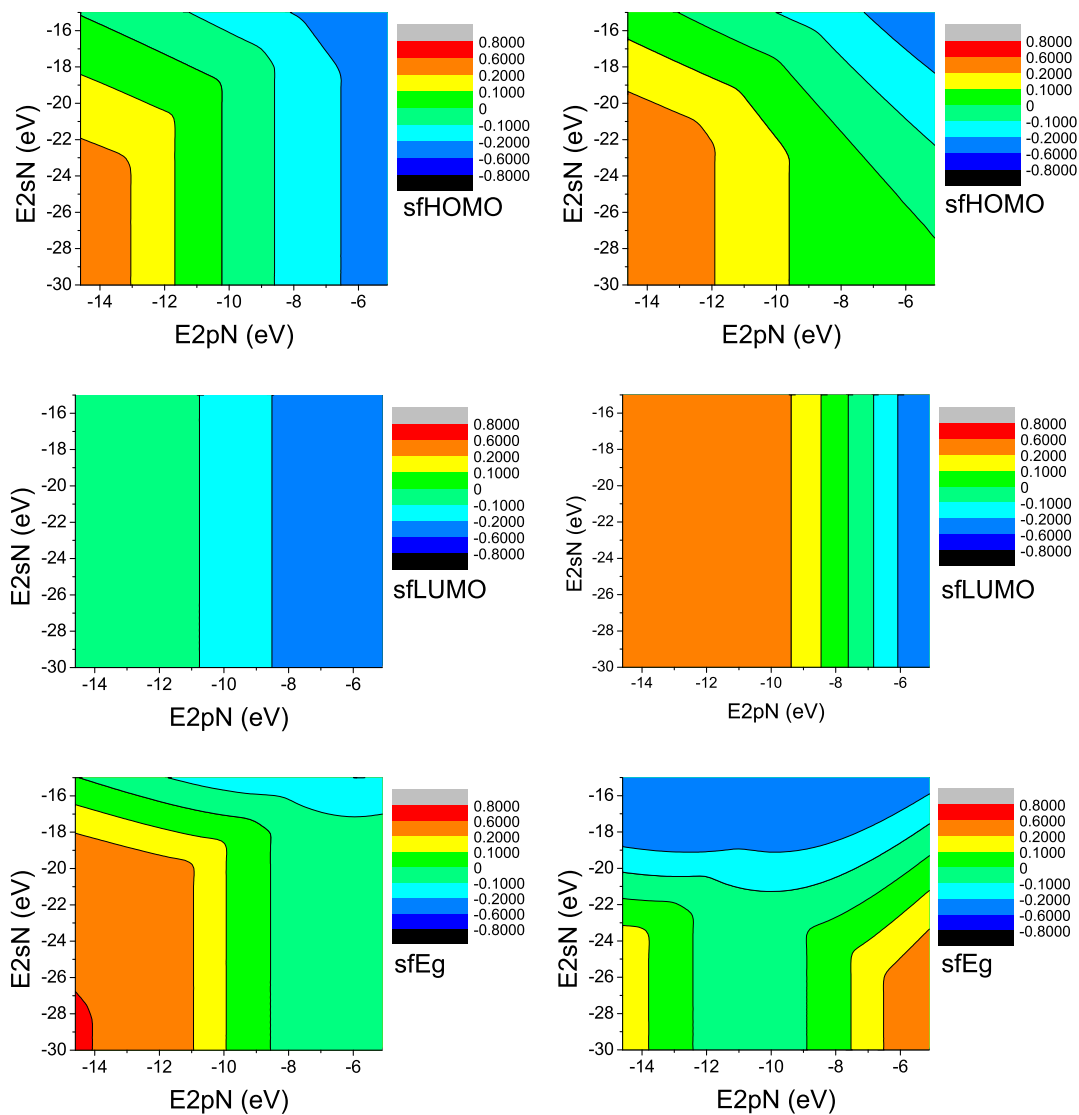
Σε μια συστηματικότερη προσέγγιση, θα επιχειρήσουμε να αλλάξουμε δύο παραμέτρους ταυτόχρονα. Για τις επιτόπιες ενέργειες, θα εξετασθούν οι τιμές $E_{2p}C = -10.66$ eV και $E_{2s}C = -19.47$ eV, $E_{2p}N = -13.14$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV. Επίσης, για τις ενέργειες που αφορούν τα $2p$ και τα $2s$ ατομικά τροχιακά του ατόμου του άνθρακα θα εξετασθούν οι τιμές $E_{2p}C = -6.8$ eV και $E_{2s}C = -15.7$ eV, οι οποίες προέκυψαν από τη μελέτη [17]. Για όλους τους παράπανω συνδυασμούς των τιμών αυτών, θα εντοπιστούν και θα παρουσιαστούν οι περιπτώσεις, στις οποίες οι τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και E_g εμφανίζουν τη μικρότερη απόκλιση από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους. Έπειτα, για τις περιπτώσεις αυτές, θα μελετηθεί το ενεργειακό φάσμα που προκύπτει, καθώς και ο χαρακτήρας των μοριακών τροχιακών.

Αρχικά, επιλέγουμε τις επιτόπιες ενέργειες του αζώτου, $E_{2p}N$ και $E_{2s}N$, προς διερεύνηση και αναζητούμε τις τιμές τους για τις οποίες η απόκλιση των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους είναι η ελάχιστη δυνατή.

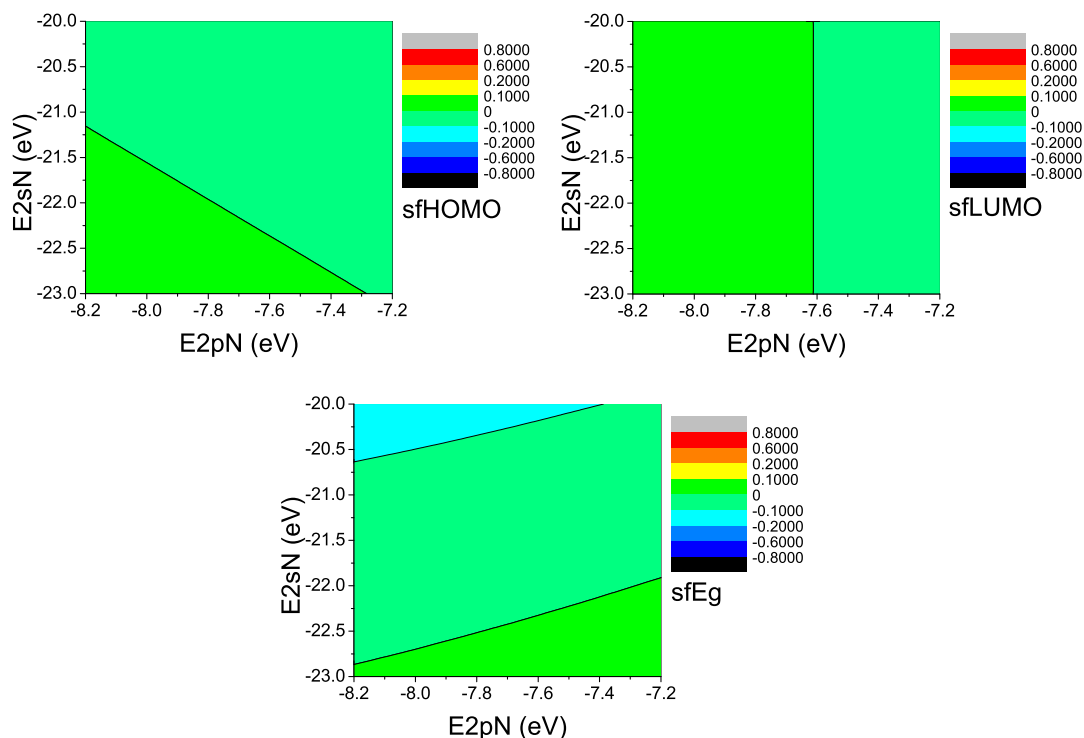
Στο σχήμα 3.11, παρουσιάζονται τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές τους E_{HOMO}^{exp} , E_{LUMO}^{exp} , E_g^{exp} , για διάφορες τιμές των $E_{2p}N$ και $E_{2s}N$. Στην αριστερή στήλη του Σχήματος 3.11, παρουσιάζονται τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g συναρτήσει των $E_{2p}N$ και $E_{2s}N$, με σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8$ eV, $E_{2s}C = -15.7$ eV. Στη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.11, παρουσιάζονται τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g συναρτήσει των $E_{2p}N$ και $E_{2s}N$, διατηρώντας όμως σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους στις τιμές $b = 0.75$, $E_{2p}C = -10.66$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV. Τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g συμβολίζονται με sfHOMO, sfLUMO και sf E_g αντιστοίχως.

Όπως παρατηρούμε από την αριστερή στήλη του Σχήματος 3.11, τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g δεν είναι μικρότερα του 5 – 10% στην ίδια περιοχή τιμών των $E_{2p}N$ και $E_{2s}N$. Συγκεκριμένα, το σφάλμα στην τιμή του HOMO έχει τιμές μικρότερες του 10% για $E_{2p}N$ από **-11.5 eV** έως **-8.5 eV**, και για όλες τις τιμές της $E_{2s}N$. Για την ίδια περιοχή τιμών των $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$, τα σφάλματα στο LUMO παίρνουν τιμές από 10% έως 20%, ενώ τα σφάλματα στις τιμές του ενεργειακού χάσματος E_g εμφανίζουν τιμές από 10% έως 25%.

Στη συνέχεια, μελετούμε τη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.11. Παρατηρούμε ότι σε μία περιοχή εκατέρωθεν των $E_{2p}N = -8.0$ eV, και για τιμές από $E_{2s}N = -23.0$ eV έως $E_{2s}N = -22.0$ eV, τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g είναι μικρότερα του 5 – 10%. Επομένως, εστιάζουμε στην περιοχή για τιμές από $E_{2p}N = -8.2$ eV έως $E_{2p}N = -7.2$ eV, και $E_{2s}N = -23.0$ eV έως $E_{2s}N = -22.0$ eV.



Σχήμα 3.11: Τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g για διάφορες τιμές των E_{2pN} και E_{2sN} , με βήμα 0.5eV . Στην αριστερή στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2pC} = -6.8\text{ eV}$, $E_{2sC} = -15.7\text{ eV}$. Στη δεξιά στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2pC} = -10.66\text{ eV}$, $E_{2sC} = -19.47\text{ eV}$.



Σχήμα 3.12: Εστίαση στην περιοχή μικρών σφαλμάτων των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για $E_{2p}N$ από -8.2 eV ως -7.2 eV και $E_{2s}N$ από -23.0 eV ως -22.0 eV, με βήμα 0.1 eV, ενώ διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2p}C = -10.66$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV.

Στο Σχήμα 3.12, παρουσιάζεται η εστίαση στην περιοχή μικρών σφαλμάτων των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για τιμές της $E_{2p}N$ από -8.2 eV ως -7.2 eV και για τιμές της $E_{2s}N$ από -23.0 eV ως -22.0 eV, με βήμα 0.1 eV, με σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2p}C = -10.66$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV.

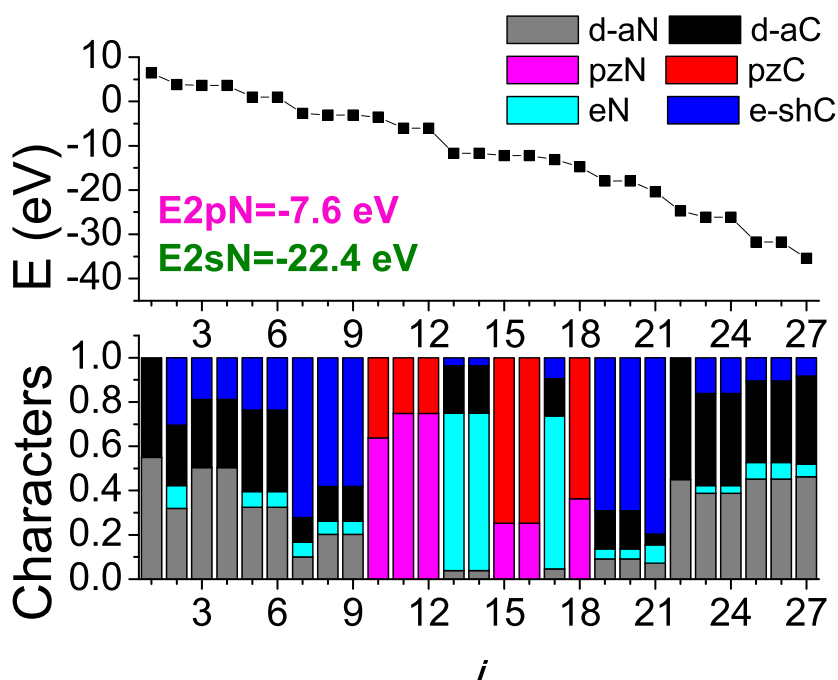
Εξετάζοντας το Σχήμα 3.12, εντοπίζουμε τις τιμές των παραμέτρων $E_{2p}N$ και $E_{2s}N$, για τις οποίες τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g ελαχιστοποιούνται. Στον Πίνακα 3.3, παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων b , $E_{2p}C$, $E_{2s}C$, $E_{2p}N$ και $E_{2s}N$, οι οποίες ελαχιστοποιούν τα σφάλματα αυτά. Στον ίδιο Πίνακα, παρουσιάζονται οι τιμές των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -10.66$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV, $E_{2p}N = -7.6$ eV και $E_{2s}N = -22.4$ eV, καθώς και οι αντίστοιχες πειραματικές τους, E_{HOMO}^{exp} , E_{LUMO}^{exp} , E_g^{exp} .

Πίνακας 3.3: Σύγκριση των ενεργειών των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -10.66$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV, $E_{2p}N = -7.6$ eV και $E_{2s}N = -22.4$ eV, ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους. Θεωρητικές - υπολογισμένες τιμές είναι οι E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , ενώ πειραματικές τιμές 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	$E_{2p}C$	$E_{2s}C$	$E_{2p}N$	$E_{2s}N$
0.75	-10.66	-19.47	-7.60	-22.40
E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g		
-11.709	-6.041	5.668		
E_{HOMO}^{exp}	E_{LUMO}^{exp}	E_g^{exp}		
-11.700	-6.050	5.650		
$sfHOMO$	$sfLUMO$	$sfEg$		
0.001	-0.002	0.003		

Στον Πίνακα 3.3, βλέπουμε πως τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g είναι 0.1%, 0.2% και 0.3% αντιστοίχως. Παρατηρούμε πως η τιμή $E_{2p}N = -7.6$ eV προσεγγίζει την επιτόπια ενέργεια του αζώτου, $E_{2p}N = -7.9$ eV, η οποία αναφέρεται στην εφαρμογή της μεθόδου LCAO με p_z τροχιακά για την 1,3,5-τριαζίνη [9], [10]. Όμως, η επιτόπια ενέργεια του άνθρακα, $E_{2p}C = -10.66$ eV, φαίνεται να απέχει σημαντικά από την αντίστοιχη p_z μέθοδο LCAO, $E_{2p}C = -6.7$ eV [9], [10]. Παρόλα αυτά, κατά την εφαρμογή της μεθόδου LCAO με p_z τροχιακά στην 1,3,5-τριαζίνη θεωρήθηκε ως δεδομένο πως ο χαρακτήρας των HOMO και LUMO είναι αποκλειστικά p_z . Στην πραγματικότητα, όπως έχει ήδη αναφερθεί [4], το HOMO εμφανίζει σε μεγάλο ποσοστό eN χαρακτήρα, το LUMO έχει αποκλειστικά p_z χαρακτήρα, ενώ το HOMO-1, δηλαδή η ενεργειακή στάθμη κάτωθεν του HOMO, έχει επίσης p_z χαρακτήρα. Αυτή η διαφοροποίηση στους χαρακτήρες των μοριακών τροχιακών των HOMO και LUMO ενδεχομένως να επηρεάζει τις τιμές των επιτοπίων ενεργειών, καθώς και την απόκλιση των τιμών των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g από τις αντίστοιχες πειραματικές τους.

Στη συνέχεια, θα εξετάσουμε το χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών των ιδιοκαταστάσεων, όπως προκύπτει για τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων. Στο Σχήμα 3.13, παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -10.66$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV, $E_{2p}N = -7.6$ eV και $E_{2s}N = -22.4$ eV.

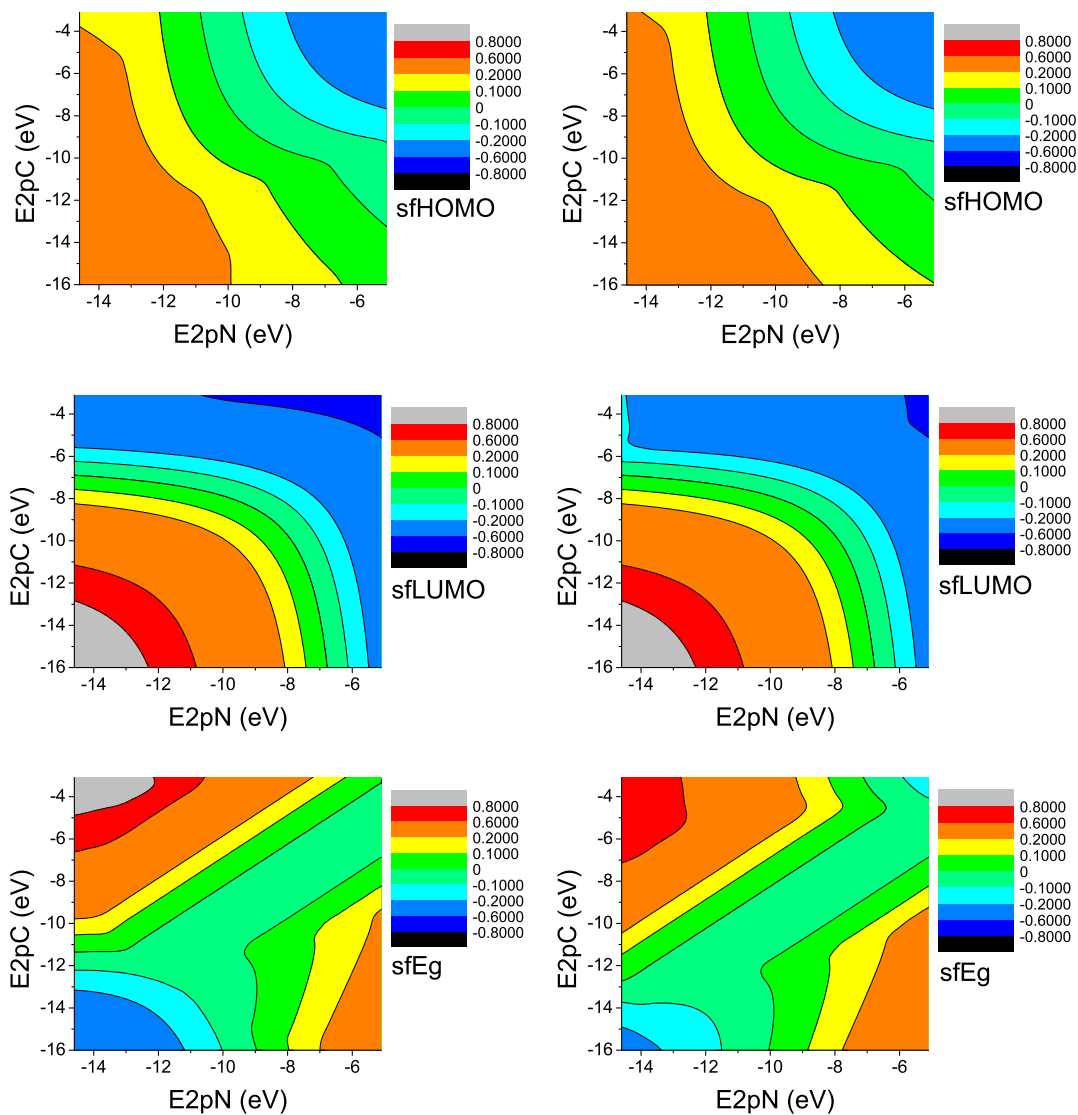


Σχήμα 3.13: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2pC} = -10.66$ eV, $E_{2sC} = -19.47$ eV, $E_{2pN} = -7.6$ eV και $E_{2sN} = -22.4$ eV.

Εξετάζοντας το Σχήμα 3.13, παρατηρούμε πως το HOMO εμφανίζει eN χαρακτήρα σε ποσοστό περίπου 75%, το LUMO έχει p_zN και p_zC χαρακτήρες, ενώ το HOMO-1, δηλαδή η ενεργειακή στάθμη κάτωθεν του HOMO, έχει επίσης p_zN και p_zC χαρακτήρα. Επιπλέον, οι HOMO, LUMO και HOMO-1 είναι διπλά εκφυλισμένες. Επίσης, στις χαμηλές ενεργειακές στάθμες υπερισχύουν οι $d - aN$ και $d - aC$ χαρακτήρες. Συνολικά, η εικόνα που παρουσιάζουν οι χαρακτήρες των ενεργειών συμπίπτουν ικανοποιητικά με την αναμενόμενη για την 1,3,5-τριαζίνη [4].

Στη συνέχεια, μελετούμε τις επιτόπιες ενέργειες που αφορούν τα $2p$ τροχιακά του αζώτου και του άνθρακα, E_{2pN} και E_{2pC} , και εξετάζουμε τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g με τον ίδιο τρόπο.

Στο σχήμα 3.14, παρουσιάζονται τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές τους, για διάφορες τιμές των E_{2pN} και E_{2pC} . Στην αριστερή στήλη του Σχήματος 3.14, παρουσιάζονται τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g συναρτήσει των E_{2pN} και E_{2pC} , με σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2sC} = -15.7$ eV. Στη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.14, παρουσιάζονται τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g συναρτήσει των E_{2pN} και E_{2sN} , με σταθερές τις υπόλοιπες τιμές $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2sC} = -19.47$ eV.



Σχήμα 3.14: Τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g για διάφορες τιμές των $E_{2p}N$ και $E_{2p}C$, με βήμα $0.5eV$. Στην αριστερή στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2s}N = -25.54$ και $E_{2s}C = -15.7$ eV. Στη δεξιά στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2s}N = -25.54$ και $E_{2s}C = -19.47$ eV.

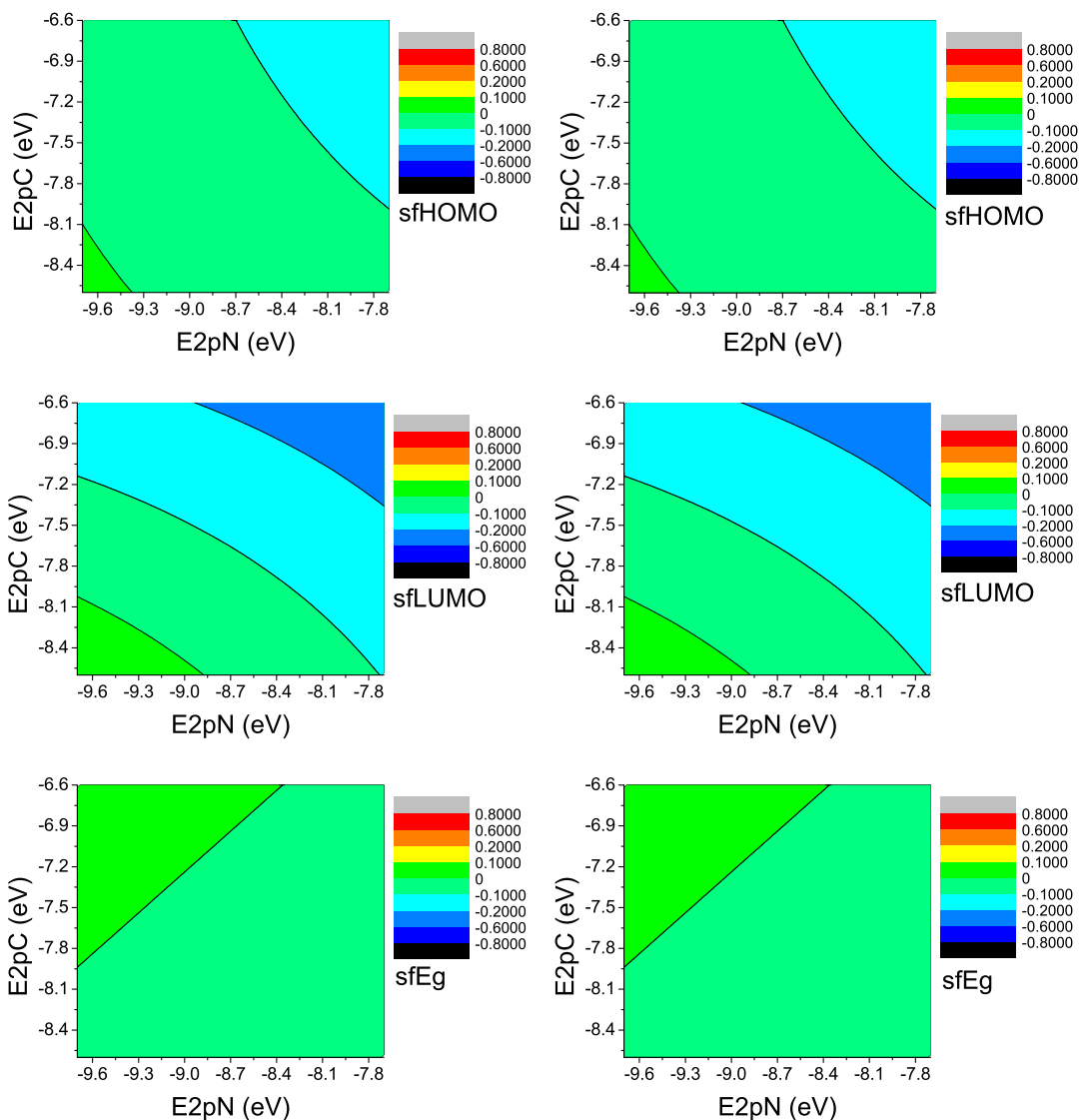
Εξετάζοντας την αριστερή στήλη του Σχήματος 3.14, βλέπουμε ότι για τιμές από $E_{2pN} = -9.7 \text{ eV}$ έως $E_{2pN} = -7.7 \text{ eV}$, και από $E_{2pC} = -8.6 \text{ eV}$ έως $E_{2pC} = -6.6 \text{ eV}$, τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g είναι μικρότερα του 5%. Επομένως, εστιάζουμε στην περιοχή αυτή και μεταβάλλουμε τα E_{2pN} και E_{2pC} με βήμα 0.1 eV. Στην αριστερή στήλη του Σχήματος 3.15, παρουσιάζονται τα εστιασμένα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για E_{2pN} από -9.7 eV ως -7.7 eV και E_{2pC} από -8.6 eV ως -6.6 eV , με βήμα 0.1 eV και σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2sC} = -15.7 \text{ eV}$.

Στη συνέχεια, μελετούμε τη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.14, στην οποία $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2sC} = -15.7 \text{ eV}$. Τα σφάλματα εμφανίζουν παρόμοια εικόνα με την περίπτωση, στην οποία $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2sC} = -15.7 \text{ eV}$. Συνεπώς, εστιάζουμε και πάλι στην περιοχή αυτή και μεταβάλλουμε τις E_{2pN} και E_{2pC} με βήμα 0.1 eV. Στη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.15, παρουσιάζονται τα εστιασμένα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για E_{2pN} από -9.7 eV ως -7.7 eV και E_{2pC} από -8.6 eV ως -6.6 eV , με βήμα 0.1 eV και σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2sC} = -15.7 \text{ eV}$.

Εξετάζοντας τη αριστερή στήλη του Σχήματος 3.15, εντοπίζουμε τις τιμές των παραμέτρων E_{2pN} και E_{2pC} , για τις οποίες τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g ελαχιστοποιούνται. Στον Πίνακα 3.4, παρουσιάζονται οι τιμές των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2pC} = -8.0 \text{ eV}$, $E_{2sC} = -15.7 \text{ eV}$, $E_{2pN} = -9.7 \text{ eV}$ και $E_{2sN} = -25.54 \text{ eV}$, οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους και τα σφάλματα που προκύπτουν. Από τον Πίνακα 3.4, βλέπουμε ότι τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g είναι 0.3%.

Στη συνέχεια, μελετούμε το χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών των ιδιοκαταστάσεων, όπως προκύπτει για τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων. Στο Σχήμα 3.16, παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2pN} = -9.7 \text{ eV}$, $E_{2pC} = -8.0 \text{ eV}$, $E_{2sC} = -15.7 \text{ eV}$ και $E_{2sN} = -25.54 \text{ eV}$.

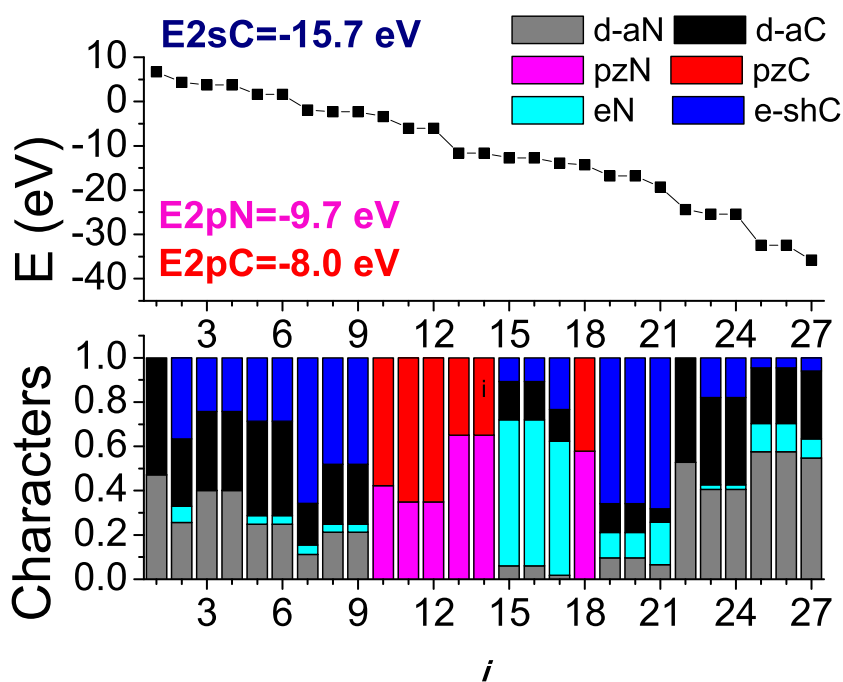
Εξετάζοντας το Σχήμα 3.16, παρατηρούμε πως οι HOMO και LUMO εμφανίζουν p_zN και p_zC χαρακτήρες, το LUMO έχει p_zN και p_zC χαρακτήρες, ενώ το HOMO-1, δηλαδή η ενεργειακή στάθμη κάτωθεν του HOMO, παρουσιάζει eN χαρακτήρα. Συνολικά, η εικόνα που παρουσιάζουν οι χαρακτήρες των ενεργειών δεν είναι οι αναμενόμενες για το μόριο της 1,3,5-τριαζίνης [4].



Σχήμα 3.15: Εστίαση στην περιοχή μικρών σφαλμάτων των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για E_{2pN} από -9.7 eV ως -7.7 eV και E_{2pC} από -8.6 eV ως -6.6 eV, με βήμα 0.1 eV. Στην αριστερή στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2sC} = -15.7$ eV. Στη δεξιά στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2sC} = -19.47$ eV.

Πίνακας 3.4: Σύγκριση των ενεργειών των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -8.0$ eV, $E_{2s}C = -15.7$ eV, $E_{2p}N = -9.7$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV, ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους. Θεωρητικές - υπολογισμένες τιμές είναι οι E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , ενώ πειραματικές τιμές 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	$E_{2s}N$	$E_{2s}C$	$E_{2p}N$	$E_{2p}C$
0.75	-25.54	-15.7	-9.7	-8.0
E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g		
-11.665	-6.035	5.631		
E_{HOMO}^{exp}	E_{LUMO}^{exp}	E_g^{exp}		
-11.700	-6.050	5.650		
$sfHOMO$	$sfLUMO$	$sfEg$		
-0.003	-0.003	-0.003		



Σχήμα 3.16: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2p}N = -9.7$ eV, $E_{2p}C = -8.0$ eV, $E_{2s}C = -15.7$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV.

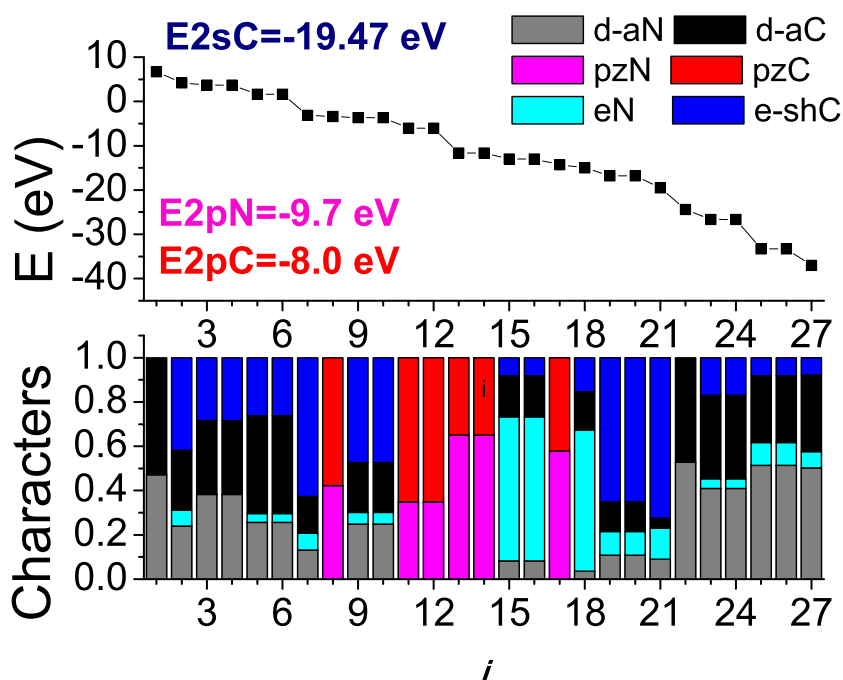
Πίνακας 3.5: Σύγκριση των ενεργειών των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -8.0$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV, $E_{2p}N = -9.7$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV, ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους. Θεωρητικές - υπολογισμένες τιμές είναι οι E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , ενώ πειραματικές τιμές 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	$E_{2s}N$	$E_{2s}C$	$E_{2p}N$	$E_{2p}C$
0.75	-25.54	-19.47	-9.70	-8.0
E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g		
-11.665	-6.035	5.631		
E_{HOMO}^{exp}	E_{LUMO}^{exp}	E_g^{exp}		
-11.700	-6.050	5.650		
$sfHOMO$	$sfLUMO$	$sfEg$		
-0.003	-0.003	-0.003		

Έπειτα, εξετάζουμε τη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.15 και εντοπίζουμε τις τιμές των παραμέτρων $E_{2p}N$ και $E_{2p}C$, για τις οποίες τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g ελαχιστοποιούνται. Στον Πίνακα 3.5, παρουσιάζονται οι τιμές των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2p}N = -9.7$ eV, $E_{2p}C = -8.0$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV, οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους και τα σφάλματα που προκύπτουν. Από τον Πίνακα 3.5, βλέπουμε ότι τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g είναι και πάλι 0.3%. Παρατηρούμε πως η μεταβολή της παραμέτρου $E_{2s}C$ από την τιμή **-15.7 eV** στην τιμή **-19.47 eV** δεν επηρέασε τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g .

Στη συνέχεια, εξετάζουμε το χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών των ιδιοκαταστάσεων, ο οποίος ανταποκρίνεται στις παραπάνω τιμές των παραμέτρων. Στο Σχήμα 3.17, παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2p}N = -9.7$ eV, $E_{2p}C = -8.0$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV.

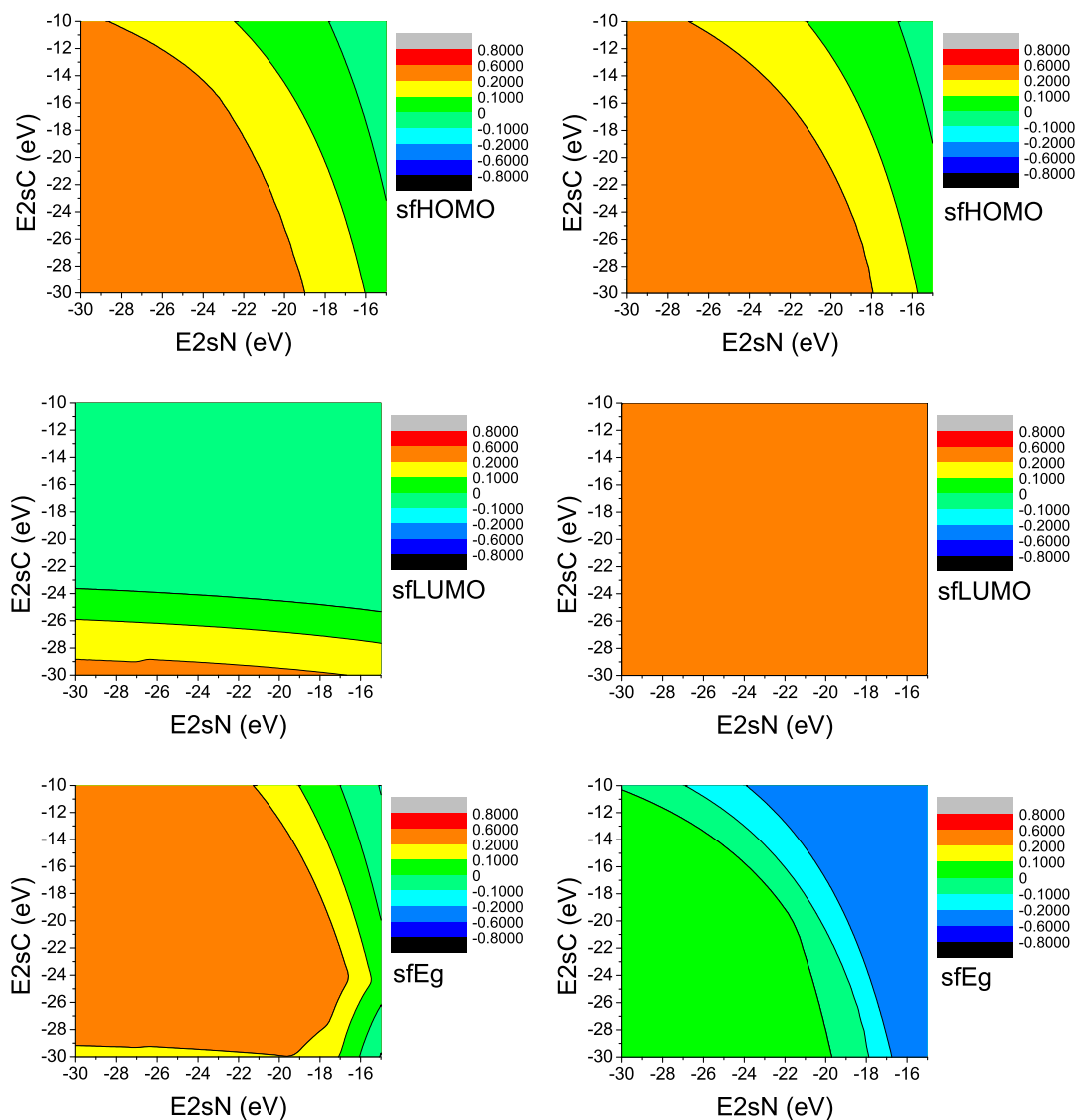
Εξετάζοντας το Σχήμα 3.17, παρατηρούμε πως οι HOMO και LUMO παρουσιάζουν p_zN και p_zC χαρακτήρες, το LUMO έχει p_zN και p_zC χαρακτήρες, ενώ το HOMO-1, δηλαδή η ενεργειακή στάθμη κάτωθεν του HOMO, έχει eN χαρακτήρα. Και σε αυτήν αυτή την περίπτωση, δεν παρουσιάζεται η αναμενόμενη εικόνα για τους χαρακτήρες των μοριακών τροχιακών [4].



Σχήμα 3.17: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2pN} = -9.7$ eV, $E_{2pC} = -8.0$ eV, $E_{2sC} = -19.47$ eV και $E_{2sN} = -25.54$ eV.

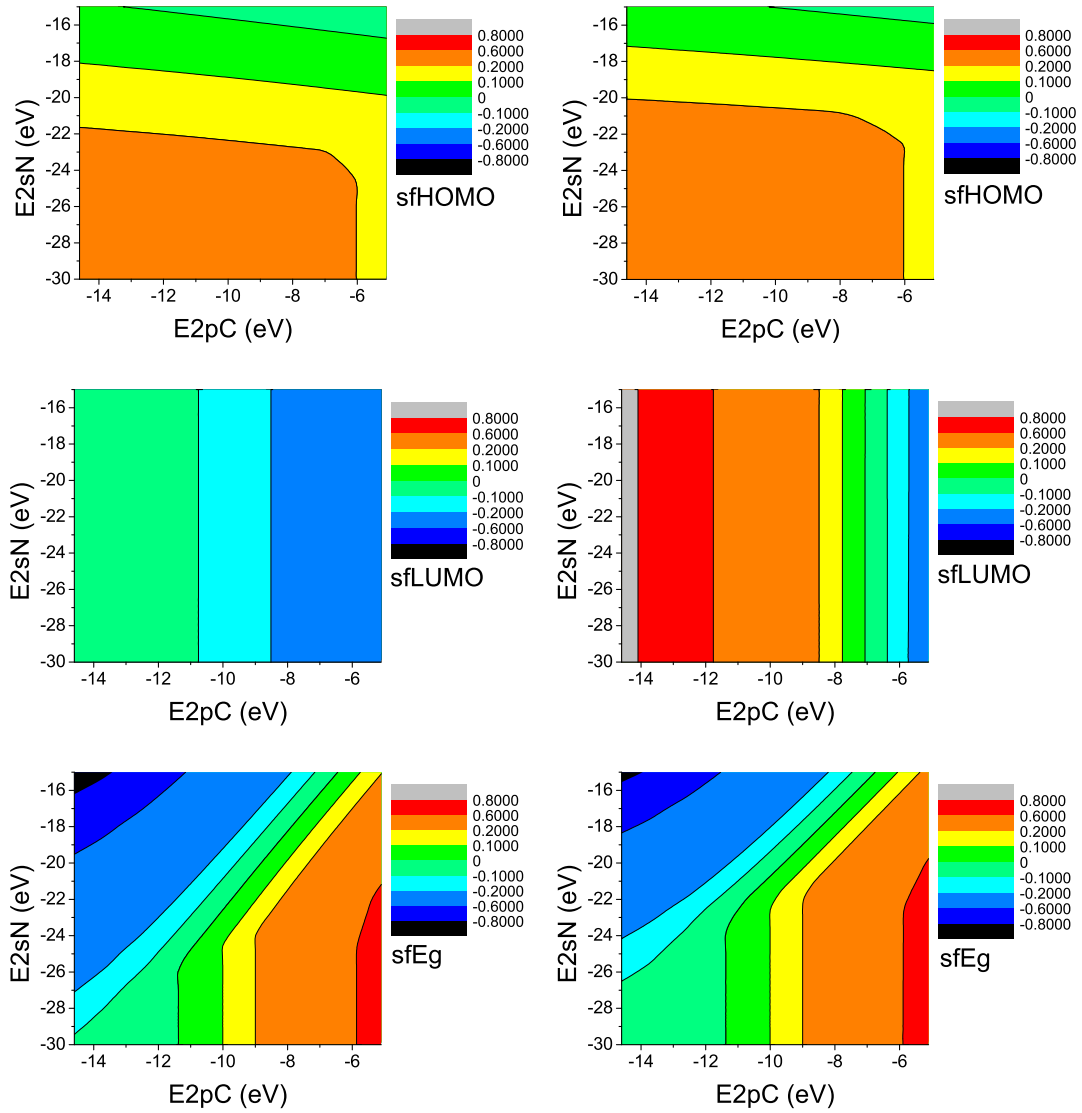
Στη σημείο, θα εξετάσουμε τις παραμέτρους E_{2sN} και E_{2sC} , ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Στο Σχήμα 3.18, παρουσιάζονται τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g για διάφορες τιμές των E_{2sN} και E_{2sC} . Στην αριστερή στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2pN} = -13.14$ και $E_{2pC} = -6.8$ eV. Στη δεξιά στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2pN} = -13.14$ και $E_{2pC} = -10.66$ eV.

Όπως παρατηρούμε από την αριστερή στήλη του Σχήματος 3.18, τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g δεν είναι μικρότερα ή ίσα του 5% μέσα στην ίδια περιοχή. Το ίδιο ισχύει και για τη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.18, στην οποία τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g για διάφορες τιμές των E_{2sN} και E_{2sC} δεν παρουσιάζουν ταυτόχρονα τιμές μικρότερες του 20% σε καμία περιοχή των γραφημάτων. Συγκεκριμένα, το σφάλμα στην τιμή του LUMO υπερβαίνει το 20% για όλες τις τιμές των E_{2sN} και E_{2sC} . Συνεπώς, δεν υπάρχει κοινή περιοχή σφαλμάτων μικρότερων του 10%, στην οποία να μπορεί να γίνει εστίαση.



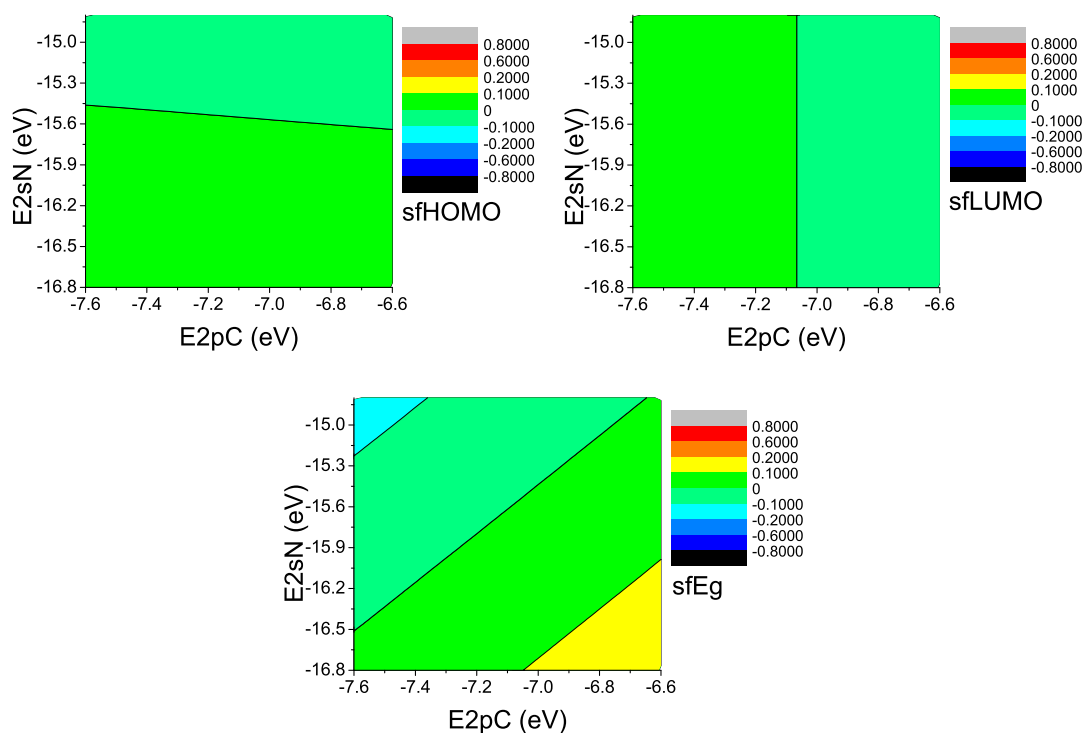
Σχήμα 3.18: Τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g για διάφορες τιμές των E_{2sN} και E_{2sC} , με βήμα 0.5eV . Στην αριστερή στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2pN} = -13.14$ και $E_{2pC} = -6.8\text{ eV}$. Στη δεξιά στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2pN} = -13.14$ και $E_{2pC} = -10.66\text{ eV}$.

Έπειτα, θα μεταβάλλουμε τις επιτόπιες ενέργειες E_{2sN} και E_{2pC} , διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους.



Σχήμα 3.19: Τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g για διάφορες τιμές των E_{2sN} και E_{2pC} , με βήμα $0.5eV$. Στην αριστερή στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2pN} = -13.14$ και $E_{2sC} = -15.7 eV$. Στη δεξιά στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2pN} = -13.14$ και $E_{2sC} = -19.47 eV$.

Στο σχήμα 3.19, παρουσιάζονται τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές τους $E_{\text{HOMO}}^{\text{exp}}$, $E_{\text{LUMO}}^{\text{exp}}$, E_g^{exp} , για διάφορες τιμές των $E_{2s}\text{N}$ και $E_{2p}\text{C}$. Στην αριστερή στήλη του Σχήματος 3.19, παρουσιάζονται τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g συναρτήσει των $E_{2s}\text{N}$ και $E_{2p}\text{C}$, διατηρώντας σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2p}\text{N} = -13.14$ και $E_{2s}\text{C} = -15.7$ eV. Στη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.19, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2p}\text{N} = -13.14$ και $E_{2s}\text{C} = -19.47$ eV.



Σχήμα 3.20: Εστίαση στην περιοχή μικρών σφαλμάτων των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για $E_{2p}\text{C}$ από -7.6 eV ως -6.6 eV και για $E_{2s}\text{N}$ από -16.8 eV ως -14.8 eV, με βήμα 0.1 eV. Διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2p}\text{N} = -13.14$ και $E_{2s}\text{C} = -19.47$ eV.

Όπως παρατηρούμε από την αριστερή στήλη του Σχήματος 3.19, τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g δεν είναι μικρότερα του 5–10% στην ίδια περιοχή τιμών των $E_{2p}\text{C}$ και $E_{2s}\text{N}$. Συγκεκριμένα, το σφάλμα στην τιμή του HOMO έχει τιμές μικρότερες του 10% για $E_{2s}\text{N}$ από -18.0 eV έως -15.0 eV, και για τιμές της $E_{2p}\text{C}$ από -12.0 eV έως -6.0 eV.

Για την ίδια περιοχή τιμών των $E_{2p}C$ και $E_{2s}N$, οι τιμές του ενεργειακού χάσματος E_g εμφανίζουν σφάλματα μικρότερα από 10%. Αντίθετα, τα σφάλματα στο LUMO παίρνουν τιμές μεγαλύτερες από 25% στην περιοχή αυτή. Συνεπώς, δεν εμφανίζεται μια κοινή περιοχή σφαλμάτων μικρότερων του 10%.

Εξετάζοντας τη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.19, παρατηρούμε πως για τιμές της $E_{2p}C$ εκατέρωθεν των -7.5 eV και για $E_{2s}N$ από -17.0 eV έως -15.0 eV , τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g είναι μικρότερα του 5 – 10%. Συνεπώς, εστιάζουμε στην περιοχή αυτή και μελετούμε τα σφάλματα.

Στο Σχήμα 3.20, παρουσιάζεται η εστίαση στην περιοχή μικρών σφαλμάτων των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g , για τιμές της $E_{2p}C$ από -7.6 eV ως -6.6 eV και για $E_{2s}N$ από -16.8 eV ως -14.8 eV , με βήμα 0.1 eV , και μελετούμε τα σφάλματα. Διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2p}N = -13.14$ και $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$.

Εξετάζοντας το Σχήμα 3.20, εντοπίζουμε τις τιμές των παραμέτρων για τις οποίες ελαχιστοποιούνται τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . Στον Πίνακα 3.6, παρουσιάζονται τα σφάλματα των HOMO, LUMO και E_g σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους, όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -7.1 \text{ eV}$, $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$, $E_{2p}N = -13.14 \text{ eV}$ και $E_{2s}N = -15.6 \text{ eV}$.

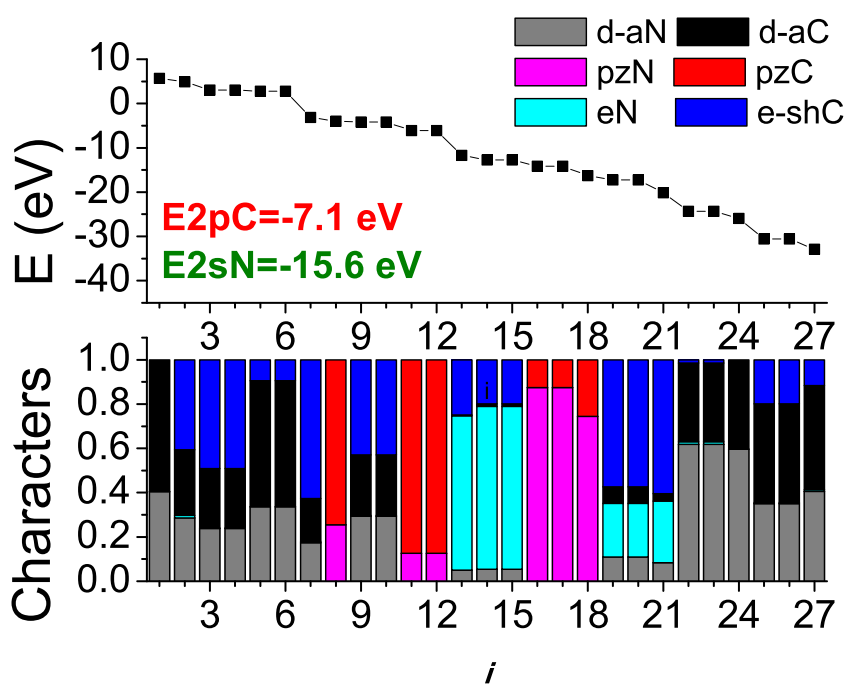
Βλέπουμε ότι τα σφάλματα των HOMO, LUMO και E_g είναι 0.2%, 0.5% και 0.1% αντιστοίχως. Επίσης, παρατηρούμε πως η τιμή $E_{2p}C = -7.1 \text{ eV}$ συγκλίνει προς την επιτόπια ενέργεια του αζώτου, $E_{2p}C = -6.7 \text{ eV}$, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην εφαρμογή της μεθόδου LCAO με p_z τροχιακά για την 1,3,5-τριαζίνη [9], [10]. Όμως, η επιτόπια ενέργεια του αζώτου, $E_{2p}N = -13.14 \text{ eV}$, αποκλίνει από την αναμενόμενη $E_{2p}C = -7.9 \text{ eV}$, της αντίστοιχης μεθόδου LCAO με p_z τροχιακά [9], [10]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί [4], παρά το γεγονός ότι το LUMO έχει αποκλειστικά p_z χαρακτήρα, το HOMO εμφανίζει σε μεγάλο ποσοστό eN χαρακτήρα, και όχι p_z χαρακτήρα, όπως θεωρήθηκε κατά την εφαρμογή της μεθόδου LCAO με p_z τροχιακά, το οποίο ενδεχομένως να επηρεάζει τα αποτελέσματα.

Έπειτα, μελετούμε το χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών των ιδιοκαταστάσεων, για τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων. Στο Σχήμα 3.21, παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2p}N = -13.14 \text{ eV}$, $E_{2s}C = -19.47 \text{ eV}$, $E_{2p}C = -7.1 \text{ eV}$ και $E_{2s}N = -15.6 \text{ eV}$.

Στο Σχήμα 3.21, παρατηρούμε πως το LUMO εμφανίζει p_zN και p_zC χαρακτήρες, με τον p_zC χαρακτήρα να επικρατεί με πιθανότητα 80%, ενώ το HOMO εμφανίζει τον αναμενόμενο eN χαρακτήρα με πιθανότητα περίπου 70%. Αντίθετα, το HOMO-1, έχει eN χαρακτήρα, και όχι p_zN και p_zC χαρακτήρες, όπως αναμενόταν με βάση το [4].

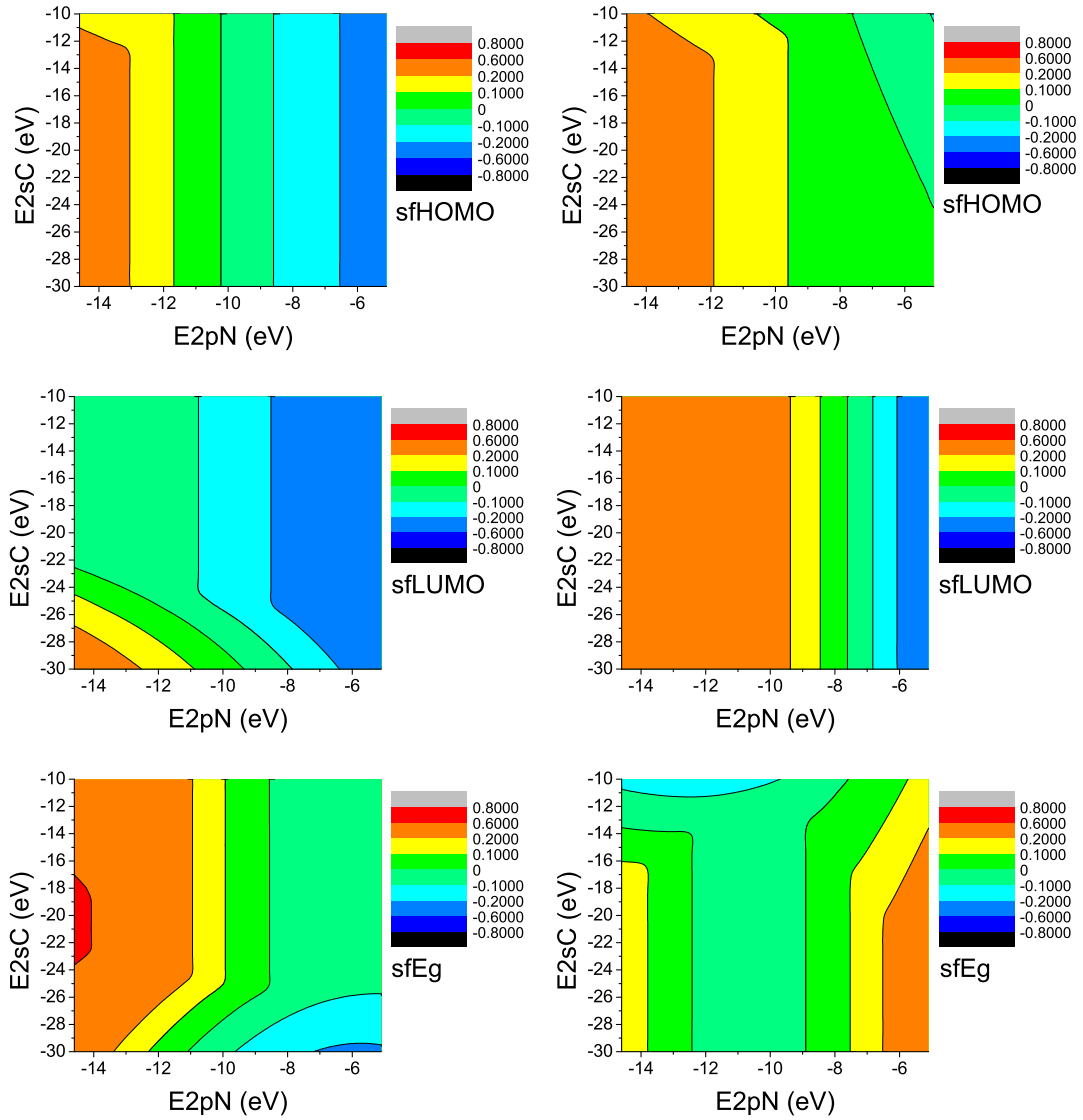
Πίνακας 3.6: Σύγκριση των ενεργειών των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -7.1$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV, $E_{2p}N = -13.14$ eV και $E_{2s}N = -15.6$ eV, ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους. Θεωρητικές - υπολογισμένες τιμές είναι οι E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , ενώ πειραματικές τιμές 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	$E_{2p}N$	$E_{2s}C$	$E_{2p}C$	$E_{2s}N$
0.75	-13.14	-19.47	-7.10	-15.60
E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g		
-11.722	-6.080	5.642		
E_{HOMO}^{exp}	E_{LUMO}^{exp}	E_g^{exp}		
-11.700	-6.050	5.650		
$sfHOMO$	$sfLUMO$	$sfEg$		
0.002	0.005	-0.001		



Σχήμα 3.21: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2p}N = -13.14$ eV, $E_{2s}C = -19.47$ eV, $E_{2p}C = -7.1$ eV και $E_{2s}N = -15.6$ eV.

Στη συνέχεια, θα μεταβάλλουμε τις παραμέτρους E_{2pN} και E_{2sC} , διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες.



Σχήμα 3.22: Τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g για διάφορες τιμές των E_{2pN} και E_{2sC} , με βήμα $0.5eV$. Στην αριστερή στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2pC} = -6.8 eV$. Στην δεξιά στήλη, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2pC} = -10.66 eV$.

Στο σχήμα 3.22, παρουσιάζονται τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές τους, για διάφορες τιμές των $E_{2p\text{N}}$ και $E_{2s\text{C}}$, με βήμα 0.5eV. Στην αριστερή στήλη του Σχήματος 3.22, παρουσιάζονται τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g συναρτήσει των $E_{2p\text{N}}$ και $E_{2s\text{C}}$, με σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2s\text{N}} = -25.54$ και $E_{2p\text{C}} = -6.8$ eV. Στη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.22, διατηρούμε σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2s\text{N}} = -25.54$ και $E_{2p\text{C}} = -10.66$ eV.

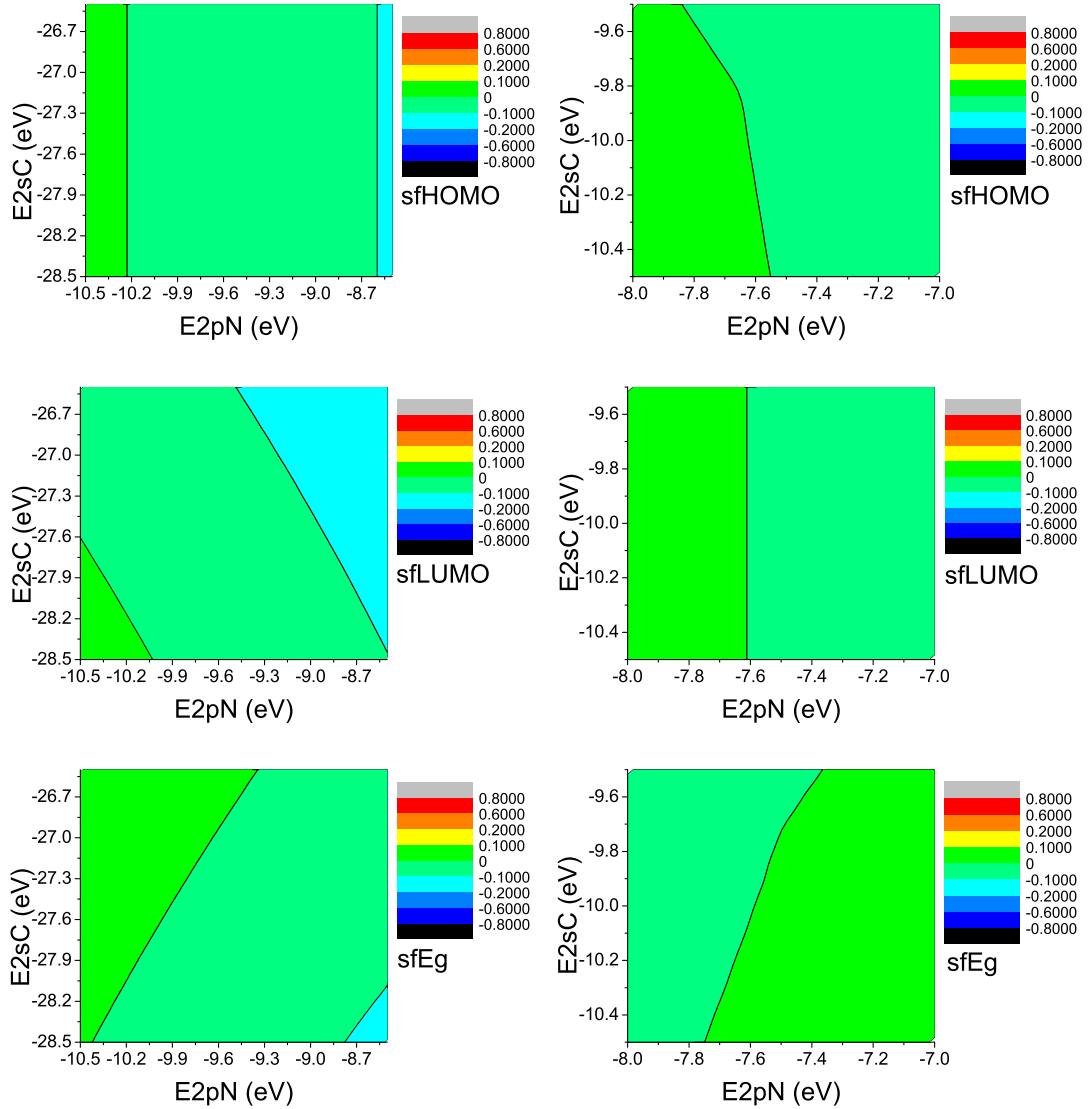
Εξετάζοντας την αριστερή στήλη του Σχήματος 3.22, βλέπουμε ότι για τιμές της $E_{2p\text{N}}$ εκατέρωθεν της **-10.2 eV**, και για τιμές από $E_{2s\text{C}} = -27.5$ eV έως $E_{2p\text{C}} = -28.5$ eV, τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g είναι μικρότερα του 5%. Έτσι, εστιάζουμε στην περιοχή αυτή και μεταβάλλουμε τα $E_{2p\text{N}}$ και $E_{2s\text{C}}$ με βήμα 0.1 eV. Στην αριστερή στήλη του Σχήματος 3.23, παρουσιάζονται τα εστιασμένα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για $E_{2p\text{N}}$ από **-10.5 eV** ως **-8.5 eV** και $E_{2p\text{C}}$ από **-28.5 eV** ως **-26.5 eV**, με βήμα 0.1 eV και σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2s\text{N}} = -25.54$ και $E_{2p\text{C}} = -6.8$ eV.

Στη συνέχεια, μελετούμε τη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.22, στην οποία $b = 0.75$, $E_{2s\text{N}} = -25.54$ και $E_{2p\text{C}} = -10.66$ eV. Παρατηρούμε ότι για τιμές της $E_{2p\text{N}}$ εκατέρωθεν των **-7.6 eV**, και για τιμές της $E_{2s\text{C}}$ γύρω από τα **-10.0 eV**, τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g είναι μικρότερα του 5%. Συνεπώς, εστιάζουμε και στην περιοχή αυτή και μεταβάλλουμε τις $E_{2p\text{N}}$ και $E_{2p\text{C}}$ με βήμα 0.1 eV. Στη δεξιά στήλη του Σχήματος 3.15, παρουσιάζονται τα εστιασμένα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για $E_{2p\text{N}}$ από **-8.0 eV** ως **-7.0 eV** και $E_{2p\text{C}}$ από **-10.5 eV** ως **-9.5 eV**, με βήμα 0.1 eV και σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2s\text{N}} = -25.54$ και $E_{2p\text{C}} = -10.66$ eV.

Εξετάζοντας τη αριστερή στήλη του Σχήματος 3.23, εντοπίζουμε τις τιμές των παραμέτρων $E_{2p\text{N}}$ και $E_{2s\text{C}}$, οι οποίες ελαχιστοποιούν τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g . Στον Πίνακα 3.7, παρουσιάζονται οι τιμές των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2p\text{C}} = -8.0$ eV, $E_{2s\text{C}} = -15.7$ eV, $E_{2p\text{N}} = -9.7$ eV και $E_{2s\text{N}} = -25.54$ eV, οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους και τα σφάλματα που προκύπτουν. Από τον Πίνακα 3.7, βλέπουμε ότι τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g είναι 0.2%, 0.1% και 0.5% αντιστοίχως.

Έπειτα, μελετούμε το χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών των ιδιοκαταστάσεων, για τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων. Στο Σχήμα 3.24, παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2p\text{N}} = -10.2$ eV, $E_{2s\text{C}} = -28.2$ eV, $E_{2p\text{C}} = -6.8$ eV και $E_{2s\text{N}} = -25.54$ eV.

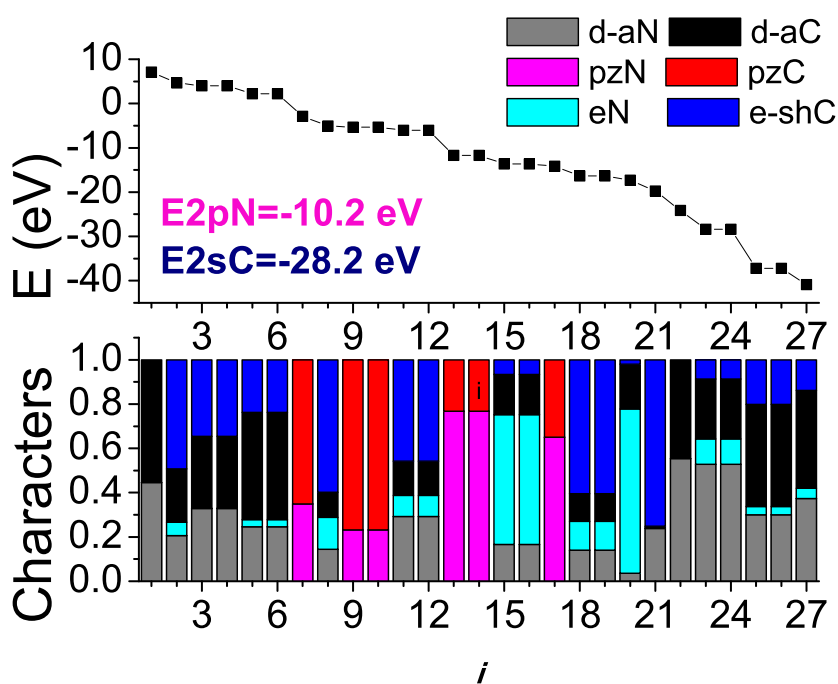
Στο Σχήμα 3.24, παρατηρούμε πως το HOMO εμφανίζει $p_z\text{N}$ και $p_z\text{C}$ χαρακτήρες, το LUMO εμφανίζει $e\text{N}$, $e - sh\text{C}$ και $d - a\text{N}$ χαρακτήρες, τα οποία δε συμπίπτουν με τις παρατηρήσεις του [4]. Συνεπώς, για τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων, οι χαρακτήρες των μοριακών τροχιακών δεν παρουσιάζουν ικανοποιητική εικόνα.



Σχήμα 3.23: Εστίαση στην περιοχή μικρών σφαλμάτων των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για διάφορες τιμές των E_{2pN} και E_{2sC} . Στην αριστερή στήλη, μεταβάλλουμε την E_{2pN} από -10.5 eV ως -8.5 eV και την E_{2sC} από -28.5 eV ως -26.5 eV, με βήμα 0.1 eV, διατηρώντας σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2pC} = -6.8$ eV. Στη δεξιά στήλη, μεταβάλλουμε την E_{2pN} από -8.0 eV ως -7.0 eV και την E_{2sC} από -10.5 eV ως -9.5 eV, με βήμα 0.1 eV, διατηρώντας σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2sN} = -25.54$ και $E_{2pC} = -10.66$ eV.

Πίνακας 3.7: Σύγκριση των ενεργειών των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -6.8$ eV, $E_{2s}C = -28.2$ eV, $E_{2p}N = -10.2$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV, ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους. Θεωρητικές - υπολογισμένες τιμές είναι οι E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , ενώ πειραματικές τιμές 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	$E_{2p}C$	$E_{2s}C$	$E_{2p}N$	$E_{2s}N$
0.75	-6.80	-28.20	-10.20	-25.54
E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g		
-11.677	-6.057	5.620		
E_{HOMO}^{exp}	E_{LUMO}^{exp}	E_g^{exp}		
-11.700	-6.050	5.650		
$sfHOMO$	$sfLUMO$	$sfEg$		
-0.002	0.001	0.005		



Σχήμα 3.24: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2p}N = -10.2$ eV, $E_{2s}C = -28.2$ eV, $E_{2p}C = -6.8$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV.

Πίνακας 3.8: Σύγκριση των ενεργειών των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -10.66$ eV, $E_{2s}C = -10.1$ eV, $E_{2p}N = -7.6$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV, ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους. Θεωρητικές - υπολογισμένες τιμές είναι οι E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , ενώ πειραματικές τιμές 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	$E_{2p}C$	$E_{2s}N$	$E_{2p}N$	$E_{2s}C$
0.75	-10.66	-25.54	-7.60	-10.10
E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g		
-11.695	-6.041	5.654		
E_{HOMO}^{exp}	E_{LUMO}^{exp}	E_g^{exp}		
-11.700	-6.050	5.650		
$sfHOMO$	$sfLUMO$	$sfEg$		
0.000	-0.002	0.001		

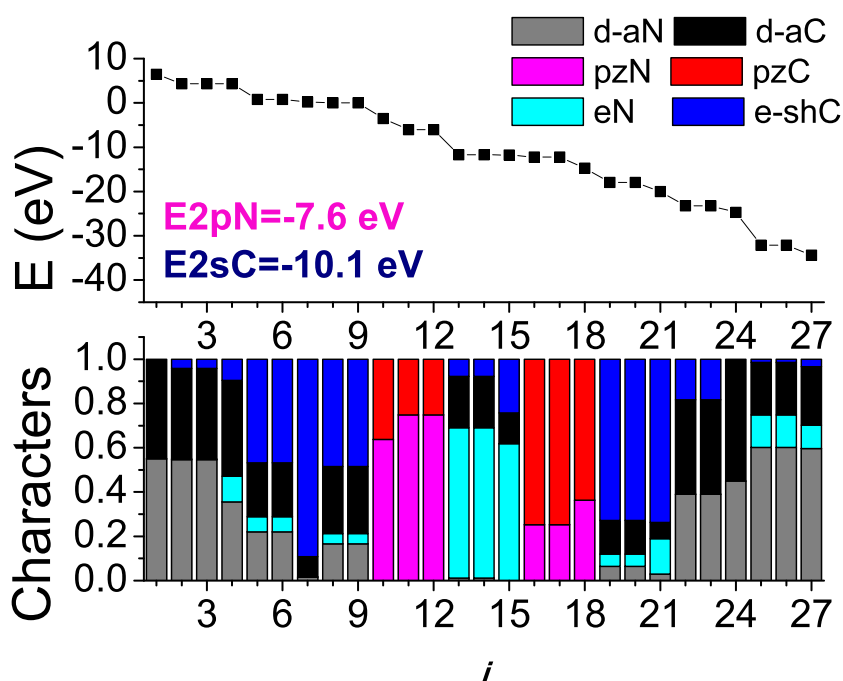
Στη συνέχεια, μελετούμε τη αριστερή στήλη του Σχήματος 3.23, εντοπίζουμε τις τιμές των παραμέτρων $E_{2p}N$ και $E_{2s}C$, οι οποίες ελαχιστοποιούν τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g . Στον Πίνακα 3.7, παρουσιάζονται οι τιμές των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -8.0$ eV, $E_{2s}C = -15.7$ eV, $E_{2p}N = -9.7$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV, οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους και τα σφάλματα που προκύπτουν. Από τον Πίνακα 3.7, βλέπουμε ότι τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g είναι 0.2%, 0.1% και 0.5% αντιστοίχως.

Έπειτα, μελετούμε το χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών των ιδιοκαταστάσεων, για τις τιμές των παραμέτρων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8. Στο Σχήμα 3.25, παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2p}N = -7.6$ eV, $E_{2s}C = -10.1$ eV, $E_{2p}C = -10.66$ eV και $E_{2s}N = -25.54$ eV.

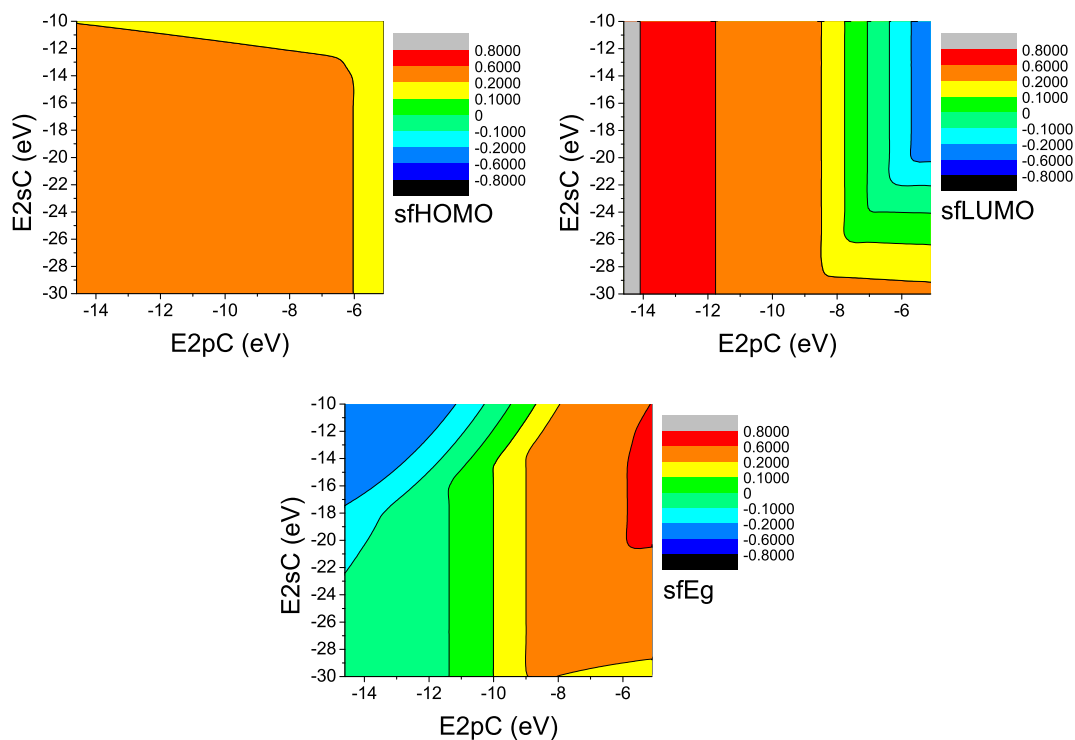
Στο Σχήμα 3.25, παρατηρούμε πως το HOMO εμφανίζει eN χαρακτήρα κατά ποσοστό περίπου 70%, ενώ το LUMO έχει p_zN και p_zC χαρακτήρες. Το HOMO-1, δεν εμφανίζει p_zN και p_zC χαρακτήρες, όπως αναμενόταν. Αντίθετα, έχει eN χαρακτήρα σε ποσοστό 70%. Συνεπώς, για τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων, οι χαρακτήρες των μοριακών τροχιακών παρουσιάζουν ικανοποιητική αντιστοιχία με το [4].

Έπειτα, μελετούμε το χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών των ιδιοκαταστάσεων, για τις τιμές των παραμέτρων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8. Στο Σχήμα 3.25, παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2pN} = -7.6$ eV, $E_{2sC} = -10.1$ eV, $E_{2pC} = -10.66$ eV και $E_{2sN} = -25.54$ eV.

Στο Σχήμα 3.25, παρατηρούμε πως το HOMO εμφανίζει eN χαρακτήρα κατά ποσοστό περίπου 70%, ενώ το LUMO έχει p_zN και p_zC χαρακτήρες. Το HOMO-1, δεν εμφανίζει p_zN και p_zC χαρακτήρες, όπως αναμενόταν. Αντίθετα, έχει eN χαρακτήρα σε ποσοστό 70%. Συνεπώς, για τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων, οι χαρακτήρες των μοριακών τροχιακών παρουσιάζουν ικανοποιητική αντιστοιχία με το [4].



Σχήμα 3.25: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2pN} = -7.6$ eV, $E_{2sC} = -10.1$ eV, $E_{2pC} = -10.66$ eV και $E_{2sN} = -25.54$ eV.



Σχήμα 3.26: Τα σφάλματα των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g για διάφορες τιμές των $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$, διατηρώντας σταθερά τα $b = 0.75$, $E_{2s}N = -25.54$ και $E_{2p}N = -13.14$ eV.

Στο Σχήμα 3.26, παρατηρούμε ότι το σφάλμα στην τιμή του HOMO κυμαίνεται από 18% έως 45% για όλες τις τιμές των $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$. Επίσης, το σφάλμα στην τιμή του LUMO έχει τιμές μικρότερες του 10% για $E_{2p}C$ από -8.0 eV έως -6.5 eV, και για $E_{2s}C$ από -26.0 eV έως -10.0 eV. Για το ενεργειακό χάσμα E_g , σφάλματα μικρότερα του 10% συναντώνται για $E_{2p}C$ από -14.0 eV έως -10.0 eV, και για όλες τις τιμές της $E_{2s}C$. Συνεπώς, τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g δεν είναι μικρότερα του 5 – 10% μέσα στην ίδια περιοχή τιμών.

Κεφάλαιο 4

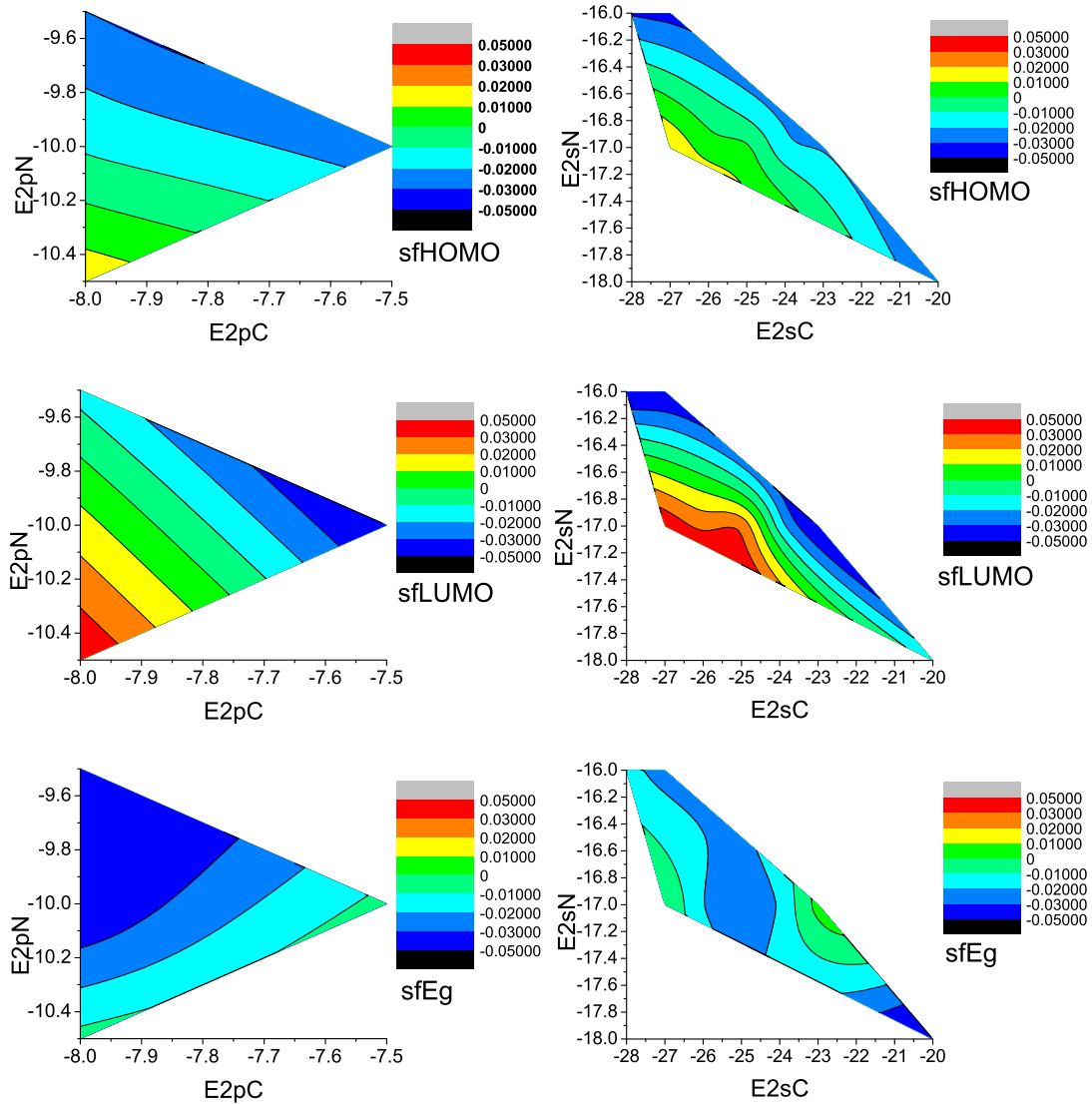
ΜΕΤΑΒΑΛΛΟΝΤΑΣ ΟΛΕΣ ΤΙΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ

Στο προηγούμενο Κεφάλαιο, έγινε διερεύνηση των παραμέτρων b , $E_{2p}N$, $E_{2s}N$, $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$, μεταβάλλοντας είτε μία παράμετρο είτε δύο παραμέτρους, διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες. Εξετάστηκαν οι μεταβολές στο ενεργειακό φάσμα, στο χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών των ιδιοκαταστάσεων και στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g .

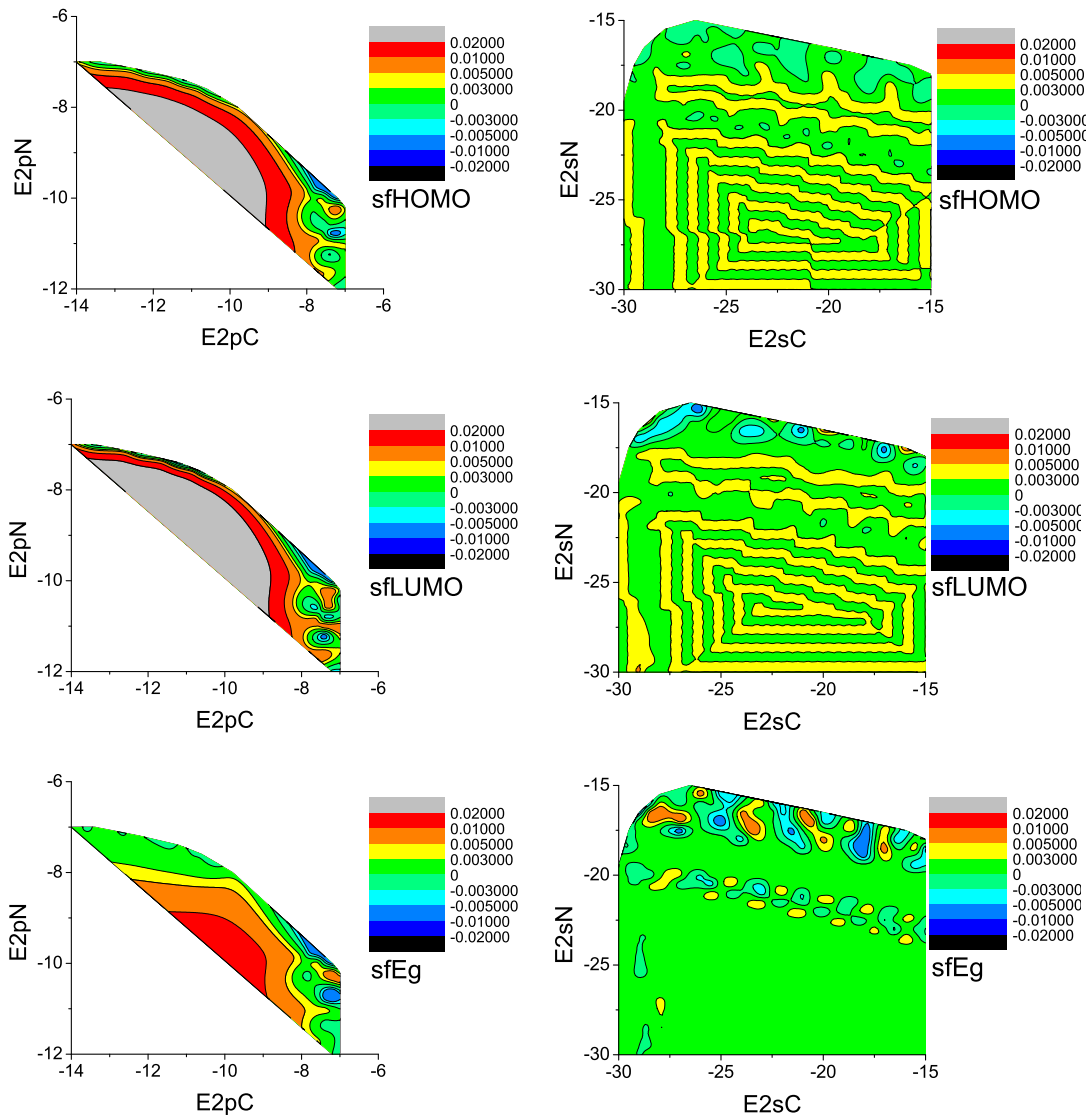
Στη συνέχεια, προκειμένου να καταλήξουμε σε μια περισσότερο ολοκληρωμένη εικόνα, θα μεταβάλλουμε όλες τις παραμέτρους που σχετίζονται με τις επιτόπιες ενέργειες των ατόμων αζώτου και άνθρακα, για ορισμένες τιμές του b . Θα εξετάσουμε και πάλι το ενεργειακό φάσμα, το χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών των ιδιοκαταστάσεων και τις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές τους.

4.1 Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους για $b = 0.75$

Μεταβάλλουμε τις $E_{2p}N$, $E_{2s}N$, $E_{2p}C$ και $E_{2s}C$, για $b = 0.75$. Για να περιορίσουμε το εύρος των αποτελεσμάτων, απαιτούμε να εμφανίζονται στα γραφήματα μόνο οι τιμές των παραμέτρων, για τις οποίες τα σφάλματα είναι μικρότερα του 5%. Παράλληλα, απαιτούμε να εμφανίζονται μόνο οι τιμές των παραμέτρων, για τις οποίες οι αναμενόμενοι χαρακτήρες των μοριακών τροχιακών των HOMO-1, HOMO και LUMO παρουσιάζουν πιθανότητα πάνω από κάποιο ποσοστό π.χ. 70% ή 80%. Συγκεκριμένα, απαιτούμε το HOMO να εμφανίζει eN χαρακτήρα, το LUMO να έχει p_zN και p_zC χαρακτήρα και το HOMO-1 να εμφανίζει p_zN και p_zC χαρακτήρα, σύμφωνα με τα όσα είναι ήδη γνωστά από τη βιβλιογραφία για την s -τριαζίνη [4].



Σχήμα 4.1: Σφάλματα μικρότερα του 5% στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g , σε σχέση με τις πειραματικές τιμές, για πιθανότητα χαρακτήρων των μοριακών τροχιακών μεγαλύτερη ή ίση του 80% για τα HOMO-1, HOMO και LUMO και για τιμές των E_{2pN} , E_{2sN} , E_{2pC} και E_{2sC} από $-30.0 eV$ ως $-1.0 eV$, με βήμα $0.5 eV$. Διατηρούμε σταθερό το $b = 0.75$. Στην αριστερή στήλη, παρουσιάζονται τα σφάλματα συναρτήσεως των E_{2pN} και E_{2pC} . Στη δεξιά στήλη, παρουσιάζονται τα σφάλματα για E_{2sN} και E_{2sC} .



Σχήμα 4.2: Σφάλματα μικρότερα του 0.8% στις E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για E_{2pN} από $-14.0 eV$ ως $-7.0 eV$, για E_{2pC} από $-12.0 eV$ ως $-5.0 eV$ και για τιμές των E_{2sN} και E_{2sC} από $-30.0 eV$ ως $-15.0 eV$, με βήμα 0.2 και πιθανότητα χαρακτήρων των μοριακών τροχιακών μεγαλύτερη του 80%. Διατηρούμε σταθερό το $b = 0.75$.

Για $b = 0.75$, αλλάζουμε τις παραμέτρους E_{2pN} , E_{2sN} , E_{2pC} και E_{2sC} από -30.0 eV ως -1.0 eV, με βήμα 0.5 eV. Στο Σχήμα 4.1, παρουσιάζουμε σφάλματα μικρότερα του 5% στις E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , σε σχέση με τις πειραματικές τιμές, για τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων, διατηρώντας σταθερό το $b = 0.75$. Στην αριστερή στήλη, παρουσιάζονται τα σφάλματα συναρτήσεων των E_{2pN} και E_{2pC} . Στη δεξιά στήλη, παρουσιάζονται τα σφάλματα για E_{2sN} και E_{2sC} . Παρατηρώντας την αριστερή στήλη του Σχήματος 4.1, βλέπουμε πως τα σφάλματα στις ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g ελαχιστοποιούνται περίπου σε μια περιοχή E_{2pN} από -10.5 eV έως -9.5 eV και για E_{2pC} από -8.0 eV ως -7.5 eV, ορίζοντας περίπου ένα τρίγωνο. Θα μπορούσαμε ίσως να πούμε, βλέποντας το κέντρο βάρους του τριγώνου, ότι οι βέλτιστες τιμές είναι περίπου $E_{2pN} \approx -10.2$ eV και $E_{2pC} \approx -7.8$ eV. Στη δεξιά στήλη του 4.1 παρατηρούμε ότι είναι πολύ μεγαλύτερο το εύρος των παραμέτρων, δηλαδή οι τιμές των E_{2sN} και E_{2sC} επηρεάζουν πολύ λιγότερο τα αποτελέσματα.

Στη συνέχεια, επιλέγουμε μια περιοχή για E_{2pN} από -14.0 eV ως -7.0 eV, για E_{2pC} από -12.0 eV ως -5.0 eV και για τιμές των E_{2sN} και E_{2sC} από -30.0 eV ως -15.0 eV, εξετάζοντας την περιοχή αυτή με βήμα 0.2 eV. Επιλέγουμε σφάλματα μικρότερα του 0.8% στις E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g . Επίσης, επιλέγουμε πιθανότητα μεγαλύτερη του 80% για τους χαρακτήρες των μοριακών τροχιακών. Στη Σχήμα 4.2, παρουσιάζονται σφάλματα μικρότερα του 0.8% στις ενέργειες των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για πιθανότητα χαρακτήρων των μοριακών τροχιακών μεγαλύτερη του 80%. Στην αριστερή στήλη, παρουσιάζονται τα σφάλματα συναρτήσεων των E_{2pN} και E_{2pC} . Στη δεξιά στήλη, παρουσιάζονται τα σφάλματα συναρτήσεων των E_{2sN} και E_{2sC} . Από την δεξιά στήλη του Σχήματος 4.2, παρατηρούμε πως τα σφάλματα τείνουν να μηδενιστούν στις περιοχές εκατέρωθεν της $E_{2pN} = -10.2$ eV και της $E_{2pC} = -8.0$ eV.

Έπειτα, από τα δεδομένα των γραφημάτων, εντοπίζουμε τις τιμές των παραμέτρων που δίνουν το ελάχιστο σφάλμα στις E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g . Στον Πίνακα 4.2, παρουσιάζονται οι ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2pC} = -7.8$ eV, $E_{2sC} = -26.0$ eV, $E_{2pN} = -10.2$ eV και $E_{2sN} = -17.0$ eV, ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους. Λεπτομέρειες φαίνονται στον Πίνακα 4.1.

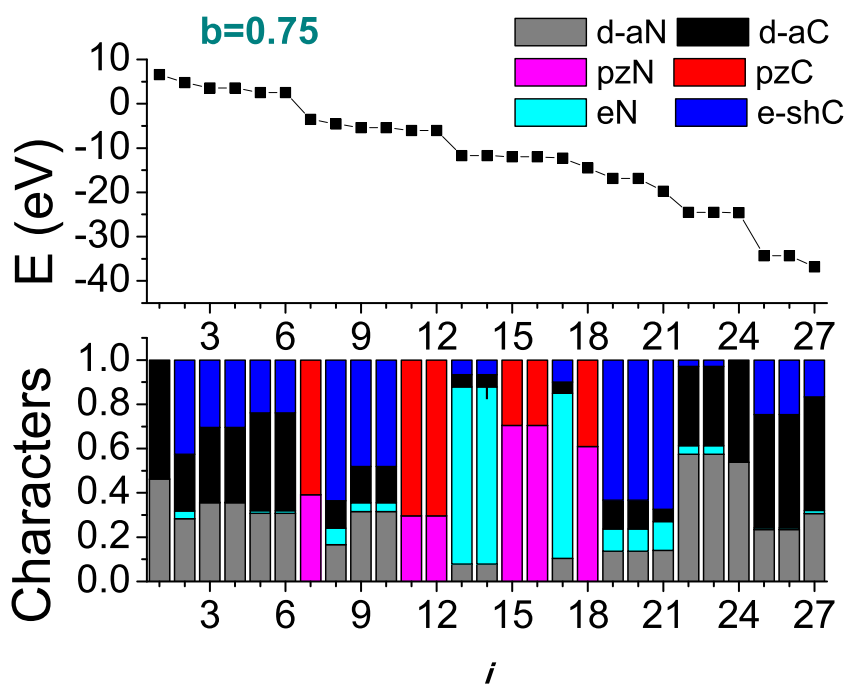
Πίνακας 4.1: Οι τιμές των παραμέτρων, για τις οποίες τα σφάλματα στις τιμές των E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές τους, είναι μικρότερα του 0.8%, ενώ ταυτόχρονα ικανοποιούνται οι αναμενόμενοι χαρακτήρες των $HOMO$, $LUMO$ και $HOMO-1$, με πιθανότητα μεγαλύτερη ή ίση από 80%. Τα σφάλματα συμβολίζονται με $sfHOMO$, $sfLUMO$, $sfEg$. Όλες οι τιμές είναι σε eV.

E_{2pC}	E_{2sC}	E_{2pN}	E_{2sN}	$sfHOMO$	$sfLUMO$	sfE_{tlg}
-7.80	-21.50	-10.20	-17.50	-0.002	0.002	-0.006
-7.80	-22.00	-10.20	-17.50	-0.001	0.002	-0.003
-7.80	-25.00	-10.20	-17.00	-0.003	0.002	-0.007
-7.80	-25.50	-10.20	-17.00	-0.001	0.002	-0.004
-7.80	-25.00	-10.20	-17.00	0.001	0.002	0.000

Πίνακας 4.2: Σύγκριση των ενεργειών των $HOMO$, $LUMO$ και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.75$, $E_{2pC} = -7.8$ eV, $E_{2sC} = -26.0$ eV, $E_{2pN} = -10.2$ eV και $E_{2sN} = -17.0$ eV, με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Θεωρητικές - υπολογισμένες τιμές είναι οι E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , ενώ πειραματικές τιμές 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_{2pN}	E_{2sC}	E_{2pC}	E_{2sN}
0.75	-10.20	-26.00	-7.80	-17.00
E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g		
-11.708	-6.060	5.648		
E_{HOMO}^{exp}	E_{LUMO}^{exp}	E_g^{exp}		
-11.700	-6.050	5.650		
$sfHOMO$	$sfLUMO$	$sfEg$		
0.001	0.002	0.000		

Στο Σχήμα 4.3, εμφανίζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για τις τιμές των παραμέτρων που αναγράφονται στον Πίνακα 4.2. Όπως παρατηρούμε, το HOMO εμφανίζει eN χαρακτήρα με πιθανότητα 80%, το LUMO έχει p_zN και p_zC χαρακτήρες και το HOMO-1 εμφανίζει p_zN και p_zC χαρακτήρες, όπως αναμένεται για την 1,3,5-τριαζίνη [4]. Στις χαμηλές ενέργειες υπερισχύουν οι $d-aN$ και $d-aC$ χαρακτήρες, ενώ εμφανίζονται και $e-shC$ χαρακτήρες (20%).



Σχήμα 4.3: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες τους για $b = 0.75$, $E_{2pN} = -10.2$ eV, $E_{2pC} = -7.8$ eV, $E_{2sC} = -26.0$ eV και $E_{2sN} = -17.0$ eV.

Πίνακας 4.3: Οι ταξινομημένες, κατά φθίνουσα σειρά, ιδιοενέργειες της 1,3,5-τριαζίνης, σε eV, για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -7.8$ eV, $E_{2s}C = -26.0$ eV, $E_{2p}N = -10.2$ eV και $E_{2s}N = -17.0$ eV. Ο χαρακτήρας του μοριακού τροχιακού προκύπτει ελέγχοντας τον Πίνακα με τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα, δηλαδή τον Πίνακα 4.4.

i	Ταξινομημένες Ιδιοενέργειες	Χαρακτήρας Μοριακού Τροχιακού
1	6.573	46.2% d-aN, 53.8% d-aC
2	4.791	28.4% d-aN, 25.6% d-aC, 3.4% e-shN , 42.6% e-shC
3	3.542	35.6% d-aN, 33.8% d-aC, 0.2% e-shN , 30.4% e-shC
4	3.542	35.6% d-aN, 33.8% d-aC, 0.2% e-shN , 30.4% e-shC
5	2.561	30.8% d-aN, 44.2% d-aC, 1.1% e-shN , 23.9% e-shC
6	2.561	30.8% d-aN, 44.2% d-aC, 1.1% e-shN , 23.9% e-shC
7	-3.5	39.1% pzN, 60.9% pzC
8	-4.553	16.6% d-aN, 12.4% d-aC, 7.5% e-shN , 63.5% e-shC
9	-5.42	31.6% d-aN, 16.4% d-aC, 3.9% e-shN , 48.1% e-shC
10	-5.42	31.6% d-aN, 16.4% d-aC, 3.9% e-shN , 48.1% e-shC
11	-6.06	29.6% pzN, 70.4% pzC, LUMO
12	-6.06	29.6% pzN, 70.4% pzC, LUMO
13	-11.71	7.8% d-aN, 5.6% d-aC, 80% e-shN , 6.6% e-shC, HOMO
14	-11.71	7.8% d-aN, 5.6% d-aC, 80% e-shN , 6.6% e-shC, HOMO
15	-11.94	70.4% pzN, 29.6% pzC
16	-11.94	70.4% pzN, 29.6% pzC
17	-12.3	10.4% d-aN, 5% d-aC, 74.6% e-shN , 10% e-shC
18	-14.5	60.9% pzN, 39.1% pzC
19	-16.83	13.6% d-aN, 13% d-aC, 10.1% e-shN , 63.3% e-shC
20	-16.83	13.6% d-aN, 13% d-aC, 10.1% e-shN , 63.3% e-shC
21	-19.76	14% d-aN, 5.6% d-aC, 13% e-shN , 67.4% e-shC
22	-24.5	57.4% d-aN, 35.8% d-aC, 3.9% e-shN , 2.9% e-shC
23	-24.5	57.4% d-aN, 35.8% d-aC, 3.9% e-shN , 2.9% e-shC
24	-24.57	53.8% d-aN, 46.2% d-aC
25	-34.3	23.4% d-aN, 51.2% d-aC, 0.8% e-shN , 24.6% e-shC
26	-34.3	23.4% d-aN, 51.2% d-aC, 0.8% e-shN , 24.6% e-shC
27	-36.83	30.6% d-aN, 51.2% d-aC, 1.5% e-shN , 16.7% e-shC

Πίνακας 4.4: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$, $E_{2p}C = -7.8$ eV, $E_{2s}C = -26.0$ eV, $E_{2p}N = -10.2$ eV και $E_{2s}N = -17.0$ eV, για τις ταξινομημένες, κατά φθίνουσα σειρά, ιδιοενέργειες της 1,3,5-τριαζίνης, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3. 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_N	1	4.804E-01	0.000E+00	0.231
α_N	1	-4.804E-01	0.000E+00	0.231
p_{zN}	1	1.548E-16	0.000E+00	0.000
ε_N	1	3.749E-16	0.000E+00	0.000
δ_C	1	5.189E-01	0.000E+00	0.269
α_C	1	-5.189E-01	0.000E+00	0.269
p_{zC}	1	-6.007E-17	0.000E+00	0.000
ε_C	1	-5.432E-16	0.000E+00	0.000
s_H	1	5.550E-16	0.000E+00	0.000
δ_N	2	3.767E-01	0.000E+00	0.142
α_N	2	3.767E-01	0.000E+00	0.142
p_{zN}	2	-1.485E-17	0.000E+00	0.000
ε_N	2	-1.847E-01	0.000E+00	0.034
δ_C	2	-3.584E-01	0.000E+00	0.128
α_C	2	-3.584E-01	0.000E+00	0.128
p_{zC}	2	2.614E-17	0.000E+00	0.000
ε_C	2	5.019E-01	0.000E+00	0.252
s_H	2	-4.161E-01	0.000E+00	0.173
δ_N	3	4.217E-01	0.000E+00	0.178
α_N	3	-4.144E-01	7.820E-02	0.178
p_{zN}	3	-3.863E-17	-1.531E-16	0.000
ε_N	3	4.242E-03	4.536E-02	0.002
δ_C	3	-1.521E-02	4.108E-01	0.169
α_C	3	-3.927E-01	-1.215E-01	0.169
p_{zC}	3	-4.434E-18	2.973E-17	0.000
ε_C	3	2.953E-01	-2.094E-01	0.131
s_H	3	-3.395E-01	2.408E-01	0.173

Πίνακας 4.4: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$ (Συνέχεια)

δ_N	4	4.217E-01	0.000E+00	0.178
α_N	4	-4.144E-01	7.820E-02	0.178
p_{zN}	4	-3.863E-17	-1.531E-16	0.000
ε_N	4	-1.011E-01	-1.824E-02	0.011
δ_C	4	-1.521E-02	4.108E-01	0.169
α_C	4	-3.927E-01	-1.215E-01	0.169
p_{zC}	4	-4.434E-18	2.973E-17	0.000
ε_C	4	2.953E-01	-2.094E-01	0.131
s_H	4	-3.395E-01	2.408E-01	0.173
δ_N	5	3.919E-01	0.000	0.154
α_N	5	3.672E-01	1.369E-01	0.154
p_{zN}	5	4.484E-18	1.406E-16	0.000
ε_N	5	-1.011E-01	-1.824E-02	0.011
δ_C	5	3.392E-01	-3.259E-01	0.221
α_C	5	-4.691E-01	-3.534E-02	0.221
p_{zC}	5	-1.378E-17	-2.608E-17	0.000
ε_C	5	1.221E-01	3.395E-01	0.130
s_H	5	-1.119E-01	-3.113E-01	0.109
δ_N	6	3.672E-01	1.369E-01	0.154
α_N	6	3.672E-01	1.369E-01	0.154
p_{zN}	6	4.484E-18	1.406E-16	0.000
ε_N	6	-1.011E-01	-1.824E-02	0.011
δ_C	6	3.392E-01	-3.259E-01	0.221
α_C	6	-4.691E-01	-3.534E-02	0.221
p_{zC}	6	-1.378E-17	-2.608E-17	0.000
ε_C	6	1.221E-01	3.395E-01	0.130
s_H	6	-1.119E-01	-3.113E-01	0.109
δ_N	7	-2.146E-16	0.000E+00	0.000
α_N	7	1.743E-17	0.000E+00	0.000
p_{zN}	7	6.252E-01	0.000E+00	0.391
ε_N	7	1.254E-16	0.000E+00	0.000
δ_C	7	-1.121E-16	0.000E+00	0.000
α_C	7	1.468E-16	0.000E+00	0.000
p_{zC}	7	-7.804E-01	0.000E+00	0.609
ε_C	7	3.017E-16	0.000E+00	0.000

Πίνακας 4.4: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$ (Συνέχεια)

s_H	7	-2.463E-16	0.000E+00	0.000
δ_N	8	2.882E-01	0.000E+00	0.083
α_N	8	2.882E-01	0.000E+00	0.083
p_{zN}	8	1.050E-17	0.000E+00	0.000
ε_N	8	-2.746E-01	0.000E+00	0.075
δ_C	8	-2.495E-01	0.000E+00	0.062
α_C	8	-2.495E-01	0.000E+00	0.062
p_{zC}	8	-3.719E-16	0.000E+00	0.000
ε_C	8	-2.685E-01	0.000E+00	0.072
s_H	8	7.496E-01	0.000E+00	0.562
δ_N	9	-3.970E-01	0.000E+00	0.158
α_N	9	7.545E-02	3.898E-01	0.158
p_{zN}	9	1.380E-16	-9.893E-16	0.000
ε_N	9	1.264E-01	-1.532E-01	0.039
δ_C	9	2.742E-01	8.092E-02	0.082
α_C	9	2.856E-01	1.297E-02	0.082
p_{zC}	9	-1.370E-15	3.891E-16	0.000
ε_C	9	2.767E-01	4.641E-02	0.079
s_H	9	-6.262E-01	-1.050E-01	0.403
δ_N	10	-3.970E-01	0.000E+00	0.158
α_N	10	7.545E-02	3.898E-01	0.158
p_{zN}	10	1.380E-16	-9.893E-16	0.000
ε_N	10	1.264E-01	-1.532E-01	0.039
δ_C	10	2.742E-01	8.092E-02	0.082
α_C	10	2.856E-01	1.297E-02	0.082
p_{zC}	10	-1.370E-15	3.891E-16	0.000
ε_C	10	2.767E-01	4.641E-02	0.079
s_H	10	-6.262E-01	-1.050E-01	0.403
δ_N	11	-7.535E-16	0.000E+00	0.000
α_N	11	1.730E-16	6.708E-16	0.000
p_{zN}	11	-1.349E-01	5.270E-01	0.296
ε_N	11	2.532E-16	-2.379E-17	0.000
δ_C	11	5.467E-16	5.821E-17	0.000
α_C	11	4.974E-16	-3.605E-18	0.000
p_{zC}	11	8.080E-01	-2.262E-01	0.704

Πίνακας 4.4: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$ (Συνέχεια)

ε_C	11	6.068E-16	9.482E-17	0.000
s_H	11	-1.190E-15	-2.827E-16	0.000
δ_N	12	-7.535E-16	0.000E+00	0.000
α_N	12	1.730E-16	6.708E-16	0.000
p_{zN}	12	-1.349E-01	5.270E-01	0.296
ε_N	12	2.532E-16	-2.379E-17	0.000
δ_C	12	5.467E-16	5.821E-17	0.000
α_C	12	4.974E-16	-3.605E-18	0.000
p_{zC}	12	8.080E-01	-2.262E-01	0.704
ε_C	12	6.068E-16	9.482E-17	0.000
s_H	12	-1.190E-15	-2.827E-16	0.000
δ_N	13	-1.984E-01	0.000E+00	0.039
α_N	13	1.939E-01	4.237E-02	0.039
p_{zN}	13	4.311E-15	-4.138E-16	0.000
ε_N	13	-9.607E-02	8.895E-01	0.800
δ_C	13	1.120E-01	1.242E-01	0.028
α_C	13	-1.645E-02	-1.664E-01	0.028
p_{zC}	13	1.078E-15	2.394E-15	0.000
ε_C	13	2.160E-01	-9.541E-02	0.056
s_H	13	8.750E-02	-3.866E-02	0.009
δ_N	14	-1.984E-01	0.000E+00	0.039
α_N	14	1.939E-01	4.237E-02	0.039
p_{zN}	14	4.311E-15	-4.138E-16	0.000
ε_N	14	-9.607E-02	8.895E-01	0.800
δ_C	14	1.120E-01	1.242E-01	0.028
α_C	14	-1.645E-02	-1.664E-01	0.028
p_{zC}	14	1.078E-15	2.394E-15	0.000
ε_C	14	2.160E-01	-9.541E-02	0.056
s_H	14	8.750E-02	-3.866E-02	0.009
δ_N	15	1.058E-15	0.000E+00	0.000
α_N	15	-8.967E-16	-1.043E-16	0.000
p_{zN}	15	8.355E-01	-7.788E-02	0.704
ε_N	15	1.903E-16	-4.615E-15	0.000
δ_C	15	-5.804E-16	-6.092E-16	0.000
α_C	15	1.543E-16	8.482E-16	0.000

Πίνακας 4.4: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$ (Συνέχεια)

p_{zC}	15	3.145E-01	4.438E-01	0.296
ε_C	15	-1.130E-15	4.732E-16	0.000
s_H	15	-5.339E-16	2.342E-16	0.000
δ_N	16	1.058E-15	0.000E+00	0.000
α_N	16	-8.967E-16	-1.043E-16	0.000
p_{zN}	16	8.355E-01	-7.788E-02	0.704
ε_N	16	1.903E-16	-4.615E-15	0.000
δ_C	16	-5.804E-16	-6.092E-16	0.000
α_C	16	1.543E-16	8.482E-16	0.000
p_{zC}	16	3.145E-01	4.438E-01	0.296
ε_C	16	-1.130E-15	4.732E-16	0.000
s_H	16	-5.339E-16	2.342E-16	0.000
δ_N	17	-2.271E-01	0.000E+00	0.052
α_N	17	-2.271E-01	0.000E+00	0.052
p_{zN}	17	-5.142E-16	0.000E+00	0.000
ε_N	17	-8.637E-01	0.000E+00	0.746
δ_C	17	1.577E-01	0.000E+00	0.025
α_C	17	1.577E-01	0.000E+00	0.025
p_{zC}	17	-1.280E-16	0.000E+00	0.000
ε_C	17	3.095E-01	0.000E+00	0.096
s_H	17	7.399E-02	0.000E+00	0.005
δ_N	18	-2.618E-16	0.000E+00	0.000
α_N	18	1.213E-17	0.000E+00	0.000
p_{zN}	18	7.804E-01	0.000E+00	0.609
ε_N	18	-5.518E-16	0.000E+00	0.000
δ_C	18	2.471E-17	0.000E+00	0.000
α_C	18	-1.420E-17	0.000E+00	0.000
p_{zC}	18	6.252E-01	0.000E+00	0.391
ε_C	18	3.658E-16	0.000E+00	0.000
s_H	18	5.443E-16	0.000E+00	0.000
δ_N	19	2.604E-01	0.000E+00	0.068
α_N	19	-1.214E-01	-2.304E-01	0.068
p_{zN}	19	-2.391E-16	9.480E-17	0.000
ε_N	19	-1.639E-01	2.717E-01	0.101
δ_C	19	2.476E-01	-5.999E-02	0.065

Πίνακας 4.4: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$ (Συνέχεια)

α_C	19	2.451E-01	6.951E-02	0.065
p_{zC}	19	-1.979E-16	-4.000E-17	0.000
ε_C	19	-6.300E-01	-1.217E-02	0.397
s_H	19	-4.865E-01	-9.397E-03	0.237
δ_N	20	2.604E-01	0.000E+00	0.068
α_N	20	-1.214E-01	-2.304E-01	0.068
p_{zN}	20	-2.391E-16	9.480E-17	0.000
ε_N	20	-1.639E-01	2.717E-01	0.101
δ_C	20	2.476E-01	-5.999E-02	0.065
α_C	20	2.451E-01	6.951E-02	0.065
p_{zC}	20	-1.979E-16	-4.000E-17	0.000
ε_C	20	-6.300E-01	-1.217E-02	0.397
s_H	20	-4.865E-01	-9.397E-03	0.237
δ_N	21	-2.647E-01	0.000E+00	0.070
α_N	21	-2.647E-01	0.000E+00	0.070
p_{zN}	21	-4.330E-16	0.000E+00	0.000
ε_N	21	3.600E-01	0.000E+00	0.130
δ_C	21	-1.680E-01	0.000E+00	0.028
α_C	21	-1.680E-01	0.000E+00	0.028
p_{zC}	21	-3.050E-16	0.000E+00	0.000
ε_C	21	6.760E-01	0.000E+00	0.457
s_H	21	4.657E-01	0.000E+00	0.217
δ_N	22	5.358E-01	0.000E+00	0.287
α_N	22	2.527E-01	4.724E-01	0.287
p_{zN}	22	-1.827E-17	-3.065E-17	0.000
ε_N	22	1.697E-01	1.017E-01	0.039
δ_C	22	-4.212E-01	-4.125E-02	0.179
α_C	22	4.223E-01	-2.754E-02	0.179
p_{zC}	22	8.954E-18	-7.627E-18	0.000
ε_C	22	2.352E-03	-1.446E-01	0.021
s_H	22	1.416E-03	-8.707E-02	0.008
δ_N	23	5.358E-01	0.000E+00	0.287
α_N	23	2.527E-01	4.724E-01	0.287
p_{zN}	23	-1.827E-17	-3.065E-17	0.000
ε_N	23	1.697E-01	1.017E-01	0.039

Πίνακας 4.4: Ιδιοανύσματα για $b = 0.75$ (Συνέχεια)

δ_C	23	-4.212E-01	-4.125E-02	0.179
α_C	23	4.223E-01	-2.754E-02	0.179
p_{zC}	23	8.954E-18	-7.627E-18	0.000
ε_C	23	2.352E-03	-1.446E-01	0.021
s_H	23	1.416E-03	-8.707E-02	0.008
δ_C	23	-4.212E-01	-4.125E-02	0.179
α_C	23	4.223E-01	-2.754E-02	0.179
p_{zC}	23	8.954E-18	-7.627E-18	0.000
ε_C	23	2.352E-03	-1.446E-01	0.021
s_H	23	1.416E-03	-8.707E-02	0.008
s_H	23	1.416E-03	-8.707E-02	0.008
δ_N	24	-5.189E-01	0.000E+00	0.269
α_N	24	5.189E-01	0.000E+00	0.269
p_{zN}	24	-1.765E-16	0.000E+00	0.000
ε_N	24	4.079E-16	0.000E+00	0.000
δ_C	24	4.804E-01	0.000E+00	0.231
α_C	24	-4.804E-01	0.000E+00	0.231
p_{zC}	24	-4.442E-17	0.000E+00	0.000
ε_C	24	-5.909E-16	0.000E+00	0.000
s_H	24	-5.984E-17	0.000E+00	0.000
δ_N	25	3.416E-01	0.000E+00	0.117
α_N	25	-1.322E-02	-3.413E-01	0.117
p_{zN}	25	3.175E-17	1.705E-17	0.000
ε_N	25	6.067E-02	-6.306E-02	0.008
δ_C	25	4.852E-01	1.435E-01	0.256
α_C	25	4.961E-01	9.917E-02	0.256
p_{zC}	25	1.557E-20	4.314E-18	0.000
ε_C	25	4.190E-01	1.036E-01	0.186
s_H	25	2.392E-01	5.915E-02	0.061
δ_N	26	0.3416	0.000	0.117
α_N	26	-1.322E-02	0.00E+00	0.117
p_{zN}	26	3.175E-17	1.705E-17	0.000
ε_N	26	0.06067	-0.06306	0.008
δ_C	26	0.4852	0.1435	0.256
α_C	26	0.4961	9.917E-02	0.256

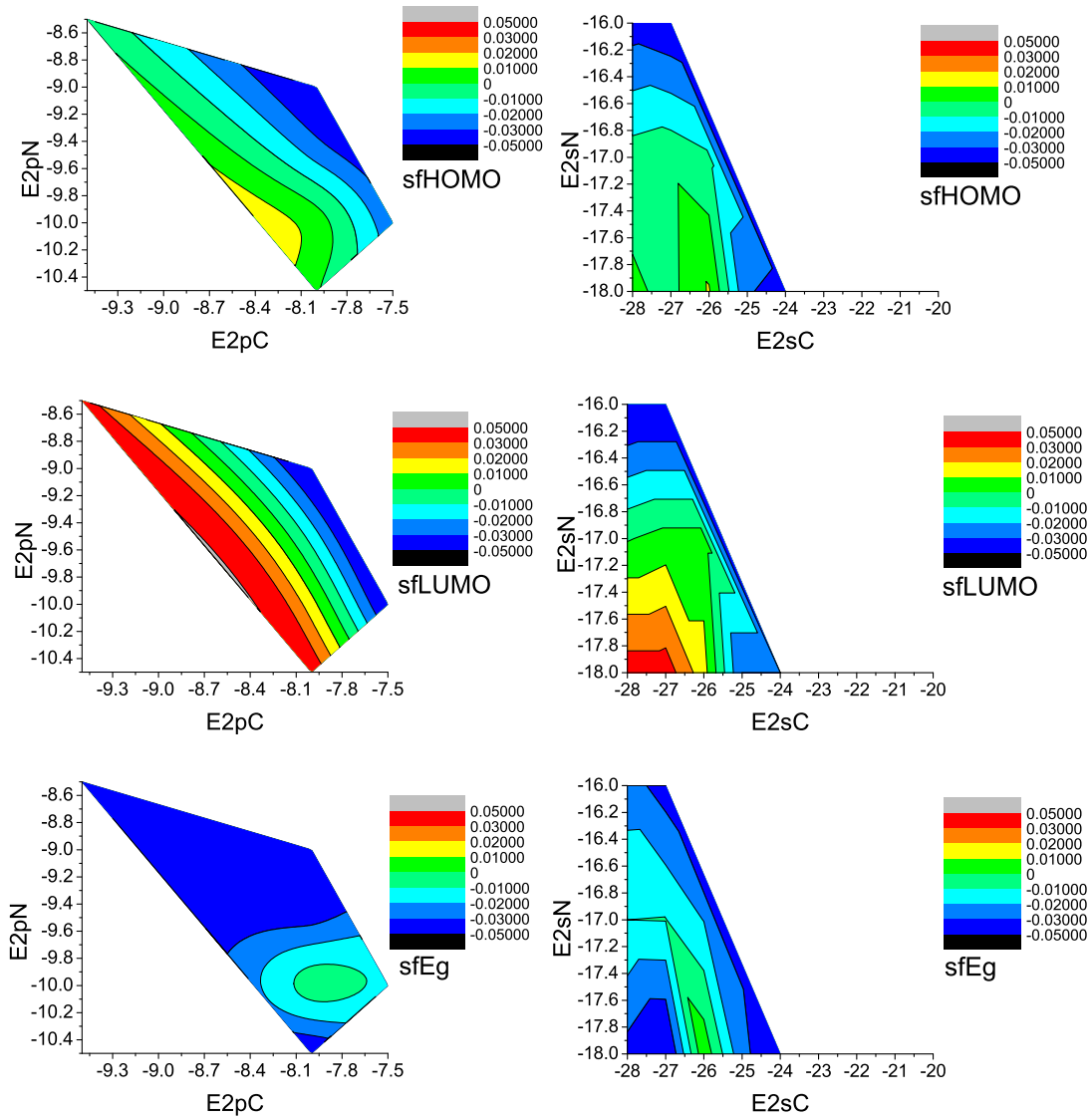
p_{zC}	26	1.557E-20	4.314E-18	0.000
ε_C	26	0.419	0.1036	0.186
s_H	26	0.2392	5.915	0.061
δ_N	27	0.3917	0.000E+00	0.153
α_N	27	0.3917	0.000E+00	0.153
p_{zN}	27	-1.436E-16	0.000E+00	0.000
ε_N	27	1.223E+01	0.000E+00	0.015
δ_C	27	0.5062	0.000E+00	0.256
α_C	27	0.5062	0.000E+00	0.256
p_{zC}	27	-2.679E-17	0.000E+00	0.000
ε_C	27	0.351	0.000E+00	0.123
s_H	27	2.064E+00	0.000	0.0043

4.2 Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους για $b = 0.5$

Στη συνέχεια, ακολουθούμε την παραπάνω διαδικασία, για $b = 0.5$. Μεταβάλλουμε τις παραμέτρους E_{2pN} , E_{2sN} , E_{2pC} και E_{2sC} από -30.0 eV ως -1.0 eV, με βήμα 0.5 eV. Στο Σχήμα 4.4, εμφανίζονται σφάλματα μικρότερα του 5% για τις E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g , για τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων και πιθανότητα χαρακτηριστικών των μοριακών τροχιακών μεγαλύτερη ή ίση του 75%. Διατηρούμε σταθερό το $b = 0.5$. Στην αριστερή στήλη, παρουσιάζονται τα σφάλματα συναρτήσεως των E_{2pN} και E_{2pC} . Στη δεξιά στήλη, παρουσιάζονται τα σφάλματα για E_{2sN} και E_{2sC} .

Από την αριστερή στήλη του Σχήματος 4.4, παρατηρούμε πως τα σφάλματα ελαχιστοποιούνται σε μια περιοχή τιμών. Βλέπουμε πως το E_g ελαχιστοποιείται σε μια περιοχή, E_{2pN} εκατέρωθεν της -10.0 eV και E_{2pC} εκατέρωθεν των -8.0 eV. Εξετάζοντας τη δεξιά στήλη του 4.4 οι παράμετροι E_{2sN} και E_{2sC} επηρεάζουν λιγότερο τα αποτελέσματα.

Έπειτα, εξετάζοντας τα δεδομένα των γραφημάτων, βρίσκουμε τις τιμές των παραμέτρων που ελαχιστοποιούν το σφάλμα στα E_{HOMO} , E_{LUMO} και E_g .



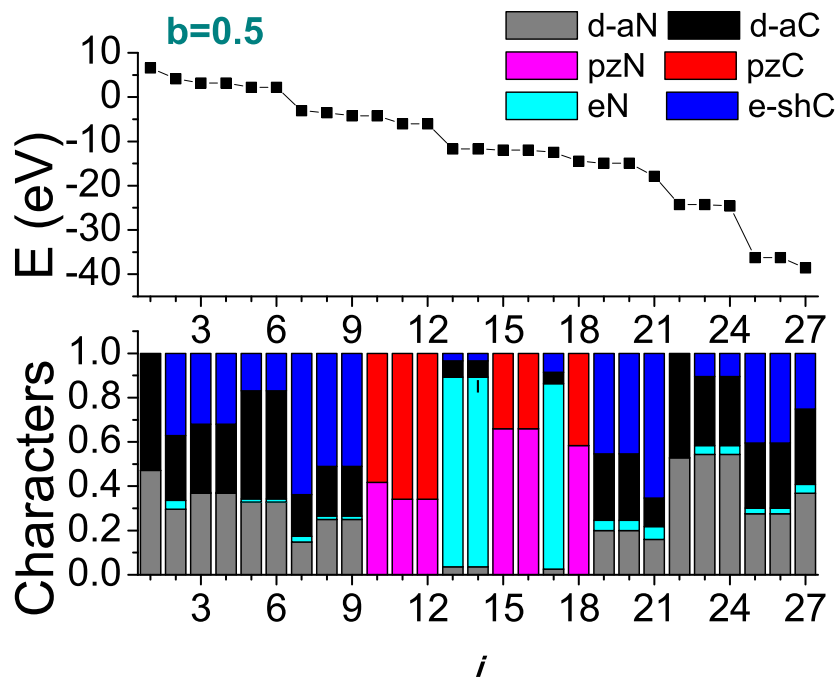
Σχήμα 4.4: Σφάλματα μικρότερα του 5% στις ενέργειες των *HOMO*, *LUMO* και E_g , για πιθανότητα χαρακτήρων των μοριακών τροχιακών μεγαλύτερη ή ίση του 75% και για τιμές των E_{2pN} , E_{2sN} , E_{2pC} και E_{2sC} από -30.0 eV ως -1.0 eV, με βήμα 0.5 eV. Διατηρούμε σταθερό το $b = 0.5$. Στην αριστερή στήλη, παρουσιάζονται τα σφάλματα συναρτήσεως των E_{2pN} και E_{2pC} . Στη δεξιά στήλη, παρουσιάζονται τα σφάλματα για E_{2sN} και E_{2sC} .

Πίνακας 4.5: Σύγκριση των ενεργειών των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.5$, $E_{2p}C = -7.8$ eV, $E_{2s}C = -30.0$ eV, $E_{2p}N = -10.2$ eV και $E_{2s}N = -16.5$ eV, καθώς και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Θεωρητικές - υπολογισμένες τιμές είναι οι E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g , ενώ πειραματικές τιμές είναι οι E_{HOMO}^{exp} , E_{LUMO}^{exp} , E_g^{exp} . Επίσης παρουσιάζονται τα αντίστοιχα σφάλματα $sfHOMO$, $sfLUMO$, sfE_g . Όλες οι τιμές είναι σε eV.

b	$E_{2p}N$	$E_{2s}C$	$E_{2p}C$	$E_{2s}N$
0.50	-10.20	-30.00	-7.80	-16.50
E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g		
-11.690	-6.060	5.630		
E_{HOMO}^{exp}	E_{LUMO}^{exp}	E_g^{exp}		
-11.700	-6.050	5.650		
$sfHOMO$	$sfLUMO$	sfE_g		
-0.001	0.002	-0.003		

Στον Πίνακα 4.5, παρουσιάζονται οι ενέργειες των HOMO, LUMO και E_g , όπως υπολογίστηκαν για $b = 0.5$, $E_{2p}C = -7.8$ eV, $E_{2s}C = -30.0$ eV, $E_{2p}N = -10.2$ eV και $E_{2s}N = -16.50$ eV, καθώς και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Από τον Πίνακα 4.5, παρατηρούμε πως οι τιμές των κρίσιμων παραμέτρων, δηλαδή των επιτοπίων ενεργειών $E_{2p}N$ και $E_{2p}C$, δεν επηρεάστηκαν με μεταβολή του b και εμφανίζουν τις ίδιες τιμές με την περίπτωση για $b = 0.75$.

Στο Σχήμα 4.3, εμφανίζονται οι ιδιοενέργειες κατά φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες των μοριακών τροχιακών, για $b = 0.5$, $E_{2p}N = -10.2$ eV, $E_{2p}C = -7.8$ eV, $E_{2s}C = -30.0$ eV και $E_{2s}N = -16.5$ eV. Όπως παρατηρούμε, το HOMO έχει τον αναμενόμενο eN χαρακτήρα με πιθανότητα 80%, το LUMO εμφανίζει p_zN και p_zC χαρακτήρα και το HOMO-1 έχει p_zN και p_zC χαρακτήρα, σύμφωνα και με όσα είναι ήδη γνωστά από τη βιβλιογραφία [4]. Στις χαμηλές ενέργειες, παρατηρούμε ότι υπερισχύουν οι $d - aN$ και $d - aC$ χαρακτήρες. Όμως, εμφανίζονται παράλληλα και $e - shC$ χαρακτήρες, με πιθανότητα περίπου 25 - 30%.



Σχήμα 4.5: Οι ιδιοενέργειες σε φθίνουσα σειρά και οι αντίστοιχοι χαρακτήρες των μοριακών τροχιακών για $b = 0.5$, $E_{2pN} = -10.2$ eV, $E_{2pC} = -7.8$ eV, $E_{2sC} = -30.0$ eV και $E_{2sN} = -16.5$ eV.

Παράρτημα Α΄

ΕΞΙΣΩΣΗ Schrödinger ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΙΝΑΚΑ ΣΕ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΘΕΣΕΩΣ

Σε μία διάσταση, η γενική διατύπωση της χρονοεξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger είναι:

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

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

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

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

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

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

Ομοίως:

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

$\chi\alpha$

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

Παράρτημα Β΄

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Το κυρίως πρόγραμμα, `maria.f`, δημιουργήθηκε αρχικώς από τον Επιβλέποντα της Διπλωματικής Εργασίας, Κωνσταντίνο Σιμσερίδη. Στη συνέχεια τροποποιήθηκε με τη συνεργασία της Συγγραφέως της Διπλωματικής Εργασίας, Μαρίας Μπαζίνη. Παρόμοια μορφή του, με τη συνεργασία του, χρησιμοποιήθηκε στη Διπλωματική Εργασία του Στέφανου - Μπάσιμ Ατάτα, η οποία αφορά το βενζόλιο [17]. Τα αρχεία με την κατάληξη `.input` περιέχουν δεδομένα, τα οποία διαβάζονται από τα αντίστοιχα προγράμματα με την κατάληξη `.f`. Αντιστοίχως, τα αρχεία με την κατάληξη `.output` περιέχουν τα αποτελέσματα των προγραμμάτων.

Αρχείο maria.f

Η τρέχουσα μορφή του προγράμματος υπολογίζει τα HOMO, LUMO, Eg, sfHOMO, sfLUMO και sfEg για δεδομένες τιμές των E_{2pC} , E_{2pN} , E_{2sC} , E_{2sN} και b , ενεργοποιώντας τις παραμέτρους στην αρχή του προγράμματος. Για τον υπολογισμό ενός εύρους τιμών των E_{2pC} , E_{2pN} , E_{2sC} , E_{2sN} και b , ενεργοποιούμε τα αντίστοιχα Loop.

```

program maria

implicit none

!   Declarations...
!!  Parameters...
integer,parameter::N=3           ! number of lattice points
integer,parameter::MD=9         ! 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

c   double precision, parameter :: E2sC = -19.47d0
c   double precision, parameter :: E2pC = -10.66d0
double precision, parameter :: E2sC = -10.10d0
double precision, parameter :: E2pC = -10.66d0

c   double precision, parameter :: E2sN = -25.54d0
double precision, parameter :: E2sN = -25.54d0
c   double precision, parameter :: E2pN = -13.14d0
double precision, parameter :: E2pN = -7.60d0

!!  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,ospc3,ospc4

!! Local scalars...
integer info,i,j,k,flag
integer iphi ! iphi=-1,0,1
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
! integer iE2pN,iE2sN,nE2pN,nE2sN
! double precision b,c,E2sC,E2pC,E2sN,E2pN
! double precision bmin,bmax,bstep
! double precision E2pCmin,E2pCmax,E2pCstep
! double precision E2sCmin,E2sCmax,E2sCstep
! double precision E2pNmin,E2pNmax,E2pNstep
! double precision E2sNmin,E2sNmax,E2sNstep

! 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

write(*,*) exp(iunit*pi)

open(unit=20,file="maria.input")
read(20,*) garbage
read(20,*) garbage
do i=1,2*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=41
! E2pCmin=-10.00d0; E2pCmax=-6.00d0
! E2pCstep=(E2pCmax-E2pCmin)/(nE2pC-1)

! nE2pN=41
! E2pNmin=-12.00d0; E2pNmax=-6.00d0
! E2pNstep=(E2pNmax-E2pNmin)/(nE2pN-1)

! nE2sC=31
! E2sCmin=-22.00d0; E2sCmax=-17.00d0
! E2sCstep=(E2sCmax-E2sCmin)/(nE2sC-1)

! nE2sN=31
! E2sNmin=-25.50d0; E2sNmax=-15.00d0
! E2sNstep=(E2sNmax-E2sNmin)/(nE2sN-1)

! do ib=1,nb ! ***** b LOOP *****
! b=bmin+(ib-1)*bstep
! c = b**2

! do iE2sC=1,nE2sC ! ***** E2sC LOOP *****
! E2sC=E2sCmin+(iE2sC-1)*E2sCstep

! do iE2sN=1,nE2sN ! ***** E2sN LOOP *****
! E2sN=E2sNmin+(iE2sN-1)*E2sNstep

! do iE2pC=1,nE2pC ! ***** E2pC LOOP *****
! E2pC=E2pCmin+(iE2pC-1)*E2pCstep

! do iE2pN=1,nE2pN ! ***** E2pN LOOP *****
! E2pN=E2pNmin+(iE2pN-1)*E2pNstep

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

```

```

        enddo; enddo

        open(unit=21,file="maria.output")
        write(21,*) 'atom_distances_calculated_by_NIST'
        write(21,*) 'atom_x(A) y(A) z(A) E(eV)'
        do i=1,2*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=-1,1; 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=-1,1; do it=1,MD*N
        TAA(i,i,iphi,it)=(0.0d0,0.0d0)
        enddo; enddo; enddo; enddo

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

        do iphi=-1,1 ! PHI LOOP *****
        phi=phimin+stepphi*(iphi+1)

        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
ospc3 = (1.0d0/3.0d0)*E2sN+(2.0d0/3.0d0)*E2pN !on-site parameter
                                combination 3
ospc4 = (1.0d0/3.0d0)*E2sN-(1.0d0/3.0d0)*E2pN !on-site parameter
                                combination 4

!   write(*,*) ospc1, ospc2
! Below, please change numbers with ospc1,ospc2,E2pC, where appropriate

!   H(1,1)=-17.273d0+iunit*0.0d0
H(1,1)=ospc3+iunit*0.0d0
!   H(1,2)=-4.133d0+iunit*0.0d0
H(1,2)=ospc4+iunit*0.0d0
H(1,3)=0.0d0+iunit*0.0d0
!   H(1,4)=-4.133d0+iunit*0.0d0
H(1,4)=ospc4+iunit*0.0d0
H(1,5)=-0.148d0-0.148d0*cos(phi)+0.148*iunit*sin(phi)
H(1,6)=-13.882d0-1.9409d0*exp(-iunit*phi)
H(1,7)=0.0d0+iunit*0.0d0
H(1,8)=-0.148d0+0.743d0*exp(-iunit*phi)
H(1,9)=-3.100d0*b+0.342d0*b*exp(-iunit*phi)
!   H(2,1)=-4.133d0+iunit*0.0d0
!   H(2,1)=ospc4+iunit*0.0d0
!   H(2,2)=-17.273d0+iunit*0.0d0
H(2,2)=ospc3+iunit*0.0d0
H(2,3)=0.0d0+iunit*0.0d0
!   H(2,4)=-4.133d0+iunit*0.0d0
H(2,4)=ospc4+iunit*0.0d0
H(2,5)=-1.9409d0-13.882d0*exp(-iunit*phi)
H(2,6)=-0.148d0-0.148d0*exp(-iunit*phi)
H(2,7)=0.0d0+iunit*0.0d0
H(2,8)=0.743d0-0.148d0*exp(-iunit*phi)
H(2,9)=0.342d0*b-3.100d0*b*exp(-iunit*phi)
!   H(3,1)=0.0d0+iunit*0.0d0
!   H(3,2)=0.0d0+iunit*0.0d0
!   H(3,3)=-13.140d0+iunit*0.0d0
H(3,3)=E2pN
H(3,4)=0.0d0+iunit*0.0d0
H(3,5)=0.0d0+iunit*0.0d0
H(3,6)=0.0d0+iunit*0.0d0
H(3,7)=-2.684d0-2.684d0*exp(-iunit*phi)
H(3,8)=0.0d0+iunit*0.0d0
H(3,9)=0.0d0+iunit*0.0d0

```

```

!      H(4,1)=-4.133d0+iunit*0.0d0
!      H(4,1)=ospc4+iunit*0.0d0
!      H(4,2)=-4.133d0+iunit*0.0d0
!      H(4,2)=ospc4+iunit*0.0d0
!      H(4,3)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(4,4)=-17.273d0+iunit*0.0d0
!      H(4,4)=ospc3+iunit*0.0d0
!      H(4,5)=0.743d0-0.148d0*exp(-iunit*phi)
!      H(4,6)=-0.148d0+0.743d0*exp(-iunit*phi)
!      H(4,7)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(4,8)=-1.9409d0-1.9409d0*exp(-iunit*phi)
!      H(4,9)=-1.434d0*b-1.434d0*b*exp(-iunit*phi)

!      H(5,1)=-0.148d0-0.148d0*exp(iunit*phi)
!      H(5,2)=-1.9409d0-13.882d0*exp(iunit*phi)
!      H(5,3)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(5,4)=0.743d0-0.148d0*exp(iunit*phi)
!      H(5,5)=-13.597d0+iunit*0.0d0
!      H(5,5)=ospc1+iunit*0.0d0
!      H(5,6)=-2.937d0+iunit*0.0d0
!      H(5,6)=ospc2+iunit*0.0d0
!      H(5,7)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(5,8)=-2.937d0+iunit*0.0d0
!      H(5,8)=ospc2+iunit*0.0d0
!      H(5,9)=-1.171d0*b+iunit*0.0d0

!      H(6,1)=-13.882d0-1.9409d0*exp(iunit*phi)
!      H(6,2)=-0.148d0-0.148d0*exp(iunit*phi)
!      H(6,3)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(6,4)=-0.148d0+0.743d0*exp(iunit*phi)
!      H(6,5)=-2.937d0+iunit*0.0d0
!      H(6,5)=ospc2+iunit*0.0d0
!      H(6,6)=-13.597d0+iunit*0.0d0
!      H(6,6)=ospc1+iunit*0.0d0
!      H(6,7)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(6,8)=-2.937d0+iunit*0.0d0
!      H(6,8)=ospc2+iunit*0.0d0
!      H(6,9)=-1.171d0*b+iunit*0.0d0

!      H(7,1)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(7,2)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(7,3)=-2.684d0-2.684d0*exp(iunit*phi)
!      H(7,4)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(7,5)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(7,6)=0.0d0+iunit*0.0d0

```



```

!      H(7,7)=-10.660d0+iunit*0.0d0
      H(7,7)=E2pC
      H(7,8)=0.0d0+iunit*0.0d0
      H(7,9)=0.0d0+iunit*0.0d0

!      H(8,1)=-0.148d0+0.743d0*exp(iunit*phi)
!      H(8,2)=0.743d0-0.148d0*exp(iunit*phi)
!      H(8,3)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(8,4)=-1.9409d0-1.9409d0*exp(iunit*phi)
!      H(8,5)=-2.937d0+iunit*0.0d0
!      H(8,5)=ospc2+iunit*0.0d0
!      H(8,6)=-2.937d0+iunit*0.0d0
!      H(8,6)=ospc2+iunit*0.0d0
!      H(8,7)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(8,8)=-13.597d0+iunit*0.0d0
      H(8,8)=ospc1+iunit*0.0d0
      H(8,9)=-12.339d0*b+iunit*0.0d0

!      H(9,1)=-3.100d0*b+0.342d0*b*exp(iunit*phi)
!      H(9,2)=0.342d0*b-3.100d0*b*exp(iunit*phi)
!      H(9,3)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(9,4)=-1.434d0*b-1.434d0*b*exp(iunit*phi)
!      H(9,5)=-1.171d0*b+iunit*0.0d0
!      H(9,6)=-1.171d0*b+iunit*0.0d0
!      H(9,7)=0.0d0+iunit*0.0d0
!      H(9,8)=-12.339d0*b+iunit*0.0d0
      H(9,9)=-13.600d0*c+iunit*0.0d0

!      SOS 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+1)
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,f9.6)
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+1)
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=-1,1; do i=1,MD
it=i+MD*(iphi+1)
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=-1,1; do i=1,MD; do j=1,MD
it=i+MD*(iphi+1)
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=-1,1; do i=1,MD
it=i+MD*(iphi+1)
OTW(it)=TW(i,iphi,it)
write(21,2807) it,OTW(it)
2807 format(i2,2x,es12.3)
enddo; enddo

call quickisort(OTW,NTW,N*MD)

write(21,*)''
write(21,*)'Sorted_Eigenenergies, i.e. Energy_spectrum'
! do iphi=-1,1; do i=1,MD
do it=1,N*MD
! it=i+MD*(iphi+1)
write(21,2808) it,NTW(it)

```

```

2808  format(i2,2x,es12.3)
      enddo
!      enddo; enddo

      write(21,*)''
      write (21,*) "b░░░░░░░░E2pC░░░░░░░░E2sC░░░░░░E2pN░░░░E2sN"
      write (21,33) b,E2pC,E2sC,E2pN,E2sN
33    format (f8.2,2x,f8.2,2x,f8.2,2x,f8.2,2x,f8.2)
!    write(21,*)''
      do it=1,MD*N
c      if (it.eq.(MD*N)/2) then
      if (it.eq.(MD*N-nums/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=-1,1; do i=1,MD !***
      oit=i+MD*(iphi+1)
!      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,*) 'nonvalid'
        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
1913    write(21,1913) j,it,NTAA(j,it),abs(NTAA(j,it))**2.d0
        format(2(i2,2x),2x,es12.3,2x,es12.3,4x,f6.3)
        enddo; enddo

!      enddo      ! ***** E2pN LOOP *****
!      enddo      ! ***** E2pC LOOP *****
!      enddo      ! ***** E2sN LOOP *****
!      enddo      ! ***** E2sC LOOP *****
!      enddo      ! ***** b LOOP *****

        close (unit=21)

        end

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

```

Αρχείο maria.input

```

1,3,5 triazine from NIST
calculated positions in Angstroem
(rearranged after 3D plotting with Origin)
1.8178      3.2844      0.7914      N2
3.1182      2.9715      0.5589      C

```

160

```
3.6592      1.8069      1.0003      N2
2.8666      0.9461      1.6890      C
1.5622      1.2274      1.9406      N2
1.0541      2.4006      1.4840      C
de= 1.338 ! Angstroem
! from http://cccbdb.nist.gov/badbondlengths2
      .asp?method=3&basis=11
HOMOe= -11.700  LUMOe=  -6.05   EGe=   5.650
```

Βιβλιογραφία

- [1] National Institute of Standards and Technology, Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [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, Εκδόσεις Πνευματικού, 4η έκδοση, σελ. 305, Αθήνα (1995).
- [4] S. Hou, Yang Li, S. Sanvito, Origin of the half-metallic properties of graphitic carbon nitride in bulk and confined forms, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 3655 (2013).
- [5] (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).
- [6] 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).
- [7] C. A. Morrison, B.A. Smart, David W.H. Rankin, H.E. Robertson, M. Pfeiffer, W. Bodenmuller, R. Ruber, B. Macht, A. Ruoff, V. Typke, Molecular Structure of 1,3,5-Triazine in Gas, Solution, and Crystal Phases and by ab Initio Calculations, *J. Phys. Chem. A* 1997, **101** (1997) 10029.
- [8] H. Gray, *Electrons and Chemical Bonding*, W.A.Benjamin, New York, Amsterdam (1965).

- [9] Α. Αλεβίζος, Διπλωματική Εργασία: Μελέτη της ηλεκτρονικής δομής επιπέδων οργανικών μορίων με γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Επιβλέπων Κ. Σιμσερίδης, Αθήνα (2014).
- [10] Μ. Μαντέλα, Διπλωματική Εργασία: Μελέτη της ηλεκτρονικής δομής τροποποιημένων ή μη βάσεων DNA και παρομοίων μορίων με τη μέθοδο του γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Επιβλέπων Κ. Σιμσερίδης, Αθήνα (2015).
- [11] E. Hückel,
(a) Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen, Zeitschrift für Physik, **70**, 204 (1931);
(b) Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten, *ibid.* **72**, 310 (1931);
(c) Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III, *ibid.* **76**, 628 (1932);
(d) Die freien Radikale der organischen Chemie. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. IV, *ibid.* **83**, 632 (1933).
- [12] R.B. Woodward and R. Hoffmann, Stereochemistry of Electrocyclic Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 395.
- [13] 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.
- [14] Οι πειραματικές τιμές για το βενζόλιο προέρχονται από πηγές που αναφέρονται στο άρθρο [15] ήτοι:
(a) J.O. Howell, J.M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R.M. Wightman, and J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3968 (1984).
(b) B. Kovac, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide, and H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4314 (1980).
(c) W. Kaim, H. Tesmann, and H. Bock, *Chem. Ber.* **113**, 3221 (1980).
(d) T. Kobayashi, *Phys. Lett.* **69**, 105 (1978).
(e) L. Klasinc, I. Novak, M. Scholz, and G. Kluge, *Croat. Chem. Acta.* **51**, 43 (1978).
(f) W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **66**, 828 (1977).

- (g) E. Clar and W. Schmidt, *Tetrahedron*. **32**, 2563 (1976).
- (h) P.K. Bischof, M.J.S. Dewar, D.W. Goodman, and T.B. Jones, *J. Organomet. Chem.* **82**, 89 (1974).
- (i) M. Klessinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 525 (1972).
- (j) H. Bock, G. Wagner, and J. Kroner, *Chem. Ber.* **105**, 3850 (1972).
- (k) R. Gleiter, E. Heilbronner, and V. Hornung, *Angew. Chem. Int. Edn* **9**, 901 (1970).
- (l) J.A. Sell and A. Kupperman, *Chem. Phys.* **33**, 367 (1978).
- (m) M. Gower, L.A.P. Kane-Maguire, J.P. Maier, and D.A. Sweigart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **316** (1977).
- (n) H. Bock, W. Kaim, and H.E. Rohwer, *J. Organomet. Chem.* **135**, 14 (1977).
- (o) T. Kobayashi and S. Nagakura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7**, 187 (1975).
- (p) W. Schafer and A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 898 (1972).
- (q) T.A. Carlson and C.P. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 561 (1971).
- (r) H. Bock and W. Fuss, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* **10**, 182 (1971).
- (s) C.N.R. Rao, *Ultra-violet and Visible Spectroscopy: Chemical Applications*, Butterworth, London (1975).
- (t) H.H. Perkampus, *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*, VCH, Weinheim, (1992).
- [15] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Empirical LCAO parameters for molecular orbitals in planar organic molecules, *Mol. Phys.* **107**, 1755 (2009).
- [16] Οι πειραματικές τιμές για την 1, 3, 5 - τριαζίνη προέρχονται από πηγές που αναφέρονται στο άρθρο [15]:
- (a) C.N.R. Rao, *Ultra-violet and Visible Spectroscopy: Chemical Applications*, Butterworth, London (1975).
- (b) M. Shahbaz, S. Urano, P.R. LeBreton, M.A. Rossman, R.S. Hosmane, and N.J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2805 (1984).
- (c) A. Bolovinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos, and G. Andritsopoulos, *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 240 (1984).
- [17] Διπλωματική εργασία: Ηλεκτρονική δομή του βενζολίου με γραμμικό συνδυασμό ατομικών και υβριδικών τροχιακών, Σ. Μ. Ατάτα, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Επιβλέπων Κ. Σιμσερίδης, Αθήνα (2016).

- [18] H. Walba and G.E.K Branch, The absorption spectra of some N-substituted p-aminotriphenylmethyl ions, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 3341.