



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Ηλεκτρονική δομή επιπέδων οργανικών μορίων
με γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών:
έμφαση σε μόρια με οξυγόνο
εντός - εκτός μοριακού δακτυλίου

Στεφάνου Αντώνιος - Δημήτριος
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2016



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

**Electronic structure of planar organic molecules
with linear combination of atomic orbitals:
emphasis on molecules with oxygen
inside - outside molecular ring**

Stefanou Antonios - Dimitrios
Diploma Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides

ATHENS 2016

Σε αυτή τη Διπλωματική Εργασία μελετάμε τις ηλεκτρονικές καταστάσεις επίπεδων οργανικών μορίων όπως η κουμαρίνη, ο μηλεϊνικός ανυδρίτης και το φουράνιο.

Υπολογίζουμε θεωρητικά και αριθμητικά, με γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών, χρησιμοποιώντας μόνο p_z ατομικά τροχιακά και ξεκινώντας από δύο παραμετροποιήσεις [1,2], την ηλεκτρονική δομή επιπέδων οργανικών μορίων με δακτυλίους και συγκεκριμένα, μορίων που περιέχουν οξυγόνο εντός ή εκτός μοριακού δακτυλίου. Γίνεται σύγκριση με το πείραμα, όσο αφορά τις ενέργειες ιονισμού και διεγέρσεως.

Χρησιμοποιούμε τις παραμετροποιήσεις των εργασιών [1] και [2], αλλά αναζητούμε ξανά την καταλληλότερη επιτόπια ενέργεια για το οξυγόνο εκτός δακτυλίου. Στη συνέχεια βρίσκουμε την κατάλληλη επιτόπια ενέργεια για το οξυγόνο εντός δακτυλίου.

In this diploma thesis, we study the electronic states of planar organic molecules like coumarine, maleic anhydride and furan.

We calculate theoretically and numerically, with linear combination of atomic orbitals, using only p_z atomic orbitals and starting from two parametrizations [1,2], the electronic structure of planar organic molecules with rings and specifically, molecules that contain oxygen inside or outside the molecular ring. Moreover, we compare with the experimental values of the ionization energy and the excitation energy.

We use the parametrizations described in [1] and [2], but we also try to evaluate again the on-site energy of oxygen outside the molecular ring. Subsequently, we find on-site energy of oxygen inside the molecular ring.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω

Περιεχόμενα

Πρόλογος	iv
0.1 Γλωσσάριο	iv
0.2 Συμβολοθήκη	iv
1 Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών και Υβριδικών Τροχιακών	1
1.1 Γενικά για την LCAO	1
1.2 Η LCAO στο μοριακό ιόν του υδρογόνου	4
1.3 Ετεροπολικός Δεσμός: NaCl	9
1.4 Βενζόλιο: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα	12
1.5 Τύποι ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ατομικών τροχιακών.	13
1.6 Συζευγμένα συστήματα	17
1.7 Γραμμικός συνδυασμός τροχιακών στο βενζόλιο με sp^2 υβριδικά τροχιακά ανθράκων, $2p_z$ ατομικά τροχιακά ανθράκων και $1s$ ατομικά τροχιακά υδρογόνων	17
1.8 Μέθοδος Hückel.	20
1.9 LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά	20
2 Εφαρμογή της μεθόδου LCAO με p_z ατομικά τροχιακά σε επίπεδα οργανικά μόρια με οξυγόνο εκτός μοριακού δακτυλίου	23
2.1 Βενζαλδεύδη (Benzaldehyde, C_7H_6O)	24
2.1.1 Βενζαλδεύδη HKS	27
2.1.2 Βενζαλδεύδη MMTS	32
2.2 Ακεταλδεύδη (Acetaldehyde, C_2H_4O)	37
2.2.1 Ακεταλδεύδη HKS	39
2.2.2 Ακεταλδεύδη MMTS	43
2.3 Ακετόνη (Acetone, C_3H_6O)	47

2.3.1	Ακετόνη HKS	49
2.3.2	Ακετόνη MMTS	53
2.4	2-Πεντανόνη (2-Pentanone, C ₅ H ₁₀ O)	57
2.4.1	2-Πεντανόνη HKS	59
2.4.2	2-Πεντανόνη MMTS	64
2.5	Βενζανθρόνη (Benzanthrone, C ₁₇ H ₁₀ O)	68
2.5.1	Βενζανθρόνη HKS	71
2.5.2	Βενζανθρόνη MMTS	77
2.6	Ναφθοκινόνη (Naphthoquinone, C ₁₀ H ₆ O ₂)	82
2.6.1	Ναφθοκινόνη HKS	85
2.6.2	Ναφθοκινόνη MMTS	90
2.7	p-Βενζοκινόνη (p-Benzoquinone, C ₆ H ₄ O ₂)	95
2.7.1	p-Βενζοκινόνη HKS	97
2.7.2	p-Βενζοκινόνη MMTS	103
2.8	2,3-Βουτανεδιόνη (2,3-Butanedione, C ₄ H ₆ O ₂)	108
2.8.1	2,3-Βουτανεδιόνη HKS	110
2.8.2	2,3-Βουτανεδιόνη MMTS	116
2.9	2-Οκτανόνη (2-Octanone, C ₈ H ₁₆ O)	121
2.9.1	2-Οκτανόνη HKS	123
2.9.2	2-Οκτανόνη MMTS	128
2.10	Ακετοφαινόνη (Acetophenone, C ₈ H ₈ O)	132
2.10.1	Ακετοφαινόνη HKS	135
2.10.2	Ακετοφαινόνη MMTS	140
2.11	Αιθανόνη (Ethanone, C ₉ H ₁₀ O)	145
2.11.1	Αιθανόνη HKS	148
2.11.2	Αιθανόνη MMTS	153
2.12	Πεντανάλη (Pentanal, C ₅ H ₁₀ O)	158
2.12.1	Πεντανάλη HKS	160
2.12.2	Πεντανάλη MMTS	164
2.13	Συμπέρασμα	168
3	Εφαρμογή της μεθόδου LCAO με p_z ατομικά τροχιακά σε επίπεδα οργανικά μόρια με οξυγόνο εντός (ή και εκτός) δακτυλίου	170
3.1	Κουμαρίνη (Coumarin, C ₉ H ₆ O ₂)	171
3.1.1	Κουμαρίνη HKS	174
3.1.2	Κουμαρίνη MMTS	179
3.2	Φικουσίνη (Ficusin, C ₁₁ H ₆ O ₃)	184

3.2.1	Φικουσίνη HKS	187
3.2.2	Φικουσίνη MMTS	192
3.3	Φουράνιο (Furan, C_4H_4O)	197
3.3.1	Φουράνιο HKS	199
3.3.2	Φουράνιο MMTS	204
3.4	Ξανθόνη (Xanthone, $C_{13}H_6O_2$)	209
3.4.1	Ξανθόνη HKS	212
3.4.2	Ξανθόνη MMTS	217
3.5	Μηλεϊνικός ανυδρίτης (Maleic-anhydride, $C_4H_2O_3$)	222
3.5.1	Μηλεϊνικός ανυδρίτης HKS	224
3.5.2	Μηλεϊνικός ανυδρίτης MMTS	229
3.6	1,3-Βενζοδιοξόλη (1,3-Benzodioxole, $C_7H_6O_2$)	234
3.6.1	1,3-Βενζοδιοξόλη HKS	236
3.6.2	1,3-Βενζοδιοξόλη MMTS	242
3.7	Βενζοφουράνιο (Benzofuran, C_8H_6O)	247
3.7.1	Βενζοφουράνιο HKS	249
3.7.2	Βενζοφουράνιο MMTS	255
3.8	Διβενζοφουράνιο (Dibenzofuran, $C_{12}H_8O$)	260
3.8.1	Διβενζοφουράνιο HKS	263
3.8.2	Διβενζοφουράνιο MMTS	268
3.9	Φουρφοουράλη (Furfural, $C_5H_4O_2$)	273
3.9.1	Φουρφοουράλη HKS	275
3.9.2	Φουρφοουράλη MMTS	280
3.10	Συμπεράσματα	285
A' Εξίσωση Schrödinger και στοιχεία πίνακα σε αναπαράσταση θέσεως		287
B' Προγράμματα		289
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		301

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
E_g	ενεργειακό χάσμα	E_g	energy gap
eV	ηλεκτρονιοβόλτ	eV	electronvolt

0.2 Συμβολοθήκη

Πίνακας 2: Συμβολοθήκη. Περιέχονται μερικά γενικά σύμβολα.

σύμβολο	ονομασία στην ελληνική	ονομασία στην αγγλική
σ	σ δεσμός	σ bond
π	π δεσμός	π bond
h	Σταθερά του Planck	Planck constant
\hbar	Ανοιγμένη σταθερά του Planck	Reduced Planck constant

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

Κεφάλαιο 1

Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών και Υβριδικών Τροχιακών

Εδώ θα αναλύσουμε τη μέθοδο του Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) [3].

1.1 Γενικά για την LCAO

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

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

όπου ο δείκτης ν αναφέρεται στο ν άτομο του μορίου και ο δείκτης i στο τροχιακό i . Υπάρχουν, ως υποθέσουμε, N άτομα και I τροχιακά. Στην περίπτωση που στο χημικό δεσμό συνεισφέρει ένα μόνο τροχιακό από κάθε άτομο, τότε δεν υπάρχει το δεύτερο άθροισμα. Εφαρμόζουμε την Εξ. (1.1) στην χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

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

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

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

Δηλαδή καταλήγουμε στο ομογενές γραμμικό σύστημα

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

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

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

και τα στοιχεία πίνακα της επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων

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

όπως φαίνεται και στο παράρτημα Α'.

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

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

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

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

Δηλαδή καταλήγουμε στο ομογενές γραμμικό σύστημα

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

Εδώ

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

και

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

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

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

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

Γενικότερα, εκτός από τα μόρια, η LCAO χρησιμοποιείται ευρέως και στη φυσική στερεάς κατάστασης εξηγώντας διάφορες ιδιότητες των στερεών. Συγκεκριμένα, μπορεί να εξηγήσει την κατάταξη των στερεών σε μέταλλα, ημιμέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Όμως, παρά τις δυνατότητες που προσφέρει, η εφαρμογή της μεθόδου γίνεται πολυπλοκότερη όσο αυξάνεται ο αριθμός των παραμέτρων. Μειονέκτημα της μεθόδου θεωρείται η ύπαρξη παραμέτρων οι οποίες είτε θεωρούνται δεδομένες μέσω συγκρίσεως με άλλους υπολογισμούς και το πείραμα, είτε εκφράζονται συναρτήσει ατομικών μεγεθών όπως το μήκος των δεσμών μεταξύ γειτονικών ατόμων. Ο καλύτερος τρόπος κατανόησης της μεθόδου είναι η εφαρμογή σε ένα απλό σύστημα, όπως π.χ. εις το μοριακό ιόν του υδρογόνου (δείτε §1.2), το χλωριούχο νάτριο (δείτε §1.3) και το βενζόλιο (δείτε § 1.4, 1.7, 1.9). Η εφαρμογή της LCAO στο μόριο του βενζολίου πραγματοποιείται για εξοικείωση με ένα σχετικά πολυπλοκότερο σύστημα, του οποίου η δομή ομοιάζει με αυτή των αζωτούχων βάσεων του γενετικού υλικού, εξαιτίας της ύπαρξης αρωματικών επίπεδων κυκλικών δακτυλίων. Κατόπιν, θα μελετήσουμε τέτοια επίπεδα οργανικά μόρια αποτελούμενα από άτομα C, N, O, H.

1.2 Η LCAO στο μοριακό ιόν του υδρογόνου

Στο μοριακό ιόν του υδρογόνου το μοναδικό ηλεκτρόνιο μοιράζεται την ταυτόχρονη έλξη των δύο πυρήνων A και B . Η μοριακή κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την κίνηση του ηλεκτρονίου θεωρείται γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών $1s$ που περιγράφουν την κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από κάθε πυρήνα ξεχωριστά αν αυτός ήταν μοναδικός του συστήματος. Θεωρούμε ότι γνωρίζουμε τις ατομικές ιδιοενέργειες $\tilde{\epsilon}_i$ και ιδιοσυναρτήσεις $\phi_i(\vec{r})$ που αναφέρονται στις γνωστές ιδιοκαταστάσεις του ατόμου του υδρογόνου [4]. 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 γράψουμε $\phi_A = \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A)$ 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 [4], η ϕ_A είναι η $1s$ δηλαδή η ϕ_{100} που μπορεί να θεωρηθεί πραγματική και θετική. Πράγματι [4], 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.

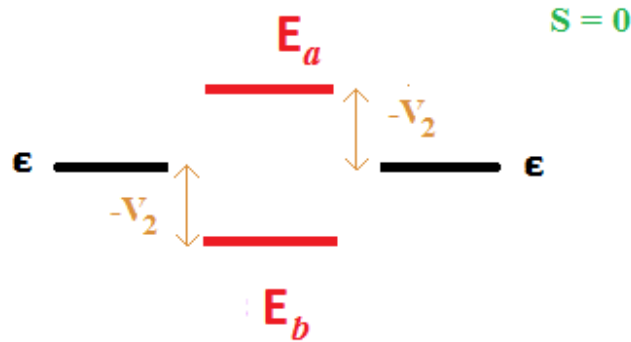
Σημειωτέον ότι αφού συμφώνως με τα παραπάνω, η ‘δεσμική’ E_b αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση και η ‘αντιδεσμική’ E_a αντιστοιχεί στην 1η διεγερμένη κατάσταση θα πρέπει $E_a > E_b$. Δεδομένου ότι $1 > S > 0$, και λόγω των Εξ. (1.35-1.36) θα πρέπει $V_2 < \epsilon S$. Εξάλλου, η επικάλυψη S είναι αρκετά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

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

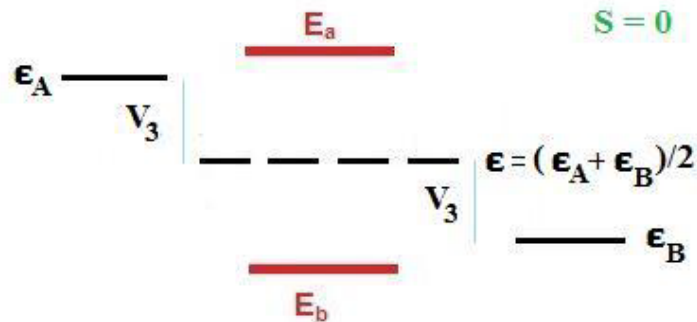
Εάν για απλότητα θεωρήσουμε $S = 0$, έχουμε:

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

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 Βενζόλιο: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα

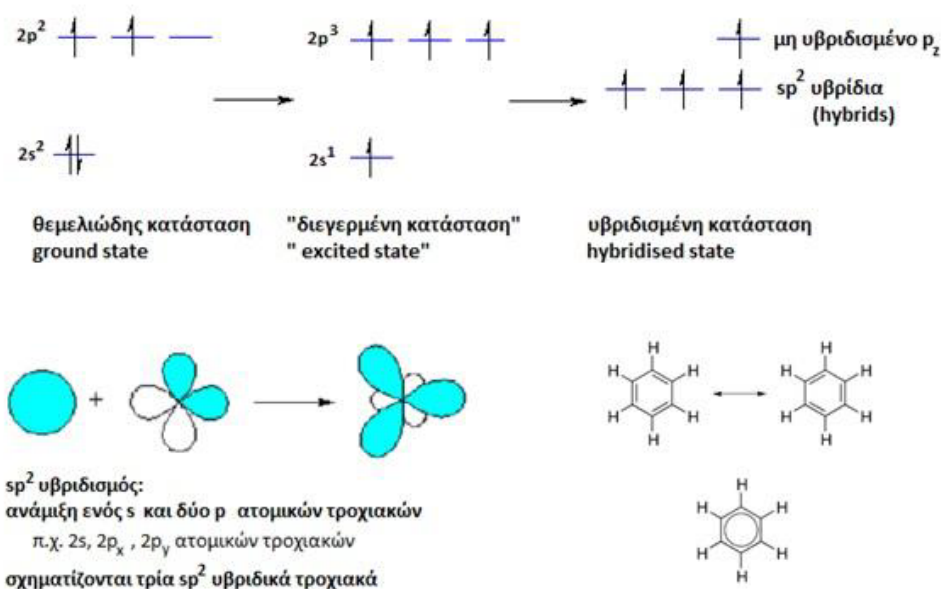
Θα συζητήσουμε τώρα το λεγόμενο sp^2 υβριδισμό που περιγράφεται στο Σχήμα 1.3. Ας υποθέσουμε ότι αναμιγνύουμε, δηλαδή υβριδίζουμε ένα s και δύο p ατομικά τροχιακά του ίδιου φλοιού ενώ αφήνουμε ανεπηρέαστο το τρίτο p ατομικό τροχιακό. Τότε σχηματίζονται τρία λεγόμενα sp^2 υβριδικά τροχιακά. Επί παραδείγματι, ανακατεύουμε τα s , p_x , p_y , ενώ αφήνουμε ανεπηρέαστο το p_z . Επειδή τα s , p_x , p_y είναι συμμετρικά ως προς το επίπεδο xy , το ίδιο θα ισχύει για τα τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά. Μάλιστα, αφού οι υβριδισμοί γίνονται ώστε τα τρία sp^2 να είναι ισοδύναμα, θα πρέπει να σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° . Τα υβριδισμένα τροχιακά έχουν ίσες ενεργειακές στάθμες, μεταξύ αυτών της μίας s και των δύο p που υβριδίζονται, ενώ η στάθμη p που δεν συμμετέχει παραμένει ανεπηρέαστη. Αυτά γίνονται στην περίπτωση που το άτομο χρειάζεται τρεις περίπου ισοδύναμους δεσμούς στο ίδιο επίπεδο. Τέτοια παραδείγματα είναι το αιθάνιο και το βενζόλιο το οποίο θα μελετήσουμε αναλυτικά παρακάτω.

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

Συνοπτικά, λοιπόν: Ο υβριδισμός sp^2 συμβαίνει όταν το άτομο (π.χ. ο άνθρακας) προσδένεται σε 3 άτομα ή ομάδες ατόμων και έχει κατά $1/3$ χαρακτήρα s και κατά $2/3$

χαρακτήρα p . Τα τρία sp^2 υβρίδια δείχνουν προς τις κορυφές ισοπλεύρου τριγώνου το κέντρο του οποίου καταλαμβάνει το άτομο με τον sp^2 υβριδισμό και τις κορυφές τα άτομα ή οι ομάδες των ατόμων με τις οποίες αυτό συνδέεται. Οπότε τα τρία sp^2 υβρίδια σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° .

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



Σχήμα 1.3: Ο sp^2 υβριδισμός στο βενζόλιο.

1.5 Τύποι ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ατομικών τροχιακών.

Ας αφιερώσουμε λίγο χώρο στους τύπους των ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ατομικών τροχιακών που απεικονίζονται στο Σχήμα 1.4. Για το χαρακτηρισμό ενός δεσμού ως σ ή π σκεφτόμαστε που τοποθετείται η επικάλυψη των τροχιακών που

συμμετέχουν στο δεσμό σε σχέση με τους πυρήνες των αντιστοιχών ατόμων. Η επικάλυψη $S = \int dV \psi_A^* \psi_B$, όπου ψ_A και ψ_B είναι οι κυματοσυναρτήσεις των τροχιακών που συμμετέχουν στο δεσμό τις οποίες μπορούμε να θεωρήσουμε εδώ πραγματικές. Εάν το μέγιστο της επικάλυψης βρίσκεται πάνω στο ευθύγραμμο τμήμα που συνδέει τους δύο πυρήνες, ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως σ . Εάν η επικάλυψη είναι μέγιστη άνωθεν και κάτωθεν του ευθυγράμμου τμήματος που συνδέει τους δύο πυρήνες, ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως π . Ο δεσμός π είναι ασθενέστερος του δεσμού σ . Οι χαρακτηρισμοί σ και π χρησιμοποιούνται ακόμα και όταν ενώνονται υβριδικά τροχιακά. Συνήθως ισχύει το εξής: ο απλός δεσμός είναι (σ), ο διπλός δεσμός (σ, π) και ο τριπλός δεσμός (σ, π, π). Έτσι, ο διπλός δεσμός (σ, π) είναι μεν ισχυρότερος του απλού (σ), αλλά όχι δύο φορές ισχυρότερος, ενώ ο τριπλός δεσμός (σ, π, π) είναι ισχυρότερος του διπλού (σ, π). Στο Σχήμα 1.4 απεικονίζονται μόνο οι περιπτώσεις όπου η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών είναι θετική ($S > 0$) και άρα αυξάνεται η πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο μεταξύ των πυρήνων, δηλαδή απεικονίζονται μόνο τα δεσμικά μοριακά τροχιακά. Για τα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών είναι αρνητική ($S < 0$) και άρα μειώνεται η πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο μεταξύ των πυρήνων, οπότε εμφανίζεται μια επιπλέον κομβική επιφάνεια. Η δε συνθήκη $S = 0$ χαρακτηρίζεται ως μη δεσμική και αντιστοιχεί στην περίπτωση κατά την οποία δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ατομικών τροχιακών. Μπορεί ακόμη να γίνει η γενίκευση ότι η ισχύς ενός δεσμού είναι περίπου ανάλογη προς την έκταση της επικάλυψης των ατομικών τροχιακών, δηλαδή οι δεσμοί σχηματίζονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιείται η επικάλυψη. Στην περίπτωση $S > 0$ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο χώρο μεταξύ των πυρήνων αυξάνεται, οπότε οι πυρήνες θωρακίζονται μεταξύ τους και η έτσι η άπωση τους μειώνεται. Αυτό σημαίνει ελάττωση της ενέργειας του μορίου και επομένως δεσμική κατάσταση. Στην περίπτωση $S < 0$ ο χώρος μεταξύ των πυρήνων απογυμνώνεται από ηλεκτρονιακό νέφος το οποίο συγκεντρώνεται περισσότερο στην εξωτερικό χώρο με αποτέλεσμα την ενίσχυση των απωθητικών δυνάμεων μεταξύ των πυρήνων, αυτή είναι δηλαδή μια αντιδεσμική κατάσταση. Στη αντιδεσμική κατάσταση υπάρχει μια επιπλέον κομβική επιφάνεια μεταξύ των πυρήνων (όπου η πυκνότητα πιθανότητας μηδενίζεται). Η ισχύς των δεσμών μεταξύ s ή p ατομικών τροχιακών μπορεί να

αποδοθεί με εμπειρικές εκφράσεις της μορφής W.A. Harrison [5]

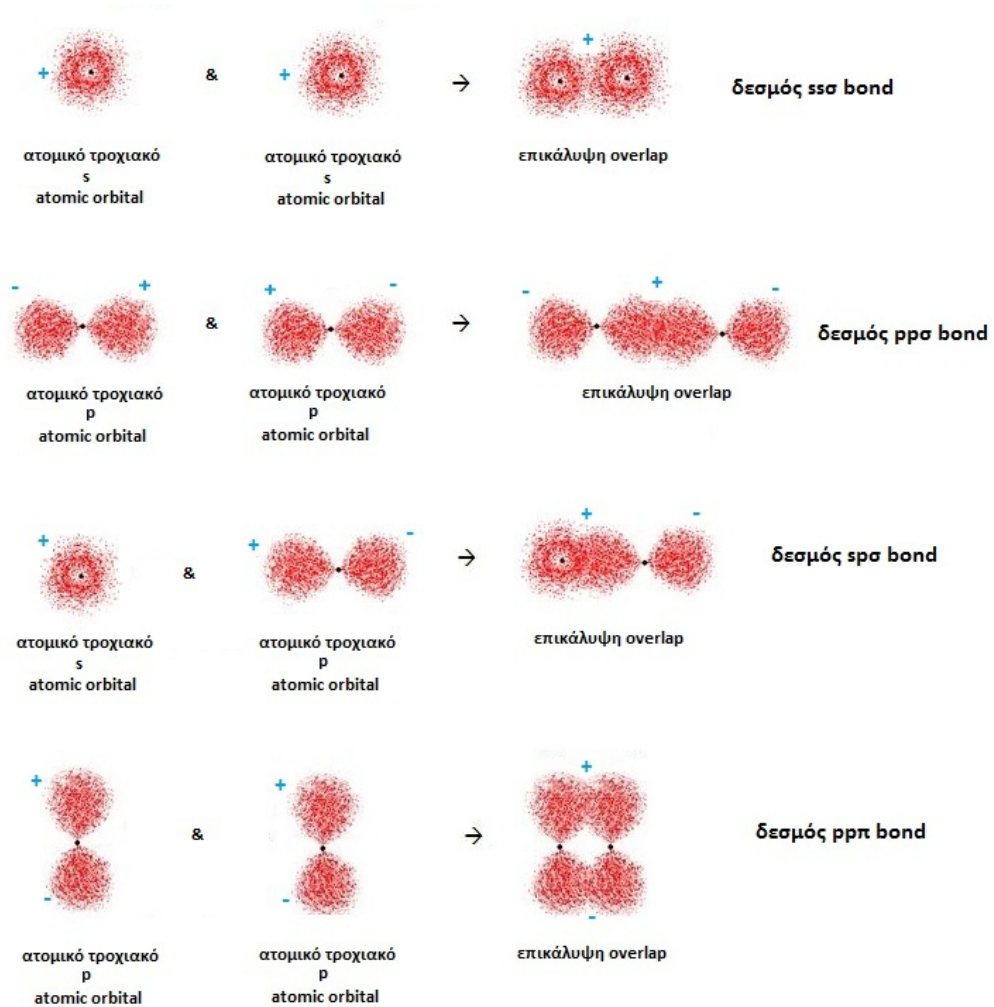
$$V_{sp\sigma} = -1.42 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.74)$$

$$V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.75)$$

$$V_{pp\sigma} = -2.22 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.76)$$

$$V_{ss\sigma} = -1.32 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.77)$$

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 1.4, αλλάζει το πρόσημο από $-$ σε $+$. Όταν στο δεσμό ή γενικότερα στην αλληλεπίδραση συμμετέχει ένα άτομο υδρογόνου η $V_{sp\sigma}$ πολλαπλασιάζεται με μια παράμετρο b , ενώ όταν συμμετέχουν δύο άτομα υδρογόνου η $V_{ss\sigma}$ πολλαπλασιάζεται με μια παράμετρο c . Οι παράμετροι b και c που εμφανίζονται, είναι εμπειρικές και χρησιμοποιούνται διότι οι εκφράσεις που έχουν δοθεί προηγουμένως στις Εξ. 1.74 και 1.77 δεν ισχύουν για τα ατομικά τροχιακά s του υδρογόνου λόγω μετατοπίσεως του ηλεκτρονικού νέφους των ηλεκτρονίων των υδρογόνων. Θεωρούμε $c = b^2$ [6].



Σχήμα 1.4: Δεσμοί μεταξύ s ή p ατομικών τροχιακών. Η ισχύς τους δίνεται από τους τύπους (1.74), (1.75), (1.76), (1.77). Όταν ο προσανατολισμός των ατομικών τροχιακών είναι αντίθετος από αυτόν που δείχνει το σχήμα, αλλάζει το πρόσημο από $-$ σε $+$.

1.6 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 ακόμα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων (lone pairs), ρίζες (radicals) ή ιόντα καρβενίου (carbenium ions). Η ένωση μπορεί να είναι κυκλική (cyclic), άκυκλη (acyclic), γραμμική (linear) ή συνδυασμός τους. Τα μεγαλύτερα συζευγμένα συστήματα απαντώνται στο γραφένιο, στο γραφίτη, σε αγωγίμα πολυμερή όπως το DNA και σε νανοσωλήνες άνθρακα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μελετήσουμε ένα τέτοιο πρότυπο συζευγμένο σύστημα, το βενζόλιο.

1.7 Γραμμικός συνδυασμός τροχιακών

στο βενζόλιο με

sp^2 υβριδικά τροχιακά ανθράκων,

$2p_z$ ατομικά τροχιακά ανθράκων και

$1s$ ατομικά τροχιακά υδρογόνων

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

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^N \sum_{i=1}^I c_{i\nu} \phi_{i\nu}(\vec{r}), \quad (1.78)$$

όπου ο δείκτης ν προσδιορίζει το πλεγματοειδές σημείο και ο δείκτης i το είδος του τροχιακού, ενώ υποθέτουμε ότι υπάρχουν N πλεγματοειδή σημεία και I τροχιακά. Στην περίπτωση του βενζολίου, στα πλαίσια της παρούσης προσεγγίσεως, έχουμε 5 τροχιακά ($\alpha, \delta, \epsilon, s_H, p_z$) και 6 πλεγματοειδή σημεία, δηλαδή $I = 5$ και $N = 6$.

Σε κάθε πλεγματοειδές σημείο έχουμε ένα άτομο άνθρακα και ένα άτομο υδρογόνου, δηλαδή συνολικά έχουμε 12 άτομα. Σε κάθε πλεγματοειδές σημείο έχουμε 5 τροχιακά, συγκεκριμένα: τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά του άνθρακα ($\alpha, \delta, \varepsilon$), το $2p_z$ ατομικό τροχιακό του άνθρακα (p_z) και το $1s$ ατομικό τροχιακό του υδρογόνου (s_H). Δηλαδή η συγκεκριμένη Εξ. 1.78 γίνεται

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^6 \sum_{i=1}^5 c_{i\nu} \phi_{i\nu}(\vec{r}). \quad (1.79)$$

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

$$\begin{aligned} \psi = & c_1 \delta_1 + c_1 e^{i\phi} \delta_2 + \dots + c_1 e^{5i\phi} \delta_6 + \\ & c_2 \alpha_1 + c_2 e^{i\phi} \alpha_2 + \dots + c_2 e^{5i\phi} \alpha_6 + \\ & c_3 p_{z1} + c_3 e^{i\phi} p_{z2} + \dots + c_3 e^{5i\phi} p_{z6} + \\ & c_4 \varepsilon_1 + c_4 e^{i\phi} \varepsilon_2 + \dots + c_4 e^{5i\phi} \varepsilon_6 + \\ & c_5 s_{H1} + c_5 e^{i\phi} s_{H2} + \dots + c_5 e^{5i\phi} s_{H6} \end{aligned} \quad (1.80)$$

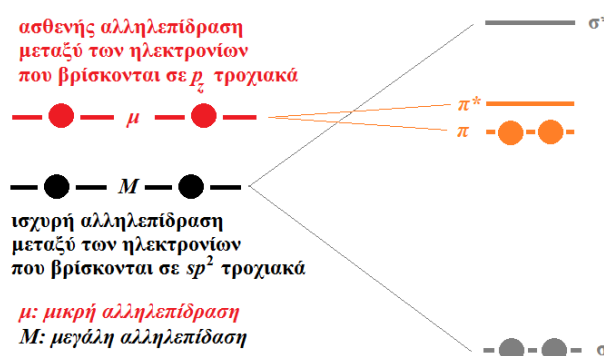
Λόγω συμμετρίας, $e^{6i\phi} = 1$. Θεωρούμε τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$H\psi = E\psi. \quad (1.81)$$

Ας πολλαπλασιάσουμε κάθε φορά με τη συζυγή κυματοσυνάρτηση κάθε τροχιακού $\alpha, \delta, \varepsilon, p_z, s_H$ του πρώτου ατόμου του άνθρακα, δηλαδή με $\alpha_1^*, \delta_1^*, \varepsilon_1^*, p_{z1}^*, s_{H1}^*$. Θα προκύψει ένα σύστημα πέντε εξισώσεων για τον υπολογισμό των πέντε αγνώστων c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 του αναπτύγματος της μοριακής κυματοσυναρτήσεως 1.80. Να σημειωθεί ότι παραλείπονται οι επικαλύψεις των κυματοσυναρτήσεων διαφορετικών ατόμων, δηλαδή στο δεύτερο μέλος της εξίσωσης Schrödinger κρατώνται μόνο εσωτερικά γινόμενα των ίδιων κυματοσυναρτήσεων που είναι ίσα με τη μονάδα. Τα υβριδικά τροχιακά $\alpha, \delta, \varepsilon$, όπως και τα ατομικά τροχιακά s_H, p_z είναι πραγματικές κυματοσυναρτήσεις άρα είναι ίσες με τις συζυγείς τους. Λόγω συμμετρίας, υπάρχει ισότητα ορισμένων στοιχείων του πίνακα της Χαμιλτονιανής ενώ κάποια άλλα στοιχεία πίνακα θεωρούνται για απλότητα προσεγγιστικά ίσα.

Εξετάζοντας όμως ποιοτικά την ανάμιξη των ατομικών τροχιακών στο βενζόλιο προκύπτει: Ο άνθρακας έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $1s^2 2s^2 2p^2$ και το υδρογόνο

$1s^1$. Δηλαδή συνολικά έχουμε $7 \times 6 = 42$ ηλεκτρόνια στο βενζόλιο, από τα οποία $(4 + 1) \times 6 = 30$ είναι ηλεκτρόνια σθένους δηλαδή συμβάλουν στη δημιουργία των δεσμών που φτιάχνουν το μόριο, ενώ $2 \times 6 = 12$ είναι εσωτερικά ηλεκτρόνια των ανθράκων. Ας προσέξουμε τα εξής τρία σημεία: **(1)** Τα $\alpha, \delta, \varepsilon$ αναλύονται σε τύπου s, p_x, p_y ατομικά τροχιακά και το s_H είναι τύπου s , άρα η αλληλεπίδραση μεταξύ τους περιέχει και αλληλεπιδράσεις τύπων $sp\sigma, ss\sigma, pp\sigma$. Αντιθέτως, τα p_z ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με τύπου $pp\pi$ αλληλεπιδράσεις που είναι ασθενέστερες των αλληλεπιδράσεων τύπων $sp\sigma, ss\sigma, pp\sigma$ (Εξ. 1.74, 1.75, 1.76, 1.77). **(2)** Επειδή τα p_z είναι κάθετα στο επίπεδο του μορίου ενώ τα $\alpha, \delta, \varepsilon, s_H$ κείνται σε αυτό, η αλληλεπίδραση μεταξύ τους μηδενίζεται. **(3)** Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3, τα ατομικά τροχιακά p_z βρίσκονται ενεργειακά κατά τι υψηλότερα των υβριδικών τροχιακών $\alpha, \delta, \varepsilon$. **Συμπέρασμα:** Οι παρατηρήσεις (1), (2), (3) εξηγούν γιατί τα μοριακά τροχιακά (τα λεγόμενα π) που οφείλονται στην ανάμιξη των ατομικών τροχιακών p_z βρίσκονται στο μέσο περίπου του ενεργειακού διαγράμματος του μορίου του βενζολίου [6]. Κι επειδή κάθε άνθρακας συμμετέχει με τρία sp^2 και ένα p_z που το καθένα έχει ένα ηλεκτρόνιο, θα μπορούσαμε να λάβουμε υπ' όψιν μόνο π μοριακά τροχιακά για την εύρεση της ηλεκτρονιακής δομής κοντά στο HOMO και LUMO πράγμα που γίνεται στη μέθοδο Hückel. Αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5: Συγκρίνεται ποιοτικά η ισχύς των σ δεσμών και των π δεσμών και δικαιολογείται ποιοτικά γιατί θα μπορούσαμε να λάβουμε υπ' όψιν μόνο π μοριακά τροχιακά για την εύρεση της ηλεκτρονιακής δομής κοντά στο HOMO και LUMO πράγμα που γίνεται στη μέθοδο Hückel.

Από τα 6 p_z ατομικά τροχιακά προκύπτουν 6 μοριακά τροχιακά τύπου π , ενώ από τα $\alpha, \delta, \varepsilon, s_H$ 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 ηλε-

κτρόνια για τα π μοριακά τροχιακά, επομένως το HOMO (LUMO) θα είναι το τρίτο (τέταρτο) - αυξανόμενης της ενέργειας - από τα π τροχιακά. Έτσι, μια απλοποιημένη προσέγγιση είναι να μελετηθεί η μοριακή ηλεκτρονιακή δομή περιορίζοντας τη βάση μας μόνο στα p_z τροχιακά, πράγμα που γίνεται στο επόμενο υποκεφάλαιο θεωρητικά για το βενζόλιο και στο υπόλοιπο της εργασίας αριθμητικά για το βενζόλιο και για δεκάδες άλλα μόρια.

1.8 Μέθοδος Hückel.

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

Η μέθοδος Hückel, αν και απλουστευτική, είναι ένα χρήσιμο εκπαιδευτικό εργαλείο, το οποίο περιορίζεται σε συζευγμένα συστήματα. Σύμφωνα με το συμπέρασμα του υποκεφαλαίου 1.7 και την ποιοτική εξήγηση του Σχήματος 1.5, θα μπορούσαμε να λάβουμε υπ' όψιν μόνο π μοριακά τροχιακά για την εύρεση της ηλεκτρονιακής δομής κοντά στο HOMO και LUMO πράγμα που γίνεται στη μέθοδο Hückel. Αυτό λέγεται διαχωρησιμότητα $\sigma - \pi$ (sigma-pi separability). Για τον παραπάνω λόγο η μέθοδος Hückel περιορίζεται σε επίπεδα μόρια.

Η μέθοδος προβλέπει την π μοριακή δομή του μορίου, εκφράζοντας τις ενέργειες των μοριακών τροχιακών συναρτήσει δύο όρων α και β . α είναι η επιτόπια ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε τροχιακό $2p$ (π.χ. Εξίσωση 1.84) και β η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο $2p$ τροχιακών (π.χ. Εξίσωση 1.85).

1.9 LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά

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

$$\psi = \sum_{\nu=1}^6 c_{\nu} p_{z\nu}. \quad (1.82)$$

Αν το $\nu = 1$ συμμετέχει στο παραπάνω άθροισμα (1.82) με $ce^{i\phi} p_{z1}$, το $\nu = 2$ συμμετέχει με $ce^{i2\phi} p_{z2}$, το $\nu = 3$ συμμετέχει με $ce^{i3\phi} p_{z3}$, ..., το $\nu = 6$ συμμετέχει με

$ce^{i6\phi}p_{z6}$, δηλαδή από άτομο σε άτομο αλλάζει η φάση κατά $e^{i\phi}$ έτσι ώστε

$$c_\nu = ce^{i\nu\phi}, \nu = 1, 2, 3, \dots, 6. \quad (1.83)$$

Επειδή το 'έβδομο' άτομο ταυτίζεται με το πρώτο, $e^{i6\phi} = e^0 \Rightarrow 6\phi = 2\pi n \Rightarrow \phi = \frac{\pi}{3}n$, όπου n ακέραιος. Όμως, από το εκθετικό, μόνο 6 ανεξάρτητες λύσεις έχουμε, οπότε μπορούμε να τις εκλέξουμε ούτως ώστε το $n = 0$ που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση (Εξ. 1.91) να είναι στο κέντρο της ζώνης, δηλαδή να παρουσιάζουμε τα πάντα εντός της 1ης ζώνης Brillouin. Οπότε διαλέγουμε τελικά $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

Θεωρούμε τα ολοκληρώματα

$$\epsilon = \int dV p_{z\nu}^* H p_{z\nu} \quad (1.84)$$

και

$$V_2 = \int dV p_{z\nu}^* H p_{z\nu+1} < 0. \quad (1.85)$$

Θεωρούμε τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

$$H\psi = E\psi, \quad (1.86)$$

αντικαθιστούμε σε αυτή την πιο πάνω έκφραση (1.82) του ψ , πολλαπλασιάζουμε με p_{z1}^* και ολοκληρώνουμε στο χώρο, οπότε έχουμε:

$$\begin{aligned} \int p_{z1}^* H (ce^{i\phi}p_{z1} + ce^{i2\phi}p_{z2} + \dots + ce^{i6\phi}p_{z6}) dV &= \\ \int p_{z1}^* E (ce^{i\phi}p_{z1} + ce^{i2\phi}p_{z2} + \dots + ce^{i6\phi}p_{z6}) dV &\Rightarrow \\ ce^{i\phi}\epsilon + ce^{i2\phi}V_2 + 0 + 0 + 0 + ce^{i6\phi}V_2^* &= Ece^{i\phi} + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 \Rightarrow \\ c_1\epsilon + (c_2 + c_6)V_2 &= Ec_1. \end{aligned} \quad (1.87)$$

και ομοίως κυκλικά. Δηλαδή γενικά θα ισχύει ο τύπος

$$c_\nu\epsilon + V_2(c_{\nu-1} + c_{\nu+1}) = Ec_\nu, \nu = 1, 2, \dots, 6 \quad (1.88)$$

όπου $c_0 = c_6$ και $c_7 = c_1$. Από τις Εξ. (1.83) και (1.88) 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 επομένως

$$E = \epsilon + 2V_2\cos\phi. \quad (1.89)$$

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

$$\left(\begin{array}{l} E_{-2} = \epsilon + 2V_2\cos\frac{-2\pi}{3} = \epsilon - V_2 \\ E_{-1} = \epsilon + 2V_2\cos\frac{-\pi}{3} = \epsilon + V_2 \\ E_0 = \epsilon + 2V_2\cos 0 = \epsilon + 2V_2 \\ E_1 = \epsilon + 2V_2\cos\frac{\pi}{3} = \epsilon + V_2 \\ E_2 = \epsilon + 2V_2\cos\frac{2\pi}{3} = \epsilon - V_2 \\ E_3 = \epsilon + 2V_2\cos\pi = \epsilon - 2V_2 \end{array} \right) \Rightarrow \quad (1.90)$$

κατά φθίνουσα ενέργεια (δείτε Εξ. 1.85) έχουμε

$$\begin{aligned}
 E_3 &= \epsilon - 2V_2 \\
 E_{-2} = E_2 &= \epsilon - V_2 \quad (\text{LUMO}) \\
 E_{-1} = E_1 &= \epsilon + V_2 \quad (\text{HOMO}) \\
 E_0 &= \epsilon + 2V_2
 \end{aligned}
 \tag{1.91}$$

Τα 6 ηλεκτρόνια που βρισκόντουσαν στα 6 ατομικά τροχιακά p_z , θα καταλάβουν τις 3 χαμηλότερες στάθμες. Να σημειωθεί ότι το στοιχείο πίνακα V_2 , αφού είναι τύπου $pp\pi$, σύμφωνα με τη συνταγή του Harrison θα δίνεται από την Εξ. 1.75. Η πειραματική τιμή της αποστάσεως μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα στο βενζόλιο είναι $d_{\text{exp}} = 1.397 \text{ \AA}$ [9]. $\Rightarrow V_2 \approx -2.45 \text{ eV}$. Προφανώς, η πρώτη ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση θα εμφανιστεί όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από τη στάθμη E_1 ή E_{-1} (HOMO) στη E_2 ή E_{-2} (LUMO). Σύμφωνα με την Εξ. 1.91, η απαιτούμενη ενέργεια για τη διέγερση αυτή θα είναι $2|V_2| = 4.90 \text{ eV}$, ενώ η πειραματική τιμή είναι περίπου 4.8 eV .

Κεφάλαιο 2

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LCAO ΜΕ p_z ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΜΟΡΙΑ ΜΕ ΟΞΥΓΟΝΟ ΕΚΤΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ

Στο παρόν κεφάλαιο θα εφαρμόσουμε τη μέθοδο LCAO με p_z ατομικά τροχιακά σε επίπεδα οργανικά μόρια με οξυγόνο εκτός μοριακού δακτυλίου, σκοπεύοντας να εκτιμήσουμε την επιτόπια ενέργεια (on-site energy) του ατόμου του οξυγόνου με ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, δηλαδή με αριθμό συντάξεως 1. Η διαδικασία θα πραγματοποιηθεί με δύο παραμετροποιήσεις, την HKS [1] και την MMTS [2]. Αν και στα παραπάνω άρθρα [1, 2] υπάρχει εκτίμηση για την επιτόπια ενέργεια του ατόμου του οξυγόνου με ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, εδώ θα την ξαναυπολογίσουμε.

Θα χρειαστεί να διαγωνοποιήσουμε Πίνακες Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ κατά την Εξ. (1.12),

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

Κατά την παραμετροποίηση HKS [1], σχετικά με τα διαγώνια στοιχεία πίνακα $H_{\mu\mu} = E_X$, γνωστά και ως επιτόπιες ενέργειες (on-site energies), χρησιμοποιούμε $E_C = -6.7$ eV για τον άνθρακα, $E_{N2} = -7.9$ eV για το άζωτο με ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, δηλαδή με αριθμό συντάξεως 2 και $E_{N3} = -10.9$ eV για το άζωτο με δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, δηλαδή με αριθμό συντάξεως 3. Αυτές οι εμπειρικές τιμές προέκυψαν μετά από προσομοιώσεις της ηλεκτρονικής δομής πάνω από εξήντα επιπέδων οργανικών μορίων [1]. Για τα γειτονικά μη διαγώνια στοιχεία

πίνακα χρησιμοποιούμε την έκφραση του Harrison [5]

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

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

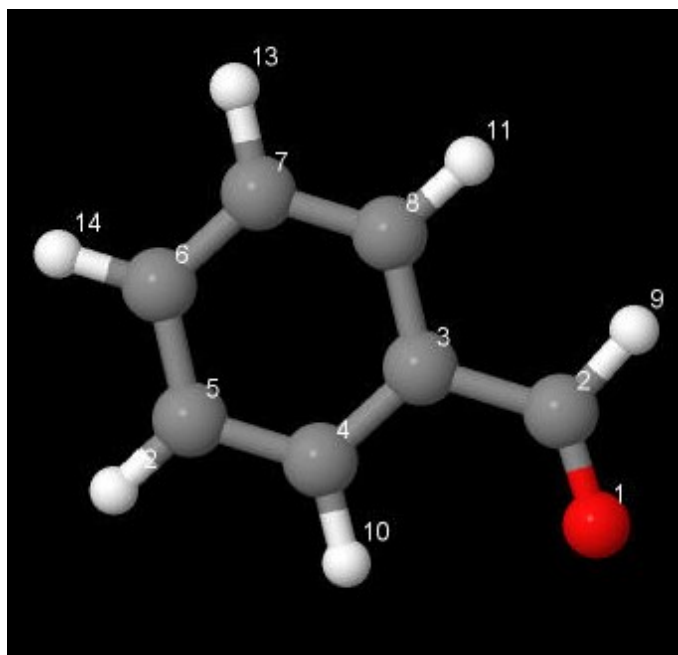
Κατά την παραμετροποίηση MMTS [2] έχουμε τις εξής τιμές: Για τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα $H_{\mu\mu} = E_X$ χρησιμοποιούμε $E_C = -6.56$ eV για τον άνθρακα, $E_{N_2} = -9.62$ eV για το άζωτο με ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, δηλαδή με αριθμό συντάξεως 2 και $E_{N_3} = -11.48$ eV για το άζωτο με δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, δηλαδή με αριθμό συντάξεως 3. Αυτές οι εμπειρικές τιμές προέκυψαν μετά από προσομοιώσεις της ηλεκτρονικής δομής πάνω από εικοσιπέντε επιπέδων οργανικών μορίων [2]. Για τα γειτονικά μη διαγώνια στοιχεία πίνακα χρησιμοποιούμε μια τροποποιημένη έκφραση της Εξ. 2.2, δηλαδή την

$$V_{pp\pi} = -0.77 \frac{\hbar^2}{md_{\mu\nu}^2}. \quad (2.3)$$

2.1 Βενζαλδεύδη (Benzaldehyde, C₇H₆O)

Αρχικά, θα μελετήσουμε το μόριο βενζαλδεύδη (benzaldehyde). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στη βενζαλδεύδη (Σχήμα 2.1) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου. Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Βενζαλδεύδης φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

Στις αναφορές του άρθρου [1] βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών ιονισμού και διεγέρσεως, δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.60$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -5.20$ eV, $E_{g \text{ exp}} = 4.40$ eV. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (benzaldehyde.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_O = -9$ eV και για MMTS $E_O = -10$ eV. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS



Σχήμα 2.1: Βενζαλδεύδη (benzaldehyde), C_7H_6O . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα benzaldehyde.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (benzaldehyde.input) και εξόδου (benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS) παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της Βενζαλδεύδης τα επτά άτομα άνθρακα και το ένα άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο benzaldehyde.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.1) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

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

Πίνακας 2.1: Οι συντεταγμένες των ατόμων της βενζαλδεΐδης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	5.4844	0.4148	0.3564
C	5.1105	1.5694	0.4362
C	3.6983	2.0070	0.3665
C	2.6732	1.0636	0.1968
C	1.3488	1.4829	0.1322
C	1.0406	2.8447	0.2365
C	2.0569	3.7880	0.4055
C	3.3846	3.3685	0.4704
H	5.8446	2.3954	0.5723
H	2.9422	0.0145	0.1188
H	4.1849	4.0940	0.6018
H	0.5528	0.7552	0.0008
H	1.8131	4.8436	0.4861
H	0.0048	3.1700	0.1856

ο Πίνακας αυτός είναι:

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

όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -9$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -10$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.1). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο μεθόδους γράφονται στα αρχεία benzaldehyde.outputHKS και benzaldehyde.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

2.1.1 Βενζαλδεΐδη HKS

Στη βενζαλδεΐδη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Επίσης, οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.2. Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της Βενζαλδεΐδης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.3. Τα ιδιοανύσματα της Βενζαλδεΐδης 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 $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα σχήματα 2.3, 2.4 και 2.5. Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6.

Πίνακας 2.2: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη Βενζαλδεΐδη σε eV.

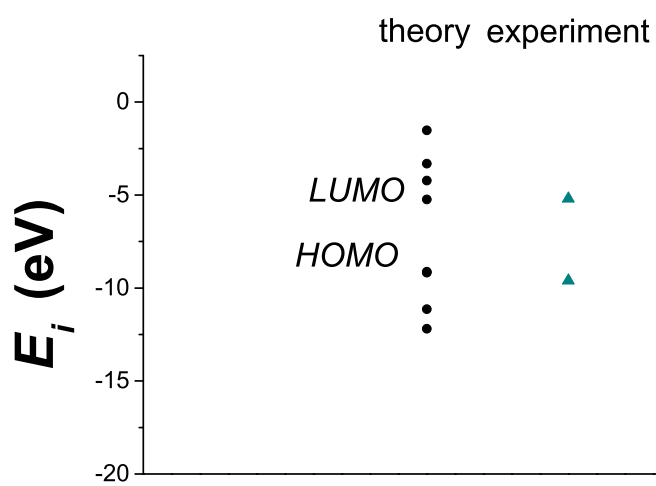
l	E_l	E_{lexp}
1	-12.19	-
2	-11.13	-
3	-9.176	-
4	-9.12	-9.6
5	-5.24	-5.2
6	-4.224	-
7	-3.307	-
8	-1.514	-

Πίνακας 2.3: HOMO, LUMO και E_g της Βενζαλδεΐδης σε eV.

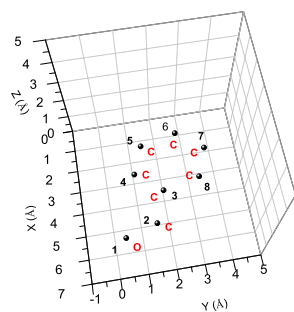
	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.12	-5.24	3.88
πειραματικά	-9.60	-5.20	4.40
σχετικό σφάλμα	-0.05	-0.008	0.118

Πίνακας 2.4: Ιδιοανύσματα για τη Βενζαλδεύδη. 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 τις ιδιοενέργειες E_4, E_5 .

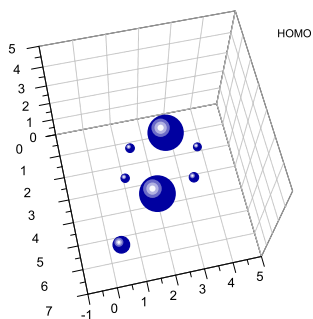
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	-3.728E-01	0.000E+00	0.139
4	2	-1.375E-02	0.000E+00	0.000
4	3	5.369E-01	0.000E+00	0.288
4	4	2.638E-01	0.000E+00	0.070
4	5	-2.701E-01	0.000E+00	0.073
4	6	-5.342E-01	0.000E+00	0.285
4	7	-2.566E-01	0.000E+00	0.066
4	8	2.807E-01	0.000E+00	0.079
5	1	-4.534E-01	0.000E+00	0.206
5	2	5.254E-01	0.000E+00	0.276
5	3	3.213E-01	0.000E+00	0.103
5	4	-3.300E-01	0.000E+00	0.109
5	5	-1.213E-01	0.000E+00	0.015
5	6	4.069E-01	0.000E+00	0.166
5	7	-1.208E-01	0.000E+00	0.015
5	8	-3.338E-01	0.000E+00	0.111



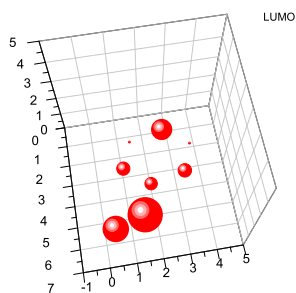
Σχήμα 2.2: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της Βενζαλδεΐδης.



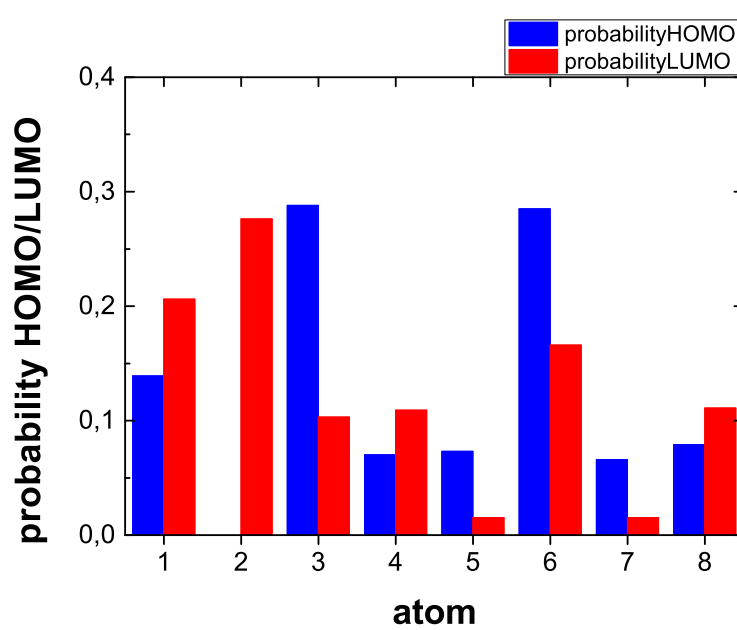
Σχήμα 2.3: Συντεταγμένες της Βενζαλδεύδης.



Σχήμα 2.4: Πιθανότητα HOMO για τη Βενζαλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.5: Πιθανότητα LUMO για τη Βενζαλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



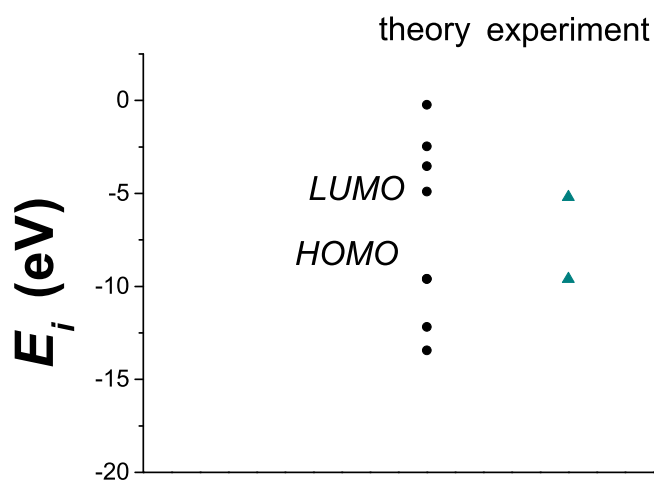
Σχήμα 2.6: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη Βενζαλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.1.2 Βενζαλδεΐδη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.5. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.7.

Πίνακας 2.5: Ιδιοτιμές ενέργειας για την Βενζαλδεΐδη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-13.44	-
2	-12.17	-
3	-9.598	-
4	-9.587	-9.6
5	-4.899	-5.2
6	-3.533	-
7	-2.466	-
8	-0.229	-



Σχήμα 2.7: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της Βενζαλδεΐδης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της βενζαλδεύδης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.6.

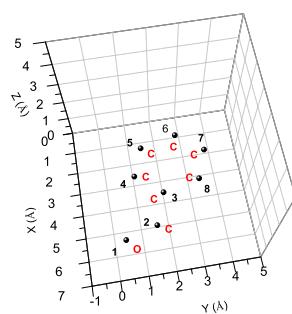
Πίνακας 2.6: HOMO, LUMO και E_g της Βενζαλδεύδης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.58	-4.89	4.68
πειραματικά	-9.60	-5.20	4.40
σχετικό σφάλμα	-0.001	-0.058	0.065

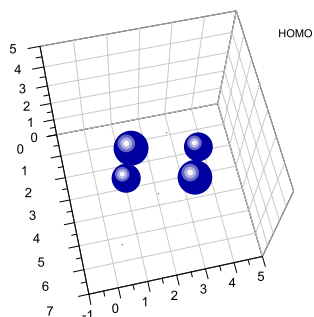
Τα ιδιοανύσματα της Βενζαλδεύδης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.7. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα σχήματα 2.8, 2.9 και 2.10.

Πίνακας 2.7: Ιδιοανύσματα για τη Βενζαλδεΐδη. 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 τις ιδιοενέργειες E_4, E_5 .

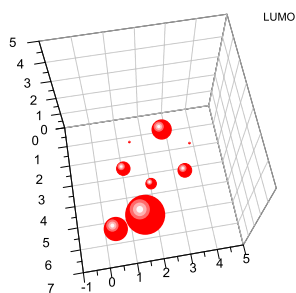
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	-2.880E-02	0.000E+00	0.001
4	2	3.001E-03	0.000E+00	0.000
4	3	4.605E-02	0.000E+00	0.002
4	4	-4.772E-01	0.000E+00	0.228
4	5	-5.213E-01	0.000E+00	0.272
4	6	-4.348E-02	0.000E+00	0.002
4	7	4.751E-01	0.000E+00	0.226
4	8	5.195E-01	0.000E+00	0.270
5	1	4.359E-01	0.000E+00	0.190
5	2	-5.606E-01	0.000E+00	0.314
5	3	-2.980E-01	0.000E+00	0.089
5	4	3.327E-01	0.000E+00	0.111
5	5	1.105E-01	0.000E+00	0.012
5	6	-3.985E-01	0.000E+00	0.159
5	7	1.101E-01	0.000E+00	0.012
5	8	3.363E-01	0.000E+00	0.113



Σχήμα 2.8: Συντεταγμένες της Βενζαλδεύδης.

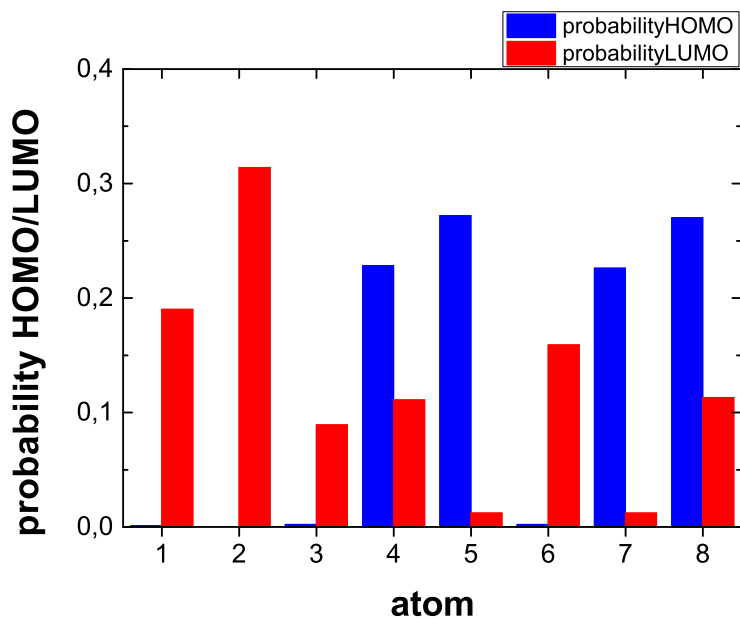


Σχήμα 2.9: Πιθανότητα HOMO για τη Βενζαλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.10: Πιθανότητα LUMO για τη Βενζαλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

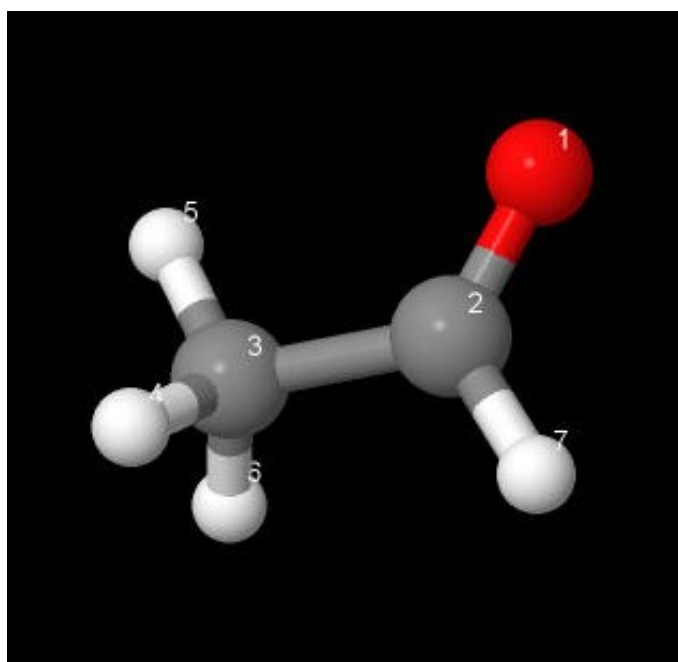
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11.



Σχήμα 2.11: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη Βενζαλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.2 Ακεταλδεΐδη (Acetaldehyde, C_2H_4O)

Με την ίδιο τρόπο όπως στη βενζαλδεΐδη θα εργαστούμε και με τις υπόλοιπες οργανικές ενώσεις, στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο θα ασχοληθούμε με την ακεταλδεΐδη (acetaldehyde. Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στη ακεταλδεΐδη (Σχήμα 2.12) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου.



Σχήμα 2.12: Ακεταλδεΐδη (acetaldehyde), C_2H_4O . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Ακεταλδεΐδης φαίνονται στον Πίνακα 2.8. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών ιονισμού

Πίνακας 2.8: Οι συντεταγμένες των ατόμων της Ακεταλδεΐδης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	2.5939	2.1646	0.9686
C	2.0205	1.1102	1.1250
C	0.5984	0.8354	0.7035
H	0.0019	0.5440	1.5781
H	0.1623	1.7187	0.2315
H	0.5736	-0.0140	0.0082
H	2.5387	0.2513	1.6103

και διεγέρσεως από το άρθρο [11], [12], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . Στη συγκεκριμένη ένωση έχουμε την πειραματική τιμή μόνο του HOMO. $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -13.15 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -$, $E_{g \text{ exp}} = -$. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (acetaldehyde.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_O = -11.5 \text{ eV}$ και για MMTS $E_O = -10.5 \text{ eV}$. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα acetaldehyde.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (acetaldehyde.input) και εξόδου (acetaldehyde.outputHKS, acetaldehyde.outputMMTS) λειτουργούν ακριβώς όπως τα προγράμματα (benzaldehyde.f, benzaldehyde.input, (benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β').

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της Ακεταλδεΐδης το ένα άτομα άνθρακα και το ένα άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο acetaldehyde.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.8) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

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

περίπτωση της Ακεταλδεΐδης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_O & t \\ t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

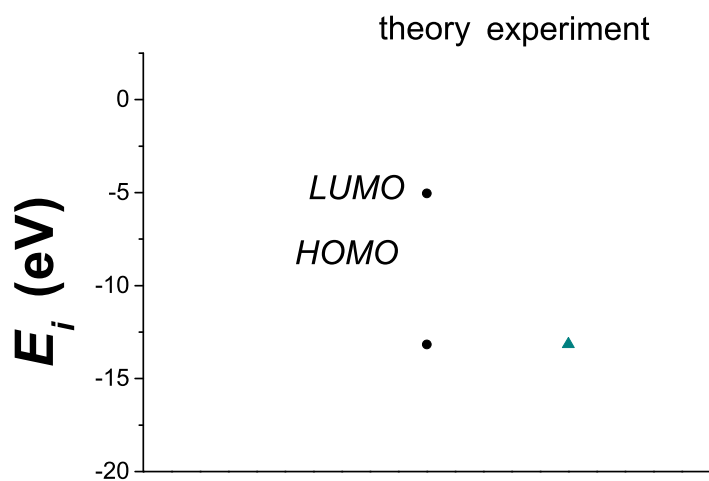
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -11.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -10.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.8). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία acetaldehyde.outputHKS και acetaldehyde.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

2.2.1 Ακεταλδεΐδη HKS

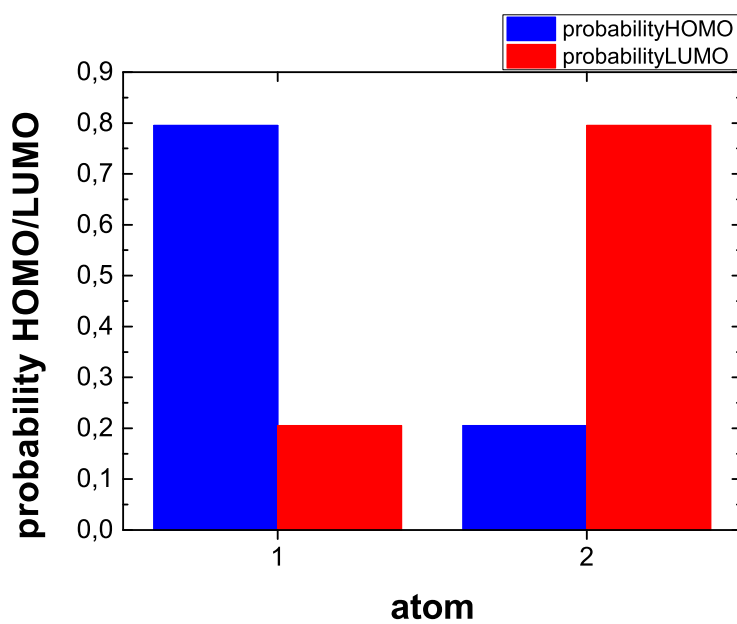
Στη Ακεταλδεΐδη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.9. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.13. Επίσης στο Σχήμα 2.14 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 2.9: Ιδιοτιμές ενέργειας για την Ακεταλδεΐδη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-13.16	-13.15
2	-5.038	-



Σχήμα 2.13: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της Ακεταλδεύδης.



Σχήμα 2.14: Πιθανότητες HOMO και LUMO για την Ακεταλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 2 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν το χαμηλότερο σε ενέργεια μοριακό τροχιακό. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της Ακεταλδεΐδης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.10.

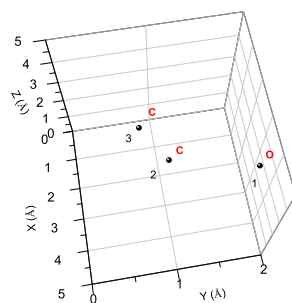
Πίνακας 2.10: HOMO, LUMO και E_g της Ακεταλδεΐδης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-13.16	-5.038	8.123
πειραματικά	-13.15	-	-
σχετικό σφάλμα	0,001	-	-

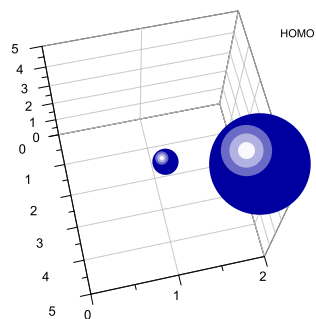
Τα ιδιοανύσματα της Ακεταλδεΐδης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.11. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_1 και E_2 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης μέσω γραφικής απεικόνισης των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 2.15, 2.16 και 2.17.

Πίνακας 2.11: Ιδιοανύσματα για την Ακεταλδεΐδη. 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 τις ιδιοενέργειες E_1 , E_2 .

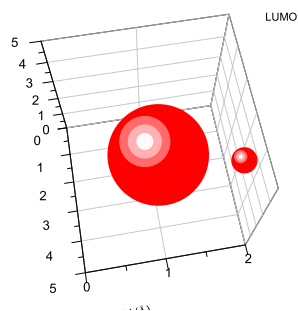
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-8.919E-01	0.000E+00	0.795
1	2	-4.523E-01	0.000E+00	0.205
2	1	4.523E-01	0.000E+00	0.205
2	2	-8.919E-01	0.000E+00	0.795



Σχήμα 2.15: Συντεταγμένες της Ακεταλδεύδης.



Σχήμα 2.16: Πιθανότητα HOMO για την Ακεταλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



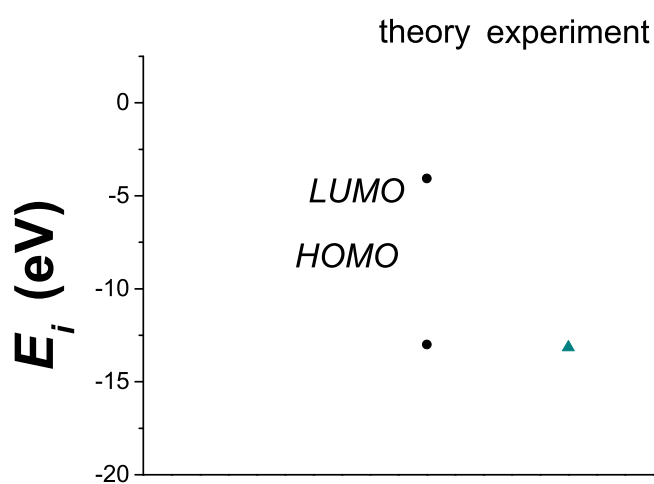
Σχήμα 2.17: Πιθανότητα LUMO για την Ακεταλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.2.2 Ακεταλδεΐδη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.12. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.18.

Πίνακας 2.12: Ιδιοτιμές ενέργειας για την Ακεταλδεΐδη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-12.99	-13.15
2	-4.067	-



Σχήμα 2.18: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της Ακεταλδεΐδης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 2 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν το χαμηλότερο σε ενέργεια μοριακό τροχιακό. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της Ακεταλδεΐδης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.13.

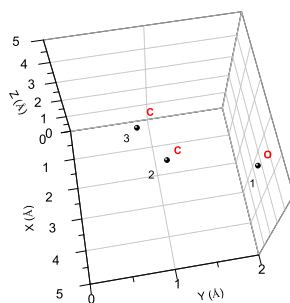
Πίνακας 2.13: HOMO, LUMO και E_g της Ακεταλδεΐδης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-12.993	-4.067	8,927
πειραματικά	-13,15	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.012	-	-

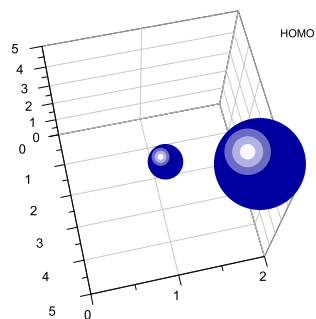
Τα ιδιοανύσματα της Ακεταλδεΐδης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.14. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_1 και E_2 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 2.19, 2.20 και 2.21.

Πίνακας 2.14: Ιδιοανύσματα για την Ακεταλδεΐδη. 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 τις ιδιοενέργειες E_1 , E_2 .

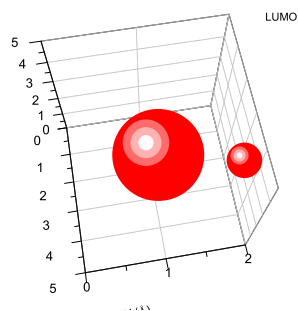
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-8.489E-01	0.000E+00	0.721
1	2	-5.285E-01	0.000E+00	0.279
2	1	5.285E-01	0.000E+00	0.279
2	2	-8.489E-01	0.000E+00	0.721



Σχήμα 2.19: Συντεταγμένες της Ακεταλδεύδης.

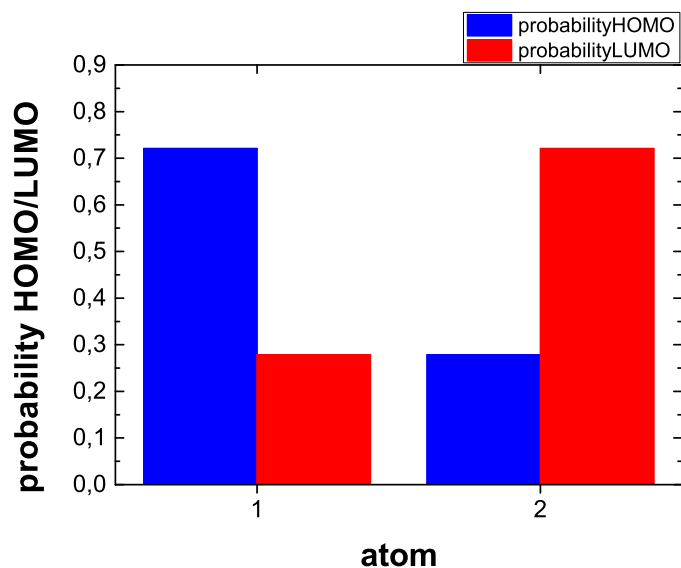


Σχήμα 2.20: Πιθανότητα HOMO για την Ακεταλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.21: Πιθανότητα LUMO για την Ακεταλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

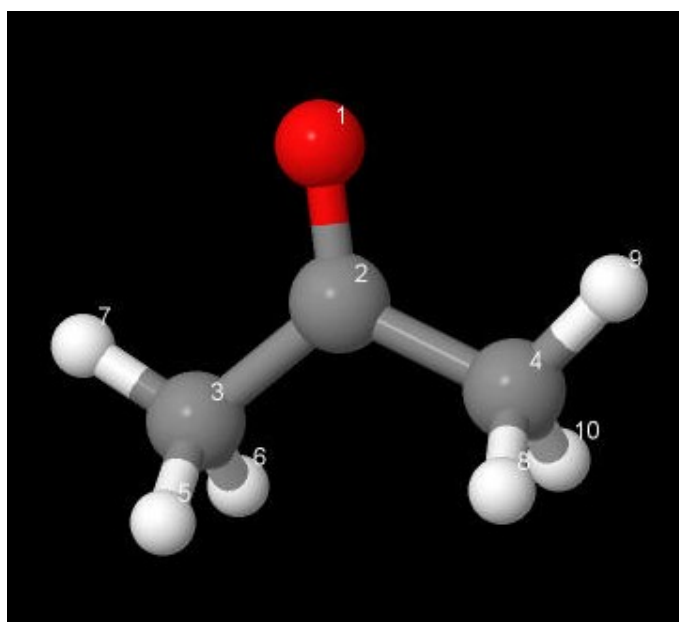
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.22.



Σχήμα 2.22: Πιθανότητες HOMO και LUMO για την Ακεταλδεύδη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.3 Ακετόνη (Acetone, C₃H₆O)

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως με τις προηγούμενες ενώσεις για το μόριο ακετόνη (acetone). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην ακετόνη (Σχήμα 2.23) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου.



Σχήμα 2.23: Ακετόνη (acetone), C₃H₆O. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Ακετόνης φαίνονται στον Πίνακα 2.15. Στις αναφορές στο άρθρο Empirical LCAO parameters for pi molecular orbitals

Πίνακας 2.15: Οι συντεταγμένες των ατόμων της ακετόνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	0.0188	-0.0157	1.8536
C	1.0891	0.5266	2.0490
C	2.1157	0.6938	0.9398
C	1.4712	1.0737	3.4153
H	3.0632	0.2139	1.2158
H	2.3343	1.7568	0.7770
H	1.7376	0.2532	0.0153
H	2.3824	0.5849	3.7830
H	0.6564	0.9065	4.1225
H	1.6902	2.1472	3.3532

in planar organic molecules βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών ιονισμού και διεγέρσεως [1], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $HOMO_{exp} = -12.60$ eV, $LUMO_{exp} = -7.92$ eV, $E_{g, exp} = 4.68$ eV. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (acetone.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_O = -9$ eV και για MMTS $E_O = -8.5$ eV. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα acetone.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (acetone.input) και εξόδου (acetone.outputHKS, acetone.outputMMTS) λειτουργούν ακριβώς όπως τα προγράμματα (benzaldehyde.f, benzaldehyde.input, (benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β').

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της ακετόνης το ένα άτομο άνθρακα και το ένα άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο acetone.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.15) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της ακετόνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_O & t \\ t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

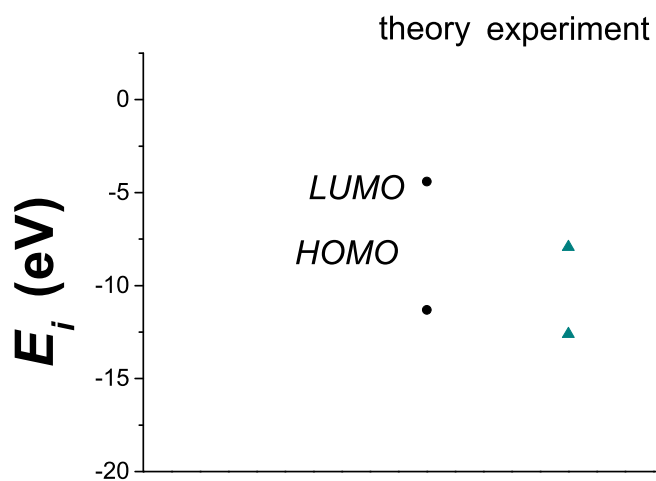
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -9$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -8.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.15). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία acetone.outputHKS και acetone.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

2.3.1 Ακετόνη HKS

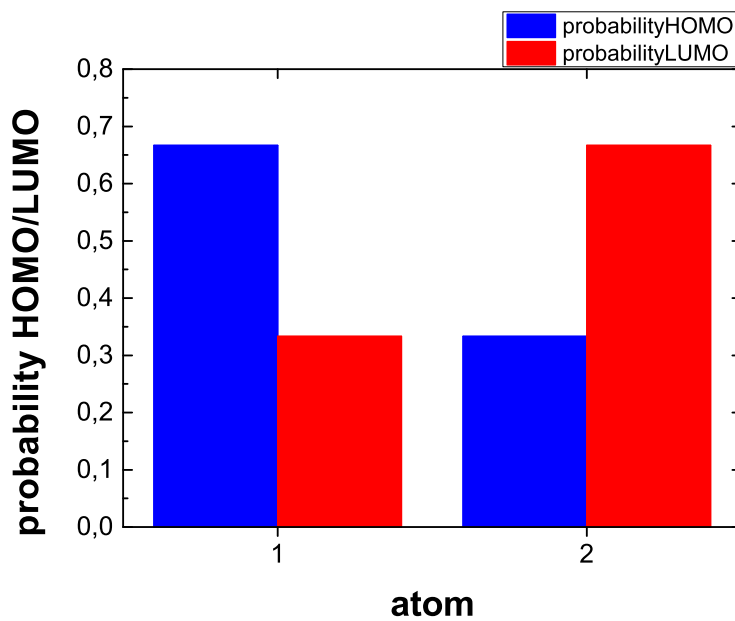
Στη ακετόνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.16. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.24. Επίσης στο Σχήμα 2.25 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηέκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 2.16: Ιδιοτιμές ενέργειας για την ακετόνη σε eV.

l	E_l	E_{lexp}
1	-11.3	-12.6
2	-4.404	-7.92



Σχήμα 2.24: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της ακετόνης.



Σχήμα 2.25: Πιθανότητες HOMO και LUMO για την ακετόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι το άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 2 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν το χαμηλότερο σε ενέργεια μοριακό τροχιακό. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της ακετόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.17.

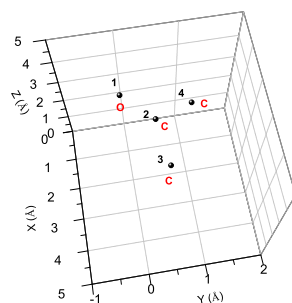
Πίνακας 2.17: HOMO, LUMO και E_g της ακετόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-11.296	-4.404	6.892
πειραματικά	-12.60	-7.920	4.680
σχετικό σφάλμα	-0.103	-0.444	0.473

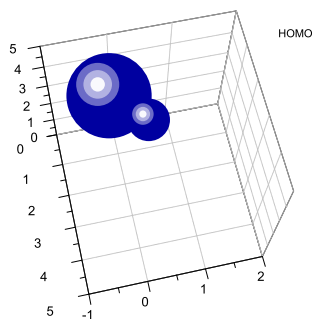
Τα ιδιοανύσματα της ακετόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.18. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_1 και E_2 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 2.26, 2.27 και 2.28.

Πίνακας 2.18: Ιδιοανύσματα για την ακετόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_1, E_2 .

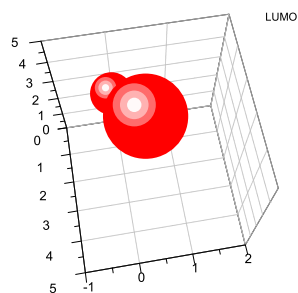
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-8.166E-01	0.000E+00	0.667
1	2	-5.772E-01	0.000E+00	0.333
2	1	5.772E-01	0.000E+00	0.333
2	2	-8.166E-01	0.000E+00	0.667



Σχήμα 2.26: Συντεταγμένες της ακετόνης.



Σχήμα 2.27: Πιθανότητα HOMO για την ακετόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



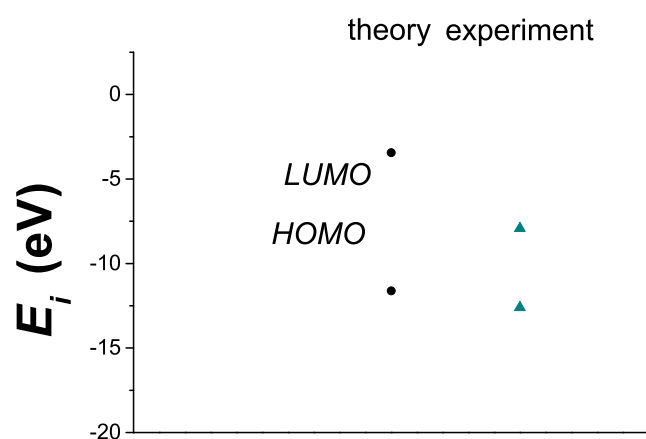
Σχήμα 2.28: Πιθανότητα LUMO για την ακετόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.3.2 Ακετόνη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.19. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.29.

Πίνακας 2.19: Ιδιοτιμές ενέργειας για την ακετόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-11.62	-12.6
2	-3.443	-7.92



Σχήμα 2.29: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της ακετόνης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 2 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν το χαμηλότερο σε ενέργεια μοριακό τροχιακό. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της ακετόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.20.

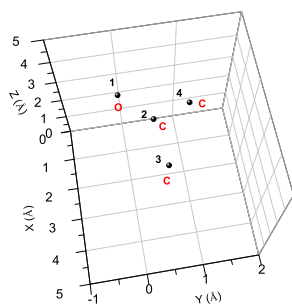
Πίνακας 2.20: HOMO, LUMO και E_g της ακετόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-11.617	-3.443	8.174
πειραματικά	-12.60	-7.920	4.680
σχετικό σφάλμα	-0.078	-0.565	0.747

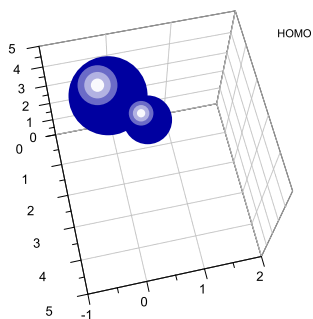
Τα ιδιοανύσματα της ακετόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.21. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_1 και E_2 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 2.30, 2.31 και 2.32.

Πίνακας 2.21: Ιδιοανύσματα για την ακετόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_1, E_2 .

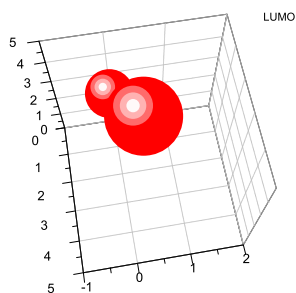
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-7.866E-01	0.000E+00	0.619
1	2	-6.175E-01	0.000E+00	0.381
2	1	6.175E-01	0.000E+00	0.381
2	2	-7.866E-01	0.000E+00	0.619



Σχήμα 2.30: Συντεταγμένες της ακετόνης.

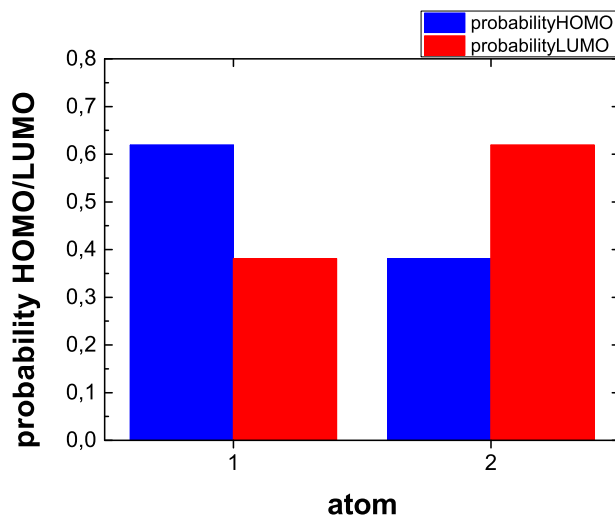


Σχήμα 2.31: Πιθανότητα HOMO για την ακετόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.32: Πιθανότητα LUMO για την ακετόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

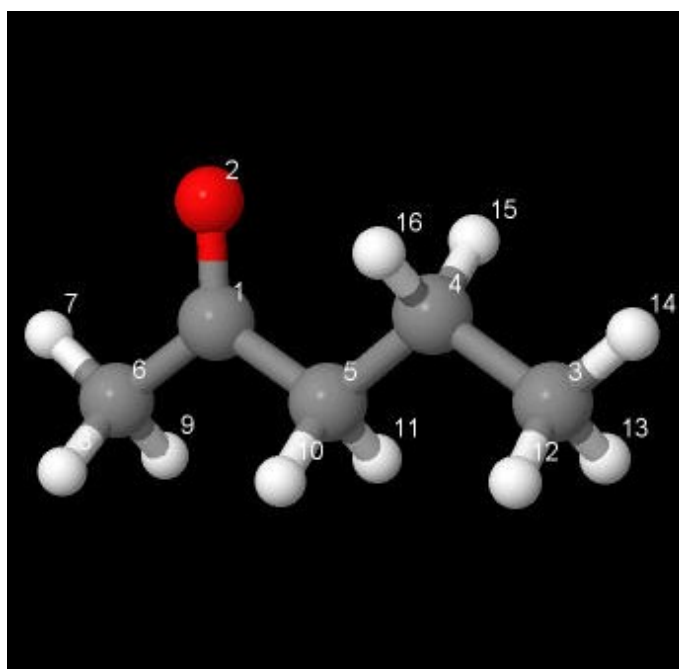
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.33.



Σχήμα 2.33: Πιθανότητες HOMO και LUMO για την ακετόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.4 2-Πεντανόνη (2-Pentanone, C₅H₁₀O)

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως με τις προηγούμενες ενώσεις για το μόριο 2-πεντανόνη (2-pentanone). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην 2-πεντανόνη (Σχήμα 2.34) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου.



Σχήμα 2.34: 2-Πεντανόνη (2-pentanone), C₅H₁₀O. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της 2-Πεντανόνης φαίνονται στον Πίνακα 2.22. Στις αναφορές στο άρθρο Empirical LCAO parameters for pi moleculars orbi-

Πίνακας 2.22: Οι συντεταγμένες των ατόμων της 2-πεντανόνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	3.6795	1.1525	1.9033
O	3.5194	0.2414	2.6937
C	1.0217	3.7580	3.1457
C	1.8379	2.4627	3.1125
C	2.8525	2.4322	1.9682
C	4.7202	1.0716	0.7968
H	5.2315	0.1078	0.8397
H	5.4550	1.8800	0.9011
H	4.2499	1.1946	-0.1869
H	3.5475	3.2836	2.0380
H	2.3494	2.5596	0.9967
H	1.6670	4.6361	3.2739
H	0.4545	3.8984	2.2170
H	0.3043	3.7503	3.9739
H	1.1702	1.5982	3.0199
H	2.3681	2.3263	4.0624

tals in planar organic molecules βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών ιονισμού και διεγέρσεως [1], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . Στη περίπτωση αυτή έχουμε μόνο την πειραματική τιμή του HOMO όπου περιγράφεται πως η τιμή αυτή είναι: $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -11.70 \text{ eV}$, και όχι αυτή από το ΝΙΣΤ καθώς η τελευταία δεν περιγράφει rrp τροχιακό. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (2pentanone.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_O = -9.5 \text{ eV}$ και για MMTS $E_O = -9 \text{ eV}$. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα 2pentanone.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (2pentanone.input) και εξόδου (2pentanone.outputHKS, 2pentanone.outputMMTS) λειτουργούν ακριβώς όπως τα προγράμματα (benzaldehyde.f

,benzaldehyde.input, (benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β').

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της 2-πεντανόνης το ένα άτομο άνθρακα και το ένα άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο 2pentanone.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.22) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της 2-πεντανόνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t \\ t & E_O \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

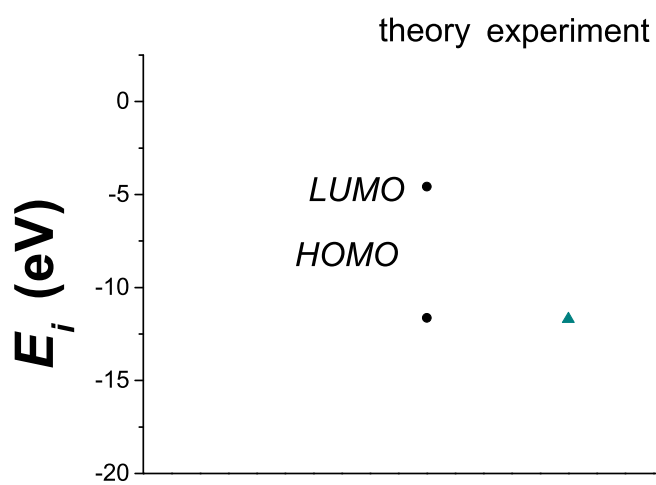
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -9.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -9$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.22). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία 2pentanone.outputHKS και 2pentanone.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

2.4.1 2-Πεντανόνη HKS

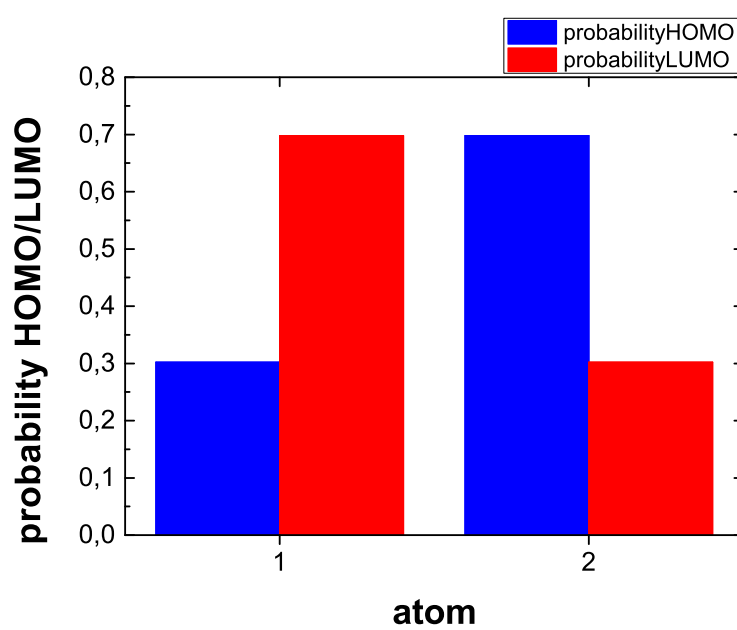
Στη 2-πεντανόνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.23. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.35. Επίσης στο Σχήμα 2.36 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 2.23: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 2-πεντανόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-11.63	-11.7
2	-4.568	-



Σχήμα 2.35: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 2-πεντανόνης.



Σχήμα 2.36: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη 2-πεντανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι το άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 2 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν το χαμηλότερο σε ενέργεια μοριακό τροχιακό. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της 2-πεντανόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.24.

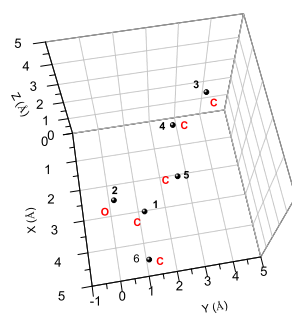
Πίνακας 2.24: HOMO, LUMO και E_g της 2-πεντανόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-11.632	-4.568	7.064
πειραματικά	-11.70	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.006	-	-

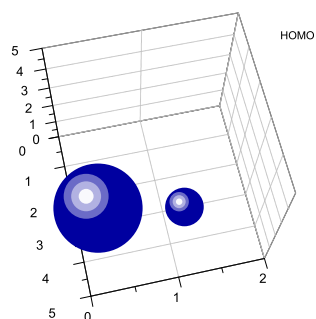
Τα ιδιοανύσματα της 2-πεντανόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.25. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_1 και E_2 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 2.37, 2.38 και 2.39.

Πίνακας 2.25: Ιδιοανύσματα για τη 2-πεντανόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_1 , E_2 .

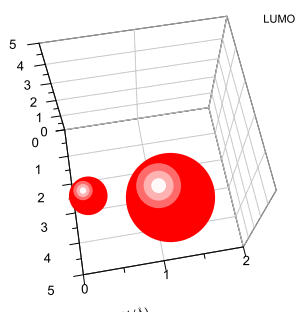
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	5.494E-01	0.000E+00	0.302
1	2	8.356E-01	0.000E+00	0.698
2	1	-8.356E-01	0.000E+00	0.698
2	2	5.494E-01	0.000E+00	0.302



Σχήμα 2.37: Συντεταγμένες της 2-πεντανόνης.



Σχήμα 2.38: Πιθανότητα HOMO για την 2-πεντανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



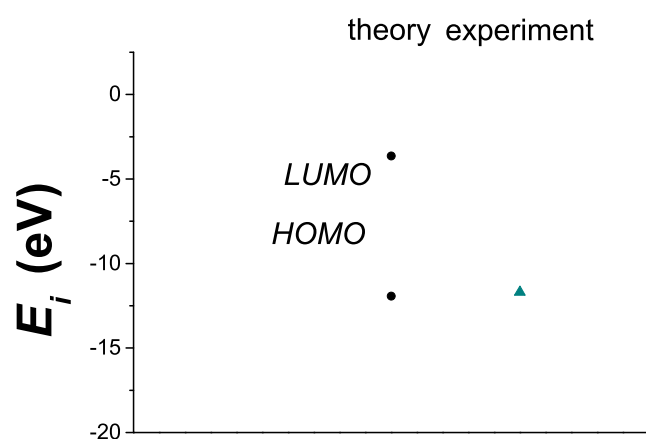
Σχήμα 2.39: Πιθανότητα LUMO για την 2-πεντανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.4.2 2-Πεντανόνη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.26. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.40.

Πίνακας 2.26: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη 2-πεντανόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-11.93	-11.7
2	-3.633	-



Σχήμα 2.40: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 2-πεντανόνης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 2 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν το χαμηλότερο σε ενέργεια μοριακό τροχιακό. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της 2-πεντανόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.27.

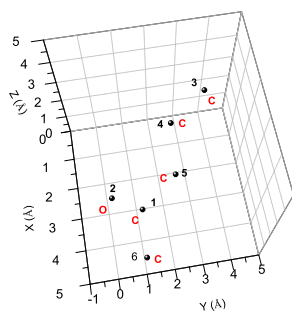
Πίνακας 2.27: HOMO, LUMO και E_g της 2-πεντανόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-11.927	-3.633	8.293
πειραματικά	-11.70	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.019	-	-

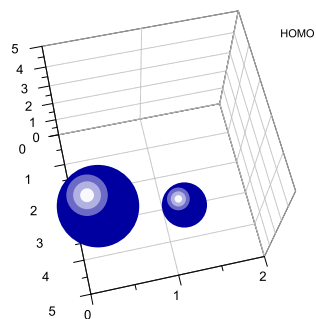
Τα ιδιοανύσματα της 2-πεντανόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.28. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_1 και E_2 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 2.41, 2.42 και 2.43.

Πίνακας 2.28: Ιδιοανύσματα για τη 2-πεντανόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_1 , E_2 .

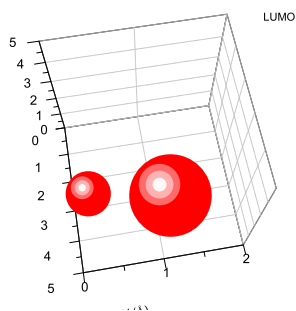
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	5.941E-01	0.000E+00	0.353
1	2	8.044E-01	0.000E+00	0.647
2	1	-8.044E-01	0.000E+00	0.647
2	2	5.941E-01	0.000E+00	0.353



Σχήμα 2.41: Συντεταγμένες της 2-πεντανόνης.

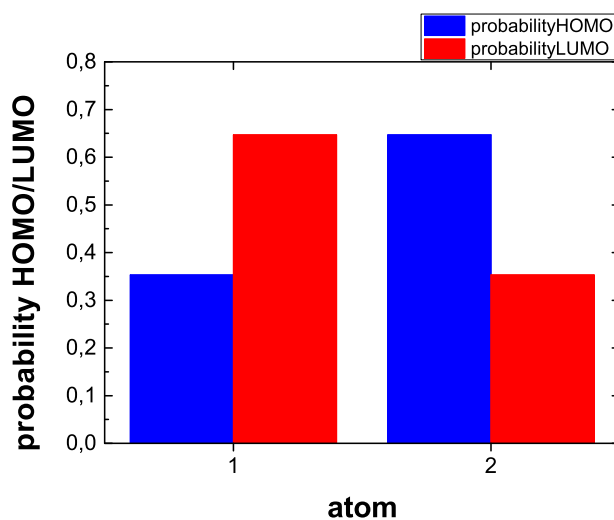


Σχήμα 2.42: Πιθανότητα HOMO για τη 2-πεντανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.43: Πιθανότητα LUMO για τη 2-πεντανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

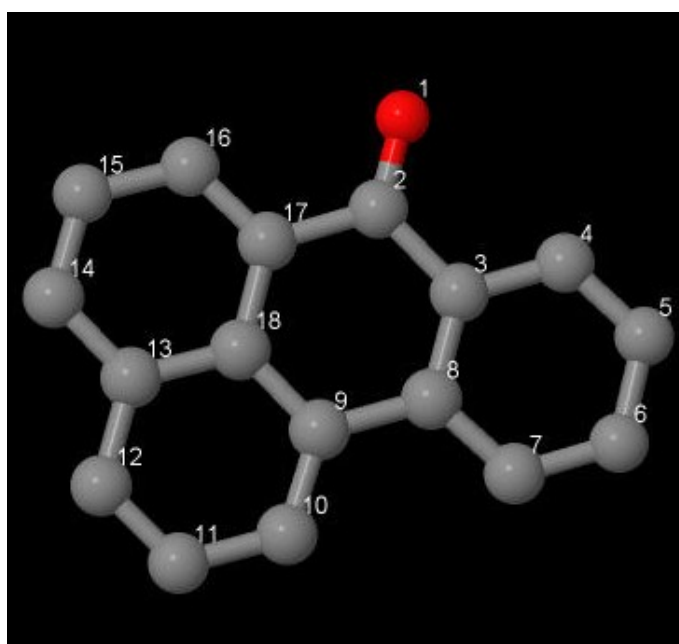
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.44.



Σχήμα 2.44: Πιθανότητες HOMO και LUMO για την 2-πεντανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.5 Βενζανθρόνη (Benzanthrone, C₁₇H₁₀O)

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως με τις προηγούμενες ενώσεις για το μόριο βενζανθρόνη (benzanthrone). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην βενζανθρόνη (Σχήμα 2.45) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου.



Σχήμα 2.45: Βενζανθρόνη (benzanthrone), C₁₇H₁₀O. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Βενζανθρόνης φαίνονται στον Πίνακα 2.29. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών

Πίνακας 2.29: Οι συντεταγμένες των ατόμων της βενζανθρόνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	0.5364	3.6987	-0.3832
C	0.2270	2.5176	-0.2297
C	1.2557	1.4486	-0.1467
C	2.6021	1.8283	-0.2500
C	3.6133	0.8812	-0.1819
C	3.2752	-0.4662	-0.0079
C	1.9443	-0.8528	0.0957
C	0.9003	0.0900	0.0298
C	-0.5223	-0.2951	0.1375
C	-0.9318	-1.6112	0.3133
C	-2.2935	-1.9626	0.4137
C	-3.2701	-0.9963	0.3388
C	-2.9124	0.3650	0.1599
C	-3.8969	1.3834	0.0791
C	-3.5428	2.7056	-0.0943
C	-2.1852	3.0585	-0.1933
C	-1.1913	2.0939	-0.1194
C	-1.5288	0.7212	0.0588
H	2.8175	2.8832	-0.3845
H	1.7227	-1.9059	0.2298
H	-0.1980	-2.4070	0.3776
H	-1.8815	4.0915	-0.3301
H	-2.5631	-3.0059	0.5513
H	-4.3079	3.4744	-0.1544
H	-4.3218	-1.2604	0.4156
H	-4.9440	1.1003	0.1573
H	4.0554	-1.2208	0.0472
H	4.6545	1.1802	-0.2627

ιονισμού και διεγέρσεως από το άρθρο [13], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.00 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.90 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 3.10 \text{ eV}$. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (ben-

zanthrone.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_O = -7.5$ eV και για MMTS $E_O = -7.5$ eV. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα benzanthrone.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (benzanthrone.input) και εξόδου (benzanthrone.outputHKS, benzanthrone.outputMMTS) λειτουργούν ακριβώς όπως τα προγράμματα (benzaldehyde.f, benzaldehyde.input, (benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β').

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της βενζανθρόνης τα 17 άτομο άνθρακα και το ένα άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο benzanthrone.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.29) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

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

ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_O & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\
 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C
 \end{bmatrix}
 \tag{2.8}$$

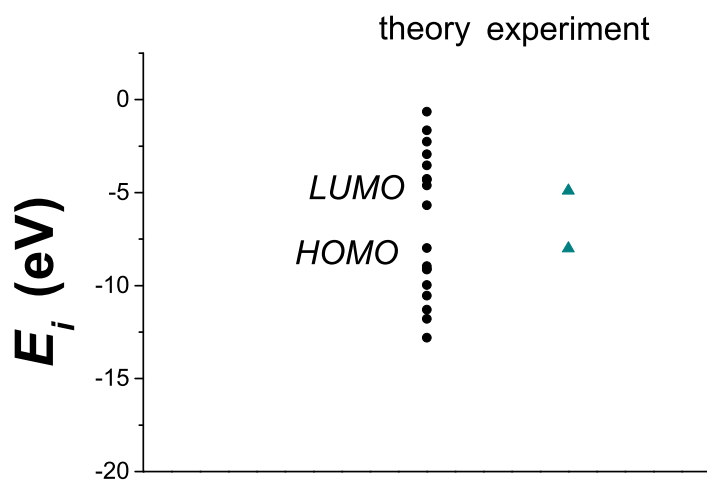
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -7.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -7.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.29). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία `benzanthrone.outputHKS` και `benzanthrone.outputMMTS` αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

2.5.1 Βενζανθρόνη HKS

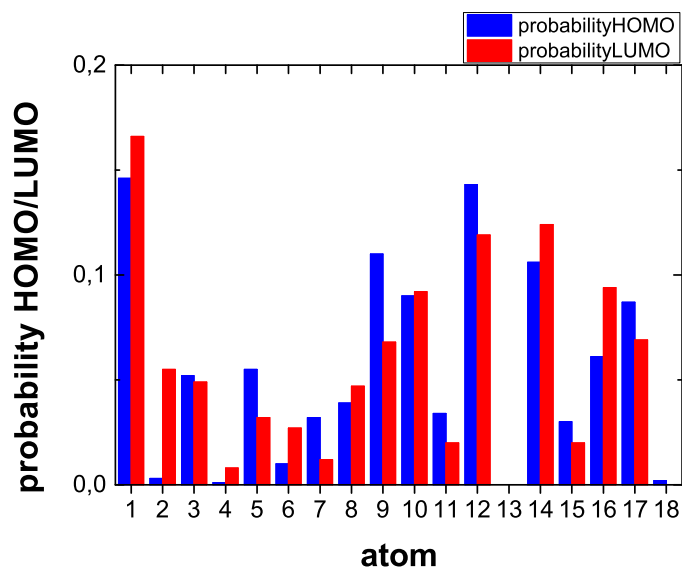
Στη βενζανθρόνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.30. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.46. Επίσης στο Σχήμα 2.47 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 2.30: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη βενζαθρόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-1.280E+01	-
2	-1.178E+01	-
3	-1.129E+01	-
4	-1.054E+01	-
5	-9.959E+00	-
6	-9.138E+00	-
7	-9.092E+00	-
8	-8.956E+00	-
9	-7.979E+00	-8
10	-5.679E+00	-4.9
11	-4.612E+00	-
12	-4.308E+00	-
13	-4.262E+00	-
14	-3.534E+00	-
15	-2.936E+00	-
16	-2.254E+00	-
17	-1.643E+00	-
18	-6.478E-01	-



Σχήμα 2.46: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της βενζανθρόνης.



Σχήμα 2.47: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη βενζανθρόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι τα άτομα άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 18 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 9 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της βενζανθρόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.31.

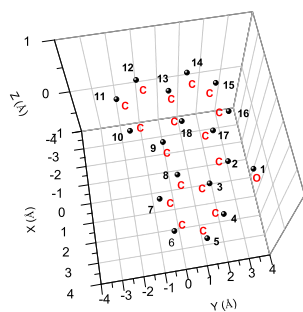
Πίνακας 2.31: HOMO, LUMO και E_g της βενζανθρόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-7.979	-5.679	2.300
πειραματικά	-8.00	-4.900	3.100
σχετικό σφάλμα	-0.003	-0.159	0.258

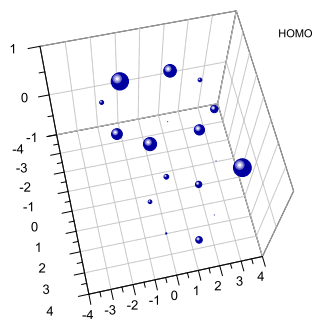
Τα ιδιοανύσματα της βενζανθρόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.32. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_9 και E_{10} δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 2.48, 2.49 και 2.50.

Πίνακας 2.32: Ιδιοανύσματα για τη βενζανθρόνη. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιοστό άτομο για τις ιδιοενέργειες E_9, E_{10} .

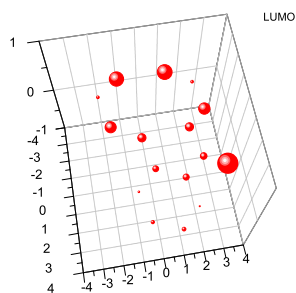
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
9	1	3.821E-01	0.000E+00	0.146
9	2	5.774E-02	0.000E+00	0.003
9	3	-2.280E-01	0.000E+00	0.052
9	4	2.268E-02	0.000E+00	0.001
9	5	2.345E-01	0.000E+00	0.055
9	6	9.939E-02	0.000E+00	0.010
9	7	-1.800E-01	-0.000E+00	0.032
9	8	-1.971E-01	0.000E+00	0.039
9	9	3.320E-01	0.000E+00	0.110
9	10	2.993E-01	0.000E+00	0.090
9	11	-1.832E-01	-0.000E+00	0.034
9	12	-3.775E-01	0.000E+00	0.143
9	13	-7.617E-03	0.000E+00	0.000
9	14	3.257E-01	0.000E+00	0.106
9	15	1.724E-01	0.000E+00	0.030
9	16	-2.475E-01	0.000E+00	0.061
9	17	-2.945E-01	0.000E+00	0.087
9	18	4.862E-02	0.000E+00	0.002
10	1	4.070E-01	0.000E+00	0.166
10	2	-2.337E-01	0.000E+00	0.055
10	3	-2.210E-01	0.000E+00	0.049
10	4	8.876E-02	0.000E+00	0.008
10	5	1.798E-01	0.000E+00	0.032
10	6	-1.653E-01	0.000E+00	0.027
10	7	-1.092E-01	0.000E+00	0.012
10	8	2.158E-01	0.000E+00	0.047
10	9	2.610E-01	0.000E+00	0.068
10	10	-3.033E-01	0.000E+00	0.092
10	11	-1.405E-01	0.000E+00	0.020
10	12	3.454E-01	0.000E+00	0.119
10	13	1.574E-03	0.000E+00	0.000
10	14	-3.515E-01	0.000E+00	0.124
10	15	1.408E-01	0.000E+00	0.020
10	16	3.060E-01	0.000E+00	0.094
10	17	-2.621E-01	0.000E+00	0.069
10	18	5.641E-03	0.000E+00	0.000



Σχήμα 2.48: Συντεταγμένες της βενζανθρόνης.



Σχήμα 2.49: Πιθανότητα HOMO για τη βενζανθρόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



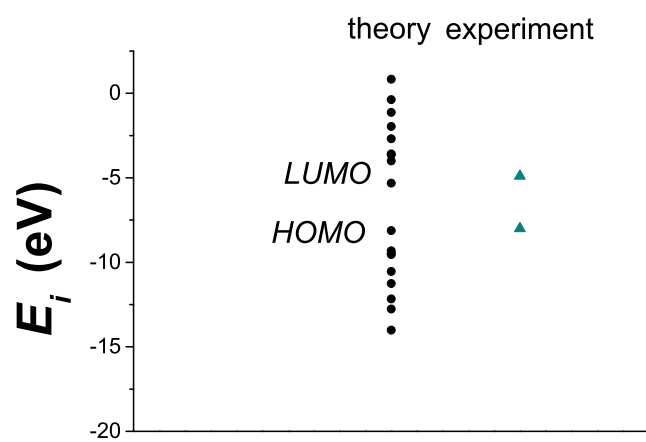
Σχήμα 2.50: Πιθανότητα LUMO για τη βενζανθρόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.5.2 Βενζανθρόνη MMTS

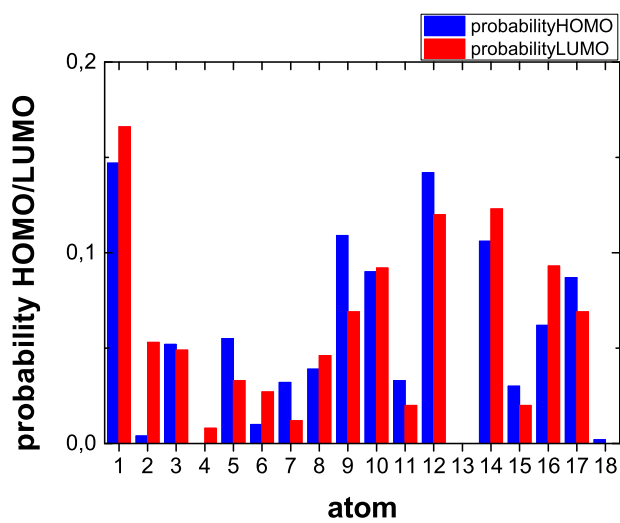
Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.33. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.51. Επίσης στο Σχήμα 2.52 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 2.33: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη βενζανθρόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-14.01	-
2	-12.76	-
3	-12.16	-
4	-11.25	-
5	-10.54	-
6	-9.539	-
7	-9.483	-
8	-9.313	-
9	-8.118	-8
10	-5.306	-4.9
11	-4.005	-
12	-3.637	-
13	-3.581	-
14	-2.688	-
15	-1.958	-
16	-1.124	-
17	-0.379	-
18	0.837	-



Σχήμα 2.51: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της βενζανθρόνης.



Σχήμα 2.52: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη βενζανθρόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 18 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 9 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της βενζανθρόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.34.

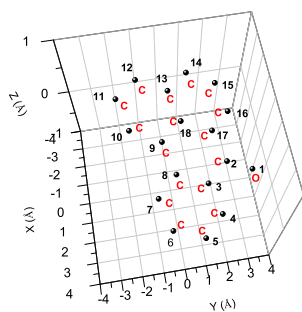
Πίνακας 2.34: HOMO, LUMO και E_g της βενζανθρόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.118	-5.306	2.812
πειραματικά	-8.00	-4.900	3.100
σχετικό σφάλμα	-0.015	-0.083	0.093

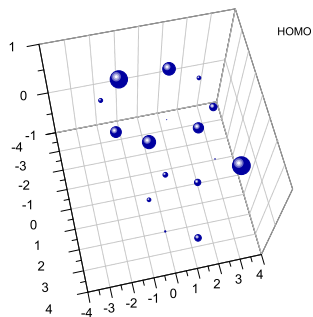
Τα ιδιοανύσματα της βενζανθρόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.35. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_9 και E_{10} δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 2.53, 2.54 και 2.55.

Πίνακας 2.35: Ιδιοανύσματα για την βενζανθρόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_9, E_{10} .

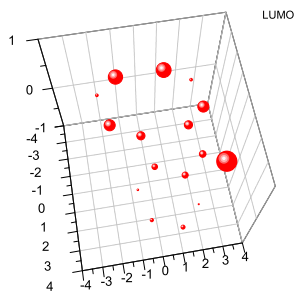
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
9	1	3.834E-01	0.000E+00	0.147
9	2	6.112E-02	0.000E+00	0.004
9	3	-2.282E-01	0.000E+00	0.052
9	4	2.030E-02	0.000E+00	0.000
9	5	2.336E-01	0.000E+00	0.055
9	6	1.009E-01	0.000E+00	0.010
9	7	-1.784E-01	-0.000E+00	0.032
9	8	-1.975E-01	0.000E+00	0.039
9	9	3.308E-01	0.000E+00	0.109
9	10	2.995E-01	0.000E+00	0.090
9	11	-1.825E-01	-0.000E+00	0.033
9	12	-3.769E-01	0.000E+00	0.142
9	13	-7.390E-03	0.000E+00	0.000
9	14	3.263E-01	0.000E+00	0.106
9	15	1.719E-01	0.000E+00	0.030
9	16	-2.487E-01	0.000E+00	0.062
9	17	-2.943E-01	0.000E+00	0.087
9	18	4.752E-02	0.000E+00	0.002
10	1	4.073E-01	0.000E+00	0.166
10	2	-2.306E-01	0.000E+00	0.053
10	3	-2.215E-01	0.000E+00	0.049
10	4	8.698E-02	0.000E+00	0.008
10	5	1.808E-01	0.000E+00	0.033
10	6	-1.643E-01	0.000E+00	0.027
10	7	-1.103E-01	0.000E+00	0.012
10	8	2.155E-01	0.000E+00	0.046
10	9	2.624E-01	0.000E+00	0.069
10	10	-3.032E-01	0.000E+00	0.092
10	11	-1.413E-01	0.000E+00	0.020
10	12	3.459E-01	0.000E+00	0.120
10	13	1.456E-03	0.000E+00	0.000
10	14	-3.512E-01	0.000E+00	0.123
10	15	1.415E-01	0.000E+00	0.020
10	16	3.050E-01	0.000E+00	0.093
10	17	-2.630E-01	0.000E+00	0.069
10	18	4.728E-03	0.000E+00	0.000



Σχήμα 2.53: Συντεταγμένες της βενζανθρόνης.



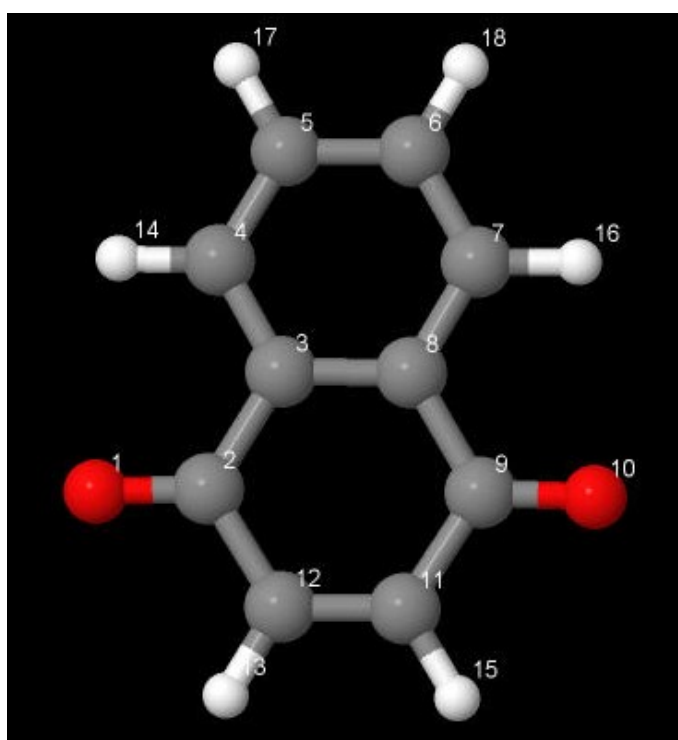
Σχήμα 2.54: Πιθανότητα HOMO για τη βενζανθρόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.55: Πιθανότητα LUMO για τη βενζανθρόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.6 Ναφθοκινόνη (Naphthoquinone, $C_{10}H_6O_2$)

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως με τις προηγούμενες ενώσεις για το μόριο ναφθοκινόνη (Naphthoquinone). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην ναφθοκινόνη (Σχήμα 2.56) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου.



Σχήμα 2.56: Ναφθοκινόνη (naphthoquinone), $C_{10}H_6O_2$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Ναφθοκινόνης φαίνονται στον Πίνακα 2.36. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών

Πίνακας 2.36: Οι συντεταγμένες των ατόμων της ναφθοκινόνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	3.7355	4.0958	1.1616
C	3.0163	3.2199	1.6094
C	3.3500	2.4677	2.8509
C	4.5295	2.7518	3.5385
C	4.8530	2.0544	4.6995
C	4.0000	1.0700	5.1792
C	2.8196	0.7790	4.5004
C	2.4868	1.4718	3.3368
C	1.2209	1.1501	2.6207
O	0.4429	0.2999	3.0163
C	0.9309	1.9158	1.3807
C	1.7510	2.8602	0.9188
H	1.5167	3.4140	0.0000
H	5.2073	3.5294	3.1634
H	0.0000	1.6673	0.8543
H	2.1482	0.0000	4.8841
H	5.7822	2.2854	5.2318
H	4.2518	0.5197	6.0924

ιονισμού και διεγέρσεως από το άρθρο [14] δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.60$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -6.90$ eV, $E_{g \text{ exp}} = 2.70$ eV. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (naphthoquinone.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_O = -9.5$ eV και για MMTS $E_O = -10$ eV. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα naphthoquinone.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (naphthoquinone.input) και εξόδου (naphthoquinone.outputHKS, naphthoquinone.outputMMTS) λειτουργούν ακριβώς όπως τα προγράμματα (benzaldehyde.f, benzaldehyde.input, (benzaldehyde.outputHKS,

benzaldehyde.outputMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β').

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της ναφθοκινόνης τα 10 άτομο άνθρακα και τα 2 άτομα οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο naphthoquinone.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.36) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της ναφθοκινόνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_O & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_O & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

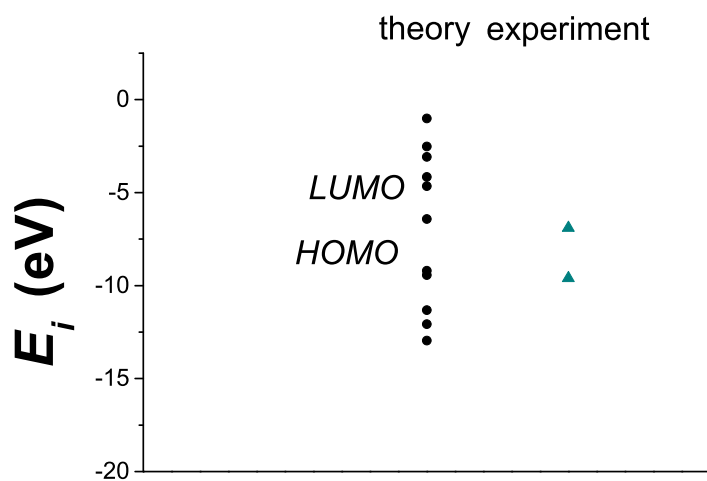
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -9.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -10$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.36). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία naphthoquinone.outputHKS και naphthoquinone.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

2.6.1 Ναφθοκινόνη HKS

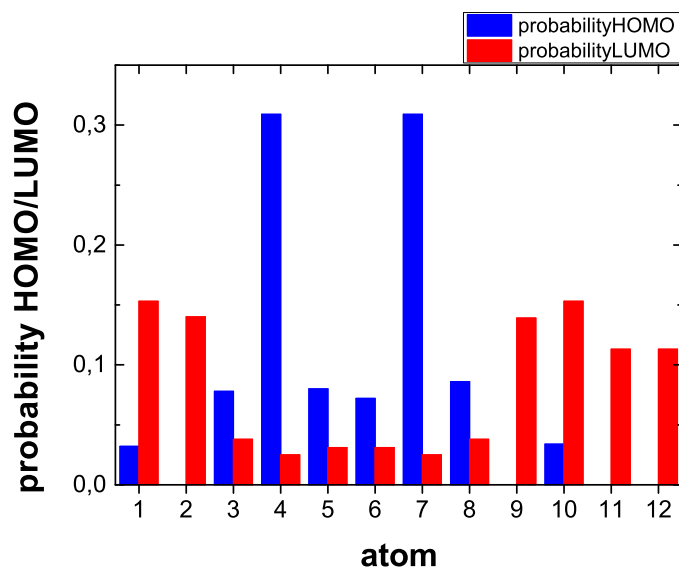
Στη ναφθοκινόνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.37. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.57. Επίσης στο Σχήμα 2.58 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 2.37: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη ναφθοκινόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-12.95	-
2	-12.07	-
3	-11.32	-
4	-9.432	-
5	-9.201	-
6	-9.198	-9.6
7	-6.411	-6.9
8	-4.651	-
9	-4.16	-
10	-3.073	-
11	-2.518	-
12	-1.016	-



Σχήμα 2.57: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της ναφθοκινόνης.



Σχήμα 2.58: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη ναφθοκινόνης. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι τα άτομα άνθρακα αλλά και τα οξυγόνα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 12 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 6 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της ναφθοκινόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.38.

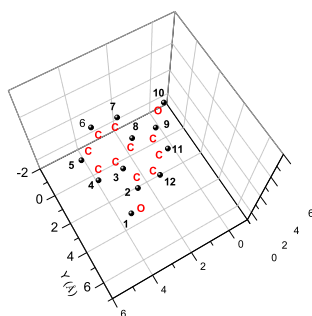
Πίνακας 2.38: HOMO, LUMO και E_g της ναφθοκινόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.198	-6.411	2.787
πειραματικά	-9.60	-6.900	2.700
σχετικό σφάλμα	-0.042	-0.071	0.032

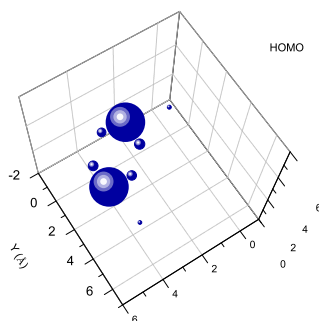
Τα ιδιοανύσματα της ναφθοκινόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.39. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_6 και E_7 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 2.59, 2.60 και 2.61.

Πίνακας 2.39: Ιδιοανύσματα για τη ναφθοκινόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_6 , E_7 .

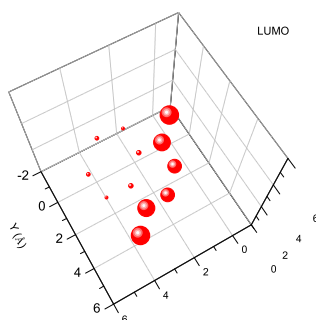
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
6	1	1.800E-01	0.000E+00	0.032
6	2	-1.682E-02	0.000E+00	0.000
6	3	-2.784E-01	0.000E+00	0.078
6	4	-5.555E-01	0.000E+00	0.309
6	5	-2.829E-01	0.000E+00	0.080
6	6	2.684E-01	0.000E+00	0.072
6	7	5.555E-01	0.000E+00	0.309
6	8	2.928E-01	0.000E+00	0.086
6	9	1.734E-02	0.000E+00	0.000
6	10	-1.855E-01	0.000E+00	0.034
6	11	4.430E-03	0.000E+00	0.000
6	12	-9.860E-03	0.000E+00	0.000
7	1	-3.909E-01	0.000E+00	0.153
7	2	3.735E-01	0.000E+00	0.140
7	3	1.957E-01	0.000E+00	0.038
7	4	-1.573E-01	0.000E+00	0.025
7	5	-1.768E-01	0.000E+00	0.031
7	6	1.769E-01	0.000E+00	0.031
7	7	1.573E-01	0.000E+00	0.025
7	8	-1.958E-01	0.000E+00	0.038
7	9	-3.734E-01	0.000E+00	0.139
7	10	3.909E-01	0.000E+00	0.153
7	11	-3.369E-01	0.000E+00	0.113
7	12	3.367E-01	0.000E+00	0.113



Σχήμα 2.59: Συντεταγμένες της ναφθοκινόνης.



Σχήμα 2.60: Πιθανότητα HOMO για τη ναφθοκινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



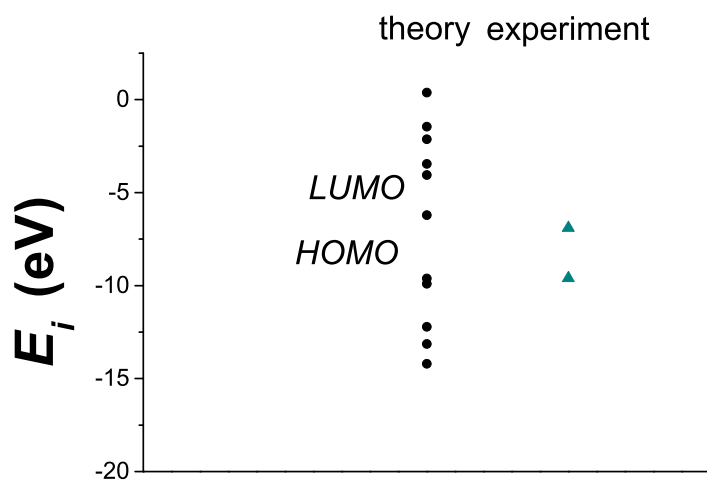
Σχήμα 2.61: Πιθανότητα LUMO για τη ναφθοκινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.6.2 Ναφθοκινόνη MMTS

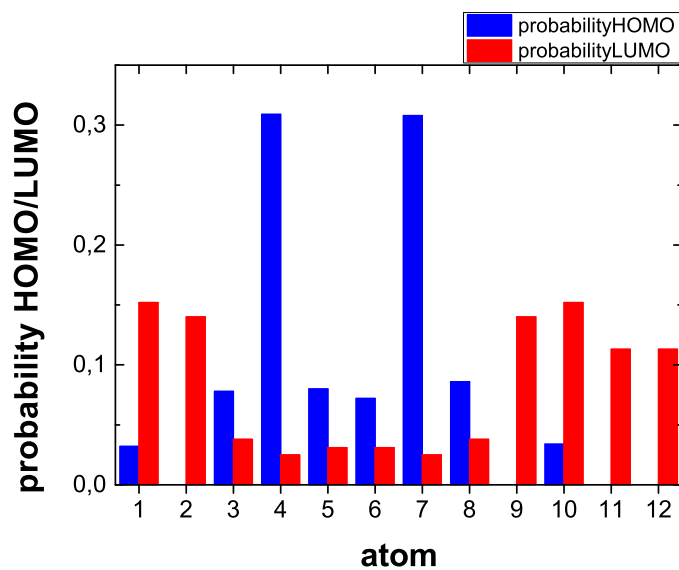
Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.40. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.62. Επίσης στο Σχήμα 2.63 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 2.40: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη ναφθοκινόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-14.2	-
2	-13.14	-
3	-12.21	-
4	-9.905	-
5	-9.617	-
6	-9.614	-9.6
7	-6.212	-6.9
8	-4.057	-
9	-3.456	-
10	-2.13	-
11	-1.449	-
12	0.387	-



Σχήμα 2.62: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της ναφθοκινόνης.



Σχήμα 2.63: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη ναφθοκινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και τα οξυγόνα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 12 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 6 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της ναφθοκινόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.41.

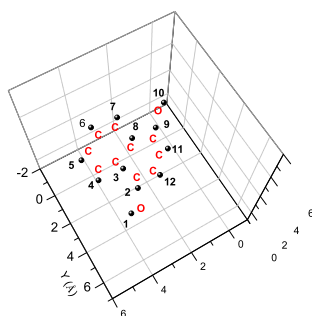
Πίνακας 2.41: HOMO, LUMO και E_g της ναφθοκινόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.614	-6.212	3.402
πειραματικά	-9.60	-6.900	2.700
σχετικό σφάλμα	-0.001	-0.1	0.260

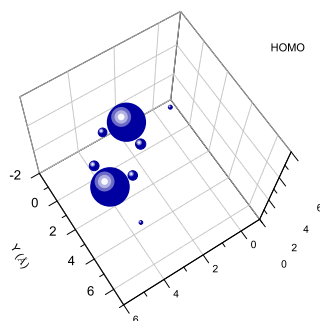
Τα ιδιοανύσματα της ναφθκινόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.42. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_6 και E_7 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 2.64, 2.65 και 2.66.

Πίνακας 2.42: Ιδιοανύσματα για τη ναφθοκινόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_6, E_7 .

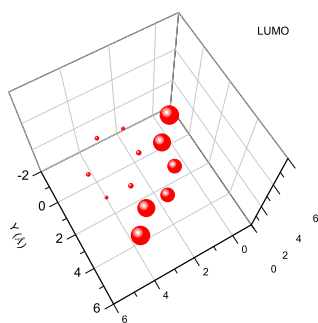
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
6	1	1.798E-01	0.000E+00	0.032
6	2	-1.756E-02	0.000E+00	0.000
6	3	-2.785E-01	0.000E+00	0.078
6	4	-5.555E-01	0.000E+00	0.309
6	5	-2.830E-01	0.000E+00	0.080
6	6	2.682E-01	0.000E+00	0.072
6	7	5.554E-01	0.000E+00	0.308
6	8	2.932E-01	0.000E+00	0.086
6	9	1.809E-02	0.000E+00	0.000
6	10	-1.853E-01	0.000E+00	0.034
6	11	4.594E-03	0.000E+00	0.000
6	12	-1.032E-02	0.000E+00	0.000
7	1	-3.903E-01	0.000E+00	0.152
7	2	3.741E-01	0.000E+00	0.140
7	3	1.955E-01	0.000E+00	0.038
7	4	-1.577E-01	0.000E+00	0.025
7	5	-1.768E-01	0.000E+00	0.031
7	6	1.769E-01	0.000E+00	0.031
7	7	1.576E-01	0.000E+00	0.025
7	8	-1.956E-01	0.000E+00	0.038
7	9	-3.740E-01	0.000E+00	0.140
7	10	3.902E-01	0.000E+00	0.152
7	11	-3.368E-01	0.000E+00	0.113
7	12	3.366E-01	0.000E+00	0.113



Σχήμα 2.64: Συντεταγμένες της ναφθοκινόνης.



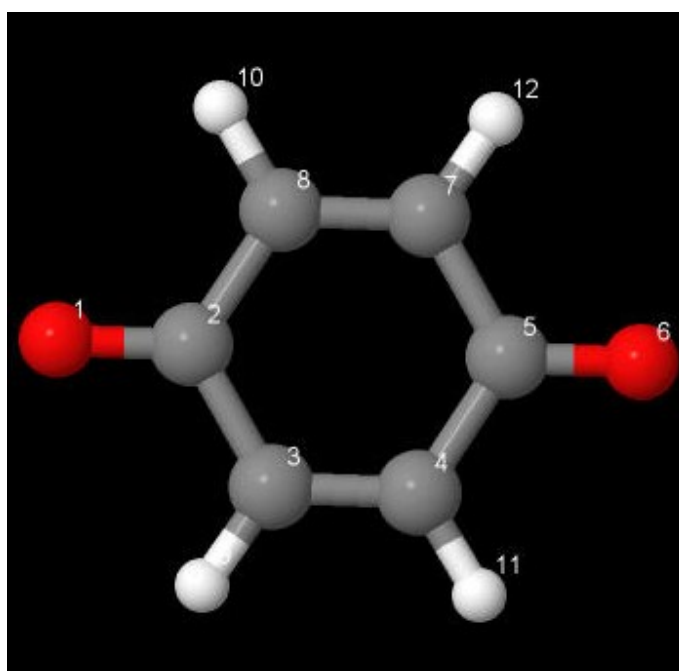
Σχήμα 2.65: Πιθανότητα HOMO για τη ναφθοκινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.66: Πιθανότητα LUMO για τη ναφθοκινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.7 *p*-Βενζοκινόνη (*p*-Benzoquinone, C₆H₄O₂)

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως με τις προηγούμενες ενώσεις για το μόριο *p*-Βενζοκινόνη (*p*-Benzoquinone). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην *p*-Βενζοκινόνη (Σχήμα 2.67) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου.



Σχήμα 2.67: *p*-Βενζοκινόνη (*p*-Benzoquinone), C₆H₄O₂. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της *p*-Βενζοκινόνης φαίνονται στον Πίνακα 2.43. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών

Πίνακας 2.43: Οι συντεταγμένες των ατόμων της *p*-Βενζοκινόνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	-0.0063	0.8427	1.2033
C	1.0814	0.7849	1.7637
C	1.1975	0.3718	3.1869
C	2.3902	0.3085	3.8012
C	3.6481	0.6482	3.0857
O	4.7358	0.5905	3.6461
C	3.5319	1.0613	1.6625
C	2.3392	1.1246	1.0482
H	0.2644	0.1286	3.6874
H	2.2278	1.4234	0.0096
H	2.5017	0.0098	4.8399
H	4.4651	1.3046	1.1620

γείων ιονισμού και διεγέρσεως από τα άρθρα [15] και [16], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -10.90$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -6.80$ eV, $E_{g \text{ exp}} = 4.10$ eV. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (pbenzoquinone.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_O = -9.5$ eV και για MMTS $E_O = -10$ eV. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα pbenzoquinone.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (pbenzoquinone.input) και εξόδου (pbenzoquinone.outputHKS, pbenzoquinone.outputMMTS) λειτουργούν ακριβώς όπως τα προγράμματα (benzaldehyde.f, benzaldehyde.input, (benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β').

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της *p*-Βενζοκινόνης τα 6 άτομο άνθρακα και τα 2 άτομα οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρό-

γραμμά διαβάζει από το αρχείο `pbenzoquinone.input` τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.43) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της p-Βενζοκινόνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_O & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_O & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & E_C & t \\ 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

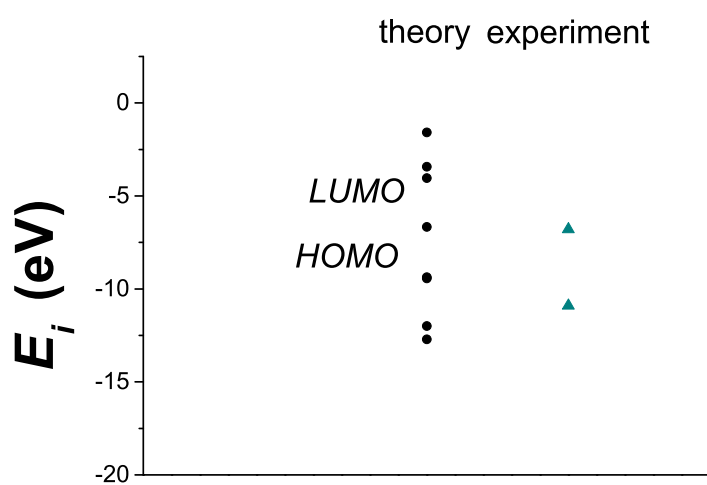
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -9.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -10$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.43). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία `pbenzoquinone.outputHKS` και `pbenzoquinone.outputMMTS` αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια μέθοδο ξεχωριστά.

2.7.1 p-Βενζοκινόνη HKS

Στη p-Βενζοκινόνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_i σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.44. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.68.

Πίνακας 2.44: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη *p*-Βενζοκινόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-12.71	-
2	-11.99	-
3	-9.427	-
4	-9.361	-10.9
5	-6.67	-6.8
6	-4.039	-
7	-3.425	-
8	-1.576	-

Σχήμα 2.68: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της *p*-Βενζοκινόνης.

Δεδομένου ότι τα άτομα άνθρακα αλλά και τα οξυγόνα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της *p*-βενζοκινόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.45.

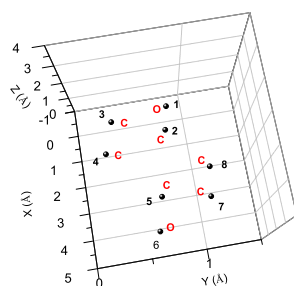
Πίνακας 2.45: HOMO, LUMO και E_g της *p*-Βενζοκινόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.361	-6.670	2.961
πειραματικά	-10.90	-6.800	4.100
σχετικό σφάλμα	-0.141	-0.019	0.344

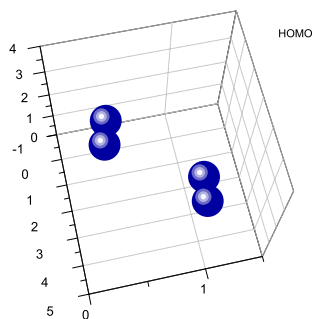
Τα ιδιοανύσματα της *p*-Βενζοκινόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.46. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 2.69, 2.70 και 2.71.

Πίνακας 2.46: Ιδιοανύσματα για τη p -Βενζοκινόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_4, E_5 .

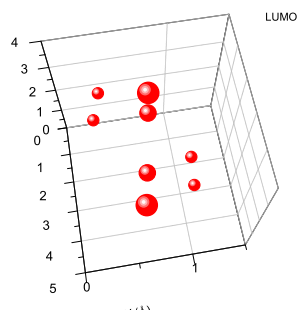
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	-1.787E-05	0.000E+00	0.000
4	2	7.753E-07	0.000E+00	0.000
4	3	-5.000E-01	0.000E+00	0.250
4	4	-5.000E-01	0.000E+00	0.250
4	5	-7.754E-07	0.000E+00	0.000
4	6	1.787E-05	0.000E+00	0.000
4	7	5.000E-01	0.000E+00	0.250
4	8	5.000E-01	0.000E+00	0.250
5	1	4.189E-01	0.000E+00	0.176
5	2	-3.705E-01	0.000E+00	0.137
5	3	-3.059E-01	0.000E+00	0.094
5	4	3.059E-01	0.000E+00	0.094
5	5	3.705E-01	0.000E+00	0.137
5	6	-4.189E-01	0.000E+00	0.176
5	7	3.060E-01	0.000E+00	0.094
5	8	-3.059E-01	0.000E+00	0.094



Σχήμα 2.69: Συντεταγμένες της *p*-Βενζοκινόνης.

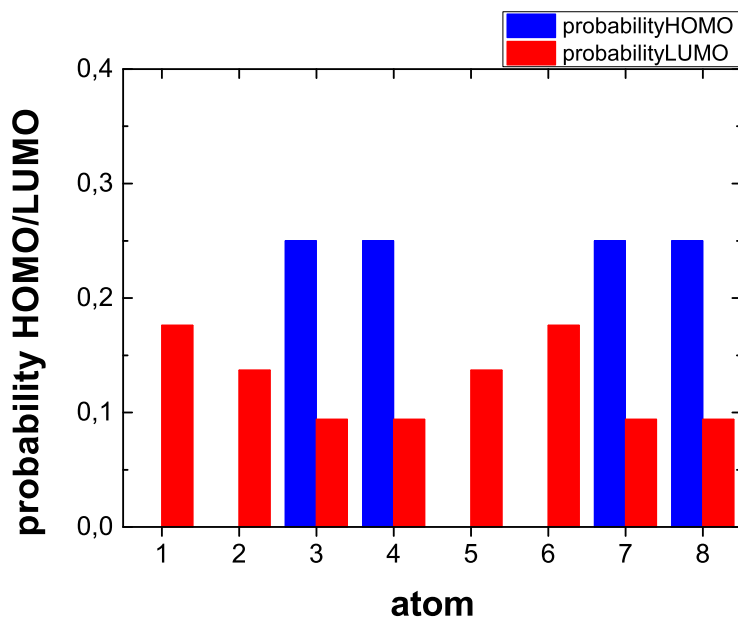


Σχήμα 2.70: Πιθανότητα *HOMO* για τη *p*-Βενζοκινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.71: Πιθανότητα *LUMO* για τη *p*-Βενζοκινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.72.



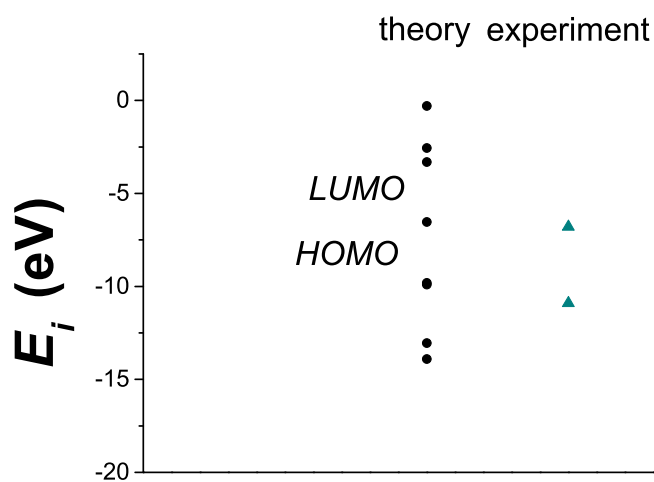
Σχήμα 2.72: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη *p*-Βενζοκινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.7.2 p-Βενζοκινόνη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.47. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.73.

Πίνακας 2.47: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη p-Βενζοκινόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-13.91	-
2	-13.04	-
3	-9.902	-
4	-9.813	-10.9
5	-6.53	-6.8
6	-3.307	-
7	-2.56	-
8	-0.297	-



Σχήμα 2.73: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της p-Βενζοκινόνης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και τα οξυγόνα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της π-βενζοκινόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.48.

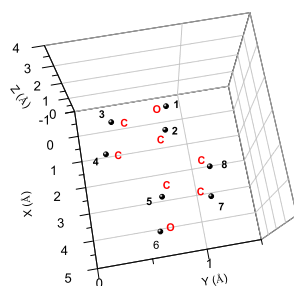
Πίνακας 2.48: HOMO, LUMO και E_g της π-Βενζοκινόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.813	-6.530	3.283
πειραματικά	-10.90	-6.800	4.100
σχετικό σφάλμα	-0.100	-0.040	0.199

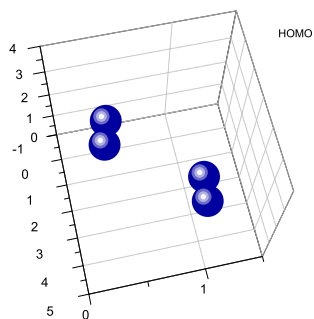
Τα ιδιοανύσματα της π-Βενζοκινόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.49. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 2.74, 2.75 και 2.76.

Πίνακας 2.49: Ιδιοανύσματα για τη p -Βενζοκινόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_4, E_5 .

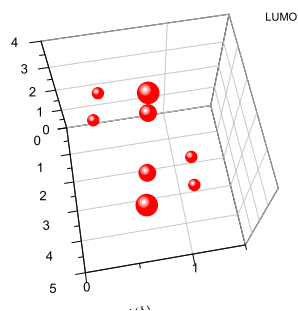
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	-1.785E-05	0.000E+00	0.000
4	2	8.555E-07	0.000E+00	0.000
4	3	-5.000E-01	0.000E+00	0.250
4	4	-5.000E-01	0.000E+00	0.250
4	5	-8.556E-07	0.000E+00	0.000
4	6	1.785E-05	0.000E+00	0.000
4	7	5.000E-01	0.000E+00	0.250
4	8	5.000E-01	0.000E+00	0.250
5	1	4.183E-01	0.000E+00	0.175
5	2	-3.712E-01	0.000E+00	0.138
5	3	-3.059E-01	0.000E+00	0.094
5	4	3.059E-01	0.000E+00	0.094
5	5	3.712E-01	0.000E+00	0.138
5	6	-4.183E-01	0.000E+00	0.175
5	7	3.059E-01	0.000E+00	0.094
5	8	-3.059E-01	0.000E+00	0.094



Σχήμα 2.74: Συντεταγμένες της *p*-Βενζοκινόνης.

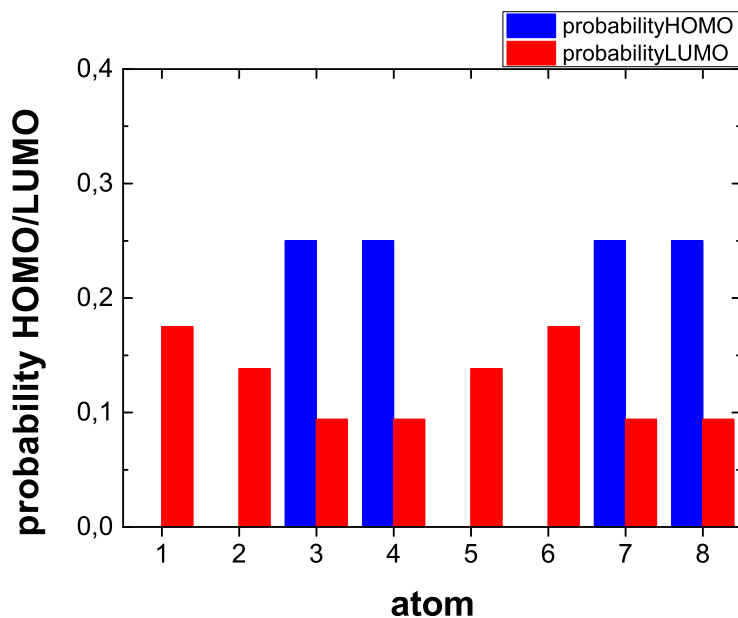


Σχήμα 2.75: Πιθανότητα *HOMO* για τη *p*-Βενζοκινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.76: Πιθανότητα *LUMO* για τη *p*-Βενζοκινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

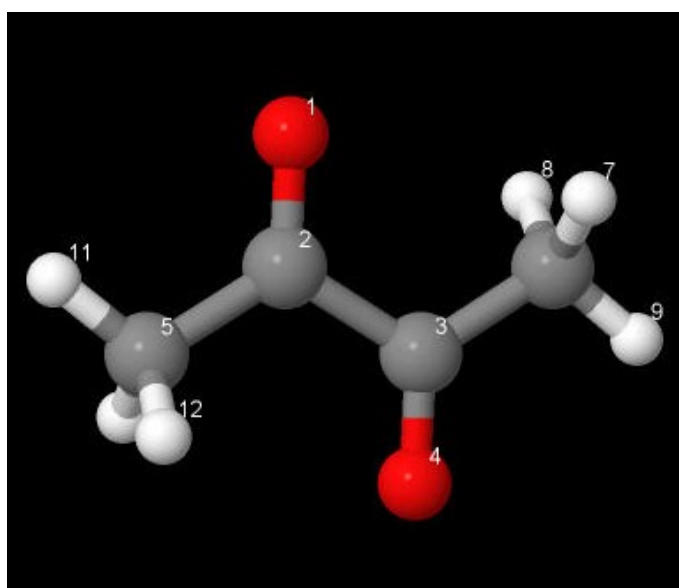
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.77.



Σχήμα 2.77: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη *p*-Βενζοκινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.8 2,3-Βουτανεδιόνη (2,3-Butanedione, C₄H₆O₂)

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως με τις προηγούμενες ενώσεις για το μόριο 2,3-Βουτανεδιόνη (2,3-Butanedione). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην 2,3-Βουτανεδιόνη (Σχήμα 2.78) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου.



Σχήμα 2.78: 2,3-Βουτανεδιόνη (2,3-Butanedione), C₄H₆O₂. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της 2,3-Βουτανεδιόνης φαίνονται στον Πίνακα 2.50. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών

Πίνακας 2.50: Οι συντεταγμένες των ατόμων της 2,3-Βουτανεδιόνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	1.6268	2.4414	0.5618
C	1.9019	1.7016	1.4870
C	3.3858	1.5047	1.8873
O	3.6608	0.7659	2.8132
C	0.8813	0.9394	2.2957
C	4.4066	2.2644	1.0765
H	4.2021	3.3400	1.1218
H	4.3344	1.9838	0.0195
H	5.4077	2.0526	1.4557
H	1.0752	-0.1373	2.2301
H	-0.1211	1.1653	1.9281
H	0.9656	1.2010	3.3564

γειών ιονισμού και διεγέρσεως από το άρθρο [17], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g , Συγκεκριμένα εδώ έχουμε μόνο την πειραματική τιμή του HOMO: $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.56 \text{ eV}$. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (2,3butanedione.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_O = -7.5 \text{ eV}$ και για MMTS $E_O = -7 \text{ eV}$. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα 2,3butanedione.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (2,3butanedione.input) και εξόδου (2,3butanedione.outputHKS, 2,3butanedione.outputMMTS) λειτουργούν ακριβώς όπως τα προγράμματα (benzaldehyde.f, benzaldehyde.input, (benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β').

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της 2,3-Βουτανεδιόνης τα 2 άτομο άνθρακα και τα 2 άτομα οξυγόνου, διότι τα άλλα δύο άτομα άνθρακα δεν συνεισφέρουν p_z τροχιακά αφού και τα 4 ηλεκτρόνια τους χρησιμοποιούνται στη δημιουργία δεσμών με

τα γειτονικά άτομα. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο 2,3butanedione.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.50) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της 2,3-Βουτανεδιόνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_O & t & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 \\ 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & t & E_O \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

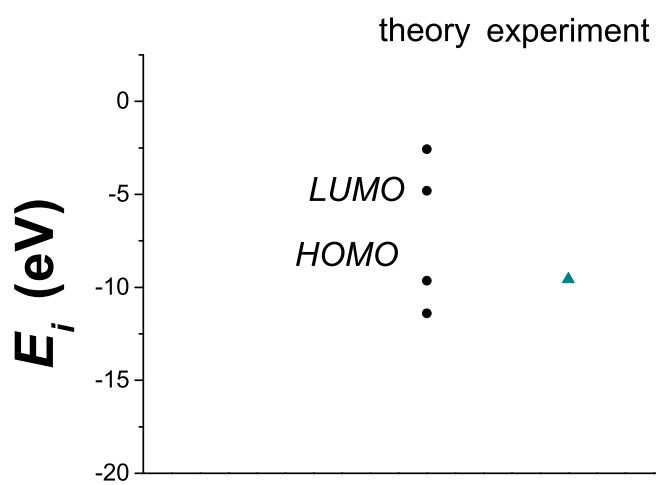
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -7.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -7$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.50). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία 2,3butanedione.outputHKS και 2,3butanedione.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

2.8.1 2,3-Βουτανεδιόνη HKS

Στη 2,3-Βουτανεδιόνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_i σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.51. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.79.

Πίνακας 2.51: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη 2,3-Βουτανεδιόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-11.4	-
2	-9.635	-9.56
3	-4.799	-
4	-2.565	-



Σχήμα 2.79: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 2,3-Βουτανεδιόνης.

Δεδομένου ότι τα άτομα άνθρακα αλλά και τα οξυγόνα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 4 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 2 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της 2,3-Βουτανεδιόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.52.

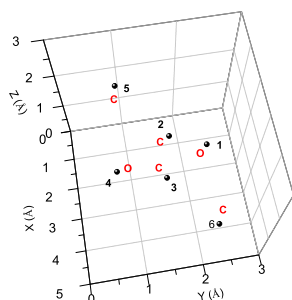
Πίνακας 2.52: HOMO, LUMO και E_g της 2,3-Βουτανεδιόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.635	-4.799	4.837
πειραματικά	-9.560	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.008	-	-

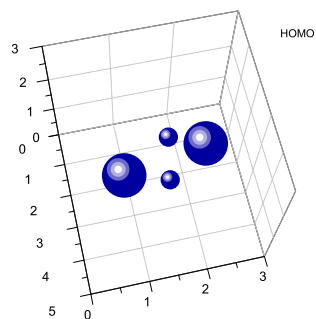
Τα ιδιοανύσματα της 2,3-Βουτανεδιόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.53. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_2 και E_3 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 2.80, 2.81 και 2.82.

Πίνακας 2.53: Ιδιοανύσματα για τη 2,3-Βουτανεδιόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_2, E_3 .

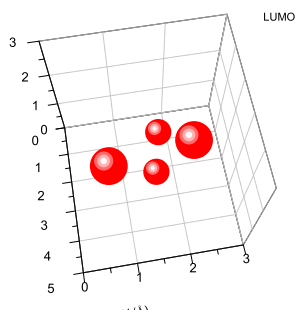
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
2	1	-5.908E-01	0.000E+00	0.349
2	2	-3.887E-01	0.000E+00	0.151
2	3	3.885E-01	0.000E+00	0.151
2	4	5.907E-01	0.000E+00	0.349
3	1	5.436E-01	0.000E+00	0.295
3	2	-4.524E-01	0.000E+00	0.205
3	3	-4.522E-01	0.000E+00	0.205
3	4	5.435E-01	0.000E+00	0.295



Σχήμα 2.80: Συντεταγμένες της 2,3-Βουτανεδιόνης.

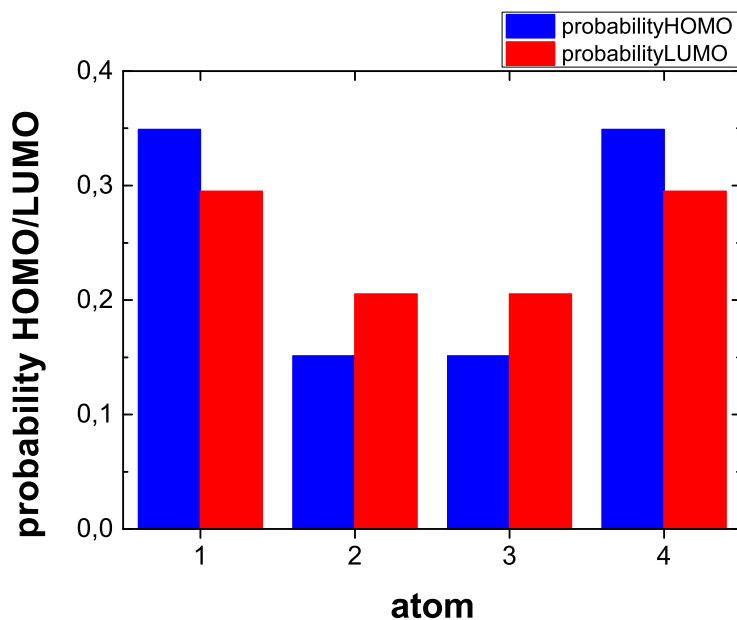


Σχήμα 2.81: Πιθανότητα HOMO για τη 2,3-Βουτανεδιόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.82: Πιθανότητα LUMO για τη 2,3-Βουτανεδιόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.83.



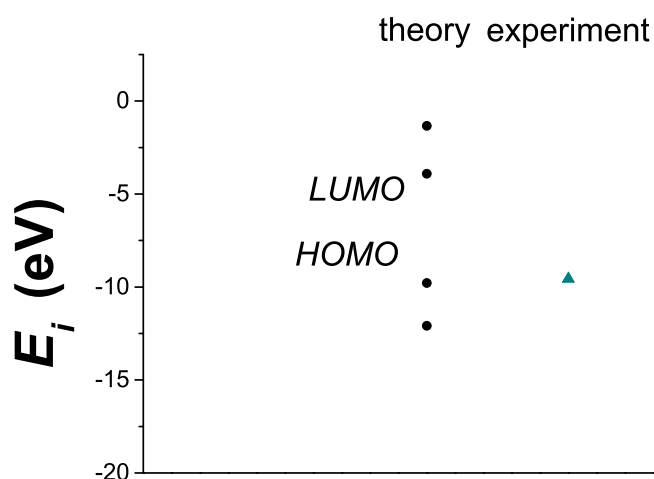
Σχήμα 2.83: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη 2,3-Βουτανεδιόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.8.2 2,3-Βουτανεδιόνη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.54. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.84.

Πίνακας 2.54: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη 2,3-Βουτανεδιόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-12.09	-
2	-9.78	-9.56
3	-3.91	-
4	-1.337	-



Σχήμα 2.84: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 2,3-Βουτανεδιόνης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και τα οξυγόνα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 4 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 2 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της 2,3-Βουτανεδιόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.55.

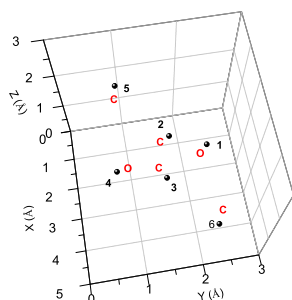
Πίνακας 2.55: HOMO, LUMO και E_g της 2,3-Βουτανεδιόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.783	-3.910	5.870
πειραματικά	-9.56	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.023	-	-

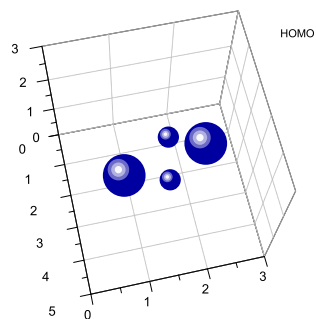
Τα ιδιοανύσματα της 2,3-Βουτανεδιόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.56. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_2 και E_3 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 2.85, 2.86 και 2.87.

Πίνακας 2.56: Ιδιοανύσματα για τη 2,3-Βουτανεδιόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_2, E_3 .

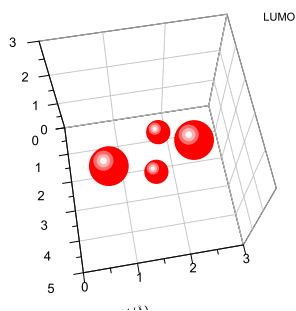
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
2	1	-5.792E-01	0.000E+00	0.335
2	2	-4.058E-01	0.000E+00	0.165
2	3	4.056E-01	0.000E+00	0.165
2	4	5.791E-01	0.000E+00	0.335
3	1	5.579E-01	0.000E+00	0.311
3	2	-4.346E-01	0.000E+00	0.189
3	3	-4.344E-01	0.000E+00	0.189
3	4	5.578E-01	0.000E+00	0.311



Σχήμα 2.85: Συντεταγμένες της 2,3-Βουτανεδιόνης.

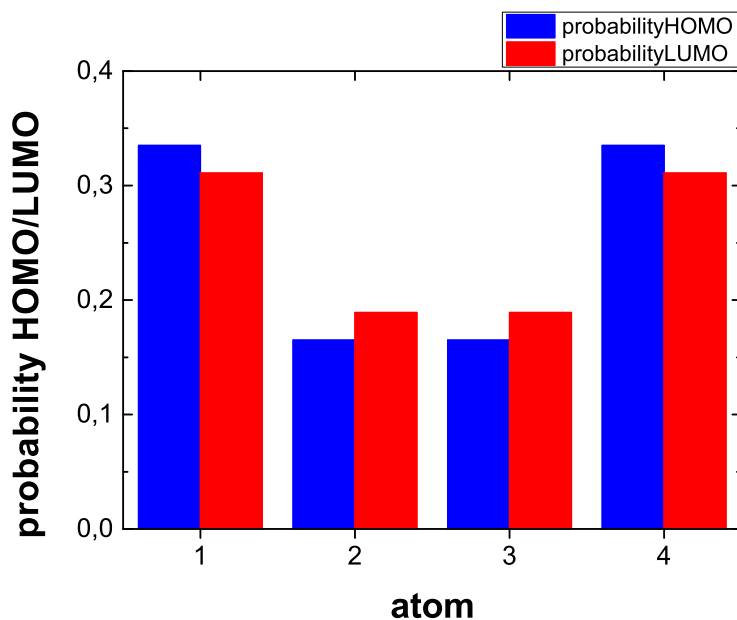


Σχήμα 2.86: Πιθανότητα HOMO για τη 2,3-Βουτανεδιόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.87: Πιθανότητα LUMO για τη 2,3-Βουτανεδιόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

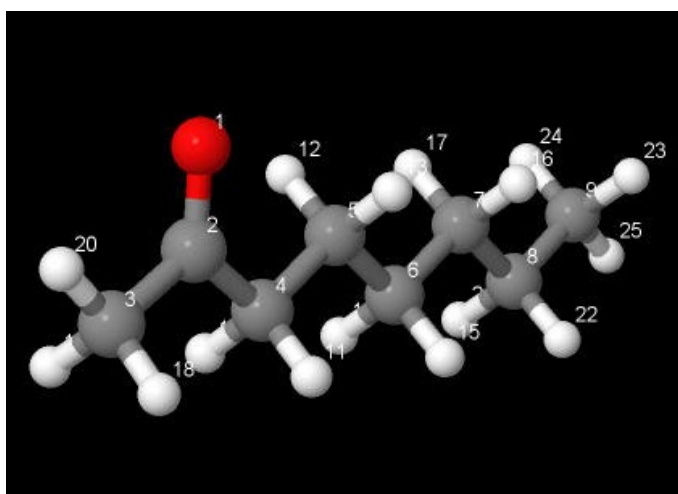
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.88.



Σχήμα 2.88: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη 2,3-Βουτανεδιόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.9 2-Οκτανόνη (2-Octanone, C₈H₁₆O)

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως με τις προηγούμενες ενώσεις για το μόριο 2-οκτανόνη (2-octanone). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην 2-οκτανόνη (Σχήμα 2.89) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου.



Σχήμα 2.89: 2-Οκτανόνη (2-octanone), C₈H₁₆O. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της 2-Οκτανόνης φαίνονται στον Πίνακα 2.57. Στη περίπτωση αυτή ακολουθούμε την ίδια αιτιολόγηση όπως στη 2-πεντανόνη (βλεπε

Πίνακας 2.57: Οι συντεταγμένες των ατόμων της 2-οκτανόνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	1.4440	0.0340	2.1911
C	1.4569	1.2219	1.9282
C	0.8505	1.7577	0.6401
C	2.0781	2.2508	2.8674
C	2.6637	1.6528	4.1476
C	3.2785	2.7071	5.0764
C	3.8681	2.1113	6.3611
C	4.4850	3.1587	7.2970
C	5.0698	2.5545	8.5777
H	1.3097	3.0037	3.1024
H	2.8479	2.8015	2.3045
H	1.8765	1.1011	4.6767
H	3.4194	0.9041	3.8792
H	2.5151	3.4543	5.3410
H	4.0655	3.2571	4.5382
H	4.6322	1.3652	6.0973
H	3.0821	1.5613	6.8999
H	1.6065	2.2919	0.0510
H	0.0523	2.4775	0.8609
H	0.4446	0.9329	0.0509
H	3.7210	3.9045	7.5594
H	5.2715	3.7070	6.7587
H	5.8576	1.8266	8.3480
H	4.2986	2.0334	9.1582
H	5.5069	3.3261	9.2218

υποκεφάλαιο 2.4) όπου η πειραματική τιμή είναι: $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -11.70 \text{ eV}$, και όχι αυτή από το ΝΙΣΤ καθώς η τελευταία δεν περιγράφει rpp τροχιακό. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (2octanone.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγου-

με στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_O = -9.5$ eV και για MMTS $E_O = -9$ eV. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα 2octanone.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (2octanone.input) και εξόδου (2octanone.outputHKS, 2octanone.outputMMTS) λειτουργούν ακριβώς όπως τα προγράμματα (benzaldehyde.f, benzaldehyde.input, (benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β').

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της 2-οκτανόνης το ένα άτομο άνθρακα και το ένα άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο 2octanone.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.57) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της 2-οκτανόνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_O & t \\ t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

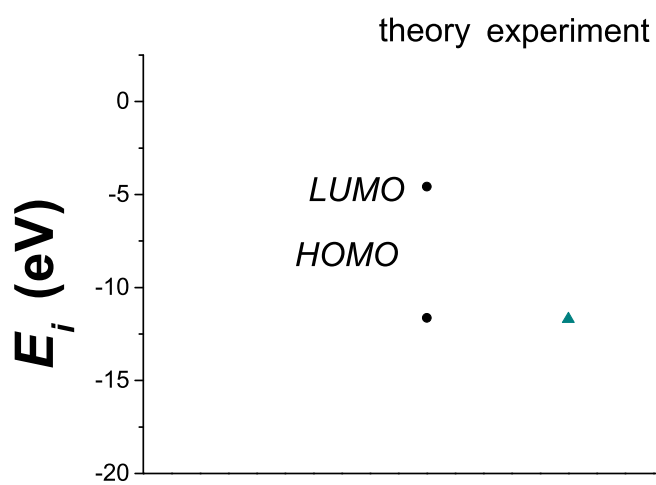
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -9.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -9$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.57). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία 2octanone.outputHKS και 2octanone.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

2.9.1 2-Οκτανόνη HKS

Στη 2-οκτανόνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.58. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.90.

Πίνακας 2.58: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 2-οκτανόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-11.63	-11.7
2	-4.568	-



Σχήμα 2.90: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 2-οκτανόνης.

Δεδομένου ότι το άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 2 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν το χαμηλότερο σε ενέργεια μοριακό τροχιακό. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της 2-οκτανόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.59.

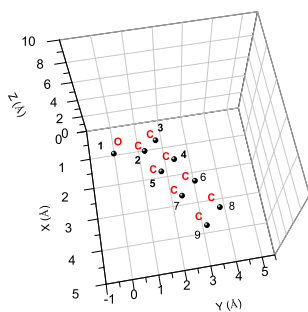
Πίνακας 2.59: HOMO, LUMO και E_g της 2-οκτανόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-11.632	-4.568	7.064
πειραματικά	-11.70	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.006	-	-

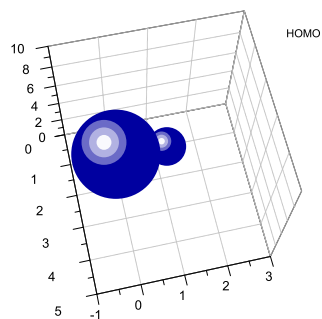
Τα ιδιοανύσματα της 2-οκτανόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.60. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_1 και E_2 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 2.91, 2.92 και 2.93.

Πίνακας 2.60: Ιδιοανύσματα για τη 2-οκτανόνη. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιοστό άτομο για τις ιδιοενέργειες E_1, E_2 .

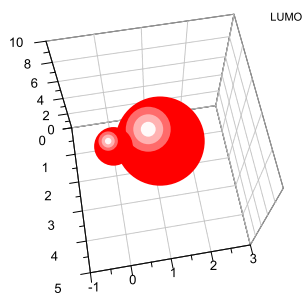
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-8.356E-01	0.000E+00	0.698
1	2	-5.494E-01	0.000E+00	0.302
2	1	5.494E-01	0.000E+00	0.302
2	2	-8.356E-01	0.000E+00	0.698



Σχήμα 2.91: Συντεταγμένες της 2-οκτανόνης.

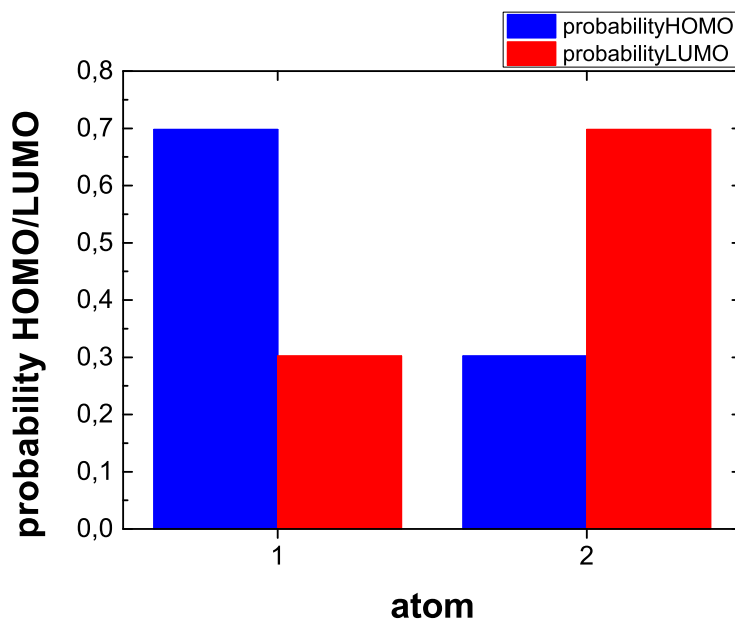


Σχήμα 2.92: Πιθανότητα HOMO για την 2-οκτανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.93: Πιθανότητα LUMO για την 2-οκτανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.94.



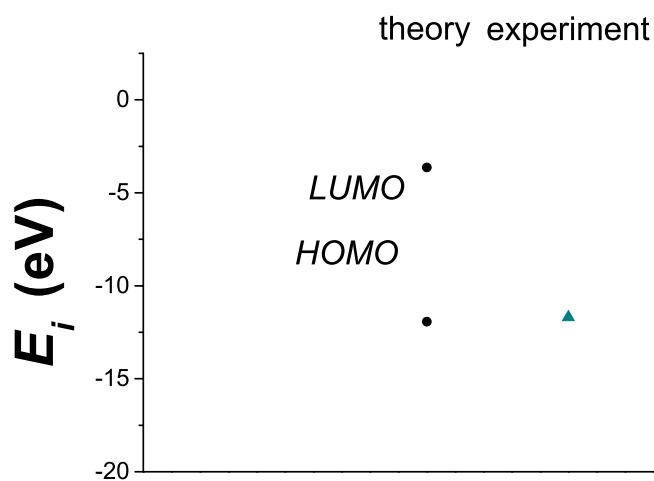
Σχήμα 2.94: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη 2-οκτανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.9.2 2-Οκτανόνη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.61. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.95.

Πίνακας 2.61: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη 2-οκτανόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-11.93	-11.7
2	-3.633	-



Σχήμα 2.95: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 2-οκτανόνης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 2 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν το χαμηλότερο σε ενέργεια μοριακό τροχιακό. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της 2-οκτανόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.62.

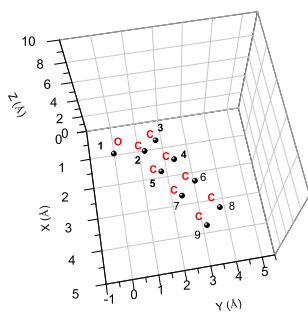
Πίνακας 2.62: HOMO, LUMO και E_g της 2-οκτανόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-11.927	-3.633	8.294
πειραματικά	-11.70	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.019	-	-

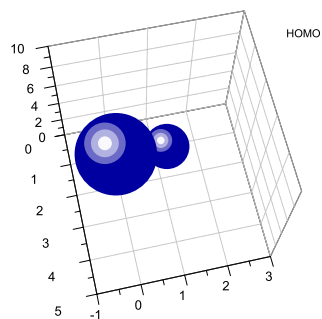
Τα ιδιοανύσματα της 2-οκτανόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.63. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_1 και E_2 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 2.96, 2.97 και 2.98.

Πίνακας 2.63: Ιδιοανύσματα για τη 2-οκτανόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_1, E_2 .

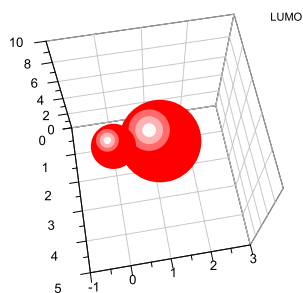
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-8.044E-01	0.000E+00	0.647
1	2	-5.941E-01	0.000E+00	0.353
2	1	5.941E-01	0.000E+00	0.353
2	2	-8.044E-01	0.000E+00	0.647



Σχήμα 2.96: Συντεταγμένες της 2-οκτανόνης.

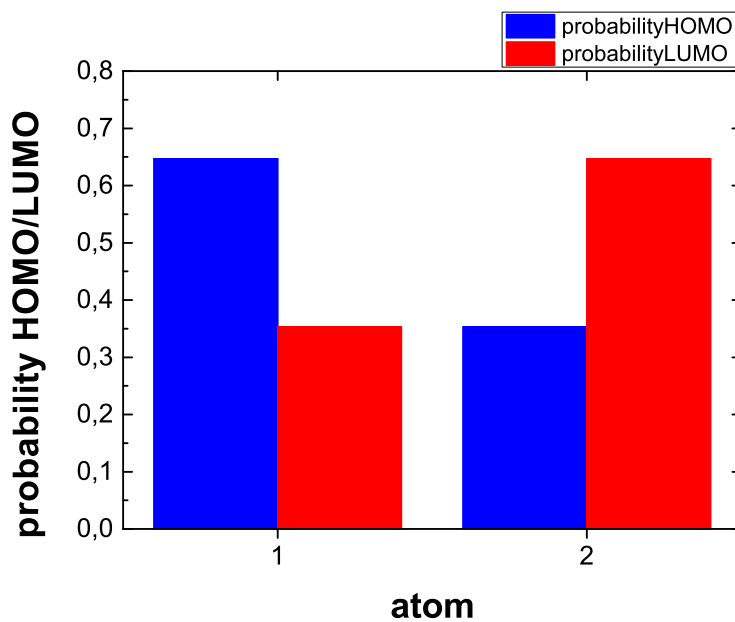


Σχήμα 2.97: Πιθανότητα HOMO για τη 2-οκτανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.98: Πιθανότητα LUMO για τη 2-οκτανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

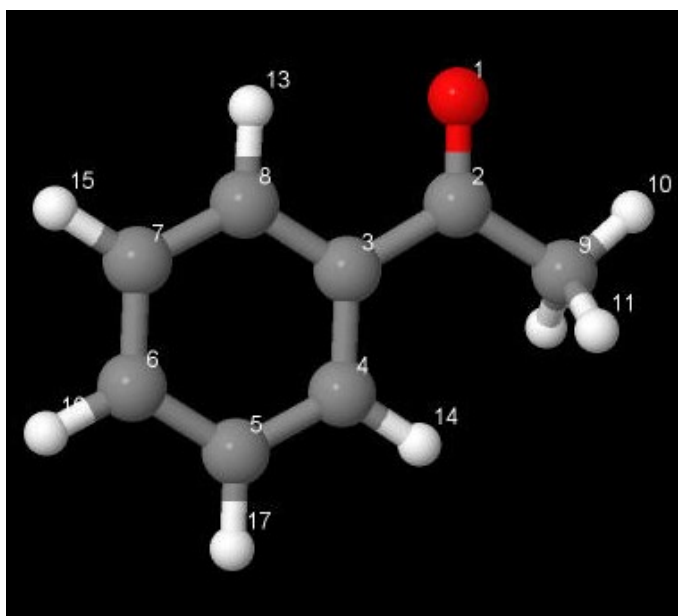
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.99.



Σχήμα 2.99: Πιθανότητες HOMO και LUMO για την 2-οκτανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.10 Ακετοφαινόνη (Acetophenone, C_8H_8O)

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως με τις προηγούμενες ενώσεις για το μόριο Ακετοφαινόνη (Acetophenone). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στη ακετοφαινόνη (Σχήμα 2.100) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου.



Σχήμα 2.100: Ακετοφαινόνη (acetophenone), C_8H_8O . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Ακετοφαινόνης φαίνονται στον Πίνακα 2.64. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών

Πίνακας 2.64: Οι συντεταγμένες των ατόμων της Ακετοφαινόνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	8.4274	2.8255	-0.8068
C	7.2187	2.9844	-0.8871
C	6.2783	1.8461	-0.6226
C	4.8840	1.9797	-0.7014
C	4.0546	0.8881	-0.4445
C	4.6106	-0.3471	-0.1069
C	5.9994	-0.4897	-0.0261
C	6.8266	0.5992	-0.2820
C	6.6432	4.3424	-1.2571
H	7.4681	5.0394	-1.4143
H	6.0410	4.2808	-2.1715
H	5.9918	4.7252	-0.4623
H	7.9068	0.5130	-0.2255
H	4.4389	2.9348	-0.9632
H	6.4331	-1.4508	0.2366
H	3.9638	-1.1973	0.0932
H	2.9758	1.0015	-0.5078

ιονισμού και διεγέρσεως από τα άρθρα [18] και [19], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g , στη συγκεκριμένη οργανική ένωση έχουμε την πειραματική τιμή μόνο για το HOMO. $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.51 \text{ eV}$. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (acetophenone.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_O = -10 \text{ eV}$ και για MMTS $E_O = -9.5 \text{ eV}$. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με τη παραμετροποίηση HKS και με τη παραμετροποίηση MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα acetophenone.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (acetophenone.input) και εξόδου (acetophenone.outputHKS, acetophenone.outputMMTS) λειτουργούν ακριβώς όπως τα προγράμματα benzaldehyde.f, benzaldehyde.input, benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS τα οποία

παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της Ακετοφαινόνης τα επτά άτομα άνθρακα και το ένα άτομο οξυγόνου (εφόσον το τελευταίο άτομο άνθρακα έχει χρησιμοποιήσει όλα του τα ηλεκτρόνια για δημιουργία σ δεσμού με τα γειτονικά του άτομα, με αποτέλεσμα να μην έχει ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό). Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο acetophenone.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.64) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της Ακετοφαινόνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

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

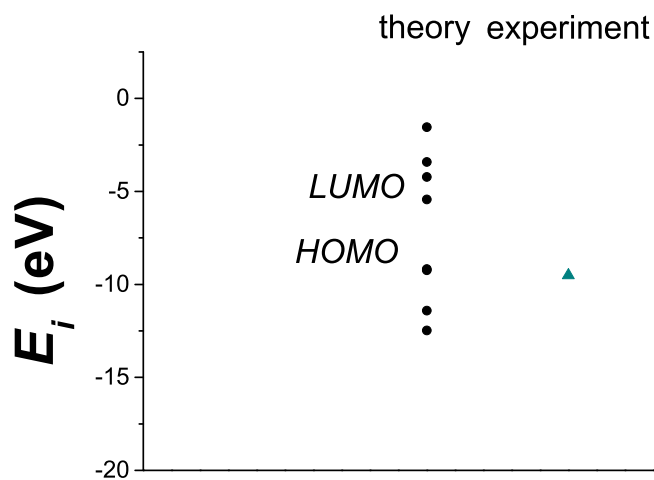
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -10$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -9.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.64). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία acetophenone.outputHKS και acetophenone.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

2.10.1 Ακετοφαινόνη HKS

Στην Ακετοφαινόνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.65. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.101.

Πίνακας 2.65: Ιδιοτιμές ενέργειας για την Ακετοφαινόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-12.47	-
2	-11.41	-
3	-9.235	-
4	-9.174	-9.51
5	-5.426	-
6	-4.226	-
7	-3.414	-
8	-1.546	-



Σχήμα 2.101: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της Ακετοφαινόνης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της Ακετοφαινόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.66.

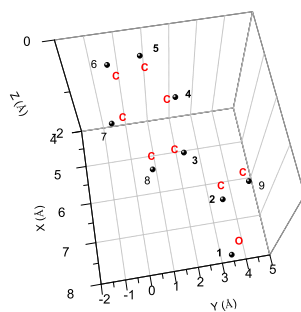
Πίνακας 2.66: HOMO, LUMO και E_g της Ακετοφαινόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.174	-5.426	3.748
πειραματικά	-9.510	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.035	-	-

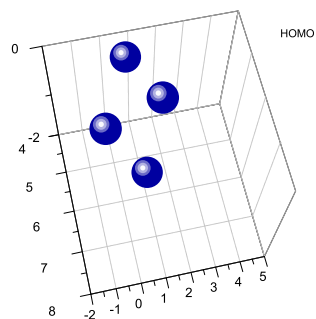
Τα ιδιοανύσματα της Ακετοφαινόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.67. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 2.102, 2.103 και 2.104.

Πίνακας 2.67: Ιδιοανύσματα για την Ακετοφαινόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_4, E_5 .

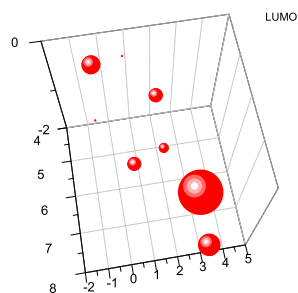
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	-5.900E-03	0.000E+00	0.000
4	2	1.515E-03	0.000E+00	0.000
4	3	1.065E-02	0.000E+00	0.000
4	4	5.043E-01	0.000E+00	0.254
4	5	4.950E-01	0.000E+00	0.245
4	6	-7.953E-03	0.000E+00	0.000
4	7	-5.048E-01	0.000E+00	0.255
4	8	-4.956E-01	0.000E+00	0.246
5	1	-4.194E-01	0.000E+00	0.176
5	2	5.965E-01	0.000E+00	0.356
5	3	2.760E-01	0.000E+00	0.076
5	4	-3.350E-01	0.000E+00	0.112
5	5	-9.990E-02	0.000E+00	0.010
5	6	3.872E-01	0.000E+00	0.150
5	7	-1.007E-01	0.000E+00	0.010
5	8	-3.315E-01	0.000E+00	0.110



Σχήμα 2.102: Συντεταγμένες της Ακετοφαινόνης.

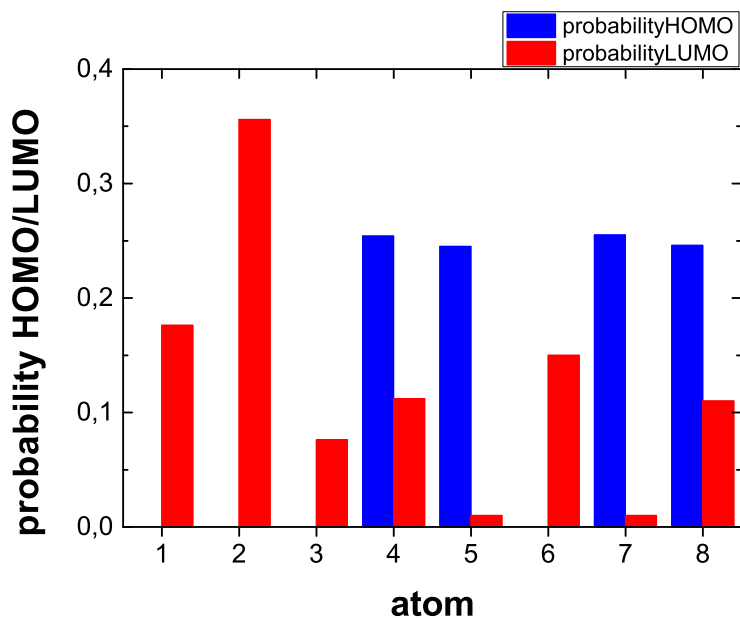


Σχήμα 2.103: Πιθανότητα HOMO για την Ακετοφαινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.104: Πιθανότητα LUMO για την Ακετοφαινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.105.



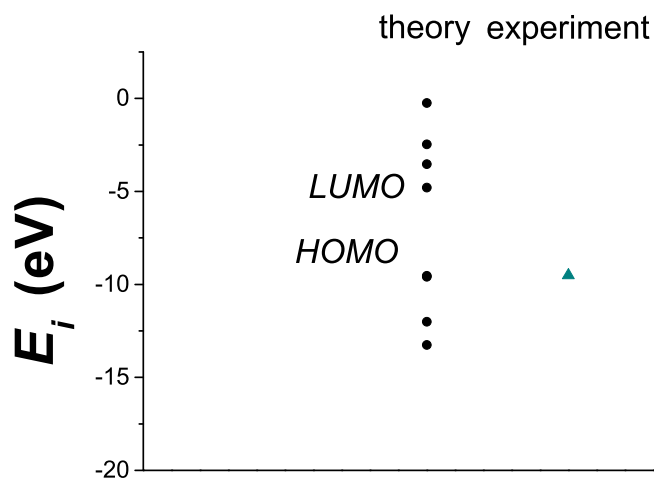
Σχήμα 2.105: Πιθανότητες HOMO και LUMO για την Ακετοφαινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.10.2 Ακετοφαινόνη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.68. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.106.

Πίνακας 2.68: Ιδιοτιμές ενέργειας για την Ακετοφαινόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-13.25	-
2	-12.01	-
3	-9.584	-
4	-9.536	-9.51
5	-4.795	-
6	-3.536	-
7	-2.461	-
8	-0.248	-



Σχήμα 2.106: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της Ακετοφαινόνης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της Ακετοφαινόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.69.

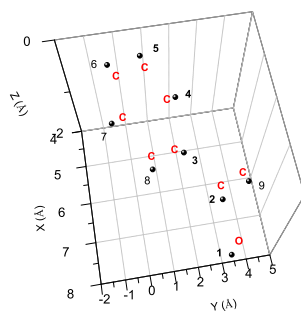
Πίνακας 2.69: HOMO, LUMO και E_g της Ακετοφαινόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.536	-4.795	4.741
πειραματικά	-9.510	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.003	-	-

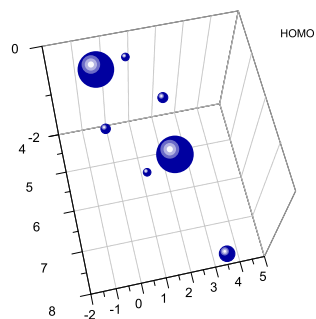
Τα ιδιοανύσματα της Ακετοφαινόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.70. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 2.107, 2.108 και 2.109.

Πίνακας 2.70: Ιδιοανύσματα για την Ακετοφαινόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_4, E_5 .

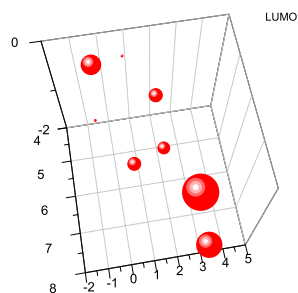
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	3.613E-01	0.000E+00	0.131
4	2	3.313E-03	0.000E+00	0.000
4	3	-5.409E-01	0.000E+00	0.293
4	4	-2.882E-01	0.000E+00	0.083
4	5	2.502E-01	0.000E+00	0.063
4	6	5.361E-01	0.000E+00	0.287
4	7	2.807E-01	0.000E+00	0.079
4	8	-2.550E-01	0.000E+00	0.065
5	1	-4.513E-01	0.000E+00	0.204
5	2	5.401E-01	0.000E+00	0.292
5	3	3.147E-01	0.000E+00	0.099
5	4	-3.315E-01	0.000E+00	0.110
5	5	-1.171E-01	0.000E+00	0.014
5	6	4.007E-01	0.000E+00	0.161
5	7	-1.182E-01	0.000E+00	0.014
5	8	-3.278E-01	0.000E+00	0.107



Σχήμα 2.107: Συντεταγμένες της Ακετοφαινόνης.

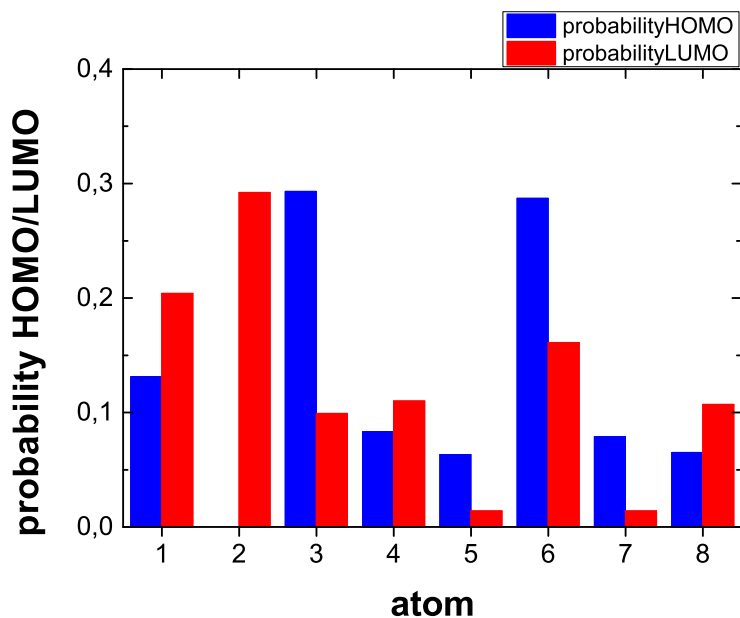


Σχήμα 2.108: Πιθανότητα HOMO για τη Ακετοφαινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.109: Πιθανότητα LUMO για τη Ακετοφαινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

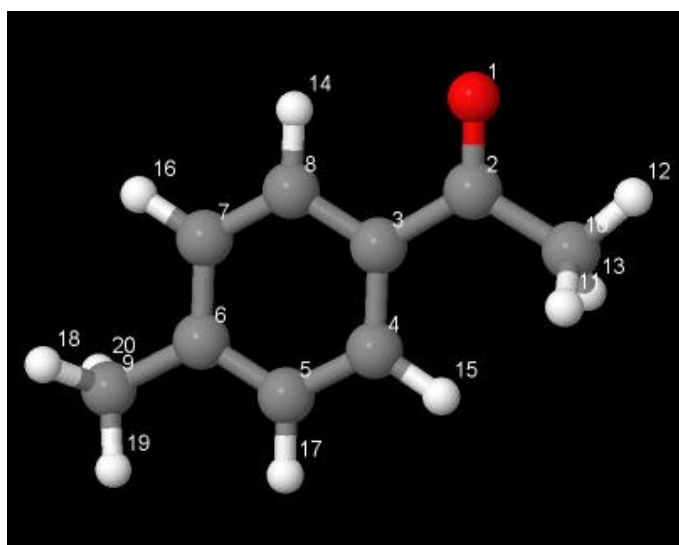
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.110.



Σχήμα 2.110: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη Ακετοφαινόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.11 Αιθανόνη (Ethanone, $C_9H_{10}O$)

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως με τις προηγούμενες ενώσεις για το μόριο Αιθανόνη (Ethanone). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην Αιθανόνη (Σχήμα 2.111) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου.



Σχήμα 2.111: Αιθανόνη (ethanone), $C_9H_{10}O$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Αιθανόνης φαίνονται στον Πίνακα 2.71. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών ιονισμού

Πίνακας 2.71: Οι συντεταγμένες των ατόμων της Αιθανόνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	5.4243	0.0581	4.0025
C	5.5781	1.0780	3.3464
C	4.4038	1.7858	2.7453
C	4.5248	2.9573	1.9858
C	3.3953	3.5726	1.4475
C	2.1165	3.0405	1.6513
C	2.0012	1.8646	2.4117
C	3.1224	1.2479	2.9502
C	0.8898	3.7143	1.0849
C	6.9710	1.6491	3.1277
H	7.2140	1.7003	2.0596
H	7.6944	1.0064	3.6321
H	7.0485	2.6666	3.5291
H	3.0358	0.3390	3.5368
H	5.5012	3.3972	1.8064
H	1.0171	1.4320	2.5787
H	3.5085	4.4800	0.8590
H	0.2349	2.9936	0.5815
H	1.1557	4.4924	0.3627
H	0.2964	4.1869	1.8785

και διεγέρσεως από το άρθρο [19] δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g , στη συγκεκριμένη οργανική ένωση έχουμε την πειραματική τιμή μόνο για το HOMO. $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.38 \text{ eV}$. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (ethanone.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_O = -9.5 \text{ eV}$ και για MMTS $E_O = -9 \text{ eV}$. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα ethanone.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (ethanone.input) και εξόδου (ethanone.outputHKS,

ethanone.outputMMTS) λειτουργούν ακριβώς όπως τα προγράμματα benzaldehyde.f, benzaldehyde.input, benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της Αιθανόνης τα επτά άτομα άνθρακα και το ένα άτομο οξυγόνου (εφόσον τα δύο άτομα άνθρακα έχουν χρησιμοποιήσει όλα τους τα ηλεκτρόνια για δημιουργία σ δεσμού με τα γειτονικά τους άτομα, με αποτέλεσμα να μην έχουν ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό). Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο ethanone.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.71) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της Αιθανόνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

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

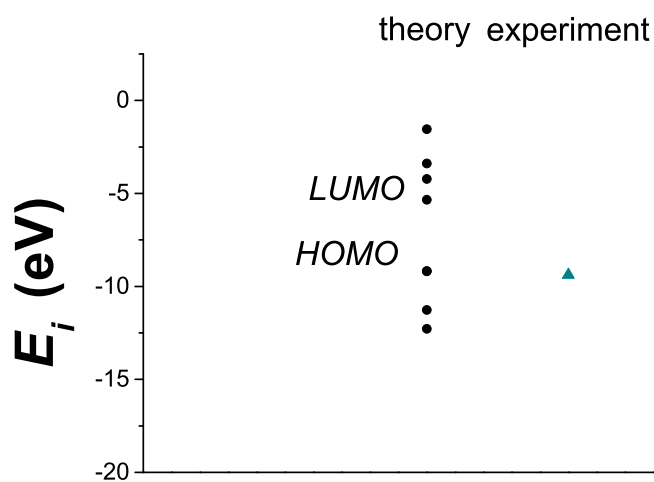
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -9.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -9$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.71). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία ethanone.outputHKS και ethanone.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα $[(\text{υπολογισμένη τιμή} - \text{πειραματική τιμή})/\text{πειραματική τιμή}]$ στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

2.11.1 Αιθανόνη ΗΚΣ

Στην αιθανόνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.72. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.112.

Πίνακας 2.72: Ιδιοτιμές ενέργειας για την Αιθανόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-12.28	-
2	-11.27	-
3	-9.18	-
4	-9.171	-9.38
5	-5.342	-
6	-4.22	-
7	-3.389	-
8	-1.543	-



Σχήμα 2.112: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της Αιθανόνης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της Αιθανόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.73.

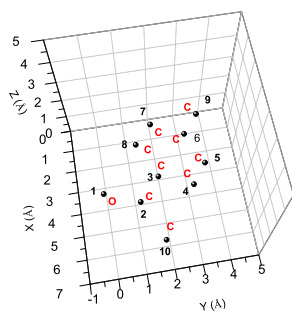
Πίνακας 2.73: HOMO, LUMO και E_g της Αιθανόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.171	-5.342	3.829
πειραματικά	-9.380	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.022	-	-

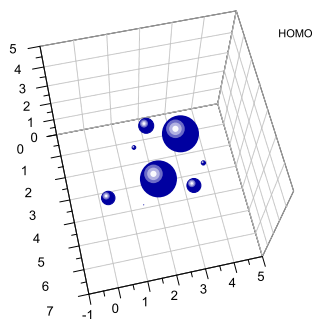
Τα ιδιοανύσματα της εθανόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.74. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 2.113, 2.114 και 2.115.

Πίνακας 2.74: Ιδιοανύσματα για την Αιθανόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_4, E_5 .

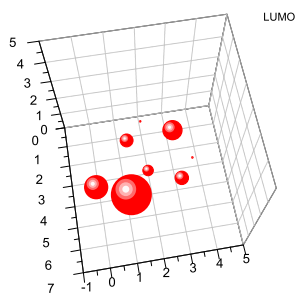
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	-3.329E-01	0.000E+00	0.111
4	2	3.405E-02	0.000E+00	0.001
4	3	5.385E-01	0.000E+00	0.290
4	4	3.429E-01	0.000E+00	0.118
4	5	-1.900E-01	0.000E+00	0.036
4	6	-5.373E-01	0.000E+00	0.289
4	7	-3.548E-01	0.000E+00	0.126
4	8	1.726E-01	0.000E+00	0.030
5	1	4.368E-01	0.000E+00	0.191
5	2	-5.653E-01	0.000E+00	0.320
5	3	-2.968E-01	0.000E+00	0.088
5	4	3.340E-01	0.000E+00	0.112
5	5	1.101E-01	0.000E+00	0.012
5	6	-3.978E-01	0.000E+00	0.158
5	7	1.112E-01	0.000E+00	0.012
5	8	3.277E-01	0.000E+00	0.107



Σχήμα 2.113: Συντεταγμένες της Αιθανόνης.

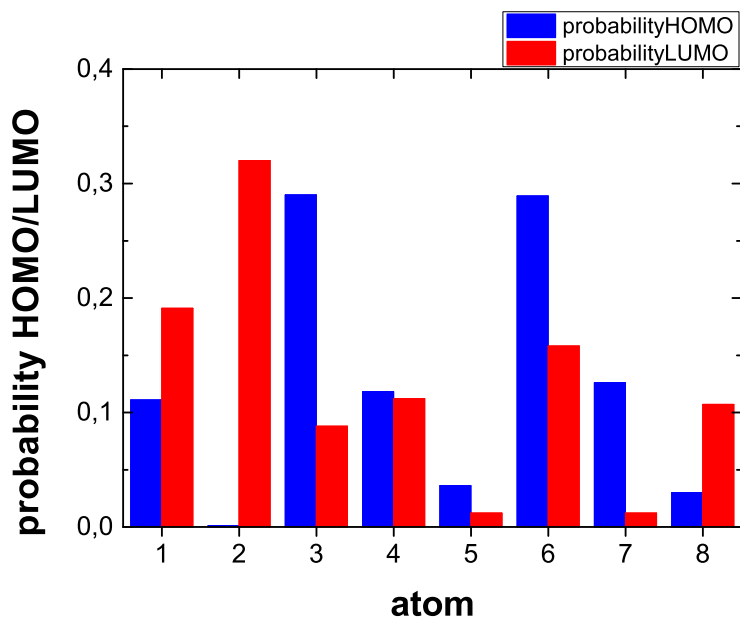


Σχήμα 2.114: Πιθανότητα HOMO για την Αιθανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.115: Πιθανότητα LUMO για την Αιθανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.116.



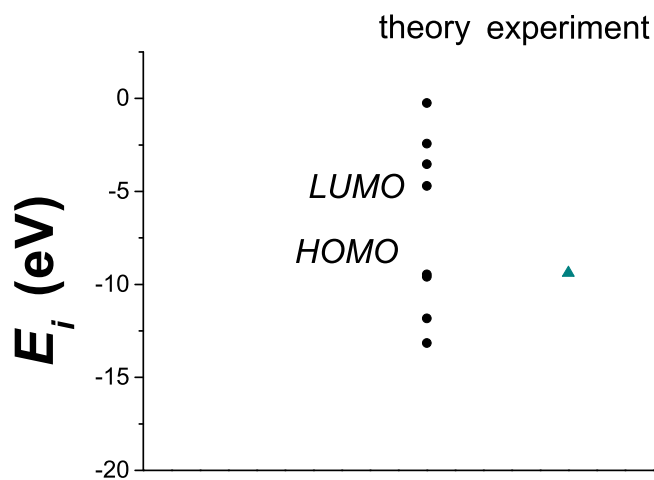
Σχήμα 2.116: Πιθανότητες HOMO και LUMO για την Αιθανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.11.2 Αιθανόνη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.75. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.117.

Πίνακας 2.75: Ιδιοτιμές ενέργειας για την Αιθανόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-13.15	-
2	-11.83	-
3	-9.591	-
4	-9.452	-9.38
5	-4.701	-
6	-3.529	-
7	-2.426	-
8	-0.243	-



Σχήμα 2.117: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της Αιθανόνης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της Αιθανόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.76.

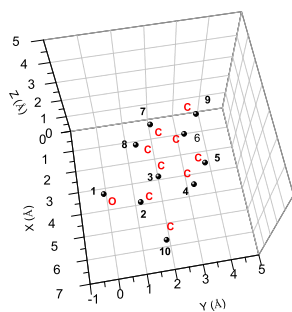
Πίνακας 2.76: HOMO, LUMO και E_g της Αιθανόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.452	-4.701	4.751
πειραματικά	-9.380	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.008	-	-

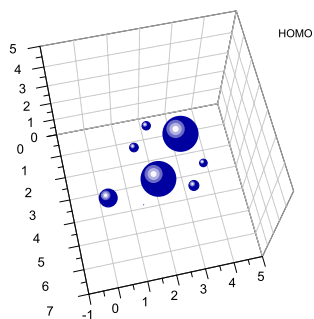
Τα ιδιοανύσματα της Αιθανόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.77. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 2.118, 2.119 και 2.120.

Πίνακας 2.77: Ιδιοανύσματα για την Αιθανόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_4, E_5 .

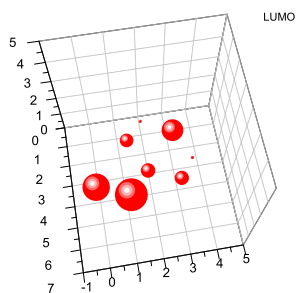
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	3.863E-01	0.000E+00	0.149
4	2	4.448E-02	0.000E+00	0.002
4	3	-5.303E-01	0.000E+00	0.281
4	4	-2.861E-01	0.000E+00	0.082
4	5	2.508E-01	0.000E+00	0.063
4	6	5.307E-01	0.000E+00	0.282
4	7	2.639E-01	0.000E+00	0.070
4	8	-2.674E-01	0.000E+00	0.072
5	1	-4.630E-01	0.000E+00	0.214
5	2	5.069E-01	0.000E+00	0.257
5	3	3.345E-01	0.000E+00	0.112
5	4	-3.302E-01	0.000E+00	0.109
5	5	-1.278E-01	0.000E+00	0.016
5	6	4.123E-01	0.000E+00	0.170
5	7	-1.291E-01	0.000E+00	0.017
5	8	-3.236E-01	0.000E+00	0.105



Σχήμα 2.118: Συντεταγμένες της Αιθανόνης.

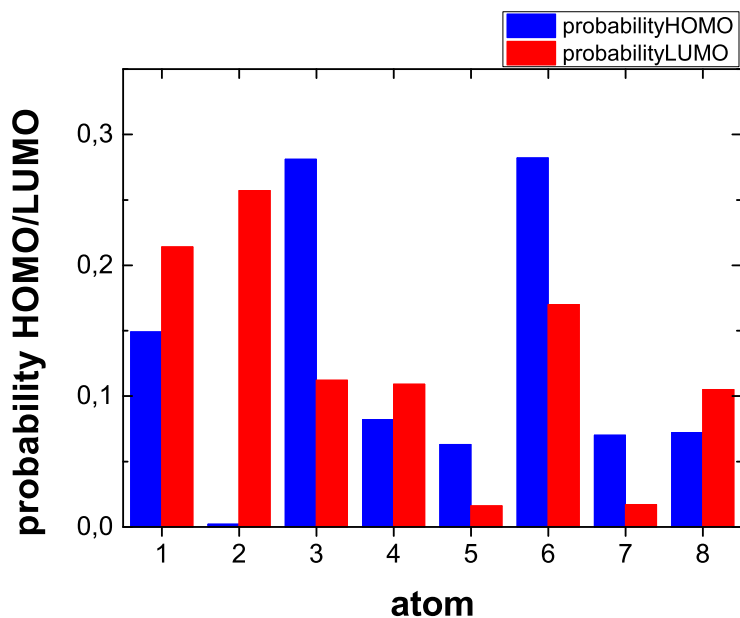


Σχήμα 2.119: Πιθανότητα HOMO για την Αιθανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.120: Πιθανότητα LUMO για την Αιθανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

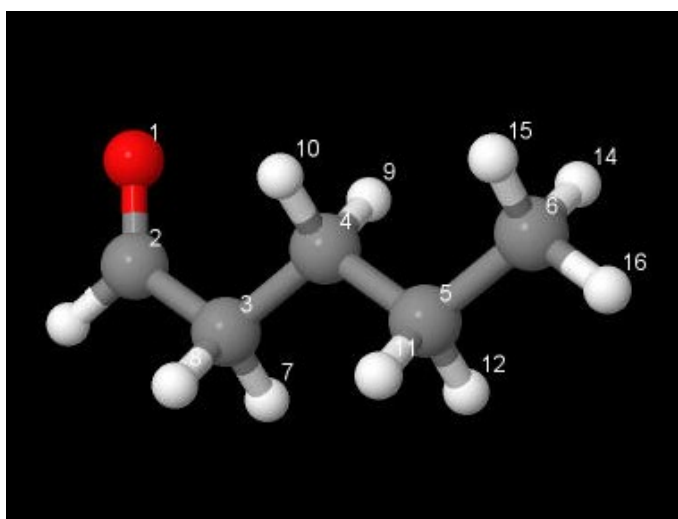
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 2.121.



Σχήμα 2.121: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη Αιθανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.12 Πεντανάλη (Pentanal, C₅H₁₀O)

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως με τις προηγούμενες ενώσεις για το μόριο Πεντανάλη (Pentanal). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην Πεντανάλη (Σχήμα 2.122) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, του οξυγόνου και του υδρογόνου.



Σχήμα 2.122: Πεντανάλη (pentanal), C₅H₁₀O. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Πεντανάλης φαίνονται στον Πίνακα 2.78. Στη περίπτωση αυτή ακολουθούμε την ίδια αιτιολόγηση όπως στη 2-πεντανόνη (βλεπε

Πίνακας 2.78: Οι συντεταγμένες των ατόμων της Πεντανάλη σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	3.4536	2.6776	5.3683
C	2.7200	1.7315	5.5539
C	1.8447	1.0955	4.4983
C	1.9450	1.7468	3.1185
C	1.0464	1.0780	2.0712
C	1.1504	1.7351	0.6912
H	0.8102	1.1141	4.8786
H	2.1065	0.0255	4.4593
H	1.6890	2.8103	3.2061
H	2.9904	1.7192	2.7858
H	1.3090	0.0134	1.9902
H	0.0017	1.1082	2.4128
H	2.6519	1.2600	6.5618
H	0.8580	2.7913	0.7329
H	2.1775	1.6916	0.3088
H	0.5011	1.2369	-0.0374

υποκεφάλαιο 2.4) όπου η πειραματική τιμή είναι: $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -11.70 \text{ eV}$, και όχι αυτή από το NIST καθώς η τελευταία δεν περιγράφει rrp τροχιακό. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (pentanal.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_{\text{O}} = -9.5 \text{ eV}$ και για MMTS $E_{\text{O}} = -9.5 \text{ eV}$. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_{g} με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα pentanal.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (pentanal.input) και εξόδου (pentanal.outputHKS, pentanal.outputMMTS) λειτουργούν ακριβώς όπως τα προγράμματα (benzaldehyde.f, benzaldehyde.input, (benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS) παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της πεντανάλης το ένα άτομο άνθρακα

και το ένα άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο pentanal.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 2.78) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της πεντανάλης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_O & t \\ t & E_C \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

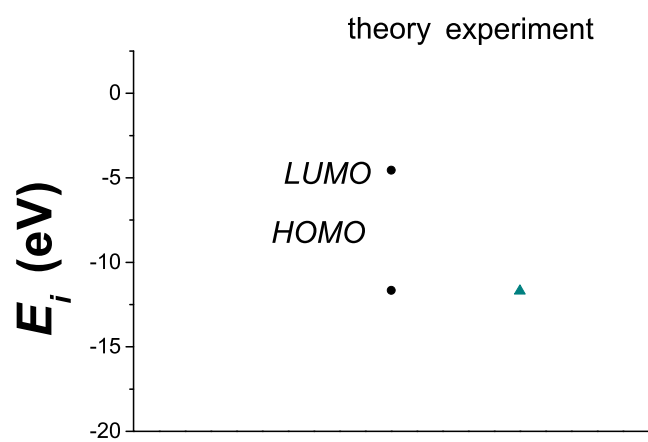
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_O = -9.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_O = -9.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.78). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία pentanal.outputHKS και pentanal.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

2.12.1 Πεντανάλη HKS

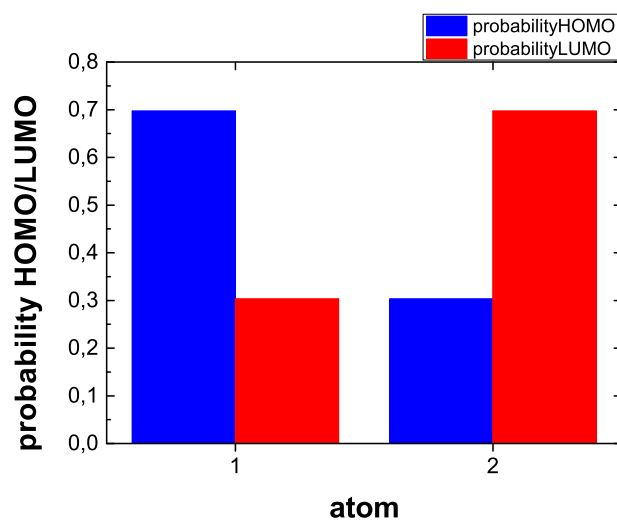
Στην πεντανάλη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.79. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.123. Επίσης στο Σχήμα 2.124 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 2.79: Ιδιοτιμές ενέργειας για την πεντανάλη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-11.66	-11.7
2	-4.542	-



Σχήμα 2.123: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της πεντανάλης.



Σχήμα 2.124: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη πεντανάλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι το άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 2 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν το χαμηλότερο σε ενέργεια μοριακό τροχιακό. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της πεντανάλης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.80.

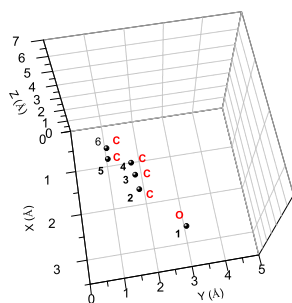
Πίνακας 2.80: HOMO, LUMO και E_g της πεντανάλης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-11.658	-4.542	7.116
πειραματικά	-11.70	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.004	-	-

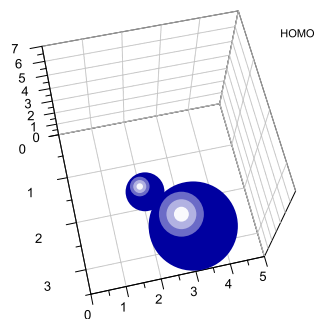
Τα ιδιοανύσματα της πεντανάλης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.81. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_1 και E_2 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται Στα σχήματα 2.125, 2.126 και 2.127.

Πίνακας 2.81: Ιδιοανύσματα για τη πεντανάλη. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιοστό άτομο για τις ιδιοενέργειες E_1, E_2 .

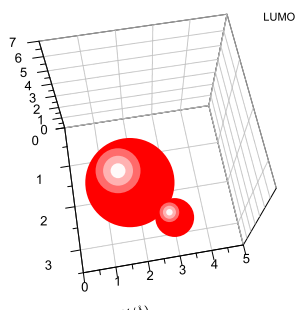
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-8.347E-01	0.000E+00	0.697
1	2	-5.507E-01	0.000E+00	0.303
2	1	5.507E-01	0.000E+00	0.303
2	2	-8.347E-01	0.000E+00	0.697



Σχήμα 2.125: Συντεταγμένες της πεντανάλης.



Σχήμα 2.126: Πιθανότητα *HOMO* για την πεντανάλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



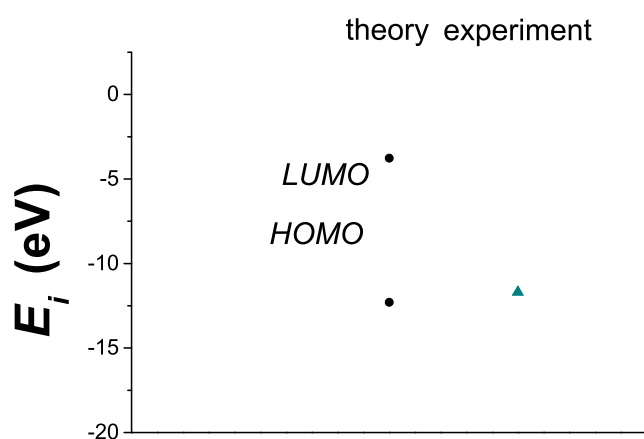
Σχήμα 2.127: Πιθανότητα *LUMO* για την πεντανάλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.12.2 Πεντανάλη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.82. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.128.

Πίνακας 2.82: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη πεντανάλη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-12.29	-11.7
2	-3.771	-



Σχήμα 2.128: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της πεντανάλης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 2 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν το χαμηλότερο σε ενέργεια μοριακό τροχιακό. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της πεντανάλης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 2.83.

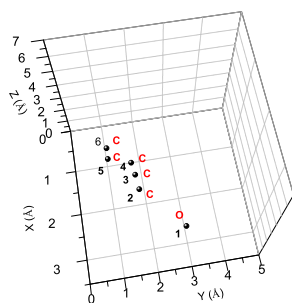
Πίνακας 2.83: HOMO, LUMO και E_g της πεντανάλ σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-12.289	-3.771	8.519
πειραματικά	-11.70	-	-
σχετικό σφάλμα	-0.050	-	-

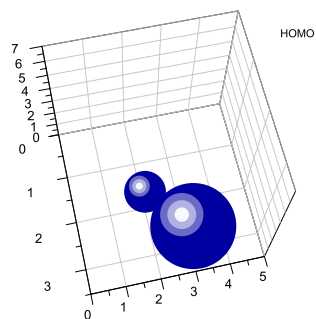
Τα ιδιοανύσματα της πεντανάλης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.84. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_1 και E_2 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 2.129, 2.130 και 2.131.

Πίνακας 2.84: Ιδιοανύσματα για τη πεντανάλη. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιοστό άτομο για τις ιδιοενέργειες E_1, E_2 .

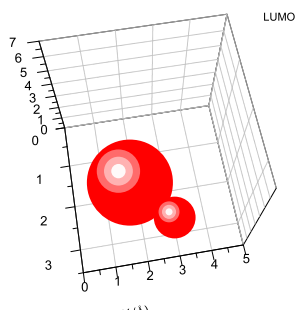
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-8.201E-01	0.000E+00	0.673
1	2	-5.722E-01	0.000E+00	0.327
2	1	5.722E-01	0.000E+00	0.327
2	2	-8.201E-01	0.000E+00	0.673



Σχήμα 2.129: Συντεταγμένες της πεντανάλης.

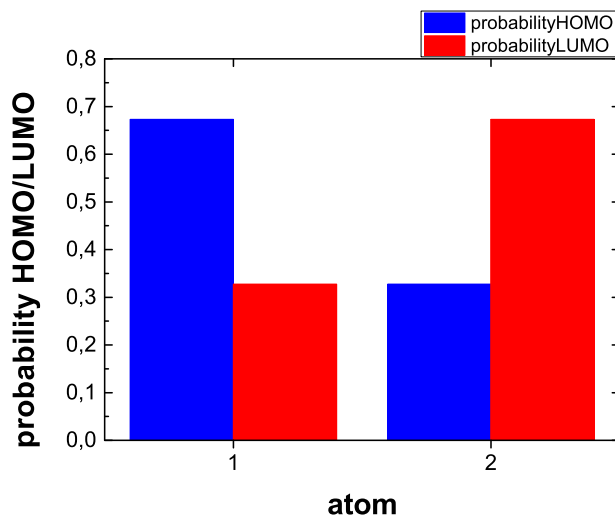


Σχήμα 2.130: Πιθανότητα HOMO για τη πεντανάλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 2.131: Πιθανότητα LUMO για τη πεντανάλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.132.



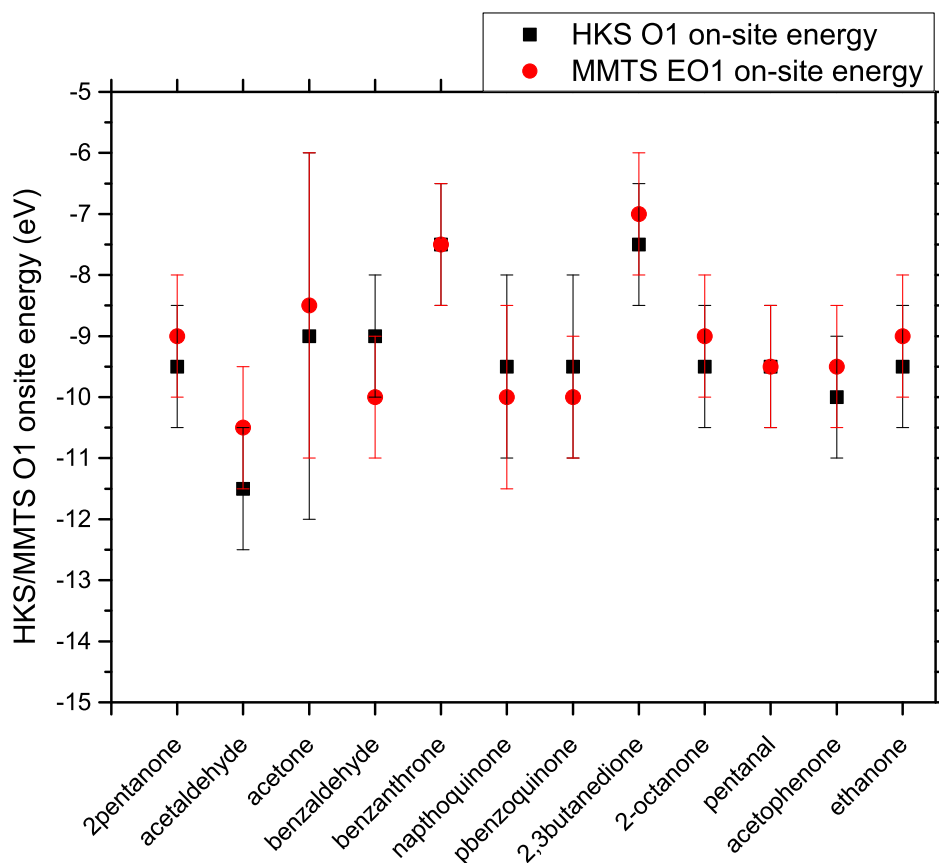
Σχήμα 2.132: Πιθανότητες HOMO και LUMO για την πεντανάλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

2.13 Συμπέρασμα

Με βάση τη μελέτη που έγινε στα προηγούμενα υποκεφάλαια μπορούμε να κάνουμε πλέον μία εκτίμηση της επιτόπιας ενέργειας του ατόμου του Οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1, την οποία θα χρησιμοποιήσουμε στη μελέτη των οργανικών ενώσεων του επόμενου Κεφαλαίου. Παρακάτω παρουσιάζουμε συνοπτικά, στον Πίνακα 2.85, τα αποτελέσματα της μελέτης των οργανικών ενώσεων για την επιτόπια ενέργεια του ατόμου του Οξυγόνου μαζί με τα σχετικά σφάλματα τόσο για την παραμετροποίηση HKS [1] όπως και για την παραμετροποίηση MMTS [2] καθώς και τη μέση τιμή που προκύπτει και για τις δύο παραμετροποιήσεις. Επίσης παραθέτουμε και σχετικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων της μελέτης στο Σχήμα 2.133.

Πίνακας 2.85: Επιτόπια ενέργεια του ατόμου του Οξυγόνου (EO1) των μορίων του παρόντος κεφαλαίου με τα αντίστοιχα σφάλματα καθώς και η μέση τιμή της και για τις δύο παραμετροποιήσεις HKS, MMTS.

άτομο	HKS EO1	HKS error EO1	MMTS EO1	MMTS error EO1
2-Πεντανόνη	-9.5	1	-9	1
Ακεταλδεύδη	-11.5	1	-10.5	1
Ακετόνη	-9	3	-8.5	2.5
Βενζαλδεύδη	-9	1	-10	1
Βενζανθρόνη	-7.5	1	-7.5	1
Ναφθοκινόνη	-9.5	1.5	-10	1.5
p-Βενζοκινόνη	-9.5	1.5	-10	1
2,3-Βουτανεδιόνη	-7.5	1	-7	1
2-Οκτανόνη	-9.5	1	-9	1
Πεντανάλη	-9.5	1	-9.5	1
Ακετοφαινόνη	-10	1	-9.5	1
Αιθανόνη	-9.5	1	-9	1
mean value	-9.4	-	-9.2	-



Σχήμα 2.133: Επιτόπιες ενέργειες των ατόμων οξυγόνου (EO1) του παρόντος κεφαλαίου με τα αντίστοιχα σφάλματα τόσο για την παραμετροποίηση HKS όσο και για την παραμετροποίηση MMTS.

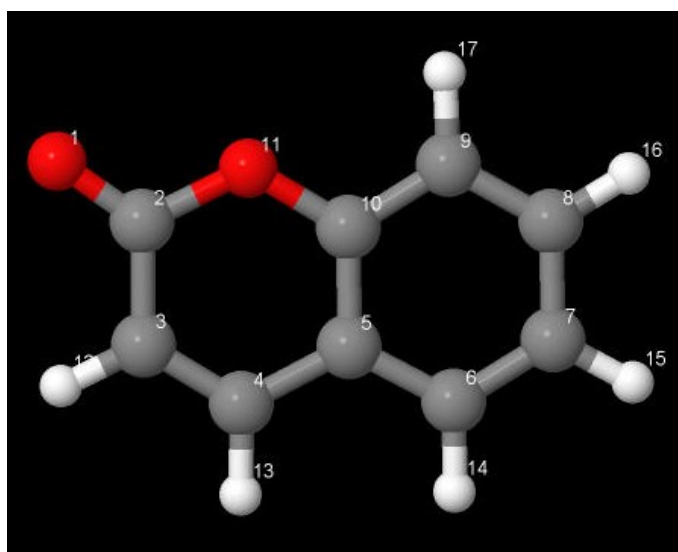
Κεφάλαιο 3

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LCAO ΜΕ p_z ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΜΟΡΙΑ ΜΕ ΟΞΥΓΟΝΟ ΕΝΤΟΣ (Η ΚΑΙ ΕΚΤΟΣ) ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ

Στο παρόν κεφάλαιο (όπως και στο προηγούμενο) θα εφαρμόσουμε τη μέθοδο LCAO σε επίπεδα οργανικά μόρια με τη διαφορά ότι τώρα θα δώσουμε έμφαση σε μόρια που περιέχουν άτομα οξυγόνου με δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό (αριθμός συντάξεως 2) και θα θεωρήσουμε πλέον την επιτόπια ενέργεια του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 1 δεδομένη. Η διαδικασία θα πραγματοποιηθεί με δύο παραμετροποιήσεις, την HKS και την MMTS. Θα ακολουθήσουμε την ίδια διαδικασία όπως και στο Κεφάλαιο 2.

3.1 Κουμαρίνη (Coumarin, $C_9H_6O_2$)

Θα ξεκινήσουμε τη μελέτη με το μόριο Κουμαρίνη (Coumarin). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στη κουμαρίνη (Σχήμα 3.1) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, των οξυγόνων και του υδρογόνου.



Σχήμα 3.1: Κουμαρίνη (Coumarin), $C_9H_6O_2$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Κουμαρίνης φαίνονται στον Πίνακα 3.1. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών ιονισμού

Πίνακας 3.1: Οι συντεταγμένες των ατόμων της κουμαρίνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	-3.5378	3.5286	0.7419
C	-2.5024	2.9218	0.8761
C	-1.3316	3.3694	1.6255
C	-0.2150	2.6129	1.7175
C	-0.1410	1.3257	1.0726
C	0.9836	0.4814	1.1221
C	0.9752	-0.7451	0.4727
C	-0.1640	-1.1490	-0.2403
C	-1.2892	-0.3338	-0.3056
C	-1.2728	0.8986	0.3503
O	-2.3940	1.6711	0.2638
H	-1.4213	4.3409	2.0976
H	0.6464	2.9649	2.2810
H	1.8597	0.8064	1.6779
H	1.8472	-1.3905	0.5159
H	-0.1718	-2.1088	-0.7489
H	-2.1795	-0.6279	-0.8515

και διεγέρσεως από τα άρθρα [20] και [21] δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.72$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.78$ eV, $E_{g \text{ exp}} = 3.940$ eV. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (coumarin.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 2. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_{O_2} = -11.5$ eV και για MMTS $E_{O_2} = -12$ eV. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα coumarin.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (coumarin.input) και εξόδου (coumarin.outputHKS, coumarin.outputMMTS) λειτουργούν όπως τα προγράμματα βενζαλδεηψδε.φ, βενζαλδεηψδε.ινπυτ, βενζαλδεηψδε.ουτπυτHKS και βενζαλδεηψδε.ουτπυτMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της κουμαρίνης τα εννέα άτομα άνθρακα και τα δύο άτομα οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο `cumarin.input` τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 3.1) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της κουμαρίνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_{O1} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{O2} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

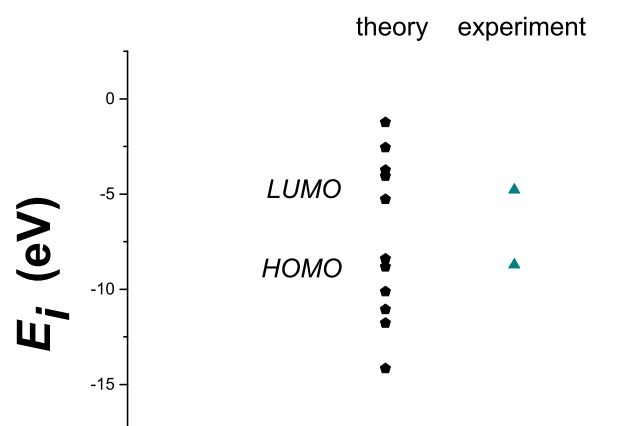
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_{O1} = -9.4$ eV, $E_{O2} = -11.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_{O1} = -9.2$ eV, $E_{O2} = -12$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.1). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία `coumarin.outputHKS` και `coumarin.outputMMTS` αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

3.1.1 Κουμαρίνη HKS

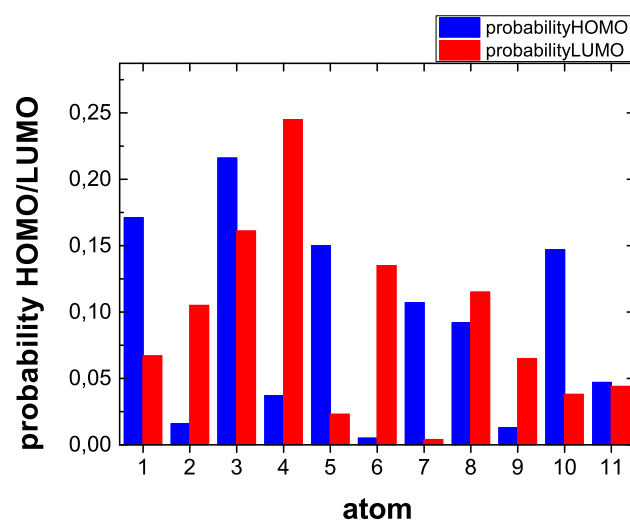
Στη κουμαρίνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.2. Επίσης στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 3.2: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη κουμαρίνη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-14.16	-
2	-11.77	-
3	-11.06	-
4	-10.12	-
5	-8.829	-
6	-8.404	-8.72
7	-5.279	-4.78
8	-4.059	-
9	-3.737	-
10	-2.554	-
11	-1.241	-



Σχήμα 3.2: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της κουμαρίνης.



Σχήμα 3.3: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη κουμαρίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο O1 συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 12 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 6 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της κουμαρίνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.3.

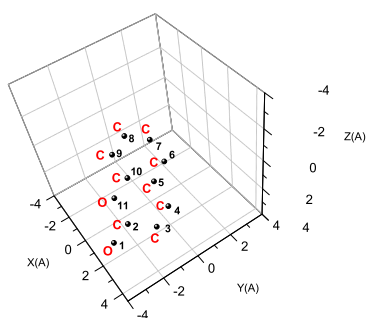
Πίνακας 3.3: HOMO, LUMO και E_g της κουμαρίνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.637	-5.344	3.293
πειραματικά	-8.720	-4.780	3.940
σχετικό σφάλμα	-0.010	-0.118	0.164

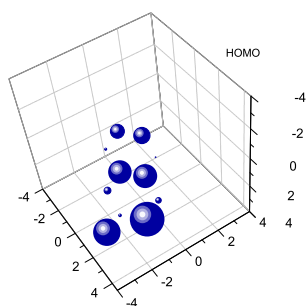
Τα ιδιοανύσματα της κουμαρίνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_6 και E_7 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 3.4, 3.5 και 3.6.

Πίνακας 3.4: Ιδιοανύσματα για τη κουμαρίνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_6, E_7 .

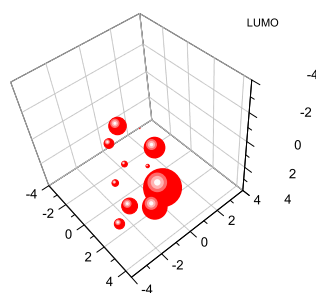
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
6	1	-2.741E-01	0.000E+00	0.075
6	2	2.634E-01	0.000E+00	0.069
6	3	3.409E-01	0.000E+00	0.116
6	4	2.566E-02	0.000E+00	0.001
6	5	-3.662E-01	0.000E+00	0.134
6	6	1.226E-01	0.000E+00	0.015
6	7	4.515E-01	0.000E+00	0.204
6	8	2.333E-01	0.000E+00	0.054
6	9	-2.615E-01	0.000E+00	0.068
6	10	-4.407E-01	0.000E+00	0.194
6	11	2.621E-01	0.000E+00	0.069
7	1	1.956E-01	0.000E+00	0.038
7	2	-3.835E-01	0.000E+00	0.147
7	3	-3.460E-01	0.000E+00	0.120
7	4	5.073E-01	0.000E+00	0.257
7	5	9.561E-02	0.000E+00	0.009
7	6	-3.709E-01	0.000E+00	0.138
7	7	1.088E-01	0.000E+00	0.012
7	8	3.187E-01	0.000E+00	0.102
7	9	-2.811E-01	0.000E+00	0.079
7	10	-1.663E-01	0.000E+00	0.028
7	11	2.662E-01	0.000E+00	0.071



Σχήμα 3.4: Συντεταγμένες της κουμαρίνης.



Σχήμα 3.5: Πιθανότητα HOMO για τη κουμαρίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



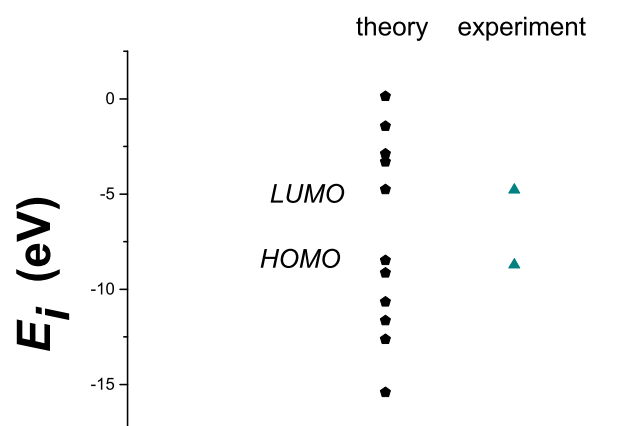
Σχήμα 3.6: Πιθανότητα LUMO για τη κουμαρίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.1.2 Κουμαρίνη MMTS

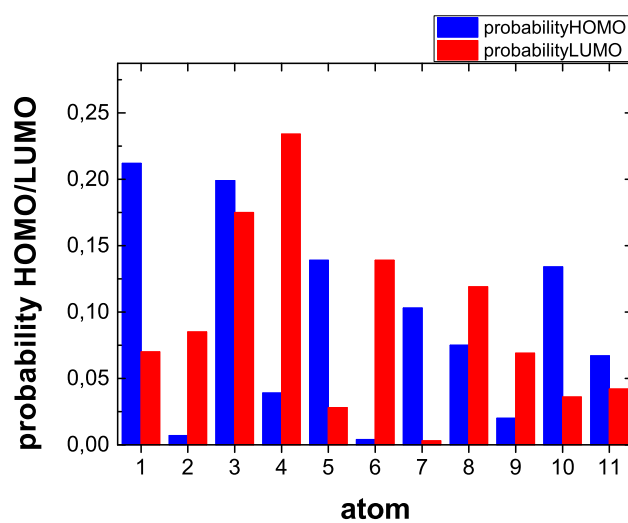
Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.7. Επίσης στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 3.5: Ιδιοτιμές ενέργειας για την κουμαρίνη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-15.41	-
2	-12.63	-
3	-11.65	-
4	-10.66	-
5	-9.139	-
6	-8.486	-8.72
7	-4.757	-4.78
8	-3.311	-
9	-2.887	-
10	-1.438	-
11	0.131	-



Σχήμα 3.7: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της κουμαρίνης.



Σχήμα 3.8: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη κουμαρίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο O1 συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 12 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 6 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της κουμαρίνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.6.

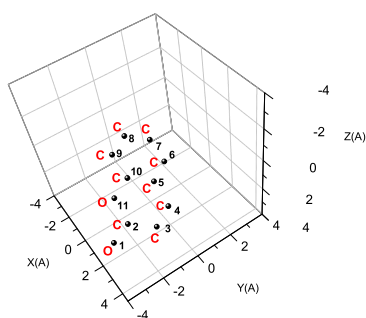
Πίνακας 3.6: HOMO, LUMO και E_g της κουμαρίνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.721	-4.856	3.864
πειραματικά	-8.720	-4.780	3.940
σχετικό σφάλμα	-0.000	-0.016	0.019

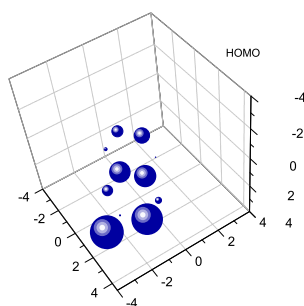
Τα ιδιοανύσματα της κουμαρίνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_6 και E_7 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 3.9, 3.10 και 3.11.

Πίνακας 3.7: Ιδιοανύσματα για τη κουμαρίνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_6, E_7 .

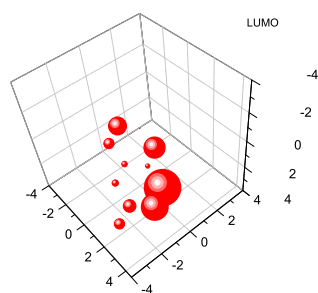
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
6	1	3.866E-01	0.000E+00	0.149
6	2	-1.566E-01	0.000E+00	0.025
6	3	-4.683E-01	0.000E+00	0.219
6	4	-1.810E-01	0.000E+00	0.033
6	5	3.940E-01	0.000E+00	0.155
6	6	6.988E-02	0.000E+00	0.005
6	7	-3.337E-01	0.000E+00	0.111
6	8	-3.135E-01	0.000E+00	0.098
6	9	1.045E-01	0.000E+00	0.011
6	10	3.908E-01	0.000E+00	0.153
6	11	-2.014E-01	0.000E+00	0.041
7	1	-2.510E-01	0.000E+00	0.063
7	2	3.427E-01	0.000E+00	0.117
7	3	3.896E-01	0.000E+00	0.152
7	4	-5.004E-01	0.000E+00	0.250
7	5	-1.410E-01	0.000E+00	0.020
7	6	3.647E-01	0.000E+00	0.133
7	7	-6.683E-02	0.000E+00	0.004
7	8	-3.347E-01	0.000E+00	0.112
7	9	2.537E-01	0.000E+00	0.064
7	10	1.936E-01	0.000E+00	0.037
7	11	-2.147E-01	0.000E+00	0.046



Σχήμα 3.9: Συντεταγμένες της κουμαρίνης.



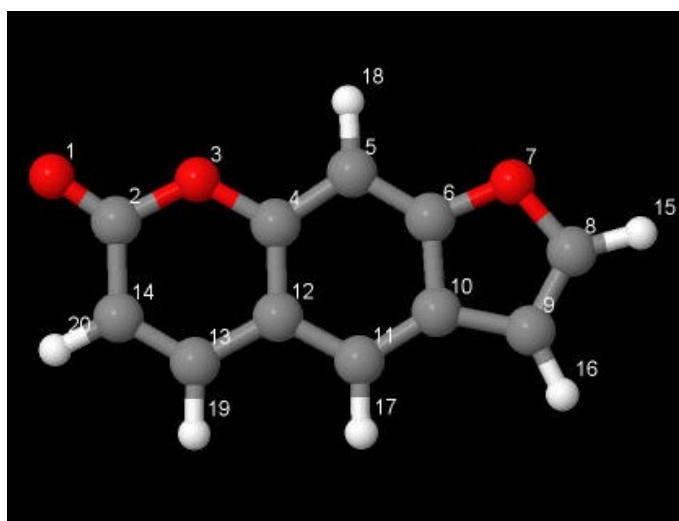
Σχήμα 3.10: Πιθανότητα HOMO για τη κουμαρίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 3.11: Πιθανότητα LUMO για τη κουμαρίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.2 Φικουσίνη (Ficusin, $C_{11}H_6O_3$)

Θα ακολουθήσουμε την ίδια διαδικασία όπως στη Κουμαρίνη για το μόριο Φικουσίνη (Ficusin). Σε αυτή την ένωση χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα B3LYP/6-311++G** για την δημιουργία και τον καθορισμό των συντεταγμένων των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στη φικουσίνη (Σχήμα 3.12) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, των οξυγόνων και του υδρογόνου.



Σχήμα 3.12: φικουσίνη (*ficusin*), $C_9H_6O_2$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του προγράμματος B3LYP/6-311++G**.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Φικουσίνης φαίνονται στον Πίνακα 3.8. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών ιονισμού

Πίνακας 3.8: Οι συντεταγμένες των ατόμων της φικουσίνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	-1.7196	3.8275	0.000000
C	-1.5843	2.6326	0.000000
O	-0.2836	2.1258	0.000000
C	0.0000	0.7897	0.000000
C	1.3448	0.4356	0.000000
C	1.6100	-0.9221	0.000000
O	2.8486	-1.4892	0.000000
C	2.6494	-2.8528	0.000000
C	1.3380	-3.1767	0.000000
C	0.6160	-1.9249	0.000000
C	-0.7211	-1.5414	0.000000
C	-1.0385	-0.1757	0.000000
C	-2.3910	0.3189	0.000000
C	-2.6533	1.6424	0.000000
H	3.5495	-3.4445	0.000000
H	0.9293	-4.1746	0.000000
H	-1.5185	-2.2760	0.000000
H	2.1204	1.1893	0.000000
H	-3.2043	-0.4000	0.000000
H	-3.6594	2.0391	0.000000

και διεγέρσεως από το άρθρο [22], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -7.92 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.19 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 3.73 \text{ eV}$. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (ficusin.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 2. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_{\text{O}_2} = -10.5 \text{ eV}$ και για MMTS $E_{\text{O}_2} = -10.5 \text{ eV}$. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα ficusin.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (ficusin.input) και εξόδου (ficusin.outputHKS, ficusin.outputMMTS) λει-

τουργούν όπως τα προγράμματα βενζαλδεηψδε.φ, βενζαλδεηψδε.ινπυτ, βενζαλδεηψδε.ουτπυτHKΣ και βενζαλδεηψδε.ουτπυτMMTΣ τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της φικουσίνης τα 11 άτομα άνθρακα και τα 3 άτομα οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο ficusin.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 3.8) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της φικουσίνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_{O1} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & t & E_{O2} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_{O2} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_{O1} = -9.4$ eV, $E_{O2} = -10.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_{O1} = -9.2$ eV, $E_{O2} = -10.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.8). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία ficusin.outputHKS και ficusin.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση

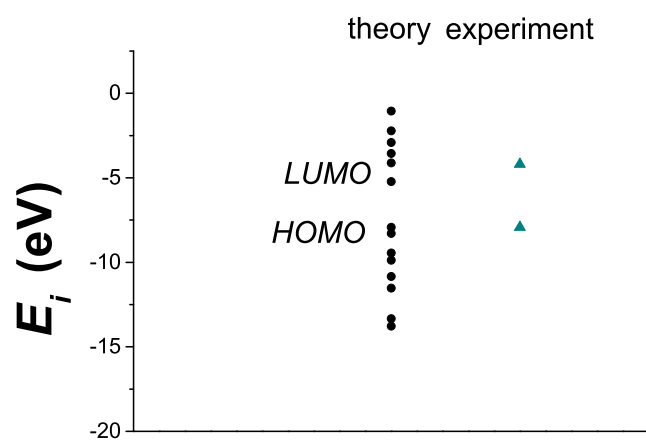
με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

3.2.1 Φικουσίνη HKS

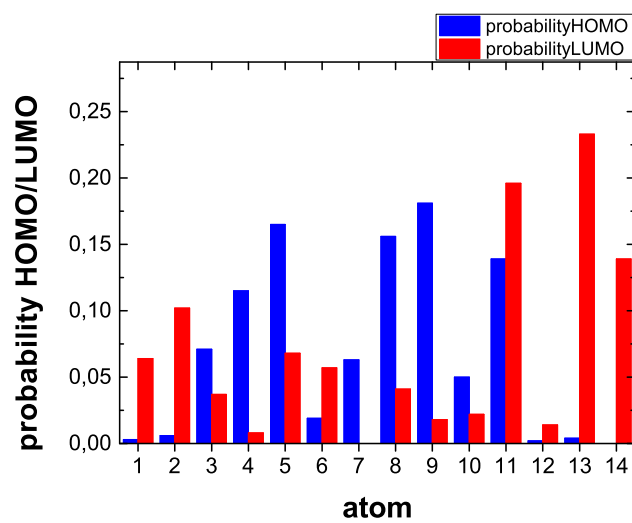
Στη φικουσίνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.9. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.13. Επίσης στο Σχήμα 3.14 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 3.9: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη φικουσίνη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-13.78	-
2	-13.33	-
3	-11.53	-
4	-10.84	-
5	-9.875	-
6	-9.45	-
7	-8.29	-
8	-7.931	-7.92
9	-5.227	-4.19
10	-4.122	-
11	-3.553	-
12	-2.912	-
13	-2.222	-
14	-1.055	-



Σχήμα 3.13: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της φικουσίνης.



Σχήμα 3.14: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη φικουσίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο O1 συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και τα οξυγόνα O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 16 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 8 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της φικουσίνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.10.

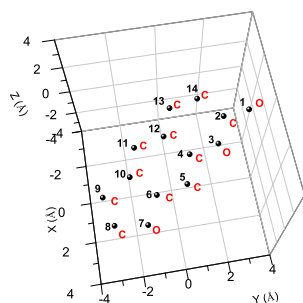
Πίνακας 3.10: HOMO, LUMO και E_g της φικουσίνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.271	-5.565	2.705
πειραματικά	-8.310	-4.550	3.760
σχετικό σφάλμα	-0.005	-0.223	0.281

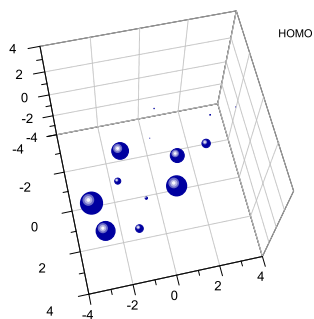
Τα ιδιοανύσματα της φικουσίνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.11. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_8 και E_9 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 3.15, 3.16 και 3.17.

Πίνακας 3.11: Ιδιοανύσματα για τη φικουσίνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_6, E_7 .

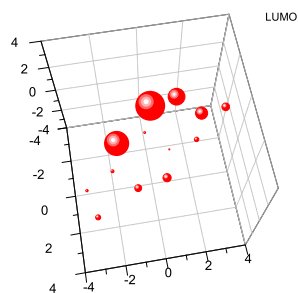
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
8	1	-8.051E-02	0.000E+00	0.006
8	2	8.559E-02	0.000E+00	0.007
8	3	1.049E-01	0.000E+00	0.011
8	4	-3.971E-01	0.000E+00	0.158
8	5	-2.673E-01	0.000E+00	0.071
8	6	2.256E-01	0.000E+00	0.051
8	7	9.569E-02	0.000E+00	0.009
8	8	-5.235E-01	0.000E+00	0.274
8	9	-4.044E-01	0.000E+00	0.164
8	10	3.228E-01	0.000E+00	0.104
8	11	3.601E-01	0.000E+00	0.130
8	12	-9.636E-02	0.000E+00	0.009
8	13	-3.566E-02	0.000E+00	0.001
8	14	6.335E-02	0.000E+00	0.004
9	1	2.536E-01	0.000E+00	0.064
9	2	-4.764E-01	0.000E+00	0.227
9	3	1.589E-01	0.000E+00	0.025
9	4	-1.884E-01	0.000E+00	0.035
9	5	-1.598E-01	0.000E+00	0.026
9	6	2.587E-01	0.000E+00	0.067
9	7	-3.745E-02	0.000E+00	0.001
9	8	-1.101E-01	0.000E+00	0.012
9	9	8.348E-02	0.000E+00	0.007
9	10	8.485E-02	0.000E+00	0.007
9	11	-3.672E-01	0.000E+00	0.135
9	12	8.439E-02	0.000E+00	0.007
9	13	5.403E-01	0.000E+00	0.292
9	14	-3.065E-01	0.000E+00	0.094



Σχήμα 3.15: Συντεταγμένες της φικουσίνης.



Σχήμα 3.16: Πιθανότητα *HOMO* για τη φικουσίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



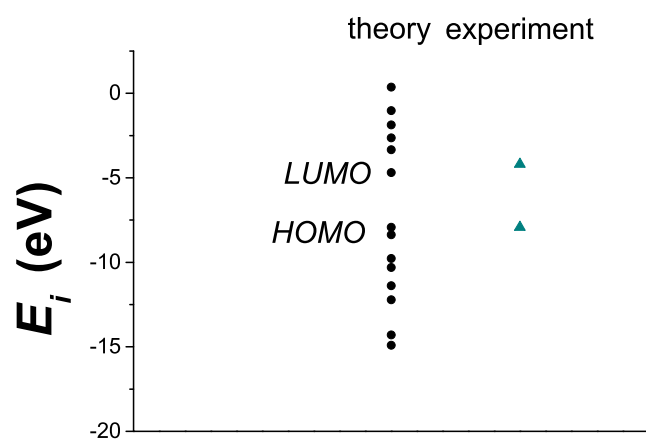
Σχήμα 3.17: Πιθανότητα *LUMO* για τη φικουσίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.2.2 Φικουσίνη MMTS

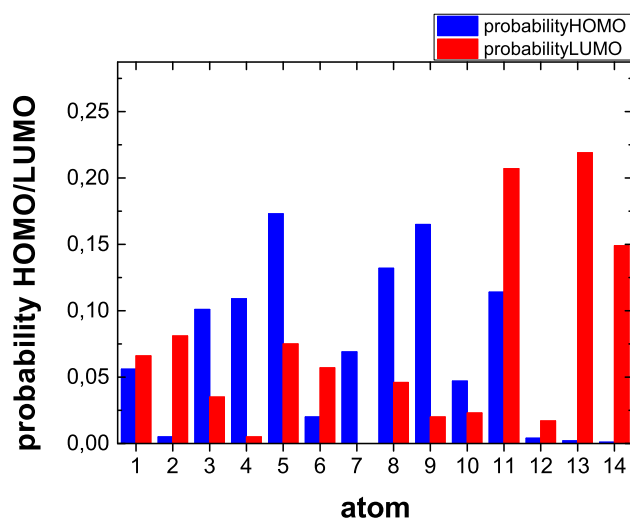
Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.12. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.18. Επίσης στο Σχήμα 3.19 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηέκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 3.12: Ιδιοτιμές ενέργειας για την φικουσίνη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-14.9	-
2	-14.3	-
3	-12.22	-
4	-11.38	-
5	-10.3	-
6	-9.767	-
7	-8.365	-
8	-7.929	-7.92
9	-4.69	-4.19
10	-3.33	-
11	-2.633	-
12	-1.869	-
13	-1.027	-
14	0.368	-



Σχήμα 3.18: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της φικουσίνης.



Σχήμα 3.19: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη φικουσίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα αλλά και το οξυγόνο O1 συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και τα οξυγόνα O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 16 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 8 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της φικουσίνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.13.

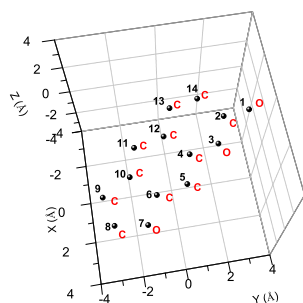
Πίνακας 3.13: HOMO, LUMO και E_g της φικουσίνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.385	-4.929	3.456
πειραματικά	-8.310	-4.550	3.760
σχετικό σφάλμα	-0.009	-0.083	0.081

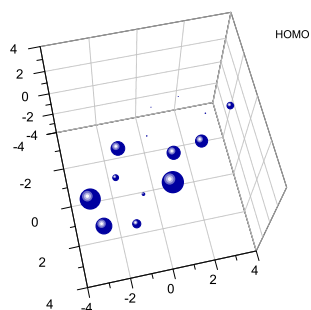
Τα ιδιοανύσματα της φικουσίνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.14. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_8 και E_9 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 3.20, 3.21 και 3.22.

Πίνακας 3.14: Ιδιοανύσματα για τη φικουσίνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_6, E_7 .

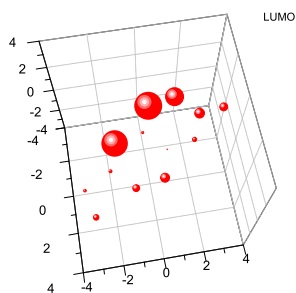
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
8	1	1.523E-01	0.000E+00	0.023
8	2	-7.378E-02	0.000E+00	0.005
8	3	-1.491E-01	0.000E+00	0.022
8	4	4.080E-01	0.000E+00	0.166
8	5	2.789E-01	0.000E+00	0.078
8	6	-2.377E-01	0.000E+00	0.057
8	7	-1.114E-01	0.000E+00	0.012
8	8	4.998E-01	0.000E+00	0.250
8	9	3.907E-01	0.000E+00	0.153
8	10	-3.182E-01	0.000E+00	0.101
8	11	-3.229E-01	0.000E+00	0.104
8	12	1.259E-01	0.000E+00	0.016
8	13	1.005E-03	0.000E+00	0.000
8	14	-1.099E-01	0.000E+00	0.012
9	1	-2.881E-01	0.000E+00	0.083
9	2	3.850E-01	0.000E+00	0.148
9	3	-1.563E-01	0.000E+00	0.024
9	4	1.569E-01	0.000E+00	0.025
9	5	1.931E-01	0.000E+00	0.037
9	6	-2.580E-01	0.000E+00	0.067
9	7	3.663E-02	0.000E+00	0.001
9	8	1.387E-01	0.000E+00	0.019
9	9	-1.056E-01	0.000E+00	0.011
9	10	-9.747E-02	0.000E+00	0.010
9	11	4.007E-01	0.000E+00	0.161
9	12	-1.200E-01	0.000E+00	0.014
9	13	-5.154E-01	0.000E+00	0.266
9	14	3.661E-01	0.000E+00	0.134



Σχήμα 3.20: Συντεταγμένες της φικουσίνης.



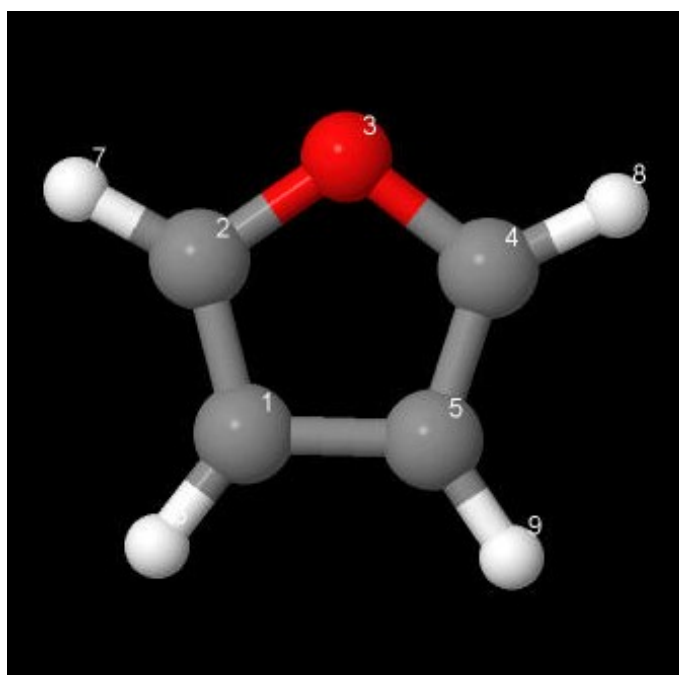
Σχήμα 3.21: Πιθανότητα *HOMO* για τη φικουσίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 3.22: Πιθανότητα *LUMO* για τη φικουσίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.3 Φουράνιο (Furan, C_4H_4O)

Θα ακολουθήσουμε την ίδια διαδικασία όπως στη Κουμαρίνη για το μόριο Φουράνιο (Furan). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στο Φουράνιο (Σχήμα 3.23) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, των οξυγόνων και του υδρογόνου.



Σχήμα 3.23: Φουράνιο (*furan*), C_4H_4O . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου του Φουράνιου φαίνονται στον Πίνακα 3.15. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών ιονισμού

Πίνακας 3.15: Οι συντεταγμένες των ατόμων του Φουράνιου σε Å [10].

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

και διεγέρσεως από το άρθρο [23] δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.88 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -3.43 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 5.45 \text{ eV}$. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (furan.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 2. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_{O_2} = -10.5 \text{ eV}$ και για MMTS $E_{O_2} = -10.5 \text{ eV}$. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα furan.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (furan.input) και εξόδου (furan.outputHKS, furan.outputMMTS) λειτουργούν όπως τα προγράμματα βενζαλδεηψδε.φ, βενζαλδεηψδε.ινπυτ, βενζαλδεηψδε.ουτπυτHKΣ και βενζαλδεηψδε.ουτπυτMMTΣ τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση του Φουράνιου τα 4 άτομα άνθρακα και το 1 άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο furan.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 3.15) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

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

ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t & 0 & 0 & t \\ t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & t & E_{O_2} & t & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t \\ t & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

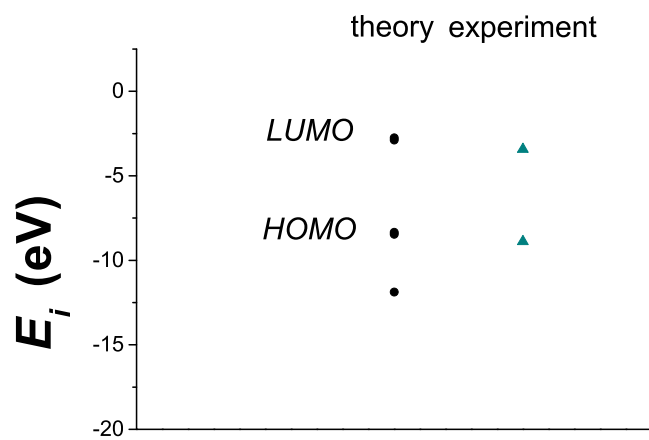
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_{O_1} = -9.4$ eV, $E_{O_2} = -7.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_{O_1} = -9.2$ eV, $E_{O_2} = -10.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.15). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία `furam.outputHKS` και `furam.outputMMTS` αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

3.3.1 Φουράνιο HKS

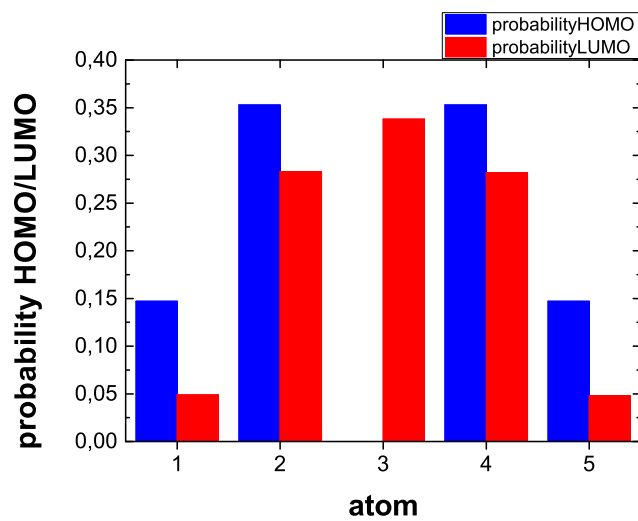
Στο Φουράνιο οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.16. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.24. Επίσης στο Σχήμα 3.25 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηέκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 3.16: Ιδιοτιμές ενέργειας για το Φουράνιο σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-11.88	-
2	-8.454	-
3	-8.342	-8.88
4	-2.877	-3.43
5	-2.747	-



Σχήμα 3.24: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές του Φουράνιου.



Σχήμα 3.25: Πιθανότητες HOMO και LUMO για το Φουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια 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 φουράν σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.17.

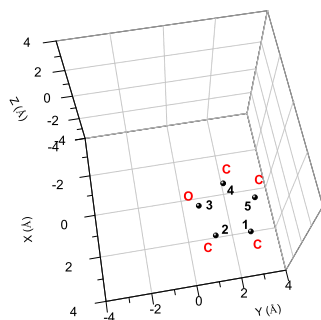
Πίνακας 3.17: HOMO, LUMO και E_g του Φουράνιου σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.342	-2.887	5.465
πειραματικά	-8.880	-3.430	5.450
σχετικό σφάλμα	-0.061	-0.161	0.003

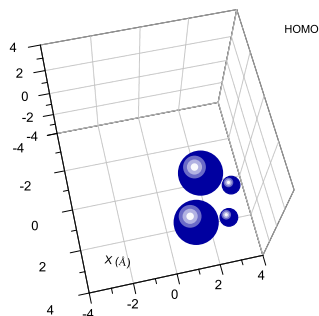
Τα ιδιοανύσματα του φουράν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.18. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_3 και E_4 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 3.26, 3.27 και 3.28.

Πίνακας 3.18: Ιδιοανύσματα για το Φουράνιο. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιοστό άτομο για τις ιδιοενέργειες E_3, E_4 .

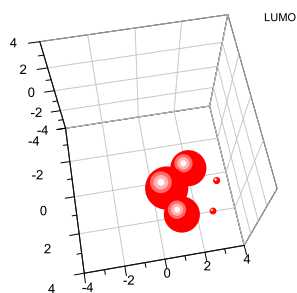
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
3	1	-3.829E-01	0.000E+00	0.147
3	2	-5.944E-01	0.000E+00	0.353
3	3	-2.146E-04	0.000E+00	0.000
3	4	5.943E-01	0.000E+00	0.353
3	5	3.832E-01	0.000E+00	0.147
4	1	2.217E-01	0.000E+00	0.049
4	2	-5.320E-01	0.000E+00	0.283
4	3	5.812E-01	0.000E+00	0.338
4	4	-5.308E-01	0.000E+00	0.282
4	5	2.198E-01	0.000E+00	0.048



Σχήμα 3.26: Συντεταγμένες του Φουράνιου.



Σχήμα 3.27: Πιθανότητα HOMO για το Φουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



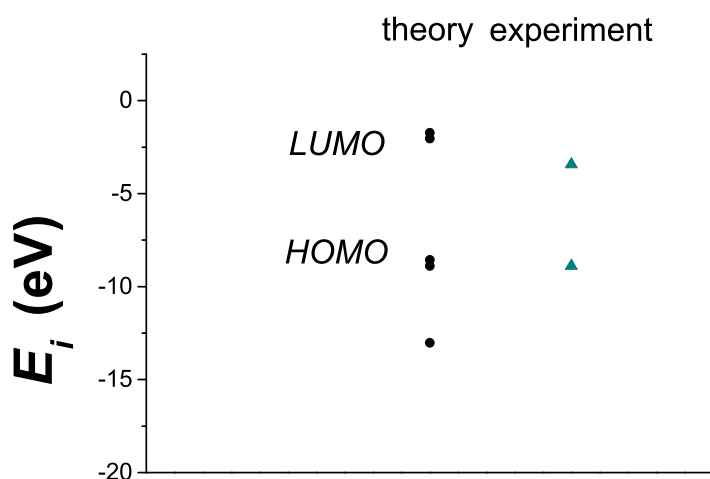
Σχήμα 3.28: Πιθανότητα LUMO για το Φουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.3.2 Φουράνιο MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.19. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.29.

Πίνακας 3.19: Ιδιοτιμές ενέργειας για το Φουράνιο σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-13.02	-
2	-8.883	-
3	-8.567	-8.88
4	-2.038	-3.43
5	-1.728	-



Σχήμα 3.29: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές του Φουράνιου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια 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 Φουράνιου σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.20.

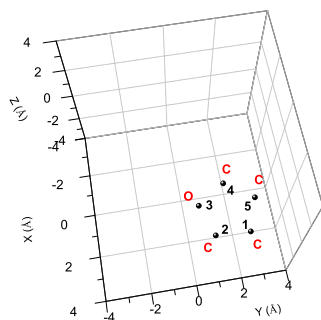
Πίνακας 3.20: HOMO, LUMO και E_g του Φουράνιου σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.567	-2.038	6.529
πειραματικά	-8.880	-3.430	5.450
σχετικό σφάλμα	-0.035	-0.406	0.198

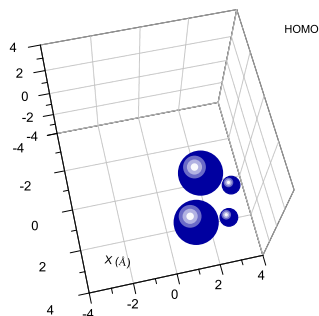
Τα ιδιοανύσματα του Φουράνιου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.21. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_3 και E_4 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 3.30, 3.31 και 3.32.

Πίνακας 3.21: Ιδιοανύσματα για το Φουράνιο. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιοστό άτομο για τις ιδιοενέργειες E_3, E_4 .

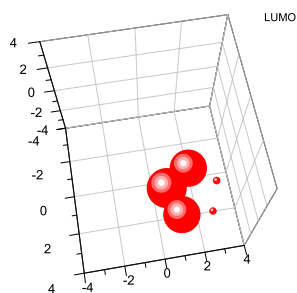
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
3	1	-3.830E-01	0.000E+00	0.147
3	2	-5.944E-01	0.000E+00	0.353
3	3	-9.220E-05	0.000E+00	0.000
3	4	5.943E-01	0.000E+00	0.353
3	5	3.831E-01	0.000E+00	0.147
4	1	2.292E-01	0.000E+00	0.053
4	2	-5.400E-01	0.000E+00	0.292
4	3	5.593E-01	0.000E+00	0.313
4	4	-5.394E-01	0.000E+00	0.291
4	5	2.283E-01	0.000E+00	0.052



Σχήμα 3.30: Συντεταγμένες του Φουράνιου.

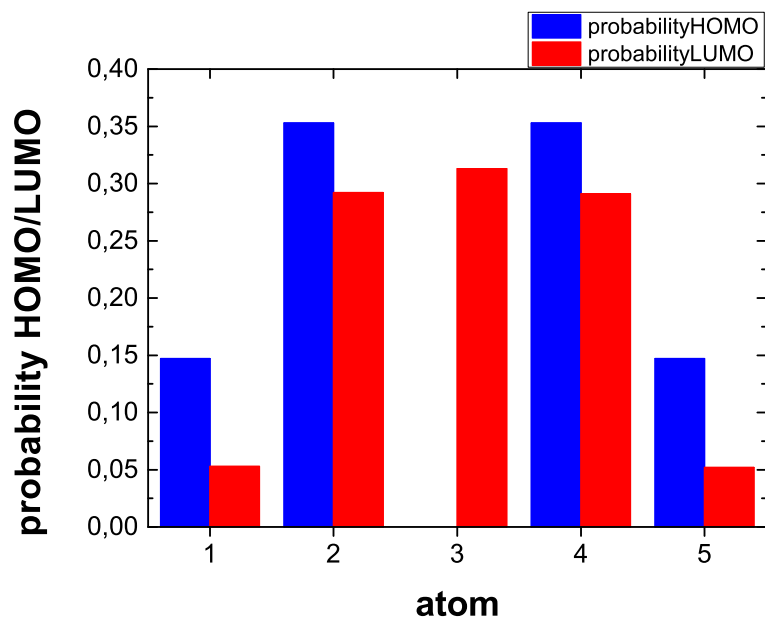


Σχήμα 3.31: Πιθανότητα HOMO για το Φουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 3.32: Πιθανότητα LUMO για το Φουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

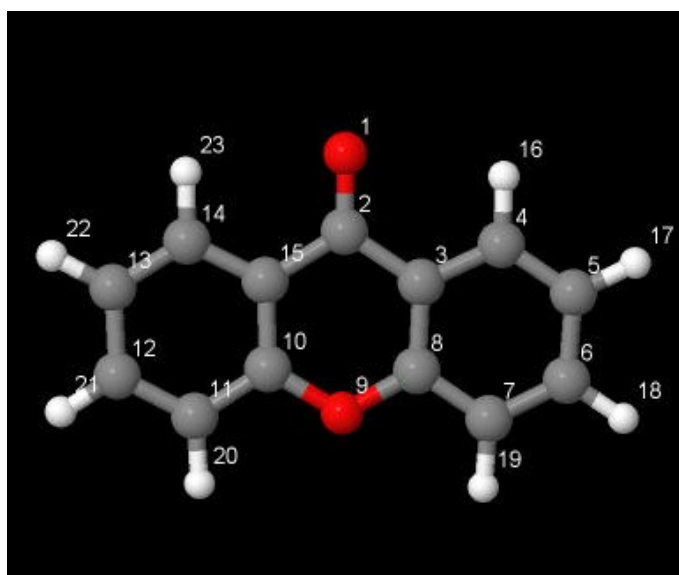
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 3.33.



Σχήμα 3.33: Πιθανότητες HOMO και LUMO για το Φουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.4 Ξανθόνη (Xanthone, $C_{13}H_6O_2$)

Θα ακολουθήσουμε την ίδια διαδικασία όπως στη Κουμαρίνη για το μόριο Ξανθόνη (Xanthone). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στη Ξανθόνη (Σχήμα 3.34) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, των οξυγόνων και του υδρογόνου.



Σχήμα 3.34: Ξανθόνη (Xanthone), $C_{13}H_6O_2$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Ξανθόνης φαίνονται στον Πίνακα 3.22. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών ιονισμού

Πίνακας 3.22: Οι συντεταγμένες των ατόμων της Ξανθόνης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	-2.2061	0.1818	-2.6075
C	-2.2584	0.4898	-1.4191
C	-2.2274	-0.5089	-0.3305
C	-2.1352	-1.8827	-0.6138
C	-2.1066	-2.8163	0.4100
C	-2.1706	-2.3860	1.7460
C	-2.2621	-1.0350	2.0534
C	-2.2901	-0.1016	1.0114
O	-2.3815	1.2140	1.3775
C	-2.4150	2.1851	0.4136
C	-2.5099	3.5056	0.8666
C	-2.5477	4.5361	-0.0632
C	-2.4919	4.2639	-1.4405
C	-2.3982	2.9520	-1.8775
C	-2.3583	1.8899	-0.9576
H	-2.0880	-2.1751	-1.6581
H	-2.0351	-3.8759	0.1836
H	-2.1487	-3.1147	2.5517
H	-2.3127	-0.6825	3.0784
H	-2.5520	3.6948	1.9343
H	-2.6215	5.5632	0.2837
H	-2.5223	5.0793	-2.1569
H	-2.3528	2.7010	-2.9326

και διεγέρσεως από τα άρθρα [24] και [25], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.42$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.74$ eV, $E_{g \text{ exp}} = 3.68$ eV. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (xanthone.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 2. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_{O_2} = -11$ eV και για MMTS $E_{O_2} = -10$ eV. Στη συνέ-

χεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα xanthone.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (xanthone.input) και εξόδου (xanthone.outputHKS, xanthone.outputMMTS) λειτουργούν όπως τα προγράμματα βενζαλδεηψδε.φ, βενζαλδεηψδε.ινπυτ, βενζαλδεηψδε.ουτπυτHKS και βενζαλδεηψδε.ουτπυτMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της Ξανθόνης τα 13 άτομα άνθρακα και τα 2 άτομα οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο xanthone.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 3.22) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της Ξανθόνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_{O1} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_{O2} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_{O1} = -9.4$ eV, $E_{O2} = -11$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_{O1} = -9.2$ eV, $E_{O2} = -10$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.22). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO,

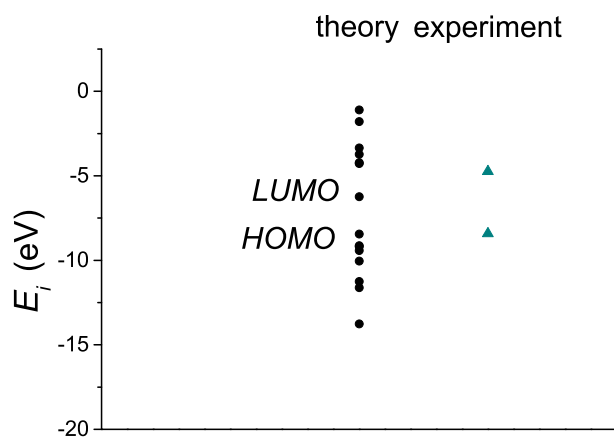
το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία xanthone.outputHKS και xanthone.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

3.4.1 Ξανθόνη HKS

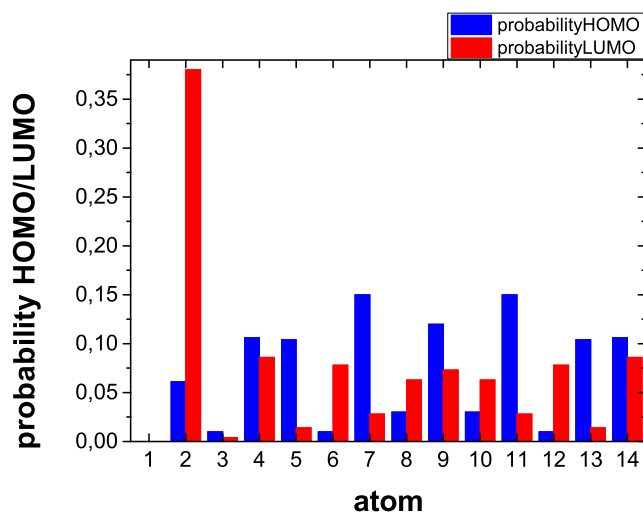
Στην ξανθόνη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.23. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.35. Επίσης στο Σχήμα 3.36 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 3.23: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη ξανθόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-13.76	-
2	-11.61	-
3	-11.25	-
4	-10.04	-
5	-9.42	-
6	-9.181	-
7	-9.132	-
8	-8.449	-8.42
9	-6.231	-4.74
10	-4.268	-
11	-4.219	-
12	-3.725	-
13	-3.347	-
14	-1.787	-
15	-1.096	-



Σχήμα 3.35: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της ξανθόνης.



Σχήμα 3.36: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη ξανθόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα και το οξυγόνο O1 συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 16 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 8 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της ξανθόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.24.

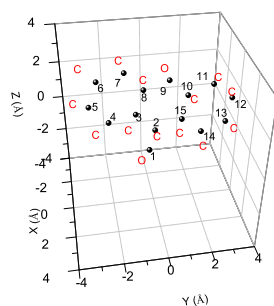
Πίνακας 3.24: HOMO, LUMO και E_g της ξανθόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.449	-6.231	2.217
πειραματικά	-8.420	-4.740	3.680
σχετικό σφάλμα	-0.003	-0.315	0.397

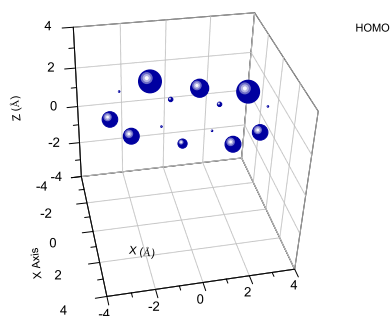
Τα ιδιοανύσματα της ξανθόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.25. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_8 και E_9 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 3.37, 3.38 και 3.39.

Πίνακας 3.25: Ιδιοανύσματα για τη ξανθόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_8, E_9 .

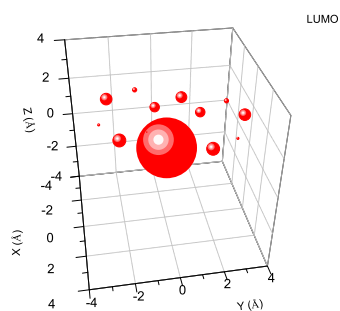
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
8	1	0.000E+00	0.000E+00	0.000
8	2	2.466E-01	0.000E+00	0.061
8	3	9.801E-02	0.000E+00	0.010
8	4	-3.253E-01	0.000E+00	0.106
8	5	-3.228E-01	0.000E+00	0.104
8	6	1.023E-01	0.000E+00	0.010
8	7	3.871E-01	0.000E+00	0.150
8	8	1.722E-01	0.000E+00	0.030
8	9	-3.461E-01	0.000E+00	0.120
8	10	1.723E-01	0.000E+00	0.030
8	11	3.872E-01	0.000E+00	0.150
8	12	1.022E-01	0.000E+00	0.010
8	13	-3.230E-01	0.000E+00	0.104
8	14	-3.254E-01	0.000E+00	0.106
8	15	9.807E-02	0.000E+00	0.010
9	1	0.000E+00	0.000E+00	0.000
9	2	6.163E-01	0.000E+00	0.380
9	3	-6.569E-02	0.000E+00	0.004
9	4	-2.935E-01	0.000E+00	0.086
9	5	1.189E-01	0.000E+00	0.014
9	6	2.788E-01	0.000E+00	0.078
9	7	-1.686E-01	0.000E+00	0.028
9	8	-2.509E-01	0.000E+00	0.063
9	9	2.697E-01	0.000E+00	0.073
9	10	-2.509E-01	0.000E+00	0.063
9	11	-1.686E-01	0.000E+00	0.028
9	12	2.788E-01	0.000E+00	0.078
9	13	1.189E-01	0.000E+00	0.014
9	14	-2.935E-01	0.000E+00	0.086
9	15	-6.569E-02	0.000E+00	0.004



Σχήμα 3.37: Συντεταγμένες της ξανθόνης.



Σχήμα 3.38: Πιθανότητα HOMO για τη ξανθόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



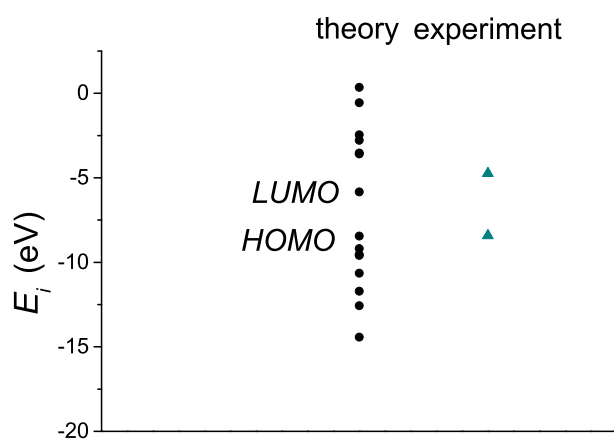
Σχήμα 3.39: Πιθανότητα LUMO για τη ξανθόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.4.2 Ξανθόνη MMTS

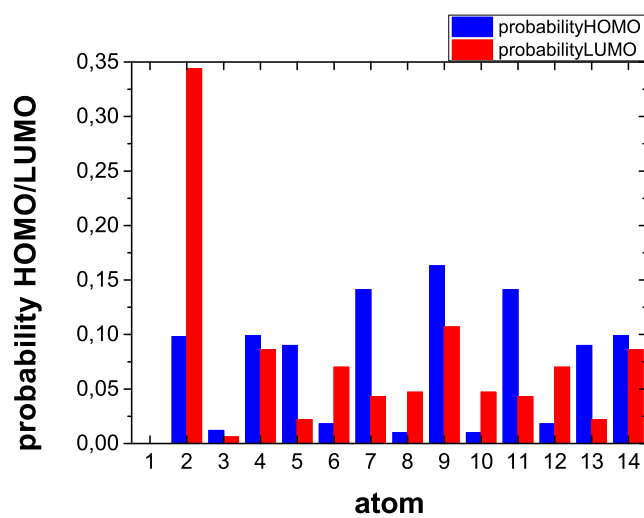
Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.26. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.40. Επίσης στο Σχήμα 3.41 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 3.26: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη ξανθόνη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-14.43	-
2	-12.56	-
3	-11.71	-
4	-10.64	-
5	-9.592	-
6	-9.533	-
7	-9.19	-
8	-8.441	-8.42
9	-5.826	-4.74
10	-3.587	-
11	-3.528	-
12	-2.779	-
13	-2.456	-
14	-0.555	-
15	0.359	-



Σχήμα 3.40: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της ξανθόνης.



Σχήμα 3.41: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη ξανθόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα και το οξυγόνο O1 συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 16 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 8 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της ξανθόνης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.27.

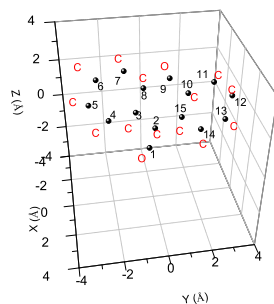
Πίνακας 3.27: HOMO, LUMO και E_g της ξανθόνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.441	-5.826	2.615
πειραματικά	-8.420	-4.740	3.680
σχετικό σφάλμα	-0.002	-0.229	0.289

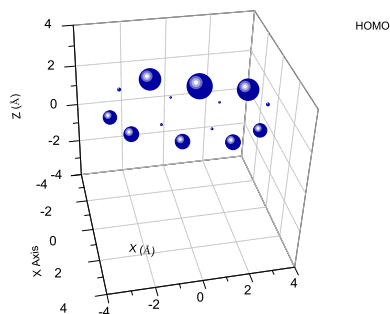
Τα ιδιοανύσματα της ξανθόνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.28. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_8 και E_9 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 3.42, 3.43 και 3.44.

Πίνακας 3.28: Ιδιοανύσματα για τη ξανθόνη. 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 τις ιδιοενέργειες E_8, E_9 .

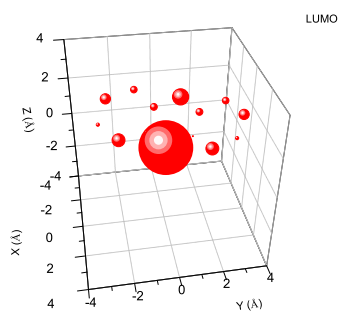
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
8	1	0.000E+00	0.000E+00	0.000
8	2	3.130E-01	0.000E+00	0.098
8	3	1.095E-01	0.000E+00	0.012
8	4	-3.145E-01	0.000E+00	0.099
8	5	-3.001E-01	0.000E+00	0.090
8	6	1.333E-01	0.000E+00	0.018
8	7	3.755E-01	0.000E+00	0.141
8	8	1.003E-01	0.000E+00	0.010
8	9	-4.031E-01	0.000E+00	0.163
8	10	1.004E-01	0.000E+00	0.010
8	11	3.755E-01	0.000E+00	0.141
8	12	1.333E-01	0.000E+00	0.018
8	13	-3.002E-01	0.000E+00	0.090
8	14	-3.145E-01	0.000E+00	0.099
8	15	1.096E-01	0.000E+00	0.012
9	1	0.000E+00	0.000E+00	0.000
9	2	-5.864E-01	0.000E+00	0.344
9	3	8.005E-02	0.000E+00	0.006
9	4	2.928E-01	0.000E+00	0.086
9	5	-1.481E-01	0.000E+00	0.022
9	6	-2.644E-01	0.000E+00	0.070
9	7	2.084E-01	0.000E+00	0.043
9	8	2.175E-01	0.000E+00	0.047
9	9	-3.265E-01	0.000E+00	0.107
9	10	2.175E-01	0.000E+00	0.047
9	11	2.084E-01	0.000E+00	0.043
9	12	-2.644E-01	0.000E+00	0.070
9	13	-1.482E-01	0.000E+00	0.022
9	14	2.928E-01	0.000E+00	0.086
9	15	8.005E-02	0.000E+00	0.006



Σχήμα 3.42: Συντεταγμένες της ξανθόνης.



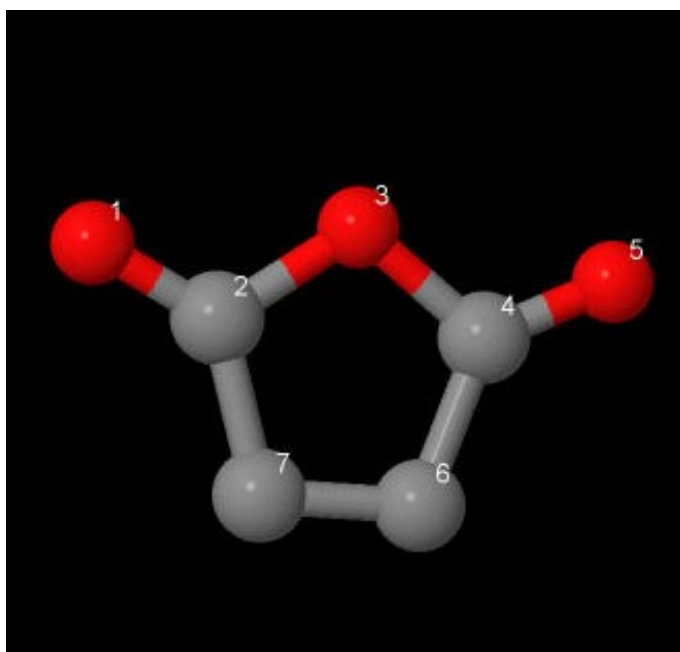
Σχήμα 3.43: Πιθανότητα HOMO για τη ξανθόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 3.44: Πιθανότητα LUMO για τη ξανθόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.5 Μηλϋϊνικός ανυδρίτης (Maleic-anhydride, $C_4H_2O_3$)

Θα ακολουθήσουμε την ίδια διαδικασία όπως στη Κουμαρίνη για το μόριο Μηλϋϊνικός ανυδρίτης (Maleic-anhydride). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στο Μηλϋϊνικό ανυδρίτη (Σχήμα 3.45) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα και των οξυγόνων.



Σχήμα 3.45: Μηλϋϊνικός ανυδρίτης (Maleic-anhydride), $C_4H_2O_3$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου του Μηλεϊνικού ανυδρίτη φαίνονται στον Πίνακα 3.29. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών

Πίνακας 3.29: Οι συντεταγμένες των ατόμων του Μηλεϊνικού ανυδρίτη σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	0.0000	3.6164	0.0618
C	0.9010	2.8235	0.0567
O	2.1984	3.3503	0.0268
C	3.0802	2.2625	0.0256
O	4.2519	2.5217	0.0000
C	2.2836	0.9879	0.0579
C	0.9839	1.3225	0.0760

ιονισμού και διεγέρσεως από τα άρθρα [26], [27] και [28], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -11.10$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -7.23$ eV, $E_{g \text{ exp}} = 3.87$ eV. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (maleicanhydride.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 2. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_{O_2} = -10$ eV και για MMTS $E_{O_2} = -9, 5$ eV. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με την παραμετροποίηση HKS και με την MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα maleicanhydride.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (maleicanhydride.input) και εξόδου (maleicanhydride.outputHKS, maleicanhydride.outputMMTS) λειτουργούν όπως τα προγράμματα βενζαλδεηψδε.φ, βενζαλδεηψδε.ινπυτ, βενζαλδεηψδε.ουτπυτHKΣ και βενζαλδεηψδε.ουτπυτMMTΣ τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση του Μηλεϊνικού ανυδρίτη τα 4 άτομα άνθρακα και τα 3 άτομα οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο maleicanhydride.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 3.29ιδεΑτομς) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

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

ανυδρίτη, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_{O1} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & t & E_{O2} & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_{O1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & 0 & E_C & t \\ 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

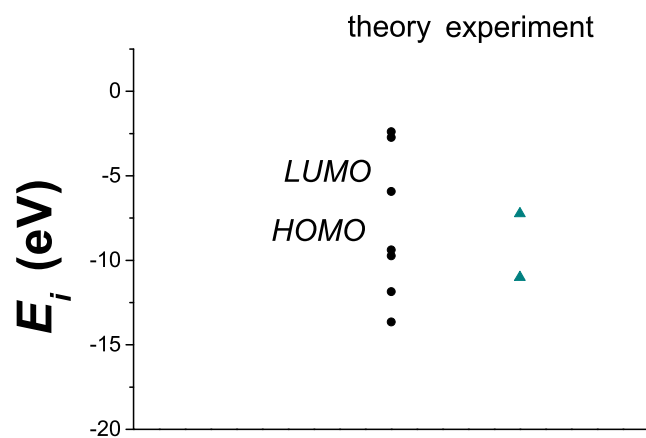
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_{O1} = -9.4$ eV, $E_{O2} = -10$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_{O1} = -9.2$ eV, $E_{O2} = -9.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.29). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία `maleicanhydride.outputHKS` και `maleicanhydride.outputMMTS`. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές.

3.5.1 Μηλεινικός ανυδρίτης HKS

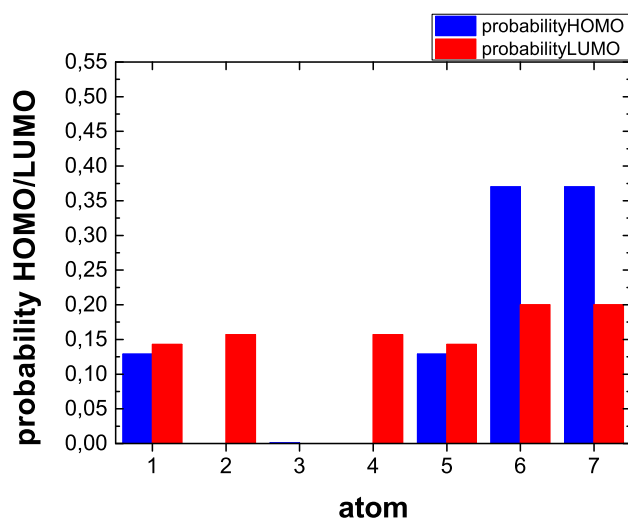
Στο Μηλεινικό ανυδρίτη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.30. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.46. Επίσης στο Σχήμα 3.47 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 3.30: Ιδιοτιμές ενέργειας για το Μηλεινικό ανυδρίτη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-13.65	-
2	-11.85	-
3	-9.732	-
4	-9.38	-11.1
5	-5.92	-7.23
6	-2.719	-
7	-2.386	-



Σχήμα 3.46: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές του Μηλείνικου ανυδρίτη.



Σχήμα 3.47: Πιθανότητες HOMO και LUMO για το Μηλείνικό ανυδρίτη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα και το οξυγόνο O1 συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g του Μηλεϊνικού ανυδρίτη σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.31.

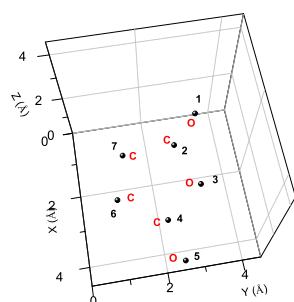
Πίνακας 3.31: HOMO, LUMO και E_g του Μηλεϊνικού ανυδρίτη σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.380	-5.920	3.460
πειραματικά	-11.10	-7.230	3.870
σχετικό σφάλμα	-0.155	-0.181	0.106

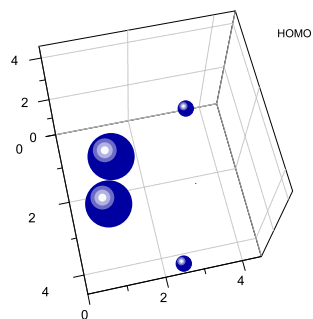
Τα ιδιοανύσματα του Μηλεϊνικού ανυδρίτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.32. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 3.48, 3.49 και 3.50.

Πίνακας 3.32: Ιδιοανύσματα για το Μηλείνικό ανυδρίτη. 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 τις ιδιοενέργειες E_4 , E_5 .

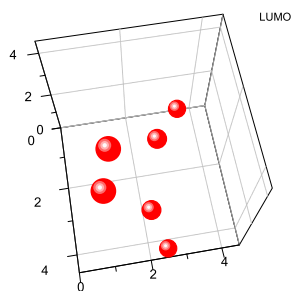
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	-3.593E-01	0.000E+00	0.129
4	2	4.327E-03	0.000E+00	0.000
4	3	-3.416E-02	0.000E+00	0.001
4	4	4.328E-03	0.000E+00	0.000
4	5	-3.593E-01	0.000E+00	0.129
4	6	6.085E-01	0.000E+00	0.370
4	7	6.085E-01	0.000E+00	0.370
5	1	-3.778E-01	0.000E+00	0.143
5	2	3.968E-01	0.000E+00	0.157
5	3	8.520E-05	0.000E+00	0.000
5	4	-3.968E-01	0.000E+00	0.157
5	5	3.777E-01	0.000E+00	0.143
5	6	-4.471E-01	0.000E+00	0.200
5	7	4.471E-01	0.000E+00	0.200



Σχήμα 3.48: Συντεταγμένες του Μηλεϊνικού ανυδρίτη.



Σχήμα 3.49: Πιθανότητα HOMO για το Μηλεϊνικό ανυδρίτη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



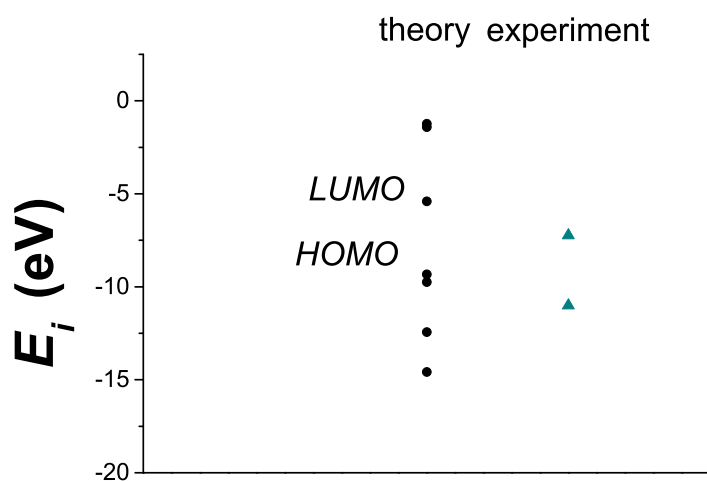
Σχήμα 3.50: Πιθανότητα LUMO για το Μηλεϊνικό ανυδρίτη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.5.2 Μηλεινικός ανυδρίτης MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.33. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.51.

Πίνακας 3.33: Ιδιοτιμές ενέργειας για το Μηλεινικό ανυδρίτη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-14.58	-
2	-12.43	-
3	-9.749	-
4	-9.328	-11
5	-5.399	-7.23
6	-1.412	-
7	-1.228	-



Σχήμα 3.51: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές του Μηλεινικού ανυδρίτη.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα και το οξυγόνο O1 συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g του Μηλεϊνικού ανυδρίτη σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.34.

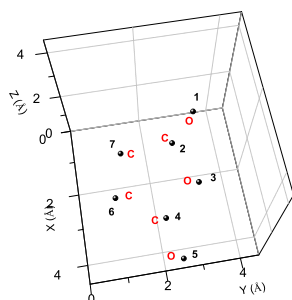
Πίνακας 3.34: HOMO, LUMO και E_g του Μηλεϊνικού ανυδρίτη σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.703	-5.736	3.968
πειραματικά	-11.10	-7.320	3.870
σχετικό σφάλμα	-0.126	-0.207	0.025

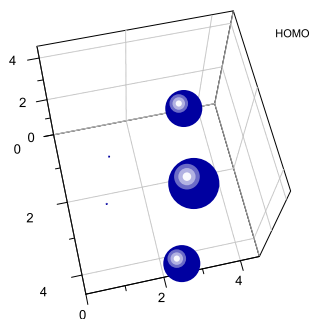
Τα ιδιοανύσματα του Μηλεϊνικού ανυδρίτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.35. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 3.52, 3.53 και 3.54.

Πίνακας 3.35: Ιδιοανύσματα για το Μηλεϊνικό ανυδρίτη. 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 τις ιδιοενέργειες E_4, E_5 .

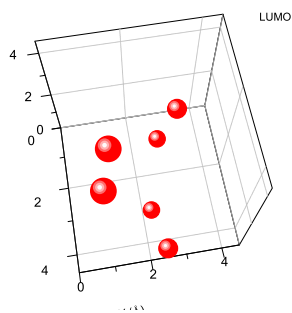
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	1.410E-01	0.000E+00	0.020
4	2	-2.240E-02	0.000E+00	0.001
4	3	-6.598E-01	0.000E+00	0.435
4	4	-2.243E-02	0.000E+00	0.001
4	5	1.412E-01	0.000E+00	0.020
4	6	5.118E-01	0.000E+00	0.262
4	7	5.118E-01	0.000E+00	0.262
5	1	3.654E-01	0.000E+00	0.134
5	2	-4.140E-01	0.000E+00	0.171
5	3	-9.970E-05	0.000E+00	0.000
5	4	4.139E-01	0.000E+00	0.171
5	5	-3.653E-01	0.000E+00	0.133
5	6	4.418E-01	0.000E+00	0.195
5	7	-4.418E-01	0.000E+00	0.195



Σχήμα 3.52: Συντεταγμένες του Μηλεϊνικού ανυδρίτη.

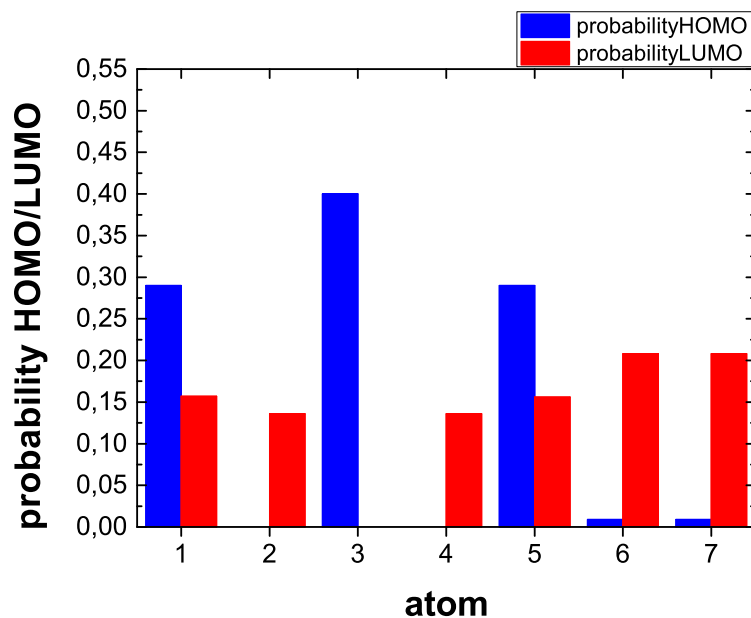


Σχήμα 3.53: Πιθανότητα HOMO για το Μηλεϊνικό ανυδρίτη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 3.54: Πιθανότητα LUMO για το Μηλεϊνικό ανυδρίτη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

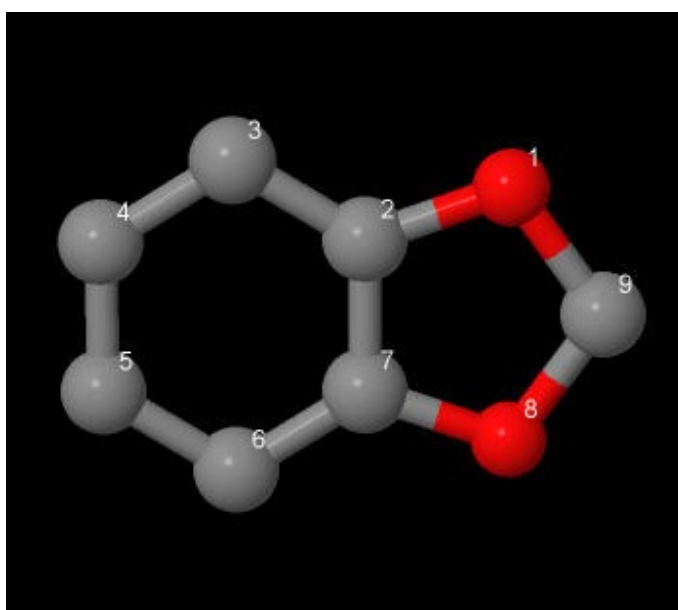
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 3.55.



Σχήμα 3.55: Πιθανότητες HOMO και LUMO για το Μηλεϊνικό ανυδρίτη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.6 1,3-Βενζοδιοξόλη (1,3-Benzodioxole, C₇H₆O₂)

Θα ακολουθήσουμε την ίδια διαδικασία όπως στη Κουμαρίνη για το μόριο 1,3-Βενζοδιοξόλη (1,3-Benzodioxole). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στη Βενζοδιοξόλη (Σχήμα 3.56) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα και των οξυγόνων.



Σχήμα 3.56: Ανυδρίδη (1,3-Benzodioxole), C₇H₆O₂. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της 1,3-Βενζοδιοξόλης φαίνονται στον Πίνακα 3.36. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών

Πίνακας 3.36: Οι συντεταγμένες των ατόμων της Βενζοδιοξόλης σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	4.6242	2.7993	2.4213
C	3.3158	2.4479	2.1158
C	2.1443	3.0007	2.5944
C	0.9550	2.4399	2.1078
C	0.9560	1.3885	1.1984
C	2.1467	0.8276	0.7146
C	3.3170	1.3814	1.1944
O	4.6261	1.0295	0.8923
C	5.4627	1.9118	1.6609

ιονισμού και διεγέρσεως από το άρθρο [29], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.21$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -3.90$ eV, $E_{g \text{ exp}} = 4.31$ eV. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (1,3benzodioxole.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 2. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_{O_2} = -12$ eV και για MMTS $E_{O_2} = -11$ eV. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με τη παραμετροποίηση HKS και με τη MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα 1,3benzodioxole.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (1,3benzodioxole.input) και εξόδου (1,3benzodioxole.outputHKS, 1,3benzodioxole.outputMMTS) λειτουργούν όπως τα προγράμματα βενζαλδεηψδε.φ, βενζαλδεηψδε.ινπυτ, βενζαλδεηψδε.ουτπυτHKΣ και βενζαλδεηψδε.ουτπυτMMTΣ τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της Βενζοδιοξόλης τα 6 άτομα άνθρακα και τα 2 άτομα οξυγόνου (διότι το τελευταίο άτομο άνθρακα χρησιμοποιεί όλα τα ηλεκτρόνια του για τη δημιουργία σ δεσμών με τα γειτονικά του άτομα οπότε δεν έχει ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό). Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο 1,3benzodioxole.input τις συντεταγμένες των ατό-

μων του μορίου (Πίνακας 3.36) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιηήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (2.1). Στην περίπτωση της Βενζοδιοξόλης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_{O_2} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & t & E_C & t & 0 \\ 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_{O_2} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

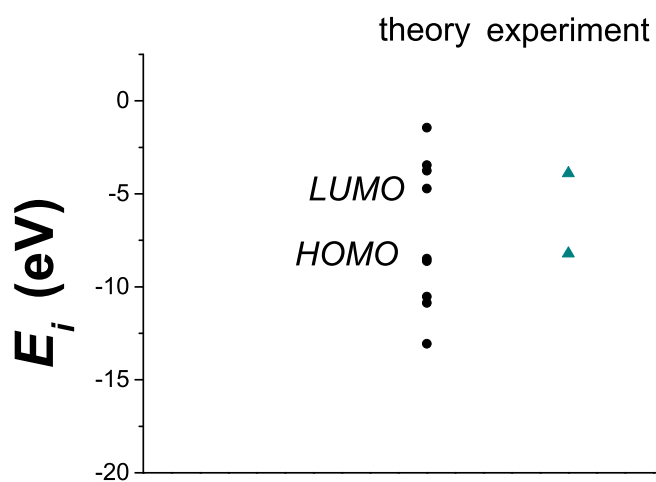
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_{O_2} = -12$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_{O_2} = -11$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.36). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία 1,3benzodioxole.outputHKS και 1,3benzodioxole.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

3.6.1 1,3-Βενζοδιοξόλη HKS

Στην Βενζοδιοξόλη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_i σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.37. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.57.

Πίνακας 3.37: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη βενζοδιοξόλη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-13.06	-
2	-10.86	-
3	-10.53	-
4	-8.608	-
5	-8.486	-8.21
6	-4.718	-3.9
7	-3.749	-
8	-3.456	-
9	-1.434	-



Σχήμα 3.57: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της βενζοδιοξόλης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 10 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 5 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της βενζοδιοξόλης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.38.

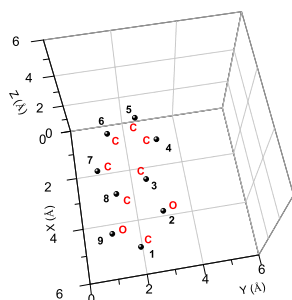
Πίνακας 3.38: HOMO, LUMO και E_g της βενζοδιοξόλης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.486	-4.718	3.768
πειραματικά	-8.210	-3.900	4.310
σχετικό σφάλμα	-0.034	-0.210	0.126

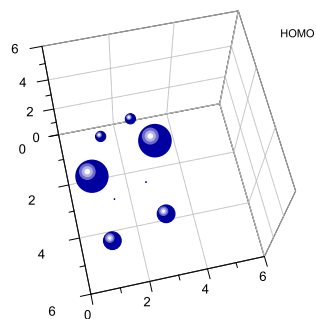
Τα ιδιοανύσματα της βενζοδιοξόλης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.39. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_5 και E_6 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 3.58, 3.59 και 3.60.

Πίνακας 3.39: Ιδιοανύσματα για τη βενζοδιοξόλη. 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 τις ιδιοενέργειες E_5, E_6 .

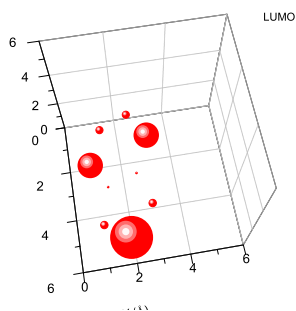
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
5	1	1.193E-03	0.000E+00	0.000
5	2	3.838E-01	0.000E+00	0.147
5	3	-8.037E-02	0.000E+00	0.006
5	4	-5.114E-01	0.000E+00	0.262
5	5	-2.912E-01	0.000E+00	0.085
5	6	2.934E-01	0.000E+00	0.086
5	7	5.110E-01	0.000E+00	0.261
5	8	7.797E-02	0.000E+00	0.006
5	9	-3.830E-01	0.000E+00	0.147
6	1	-5.802E-01	0.000E+00	0.337
6	2	2.478E-01	0.000E+00	0.061
6	3	1.146E-01	0.000E+00	0.013
6	4	-4.449E-01	0.000E+00	0.198
6	5	2.430E-01	0.000E+00	0.059
6	6	2.435E-01	0.000E+00	0.059
6	7	-4.450E-01	0.000E+00	0.198
6	8	1.143E-01	0.000E+00	0.013
6	9	2.479E-01	0.000E+00	0.061



Σχήμα 3.58: Συντεταγμένες της βενζοδιοξόλης.

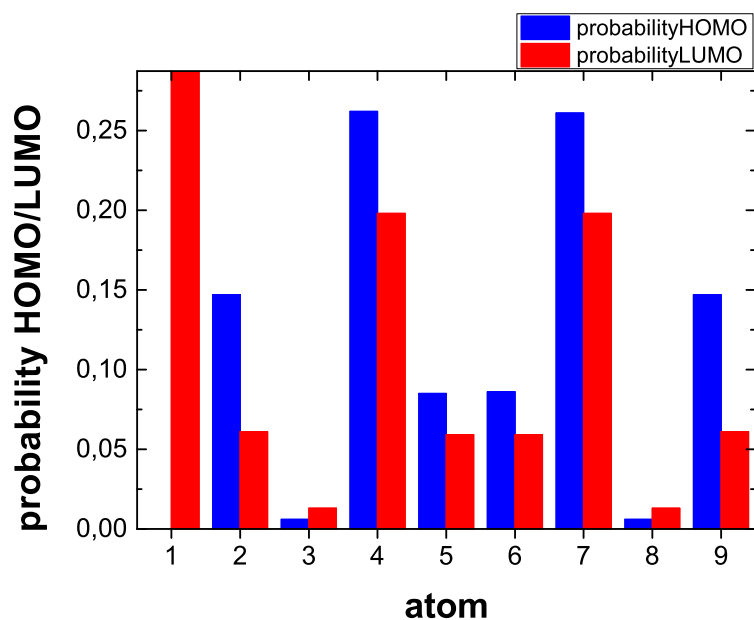


Σχήμα 3.59: Πιθανότητα HOMO για τη βενζοδιοξόλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 3.60: Πιθανότητα LUMO για τη βενζοδιοξόλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 3.61.



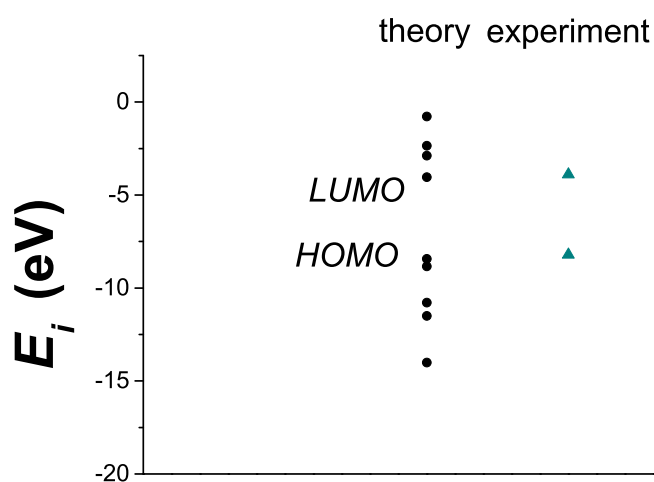
Σχήμα 3.61: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη βενζοδιοξόλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.6.2 1,3-Βενζοδιοξόλη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.40. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.62.

Πίνακας 3.40: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη βενζοδιοξόλη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-14.01	-
2	-11.5	-
3	-10.79	-
4	-8.828	-
5	-8.436	-8.21
6	-4.038	-3.9
7	-2.884	-
8	-2.353	-
9	-0.7799	-



Σχήμα 3.62: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της βενζοδιοξόλης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 10 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 5 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της βενζοδιοξόλης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.41.

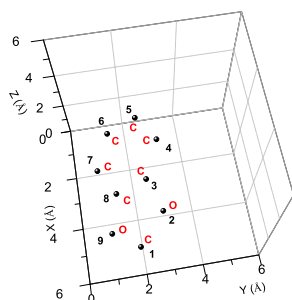
Πίνακας 3.41: HOMO, LUMO και E_g της βενζοδιοξόλης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.436	-4.038	4.398
πειραματικά	-8.210	-3.900	4.310
σχετικό σφάλμα	-0.028	-0.036	0.020

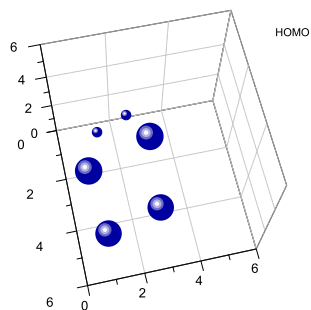
Τα ιδιοανύσματα της βενζοδιοξόλης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.42. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_5 και E_6 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 3.63, 3.64 και 3.65.

Πίνακας 3.42: Ιδιοανύσματα για τη βενζοδιοξόλη. 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 τις ιδιοενέργειες E_5, E_6 .

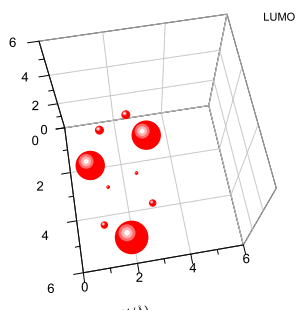
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
5	1	3.876E-04	0.000E+00	0.000
5	2	4.538E-01	0.000E+00	0.206
5	3	-9.882E-03	0.000E+00	0.000
5	4	-4.635E-01	0.000E+00	0.215
5	5	-2.812E-01	0.000E+00	0.079
5	6	2.819E-01	0.000E+00	0.079
5	7	4.634E-01	0.000E+00	0.215
5	8	9.155E-03	0.000E+00	0.000
5	9	-4.536E-01	0.000E+00	0.206
6	1	5.117E-01	0.000E+00	0.262
6	2	-2.274E-01	0.000E+00	0.052
6	3	-1.435E-01	0.000E+00	0.021
6	4	4.799E-01	0.000E+00	0.230
6	5	-2.575E-01	0.000E+00	0.066
6	6	-2.580E-01	0.000E+00	0.067
6	7	4.800E-01	0.000E+00	0.230
6	8	-1.432E-01	0.000E+00	0.021
6	9	-2.276E-01	0.000E+00	0.052



Σχήμα 3.63: Συντεταγμένες της βενζοδιοξόλης.

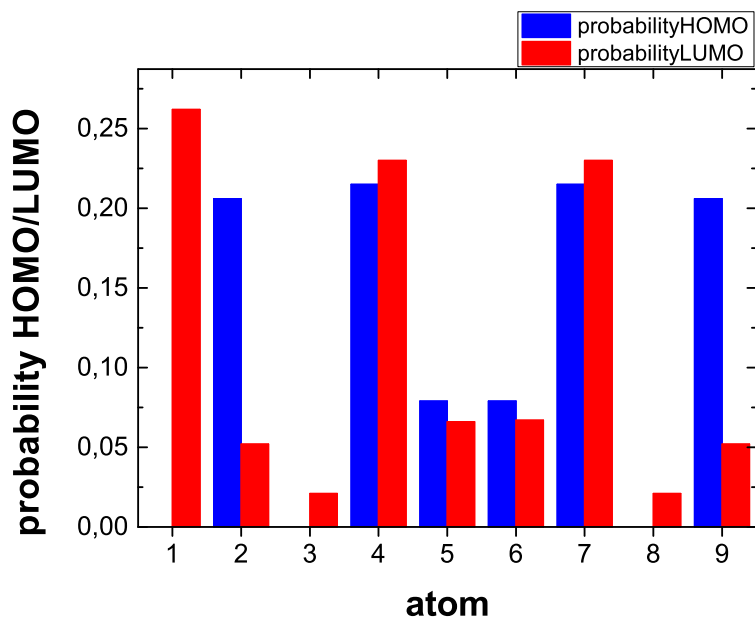


Σχήμα 3.64: Πιθανότητα HOMO για τη βενζοδιοξόλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 3.65: Πιθανότητα LUMO για τη βενζοδιοξόλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

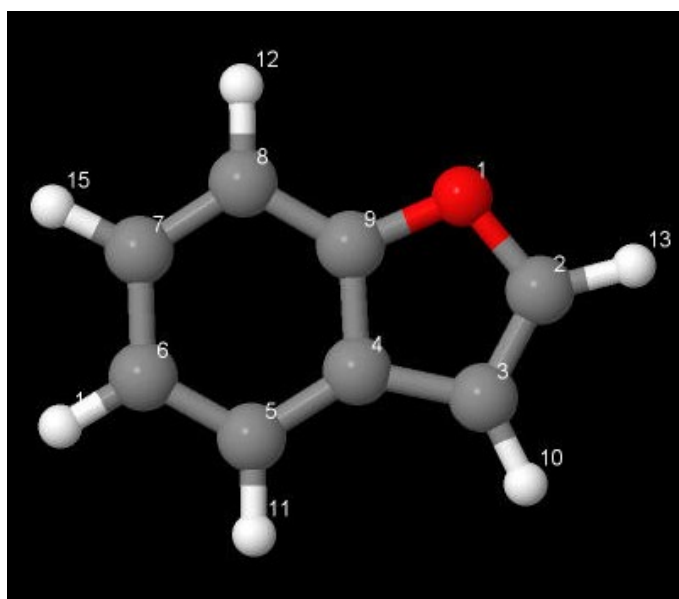
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 3.66.



Σχήμα 3.66: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη βενζοδιοξόλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.7 Βενζοφουράνιο (Benzofuran, C_8H_6O)

Θα ακολουθήσουμε την ίδια διαδικασία όπως στη Κουμαρίνη για το μόριο Βενζοφουράνιο (Benzofuran). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στο Βενζοφουράνιο (Σχήμα 3.67) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, των οξυγόνων και του υδρογόνου.



Σχήμα 3.67: Βενζοφουράνιο (Benzofuran), C_8H_6O . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου του Βενζοφουράνιου φαίνονται στον Πίνακα 3.43. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών ιο-

Πίνακας 3.43: Οι συντεταγμένες των ατόμων του Βενζοφουράνιου σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	4.5938	3.7932	0.0001
C	5.4711	2.7362	0.0000
C	4.8360	1.5389	0.0001
C	3.4227	1.8369	0.0001
C	2.2344	1.0902	0.0002
C	1.0217	1.7735	0.0002
C	0.9737	3.1806	0.0002
C	2.1399	3.9446	0.0002
C	3.3393	3.2425	0.0001
H	5.3047	0.5646	0.0001
H	2.2597	0.0040	0.0002
H	2.1206	5.0295	0.0002
H	6.5154	3.0116	-0.0000
H	0.0915	1.2121	0.0003
H	0.0099	3.6818	0.0003

νισμού και διεγέρσεως από τα άρθρα [30] και [31], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.29$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -3.88$ eV, $E_{g \text{ exp}} = 4.41$ eV. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (benzofuran.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 2. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_{\text{O}_2} = -11.5$ eV και για MMTS $E_{\text{O}_2} = -10.5$ eV. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με τη παραμετροποίηση HKS και με τη MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα benzofuran.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (benzofuran.input) και εξόδου (benzofuran.outputHKS, benzofuran.outputMMTS) λειτουργούν όπως τα προγράμματα βενζαλδεηψδε.φ, βενζαλδεηψδε.ινπυτ, βενζαλδεηψδε.ουτπυτHKΣ και βενζαλδεηψδε.ουτπυτMMTΣ τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση του Βενζοφουράνιου τα 8 άτομα άνθρακα

και το 1 άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο benzofuran.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 3.43) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

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

$$\begin{bmatrix} E_{O_2} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & E_C & t \\ t & 0 & 0 & t & t & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

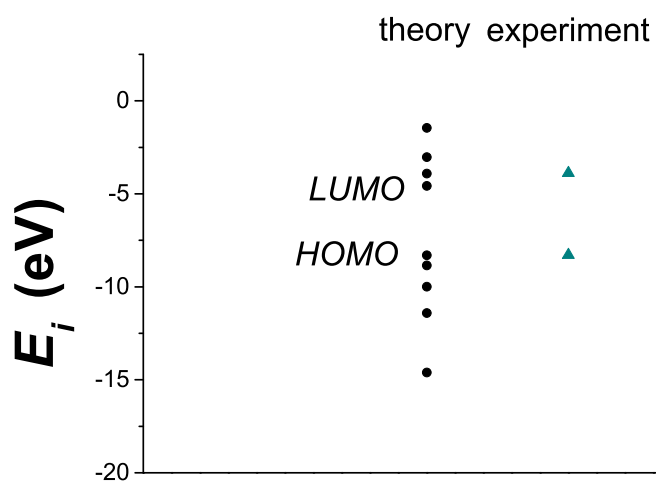
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_{O_2} = -11.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_{O_2} = -10.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.43). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία benzofuran.outputHKS και benzofuran.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

3.7.1 Βενζοφουράνιο HKS

Στο βενζοφουράν οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.44. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.68.

Πίνακας 3.44: Ιδιοτιμές ενέργειας για το Βενζοφουράνιο σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-14.6	-
2	-11.41	-
3	-9.994	-
4	-8.852	-
5	-8.3	-8.29
6	-4.566	-3.88
7	-3.904	-
8	-3.025	-
9	-1.45	-



Σχήμα 3.68: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές του Βενζοφουράνιου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 10 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 5 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g του Βενζοφουράνιου σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.45.

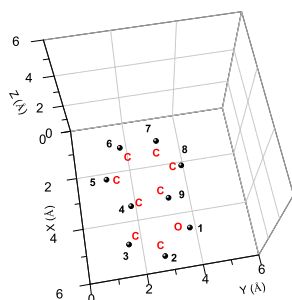
Πίνακας 3.45: HOMO, LUMO και E_g του Βενζοφουράνιου σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.300	-4.566	3.734
πειραματικά	-8.290	-3.880	4.410
σχετικό σφάλμα	-0.001	-0.177	0.153

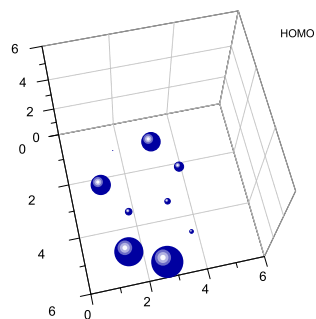
Τα ιδιοανύσματα του Βενζοφουράνιου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.46. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_5 και E_6 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 3.69, 3.70 και 3.71.

Πίνακας 3.46: Ιδιοανύσματα για το Βενζοφουράνιο. 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 τις ιδιοενέργειες E_5, E_6 .

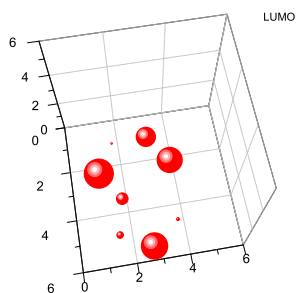
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
5	1	1.753E-01	0.000E+00	0.031
5	2	-5.019E-01	0.000E+00	0.252
5	3	-4.780E-01	0.000E+00	0.228
5	4	2.377E-01	0.000E+00	0.056
5	5	3.973E-01	0.000E+00	0.158
5	6	2.275E-02	0.000E+00	0.001
5	7	-3.914E-01	0.000E+00	0.153
5	8	-2.759E-01	0.000E+00	0.076
5	9	2.114E-01	0.000E+00	0.045
6	1	-1.508E-01	0.000E+00	0.023
6	2	4.636E-01	0.000E+00	0.215
6	3	-2.317E-01	0.000E+00	0.054
6	4	-3.117E-01	0.000E+00	0.097
6	5	4.850E-01	0.000E+00	0.235
6	6	-1.111E-01	0.000E+00	0.012
6	7	-3.982E-01	0.000E+00	0.159
6	8	4.531E-01	0.000E+00	0.205
6	9	6.743E-03	0.000E+00	0.000



Σχήμα 3.69: Συντεταγμένες του Βενζοφουράνιου.

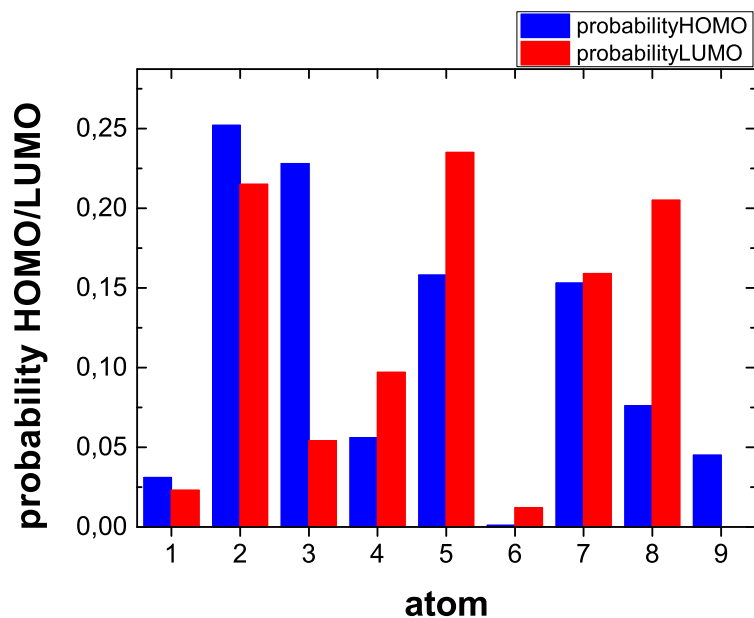


Σχήμα 3.70: Πιθανότητα HOMO για το Βενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 3.71: Πιθανότητα LUMO για το Βενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 3.72.



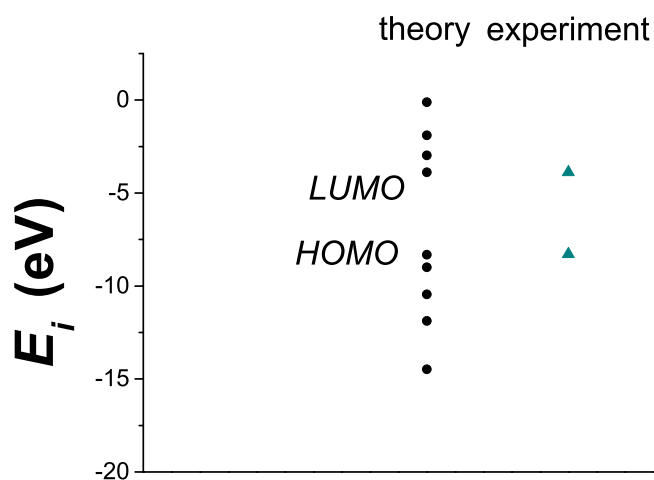
Σχήμα 3.72: Πιθανότητες HOMO και LUMO για το Βενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.7.2 Βενζοφουράνιο MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.47. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.73.

Πίνακας 3.47: Ιδιοτιμές ενέργειας για το Βενζοφουράνιο σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-14.48	-
2	-11.87	-
3	-10.45	-
4	-8.994	-
5	-8.318	-8.29
6	-3.878	-3.88
7	-2.974	-
8	-1.899	-
9	-0.1137	-



Σχήμα 3.73: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές του Βενζοφουράνιου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 10 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 5 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g του Βενζοφουράνιου σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.48.

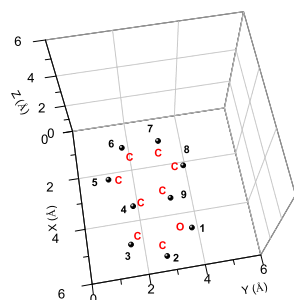
Πίνακας 3.48: HOMO, LUMO και E_g του Βενζοφουράνιου σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.318	-3.878	4.440
πειραματικά	-8.290	-3.880	4.410
σχετικό σφάλμα	-0.003	-0.000	0.007

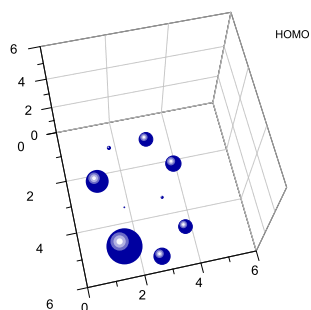
Τα ιδιοανύσματα του Βενζοφουράνιου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.49. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_5 και E_6 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 3.74, 3.75 και 3.76.

Πίνακας 3.49: Ιδιοανύσματα για το Βενζοφουράνιο. 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 τις ιδιοενέργειες E_5, E_6 .

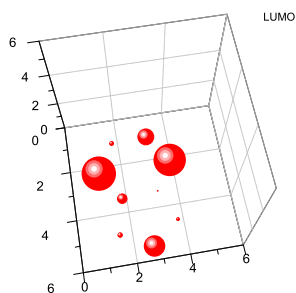
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
5	1	-3.383E-01	0.000E+00	0.114
5	2	3.664E-01	0.000E+00	0.134
5	3	5.310E-01	0.000E+00	0.282
5	4	-8.418E-02	0.000E+00	0.007
5	5	-4.235E-01	0.000E+00	0.179
5	6	-1.631E-01	0.000E+00	0.027
5	7	3.364E-01	0.000E+00	0.113
5	8	3.558E-01	0.000E+00	0.127
5	9	-1.284E-01	0.000E+00	0.016
6	1	-1.530E-01	0.000E+00	0.023
6	2	4.093E-01	0.000E+00	0.168
6	3	-1.947E-01	0.000E+00	0.038
6	4	-2.792E-01	0.000E+00	0.078
6	5	5.176E-01	0.000E+00	0.268
6	6	-1.837E-01	0.000E+00	0.034
6	7	-3.631E-01	0.000E+00	0.132
6	8	5.028E-01	0.000E+00	0.253
6	9	-8.302E-02	0.000E+00	0.007



Σχήμα 3.74: Συντεταγμένες του Βενζοφουράνιου.

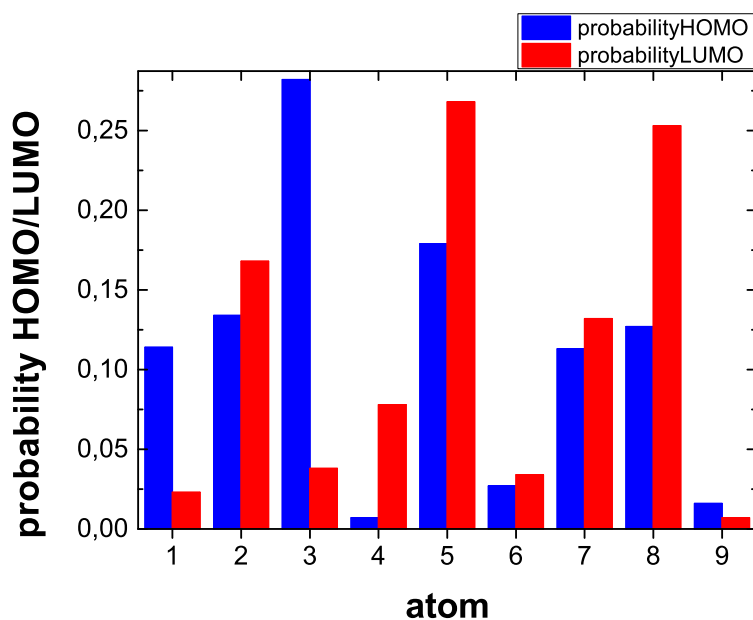


Σχήμα 3.75: Πιθανότητα HOMO για το Βενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 3.76: Πιθανότητα LUMO για το Βενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

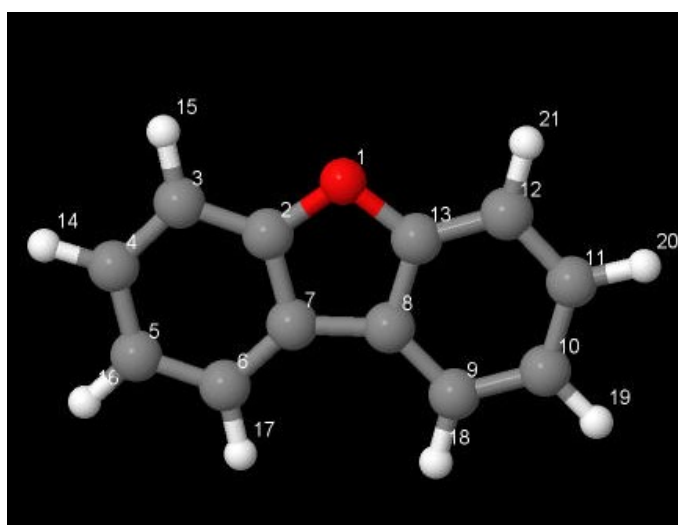
Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 3.77.



Σχήμα 3.77: Πιθανότητες HOMO και LUMO για το Βενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.8 Διβενζοφουράνιο (Dibenzofuran, $C_{12}H_8O$)

Θα ακολουθήσουμε την ίδια διαδικασία όπως στη Κουμαρίνη για το μόριο Διβενζοφουράνιο (Dibenzofuran). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στο Διβενζοφουράνιο (Σχήμα 3.78) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα, των οξυγόνων και του υδρογόνου.



Σχήμα 3.78: Διβενζοφουράνιο (Dibenzofuran), $C_{12}H_8O$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου του Διβενζοφουράνιου φαίνονται στον Πίνακα 3.50. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών

Πίνακας 3.50: Οι συντεταγμένες των ατόμων του Διβενζοφουράνιου σε Å [10].

άτομο	x	y	z
O	4.4770	0.7151	0.0408
C	3.3602	1.5202	0.0565
C	2.0496	1.0642	0.0676
C	1.0474	2.0365	0.0830
C	1.3592	3.4063	0.0870
C	2.6833	3.8423	0.0756
C	3.7045	2.8855	0.0600
C	5.1566	2.9165	0.0451
C	6.1363	3.9158	0.0401
C	7.4778	3.5367	0.0245
C	7.8473	2.1814	0.0139
C	6.8873	1.1673	0.0185
C	5.5585	1.5670	0.0341
H	0.0069	1.7245	0.0921
H	1.8233	0.0032	0.0644
H	0.5547	4.1360	0.0991
H	2.9159	4.9036	0.0788
H	5.8587	4.9662	0.0483
H	8.2506	4.2999	0.0205
H	8.9002	1.9139	0.0019
H	7.1585	0.1168	0.0104

γειών ιονισμού και διεγέρσεως από τα άρθρα [32] και [33], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.09$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -3.92$ eV, $E_{g \text{ exp}} = 4.17$ eV. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (dibenzofuran.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 2. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_{O_2} = -11$ eV και για MMTS $E_{O_2} = -10.5$ eV. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με τη παραμετροποίηση HKS και με τη MMTS αντίστοιχα. Το

πρόγραμμα dibenzofuran.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (dibenzofuran.input) και εξόδου (dibenzofuran.outputHKS, dibenzofuran.outputMMTS) λειτουργούν όπως τα προγράμματα βενζαλδεηψδε.φ, βενζαλδεηψδε.ινπυτ, βενζαλδεηψδε.ουτπυτHKΣ και βενζαλδεηψδε.ουτπυτMMTΣ τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση του διβενζοφουράν τα 12 άτομα άνθρακα και το 1 άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο dibenzofuran.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 3.50) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

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

$$\begin{bmatrix} E_{O_2} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_{O_2} = -11$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_{O_2} = -10.5$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.50). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία dibenzofuran.outputHKS και dibenzofuran.outputMMTS αντίστοιχα. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή]

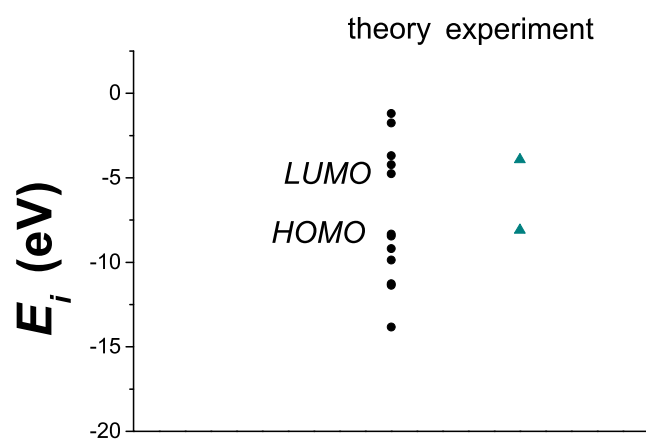
στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε μια παραμετροποίηση ξεχωριστά.

3.8.1 Διβενζοφουράνιο HKS

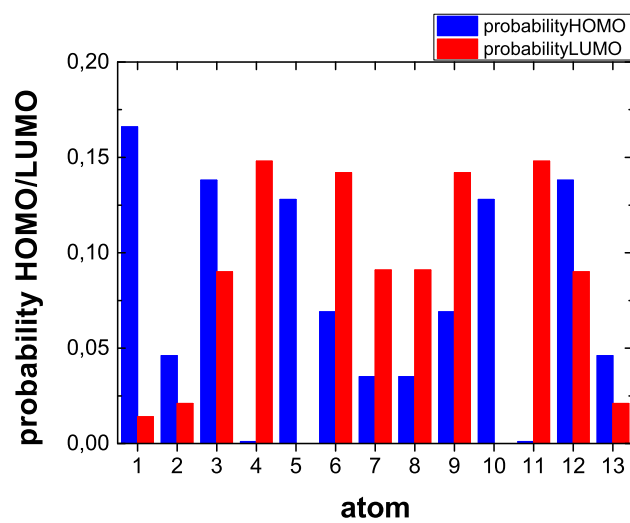
Στο Διβενζοφουράνιο οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.51. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.79. Επίσης στο Σχήμα 3.80 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηέκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 3.51: Ιδιοτιμές ενέργειας για το Διβενζοφουράνιο σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-13.83	-
2	-11.36	-
3	-11.27	-
4	-9.856	-
5	-9.182	-
6	-8.446	-
7	-8.323	-8.09
8	-4.756	-3.92
9	-4.219	-
10	-3.684	-
11	-3.530	-
12	-1.755	-
13	-1.188	-



Σχήμα 3.79: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές του Διβενζοφουράνιου.



Σχήμα 3.80: Πιθανότητες HOMO και LUMO για το Διβενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 14 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 7 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g του Διβενζοφουράνιου σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.52.

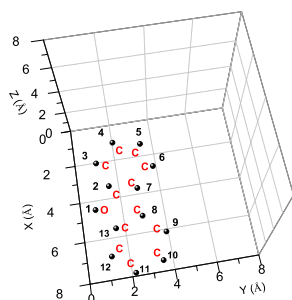
Πίνακας 3.52: HOMO, LUMO και E_g του Διβενζοφουράνιου σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.323	-4.756	3.567
πειραματικά	-8.090	-3.920	4.170
σχετικό σφάλμα	-0.029	-0.213	0.144

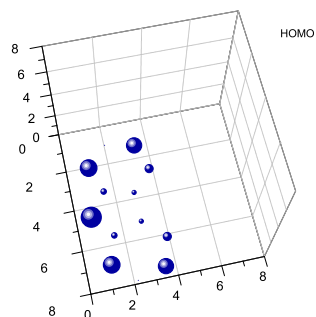
Τα ιδιοανύσματα του Διβενζοφουράνιου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.53. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_7 και E_8 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 3.81, 3.82 και 3.83.

Πίνακας 3.53: Ιδιοανύσματα για το Διβενζοφουράνιο. 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 τις ιδιοενέργειες E_7, E_8 .

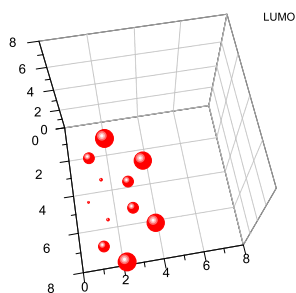
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
7	1	-4.070E-01	0.000E+00	0.166
7	2	2.149E-01	0.000E+00	0.046
7	3	3.718E-01	0.000E+00	0.138
7	4	2.752E-02	0.000E+00	0.001
7	5	-3.579E-01	0.000E+00	0.128
7	6	-2.623E-01	0.000E+00	0.069
7	7	1.870E-01	0.000E+00	0.035
7	8	1.872E-01	0.000E+00	0.035
7	9	-2.622E-01	0.000E+00	0.069
7	10	-3.581E-01	0.000E+00	0.128
7	11	2.721E-02	0.000E+00	0.001
7	12	3.718E-01	0.000E+00	0.138
7	13	2.152E-01	0.000E+00	0.046
8	1	-1.187E-01	0.000E+00	0.014
8	2	1.463E-01	0.000E+00	0.021
8	3	3.002E-01	0.000E+00	0.090
8	4	-3.852E-01	0.000E+00	0.148
8	5	4.056E-03	0.000E+00	0.000
8	6	3.762E-01	0.000E+00	0.142
8	7	-3.025E-01	0.000E+00	0.091
8	8	-3.025E-01	0.000E+00	0.091
8	9	3.762E-01	0.000E+00	0.142
8	10	4.040E-03	0.000E+00	0.000
8	11	-3.852E-01	0.000E+00	0.148
8	12	3.002E-01	0.000E+00	0.090
8	13	1.463E-01	0.000E+00	0.021



Σχήμα 3.81: Συντεταγμένες του Διβενζοφουράνιου.



Σχήμα 3.82: Πιθανότητα HOMO για το Διβενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



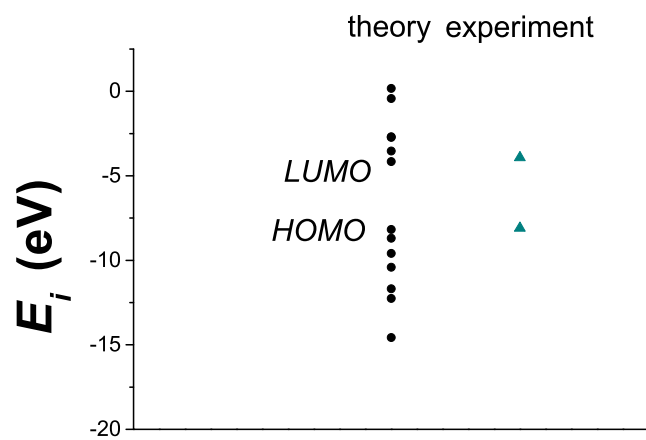
Σχήμα 3.83: Πιθανότητα LUMO για το Διβενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.8.2 Διβενζοφουράνιο MMTS

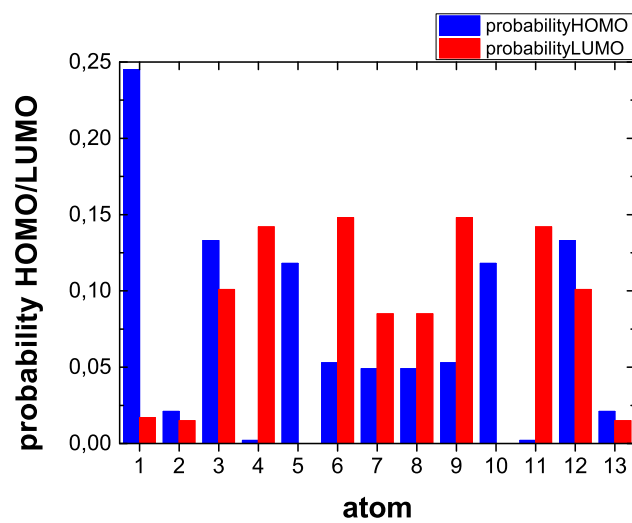
Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.54. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.84. Επίσης στο Σχήμα 3.85 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 3.54: Ιδιοτιμές ενέργειας για το Διβενζοφουράνιο σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-14.57	-
2	-12.25	-
3	-11.68	-
4	-10.41	-
5	-9.593	-
6	-8.694	-
7	-8.174	-8.09
8	-4.156	-3.92
9	-3.528	-
10	-2.722	-
11	-2.685	-
12	-0.4262	-
13	0.176	-



Σχήμα 3.84: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές του Διβενζοφουράνιου.



Σχήμα 3.85: Πιθανότητες HOMO και LUMO για το Διβενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 14 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 7 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g του Διβενζοφουράνιου σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.55.

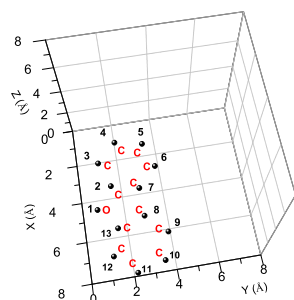
Πίνακας 3.55: HOMO, LUMO και E_g του Διβενζοφουράνιου σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.174	-4.156	4.018
πειραματικά	-8.090	-3.920	4.170
σχετικό σφάλμα	-0.010	-0.060	0.037

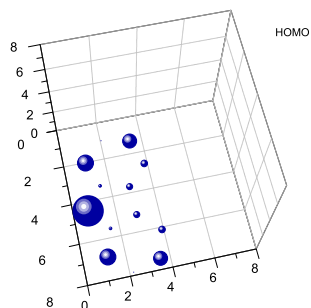
Τα ιδιοανύσματα του Διβενζοφουράνιου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.56. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_7 και E_8 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 3.86, 3.87 και 3.88.

Πίνακας 3.56: Ιδιοανύσματα για το Διβενζοφουράνιο. 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 τις ιδιοενέργειες E_7, E_8 .

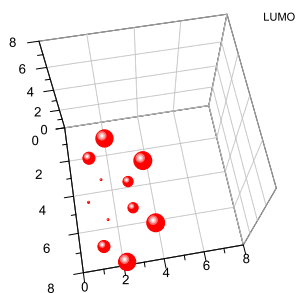
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
7	1	-4.953E-01	0.000E+00	0.245
7	2	1.460E-01	0.000E+00	0.021
7	3	3.650E-01	0.000E+00	0.133
7	4	4.791E-02	0.000E+00	0.002
7	5	-3.434E-01	0.000E+00	0.118
7	6	-2.308E-01	0.000E+00	0.053
7	7	2.218E-01	0.000E+00	0.049
7	8	2.219E-01	0.000E+00	0.049
7	9	-2.307E-01	0.000E+00	0.053
7	10	-3.435E-01	0.000E+00	0.118
7	11	4.781E-02	0.000E+00	0.002
7	12	3.651E-01	0.000E+00	0.133
7	13	1.462E-01	0.000E+00	0.021
8	1	1.286E-01	0.000E+00	0.017
8	2	-1.214E-01	0.000E+00	0.015
8	3	-3.182E-01	0.000E+00	0.101
8	4	3.771E-01	0.000E+00	0.142
8	5	1.707E-02	0.000E+00	0.000
8	6	-3.850E-01	0.000E+00	0.148
8	7	2.917E-01	0.000E+00	0.085
8	8	2.917E-01	0.000E+00	0.085
8	9	-3.850E-01	0.000E+00	0.148
8	10	1.710E-02	0.000E+00	0.000
8	11	3.771E-01	0.000E+00	0.142
8	12	-3.182E-01	0.000E+00	0.101
8	13	-1.213E-01	0.000E+00	0.015



Σχήμα 3.86: Συντεταγμένες του Διβενζοφουράνιου.



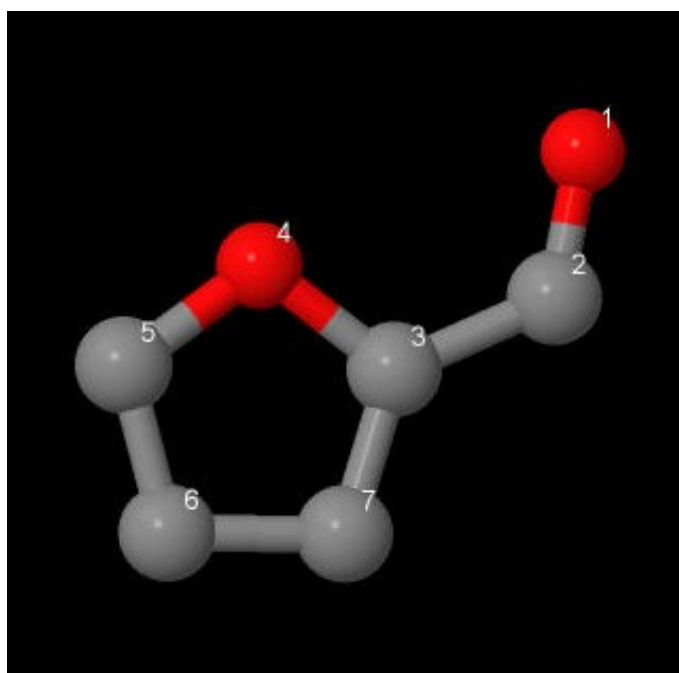
Σχήμα 3.87: Πιθανότητα HOMO για το Διβενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 3.88: Πιθανότητα LUMO για το Διβενζοφουράνιο. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.9 Φουρφουράλη (Furfural, $C_5H_4O_2$)

Θα ακολουθήσουμε την ίδια διαδικασία όπως στη Κουμαρίνη για το μόριο Φουρφουράλη (Furfural). Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10] παίρνουμε τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το Jmol δημιουργούμε μία εικόνα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στη Φουρφουράλη (Σχήμα 3.89) με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα και των οξυγόνων.



Σχήμα 3.89: Φουρφουράλη (Furfural), $C_5H_4O_2$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST.

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου της Φουρφουράλης φαίνονται στον Πίνακα 3.57. Στις αναφορές στο NIST βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών

Πίνακας 3.57: Οι συντεταγμένες των ατόμων της Φουρφουράλης σε \AA [10].

άτομο	x	y	z
O	-3.6446	0.4358	0.6343
C	-4.8571	0.4648	0.5314
C	-5.6649	-0.5052	-0.1930
O	-5.0477	-1.5523	-0.8247
C	-6.0200	-2.2861	-1.4090
C	-7.2551	-1.7458	-1.1757
C	-7.0243	-0.5863	-0.3838

γειών ιονισμού και διεγέρσεως από τα άρθρα [23] και [34], δηλαδή των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.22 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.89 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 4.33 \text{ eV}$. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (furfural.f) υπολογίζουμε αρχικά τις τιμές της επιτόπιας ενέργειας (on-site energy) του οξυγόνου με αριθμό συντάξεως 2. Δοκιμάζουμε διάφορες τιμές του οξυγόνου και συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα (για HOMO και Energy gap) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καλύτερες δυνατές είναι για HKS $E_{O_2} = -10 \text{ eV}$ και για MMTS $E_{O_2} = -10 \text{ eV}$. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g με τη παραμετροποίηση HKS και με τη MMTS αντίστοιχα. Το πρόγραμμα furfural.f καθώς και τα αρχεία εισόδου (furfural.input) και εξόδου (furfural.outputHKS, furfural.outputMMTS) λειτουργούν όπως τα προγράμματα βενζαλδεηψδε.φ, βενζαλδεηψδε.ινπυτ, βενζαλδεηψδε.ουτπυτHKΣ και βενζαλδεηψδε.ουτπυτMMTS τα οποία παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της Φουρφουράλης τα 5 άτομα άνθρακα και τα 2 άτομα οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Αφού τα έχουμε κάνει όλα αυτά περνάμε στην εξήγηση της λειτουργίας του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο furfural.input τις συντεταγμένες των ατόμων του μορίου (Πίνακας 3.57) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g .

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

ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_{O1} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & t \\ 0 & 0 & t & E_{O2} & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & t & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

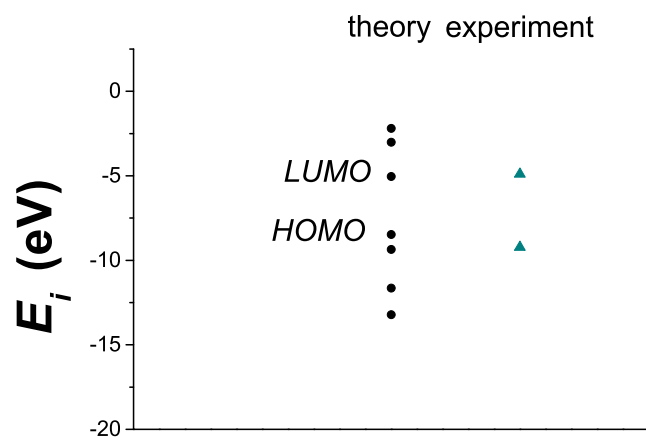
όπου $E_C = -6.7$ eV, $E_{O1} = -9.42$ eV, $E_{O2} = -10$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.2) για την HKS παραμετροποίηση και $E_C = -6.56$ eV, $E_{O1} = -9.19$ eV, $E_{O2} = -10$ eV και $t = V_{pp\pi}$ που δίνεται από την Εξ. (2.3) για την MMTS παραμετροποίηση. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.57). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος για τις δύο παραμετροποιήσεις γράφονται στα αρχεία `furfural.outputHKS` και `furfural.outputMMTS`. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές.

3.9.1 Φουρφουράλη HKS

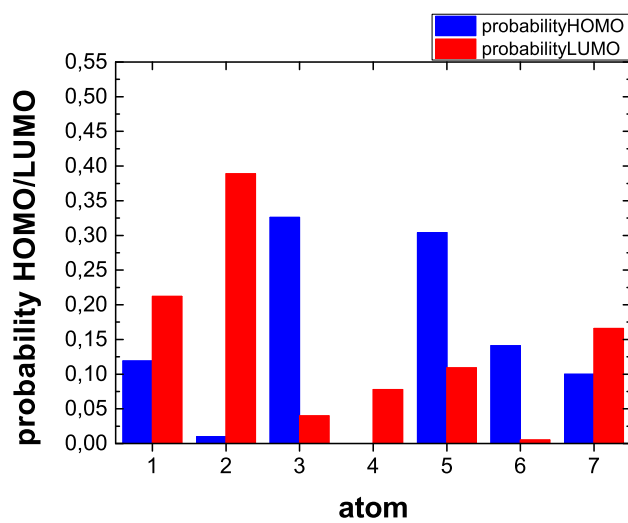
Στην Φουρφουράλη οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.58. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.90. Επίσης στο Σχήμα 3.91 παρουσιάζονται οι πιθανότητες παρουσίας ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου στις καταστάσεις HOMO και LUMO.

Πίνακας 3.58: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη Φουρφουράλη σε eV.

l	E_l	$E_{l exp}$
1	-13.22	-
2	-11.64	-
3	-9.35	-
4	-8.475	-9.22
5	-5.035	-4.89
6	-3.013	-
7	-2.188	-



Σχήμα 3.90: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της Φουρφουράλης.



Σχήμα 3.91: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη φουρφουράλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα και το οξυγόνο O1 συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της φουρφουράλης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.59.

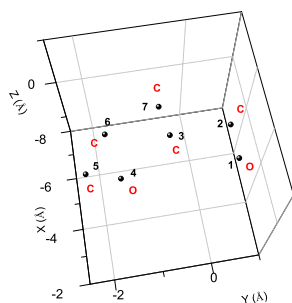
Πίνακας 3.59: HOMO, LUMO και E_g της φουρφουράλης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.475	-5.035	3.440
πειραματικά	-9.220	-4.890	4.330
σχετικό σφάλμα	-0.080	-0.029	0.206

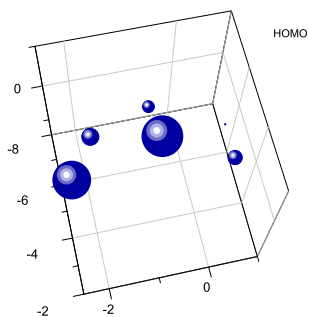
Τα ιδιοανύσματα της φουρφουράλης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.60. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης, μέσω γραφικής απεικόνισης, των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO φαίνεται στα Σχήματα 3.92, 3.93 και 3.94.

Πίνακας 3.60: Ιδιοανύσματα για τη φουρφουράλη. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ι-δοιοτιμής 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 τις ιδιοενέργειες E_4 , E_5 .

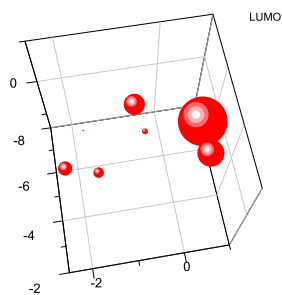
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	2.525E-01	0.000E+00	0.064
4	2	-2.427E-01	0.000E+00	0.059
4	3	-5.735E-01	0.000E+00	0.329
4	4	8.905E-02	0.000E+00	0.008
4	5	5.641E-01	0.000E+00	0.318
4	6	3.451E-01	0.000E+00	0.119
4	7	-3.213E-01	0.000E+00	0.103
5	1	3.615E-01	0.000E+00	0.131
5	2	-7.234E-01	0.000E+00	0.523
5	3	-7.493E-02	0.000E+00	0.006
5	4	2.929E-01	0.000E+00	0.086
5	5	-2.818E-01	0.000E+00	0.079
5	6	-1.483E-01	0.000E+00	0.022
5	7	3.914E-01	0.000E+00	0.153



Σχήμα 3.92: Συντεταγμένες της φουρφουράλης.



Σχήμα 3.93: Πιθανότητα HOMO για τη φουρφουράλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



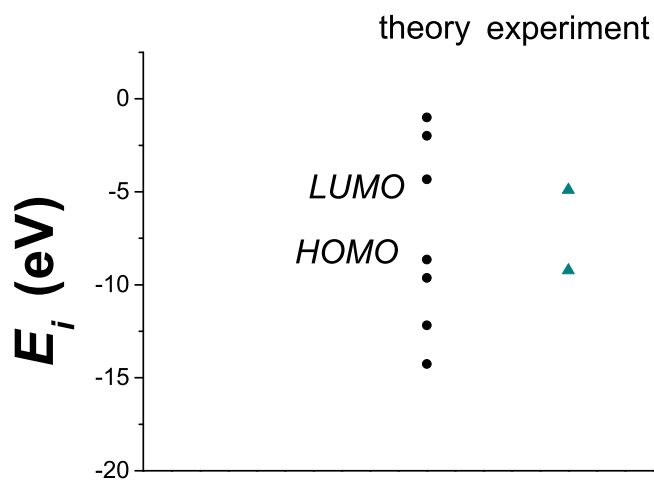
Σχήμα 3.94: Πιθανότητα LUMO για τη φουρφουράλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.9.2 Φουρφουράλη MMTS

Αντίστοιχη ακριβώς διαδικασία ακολουθούμε και στη παραμετροποίηση MMTS. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l σε eV μαζί με τις αντίστοιχες πειραματικές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.61. Επίσης οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.95.

Πίνακας 3.61: Ιδιοτιμές ενέργειας για τη φουρφουράλη σε eV.

l	E_l	$E_{l,exp}$
1	-14.25	-
2	-12.18	-
3	-9.628	-
4	-8.641	-9.22
5	-4.319	-4.89
6	-1.983	-
7	-0.993	-



Σχήμα 3.95: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της φουρφουράλης.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα και το οξυγόνο O1 συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο και το οξυγόνο O2 από 2 ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της φουρφουράλης σε eV (θεωρητικές τιμές, πειραματικές τιμές και αντίστοιχα σφάλματα) φαίνονται στον Πίνακα 3.62.

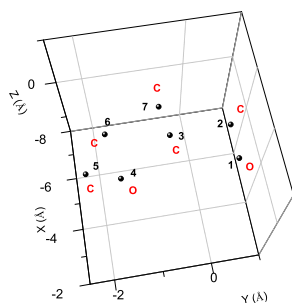
Πίνακας 3.62: HOMO, LUMO και E_g της φουρφουράλης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.641	-4.319	4.322
πειραματικά	-9.220	-4.890	4.330
σχετικό σφάλμα	-0.062	-0.116	0.001

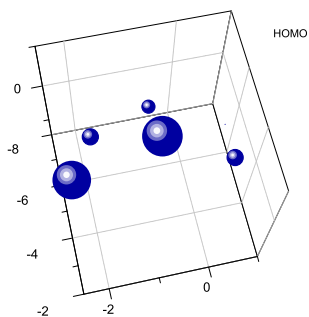
Τα ιδιοανύσματα της φουρφουράλης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.63. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα ιδιοανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων E_4 και E_5 δηλαδή των HOMO και LUMO. Επίσης παρουσιάζεται μία γραφική απεικόνιση των συντεταγμένων του μορίου με τις αντίστοιχες πιθανότητες του κάθε ατόμου στις καταστάσεις HOMO και LUMO στα Σχήματα 3.96, 3.97 και 3.98.

Πίνακας 3.63: Ιδιοανύσματα για τη φουρφουράλη. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ι-δοιτιμής 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 τις ιδιοενέργειες E_4, E_5 .

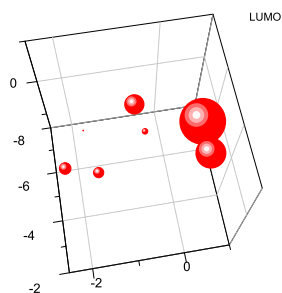
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
4	1	3.279E-01	0.000E+00	0.108
4	2	-1.299E-01	0.000E+00	0.017
4	3	-5.730E-01	0.000E+00	0.328
4	4	2.303E-02	0.000E+00	0.001
4	5	5.558E-01	0.000E+00	0.309
4	6	3.702E-01	0.000E+00	0.137
4	7	-3.174E-01	0.000E+00	0.101
5	1	-4.496E-01	0.000E+00	0.202
5	2	6.654E-01	0.000E+00	0.443
5	3	1.452E-01	0.000E+00	0.021
5	4	-2.993E-01	0.000E+00	0.090
5	5	2.788E-01	0.000E+00	0.078
5	6	1.228E-01	0.000E+00	0.015
5	7	-3.893E-01	0.000E+00	0.152



Σχήμα 3.96: Συντεταγμένες της φουρφουράλης.

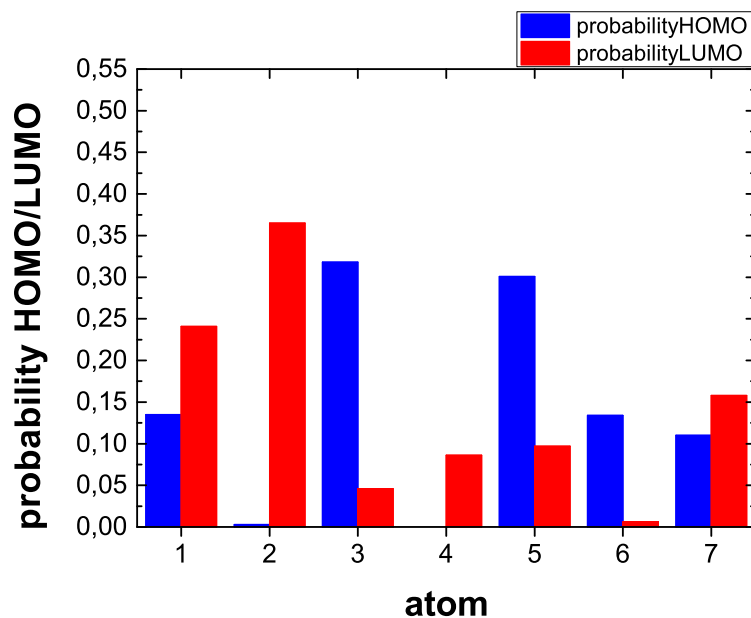


Σχήμα 3.97: Πιθανότητα *HOMO* για τη φουρφουράλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.



Σχήμα 3.98: Πιθανότητα *LUMO* για τη φουρφουράλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

Ένας ακόμα τρόπος παρουσίασης των καταστάσεων HOMO και LUMO φαίνεται παρακάτω, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιούμε ένα γράφημα με στήλες όπως φαίνεται στο σχήμα 3.99.



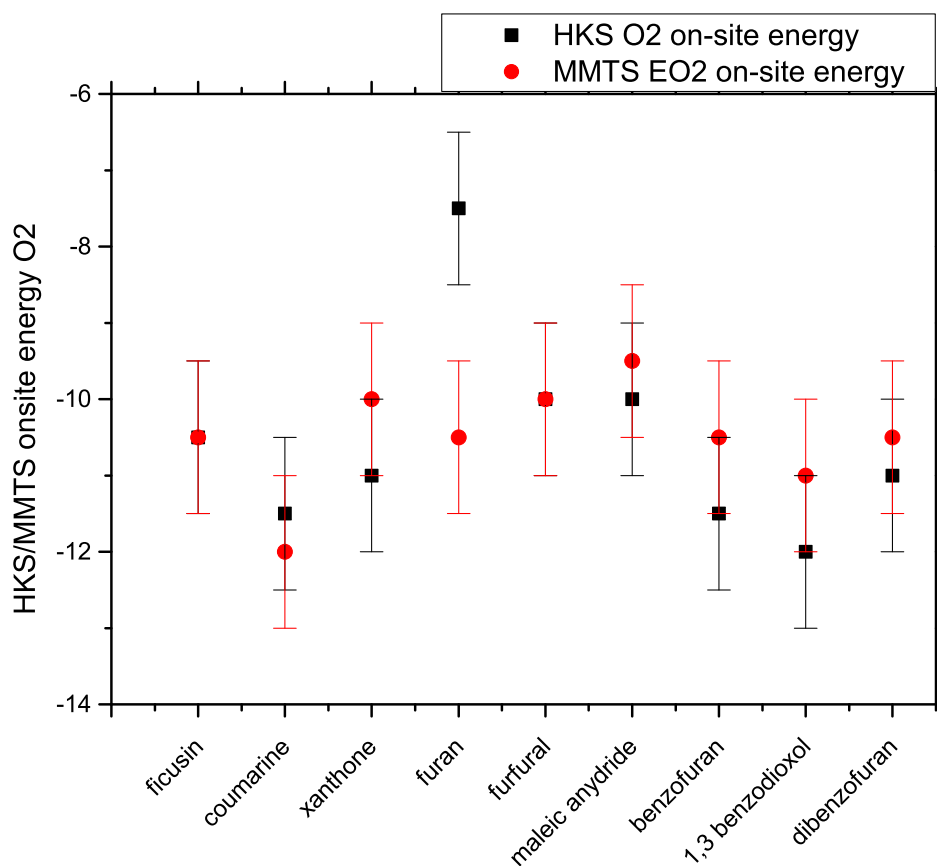
Σχήμα 3.99: Πιθανότητες HOMO και LUMO για τη φουρφουράλη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο του μορίου.

3.10 Συμπεράσματα

Με βάση τη μελέτη που έγινε στα προηγούμενα υποκεφάλαια μπορούμε να κάνουμε πλέον μία εκτίμηση της επιτόπιας ενέργειας του ατόμου O με αριθμό συντάξεως 2. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 3.64 τα αποτελέσματα της μελέτης των οργανικών ενώσεων για την επιτόπια ενέργεια του O2 μαζί με τα σχετικά σφάλματα για τη παραμετροποίηση HKS [1] όπως και για τη παραμετροποίηση MMTS [2] καθώς και η μέση τιμή που προκύπτει και για τις δύο παραμετροποιήσεις αντίστοιχα. Επίσης παρατίθεται και σχετικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων της μελέτης στο Σχήμα 3.100.

Πίνακας 3.64: on-site energy O2 των ατόμων οξυγόνου (EO2) του παρόντος κεφαλαίου με τα αντίστοιχα σφάλματα καθώς και η μέση τιμή της ενέργειας και για τις δύο παραμετροποιήσεις HKS, MMTS.

άτομο	HKS EO2	HKS error EO2	MMTS EO2	MMTS error EO2
Φικουσίνη	-10.5	1	-10.5	1
Κουμαρίνη	-11.5	1	-12	1
Ξανθόνη	-11	1	-10	1
Φουράνιο	-7.5	1	-10.5	1
Φουρφουράλη	-10	1	-10	1
Μηλεινικός ανυδρίτης	-10	1	-9.5	1
Βενζοφουράνιο	-11.5	1	-10.5	1
1,3-Βενζοδιοξόλη	-12	1	-11	1
Διβενζοφουράνιο	-11	1	-10.5	1
Μέση τιμή	-10.6	-	-10.5	-



Σχήμα 3.100: on-site energy O₂ των ατόμων οξυγόνου (EO₂) του παρόντος κεφαλαίου με τα αντίστοιχα σφάλματα για HKS και MMTS παραμετροποίηση.

Παράρτημα Α΄

ΕΙΣΩΣΗ Schrödinger ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΙΝΑΚΑ ΣΕ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΘΕΣΕΩΣ

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

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

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

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

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

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

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

Ομοίως:

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

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

Παράρτημα Β΄

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Τα προγράμματα δημιουργήθηκαν από τον επιβλέποντα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν εφόσον γίνεται αναφορά στο πρωτότυπο. Παρακάτω, ως παράδειγμα, παρτίθεται το πρόγραμμα για την βενζαλδεύδη (benzaldehyde). Συγκεκριμένα: το αρχείο benzaldehyde.f που περιέχει το κυρίως πρόγραμμα, το αρχείο benzaldehyde.input από όπου διαβάζονται χρήσιμα δεδομένα και τέλος το αρχείο benzaldehyde.outputHKS, benzaldehyde.outputMMTS όπου φαίνονται τα αποτελέσματα του προγράμματος για κάθε μία παραμετροποίηση (τα δύο τελευταία λειτουργούν ακριβώς όπως το πρόγραμμα benzaldehyde.output αλλά με την αντίστοιχη παραμετροποίηση το καθένα).

Αρχείο benzaldehyde.f

```
program benzaldehyde

    implicit none

! Declarations...
!! Parameters...
integer,parameter::N=8
integer,parameter::LWORK=64*N ! LWORK  $\zeta = \max(1, 2*N-1)$ 
integer,parameter::LDA=2*N ! LDA  $\zeta = \max(1, N)$ 

!! Local arrays...
double precision,dimension(N)::W
complex*16,dimension(LDA,N)::A,AA
double precision, dimension(LDA,N)::REA,IMA
double precision,dimension(3*N)::RWORK ! dimension ( $\max(1, 3*N-2)$ )
complex*16,dimension(LWORK)::WORK
complex*16,dimension(N,N)::suma
```

```

complex*16,dimension(N,N)::He,H
real*8,dimension(N):: x,y,z
integer,dimension(N)::num
character(len=2),dimension(N):: elem

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

! Executable Statements...
parametrization=2 ! HKS=1, MMTS=2
if (parametrization.eq.1) then
write(*,*) 'HKS parametrization'
else if (parametrization.eq.2) then
write(*,*) 'MMTS parametrization'
end if

      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
if (parametrization.eq.1) then
ap=-0.63d0*(1.05457148**2)/(9.10938188*1.60217646)*1.0d2
else if (parametrization.eq.2) then
ap=-0.77d0*(1.05457148**2)/(9.10938188*1.60217646)*1.0d2
end if
pze=8

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

      open(unit=20,file="benzaldehyde.input")
read(20,*) garbage
read(20,*) garbage

```



```

do i=1,N
read(20,2) x(i),y(i),z(i),elem(i)
2 format(3(f7.4,4x),a2)
if (parametrization.eq.1) then
if (elem(i).eq.'N2') then ! Nitrogen with coordination number 2
H(i,i)=( -7.9d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'N3') then ! Nitrogen with coordination number 3
H(i,i)=(-10.9d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'C ') then ! Carbon
H(i,i)=( -6.7d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'O1') then ! Oxygen with coordination number 1
H(i,i)=(-9.0d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'O2') then ! Oxygen with coordination number 1
H(i,i)=(-8.5d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
end if
else if (parametrization.eq.2) then
if (elem(i).eq.'N2') then ! Nitrogen with coordination number 2
H(i,i)=(-9.62d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'N3') then ! Nitrogen with coordination number 3
H(i,i)=(-11.48d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'C ') then ! Carbon
H(i,i)=(-6.56d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'O1') then ! Oxygen with coordination number 1
H(i,i)=(-10.0d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'O2') then ! Oxygen with coordination number 1
H(i,i)=(-9.0d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
end if
end if

3 format(a2,4x,3(f7.4,4x),f5.1,x,f5.1)
end do
read(20,6) de
6 format(3x,f7.4)
read (20,23) HOMOe,LUMOe,EGe
23 format (6x,f8.3,2x,6x,f8.3,2x,4x,f8.3)
close (unit=20)
open(unit=21,file="benzaldehyde.output")
write(21,*) 'ap=',ap
write(21,*) 'atom distances calculated by NIST'
write(21,*) 'atom x(A) y(A) z(A) E(eV)'
do i=1,N
write(21,3) elem(i),x(i),y(i),z(i),H(i,i)
enddo
write(21,7) de
7 format('de=',f7.4,' (A) experimental distance')
write(21,*) "

```

```

if (flag.eq.0) then
write(21,*) 'calculated by NIST distance values have been used'
else
write(21,*) 'experimental distance values have been used'
endif

```

```

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

```

```

REA(1,2)=1.0d0
REA(2,1)=1.0d0
REA(2,3)=1.0d0
REA(3,2)=1.0d0
REA(3,4)=1.0d0
REA(3,8)=1.0d0
REA(4,3)=1.0d0
REA(4,5)=1.0d0
REA(5,4)=1.0d0
REA(5,6)=1.0d0
REA(6,5)=1.0d0
REA(6,7)=1.0d0
REA(7,6)=1.0d0
REA(7,8)=1.0d0
REA(8,7)=1.0d0
REA(8,3)=1.0d0

```

```

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

```

```

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

```

```

AA(i,j)=H(i,j)
enddo; enddo

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

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

      write(21,*)"the eigenvalues are"
do i=1,N
write(21,1) i,W(i)
1 format(i2,2x,es12.3)
enddo

      do i=1,N
if (i.eq.pze/2) then
HOMO = W(i)
LUMO = W(i+1)
endif
enddo
EG = LUMO - HOMO
write (21,*) "HOMO(eV) LUMO(eV) EG(eV)"
write (21,22) HOMO,LUMO,EG
22 format (f8.3,2x,f8.3,2x,f8.3)
write (21,*) "HOMOe(eV) LUMOe(eV) EGe(eV)"
write (21,24) HOMOe,LUMOe,EGe
24 format (f8.3,3x,f8.3,3x,f8.3)
sfHOMO=(HOMO-HOMOe)/HOMOe
sfLUMO=(LUMO-LUMOe)/LUMOe
sfEG=(EG-EGe)/EGe
write (21,25) sfHOMO,sfLUMO,sfEG
25 format ('sfHOMO=',f8.3,3x,'sfLUMO=',f8.3,3x,'sfEG=',f8.3)

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

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

      do k=1,N; do j=1,N
suma(j,k)=(0.0d0,0.0d0)
do i=1,N
suma(j,k)=suma(j,k)+H(j,i)*AA(i,k)
enddo
if ( abs(suma(j,k)-W(k)*AA(j,k)).gt.1.d-12 ) then

```

294

```
write(21,4) j,k,suma(j,k)-W(k)*AA(j,k)
4 format('j=',i2,2x,'k=',i2,4x,es12.5,2x,es12.5)
write (21,*) 'problem'
endif
enddo; enddo

      close (unit=21)

end

include 'lapack-set.f'
```

Αρχείο benzaldehyde.input

Benzaldehyde from NIST

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

5.4844	0.4148	0.3564	O1
5.1105	1.5694	0.4362	C
3.6983	2.0070	0.3665	C
2.6732	1.0636	0.1968	C
1.3488	1.4829	0.1322	C
1.0406	2.8447	0.2365	C
2.0569	3.7880	0.4055	C
3.3846	3.3685	0.4704	C

de= 0.000 ! Angstroem !

HOMOe= -9.60 LUMOe= -5.20 EGe= 4.40 ! DRAFT references from...

Empirical LCAO parameters for pi moleculars orbitals in planar organic molecules L.G.D Hawke,G. Kalosakas and C. Simserides, Molecular Physics **107** (2009) 1755.

L. Klasinc, B. Kovac, and H. Gusten, Pure Appl. Chem. **55** (1983) 289.

C.M. Hadal, J.B. Foresman, and K.B. Wiberg, J. Phys. Chem. **97** (1993) 4293.

Αρχείο benzaldehyde.output

ap= -5.8673714264991137

atom distances calculated by NIST

atom	x(A)	y(A)	z(A)	E(eV)	
O1	5.4844	0.4148	0.3564	-10.0	0.0
C	5.1105	1.5694	0.4362	-6.6	0.0
C	3.6983	2.0070	0.3665	-6.6	0.0
C	2.6732	1.0636	0.1968	-6.6	0.0
C	1.3488	1.4829	0.1322	-6.6	0.0
C	1.0406	2.8447	0.2365	-6.6	0.0
C	2.0569	3.7880	0.4055	-6.6	0.0
C	3.3846	3.3685	0.4704	-6.6	0.0

de= 0.0000 (A) experimental distance

calculated by NIST distance values have been used

distance (A)	i	j	Hamiltonian(eV)	
	1	1	-10.000	0.000
d= 1.216 (A)				
	1	2	-3.966	0.000
	1	3	0.000	0.000
	1	4	0.000	0.000
	1	5	0.000	0.000
	1	6	0.000	0.000
	1	7	0.000	0.000
	1	8	0.000	0.000
d= 1.216 (A)				
	2	1	-3.966	0.000
	2	2	-6.560	0.000
d= 1.480 (A)				
	2	3	-2.678	0.000
	2	4	0.000	0.000
	2	5	0.000	0.000
	2	6	0.000	0.000
	2	7	0.000	0.000
	2	8	0.000	0.000
	3	1	0.000	0.000
d= 1.480 (A)				
	3	2	-2.678	0.000
	3	3	-6.560	0.000
d= 1.403 (A)				
	3	4	-2.979	0.000
	3	5	0.000	0.000
	3	6	0.000	0.000
	3	7	0.000	0.000

d= 1.401 (A)	3	8	-2.989	0.000
	4	1	0.000	0.000
	4	2	0.000	0.000
d= 1.403 (A)	4	3	-2.979	0.000
	4	4	-6.560	0.000
d= 1.391 (A)	4	5	-3.034	0.000
	4	6	0.000	0.000
	4	7	0.000	0.000
	4	8	0.000	0.000
	5	1	0.000	0.000
	5	2	0.000	0.000
	5	3	0.000	0.000
d= 1.391 (A)	5	4	-3.034	0.000
	5	5	-6.560	0.000
d= 1.400 (A)	5	6	-2.993	0.000
	5	7	0.000	0.000
	5	8	0.000	0.000
	6	1	0.000	0.000
	6	2	0.000	0.000
	6	3	0.000	0.000
	6	4	0.000	0.000
d= 1.400 (A)	6	5	-2.993	0.000
	6	6	-6.560	0.000
d= 1.397 (A)	6	7	-3.007	0.000

	6	8	0.000	0.000
	7	1	0.000	0.000
	7	2	0.000	0.000
	7	3	0.000	0.000
	7	4	0.000	0.000
	7	5	0.000	0.000
d= 1.397 (A)				
	7	6	-3.007	0.000
	7	7	-6.560	0.000
d= 1.394 (A)				
	7	8	-3.020	0.000
	8	1	0.000	0.000
	8	2	0.000	0.000
d= 1.401 (A)				
	8	3	-2.989	0.000
	8	4	0.000	0.000
	8	5	0.000	0.000
	8	6	0.000	0.000
d= 1.394 (A)				
	8	7	-3.020	0.000
	8	8	-6.560	0.000

the eigenvalues are

1 -1.344E+01
 2 -1.217E+01
 3 -9.598E+00
 4 -9.587E+00
 5 -4.899E+00
 6 -3.533E+00
 7 -2.466E+00
 8 -2.299E-01

HOMO(eV) LUMO(eV) EG(eV)

-9.587 -4.899 4.687

HOMOe(eV) LUMOe(eV) EGe(eV)

-9.600 -5.200 4.400

sfHOMO= -0.001 sfLUMO= -0.058 sfEG= 0.065

The eigenvectors are

1	1	5.717E-01	0.000E+00	0.327
1	2	4.957E-01	0.000E+00	0.246
1	3	4.264E-01	0.000E+00	0.182
1	4	2.690E-01	0.000E+00	0.072
1	5	1.911E-01	0.000E+00	0.037
1	6	1.667E-01	0.000E+00	0.028
1	7	1.910E-01	0.000E+00	0.036

1	8	2.692E-01	0.000E+00	0.072
2	1	5.255E-01	-0.000E+00	0.276
2	2	2.872E-01	-0.000E+00	0.083
2	3	-1.768E-01	0.000E+00	0.031
2	4	-2.954E-01	0.000E+00	0.087
2	5	-3.724E-01	0.000E+00	0.139
2	6	-3.984E-01	0.000E+00	0.159
2	7	-3.723E-01	0.000E+00	0.139
2	8	-2.947E-01	0.000E+00	0.087
3	1	3.409E-01	0.000E+00	0.116
3	2	-3.456E-02	0.000E+00	0.001
3	3	-5.440E-01	0.000E+00	0.296
3	4	-3.019E-01	0.000E+00	0.091
3	5	2.319E-01	0.000E+00	0.054
3	6	5.413E-01	0.000E+00	0.293
3	7	3.161E-01	0.000E+00	0.100
3	8	-2.211E-01	0.000E+00	0.049
4	1	-2.880E-02	0.000E+00	0.001
4	2	3.001E-03	0.000E+00	0.000
4	3	4.605E-02	0.000E+00	0.002
4	4	-4.772E-01	0.000E+00	0.228
4	5	-5.213E-01	0.000E+00	0.272
4	6	-4.348E-02	0.000E+00	0.002
4	7	4.751E-01	0.000E+00	0.226
4	8	5.195E-01	0.000E+00	0.270
5	1	4.359E-01	0.000E+00	0.190
5	2	-5.606E-01	0.000E+00	0.314
5	3	-2.980E-01	0.000E+00	0.089
5	4	3.327E-01	0.000E+00	0.111
5	5	1.105E-01	0.000E+00	0.012
5	6	-3.985E-01	0.000E+00	0.159
5	7	1.101E-01	0.000E+00	0.012
5	8	3.363E-01	0.000E+00	0.113
6	1	-3.977E-04	0.000E+00	0.000
6	2	6.484E-04	0.000E+00	0.000
6	3	-1.438E-04	0.000E+00	0.000
6	4	-5.011E-01	0.000E+00	0.251
6	5	5.001E-01	0.000E+00	0.250
6	6	2.188E-03	0.000E+00	0.000
6	7	-4.999E-01	0.000E+00	0.250
6	8	4.989E-01	0.000E+00	0.249
7	1	-2.774E-01	0.000E+00	0.077
7	2	5.269E-01	0.000E+00	0.278
7	3	-3.947E-01	0.000E+00	0.156
7	4	3.337E-02	0.000E+00	0.001
7	5	3.425E-01	0.000E+00	0.117

7	6	-5.023E-01	0.000E+00	0.252
7	7	3.430E-01	0.000E+00	0.118
7	8	3.514E-02	0.000E+00	0.001
8	1	1.139E-01	0.000E+00	0.013
8	2	-2.805E-01	0.000E+00	0.079
8	3	4.943E-01	0.000E+00	0.244
8	4	-3.984E-01	0.000E+00	0.159
8	5	3.459E-01	0.000E+00	0.120
8	6	-3.278E-01	0.000E+00	0.107
8	7	3.458E-01	0.000E+00	0.120
8	8	-3.983E-01	0.000E+00	0.159

checking of eigenvalues and eigenvectors

Βιβλιογραφία

- [1] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Empirical LCAO parameters for molecular orbitals in planar organic molecules, *Molecular Physics* **107** (2009) 1755.
- [2] M. Mantela, A. Morphis, M. Tassi, and C. Simserides, Lowest ionisation and excitation energies of biologically important heterocyclic planar molecules, *Molecular Physics* **114** (2016) 709 .
- [3] 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.
- [4] R.M. Eisberg, Θεμελιώδης Σύγχρονη Φυσική, Έκδόσεις Πνευματικού, 4η έκδοση, σελ. 305, Αθήνα (1995).
- [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] E. Hückel,
(a) Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen, *Zeitschrift für Physik* **70** (1931) 204;
(b) Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten, *ibid.* **72** (1931) 310;

- (c) Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III, *ibid.* **76** (1932) 628;
- (d) Die freien Radikale der organischen Chemie. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. IV, *ibid.* **83** (1933) 632.
- [8] R.B. Woodward and R. Hoffmann, Stereochemistry of Electrocyclic Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 395.
- [9] 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.
- [10] National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [11] J.C. Traeger, Heat of formation for the formyl cation by photoionization mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **66** (1985) 271.
- [12] H.-W. Jochims, W. Lohr, H. Baumgartel, Photoionization mass spectrometry studies of deuterated acetaldehydes CH₃CDO and CD₃CHO, *Chem. Phys. Lett.* **54** (1978) 594.
- [13] V.F. Traven, A.I. Safronov, T.A. Chibisova, Electronic structure of p systems. IX. Photoelectron spectra of benzanthrone, dibenzo[b,def]chrysene-7,14-dione, and anthanthrone and their analogs, *J. Gen. Chem. USSR* **61** (1991) 697.
- [14] S. Millefiori, A. Gulino, M. Casarin, UV Photoelectron spectra, reduction potentials and MO calculations of intramolecularly hydrogen-bonded naphthoquinones, *J. Chem. Phys.* **87** (1990) 317.
- [15] D. Dougherty and S.P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3234.
- [16] H.P. Trommsdorff, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 5358.
- [17] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, Ionization energies, Ab initio assignments, and valence electronic structure for 200 molecules in Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Compounds, Japan Scientific Soc. Press, Tokyo, (1981).

- [18] G. Pfister-Guillouzo, S. Geribaldi, J.-F. Gal, Spectres photoelectroniques de cyclohexene-2-ones-1 diversement substituees en position 3. Correlations avec la reactivite, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 1163.
- [19] J.-F. Gal, S. Geribaldi, G. Pfister-Guillouzo, D.G. Morris, Basicity of the carbonyl group. Part 12. Correlations between ionization potentials and lewis basicities in aromatic carbonyl compounds, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (1985) 103.
- [20] V.V. Redchenko, A.I. Safronov, M.A. Kirpichenok, I.I. Grandberg, V.F. Traven', Electronic structure of pi-systems. XV. Photoelectron spectra of 7-aminocoumarin derivatives, *J. Gen. Chem. USSR* **62** (1992) 2313.
- [21] M. Ikawa and K.P. Link, Studies on 4-Hydroxycoumarins. IX. The Condensation of Chloral with 4-Hydroxycoumarin and the Mechanism of Aldehyde Condensations with 4-Hydroxycoumarin *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4373.
- [22] Quantum Medicinal Chemistry (R. Mannhold, H. Kubinyi, G. Folkers) Chapter 4: Density-Functional Theory in Drug design the chemistry of the Anti-tumor Drug cisplatin and photoactive psoralen compounds (Raber,Liano,Eriksson) **17** (2006) 146.
- [23] D. Klapstein, C.D. MacPherson, R.T. O'Brien, The photoelectron spectra and electronic structure of 2-carbonyl furans, *Can. J. Chem.* **68** (1990) 747.
- [24] V.K. Potapov, V.V. Sorokin, Photoionization and ion-molecule reactions in quinones and alcohols, *High Energy Chem.* **5** (1971) 435.
- [25] J.M. Davidson, C.M. French, The synthesis and structure of aromatic boron compounds, *J. Chem. Soc.* (1960) 191.
- [26] V. Galasso, F.P. Colonna, G. Distefano, Photoelectron spectra of 1,2-indandione, 1,3-indandione and heterocyclic analogues, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **10** (1977) 227.
- [27] M. Almemark, J.E. Backvall, C.A. Moberg, B. Akermark, L. Asbrink, B. Roos, Ab initio calculations and assignment of photoelectron spectra of maleic and succinic anhydride, *Tetrahedron* **30** (1974) 2503.
- [28] P. Boule, J. Lemaire, *Comp. Trend.* **285** (1977) 305.

- [29] G.M. Anderson III, P.A. Kollman, L.N. Domelsmith, K.N. Houk, Methoxy group nonplanarity in o-dimethoxybenzenes. Simple predictive models for conformations and rotational barriers in alkoxyaromatics, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2344.
- [30] J.H.D. Eland, Photoelectron spectra of conjugated hydrocarbons and heteromolecules, *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **2** (1969) 471.
- [31] L. Lang (editor), *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region* **2** (1961) 357.
- [32] B. Ruscic, B. Kovac, L. Klasinc, H. Gusten, Photoelectron spectroscopy of J. Heterocycl. Chem.. Fluorene analogues, *Z. Naturforsch. A* **33** (1978) 1006.
- [33] D.S. Tarbell, H.R. Frank, P.E. Fanta, Studies on the structure of colchicine, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 502.
- [34] P. Grammaticakis, Contribution a l'etude de l'absorption dans l'U.-V. moyen et le visible de quelques aldehydes et cetonnes aromatiques ainsi que de certains de leurs derives fonctionnels, (Premier memoire), *Bull. Soc. Chim. Fr.* **20** (1953) 821.