



ΕΘΝΙΚΟΝ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ν. ΣΑΚΕΛΛΑΡΗΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ Ε.Κ.Π.Α.

*Ab initio* διερεύνησις της ηλεκτρονιακής δομής  
των διατομικών μέταλλο–οξειδίων FeO και CoO  
και των αντιστοιχών ιόντων  $\text{FeO}^{\pm}$  και  $\text{CoO}^{\pm}$

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Αθήνα, Δεκέμβριος 2012





**ΕΘΝΙΚΟΝ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ν. ΣΑΚΕΛΛΑΡΗΣ**

ΧΗΜΙΚΟΣ Ε.Κ.Π.Α.

***Ab initio* διερεύνησις της ηλεκτρονιακής δομής  
των διατομικών μέταλλο–οξειδίων FeO και CoO  
και των αντιστοιγών ιόντων  $\text{FeO}^{\pm}$  και  $\text{CoO}^{\pm}$**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Αθήνα, Δεκέμβριος 2012

## ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*Ab initio* διερεύνσεις της ηλεκτρονιακής δομής των διατομικών μέταλλο-οξειδίων  
FeO και CoO και των αντιστοιχών ιόντων  $\text{FeO}^{\pm}$  και  $\text{CoO}^{\pm}$ .

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ν. ΣΑΚΕΛΛΑΡΗΣ

A.M. 102901

### ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Αριστείδης Μαυρίδης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

### ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΕΩΣ:

Αριστείδης Μαυρίδης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ανδρέας Κούτσελος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Αριστοτέλης Παπακονδύλης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

### ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Απόστολος Καλέμος, Λέκτωρ ΕΚΠΑ.....

Αριστοτέλης Παπακονδύλης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ.....

Ανδρέας Κούτσελος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ.....

Ιωάννης Σάμιος, Καθηγητής ΕΚΠΑ.....

Αριστείδης Μαυρίδης, Καθηγητής ΕΚΠΑ (Επιβλέπων).....

Ναούμ Μπακάλης, Ερευνητής Β' Βαθμίδος Ε.Ι.Ε.....

Νεκτάριος Λαθιώτακης, Ερευνητής Γ' Βαθμίδος Ε.Ι.Ε.....

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΕΩΣ: 10<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2012





## ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Παρουσιάζεται μία συστηματική, υψηλού επιπέδου ακριβείας θεωρητική *ab initio* διερεύνηση του οξειδίου του σιδήρου και του κοβαλτίου και των αντιστοιχών ιόντων,  $\text{FeO}^{0,\pm}$  και  $\text{CoO}^{0,\pm}$ . Εφαρμόζοντας μεθόδους πολλαπλής αναφοράς (MRCI) και απλής αναφοράς συζευγμένων στοιβάδων (CC) σε συνδυασμό με σύνολα βάσεως πενταπλής κυριότητας υπολογίσθηκαν πλήρεις καμπύλες δυναμικής ενεργείας για 48, 24, και 4 καταστάσεις του  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}^+$ , και του  $\text{FeO}^-$  αντιστοίχως ενώ 50, 31, και 7 καταστάσεις υπολογίσθηκαν για το  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}^+$ , και το  $\text{CoO}^-$  αντιστοίχως. Για τις χαμηλά κείμενες καταστάσεις όλων των υπό μελέτη μορίων ελήφθησαν επίσης υπόψη η επίδραση των εσωτερικών ηλεκτρονίων του μετάλλου,  $3s^2 3p^6$ , καθώς και οι βαθμωτές σχετικιστικές επενέργειες. Παρατίθενται ολικές ενέργειες, φασματοσκοπικές σταθερές, διπολικές ροπές, και σταθερές συζεύξεως spin-orbit. Τα ουδέτερα μόρια είναι ιδιαιτέρως ιοντικά με μία μεταφορά φορτίου κατά Mulliken από το μέταλλο προς το οξυγόνο περί τα  $0.6 e^-$ . Συνολικά τα αποτελέσματά μας ευρίσκονται σε καλή συμφωνία με το πείραμα, υφίστανται, ως τόσο, και σημαντικές αποκλίσεις. Παρά τη φαινομενική απλοϊκότητα των διατομικών συστημάτων των μετάλλων μεταπτώσεως αξιόπιστα αποτελέσματα αποκτώνται μόνο σε ένα υψηλής ακριβείας επίπεδο θεωρίας.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Υπολογιστική Χημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Hartree–Fock, μέθοδοι *ab initio*, αλληλεπίδρασις απεικονίσεως πολλαπλής αναφοράς (MRCI)

## ABSTRACT

We present a systematic and high level *ab initio* theoretical study of the iron and cobalt oxide and the corresponding charged species,  $\text{FeO}^{0,\pm}$  και  $\text{CoO}^{0,\pm}$ . Employing variational multireference (MRCI) and single reference coupled-cluster methods combined with basis sets of quintuple quality, we have calculated complete potential energy curves for 48, 24, and 4 states of  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}^+$ , and  $\text{FeO}^-$  respectively, whereas 50, 31, and 7 states were calculated for  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}^+$ , and  $\text{CoO}^-$ , respectively. For a few low-lying states core subvalence,  $3s^2 3p^6 e^-$  of the metal, and scalar relativistic effects have been taken into account. We report energetics, spectroscopic parameters, dipole moments, and spin-orbit coupling constants. The neutral species are quite ionic with a metal to oxygen Mulliken charge transfer of  $\sim 0.6 e^-$ . The overall agreement between theory and experiment is good, but there are also important deviations. Despite the seeming simplicity of these diatomic species, reliable results can only be obtained at a high level of theory.

SUBJECT AREA: Computational Chemistry

KEYWORDS: Hartree-Fock, *ab initio* methods, MRCI

*Στους γονείς μου*

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Για την Επιστήμη ο καιρός των μεγάλων ανακαλύψεων παρήλθε κατά τους προηγούμενους αιώνες. Ο σημερινός επιστήμονας εφαρμόζει την υφιστάμενη γνώση και βελτιώνει τις υπάρχουσες θεωρίες, αλλά σπανίως πλέον ανακαλύπτει καινούργιες. Το πεδίο της υπολογιστικής θεωρητικής χημείας σε συνδυασμό με την εξέλιξη των υπολογιστών αποτελεί μια διέξοδο για την παρασκευή νέων υλικών ευρύτερης χρήσεως χωρίς να απαιτείται η χρονοβόρα και πολυδάπανη εξέταση τους πειραματικά. Με άλλα λόγια αποτρέπεται η πραγματοποίησις πληθώρας πειραμάτων μέχρι να ευρεθεί το καλύτερο προϊόν, το οποίο θα έχει τις απαιτούμενες προδιαγραφές, αντιθέτως αυτό δοκιμάζεται αρχικά θεωρητικά κι αφού ευρεθεί το βέλτιστο όλων, τότε συντίθεται πειραματικά.

Η συνεργασία μου με το Εργαστήριο Φυσικοχημείας ξεκίνησε τον Μάρτιο 2008 ως μία συνεργασία μεταξύ του Εργαστηρίου της Ανόργανης Χημείας, στην οποία ήμουν μεταπτυχιακός φοιτητής, και της θεωρητικής ομάδος του Καθηγητή Αριστείδη Μαυρίδη. Μετά την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών σπουδών επέλεξα να συνεχίσω για Διδακτορική Διατριβή στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας, τον Νοέμβριο 2009. Αρωγός σε αυτή την προσπάθεια ήταν κι η υποτροφία Αριστείας του ΕΛΚΕ για το τριετές διάστημα του διδακτορικού. Η εκπαίδευσις κατά το πρώτο διάστημα ήταν σκληρή, κι έτσι απέκτησα μεθοδικότητα, αναλυτικότητα, ευελιξία κι ανεξαρτησία. Από τον Καθηγητή Μαυρίδη απέκόμισα έναν τρόπο σκέψεως ο οποίος θα μου φανεί χρήσιμος και στην μετέπειτα εργασιακή μου καριέρα. Για το λόγο αυτό του είμαι ευγνώμων. Η μακρόχρονη πείρα και ακαδημαϊκή καταξίωση του Καθηγητή Μαυρίδη, οι εναλλακτικές ιδέες και προτάσεις αντιμετώπισεως ενός μόνον προβλήματος διεύρηναν αφ' ενός την σκέψη μου, οδηγώντας την αφ' ετέρου προς συγκεκριμένες καλώς ορισμένες κατευθύνσεις. Η ολοκλήρωσις της Διδακτορικής Διατριβής έχει οδηγήσει σε 5 δημοσιεύσεις σε έγκριτα περιοδικά. Λόγω

πρακτικού ζητήματος δεν θα μπορούσαν να περιληφθούν και οι πέντε στο παρόν κείμενο, αλλά επέλεξα δύο από αυτές·συγκεκριμένα οι **(1)** C.N. Sakellaris, E. Miliordos, and A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* **134**, 234308 (2011), και **(2)** C.N. Sakellaris and A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **116**, 6935 (2012). Επίσης οι αναφορές για τρεις ακόμη είναι **(3)** C.N. Sakellaris, A. Papakondylis, and A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **114**, 9333 (2010), **(4)** C.N. Sakellaris and A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* **137**, 034309 (2012), **(5)** C.N. Sakellaris and A. Mavridis, *κατετέθη στο J. Chem. Phys. στις 12 Νοεμβρίου 2012*.

Ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή Αριστοτέλη Παπακονδύλη για την εισαγωγή μου στον κόσμο της υπολογιστικής Χημείας, τον Λέκτορα Απόστολο Καλέμο τόσο για τις θεωρητικές του γνώσεις όσο κι επί πρακτικών ζητημάτων για τους υπολογισμούς, τους Διδάκτορες Σταύρο Καρδαχάκη κι Ευάγγελο Μηλιόρδο για τη συνδρομή τους στα πρώτα βήματα γνωριμίας μου με την υπολογιστική χημεία, και φυσικά τον Καθηγητή Αριστείδη Μαυρίδη για την πολύτιμη τριετή και πλέον συνεργασία μας και την επιστημονική μου ωρίμανση. Τον Επίκουρο Καθηγητή Γεώργιο Σουλιώτη ευχαριστώ για τις πολύ καλές μας επιστημονικές συζητήσεις και την βοήθεια του όποτε χρειάστηκε. Τέλος ευχαριστώ τους φίλους μεταπτυχιακούς φοιτητές του Εργαστηρίου μας, Ηλία Μαγουλά και Αθανάσιο Βασιλάκη με τους οποίους συζητούσα επιστημονικά αλλά και θέματα της καθημερινότητας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....                                                                | 18  |
| 1.1. Τα διατομικά μόρια της μορφής MX, M= Sc–Cu και X=H–F.....                              | 18  |
| 1.2. Πειραματικές Τεχνικές.....                                                             | 20  |
| 1.3. Θεωρητικές Τεχνικές.....                                                               | 21  |
| 2. Κεφάλαιο 2. Σύνολα βάσεως και μέθοδοι.....                                               | 25  |
| 3. Κεφάλαιο 3. Το οξείδιο του σιδήρου και τα αντίστοιχα ιόντα, $\text{FeO}^{0,\pm}$ .....   | 29  |
| 3.1. Βιβλιογραφική Αναδρομή επί των συστημάτων $\text{FeO}^{0,\pm}$ .....                   | 29  |
| 3.2. Αποτελέσματα και συζήτηση επί του $\text{FeO}$ .....                                   | 34  |
| 3.2.1. $\text{FeO}$ .....                                                                   | 34  |
| 3.2.2. Η $X^5\Delta$ κατάστασις του $\text{FeO}$ .....                                      | 36  |
| 3.2.3. Η πρώτη διηγεμένη κατάστασις, $A^5\Sigma^+$ .....                                    | 40  |
| 3.2.4. Η κατάστασις $a^7\Sigma^+$ .....                                                     | 41  |
| 3.2.5. Οι εκφυλισμένες καταστάσεις $B^5\Pi$ και $C^5\Phi$ .....                             | 42  |
| 3.2.6. Υψηλότερα κείμενες καταστάσεις.....                                                  | 44  |
| 3.3. Αποτελέσματα και συζήτηση επί του $\text{FeO}^+$ .....                                 | 59  |
| 3.3.1. $\text{FeO}^+$ .....                                                                 | 59  |
| 3.3.2. Η θεμελιώδης κατάστασις $X^6\Sigma^+$ του $\text{FeO}^+$ .....                       | 59  |
| 3.3.3. Οι καταστάσεις $a^4\Pi$ και $b^4\Phi$ .....                                          | 61  |
| 3.3.4. Η κατάστασις $1^4\Delta$ .....                                                       | 63  |
| 3.3.5. Υψηλότερα κείμενες καταστάσεις του $\text{FeO}^+$ .....                              | 64  |
| 3.4. $\text{FeO}^-$ .....                                                                   | 73  |
| 3.5. Σταθερές συζεύξεως spin–orbit.....                                                     | 79  |
| 3.6. Σύνοψις και παρατηρήσεις.....                                                          | 79  |
| 4. Κεφάλαιο 4. Το οξείδιο του κοβαλτίου και τα αντίστοιχα ιόντα, $\text{CoO}^{0,\pm}$ ..... | 81  |
| 4.1. Βιβλιογραφική αναδρομή επί των συστημάτων $\text{CoO}^{0,\pm}$ .....                   | 81  |
| 4.2. Αποτελέσματα και συζήτηση επί του $\text{CoO}$ .....                                   | 84  |
| 4.2.1. Αριθμός μοριακών καταστάσεων του $\text{CoO}$ .....                                  | 84  |
| 4.2.2. Η θεμελιώδης κατάστασις του $\text{CoO}$ , $X^4\Delta$ .....                         | 86  |
| 4.2.3. Οι καταστάσεις $^6\Delta$ , $^4\Sigma^-$ , $^4\Phi$ , $^4\Pi$ .....                  | 89  |
| 4.2.4. Υψηλότερα κείμενες καταστάσεις.....                                                  | 92  |
| 4.3. $\text{CoO}^+$ .....                                                                   | 105 |

|        |                                                                       |     |
|--------|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3.1  | Εισαγωγικά για το $\text{CoO}^+$ .....                                | 105 |
| 4.3.2. | Η θεμελιώδης κατάσταση του $\text{CoO}^+$ , $X^5\Delta$ .....         | 106 |
| 4.3.3. | Οι καταστάσεις $a^3\Gamma$ , $b^3\Pi$ , $c^3\Delta$ , $d^3\Phi$ ..... | 107 |
| 4.3.4  | Υψηλότερα κείμενες καταστάσεις.....                                   | 108 |
| 4.4    | $\text{CoO}^-$ .....                                                  | 119 |
| 4.5    | Σύνοψις και Σχόλια.....                                               | 124 |
| 5.     | Κεφάλαιο 5. Επιτομή Αποτελεσμάτων.....                                | 128 |
|        | Πίνακας Ορολογίας.....                                                | 131 |
|        | Πίνακας Ακρωνυμίων.....                                               | 133 |
|        | Παράρτημα.....                                                        | 134 |
|        | Βιβλιογραφικές Αναφορές.....                                          | 163 |



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

### Πίνακας 3.1. (σελίδα 46)

Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), διπολικές ροπές  $\mu$  (D), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{\text{Fe}}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) των πέντε πρώτων καταστάσεων του  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$ .

### Πίνακας 3.2. (σελίδα 51)

MRCI+Q/A5ζ Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), διπολικές ροπές  $\mu$  (D), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{\text{Fe}}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$ .

### Πίνακας 3.3. (σελίδα 65)

Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{\text{Fe}}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) των τεσσάρων πρώτων καταστάσεων του  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ .

### Πίνακας 3.4 (σελίδα 68)

MRCI+Q/A5ζ Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{\text{Fe}}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ .

### Πίνακας 3.5. (σελίδα 76)

Πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία για το  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^-$ . Αποστάσεις ισορροπίας  $r_0$  (Å), αρμονικές συχνότητες  $\omega_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), και ηλεκτρονιακή συγγένεια, EA (eV).

### Πίνακας 3.6. (σελίδα 77)

Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{\text{Fe}}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) των καταστάσεων του  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^-$ .

### Πίνακας 4.1. (σελίδα 94)

Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), διπολικές ροπές  $\mu$  (D), φορτία κατά Mulliken επί του Co,  $q_{\text{Co}}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) των πέντε πρώτων καταστάσεων του  $\text{Co}^{16}\text{O}$ .

**Πίνακας 4.2. (σελίδα 98)**

Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  ( $\text{\AA}$ ), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο-περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), διπολικές ροπές  $\mu$  (D), φορτία κατά Mulliken επί του Co,  $q_{\text{Co}}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 45 υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του  $\text{Co}^{16}\text{O}$  στο επίπεδο θεωρίας MRCI+Q/A5ζ. Πειραματικές τιμές εντός αγκυλών.

**Πίνακας 4.3. (σελίδα 110)**

Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  ( $\text{\AA}$ ), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο-περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), φορτία κατά Mulliken επί του Co,  $q_{\text{Co}}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) των πέντε πρώτων καταστάσεων του  $\text{Co}^{16}\text{O}^+$ .

**Πίνακας 4.4. (σελίδα 113)**

MRCI/A5ζ ολικές ενέργειες στο επίπεδο MRCI+Q,  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  ( $\text{\AA}$ ), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικό-περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), φορτίο Mulliken επί του Co  $q_{\text{Co}}$ , καθώς και ενέργειες διεγέρσεως  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του  $\text{Co}^{16}\text{O}^+$ . Εντός παρενθέσεων θεωρητικά αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία (υποσημείωσις c), σε αγκύλες πειραματικές τιμές.

**Πίνακας 4.5. (σελίδα 122)**

Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  ( $\text{\AA}$ ), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο-περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), φορτία κατά Mulliken επί του Co,  $q_{\text{Co}}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) του  $\text{Co}^{16}\text{O}^-$ .

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

### Εικόνα 3.1. (σελίδα 54):

*MRCI+Q/A5ζ* αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 48 δέσμιες καταστάσεις του FeO. Η σειρά κατατάξεως ακολουθεί εκείνη των Πινάκων 3.1 και 3.2. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά +1337 E<sub>h</sub>.

### Εικόνα 3.1.A. (σελίδα 55):

*MRCI+Q/A5ζ* αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 16 δέσμιες καταστάσεις του FeO, τριπλής πολλαπλότητας spin. Οι 16 τριπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε 9 [Fe (<sup>5</sup>D) + O(<sup>3</sup>P)] + 7 [Fe (<sup>5</sup>F) + O(<sup>3</sup>P)] από τον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> ενεργειακό δίαυλο και είναι οι (κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά): 1<sup>3</sup>Φ, 1<sup>3</sup>Π, 1<sup>3</sup>Δ, 2<sup>3</sup>Δ, 1<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>, 1<sup>3</sup>Γ, 1<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>, 3<sup>3</sup>Δ, 2<sup>3</sup>Π, 2<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>, 3<sup>3</sup>Π, 2<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>, 4<sup>3</sup>Π, 2<sup>3</sup>Φ, 5<sup>3</sup>Π, και 3<sup>3</sup>Φ. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά +1337 E<sub>h</sub>.

### Εικόνα 3.1.B. (σελίδα 56):

*MRCI+Q/A5ζ* αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 15 δέσμιες καταστάσεις του FeO, πενταπλής πολλαπλότητας spin. Οι 15 πενταπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε 9 [Fe (<sup>5</sup>D) + O(<sup>3</sup>P)] + 6 [Fe (<sup>5</sup>F) + O(<sup>3</sup>P)] από τον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> ενεργειακό δίαυλο και είναι οι (κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά): X <sup>5</sup>Δ, A<sup>5</sup>Σ<sup>+</sup>, B<sup>5</sup>Π, C <sup>5</sup>Φ, 2 <sup>5</sup>Π, 2 <sup>5</sup>Σ<sup>+</sup>, 2 <sup>5</sup>Δ, 3 <sup>5</sup>Π, 1 <sup>5</sup>Σ<sup>-</sup>, 2 <sup>5</sup>Φ, 4 <sup>5</sup>Π, 3 <sup>5</sup>Σ<sup>+</sup>, 3 <sup>5</sup>Δ, 2 <sup>5</sup>Σ<sup>-</sup>, και 4 <sup>5</sup>Δ. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά +1337 E<sub>h</sub>.

### Εικόνα 3.1.Γ. (σελίδα 57):

*MRCI+Q/A5ζ* αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 9 δέσμιες καταστάσεις του FeO, επταπλής πολλαπλότητας spin. Οι 9 επταπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε 8 [Fe (<sup>5</sup>D) + O(<sup>3</sup>P)] + 1 [Fe (<sup>5</sup>F) + O(<sup>3</sup>P)] από τον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> ενεργειακό δίαυλο και είναι οι (κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά): a<sup>7</sup>Σ<sup>+</sup>, 1<sup>7</sup>Φ, 1<sup>7</sup>Π, 1<sup>7</sup>Δ, 2<sup>7</sup>Π, 1<sup>7</sup>Σ<sup>-</sup>, 2<sup>7</sup>Δ, 2<sup>7</sup>Σ<sup>+</sup>, και 3<sup>7</sup>Π. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά +1337 E<sub>h</sub>.

### Εικόνα 3.1.Δ. (σελίδα 58):

*MRCI+Q/A5ζ* αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 8 δέσμιες καταστάσεις του FeO, μονής πολλαπλότητας spin. Οι 8 μονές καταστάσεις αντιστοιχούν στο 3<sup>ο</sup> ενεργειακό δίαυλο του FeO, Fe (<sup>3</sup>F) + O(<sup>3</sup>P), κι είναι κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά: 1<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, 1<sup>1</sup>Φ, 1<sup>1</sup>Γ, 1<sup>1</sup>Π, 1<sup>1</sup>Δ, 1<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>, 2<sup>1</sup>Π, και 2<sup>1</sup>Φ. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά +1337 E<sub>h</sub>.

**Εικόνα 3.2. (σελίδα 69):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 24 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{FeO}^+$ . Η σειρά κατατάξεως ακολουθεί εκείνη των Πινάκων 3.3 και 3.4. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1337 E_h$ .

**Εικόνα 3.2.A (σελίδα 70):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 8 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{FeO}^+$ , τετραπλής πολλαπλότητας spin. Οι 8 τετραπλές καταστάσεις αντιστοιχούν αδιαβατικώς σε  $\text{Fe}^+(^6D) + \text{O}(^3P)$  και είναι κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά:  $a^4\Phi$ ,  $b^4\Pi$ ,  $1^4\Delta$ ,  $1^4\Sigma^+$ ,  $2^4\Delta$ ,  $1^4\Sigma^-$ ,  $2^4\Pi$ , και  $3^4\Pi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1337 E_h$ .

**Εικόνα 3.2.B (σελίδα 71):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 4 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{FeO}^+$ , εξαπλής πολλαπλότητας spin. Οι 4 εξαπλές καταστάσεις αντιστοιχούν αδιαβατικώς σε  $\text{Fe}^+(^6D) + \text{O}(^3P)$  και είναι κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά:  $X^6\Sigma^+$ ,  $1^6\Phi$ ,  $1^6\Pi$ , και  $2^6\Pi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1337 E_h$ .

**Εικόνα 3.2.Γ (σελίδα 72):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 12 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{FeO}^+$ , διπλής πολλαπλότητας spin. Οι 12 διπλές καταστάσεις αντιστοιχούν αδιαβατικώς σε  $\text{Fe}^+(^4F) + \text{O}(^3P)$  και είναι κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά:  $1^2\Pi$ ,  $1^2\Gamma$ ,  $1^2\Phi$ ,  $1^2\Sigma^+$ ,  $2^2\Pi$ ,  $1^2\Delta$ ,  $1^2\Sigma^-$ ,  $2^2\Sigma^+$ ,  $2^2\Delta$ ,  $2^2\Phi$ ,  $3^2\Delta$ , και  $3^2\Pi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1337 E_h$ .

**Εικόνα 3.3. (σελίδα 78):**

MRCI-L+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας του  $\text{FeO}^-$ . Το εξ ευωνύμων ένθετο αφορά στο επίπεδο MRCI-L+Q το δε εκ δεξιών στο επίπεδο C-RCCSD(T)+DKH2. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1337 E_h$ .

**Εικόνα 4.1. (σελίδα 100):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας κι ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) 50 δεσμών καταστάσεων του  $\text{CoO}$  (36 από τον πρώτο και 14 από τον δεύτερο δίαυλο). Η κατάταξις ακολουθεί ακριβώς εκείνη των Πινάκων 4.1 και 4.2. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπιστεί κατά  $+1456 E_h$ .

**Εικόνα 4.1.A (σελίδα 101):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 17 δέσμιες καταστάσεις του CoO, διπλής πολλαπλότητας spin. Οι 17 διπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε  $12[\text{Co}(a^4F) + \text{O}(^3P)] + 5[\text{Co}(b^4F) + \text{O}(^3P)]$  από τον  $1^0$  και  $2^0$  ενεργειακό δίαυλο. Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι  $1^2\Gamma, 1^2\Pi, 1^2\Delta, 1^2\Sigma^+, 1^2\Sigma^-, 1^2\Phi, 2^2\Delta, 2^2\Sigma^-, 2^2\Pi, 2^2\Phi, 3^2\Pi, 3^2\Delta, 4^2\Pi, 2^2\Sigma^+, 5^2\Pi, 3^2\Phi$ , και  $4^2\Delta$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .

**Εικόνα 4.1.B (σελίδα 102):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 18 δέσμιες καταστάσεις του CoO, τετραπλής πολλαπλότητας spin. Οι 18 τετραπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε  $12[\text{Co}(a^4F) + \text{O}(^3P)] + 6[\text{Co}(b^4F) + \text{O}(^3P)]$  από τον  $1^0$  και  $2^0$  ενεργειακό δίαυλο. Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι  $X^4\Delta, B^4\Sigma^-, A^4\Phi, C^4\Pi, 1^4\Gamma, 2^4\Delta, 2^4\Pi, 2^4\Sigma^-, 2^4\Phi, 3^4\Pi, 1^4\Sigma^+, 3^4\Delta, 4^4\Pi, 2^4\Gamma, 4^4\Delta, 2^4\Sigma^+, 3^4\Phi$ , και  $5^4\Pi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .

**Εικόνα 4.1.Γ (σελίδα 103):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 15 δέσμιες καταστάσεις του CoO, εξαπλής πολλαπλότητας spin. Οι 15 εξαπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε  $12[\text{Co}(a^4F) + \text{O}(^3P)] + 3[\text{Co}(b^4F) + \text{O}(^3P)]$  από τον  $1^0$  και  $2^0$  ενεργειακό δίαυλο. Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι  $a^6\Delta, 1^6\Pi, 1^6\Gamma, 1^6\Sigma^+, 2^6\Delta, 1^6\Phi, 2^6\Pi, 1^6\Sigma^-, 3^6\Delta, 2^6\Phi, 3^6\Pi, 2^6\Sigma^-, 4^6\Pi, 2^6\Sigma^+$ , και  $4^6\Delta$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .

**Εικόνα 4.2. (σελίδα 104):**

Σύγκρισις θεωρητικών και πειραματικών ενεργειών διαχωρισμού SO–συζένδεως ( $\text{cm}^{-1}$ ) των πρώτων πέντε χαμηλά κειμένων καταστάσεων του CoO. Η κατάσταση  $^4\Phi$  δεν έχει παρατηρηθεί πειραματικώς. Οι  $\Omega = \Lambda + \Sigma$  συνιστώσες των  $^4\Phi_\Omega$  και  $^6\Delta_\Omega$  καταστάσεων είναι (9/2, 7/2, 5/2, και 3/2) και (9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2, και -1/2), αντιστοίχως.

**Εικόνα 4.3. (σελίδα 114):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) 27 δεσμίων καταστάσεων του  $\text{CoO}^+$  συσχετιζόμενες προς  $\text{Co}^+(a^3F) + \text{O}(^3P)$ . Η κατάταξις ακολουθεί ακριβώς εκείνη των Πινάκων 4.3 και 4.4. Επί πλέον δώδεκα καταστάσεις 4 δέσμιες ( $^7\Phi, \Sigma^+, \Pi, \Delta$ ) και 8 απωστικές αναφέρονται ως προς τον δίαυλο  $a^5F + ^3P$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπιστεί κατά  $+1456 E_h$ .

**Εικόνα 4.3.A. (σελίδα 115):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 11 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{CoO}^+$ , μονής πολλαπλότητας spin από το  $1^0$  ενεργειακό δίαυλο,  $\text{Co}^+(\text{a}^3\text{F}) + \text{O}(\text{p}^3\text{P})$ . Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι οι  $1^1\Pi$ ,  $1^1\Sigma^+$ ,  $1^1\Delta$ ,  $2^1\Sigma^+$ ,  $1^1\Phi$ ,  $2^1\Delta$ ,  $2^1\Pi$ ,  $2^1\Phi$ ,  $1^1\Gamma$ ,  $1^1\Sigma^-$ , και  $3^1\Pi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .

**Εικόνα 4.3.B. (σελίδα 116):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 8 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{CoO}^+$ , τριπλής πολλαπλότητας spin από τον  $1^0$  ενεργειακό δίαυλο,  $\text{Co}^+(\text{a}^3\text{F}) + \text{O}(\text{p}^3\text{P})$ . Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι οι  $\text{a}^3\Gamma$ ,  $\text{b}^3\Pi$ ,  $\text{c}^3\Delta$ ,  $\text{d}^3\Phi$ ,  $1^3\Sigma^-$ ,  $2^3\Pi$ ,  $1^3\Sigma^+$ , και  $2^3\Delta$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .

**Εικόνα 4.3.Γ. (σελίδα 117):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 8 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{CoO}^+$ , πενταπλής πολλαπλότητας spin από το  $1^0$  ενεργειακό δίαυλο,  $\text{Co}^+(\text{a}^3\text{F}) + \text{O}(\text{p}^3\text{P})$ . Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι οι  $\text{X}^5\Delta$ ,  $1^5\Pi$ ,  $1^5\Sigma^+$ ,  $1^5\Gamma$ ,  $1^5\Phi$ ,  $2^5\Delta$ ,  $2^5\Pi$ , και  $1^5\Sigma^-$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .

**Εικόνα 4.3.Δ. (σελίδα 118):**

MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 4 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{CoO}^+$ , επταπλής πολλαπλότητας spin από τον  $2^0$  ενεργειακό δίαυλο,  $\text{Co}^+(\text{a}^5\text{F}) + \text{O}(\text{p}^3\text{P})$ . Επίσης 8 καταστάσεις απωστικού χαρακτήρος. Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά οι τέσσερις δέσμιες καταστάσεις είναι  $1^7\Phi$ ,  $1^7\Sigma^+$ ,  $1^7\Pi$ , και  $1^7\Delta$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .

**Εικόνα 4.4. (σελίδα 123):**

MRCI-L+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) 7 δεσμίων καταστάσεων του  $\text{CoO}^-$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπιστεί κατά  $+1456 E_h$ .

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

**Σχήμα 3.1. (σελίδα 39):**

*Διάγραμμα  $nbL$  της θεμελιώδους καταστάσεως του  $FeO$ ,  $X^5\Delta$ .*

**Σχήμα 3.2. (σελίδα 41):**

*Διάγραμμα  $nbL$  της πρώτης διηγεργμένης καταστάσεως του  $FeO$ ,  $A^5\Sigma^+$ .*

**Σχήμα 3.3. (σελίδα 43):**

*Κοινό διάγραμμα  $nbL$  των καταστάσεων  $B^5\Pi$  και  $C^5\Phi$ .*

**Σχήμα 3.4. (σελίδα 60):**

*Διάγραμμα  $nbL$  της θεμελιώδους καταστάσεως του  $FeO^+$ ,  $X^6\Sigma^+$ .*

**Σχήμα 3.5. (σελίδα 62):**

*Κοινό διάγραμμα  $nbL$  των καταστάσεων  $a^4\Phi$  και  $b^4\Pi$ .*

**Σχήμα 3.6. (σελίδα 63):**

*Διάγραμμα  $nbL$  της καταστάσεως  $I^4\Delta$ .*

**Σχήμα 4.1. (σελίδα 88):**

*Η θεμελιώδης κατάσταση του  $CoO$ ,  $X^4\Delta$ .*

**Σχήμα 4.2. (σελίδα 91):**

*Διάγραμμα  $nbL$  της καταστάσεως  $a^6\Delta$ .*

**Σχήμα 4.3. (σελίδα 92):**

*Διάγραμμα  $nbL$  της καταστάσεως  $B^4\Sigma^-$ .*

**Σχήμα 4.4. (σελίδα 107):**

*Η θεμελιώδης κατάσταση του  $CoO^+$ ,  $X^5\Delta$ .*

**Σχήμα 4.5. (σελίδα 120):**

*Διάγραμμα  $nbL$  της θεμελιώδους καταστάσεως του  $CoO^-$ ,  $X^5\Delta$ .*

## Κεφάλαιο 1

### Εισαγωγή

#### 1.1. Τα διατομικά μόρια της μορφής MX, M= Sc–Cu και X=H–F.

Η κατανόηση της φύσεως του δεσμού των μετάλλων μεταπτώσεως με ένα στοιχείο της κυρίας ομάδος είναι σημαντική σε πολλούς τομείς της επιστήμης, όπως η οργανομεταλλική χημεία,<sup>1-2</sup> η επιστήμη επιφανειών,<sup>3</sup> η κατάλυσις,<sup>4</sup> η χημεία υψηλών θερμοκρασιών,<sup>5-6</sup> και η αστροφυσική.<sup>7-8</sup> Για παράδειγμα, τα οξείδια ενδιαφέρουν τους αστροφυσικούς καθώς ανιχνεύονται στους ψυχρούς αστέρες αλλά και στην επιστήμη επιφανειών ως πρότυπα μηδενικής τάξεως για την οξείδωση μίας επιφανείας αποτελούμενης από μέταλλα μεταπτώσεως.<sup>9</sup> Αυτά τα συστήματα είναι ηλεκτρονιακώς πολύπλοκα και πολύ δυσχερή ως προς τη θεωρητική αντιμετώπισή τους. Αν και η χρήση της θεωρητικής χημείας προς απόκτηση χρησίμων κι αξιοπίστων πληροφοριών περί μικρών οργανικών μορίων αποτελεί πλέον συνήθη πρακτική, μία πολύ διαφορετική κατάσταση ανακύπτει στη θεωρητική περιγραφή μορίων, τα οποία περιέχουν μέταλλο μεταπτώσεως. Τούτο οφείλεται σε πληθώρα λόγων, από τους οποίους, ο κυριότερος αφορά την συνύπαρξη πολλών ηλεκτρονίων στις ίδιες περιοχές του χώρου κι επομένως την αύξηση της απαιτούμενης ηλεκτρονιακής συσχέτισεως ώστε να αποκτήσουμε τουλάχιστον ποιοτικώς ορθά αποτελέσματα εν σχέσει προς μόρια εμπεριέχοντα μόνον στοιχεία της κυρίας ομάδος.

Ο συσχετισμός μεταξύ των ηλεκτρονιακών καταστάσεων ενός μορίου και των καταστάσεων των συστατικών του ατόμων αποτελούσε μία σημαντική θεώρηση στη χημεία και τη φυσική για πολλά χρόνια. Επί παραδείγματι, γνωρίζουμε ότι αν ένα μόριο αποτελείται από άτομα, τα οποία έχουν μεγάλες ενεργειακές διαφορές μεταξύ των διαφόρων ηλεκτρονιακών τους καταστάσεων, το μόριο θα χαρακτηρίζεται από διηγερμένες μοριακές καταστάσεις αραιά εντοπιζόμενες στο ηλεκτρονιακό του



φάσμα. Στο πνεύμα της κυριαρχούσης θεωρίας περιγραφής των «μοριακών τροχιακών», της Hartree–Fock, (HF), τούτο συνεπάγεται ότι τα μοριακά τροχιακά, τα οποία προκύπτουν από αυτά τα άτομα, θα εντοπίζονται σε ευρεία ενεργειακή απόσταση, ώστε η απεικόνισις HF θα κυριαρχεί ως η περιγραφή της κυματοσυναρτήσεως περίξ της θέσεως ισορροπίας. Άλλωστε αυτός είναι κι ο λόγος, για τον οποίο η θεωρία HF επέτυχε τον αποκλειστικό διττό της ρόλο, τόσο ως ερμηνευτική όσο κι ως προγνωστική μεθοδολογία της χημείας της πρώτης και δευτέρας σειράς των στοιχείων της κυρίας ομάδος. Αν και η κατάσταση παρουσιάζει ατέλειες καθώς απομακρυνόμεθα από τη δομή της ισορροπίας, η «απλοϊκότης» της θεώρησης και η ερμηνευτικότης της εικόνας των τροχιακών διατηρείται με την κατασκευή κυματοσυναρτήσεων αυτοσυνεπούς πεδίου, στις οποίες η απεικόνισις HF επαυξάνεται κατά μία ή δύο απεικονίσεις. Οι απεικονίσεις αυτές είναι καθ'όλα απαραίτητες για την ορθή περιγραφή του μορίου. Η προσέγγισις αυτή των απεικονίσεων πολλαπλής αναφοράς αυτοσυνεπούς πεδίου είναι ικανή, κατ'αρχήν, να παρέχει μία ομοιόμορφη περιγραφή της εξελίξεως της ηλεκτρονιακής δομής μικρών συστημάτων από τα μεμονωμένα άτομα στο όλο μόριο. Εάν απομονωθεί η κυρία συνιστώσα της δομής της ηλεκτρονιακής συσχετίσεως στη βασική περιγραφή με τροχιακά τότε αποκτάται μια ποιοτικώς (ή και ποσοτικώς) ορθή, περιγραφή του συστήματος από φυσικής πλευράς. Η κυματοσυνάρτησις δύναται να βελτιστοποιηθεί με θεωρία διαταραχών, ή, κατά το ειωθός, με αλληλεπίδραση απεικονίσεων. Αυτή η αρμονική συνύπαρξις απλοϊκής περιγραφής των μορίων αφ'ενός και επιτυχούς προβλέψεως των ιδιοτήτων αυτών αφ'ετέρου δε φαίνεται να συμβαίνει, τουλάχιστον όχι τόσο άμεσα, στην περίπτωση μορίων, τα οποία περιέχουν ένα στοιχείο της σειράς των μετάλλων μεταπτώσεως. Η σύντομη αυτή περιγραφή προΐδεάζει τον αναγνώστη περί της υπάρξεως δυσχερίων, τις οποίες ο θεωρητικός χημικός καλείται να αντιμετωπίσει κατά τη διελεύκανση της κατανοήσεως μορίων με μέταλλα μεταπτώσεως, έστω κι αν αυτά θεωρούνται απλοϊκά, αποτελούμενα από μόνον δύο άτομα.

Ενδεικτικό του ενδιαφέροντος, το οποίο παρουσιάζουν θεωρητικά και πειραματικά τα διατομικά μόρια της μορφής MX, όπου  $M = \text{Sc–Cu}$  και  $X = \text{H–F}$  είναι η δημοσίευσις άρθρων ανασκοπήσεως

από ανεξαρτήτους επιστήμονες. Το 2000 ο J. F. Harrison<sup>10a</sup> και το 2009 ο L. Andrews<sup>10b</sup> δημοσίευσαν στα Chemical Reviews τέτοια άρθρα. Σε αυτά γίνεται εκτενής αναφορά στην υφισταμένη τον καιρό της συγγραφής τους βιβλιογραφία, την ερμηνεία του χημικού δεσμού αλλά και τις δυσκολίες, οι οποίες προκύπτουν τόσο κατά τη θεωρητική όσο και κατά την πειραματική διερεύνηση διατομικών ή και μεγαλύτερων συστημάτων των μετάλλων μεταπτώσεως. Συγκεκριμένα, γίνεται μία σύνοψις των κυριοτέρων τεχνικών, οι οποίες είναι διαθέσιμες για τους πειραματικούς και θεωρητικούς επιστήμονες, κι εν συνεχεία γίνεται εκτενής αναφορά των αποτελεσμάτων και συγκρίσεως αυτών προς διαφορετικές πειραματικές και θεωρητικές τιμές.

Εν είδει περιλήψεως, πειραματικές και θεωρητικές τεχνικές συζητούνται κάτωθι συντόμως, σε μία προσπάθεια εισαγωγής του αναγνώστη, κατά το δυνατόν ομαλής, στην περαιτέρω λεπτομερή συζήτηση επί συγκεκριμένων αποτελεσμάτων των υπό εξέταση μορίων,  $\text{FeO}^{0,\pm}$  και  $\text{CoO}^{0,\pm}$ .

## 1.2. Πειραματικές Τεχνικές

Μέγα μέρος των γνώσεων μας περί της γεωμετρικής και ηλεκτρονιακής δομής των οξειδίων των μετάλλων μεταπτώσεως προέρχεται από μελέτες μοριακής φασματοσκοπίας. Παρότι η φασματομετρία μάζης υπερέχει ως προς τον καθορισμό της συστάσεως και της αντιδραστικότητας των ιόντων των μορίων, οι μελέτες αυτές, φασματομετρίας μάζης, δεν μπορούσαν να μετρήσουν ουδέτερα συστήματα, άρα να παρέχουν λεπτομερείς πληροφορίες σε ό,τι αφορά τη δομή. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές, οι οποίες βασίζονται στο laser, περιλαμβανομένης και της επαγομένης από laser φασματοσκοπίας φθορισμού (laser-induced fluorescence spectroscopy, LIF) την διά συντονισμού επηυξημένη φασματοσκοπία ιοντισμού πολλαπλών φωτονίων (resonantly enhanced multiphoton ionization spectroscopy, REMPI), την φασματοσκοπία μηδενικής κινητικής ενεργείας (zero kinetic energy spectroscopy, ZEKE) και την φασματοσκοπία διαχωρισμού με φωτόνια στο υπέρυθρο, (infrared photon dissociation spectroscopy, IR-PD) παρέχουν ακριβείς και λεπτομερείς μετρήσεις των μεταπτώσεων δονήσεως ή περιστροφής μερικών απλών οξειδίων των μετάλλων μεταπτώσεως καθώς και συστάδων οξειδίων. Λεπτομερής ανάλυσις του περιστροφικού φάσματος

δύναται να παρέχει τον ποσοτικό προσδιορισμό της μοριακής δομής. Μελέτες φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ανιόντων (anion photoelectron spectroscopy, PES) στην αέριο φάση δύνανται να παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες επί της δονητικής και ηλεκτρονιακής δομής μέταλλο–οξειδίων καθώς και μέταλλο–διοξειδίων αλλά και συμπλόκων αυτών επιλεγμένης μάζης. Αυτή η τεχνική δίνει φασματοσκοπικά δεδομένα τόσο για ουδέτερα όσο και αρνητικώς πεφορτισμένα συστήματα. Πέρα από την φωτοηλεκτρονική και ηλεκτρονική φασματοσκοπία, η φασματοσκοπία απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί ακόμη μία συνήθη τεχνική για τον έλεγχο των μοριακών ιδιοτήτων των οξειδίων. Άλλωστε όλα τα μόρια των οξειδίων των μετάλλων μεταπτώσεως απορροφούν στο υπέρυθρο. Η ανάλυσις των δονητικών μεταπτώσεων σε χαρακτηριστικές περιοχές του φάσματος επιτρέπει την αναγνώριση διαφορετικών δομικών ισομερών και παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες για συγκεκριμένους τύπους δεσμού. Χάρη στην χαμηλή της ευαισθησία, η συνήθης απορρόφησης υπέρυθρου χρησιμοποιείται μαζί με την τεχνική της απομονώσεως μήτρας, καθώς είναι πολύ δυσχερής η διεξαγωγή μίας άμεσης απορρόφησης υπέρυθρου στην αέριο φάση. Με την πρόοδο, ως τόσο, στα laser ελευθέρων ηλεκτρονίων και τα ρυθμιζόμενα laser υπέρυθρου, οι φασματοσκοπικές μελέτες δονήσεως στην αέριο φάση καθίστανται εφικτές. Προσφάτως αναπτυχθέντα πειράματα διαχωρισμού με φωτόνια στο υπέρυθρο με ρυθμιζόμενα laser υπέρυθρου έχουν επιτρέψει λεπτομερείς φασματοσκοπικές μελέτες στην αέριο φάση για μία σειρά ιόντων των οξειδίων των μετάλλων μεταπτώσεως.

### 1.3. Θεωρητικές Τεχνικές

Οι περισσότεροι υπολογισμοί χρησιμοποιούν την εξίσωση Schrödinger υπό τον περιορισμό Born–Oppenheimer και αδιαφορούν για τις σχετικιστικές επενέργειες, κυρίως εκείνες, οι οποίες προκύπτουν από τη σύζευξη L–S. Η σύγκρισις με το πείραμα απαιτεί το συσχετισμό όλων των συνιστωσών  $J$  για τους ατομικούς όρους και όλων των συνιστωσών  $\Omega$  για τους μοριακούς. Οι βαθμωτές σχετικιστικές επενέργειες λαμβάνονται συνήθως υπ’όψιν ως διαταραχή.

Η μη-σχετικιστική κυματοσυνάρτησις είναι ένας γραμμικός συνδυασμός οριζουσών Slater συνήθως υπό την απαίτηση να αποτελούν ιδιοσυναρτήσεις των τελεστών  $\hat{S}^2$  και  $\hat{L}_z$ . Τα στοιχεία των οριζουσών αυτών είναι τροχιακά spin, το δε χωρικό μέρος γραμμικός συνδυασμός των συναρτήσεως βάσεως, συνήθως κατά Gauss συνόλων. Η μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του συγκεκριμένου γραμμικού συνδυασμού συναρτήσεων βάσεως κατά Gauss, δηλαδή των μοριακών τροχιακών, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του συστήματος και τον τρόπον, με τον οποίο έχει συμπεριληφθεί η ηλεκτρονιακή συσχέτισις. Όταν η μοριακή κατάσταση περιγράφεται επαρκώς από μία μόνο ηλεκτρονιακή απεικόνιση, τα μοριακά τροχιακά δύνανται να καθορισθούν με την περιορισμένη ως προς spin Hartree–Fock μέθοδο (restricted Hartree Fock, RHF ή HF) ή τη μη περιορισμένη ως προς το spin Hartree–Fock μέθοδο (unrestricted Hartree Fock, UHF). Η επακόλουθη ηλεκτρονιακή συσχέτισις ανακτάται με τη χρήση της μεθόδου της αλληλεπιδράσεως απεικονίσεων (configuration interaction, CI), ως είναι η SDCI (singles and doubles CI), η οποία επιτρέπει όλες τις απλές και διπλές διεγέρσεις από τη μοναδική απεικόνιση. Η μέθοδος αυτή δεν είναι εκτατική ως προς το μέγεθος και μία προσπάθεια να διορθωθεί αυτό, αλλά και να συμπεριληφθεί η απουσιάζουσα θεωρήσις των υψηλότερων διεγέρσεων είναι η διόρθωσις κατά Davidson, SDCI+Q. Εναλλακτικά υπάρχουν μέθοδοι στηριζόμενες στην θεώρηση της μίας απεικονίσεως, οι οποίες είναι εκτατικές ως προς το μέγεθος όπως η μέθοδος του συναρτησιακού συζευγμένου ζεύγους, coupled–pair functional (CPF) ή η μέθοδος συζευγμένων στοιβάδων απλών και διπλών διεγέρσεων περιλαμβανομένων και της εκτιμήσεως των τριπλών διεγέρσεων (singles and doubles and perturbative triples coupled–cluster, CCSD(T)). Όταν οι υπολογισμοί coupled–cluster χρησιμοποιούν τροχιακά UHF ή RHF απαντώνται συνήθως ως UCCSD(T) ή RCCSD(T).

Λόγω του μεγάλου αριθμού των ισοενεργειακών τροχιακών του  $d$  φλοιού και τους πιθανούς οιονεί εκφυλισμούς στα στοιχεία των μετάλλων μεταπτώσεως, καθίσταται συχνά απαραίτητο να περιγράψουμε το σύστημα ως έναν γραμμικό συνδυασμό απεικονίσεων και να παράγουμε τα μοριακά τροχιακά χρησιμοποιώντας την προσέγγιση πολλαπλών απεικονίσεων αυτοσυνεπούς πεδίου,

(multi-configuration self consistent field, MCSCF). Δύο ειδικές τέτοιες μέθοδοι είναι η SCF πλήρους ενεργού χώρου (complete active space SCF, CASSCF) και κατά το παρελθόν η γενικευμένη μέθοδος δεσμού σθένους (generalized valence bond, GVB). Υπολογισμοί CI, στους οποίους ο αριθμός των απεικονίσεων δημιουργείται από απλές και διπλές διεγέρσεις από τον χώρο αναφοράς MCSCF ή τον CASSCF ονομάζονται CI υπολογισμοί πολλαπλής αναφοράς (MRCI) και δευτέρας τάξεως CI (SOC I) αντιστοίχως. Συχνά ο αριθμός των απεικονίσεων SOC I είναι πολύ μεγάλος ώστε να μην έχει πρακτική εφαρμογή και είναι προτιμότερο να διαλέξουμε ένα υποσύνολο απεικονίσεων αναφοράς από τη λίστα CASSCF, βασιζόμενοι στο βάρος με το οποίο συνεισφέρει εκάστη απεικόνισις στην κυματοσυνάρτηση CASSCF. Απλές και διπλές διεγέρσεις από την επιλεγμένη λίστα δημιουργούν μία κυματοσυνάρτηση MRCI. Κατά περίπτωση το MRCI απαντάται και ως MCSCF+1+2. Μία χρήσιμη και ευρέως διαδεδομένη παραλλαγή των τεχνικών CI είναι η μέθοδος της εσωτερικής συμπτύξεως (internal contraction, ic) συχνά δε το πρόθεμα «ic» προσκολλάται στο MRCI, icMRCI.

Όσοι ενδιαφέρονται για την ηλεκτρονική φασματοσκοπία διατομικών μοριών των μετάλλων μεταπτώσεως δεν θα επιθυμούσαν τον επηρεασμό του υπολογισμού της ενεργείας των χαμηλά κειμένων καταστάσεων από την επιλογή του συνόλου των μοριακών τροχιακών, τα οποία τις περιγράφουν. Δύο προσεγγίσεις είναι χρήσιμες εν προκειμένω. Η πρώτη χρησιμοποιεί μοριακά τροχιακά βέλτιστα για κάθε κατάσταση αφ'εαυτής και προσθέτει την συσχέτιση των ηλεκτρονίων μετέπειτα. Αυτό είναι πολύ αποτελεσματικό αρκεί οι καταστάσεις να είναι διαφορετικής συμμετρίας. Στη δεύτερη προσέγγιση τα τροχιακά προκύπτουν διά της ελαττώσεως της μέσης ενεργείας όλων των υπό εξέταση καταστάσεων, με χρήση της μεθόδου MCSCF/CASSCF, έπειτα δε γίνεται χρήση αυτών των τροχιακών για τους επακολούθους υπολογισμούς CI. Η τελευταία αυτή μέθοδος είναι ικανή στο να περιγράφει καταστάσεις, οι οποίες κείνται ενεργειακώς πολύ κοντά, ιδίως εκείνες με την ίδια συμμετρία. Τα τροχιακά τα οποία προκύπτουν με αυτόν τον τρόπο αναφέρονται ως τροχιακά μέσου όρου καταστάσεων (state averaged).

Όσον αφορά τα σύνολα βάσεως, τα οποία χρησιμοποιούνται για να προκύψουν τα μοριακά τροχιακά αυτά οφείλουν να είναι επαρκή σε δύο επίπεδα ακριβείας. Πρώτον, οφείλουν να είναι αρκετά ευέλικτα στο να αντιπροσωπεύουν ικανοποιητικά την λύση στο πρόβλημα SCF, και δεύτερον, να περιέχουν συναρτήσεις με γωνιακή στροφορμή ικανή να συνεισφέρει με ακρίβεια στο θέμα της ηλεκτρονιακής συσχέτισης.

Οι υπολογισμοί με χρήση της θεωρίας συναρτησιακού ηλεκτρονιακής πυκνότητας, (density functional theory, DFT) σε άτομα της σειράς μεταπτώσεως και σε διατομικά μόρια γίνεται ολοένα και δημοφιλέστερη τα τελευταία έτη. Έχουν γίνει αρκετές συγκρίσεις μεταξύ των *ab initio*, των παραδοσιακών μεθόδων αντιμετώπισης της συσχέτισης των ηλεκτρονίων, και της DFT. Τα πλεονεκτήματα των DFT μεθόδων είναι η ταχύτης και η χρήσις μικρών βασικών συνόλων. Ως τόσο το μεγάλο μειονέκτημα είναι η απουσία μίας καλώς ορισμένης οδού προς τη βελτίωση των αποτελεσμάτων. Με άλλα λόγια τα αποτελέσματα της DFT είναι αμιγώς εξαρτώμενα από την επιλογή του εκάστοτε συναρτησιακού.

## Κεφάλαιο 2

### Σύνολα βάσεως και μέθοδοι

Για όλους τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν σύνολα βάσεως συνεπή ως προς τη συσχέτιση των ηλεκτρονίων (correlation consistent, cc).<sup>11</sup> Για τα άτομα των μετάλλων (Fe, Co) χρησιμοποιήθηκε το cc σύνολο βάσεως πενταπλής κυριότητας (cardinality) των Balabanon και Peterson<sup>12</sup>, σε συνδυασμό με το επαυξημένο πενταπλό σύνολο βάσεως (aug-cc-pV5Z) για το άτομο του οξυγόνου.<sup>11,13</sup> Και τα δύο σύνολα βάσεως συμπτήχθηκαν σε  $[9s8p6d4f3g2h1i/_{\text{Fe,Co}}7s6p5d4f3g2h/o] = A5\zeta$ . Αυτό το βασικό σύνολο, A5ζ, χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή όλων των καμπυλών δυναμικής ενεργείας (potential energy curve, PEC) της παρούσης εργασίας. Περιλαμβανομένων των εσωτερικών ηλεκτρονίων δηλαδή των ηλεκτρονίων της στοιβάδος υπό εκείνην του σθένους,  $3s^23p^6$ , (core valence, CV) στους υπολογισμούς CI το A5ζ επεξετάθη κατά ένα σύνολο βελτιστοποιημένων συναρτήσεων CV ( $2s2p2d1f1g1h1i$ )<sup>12</sup>. Το προκύπτον συνεπτυγμένο σύνολο βάσεως,  $[11s10p8d5f4g3h2i/_{\text{Fe, Co}}7s6p5d4f3g2h/o] = CA5\zeta$ , αποτελείται από 338 συναρτήσεις Gauss.

Όλες οι μοριακές καταστάσεις υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο του αυτοσυνεπούς πεδίου πλήρους ενεργού χώρου (complete active space self consistent field, CASSCF) + απλές + διπλές διεγέρσεις (CASSCF+1+2 = MRCI) υπό συμμετρία  $C_{2v}$ . Ορισμένες χαμηλά κείμενες καταστάσεις, όποτε ήταν δυνατό, μελετήθηκαν επίσης μέσω της προσέγγισης RCCSD(T).<sup>14</sup> Λόγω προβλημάτων συγκλίσεως στο επίπεδο Hartree–Fock χρησιμοποιήθηκαν τροχιακά CASSCF σε όλους τους υπολογισμούς RCCSD(T). Οι συναρτήσεις αναφοράς στον CASSCF ορίζονται με την κατανομή 12 (FeO), 11 (FeO<sup>+</sup>), και 13 (FeO<sup>-</sup>) ηλεκτρονίων σε 9 τροχιακά «σθένους» ( $4s + 3d/_{\text{Fe}} + 2p/o$ ), αντιστοίχως. Οι αντίστοιχες κατανομές για το σύστημα CoO είναι φυσικά κατά ένα ηλεκτρόνιο αυξημένες· 13 (CoO), 12 (CoO<sup>+</sup>), και 14 (CoO<sup>-</sup>) e<sup>-</sup> στον ίδιο ενεργό χώρο. Αντίστοιχες εσωτερικώς συνεπτυγμένες (internally contracted, ic)<sup>15</sup> κυματοσυναρτήσεις υπολογίσθηκαν μέσω απλών και διπλών διεγέρσεων

από τους χώρους αναφοράς, περιλαμβανομένου του πλήρους χώρου σθένους του ατόμου του οξυγόνου ( $2s2p$ ). Για λίγες χαμηλά κείμενες καταστάσεις φαινόμενα συσχετίσεως των ηλεκτρονίων CV ελήφθησαν επίσης υπόψη με τη συμπερίληψη των  $3s^23p^6$  ηλεκτρονίων του ατόμου του Fe/Co στους MRCI και RCCSD(T) υπολογισμούς, επονομαζόμενοι C-MRCI και C-RCCSD(T), αντιστοίχως. Επί πλέον, πραγματοποιήθηκαν MRCI υπολογισμοί μεγαλύτερου ενεργού χώρου (MRCI-L) για λίγες καταστάσεις, με το να ενταχθούν στους υπολογισμούς τα τροχιακά  $4p_{x,y,z}$  (Fe/Co) και το  $2s$  του O στον χώρο αναφοράς CASSCF. Ως τόσο, για να είναι εφικτοί αυτοί οι MRCI-L υπολογισμοί αναγκαστήκαμε να περιορίσουμε τις διεγέρσεις στον CASSCF σε μη περισσότερες των απλών και διπλών στον επί πλέον χώρο  $4p$ . Για να αποκτήσουμε μία εικόνα του μεγέθους των υπολογισμών αυτών τόσο του προ της εσωτερικής συμπτώξεως όσο κι εκείνου κατά την εφαρμογή του επί πλέον χώρου στον MCSCF υπολογισμό αλλά και της επιδράσεως των εσωτερικών ηλεκτρονίων του μετάλλου, παραθέτουμε προς σύγκριση διάφορα αναπτύγματα των δύο συστημάτων.

Επί παραδείγματος χάριν τα αναπτύγματα icC-MRCI (C-MRCI) για την κατάσταση  $X^5\Delta$  του FeO περιλαμβάνουν  $11.6 \times 10^6$  ( $1.7 \times 10^9$ ) συναρτήσεις απεικονίσεων (configuration functions, CF) σε αντίθεση με τις  $1.5 \times 10^6$  ( $234 \times 10^6$ ) CFs των επεκτάσεων icMRCI (MRCI). Από την άλλη πλευρά οι επεκτάσεις icMRCI-L (MRCI-L) κυμαίνονται από  $2 \times 10^6$  ( $2.6 \times 10^9$ ) CFs για την  $^7\Sigma^+$  του FeO σε  $78 \times 10^6$  ( $11 \times 10^9$ ) CFs για την κατάσταση  $^4\Delta$  state του  $\text{FeO}^-$ . Για δε την  $X^4\Delta$  θεμελιώδη κατάσταση του CoO έχουμε τις icMRCI (MRCI), icC-MRCI (C-MRCI), και icMRCI-L (MRCI-L) προεκτάσεις να αριθμούν  $1.5 \times 10^6$  ( $2.2 \times 10^8$ ),  $6.8 \times 10^6$  ( $1.3 \times 10^9$ ), και  $6.7 \times 10^7$  ( $7.9 \times 10^9$ ) συναρτήσεις απεικονίσεων.

Οι βαθμωτές σχετικιστικές διορθώσεις για τις πρώτες ολίγες καταστάσεις ελήφθησαν υπόψη μέσω της Χαμιλτωνιανής δευτέρας τάξεως Douglas-Kroll-Hess (DKH2)<sup>16,17</sup> με χρήση των A5ζ και CA5ζ, τα οποία επανασυπτύχθηκαν αναλόγως.<sup>12</sup> Οι σταθερές συζεύξεως spin-orbit εκτιμήθηκαν με διαγωνιοποίηση της Χαμιλτωνιανής  $\hat{H}_e + \hat{H}_{SO}$  στο χώρο των ιδιοδιανυσμάτων  $\hat{H}_e$  icMRCI/A5ζ,



όπου  $\hat{H}_{SO}$  είναι ο πλήρης τελεστής Breit–Pauli. Τα σφάλματα λόγω υπερθέσεως των βασικών συνόλων (basis set superposition error, BSSE) ελήφθησαν με την μέθοδο counterpoise<sup>18</sup> και ευρίσκονται μικρότερα από 0.4 kcal/mol στο MRCI ή στο RCCSD(T) για την  $X^5\Delta(X^4\Delta)$  του FeO(CoO). Το BSSE εθεωρήθη περίπου σταθερό (= 0.4 kcal/mol) για όλες τις υπό μελέτη καταστάσεις. Οι φασματοσκοπικές σταθερές ελήφθησαν μέσω αριθμητικής επιλύσεως της μονοδιάστατης περιστροφικής–δονητικής εξισώσεως Schrödinger με την μέθοδο αλγορίθμων κατά Dunham. Συγκεκριμένα η πυρηνική ενέργεια αποτελεί ένα άθροισμα των  $(v + \frac{1}{2})$  και  $J(J+1)$ :

$$E_{nuc} = \sum_{pq} Y_{pq} \left(v + \frac{1}{2}\right)^p [J(J+1)]^q$$

όπου οι συντελεστές του πολωνύμου αυτού,  $Y_{pq}$ , είναι οι συντελεστές Dunham. Για παράδειγμα  $Y_{10} = \omega_e$ ,  $Y_{01} = B_e$  κ.ο.κ. Η διπολική ροπή των καταστάσεων υπολογίζεται τόσο ως η αναμενομένη τιμή του τελεστού της,  $\langle \vec{\mu} \rangle = \langle \Phi | \hat{\vec{\mu}} | \Phi \rangle$ , όσο και με την αποκαλούμενη μέθοδο πεπερασμένου πεδίου (finite field, FF). Στη μέθοδο αυτή εφαρμόζεται ένα εξωτερικό γραμμικό ηλεκτρικό πεδίο εντάσεως  $\mathbf{F}$  κι ύστερα παρατηρείται η απόκριση του μορίου στο πεδίο αυτό καθώς το τελευταίο τείνει στο μηδέν:  $\vec{\mu}_{FF} = \lim_{\vec{F} \rightarrow 0} \vec{\nabla}_{\vec{F}} E = \lim_{\delta F_z \rightarrow 0} \frac{\delta E}{\delta F_z}$ . Τα εξωτερικά πεδία,  $\mathbf{F}$ , τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν της τάξεως των  $10^{-5}$  a.u. Και οι δύο ορισμοί της διπολικής ροπής είναι ισοδύναμοι στο όριο όπου η κυματοσυνάρτησις  $\Phi$  είναι η ακριβής του μορίου. Επειδή, όμως, αυτό πρακτικά δεν συμβαίνει καθώς η κάθε ενέργεια είναι ακριβής εντός της μεθόδου την οποία χρησιμοποιούμε, η διπολική ροπή υπολογισμένη με τη μέθοδο πεπερασμένου πεδίου είναι περισσότερο ακριβής της αναμενομένης καθώς στην πρώτη η κυματοσυνάρτησις εμπλέκεται εμμέσως κι όχι άμεσα όπως συμβαίνει στον ορισμό της τελευταίας.<sup>58</sup>

Τα σφάλματα λόγω μη εκτατικότητας (non–extensivity, NE) εκτιμούνται μέσω της αφαιρέσεως του αθροίσματος των ενεργειών των ιδίων των ατόμων από την ολική ενέργεια του αντιστοίχου υπερμορίου σε απόσταση  $r_{[Fe/Co]-O} = 30$  bohr. Η ενέργεια σε αυτή την απόσταση είναι πρακτικώς

ίδια με την ενέργεια σε μικρότερη απόσταση (των 20 bohr ή κι ολιγοτέρων), γεγονός το οποίο καταδεικνύει ότι ο υπολογισμός έχει ήδη συγκλίνει σε πολύ μικρότερες αποστάσεις. Για την κατάσταση  $X^5\Delta$  του FeO έχουμε, π.χ., NE = 18 και 31 mE<sub>h</sub> στα επίπεδα icMRCI/A5ζ και icC-MRCI/CA5ζ, αντιστοίχως. Αμα θεωρήσουμε την ημιεμπειρική διόρθωση κατά Davidson<sup>19</sup>, η οποία συμβολίζεται ως «+Q» και μπαίνει ως επίθεμα στους υπολογισμούς MRCI, οι τιμές αυτές γίνονται 7 (icMRCI+Q/A5ζ) και 11 (icC-MRCI+Q/A5ζ) mE<sub>h</sub>. Για την αντίστοιχη θεμελιώδη κατάσταση του CoO,  $X^4\Delta$ , υπολογίζουμε NE = 19 (7) και 33 (11) mE<sub>h</sub> στα επίπεδα MRCI (+Q)/A5ζ και C-MRCI(+Q)/CA5ζ αντιστοίχως. Αντίστοιχες τιμές NE στο (πολλαπλών αναφορών) συζευγμένου ζεύγους μέσου συναρτησιακού (ACPF)<sup>20</sup> επίπεδο υπολογίζονται σε 0.5 (ACPF/A5ζ) και 0.6 (C-ACPF/CA5ζ) mE<sub>h</sub> για τον FeO και NE = 0.3 (ACPF/A5ζ) και 0.6 mE<sub>h</sub> (ACPF/CA5ζ) για το CoO. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το σύνολο κωδίκων του MOLPRO2006.<sup>21</sup>

## Κεφάλαιο 3

### Το οξείδιο του σιδήρου και τα αντίστοιχα ιόντα, $\text{FeO}^{0,\pm}$

*Iron named Ferrum, is a bright, white, and tough yet soft metal;  
Its dust when pure, fires when exposed to Air;  
Iron is magnetic from cold to red heat;  
It requires a very high heat to fuse;  
When cast, its structure is crystalline cubes;  
Hot Iron hammer'd is granular, when roll'd, fibrous.<sup>1</sup>*

J. Carrington Sellars, *Chemistianity*, 1873, σελ.144

#### 3.1 Βιβλιογραφική Αναδρομή επί των συστημάτων $\text{FeO}^{0,\pm}$ .

Στο πρώτο μέρος της παρούσης διατριβής υπολογισμών υψηλού επιπέδου ακριβείας επί των οξειδίων των μετάλλων μεταπτώσεως θα ασχοληθούμε διεξοδικά με την περίπτωση του σιδήρου,  $\text{FeO}$ , και των ιόντων του,  $\text{FeO}^+$  και  $\text{FeO}^-$ . Το άτομο του σιδήρου κατέχει εξέχουσα θέση στις τάξεις των μετάλλων μεταπτώσεως λόγω της βιολογικής του δράσεως με το οξυγόνο, της καταλυτικής στην οργανική χημεία κ.ο.κ. Το σύμβολο του σιδήρου στον περιοδικό πίνακα, Fe, προέρχεται από τη λατινική λέξη *Ferrum* και αποτελεί το τέταρτο πιο σύνηθες απαντώμενο μέταλλο στη γη.

Το σύστημα αυτό των τριών μορίων, το οποίο θα μας αποσχολήσει στο Κεφάλαιο 3 αποτελεί συνέχεια των προηγούμενων εργασιών της ομάδος Θεωρητικής Χημείας στα οξείδια της πρώτης σειράς μεταπτώσεως,  $\text{ScO}^{0,\pm}$ ,  $\text{VO}^{0,\pm}$ ,  $\text{TiO}^{0,\pm}$ ,  $\text{CrO}^{0,\pm}$ , και  $\text{MnO}^{0,\pm}$  (αναφ. 22 και 23). Οι υπολογιστικές δυσκολίες των μετάλλων μεταπτώσεως της 3d- σειράς (M), τα οποία συνδυάζονται με ένα άτομο (C, N, O, P, S) συζητήθηκαν κατά την εισαγωγή και είναι

---

<sup>1</sup> Ο σίδηρος, *Ferrum* στα λατινικά, είναι ένα μέταλλο λαμπερό, λευκό, σκληρό αλλά και συγχρόνως μαλακό τα ρινίσματα του όταν είναι αμιγή εκρήγνυνται με έκθεση στον αέρα ο σίδηρος είναι μαγνητικός κι ως ψυχρό κι ως ερυθρό θερμό μέταλλο απαιτεί πολύ υψηλή θερμότητα τήξεως όταν ο λιωμένος σίδηρος εκχύνεται αποκτά δομή κρυσταλλικών κύβων ο καυτός σίδηρος όταν σφυρηλατείται αποκτά κοκκώδη υφή ενώ είναι κι όλκιμος.

γνωστές στη βιβλιογραφία<sup>10</sup> (βλ. επίσης αναφορά 23 και αναφορές εντός αυτής). Οι κύριοι λόγοι των δυσκολιών αυτών συνοψίζονται στην μεγάλη πυκνότητα των καταστάσεων, οι οποίες προκύπτουν από την υψηλή στροφορμή (τροχιακή και spin) των 3d-M ατόμων. Εν προκειμένω, στην περίπτωση του ατόμου του Fe κι εντός ενός ενεργειακού διαστήματος 2.5 eV ενυπάρχουν οκτώ  $^{2S+1}L$  ατομικοί όροι, οι  $^5D$ ,  $^5F$ ,  $^3F$ ,  $^5P$ ,  $^3P$ ,  $^7D$ ,  $^3H$ , και  $^3F$ .<sup>24</sup> Θεωρώντας μόνο τον χαμηλότερο δίαυλο  $Fe(^5D) + O(^3P)$  προκύπτουν 27  $^{2S+1}\Lambda$  χαμηλά κείμενοι μοριακοί όροι του FeO, ανεξαρτήτως των συνιστωσών  $\Omega$ , όπου  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ , η σταθερά συζεύξεως SO μια μοριακής καταστάσεως στο διατομικό μόριο.

Το FeO θεωρείται το πλέον «δύστροπο» από τα οξειδία των μετάλλων μεταπτώσεως τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά. Παρά την εκτεταμένη πειραματική δουλειά, οριστικά και μη αντικρουόμενα μεταξύ τους πειραματικά αποτελέσματα είναι μάλλον περιορισμένα.<sup>25-50</sup> Παραδείγματος χάριν, η συμμετρία της θεμελιώδους καταστάσεως του FeO επιβεβαιώθηκε πέραν πάσης αμφισβήτησεως σχετικά προσφάτως από τον Merer και συνεργάτες,<sup>36,37</sup> ενώ ακόμη και η δονητική συχνότης της θεμελιώδους καταστάσεως δεν ήταν γνωστή έως το 1997.<sup>47</sup> Με βεβαιότητα μπορούμε να γνωρίζουμε για το FeO τη συμμετρία της θεμελιώδους ( $X^5\Delta$ ) και της πρώτης διηγευμένης ( $A^5\Sigma^+$ ) καταστάσεως, τα μήκη δεσμών τους,  $r_0 = 1.6194^{46}$  και  $1.6258 \text{ \AA}$ ,<sup>34</sup> καθώς και την ενέργεια συνδέσεως,  $D_0^0 = 96.4 \pm 0.23 \text{ kcal/mol}$ ,<sup>49</sup> την αρμονική συχνότητα,  $\omega_e = 882 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>47</sup> τη διπολική ροπή  $\mu = 4.50 \pm 0.03 \text{ D}$ ,<sup>48</sup> και την ηλεκτρονιακή συγγένεια  $EA = 1.492 \pm 0.020^{31}$  (ή  $1.495$ )<sup>47</sup> eV της καταστάσεως  $X^5\Delta$ .

Οι κβαντικοί υπολογισμοί *ab initio* επί του FeO περιορίζονται σε επτά δημοσιεύσεις.<sup>51-57</sup> Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ήδη από το 1973 οι πρώτοι υπολογισμοί πολλαπλών απεικονίσεων απλών και διπλών διεγέρσεων (CISD) με τροχιακά τύπου Slater από τους Bagus και Preston,<sup>51</sup> προέβλεπαν ορθά την θεμελιώδη κατάσταση του FeO ως  $^5\Delta$ . Μετά από δώδεκα έτη οι Krauss και Stevens<sup>52</sup> μελέτησαν μέσω του αυτοσυνεπούς πεδίου πολλαπλών απεικονίσεων (MCSCF) περίπου 13 καταστάσεις του FeO (και του RuO) γύρω από την

ισορροπία με χρήση σχετικιστικών ενεργών ψευδο-δυναμικών. Ο Dolg και συνεργάτες<sup>53</sup> υπολόγισαν με CISD μέσω τροποποιημένων *ab initio* ψευδο-δυναμικών τις θεμελιώδεις καταστάσεις ολόκληρης της σειράς των MO, όπου  $M = \text{Sc} - \omega - \text{Zn}$ . Το 1990 ο Bauschlicher κ.α.<sup>54</sup> μελέτησαν την διπολική ροπή της  $X^5\Delta$  καταστάσεως του FeO (καθώς και του TiO και του NiH), με μεθόδους πολλαπλής αναφοράς (MRCI) αλλά και μέσω του συναρτησιακού μέσου όρου συζευγμένων ζευγών (averaged coupled-pair functional, ACPF) με χρήση του συνόλου βάσεως,  $[6s5p4d3f/\text{Fe}5s5p2d1f/\text{O}]$ , συναρτήσεων τύπου Gauss. Οι πλέον πλήρεις υπολογισμοί, τουλάχιστον μέχρι το 1995, είναι αυτοί των Bauschlicher και Maitre,<sup>55</sup> οι οποίοι μελέτησαν τις θεμελιώδεις καταστάσεις των οξειδίων (και των σουλφιδίων) των μετάλλων μεταπτώσεως μέσω μεθόδων πολλαπλής αναφοράς ACPF, και συζευγμένων στοιβάδων (coupled-cluster),  $\text{CCSD(T)}/[7s6p4d3f2g/\text{M} \text{ aug-cc-pVQZ}/\text{O,S}]$ . Τα αποτελέσματα επί των  $r_e$ ,  $\omega_e$ ,  $D_0^0$ , και  $\mu$  θεωρούνται, εν γένει, σε καλή συμφωνία με το πείραμα. Ειδικά για τη θεμελιώδη κατάσταση του FeO αναφέρουν (πειραματικές τιμές σε παρένθεση):  $r_e = 1.609$  ( $r_0 = 1.6194^{46}$ ) Å,  $\omega_e = 885$  ( $882$ )<sup>47</sup>  $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_0^0 = 84.2$  ( $96.4$ )<sup>49</sup> kcal/mol, και  $\mu = 4.17$  ( $4.5 \pm 0.03$ )<sup>48</sup> D. Ως τόσο, τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι αυτή η καλή συμφωνία στις τιμές  $r_e$ ,  $\omega_e$ , και  $\mu$  οφείλεται μάλλον σε εξουδετερώσεις λόγω σφαλμάτων. Οι Cardoen και Gdanitz<sup>56</sup> διερεύνησαν την διπολική ροπή της  $X^5\Delta$  καταστάσεως του FeO μέσω οιονεί μεθόδου ACPF πολλαπλής αναφοράς και CISD/ $[6s5p4d3f/\text{Fe}5s5p2d1f/\text{O}]$  σε σταθερή γεωμετρία ( $r = 1.6404$  Å). Τα αποτελέσματά τους για όλες τις μεθόδους, τις οποίες εφάρμοσαν, αποκλίνουν από το πείραμα από + 0.6 έως + 0.7 D. Ο υπολογισμός των διπολικών ροπών έχει αποδειχθεί ότι είναι μία από τις πιο δύσκολες και ευαίσθητες από τη μέθοδο ιδιότητες. Η απόκτησις τόσο αποτελεσμάτων ακριβείας όσο και για τους ορθούς λόγους απαιτεί επίπονη προσπάθεια (βλ. και αναφ. 58). Η περίπτωση του FeO, εν προκειμένω, φαίνεται ήδη ότι είναι ιδιαίτερα. Ακόμη και οι παρόντες

εκτεταμένοι υπολογισμοί επί του FeO δεν φαίνονται να συγκλίνουν προς την πειραματική τιμή της  $\mu^{48}$  (βλ. κατωτέρω).

Η πλέον πρόσφατη *ab initio* εργασία στο FeO (και το FeO<sup>-</sup>) είναι αυτή των Hendrickx και Anam.<sup>57</sup> Οι τελευταίοι εξέτασαν γύρω από την ισορροπία 12 και 5 καταστάσεις του FeO και FeO<sup>-</sup> αντιστοίχως, μέσω της διαταράξεως πολλαπλής αναφοράς δευτέρας τάξεως, (complete active space second order perturbation theory, CASPT2) CASPT2/[8s7p5d4f2g/Fe6s5p4d2f/o], περιλαμβανομένης της βαθμωτής σχετικιστικής διορθώσεως διά μέσου της προσεγγίσεως Douglas–Kroll–Hess. Για τις πρώτες τρεις καταστάσεις του FeO, δηλαδή,  $X^5\Delta$ ,  $A^5\Sigma^+$ , και  $a^7\Sigma^+$  (καθώς και δύο για το FeO<sup>-</sup>), χρησιμοποιήθηκε ένα μεγαλύτερο σύνολο βάσεως, [8s7p6d4f2g1h/Fe7s6p4d3f1g/o].<sup>57</sup> Για όλες τις καταστάσεις αναφέρουν  $r_e$ ,  $\omega_e$ , και  $T_e$ . επί πλέον δίνονται οι ηλεκτρονιακές συγγένειες και οι διπολικές ροπές για τις καταστάσεις  $X^5\Delta$ ,  $A^5\Sigma^+$ , και  $a^7\Sigma^+$  και στο μεγάλο βασικό σύνολο. Τα αποτελέσματά τους, τουλάχιστον για τις πρώτες τρεις καταστάσεις είναι σε αποδεκτή συμφωνία με τη παρούσα εργασία. Τέλος ανιχνεύθηκαν πέντε δημοσιεύσεις θεωρίας συναρτησιακού ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) με χρήση διαφόρων συναρτησιακών.<sup>59–63</sup>

Στο FeO<sup>+</sup> υπάρχουν εννέα πειραματικές εργασίες,<sup>30,64–69,50,70</sup> οι οποίες αφορούν τη θεμελιώδη ( $X^6\Sigma^+$ ) και δύο διηγεργμένες καταστάσεις  $^6\Pi_{7/2}$  και  $^6\Sigma^+$ . Γνωρίζουμε με βεβαιότητα τη συμμετρία της θεμελιώδους καταστάσεως,<sup>68</sup> την ενέργεια συνδέσεως  $D_0^0 = 81.2 \pm 0.5$  kcal/mol<sup>50</sup> σε απόσταση  $r_0 = 1.643 \pm 0.001^{69}$  (ή  $1.641 \pm 0.001\text{\AA}$ ,<sup>70</sup> και την αρμονική συχνότητα  $\omega_e = 844 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>70</sup> Για τις καταστάσεις  $^6\Pi_{7/2}$  και  $^6\Sigma^+$  ευρισκόμενες 14351.05<sup>69</sup> και  $28648.7 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ <sup>68</sup> υψηλότερα, έχουμε  $r_0 = 1.900 \pm 0.001^{69}$  και  $1.674 \pm 0.00\text{\AA}$ ,<sup>68</sup> αντιστοίχως, καθώς και  $\omega_e(^6\Sigma^+) = 662 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>68</sup>

Σε γνώση μας υπάρχουν τρεις *ab initio*<sup>52,71,72</sup> και τρεις DFT<sup>73,72,69</sup> εργασίες επί του FeO<sup>+</sup>. Η πρώτη *ab initio* εργασία ήταν εκείνη των Krauss και Stevens<sup>52</sup> (MCSCF + σχετικιστικά

ενεργά δυναμικά), οι οποίοι προέβλεψαν ορθά τη θεμελιώδη κατάσταση του  $\text{FeO}^+$ . εξέτασαν επίσης τις πρώτες τρεις χαμηλά κείμενες καταστάσεις τετραπλής πολλαπλότητας spin. Το 1993 ο Fiedler κ.α.<sup>71</sup> μελέτησαν περίξ της θέσεως ισορροπίας τις καταστάσεις  $X^6\Sigma^+$  και  $^4\Phi$  του  $\text{FeO}^+$  με πληθώρα μεθόδων, [QCISD(T), CCSD(T), MRCI, CASPT2], και με δύο σύνολα βάσεως, από τα οποία το μέγιστο ήταν το [8s7p4d1f/<sub>Fe</sub>4s3p2d/<sub>O</sub>]. Στο υψηλότερο υπολογιστικό επίπεδο, και δεδομένης της πολυπλοκότητας του συστήματος του  $\text{FeO}^+$ , τα αποτελέσματά τους μπορούν να θεωρηθούν ως μάλλον καλά. Τέλος οι Nakao κ.α.<sup>72</sup> μελέτησαν ολόκληρη τη σειρά των οξειδίων της πρώτης σειράς,  $3d\text{-MO}^+$  ( $M = \text{Sc-to-Zn}$ ) μέσω MRCI, θεωρία διαταράξεως δευτέρας τάξεως Møller Plesset (MRMP),<sup>74</sup> και DFT/(B3LYP, BLYP, BOP) μεθόδων με χρήση των σχετικιστικών ενεργών δυναμικών Stuttgart για τη συσχέτιση των  $e^-$  του «μικρού πυρήνα» στο μέταλλο(α) και το cc-pVTZ σύνολο βάσεως για το άτομο του οξυγόνου. Ειδικά για το  $\text{FeO}^+$ , πέρα από τη θεμελιώδη κατάσταση, εξέτασαν επίσης γύρω από την ισορροπία πέντε εξαπλές και πέντε τετραπλές καταστάσεις χωρικής συμμετρίας  $\Sigma^\pm$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$  και  $\Phi$  στο επίπεδο MRCI, παρέχοντας  $r_e$ ,  $D_0$ , και  $\omega_e$ .<sup>72</sup>

Σε ό,τι αφορά το ανιόν,  $\text{FeO}^-$ , υπάρχουν τέσσερις πειραματικές δημοσιεύσεις φασματοσκοπίας φωτονίου–ηλεκτρονίου για δύο καταστάσεις  $^4\Delta$ .<sup>31,75,45,47</sup> Σύμφωνα με τους πειραματικούς η θεμελιώδης κατάσταση του  $\text{FeO}^-$  είναι συμμετρίας  $^4\Delta$ <sup>47, 75</sup>, με μία δεύτερη  $^4\Delta$  κατάσταση να ευρίσκεται  $\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα.<sup>75</sup>

Οι θεωρητικές *ab initio* εργασίες επί του  $\text{FeO}^-$  περιορίζονται σε τρεις δημοσιεύσεις και αφορούν τις καταστάσεις  $^4\Delta$ ,  $^6\Sigma^-$ ,  $^6\Delta$ ,  $^6\Pi$ , και  $^4\Pi$ , οι οποίες έχουν μελετηθεί γύρω από την ισορροπία.<sup>53,63,57</sup> Οι πλέον πρόσφατοι υπολογισμοί είναι εκείνοι των Hendrickx και Anam<sup>57</sup> στο υπολογιστικό επίπεδο CASPT2 (βλ.κατωτέρω). Οι συνεργάτες αυτοί κατέληξαν ότι η θεμελιώδης κατάσταση του  $\text{FeO}^-$  είναι συμμετρίας  $^6\Sigma^+$ , με μία  $^4\Delta$  ευρισκομένη  $1049 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα, ερχόμενοι έτσι σε διαφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα των Andersen

κ.α.<sup>75</sup> βλ. επίσης το σχόλιο των Neumark και Lineberger,<sup>76</sup> οι οποίοι αμφισβητούν εντόνως τα συμπεράσματα των Hendrickx και Anam.<sup>57</sup> Οφείλουμε, ως τόσο, να προσθέσουμε σε αυτό το σημείο ότι ακόμη και με τους πολύ μεγάλους υπολογισμούς μας υποστηρίζουμε ότι η θεμελιώδης κατάσταση του  $\text{FeO}^-$  είναι η  ${}^6\Sigma^+$ .

Η ανωτέρω συζήτηση επί των πειραματικών και θεωρητικών εργασιών του  $\text{FeO}$  και των  $\text{FeO}^\pm$  καταδεικνύει την ανάγκη για μία συστηματική κι εκτεταμένη εργασία σε αυτά τα συστήματα. Εφαρμόζοντας μεθόδους πολλαπλής αναφοράς καθώς και απλής αναφοράς υπολογισμούς συζευγμένων στοιβάδων σε συνδυασμό με μεγάλα συνεπή ως προς τη συσχέτιση των ηλεκτρονίων σύνολα βάσεως, εξετάστηκαν 48 ( $\text{FeO}$ ), 24 ( $\text{FeO}^+$ ) και 4 ( $\text{FeO}^-$ ) δέσμιες καταστάσεις.

### 3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση επί του $\text{FeO}$ .

Οι Πίνακες 3.1 και 3.2 αφορούν σε υπολογισμούς επί του ουδετέρου μορίου, οι Πίνακες 3.3 και 3.4 επί του κατιόντος, ο Πίνακας 3.5 σε πειραματικές τιμές επί του  $\text{FeO}^-$ , και τέλος ο Πίνακας 3.6 σε αποτελέσματα για το ανιόν. Σε όλους τους θεωρητικούς Πίνακες παρέχουμε τις ενέργειες των καταστάσεων, φασματοσκοπικά δεδομένα ( $r_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $a_e$ ), ενέργειες διαστάσεως ( $D_e$ ), διπολικές ροπές ( $\mu$ ), διαφορές ενεργείας ( $T_e$ ) καθώς και σταθερές συζεύξεως spin-orbit (SO) χαμηλά κειμένων καταστάσεων. Πλήρεις καμπύλες δυναμικής ενεργείας (Potential Energy Curves, PEC) για το  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}^+$ , και  $\text{FeO}^-$  ευρίσκονται στις Εικόνες 3.1(A–Δ), 3.2(A–Γ), και 3.3 αντιστοίχως. Ο αναγνώστης παραπέμπεται επίσης στους Πίνακες Π.3.1 ως Π.3.6 του Παραρτήματος για επί πλέον πληροφορίες επί των συστημάτων  $\text{FeO}^{0,\pm}$ .

#### 3.2.1 $\text{FeO}$ .

Η θεμελιώδης κατάσταση του  $\text{Fe}$  είναι  ${}^5\text{D}$  ( $4s^2 3d^6$ ) με τις πρώτες δύο διηγεργμένες καταστάσεις  ${}^5\text{F}$  ( $4s^1 3d^7$ ) και  ${}^3\text{F}$  ( $4s^1 3d^7$ ), να ευρίσκονται 0.875 και 1.488 eV ( $M_J$  μέσου όρου)



υψηλότερα.<sup>24</sup> Η αλληλεπίδρασις του  $\text{Fe}(^5\text{D}, ^5\text{F}, ^3\text{F}) + \text{O}(^3\text{P})$  δίνει 27, 36 και 36  $^{2\text{S}+1}\Lambda$  μοριακούς όρους, ονόματι,  $^{7,5,3}(\Phi, \Delta[2], \Pi[3], \Sigma^+, \Sigma^-[2])$ ,  $^{7,5,3}(\Gamma, \Phi[2], \Delta[3], \Pi[3], \Sigma^+[2], \Sigma^-)$ , και  $^{5,3,1}(\Gamma, \Phi[2], \Delta[3], \Pi[3], \Sigma^+[2], \Sigma^-)$ , αντιστοίχως. Μελετήθηκαν όλες οι 27 καταστάσεις, οι οποίες συσχετίζονται αδιαβατικώς στον πρώτο διάυλο ( $^5\text{D} + ^3\text{P}$ ), 14 από τον δεύτερο ( $^5\text{F} + ^3\text{P}$ ) καθώς και οκτώ καταστάσεις απλής πολλαπλότητας spin από τον τρίτο ( $^3\text{F} + ^3\text{P}$ ), συνολικά, 49 καταστάσεις εντός ενός ενεργειακού διαστήματος  $\sim 3$  eV. Πλήρεις MRCI+Q/A5ζ καμπύλες δυναμικής ενεργείας κατασκευάσθηκαν για αυτές τις 49 καταστάσεις, όλες δέσμιες πλην μίας ( $2^7\Sigma^-$ ) ως προς τα αδιαβατικά τους θραύσματα. Η αλληλεπίδρασις, ως τόσο, του  $\text{Fe}(^5\text{D}; 4s^23d^6) + \text{O}(^3\text{P})$  είναι απωστικού χαρακτήρος λόγω κυρίως της πολύ μεγαλύτερης ακτίνας της ηλεκτρονιακής κατανομής των 4s τροχιακών του Fe ( $r_{4s}$ ) συγκινομένης προς την ακτίνα των 3d ( $r_{3d}$ ) ατομικών τροχιακών. Ο Hartree–Fock λόγος των δύο ακτίνων,  $\langle r_{4s} \rangle / \langle r_{3d} \rangle$  προσεγγίζει το τρία.<sup>77</sup> Έτσι καθίσταται ευκολότερη η περιγραφή του μορίου του FeO ως ιοντικό, λαμβανομένου επί πλέον υπ’όψιν του γεγονότος ότι σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας μεταφέρονται εν γένει από τον Fe προς το O 0.6–0.7  $e^-$  κατά Mulliken (βλ. ακολούθως). Οι  $^{2\text{S}+1}\Lambda$  μοριακές καταστάσεις του FeO οι οποίες προκύπτουν από τους πρώτους δύο ιοντικούς διαύλους  $\text{Fe}^+ [^6\text{D} (4s^13d^6), ^4\text{F} (3d^7)] + \text{O}^- (^2\text{P})$  είναι  $^{7,5}(\Phi, \Delta[2], \Pi[3], \Sigma^+, \Sigma^-[2])$  και  $^{5,3}(\Gamma, \Phi[2], \Delta[3], \Pi[3], \Sigma^+, \Sigma^-[2])$  αντιστοίχως, ένα σύνολο από 42 καταστάσεις τριπλής, πενταπλής κι επταπλής πολλαπλότητας spin. Πειραματικώς έχουμε  $\Delta E(^4\text{F} - ^6\text{D}) = 0.248$  eV.<sup>24</sup>

Οι Πίνακες 3.1 και 3.2 καταγράφουν αριθμητικά αποτελέσματα ( $E$ ,  $r_e$ ,  $D_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $a_e$ ,  $\mu$ ,  $T_e$ ) για 48 δέσμιες καταστάσεις του FeO μαζί με πειραματικά ευρήματα προς εύκολη σύγκριση, ενώ η Εικόνα 3.1 παρουσιάζει τις αντίστοιχες MRCI+Q/A5ζ καμπύλες και το ενεργειακό τους διάγραμμα (ένθετο). Στις Εικόνες 3.1.A–Δ φαίνονται οι καμπύλες ανά πολλαπλότητα spin.

### 3.2.2. Η $X^5\Delta$ κατάσταση του FeO

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή η πειραματικά θεμελιώδης κατάσταση του FeO είναι  $X^5\Delta$ <sup>36,37</sup> με μία  $A^5\Sigma^+$  κατάσταση υψηλότερα κατά  $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>43,45,47</sup> Αν και τα αποτελέσματά μας καταδεικνύουν ότι, επισημως, η  $^5\Delta$  δύναται να υιοθετηθεί ως η χαμηλότερη κατάσταση του FeO, αυτή είναι πρακτικώς εκφυλισμένη με την  $A^5\Sigma^+$ . Μάλιστα στην προσέγγιση C-ACPF+DKH2 προβλέπεται μία αντιστροφή της σειράς ως προς την πειραματική κατά  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . Βλ. Πίνακα 3.1. Σε όλα τα επίπεδα θεωρίας η επίδρασις της συσχέτισεως των ηλεκτρονίων CV του Fe (ηλεκτρόνια  $3s^23p^6$ ) φαίνεται να αυξάνει την ενεργειακή διαφορά  $^5\Sigma^+ - X^5\Delta$  κατά  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Εάν θεωρήσουμε ότι η επίδρασις των ηλεκτρονίων CV του Fe είναι παρομοίας ισχύος και στο MRCI-L επίπεδο, η αλληλουχία των υπολογισμών C-MRCI+DKH2+Q, C-ACPF+DKH2, C-RCCSD(T)+DKH2 και C-MRCI-L+DKH2+Q προβλέπει  $\Delta E(^5\Sigma^+ - X^5\Delta) = 38, -1350, 1102, -352+500 \approx 150 \text{ cm}^{-1}$ , αντιστοίχως. Παρόμοια αποτελέσματα, με  $\Delta E = 323 \text{ cm}^{-1}$ , προέκυψαν προσφάτως από τους Hendrickx και Anam μέσω της προσεγγίσεως CASPT2.<sup>57</sup> Η σοβαρή αυτή διαφωνία μεταξύ πειράματος και θεωρίας στην ενέργεια διαχωρισμού των  $^5\Sigma^+ - X^5\Delta$ ,  $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  έναντι  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  ή ακόμη μικρότερη, είναι σημαντική, και απαιτεί, όντως, περαιτέρω διερεύνηση. Παρά ταύτα, κι ανεξαρτήτως της συμμετρίας της θεμελιώδους καταστάσεως, βέβαιο είναι ότι οι καταστάσεις  $X^5\Delta$  και  $A^5\Sigma^+$  ευρίσκονται ενεργειακώς πολύ κοντά.

Στο υψηλότερο επίπεδο θεωρίας των μεθόδων MRCI, ACPF, και RCCSD(T), η απόστασις του δεσμού υπολογίζεται  $r_e = 1.595 \text{ \AA}$  κατά περίπου  $0.024 \text{ \AA}$  μικρότερη της πειραματικής. Ο συνδυασμός της επιδράσεως συσχέτισεως των ηλεκτρονίων CV ( $3s^23p^6$ ) αφ' ενός και των σχετικιστικών διορθώσεων DKH2 αφ' ετέρου, επιφέρει μία ελάττωση της αποστάσεως κατά  $\sim 0.005 + 0.005 = 0.01 \text{ \AA}$ . Εάν διορθώσουμε ως προς την επίδραση της συσχέτισεως των ηλεκτρονίων CV τα αποτελέσματα των MRCI-L+DKH2+Q υπολογισμών, έχουμε  $r_e = 1.611 - 0.005 = 1.606 \text{ \AA}$ , σε σχετικώς καλή συμφωνία με την πειραματική τιμή,

$r_0 = 1.6194 \text{ \AA}$ .<sup>46</sup> Τα αποτελέσματα, όμως, σε ό,τι αφορά την ενέργεια συνδέσεως δεν κρίνονται πολύ ικανοποιητικά. Μη λαμβανομένου υπ' όψιν του BSSE ως πολύ μικρού ( $\sim 0.4 \text{ kcal/mol}$ ), έχουμε  $D_e(D_0 = D_e - \omega_e/2) = 85.7(84.3), 83.9(82.6), \text{ και } 90.7(89.4) \text{ kcal/mol}$  στα επίπεδα C–MRCI+DKH2+Q, C–ACPF+DKH2, και C–RCCSD(T)+DKH2, αντιστοίχως. Η πειραματική τιμή είναι  $D_0 = 96.4 \text{ kcal/mol}$ .<sup>49</sup> Στο υπολογιστικό επίπεδο επηυξημένου χώρου MRCI–L+DKH2+Q (και διορθώνοντας κατά  $\sim +1 \text{ kcal/mol}$  εξ αιτίας των επιδράσεων CV) έχουμε  $D_e(D_0) = 88.8(87.5) \text{ kcal/mol}$ , κατά περίπου  $9 \text{ kcal/mol}$  ( $\sim 10 \%$ ) μικρότερη της πειραματικής τιμής. Σε μία προσπάθεια να βελτιώσουμε την ενέργεια συνδέσεως οι υπολογισμοί επανελήφθησαν χρησιμοποιώντας το ανάλογο σύνολο βάσεως τετραπλής κυριότητας (AQ $\zeta$ ) και τα αποτελέσματα προεκτάθηκαν ως το όριο του πλήρους συνόλου βάσεως (extrapolation) δια μέσου της εξισώσεως  $P = P_{\text{CBS}} - A/l^3$ , όπου  $P$  κάποια ιδιότητα, εν προκειμένω η ενέργεια συνδέσεως,  $A$  παράμετρος προσαρμογής, και  $l$  ο αριθμός κυριότητας του βασικού συνόλου (στην περιπτωσή μας έχουμε  $l = 4, 5$ ).<sup>78</sup> βλ. επίσης την αναφορά 79 καθώς και αναφορές εντός αυτής. Ενώ συνήθως το όριο του πλήρους συνόλου απαιτεί τη χρήση τριών βασικών συνόλων,  $E^\infty = E(cc - pVXZ) + a \exp(-bX)$ , για τον προσδιορισμό των παραμέτρων  $a, b$  ( $X$  είναι η κυριότης του βασικού συνόλου), το όριο αυτό είναι επίσης εφικτό να ευρεθεί και μέσω της εξισώσεως δύο παραμέτρων (άρα με χρήση μόνο 2 βασικών συνόλων):  $\Delta E^\infty = \Delta E(cc - pVXZ) - c/X^3$ . Η σχέσις αυτή εφαρμόζεται όχι μόνο για την ενέργεια, αλλά και την ενέργεια συνδέσεως, τη διπολική ροπή κι άλλες ιδιότητες. Παρά ταύτα σε όλες τις μεθόδους η ενέργεια συνδέσεως αυξάνει κατά  $\sim 0.3 \text{ kcal/mol}$ , μία ελαχίστη βελτίωσις, η οποία μόνον αναιρεί το σφάλμα λόγω BSSE.

Ας εξετάσουμε, τώρα, τα ευρήματά μας σε ό,τι αφορά την διπολική ροπή της  $X^5\Delta$  καταστάσεως του FeO. Η πρώτη πειραματική τιμή αναφέρεται από τον Steimle κ.α.<sup>41</sup> κι είναι  $\mu(X^5\Delta_2) = 4.7 \pm 0.2 \text{ D}$ . Μετά από δεκαπέντε έτη ο Steimle και οι συνεργάτες του<sup>48</sup> μέτρησαν την διπολική ροπή των  $\Omega = 3$  και 4 συνιστωσών της  $X^5\Delta$  καταστάσεως και κατέγραψαν  $\mu =$

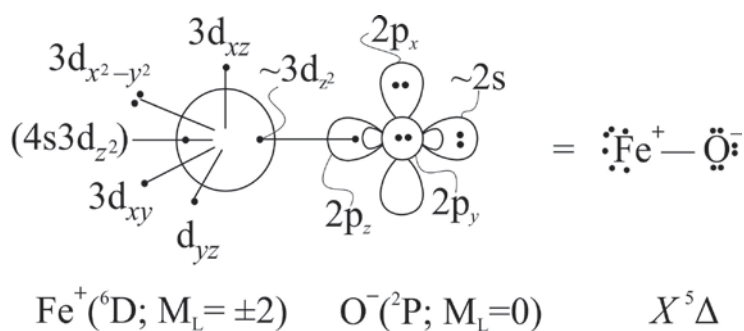
4.29±0.05 και 4.50±0.03 D, αντιστοίχως. Τα αποτελέσματά μας είναι άξια συζήτησεως. Ας σημειωθεί, κατ'αρχάς, ότι η αναμενομένη τιμή ( $\langle \mu \rangle$ ) έναντι της τιμής πεπερασμένου πεδίου ( $\mu_{FF}$ ) διαφέρει σημαντικά, με την τελευταία να είναι μεγαλύτερη της πρώτης κατά 1.0–1.5 D και ασφαλώς περισσότερο αξιόπιστη εκείνης.<sup>58</sup> Στα επίπεδα C–MRCI+DKH2+Q(C–ACPF+DKH2), η  $\mu_{FF} = 4.51(4.48)$  D, είναι σε απόλυτη συμφωνία με την πειραματική διπολική ροπή μέσου όρου ως προς τις Ω συνιστώσες,  $\mu_{\Omega} = \bar{\mu} = 4.50$  D. Παρόμοια θεωρητικά αποτελέσματα ελήφθησαν στο επίπεδο θεωρίας CASPT2.<sup>57</sup> βλ. Πίνακα 3.1. Οι επιδράσεις των ηλεκτρονίων CV μαζί με τη σχετικότητα ελαττώνουν τη διπολική ροπή κατά ~ 0.1–0.2 D, ανάλογα με τη μέθοδο. Παρά ταύτα, στα επίπεδα C–RCCSD(T)+DKH2 και MRCI–L+DKH2+Q έχουμε  $\mu_{FF} = 5.23$  και 5.45 D, αντιστοίχως. Ελαττώνοντας τα τελευταία κατά ~ 0.1 D (λόγω επιδράσεως των  $e^- 3s^2 3p^6$  στο επίπεδο MRCI), έχουμε  $\mu_{FF}$  (C–MRCI–L+DKH2+Q) = 5.3 D, ~ 0.8 D μεγαλύτερη της πειραματικής τιμής των Steimle κ.α.<sup>48</sup> Δεδομένου του μεγάλου μεγέθους των παρόντων υπολογισμών, τα αποτελέσματα επί  $\Delta E(A^5\Sigma^+ - X^5\Delta)$ ,  $D_0$ , και  $\mu_{FF}$  δεν ευρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με το πείραμα, καταδεικνύοντας προφανώς τις δυσκολίες του να επιτυγχάνουμε ορθές τιμές και για τους ορθούς λόγους για μόρια ως το FeO, δεδομένης, προ παντός, της εγκυρότητας του πειράματος. Προφανώς, υποθέτουμε ότι τα πειραματικά δεδομένα είναι ορθά.

Ας στρέψουμε τώρα την συζήτηση στη φύση του δεσμού της  $X^5\Delta$ . Η κυρία MRCI απεικονίσεις στην ισορροπία καθώς και οι αντίστοιχοι πληθυσμοί κατά Mulliken (παραλειπομένων των 20 εσωτερικών ηλεκτρονίων,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 /_{Fe} 1s^2 /_O$ ) είναι

$$\left| X^5\Delta \right\rangle_{A_1} \approx 0.85 \left| 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1 \right\rangle \\ 4s^{0.87} 4p_z^{0.14} 4p_x^{0.05} 4p_y^{0.05} 3d_{z^2}^{0.97} 3d_{xz}^{1.15} 3d_{yz}^{1.15} 3d_{x^2-y^2}^{1.98} 3d_{xy}^{1.00} /_{Fe} 2s^{1.88} 2p_z^{1.11} 2p_x^{1.77} 2p_y^{1.77} /_O$$

Συνολικώς μεταφέρονται 0.6  $e^-$  από το μέταλλο προς το οξυγόνο, γεγονός το οποίο δείχνει ισχυρή αλληλεπίδραση κοντά στην ισορροπία. Αδιαβατικώς η  $X^5\Delta$  συσχετίζεται στις θεμελιώδεις καταστάσεις των ατόμων  $Fe(^5D) + O(^3P)$ , αλλά διαβατικώς στα προϊόντα

$\text{Fe}^+(\text{}^6\text{D})$  και  $\text{O}^-(\text{}^2\text{P})$ , ενώ ο επικρατών ιοντικός χαρακτήρας οφείλεται σε αποφυγή ομοιοπολικής διασταυρώσεως περί τα 5 bohr (avoided crossing), Σχήμα 3.1. Πριν από την αποφυγή αυτή,  $\text{Fe}(\text{}^5\text{D}) + \text{O}(\text{}^3\text{P})$ , 3  $e^-$  κατανέμονται μεταξύ των  $3d_{xz}$  και  $3d_{yz}$  ατομικών τροχιακών του Fe και ακό μ 3 μεταξύ των  $2p_x$  και  $2p_y$  στο O. Μετά την αποφυγή διασταυρώσεως και κοντά στην ισορροπία περί τα 0.5  $e^-$  μεταφέρονται από το Fe προς το O μέσω της  $\pi$  οδού και  $\sim 0.1$  μέσω της  $\sigma$  οδού. Ο δεσμός απεικονίζεται με ένα διάγραμμα valence–bond–Lewis (vbL) σε συμφωνία ως προς την κυρία απεικόνιση και τις κατανομές πληθυσμού της καταστάσεως.



**Σχήμα 3.1.** Διάγραμμα vbL της θεμελιώδους καταστάσεως του  $\text{FeO}$ ,  $X^5\Delta$ .

Ο ομοιοπολικός χαρακτήρας του δεσμού εκδηλώνεται μέσω του  $2\sigma$  τροχιακού, του οποίου η σύσταση MRCI είναι  $2\sigma \approx (0.73)2p_z - (0.55)3d_{z^2} - (0.21)4s$  ενώ το απλώς κατειλημμένο  $3\sigma$  τροχιακό αποτελεί υβρίδιο εντοπιζόμενο επί του Fe,  $3\sigma \approx (0.83)4s - (0.47)3d_{z^2} - (0.35)4p_z$ . Το  $1\sigma$  αποτελείται εξ ολοκλήρου από το  $2s$  ατομικό τροχιακό του ατόμου του οξυγόνου. Θεωρώντας ότι η συνολική μεταφορά φορτίου κατά Mulliken, 0.6  $e^-$  από τον Fe–προς–O ευρίσκεται πλησίον της αληθούς, ο χημικός δεσμός στην κατάσταση  $X^5\Delta$  δύναται να θεωρηθεί μίγμα κατά 80% ( $\sim 75 \text{ kcal/mol} = 0.60^2/r_e$ ) και κατά 20% ( $\sim 20 \text{ kcal/mol}$ ) ηλεκτροστατικού και ομοιοπολικού χαρακτήρος, αντιστοίχως.

### 3.2.3. Η πρώτη διεγερμένη κατάσταση, $A^5\Sigma^+$ .

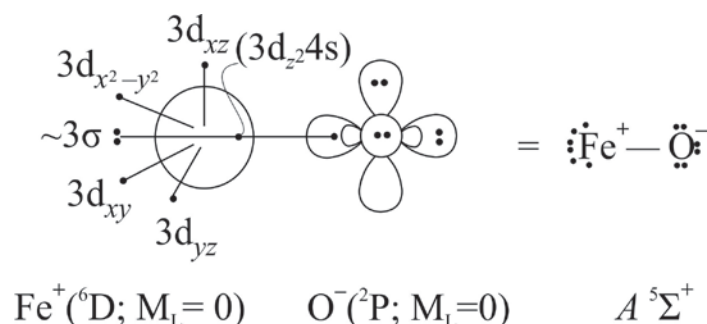
Όπως συζητήθηκε η κατάσταση  $A^5\Sigma^+$  προβλέπεται εκφυλισμένη ως προς την  $X^5\Delta$ , τουλάχιστον εντός της ακριβείας των υπολογισμών, ενώ η πειραματική ενέργεια διαχωρισμού,  $T_e$ , ευρίσκεται κοντά στα 0.5 eV, βλ. Πίνακα 3.1 και Εικόνα 3.1. Η ακολουθία των υπολογισμών του υψηλότερου επιπέδου C-MRCI+DKH2+Q(C-ACPF+DKH2)[C-RCCSD(T)+DKH2] δίνει  $r_e = 1.620$  (1.623) [1.619] Å σε αρκετά καλή συμφωνία με την πειραματική τιμή  $r_0$  ίση με 1.6258 Å.<sup>34</sup> Η επίδρασις των ηλεκτρονίων  $3s^23p^6$  ελαττώνει κατά μέσον όρο την απόσταση δεσμού κατά  $\sim 0.003$  Å, ούτως ώστε στο επίπεδο C-MRCI-L+DKH2+Q να έχουμε  $r_e = 1.628 - 0.003 = 1.625$  Å σε άριστη συμφωνία με το πείραμα. Η υπολογισθείσα διπολική ροπή της  $A^5\Sigma^+$  είναι πρακτικώς ανεξάρτητος της μεθόδου, και συγκλίνει σε τιμές  $\mu_{FF} = 4.20$  (C-MRCI+DKH2+Q), 4.35 (C-RCCSD(T)+DKH2), και 4.23 (MRCI-L+DKH2+Q) D, διορθωμένης δε της τελευταίας τιμής ως προς την επίδραση των ηλεκτρονίων  $3s^23p^6$  κατά  $\sim +0.1$  D, η προτεινομένη τιμή είναι 4.3 D, μεγαλύτερη κατά 0.7 D της τιμής CASPT2.<sup>37</sup>

Η κυρία απεικόνισις MRCI και οι πληθυσμοί κατά Mulliken στη θέση ισορροπίας είναι

$$\left| A^5\Sigma^+ \right\rangle \approx 0.82 \left| 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \right\rangle \\ 4s^{1.17} 4p_z^{0.14} 4p_x^{0.04} 4p_y^{0.04} 3d_{z^2}^{1.44} 3d_{xz}^{1.29} 3d_{yz}^{1.29} 3d_{x^2-y^2}^{1.00} 3d_{xy}^{1.00} / 2s^{1.88} 2p_z^{1.32} 2p_x^{1.64} 2p_y^{1.64}$$

Η  $A^5\Sigma^+$  συσχετίζεται αδιαβατικώς, περίξ της θέσεως ισορροπίας, στις θεμελιώδεις καταστάσεις των ατόμων· ως τόσο, το μόριο είναι αρκετά ιοντικό με μία μεταφορά κατά Mulliken Fe-προς-O κοντά στα 0.6 e<sup>-</sup>. Η εικόνα του δεσμού δεν είναι πολύ σαφής. Όπως και στην  $X^5\Delta$  μετά την αποφυγή διασταυρώσεως  $\sim 0.3$  e<sup>-</sup> μεταφέρονται από τα  $3d_\pi$  τροχιακά του Fe προς τα  $2p_\pi$  τροχιακά του ατόμου του O, και ακόμη 0.3 e<sup>-</sup> μέσω της σ οδού προς το απλώς κατειλημμένο τροχιακό  $2p_z$ . Κατά μήκος της σ οδού κατανέμονται τέσσερα

ηλεκτρόνια:  $(4s4p_z3d_{z^2})^{1.17+0.14+1.44} + (2p_z)^{1.32}$ . Ο δεσμός περιγράφεται προσεγγιστικώς, ως ακολούθως:



**Σχήμα 3.2.** Διάγραμμα  $nbL$  της πρώτης διηγεμένης καταστάσεως του  $\text{FeO}$ ,  $A^5\Sigma^+$ .

Το τροχιακό MRCI  $3\sigma$  αποτελεί σε μεγάλο βαθμό υβρίδιο των  $4s3d_{z^2}$ , κι εντοπίζεται επί του μετάλλου,  $3\sigma \approx (0.71)3d_{z^2} - (0.64)4s + (0.24)4p_z$ , ενώ το  $2\sigma \approx (0.44)3d_{z^2} + (0.28)4s - (0.77)2p_z$ , είναι το τροχιακό με το οποίο περιγράφεται ένας μάλλον ασθενής ομοιοπολικός δεσμός, επικουρούμενος από μία ισχυρή ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση. Λόγω της ηλεκτρονιακής κατανομής  $3d_{z^2}^{1.5}$  στο οπίσθιο μέρος του μετάλλου αναμένουμε τη διπολική ροπή της  $A^5\Sigma^+$  μικρότερη της  $X^5\Delta$  και όντως αυτό συμβαίνει:  $\mu_{\text{FF}} = 4.3$  έναντι  $5.3$  D στο επίπεδο C-MRCI-L+DKH2+Q. Δυστυχώς η διπολική ροπή της  $A^5\Sigma^+$  δεν έχει προσδιορισθεί πειραματικά.

### 3.2.4. Η κατάσταση $a^7\Sigma^+$ .

Αυτή είναι η δεύτερα διηγεμένη κατάσταση του  $\text{FeO}$  εντοπιζόμενη  $1144 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα βάσει των πλέον προσφάτων πειραματικών δεδομένων.<sup>47</sup> Με εξαίρεση τους υπολογισμούς συζευμένων πλειάδων (coupled-cluster), τα αποτελέσματά μας στο υψηλότερο υπολογιστικό επίπεδο είναι σε σχετικά καλή συμφωνία με την πειραματική τιμή, με το  $T_e$  να κυμαίνεται από  $1954$  (C-MRCI+DKH2+Q), σε  $1873$  (C-ACPF+DKH2), σε  $1144$  (MRCI-L+DKH2+Q)  $\text{cm}^{-1}$ , βλ. Πίνακα 3.1. Η απόλυτη συμφωνία της τελευταίας τιμής

με το πείραμα σαφώς είναι συμπτωματική, αφού εξ άλλου η επίδρασις της συσχετίσεως των ηλεκτρονίων  $3s^2 3p^6$  δεν έχει ληφθεί υπ' όψιν.

Όπως και προηγουμένως πρόκειται για με μία ιοντική κατάσταση, με το συνολικό φορτίο κατά Mulliken από Fe–προς–O να αθροίζεται περίπου στα  $0.6 e^-$ . Η  $a^7\Sigma^+$  είναι η ανάλογη της  $A^5\Sigma^+$  με υψηλή πολλαπλότητα spin. Η κυρία απεικονίσις της, ( $c_0 = 0.89$ ), προκύπτει από την  $A^5\Sigma^+$  με αντικατάσταση του  $3\sigma^2$  τροχιακού της τελευταίας με τα  $3\sigma^1 4\sigma^1$ . Η ενέργεια συνδέσεως στο επίπεδο MRCI–L+DKH2+Q συγκλίνει σε  $D_e = 84 \text{ kcal/mol}$  σε απόσταση  $r_e = 1.678 \text{ \AA}$  (MRCI–L+DKH2+Q), ή και ίσως λίγο μικρότερη λόγω μη δυνατότητας υπολογισμού της επιδράσεως των ηλεκτρονίων CV· η προτεινομένη είναι  $r_e = 1.673 \text{ \AA}$ .

Οι MRCI πληθυσμοί κατά Mulliken στην ισορροπία είναι

$$4s^{0.90} 4p_z^{0.34} 4p_x^{0.04} 4p_y^{0.04} 3d_{z^2}^{1.24} 3d_{xz}^{1.40} 3d_{yz}^{1.40} 3d_{x^2-y^2}^{1.00} 3d_{xy}^{1.00} / 2s^{1.94} 2p_z^{1.55} 2p_x^{1.53} 2p_y^{1.53}$$

και καταδεικνύουν μία μεταφορά περίπου  $0.5 e^-$  κατά μήκος της σ οδού από τον Fe προς το απλώς κατειλημμένο  $2p_z$  τροχιακό του O, και μία μικρή μεταφορά Fe–προς–O κατά την  $3d_\pi$ – $2p_\pi$  οδό. Τα  $4 e^-$  της οδού σ κατανέμονται σε τρία σ τροχιακά ως ακολούθως:

$$2\sigma \approx (0.82)2p_z - (0.42)3d_{z^2}, 3\sigma \approx (0.89)3d_{z^2} - (0.42)2p_z, 4\sigma \approx (0.92)4s - (0.50)4p_z.$$

Ας σημειωθεί ότι το τροχιακό  $4\sigma$  αποτελεί υβρίδιο εντοπιζόμενο επί του μετάλλου.

### 3.2.5 Οι εκφυλισμένες καταστάσεις $B^5\Pi$ και $C^5\Phi$

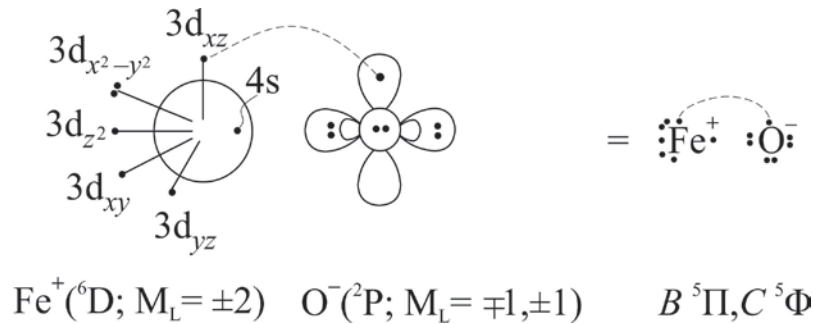
Αυτές οι δύο καταστάσεις είναι πειραματικώς και θεωρητικώς εκφυλισμένες, πειραματικώς ευρισκόμενες  $\sim 8500 \text{ cm}^{-1}$  πάνω από την κατάσταση  $X^5\Delta$  με  $r_0 = 1.735 \text{ \AA}$  και  $\omega_e \sim 610 \text{ cm}^{-1}$ . Όλα τα πειραματικά δεδομένα είναι από την ομάδα του Merer.<sup>37,39,44</sup> βλ. Πίνακα 3.1. Φυσικά η ονομασία  $B$  και  $C$  θεωρείται τύποις αποδεκτή, καθώς οι δύο αυτές καταστάσεις είναι εκφυλισμένες. Οι πρώτες τέσσερις κύριες απεικονίσεις MRCI στην ισορροπία για την  $B^5\Pi$  και οι αντίστοιχοι πληθυσμοί κατά Mulliken είναι:



$$\begin{aligned}
|B^5\Pi\rangle_{B_1} \approx & 0.43 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 \overline{1\pi_y^1} 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
& - 0.43 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 \overline{1\pi_y^1} 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
& 0.42 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
& - 0.42 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle
\end{aligned}$$

$$4s^{0.90} 4p_z^{0.32} 4p_x^{0.02} 4p_y^{0.02} 3d_{z^2}^{1.07} 3d_{xz}^{1.02} 3d_{yz}^{1.02} 3d_{x^2-y^2}^{1.49} 3d_{xy}^{1.49} / 2s^{1.96} 2p_z^{1.71} 2p_x^{1.50} 2p_y^{1.50}$$

Οι απεικονίσεις της  $C^5\Phi$  είναι επ'ακριβώς όμοιες προς εκείνες της  $B^5\Pi$ , με αντίθετο, ως τόσο, το πρόσημο της δευτέρας και τετάρτης απεικονίσεως οι πληθυσμοί, επίσης, είναι οι ίδιοι. Και για τις δύο καταστάσεις προβλέπουμε μία μεταφορά φορτίου κατά Mulliken από τον Fe προς το O περίπου  $0.6 e^-$ ,  $D_0 = D_e - \omega_e/2 = 64 \text{ kcal/mol}$ ,  $r_e = 1.745$  ( $B^5\Pi$ ) και  $1.753$  ( $C^5\Phi$ ) Å, καθώς και  $T_e = 7700\text{--}7900 \text{ cm}^{-1}$  στο επίπεδο MRCI–L+DKH2+Q. Ελαττωθεισών των αποστάσεων ισορροπίας κατά  $\sim 0.01 \text{ Å}$  εξ αιτίας της επιδράσεως CV, έχουμε  $r_e = 1.735$  και  $1.743 \text{ Å}$ , αντιστοίχως, σε καλή συμφωνία με το πείραμα (Πίνακας 3.1). Ας σημειωθεί ότι ο συνδυασμός της επίδρασεως CV με τη σχετικότητα DKH2 ελαττώνει τις τιμές  $r_e$ ,  $D_e$ , και  $T_e$  (MRCI+Q έναντι C–MRCI+DKH2+Q) κατά  $0.0\text{Å}$ ,  $1.5 \text{ kcal/mol}$ , και  $200 \text{ cm}^{-1}$ , αντιστοίχως. Η ελκτική αλληλεπίδρασις για τις δύο καταστάσεις,  $B^5\Pi$  και  $C^5\Phi$  μπορεί να περιγραφεί από το ακόλουθο διάγραμμα vbL σε συμφωνία με τους πληθυσμούς.



**Σχήμα 3.3.** Κοινό διάγραμμα vbL των καταστάσεων  $B^5\Pi$  και  $C^5\Phi$ .

Από την σχεδόν αμιγή ηλεκτροστατικού χαρακτήρος αλληλεπίδραση, με μία Fe–προς–O μεταφορά φορτίου κατά  $0.6 e^-$ , προβλέπεται ενέργεια συνδέσεως  $\sim 69 \text{ kcal/mol}$  σε συμφωνία

προς τις υπολογισθείσες τιμές. Τέλος η προτεινομένη διπολική ροπή για τις δύο καταστάσεις είναι  $\mu_{FF} = 1.7$  D. Αξίζει, ίσως, να σημειωθεί ότι παρά το γεγονός της εγγενούς ιοντικότητας των πρώτων πέντε καταστάσεων  $X^5\Delta$ ,  $A^5\Sigma^+$ ,  $a^7\Sigma^+$ , και  $(B^5\Pi, C^5\Phi)$  οι διπολικές τους ροπές ελαττώνονται μονοτόνως κατά  $\sim 1$  D καθώς βαίνουμε από την θεμελιώδη προς το ζεύγος των καταστάσεων  $B^5\Pi$ ,  $C^5\Phi$ . Όντως έχουμε  $\mu = 5.3, 4.3, 2.5$ , και  $1.7$  D, αντιστοίχως.

### 3.2.6. Υψηλότερα κείμενες καταστάσεις

Ο Πίνακας 3.2 περιλαμβάνει ένα σύνολο 43 επί πλέον καταστάσεων, υπολογισμένων στο επίπεδο θεωρίας MRCI(+Q)/A5 $\zeta$ , οι οποίες κείνται εντός ενός ενεργειακού εύρους 19300  $\text{cm}^{-1}$ , ή κατά μέσον όρον 450  $\text{cm}^{-1}$  ανά κατάσταση· βλ. Εικόνα 3.1, καθώς επίσης και Εικόνες 3.1Α–Δ. Πειραματικές τιμές υπάρχουν για τις καταστάσεις  $1^3\Delta$ , <sup>44,45</sup>  $3^5\Delta$ <sup>48</sup>, και  $2^3\Pi$ <sup>45</sup> υπολογιζόμενες από εμάς  $\sim 8200, 17000$  και  $16500$   $\text{cm}^{-1}$  υπεράνω της θεμελιώδους καταστάσεως,  $X^5\Delta$ , σε καλή συμφωνία με το πείραμα· βλ. Πίνακα 3.2. Ως τόσο, η υπολογισθείσα διπολική ροπή της  $3^5\Delta$ ,  $\mu_{FF} = 3.3$  D, είναι  $\sim 0.7$  D μεγαλύτερη της πειραματικής,  $\mu = 2.56$  D.<sup>48</sup>

Όλες οι 43 καταστάσεις,  $26 - 5 = 21$  από τον πρώτο δίαυλο ( $^5D + ^3P$ ), 14 από τον δεύτερο ( $^5F + ^3P$ ), και 8 από τον τρίτο ( $^3F + ^3P$ ), είναι δέσμιες ως προς τα αδιαβατικά θραύσματα και τα θραύσματα των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, με τις αδιαβατικές ενέργειες συνδέσεως στο επίπεδο MRCI+Q/A5 $\zeta$  να κυμαίνονται από  $D_e = 69$  ( $1^3\Phi$ ) μέχρι 47 ( $2^1\Phi$ ) kcal/mol. Οι 48 μελετούμενες καταστάσεις του FeO είναι αρκετά ιοντικές, με αυξανόμενη ιοντικότητα καθώς βαίνουμε από καταστάσεις απλής (8 καταστάσεις), σε τριπλής (16 καταστάσεις), σε πενταπλής (15 καταστάσεις), σε επταπλής (9 καταστάσεις) πολλαπλότητας spin, με το μέσο θετικό φορτίο κατά Mulliken επί του Fe να είναι  $\bar{q}_{Fe} = +0.43, +0.51, +0.65$ , και  $+0.69$ , αντιστοίχως. Παρά τον σαφή ιοντικό χαρακτήρα όλων των καταστάσεων,  $q_{Fe} =$

$0.55 \pm 0.15$ , η μεταβολή των υπολογισθείσων διπολικών ροπών στο MRCI+Q είναι αξιολογική, με τις διπολικές ροπές να κυμαίνονται μεταξύ  $4.65 (X^5\Delta)$  και  $0.6 (2^1\Phi) D$ .

Ολοκληρωμένης της συζήτησεως για το ουδέτερο μόριο ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης μπορεί να βρει αποτελέσματα MRCI για υψηλότερα κείμενες καταστάσεις του FeO στους Πίνακες του Παραρτήματος Π.3.1. Οι κύριες συνιστώσες MRCI και οι αντίστοιχοι ατομικοί πληθυσμοί για 45 καταστάσεις δίνονται στους πίνακες του Παραρτήματος Π.3.2 και Π.3.3.

**Πίνακας 3.1.** Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  (kcal mol<sup>-1</sup>), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  (cm<sup>-1</sup>), δονητικο-περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $\alpha_e \times 10^3$  (cm<sup>-1</sup>), διπολικές ροπές  $\mu$  (D), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{Fe}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  (cm<sup>-1</sup>) των πέντε πρώτων καταστάσεων του <sup>56</sup>Fe<sup>16</sup>O.

| Μέθοδος <sup>a</sup> | $-E$       | $r_e$               | $D_e^b$           | $\omega_e$       | $\omega_e x_e$ | $\alpha_e$ | $\langle \mu \rangle / \mu_{FF}^c$                                                                             | $q_{Fe}$ | $T_e$ |
|----------------------|------------|---------------------|-------------------|------------------|----------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------|
|                      |            |                     | $X^5\Delta(^5D)$  |                  |                |            |                                                                                                                |          |       |
| MRCI                 | 1337.75477 | 1.612               | 81.9              | 864              | 7.2            | 5.1        | 3.42/4.38                                                                                                      | 0.60     | 0.0   |
| MRCI+Q               | 1337.79630 | 1.602               | 86.6              | 900              | 7.3            | 4.9        | /4.65                                                                                                          |          | 0.0   |
| MRCI+DKH2            | 1346.69018 | 1.608               | 80.3              | 870              | 7.4            | 5.1        | 3.52/4.36                                                                                                      |          | 0.0   |
| MRCI+DKH2+Q          | 1346.73225 | 1.598               | 85.2              | 906              | 7.4            | 4.9        | /4.58                                                                                                          |          | 0.0   |
| C-MRCI               | 1338.15370 | 1.609               | 80.3              | 871              | 7.9            | 5.1        | 3.37/4.24                                                                                                      |          | 0.0   |
| C-MRCI+Q             | 1338.23964 | 1.597               | 87.5              | 916              | 7.8            | 4.7        | /4.55                                                                                                          |          | 0.0   |
| C-MRCI+DKH2          | 1347.08596 | 1.606               | 78.6              | 874              | 7.8            | 5.3        | 3.49/4.24                                                                                                      |          | 0.0   |
| C-MRCI+DKH2+Q        | 1347.17215 | 1.594               | 85.7              | 920              | 7.8            | 5.0        | /4.51                                                                                                          |          | 0.0   |
| ACPF                 | 1337.79664 | 1.605               | 85.1              | 893              | 7.4            | 4.9        | 2.93/4.57                                                                                                      |          | 0.0   |
| ACPF+DKH2            | 1346.73270 | 1.600               | 83.7              | 900              | 7.4            | 5.0        | 2.98/4.54                                                                                                      |          | 0.0   |
| C-ACPF               | 1338.24933 | 1.597               | 85.4              | 920              | 8.0            | 4.9        | 2.67/4.52                                                                                                      |          | 0.0   |
| C-ACPF+DKH2          | 1347.18220 | 1.593               | 83.9              | 925              | 7.9            | 5.0        | 2.73/4.48                                                                                                      |          | 0.0   |
| RCCSD(T)             | 1337.81667 | 1.607               | 92.2              | 905              | 5.9            | 4.2        | /5.41                                                                                                          |          | 0.0   |
| RCCSD(T)+DKH2        | 1346.75192 | 1.601               | 90.2              | 914              | 6.1            | 4.4        | /5.24                                                                                                          |          | 0.0   |
| C-RCCSD(T)           | 1338.28267 | 1.601               | 93.0              | 919              | 6.0            | 4.3        | /5.39                                                                                                          |          | 0.0   |
| C-RCCSD(T)+DKH2      | 1347.21437 | 1.595               | 90.7              | 929              | 6.2            | 4.5        | /5.23                                                                                                          |          | 0.0   |
| MRCI-L               | 1337.77965 | 1.621               | 88.3              | 880              | 6.3            | 4.2        | 4.10/5.58                                                                                                      |          | 0.0   |
| MRCI-L+Q             | 1337.80694 | 1.616               | 89.5              | 902              | 6.1            | 3.9        | /5.73                                                                                                          |          | 0.0   |
| MRCI-L+DKH2          | 1346.71489 | 1.615               | 86.6              | 884              | 6.4            | 4.3        | 4.12/5.35                                                                                                      |          | 0.0   |
| MRCI-L+DKH2+Q        | 1346.74241 | 1.611               | 87.8              | 905              | 6.1            | 4.0        | /5.45                                                                                                          |          | 0.0   |
| CASPT2 <sup>d</sup>  |            | 1.612               |                   | 887              |                |            | /4.69                                                                                                          |          |       |
| Πείραμα              |            | 1.6194 <sup>e</sup> | 96.4 <sup>f</sup> | 882 <sup>g</sup> |                |            | 4.50±0.03( <sup>5</sup> Δ <sub>4</sub> ) <sup>h</sup><br>4.29±0.05( <sup>5</sup> Δ <sub>3</sub> ) <sup>h</sup> |          |       |

Πίνακος 3.1 συνέχεια

|                     |            |                     | $A^5\Sigma^+ (^5D)$ |                  |     |     |           |      |                       |
|---------------------|------------|---------------------|---------------------|------------------|-----|-----|-----------|------|-----------------------|
| MRCI                | 1337.74979 | 1.643               | 78.8                | 872              | 4.2 | 3.6 | 3.36/4.27 | 0.55 | 1093                  |
| MRCI+Q              | 1337.79452 | 1.635               | 85.5                | 899              | 4.8 | 3.7 | /4.17     |      | 391                   |
| MRCI+DKH2           | 1346.68874 | 1.632               | 79.4                | 894              | 4.8 | 3.8 | 3.36/4.21 |      | 316                   |
| MRCI+DKH2+Q         | 1346.73420 | 1.624               | 86.4                | 920              | 4.9 | 3.7 | /4.07     |      | −427                  |
| C−MRCI              | 1338.14580 | 1.643               | 75.3                | 874              | 5.2 | 3.9 | 3.26/4.33 |      | 1733                  |
| C−MRCI+Q            | 1338.23544 | 1.631               | 84.8                | 906              | 5.4 | 3.8 | /4.30     |      | 923                   |
| C−MRCI+DKH2         | 1347.08173 | 1.632               | 75.9                | 891              | 4.9 | 3.8 | 3.26/4.28 |      | 928                   |
| C−MRCI+DKH2+Q       | 1347.17198 | 1.620               | 85.6                | 925              | 5.1 | 3.8 | /4.20     |      | 38                    |
| ACPF                | 1337.80031 | 1.632               | 87.4                | 930              | 6.3 | 4.0 | 3.47/4.13 |      | −806                  |
| ACPF+DKH2           | 1346.74033 | 1.626               | 88.5                | 953              | 6.9 | 3.6 | 3.43/3.97 |      | −1676                 |
| C−ACPF              | 1338.25132 | 1.628               | 86.6                | 942              | 5.5 | 4.4 | 3.32/4.04 |      | −436                  |
| C−ACPF+DKH2         | 1347.18835 | 1.623               | 87.7                | 966              | 7.3 | 3.6 | 3.28/3.90 |      | −1350                 |
| RCCSD(T)            | 1337.80960 | 1.630               | 87.7                | 919              | 4.4 | 3.5 | /4.40     |      | 1551                  |
| RCCSD(T)+DKH2       | 1346.74935 | 1.619               | 88.6                | 938              | 4.7 | 3.6 | /4.38     |      | 562                   |
| C−RCCSD(T)          | 1338.27315 | 1.631               | 87.0                | 916              | 4.1 | 3.3 | /4.49     |      | 2090                  |
| C−RCCSD(T)+DKH2     | 1347.20935 | 1.619               | 87.5                | 931              | 4.2 | 3.4 | /4.35     |      | 1102                  |
| MRCI−L              | 1337.77557 | 1.640               | 85.7                | 900              | 4.6 | 3.5 | 4.45/4.56 |      | 897                   |
| MRCI−L+Q            | 1337.80454 | 1.637               | 88.0                | 919              | 4.4 | 3.2 | /4.31     |      | 528                   |
| MRCI−L+DKH2         | 1346.71472 | 1.630               | 86.5                | 912              | 4.6 | 3.5 | 4.29/4.47 |      | 37                    |
| MRCI−L+DKH2+Q       | 1346.74402 | 1.628               | 88.8                | 928              | 4.2 | 3.3 | /4.23     |      | −352                  |
| CASPT2 <sup>d</sup> |            | 1.626               |                     | 868              |     |     | /3.61     |      | 323                   |
| Πείραμα             |            | 1.6258 <sup>i</sup> |                     | 881 <sup>i</sup> |     |     |           |      | 3780±120 <sup>j</sup> |
|                     |            |                     |                     | 800 <sup>g</sup> |     |     |           |      | 3871±161 <sup>k</sup> |
|                     |            |                     |                     |                  |     |     |           |      | 4050 <sup>g</sup>     |
|                     |            |                     | $a^7\Sigma^+ (^5D)$ |                  |     |     |           |      |                       |
| MRCI                | 1337.74997 | 1.696               | 78.9                | 752              | 5.2 | 4.6 | 2.22/2.41 | 0.62 | 1053                  |
| MRCI+Q              | 1337.78855 | 1.685               | 81.8                | 779              | 5.9 | 4.9 | /2.38     |      | 1701                  |
| MRCI+DKH2           | 1346.68672 | 1.685               | 78.2                | 766              | 5.4 | 4.8 | 2.28/2.49 |      | 759                   |

Πίνακος 3.1 συνέχεια

|                     |            |       |                                       |                  |     |     |           |                     |
|---------------------|------------|-------|---------------------------------------|------------------|-----|-----|-----------|---------------------|
| MRCI+DKH2+Q         | 1346.72604 | 1.674 | 81.3                                  | 797              | 6.3 | 5.0 | /2.48     | 1362                |
| C–MRCI              | 1338.14709 | 1.702 | 76.2                                  | 740              | 4.7 | 4.5 | 2.26/2.41 | 1451                |
| C–MRCI+Q            | 1338.22922 | 1.688 | 81.0                                  | 768              | 5.4 | 4.7 | /2.39     | 2288                |
| C–MRCI+DKH2         | 1347.08064 | 1.692 | 75.3                                  | 751              | 4.9 | 4.7 | 2.31/2.48 | 1168                |
| C–MRCI+DKH2+Q       | 1347.16324 | 1.678 | 80.2                                  | 783              | 5.7 | 4.9 | /2.48     | 1954                |
| ACPF                | 1337.78981 | 1.683 | 80.8                                  | 786              | 6.2 | 5.0 | 1.98/2.32 | 1497                |
| ACPF+DKH2           | 1346.72756 | 1.671 | 80.5                                  | 807              | 6.7 | 5.1 | 2.00/2.42 | 1127                |
| C–ACPF              | 1338.23912 | 1.683 | 79.1                                  | 781              | 6.0 | 5.0 | 1.94/2.27 | 2241                |
| C–ACPF+DKH2         | 1347.17367 | 1.671 | 78.6                                  | 800              | 6.4 | 5.1 | 1.94/2.37 | 1873                |
| RCCSD(T)            | 1337.80095 | 1.666 | 82.3                                  | 865              | 8.7 | 4.9 | /2.44     | 3451                |
| RCCSD(T)+DKH2       | 1346.73957 | 1.660 | 82.5                                  | 884              | 8.6 | 4.8 | /2.55     | 2710                |
| C–RCCSD(T)          | 1338.26293 | 1.666 | 80.6                                  | 870              | 7.9 | 4.6 | /2.37     | 4334                |
| C–RCCSD(T)+DKH2     | 1347.19829 | 1.659 | 80.6                                  | 886              | 7.8 | 4.6 | /2.48     | 3531                |
| MRCI–L              | 1337.77294 | 1.689 | 84.2                                  | 801              | 7.2 | 4.7 | 2.41/2.47 | 1475                |
| MRCI–L+Q            | 1337.79901 | 1.685 | 84.8                                  | 824              | 7.5 | 4.5 | /2.46     | 1742                |
| MRCI–L+DKH2         | 1346.71073 | 1.681 | 84.0                                  | 825              | 7.5 | 4.5 | 2.55/2.57 | 913                 |
| MRCI–L+DKH2+Q       | 1346.73720 | 1.678 | 84.5                                  | 847              | 7.6 | 4.3 | /2.55     | 1144                |
| CASPT2 <sup>d</sup> |            | 1.677 |                                       | 756              |     |     | /2.78     | 1936                |
| Πείραμα             |            |       |                                       | 877 <sup>g</sup> |     |     |           | ~ 2100 <sup>l</sup> |
|                     |            |       |                                       |                  |     |     |           | 1144 <sup>g</sup>   |
|                     |            |       | <b>B<sup>5</sup>Π (<sup>5</sup>D)</b> |                  |     |     |           |                     |
| MRCI                | 1337.73099 | 1.791 | 66.9                                  | 577              | 1.2 | 2.3 | 1.96/2.04 | 0.61 5219           |
| MRCI+Q              | 1337.76573 | 1.778 | 67.4                                  | 565              | 0.6 | 2.6 | /1.88     | 6710                |
| MRCI+DKH2           | 1346.66619 | 1.782 | 65.2                                  | 576              | 1.0 | 2.5 | 1.96/2.05 | 5264                |
| MRCI+DKH2+Q         | 1346.70143 | 1.767 | 65.8                                  | 563              | 0.2 | 2.8 | /1.88     | 6765                |
| C–MRCI              | 1338.13138 | 1.787 | 66.1                                  | 584              | 1.3 | 2.3 | 2.03/2.09 | 4897                |
| C–MRCI+Q            | 1338.20987 | 1.768 | 68.7                                  | 573              | 0.6 | 2.7 | /1.91     | 6534                |
| C–MRCI+DKH2         | 1347.06360 | 1.778 | 64.3                                  | 583              | 1.0 | 2.5 | 2.03/2.09 | 4909                |
| C–MRCI+DKH2+Q       | 1347.14235 | 1.759 | 66.9                                  | 571              | 0.1 | 3.0 | /1.92     | 6541                |

Πίνακος 3.1 συνέχεια

|                                       |            |                                          |      |                                       |     |     |           |                                          |
|---------------------------------------|------------|------------------------------------------|------|---------------------------------------|-----|-----|-----------|------------------------------------------|
| MRCI-L                                | 1337.74691 | 1.778                                    | 67.7 | 570                                   | 1.5 | 2.7 | 1.72/1.83 | 7187                                     |
| MRCI-L+Q                              | 1337.77142 | 1.757                                    | 67.3 | 575                                   | 1.2 | 3.1 | /1.69     | 7795                                     |
| MRCI-L+DKH2                           | 1346.68240 | 1.767                                    | 66.2 | 569                                   | 1.2 | 2.9 | 1.72/1.86 | 7130                                     |
| MRCI-L+DKH2+Q                         | 1346.70736 | 1.745                                    | 65.8 | 575                                   | 0.9 | 3.4 | /1.70     | 7693                                     |
| Πείραμα                               |            | 1.735 <sup>m</sup>                       |      | ~610 <sup>m</sup><br>630 <sup>n</sup> |     |     |           | ~8500 <sup>l</sup><br>10200 <sup>n</sup> |
| <b>C<sup>5</sup>Φ (<sup>5</sup>D)</b> |            |                                          |      |                                       |     |     |           |                                          |
| MRCI                                  | 1337.73062 | 1.793                                    | 66.6 | 577                                   | 1.2 | 2.3 | 1.96/2.04 | 0.61 5299                                |
| MRCI+Q                                | 1337.76526 | 1.780                                    | 67.1 | 566                                   | 0.6 | 2.6 | /1.88     | 6811                                     |
| MRCI+DKH2                             | 1346.66579 | 1.784                                    | 64.9 | 576                                   | 1.0 | 2.5 | 1.96/2.04 | 5352                                     |
| MRCI+DKH2+Q                           | 1346.70091 | 1.769                                    | 65.5 | 564                                   | 0.3 | 2.8 | /1.87     | 6879                                     |
| C-MRCI                                | 1338.13102 | 1.788                                    | 65.9 | 584                                   | 1.2 | 2.3 | 2.03/2.08 | 4977                                     |
| C-MRCI+Q                              | 1338.20937 | 1.771                                    | 68.4 | 574                                   | 0.7 | 2.7 | /1.91     | 6643                                     |
| C-MRCI+DKH2                           | 1347.06321 | 1.780                                    | 64.1 | 582                                   | 1.0 | 2.4 | 2.04/2.09 | 4994                                     |
| C-MRCI+DKH2+Q                         | 1347.14180 | 1.762                                    | 66.6 | 572                                   | 0.2 | 3.0 | /1.92     | 6661                                     |
| MRCI-L                                | 1337.74639 | 1.782                                    | 67.4 | 575                                   | 1.6 | 2.8 | 1.72/1.80 | 7301                                     |
| MRCI-L+Q                              | 1337.77071 | 1.764                                    | 66.9 | 582                                   | 1.4 | 3.2 | /1.66     | 7952                                     |
| MRCI-L+DKH2                           | 1346.68180 | 1.772                                    | 65.7 | 573                                   | 1.4 | 3.0 | 1.73/1.80 | 7261                                     |
| MRCI-L+DKH2+Q                         | 1346.70652 | 1.753                                    | 65.2 | 582                                   | 1.3 | 3.4 | /1.62     | 7878                                     |
| Πείραμα                               |            | 1.735 <sup>m</sup><br>1.731 <sup>o</sup> |      | ~610 <sup>m</sup>                     |     |     |           | ~8500 <sup>l</sup><br>10185 <sup>o</sup> |

<sup>a</sup> Τα +Q, DKH2, και C– αναφέρονται στη ημι-εμπειρική κατά Davidson διόρθωση, στην προσέγγιση Douglas–Kroll–Hess δευτέρας τάξεως για βαθμωτές σχετικιστικές επενέργειες, καθώς και ότι τα ηλεκτρόνια CV του Fe(3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>) έχουν προσμετρηθεί στις επεκτάσεις CI. Υπολογισμοί οι οποίοι φέρουν «–L» (MRCI–L, MRCI+Q–L, MRCI+DKH–L, MRCI+DKH+Q–L) ετελέσθησαν με έναν πολύ μεγαλύτερο χώρο αναφοράς, βλ. κείμενο.

<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα· οι όροι εντός παρενθέσεως μετά το σύμβολο της μοριακής καταστάσεως δηλώνουν τον ατομικό όρο του Fe στον οποίο αντιστοιχεί αδιαβατικώς η κατάσταση.

<sup>c</sup> H διπολική ροπή υπολογισμένη ως αναμενομένη τιμή  $\langle \mu \rangle$ , ή διά της μεθόδου του πεπερασμένου πεδίου,  $\mu_{FF}$ · έντασις πεδίου 10<sup>–5</sup> a.u.

<sup>d</sup> Αναφ. 57.

<sup>e</sup> Αναφ. 46, φασματοσκοπία περιστροφής, τιμή  $r_0$ .

<sup>f</sup> Αναφ. 49, διαχωρισμός με φωτόνια επί εικόνας χάρτου ταχύτητας (velocity map imaging photo–dissociation),  $D_0^0$  value.

<sup>g</sup> Αναφ. 47, φασματοσκοπία ZEKE.

<sup>h</sup> Αναφ. 48, οπτική φασματοσκοπία φαινομένου Stark.

<sup>i</sup> Αναφ. 34, δονητική φασματοσκοπία· τιμή  $r_0$ . Η <sup>5</sup>Σ<sup>+</sup> θεωρείται ως η θεμελιώδης κατάσταση.

<sup>j</sup> Αναφ. 43, φασματοσκοπία ηλεκτρονίου φωτονίου (photoelectron spectroscopy, PES).

<sup>k</sup> Αναφ. 45, PES.

<sup>l</sup> Αναφ. 39, φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier.

<sup>m</sup> Αναφ. 44, φασματομετρία LIF, τιμές  $r_0$  και  $\Delta G_{1/2}$  (=  $\omega_e - 2\omega_e x_e$ ).

<sup>n</sup> Αναφ. 37, LIFS και φασματοσκοπία εκπομπής.

<sup>o</sup> Αναφ. 37, μέσες τιμές των συνιστωσών της C<sup>5</sup>Φ<sub>Ω</sub>, με Ω = 1–5. Οι τιμές  $r_0$  κυμαίνονται από 1.712 (<sup>5</sup>Φ<sub>1</sub>) ως 1.746 (<sup>5</sup>Φ<sub>5</sub>) Å ενώ οι τιμές T<sub>0</sub> από 10446 (<sup>5</sup>Φ<sub>1</sub>) ως 9904 (<sup>5</sup>Φ<sub>5</sub>) cm<sup>–1</sup>.



**Πίνακας 3.2.** MRCI+Q/A5ζ Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  (kcal mol<sup>-1</sup>), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  (cm<sup>-1</sup>), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $\alpha_e \times 10^3$  (cm<sup>-1</sup>), διπολικές ροπές  $\mu$  (D), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{Fe}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  (cm<sup>-1</sup>) υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του <sup>56</sup>Fe<sup>16</sup>O.

| Κατάστασις <sup>a</sup> | $-E$       | $r_e$ | $D_e^b$ | $\omega_e$                | $\omega_e x_e$ | $\alpha_e$ | $\mu_{FF}$ | $q_{Fe}$ | $T_e$                                          |
|-------------------------|------------|-------|---------|---------------------------|----------------|------------|------------|----------|------------------------------------------------|
| $1^3\Phi(^5D)$          | 1337.76326 | 1.648 | 69.1    | 678                       | 3.7            | 5.9        | 3.33       | 0.47     | 7252                                           |
| $1^3\Pi(^5D)$           | 1337.76251 | 1.647 | 68.7    | 675                       | 4.2            | 6.1        | 3.29       | 0.48     | 7416                                           |
| $1^3\Delta(^5D)$        | 1337.75876 | 1.590 | 66.7    | 964                       | 19.9           | 7.8        | 3.38       | 0.55     | 8238                                           |
| Πείραμα                 |            |       |         | 800±60 <sup>c,d</sup>     |                |            |            |          | 8549±161 <sup>c</sup><br>8310±120 <sup>d</sup> |
| $1^7\Phi(^5D)$          | 1337.75725 | 1.891 | 65.4    | 622                       | 3.3            | 2.9        | 2.18       | 0.64     | 8571                                           |
| $1^7\Pi(^5D)$           | 1337.75570 | 1.894 | 64.5    | 618                       | 3.2            | 2.9        | 2.26       | 0.65     | 8910                                           |
| $2^5\Pi(^5D)$           | 1337.75376 | 1.695 | 63.3    | 724 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 4.14       | 0.68     | 9336                                           |
| $2^5\Sigma^+(^5F)$      | 1337.74394 | 1.869 | 72.8    | 550 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 2.53       | 0.67     | 11492                                          |
| $2^5\Delta(^5D)$        | 1337.74314 | 1.859 | 57.2    | 583 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 2.60       | 0.67     | 11667                                          |
| $2^3\Delta(^5D)$        | 1337.73964 | 1.704 | 54.9    | 747 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 3.62       | 0.55     | 12436                                          |
| $3^5\Pi(^5D)$           | 1337.73817 | 1.832 | 53.7    | 576 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 2.28       | 0.74     | 12757                                          |
| $1^5\Sigma^-(^5D)$      | 1337.73786 | 1.888 | 53.7    | 575                       | 3.5            | 2.6        | 2.73       | 0.68     | 12827                                          |
| $1^3\Sigma^-(^5D)$      | 1337.73604 | 1.671 | 52.5    | 509 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 4.31       | 0.56     | 13227                                          |
| $1^3\Gamma(^5F)$        | 1337.73579 | 1.598 | 67.7    | 907                       | 4.6            | 4.1        | 4.08       | 0.49     | 13280                                          |
| $1^7\Delta(^5D)$        | 1337.73559 | 1.947 | 52.2    | 575                       | 3.6            | 2.6        | 3.01       | 0.70     | 13325                                          |
| $1^3\Sigma^+(^5D)$      | 1337.73505 | 1.776 | 51.8    | 557                       | 6.1            | 0.4        | 3.31       | 0.58     | 13443                                          |
| $2^5\Phi(^5F)$          | 1337.73470 | 1.853 | 66.9    | 641                       | 3.2            | 2.9        | 3.13       | 0.62     | 13519                                          |
| $2^7\Pi(^5D)$           | 1337.73435 | 1.924 | 51.0    | 565                       | 3.1            | 3.2        | 2.47       | 0.62     | 13597                                          |
| $4^5\Pi(^5F)$           | 1337.73366 | 1.858 | 66.2    | 632 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 3.18       | 0.63     | 13748                                          |
| $1^7\Sigma^-(^5D)$      | 1337.73328 | 1.956 | 50.8    | 575                       | 3.2            | 2.8        | 3.09       | 0.71     | 13831                                          |

Πίνακος 3.2 συνέχεια

|                       |            |       |      |      |      |     |                                          |      |           |
|-----------------------|------------|-------|------|------|------|-----|------------------------------------------|------|-----------|
| $3\ ^5\Sigma^+ (^5F)$ | 1337.72743 | 1.796 | 62.6 | 649  | 4.2  | 4.5 | 2.76                                     | 0.73 | 15115     |
| $1\ ^1\Sigma^+ (^3F)$ | 1337.72448 | 1.556 | 76.3 | 1035 | 3.8  | 2.9 | 3.47                                     | 0.34 | 15763     |
| $3\ ^3\Delta (^5F)$   | 1337.72207 | 1.611 | 59.1 | 904  | 3.6  | 4.9 | 3.59                                     | 0.49 | 16291     |
| $2\ ^3\Pi (^5D)$      | 1337.72117 | 1.589 | 42.7 |      |      |     |                                          |      | 16488     |
| Πείραμα <sup>c</sup>  |            |       |      |      |      |     |                                          |      | 15244±242 |
| $2\ ^3\Sigma^+ (^5F)$ | 1337.71850 | 1.625 | 56.8 | 1003 | 12.3 | 5.1 | 3.42                                     | 0.50 | 17074     |
| $2\ ^7\Delta (^5D)$   | 1337.71820 | 1.859 | 41.5 | 639  | 2.0  | 4.3 | 2.18                                     | 0.73 | 17140     |
| $1\ ^1\Phi (^3F)$     | 1337.71754 | 1.591 | 71.9 | 935  | 4.5  | 3.8 | 3.31                                     | 0.36 | 17285     |
| $3\ ^5\Delta (^5F)$   | 1337.71697 | 1.895 | 56.0 | 599  | 7.4  | 0.7 | 3.33                                     | 0.66 | 17410     |
| Πείραμα <sup>e</sup>  |            |       |      |      |      |     | 2.53±0.04( <sup>5</sup> Δ <sub>4</sub> ) |      | 16886     |
|                       |            |       |      |      |      |     | 2.58±0.06( <sup>5</sup> Δ <sub>3</sub> ) |      |           |
| $3\ ^3\Pi (^5D)$      | 1337.71574 | 1.648 | 39.5 |      |      |     |                                          |      | 17681     |
| $2\ ^5\Sigma^- (^5D)$ | 1337.71482 | 1.905 | 39.4 | 601  | 3.0  | 2.8 | 3.40                                     | 0.67 | 17884     |
| $2\ ^3\Sigma^- (^5D)$ | 1337.71446 | 1.682 | 39.1 | 846  | 0.1  | 0.9 | 2.99                                     | 0.54 | 17962     |
| $1\ ^1\Gamma (^3F)$   | 1337.71370 | 1.596 | 69.5 | 923  | 5.5  | 4.0 | 2.71                                     | 0.47 | 18129     |
| $1\ ^1\Pi (^3F)$      | 1337.71287 | 1.568 | 69.0 | 950  | 5.2  | 4.2 | 3.28                                     | 0.40 | 18311     |
| $4\ ^3\Pi (^5F)$      | 1337.70765 | 1.728 | 49.8 |      |      |     |                                          |      | 19456     |
| $1\ ^1\Delta (^3F)$   | 1337.70612 | 1.597 | 64.8 | 937  | 7.6  | 4.3 | 3.23                                     | 0.47 | 19792     |
| $4\ ^5\Delta (^5F)$   | 1337.70577 | 1.807 | 49.0 | 757  | 7.6  | 5.3 | 3.07                                     | 0.70 | 19869     |
| $2\ ^7\Sigma^+ (^5F)$ | 1337.70541 | 1.880 | 48.6 | 608  | 3.7  | 3.3 | 2.56                                     | 0.74 | 19949     |
| $2\ ^3\Phi (^5F)$     | 1337.70303 | 1.666 | 46.9 | 792  | 1.9  | 3.2 | 1.39                                     | 0.49 | 20471     |
| $1\ ^1\Sigma^- (^3F)$ | 1337.70003 | 1.602 | 61.0 | 895  | 6.3  | 4.4 | 2.11                                     | 0.48 | 21130     |
| $3\ ^7\Pi (^5D)$      | 1337.69947 | 1.907 | 29.4 | 583  | 4.9  | 3.4 | 2.73                                     | 0.78 | 21253     |
| $5\ ^3\Pi (^5F)$      | 1337.69940 | 1.682 | 44.8 | 1014 | 20.7 | 6.2 | 1.54                                     | 0.49 | 21267     |

Πίνακος 3.2 συνέχεια

|                 |            |       |      |     |     |     |      |      |       |
|-----------------|------------|-------|------|-----|-----|-----|------|------|-------|
| $2^1\Pi (^3F)$  | 1337.69273 | 1.611 | 56.3 | 832 | 4.6 | 4.6 | 1.83 | 0.43 | 22730 |
| $3^3\Phi (^5F)$ | 1337.68651 | 1.656 | 36.8 | 792 | 4.0 | 4.2 | 0.89 | 0.48 | 24095 |
| $2^1\Phi (^3F)$ | 1337.67740 | 1.644 | 46.9 | 836 | 0.8 | 3.0 | 0.60 | 0.47 | 26095 |

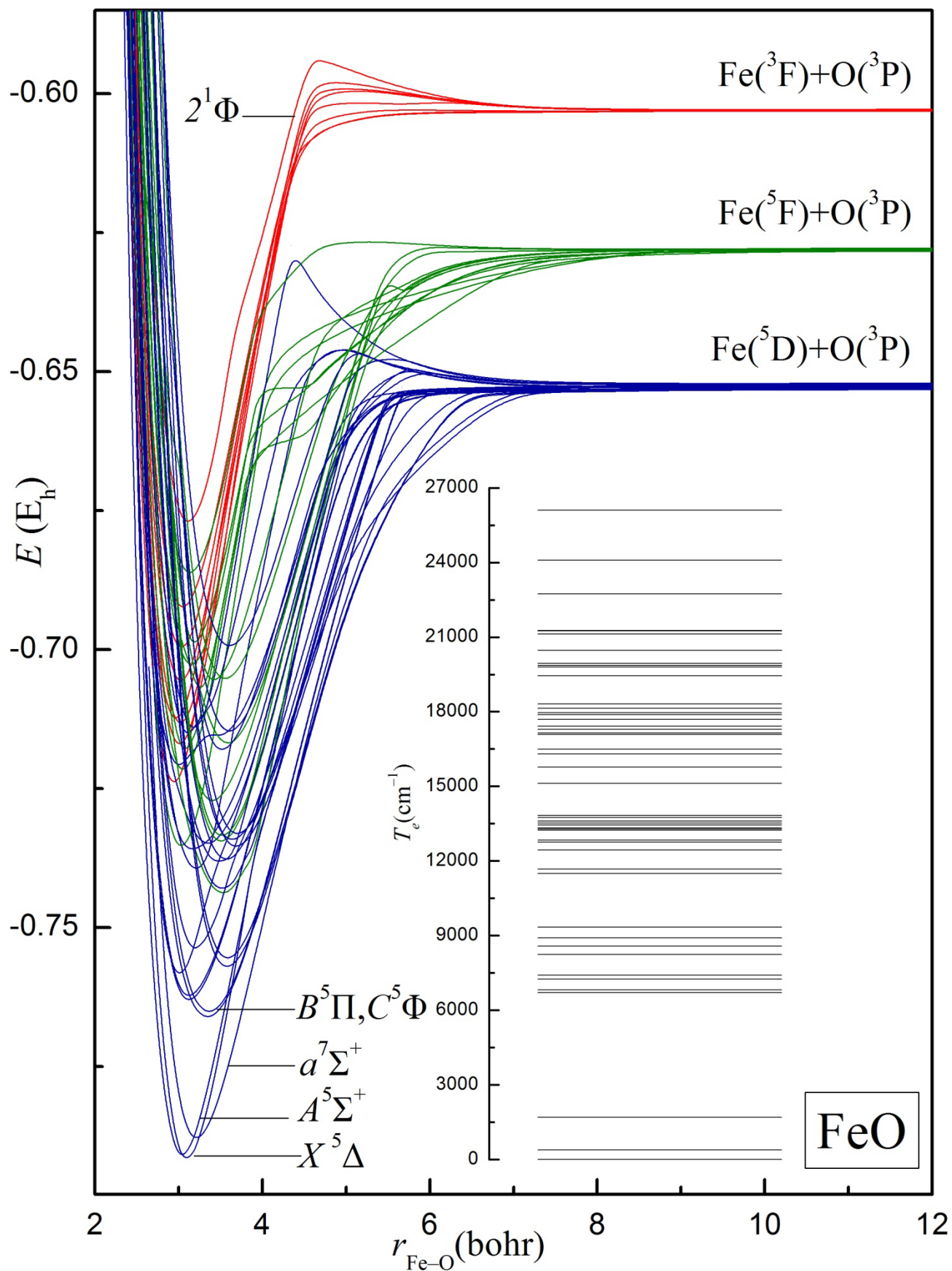
<sup>a</sup> Για τα αποτελέσματα MRCI ο αναγνώστης παραπέμπεται στον Πίνακα Π.3.1 του Παραρτήματος.

<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα· οι όροι εντός παρενθέσεως μετά το σύμβολο της μοριακής καταστάσεως δηλώνουν τον ατομικό όρο του Fe στον οποίο αντιστοιχεί αδιαβατικώς η κατάσταση.

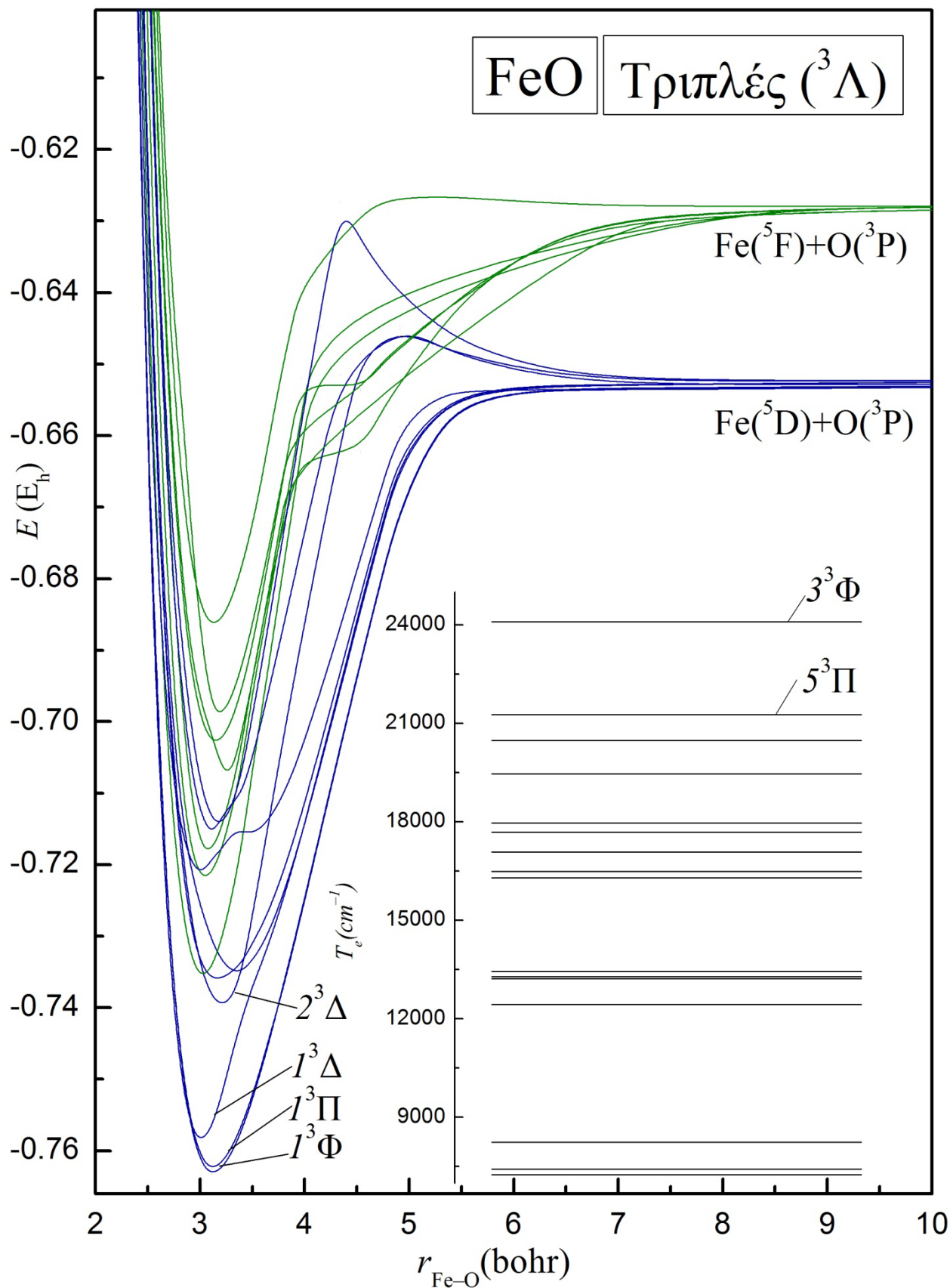
<sup>c</sup> Αναφ. 45, PES.

<sup>d</sup> Αναφ. 44· φασματομετρία LIF, τιμές  $r_0$  και  $\Delta G_{1/2}$  ( $= \omega_e - 2\omega_e x_e$ ).

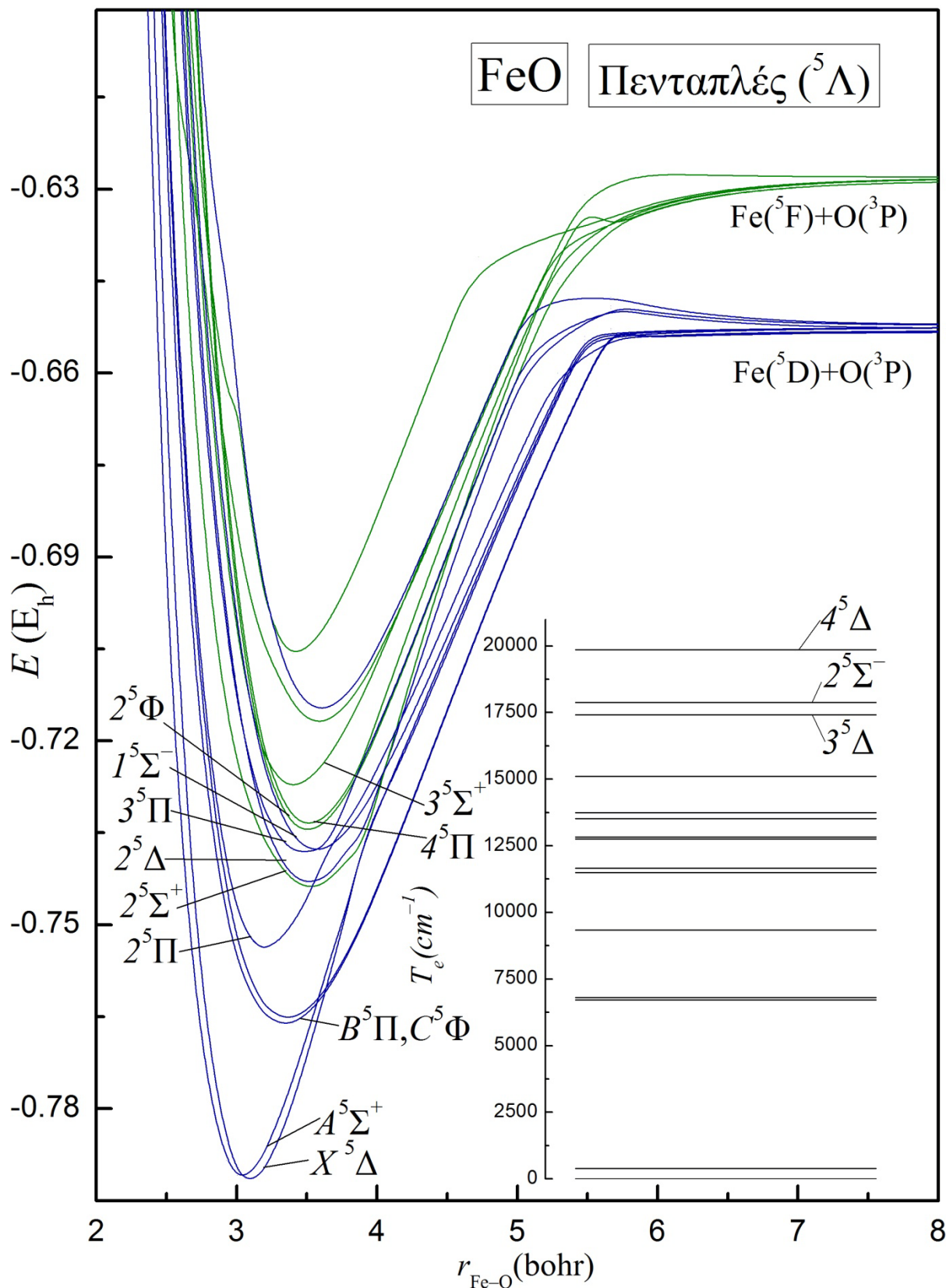
<sup>e</sup> Αναφ. 28· οπτική φασματοσκοπία φαινομένου Stark.



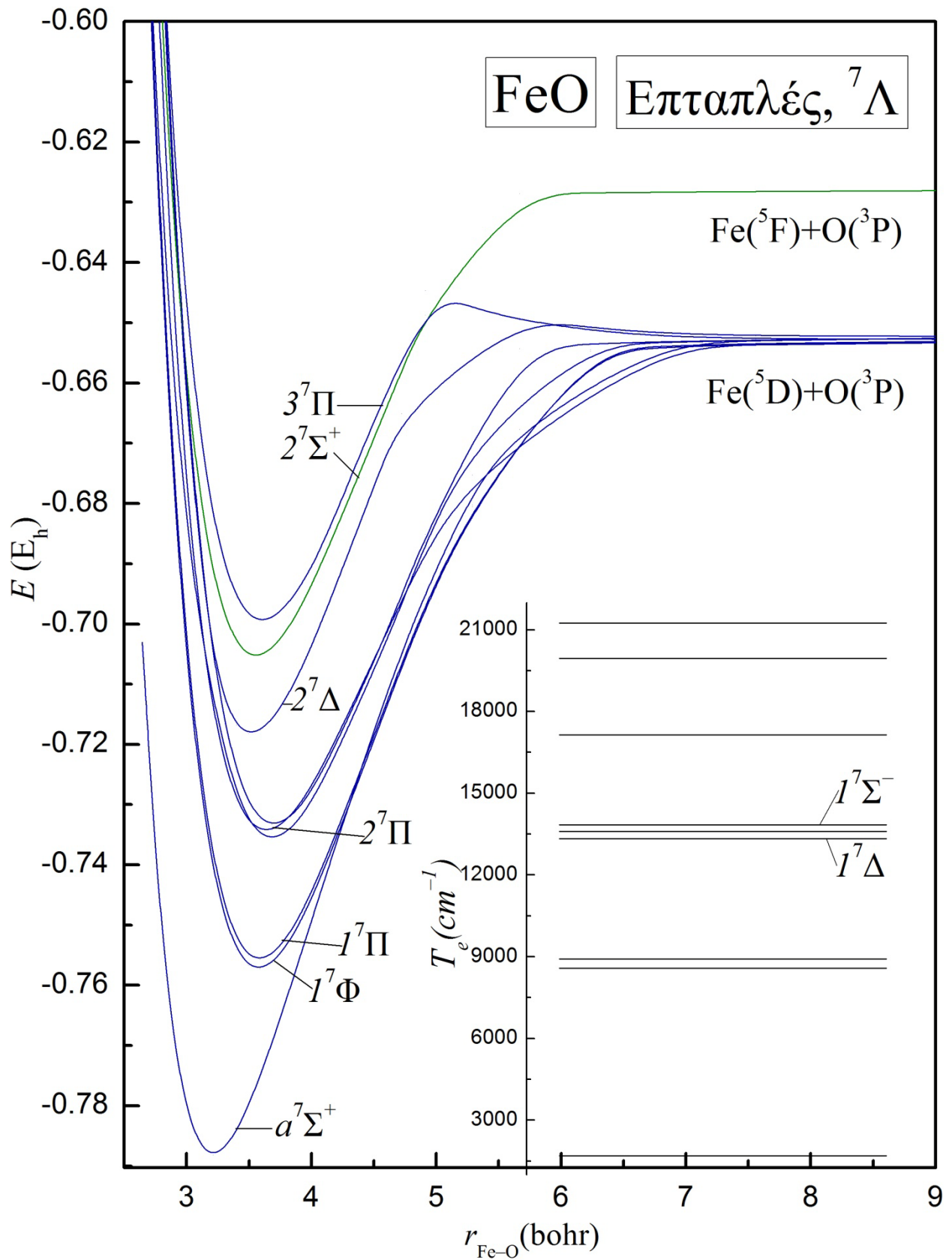
**Εικόνα 3.1.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενέργειας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 48 δέσμιες καταστάσεις του FeO. Η σειρά κατατάξεως ακολουθεί εκείνη των Πινάκων 3.1 και 3.2. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1337 E_h$ .



**Εικόνα 3.1.A.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 16 δέσιμες καταστάσεις του FeO, τριπλής πολλαπλότητας spin. Οι 16 τριπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε 9 [Fe ( $^5D$ ) + O( $^3P$ )] + 7 [Fe ( $^5F$ ) + O( $^3P$ )] από τον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> ενεργειακό δίαυλο και είναι οι (κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά):  $1^3\Phi$ ,  $1^3\Pi$ ,  $1^3\Delta$ ,  $2^3\Delta$ ,  $1^3\Sigma^-$ ,  $1^3\Gamma$ ,  $1^3\Sigma^+$ ,  $3^3\Delta$ ,  $2^3\Pi$ ,  $2^3\Sigma^+$ ,  $3^3\Pi$ ,  $2^3\Sigma^-$ ,  $4^3\Pi$ ,  $2^3\Phi$ ,  $5^3\Pi$ , και  $3^3\Phi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά +1337  $E_h$ .

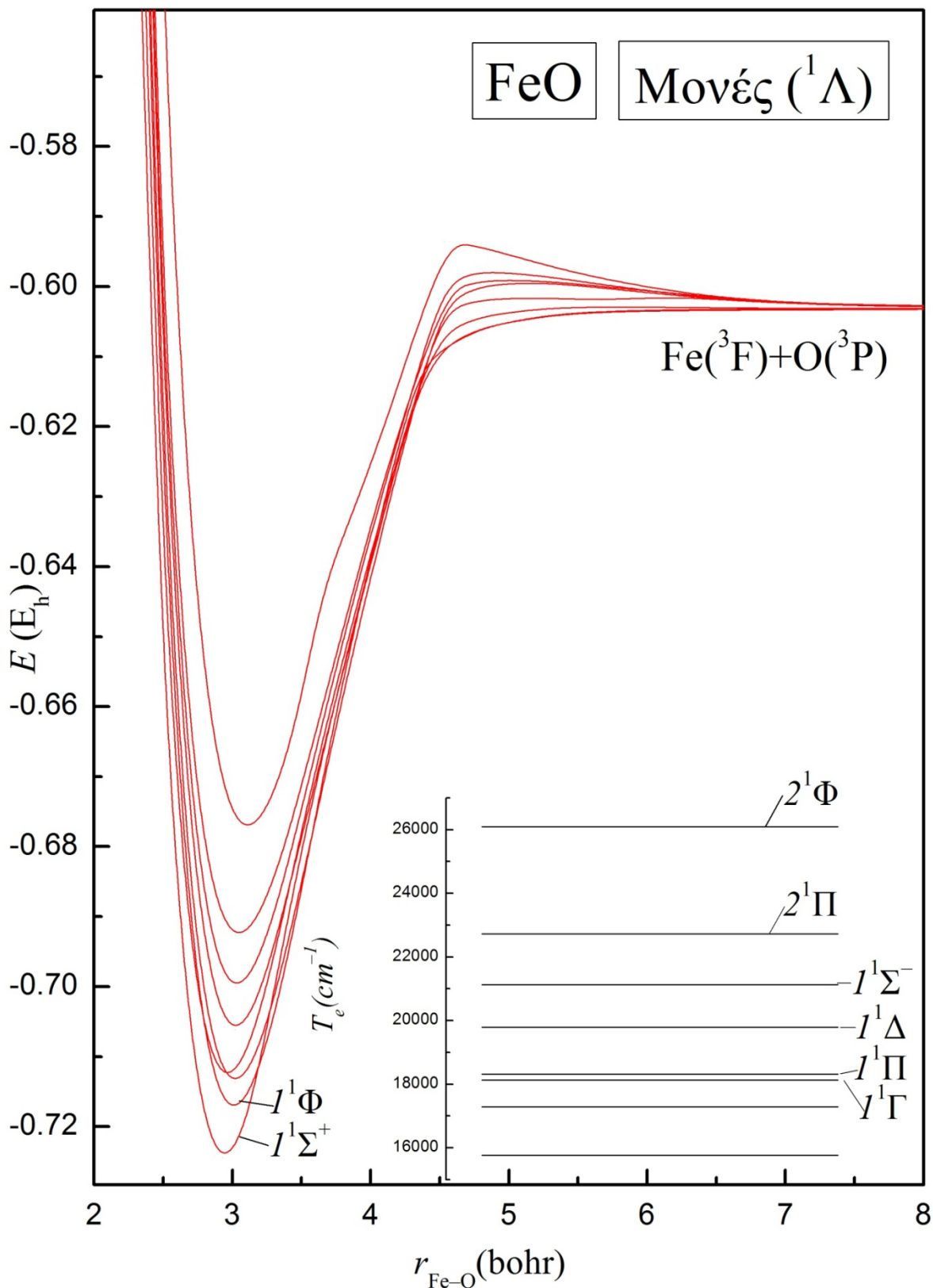


**Εικόνα 3.1.B.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 15 δέσμιες καταστάσεις του FeO, πενταπλής πολλαπλότητας spin. Οι 15 πενταπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε 9  $[\text{Fe}(^5\text{D}) + \text{O}(^3\text{P})]$  + 6  $[\text{Fe}(^5\text{F}) + \text{O}(^3\text{P})]$  από τον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> ενεργειακό δίαυλο και είναι οι (κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά):  $X^5\Delta$ ,  $A^5\Sigma^+$ ,  $B^5\Pi$ ,  $C^5\Phi$ ,  $2^5\Pi$ ,  $2^5\Sigma^+$ ,  $2^5\Delta$ ,  $3^5\Pi$ ,  $1^5\Sigma^-$ ,  $2^5\Phi$ ,  $4^5\Pi$ ,  $3^5\Sigma^+$ ,  $3^5\Delta$ ,  $2^5\Sigma^-$ , και  $4^5\Delta$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά +1337  $E_h$ .



**Εικόνα 3.1.Γ.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 9 δέσμιες καταστάσεις του FeO, επταπλής πολλαπλότητας spin. Οι 9 επταπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε 8 [Fe ( ${}^5\text{D}$ ) + O( ${}^3\text{P}$ )] + 1 [Fe ( ${}^5\text{F}$ ) + O( ${}^3\text{P}$ )] από τον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> ενεργειακό δίαυλο και είναι οι (κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά):  $a^7\Sigma^+$ ,  $1^7\Phi$ ,  $1^7\Pi$ ,  $1^7\Delta$ ,  $2^7\Pi$ ,  $1^7\Sigma^-$ ,  $2^7\Delta$ ,  $2^7\Sigma^+$ , και  $3^7\Pi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά +1337  $E_h$ .





**Εικόνα 3.1.Α.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 8 δέσμιες καταστάσεις του FeO, μονής πολλαπλότητας spin. Οι 8 μονές καταστάσεις αντιστοιχούν στο 3<sup>ο</sup> ενεργειακό διάλυτο του FeO, Fe (<sup>3</sup>F) + O(<sup>3</sup>P), κι είναι κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά:  $1^1\Sigma^+$ ,  $1^1\Phi$ ,  $1^1\Gamma$ ,  $1^1\Pi$ ,  $1^1\Delta$ ,  $1^1\Sigma^-$ ,  $2^1\Pi$ , και  $2^1\Phi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά +1337  $E_h$ .



### 3.3 Αποτελέσματα και συζήτηση επί του $\text{FeO}^+$ .

#### 3.3.1. $\text{FeO}^+$

Η θεμελιώδης κατάσταση του  $\text{Fe}^+$  είναι  ${}^6\text{D}(4s^1 3d^6)$  με την πρώτη διηγερμένη,  ${}^4\text{F}(3d^7)$ , να ευρίσκεται 0.248 eV υψηλότερα.<sup>24</sup> Οι πρώτοι δύο δίαυλοι,  $\text{Fe}^+({}^6\text{D}, {}^4\text{F}) + \text{O}({}^3\text{P})$ , δίδουν 27 και 36  ${}^{2S+1}\Lambda$  καταστάσεις, αντιστοίχως, δηλαδή,  ${}^{4,6,8}(\Phi, \Delta[2], \Pi[3], \Sigma^+, \Sigma^-[2])$  και  ${}^{2,4,6}(\Gamma, \Phi[2], \Delta[3], \Pi[3], \Sigma^+[2], \Sigma^-)$ . Από τις καταστάσεις, οι οποίες αντιστοιχούν αδιαβατικώς στον δίαυλο  $\text{Fe}^+({}^6\text{D}) + \text{O}({}^3\text{P})$ , υπολογίσθηκαν καμπύλες δυναμικής ενεργείας MRCI+Q/A5ζ όλων πλην μίας ( $\Sigma^-$ ) εκ των καταστάσεων τετραπλής πολλαπλότητας spin και τεσσάρων από τις εξαπλής πολλαπλότητας spin  ${}^6(\Phi, \Pi[2], \Sigma^+)$ . Επιπροσθέτως υπολογίσθηκαν όλες οι διπλής πολλαπλότητας, οι οποίες αντιστοιχούν στον δίαυλο  $\text{Fe}^+({}^4\text{F}) + \text{O}({}^3\text{P})$ , συνολικώς 24 καταστάσεις. Αριθμητικά αποτελέσματα για τις 24 καταστάσεις δίνονται στους Πίνακες 3.3 και 3.4 μαζί με υφιστάμενα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα MRCI του Nakao και συνεργατών<sup>72</sup> προς διευκόλυνση του αναγνώστη· οι καμπύλες MRCI+Q δίνονται στην Εικόνα 3.2 και αναλυτικότερα στις Εικόνες 3.2Α–Γ.

#### 3.3.2. Η θεμελιώδης κατάσταση $X^6\Sigma^+$ του $\text{FeO}^+$

Αν και υπάρχουν ορισμένα πειραματικά αποτελέσματα ( $r_0$ ,  $D_0$ ,  $\omega_e$ ) για τη θεμελιώδη κατάσταση, το πλήρες σύνολο των χαμηλά κειμένων διηγερμένων καταστάσεων του  $\text{FeO}^+$  είναι κατ'ουσίαν αχαρτογράφητο. Τηρουμένων των αναλογιών είναι εύλογο αλλά και σύνηθες τα αποτελέσματα MRCI+Q να είναι πρακτικώς όμοια με εκείνα σε ένα ιδιαίτερος μεγαλύτερο επίπεδο. Το γεγονός είναι ότι οι τιμές των  $r_e$  και  $\omega_e$  ευρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με το πείραμα. Βλ. Πίνακα 3.3. Στο υψηλότερο επίπεδο των μεθόδων C–MRCI+DKH2+Q (C–ACPF+DKH2) [C–RCCSD(T)+DKH2],  $r_e = 1.629$  (1.630) [1.622] Å,  $D_0(= D_e - \omega_e/2) = 75.6$  (77.4) [76.7] kcal/mol, και  $\omega_e = 906$  (905) [884]  $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες

συγκρίνονται με τις πειραματικές τιμές  $r_0 = 1.643 \pm 0.001^{69}$  (ή  $1.641 \pm 0.001 \text{ \AA}^{70}$ ),  $D_0 = 81.2 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ ,<sup>50</sup> και  $\omega_e = 844 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>70</sup> Οι επιδράσεις των ηλεκτρονίων CV ( $3s^2 3p^6$ ) και των βαθμωτών σχετικιστικών μειώνουν την απόσταση ισορροπίας και την ενέργεια συνδέσεως κατά (0.006, 0.01), (0.005, 0.01), (0.004, 0.011) Å, και (2.6, 0.4), (0.9, 0.3), (0.0, 0.3) kcal/mol στα επίπεδα MRCI, ACPF και RCCSD(T), αντιστοίχως. Ας σημειωθεί ότι ο συνδυασμός των επιδράσεων αυτών (σχετικιστικά και CV) εμφανίζουν προσθετική ιδιότητα. Εάν λάβουμε υπόψη την επίδραση CV στο επίπεδο MRCI-L+DKH2+Q έχουμε  $r_e = 1.628 - 0.006 = 1.622 \text{ \AA}$  και  $D_0 = 80.0 - 2.6 = 77.4 \text{ kcal/mol}$ , σε συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα στο μεγαλύτερο επίπεδο εκάστης μεθόδου, και περίπου 0.02 Å μικρότερη και 4 kcal/mol ολιγότερη (~ 5%) από τις πειραματικές τιμές.

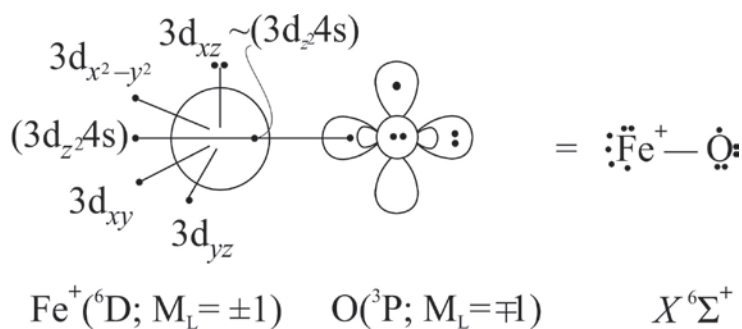
Οι κύριες απεικονίσεις MRCI στην ισορροπία καθώς και οι αντίστοιχοι πληθυσμοί κατά Mulliken είναι:

$$\left| X^6\Sigma^+ \right\rangle \approx 0.90 \left| 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \right\rangle$$

$$4s^{0.39} 4p_z^{0.06} 4p_x^{0.03} 4p_y^{0.03} 3d_{z^2}^{1.20} 3d_{xz}^{1.47} 3d_{yz}^{1.47} 3d_{x^2-y^2}^{1.00} 3d_{xy}^{1.00} / 2s^{1.90} 2p_z^{1.40} 2p_x^{1.47} 2p_y^{1.47}$$

Ένα συνολικό φορτίο  $0.3 e^-$  μεταφέρεται από το υβρίδιο  $4s3d_{z^2}$  επί του Fe στο απλώς κατειλημμένο  $2p_z$  τροχιακό. Ληφθείσης, επί πλέον, υπόψη της συστάσεως των  $2\sigma$  και  $3\sigma$  τροχιακών,  $2\sigma \approx (0.80)2p_z - (0.47)3d_{z^2} - (0.13)4s$ ,  $3\sigma \approx (0.84)3d_{z^2} + (0.38)2p_z - (0.24)4s$ .

Η προκύπτουσα δεσμική εικόνα δίνεται από το κάτωθι διάγραμμα vbL:



**Σχήμα 3.4** Διάγραμμα vbL της θεμελιώδους καταστάσεως του  $FeO^+$ ,  $X^6\Sigma^+$ .

Η άμεσος μέτρησις της ενεργείας ιοντισμού (IE) του FeO ( $X^5\Delta$ ),  $IE = 8.56 \pm 0.01$  eV,<sup>50</sup> συγκρινομένη προς την (αδιαβατική) θεωρητική C-MRCI+DKH2+Q (C-ACPF+DKH2) [MRCI-L+DKH2+Q] {C-RCCSD(T)+DKH2} τιμή,  $IE = 7.86$  (7.99) [8.06] {8.41} eV, επιτυγχάνει την καλύτερη συμφωνία στο επίπεδο coupled-cluster, όπου οι σχετικιστικές επιδράσεις και αυτές των ηλεκτρονίων  $3s^23p^6$  συνεισφέρουν ολιγότερα από 0.14 eV, αναλόγως με τη μέθοδο. Ο δε *in situ* θετικός χαρακτήρας του Fe είναι η αιτία της υψηλότερας IE του FeO εν σχέσει με εκείνη του ατόμου του σιδήρου,  $IE = 7.780$  eV<sup>24</sup>.

### 3.3.3. Οι καταστάσεις $a^4\Pi$ και $b^4\Phi$ .

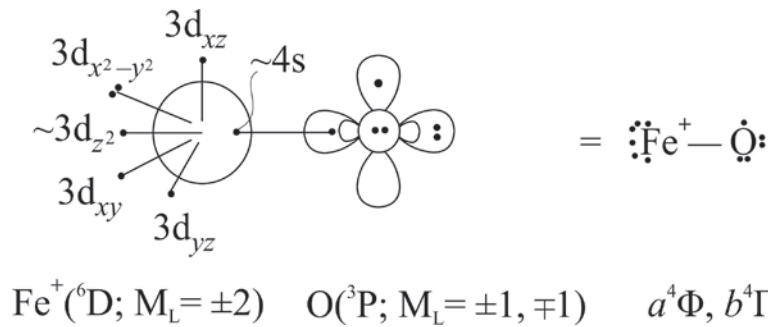
Εντοπιζόμενες περίπου  $4000\text{ cm}^{-1}$  υπεράνω της  $X^6\Sigma^+$  η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των καταστάσεων  $a^4\Phi$  και  $b^4\Pi$  στο επίπεδο MRCI+Q είναι της τάξεως των  $10\text{ }\mu E_h$ , γεγονός το οποίο καθιστά το χαρακτηρισμό «*a*» και «*b*» τυπικό. Το ζεύγος αυτό ( $a^4\Phi$ ,  $b^4\Pi$ ) είναι ανάλογο προς το αντίστοιχο του ουδετέρου μορίου ( $B^5\Pi$ ,  $C^5\Phi$ ) (βλ. FeO). Οι επιδράσεις των  $3s^23p^6\text{ e}^-$  και των σχετικιστικών διαπιστώνονται και στην περίπτωση των καταστάσεων αυτών προσθετικές, κι ελαττώνουν τις τιμές  $r_e$  και  $D_e$  των καταστάσεων  $a^4\Phi(b^4\Pi)$  κατά  $0.022$  ( $0.021$ ) +  $0.014$  ( $0.014$ ) Å και  $1.3$  ( $1.1$ ) +  $1.4$  ( $1.3$ ) kcal/mol, ενώ η επίδρασις συσχετίσεως των  $e^- 3s^23p^6$  αφ'εαυτής αυξάνει το  $\omega_e$  κατά  $29$  ( $28$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Διορθωμένων των αποτελεσμάτων MRCI-L+DKH+Q ως προς την επίδραση CV οι προτεινόμενες τιμές και για τις δύο καταστάσεις είναι,  $r_e = 1.630$  Å,  $D_e = 66.0$  kcal/mol,  $\omega_e = 735\text{ cm}^{-1}$ , και  $T_e = 3900\text{ cm}^{-1}$ . Οι τιμές αυτές είναι αρκετά κοντά σε αυτές του απλού επιπέδου MRCI+Q· βλ. Πίνακα 3.3.

Για την  $a^4\Phi$  έχουμε τις κατωτέρω τέσσερις πρώτες κύριες MRCI απεικονίσεις στην ισορροπία καθώς και τους αντιστοίχους πληθυσμούς Mulliken

$$\begin{aligned}
|a^4\Phi\rangle_{B_1} \approx & 0.51|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
& - 0.51|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
& + 0.32|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
& - 0.32|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle
\end{aligned}$$

$$4s^{0.31} 4p_z^{0.07} 4p_x^{0.02} 4p_y^{0.02} 3d_{z^2}^{1.12} 3d_{xz}^{1.06} 3d_{yz}^{1.06} 3d_{x^2-y^2}^{1.49} 3d_{xy}^{1.49} / 2s^{1.92} 2p_z^{1.54} 2p_x^{1.40} 2p_y^{1.40}$$

Οι αντίστοιχες απεικονίσεις και πληθυσμοί για την  $b^4\Pi$  είναι ταυτόσημες προς εκείνες της  $a^4\Phi$ , με μόνη διαφορά μία αντιστροφή φάσεως μεταξύ της δευτέρας και τρίτης απεικονίσεως. Και για τις δύο καταστάσεις καταγράφεται μεταφορά φορτίου  $\sim 0.3 e^-$  από Fe–προς–O. Τα τροχιακά  $2\sigma$  και  $3\sigma$  (ταυτόσημα και για τις δύο καταστάσεις), είναι  $2\sigma \approx (0.86)2p_z - (0.36)3d_{z^2} - (0.13)4s$ ,  $3\sigma \approx (0.89)3d_{z^2} - (0.18)4s + (0.29)2p_z$  και μαζί με τους ανωτέρω πληθυσμούς και τις απεικονίσεις υποδηλώνουν την ακόλουθη δεσμική εικόνα



**Σχήμα 3.5.** Κοινό διάγραμμα  $nbL$  των καταστάσεων  $a^4\Phi$  και  $b^4\Pi$ .

Κατά μήκος της οδού  $\sim 0.4 e^-$  μεταναστεύουν από το  $Fe^+$  προς το απλώς κατειλημμένο  $2p_z$  τροχιακό του οξυγόνου, με το  $2\sigma$  τροχιακό να θεωρήται το δεσμικό.

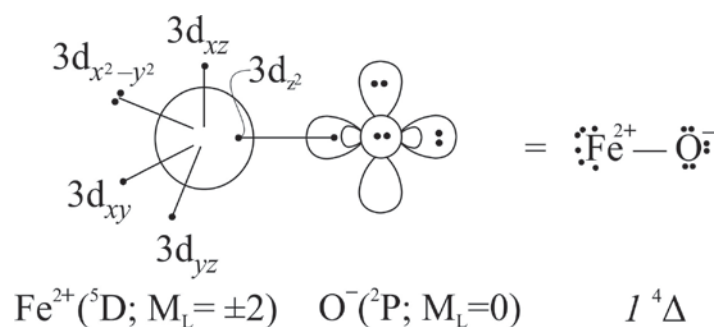
### 3.3.4. Η κατάσταση $1^4\Delta$ .

Αυτή είναι τυπικώς η τρίτη διηγευμένη κατάσταση του  $\text{FeO}^+$  εντοπιζόμενη  $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$  υπεράνω της θεμελιώδους. Χρησιμοποιώντας την ανάλυση όπως προηγουμένως σε ό,τι αφορά την επίδραση των ηλεκτρονίων CV και των σχετικιστικών, τα καλύτερα αποτελέσματα στο επίπεδο MRCI-L+DKH2+Q – διορθωμένα ως προς  $e^- 3s^2 3p^6$  – είναι  $r_e = 1.572 - 0.009 = 1.563 \text{ \AA}$ ,  $D_e = 64.3 - 1.3 = 63.0 \text{ kcal/mol}$ , και  $T_e = 5499 - 449 = 5050 \text{ cm}^{-1}$  όμοια με εκείνα του επιπέδου C-MRCI+DKH2+Q και παρόμοια με αυτά στο επίπεδο C-MRCI+Q, όπως άλλωστε και στις καταστάσεις  $a^4\Phi$  και  $b^4\Pi$ . Συνολικά  $\sim 0.4 e^-$  μεταφέρονται από το  $\text{Fe}^+$  στο O, βλ. Πίνακα 3.3.

Η κυρία απεικόνισις MRCI, οι πληθυσμοί κατά Mulliken, και το τροχιακό  $2\sigma$  στη θέση ισορροπίας έχουν ως εξής:

$$\begin{aligned} |1^4\Delta\rangle &\approx 0.80 |1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\ &4s^{0.09} 4p_z^{0.05} 4p_x^{0.03} 4p_y^{0.03} 3d_{z^2}^{0.91} 3d_{xz}^{1.26} 3d_{yz}^{1.26} 3d_{x^2-y^2}^{1.97} 3d_{xy}^{1.00} / 2s^{1.89} 2p_z^{1.05} 2p_x^{1.67} 2p_y^{1.67} \\ 2\sigma &\approx (0.72)2p_z - (0.61)3d_{z^2} + (0.19)2s \end{aligned}$$

Ο δεσμός τυπικώς και μόνον περιγράφεται ως  $\text{Fe}^{2+} (^5D; 3d^6) + \text{O}^- (^2P)$ , κι απεικονίζεται από το ακόλουθο διάγραμμα vbL:



**Σχήμα 3.6.** Διάγραμμα vbL της καταστάσεως  $1^4\Delta$ .

Περίπου  $0.5$  και  $0.1 e^-$  μεταφέρονται από το  $\text{O}^-$  στο  $\text{Fe}^{2+}$  διά μέσου των οδών  $\pi$  και  $\sigma$ , αντιστοίχως.

### 3.3.5 Υψηλότερα κείμενες καταστάσεις του $\text{FeO}^+$

Οι υπόλοιπες 20 καταστάσεις του Πίνακα 3.4 έχουν υπολογισθεί στο επίπεδο MRCI(+Q)/A5ζ κι εκτείνονται σε ενεργειακό εύρος  $11400 \text{ cm}^{-1}$ . βλ. Εικόνες 3.2.A–Γ. Όλες οι 20 καταστάσεις είναι δέσμιες όχι μόνον ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα αλλά και ως προς τα θραύσματα των ατόμων στη θεμελιώδη τους κατάσταση,  $\text{Fe}^+ (^6\text{D}) + \text{O} (^3\text{P})$ , με ενέργειες συνδέσεως στο MRCI+Q να κυμαίνονται από  $26.2 (3^2\Pi)$  έως περίπου  $51\text{--}54 (1^4\Sigma^+, 1^6\Phi, 1^6\Pi, 2^4\Delta)$  kcal/mol. Οι καταστάσεις διπλής πολλαπλότητας spin (12 καταστάσεις) συστοιχίζονται γύρω από την απόσταση των  $1.60 \text{ \AA}$ , οι τετραπλής πολλαπλότητας (5 καταστάσεις) περί τα  $1.75 \text{ \AA}$ , οι δε εξαπλής (3 καταστάσεις) περί τα  $1.80 \text{ \AA}$ . Ενώ για όλες τις 24 καταστάσεις του  $\text{FeO}^+$  παρατηρείται μία μεταφορά φορτίου για τις διπλές αυτή είναι εμφανώς μικρότερη. Τέλος η πειραματικώς χαρακτηρισμένη κατάσταση  $^6\Pi_{7/2}$  με  $T_0 = 14351.05 \text{ cm}^{-1}$  και  $r_0 = 1.900 \text{ \AA}$  (αναφ. 69) δύναται να αναγνωρισθεί ως η  $2^6\Pi$  κατάσταση του Πίνακος 3.4 με  $T_e = 15438 \text{ cm}^{-1}$  και  $r_e = 1.865 \text{ \AA}$  σε καλή συμφωνία με το πείραμα.

Όπως και κατά την ολοκλήρωση της συζήτησεως για το οξέτερο μόριο, επί πλέον δεδομένα για αποτελέσματα MRCI για υψηλότερα κείμενες καταστάσεις του  $\text{FeO}^+$  δίδονται στους πίνακες του Παραρτήματος Π.3.4. Οι κύριες απεικονίσεις MRCI και οι ατομικοί πληθυσμοί των 24 καταστάσεων του  $\text{FeO}^+$  δίδονται στους Πίνακες Π.3.5 και Π.3.6.

**Πίνακας 3.3** Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  (kcal mol<sup>-1</sup>), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  (cm<sup>-1</sup>), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $\alpha_e \times 10^3$  (cm<sup>-1</sup>), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{Fe}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  (cm<sup>-1</sup>) των τεσσάρων πρώτων καταστάσεων του <sup>56</sup>Fe<sup>16</sup>O<sup>+</sup>.

| Μέθοδος <sup>a</sup> | $-E$       | $r_e$                 | $D_e$ <sup>b</sup>                                 | $\omega_e$       | $\omega_e x_e$ | $\alpha_e$ | $q_{Fe}$ | $T_e$ |
|----------------------|------------|-----------------------|----------------------------------------------------|------------------|----------------|------------|----------|-------|
|                      |            |                       | <b>X <sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> (<sup>6</sup>D)</b> |                  |                |            |          |       |
| MRCI                 | 1337.47567 | 1.647                 | 72.9                                               | 846              | 6.9            | 4.3        | 1.32     | 0.0   |
| MRCI+Q               | 1337.50887 | 1.644                 | 79.9                                               | 865              | 7.3            | 4.3        |          | 0.0   |
| MRCI+DKH2            | 1346.40968 | 1.637                 | 72.4                                               | 863              | 7.0            | 4.4        |          | 0.0   |
| MRCI+DKH2+Q          | 1346.44316 | 1.634                 | 79.5                                               | 883              | 7.3            | 4.3        |          | 0.0   |
| C–MRCI               | 1337.87601 | 1.644                 | 68.3                                               | 856              | 7.6            | 4.4        |          | 0.0   |
| C–MRCI+Q             | 1337.95214 | 1.638                 | 77.3                                               | 891              | 8.4            | 4.3        |          | 0.0   |
| C–MRCI+DKH2          | 1346.80710 | 1.635                 | 67.8                                               | 872              | 7.6            | 4.4        |          | 0.0   |
| C–MRCI+DKH2+Q        | 1346.88329 | 1.629                 | 76.9                                               | 906              | 8.0            | 4.2        |          | 0.0   |
| ACPF                 | 1337.50784 | 1.644                 | 80.2                                               | 864              | 7.5            | 4.4        |          | 0.0   |
| ACPF+DKH2            | 1346.44224 | 1.634                 | 79.9                                               | 883              | 7.5            | 4.4        |          | 0.0   |
| C–ACPF               | 1337.95727 | 1.639                 | 79.0                                               | 888              | 8.6            | 4.5        |          | 0.0   |
| C–ACPF+DKH2          | 1346.88860 | 1.630                 | 78.7                                               | 905              | 8.3            | 4.3        |          | 0.0   |
| RCCSD(T)             | 1337.51224 | 1.637                 | 78.5                                               | 845              | 4.5            | 4.2        |          | 0.0   |
| RCCSD(T)+DKH2        | 1346.44675 | 1.626                 | 78.2                                               | 869              | 5.3            | 4.3        |          | 0.0   |
| C–RCCSD(T)           | 1337.97400 | 1.633                 | 78.5                                               | 862              | 4.9            | 4.1        |          | 0.0   |
| C–RCCSD(T)+DKH2      | 1346.90516 | 1.622                 | 78.0                                               | 884              | 5.3            | 4.2        |          | 0.0   |
| MRCI–L               | 1337.49201 | 1.645                 | 75.9                                               | 801              | 2.2            | 4.3        |          | 0.0   |
| MRCI–L+Q             | 1337.51169 | 1.642                 | 80.3                                               | 818              | 2.8            | 4.5        |          | 0.0   |
| MRCI–L+DKH2          | 1346.42630 | 1.631                 | 75.5                                               | 838              | 4.3            | 4.9        |          | 0.0   |
| MRCI–L+DKH2+Q        | 1346.44629 | 1.628                 | 80.0                                               | 857              | 5.0            | 4.9        |          | 0.0   |
| MRCI <sup>c</sup>    |            | 1.646                 | 71.2                                               | 845              |                |            |          |       |
| Πείραμα              |            | 1.643(1) <sup>d</sup> | 81.2±0.5 <sup>f</sup>                              | 844 <sup>e</sup> |                |            |          |       |
|                      |            | 1.641(1) <sup>e</sup> |                                                    |                  |                |            |          |       |

Πίνακος 3.3 συνέχεια

|                   |            |       | $a\ ^4\Phi\ (^6D)$ |     |     |     |      |        |
|-------------------|------------|-------|--------------------|-----|-----|-----|------|--------|
| MRCI              | 1337.46008 | 1.672 | 63.0               | 690 | 2.0 | 4.3 | 1.31 | 3421   |
| MRCI+Q            | 1337.49141 | 1.662 | 69.0               | 706 | 2.6 | 4.5 |      | 3833   |
| MRCI+DKH2         | 1346.39256 | 1.661 | 61.6               | 696 | 2.5 | 4.6 |      | 3756   |
| MRCI+DKH2+Q       | 1346.42414 | 1.648 | 67.6               | 714 | 3.2 | 4.8 |      | 4175   |
| C-MRCI            | 1337.86295 | 1.658 | 60.2               | 700 | 2.4 | 4.9 |      | 2867   |
| C-MRCI+Q          | 1337.93722 | 1.640 | 67.7               | 735 | 3.9 | 5.4 |      | 3276   |
| C-MRCI+DKH2       | 1346.79258 | 1.646 | 58.9               | 709 | 3.3 | 5.1 |      | 3187   |
| C-MRCI+DKH2+Q     | 1346.86687 | 1.632 | 66.3               | 747 | 5.0 | 5.6 |      | 3604   |
| MRCI-L            | 1337.47375 | 1.677 | 64.4               | 690 | 2.0 | 3.7 |      | 4007   |
| MRCI-L+Q          | 1337.49320 | 1.666 | 68.7               | 705 | 2.8 | 4.1 |      | 4058   |
| MRCI-L+DKH2       | 1346.40610 | 1.665 | 62.9               | 690 | 2.2 | 4.0 |      | 4434   |
| MRCI-L+DKH2+Q     | 1346.42581 | 1.653 | 67.2               | 707 | 2.7 | 4.3 |      | 4494   |
| MRCI <sup>c</sup> |            | 1.672 | 58.7               | 697 |     |     |      | ~ 4300 |
|                   |            |       | $b\ ^4\Pi\ (^6D)$  |     |     |     |      |        |
| MRCI              | 1337.46007 | 1.673 | 63.0               | 689 | 1.9 | 4.2 | 1.31 | 3425   |
| MRCI+Q            | 1337.49135 | 1.663 | 68.9               | 705 | 2.5 | 4.5 |      | 3846   |
| MRCI+DKH2         | 1346.39260 | 1.662 | 61.6               | 696 | 2.5 | 4.5 |      | 3749   |
| MRCI+DKH2+Q       | 1346.42415 | 1.649 | 67.6               | 714 | 3.2 | 4.8 |      | 4173   |
| C-MRCI            | 1337.86299 | 1.659 | 59.8               | 699 | 2.3 | 4.8 |      | 2857   |
| C-MRCI+Q          | 1337.93731 | 1.641 | 67.8               | 733 | 3.8 | 5.4 |      | 3255   |
| C-MRCI+DKH2       | 1346.79267 | 1.646 | 58.5               | 708 | 3.1 | 5.1 |      | 3167   |
| C-MRCI+DKH2+Q     | 1346.86704 | 1.631 | 66.4               | 747 | 4.9 | 5.6 |      | 3566   |
| MRCI-L            | 1337.47368 | 1.678 | 64.4               | 688 | 1.9 | 3.6 |      | 4023   |
| MRCI-L+Q          | 1337.49312 | 1.667 | 68.6               | 704 | 2.8 | 4.0 |      | 4076   |
| MRCI-L+DKH2       | 1346.40605 | 1.666 | 62.8               | 690 | 2.8 | 4.0 |      | 4444   |
| MRCI-L+DKH2+Q     | 1346.42578 | 1.654 | 67.2               | 706 | 2.9 | 4.4 |      | 4501   |
| MRCI <sup>c</sup> |            | 1.684 | 58.6               | 696 |     |     |      |        |



Πίνακος 3.3 συνέχεια

|                   |            |       | $1^4\Lambda(^6D)$ |                           |      |      |
|-------------------|------------|-------|-------------------|---------------------------|------|------|
| MRCI              | 1337.45363 | 1.580 | 59.0              | 950(= $\Delta G_{1/2}$ )  | 1.37 | 4838 |
| MRCI+Q            | 1337.48980 | 1.578 | 67.9              | 951(= $\Delta G_{1/2}$ )  |      | 4186 |
| MRCI+DKH2         | 1346.38290 | 1.577 | 55.6              | 950(= $\Delta G_{1/2}$ )  |      | 5878 |
| MRCI+DKH2+Q       | 1346.41942 | 1.574 | 64.6              | 980(= $\Delta G_{1/2}$ )  |      | 5210 |
| C–MRCI            | 1337.85531 | 1.572 | 55.3              | 1180(= $\Delta G_{1/2}$ ) |      | 4543 |
| C–MRCI+Q          | 1337.93512 | 1.569 | 66.6              | 1215(= $\Delta G_{1/2}$ ) |      | 3737 |
| C–MRCI+DKH2       | 1346.78100 | 1.567 | 51.5              | 1256(= $\Delta G_{1/2}$ ) |      | 5727 |
| C–MRCI+DKH2+Q     | 1346.86071 | 1.564 | 62.7              | 1302(= $\Delta G_{1/2}$ ) |      | 4956 |
| MRCI–L            | 1337.47032 | 1.581 | 62.3              | 966                       | 1.1  | 3.6  |
| MRCI–L+Q          | 1337.49155 | 1.576 | 67.7              | 973                       | 0.6  | 3.6  |
| MRCI–L+DKH2       | 1346.39975 | 1.577 | 58.9              | 1007(= $\Delta G_{1/2}$ ) |      | 5827 |
| MRCI–L+DKH2+Q     | 1346.42124 | 1.572 | 64.3              | 1019(= $\Delta G_{1/2}$ ) |      | 5499 |
| MRCI <sup>c</sup> |            | 1.593 | 51.0              | 954                       |      |      |

<sup>a</sup> Βλ. Πίνακα 3.1 για επεξήγηση των ακρωνυμίων και των συμβόλων.

<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα· οι όροι εντός παρενθέσεως μετά το σύμβολο της μοριακής καταστάσεως δηλώνουν τον ατομικό όρο του Fe στον οποίο αντιστοιχεί αδιαβατικώς η κατάσταση.

<sup>c</sup> Αναφ. 72, MRCI/[6s5p3d1f/<sub>Fe</sub> cc–pVTZ/<sub>O</sub>] με σχετικιστικό ενεργό δυναμικό μικρού «πυρήνα» της Stuttgart, (1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>/<sub>Fe</sub>).

<sup>d</sup> Αναφ. 69, Διά συντονισμού επανξημένη φασματοσκοπία ιοντισμού πολλαπλών φωτονίων (resonance enhanced photodissociation spectroscopy), τιμές  $r_0$  και  $T_0$ .

<sup>e</sup> Αναφ. 70, φασματοσκοπία μικροκυμάτων, τιμή  $r_0$ .

<sup>f</sup> Αναφ. 50, υπεριώδες στο κενό UV, τιμή  $D_0$ .

**Πίνακας 3.4** MRCI+Q/A5ζ Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $\alpha_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{Fe}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ .

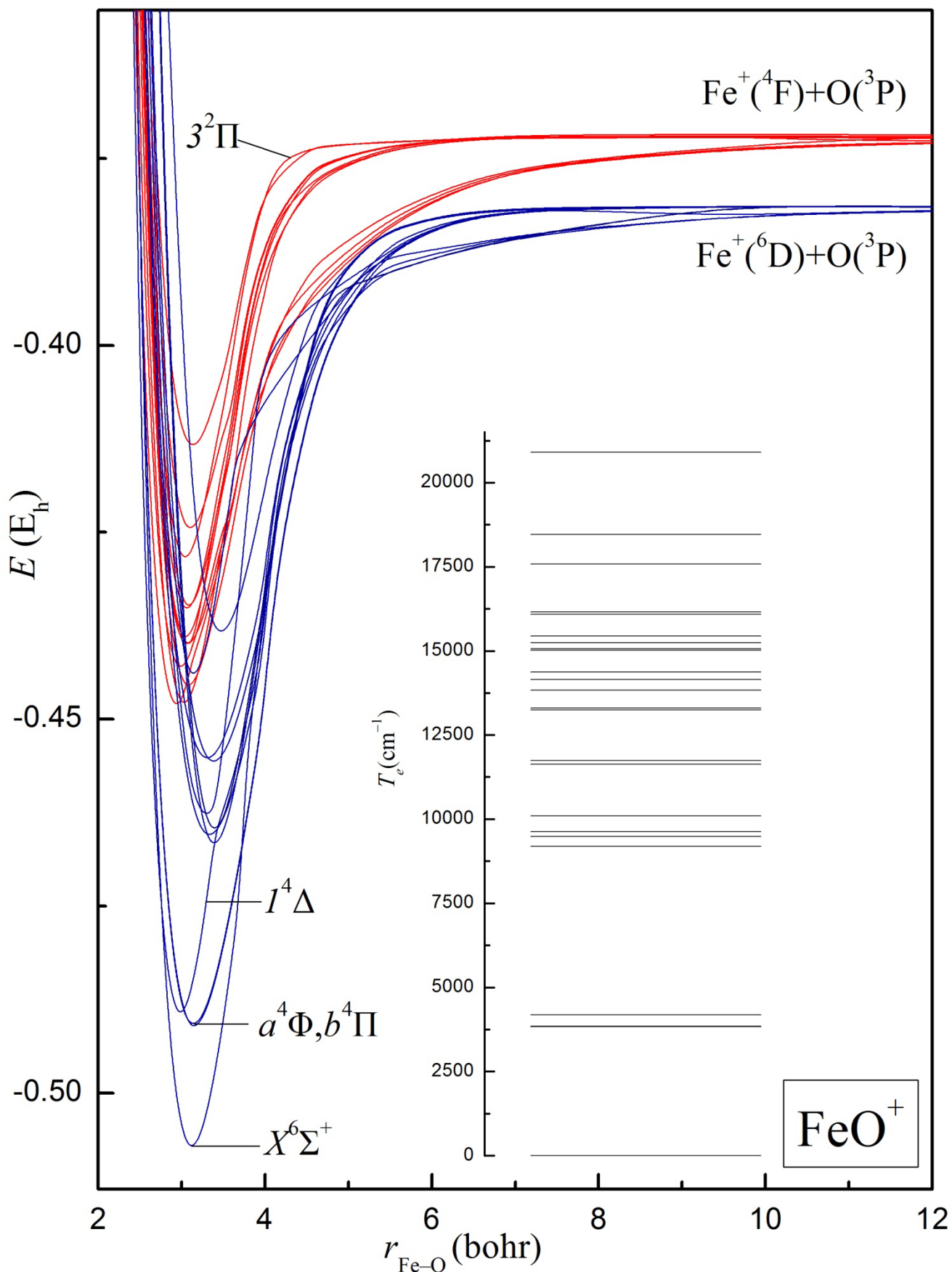
| Κατάστασις <sup>a</sup>                | $-E$       | $r_e$ | $D_e$ <sup>b</sup> | $\omega_e$               | $\omega_e x_e$ | $\alpha_e$ | $q_{Fe}$ | $T_e$ |
|----------------------------------------|------------|-------|--------------------|--------------------------|----------------|------------|----------|-------|
| $1^6\Phi$ ( $^6D$ )                    | 1337.46700 | 1.792 | 53.7               | 818                      | 6.4            | 2.5        | 1.38     | 9189  |
| MRCI <sup>c</sup>                      |            | 1.807 | 45.7               | 712                      |                |            |          |       |
| $1^4\Sigma^+$ ( $^6D$ )                | 1337.46567 | 1.763 | 52.8               | 623                      | 2.7            | 2.6        | 1.38     | 9483  |
| MRCI <sup>c</sup>                      |            | 1.778 | 44.0               | 616                      |                |            |          |       |
| $1^6\Pi$ ( $^6D$ )                     | 1337.46501 | 1.794 | 52.4               | 814                      | 6.5            | 2.6        | 1.38     | 9626  |
| MRCI <sup>c</sup>                      |            | 1.811 | 44.7               | 706                      |                |            |          |       |
| $2^4\Delta$ ( $^6D$ )                  | 1337.46291 | 1.747 | 51.2               | 926                      | 7.8            | −3.4       | 1.44     | 10087 |
| $1^4\Sigma^-$ ( $^6D$ )                | 1337.45587 | 1.789 | 46.7               | 620                      | 3.3            | 3.2        | 1.42     | 11633 |
| $2^4\Pi$ ( $^6D$ )                     | 1337.45539 | 1.749 | 46.3               | 587                      | 2.7            | 2.7        | 1.37     | 11737 |
| MRCI <sup>c</sup>                      |            | 1.763 | 39.4               | 610                      |                |            |          |       |
| $1^2\Pi$ ( $^4F$ )                     | 1337.44856 | 1.552 | 47.8               | 927(= $\Delta G_{1/2}$ ) |                |            | 1.11     | 13236 |
| $1^2\Gamma$ ( $^4F$ )                  | 1337.44828 | 1.598 | 47.7               | 874                      | 7.8            | 5.0        | 1.27     | 13298 |
| $1^2\Phi$ ( $^4F$ )                    | 1337.44589 | 1.629 | 46.2               | 810                      | 12.7           | 6.5        | 1.14     | 13823 |
| $3^4\Pi$ ( $^6D$ )                     | 1337.44442 | 1.659 | 39.6               | 925                      | 7.3            | 4.5        | 1.47     | 14146 |
| $1^2\Sigma^+$ ( $^4F$ )                | 1337.44340 | 1.578 | 44.7               | 841                      | 17.1           | 9.0        | 1.13     | 14370 |
| $2^2\Pi$ ( $^4F$ )                     | 1337.44044 | 1.632 | 42.7               | 982                      | 19.4           | 3.7        | 1.19     | 15019 |
| $1^2\Delta$ ( $^4F$ )                  | 1337.44024 | 1.621 | 42.7               | 747                      | 7.7            | 7.0        | 1.20     | 15063 |
| $1^2\Sigma^-$ ( $^4F$ )                | 1337.43942 | 1.610 | 42.2               | 855                      | 8.0            | 5.3        | 1.27     | 15243 |
| $2^6\Pi$ ( $^6D$ )                     | 1337.43853 | 1.835 | 35.8               | 711                      | 5.1            | 3.6        | 1.32     | 15438 |
| MRCI <sup>c</sup>                      |            | 1.865 | 31.4               | 623                      |                |            |          |       |
| Πείραμα <sup>d</sup> ( $^6\Pi_{7/2}$ ) |            | 1.900 |                    |                          |                |            |          | 14351 |
| $2^2\Sigma^+$ ( $^4F$ )                | 1337.43557 | 1.619 | 39.6               | 835                      | 5.6            | 4.3        | 1.26     | 16089 |
| $2^2\Delta$ ( $^4F$ )                  | 1337.43524 | 1.631 | 39.5               | 867                      | 12.9           | 6.2        | 1.17     | 16161 |
| $2^2\Phi$ ( $^4F$ )                    | 1337.42875 | 1.607 | 35.4               | 865                      | 9.9            | 5.6        | 1.14     | 17584 |
| $3^2\Delta$ ( $^4F$ )                  | 1337.42477 | 1.639 | 33.0               | 788                      | 13.9           | 7.7        | 1.26     | 18459 |
| $3^2\Pi$ ( $^4F$ )                     | 1337.41360 | 1.657 | 26.2               | 716                      | 11.5           | 6.2        | 1.17     | 20909 |

<sup>a</sup> Για αποτελέσματα MRCI βλ. Πίνακα Π.3.4 του Παραρτήματος.

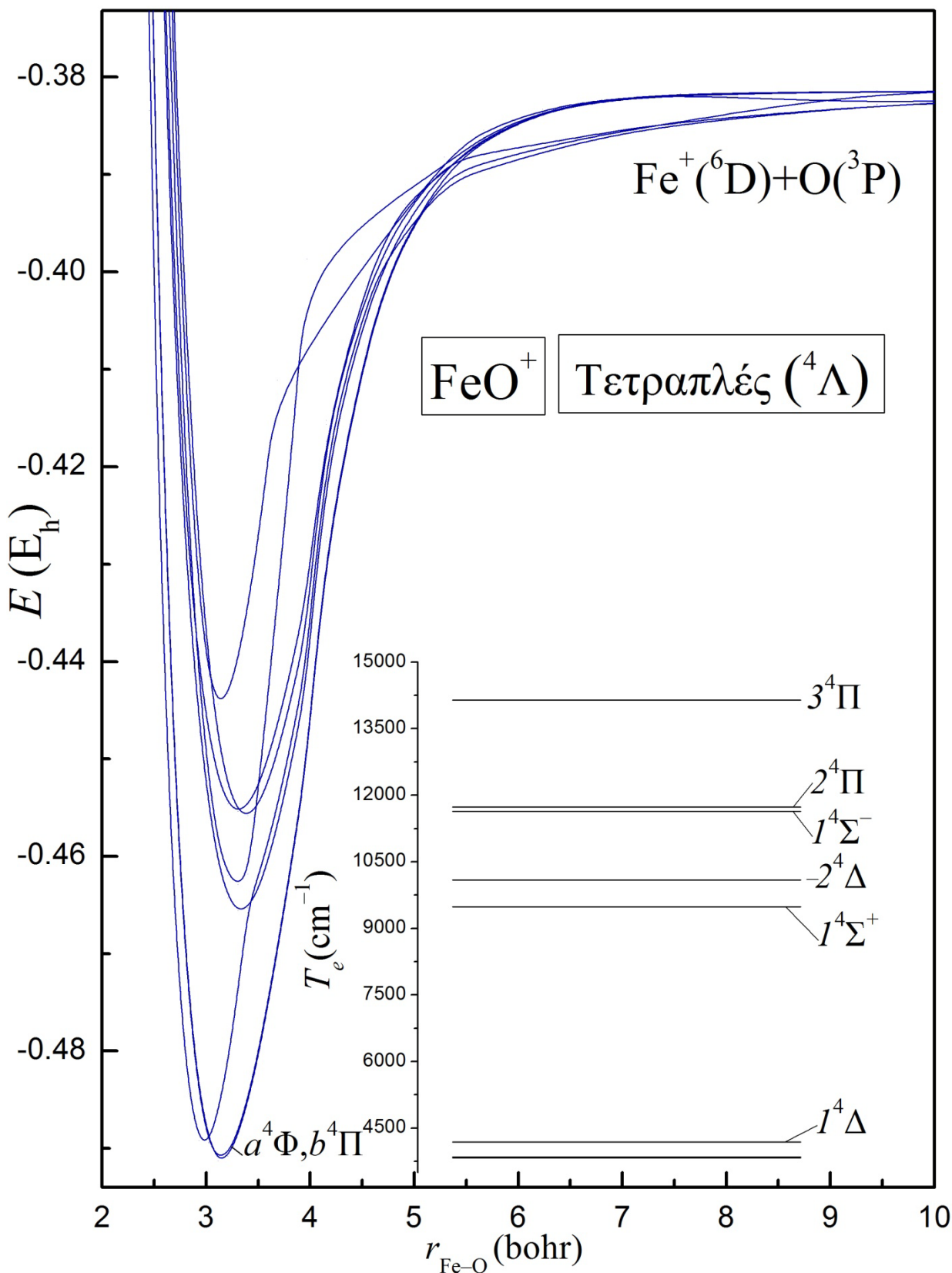
<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα· οι όροι εντός παρενθέσεως μετά το σύμβολο της μοριακής καταστάσεως δηλώνουν τον ατομικό όρο του Fe στον οποίο αντιστοιχεί αδιαβατικώς η κατάσταση.

<sup>c</sup> Αναφ. 72, MRCI/[6s5p3d1f/<sub>Fe</sub> cc-pVTZ/<sub>O</sub>] με σχετικιστικό ενεργό δυναμικό μικρού «πυρήνα» της Stuttgart, ( $1s^2 2s^2 2p^6$ /<sub>Fe</sub>).

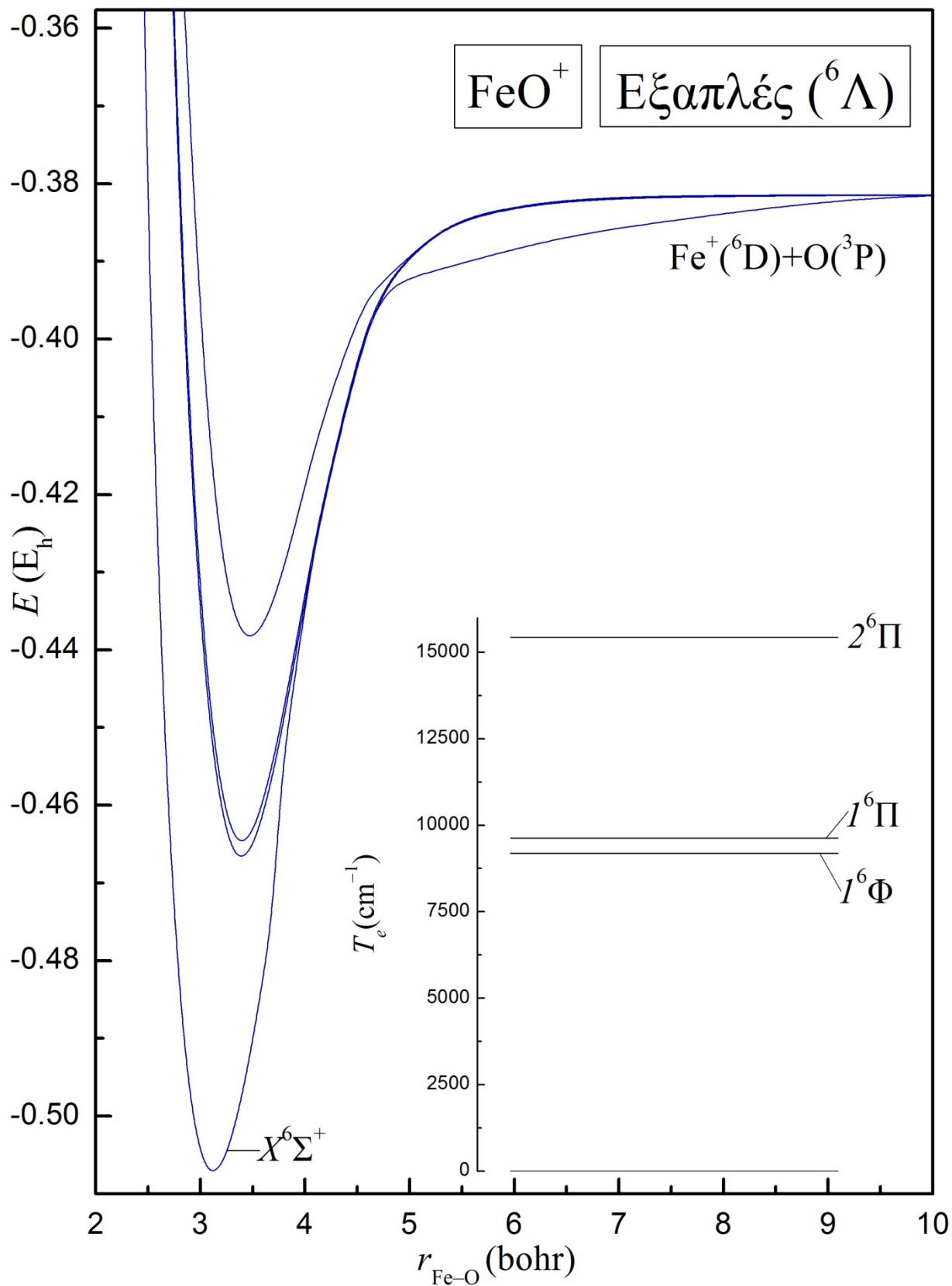
<sup>d</sup> Αναφ. 69, REMPI, τιμές  $r_0$  και  $T_0$ .



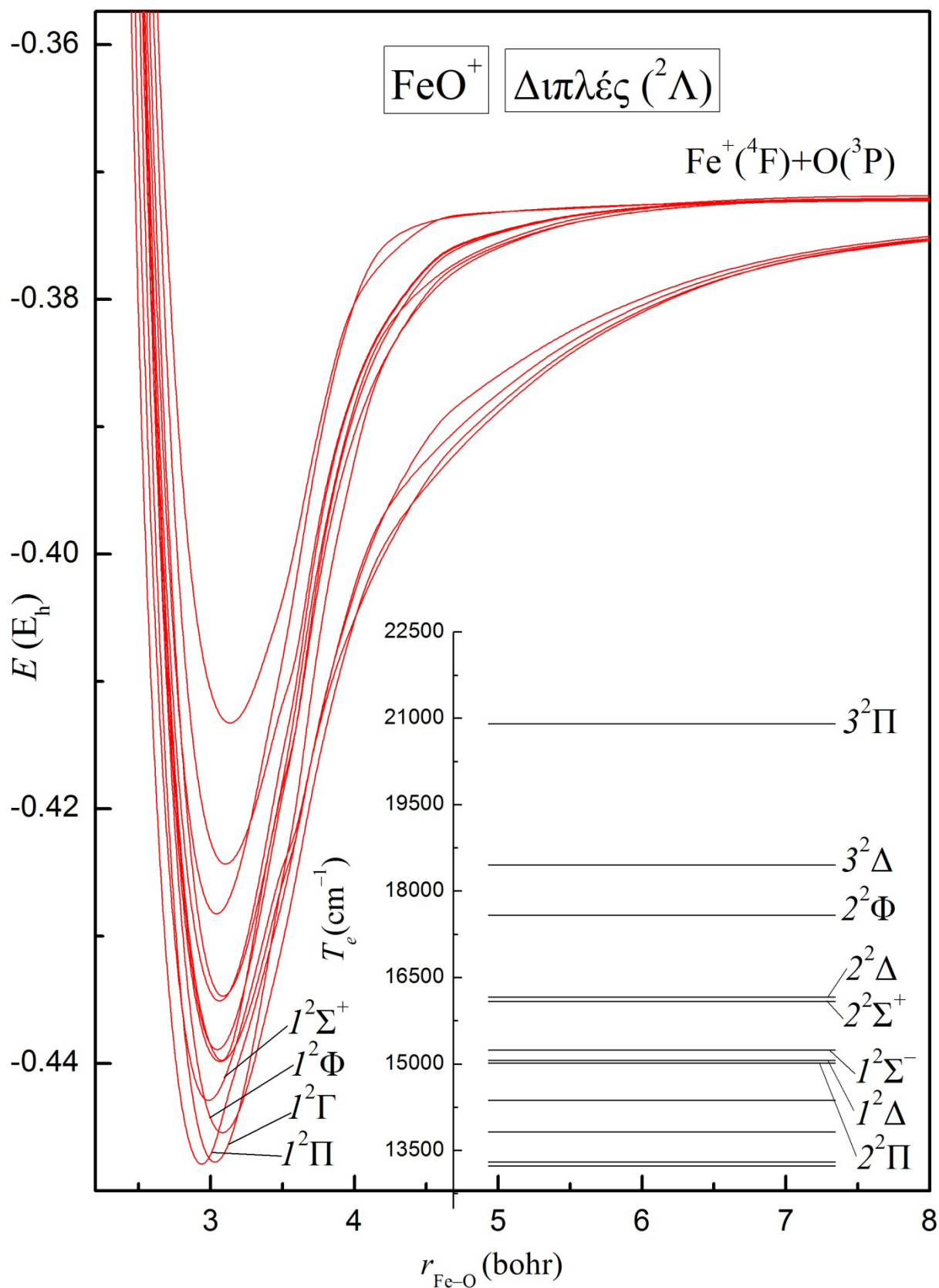
**Εικόνα 3.2.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενέργειας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 24 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{FeO}^+$ . Η σειρά κατατάξεως ακολουθεί εκείνη των Πινάκων 3.3 και 3.4. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1337 E_h$ .



**Εικόνα 3.2.Α.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 8 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{FeO}^+$ , τετραπλής πολλαπλότητας spin. Οι 8 τετραπλές καταστάσεις αντιστοιχούν αδιαβατικώς σε  $\text{Fe}^+(^6D) + \text{O}(^3P)$  και είναι κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά:  $a^4\Phi$ ,  $b^4\Pi$ ,  $1^4\Delta$ ,  $1^4\Sigma^+$ ,  $2^4\Delta$ ,  $1^4\Sigma^-$ ,  $2^4\Pi$ , και  $3^4\Pi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1337 E_h$ .



**Εικόνα 3.2.B.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 4 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{FeO}^+$ , εξαπλής πολλαπλότητας spin. Οι 4 εξαπλές καταστάσεις αντιστοιχούν αδιαβατικώς σε  $\text{Fe}^+(^6D) + \text{O}(^3P)$  και είναι κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά:  $X^6\Sigma^+$ ,  $1^6\Phi$ ,  $1^6\Pi$ , και  $2^6\Pi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1337 E_h$ .



**Εικόνα 3.2.Γ.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 12 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{FeO}^+$ , διπλής πολλαπλότητας spin. Οι 12 διπλές καταστάσεις αντιστοιχούν αδιαβατικώς σε  $\text{Fe}^+(^4\text{F}) + \text{O}(^3\text{P})$  και είναι κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά:  $1^2\Pi$ ,  $1^2\Gamma$ ,  $1^2\Phi$ ,  $1^2\Sigma^+$ ,  $2^2\Pi$ ,  $1^2\Delta$ ,  $1^2\Sigma^-$ ,  $2^2\Sigma^+$ ,  $2^2\Delta$ ,  $2^2\Phi$ ,  $3^2\Delta$ , και  $3^2\Pi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1337 E_h$ .

### 3.4. FeO<sup>-</sup>.

Όλα τα πειραματικά αποτελέσματα επί του FeO<sup>-</sup> συνοψίζονται στον Πίνακα 3.5. Σύμφωνα με τους πειραματικούς,<sup>47,75,76</sup> δεν υπάρχει αμφιβολία ότι η θεμελιώδης κατάσταση είναι <sup>4</sup>Δ<sub>7/2</sub>, με μία δευτέρα <sup>4</sup>Δ περίπου 12000 cm<sup>-1</sup> υψηλότερα. Όπως αναπτύχθηκε και στο υποκεφάλαιο 3.1, ως τόσο, οι πρόσφατοι υπολογισμοί CASPT2+DKH των Hendrickx και Anam<sup>57</sup> υποδεικνύουν ότι η θεμελιώδης κατάσταση του FeO<sup>-</sup> είναι συμμετρίας <sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> έναντι <sup>4</sup>Δ. Παρ'ότι φαίνεται ότι οι πειραματικοί είναι μάλλον ορθοί ως προς την απόδοση της θεμελιώδους καταστάσεως (βλ. επίσης αναφορά 76), ισοβαρώς ορθή είναι κι η διαπίστωση ότι οι πρώτες τρεις καταστάσεις, <sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>, <sup>4</sup>Δ, και <sup>6</sup>Δ είναι ενεργειακώς πολύ κοντά, καθιστώντας έτσι δυσχερές ένα οριστικό θεωρητικό συμπέρασμα σε ό,τι αφορά τη συμμετρία της θεμελιώδους καταστάσεως (βλ. κατωτέρω).

Τα θραύσματα των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση Fe(<sup>5</sup>D; 4s<sup>2</sup>3d<sup>6</sup>) + O<sup>-</sup>(<sup>2</sup>P) δίδουν 18 <sup>2S+1</sup>Λ καταστάσεις του FeO<sup>-</sup>, 9 τετραπλής και 9 εξαπλής πολλαπλότητας spin, δηλαδή, <sup>4,6</sup>(Φ, Δ[2], Π[3], Σ<sup>+</sup>[2], Σ<sup>-</sup>), από τις οποίες υπολογίσθηκαν οι τέσσερις, X<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>, a <sup>4</sup>Δ, A <sup>6</sup>Δ, και 2<sup>4</sup>Δ, τύποις αποδεχόμενοι την X<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> ως θεμελιώδη. Τα αριθμητικά αποτελέσματα στα επίπεδα MRCI-L και RCCSD(T) παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6 και οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας στην Εικόνα 3.3.

Από τον Πίνακα 3.6 έχουμε ότι στο επίπεδο MRCI-L+DKH2+Q η σειρά ενεργειακής κατατάξεως των τριών πρώτων καταστάσεων είναι <sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>, <sup>4</sup>Δ, <sup>6</sup>Δ με ενέργειες διαχωρισμού T<sub>e</sub> = 1636 και 1830 cm<sup>-1</sup>, αντιστοίχως. Στη μέθοδο C-RCCSD(T)+DKH2, όμως, αυτές οι ενέργειες μειώνονται κατά πλέον των 1000 cm<sup>-1</sup>, και λαμβάνουν τιμές 371 και 917 cm<sup>-1</sup> κυρίως εξ αιτίας των επιδράσεων CV (3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>) του μετάλλου. Θεωρώντας ότι οι επιδράσεις αυτές στο RCCSD(T) δύνανται λίγο ως πο  $\hbar$  να μεταφερθούν και στους MRCI υπολογισμούς, είναι σαφές ότι οι καταστάσεις <sup>4</sup>Δ και <sup>6</sup>Δ είναι πρακτικώς εκφυλισμένες προς την <sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>. Σε μία προσπάθεια να διερευνηθεί το ζήτημα περαιτέρω πραγματοποιήθηκαν

υπολογισμοί ενός σημείου για τις τρεις πρώτες καταστάσεις στο επίπεδο MRCI-L χωρίς, ως τόσο, τους περιορισμούς στις διεγέρσεις στην κυματοσυνάρτηση CASSCF (βλ. Κεφάλαιο 2). Τα καινούργια αναπτύγματα icMRCI-L' για τις εξαπλές ( $^6\Sigma^+$ ,  $^6\Delta$ ) και τις τετραπλές ( $^4\Delta$ ) κυμαίνονται από  $61 \times 10^6$  ως  $13010^6$  CFs, αντιστοίχως αλλά στο επίπεδο MRCI-L'+DKH2+Q η ακολουθία και οι ενεργειακές διαφοροποιήσεις παρέμειναν, κατ'ουσίαν, αμετάβλητες:  $\Delta E(a^4\Delta - X^6\Sigma^+) = 1479$  και  $\Delta E(A^6\Delta - X^6\Sigma^+) = 1751 \text{ cm}^{-1}$  ως συγκρινόμενες με τους  $1636$  και  $1830 \text{ cm}^{-1}$  των αντιστοίχων MRCI-L υπολογισμών. Διορθώνοντας τις τιμές αυτές όπως και προηγουμένως για τα ηλεκτρόνια  $3s^23p^6$  του Fe οι διαφορές  $a^4\Delta - X^6\Sigma^+$  και  $A^6\Delta - X^6\Sigma^+$  θα μειωθούν, βεβαίως, σημαντικώς, αλλά όχι περισσότερο από  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Ένας επί πλέον παράγων επηρεασμού οφείλει όπως προσμετρηθεί στην συζήτηση, κι αυτός είναι η σταθερά spin-orbit της  $a^4\Delta$  καταστάσεως. Στο επίπεδο MRCI+DKH2/A5ζ η διαγώνιος σταθερά συζεύξεως SO,  $A$  των συνιστωσών  $a^4\Delta_\Omega$  είναι  $131 \text{ cm}^{-1}$  (βλ. κατωτέρω), με την συνιστώσα  $a^4\Delta_{7/2}$  να είναι η χαμηλότερη, ή περίπου  $400 \text{ cm}^{-1}$  ( $=3A$ ) χαμηλότερη από την  $a^4\Delta$ . Τούτο συνεπάγεται σαφώς ότι η κατάσταση  $X^6\Sigma^+$  ευρίσκεται «ενσωματωμένη» στο φάσμα των  $\Omega = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$  συνιστωσών της  $^4\Delta_\Omega$  καταστάσεως. Το προφανές συμπέρασμα είναι ότι οι καταστάσεις  $X^6\Sigma^+$ ,  $a^4\Delta$ , και  $A^6\Delta$  είναι όντως ενεργειακώς πολύ κοντά κι ότι για τις πρώτες δύο καταστάσεις ο χαρακτηρισμός «X» και «a» χρησιμοποιείται μόνον τυπικά σύμφωνα με τους υπολογισμούς μας. Αυτή η «δυσαρμονία» μεταξύ πειράματος ( $X^4\Delta$ )<sup>75,47</sup> και θεωρίας ( $X^6\Sigma^+$ ) είναι πολύ ενδιαφέρουσα και πρόσφορη, καθώς δείχνει ακόμη μία φορά τις εγγενείς δυσκολίες στο να λαμβάνονται αξιόπιστα *ab initio* αποτελέσματα ακόμη και για συστήματα απλά χημικώς αλλά όχι υπολογιστικώς όπως είναι το ανιον του  $\text{FeO}^-$ . Ας σημειωθεί ότι στο επίπεδο MRCI-L+DKH2+Q η ενδοατομική απόστασις της  $a^4\Delta$  καταστάσεως (αλλά  $X^4\Delta$  για τους πειραματικούς), είναι  $r_e = 1.642 \text{ \AA}$  σε πολύ καλή συμφωνία με την πειραματική τιμή  $r_0 = 1.647 \text{ \AA}$ <sup>47</sup>, αλλά τουναντίον η αρμονική



συχνότης,  $\omega_e$ , ευρίσκεται θεωρητικώς κατά περίπου  $100 \text{ cm}^{-1}$  μεγαλύτερη της πειραματικής· βλ. Πίνακα 3.6.

Για την κατάσταση  $2^4\Delta$ , πειραματικώς  $\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$  υπεράνω της  $X$ -καταστάσεως, η υπολογιζομένη διαφορά ενεργείας ως προς την  $a^4\Delta$  στο επίπεδο MRCI-L+DKH2+Q είναι  $14722 - 1636 + \Delta\omega_e/2 = 12874 \text{ cm}^{-1}$  σε καλή συμφωνία με το πείραμα. Η αντίστοιχος απόστασις ισορροπίας, ως τόσο, υπολογίζεται κατά  $0.25 \text{ \AA}$  μεγαλύτερη της πειραματικής.<sup>75</sup> βλ. Πίνακα 3.5.

Η ενέργεια συνδέσεως του  $\text{FeO}^-$  ( $X^6\Sigma^+$ ) είναι πρακτικώς η αυτή εκείνης της  $a^4\Delta$ ,  $D_e = 92.4$  (91.9) kcal/mol ή  $D_0 = 91.3$  (90.6) kcal/mol στα επίπεδα MRCI-L+DKH2+Q(C-RCCSD(T)+DKH2), και κατά 6 kcal/mol ολιγοτέρα της πειραματικής τιμής 97.2 kcal/mol. Η τελευταία προέκυψε από την σχέση διατηρήσεως της ενεργείας  $D_0(\text{FeO}^-) = D_0(\text{FeO}) + \text{EA}(\text{FeO}) - \text{EA}(\text{O}) = 96.4^{49} + 34.48^{47} - 33.69^{80} = 97.2 \text{ kcal/mol}$ . Η υπολογισμένη[πειραματική] MRCI-L+DKH2+Q (C-RCCSD(T)+DKH2) ηλεκτρονιακή συγγένεια του FeO είναι  $\text{EA} = 1.454$  (1.466) [ $1.495^{27}$ ] eV, με τα ηλεκτρονία  $3s^2 3p^6$  και τα μονόμετρα σχετικιστικά μεγέθη να συνεισφέρουν + 0.03 eV στο επίπεδο coupled-cluster.

Ως προς τη φύση του δεσμού του  $\text{FeO}^-$ . Για τις καταστάσεις  $X^6\Sigma^+$ ,  $a^4\Delta$ ,  $A^6\Delta$ , και  $2^4\Delta$  η συνολική μεταφορά φορτίου κατά Mulliken  $\text{O}^-$ -προς-Fe είναι περί τα 0.3, 0.4, 0.0 και 0.5  $e^-$ , αντιστοίχως. Οι κύριες MRCI απεικονίσεις ισορροπίας της  $X^6\Sigma^+$  και  $a^4\Delta$  είναι:

$$\begin{aligned} |X^6\Sigma^+\rangle &\approx 0.82 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\ |a^4\Delta\rangle_{A_1} &\approx 0.86 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \end{aligned}$$

Ταυτόσημες προς τις κύριες απεικονίσεις των  $A^5\Sigma^+$  και  $X^5\Delta$  καταστάσεων του ουδετέρου FeO μετά από προσκόλληση ενός ηλεκτρονίου κατά μήκους της σ οδού,  $4\sigma^1(X^6\Sigma^+)$  και  $3\sigma^1(X^5\Delta) \rightarrow 3\sigma^2(a^4\Delta)$ . Οι ατομικοί πληθυσμοί των δύο ανωτέρω καταστάσεων είναι, επίσης, παραπλήσιοι των πληθυσμών των καταστάσεων  $A^5\Sigma^+$  και  $X^5\Delta$  του FeO μετά από προσθήκη περίπου ενός ηλεκτρονίου στις ατομικές κατανομές του 4s. Για τους λόγους αυτούς ο δεσμός

στο  $\text{FeO}^-$  δύναται να περιγραφεί από τα διαγράμματα vbL των καταστάσεων  $A^5\Sigma^+$  και  $X^5\Delta$  του  $\text{FeO}$ , με το επί πλέον ηλεκτρόνιο να προσκολλάται στον *in situ*  $\text{Fe}^+$  ( $X^5\Delta \rightarrow a^4\Delta$ ) και σε ένα  $4\sigma^1$  ( $A^5\Sigma^+ \rightarrow X^6\Sigma^+$ ) τροχιακό δημιουργώντας ένα δεσμό τύπου «δύο κέντρων – τριών ηλεκτρονίων» για την κατάσταση  $X^6\Sigma^+$ . Θυμηθείτε ότι βάσει των υπολογισμών μας οι καταστάσεις  $X^5\Delta$  και  $A^5\Sigma^+$  του ουδετέρου  $\text{FeO}$  είναι εκφυλισμένες κι ο εκφυλισμός αυτός αντικατροπτίζεται και στις ανάλογες  $X^6\Sigma^+$  και  $a^4\Delta$  καταστάσεις του  $\text{FeO}^-$ .

Οι κύριες απεικονίσεις MRCI και οι αντίστοιχοι πληθυσμοί κατά Mulliken για τις τέσσερις καταστάσεις του  $\text{FeO}^-$  δίδονται στους Πίνακες Π.3.7 και Π.3.8 του Παραρτήματος.

**Πίνακας 3.5.** Πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία για το  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^-$ . Αποστάσεις ισορροπίας  $r_0$  (Å), αρμονικές συχνότητες  $\omega_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), και ηλεκτρονιακή συγγένεια, EA (eV).

| Κατάσταση           | $r_0$               | $\omega_e$   | $T_0$       | EA (FeO)          |
|---------------------|---------------------|--------------|-------------|-------------------|
| $X^a$               |                     | $740 \pm 60$ |             | $1.492 \pm 0.020$ |
| $X^4\Delta_{7/2}^b$ | $1.6514 \pm 0.0003$ |              | 0.0         |                   |
| $X^4\Delta_{5/2}^b$ | $1.6473 \pm 0.0005$ |              | 226.123(7)  |                   |
| $X^4\Delta_{3/2}^b$ | $1.6438 \pm 0.0002$ |              | 465.82(1)   |                   |
| $A^4\Delta_{5/2}^b$ | $1.6394 \pm 0.0003$ |              | 12086.00(8) |                   |
| $B^4\Delta_{7/2}^b$ | $1.6392 \pm 0.0006$ |              | 12011.19(5) |                   |
| $C^b$               | $1.6604 \pm 0.0003$ |              | 12225.50(1) |                   |
| $X^c$               |                     |              |             | 1.50(4)           |
| $X^4\Delta_{7/2}^d$ | 1.647               | $740 \pm 20$ |             | 1.495             |

<sup>a</sup> Αναφ. 31, laser photoelectron spectrometry (PES).

<sup>b</sup> Αναφ. 75, φασματοσκοπία αυτό-αποσπάσεως (autodetachment). Οι αποστάσεις ισορροπίας υπολογίστηκαν από τις τιμές B, οι οποίες ευρίσκονται στην αναφορά 75.

<sup>c</sup> Αναφ. 45, PES ανιόντος.

<sup>d</sup> Αναφ. 47, ZEKE PES ανιόντος.

**Πίνακας 3.6.** Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  (kcal mol<sup>-1</sup>), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  (cm<sup>-1</sup>), δονητικο-περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $\alpha_e \times 10^3$  (cm<sup>-1</sup>), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{Fe}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  (cm<sup>-1</sup>) των καταστάσεων του <sup>56</sup>Fe<sup>16</sup>O<sup>-</sup>.

| Μέθοδος <sup>a</sup>              | $-E$       | $r_e$  | $D_e^b$ | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $\alpha_e$ | $q_{Fe}$ | $T_e$  |
|-----------------------------------|------------|--------|---------|------------|----------------|------------|----------|--------|
| <b>X<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup></b> |            |        |         |            |                |            |          |        |
| MRCI-L                            | 1337.81834 | 1.709  | 90.4    | 819        | 3.8            | 2.7        | -0.33    | 0.0    |
| MRCI-L+Q                          | 1337.85634 | 1.710  | 91.5    | 832        | 2.9            | 2.1        |          | 0.0    |
| MRCI-L+DKH2                       | 1346.75764 | 1.699  | 91.5    | 758        | -4.8           | 2.2        |          | 0.0    |
| MRCI-L+DKH2+Q                     | 1346.79584 | 1.709  | 92.4    | 752        | -7.2           | 1.4        |          | 0.0    |
| RCCSD(T)                          | 1337.86928 | 1.691  | 92.3    | 893        | 3.0            | 2.0        |          | 0.0    |
| RCCSD(T)+DKH2                     | 1346.80997 | 1.690  | 93.9    | 857        | -2.1           | 1.5        |          | 0.0    |
| C-RCCSD(T)                        | 1338.33067 | 1.686  | 90.3    | 898        | 3.2            | 2.2        |          | 0.0    |
| C-RCCSD(T)+DKH2                   | 1347.26843 | 1.685  | 91.9    | 878        | -0.1           | 1.9        |          | 0.0    |
| CASPT2 <sup>c</sup>               |            | 1.683  |         | 807        |                |            |          |        |
| <b>a<sup>4</sup>Δ</b>             |            |        |         |            |                |            |          |        |
| MRCI-L                            | 1337.81312 | 1.649  | 87.1    | 831        | 7.2            | 4.4        | -0.44    | 1147   |
| MRCI-L+Q                          | 1337.85110 | 1.648  | 88.2    | 849        | 6.5            | 4.0        |          | 1151   |
| MRCI-L+DKH2                       | 1346.74992 | 1.643  | 86.7    | 839        | 7.3            | 4.4        |          | 1695   |
| MRCI-L+DKH2+Q                     | 1346.78839 | 1.642  | 87.8    | 855        | 6.5            | 4.1        |          | 1636   |
| RCCSD(T)                          | 1337.86632 | 1.638  | 90.5    | 870        | 5.6            | 4.1        |          | 649    |
| RCCSD(T)+DKH2                     | 1346.80374 | 1.631  | 90.0    | 882        | 5.8            | 4.1        |          | 1369   |
| C-RCCSD(T)                        | 1338.33287 | 1.626  | 91.6    | 882        | 5.7            | 4.1        |          | -483   |
| C-RCCSD(T)+DKH2                   | 1347.26674 | 1.619  | 90.8    | 896        | 5.7            | 4.1        |          | 371    |
| CASPT2 <sup>c</sup>               |            | 1.634  |         | 878        |                |            |          | 1049   |
| Πειραμ <sup>d</sup>               |            | 1.647  |         | 740±20     |                |            |          |        |
| <b>A<sup>6</sup>Δ</b>             |            |        |         |            |                |            |          |        |
| MRCI-L                            | 1337.81091 | 1.699  | 85.7    | 822        | 2.9            | 3.6        | -0.01    | 1631   |
| MRCI-L+Q                          | 1337.85252 | 1.695  | 89.1    | 827        | 1.7            | 2.2        |          | 838    |
| MRCI-L+DKH2                       | 1346.74563 | 1.694  | 83.9    | 819        | 2.8            | 4.9        |          | 2636   |
| MRCI-L+DKH2+Q                     | 1346.78750 | 1.690  | 87.2    | 817        | 4.6            | 4.4        |          | 1830   |
| RCCSD(T)                          | 1337.86671 | 1.713  | 90.7    | 768        | 3.6            | 2.8        |          | 564    |
| RCCSD(T)+DKH2                     | 1346.80188 | 1.708  | 88.9    | 769        | 3.5            | 2.9        |          | 1776   |
| C-RCCSD(T)                        | 1338.33259 | 1.703  | 91.5    | 780        | 3.2            | 2.9        |          | -422   |
| C-RCCSD(T)+DKH2                   | 1347.26426 | 1.699  | 89.3    | 780        | 3.0            | 3.0        |          | 917    |
| CASPT2 <sup>c</sup>               |            | 1.688  |         | 830        |                |            |          | 2904   |
| <b>2<sup>4</sup>Δ</b>             |            |        |         |            |                |            |          |        |
| MRCI-L                            | 1337.75764 | 1.926  | 52.3    | 440        | 3.9            | 3.1        | -0.49    | 13321  |
| MRCI-L+Q                          | 1337.79225 | 1.908  | 51.3    | 437        | 3.9            | 2.9        |          | 14066  |
| MRCI-L+DKH2                       | 1346.69362 | 1.916  | 51.3    | 434        | 3.5            | 3.1        |          | 14051  |
| MRCI-L+DKH2+Q                     | 1346.72876 | 1.896  | 50.4    | 431        | 3.5            | 2.9        |          | 14722  |
| Πείραμα <sup>e</sup>              |            | 1.6392 |         |            |                |            |          | ~12000 |

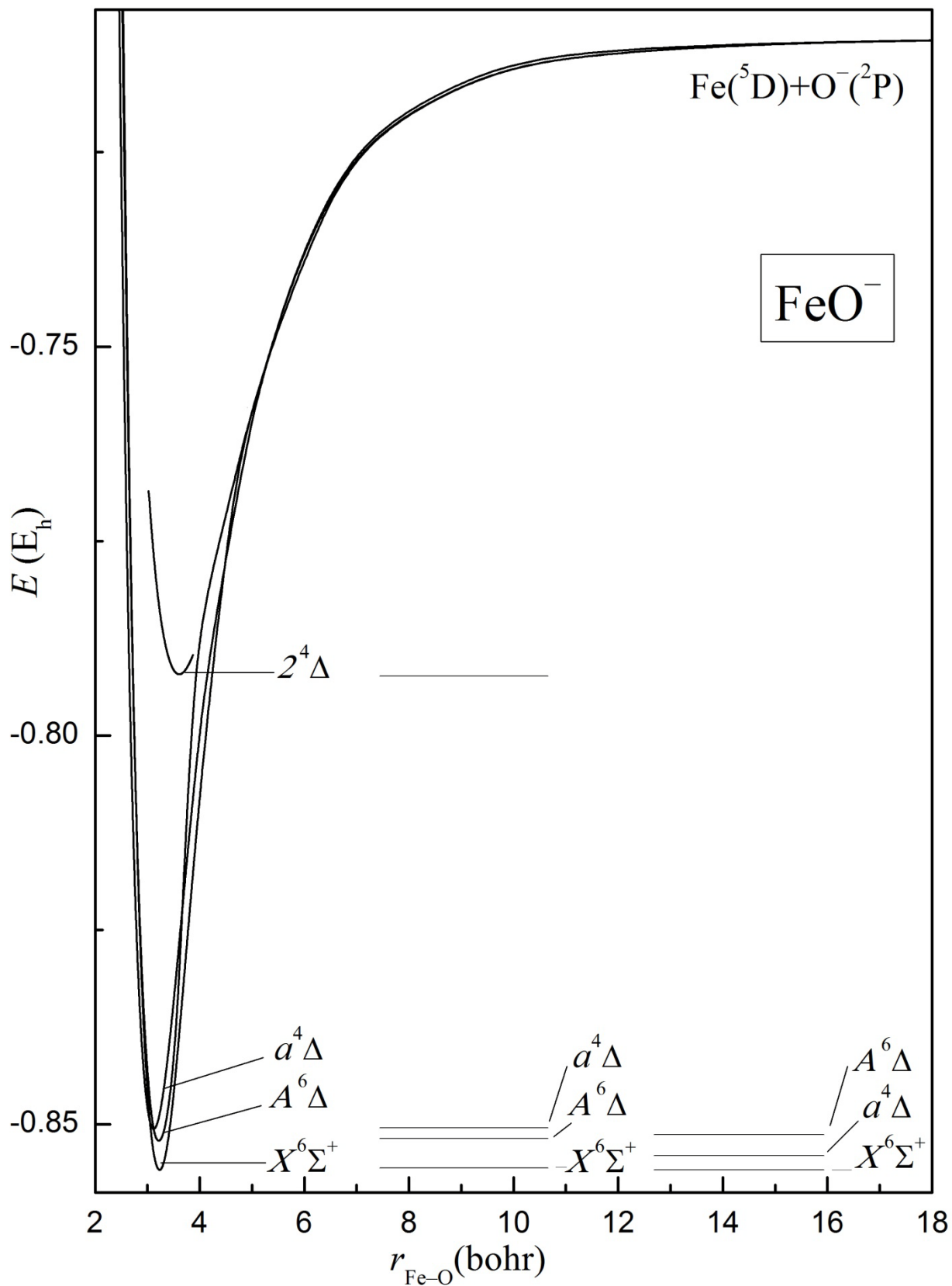
<sup>a</sup> Βλ. Πίνακα 3.1 για επεξήγηση των ακρωνυμίων και των συμβόλων.

<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα, Fe(<sup>5</sup>D) + O(<sup>2</sup>P).

<sup>c</sup> Αναφ. 57.

<sup>d</sup> Αναφ. 47· ZEKE PES ανιόντος.

<sup>e</sup> Αναφ. 75.



**Εικόνα 3.3.** MRCI-L+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας του  $\text{FeO}^-$ . Το εξ ευωνύμων ένθετο αφορά στο επίπεδο MRCI-L+Q το δε εκ δεξιών στο επίπεδο C-RCCSD(T)+DKH2. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά +1337  $E_h$ .

### 3.5. Σταθερές συζεύξεως spin-orbit

Για τις πρώτες τρεις, διαφορετικής από  $\Sigma$  συμμετρίας, χαμηλά κείμενες καταστάσεις του FeO και του  $\text{FeO}^+$  και τις πρώτες δύο του  $\text{FeO}^-$ , δίνουμε τον πίνακα των διαγωνίων στοιχείων της σταθεράς συζεύξεως spin-orbit ( $A$ )  $\text{cm}^{-1}$  στο επίπεδο MRCI+DKH2/A5ζ καθώς και τις πειραματικές τιμές σε παρενθέσεις.

| FeO          | A                         | $\text{FeO}^+$ | A   | $\text{FeO}^-$ | A                          |
|--------------|---------------------------|----------------|-----|----------------|----------------------------|
| $X^5\Delta:$ | 102<br>(97) <sup>27</sup> | $a^4\Phi:$     | 62  | $a^4\Delta:$   | 131<br>(120) <sup>55</sup> |
| $A^5\Pi:$    | 236                       | $b^4\Pi:$      | 169 | $A^6\Delta:$   | 83                         |
| $B^5\Phi:$   | 79                        | $1^4\Delta:$   | 127 |                |                            |

### 3.6. Σύνοψις και παρατηρήσεις

Πιστεύουμε ότι αυτή είναι η πρώτη συστηματική υψηλού επιπέδου ακριβείας *ab initio* εργασία συσχέτισεως όλων των ηλεκτρονίων του μονοξειδίου του σιδήρου και των αντιστοιχών ιόντων, FeO,  $\text{FeO}^+$ , και  $\text{FeO}^-$  χρησιμοποιώντας συνεπή ως προς τη συσχέτιση των ηλεκτρονίων σύνολα βάσεως πενταπλής ποιότητας και σειρά μεθόδων υψηλής ηλεκτρονιακής συσχέτισεως. Στο επίπεδο MRCI+Q/A5ζ κατασκευάστηκαν για πρώτη φορά πλήρεις καμπύλες δυναμικής ενεργείας για 48, 24 και 4 δέσμιες καταστάσεις των FeO,  $\text{FeO}^+$ , και  $\text{FeO}^-$ , αντιστοίχως. Για ολίγες χαμηλά κείμενες καταστάσεις του FeO και  $\text{FeO}^+$  ελήφθη υπόψη η επίδρασις της συσχέτισεως των ηλεκτρονίων υπο την στοιβάδα σθένους ( $3s^23p^6$ ) καθώς και αυτή των βαθμωτών σχετικιστικών επενεργειών μέσω της προσεγγίσεως DKH2. Η επίδρασις CV δεν κατέστη δυνατόν να ληφθεί υπόψη για την περίπτωση του ανιόντος εξ αιτίας των προκυψασών υπερβαλλόντως μεγάλων αναπτυγμάτων C-MRCI-L. Παρατίθενται απόλυτες ενέργειες, συνήθεις φασματοσκοπικές παράμετροι, ( $r_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $a_e$ ), διπολικές ροπές, και σταθερές spin-orbit,  $A$ . Αν και εν γένει τα αποτελέσματά μας ευρίσκονται σε καλή συμφωνία με το πείραμα, υπάρχουν παρά ταύτα σοβαρές διαφορές μεταξύ πειράματος και

θεωρίας, θεωρουμένων προ παντός ορθών των τιμών του πειράματος. Επί παραδείγματι οι υπολογισμοί προβλέπουν τις  $X^5\Delta$  και  $A^5\Sigma^+$  καταστάσεις του FeO ως οιονεί εκφυλισμένες, ενώ τουναντίον η πειραματική τιμή διαχωρισμού  $A^5\Sigma^+ - X^5\Delta$  είναι της τάξεως των  $\sim 0.5$  eV. Επιπροσθέτως η ενέργεια συνδέσεως του  $\text{FeO}(X^5\Delta)$  απέχει κατά  $\sim 10\%$  από την αντίστοιχη πειραματική ενώ η υπολογιζόμενη διπολική ροπή για την ίδια κατάσταση τείνει να συγκλίνει  $\sim 0.8$  D υψηλότερα της πειραματικής. Όσον αφορά το  $\text{FeO}^-$  η θεμελιώδης κατάσταση, η οποία προέκυψε από τον υπολογισμό είναι τυπικά  $X^6\Sigma^+$  ενώ η πειραματική θεωρείται  $X^4\Delta$ . Ανεξαρτήτως της σειράς κατατάξεώς τους, πάντως, οι δύο αυτές καταστάσεις είναι πρακτικώς εκφυλισμένες, κι έτσι πολύ δυσχερείς ως προς την αξιόπιστη υπολογιστική και πειραματική τους αποσαφήνιση. Ας παρατηρηθεί, από την άλλη πλευρά, ως τόσο, ότι ενώ τρεις καταστάσεις του  $\text{FeO}^-$  συνοστίζονται εντός  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  ( $X^6\Sigma^+$ ,  $a^4\Delta$ ,  $A^6\Delta$ ), οι πειραματικοί έχουν καταγράψει μόνο την μία ( $X^4\Delta$ ).

Σε όλες τις καταστάσεις του FeO παρατηρείται μία μεταφορά φορτίου από Fe–προς–O κυμαινομένη από 0.5 έως 0.7  $e^-$ . Έτσι ο δεσμός στο FeO μπορεί να θεωρηθεί ως ιοντικός,  $\text{Fe}^+\text{O}^-$ . Ακόμη και στο  $\text{FeO}^+$  παρατηρείται μία μεταφορά  $\text{Fe}^+$ –προς–O περίπου 0.3  $e^-$  για τις περισσότερες καταστάσεις.

Λαμβανομένων υπόψιν των μεγάλων συνόλων βάσεως και της ποικιλίας των εφαρμοζομένων μεθόδων, μπορούμε να ισχυριστούμε, εν όλω, ότι τα συμπεράσματά μας είναι εν γένει αξιόπιστα. Αυτό σε συνδυασμό με την πληθώρα των εξετασθεισών καταστάσεων και την κατασκευή πλήρων καμπυλών δυναμικής ενεργείας, θεωρούμε ότι καθιστά τις πληροφορίες αρκετά πολύτιμες για όλους εκείνους, οι οποίοι ενδιαφέρονται για τα οξείδια της πρώτης σειράς μετάλλων μεταπτώσεως και συγκεκριμένα για το FeO,  $\text{FeO}^+$ , και  $\text{FeO}^-$ .

## Κεφάλαιο 4

### Το οξείδιο του κοβαλτίου και τα αντίστοιχα ιόντα, $\text{CoO}^{0,\pm}$

*Cobalt, a metal that yields bright blue colours,  
Is a reddish-white tenacious metal,  
Strongly magnetic, and needs great heat to fuse.*<sup>2</sup>

J. Carrington Sellars, *Chemistianity*, 1873, **σελίδα** 151

#### 4.1 Βιβλιογραφική αναδρομή επί των συστημάτων $\text{CoO}^{0,\pm}$ .

Ένα βήμα μπροστά στο περιοδικό πίνακα και ένα κεφάλαιο μετά το οξείδιο του σιδήρου στην παρούσα διατριβή απαντάμε και ενασχολούμεθα αντιστοίχως με το κοβάλτιο. Η προέλευσις της λέξεως κοβάλτιο σημαίνει πνεύμα του κακού (γερμ. Kobold). Η δυσκολία των υπολογισμών αφ' ενός και το οξύμωρον της μη αντιστοιχίας μεταξύ της χημικής απλότητας των συστημάτων 3d–MO και της μεγάλης υπολογιστικής και πειραματικής αξιώσεώς τους φαίνεται ότι δικαιολογούν όντως την προέλευση του ονομάτος του. Για τους θεωρητικούς υπολογισμούς, μπορούμε να πούμε ότι αυτοί δεν υποκύπτουν εύκολα ακόμη και σε υψηλού επιπέδου ακριβείας μεθόδους επιλύσεως την εξίσωσες Schrödinger. Οι αιτίες για αυτές τις μεγάλες δυσκολίες του να έχουμε αξιόπιστα θεωρητικά αποτελέσματα για τα συστήματα της σειράς 3d–MO συζητήθηκαν και κατά τα προηγούμενα κεφάλαια αλλά και στη βιβλιογραφία<sup>10,22–23,42,81</sup> οπότε καλύτερα να εισαχθεί ο αναγνώστης στην υφισταμένη υπάρχουσα βιβλιογραφία επί των  $\text{CoO}^{0,\pm}$ .

---

<sup>2</sup> Το κοβάλτιο σχηματίζει ενώσεις εντόνου κυανού χρώματος κι είναι ροδόχρουν μέταλλο μεγάλης αντοχής ισχυρά μαγνητικό κι απαιτεί υψηλή θερμότητα τήξεως.

Οι πειραματικές εργασίες στο CoO εκτείνονται σε δεκαέξι δημοσιεύσεις.<sup>25, 33, 82-95</sup> βλ. επίσης και το άρθρο ανασκόπηση του Merer.<sup>42</sup> Ήδη από το 1945 ο Rosen<sup>25</sup> ανέφερε μία αρμονική συχνότητα για τη θεμελιώδη κατάσταση του CoO,  $\omega_e = 840 \text{ cm}^{-1}$ . Μία πρώτη εκτίμησης της ενεργείας συνδέσεως εδόθη το 1966 από τους Grimley και συνεργάτες,<sup>82</sup>  $D_0^0 = 86.4 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ . Μετά από 20 έτη ο Adam et al.<sup>84</sup> επιβεβαίωσαν μέσω φωτοεπαγομένης φασματοσκοπίας φθορισμού ότι η θεμελιώδης κατάσταση του CoO είναι  $^4\Delta$  ως τότε εθεωρείτο η  $^4\Sigma^-$ .<sup>83,33</sup> Το 1993 οι Ram κ.α.<sup>87</sup> με φασματοσκοπία εκπομπής FTIR ανέφεραν μαζί με τη θεμελιώδη και μία  $^4\Pi$  κατάσταση με  $r_e = 1.65319 (18) \text{ \AA}$ , υπερκειμένη κατά  $\sim 5500 \text{ cm}^{-1}$  της  $X^4\Delta$ . Οι αριθμοί αυτοί επιβεβαιώθηκαν αργότερα από τους Danset και Manceron.<sup>92</sup> Πιο πρόσφατα οι Barnes και συνεργάτες<sup>89</sup> κατέγραψαν μέσω φασματοσκοπίας διηγερμένης ακτίνας laser περί τις 100 ενεργειακές ζώνες του CoO στην αέριο φάση στην περιοχή μηκών κύματος 430–720 nm. Μεταξύ της πληθώρας των αποτελεσμάτων τους υπονοήθηκε η πιθανότητα μίας  $^4\Sigma^-$  καταστάσεως κειμένης  $3038 \text{ cm}^{-1}$  υπεράνω της θεμελιώδους. Μία παρομοία υπόθεση για την ύπαρξη μιας  $^4\Sigma^-$  στους  $T \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  έγινε από τους Danset και Manceron.<sup>92</sup> Σε ό,τι αφορά την κατάσταση  $X^4\Delta$  τα πλέον αξιόπιστα πειραματικά δεδομένα έχουν ως εξής:  $r_e = 1.628626 (32) \text{ \AA}$ <sup>87</sup> ή  $1.627862 (1) \text{ \AA}$ <sup>94</sup>,  $\omega_e = 862.4 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>89</sup>  $D_0^0 = 4.08 \pm 0.09 \text{ eV}$  ( $= 94.1 \pm 2.1 \text{ kcal/mol}$ ),<sup>93</sup> και η ηλεκτρονιακή συγγένεια,  $EA = 1.45 \pm 0.01 \text{ eV}$ .<sup>84,90</sup>

Στη θεωρητική βιβλιογραφία του CoO υπάρχουν τρεις *ab initio* εργασίες<sup>53, 55, 96</sup> καθώς και δέκα της θεωρίας συναρτησιακού ηλεκτρονιακής πυκνότητας (DFT).<sup>61-63,97-103</sup> Τα αποτελέσματα DFT, ως συνήθως, τουλάχιστον για μόρια όπως τα υπό εξέταση, εξαρτώνται από το εφαρμοζόμενο συναρτησιακό. Το 1987 οι Dolg κ.α.<sup>53</sup> υπολόγισαν μέσω CISD και προσαρμοσμένων σχετικιστικών ψευδοδυναμικών *ab initio* τις καταστάσεις  $^4\Delta$  και  $^4\Sigma^-$ , υποδεικνύοντας την  $^4\Delta$  ως τη θεμελιώδη κατάσταση. Αργότερα οι Bauschlicher και Maitre<sup>55</sup> μελέτησαν τις θεμελιώδεις καταστάσεις στις σειρές των ισοσθενών μορίων, MO και MS (M



= Sc–Cu) μέσω ACPF πολλαπλής αναφοράς (MR–ACPF) και CCSD(T)/[7s6p4d3f2g/maug–cc–pVQZ/o,s] μεθόδων. Για την  $X^4\Delta$  του CoO έδωσαν αποτελέσματα  $r_e = 1.621 \text{ \AA}$ ,  $D_0^0 = 83.9 \text{ kcal/mol}$ ,  $\omega_e = 909 \text{ cm}^{-1}$ , και  $\mu = 3.46 \text{ D}$ . Πολύ πρόσφατα οι Baranowska κ.α.<sup>96</sup> έδωσαν τιμές διπολικής ροπής  $\mu = 5.13 \text{ (CASPT2)}$  και  $4.71 \text{ D (CCSD(T))}$  με υπολογισμούς ενός σημείου ( $r_e = 1.621 \text{ \AA}^{55}$ ) συνδυασμένους με ελαττωμένου μεγέθους πολωμένα σύνολα βάσεως· αντίστοιχες τιμές, οι οποίες περιλαμβάνουν διορθώσεις ως προς τη σχετικότητα είναι  $\mu = 5.42$  και  $4.64 \text{ D}$  αντιστοίχως. Δεν υπάρχει πειραματική τιμή της διπολικής ροπής στο CoO.

Προχωρώντας στο κατιόν,  $\text{CoO}^+$  γνωρίζουμε από την ομάδα του Armentrout την ενέργεια δεσμού του  $\text{CoO}^+$ ,  $D_0^0 = 75.9 \pm 1.4^{85}$  ή  $76.1 \pm 1.6 \text{ kcal/mol}$ ,<sup>86</sup> και την ενέργεια ιοντισμού του,  $IE = 8.69 \pm 0.20 \text{ eV}^{85}$ . Η συμμετρία της θεμελιώδους καταστάσεως του  $\text{CoO}^+$  καθορίστηκε πρόσφατα ως  $^5\Delta_4$  με  $r_0 = 1.65 \pm 0.01 \text{ \AA}$  από τους Kamariotis et al.<sup>104</sup> μέσω φασματοσκοπίας περιστροφής. Επί πλέον παρείχαν δύο ακόμη καταστάσεις,  $B^5\Phi_5$  και  $C^5\Pi_3$ , με  $T_0 = 16\,713 \pm 10$  και  $17\,588 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  σε αποστάσεις  $r_0 = 1.87 \pm 0.01$  και  $1.86 \pm 0.015 \text{ \AA}$ , αντιστοίχως.<sup>104</sup>

Η πρώτη θεωρητική εργασία επί του  $\text{CoO}^+$  δημοσιεύτηκε το 1988 από τους Carter και Goddard.<sup>105</sup> Δέκα έτη μετά οι Sodupe et al.<sup>106</sup> ανέφεραν υπολογισμούς CCSD(T) και DFT/B3LYP επί των θεμελιωδών καταστάσεων της σειράς  $\text{MO}^+$ ,  $M = \text{Sc–Cu}$ . Η πλέον πρόσφατη θεωρητική εργασία επί του  $\text{CoO}^+$  είναι αυτή του Nakao κ.α.<sup>107</sup> Οι ερευνητές αυτοί εξέτεσαν 16 καταστάσεις του  $\text{CoO}^+$  περίξ της θέσεως ισορροπίας μέσω μεθόδων απεικονίσεων πολλαπλής αναφοράς, χρησιμοποιώντας ψευδοδυναμικά Stuttgart για τα εσωτερικά ηλεκτρόνια (ηλεκτρόνια  $1s^2 2s^2 2p^6$  του κοβαλτίου) και με ένα σύνολο βάσεως «σθένους» [6s5p3d1f/c<sub>0</sub>aug–cc–pVTZ/o]. Αναφέρουν  $r_e$ ,  $D_0$ , και  $\omega_e$ . Τα αποτελέσματα τους αντιπαρατίθενται εν συνεχεία προς τα δικά μας. Τέλος, εν μέσω μελέτης κι άλλων μοριακών

συστημάτων δύο επί πλέον εργασίες DFT επί του  $\text{CoO}^+$  έχουν εμφανιστεί στην βιβλιογραφία.

99, 71

Για το ανιόν,  $\text{CoO}^-$ , η μόνη πειραματικά γνωστή παράμετρος είναι η ενέργεια ιοντισμού,  $IE = 1.45 \pm 0.01 \text{ eV}^{84,90}$ . Θεωρητικά περιοριζόμαστε σε εργασίες DFT,<sup>62, 98, 100, 63</sup> οι οποίες προβλέπουν είτε μία  $^5\Delta$  (DFT/B1LYP)<sup>98,63</sup> είτε μία  $^3\Sigma^-$  (DFT/B3LYP)<sup>100</sup> ως θεμελιώδη κατάσταση. Η θεμελιώδης κατάστασις του  $\text{CoO}^-$  δεν έχει ακόμη καθοριστεί πειραματικώς. Τα αποτελέσματά μας δείχνουν μία  $^5\Delta$  ως θεμελιώδη κατάσταση ακολουθούμενη από δύο χαμηλά κείμενες συμμετρίας  $^3\Phi$  και  $^3\Sigma^-$  (*vide supra*).

Η διερεύνησις της βιβλιογραφίας καταδεικνύει την ανάγκη για συστηματικούς υψηλού επιπέδου *ab initio* υπολογισμούς στα συστήματα  $\text{CoO}^{0,\pm}$ . Προς αυτή την κατεύθυνση εξετελέσθησαν υπολογισμοί πολλαπλής αλλά κι απλής αναφοράς (συζευγμένων πλειάδων), σε συνδυασμό με εκτεταμένα σύνολα βάσεως συνεπή ως προς τη συσχέτιση ηλεκτρονίων. Κατασκευάσθηκαν πλήρεις καμπύλες δυναμικής ενεργείας για 50, 31, και 7 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}^+$ , και  $\text{CoO}^-$ , αντιστοίχως.

Συνήθεις φασματοσκοπικές παράμετροι, ενέργειες συνδέσεως, διπολικές ροπές (ουδέτερο), ενέργειες διαχωρισμού ευρίσκονται για τις καταστάσεις στα τρία υπό μελέτη μόρια στους Πίνακες 4.1 ως 4.5, οι δε σταθερές συζεύξεως spin-orbit συζητούνται στο κείμενο. Οι Πίνακες του Παραρτήματος Π.4.1 ως Π.4.8 περιέχουν δεδομένα αντίστοιχα με εκείνα των συστημάτων  $\text{FeO}^{0,\pm}$ .

## 4.2. Αποτελέσματα και συζήτησις επί του $\text{CoO}$ .

### 4.2.1 Αριθμός μοριακών καταστάσεων του $\text{CoO}$

Η θεμελιώδης κατάσταση του ατόμου του Co είναι  $a^4F$  ( $4s^23d^7$ ) με τις δύο πρώτες διηγερμένες καταστάσεις,  $b^4F(4s^13d^8)$  και  $a^2F(4s^13d^8)$ , 0.4172 και 0.8785 eV υψηλότερα, αντιστοίχως.<sup>24</sup> Η αλληλεπίδρασις των Co ( $a^4F$ ) και O( $^3P$ ), μολονότι απωστική εξ αιτίας της

κατανομής του τροχιακού  $4s^2$  του Co, του οποίου η ακτίνα είναι τουλάχιστον τρεις φορές μείζων της ακτίνας των  $3d^{77}$  –όπως άλλωστε ισχύει και για τον σίδηρο–, δίδει  $36^{2S+1}\Lambda$  μοριακές καταστάσεις,  $^{2,4,6}(\Sigma^+[2], \Sigma^-, \Pi[3], \Delta[3], \Phi[2], \Gamma)$ , διπλές, τετραπλές, κι εξαπλές. Φυσικά ίσος αριθμός καταστάσεων (ιδίας χωρικής και spin συμμετρίας) προκύπτει από τον δεύτερο ενεργειακό δίαυλο,  $\text{Co}(b^4F) + \text{O}(^3P)$ . Μελετήθηκαν όλες οι 36 καταστάσεις, οι οποίες συσχετίζονται αδιαβατικώς στον δίαυλο  $\text{Co}(a^4F) + \text{O}(^3P)$ , καθώς και 14 επί πλέον από τον δεύτερο,  $\text{Co}(b^4F) + \text{O}(^3P)$ . Όπως και στην αντίστοιχη περίπτωση του FeO διαπιστώνουμε ότι (α) το σύστημα CoO σε όλες τις μελετώμενες καταστάσεις είναι αρκετά ιοντικό, με μεταφορά φορτίου κατά Mulliken στην ισορροπία περίπου + 0.6, και (β) οι αντίστοιχοι πληθυσμοί του ατόμου του Co προσεγγίζουν μία κατανομή  $4s^1 3d^7$ , σηματοδοτώντας μία *in situ* ηλεκτρονιακή απεικόνιση  $\text{Co}^+$ . Οι πρώτες δύο διηγεμένες καταστάσεις του  $\text{Co}^+$  είναι  $a^5F(4s^1 3d^7)$  και  $b^3F(4s^1 3d^7)$ , 0.4287 και 1.2118 eV υπεράνω της θεμελιώδους,  $a^3F(d^8)$ , αντιστοίχως.<sup>24</sup> Η τελευταία δεν εμπλέκεται στη διαδικασία σχηματισμού δεσμού Co–O, λόγω του γεγονότος ότι η απεικόνισίς της δεν είναι της μορφής  $3d^n 4s^1$ . Αυτοί οι δύο όροι του  $\text{Co}^+$ ,  $a^5F$  και  $b^3F$ , συνδυαζόμενοι με τον όρο  $^2P$  του ανιόντος του οξυγόνου, δίνουν διπλές και τετραπλές, καθώς και τετραπλές και εξαπλές καταστάσεις, δηλαδή,  $^{2,4}(\Sigma^+, \Sigma^-[2], \Pi[3], \Delta[3], \Phi[2], \Gamma)$  και  $^{4,6}(\Sigma^+, \Sigma^-[2], \Pi[3], \Delta[3], \Phi[2], \Gamma)$ , αντιστοίχως, ένα σύνολο  $24 + 24 = 48^{2S+1}\Lambda$  μοριακών καταστάσεων. Λόγω των προαναφερθέντων λόγων, τείνουμε να υιοθετήσουμε στην ακόλουθο συζήτηση, το ιοντικό μοντέλο  $\text{Co}^+\text{O}^-$  ως περισσότερο ρεαλιστικό, όπως πράξαμε και στο κεφάλαιο 3 για την αντίστοιχη περίπτωση του FeO. Όντως η κατασκευή 50 πλήρων καμπυλών δυναμικής ενεργείας στο επίπεδο MRCI+Q/A5ζ, οι οποίες είναι δέσμιες ως προς τα άτομα στην θεμελιώδη κατάσταση και με ενέργειες συνδέσεως κυμαινόμενες από ~ 9 έως 90 kcal/mol, φαίνεται να ενισχύει και πάλι εκείνους τους συλλογισμούς οι οποίοι αναπτύχθηκαν και στο Κεφάλαιο 3 περί της ιοντικής φύσεως του δεσμού των οξειδίων MO.

Στους Πίνακες 4.1 και 4.2 ευρίσκονται αριθμητικά αποτελέσματα ( $E$ ,  $r_e$ ,  $D_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $a_e$ ,  $\mu$ ,  $T_e$ ) για 50 δέσμιες καταστάσεις του CoO μαζί με υπάρχουσες πειραματικές τιμές, ενώ η Εικόνα 4.1 αφορά δυναμικές ενεργειακές καμπύλες στο επίπεδο MRCI+Q/A5ζ και το αντίστοιχο ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο). Επίσης στις Εικόνες 4.1Α–Γ φαίνονται οι καταστάσεις ανά πολλαπλότητα spin.

#### 4.2.2. Η θεμελιώδης κατάσταση του CoO, $X^4\Delta$ .

Εφαρμόζοντας διαφόρους μεθόδους, όπως MRCI, ACPF, RCCSD(T) και MRCI–L καθώς και συμπερίληψη της επιδράσεως ηλεκτρονίων  $3s^2 3p^6$  και των βαθμωτών σχετικιστικών διορθώσεων (DKH2), εκτελέστηκαν κατ'αρχάς υπολογισμοί για πέντε χαμηλά κείμενες καταστάσεις,  $X^4\Delta$ ,  $a^6\Delta$ ,  $A^4\Sigma^-$ ,  $B^4\Phi$ ,  $C^4\Pi$ , κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά σύμφωνα προς τα αποτελέσματα MRCI+Q· βλ. Πίνακα 4.1. Δεν κατέστη δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου RCCSD(T) για τις καταστάσεις  $B^4\Phi$  και  $C^4\Pi$ . Συζητούνται εδώ αφ'εαυτών τα αποτελέσματα για τη θεμελιώδη κατάσταση του CoO, ακολουθούμενα από τις πρώτες τέσσερις διηγεργμένες καταστάσεις και μετά τις υπόλοιπες 45, με τις τελευταίες να έχουν υπολογιστεί στο απλό επίπεδο MRCI+Q/A5ζ.

Με τη συμπερίληψη της σταθεράς συζεύξεων spin–orbit η  $X^4\Delta_\Omega$  διαχωρίζεται σε τέσσερις  $\Omega$  συνιστώσες, δηλαδή,  $^4\Delta_{1/2}$ ,  $^4\Delta_{3/2}$ ,  $^4\Delta_{5/2}$  και  $^4\Delta_{7/2}$ , με την θεμελιώδη κατάσταση να είναι  $^4\Delta_{7/2, i}$  (αντεστραμμένη).<sup>84</sup> Η με MRCI/A5ζ υπολογισθείσα (πειραματική)<sup>94</sup> σταθερά συζεύξεως SO,  $A$  είναι  $181 (162.8 \pm 2.60) \text{ cm}^{-1}$ .

Στο μεγαλύτερο επίπεδο ακριβείας και για όλες τις μεθόδους MRCI+DKH2+Q (C–MRCI+DKH2+Q) [C–ACPF+DKH2]{C–RCCSD(T)+DKH2}|MRCI–L+DKH2+Q|, η απόστασις δεσμού είναι,  $r_e = 1.607 (1.606) [1.603] \{1.611\} |1.609| \text{ \AA}$ , κατ'ουσίαν ανεξάρτητη από τη μέθοδο· Πίνακας 4.1. Εξαιρουμένης της τιμής  $1.603 \text{ \AA}$  των υπολογισμών συζευγμένων στοιβάδων (C–RCCSD(T)+DKH2),  $r_e = 1.609 \pm 0.002 \text{ \AA}$  στα μεγαλύτερα επίπεδα ακριβείας, σε λίγο ως πολύ καλή συμφωνία με την πειραματική τιμή  $1.627862(1)$

Å.<sup>94</sup> Ας παρατηρηθεί ότι χωρίς τις σχετικιστικές επενέργειες, των οποίων η επίδρασις σε όλες τις μεθόδους οδηγεί σε μία ελάττωση της αποστάσεως κατά  $\sim 0.0\text{\AA}$ , η υπολογισμένη απόστασις δεσμού είναι κοντά στα  $1.620\text{ \AA}$  σε πολύ καλή συμφωνία με το πείραμα. Η καλύτερη συμφωνία επιτυγχάνεται στο επίπεδο C–RCCSD(T) όπου  $r_e = 1.625\text{ \AA}$ . Αξίζει επίσης να σημειωθεί το γεγονός ότι η επίδρασις των  $e^- 3s^2 3p^6$  ουδεμίας πρακτικώς επιφέρει μεταβολή επί της αποστάσεως. Οι αντίστοιχες ενέργειες συνδέσεως είναι  $D_e = 86.0$  (84.4) [84.8] {88.9} |87.1| kcal/mol, όπου οι συνδυαζόμενες επενέργειες CV και σχετικότητας ελαττώνουν την  $D_e$  κατά  $\sim 1$  kcal/mol. Η ενέργεια συνδέσεως συμπεριλαμβανομένης της ενεργείας μηδενός ( $= \omega_e/2$ ), zero point energy (ZPE), ελαττώνει τις ανωτέρω τιμές  $D_e$  κατά  $\sim 1.3$  kcal/mol, άρα στο επίπεδο πολλαπλής αναφοράς  $D_0^0 = 85\text{--}86$  kcal/mol. Το καλύτερο αποτέλεσμα, ως προς το πείραμα, επιτυγχάνεται στην προσέγγιση C–RCCSD(T), όπου  $D_0^0 = 89.0$  kcal/mol. Πίνακας 4.1. Παρά ταύτα η διαφορά μεταξύ πειράματος ( $D_0^0 = 94.1 \pm 2.1$  kcal/mol<sup>93</sup>) και θεωρίας είναι σημαντική, μεγαλύτερη κατά  $\sim 8$  kcal/mol (ή  $\sim 10\%$ ) από την τιμή των  $85\text{--}86$  kcal/mol. Καθ'ότι αφ'ενός το μονο–ηλεκτρονιακό σύνολο βάσεως είναι βεβαίως επαρκές κι αφ'ετέρου ο συνδυασμός των επιδράσεων  $e^- 3s^2 3p^6$  με τα σχετικιστικά ελάσσονος σημασίας, οι παρατηρούμενες διαφορές οφείλονται κυρίως σε έλλειμμα ηλεκτρονιακής συσχέτισεως.

Στρέφουμε την προσοχή μας στον υπολογισμό της διπολικής ροπής της καταστάσεως  $X^4\Delta$ . Με εξαίρεση τους υπολογισμούς τύπου MRCI–L, οι διπολικές ροπές μέσω της αναμενομένης τιμής κυμαίνονται μεταξύ  $\langle \mu \rangle = 3.3$  και  $3.6\text{ D}$ , με τις αντίστοιχες τιμές πεπερασμένου πεδίου,  $\mu_{FF} = 4.4$  ως και  $4.8\text{ D}$ , να είναι περισσότερο αξιόπιστες<sup>58</sup>, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Από την άλλη πλευρά οι MRCI–L τιμές  $\langle \mu \rangle$ , και  $\mu_{FF}$  είναι σε όλα τα επίπεδα πρακτικώς ισοδύναμες, καταδεικνύοντας έτσι μία καλύτερη εσωτερική συνέπεια των

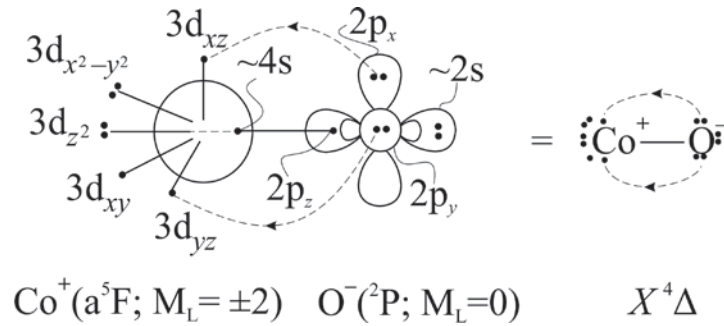
υπολογισμών MRCI-L. Η προτεινομένη τιμή για τη διπολική ροπή του CoO είναι,  $\mu(X^4\Delta) = 4.5 \pm 0.1$  D. Ας σημειωθεί ότι η τιμή της διπολικής ροπής του CoO δεν έχει μετρηθεί ακόμη.

Περί της φύσεως του δεσμού της καταστάσεως  $X^4\Delta$ . Η κυρία απεικόνισις MRCI στη θέση ισορροπίας καθώς και οι αντίστοιχοι πληθυσμοί κατά Mulliken (παραλειπομένων των 20 εσωτερικών ηλεκτρονίων) είναι

$$|X^4\Delta\rangle_{A_1} \approx 0.82 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle$$

$$4s^{1.08} 4p_z^{0.12} 4p_x^{0.04} 4p_y^{0.04} 3d_{z^2}^{1.49} 3d_{xz}^{1.34} 3d_{yz}^{1.34} 3d_{x^2-y^2}^{1.98} 3d_{xy}^{1.01} /_{Co} 2s^{1.89} 2p_z^{1.38} 2p_x^{1.60} 2p_y^{1.60} /_O$$

Περί τα  $0.6 e^-$  μεταφέρονται από το άτομο του Co προς το O. Λαμβανομένης επίσης υπόψιν της συνθέσεως των MRCI τροχιακών σ, δηλαδή,  $1\sigma = 2s$ ,  $2\sigma \approx (0.47)3d_{z^2} + (0.32)4s - (0.78)2p_z$ , και  $3\sigma \approx (0.66)4s - (0.72)3d_{z^2} - (0.20)2p_z$ , η ακόλουθη εικόνα nbL δύναται να θεωρηθεί ως μια μάλλον καλή απεικόνισις του δεσμού εντός του ιοντικού μοντέλλου,  $Co^+O^-$ .



**Σχήμα 4.1.** Η θεμελιώδης κατάσταση του CoO,  $X^4\Delta$ .

Σύμφωνα με τους πληθυσμούς κατά Mulliken, περί τα  $0.8 e^-$  μεταφέρονται από το  $O^-$  προς το  $Co^+$  μέσω του συστήματος π, ενώ  $\sim 0.3 e^-$  μεταφέρονται προς την αντίθετη πλευρά μέσω της σ οδού. Βεβαίως ο δεσμός είναι περισσότερο πολύπλοκος αλλά θεωρούμε ότι το ανωτέρω σχήμα αποτελεί μία καλή προσέγγιση «μηδενικής τάξεως» της δεσμικής αλληλεπιδράσεως μεταξύ  $Co(a^4F) + O(^3P)$ .

### 4.2.3. Οι καταστάσεις ${}^6\Delta$ , ${}^4\Sigma^-$ , ${}^4\Phi$ , ${}^4\Pi$

Πειραματικώς οι τρεις πρώτες διηγευμένες καταστάσεις του CoO,  ${}^4\Sigma^-$ ,  ${}^4\Pi_{5/2}$ , και  ${}^6\Delta$  καλύπτουν ένα εύρος  $\sim 7000 \text{ cm}^{-1}$ , σε ενεργειακή απόσταση ως προς τη  $X^4\Delta_{7/2}$ ,  $T = 3390$ ,  $5837$ , και  $7028 \text{ cm}^{-1}$ , αντιστοίχως, και με την  ${}^4\Sigma^-$  να αποτελεί την πρώτη διηγευμένη.<sup>92</sup> Παρά ταύτα, τόσο για την  ${}^4\Sigma^-$  κατάσταση όσο και για την  ${}^6\Delta$  οι τιμές των  $T$  και  $r_e$ , δεν είναι βέβαιες· οι ενδοατομικές αποστάσεις δεσμού ευρέθησαν μέσω της ημι-εμπειρικής προσεγγίσεως γραμμικής παλινδρομήσεως Herschbach–Laurie<sup>108</sup> (λεπτομέρειες στην αναφ. 92). Ας σημειωθεί επίσης ότι η χαμηλά κειμένη κατάσταση  ${}^4\Phi$ , η οποία εντοπίζεται στους  $T \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$  σύμφωνα με τους υπολογισμούς μας (Πίνακας 4.1 και Εικόνα 4.2), ουδέποτε έχει παρατηρηθεί και υπολογίζεται εδώ για πρώτη φορά.

Για τις ανωτέρω καταστάσεις οι επιδράσεις των  $3s^2 3p^6 e^-$  και της σχετικότητας δεν είναι σημαντικές. Παραδείγματος χάριν, για την κατάσταση  ${}^6\Delta$  η απόστασις ισορροπίας μειώνεται κατά περίπου  $0.002$  και  $0.006 \text{ \AA}$ , αντιστοίχως, ενώ οι επενέργειες  $3s^2 3p^6 e^-$  από μόνες τους αυξάνουν τις τιμές  $T_e$  κατά  $200\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$ , ανάλογα με τη μέθοδο· βλ. Πίνακα 4.1. Αποτελέσματα παρομοίου απολύτου μεγέθους ισχύουν και για τις άλλες τρεις καταστάσεις,  ${}^4\Sigma^-$ ,  ${}^4\Phi$ , και  ${}^4\Pi$ . Έτσι έχουμε τις MRCI–L+DKH2+Q (+ διόρθωση λόγω CV) ενέργειες διαχωρισμού ως εξής:  $T = 4104(+300) \simeq 4400 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^6\Delta$ ),  $5016(-100) \simeq 4900 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^4\Phi$ ),  $5300(-200) \simeq 5100 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^4\Sigma^-$ ), και  $7304(-200) \simeq 7100 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^4\Pi$ ). Οι κατ'απόλυτη τιμή υπολογισθείσες σταθερές συζεύξεως SO,  $|A|$  των καταστάσεων  $a^6\Delta$ ,  $A^4\Phi$ , και  $C^4\Pi$  είναι  $117$ ,  $170$ , και  $178 \text{ cm}^{-1}$ , αντιστοίχως. Πειραματικώς έχουμε  $A = -158.5723(21) \text{ cm}^{-1}$  για την κατάσταση  $C^4\Pi$ ,<sup>87</sup> δηλαδή η συνιστώσα  $\Lambda + \Sigma = 5/2$  αποτελεί την χαμηλότερη από αυτές. Λαμβανομένης υπόψιν της συζεύξεως SO για την  $C^4\Pi$  καθώς επίσης και τις ZPE διορθώσεις,  $T_0 = T_e - \Delta\omega_e/2$ , οι προηγούμενες ενέργειες διαχωρισμού ως προς την  $X^4\Delta$  γίνονται  $T_0 = T_e - \Delta\omega_e/2 = 4300$  ( $a^6\Delta \leftarrow X^4\Delta$ ),  $5638$  ( ${}^4\Sigma^- \leftarrow X^4\Delta_{7/2}$ ), και  $7314$  ( ${}^4\Pi_{5/2} \leftarrow$

$X^4\Delta_{7/2}) \text{ cm}^{-1}$ . Βλ. Εικόνα 4.2. Υφίσταται προδήλως μία διαφωνία μεταξύ θεωρίας και πειράματος διότι οι τελευταίες τιμές πειραματικώς είναι<sup>92</sup>  $T = 7028(^6\Delta)$ ,  $3390(^4\Sigma^-)$ , και  $5837(^4\Pi_{5/2}) \text{ cm}^{-1}$ . Υπενθυμίζεται, παρ'όλα αυτά, ότι οι πειραματικές τιμές  $T$  για τις καταστάσεις  $^6\Delta$  και  $^4\Sigma^-$  είναι αρκετά αβέβαιες (βλ. Εισαγωγή). Για όλους τους ανωτέρω λόγους αλλά και σύμφωνα με τους υπολογισμούς μας, οι πρώτες τέσσερις διηγεμένες καταστάσεις του CoO χαρακτηρίζονται με κάποια επιφύλαξη, ως  $a^6\Delta$ ,  $A^4\Phi$ ,  $B^4\Sigma^-$ , και  $C^4\Pi$ .

Θεωρώντας την επενέργεια συσχέτισεως των ηλεκτρονίων  $3s^23p^6$  ως μη σημαντική, οι αποστάσεις ισορροπίας (πειραματικές τιμές εντός περενθέσεως<sup>92</sup>) είναι,  $r_e = 1.667(1.686)$ ,  $1.628$ ,  $1.578(1.641)$ , και  $1.638(1.653) \text{ \AA}$ , για τις καταστάσεις  $a^6\Delta$ ,  $A^4\Phi$ ,  $B^4\Sigma^-$ , και  $C^4\Pi$ , αντιστοίχως. Πίνακας 4.1. Με εξαίρεση την κατάσταση  $^4\Sigma^-$ , για την οποία η τιμή της  $r_e$  υπολογίζεται κατά  $0.06 \text{ \AA}$  μικρότερη της πειραματικής, η συμφωνία μεταξύ πειράματος και θεωρίας θεωρείται καλή. Όπως ήδη αναφέρθη, όμως, οι πειραματικές τιμές  $r_e$  για τις καταστάσεις  $^6\Delta$  και  $^4\Sigma^-$  είναι αβέβαιες κατά τουλάχιστον  $\pm 0.01 \text{ \AA}$  (βλ. κατωτέρω). Οι προτεινόμενες διπολικές ροπές σύμφωνα με τους υπολογισμούς πεπερασμένου πεδίου MRCI-L+DKH2+Q, είναι  $\mu_{FF} = 1.8$  ( $a^6\Delta$ ),  $5.8$  ( $A^4\Phi$ ),  $5.2$  ( $B^4\Sigma^-$ ), και  $5.5$  ( $C^4\Pi$ ) D. Πίνακας 4.1.

Μερικά σχόλια για την ηλεκτρονιακή δομή των καταστάσεων αυτών. Κάτωθι δίδονται οι κύριες απεικονίσεις MRCI μαζί με τους αντιστοίχους πληθυσμούς κατά Mulliken. Ο δείκτης κάτω δεξιά στο «ket» της κυματοσυναρτήσεως δηλώνει την συνιστώσα συμμετρίας την οποία περιγράφει. Θυμηθείτε ότι όλες οι καταστάσεις  $\Lambda$  είναι διπλώς εκφυλισμένες και ανάγονται στη συμμετρία  $C_{2v}$  σε  $A_1 + A_2$  όταν  $\Lambda = 2k$  (π.χ.  $\Delta$ ,  $\Gamma$  ... καταστάσεις) ενώ όταν  $\Lambda = 2k + 1$  ( $\Pi$ ,  $\Phi$  ... καταστάσεις) σε  $B_1 + B_2$ . Η περίπτωση όπου  $\Lambda = 0$  οδηγεί σε  $\Sigma^+$  ( $=A_1$  συμμετρίας μόνον) και  $\Sigma^-$  ( $=A_2$  συμμετρίας μόνον). Φυσικά και οι δύο συνιστώσες οι οποίες περιγράφουν καταστάσεις με  $\Lambda > 0$  είναι απολύτως ισοδύναμες. Έτσι η  $^6\Delta$  περιγράφεται από



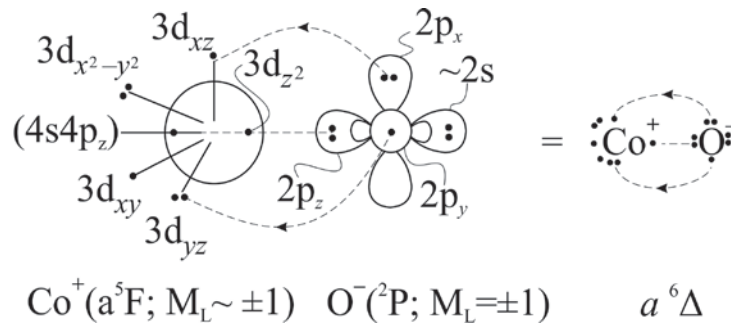
δύο συνιστώσες  $A_1$ ,  $A_2$  απολύτως ισοδύναμες μεταξύ τους ενώ αντιστοίχως η  ${}^4\Phi$  από δύο συνιστώσες συμμετρίας  $B_1 + B_2$ .

$$\begin{aligned} |a^6\Delta\rangle_{A_1} &\approx 0.84 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\ &4s^{0.90} 4p_z^{0.33} 4p_x^{0.03} 4p_y^{0.03} 3d_{z^2}^{1.25} 3d_{xz}^{1.43} 3d_{yz}^{1.43} 3d_{x^2-y^2}^{1.96} 3d_{xy}^{1.02} / 2s^{1.94} 2p_z^{1.55} 2p_x^{1.51} 2p_y^{1.51} \\ |B^4\Sigma^-\rangle &\approx 0.81 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\ &4s^{0.85} 4p_z^{0.12} 4p_x^{0.04} 4p_y^{0.04} 3d_{z^2}^{1.04} 3d_{xz}^{1.33} 3d_{yz}^{1.33} 3d_{x^2-y^2}^{1.80} 3d_{xy}^{1.80} /_{Co} 2s^{1.89} 2p_z^{1.10} 2p_x^{1.78} 2p_y^{1.78} \\ |A^4\Phi\rangle_{B_1} &\approx 0.56 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle - 0.56 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\ &4s^{0.88} 4p_z^{0.14} 4p_x^{0.05} 4p_y^{0.05} 3d_{z^2}^{1.03} 3d_{xz}^{1.58} 3d_{yz}^{1.57} 3d_{x^2-y^2}^{1.50} 3d_{xy}^{1.49} /_{Co} 2s^{1.90} 2p_z^{1.04} 2p_x^{1.84} 2p_y^{1.84} \end{aligned}$$

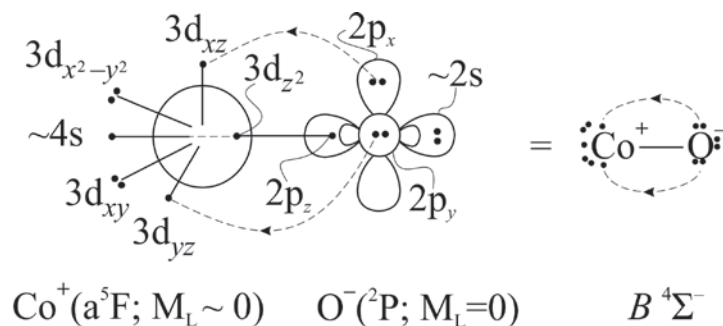
Μεταβάλλοντας τους κυρίους συντελεστές, 0.56, της καταστάσεως  $A^4\Phi$  σε 0.51 και το πρόσημο «+» σε «-» λαμβάνουμε την κατάσταση  $|C^4\Pi\rangle$  με παρομοίους πληθυσμούς με την  $A^4\Phi$ . Συνολικά, περίπου 0.6 και 0.7  $e^-$  μεταφέρονται από το Co στο O στις καταστάσεις ( $a^6\Delta$ ,  $B^4\Sigma^-$ ) και ( $A^4\Phi$ ,  $C^4\Pi$ ), αντιστοίχως. Βασιζόμενοι στις κύριες απεικονίσεις, τους ατομικούς πληθυσμούς, και λαμβανομένης υπόψιν της συνθέσεως των σ ατομικών τροχιακών των καταστάσεων  $a^6\Delta$  και  $B^4\Sigma^-$ , δηλαδή,

$$a^6\Delta \left\{ \begin{array}{l} 2\sigma \approx (0.42)3d_{z^2} - (0.82)2p_z \\ 3\sigma \approx (0.90)3d_{z^2} + (0.41)2p_z \\ 4\sigma \approx (0.90)4s - (0.49)4p_z \end{array} \right\} \quad B^4\Sigma^- \left\{ \begin{array}{l} 2\sigma \approx (0.58)3d_{z^2} - (0.72)2p_z \\ 3\sigma \approx (0.85)4s - (0.47)3d_{z^2} \end{array} \right\}$$

ο δεσμός των δύο αυτών καταστάσεων απεικονίζεται από τα ακόλουθα vBL διαγράμματα:



**Σχήμα 4.2.** Διάγραμμα  $nbL$  της καταστάσεως  $a^6\Delta$ .



**Σχήμα 4.3.** Διάγραμμα  $nbL$  της καταστάσεως  $B^4\Sigma^-$ .

Ο δεσμός για τις καταστάσεις  $A^4\Phi$ ,  $C^4\Pi$  είναι περισσότερο πολύπλοκος και δεν φαίνεται να υπάρχει απλός τρόπος συζήτησής του.

#### 4.2.4. Υψηλότερα κείμενες καταστάσεις

Στον Πίνακα 4.2 συγκεντρώνονται αποτελέσματα για 45 υψηλότερα κείμενες δέσμιες καταστάσεις του  $CoO$ , όλες υπολογισμένες στο επίπεδο θεωρίας  $MRCI(+Q)/A5\zeta$ , ενεργειακού εύρους  $21000 \text{ cm}^{-1}$ . Ως προς το διάλυτο  $Co(a^4F) + O(^3P)$  συσχετίζονται αδιαβατικώς 31 καταστάσεις, οι δε υπόλοιπες 14 στον διάλυτο  $Co(b^4F) + O(^3P)$ · βλ. Εικόνα 4.1, και Εικόνες 4.1.Α–Γ. Πειραματικές τιμές υπάρχουν για πέντε καταστάσεις  $^2\Delta$ ,  $^4\Delta[2]$ ,  $^4\Pi$ , και  $^4\Phi$ , εντοπιζόμενες μεταξύ  $T = 10\,000$  και  $21\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Αυτές μπορούν να ταυτοποιηθούν με τις υπολογισθείσες καταστάσεις,  $1^2\Delta$ ,  $3^4\Delta$ ,  $4^4\Pi$ ,  $4^4\Delta$ , και  $3^4\Phi$ · βλ. Πίνακα 4.2. Δοθείσης της εγγενούς υπολογιστικής δυσχερείας του μορίου  $CoO$ , η συμφωνία μεταξύ πειράματος και θεωρίας θεωρείται καλή, με διαφορές στις ενέργειες διαχωρισμού  $T$  όχι μεγαλύτερες από  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , ή περίπου δέκα τοις εκατό. Δεν κατέστη δυνατός ο εντοπισμός μίας επί πλέον καταστάσεως συμμετρίας  $^4\Phi$  ευρισκομένης πειραματικώς<sup>89</sup> στους  $T = 16\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Και οι 50 υπό μελέτην καταστάσεις παρουσιάζουν μία ισχυρή συνιστώσα ιοντικού χαρακτήρα με αυξανόμενη ιοντικότητα για καταστάσεις υψηλότερης πολλαπλότητας spin. Εν προκειμένω,

το μέσο θετικό φορτίο κατά Mulliken στο Co ( $\bar{q}_{\text{Co}}$ ) για 17 διπλές, 18 τετραπλές, και 15 εξαπλές είναι  $\bar{q}_{\text{Co}} = 0.55, 0.67$  και  $0.70$ , αντιστοίχως. Μία παρομοία τάσις παρατηρείται και στο μόριο του FeO επίσης.<sup>81</sup>

Αποτελέσματα MRCI για 45 υψηλότερα κείμενες καταστάσεις του CoO ευρίσκονται στον Πίνακα Π.4.1 του Παραρτήματος. Επιπροσθέτως, για αυτές τις καταστάσεις δίδονται στους Πίνακες Π.4.2 και Π.4.3 κύριες απεικονίσεις MRCI και ατομικοί πληθυσμοί, αντιστοίχως.

**Πίνακας 4.1.** Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο-περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), διπολικές ροπές  $\mu$  (D), φορτία κατά Mulliken επί του Co,  $q_{\text{Co}}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) των πέντε πρώτων καταστάσεων του  $\text{Co}^{16}\text{O}$ .

| Μέθοδος <sup>a</sup>                 | $-E$       | $r_e$               | $D_e^b$               | $\omega_e$         | $\omega_e x_e$    | $a_e$               | $\langle \mu \rangle / \mu_{\text{FF}}^c$ | $q_{\text{Co}}$ | $T_e$ |
|--------------------------------------|------------|---------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------------------|-----------------|-------|
| <b><math>X^4\Delta (a^4F)</math></b> |            |                     |                       |                    |                   |                     |                                           |                 |       |
| MRCI                                 | 1456.78176 | 1.628               | 79.6                  | 881                | 5.7               | 3.9                 | 3.61/4.50                                 | 0.54            | 0.0   |
| MRCI+Q                               | 1456.83115 | 1.619               | 86.0                  | 904                | 4.5               | 3.7                 | /4.62                                     |                 | 0.0   |
| MRCI+DKH2                            | 1467.27752 | 1.616               | 78.8                  | 894                | 5.1               | 3.9                 | 3.63/4.37                                 |                 | 0.0   |
| MRCI+DKH2+Q                          | 1467.32771 | 1.607               | 85.4                  | 923                | 5.7               | 3.9                 | /4.42                                     |                 | 0.0   |
| C–MRCI                               | 1457.18841 | 1.629               | 76.3                  | 879                | 5.3               | 3.9                 | 3.61/4.47                                 |                 | 0.0   |
| C–MRCI+Q                             | 1457.28208 | 1.618               | 85.1                  | 909                | 4.5               | 3.7                 | /4.64                                     |                 | 0.0   |
| C–MRCI+DKH2                          | 1467.68473 | 1.618               | 75.5                  | 893                | 5.6               | 4.0                 | 3.64/4.35                                 |                 | 0.0   |
| C–MRCI+DKH2+Q                        | 1467.77935 | 1.606               | 84.4                  | 929                | 5.9               | 3.9                 | /4.43                                     |                 | 0.0   |
| ACPF                                 | 1456.83434 | 1.618               | 86.0                  | 909                | 5.1               | 3.7                 | 3.41/4.64                                 |                 | 0.0   |
| ACPF+DKH2                            | 1467.33112 | 1.606               | 85.6                  | 924                | 4.4               | 3.8                 | 3.40/4.39                                 |                 | 0.0   |
| C–ACPF                               | 1457.29704 | 1.614               | 85.3                  | 919                | 4.7               | 3.7                 | 3.29/4.61                                 |                 | 0.0   |
| C–ACPF+DKH2                          | 1467.79481 | 1.603               | 84.8                  | 937                | 4.9               | 3.9                 | 3.28/4.38                                 |                 | 0.0   |
| RCCSD(T)                             | 1456.85236 | 1.623               | 89.8                  | 906                | 4.0               | 3.3                 | /4.79                                     |                 | 0.0   |
| RCCSD(T)+DKH2                        | 1467.34836 | 1.609               | 88.7                  | 924                | 3.8               | 3.4                 | /4.60                                     |                 | 0.0   |
| C–RCCSD(T)                           | 1457.32910 | 1.625               | 90.3                  | 907                | 3.9               | 3.3                 | /4.74                                     |                 | 0.0   |
| C–RCCSD(T)+DKH2                      | 1467.82569 | 1.611               | 88.9                  | 926                | 3.6               | 3.3                 | /4.55                                     |                 | 0.0   |
| MRCI–L                               | 1456.80560 | 1.626               | 84.8                  | 929                | 6.1               | 3.5                 | 4.73/4.69                                 | 0.58            | 0.0   |
| MRCI–L+Q                             | 1456.84082 | 1.621               | 88.2                  | 953                | 6.3               | 3.2                 | /4.35                                     |                 | 0.0   |
| MRCI–L+DKH2                          | 1467.30106 | 1.614               | 83.8                  | 938                | 5.9               | 3.5                 | 4.60/4.53                                 |                 | 0.0   |
| MRCI–L+DKH2+Q                        | 1467.33665 | 1.609               | 87.1                  | 962                | 5.8               | 3.3                 | /4.29                                     |                 | 0.0   |
| Πείραμα                              |            | 1.6279 <sup>d</sup> | 94.1±2.1 <sup>e</sup> | 862.4 <sup>f</sup> | 5.13 <sup>f</sup> | 3.9883 <sup>d</sup> |                                           |                 |       |
| <b><math>a^6\Delta (a^4F)</math></b> |            |                     |                       |                    |                   |                     |                                           |                 |       |
| MRCI                                 | 1456.77014 | 1.689               | 72.3                  | 729                | 4.8               | 4.5                 | 1.78/1.87                                 | 0.58            | 2550  |
| MRCI+Q                               | 1456.81357 | 1.679               | 75.0                  | 748                | 5.3               | 4.7                 | /1.75                                     |                 | 3857  |
| MRCI+DKH2                            | 1467.26421 | 1.682               | 70.4                  | 735                | 4.9               | 4.6                 | 1.84/1.94                                 |                 | 2921  |

Πίνακος 4.1 συνέχεια

|                                        |            |       |      |       |     |     |           |      |          |
|----------------------------------------|------------|-------|------|-------|-----|-----|-----------|------|----------|
| MRCI+DKH2+Q                            | 1467.30826 | 1.670 | 73.2 | 756   | 5.5 | 4.8 | /1.83     |      | 4267     |
| C-MRCI                                 | 1457.17876 | 1.693 | 70.3 | 725   | 4.6 | 4.4 | 1.88/1.92 |      | 2117     |
| C-MRCI+Q                               | 1457.26580 | 1.681 | 74.9 | 748   | 5.1 | 4.6 | /1.82     |      | 3572     |
| C-MRCI+DKH2                            | 1467.67339 | 1.686 | 68.4 | 730   | 4.7 | 4.5 | 1.93/1.99 |      | 2489     |
| C-MRCI+DKH2+Q                          | 1467.76112 | 1.673 | 73.0 | 753   | 5.3 | 4.7 | /1.89     |      | 4000     |
| ACPF                                   | 1456.81496 | 1.677 | 73.9 | 749   | 5.5 | 4.8 | 1.59/1.69 |      | 4253     |
| ACPF+DKH2                              | 1467.30981 | 1.668 | 72.2 | 758   | 5.7 | 4.9 | 1.62/1.76 |      | 4677     |
| C-ACPF                                 | 1457.27690 | 1.677 | 72.6 | 751   | 5.5 | 4.8 | 1.65/1.69 |      | 4421     |
| C-ACPF+DKH2                            | 1467.77258 | 1.669 | 70.8 | 758   | 5.6 | 4.9 | 1.67/1.77 |      | 4879     |
| RCCSD(T)                               | 1456.82730 | 1.649 | 74.1 | 806   | 7.1 | 5.4 | /1.58     |      | 5499     |
| RCCSD(T)+DKH2                          | 1467.32305 | 1.643 | 72.9 | 822   | 7.3 | 5.4 | /1.70     |      | 5556     |
| C-RCCSD(T)                             | 1457.30171 | 1.646 | 73.1 | 830   | 7.0 | 5.2 | /1.55     |      | 6011     |
| C-RCCSD(T)+DKH2                        | 1467.79832 | 1.640 | 71.8 | 842   | 7.0 | 5.2 | /1.66     |      | 6006     |
| MRCI-L                                 | 1456.79155 | 1.686 | 76.0 | 734   | 5.0 | 4.6 | 1.69/1.78 | 0.52 | 3082     |
| MRCI-L+Q                               | 1456.82284 | 1.677 | 76.9 | 757   | 5.4 | 4.7 | /1.72     |      | 3947     |
| MRCI-L+DKH2                            | 1467.28618 | 1.676 | 74.5 | 747   | 5.4 | 4.8 | 1.77/1.80 |      | 3265     |
| MRCI-L+DKH2+Q                          | 1467.31795 | 1.667 | 75.4 | 771   | 5.9 | 4.8 | /1.78     |      | 4104     |
| Πείραμα <sup>g</sup>                   |            | 1.686 |      | 729.7 |     |     |           |      | 7028±1.3 |
| <b><math>B^4\Sigma^- (a^4F)</math></b> |            |       |      |       |     |     |           |      |          |
| MRCI                                   | 1456.75491 | 1.583 | 62.7 | 904   | 3.1 | 5.9 | 3.50/4.70 | 0.61 | 5894     |
| MRCI+Q                                 | 1456.80568 | 1.568 | 70.0 | 972   | 3.2 | 4.8 | /5.01     |      | 5590     |
| MRCI+DKH2                              | 1467.24788 | 1.580 | 60.2 | 890   | 3.3 | 6.6 | 3.58/4.53 |      | 6506     |
| MRCI+DKH2+Q                            | 1467.29924 | 1.565 | 67.5 | 965   | 3.2 | 5.2 | /4.80     |      | 6247     |
| C-MRCI                                 | 1457.16261 | 1.583 | 60.1 | 898   | 3.4 | 6.4 | 3.51/4.52 |      | 5663     |
| C-MRCI+Q                               | 1457.25740 | 1.565 | 69.6 | 987   | 3.6 | 4.9 | /4.88     |      | 5416     |
| C-MRCI+DKH2                            | 1467.65621 | 1.581 | 57.6 | 884   | 3.5 | 7.0 | 3.60/4.41 |      | 6260     |
| C-MRCI+DKH2+Q                          | 1467.75160 | 1.562 | 67.0 | 979   | 3.4 | 5.2 | /4.69     |      | 6091     |
| RCCSD(T)                               | 1456.83587 | 1.579 | 79.5 | 961   | 3.6 | 3.2 | /5.60     |      | 3618     |
| RCCSD(T)+DKH2                          | 1467.32807 | 1.572 | 76.0 | 967   | 3.2 | 3.2 | /5.34     |      | 4453     |
| C-RCCSD(T)                             | 1457.31316 | 1.577 | 80.3 | 961   | 3.0 | 3.2 | /5.58     |      | 3498     |

Πίνακος 4.1 συνέχεια

|                                                 |            |       |      |       |     |     |           |      |          |
|-------------------------------------------------|------------|-------|------|-------|-----|-----|-----------|------|----------|
| C–RCCSD(T)+DKH2                                 | 1467.80612 | 1.569 | 76.6 | 972   | 3.9 | 3.4 | /5.31     |      | 4295     |
| MRCI–L                                          | 1456.78371 | 1.594 | 71.1 | 920   | 3.7 | 5.3 | 5.12/5.53 | 0.58 | 4803     |
| MRCI–L+Q                                        | 1456.82040 | 1.581 | 75.4 | 978   | 3.6 | 4.4 | /5.47     |      | 4481     |
| MRCI–L+DKH2                                     | 1467.27565 | 1.591 | 67.8 | 891   | 3.5 | 5.9 | 5.07/5.48 |      | 5575     |
| MRCI–L+DKH2+Q                                   | 1467.31248 | 1.578 | 71.9 | 952   | 3.4 | 5.1 | /5.12     |      | 5306     |
| Πείραμα <sup>g</sup>                            |            | 1.641 |      | 835.5 |     |     |           |      | 3390±1.3 |
| <b><math>A^4\Phi</math> (<math>a^4F</math>)</b> |            |       |      |       |     |     |           |      |          |
| MRCI                                            | 1456.75815 | 1.643 | 64.8 | 792   | 7.2 | 5.0 | 3.47/4.69 | 0.67 | 5182     |
| MRCI+Q                                          | 1456.80430 | 1.633 | 69.2 | 823   | 7.7 | 5.0 | /5.00     |      | 5892     |
| MRCI+DKH2                                       | 1467.25166 | 1.639 | 62.6 | 793   | 7.7 | 5.2 | 3.57/4.69 |      | 5674     |
| MRCI+DKH2+Q                                     | 1467.29842 | 1.628 | 67.0 | 825   | 7.2 | 4.9 | /4.96     |      | 6428     |
| C–MRCI                                          | 1457.16623 | 1.644 | 62.4 | 785   | 7.1 | 5.1 | 3.44/4.55 |      | 4867     |
| C–MRCI+Q                                        | 1457.25603 | 1.632 | 68.8 | 822   | 7.6 | 5.0 | /4.89     |      | 5718     |
| C–MRCI+DKH2                                     | 1467.66040 | 1.640 | 60.2 | 785   | 6.9 | 5.2 | 3.55/4.57 |      | 5339     |
| C–MRCI+DKH2+Q                                   | 1467.75088 | 1.627 | 66.5 | 825   | 8.4 | 5.2 | /4.88     |      | 6249     |
| MRCI–L                                          | 1456.78763 | 1.639 | 73.5 | 856   | 7.5 | 4.3 | 4.74/6.02 | 0.66 | 3943     |
| MRCI–L+Q                                        | 1456.82031 | 1.633 | 75.3 | 887   | 8.4 | 4.1 | /6.20     |      | 4501     |
| MRCI–L+DKH2                                     | 1467.28080 | 1.634 | 71.1 | 850   | 7.7 | 4.5 | 4.79/5.67 |      | 4447     |
| MRCI–L+DKH2+Q                                   | 1467.31380 | 1.628 | 72.7 | 879   | 7.7 | 4.2 | /5.78     |      | 5016     |
| <b><math>C^4\Pi</math> (<math>a^4F</math>)</b>  |            |       |      |       |     |     |           |      |          |
| MRCI                                            | 1456.74700 | 1.660 | 57.8 | 741   | 5.9 | 5.3 | 3.55/4.78 | 0.67 | 7630     |
| MRCI+Q                                          | 1456.79411 | 1.644 | 62.8 | 788   | 7.0 | 5.1 | /5.00     |      | 8129     |
| MRCI+DKH2                                       | 1467.24117 | 1.656 | 56.0 | 749   | 5.5 | 5.0 | 3.65/4.79 |      | 7978     |
| MRCI+DKH2+Q                                     | 1467.28893 | 1.640 | 61.1 | 791   | 6.4 | 5.0 | /4.98     |      | 8511     |
| C–MRCI                                          | 1457.15486 | 1.661 | 55.3 | 731   | 6.2 | 5.5 | 3.52/4.66 |      | 7362     |
| C–MRCI+Q                                        | 1457.24562 | 1.642 | 62.2 | 785   | 8.1 | 5.6 | /4.91     |      | 8001     |
| C–MRCI+DKH2                                     | 1467.64966 | 1.658 | 53.5 | 738   | 5.3 | 5.1 | 3.63/4.68 |      | 7698     |
| C–MRCI+DKH2+Q                                   | 1467.74114 | 1.639 | 60.4 | 788   | 7.2 | 5.4 | /4.92     |      | 8387     |
| MRCI–L                                          | 1456.77600 | 1.652 | 66.2 | 811   | 7.0 | 4.6 | 4.77/6.46 | 0.66 | 6497     |
| MRCI–L+Q                                        | 1456.80917 | 1.641 | 68.3 | 845   | 7.7 | 4.5 | /6.08     |      | 6947     |

Πίνακος 4.1 συνέχεια

|                      |            |        |      |       |     |     |           |          |
|----------------------|------------|--------|------|-------|-----|-----|-----------|----------|
| MRCI-L+DKH2          | 1467.26995 | 1.648  | 64.3 | 812   | 6.6 | 4.5 | 4.80/5.69 | 6826     |
| MRCI-L+DKH2+Q        | 1467.30337 | 1.638  | 66.2 | 839   | 7.0 | 4.5 | /5.57     | 7304     |
| Πείραμα <sup>g</sup> |            | 1.6532 |      | 804.8 |     |     |           | 5837±1.3 |

<sup>a</sup> Τα +Q, DKH2, και C- αναφέρονται στη ημι-εμπειρική κατά Davidson διόρθωση, στην προσέγγιση Douglas-Kroll-Hess δευτέρας τάξεως για βαθμωτές σχετικιστικές επενέργειες, καθώς και ότι τα ηλεκτρόνια CV του Co(3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>) έχουν προσμετρηθεί στις επεκτάσεις CI. Υπολογισμοί φέροντες «-L» (MRCI-L, MRCI+Q-L, MRCI+DKH-L, MRCI+DKH+Q-L) ετελέσθησαν με έναν πολύ μεγαλύτερο χώρο αναφοράς, βλ. κείμενο.

<sup>b</sup> Ως προς τα άτομα στη θεμελιώδη τους κατάσταση, Co(a<sup>4</sup>F) + O(<sup>3</sup>P).

<sup>c</sup> Η διπολική ροπή υπολογισμένη ως αναμενομένη τιμή  $\langle \mu \rangle$ , ή διά της μεθόδου του πεπερασμένου πεδίου,  $\mu_{FF}$ . έντασις πεδίου 10<sup>-5</sup> a.u.

<sup>d</sup> Αναφ. 94.

<sup>e</sup> Αναφ. 93, τιμή D<sub>0</sub>.

<sup>f</sup> Αναφ. 89.

<sup>g</sup> Αναφ. 92, βλ. κείμενο.

**Πίνακας 4.2.** Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  ( $\text{\AA}$ ), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), διπολικές ροπές  $\mu$  (D), φορτία κατά Mulliken επί του Co,  $q_{Co}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 45 υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του  $\text{Co}^{16}\text{O}$  στο επίπεδο θεωρίας MRCI+Q/A5ζ. Πειραματικές τιμές εντός αγκυλών.

| Κατάστασις <sup>a</sup>        | $-E$       | $r_e$                                | $D_e^b$ | $\omega_e$               | $\omega_e x_e$ | $\alpha_e$ | $\mu_{FF}^c$ | $q_{Co}$ | $T_e$                    |
|--------------------------------|------------|--------------------------------------|---------|--------------------------|----------------|------------|--------------|----------|--------------------------|
| $1^2\Gamma$ ( $a^4F$ )         | 1456.79040 | 1.698                                | 64.6    | 695                      | 4.2            | 4.1        | 4.00         | 0.54     | 8942                     |
| $1^2\Pi$ ( $a^4F$ )            | 1456.78802 | 1.612                                | 63.1    | 740                      | 9.7            | 7.8        | 4.19         | 0.46     | 9466                     |
| $1^4\Gamma$ ( $a^4F$ )         | 1456.78387 | 1.800                                | 60.5    | 607                      | 2.6            | 2.8        | 2.23         | 0.65     | 10375                    |
| $1^2\Delta$ ( $a^4F$ )         | 1456.78072 | 1.699                                | 58.5    | 574                      | 0.7            | 4.4        | 3.86         | 0.54     | 11068                    |
|                                |            | [1.733 <sup>d</sup> ]                |         |                          |                |            |              |          | [10131±5 <sup>d</sup> ]  |
| $2^4\Delta$ ( $a^4F$ )         | 1456.78051 | 1.815                                | 58.5    | 556                      | 2.6            | 0.5        | 2.27         | 0.66     | 11113                    |
| $1^2\Sigma^+$ ( $a^4F$ )       | 1456.78019 | 1.642                                | 58.2    | 711                      | 8.1            | 7.2        | 4.35         | 0.50     | 11182                    |
| $1^2\Sigma^-$ ( $a^4F$ )       | 1456.77907 | 1.591                                | 57.5    | 570(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 3.76         | 0.50     | 11430                    |
| $2^4\Pi$ ( $a^4F$ )            | 1456.77688 | 1.779                                | 56.3    | 665                      | 20.3           | 2.7        | 2.04         | 0.63     | 11911                    |
| $2^4\Sigma^-$ ( $b^4F$ )       | 1456.77661 | 1.800                                | 59.0    | 963                      | 32.5           | 1.8        | 3.72         | 0.73     | 11970                    |
| $1^6\Pi$ ( $a^4F$ )            | 1456.77642 | 1.844                                | 56.0    | 605                      | 3.0            | 2.7        | 2.61         | 0.67     | 12011                    |
| $2^4\Phi$ ( $a^4F$ )           | 1456.77384 | 1.800                                | 54.4    | 535(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 4.75         | 0.74     | 12576                    |
| $1^6\Gamma$ ( $a^4F$ )         | 1456.77323 | 1.900                                | 53.9    | 583                      | 2.3            | 3.5        | 2.86         | 0.69     | 12712                    |
| $3^4\Pi$ ( $a^4F$ )            | 1456.77286 | 1.820                                | 53.7    | 639(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 4.02         | 0.73     | 12793                    |
| $1^6\Sigma^+$ ( $a^4F$ )       | 1456.77245 | 1.862                                | 53.5    | 576                      | 3.1            | 2.0        | 2.68         | 0.67     | 12882                    |
| $1^4\Sigma^+$ ( $a^4F$ )       | 1456.77232 | 1.828                                | 53.4    | 580                      | 2.6            | 2.5        | 2.41         | 0.67     | 12911                    |
| $3^4\Delta$ ( $a^4F$ )         | 1456.77177 | 1.826                                | 53.1    | 549                      | 0.8            | 2.3        | 2.47         | 0.67     | 13031                    |
|                                |            | [1.778=r <sub>0</sub> <sup>e</sup> ] |         |                          |                |            |              |          | [13950.07 <sup>e</sup> ] |
| $1^2\Phi$ ( $a^4F$ )           | 1456.76846 | 1.627                                | 50.9    | 972                      | 49.5           | 15.2       | 3.52         | 0.62     | 13758                    |
| $2^2\Delta$ ( $a^4F$ )         | 1456.76783 | 1.704                                | 50.5    | 427                      | 2.8            | 4.0        | 3.88         | 0.55     | 13897                    |
| $2^2\Sigma^-$ ( $b^4F$ )       | 1456.76672 | 1.610                                | 52.6    | 1054                     | 17.2           | 4.4        | 3.50         | 0.54     | 14140                    |
| $2^6\Delta$ ( $a^4F$ )         | 1456.76667 | 1.910                                | 49.8    | 600                      | 3.1            | 2.8        | 2.95         | 0.70     | 14150                    |
| $1^6\Phi$ ( $a^4F$ )           | 1456.76656 | 1.897                                | 49.8    | 594                      | 3.0            | 2.9        | 2.64         | 0.68     | 14174                    |
| $2^6\Pi$ ( $a^4F$ )            | 1456.76540 | 1.904                                | 49.0    | 591                      | 2.9            | 2.9        | 2.72         | 0.69     | 14429                    |
| $1^6\Sigma^-$ ( $a^4F$ )       | 1456.76488 | 1.915                                | 48.6    | 594                      | 3.1            | 2.8        | 2.98         | 0.70     | 14544                    |
| $4^4\Pi$ ( $b^4F$ )            | 1456.76364 | 1.770                                | 50.8    | 621                      | 3.8            | 2.7        | 3.28         | 0.63     | 14815                    |
| [ $^4\Pi_{5/2}$ <sup>e</sup> ] |            | [1.810=r <sub>0</sub> <sup>e</sup> ] |         |                          |                |            |              |          | [15884.64 <sup>e</sup> ] |



Πίνακος 4.2 συνέχεια

|                      |            |                                      |      |                          |      |      |      |      |                           |
|----------------------|------------|--------------------------------------|------|--------------------------|------|------|------|------|---------------------------|
| $2^4\Gamma (b^4F)$   | 1456.76080 | 1.855                                | 48.9 | 640                      | 3.4  | 2.8  | 3.50 | 0.66 | 15438                     |
| $4^4\Delta (b^4F)$   | 1456.75855 | 1.796                                | 47.5 | 668                      | 5.1  | 4.7  | 2.97 | 0.70 | 15932                     |
|                      |            | [1.791 <sup>d</sup> ]                |      | [540±10 <sup>d</sup> ]   |      |      |      |      | [15446±8 <sup>d</sup> ]   |
|                      |            | [1.815=r <sub>0</sub> <sup>e</sup> ] |      |                          |      |      |      |      | [15650.679 <sup>e</sup> ] |
| $2^2\Pi (a^4F)$      | 1456.75687 | 1.638                                | 43.6 | 237(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |      |      | 3.61 | 0.60 | 16302                     |
| $2^4\Sigma^+ (a^4F)$ | 1456.75524 | 1.845                                | 42.7 | 621                      | 2.9  | 2.8  | 3.02 | 0.66 | 16660                     |
| $2^2\Phi (a^4F)$     | 1456.75419 | 1.772                                | 42.0 | 952                      | 18.2 | -0.7 | 1.96 | 0.63 | 16890                     |
| $3^2\Pi (a^4F)$      | 1456.75091 | 1.717                                | 39.9 | 846                      | 22.1 | -3.1 | 2.68 | 0.62 | 17610                     |
| $3^2\Delta (a^4F)$   | 1456.74751 | 1.642                                | 37.8 | 869                      | 0.3  | 2.5  | 2.51 | 0.52 | 18355                     |
| $4^2\Pi (b^4F)$      | 1456.74571 | 1.663                                | 39.5 | 1118                     | 43.9 | 3.7  | 3.65 | 0.57 | 18750                     |
| $2^2\Sigma^+ (a^4F)$ | 1456.74358 | 1.643                                | 35.3 | 728                      | -3.0 | 2.8  | 2.37 | 0.53 | 19219                     |
| $3^4\Phi (b^4F)$     | 1456.74267 | 1.904                                | 37.6 | 595                      | 3.0  | 2.8  | 2.39 | 0.68 | 19418                     |
|                      |            | [1.845 <sup>e</sup> ]                |      |                          |      |      |      |      | [21046 <sup>e</sup> ]     |
| $5^4\Pi (b^4F)$      | 1456.74161 | 1.910                                | 36.9 | 593                      | 3.0  | 2.8  | 2.46 | 0.69 | 19650                     |
| $5^2\Pi (b^4F)$      | 1456.73708 | 1.693                                | 34.0 | 730                      | -8.2 | 3.6  | 2.63 | 0.55 | 20645                     |
| $3^6\Delta (a^4F)$   | 1456.73559 | 1.855                                | 30.4 | 634                      | 3.9  | 3.2  | 2.65 | 0.76 | 20971                     |
| $3^2\Phi (b^4F)$     | 1456.73546 | 1.666                                | 33.0 | 746                      | -2.3 | 6.4  | 3.73 | 0.54 | 21000                     |
| $4^2\Delta (b^4F)$   | 1456.73395 | 1.661                                | 32.0 | 830                      | 9.5  | 5.3  | 1.86 | 0.59 | 21332                     |
| $2^6\Phi (a^4F)$     | 1456.73123 | 1.865                                | 27.7 | 600                      | 3.4  | 3.3  | 2.77 | 0.77 | 21928                     |
| $3^6\Pi (a^4F)$      | 1456.72993 | 1.830                                | 26.8 | 585                      | 2.8  | 4.0  | 2.59 | 0.75 | 22215                     |
| $2^6\Sigma^- (b^4F)$ | 1456.72355 | 1.874                                | 25.5 | 572                      | 3.6  | 2.9  | 2.92 | 0.79 | 23615                     |
| $4^6\Pi (b^4F)$      | 1456.72230 | 1.863                                | 24.8 | 659                      | 3.8  | 2.7  | 2.54 | 0.68 | 23889                     |
| $2^6\Sigma^+ (a^4F)$ | 1456.71952 | 1.806                                | 20.3 | 703                      | 5.0  | 4.1  | 2.21 | 0.62 | 24498                     |
| $4^6\Delta (b^4F)$   | 1456.69501 | 1.920                                | 7.8  | 589                      | 3.0  | 2.9  | 2.96 | 0.69 | 29877                     |

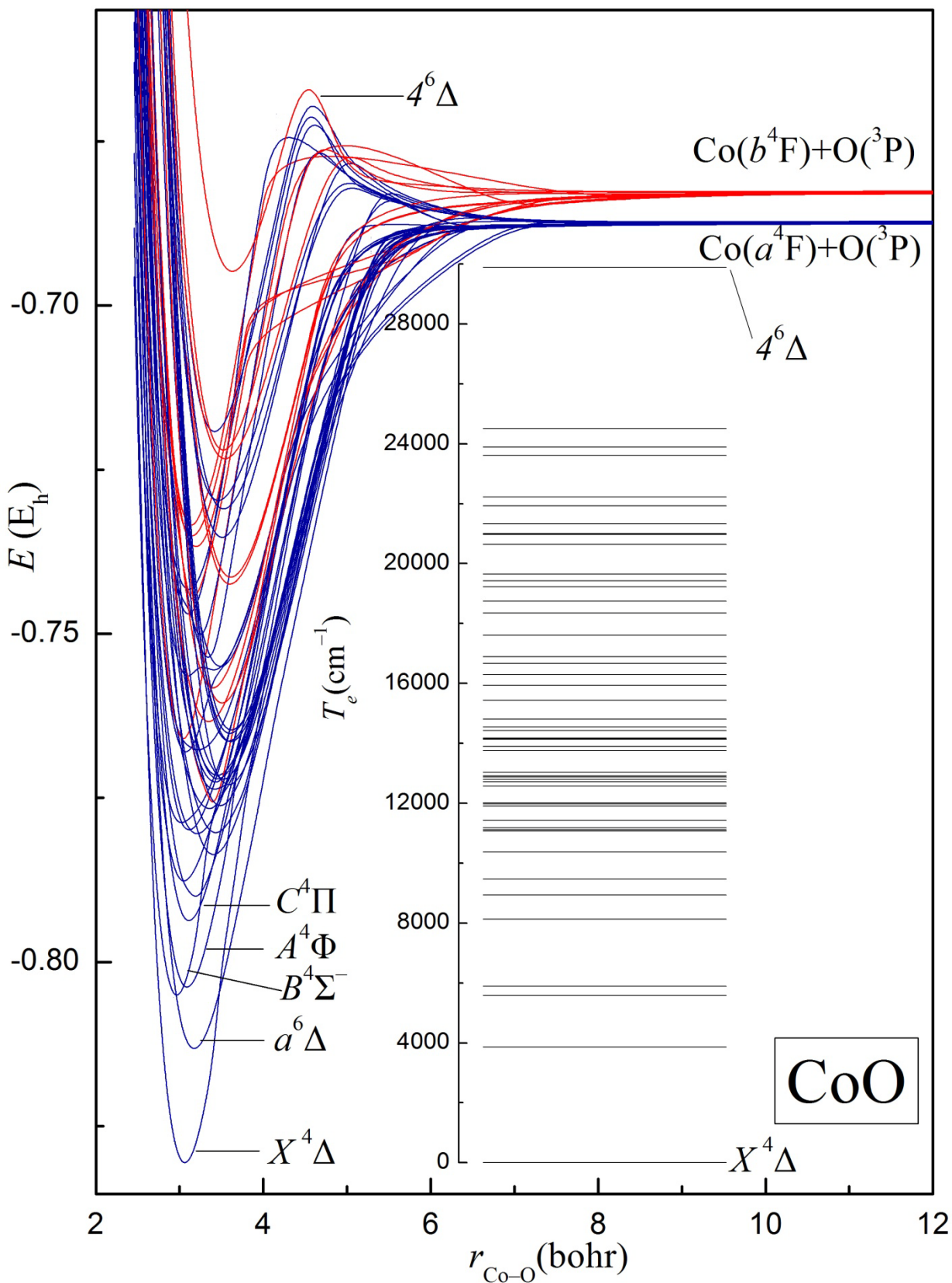
<sup>a</sup> Για αποτελέσματα MRCI βλ. Πίνακα Π.4.1 του Παραρτήματος.

<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα. Εντός παρενθέσεων οι αδιαβατικοί όροι του ατόμου του Co.

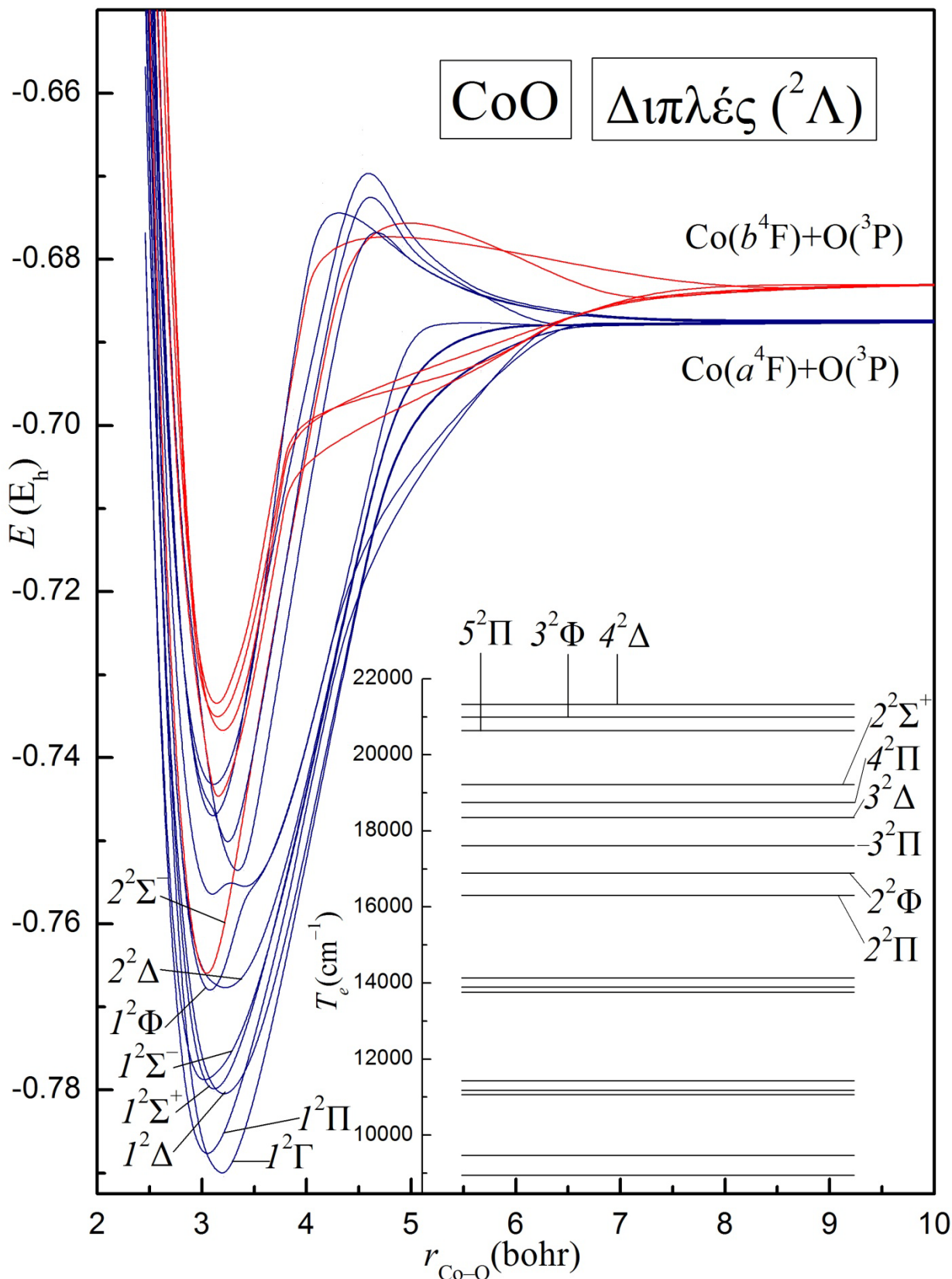
<sup>c</sup> Οι διπολικές ροπές υπολογισμένες με τη μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου.

<sup>d</sup> Αναφ. 92.

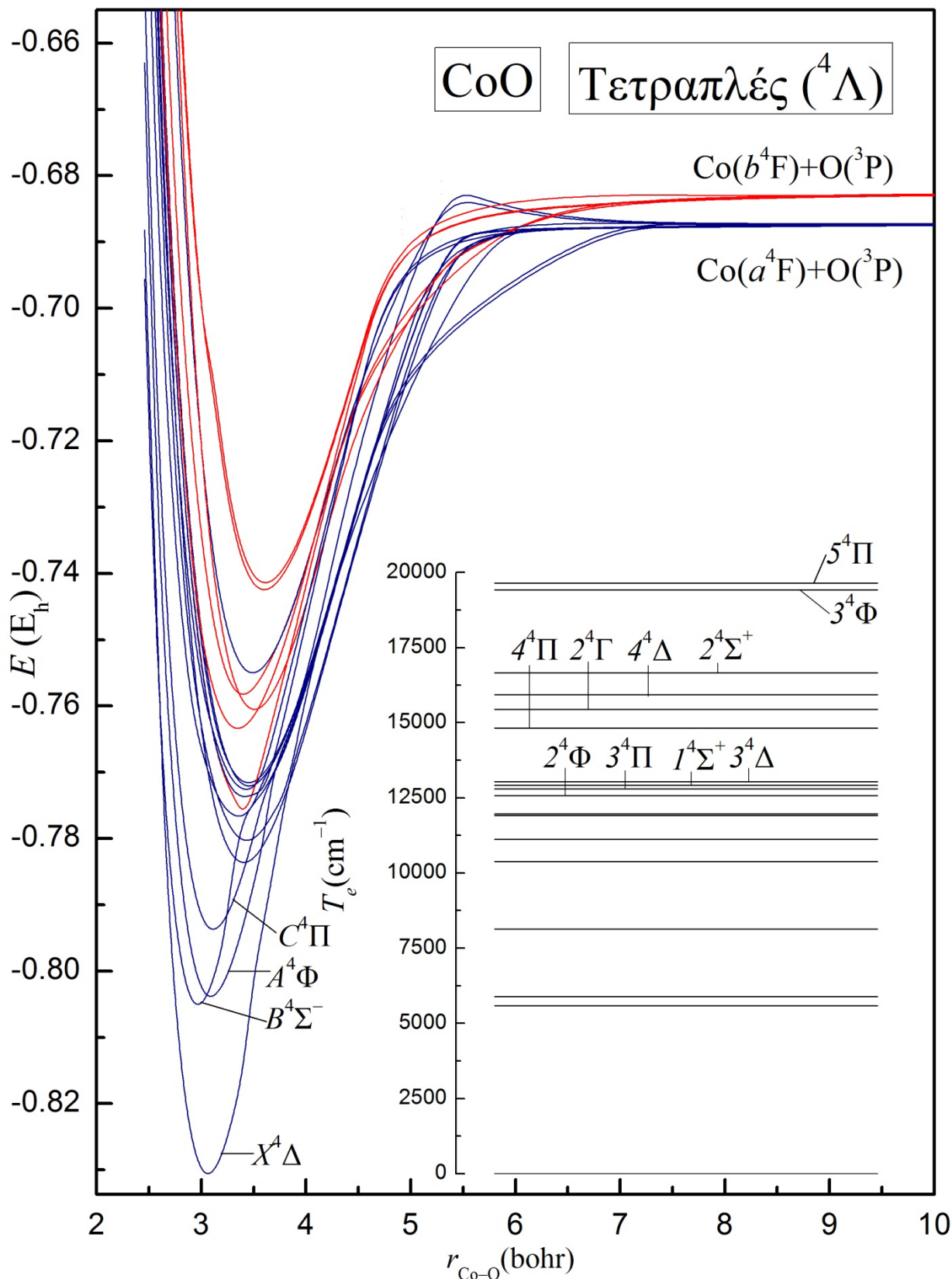
<sup>e</sup> Αναφ. 89.



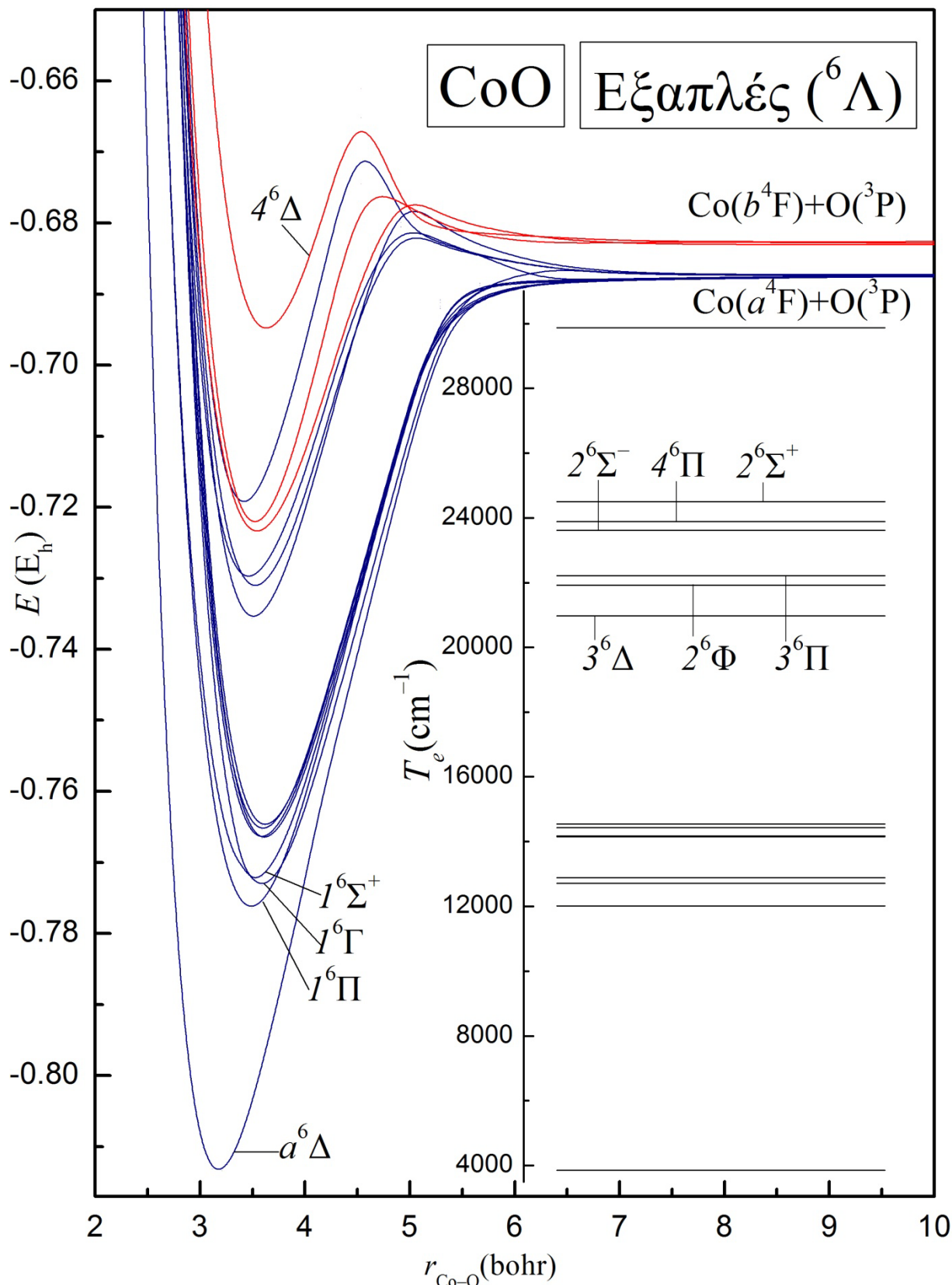
**Εικόνα 4.1.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας κι ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) 50 δεσμίων καταστάσεων του CoO (36 από τον πρώτο και 14 από τον δεύτερο δίαυλο). Η κατάταξις ακολουθεί ακριβώς εκείνη των Πινάκων 4.1 και 4.2. Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπιστεί κατά +1456  $E_h$ .



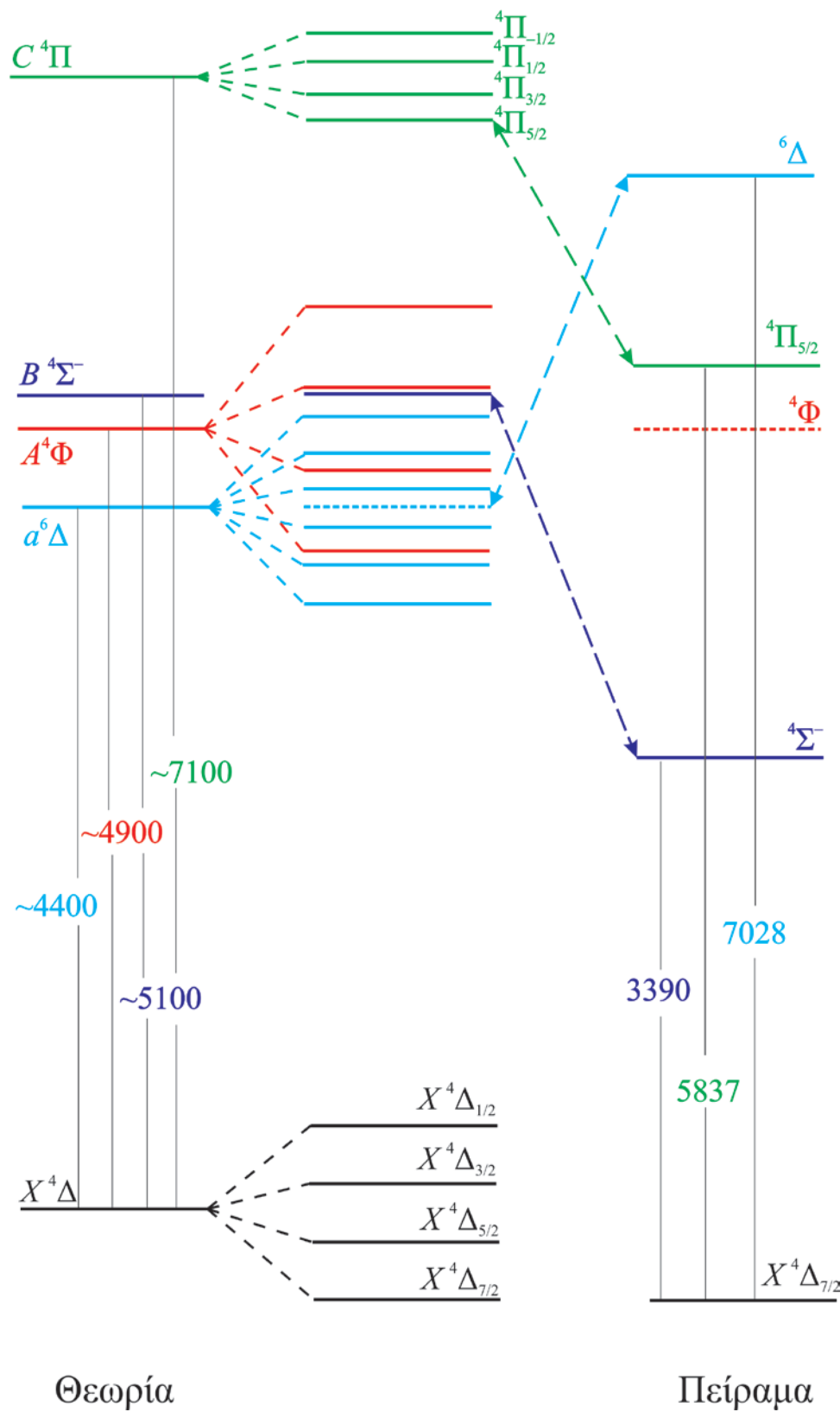
**Εικόνα 4.1.A.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 17 δέσμιες καταστάσεις του CoO, διπλής πολλαπλότητας spin. Οι 17 διπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε  $12[\text{Co}(a^4\text{F}) + \text{O}(^3\text{P})] + 5[\text{Co}(b^4\text{F}) + \text{O}(^3\text{P})]$  από τον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> ενεργειακό δίαυλο. Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι  $1^2\Gamma$ ,  $1^2\Pi$ ,  $1^2\Delta$ ,  $1^2\Sigma^+$ ,  $1^2\Sigma^-$ ,  $1^2\Phi$ ,  $2^2\Delta$ ,  $2^2\Sigma^-$ ,  $2^2\Pi$ ,  $2^2\Phi$ ,  $3^2\Pi$ ,  $3^2\Delta$ ,  $4^2\Pi$ ,  $2^2\Sigma^+$ ,  $5^2\Pi$ ,  $3^2\Phi$ , και  $4^2\Delta$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .



**Εικόνα 4.1.B.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 18 δέσμιες καταστάσεις του CoO, τετραπλής πολλαπλότητας spin. Οι 18 τετραπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε  $12[\text{Co}(a^4F) + \text{O}(^3P)] + 6[\text{Co}(b^4F) + \text{O}(^3P)]$  από τον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> ενεργειακό δίαυλο. Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι  $X^4\Delta$ ,  $B^4\Sigma^-$ ,  $A^4\Phi$ ,  $C^4\Pi$ ,  $1^4\Gamma$ ,  $2^4\Delta$ ,  $2^4\Pi$ ,  $2^4\Sigma^-$ ,  $2^4\Phi$ ,  $3^4\Pi$ ,  $1^4\Sigma^+$ ,  $3^4\Delta$ ,  $4^4\Pi$ ,  $2^4\Gamma$ ,  $4^4\Delta$ ,  $2^4\Sigma^+$ ,  $3^4\Phi$ , και  $5^4\Pi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .



**Εικόνα 4.1.Γ.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 15 δέσμιες καταστάσεις του CoO, εξαπλής πολλαπλότητας spin. Οι 15 εξαπλές καταστάσεις αντιστοιχούν σε  $12[\text{Co}(a^4\text{F}) + \text{O}(^3\text{P})] + 3[\text{Co}(b^4\text{F}) + \text{O}(^3\text{P})]$  από τον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> ενεργειακό δίαυλο. Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι  $a^6\Delta$ ,  $1^6\Pi$ ,  $1^6\Gamma$ ,  $1^6\Sigma^+$ ,  $2^6\Delta$ ,  $1^6\Phi$ ,  $2^6\Pi$ ,  $1^6\Sigma^-$ ,  $3^6\Delta$ ,  $2^6\Phi$ ,  $3^6\Pi$ ,  $2^6\Sigma^-$ ,  $4^6\Pi$ ,  $2^6\Sigma^+$ , και  $4^6\Delta$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .



**Εικόνα 4.2.** Σύγκρισις θεωρητικών και πειραματικών ενεργειών διαχωρισμού SO–συζεύξεως ( $\text{cm}^{-1}$ ) των πρώτων πέντε χαμηλά κειμένων καταστάσεων του CoO. Η κατάσταση  $^4\Phi$  δεν έχει παρατηρηθεί πειραματικώς. Οι  $\Omega = \Lambda + \Sigma$  συνιστώσες των  $^4\Phi_\Omega$  και  $^6\Delta_\Omega$  καταστάσεων είναι (9/2, 7/2, 5/2, και 3/2) και (9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2, και -1/2), αντιστοίχως.



### 4.3. CoO<sup>+</sup>

#### 4.3.1 Εισαγωγικά για το CoO<sup>+</sup>

Η θεμελιώδης κατάσταση του Co<sup>+</sup> είναι  $a^3F(3d^8)$ , με την πρώτη διηγερμένη κατάσταση  $a^5F(4s^13d^7)$ , να εντοπίζεται 0.4287 eV υψηλότερα.<sup>24</sup> Η αλληλεπίδρασις  $Co^+(a^3F) + O(^3P)$ , η οποία αφορά τον πρώτο διάυλο δίνει 36 μοριακές καταστάσεις  $^{2S+1}L$ , απλής, τριπλής, και πενταπλής πολλαπλότητας spin αντιστοίχως, ονόματι,  $^{1,3,5}(\Sigma^+[2], \Sigma^-, \Pi[3], \Delta[3], \Phi[2], \Gamma)$ . Ένα ακόμη σύνολο 36 καταστάσεων ίδιας τροχιακής στροφορμής λαμβάνεται από το δεύτερο ενεργειακό διάυλο ( $a^5F$ ), αλλά με πολλαπλότητες  $2S+1 = 3, 5, 7$ . Κατασκευάστηκαν πλήρεις MRCI+Q/A5ζ καμπύλες δυναμικής ενεργείας (PEC) για όλες τις απλές (11 δέσμιες + 1 απωστική), 8 τριπλές και 8 πενταπλές, δηλαδή,  $^{3,5}(\Sigma^+, \Sigma^-, \Pi[2], \Delta[2], \Phi, \Gamma)$ , όλων συσχετιζομένων αδιαβατικώς στο χαμηλότερο διάυλο,  $Co(a^3F) + O(^3P)$ . Οι καμπύλες MRCI+Q/A5ζ φαίνονται στην Εικόνα 4.3 καθώς και στις Εικόνες 4.3.A–Δ, κατηγοριοποιημένες ως προς την πολλαπλότητα spin. Από τον δεύτερο διάυλο,  $Co^+(a^5F) + O(^3P)$ , υπολογίστηκαν MRCI+Q/A5ζ καμπύλες δυναμικής ενεργείας και για τις 12 επταπλές, από τις οποίες οι τέσσερις δύνανται να θεωρηθούν ως δέσμιες, κι απεικονίζονται επίσης στην Εικόνα 4.3 (και στην Εικόνα 4.3.Δ). Όπως συζητήθηκε νωρίτερα ο Nakao et al.<sup>107</sup> μελέτησαν γύρω από την ισορροπία τις ίδιες 8 τριπλές και 8 πενταπλές καταστάσεις όπως και στην παρούσα εργασία· για κάποιον λόγο οι απλής πολλαπλότητας καταστάσεις δεν υπολογίστησαν από τους εν λόγω ερευνητές.<sup>107</sup> Τα αποτελέσματά τους αντιπαρατίθενται προς τα δικά μας στους Πίνακες 4.3 και 4.4.

Για τις πρώτες 5 καταστάσεις ( $X^5\Delta$ ,  $a^3\Gamma$ ,  $b^3\Pi$ ,  $c^3\Delta$ ,  $d^3\Phi$ ) οι μέθοδοι, οι οποίες εφαρμόστηκαν είναι στο υψηλότερο επίπεδο C–MRCI+DKH2+Q και MRCI–L+DKH2+Q, ενώ μόνον για τη θεμελιώδη το υψηλότερο επίπεδο περιλαμβάνει επίσης και τις μεθόδους C–

ACPF-DKH2+Q και C-RCCSD(T)+DKH2. Πίνακας 4.3. Οι 26 υψηλότερα κείμενες καταστάσεις υπολογίζονται στο «απλό» επίπεδο MRCI(+Q). Πίνακας 4.4.

#### 4.3.2. Η θεμελιώδης κατάσταση του $\text{CoO}^+$ , $X^5\Delta$ .

Η συμμετρία της θεμελιώδους καταστάσεως του  $\text{CoO}^+$ ,  $X^5\Delta_4$ , καθορίστηκε πειραματικώς προσφάτως<sup>104</sup> και επιβεβαιώθηκε θεωρητικά για πρώτη φορά από τους Nakao et al.<sup>107</sup> Οι παρόντες υψηλής ακριβείας υπολογισμοί δεν αφήνουν καμία αμφιβολία ως προς τη συμμετρία ( $^5\Delta$ ) της θεμελιώδους καταστάσεως του  $\text{CoO}^+$ , με την πρώτη διηγεμένη κατάσταση  $a^3\Gamma$  περί τα  $7500 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα (βλ. κατωτέρω). Από τον Πίνακα 4.3 φαίνεται ότι σε όλες τις μεθόδους, η επίδρασις συσχετίσεως των ηλεκτρονίων  $3s^23p^6$  και η σχετικιστική μειώνουν την απόσταση ισορροπίας ισόποσα,  $\sim 0.01 \text{ \AA}$ , ο δε συνδυασμός των επενεργειών αυτών ανέρχεται σε  $-0.016 \text{ \AA}$ , σε αρίστη προσέγγιση προσθετικός. Αντίστοιχες επιδράσεις σε ό,τι αφορά την ενέργεια συνδέσεως προσεγγίζουν τις τιμές  $-3.5$  και  $+6.5 \text{ kcal/mol}$ , αντιστοίχως, προσθετικές κι αυτές, με το συνδυασμό τους να ανέρχεται σε περίπου  $3 \text{ kcal/mol}$ . Παρόμοια συμπεράσματα ισχύουν και για τις επόμενες τέσσερις καταστάσεις. Έτσι οι προτεινόμενες τιμές  $r_e$  και  $D_e$  ( $D_0$ ) στο επίπεδο MRCI-L+DKH2+Q είναι  $r_e = 1.626 - 0.008$  (λόγω core)  $= 1.618 \text{ \AA}$  και  $D_e = 76.5 - 3.7 = 72.8$  (71.6)  $\text{kcal/mol}$ , σε ανεκτή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές  $r_0 = 1.65 \pm 0.01 \text{ \AA}$ <sup>104</sup> και  $D_0^0 = 75.9 \pm 1.4 \text{ kcal/mol}$ ,<sup>85</sup> του σφάλματος υπολογισμένου ως προς το  $D_0$ ,  $\sim 5.5 \%$ . Η πειραματική ενέργεια ιοντισμού του  $\text{CoO}$  είναι  $IE = 8.69 \pm 0.20 \text{ eV}$ ,<sup>85</sup> σε αποδεκτή συμφωνία στα υψηλότερα επίπεδα υπολογισμού,  $C\text{-MRCI+DKH2+Q}(C\text{-RCCSD(T)+DKH2})[MRCI\text{-L+DKH2+Q}] = 8.19$  (8.67) [8.42]  $\text{eV}$ .

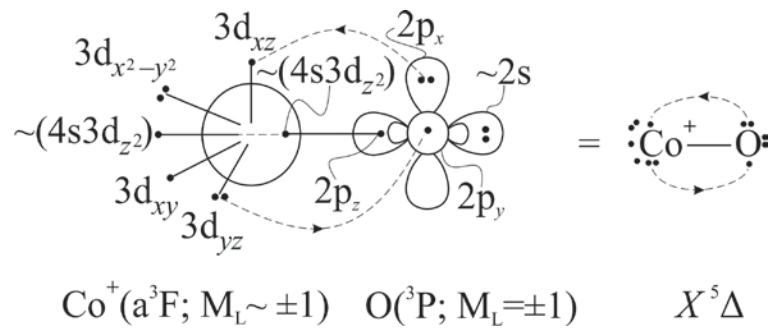
Η κυρία απεικόνισις MRCI στην ισορροπία μαζί με τους αντιστοίχους ατομικούς πληθυσμούς κατά Mulliken είναι:



$$\left| X^5\Delta \right\rangle_{A_1} \approx 0.86 \left| 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1 \right\rangle$$

$$4s^{0.30} 4p_z^{0.06} 4p_x^{0.02} 4p_y^{0.02} 3d_{z^2}^{1.23} 3d_{xz}^{1.51} 3d_{yz}^{1.51} 3d_{x^2-y^2}^{1.96} 3d_{xy}^{1.01} / 2s^{1.93} 2p_z^{1.45} 2p_x^{1.43} 2p_y^{1.43}$$

Αυτές σε συνδυασμό με τη σύσταση των μοριακών τροχιακών της ισορροπίας 2σ και 3σ (το 1σ αποτελείται αμιγώς από το 2s τροχιακό του οξυγόνου),  $2\sigma \approx (0.47)3d_{z^2} - (0.81)2p_z + (0.22)4s$ ,  $3\sigma \approx (0.85)3d_{z^2} + (0.40)2p_z - (0.28)4s$  μπορεί να οδηγήσουν στο ακόλουθο διάγραμμα vbL



**Σχήμα 4.4.** Η θεμελιώδης κατάσταση του  $\text{CoO}^+$ ,  $X^5\Delta$ .

Ο δεσμός εμπλέκει  $3e^-$  κατά μήκος της σ-οδού  $(4s3d_z^2)^{1.5} + (2p_z)^{1.5}$ , ελαφρώς επικουρούμενος μέσω της π-αλληλεπιδράσεως. Περί τα  $0.4 e^-$  μεταφέρονται από το  $\text{Co}^+$  προς το O διά μέσου της σ οδού, ενώ  $0.1 e^-$  μεταφέρονται αντιστρόφως μέσω της π οδού από το O προς  $\text{Co}^+$ , άρα συνολικώς έχουμε μία μεταφορά  $\text{Co}^+ \text{--} \text{O} \sim 0.3 e^-$ . Η σταθερά συζεύξεως SO, A της καταστάσεως  $X^5\Delta$  είναι  $A = -143 \text{ cm}^{-1}$ , αρνητική σύμφωνα με την αναφορά 104.

#### 4.3.3. Οι καταστάσεις $a^3\Gamma$ , $b^3\Pi$ , $c^3\Delta$ , $d^3\Phi$

Αποτελέσματα των άνω 4 καταστάσεων υπελογίσθησαν βάσει της μεθοδολογίας MRCI(MRCI-L) συμπεριλαμβανομένων των επιδράσεων  $3s^2 3p^6 e^-$  αλλά και των σχετικιστικών επενεργειών· βλ. Πίνακα 4.3. Και οι τέσσερις καταστάσεις είναι εντόνου χαρακτήρος πολλαπλής αναφοράς, συνεπώς η οποιαδήποτε προσέγγισης τύπου απλής

αναφοράς απεκλείετο υπολογιστικώς (βλ. επίσης τους Πίνακες του Παραρτήματος Π.4.4, Π.4.5, και Π.4.6 για αποτελέσματα στο απλό επίπεδο MRCI, κύριες MRCI απεικονίσεις, και ατομικούς πληθυσμούς, αντιστοίχως). Για τις πρώτες δύο καταστάσεις,  $a^3\Gamma$  και  $b^3\Pi$ , ενεργειακώς αρκετά απομακρυσμένες από την θεμελιώδη κατάσταση, έχουμε τη μεταξύ τους ενεργειακή διαφορά να είναι μικρή σύμφωνα με τους υπολογισμούς, C-MRCI+DKH2+Q (MRCI-L+DKH2+Q)  $T_e = 7170$  (7537) και  $6876$  (8122)  $\text{cm}^{-1}$ , αντιστοίχως. Με κάποια αυτοπεποίθηση μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η  $a^3\Gamma$  είναι η πρώτη διηγερμένη κατάσταση του  $\text{CoO}^+$  με την  $b^3\Pi$  περίπου  $500 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα· βλ. Πίνακα 4.3 και Εικόνα 4.3. Αντίστοιχες τιμές  $T_e$  για την  $c^3\Delta$  και την  $d^3\Phi$  είναι,  $T_e = 8253$  (8393) και  $8785$  (9328)  $\text{cm}^{-1}$ . Όπως και στην  $X^5\Delta$ , η επίδρασις  $3s^23p^6 e^-$  και η σχετικότητα μειώνουν αφέαυτών την απόσταση ισορροπίας κατά το ίδιο ποσό ( $\sim 0.01 \text{ \AA}$ ), ενώ η επίδρασις  $3s^23p^6$  (σχετικιστική) μειώνει (αυξάνει) τις ενέργειες συνδέσεως κατά  $\sim 3$  (7)  $\text{kcal/mol}$ , με αμφότερες τις επιδράσεις να εμφανίζονται προσθετικές. Έτσι οι προτεινόμενες τιμές  $r_e$  και  $D_e$  στο επίπεδο MRCI-L+DKH2+Q διορθωμένες ως προς τις αλληλεπιδράσεις  $3s^23p^6$  είναι,  $r_e = 1.693 - 0.09 = 1.684(a^3\Gamma)$ ,  $1.600 - 0.015 = 1.585(b^3\Pi)$ ,  $1.700 - 0.01 = 1.690(c^3\Delta)$ ,  $1.688 - 0.01 = 1.678(d^3\Phi) \text{ \AA}$  καθώς επίσης και  $D_e = 55.0 - 3.6 = 51.4(a^3\Gamma)$ ,  $53.2 - 2.8 = 50.4(b^3\Pi)$ ,  $52.4 - 3.9 = 48.5(c^3\Delta)$ ,  $49.7 - 4.1 = 45.6(d^3\Phi) \text{ kcal mol}^{-1}$ . Οι MRCI σταθερές συζεύξεως  $SO$ ,  $|A|$ , είναι  $153(a^3\Gamma)$ ,  $285(b^3\Pi)$ ,  $351(c^3\Delta)$ , και  $122(d^3\Phi) \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.4 Υψηλότερα κείμενες καταστάσεις

Ο Πίνακας 4.4 συγκεντρώνει αποτελέσματα MRCI+Q/A5ζ 22 δεσμίων καταστάσεων, 11 απλής, 4 τριπλής και 7 πενταπλής πολλαπλότητας spin, όλων συσχετιζομένων αδιαβατικώς στο θεμελιώδη διάλυτο  $\text{Co}^+(a^3F)$  και  $\text{O}(^3P)$ · βλ. επίσης Εικόνα 4.3. Αποτελέσματα τεσσάρων επί πλέον δεσμίων καταστάσεων επταπλής πολλαπλότητας καταγράφονται στον Πίνακα 4.4 με τις καμπύλες δυναμικής ενεργείας τους (PEC) να απεικονίζονται στην Εικόνα 4.3, αλλά συσχετιζόμενες στο δεύτερο διάλυτο  $\text{Co}^+(a^5F) + \text{O}(^3P)$ . Εάν θεωρηθεί ότι οι συλλογισμοί για

τις πρώτες πέντε καταστάσεις του  $\text{CoO}^+$  – σε ό,τι αφορά την επίδραση  $3s^2 3p^6$  και τη σχετικιστική αλληλεπίδραση (βλ. *ανωτέρω*)– δύνανται να εφαρμοστούν και για υψηλότερα κείμενες καταστάσεις, τότε λαμβάνονται συναφείς εκτιμήσεις για τα  $r_e$  και  $D_e$  για τις 22 καταστάσεις, διά μείωσης όλων των  $r_e$  περί τα  $0.02 \text{ \AA}$  και αύξηση των τιμών  $D_e$  περί τις  $3.5 \text{ kcal/mol}$ .

Για όλες τις 27 καταστάσεις, οι οποίες συσχετίζονται στο πρώτο διάλυλο, παρατηρείται μία μεταφορά από  $\text{Co}^+$ –προς–O, κυμαινομένη από  $\sim 0.1$  ( $1^1\Sigma^+$ ) ως  $\sim 0.5 e^-$  ( $1^5\Gamma$ ,  $2^5\Delta$ ), μονοτόνως αυξανόμενη καθώς βαίνουμε από τις απλές, στις τριπλές στις πενταπλές καταστάσεις. Ως ανεμένετο, για τις 4 επταπλές οι ενέργειες συνδέσεως τους ( $D_e$ ) είναι πολύ μικρές ( $\sim 9 \text{ kcal/mol}$ ), και σίγουρα χαρακτήρος van der Waals, με τις αποστάσεις δεσμού να είναι μεγαλύτερες κατά  $\sim 0.7 \text{ \AA}$  ως προς τις αντίστοιχες καταστάσεις χαμηλοτέρου spin. Δεν παρατηρείται μεταφορά φορτίου  $\text{Co}^+$ –προς–O για τις επταπλές· βλ. Πίνακα 4.4.

**Πίνακας 4.3.** Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  ( $\text{\AA}$ ), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο-περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $\alpha_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), φορτία κατά Mulliken επί του Co,  $q_{Co}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) των πέντε πρώτων καταστάσεων του  $\text{Co}^{16}\text{O}^+$ .

| Μέθοδος <sup>a</sup> | $-E$       | $r_e$             | $D_e^b$                              | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $\alpha_e$ | $q_{Co}$ | $T_e$ |
|----------------------|------------|-------------------|--------------------------------------|------------|----------------|------------|----------|-------|
|                      |            |                   | <b><math>X^5\Delta (a^3F)</math></b> |            |                |            |          |       |
| MRCI                 | 1456.49423 | 1.635             | 66.8                                 | 833        | 4.7            | 4.2        | 1.32     | 0.0   |
| MRCI+Q               | 1456.53335 | 1.630             | 70.3                                 | 852        | 5.0            | 4.2        |          | 0.0   |
| MRCI+DKH2            | 1466.98425 | 1.626             | 73.6                                 | 847        | 5.8            | 4.4        |          | 0.0   |
| MRCI+DKH2+Q          | 1467.02360 | 1.620             | 77.0                                 | 868        | 6.2            | 4.4        |          | 0.0   |
| C–MRCI               | 1456.90512 | 1.631             | 62.6                                 | 839        | 5.1            | 4.4        |          | 0.0   |
| C–MRCI+Q             | 1456.98709 | 1.622             | 66.6                                 | 871        | 5.7            | 4.4        |          | 0.0   |
| C–MRCI+DKH2          | 1467.39598 | 1.623             | 69.4                                 | 854        | 6.4            | 4.6        |          | 0.0   |
| C–MRCI+DKH2+Q        | 1467.47828 | 1.613             | 73.4                                 | 890        | 7.2            | 4.5        |          | 0.0   |
| ACPF                 | 1456.53263 | 1.631             | 70.8                                 | 847        | 5.1            | 4.2        |          | 0.0   |
| ACPF+DKH2            | 1467.02293 | 1.621             | 77.4                                 | 863        | 6.3            | 4.4        |          | 0.0   |
| C–ACPF               | 1456.99412 | 1.624             | 67.5                                 | 865        | 5.8            | 4.5        |          | 0.0   |
| C–ACPF+DKH2          | 1467.48543 | 1.615             | 73.8                                 | 884        | 7.3            | 4.6        |          | 0.0   |
| RCCSD(T)             | 1456.54162 | 1.631             | 67.6                                 | 832        | 3.5            | 3.8        |          | 0.0   |
| RCCSD(T)+DKH2        | 1467.03192 | 1.620             | 74.1                                 | 846        | 3.7            | 3.9        |          | 0.0   |
| C–RCCSD(T)           | 1457.01610 | 1.626             | 64.7                                 | 843        | 4.2            | 4.1        |          | 0.0   |
| C–RCCSD(T)+DKH2      | 1467.50724 | 1.615             | 71.2                                 | 861        | 4.4            | 4.1        |          | 0.0   |
| MRCI–L               | 1456.51225 | 1.643             | 74.0                                 | 807        | 3.1            | 3.4        | 1.29     | 0.0   |
| MRCI–L+Q             | 1456.53707 | 1.638             | 70.5                                 | 816        | 3.1            | 3.5        |          | 0.0   |
| MRCI–L+DKH2          | 1467.00206 | 1.631             | 81.0                                 | 811        | 2.7            | 3.7        |          | 0.0   |
| MRCI–L+DKH2+Q        | 1467.02716 | 1.626             | 76.5                                 | 822        | 2.7            | 3.8        |          | 0.0   |
| MRCI+Q <sup>c</sup>  |            | 1.623             | 78.6                                 | 881        |                |            |          |       |
| Πείραμα              |            | $1.65 \pm 0.01^d$ | $75.9 \pm 1.4^e$                     |            |                |            |          |       |
|                      |            |                   | <b><math>a^3\Gamma (a^3F)</math></b> |            |                |            |          |       |
| MRCI                 | 1456.46375 | 1.712             | 47.7                                 | 681        | 1.9            | 3.4        | 1.37     | 6689  |
| MRCI+Q               | 1456.50016 | 1.701             | 49.5                                 | 688        | 1.6            | 3.5        |          | 7283  |

Πίνακος 4.3 συνέχεια

|                                      |            |       |      |     |     |     |      |      |
|--------------------------------------|------------|-------|------|-----|-----|-----|------|------|
| MRCI+DKH2                            | 1466.95402 | 1.704 | 54.6 | 682 | 2.1 | 3.5 |      | 6636 |
| MRCI+DKH2+Q                          | 1466.99068 | 1.694 | 56.3 | 690 | 1.7 | 3.6 |      | 7226 |
| C–MRCI                               | 1456.87545 | 1.709 | 44.0 | 672 | 1.7 | 3.6 |      | 6513 |
| C–MRCI+Q                             | 1456.95404 | 1.692 | 45.9 | 681 | 1.1 | 3.8 |      | 7253 |
| C–MRCI+DKH2                          | 1467.36665 | 1.699 | 51.0 | 674 | 2.0 | 3.8 |      | 6438 |
| C–MRCI+DKH2+Q                        | 1467.44561 | 1.685 | 52.9 | 685 | 1.4 | 4.0 |      | 7170 |
| MRCI–L                               | 1456.47892 | 1.712 | 53.5 | 697 | 3.5 | 2.7 | 1.34 | 7313 |
| MRCI–L+Q                             | 1456.50246 | 1.701 | 48.5 | 704 | 3.4 | 3.3 |      | 7596 |
| MRCI–L+DKH2                          | 1466.96904 | 1.704 | 60.0 | 692 | 3.5 | 3.0 |      | 7248 |
| MRCI–L+DKH2+Q                        | 1466.99282 | 1.693 | 55.0 | 698 | 3.5 | 3.4 |      | 7537 |
| MRCI+Q <sup>c</sup>                  |            | 1.706 | 57.4 | 723 |     |     |      |      |
| <b><math>b^3\Pi (a^3F)</math></b>    |            |       |      |     |     |     |      |      |
| MRCI                                 | 1456.46058 | 1.628 | 45.6 | 665 | 3.7 | 8.0 | 1.27 | 7385 |
| MRCI+Q                               | 1456.49991 | 1.607 | 49.3 | 758 | 4.2 | 8.3 |      | 7339 |
| MRCI+DKH2                            | 1466.95137 | 1.629 | 52.8 | 658 | 3.2 | 6.8 |      | 7216 |
| MRCI+DKH2+Q                          | 1466.99059 | 1.605 | 56.2 | 731 | 4.4 | 7.9 |      | 7245 |
| C–MRCI                               | 1456.87273 | 1.619 | 42.0 | 687 | 5.1 | 8.3 |      | 7110 |
| C–MRCI+Q                             | 1456.95553 | 1.592 | 46.5 | 823 | 4.8 | 9.3 |      | 6927 |
| C–MRCI+DKH2                          | 1467.36424 | 1.620 | 49.3 | 672 | 5.6 | 7.7 |      | 6965 |
| C–MRCI+DKH2+Q                        | 1467.44695 | 1.591 | 53.4 | 790 | 5.2 | 8.9 |      | 6876 |
| MRCI–L                               | 1456.47407 | 1.614 | 50.4 | 641 | 3.7 | 7.9 | 1.25 | 8378 |
| MRCI–L+Q                             | 1456.50012 | 1.597 | 47.0 | 769 | 3.7 | 8.4 |      | 8109 |
| MRCI–L+DKH2                          | 1466.96440 | 1.625 | 57.0 | 771 | 3.8 | 8.8 |      | 8265 |
| MRCI–L+DKH2+Q                        | 1466.99016 | 1.600 | 53.2 | 751 | 3.9 | 7.4 |      | 8122 |
| MRCI+Q <sup>c</sup>                  |            | 1.648 | 55.1 | 622 |     |     |      |      |
| <b><math>c^3\Delta (a^3F)</math></b> |            |       |      |     |     |     |      |      |
| MRCI                                 | 1456.45879 | 1.729 | 44.6 | 634 | 1.6 | 2.4 | 1.37 | 7779 |
| MRCI+Q                               | 1456.49556 | 1.715 | 46.6 | 632 | 0.6 | 2.4 |      | 8293 |
| MRCI+DKH2                            | 1466.94905 | 1.721 | 51.5 | 630 | 1.5 | 2.4 |      | 7725 |
| MRCI+DKH2+Q                          | 1466.98610 | 1.706 | 53.5 | 628 | 0.4 | 2.5 |      | 8231 |

Πίνακος 4.3 συνέχεια

|                                    |            |       |      |     |      |     |      |      |
|------------------------------------|------------|-------|------|-----|------|-----|------|------|
| C–MRCI                             | 1456.87019 | 1.727 | 40.7 | 622 | 1.4  | 2.5 |      | 7667 |
| C–MRCI+Q                           | 1456.94905 | 1.705 | 42.7 | 615 | –0.5 | 2.8 |      | 8349 |
| C–MRCI+DKH2                        | 1467.36141 | 1.718 | 47.7 | 618 | 1.3  | 2.7 |      | 7588 |
| C–MRCI+DKH2+Q                      | 1467.44068 | 1.695 | 49.8 | 612 | –0.8 | 3.0 |      | 8253 |
| MRCI–L                             | 1456.47495 | 1.724 | 50.8 | 650 | 2.1  | 2.0 | 1.33 | 8184 |
| MRCI–L+Q                           | 1456.49859 | 1.710 | 46.0 | 649 | 1.7  | 2.1 |      | 8444 |
| MRCI–L+DKH2                        | 1466.96500 | 1.715 | 57.5 | 640 | 1.8  | 1.7 |      | 8135 |
| MRCI–L+DKH2+Q                      | 1466.98892 | 1.700 | 52.4 | 638 | 2.6  | 2.3 |      | 8393 |
| MRCI+Q <sup>c</sup>                |            | 1.715 | 55.5 | 672 |      |     |      |      |
| <b><math>d^3\Phi (a^3F)</math></b> |            |       |      |     |      |     |      |      |
| MRCI                               | 1456.45419 | 1.707 | 41.6 | 663 | 1.2  | 4.1 | 1.32 | 8788 |
| MRCI+Q                             | 1456.49078 | 1.694 | 43.6 | 685 | 2.4  | 4.7 |      | 9341 |
| MRCI+DKH2                          | 1466.94653 | 1.690 | 49.8 | 678 | 2.5  | 4.6 |      | 8279 |
| MRCI+DKH2+Q                        | 1466.98352 | 1.681 | 51.8 | 702 | 3.3  | 5.0 |      | 8798 |
| C–MRCI                             | 1456.86540 | 1.704 | 37.4 | 652 | 1.7  | 4.7 |      | 8719 |
| C–MRCI+Q                           | 1456.94441 | 1.684 | 39.5 | 680 | 2.1  | 5.2 |      | 9368 |
| C–MRCI+DKH2                        | 1467.35866 | 1.687 | 45.8 | 668 | 2.7  | 5.1 |      | 8190 |
| C–MRCI+DKH2+Q                      | 1467.43825 | 1.670 | 48.0 | 704 | 3.7  | 5.5 |      | 8785 |
| MRCI–L                             | 1456.46853 | 1.718 | 46.9 | 661 | 1.8  | 3.7 | 1.31 | 9594 |
| MRCI–L+Q                           | 1456.49208 | 1.704 | 41.7 | 678 | 4.3  | 3.3 |      | 9874 |
| MRCI–L+DKH2                        | 1466.96066 | 1.700 | 54.8 | 669 | 2.6  | 4.0 |      | 9087 |
| MRCI–L+DKH2+Q                      | 1466.98466 | 1.688 | 49.7 | 681 | 2.8  | 4.4 |      | 9328 |
| MRCI+Q <sup>c</sup>                |            | 1.706 | 51.7 | 705 |      |     |      |      |

<sup>a</sup> Βλ. Πίνακα 4.1 για επεξήγηση συμβόλων και ακρωνυμίων.

<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά θραύσματα· οι όροι εντός παρενθέσεων μετά τον μοριακό όρο υποδηλώνουν τον αδιαβατικό όρο του ατόμου του Co<sup>+</sup>.

<sup>c</sup> Αναφ. 107, MRCI+Q/[6s5p3d1f/c<sub>0</sub>aug–cc–pVTZ/o] υπολογισμοί με το σχετικιστικό ενεργό δυναμικό Stuttgart για τον μικρό «πυρήνα» ηλεκτρονίων (1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>/c<sub>0</sub>). Οι τιμές είναι D<sub>0</sub>.

<sup>d</sup> Αναφ. 104, τιμή r<sub>0</sub>.

<sup>e</sup> Αναφ. 85, τιμή D<sub>0</sub>.

**Πίνακας 4.4.** MRCI/A5ζ ολικές ενέργειες,  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  (kcal mol<sup>-1</sup>), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  (cm<sup>-1</sup>), δονητικό–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  (cm<sup>-1</sup>), φορτίο Mulliken επί του Co  $q_{Co}$ , καθώς και ενέργειες διεγέρσεως  $T_e$  (cm<sup>-1</sup>) υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του Co<sup>16</sup>O<sup>+</sup>. Εντός παρενθέσεων θεωρητικά αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία (υποσημείωσις c), σε αγκύλες πειραματικές τιμές.

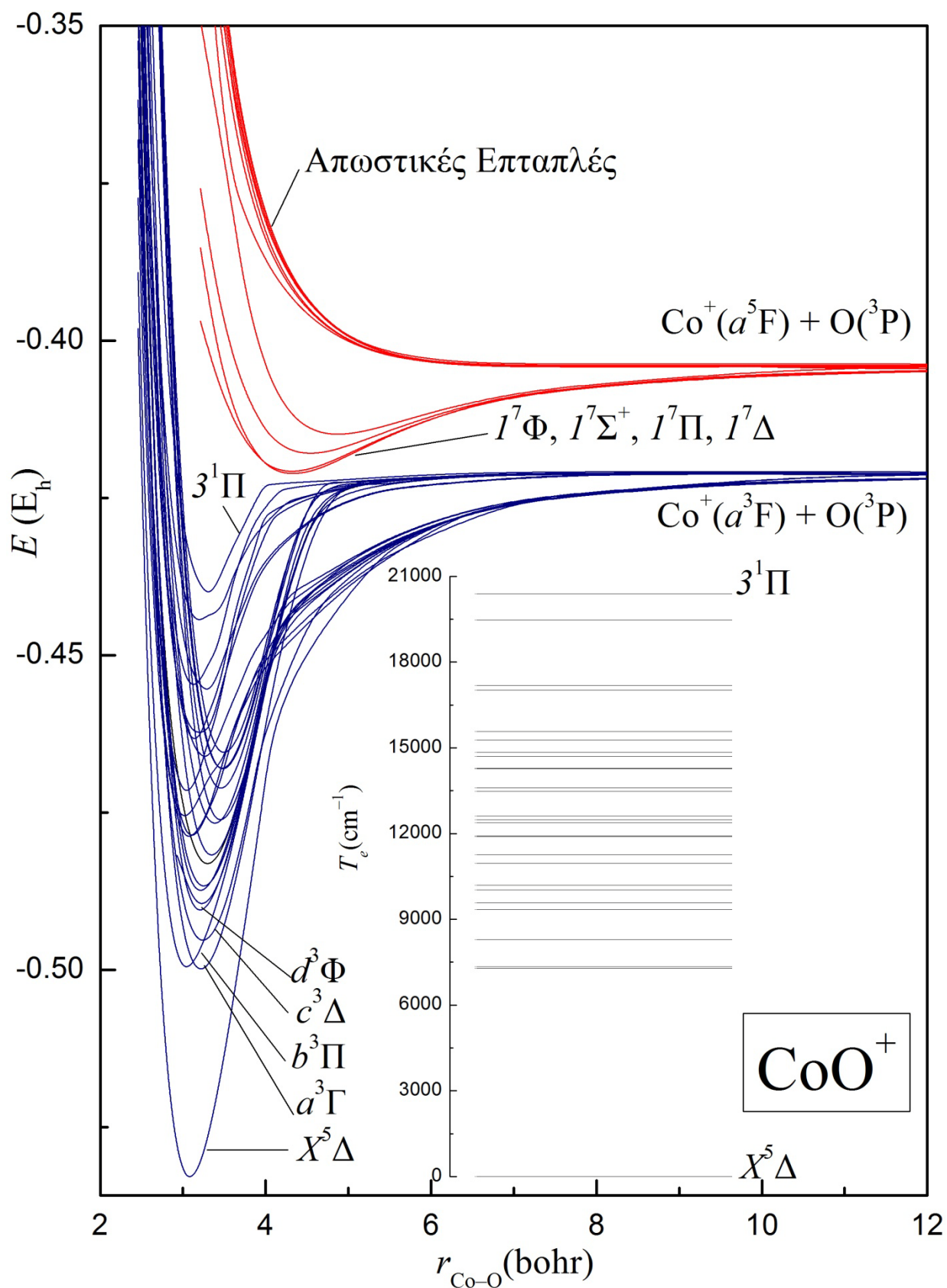
| Κατάστασις <sup>a</sup>          | $-E$       | $r_e$            | $D_e$ <sup>b</sup> | $\omega_e$               | $\omega_e x_e$ | $a_e$ | $q_{Co}$ | $T_e$       |
|----------------------------------|------------|------------------|--------------------|--------------------------|----------------|-------|----------|-------------|
| $1^3\Sigma^-$ (a <sup>3</sup> F) | 1456.48971 | 1.709<br>(1.717) | 43.0<br>(51.0)     | 639<br>(671)             | 5.7            | 1.6   | 1.39     | 9577        |
| $2^3\Pi$ (a <sup>3</sup> F)      | 1456.48763 | 1.696<br>(1.714) | 41.6<br>(49.4)     | 654<br>(647)             | 1.9            | 5.0   | 1.35     | 10033       |
| $1^3\Sigma^+$ (a <sup>3</sup> F) | 1456.48692 | 1.720<br>(1.728) | 41.3<br>(49.2)     | 634<br>(671)             | 0.9            | 3.3   | 1.39     | 10189       |
| $2^3\Delta$ (a <sup>3</sup> F)   | 1456.48336 | 1.744<br>(1.746) | 39.0<br>(47.5)     | 624<br>(658)             | 3.3            | 1.5   | 1.41     | 10970       |
| $1^5\Pi$ (a <sup>3</sup> F)      | 1456.48203 | 1.771<br>(1.760) | 38.1<br>(47.6)     | 680<br>(687)             | 3.0            | 2.5   | 1.43     | 11263       |
| $1^1\Pi$ (a <sup>3</sup> F)      | 1456.47910 | 1.625            | 36.2               | 682(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |       | 1.15     | 11906       |
| $1^1\Sigma^+$ (a <sup>3</sup> F) | 1456.47898 | 1.643            | 36.3               | 732(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |       | 1.09     | 11933       |
| $1^5\Sigma^+$ (a <sup>3</sup> F) | 1456.47696 | 1.790<br>(1.770) | 35.0<br>(45.2)     | 647<br>(656)             | 2.7            | 2.4   | 1.45     | 12376       |
| $1^5\Gamma$ (a <sup>3</sup> F)   | 1456.47643 | 1.826<br>(1.818) | 34.6<br>(42.7)     | 682<br>(687)             | 3.0            | 2.7   | 1.47     | 12491       |
| $1^1\Delta$ (a <sup>3</sup> F)   | 1456.47590 | 1.595            | 34.3               | 765                      | 35.9           | 14.4  | 1.22     | 12609       |
| $2^1\Sigma^+$ (a <sup>3</sup> F) | 1456.47196 | 1.611            | 31.7               | 870                      | 20.7           | 7.5   | 1.24     | 13473       |
| $1^5\Phi$ (a <sup>3</sup> F)     | 1456.47140 | 1.829<br>(1.819) | 31.5<br>(40.8)     | 664<br>(668)             | 2.8            | 2.6   | 1.42     | 13596       |
| $[B^5\Phi_5]^d$                  |            | [1.87±0.01]      |                    | [608]                    |                |       |          | [16 713±10] |
| $2^5\Delta$ (a <sup>3</sup> F)   | 1456.46833 | 1.841<br>(1.834) | 29.6<br>(38.0)     | 659<br>(662)             | 2.8            | 2.8   | 1.47     | 14269       |
| $2^5\Pi$ (a <sup>3</sup> F)      | 1456.46823 | 1.838<br>(1.828) | 29.5<br>(38.7)     | 657<br>(657)             | 2.9            | 2.7   | 1.43     | 14291       |
| $[C^5\Pi_3]^d$                   |            | [1.86±0.015]     |                    |                          |                |       |          | [17 588±10] |
| $1^1\Phi$ (a <sup>3</sup> F)     | 1456.46637 | 1.733            | 28.3               | 730                      | 22.7           | 7.2   | 1.11     | 14699       |
| $1^5\Sigma^-$ (a <sup>3</sup> F) | 1456.46571 | 1.847<br>(1.840) | 27.9<br>(36.6)     | 650<br>(650)             | 3.0            | 2.9   | 1.47     | 14844       |
| $2^1\Delta$ (a <sup>3</sup> F)   | 1456.46375 | 1.660            | 26.7               | 709(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |       | 1.19     | 15274       |
| $2^1\Pi$ (a <sup>3</sup> F)      | 1456.46239 | 1.685            | 25.8               | 682(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |       | 1.28     | 15573       |
| $2^1\Phi$ (a <sup>3</sup> F)     | 1456.45582 | 1.749            | 21.6               | 682(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |       | 1.20     | 17016       |
| $1^1\Gamma$ (a <sup>3</sup> F)   | 1456.45505 | 1.652            | 21.2               | 725(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |       | 1.23     | 17185       |
| $1^1\Sigma^-$ (a <sup>3</sup> F) | 1456.44462 | 1.689            | 14.7               | 466(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |       | 1.25     | 19472       |
| $3^1\Pi$ (a <sup>3</sup> F)      | 1456.44040 | 1.750            | 12.2               | 700(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |       | 1.14     | 20399       |
| $1^7\Phi$ (a <sup>5</sup> F)     | 1456.42115 | 2.291            | 10.6               | 215                      | 3.5            | 4.8   | 0.92     | 24624       |
| $1^7\Sigma^+$ (a <sup>5</sup> F) | 1456.42078 | 2.284            | 10.5               | 205                      | 3.2            | 4.6   | 0.93     | 24706       |
| $1^7\Pi$ (a <sup>5</sup> F)      | 1456.41791 | 2.403            | 8.7                | 187                      | 3.5            | 4.9   | 0.94     | 25336       |
| $1^7\Delta$ (a <sup>5</sup> F)   | 1456.41488 | 2.578            | 6.7                | 164                      | 3.3            | 4.8   | 0.96     | 26000       |

<sup>a</sup> Για αποτελέσματα MRCI παραπέμπω στον Πίνακα του Παραρτήματος Π.4.4.

<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα· σε παρενθέσεις μετά τον μοριακό όρο της καμπύλης ο αδιαβατικός ατομικός όρος του Co<sup>+</sup>.

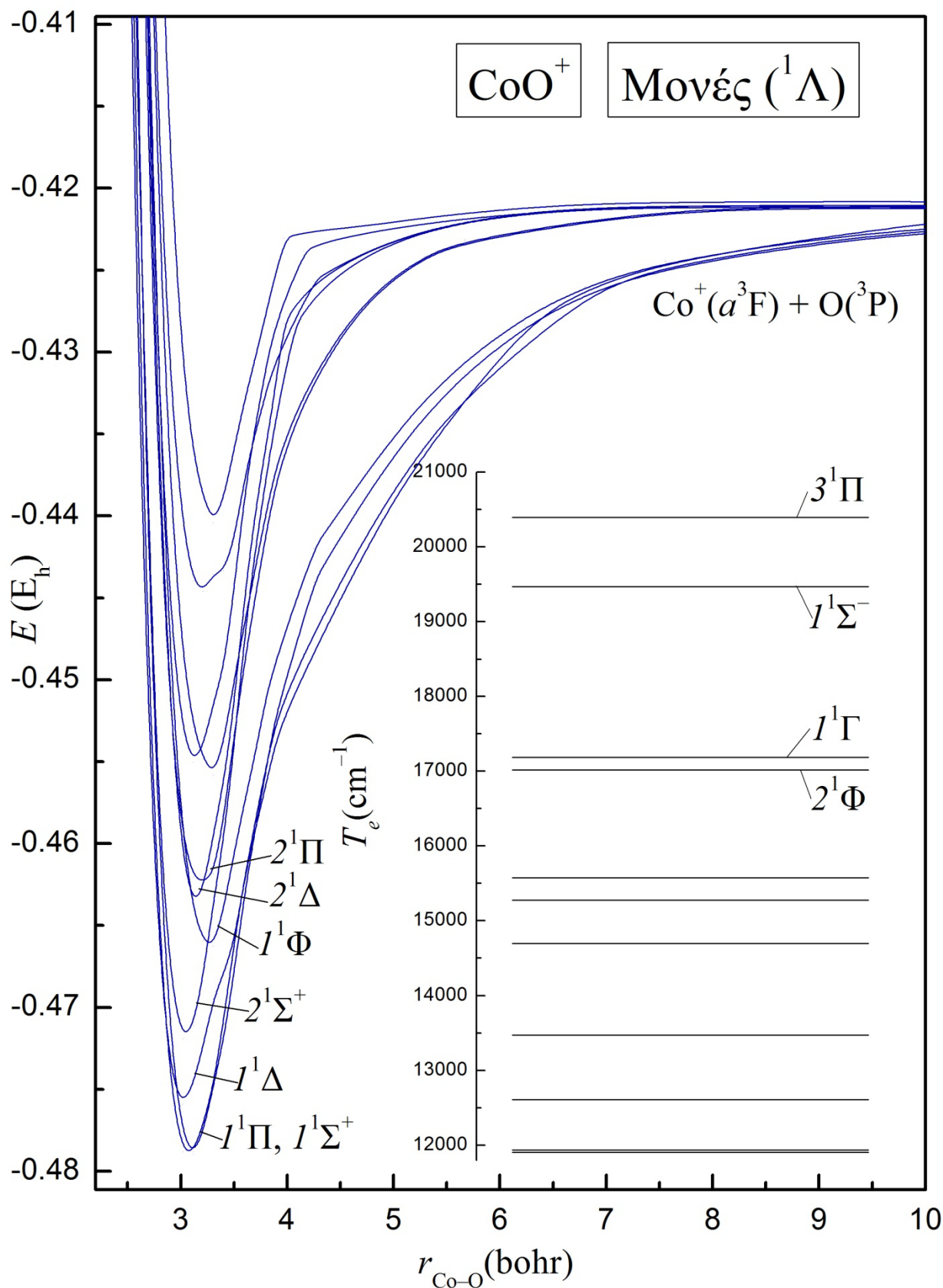
<sup>c</sup> Αναφ. 107.

<sup>d</sup> Αναφ. 104. Περιστροφική φασματοσκοπία φωτό–διαχωρισμού.

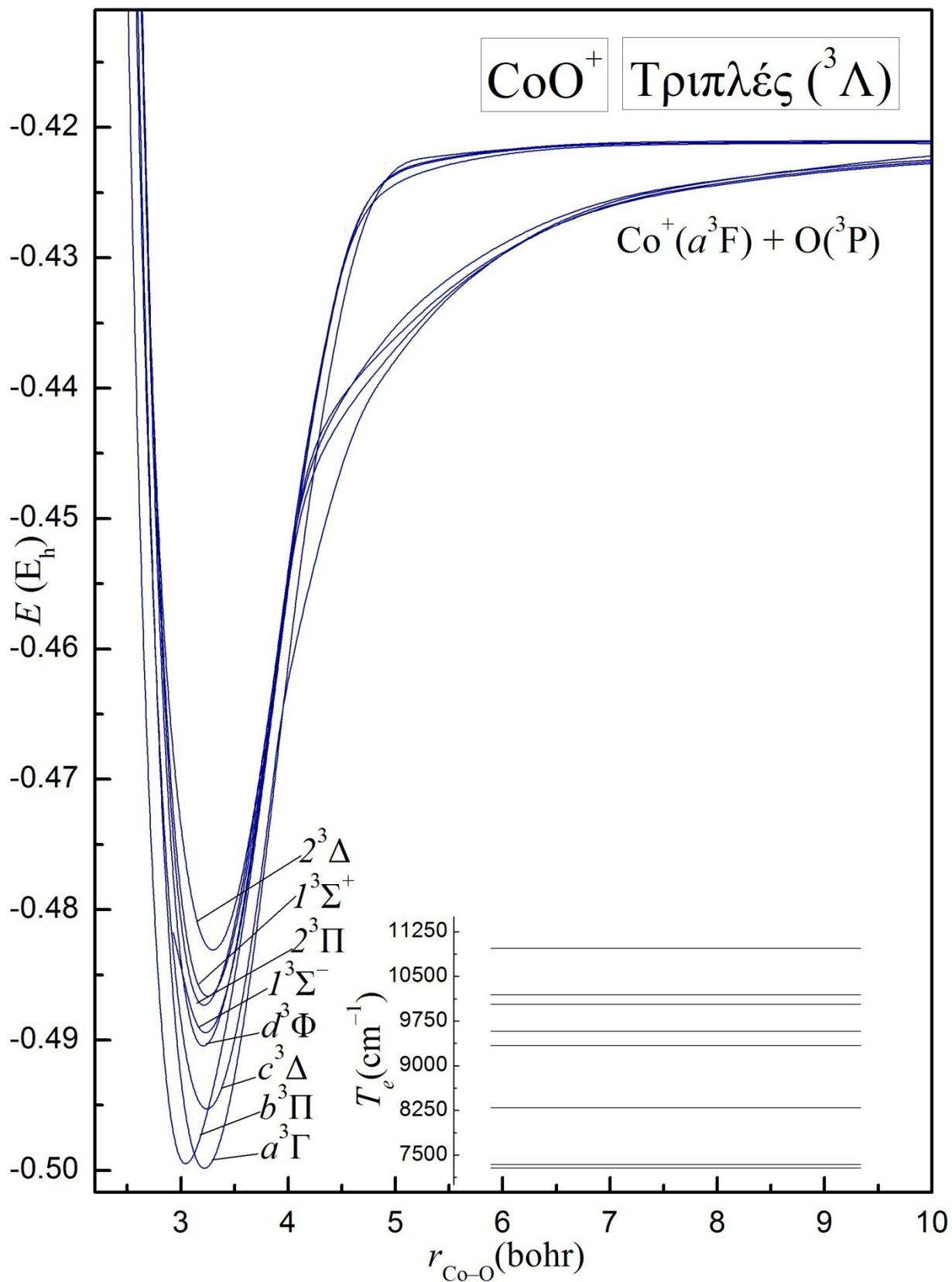


**Εικόνα 4.3.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) 27 δεσμών καταστάσεων του  $\text{CoO}^+$  συσχετιζόμενες προς  $\text{Co}^+(a^3F) + \text{O}(^3P)$ . Η κατάταξις ακολουθεί ακριβώς εκείνη των Πινάκων 4.3 και 4.4. Επί πλέον δώδεκα καταστάσεις 4 δέσμιες  $^7(\Phi, \Sigma^+, \Pi, \Delta)$  και 8 απωστικές αναφέρονται ως προς τον διάυλο  $a^5F + ^3P$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπιστεί κατά +1456  $E_h$ .

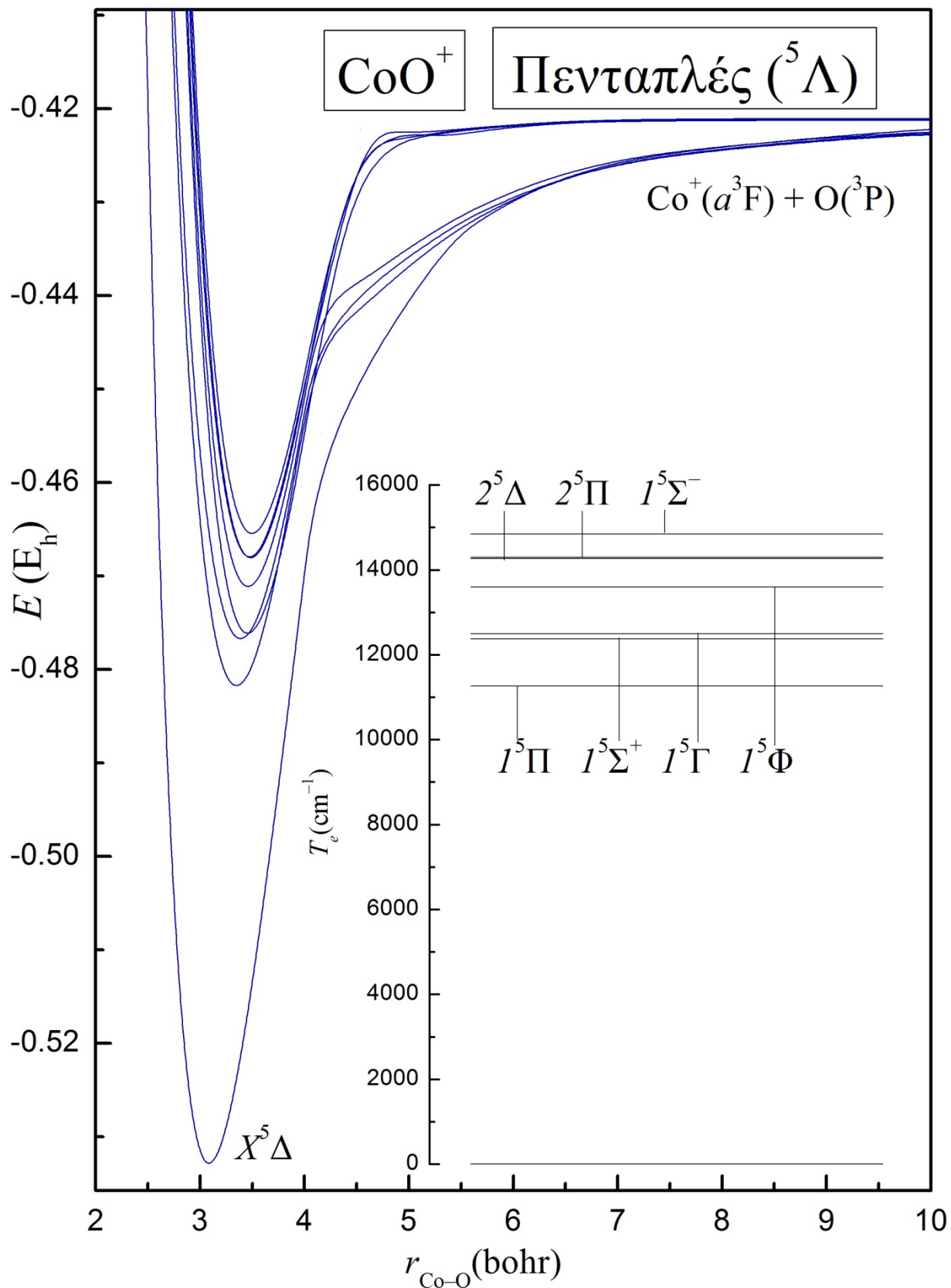




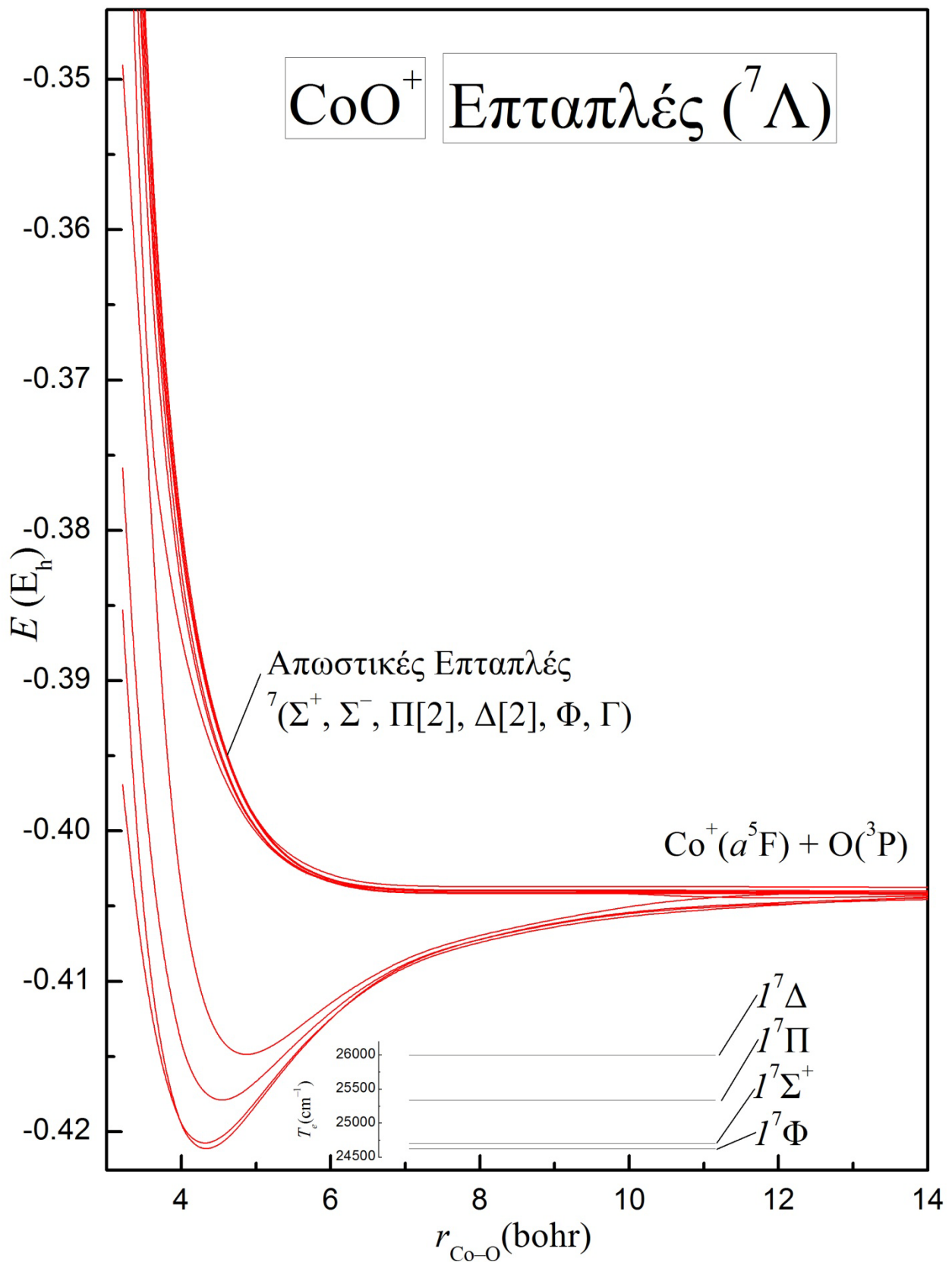
**Εικόνα 4.3.A.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενέργειας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 11 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{CoO}^+$ , μονής πολλαπλότητας spin από τον  $1^0$  ενεργειακό δίαυλο,  $\text{Co}^+(a^3F) + \text{O}(^3P)$ . Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι οι  $1^1\Pi$ ,  $1^1\Sigma^+$ ,  $1^1\Delta$ ,  $2^1\Sigma^+$ ,  $1^1\Phi$ ,  $2^1\Delta$ ,  $2^1\Pi$ ,  $2^1\Phi$ ,  $1^1\Gamma$ ,  $1^1\Sigma^-$ , και  $3^1\Pi$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .



**Εικόνα 4.3.B.** MRCI+Q/A5 $\zeta$  αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 8 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{CoO}^+$ , τριπλής πολλαπλότητας spin από τον 1<sup>ο</sup> ενεργειακό διάυλο,  $\text{Co}^+(a^3F) + \text{O}(^3P)$ . Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι οι  $a^3\Gamma$ ,  $b^3\Pi$ ,  $c^3\Delta$ ,  $d^3\Phi$ ,  $1^3\Sigma^-$ ,  $2^3\Pi$ ,  $1^3\Sigma^+$ , και  $2^3\Delta$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά +1456  $E_h$ .



**Εικόνα 4.3.Γ.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 8 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{CoO}^+$ , πενταπλής πολλαπλότητας spin από το  $1^0$  ενεργειακό διάλυτο,  $\text{Co}^+(a^3F) + \text{O}(^3P)$ . Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά είναι οι  $X^5\Delta$ ,  $1^5\Pi$ ,  $1^5\Sigma^+$ ,  $1^5\Gamma$ ,  $1^5\Phi$ ,  $2^5\Delta$ ,  $2^5\Pi$ , και  $1^5\Sigma^-$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .



**Εικόνα 4.3.Δ.** MRCI+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) για 4 δέσμιες καταστάσεις του  $\text{CoO}^+$ , επταπλής πολλαπλότητας spin από τον 2<sup>ο</sup> ενεργειακό δίαυλο,  $\text{Co}^+(a^5F) + \text{O}(^3P)$ . Επίσης 8 καταστάσεις απωστικού χαρακτήρος. Κατ'αύξουσα ενεργειακή σειρά οι τέσσερις δέσμιες καταστάσεις είναι  $1^7\Phi$ ,  $1^7\Sigma^+$ ,  $1^7\Pi$ , και  $1^7\Delta$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπισθεί κατά  $+1456 E_h$ .

#### 4.4 CoO<sup>-</sup>

Η μόνη πειραματική πληροφορία σε ό,τι αφορά το CoO<sup>-</sup> είναι η ενέργεια ιοντισμού (ή η ηλεκτρονιακή συγγένεια του CoO),  $IE = 1.45 \pm 0.01$  eV.<sup>84,90</sup> Οι θεωρητικές εργασίες περιορίζονται σε υπολογισμούς DFT (βλ. Εισαγωγή). Μια αξιόπιστη πειραματική ενέργεια συνδέσεως, ως τόσο, μπορεί να ληφθεί εμμέσως διά της σχέσεως:

$$\begin{aligned} D_0(\text{CoO}^-) &= D_0(\text{CoO}) + EA(\text{CoO}) - EA(\text{O}) \\ &= (4.08 \pm 0.09)^{93} + (1.45 \pm 0.01)^{84,90} - (1.461)^{80} \text{ eV} \\ &= 93.8 \pm 2.1 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

Πολύ κοντα στην τιμή  $D_0$  του ουδέτερου μορίου CoO. Όντως έχουμε,  $D_0(\text{CoO}) = D_0(\text{CoO}^-)$ , και αυτό συμβαίνει διότι οι ηλεκτρονιακές συγγένειες του CoO και του O συμβαίνει να είναι ίσες. Από τη σχέση διατηρήσεως της ενεργείας είναι σαφές ότι εάν  $EA(\text{MO}) < EA(\text{O})$ , τότε  $D(\text{MO}^-) < D(\text{MO})$  κι αντιστρόφως. Δεδομένου, επίσης, ότι οι EA της σειράς MO (M = Sc–Ni) διαφέρουν κατά μόνον 0.15 eV, είμαστε σε θέση να ισχυριστούμε ότι  $D(\text{MO}) \approx D(\text{MO}^-)$ . Εν προκειμένω,  $EA = 1.35(\text{ScO})$ ,  $1.30(\text{TiO})$ ,  $1.30(\text{VO})$ ,  $1.22(\text{CrO})$ ,  $1.375(\text{MnO})$  eV (αναφ. 22, 23),  $1.50(\text{FeO})$ <sup>81</sup>,  $1.45(\text{CoO})$ <sup>84,90</sup>, και  $1.46(\text{NiO})$  eV.<sup>109</sup> Έτσι για τα πρώτα πέντε MO,  $D(\text{MO}) = D(\text{MO}^-) + \delta$ , με  $2(\text{MnO}) < \delta < 5(\text{CrO})$  kcal/mol, ενώ για τα οξείδια FeO, CoO, και NiO,  $D(\text{MO}) = D(\text{MO}^-)$  με ακρίβεια 1 kcal/mol. Με  $EA = 1.777$  eV,<sup>110</sup> το ουδέτερο CuO οφείλει να έχει ενέργεια δεσμού μικρότερη του αντιστοίχου ανιόντος, CuO<sup>-</sup>, κατά μία διαφορά  $\delta = EA(\text{CuO}) - EA(\text{O}) = (1.777 - 1.461)$  eV = 7.3 kcal/mol, το οποίο και ισχύει.<sup>110</sup>

Ο διάυλος των θεμελιωδών καταστάσεων των ατόμων Co ( $a^4F$ ;  $4s^23d^7$ ) + O<sup>-</sup>(<sup>2</sup>P) δίνει 24 μοριακές καταστάσεις CoO<sup>-</sup>, 12 τριπλές και 12 πενταπλές (βλ. ανωτέρω). Υπολογίσθηκαν MRCI–L+Q/A5ζ καμπύλες για 7 εξ αυτών, δηλαδή τις <sup>5</sup>Δ, <sup>3</sup>Φ, <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>, <sup>3</sup>Δ, <sup>3</sup>Γ, <sup>5</sup>Γ, και <sup>5</sup>Σ<sup>-</sup>. Αριθμητικά αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 4.5, ενώ MRCI–L+Q/A5ζ καμπύλες

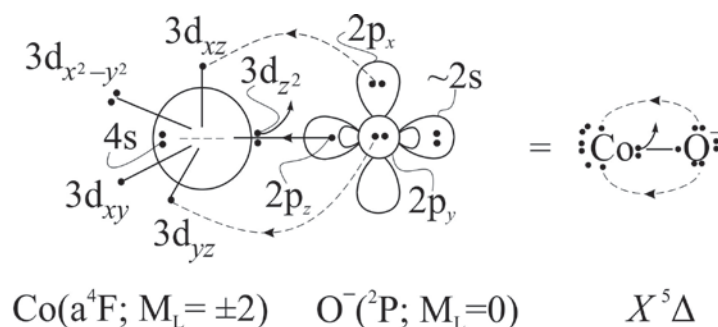
απεικονίζονται στην Εικόνα 4.4. Μόνον για την θεμελιώδη κατάσταση ( $X^5\Delta$ ), επιπροσθέτως προς την προσέγγιση MRCI-L, εφαρμόστηκαν επίσης οι μέθοδοι ACPF-L και RCCSD(T).

Χωρίς αμφιβολία η θεμελιώδης κατάσταση του  $\text{CoO}^-$  είναι  $^5\Delta$  ακολουθούμενη από μία κατάσταση  $^3\Phi$  περί τους  $2000 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα. Η επίδρασις  $e^- 3s^2 3p^6$  φαίνεται να μην είναι σημαντική, τουλάχιστον για την  $X$ -κατάσταση στη μέθοδο συζευγμένων πλειάδων. Στο υψηλότερο επίπεδο θεωρίας MRCI+L+DKH2+Q(ACPF-L+DKH2+Q) [C-RCCSD(T)+DKH2+Q] παίρνουμε  $r_e = 1.664$  (1.664) [1.650] Å και  $D_0(=D_e - \omega_e/2) = 84.3$  (86.1) [89.9] kcal/mol, με την καλύτερη τιμή ως προς το πείραμα να είναι στο επίπεδο RCCSD(T).

Η κυρία απεικόνισις MRCI και οι ατομικοί πληθυσμοί κατά Mulliken καθώς και τα στροχιακά της καταστάσεως  $X^5\Delta$  είναι:

$$\begin{aligned} |X^5\Delta\rangle_{\Lambda_1} &\approx 0.86 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\ &4s^{1.96} 4p_z^{0.28} 4p_x^{0.07} 4p_y^{0.07} 3d_{z^2}^{1.52} 3d_{xz}^{1.26} 3d_{yz}^{1.26} 3d_{x^2-y^2}^{1.98} 3d_{xy}^{1.00} / 2s^{1.79} 2p_z^{1.41} 2p_x^{1.65} 2p_y^{1.65} \\ 2\sigma &\approx (0.56)4s - (0.49)2p_z, \quad 3\sigma \approx (0.29)4s - (0.70)3d_{z^2} + (0.57)2p_z, \\ 4\sigma &\approx (0.53)4s + (0.70)3d_{z^2} + (0.52)2p_z \end{aligned}$$

Το ακόλουθο διάγραμμα vbL τείνει να απεικονίσει την πολύπλοκη αλληλεπίδραση  $\text{Co} + \text{O}^-$  στη θεμελιώδη κατάσταση,  $X^5\Delta$ .



**Σχήμα 4.5.** Διάγραμμα vbL της θεμελιώδους καταστάσεως του  $\text{CoO}^-$ ,  $X^5\Delta$ .

Ο δεσμός αποτελείται από μία 2-κέντρων- $5e^-$  σ καθώς και άλλες δύο 2-κέντρων- $3e^-$  π αλληλεπιδράσεις. Περί τα  $0.7 e^-$  κινούνται από  $\text{O}^-$  προς  $\text{Co}$  μέσω της π οδού, ενώ  $\sim 0.2 e^-$

κινούνται προς την αντίθετο κατεύθυνση στη σ οδό, επιφέροντας μία καθαρή  $O^-$ -προς-Co μεταφορά φορτίου  $\sim 0.5 e^-$ . Το άνω διάγραμμα νbL καθίσταται παρόμοιο προς εκείνο της  $X^4\Delta$  του CoO μετά από προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στον σ χώρο του τελευταίου.

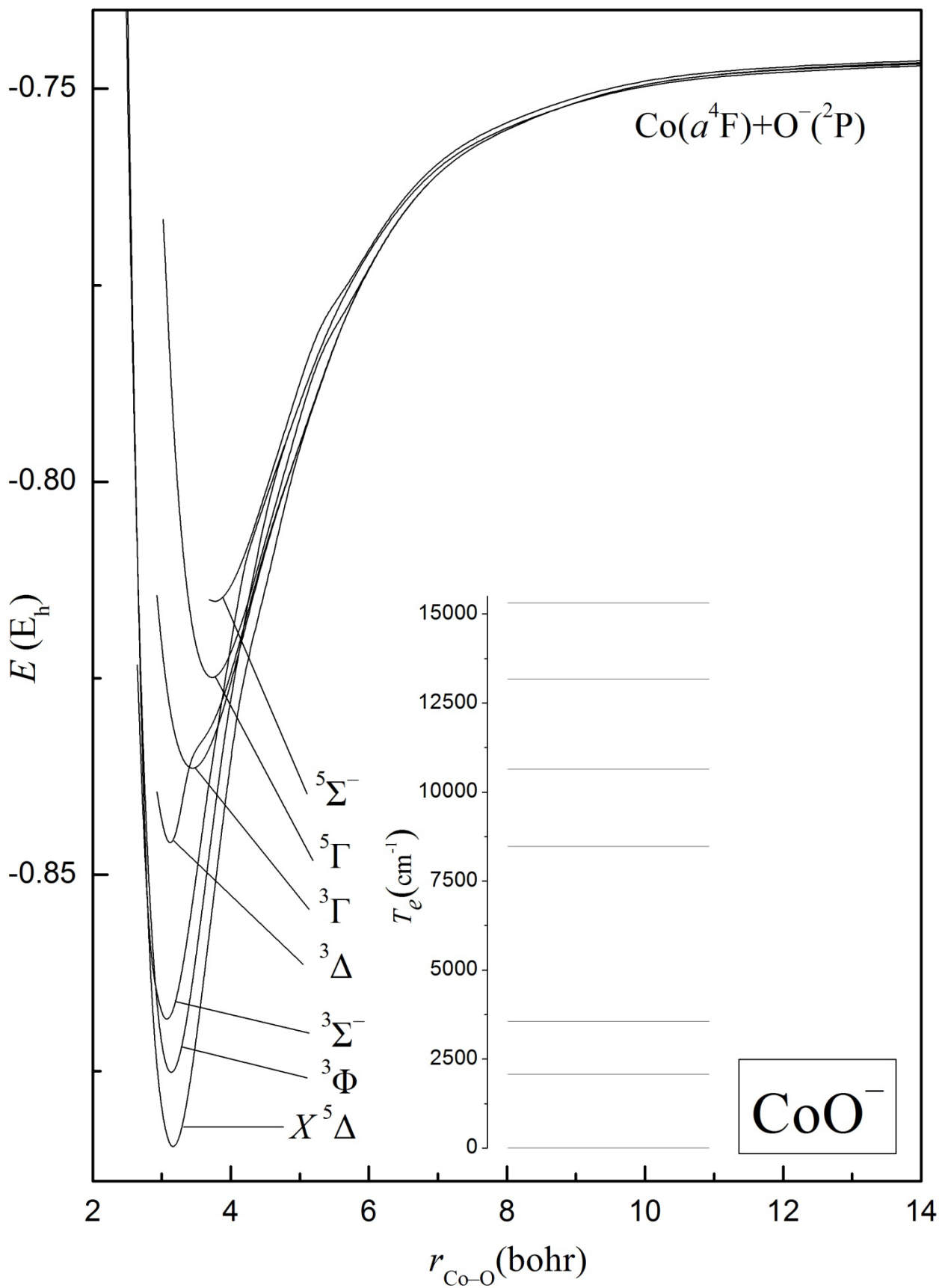
Για τις επόμενες έξι καταστάσεις συμμετρίας,  $^3\Phi$ ,  $^3\Sigma^-$ ,  $^3\Delta$ ,  $^3\Gamma$ ,  $^5\Gamma$ , και  $^5\Sigma^-$  αριθμητικά αποτελέσματα στην προσέγγιση MRCI-L συγκεντρώνονται στον Πίνακα 4.5. Όλες οι καταστάσεις είναι αρκετά ελκτικές ως προς το θεμελιώδες μοριακό δίαυλο,  $Co(a^4F) + O^- (^2P)$ , με αποστάσεις δεσμού να κυμαίνονται από 1.62 ( $^3\Sigma^-$ ) σε 2.00 Å ( $^5\Sigma^-$ ). Τέσσερις καταστάσεις, οι  $X^5\Delta$ ,  $a^3\Phi$ ,  $b^3\Sigma^-$  και  $^3\Delta$ , είναι επίσης σταθερές ως προς την κατάσταση  $X^4\Delta$  του CoO στα επίπεδα θεωρίας MRCI-L+Q και MRCI-L+DKH2+Q/A5ζ. Πιο συγκεκριμένα, η ολική ενέργεια της  $^3\Delta$  καταστάσεως του  $CoO^-$  είναι χαμηλότερη κατά  $\sim 5 mE_h$  από την αντίστοιχη της  $X^4\Delta$  καταστάσεως του  $CoO$ . βλ. Πίνακες 4.1 και 4.5. Οι υπόλοιπες καταστάσεις,  $^3\Gamma$ ,  $^5\Gamma$ , και  $^5\Sigma^-$ , είναι σαφώς ασταθείς ως προς την κατάσταση  $X^4\Delta$  του CoO κατά  $\sim 4$ , 16, και 26  $mE_h$ , αντιστοίχως. Μία σημαντική  $O^-$ -προς-Co μεταφορά φορτίου κατά περίπου  $0.5 e^-$  παρατηρείται, ενώ όλες οι καταστάσεις είναι εντόνου χαρακτήρος πολλαπλής αναφοράς· βλ. τους Πίνακες του Παραρτήματος Π.4.7 και Π.4.8. Οι MRCI τιμές των σταθερών συζεύξεως SO των καταστάσεων  $X^5\Delta$  και  $^3\Phi$  είναι  $A = 139$  και  $254 \text{ cm}^{-1}$ , αντιστοίχως.

**Πίνακας 4.5.** Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  (kcal mol<sup>-1</sup>), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  (cm<sup>-1</sup>), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  (cm<sup>-1</sup>), φορτία κατά Mulliken επί του Co,  $q_{Fe}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  (cm<sup>-1</sup>) του Co<sup>16</sup>O<sup>-</sup>.

| Μέθοδος <sup>a</sup>                  | $-E$       | $r_e$ | $D_e$ | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $a_e$ | $q_{Co}$ | $T_e$ |
|---------------------------------------|------------|-------|-------|------------|----------------|-------|----------|-------|
| <b><math>X^5\Lambda (a^4F)</math></b> |            |       |       |            |                |       |          |       |
| MRCI–L                                | 1456.84054 | 1.679 | 85.2  | 805        | 6.1            | 2.0   | –0.44    | 0.0   |
| MRCI–L+Q                              | 1456.88509 | 1.673 | 87.2  | 825        | 5.2            | 2.2   |          | 0.0   |
| MRCI–L+DKH2                           | 1467.33439 | 1.671 | 83.4  | 854        | 6.7            | 2.7   |          | 0.0   |
| MRCI–L+DKH2+Q                         | 1467.37966 | 1.664 | 85.5  | 880        | 8.7            | 2.2   |          | 0.0   |
| ACPF–L                                | 1456.89057 | 1.675 | 88.7  | 848        | 8.5            | 2.6   |          | 0.0   |
| ACPF–L+DKH2                           | 1467.38569 | 1.664 | 87.3  | 840        | 6.0            | 3.6   |          | 0.0   |
| RCCSD(T)                              | 1456.90528 | 1.662 | 90.2  | 911        | 8.2            | 3.0   |          | 0.0   |
| RCCSD(T)+DKH2                         | 1467.40188 | 1.651 | 89.6  | 903        | 8.3            | 3.2   |          | 0.0   |
| C–RCCSD(T)                            | 1457.38009 | 1.662 | 89.5  | 921        | 8.0            | 3.1   |          | 0.0   |
| C–RCCSD(T)+DKH2                       | 1467.88142 | 1.650 | 91.2  | 918        | 8.0            | 3.4   |          | 0.0   |
| <b><math>^3\Phi (a^4F)</math></b>     |            |       |       |            |                |       |          |       |
| MRCI–L                                | 1456.83177 | 1.663 | 79.7  | 823        | 7.3            | 3.8   | –0.35    | 1925  |
| MRCI–L+Q                              | 1456.87563 | 1.658 | 81.1  | 850        | 7.8            | 3.6   |          | 2077  |
| MRCI–L+DKH2                           | 1467.32696 | 1.655 | 78.9  | 832        | 7.8            | 3.8   |          | 1632  |
| MRCI–L+DKH2+Q                         | 1467.37140 | 1.650 | 80.4  | 854        | 6.9            | 3.5   |          | 1812  |
| <b><math>^3\Sigma^- (a^4F)</math></b> |            |       |       |            |                |       |          |       |
| MRCI–L                                | 1456.82116 | 1.638 | 73.2  | 779        | 8.2            | 4.1   | –0.50    | 4254  |
| MRCI–L+Q                              | 1456.86885 | 1.625 | 77.1  | 827        | 8.0            | 3.6   |          | 3563  |
| MRCI–L+DKH2                           | 1467.31614 | 1.633 | 72.0  | 782        | 7.9            | 5.1   |          | 4005  |
| MRCI–L+DKH2+Q                         | 1467.36423 | 1.619 | 75.8  | 835        | 8.4            | 4.1   |          | 3386  |
| <b><math>^3\Delta (a^4F)</math></b>   |            |       |       |            |                |       |          |       |
| MRCI–L                                | 1456.80082 | 1.668 | 60.3  | 864        | 28.2           | –0.1  | –0.48    | 8716  |
| MRCI–L+Q                              | 1456.84649 | 1.651 | 63.0  | 926        | 19.0           | –4.8  |          | 8472  |
| MRCI–L+DKH2                           | 1467.29789 | 1.659 | 60.5  | 840        | 27.0           | –3.3  |          | 8011  |
| MRCI–L+DKH2+Q                         | 1467.34428 | 1.647 | 63.3  | 946        | 33.2           | –3.0  |          | 7765  |
| <b><math>^3\Gamma (a^4F)</math></b>   |            |       |       |            |                |       |          |       |
| MRCI–L                                | 1456.79632 | 1.846 | 57.5  | 467        | 2.0            | 3.4   | –0.60    | 9705  |
| MRCI–L+Q                              | 1456.83659 | 1.823 | 56.7  | 470        | 2.0            | 3.6   |          | 10643 |
| MRCI–L+DKH2                           | 1467.29108 | 1.837 | 56.3  | 457        | 1.2            | 3.4   |          | 9505  |
| MRCI–L+DKH2+Q                         | 1467.33200 | 1.810 | 55.6  | 459        | 0.9            | 3.8   |          | 10460 |
| <b><math>^5\Gamma (a^4F)</math></b>   |            |       |       |            |                |       |          |       |
| MRCI–L                                | 1456.78630 | 1.982 | 51.2  | 486        | 4.5            | 4.0   | –0.44    | 11905 |
| MRCI–L+Q                              | 1456.82506 | 1.974 | 49.6  | 489        | 3.8            | 3.9   |          | 13174 |
| MRCI–L+DKH2                           | 1467.28053 | 1.982 | 49.6  | 481        | 4.6            | 4.1   |          | 11820 |
| MRCI–L+DKH2+Q                         | 1467.31982 | 1.974 | 48.0  | 484        | 4.2            | 4.0   |          | 13134 |
| <b><math>^5\Sigma^- (a^4F)</math></b> |            |       |       |            |                |       |          |       |
| MRCI–L                                | 1456.77677 | 2.006 | 45.4  | 429        | 12.7           | –0.1  | –0.43    | 13996 |
| MRCI–L+Q                              | 1456.81532 | 2.000 | 43.7  | 410        | 17.6           | –2.5  |          | 15312 |
| MRCI–L+DKH2                           | 1467.27119 | 2.006 | 43.8  | 427        | 18.9           | –0.8  |          | 13871 |
| MRCI–L+DKH2+Q                         | 1467.31028 | 2.000 | 42.0  | 404        | 26.5           | –4.6  |          | 15228 |

<sup>a</sup> Βλ. Πίνακα 4.1 για εξήγηση συμβόλων και ακρωνυμίων.





**Εικόνα 4.4.** MRCI-L+Q/A5ζ αδιαβατικές καμπύλες δυναμικής ενεργείας και ενεργειακό διάγραμμα (ένθετο) 7 δεσμίων καταστάσεων του CoO $^-$ . Όλες οι ενέργειες έχουν μετατοπιστεί κατά +1456 E $_h$ .

#### 4.5 Σύνοψις και Σχόλια

Η παρούσα εργασία αποτελεί μία διεξοδική υψηλής ακριβείας *ab initio* εργασία του CoO και των ιόντων του,  $\text{CoO}^+$  και  $\text{CoO}^-$ , σχετιζόμενη με τις πρόσφατες δημοσιεύσεις της ομάδος θεωρητικής-υπολογιστικής Χημείας στη σειρά  $3d\text{-MO}^{0,\pm}$  ( $M = \text{Sc-Fe}$ ).<sup>22-23,81</sup> Οι προηγούμενες *ab initio* εργασίες επί των CoO και  $\text{CoO}^+$  ήταν όντως πολύ περιορισμένες, ενώ απουσίαζαν παντελώς στην περίπτωση του  $\text{CoO}^-$ · παρομοίως, πειραματικά δεδομένα για το τελευταίο είναι πρακτικώς ανύπαρκτα. Η πολύπλοκη ηλεκτρονιακή δομή και το πυκνό φάσμα μεταπτώσεων (καταστάσεων) της  $3d\text{-MO}^{0,\pm}$  σειράς επιβάλλει μεθόδους υπολογισμού πολλαπλής αναφοράς ως την προσφοροτέρα, κι αυτή αποτέλεσε την επιλογή μας για τα συγκεκριμένα συστήματα. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο MRCI σε συνδυασμό με επαυξημένα συνεπή ως προς τη συσχέτιση των ηλεκτρονίων σύνολα βάσεως πενταπλής ποιότητας (MRCI (+Q)/A5ζ), κατάσκευάστηκαν καμπύλες για 50, 31, και 7 δέσμιες καταστάσεις των CoO,  $\text{CoO}^+$ , και  $\text{CoO}^-$ , αντιστοίχως. Ας σημειωθεί, ως τόσο, ότι αυξανόμενου του αριθμού των ηλεκτρονίων σθένους προς συσχέτιση κατά μήκος της σειράς MO ( $M = \text{Sc-Ni}$ ), αναλόγως μειώνεται και η αποτελεσματικότητα της MRCI μεθόδου· βλ. επί παραδείγματι, αναφ. 22-23 και 81. Η κατάσταση αυτή περιπλέκεται ακόμη περισσότερο, κατά την προσπάθεια διορθώσεως και ως προς τη συσχέτιση των ηλεκτρονίων της υπό την στοιβάδα σθένους ( $3s^2 3p^6 e^-$ ) ή/και για τις βαθμωτές σχετικιστικές επενέργειες (DKH). Στην πρώτη περίπτωση τα φαινόμενα μη εκτατικότητας αυξάνονται ραγδαία, στη δε δευτέρα οι διορθώσεις DKH δημιουργούν σοβαρές ανισορροπίες. Σε μία προσπάθεια διασφαλίσεως αξιοπιστοτέρων αποτελεσμάτων, εκτελέστηκαν υπολογισμοί ACPF και RCCSD(T) για τις πρώτες 5 καταστάσεις του CoO και του  $\text{CoO}^+$  καθώς και για την κατάσταση  $X^5\Delta$  του  $\text{CoO}^-$ , διορθώνοντας επίσης για τις επενέργειες των  $3s^2 3p^6 e^-$  και των βαθμωτών σχετικιστικών αλληλεπιδράσεων. Επιπροσθέτως, για αυτές τις πέντε καταστάσεις του CoO και  $\text{CoO}^+$ ,

καθώς και για όλες τις 7 καταστάσεις του  $\text{CoO}^-$ , εκτελέστηκαν μεγαλύτερου μεγέθους MRCI υπολογισμοί (MRCI-L) με αύξηση του μεγέθους των χώρων αναφοράς.

Στους Πίνακες 4.1–4.5 (καθώς και στους Πίνακες Π.4.1 –Π.4.8 του Παραρτήματος) παρατίθενται ολικές ενέργειες, συνήθεις φασματοσκοπικές σταθερές, διπολικές ροπές ( $\text{CoO}$ ), φορτία κατά Mulliken, και στο κείμενο σταθερές συζεύξεως spin-orbit ( $A$ ) για τις πρώτες ολίγες χαμηλά κείμενες καταστάσεις του  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}^+$ , και  $\text{CoO}^-$ . Τα συμπεράσματά μας μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

1. Επιβεβαιώθηκε ότι οι θεμελιώδεις καταστάσεις του  $\text{CoO}$  και  $\text{CoO}^+$  είναι  $^4\Delta$  και  $^5\Delta$  συμμετρίας, αντιστοίχως, ενώ η θεμελιώδης κατάσταση του  $\text{CoO}^-$  καθορίστηκε με σαφήνεια για πρώτη φορά ως  $^5\Delta$ .

2. Λαμβανομένης υπ' όψιν της πολύπλοκης ηλεκτρονιακής δομής αυτών των μορίων, τα αποτελέσματα είναι σε αρκετά καλή ως καλή συμφωνία με το πείραμα, με την προϋπόθεση ότι τα πειραματικά αποτελέσματα είναι ορθά. Επισημαίνεται μεταξύ θεωρίας και πειράματος μία διαφορά στη διάταξη των πρώτων διηγεργμένων καταστάσεων του  $\text{CoO}$ . Πειραματικά η πρώτη διηγεργμένη κατάσταση είναι  $^4\Sigma^-$  στους  $T = 3390 \text{ cm}^{-1}$ . Αντί τούτου οι υπολογισμοί μας δείχνουν μια κατάσταση  $^6\Delta$  στους  $\sim 4400 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ εντοπίζουν την κατάσταση  $^4\Sigma^-$  στους  $\sim 5100 \text{ cm}^{-1}$  ή κατά  $700 \text{ cm}^{-1}$  υπεράνω της καταστάσεως  $^6\Delta$ . Επιπροσθέτως, μία κατάσταση  $^4\Phi$ , υπολογισμένη να είναι μόνο  $500 \text{ cm}^{-1}$  υπεράνω της  $^6\Delta$ , ουδέποτε έχει παρατηρηθεί πειραματικώς. Εν κατακλείδι, η κατάσταση  $^6\Delta$  εντόπιζεται πειραματικώς στους  $T = 7028 \text{ cm}^{-1}$ , περί τους  $2600 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα από την αντίστοιχη υπολογισμένη.

3. Το ουδέτερο μόριο  $\text{CoO}$  είναι αρκετά ιοντικό με μία κατά Mulliken μεταφορά φορτίου  $\text{Co}$ –προς– $\text{O}$  κυμαινομένη από λιγότερο των  $0.50 e^-$  ( $1^2\Pi$ ) ως  $0.80 e^-$  ( $2^6\Sigma^-$ ). Ακόμη και στο κατίον  $\text{Co}^+$ – $\text{O}$  ευρίσκεται μια σημαντική μεταφορά φορτίου από  $\text{Co}^+$ –προς– $\text{O}$ , η οποία κυμαίνεται από  $0.1(1^1\Sigma^+)$  ως  $0.5(1^5\Gamma, 2^5\Delta)$  ηλεκτρόνια. Επί πλέον στο ανιόν  $\text{CoO}^-$  το

αρνητικό φορτίο είναι σχεδόν ισοπόσως κατανεμημένο μεταξύ των δύο ατόμων για όλες τις εξεταζόμενες καταστάσεις, έχουμε δηλαδή μία μεταφορά  $\sim 0.5 e^-$  από το  $O^-$  προς το Co.

4. Δεν υπάρχει πειραματική τιμή της διπολικής ροπής για τη θεμελιώδη ή για οποιαδήποτε άλλη κατάσταση του CoO. Για την κατάσταση  $X^4\Delta$  του CoO η υπολογισθείσα διπολική ροπή πεπερασμένου πεδίου κυμαίνεται σε όλες τις μεθόδους από 4.3 ως 4.6 D, η δε προτεινομένη τιμή είναι  $\mu = 4.5 \pm 0.1$  D. Οι ηλεκτρικές διπολικές ροπές ( $\mu_{FF}$ ) είναι, εν γένει, μεγαλύτερες των  $\langle \mu \rangle$ , και ποικίλουν ως προς τις τιμές τους στο επίπεδο MRCI+Q μεταξύ  $1.8(a^6\Delta)$  και  $5.0(B^4\Sigma^-, A^4\Phi, C^4\Pi)$  D, με τις περισσότερες από αυτές να στοιχίζονται περί τα 3 D.

5. Τα αποτελέσματα τα οποία ελήφθησαν στο επίπεδο MRCI+Q δεν διαφέρουν σημαντικά από όλες τις άλλες προσεγγίσεις, συμπεριλαμβανομένων των επιδράσεων  $3s^23p^6$  και των σχετικιστικών. Για αυτό τον λόγο τα αποτελέσματα στο επίπεδο MRCI+Q μπορούν να θεωρηθούν καλύτερα από ημί-ποσοτικού χαρακτήρος εξ αιτίας εξουδετερώσεως σφαλμάτων.

6. Έγινε προσπάθεια σκιαγραφήσεως των χαρακτηριστικών δεσμού για λίγες χαμηλά κείμενες καταστάσεις του CoO και των  $X$ -καταστάσεων του  $CoO^+$  και  $CoO^-$ . Ας σημειωθεί, ως τόσο, ότι ο δεσμός είναι αρκετά πεπλεγμένος εξ αιτίας της φύσεως πολλαπλής αναφοράς των συστημάτων αυτών αλλά επίσης και της αλληλεπιδράσεώς τους με ιοντικούς διαύλους. Έτσι η οποιαδήποτε «συμβατική» εξήγησις του δεσμού, βασιζόμενη σε απλοϊκής εικόνας τροχιακά δεν είναι ρεαλιστική και μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα.

Η κατασκευή για πρώτη φορά ενός πολύ μεγάλου αριθμού πλήρων καμπυλών δυναμικής ενεργείας μαζί με τις αντίστοιχες υπολογισθείσες φασματοσκοπικές παραμέτρους δύναται να παρέχει πολύτιμες πληροφορίες ως προς την κατανόηση των πολυπλόκων φασμάτων τους αλλά κι άλλων ιδιοτήτων. Από θεωρητικής σκοπιάς, είναι όντως αξιοσημείωτο το γεγονός ότι απαιτείται μεγίστη προσπάθεια για να αποκτήσουμε χρήσιμα αποτελέσματα, ακόμη και

για μάλλον ελαφρά διατομικά μόρια συγκεκριμένου τύπου όπως αυτά, τα οποία εξετάστηκαν  
εδώ.

## Κεφάλαιο 5

### Επιτομή Αποτελεσμάτων

Στο τελευταίο κεφάλαιο γίνεται μία σύνοψις των πληροφοριών, οι οποίες αναλύθηκαν προηγουμένως. Έτσι έχουμε μια σειρά συμπερασματικών προτάσεων για τα οξείδια, εν γένει, ενώ συγκεκριμένα αναλυτικά σχόλια για το  $\text{FeO}^{0,\pm}$  και το  $\text{CoO}^{0,\pm}$  υπάρχουν στο τέλος του κεφαλαίου 3 και 4 αντιστοίχως. Στο Κεφάλαιο αυτό παρατίθενται συνοπτικώς η μεθοδολογία, τα αποτελέσματα, και η περιεκτικότερη επεξήγησίς τους.

Η ηλεκτρονιακή δομή των συστημάτων  $\text{FeO}^{0,\pm}$  και  $\text{CoO}^{0,\pm}$  μελετήθηκε θεωρητικά μέσω υψηλής ακριβείας *ab initio* υπολογιστικών τεχνικών και συγκεκριμένα μέσω της μεθοδολογίας της αλληλεπιδράσεως απεικονίσεων πολλαπλής αναφοράς, (MRCI) και των συζευγμένων πλειάδων (RCCSD(T)). Για λίγες καταστάσεις, ενεργειακώς χαμηλά κείμενες, ελήφθησαν υπόψιν οι επιδράσεις συσχετίσεως των ηλεκτρονίων  $3s^2 3p^6$  και οι βαθμωτές σχετικιστικές επενέργειες μέσω της προσεγγίσεως Douglas–Kroll–Hess δευτέρας τάξεως. Οι υπολογισμοί αυτοί φέρουν το πρόθεμα C– και το επίθεμα +DKH2 αντιστοίχως, (π.χ. C–MRCI ή RCCSD(T)+DKH2). Επίσης υπολογισμοί με μεγαλύτερο ενεργό χώρο CAS φέρουν το επίθεμα –L (π.χ. MRCI–L). Στους υπολογισμούς αυτούς έχουν προστεθεί στον ενεργό χώρο επί πλέον τα  $4p_{\text{Fe,Co}} 2s_{\text{O}}$  τροχιακά με περιορισμό διεγέρσεων στο χώρο αυτό σε απλές και διπλές.

Η θεμελιώδης κατάσταση του  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}^+$ , και  $\text{FeO}^-$  είναι  $X^5\Delta$ ,  $X^6\Sigma^+$ , και  $X^6\Sigma^+$  αντιστοίχως. Πειραματικώς, ως τόσο, υπάρχει διαφωνία για τη θεμελιώδη κατάσταση του  $\text{FeO}^-$  η οποία ευρίσκεται  $^4\Delta$ . Ενεργειακώς πάντως οι υπολογισμοί δείχνουν ότι οι καταστάσεις  $^4\Delta$  και  $^6\Sigma^+$  ευρίσκονται πολύ κοντά. Η θεμελιώδης κατάσταση του  $\text{CoO}$  είναι

$X^4\Delta$  ενώ για το  $\text{CoO}^+$  και  $\text{CoO}^-$  είναι ίδιας συμμετρίας,  $X^5\Delta$ . Η θεμελιώδης συμμετρία του ανιόντος δεν έχει προσδιορισθεί πειραματικώς και διαπιστώνεται εδώ για πρώτη φορά.

Τα συστήματα είναι αρκετά ιοντικά με Mulliken μεταφορά φορτίου από το μέταλλο προς το οξυγόνο  $\sim 0.6$  ηλεκτρονίων. Η κατανομή  $3d^6 4s^2$  της θεμελιώδους καταστάσεως του Fe,  $a^5D$ , καθώς και η αντίστοιχη κατανομή  $3d^7 4s^2$  του θεμελιώδους ατομικού όρου του Co,  $a^4F$  δεν ευνοούν ισχυρές δέσμιες αλληλεπιδράσεις, αλλά αναλώνονται σε ασθενείς, τύπου van der Waals. Άλλωστε και από τους πληθυσμούς στη θέση ισορροπίας παρατηρούμε ότι η απεικόνισις  $3d^{(6,7)} 4s^1$  είναι εκείνη, η οποία δημιουργεί τον δεσμό. Παρόμοια συμπεράσματα ισχύουν και για τα κατιόντα, στα οποία η απεικόνισις  $d^{(7,8)}$  οδηγεί σε απωστικές καμπύλες ενώ η  $d^{(6,7)} 4s^1$  ενισχύει τη δεσμική αλληλεπίδραση, όπως φαίνεται και από τους πληθυσμούς των καταστάσεων. Παρατηρούμε λοιπόν ότι μία απεικόνισις τύπου  $d^n s^1$  είναι «εκ των ων ουκ άνευ» για τον σχηματισμό δεσμών καταστάσεων. Ο δεσμός για τα ανιόντα, στα οποία μια απεικόνισις  $d^n s^1$  αποκλείεται λόγω του επι πλέον ηλεκτρονίου δύναται να περιγραφεί κατά μήκος της οδού σ ως ένα σύστημα τριών ηλεκτρονίων δύο κέντρων. Τα διαγράμματα vBL παρέχουν μια απλουστευτική, όμως, ενδεικτική εικόνα της δεσμικής αλληλεπιδράσεως, η οποία αποτελεί συνήθως ένα μόνο μέρος της πλήρους, ιδίως δε για ανοιχτά συστήματα ως είναι τα MO.

Σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε μία απόκλιση ως προς την ενέργεια συνδέσεως η οποία ευρίσκεται θεωρητικά περί το 10% μικρότερη της πειραματικής. Η διπολική ροπή της θεμελιώδους καταστάσεως του FeO ευρίσκεται κατά  $\sim 1$  D μεγαλύτερη της πειραματικής [ $\mu_{\text{πειρ}}(X^5\Delta) = 4.5$  D], ενώ πειραματική για το CoO δεν υπάρχει. Οι σχετικιστικές επενέργειες έχουν μία τάση απομειώσεως των αποστάσεων δεσμού απομακρύνοντας αυτές από τις αντίστοιχες πειραματικές κατά 0.02 Å. Τα ηλεκτρόνια  $3s^2 3p^6$  ελαττώνουν επίσης τις ενέργειες συνδέσεως. Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι τυχόν συμφωνία με το πείραμα στο απλό επίπεδο MRCI είναι μάλλον συγκυριακή και οφείλεται σε εξουδετέρωση σφαλμάτων. Μόνον

η διασφάλισης ενός μεγαλύτερου επιπέδου ακριβείας υπολογισμού δύναται να αποφανθεί για την τάση, η οποία θα επικρατήσει στη θεωρητική μας προσέγγιση. Άλλωστε αυτός ήταν κι ο λόγος, για τον οποίο πραγματοποιήθηκε λεπτομερής διερεύνησις με τόσες πολλές μεθόδους για τις χαμηλά, τουλάχιστον, κείμενες καταστάσεις.

Παρά ταύτα διαισθανόμαστε ότι η ύπαρξις πληθώρας μοριακών καταστάσεων, οι οποίες προέρχονται από ατομικούς όρους των μετάλλων με υψηλή τροχιακή και spin στροφορμή, εντός στενού ενεργειακού εύρους, δυσχεραίνει την αποτελεσματική επ'ακριβή εύρεση τους· ομιλούμε για ένα σφάλμα τουλάχιστον  $1000\text{ cm}^{-1}$ , ίσως και μεγαλύτερο. Το γεγονός αυτό επιβάρυνε την αποσαφήνιση ενός δύσκολου συστήματος όπως είναι το  $\text{FeO}^+$ , στο οποίο η θεμελιώδης και η πρώτη διηγερμένη (αλλά και η δεύτερη) ευρίσκονται πολύ κοντά όπως ήδη ανεφέρθη. Ως τόσο αρκετές από τις μελετηθείσες καταστάσεις, για τις οποίες υφίστανται πειραματικές τιμές, ευρέθησαν εντός των πειραματικών ορίων τόσο ως προς την ενέργεια διεγέρσεώς τους όσο και ως προς τις φασματοσκοπικές τους σταθερές.

Τα προβλήματα της θεωρητικής μελέτης των συστημάτων αυτών και η μη απόλυτος απόδοσις του θεωρητικού έναντι του πειραματικού αποτελέσματος σε κάποιες περιπτώσεις οφείλονταν κυρίως σε έλλειμα ηλεκτρονιακής συσχετίσεως, θεωρουμένου προ πάντος του πειράματος ορθού. Ευελπιστούμε στο μέλλον παρόμοια συστήματα να αντιμετωπίζονται αποτελεσματικότερα δεδομένης της αυξήσεως της υπολογιστικής ισχύος αλλά και των βελτιστοποιήσεων των υπαρχουσών μεθόδων. Με αφετηρία την διαπίστωσή αυτή αλλά και τις προηγούμενες παρατηρήσεις, αφ' ενός προκρίνεται εξαιρετικά χρήσιμη η παρούσα μελέτη ενός μεγάλου αριθμού καταστάσεων των συστημάτων  $\text{FeO}^{0,\pm}$  και  $\text{CoO}^{0,\pm}$ , τόσο για τους πειραματικούς φασματοσκόπους όσο και για θεωρητικούς επιστήμονες, αφ' ετέρου και δεδομένων των περιορισμών οι οποίοι προέκυψαν, ως αποτελέσει η μελέτη αυτή μία αρχή για νέες αναζητήσεις και διερευνήσεις στο μέλλον, για παρόμοια συστήματα.



## Πίνακας Ορολογίας

|                                                              |                                                                                             |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hartree–Fock                                                 | Η μέθοδος Hartree–Fock απλής αναφοράς                                                       |
| Self Consistent Field                                        | Αυτο–συνεπές πεδίο                                                                          |
| Multi Configuration Self Consistent Field                    | Αυτο–συνεπές πεδίο πολλαπλής αναφοράς                                                       |
| Laser–Induced Fluorescence spectroscopy                      | Laser επαγομένη φασματοσκοπία φθορισμού                                                     |
| Resonantly Enhanced MultiPhoton Ionization                   | Διά συντονισμού επηυξημένη φασματοσκοπία ιοντισμού πολλαπλών φωτονίων                       |
| Zero Kinetic Energy spectroscopy                             | φασματοσκοπία μηδενικής κινητικής ενεργείας                                                 |
| Infrared Photon Dissociation spectroscopy                    | φασματοσκοπία διασπάσεως υπερύθρου                                                          |
| Photoelectron spectroscopy                                   | φωτός–ηλεκτρονική φασματοσκοπία                                                             |
| Velocity map imaging photo–dissociation                      | διάσπασις μέσω χάρτου απεικονίσεως ταχυτήτων                                                |
| Zero point energy                                            | Ενέργεια μηδενικού σημείου                                                                  |
| Restricted Hartree–Fock                                      | Περιορισμένη Hartree–Fock                                                                   |
| Unrestricted Hartree–Fock                                    | Μη περιορισμένη Hartree–Fock                                                                |
| Configuration Interaction                                    | Αλληλεπίδρασις Απεικονίσεων                                                                 |
| Singles and Doubles Configuration Interaction                | Αλληλεπίδρασις Απεικονίσεων απλών και διπλών διεγέρσεις                                     |
| Coupled–Pair Functional                                      | Συναρτησιακό συζευγμένου ζεύγους                                                            |
| Coupled–Cluster singles and doubles and perturbative triples | Μέθοδος συζευγμένων πλειάδων απλών και διπλών διεγέρσεων καθώς και τριπλών μέσω διαταράξεως |
| Complete Active Space Self Consistent Field                  | Αυτο–συνεπές πεδίο πλήρους ενεργού χώρου                                                    |
| Generalized Valence Bond Theory                              | Γενικευμένη θεωρία δεσμού σθένους                                                           |
| Multi Reference Configuration Interaction                    | Αλληλεπίδρασις απεικονίσεων πολλαπλής αναφοράς                                              |
| Second Order Configuration Interaction                       | Αλληλεπίδρασις απεικονίσεων δευτέρας τάξεως                                                 |
| Internally Contracted MRCI                                   | Εσωτερικώς συμπεπτυγμένη MRCI                                                               |
| Density Functional Theory                                    | Θεωρία συναρτησιακού ηλεκτρονικής πυκνότητας                                                |
| Correlation consistent basis set                             | Συνεπές ως προς τη συσχέτιση $e^-$ σύνολο βάσεως                                            |
| Potential Energy Curve                                       | Καμπύλη δυναμικής ενεργείας                                                                 |
| Core–MRCI                                                    | MRCI συμπεριλαμβανομένων των $3s^2 3p^6 e^-$                                                |
| Core Valence                                                 | Τα εσωτερικά $e^-$ του μετάλλου, $3s^2 3p^6$                                                |
| MRCI–Large                                                   | MRCI με «μεγαλύτερο» ενεργό χώρο CAS                                                        |
| Configuration functions                                      | Συναρτήσεις απεικονίσεως                                                                    |
| Douglas–Kroll–Hess Second Order                              | Δευτέρας τάξεως DKH μέθοδος                                                                 |
| Basis Set Superposition Error                                | Σφάλμα λόγω υπερθέσεως των βασικών συνόλων                                                  |

*Πίνακος Ορολογίας συνέχεια*

Size Non-Extensivity

Averaged Coupled Pair Functional

CASPT2

MRMP

Μη εκτατικότητα

Συναρτησιακό μέσου όρου συζευγμένου ζεύγους

Θεωρία διαταραχών δευτέρας τάξεως  
βασισμένη σε τροχιακά από πλήρους  
ενεργού χώρου

Θεωρία διαταραχών Møller Plesset  
πολλαπλής αναφοράς

---

| Πίνακας Ακρωνυμίων κι αναπτύξεώς τους |                                                              |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| HF                                    | Hartree–Fock                                                 |
| SCF                                   | Self Consistent Field                                        |
| MCSCF                                 | Multi Configuration Self Consistent Field                    |
| LIF                                   | Laser–Induced Fluorescence                                   |
| REMPI                                 | Resonantly Enhanced MultiPhoton Ionization                   |
| ZEKE                                  | Zero Kinetic Energy                                          |
| IRPD                                  | Infrared Photon Dissociation                                 |
| PES                                   | Photoelectron spectroscopy                                   |
| ZPE                                   | Zero point energy                                            |
| RHF                                   | Restricted Hartree–Fock                                      |
| UHF                                   | Unrestricted Hartree–Fock                                    |
| CI                                    | Configuration Interaction                                    |
| SDCI                                  | Singles and Doubles Configuration Interaction                |
| CPF                                   | Coupled–Pair Functional                                      |
| CCSD(T)                               | Coupled–Cluster singles and doubles and perturbative triples |
| UCCSD(T)                              | Unrestricted–HF–based CCSD(T)                                |
| RCCSD(T)                              | Restricted–HF–based CCSD(T)                                  |
| CASSCF                                | Complete Active Space Self Consistent Field                  |
| GVB                                   | Generalized Valence Bond                                     |
| MRCI                                  | Multi Reference Configuration Interaction                    |
| SOCI                                  | Second Order Configuration Interaction                       |
| icMRCI                                | Internally Contracted MRCI                                   |
| DFT                                   | Density Functional Theory                                    |
| cc                                    | Correlation consistent                                       |
| PEC                                   | Potential Energy Curve                                       |
| C–MRCI                                | Core–MRCI                                                    |
| CV                                    | Core Valence                                                 |
| MRCI–L                                | MRCI–Large                                                   |
| CF                                    | Configuration Function                                       |
| DKH2                                  | Douglas–Kroll–Hess Second Order                              |
| BSSE                                  | Basis Set Superposition Error                                |
| SNE                                   | Size Non–Extensivity                                         |
| ACPF                                  | Averaged Coupled Pair Functional                             |
| CASPT2                                | Complete Active Space second order Perturbation Theory       |
| MRMP                                  | Multi Reference Møller Plesset (PerturbationTheory)          |
| B3LYP                                 | Becke (3–parametre) Lee–Yang–Parr                            |
| vbL                                   | valence bond Lewis                                           |
| Finite Field                          | Πεπερασμένο Πεδίο                                            |

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

**Πίνακας Π.3.1.** Ολικές ενέργειες στο επίπεδο MRCI,  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  ( $\text{\AA}$ ), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $\alpha_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), διπολικές ροπές  $\mu$  (D), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{Fe}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$ .

| Κατάστασις <sup>a</sup> | $-E$       | $r_e$ | $D_e^b$ | $\omega_e$                | $\omega_e x_e$ | $\alpha_e$ | $\langle \mu \rangle / \mu_{FF}$ | $q_{Fe}$ | $T_e$                                          |
|-------------------------|------------|-------|---------|---------------------------|----------------|------------|----------------------------------|----------|------------------------------------------------|
| $1^3\Phi(^5D)$          | 1337.72226 | 1.676 | 68.4    | 635                       | 1.5            | 5.0        | 2.25/3.20                        | 0.47     | 7135                                           |
| $1^3\Pi(^5D)$           | 1337.72172 | 1.677 | 68.1    | 630                       | 1.5            | 5.0        | 2.21/3.16                        | 0.48     | 7252                                           |
| $1^3\Delta(^5D)$        | 1337.71747 | 1.596 | 66.7    | 937                       | 19.7           | 8.2        | 2.61/3.14                        | 0.55     | 8186                                           |
| Expt.                   |            |       |         | 800±60 <sup>c,d</sup>     |                |            |                                  |          | 8549±161 <sup>c</sup><br>8310±120 <sup>d</sup> |
| $1^7\Phi(^5D)$          | 1337.71111 | 1.880 | 61.4    | 643                       | 3.7            | 3.0        | 3.17/2.34                        | 0.64     | 9581                                           |
| $1^7\Pi(^5D)$           | 1337.70979 | 1.884 | 60.6    | 639                       | 3.7            | 3.0        | 3.28/2.42                        | 0.65     | 9871                                           |
| $2^5\Pi(^5D)$           | 1337.71140 | 1.709 | 61.6    | 683 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 2.97/4.13                        | 0.68     | 9518                                           |
| $2^5\Sigma^+(^5F)$      | 1337.70750 | 1.875 | 75.0    | 562 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 2.72/2.73                        | 0.67     | 10373                                          |
| $2^5\Delta(^5D)$        | 1337.70742 | 1.865 | 60.6    | 593 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 2.71/2.76                        | 0.67     | 10391                                          |
| $2^3\Delta(^5D)$        | 1337.69775 | 1.729 | 54.5    | 770 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 2.68/3.61                        | 0.55     | 12514                                          |
| $3^5\Pi(^5D)$           | 1337.69963 | 1.853 | 54.4    | 669 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 3.54/2.79                        | 0.74     | 12102                                          |
| $1^5\Sigma^-(^5D)$      | 1337.70276 | 1.892 | 57.5    | 577                       | 2.7            | 2.5        | 2.84/2.88                        | 0.68     | 11414                                          |
| $1^3\Sigma^-(^5D)$      | 1337.69342 | 1.758 | 51.6    | 438 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 2.88/4.03                        | 0.56     | 13464                                          |
| $1^3\Gamma(^5F)$        | 1337.69245 | 1.605 | 65.5    | 890                       | 4.0            | 4.0        | 2.62/3.84                        | 0.49     | 13677                                          |
| $1^7\Delta(^5D)$        | 1337.69482 | 1.938 | 52.5    | 597                       | 3.9            | 2.5        | 3.73/3.21                        | 0.70     | 13158                                          |
| $1^3\Sigma^+(^5D)$      | 1337.69431 | 1.801 | 52.1    | 563                       | 4.4            | −0.2       | 2.77/3.41                        | 0.58     | 13268                                          |
| $2^5\Phi(^5F)$          | 1337.69799 | 1.859 | 69.8    | 645                       | 3.1            | 2.8        | 2.69/3.10                        | 0.62     | 12461                                          |
| $2^7\Pi(^5D)$           | 1337.68513 | 1.927 | 45.0    | 568                       | 3.6            | 3.3        | 3.17/2.73                        | 0.62     | 15284                                          |
| $4^5\Pi(^5F)$           | 1337.69711 | 1.863 | 69.2    | 657 (=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 2.73/3.15                        | 0.63     | 12654                                          |
| $1^7\Sigma^-(^5D)$      | 1337.69285 | 1.945 | 51.3    | 596                       | 3.3            | 2.8        | 3.79/3.27                        | 0.71     | 13589                                          |

Πίνακος Π.3.1 συνέχεια

|                       |            |       |      |      |      |     |                                          |      |           |
|-----------------------|------------|-------|------|------|------|-----|------------------------------------------|------|-----------|
| $3\ ^5\Sigma^+ (^5F)$ | 1337.68747 | 1.808 | 62.5 | 618  | 2.7  | 4.2 | 2.79/2.98                                | 0.73 | 14769     |
| $1\ ^1\Sigma^+ (^3F)$ | 1337.67682 | 1.567 | 68.7 | 1011 | 7.0  | 3.7 | 1.99/3.70                                | 0.34 | 17108     |
| $3\ ^3\Delta (^5F)$   | 1337.67852 | 1.620 | 56.8 | 890  | 3.0  | 5.1 | 2.46/3.43                                | 0.49 | 16734     |
| $2\ ^3\Pi (^5D)$      | 1337.67655 | 1.621 | 39.6 |      |      |     |                                          |      | 17166     |
| Expt. <sup>c</sup>    |            |       |      |      |      |     |                                          |      | 15244±242 |
| $2\ ^3\Sigma^+ (^5F)$ | 1337.67403 | 1.638 | 53.9 | 971  | 10.3 | 5.2 | 2.36/3.29                                | 0.50 | 17719     |
| $2\ ^7\Delta (^5D)$   | 1337.67790 | 1.849 | 42.0 | 668  | 2.1  | 4.4 | 3.05/2.34                                | 0.73 | 16870     |
| $1\ ^1\Phi (^3F)$     | 1337.67261 | 1.598 | 66.0 | 912  | 4.7  | 3.9 | 1.92/3.32                                | 0.36 | 18031     |
| $3\ ^5\Delta (^5F)$   | 1337.67984 | 1.901 | 57.7 | 606  | 5.8  | 1.4 | 3.02/3.39                                | 0.66 | 16445     |
| Πείραμα <sup>e</sup>  |            |       |      |      |      |     | 2.53±0.04( <sup>5</sup> Δ <sub>4</sub> ) |      | 16886     |
|                       |            |       |      |      |      |     | 2.58±0.06( <sup>5</sup> Δ <sub>3</sub> ) |      |           |
| $3\ ^3\Pi (^5D)$      | 1337.67241 | 1.646 | 37.3 |      |      |     |                                          |      | 18076     |
| $2\ ^5\Sigma^- (^5D)$ | 1337.67794 | 1.910 | 42.1 | 607  | 3.0  | 2.7 | 3.08/3.45                                | 0.67 | 16862     |
| $2\ ^3\Sigma^- (^5D)$ | 1337.67220 | 1.690 | 38.4 | 897  | 5.0  | 1.5 | 2.40/2.93                                | 0.54 | 18122     |
| $1\ ^1\Gamma (^3F)$   | 1337.67194 | 1.603 | 65.5 | 908  | 5.6  | 4.0 | 1.89/2.53                                | 0.47 | 18178     |
| $1\ ^1\Pi (^3F)$      | 1337.66851 | 1.574 | 63.5 | 929  | 6.4  | 4.6 | 1.84/3.07                                | 0.40 | 18931     |
| $4\ ^3\Pi (^5F)$      | 1337.66547 | 1.724 | 49.3 |      |      |     |                                          |      | 19598     |
| $1\ ^1\Delta (^3F)$   | 1337.66382 | 1.603 | 60.6 | 917  | 8.5  | 4.7 | 2.01/3.01                                | 0.47 | 19961     |
| $4\ ^5\Delta (^5F)$   | 1337.66750 | 1.816 | 50.0 | 728  | 5.3  | 5.2 | 2.79/3.05                                | 0.70 | 19153     |
| $2\ ^7\Sigma^+ (^5F)$ | 1337.66304 | 1.881 | 47.1 | 622  | 3.9  | 3.2 | 3.32/2.88                                | 0.74 | 20132     |
| $2\ ^3\Phi (^5F)$     | 1337.66167 | 1.672 | 46.9 | 791  | 3.1  | 3.4 | 1.41/1.51                                | 0.49 | 20433     |
| $1\ ^1\Sigma^- (^3F)$ | 1337.65783 | 1.611 | 56.8 | 873  | 6.3  | 4.6 | 1.71/1.97                                | 0.48 | 21275     |
| $3\ ^7\Pi (^5D)$      | 1337.64995 | 1.892 | 23.2 | 604  | 4.4  | 3.4 | 3.73/2.90                                | 0.78 | 23005     |
| $5\ ^3\Pi (^5F)$      | 1337.65803 | 1.687 | 44.9 | 1010 | 21.1 | 7.0 | 1.46/1.68                                | 0.49 | 21232     |

Πίνακος Π.3.1 συνέχεια

|                                    |            |       |      |     |     |     |           |      |       |
|------------------------------------|------------|-------|------|-----|-----|-----|-----------|------|-------|
| 2 <sup>1</sup> Π ( <sup>3</sup> F) | 1337.64925 | 1.629 | 51.3 | 807 | 5.1 | 4.4 | 1.21/1.73 | 0.43 | 23157 |
| 3 <sup>3</sup> Φ ( <sup>5</sup> F) | 1337.64501 | 1.664 | 36.9 | 771 | 4.2 | 4.4 | 1.19/1.07 | 0.48 | 24089 |
| 2 <sup>1</sup> Φ ( <sup>3</sup> F) | 1337.63519 | 1.655 | 42.7 | 824 | 0.9 | 3.1 | 1.08/0.63 | 0.47 | 26245 |

<sup>a</sup> Η κατάταξις των καταστάσεων ακολουθεί εκείνη του Πίνακα 4.2.

<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα· οι όροι εντός παρενθέσεως μετά το σύμβολο της μοριακής καταστάσεως δηλώνουν τον ατομικό όρο του Fe στον οποίο αντιστοιχεί αδιαβατικώς η κατάσταση.

<sup>c</sup> Αναφ. 45, PES.

<sup>d</sup> Αναφ. 44, φασματομετρία LIF, οι τιμές είναι  $\Delta G_{1/2}$  ( $= \omega_e - 2\omega_e x_e$ ).

<sup>e</sup> Αναφ. 48, οπτική φασματοσκοπία φαινομένου Stark.

**Πίνακας Π.3.2.** Κύριες απεικονίσεις MRCI/A5ζ για τις 45 καταστάσεις του μορίου FeO. Τα 22 εσωτερικά ηλεκτρόνια ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 /_{Fe} 1s^2 2s^2 /_O$ ) παρελείφθησαν για συντομία.

$$\begin{aligned}
|X^5\Delta\rangle &\approx 0.85|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.17|3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.16|2\sigma^1 3\sigma^1 \overline{4\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + -0.12|2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|A^5\Sigma^+\rangle &\approx 0.82|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.22|3\sigma^2 \overline{4\sigma^1} 5\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|a^7\Sigma^+\rangle &\approx 0.89|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.24|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|B^5\Pi\rangle &\approx 0.43|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.42|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.42|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.43|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|C^5\Phi\rangle &\approx 0.43|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.42|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.42|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.43|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^3\Phi\rangle &\approx 0.54|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.29|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.21|2\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^3\Pi\rangle &\approx 0.54|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.29|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 \overline{1\pi_y^1} 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.27|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.26|2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{4\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^3\Delta\rangle &\approx 0.67|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.39|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^7\Phi\rangle &\approx 0.70|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.62|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^7\Pi\rangle &\approx 0.70|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.62|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|2^5\Pi\rangle &\approx 0.61|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.40|2\sigma^1 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.37|2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|2^5\Sigma^+\rangle &\approx 0.44|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.41|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.38|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.32|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|2^5\Delta\rangle &\approx 0.50|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.39|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.35|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.33|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|2^3\Delta\rangle &\approx 0.45|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.30|2\sigma^2 \overline{3\sigma^1} 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.26|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.20|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 \overline{1\pi_y^1} 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|3^5\Pi\rangle &\approx 0.52|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.44|2\sigma^1 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.34|2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|1^5\Sigma^-\rangle &\approx 0.43|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.36|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.36|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle
\end{aligned}$$



Πίνακος Π.3.2 συνέχεια

$$\begin{aligned}
|1^3\Sigma^-\rangle &\approx -0.36|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.22|2\sigma^2 \overline{3\sigma^1} 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|1^3\Gamma\rangle &\approx 0.52|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.42|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.30|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^7\Delta\rangle &\approx 0.66|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.66|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|1^3\Sigma^+\rangle &\approx 0.31|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.29|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.25|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.24|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 \overline{1\delta_-^1}\rangle \\
|2^5\Phi\rangle &\approx 0.42|2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{4\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.36|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.36|2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{4\sigma^1} 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.33|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|2^7\Pi\rangle &\approx 0.93|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|4^5\Pi\rangle &\approx 0.46|2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{4\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.36|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.23|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^7\Sigma^-\rangle &\approx 0.67|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.67|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|1^3\Sigma^+\rangle &\approx 0.31|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.29|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.25|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.24|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 \overline{1\delta_-^1}\rangle \\
|1^7\Sigma^-\rangle &\approx 0.67|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.67|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|3^5\Sigma^+\rangle &\approx 0.34|2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{4\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.32|2\sigma^1 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 \overline{1\delta_+^1} 1\delta_-^1\rangle + 0.29|2\sigma^2 \overline{3\sigma^1} 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.26|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 \overline{1\delta_-^1}\rangle \\
|1^1\Sigma^+\rangle &\approx 0.59|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle + 0.51|2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{4\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|3^3\Delta\rangle &\approx 0.63|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.31|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|2^3\Sigma^+\rangle &\approx 0.44|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.36|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_y^2 - 2\pi_x^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.26|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.25|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|2^7\Delta\rangle &\approx 0.88|2\sigma^1 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^1\Phi\rangle &\approx 0.56|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.56|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.20|2\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.20|2\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|3^5\Delta\rangle &\approx 0.41|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.41|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.34|2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{4\sigma^1} 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.34|2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{4\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle
\end{aligned}$$

Πίνακος Π.3.2 συνέχεια

$$\begin{aligned}
|2^5 \Sigma^- \rangle &\approx 0.41 |2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.41 |2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.35 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.35 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|2^3 \Sigma^- \rangle &\approx 0.37 |2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.31 |2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 (2\pi_y^2 - 2\pi_x^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle - 0.26 |2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.22 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|1^1 \Gamma \rangle &\approx 0.59 |2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.42 |2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 (2\pi_y^2 - 2\pi_x^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|1^1 \Pi \rangle &\approx 0.59 |2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2 \rangle + 0.30 |2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.30 |2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.30 |2\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|1^1 \Delta \rangle &\approx 0.58 |2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.35 |2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|4^5 \Delta \rangle &\approx 0.47 |2\sigma^1 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.32 |2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle - 0.26 |2\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle - 0.24 |2\sigma^1 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|2^7 \Sigma^+ \rangle &\approx 0.81 |2\sigma^1 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|2^3 \Phi \rangle &\approx 0.52 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.41 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|1^1 \Sigma^- \rangle &\approx 0.57 |2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.40 |2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|3^7 \Pi \rangle &\approx 0.95 |2\sigma^1 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|5^3 \Pi \rangle &\approx 0.44 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle - 0.41 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle - 0.20 |2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|2^1 \Pi \rangle &\approx 0.39 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.32 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.29 |2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle + 0.29 |2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|3^3 \Phi \rangle &\approx 0.51 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle - 0.35 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle - 0.35 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle \\
|2^1 \Phi \rangle &\approx 0.55 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle - 0.46 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle - 0.29 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \rangle
\end{aligned}$$

**Πίνακας Π.3.3.** Ατομικοί πληθυσμοί κατά Mulliken στο MRCI/A5ζ, καθώς και συνολικά φορτία επί του σιδήρου,  $q_{\text{Fe}}$  για 45 καταστάσεις του μορίου  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$ .

| Κατάστασις          | Fe   |                 |                 |                 |            |           |           |                |           | O    |                 |                 |                 | $q_{\text{Fe}}$ |
|---------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|-----------|-----------|----------------|-----------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                     | 4s   | 4p <sub>z</sub> | 4p <sub>x</sub> | 4p <sub>y</sub> | $3d_{z^2}$ | $3d_{xz}$ | $3d_{yz}$ | $3d_{x^2-y^2}$ | $3d_{xy}$ | 2s   | 2p <sub>z</sub> | 2p <sub>x</sub> | 2p <sub>y</sub> |                 |
| $X^5\Delta (^5D)$   | 0.87 | 0.14            | 0.05            | 0.05            | 0.97       | 1.15      | 1.15      | 1.98           | 1.00      | 1.88 | 1.11            | 1.77            | 1.77            | 0.60            |
| $A^5\Sigma^+ (^5D)$ | 1.17 | 0.14            | 0.04            | 0.04            | 1.44       | 1.29      | 1.29      | 1.00           | 1.00      | 1.88 | 1.32            | 1.64            | 1.64            | 0.55            |
| $a^7\Sigma^+ (^5D)$ | 0.90 | 0.34            | 0.04            | 0.04            | 1.24       | 1.40      | 1.40      | 1.00           | 1.00      | 1.94 | 1.55            | 1.53            | 1.53            | 0.62            |
| $B^5\Pi (^5D)$      | 0.90 | 0.32            | 0.02            | 0.02            | 1.07       | 1.03      | 1.02      | 1.49           | 1.49      | 1.96 | 1.71            | 1.50            | 1.50            | 0.61            |
| $C^5\Phi (^5D)$     | 0.90 | 0.32            | 0.02            | 0.02            | 1.07       | 1.02      | 1.02      | 1.49           | 1.49      | 1.96 | 1.71            | 1.50            | 1.50            | 0.61            |
| $1^3\Phi (^5D)$     | 1.08 | 0.20            | 0.02            | 0.03            | 1.19       | 0.95      | 1.06      | 1.77           | 1.20      | 1.91 | 1.57            | 1.24            | 1.69            | 0.47            |
| $1^3\Pi (^5D)$      | 1.08 | 0.20            | 0.03            | 0.02            | 1.18       | 1.06      | 0.95      | 1.21           | 1.77      | 1.91 | 1.58            | 1.69            | 1.24            | 0.48            |
| $1^3\Delta (^5D)$   | 0.89 | 0.16            | 0.03            | 0.03            | 0.95       | 1.20      | 1.20      | 1.96           | 1.00      | 1.89 | 1.10            | 1.74            | 1.74            | 0.55            |
| $1^7\Phi (^5D)$     | 0.99 | 0.19            | 0.02            | 0.02            | 1.07       | 1.03      | 1.03      | 1.55           | 1.43      | 1.97 | 1.74            | 1.39            | 1.50            | 0.64            |
| $1^7\Pi (^5D)$      | 0.99 | 0.19            | 0.02            | 0.02            | 1.08       | 1.02      | 1.02      | 1.43           | 1.55      | 1.97 | 1.74            | 1.50            | 1.39            | 0.65            |
| $2^5\Pi (^5D)$      | 0.90 | 0.19            | 0.04            | 0.04            | 1.01       | 1.92      | 1.14      | 1.02           | 1.02      | 1.92 | 1.05            | 1.89            | 1.77            | 0.68            |
| $2^5\Sigma^+ (^5F)$ | 0.92 | 0.29            | 0.02            | 0.02            | 1.05       | 1.50      | 1.50      | 1.00           | 1.00      | 1.98 | 1.73            | 1.46            | 1.46            | 0.67            |
| $2^5\Delta (^5D)$   | 0.92 | 0.28            | 0.02            | 0.02            | 1.04       | 1.50      | 1.50      | 1.02           | 1.00      | 1.97 | 1.72            | 1.46            | 1.46            | 0.67            |
| $2^3\Delta (^5D)$   | 1.05 | 0.18            | 0.03            | 0.03            | 1.10       | 1.44      | 1.44      | 1.11           | 1.04      | 1.94 | 1.54            | 1.51            | 1.51            | 0.55            |
| $3^5\Pi (^5D)$      | 0.91 | 0.17            | 0.04            | 0.03            | 1.10       | 1.89      | 1.09      | 1.00           | 1.00      | 1.95 | 1.05            | 1.84            | 1.85            | 0.74            |
| $1^5\Sigma^- (^5D)$ | 0.92 | 0.28            | 0.02            | 0.02            | 1.04       | 1.50      | 1.50      | 1.00           | 1.00      | 1.98 | 1.74            | 1.46            | 1.46            | 0.68            |
| $1^3\Sigma^- (^5D)$ | 1.04 | 0.17            | 0.03            | 0.03            | 1.08       | 1.47      | 1.47      | 1.06           | 1.06      | 1.94 | 1.60            | 1.48            | 1.48            | 0.56            |
| $1^3\Gamma (^5D)$   | 0.88 | 0.15            | 0.03            | 0.03            | 0.78       | 1.32      | 1.32      | 1.48           | 1.48      | 1.90 | 1.30            | 1.62            | 1.62            | 0.49            |
| $1^7\Delta (^5D)$   | 1.00 | 0.19            | 0.02            | 0.02            | 1.05       | 1.49      | 1.49      | 1.02           | 1.00      | 1.98 | 1.73            | 1.47            | 1.47            | 0.70            |
| $1^3\Sigma^+ (^5D)$ | 1.04 | 0.20            | 0.03            | 0.03            | 1.08       | 1.50      | 1.50      | 1.01           | 1.01      | 1.96 | 1.66            | 1.46            | 1.46            | 0.58            |
| $2^5\Phi (^5F)$     | 0.98 | 0.24            | 0.02            | 0.02            | 1.06       | 1.02      | 1.02      | 1.54           | 1.45      | 1.97 | 1.71            | 1.41            | 1.49            | 0.62            |

|                               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $2\ ^7\Pi\ (^5D)$             | 1.18 | 0.17 | 0.01 | 0.03 | 1.90 | 1.00 | 1.06 | 1.00 | 1.00 | 1.97 | 1.72 | 0.99 | 1.89 | 0.62 |
| <i>Πίνακος Π.3.3 συνέχεια</i> |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| $4\ ^5\Pi\ (^5F)$             | 0.98 | 0.24 | 0.02 | 0.02 | 1.06 | 1.02 | 1.01 | 1.45 | 1.54 | 1.97 | 1.71 | 1.49 | 1.41 | 0.63 |
| $1\ ^7\Sigma^-\ (^5D)$        | 1.00 | 0.18 | 0.02 | 0.02 | 1.04 | 1.50 | 1.50 | 1.00 | 1.00 | 1.98 | 1.75 | 1.47 | 1.47 | 0.71 |
| $3\ ^5\Sigma^+\ (^5F)$        | 0.94 | 0.22 | 0.03 | 0.03 | 1.64 | 1.19 | 1.19 | 1.00 | 1.00 | 1.96 | 1.21 | 1.76 | 1.76 | 0.73 |
| $1\ ^1\Sigma^+\ (^3F)$        | 1.12 | 0.15 | 0.02 | 0.02 | 1.33 | 0.71 | 0.71 | 1.78 | 1.78 | 1.87 | 1.48 | 1.46 | 1.46 | 0.34 |
| $3\ ^3\Delta\ (^5F)$          | 0.90 | 0.16 | 0.03 | 0.03 | 0.80 | 1.33 | 1.33 | 1.61 | 1.27 | 1.90 | 1.32 | 1.60 | 1.60 | 0.49 |
| $2\ ^3\Sigma^+\ (^5F)$        | 0.92 | 0.18 | 0.03 | 0.03 | 0.84 | 1.38 | 1.38 | 1.35 | 1.35 | 1.91 | 1.41 | 1.56 | 1.56 | 0.50 |
| $2\ ^7\Delta\ (^5D)$          | 0.91 | 0.19 | 0.03 | 0.03 | 1.00 | 1.07 | 1.07 | 1.95 | 1.00 | 1.95 | 0.97 | 1.88 | 1.88 | 0.73 |
| $1\ ^1\Phi\ (^3F)$            | 1.14 | 0.17 | 0.02 | 0.02 | 1.27 | 1.00 | 1.00 | 1.49 | 1.49 | 1.87 | 1.49 | 1.46 | 1.46 | 0.36 |
| $3\ ^5\Delta\ (^5F)$          | 0.98 | 0.23 | 0.03 | 0.03 | 1.05 | 1.48 | 1.48 | 1.03 | 1.00 | 1.98 | 1.69 | 1.48 | 1.48 | 0.66 |
| $2\ ^5\Sigma^-\ (^5D)$        | 0.99 | 0.23 | 0.03 | 0.03 | 1.05 | 1.50 | 1.50 | 1.00 | 1.00 | 1.98 | 1.72 | 1.46 | 1.46 | 0.67 |
| $2\ ^3\Sigma^-\ (^5D)$        | 0.94 | 0.20 | 0.03 | 0.03 | 0.88 | 1.39 | 1.39 | 1.27 | 1.29 | 1.93 | 1.45 | 1.55 | 1.55 | 0.54 |
| $1\ ^1\Gamma\ (^3F)$          | 0.90 | 0.18 | 0.03 | 0.03 | 0.76 | 1.33 | 1.33 | 1.46 | 1.46 | 1.90 | 1.27 | 1.62 | 1.62 | 0.47 |
| $1\ ^1\Pi\ (^3F)$             | 0.98 | 0.18 | 0.02 | 0.02 | 0.95 | 1.20 | 0.83 | 1.69 | 1.69 | 1.87 | 1.34 | 1.68 | 1.44 | 0.40 |
| $1\ ^1\Delta\ (^3F)$          | 0.90 | 0.17 | 0.03 | 0.03 | 0.76 | 1.33 | 1.33 | 1.59 | 1.36 | 1.90 | 1.29 | 1.61 | 1.61 | 0.47 |
| $4\ ^5\Delta\ (^5F)$          | 0.91 | 0.21 | 0.03 | 0.03 | 0.99 | 1.10 | 1.10 | 1.90 | 1.00 | 1.94 | 1.02 | 1.85 | 1.85 | 0.70 |
| $2\ ^7\Sigma^+\ (^5F)$        | 1.00 | 0.18 | 0.03 | 0.03 | 1.79 | 1.10 | 1.10 | 1.00 | 1.00 | 1.96 | 1.04 | 1.85 | 1.85 | 0.74 |
| $2\ ^3\Phi\ (^5F)$            | 0.94 | 0.30 | 0.02 | 0.02 | 1.29 | 0.97 | 1.01 | 1.51 | 1.42 | 1.92 | 1.53 | 1.46 | 1.51 | 0.49 |
| $1\ ^1\Sigma^-\ (^3F)$        | 0.90 | 0.20 | 0.03 | 0.03 | 0.78 | 1.33 | 1.33 | 1.44 | 1.45 | 1.91 | 1.28 | 1.61 | 1.61 | 0.48 |
| $3\ ^7\Pi\ (^5D)$             | 0.93 | 0.16 | 0.03 | 0.03 | 1.00 | 1.99 | 1.06 | 1.00 | 1.00 | 1.96 | 0.94 | 1.95 | 1.89 | 0.78 |
| $5\ ^3\Pi\ (^5F)$             | 0.95 | 0.29 | 0.02 | 0.02 | 1.26 | 1.00 | 1.06 | 1.42 | 1.44 | 1.92 | 1.57 | 1.50 | 1.43 | 0.49 |
| $2\ ^1\Pi\ (^3F)$             | 1.00 | 0.26 | 0.02 | 0.02 | 1.17 | 1.09 | 1.03 | 1.47 | 1.48 | 1.90 | 1.47 | 1.54 | 1.44 | 0.43 |
| $3\ ^3\Phi\ (^5F)$            | 0.92 | 0.32 | 0.02 | 0.02 | 1.24 | 1.01 | 1.01 | 1.47 | 1.47 | 1.92 | 1.56 | 1.47 | 1.47 | 0.48 |

|                |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $2^1\Phi(^3F)$ | 0.92 | 0.31 | 0.02 | 0.02 | 1.34 | 0.98 | 0.98 | 1.46 | 1.46 | 1.91 | 1.48 | 1.50 | 1.50 | 0.47 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|

**Πίνακας 3.4.** Ολικές ενέργειες στο επίπεδο MRCI,  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), φορτία κατά Mulliken επί του Fe,  $q_{Fe}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ .

| Κατάστασις <sup>a</sup>             | $-E$       | $r_e$ | $D_e^b$ | $\omega_e$               | $\omega_e x_e$ | $a_e$ | $q_{Fe}$ | $T_e$ |
|-------------------------------------|------------|-------|---------|--------------------------|----------------|-------|----------|-------|
| $1^6\Phi (^6D)$                     | 1337.43351 | 1.795 | 46.3    | 815                      | 8.2            | 3.0   | 1.38     | 9253  |
| MRCI <sup>c</sup>                   |            | 1.807 | 45.7    | 712                      |                |       |          |       |
| $1^4\Sigma^+ (^6D)$                 | 1337.43355 | 1.772 | 46.4    | 616                      | 3.1            | 2.8   | 1.38     | 9244  |
| MRCI <sup>c</sup>                   |            | 1.778 | 44.0    | 616                      |                |       |          |       |
| $1^6\Pi (^6D)$                      | 1337.43174 | 1.797 | 45.2    | 809                      | 8.2            | 3.1   | 1.38     | 9641  |
| MRCI <sup>c</sup>                   |            | 1.811 | 44.7    | 706                      |                |       |          |       |
| $2^4\Delta (^6D)$                   | 1337.43148 | 1.732 | 45.3    | 1014                     | 8.8            | −1.7  | 1.44     | 9700  |
| $1^4\Sigma^- (^6D)$                 | 1337.42529 | 1.796 | 41.2    | 617                      | 4.0            | 3.4   | 1.42     | 11057 |
| $2^4\Pi (^6D)$                      | 1337.42358 | 1.760 | 40.2    | 577                      | 1.9            | 3.6   | 1.37     | 11433 |
| MRCI <sup>c</sup>                   |            | 1.763 | 39.4    | 610                      |                |       |          |       |
| $1^2\Pi (^4F)$                      | 1337.41154 | 1.556 | 42.1    | 781(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |       | 1.11     | 14074 |
| $1^2\Gamma (^4F)$                   | 1337.41320 | 1.604 | 43.2    | 865                      | 7.0            | 5.0   | 1.27     | 13711 |
| $1^2\Phi (^4F)$                     | 1337.41220 | 1.629 | 42.6    | 820                      | 12.6           | 6.4   | 1.14     | 13930 |
| $3^4\Pi (^6D)$                      | 1337.40771 | 1.661 | 30.6    | 893                      | 4.6            | 4.0   | 1.47     | 14916 |
| $1^2\Sigma^+ (^4F)$                 | 1337.40916 | 1.579 | 40.7    | 850                      | 16.7           | 8.4   | 1.13     | 14598 |
| $2^2\Pi (^4F)$                      | 1337.40565 | 1.613 | 38.4    | 1010                     | 22.2           | 4.9   | 1.19     | 15368 |
| $1^2\Delta (^4F)$                   | 1337.40571 | 1.627 | 38.5    | 763                      | 8.1            | 6.5   | 1.20     | 15354 |
| $1^2\Sigma^- (^4F)$                 | 1337.40402 | 1.614 | 37.5    | 849                      | 8.0            | 5.3   | 1.27     | 15726 |
| $2^6\Pi (^6D)$                      | 1337.40615 | 1.841 | 29.2    | 686                      | 6.4            | 4.2   | 1.32     | 15259 |
| MRCI <sup>c</sup>                   |            | 1.865 | 31.4    | 623                      |                |       |          |       |
| Expt <sup>d</sup> ( $^6\Pi_{7/2}$ ) |            | 1.900 |         |                          |                |       |          | 14351 |
| $2^2\Sigma^+ (^4F)$                 | 1337.40042 | 1.623 | 35.1    | 838                      | 5.6            | 4.2   | 1.26     | 16516 |
| $2^2\Delta (^4F)$                   | 1337.39974 | 1.629 | 34.7    | 852                      | 11.9           | 6.6   | 1.17     | 16664 |
| $2^2\Phi (^4F)$                     | 1337.39428 | 1.606 | 31.3    | 870                      | 9.8            | 5.5   | 1.14     | 17863 |
| $3^2\Delta (^4F)$                   | 1337.38917 | 1.644 | 28.4    | 777                      | 14.1           | 7.8   | 1.26     | 18984 |
| $3^2\Pi (^4F)$                      | 1337.37841 | 1.657 | 21.7    | 733                      | 15.6           | 7.4   | 1.17     | 21346 |

<sup>a</sup> Η κατάταξις ακολουθεί εκείνη του Πίνακα 3.4.

<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα· οι όροι εντός παρενθέσεως μετά το σύμβολο της μοριακής καταστάσεως δηλώνουν τον ατομικό όρο του Fe στον οποίον αντιστοιχεί αδιαβατικώς η κατάσταση.

<sup>c</sup> Αναφ. 72, MRCI/[6s5p3d1f/<sub>Fe</sub> cc-pVTZ/o] με σχετικιστικό ενεργό δυναμικό μικρού «πυρήνα» της Stuttgart, ( $1s^22s^22p^6$ /<sub>Fe</sub>).

<sup>d</sup> Αναφ. 69, REMPI, τιμές  $r_0$  και  $T_0$ .

**Πίνακας Π.3.5.** Κύριες απεικονίσεις MRCI/A5ζ για τις 24 καταστάσεις του μορίου  $\text{FeO}^+$ . Τα 22 εσωτερικά ηλεκτρόνια ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 /_{\text{Fe}} 1s^2 2s^2 /_{\text{O}}$ ) παρελείφθησαν για συντομία.

$$\begin{aligned}
|X^6\Sigma^+\rangle &\approx 0.90|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.23|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|a^4\Phi\rangle &\approx 0.51|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.51|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.32|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 \overline{1\pi_y^1} 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.32|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|b^4\Pi\rangle &\approx 0.51|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.51|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.38|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 \overline{1\pi_y^1} 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.32|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^4\Delta\rangle &\approx 0.80|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.21|2\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.21|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^6\Phi\rangle &\approx 0.68|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.56|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^4\Sigma^+\rangle &\approx 0.49|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.37|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.35|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|1^6\Pi\rangle &\approx 0.67|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.56|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|2^4\Delta\rangle &\approx 0.65|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.26|2\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.26|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^4\Sigma^-\rangle &\approx 0.47|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.29|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.29|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|2^4\Pi\rangle &\approx 0.66|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.34|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.32|2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|1^2\Pi\rangle &\approx 0.53|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.47|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^2\Gamma\rangle &\approx 0.58|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 1\pi_x^1 \overline{1\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.42|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^2\Phi\rangle &\approx 0.56|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.56|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|3^4\Pi\rangle &\approx 0.79|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|1^2\Sigma^+\rangle &\approx 0.77|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|2^2\Pi\rangle &\approx 0.56|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle + 0.34|2\sigma^2 \overline{3\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle - 0.32|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^2\Delta\rangle &\approx 0.53|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.37|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle - 0.36|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^2\Sigma^-\rangle &\approx 0.49|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.38|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle
\end{aligned}$$

Πίνακος Π.3.5 συνέχεια

$$\begin{aligned}
\left| 2^6 \Pi \right\rangle &\approx 0.88 \left| 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1 \right\rangle \\
\left| 2^2 \Sigma^+ \right\rangle &\approx 0.53 \left| 2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1 \right\rangle + 0.38 \left| 2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2 \right\rangle \\
\left| 2^2 \Delta \right\rangle &\approx 0.59 \left| 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2 \right\rangle + 0.49 \left| 2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1} \right\rangle \\
\left| 2^2 \Phi \right\rangle &\approx 0.56 \left| 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1} \right\rangle + 0.55 \left| 2\sigma^2 \overline{3\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2 \right\rangle \\
\left| 3^2 \Delta \right\rangle &\approx 0.48 \left| 2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1} \right\rangle - 0.32 \left| 2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2 \right\rangle \\
\left| 3^2 \Pi \right\rangle &\approx 0.47 \left| 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1} \right\rangle - 0.42 \left| 2\sigma^2 \overline{3\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2 \right\rangle
\end{aligned}$$



**Πίνακας Π.3.6.** Ατομικοί πληθυσμοί κατά Mulliken στο επίπεδο MRCI/A5ζ, καθώς και συνολικά φορτία επί του σιδήρου,  $q_{\text{Fe}}$  για 24 καταστάσεις του μορίου  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ .

| Κατάστασις                 | Fe   |                 |                 |                 |            |           |           |                |           | O    |                 |                 |                 | $q_{\text{Fe}}$ |
|----------------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|-----------|-----------|----------------|-----------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                            | 4s   | 4p <sub>z</sub> | 4p <sub>x</sub> | 4p <sub>y</sub> | $3d_{z^2}$ | $3d_{xz}$ | $3d_{yz}$ | $3d_{x^2-y^2}$ | $3d_{xy}$ | 2s   | 2p <sub>z</sub> | 2p <sub>x</sub> | 2p <sub>y</sub> |                 |
| $X^6\Sigma^+ (^6\text{D})$ | 0.39 | 0.06            | 0.03            | 0.03            | 1.20       | 1.47      | 1.47      | 1.00           | 1.00      | 1.90 | 1.40            | 1.47            | 1.47            | 1.32            |
| $a^4\Phi (^6\text{D})$     | 0.31 | 0.07            | 0.02            | 0.02            | 1.12       | 1.05      | 1.08      | 1.57           | 1.41      | 1.92 | 1.54            | 1.40            | 1.40            | 1.31            |
| $b^4\Pi (^6\text{D})$      | 0.31 | 0.07            | 0.02            | 0.02            | 1.12       | 1.07      | 1.06      | 1.40           | 1.57      | 1.92 | 1.54            | 1.40            | 1.40            | 1.31            |
| $1^4\Delta (^6\text{D})$   | 0.09 | 0.05            | 0.03            | 0.03            | 0.91       | 1.26      | 1.26      | 1.97           | 1.00      | 1.89 | 1.05            | 1.67            | 1.67            | 1.37            |
| $1^6\Phi (^6\text{D})$     | 0.36 | 0.04            | 0.02            | 0.02            | 1.08       | 1.04      | 1.05      | 1.58           | 1.41      | 1.96 | 1.52            | 1.34            | 1.49            | 1.38            |
| $1^4\Sigma^+ (^6\text{D})$ | 0.36 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.06       | 1.53      | 1.53      | 1.00           | 1.00      | 1.95 | 1.54            | 1.42            | 1.42            | 1.38            |
| $1^6\Pi (^6\text{D})$      | 0.36 | 0.04            | 0.02            | 0.02            | 1.09       | 1.04      | 1.03      | 1.40           | 1.58      | 1.96 | 1.52            | 1.50            | 1.35            | 1.38            |
| $2^4\Delta (^6\text{D})$   | 0.11 | 0.04            | 0.03            | 0.03            | 0.93       | 1.28      | 1.28      | 1.84           | 1.00      | 1.94 | 1.11            | 1.66            | 1.66            | 1.44            |
| $1^4\Sigma^- (^6\text{D})$ | 0.35 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.06       | 1.51      | 1.51      | 1.00           | 1.00      | 1.96 | 1.53            | 1.44            | 1.44            | 1.42            |
| $2^4\Pi (^6\text{D})$      | 0.45 | 0.08            | 0.01            | 0.03            | 1.87       | 1.05      | 1.11      | 1.01           | 1.01      | 1.94 | 1.57            | 0.97            | 1.82            | 1.37            |
| $1^2\Pi (^4\text{F})$      | 0.39 | 0.07            | 0.01            | 0.01            | 1.20       | 1.08      | 1.11      | 1.48           | 1.49      | 1.87 | 1.39            | 1.43            | 1.34            | 1.11            |
| $1^2\Gamma (^4\text{F})$   | 0.10 | 0.05            | 0.02            | 0.02            | 0.72       | 1.42      | 1.42      | 1.47           | 1.48      | 1.91 | 1.23            | 1.53            | 1.53            | 1.27            |
| $1^2\Phi (^4\text{F})$     | 0.35 | 0.07            | 0.01            | 0.01            | 1.17       | 1.11      | 1.12      | 1.49           | 1.48      | 1.90 | 1.48            | 1.34            | 1.35            | 1.14            |
| $3^4\Pi (^6\text{D})$      | 0.13 | 0.05            | 0.04            | 0.03            | 1.01       | 1.90      | 1.31      | 1.02           | 1.02      | 1.91 | 1.04            | 1.85            | 1.60            | 1.47            |
| $1^2\Sigma^+ (^4\text{F})$ | 0.29 | 0.08            | 0.01            | 0.01            | 1.20       | 0.83      | 0.83      | 1.80           | 1.80      | 1.89 | 1.48            | 1.34            | 1.34            | 1.13            |
| $2^2\Pi (^4\text{F})$      | 0.22 | 0.06            | 0.02            | 0.01            | 1.01       | 1.22      | 0.95      | 1.64           | 1.65      | 1.90 | 1.29            | 1.58            | 1.34            | 1.19            |
| $1^2\Delta (^4\text{F})$   | 0.24 | 0.07            | 0.02            | 0.02            | 1.14       | 1.16      | 1.16      | 1.21           | 1.77      | 1.91 | 1.43            | 1.39            | 1.40            | 1.20            |
| $1^2\Sigma^- (^4\text{F})$ | 0.12 | 0.05            | 0.02            | 0.02            | 0.81       | 1.43      | 1.43      | 1.39           | 1.44      | 1.91 | 1.24            | 1.52            | 1.52            | 1.27            |
| $2^6\Pi (^6\text{D})$      | 0.62 | 0.04            | 0.01            | 0.02            | 1.85       | 1.00      | 1.11      | 1.00           | 1.00      | 1.96 | 1.47            | 0.99            | 1.83            | 1.32            |
| $2^2\Sigma^+ (^4\text{F})$ | 0.14 | 0.05            | 0.02            | 0.02            | 0.78       | 1.45      | 1.45      | 1.41           | 1.39      | 1.92 | 1.28            | 1.49            | 1.49            | 1.26            |
| $2^2\Delta (^4\text{F})$   | 0.29 | 0.07            | 0.01            | 0.01            | 1.30       | 1.09      | 1.09      | 1.33           | 1.59      | 1.91 | 1.48            | 1.36            | 1.36            | 1.17            |

*Πίνακος Π.3.6 συνέχεια*

|                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $2^2\Phi (^4F)$   | 0.34 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 1.31 | 1.07 | 1.06 | 1.47 | 1.47 | 1.89 | 1.37 | 1.40 | 1.40 | 1.14 |
| $3^2\Delta (^4F)$ | 0.16 | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 0.87 | 1.44 | 1.44 | 1.35 | 1.36 | 1.92 | 1.31 | 1.48 | 1.48 | 1.26 |
| $3^2\Pi (^4F)$    | 0.30 | 0.06 | 0.02 | 0.01 | 1.22 | 1.17 | 1.20 | 1.40 | 1.40 | 1.92 | 1.42 | 1.46 | 1.31 | 1.17 |

**Πίνακας Π.3.7.** Κύριες απεικονίσεις MRCI/A5ζ για τις 4 καταστάσεις του μορίου  $\text{FeO}^-$ . Τα 22 εσωτερικά ηλεκτρόνια ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 /_{\text{Fe}} 1s^2 2s^2 /_{\text{O}}$ ) παραλείφθηκαν για συντομία.

$$\begin{aligned} |X^6\Sigma^+\rangle &\approx 0.82 |2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.31 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\ |a^4\Delta\rangle &\approx 0.86 |2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.17 |3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\ |A^6\Delta\rangle &\approx 0.85 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.21 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.21 |2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\ |2^2\Delta\rangle &\approx 0.37 |2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 (1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 - \overline{1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2} - 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 + 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \end{aligned}$$

**Πίνακας Π.3.8.** Ατομικοί πληθυσμοί κατά Mulliken στο επίπεδο MRCI/A5ζ, καθώς και συνολικά φορτία επί του σιδήρου,  $q_{\text{Fe}}$  για τις 4 καταστάσεις του μορίου  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^-$ .

| Κατάστασις    | Fe   |                 |                 |                 |            |           |           |                |           | O    |                 |                 |                 | $q_{\text{Fe}}$ |
|---------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|-----------|-----------|----------------|-----------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|               | 4s   | 4p <sub>z</sub> | 4p <sub>x</sub> | 4p <sub>y</sub> | $3d_{z^2}$ | $3d_{xz}$ | $3d_{yz}$ | $3d_{x^2-y^2}$ | $3d_{xy}$ | 2s   | 2p <sub>z</sub> | 2p <sub>x</sub> | 2p <sub>y</sub> |                 |
| $X^6\Sigma^+$ | 1.96 | 0.34            | 0.08            | 0.08            | 1.36       | 1.24      | 1.24      | 1.00           | 1.00      | 1.83 | 1.46            | 1.66            | 1.66            | -0.33           |
| $a^4\Delta$   | 1.89 | 0.16            | 0.06            | 0.06            | 1.00       | 1.11      | 1.11      | 1.98           | 1.00      | 1.78 | 1.11            | 1.81            | 1.81            | -0.44           |
| $A^6\Delta$   | 1.22 | 0.27            | 0.11            | 0.11            | 1.09       | 1.10      | 1.10      | 1.00           | 1.99      | 1.84 | 1.55            | 1.77            | 1.77            | -0.01           |
| $2^4\Delta$   | 2.11 | 0.22            | 0.04            | 0.04            | 1.06       | 1.49      | 1.49      | 1.00           | 1.02      | 1.84 | 1.69            | 1.47            | 1.47            | -0.49           |

**Πίνακας Π.4.1.** Ολικές ενέργειες  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  (Å), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  (kcal mol<sup>-1</sup>), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  (cm<sup>-1</sup>), δονητικο–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  (cm<sup>-1</sup>), διπολικές ροπές  $\mu$  (D), φορτία κατά Mulliken επί του Co,  $q_{Co}$ , καθώς και ενέργειες διαχωρισμού  $T_e$  (cm<sup>-1</sup>) 45 υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του Co<sup>16</sup>O στο επίπεδο θεωρίας MRCI. Πειραματικές τιμές εντός αγκυλών.

| Κατάστασις <sup>a</sup>                        | $-E$       | $r_e$                                | $D_e^b$ | $\omega_e$               | $\omega_e x_e$ | $\alpha_e$ | $\langle \mu \rangle / \mu_{FF}^c$ | $q_{Co}$ | $T_e$                    |
|------------------------------------------------|------------|--------------------------------------|---------|--------------------------|----------------|------------|------------------------------------|----------|--------------------------|
| $1^2\Gamma$ ( $a^4F$ )                         | 1456.74405 | 1.700                                | 62.6    | 685                      | 6.1            | 3.8        | 2.61/3.87                          | 0.54     | 8276                     |
| $1^2\Pi$ ( $a^4F$ )                            | 1456.73845 | 1.637                                | 59.2    | 645                      | 5.1            | 7.4        | 2.43/4.05                          | 0.46     | 9506                     |
| $1^4\Gamma$ ( $a^4F$ )                         | 1456.74307 | 1.807                                | 62.0    | 616                      | 2.8            | 2.7        | 2.38/2.36                          | 0.65     | 8491                     |
| $1^2\Delta$ ( $a^4F$ )                         | 1456.73505 | 1.728                                | 57.0    | 583                      | 0.5            | 2.9        | 2.57/3.72                          | 0.54     | 10253                    |
|                                                |            | [1.733 <sup>d</sup> ]                |         |                          |                |            |                                    |          | [10131±5 <sup>d</sup> ]  |
| $2^4\Delta$ ( $a^4F$ )                         | 1456.73964 | 1.825                                | 59.9    | 567                      | 5.7            | 4.1        | 2.48/2.47                          | 0.66     | 9245                     |
| $1^2\Sigma^+$ ( $a^4F$ )                       | 1456.73154 | 1.680                                | 54.8    | 625                      | 3.2            | 0.8        | 2.64/4.15                          | 0.50     | 11022                    |
| $1^2\Sigma^-$ ( $a^4F$ )                       | 1456.73051 | 1.648                                | 54.2    | 471(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 2.39/3.65                          | 0.50     | 11248                    |
| $2^4\Pi$ ( $a^4F$ )                            | 1456.73433 | 1.751                                | 56.7    | 601                      | 13.2           | 5.2        | 1.99/2.02                          | 0.63     | 10410                    |
| $2^4\Sigma^-$ ( $b^4F$ )                       | 1456.73232 | 1.780                                | 62.7    | 956                      | 28.5           | 2.0        | 3.08/3.84                          | 0.73     | 10852                    |
| $1^6\Pi$ ( $a^4F$ )                            | 1456.73535 | 1.848                                | 57.2    | 615                      | 3.0            | 2.7        | 2.65/2.74                          | 0.67     | 10186                    |
| $2^4\Phi$ ( $a^4F$ )                           | 1456.73203 | 1.816                                | 55.2    | 667(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 3.47/4.52                          | 0.74     | 10915                    |
| $1^6\Gamma$ ( $a^4F$ )                         | 1456.73360 | 1.896                                | 56.1    | 619                      | 2.6            | 2.8        | 2.90/2.95                          | 0.69     | 10570                    |
| $3^4\Pi$ ( $a^4F$ )                            | 1456.73117 | 1.800                                | 54.8    | 809(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |                |            | 3.46/4.57                          | 0.73     | 11104                    |
| $1^6\Sigma^+$ ( $a^4F$ )                       | 1456.73145 | 1.867                                | 54.8    | 597                      | 3.0            | 2.5        | 2.75/2.83                          | 0.67     | 11042                    |
| $1^4\Sigma^+$ ( $a^4F$ )                       | 1456.73119 | 1.834                                | 54.6    | 591                      | 2.9            | 2.5        | 2.55/2.56                          | 0.67     | 11100                    |
| $3^4\Delta$ ( $a^4F$ )                         | 1456.73046 | 1.836                                | 54.5    | 569                      | 2.2            | 2.0        | 2.60/2.63                          | 0.67     | 11260                    |
|                                                |            | [1.778=r <sub>0</sub> <sup>e</sup> ] |         |                          |                |            |                                    |          | [13950.07 <sup>e</sup> ] |
| $1^2\Phi$ ( $a^4F$ )                           | 1456.72169 | 1.638                                | 48.7    | 944                      | 61.9           | 16.4       | 2.27/3.39                          | 0.62     | 13183                    |
| $2^2\Delta$ ( $a^4F$ )                         | 1456.72172 | 1.762                                | 48.7    | 512                      | 2.6            | 2.0        | 2.62/3.55                          | 0.55     | 13178                    |
| $2^2\Sigma^-$ ( $b^4F$ )                       | 1456.71801 | 1.619                                | 53.5    | 1021                     | 19             | 5.3        | 2.28/3.37                          | 0.54     | 13991                    |
| $2^6\Delta$ ( $a^4F$ )                         | 1456.72690 | 1.907                                | 51.9    | 611                      | 3.0            | 2.8        | 2.99/3.04                          | 0.70     | 12041                    |
| $1^6\Phi$ ( $a^4F$ )                           | 1456.72534 | 1.900                                | 51.0    | 600                      | 2.9            | 2.8        | 2.80/2.81                          | 0.68     | 12383                    |
| $2^6\Pi$ ( $a^4F$ )                            | 1456.72437 | 1.906                                | 50.4    | 597                      | 2.9            | 2.8        | 2.87/2.88                          | 0.69     | 12595                    |
| $1^6\Sigma^-$ ( $a^4F$ )                       | 1456.72489 | 1.912                                | 50.6    | 604                      | 3.0            | 2.8        | 3.02/3.08                          | 0.70     | 12481                    |
| $4^4\Pi$ ( $b^4F$ )                            | 1456.71939 | 1.784                                | 54.5    | 625                      | 4.0            | 2.4        | 2.62/3.27                          | 0.63     | 13690                    |
| [ <sup>4</sup> Π <sub>5/2</sub> <sup>e</sup> ] |            | [1.810=r <sub>0</sub> <sup>e</sup> ] |         |                          |                |            |                                    |          | [15884.64 <sup>e</sup> ] |

Πίνακος Π.4.1. συνέχεια

|                      |            |                                      |      |                          |      |      |           |      |                           |
|----------------------|------------|--------------------------------------|------|--------------------------|------|------|-----------|------|---------------------------|
| $2^4\Gamma (b^4F)$   | 1456.71844 | 1.860                                | 53.8 | 645                      | 3.2  | 2.7  | 2.93/3.46 | 0.66 | 13896                     |
| $4^4\Delta (b^4F)$   | 1456.71482 | 1.805                                | 51.6 | 616                      | 4.6  | 4.3  | 2.83/3.14 | 0.70 | 14691                     |
|                      |            | [1.791 <sup>d</sup> ]                |      | [540±10 <sup>d</sup> ]   |      |      |           |      | [15446±8 <sup>d</sup> ]   |
|                      |            | [1.815=r <sub>0</sub> <sup>e</sup> ] |      |                          |      |      |           |      | [15650.679 <sup>e</sup> ] |
| $2^2\Pi (a^4F)$      | 1456.70963 | 1.650                                | 41.0 | 391(=ΔG <sub>1/2</sub> ) |      |      | 2.23/3.33 | 0.60 | 15831                     |
| $2^4\Sigma^+ (a^4F)$ | 1456.71241 | 1.851                                | 43.0 | 627                      | 2.9  | 2.8  | 2.77/3.06 | 0.66 | 15221                     |
| $2^2\Phi (a^4F)$     | 1456.70922 | 1.775                                | 40.8 | 983                      | 22.6 | 0.4  | 2.24/2.15 | 0.63 | 15922                     |
| $3^2\Pi (a^4F)$      | 1456.70474 | 1.720                                | 38.2 | 1037                     | 48.3 | -2.7 | 2.28/2.83 | 0.62 | 16904                     |
| $3^2\Delta (a^4F)$   | 1456.69892 | 1.646                                | 34.6 | 913                      | 4.0  | 4.9  | 1.90/2.47 | 0.52 | 18180                     |
| $4^2\Pi (b^4F)$      | 1456.69668 | 1.665                                | 40.2 | 1012                     | 27.7 | 4.6  | 2.24/3.61 | 0.57 | 18674                     |
| $2^2\Sigma^+ (a^4F)$ | 1456.69548 | 1.654                                | 32.3 | 754                      | -0.5 | 2.8  | 1.92/2.37 | 0.53 | 18936                     |
| $3^4\Phi (b^4F)$     | 1456.70088 | 1.906                                | 42.8 | 602                      | 3.0  | 2.8  | 2.72/2.52 | 0.68 | 17750                     |
|                      |            | [1.845 <sup>e</sup> ]                |      |                          |      |      |           |      | [21046 <sup>e</sup> ]     |
| $5^4\Pi (b^4F)$      | 1456.70000 | 1.910                                | 42.3 | 600                      | 2.9  | 2.8  | 2.77/2.58 | 0.69 | 17944                     |
| $5^2\Pi (b^4F)$      | 1456.68932 | 1.692                                | 35.6 | 729                      | -5.6 | 4.6  | 1.97/2.57 | 0.55 | 20288                     |
| $3^6\Delta (a^4F)$   | 1456.69454 | 1.857                                | 31.9 | 637                      | 3.9  | 3.2  | 2.73/2.81 | 0.76 | 19142                     |
| $3^2\Phi (b^4F)$     | 1456.68719 | 1.682                                | 34.2 | 715                      | -0.5 | 5.3  | 2.12/3.59 | 0.54 | 20756                     |
| $4^2\Delta (b^4F)$   | 1456.68676 | 1.673                                | 33.9 | 784                      | 1.8  | 4.4  | 1.81/1.86 | 0.59 | 20851                     |
| $2^6\Phi (a^4F)$     | 1456.69195 | 1.866                                | 30.0 | 603                      | 3.4  | 3.3  | 2.77/2.88 | 0.77 | 19711                     |
| $3^6\Pi (a^4F)$      | 1456.68929 | 1.844                                | 28.5 | 585                      | 2.7  | 3.6  | 2.69/2.82 | 0.75 | 20296                     |
| $2^6\Sigma^- (b^4F)$ | 1456.68381 | 1.876                                | 32.1 | 579                      | 3.5  | 2.9  | 2.94/3.06 | 0.79 | 21498                     |
| $4^6\Pi (b^4F)$      | 1456.67794 | 1.858                                | 28.5 | 662                      | 3.7  | 2.8  | 2.59/2.62 | 0.68 | 22786                     |
| $2^6\Sigma^+ (a^4F)$ | 1456.67183 | 1.812                                | 17.5 | 683                      | 4.2  | 3.8  | 2.29/2.43 | 0.62 | 24126                     |
| $4^6\Delta (b^4F)$   | 1456.65021 | 1.921                                | 11.1 | 596                      | 2.9  | 2.8  | 3.01/3.14 | 0.69 | 28871                     |

<sup>a</sup> Η κατάταξις των καταστάσεων ακολουθεί εκείνη του Πίνακα 4.2.

<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα. Εντός παρενθέσεων οι αδιαβατικοί όροι του ατόμου του Co.

<sup>c</sup> Οι διπολικές ροπές υπολογισμένες με τη μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου.

<sup>d</sup> Αναφ. 92.

<sup>e</sup> Αναφ. 89.

**Πίνακας Π.4.2.** Κύριες απεικονίσεις MRCI/A5ζ για τις 50 καταστάσεις του μορίου CoO. Τα 22 εσωτερικά ηλεκτρόνια ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 /_{Co} 1s^2 2s^2 /_O$ ) παραλείφθηκαν για συντομία.

$$\begin{aligned}
|X^4\Delta\rangle &\approx 0.82|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.21|2\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|a^6\Delta\rangle &\approx 0.84|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.25|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|B^4\Sigma^-\rangle &\approx 0.81|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|A^4\Phi\rangle &\approx 0.56|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.56|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|C^4\Pi\rangle &\approx -0.51|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.51|1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^2\Gamma\rangle &\approx 0.46|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.33|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_y^2 + 2\pi_x^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^2\Pi\rangle &\approx 0.63|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle - 0.25|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle - 0.25|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.23|2\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|1^4\Gamma\rangle &\approx 0.37|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.32|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_y^2 + 2\pi_x^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.27|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^2} 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.27|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^2\Delta\rangle &\approx 0.33|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_y^2 + 2\pi_x^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.32|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|2^4\Delta\rangle &\approx 0.37|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.32|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.30|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.33|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_y^2 + 2\pi_x^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^2\Sigma^+\rangle &\approx 0.48|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.34|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_y^2 - 2\pi_x^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^2\Sigma^-\rangle &\approx 0.42|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle + 0.31|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.26|2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle + 0.24|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_y^2 - 2\pi_x^2) 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|2^4\Pi\rangle &\approx 0.36|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.33|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.24|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.22|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|2^4\Sigma^-\rangle &\approx 0.31|2\sigma^1 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 \overline{1\delta_+^1} 1\delta_-^1\rangle - 0.34|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.26|2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.20|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|1^6\Pi\rangle &\approx 0.54|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.34|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.34|2\sigma^1 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.32|2\sigma^1 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|2^4\Phi\rangle &\approx 0.37|2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.36|2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.30|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.31|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^6\Gamma\rangle &\approx 0.44|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 (1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 - 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1) 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.41|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 (1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 - 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|3^4\Pi\rangle &\approx 0.32|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.32|2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{4\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.28|2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.25|2\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle
\end{aligned}$$

*Πίνακος Π.4.2 συνέχεια*

[illegible]

*Πίνακος Π.4.2 συνέχεια*

[illegible]



**Πίνακας Π.4.3.** Ατομικοί πληθυσμοί κατά Mulliken στο επίπεδο MRCI/A5ζ, καθώς και συνολικά φορτία επί του κοβαλτίου,  $q_{Co}$  για 50 καταστάσεις του μορίου  $Co^{16}O$ .

| Κατάστασις           | Co   |                 |                 |                 |            |           |           |                |           | O    |                 |                 |                 | $q_{Co}$ |
|----------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|-----------|-----------|----------------|-----------|------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|
|                      | 4s   | 4p <sub>z</sub> | 4p <sub>x</sub> | 4p <sub>y</sub> | $3d_{z^2}$ | $3d_{xz}$ | $3d_{yz}$ | $3d_{x^2-y^2}$ | $3d_{xy}$ | 2s   | 2p <sub>z</sub> | 2p <sub>x</sub> | 2p <sub>y</sub> |          |
| $X^4\Delta (a^4F)$   | 1.08 | 0.12            | 0.04            | 0.04            | 1.49       | 1.34      | 1.34      | 1.98           | 1.01      | 1.89 | 1.38            | 1.60            | 1.60            | 0.54     |
| $a^6\Delta (a^4F)$   | 0.90 | 0.33            | 0.03            | 0.03            | 1.25       | 1.43      | 1.43      | 1.96           | 1.02      | 1.94 | 1.55            | 1.51            | 1.51            | 0.58     |
| $B^4\Sigma^- (a^4F)$ | 0.85 | 0.12            | 0.04            | 0.04            | 1.04       | 1.33      | 1.33      | 1.80           | 1.80      | 1.89 | 1.10            | 1.78            | 1.78            | 0.61     |
| $A^4\Phi (a^4F)$     | 0.88 | 0.14            | 0.05            | 0.05            | 1.03       | 1.58      | 1.57      | 1.50           | 1.49      | 1.90 | 1.04            | 1.84            | 1.84            | 0.67     |
| $C^4\Pi (a^4F)$      | 0.91 | 0.14            | 0.05            | 0.05            | 1.13       | 1.65      | 1.54      | 1.41           | 1.42      | 1.90 | 1.07            | 1.84            | 1.80            | 0.67     |
| $1^2\Gamma (a^4F)$   | 1.05 | 0.18            | 0.03            | 0.03            | 1.20       | 1.48      | 1.48      | 1.50           | 1.49      | 1.94 | 1.59            | 1.48            | 1.48            | 0.54     |
| $1^2\Pi (a^4F)$      | 1.06 | 0.17            | 0.03            | 0.02            | 1.31       | 1.30      | 1.03      | 1.79           | 1.79      | 1.90 | 1.51            | 1.81            | 1.17            | 0.46     |
| $1^4\Gamma (a^4F)$   | 0.91 | 0.30            | 0.02            | 0.02            | 1.06       | 1.50      | 1.50      | 1.50           | 1.49      | 1.97 | 1.72            | 1.46            | 1.46            | 0.65     |
| $1^2\Delta (a^4F)$   | 1.04 | 0.20            | 0.03            | 0.03            | 1.16       | 1.49      | 1.49      | 1.42           | 1.57      | 1.94 | 1.62            | 1.47            | 1.47            | 0.54     |
| $2^4\Delta (a^4F)$   | 0.91 | 0.30            | 0.02            | 0.02            | 1.07       | 1.50      | 1.50      | 1.59           | 1.40      | 1.97 | 1.71            | 1.46            | 1.46            | 0.66     |
| $1^2\Sigma^+ (a^4F)$ | 1.05 | 0.17            | 0.03            | 0.03            | 1.26       | 1.45      | 1.45      | 1.52           | 1.52      | 1.91 | 1.51            | 1.51            | 1.51            | 0.50     |
| $1^2\Sigma^- (a^4F)$ | 0.98 | 0.18            | 0.03            | 0.03            | 1.13       | 1.37      | 1.37      | 1.68           | 1.70      | 1.90 | 1.30            | 1.62            | 1.62            | 0.50     |
| $2^4\Pi (a^4F)$      | 0.97 | 0.31            | 0.03            | 0.02            | 1.62       | 1.21      | 1.20      | 1.51           | 1.47      | 1.96 | 1.73            | 1.59            | 1.29            | 0.63     |
| $2^4\Sigma^- (b^4F)$ | 0.90 | 0.19            | 0.03            | 0.03            | 1.09       | 1.57      | 1.57      | 1.43           | 1.43      | 1.96 | 1.16            | 1.78            | 1.78            | 0.73     |
| $1^6\Pi (a^4F)$      | 0.92 | 0.28            | 0.04            | 0.02            | 1.09       | 1.64      | 1.59      | 1.36           | 1.36      | 1.98 | 1.70            | 1.93            | 1.02            | 0.67     |
| $2^4\Phi (a^4F)$     | 0.90 | 0.16            | 0.04            | 0.04            | 1.06       | 1.54      | 1.52      | 1.51           | 1.48      | 1.95 | 0.99            | 1.87            | 1.87            | 0.74     |
| $1^6\Gamma (a^4F)$   | 0.93 | 0.27            | 0.02            | 0.02            | 1.05       | 1.50      | 1.50      | 1.52           | 1.47      | 1.98 | 1.73            | 1.46            | 1.46            | 0.69     |
| $3^4\Pi (a^4F)$      | 0.95 | 0.16            | 0.04            | 0.03            | 1.25       | 1.66      | 1.48      | 1.30           | 1.37      | 1.96 | 1.10            | 1.91            | 1.72            | 0.73     |
| $1^6\Sigma^+ (a^4F)$ | 0.96 | 0.28            | 0.03            | 0.03            | 1.42       | 1.50      | 1.50      | 1.25           | 1.32      | 1.98 | 1.73            | 1.46            | 1.46            | 0.67     |
| $1^4\Sigma^+ (a^4F)$ | 0.93 | 0.29            | 0.02            | 0.02            | 1.24       | 1.51      | 1.51      | 1.39           | 1.40      | 1.98 | 1.73            | 1.46            | 1.46            | 0.67     |
| $3^4\Delta (a^4F)$   | 0.93 | 0.29            | 0.02            | 0.02            | 1.29       | 1.49      | 1.49      | 1.31           | 1.46      | 1.98 | 1.70            | 1.47            | 1.47            | 0.67     |
| $1^2\Phi (a^4F)$     | 0.87 | 0.20            | 0.04            | 0.04            | 1.00       | 1.61      | 1.60      | 1.50           | 1.49      | 1.91 | 1.01            | 1.81            | 1.81            | 0.62     |
| $2^2\Delta (a^4F)$   | 1.03 | 0.20            | 0.03            | 0.03            | 1.23       | 1.48      | 1.48      | 1.56           | 1.37      | 1.94 | 1.61            | 1.47            | 1.47            | 0.55     |
| $2^2\Sigma^- (b^4F)$ | 0.97 | 0.19            | 0.03            | 0.03            | 1.12       | 1.42      | 1.42      | 1.62           | 1.62      | 1.91 | 1.25            | 1.66            | 1.66            | 0.54     |
| $2^6\Delta (a^4F)$   | 0.94 | 0.27            | 0.02            | 0.02            | 1.19       | 1.50      | 1.50      | 1.02           | 1.81      | 1.99 | 1.74            | 1.47            | 1.47            | 0.70     |
| $1^6\Phi (a^4F)$     | 0.99 | 0.28            | 0.03            | 0.03            | 1.95       | 1.02      | 1.02      | 1.50           | 1.49      | 1.98 | 1.76            | 1.45            | 1.45            | 0.68     |
| $2^6\Pi (a^4F)$      | 0.98 | 0.28            | 0.02            | 0.02            | 1.95       | 1.02      | 1.02      | 1.49           | 1.49      | 1.98 | 1.76            | 1.46            | 1.44            | 0.69     |

Πίνακος Π.4.3 συνέχεια

|                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $1^6\Sigma^- (a^4F)$ | 0.94 | 0.27 | 0.02 | 0.02 | 1.27 | 1.50 | 1.50 | 1.38 | 1.37 | 1.99 | 1.74 | 1.47 | 1.47 | 0.70 |
| $4^4\Pi (b^4F)$      | 0.97 | 0.24 | 0.04 | 0.02 | 1.10 | 1.66 | 1.61 | 1.35 | 1.35 | 1.96 | 1.55 | 1.92 | 1.16 | 0.63 |
| $2^4\Gamma (b^4F)$   | 0.97 | 0.23 | 0.02 | 0.02 | 1.07 | 1.50 | 1.50 | 1.51 | 1.48 | 1.98 | 1.70 | 1.47 | 1.47 | 0.66 |
| $4^4\Delta (b^4F)$   | 0.94 | 0.23 | 0.03 | 0.03 | 1.50 | 1.28 | 1.28 | 1.77 | 1.20 | 1.96 | 1.35 | 1.67 | 1.67 | 0.70 |
| $2^2\Pi (a^4F)$      | 0.88 | 0.21 | 0.03 | 0.03 | 1.03 | 1.64 | 1.60 | 1.46 | 1.47 | 1.92 | 1.12 | 1.76 | 1.74 | 0.60 |
| $2^4\Sigma^+ (a^4F)$ | 0.98 | 0.26 | 0.02 | 0.02 | 1.35 | 1.50 | 1.50 | 1.32 | 1.35 | 1.98 | 1.71 | 1.46 | 1.46 | 0.66 |
| $2^2\Phi (a^4F)$     | 0.98 | 0.27 | 0.02 | 0.03 | 1.76 | 1.14 | 1.15 | 1.53 | 1.46 | 1.96 | 1.58 | 1.48 | 1.55 | 0.63 |
| $3^2\Pi (a^4F)$      | 0.94 | 0.25 | 0.03 | 0.03 | 1.41 | 1.42 | 1.37 | 1.46 | 1.45 | 1.94 | 1.36 | 1.64 | 1.62 | 0.62 |
| $3^2\Delta (a^4F)$   | 0.92 | 0.24 | 0.03 | 0.03 | 1.02 | 1.41 | 1.41 | 1.72 | 1.67 | 1.93 | 1.45 | 1.54 | 1.54 | 0.52 |
| $4^2\Pi (b^4F)$      | 0.90 | 0.20 | 0.03 | 0.03 | 0.82 | 1.75 | 1.69 | 1.49 | 1.47 | 1.93 | 1.30 | 1.67 | 1.61 | 0.57 |
| $2^2\Sigma^+ (a^4F)$ | 0.91 | 0.24 | 0.03 | 0.03 | 1.01 | 1.42 | 1.42 | 1.69 | 1.69 | 1.93 | 1.41 | 1.57 | 1.57 | 0.53 |
| $3^4\Phi (b^4F)$     | 0.97 | 0.28 | 0.02 | 0.02 | 1.96 | 1.02 | 1.02 | 1.46 | 1.53 | 1.98 | 1.75 | 1.48 | 1.42 | 0.68 |
| $5^4\Pi (b^4F)$      | 0.97 | 0.28 | 0.02 | 0.02 | 1.96 | 1.02 | 1.02 | 1.53 | 1.46 | 1.98 | 1.75 | 1.42 | 1.49 | 0.69 |
| $5^2\Pi (b^4F)$      | 0.96 | 0.24 | 0.03 | 0.02 | 1.26 | 1.51 | 1.21 | 1.59 | 1.58 | 1.94 | 1.51 | 1.69 | 1.34 | 0.55 |
| $3^6\Delta (a^4F)$   | 0.90 | 0.26 | 0.03 | 0.03 | 1.86 | 1.10 | 1.10 | 1.93 | 1.00 | 1.97 | 1.05 | 1.85 | 1.85 | 0.76 |
| $3^2\Phi (b^4F)$     | 0.91 | 0.22 | 0.03 | 0.03 | 0.79 | 1.75 | 1.75 | 1.46 | 1.49 | 1.93 | 1.45 | 1.54 | 1.55 | 0.54 |
| $4^2\Delta (b^4F)$   | 0.91 | 0.27 | 0.03 | 0.03 | 1.56 | 1.27 | 1.27 | 1.91 | 1.13 | 1.93 | 1.24 | 1.68 | 1.68 | 0.59 |
| $2^6\Phi (a^4F)$     | 0.86 | 0.25 | 0.03 | 0.03 | 1.00 | 1.51 | 1.52 | 1.49 | 1.50 | 1.96 | 0.92 | 1.92 | 1.92 | 0.77 |
| $3^6\Pi (a^4F)$      | 0.87 | 0.26 | 0.04 | 0.03 | 1.31 | 1.60 | 1.28 | 1.42 | 1.41 | 1.96 | 1.07 | 1.92 | 1.74 | 0.75 |
| $2^6\Sigma^- (b^4F)$ | 0.86 | 0.25 | 0.03 | 0.03 | 1.00 | 1.63 | 1.63 | 1.37 | 1.37 | 1.96 | 0.92 | 1.93 | 1.93 | 0.79 |
| $4^6\Pi (b^4F)$      | 0.91 | 0.27 | 0.03 | 0.02 | 1.05 | 1.45 | 1.42 | 1.57 | 1.57 | 1.98 | 1.62 | 1.92 | 1.12 | 0.68 |
| $2^6\Sigma^+ (a^4F)$ | 1.01 | 0.29 | 0.03 | 0.03 | 1.52 | 1.51 | 1.51 | 1.23 | 1.23 | 1.97 | 1.71 | 1.45 | 1.45 | 0.62 |
| $4^6\Delta (b^4F)$   | 1.00 | 0.27 | 0.03 | 0.03 | 1.75 | 1.49 | 1.49 | 1.11 | 1.13 | 1.98 | 1.71 | 1.47 | 1.47 | 0.69 |

**Πίνακας Π.4.4.** Ολικές ενέργειες στο επίπεδο MRCI,  $E$  ( $E_h$ ), αποστάσεις ισορροπίας  $r_e$  ( $\text{\AA}$ ), ενέργειες συνδέσεως  $D_e$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ), αρμονικές συχνότητες και αναρμονικότητες  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), δονητικό–περιστροφικές σταθερές συζεύξεως  $a_e \times 10^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), φορτίο Mulliken επί του Co  $q_{Co}$ , καθώς και ενέργειες διεγέρσεως  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) για 26 υψηλότερα κειμένων καταστάσεων του  $\text{Co}^{16}\text{O}^+$ . Εντός παρενθέσεων θεωρητικά αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία (υποσημείωσις c), σε αγκύλες πειραματικές τιμές.

| Κατάστασις <sup>a</sup>  | $-E$       | $r_e$              | $D_e^b$        | $\omega_e$               | $\omega_e x_e$ | $a_e$ | $q_{Co}$ | $T_e$             |
|--------------------------|------------|--------------------|----------------|--------------------------|----------------|-------|----------|-------------------|
| $1^3\Sigma^-$ ( $a^3F$ ) | 1456.45297 | 1.722<br>(1.717)   | 41.0<br>(51.0) | 639<br>(671)             | 5.0            | 2.1   | 1.39     | 9056              |
| $2^3\Pi$ ( $a^3F$ )      | 1456.45074 | 1.711<br>(1.714)   | 39.6<br>(49.4) | 632<br>(647)             | 1.4            | 4.7   | 1.35     | 9545              |
| $1^3\Sigma^+$ ( $a^3F$ ) | 1456.45031 | 1.733<br>(1.728)   | 39.3<br>(49.2) | 630<br>(671)             | 1.7            | 3.2   | 1.39     | 9641              |
| $2^3\Delta$ ( $a^3F$ )   | 1456.44702 | 1.757<br>(1.746)   | 37.3<br>(47.5) | 625<br>(658)             | 3.6            | 1.9   | 1.41     | 10362             |
| $1^5\Pi$ ( $a^3F$ )      | 1456.44532 | 1.780<br>(1.760)   | 36.0<br>(47.6) | 679<br>(687)             | 3.6            | 2.7   | 1.43     | 10735             |
| $1^1\Pi$ ( $a^3F$ )      | 1456.43822 | 1.626              | 31.6           | 679( $=\Delta G_{1/2}$ ) |                |       | 1.15     | 12293             |
| $1^1\Sigma^+$ ( $a^3F$ ) | 1456.43890 | 1.640              | 32.2           | 759( $=\Delta G_{1/2}$ ) |                |       | 1.09     | 12144             |
| $1^5\Sigma^+$ ( $a^3F$ ) | 1456.44096 | 1.798<br>(1.770)   | 33.5<br>(45.2) | 648<br>(656)             | 3.7            | 2.6   | 1.45     | 11693             |
| $1^5\Gamma$ ( $a^3F$ )   | 1456.44146 | 1.830<br>(1.818)   | 33.7<br>(42.7) | 678<br>(687)             | 3.4            | 2.9   | 1.47     | 11582             |
| $1^1\Delta$ ( $a^3F$ )   | 1456.43352 | 1.608              | 28.7           | 737                      | 43.8           | 17.3  | 1.22     | 13324             |
| $2^1\Sigma^+$ ( $a^3F$ ) | 1456.42979 | 1.616              | 26.4           | 867                      | 23.3           | 8.2   | 1.24     | 14144             |
| $1^5\Phi$ ( $a^3F$ )     | 1456.43566 | 1.835<br>(1.819)   | 30.1<br>(40.8) | 656<br>(668)             | 3.6            | 2.9   | 1.42     | 12855             |
| $[B^5\Phi_5^d]$          |            | [1.87 $\pm$ 0.01]  |                | [608]                    |                |       |          | [16 713 $\pm$ 10] |
| $2^5\Delta$ ( $a^3F$ )   | 1456.43350 | 1.844<br>(1.834)   | 28.8<br>(38.0) | 655<br>(662)             | 3.7            | 3.1   | 1.47     | 13329             |
| $2^5\Pi$ ( $a^3F$ )      | 1456.43299 | 1.843<br>(1.828)   | 28.5<br>(38.7) | 650<br>(657)             | 3.8            | 3.0   | 1.43     | 13440             |
| $[C^5\Pi_3^d]$           |            | [1.86 $\pm$ 0.015] |                |                          |                |       |          | [17 588 $\pm$ 10] |
| $1^1\Phi$ ( $a^3F$ )     | 1456.42595 | 1.736              | 24.0           | 642                      | 21.1           | 9.4   | 1.11     | 14986             |
| $1^5\Sigma^-$ ( $a^3F$ ) | 1456.43077 | 1.851<br>(1.840)   | 27.1<br>(36.6) | 644<br>(650)             | 3.9            | 3.2   | 1.47     | 13927             |
| $2^1\Delta$ ( $a^3F$ )   | 1456.42226 | 1.658              | 21.7           | 825( $=\Delta G_{1/2}$ ) |                |       | 1.19     | 15797             |
| $2^1\Pi$ ( $a^3F$ )      | 1456.41986 | 1.697              | 20.2           | 608( $=\Delta G_{1/2}$ ) |                |       | 1.28     | 16323             |
| $2^1\Phi$ ( $a^3F$ )     | 1456.41397 | 1.751              | 16.5           | 624( $=\Delta G_{1/2}$ ) |                |       | 1.20     | 17616             |
| $1^1\Gamma$ ( $a^3F$ )   | 1456.41464 | 1.654              | 16.9           | 720( $=\Delta G_{1/2}$ ) |                |       | 1.23     | 17469             |
| $1^1\Sigma^-$ ( $a^3F$ ) | 1456.40366 | 1.692              | 10.1           | 398( $=\Delta G_{1/2}$ ) |                |       | 1.25     | 19877             |
| $3^1\Pi$ ( $a^3F$ )      | 1456.39908 | 1.760              | 7.4            | 592( $=\Delta G_{1/2}$ ) |                |       | 1.14     | 20883             |
| $1^7\Phi$ ( $a^5F$ )     | 1456.39236 | 2.318              | 9.5            | 205                      | 3.8            | 5.3   | 0.92     | 22357             |
| $1^7\Sigma^+$ ( $a^5F$ ) | 1456.39169 | 2.318              | 9.1            | 196                      | 3.5            | 5.2   | 0.93     | 22504             |
| $1^7\Pi$ ( $a^5F$ )      | 1456.38952 | 2.435              | 7.6            | 175                      | 3.5            | 5.2   | 0.94     | 22981             |
| $1^7\Delta$ ( $a^5F$ )   | 1456.38661 | 2.602              | 5.8            | 155                      | 3.4            | 5.1   | 0.96     | 23619             |

<sup>a</sup> Η κατάταξις ακολουθεί εκείνη του Πίνακα 4.4.

<sup>b</sup> Ως προς τα αδιαβατικά προϊόντα· σε παρενθέσεις μετά τον μοριακό όρο της καμπύλης, ο αδιαβατικός ατομικός όρος του  $\text{Co}^+$ .

<sup>c</sup> Αναφ. 107.

<sup>d</sup> Αναφ. 104. Περιστροφική φασματοσκοπία φωτό-διαχωρισμού.

**Πίνακας Π.4.5.** Κύριες απεικονίσεις MRCI/A5ζ για τις 31 καταστάσεις του μορίου  $\text{CoO}^+$ . Τα 22 εσωτερικά ηλεκτρόνια ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 /_{\text{Co}} 1s^2 2s^2 /_{\text{O}}$ ) παρελείφθησαν για συντομία.

$$\begin{aligned}
|X^5\Delta\rangle &\approx 0.86|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.20|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|a^3\Gamma\rangle &\approx 0.41|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.34|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.30|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.30|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|b^3\Pi\rangle &\approx 0.60|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle + 0.26|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.26|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|c^3\Delta\rangle &\approx 0.33|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.33|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.30|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|d^3\Phi\rangle &\approx 0.51|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.51|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.23|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.23|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^3\Sigma^-\rangle &\approx 0.35|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.30|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|2^3\Pi\rangle &\approx 0.37|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.38|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.29|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle - 0.25|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^3\Sigma^+\rangle &\approx 0.35|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.30|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|2^3\Delta\rangle &\approx 0.35|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.35|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.30|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^5\Pi\rangle &\approx 0.57|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.34|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle - 0.37|2\sigma^1 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.32|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|1^1\Pi\rangle &\approx 0.69|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle + 0.27|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 \overline{2\pi_x^1} \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|1^1\Sigma^+\rangle &\approx 0.72|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle + 0.26|2\sigma^2 3\sigma^2 (1\pi_x^1 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} + 1\pi_x^2 1\pi_y^1 \overline{2\pi_y^1}) 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|1^5\Sigma^+\rangle &\approx 0.48|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.48|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.40|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^5\Gamma\rangle &\approx 0.48|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.48|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.46|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.46|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^1\Delta\rangle &\approx 0.49|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle - 0.32|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|2^1\Sigma^+\rangle &\approx 0.44|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle + 0.35|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.29|2\sigma^2 \overline{3\sigma^1} 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|1^5\Phi\rangle &\approx 0.50|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.49|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.46|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.44|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|2^5\Delta\rangle &\approx 0.60|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.60|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.27|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.27|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|2^5\Pi\rangle &\approx 0.48|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.47|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.46|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.46|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^1\Phi\rangle &\approx 0.50|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle - 0.50|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.24|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.24|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle \\
|1^5\Sigma^-\rangle &\approx 0.41|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.41|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.40|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.40|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|2^1\Delta\rangle &\approx 0.56|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^1 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle + 0.33|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle + 0.32|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|2^1\Pi\rangle &\approx 0.59|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle + 0.58|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.23|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle + 0.23|2\sigma^2 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|2^1\Phi\rangle &\approx 0.50|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.49|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle + 0.27|2\sigma^2 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.26|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle \\
|1^1\Gamma\rangle &\approx 0.50|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle - 0.40|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|1^1\Sigma^-\rangle &\approx 0.51|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle - 0.36|2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 - 2\pi_y^2) 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle + 0.31|2\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle - 0.31|2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|3^1\Pi\rangle &\approx 0.33|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 \overline{1\delta_-^1}\rangle + 0.33|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1} 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.35|2\sigma^2 3\sigma^1 \overline{1\pi_x^1} 1\pi_y^2 2\pi_x^2 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle + 0.28|2\sigma^2 3\sigma^1 (1\pi_x^2 \overline{1\pi_y^1} 2\pi_x^2 \overline{2\pi_y^1} + 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \overline{2\pi_x^1}) 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|1^7\Phi\rangle &\approx 0.46|2\sigma^1 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.46|2\sigma^1 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.45|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^7\Sigma^+\rangle &\approx 0.72|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.52|2\sigma^1 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.33|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle \\
|1^7\Pi\rangle &\approx 0.57|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.44|2\sigma^1 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.43|2\sigma^1 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|1^7\Delta\rangle &\approx 0.96|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle
\end{aligned}$$

**Πίνακας Π.4.6.** Ατομικοί πληθυσμοί κατά Mulliken στο επίπεδο MRCI/A5ζ, καθώς και συνολικά φορτία επί του κοβαλτίου,  $q_{Co}$  για 31 καταστάσεις του μορίου  $Co^{16}O$ .

| Κατάστασις               | Co   |                 |                 |                 |                             |                  |                  |                                           |                  | O    |                 |                 |                 | $q_{Co}$ |
|--------------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------------|------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|
|                          | 4s   | 4p <sub>z</sub> | 4p <sub>x</sub> | 4p <sub>y</sub> | 3d <sub>z<sup>2</sup></sub> | 3d <sub>xz</sub> | 3d <sub>yz</sub> | 3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> | 3d <sub>xy</sub> | 2s   | 2p <sub>z</sub> | 2p <sub>x</sub> | 2p <sub>y</sub> |          |
| $X^5\Delta$ ( $a^3F$ )   | 0.30 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.23                        | 1.51             | 1.51             | 1.96                                      | 1.01             | 1.93 | 1.45            | 1.43            | 1.43            | 1.32     |
| $a^3\Gamma$ ( $a^3F$ )   | 0.34 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.11                        | 1.53             | 1.53             | 1.49                                      | 1.50             | 1.94 | 1.51            | 1.43            | 1.43            | 1.37     |
| $b^3\Pi$ ( $a^3F$ )      | 0.36 | 0.07            | 0.03            | 0.01            | 1.31                        | 1.32             | 1.13             | 1.73                                      | 1.73             | 1.92 | 1.51            | 1.67            | 1.10            | 1.27     |
| $c^3\Delta$ ( $a^3F$ )   | 0.34 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.10                        | 1.53             | 1.53             | 1.56                                      | 1.43             | 1.94 | 1.52            | 1.42            | 1.42            | 1.37     |
| $d^3\Phi$ ( $a^3F$ )     | 0.45 | 0.08            | 0.02            | 0.02            | 1.90                        | 1.10             | 1.09             | 1.49                                      | 1.50             | 1.94 | 1.58            | 1.37            | 1.36            | 1.32     |
| $1^3\Sigma^-$ ( $a^3F$ ) | 0.36 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.24                        | 1.53             | 1.53             | 1.40                                      | 1.42             | 1.95 | 1.52            | 1.43            | 1.43            | 1.39     |
| $2^3\Pi$ ( $a^3F$ )      | 0.40 | 0.07            | 0.02            | 0.02            | 1.59                        | 1.22             | 1.22             | 1.54                                      | 1.53             | 1.94 | 1.55            | 1.58            | 1.22            | 1.35     |
| $1^3\Sigma^+$ ( $a^3F$ ) | 0.36 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.24                        | 1.53             | 1.53             | 1.41                                      | 1.41             | 1.95 | 1.52            | 1.43            | 1.43            | 1.39     |
| $2^3\Delta$ ( $a^3F$ )   | 0.38 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.28                        | 1.52             | 1.52             | 1.23                                      | 1.53             | 1.96 | 1.52            | 1.43            | 1.43            | 1.41     |
| $1^5\Pi$ ( $a^3F$ )      | 0.34 | 0.06            | 0.03            | 0.02            | 1.12                        | 1.66             | 1.61             | 1.35                                      | 1.35             | 1.97 | 1.51            | 1.90            | 1.00            | 1.43     |
| $1^1\Pi$ ( $a^3F$ )      | 0.30 | 0.06            | 0.01            | 0.01            | 1.37                        | 1.42             | 0.96             | 1.84                                      | 1.84             | 1.93 | 1.50            | 1.47            | 1.18            | 1.15     |
| $1^1\Sigma^+$ ( $a^3F$ ) | 0.42 | 0.08            | 0.01            | 0.01            | 1.85                        | 0.87             | 0.87             | 1.88                                      | 1.88             | 1.92 | 1.67            | 1.21            | 1.21            | 1.09     |
| $1^5\Sigma^+$ ( $a^3F$ ) | 0.36 | 0.06            | 0.03            | 0.03            | 1.42                        | 1.52             | 1.52             | 1.09                                      | 1.51             | 1.97 | 1.54            | 1.44            | 1.44            | 1.45     |
| $1^5\Gamma$ ( $a^3F$ )   | 0.32 | 0.05            | 0.02            | 0.02            | 1.09                        | 1.50             | 1.50             | 1.52                                      | 1.47             | 1.98 | 1.52            | 1.46            | 1.46            | 1.47     |
| $1^1\Delta$ ( $a^3F$ )   | 0.17 | 0.05            | 0.02            | 0.02            | 0.94                        | 1.47             | 1.47             | 1.84                                      | 1.76             | 1.92 | 1.26            | 1.48            | 1.48            | 1.22     |
| $2^1\Sigma^+$ ( $a^3F$ ) | 0.19 | 0.05            | 0.02            | 0.02            | 1.06                        | 1.45             | 1.45             | 1.74                                      | 1.75             | 1.92 | 1.23            | 1.51            | 1.51            | 1.24     |
| $1^5\Phi$ ( $a^3F$ )     | 0.42 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.94                        | 1.05             | 1.05             | 1.48                                      | 1.51             | 1.98 | 1.55            | 1.42            | 1.40            | 1.42     |
| $2^5\Delta$ ( $a^3F$ )   | 0.35 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.22                        | 1.50             | 1.50             | 1.01                                      | 1.82             | 1.98 | 1.52            | 1.46            | 1.46            | 1.47     |
| $2^5\Pi$ ( $a^3F$ )      | 0.42 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.92                        | 1.06             | 1.06             | 1.50                                      | 1.47             | 1.98 | 1.54            | 1.43            | 1.42            | 1.43     |
| $1^1\Phi$ ( $a^3F$ )     | 0.32 | 0.06            | 0.01            | 0.01            | 1.63                        | 1.42             | 1.42             | 1.50                                      | 1.49             | 1.96 | 1.62            | 1.24            | 1.23            | 1.11     |
| $1^5\Sigma^-$ ( $a^3F$ ) | 0.36 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.29                        | 1.50             | 1.50             | 1.37                                      | 1.38             | 1.98 | 1.52            | 1.46            | 1.46            | 1.47     |
| $2^1\Delta$ ( $a^3F$ )   | 0.29 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.17                        | 1.56             | 1.56             | 1.68                                      | 1.42             | 1.93 | 1.39            | 1.40            | 1.40            | 1.19     |
| $2^1\Pi$ ( $a^3F$ )      | 0.10 | 0.03            | 0.02            | 0.02            | 0.72                        | 1.91             | 1.91             | 1.49                                      | 1.48             | 1.96 | 1.22            | 1.53            | 1.52            | 1.28     |
| $2^1\Phi$ ( $a^3F$ )     | 0.14 | 0.03            | 0.01            | 0.01            | 0.93                        | 1.83             | 1.84             | 1.48                                      | 1.50             | 1.97 | 1.29            | 1.43            | 1.45            | 1.20     |
| $1^1\Gamma$ ( $a^3F$ )   | 0.31 | 0.06            | 0.02            | 0.02            | 1.42                        | 1.49             | 1.49             | 1.48                                      | 1.47             | 1.93 | 1.29            | 1.47            | 1.47            | 1.23     |
| $1^1\Sigma^-$ ( $a^3F$ ) | 0.22 | 0.05            | 0.02            | 0.02            | 1.20                        | 1.50             | 1.50             | 1.61                                      | 1.61             | 1.95 | 1.32            | 1.46            | 1.46            | 1.25     |
| $3^1\Pi$ ( $a^3F$ )      | 0.27 | 0.05            | 0.01            | 0.01            | 1.65                        | 1.31             | 1.25             | 1.64                                      | 1.64             | 1.96 | 1.40            | 1.64            | 1.08            | 1.14     |

*Πίνακος Π.4.6 συνέχεια*

|                          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $1^7\Phi$ ( $a^5F$ )     | 1.02 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 1.03 | 1.48 | 1.49 | 1.50 | 1.49 | 1.98 | 1.90 | 1.01 | 1.01 | 0.92 |
| $1^7\Sigma^+$ ( $a^5F$ ) | 1.02 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 1.02 | 1.78 | 1.78 | 1.20 | 1.20 | 1.98 | 1.91 | 1.00 | 1.00 | 0.93 |
| $1^7\Pi$ ( $a^5F$ )      | 1.02 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 1.37 | 1.32 | 1.67 | 1.31 | 1.32 | 1.98 | 1.92 | 1.00 | 1.00 | 0.94 |
| $1^7\Delta$ ( $a^5F$ )   | 1.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 1.99 | 1.00 | 1.00 | 1.99 | 1.00 | 1.98 | 1.95 | 1.00 | 1.00 | 0.96 |



**Πίνακας Π.4.7.** Κύριες απεικονίσεις MRCI/A5ζ για 7 καταστάσεις του μορίου  $\text{CoO}^-$ . Τα 22 εσωτερικά ηλεκτρόνια ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 /_{\text{Co}} 1s^2 2s^2 /_{\text{O}}$ ) παραλείφθηκαν για συντομία.

$$\begin{aligned}
|X^5\Delta\rangle &\approx 0.86|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.34|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|^3\Phi\rangle &\approx 0.57|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.57|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.21|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.21|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle \\
|^3\Sigma^-\rangle &\approx 0.55|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle - 0.38|2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle - 0.33|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^2\rangle + 0.24|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle \\
|^3\Delta\rangle &\approx 0.65|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.38|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.21|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|^3\Gamma\rangle &\approx 0.38|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.28|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 (2\pi_x^2 + 2\pi_y^2) 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.28|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|^5\Gamma\rangle &\approx 0.36|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle + 0.36|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle - 0.36|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle - 0.36|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle \\
|^5\Sigma^-\rangle &\approx 0.33|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.33|2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^1\rangle + 0.31|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2 1\delta_+^2 1\delta_-^1\rangle + 0.31|2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 1\delta_+^1 1\delta_-^2\rangle
\end{aligned}$$

**Πίνακας Π.4.8.** Ατομικοί πληθυσμοί κατά Mulliken στο επίπεδο MRCI/A5ζ, καθώς και συνολικά φορτία επί του κοβαλτίου,  $q_{\text{Co}}$  για 7 καταστάσεις του μορίου  $\text{Co}^{16}\text{O}^-$ .

| Κατάστασις                     | Co   |                 |                 |                 |                             |                  |                  |                                           |                  | O    |                 |                 |                 | $q_{\text{Co}}$ |
|--------------------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------------|------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                | 4s   | 4p <sub>z</sub> | 4p <sub>x</sub> | 4p <sub>y</sub> | 3d <sub>z<sup>2</sup></sub> | 3d <sub>xz</sub> | 3d <sub>yz</sub> | 3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> | 3d <sub>xy</sub> | 2s   | 2p <sub>z</sub> | 2p <sub>x</sub> | 2p <sub>y</sub> |                 |
| $X^5\Delta$ ( $a^4\text{F}$ )  | 1.96 | 0.28            | 0.07            | 0.07            | 1.52                        | 1.26             | 1.26             | 1.98                                      | 1.00             | 1.79 | 1.41            | 1.65            | 1.65            | -0.44           |
| $^3\Phi$ ( $a^4\text{F}$ )     | 1.82 | 0.15            | 0.08            | 0.08            | 1.09                        | 1.55             | 1.55             | 1.49                                      | 1.49             | 1.81 | 1.10            | 1.85            | 1.85            | -0.35           |
| $^3\Sigma^-$ ( $a^4\text{F}$ ) | 1.97 | 0.14            | 0.07            | 0.07            | 1.05                        | 1.38             | 1.38             | 1.69                                      | 1.69             | 1.71 | 1.09            | 1.82            | 1.82            | -0.50           |
| $^3\Delta$ ( $a^4\text{F}$ )   | 2.02 | 0.21            | 0.06            | 0.06            | 1.66                        | 1.22             | 1.22             | 1.97                                      | 1.02             | 1.74 | 1.32            | 1.70            | 1.70            | -0.48           |
| $^3\Gamma$ ( $a^4\text{F}$ )   | 2.21 | 0.21            | 0.04            | 0.04            | 1.11                        | 1.49             | 1.49             | 1.49                                      | 1.50             | 1.79 | 1.64            | 1.47            | 1.47            | -0.60           |
| $^5\Gamma$ ( $a^4\text{F}$ )   | 2.09 | 0.21            | 0.03            | 0.03            | 1.06                        | 1.50             | 1.50             | 1.50                                      | 1.50             | 1.87 | 1.73            | 1.47            | 1.47            | -0.44           |
| $^5\Sigma^-$ ( $a^4\text{F}$ ) | 2.09 | 0.22            | 0.03            | 0.03            | 1.28                        | 1.50             | 1.50             | 1.37                                      | 1.37             | 1.87 | 1.73            | 1.47            | 1.47            | -0.43           |

## Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. A. Veillard, *Ab initio calculations of transition-metal organometallics: structure and molecular properties*, Chem. Rev. **91**, 743 (1991).
2. N. Koga, and K. Morokuma, *Ab initio molecular orbital studies of catalytic elementary reactions and catalytic cycles of transition-metal complexes*, Chem. Rev. **91**, 823 (1991)
3. M. Wojciechowska, J. Haber, S. Łomnicki, and J. Stoch, *Structure and catalytic activity of double oxide system: Cu–Cr–O supported on MgF<sub>2</sub>*, J. Mol. Catal. A **141**, 155 (1999)
4. C. N. R. Rao, *Transition Metal Oxides*, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 291 (1989)
5. K. D. Carlson and C. R. Claydon, *Advances in High Temperature Chemistry*, L. Eyring, Ed. (Academic Press Inc., New York) **1**, 43 (1967)
6. *High-Temperature Science: Future Needs and Anticipated Developments*, National Academy of Science: Washington DC, (1979)
7. W. Weltner, Jr, *Stellar and other high-temperature molecules*, Science **155**, 155 (1967)
8. N. M. White and R. F. Wing, *Photoelectric two-dimensional spectral classification of M supergiants*, Astrophys. J. **222**, 209 (1978)
9. W. A. Brown, R. Kose, and D. A. King, *The role of adsorption heats and bond energies in the assignment of surface reaction products: ethyne and ethene on Ni{110}*, J. Mol. Catal. A **141**, 21 (1999)
10. (a) J. F. Harrison, *Electronic Structure of Diatomic Molecules Composed of a First-Row Transition Metal and Main-Group Element (H–F)*, Chem. Rev. **100**, 679 (2000), και εντός αυτής παραπομπές (b) Y. Gong, M. Zhou, and L. Andrews, *Spectroscopic and theoretical studies of transition metal oxides and dioxygen complexes*, Chem. Rev. **109**, 6765 (2009).
11. T. H. Dunning, Jr., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
12. N. B. Balabanov and K. A. Peterson, *Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn*, J. Chem. Phys. **123**, 064107 (2005).
13. R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison, *Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions*, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992).
14. K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories*, Chem. Phys. Lett. **157**, 479

- (1989); J. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett, *Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree–Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients*, J. Chem. Phys. **98**, 8718 (1993); P. J. Knowles, C. Hampel, and H.–J. Werner, *Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions*, J. Chem. Phys. **99**, 5219 (1993); Erratum: “Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions” [J. Chem. Phys. 99, 5219 (1993)], *ibid* **112**, 3106E (2000).
15. H.–J. Werner and J. P. Knowles, J. Chem. Phys. **89**, 5803 (1988); J. P. Knowles and H.–J. Werner, Chem. Phys. Lett. **145**, 514 (1988).
  16. M. Douglas and N. M. Kroll, *Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium*, Ann. Phys. **82**, 89 (1974).
  17. B. A. Hess, *Applicability of the no–pair equation with free–particle projection operators to atomic and molecular structure calculations*, Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. **32**, 756 (1985); *ibid.*, *Relativistic electronic–structure calculations employing a two–component no–pair formalism with external–field projection operators*, **33**, 3742 (1986).
  18. H. B. Jansen and P. Ross, *Non–empirical molecular orbital calculations on the protonation of carbon monoxide*, Chem. Phys. Lett. **3**, 140 (1969); S. F. Boys and F. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, Mol. Phys. **19**, 553 (1970).
  19. S. R. Langhoff and E. R. Davidson, *Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule*, Int. J. Quantum Chem. **8**, 61 (1974); E. R. Davidson and D. W. Silver, *Size consistency in the dilute helium gas electronic structure*, Chem. Phys. Lett. **52**, 403 (1977).
  20. R. J. Gdanitz and R. Ahlrichs, *The averaged coupled–pair functional (ACPF): A size–extensive modification of MR CI(SD)*, Chem. Phys. Lett. **143**, 413 (1988); H.–J. Werner and P. J. Knowles, *A comparison of variational and non–variational internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction calculations*, Theor. Chim. Acta **78**, 175 (1990).
  21. MOLPRO, version 2006.1, a package of *ab initio* programs, H.–J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu,

- A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, and A. Wolf, see <http://www.molpro.net>.
22. E. Miliordos and A. Mavridis, *Electronic Structure of Vanadium Oxide. Neutral and Charged Species*,  $VO^{0,\pm}$ , J. Phys. Chem. A **111**, 1953 (2007).
  23. E. Miliordos and A. Mavridis, *Electronic Structure and Bonding of the Early 3d-Transition Metal Diatomic Oxides and Their Ions:  $ScO^{0,\pm}$ ,  $TiO^{0,\pm}$ ,  $CrO^{0,\pm}$ , and  $MnO^{0,\pm}$* , J. Phys. Chem. A **114**, 8536 (2010).
  24. Ralchenko, Yu., Kramida, A.E., Reader, J. and NIST ASD Team (2010). NIST Atomic Spectra Database (version 4.0), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [Accessed December 17, 2010]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
  25. B. Rosen, *Spectra of Diatomic Oxides by the Method of Exploded Wire*, Nature **156**, 570 (1945).
  26. R. F. Barrow and M. Senior, *Ground State of Gaseous FeO*, Nature **223**, 1359 (1969).
  27. G. Balducci, G. De Maria, M. Guido, and V. Piacente, *Dissociation Energy of FeO*, J. Chem. Phys. **55**, 2596 (1971).
  28. D. E. Jensen and G. A. Jones, *Iron Compounds in Flames. Relative Stabilities of Fe, FeO, FeOH and Fe(OH)<sub>2</sub>*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **69**, 1448 (1973).
  29. J. B. West and H. P. Broida, *Chemiluminescence and photoluminescence of diatomic iron oxide*, J. Chem. Phys. **62**, 2566 (1975).
  30. D. L. Hildenbrand, *Thermochemistry of molecular FeO,  $FeO^+$  and  $FeO_2$* , Chem. Phys. Lett. **34**, 352 (1975).
  31. P. C. Engelking and W. C. Lineberger, *Laser photoelectron spectrometry of  $FeO^-$ : Electron affinity, electronic state separations, and ground state vibrations of iron oxide, and a new ground state assignment*, J. Chem. Phys. **66**, 5054 (1977).
  32. T. C. DeVore and T. N. Gallaher, *The vibrational infrared spectrum of the  $X(^5\Delta)$  state of FeO*, J. Chem. Phys. **70**, 4429 (1979).
  33. D. W. Green and G. T. Reedy, *Matrix-Isolated FeO, NiO, and CoO. Ground-state Vibrational Frequencies*, J. Mol. Spectrosc. **78**, 257 (1979).
  34. S. M. Harris and R. F. Barrow, *Observations on the Electronic Spectrum of Gaseous FeO*, J. Mol. Spectrosc. **84**, 334 (1980).

35. E. Murad, *Thermochemical properties of gaseous FeO and FeOH*, J. Chem. Phys. **73**, 1381 (1980).
36. A. S-C. Cheung, R. M. Gordon, and A. J. Merer, *Laser-Induced Fluorescence and Discharge Emission Spectra of FeO; Evidence for a  $^5\Delta_i$  Ground State*, J. Mol. Spectrosc. **87**, 289 (1981).
37. A. S-C. Cheung, N. Lee, A. M. Lyyra, A. J. Merer, and A. W. Taylor, *Spectroscopic Properties of the  $^5\Delta_i$  Ground State of FeO*, J. Mol. Spectrosc. **95**, 213 (1982).
38. S. Smoes and J. Drowart, *Determination of the Dissociation Energies of Gaseous Iron Monoxide and Manganese Monoxide by the Mass Spectrometric Knudsen Cell Method*, High Temp. Sci. **17**, 31 (1984).
39. A. W. Taylor, A. S-C. Cheung, and A. J. Merer, *Fourier Transform Spectroscopy of the Low-Lying Excited Electronic States of FeO: A New Perturbing  $\Sigma$  State and Improved Ground State Constants*, J. Mol. Spectrosc. **113**, 487 (1985).
40. T. Kröckertskothén, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Molecular beam rotational spectroscopy of the  $X^5\Delta$  ground state of FeO*, Mol. Phys. **62**, 1031 (1987).
41. T. C. Steimle, D. F. Nachman, J. E. Shirley, and A. J. Merer, *The permanent electric dipole moment of iron monoxide*, J. Chem. Phys. **90**, 5360 (1989).
42. A. J. Merer, *Spectroscopy of the diatomic 3d transition metal oxides*, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 407 (1989).
43. J. Fan and L-S. Wang, *Photoelectron spectroscopy of  $\text{FeO}^-$  and  $\text{FeO}_2^-$ : Observation of low-spin excited states of FeO and determination of the electron affinity of  $\text{FeO}_2$* , J. Chem. Phys. **102**, 8714 (1995).
44. M. Barnes, M. M. Fraser, P. G. Hajigeorgiou, A. J. Merer, and S. D. Rosner, *Isotope and Hyperfine Structure in the "Orange" System of FeO: Evidence for Two  $^5\Delta_i$  Excited States*, J. Mol. Spectrosc. **170**, 449 (1995).
45. H. Wu, S. R. Desai, and L-S. Wang, *Observation and Photoelectron Spectroscopic Study of Novel Mono- and Diiron Oxide Molecules:  $\text{FeO}_y^-$  ( $y = 1-4$ ) and  $\text{Fe}_2\text{O}_y^-$  ( $y=1-5$ )* J. Am. Chem. Soc. **118**, 5296 (1996); *ibid.* **118**, 7434 (1996).
46. M. D. Allen, L. M. Ziurys, and J. M. Brown, *The millimeter-wave spectrum of FeO in its  $X^5\Delta_i$  state ( $v = 0$ ): a study of all five spin components*, Chem. Phys. Lett. **257**, 130 (1996).

47. G. Drechsler, U. Boesl, C. Bäßmann, and E. W. Schlag, *Mass selected anion–zero kinetic energy photoelectron spectroscopy (anion–ZEKE): Ground and low excited states of FeO*, J. Chem. Phys. **107**, 2284 (1997).
48. T. C. Steimle, J. Gengler, and P. J. Hodges, *The permanent electric dipole moments of iron monoxide, FeO*, J. Chem. Phys. **121**, 12303 (2004).
49. D. A. Chestakov, D. H. Parker, and A. V. Baklanov, *Iron monoxide photodissociation*, J. Chem. Phys. **122**, 084302 (2005).
50. R. B. Metz, C. Nicolas, M. Ahmed, and S. R. Leone, *Direct determination of the ionization energies of FeO and CuO with VUV radiation*, J. Chem. Phys. **123**, 114313 (2005).
51. P. S. Bagus and H. J. T. Preston, *Lowest  $^5\Sigma^+$  state of FeO: An ab initio investigation*, J. Chem. Phys. **59**, 2986 (1973).
52. M. Krauss and W. J. Stevens, *Electronic structure of FeO and RuO*, J. Chem. Phys. **82**, 5584 (1985).
53. M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss, *Ab initio pseudopotential study of the first row transition metal monoxides and iron monohydride*, J. Chem. Phys. **86**, 2123 (1987).
54. C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, and A. Komornicki, *The calculation of the dipole moments of NiH, TiO, and FeO*, Theor. Chim. Acta **77**, 263 (1990).
55. C. W. Bauschlicher Jr. and P. Maitre, *Theoretical study of the first transition row oxides and sulfides*, Theor. Chim. Acta **90**, 189 (1995).
56. W. Cardoen and R. J. Gdanitz, *The performance of multi–reference ACPF–like methods for the dipole moment of FeO*, Chem. Phys. Lett. **364**, 39 (2002).
57. M. F. A. Hendrickx and K. R. Anam, *A New Proposal for the Ground State of the FeO<sup>−</sup> Cluster in the Gas Phase and for the Assignment of Its Photoelectron Spectra*, J. Phys. Chem. A **113**, 8746 (2009).
58. D. Tzeli and A. Mavridis, *On the dipole moment of the ground state  $X^3\Delta$  of iron carbide, FeC*, J. Chem. Phys. **118**, 4984 (2003); *Accurate ab initio calculations of the ground states of FeC, FeC<sup>+</sup>, and FeC<sup>−</sup>*, ibid. **132**, 194312 (2010).
59. G. V. Chertihin, W. Saffel, J. T. Yustein, L. Andrews, M. Neurock, A. Ricca, and C. W. Bauschlicher, Jr., *Reactions of Laser–Ablated Iron Atoms with Oxygen Molecules in Condensing Argon. Infrared Spectra and Density Functional Calculations of Iron Oxide Product Molecules*, J. Phys. Chem. **100**, 5261 (1996).

60. G. L. Gutsev, S. N. Khanna, B. K. Rao, and P. Jena, *Electronic Structure and Properties of  $\text{FeO}_n$  and  $\text{FeO}_n^-$  Clusters*, J. Phys. Chem. A **103**, 5812 (1999).
61. A. J. Bridgeman and J. Rothery, *Periodic trends in the diatomic monoxides and monosulfides of the 3d transition metals*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 211 (2000).
62. G. L. Gutsev, B. K. Rao, and P. Jena, *Electronic Structure of the 3d Metal Monoxide Anions*, J. Phys. Chem. A **104**, 5374 (2000).
63. E. L. Uzunova, H. Mikosch, G. S. Nikolov, *Electronic structure of oxide, peroxide, and superoxide clusters of the 3d elements: A comparative density functional study*, J. Chem. Phys. **128**, 094307 (2008).
64. P. B. Armentrout, L. F. Halle, and J. L. Beauchamp, *Reaction of  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$ , and  $\text{Ni}^+$  with  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$ . Examination of the translational energy dependence of the cross sections of endothermic reactions*, J. Chem. Phys. **76**, 2449 (1982).
65. R. L. Hettich, T. C. Jackson, E. M. Stanko, and B. S. Freiser, *Gas-Phase Photodissociation of Organometallic Ions: Bond Energy and Structure Determinations*, J. Am. Chem. Soc. **108**, 5086 (1986).
66. S. K. Loh, E. R. Fisher, L. Lian, R. H. Schultz, and P. B. Armentrout, *State-Specific Reactions of  $\text{Fe}^+ (^6\text{D}, ^4\text{F})$  with  $\text{O}_2$  and  $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$ :  $D_0^0(\text{Fe}^+-\text{O})$  and Effects of Collisional Relaxation*, J. Phys. Chem. **93**, 3159 (1989).
67. J. B. Griffin and P. B. Armentrout, *Guided ion-beam studies of the reactions of  $\text{Fe}_n^+$  ( $n = 1\text{--}18$ ) with  $\text{CO}_2$ : Iron cluster oxide bond energies*, J. Chem. Phys. **107**, 5345 (1997).
68. J. Husband, F. Aguirre, P. Ferguson, and R. B. Metz, *Vibrationally resolved photofragment spectroscopy of  $\text{FeO}^+$* , J. Chem. Phys. **111**, 1433 (1999).
69. F. Aguirre, J. Husband, C. J. Thompson, K. L. Stringer, and R. B. Metz, *The low-lying electronic states of  $\text{FeO}^+$ : Rotational analysis of the resonance enhanced photodissociation spectra of the  $^6\Pi_{7/2} \leftarrow X^6\Sigma^+$  system*, J. Chem. Phys. **119**, 10194 (2003).
70. D. T. Halfen and L. M. Ziurys, *Millimeter/submillimeter velocity modulation spectroscopy of  $\text{FeO}^+$  ( $X^6\Sigma^+$ ): Characterizing metal oxide cations*. Chem. Phys. Lett. **496**, 8 (2010).
71. A. Fiedler, J. Hrušák, W. Koch, and H. Schwarz, *The energetical and structural properties of  $\text{FeO}^+$ . An application of multireference perturbation theory*, Chem. Phys. Lett. **211**, 242 (1993).

72. Y. Nakao, K. Hirao, and T. Taketsugu, *Theoretical study of first-row transition metal oxide cations*, J. Chem. Phys. **114**, 7935 (2001).
73. A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, and H. Schwarz, *Electronic Structures and Gas-Phase Reactivities of Cationic Late-Transition-Metal Oxides*, J. Am. Chem. Soc. **116**, 10734 (1994).
74. K. Hirao, *Multireference Møller-Plesset method*, Chem. Phys. Lett. **190**, 374 (1992); *ibid* **196**, 397 (1992); *ibid* **201**, 59 (1993).
75. T. Andersen, K. R. Lykke, D. M. Neumark, and W. C. Lineberger, *Autodetachment study of the electronic spectroscopy of  $\text{FeO}^-$* , J. Chem. Phys. **86**, 1858 (1987).
76. D. M. Neumark and W. C. Lineberger, *Comment on "A New Proposal for the Ground State of the  $\text{FeO}^-$  Cluster in the Gas Phase and for the Assignment of Its Photoelectron Spectra"*, J. Phys. Chem. A **113**, 10588 (2009).
77. C. E. Bunge, J. A. Barrientos, and A. V. Bunge, *Roothaan-Hartree-Fock Ground-State Atomic Wave Functions: Slater-Type Orbital Expansions and Expectation Values for  $Z = 2-54$* , At. Data Nucl. Data Tables **53**, 113 (1993).
78. T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, *Basis-set convergence of correlated calculations on water*, J. Chem. Phys. **106**, 9639 (1997).
79. C. Puzzarini, *A theoretical study of the  $\text{CH}_2\text{N}$  isomers: Molecular structure and energetics*, Int. J. Quantum Chem. **110**, 2483 (2010).
80. O. Blondel, W. Chaibi, C. Delsart, C. Drag, F. Goldfarb, and S. Kröger, *The electron affinities of O, Si, and S revisited with the photodetachment microscope*, Eur. Phys. J. D **33**, 335 (2005).
81. C. N. Sakellaris, E. Miliordos, and A. Mavridis, *First principles study of the ground and excited states of  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}^+$ , and  $\text{FeO}^-$* , J. Chem. Phys. **134**, 234308 (2011).
82. R. T. Grimley, R. P. Burns and M. G. Inghram, *Mass-spectrometric study of the vaporization of cobalt oxide*, J. Chem. Phys. **45**, 4158 (1966).
83. T. C. DeVore and T. N. Gallaher, *The vibrational infrared spectrum of  $\text{CoO}$* , J. Chem. Phys. **71**, 474 (1979).
84. A. G. Adam, Y. Azuma, J. A. Barry, G. Huang, M. P. J. Lyne, A. J. Merer, and J. O. Schröder, *A laser-induced fluorescence study of bands of the red system of gaseous  $\text{CoO}$ : Evidence for a  $^4\Delta_i$  ground state*, J. Chem. Phys. **86**, 5231 (1987).



85. E. R. Fisher, J. L. Elkind, D. E. Clemmer, R. Georgiadis, S. K. Loh, N. Aristov, L. S. Sunderlin and P. B. Armentrout, *Reactions of fourth-period metal ions ( $\text{Ca}^+ - \text{Zn}^+$ ) with  $\text{O}_2$ : Metal-oxide ion bond energies*, J. Chem. Phys. **93**, 2676 (1990).
86. E. R. Fisher and P. B. Armentrout, *Reactions of  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ , and  $\text{Cu}^+$  with cyclopropane and ethylene oxide. Metal-methylidene ion bond energies*, J. Phys. Chem. **94**, 1674 (1990).
87. R. S. Ram, C. N. Jarman, and P. F. Bernath, *Fourier transform infrared emission spectroscopy of a new  $A^4\Pi_i - X^4\Delta_i$  system of CoO*, J. Mol. Spectrosc. **160**, 574, (1993).
88. D. J. Clouthier, G. Huang, A. J. Merer and E. J. Friedman-Hill, *Hyperfine and spin-orbit structure of the  $^4\Delta_i$  ground state of CoO*, J. Chem. Phys. **99**, 6336 (1993).
89. M. Barnes, D. J. Clouthier, P. G. Hajigeorgiou, G. Huang, C. T. Kingston, A. J. Merer, G. F. Metha, J. R. D. Peers, and S. J. Rixon, *The electronic spectrum of gaseous CoO in the visible region*, J. Mol. Spectrosc. **186**, 374 (1997).
90. X. Li and L.-S. Wang, *Electronic structure and chemical bonding between the first row transition metals and  $\text{C}_2$ : A photoelectron spectroscopy study of  $\text{MC}_2^-$  ( $M = \text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{and Co}$ )*, J. Chem. Phys. **111**, 8389 (1999).
91. K. C. Namiki and S. Saito, *The microwave spectrum of cobalt monoxide: Hyperfine interactions in the  $X^4\Delta$  state*, J. Chem. Phys. **114**, 9390 (2001).
92. D. Danset and L. Manceron, *Mid- and Near-IR Electronic Absorption Spectrum of CoO Isolated in Solid Neon. Vibronic Data for Low-Lying Electronic States*, J. Phys. Chem. A **107**, 11324 (2003).
93. F. Liu, F.-X. Li, and P. B. Armentrout, *Guided ion-beam studies of the reactions of  $\text{Co}_n^+$  ( $n=2-20$ ) with  $\text{O}_2$ : Cobalt cluster-oxide and -dioxide bond energies*, J. Chem. Phys. **123**, 064304 (2005).
94. S. K. McLamarrah, P. M. Sheridan, and L. M. Ziurys, *The pure rotational spectrum of  $\text{CoO}(X^4\Delta_i)$ : Identifying the high-spin components*, Chem. Phys. Lett. **414**, 301 (2005).
95. J. Guo, T. Wang, Z. Zhang, C. Chen, and Y. Chen, *Identification of new bands in the red system of CoO*, J. Mol. Spectrosc. **240**, 45 (2006).
96. A. Baranowska, M. Siedlecka, and A. J. Sadlej, *Reduced-size polarized basis sets for calculations of molecular electric properties. IV. First-row transition metals*, Theor. Chem. Acc. **118**, 959 (2007).

97. J. Piechota and M. Suffczyński, *Electronic structure of the CoO molecule*, Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. **48**, 2679 (1993)
98. E. L. Uzunova, G. St. Nikolov, and H. Mikosch, *Electronic structure and vibrational modes of cobalt oxide clusters  $\text{CoO}_n$  ( $n=1-14$ ) and their monoanions*, J. Phys. Chem. A **106**, 4104 (2002);
99. G. L. Gutsev, L. Andrews, and C. W. Bauschlicher Jr., *Similarities and differences in the structure of 3d-metal monocarbides and monoxides*, Theor. Chem. Acc. **109**, 298 (2003);
100. B. Dai, K. Deng, J. Yang, and Q. Zhu, *Excited states of the 3d transition metal monoxides*, J. Chem. Phys. **118**, 9608 (2003);
101. E. L. Uzunova, G. St. Nikolov, and H. Mikosch, *Manganese, iron, cobalt, and nickel oxo-, peroxy-, and superoxoclusters: A density functional theory study*, ChemPhysChem **5**, 192 (2004);
102. K. P. Jensen, B. O. Roos, and U. Ryde, *Performance of density functionals for first row transition metal systems*, J. Chem. Phys. **126**, 014103 (2007);
103. L. Liu, R.-N. Zhao, J.-G. Han, F.-Y. Liu, G.-Q. Pan, and L.-S. Sheng, *Does the incoming oxygen atom influence the geometries and the electronic and magnetic structures of  $\text{Co}_n$  clusters?*, J. Phys. Chem. A **113**, 360 (2009)
104. A. Kamariotis, T. Hayes, D. Bellert, and P. J. Brucat, *The ground and charge-transfer excited states of  $\text{CoO}^+$* , Chem. Phys. Lett. **316**, 60 (2000).
105. E. A. Carter and W. Goddard III, *Early- versus late-transition-metal-oxo bonds: The electronic structure of  $\text{VO}^+$  and  $\text{RuO}^+$* , J. Phys. Chem. **92**, 2109 (1988).
106. M. Sodupe, V. Branchadell, M. Rosi and C. W. Bauschlicher Jr., *Theoretical study of  $M^+ - \text{CO}_2$  and  $\text{OM}^+ \text{CO}$  systems for first transition row metal atoms*, J. Phys. Chem. **101**, 7854 (1997).
107. Y. Nakao, K. Hirao, and T. Taketsugu, *Theoretical study of the water activation by a cobalt cation: Ab initio multireference theory versus density functional theory*, J. Chem. Phys. **114**, 5216 (2001)
108. D. R. Herschbach and W. V. Laurie, *Anharmonic potential constants and their dependence upon bond length*, J. Chem. Phys. **35**, 458 (1961).

109. T. M. Ramond, G. E. Davico, F. Hellberg, F. Svedberg, P. Salén, P. Söderqvist, and W. C. Lineberger, *Photoelectron Spectroscopy of Nickel, Palladium, and Platinum Oxide Anions*, *J. Mol. Spectrosc.* **216**, 1 (2002).
110. M. L. Polak, M. K. Gilles, J. Ho, and W. C. Lineberger, *Photoelectron spectroscopy of copper oxide ( $\text{CuO}^-$ )*, *J. Phys. Chem.* **95**, 3460 (1991).