



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Ηλεκτρονική δομή επιπέδων υδρογονανθράκων
με γραμμικό συνδυασμό
 p_z ατομικών τροχιακών

Δημήτριος Νιώρας
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2017



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

**Electronic structure of planar hydrocarbons
with linear combination of p_z atomic orbitals**

Dimitrios Nioras

Diploma Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides

ATHENS 2017

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία μελετάμε τις ηλεκτρονικές καταστάσεις επίπεδων υδρογονανθράκων με γραμμικό συνδυασμό p_z ατομικών τροχιακών. Θεωρούμε την επιτόπια ενέργεια του άνθρακα, E_C , καθώς και τη σταθερά του τύπου που δίνει την αλληλεπίδραση πρώτων γειτόνων, X , ως ελεύθερες μεταβλητές. Προσπαθούμε να ελαχιστοποιήσουμε την απόκλιση των θεωρητικών αποτελεσμάτων από τα πειραματικά αποτελέσματα τόσο για το HOMO, όσο για το LUMO και το μεταξύ τους ενεργειακό χάσμα. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε 35 κυκλικούς και μη κυκλικούς υδρογονάνθρακες. Οι καλύτερες τιμές, για τα μόρια τα οποία μελετήσαμε, είναι χονδροειδώς, $E_C \approx -5.9 \pm 0.4$ και $X \approx -0.9 \pm 0.2$. Τέλος, συγκρίνουμε με παλαιότερα θεωρητικά αποτελέσματα.

In this diploma thesis, we study the electronic states of planar hydrocarbons with linear combination of p_z atomic orbitals. We assume that the carbon's on-site energy, E_C , and the constant in the first neighbor's interaction formula, X , are free variables. We try to minimize the deviation between the theoretical and experimental results, for the HOMO, the LUMO and the energy gap between them. This method is applied to 35 hydrocarbons. The best values, for the molecules we studied, are roughly, $E_C \approx -5.9 \pm 0.4$ and $X \approx -0.9 \pm 0.2$. Finally, we compare our results with existing theoretical results.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Σιμσερίδη για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της διπλωματικής εργασίας. Αλλά και τους γονείς που με στήριζαν με κάθε τρόπο σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	iii
0.1 Γλωσσάριο	iii
0.2 Συμβολοθήκη	iv
1 Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών και Υβριδικών Τροχιακών	1
1.1 Γενικά για την LCAO	1
1.2 Η LCAO στο μοριακό ιόν του υδρογόνου	4
1.3 Ετεροπολικός Δεσμός: NaCl	9
1.4 Βενζόλιο: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα	12
1.5 Τύποι ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ατομικών τροχιακών.	13
1.6 Συζευγμένα συστήματα	15
1.7 Γραμμικός συνδυασμός τροχιακών στο βενζόλιο με sp^2 υβριδικά τροχιακά ανθράκων, $2p_z$ ατομικά τροχιακά ανθράκων και $1s$ ατομικά τροχιακά υδρογόνων	17
1.8 Μέθοδος Hückel.	20
2 Εφαρμογή της μεθόδου LCAO με p_z ατομικά τροχιακά στο βενζόλιο	21
2.1 Θεωρητική προσέγγιση της LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά	21
2.2 Υπολογισμός βέλτιστου E_C και X για το Βενζόλιο	24
3 Εφαρμογή της μεθόδου LCAO με p_z ατομικά τροχιακά σε επίπεδα μόρια υδρογονανθράκων	31
3.1 1,3,5-εξατριένιο (1,3,5-hexatriene, C_6H_8)	32
3.2 Ναφθο[2,1a]ναφθακένιο (naphtho[2,1a]naphthacene, $C_{26}H_{16}$)	35
3.3 1,3-βουταδιένιο (1,3-butadien, C_4H_6)	39
3.4 1-προπέν,2-μεθύλιο (1-propen,2-methyl, C_4H_8)	42

3.5	3,4-βενζοτετραφένιο (3,4-benzotetraphene, C ₂₂ H ₁₄)	45
3.6	Κορονένιο (Coronene, C ₂₄ H ₁₂)	49
3.7	6,7-βενζοπενταφένιο (6,7-benzopentaphene, C ₂₆ H ₁₆)	53
3.8	Ανθρακένιο (anthracene, C ₁₄ H ₁₀)	57
3.9	Αζουλένιο (azulene, C ₁₀ H ₈)	61
3.10	Διβενζ[α,η]ανθρακένιο (dibenz[α,η]anthracene, C ₂₂ H ₁₄)	64
3.11	Διβενζ[α,ι]ανθρακένιο (dibenz[α,ι]anthracene, C ₂₂ H ₁₄)	68
3.12	Βενζο[σ]πικένιο (benzo[σ]picene, C ₂₆ H ₁₆)	72
3.13	Βενζο[σ]πενταφένιο (benzo[σ]pentaphene, C ₂₆ H ₁₆)	76
3.14	Διφαινύλιο (biphenyl, C ₁₂ H ₁₀)	80
3.15	Χρυσένιο (chrysene, C ₁₈ H ₁₂)	84
3.16	2-βουτέν, 2,3-διμεθύλιο (2-butene, 2,3-dimethyl, C ₆ H ₁₂)	88
3.17	1,4-διαιθυλβενζόλιο (1,4-diethylbenzene, C ₁₀ H ₁₄)	91
3.18	Νάφθο[2,3-γ]χρυσένιο, (naphtho[2,3-γ]chrysene C ₂₆ H ₁₆)	94
3.19	Εξαελικένιο (hexahelicene, C ₂₆ H ₁₆)	98
3.20	Αιθυλένιο (ethylene, C ₂ H ₄)	102
3.21	Ναφθακένιο (naphthacene, C ₁₈ H ₁₂)	105
3.22	Κουμένιο (cumene, C ₉ H ₁₂)	109
3.23	Ναφθαλένιο (naphthalene, C ₁₀ H ₈)	112
3.24	Διβενζο[β,κ]χρυσένιο (dibenzo[β,κ]chrysene, C ₂₆ H ₁₆)	115
3.25	Εξαφένιο (hexaphene, C ₂₆ H ₁₆)	120
3.26	m-τερφαινύλιο (m-terphenyl, C ₁₈ H ₁₄)	124
3.27	p-ξυλένιο (p-xylene, C ₈ H ₁₀)	128
3.28	Τολουένιο (toluene, C ₇ H ₈)	131
3.29	Τετραλίνη (tetralin, C ₁₀ H ₁₂)	134
3.30	Προπένιο (propene, C ₃ H ₆)	137
3.31	Στυρένιο (styrene, C ₈ H ₈)	140
3.32	Πικένιο (picene, C ₂₂ H ₁₄)	143
3.33	Πεντακένιο (pentacene, C ₂₂ H ₁₄)	148
3.34	Τριφαινυλένιο (triphenylene, C ₁₈ H ₁₂)	152
3.35	Συμπεράσματα	156

A' Εξίσωση Schrödinger και στοιχεία πίνακα σε αναπαράσταση θέσεως	162
--	-----

B' Προγράμματα	164
----------------	-----

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	171
--------------	-----

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

0.1 Γλωσσάριο

Ακολουθεί πίνακας με τις κυριότερες συντομογραφίες και τη σημαντικότερη ορολογία.

Πίνακας 1: Γλωσσάριο

σύντμηση	όνομα	abbreviation	name
LCAO	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών	LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
HOMO	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Χαμηλότερο μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
	επιτόπια ενέργεια		on-site energy
E_g	ενεργειακό χάσμα	E_g	energy gap
eV	ηλεκτρονιοβόλτ	eV	electronvolt
E_c	επιτόπια ενέργεια άνθρακα	E_c	carbon's on-site energy
X ή chi	σταθερά του τύπου που δίνει την αλληλεπίδραση πρώτων γειτόνων	X ή chi	constant of the first neighbors interaction formula

0.2 Συμβολοθήκη

Πίνακας 2: Συμβολοθήκη. Περιέχονται μερικά γενικά σύμβολα.

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

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

Κεφάλαιο 1

Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών και Υβριδικών Τροχιακών

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

1.1 Γενικά για την LCAO

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

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

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

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

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

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

Δηλαδή καταλήγουμε στο ομογενές γραμμικό σύστημα

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

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

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

και τα στοιχεία πίνακα της επικαλύψεως των κυματοσυναρτήσεων

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

όπως φαίνεται και στο παράρτημα Α'.

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

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

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

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

Δηλαδή καταλήγουμε στο ομογενές γραμμικό σύστημα

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

Εδώ

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

και

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

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

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

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

Γενικότερα, εκτός από τα μόρια, η LCAO χρησιμοποιείται ευρέως και στη φυσική στερεάς κατάστασης εξηγώντας διάφορες ιδιότητες των στερεών. Συγκεκριμένα, μπορεί να εξηγήσει την κατάταξη των στερεών σε μέταλλα, ημιμέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Όμως, παρά τις δυνατότητες που προσφέρει, η εφαρμογή της μεθόδου γίνεται πολυπλοκότερη όσο αυξάνεται ο αριθμός των παραμέτρων. Μειονέκτημα της μεθόδου θεωρείται η ύπαρξη παραμέτρων οι οποίες είτε θεωρούνται δεδομένες μέσω συγκρίσεως με άλλους υπολογισμούς και το πείραμα, είτε εκφράζονται συναρτήσει ατομικών μεγεθών όπως το μήκος των δεσμών μεταξύ γειτονικών ατόμων. Ο καλύτερος τρόπος κατανόησης της μεθόδου είναι η εφαρμογή σε ένα απλό σύστημα, όπως π.χ. εις το μοριακό ιόν του υδρογόνου (δείτε §1.2), το χλωριούχο νάτριο (δείτε §1.3) και το βενζόλιο (δείτε § 1.4, 1.7, 2.1). Η εφαρμογή της LCAO στο μόριο του βενζολίου πραγματοποιείται για εξοικείωση με ένα σχετικά πολυπλοκότερο σύστημα, του οποίου η δομή ομοιάζει με αυτή των αζωτούχων βάσεων του γενετικού υλικού, εξαιτίας της ύπαρξης αρωματικών επίπεδων κυκλικών δακτυλίων. Κατόπιν, θα μελετήσουμε τέτοια επίπεδα οργανικά μόρια αποτελούμενα από άτομα C.

1.2 Η LCAO στο μοριακό ιόν του υδρογόνου

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

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

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

Οπότε η μοριακή κυματοσυνάρτηση θεωρείται ο γραμμικός συνδυασμός των δύο ατομικών

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

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

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

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

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

Ορίζουμε

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

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

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

ενώ

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

Άρα

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Αλλά

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

κι ακόμα

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

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

Ακόμα

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

λόγω ορθοκανονικότητας. Εν τέλει βγάζουμε την εξίσωση

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

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

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

Επίσης ισχύει

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

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

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

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

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

Λύνοντας ως προς E παίρνουμε δύο ιδιοτιμές της ενέργειας

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

και

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

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

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

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

Άρα

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

Δηλαδή συνολικά

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

όπου θ αυθαίρετη φάση.

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

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

Δηλαδή συνολικά

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

όπου φ αυθαίρετη φάση.

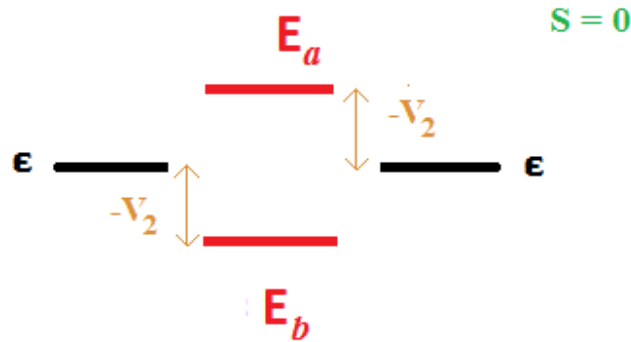
Σημειωτέον ότι αφού συμφώνως με τα παραπάνω, η ‘δεσμική’ E_b αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση και η ‘αντιδεσμική’ E_a αντιστοιχεί στην 1η διεγερμένη κατάσταση θα πρέπει $E_a > E_b$. Δεδομένου ότι $1 > S > 0$, και λόγω των Εξ. 1.35-1.36 θα πρέπει $V_2 < \epsilon S$. Εξάλλου, η επικάλυψη S είναι αρκετά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

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

και

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

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



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

1.3 Ετεροπολικός Δεσμός: NaCl

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

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

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

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

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

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

Ορίζουμε

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

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

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

και λόγω ορθοκανονικότητας ισχύει

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

Τα αντικαθιστούμε στην Εξ. 1.46 και παίρνουμε

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

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

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

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

Ορίζουμε όπως πριν

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

ενώ

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

και

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

Ακόμα, λόγω ορθοκανονικότητας

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

Άρα έχουμε την παρακάτω εξίσωση

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

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

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

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

Μη τετριμμένη λύση έχουμε όταν η ορίζουσα είναι μηδενική, δηλαδή

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

Λύνοντας την εξίσωση καταλήγουμε στο τριώνυμο

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

Επιπλέον ορίζουμε

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

και

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

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

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

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

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

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

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

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

με διακρίνουσα

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

η οποία έχει λύσεις

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

και

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

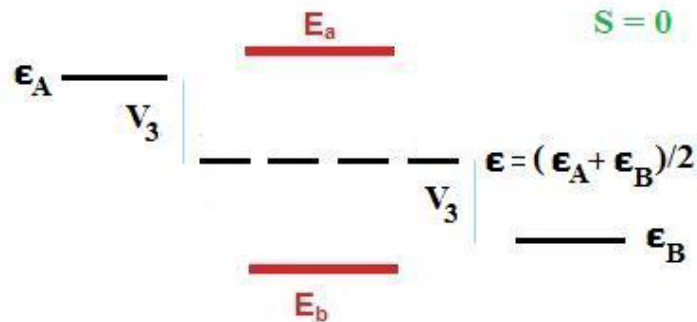
Εάν για απλότητα θεωρήσουμε $S = 0$, έχουμε:

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

και

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

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



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

1.4 Βενζόλιο: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα

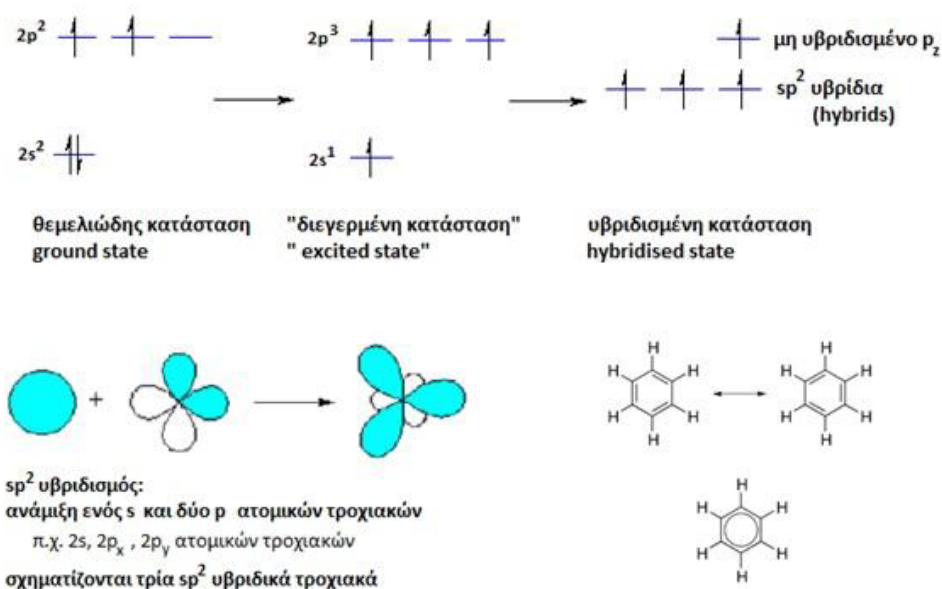
Θα συζητήσουμε τώρα το λεγόμενο sp^2 υβριδισμό που περιγράφεται στο Σχήμα 1.3. Ας υποθέσουμε ότι αναμιγνύουμε, δηλαδή υβριδίζουμε ένα s και δύο p ατομικά τροχιακά του ίδιου φλοιού ενώ αφήνουμε ανεπηρέαστο το τρίτο p ατομικό τροχιακό. Τότε σχηματίζονται τρία λεγόμενα sp^2 υβριδικά τροχιακά. Επί παραδείγματι,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

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

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

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

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



Σχήμα 1.3: Ο sp^2 υβριδισμός στο βενζόλιο.

1.5 Τύποι ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ ατομικών τροχιακών.

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

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

αποδοθεί με εμπειρικές εκφράσεις της μορφής W.A. Harrison [3]

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

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

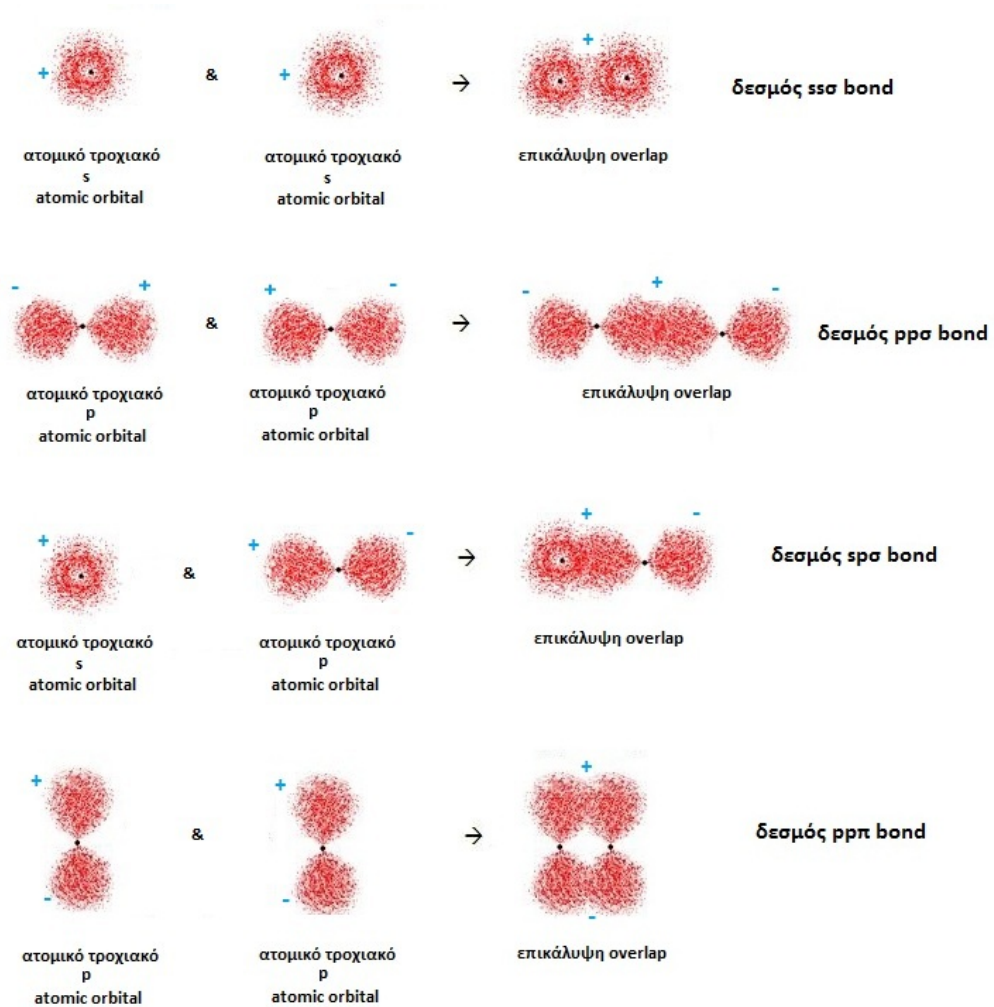
$$V_{pp\sigma} = -2.22 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.76)$$

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

όπου m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου ($\approx 9.109 \times 10^{-31}$ kg) και d η απόσταση των πυρήνων των ατόμων. Όταν ο προσανατολισμός των ατομικών τροχιακών είναι αντίθετος από αυτόν που δείχνει το Σχήμα 1.4, αλλάζει το πρόσημο από $-$ σε $+$. Όταν στο δεσμό ή γενικότερα στην αλληλεπίδραση συμμετέχει ένα άτομο υδρογόνου η $V_{sp\sigma}$ πολλαπλασιάζεται με μια παράμετρο b , ενώ όταν συμμετέχουν δύο άτομα υδρογόνου η $V_{ss\sigma}$ πολλαπλασιάζεται με μια παράμετρο c . Οι παράμετροι b και c που εμφανίζονται, είναι εμπειρικές και χρησιμοποιούνται διότι οι εκφράσεις που έχουν δοθεί προηγουμένως στις Εξ. 1.74 και 1.77 δεν ισχύουν για τα ατομικά τροχιακά s του υδρογόνου λόγω μετατοπίσεως του ηλεκτρονικού νέφους των ηλεκτρονίων των υδρογόνων. Θεωρούμε $c = b^2$ [4].

1.6 Συζευγμένα συστήματα

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



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

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

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

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

όπου ο δείκτης ν προσδιορίζει το πλεγματοειδές σημείο και ο δείκτης i το είδος του τροχιακού, ενώ υποθέτουμε ότι υπάρχουν N πλεγματοειδή σημεία και I τροχιακά. Στην περίπτωση του βενζολίου, στα πλαίσια της παρούσης προσεγγίσεως, έχουμε 5 τροχιακά ($\alpha, \delta, \epsilon, s_H, p_z$) και 6 πλεγματοειδή σημεία, δηλαδή $I = 5$ και $N = 6$. Σε κάθε πλεγματοειδές σημείο έχουμε ένα άτομο άνθρακα και ένα άτομο υδρογόνου, δηλαδή συνολικά έχουμε 12 άτομα. Σε κάθε πλεγματοειδές σημείο έχουμε 5 τροχιακά, συγκεκριμένα: τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά του άνθρακα (α, δ, ϵ), το $2p_z$ ατομικό τροχιακό του άνθρακα (p_z) και το $1s$ ατομικό τροχιακό του υδρογόνου (s_H). Δηλαδή η συγκεκριμένη Εξ. 1.78 γίνεται

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

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

$$\begin{aligned}
\psi = & c_1\delta_1 + c_1e^{i\phi}\delta_2 + \dots + c_1e^{5i\phi}\delta_6 + \\
& c_2\alpha_1 + c_2e^{i\phi}\alpha_2 + \dots + c_2e^{5i\phi}\alpha_6 + \\
& c_3p_{z1} + c_3e^{i\phi}p_{z2} + \dots + c_3e^{5i\phi}p_{z6} + \\
& c_4\varepsilon_1 + c_4e^{i\phi}\varepsilon_2 + \dots + c_4e^{5i\phi}\varepsilon_6 + \\
& c_5s_{H1} + c_5e^{i\phi}s_{H2} + \dots + c_5e^{5i\phi}s_{H6}
\end{aligned} \tag{1.80}$$

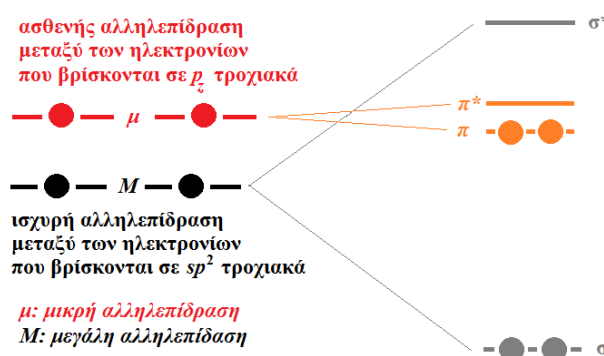
Λόγω συμμετρίας, $e^{6i\phi} = 1$. Θεωρούμε τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$H\psi = E\psi. \tag{1.81}$$

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

Εξετάζοντας όμως ποιοτικά την ανάμιξη των ατομικών τροχιακών στο βενζόλιο προκύπτει: Ο άνθρακας έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $1s^2 2s^2 2p^2$ και το υδρογόνο $1s^1$. Δηλαδή συνολικά έχουμε $7 \times 6 = 42$ ηλεκτρόνια στο βενζόλιο, από τα οποία $(4 + 1) \times 6 = 30$ είναι ηλεκτρόνια σθένους δηλαδή συμβάλουν στη δημιουργία των δεσμών που φτιάχνουν το μόριο, ενώ $2 \times 6 = 12$ είναι εσωτερικά ηλεκτρόνια των ανθράκων. Ας προσέξουμε τα εξής τρία σημεία: **(1)** Τα $\alpha, \delta, \varepsilon$ αναλύονται σε τύπου s, p_x, p_y ατομικά τροχιακά και το s_H είναι τύπου s , άρα η αλληλεπίδραση μεταξύ τους περιέχει και αλληλεπιδράσεις τύπων $sp\sigma, s\sigma\sigma, pp\sigma$. Αντιθέτως, τα p_z ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με τύπου ppp αλληλεπιδράσεις που είναι ασθενέστερες των αλληλεπιδράσεων τύπων $sp\sigma, s\sigma\sigma, pp\sigma$ (Εξ. 1.74, 1.75, 1.76, 1.77). **(2)** Επειδή τα p_z είναι κάθετα στο επίπεδο του μορίου ενώ τα $\alpha, \delta, \varepsilon, s_H$ κείνται σε αυτό, η αλληλεπίδραση μεταξύ τους μηδενίζεται. **(3)** Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3, τα ατομικά τροχιακά p_z βρίσκονται ενεργειακά κατά τι υψηλότερα των υβριδικών τροχιακών $\alpha, \delta, \varepsilon$. **Συμπέρασμα:** Οι παρατηρήσεις (1), (2), (3) εξηγούν γιατί **τα μοριακά**

τροχιακά (τα λεγόμενα π) που οφείλονται στην ανάμιξη των ατομικών τροχιακών p_z βρίσκονται στο μέσο περίπου του ενεργειακού διαγράμματος του μορίου του βενζολίου. Κι επειδή κάθε άνθρακας συμμετέχει με τρία sp^2 και ένα p_z που το καθένα έχει ένα ηλεκτρόνιο, θα μπορούσαμε να λάβουμε υπ' όψιν μόνο π μοριακά τροχιακά για την εύρεση της ηλεκτρονιακής δομής κοντά στο HOMO και LUMO πράγμα που γίνεται στη μέθοδο Hückel. Αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5.



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

Από τα 6 p_z ατομικά τροχιακά προκύπτουν 6 μοριακά τροχιακά τύπου π , ενώ από τα $\alpha, \delta, \epsilon, s_H$ προκύπτουν $6 \times 4 = 24$ μοριακά τροχιακά εκ των οποίων (σύμφωνα με το παραπάνω Συμπέρασμα) 12 θα βρίσκονται άνωθεν των μοριακών τροχιακών π και 12 κάτωθεν. Αυτά τα 12 κατώτερα γεμίζουν με 24 ηλεκτρόνια, οπότε μένουν 6 ηλεκτρόνια για τα π μοριακά τροχιακά, επομένως το HOMO (LUMO) θα είναι το τρίτο (τέταρτο) - αυξανόμενης της ενέργειας - από τα π τροχιακά. Έτσι, μια απλοποιημένη προσέγγιση είναι να μελετηθεί η μοριακή ηλεκτρονιακή δομή περιορίζοντας τη βάση μας μόνο στα p_z τροχιακά, πράγμα που γίνεται στο επόμενο υποκεφάλαιο θεωρητικά για το βενζόλιο και στο υπόλοιπο της εργασίας αριθμητικά για το βενζόλιο και για δεκάδες άλλα μόρια.

1.8 Μέθοδος Hückel.

Η μέθοδος προτάθηκε από τον Erich Hückel σε μια σειρά άρθρων στις αρχές της δεκαετίας του 1930 [5]. Τα μοριακά τροχιακά φτιάχνονται με γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών σε συζευγμένα συστήματα υδρογονανθράκων, όπως το βενζόλιο, το αιθένιο, το βουταδιένιο [5]. Η μέθοδος επεκτάθηκε αργότερα [6] σε συζευγμένα συστήματα όπως η πυριδίνη, το πυρόλιο και το φουράνιο τα οποία περιέχουν και άλλων ειδών άτομα εκτός από τον άνθρακα και το υδρογόνο όπως το άζωτο και το οξυγόνο, οπότε με αυτή την έννοια καλούνται ετεροάτομα (heteroatoms).

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

Η μέθοδος προβλέπει την π μοριακή δομή του μορίου, εκφράζοντας τις ενέργειες των μοριακών τροχιακών συναρτήσει δύο όρων α και β . α είναι η επιτόπια ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε τροχιακό $2p$ (π.χ. Εξίσωση 2.3) και β η ενέργεια αλληλεπιδράσεως μεταξύ δύο $2p$ τροχιακών (π.χ. Εξίσωση 2.4).

Κεφάλαιο 2

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LCAO ΜΕ p_z ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ ΣΤΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ

2.1 Θεωρητική προσέγγιση της LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά

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

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

Αν το $\nu = 1$ συμμετέχει στο παραπάνω άθροισμα (2.1) με $ce^{i\phi} p_{z1}$, το $\nu = 2$ συμμετέχει με $ce^{i2\phi} p_{z2}$, το $\nu = 3$ συμμετέχει με $ce^{i3\phi} p_{z3}$, ..., το $\nu = 6$ συμμετέχει με $ce^{i6\phi} p_{z6}$, δηλαδή από άτομο σε άτομο αλλάζει η φάση κατά $e^{i\phi}$ έτσι ώστε

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

Επειδή το 'έβδομο' άτομο ταυτίζεται με το πρώτο, $e^{i6\phi} = e^0 \Rightarrow 6\phi = 2\pi n \Rightarrow \phi = \frac{\pi}{3}n$, όπου n ακέραιος. Όμως, από το εκθετικό, μόνο 6 ανεξάρτητες λύσεις έχουμε, οπότε μπορούμε να τις εκλέξουμε ούτως ώστε το $n = 0$ που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση (Εξ. 2.10) να είναι στο κέντρο της ζώνης, δηλαδή να παρουσιάζουμε τα πάντα εντός της 1ης ζώνης Brillouin. Οπότε διαλέγουμε τελικά $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

Θεωρούμε τα ολοκληρώματα

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

και

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

Θεωρούμε τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

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

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

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

και ομοίως κυκλικά. Δηλαδή γενικά θα ισχύει ο τύπος

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

όπου $c_0 = c_6$ και $c_7 = c_1$. Από τις Εξ. 2.2 και 2.7 συνεπάγεται $ce^{i\nu\phi} \epsilon + V_2 (ce^{i(\nu-1)\phi} + ce^{i(\nu+1)\phi}) = Ece^{i\nu\phi} \Rightarrow \epsilon + V_2 (e^{-i\phi} + e^{i\phi}) = E$. Όμως, $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ και $e^{-i\phi} = \cos \phi - i \sin \phi$, άρα $e^{i\phi} + e^{-i\phi} = 2 \cos \phi$ και επομένως

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

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

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

κατά φθίνουσα ενέργεια (δείτε Εξ. 2.4) έχουμε

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

Τα 6 ηλεκτρόνια που βρισκόντουσαν στα 6 ατομικά τροχιακά p_z , θα καταλάβουν τις 3 χαμηλότερες στάθμες. Να σημειωθεί ότι το στοιχείο πίνακα V_2 , αφού είναι τύπου $pp\pi$, σύμφωνα με τη συνταγή του Harrison θα δίνεται από την Εξ. 1.75. Η πειραματική τιμή

της αποστάσεως μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα στο βενζόλιο είναι $d_{\text{exp}} = 1.397 \text{ \AA}$ [7]. $\Rightarrow V_2 \approx -2.45 \text{ eV}$. Προφανώς, η πρώτη ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση θα εμφανιστεί όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από τη στάθμη E_1 ή E_{-1} (HOMO) στη E_2 ή E_{-2} (LUMO). Σύμφωνα με την Εξ. 2.10, η απαιτούμενη ενέργεια για τη διεγερση αυτή θα είναι $2|V_2| = 4.90 \text{ eV}$, ενώ η πειραματική τιμή είναι περίπου 4.8 eV . Πολλά επίπεδα οργανικά μόρια μελετήθηκαν ήδη στο άρθρο [8] εφαρμόζοντας τη μέθοδο LCAO μόνο με p_z ατομικά τροχιακά. Με την ίδια μέθοδο, αλλά και με άλλες μεθόδους μελετήθηκαν αρκετά ακόμα σημαντικά για τη βιολογία μόρια [9]. Εδώ θα παραθέσουμε, απλώς ως παράδειγμα, την εφαρμογή της μεθόδου στο βενζόλιο. Γενικώς, διαγωνοποιούμε Πίνακες Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ κατά την Εξ. 1.12. Σύμφωνα με το άρθρο [8],

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

Σχετικά με τα διαγώνια στοιχεία πίνακα $H_{\mu\mu} = E_X$ γνωστά και ως επιτόπιες ενέργειες (on-site energies) χρησιμοποιούμε $E_C = -6.7 \text{ eV}$ για τον άνθρακα, $E_{N_2} = -7.9 \text{ eV}$ για το άζωτο με ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό δηλαδή με αριθμό συντάξεως 2, $E_{N_3} = -10.9 \text{ eV}$ για το άζωτο με δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό δηλαδή με αριθμό συντάξεως 3 και $E_O = -11.8 \text{ eV}$ για το οξυγόνο που βρίσκεται πάντοτε εκτός του δακτυλίου για όλα τα επίπεδα οργανικά μόρια που μελετήθηκαν στην εργασία [8]. Αυτές οι εμπειρικές τιμές προέκυψαν μετά από προσομοιώσεις της ηλεκτρονικής δομής πάνω από εξήντα επιπέδων οργανικών μορίων [8]. Σχετικά με τα γειτονικά μη διαγώνια στοιχεία πίνακα χρησιμοποιούμε την έκφραση του Harrison [3]

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

όπου $d_{\mu\nu}$ είναι το μήκος του ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των ατόμων μ και ν και m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου. Στην αυθεντική μορφή του τύπου του Harrison, $X = -0.63$.

Αντιθέτως με όσα θεωρήθηκαν στο άρθρο [8], στην παρούσα Διπλωματική Εργασία η επιτόπια ενέργεια του άνθρακα E_C καθώς και η σταθερά X της Εξ. 2.12, θεωρούνται ελεύθερες μεταβλητές. Προσπαθούμε να ελαχιστοποιήσουμε την απόκλιση των θεωρητικών αποτελεσμάτων από τα πειραματικά δεδομένα τόσο για το HOMO, όσο για το LUMO και το μεταξύ τους ενεργειακό χάσμα, αλλάζοντας τις μεταβλητές αυτές. Η μέθοδος εφαρμόζεται παρακάτω σε 35 κυκλικούς και μη κυκλικούς υδρογονάνθρακες.

2.2 Υπολογισμός βέλτιστου E_C και X για το Βενζόλιο

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα υπολογίσουμε τα HOMO, LUMO, E_g θεωρώντας την επιτόπια ενέργεια του άνθρακα, αλλά και τη σταθερά της έκφρασης του Harrison Εξ. 2.12, ως μεταβλητές, στη συνέχεια θα υπολογίσουμε το σχετικό σφάλμα με το πείραμα και θα κρατήσουμε τις βέλτιστες τιμές για περαιτέρω επεξεργασία.

Για τον υπολογισμό αυτό θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα, του βενζολίου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στο βενζόλιο (Σχήμα 2.1).

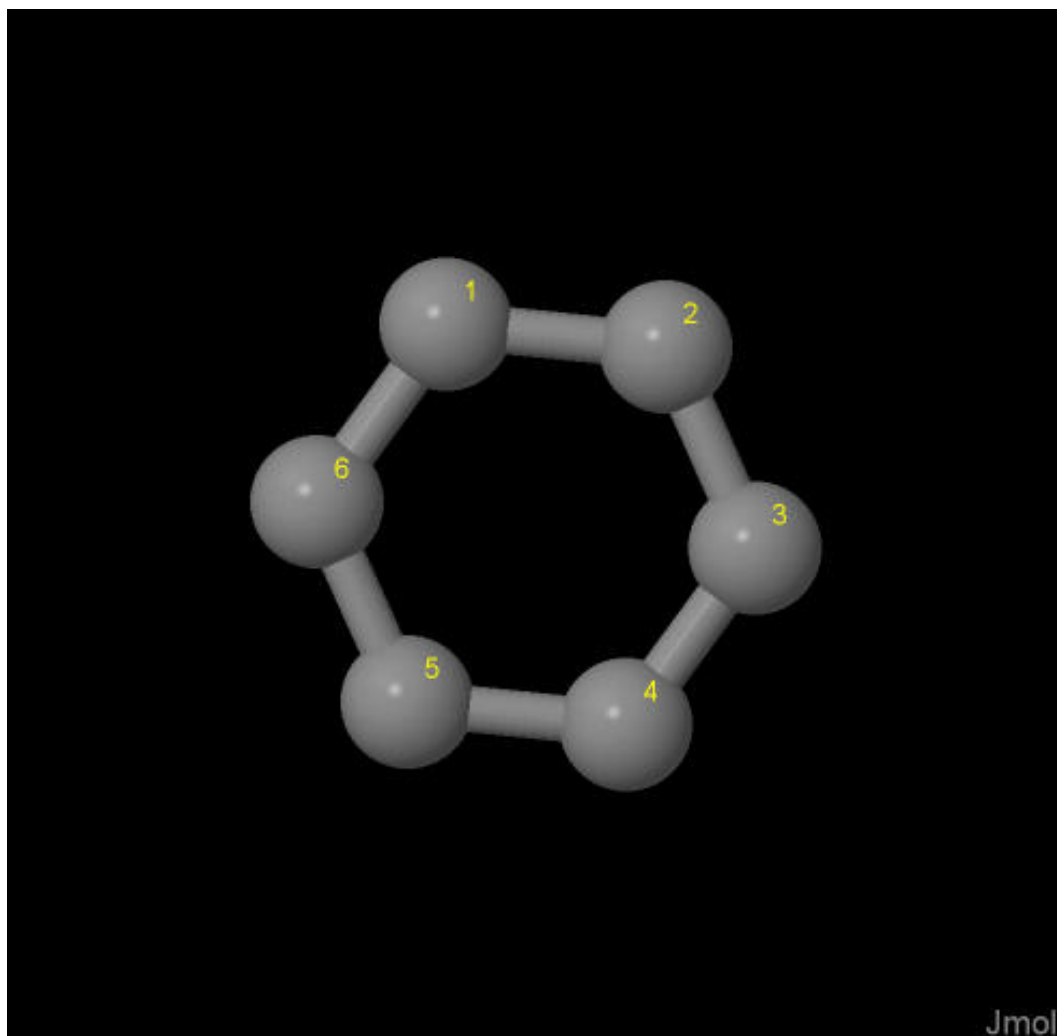
Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα στο βενζόλιο φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα στο βενζόλιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.9047	3.5333	0.2237
C	3.2883	3.3891	0.2345
C	3.8560	2.1213	0.1612
C	3.0401	0.9977	0.0771
C	1.6565	1.1421	0.0663
C	1.0888	2.4099	0.1396

Η πειραματική τιμή της αποστάσεως μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα στο βενζόλιο είναι $d_{\text{exp}} = 1.397 \text{ \AA}$ [7]. Επίσης, στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.25 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.45 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 4.80 \text{ eV}$. Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (benzene.f) βρίσκουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Το πρόγραμμα benzene.f καθώς και το αρχείο εισόδου benzene.input παρατίθενται στο Παράρτημα Β'.

Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση του βενζολίου τα έξι άτομα άνθρακα. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο benzene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 2.1), την πειραματική



Σχήμα 2.1: Βενζόλιο (*benzene*), C_6H_6 . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων από τα δεδομένα του NIST [10].

απόσταση μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα [7] και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO [11], [12], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους [13], [14].

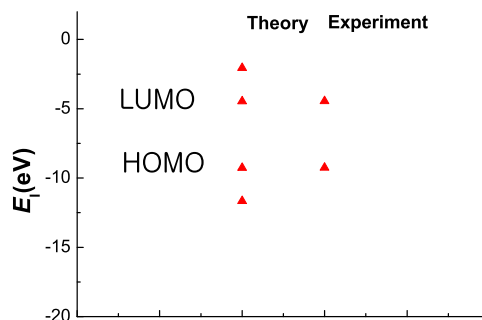
Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. 1.12 δηλαδή τον Πίνακα (2.11). Στην περίπτωση του βενζολίου,

ο Πίνακας αυτός είναι:

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

όπου $t = V_{pp\pi}$ δίνεται από την Εξ. 2.12. Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το t μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία, για ένα εύρος τιμών τους, το πλάτος και το βήμα του οποίου το καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.1). Από τη διαγωνιοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 2.3), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5, ενώ η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις θεωρητικές τιμές, οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV [8] και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 2.2: Παρουσιάζονται οι υπολογισμένες ιδιοτιμές του βενζολίου.

Όπως βλέπουμε στα διαγράμματα (Εικόνα 2.3) έχουμε περιοχές με πολύ μικρό σφάλμα γύρω από τις θεωρητικές τιμές για το βενζόλιο, και για το HOMO, πράγμα

Πίνακας 2.2: Αρχείο fort.200 για μέγιστο σφάλμα 0.005

$E_c(\text{eV})$	X	sfHOMO	sfLUMO	sf E_g
-6.88	-0.612	0.004	0.005	0.004
-6.86	-0.612	0.002	0.000	0.004
-6.86	-0.611	0.002	0.001	0.002
-6.86	-0.610	0.001	0.002	0.001
-6.86	-0.6090	0.001	0.003	-0.001
-6.86	-0.6080	0.000	0.004	-0.003
-6.86	-0.6070	0.000	0.004	-0.004
-6.84	-0.6120	0.000	-0.004	0.004
-6.84	-0.6110	0.000	-0.004	0.002
-6.84	-0.6100	-0.001	-0.003	0.001
-6.84	-0.6090	-0.001	-0.002	-0.001
-6.84	-0.6080	-0.002	-0.001	-0.003
-6.84	-0.6070	-0.002	0.000	-0.004
-6.82	-0.6070	-0.004	-0.004	-0.004

που το περιμέναμε σύμφωνα με παλαιότερα αποτελέσματα [8], αλλά και για το LUMO και για το E_g επίσης.

Εκτελούμε το benzene.f για διάφορα μέγιστα σφάλματα από 0.001 έως και 0.5. Ο Πίνακας 2.2 παρουσιάζει τις τιμές για μέγιστο σφάλμα το 0.005 το οποίο είναι και το ελάχιστο για το οποίο βρήκαμε τιμές στο βενζόλιο.

Από τις τιμές του Πίνακα 2.2 κρατάμε μία από αυτές με το μικρότερο σφάλμα, η οποία είναι για $E_C = -6.86$ και $X = -0.61$, ενώ όλες οι αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων με τη βοήθεια του Πίνακα 2.1 προκύπτουν $d \approx 1.391 \text{ \AA}$, από την Εξ. 2.12 έχουμε ότι $t = V_{pp\pi} \approx -2.402 \text{ eV}$. Εν συνεχεία παρουσιάζουμε τις ιδιοτιμές της ενέργειας E_l για το βενζόλιο σε eV στον Πίνακα 2.3 και ποιοτικά στο Σχήμα 2.2.

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 6 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 3 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g του βενζολίου σε eV φαίνονται στον Πίνακα 2.4.

Τα ιδιοανύσματα του βενζολίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.5. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και τις πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$. Για την ιδιοενέργεια E_1 έχουμε την ίδια πιθανότητα και για τα έξι άτομα του άνθρακα δηλαδή $\frac{1}{6}$. Οι ιδιοενέργειες E_2 και E_3 είναι ίσες θεωρητικά (δείτε § 2.1) αλλά και αριθμητικά ταυτίζονται, έχουμε δη-

Πίνακας 2.3: Ιδιοτιμές ενέργειας για το βενζόλιο σε eV .

l	E_l
1	-11.660
2	-9.262
3	-9.262
4	-4.458
5	-4.458
6	-2.056

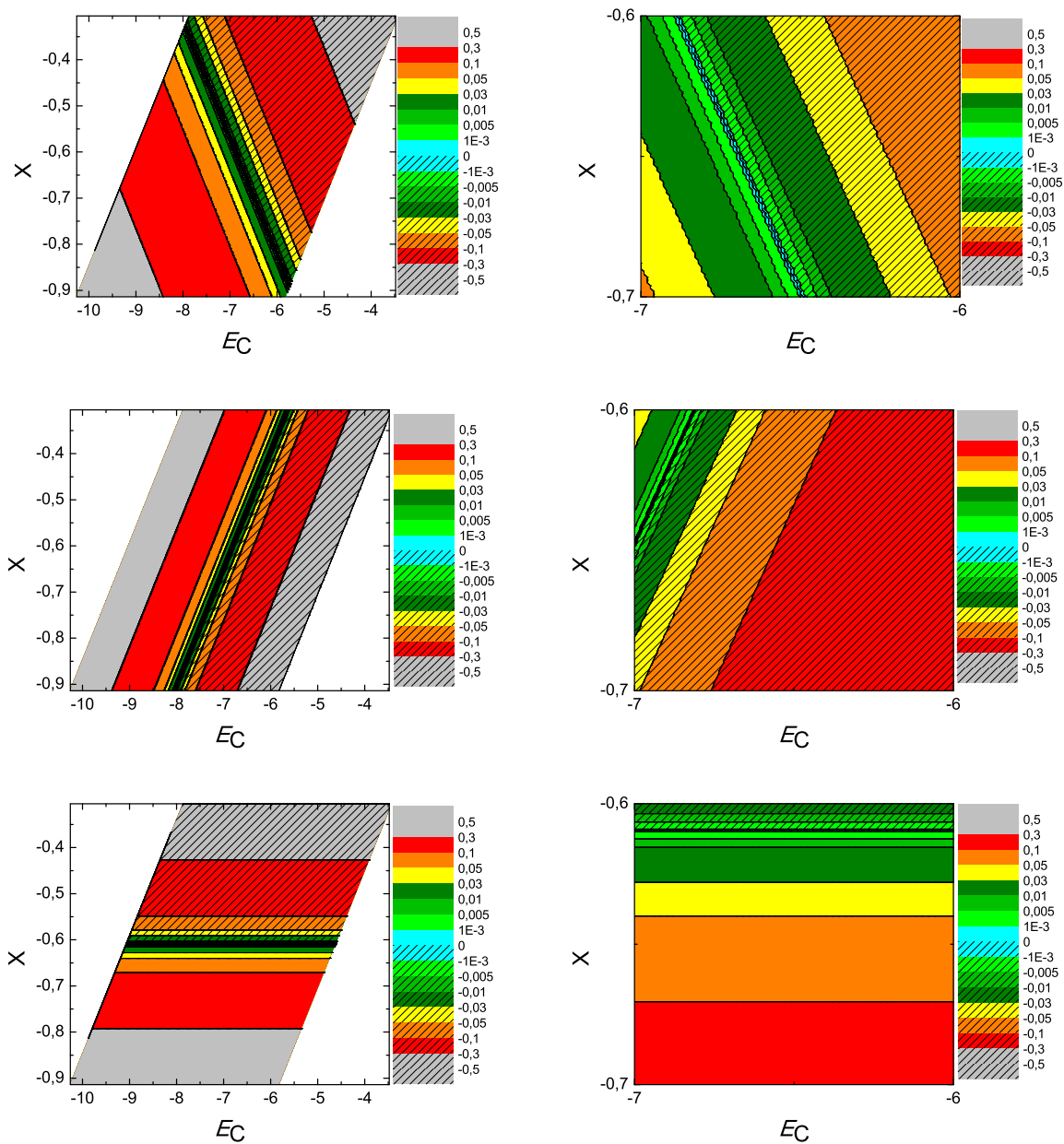
Πίνακας 2.4: HOMO, LUMO και E_g του βενζολίου σε eV .

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.262	-4.458	4.808
πειραματικά	-9.25	-4.45	4.80
σχετικό σφάλμα	0.001	0.002	0.001

λαδή εκφυλισμό των σταθμών 2 και 3, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το HOMO. Έτσι, αφού στην περίπτωση εκφυλισμού μπορούμε να πάρουμε ως ιδιοανύσματα οποιονδήποτε γραμμικό συνδυασμό των ιδιοανυσμάτων που αντιστοιχούν στις εκφυλισμένες στάθμες, το πρόγραμμα ή σωστότερα η υπορουτίνα της Lapack που κάνει τη διαγωνοποίηση διαλέγει αυτά που εμφανίζονται στον Πίνακα 2.5. Φυσικά, για κάθε άτομο, το άθροισμα των αντιστοίχων πιθανοτήτων διά δύο ισούται με $\frac{1}{6}$. Το ίδιο συμβαίνει και με τις άλλες δύο εκφυλισμένες στάθμες 4 και 5, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το LUMO. Τέλος για την E_6 η κατάσταση είναι όμοια με αυτή της E_1 .

Πίνακας 2.5: Ιδιοανύσματα για το βενζόλιο. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

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



Σχήμα 2.3: Διαγράμματα ισοϋψών για το βενζόλιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g αντίστοιχα. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις θεωρητικές τιμές, οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV [8] και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

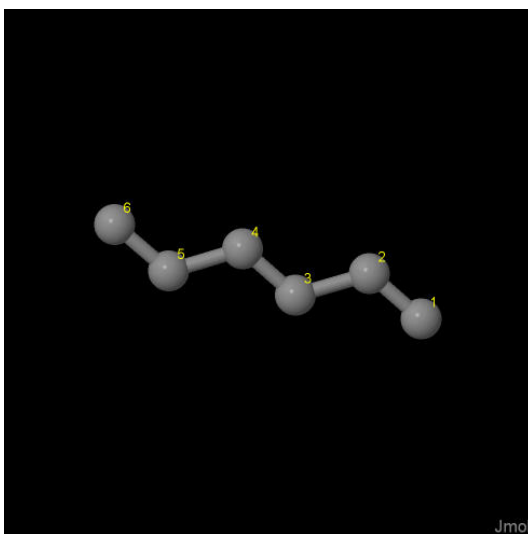
Κεφάλαιο 3

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LCAO ΜΕ p_z ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΑ ΜΟΡΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Στο παρόν κεφάλαιο θα ακολουθήσουμε τα βήματα που ακολουθήσαμε για το βενζόλιο παραβλέποντας την παρουσίαση των ιδιοανυσμάτων καθώς ξεπερνάει το σκοπό αυτής της πτυχιακής εργασίας. Θα εφαρμόσουμε τη μέθοδο LCAO σε επίπεδα οργανικά μόρια, θεωρώντας την επιτόπια ενέργεια του άνθρακα E_C αλλά και την αλληλεπίδραση πρώτων γειτόνων t (πιο συγκεκριμένα το X της Εξ. 2.12) ως ελεύθερες μεταβλητές, με σκοπό να καταλήξουμε σε ένα ζεύγος τιμών με μικρό σφάλμα και στο HOMO και στο LUMO και στο E_g , για όλους τους επίπεδους υδρογονάνθρακες, τους οποίους μελετάμε.

3.1 1, 3, 5–εξατριένιο (1, 3, 5–hexatriene, C_6H_8)

Θα ξεκινήσουμε τη μελέτη με το 1, 3, 5–εξατριένιο (hexatriene). Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του 1, 3, 5–εξατριενίου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια στο 1, 3, 5–εξατριένιο (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: 1, 3, 5–εξατριένιο (1, 3, 5–hexatriene, C_6H_8). Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια στο 1, 3, 5–εξατριένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [15], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [13, 16, 17]. $HOMO_{exp} = -8.3$ eV, $LUMO_{exp} = -3.45$ eV, $E_{g, exp} = 4.85$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα για το 1, 3, 5–εξατριένιο υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση του εξατριενίου τα έξι άτομα άνθρακα. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το

Πίνακας 3.1: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο 1,3,5-εξατριένο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	4.8736	1.0468	0.7675
C	4.1620	2.0242	1.3268
C	3.1660	1.7678	2.3542
C	2.4529	2.7564	2.9145
C	1.4571	2.4995	3.9419
C	0.7447	3.4764	4.5009

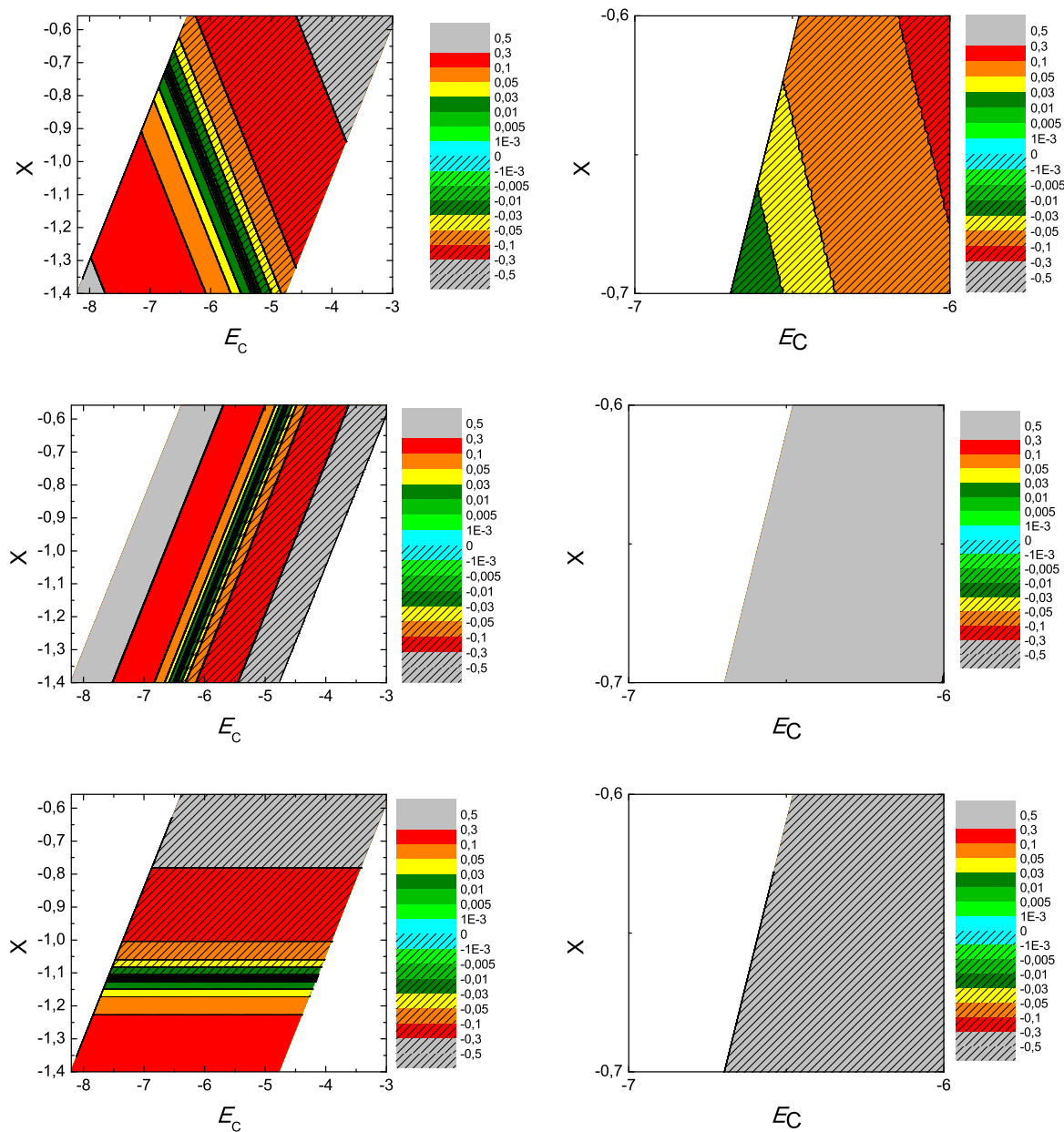
πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο hexatriene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.1) και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

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

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.1. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

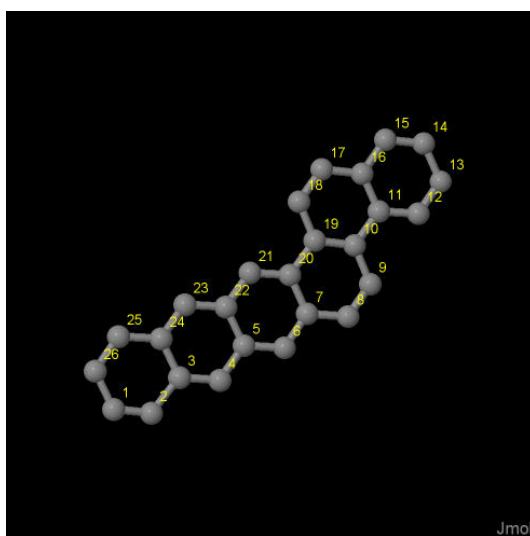
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.2), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.2: Διαγράμματα ισοϋψών για το 1, 3, 5- ξ ατριένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.2 Ναφθο[2,1a]ναφθακένιο (naphtho[2,1a]naphthacene, $C_{26}H_{16}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του ναφθο[2,1a]ναφθακένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια στο ναφθο[2,1a]ναφθακένιο (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3: Ναφθο[2,1a]ναφθακένιο (naphtho[2,1a]naphthacene, $C_{26}H_{16}$). Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο ναφθο[2,1a]ναφθακένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.2.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [18], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [18]. $HOMO_{exp} = -6.8$ eV, $LUMO_{exp} = -4.1$ eV, $E_{g, exp} = 2.7$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα για το ναφθο[2,1a]ναφθακένιο υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση του ναφθο[2,1a]ναφθακένιου τα εικοσιέξι άτομα άνθρακα. Επίσης δηλώνουμε όλες τις

Πίνακας 3.2: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο ναφθο[2,1a]ναφθακένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.3061	0.7086	1.5054
C	2.3978	1.0519	0.9281
C	3.3723	2.0016	1.5493
C	4.5933	2.3712	0.9849
C	5.4432	3.3053	1.6054
C	6.6832	3.6954	1.0545
C	7.5098	4.6186	1.6802
C	8.7662	5.0005	1.1010
C	9.5812	5.9024	1.7046
C	9.2363	6.5278	2.9575
C	10.1217	7.4879	3.5844
C	11.3686	7.8778	3.0269
C	12.1841	8.7965	3.6557
C	11.7979	9.3792	4.8815
C	10.5953	9.0249	5.4521
C	9.7395	8.0839	4.8135
C	8.4968	7.7160	5.4148
C	7.6707	6.8088	4.8135
C	8.0107	6.1893	3.5737
C	7.1146	5.2183	2.9401
C	5.8953	4.8378	3.4861
C	5.0396	3.8982	2.8625
C	3.8068	3.5216	3.4269
C	2.9665	2.5949	2.8088
C	1.7099	2.2047	3.3751
C	0.9062	1.2934	2.7468

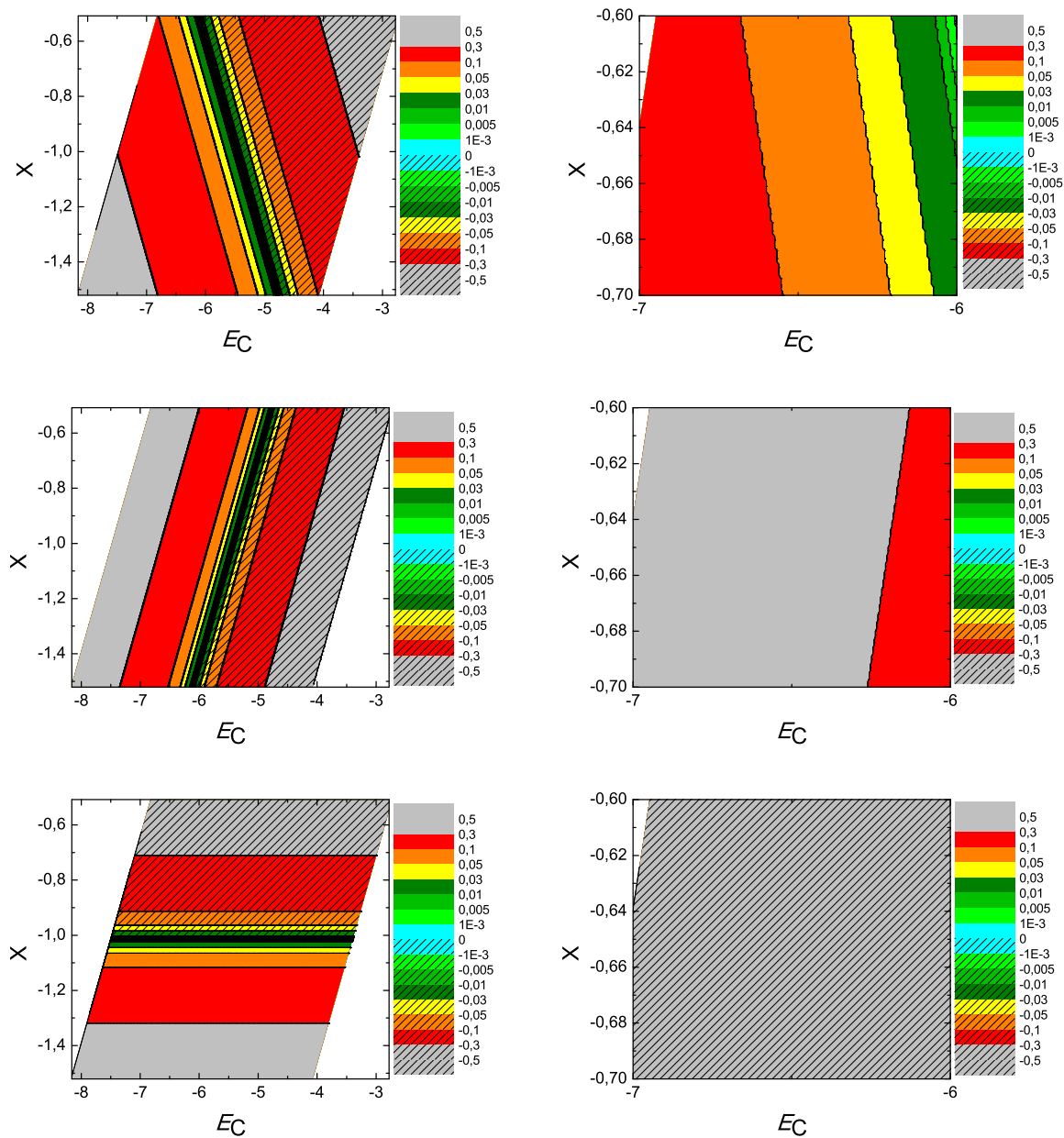
μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο naphthonaphthacene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.2), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

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

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.2. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

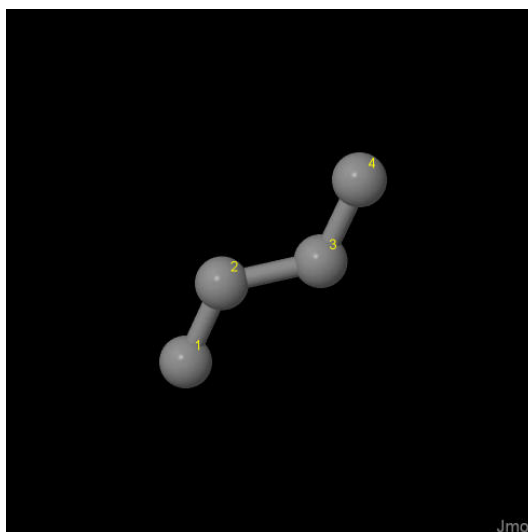
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.2), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.4: Διαγράμματα ισοϋψών για το ναφθο[2,1a]ναφθακένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.3 1,3-βουταδιένιο (1,3-butadien, C₄H₆)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα, του 1,3-βουταδιένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια στο 1,3-βουταδιένιο (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5: 1,3-βουταδιένιο (1,3-butadien, C₄H₆). Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο 1,3-βουταδιένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα στο 1,3-βουταδιένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.0234	0.2835	0.9803
C	1.7328	0.7506	2.0174
C	3.1326	1.1497	1.9424
C	3.8419	1.6168	2.9795

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [15, 19], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [20, 21]. $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.05 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -3.15 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 5.9 \text{ eV}$.

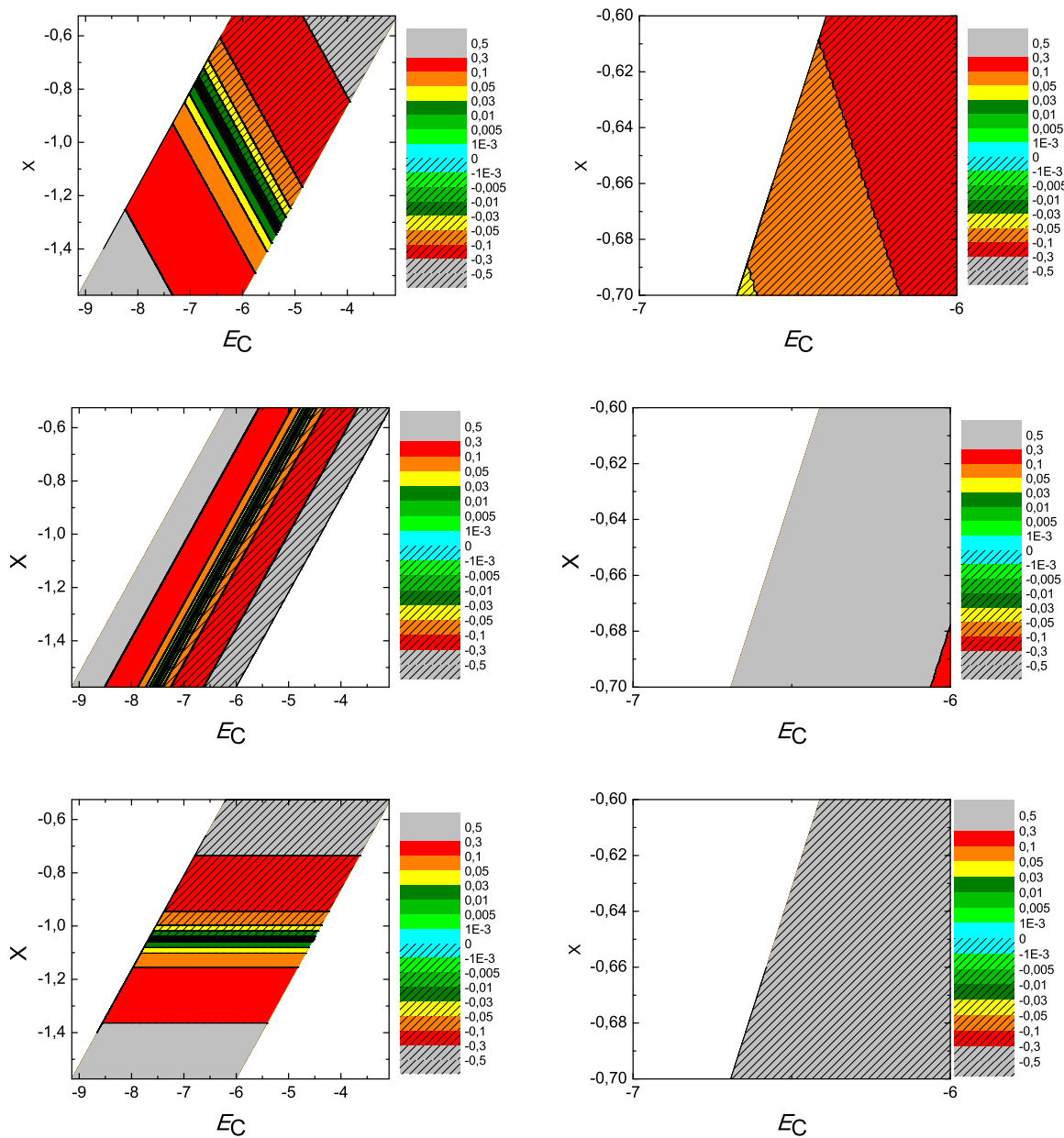
Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα για το 1,3-βουταδιένιο υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση του 1,3-βουταδιενίου τα τέσσερα άτομα άνθρακα. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο butadien.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.3), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

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

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.3. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

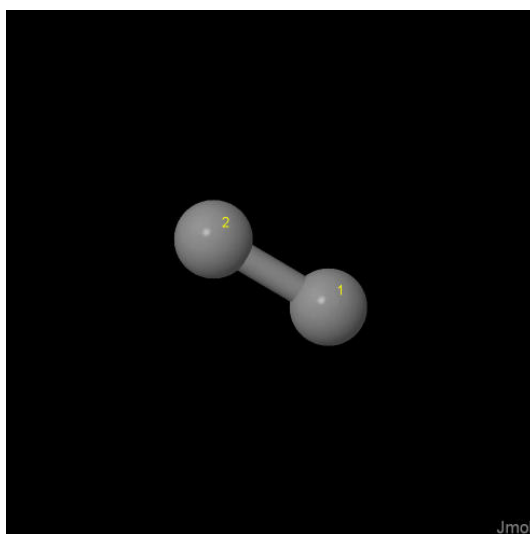
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.6), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.6: Διαγράμματα ισοϋψών για το 1,3-βουταδιένο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.4 1-προπέν,2-μεθύλιο (1-propen,2 - methyl, C_4H_8)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του 1-προπέν,2-μεθύλιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια στο 1-προπέν,2-μεθύλιο (Σχήμα 3.7).



Σχήμα 3.7: 1-προπέν,2-μεθύλιο (1-propen,2 - methyl, C_4H_8). Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο 1-προπέν,2-μεθύλιο φαίνονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο 1-προπέν,2-μεθύλιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	2.0992	1.8923	0.9737
C	1.9021	3.0272	0.2957

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [22–24], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [25]. $HOMO_{exp} = -9.45$ eV, $LUMO_{exp} = -2.75$ eV, $E_{g,exp} = 6.7$ eV.

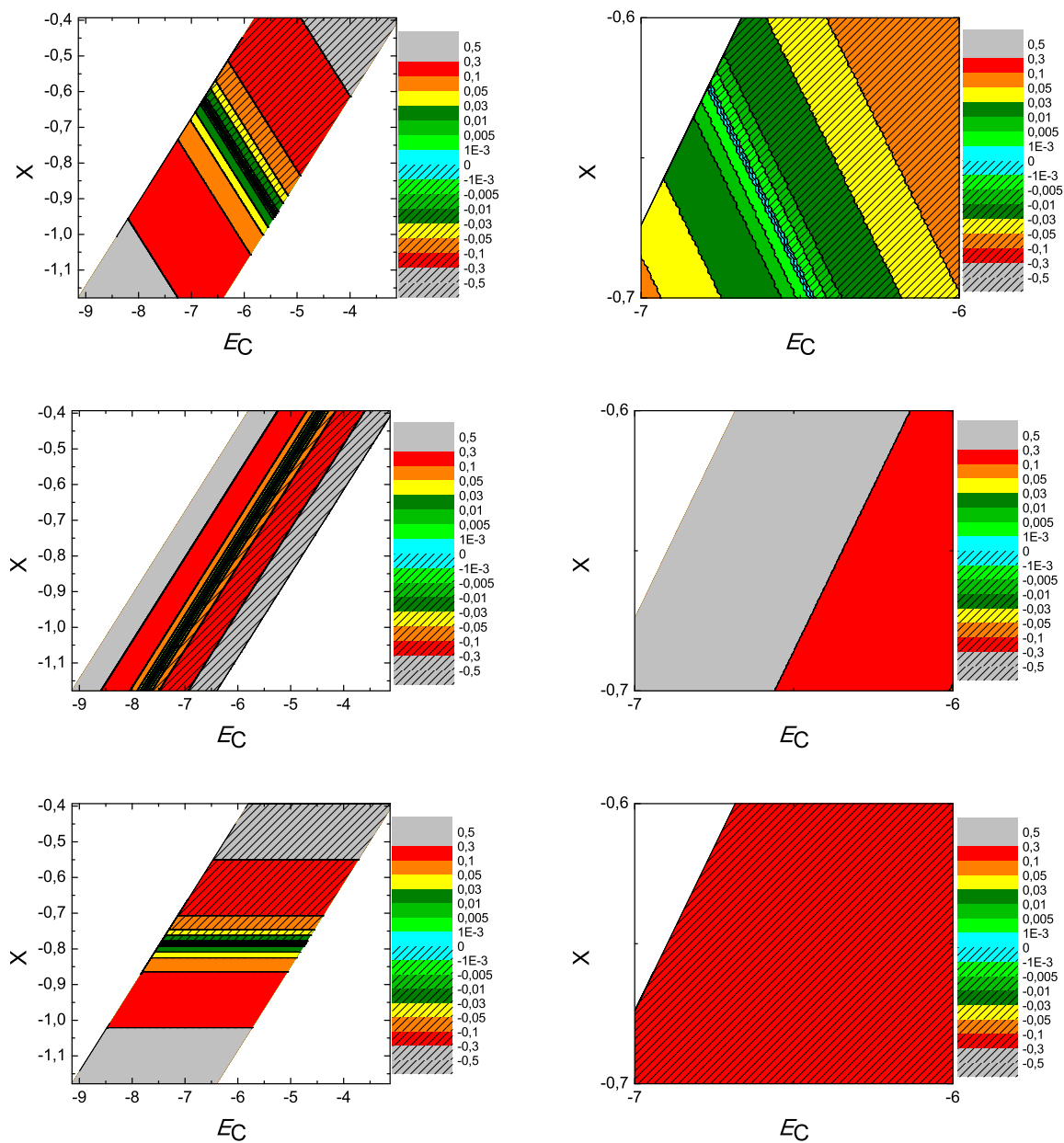
Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα για το μόριο υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο propenmethyl.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.4), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t \\ t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.4. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

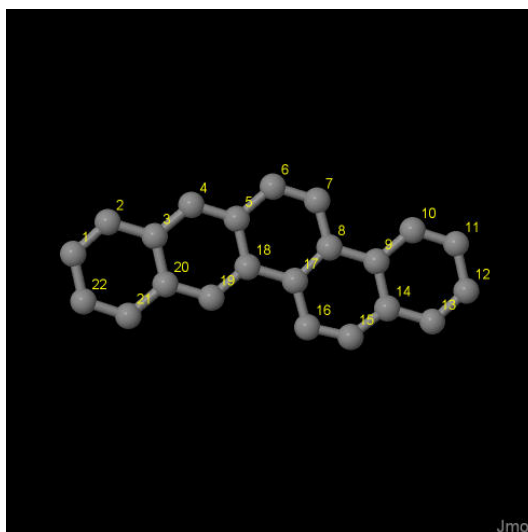
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.8), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.8: Διαγράμματα ισοϋψών για το 1-προπέν,2-μεθύλιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο $HOMO$, το $LUMO$ και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.5 3,4–βενζοτετραφένιο (3,4–benzotetraphene, $C_{22}H_{14}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του 3,4–βενζοτετραφένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου, που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο 3,4–βενζοτετραφένιο (Σχήμα 3.9).



Σχήμα 3.9: 3,4–βενζοτετραφένιο (3,4–benzotetraphene, $C_{22}H_{14}$). Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο 3,4–βενζοτετραφένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.5.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [26], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [18]. $HOMO_{exp} = -7.2$ eV, $LUMO_{exp} = -3.9$ eV, $E_{g,exp} = 3.3$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα για το μόριο υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο benzotetraphene.input τις συντεταγμένες

Πίνακας 3.5: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο 3,4-βενζοτετραφένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.6464	1.0387	7.9437
C	2.9761	0.7424	7.7858
C	3.7643	1.4196	6.8068
C	5.1264	1.1499	6.6099
C	5.8803	1.8229	5.6472
C	7.2713	1.5325	5.4615
C	8.0127	2.1830	4.5266
C	7.4465	3.1948	3.6746
C	8.2525	3.8793	2.6822
C	9.6319	3.6101	2.4792
C	10.3651	4.2840	1.5237
C	9.7585	5.2680	0.7147
C	8.4219	5.5551	0.8839
C	7.6473	4.8771	1.8582
C	6.2652	5,1737	2.0339
C	5.5159	4.5228	2.9718
C	6.0776	3.5184	3.8179
C	5.2644	2.8290	4.8182
C	3.9076	3.0947	5.0174
C	3.1407	2.4218	5.9846
C	1.7541	2.7016	6.1798
C	1.0277	2.0309	7.1304

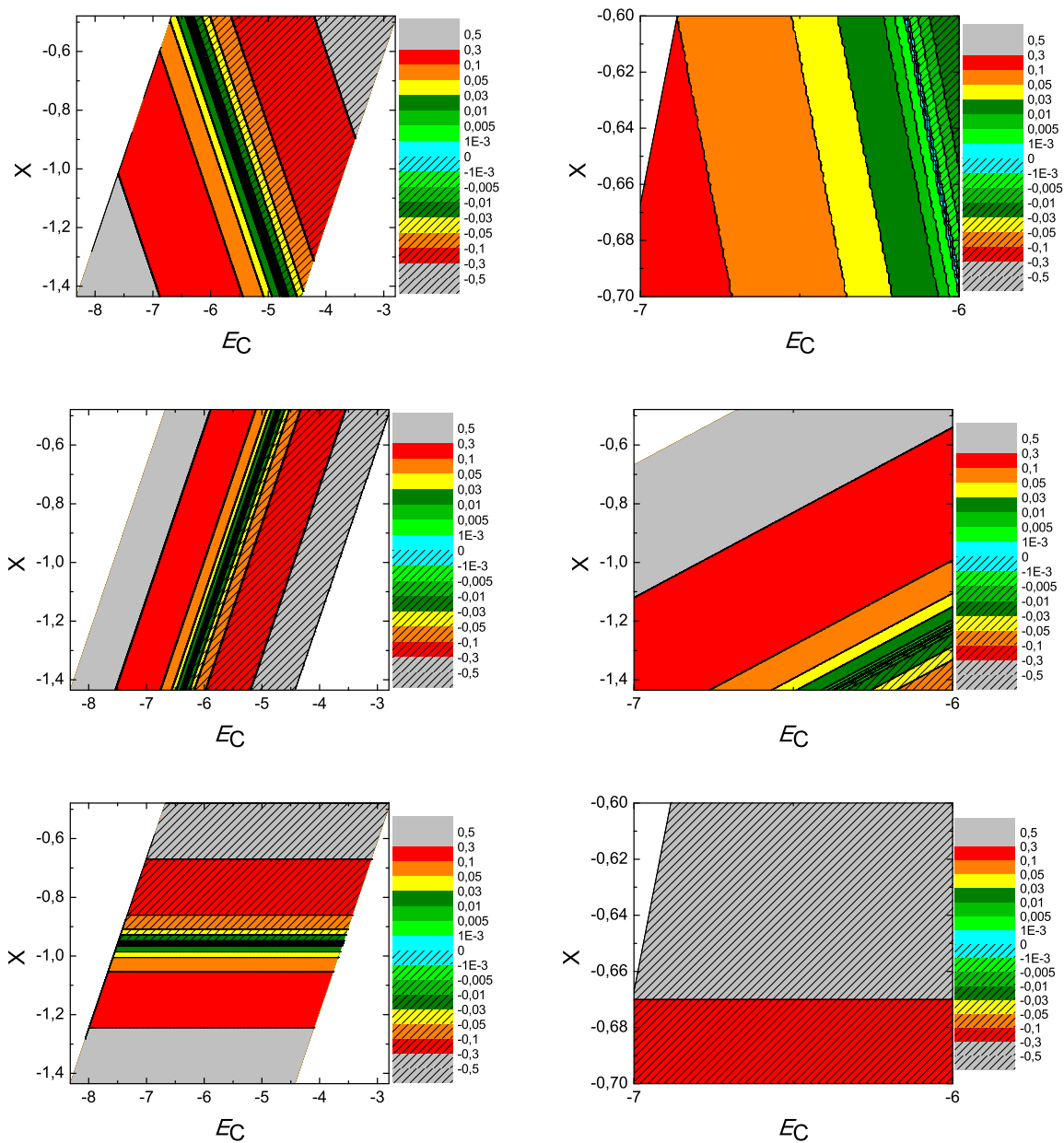
των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.5), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

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

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.5. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

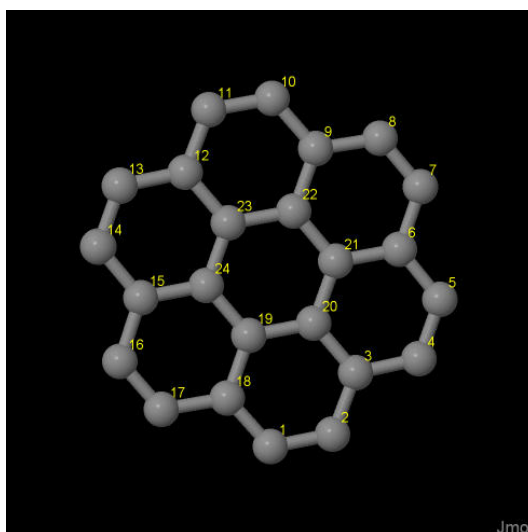
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.10), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.10: Διαγράμματα ισοϋψών για το 3,4-βενζοτετραφένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.6 Κορονένιο (Coronene, $C_{24}H_{12}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του κορονένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο κορονένιο (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.11: Κορονένιο (Coronene, $C_{24}H_{12}$). Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο κορονένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.6.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [27, 28], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [13]. $HOMO_{exp} = -7.3$ eV, $LUMO_{exp} = -4.3$ eV, $E_{g, exp} = 3$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα για το μόριο υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο coronene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.6), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO,

Πίνακας 3.6: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο κορονένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	4.1702	0.7888	0.9749
C	5.4619	1.2013	0.7635
C	6.0401	2.2450	1.5406
C	7.3772	2.6937	1.3436
C	7.9093	3.7019	2.1075
C	7.1449	4.3383	3.1267
C	7.6704	5.3867	3.9346
C	6.9109	5.9825	4.9100
C	5.5679	5.5753	5.1518
C	4.7564	6.1754	6.1564
C	3.4647	5.7630	6.3677
C	2.8863	4.7193	5.5905
C	1.5492	4.2708	5.7874
C	1.0171	3.2626	5.0235
C	1.7816	2.6260	4.0045
C	1.2562	1.5776	3.1966
C	2.0157	0.9816	2.2213
C	3.3587	1.3889	1.9796
C	3.9098	2.4333	2.7710
C	5.2534	2.8623	2.5510
C	5.8068	3.9110	3.3458
C	5.0169	4.5309	4.3604
C	3.6732	4.1019	4.5803
C	3.1197	3.0532	3.7855

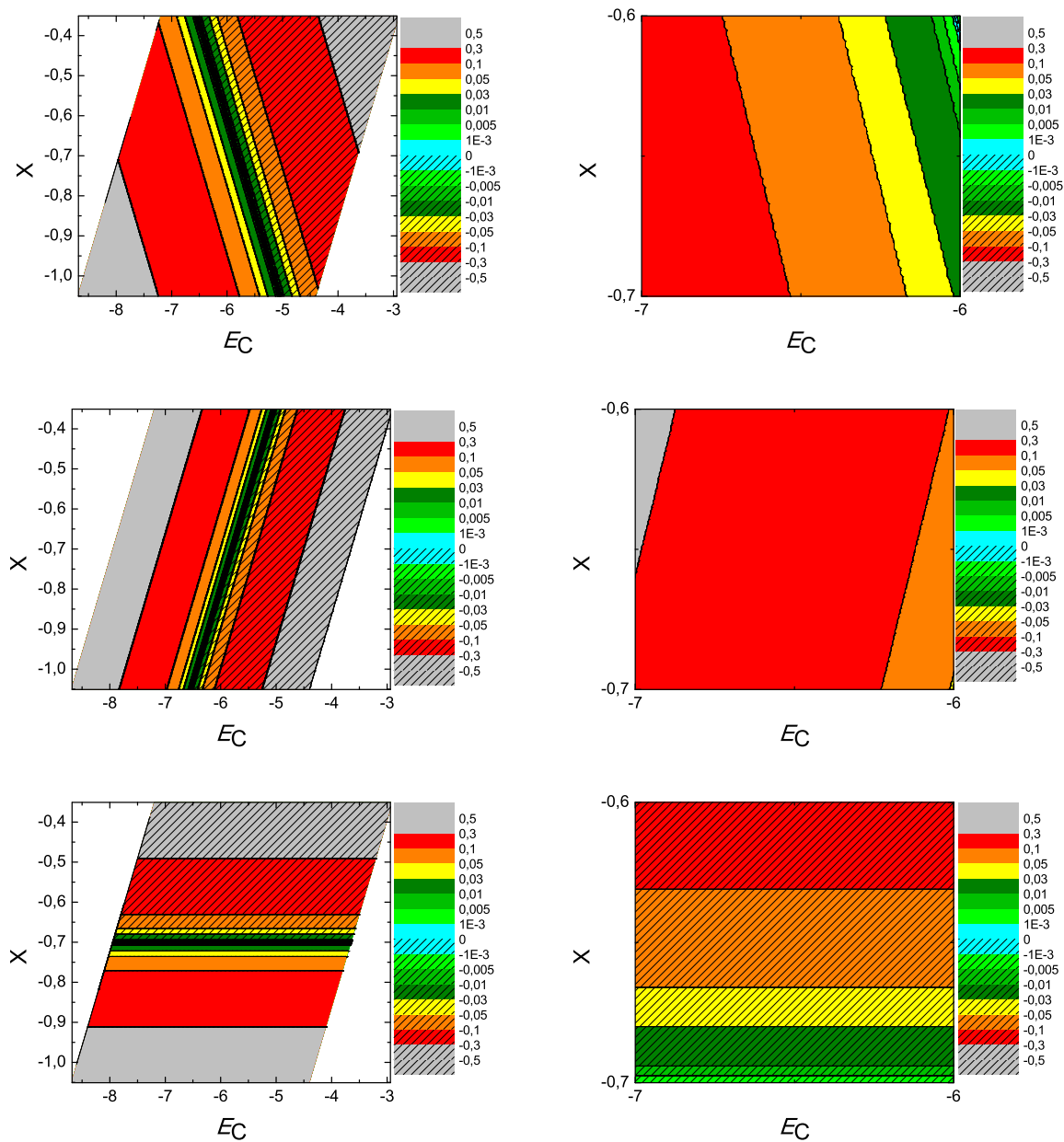
LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{pmatrix} E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.6. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

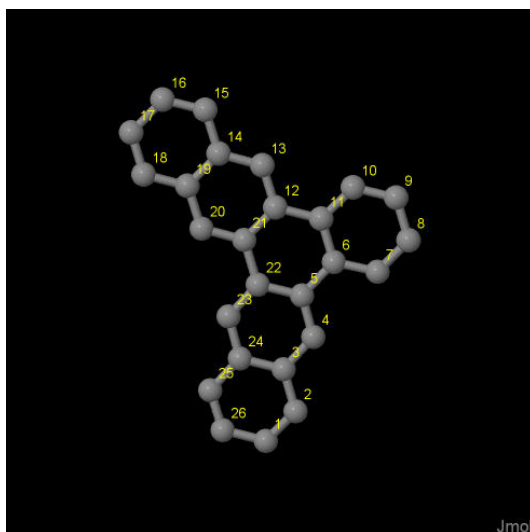
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.12), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.12: Διαγράμματα ισοϋψών για το κορονένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.7 6,7-βενζοπενταφένιο (6,7-benzopentaphene, $C_{26}H_{16}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του 6,7-βενζοπενταφένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο 6,7-βενζοπενταφένιο (Σχήμα 3.13).



Σχήμα 3.13: 6,7-βενζοπενταφένιο (6,7-benzopentaphene, $C_{26}H_{16}$). Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο 6,7-βενζοπενταφένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.7.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [26], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [18]. $HOMO_{exp} = -7.4$ eV, $LUMO_{exp} = -4.2$ eV, $E_{g,exp} = 3.2$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο benzopentaphen.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα

Πίνακας 3.7: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο 6,7-βενζοπενταφένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	5.0554	0.6164	0.8068
C	6.0221	1.2525	1.5486
C	5.6631	2.1018	2.6334
C	6.6190	2.7753	3.4190
C	6.2775	3.6072	4.4798
C	7.3050	4.3035	5.2763
C	8.6787	4.1543	4.9907
C	9.6572	4.8044	5.7243
C	9.2842	5.6384	6.7830
C	7.9418	5.8006	7.0830
C	6.9265	5.1478	6.3522
C	5.5026	5.3300	6.6900
C	5.1033	6.1421	7.7461
C	3.7528	6.3361	8.0967
C	3.3533	7.1691	9.1800
C	2.0232	7.3289	9.4878
C	1.0251	6.6627	8.7274
C	1.3788	5.8515	7.6757
C	2.7477	5.6653	7.3309
C	3.1565	4.8436	6.2626
C	4.4908	4.6557	5.9187
C	4.8837	3.7863	4.7936
C	3.9368	3.1254	4.0186
C	4.2782	2.2841	2.9419
C	3.3014	1.6114	2.1540
C	3.6801	0.7980	1.1127

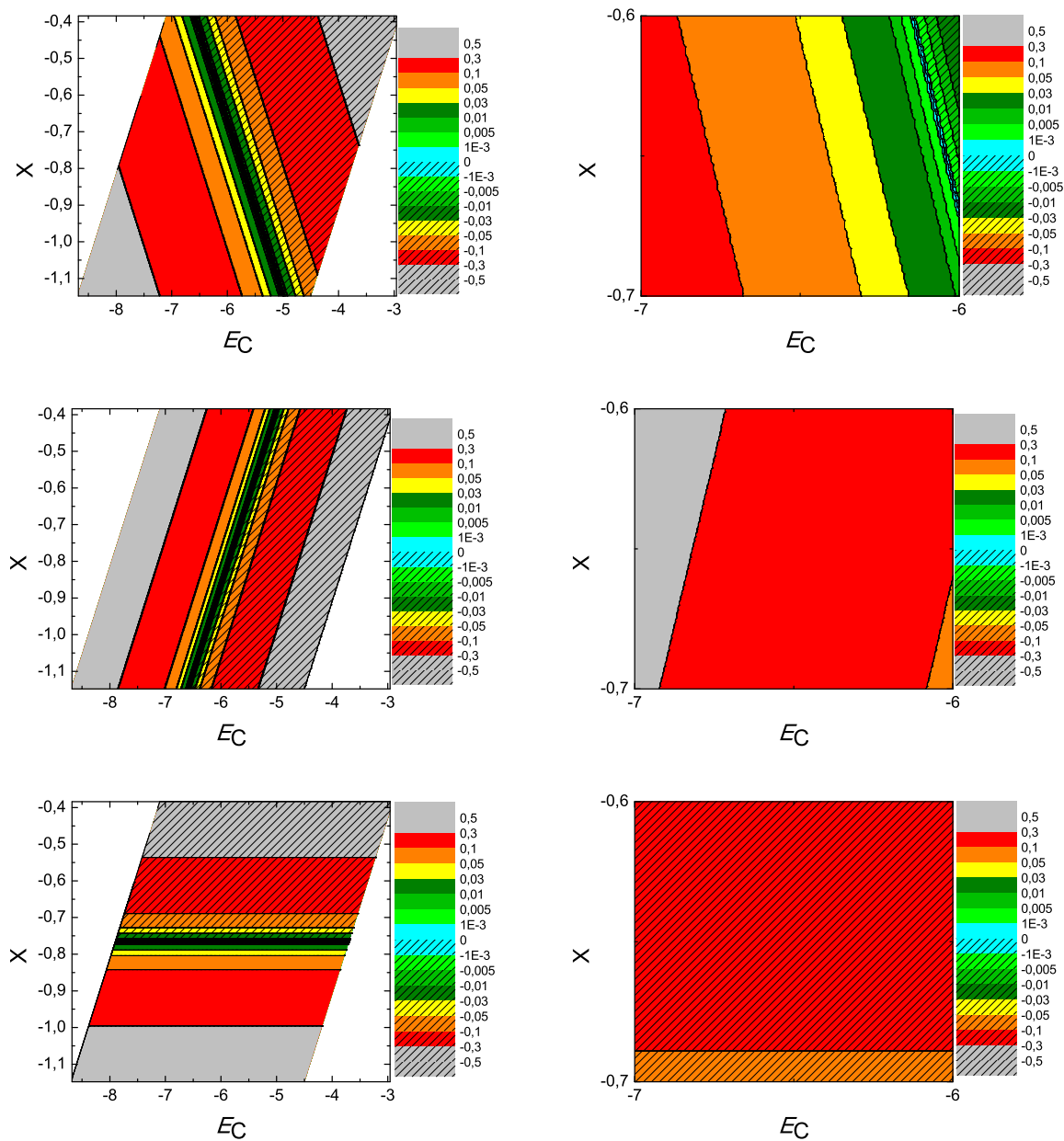
(Πίνακας 3.7), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

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

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.7. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

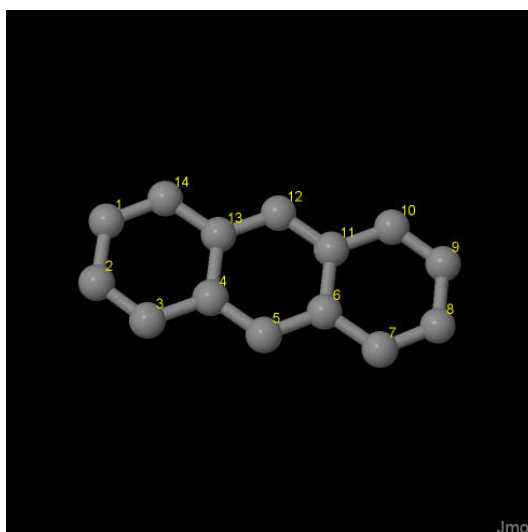
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.14), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.14: Διαγράμματα ισοϋψών για το 6,7-βενζοπενταφένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.8 Ανθρακένιο (anthracene, $C_{14}H_{10}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του ανθρακένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο ανθρακένιο (Σχήμα 3.15).



Σχήμα 3.15: Ανθρακένιο (anthracene, $C_{14}H_{10}$). Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο ανθρακένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.8.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [26, 28–31], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [13, 14]. $HOMO_{exp} = -7.4$ eV, $LUMO_{exp} = -4.1$ eV, $E_{g, exp} = 3.3$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο anthracene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.8), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και

Πίνακας 3.8: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο ανθρακένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.1468	3.7619	0.7493
C	0.9886	2.4336	1.2442
C	2.0832	1.6387	1.4600
C	3.4044	2.1181	1.1961
C	4.5430	1.3302	1.4065
C	5.8323	1.8101	1.1446
C	7.0019	1.0148	1.3556
C	8.2502	1.5123	1.0899
C	8.4084	2.8407	0.5950
C	7.3138	3.6355	0.3792
C	5.9926	3.1562	0.6431
C	4.8540	3.9441	0.4327
C	3.5647	3.4642	0.6947
C	2.3951	4.2595	0.4836

του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

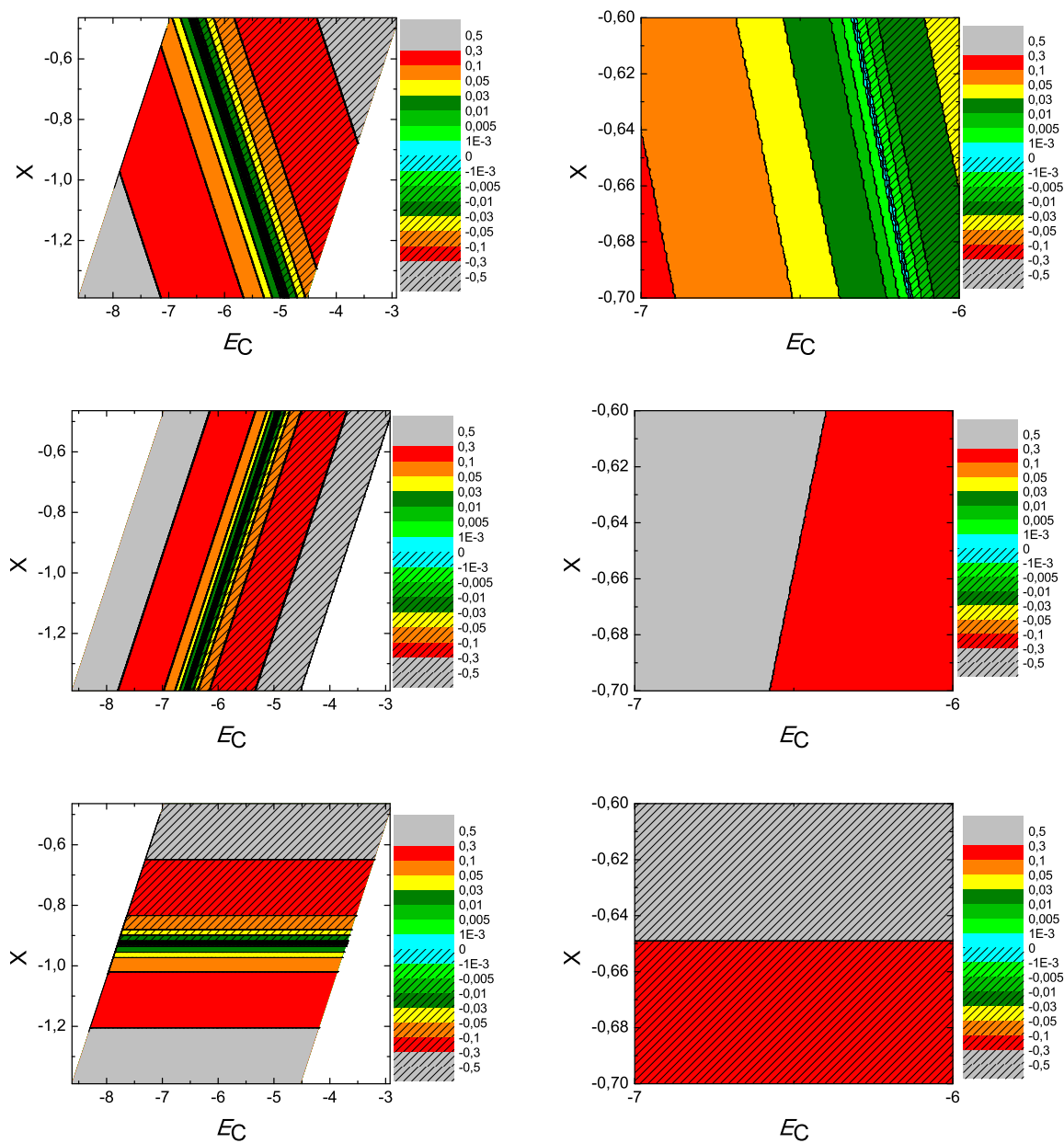
Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

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

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.8. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και

το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

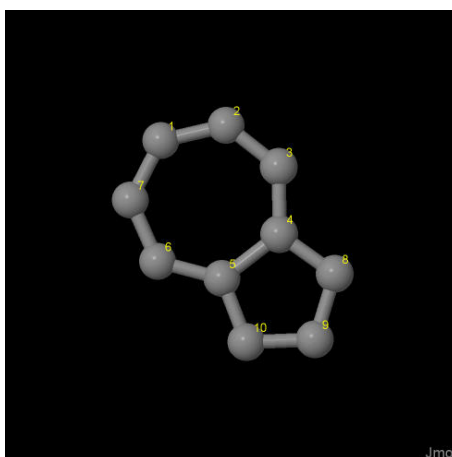
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.16), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.16: Διαγράμματα ισοϋψών για το ανθρακένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.9 Αζουλένιο (azulene, $C_{10}H_8$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του αζουλένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο αζουλένιο (Σχήμα 3.17).



Σχήμα 3.17: Αζουλένιο (azulene, $C_{10}H_8$). Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο αζουλένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.9.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [32, 33], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [34]. $HOMO_{exp} = -7.4$ eV, $LUMO_{exp} = -5.6$ eV, $E_{g, exp} = 1.8$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο azulene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.9), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους. Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

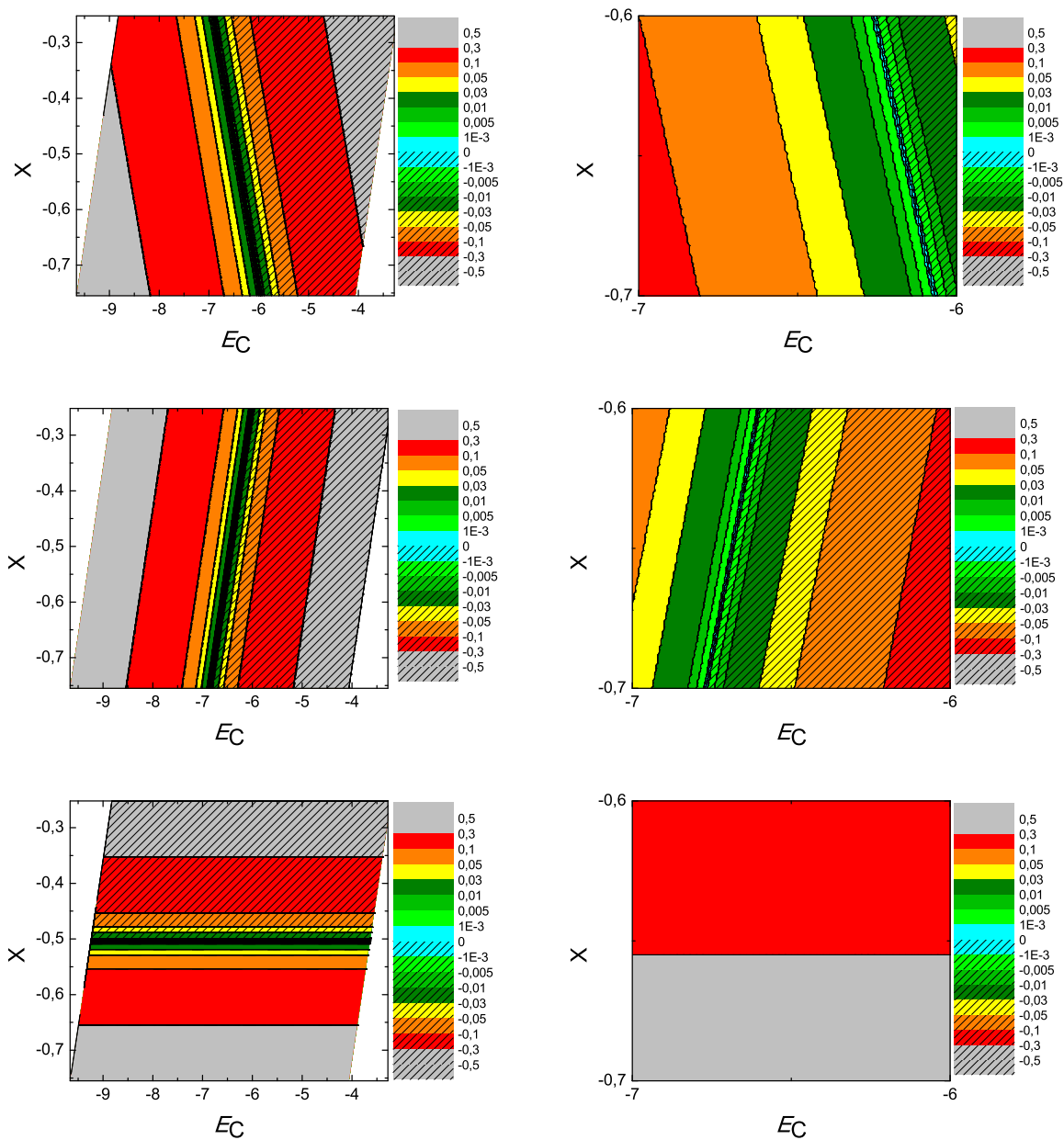
Πίνακας 3.9: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο αζουλένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.8223	4.4237	0.5921
C	3.1758	4.6851	0.8245
C	4.1020	3.9240	1.5441
C	3.9163	2.7166	2.2112
C	2.6468	1.9236	2.3205
C	1.4051	2.2383	1.7760
C	1.0343	3.3463	1.0084
C	4.8966	2.0010	2.9199
C	4.3083	0.8388	3.4446
C	2.9511	0.7858	3.0872

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 \\
 t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 t & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & E_C & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C
 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.9. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

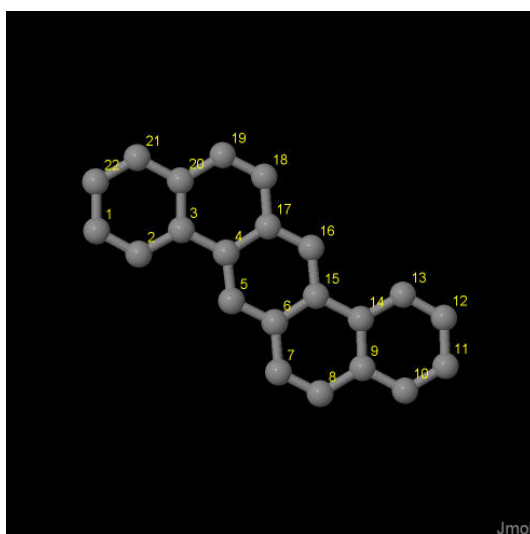
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.18), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.18: Διαγράμματα ισοϋψών για το αζουλένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.10 Διβενζ[*a,h*]ανθρακένιο (dibenz[*a,h*]anthracene, $C_{22}H_{14}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του Διβενζ[*a,h*]ανθρακένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο διβενζ[*a,h*]ανθρακένιο (Σχήμα 3.19).



Σχήμα 3.19: Διβενζ[*a,h*]ανθρακένιο (dibenz[*a,h*]anthracene), $C_{22}H_{14}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο διβενζ[*a,h*]ανθρακένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.10.

από τα δεδομένα του NIST [10] βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . Συγκεκριμένα, από το uv/visible spectrum [35] η τελευταία κορυφή μας δίνει το E_g ενώ η κατακόρυφος τιμή της ενέργειας ιονισμού του αερίου [27] μας δίνει το HOMO. $HOMO_{exp} = -7.38$ eV, $LUMO_{exp} = -4.24$ eV, $E_{g,exp} = 3.14$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές

Πίνακας 3.10: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο διβενζ[*a,h*]ανθρακένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	0.8147	5.5620	0.6186
C	1.8628	4.9370	1.2730
C	2.9305	5.6763	1.8285
C	4.0529	5.0515	2.5263
C	4.1741	3.6708	2.7086
C	5.2576	3.0898	3.3806
C	5.3377	1.6627	3.5429
C	6.3814	1.0857	4.1914
C	7.4497	1.8772	4.7429
C	8.5287	1.2603	5.4145
C	9.5604	2.0102	5.9478
C	9.5365	3.4101	5.8205
C	8.4884	4.0351	5.1661
C	7.4206	3.2958	4.6108
C	6.2982	3.9206	3.9130
C	6.1769	5.3013	3.7307
C	5.0934	5.8823	3.0587
C	5.0133	7.3094	2.8965
C	3.9696	7.8864	2.2480
C	2.9013	7.0949	1.6965
C	1.8224	7.7118	1.0248
C	0.7908	6.9619	0.4914

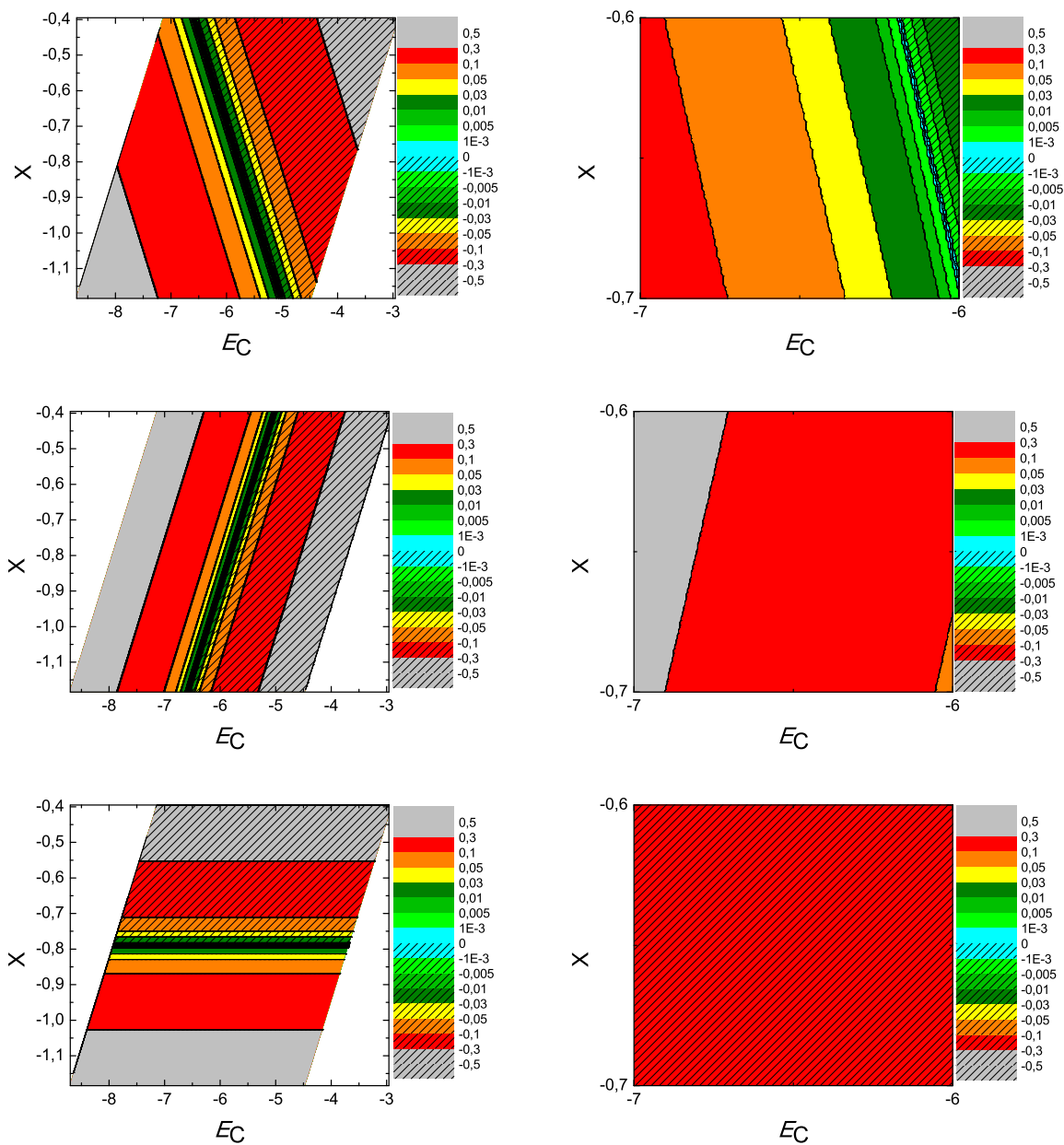
που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο `dibenzanthracene.input` τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.10), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους [8].

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C \\
 t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t E_C
 \end{bmatrix}
 \tag{3.10}$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.10. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

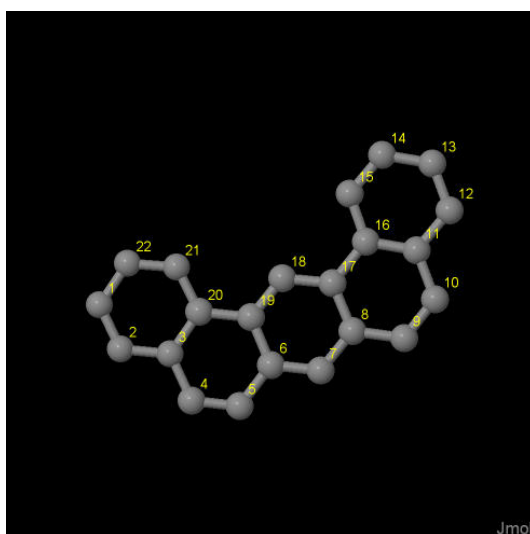
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.20), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.20: Διαγράμματα ισοϋψών για το διβενζ[*a,h*]ανθρακένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο $HOMO$, το $LUMO$ και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.11 Διβενζ[*a,j*]ανθρακένιο (dibenz[*a,j*]anthracene, $C_{22}H_{14}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του διβενζ[*a,j*]ανθρακένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο διβενζ[*a,j*]ανθρακένιο (Σχήμα 3.21).



Σχήμα 3.21: Διβενζ[*a,j*]ανθρακένιο (diben[*a,j*]zanthracene), $C_{22}H_{14}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο διβενζ[*a,j*]ανθρακένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.11.

από τα δεδομένα του NIST [10] βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . Συγκεκριμένα, από το uv/visible spectrum [36] η τελευταία κορυφή μας δίνει το E_g ενώ η κατακόρυφος τιμή της ενέργειας ιονισμού του αερίου [27] μας δίνει το HOMO. $HOMO_{exp} = -7.2$ eV, $LUMO_{exp} = -4.06$ eV, $E_{g, exp} = 3.14$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές

Πίνακας 3.11: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο διβενζ[a,j]ανθρακένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.0215	0.1453	6.6579
C	1.8666	0.1260	7.7518
C	3.2696	0.1051	7.5908
C	4.1355	0.0850	8.7400
C	5.4858	0.0647	8.6058
C	6.1035	0.0626	7.3075
C	7.4945	0.0419	7.1708
C	8.1222	0.0396	5.9217
C	9.5555	0.0183	5.8119
C	10.1661	0.0164	4.5998
C	9.405	0.0354	3.3786
C	10.0591	0.0332	2.1268
C	9.3419	0.0511	0.9451
C	7.9374	0.0720	0.9895
C	7.2756	0.0746	2.2061
C	7.9798	0.0567	3.4307
C	7.3169	0.0590	4.7348
C	5.9240	0.0795	4.8822
C	5.2855	0.0821	6.1293
C	3.8305	0.1038	6.2793
C	2.9406	0.1238	5.1823
C	1.5677	0.1441	5.3630

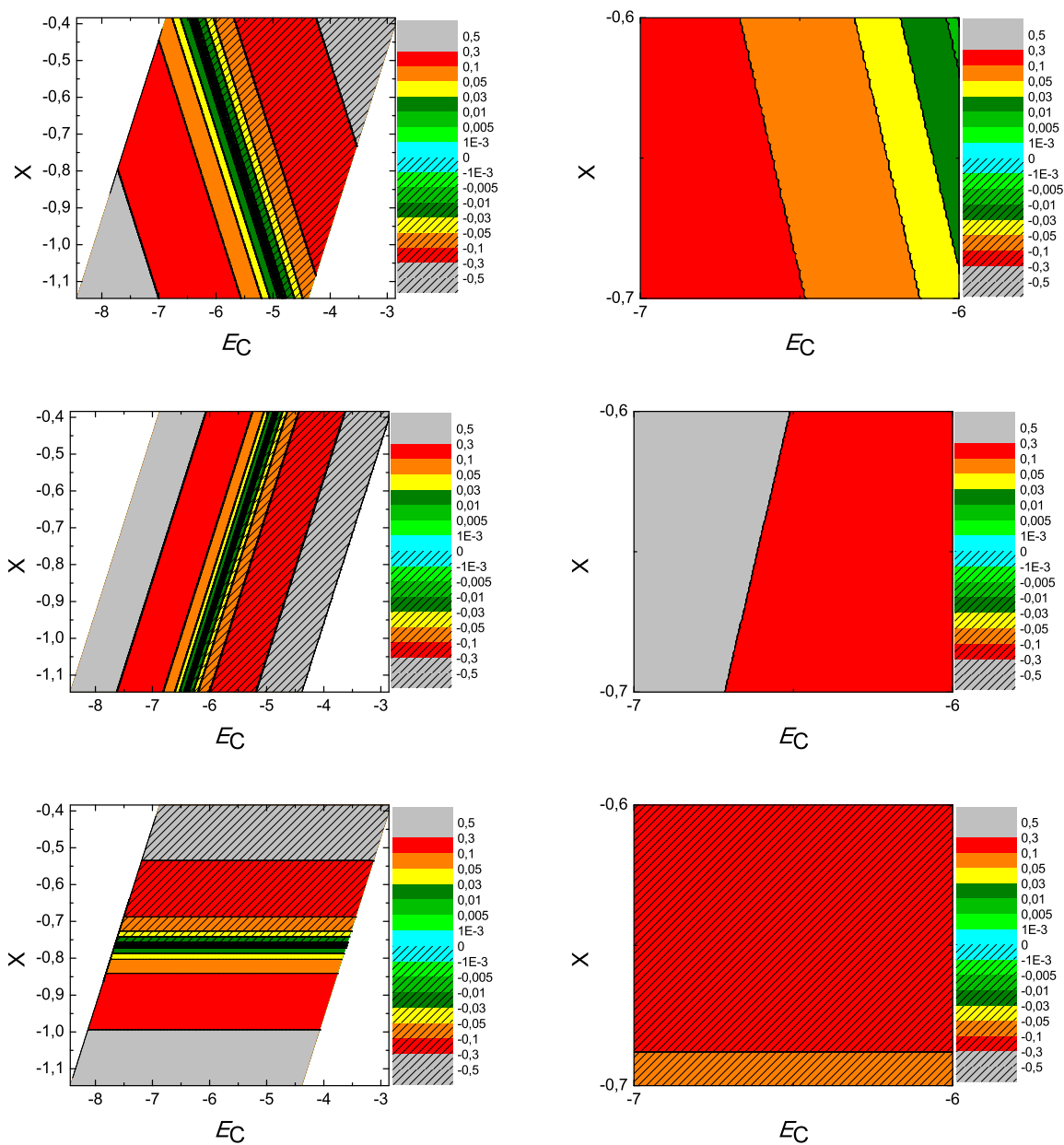
που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο dibenzanthracene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.11), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\
 t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C
 \end{bmatrix}
 \tag{3.11}$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.11. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

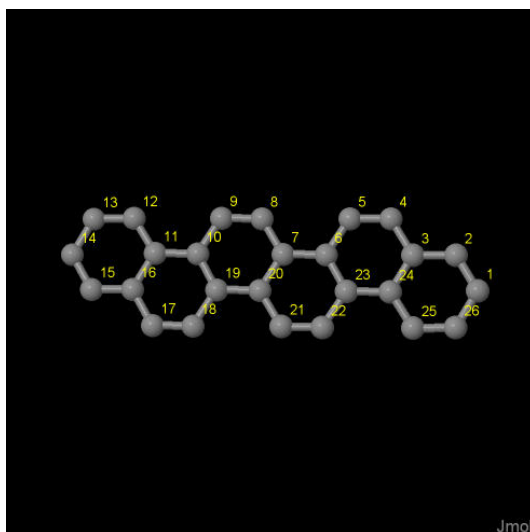
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.22), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.22: Διαγράμματα ισοϋψών για το διβενζ[*a,j*]ανθρακένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.12 Βενζο[c]πικένιο (benzo[c]picene, $C_{26}H_{16}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του βενζο[c]πικένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο βενζο[c]πικένιο (Σχήμα 3.23).



Σχήμα 3.23: Βενζο[c]πικένιο (benzo[c]picene), $C_{26}H_{16}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο βενζο[c]πικένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.12.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [28], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [18]. $HOMO_{exp} = -7.2$ eV, $LUMO_{exp} = -4$ eV, $E_{g, exp} = 3.2$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο benzo[c]picene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.12), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και

Πίνακας 3.12: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο βενζο[*c*]πικέλιο σε Å [10].

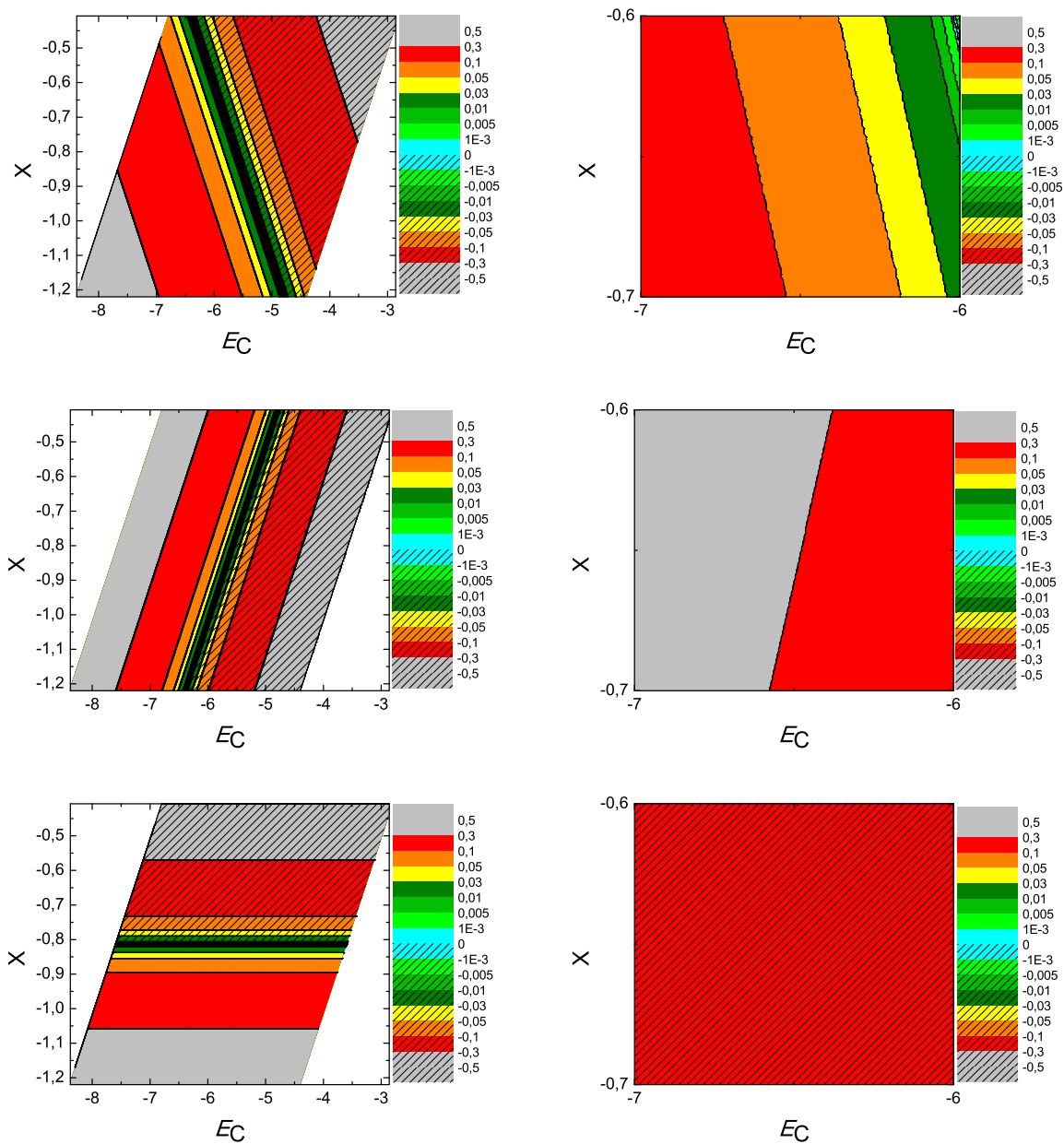
άτομο	x	y	z
C	14.4326	2.1464	2.5821
C	13.7647	3.3085	2.2575
C	12.3645	3.3105	2.0495
C	11.6704	4.5121	1.7137
C	10.3223	4.5221	1.5121
C	9.5331	3.3311	1.6260
C	8.1000	3.3457	1.4108
C	7.3995	4.5402	1.0747
C	6.0472	4.5533	0.8722
C	5.2553	3.3758	0.9839
C	3.8181	3.3964	0.7669
C	3.1003	4.5719	0.4318
C	1.7331	4.5499	0.2333
C	1.0106	3.3467	0.3601
C	1.6784	2.1847	0.6852
C	3.0786	2.1827	0.8933
C	3.7726	0.9812	1.2296
C	5.1207	0.9711	1.4311
C	5.9100	2.1620	1.3167
C	7.3432	2.1475	1.5317
C	8.0437	0.9529	1.8674
C	9.3961	0.9397	2.0697
C	10.1879	2.1173	1.9584
C	11.6251	2.0967	2.1753
C	12.3429	0.9211	2.5099
C	13.7102	0.9431	2.7085

του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
E_C & t & 0 & t \\
t & E_C & t & 0 \\
0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\
0 & t & E_C & t & 0 \\
t & 0 & t \\
\end{bmatrix}
\tag{3.12}$$

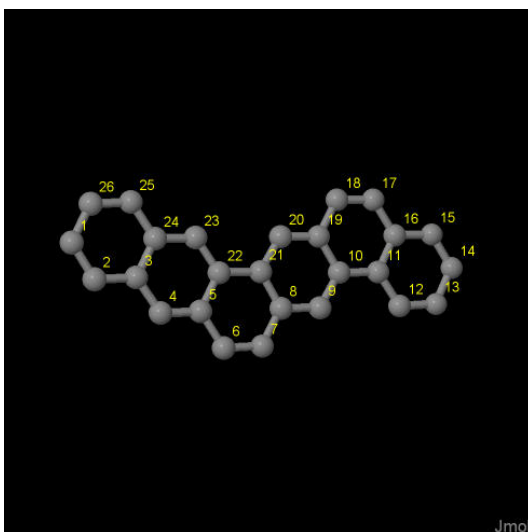
όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.12. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή]. Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.24), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.24: Διαγράμματα ισοϋψών για το βενζο[*c*]πικένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.13 Βενζο[c]πενταφένιο (benzo[c]pentaphene, $C_{26}H_{16}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του βενζο[c]πενταφένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο βενζο[c]πενταφένιο (Σχήμα 3.25).



Σχήμα 3.25: Βενζο[c]πενταφένιο (benzo[c]pentaphene), $C_{26}H_{16}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο βενζο[c]πενταφένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.13.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [18], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [18]. $HOMO_{exp} = -7.2$ eV, $LUMO_{exp} = -4.2$ eV, $E_{g, exp} = 3$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο benzopicene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρα-

Πίνακας 3.13: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο βενζο[*c*]πενταφένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	0.9474	4.4246	5.4916
C	1.6539	3.2657	5.2802
C	2.9720	3.3037	4.7402
C	3.7322	2.1433	4.5061
C	5.0188	2.1968	3.9778
C	5.7720	0.9877	3.7476
C	7.0248	1.0210	3.2333
C	7.6670	2.2677	2.8931
C	8.9616	2.2770	2.3651
C	9.6291	3.4595	2.0204
C	10.9799	3.4893	1.4672
C	11.7400	2.3226	1.2279
C	13.0187	2.3888	0.7014
C	13.5953	3.6329	0.3901
C	12.8762	4.7919	0.6132
C	11.5698	4.7485	1.1496
C	10.8304	5.9604	1.3777
C	9.5734	5.9343	1.8924
C	8.9325	4.6932	2.2288
C	7.6323	4.6808	2.7587
C	6.9692	3.5025	3.1003
C	5.6099	3.4728	3.6549
C	4.8587	4.6206	3.8856
C	3.5545	4.5772	4.4192
C	2.7912	5.7578	4.6518
C	1.5226	5.6850	5.1737

κα (Πίνακας 3.12), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

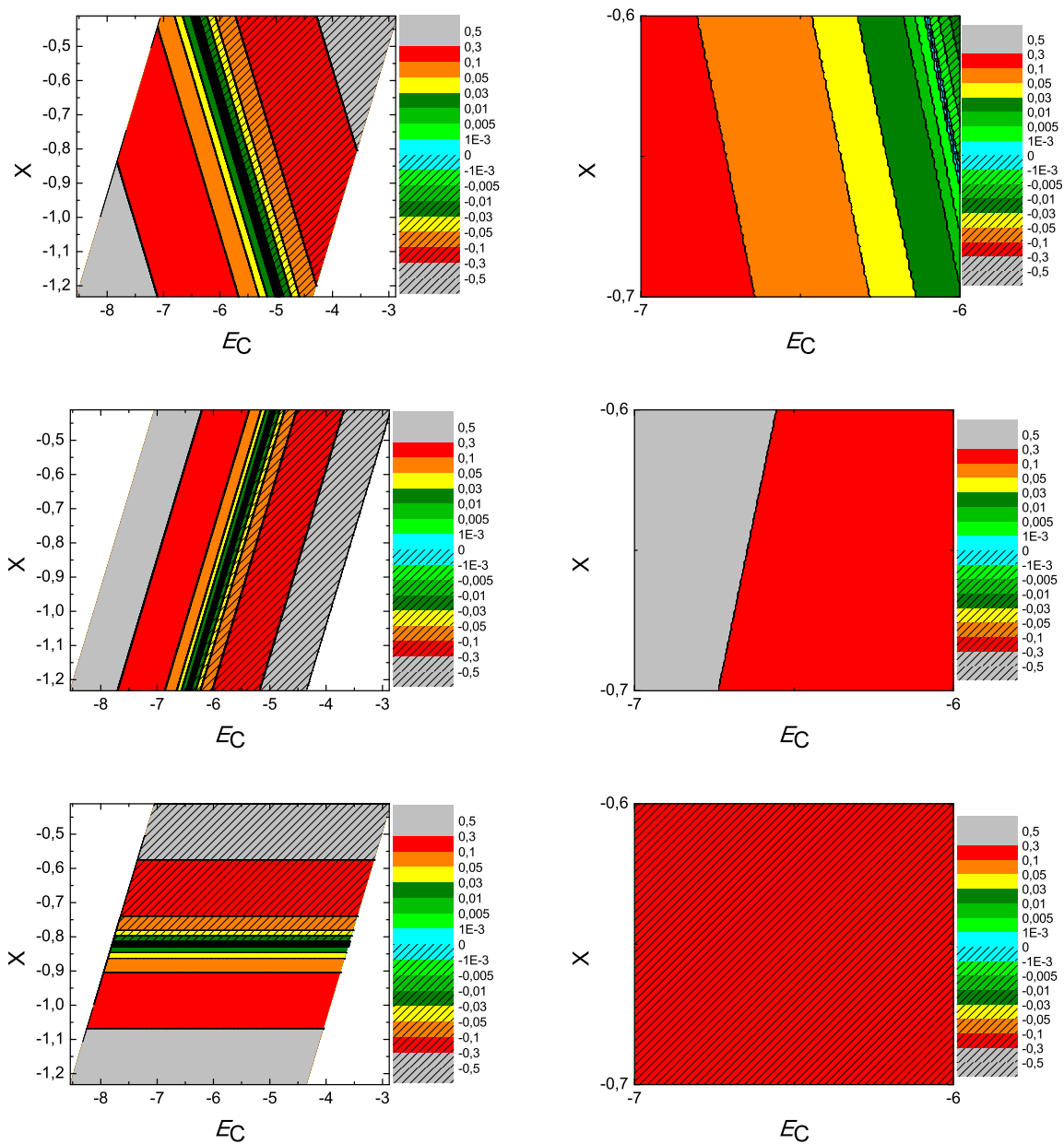
Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t \\
 t & 0 & t & E_C
 \end{bmatrix}$$

(3.13)

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.13. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

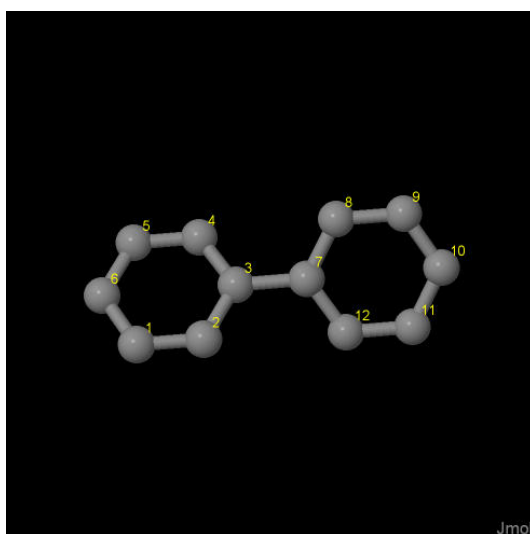
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.26), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.26: Διαγράμματα ισοϋψών για το βενζο[*c*]πενταφένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.14 Διφαινύλιο (biphenyl, $C_{12}H_{10}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του διφαινυλίου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο διφαινύλιο (Σχήμα 3.27).



Σχήμα 3.27: Διφαινύλιο(biphenyl), $C_{12}H_{10}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο διφαινύλιο φαίνονται στον Πίνακα 3.14.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές της ενέργειας HOMO [37, 38] ενώ το χάσμα E_g το βρήκαμε από τα δεδομένα του NIST [10], συγκεκριμένα, από το uv/visible spectrum [39] η τελευταία κορυφή μας δίνει το E_g HOMO_{exp} = -8.350 eV, LUMO_{exp} = -3.906 eV, E_g exp = 4.444 eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο benzopicene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρα-

Πίνακας 3.14: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο διφαινύλιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	-2.9429	-0.6554	0.8399
C	-1.5545	-0.5288	0.8511
C	-0.9076	0.4131	0.0333
C	-1.7004	1.2249	-0.7958
C	-3.0889	1.1000	-0.8067
C	-3.7169	0.1588	0.0109
C	0.5721	0.5469	0.0432
C	1.1844	1.8079	-0.0566
C	2.5727	1.9340	-0.0502
C	3.3814	0.8011	0.0576
C	2.7881	-0.4586	0.1584
C	1.3997	-0.5838	0.1506

κα (Πίνακας 3.14), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

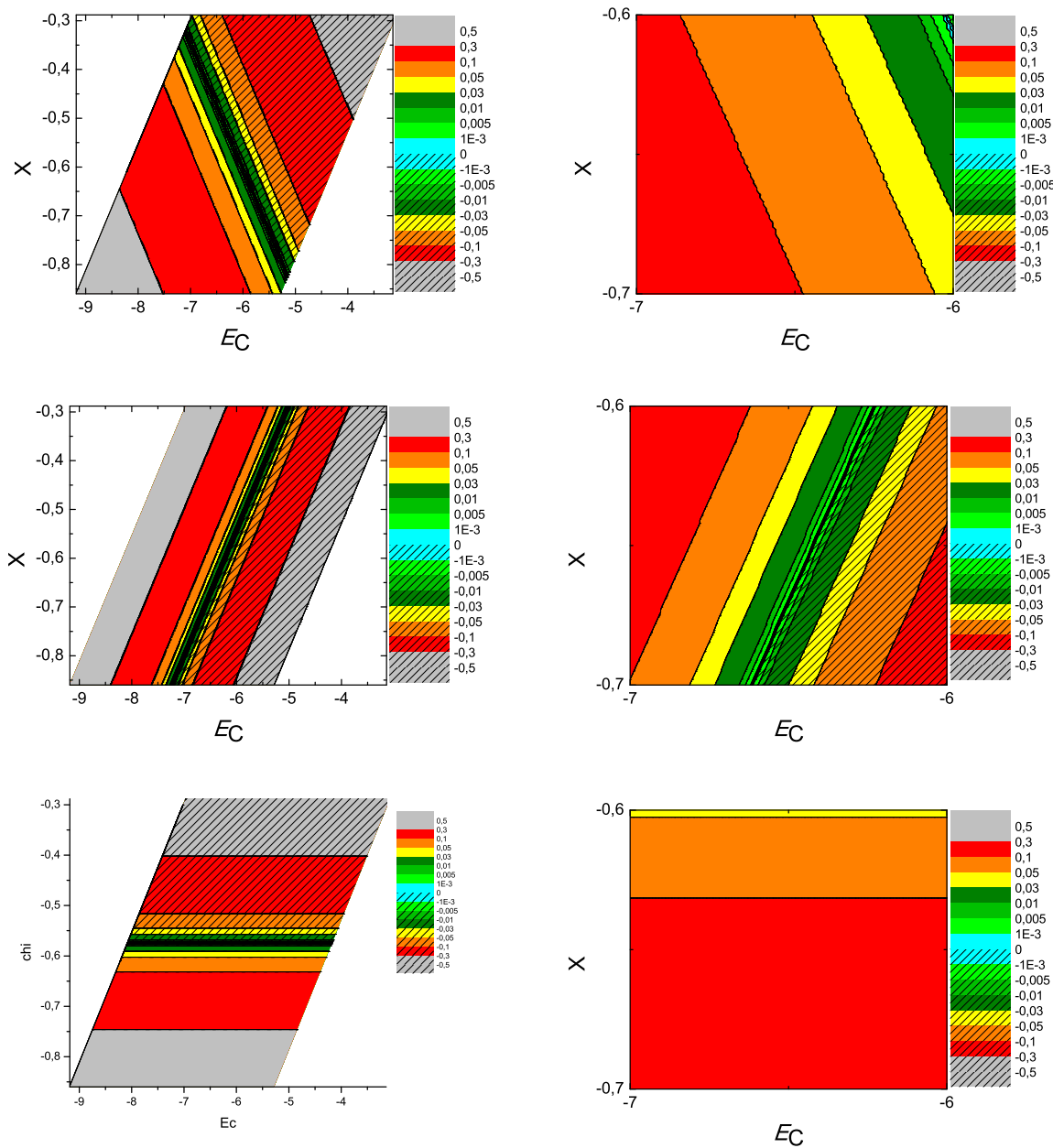
Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & 0 & 0 & 0 & t & E_C & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.14. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική

τιμή].

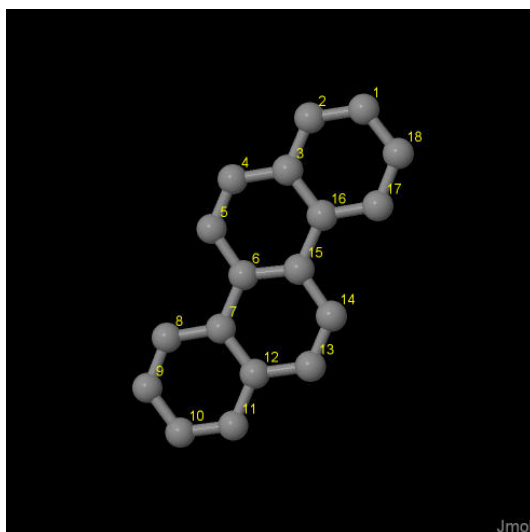
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.28), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.28: Διαγράμματα ισοϋψών για το διφαινύλιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.15 Χρυσένιο (chrysene, $C_{18}H_{12}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του χρυσένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο χρυσένιο (Σχήμα 3.29).



Σχήμα 3.29: Χρυσένιο(chrysene), $C_{18}H_{12}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο χρυσένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.15.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [26,28,40], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [13]. $HOMO_{exp} = -7.6$ eV, $LUMO_{exp} = -4.2$ eV, $E_{g,exp} = 3.4$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο chrysene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.15), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και

Πίνακας 3.15: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο χρυσένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.5957	3.1243	0.9346
C	0.9965	3.5493	2.1007
C	1.4951	3.1492	3.3648
C	0.8743	3.5889	4.5719
C	1.3490	3.2077	5.7921
C	2.4888	2.3520	5.9231
C	2.9883	1.9512	7.2276
C	2.3973	2.3693	8.4476
C	2.9011	1.9663	9.6686
C	4.0274	1.1206	9.7356
C	4.6267	0.6956	8.5694
C	4.1280	1.0957	7.3053
C	4.7488	0.6560	6.0983
C	4.2741	1.0372	4.8780
C	3.1343	1.8929	4.7471
C	2.6348	2.2937	3.4426
C	3.2258	1.8756	2.2225
C	2.7220	2.2786	1.0016

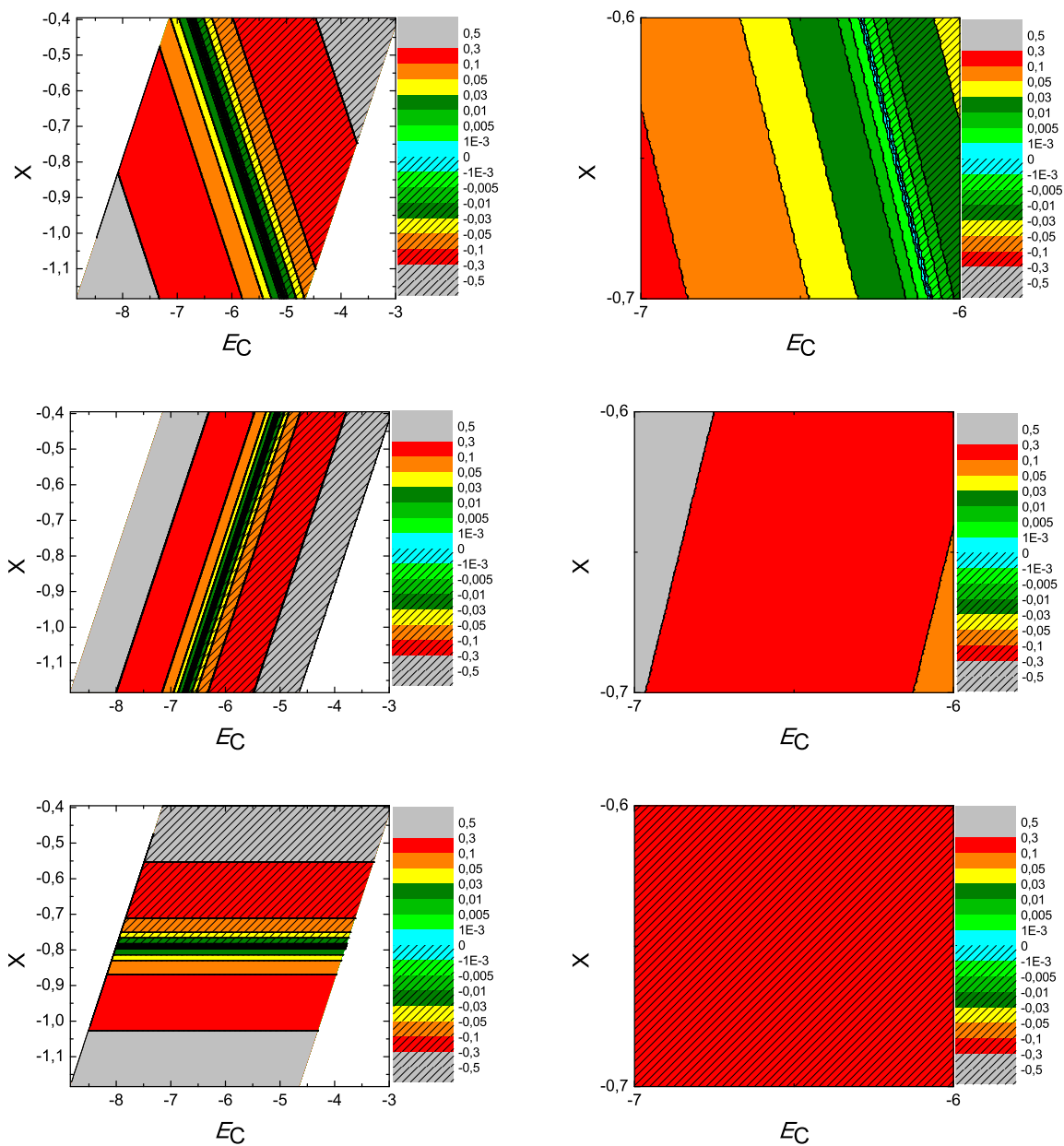
του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\
 t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C
 \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.15. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

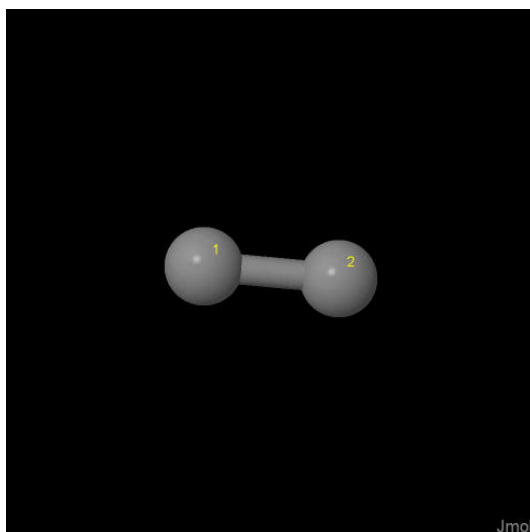
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.30), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.30: Διαγράμματα ισοϋψών για το χρυσέο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.16 2-βουτέν, 2, 3-διμεθύλιο (2-butene, 2, 3-dimethyl, C_6H_{12})

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του 2-βουτέν, 2, 3-διμεθύλιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο 2-βουτέν, 2, 3-διμεθύλιο (Σχήμα 3.31).



Σχήμα 3.31: 2-βουτέν, 2, 3-διμεθύλιο 2-butene, 2, 3-dimethyl, C_6H_{12} . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο 2-βουτέν, 2, 3-διμεθύλιο φαίνονται στον Πίνακα 3.16.

Πίνακας 3.16: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο 2-βουτέν, 2, 3-διμεθύλιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.9495	2.2037	2.0107
C	3.2062	2.1192	1.5261

τις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές της ενέργειας HOMO [41, 42] ενώ το χάσμα E_g το βρήκαμε από τα δεδομένα του NIST [10], συγκεκριμένα, απο το

uv/visible spectrum [43] η τελευταία κορυφή μας δίνει το E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -9.4$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -2.976$ eV, $E_{g \text{ exp}} = 6.424$ eV.

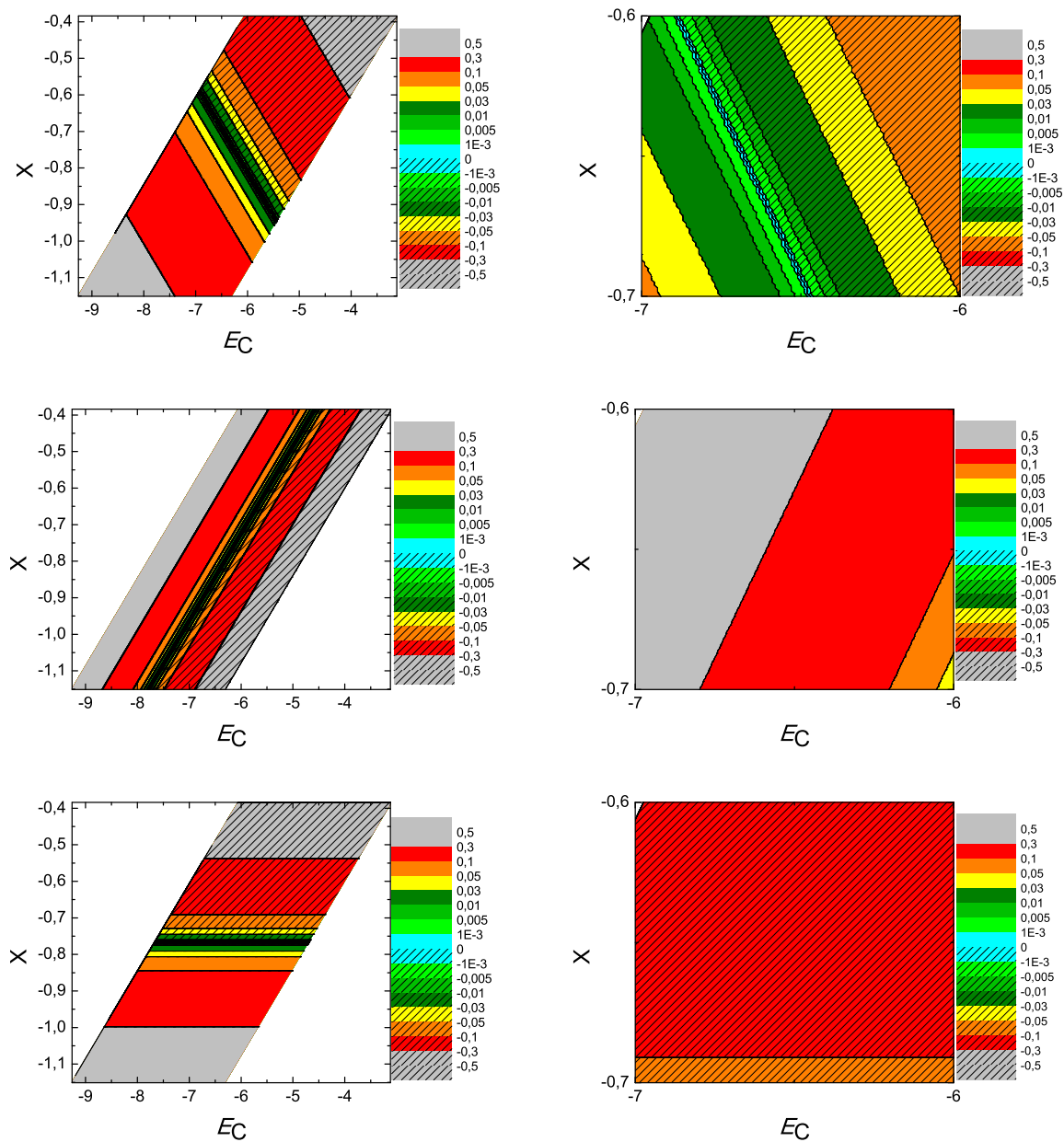
Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο chrysene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.16), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t \\ t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.16. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

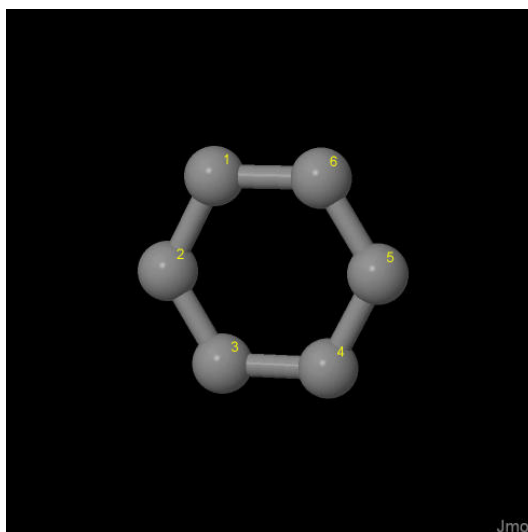
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.32), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.32: Διαγράμματα ισοϋψών για το 2-βουτέν, 2, 3-διμεθύλιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντίστοιχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.17 1,4–διαιθυλβενζόλιο (1,4–diethylbenzene, $C_{10}H_{14}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του 1,4–διαιθυλβενζόλιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο 1,4–διαιθυλβενζόλιο (Σχήμα 3.33).



Σχήμα 3.33: 1,4–διαιθυλβενζόλιο 1,4–diethylbenzene, $C_{10}H_{14}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο 1,4–διαιθυλβενζόλιο φαίνονται στον Πίνακα 3.17.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές της ενέργειας HOMO [44] ενώ το χάσμα E_g το βρήκαμε από τα δεδομένα του NIST [10], συγκεκριμένα, από το uv/visible spectrum [45] η τελευταία κορυφή μας δίνει το E_g . $HOMO_{exp} = -8.4$ eV, $LUMO_{exp} = -3.876$ eV, $E_{g,exp} = 4.524$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα

Πίνακας 3.17: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο 1,4-διαθυλβενζόλιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	2.7556	4.5361	2.0754
C	2.7705	3.6206	1.0152
C	3.4348	2.3995	1.1267
C	4.1115	2.0480	2.3017
C	4.0967	2.9635	3.3619
C	3.4324	4.1845	3.2504

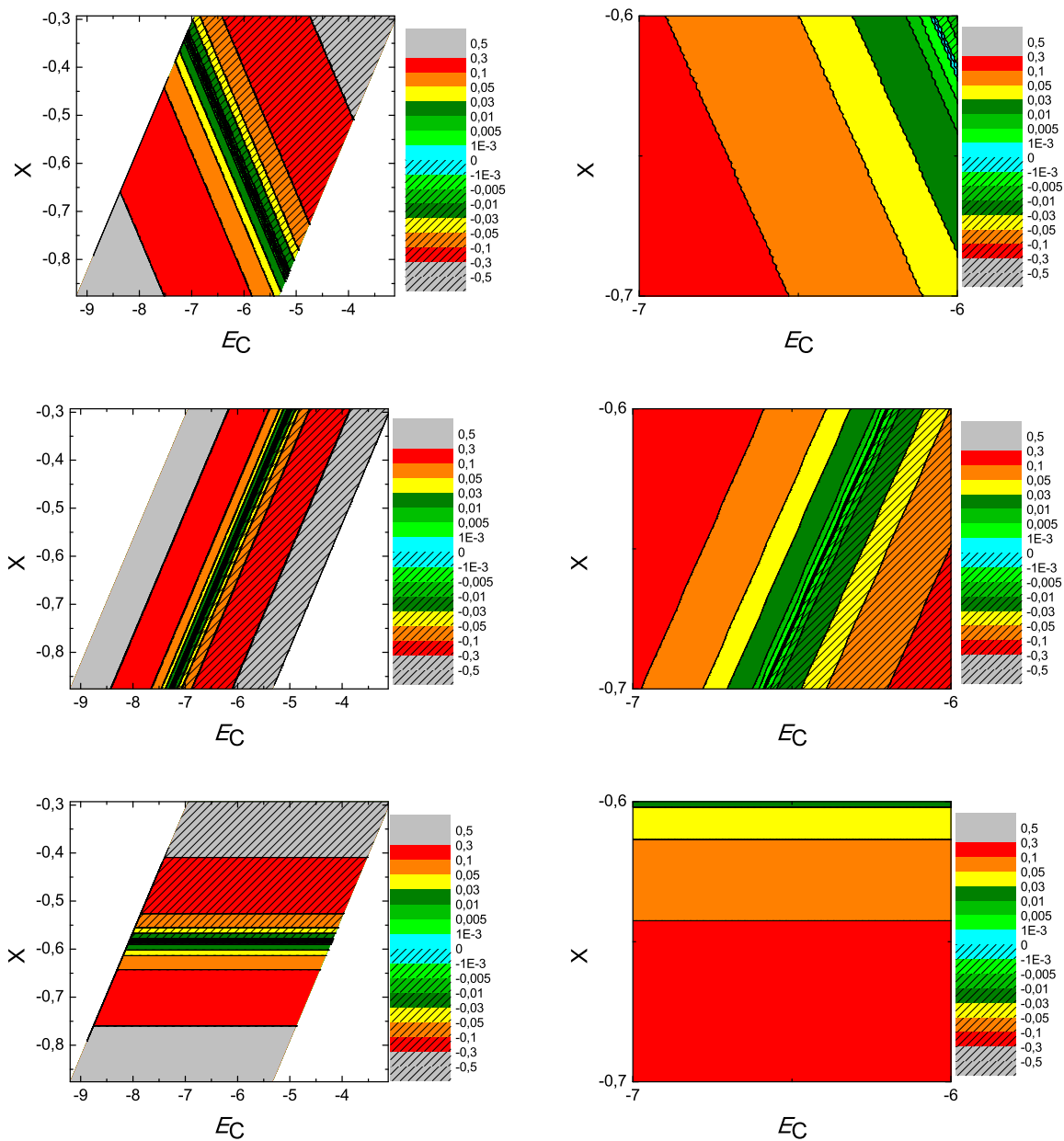
διαβάζει από το αρχείο chrysene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.17), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 \\ 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.17. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

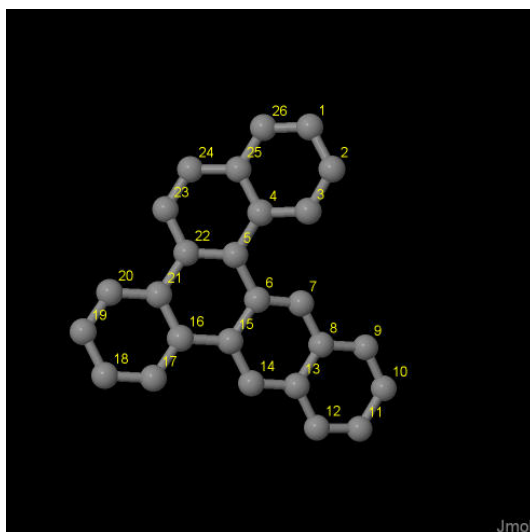
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.34), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.34: Διαγράμματα ισοϋψών για το 1, 4-διαθυλβενζόλιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντίστοιχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.18 Νάφθο[2,3-g]χρυσένιο, (naphtho[2,3-g]chrysene $C_{26}H_{16}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του νάφθο[2,3-g]χρυσένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο νάφθο[2,3-g]χρυσένιο (Σχήμα 3.35).



Σχήμα 3.35: Νάφθο[2,3-g]χρυσένιο *naphtho[2,3-g]chrysene*, $C_{26}H_{16}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο νάφθο[2,3-g]χρυσένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.18.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [26], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [18]. $HOMO_{exp} = -7.2$ eV, $LUMO_{exp} = -4$ eV, $E_{g,exp} = 3.2$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο *naphthochrysene.input* τις συντεταγμένες των ατόμων

Πίνακας 3.18: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο μόριο [2,3-g]χρυσένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	5.1345	9.4135	0.7737
C	6.1299	8.5818	1.3281
C	5.9079	7.2289	1.4894
C	4.6771	6.6226	1.1109
C	4.3955	5.2068	1.2573
C	5.4471	4.1861	1.3558
C	6.7372	4.4028	0.8706
C	7.7510	3.4268	0.9300
C	9.0685	3.6648	0.4429
C	10.0335	2.6901	0.5255
C	9.7281	1.4231	1.0926
C	8.4634	1.1573	1.5596
C	7.4409	2.1464	1.4909
C	6.1177	1.9025	1.9054
C	5.1170	2.8662	1.8369
C	3.7226	2.5465	2.1569
C	3.3591	1.3401	2.7899
C	2.0331	1.0016	3.0034
C	1.0213	1.8766	2.5897
C	1.3559	3.0816	1.9938
C	2.7002	3.4531	1.7714
C	3.0535	4.7833	1.2590
C	2.0430	5.6843	0.8058
C	2.3334	6.9718	0.4539
C	3.6387	7.4976	0.6541
C	3.9060	8.8762	0.4596

του άνθρακα (Πίνακας 3.18), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

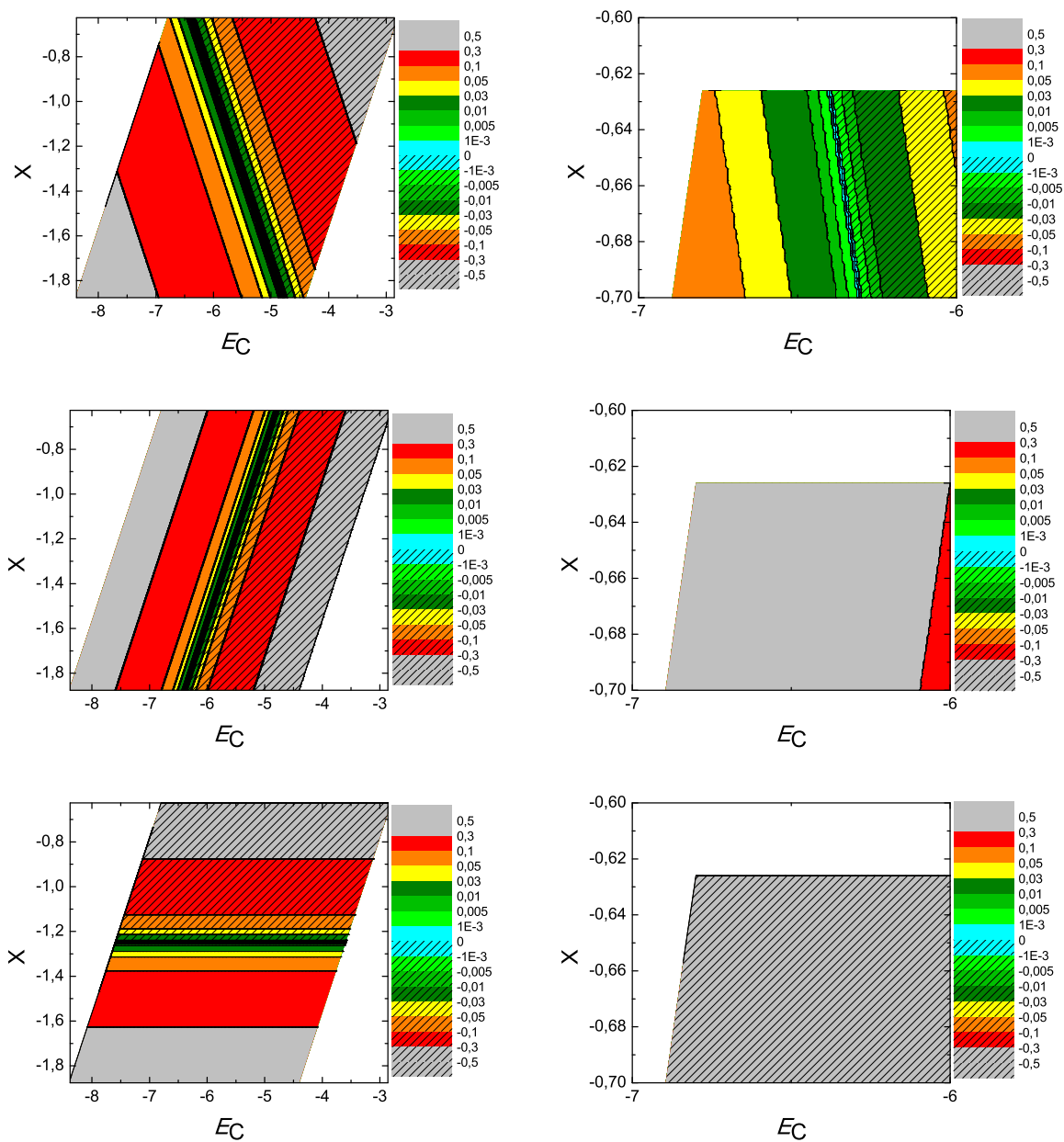
Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 \\
 t & 0 & t \\
 \end{bmatrix}$$

(3.18)

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.18. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

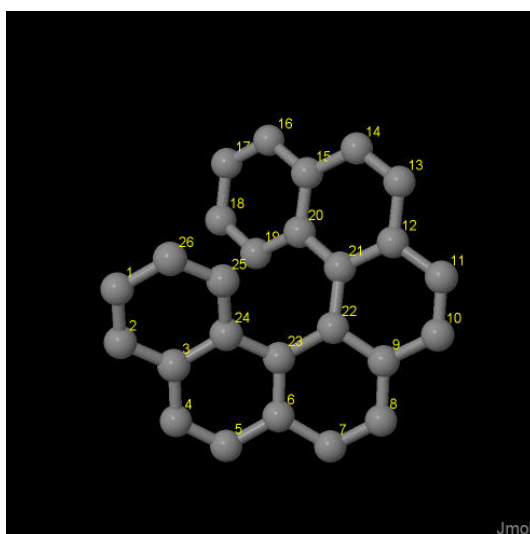
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.36), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.36: Διαγράμματα isoύψων για το νάφθο[2,3-g]χρυσένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.19 Εξαελικένιο (hexahelicene, $C_{26}H_{16}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του εξαελικένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο εξαελικένιο (Σχήμα 3.37).



Σχήμα 3.37: Εξαελικένιο hexahelicene, $C_{26}H_{16}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο εξαελικένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.19.

από τα δεδομένα του NIST [10] βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . Συγκεκριμένα, από το uv/visible spectrum [46] η τελευταία κορυφή μας δίνει το E_g ενώ η κατακόρυφος τιμή της ενέργειας ιονισμού του αερίου [47] μας δίνει το HOMO. $HOMO_{exp} = -7.37$ eV, $LUMO_{exp} = -3.53$ eV, $E_{g, exp} = 3.84$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα

Πίνακας 3.19: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο εξαελικένο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	0.9977	3.0344	3.3918
C	1.3699	2.2828	2.2974
C	2.7341	2.0333	2.0101
C	3.0960	1.1366	0.9569
C	4.3914	0.7497	0.8018
C	5.4360	1.3123	1.6032
C	6.7459	0.7565	1.5310
C	7.7183	1.1793	2.3894
C	7.5071	2.3183	3.2185
C	8.5242	2.7263	4.1288
C	8.3520	3.8301	4.9119
C	7.2537	4.7078	4.6808
C	7.1753	5.9383	5.4083
C	6.2391	6.8787	5.1064
C	5.3848	6.7059	3.9731
C	4.5492	7.7647	3.5415
C	3.8204	7.6676	2.3752
C	3.9274	6.5027	1.5907
C	4.7073	5.4425	2.0097
C	5.4287	5.4838	3.2295
C	6.2779	4.3925	3.6953
C	6.2808	3.0481	3.1379
C	5.1558	2.3751	2.5059
C	3.7534	2.6231	2.8234
C	3.3306	3.3446	3.9683
C	1.9928	3.5434	4.2487

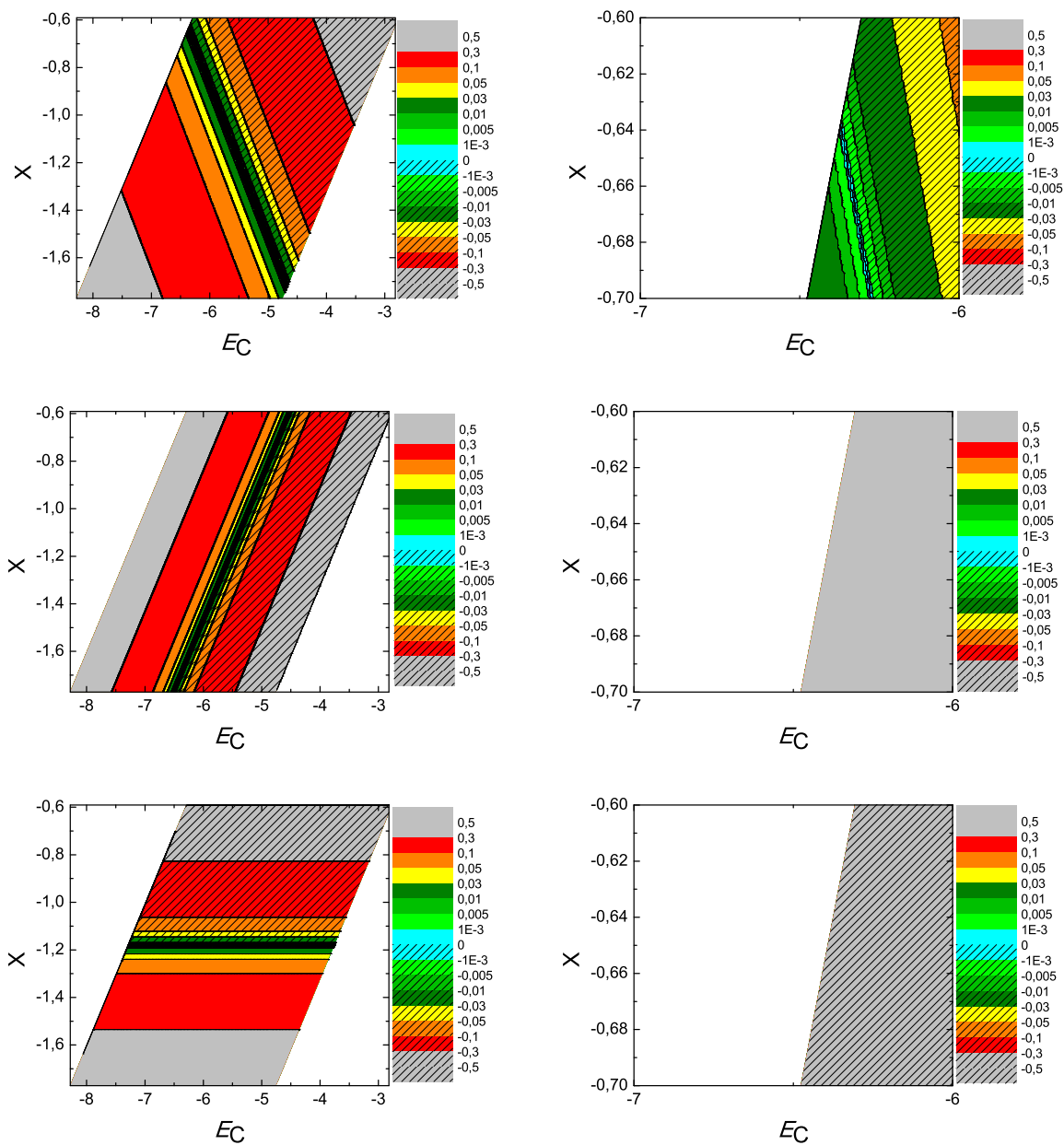
διαβάζει από το αρχείο hexahelicene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.19), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & t & E_C & t \\
 t & 0 & t \\
 \end{bmatrix}
 \tag{3.19}$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.19. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

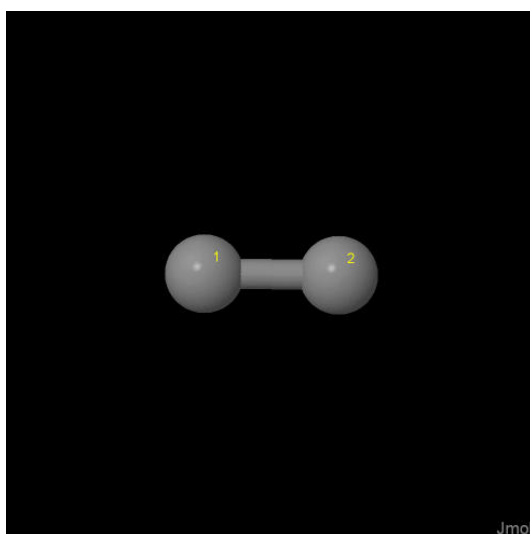
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.38), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.38: Διαγράμματα ισοϋψών για το εξαελικένο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.20 Αιθυλένιο (ethylene, C_2H_4)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του αιθυλενίου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο αιθυλένιο (Σχήμα 3.39).



Σχήμα 3.39: Αιθυλένιο ethylene, C_2H_4 . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο αιθυλένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.20.

Πίνακας 3.20: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο αιθυλένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	0.5977	0.9316	0.0938
C	1.9279	0.9161	0.0536

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [15, 48, 49], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [15, 50]. $HOMO_{\text{exp}} = -10.6 \text{ eV}$, $LUMO_{\text{exp}} = -2.95 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 7.65 \text{ eV}$.

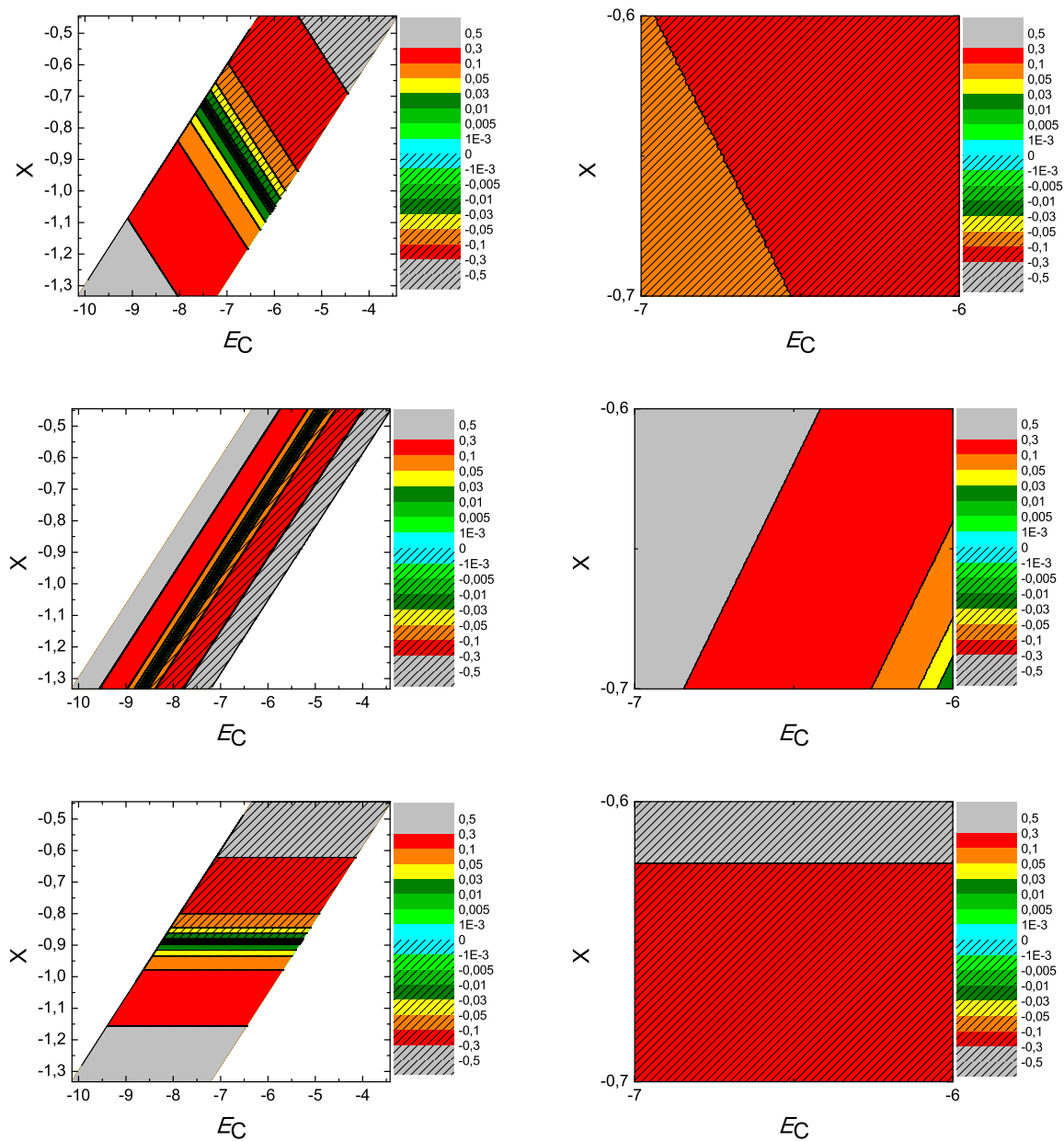
Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο ethylene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.20), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t \\ t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.20. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

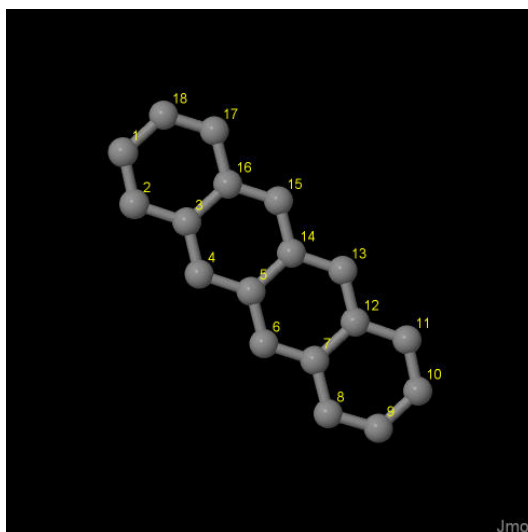
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.40), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.40: Διαγράμματα ισοϋψών για το αιθυλένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.21 Ναφθακένιο (naphthacene, $C_{18}H_{12}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του ναφθακένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο ναφθακένιο (Σχήμα 3.41).



Σχήμα 3.41: Ναφθακένιο *naphthacene*, $C_{18}H_{12}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο ναφθακένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.21.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [26, 40], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [13, 14]. $HOMO_{exp} = -7$ eV, $LUMO_{exp} = -4.4$ eV, $E_{g, exp} = 3.6$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο *naphthacene.input* τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.21), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO

Πίνακας 3.21: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο ωαφθακένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	0.8349	5.2408	0.8297
C	0.8544	4.2483	1.7694
C	1.9503	4.1185	2.6850
C	1.9973	3.1177	3.6522
C	3.0792	2.9971	4.5486
C	3.1359	1.9871	5.5312
C	4.2086	1.8759	6.4122
C	4.2745	0.8522	7.4141
C	5.3401	0.7672	8.2658
C	6.4187	1.7032	8.1755
C	6.3991	2.6958	7.2359
C	5.3032	2.8256	6.3203
C	5.2562	3.8264	5.3531
C	4.1742	3.9469	4.4566
C	4.1177	4.9569	3.4740
C	3.0449	5.0681	2.5931
C	2.9791	6.0918	1.5911
C	1.9135	6.1768	0.7393

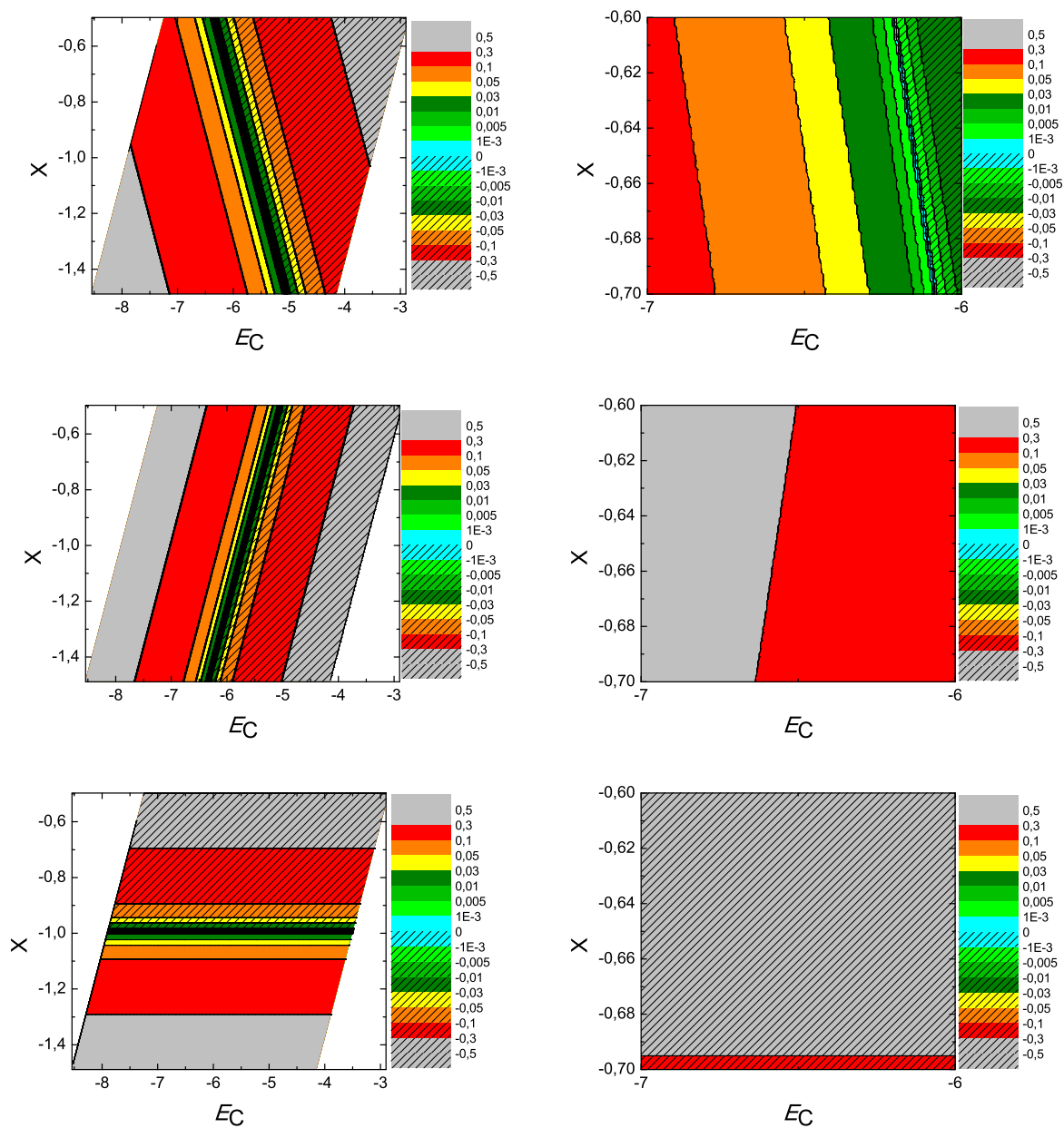
και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\
 t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C
 \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.21. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

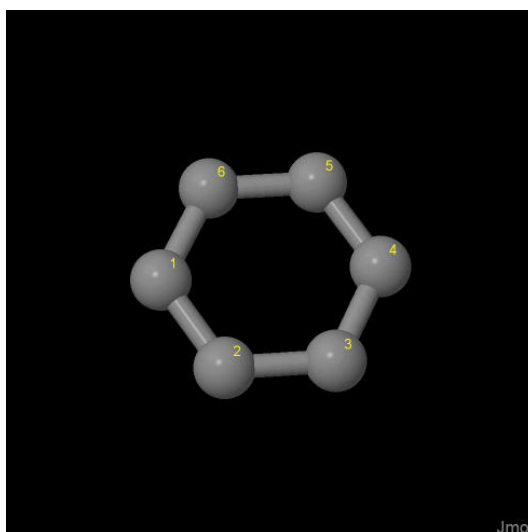
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.42), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.42: Διαγράμματα ισοϋψών για το ναφθακένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.22 Κουμένιο (cumene, C₉H₁₂)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του κουμένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο κουμένιο (Σχήμα 3.43).



Σχήμα 3.43: Κουμένιο *cumene*, C₉H₁₂. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο κουμένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.22.

Πίνακας 3.22: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο κουμένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	3.1585	2.0014	2.0268
C	3.9693	0.9132	2.3566
C	5.3486	0.9960	2.2157
C	5.9305	2.1694	1.7457
C	5.1288	3.2578	1.4196
C	3.7474	3.1762	1.5589

Στις αναφορές [11] βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.71 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.11 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 4.6 \text{ eV}$.

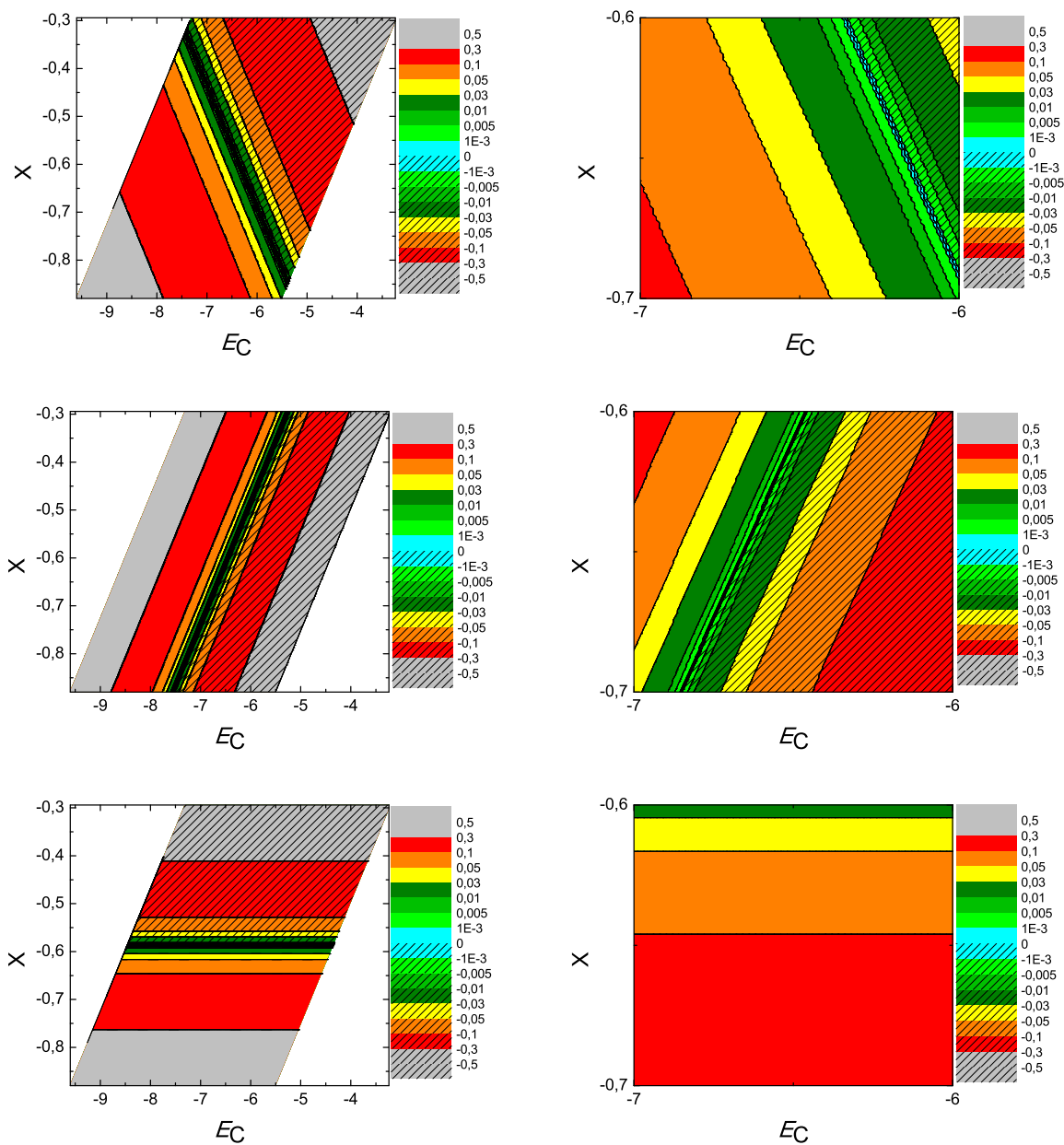
Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο cumene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.22), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 \\ 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.22. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

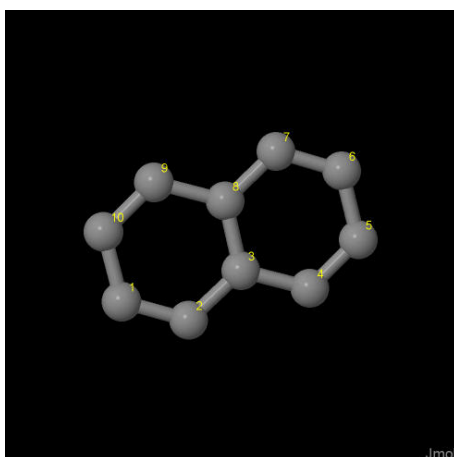
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.44), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7 \text{ eV}$ και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.44: Διαγράμματα ισοϋψών για το κουμένο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.23 Ναφθαλένιο (naphthalene, $C_{10}H_8$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του ναφθαλενίου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο ναφθαλένιο (Σχήμα 3.45).



Σχήμα 3.45: Ναφθαλένιο *naphthalene*, $C_{10}H_8$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο ναφθαλένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.23.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [26, 28, 31, 51–53], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [13, 14]. $HOMO_{exp} = -8.2$ eV, $LUMO_{exp} = -4.25$ eV, $E_{g, exp} = 3.95$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο *naphthalene.input* τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.23), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους. Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

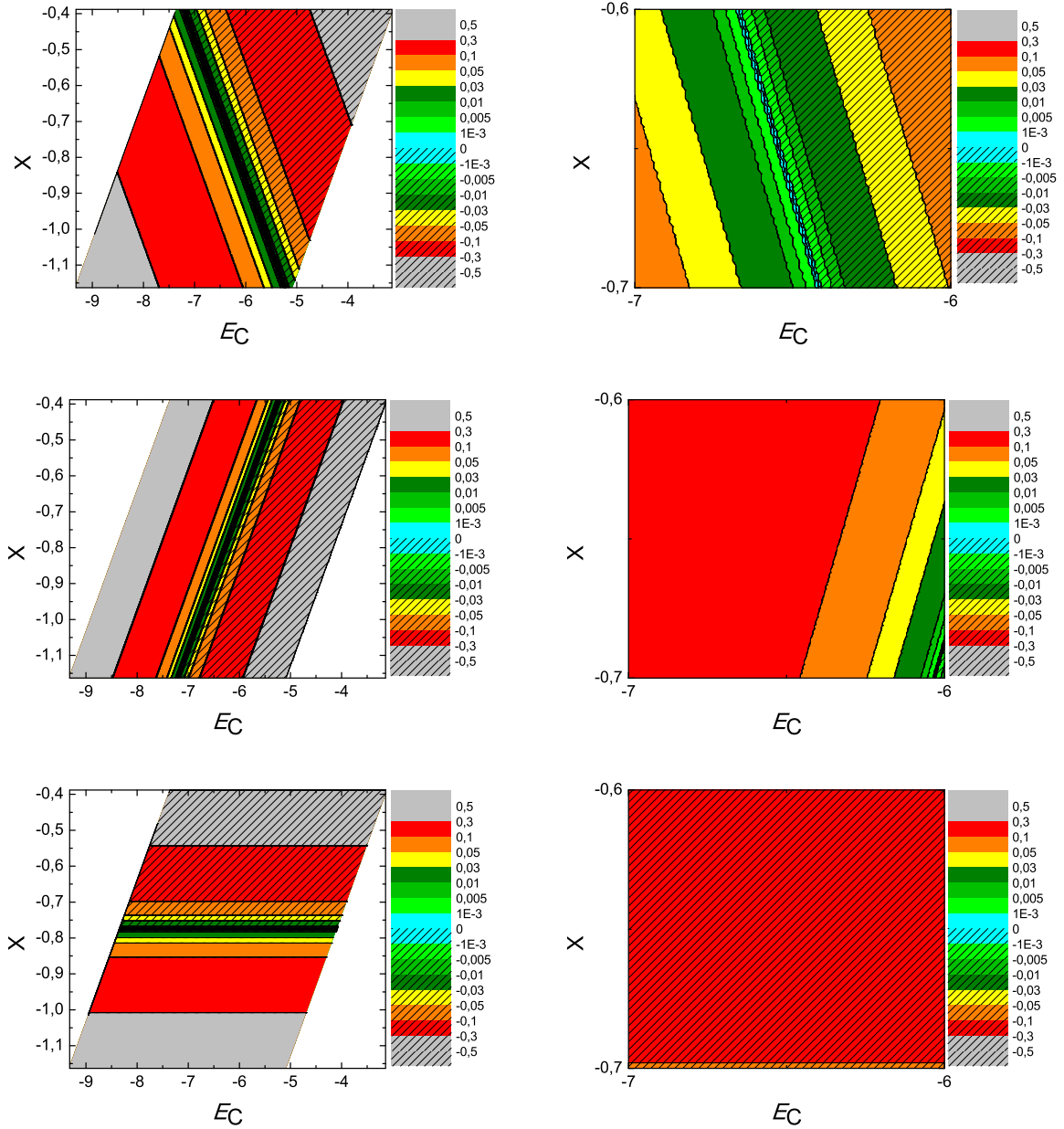
Πίνακας 3.23: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο ναφθαλένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.5155	1.3488	0.6867
C	2.7191	0.9658	1.2341
C	3.4126	1.8154	2.1378
C	4.6565	1.4508	2.7204
C	5.3031	2.2970	3.5927
C	4.7344	3.5517	3.9243
C	3.5308	3.9347	3.3770
C	2.8732	3.0851	2.4733
C	1.5934	3.4497	1.8906
C	0.9467	2.6035	1.0184

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\
 t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C
 \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.23. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

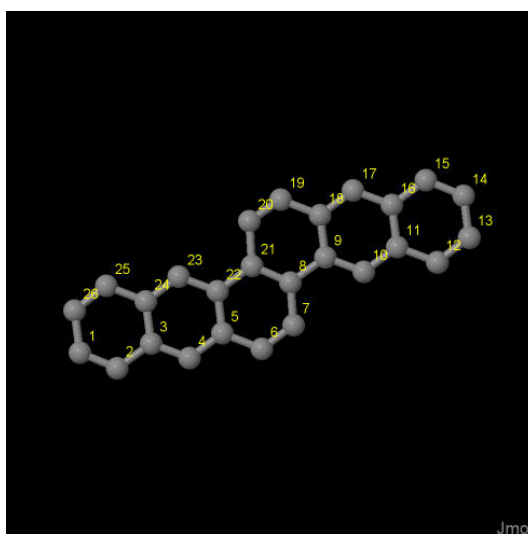
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.46), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.46: Διαγράμματα ισοϋψών για το ναφθαλένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.24 Διβενζο[b,k]χρυσένιο (dibenzo[b,k]chrysene, $C_{26}H_{16}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του διβενζο[b,k]χρυσένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο διβενζο[b,k]χρυσένιο (Σχήμα 3.47).



Σχήμα 3.47: Διβενζο[b,k]χρυσένιο *dibenzo[b,k]chrysene*, $C_{26}H_{16}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο διβενζο[b,k]χρυσένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.24.

Πίνακας 3.24: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο διβενζο[*b,k*]χρυσένο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.6007	0.8027	0.8564
C	2.9353	0.4869	0.8463
C	3.7757	0.8288	1.9485
C	5.1439	0.5263	1.9821
C	5.9499	0.8689	3.0698
C	7.3451	0.5510	3.0861
C	8.1344	0.8825	4.1436
C	7.6153	1.5661	5.2951
C	8.4797	1.9125	6.4181
C	9.8450	1.6130	6.4564
C	10.6624	1.9544	7.5469
C	12.0558	1.6434	7.5754
C	12.8327	1.9876	8.6521
C	12.2608	2.6649	9.7669
C	10.9263	2.9808	9.7769
C	10.0859	2.6390	8.6746
C	8.7177	2.9416	8.6410
C	7.9117	2.5990	7.5534
C	6.5165	2.9170	7.5369
C	5.7272	2.5855	6.5795
C	6.2464	1.9018	5.3280
C	5.3819	1.5554	4.2050
C	4.0166	1.8548	4.1669
C	3.1992	1.5133	3.0763
C	1.8057	1.8241	3.0479
C	1.0289	1.4800	1.9713

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [18], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [18]. $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -7 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 3 \text{ eV}$.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο `dibenzochrysene.input` τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.24), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

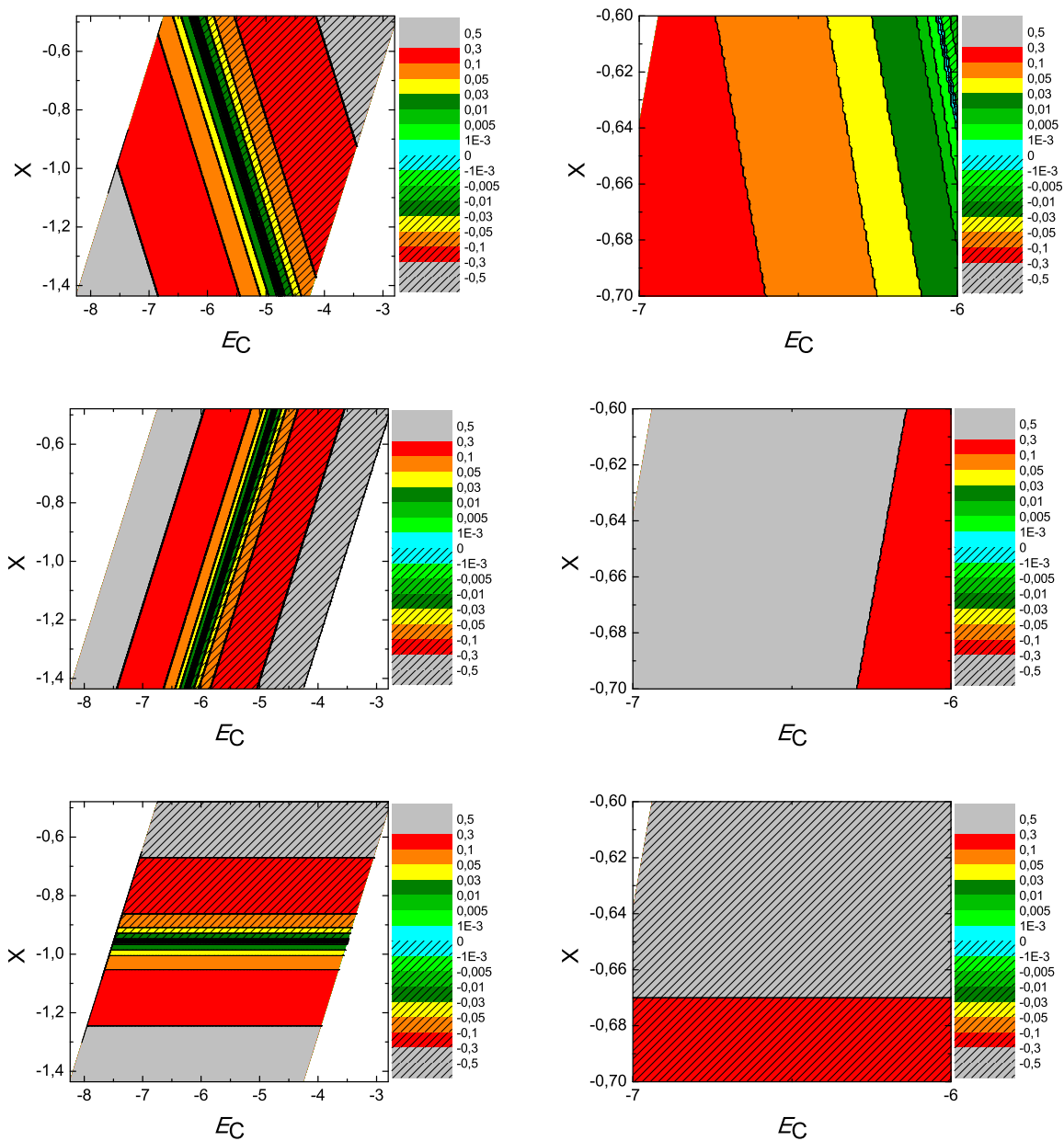
$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\
 t & 0 \\
 \end{bmatrix}$$

(3.24)

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και

εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.24. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

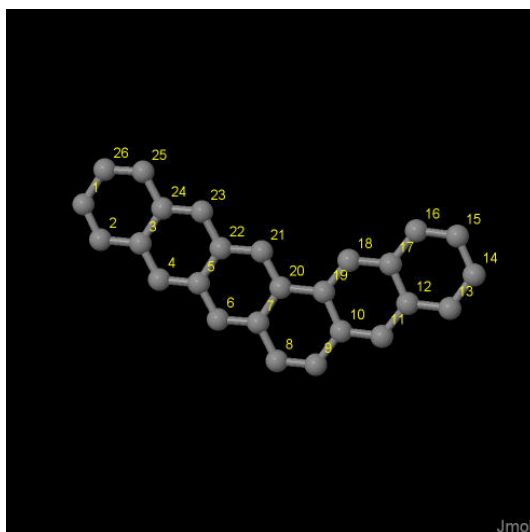
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.48), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.48: Διαγράμματα ισοϋψών για το διβενζο[b,k]χρυσένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο $HOMO$, το $LUMO$ και το E_g , αντίστοιχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.25 Εξαφένιο (hexaphene, $C_{26}H_{16}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του εξαφένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο εξαφένιο (Σχήμα 3.49).



Σχήμα 3.49: Εξαφένιο *hexaphene*, $C_{26}H_{16}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο εξαφένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.25.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [18], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [18]. $HOMO_{exp} = -6.9$ eV, $LUMO_{exp} = -4.2$ eV, $E_{g, exp} = 2.7$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο *hexaphene.input* τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.25), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και

Πίνακας 3.25: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο εξαφένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	0.9577	5.6462	4.0307
C	1.6151	4.4836	3.7296
C	2.9935	4.4948	3.3451
C	3.6913	3.3246	3.0319
C	5.0435	3.3499	2.6557
C	5.7726	2.1785	2.3338
C	7.1054	2.2173	1.9636
C	7.8156	1.0001	1.6427
C	9.1178	1.0128	1.2778
C	9.8702	2.2448	1.1884
C	11.2069	2.2295	0.8096
C	11.9710	3.4095	0.7107
C	13.3406	3.4108	0.3234
C	14.0465	4.5877	0.2399
C	13.4171	5.8244	0.5406
C	12.0954	5.8577	0.9181
C	11.3338	4.6589	1.0149
C	9.9748	4.6609	1.3992
C	9.2232	3.4971	1.4957
C	7.8041	3.4879	1.8945
C	7.1007	4.6364	2.2080
C	5.7330	4.6184	2.5902
C	5.0302	5.7921	2.9056
C	3.6834	5.7661	3.2802
C	2.9569	6.9558	3.6035
C	1.6380	6.8997	3.9667

του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

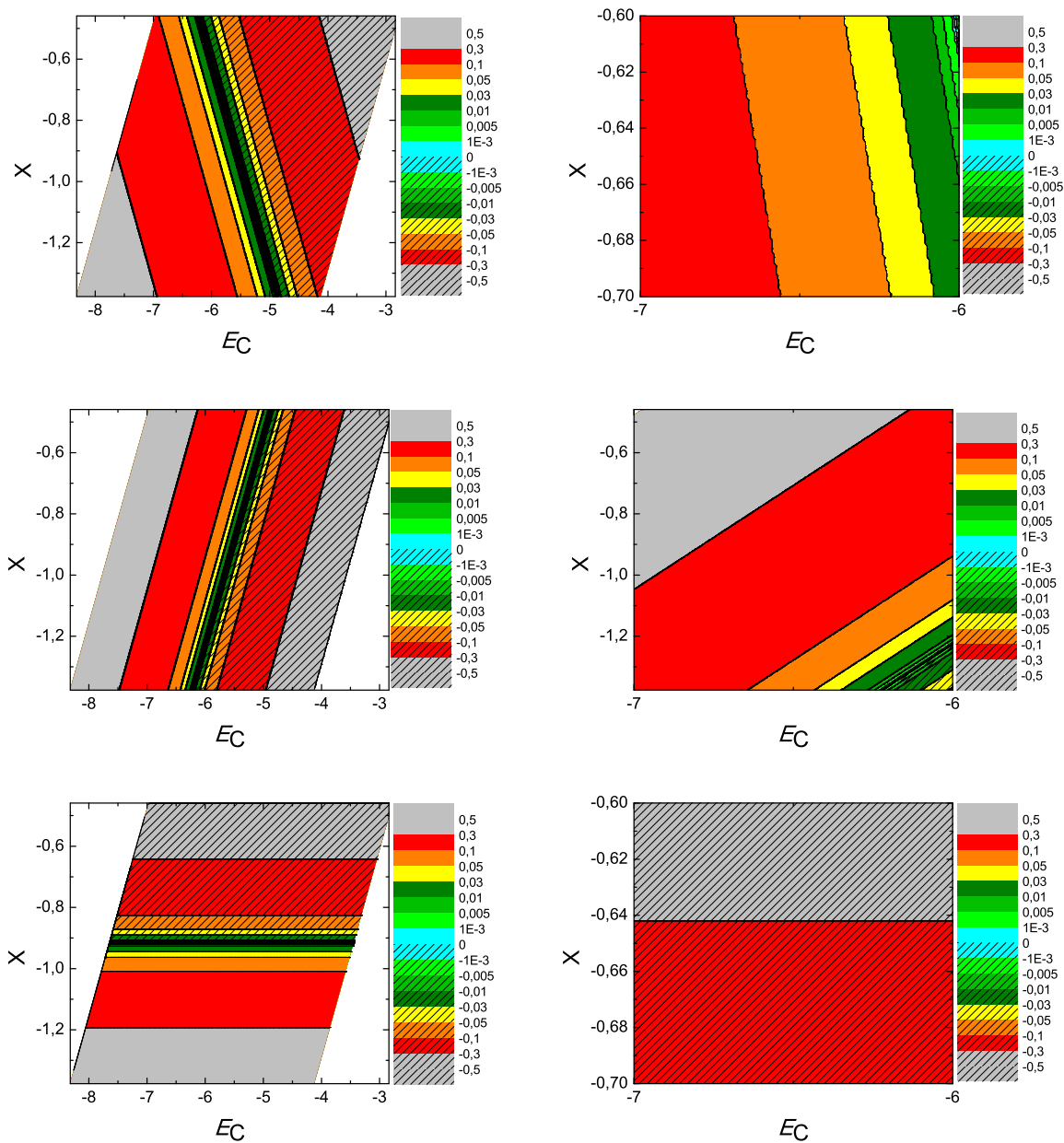
Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & t & E_C & t \\
 t & 0 & t & E_C
 \end{bmatrix}$$

(3.25)

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.25. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή - πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

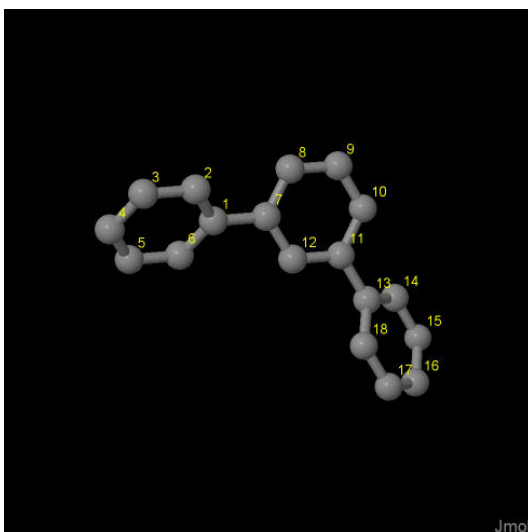
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.50), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.50: Διαγράμματα ισοϋψών για το εξαφένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.26 m-τερφαινύλιο (m-terphenyl, C₁₈H₁₄)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του m-τερφαινύλιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο m-τερφαινύλιο (Σχήμα 3.51).



Σχήμα 3.51: m-τερφαινύλιο *m-terphenyl*, C₁₈H₁₄. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο m-τερφαινύλιο φαίνονται στον Πίνακα 3.26.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές της ενέργειας HOMO [54] ενώ το χάσμα E_g το βρήκαμε από τα δεδομένα του NIST [10], συγκεκριμένα, από το uv/visible spectrum [55] η τελευταία κορυφή μας δίνει το E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.1 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.074 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 4.026 \text{ eV}$.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο *terphenyl.input* τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα

Πίνακας 3.26: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο m -τερφαινύλιο σε Å [10].

άτομο	c	y	z
C	2.5825	2.5354	8.0668
C	2.7819	2.1811	9.4119
C	1.7945	1.5085	10.1303
C	0.5848	1.1738	9.5190
C	0.3720	1.5189	8.1832
C	1.3595	2.1927	7.4657
C	3.6371	3.2531	7.3040
C	4.4111	4.2554	7.9116
C	5.3918	4.9279	7.1851
C	5.6188	4.6161	5.8460
C	4.8621	3.6186	5.2094
C	3.8790	2.9516	5.9556
C	5.1004	3.2715	3.7839
C	5.3927	4.2692	2.8385
C	5.6159	3.9464	1.5007
C	5.5509	2.6176	1.0775
C	5.2615	1.6153	2.0051
C	5.0396	1.9387	3.3430

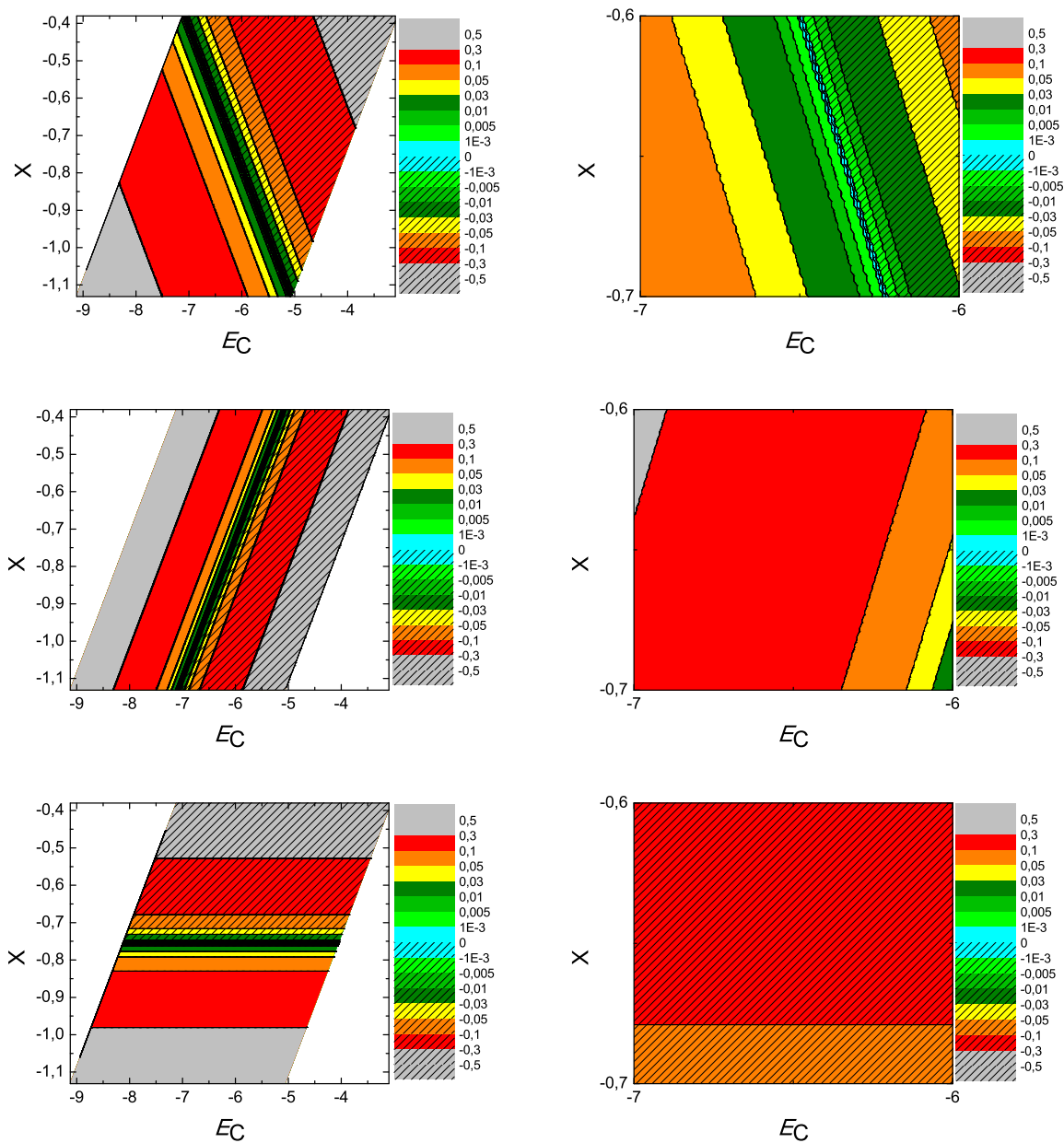
(Πίνακας 3.26), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 t & 0 & 0 & 0 & t & E_C & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & E_C
 \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.26. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

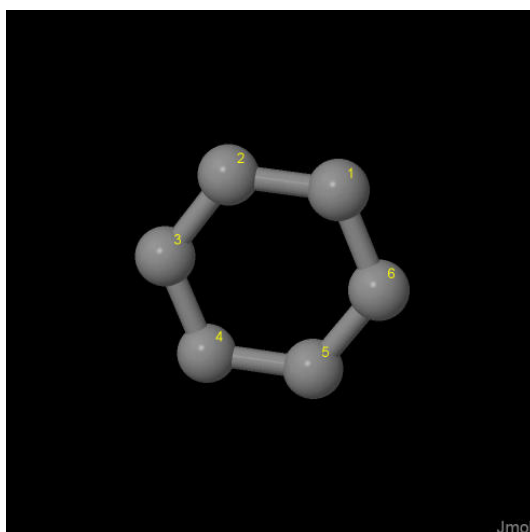
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.52), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.52: Διαγράμματα ισοϋψών για το m -τερφαινύλιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.27 p-ξυλένιο (p-xylene, C₈H₁₀)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του p-ξυλενίου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο p-ξυλένιο (Σχήμα 3.53).



Σχήμα 3.53: p-ξυλένιο *p-xylene*, C₈H₁₀. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο p-ξυλένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.27.

Πίνακας 3.27: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο p-ξυλένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	3.3305	2.0378	4.1719
C	1.9309	2.0481	4.1976
C	1.1858	1.6630	3.0829
C	1.8115	1.2523	1.8999
C	3.2122	1.2347	1.8766
C	3.9567	1.6196	2.9905

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [56–58], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [59]. $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.45 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -3.95 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 4.5 \text{ eV}$.

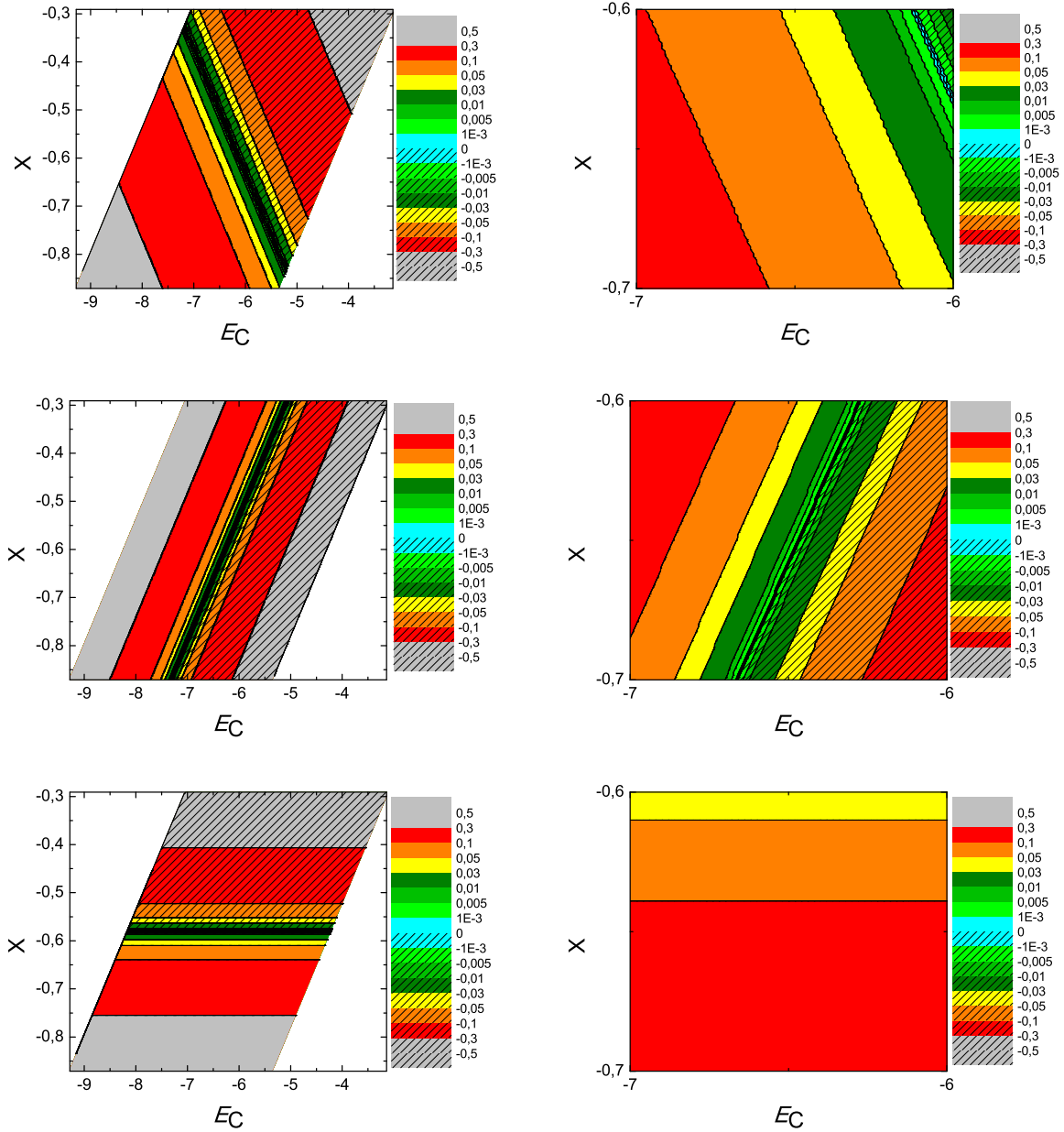
Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο xylene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.26), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 \\ 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.27. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

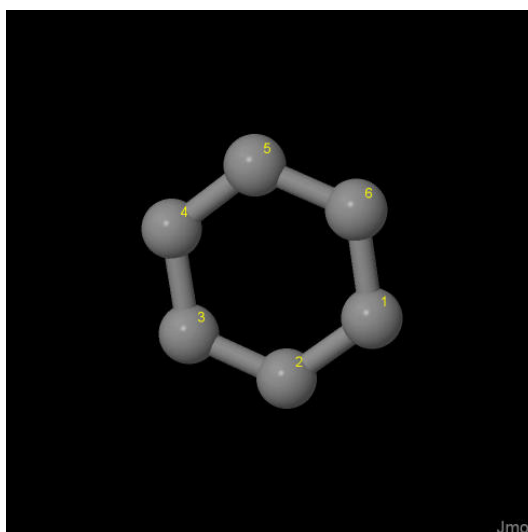
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.54), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7 \text{ eV}$ και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.54: Διαγράμματα ισοϋψών για το *p*-ξυλένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.28 Τολουένιο (toluene, C_7H_8)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του τολουένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο τολουένιο (Σχήμα 3.55).



Σχήμα 3.55: Τολουένιο *toluene*, C_7H_8 . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο τολουένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.28.

Πίνακας 3.28: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο τολουένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	3.5948	1.4340	2.1369
C	2.8774	1.5289	0.9424
C	1.5921	2.0571	0.9396
C	1.0127	2.4929	2.1270
C	1.7225	2.3981	3.3187
C	3.0091	1.8708	3.3255

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [11, 29, 48, 57, 60, 61], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [59]. $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.9$ eV, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.2$ eV, $E_{g \text{ exp}} = 4.7$ eV.

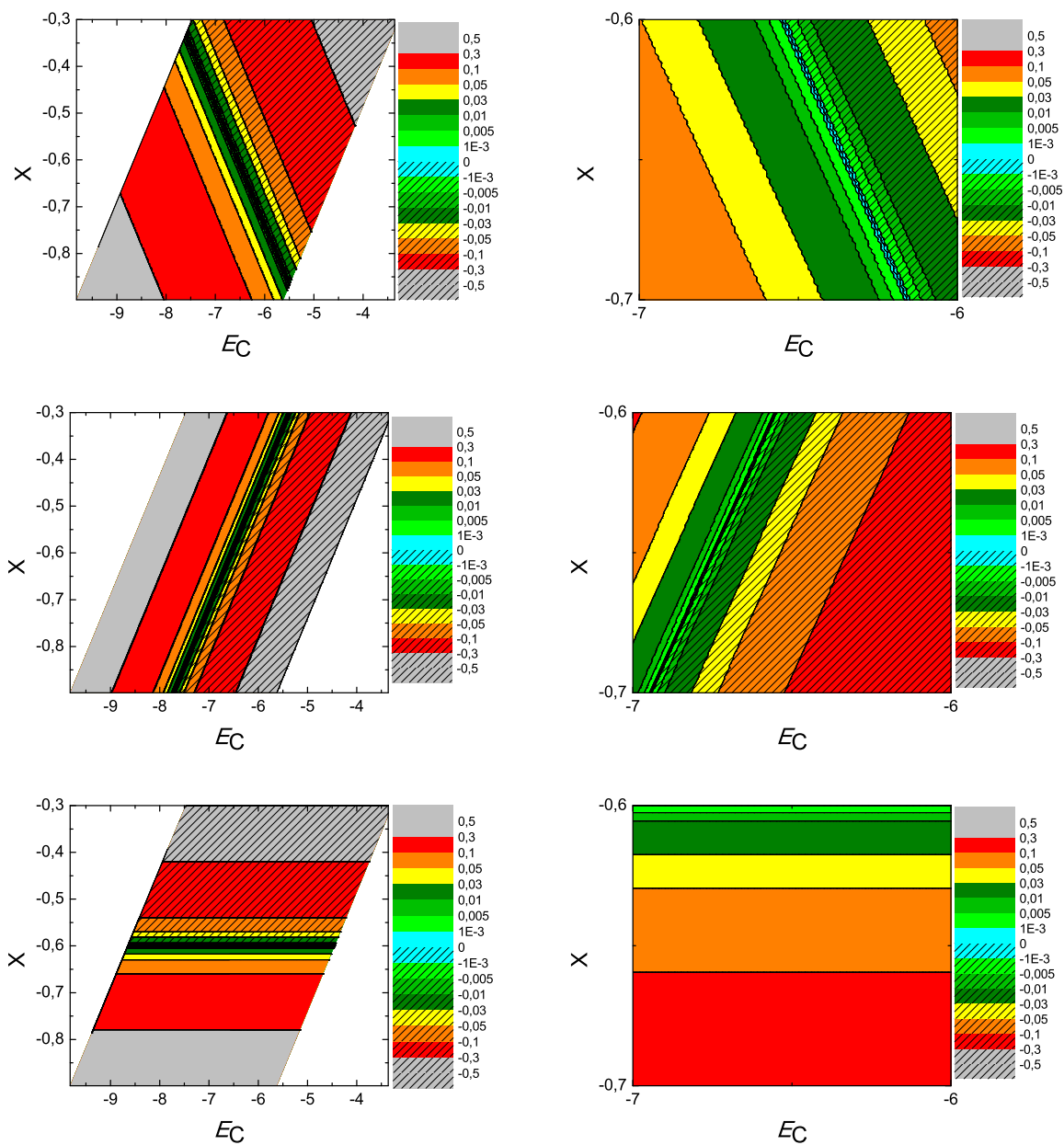
Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο toluene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.28), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 \\ 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.28. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

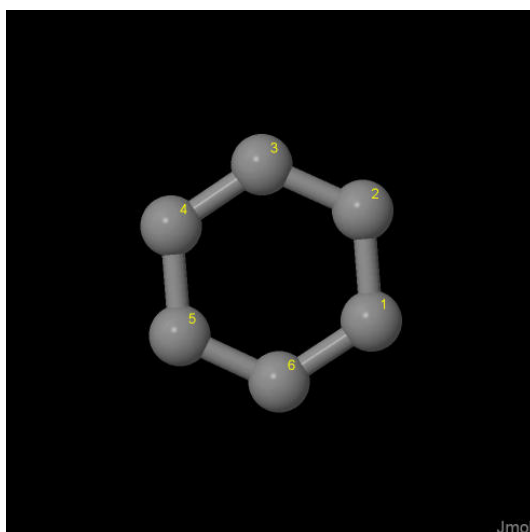
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.56), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.56: Διαγράμματα ισοϋψών για το τολουένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.29 Τετραλίνη (tetralin, $C_{10}H_{12}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα της τετραλίνης, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στην τετραλίνη (Σχήμα 3.57).



Σχήμα 3.57: Τετραλίνη tetralin $C_{10}H_{12}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στην τετραλίνη φαίνονται στον Πίνακα 3.29.

Πίνακας 3.29: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στην τετραλίνη σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	3.4970	1.8691	1.4279
C	3.3865	3.2708	1.4701
C	2.1104	3.8525	1.4907
C	0.9562	3.0744	1.4743
C	1.0659	1.6823	1.4364
C	2.3278	1.0946	1.4138

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές της ενέργειας HOMO [62, 63] ενώ το χάσμα E_g το βρήκαμε από τα δεδομένα του NIST [10], συγκεκριμένα, από το uv/visible spectrum η τελευταία κορυφή μας δίνει το E_g . $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -8.45 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.006 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 4.444 \text{ eV}$.

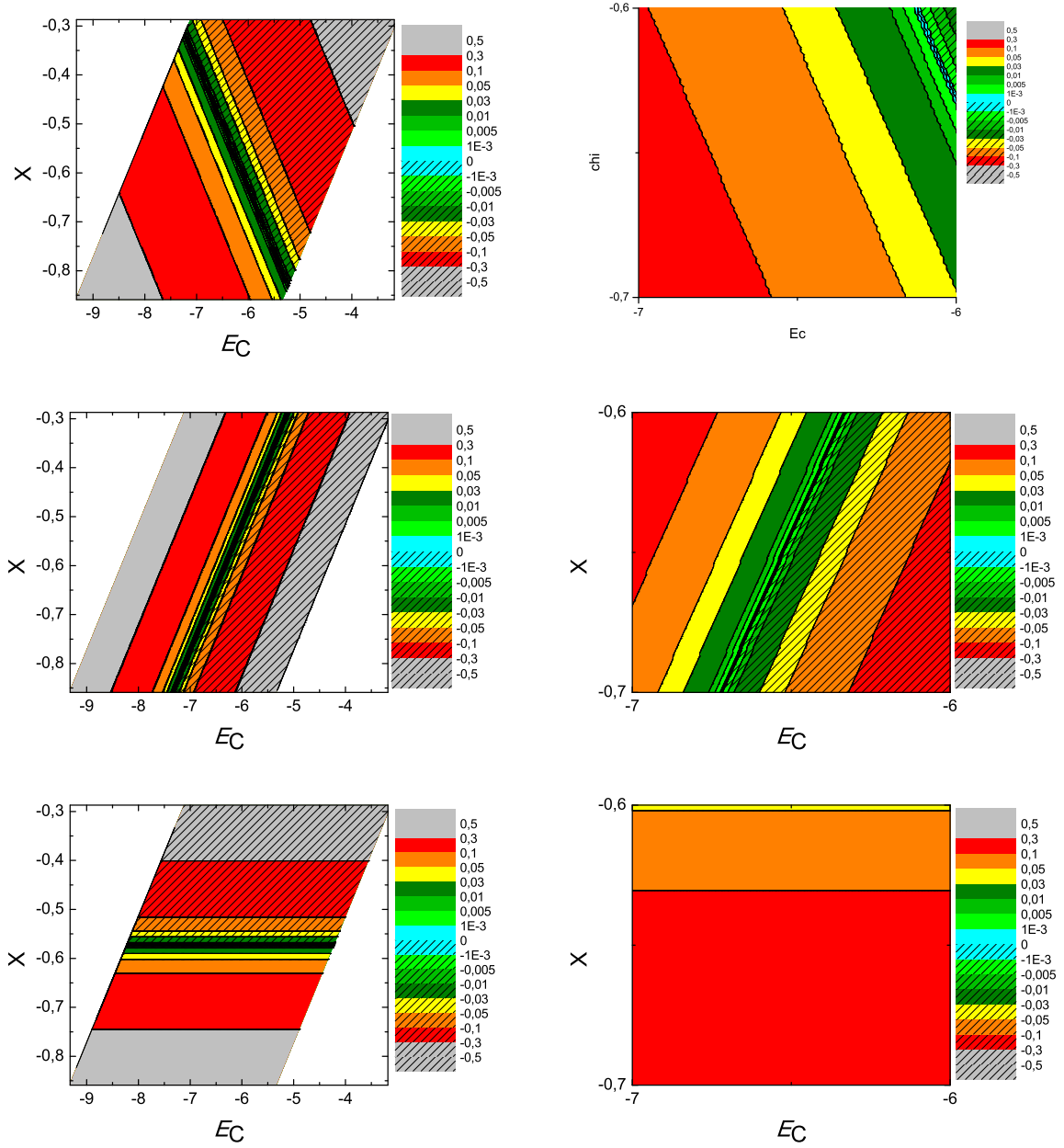
Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο tetralin.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.29), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t & 0 & 0 \\ t & E_C & t & 0 \\ 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.29. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

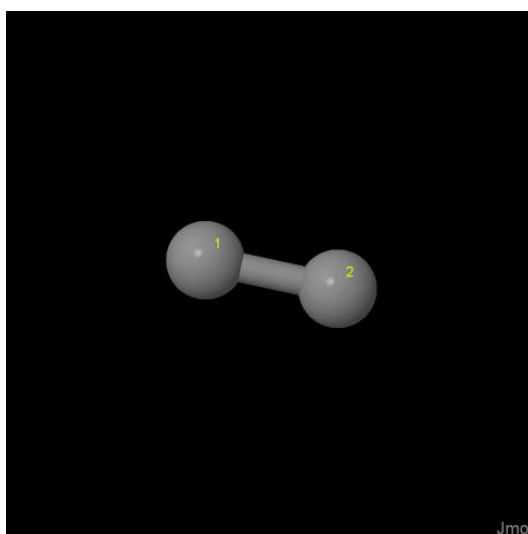
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.58), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7 \text{ eV}$ και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.58: Διαγράμματα ισοϋψών για την τετραλίνη με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.30 Προπένιο (propene, C_3H_6)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του προπένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο προπένιο (Σχήμα 3.59).



Σχήμα 3.59: Προπένιο propene C_3H_6 . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο προπένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.30.

Πίνακας 3.30: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο προπένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	1.7706	1.9676	1.1832
C	3.0741	1.6868	1.1862

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [15, 22, 48, 64–66], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [25]. $HOMO_{exp} = -9.95$ eV, $LUMO_{exp} = -2.75$ eV, $E_{g, exp} = 7.2$ eV.

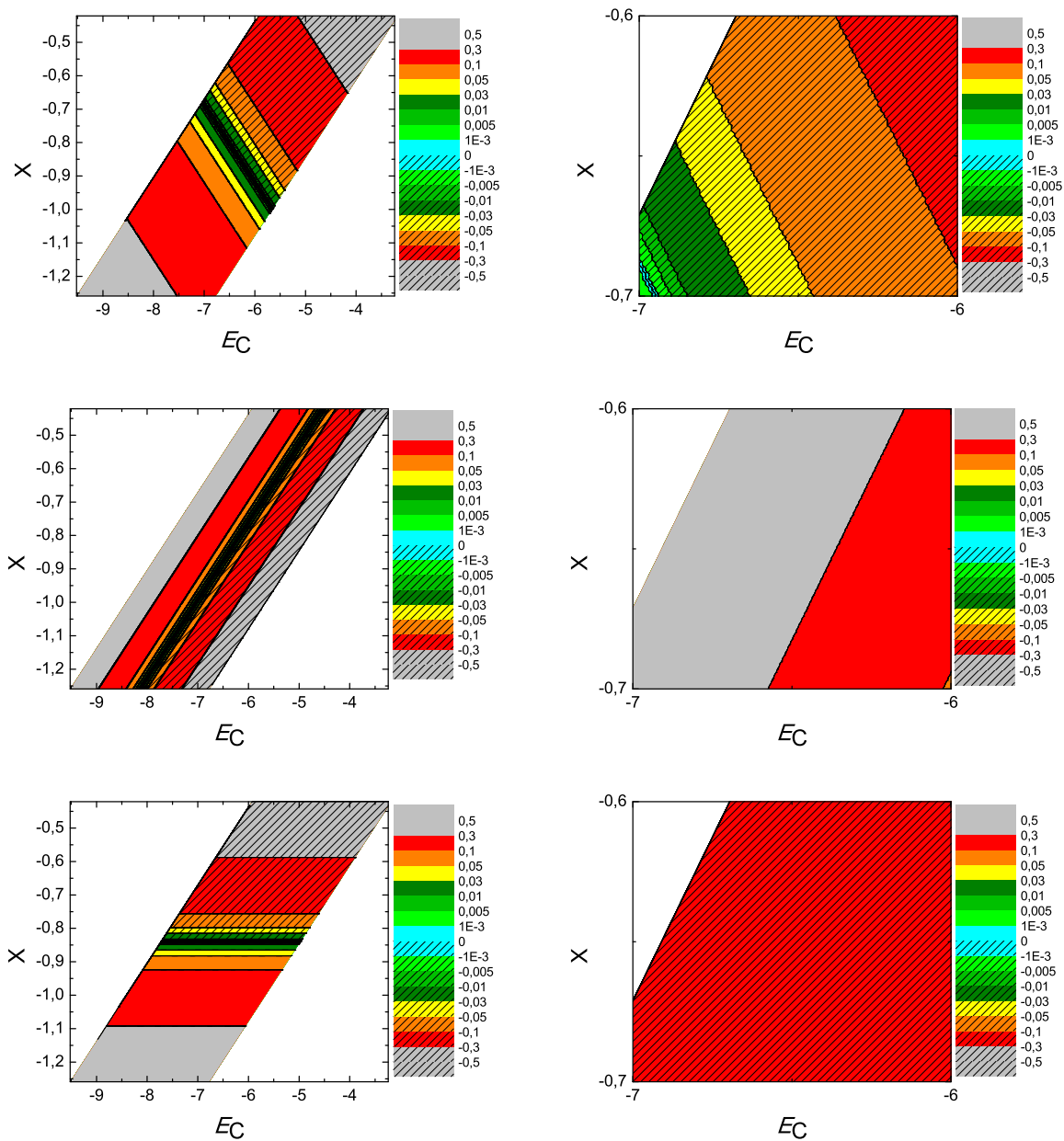
Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο propene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.30), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t \\ t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.30. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

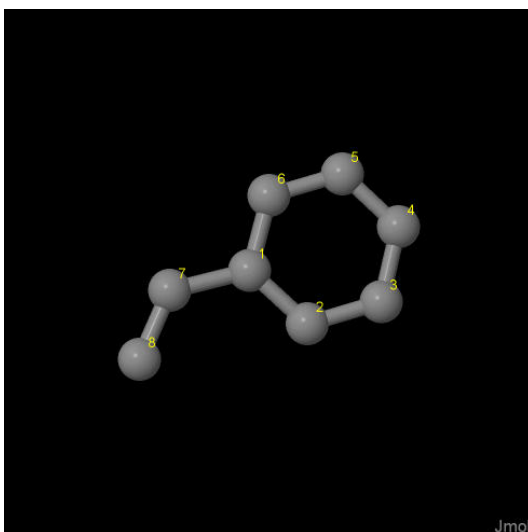
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.60), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.60: Διαγράμματα ισοϋψών για το προπένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.31 Στυρένιο (styrene, C_8H_8)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του στυρένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο στυρένιο (Σχήμα 3.61).



Σχήμα 3.61: Στυρένιο styrene C_8H_8 . Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο στυρένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.31.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [11, 52, 53, 67], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [59, 68]. $HOMO_{exp} = -8.55$ eV, $LUMO_{exp} = -4.15$ eV, $E_{g, exp} = 4.4$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο styrene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.31), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και

Πίνακας 3.31: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο στυρένιο σε A [10].

άτομο	x	y	z
C	2.8250	2.0579	1.5184
C	3.7643	1.5187	2.4168
C	5.0407	2.0616	2.5273
C	5.4142	3.1578	1.7434
C	4.4957	3.7049	0.8475
C	3.2172	3.1593	0.7387
C	1.4619	1.5245	1.3601
C	0.9074	0.4901	2.0046

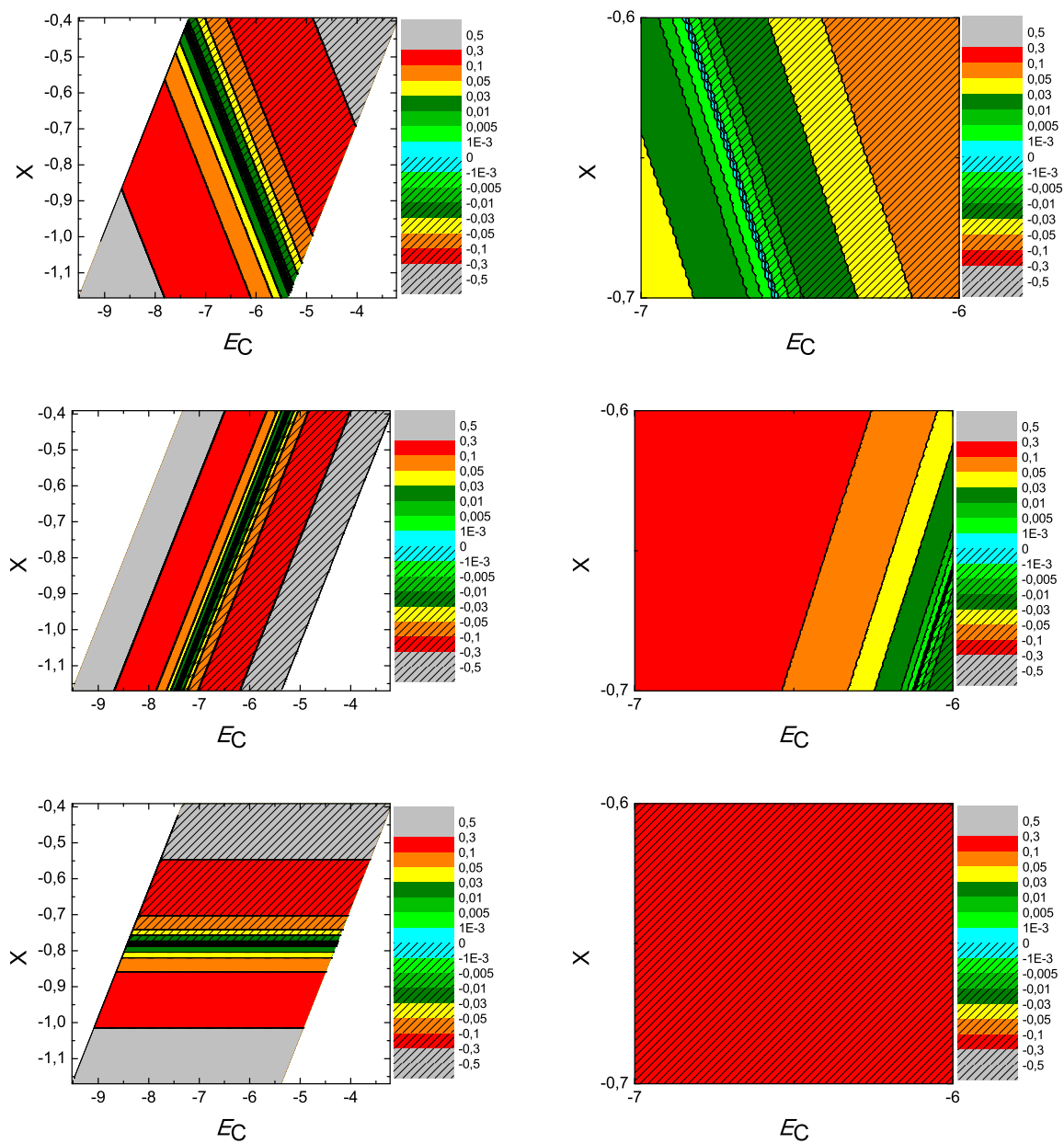
του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & t & 0 \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ t & 0 & 0 & 0 & t & E_C & 0 & 0 \\ t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_C & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.31. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

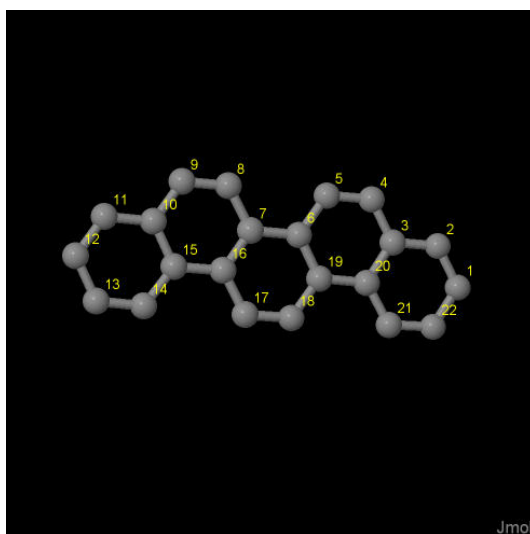
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.62), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.62: Διαγράμματα ισοϋψών για το στυρένο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.32 Πικένιο (picene, $C_{22}H_{14}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του πικένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο πικένιο (Σχήμα 3.63).



Σχήμα 3.63: Πικένιο *picene* $C_{22}H_{14}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο πικένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.32.

Πίνακας 3.32: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο πικέλιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	8.6685	1.1251	1.5612
C	7.8839	2.1207	1.0178
C	6.9034	2.7820	1.7957
C	6.0896	3.8131	1.2355
C	5.1436	4.4550	1.9772
C	4.9144	4.1313	3.3554
C	3.9082	4.8160	4.1396
C	3.0913	5.8518	3.5769
C	2.1431	6.4986	4.3115
C	1.9147	6.1762	5.6839
C	0.9277	6.8534	6.4393
C	0.7091	6.5405	7.7647
C	1.4800	5.5315	8.3751
C	2.4491	4.8572	7.6568
C	2.6998	5.1534	6.2937
C	3.7096	4.4678	5.5025
C	4.5222	3.4406	6.0552
C	5.4735	2.7934	5.3138
C	5.7050	3.1103	3.9474
C	6.7169	2.4202	3.1628
C	7.5400	1.3935	3.6889
C	8.4911	0.7613	2.9108

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [26, 28], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [18]. $\text{HOMO}_{\text{exp}} = -7.5 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{exp}} = -4.2 \text{ eV}$, $E_{g \text{ exp}} = 3.3 \text{ eV}$.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο `picene.input` τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.32), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

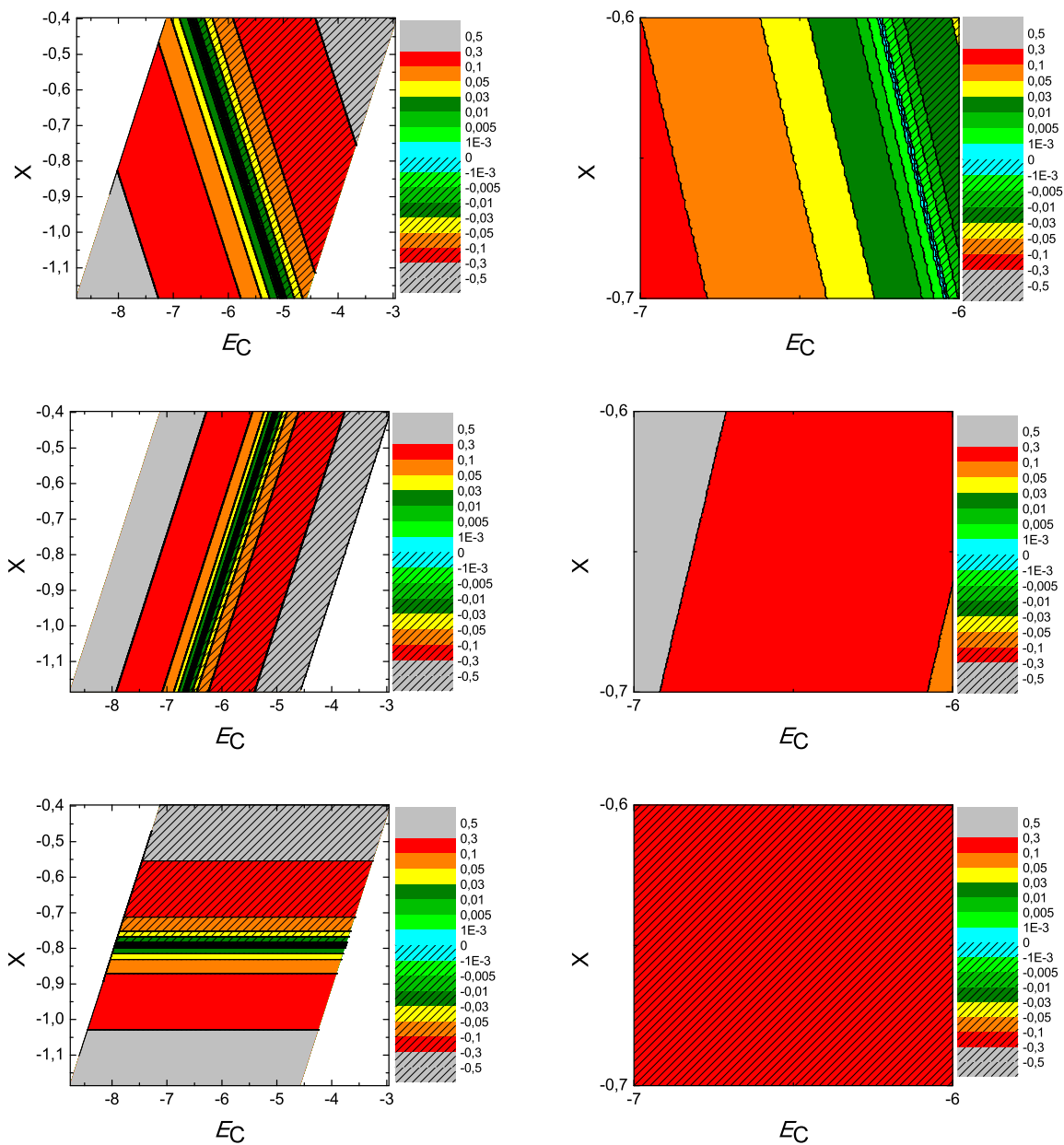
Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\ t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\ 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C \\ t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \end{bmatrix} \quad (3.32)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.32. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και

το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

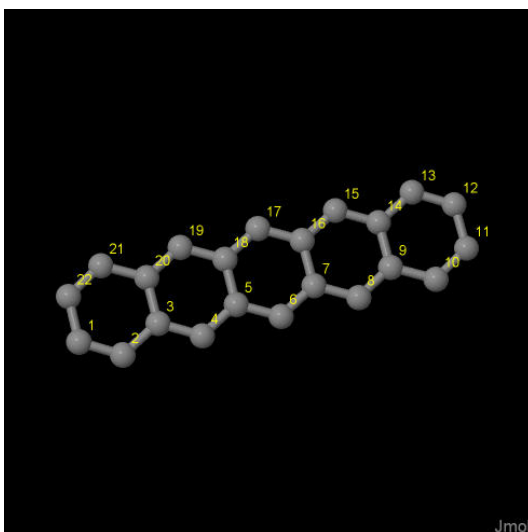
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.64), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.64: Διαγράμματα ισοϋψών για το πικέριο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.33 Πεντακένιο (pentacene, $C_{22}H_{14}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του πεντακένιου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο πεντακένιο (Σχήμα 3.65).



Σχήμα 3.65: Πεντακένιο pentacene $C_{22}H_{14}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο πεντακένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.33.

Στις αναφορές βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO [26], LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g [13,14]. $HOMO_{exp} = -6.6$ eV, $LUMO_{exp} = -4.45$ eV, $E_{g,exp} = 2.15$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο pentacene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.33), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και

Πίνακας 3.33: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο πεντακένιο σε \AA [10].

άτομο	x	y	z
C	1.5467	1.0067	6.1902
C	2.8744	0.6950	6.2622
C	3.8181	1.2535	5.3354
C	5.1735	0.9540	5.3855
C	6.0981	1.5079	4.4688
C	7.4678	1.2100	4.5132
C	8.3785	1.7627	3.6012
C	9.7616	1.4668	3.6400
C	10.6579	2.0181	2.7333
C	12.0625	1.7224	2.7667
C	12.9217	2.2788	1.8627
C	12.4378	3.1754	0.8550
C	11.1102	3.4871	0.7830
C	10.1665	2.9286	1.7098
C	8.8111	3.2282	1.6598
C	7.8865	2.6743	2.5765
C	6.5168	2.9723	2.5321
C	5.6061	2.4195	3.4441
C	4.2230	2.7154	3.4053
C	3.3267	2.1640	4.3120
C	1.9220	2.4597	4.2785
C	1.0629	1.9032	5.1824

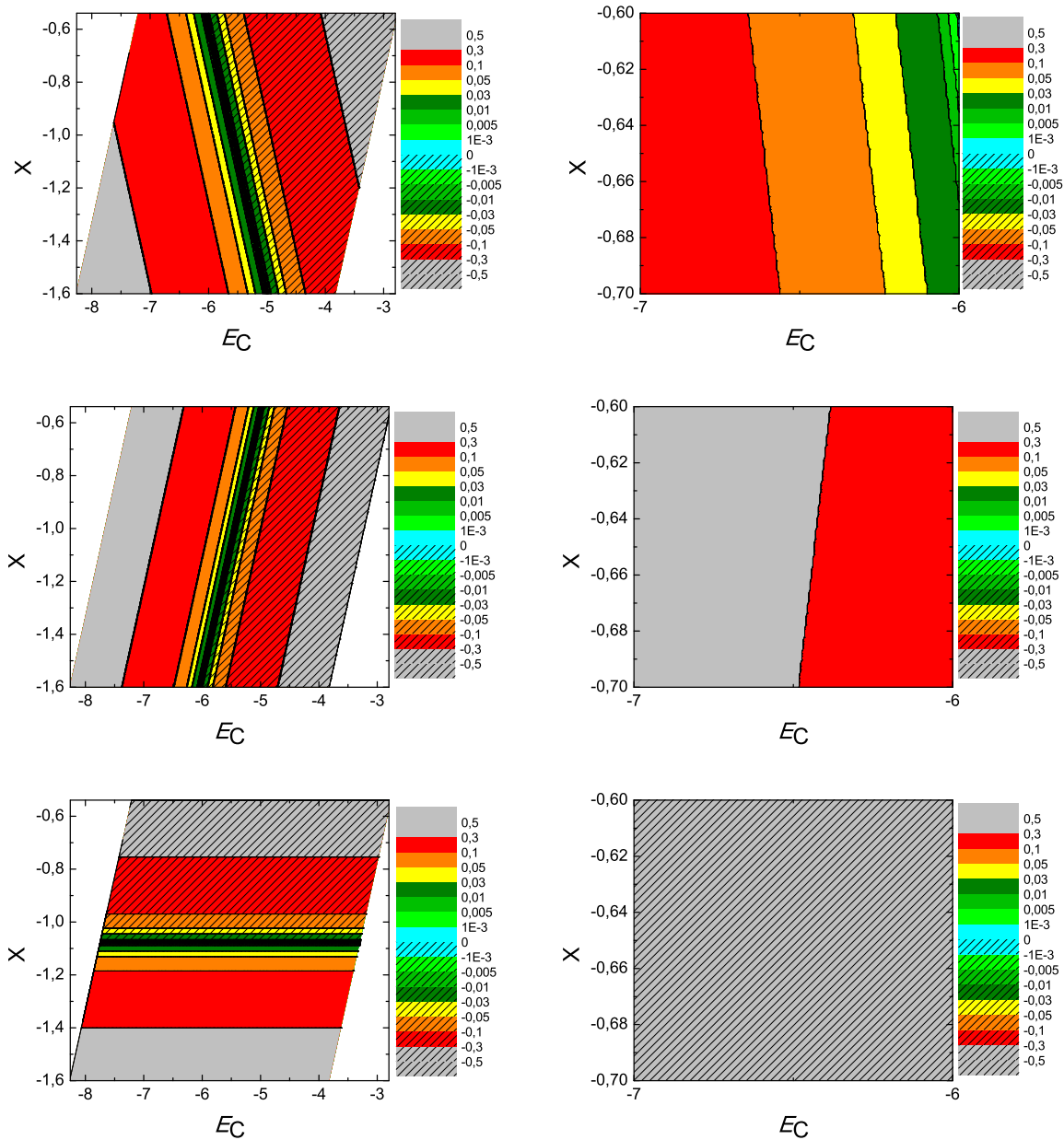
του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\
 t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t E_C
 \end{bmatrix}
 \tag{3.33}$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.33. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

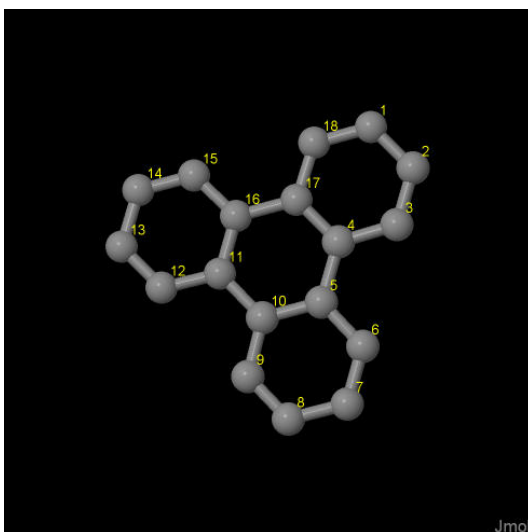
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.66), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.66: Διαγράμματα ισοϋψών για το πεντακένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.34 Τριφαινυλένιο (triphenylene, $C_{18}H_{12}$)

Θα χρειαστούμε τις συντεταγμένες κάθε ατόμου άνθρακα του τριφαινυλενίου, τις οποίες παίρνουμε από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [10]. Χρησιμοποιώντας το Jmol κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου που συνεισφέρει p_z ηλεκτρόνια, στο τριφαινυλένιο (Σχήμα 3.67).



Σχήμα 3.67: Τριφαινυλένιο triphenylene $C_{18}H_{12}$. Παρουσιάζονται οι θέσεις των ατόμων, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, από τα δεδομένα του NIST [10].

Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στο τριφαινυλένιο φαίνονται στον Πίνακα 3.34.

από τα δεδομένα του NIST [10] βρίσκουμε τις πειραματικές τιμές των ενεργειών HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g . Συγκεκριμένα, από το uv/visible spectrum η τελευταία κορυφή μας δίνει το E_g ενώ η κατακόρυφος τιμή της ενέργειας ιονισμού του αερίου [28] μας δίνει το HOMO. $HOMO_{exp} = -7.8$ eV, $LUMO_{exp} = -4.1$ eV, $E_{g,exp} = 3.7$ eV.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για το βενζόλιο, τροποποιημένο κατάλληλα υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα

Πίνακας 3.34: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου άνθρακα, τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια, στο τριφαινυλένιο σε Å [10].

άτομο	x	y	z
C	6.8073	4.6593	0.8256
C	7.7332	4.3087	1.8166
C	7.3306	3.5210	2.8801
C	6.0030	3.0525	3.0036
C	5.5855	2.2167	4.1348
C	6.4919	1.8426	5.1526
C	6.1074	1.0539	6.2219
C	4.7830	0.6061	6.3106
C	3.8755	0.9585	5.3280
C	4.2414	1.7630	4.2253
C	3.2714	2.1321	3.1884
C	1.9266	1.7014	3.2465
C	1.0051	2.0448	2.2738
C	1.4038	2.8428	1.1937
C	2.7143	3.2779	1.1128
C	3.6758	2.9419	2.0924
C	5.0635	3.4087	1.9982
C	5.5014	4.2139	0.9225

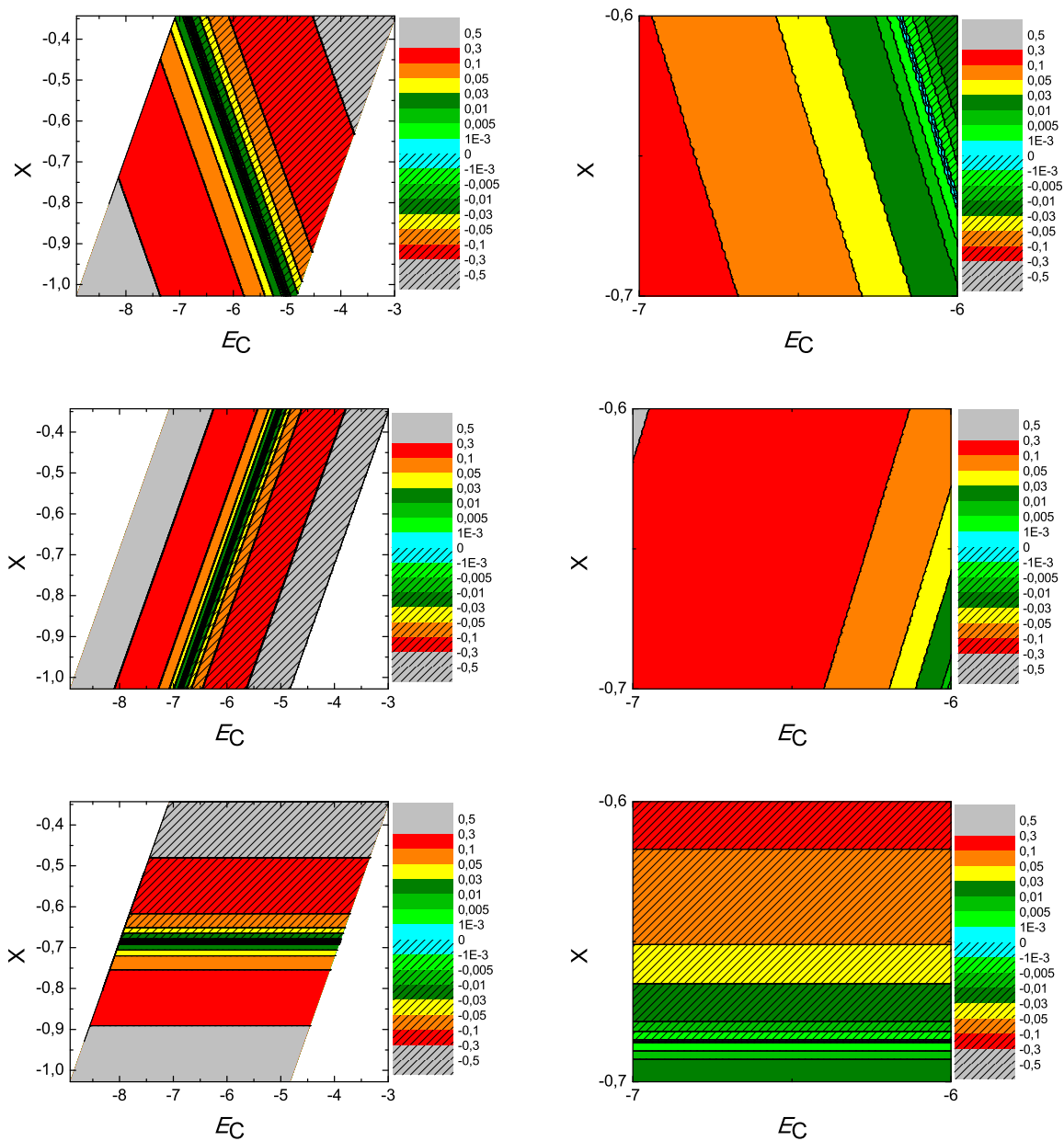
διαβάζει από το αρχείο triphenylene.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 3.34), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους.

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε είναι:

$$\begin{bmatrix}
 E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\
 t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\
 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\
 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C & t \\
 t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_C
 \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

όπου $t = V_{pp\pi}$ (Εξ. 2.12). Το πρόγραμμα θεωρεί το E_C και το X μεταβλητές και εκτελεί την παραπάνω διαδικασία για εύρη τιμών και βήματα, τα οποία καθορίζουμε εμείς. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα 3.34. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τέλος, προσαρμόζουμε το μέγιστο σφάλμα των HOMO, LUMO και E_g και το πρόγραμμα τυπώνει στο αρχείο fort.200 τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ίσο ή μικρότερο σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή].

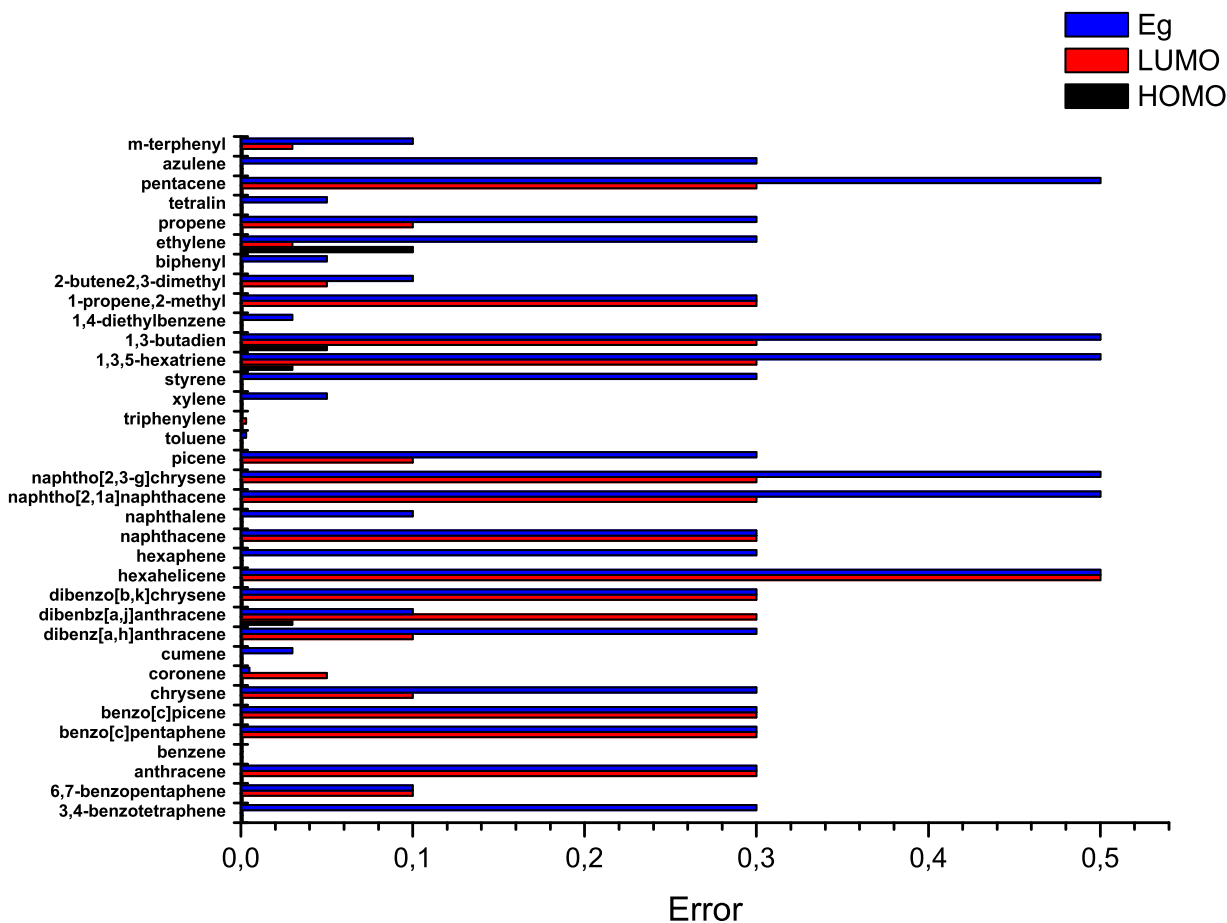
Στη συνέχεια παρουσιάζονται έξι διαγράμματα ισοϋψών (Σχήμα 3.68), φτιαγμένα στο Origin, στα οποία οι άξονες είναι το E_C και το X , το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στα HOMO, LUMO και E_g , και το μέγιστο σφάλμα είναι 0.5. Η δεξιά στήλη επικεντρώνεται στις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).



Σχήμα 3.68: Διαγράμματα ισοϋψών για το τριφαινυλένιο με άξονες το E_C και το X , ενώ το χρώμα εκφράζει το σχετικό σφάλμα στο HOMO, το LUMO και το E_g , αντιστοίχως. Στη δεξιά στήλη βλέπουμε τα διαγράμματα επικεντρωμένα γύρω από τις τιμές της αναφοράς [8], οι οποίες είναι $E_C = -6.7$ eV και $X = -0.63$ (Εξ. 2.12).

3.35 Συμπεράσματα

Στη συνέχεια παρουσιάζουμε ένα ιστόγραμμα φτιαγμένο στο Origin στο οποίο βλέπουμε το ελάχιστο σφάλμα για το E_C από 6 έως 7 eV και X από 0.6 έως 0.7, για κάθε μόριο (Σχήμα 3.69).

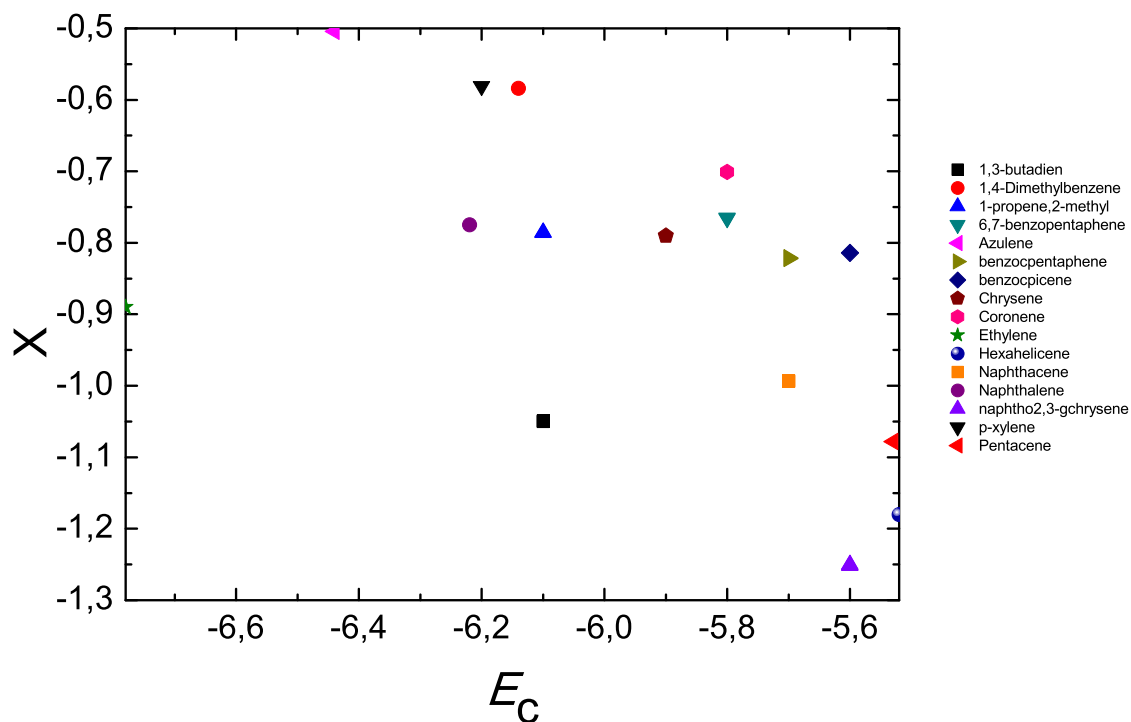


Σχήμα 3.69: Ιστόγραμμα στο οποίο παρουσιάζεται το ελάχιστο σφάλμα σε HOMO, LUMO και E_g , για E_C από 6 έως 7 eV και X από 0.6 έως 0.7, για κάθε μόριο.

Παρατηρούμε ότι το σφάλμα για το HOMO είναι πολύ μικρό για όλα τα μόρια, ενώ το LUMO και το E_g παρουσιάζουν μεγάλα σφάλματα για περιοχή τιμών E_C από 6 έως 7 eV και X από 0.6 έως 0.7.

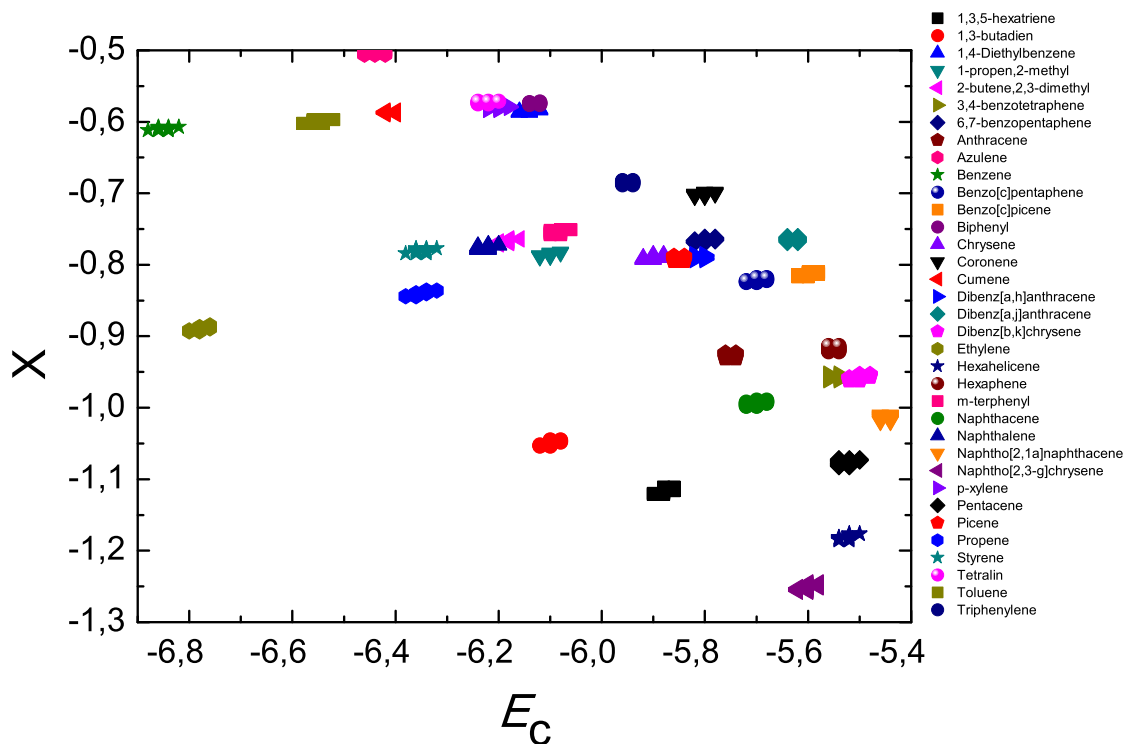
Τέλος, παρουσιάζουμε διαγράμματα με τα ζεύγη των E_C και X , για όλα τα μόρια,

κάτω από ένα ορισμένο σφάλμα στο HOMO, LUMO και E_g , ταυτοχρόνως. Τα σφάλματα είναι 0.001 (Σχήμα 3.70), 0.005 (Σχήμα 3.71), 0.01 (Σχήμα 3.72), 0.05 (Σχήμα 3.73) και 0.1 (Σχήμα 3.74).



Σχήμα 3.70: Ο οριζόντιος άξονας είναι το E_C , ενώ ο κατακόρυφος το X . Παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα για σφάλματα στα HOMO, LUMO και E_g ίσα ή μικρότερα του 0.001, ταυτοχρόνως. Ο λόγος που λείπουν κάποια μόρια είναι ότι δεν είχαμε αποτελέσματα για τα μόρια αυτά, για τόσο μικρό σφάλμα.

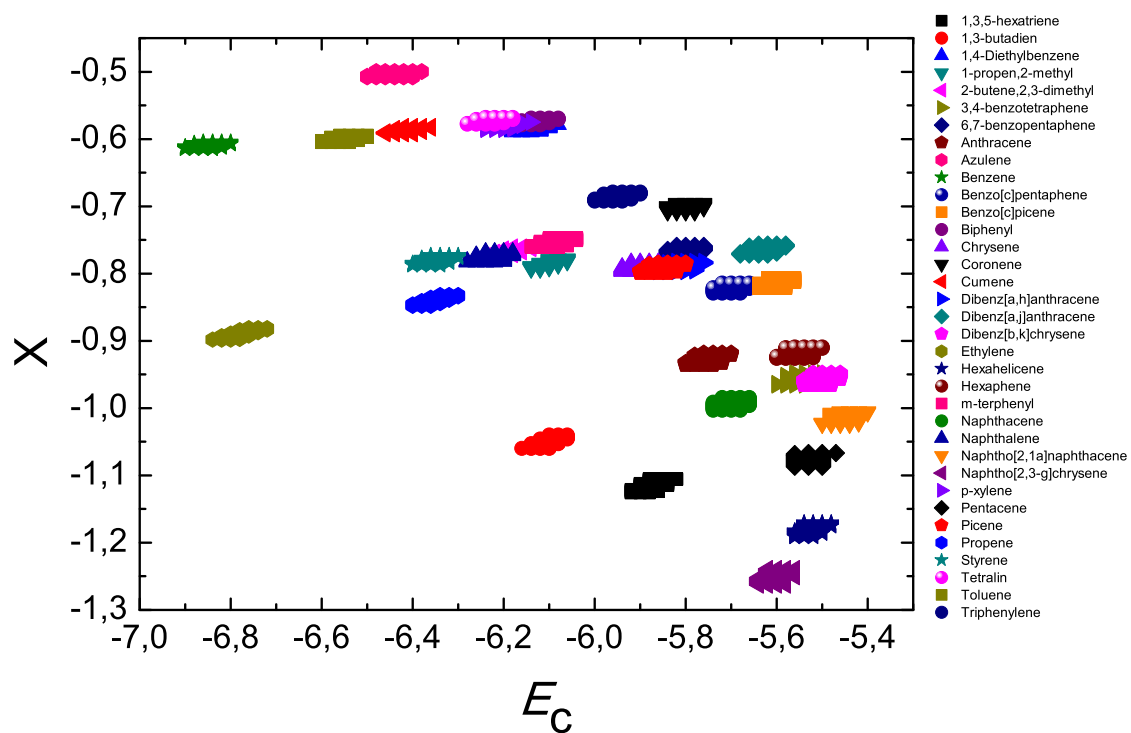
Στον Πίνακα 3.35 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές για τα E_C και X , για όλα τα μόρια, καθώς και το αντίστοιχο μέγιστο σφάλμα. Παρατηρούμε ότι οι καλύτερες τιμές, για τα μόρια τα οποία μελετήσαμε, είναι χονδροειδώς, $E_C \approx -5.9 \pm 0.4$ και $X \approx -0.9 \pm 0.2$.



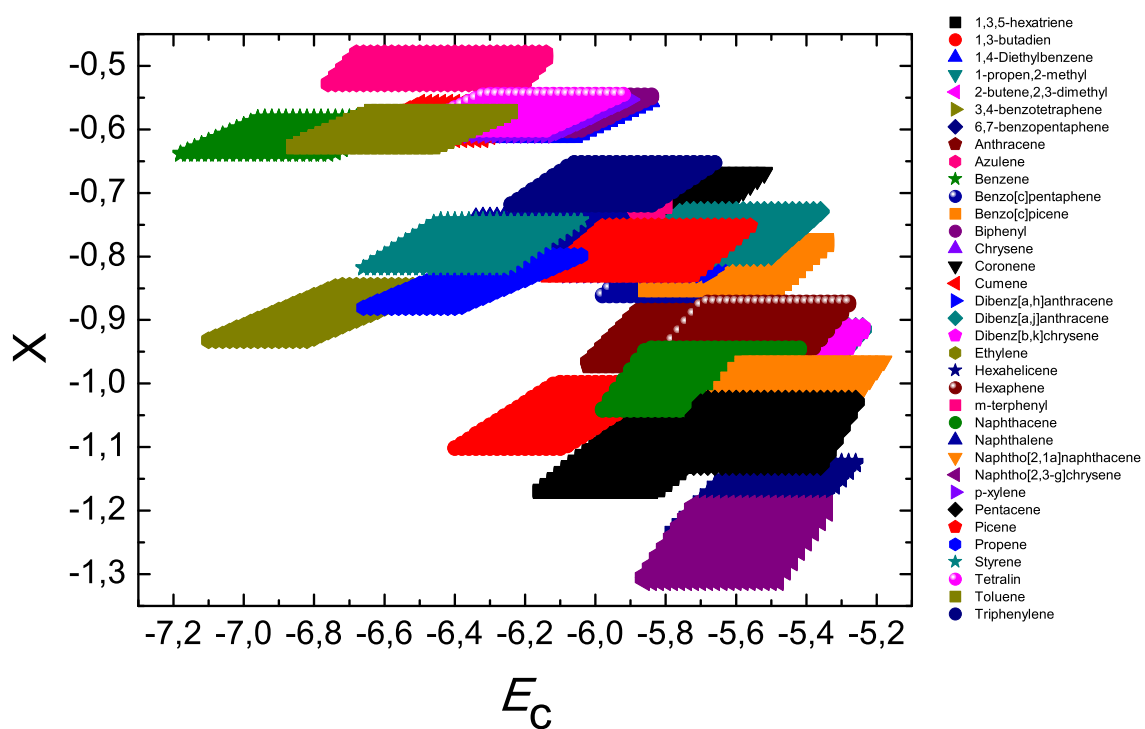
Σχήμα 3.71: Ο οριζόντιος άξονας είναι το E_C , ενώ ο κατακόρυφος το X . Παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα για σφάλματα στα HOMO, LUMO και E_g ίσα ή μικρότερα του 0.005, ταυτοχρόνως.

Πίνακας 3.35: Η πρώτη στήλη παρουσιάζει το μέγιστο σφάλμα σε HOMO, LUMO και E_g , η δεύτερη τη μέση τιμή του E_C ($\langle E_C \rangle$), η τρίτη το σφάλμα μέσης τιμής του E_C (σE_C), η τέταρτη τη μέση τιμή του X ($\langle X \rangle$) και τέλος η πέμπτη το σφάλμα μέσης τιμής του X (σX).

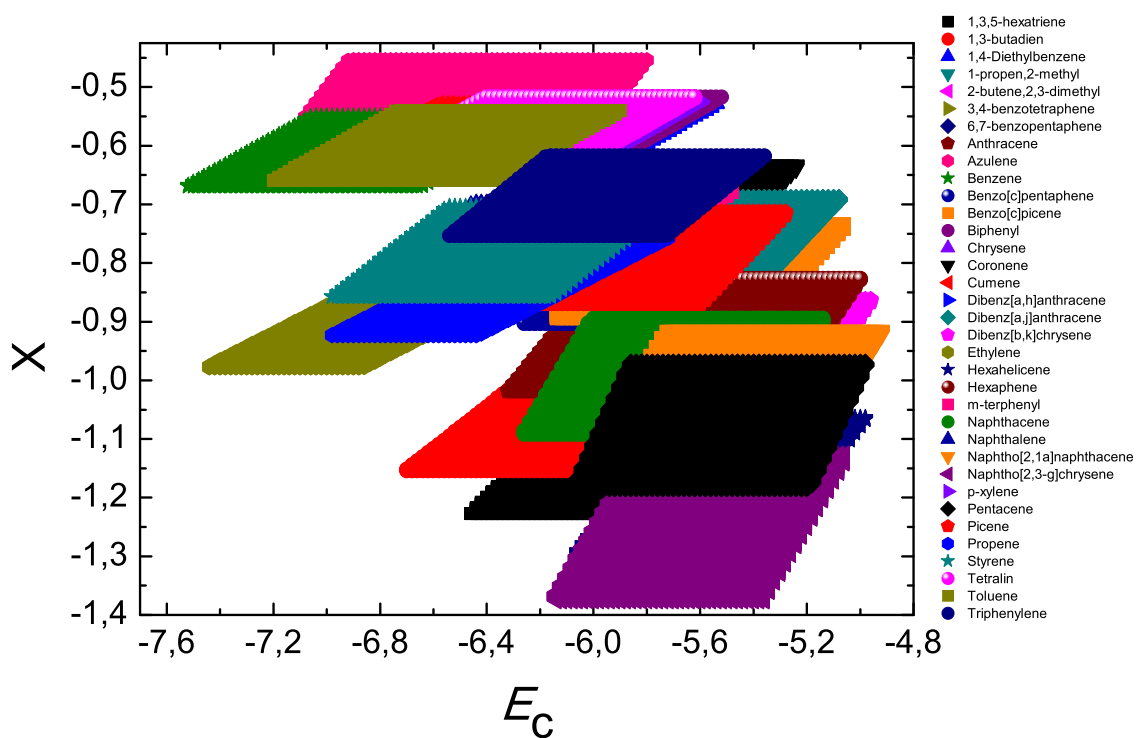
Μέγιστο σφάλμα	$\langle E_C \rangle$ (eV)	σE_C (eV)	$\langle X \rangle$	σX
0.001	-5.9013	0.3284	-0.8905	0.2185
0.005	-5.9191	0.3659	-0.8519	0.1897
0.01	-5.9238	0.3629	-0.8469	0.1885
0.05	-5.9117	0.3873	-0.8525	0.1914
0.1	-5.9154	0.4467	-0.8521	0.1965



Σχήμα 3.72: Ο οριζόντιος άξονας είναι το E_C , ενώ ο κατακόρυφος το X . Παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα για σφάλματα στα HOMO, LUMO και E_g ίσα ή μικρότερα του 0.01, ταυτοχρόνως.



Σχήμα 3.73: Ο οριζόντιος άξονας είναι το E_C , ενώ ο κατακόρυφος το X . Παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα για σφάλματα στα HOMO, LUMO και E_g ίσα ή μικρότερα του 0.05, ταυτοχρόνως.



Σχήμα 3.74: Ο οριζόντιος άξονας είναι το E_C , ενώ ο κατακόρυφος το X . Παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα για σφάλματα στα HOMO, LUMO και E_g ίσα ή μικρότερα του 0.1, ταυτοχρόνως.

Παράρτημα Α΄

ΕΙΣΩΣΗ Schrödinger ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΙΝΑΚΑ ΣΕ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΘΕΣΕΩΣ

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

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

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

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

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

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

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

Ομοίως:

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

$\chi\alpha$

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

Παράρτημα Β'

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Γενικώς, τα προγράμματα δημιουργήθηκαν από τον Επιβλέποντα της Διπλωματικής Εργασίας και τροποποιήθηκαν από τον συγγραφέα της Διπλωματικής Εργασίας, Δημήτριο Νιώρα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν εφόσον γίνεται αναφορά στο πρωτότυπο.

Παρακάτω, ως αρχικό παράδειγμα, παρατίθεται το πρόγραμμα για το βενζόλιο (benzene). Συγκεκριμένα: το αρχείο benzene.f που περιέχει το κυρίως πρόγραμμα, το αρχείο benzene.input από όπου διαβάζονται χρήσιμα δεδομένα και τέλος το αρχείο fort0.005.200, όπου φαίνονται τα αποτελέσματα του προγράμματος για μέγιστο σφάλμα 0.005. Το πρόγραμμα benzene.f, το οποίο περιγράφει το βενζόλιο μόνο με p_z τροχιακά, είχε δημιουργηθεί παλαιότερα από τον Επιβλέποντα της Διπλωματικής Εργασίας και απλώς χρησιμοποιήθηκε στη Διπλωματική αυτή Εργασία.

Στα υπόλοιπα, τα αρχεία με την κατάληξη .input περιέχουν δεδομένα, τα οποία διαβάζονται από τα αντίστοιχα προγράμματα με την κατάληξη .f. Σε σχέση με το αρχικό πρόγραμμα έχουν προστεθεί κυρίως μερικοί βρόχοι.

Αρχείο benzene.f

```
program benzene

    implicit none

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



```

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

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

! ! Executable Statements...
! read(*,*) parametrization
parametrization=3
! HKS=1, MMTS=2, Fitting=3
if (parametrization.eq.1) then
write(*,*) 'HKS parametrization'
chi=-0.63d0
else if (parametrization.eq.2) then
write(*,*) 'MMTS parametrization'
chi=-0.77d0
end if

      flag=0
info=0
iunit=(0.0d0,1.0d0)
! hbar = 1.05457148d-34 ! J s
! m = 9.10938188d-31 ! kg
! e = 1.60217646d-19 ! C
! so that we measure distance in Angstroem and V2 is in eV
ap=-0.77d0*(1.05457148**2)/(9.10938188*1.60217646)*1.0d2
pze=6

```

```

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

open(unit=20,file="benzene.input")
read(20,*) garbage
read(20,*) garbage
do i=1,N
read(20,2) x(i),y(i),z(i),elem(i)
2 format(3(f7.4,4x),a2)
if (parametrization.eq.1) then
if (elem(i).eq.'N2') then ! Nitrogen with coordination number 2
H(i,i)=( -7.9d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'N3') then ! Nitrogen with coordination number 3
H(i,i)=(-10.9d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'C ') then ! Carbon
H(i,i)=( -6.7d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'O1') then ! Oxygen with coordination number 1
H(i,i)=(-9.0d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'O2') then ! Oxygen with coordination number 1
H(i,i)=(-8.5d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
end if
else if (parametrization.eq.2) then
if (elem(i).eq.'N2') then ! Nitrogen with coordination number 2
H(i,i)=(-9.62d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'N3') then ! Nitrogen with coordination number 3
H(i,i)=(-11.48d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'C ') then ! Carbon
H(i,i)=(-6.56d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'O1') then ! Oxygen with coordination number 1
H(i,i)=(-10.0d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'O2') then ! Oxygen with coordination number 1
H(i,i)=(-9.0d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
end if
end if

3 format(a2,4x,3(f7.4,4x),f5.1,x,f5.1)
end do
read(20,6) de
6 format(3x,f7.4)
read (20,23) HOMOe,LUMOe,EGe
23 format (6x,f8.3,2x,6x,f8.3,2x,4x,f8.3)
close (unit=20) ECL=-20.0d0; ECR=0.0d0; NEC=1001
stepEC=(ECR-ECL)/(NEC-1)
chiL=-1.0d0; chiR=0.0d0; NEC=1001

```

```

stepchi=(chiR-chiL)/(Nchi-1)

    open(unit=21,file="benzene.output")
do iec=1,NEC
EC=ECL+stepEC*(iec-1)
write(21,1021) EC 1021 format('EC=' ,3x,f10.4)
do ichi=1,nchi
chi=chiL+stepchi*(ichi-1)
write(21,1022) chi
1022 format('chi=' ,2x,f10.4)
ap=-0.77d0*(1.05457148**2 (9.10938188*1.60217646)*1.0d2

    do i=1,N if (elem(i).eq.'C ') then !Carbon
H(i,i)=EC*(1.0d0,0.0d0) !onsite energy in eV
endif
enddo

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

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

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

```

```

REA(6,5)=1.0d0
REA(6,1)=1.0d0
REA(1,6)=1.0d0

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

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

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

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

      write(21,*)"the eigenvalues are"
do i=1,N
write(21,1) i,W(i)
1 format(i2,2x,es12.3)
enddo

      do i=1,N
if (i.eq.pze/2) then
HOMO = W(i)
LUMO = W(i+1)
endif
enddo
EG = LUMO - HOMO
write (21,*) "HOMO(eV) LUMO(eV) EG(eV)"
write (21,22) HOMO,LUMO,EG
22 format (f8.3,2x,f8.3,2x,f8.3)
write (21,*) "HOMOe(eV) LUMOe(eV) EGe(eV)"

```

```

write (21,24) HOMOe,LUMOe,EGe
24 format (f8.3,3x,f8.3,3x,f8.3)
sfHOMO=(HOMO-HOMOe)/HOMOe
sfLUMO=(LUMO-LUMOe)/LUMOe
sfEG=(EG-EGe)/EGe
write (21,25) sfHOMO,sfLUMO,sfEG
25 format ('sfHOMO=',f8.3,3x,'sfLUMO=',f8.3,3x,'sfEG=',f8.3)

```

```

write(100,100) EC, chi, sfHOMO, sfLUMO, sfEG
100 format('EC=', 3x, f10.4, 2x, 'chi=' , 2x, f10.4,
3x, 'sfHOMO=',f8.3,3x, 'sfLUMO=' ,f8.3,3x, 'sfEG=' ,f8.3)
if (((sfHOMO.ge.-0.01).and.(sfHOMO.le.0.01)).and.
((sfLUMO.ge.-0.01).and.(sfLUMO.le.0.01)).and.
((sfEG.ge.-0.01).and.(sfLEG.le.0.01))) then
write(200,100) EC,chi,sfHOMO,sfLUMO,sfEG
endif

```

```

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

```

```

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

```

```

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

```

```

close (unit=21)

```

```

end

```

```

include 'lapack-set.f'

```

Table B.1: fort0.005.200

EC=	-6.8800	chi=	-0.6120	sfHOMO=	0.004	sfLUMO=	0.005	sfEG=	0.004
EC=	-6.8600	chi=	-0.6120	sfHOMO=	0.002	sfLUMO=	0.000	sfEG=	0.004
EC=	-6.8600	chi=	-0.6110	sfHOMO=	0.002	sfLUMO=	0.001	sfEG=	0.002
EC=	-6.8600	chi=	-0.6100	sfHOMO=	0.001	sfLUMO=	0.002	sfEG=	0.001
EC=	-6.8600	chi=	-0.6090	sfHOMO=	0.001	sfLUMO=	0.003	sfEG=	-0.001
EC=	-6.8600	chi=	-0.6180	sfHOMO=	0.000	sfLUMO=	0.004	sfEG=	-0.003
EC=	-6.8600	chi=	-0.6170	sfHOMO=	-0.000	sfLUMO=	0.004	sfEG=	-0.004
EC=	-6.8400	chi=	-0.6120	sfHOMO=	-0.000	sfLUMO=	-0.004	sfEG=	0.004
EC=	-6.8400	chi=	-0.6110	sfHOMO=	-0.000	sfLUMO=	-0.004	sfEG=	0.002
EC=	-6.8400	chi=	-0.6100	sfHOMO=	-0.001	sfLUMO=	-0.003	sfEG=	0.001
EC=	-6.8400	chi=	-0.6090	sfHOMO=	-0.001	sfLUMO=	-0.002	sfEG=	-0.001
EC=	-6.8400	chi=	-0.6080	sfHOMO=	-0.002	sfLUMO=	-0.001	sfEG=	-0.003
EC=	-6.8400	chi=	-0.6070	sfHOMO=	-0.002	sfLUMO=	0.000	sfEG=	-0.004
EC=	-6.8200	chi=	-0.6070	sfHOMO=	-0.004	sfLUMO=	-0.004	sfEG=	-0.004

Αρχείο benzene.input

Benzaldehyde from NIST

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

```

1.9047  3.5333  0.2237  C
3.2883  3.3891  0.2345  C
3.8560  2.1213  0.1612  C
3.0401  0.9977  0.0771  C
1.6565  1.1421  0.0663  C
1.0888  2.4099  0.1396  C

```

de= 1.397 ! Angstroem !

HOMOe= -9.250 LUMOe= -4.45 EGe= 4.80 ! DRAFT references from...

Empirical LCAO parameters for pi molecular orbitals in planar organic molecules L.G.D Hawke, G. Kalosakas and C. Simserides, Molecular Physics **107** (2009) 1755.

L. Klasinc, B. Kovac, and H. Gusten, Pure Appl. Chem. **55** (1983) 289.

C.M. Hadal, J.B. Foresman, and K.B. Wiberg, J. Phys. Chem. **97** (1993) 4293.

Βιβλιογραφία

- [1] E.N. Οικονόμου, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος I, Μέταλλα, ημιαγωγοί, μονωτές. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο (2010). Μέρος δεύτερο: Εισαγωγή στη μέθοδο LCAO. Γενικά για τη μέθοδο LCAO. Και Κεφάλαιο 8. Η LCAO στην απλούστερη εκδοχή της: Μόρια.
- [2] R.M. Eisberg, Θεμελιώδης Σύγχρονη Φυσική, Έκδόσεις Πνευματικού, 4η έκδοση, σελ. 305, Αθήνα (1995).
- [3] (a) W.A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, Dover, New York (1989); (b) W.A. Harrison, Elementary Electronic Structure, World Scientific, River Edge, NJ (1999).
- [4] Λώρενς Χόουκ, Διπλωματική Εργασία: Υπολογισμός παραμέτρων της μεθόδου ισχυρής δέσμευσης για την μοντελοποίηση μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου στο DNA, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Επιβλέποντες Γ. Καλόσακας, Κ. Σιμσερίδης, Πάτρα (2007).
- [5] E. Hückel,
(a) Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen, Zeitschrift für Physik, 70, 204 (1931);
(b) Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten, *ibid.* 72, 310 (1931);
(c) Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III, *ibid.* 76, 628 (1932);
(d) Die freien Radikale der organischen Chemie. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. IV, *ibid.* 83, 632 (1933).
- [6] R.B. Woodward and R. Hoffmann, Stereochemistry of Electrocyclic Reactions, J. Am. Chem. Soc. 87, 395 (1965).

- [7] G.E. Davico, V.M. Bierbaum, C.H. DePuy, G. Barney Ellison, R.R. Squires, The C-H Bond Energy of Benzene, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 2590 (1995).
- [8] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Empirical LCAO parameters for molecular orbitals in planar organic molecules, *Mol. Phys.* 107, 1755 (2009).
- [9] M. Mantela, A. Morphis, M. Tassi, and C. Simserides, Lowest ionisation and excitation energies of biologically important heterocyclic planar molecules, *Molecular Physics* 114, 709 (2016).
- [10] National Institute of Standards and Technology (NIST), Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [11] J.O. Howell, J.M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R.M. Wightman, and J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 3968 (1984).
- [12] (a) J.A. Sell and A. Kupperman, *Chem. Phys.* 33, 367 (1978); (b) M. Gower, L.A.P. Kane-Maguire, J.P. Maier, and D.A. Sweigart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 316 (1977); (c) H. Bock, W. Kaim, and H.E. Rohwer, *J. Organomet. Chem.* 135, 14 (1977); (d) T. Kobayashi and S. Nagakura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 7, 187 (1975); (e) W. Schafer and A. Schweig, *Angew. Chem.* 84, 898 (1972); (f) T.A. Carlson and C.P. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* 10, 561 (1971); (g) H. Bock and W. Fuss, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* 10, 182 (1971).
- [13] C.N.R. Rao, *Ultra-violet and Visible Spectroscopy: Chemical Applications*, Butterworth, London (1975).
- [14] H.H. Perkampus, *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*, VCH, Weinheim (1992).
- [15] A. Kuppermann, W.M. Flicker, and O.A. Mosher, *Chem. Reviews* 79, 77 (1979).
- [16] W.M. Flicker, O.A. Mosher, and A. Kuppermann, *Chem. Phys. Lett.* 45, 492 (1977).
- [17] R.M. Gavin and S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* 60, 3231 (1974).
- [18] D. Biermann and W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3173 (1980).

- [19] H. Schmidt and A. Schweig, *Tetrahedron*. 32, 2239 (1976).
- [20] O.A. Mosher, W.M. Flicker, and A. Kuppermann, *Chem. Phys. Lett.* 19, 332 (1973); *J. Chem. Phys.* 59, 6502 (1973).
- [21] R. McDiarmid, *Chem. Phys. Lett.* 34, 130 (1975).
- [22] K. Kimura, S. Katsumata, T. Yamazaki, and H. Wakabayashi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 6, 41 (1975).
- [23] K.B. Wiberg, G.B. Ellison, J.J. Wendoloski, C.R. Brundle, and N.A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7179 (1976).
- [24] T. Koenig, T. Balle, and W. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 662 (1975).
- [25] I.C. Walker, T.M. Abuain, M.H. Palmer, and A.J. Beveridge, *Chem. Phys.* 109, 269 (1986).
- [26] W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 66, 828 (1977).
- [27] E. Clar and W. Schmidt, *Tetrahedron*. 32, 2563 (1976).
- [28] (a) E. Clar and W. Schmidt, *Tetrahedron*. 33, 2093 (1977); (b) R. Boschi and W. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 25, 2577 (1972).
- [29] (a) F. Marschner and H. Goetz, *Tetrahedron*. 30, 3451 (1974); (b) T. Kobayashi and S. Nagakura, *Chem. Lett.* p.903 (1972).
- [30] N.S. Hush, A.S. Cheung, and P.R. Hilton, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 7, 385 (1975).
- [31] (a) L. Klasinc, B. Kovac, S. Schoof, and H. Gusten, *Croat. Chem. Acta.* 51, 307 (1978); (b) C. Jongsma, H. Vermeer, F. Bickelhaupt, W. Schafer, and A. Schweig, *Tetrahedron*. 31, 2931 (1975); (c) W. Schafer, A. Schweig, F. Bickelhaupt, and H. Vermeer, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* 11, 924 (1972).
- [32] E. Heilbronner, T. Hoshi, J.L. von Rosenberg, and K.T. Hafner, *Nouv. J. Chim.* 1, 105 (1976).
- [33] D. Dougherty, J. Lewis, R.V. Nauman, and S.P. McGlynn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 19, 21 (1980).

- [34] Y. Lou, J. Chang, J. Jorgensen, and D.M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 15302 (2002).
- [35] H.-H. Perkampus, *UV atlas of organic compounds*, 3, E5/6 (1967).
- [36] H.-H. Perkampus, *UV atlas of organic compounds*, 3, E5/7 (1967).
- [37] B. Ruscic, B. Kovac, L. Klasinc, and H. Gusten, *Z. Naturforsch. A* 33, 1006 (1978).
- [38] I. Akiyama, K.C. Li, P.R. LeBreton, P.P. Fu, and R.G. Harvey, *J. Phys. Chem.* 83, 2997 (1979).
- [39] F. Almasy and H. Laemmel, *Helv. Chim. Acta*, 33, 2092 (1950).
- [40] F. Brogli and E. Heilbronner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 538 (1972).
- [41] B. Kovac, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide, and H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4314 (1980).
- [42] (a) E.J. McAlduff and K.N. Houk, *Can. J. Chem.* 55, 318 (1977); (b) P.D. Mollere, K.N. Houk, D.S. Bomse, and T.H. Morton, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4732 (1976); (c) W. Fuss and H. Bock, *J. Chem. Phys.* 61, 1613 (1974).
- [43] Johnson, E.A., *UV atlas of organic compounds*, 1, A1/3 (1966)
- [44] R. Gleiter, H. Hopf, M. Eckert-Maksic, and K.L. Noble, *Chem. Ber.* 113, 3401 (1980).
- [45] M.M. Kusakov, I.A. Shimanko, and M.V. Shishkina, "Ul'traioletovye Spekttry Pogloshcheniya Aromaticheskikh Uglevodorodov" (Ultraviolet Absorption Spectra of Aromatic Hydrocarbons), *Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscow* (1963).
- [46] M.S Newman, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4765 (1956).
- [47] S. Obenland, W. Schmidt, Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. IV. The helicenes, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6633 (1975).
- [48] T. Kobayashi, *Phys. Lett.* 69, 105 (1978).
- [49] G. Bieri and L. Asbrink, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 20, 149 (1980).
- [50] J. Merer and R.S. Mulliken, *Chem. Rev.* 69, 639 (1969).

- [51] W. Kaim, H. Tesmann, and H. Bock, *Chem. Ber.* 113, 3221 (1980).
- [52] H. Bock, G. Wagner, and J. Kroner, *Chem. Ber.* 105, 3850 (1972).
- [53] H. Bock and G. Wagner, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* 11, 119 (1972).
- [54] T. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 56, 3224 (1983).
- [55] C.J. Timmons and M.J. Perkins, *UV atlas of organic compounds*, 2, D10/80 (1966).
- [56] B.O. Roos, M.P. Fulscher, P.-A. Malmqvist, M. Merchán, and L. Serrano-Andrés, in *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, edited by S.R. Langhoff, Kluwer Academic, Amsterdam (1995).
- [57] M. Klessinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 525 (1972).
- [58] T. Koenig, M. Tuttle, and R.A. Wielessek, *Tetrahedron Lett.* 15, 2537 (1974).
- [59] J.B. Lambert, H.F. Shurvell, and D.A. Lightner, *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice-Hall, Upper Saddle River (1998).
- [60] L. Klasinc, I. Novak, M. Scholz, and G. Kluge, *Croat. Chem. Acta.* 51, 43 (1978).
- [61] P.K. Bischof, M.J.S. Dewar, D.W. Goodman, and T.B. Jones, *J. Organomet. Chem.* 82, 89 (1974).
- [62] F. Brogli, E. Giovannini, E. Heilbronner, and R. Schurter, *Chem. Ber.* 106, 961 (1973).
- [63] J.P. Maier and D.W. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 69, 196 (1973).
- [64] R.M. White, T.A. Carlson, and D.P. Spears, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 3, 59 (1974).
- [65] (a) G. Hentrich, E. Gunkel, and M. Klessinger, *J. Mol. Struct.* 21, 231 (1974);
(b) U. Weidner and A. Schweig, *J. Organomet. Chem.* 39, 261 (1972).
- [66] P. Mollere, H. Bock, G. Becker, and G. Fritz, *J. Organomet. Chem.* 46, 89 (1972).

- [67] (a) P. Bruckmann and M. Klessinger, *Chem. Ber.* 107, 1108 (1974); (b) T. Kobayashi, K. Yokota, and S. Nagakura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 3, 449 (1973); (c) E.W. Fu and R.C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2283 (1978).
- [68] J. Wan and H. Nakatsuji, *Chem. Phys.* 302, 125 (2004).