



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

Μεταβίβαση φορτίου σε δικυανοπολυίμια  
(NC...CC...CN) με Ισχυρή Δέσμευση και  
RT-TDDFT

Ιωάννης Πίσπας

Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2022





NATIONAL AND KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF ATHENS  
DEPARTMENT OF PHYSICS  
SECTION OF CONDENSED MATTER PHYSICS

**Charge transfer in dicyanopolynes (NC...CC...CN)  
via Tight Binding and RT-TDDFT**

**Ioannis Pispas**

Diploma Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides

ATHENS 2022



## Ευχαριστίες

Πρώτον από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Κωνσταντίνο Σιμσερίδη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ και να εντρυφήσω πάνω στο θέμα της μεταβίβασης φορτίου σε ολιγομερή πολυμερή, αλλά και να με εντάξει στο φιλικό περιβάλλον της ερευνητικής του ομάδας. Η διάθεση του για βοήθεια και η άμεση προθυμία του να εξηγήσει με σαφήνεια και στοχευμένα οποιοδήποτε κομμάτι, επιστημονικό είτε τεχνικό, αφορούσε στην συντέλεση της παρούσας εργασίας είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά του που με έκαναν να θελήσω περισσότερο να ασχοληθώ με το θέμα και να φέρω εις πέρας αυτήν την εργασία. Ήταν πάντα άμεσα διαθέσιμος να βοηθήσει σε οποιοδήποτε κομμάτι είχα κάποιο πρόβλημα, καθώς και να με παροτρύνει να εμβαθύνω ακόμη περισσότερο τις γνώσεις μου στην Φυσική, αλλά και στο προγραμματισμό, που αποτέλεσε βασικό εργαλείο για την μελέτη του θέματος της εργασίας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή του Τμήματος Φυσικής Κωνσταντίνο Λαμπρόπουλο για την τεράστια βοήθεια του σε όλα τα προβλήματα που εμφανίστηκαν, κυρίως κατά την κατασκευή των απαραίτητων προγραμμάτων που χρειάστηκαν για την υλοποίηση της εργασίας, αλλά και την συλλογή των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από αυτά. Η διάθεση του για κατανόηση του προβλήματος, η οξυδέρκειά του για τον εντοπισμό σφαλμάτων που υπήρχαν στους κώδικες και η προγραμματιστική του γνώση ήταν τα βασικότερα στοιχεία που αποδεικνύουν πόσο χρήσιμος συνεργάτης ήταν για την πραγματοποίηση ενός μεγάλου κομματιού της παρούσας εργασίας.

Θεωρώ ακόμη πρέπον να αναφερθώ στον διδακτορικό φοιτητή Ανδρέα Μόρφη, ο οποίος μετά από άριστη συνεννόηση με βοήθησε να συνδεθώ στον κοινό server όλης της ερευνητικής ομάδας, για να μπορέσω να έχω πρόσβαση σε όλο το απαραίτητο υπολογιστικό υλικό για την κατασκευή και εκτέλεση των προγραμμάτων που αφορούν το μεγαλύτερο μέρος της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα αγαπημένα προσωπικά μου πρόσωπα, τα οποία στάθηκαν πλάι μου όλον αυτόν τον πειστικό χρόνο και γενικότερα σε όλα τα χρόνια φοίτησης μου στο Φυσικό Αθηνών και μου έδωσαν δύναμη να ολοκληρώσω την διπλωματική μου εργασία και τις σπουδές μου, καθώς και να με ενθαρρύνουν να ακολουθήσω την αγάπη μου για αυτή την επιστήμη, την Φυσική.



## Περίληψη

Διερευνούμε την μεταβίβαση οπής (κενή θέση ηλεκτρονίου) σε δικυανοπολυίνια, δηλαδή σε ατομικά νανοσύρματα άνθρακα και αζώτου, με Πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης (Tight Binding, TB) και Πραγματικού Χρόνου Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT), μέσω των υπολογιστικών λογισμικών MATLAB και NWChem.

Μελετάμε συνολικά τρία μόρια. Το πιο απλό αποτελείται από τέσσερα άτομα ( $N=4$ ) και ονομάζεται Cyanogen ( $C_2N_2$ ), το μεσαίο από έξι άτομα ( $N=6$ ) και ονομάζεται 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ ) και το μεγάλο από οκτώ άτομα ( $N=8$ ) και ονομάζεται Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ ). Με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης υπολογίζουμε τις ιδιοενέργειες της  $\pi$  δομής των μορίων αυτών, καθώς και την πιθανότητα εύρεσης της οπής συναρτήσει του χρόνου σε κάθε δυνατή θέση στο μόριο, την μέση πιθανότητα εύρεσης σε κάθε θέση, την διπολική ροπή συναρτήσει του χρόνου, τον Γρήγορο Μετασχηματισμό Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) της διπολικής ροπής και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου σε όλες τις θέσεις. Με την Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) ασχολούμαστε με τα σύνολα βάσεων 6-31G, 6-31G\* και cc-pVDZ και το συναρτησοειδές ανταλλαγής και συσχέτισης B3LYP. Η διαδικασία χωρίζεται σε τέσσερα στάδια: πρώτα πραγματοποιούμε την βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των ατόμων του μορίου, στην συνέχεια προσδιορίζουμε την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης DFT μαζί με την ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin, επιπλέον εξετάζουμε τις δονήσεις του μορίου και βρίσκουμε τις ιδιοσυχνότητες των κανονικών δονητικών τρόπων και τέλος μελετάμε την μεταβίβαση της οπής κατά μήκος των μονοδιάστατων νανοσυρμάτων στην στατική κατάσταση του μορίου.

Η οπή δημιουργείται στο πρώτο άτομο αζώτου της αλυσίδας, τεχνητά, με την χρήση του Περιορισμένου DFT (Constrained DFT, CDFT) και της ανάλυσης πληθυσμών κατά Löwdin που έχουμε ήδη υπολογίσει. Εξετάζουμε στην συνέχεια με RT-TDDFT την χρονική εξέλιξη του συστήματος, υπολογίζοντας το φορτίο της οπής σε κάθε θέση του μορίου συναρτήσει του χρόνου, την διπολική ροπή του συστήματος και το FFT της διπολικής ροπής. Η κάθε θέση ορίζεται ως το κάθε άτομο που απαρτίζει το εκάστοτε μόριο. Πέραν των τριών βασικών μορίων της εργασίας, πραγματοποιούμε τα στάδια του DFT ενδεικτικά και στο νερό με τα σύνολα βάσεων 6-31G και 6-31++G\*\*, ώστε να εξηγήσουμε με μεγαλύτερη σαφήνεια την διαδικασία και τα αποτελέσματα αυτής.

Τέλος, πραγματοποιούμε μία σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τις δύο θεωρίες, TB και DFT, επικεντρώνοντας το ενδιαφέρον μας σε ορισμένα βασικά φυσικά μεγέθη που εξηγούν την μεταβίβαση φορτίου:

- Βελτιστοποίηση γεωμετρίας και ενδοατομικές αποστάσεις.
- Φορτίο οπής και πιθανότητες εύρεσης του φορέα συναρτήσει του χρόνου.
- Διπολική ροπή και FFT αυτής, δηλαδή το συχνотικό περιεχόμενο των κύριων ταλαντώσεων της διπολικής ροπής, κατά μήκος του άξονα των μορίων συναρτήσει του χρόνου.
- Μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης φορτίου από το ένα άκρο της αλυσίδας στο άλλο και μέσοι πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε θέση του μορίου.





## Abstract

We investigate the hole (empty electron position) transfer in dicyanopolyynes, i.e. atomic carbon and nitrogen nanowires, via Tight Binding and RT-TDDFT, using the programming and computing platform named MATLAB and the open-source computer package named NWChem.

We study three molecules overall. The simplest one consists of four atoms ( $N=4$ ) and is called Cyanogen ( $C_2N_2$ ), the medium one consists of six atoms ( $N=6$ ) and is called 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ ) and the largest one consists of eight atoms ( $N=8$ ) and is called Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ ). In Tight Binding (TB) we calculate the eigenenergies of the  $\pi$  structure of the studied molecules, as well as the probability of finding the hole in relation to time in every possible site of the molecule, the mean probability of the hole in every site, the dipole moment in relation to time, the FFT of the dipole moment and the mean transfer rate of the charge in all sites. In Density Functional Theory (DFT) we focus onto the basis sets 6-31G, 6-31G\* and cc-pVDZ and also the B3LYP exchange and correlation functional. The procedure is divided into four stages: firstly we perform optimize the geometry of the atoms of the molecule and afterwards we determine the energy of the ground state DFT alongside with the Löwdin charge population analysis. Moreover, we investigate the vibrations of the molecule and we evaluate the eigenfrequencies of the normal vibrational modes. Lastly, we study the hole transfer longwise the one-dimensional nanowires on the static state of each molecule.

The hole is created on the first nitrogen atom of the chain, artificially, using Constrained DFT (CDFT) and the Löwdin charge population analysis that we have already calculated. Consequently, we examine the time progression of the system, calculating the charge of the hole in every site of the molecule in relation to time, the dipole moment of the system and its FFT. Each site is defined as each atom that constitute each molecule. Apart from the three basic molecules of this thesis, we also perform the same four stages of DFT indicatively for water using the basis sets 6-31G and 6-31++G\*\*, in order to explain the whole procedure and results obtained from it in more detail.

Eventually, we perform a comparison between the results of the two theories, TB and DFT, focusing our interest on a few specific and basic physical quantities that explain hole transfer:

- Geometry optimization and atomic distances.
- Hole charge and probabilities of finding the charge carrier in relation to time.
- Dipole moment and its FFT, i.e. the set of frequencies of the major oscillations of the dipole moment, along the axis of the molecules in relation to time.
- Mean charge transfer rates from one edge of the chain to the other and the mean probabilities of finding the hole in each site of the molecule.



---

# Περιεχόμενα

Γλωσσάριο	xī
Συμβολοθήκη	xv
1 Εισαγωγή	1
2 Γενικά Θεωρητικά Στοιχεία και Υπολογιστικές Λειτουργίες	4
2.1 Στοιχεία Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης (TB)	4
2.1.1 Προσέγγιση Born-Oppenheimer	4
2.1.2 $\pi$ Μοριακή Δομή των Δικυανοπολυϊνίων και Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα	5
2.1.3 Προσδιορισμός και Προσεγγίσεις των Στοιχείων της Χαμιλτονιανής	7
2.1.4 Χρονοεξαρτώμενο Πρόβλημα	9
2.1.5 Γενική Επίλυση Συστήματος Εξισώσεων στα Δικυανοπολυϊνία	10
2.1.5.1 Επίλυση Χρονοανεξάρτητου Προβλήματος	10
2.1.5.2 Επίλυση Χρονοεξαρτώμενου Προβλήματος	11
2.1.6 Προσδιορισμός Βασικών Φυσικών Μεγεθών στην Μεταβίβαση Φορτίου στα Δικυανοπολυϊνία	13
2.1.6.1 Πιθανότητα Εύρεσης και Μέση Χρονικά Πιθανότητα Εύρεσης της Οπής σε κάθε Άτομο της Αλυσίδας	14
2.1.6.2 Καθαροί Μέσοι Ρυθμοί Μεταβίβασης Φορτίου	15
2.1.6.3 Διπολική Ροπή των Δικυανοπολυϊνίων	15
2.2 Στοιχεία Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (DFT)	16
2.2.1 Βελτιστοποίηση Γεωμετρίας	16
2.2.2 Θεμελιώδης Κατάσταση DFT	17
2.2.3 Ανάλυση Πληθυσμού κατά Mulliken και Löwdin	19
2.2.4 Κανονικοί Τρόποι Ταλάντωσης ή Δονήσεων	20
2.2.5 Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας	24
2.2.6 Περιορισμένη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας	25
2.2.7 Πραγματικού Χρόνου Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας	26
2.3 Υπολογιστικές Λειτουργίες	27
2.3.1 Περί MATLAB	27
2.3.2 Περί NWChem	27

2.3.3	Περί Γρήγορου Μετασχηματισμού Fourier (FFT)	28
<b>3</b>	<b>Αποτελέσματα Προτύπου Ισχυρής Δέσμησης</b>	<b>32</b>
3.1	Tight Binding για Cyanogen	32
3.2	Tight Binding για 2-Butynedinitrile	36
3.3	Tight Binding για Hexadiynedinitrile	40
3.4	Συμπεράσματα στο Tight Binding	45
<b>4</b>	<b>Αποτελέσματα Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας</b>	<b>49</b>
4.1	DFT για Water	49
4.1.1	Water με βάση 6-31G	50
4.1.2	Water με βάση 6-31++G**	53
4.2	DFT για Cyanogen	57
4.2.1	Cyanogen με βάση 6-31G	58
4.2.2	Cyanogen με βάση 6-31G*	61
4.2.3	Cyanogen με βάση cc-pVDZ	63
4.2.4	Δονήσεις μορίου Cyanogen για όλες τις βάσεις	66
4.3	DFT για 2-Butynedinitrile	67
4.3.1	2-Butynedinitrile με βάση 6-31G	67
4.3.2	2-Butynedinitrile με βάση 6-31G*	71
4.3.3	2-Butynedinitrile με βάση cc-pVDZ	73
4.3.4	Δονήσεις μορίου 2-Butynedinitrile για όλες τις βάσεις	76
4.4	DFT για Hexadiynedinitrile	78
4.4.1	Hexadiynedinitrile με 6-31G	78
4.4.2	Hexadiynedinitrile με 6-31G*	82
4.4.3	Hexadiynedinitrile με cc-pVDZ	84
4.4.4	Δονήσεις μορίου Hexadiynedinitrile για όλες τις βάσεις	87
4.5	Συμπεράσματα στο DFT	89
<b>5</b>	<b>Σύγκριση Αποτελεσμάτων Προτύπου Ισχυρής Δέσμησης και Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας</b>	<b>92</b>
5.1	Βελτιστοποίηση Γεωμετρίας και Ενδοατομικές Αποστάσεις	92
5.2	Φορτίο Οπής και Πιθανότητες Εύρεσης του Φορέα	94
5.3	Διπολική Ροπή και FFT Διπολικής Ροπής στο άξονα του Μορίου	96
5.4	Μέσοι Ρυθμοί Μεταβίβασης Φορτίου και Μέσες Πιθανότητες Εύρεσης Οπής σε κάθε Site	100
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>103</b>
	<b>Παράρτημα</b>	<b>108</b>

---

# Γλωσσάριο

Ακολουθεί Γλωσσάριο με όρους που χρησιμοποιούνται στην εργασία.

Πίνακας 1 Γλωσσάριο - Glossary

Όνομα-Περιγραφή	Abbreviation	Name-Description
Πρότυπο Ισχυρής Δέσμεισης	TB	Tight-Binding Model
Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας	DFT	Density Functional Theory
Περιορισμένη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας	CDFT	Constrained Density Functional Theory
Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας	TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας Πραγματικού Χρόνου	RT-TDDFT	Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory
Καρβύνες (μόρια-αλυσίδες ατόμων άνθρακα)		Carbynes
Δικυανοπολυίνια ή Πολυκυανοακετυλένια		Dicyanopolyynes or Polycyanoacetylenes
Κυανογόνο		Cyanogen
2-Βουτυν-δινιτρίλιο		2-Butynedinitrile
Εξαδιυν-δινιτρίλιο		Hexadiynedinitrile
Κουμουλενικό μόριο (ισαπέχοντα άτομα άνθρακα)	cu	Cumulenic molecule
Πολυυνικό μόριο (μη ισαπέχοντα άτομα άνθρακα)	pol	Polyynic molecule
Προγραμματιστική και Υπολογιστική Πλατφόρμα	MATLAB	Programming and Computing Platform
Υπολογιστικό Πακέτο Ανοιχτού Κώδικα	NWChem	North West Chemistry
Σύνολο Βάση Γκαουσιανού Τύπου	6-31G	Gaussian Type Basis Set
Σύνολο Βάσης Γκαουσιανού Τύπου (με πολωμένες συναρτήσεις στα μεγάλα άτομα)	6-31G*	Gaussian Type Basis Set (with polarized functions on large atoms)
Σύνολο Βάσης Γκαουσιανού Τύπου (με διάχυτες και πολωμένες συναρτήσεις σε όλα τα άτομα)	6-31++G**	Gaussian Type Basis Set (with diffused and polarized functions on all atoms)

Σύνολο Βάσης (με πολωμένες Double Zeta συναρτήσεις)	cc-pVDZ	correlation-consistent polarised Valence Double Zeta
Συναρτησοειδές Ανταλλαγής και Συσχέτισης	B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
Εναλλαγή Μήκους Δεσμού	BLA	Bond Length Alternation
Βελτιστοποίηση Γεωμετρίας	GeoOpt	Geometry Optimization
Θεμελιώδης Κατάσταση DFT	GS DFT	Ground State DFT
Ανάλυση πληθυσμών κατά Mulliken		Mulliken population analysis
Ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin		Löwdin population analysis
Γρήγορος Μετασχηματισμός Φουριέ	FFT	Fast Fourier Transform
Συχνотικό περιεχόμενο		Set of frequencies
Οπή		Hole
Ηλεκτρόνιο	$e$	Electron
Άτομο		atom
Ατομικό φορτίο		Atomic charge
Ηλεκτρονικό φορτίο		Electronic charge
Πυρήνας		Nucleus
Μόριο		Molecule
Στερεό		Solid
Στερεά κατάσταση		Solid state
Συμπυκνωμένη ύλη		Condensed matter
Αλλότροπες μορφές άνθρακα		Carbon allotropes
Φουλερένιο		Fullerene
Νανოსωλήνες άνθρακα (και αζώτου)		carbon nanotubes (and nitrogen)
Γραφένιο		Graphene
Υβριδισμένες μορφές άνθρακα		Hybridized carbon forms
Νανοσύρμα		Nanowire
Μονοδιάστατη αλυσίδα		One-dimensional chain
Ατομικές μονάδες	a.u.	Atomic units
Κβαντική χημεία		Quantum chemistry
Υπολογιστική φυσική		Computational physics
Υπολογιστική χημεία		Computational chemistry
Μοριακή δυναμική		Molecular dynamics
Μαγνητικές ιδιότητες		Magnetic properties
Ηλεκτρικές ιδιότητες		Electrical properties
Οπτικές ιδιότητες		Optical properties
Ιδιότητες μεταφοράς		Transfer properties
Θέση (όπου εντοπίζεται ο φορέας)		Site

Μεταβίβαση φορτίου		Charge transfer
Μεταβίβαση οπής		Hole transfer
Μοριακές δονήσεις		Molecular vibrations
Κανονικοί τρόποι δονήσεως		Normal vibrational modes
Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης		Normal mode oscillation
Αρμονικός ταλαντωτής		Harmonic oscillator
Θέση ευσταθούς ισορροπίας		Stable equilibrium position
Ιδιοάνυσμα		Eigenvector
Ιδιοτιμή		Eigenvalue
Ιδιοσυχνότητα		Eigenfrequency
Ιδιοκατάσταση		Eigenstate
Ιδιοενέργεια		Eigenenergy
Κβαντικές δονήσεις		Quantum vibrations
Κυματοσυνάρτηση		Wave function
Κανονικοποιημένη		Normalized
Βάρος πιθανότητας		Probability weight
Κβαντομηχανική αναμενόμενη τιμή		Quantum expectation value
Μέσος όρος		Average value
Διακύμανση		Variance
Ατομικά τροχιακά		Atomic orbitals
Μοριακά τροχιακά		Molecular orbitals
Χαμιλτονιανή		Hamiltonian
Ορίζουσα Slater		Slater determinant
Τελεστής βαθμίδας		Gradient operator
Πίνακας		Matrix
Στοιχεία πίνακα		Matrix entries
Εσσιανός πίνακας		Hessian matrix
Ορθοκανονική βάση		Orthonormal basis
Επικάλυψη		Overlap
Πολλαπλασιαστής Lagrange		Lagrange multiplier
Κβαντική μηχανική (κβαντομηχανική)		Quantum mechanics
Νανοκλίμακα		Nanoscale
Νανοεπιστήμη		Nanoscience
Νανοτεχνολογία		Nanotechnology
Κινητική ενέργεια		Kinetic energy
Ελκτική αλληλεπίδραση		Attractive interaction
Απωστική αλληλεπίδραση		Repulsive interaction
Ανταλλαγή και συσχέτιση		Exchange and correlation
Ομογενές αέριο ηλεκτρονίων		Homogeneous electron gas

Δυναμικό Coulomb		Coulomb potential
Μηδενικό σημείο		Zero point
Φερμιόνιο		Fermion
Μποζόνιο		Boson
Αυτοσυνεπές πεδίο	SCF	Self-consistent field
Επαναληπτικός υπολογιστικός βρόχος		Repetitive computational loop
Κέντρο μάζας		Center of mass
Κέντρο φορτίου		Center of charge
Ιδιοφάσμα		Eigenspectrum
Επιτόπια ενέργεια		On-site energy
Ολοκληρώματα μεταβιβάσεως		Hopping integrals
Περιοδικά πολυμερή		Periodic polymers
Υβρισμός		Hybridisation
Μακρύς δεσμός		Long bond
Κοντός δεσμός		Short bond
Κυάνιο		Cyanogen
Αγωγιμότητα		Conductivity
Φυσικές ποσότητες		Physical quantities
π μοριακή δομή		π molecular structure
Πυκνότητα καταστάσεων	DOS	Density of states
Διαγωνοποίηση πίνακα		Matrix diagonalization
Σπιν		Spin
Υψηλότερο Ενεργειακά Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Χαμηλότερο Ενεργειακά Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Εξίσωση Schrödinger		Schrödinger equation
Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών	LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
Βουβός δείκτης		Dummy index
Στατική κατάσταση		Static state
Συμβολισμός Dirac		Dirac notation
Θεωρία αποτελεσματικού δυναμικού		Effective potential theory



# Συμβολοθήκη

Πίνακας 2 Συμβολοθήκη - Symbols

Συμβολισμός Symbolism	Όνομασία Name
$\hbar$	Ανηγγμένη σταθερά Planck Reduced Planck constant
$\rho(\vec{r})$	Ηλεκτρονιακή πυκνότητα Electronic density
$e$	Στοιχειώδες φορτίο Elementary charge
$m_e$	Μάζα ηλεκτρονίου Electron mass
$M$	Μάζα πυρήνα Nucleus mass
$u_e$	Ταχύτητα ηλεκτρονίου Electron velocity
$u_N$	Ταχύτητα πυρήνα Nucleus velocity
<b>K</b>	Εσσιανός πίνακας δυναμικής ενέργειας Hessian Matrix for potential energy
$\lambda_\nu$	Ιδιοτιμές Εσσιανού πίνακα Hessian matrix eigenvalues
$\omega_\nu$ με $\nu = 1, 2, \dots, 3N - 6$ ή $\nu = 1, 2, \dots, 3N - 5$	Ανηγγμένες ιδιοσυχνότητες δονητικού τρόπου $\nu$ Vibrational mode $\nu$ reduced eigenfrequencies
$\nu_\nu$ με $\nu = 1, 2, \dots, 3N - 6$ ή $\nu = 1, 2, \dots, 3N - 5$	Ιδιοσυχνότητες δονητικού τρόπου $\nu$ Vibrational mode $\nu$ eigenfrequencies
$\vec{x}$	Διάνυσμα λύσης ταλαντωτικής μορφής Vector oscillating format solution
$\vec{x}_o$	Ιδιοδιάνυσμα δονητικού τρόπου Vibrational mode eigenvector
$r_i, r_j$ με $i, j = 1, 2, \dots, N$	Διανύσματα θέσης ηλεκτρονίων με δείκτες $i, j$ Position vector of electrons with indices $i, j$

$Z_n$	Πυρηνικό Φορτίο Nuclear Charge
$R_n, R_m$ με $n, m = 1, 2, \dots, N$	Διανύσματα θέσης πυρήνων με δείκτες $n, m$ Position vector of nuclei with indices $n, m$
$H$	Χαμιλτονιανή συστήματος Hamiltonian of the system
$H_e$	Χαμιλτονιανή ηλεκτρονίου Hamiltonian of electron
$T_e$	Κινητική ενέργεια ηλεκτρονίου Kinetic energy of electron
$V_{e-e}$	Απωστική αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων Repulsive interaction of electrons
$V_{ext}$	Εξωτερικό δυναμικό External potential
$V_{xc}$	Δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης Exchange-correlation potential
$V_H$	Δυναμικό Hartree Hartree potential
$V_{ks}$	Ενεργό δυναμικό Kohn-Sham Kohn-Sham effective potential
$ \Psi\rangle$	Ιδιοκατάσταση Χαμιλτονιανής Eigenstate of Hamiltonian
$E[\rho]$	Ενέργεια ως συναρτησιακό της πυκνότητας Energy as a functional of density
$E_{xc}[\rho]$	Ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης Exchange-correlation energy
$\epsilon_{xc}(\vec{r})$	Ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης ανά σωματίδιο Exchange-correlation energy per particle
$\Psi_j$	Κυματοσυνάρτηση του τροχιακού $j$ Wavefunction of orbital $j$
$\epsilon_j$	Ιδιοενέργεια του τροχιακού $j$ Eigenenergy of Orbital $j$
<b>P</b>	Πίνακας πυκνότητας Density matrix
<b>S</b>	Πίνακας επικάλυψης Overlap matrix
$C_i$	Τροχιακός συντελεστής $i$ -οστού τροχιακού Orbital coefficient of the $i^{th}$ orbital
$tr(\mathbf{A})$	Τίχνος πίνακα $\mathbf{A}$ Trace of matrix $\mathbf{A}$

$N_A^M$	Πληθυσμός Mulliken στο άτομο $A$ Mulliken population on atom $A$
$N_A^L$	Πληθυσμός Löwdin στο άτομο $A$ Löwdin population on atom $A$
$Q_A^M$	Ατομικό φορτίο με ανάλυση Mulliken Atomic charge with Mulliken population analysis
$Q_A^L$	Ατομικό Φορτίο με ανάλυση Löwdin Atomic charge with Löwdin population analysis
$w(\vec{r})$	Συνάρτηση βάρους Weight function
$\lambda_c$	Πολλαπλασιαστής Lagrange Lagrange multiplier
$N_c$	Επιθυμητός αριθμός ηλεκτρονίων που επιβάλλεται ως περιορισμός Desired electron number imposed as a constraint
$F_n$	Δυνάμεις στα άτομα Forces on atoms
$E_{GS}$	Ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης Ground state energy
$q_i, q_j$	Γενικευμένες χωρικές συντεταγμένες Generalized spatial coordinates
$\{q_k\}$	Συνολικές συντεταγμένες απομάκρυνσης από τη Θέση ισορροπίας Total displacement coordinates from the equilibrium position
$V_{\{q_k\}}$	Δυναμική ενέργεια συναρτήσει συντεταγμένων απομάκρυνσης από τη θέση ισορροπίας Potential energy as a function of displacement coordinates from the equilibrium position
$q_i, q_j$ με $i, j = 1, 2, \dots, 3N$	Χωρικές συντεταγμένες ατόμων Spatial coordinates of atoms
$\vec{0}$	Μηδενικό διάνυσμα Zero vector
$\delta_{ij}$	Δέλτα του Κρόνεκερ Kronecker Delta
$n_\nu$ με $n_\nu = 0, 1, 2, \dots$	Κβαντικός αριθμός ενέργειας δονήσεως Vibrational quantum number
$H_n(x)$	Πολυώνυμο Hermite Hermite polynomials

$N(\omega_\nu)$	συντελεστής κανονικοποίησης normalization factor
$\phi_{n\nu}$	ιδιοκατάσταση αρμονικού ταλαντωτή harmonic oscillator eigenstate
$\nu$	Κανονικός τρόπος δόνησης Vibrational normal mode
$k_{i',i}$ με $i', i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$	Μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως φορτίου Mean charge transfer rate
$t_{i',i}$ με $i', i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$	Μέσος χρόνος μεταβιβάσεως φορτίου Mean charge transfer time
$d$	Διπολική ροπή του μορίου Dipole moment of molecule
$d_z$	Διπολική ροπή στον άξονα $z$ Dipole moment in $z$ axis
$f$	Συχνότητα διπολικής ροπής Dipole moment frequency
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα στην θέση $i$ Mean over time probability to find the carrier at site $i$
$c_i$	Συντελεστής εκάστοτε τροχιακού $i$ Coefficient of each orbital $i$
$ p_x\rangle$	$p$ τροχιακό στον άξονα $x$ $p$ orbital on $x$ axis
$ sp\rangle$	Υβριδικό τροχιακό $sp$ Hybridised orbital $sp$
$E$	Ιδιοενέργειες Χαμιλτονιανής Hamiltonian Eigenvalues
$t_{ij}$	Ολοκλήρωμα μεταπήδησης από την θέση $i$ στην $j$ Hopping integral from site $i$ to $j$
$d_{ij}$	Απόσταση ατόμου $i$ με $j$ Distance between atom $i$ and $j$
$V_{pp\pi}$	Τύπος του Harrison για $\pi$ δεσμό μεταξύ $p$ τροχιακών Harrison formula of $\pi$ bond between $p$ orbitals
$V_{sp\sigma}$	Τύπος του Harrison για $\sigma$ δεσμό μεταξύ $s$ και $p$ τροχιακών Harrison formula of $\sigma$ bond between $s$ and $p$ orbitals
$V_{pp\sigma}$	Τύπος του Harrison για $\sigma$ δεσμό μεταξύ $s$ και $p$ τροχιακών Harrison formula of $\sigma$ bond between $s$ and $p$ orbitals
$V_{ss\sigma}$	Τύπος του Harrison για $\sigma$ δεσμό μεταξύ $s$ τροχιακών Harrison formula of $\sigma$ bond between $s$ orbitals
$ \Psi(t)\rangle$	Ιδιοκατάσταση Χαμιλτονιανής για χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα Hamiltonian eigenstate for time-dependent problem

$\vec{X}(t)$	Γενική λύση χρονοεξαρτώμενου προβλήματος General solution of time-dependent problem
$\vec{u}_k$	Ιδιοανύσματα γενικής λύσης Eigenvectors of general solution
$\sigma_k$	Συντελεστές ιδιοανυσμάτων γενικής λύσης Coefficient of eigenvectors of general solution
$z_{cc}$	Θέση κέντρου φορτίου μορίου στο άξονα $z$ Position of center of charge of molecule on $z$ axis
$z_{i,rel}$	Σχετική θέση ατόμου από το κέντρο φορτίου στο άξονα $z$ Relative position of atom from center of charge on $z$ axis
$\alpha_o$	Ακτίνα του Bohr Bohr's radius
$H(f)$	Ορθός μετασχηματισμός Fourier Fourier transform
$h(t)$	Αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier Inverse Fourier transform
$h_n$	Ακολουθία δειγμάτων συνάρτησης $h(t)$ Sequence of samples of function $h(t)$
$\Delta$	Σταθερό βήμα χρόνου Constant time step
$H_n$	Διακριτός μετασχηματισμός Fourier Discrete Fourier transform
$h_k$	Αντίστροφος διακριτός μετασχηματισμός Fourier Discrete inverse Fourier transform
$W$	Μιγαδικός αριθμός Complex number
$E_g$	Ενεργειακό χάσμα Energy gap
$E_{g,o}$	Ενεργειακό χάσμα (χωρίς προσεγγίσεις) Energy gap (with no approximations)

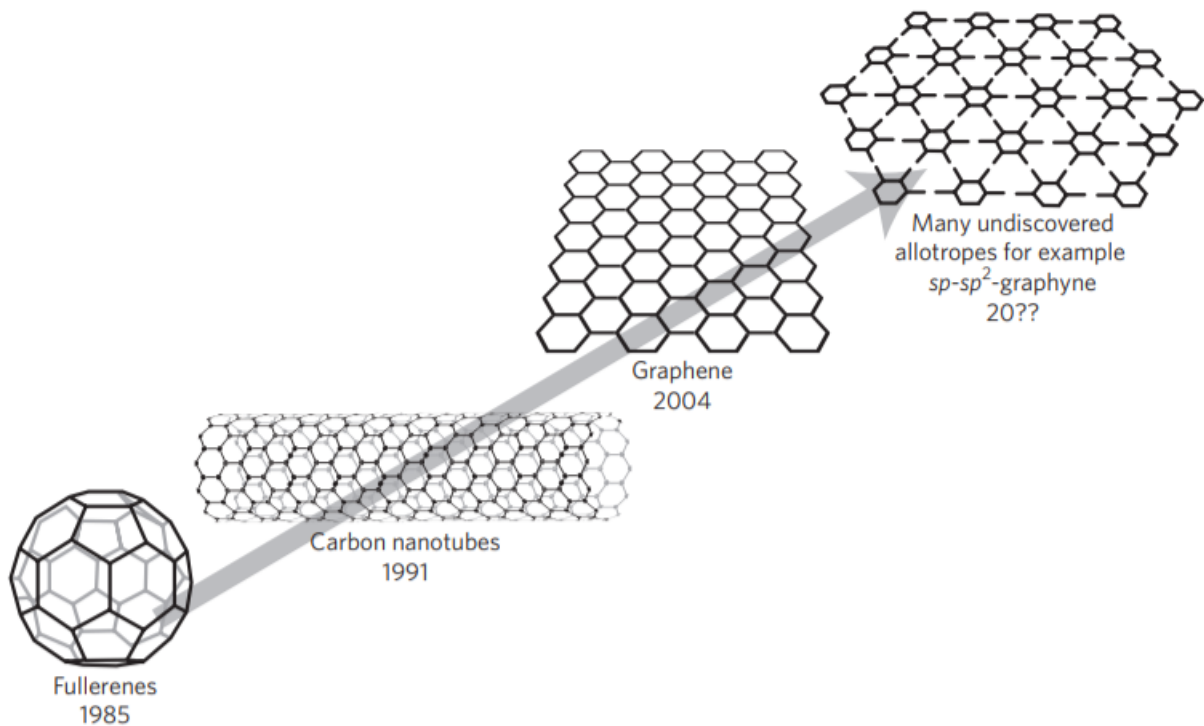


---

# Κεφάλαιο 1

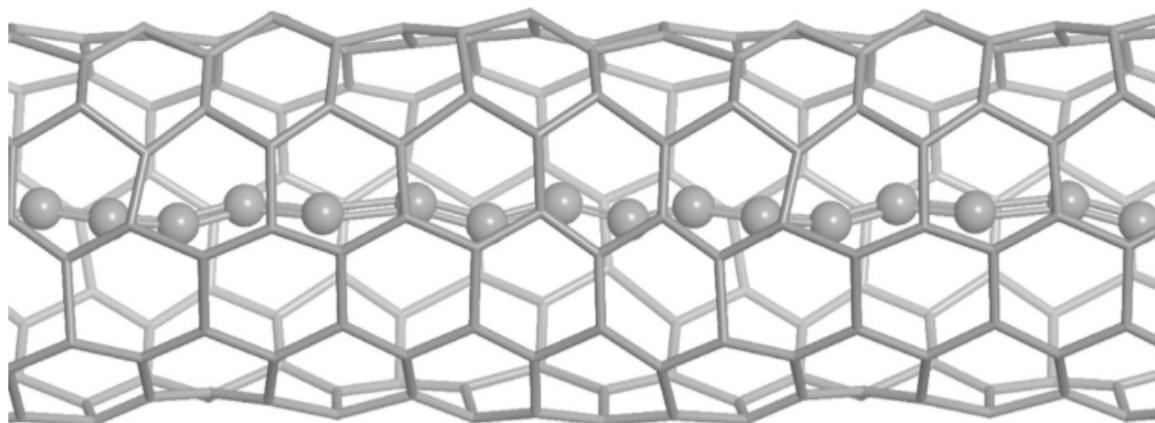
## Εισαγωγή

Ο 20<sup>ος</sup> αιώνας ήταν από τις περιόδους που γνώρισε η ανθρωπότητα σημαντικές ανακαλύψεις στην επιστήμη και κυρίως στην Φυσική. Μερικές από αυτές τις ανακαλύψεις συνέβαλαν στην εξέλιξη της νανοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας, στρέφοντας το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε αλλότροπες μορφές άνθρακα [1]. Σημαντικότερες ανακαλύψεις αλλότροπων μορφών άνθρακα ήταν τα φουρελένια [2], η παρασκευή και ο καθορισμός μονοδιάστατων νανοσωλήνων άνθρακα [3] και η ανακάλυψη της δομής του γραφενίου [4], τα οποία ανακαλύφθηκαν με την σειρά την οποία παρατέθηκαν και φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



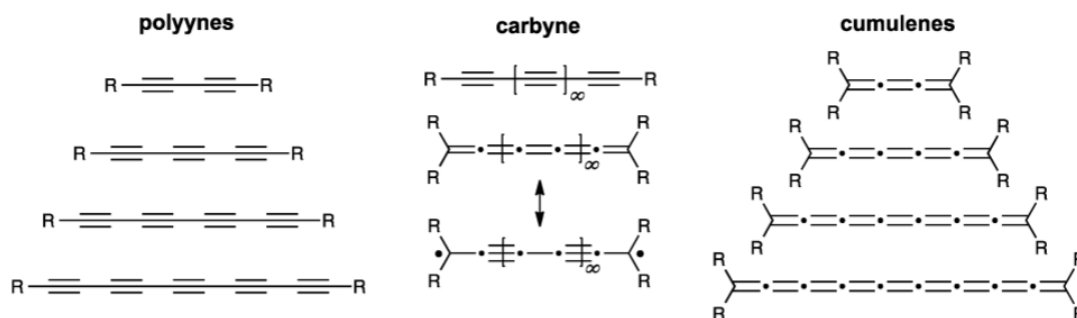
Σχήμα 1.1 Χρονική εξέλιξη αλλότροπων μορφών άνθρακα ανά τα έτη έως σήμερα [1].

Με το πέρασμα των ετών τα ερευνητικά ενδιαφέροντα στράφηκαν και σε άλλες αλλότροπες μορφές άνθρακα, όπως αυτή των καρβύνων (carbynes) [1, 5–8]. Οι καρβύνες (carbynes) είναι μονοδιάστατες αλυσίδες άνθρακα, πάχους ενός ατόμου και διαστάσεων νανοκλίμακας, οι οποίες περιγράφονται συνήθως ως ένα ατομικό νανοσύρμα ή ένα καλώδιο αποτελούμενο κυρίως από άνθρακες, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 1.2 Σχηματική απεικόνιση σχηματισμού καρβυνών μέσα σε νανοσωλήνες άνθρακα [9]

Οι άνθρακες που απαρτίζουν τις καρβύνες εμφανίζουν έναν  $sp$  υβριδισμό, έτσι ώστε κάθε άτομο άνθρακα να συνδέεται ισχυρά με τους γειτονικούς άνθρακες με δεσμό  $\sigma$  (τροχιακά  $s$  και  $p_z$ ) και δημιουργώντας επίσης δύο  $\pi$  δεσμούς (τροχιακά  $p_x$  και  $p_y$ ). Βάσει της δομής των καρβύνων κατατάσσονται αυτές σε δύο βασικές κατηγορίες, κουμουλενικές (cumulenic ή cu) και πολυϊνικές (polyynic ή pol). Οι κουμουλενικές απαρτίζονται από άτομα άνθρακα ισαπέχοντα μεταξύ τους, τα οποία συνδέονται με τους λεγόμενους διπλούς δεσμούς. Οι δε πολυϊνικές απαρτίζονται από άτομα άνθρακα με διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ τους, τα οποία συνδέονται με απλούς και τριπλούς δεσμούς εναλλάξ. Οι όροι απλός, διπλός και τριπλός δεσμός δεν είναι ακριβής, καθώς οι αποστάσεις των δεσμών, ανάλογα με τα μόρια και κατ' επέκταση τα άτομα των μορίων των καρβύνων που εξετάζουμε, δεν παραμένουν σταθερές. Επομένως, είναι ορθότερο στις πολυϊνικές να μιλάμε για κοντούς (short) και μακρούς (long) δεσμούς [10].



Σχήμα 1.3 Σχηματική απεικόνιση βασικών κατηγοριών καρβυνών [5]



Επομένως, για να κρίνουμε το είδος των καρβυνών (κουμουλενικές ή πολυϊνικές), ορίζουμε την εναλλαγή του μήκους δεσμού (Bond Length Alteration, BLA [11]) ως την διαφορά των αποστάσεων μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα (ή άλλων ατόμων στο μόριο) και γράφουμε ότι:

$$\text{BLA} = 0 \quad \text{cumulenic}$$

$$\text{BLA} \neq 0 \quad \text{polyynic}$$

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και ένα άλλο είδος πολυϊνικών καρβυνών, τα λεγόμενα δικυανοπολυϊνία (dicyanopolyynes) ή πολυκυανοακετυλένια (polycyanoacetylenes). Αυτές είναι επίσης μονοδιάστατες αλυσίδες ανθράκων και αζώτων, με την διαφορά ότι έχουν στα άκρα τους από ένα κυάνιο (-CN) και οι άνθρακες στο υπόλοιπο μόριο έχουν short και long δεσμούς εναλλάξ. Το πιο απλό μόριο από αυτά που γνωρίζουμε είναι το κυανογόνο (cyanogen) που είναι δύο κυάνια ενωμένα μεταξύ τους στην σειρά (απλός ή μακρύς δεσμός μεταξύ των ανθράκων). Αυτά τα μόρια έχουν μοριακά βάρη των μερικών χιλιάδων και είναι εύκολα υδατοδιαλυτά. Ακόμη, εμφανίζουν αγωγιμότητες της τάξης των  $10^{-6}$  S/cm, μία τάξη δηλαδή μικρότερη από τα αντίστοιχα cis-πολυακετυλένια ( $\sigma=10^{-5}$  S/cm) [12].

Στα επόμενα κεφάλαια της παρούσας εργασίας παρουσιάζουμε το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης (TB) και την Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (DFT), εφαρμοσμένα για μεταβίβαση φορτίου, συγκεκριμένα οπής (έλλειμμα ή κενή θέση ηλεκτρονίου) σε τρία συνολικά μόρια δικυανοπολυϊνίων με τέσσερα ( $N=4$ ), έξι ( $N=6$ ) και οκτώ ( $N=8$ ) άτομα συνολικά άνθρακα ή αζώτου στο μόριο. Συγκεκριμένα, στο Κεφάλαιο 2 παραθέτουμε όλα τα γενικά θεωρητικά στοιχεία για το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης και την Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας, καθώς και βασικά στοιχεία των υπολογιστικών λογισμικών NWChem και άλλες υπολογιστικές λειτουργίες. Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την προσέγγιση αυτών των μορίων με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης με χρήση κώδικα MATLAB. Στο Κεφάλαιο 4 γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα που προκύπτουν με την Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας με την χρήση του υπολογιστικού λογισμικού NWChem. Τέλος, στο Κεφάλαιο 5 θα γίνει σύγκριση των βασικών φυσικών ποσοτήτων που υπολογίζουμε στα προηγούμενα δύο Κεφάλαια, δηλαδή Κεφάλαιο 3 και 4, καθώς επίσης και σχολιασμός πάνω σε τυχόν διαφορές που προκύπτουν. Οι φυσικές ποσότητες που μας ενδιαφέρουν είναι οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα, οι πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε site, το φορτίο της οπής σε κάθε site, ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης, η διπολική ροπή μορίου σαν συνάρτηση του χρόνου και το συχνοτικό περιεχόμενο της ταλάντωσης της διπολικής ροπής από Fast Fourier Transform, (FFT).



**Σχήμα 1.4** Σχηματικές απεικονίσεις μορίων που εξετάζονται στην εργασία με: α) Cyanogen ( $C_2N_2$ ), β) 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ ) και γ) Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ ) [13]

---

## Κεφάλαιο 2

# Γενικά Θεωρητικά Στοιχεία και Υπολογιστικές Λειτουργίες

## 2.1 Στοιχεία Προτύπου Ισχυρής Δέσμωσης (TB)

### 2.1.1 Προσέγγιση Born-Oppenheimer

Σε ένα πολυμεταβλητό σύστημα πολλών ηλεκτρονίων βασική προϋπόθεση για να μπορέσουμε να θεμελιώσουμε και να ερμηνεύσουμε αυτό το σύστημα είναι ο προσδιορισμός της ηλεκτρονιακής δομής αυτού. Οποιαδήποτε ιδιότητα διαθέτει το σύστημα (μαγνητικές, οπτικές, ηλεκτρικές και ιδιότητες μεταφοράς) μπορούν να ερμηνευτούν μέσω της λύσης της εξίσωσης Schrödinger που περιγράφει το σύστημα. Το δυναμικό που θα εισάγουμε στην εξίσωση είναι αυτό που περιέχει όλες τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων και πυρήνων ατόμων. Έτσι, η πλήρης Χαμιλτονιανή ενός συστήματος περιλαμβάνει την κινητική ενέργεια όλων των ηλεκτρονίων και πυρήνων των ατόμων, όπως και τις ενέργειες αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων με ηλεκτρόνια, ηλεκτρονίων με πυρήνες ατόμων και πυρήνων ατόμων με πυρήνες ατόμων [14, 15].

Η Χαμιλτονιανή, επομένως, που θα περιγράφει ένα τέτοιο σύστημα όπως το παραπάνω, μπορεί να γραφτεί με τον εξής φορμαλισμό:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_n \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_n \frac{Z_n e^2}{|r - R_n|} + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m}{|R_n - R_m|} \quad (2.1)$$

Όπου στην παραπάνω εξίσωση (2.1), με την σειρά, ο πρώτος όρος αναφέρεται στην κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ο δεύτερος στην κινητική ενέργεια των πυρήνων των ατόμων, ο τρίτος στην απωστική ενέργεια μεταξύ των ηλεκτρονίων, ο τέταρτος στην ελκτική ενέργεια ηλεκτρονίων και πυρήνων ατόμων και ο πέμπτος στην απωστική ενέργεια των πυρήνων των ατόμων. Οι δείκτες  $i, j$  αναφέρονται στα ηλεκτρόνια και οι δείκτες  $n, m$  στους πυρήνες των ατόμων [16, 17].

Ο αριθμός των μεταβλητών στο παραπάνω πρόβλημα στον τρισδιάστατο χώρο είναι αρκετά μεγάλος και καθιστά το πρόβλημα αδύνατο να λυθεί. Αν επιλέγαμε να επιλύσουμε το παραπάνω πρόβλημα για ένα σχετικά μικρό μόριο, όπως είναι το βενζόλιο ( $C_6H_6$ ), παρατηρούμε πως θα έπρεπε να λύσουμε ένα σύστημα 162 μεταβλητών, πράγμα πρακτικά αδύνατο. Την λύση σε αυτό

το θέμα την αποδίδει η αδιαβατική προσέγγιση Born-Oppenheimer, στην οποία στηριζόμαστε στο γεγονός ότι  $\frac{m_e}{M} \sim 10^{-4} \Rightarrow \frac{u_e}{u_N} \sim 10^3$ , όπου  $m_e$  και  $M$  είναι οι μάζες των ηλεκτρονίων και των πυρήνων αντίστοιχα και  $u_e$  και  $u_N$  οι ταχύτητες των ηλεκτρονίων και των πυρήνων αντίστοιχα. Δηλαδή είναι εφικτό να γίνει ένας διαχωρισμός των κινήσεων των ηλεκτρονίων και των πυρήνων των ατόμων, έτσι ώστε οι πυρήνες να θεωρηθούν πρακτικά ακίνητοι σε σχέση με τα ηλεκτρόνια, τα οποία θα κινούνται γρήγορα μέσα σε ένα σχεδόν στατικό δυναμικό που θα δημιουργείται από τους πυρήνες. Αντίστοιχα, τα ηλεκτρόνια θα ακολουθούν σχεδόν ακαριαία τις αργές μετατοπίσεις των πυρήνων, συνεισφέροντας ένα μέσο σταθερό δυναμικό, το οποίο θα αισθάνονται οι πυρήνες [17–19]. Βάσει αυτής της προσέγγισης μπορούμε να διαχωρίσουμε την Χαμιλτονιανή του συστήματος σε δύο Χαμιλτονιανές, την Χαμιλτονιανή των ηλεκτρονίων και την Χαμιλτονιανή των πυρήνων των ατόμων, από τις οποίες μας ενδιαφέρει μόνο αυτή των ηλεκτρονίων. Επομένως, η Χαμιλτονιανή των ηλεκτρονίων, μετά από κατάλληλη επεξεργασία που στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δεν θα παρατεθεί και στο σύστημα ατομικών μονάδων (a.u.) για απλοποίηση, προκύπτει να είναι η εξής:

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_n \frac{Z_n}{|r - R_n|} + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m}{|R_n - R_m|} \quad (2.2)$$

Προς αποφυγήν συγχύσεων, για λόγους απλότητας η Χαμιλτονιανή της σχέσης (2.2) θα γράφεται ως  $\hat{H}$  στο υπόλοιπο της εργασίας, όπως και θα αναφέρεται συχνά ως Χαμιλτονιανή του συστήματος (υπονοώντας του συστήματος που αναλύουμε και αφορά μόνο τα ηλεκτρόνια).

### 2.1.2 π Μοριακή Δομή των Δικυανοπολυϊνίων και Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα

Όπως προαναφέρθηκε και στην εισαγωγή της εργασίας, τα άτομα άνθρακα στις μονοδιάστατες αλυσίδες των καρβυνών συνδέονται μεταξύ τους με υβριδισμό sp. Αυτό σημαίνει πως οι άνθρακες έχουν σε πρώτη προσέγγιση και τα τροχιακά  $p_x$  και  $p_y$  τα οποία είναι κάθετα στο επίπεδο των ατόμων του μορίου (θεωρείται ο άξονας z ως ο άξονας του μορίου) και δημιουργούν δεσμούς π, δηλαδή π μοριακά τροχιακά. Τα άζωτα που βρίσκονται στις άκρες των μορίων των δικυανοπολυϊνίων τα αντιμετωπίζουμε και αυτά όπως τους άνθρακες, καθώς εμφανίζουν και αυτά sp υβριδισμό παράλληλο στον άξονα του μορίου και κατέχουν τα  $p_x$  και  $p_y$  για δεσμούς π και πάλι. Επομένως, όσον αφορά την προσέγγιση που ακολουθούμε στον προσδιορισμό των τροχιακών των ατόμων στα δικυανοπολυϊνία είναι ο ίδιος και για τους άνθρακες και για τα άζωτα. Για να περιγραφεί η π ηλεκτρονιακή δομή των μονοδιάστατων αλυσίδων των δικυανοπολυϊνίων, χρησιμοποιείται η λεγόμενη μέθοδος Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO). Είναι προφανές πως τα τροχιακά  $p_x$  και  $p_y$  είναι ενεργειακά εκφυλισμένα, άρα η LCAO θα είναι η ίδια και για τα δύο τροχιακά και, επομένως, επιλέγοντας τα  $p_x$  τροχιακά χάριν φορμαλισμού, γράφουμε τα εξής [11]:

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |p_x^i\rangle \quad (2.3)$$

Όπου  $|\Psi\rangle$  είναι μία ιδιοκατάσταση της Χαμιλτονιανής,  $c_i$  ο συντελεστής του εκάστοτε  $p_x$  και  $p_x$  τα τροχιακά που εξετάζουμε. Ο δείκτης  $i$  υποδηλώνει την άθροιση πάνω σε όλα τα  $p_x^i$  των ατόμων άνθρακα και αζώτου της αλυσίδας αποτελούμενη από συνολικά  $N$  άτομα (άνθρακες και άζωτα μαζί). Είναι προφανές από βασικές αρχές κβαντομηχανικής πως η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου του τροχιακού  $|\Psi\rangle$  να βρεθεί σε ένα τροχιακό  $|p_x^i\rangle$  ενός ατόμου της αλυσίδας είναι  $|c_i|^2$ . Από την στιγμή που η  $|\Psi\rangle$  είναι ιδιοκατάσταση της Χαμιλτονιανής, τότε θα ικανοποιεί την παρακάτω χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.4)$$

Όπου  $\hat{H}$  είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος και  $E$  η ιδιοενέργεια της αλυσίδας. Έτσι, αντικαθιστώντας την σχέση (2.3) στην (2.4) έχουμε τα εξής:

$$\hat{H} \sum_{i=1}^N c_i |p_x^i\rangle = E \sum_{i=1}^N c_i |p_x^i\rangle \quad (2.5)$$

Και πολλαπλασιάζοντας την (2.5) με το  $\langle p_x^j|$  καταλήγουμε στο εξής αποτέλεσμα:

$$\sum_{i=1}^N c_i \langle p_x^j | \hat{H} | p_x^i \rangle = E \sum_{i=1}^N c_i \langle p_x^j | p_x^i \rangle \quad (2.6)$$

Το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης αναφέρει πως το ηλεκτρόνιο είναι ισχυρά δέσιμο των ατομικών τροχιακών  $|p_x^i\rangle$ , επομένως η επικάλυψη αυτών από τροχιακά άλλων ατόμων θεωρείται πρακτικά μηδενική. Χρησιμοποιώντας δεύτερη κβάντωση (συμβολισμό Dirac) για να περιγράψουμε τις ιδιοκαταστάσεις και τις πράξεις μεταξύ αυτών σε μορφή πινάκων, έχουμε ότι  $\langle p_x^j | p_x^i \rangle = \delta_{ji}$  και  $\langle p_x^j | \hat{H} | p_x^i \rangle = H_{ji}$ , όπου  $H_{ji}$  είναι στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής. Οπότε γράφουμε:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N H_{ji} c_i &= E \sum_{i=1}^N c_i \delta_{ji} \Rightarrow \\ \sum_{i=1}^N (H_{ji} - E \delta_{ji}) c_i &= 0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Γράφοντας επομένως το άνω σύστημα εξισώσεων σε μορφή πινάκων έχουμε ότι:

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \dots & H_{NN} - E \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix} = \vec{0} \quad (2.8)$$

Ή αλλιώς:

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \dots & H_{NN} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

Επομένως, είναι προφανές πως το άνω σύστημα (2.9) λύνεται με διαγωνοποίηση του πίνακα της Χαμιλτονιανής  $H_{ji}$  διαστάσεων  $N \times N$ , από την οποία διαγωνοποίηση λαμβάνουμε τις ιδιοενέργειες  $E$  (eigenenergies) του συστήματος, δηλαδή το ενεργειακό ιδιοφάσμα (eigenspectrum) του, όπως και εν συνεχεία την πυκνότητα καταστάσεων (Density Of States, DOS) [11]. Η Πυκνότητα Καταστάσεων στα ολιγομερή που μελετάμε (δικυανοπολυίνα) θα είναι απλά δέλτα συναρτήσεις σε κάθε ιδιοενέργεια που βρίσκουμε και, επομένως, δεν ενδιαφερόμαστε για αυτή στην παρούσα εργασία.

### 2.1.3 Προσδιορισμός και Προσεγγίσεις των Στοιχείων της Χαμιλτονιανής

Από την στιγμή που αναφερόμαστε σε στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής, είναι πρόπον να ερμηνεύσουμε την φυσική σημασία αυτών. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την αναφορά [20], τα διαγώνια στοιχεία αυτού του πίνακα ονομάζονται επιτόπια ενέργεια (on-site energy) του ηλεκτρονίου στο εκάστοτε άτομο της αλυσίδας και τα συμβολίζουμε σε πρώτη φάση ως  $H_{ii} = \epsilon_{ii}$ . Είναι δηλαδή η ενέργεια του ηλεκτρονίου ανάλογα με το  $p_x$  τροχιακό του ατόμου ή το site όπου βρίσκεται. Το τι ονομάζουμε site διαφέρει ανάλογα με το πως το ορίζουμε από μέρους μας και έτσι στην παρούσα εργασία θεωρούμε πως κάθε άτομο της αλυσίδας είναι και μία θέση ηλεκτρονίου (site). Τα μη διαγώνια στοιχεία ονομάζονται ολοκληρώματα μεταπήδησης (hopping integrals) και τα συμβολίζουμε σε πρώτη φάση ως  $H_{ji} = t_{ji}$ . Αυτά μπορούμε να τα υπολογίσουμε είτε αναλυτικά, επιλύοντας τα ολοκληρώματα, είτε προσεγγίζοντας τα με έναν εκ των λεγόμενων τύπων του Harrison [11, 21]. Για άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικό δεσμό και δημιουργείται δεσμική κατάσταση μεταξύ των τροχιακών  $p_x$  αυτών θεωρούμε τον εξής τύπο [22]:

$$H_{ji} = t_{ji} = V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{ji}^2} \quad (2.10)$$

Όπου  $m_e$  είναι η μάζα του ηλεκτρονίου,  $d_{ji}$  η απόσταση μεταξύ των ατόμων μεταξύ των οποίων μεταπηδά το ηλεκτρόνιο και  $\hbar$  η ανηγμένη σταθερά του Planck. Το πλην στην παραπάνω σχέση υποδηλώνει την ελκτική δύναμη μεταξύ των ατόμων της αλυσίδας λόγω της δεσμικής κατάστασης.

Μία επιπλέον προσέγγιση που μπορούμε να θεωρήσουμε λόγω του Προτύπου Ισχυρής Δέσμωσης είναι πως το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταπηδά μόνο μεταξύ πρώτων γειτόνων του εκάστοτε ατόμου. Επομένως, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής απλοποιείται ως εξής:

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon_{1,1} & t_{1,2} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_{2,1} & \epsilon_{2,2} & t_{2,3} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t_{N-1,N-2} & \epsilon_{N-1,N-1} & t_{N-1,N} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t_{N,N-1} & \epsilon_{N,N} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Με διαγωνοποίηση του παραπάνω πίνακα της Χαμιλτονιανής (2.11) λαμβάνουμε  $N$  μοριακά τροχιακά και τις ιδιοενέργειες τους. Κάθε μοριακό τροχιακό καταλαμβάνεται από συνολικά δύο ηλεκτρόνια, με σπιν άνω και κάτω αντίστοιχα, γεμίζοντας πρώτα το χαμηλότερα ενεργειακά τροχιακό και συνεχίζοντας έως ότου τοποθετηθούν όλα τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια σε μοριακά τροχιακά.

Το μοριακό τροχιακό με την μεγαλύτερη ενέργεια που είναι κατειλημμένο ονομάζεται π HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital),  $|\Psi_H\rangle$ , ενώ το αμέσως υψηλότερο ενεργειακά τροχιακό που δεν είναι κατειλημμένο ονομάζεται π LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital),  $|\Psi_L\rangle$  [23].

Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να επισημανθεί πως η παραπάνω εκτίμηση που έχει γίνει για τα ολοκληρώματα μεταπήδησης σύμφωνα με την σχέση (2.10) επιδέχεται βελτίωση. Συγκεκριμένα, η όλη ανάλυση, που έχει γίνει, λαμβάνει υπόψιν μόνο έναν πιθανό δρόμο (μεταξύ των  $p_x$  τροχιακών των ατόμων της αλυσίδας) για την μεταβίβαση του ηλεκτρονίου/οπής. Όμως, συνολικά ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να αποσπαστεί γενικότερα από το άτομο όπου παρουσιάζεται η οξείδωση και όχι από κάποιο συγκεκριμένο τροχιακό αυτού, όπως θεωρήθηκε παραπάνω το  $p_x$ . Όλοι οι πιθανοί δρόμοι, επομένως, που μπορεί να ακολουθήσει η διαταραχή στην αλυσίδα είναι ο spsp δεσμός από τα sp τροχιακά του υβριδισμού, ο rrp δεσμός από τα  $p_x$  τροχιακά των ατόμων και ακόμη ένας rrp δεσμός από τα  $p_y$  τροχιακά των ατόμων. Συμβολίζοντας με left(L) το sp τροχιακό εκ των αριστερών του ατόμου και right(R) το sp τροχιακό εκ των δεξιών του ατόμου, τα sp υβριδικά τροχιακά των ατόμων άνθρακα και αζώτου της αλυσίδας γράφονται ως εξής [10]:

$$|sp_L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|s_L\rangle - |p_{z,L}\rangle) \text{ και } |sp_R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|s_R\rangle + |p_{z,R}\rangle) \quad (2.12)$$

Έτσι, τα ολοκληρώματα μεταπήδησης για δύο γειτονικά άτομα  $i$  και  $j$  μέσω του δρόμου spsp γράφονται ως:

$$\langle sp_{Ri} | \hat{H} | sp_{Lj} \rangle = \frac{1}{2} \langle s_{Ri} | \hat{H} | s_{Lj} \rangle - \frac{1}{2} \langle s_{Ri} | \hat{H} | p_{z,Lj} \rangle + \frac{1}{2} \langle p_{z,Ri} | \hat{H} | s_{Lj} \rangle - \frac{1}{2} \langle p_{z,Ri} | \hat{H} | p_{z,Lj} \rangle \quad (2.13)$$

Χρησιμοποιούμε και εδώ ως προσέγγιση για τον υπολογισμό αυτών τους τύπους του Harrison για γενικότερα  $\sigma$  και  $\pi$  δεσμούς μεταξύ  $s$  και  $p$ . Για δεσμικές καταστάσεις φαίνονται παρακάτω οι τύποι του Harrison [22]:

$$\begin{aligned} V_{pp\pi} &= -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{ji}^2} \\ V_{sp\sigma} &= -1.42 \frac{\hbar^2}{m_e d_{ji}^2} \\ V_{pp\sigma} &= -2.22 \frac{\hbar^2}{m_e d_{ji}^2} \\ V_{ss\sigma} &= -1.32 \frac{\hbar^2}{m_e d_{ji}^2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Θέτοντας  $A = \frac{\hbar^2}{m_e d_{ji}^2}$  και λαμβάνοντας υπόψιν πως οι τύποι (2.14) είναι για δεσμικές καταστάσεις και με συν είναι οι αντιδεσμικές καταστάσεις, τότε η σχέση (2.13) γράφεται ως:

$$\begin{aligned} \langle sp_{Ri} | \hat{H} | sp_{Lj} \rangle &= \frac{A}{2} (-1.32 - 1.42 - 1.42 - 2.22) = \frac{A}{2} (-6.38) \Rightarrow \\ \langle sp_{Ri} | \hat{H} | sp_{Lj} \rangle &= -3.19A \end{aligned}$$

Από τους δρόμους rrp των  $p_x$  και  $p_y$  έχουμε πως για κάθε έναν δρόμο το ολοκλήρωμα μεταπήδησης είναι  $-0.63A$  και, επομένως, αθροίζοντας και τους τρεις δρόμους και θεωρώντας πως είναι ισοπίθανη η διέλευση του ηλεκτρονίου/της οπής από όλους τους δρόμους, έχουμε τελικά μία συνεισφορά των  $-4.45A$ , το οποίο είναι πολύ κοντά στο  $-4A$  [10].

Επομένως, στην παρούσα εργασία θεωρούμε την προσέγγιση πως τα ολοκληρώματα μεταπήδησης είναι εν τέλει τέσσερις φορές μεγαλύτερα από αυτά που είχαμε αρχικά εκτιμήσει, οπότε γράφουμε  $t'_{ji} = 4t_{ji}$  και ο πίνακας της Χαμιλτονιανής μετατρέπεται στον ακόλουθο:

$$H = \begin{bmatrix} \epsilon_{1,1} & t'_{1,2} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t'_{2,1} & \epsilon_{2,2} & t'_{2,3} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t'_{N-1,N-2} & \epsilon_{N-1,N-1} & t'_{N-1,N} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t'_{N,N-1} & \epsilon_{N,N} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

#### 2.1.4 Χρονοεξαρτώμενο Πρόβλημα

Όπως έχει ήδη ειπωθεί και σε προηγούμενη υποενότητα (2.1.2) ο γενικότερος τρόπος γραφής της ιδιοκατάστασης της διαταραχής που μελετάμε, δηλαδή την μεταβίβαση ενός ηλεκτρονίου ή μίας οπής σε όλη την έκταση της αλυσίδας είναι μέσω της LCAO. Επομένως, θεωρώντας πως με την πάροδο του χρόνου τα ατομικά τροχιακά παραμένουν αμετάβλητα, η χρονική εξάρτηση της ιδιοκατάστασης της Χαμιλτονιανής πρέπει να εκφράζεται μέσω των συντελεστών των ατομικών τροχιακών. Ακολουθώντας την ίδια φιλοσοφία για τα  $p_x$  τροχιακά (έναν δρόμο δηλαδή), γράφουμε τα εξής [11, 24]:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^N A_i(t) |p_x^i\rangle \quad (2.16)$$

Θεωρώντας την χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger και γράφοντας την για την ιδιοκατάσταση της σχέσης (2.16) έχουμε ότι:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle &= \hat{H} |\Psi(t)\rangle \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^N A_i(t) |p_x^i\rangle &= \hat{H} \sum_{i=1}^N A_i(t) |p_x^i\rangle \\ i\hbar \sum_{i=1}^N \frac{dA_i(t)}{dt} |p_x^i\rangle &= \sum_{i=1}^N A_i(t) \hat{H} |p_x^i\rangle \end{aligned} \quad (2.17)$$

Πολλαπλασιάζοντας την παραπάνω σχέση (2.17) με  $\langle p_x^j |$  έχουμε ότι:

$$i\hbar \sum_{i=1}^N \frac{dA_i(t)}{dt} \langle p_x^j | p_x^i \rangle = \sum_{i=1}^N A_i(t) \langle p_x^j | \hat{H} | p_x^i \rangle \quad (2.18)$$

Όπως και σε προηγούμενη ανάλυση, έτσι και εδώ οι δείκτες  $i$  και  $j$  αναφέρονται σε άτομα άνθρακα ή αζώτου της αλυσίδας. Ακόμη, ισχύει λόγω του Προτύπου Ισχυρής δέσμευσης και πάλι  $\langle p_x^j | p_x^i \rangle =$

$\delta_{ji}$  και  $\langle p_x^j | \hat{H} | p_x^i \rangle = t_{j,i}$  για  $j \neq i$  και  $\langle p_x^i | \hat{H} | p_x^i \rangle = \epsilon_{i,i}$  για  $j = i$ . Επομένως, η σχέση (2.18) μπορεί να γραφτεί ως:

$$i\hbar \sum_{i=1}^N \frac{dA_i(t)}{dt} \delta_{j,i} = \sum_{i=1}^N A_i(t) t_{j,i} \Rightarrow$$

$$i\hbar \frac{dA_j(t)}{dt} = A_j(t) \epsilon_{j,j} + \sum_{i,i \neq j}^{N-1} A_i(t) t_{j,i} \Rightarrow$$

Λαμβάνοντας υπόψιν και πάλι πως το ηλεκτρόνιο ή η οπή μπορεί να μεταπηδά μεταξύ των πρώτων γειτόνων των ατόμων της αλυσίδας μόνο, όλα τα  $t_{ji}$  μηδενίζονται εκτός από αυτά με δείκτες  $i = j - 1$  και  $i = j + 1$ . Έτσι, γράφουμε ότι:

$$i\hbar \frac{dA_j(t)}{dt} = A_j \epsilon_{j,j} + A_{j-1} t_{j,j-1} + A_{j+1} t_{j,j+1} \quad (2.19)$$

Τέλος, θεωρώντας και πάλι πως το ηλεκτρόνιο ή η οπή μπορεί να δημιουργείται σε οποιοδήποτε τροχιακό από τα  $p_x$ ,  $p_y$  και  $sp$ , άρα και μεταπηδά μεταξύ τριών πιθανών δρόμων, βάσει της ανάλυσης της υποενότητας (2.1.3), προκύπτει ότι  $t'_{ji} = 4t_{ji}$ . Επομένως, γράφουμε εν τέλει:

$$i\hbar \frac{dA_j(t)}{dt} = A_j \epsilon_{j,j} + A_{j-1} t'_{j,j-1} + A_{j+1} t'_{j,j+1} \quad (2.20)$$

## 2.1.5 Γενική Επίλυση Συστήματος Εξισώσεων στα Δικυανοπολυτύνια

### 2.1.5.1 Επίλυση Χρονοανεξάρτητου Προβλήματος

Όπως αναφέρθηκε και στην υποενότητα (2.1.2), καλούμαστε να επιλύσουμε την εξίσωση (2.4). Μπορούμε να γράψουμε την Χαμιλτονιανή του συστήματος (2.11) ως γινόμενα των  $p_x$  τροχιακών των ατόμων ως εξής [11]:

$$H = \sum_{i=1}^N \epsilon_{i,i} |p_x^i\rangle \langle p_x^i| + \sum_{i=1}^{N-1} (t_{i,i+1} |p_x^i\rangle \langle p_x^{i+1}| + t_{i,i-1} |p_x^i\rangle \langle p_x^{i-1}|) \quad (2.21)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (2.4) την σχέση (2.3) αλλάζοντας τον δείκτη  $i$  σε  $j$  και γράφοντας την Χαμιλτονιανή όπως στην σχέση (2.21) προκύπτουν τα εξής:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{i,i} c_j |p_x^i\rangle \langle p_x^i| p_x^j + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^N (t_{i,i+1} c_j |p_x^i\rangle \langle p_x^{i+1}| p_x^j + t_{i,i-1} c_j |p_x^i\rangle \langle p_x^{i-1}| p_x^j) = E \sum_{j=1}^N c_j |p_x^j\rangle$$

Τα bra-ket που έχουμε στην παραπάνω σχέση μπορούν να αντικατασταθούν όλα με το δέλτα του Kronocker, ενώ στο δεξί μέλος το  $j$  είναι βουβός δείκτης και μπορούμε στην θέση του να γράψουμε  $i$ , ώστε να υπάρχει συνοχή στα αθροίσματα που χειριζόμαστε. Επομένως, γράφουμε ότι:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{i,i} c_j |p_x^i\rangle \delta_{i,j} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^N (t_{i,i+1} c_j |p_x^i\rangle \delta_{i+1,j} + t_{i,i-1} c_j |p_x^i\rangle \delta_{i-1,j}) = E \sum_{i=1}^N c_i |p_x^i\rangle \Rightarrow$$



$$\sum_{i=1}^N \epsilon_{i,i} c_i |p_x^i\rangle + \sum_{i=1}^{N-1} (t_{i,i+1} c_{i+1} |p_x^i\rangle + t_{i,i-1} c_{i-1} |p_x^i\rangle) = E \sum_{i=1}^N c_i |p_x^i\rangle \Rightarrow$$

$$\epsilon_{i,i} c_i + t_{i,i+1} c_{i+1} + t_{i,i-1} c_{i-1} = E c_i \quad (2.22)$$

Στην παραπάνω σχέση (2.22) τα  $\epsilon_{i,i}$  είναι οι επιτόπιες ενέργειες (on-site energies), τα  $t_{i,i-1}$  και  $t_{i,i+1}$  είναι τα ολοκληρώματα μεταπήδησης (hopping integrals) μεταξύ πρώτων γειτονικών ατόμων της αλυσίδας, τα  $c_{i,j}$  είναι οι συντελεστές των τροχιακών και  $E$  είναι οι ιδιοενέργειες του συστήματος. Φυσικά, λαμβάνοντας υπόψιν τους τρεις διαθέσιμους δρόμους, αντικαθιστούμε τα  $t_{i,j}$  με  $t'_{i,j} = 4t_{i,j}$  και έτσι γράφουμε:

$$\epsilon_{i,i} c_i + t'_{i,i+1} c_{i+1} + t'_{i,i-1} c_{i-1} = E c_i \quad (2.23)$$

Η επίλυση της σχέσης (2.23) γνωρίζοντας της ιδιοενέργειες του συστήματος από διαγωνοποίηση του πίνακα της Χαμιλτονιανής μας δίνει τα ιδιοανύσματα  $c$  (eigenvectors) [24]:

$$c = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

### 2.1.5.2 Επίλυση Χρονοεξαρτώμενου Προβλήματος

Όπως προαναφέρθηκε και στην υποενότητα (2.1.4), καλούμαστε να επιλύσουμε την διαφορική εξίσωση (2.20). Η μορφή στην οποία είναι γραμμένη είναι με δείκτες, οπότε μπορούμε να την γράψουμε υπό μορφή πινάκων, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\dot{X}(t) = \tilde{H} X(t) \quad (2.25)$$

Όπου βάσει της σχέσης (2.25) ορίζουμε ως  $\vec{X}(t)$  το ιδιοάνυσμα των συντελεστών  $A_i(t)$ , ως  $\dot{\vec{X}}(t)$  την πρώτη χρονική παράγωγο του ιδιοανύσματος  $\vec{X}(t)$  και ως  $\tilde{H}$  την ανηγμένη μορφή του πίνακα της Χαμιλτονιανής του συστήματος. Επομένως, γράφουμε τα εξής:

$$X(t) = \begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

$$\dot{X}(t) = \begin{bmatrix} \dot{A}_1(t) \\ \dot{A}_2(t) \\ \vdots \\ \dot{A}_N(t) \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

$$\tilde{H} = -\frac{i}{\hbar} H \Rightarrow$$

$$\tilde{H} = -\frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} \epsilon_{1,1} & t'_{1,2} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t'_{2,1} & \epsilon_{2,2} & t'_{2,3} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t'_{N-1,N-2} & \epsilon_{N-1,N-1} & t'_{N-1,N} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t'_{N,N-1} & \epsilon_{N,N} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

Η διαφορική εξίσωση (2.25) θα επιλυθεί με την μέθοδο των ιδιοτιμών [11,24], επομένως, θεωρούμε πως η εξίσωση επιδέχεται λύσεις της μορφής:

$$\vec{X}(t) = \vec{u} e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (2.29)$$

Αντικαθιστώντας την σχέση (2.29) στην διαφορική εξίσωση (2.25) προκύπτουν τα εξής:

$$-\frac{i}{\hbar} E \vec{u} e^{-\frac{i}{\hbar} E t} = -\frac{i}{\hbar} H \vec{u} e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \Rightarrow$$

$$H \vec{u} = E \vec{u} \quad (2.30)$$

Επομένως, η παραπάνω εξίσωση (2.30) είναι μία εξίσωση ιδιοτιμών και ιδιοανυσμάτων. Συγκεκριμένα, αφού μιλάμε για την Χαμιλτονιανή του συστήματος  $H$ , τότε τα  $\vec{u}$  είναι τα ιδιοανύσματα αυτής και  $E$  οι ιδιοενέργειες του συστήματος. Οι ιδιοενέργειες, όπως έχει προαναφερθεί, μπορούν να προσδιοριστούν από διαγωνοποίηση του πίνακα της Χαμιλτονιανής και στην συνέχεια τα ιδιοανύσματα κάθε ιδιοενέργειας. Εν τούτοις, προκύπτει πως η γενική λύση του προβλήματος θα είναι ένας γραμμικός συνδυασμός όλων των ιδιοανυσμάτων και ιδιοενεργειών, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\vec{X}(t) = \sum_{k=1}^N \sigma_k \vec{u}_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \quad (2.31)$$

Τα  $\sigma_k$  είναι οι συντελεστές των  $\vec{u}_k$  και δείχνουν πόσο είναι η συνεισφορά των  $\vec{u}_k$  στην γενική λύση. Αυτοί προσδιορίζονται από τις αρχικές συνθήκες που επιβάλλουμε στο σύστημα. Στα δικυανοπολυίνια, επιλέγουμε η οξείδωση του μορίου, δηλαδή η δημιουργία της οπής, να πραγματοποιηθεί στο πρώτο άτομο της αλυσίδας, δηλαδή στο ένα εκ των δύο ατόμων αζώτου του μορίου. Επομένως, μεταφράζοντας αυτή την αρχική συνθήκη σε μαθηματική έκφραση, έχουμε ότι:

$$X(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{bmatrix} \Rightarrow X(0) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

Στην συνέχεια, μπορούμε να εισάγουμε έναν πίνακα  $U$  διαστάσεων  $N \times N$ , ο οποίος θα περιέχει σε κάθε στήλη του ένα ιδιοάνυσμα  $u_k$  και σε κάθε γραμμή το αντίστοιχο στοιχείο γραμμής των ιδιοανυσμάτων  $u_k$ . Επομένως, η μορφή του πίνακα  $U$  θα είναι η εξής [11]:

$$U = \begin{bmatrix} u_{1,1} & u_{1,2} & \dots & u_{1,N} \\ u_{2,1} & u_{2,2} & \dots & u_{2,N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_{N,1} & u_{N,2} & \dots & u_{N,N} \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

Από την στιγμή που τα  $u_k$  είναι ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής και αποτελούν μια ορθοκανονική βάση στον χώρο (μόνο έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η γενική λύση είναι γραμμικός συνδυασμός αυτών), τότε είναι προφανές πως θα ισχύει ότι και ο πίνακας των ιδιοανυσμάτων  $U$  θα είναι ορθοκανονικός πίνακας, άρα:

$$U \cdot U^\top = U^\top \cdot U = I \Rightarrow \\ U^{-1} = U^\top$$

Εν συνεχεία, ο πίνακας  $\sigma$  των συντελεστών  $\sigma_k$  θα γραφτεί ως εξής:

$$\sigma = U^{-1}X(0) \\ \sigma = U^\top X(0)$$

Είναι, επομένως, προφανές πως ο παραπάνω πίνακας  $\sigma$  θα είναι ένα πίνακας στήλη και η αναπαράστασή του, σύμφωνα με την επιλογή των αρχικών συνθηκών στο πρόβλημα, η εξής:

$$\sigma = \begin{bmatrix} u_{1,1} \\ u_{1,2} \\ \vdots \\ u_{1,N} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

Τέλος, έχοντας πλέον προσδιορίσει και του συντελεστές  $\sigma_k$ , είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε και τους αρχικούς συντελεστές  $A_i(t)$  αντικαθιστώντας την σχέση (2.31) όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, δηλαδή:

$$\begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^N \sigma_k \begin{bmatrix} u_{1,k} \\ u_{2,k} \\ \vdots \\ u_{N,k} \end{bmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \quad (2.35)$$

### 2.1.6 Προσδιορισμός Βασικών Φυσικών Μεγεθών στην Μεταβίβαση Φορτίου στα Δικυανοπολυϊνία

Έχοντας πλέον αναλύσει την επίλυση του χρονοεξαρτώμενου και χρονοανεξάρτητου προβλήματος, μπορούμε να προσδιορίσουμε ορισμένα βασικά φυσικά μεγέθη, τα οποία είναι σημαντικά για την περιγραφή της μεταβίβασης φορτίου σε όλη την έκταση των μονοδιάστατων αλυσίδων των δικυανοπολυϊνίων. Συγκεκριμένα, με την επίλυση του χρονοεξαρτώμενου προβλήματος, μπορούμε να προσδιορίσουμε μεγέθη, όπως είναι η πιθανότητα εύρεσης της οπής που δημιουργούμε στην αλυσίδα σε κάποιο άτομο αυτής, την μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης αυτής της οπής σε κάθε άτομο της αλυσίδας, των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβίβασης φορτίου σε κάποιο άτομο της αλυσίδας, καθώς επίσης και την διπολική ροπή του μορίου λόγω της διαταραχής που δημιουργείται. Ακόμη, μπορούμε να υπολογίσουμε μέχρι και το συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής ροπής του μορίου, κάνοντας χρήση του Γρήγορου Μετασχηματισμού Φουριέ (Fast Fourier Transform, FFT) για τον προσδιορισμό της ταλάντωσης της διπολικής ροπής. Παρακάτω, αναλύονται σε βάθος αυτά τα φυσικά μεγέθη και ο τρόπος προσδιορισμού τους.

### 2.1.6.1 Πιθανότητα Εύρεσης και Μέση Χρονικά Πιθανότητα Εύρεσης της Οπής σε κάθε Άτομο της Αλυσίδας

Είναι προφανές από όσα αναλύθηκαν στις υποενότητες (2.1.4) και (2.1.5.2) πως η πιθανότητα εύρεσης της οπής στο  $i$ -οστό άτομο της αλυσίδας θα δίδεται από το μέτρο του συντελεστή  $A_i(t)$  στο τετράγωνο, δηλαδή από το  $|A_i(t)|^2$ . Κάνοντας χρήση της σχέσης (2.35) καταλήγουμε στο εξής αποτέλεσμα [25]:

$$\begin{aligned}
 |A_i(t)|^2 &= \left[ \sum_{k=1}^N \sigma_k u_{i,k} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \right]^2 \Rightarrow \\
 |A_i(t)|^2 &= \sum_{k=1}^N \sum_{k'=1}^N \sigma_k \sigma_{k'} u_{i,k} u_{i,k'} e^{\frac{i}{\hbar} E_k t} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{k'} t} \Rightarrow \\
 |A_i(t)|^2 &= \sum_{k=1}^N \sigma_k^2 u_{i,k}^2 + \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \neq k}}^N \sigma_k \sigma_{k'} u_{i,k} u_{i,k'} e^{\frac{i}{\hbar} (E_k - E_{k'}) t} \\
 |A_i(t)|^2 &= \sum_{k=1}^N \sigma_k^2 u_{i,k}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \sigma_k \sigma_{k'} u_{i,k} u_{i,k'} \cos \left( \frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t \right) \quad (2.36)
 \end{aligned}$$

Για να προσδιορίσουμε τώρα την μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης της οπής σε κάθε άτομο της αλυσίδας, θα πρέπει να ολοκληρώσουμε την παραπάνω σχέση (2.36) ως προς τον χρόνο για ένα δεδομένο χρονικό διάστημα  $T$ , διαιρώντας ταυτόχρονα ως προς αυτό το χρονικό διάστημα, για να είναι κανονικοποιημένη η πιθανότητα και αδιάστατη. Επομένως, έχουμε ότι:

$$\begin{aligned}
 \langle |A_i(t)|^2 \rangle &= \frac{1}{T} \int_0^T |A_i(t)|^2 dt \Rightarrow \\
 \langle |A_i(t)|^2 \rangle &= \frac{1}{T} \left[ \sum_{k=1}^N \sigma_k^2 u_{i,k}^2 \int_0^T dt + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \sigma_k \sigma_{k'} u_{i,k} u_{i,k'} \int_0^T dt \cos \left( \frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t \right) \right] \Rightarrow \\
 \langle |A_i(t)|^2 \rangle &= \sum_{k=1}^N \sigma_k^2 u_{i,k}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \sigma_k \sigma_{k'} u_{i,k} u_{i,k'} \frac{\sin \left( \frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} T \right)}{\left( \frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} T \right)} \quad (2.37)
 \end{aligned}$$

Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση (2.37) θέτοντας το χρονικό διάστημα να είναι πρακτικά πολύ μεγάλο, δηλαδή για  $T \rightarrow \infty$ , ο δεύτερος όρος του δεξιού μέλους θα μηδενίζεται και, επομένως, η μέση πιθανότητα εύρεσης της οπής στο  $i$ -οστό άτομο της αλυσίδας θα δίδεται από την σχέση:

$$\langle |A_i(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N \sigma_k^2 u_{i,k}^2 \quad (2.38)$$

Τέλος, είναι σημαντικό να σημειωθεί πως η παραπάνω ανάλυση είναι ακριβώς η ίδια είτε έχουμε ηλεκτρόνιο είτε οπή, καθώς αφορά γενικότερα έναν επιπλέον φορέα στην αλυσίδα του μορίου.

### 2.1.6.2 Καθαροί Μέσοι Ρυθμοί Μεταβίβασης Φορτίου

Με τον όρο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου αναφερόμαστε σε ένα φυσικό μέγεθος που εκφράζει τον ρυθμό διάδοσης της οπής που έχει δημιουργηθεί στο μόριο σε κάποιο άτομο  $i$  της αλυσίδας του μορίου, εάν αυτή η οπή βρίσκεται αρχικά στο  $i'$  άτομο αυτής. Το μέγεθος αυτό το συμβολίζουμε με  $k_{i',i}$  και ορίζεται ως εξής [25]:

$$k_{i',i} = \frac{\langle |A_i(t)|^2 \rangle}{t_{i',i}} \quad (2.39)$$

Το  $\langle |A_i(t)|^2 \rangle$  είναι η μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης της οπής στο  $i$  άτομο της αλυσίδας και υπολογίζεται βάσει της σχέσης (2.38), ενώ το  $t_{i',i}$  είναι χρόνος που απαιτείται για να γίνει για πρώτη φορά η πιθανότητα εύρεσης του φορέα  $|A_i(t)|^2$  (2.36) ίση με την μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα  $\langle |A_i(t)|^2 \rangle$  (2.38), πρέπει δηλαδή να ικανοποιείται η εξίσωση:

$$|A_i(t)|^2 = \langle |A_i(t)|^2 \rangle \quad (2.40)$$

Και επομένως το  $t_{i',i}$  είναι η ελάχιστη λύση της εξίσωσης:

$$\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \sigma_k \sigma_{k'} u_{i,k} u_{i,k'} \cos \left( \frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t_{i',i} \right) = 0 \quad (2.41)$$

### 2.1.6.3 Διπολική Ροπή των Δικυανοπολυϊνίων

Ένα μόριο μονοδιάστατο στην θεμελιώδη κατάσταση του, το οποίο παρουσιάζει συμμετρία ως προς το κέντρο φορτίου του, είναι προφανές πως θα έχει μηδενική διπολική ροπή, καθώς δεν υπάρχουν σε όλη την έκταση του ελλείμματα ή πλεονάσματα ηλεκτρονίων. Όμως, μόλις δημιουργήσουμε μία οπή σε κάποιο άτομο της αλυσίδας, αυτή η διαταραχή θα διαδοθεί στον χώρο και συγκεκριμένα σε όλη την έκταση του μορίου. Για τις μονοδιάστατες αλυσίδες δικυανοπολυϊνίων που εξετάζουμε, η διαταραχή αυτή θα διαδίδεται μόνο κατά μήκος του άξονα του μορίου, τον οποίο επιλέγουμε κατά σύμβαση να είναι ο άξονας  $z$ . Επομένως, θεωρητικά οι διπολικές ροπές  $d_x$  στον άξονα  $x$  και  $d_y$  στον άξονα  $y$  θα είναι μηδενικές και η μόνη μη μηδενική θα είναι αυτή στον άξονα  $z$ , δηλαδή η  $d_z$ . Για να υπολογίσουμε την διπολική ροπή  $d_z$  πρέπει αρχικά να προσδιορίσουμε τις θέσεις των ατόμων της αλυσίδας ως προς το κέντρο φορτίου ή το κέντρο μάζας του μορίου, που για τα μόρια της παρούσας εργασίας ταυτίζονται. Έτσι, έχοντας μία πρώτη εκτίμηση των ενδοατομικών αποστάσεων  $d_{i,j}$  των ατόμων της αλυσίδας με  $i$  και  $j$  τα άμεσα γειτονικά άτομα, μπορούμε να τοποθετήσουμε το πρώτο άτομο της αλυσίδας, δηλαδή το άζωτο, στην θέση 0. Τις θέσεις  $z_i$  των υπολοίπων ατόμων τις προσδιορίζουμε σε αυτό το σύστημα γνωρίζοντας τις ενδοατομικές αποστάσεις και προσθέτοντας πάντα σε αυτές την θέση του προηγούμενου ατόμου που έχουμε ήδη βρει. Το κέντρο φορτίου μπορούμε να το προσδιορίσουμε ως εξής:

$$z_{cc} = \frac{\sum_{i=1}^N q_i z_i}{\sum_{i=1}^N q_i} \quad (2.42)$$

Όπου  $z_{cc}$  είναι το κέντρο φορτίου,  $q_i$  είναι η τιμή του φορτίου σε κάθε άτομο  $i$  της αλυσίδας και  $z_i$  είναι η θέση κάθε ατόμου  $i$  της αλυσίδας έχοντας θέσει το πρώτο άτομο της αλυσίδας (το άζωτο) στην θέση 0.

Για να βρούμε την σχετική απόσταση αυτών των ατόμων από το κέντρο φορτίου χρειάζεται απλά να υπολογίσουμε για το κάθε άτομο  $i$  το εξής:

$$z_{i,rel} = z_i - z_{cc} \quad (2.43)$$

Όπου  $z_{i,rel}$  είναι η σχετική απόσταση του ατόμου  $i$  από το κέντρο φορτίου  $z_{cc}$ . Επομένως, η διπολική ροπή στον άξονα του μορίου συναρτήσει του χρόνου δεν είναι παρά το άθροισμα όλων των πιθανοτήτων εύρεσης της οπής σε κάθε άτομο της αλυσίδας πολλαπλασιασμένο με την σχετική απόσταση του εκάστοτε ατόμου από το κέντρο φορτίου. Ακόμη, για να την εκφράσουμε την διπολική ροπή  $d_z$  σε a.u. αρκεί να διαιρέσουμε το αναφερθέν άθροισμα με την ακτίνα του Bohr, δηλαδή με  $\alpha_o \approx 0.529 \text{ \AA}$ , έχοντας εκφράσει της σχετικές αποστάσεις  $z_{i,rel}$  σε  $\text{ \AA}$ . Άρα, γράφουμε ότι:

$$d_z(t) = \sum_{i=1}^N \frac{z_{i,rel}}{\alpha_o} |A_i(t)|^2 \quad (2.44)$$

## 2.2 Στοιχεία Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (DFT)

### 2.2.1 Βελτιστοποίηση Γεωμετρίας

Χρησιμοποιώντας την Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας, πρώτη απαραίτητη ενέργεια για τον σωστό υπολογισμό της Θεμελιώδους Κατάστασης DFT, εύρεσης κανονικών τρόπων ταλάντωσης και Χρονικά Εξαρτώμενης Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (TD-DFT) είναι η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας (Geometry Optimization, GeoOpt). Αυτό σημαίνει πρακτικά μηδενισμός όλων των δυνάμεων που ασκούνται σε ένα μόριο και στα άτομα αυτού προς οποιαδήποτε τυχαία διεύθυνση  $n$ . Επί της ουσίας, όπως είναι γνωστό γενικότερα από την Κλασική Μηχανική, η δύναμη σε μία τυχαία διεύθυνση που δέχεται ένα αντικείμενο είναι η πρώτη μερική χωρική παράγωγος της ενέργειας αυτού ως προς την μεταβλητή της διεύθυνσης  $R_n$  που ασκείται και, επομένως, γράφουμε τα εξής [15, 16]:

$$F_n = -\frac{\partial E_{GS}}{\partial R_n} \quad (2.45)$$

Ο μηδενισμός των δυνάμεων που ασκούνται στο μόριο κατά συνέπεια συνεπάγεται την ελαχιστοποίηση της ενέργειας του μορίου, ανά και την βελτιστοποίηση της γεωμετρίας αυτού στον χώρο. Η βελτιστοποίηση γεωμετρίας μπορεί να πραγματοποιηθεί με πολλούς αλγοριθμικούς τρόπους και είναι απαραίτητη, καθώς οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες ωφελούν ιδιαίτερα στον προσδιορισμό των ιδιοσυχνοτήτων των κανονικών τρόπων ταλάντωσης ενός μορίου, όπως και της μελέτης μίας οξειδωσης που πραγματοποιείται στο μόριο. Συγκεκριμένα, στους κανονικούς τρόπους δονήσεων ενός μορίου επιθυμούμε οι ιδιοσυχνότητες να είναι πραγματικοί αριθμοί, ενώ με εσφαλμένη γεωμετρία μπορεί να προκύψουν φανταστικές ιδιοσυχνότητες, πράγμα που δεν υφίσταται στον φυσικό κόσμο και κατ' επέκταση μας καθιστά το μόριο ασταθές εσφαλμένα.

### 2.2.2 Θεμελιώδης Κατάσταση DFT

Όπως προαναφέρθηκε στο τέλος της υποενότητας (2.1.1), η Χαμιλτονιανή των ηλεκτρονίων ενός συστήματος, δρώντας σε μία ιδιοκατάσταση  $|\Psi\rangle$ , μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά στην παρακάτω σχέση [15]:

$$H|\Psi\rangle = [T_e + V_{e-e} + V_{ext}]|\Psi\rangle \quad (2.46)$$

Σε ένα τέτοιο πρόβλημα καλούμαστε να επιλύσουμε ένα πρόβλημα συνολικά  $3N$  μεταβλητών, καθώς επιλύουμε σε τρισδιάστατο χώρο για συνολικά  $N$  αριθμό ηλεκτρονίων του συστήματος. Με την χρήση της Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (DFT) [26, 27] ανάγουμε το πρόβλημα μας από πρόβλημα  $3N$  μεταβλητών σε τριών (3) μεταβλητών πρόβλημα, θεωρώντας πλέον ως βασική μεταβλητή την πυκνότητα των ηλεκτρονίων  $\rho(\vec{r})$ . Η χρήση της πυκνότητας έναντι του αριθμού των ηλεκτρονίων γίνεται με την θεώρηση πως όλες οι φυσικές ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης ενός συστήματος μπορούν να περιγραφούν πλήρως και από την πυκνότητα των ηλεκτρονίων στον χώρο. Θεωρώντας θεμελιώδη κατάσταση (Ground State, GS) του συστήματος την  $|\Psi_o(\vec{r})\rangle$ , τότε μπορούμε να γράψουμε τα εξής:

$$|\Psi_o(\vec{r})\rangle = |\Psi[\rho_o(\vec{r})]\rangle \quad (2.47)$$

Το σύστημα ηλεκτρονίων που καλούμαστε να επιλύσουμε αποτελεί ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, το οποίο μπορεί να επιλυθεί με την χρήση βάσεων Kohn-Sham. Η θεώρηση Kohn-Sham πραγματεύεται ένα εικονικό σύστημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων υπό την επίδραση ενός ενεργού δυναμικού  $V_{ks}(\vec{r})$ , η οποία όμως επιφέρει την εύρεση της ίδιας ηλεκτρονιακής πυκνότητας με αυτής των αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Η ενέργεια, επομένως, της θεμελιώδους κατάστασης μπορεί να γραφτεί ως εξής [27]:

$$E_o = E[\rho_o] = \langle \Psi[\rho_o] | \hat{H} | \Psi[\rho_o] \rangle \quad (2.48)$$

Παρατηρώντας την σχέση (2.46) μπορούμε να παρατηρήσουμε πως η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης μπορεί να χωριστεί τυπικά σε τρεις ενέργειες ως εξής:

$$E[\rho_o] = T[\rho_o] + V[\rho_o] + E_{xc}[\rho_o] \quad (2.49)$$

Ο τελευταίος όρος της σχέσης είναι η λεγόμενη ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης (exchange-correlation) και σχετίζεται με το πως επηρεάζεται η κίνηση ενός ηλεκτρονίου από τα υπόλοιπα (συσχέτιση), καθώς και πως σχετίζονται μεταξύ τους ηλεκτρόνια με παράλληλο σπιν (ανταλλαγή). Για την χρήση της Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός αυτής της ενέργειας. Μια πρώτη προσέγγιση είναι να θεωρηθεί πως μελετάμε ένα ανομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας  $\rho(\vec{r})$ , για το οποίο κάθε σημείο  $\vec{r}$  συνεισφέρει σε αυτή την πυκνότητα σαν να προέρχεται από ένα ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων με σταθερή τοπική πυκνότητα ίση με την  $\rho(\vec{r})$  [14, 15, 28]. Επομένως, γράφουμε ότι:

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \epsilon_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (2.50)$$

Όπου  $\epsilon_{xc}$  είναι η ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης ανά σωματίο. Ακόμη, μπορούμε να ορίσουμε το δυναμικό αλληλεπίδρασης ανταλλαγής και συσχέτισης ως την πρώτη παράγωγο της ενέργειας

ως προς την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, οπότε γράφουμε ότι:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.51)$$

Ο λόγος που γράφουμε την παράγωγο της σχέσης (2.51) χρησιμοποιώντας ελληνικό γράμμα  $\delta$  είναι επειδή πρόκειται για την παράγωγο συναρτησοειδούς (εδώ της  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ) ως προς την συνάρτηση από την οποία εξαρτάται (εδώ  $\rho(\vec{r})$ ).

Εν συνεχεία, με τις παραπάνω θεωρήσεις, μπορούμε να θεωρήσουμε πως τα ηλεκτρόνια κινούνται υπό την επίδραση ενός ενεργού δυναμικού Coulomb  $V_{ks}(\vec{r})$ , το οποίο εμπεριέχει όλες τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων, τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και συσχέτισης και τις εξωτερικές αλληλεπιδράσεις, και είναι της ακόλουθης μορφής:

$$V_{ks}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.52)$$

Στην σχέση (2.52) το  $V_{ks}(\vec{r})$  είναι το ενεργό δυναμικό Coulomb, το  $V_H(\vec{r})$  είναι το λεγόμενο δυναμικό Hartree και το  $V_{ext}(\vec{r})$  είναι το εξωτερικό δυναμικό. Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζει το δυναμικό Hartree το οποίο ορίζεται με το ακόλουθο τρόπο:

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.53)$$

Το σύστημα, επομένως, Kohn-Sham θα αποτελείται από μη αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια (φερμιόνια γενικότερα) και η εξίσωση που θα περιγράφει αυτό το σύστημα θυμίζει την γνωστή εξίσωση Schrödinger και οι κυματοσυναρτήσεις Kohn-Sham που ικανοποιούν την παρακάτω εξίσωση είναι κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_{j(\vec{r})}$  κατειλημμένων τροχιακών  $j$  που έχουν την χαμηλότερη δυνατή ενέργεια  $\epsilon_j$  [15, 29]. Επομένως, γράφουμε τα εξής:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ks}(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (2.54)$$

Γράφοντας την παραπάνω σχέση (2.54) σε atomic units (a.u.), δηλαδή για  $\hbar = m_e = 1$ , έχουμε την ακόλουθη σχέση:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (2.55)$$

Με γνωστές τις κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_j(\vec{r})$  των τροχιακών  $j$ , είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho(\vec{r})$  ως εξής [29]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{occ}} |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{όπου } j = 1, 2, 3, \dots, N_{occ} \quad (2.56)$$

Το παραπάνω πρόβλημα είναι εύκολο να μετατραπεί σε έναν αλγόριθμο που θα τρέχει ένας υπολογιστής και με επαναληπτικές μεθόδους να οδηγηθούμε σε μία λύση αυτού. Συγκεκριμένα, συνήθως ξεκινάμε από κάποια γνωστή  $\rho_0$  που συνήθως προκύπτει από την βελτιστοποίηση της



γεωμετρίας που έχουμε πραγματοποιήσει, και στην συνέχεια με την χρήση των σχέσεων (2.55) και (2.56) μπορούμε να εξάγουμε μία νέα ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho(\vec{r})$ , έως ότου φτάσουμε σε σύγκλιση των αποτελεσμάτων μας. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να προσδιορίσουμε την θεμελιώδη κατάσταση DFT (Ground State DFT, GS DFT). Η σύγκλιση των αποτελεσμάτων προκύπτει όταν η διαφορά της τελικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας και της προηγούμενης επανάληψης είναι αμελητέα και μικρότερη από μία ποσότητα που ορίζεται από τον αλγόριθμο που χρησιμοποιούμε.

### 2.2.3 Ανάλυση Πληθυσμού κατά Mulliken και Löwdin

Η όλη ουσία της Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (DFT) είναι η εύρεση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας  $\rho(\vec{r})$ . Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα αναπαριστά ένα νέφος ηλεκτρονίων, το οποίο περικλείει όλα τα άτομα ενός μορίου και κατ'έπекταση το ίδιο το μόριο. Όπως αναμένει κανείς, σε περιοχές του χώρου όπου έχουμε υψηλές τιμές ηλεκτρονιακής πυκνότητας βρισκόμαστε σε θέσεις των ατόμων του μορίου, ενώ σε χαμηλές τιμές αυτής βρισκόμαστε στα όρια που καθορίζουν το μέγεθος του μορίου [30].

Μερικοί τρόποι προσδιορισμού του ηλεκτρονιακού φορτίου γύρω από κάθε άτομο είναι η ανάλυση πληθυσμού κατά Mulliken [31–34] και Löwdin [35]. Παρακάτω, ακολουθεί ο φορμαλισμός που ακολουθείται και στην ανάλυση πληθυσμού κατά Mulliken και Löwdin που χρησιμοποιείται κιάλας υπολογιστικά για τον προσδιορισμό του ηλεκτρονιακού φορτίου σε κάθε άτομο [15, 36].

Αρχικά, ορίζουμε τον πίνακα της πυκνότητας  $\mathbf{P}$ , ο οποίος θα ισούται με το άθροισμα των πινάκων πυκνότητας με σπιν άνω  $\mathbf{P}^\alpha$  και σπιν κάτω  $\mathbf{P}^\beta$  ως εξής:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta \quad (2.57)$$

Με τον εκάστοτε πίνακα  $\mathbf{P}^\sigma$  να μπορεί να γραφτεί ως:

$$\mathbf{P}^\sigma = \sum_{i=1}^{n_\sigma} C_i^\sigma C_i^{\sigma\dagger} \quad (2.58)$$

Όπου με  $C_i^\sigma$  συμβολίζουμε τους τροχιακούς συντελεστές του  $i$ -οστού τροχιακού με σπιν  $\sigma$  ( $\alpha \equiv \uparrow$  και  $\beta \equiv \downarrow$ ) και  $n_\sigma$  τον αριθμό των τροχιακών.

Ο πληθυσμός Mulliken σε ένα άτομο  $A$  του μορίου ορίζεται βάσει της παρακάτω σχέσης:

$$N_A^M = \sum_{k \in A} (\mathbf{PS})_{kk} = \text{tr}(\mathbf{PS}) \quad (2.59)$$

Όπου  $N_A^M$  είναι ο πληθυσμός Mulliken στο άτομο  $A$  του μορίου,  $\mathbf{P}$  είναι ο πίνακας της πυκνότητας,  $\mathbf{S}$  ο πίνακας επικάλυψης των τροχιακών και  $\text{tr}(\mathbf{PS})$  το ίχνος του πίνακα γινομένου  $\mathbf{PS}$ .

Αυτός βέβαια ο τρόπος γραφής δεν είναι ο μοναδικός με τον οποίο μπορούμε να ορίσουμε τον πληθυσμό ενός ατόμου. Συγκεκριμένα, κάνοντας χρήση μίας γνωστής ιδιότητας του ίχνους του πίνακα γινομένου τριών ορθοκανονικών πινάκων  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  και  $\mathbf{C}$ , έχουμε ότι:

$$\text{tr}(\mathbf{ABC}) = \text{tr}(\mathbf{BCA}) = \text{tr}(\mathbf{CAB}) \quad (2.60)$$

Επομένως, λαμβάνοντας το ίχνος γενικότερα του πίνακα  $\mathbf{S}^\lambda \mathbf{PS}^{\lambda-1}$  μπορούμε να πάρουμε τον ίδιο αριθμό  $N$  για κάθε  $\lambda$ , αλλά με μικροδιαφορές στα διάφορα επιμέρους ίχνη. Μπορεί να δειχτεί πως

ο γραμμικός μετασχηματισμός  $\mathbf{S}^{-1/2}$  [37] παράγει ένα σύνολο ορθοκανονικών βάσεων με μεγάλη ομοιότητα με το σύνολο των μη ορθοκανονικών βάσεων που χρησιμοποιεί η ανάλυση Mulliken. Γράφουμε, επομένως, για τον πληθυσμό Löwdin σε ένα άτομο  $A$  του μορίου με τροχιακά αρκετά όμοια με αυτά που χρησιμοποιήσαμε αρχικώς, αλλά ορθοκανονικοποιημένα πλέον, τα εξής:

$$N_A^L = \sum_{k \in A} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})_{kk} = \text{tr}(\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2}) \quad (2.61)$$

Όπου  $N_A^L$  είναι ο πληθυσμός Löwdin.

Συμβολίζοντας με  $Z_A$  το φορτίο του πυρήνα και αφαιρώντας από αυτό τον εκάστοτε πληθυσμό από τις σχέσεις (2.59) και (2.61), λαμβάνουμε το ατομικό φορτίο του ατόμου, όπως φαίνεται στις παρακάτω σχέσεις:

$$Q_A^M = Z_A - N_A^M \text{ (Mulliken)} \quad (2.62)$$

$$Q_A^L = Z_A - N_A^L \text{ (Löwdin)} \quad (2.63)$$

Στην συγκεκριμένη εργασία ασχολούμαστε μόνο με τον πληθυσμό Löwdin και όχι με Mulliken, καθώς η ανάλυση πληθυσμού κατά Mulliken αποδίδει πολλές φορές εξαιρετικά διαφορετικές τιμές ατομικού φορτίου σε κάθε άτομο σε σχέση με το πυρηνικό του φορτίο. Τέτοιες αποκλίσεις μπορούν να οδηγήσουν σε ανακριβή αποτελέσματα ιδιοσυχνοτήτων κανονικών τρόπων δονήσεων του μορίου ή και στην μεταβίβαση φορτίου με RT-TDDFT [29].

## 2.2.4 Κανονικοί Τρόποι Ταλάντωσης ή Δονήσεων

Τα μόρια απαρτίζονται από μεγάλο αριθμό ατόμων και των ηλεκτρονίων αυτών. Όπως αναφέρθηκε και στην υποενότητα (2.1.1), τα ηλεκτρόνια κινούνται με μεγαλύτερη ευχέρεια γύρω από τους πυρήνες των ατόμων και κατά συνέπεια προσεγγίζουμε τους πυρήνες των ατόμων ως ακίνητα σωματίδια. Στην πράξη αυτό βέβαια δεν ισχύει, καθώς, δεδομένης κάποιας θερμοκρασίας του μορίου, οι πυρήνες και κατ'επέκταση όλα τα άτομα ενός μορίου πραγματοποιούν ταλαντωτικές κινήσεις γύρω από μία θέση ισορροπίας. Η κίνηση αυτή είναι εξαιρετικά δύσκολη να προσεγγιστεί, όμως μπορούμε να θεωρήσουμε ορισμένες προσεγγίσεις, όπως αυτή της αρμονικής ταλάντωσης των ατόμων ενός μορίου [38]. Σε αυτή την περίπτωση η ταλάντωση του μορίου προκύπτει από υπέρθεση των ταλαντώσεων του ατόμου του μορίου και αυτοί οι τρόποι ταλάντωσης ονομάζονται κανονικοί τρόποι ταλάντωσης ή δονήσεων [15]. Στην αρμονική προσέγγιση όλα τα άτομα ταλαντώνονται με ίδιες συχνότητες, τις ιδιοσυχνότητες του συστήματος και με σταθερή φάση μεταξύ τους, προσομοιώνοντας την κίνηση ενός κύματος.

Η ανάλυση των κανονικών τρόπων ταλάντωσης που ακολουθεί βασίζεται στην αναφορά [39]. Έστω το δυναμικό  $V(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$  συστήματος  $N$  ατόμων μορίου, μάζας  $M$  έκαστο, με συνολικά  $3N$  μεταβλητές, καθώς έχουμε τρεις χωρικές συντεταγμένες για κάθε άτομο του μορίου και συνολικά  $N$  άτομα. Αναπτύσσουμε το δυναμικό  $V(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$  κατά Taylor για μικρή μετατόπιση των ατόμων γύρω από την θέση ισορροπίας τους, Επομένως, γράφουμε τα εξής:

$$V(\{q_k\}) = V(\{q_{o,k}\}) + \sum_{i=1}^{3N} \left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{q_i=q_{o,i}} (q_i - q_{o,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} (q_i - q_{o,i}) \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\substack{q_i=q_{o,i} \\ q_j=q_{o,j}}} (q_j - q_{o,j}) + \dots \quad (2.64)$$

Όπου στην σχέση (2.64)  $\{q_k\}$  είναι το σύνολο που περιέχει τις θέσεις των ατόμων,  $\{q_{o,k}\}$  είναι το σύνολο που περιέχει όλες τις θέσεις ισορροπίας των ατόμων και  $q_i - q_{o,i}$  είναι η σχετική απόσταση κάθε ατόμου από την θέση ισορροπίας τους. Υπό μορφή πινάκων μπορούμε να γράψουμε τα εξής:

$$\vec{q} = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_{3N} \end{bmatrix} \text{ και } \vec{q}_o = \begin{bmatrix} q_{o,1} \\ q_{o,2} \\ \vdots \\ q_{o,3N} \end{bmatrix} \quad (2.65)$$

Από την στιγμή που έχουμε θεωρήσει αρμονική ταλάντωση, τότε είναι προφανές πως ισχύει  $\left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{q_i=q_{o,i}} = 0$  για κάθε  $i = 1, 2, \dots, 3N$ . Ορίζουμε, στην συνέχεια των Εισιανό πίνακα  $\mathbf{K}$ , του οποίου τα στοιχεία είναι οι δεύτερες παράγωγοι του δυναμικού, υπολογισμένες στις θέσεις ισορροπίας. Επομένως, γράφουμε ότι:

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\substack{q_i=q_{o,i} \\ q_j=q_{o,j}}} = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_1^2} \right|_{q_1=q_{o,1}} & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_1 \partial q_2} \right|_{\substack{q_1=q_{o,1} \\ q_2=q_{o,2}}} & \cdots & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_1 \partial q_{3N}} \right|_{\substack{q_1=q_{o,1} \\ q_{3N}=q_{o,3N}}} \\ \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_2 \partial q_1} \right|_{\substack{q_2=q_{o,2} \\ q_1=q_{o,1}}} & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_2^2} \right|_{q_2=q_{o,2}} & \cdots & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_2 \partial q_{3N}} \right|_{\substack{q_2=q_{o,2} \\ q_{3N}=q_{o,3N}}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_{3N} \partial q_1} \right|_{\substack{q_{3N}=q_{o,3N} \\ q_1=q_{o,1}}} & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_{3N} \partial q_2} \right|_{\substack{q_{3N}=q_{o,3N} \\ q_2=q_{o,2}}} & \cdots & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_{3N}^2} \right|_{q_{3N}=q_{o,3N}} \end{bmatrix} \quad (2.66)$$

Ακόμη, γράφουμε γενικά για τις μετατοπίσεις  $x_i = q_i - q_{o,i}$  και  $\partial x_i = \partial q_i$  και, εν τούτοις, ο Εισιανός πίνακας  $\mathbf{K}$  μετατρέπεται στην ακόλουθη μορφή:

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\substack{x_i=x_{o,i} \\ x_j=x_{o,j}}} = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \right|_{x_1=x_{o,1}} & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2} \right|_{\substack{x_1=x_{o,1} \\ x_2=x_{o,2}}} & \cdots & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_{3N}} \right|_{\substack{x_1=x_{o,1} \\ x_{3N}=x_{o,3N}}} \\ \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial x_1} \right|_{\substack{x_2=x_{o,2} \\ x_1=x_{o,1}}} & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} \right|_{x_2=x_{o,2}} & \cdots & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial x_{3N}} \right|_{\substack{x_2=x_{o,2} \\ x_{3N}=x_{o,3N}}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_{3N} \partial x_1} \right|_{\substack{x_{3N}=x_{o,3N} \\ x_1=x_{o,1}}} & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_{3N} \partial x_2} \right|_{\substack{x_{3N}=x_{o,3N} \\ x_2=x_{o,2}}} & \cdots & \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_{3N}^2} \right|_{x_{3N}=x_{o,3N}} \end{bmatrix} \quad (2.67)$$

Επομένως, λαμβάνοντας υπόψιν τον νέο τρόπο γραφής που ορίσαμε, μπορούμε να κρατήσουμε το ανάπτυγμα Taylor του δυναμικού  $V$  μέχρι όρους δεύτερης τάξης και να γράψουμε τα εξής:

$$V(\{\xi_k\}) = V(\{\xi_{o,k}\}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} x_i \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} x_j = V(\{\xi_{o,k}\}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} x_i K_{i,j} x_j \quad (2.68)$$

Όπου  $\{\xi_k\}$  και  $\{\xi_{o,k}\}$  είναι τα νέα σύνολα θέσεων και θέσεων ισορροπίας σε σχέση με ότι έχουμε ορίσει ως σχετική απομάκρυνση  $x_i$  από την θέση ισορροπίας.

Λαμβάνοντας υπόψιν τον δεύτερο νόμο του Νεύτωνα από την Κλασσική Μηχανική, γνωρίζουμε ότι η συνισταμένη των δυνάμεων που ασκούνται σε ένα σώμα ισούται με την μάζα αυτού του σώματος πολλαπλασιασμένο με την επιτάχυνσή του. Ακόμη, η συνισταμένη δύναμη θα είναι ίση με το μείον ανάδελτα της δυναμικής ενέργειας του σώματος. Επομένως, γράφουμε ότι:

$$\sum_{i=1}^{3N} \vec{F}_i = M\ddot{\vec{x}} \Rightarrow -\vec{\nabla}V = M\ddot{\vec{x}} \quad (2.69)$$

Όπου ισχύει ότι:

$$\vec{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{3N} \end{bmatrix} \Rightarrow \ddot{\vec{x}} = \begin{bmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \\ \vdots \\ \ddot{x}_{3N} \end{bmatrix} \quad (2.70)$$

Και ακόμη, με χρήση της σχέσης (2.68) στην σχέση (2.69) έχουμε τα εξής:

$$\vec{\nabla}V = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( V(\{\xi_k\}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} x_i K_{i,j} x_j \right) \Rightarrow \vec{\nabla}V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial x_i} (x_i K_{i,j} x_j) \quad (2.71)$$

Δεδομένου ότι ισχύει η ισότητα μεταξύ των μερικών παραγώγων:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_i} \quad (2.72)$$

Και πως ο Εσσιανός πίνακας  $\mathbf{K}$  είναι συμμετρικός, άρα ισχύει:

$$K_{i,j} = K_{j,i} \quad (2.73)$$

Τότε με χρήση των παραπάνω σχέσεων, η σχέση (2.69) μετατρέπεται στο εξής σύστημα εξισώσεων:

$$M \begin{bmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \\ \vdots \\ \ddot{x}_{3N} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} K_{1,1}x_1 + K_{1,2}x_2 + \dots + K_{1,3N}x_{3N} \\ K_{2,1}x_1 + K_{2,2}x_2 + \dots + K_{2,3N}x_{3N} \\ \vdots \\ K_{3N,1}x_1 + K_{3N,2}x_2 + \dots + K_{3N,3N}x_{3N} \end{bmatrix} \quad (2.74)$$

Ή αλλιώς, υπό μορφή πινάκων:

$$M\ddot{\vec{x}} + \mathbf{K}\vec{x} = \vec{0} \quad (2.75)$$

Στην διαφορική εξίσωση ταλάντωσης (2.75) μπορούμε να θεωρήσουμε λύσεις της μορφής:

$$\vec{x} = \vec{x}_0 e^{i\omega_\nu t} \quad (2.76)$$

Και αντικαθιστώντας την σχέση (2.76) στην διαφορική εξίσωση (2.75) προκύπτουν τα εξής:

$$\begin{bmatrix} \sum_{j=1}^{3N} K_{1,j} x_{o,j} \\ \sum_{j=1}^{3N} K_{2,j} x_{o,j} \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^{3N} K_{3N,j} x_{o,j} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} M\omega_\nu^2 x_{o,1} \\ M\omega_\nu^2 x_{o,2} \\ \vdots \\ M\omega_\nu^2 x_{o,3N} \end{bmatrix} = \vec{0}$$

Το οποίο ισχύει για κάθε  $j = 1, 2, \dots, 3N$ . Μπορούμε ακολούθως να γράψουμε ότι [15]:

$$x_{o,i} = \sum_{j=1}^{3N} \delta_{i,j} x_{o,j}$$

Και κατ' επέκταση, κρατώντας την γενική εξίσωση  $(i, j)$  που προκύπτει από τα στοιχεία  $(i, j)$ , έχουμε ότι:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{3N} K_{i,j} x_{o,j} - M\omega_\nu^2 \sum_{j=1}^{3N} \delta_{i,j} x_{o,j} &= 0 \Rightarrow \\ \sum_{j=1}^{3N} (K_{i,j} - M\omega_\nu^2 \delta_{i,j}) x_{o,j} &= 0 \end{aligned}$$

Και υπό μορφή πινάκων μπορούμε και πάλι να γράψουμε ότι:

$$[\mathbf{K} - M\omega_\nu^2 \mathbf{I}] \vec{x}_o = \vec{0} \quad (2.77)$$

Βάσει Γραμμικής Άλγεβρας, για να μπορέσουμε να έχουμε μη μηδενικές λύσεις στην άνω σχέση (2.77), θα πρέπει η ορίζουσα των πινάκων στο αριστερό μέλος να είναι μηδενική και επομένως να ισχύει ότι:

$$\det [\mathbf{K} - M\omega_\nu^2 \mathbf{I}] = 0 \quad (2.78)$$

Από την σχέση (2.78) προκύπτουν οι ιδιοσυχνότητες του συστήματος  $\lambda_\nu = M\omega_\nu^2$ . Επί της ουσίας, το παραπάνω πρόβλημα που λύθηκε ήταν η διαγωνοποίηση του Ερσιανού πίνακα  $\mathbf{K}$ , λύνοντας επί της ουσίας την εξίσωση ιδιοτιμών και ιδιοανυσμάτων αυτού, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\mathbf{K} \vec{x}_o = \lambda_\nu \vec{x}_o = M\omega_\nu^2 \vec{x}_o \quad (2.79)$$

Συνολικά, η διαγωνοποίηση του Ερσιανού πίνακα  $\mathbf{K}$  αποδίδει  $3N$  ιδιοσυχνότητες από τις οποίες ουσιαστικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι  $3N - 6$  από αυτές. Οι έξι ιδιοσυχνότητες που απορρίπτουμε είναι τρεις μεταφορικών κινήσεων (μεταφορικές κινήσεις του κέντρου μάζας του μορίου) και τρεις περιστροφικών κινήσεων (περιστροφές γύρω από τους τρεις άξονες του χώρου). Μάλιστα, αυτές οι έξι ιδιοσυχνότητες είναι θεωρητικά μηδενικές κιόλας, αφού δεν αναφέρονται σε ταλαντωτικές κινήσεις. Ακόμη, επιθυμούμε οι  $3N - 6$  ιδιοσυχνότητες να είναι θετικοί αριθμοί, καθώς αρνητικές ή φανταστικές ιδιοσυχνότητες μαρτυρούν την αστάθεια ενός μορίου, άρα και την αδυναμία ύπαρξής του. Επομένως, θετικές και όχι αρνητικές ιδιοσυχνότητες σημαίνει σταθερό μόριο. Στην περίπτωση που έχουμε όμως γραμμικά μόρια, όπως αυτά που εξετάζονται στην παρούσα εργασία,

τότε η περιστροφή γύρω από τον άξονα που ταυτίζεται με τον άξονα του μορίου δεν είναι στην πραγματικότητα περιστροφή, αφού δεν αλλάζει το μόριο. Έτσι, έχουμε ουσιαστικά έναν λιγότερο βαθμό ελευθερίας (δύο περιστροφές αντί για τρεις) και, επομένως, οι ταλαντωτικοί ή δονητικοί τρόποι ενός γραμμικού μορίου είναι  $3N - 5$  και για να υφίσταται το μόριο πρέπει και αυτοί να είναι θετικοί αριθμοί.

Είναι γνωστό από την Κβαντική Μηχανική πως η ενέργεια ενός ταλαντωτή είναι ίση με  $E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$  και από την στιγμή που έχουμε πολλούς ταλαντωτές, δηλαδή άτομα που ταλαντώνονται/δονούνται στο μόριο, τότε μπορούμε να γράψουμε την συνολική ενέργεια του συστήματος ως άθροισμα των ενεργειών αυτών των ταλαντωτών. Επομένως, γράφουμε ότι:

$$E(\{n_k\}) = \sum_{\nu=1}^{3N-5} \hbar\omega_{\nu} \left(n_{\nu} + \frac{1}{2}\right) \quad (2.80)$$

Όπου  $E(\{n_k\})$  είναι η συνολική ενέργεια του συστήματος,  $\{n_k\}$  είναι το σύνολο των ενεργειακών καταστάσεων και  $\omega_{\nu}$  είναι η ιδιοσυχνότητες του συστήματος. Επομένως, η συνολική κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την ταλάντωση του μορίου είναι η εξής:

$$\Phi(\{x_k\}) = \prod_{\nu=1}^{3N-5} \phi_{n_{\nu}}(x_i) \quad (2.81)$$

Όπου  $x_i$  είναι η απομάκρυνση του εκάστοτε ατόμου από την θέση ισορροπίας του και  $\phi_{n_{\nu}}$  η ιδιοσυναρτήσεις του αρμονικού ταλαντώτη που αναλυτικά είναι οι εξής:

$$\phi_{n_{\nu}}(x_i) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{M\omega_{\nu}}{\pi\hbar}\right)^{1/4} H_n \left(\sqrt{\frac{M\omega_{\nu}}{\hbar}} x_i\right) e^{-\left(\frac{M\omega_{\nu}}{2\hbar}\right)x_i^2} = N(\omega_{\nu}) H_n \left(\sqrt{\frac{M\omega_{\nu}}{\hbar}} x_i\right) e^{-\left(\frac{M\omega_{\nu}}{2\hbar}\right)x_i^2} \quad (2.82)$$

Όπου  $H_n$  είναι τα πολυώνυμα Hermite και  $N(\omega_{\nu}) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{M\omega_{\nu}}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$  είναι οι συντελεστές κανονικοποίησης που προκύπτουν από κανονικοποίηση των ιδιοσυναρτήσεων  $\phi_{n_{\nu}}(x_i)$  ως εξής:

$$\int dx_i |\phi_{n_{\nu}}(x_i)|^2 = 1 \quad (2.83)$$

### 2.2.5 Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας

Στην υποενότητα (2.2.2) αναπτύχθηκε αναλυτικά ο φορμαλισμός και ο τρόπος επίλυσης της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Kohn-Sham. Όπως είναι αναμενόμενο, αυτή η εξίσωση μπορεί να τροποποιηθεί και να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα τα οποία εξελίσσονται με τον χρόνο. Για την επίλυση τέτοιων χρονοεξαρτώμενων συστημάτων ακολουθούμε το θεώρημα της Χρονικά Εξαρτώμενης Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (Time Dependent Density Functional Theory, TD-DFT), κατά το οποίο το ενεργό δυναμικό Coulomb τροποποιείται, ώστε να εξελίσσεται και αυτό χρονικά, και γράφεται ως  $V_{ks}(\vec{r}, t)$ , καθώς επίσης και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα εξαρτάται και αυτή από τον χρόνο και την γράφουμε ως  $\rho(\vec{r}, t)$ . Κατά συνέπεια, και οι ιδιοσυναρτήσεις

της Χαμιλτονιανής του συστήματος θα αποκτούν και αυτές εξάρτηση από το χρόνο, γράφοντας  $\Psi_j(\vec{r}, t)$ , και πλέον είμαστε σε θέση να γράψουμε την χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Kohn-Sham πάλι σε atomic units (a.u.) [29, 40]:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_j(\vec{r}, t) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ks}(\vec{r}, t)\right]\Psi_j(\vec{r}, t) \quad (2.84)$$

Και κατ' επέκταση η ηλεκτρονιακή πυκνότητα θα υπολογίζεται από την σχέση:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^{N_{occ}} |\Psi_j(\vec{r}, t)|^2 \text{ με } j = 1, 2, \dots, N_{occ} \quad (2.85)$$

Η τακτική που ακολουθούμε είναι παρόμοια με αυτή του χρονοανεξάρτητου προβλήματος, θεωρώντας και πάλι μια αρχική ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho_o(\vec{r}, t)$  και χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (2.85) και (2.84) μπορούμε να λάβουμε μία νέα ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Συνεχίζουμε την διαδικασία έως ότου καταλήξουμε σε σύγκλιση των αποτελεσμάτων, δηλαδή η διαφορά της τελικής πυκνότητας να διαφέρει ελάχιστα την προηγούμενη πυκνότητα, συγκεκριμένα κατά ένα μικρό αριθμό που ορίζεται από τον αλγόριθμο που χρησιμοποιούμε.

Η μέθοδος TD-DFT χρησιμοποιείται ευρύτατα και στην φυσική και στην χημεία για τον προσδιορισμό ιδιοτήτων ενός μορίου ή γενικότερα ενός πολυατομικού συστήματος βάσει χρονικά μεταβαλλόμενων διαταραχών που πραγματοποιούνται σε αυτό [15]. Στην παρούσα εργασία ενδιαφερόμαστε για τον μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως φορτίου, τις πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε ένα άτομο του μορίου, τις μέσες πιθανότητες εύρεσης των φορέων και τις διπολικής ροπής του μορίου μετά από την οξείδωση ενός άκρου αυτού.

### 2.2.6 Περιορισμένη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας

Όπως προαναφέρθηκε και στην υποενότητα (2.2.2), το ενεργό δυναμικό Coulomb που επιλέγουμε να χρησιμοποιήσουμε, μπορεί να γραφτεί υπό την μορφή:

$$V_{ks}(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.86)$$

Και η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης θα προσδιορίζεται από την σχέση:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.87)$$

Σύμφωνα με το άρθρο [41], μπορούμε στον φορμαλισμό που χρησιμοποιείται στην Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας να εισάγουμε κάποιους περιορισμούς, καθιερώνοντας την λεγόμενη Περιορισμένη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (Constrained Density Functional Theory, CDFT). Συγκεκριμένα, ορίζουμε μία συνάρτηση βάρους  $w(\vec{r})$  και αντί να υπολογίζουμε τον αριθμό των ηλεκτρονίων  $N'_c$  ως:

$$N'_c = \int d^3r \rho(\vec{r}) \quad (2.88)$$

Ορίζουμε τον αριθμό ηλεκτρονίων που έχουμε ως στόχο να επιτύχουμε, εισάγοντας μία συνάρτηση βάρους  $w(\vec{r})$  ως εξής:

$$N_c = \int d^3r w(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (2.89)$$

Σκοπός και πάλι είναι η ελαχιστοποίηση της ενέργειας  $E[\rho(\vec{r})]$  που μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση των λεγόμενων συντελεστών Lagrange  $\lambda_c$ . Επομένως, γράφουμε ότι [42]:

$$\varepsilon[\rho, \lambda_c] = \min_{\rho} \max_{\lambda_c} \left[ E[\rho] + \lambda_c \left( \int d^3r w(\vec{r}) \rho(\vec{r}) - N_c \right) \right] \quad (2.90)$$

Έτσι, λαμβάνοντας υπόψιν τις σχέσεις (2.89) και (2.90) και θεωρώντας πως οι κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_j(\vec{r})$  των τροχιακών  $j$  είναι κανονικοποιημένες, τότε γράφουμε ότι [15]:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}(\vec{r}) + \lambda_c w(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (2.91)$$

Η ενέργεια του CDFT μπορεί να προσδιοριστεί ως ένας αυτοσυνεπής αλγόριθμος δύο βασικών επαναληπτικών βρόχων, έναν για τον προσδιορισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας  $\rho(\vec{r})$ , ξεκινώντας από μία αρχική πυκνότητα  $\rho_o(\vec{r})$  και έναν αρχικό συντελεστή Langtage  $\lambda_{o,c}$  και χρησιμοποιώντας την σχέση (2.91) και καταλήγοντας σε έναν εξωτερικό επαναληπτικό βρόχο για τον προσδιορισμό του  $\lambda_c$  με την χρήση του  $\rho(\vec{r})$  και της σχέσης (2.90) [41, 43]. Ο συντελεστής  $\lambda_c$  χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του αριθμού ηλεκτρονίων  $N_c$  που έχουμε ως στόχο, δηλαδή πρέπει να υποβοηθά την ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho(\vec{r})$  να ικανοποιεί την σχέση (2.89). Όταν έχουμε γνωστό ένα  $\lambda_c$ , μπορούμε μέσω της σχέσης (2.91) να προσδιορίσουμε όλα τα  $\Psi_j(\vec{r})$  και στην συνέχεια την ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho(\vec{r})$ , ώστε εν τέλει η ενέργεια  $\varepsilon[\rho, \lambda_c]$  να είναι μόνο συνάρτηση του  $\lambda_c$ . Όλα αυτά είναι η γενικότερη ιδέα της θεωρίας αποτελεσματικού δυναμικού (effective potential theory) [44].

### 2.2.7 Πραγματικού Χρόνου Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας

Όπως προαναφέρθηκε και στην υποενότητα (2.2.5), για να επιλύσουμε το χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα ορίζουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ως  $\rho(\vec{r}, t)$  και τις κυματοσυναρτήσεις των τροχιακών  $j$  ως  $\Psi_j(\vec{r}, t)$ , καθώς επίσης και το ενεργό δυναμικό Coulomb ως  $V_{ks}(\vec{r}, t)$ . Ορίζουμε έτσι ένα σύστημα ηλεκτρονίων (φερμιονίων) τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και σε ατομικές μονάδες (a.u.), η εξίσωση που περιγράφει αυτό το σύστημα είναι η εξής:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_j(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}(\vec{r}, t) \right] \Psi_j(\vec{r}, t) \quad (2.92)$$

Ακόμη, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα θα υπολογίζεται ως το άθροισμα όλων των μέτρων των κυματοσυναρτήσεων στο τετράγωνο ως εξής:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^{N_{occ}} |\Psi_j(\vec{r}, t)|^2 \text{ με } j = 1, 2, \dots, N_{occ} \quad (2.93)$$



Με την μέθοδο Πραγματικού Χρόνου Χρονικά Εξαρτώμενης Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT) στηρίζομαστε στην απευθείας αριθμητική ολοκλήρωση της εξίσωσης (2.92) [15]. Συγκεκριμένα, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα υπολογίζεται και στην συνέχεια πραγματοποιείται χρήση αυτής στον προσδιορισμό της Χαμιλτονιανής του συστήματος με επαναληπτικές διαδικασίες και εδώ. Αυτή η προσέγγιση αντιτίθεται στην κλασική προσέγγιση γραμμικής απόκρισης (Linear-Response), κατά την οποία δεν μελετάμε ένα πραγματικά χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα επιλύοντας για τον χρόνο, αλλά λύνει την εξίσωση (2.92) σε ένα πεδίο ορισμού συχνοτήτων για τις ενέργειες διέγερσης ενός συστήματος που υπόκειται σε μικρές διαταραχές. Υπάρχουν βέβαια και πραγματικού χρόνου γραμμικές αποκρίσεις με TD-DFT προσεγγίσεις [45].

## 2.3 Υπολογιστικές Λειτουργίες

### 2.3.1 Περί MATLAB

Το MATLAB είναι μία προγραμματιστική και αριθμητικά υπολογιστική πλατφόρμα που χρησιμοποιείται ευρέως από πολλούς ερευνητές και μηχανικούς για ανάλυση δεδομένων, παραγωγή αλγορίθμων, κώδικα και δημιουργία μοντέλων. Η συγκεκριμένη πλατφόρμα συνδυάζει ένα περιβάλλον επιφάνειας εργασίας για τον υπολογιστή, στον οποίο χρησιμοποιείται, προσεγμένα σχεδιασμένο για ανάλυση επαναληπτικών μεθόδων και διαδικασίες κατασκευής με γλώσσα προγραμματισμού κατάλληλη για άλγεβρα πινάκων και σειρών [46].

Στην παρούσα εργασία η πλατφόρμα MATLAB χρησιμοποιείται για την αριθμητικό υπολογισμό μεγεθών που αναφέρονται στην ενότητα (2.1) σχετικά με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης. Συγκεκριμένα, μπορούμε να μεταφράσουμε πολλές από τις σχέσεις που αναφέρονται στην θεωρία υπό μορφή κώδικα και να υλοποιήσουμε ένα πρόγραμμα που με κυρίως επαναληπτικές μεθόδους να υπολογίζει τα μεγέθη που μας ενδιαφέρουν, όπως είναι οι πιθανότητες εύρεσης ενός φορέα σε κάποιο άτομο της αλυσίδας του μορίου, οι μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάποιο άτομο της αλυσίδας του μορίου, ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου και η διπολική ροπή. Ακόμη, χάρις στην ικανότητα της πλατφόρμας να χειρίζεται με ευκολία άλγεβρα πινάκων και σειρών, μπορούμε να διαγωνοποιήσουμε την Χαμιλτονιανή του συστήματος και να υπολογίσουμε ιδιοενέργειες για τα μόρια που μας ενδιαφέρουν, όπως και εύρεση ιδιοανυσμάτων, που με την σειρά τους διευκολύνουν τον υπολογισμό των προαναφερθέντων φυσικών μεγεθών.

### 2.3.2 Περί NWChem

Το NWChem είναι ένα πακέτο λογισμικού που χρησιμοποιείται ευρέως σε κλάδους της υπολογιστικής χημείας και της φυσικής κάνοντας χρήση κβαντικής μηχανικής και μοριακής δυναμικής [47, 48]. Ο σχεδιασμός του πακέτου αυτού έχει γίνει με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτρέπεται η λειτουργία αυτού σε παράλληλους υπερυπολογιστές υψηλής απόδοσης [15].

Για τον προσδιορισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και των κυματοσυναρτήσεων που περιγράφουν τα τροχιακά Kohn-Sham, που αναφέρονται γενικότερα στην ενότητα (2.2) σχετικά με την Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας, χρησιμοποιούνται διάφορα σύνολα βάσεων συναρτήσεων που ονομάζονται Gaussians. Αυτές οι συναρτήσεις έχουν εκθετική μορφή όπως και η συνάρτηση

κατανομής Gauss, ώστε να διευκολύνεται ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων που καλείται ο υπολογιστής να επιλύσει. Αυτές οι συναρτήσεις από μόνες τους ή με γραμμικό συνδυασμό μεταξύ τους προσομοιάζουν τα ατομικά τροχιακά των ατόμων και, ανάλογα το άτομο που μας ενδιαφέρει, υπάρχουν διαφορετικά σύνολα βάσεων που περιγράφουν τα τροχιακά του [47, 49].

Στην παρούσα εργασία οι βάσεις Gaussian συναρτήσεων που χρησιμοποιούμε είναι τρεις στο σύνολο, με τις δύο να ανήκουν στην ίδια οικογένεια βάσεων. Συγκεκριμένα, αυτές είναι η 6-31G [50], η 6-31G\* [51, 52] και η cc-pVDZ [53]. Ακόμη, πέραν των τριών μορίων πάνω στα οποία επικεντρώνεται το μεγαλύτερο μέρος των αποτελεσμάτων της εργασίας, ασχολούμαστε και με το μόριο του νερού ( $H_2O$ ), για το οποίο χρησιμοποιούμε τις βάσεις 6-31G και 6-31++G\*\* [54] της ίδιας οικογένειας βάσεων. Τα σύμβολα συν και αστερίσκος αναφέρονται στις συναρτήσεις της βάσης που χρησιμοποιούμε και δείχνουν αλλαγές που υπόκεινται οι συναρτήσεις των απλών βάσεων. Αναλυτικότερα, το συν αναφέρεται στις λεγόμενες διάχυτες συναρτήσεις (diffused functions), δηλαδή σε συναρτήσεις που έχουν μεγαλύτερη εμβέλεια και επομένως εκτείνονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις στον χώρο. Ο αστερίσκος αναφέρεται σε πολωμένες συναρτήσεις (polarized functions), δηλαδή σε συναρτήσεις που αυξάνουν την πολυπλοκότητα των τροχιακών ενός ατόμου με την πόλωση αυτού. Η ύπαρξη ενός συν ή ενός αστερίσκου σημαίνει πως αυτές οι συναρτήσεις χρησιμοποιούνται μόνο στα βαρέα άτομα του μορίου, ενώ η ύπαρξη δύο συν ή αστερίσκων στο όνομα της βάσης σημαίνει πως χρησιμοποιούνται σε όλα τα άτομα του μορίου, ανεξαρτήτως μεγέθους [47].

Η ακριβής σχέση μεταξύ του όρου ανταλλαγής και συσχέτισης με του υπόλοιπους όρους του ενεργού δυναμικού γίνονται με τον καθορισμό ορισμένων παραμέτρων που συνήθως επιλέγονται βάσει εμπειρίας. Για τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν και θα αναλυθούν στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένα το συναρτησοειδές Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr (B3LYP) [55, 56].

### 2.3.3 Περί Γρήγορου Μετασχηματισμού Fourier (FFT)

Για να περιγράψουμε μία φυσική διαδικασία μπορούμε να ορίσουμε μία συνάρτηση είτε με πεδίο ορισμού τον χρόνο  $t$  και συμβολισμό  $h$ , οπότε γράφουμε  $h(t)$  για αυτό το φυσικό μέγεθος, είτε με πεδίο ορισμού την συχνότητα  $f$  και συμβολισμό  $H$ , οπότε γράφουμε  $H(f)$ . Στην δεύτερη περίπτωση το  $H$  συμβολίζει το πλάτος και πολλές φορές θεωρείται μιγαδικός αριθμός, καθώς μπορούμε μαζί με την συχνότητα να θεωρήσουμε και την φάση που τυχόν υπάρχει. Και οι δύο αυτές συναρτήσεις,  $h(t)$  και  $H(f)$ , είναι δύο διαφορετικές απεικονίσεις του ίδιο φυσικού μεγέθους και κανείς μπορεί να μεταφέρεται από την μία στην άλλη απεικόνιση μέσω του λεγόμενου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform) όπως φαίνεται παρακάτω [57]:

$$\begin{aligned} H(f) &= \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)e^{2\pi ift} dt \\ h(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} H(f)e^{-2\pi ift} df \end{aligned} \quad (2.94)$$

Ο χρόνος συνήθως μετρείται σε δευτερόλεπτα (sec) και, επομένως, η συχνότητα σε αντίστροφες μονάδες χρόνου (Hz). Προφανώς, ο μετασχηματισμός ισχύει σε οποιοδήποτε σύστημα μονάδων επιλέξουμε, απλά πρέπει να είμαστε βέβαιοι πως γίνεται η σωστή αντιστοίχιση των μονάδων μέτρησης κάθε φορά. Ορίζοντας την γωνιακή ή ανηγμένη συχνότητα ως  $\omega = 2\pi f$ , τότε οι παραπάνω

εξισώσεις (2.94) μπορούν να γραφτούν ως εξής:

$$\begin{aligned} H(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)e^{i\omega t} dt \\ h(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} H(\omega)e^{-i\omega t} d\omega \end{aligned} \quad (2.95)$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις γίνεται δειγματοληψία της συνάρτησης  $h(t)$  σε ίσα διαστήματα χρόνου. Θέτοντας ως  $\Delta$  ένα σταθερό διάστημα χρόνου μεταξύ διαδοχικών δειγμάτων της  $h(t)$ , τότε μπορούμε να γράψουμε την συνάρτηση  $h(t)$  ως μία ακολουθία των δειγμάτων που λαμβάνουμε ως εξής:

$$h_n = h(n\Delta) \text{ με } n = \dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.96)$$

Ο αντίστροφος του διαστήματος  $\Delta$  ονομάζεται ρυθμός δειγματοληψίας και, αν το  $\Delta$  μετριέται σε δευτερόλεπτα, τότε ο ρυθμός δειγματοληψίας είναι ο αριθμός των δειγμάτων που καταγράφονται ανά δευτερόλεπτο [57].

Σε αυτό το σημείο μπορούμε να μελετήσουμε την συνάρτηση  $h(t)$  για ένα πεπερασμένο αριθμό δειγμάτων και επομένως να διακριτοποιήσουμε την συνάρτησή μας. Υποθέτοντας πως έχουμε συνολικά  $N$  στο σύνολο διακριτά δείγματα, τότε μπορούμε να γράψουμε την συνάρτησή μας ως εξής:

$$h_k \equiv h(t_k), \text{ και } t_k \equiv k\Delta \text{ με } k = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (2.97)$$

Επιλέγουμε και πάλι το χρονικό διάστημα δειγματοληψίας να είναι το  $\Delta$ . Με  $N$  στο σύνολο δείγματα, θα καταφέρουμε εν τέλει να παρασκευάσουμε συνολικά  $N$  ανεξάρτητα αποτελέσματα. Επομένως, μπορούμε να ορίσουμε το πεπερασμένο διάστημα των συχνοτήτων ως εξής:

$$f_n \equiv \frac{n}{N\Delta} \text{ με } n = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2} \quad (2.98)$$

Προσπαθώντας τώρα να προσεγγίσουμε το ολοκλήρωμα του μετασχηματισμού Fourier της σχέσης (2.94) χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (2.97) και (2.98), μπορούμε να γράψουμε ότι:

$$H(f_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t_k)e^{2\pi i f_n t_k} dt \approx \sum_{k=0}^{N-1} h_k e^{2\pi i f_n t_k} \Delta = \Delta \sum_{k=0}^{N-1} h_k e^{2\pi i \frac{k n}{N}} \quad (2.99)$$

Επομένως, είμαστε πλέον σε θέση να ορίσουμε τον διακριτό μετασχηματισμό Fourier (Discrete Fourier Transform) για  $N$  συνολικά σημεία της  $h_k$ . Έτσι, γράφουμε ότι [57]:

$$H_n \equiv \sum_{k=0}^{N-1} h_k e^{2\pi i \frac{k n}{N}} \quad (2.100)$$

Ακόμη, είναι προφανές πως ο συνεχής μετασχηματισμός Φουριέ με τον διακριτό μετασχηματισμό Fourier συνδέονται μέσω των σχέσεων (2.99) και (2.100) και επομένως γράφουμε ότι:

$$H(f_n) \approx \Delta \cdot H_n \quad (2.101)$$

Κάνοντας χρήση των σχέσεων (2.94), (2.99) και (2.100) είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε τον αντίστροφο διακριτό μετασχηματισμό Fourier (Discrete Inverse Fourier Transform) για τον οποίο γράφουμε τα εξής:

$$h_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} H_n e^{-2\pi i \frac{kn}{N}} \quad (2.102)$$

Επί της ουσίας, οι μόνες διαφορές μεταξύ συνεχούς και διακριτού μετασχηματισμού Fourier είναι η χρήση του ολοκληρώματος και του αθροίσματος αντίστοιχα και η κανονικοποίηση με το  $\frac{1}{2\pi}$  και το  $\frac{1}{N}$  αντίστοιχα. Βασιζόμενοι στο θεώρημα Parseval (Parseval's Theorem) μπορούμε να γράψουμε τα εξής [57, 58]:

$$\sum_{k=0}^{N-1} |h_k|^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} |H_n|^2 \quad (2.103)$$

Σε αυτό το σημείο, ένα ερώτημα που τίθεται είναι πόσοι υπολογισμοί χρειάζονται για να τον προσδιορισμό του διακριτού μετασχηματισμού Fourier. Για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα, ορίζουμε αρχικά τον μιγαδικό αριθμό  $W$  από την σχέση (2.100) ως εξής:

$$W = e^{2\pi i/N} \quad (2.104)$$

Επομένως, η ίδια σχέση (2.100) μπορεί να γραφτεί ως:

$$H_n = \sum_{k=0}^{N-1} W^{nk} h_k \quad (2.105)$$

Με άλλα λόγια, η διακριτοποιημένη συνάρτηση  $h_k$  μπορεί να απεικονιστεί ως ένα άνυσμα  $k$  σειρών και αυτή πολλαπλασιάζεται με έναν πίνακα  $n \times k$ . Το  $(n, k)$  στοιχείο αυτού του πίνακα είναι ο μιγαδικός αριθμός  $W$  υψωμένος στην δύναμη  $n \cdot k$  και με αυτόν το τρόπο παράγουμε ένα άνυσμα  $H_n$  με  $n$  στο σύνολο σειρές. Εν τέλει, ο πολλαπλασιασμός πινάκων απαιτεί  $N^2$  μιγαδικούς πολλαπλασιασμούς, συν έναν ακόμη μικρό αριθμό άλλων διαδικασιών για να παράξουν τις απαιτούμενες δυνάμεις του  $W$ . Επομένως, ο διακριτός μετασχηματισμός Fourier είναι μία διαδικασία  $O(N^2)$ . Μπορεί βέβαια με μετασχηματισμός να υπολογιστεί και με  $O(N \log_2 N)$  διαδικασίες μέσω ενός αλγόριθμου που ονομάζεται Γρήγορος Μετασχηματισμός Fourier (Fast Fourier Transform, FFT). Αν έχουμε στην κατοχή μας, παραδείγματος χάριν,  $N = 10^6$  δείγματα, τότε μέσω του FFT απαιτούνται 30 δευτερόλεπτα CPU χρόνου, σε αντίθεση με τις  $O(N^2)$  που απαιτείται 2 εβδομάδες CPU χρόνος [57, 59].

Ένας επαναπροσδιορισμός του FFT έγινε από τους Danielson και Lanczos το 1942 [60], ο οποίος παρέχει ένα πιο ξεκάθαρο παράγωγο του αλγορίθμου του FFT. Συγκεκριμένα, αποδεικνύεται πως ο διακριτός μετασχηματισμός Fourier μήκους  $N$  μπορεί να γραφτεί ως το άθροισμα δύο διακριτών μετασχηματισμών Fourier μήκους  $N/2$  έκαστος. Ένας από αυτούς θα παράγεται από τα ζυγά σημεία των αρχικών  $N$  δειγμάτων και ο άλλος από τα μονά αυτών. Η απόδειξη δεν θα παραχωρηθεί στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, παρά μόνο το αποτέλεσμα αυτής. Επομένως, γράφουμε τα εξής [57]:

$$F_k = \sum_{j=0}^{N-1} e^{2\pi i \frac{jk}{N}} f_j \Rightarrow$$

$$F_k = F_k^e + W^k F_k^o \quad (2.106)$$

Στην παραπάνω σχέση (2.106) ο αριθμός  $W$  είναι ο ίδιος με τον αριθμό της σχέσης (2.104), το  $F_k^e$  συμβολίζει το  $k$ -στό στοιχείο του μετασχηματισμού Fourier μήκους  $N/2$  που σχηματίζεται από τα ζυγά στοιχεία των δειγμάτων και το  $F_k^o$  συμβολίζει το  $k$ -στό στοιχείο του μετασχηματισμού Fourier μήκους  $N/2$  που σχηματίζεται από τα μονά στοιχεία των δειγμάτων. Είναι σημαντικό να παρατηρηθεί σε αυτό το σημείο πως το  $k$  παίρνει τιμές από το 0 έως το  $N$  και όχι μόνο μέχρι το  $N/2$ . Οι μετασχηματισμοί  $F_k^e$  και  $F_k^o$  είναι περιοδικοί ως προς το  $k$  για μήκος  $N/2$  και με δύο πλήρεις κύκλους επαναλήψεων μπορούμε να λάβουμε τον μετασχηματισμό Fourier  $F_k$  [57]. Είναι, επομένως, προφανές πως οι παραπάνω σχέσεις είναι εύκολα προγραμματίσιμες και μπορούμε εύκολα να γράψουμε ένα πρόγραμμα για να υπολογίζει το συχνοτικό περιεχόμενο μίας συνάρτησης με εξάρτηση από τον χρόνο.

---

## Κεφάλαιο 3

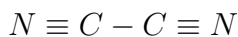
# Αποτελέσματα Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης

Όπως προαναφερθήκαμε και σε προηγούμενα κεφάλαια της εργασίας, το παρόν Κεφάλαιο 3 αποσκοπεί στην παράθεση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης, τρέχοντας κατάλληλο κώδικα με την χρήση της προγραμματιστικής πλατφόρμας MATLAB. Πιο αναλυτικά, ενδιαφερόμαστε για τους πίνακες των Χαμιλτονιανών των συστημάτων που εξετάζουμε, τις ιδιοενέργειες τους, την πιθανότητα εύρεσης της οπής σε κάποιο από τα άτομα, δηλαδή θέση, της αλυσίδας (site), την διπολική ροπή του μορίου συναρτήσει του χρόνου, όπως και το FFT της διπολικής ροπής, δηλαδή το συχνотικό περιεχόμενο αυτής. Ακόμη, ενδιαφερόμαστε και για τις μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε άτομο της αλυσίδας (site), όπως και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου σε κάθε άτομο/θέση (site). Η οπή που δημιουργούμε είναι σε ένα από τα δύο άκρα της αλυσίδας, δηλαδή σε ένα από τα άτομα αζώτου. Δεν έχει ιδιαίτερη σημασία σε ποιο από τα δύο άτομα αζώτου επιλέγουμε να πραγματοποιήσουμε την οξείδωση, καθώς όλα τα μονοδιάστατα μόρια που αναλύουμε διέπονται από γεωμετρική συμμετρία ως προς το κέντρο μάζας του μορίου, το οποίο τυχαίνει κιόλας να συμπίπτει και με το κέντρο φορτίου του μορίου. Τα μόρια που εξετάζουμε στο παρόν κεφάλαιο, όπως και στα επόμενα κεφάλαια, υπενθυμίζουμε πως είναι το Cyanogen με χημικό τύπο  $C_2N_2$  και συνολικό αριθμό ατόμων  $N=4$ , το 2-Butynedinitrile με χημικό τύπο  $C_4N_2$  και συνολικό αριθμό ατόμων  $N=6$  και, τέλος, το Hexadiynedinitrile με χημικό τύπο  $C_6N_2$  και συνολικό αριθμό ατόμων  $N=8$  [13].

### 3.1 Tight Binding για Cyanogen

Το πιο απλό μόριο που μελετάμε είναι το Cyanogen το οποίο αποτελείται από δύο κυάνια (-CN) ενωμένα μεταξύ τους μέσω των ανθράκων τους. Όπως έχει προαναφερθεί, σε πρώτη προσέγγιση μπορούμε να αποφανθούμε πως στο μόριο έχουμε δύο τριπλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων αζώτου με τους άνθρακες και ενός απλού δεσμού μεταξύ των ανθράκων. Γενικεύοντας, αυτοί οι δεσμοί δεν είναι στην πραγματικότητα τριπλοί και απλοί, αλλά περιγράφονται ορθότερα ως short bonds και long bonds αντίστοιχα. Έτσι, λόγω συμμετρίας, θεωρούμε πως οι δύο short είναι ίσοι μεταξύ τους, επομένως στο μόριο έχουμε μόνο ένα είδος short δεσμού και ένα είδος long δεσμού. Βάσει

του καθιερωμένου συμβολισμού για τις χημικές ενώσεις μπορούμε να γράψουμε τον χημικό τύπο του μορίου ως εξής:



Και σχηματικά το μόριο φαίνεται παρακάτω στο σχήμα που έχουμε βρει από το NIST Chemistry Webbook:



**Σχήμα 3.1** Σχηματική απεικόνιση Cyanogen με συνολικό αριθμό ατόμων  $N=4$  [13]

Για να μπορέσουμε να ορίσουμε τις ενδοατομικές αποστάσεις του μορίου πρέπει να παραθέσουμε ορισμένες συμβάσεις που ακολουθούμε στο πρόγραμμα του MATLAB και θα χρησιμοποιηθούν μόνο στο Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης. Συγκεκριμένα, θα συμβολίζουμε τα άτομα του αζώτου με δύο τρόπους,  $N$  και  $n$ , και θα εννοούμε πως ο πρώτος συμβολισμός αναφέρεται σε άτομο αζώτου με short bond εκ των δεξιών του, ενώ ο δεύτερος με long bond εκ των δεξιών του. Το ίδιο μοτίβο ισχύει και για άτομα του άνθρακα που θα συμβολίζουμε με  $C$  και  $c$  αντίστοιχα. Επομένως, βάσει των συμβάσεων που μόλις παρατέθηκαν, γράφουμε το παραπάνω μόριο ως εξής:



Οι ενδοατομικές αποστάσεις σε πρώτη φάση προσεγγίστηκαν χρησιμοποιώντας κλασσικούς τριπλούς και απλούς δεσμούς μεταξύ ατόμων αζώτου και άνθρακα, αλλά διαφοροποιούμε τα αποτελέσματα μας, χρησιμοποιώντας το data base του NIST Chemistry Webbook [13] και το πρόγραμμα απεικόνισης μορίων Jmol, τα οποία μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως πρέπει να λάβουμε μία μέση τιμή για την εκάστοτε απόσταση που θα επιλέξουμε, βάσει των αποστάσεων που βρίσκουμε για όλα τα μόρια που μας ενδιαφέρουν. Επομένως, ορίζουμε τις ακόλουθες ενδοατομικές αποστάσεις:

$$\begin{aligned} d_{Nc} &= 1.165 \text{ \AA} \\ d_{cC} &= 1.365 \text{ \AA} \\ d_{Cn} &= 1.165 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Οι επιτόπιες ενέργειες που ορίζουμε σε κάθε θέση (site) είναι συνολικά δύο για το σύστημα μας, αφού έχουμε μόνο άτομα αζώτου και άνθρακα, και είναι ίσες με τις παρακάτω:

$$\begin{aligned} E_{N,2p} &= E_N = -13.1 \text{ eV} \\ E_{C,2p} &= E_C = -10.7 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Ακόμη, βάσει των τύπων του Harrison (2.14) ορίζουμε τα δύο ολοκληρώματα μεταπήδησης, το  $t_s$  για τους δύο ισοδύναμους short bonds του μορίου και το  $t_l$  για τον έναν long bond μεταξύ των ανθράκων. Επομένως, γράφουμε ότι:

$$t_s = -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{Nc}^2} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{Cn}^2}$$

$$t_l = -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{cC}^2}$$

Βάσει της προσέγγισης που έχουμε θεωρήσει στην υποενότητα (2.1.3) του Κεφαλαίου 2 θεωρούμε στην πραγματικότητα πως τα ολοκληρώματα μεταπήδησης είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερα από αυτά που μόλις παραθέσαμε, οπότε γράφουμε ότι:

$$\begin{aligned} t'_s &= 4 \cdot t_s = -14.1482 \text{ eV} \\ t'_l &= 4 \cdot t_l = -10.3060 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Επομένως, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής που περιγράφει το πρόβλημα του συστήματος που μελετάμε θα είναι διαστάσεων  $4 \times 4$  και θα είναι ο εξής:

$$H = \begin{bmatrix} E_N & t'_s & 0 & 0 \\ t'_s & E_C & t'_l & 0 \\ 0 & t'_l & E_C & t'_s \\ 0 & 0 & t'_s & E_N \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Λύνοντας αναλυτικά το πρόβλημα ιδιοτιμών, που προκύπτει από τον μηδενισμό της ορίζουσας του πίνακα του χρονοανεξάρτητου προβλήματος, που φαίνεται στην υποενότητα (2.1.2) του Κεφαλαίου 2, έχουμε την εξής μορφή του προβλήματος:

$$\det \begin{bmatrix} E_N - E & t'_s & 0 & 0 \\ t'_s & E_C - E & t'_l & 0 \\ 0 & t'_l & E_C - E & t'_s \\ 0 & 0 & t'_s & E_N - E \end{bmatrix} = 0 \quad (3.5)$$

Προκύπτει, επομένως, μία τετάρτου βαθμού εξίσωση ως προς το  $E$  για την οποία υπάρχει αναλυτική επίλυση και σε γενική μορφή γράφεται ως εξής:

$$E_i = \frac{E_N}{2} + \frac{E_C}{2} \pm \frac{t_l}{2} \pm \frac{\sqrt{E_C^2 - 2E_C E_N + E_N^2 \pm 2E_C t_l \pm 2E_N t_l + t_l^2 + 4t_s^2}}{2} \text{ με } i = 1, 2, 3, 4 \quad (3.6)$$

Εισάγοντας στην σχέση (3.6) τα δεδομένα των σχέσεων (3.2) και (3.3), τότε καταλήγουμε στις εξής ιδιοενέργειες:

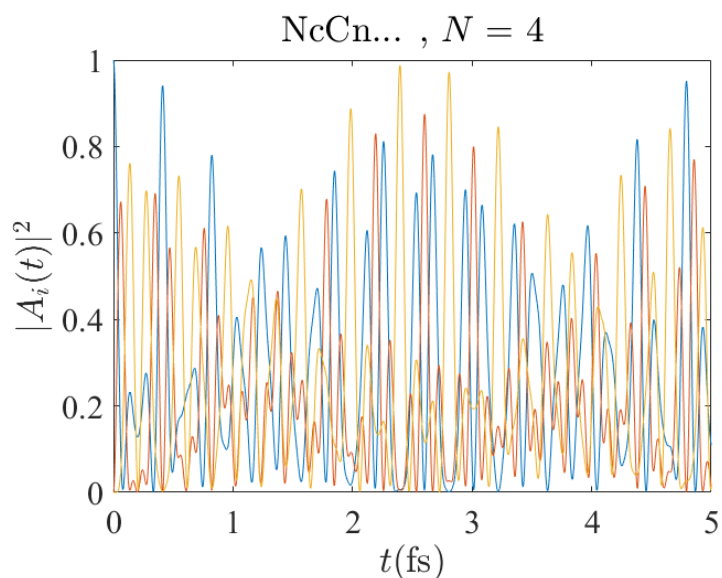
$$\begin{aligned} E_1 &= -31.7430 \text{ eV} \\ E_2 &= -22.2561 \text{ eV} \\ E_3 &= -2.3629 \text{ eV} \\ E_4 &= 8.7621 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Οι παραπάνω ιδιοενέργειες προκύπτουν και από το πρόγραμμα που χρησιμοποιούμε στο MATLAB, με κατάλληλη εντολή για τον προσδιορισμό των ιδιοενεργειών του πίνακα της Χαμιλτονιανής (3.4) πέραν από αριθμητική αντικατάσταση.

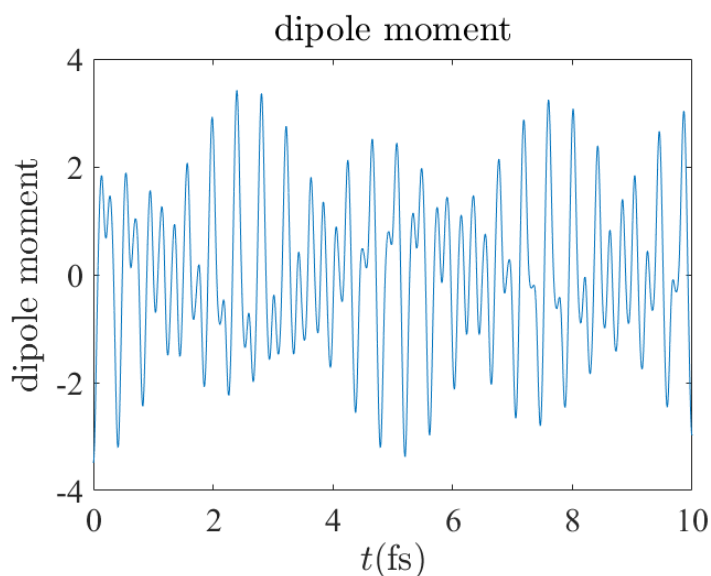
Τρέχοντας το πρόγραμμα που έχουμε δομήσει στο MATLAB, το οποίο βασίζεται στις εξισώσεις των υποενότητων (2.1.6.1), (2.1.6.3) και (2.3.3) του Κεφαλαίου 2, είμαστε σε θέση να σχεδιάσουμε



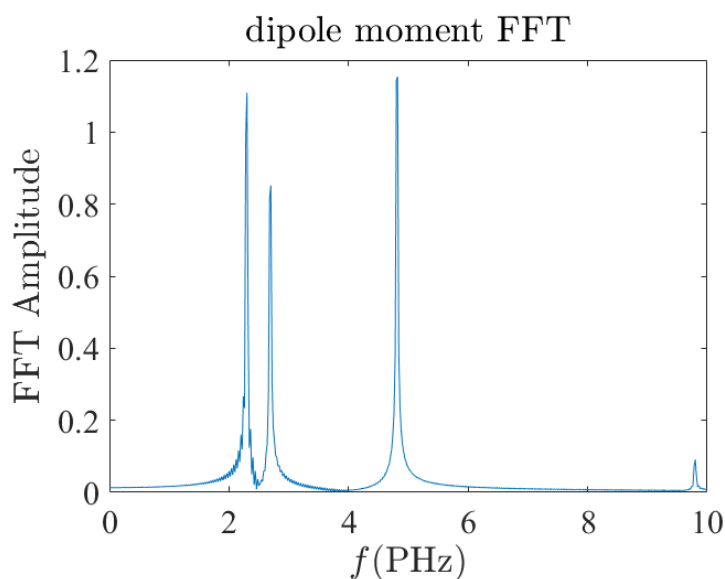
τις γραφικές παραστάσεις των πιθανοτήτων εύρεσης της οπής συναρτήσει του χρόνου σε κάθε μία από τις τέσσερις θέσεις (site) του μορίου, της διπολικής ροπής του μορίου συναρτήσει του χρόνου, όπως και του FFT της διπολικής ροπής του μορίου. Παρακάτω φαίνονται αυτές οι γραφικές παραστάσεις με την σειρά που αναφέρθηκαν:



**Σχήμα 3.2** Γραφική παράσταση πιθανότητας εύρεσης της οπής  $|A_i(t)|^2$  σε κάθε site του μορίου  $C_2N_2$  συναρτήσει του χρόνου  $t$  σε διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs



**Σχήμα 3.3** Γραφική παράσταση διπολικής ροπής  $d_z$  του μορίου  $C_2N_2$  συναρτήσει του χρόνου  $t$  σε διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs



**Σχήμα 3.4** Γραφική παράσταση συχνοτικού περιεχομένου FFT διπολικής ροπής  $d_z$  του μορίου  $C_2N_2$  σε διάστημα συχνοτήτων από 0 έως 10 PHz

Τέλος, μπορούμε ακόμη να προσδιορίσουμε τους μέσους ρυθμούς μεταβίβασης φορτίου και τις μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα για κάθε site. Για να υπάρχει συμφωνία και με τους συμβολισμούς που θα χρησιμοποιήσουμε στα επόμενα κεφάλαια, θα ορίσουμε τα άτομα με αύξοντες δείκτες από το άτομο που δημιουργούμε την οπή μέχρι το τελικό άτομο της αλυσίδας. Επομένως, καταλήγουμε στα παρακάτω αποτελέσματα:

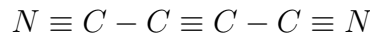
a/a	N1	C2	C3	N4
$k_{i,i}$ (PHz)	1.0000	9.4496	3.2857	3.1212
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.28	0.22	0.22	0.28

**Πίνακας 3.1** Αποτελέσματα μέσω ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου  $C_2N_2$

## 3.2 Tight Binding για 2-Butynedinitrile

Το δεύτερο μόριο που μελετάμε σε αυτή την εργασία είναι το 2-Butynedinitrile, το οποίο αποτελείται από δύο κυάνια (-CN) στα άκρα του μορίου και από δύο ακόμη άτομα άνθρακα ανάμεσα τους. Τα άτομα του άνθρακα αυτά συνδέονται με απλό δεσμό με τα κυάνια του μορίου και με τριπλό μεταξύ τους. Και εδώ το μόριο είναι μονοδιάστατη αλυσίδα και μάλιστα πάλι έχουμε την θεώρηση των short και long bonds. Συγκεκριμένα, εδώ έχουμε ένα είδος long bond, καθώς θεωρούμε λόγω συμμετρίας πως οι δεσμοί αυτοί μεταξύ των μεμονωμένων ανθράκων και των ανθράκων των κυανίων είναι οι ίδιοι. Όμως, εδώ εμφανίζονται δύο ειδών short bonds, ένας μεταξύ των αζώτων και ανθράκων (αυτούς τους θεωρούμε ίδιους λόγω γεωμετρικής συμμετρίας του μορίου) και ένας μεταξύ των μεμονωμένων ανθράκων της αλυσίδας. Από την στιγμή που το άζωτο είναι

πιο ηλεκτραρνητικό άτομο από τον άνθρακα είναι προφανές πως οι δεσμοί μεταξύ αζώτου και άνθρακα είναι πιο κοντοί σε σχέση με τους short μεταξύ ανθράκων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το data base του NIST Chemistry Webbook [13], όπως και από το Jmol, οπότε θεωρούμε τους δεσμούς ατόμων αζώτου και άνθρακα ως short short bonds, τον τριπλό δεσμό μεταξύ ανθράκων ως short bond και τους απλούς δεσμούς μεταξύ ανθράκων ως long bonds. Βάσει του καθιερωμένου συμβολισμού για τις χημικές ενώσεις μπορούμε και εδώ να γράψουμε τον χημικό τύπο του μορίου ως εξής:



Και σχηματικά το μόριο φαίνεται παρακάτω στο σχήμα που έχουμε χρησιμοποιήσει από το NIST Chemistry Webbook:



**Σχήμα 3.5** Σχηματική απεικόνιση 2-Butynedinitrile με συνολικό αριθμό ατόμων  $N=6$  [13]

Και σε αυτό το μόριο ισχύουν οι ίδιες συμβάσεις που αναφέρθηκαν στην ενότητα (3.1) του Κεφαλαίου 3 για τον τρόπο συμβολισμού των ατόμων του μορίου, επομένως, βάσει αυτών των συμβάσεων γράφουμε το μόριο στην εξής μορφή:



Οι ενδοατομικές αποστάσεις έχουν προκύψει και εδώ με την ίδια φιλοσοφία που τις επιλέξαμε και για το μόριο του  $C_2N_2$ . Δηλαδή και πάλι επιλέγουμε τις αποστάσεις ως μέσο όρο όλων αποστάσεων που έχουμε στην κατοχή μας για τα μόρια που μελετούμε από το data base του NIST Chemistry Webbook. Επομένως, γράφουμε τις ενδοατομικές αποστάσεις ως εξής:

$$\begin{aligned} d_{Nc} &= 1.165 \text{ \AA} \\ d_{cC} &= 1.365 \text{ \AA} \\ d_{Cc} &= 1.205 \text{ \AA} \\ d_{Cn} &= 1.165 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Οι επιτόπιες ενέργειες που ορίζουμε σε κάθε site είναι πάλι οι ίδιες και μάλιστα ίσες με:

$$\begin{aligned} E_{N,2p} &= E_N = -13.1 \text{ eV} \\ E_{C,2p} &= E_C = -10.7 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Επιπλέον, βάσει των τύπων του Harrison (2.14) εδώ ορίζουμε τρία ολοκληρώματα μεταπήδησης αυτή την φορά, το  $t_{ss}$  για τους δύο ισοδύναμους short short bonds μεταξύ αζώτου και άνθρακα στο μόριο, το  $t_s$  για τον έναν short bond μεταξύ ανθράκων στο μόριο και το  $t_l$  για τους δύο ισοδύναμους long bonds μεταξύ ανθράκων του μορίου. Επομένως, γράφουμε ότι:

$$t_{ss} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{Nc}^2} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{Cn}^2}$$

$$t_s = -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{Cc}^2}$$

$$t_l = -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{cC}^2}$$

Βάσει της προσέγγισης που έχουμε θεωρήσει στην υποενότητα (2.1.3) του Κεφαλαίου 2, θεωρούμε και εδώ πως τα ολοκληρώματα μεταπήδησης είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερα από αυτά που μόλις υπολογίσαμε, οπότε γράφουμε ότι:

$$\begin{aligned} t'_{ss} &= 4 \cdot t_{ss} = -14.1482 \text{ eV} \\ t'_s &= 4 \cdot t_s = -13.2245 \text{ eV} \\ t'_l &= 4 \cdot t_l = -10.3060 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Επομένως, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής που περιγράφει το πρόβλημα του συστήματος που μελετάμε θα είναι διαστάσεων  $6 \times 6$  και θα είναι ο εξής:

$$H = \begin{bmatrix} E_N & t'_{ss} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t'_{ss} & E_C & t'_l & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t'_l & E_C & t'_s & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t'_s & E_C & t'_l & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t'_l & E_C & t'_{ss} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t'_{ss} & E_N \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

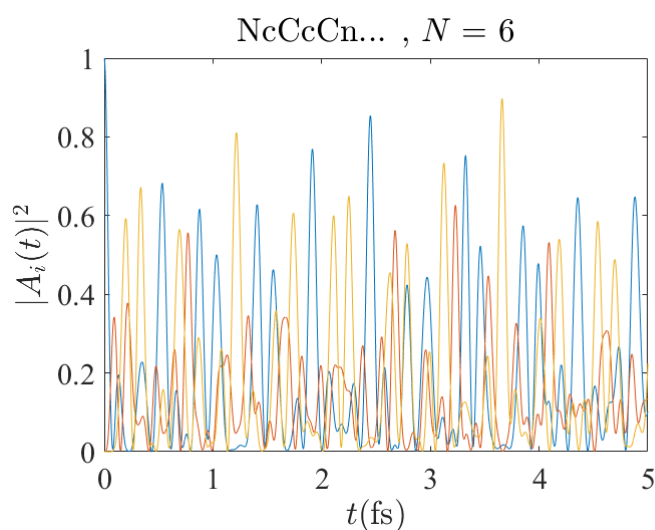
Λύνοντας αναλυτικά το πρόβλημα ιδιοτιμών, που προκύπτει από τον μηδενισμό της ορίζουσας του πίνακα του χρονοανεξάρτητου προβλήματος, που φαίνεται στην υποενότητα (2.1.2) του Κεφαλαίου 2, έχουμε την εξής μορφή του προβλήματος:

$$\det \begin{bmatrix} E_N - E & t'_{ss} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t'_{ss} & E_C - E & t'_l & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t'_l & E_C - E & t'_s & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t'_s & E_C - E & t'_l & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t'_l & E_C - E & t'_{ss} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t'_{ss} & E_N - E \end{bmatrix} = 0 \quad (3.12)$$

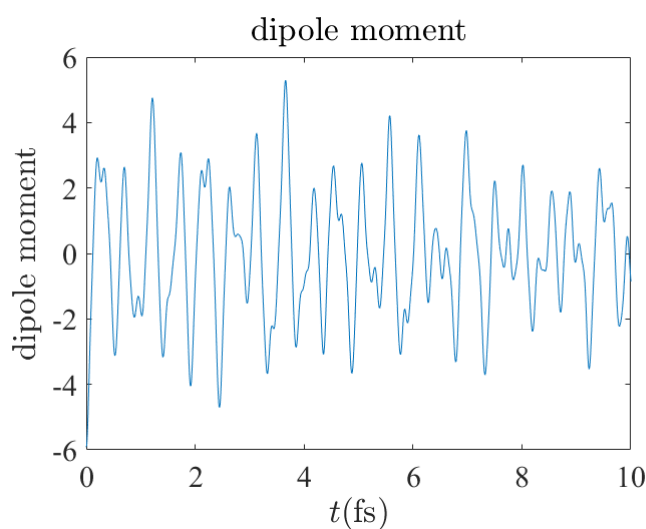
Η εξίσωση που προκύπτει είναι έκτου βαθμού και με το πλήθος των συμβολισμών που έχουμε ορίσει αδυνατούμε να βρούμε κάποια αναλυτική λύση στο πρόβλημα. Επομένως, τις έξι ιδιοενέργειες που προκύπτουν μπορούμε να τις προσδιορίσουμε μόνο υπολογιστικά χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (3.9) και (3.10) και είναι αυτές που φαίνονται παρακάτω:

$$\begin{aligned} E_1 &= -32.8098 \text{ eV} \\ E_2 &= -27.8096 \text{ eV} \\ E_3 &= -19.3642 \text{ eV} \\ E_4 &= -4.1666 \text{ eV} \\ E_5 &= 4.4495 \text{ eV} \\ E_6 &= 10.7007 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.13)$$

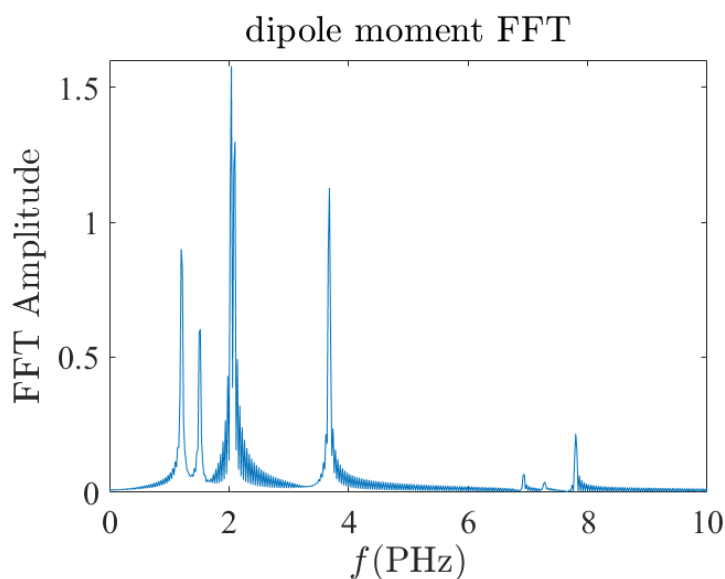
Τρέχοντας και πάλι το πρόγραμμα που έχουμε δομήσει στο MATLAB, το οποίο βασίζεται στις εξισώσεις των υποενοτήτων (2.1.6.1), (2.1.6.3) και (2.3.3) του Κεφαλαίου 2, είμαστε σε θέση να σχεδιάσουμε τις γραφικές παραστάσεις των πιθανοτήτων εύρεσης της οπής συναρτήσει του χρόνου σε κάθε μία από τα έξι θέσεις (site) του μορίου, της διπολικής ροπής του μορίου συναρτήσει του χρόνου, όπως και του FFT της διπολικής ροπής του μορίου. Παρακάτω φαίνονται αυτές οι γραφικές παραστάσεις με την σειρά που αναφέρθηκαν:



Σχήμα 3.6 Γραφική παράσταση πιθανότητας εύρεσης της οπής  $|A_i(t)|^2$  σε κάθε site του μορίου  $C_4N_2$  συναρτήσει του χρόνου  $t$  σε διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs



Σχήμα 3.7 Γραφική παράσταση διπολικής ροπής  $d_z$  του μορίου  $C_4N_2$  συναρτήσει του χρόνου  $t$  σε διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs



**Σχήμα 3.8** Γραφική παράσταση συχνοτικού περιεχομένου FFT διπολικής ροπής  $d_z$  του μορίου  $C_4N_2$  σε διάστημα συχνοτήτων από 0 έως 10 PHz

Τέλος, μπορούμε ακόμη να προσδιορίσουμε τους μέσους ρυθμούς μεταβίβασης φορτίου και τις μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα για κάθε θέση (site). Για να υπάρχει συμφωνία και με τους συμβολισμούς που θα χρησιμοποιήσουμε στα επόμενα κεφάλαια, θα ορίσουμε τα άτομα με αύξοντες δείκτες, όπως και στην προηγούμενη ενότητα, από το άτομο που δημιουργούμε την οπή μέχρι το τελικό άτομο της αλυσίδας. Επομένως, καταλήγουμε στα παρακάτω αποτελέσματα:

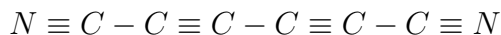
a/a	N1	C2	C3	C4	C5	N6
$k_{i',i}$ (PHz)	1.0000	8.2402	2.6376	1.7828	1.1989	1.3496
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.1936	0.1610	0.1454	0.1454	0.1610	0.1936

**Πίνακας 3.2** Αποτελέσματα μέσω ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου  $C_4N_2$

### 3.3 Tight Binding για Hexadiynedinitrile

Το τρίτο και τελευταίο μόριο που μελετάμε στην παρούσα εργασία είναι το Hexadiynedinitrile, το οποίο αποτελείται και αυτό από δύο κυάνια (-CN) στα άκρα του μορίου και τέσσερις ακόμη άνθρακες ανάμεσα σε αυτά, οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους με απλό και τριπλό δεσμό εναλλάξ. Και εδώ κάνουμε την θεώρηση πως δεν έχουμε στην πραγματικότητα ίδιου είδους τριπλούς δεσμούς μεταξύ αζώτων και άνθρακα και μεταξύ ανθράκων, αλλά δύο είδη short short bonds και short bonds αντίστοιχα. Ακόμη, τους απλούς δεσμούς μεταξύ ανθράκων τους θεωρούμε ισοδύναμους τους χαρακτηρίζουμε και πάλι ως long bonds. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και πάλι από το data base του NIST Chemistry Webbook [13] και από το Jmol, που μας δίνει μια απεικόνιση του μορίου. Βάσει του καθιερωμένου συμβολισμού για τις χημικές ενώσεις μπορούμε και εδώ να

γράφουμε τον χημικό τύπο του μορίου ως εξής:



Και σχηματικά το μόριο φαίνεται παρακάτω στο σχήμα που έχουμε χρησιμοποιήσει από το NIST Chemistry Webbook:



**Σχήμα 3.9** Σχηματική απεικόνιση Hexadiynedinitrile με συνολικό αριθμό ατόμων  $N=8$  [13]

Και για αυτό το μόριο έχουμε θεωρήσει τις ίδιες συμβάσεις που παρατέθηκαν στην ενότητα (3.1) του Κεφαλαίου 3 για τον τρόπο συμβολισμού των ατόμων του μορίου στο πρόγραμμα που χρησιμοποιούμε, επομένως, βάσει αυτών των συμβάσεων γράφουμε το μόριο ως εξής:



Οι ενδοατομικές αποστάσεις είναι ίδιες με αυτές που αναφέρονται στην ενότητα (3.2) του Κεφαλαίου 3 και έχουν βρεθεί με τον ίδιο τρόπο, όπως σε όλα τα μόρια, δηλαδή με τον μέσο όρο των αποστάσεων που προκύπτει για αυτά τα μόρια από το data base του NIST Chemistry Webbook. Για λόγους πληρότητας παρατίθενται και πάλι αυτές οι αποστάσεις:

$$\begin{aligned} d_{Nc} &= 1.165 \text{ \AA} \\ d_{cC} &= 1.365 \text{ \AA} \\ d_{Cc} &= 1.205 \text{ \AA} \\ d_{Cn} &= 1.165 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Οι επιτόπιες ενέργειες παραμένουν οι ίδιες με τα προηγούμενα μόρια, καθώς τα μόνα άτομα είναι και πάλι το άζωτο και ο άνθρακας, και για λόγους πληρότητας παρατίθενται και πάλι:

$$\begin{aligned} E_{N,2p} &= E_N = -13.1 \text{ eV} \\ E_{C,2p} &= E_C = -10.7 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Επιπλέον, βάσει των τύπων του Harrison (2.14) και όπως και στην ενότητα (3.2) του Κεφαλαίου 3, έτσι και εδώ ορίζουμε τρία συνολικά ολοκληρώματα μεταπήδησης, το  $t_{ss}$  για τους δύο ισοδύναμους short short bonds μεταξύ αζώτου και άνθρακα στο μόριο, το  $t_s$  για τους δύο ισοδύναμους short bond μεταξύ ανθράκων στο μόριο και το  $t_l$  για τους τρεις ισοδύναμους long bonds μεταξύ ανθράκων του μορίου. Επομένως, γράφουμε ότι:

$$\begin{aligned} t_{ss} &= -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{Nc}^2} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{Cn}^2} \\ t_s &= -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{Cc}^2} \end{aligned}$$

$$t_l = -0.63 \frac{\hbar^2}{m_e d_{cC}^2}$$

Βάσει της προσέγγισης που έχουμε θεωρήσει στην υποενότητα (2.1.3) του Κεφαλαίου 2 και όπως φαίνεται και στην ενότητα (3.2) του Κεφαλαίου 3, θεωρούμε και εδώ πως τα ολοκληρώματα μεταπήδησης είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερα από αυτά που μόλις υπολογίσαμε, οπότε γράφουμε ότι:

$$\begin{aligned} t'_{ss} &= 4 \cdot t_{ss} = -14.1482 \text{ eV} \\ t'_s &= 4 \cdot t_s = -13.2245 \text{ eV} \\ t'_l &= 4 \cdot t_l = -10.3060 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Επομένως, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής που περιγράφει το πρόβλημα του συστήματος που μελετάμε θα είναι διαστάσεων  $8 \times 8$  και θα είναι ο εξής:

$$H = \begin{bmatrix} E_N & t'_{ss} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t'_{ss} & E_C & t'_l & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t'_l & E_C & t'_s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t'_s & E_C & t'_l & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t'_l & E_C & t'_s & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t'_s & E_C & t'_l & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t'_l & E_C & t'_{ss} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t'_{ss} & E_N \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

Λύνοντας αναλυτικά το πρόβλημα ιδιοενεργειών, που προκύπτει από τον μηδενισμό της ορίζουσας του πίνακα του χρονοανεξάρτητου προβλήματος, που φαίνεται στην υποενότητα (2.1.2) του Κεφαλαίου 2, έχουμε την εξής μορφή του προβλήματος:

$$\det \begin{bmatrix} E_N - E & t'_{ss} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t'_{ss} & E_C - E & t'_l & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t'_l & E_C - E & t'_s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t'_s & E_C - E & t'_l & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t'_l & E_C - E & t'_s & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t'_s & E_C - E & t'_l & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t'_l & E_C - E & t'_{ss} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t'_{ss} & E_N - E \end{bmatrix} = 0 \quad (3.18)$$

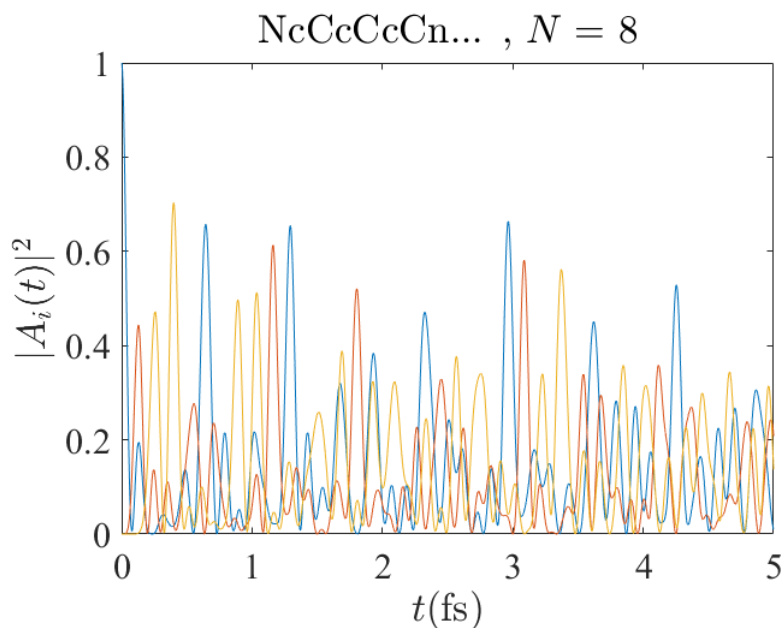
Η εξίσωση που προκύπτει είναι όγδοου βαθμού και με το πλήθος των συμβολισμών που χρησιμοποιούμε είναι πρακτικά απίθανο να βρεθεί αναλυτικός τύπος για τις ιδιοτιμές του συστήματος. Επομένως, οι τιμές των ιδιοενεργειών είναι στο σύνολο οκτώ και προκύπτουν μόνο υπολογιστικά



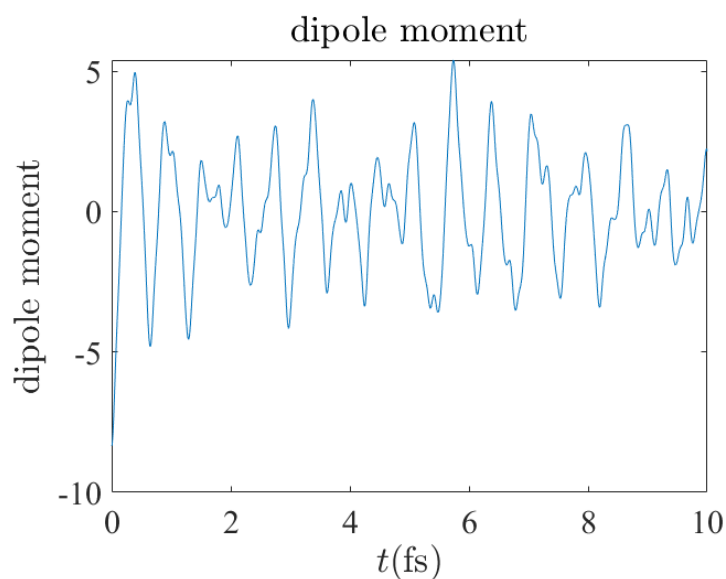
χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (3.15) και (3.16) και είναι αυτές που φαίνονται παρακάτω:

$$\begin{aligned}
 E_1 &= -33.2984 \text{ eV} \\
 E_2 &= -30.1988 \text{ eV} \\
 E_3 &= -24.7186 \text{ eV} \\
 E_4 &= -17.7814 \text{ eV} \\
 E_5 &= -5.1259 \text{ eV} \\
 E_6 &= 1.5669 \text{ eV} \\
 E_7 &= 7.6368 \text{ eV} \\
 E_8 &= 11.5192 \text{ eV}
 \end{aligned}
 \tag{3.19}$$

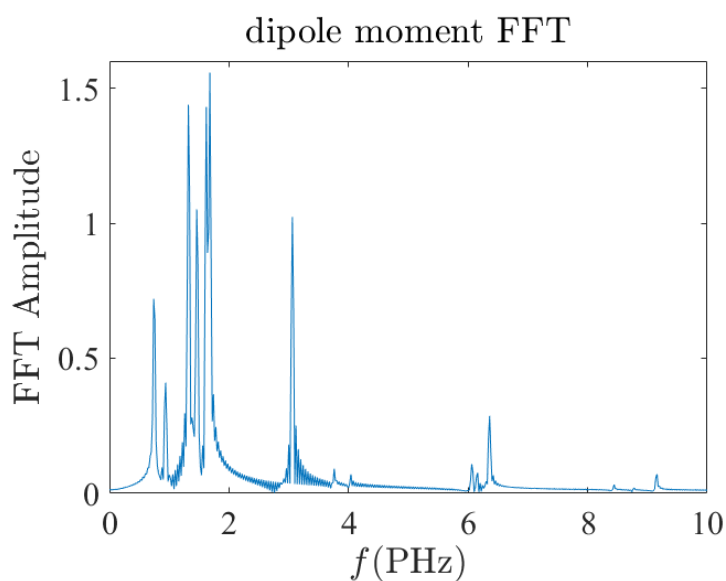
Τρέχοντας και πάλι το πρόγραμμα που έχουμε δομήσει στο MATLAB, το οποίο βασίζεται στις εξισώσεις των υποενοτήτων (2.1.6.1), (2.1.6.3) και (2.3.3) του Κεφαλαίου 2, είμαστε σε θέση να σχεδιάσουμε τις γραφικές παραστάσεις των πιθανοτήτων εύρεσης της οπής συναρτήσεως του χρόνου σε κάθε μία από τις οκτώ θέσεις (site) του μορίου, της διπολικής ροπής του μορίου συναρτήσεως του χρόνου, όπως και του FFT της διπολικής ροπής του μορίου. Παρακάτω φαίνονται αυτές οι γραφικές παραστάσεις με την σειρά που αναφέρθηκαν:



**Σχήμα 3.10** Γραφική παράσταση πιθανότητας εύρεσης της οπής  $|A_i(t)|^2$  σε κάθε site του μορίου  $C_6N_2$  συναρτήσεως του χρόνου  $t$  σε διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs



Σχήμα 3.11 Γραφική παράσταση διπολικής ροπής  $d_z$  του μορίου  $C_6N_2$  συναρτήσει του χρόνου  $t$  σε διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs



Σχήμα 3.12 Γραφική παράσταση συχνοτικού περιεχομένου FFT διπολικής ροπής  $d_z$  του μορίου  $C_6N_2$  σε διάστημα συχνοτήτων 0 έως 10 PHz

Τέλος, μπορούμε ακόμη να προσδιορίσουμε τους μέσους ρυθμούς μεταβίβασης φορτίου και τις μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα για κάθε site. Για να υπάρχει συμφωνία και με τους συμβολισμούς που θα χρησιμοποιήσουμε στα επόμενα κεφάλαια, θα ορίσουμε τα άτομα με αύξοντες δείκτες, όπως και στην προηγούμενη ενότητα, από το άτομο που δημιουργούμε την οπή μέχρι το τελικό άτομο της αλυσίδας. Επομένως, καταλήγουμε στα παρακάτω αποτελέσματα:

a/a	N1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	N8
$k_{i',i}$ (PHz)	1.0000	7.3777	2.1765	1.5035	0.9989	0.7902	0.4472	0.7533
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.1490	0.1263	0.1085	0.1162	0.1162	0.1085	0.1263	0.1490

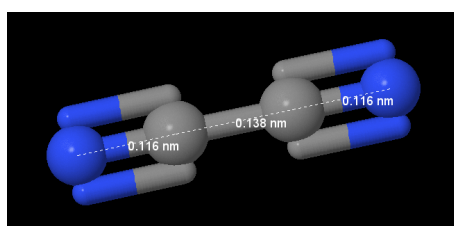
**Πίνακας 3.3** Αποτελέσματα μέσω ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου  $C_6N_2$

### 3.4 Συμπεράσματα στο *Tight Binding*

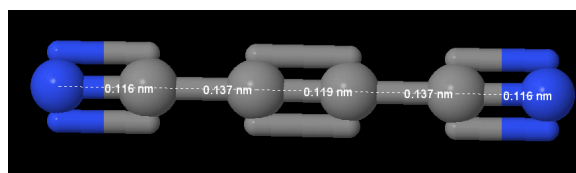
Έχοντας πλέον παραθέσει όλα τα παραπάνω αποτελέσματα για τα τρία μόρια που μελετούμε στην παρούσα εργασία με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης, μπορούμε να σχολιάσουμε και να διασαφηνίσουμε ορισμένα πράγματα περί αυτών. Ακολουθούν οι πέντε βασικές υποενότητες που θεωρούμε πως χρειάζονται σχολιασμό.

#### Ενδοατομικές Αποστάσεις

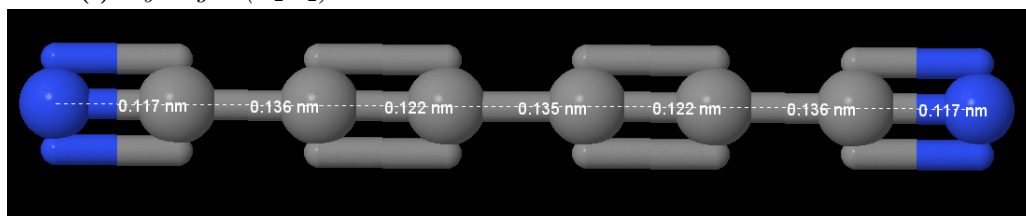
Όπως έχει αναφερθεί αρκετές φορές ήδη σε αυτό το κεφάλαιο, οι αποστάσεις που επιλέξαμε για το *Tight Binding* είναι αυτές που μας παρέχονται από το data base του NIST Chemistry Webbook. Με κατάλληλη χρήση του λογισμικού Jmol μπορούμε να οπτικοποιήσουμε αυτά τα μόρια και να μετρήσουμε μέχρι και τις αποστάσεις των ατόμων σε κάθε μόριο, όπως και τις γωνίες των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ τους. Φυσικά, αυτές οι αποστάσεις δεν έχουν προσδιοριστεί πειραματικά, αλλά με κάποιον υπολογιστικό τρόπο, όμως θεωρούνται αποδεκτές, καθώς υπολογίζονται από πλήθος άλλων θεωριών που μπορούν να προσδιορίσουν την γεωμετρία ενός μορίου στον χώρο. Παρακάτω, φαίνονται οι απεικονίσεις των τριών μορίων που μελετούμε μαζί με τις ενδοατομικές αποστάσεις του καθενός:



(i) *Cyanogen* ( $C_2N_2$ )



(ii) *2-Butynedinitrile* ( $C_4N_2$ )



(iii) *Hexadiynedinitrile* ( $C_6N_2$ )

**Σχήμα 3.13** Σχηματική απεικόνιση με χρήση του λογισμικού Jmol για: (i)*Cyanogen*, (ii)*2-Butynedinitrile* και (iii)*Hexadiynedinitrile*

Επομένως, είναι φανερό από το παραπάνω σχήμα (3.13) πως βγαίνει ο μέσος όρος των αποστάσεων που εν τέλει χρησιμοποιούμε για να μελετήσουμε τα μόρια με Πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης. Ο μέσος όρος είναι απλοί μέσοι με όλους τους δεσμούς που λαμβάνουμε υπόψιν να είναι ισότιμοι μεταξύ τους και επομένως οι τύποι που χρησιμοποιήσαμε για να λάβουμε τα αποτελέσματα των σχέσεων (3.1), (3.8) και (3.14) είναι οι εξής:

$$d_{cC} = \frac{\sum_i^6 d_{i,cC}}{6} \quad d_{Nc} = d_{Cn} = \frac{\sum_i^6 d_{i,dNc}}{6} \quad d_{Cc} = \frac{\sum_i^3 d_{i,Cc}}{3} \quad (3.20)$$

### Ιδιοενέργειες Συστημάτων

Σύμφωνα με την ανάλυση που έχει γίνει στην υποενότητα (2.1.2), θεωρούμε την κίνηση ηλεκτρονίων/οπών τα οποία βρίσκονται σε ένα  $p$  τροχιακό. Στην περίπτωση που δεν κάναμε καμμία προσέγγιση, όπως αυτές που αναπτύξαμε εκτενώς στην υποενότητα (2.1.3), και μελετούσαμε την πιο απλή περίπτωση των μορίων που εξετάζουμε, δηλαδή το  $C_2N_2$ , τότε θα είχαμε συνολικά θεωρήσει τέσσερα ατομικά τροχιακά για κάθε άτομο, τα οποία θα δημιουργούσαν τέσσερα μοριακά τροχιακά  $\pi$  δομής. Μεταξύ των δύο θα είχαμε ένα εμφανές ενεργειακό χάσμα, καθιστώντας το χαμηλότερο ενεργειακά τροχιακό ως το HOMO και το αμέσως επόμενο ως το LUMO. Έτσι για το  $C_2N_2$  θα είχαμε τις εξής ενέργειες:

$$E_{1,o} = -16.7264 \text{ eV}$$

$$E_{2,o} = -14.9363 \text{ eV}$$

$$E_{3,o} = -9.6501 \text{ eV}$$

$$E_{4,o} = -6.2872 \text{ eV}$$

Είναι προφανές πως το HOMO σε αυτή την περίπτωση είναι αυτό με ενέργεια  $E_{2,o}$  και το LUMO με ενέργεια  $E_{3,o}$  με μόλις ένα ενεργειακό χάσμα των  $E_{g,o} = 5.2862 \text{ eV}$ . Αν όμως κάνουμε τις υποθέσεις και προσεγγίσεις που αναλύσαμε στην υποενότητα (2.1.3), τότε βάσει των ιδιοτιμών (3.7) προκύπτει ένα ενεργειακό χάσμα των  $E_g = 19.8932 \text{ eV}$ . Αυτό το μεγάλο ενεργειακό χάσμα οφείλεται στην θεώρηση πως τα ολοκληρώματα μεταπήδησης είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερα από τα αρχικώς εκτιμώμενα. Με τις προσεγγίσεις της υποενότητας (2.1.3) έχουμε θεωρήσει επί της ουσίας κι πάλι μία  $\pi$  δομή για τα μοριακά τροχιακά, για να κάνουμε μία ποιοτική εκτίμηση αυτών. Στην πραγματικότητα θα έπρεπε να λάβουμε τον κάθε δρόμο ξεχωριστά και να εξετάζαμε τον πίνακα Χαμιλτονιανής ως έναν πίνακα  $16 \times 16$  έναντι του  $4 \times 4$ , όπως αναλύουμε στην παρούσα εργασία για το μόριο  $C_2N_2$ . Επομένως, και σε αυτό το μόριο όπως και στα υπόλοιπα, η δομή δεν ανταποκρίνεται πλήρως στην πραγματικότητα, αλλά δημιουργεί μία οιονεί  $\pi$  δομή για το μόριο, ώστε να μπορέσουμε να το εξετάσουμε ορθότερα και να δώσουμε μία μεγαλύτερη ευελιξία στα ηλεκτρόνια/οπές, επηρεάζοντας τα ολοκληρώματα μεταπήδησης.

### Πιθανότητες Εύρεσης Οπής σε κάθε Site

Στις πιθανότητες εύρεσης της οπής στο εκάστοτε site δεν έχουμε να σχολιάσουμε κάτι ιδιαίτερο. Οι σχέσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για να γίνουν οι γραφικές αναφέρονται στην υποενότητα

(2.1.6.1) και προκύπτουν με την χρήση των ιδιοενεργειών που έχουμε υπολογίσει σε κάθε σύστημα. Όπως παρατηρούμε στα σχήματα (3.2), (3.6) και (3.10), η πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο πρώτο site που είναι ένα από τα δύο άζωτα την χρονική στιγμή  $t = 0$  είναι ίση με την μονάδα, όπως και αναμένουμε από την επιβολή των αρχικών συνθηκών μας στο σύστημα. Γενικότερα, όλες οι πιθανότητες ακολουθούν μία ημιτονοειδή μορφή σε σχέση με τον χρόνο και παρουσιάζουν μέγιστα και ελάχιστα με διαφορετικούς τρόπους. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε σίγουρα μία υψηλή συχνότητα εμφάνισης μεγίστων και ελαχίστων, όπως και μία ταλάντωση χαμηλότερης συχνότητας. Παραδείγματος χάριν, στο σχήμα (3.2) βλέπουμε πως η μπλε ταλάντωση εμφανίζει το πρώτο μέγιστο στα 0.33 fs και εμφανίζει και ένα ακόμη μέγιστο μίας δεύτερης ταλάντωσης στα περίπου 2 fs. Σε κάθε περίπτωση, ο τρόπος που εξελίσσονται οι πιθανότητες στον χρόνο είναι αναμενόμενος.

## Διπολικές Ροπές και FFT

Η διπολική ροπή είναι γενικότερα ένα από τα μεγέθη που μπορούν να υπολογιστούν σε σχέση με το σύστημα αναφοράς που έχουμε επιλέξει. Σύμφωνα με την υποσυνθήκη (2.1.6.3), οι διπολικές ροπές εδώ έχουν υπολογιστεί ως προς το κέντρο φορτίου του μορίου, το οποίο συμπίπτει με το κέντρο μάζας του μορίου, λόγω της γεωμετρικής συμμετρίας που εμφανίζει το μόριο ως προς τις μάζες και τα φορτία των ατόμων. Από την στιγμή που αυτά θα έχουν τον ρόλο των στατιστικών βαρέων στο πρόβλημα μας, υπάρχει αναλογία μεταξύ αυτών και επομένως τα δύο συστήματα ταυτίζονται. Από τα σχήματα (3.3), (3.7) και (3.10) βλέπουμε πως όλες οι γραφικές παραστάσεις έχουν και αυτές ημιτονοειδή μορφή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως η διπολική ροπή εξαρτάται από την πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε site, η οποία κατ'επέκταση έχει ημιτονοειδή μορφή σε σχέση με τον χρόνο. Παρατηρούμε πως η αρχική τιμή αυτής στα προαναφερθέντα γραφήματα διαφέρει, πράγμα λογικό, καθώς μεγαλώνει κατά απόλυτη τιμή το  $z_{rel}$  με το μέγεθος του μορίου. Και εδώ παρατηρούμε αρκετές ταλαντώσεις με διακυμάνσεις στα πλάτη της διπολικής ροπής. Τις συχνότητες αυτές μπορούμε εύκολα να τις διακρίνουμε με την χρήση του FFT των διπολικών ροπών που φαίνονται στα σχήματα (3.4), (3.8) και (3.12). Αν και το FFT μας δίνει μία γενικότερη εικόνα αυτών των συχνοτήτων, αδυνατεί να τις εμφανίσει όλες. Παραδείγματος χάριν, αν συγκρίνουμε τα γραφήματα (3.3) και (3.4) που αναφέρονται στο ίδιο μόριο  $C_2N_2$  παρατηρούμε την εμφάνιση του πρώτου ελαχίστου στα περίπου 0.5 fs που αντιστοιχούν στην μεγάλη καμπύλη των περίπου 2 PHz του αντίστοιχου FFT. Όμως για το μεγαλύτερο ελάχιστο στα περίπου 2 fs λείπει η κορυφή που θα έπρεπε να αντιστοιχεί στα περίπου 0.5 PHz. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται σε κάποια αδυναμία του FFT ή και στο γεγονός ότι το FFT Amplitude σε αυτή την συχνότητα είναι πολύ μικρό και πρακτικά δεν εμφανίζεται στο γράφημα μας.

## Μέσοι Ρυθμοί Μεταβίβασης Φορτίου και Μέσες Πιθανότητες Εύρεσης Φορέα σε κάθε Site

Όπως είναι αναμενόμενο οι μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης φορτίου ξεκινούν ίσοι με την μονάδα στο πρώτο site και στην συνέχεια έχουν πτώση όσο πάμε στο μακρύτερο site, όπως φαίνεται στον πίνακα (3.1). Αυτό οφείλεται αρχικά στο γεγονός ότι έχουμε διαφορετικές μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε site περίπου, αλλά κυρίως στον χρόνο που απαιτείται για να γίνει για πρώτη φορά η πιθανότητα εύρεσης ίση με την μέση πιθανότητα εύρεσης, καθώς αυτός ο χρόνος αυξάνεται

για μακρύτερα site από το αρχικό. Στην περίπτωση όμως των πινάκων (3.2) και (3.3) βλέπουμε μία σχετική αύξηση στον μέσο ρυθμό μεταβίβασης για το τελευταίο άζωτο. Αυτό μπορεί αν ερμηνευτεί από το γεγονός ότι η μέση πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε αυτό το site είναι μεγαλύτερη από την μέση πιθανότητα του αμέσως προηγούμενου άνθρακα, παρά το γεγονός πως απαιτείται περισσότερος χρόνος  $t_{i,i}$  στην περίπτωση του αζώτου. Οι μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα γενικά είναι μεγαλύτερες για τα ακραία άζωτα σε σχέση με τους άνθρακες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το άζωτο είναι πιο ηλεκτραρνητικό άτομο από τον άνθρακα, οπότε τραβάει τους φορείς εγγύτερα του. Στηριζόμενοι στην διακύμανση γενικά των μέσων πιθανοτήτων παρατηρούμε πως εμφανίζεται μία συμμετρία ως προς το κέντρο του μορίου για τις μέσες πιθανότητες εύρεσης, όπως ακριβώς ισχύει και για την γεωμετρική συμμετρία που παρουσιάζουν τα μόρια μας.

---

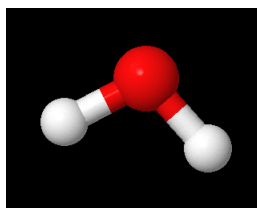
## Κεφάλαιο 4

# Αποτελέσματα Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας

Στο παρόν Κεφάλαιο 4 θα ακολουθήσουν τα υπολογιστικά αποτελέσματα που προέκυψαν για τα τρία μόρια που μελετάμε στην παρούσα εργασία. Εκτός από αυτά τα τρία μόρια, θα παρατεθούν και τα αποτελέσματα για το μόριο του νερού με την χρήση των βάσεων 6-31G και 6-31++G\*\*. Ο ρόλος του νερού στην παρούσα εργασία είναι ως ένα μόριο αναφοράς και επεξήγησης της όλης διαδικασίας που ακολουθείται για την Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας και ειδικότερα του RT-TDDFT. Για τα τρία μόρια που ασχολούμαστε στην εργασία θα επικεντρωθούμε στα αποτελέσματα που προκύπτουν με την χρήση των βάσεων 6-31G, 6-31G\* και cc-pVDZ, ώστε να εξετάσουμε τα αποτελέσματα για βάσεις ίδιας οικογένειας, δηλαδή για τις 6-31G και 6-31G\*, και για μία διαφορετικής, δηλαδή την cc-pVDZ. Όπως και στο Κεφάλαιο 3, τα τρία μόρια θα αναφέρονται με την αγγλική τους ονομασία και θα είναι το Cyanogen με χημικό τύπο  $C_2N_2$  και συνολικό αριθμό ατόμων  $N=4$ , το 2-Butynedinitrile με χημικό τύπο  $C_4N_2$  και συνολικό αριθμό ατόμων  $N=6$  και, τέλος, το Hexadiynedinitrile με χημικό τύπο  $C_6N_2$  με συνολικό αριθμό ατόμων  $N=8$ . Το μόριο του νερού θα αναφέρεται ως Water με χημικό τύπο φυσικά  $H_2O$  [13].

### 4.1 DFT για Water

Το πρότυπο μόριο με το οποίο ασχοληθήκαμε ώστε να γίνει κατανοητή η διαδικασία που ακολουθείται στην Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας είναι το νερό ( $H_2O$ ), του οποίου ο αριθμός των ατόμων είναι  $N=3$  και αποτελείται από δύο υδρογόνα H και ένα οξυγόνο O. Παρακάτω, φαίνεται μία σχηματική απεικόνιση του μορίου του νερού με την χρήση του λογισμικού Jmol:



Σχήμα 4.1 Σχηματική απεικόνιση για το μόριο του νερού με την χρήση του λογισμικού Jmol [13]

Οι βάσεις που χρησιμοποιήθηκαν για το νερό μόνο είναι η 6-31G και η 6-31++G\*\*, όπως προαναφέρθηκε. Τα στάδια που ακολουθούμε γενικότερα στην Θεωρία Συναρτησοειδούς Πυκνότητας βρίσκονται και στην ενότητα (2.2) του Κεφαλαίου 2 και είναι συνοπτικά τέσσερα: Βελτιστοποίηση Γεωμετρίας (Geometry Optimization), Θεμελιώδης Κατάσταση DFT (Ground State DFT), Δονήσεις ή Κανονικοί Τρόποι Ταλάντωσης (Vibrations) και φυσικά το RT-TDDFT. Στις παρακάτω υποενότητες για κάθε βάση που χρησιμοποιούμε παρατίθενται όλα τα στάδια αναλυτικά μαζί με τα βήματα που ακολουθούμε για την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων μας.

#### 4.1.1 Water με βάση 6-31G

Αρχικά, χρησιμοποιούμε μία πρότυπη γεωμετρία για το μόριο του νερού, ώστε να ορίσουμε στο πρόβλημα μας κάποιες αρχικές συνθήκες και μέσω αυτών να υπολογίσουμε την βέλτιστη γεωμετρία για το μόριο μας, σύμφωνα με την βάση που χρησιμοποιούμε. Έτσι, η γεωμετρία που εισάγουμε προέρχεται από το NIST Webbook [13] και είναι η εξής:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
O	0.00000000	0.00000000	0.00000000
H	0.00000000	1.43042809	-1.10715266
H	0.00000000	-1.43042809	-1.10715266

Πίνακας 4.1 Αρχική γεωμετρία μορίου του νερού ( $H_2O$ ) [13]

Κατασκευάζοντας ένα πρόγραμμα του οποίου ο αλγόριθμος σχετίζεται με τα θεωρητικά στοιχεία της υποενότητας (2.2.1) του Κεφαλαίου 2, καταλήγουμε στα εξής αποτελέσματα με την συγκεκριμένη βάση συναρτήσεων:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
O	0.00000000	0.00000174	-0.13566312
H	0.00000000	0.79100177	-0.70717710
H	-0.00000000	-0.79100351	-0.70717351

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα βελτιστοποίησης γεωμετρίας για το μόριο του νερού ( $H_2O$ ) με βάση 6-31G

Χρησιμοποιώντας την βελτιστοποιημένη γεωμετρία του Πίνακα 4.2, είμαστε σε θέση να κατασκευάσουμε ένα πρόγραμμα που να υπολογίζει την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης DFT σύμφωνα με την θεωρία της υποενότητας (2.2.2), αλλά ταυτόχρονα να υπολογίζει και την ανάλυση πληθυσμών κατά Mulliken και Löwdin βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.3). Στα πλαίσια της εργασίας ενδιαφερόμαστε μόνο για την ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin και επομένως καταλήγουμε στα εξής αποτελέσματα:

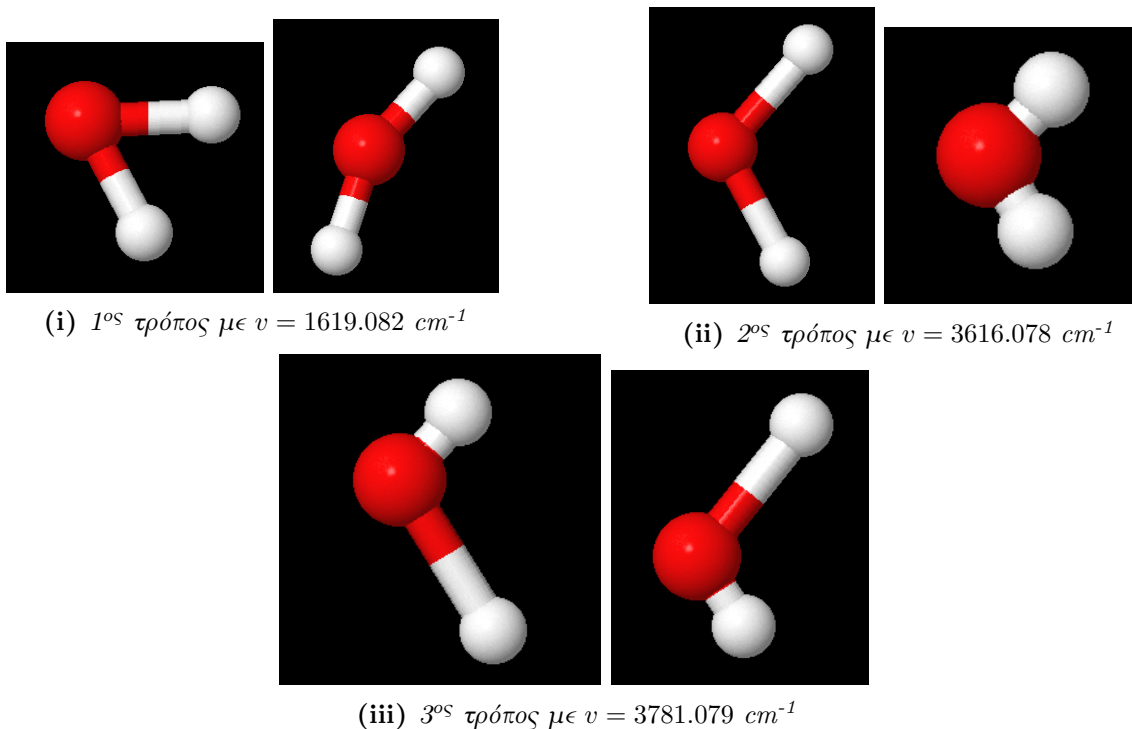
$$E_{GS} = -76.386 \text{ a.u.} \quad (4.1)$$



Atom	Initial Charge	Löwdin
O	8.00	8.56
H	1.00	0.72
H	1.00	0.72

**Πίνακας 4.3** Αρχικά φορτία και φορτία μετά από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin για το μόριο του νερού ( $H_2O$ ) με βάση 6-31G

Ακόμη, κάνοντας χρήση της γεωμετρίας του Πίνακα 4.2 και της θεωρίας της υποενότητας (2.2.4) περί κανονικών τρόπων ταλάντωσης μορίου ή αλλιώς δονήσεων, παρατηρούμε πως το νερό αποτελείται από τρία άτομα συνολικά ( $N=3$ ) επομένως αναμένουμε συνολικά τρεις τρόπους κανονικών ταλαντώσεων ( $3N-6=3$ , επίπεδο μόριο), όπως φαίνονται παρακάτω:



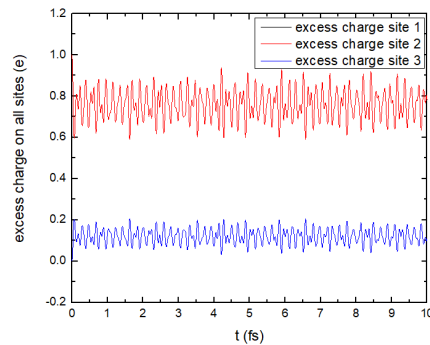
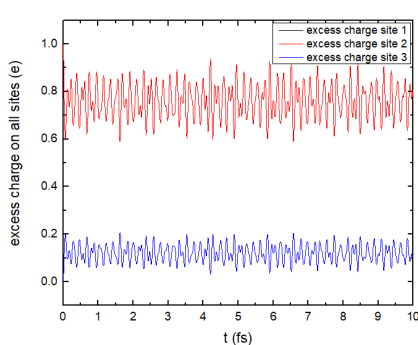
**Σχήμα 4.2** Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης ή δονήσεις του μορίου του νερού ( $H_2O$ ) για την βάση 6-31G

Τέλος, είμαστε πλέον σε θέση να μελετήσουμε την οπή που δημιουργείται στο μόριο του νερού μετά από οξείδωση ενός ατόμου του. Συγκεκριμένα, επιλέγουμε να πραγματοποιήσουμε την οξείδωση στο άτομο του οξυγόνου O. Ακόμη, χάριν σύμβασης συμβολίζουμε τα άτομα του μορίου ως H1, O2 και H3. Σαν ηλεκτρονιακό φορτίο χρησιμοποιούμε το φορτίο που προκύπτει από την ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3, και αφαιρώντας ένα ηλεκτρόνιο ( $-1e$ ) από το άτομο που δημιουργούμε την οξείδωση. Ακόμη, δημιουργούμε την αρχική μας κατάσταση με CDFT βάσει της υποενότητας (2.2.6) αφαιρώντας το φορτίο μετά την οξείδωση από το αρχικό, δηλαδή πριν την ανάλυση. Επομένως, έχουμε τα εξής:

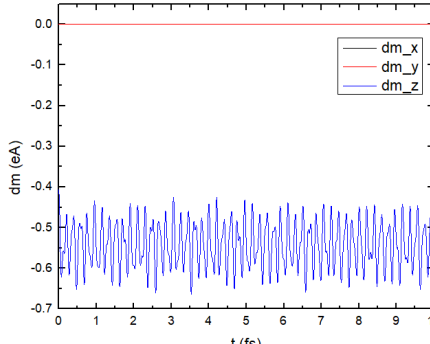
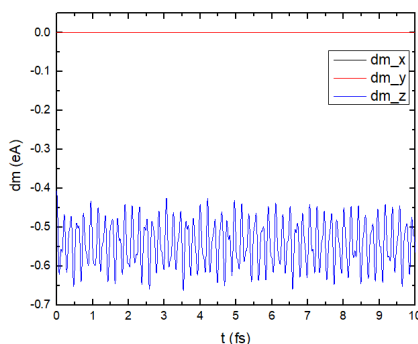
H1:	1.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	0.72	$\rightarrow$	0.72	$\Rightarrow$	CDFT: 0.28
O2:	8.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	8.56	$\xrightarrow{-1e^-}$	7.56	$\Rightarrow$	CDFT: 0.44
H3:	1.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	0.72	$\rightarrow$	0.72	$\Rightarrow$	CDFT: 0.28

**Πίνακας 4.4** Υπολογισμός φορτίου αρχικής κατάστασης μορίου του νερού με CDFT και με βάση 6-31G

Τρέχοντας το RT-TDDFT με πρόγραμμα βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.7) για χρονικό διάστημα των 1000 a.u., συλλέγουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για το φορτίο της οπής σε κάθε site συναρτήσει του χρόνου, την διπολική ροπή σε κάθε διεύθυνση με μονάδες μέτρησης eÅ συναρτήσει του χρόνου και φυσικά το FFT της διπολικής ροπής σε κάθε διεύθυνση. Σημαντική σημείωση είναι πως έχουμε συλλέξει τα αποτελέσματα μας δύο φορές, υπολογίζοντας τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου και τις μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε site, μία από το οξυγόνο O2 έως το H1 και μία από το οξυγόνο O2 έως το H3. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα:

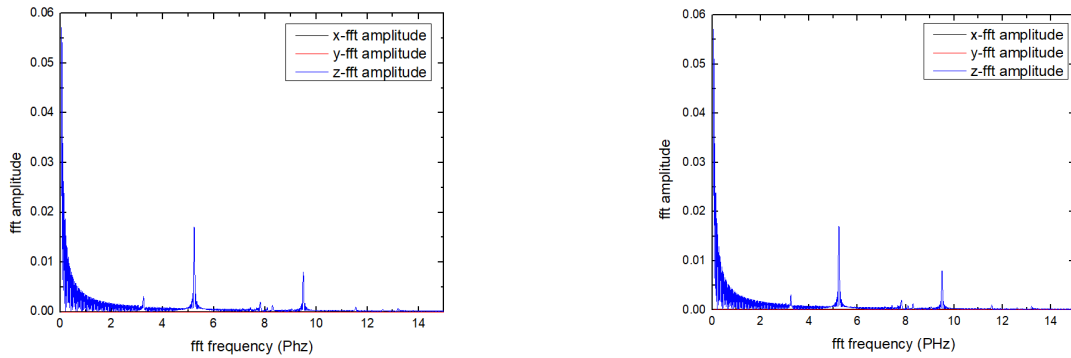


- (i) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του νερού συ- (ii) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του νερού συ-  
ναρτήσεται χρόνου  $t$  ( $O2 \rightarrow H1$ ) ναρτήσεται χρόνου  $t$  ( $O2 \rightarrow H3$ )



- (iii) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του νερού ( $H_2O$ ) συ- (iv) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του νερού ( $H_2O$ ) συ-  
ναρτήσεται χρόνου  $t$  ( $O2 \rightarrow H1$ ) ναρτήσεται χρόνου  $t$  ( $O2 \rightarrow H3$ )

**Σχήμα 4.3** Γραφικές παραστάσεις φορτίου της οπής για διάστημα χρόνου 0 έως 10 fs (i)  $O2 \rightarrow H1$  και (ii)  $O2 \rightarrow H3$ , διπολικής ροπής του μορίου για διάστημα χρόνου 0 έως 10 fs (iii)  $O2 \rightarrow H1$  και (iv)  $O2 \rightarrow H3$  για το μόριο του νερού ( $H_2O$ ) (6-31G)[...]



(v) Συχνотικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  ( $\nu_i$ ) Συχνотικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  ( $O2 \rightarrow H1$ ) ( $O2 \rightarrow H3$ )

**Σχήμα 4.3** [...]Γραφικές παραστάσεις συχνотικού περιεχομένου FFT διπολικής ροπής  $d$  για διάστημα συχνотήτων 0 έως 10 PHz ( $\nu$ )  $O2 \rightarrow H1$  και ( $\nu_i$ )  $O2 \rightarrow H3$  για το μόριο του νερού ( $H_2O$ ) (6-31G)

Ακόμη, μπορούμε να καταγράψουμε και τους μέσους ρυθμούς μεταβίβασης φορτίου και τις μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε site για τις δύο περιπτώσεις που έχουμε προαναφέρει ( $O2 \rightarrow H1$  και  $O2 \rightarrow H3$ ), όπως φαίνεται στους παρακάτω πίνακες:

$\alpha/\alpha$	$O2 \rightarrow H1$	$O2 \rightarrow H3$
$k_{i',i}$ (PHz)	3.61906	3.61907

**Πίνακας 4.5** Μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης φορτίου για το μόριο του νερού ( $H_2O$ ) για  $O2 \rightarrow H1$  και  $O2 \rightarrow H3$  αντίστοιχα για βάση 6-31G

$\alpha/\alpha$	$O2 \rightarrow H1$			$O2 \rightarrow H3$		
	H1	O2	H3	H1	O2	H3
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.12048	0.75903	0.12048	0.12048	0.75903	0.12048

**Πίνακας 4.6** Μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής για κάθε site για το μόριο του νερού ( $H_2O$ ) για  $O2 \rightarrow H1$  και  $O2 \rightarrow H3$  αντίστοιχα για βάση 6-31G

Σημαντική σημείωση για όλα τα παραπάνω είναι πως για το RT-TDDFT δεν χρησιμοποιούμε την βελτιστοποιημένη γεωμετρία που προέκυψε, αλλά κάνουμε μετατροπή αυτής στο σύστημα του κέντρου φορτίου σύμφωνα με την θεωρία της υποενότητας (2.1.6.3) και κατάλληλο πρόγραμμα.

#### 4.1.2 Water με βάση 6-31++G\*\*

Και για αυτή την βάση συναρτήσεων χρησιμοποιούμε την αρχική γεωμετρία που βρίσκεται στον Πίνακα 4.1 και χρησιμοποιώντας το ίδιο πρόγραμμα με πριν βασισμένο στην θεωρία της υποενότητας (2.2.1) και απλά αλλάζοντας την βάση συναρτήσεων που χρησιμοποιούμε προκύπτει η εξής γεωμετρία:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
O	-0.00000000	-0.00000332	-0.12835714
H	0.00000000	0.76947898	-0.71082284
H	0.00000000	-0.76977566	-0.71083374

**Πίνακας 4.7** Αποτελέσματα βελτιστοποίησης γεωμετρίας για το μόριο του νερού ( $H_2O$ ) με βάση  $6-31++G^{**}$

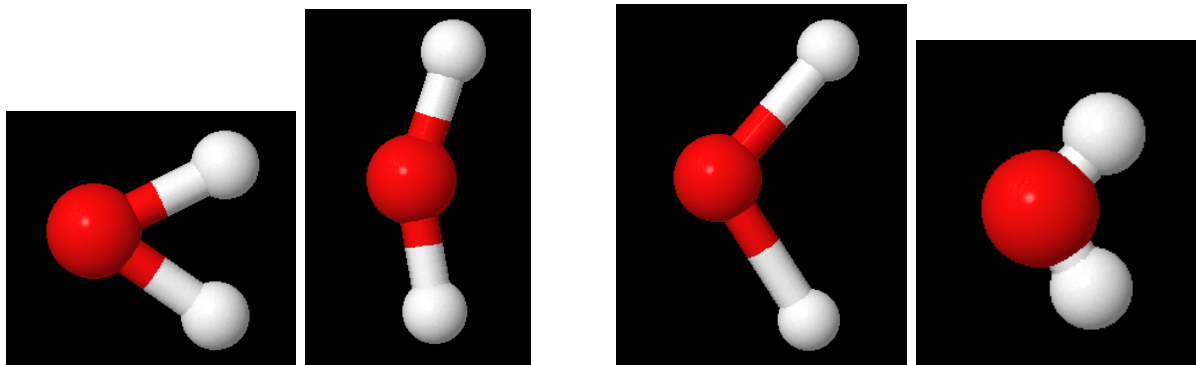
Χρησιμοποιώντας την βελτιστοποιημένη γεωμετρία του Πίνακα 4.7 ανακατασκευάζουμε το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στην υποενότητα (4.1.1) χρησιμοποιώντας αυτή την φορά ως βάση συναρτήσεων την βάση  $6-31++G^{**}$  και επομένως υπολογίζουμε την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης DFT βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.2), καθώς και το ηλεκτρονιακό φορτίο βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.3) που αφορά την ανάλυση πληθυσμών κατά Mulliken και κατά Löwdin. Επομένως, έχουμε τα εξής αποτελέσματα για την ενέργεια  $E_{GS}$  και το ηλεκτρονιακό φορτίο κατά Löwdin:

$$E_{GS} = -76.433 \text{ a.u.} \quad (4.2)$$

Atom	Initial Charge	Löwdin
O	8.00	8.46
H	1.00	0.77
H	1.00	0.77

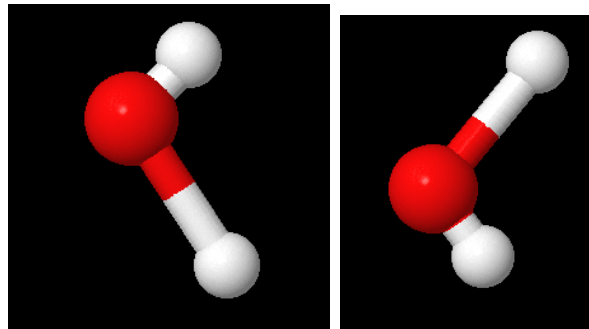
**Πίνακας 4.8** Αρχικά φορτία και φορτία μετά από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin για το μόριο του νερού ( $H_2O$ ) με βάση  $6-31++G^{**}$

Επιπλέον, κάνοντας πάλι χρήση της γεωμετρίας του Πίνακα 4.7 και της θεωρίας της υποενότητας (2.2.4) περί των κανονικών τρόπων ταλάντωσης ή δονήσεων του μορίου, έχουμε πάλι τρεις τρόπους ταλάντωσης ( $3N - 6 = 3$ ), αφού συνεχίζουμε να μελετάμε το μόριο του νερού που περιλαμβάνει τρία άτομα συνολικά στο μόριο του ( $N = 3$ ). Επομένως, οι τρεις δονήσεις που αναμένουμε φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



(i)  $1^{st}$  τρόπος με  $\nu = 1601.079 \text{ cm}^{-1}$

(ii)  $2^{nd}$  τρόπος με  $\nu = 3807.466 \text{ cm}^{-1}$

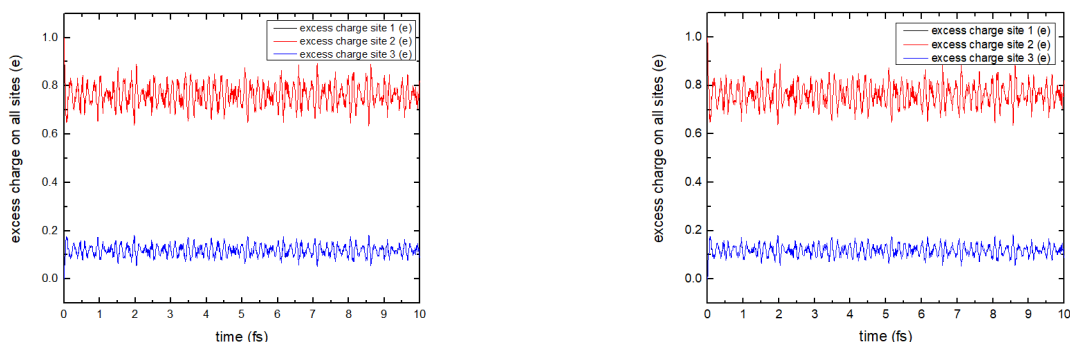
(iii) 3<sup>ος</sup> τρόπος με  $\nu = 3929.462 \text{ cm}^{-1}$ **Σχήμα 4.4** Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης ή δονήσεις του μορίου του νερού ( $H_2O$ ) για βάση  $6-31++G^{**}$ 

Όπως και στην υποενότητα (4.1.1), δημιουργούμε την οπή, δηλαδή την οξειδωση, στο άτομο του οξυγόνου O του μορίου του νερού. Ακόμη, διατηρούμε την σύμβαση συμβολισμού των ατόμων και υπολογίζουμε το ηλεκτρονιακό φορτίο για την αρχική κατάσταση του μορίου με CDFT ακολουθώντας την ίδια διαδικασία και βασιζόμενοι στην θεωρία της υποενότητας (2.2.6). Επομένως, έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

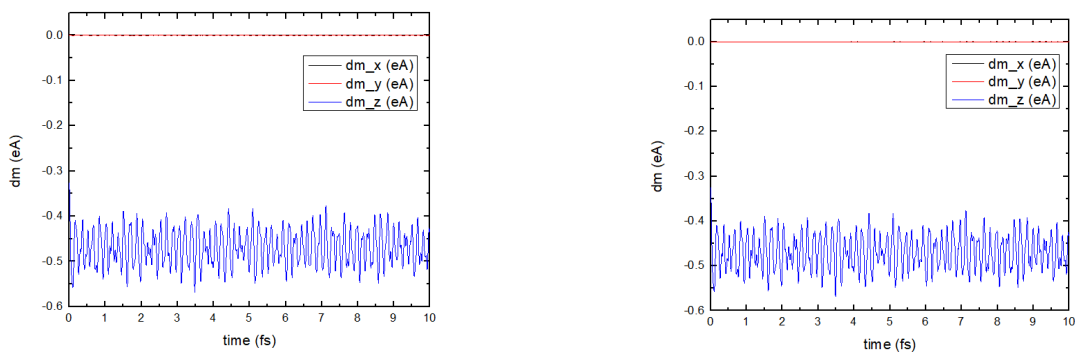
H1:	1.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	0.77	$\rightarrow$	0.77	$\Rightarrow$	CDFT: 0.23
O2:	8.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	8.46	$\xrightarrow{-1e^-}$	7.46	$\Rightarrow$	CDFT: 0.54
H3:	1.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	0.77	$\rightarrow$	0.77	$\Rightarrow$	CDFT: 0.23

**Πίνακας 4.9** Υπολογισμός φορτίου αρχικής κατάστασης μορίου του νερού με CDFT και με βάση  $6-31++G^{**}$ 

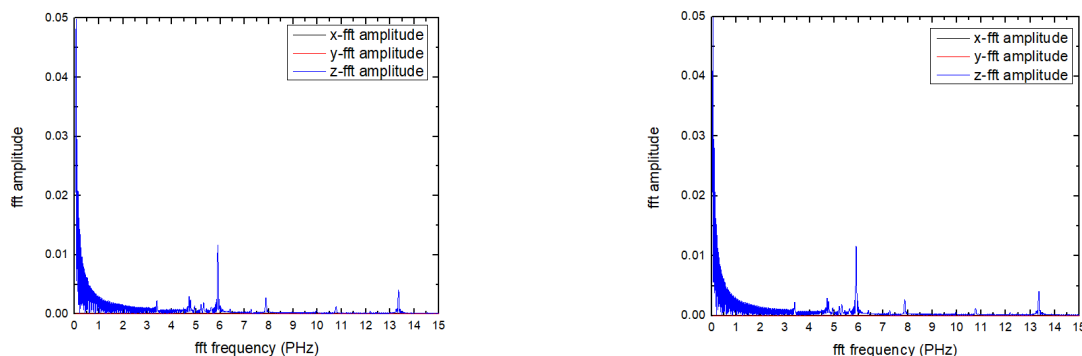
Τρέχοντας το RT-TDDFT με το ίδιο πρόγραμμα της προηγούμενης υποενότητας (4.1.1) που βασίζεται στην θεωρία της υποενότητας (2.2.7) για χρονικό διάστημα των 1000 a.u., συλλέγουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για του φορτίου της οπής σε κάθε site συναρτήσει του χρόνου, την διπολική ροπή σε κάθε διεύθυνση με μονάδες μέτρησης eÅ συναρτήσει του χρόνου και φυσικά το FFT της διπολικής ροπής σε κάθε διεύθυνση. Σημαντική σημείωση είναι πως και πάλι αντί για την βελτιστοποιημένη γεωμετρία του Πίνακα 4.9, κάνουμε μετατροπή των συντεταγμένων στο σύστημα του κέντρου φορτίου σύμφωνα με την θεωρία της υποενότητας (2.1.6.3). Ακόμη, έχουμε συλλέξει τα αποτελέσματα μας δύο φορές, υπολογίζοντας τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου και τις μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε site, μία από το οξυγόνο O2 έως το H1 και μία από το οξυγόνο O2 έως το H3. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα:



- (i) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του νερού συ- (ii) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του νερού συ-  
ναρτησει χρόνου  $t$  ( $O_2 \rightarrow H_1$ ) ναρτησει χρόνου  $t$  ( $O_2 \rightarrow H_3$ )



- (iii) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του νερού ( $H_2O$ ) συ- (iv) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του νερού ( $H_2O$ ) συ-  
ναρτησει χρόνου  $t$  ( $O_2 \rightarrow H_1$ ) ναρτησει χρόνου  $t$  ( $O_2 \rightarrow H_3$ )



- (v) Συχνотικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  (vi) Συχνотικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$   
( $O_2 \rightarrow H_1$ ) ( $O_2 \rightarrow H_3$ )

**Σχήμα 4.5** Γραφικές παραστάσεις φορτίου της οπής για διάστημα χρόνου 0 έως 10 fs (i)  $O_2 \rightarrow H_1$  και (ii)  $O_2 \rightarrow H_3$ , διπολικής ροπής του μορίου για διάστημα χρόνου 0 έως 10 fs (iii)  $O_2 \rightarrow H_1$  και (iv)  $O_2 \rightarrow H_3$  και συχνοτικού περιεχομένου FFT διπολικής ροπής  $d$  για διάστημα συχνοτήτων 0 έως 10 PHz (v)  $O_2 \rightarrow H_1$  και (vi)  $O_2 \rightarrow H_3$  για το μόριο του νερού ( $H_2O$ ) ( $6-31++G^{**}$ )

Ακόμη, μπορούμε να καταγράψουμε και τους μέσους ρυθμούς μεταβίβασης φορτίου και τις μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε site για τις δύο περιπτώσεις που έχουμε προαναφέρει ( $O_2 \rightarrow H_1$  και  $O_2 \rightarrow H_3$ ), όπως ακριβώς προηγήθηκε στην υποενότητα (4.1.1) του Κεφαλαίου 4.

Επομένως, έχουμε τα αποτελέσματα μας στους παρακάτω πίνακες:

$\alpha/\alpha$	O2→H1	O2→H3
$k_{i',i}$ (PHz)	2.93685	2.93991

**Πίνακας 4.10** Μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης φορτίου για το μόριο του νερού ( $H_2O$ ) για O2→H1 και O2→H3 αντίστοιχα για βάση 6-31++G\*\*

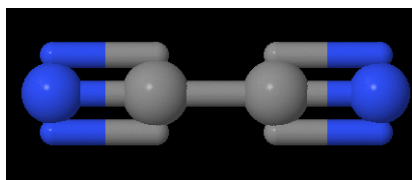
$\alpha/\alpha$	O2→H1			O2→H3		
	H1	O2	H3	H1	O2	H3
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.11865	0.76256	0.11879	0.11865	0.76256	0.11879

**Πίνακας 4.11** Μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής για κάθε site για το μόριο του νερού ( $H_2O$ ) για O2→H1 και O2→H3 αντίστοιχα για βάση 6-31++G\*\*

Όπως προαναφέρθηκε, το μόριο του νερού παρατέθηκε στην εργασία περισσότερο σαν ένα πρότυπο μόριο στο οποίο βασίστηκαν όλα τα προγράμματα που γράφτηκαν για το DFT των τριών μορίων που ασχολούμαστε στην παρούσα εργασία. Επομένως, η φιλοσοφία του κώδικα που χρησιμοποιούμε παρακάτω είναι ακριβώς η ίδια για όλα τα μόρια, αλλάζοντας φυσικά τα απαραίτητα στοιχεία στον κώδικα για να περιγράψουμε τα επιθυμητά συστήματα. Στο τέλος της παρούσας εργασίας υπάρχει και το σχετικό **Παράρτημα** στο οποίο περιέχεται ο πρότυπος κώδικας του νερού, βάσει του οποίου γράφτηκαν όλοι οι υπόλοιποι.

## 4.2 DFT για Cyanogen

Το πρώτο και πιο απλό μόριο με το ασχολούμαστε στην παρούσα εργασία και έχει ήδη αναλυθεί με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης στην ενότητα (3.1) του Κεφαλαίου 3 είναι το Cyanogen ( $C_2N_2$ ), του οποίου ο αριθμός των ατόμων είναι  $N=4$  και αποτελείται από δύο άτομα αζώτου N στις άκρες του μορίου και δύο άτομα άνθρακα C κατά μήκος του μονοδιάστατου μορίου. Παρακάτω, φαίνεται μία σχηματική απεικόνιση του μορίου  $C_2N_2$  με την χρήση του λογισμικού Jmol:



**Σχήμα 4.6** Σχηματική απεικόνιση για το μόριο του Cyanogen με την χρήση του λογισμικού Jmol [13]

Οι βάσεις που χρησιμοποιούμε σε αυτό το μόριο, όπως και στα επόμενα δύο, είναι η 6-31G, 6-31G\* και cc-pVDZ, όπως έχει ήδη προαναφερθεί. Τα στάδια είναι ακριβώς τα ίδια που ακολουθήθηκαν στην ενότητα (4.1) για το νερό και αναφέρονται στην θεωρία του Κεφαλαίου 2 στην

ενότητα (2.2). Στις παρακάτω υποενότητες παρατίθενται τα αποτελέσματα που προκύπτουν εκτελώντας το κάθε στάδιο DFT για όλες τις βάσεις που έχουν ήδη αναφερθεί.

### 4.2.1 Cyanogen με βάση 6-31G

Αρχικά, πρέπει να ορίσουμε μία αρχική γεωμετρία για να μπορέσουμε να θέσουμε στις αρχικές συνθήκες στο πρόβλημα μας και να καταλήξουμε εν τέλει στην βελτιστοποιημένη γεωμετρία για το παρόν σύστημα. Η γεωμετρία που επιλέγουμε είναι αυτή που ορίζεται από τις ενδοατομικές αποστάσεις που αναγράφονται στην ενότητα (3.1) και πιο συγκεκριμένα στην σχέση (3.1). Θεωρούμε ως άξονα του μορίου τον άξονα z κατά σύμβαση και, επομένως, στο αντίστοιχο πρόγραμμα βελτιστοποίησης γεωμετρίας εισάγουμε τα παρακάτω δεδομένα του ακόλουθου πίνακα:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0.00000000	0.00000000	0.00000000
C	0.00000000	0.00000000	1.16500000
C	0.00000000	0.00000000	2.53000000
N	0.00000000	0.00000000	3.69500000

Πίνακας 4.12 Αρχική γεωμετρία μορίου του Cyanogen

Τρέχοντας το τροποποιημένο πρόγραμμα βελτιστοποίησης γεωμετρίας που σχετίζεται με την θεωρία της υποενότητας (2.2.1) του Κεφαλαίου 2, καταλήγουμε στα εξής αποτελέσματα για την βάση 6-31G:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0.00000025	0.00000023	-1.86111536
C	-0.00000034	-0.00000033	-0.68651232
C	-0.00000005	-0.00000001	0.68651232
N	0.00000014	0.00000011	1.86111535

Πίνακας 4.13 Αποτελέσματα βελτιστοποίησης γεωμετρίας για το μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ ) με βάση 6-31G

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω γεωμετρία του Πίνακα 4.13, τροποποιούμε το πρόγραμμα για την εύρεση της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης DFT και υπολογισμού του ηλεκτρονιακού φορτίου με ανάλυση πληθυσμών κατά Mulliken και κατά Löwdin, των οποίων η θεωρία βρίσκεται στις υποενότητες (2.2.2) και (2.2.3). Μας ενδιαφέρει το αποτέλεσμα από την ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin και επομένως έχουμε τα εξής αποτελέσματα για την  $E_{GS}$  και το ηλεκτρονιακό φορτίο:

$$E_{GS} = -185.594 \text{ a.u.} \quad (4.3)$$



Atom	Initial Charge	Löwdin
N	7.00	6.97
C	6.00	6.03
C	6.00	6.03
N	7.00	6.97

**Πίνακας 4.14** Αρχικά φορτία και φορτία μετά από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin για το μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ ) με βάση 6-31G

Κάνοντας χρήση της γεωμετρίας του Πίνακα 4.13 και της θεωρίας της υποενότητας (2.2.4) για τις δονήσεις των μορίων, αναμένουμε πως από την στιγμή που έχουμε τέσσερα συνολικά άτομα στο μόριο ( $N=4$ ) τότε θα έχουμε εφτά συνολικά τρόπους ταλάντωσης του μορίου ( $3N-5=7$ ), όπως και επιβεβαιώνεται από το πρόγραμμα υπολογισμού των δονήσεων του μορίου, καθώς το μόριο είναι γραμμικό. Σε αυτό το μόριο, όπως και στα υπόλοιπα, δεν παρατίθενται όλα τα στιγμιότυπα των δονήσεων του μορίου παρά μόνο οι ιδιοσυχνότητες του κάθε τρόπου ταλάντωσης. Για το παρόν μόριο αυτές οι τιμές βρίσκονται στην υποενότητα (4.2.4), στην οποία υποενότητα περιλαμβάνονται όλες οι τιμές των ιδιοσυχνοτήτων για όλες τις βάσεις συναρτήσεων που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία, καθώς και μερικά στιγμιότυπα κάποιων ενδεικτικών τρόπων δονήσεων με μία από τις βάσεις.

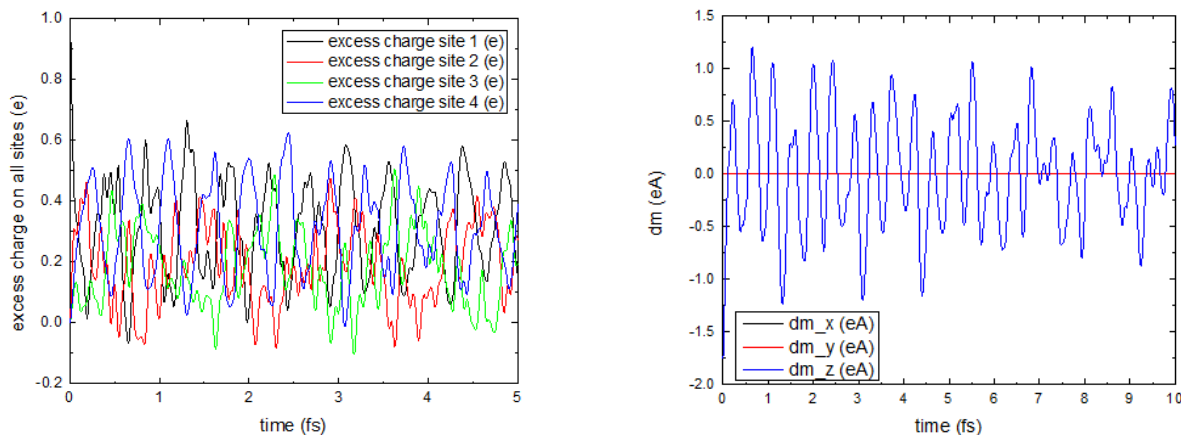
Τέλος, μπορούμε πλέον να μελετήσουμε την εύρεση μίας οπής (απώλειας ηλεκτρονίου) που δημιουργούμε σε ένα από τα άτομα του μορίου. Συγκεκριμένα, επιλέγουμε η οξείδωση να πραγματοποιηθεί σε πρώτο άτομο της μονοδιάστατης αλυσίδας του μορίου, δηλαδή σε ένα από τα άτομα του αζώτου N. Χάριν σύμβασης συμβολίζουμε τα άτομα του μορίου ως N1, C2, C3 και N4 και αντιστοιχούν στις θέσεις που έχουμε ορίσει στον Πίνακα 4.13. Σαν ηλεκτρονιακό φορτίο χρησιμοποιούμε το φορτίο που προκύπτει από την ανάλυση κατά Löwdin, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.14, και αφαιρώντας ένα ηλεκτρόνιο ( $-1e$ ) από το άτομο N1, δημιουργούμε την οξείδωση στο μόριο. Η αρχική κατάσταση με CDFT δημιουργείται όπως ακριβώς περιγράφεται στην υποενότητα (4.1.1) για το νερό, αλλά και στην θεωρία της υποενότητας (2.2.6) του Κεφαλαίου 2. Επομένως, έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

$$\begin{array}{l}
 \text{N1: } 7.00 \xrightarrow{\text{Löwdin}} 6.97 \xrightarrow{-1e^-} 5.97 \Rightarrow \text{CDFT: } 1.03 \\
 \text{C2: } 6.00 \xrightarrow{\text{Löwdin}} 6.03 \rightarrow 6.03 \Rightarrow \text{CDFT: } -0.03 \\
 \text{C3: } 6.00 \xrightarrow{\text{Löwdin}} 6.03 \rightarrow 6.03 \Rightarrow \text{CDFT: } -0.03 \\
 \text{N4: } 7.00 \xrightarrow{\text{Löwdin}} 6.97 \rightarrow 6.97 \Rightarrow \text{CDFT: } 0.03
 \end{array}$$

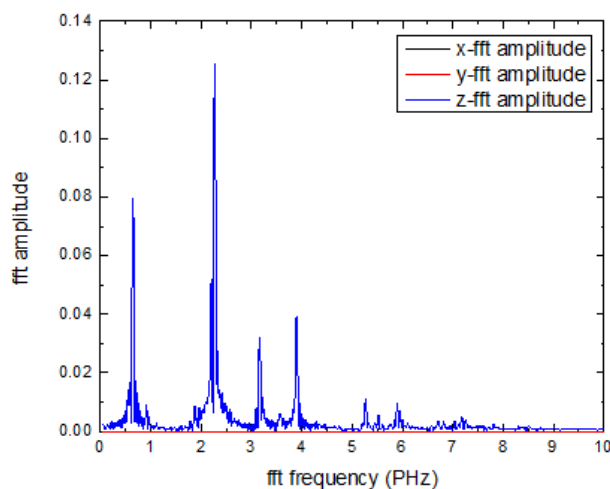
**Πίνακας 4.15** Υπολογισμός φορτίου αρχικής κατάστασης μορίου του Cyanogen με CDFT και με βάση 6-31G

Τρέχοντας το RT-TDDFT για χρονικό διάστημα των 1000 a.u., αφού τροποποιήσουμε κατάλληλα το σχετικό πρόγραμμα βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.7) και βάσει των δεδομένων του συγκεκριμένου μορίου που μελετάμε. Συλλέγουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για το φορτίο της οπής σε κάθε site συναρτήσει του χρόνου, την διπολική ροπή σε κάθε διεύθυνση με μονάδες

μέτρησης  $e\text{\AA}$  συναρτήσει του χρόνου και φυσικά το FFT της διπολικής ροπής σε κάθε διεύθυνση. Σημαντική σημείωση είναι πως μελετάμε μόνο μία οξείδωση για το παρόν μόριο και μάλιστα υπολογίζουμε τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης της οπής για το τελευταίο site του μορίου, δηλαδή για το άτομο N4. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα:



- (i) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του *Cyanogen* (ii) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του *Cyanogen* συναρτήσει του χρόνου  $t$



- (iii) Συχνотικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  για το μόριο του *Cyanogen*

**Σχήμα 4.7** Γραφικές παραστάσεις φορτίου της οπής για διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs, διπολικής ροπής  $d$  για διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs και συχνотικού περιεχομένου FFT για διάστημα συχνοτήτων από 0 έως 10 PHz για το μόριο του *Cyanogen* (6-31G)

Επιπλέον, μπορούμε να συγκεντρώσουμε τις μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε site, καθώς επίσης και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου για  $N1 \rightarrow N4$ , όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

a/a	N1	C2	C3	N4
$k_{i',i}$ (PHz)	1.0000	-	-	2.8213
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.31498	0.18356	0.18686	0.31460

**Πίνακας 4.16** Αποτελέσματα μέσω ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου Cyanogen ( $C_2N_2$ ) (6-31G)

### 4.2.2 Cyanogen με βάση 6-31G\*

Και σε αυτή την βάση συναρτήσεων χρησιμοποιούμε ως αρχική γεωμετρία την γεωμετρία που αναφέρεται στον Πίνακα 4.12, την οποία και εισάγουμε πάλι στο τροποποιημένο πρόγραμμα. Έτσι, λαμβάνουμε τα εξής αποτελέσματα για την παρούσα βάση:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0.00000015	0.00000013	-1.85414124
C	-0.00000020	-0.00000016	-0.69037209
C	-0.00000004	-0.00000004	0.69037212
N	0.00000009	0.00000008	1.85414122

**Πίνακας 4.17** Αποτελέσματα βελτιστοποίησης γεωμετρίας για το μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ ) με βάση 6-31G\*

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω γεωμετρία του Πίνακα 4.17, τροποποιούμε το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στην υποενότητα (4.2.1) για να υπολογίσουμε την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης DFT και το ηλεκτρονιακό φορτίο από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin. Η μόνη διαφορά στο πρόγραμμα είναι η χρήση της βάσης συναρτήσεων που ασχολούμαστε σε αυτή την ενότητα, καθώς επίσης και της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας που προκύπτει. Επομένως, έχουμε τα εξής:

$$E_{GS} = -185.649 \text{ a.u.} \quad (4.4)$$

Atom	Initial Charge	Löwdin
N	7.00	7.00
C	6.00	6.00
C	6.00	6.00
N	7.00	7.00

**Πίνακας 4.18** Αρχικά φορτία και φορτία μετά από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin για το μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ ) με βάση 6-31G\*

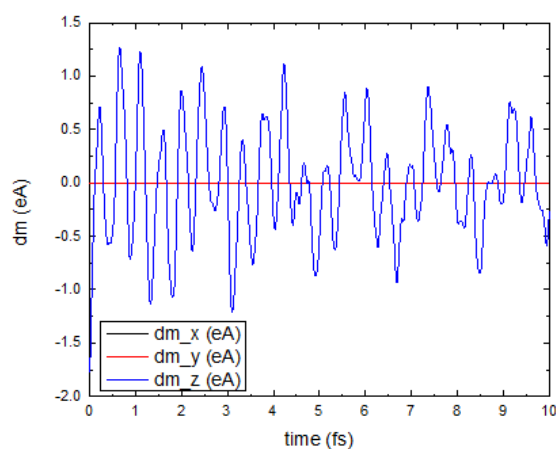
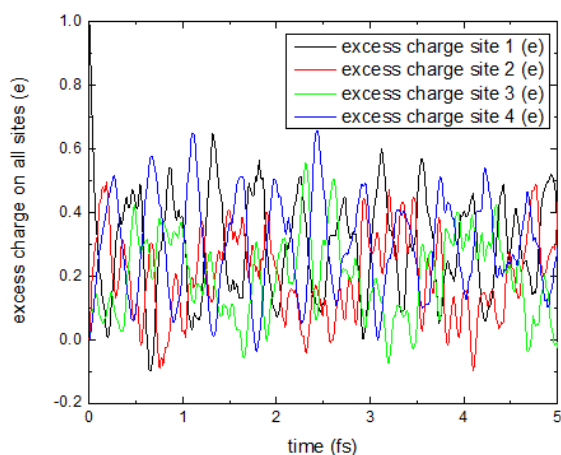
Κάνοντας χρήση της γεωμετρίας του Πίνακα 4.17 είναι προφανές πως από την στιγμή που έχουμε το ίδιο μόριο ( $N=4$ ), θα έχουμε τον ίδιο αριθμό δονήσεων ( $3N-5=7$ ) και τροποποιώντας το ίδιο πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στην υποενότητα (4.2.1), αλλά με ελαφρώς διαφορετικές ιδιοσυχνότητες που φαίνονται στην υποενότητα (4.2.4).

Τέλος, μπορούμε και πάλι να δημιουργήσουμε μία οπή στο πρώτο άτομο του αζώτου N της αλυσίδας και να μελετήσουμε την διαταραχή αυτή στο μόριο. Ο συμβολισμός παραμένει ο ίδιος αφού αναφερόμαστε στο ίδιο μόριο (N1, C2, C3 και N4) και ο υπολογισμός του ηλεκτρονιακού φορτίου είναι ο ίδιος με πριν, επομένως έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

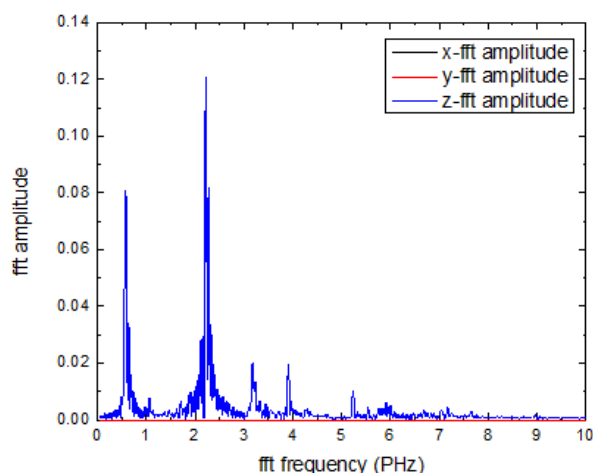
N1:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	7.00	$\xrightarrow{-1e^-}$	6.00	$\Rightarrow$	CDFT: 1.00
C2:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.00	$\rightarrow$	6.00	$\Rightarrow$	CDFT: 0.00
C3:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.00	$\rightarrow$	6.00	$\Rightarrow$	CDFT: 0.00
N4:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	7.00	$\rightarrow$	7.00	$\Rightarrow$	CDFT: 0.00

**Πίνακας 4.19** Υπολογισμός φορτίου αρχικής κατάστασης μορίου του *Cyanogen* με CDFT και με βάση  $6-31G^*$

Τρέχοντας το RT-TDDFT για χρονικό διάστημα των 1000 a.u. όπως και πριν, αφού τροποποιήσουμε καταλλήλως το σχετικό πρόγραμμα βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.7) και βάσει των δεδομένων του συγκεκριμένου μορίου με την βάση που μελετάμε. Συλλέγουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για το φορτίο της οπής σε κάθε site συναρτήσει του χρόνου, την διπολική ροπή σε κάθε διεύθυνση με μονάδες μέτρησης eÅ συναρτήσει του χρόνου και φυσικά το FFT της διπολικής ροπής σε κάθε διεύθυνση. Και πάλι η οξειδωση αφορά μόνο το άτομο του αζώτου N1 και ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου υπολογίζεται μόνο για την μετάβαση στο άτομο N4. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα:



- (i) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του *Cyanogen* (ii) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του *Cyanogen* συναρτήσει του χρόνου  $t$



(iii) Συχνотικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  για το μόριο του Cyanogen

**Σχήμα 4.8** Γραφικές παραστάσεις φορτίου της οπής για διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs, διπολικής ροπής  $d$  για διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs και συχνотικού περιεχομένου FFT για διάστημα συχνοτήτων από 0 έως 10 PHz για το μόριο του Cyanogen ( $6\text{-}31G^*$ )

Επιπλέον, μπορούμε να συγκεντρώσουμε και για αυτή την βάση τις μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε site, καθώς επίσης και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου για  $N1 \rightarrow N4$ , όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

a/a	N1	C2	C3	N4
$k_{\nu,i}$ (PHz)	1.0000	-	-	2.46422
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.29795	0.20309	0.20105	0.29790

**Πίνακας 4.20** Αποτελέσματα μέσω ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου Cyanogen ( $C_2N_2$ ) ( $6\text{-}31G^*$ )

### 4.2.3 Cyanogen με βάση cc-pVDZ

Όπως και στην υποενότητα (4.2.2) έτσι και εδώ χρησιμοποιούμε σαν αρχική γεωμετρία τα δεδομένα του Πίνακα 4.12 και τροποποιώντας καταλλήλως το πρόγραμμα βελτιστοποίησης γεωμετρίας έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα για αυτή την βάση συναρτήσεων:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0.00000020	0.00000025	-1.85612909
C	-0.00000021	-0.00000023	-0.69186550
C	-0.00000018	-0.00000030	0.69186551
N	0.00000019	0.00000028	1.85612908

**Πίνακας 4.21** Αποτελέσματα βελτιστοποίησης γεωμετρίας για το μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ ) με βάση cc-pVDZ

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω γεωμετρία του Πίνακα 4.21, τροποποιούμε το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στην υποενότητα (4.2.1) για να υπολογίσουμε την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης DFT και το ηλεκτρονικό φορτίο από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin. Η μόνη διαφορά στο πρόγραμμα σε σχέση με τις υποενότητες (4.2.1) και (4.2.2) είναι η χρήση της βάσης συναρτήσεων που ασχολούμαστε σε αυτή την ενότητα, καθώς επίσης και της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας που προκύπτει. Επομένως, έχουμε τα εξής:

$$E_{GS} = -185.669 \text{ a.u.} \quad (4.5)$$

Atom	Initial Charge	Löwdin
N	7.00	6.90
C	6.00	6.10
C	6.00	6.10
N	7.00	6.90

**Πίνακας 4.22** Αρχικά φορτία και φορτία μετά από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin για το μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ ) με βάση *cc-pVDZ*

Κάνοντας χρήση της γεωμετρίας του Πίνακα 4.21 είναι προφανές και πάλι πως από την στιγμή που έχουμε το ίδιο μόριο ( $N=4$ ), θα έχουμε τον ίδιο αριθμό δονήσεων ( $3N-5=7$ ) και τροποποιώντας το ίδιο πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στην υποενότητα (4.2.1), αλλά με ελαφρώς διαφορετικές ιδιοσυχνότητες που φαίνονται στην υποενότητα (4.2.4).

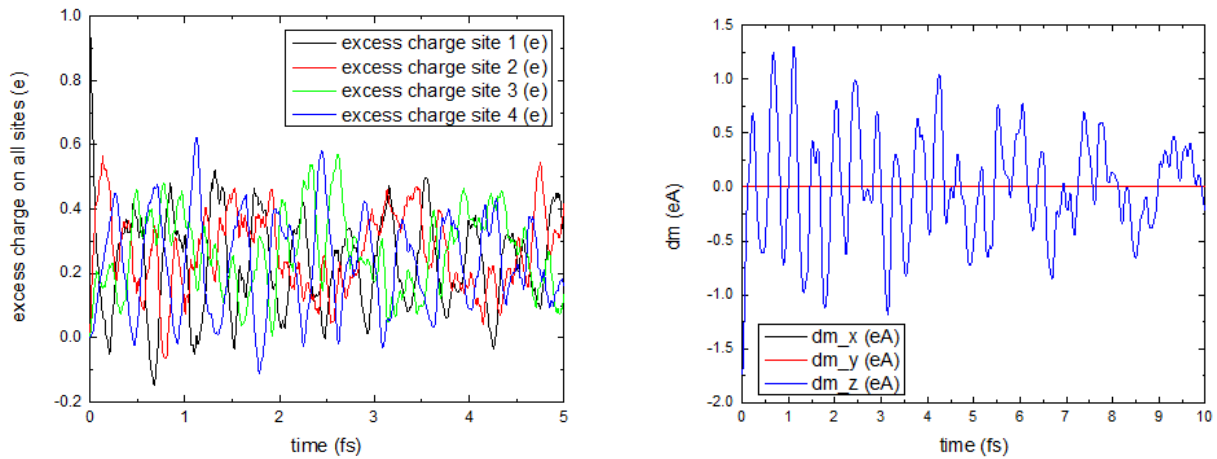
Τέλος, θεωρούμε και πάλι πως δημιουργούμε μία οπή στο πρώτο άτομο του αζώτου N της αλυσίδας και μελετούμε την διαταραχή αυτή στο μόριο. Ο συμβολισμός παραμένει ο ίδιος αφού αναφερόμαστε στο ίδιο μόριο (N1, C2, C3 και N4) και ο υπολογισμός του ηλεκτρονικού φορτίου είναι ο ίδιος με πριν, επομένως έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

$$\begin{aligned} \text{N1: } & 7.00 \xrightarrow{\text{Löwdin}} 6.90 \xrightarrow{-1e^-} 5.90 \Rightarrow \text{CDFT: } 1.10 \\ \text{C2: } & 6.00 \xrightarrow{\text{Löwdin}} 6.10 \rightarrow 6.10 \Rightarrow \text{CDFT: } -0.10 \\ \text{C3: } & 6.00 \xrightarrow{\text{Löwdin}} 6.10 \rightarrow 6.10 \Rightarrow \text{CDFT: } -0.10 \\ \text{N4: } & 7.00 \xrightarrow{\text{Löwdin}} 6.90 \rightarrow 6.90 \Rightarrow \text{CDFT: } 0.10 \end{aligned}$$

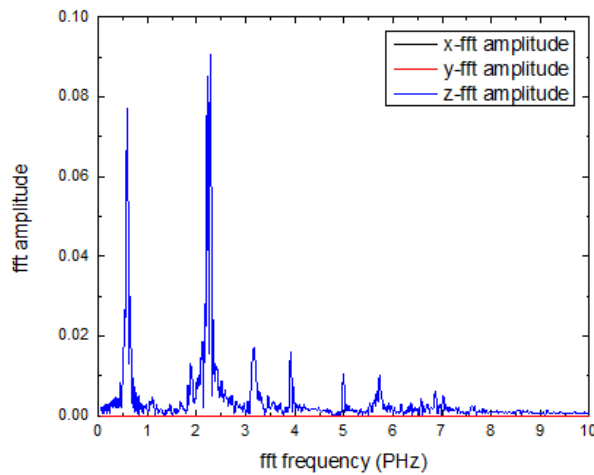
**Πίνακας 4.23** Υπολογισμός φορτίου αρχικής κατάστασης μορίου του Cyanogen με CDFT και με βάση *cc-pVDZ*

Τρέχοντας το RT-TDDFT για χρονικό διάστημα των 1000 a.u. όπως και πριν, αφού τροποποιήσουμε καταλλήλως το σχετικό πρόγραμμα βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.7) και βάσει των δεδομένων του συγκεκριμένου μορίου με την βάση που μελετάμε. Συλλέγουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για το φορτίο της οπής σε κάθε site συναρτήσεως του χρόνου, την διπολική ροπή σε κάθε διεύθυνση με μονάδες μέτρησης  $e\text{\AA}$  συναρτήσεως του χρόνου και φυσικά το FFT της διπολικής ροπής σε κάθε διεύθυνση. Και πάλι η οξειδωση αφορά μόνο το άτομο του αζώτου

N1 και ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου υπολογίζεται μόνο για την μετάβαση στο άτομο N4. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα:



- (i) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του Cyanogen (ii) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του Cyanogen συναρτησής του χρόνου  $t$



- (iii) Συχνотικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  για το μόριο του Cyanogen

**Σχήμα 4.9** Γραφικές παραστάσεις φορτίου της οπής για διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs, διπολικής ροπής  $d$  για διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs και συχνοτικού περιεχομένου FFT για διάστημα συχνοτήτων από 0 έως 10 PHz για το μόριο του Cyanogen (cc-pVDZ)

Επιπλέον, μπορούμε να συγκεντρώσουμε και για αυτή την βάση τις μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε site, καθώς επίσης και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου για  $N1 \rightarrow N4$ , όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

a/a	N1	C2	C3	N4
$k_{i,i}$ (PHz)	1.0000	-	-	1.66358
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.23147	0.27095	0.26722	0.23037

**Πίνακας 4.24** Αποτελέσματα μέσω ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου Cyanogen ( $C_2N_2$ ) (cc-pVDZ)

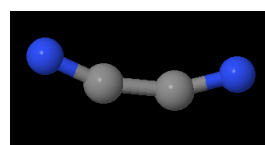
#### 4.2.4 Δονήσεις μορίου Cyanogen για όλες τις βάσεις

Σε αυτήν την υποενότητα θα παρατεθούν όλες οι ιδιοσυχνότητες των δονήσεων του μορίου του Cyanogen για όλες τις βάσεις τις οποίες μελετήθηκε. Η ανάλυση και ο υπολογισμός αυτών των ταλαντώσεων έχει γίνει βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.4) του Κεφαλαίου 2, όπως έχει ήδη αναφερθεί σε αρκετά σημεία της εργασίας. Παρακάτω, φαίνονται στον πίνακα τα αποτελέσματα των τιμών των ιδιοσυχνοτήτων που συλλέχθηκαν μετά από κατάλληλη τροποποίηση των προγραμμάτων εύρεσης δονήσεων για κάθε βάση συναρτήσεων:

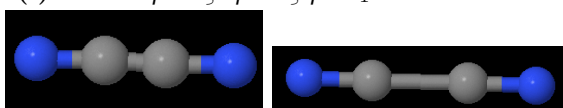
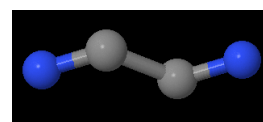
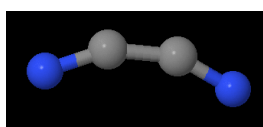
$\alpha/\alpha$	6-31G	6-31G*	cc-pVDZ
$v_1$ ( $cm^{-1}$ )	193.980	255.692	254.970
$v_2$ ( $cm^{-1}$ )	193.980	255.692	254.970
$v_3$ ( $cm^{-1}$ )	573.743	569.982	555.588
$v_4$ ( $cm^{-1}$ )	573.743	569.982	555.588
$v_5$ ( $cm^{-1}$ )	877.573	892.461	890.612
$v_6$ ( $cm^{-1}$ )	2241.608	2271.724	2264.381
$v_7$ ( $cm^{-1}$ )	2442.381	2438.596	2440.415

**Πίνακας 4.25** Ιδιοσυχνότητες δονητικών τρόπων για το μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ ) για όλες τις βάσεις (6-31G, 6-31G\* και cc-pVDZ)

Τέλος, παρατίθενται μερικά στιγμιότυπα κάποιων δονητικών τρόπων για την βάση 6-31G\* για να οπτικοποιηθούν μερικοί από τους τρόπους για τους οποίους παραθέτουμε τις ιδιοσυχνότητες, όπως φαίνεται παρακάτω:

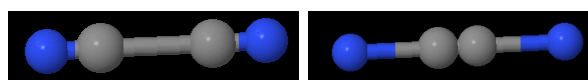


(i)  $1^{os}$  δονητικός τρόπος με  $v_1 = 193.980 \text{ cm}^{-1}$



(iii)  $5^{os}$  δονητικός τρόπος με  $v_5 = 877.573 \text{ cm}^{-1}$

(ii)  $3^{os}$  δονητικός τρόπος με  $v_3 = 573.743 \text{ cm}^{-1}$



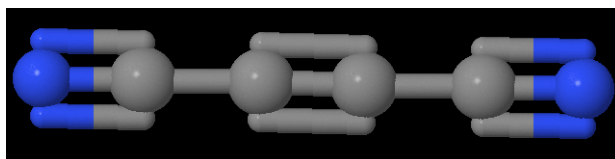
(iv)  $7^{os}$  δονητικός τρόπος με  $v_7 = 2442.381 \text{ cm}^{-1}$

**Σχήμα 4.10** Τέσσερις ενδεικτικοί τρόποι δονήσεων για το μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ ) για την βάση 6-31G\*



### 4.3 DFT για 2-Butynedinitrile

Το δεύτερο μόριο με το οποίο ασχολούμαστε στην παρούσα εργασία και έχει και αυτό αναλυθεί με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης στην ενότητα (3.2) του Κεφαλαίου 3 είναι το 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ ), του οποίου ο αριθμός των ατόμων είναι  $N=6$  και αποτελείται από δύο κυάνια στα άκρα του ευθύγραμμου μορίου (δύο άτομα αζώτου N και δύο άτομα άνθρακα C) και από ακόμη δύο άνθρακες κατά μήκος του μορίου ανάμεσα στα κυάνια. Παρακάτω, φαίνεται μία σχηματική απεικόνιση του μορίου  $C_4N_2$  με την χρήση του λογισμικού Jmol:



Σχήμα 4.11 Σχηματική απεικόνιση για το μόριο του 2-Butynedinitrile με την χρήση του λογισμικού Jmol [13]

Οι βάσεις που χρησιμοποιούμε και σε αυτό το μόριο είναι, όπως έχουν ήδη προαναφερθεί, η 6-31G, η 6-31G\* και η cc-pVDZ. Τα στάδια είναι ακριβώς τα ίδια με αυτά που παρατίθενται και στο μόριο του νερού στην ενότητα (4.1), αλλά και στο μόριο του Cyanogen στην ενότητα (4.2) και αναφέρονται στην θεωρία του Κεφαλαίου 2 στην ενότητα (2.2). Στις παρακάτω υποενότητες παρατίθενται όλα τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εκτέλεση του κάθε σταδίου DFT για όλες τις προαναφερθέντες βάσεις.

#### 4.3.1 2-Butynedinitrile με βάση 6-31G

Όπως και στο μόριο του νερού και του Cyanogen, είναι απαραίτητο αρχικά να οριστεί μία αρχική γεωμετρία που θα αποτελέσει τις αρχικές συνθήκες στο πρόβλημα μας και θα χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας με την χρήση του κατάλληλου προγράμματος. Η γεωμετρία αυτή προκύπτει από τις ενδοατομικές αποστάσεις που αναγράφονται στην ενότητα (3.2) και πιο συγκεκριμένα στην σχέση (3.8). Θεωρούμε ως άξονα του μορίου και εδώ τον άξονα z κατά σύμβαση και επιλέγουμε την αρχή των αξόνων να είναι στο πρώτο άτομο του αζώτου N στο μόριο που μελετάμε και, επομένως, εισάγουμε τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα στο πρόγραμμα:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0.00000000	0.00000000	0.00000000
C	0.00000000	0.00000000	1.16500000
C	0.00000000	0.00000000	2.53000000
C	0.00000000	0.00000000	3.73500000
C	0.00000000	0.00000000	5.10000000
N	0.00000000	0.00000000	6.26500000

Πίνακας 4.26 Αρχική γεωμετρία μορίου του 2-Butynedinitrile

Τρέχοντας το τροποποιημένο πρόγραμμα βελτιστοποίησης γεωμετρίας που σχετίζεται με την θεωρία της υποενότητας (2.2.1) του Κεφαλαίου 2, καταλήγουμε στα παρακάτω αποτελέσματα για τις θέσεις των ατόμων του μορίου με την βάση 6-31G:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0.00000060	0.00000042	-3.15192292
C	-0.00000109	-0.00000109	-1.97380304
C	0.00000091	0.00000143	-0.61044618
C	-0.00000054	-0.00000183	0.61044619
C	-0.00000020	0.00000191	1.97380304
N	0.00000032	-0.00000083	3.15192291

**Πίνακας 4.27** Αποτελέσματα βελτιστοποίησης γεωμετρίας για το μόριο του 2-Butynedinitrile με βάση 6-31G

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω γεωμετρία του Πίνακα 4.27, τροποποιούμε το πρόγραμμα για την εύρεση της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης DFT και υπολογισμού του ηλεκτρονιακού φορτίου με ανάλυση πληθυσμών κατά Mulliken και κατά Löwdin, των οποίων η θεωρία βρίσκεται στις υποενότητες (2.2.2) και (2.2.3). Και για αυτό το μόριο ενδιαφερόμαστε για το ηλεκτρονιακό φορτίο από την ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin και επομένως έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

$$E_{GS} = -261.737 \text{ a.u.} \quad (4.6)$$

Atom	Initial Charge	Löwdin
N	7.00	6.99
C	6.00	6.03
C	6.00	5.98
C	6.00	5.98
C	6.00	6.03
N	7.00	6.99

**Πίνακας 4.28** Αρχικά φορτία και φορτία μετά από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin για το μόριο του 2-Butynedinitrile με βάση 6-31G

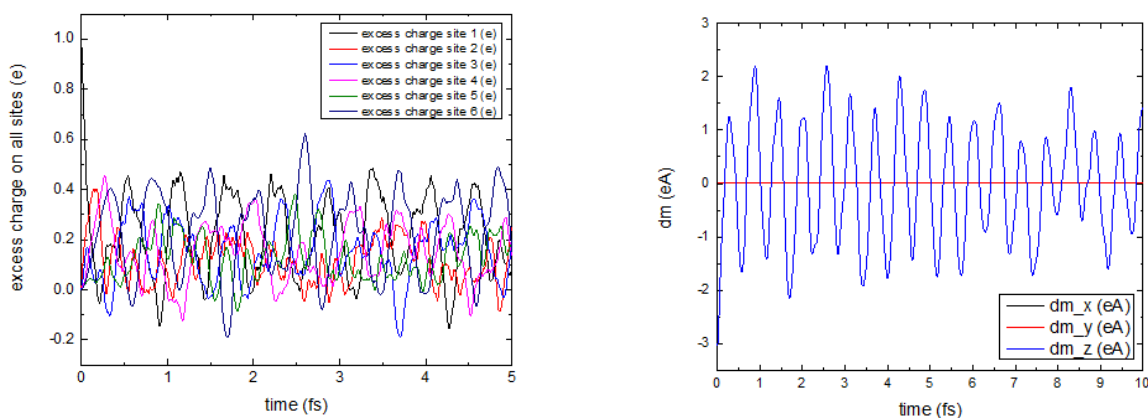
Κάνοντας πάλι χρήση της γεωμετρίας του Πίνακα 4.27 και της θεωρίας της υποενότητας (2.2.4) για τις δονήσεις των μορίων και πιο συγκεκριμένα γραμμικών μορίων, όπως στην περίπτωση μας, αναμένουμε πως το συγκεκριμένο μόριο με συνολικό αριθμό ατόμων έξι ( $N=6$ ) θα έχει συνολικά δεκατρείς δονητικούς τρόπους ( $3N-5=13$ ). Αυτό επιβεβαιώνεται και υπολογιστικά εκτελώντας το πρόγραμμα για την εύρεση των δονήσεων του μορίου. Όπως έχει προαναφερθεί στην υποενότητα (4.2.1) δεν παραθέτουμε όλα τα στιγμιότυπα των δονήσεων λόγω του εκτεταμένου όγκου που θα καταλαμβάνουν στην παρούσα εργασία. Αντ' αυτού, οι τιμές όλων των ιδιοσυχνοτήτων που προκύπτουν για όλες τις βάσεις του μορίου συγκεντρώνονται στην υποενότητα (4.3.4), καθώς και μερικά στιγμιότυπα μερικών δονήσεων του μορίου.

Τέλος, είμαστε σε θέση να μελετήσουμε την μεταβίβαση μίας οπής (απώλειας ηλεκτρονίου) που δημιουργούμε στο μόριο κατά μήκος όλου του γραμμικού μορίου. Πιο αναλυτικά, επιλέγουμε και σε αυτό το μόριο να πραγματοποιήσουμε την οξείδωση στο πρώτο άτομο της αλυσίδας του μορίου που είναι και πάλι άτομο αζώτου N. Χάριν σύμβασης συμβολίζουμε τα άτομα του μορίου ως N1, C2, C3, C4, C5 και N6 και αντιστοιχούν στις θέσεις των ατόμων που βρίσκονται στον Πίνακα 4.27 με την ίδια σειρά. Το ηλεκτρονιακό φορτίο που χρησιμοποιείται προκύπτει από την ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin που φαίνεται στον Πίνακα 4.28 και, αφαιρώντας ένα ηλεκτρόνιο ( $-1e^-$ ) από το άτομο N1, δημιουργούμε την επιθυμητή οξείδωση στο μόριο που μελετούμε. Η αρχική κατάσταση με CDFT δημιουργείται όπως ακριβώς περιγράφεται στην υποενότητα (4.1.1), αλλά και στην θεωρία της υποενότητας (2.2.6) του Κεφαλαίου 2. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

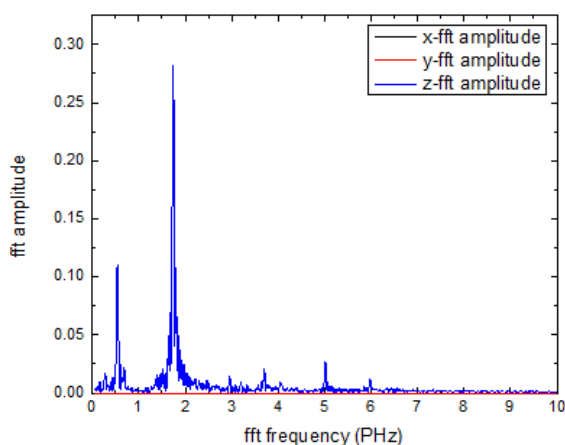
N1:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.99	$\xrightarrow{-1e^-}$	5.99	$\Rightarrow$	CDFT: 1.01
C2:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.03	$\rightarrow$	6.03	$\Rightarrow$	CDFT: -0.03
C3:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.98	$\rightarrow$	5.98	$\Rightarrow$	CDFT: 0.02
C4:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.98	$\rightarrow$	5.98	$\Rightarrow$	CDFT: 0.02
C5:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.03	$\rightarrow$	6.03	$\Rightarrow$	CDFT: -0.03
N6:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.99	$\rightarrow$	6.99	$\Rightarrow$	CDFT: 0.01

**Πίνακας 4.29** Υπολογισμός φορτίου αρχικής κατάστασης μορίου του 2-Butynedinitrile με CDFT και με βάση 6-31G

Τρέχοντας το RT-TDDFT για χρονικό διάστημα των 1000 a.u., αφού τροποποιήσουμε καταλλήλως το σχετικό πρόγραμμα βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.7) και βάσει των δεδομένων του συγκεκριμένου μορίου που μελετάμε. Συλλέγουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για το φορτίο της οπής σε κάθε site συναρτήσει του χρόνου, την διπολική ροπή σε κάθε διεύθυνση με μονάδες μέτρησης eÅ συναρτήσει του χρόνου και φυσικά το FFT της διπολικής ροπής σε κάθε διεύθυνση. Σημαντική σημείωση είναι πως μελετάμε μόνο μία οξείδωση για το παρόν μόριο και μάλιστα υπολογίζουμε τον μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως της οπής για το τελευταίο site του μορίου, δηλαδή για το άτομο N6. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα:



- (i) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του 2-Butyredinitrile συναρτήσει του χρόνου  $t$  (ii) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του 2-Butyredinitrile συναρτήσει του χρόνου  $t$



- (iii) Συχνотικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  για το μόριο του 2-Butyredinitrile

**Σχήμα 4.12** Γραφικές παραστάσεις φορτίου της οπής για διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs, διπολικής ροπής  $d$  για διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs και συχνотικού περιεχομένου FFT για διάστημα συχνοτήτων από 0 έως 10 PHz για το μόριο του 2-Butyredinitrile ( $C_4N_2$ ) (6-31G)

Επιπλέον, μπορούμε να συγκεντρώσουμε τις μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε site, καθώς επίσης και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου για  $N1 \rightarrow N6$ , όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

a/a	N1	C2	C3	C4	C5	N6
$k_{i',i}$ (PHz)	1.0000	-	-	-	-	1.20162
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.22495	0.11907	0.15680	0.15799	0.11792	0.22326

**Πίνακας 4.30** Αποτελέσματα μέσω ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου 2-Butyredinitrile ( $C_4N_2$ ) (6-31G)

### 4.3.2 2-Butynedinitrile με βάση 6-31G\*

Όπως και στο μόριο του Cyanogen έτσι και εδώ χρησιμοποιούμε ως αρχική γεωμετρία αυτή που αναγράφεται στον Πίνακα 4.27, την οποία εισάγουμε στο τροποποιημένο πρόγραμμα. Επομένως, προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0.00000001	0.00000013	-3.14250275
C	0.00000012	0.00000016	-1.97497055
C	-0.00000043	-0.00000017	-0.60842771
C	0.00000043	-0.00000050	0.60842772
C	-0.00000015	0.00000018	1.97497055
N	0.00000001	0.00000019	3.14250275

**Πίνακας 4.31** Αποτελέσματα βελτιστοποίησης γεωμετρίας για μόριο του 2-Butynedinitrile με βάση 6-31G\*

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω γεωμετρία του Πίνακα 4.31, τροποποιούμε το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στην υποενότητα (4.3.1) για να υπολογίσουμε την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης DFT και το ηλεκτρονιακό φορτίο από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin. Η μόνη διαφορά στο πρόγραμμα είναι η χρήση της βάσης συναρτήσεων που ασχολούμαστε σε αυτή την ενότητα, καθώς επίσης και της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας που προκύπτει. Επομένως, έχουμε τα εξής:

$$E_{GS} = -261.807 \text{ a.u.} \quad (4.7)$$

Atom	Initial Charge	Löwdin
N	7.00	7.02
C	6.00	6.00
C	6.00	5.98
C	6.00	5.98
C	6.00	6.00
N	7.00	7.02

**Πίνακας 4.32** Αρχικά φορτία και φορτία μετά από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin για το μόριο του 2-Butynedinitrile με βάση 6-31G\*

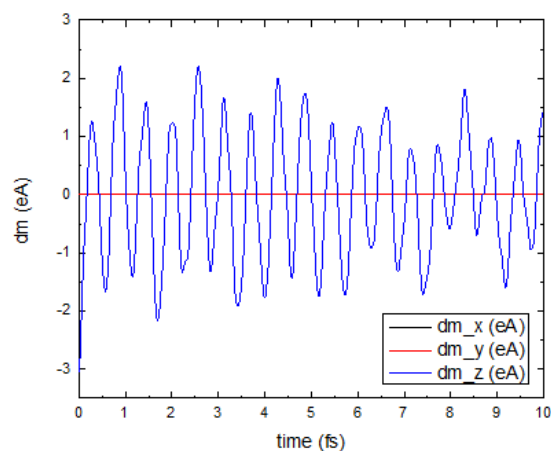
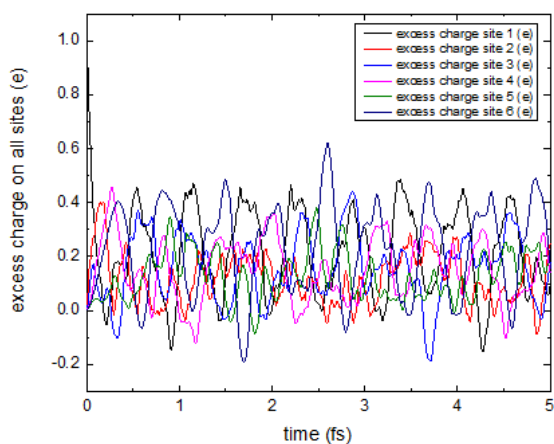
Κάνοντας χρήση της γεωμετρίας του Πίνακα 4.31 είναι προφανές πως από την στιγμή που έχουμε το ίδιο μόριο (N=6), θα έχουμε τον ίδιο αριθμό δονήσεων ( $3N-5=13$ ) και τροποποιώντας το ίδιο πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στην υποενότητα (4.3.1), αλλά με ελαφρώς διαφορετικές ιδιοσυχνότητες που φαίνονται στην υποενότητα (4.3.4).

Τέλος, μπορούμε και πάλι να δημιουργήσουμε μία οπή στο πρώτο άτομο του αζώτου N της αλυσίδας και να μελετήσουμε την διαταραχή αυτή στο μόριο. Ο συμβολισμός παραμένει ο ίδιος αφού αναφερόμαστε στο ίδιο μόριο (N1, C2, C3, C4, C5 και N6) και ο υπολογισμός του ηλεκτρονιακού φορτίου είναι ο ίδιος με πριν, επομένως έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

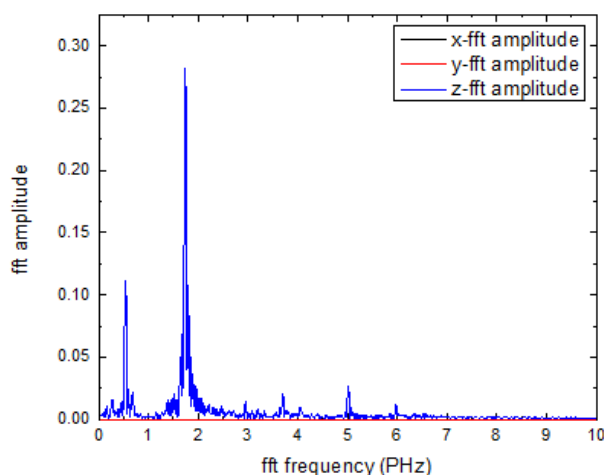
N1:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	7.02	$\xrightarrow{-1e^-}$	6.02	$\Rightarrow$	CDFT: 0.98
C2:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.00	$\rightarrow$	6.00	$\Rightarrow$	CDFT: 0.00
C3:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.98	$\rightarrow$	5.98	$\Rightarrow$	CDFT: 0.02
C4:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.98	$\rightarrow$	5.98	$\Rightarrow$	CDFT: 0.02
C5:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.00	$\rightarrow$	6.00	$\Rightarrow$	CDFT: 0.00
N6:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	7.02	$\rightarrow$	7.02	$\Rightarrow$	CDFT: -0.02

**Πίνακας 4.33** Υπολογισμός φορτίου αρχικής κατάστασης μορίου του *2-Butynedinitrile* με CDFT και με βάση  $6-31G^*$

Τρέχοντας το RT-TDDFT για χρονικό διάστημα των 1000 a.u. όπως και πριν, αφού τροποποιήσουμε καταλλήλως το σχετικό πρόγραμμα βάσει της θεωρίας της υποσυνότητας (2.2.7) και βάσει των δεδομένων του συγκεκριμένου μορίου με την βάση που μελετάμε. Συλλέγουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για το φορτίο της οπής σε κάθε site συναρτήσει του χρόνου, την διπολική ροπή σε κάθε διεύθυνση με μονάδες μέτρησης eÅ συναρτήσει του χρόνου και φυσικά το FFT της διπολικής ροπής σε κάθε διεύθυνση. Και πάλι η οξειδωση αφορά μόνο το άτομο του αζώτου N1 και ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου υπολογίζεται μόνο για την μετάβαση στο άτομο N6. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα:



- (i) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του *2-Butynedinitrile* συναρτήσει του χρόνου  $t$  (ii) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του *2-Butynedinitrile* συναρτήσει του χρόνου  $t$



(iii) Συχνотικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  για το μόριο του 2-Butynedinitrile

**Σχήμα 4.13** Γραφικές παραστάσεις πιθανοτήτων εύρεσης της οπής για διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs, διπολικής ροπής  $d$  για διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs και συχνотικού περιεχομένου FFT για διάστημα συχνοτήτων από 0 έως 10 PHz για το μόριο του 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ ) (6-31G\*)

Επιπλέον, μπορούμε να συγκεντρώσουμε και πάλι τις μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε site, καθώς επίσης και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου για  $N1 \rightarrow N6$ . Υπενθυμίζουμε ότι η βάση 6-31G\* ανήκει στην ίδια οικογένεια βάσεων με την 6-31G, με αποτέλεσμα να έχουμε μέχρι και πανομοιότυπα αποτελέσματα. Έτσι, τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

a/a	N1	C2	C3	C4	C5	N6
$k_{i',i}$ (PHz)	1.0000	-	-	-	-	1.20162
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.22495	0.11907	0.15680	0.15799	0.11792	0.22326

**Πίνακας 4.34** Αποτελέσματα μέσω ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ ) (6-31G\*)

### 4.3.3 2-Butynedinitrile με βάση cc-pVDZ

Όπως και στην υποενότητα (4.3.2) έτσι και εδώ χρησιμοποιούμε σαν αρχική γεωμετρία τα δεδομένα του Πίνακα 4.26. Η τροποποίηση στο πρόγραμμα προσδιορισμού της βελτιστοποίησης γεωμετρίας είναι μόνο ως προς την βάση συναρτήσεων που χρησιμοποιούμε για να εκφράσουμε τα ατομικά τροχιακά κάθε ατόμου, δηλαδή χρησιμοποιώντας την βάση cc-pVDZ. Σημαντική παρατήρηση είναι πως αυτή η βάση συναρτήσεων ανήκει σε άλλη οικογένεια βάσεων, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Επομένως, έχουμε τα παρακάτω αποτελέσματα:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	-0.00000012	-0.00000012	-3.14949935
C	0.00000004	0.00000013	-1.98125633
C	0.00000030	0.00000015	-0.61030084
C	-0.00000017	-0.00000019	0.61030083
C	-0.00000013	0.00000000	1.98125633
N	0.00000008	0.00000003	3.14949935

**Πίνακας 4.35** Αποτελέσματα βελτιστοποίησης γεωμετρίας για μόριο του 2-Butynedinitrile με βάση *cc-pVDZ*

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω γεωμετρία του Πίνακα 4.35, τροποποιούμε το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στις υποενότητες (4.3.1) και (4.3.2) για να υπολογίσουμε την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης DFT και το ηλεκτρονιακό φορτίο από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin. Η μόνη διαφορά στο πρόγραμμα είναι η χρήση της βάσης συναρτήσεων που ασχολούμαστε σε αυτή την ενότητα, καθώς επίσης και της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας που προκύπτει. Επομένως, έχουμε τα εξής:

$$E_{GS} = -261.832 \text{ a.u.} \quad (4.8)$$

Atom	Initial Charge	Löwdin
N	7.00	6.92
C	6.00	6.09
C	6.00	5.99
C	6.00	5.99
C	6.00	6.09
N	7.00	6.92

**Πίνακας 4.36** Αρχικά φορτία και φορτία μετά από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin για το μόριο του 2-Butynedinitrile με βάση *cc-pVDZ*

Κάνοντας χρήση της γεωμετρίας του Πίνακα 4.35 είναι προφανές πως από την στιγμή που έχουμε το ίδιο μόριο ( $N=6$ ), θα έχουμε τον ίδιο αριθμό δονήσεων ( $3N-5=13$ ) και τροποποιώντας το ίδιο πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στις υποενότητες (4.3.1) και (4.3.2), αλλά με ελαφρώς διαφορετικές ιδιοσυχνότητες που φαίνονται στην υποενότητα (4.3.4).

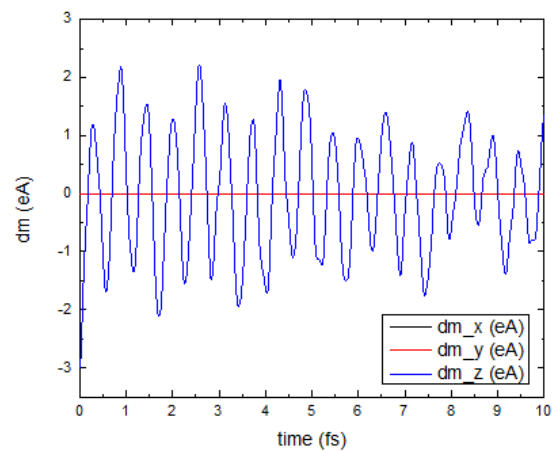
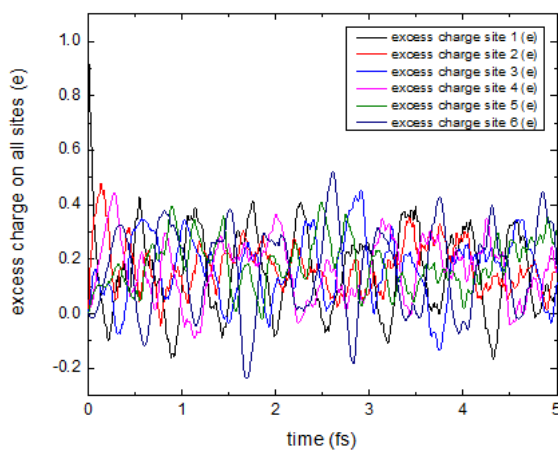
Τέλος, μπορούμε και πάλι να δημιουργήσουμε μία οπή στο πρώτο άτομο του αζώτου N της αλυσίδας και να μελετήσουμε την διαταραχή αυτή στο μόριο. Ο συμβολισμός παραμένει ο ίδιος αφού αναφερόμαστε στο ίδιο μόριο (N1, C2, C3, C4, C5 και N6) και ο υπολογισμός του ηλεκτρονιακού φορτίου είναι ο ίδιος με πριν, επομένως έχουμε τα εξής αποτελέσματα:



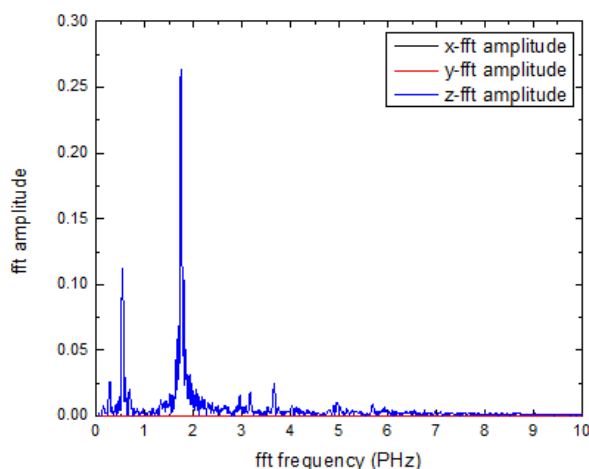
N1:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.92	$\xrightarrow{-1e^-}$	5.92	$\Rightarrow$	CDFT: 1.08
C2:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.09	$\rightarrow$	6.09	$\Rightarrow$	CDFT: -0.09
C3:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.99	$\rightarrow$	5.99	$\Rightarrow$	CDFT: 0.01
C4:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.99	$\rightarrow$	5.99	$\Rightarrow$	CDFT: 0.01
C5:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.09	$\rightarrow$	6.09	$\Rightarrow$	CDFT: -0.09
N6:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.92	$\rightarrow$	6.92	$\Rightarrow$	CDFT: 0.08

**Πίνακας 4.37** Υπολογισμός φορτίου αρχικής κατάστασης μορίου του 2-Butyredinitrile με CDFT και με βάση cc-pVDZ

Τρέχοντας το RT-TDDFT για χρονικό διάστημα των 1000 a.u. όπως και πριν, αφού τροποποιήσουμε καταλλήλως το σχετικό πρόγραμμα βάσει της θεωρίας της υποεπένδυσης (2.2.7) και βάσει των δεδομένων του συγκεκριμένου μορίου με την βάση που μελετάμε. Συλλέγουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για το φορτίο της οπής σε κάθε site συναρτήσει του χρόνου, την διπολική ροπή σε κάθε διεύθυνση με μονάδες μέτρησης eÅ συναρτήσει του χρόνου και φυσικά το FFT της διπολικής ροπής σε κάθε διεύθυνση. Και πάλι η οξείδωση αφορά μόνο το άτομο του αζώτου N1 και ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου υπολογίζεται μόνο για την μετάβαση στο άτομο N6. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα:



- (i) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του 2-Butyredinitrile συναρτήσει του χρόνου  $t$
- (ii) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του 2-Butyredinitrile συναρτήσει του χρόνου  $t$



(iii) Συχνοτικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  για το μόριο του 2-Butynedinitrile

**Σχήμα 4.14** Γραφικές παραστάσεις φορτίου της οπής για διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs, διπολικής ροπής  $d$  για διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs και συχνοτικού περιεχομένου FFT για διάστημα συχνοτήτων από 0 έως 10 PHz για το μόριο του 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ ) (cc-pVDZ)

Επιπλέον, μπορούμε να συγκεντρώσουμε και πάλι τις μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε site, καθώς επίσης και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου για  $N1 \rightarrow N6$ . Υπενθυμίζουμε ότι η βάση cc-pVDZ δεν ανήκει στην ίδια οικογένεια βάσεων με την 6-31G και την 6-31G\*, με αποτέλεσμα να έχουμε αρκετές διαφοροποιήσεις στα αποτελέσματά μας. Έτσι, τα αποτελέσματα με την τρέχουσα βάση συναρτήσεων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

a/a	N1	C2	C3	C4	C5	N6
$k_{i',i}$ (PHz)	1.0000	-	-	-	-	0.79935
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.16123	0.17457	0.16537	0.16558	0.17311	0.16015

**Πίνακας 4.38** Αποτελέσματα μέσων ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ ) (cc-pVDZ)

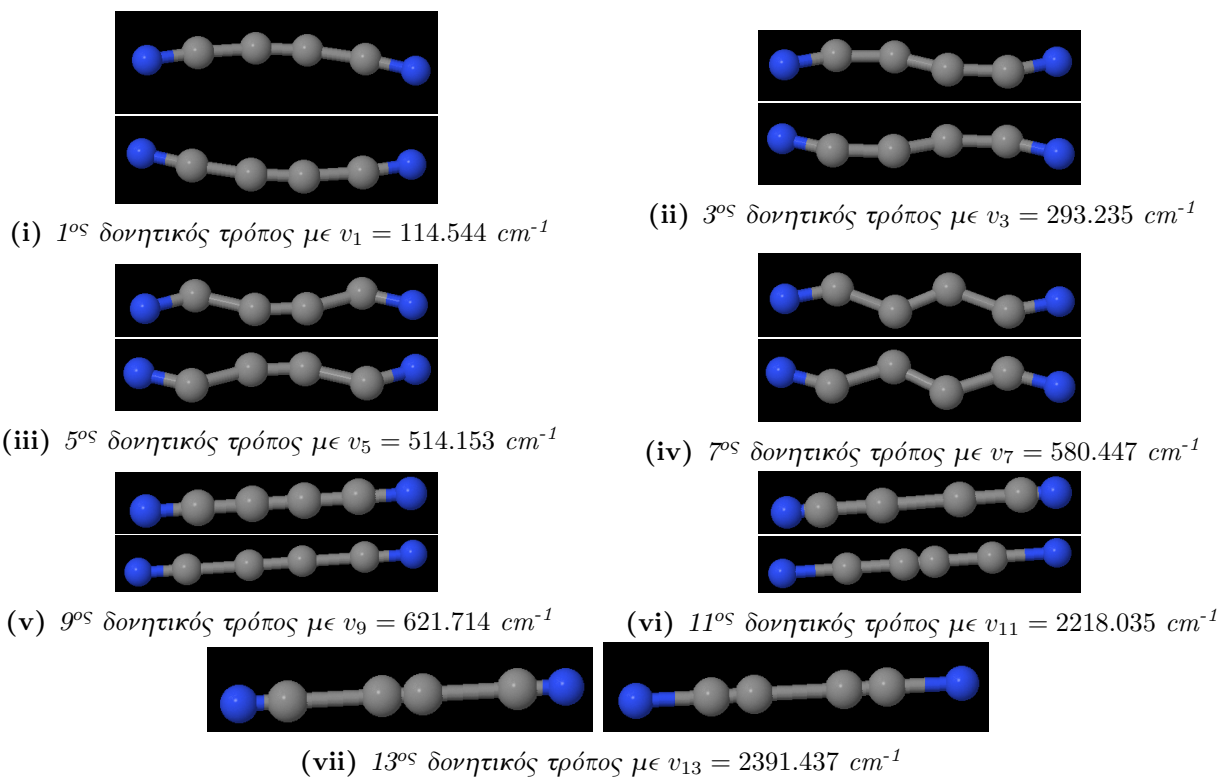
#### 4.3.4 Δονήσεις μορίου 2-Butynedinitrile για όλες τις βάσεις

Όπως και στην υποενότητα (4.2.4), έτσι και σε αυτήν την υποενότητα θα παρατεθούν όλες οι ιδιοσυχνότητες των δονήσεων του μορίου του 2-Butynedinitrile για όλες τις βάσεις τις οποίες μελετήθηκε. Η ανάλυση και ο υπολογισμός αυτών των ταλαντώσεων έχει γίνει βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.4) του Κεφαλαίου 2, όπως έχει ήδη αναφερθεί σε αρκετά σημεία της εργασίας. Παρακάτω, φαίνονται στον πίνακα τα αποτελέσματα των τιμών των ιδιοσυχνοτήτων που συλλέχθηκαν μετά από κατάλληλη τροποποίηση των προγραμμάτων εύρεσης δονήσεων για κάθε βάση συναρτήσεων:

$\alpha/\alpha$	6-31G	6-31G*	cc-pVDZ
$v_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	114.280	121.979	114.544
$v_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	114.280	121.979	114.544
$v_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	282.245	302.501	293.235
$v_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	282.245	302.501	293.235
$v_5$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	501.464	534.578	514.153
$v_6$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	501.464	534.578	514.153
$v_7$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	604.773	614.213	580.447
$v_8$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	604.773	614.213	580.447
$v_9$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	622.892	623.029	621.714
$v_{10}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1200.628	1201.053	1198.762
$v_{11}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2186.232	2225.040	2218.035
$v_{12}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2318.705	2352.950	2349.583
$v_{13}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2400.562	2389.853	2391.437

**Πίνακας 4.39** Ιδιοσυχνότητες δονητικών τρόπων για το μόριο του 2-Butyredinitrile ( $\text{C}_4\text{N}_2$ ) για όλες τις βάσεις (6-31G, 6-31G\* και cc-pVDZ)

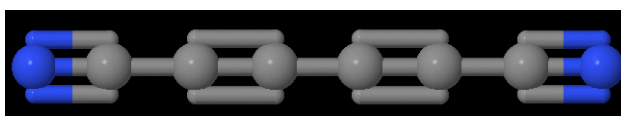
Τέλος, παρατίθενται μερικά στιγμιότυπα κάποιων δονητικών τρόπων για την βάση cc-pVDZ για να οπτικοποιήσουμε μερικούς από τους δονητικούς τρόπους του μορίου, όπως φαίνεται παρακάτω:



**Σχήμα 4.15** Επτά ενδεικτικοί τρόποι δονήσεων για το μόριο του 2-Butyredinitrile ( $\text{C}_4\text{N}_2$ ) για την βάση cc-pVDZ

## 4.4 DFT για Hexadiynedinitrile

Το τρίτο και τελευταίο μόριο με το οποίο ασχολούμαστε στην παρούσα εργασία είναι το Hexadiynedinitrile, που έχει αναλυθεί πλήρως με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης στην ενότητα (3.3) του Κεφαλαίου 3. Ο χημικός του τύπος είναι ο  $C_6N_2$  και ο αριθμός των ατόμων του είναι  $N=8$ . Αποτελείται από δύο κυάνια στα άκρα του γραμμικού μορίου (δύο άτομα αζώτου N και δύο άτομα άνθρακα C) και τέσσερις ακόμη άνθρακες κατά μήκος του μορίου ανάμεσα στα δύο κυάνια. Παρακάτω, φαίνεται μία σχηματική απεικόνιση του μορίου  $C_6N_2$  με την χρήση του λογισμικού Jmol:



Σχήμα 4.16 Σχηματική απεικόνιση για το μόριο του Hexadiynedinitrile με την χρήση του λογισμικού Jmol [13]

Οι βάσεις που χρησιμοποιούνται και σε αυτό το μόριο είναι, όπως έχει ήδη προαναφερθεί και σε προηγούμενες ενότητες, η 6-31G, η 6-31G\* και η cc-pVDZ. Τα στάδια είναι ακριβώς τα ίδια με αυτά που παρατίθενται στα μόρια του νερού, του Cyanogen και του 2-Butynedinitrile στις υποενότητες (4.1), (4.2) και (4.3) αντίστοιχα. Στις παρακάτω υποενότητες παρατίθενται όλα τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εκτέλεση του κάθε σταδίου DFT για όλες τις προαναφερθέντες βάσεις.

### 4.4.1 Hexadiynedinitrile με 6-31G

Όπως και στα προηγούμενα μόρια αυτού του κεφαλαίου, είναι απαραίτητο να θέσουμε μία αρχική γεωμετρία στο σύστημα μας, ώστε να μπορέσει να εκτελεστεί το πρόγραμμα βελτιστοποίησης γεωμετρίας με κάποιες αρχικές συνθήκες. Η γεωμετρία που χρησιμοποιείται προέρχεται από τις ενδοατομικές αποστάσεις που αναγράφονται στην υποενότητα (3.3) του Κεφαλαίου 3 και συγκεκριμένα στην σχέση (3.14). Θεωρούμε και εδώ τον άξονα z να ταυτίζεται με τον άξονα του μορίου κατά σύμβαση και επιλέγουμε και πάλι την αρχή των αξόνων να είναι στο πρώτο άτομο του αζώτου N του μορίου. Έτσι, εισάγουμε την παρακάτω γεωμετρία:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0.00000000	0.00000000	0.00000000
C	0.00000000	0.00000000	1.16500000
C	0.00000000	0.00000000	2.53000000
C	0.00000000	0.00000000	3.73500000
C	0.00000000	0.00000000	5.10000000
C	0.00000000	0.00000000	6.30500000
C	0.00000000	0.00000000	7.67000000
N	0.00000000	0.00000000	8.83500000

Πίνακας 4.40 Αρχική γεωμετρία μορίου του Hexadiynedinitrile

Εκτελώντας επομένως το τροποποιημένο πρόγραμμα βελτιστοποίησης γεωμετρίας που σχετίζεται με την θεωρία της υποενότητας (2.2.1) του Κεφαλαίου 2, έχουμε τα παρακάτω αποτελέσματα:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	-0.00000022	0.00000040	-4.44186543
C	0.00000055	-0.00000126	-3.26232708
C	0.00000002	0.00000042	-1.90181654
C	-0.00000069	0.00000134	-0.67554683
C	0.00000042	-0.00000080	0.67554681
C	0.00000035	-0.00000042	1.90181653
C	-0.00000116	0.00000066	3.26232709
N	0.00000073	-0.00000032	4.44186545

Πίνακας 4.41 Αποτελέσματα βελτιστοποίησης γεωμετρίας για το μόριο του Hexadiynedinitrile με βάση 6-31G

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω γεωμετρία του Πίνακα 4.41, τροποποιούμε το πρόγραμμα για την εύρεση της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης DFT και τον υπολογισμό του ηλεκτρονιακού φορτίου με ανάλυση πληθυσμών κατά Mulliken και κατά Löwdin, των οποίων η θεωρία αναγράφεται στις υποενότητες (2.2.2) και (2.2.3). Ενδιαφερόμαστε και πάλι μόνο για την ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin και επομένως προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα:

$$E_{GS} = -337.881 \text{ a.u.} \quad (4.9)$$

Atom	Initial Charge	Löwdin
N	7.00	7.00
C	6.00	6.03
C	6.00	6.00
C	6.00	5.97
C	6.00	5.97
C	6.00	6.00
C	6.00	6.03
N	7.00	7.00

Πίνακας 4.42 Αρχικά φορτία και φορτία μετά από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin για το μόριο του Hexadiynedinitrile με βάση 6-31G

Αξιοποιώντας και πάλι την γεωμετρία του Πίνακα 4.41 και την θεωρία της υποενότητας (2.2.4) για τις δονήσεις των μορίων και πιο συγκεκριμένα του γραμμικού μορίου που μας ενδιαφέρει, αναμένουμε πως το συγκεκριμένο μόριο με συνολικό αριθμών οκτώ ατόμων (N=8) θα έχει συνολικά

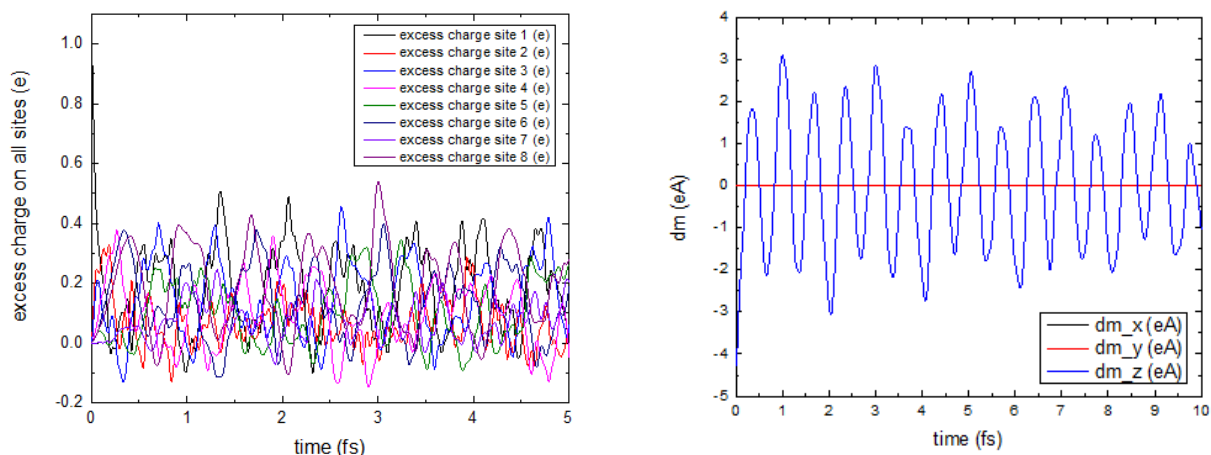
δεκαεννέα δονητικούς τρόπους ( $3N-5=19$ ). Επιβεβαιώνεται αυτό φυσικά και υπολογιστικά τρέχοντας το αντίστοιχο τροποποιημένο πρόγραμμα για τις δονήσεις. Και εδώ δεν θα παρατεθούν όλα τα στιγμιότυπα των δονητικών τρόπων του μορίου, παρά μόνο οι τιμές των ιδιοσυχνοτήτων αυτών και μερικοί ενδεικτικοί τρόποι στην υποενότητα (4.4.4).

Τέλος, είμαστε σε θέση να μελετήσουμε την μεταβίβαση μίας οπής (απώλειας ηλεκτρονίου) που δημιουργούμε στο μόριο κατά μήκος όλου του γραμμικού μορίου. Πιο αναλυτικά, επιλέγουμε ξανά και σε αυτό το μόριο να πραγματοποιήσουμε την οξείδωση στο πρώτο άτομο της αλυσίδας του μορίου που είναι και πάλι άτομο αζώτου N. Χάριν σύμβασης συμβολίζουμε τα άτομα του μορίου ως N1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 και N8 και αντιστοιχούν στις θέσεις των ατόμων που βρίσκονται στον Πίνακα 4.41 με την ίδια σειρά. Το ηλεκτρονιακό φορτίο που χρησιμοποιείται προκύπτει από την ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin που φαίνεται στον Πίνακα 4.42 και, αφαιρώντας ένα ηλεκτρόνιο ( $-1e$ ) από το άτομο N1, δημιουργούμε την επιθυμητή οξείδωση στο μόριο που μελετούμε. Η αρχική κατάσταση με CDFT δημιουργείται όπως ακριβώς περιγράφεται στην υποενότητα (4.1.1), αλλά και στην θεωρία της υποενότητας (2.2.6) του Κεφαλαίου 2. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

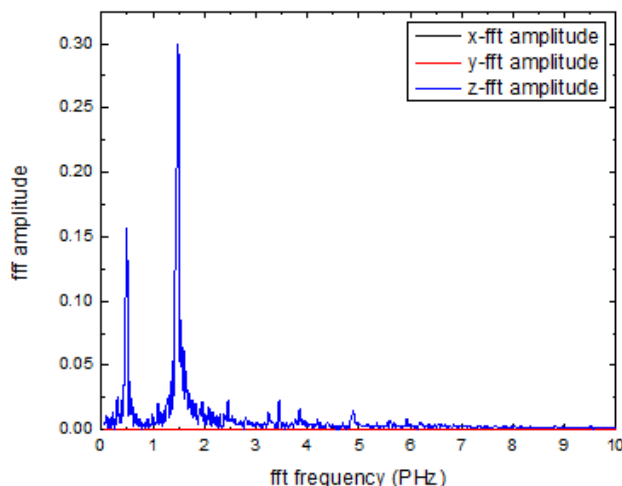
N1:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	7.00	$\xrightarrow{-1e^-}$	6.00	$\Rightarrow$	CDFT: 1.00
C2:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.03	$\rightarrow$	6.03	$\Rightarrow$	CDFT: -0.03
C3:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.00	$\rightarrow$	6.00	$\Rightarrow$	CDFT: 0.00
C4:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.97	$\rightarrow$	5.97	$\Rightarrow$	CDFT: 0.03
C5:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.97	$\rightarrow$	5.97	$\Rightarrow$	CDFT: 0.03
C6:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.00	$\rightarrow$	6.00	$\Rightarrow$	CDFT: 0.00
C7:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.03	$\rightarrow$	6.03	$\Rightarrow$	CDFT: -0.03
N8:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	7.00	$\rightarrow$	7.00	$\Rightarrow$	CDFT: 0.00

**Πίνακας 4.43** Υπολογισμός φορτίου αρχικής κατάστασης μορίου του *Hexadiynedinitrile* με CDFT και με βάση 6-31G

Τρέχοντας το RT-TDDFT για χρονικό διάστημα των 1000 a.u., αφού τροποποιήσουμε καταλλήλως το σχετικό πρόγραμμα βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.7) και βάσει των δεδομένων του συγκεκριμένου μορίου που μελετάμε. Συλλέγουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για το φορτίο της οπής σε κάθε site συναρτήσε του χρόνου, την διπολική ροπή σε κάθε διεύθυνση με μονάδες μέτρησης eÅ συναρτήσε του χρόνου και φυσικά το FFT της διπολικής ροπής σε κάθε διεύθυνση. Σημαντική σημείωση είναι πως μελετάμε μόνο μία οξείδωση για το παρόν μόριο και μάλιστα υπολογίζουμε τον μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως της οπής για το τελευταίο site του μορίου, δηλαδή για το άτομο N8. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα:



(i) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του Hexadiynedinitrile συναρτήσει του χρόνου  $t$  (ii) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του Hexadiynedinitrile συναρτήσει του χρόνου  $t$



(iii) Συχνотικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  για το μόριο του Hexadiynedinitrile

**Σχήμα 4.17** Γραφικές παραστάσεις φορτίου της οπής για διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs, διπολικής ροπής  $d$  για διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs και συχνотικού περιεχομένου FFT για διάστημα συχνотήτων από 0 έως 10 PHz για το μόριο του Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ ) (6-31G)

Επιπλέον, μπορούμε να συγκεντρώσουμε τις μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε site, καθώς επίσης και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου για  $N1 \rightarrow N8$ , όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

a/a	N1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	N8
$k_{i,i}$ (PHz)	1.0000	-	-	-	-	-	-	0.83897
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.19204	0.06842	0.14104	0.09798	0.09945	0.13845	0.07074	0.19187

**Πίνακας 4.44** Αποτελέσματα μέσω ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ ) (6-31G)

#### 4.4.2 Hexadiynedinitrile με 6-31G\*

Όπως και στα προηγούμενα μόρια, έτσι και εδώ χρησιμοποιούμε και πάλι σαν αρχική γεωμετρία αυτή του Πίνακα 4.40 και τρέχοντας το τροποποιημένο πρόγραμμα καταλήγουμε στα εξής αποτελέσματα:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	-0.00000008	0.00000008	-4.42947759
C	0.00000032	-0.00000022	-3.26066560
C	-0.00000020	-0.00000010	-1.89748033
C	-0.00000067	0.00000033	-0.67522945
C	0.00000115	-0.00000025	0.67522943
C	-0.00000051	0.00000011	1.89748032
C	-0.00000004	0.00000046	3.26066561
N	0.00000004	-0.00000042	4.42947761

Πίνακας 4.45 Αποτελέσματα βελτιστοποίησης γεωμετρίας για το μόριο του Hexadiynedinitrile με βάση 6-31G\*

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω γεωμετρία του Πίνακα 4.45, τροποποιούμε το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στην υποενότητα (4.4.1) για να υπολογίσουμε την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης DFT και το ηλεκτρονιακό φορτίο από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin. Η μόνη διαφορά στο πρόγραμμα είναι η χρήση της βάσης συναρτήσεων που ασχολούμαστε σε αυτή την ενότητα, καθώς επίσης και της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας που προκύπτει. Επομένως, έχουμε τα εξής:

$$E_{GS} = -337.965 \text{ a.u.} \quad (4.10)$$

Atom	Initial Charge	Löwdin
N	7.00	7.03
C	6.00	6.01
C	6.00	5.99
C	6.00	5.97
C	6.00	5.97
C	6.00	5.99
C	6.00	6.01
N	7.00	7.03

Πίνακας 4.46 Αρχικά φορτία και φορτία μετά από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin για το μόριο του Hexadiynedinitrile με βάση 6-31G\*

Κάνοντας χρήση της γεωμετρίας του Πίνακα 4.45 είναι προφανές πως από την στιγμή που έχουμε το ίδιο μόριο (N=8), θα έχουμε τον ίδιο αριθμό δονήσεων ( $3N-5=19$ ) και τροποποιώντας το ίδιο πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στην υποενότητα (4.4.1), αλλά με ελαφρώς διαφορετικές ιδιοσυχνότητες που φαίνονται στην υποενότητα (4.4.4).

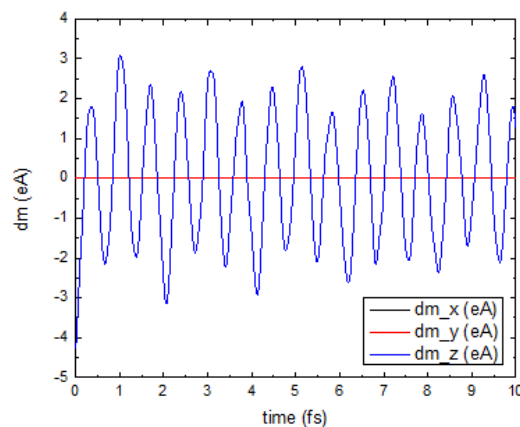
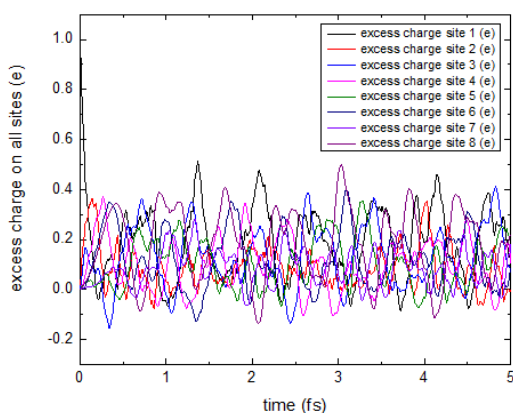


Τέλος, μπορούμε και πάλι να δημιουργήσουμε μία οπή στο πρώτο άτομο του αζώτου N της αλυσίδας και να μελετήσουμε την διαταραχή αυτή στο μόριο. Ο συμβολισμός παραμένει ο ίδιος αφού αναφερόμαστε στο ίδιο μόριο (N1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 και N8) και ο υπολογισμός του ηλεκτρονιακού φορτίου είναι ο ίδιος με πριν, επομένως έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

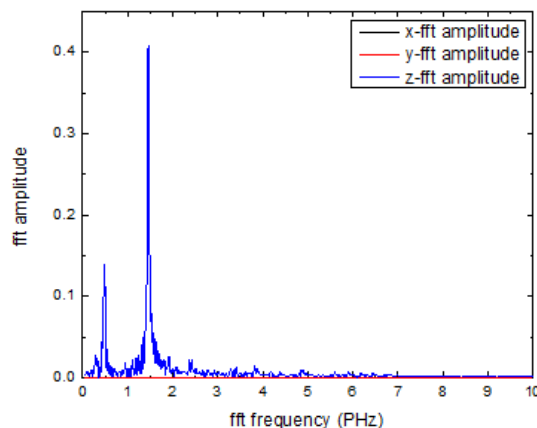
N1:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	7.03	$\xrightarrow{-1e^-}$	6.03	$\Rightarrow$	CDFT: 0.97
C2:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.01	$\rightarrow$	6.01	$\Rightarrow$	CDFT: -0.01
C3:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.99	$\rightarrow$	5.99	$\Rightarrow$	CDFT: 0.01
C4:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.97	$\rightarrow$	5.97	$\Rightarrow$	CDFT: 0.03
C5:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.97	$\rightarrow$	5.97	$\Rightarrow$	CDFT: 0.03
C6:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.99	$\rightarrow$	5.99	$\Rightarrow$	CDFT: 0.01
C7:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.01	$\rightarrow$	6.01	$\Rightarrow$	CDFT: -0.01
N8:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	7.03	$\rightarrow$	7.03	$\Rightarrow$	CDFT: -0.03

**Πίνακας 4.47** Υπολογισμός φορτίου αρχικής κατάστασης μορίου του Hexadiynedinitrile με CDFT και με βάση 6-31G\*

Τρέχοντας το RT-TDDFT για χρονικό διάστημα των 1000 a.u. όπως και πριν, αφού τροποποιήσουμε καταλλήλως το σχετικό πρόγραμμα βάσει της θεωρίας της υποσθέντητας (2.2.7) και βάσει των δεδομένων του συγκεκριμένου μορίου με την βάση που μελετάμε. Συλλέγουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για το φορτίο της οπής σε κάθε site συναρτήσει του χρόνου, την διπολική ροπή σε κάθε διεύθυνση με μονάδες μέτρησης eÅ συναρτήσει του χρόνου και φυσικά το FFT της διπολικής ροπής σε κάθε διεύθυνση. Και πάλι η οξειδωση αφορά μόνο το άτομο του αζώτου N1 και ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου υπολογίζεται μόνο για την μετάβαση στο άτομο N8. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα:



- (i) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του Hexadiynedinitrile συναρτήσει του χρόνου *t*
- (ii) Διπολική ροπή *d* του μορίου του Hexadiynedinitrile συναρτήσει του χρόνου *t*



(iii) Συχνοτικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  για το μόριο του Hexadiynedinitrile

**Σχήμα 4.18** Γραφικές παραστάσεις πιθανοτήτων εύρεσης της οπής για διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs, διπολικής ροπής  $d$  για διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs και συχνοτικού περιεχομένου FFT για διάστημα συχνοτήτων από 0 έως 10 PHz για το μόριο του Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ ) (6-31G\*)

Επιπλέον, μπορούμε να συγκεντρώσουμε και πάλι τις μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε site, καθώς επίσης και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου για  $N1 \rightarrow N8$ . Υπενθυμίζουμε ότι η βάση 6-31G\* ανήκει στην ίδια οικογένεια βάσεων με την 6-31G, με αποτέλεσμα να έχουμε μέχρι και πανομοιότυπα αποτελέσματα. Έτσι, τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

a/a	N1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	N8
$k_{i',i}$ (PHz)	1.0000	-	-	-	-	-	-	0.79722
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.18857	0.08311	0.12903	0.09833	0.10229	0.12657	0.08409	0.18801

**Πίνακας 4.48** Αποτελέσματα μέσω ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ ) (6-31G\*)

#### 4.4.3 Hexadiynedinitrile με cc-pVDZ

Όπως και στην υποενότητα (4.4.2) έτσι και εδώ χρησιμοποιούμε σαν αρχική γεωμετρία τα δεδομένα του Πίνακα 4.40. Η τροποποίηση στο πρόγραμμα προσδιορισμού της βελτιστοποίησης γεωμετρίας είναι μόνο ως προς την βάση συναρτήσεων που χρησιμοποιούμε για να εκφράσουμε τα ατομικά τροχιακά κάθε ατόμου, δηλαδή χρησιμοποιώντας την βάση cc-pVDZ. Σημαντική παρατήρηση είναι πως αυτή η βάση συναρτήσεων ανήκει σε άλλη οικογένεια βάσεων, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Επομένως, έχουμε τα παρακάτω αποτελέσματα:

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
N	0.00000046	0.00000081	-4.44141418
C	-0.00000038	-0.00000100	-3.27180876
C	-0.00000020	0.00000016	-1.90398396
C	0.00000023	0.00000009	-0.67751682
C	-0.00000010	0.00000004	0.67751682
C	0.00000007	-0.00000050	1.90398396
C	-0.00000072	0.00000011	3.27180876
N	0.00000064	0.00000029	4.44141417

**Πίνακας 4.49** Αποτελέσματα βελτιστοποίησης γεωμετρίας για το μόριο του Hexadiynedinitrile με βάση *cc-pVDZ*

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω γεωμετρία του Πίνακα 4.49, τροποποιούμε το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στην υποενότητα (4.4.1) για να υπολογίσουμε την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης DFT και το ηλεκτρονιακό φορτίο από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin. Η μόνη διαφορά στο πρόγραμμα είναι η χρήση της βάσης συναρτήσεων που ασχολούμαστε σε αυτή την ενότητα, καθώς επίσης και της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας που προκύπτει. Επομένως, έχουμε τα εξής:

$$E_{GS} = -337.996 \text{ a.u.} \quad (4.11)$$

Atom	Initial Charge	Löwdin
N	7.00	6.93
C	6.00	6.09
C	6.00	6.00
C	6.00	5.98
C	6.00	5.98
C	6.00	6.00
C	6.00	6.09
N	7.00	6.93

**Πίνακας 4.50** Αρχικά φορτία και φορτία μετά από ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin για το μόριο του Hexadiynedinitrile με βάση *cc-pVDZ*

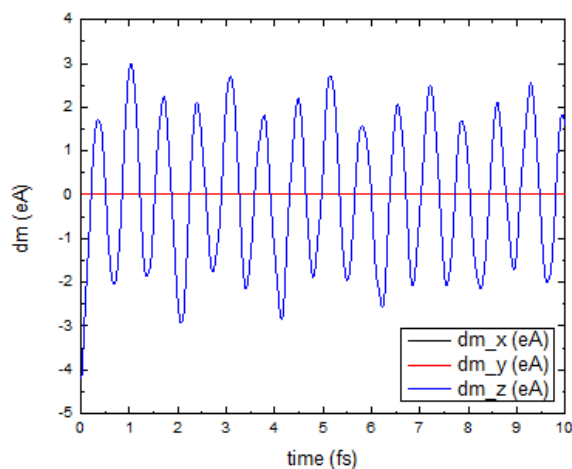
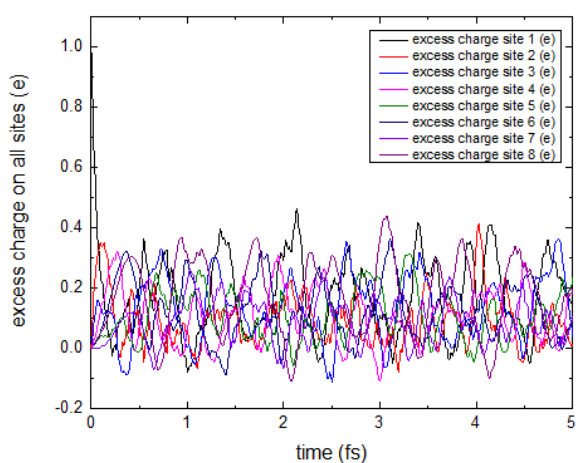
Κάνοντας χρήση της γεωμετρίας του Πίνακα 4.49 είναι προφανές πως από την στιγμή που έχουμε το ίδιο μόριο ( $N=8$ ), θα έχουμε τον ίδιο αριθμό δονήσεων ( $3N-5=19$ ) και τροποποιώντας το ίδιο πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε στις υποενότητες (4.4.1) και (4.4.2), αλλά με ελαφρώς διαφορετικές ιδιοσυχνότητες που φαίνονται στην υποενότητα (4.4.4).

Τέλος, μπορούμε και πάλι να δημιουργήσουμε μία οπή στο πρώτο άτομο του αζώτου N της αλυσίδας και να μελετήσουμε την διαταραχή αυτή στο μόριο. Ο συμβολισμός παραμένει ο ίδιος αφού αναφερόμαστε στο ίδιο μόριο (N1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 και N8) και ο υπολογισμός του ηλεκτρονιακού φορτίου είναι ο ίδιος με πριν, επομένως έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

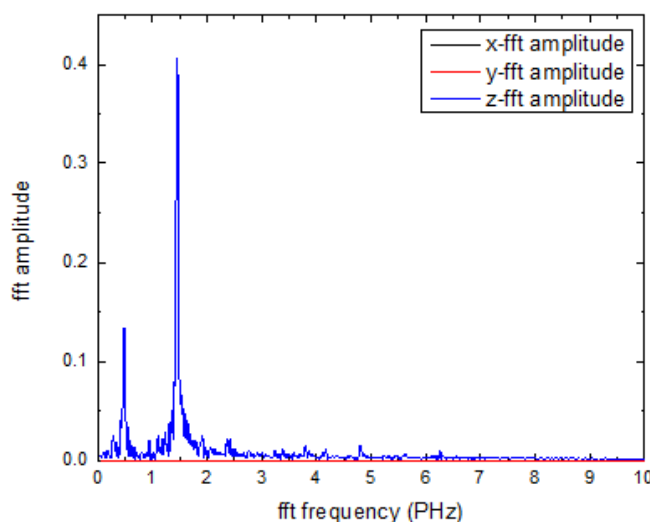
N1:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.93	$\xrightarrow{-1e^-}$	5.93	$\Rightarrow$	CDFT: 1.07
C2:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.09	$\rightarrow$	6.09	$\Rightarrow$	CDFT: -0.09
C3:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.00	$\rightarrow$	6.00	$\Rightarrow$	CDFT: 0.00
C4:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.98	$\rightarrow$	5.98	$\Rightarrow$	CDFT: 0.02
C5:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	5.98	$\rightarrow$	5.98	$\Rightarrow$	CDFT: 0.02
C6:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.00	$\rightarrow$	6.00	$\Rightarrow$	CDFT: 0.00
C7:	6.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.09	$\rightarrow$	6.09	$\Rightarrow$	CDFT: -0.09
N8:	7.00	$\xrightarrow{\text{Löwdin}}$	6.93	$\rightarrow$	6.93	$\Rightarrow$	CDFT: 0.07

**Πίνακας 4.51** Υπολογισμός φορτίου αρχικής κατάστασης μορίου του *Hexadiynedinitrile* με CDFT και με βάση *cc-pVDZ*

Τρέχοντας το RT-TDDFT για χρονικό διάστημα των 1000 a.u. όπως και πριν, αφού τροποποιήσουμε καταλλήλως το σχετικό πρόγραμμα βάσει της θεωρίας της υποεπρότητας (2.2.7) και βάσει των δεδομένων του συγκεκριμένου μορίου με την βάση που μελετάμε. Συλλέγουμε τα παρακάτω αποτελέσματα για το φορτίο οπής σε κάθε site συναρτήσε του χρόνου, την διπολική ροπή σε κάθε διεύθυνση με μονάδες μέτρησης  $e\text{\AA}$  συναρτήσε του χρόνου και φυσικά το FFT της διπολικής ροπής σε κάθε διεύθυνση. Και πάλι η οξειδωση αφορά μόνο το άτομο του αζώτου N1 και ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου υπολογίζεται μόνο για την μετάβαση στο άτομο N8. Επομένως, έχουμε τα ακόλουθα:



- (i) Φορτίο οπής σε κάθε θέση του μορίου του *Hexadiynedinitrile* συναρτήσε του χρόνου  $t$  (ii) Διπολική ροπή  $d$  του μορίου του *Hexadiynedinitrile* συναρτήσε του χρόνου  $t$



(iii) Συχνотικό περιεχόμενο FFT διπολικής ροπής  $d$  για το μόριο του Hexadiynedinitrile

**Σχήμα 4.19** Γραφικές παραστάσεις φορτίου της οπής για διάστημα χρόνου από 0 έως 5 fs, διπολικής ροπής  $d$  για διάστημα χρόνου από 0 έως 10 fs και συχνотικού περιεχομένου FFT για διάστημα συχνοτήτων από 0 έως 10 PHz για το μόριο του Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ ) (cc-pVDZ)

Επιπλέον, μπορούμε να συγκεντρώσουμε και πάλι τις μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε site, καθώς επίσης και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου για  $N1 \rightarrow N8$ . Υπενθυμίζουμε ότι η βάση cc-pVDZ δεν ανήκει στην ίδια οικογένεια βάσεων με την 6-31G και 6-31G\*, με αποτέλεσμα να έχουμε ορισμένες διαφοροποιήσεις στα αποτελέσματά μας. Έτσι, τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

a/a	N1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	N8
$k_{i',i}$ (PHz)	1.0000	-	-	-	-	-	-	0.7086
$\langle  A_i(t) ^2 \rangle$	0.17457	0.0876	0.13246	0.10524	0.10714	0.13078	0.088	0.17421

**Πίνακας 4.52** Αποτελέσματα μέσω ρυθμών μεταβίβασης φορτίου και μέσες πιθανότητες εύρεσης φορέων για όλα τα site του μορίου Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ ) (cc-pVDZ)

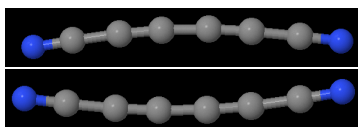
#### 4.4.4 Δονήσεις μορίου Hexadiynedinitrile για όλες τις βάσεις

Όπως και στις υποενότητες (4.2.4) και (4.4.4), έτσι και σε αυτήν την υποενότητα θα παρατεθούν όλες οι ιδιοσυχνότητες των δονήσεων του μορίου του Hexadiynedinitrile για όλες τις βάσεις τις οποίες μελετήθηκε. Η ανάλυση και ο υπολογισμός αυτών των ταλαντώσεων έχει γίνει βάσει της θεωρίας της υποενότητας (2.2.4) του Κεφαλαίου 2, όπως έχει ήδη αναφερθεί σε αρκετά σημεία της εργασίας. Παρακάτω, φαίνονται στον πίνακα τα αποτελέσματα των τιμών των ιδιοσυχνοτήτων που συλλέχθηκαν μετά από κατάλληλη τροποποίηση των προγραμμάτων εύρεσης δονήσεων για κάθε βάση συναρτήσεων:

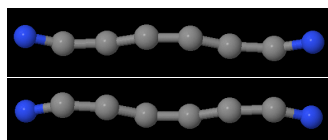
$\alpha/\alpha$	6-31G	6-31G*	cc-pVDZ
$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	59.704	68.703	75.420
$\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	59.704	68.703	75.420
$\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	171.436	182.348	175.326
$\nu_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	171.436	182.348	175.326
$\nu_5$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	305.711	335.409	313.091
$\nu_6$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	305.711	335.409	313.091
$\nu_7$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	478.538	479.377	479.663
$\nu_8$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	479.523	521.152	491.314
$\nu_9$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	479.523	521.152	491.314
$\nu_{10}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	582.887	591.436	550.171
$\nu_{11}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	582.887	591.436	550.171
$\nu_{12}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	868.747	842.616	619.042
$\nu_{13}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	868.747	842.616	619.042
$\nu_{14}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	931.681	933.555	932.185
$\nu_{15}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1345.813	1347.085	1345.028
$\nu_{16}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2162.263	2191.197	2186.027
$\nu_{17}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2264.667	2293.984	2289.170
$\nu_{18}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2345.083	2328.958	2330.072
$\nu_{19}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2362.062	2369.387	2369.528

**Πίνακας 4.53** Ιδιοσυχνότητες δονητικών τρόπων για το μόριο του Hexadiynedinitrile ( $\text{C}_6\text{N}_2$ ) για όλες τις βάσεις (6-31G, 6-31G\* και cc-pVDZ)

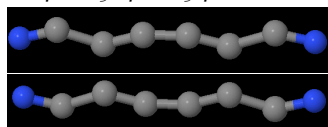
Τέλος, παρατίθενται μερικά στιγμιότυπα κάποιων δονητικών τρόπων για την βάση 6-31G\* για να οπτικοποιήσουμε μερικούς από τους δονητικούς τρόπους του μορίου, όπως φαίνεται παρακάτω:



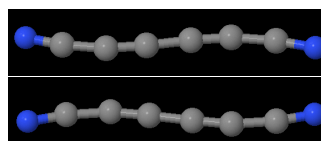
(i)  $1^{os}$  δονητικός τρόπος με  $\nu_1 = 68.703 \text{ cm}^{-1}$



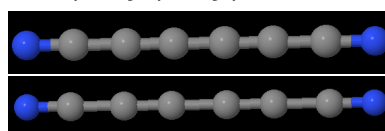
(iii)  $5^{os}$  δονητικός τρόπος με  $\nu_5 = 335.409 \text{ cm}^{-1}$



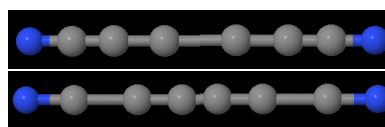
(v)  $11^{os}$  δονητικός τρόπος με  $\nu_{11} = 591.436 \text{ cm}^{-1}$



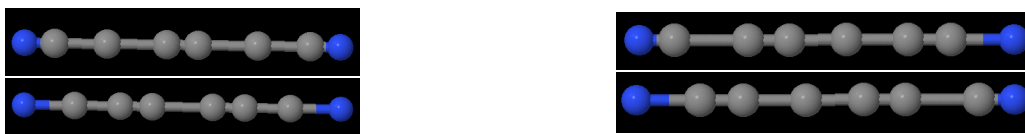
(ii)  $3^{os}$  δονητικός τρόπος με  $\nu_3 = 182.348 \text{ cm}^{-1}$



(iv)  $7^{os}$  δονητικός τρόπος με  $\nu_7 = 479.377 \text{ cm}^{-1}$



(vi)  $15^{os}$  δονητικός τρόπος με  $\nu_{15} = 1347.085 \text{ cm}^{-1}$



(vii)  $17^{\text{os}}$  δονητικός τρόπος με  $\nu_{17} = 2293.984 \text{ cm}^{-1}$     (viii)  $19^{\text{os}}$  δονητικός τρόπος με  $\nu_{19} = 2369.387 \text{ cm}^{-1}$

**Σχήμα 4.20** Οκτώ ενδεικτικοί τρόποι δονήσεων για το μόριο του Hexadiynedinitrile ( $\text{C}_6\text{N}_2$ ) για την βάση *cc-pVDZ*

## 4.5 Συμπεράσματα στο DFT

### Περί μορίου του water ( $\text{H}_2\text{O}$ )

Ξεκινώντας από το νερό, παρατηρούμε πως δεν αποκλείουν ιδιαίτερα οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες στους Πίνακες 4.2 και 4.7 σε σχέση με τις τιμές του Πίνακα 4.1, παρά μόνο η απόλυτη θέση των ατόμων στο σύστημα που επιλέγει το λογισμικό NWChem. Επιβεβαιώνουμε επιπλέον πως το μόριο είναι όντως επίπεδο, όπως και άλλωστε είναι ευρέως γνωστό. Οι ενέργειες που υπολογίζουμε για την θεμελιώδη κατάσταση DFT δεν διαφέρουν ιδιαίτερα, όπως και η ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin παραμένει σχεδόν η ίδια. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς το οξυγόνο είναι πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο από το άτομο του υδρογόνου, με αποτέλεσμα να αποδίδεται μεγαλύτερο φορτίο στο οξυγόνο. Οι δονήσεις του μορίου δεν διαφέρουν επίσης ποιοτικά, παρά μόνο οι συχνότητες δονήσεων, κάτι το οποίο οφείλεται καθαρά στην γεωμετρία που έχει προκύψει από την χρήση της κάθε βάσης συναρτήσεων. Επιπλέον, το RT-TDDFT παρουσιάζει παρόμοια αποτελέσματα και με τις δύο βάσεις, όπως και οι μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης φορτίου και οι μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε site. Στην περίπτωση των μέσων ρυθμών μεταβίβασης έχουν κάποιες προφανείς διαφορές οι οποίες οφείλονται στον τρόπο που πραγματοποιείται η ανάλυση πληθυσμών. Προφανώς, η βάση  $6-31++G^{**}$  επεκτείνει τα ατομικά τροχιακά στον χώρο, αλλάζοντας την προσέγγιση που εκτιμούμε για κάθε άτομο και τις αλληλεπιδράσεις του με τα υπόλοιπα του μορίου. Τέλος, παρατηρούμε πως οι μέσες πιθανότητες εύρεσης, το φορτίο της οπής συναρτήσεως του χρόνου  $t$ , η διπολική ροπή και το FFT της διπολικής ροπής του μορίου δεν διαφοροποιούνται είτε μελετούμε την διαταραχή από το O2 στο H1 είτε στο H3. Ακόμη, και οι μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης είναι σχεδόν πανομοιότυποι σε αυτές τις δύο διαδρομές, το οποίο επιβεβαιώνεται από την συμμετρία του μορίου και από το γεγονός πως η διαταραχή πραγματοποιήθηκε στο άτομο του οξυγόνου. Σε περίπτωση που πραγματοποιούσαμε σε άλλο site την οξείδωση ή την αναγωγή θα είχαμε προφανώς διαφορετικά αποτελέσματα, αφού η συμμετρία του μορίου δεν θα έπαιζε κάποιον ιδιαίτερο ρόλο σε αυτή την περίπτωση.

### Βελτιστοποίηση Γεωμετρίας και Δονήσεις Μορίων των Τριών Μορίων ( $\text{C}_2\text{N}_2$ , $\text{C}_4\text{N}_2$ και $\text{C}_6\text{N}_2$ )

Από βιβλιογραφία γνωρίζουμε πως τα τρία μόρια τα οποία μελετάμε είναι ευθύγραμμα [12], κάτι το οποίο επιβεβαιώνουμε και πειραματικά (Πίνακες 4.13, 4.17, 4.21, 4.29, 4.31, 4.35, 4.41, 4.45 και 4.49). Όλα τα άτομα εκτείνονται κατά μήκος του άξονα  $z$  που έχουμε ορίσει να είναι ο άξονας

των μορίων και έχουν μικρές διακυμάνσεις στους άξονες  $x$  και  $y$ . Αυτές οι διακυμάνσεις είναι της τάξης των  $10^{-7} - 10^{-6} \text{ \AA}$ , οπότε θεωρούνται αμελητέες σε σχέση με τις θέσεις τους ως προς τον άξονα  $z$ . Άλλωστε και τα ίδια τα προγράμματα υπολογίζουν τις γωνίες μεταξύ των δεσμών των ατόμων των μορίων να είναι  $180^\circ$ , δηλαδή είναι όντως ευθύγραμμο. Προφανώς, οι τρεις βάσεις δεν τοποθετούν τα άτομα στα ίδια σημεία στον χώρο και οι ενδοατομικές αποστάσεις διαφοροποιούνται μεταξύ τους. Αυτό οφείλεται καθαρά στο γεγονός ότι η κάθε βάση συναρτήσεων χρησιμοποιεί συναρτήσεις που εκτείνονται με διαφορετικό τρόπο στον χώρο, με αποτέλεσμα να αλλάζουν οι χαρακτήρες των ατομικών τροχιακών βάσει των συναρτήσεων που τις εκπροσωπούν. Σε κάθε περίπτωση όμως οι ενδοατομικές αποστάσεις είναι της ίδιας τάξης μεγέθους και παραπλήσιες και, επομένως, καταλαβαίνουμε πως ο τρόπος που καταλαμβάνουν τα άτομα τις θέσεις τους στον χώρο δεν εξαρτάται από τις βάσεις συναρτήσεων που χρησιμοποιούμε.

Όσον αφορά τις δονήσεις των μορίων αυτές ποιοτικά είναι ίδιες για όλες τις βάσεις του εκάστοτε μορίου. Προφανώς υπάρχουν διαφορές στις ιδιοσυχνότητες που προκύπτουν, γεγονός που αποδίδεται στην βελτιστοποιημένη γεωμετρία της κάθε βάσης. Από την στιγμή που αλλάζουν οι ενδοατομικές αποστάσεις του μόριο ελαφρώς είναι σαν να αλλάζουμε και το ανάλογο της σταθεράς ελατηρίων μεταξύ των ατόμων. Ακόμη, παρατηρούμε πως με αύξηση της ιδιοσυχνότητας τα άτομα κινούνται σε πιο έντονη ασυμφωνία μεταξύ τους σε σχέση με μικρότερες συχνότητες, πράγμα που αναμένουμε για ταλαντωτικά συστήματα. Σημαντική παρατήρηση είναι λόγω αυτής της ασυμφωνίας και στα διαφορετικά φορτία των ατόμων οφείλεται η αλληλεπίδραση των μορίων με  $H/M$  κύματα και κατ' επέκταση την απορρόφηση ή εκπομπής αυτών.

## Θεμελιώδης Κατάσταση DFT και Ηλεκτρονικό Φορτίο βάσει Löwdin για τα Τρία Μόρια ( $C_2N_2$ , $C_4N_2$ και $C_6N_2$ )

Όπως φαίνεται στις υποενότητες (4.2), (4.3) και (4.4) οι ενέργειες θεμελιώδους κατάστασης ελαττώνονται όσο αυξάνεται το μόριο που μελετάμε, ενώ κατά απόλυτη τιμή αυξάνονται. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς όσο μεγαλώνει ο αριθμός των ατόμων που αποτελούν ένα μόριο, τόσο αυξάνονται και οι συνδυασμοί των ατομικών τροχιακών που απαρτίζουν ένα μοριακό τροχιακό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μόριο να είναι πιο σταθερό και κατ' επέκταση η θεμελιώδης κατάσταση του να είναι πιο χαμηλά ενεργειακά. Συγκρίνοντας τώρα τις ενέργειες κάθε ατόμου σε σχέση με το αποτέλεσμα κάθε βάσης που χρησιμοποιούμε, παρατηρούμε πως αυτή δεν διαφοροποιείται ιδιαίτερα, παρά αλλάζει στο δεύτερο με τρίτο δεκαδικό ψηφίο. Συμπερασματικά, αυτές οι διαφοροποιήσεις οφείλονται στην γεωμετρία που προκύπτει από την βελτιστοποίηση γεωμετρίας με την χρήση κάθε βάσης, αλλά και πάλι αυτές οι διαφορές είναι ποιοτικά ανεπαίσθητες.

Αναφορικά με τα ηλεκτρονικά φορτία παρατηρούμε ότι στο μικρότερο μόριο που μελετάμε ( $C_2N_2$ ) η βάση 6-31G\* αφήνει αναλλοίωτα τα φορτία των ατόμων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.18. Στις περιπτώσεις όμως των βάσεων 6-31G και cc-pVDZ (Πίνακες 4.14 και 4.22) παρατηρούμε πως το φορτίο των ατόμων του αζώτου ελαττώνεται και των ατόμων του άνθρακα αυξάνεται. Αυτό εναντιώνεται στην διαίσθησή μας περί υπεροχής του αζώτου ως προς την ηλεκτραρνητικότητα του και επομένως αύξηση του φορτίου του. Από την άλλη αυτή η κατανομή των ηλεκτρονίων στα άτομα μαρτυρά την δυνατότητα μελέτης του μορίου με συνολικά δύο sites έναντι των τεσσάρων που έχουμε θεωρήσει στην παρούσα εργασία. Η θεωρήση των δύο sites βασίζεται στο γεγονός ότι τα κυάνια είναι από μόνα τους μία στενά συνδεδεμένη δομή, η οποία μπορεί να θεωρηθεί για



το ηλεκτρόνιο ένα site, αφού δεν είναι εύκολος ο διαχωρισμός των δύο ατόμων από την στιγμή που είναι τόσο κοντά το ένα με το άλλο σε σχέση με τα υπόλοιπα άτομα του μορίου. Στα άλλα δύο μόρια δεν είναι τόσο έντονη αυτή η διακύμανση του φορτίου και μάλιστα παρατηρούμε πως για την βάση 6-31G\* (Πίνακες 4.32 και 4.46) τα άζωτα έχουν μεγαλύτερο φορτίο από ότι αρχικά, πράγμα που επιβεβαιώνει την ηλεκτραρνητικότητα του. Η βάση cc-pVDZ για όλα τα μόρια από την άλλη μοιράζει ανορθόδοξα τα ηλεκτρόνια σε όλα τα άτομα, μειώνοντας αισθητά το φορτίο των αζώτων και αυξάνοντας των ανθράκων. Αυτή η κατανομή φορτίου επηρεάζει τα αποτελέσματα στο RT-TDDFT που θα αναλυθεί στην παρακάτω υποενότητα.

### RT-TDDFT για όλα τα μόρια ( $C_2N_2$ , $C_4N_2$ και $C_6N_2$ )

Ως προς τα φορτία της οπής συναρτήσει του χρόνου  $t$  είναι αρκετά δύσκολο να διακρίνουμε οποιαδήποτε διαφορά. Είναι προφανές πως σε όλες τις περιπτώσεις για  $t = 0$  η οπή θα βρίσκεται στο site όπου έχουμε πραγματοποιήσει την οξείδωση, δηλαδή στο N1 (excess charge at site 1=1e). Από εκεί και πέρα παρατηρούμε πως όλες οι εικόνες του RT-TDDFT στις ενότητες (4.2), (4.3) και (4.4) είναι σχετικά όμοιες ποιοτικά μεταξύ τους και τα φορτία εξελίσσονται στον χρόνο με κάπως ημιτονοειδή μορφή. Ιδιαίτερη σημασία όμως έχουν οι μέσες πιθανότητες που προκύπτουν μετά από συλλογή δεδομένων για 1000 a.u. χρονικού διαστήματος. Συγκεκριμένα, σε όλες τις βάσεις πλην της cc-pVDZ προκύπτει πως η μέση πιθανότητα εύρεσης της οπής στα άτομα του αζώτου είναι μεγαλύτερη από αυτή στα άτομα του άνθρακα. Αυτό είναι αναμενόμενο σαν αποτέλεσμα από την στιγμή που τα άζωτα είναι πιο ηλεκτραρνητικά σε σχέση με τους άνθρακες. Η βάση όμως cc-pVDZ βγάζει το αντίθετο αποτέλεσμα σε όλα τα μόρια. Αυτή η ιδιαιτερότητα θεωρούμε πως αποδίδεται στην ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin που πραγματοποιείται με αυτή την βάση και την έντονη μείωση του ηλεκτρονιακού φορτίου στα άτομα του αζώτου.

Παρατηρώντας τις διπολικές ροπές είναι αναμενόμενο πως αυτές υφίστανται στον άξονα του μορίου  $z$ . Ως προς τον άξονα  $x$  και  $y$  υπάρχουν ροπές μόνο και μόνο λόγω της αμελητέας θέσης των ατόμων στους άξονες αυτούς. Όπως φαίνεται και στα γραφήματα αυτές οι ροπές είναι ουσιαστικά μηδενικές, πράγμα που επιβεβαιώνει και πάλι την γραμμικότητα των μορίων. Το ίδιο ισχύει προφανώς και για το FFT της διπολικής ροπής, καθώς είναι ουσιαστικά μηδενικά τα πλάτη FFT για τους άξονες  $x$  και  $y$ . Ακόμη, οι μορφές των διπολικών ροπών είναι και αυτές ημιτονοειδούς χαρακτήρα, γεγονός που προκύπτει από την άμεση σχέση αυτής με τις πιθανότητες εύρεσης των φορέων συναρτήσει του χρόνου  $t$  που κατ'επέκταση σχετίζονται με το φορτίο της οπής σε κάθε θέση (site). Επιπλέον, όπως και στο Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης, έτσι και εδώ η διπολική ροπή για  $t = 0$  μειώνεται όσο μεγαλώνει το μόριο, αφού μεγαλώνει η σχετική απόσταση των ακριανών ατόμων σε σχέση με το κέντρο συστήματος φορτίου. Τέλος, σημαντική παρατήρηση είναι πως το RT-TDDFT με την χρήση του λογισμικού NWChem υπολογίζεται ως προς το κέντρο φορτίου και επομένως πρέπει τα άτομα να τοποθετηθούν σε θέσεις ως προς το κέντρο φορτίου. Στο νερό αυτή η διαδικασία αναφέρθηκε, αλλά στα τρία μόρια που μελετούμε δεν είναι απαραίτητη αυτή η μετατροπή, καθώς λόγω της συμμετρίας τους ως προς το κέντρο του μορίου τους, το κέντρο μάζας τους (βάσει βελτιστοποιημένης γεωμετρίας) συμπίπτει με το κέντρο φορτίου τους λόγω αναλογίας μαζών και φορτίων, τα οποία βάρη και φορτία θα αποτελούσαν στατιστικά βάρη στην εύρεση του κέντρου του συστήματος.

---

## Κεφάλαιο 5

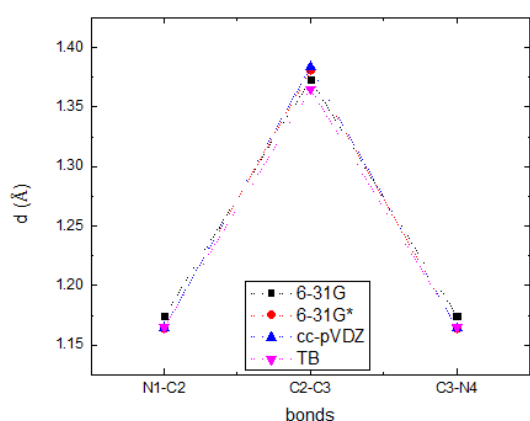
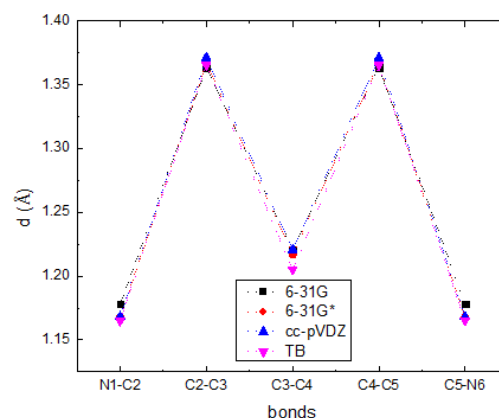
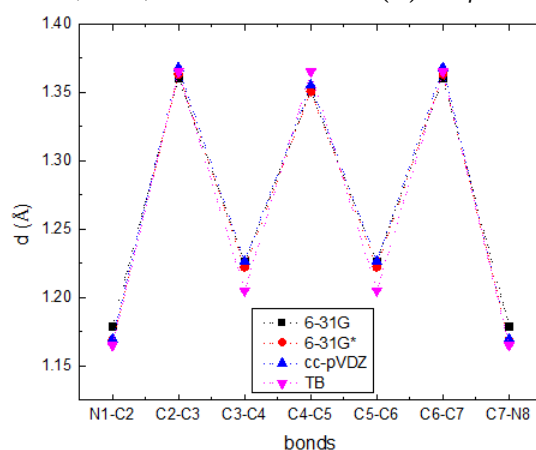
# Σύγκριση Αποτελεσμάτων Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης και Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας

Στο παρόν κεφάλαιο ασχολούμαστε με την σύγκριση των αποτελεσμάτων που παρατέθηκαν στα Κεφάλαια 3 και 4. Ενδιαφερόμαστε προφανώς για τα κοινά μεγέθη που υπολογίστηκαν στα δύο κεφάλαια και συγκεκριμένα τις γεωμετρίες των μορίων και τις ενδοατομικές αποστάσεις που προκύπτουν, όπως και τις πιθανότητες εύρεσης του φορέα και τα φορτία της οπής συναρτήσει του χρόνου, την διπολική ροπή στον άξονα  $z$ , δηλαδή στον άξονα του μορίου, το FFT της διπολικής ροπής στον άξονα  $z$ , όπως και τους μέσους ρυθμούς μεταβίβασης φορτίου από το site της οξειδωσης στο site στο άλλο άκρο του μορίου και τις μέσες πιθανότητες εύρεσης της οπής σε κάθε site. Σε αντίθεση με τα δύο προηγούμενα κεφάλαια (Κεφάλαια 3 και 4), τα συμπεράσματα και ο σχολιασμός των συγκρίσεων θα παρατίθενται ταυτόχρονα με τα αποτελέσματα προς καλύτερη κατανόηση αυτών.

### 5.1 Βελτιστοποίηση Γεωμετρίας και Ενδοατομικές Αποστάσεις

Πρωταρχικό μας μέλημα ως προς την σύγκριση είναι να εξετάσουμε την γεωμετρία του κάθε άτομο που προκύπτει από το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης (TB) και τις βάσεις της Θεωρίας Συναρτησοειδούς Πυκνότητας (DFT). Για να συγκρίνουμε τις γεωμετρίες ενδιαφερόμαστε για τις σχετικές αποστάσεις των ατόμων στο μόριο, δηλαδή για τις ενδοατομικές αποστάσεις και όχι προφανώς για τις απόλυτες τους θέσεις στο εκάστοτε σύστημα που τις υπολογίζουμε. Όπως έχει προαναφερθεί και στο Κεφάλαιο 3, οι ενδοατομικές αποστάσεις που έχουν επιλεγεί για τα μόρια μας με το TB προέρχονται από προσομοιώσεις που έχουν τρέξει από πρότυπα προγράμματα και βρίσκονται ως βιβλιογραφία στο NIST Chemistry Webbook [13] και αναγράφονται στις σχέσεις (3.1), (3.8) και (3.14). Για τις βάσεις του DFT έχουμε θεωρήσει αυτές τις αποστάσεις ως την αρχική γεωμετρία του προβλήματος και με κατάλληλο πρόγραμμα έχουμε προσδιορίσει τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες, όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 4 και φαίνονται στους πίνακες βελτιστοποίησης

γεωμετρίας στις ενότητες (4.2), (4.3) και (4.4). Έχοντας συλλέξει όλες αυτές τις αποστάσεις μπορούμε να συγκεντρώσουμε τα δεδομένα μας και να χαράξουμε γραφήματα για το κάθε μόριο που μελετούμε, για να διευκολύνουμε την σύγκριση των αποτελεσμάτων μας. Επομένως, παρακάτω φαίνονται τα γραφήματα με τις ενδοατομικές αποστάσεις στο κάθε μόριο:

(i) Μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ )(ii) Μόριο του 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ )(iii) Μόριο του Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ )

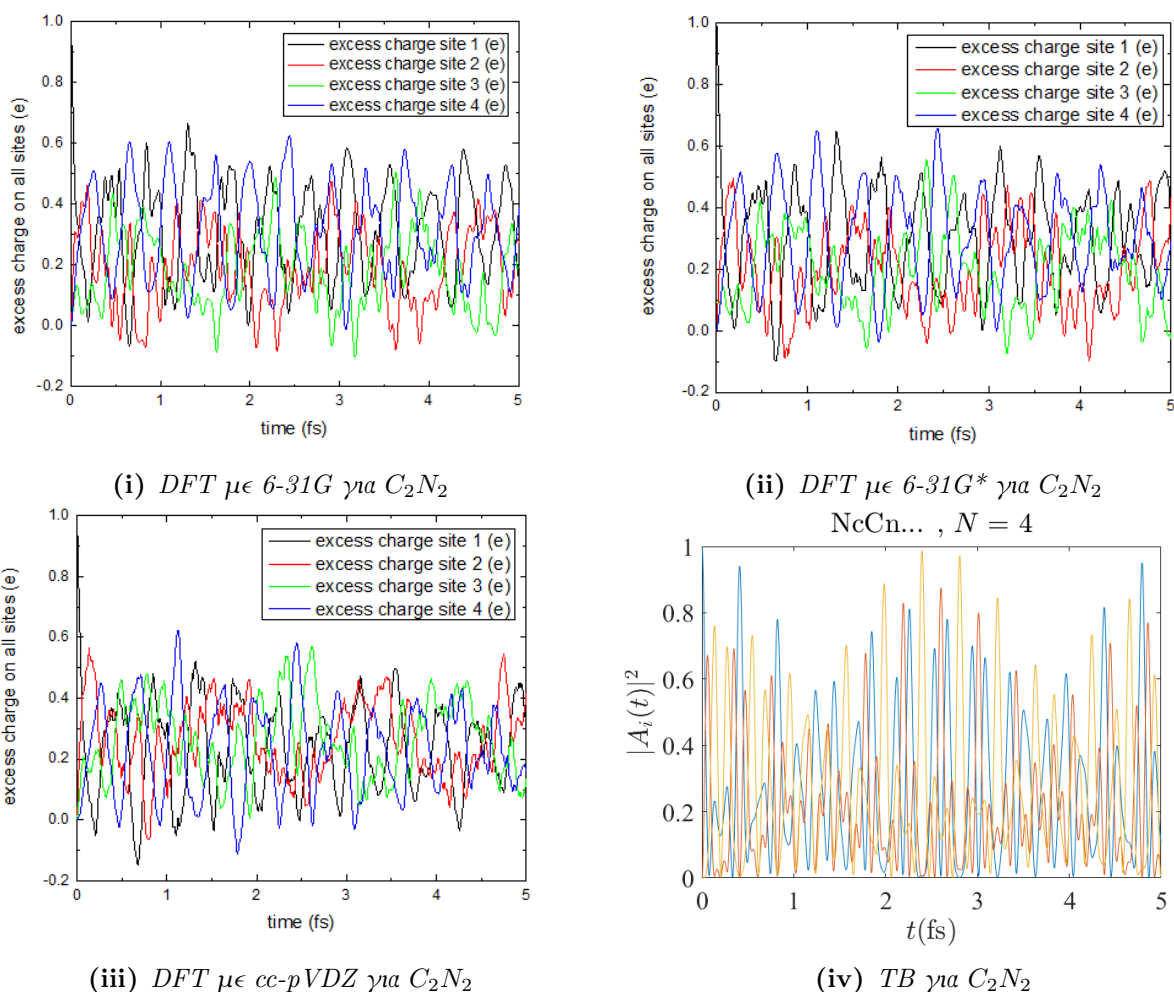
**Σχήμα 5.1** Ενδοατομικές αποστάσεις για DFT με βάσεις 6-31G, 6-31G\* και cc-pVDZ και για TB των μορίων: (i) Cyanogen ( $C_2N_2$ ), (ii) 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ ) και (iii) Hexadiynedinitrile  $C_6N_2$

Πρώτη παρατήρηση είναι πως και στο TB αλλά και από τα αποτελέσματα του DFT προκύπτει πως τα μόρια μας είναι όλα πράγματι ευθύγραμμα, δηλαδή μονοδιάστατα. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι στο DFT οι γωνίες μεταξύ των δεσμών είναι όλες τους στις  $180^\circ$ , πράγμα που επιβεβαιώνει την γραμμικότητά τους. Όσον αφορά τις τιμές των ενδοατομικών αποστάσεων, παρατηρούμε πως όλες οι βάσεις του DFT βγάζουν παραπλήσια αποτελέσματα με μηδαμινές διαφορές μεταξύ τους, οι οποίες αποδίδονται αποκλειστικά στις διαφορετικές συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τα ατομικά τροχιακά, αλλά και στις επαναληπτικές μεθόδους που λαμβάνουν χώρα. Μεταξύ των αποτελεσμάτων του DFT και του TB παρατηρούμε ότι υπάρχουν κάποιες πιο έντονες διαφορές. Οι πιο ουσιαστικές είναι κυρίως στις περιπτώσεις των long bonds μεταξύ των

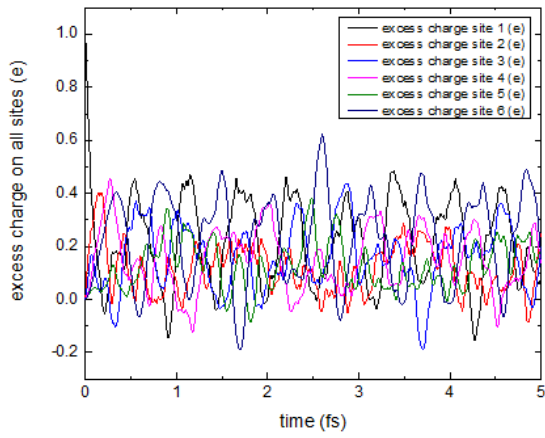
ανθράκων για τα μεγαλύτερα μόρια, δηλαδή τα  $C_4N_2$  και  $C_6N_2$ . Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι αυτές οι αποστάσεις είναι οι μεγαλύτερες που έχουμε για τα μόρια που ασχολούμαστε και ενδεχομένως να προσδιορίζονται με μεγαλύτερη δυσκολία από αυτά που είναι πιο στενά συνδεδεμένα μεταξύ τους. Σε κάθε περίπτωση αυτές οι διαφορές είναι αμελητέες και διαπιστώνουμε πως τα αποτελέσματα των δύο θεωριών συγκλίνουν για τις γεωμετρίες των μορίων στον χώρο.

## 5.2 Φορτίο Οπής και Πιθανότητες Εύρεσης του Φορέα

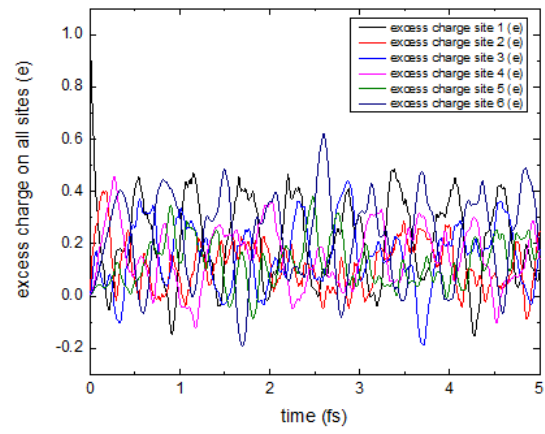
Δεύτερο σημείο σύγκρισης των δύο θεωριών είναι το φορτίο της οπής και οι πιθανότητες εύρεσης του φορέα στο εκάστοτε site. Και για τις δύο θεωρίες έχουμε θεωρήσει πως το κάθε άτομο αποτελεί ένα site για την οπή που μελετάμε. Συλλέγοντας τα αποτελέσματα που υπάρχουν ήδη στα Κεφάλαια 3 και 4, έχουμε τα παρακάτω σχήματα για τις πιθανότητες εύρεσης του φορέα συναρτήσει του χρόνου  $t$  για κάθε μόριο που μελετάμε:



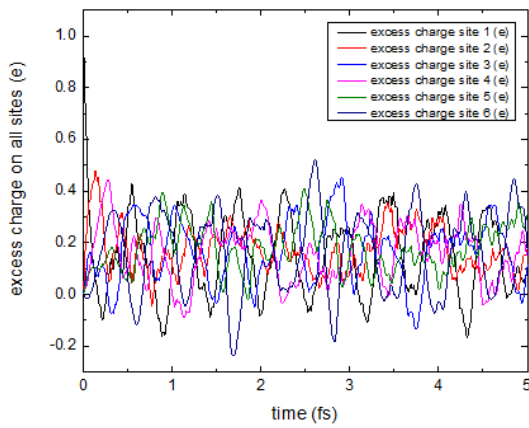
Σχήμα 5.2 Πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε site για το μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ ) με DFT και TB



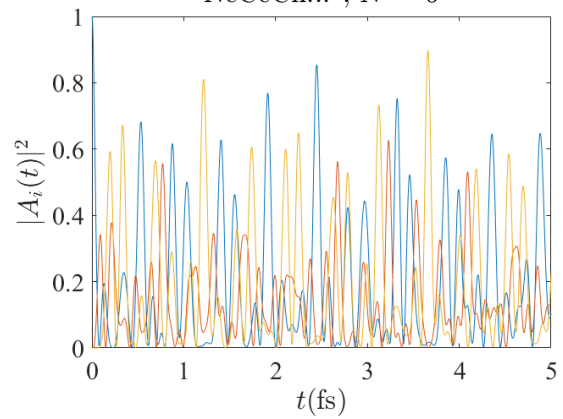
(i) DFT με 6-31G για  $C_4N_2$



(ii) DFT με 6-31G\* για  $C_4N_2$   
NcCcCn... ,  $N = 6$

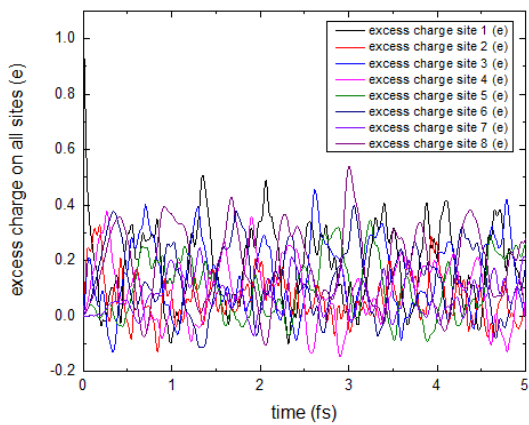


(iii) DFT με cc-pVDZ για  $C_4N_2$

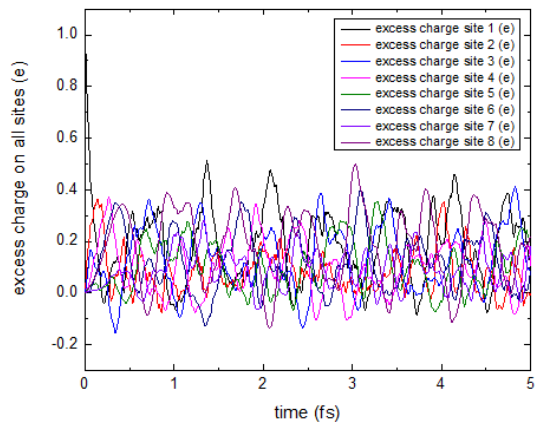


(iv) TB για  $C_4N_2$

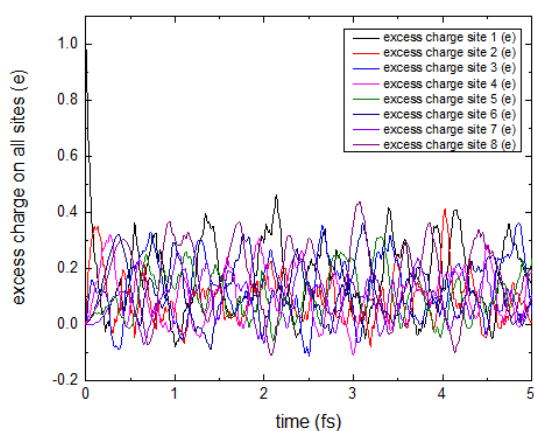
Σχήμα 5.3 Πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε site για το μόριο του 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ ) με DFT και TB



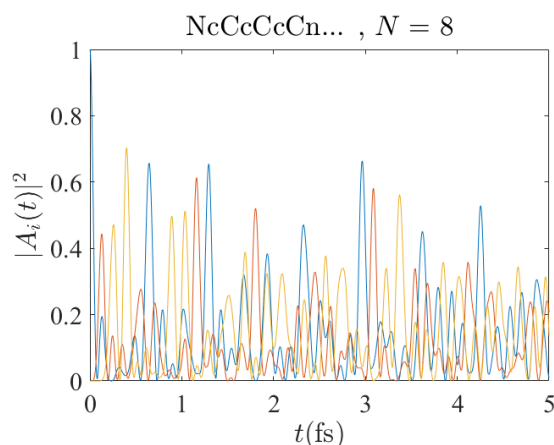
(i) DFT με 6-31G για  $C_6N_2$



(ii) DFT με 6-31G\* για  $C_6N_2$



(iii) DFT με *cc-pVDZ* για  $C_6N_2$



(iv) TB για  $C_6N_2$

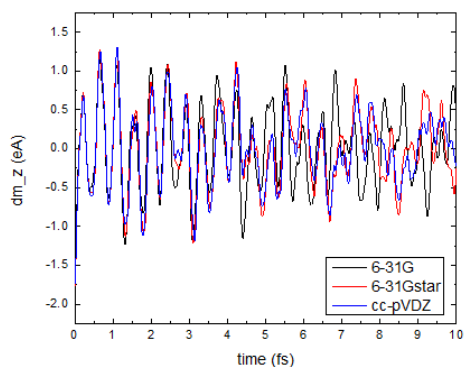
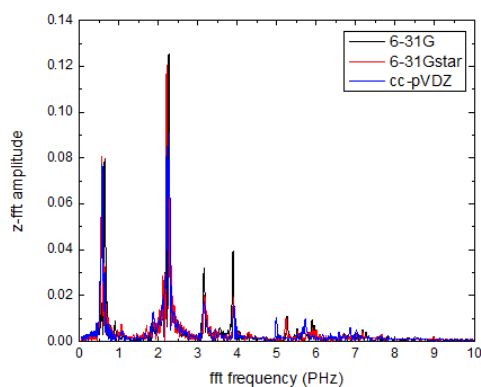
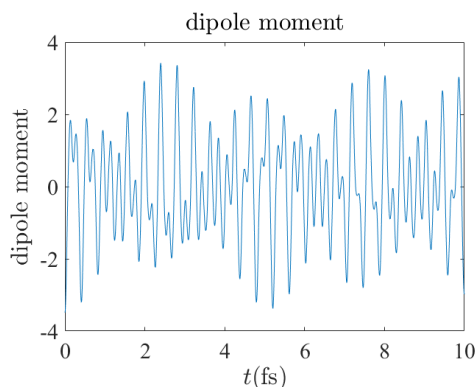
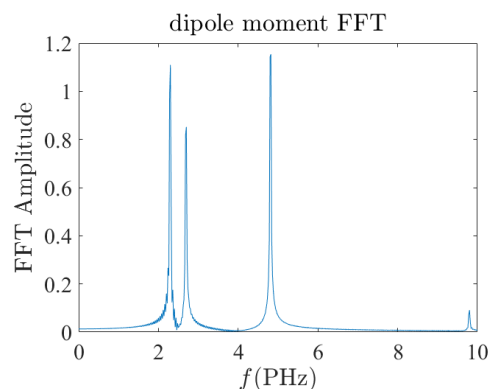
Σχήμα 5.4 Πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε *site* για το μόριο του Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ ) με DFT και TB

Αρχικά, είναι απαραίτητο να σημειωθεί πως το excess charge που υπολογίζουμε με το DFT δεν είναι ακριβώς οι πιθανότητες εύρεσης του φορέα στο εκάστοτε site, αλλά είναι το φορτίο της διαταραχής (οπή) που μοιράζεται στο εκάστοτε site με το πέρας του χρόνου. Κατ' επέκταση, σχετίζεται με την πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε site, αφού με τον τρόπο που μοιράζεται έχουμε ένα μέτρο ένδειξης της πιθανότητας να βρεθεί σε αυτά. Παρατηρούμε ακόμη πως ποιοτικά οι μορφές των παραπάνω γραφημάτων είναι όμοιες, γεγονός που μαρτυρά μία συσχέτιση μεταξύ αυτών των μεγεθών. Όμως, αναφερόμαστε σε δύο διαφορετικούς τρόπους υπολογισμών αυτών. Στην περίπτωση του Προτύπου Ισχυρής Δέσμησης είναι προφανές πως από την σχέση (2.20) οι πιθανότητες υπολογίζονται βάσει των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης. Αυτά τα ολοκληρώματα τα υπολογίζουμε βάσει των τύπων του Harrison των σχέσεων (2.14) και όπως είναι προφανές αυτά σχετίζονται με τις αποστάσεις των ατόμων στο μόριο που έχουμε θεωρήσει, όπως και βάσει των προσεγγίσεων που έχουμε θεωρήσει στην υποενοότητα (2.1.3). Για την περίπτωση του DFT αυτά υπολογίζονται βάσει της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που έχουμε θεωρήσει βάσει της θεωρίας της ενότητας (2.2) αλλά και των συναρτησοειδών που χρησιμοποιούνται υπολογιστικά που στην περίπτωση μας είναι το B3LYP, με άλλα λόγια υπάρχει άμεσος υπολογισμός των σχετικών ολοκληρωμάτων. Επομένως, ενώ οι μορφές αυτών των γραφικών παραστάσεων φαίνονται αρκετά όμοιες υπάρχουν σίγουρα διαφορές λόγω και της ανάλυσης πληθυσμών κατά Löwdin που πραγματοποιείται από κάθε βάση του DFT.

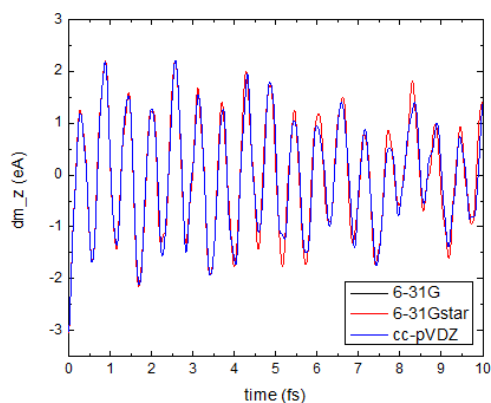
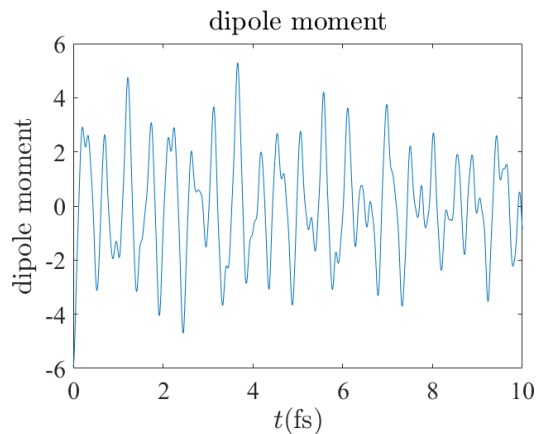
### 5.3 Διπολική Ροπή και FFT Διπολικής Ροπής στο άξονα του Μορίου

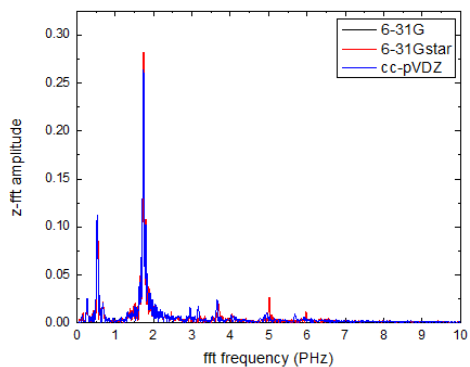
Το τρίτο σημείο σύγκρισης των δύο θεωριών για τα τρία βασικά μόρια της εργασίας είναι οι διπολικές ροπές και τα FFT αυτών. Προφανώς, όπως φαίνεται και στο Κεφάλαιο 4, υπάρχει διπολική ροπή σε όλους τους άξονες, αλλά είναι αμελητέα για τους άξονες  $x$  και  $y$ . Επομένως,

ενδιαφερόμαστε μόνο για τις διπολικές ροπές των μορίων στον άξονα  $z$ , δηλαδή στον άξονα του μορίου που έχουμε θεωρήσει κατά σύμβαση. Παρακάτω, φαίνονται οι γραφικές παραστάσεις των διπολικών ροπών μαζί με τα FFT τους για κάθε μόριο που αναλύουμε:

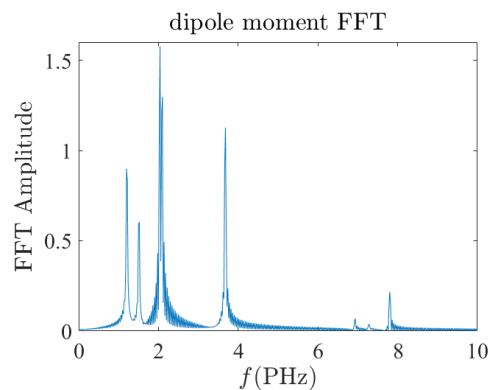
(i)  $d_z$  με DFT για όλες τις βάσεις(iii) FFT του  $d_z$  με DFT για όλες τις βάσεις(ii)  $d_z$  με TB(iv) FFT του  $d_z$  με TB

Σχήμα 5.5 Διπολική ροπή στον άξονα  $z$   $d_z$  και FFT διπολικής ροπής  $d_z$  για το μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ ) με DFT και TB

(i)  $d_z$  με DFT για όλες τις βάσεις(ii)  $d_z$  με TB

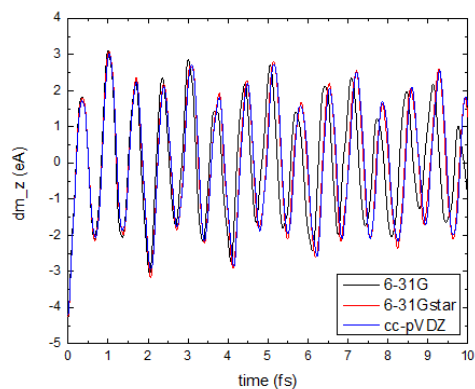


(iii) FFT του  $d_z$  με DFT για όλες τις βάσεις

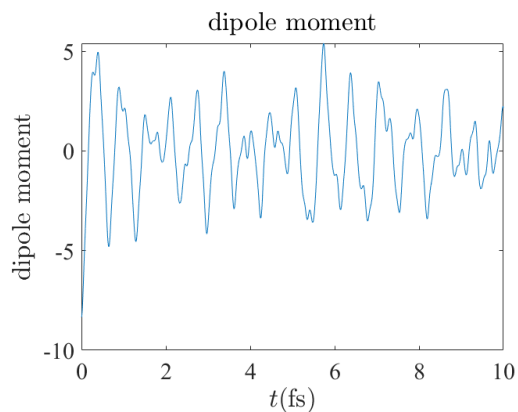


(iv) FFT του  $d_z$  με TB

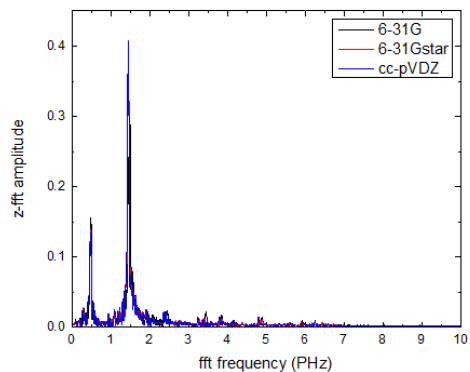
Σχήμα 5.6 Διπολική ροπή στον άξονα  $z$   $d_z$  και FFT διπολικής ροπής  $d_z$  για το μόριο του 2-Butynedinitrile ( $C_4N_2$ ) με DFT και TB



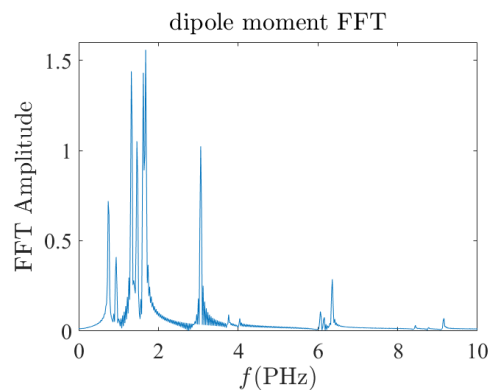
(i)  $d_z$  με DFT για όλες τις βάσεις



(ii)  $d_z$  με TB



(iii) FFT του  $d_z$  με DFT για όλες τις βάσεις



(iv) FFT του  $d_z$  με TB

Σχήμα 5.7 Διπολική ροπή στον άξονα  $z$   $d_z$  και FFT διπολικής ροπής  $d_z$  για το μόριο του Hexadiynedinitrile ( $C_6N_2$ ) με DFT και TB

Παρατηρώντας τις διπολικές ροπές και τα FFT που προκύπτουν από τις βάσεις του DFT, αυτά



είναι σχεδόν ταυτόσημα για όλες τις βάσεις. Συγκεκριμένα, τα FFT στις κορυφές του σχεδόν ταυτίζεται με όλες τις βάσεις και για τα τρία μόρια. Οι δε διπολικές ροπές είναι πανομοιότυπες για όλες τις βάσεις και ειδικά για το μόριο  $C_4N_2$  είναι ουσιαστικά ταυτόσημες. Σημαντικό συμπέρασμα είναι πως για χρόνους μεγαλύτερους των 5 fs ειδικά για τα μόρια  $C_2N_2$  και  $C_6N_2$  οι βάσεις αρχίζουν να αποκλίνουν μεταξύ τους. Για το απλό μόριο  $C_2N_2$  είναι τελείως αλλότροπη η συμπεριφορά της διπολικής ροπής για κάθε βάση. Την μεγαλύτερη απόκλιση παρουσιάζει η βάση 6-31G σε σχέση με τις άλλες δύο, γεγονός που οφείλεται καθαρά στην φύση της βάσης αυτής συναρτήσεων, καθώς είναι η πιο απλή και αυτή που τα τροχιακά της δεν εκτείνονται ιδιαίτερα στον χώρο. Οι βάσεις 6-31G\* και cc-pVDZ από την άλλη αυξάνουν την πολυπλοκότητα των συναρτήσεων και γι' αυτό δεν εμφανίζουν μεταξύ τους ιδιαίτερες διαφορές και ενδεχομένως αποδίδουν ορθότερα αποτελέσματα. Για το μεγάλο μόριο  $C_6N_2$  από την άλλη, ενώ αρχίζουν να παύουν να βρίσκονται σε φάση οι διπολικές ροπές τους, η μορφή τους ποιοτικά παραμένει η ίδια. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός πως το συγκεκριμένο μόριο είναι αρκετά μεγάλο σε σχέση με τα υπόλοιπα και κατ' επέκταση η πολυπλοκότητα των συνδυασμών των τροχιακών περιγράφεται αρκετά ικανοποιητικά και με την πιο απλή βάση συναρτήσεων.

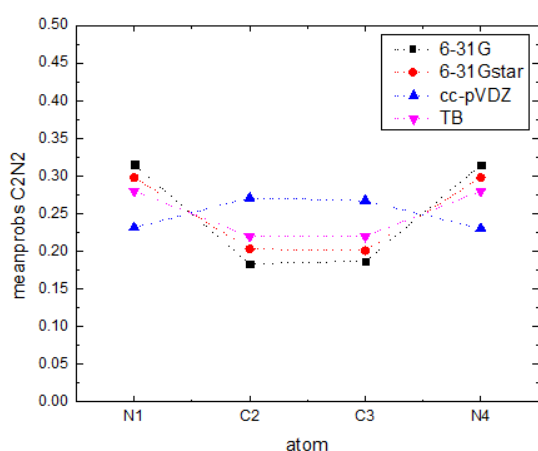
Συγκρίνοντας τώρα τα αποτελέσματα των δύο θεωριών, DFT και TB, είναι προφανές πως υπάρχουν αρκετές διαφορές. Πρώτα απ' όλα, παρατηρούμε πως, ενώ ποιοτικά οι μορφές των διπολικών ροπών μοιάζουν μεταξύ τους, έχουν σημαντικές διαφορές ως προς τις συχνότητές τους. Συγκεκριμένα, το TB φαίνεται να εξελίσσεται πιο γρήγορα από ότι το DFT. Παρατηρώντας τα γραφήματα των σχημάτων 5.6 και 5.7, βλέπουμε πως σε 2 fs υπάρχουν τρία μέγιστα για το DFT και τέσσερα για το TB, πράγμα που μαρτυρά πως το TB είναι όντως πιο γρήγορο. Όμως δεν έχουν και πάλι τόσο έντονες διαφορές μεταξύ τους αυτές οι συχνότητες. Τέλος, ενώ είναι σε διαφορετικές μονάδες μέτρησης μεταξύ τους (το DFT σε eÅ και το TB σε a.u.), ποιοτικά έχουν αρκετές ομοιότητες. Άλλωστε η μετατροπή από a.u. σε eÅ απαιτεί μόνο τον πολλαπλασιασμό του μεγέθους με την ακτίνα του Bohr  $a_0$ .

Παρατηρώντας από την άλλη το FFT των διπολικών ροπών βλέπουμε πως έχουν αρκετές διαφορές. Ενώ και στα δύο φαίνεται να εντοπίζουμε κορυφές περίξ των 2 PHz υπάρχουν ορισμένες κορυφές οι οποίες ή λείπουν από κάποια θεωρία ή έχουν πιο έντονο πλάτος από τις αντίστοιχες τους στην άλλη θεωρία. Μια τέτοια περίπτωση φαίνεται στο σχήμα 5.5, όπου ενώ το DFT δείχνει μία κορυφή περίπου στα 0.5 PHz αυτή λείπει από το TB. Επίσης, ενώ υπάρχει μία χαμηλού πλάτους κορυφή περίπου στα 5 PHz για το DFT, η αντίστοιχη της στο TB είναι εμφανώς πιο έντονη. Αυτές οι έντονες διαφορές οφείλονται πιθανότατα στην διαφορετική φύση των δύο θεωριών με τις οποίες εξετάζουμε την μεταβίβαση φορτίου, αλλά πιθανότατα οφείλεται στις διάφορες προσεγγίσεις που έχουμε θεωρήσει κατά την διεξαγωγή τους. Το TB, για να ήταν πιο ακριβές, θα έπρεπε να είχαμε θεωρήσει όλους τους πιθανούς τρόπους μεταβίβασης του φορτίου κατά μήκος του μορίου και όχι μόνο μέσω της τροποποιημένης π δομής των μορίων. Ακόμη, κάποιες ταλαντώσεις που μπορεί να εντοπίζουμε εμείς με την διακριτική μας ικανότητα μπορεί να μην γίνονται αντιληπτές από την υπολογιστική πλατφόρμα που χρησιμοποιούμε.

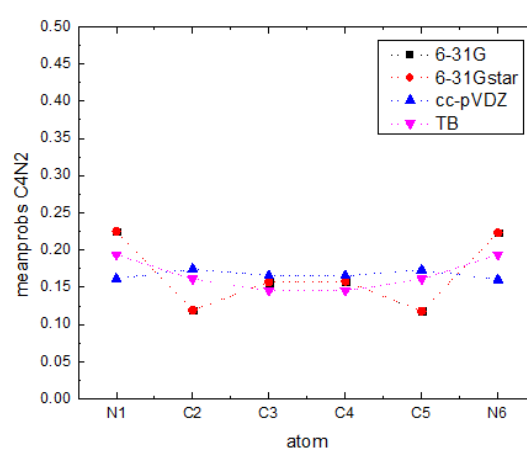
Σε κάθε περίπτωση, οι δύο θεωρίες δεν συγκλίνουν μεταξύ τους, χωρίς να σημαίνει αυτό πως αναμέναμε να συγκλίνουν εξαρχής. Αν είχαμε στην κατοχή μας πειραματικά αποτελέσματα περί των μεγεθών που μελετούμε τότε θα μπορούσαμε να αποφανθούμε για το ποια θεωρία είναι πιο ακριβής.

## 5.4 Μέσοι Ρυθμοί Μεταβίβασης Φορτίου και Μέσες Πιθανότητες Εύρεσης Οπής σε κάθε Site

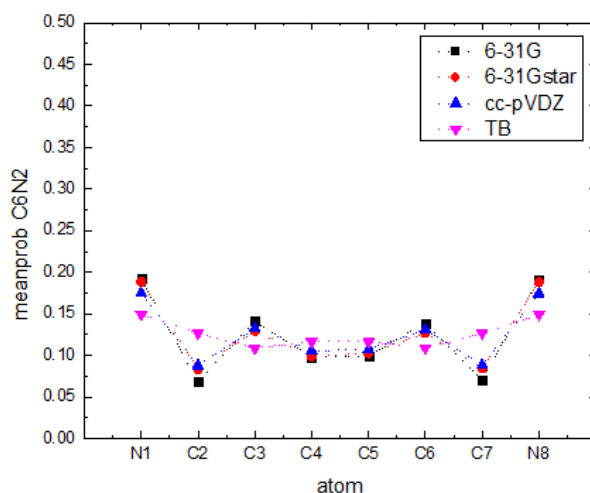
Τα τελευταία σημεία των δύο θεωριών που μας ενδιαφέρουν για τα τρία βασικά μόρια της εργασίας είναι οι μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης φορτίου και οι μέσες πιθανότητες εύρεσης των φορέων στο εκάστοτε site. Τα αποτελέσματα για τα παραπάνω μεγέθη υπάρχουν αναλυτικά στους Πίνακες 4.16, 4.20, 4.24, 4.30, 4.34, 4.38, 4.44, 4.48 και 4.52 του Κεφαλαίου 4 και στους Πίνακες 3.1, 3.2 και 3.3 του Κεφαλαίου 3. Στα ακόλουθα γραφήματα παρουσιάζουμε την τάση των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης της οπής σε κάθε site για κάθε βάση του DFT και το TB:



(i) Μόριο του Cyanogen ( $C_2N_2$ )



(ii) Μόριο του 2-Butyredinitrile ( $C_4N_2$ )



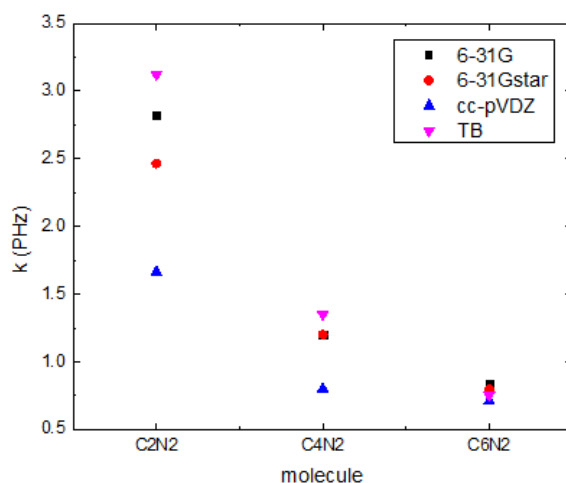
(iii) Μόριο του Hexadiyredinitrile ( $C_6N_2$ )

**Σχήμα 5.8** Μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής σε κάθε site για όλα τα μόρια ( $C_2N_2$ ,  $C_4N_2$  και  $C_6N_2$ ) με βάσεις 6-31G, 6-31G\* και cc-pVDZ του DFT και με TB

Παρατηρούμε πως οι βάσεις 6-31G και 6-31G\* έχουν την ίδια τάση στις μέσες πιθανότητες με το TB και σχετικά κοντινές τιμές. Η βάση cc-pVDZ από την άλλη παρουσιάζει τελείως αντίθετη

τάση από την αναμενόμενη, αφού δίνει μεγαλύτερη πιθανότητα στους άνθρακες από ότι στα άζωτα που είναι πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο. Την ανορθόδοξη συμπεριφορά στα αποτελέσματα της βάσης αυτής τα αποδίδουμε στην ανάλυση πληθυσμών κατά Löwdin, καθώς υποβαθμίζει σημαντικά το φορτίο που αποδίδει στα άζωτα σε αντίθεση με τις υπόλοιπες βάσεις. Αυτή η συμπεριφορά συνεχίζει να παρουσιάζεται και στο μεσαίο μόριο  $C_4N_2$ , αλλά παύει στο μεγαλύτερο μόριο που μελετούμε, δηλαδή το  $C_6N_2$ . Αυτή η παύση μπορεί να είναι και εντελώς τυχαία, καθώς όσο μεγαλώνει ο αριθμός των ατόμων ενός μορίου τόσο τείνει η πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε site να ακολουθεί ομοιόμορφη κατανομή, με αποτέλεσμα η πιθανότητα σε κάθε site να συγκλίνει στον λόγο  $\frac{1}{N}$ , όπου  $N$  ο αριθμός των ατόμων στο μόριο. Πράγματι, για  $N = 8$  ισχύει ότι  $\frac{1}{N} = 0.125$  και συγκρίνοντας αυτό το αποτέλεσμα με τα δεδομένα των Πινάκων 4.44, 4.48, 4.52 και 3.3 βλέπουμε πως οι τιμές αρχίζουν όντως να πλησιάζουν αυτή την τιμή. Δηλαδή, αν μελετούσαμε και μεγαλύτερα μόρια από τα ήδη αναφερθέντα, πιθανότατα δεν θα είχε ιδιαίτερη σημασία η ανάλυση πληθυσμών που πραγματοποιείται με κάθε βάση και κατ' επέκταση θα είχαμε συμφωνία των πιθανοτήτων σε μεγάλο βαθμό του DFT. Συνεχίζουν να υπάρχουν προφανώς διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων του DFT με τα αποτελέσματα του TB όσο μεγαλώνουν τα μόρια, αλλά τουλάχιστον επικρατεί η ίδια τάση στην διακύμανση των πιθανοτήτων.

Πέραν των μέσων πιθανοτήτων μπορούμε να χαράξουμε γραφικές παραστάσεις με τα αποτελέσματα των μέσων ρυθμών μεταβίβασης φορτίου από το πρώτο άτομο της αλυσίδας του μορίου (N1) έως το τελευταίο (N4, N6 ή N8 αναλόγως το μόριο). Τα αποτελέσματα βρίσκονται στους πίνακες που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο και επομένως έχουμε τα εξής:



**Σχήμα 5.9** Μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης φορτίου από το πρώτο άτομο αζώτου στο τελευταίο του μορίου για όλα τα μόρια ( $C_2N_2$ ,  $C_4N_2$  και  $C_6N_2$ )

Παρατηρούμε πως και εδώ ειδικά για το μικρό μόριο υπάρχουν έντονες διαφορές μεταξύ του DFT και του TB, αλλά και των βάσεων του DFT μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, ο μέσο ρυθμός μεταβίβασης του TB είναι μεγαλύτερος σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από την περίπτωση του μεγάλου μορίου ( $C_6N_2$ ). Αυτά τα αποτελέσματα μαρτυρούν και πάλι πως το TB βγάζει πιο γρήγορους χρόνους σε σχέση με το DFT γι' αυτό και έχει μεγαλύτερο ρυθμό μεταβίβασης. Στο μικρό μόριο ( $C_2N_2$ ) η βάση cc-pVDZ έχει τον μικρότερο ρυθμό, πράγμα που ίσως να οφείλεται και πάλι

στον ανορθόδοξο τρόπο που μοιράζει τα φορτία στα άτομα του μορίου. Παρατηρούμε επίσης πως όσο μεγαλώνει το μόριο έχουμε και πάλι σύγκλιση των αποτελεσμάτων μας, τόσο για μεγάλο αριθμό ατόμων στο μόριο οι μέσες πιθανότητες τείνουν να γίνουν ίδιες, άρα και οι μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης τους. Σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα μας έχουν έντονες διαφορές, χωρίς απαραίτητα να σημαίνει πως κάποια μέθοδος είναι λανθασμένη. Για να μπορέσουμε να συγκρίνουμε πραγματικά τις θεωρίες, θα έπρεπε να είχαμε διεξάγει κάποιο πείραμα και η σύγκριση να γινόταν ως προς τα αποτελέσματα αυτού, όπως αναφέραμε ήδη στην ενότητα (5.3).

---

## Βιβλιογραφία

- [1] Hirsch A. **The era of carbon allotropes**. *Nature Materials*, 9:868–871, 2010.
- [2] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., and Smalley R.E. **C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene**. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [3] Iijima S. **Helical microtubules of graphitic carbon**. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [4] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., and Firsov A. A. **Electric field effect in atomically thin carbon films**. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [5] Januszewski J. A. and Tykwinski R. R. **Synthesis and properties of long [n]cumulenes ( $n \geq 5$ )**. *Chemical Society Reviews*, 43:3184–3203, 2014.
- [6] Banhart F. **Chains of carbon atoms: A vision or a new nanomaterial?** *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6:559–569, 2015.
- [7] Casari C. S., Tommasini M., Tykwinski R. R., and Milani A. **Carbon-atom wires: 1-D systems with tunable properties**. *Nanoscale*, 8:4414–4435, 2016.
- [8] Lambropoulos K. and Simserides C. **Electronic structure and charge transport properties of atomic carbon wires**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:26890–26897, 2017.
- [9] Ganz E., Ganz A. B., Yang L. M., and Dornfeld M. **Carbon nanotube-carbyne composite: A nanoreactor in a quasi-1D liquid state**. *Computational Materials Science*, 2018.
- [10] C. Simserides, A. Morphis, and K. Lambropoulos. **Hole Transfer in Open Carbynes**. *Materials*, 13:3979, 2020.
- [11] Αδαμαντόπουλος Θ. **Μεταβίβαση φορτίου σε καρβύνες: Περιγραφή Ισχυρής Δέσμησης, Πτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών**, 2018.
- [12] Elias H.G. **Macromolecules, Volume 2: Industrial Polymers and Syntheses**. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2007.
- [13] National Institute of Standards and USA: Technology (NIST). *Chemistry WebBook, Thermochemical, thermophysical, and ion energetics data compiled by NIST under the Standard Reference Data Program*. **NIST Chemistry WebBook**.

- [14] Στεφάνου, Ν. *Περιγραφή αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων στα στερεά, Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος, Ηλεκτρονική δομή και ιδιότητες της ύλης.*
- [15] Αποστόλου Ι. *Επίδραση των δονήσεων στη μεταβίβαση φορτίου σε ανοιχτές καρβύνες*, 2021.
- [16] Alvertis A. M. *On exciton-vibration and exciton-photon interactions in organic semiconductors*. PhD thesis, University of Cambridge, 2021.
- [17] Καλαμιώτου Μ. *Εισαγωγή στην Μοριακή Φυσική*. ΕΚΠΙΑ, Αθηναι 1992.
- [18] Born M. and Oppenheimer R. *Zur Quantentheorie der Molekeln*. *Annalen der Physik*, 389:457–484, 1927.
- [19] Λυκοδήμος, Β. *Σημειώσεις Προπτυχιακού Μαθήματος, Φυσική Μορίων και Νανοϋλικών, Προσέγγιση Born-Oppenheimer*.
- [20] Hawke L. G. D., Kalosakas G., and Simserides C. *Empirical LCAO parameters for  $\pi$  molecular orbitals in planar organic molecules*. *Molecular Physics*, pages 1755–1771, 2009.
- [21] Harrison W. A. *Electronic Structure and the Properties of Solids, The Physics of the Chemical Bond*. Dover Publications, INC., New York, 1989.
- [22] Σιμσερίδης Κ. *Καταστάσεις της Ύλης*. Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, 2015.
- [23] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides. *Electronic parameters for charge transfer along DNA*. *Eur. Phys. J. E* 32, 291, 2010.
- [24] Σιμσερίδης Κ. *Κβαντική Οπτική και Lasers*. Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, ΑΘΗΝΑ 2015.
- [25] Λαμπρόπουλος Κ. *Μεταφορά φορτίου σε περιοδικά τμήματα DNA: Περιγραφή ισχυρής δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων και σε επίπεδο βάσεων*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- [27] W. Kohn and L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Physical Review*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [28] Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, 1996.
- [29] Simserides C., Morphis A., and Lambropoulos K. *Hole Transfer in Cumulenlic and Polyynic Carbynes*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124:12834–12849, 2020.
- [30] Περτσεμλή Ε. *Θεωρητική Μελέτη Λοβαστατίνης. Συναρμογή με νουκλεοβάσεις, νουκλεοτίδια και αμινοξέα. Συναγωγιστική αναστολή της HMG-GoA ανάγνωσης*, 2007.

- [31] Mulliken R. S. **Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations.** *The Journal of Chemical Physics*, 23:2338–2342, 1955.
- [32] Mulliken R. S. **Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies.** *The Journal of Chemical Physics*, 23:1841–1846, 1955.
- [33] Mulliken R. S. **Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules.** *The Journal of Chemical Physics*, 23:1997–2011, 1955.
- [34] Mulliken R. S. **Criteria for the Construction of Good Self-Consistent-Field Molecular Orbital Wave Functions, and the Significance of LCAO-MO Population Analysis.** *The Journal of Chemical Physics*, 36:3428–3439, 1962.
- [35] Löwdin P. O. **On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals.** *The Journal of Chemical Physics*, 18:365–375, 1950.
- [36] Bruhn G., Davidson E. R., Mayer I., and Clark A. E. **Löwdin population analysis with and without rotational invariance.** *International Journal of Quantum Chemistry*, 106:2065–2072, 2006.
- [37] Carlson B. C. and Keller J. M. **Orthogonalization Procedures and the Localization of Wannier Functions.** *Physical Review*, 105:102–103, 1957.
- [38] Στεφάνου Ν. and Λυκοδήμος Β. **Σημειώσεις Προπτυχιακού Μαθήματος, Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης**, 2022.
- [39] Ιωάννου Π. και Αποστολάτος Θ. **Θεωρητική Μηχανική.** Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2007.
- [40] Runge E. and Gross E. K. U. **Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems.** *Physical Review Letters*, 52:997–1000, 1984.
- [41] Talman J. D. and Shadwick W. F. **Optimized effective atomic central potential.** *Physical Review A*, 14:36–40, 1976.
- [42] Gillet N., Berstis L., Wu X., Gajdos F., Heck A., de la Lande A., Blumberger J., and Elstner M. **Electronic Coupling Calculations for Bridge-Mediated Charge Transfer Using Constrained Density Functional Theory (CDFT) and Effective Hamiltonian Approaches at the Density Functional Theory (DFT) and Fragment-Orbital Density Functional Tight Binding (FODFTB) Level.** *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2016.
- [43] Dederichs P. H., Blügel S., Zeller R., and Akai H. **Ground States of Constrained Systems: Application to Cerium Impurities.** *Physical Review Letters*, 53:2512–2515, 1984.

- [44] Yang W., Ayers P. W., and Wu Q. **Potential Functionals: Dual to Density Functionals and Solution to the  $v$ -Rpresentability Problem.** *Physical Review Letters*, 92:146404, 2004.
- [45] Lopata K. and Govind N. **Modeling Fast Electron Dynamics with Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory: Application to Small Molecules and Chromophores.** *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7:1344–1355, 2011.
- [46] Inc. 1994-2022 The MathWorks. **MATLAB.**
- [47] NWChem: **Open Source High-Performance Computational Chemistry.**
- [48] Valiev M., Bylaska E. J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T. P., Van Dam H. J. J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T. L., and de Jong W. A. **NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations.** *Computer Physics Communications*, 181:1477–1489, 2010.
- [49] Aprà E., Bylaska E. J., de Jong W. A., Govind N., Kowalski K., Straatsma T. P., Valiev M., van Dam H. J. J., Alexeev Y., Anchell J., Anisimov V., Aquino F. W., Atta-Fynn R., Autschbach J., Bauman N. P., Becca J. C., Bernholdt D. E., Bhaskaran-Nair K., Bogatko S., Borowski P., Boschen J., Brabec J., Bruner A., Cauët E., Chen Y., Chuev G. N., Cramer C. J., Daily J., Deegan M. J. O., Dunning Jr. T. H., Dupuis M., Dyall K. G., Fann G. I., Fischer S. A., Fonari A., Früchtl H., Gagliardi, Garza J., Gawande N., Ghosh S., Glaesemann K., Götz A. W., Hammond J., Helms V., Hermes E. D., Hirao K., Hirata S., Jacquelin M., Jensen L., Johnson B. G., Jónsson H., Kendall R. A., Klemm M., Kobayashi R., Konkov V., Krishnamoorthy S., Krishnan M., Lin Z., Lins R. D., Littlefield R. J., Logsdail A. J., Lopata K., Ma W., Marenich A. V., Martin del Campo J., Mejia-Rodriguez D., Moore J. E., Mullin J. M., Nakajima T., Nascimento D. R., Nichols J. A., Nichols P. J., Nieplocha J., Otero de-la Roza A., Palmer B., Panyala A., Pirojsirikul T., Peng B., Peverati R., Pittner J., Pollack L., Richard R. M., Sadayappan P., Schatz G. C., Shelton W. A., Silverstein D. W., Smith D. M. A., Soares T. A., Song D., Swart M., Taylor H. L., Thomas G. S., Tipparaju V., Truhlar D. G., Tsemekhman K., Van Voorhis T., Vázquez-Mayagoitia Á., Verma P., Villa O., Vishnu A., Vogiatzis K. D., Wang D., Weare J. H., Williamson M. J., Windus T. L., Woliński K., Wong A. T., Wu Q., Yang C., Yu Q., Zacharias M., Zhang Z., Zhao Y., and Harrison R. J. **NWChem: Past, present, and future.** *The Journal of Chemical Physics* 152, 184102, 2020.
- [50] Rogers I. L. and Naidoo K. J. **Producing DFT/MM Enzyme Reaction Trajectories from SCC-DFTB/MM Driving Forces to Probe the Underlying Electronics of a Glycosyltransferase Reaction.** *Journal of Computational Chemistry*, 2017.
- [51] Hehre W. J., Ditchfield R., and Pople J. A. **Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules.** *The Journal of Chemical Physics*, 56:2257–2261, 1972.
- [52] Hariharan P. C. and Pople J. A. **The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies.** *Theoretical Chemistry Accounts*, 28:213–222, 1973.



- 
- [53] Dunning T. Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations .1. The Atoms Boron Through Neon and Hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, 90:1007–1023, 1989.
- [54] Workman A. Sc. Real-time TD-DFT study on the dioxygen/superoxide radical charge transfer reaction. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017.
- [55] Lee C., Yang W., and Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37:785–789, 1988.
- [56] Vosko S. H., Wilk L., and Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 59:1200–1211, 1980.
- [57] Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., and Flannery B. P. *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing, Second Edition, Volume 1 of Numerical Recipes*. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1997.
- [58] Elliot D. F. and Ramamohan Rao K. *Fast Transforms Algorithms, Analyses, Applications*. New York: Academic Press, 1982.
- [59] Brigham E. O. and Morrow R. E. *The Fast Fourier Transform*. *Institute of Electrical and Electronics Engineers, IEEE*, 1967.
- [60] Danielson G. C. and Lanczos C. Some improvements in practical fourier analysis and their application to X-ray scattering from liquids. *Purdue University, Lafayette, Indiana, USA*, 1942.

---

# Παράρτημα

Παρακάτω, φαίνονται ενδεικτικά τα πρότυπα προγράμματα του μορίου του νερού, βάσει των οποίων φτιάχτηκαν και όλα τα υπόλοιπα για τα τρία βασικά μόρια της εργασίας για την μελέτη τους με DFT:

```
title "water optimization of all atoms"

echo

start waterGOAA
memory total 10500 mb verify
# memory total 10500 mb stack 9000 mb heap 500 mb global 1000 mb noverify
# 65536 mb = 64 gb, 6 processor cores, let's divide by 6 => ~ 10922.6 mb => 10500 mb
# 65536 mb = 64 gb, 6 processor cores, let's divide by 8 instead => 8192 mb

#
# Geometry from https://nwchemgit.github.io/Sample.html
#
geometry "water" units angstroms noautosym noautoz
O 0.00000000 0.00000000 0.00000000
H 0.00000000 1.43042809 -1.10715266
H 0.00000000 -1.43042809 -1.10715266
end

basis spherical
* library 6-31G
end

set geometry "water"
charge 0
dft
  direct
  xc B3LYP
  mult 1
  vectors input atomic output "water.movecs"
  convergence density 1d-8
  grid xfine nodisk
  maxiter 100
end

driver
  tight
  maxiter 50
end
task dft optimize
```

*Πρόγραμμα βελτιστοποίησης γεωμετρίας*

```
title "waterAAO ground-state DFT"

echo

start waterAAO
memory total 2800 mb
# this explicit division is not necessary
# memory total 2800 mb stack 1600 mb heap 200 mb global 1000 mb noverify

# Optimization should be performed before this step.
# All atoms should be optimized, ideally at the same level of theory.
# b3lyp/6-31G level of theory

# AAO means All Atoms Optimized
geometry "waterAAO" units angstroms noautosym nocenter noautoz
O    0.00000000    0.00000174   -0.13566312
H    0.00000000    0.79100177   -0.70717710
H   -0.00000000   -0.79100351   -0.70717351
end

basis spherical
* library 6-31G
end

## Charge density fitting basis.
## Not necessary if "direct" is used inside the dft block.
# basis "cd basis"
# * library "Ahlrachs Coulomb Fitting"
# end

set geometry "waterAAO"
charge 0
dft
  direct
  xc b3lyp
  mult 1
  vectors input atomic output "waterAAO.movecs"
  convergence density 1d-8
  grid fine nodisk
  maxiter 100
  mulliken # gives Mulliken and Lowdin population analysis
end
task dft energy
```

*Πρόγραμμα θεμελιώδους κατάστασης DFT*

```
title "water frequencies"

echo

start vibr_water
memory total 10500 mb verify
# memory total 10500 mb stack 9000 mb heap 500 mb global 1000 mb noverify
# 65536 mb = 64 gb, 6 processor cores, let's divide by 8 instead => 8192 mb

#
# Geometry all atoms optimized at b3lyp/6-31G level of theory
#
geometry "water" units angstroms noautosym noautoz
O    0.00000000    0.00000174   -0.13566312
H    0.00000000    0.79100177   -0.70717710
H   -0.00000000   -0.79100351   -0.70717351
end

basis spherical
* library 6-31G
end

set geometry "water"
charge 0
dft
  direct
  xc b3lyp
  mult 1
  vectors input atomic output "water.movecs"
  # convergence density 1d-8
  # grid xfine nodisk
  grid nodisk
  maxiter 100
end

vib
animate 0.2
end

task dft frequencies
```

*Πρόγραμμα δονήσεων*

```

title "water charge oscillation"

echo

start water
memory total 10500 mb stack 9000 mb heap 500 mb global 1000 mb noverify
echo

##
## All atoms optimized at B3LYP/6-31G level of theory AND using CenterofChargeCoordinates.f
##
geometry "H1" units angstroms noautosym nocenter noautoz
H 0.00000000 0.79100055 -0.45721154
end
geometry "O2" units angstroms noautosym nocenter noautoz
O 0.00000000 0.00000052 0.11430244
end
geometry "H3" units angstroms noautosym nocenter noautoz
H 0.00000000 -0.79100473 -0.45720795
end
geometry "water" units angstroms noautosym nocenter noautoz
H 0.00000000 0.79100055 -0.45721154
O 0.00000000 0.00000052 0.11430244
H 0.00000000 -0.79100473 -0.45720795
end

## atomic orbital basis
basis "ao basis" cartesian
* library 6-31g
end

## This step is not necessary if we use "direct".
## Charge density fitting basis.
##
# basis "cd basis"
# * library "Ahlrichs Coulomb Fitting"
# end

set geometry "water"
charge 1
dft
direct
xc b3lyp
mult 2

```

## (i) Μέρος πρώτο

```

vectors input atomic output "water.movecs"
cdft 1 1 charge 0.28 pop lowdin
cdft 2 2 charge 0.44 pop lowdin
cdft 3 3 charge 0.28 pop lowdin
convergence nolevelshifting
convergence density 1d-8
grid fine nodisk
maxiter 1000
end
set lndep:n_dep 0
task dft energy

rt_tddft
tmax 1000.0
dt 0.5
load vectors "water.movecs"
pop lowdin
print cputime energy charge dipole
end
task dft rt_tddft

```

## (ii) Μέρος δεύτερο

Πρόγραμμα *RT-TDDFT*