



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

Μεταβίβαση οπής σε βενζόλιο, τριαζίνη και παρόμοια
μόρια με Ισχυρή Δέσμευση και RT-TDDFT

Λάζαρος Χαλκοπιάδης

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2023



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

**Hole transfer in benzene, triazine and similar molecules
via Tight Binding and RT-TDDFT**

Lazaros Chalkopiadis

Master's Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides

ATHENS 2023

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	iii
Ευχαριστίες	vi
Περίληψη	vii
Abstract	ix
Γλωσσάριο	xi
Συμβολοθήκη	xii
1 Εισαγωγή	1
2 Ισχυρή δέσμευση	4
2.1. Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα	4
2.2. Βασικοί παράμετροι	5
2.2.1. Επιτόπια ενέργεια	5
2.2.2. Ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης	6
2.3. Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	6
2.3.1. Πιθανότητα και μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης φορέα	8
2.3.2. Διπολική ροπή	9
2.3.3. Συχνотικό περιεχόμενο ταλάντωσης - Φάσματα Fourier	9
2.3.4. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου	10
2.3.5. Αρχικές συνθήκες του χρονοεξαρτώμενου προβλήματος	10
3 Θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας	13
3.1. Θεμελιώδης κατάσταση θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας	13
3.2. Χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας	14
3.3. Βελτιστοποίηση γεωμετρίας	15
3.4. Ανάλυση πληθυσμού Löwdin	15
3.5. Κανονικοί τρόποι δονήσεων	16

3.6.	Περιορισμένη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας	17
3.7.	Πραγματικού χρόνου χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας . . .	17
4	Υπολογιστικές λειτουργίες	18
4.1.	Matlab	18
4.2.	NW-Chem	18
4.3.	Jmol	18
4.4.	Στροφές μορίων μέσω Python	19
5	Πολυϊνικές καρβύνες	20
5.1.	Βελτιστοποίηση γεωμετρίας	20
5.2.	Θεμελιώδης κατάσταση	31
5.2.1.	Ελαχιστοποίηση ενέργειας	31
5.2.2.	Ανάλυση πληθυσμού	32
5.2.3.	Δονήσεις	32
5.2.4.	Ενεργειακές στάθμες - Ιδιοδιανύσματα	37
5.3.	Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	45
5.3.1.	Πιθανότητα εύρεσης οπής	46
5.3.2.	Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής	49
5.3.3.	Γρήγορος μετασχηματισμός Fourier πιθανότητας εύρεσης οπής	59
5.3.4.	Διπολική ροπή	61
5.3.5.	Γρήγορος μετασχηματισμός Fourier διπολικής ροπής	63
5.3.6.	Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου	68
5.4.	Συμπεράσματα	74
6	Δικυανοπολυίνα	76
6.1.	Βελτιστοποίηση γεωμετρίας	76
6.2.	Θεμελιώδης κατάσταση	87
6.2.1.	Ελαχιστοποίηση ενέργειας	87
6.2.2.	Ανάλυση πληθυσμού	88
6.2.3.	Δονήσεις	88
6.2.4.	Ενεργειακές στάθμες - Ιδιοδιανύσματα	93
6.3.	Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	100
6.3.1.	Πιθανότητα εύρεσης οπής	101
6.3.2.	Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής	104
6.3.3.	Γρήγορος μετασχηματισμός Fourier πιθανότητας κατάληψης οπής	114
6.3.4.	Διπολική ροπή	114
6.3.5.	Γρήγορος μετασχηματισμός Fourier διπολικής ροπής	117
6.3.6.	Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου	122
6.4.	Συμπεράσματα	125

7 Βενζόλιο	127
7.1. Βελτιστοποίηση γεωμετρίας	127
7.2. Θεμελιώδης κατάσταση	131
7.2.1. Ελαχιστοποίηση ενέργειας	132
7.2.2. Ανάλυση πληθυσμού	132
7.2.3. Δονήσεις	133
7.2.4. Ενεργειακές στάθμες - Ιδιοδιανύσματα	136
7.2.5. Ενεργειακό χάσμα	137
7.3. Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	138
7.3.1. Πιθανότητα εύρεσης οπής	139
7.3.2. Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής	143
7.3.3. Γρήγορος μετασχηματισμός Fourier πιθανότητας εύρεσης οπής	145
7.3.4. Διπολική ροπή	145
7.3.5. Γρήγορος μετασχηματισμός Fourier διπολικής ροπής	147
7.3.6. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου	148
7.4. Συμπεράσματα	149
8 Τριαζίνη	151
8.1. Βελτιστοποίηση γεωμετρίας	151
8.2. Θεμελιώδης κατάσταση	155
8.2.1. Ελαχιστοποίηση ενέργειας	155
8.2.2. Ανάλυση πληθυσμού	155
8.2.3. Δονήσεις	156
8.2.4. Ενεργειακές στάθμες - Ιδιοδιανύσματα	159
8.2.5. Ενεργειακό χάσμα	160
8.3. Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	161
8.3.1. Πιθανότητα εύρεσης οπής	162
8.3.2. Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής	169
8.3.3. Γρήγορος μετασχηματισμός Fourier πιθανότητας εύρεσης οπής	173
8.3.4. Διπολική ροπή	173
8.3.5. Γρήγορος μετασχηματισμός Fourier διπολικής ροπής	176
8.3.6. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου	179
8.4. Συμπεράσματα	181
9 Επίλογος	183
Βιβλιογραφία	185

Ευχαριστίες

Πριν από την παρουσίαση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όσους βοήθησαν με άμεσο και έμμεσο τρόπο στην εξέλιξή της. Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου και αναπληρωτή καθηγητή του τομέα Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης του τμήματος Φυσικής ΕΚΠΑ κ. Κωνσταντίνο Σιμσερίδη για την πολύτιμη επιστημονική του καθοδήγηση και την καθοριστική του συμβολή στην εργασία μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Φοίβο Μαυρόπουλο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Βλάσιο Λυκοδήμο του τομέα Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης του τμήματος Φυσικής ΕΚΠΑ που δέχτηκαν να είναι μέλη της Τριμελούς Επιτροπής για την εξέταση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή κ. Κωνσταντίνο Λαμπρόπουλο του τομέα Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης του τμήματος Φυσικής ΕΚΠΑ για τις πολύτιμες επιστημονικές του συμβουλές σε όλη τη πορεία της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ευχαριστώ τους Διδάκτορες του τμήματος Φυσικής ΕΚΠΑ κ. Μαριλένα Μαντέλα και κ. Ανδρέα Μόρφη για την βοήθεια τους. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την στήριξη και τη βοήθεια που μου προσέφερε όλο αυτό το διάστημα.

Περίληψη

Στη παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία πραγματοποιείται έρευνα ορισμένων μορίων μέσω δύο μεθόδων, την μέθοδο της ισχυρής δέσμευσης (Tight Binding, TB) και τη πραγματικού χρόνου χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (Real Time - Time Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT). Τα υπό μελέτη μόρια είναι το βενζόλιο, η 1,3,5 τριαζίνη, οι πολυϊνικές καρβύνες και τα δικυανοπολυίνια.

Κατά τη μέθοδο της TB, χρησιμοποιούνται τα ατομικά τροχιακά σθένους των ατόμων του μορίου. Για το χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα των μορίων χρησιμοποιείται ως αρχική συνθήκη η τοποθέτηση της οπής σε άτομο άνθρακα ή αζώτου κατά ισοπίθανο τρόπο σε όλα τα ατομικά τροχιακά σθένους του ατόμου με όλους τους πιθανούς συνδυασμούς. Πιο αναλυτικά, τα ατομικά τροχιακά σθένους είναι $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (1, 0, 0, 0), (0, 1, 0, 0), (0, 0, 1, 0), (0, 0, 0, 1), (\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0)$ κ.ο.κ. Επιπλέον, μια αρχική συνθήκη είναι η TB STO-3G, η οποία προκύπτει με τη βοήθεια της βάσης STO-3G στη μέθοδο RT-TDDFT. Συνοπτικά, η συγκεκριμένη αρχική συνθήκη προκύπτει από το γεγονός ότι η βάση STO-3G αποτελείται από αθροίσματα Γκαουσιανών τροχιακών με την ιδιαιτερότητα να έχει συνολικά αριθμό συναρτήσεων όσα και τα είδη ατομικών τροχιακών που χρησιμοποιούνται στην TB. Το ποσοστό κατανομής της οπής στη μέθοδο της RT-TDDFT, το οποίο χρησιμοποιείται στην αρχική συνθήκη της TB προκύπτει από τη συγκεκριμένη ιδιαιτερότητα.

Για τη μέθοδο της RT-TDDFT, χρησιμοποιούνται οι βάσεις 3-21G*, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G**, cc-pVDZ, cc-pVTZ και STO-3G, ανάλογα με το υπό μελέτη μόριο και την ιδιαιτερότητα του.

Η μελέτη των μορίων περιλαμβάνει τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας, την ανάλυση πληθυσμού Löwdin, τις δονήσεις, τις ενεργειακές στάθμες, τα ιδιοδιανύσματα και το ενεργειακό χάσμα τους. Επιπλέον, για το χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα περιλαμβάνεται η πιθανότητα εύρεσης οπής και η μέση πιθανότητα εύρεσης οπής του μορίου, η διπολική ροπή και το συχνοτικό περιεχόμενο του μορίου μέσω του γρήγορου μετασχηματισμού Fourier της διπολικής ροπής και ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης του φορτίου.

Abstract

In this master thesis, molecules are investigated through two methods, the Tight Binding method (TB) and the Real Time - Time Dependent Density Functional Theory (RT-TDDFT). The molecules under study are benzene, 1,3,5 triazine, polyynic carbynes and dicyanopolyynes.

In the method of TB, the valence atomic orbitals' atoms of the molecule are used. For the time-dependent molecule problem, the initial condition is to place the hole in a carbon or nitrogen atom equally likely in all valence atomic orbitals of the atom with all possible combinations. More specifically, the valence atomic orbitals are $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (1, 0, 0, 0), (0, 1, 0, 0), (0, 0, 1, 0), (0, 0, 0, 1), (\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0), (\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$ etc. Furthermore, an initial condition is TB STO-3G, which is obtained with the help of the STO-3G basis in the RT-TDDFT method. In summary, the specific initial condition results from the fact that the basis STO-3G consists of sums of Gaussian orbitals with the peculiarity of having a total number of functions as many as the types of atomic orbitals used in TB. The hole distribution percentage in the method of RT-TDDFT, which is used in the initial condition of TB results from this particularity.

For the RT-TDDFT method, the bases 3-21G*, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G* *, 6-311++G**, cc-pVDZ, cc-pVTZ and STO-3G, depending on the molecule under study and its specificity.

The study of molecules includes geometry optimization, population analysis Löwdin, vibrations, energy levels and eigenvectors, their energy gap. In addition, for the time-dependent problem it includes the probability of finding hole and the mean probability of finding hole of the molecule, the dipole moment and frequency content of the molecule via the fast Fourier transform of the dipole moment, and the mean transfer rate charge.

Γλωσσάριο

Πίνακας 0.1. Γλωσσάριο

Όνομα	Σύντμηση	Name
Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Χαμηλότερο μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Θεωρία Συναρτησειδούς Πυκνότητας	DFT	Density Functional Theory
Πραγματικού Χρόνου Χρονικά Εξαρτώμενη Θεωρία Συναρτησειδούς Πυκνότητας	RT-TDDFT	Real Time - Time Dependent Density Functional Theory
Ισχυρή Δέσμευση	TB	Tight Binding
Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών	LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
πολυϊνικές καρβύνες	pol-sl	polyynic carbynes
δικυανοπολυίνια	dicy-pol	dicyanopolyynes

Συμβολοθήκη

Πίνακας 0.2. Συμβολοθήκη

Συμβολισμός Symbolism	Ονομασία Name
h	η σταθερά του Planck Planck constant
\hbar	η ανηγμένη σταθερά του Planck reduced Planck constant
e	στοιχειώδες φορτίο elementary charge
m	μάζα ηλεκτρονίου electron mass
Z_n	πυρηνικό φορτίο nuclear charge
H_e	Χαμιλτονιανή ηλεκτρονίου electron Hamiltonian
T_e	κινητική ενέργεια ηλεκτρονίου electron kinetic energy
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
U_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 ως συναρτησιακό της πυκνότητας exchange-correlation energy as a functional of density
Ψ_n	κυματοσυνάρτηση του τροχιακού n wavefunction of orbital n
P_{nm}	πίνακας πυκνότητας density matrix
S_{nm}	πίνακας επικάλυψης overlap matrix
$tr(A)$	ίχνος πίνακα A trace of matrix A
N_A^L	ανάλυση πληθυσμού Löwdin Löwdin population analysis
Q_A^L	ατομικό Φορτίο με ανάλυση Löwdin atomic charge with Löwdin population analysis
$w(\vec{r})$	συνάρτηση βάρους weight function
λ_c	πολλαπλασιαστής Lagrange Lagrange multiplier
N_c	επιθυμητός αριθμός ηλεκτρονίων desired electron number
N_c	επιθυμητός αριθμός ηλεκτρονίων desired electron number
k	μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως mean transfer rate

Κεφάλαιο 1

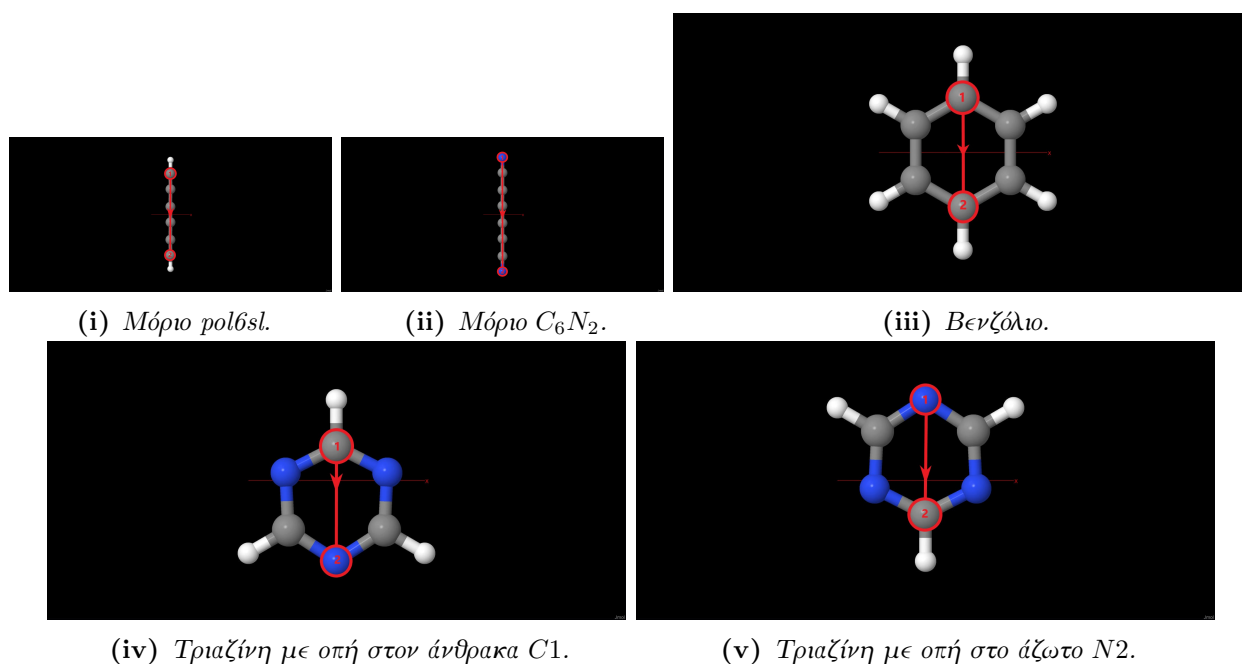
Εισαγωγή

Το βενζόλιο, με μοριακό τύπο C_6H_6 , λόγω της ευρείας χρήσης του από την ανακάλυψη του έχει απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα [1, 2]. Η πρώτη απόπειρα εξήγησης της χημικής του δομής έγινε το 1865 [3], από τον Kekulé, ο οποίος δήλωσε ότι το βενζόλιο είναι ένα κλειστό μόριο εξαγωνικού σχήματος, το οποίο αποτελείται από έξι άνθρακες, καθένας εκ των οποίων συνδέεται με ένα υδρογόνο μέσω ενός απλού δεσμού, ενώ η σύνδεση μεταξύ των ανθράκων αφορούσε διαδοχικά απλούς και διπλούς δεσμούς. Το δομικό μοντέλο του Kekulé αδυνατούσε να επιβεβαιώνει παρατηρήσεις που αφορούσαν την χημεία, την δομή και τη σταθερότητα του μορίου [4]. Η κατανόηση της δομής και του αρωματικού του χαρακτήρα δόθηκε το 1925 [5] από τους Robert Robinson και James Armit και επιβεβαιώθηκε πειραματικά από την Kathleen Lonsdale το 1929 [6] μέσω κρυσταλλογραφίας. Όσον αφορά το βενζόλιο, υπάρχουν εργασίες που παρουσιάζουν πληροφορίες εστιάζοντας εξ ολοκλήρου στο συγκεκριμένο μόριο όπως είναι οι εξής: [7, 8].

Οι τριαζίνες είναι μια κατηγορία ετεροκυκλικών μορίων που περιέχουν άζωτο. Ο μοριακός τύπος των μητρικών μορίων είναι $C_3H_3N_3$ και υπάρχουν σε τρεις ισομερείς μορφές. Η δομή των τριαζινών είναι παρόμοια με εκείνη του βενζολίου, δηλαδή εμφανίζουν εξαμελή επίπεδο δακτύλιο όπως το βενζόλιο με τη διαφορά τριών ανθράκων που αντικαθίστανται από άζωτα. Τα τρία ισομερή της τριαζίνης διακρίνονται από τις θέσεις των ατόμων αζώτου και αναφέρονται ως 1,2,3 τριαζίνη, 1,2,4 τριαζίνη και 1,3,5 τριαζίνη από τις οποίες η τελευταία μελετάται στη παρούσα εργασία.

Ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και άλλες αλλότροπες μορφές άνθρακα, όπως η μορφή των καρβύνων (carbynes) [9–12]. Οι καρβύνες είναι μονοδιάστατες αλυσίδες άνθρακα πάχους ενός ατόμου και διαστάσεων νανοκλίμακας. Οι καρβύνες διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις κουμουλενικές (cumulenic) και τις πολυϊνικές (polyynic). Οι κουμουλενικές αποτελούνται από άτομα άνθρακα ισαπέχοντα μεταξύ τους, τα οποία συνδέονται με διπλούς δεσμούς. Οι πολυϊνικές απαρτίζονται από άτομα άνθρακα με διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ τους, τα οποία συνδέονται με απλούς (ή κοντούς) και τριπλούς (ή μακριούς) δεσμούς εναλλάξ [13]. Επομένως, για να κριθεί το είδος των καρβυνών (κουμουλενικές ή πολυϊνικές), ορίζεται η εναλλαγή του μήκους δεσμού (Bond Length Alteration [14]) ως η διαφορά των αποστάσεων μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και ένα άλλο είδος πολυϊνικών καρβυνών, τα λεγόμενα δικυανοπολυϊνία (dicyanopolyynes). Αυτές είναι επίσης μονοδιάστατες αλυσίδες ανθράκων, με την



Εικόνα 1.1. Τα υπό μελέτη μόρια.

διαφορά ότι έχουν στα άκρα τους από ένα κυάνιο ($-CN$) και οι άνθρακες στο υπόλοιπο μόριο έχουν κοντούς και μακριούς δεσμούς εναλλάξ. Όσον αφορά τις καρβύνες, υπάρχουν εργασίες με περισσότερες λεπτομέρειες που εστιάζουν εξ ολοκλήρου στα συγκεκριμένα μόρια όπως [15, 16].

Ανακεφαλαιώνοντας, στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν δύο είδη μορίων. Το πρώτο είδος είναι τα κυκλικά συμμετρικά μόρια και το δεύτερο τα γραμμικά μόρια. Στο πρώτο είδος τα μόρια που μελετήθηκαν ήταν το βενζόλιο και η 1,3,5 τριαζίνη, ενώ στο δεύτερο είδος μορίων οι πολυϊνικές καρβύνες και τα δικυανοπολυϊνία. Παρόλο που φαινομενικά τα δύο είδη μορίων είναι διαφορετικά μεταξύ τους, εμφανίζουν μια σημαντική ομοιότητα, η οποία κέντρισε το ενδιαφέρον και αποφασίστηκε να παρουσιαστούν και τα δύο είδη μορίων στην ίδια εργασία. Αρχικά όλα τα μόρια αποτελούνται από άτομα άνθρακα C , αζώτου N και υδρογόνου H , συνεπώς η οπή που δημιουργείται στο μόριο, γίνεται είτε στον άνθρακα, είτε στο άζωτο. Συνοπτικά, η ομοιότητα που παρατηρήθηκε ήταν η κοινή παρουσία ανάμεσα στα μόρια μια μορφή επικοινωνίας μεταξύ των ατομικών τροχιακών $2s$ και $2p_y$ στο άτομο που δημιουργούνται η οπή. Η μορφή επικοινωνίας είναι μια μορφή επικάλυψης των ατομικών τροχιακών παρόλο που δουλεύουμε στο πλαίσιο της Ισχυρής Δέσμησης (Tight Binding, TB) και όπως θα παρουσιαστεί στο κεφάλαιο (2) οι επικαλύψεις μεταξύ των ατομικών τροχιακών έχουν θεωρηθεί αμελητέες. Πιο συγκεκριμένα, όταν δημιουργείται η οπή στο $2s$ ατομικό τροχιακό παρουσιάζεται μια σημαντική πιθανότητα εύρεσης οπής στο $2p_y$ στο πέρασμα του χρόνου παρόλο που οι επικαλύψεις είναι αμελητέες και αντίστροφα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο άξονας y δεν είναι τυχαίος καθώς ο προσανατολισμός των μορίων έχει επιλεγεί και ακολουθεί την κατεύθυνση που παρουσιάζεται στην εικόνα (1.1).

Η μελέτη των μορίων γίνεται με δύο μεθόδους, την ισχυρή δέσμηση (Tight Binding, TB) και την πραγματικού χρόνου χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (Real Time -

Time Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT). Στη μέθοδο της TB χρησιμοποιούνται τα ατομικά τροχιακά σθένους του κάθε ατόμου και στη RT-TDDFT γίνεται χρήση των βάσεων, 3-21G*, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G**, cc-pVDZ, cc-pVTZ και STO-3G.

Αναλυτικότερα, στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται, στο κεφάλαιο (2) το θεωρητικό υπόβαθρο για το πρότυπο της ισχυρής δέσμευσης (Tight Binding, TB). Στο κεφάλαιο (3) αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο της πραγματικού χρόνου χρονικά εξαρτώμενης θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας (Real Time - Time Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT). Στα κεφάλαια (5), (6), (7) και (8) παρατίθενται τα αποτελέσματα των πολυϊνικών καρβυνών, των δικυανοπολυϊνίων, του βενζολίου και της 1,3,5 τριαζίνης, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αποτελούνται από τη βελτιστοποίηση γεωμετρίας, την ανάλυση πληθυσμού Löwdin, τις δονήσεις, τις ενεργειακές στάθμες και τα ιδιοδιανύσματα, το ενεργειακό χάσμα, την πιθανότητα εύρεσης οπής και την μέση πιθανότητα εύρεσης οπής, τη διπολική ροπή το γρήγορο μετασχηματισμό Fourier της διπολικής ροπής και τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου.

Κεφάλαιο 2

Ισχυρή δέσμευση

2.1. Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Ως χρονοανεξάρτητο πρόβλημα ορίζεται η μελέτη ενός μορίου, η οποία βασίζεται στην επίλυση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger,

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.1)$$

όπου $|\Psi\rangle$ είναι η κυματοσυνάρτηση του μορίου, \hat{H} ο τελεστής της χαμιλτονιανής του μορίου και E η ιδιοενέργεια του μορίου. Για την κυματοσυνάρτηση του μορίου χρησιμοποιείται η μέθοδος Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO) [17], δηλαδή η κυματοσυνάρτηση του μορίου ορίζεται ως

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{n,i} |\phi_{n,i}\rangle, \quad (2.2)$$

όπου n είναι ο αριθμός των ατόμων του μορίου και i ο αριθμός των ατομικών τροχιακών του εκάστοτε ατόμου. Στη μελέτη των μορίων χρησιμοποιούνται τα ατομικά τροχιακά σθένους των ατόμων του μορίου. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.1) και (2.2), προκύπτει

$$\hat{H} \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{n,i} |\phi_{n,i}\rangle = E \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{n,i} |\phi_{n,i}\rangle,$$

πολλαπλασιάζοντας με $\langle \phi_{m,j} |$,

$$\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{n,i} \langle \phi_{m,j} | \hat{H} | \phi_{n,i} \rangle = E \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{n,i} \langle \phi_{m,j} | \phi_{n,i} \rangle.$$

Σε αυτό το σημείο χρησιμοποιείται το πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης (Tight Binding - TB), δηλαδή κάθε ηλεκτρόνιο είναι ισχυρά δέσμιο στο ατομικό τροχιακό που ανήκει και επομένως η επικάλυψη από ατομικά τροχιακά άλλων ατόμων είναι αμελητέα. Χρησιμοποιώντας μορφή πινάκων για

τη περιγραφή των ιδιοκαταστάσεων ορίζεται, $\langle \phi_{m,j} | \phi_{n,i} \rangle = \delta_{m,n} \delta_{j,i}$ και $\langle \phi_{m,j} | \hat{H} | \phi_{n,i} \rangle = H_{m,j,n,i}$, δηλαδή,

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{n,i} H_{m,j,n,i} &= E \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I c_{n,i} \delta_{m,n} \delta_{j,i} \Rightarrow \\ \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I (H_{m,j,n,i} - E \delta_{m,n} \delta_{j,i}) c_{n,i} &= 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Οι δείκτες m, j, n, i ορίζονται ως γενικοί δείκτες εφόσον τα ζευγάρια n, i και m, j αναφέρονται στο ίδιο σύστημα. Επομένως, ορίζεται $(n, i) := k$. Σε μορφή πίνακα,

$$\begin{bmatrix} H_{1,1} - E & H_{1,2} & \cdots & H_{1,K} \\ H_{2,1} & H_{1,1} - E & \cdots & H_{2,K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{K,1} & H_{K,1} & \cdots & H_{K,K} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_K \end{bmatrix} = 0 \quad (2.4)$$

Στη συνέχεια, στο πλαίσιο της TB, θεωρείται ότι το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταπηδήσει μόνο μεταξύ γειτονικών ατόμων, δηλαδή μεταξύ πρώτων γειτόνων, το οποίο σημαίνει ότι η αλληλεπίδραση μόνο των πρώτων γειτόνων του κάθε ατόμου είναι σημαντική.

Το σύστημα (2.4) λύνεται με διαγωνοποίηση του πίνακα της χαμιλτονιανής διαστάσεων $K \times K$, από την οποία προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα του προβλήματος. Τα ιδιοδιανύσματα που προκύπτουν από τη διαγωνοποίηση μπορούν να δώσουν τον υπολογισμό του χαρακτήρα της ενεργειακής στάθμης. Πιο αναλυτικά, έστω ότι το πρώτο άτομο ενός μορίου είναι ένας άνθρακας, δηλαδή διαθέτει τα ατομικά τροχιακά σθένους $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$. Επομένως, τα τέσσερα πρώτα στοιχεία των ιδιοδιανυσμάτων που θα προκύψουν από την διαγωνοποίηση, θα αντιστοιχούν στα ατομικά τροχιακά σθένους του πρώτου ατόμου. Έτσι, το τετράγωνο του πλάτους των στοιχείων δίνει το ποσοστό του χαρακτήρα της συγκεκριμένης ενεργειακής κατάστασης. Συμπερασματικά, τα τετράγωνα του πλάτους των στοιχείων των ιδιοδιανυσμάτων δίνουν τον χαρακτήρα των ενεργειακών καταστάσεων ενός μορίου.

2.2. Βασικοί παράμετροι

Το σύστημα (2.4) λύνεται με διαγωνοποίηση του πίνακα της χαμιλτονιανής διαστάσεων $K \times K$, από την οποία προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα του προβλήματος. Σε απλές ή συμμετρικές περιπτώσεις αυτό γίνεται αναλυτικά, αλλιώς γίνεται σε αριθμητική διαγωνοποίηση. Για να πραγματοποιηθεί η διαγωνοποίηση χρειάζονται οι τιμές των στοιχείων πίνακα της χαμιλτονιανής, $H_{m,j,n,i}$. Τα διαγώνια στοιχεία πίνακα λέγονται επιτόπιες ενέργειες, ενώ τα μη διαγώνια στοιχεία πίνακα συσχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις των γειτονικών ατόμων.

2.2.1. Επιτόπια ενέργεια

Ως επιτόπια ορίζεται η ενέργεια του ηλεκτρονίου στο ατομικό τροχιακό του ατόμου στο οποίο ανήκει. Χρησιμοποιήθηκε η παραμετροποίηση [18, 19], η οποία έχει φτιαχτεί με στόχο τις βάσεις

των νουκλεϊκών οξέων,

$$\begin{aligned} E_H(1s) &= -13.64 \text{ eV}, \\ E_C(2s) &= -13,18 \text{ eV}, \quad E_C(2p) = -6.70 \text{ eV}, \\ E_N(2s) &= -14,51 \text{ eV}, \quad E_N(2p) = -9.55 \text{ eV}. \end{aligned}$$

2.2.2. Ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης

Για τα μη διαγώνια στοιχεία πίνακα $H_{m,j,n,i}$ με $m \neq n$, $j \neq i$, τα οποία συσχετίζουν γειτονικά άτομα, χρησιμοποιούνται τα ολοκληρώματα αλληλεπίδρασης δύο κέντρων Slater - Koster [20] (Slater - Koster two-center interaction integrals), δηλαδή

$$V_{ss} = V_{ss\sigma} \quad (2.5)$$

$$V_{sx} = \xi_1 V_{sp\sigma} \quad (2.6)$$

$$V_{xx} = \xi_1^2 V_{pp\sigma} + (1 - \xi_1^2) V_{pp\pi} \quad (2.7)$$

$$V_{xy} = \xi_1 \xi_2 (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \quad (2.8)$$

όπου ξ_1 , ξ_2 είναι τα κατευθυντικά συνημίτονα (directional cosines) του $\vec{d} = \vec{j}\vec{i}$, το οποίο δείχνει από το άτομο i προς το άτομο j . Για τις τιμές $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$, $V_{pp\pi}$ χρησιμοποιούνται οι εκφράσεις τύπου Harrison, οι οποίες έχουν τη μορφή

$$V_\chi = \chi \frac{\hbar^2}{md^2}, \quad (2.9)$$

όπου m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου και d είναι η απόσταση των δύο κέντρων (ατόμων). Οι τιμές των χ , της παραμετροποίησης, είναι $\chi_{ss\sigma} = -1.32$, $\chi_{sp\sigma} = -1.42$, $\chi_{pp\pi} = -0.73$, $\chi_{pp\sigma} = 2.22$. Όπου εμπλέκεται άτομο υδρογόνου, η αλληλεπίδραση πολλαπλασιάζεται με παράγοντα $b = 0.70$ προκύψαντα από την βελτιστοποίηση.

2.3. Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Ως χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα, σε αντιστοιχία με το χρονοανεξάρτητο πρόβλημα, ορίζεται η μελέτη του μορίου στην εξέλιξη του χρόνου, επιβάλλοντας μια αρχική συνθήκη στο σύστημα. Η μελέτη βασίζεται στην επίλυση της χρονοεξαρτώμενης εξίσωσης Schrödinger [21],

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (2.10)$$

όπου $|\Psi(t)\rangle$ είναι η κυματοσυνάρτηση του μορίου, \hat{H} ο τελεστής της χαμιλτονιανής του μορίου και E η ιδιοενέργεια του μορίου. Η κυματοσυνάρτηση του μορίου ορίζεται ως

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I C_{n,i}(t) |\phi_{n,i}\rangle. \quad (2.11)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.10) και (2.11), προκύπτει

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I C_{n,i}(t) |\phi_{n,i}\rangle = \hat{H} \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I C_{n,i}(t) |\phi_{n,i}\rangle,$$

πολλαπλασιάζοντας με $\langle \phi_{m,j} |$,

$$i\hbar \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I \frac{\partial C_{n,i}(t)}{\partial t} \langle \phi_{m,j} | \phi_{n,i} \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I C_{n,i}(t) \langle \phi_{m,j} | \hat{H} | \phi_{n,i} \rangle.$$

Χρησιμοποιώντας το πρότυπο της TB προκύπτει,

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I \frac{\partial C_{n,i}(t)}{\partial t} \delta_{m,n} \delta_{j,i} &= \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I C_{n,i}(t) H_{m,j,n,i} \Rightarrow \\ i\hbar \frac{\partial C_{m,j}(t)}{\partial t} - \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I C_{n,i}(t) H_{m,j,n,i} &= 0. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Η εξίσωση (2.12) είναι μια διαφορική εξίσωση και γράφεται υπό μορφή πινάκων,

$$\dot{\vec{X}}(t) = -\frac{i}{\hbar} H \cdot \vec{X}(t), \quad (2.13)$$

όπου H ο πίνακας της χαμιλτονιανής και $\vec{X}(t)$ ο πίνακας στήλη των συντελεστών,

$$\vec{X}(t) = \begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_K(t) \end{bmatrix}. \quad (2.14)$$

Ο δείκτης $k = 1, 2, \dots, K$ είναι ένας γενικός δείκτης από τους πολλαπλούς δείκτες $(n, i) := k$. Η διαφορική εξίσωση (2.13) έχει γενική λύση της μορφής,

$$\vec{X}(t) = \vec{u} e^{-\frac{i}{\hbar} E t}. \quad (2.15)$$

Αντικαθιστώντας την (2.15) στην (2.13) προκύπτει,

$$H \vec{u} = E \vec{u}, \quad (2.16)$$

δηλαδή καταλήγει σε ένα πρόβλημα ιδιοτιμών - ιδιοδιανυσμάτων διαστάσεων $K \times K$. Αν τα ιδιοδιανύσματα είναι γραμμικώς ανεξάρτητα τότε ο πίνακας στήλη $\vec{X}(t)$ είναι

$$\vec{X}(t) = \sum_{k=1}^K \sigma_k \vec{u}_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}, \quad (2.17)$$

όπου οι τιμές των συντελεστών $\{\sigma_k\}$ υπολογίζονται από τις αρχικές συνθήκες που επιβάλλονται στο σύστημα. Η έννοια της αρχικής συνθήκης αναφέρεται στο γεγονός που θα τοποθετηθεί ο φορέας την χρονική στιγμή $t = 0$ ή πιο συγκεκριμένα σε ποιο ατομικό τροχιακό ατόμου του μορίου θα τοποθετηθεί η σπή ή το ηλεκτρόνιο. Επομένως, αν θεωρηθεί ότι ο φορέας τοποθετείται στο πρώτο τροχιακό του πρώτου ατόμου, τότε θα ήταν

$$\vec{X}(0) = \begin{bmatrix} C_1(0) \\ C_2(0) \\ \vdots \\ C_K(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.18)$$

Στη συνέχεια,, ορίζοντας πίνακα με το σύνολο των ιδιοδιανυσμάτων,

$$\vec{V} = [\vec{u}_1 \quad \vec{u}_2 \quad \dots \quad \vec{u}_K] = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & \dots & u_{1K} \\ u_{21} & u_{22} & \dots & u_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_{K1} & u_{K2} & \dots & u_{KK} \end{bmatrix}. \quad (2.19)$$

και πίνακα στήλη με το σύνολο των συντελεστών $\{\sigma_k\}$,

$$\vec{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \vdots \\ \sigma_K \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

Έτσι μπορούν να υπολογιστούν οι συντελεστές $\{\sigma_k\}$,

$$\vec{X}(0) = \vec{V} \cdot \vec{\sigma} \quad \Rightarrow \quad \vec{\sigma} = \vec{V}^{-1} \cdot \vec{X}(0) \quad (2.21)$$

2.3.1. Πιθανότητα και μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης φορέα

Η πιθανότητα εύρεσης του φορέα προκύπτει από το τετράγωνο του πλάτους των συντελεστών $C_k(t)$, (2.14) και (2.17), δηλαδή [22],

$$|C_k(t)|^2 = \sum_{l=1}^L \sigma_l^2 u_{kl}^2 + 2 \sum_{l,l'=1}^L \sum_{l'>l} \sigma_l \sigma_{l'} \cdot u_{kl} u_{kl'} \cdot \cos\left(\frac{E_l - E_{l'}}{\hbar} t\right) \quad (2.22)$$

και μέση χρονικά πιθανότητα σε χρονικό διάστημα τ υπολογίζεται από

$$\begin{aligned} \langle |C_k(t)| \rangle &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt |C_k(t)|^2 \Rightarrow \\ \langle |C_k(t)|^2 \rangle &= \sum_{l=1}^L \sigma_l^2 u_{kl}^2 + \frac{2}{\tau} \sum_{l,l'=1}^L \sum_{l'>l} \sigma_l \sigma_{l'} \cdot u_{kl} u_{kl'} \int_0^\tau dt \cos\left(\frac{E_l - E_{l'}}{\hbar} t\right). \end{aligned} \quad (2.23)$$

2.3.2. Διπολική ροπή

Η διπολική ροπή (Dipole Moment - DM) του μορίου ορίζεται ως το άθροισμα των θέσεων των ατόμων από το κέντρο φορτίου του μορίου (Center of Charge - CC) επί την πιθανότητα εύρεσης οπής του αντίστοιχου ατόμου:

$$DM = \sum_{n=1}^N R_n |C_n(t)|^2, \quad (2.24)$$

όπου ο δείκτης n αντιστοιχεί στο n -οστό άτομο του μορίου και R_n είναι το άνυσμα θέσης του n -οστό ατόμου από το CC. Για να υπολογιστεί το R_n χρειάζεται πρώτα την εύρεση του CC, χρησιμοποιώντας τις θέσεις r_n των ατόμων του μορίου από ένα αυθαίρετο σημείο του χώρου. Έπειτα, υπολογίζεται το άνυσμα του CC από,

$$r_{CC} = \frac{\sum_{n=1}^N r_n q_n}{\sum_{n=1}^N q_n}, \quad (2.25)$$

όπου q_n είναι το φορτίο του n -οστού ατόμου. Έτσι, το R_n δίνεται από την σχέση,

$$R_n = r_n - r_{CC}. \quad (2.26)$$

Η διπολική ροπή παρατηρείται ότι εξαρτάται από τη χωροταξική μορφή των ατόμων του μορίου και την ηλεκτρονική δομή του. Επομένως, παρουσιάζει μια προτιμητέα διεύθυνση διάδοσης στο μόριο. Για αυτόν τον σκοπό στη μελέτη που διεξάγεται όλα τα μόρια στρέφονται με τέτοιο τρόπο ώστε η προτιμητέα διεύθυνση διάδοσης να είναι ένας από τους άξονες x , y , z .

2.3.3. Συχνотικό περιεχόμενο ταλάντωσης - Φάσματα Fourier

Το συχνотικό περιεχόμενο της ταλάντωσης του n -οστού ατόμου για το i -οστό ατομικού τροχιακού ή αλλιώς με τον γενικό δείκτη $k := (n\text{-οστού ατόμου}, i\text{-οστού ατομικού τροχιακού})$ θα μελετηθεί με τη βοήθεια του Γρήγορου Μετασχηματισμού Fourier (Fast Fourier Transform - FFT). Οι χαρακτηριστικές συχνότητες ορίζονται ως,

$$f_{ll'} = \frac{1}{T_{ll'}} = \frac{E_l - E_{l'}}{\hbar}, \quad (2.27)$$

και εφαρμόζοντας τον μετασχηματισμό Fourier στην (2.22), προκύπτουν τα πλάτη [22], [23],

$$|F_k(f)| = \sum_{l=1}^L \sigma_l^2 u_{kl}^2 \delta(f) + 2 \left| \sum_{l,l'=1}^L \sigma_l \sigma_{l'} u_{kl} u_{kl'} \delta(f - f_{ll'}) \right|. \quad (2.28)$$

Τα πλάτη Fourier είναι αντιπροσωπευτικά για το κάθε υπό μελέτη μόριο.

Για τη λήψη του συχνотικού περιεχομένου χρησιμοποιείται ο FFT, ο οποίος αποτελεί έναν οικονομικότερο χρονικά τρόπο μετασχηματισμού συναρτήσεων από το πεδίο του χρόνου στο πεδίο των συχνοτήτων. Ο FFT είναι ένας αλγόριθμος που υπολογίζει τον διακριτό μετασχηματισμό Φουριερ (Discrete Fourier Transform - DrFT). Ο FFT καταφέρνει να μειώσει την πολυπλοκότητα του υπολογισμού του DrFT από $O(N^2)$, το οποίο προκύπτει εάν εφαρμοστεί ο ορισμός του DrFT, σε $O(N \log(N))$, όπου N είναι ο αριθμός των τιμών.

2.3.4. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου

Ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου, $k_{n \rightarrow m}$, αποτελεί το ρυθμό διάδοσης του φορέα από το n -οστό άτομο στο m -οστό και ορίζεται ως

$$k_{n \rightarrow m} = \frac{\langle |C_m(t)|^2 \rangle}{t_{n \rightarrow m}}, \quad (2.29)$$

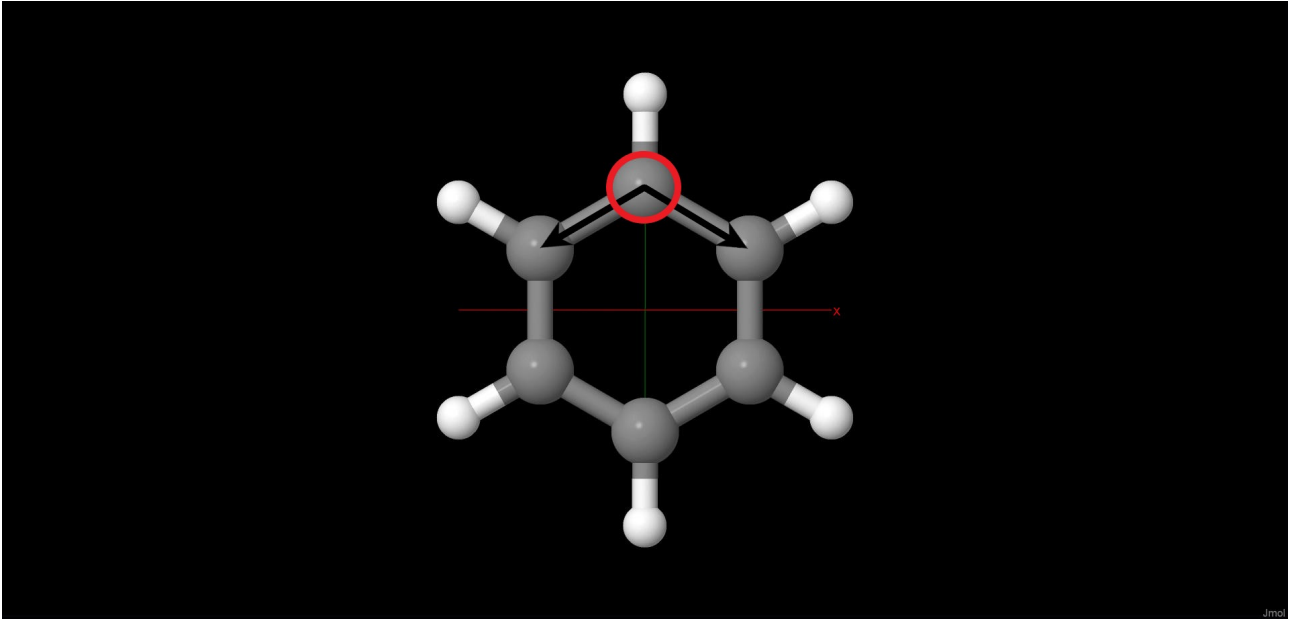
όπου ο χρόνος $t_{n \rightarrow m}$ είναι η στιγμή εκείνη που θα εξισωθεί η πιθανότητα εύρεσης του φορέα με την μέση πιθανότητα εύρεσης του φορέα, δηλαδή

$$|C_n(t)|^2 = \langle |C_n(t)|^2 \rangle. \quad (2.30)$$

Για τον υπολογισμό του χρόνου $t_{n \rightarrow m}$ γίνεται χρήση αριθμητικών μεθόδων.

2.3.5. Αρχικές συνθήκες του χρονοεξαρτώμενου προβλήματος

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται μια συζήτηση για τις αρχικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για το χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα. Όπως αναφέρθηκε (2.3.) στην εξίσωση (2.18), η συνθήκη αρχική συνθήκη είναι να τοποθετείται η μονάδα (1) στο ατομικό τροχιακό του ατόμου που δημιουργείται ο φορέας και στα υπόλοιπα ατομικά τροχιακά των ατόμων να τοποθετείται το μηδέν (0). Αυτή η αρχική συνθήκη προκύπτει από το απλουστευμένο σύστημα όπου οι συντελεστές περιέγραφαν ένα μοναδικό ατομικό τροχιακό του ατόμου (π μοριακή δομή) και όχι πολλαπλά ατομικά τροχιακά των ατόμων. Σε αυτήν τη περίπτωση που χρησιμοποιούνται πολλαπλά ατομικά τροχιακά για το κάθε άτομο και πιο συγκεκριμένα τα ατομικά τροχιακά σθένους των ατόμων, οι αρχικές συνθήκες περιπλέκονται αρκετά. Υπάρχει άμεση ανάγκη να τοποθετηθεί ο φορέας όχι απαραίτητα σε ένα μοναδικό ατομικό τροχιακό αλλά σε πολλά ατομικά τροχιακά ενός ατόμου, καθώς είναι πιο ρεαλιστικό φαινόμενο να δημιουργηθεί ο φορέας γενικά σε ένα συγκεκριμένο άτομο και όχι σε ένα συγκεκριμένο ατομικό τροχιακό. Επομένως, με βάση αυτή τη σκέψη πρέπει να βρεθεί ένας τρόπος να τοποθετείται σωστά ο φορέας σε πολλαπλά ατομικά τροχιακά ενός ατόμου. Το πρόβλημα που δημιουργήθηκε ήταν ότι, για παράδειγμα ο φορέας όταν τοποθετούνταν στο βενζόλιο, σε ένα άτομο άνθρακα (κυκλωμένο άτομο C , εικόνα (2.1.)), στο ατομικό τροχιακό $2p_x$ και σε οποιοδήποτε άλλο ατομικό τροχιακό του ίδιου άνθρακα, υπήρχε μια προτιμητέα κατεύθυνση του φορέα και δεν ήταν ισοδύναμοι οι δρόμοι (μαύρα βέλη, εικόνα (2.1.)). Αυτό το φαινόμενο δεν εμφανιζόταν όταν τοποθετούσαμε το φορέα μόνο στο ατομικό τροχιακό $2p_x$, δηλαδή οι δύο δρόμοι ήταν ισοδύναμοι, με αυτό να σημαίνει ότι εμφανιζόταν στους γειτονικούς άνθρακες ίση μέση πιθανότητα εύρεσης φορέα και ίσος μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το ζήτημα στις αρχικές συνθήκες τοποθετήθηκε μέσω δοκιμών μια φάση $e^{i\frac{\pi}{2}}$ η οποία διόρθωνε το ζήτημα με τη μέση πιθανότητα εύρεσης οπής, αλλά παραμένει ανοιχτό το ζήτημα με το μέσο ρυθμό μεταβίβασης φορτίου. Δηλαδή η αρχική συνθήκη του βενζολίου τοποθετώντας στον πρώτο άνθρακα μια οπή,



Εικόνα 2.1. Βενζόλιο, δρόμοι του φορέα όταν τοποθετείται στο ατομικό τροχιακό $2p_x$.

ισοδύναμα σε όλα τα ατομικά τροχιακά σθένους του, ήταν

$$\vec{X}(0) = \begin{bmatrix} C_1(0) \\ C_2(0) \\ C_3(0) \\ C_4(0) \\ C_5(0) \\ \vdots \\ C_K(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \cdot e^{i\frac{\pi}{2}} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \cdot e^{-i\frac{\pi}{2}} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.31)$$

Επιπλέον, μια παρατήρηση η οποία αξίζει να σημειωθεί είναι ότι, όταν τοποθετείται η οπή σε ένα μοναδικό ατομικό τροχιακό και συγκεκριμένα στο $2s$ ή στο $2p_y$ παρατηρείται ότι η οπή στο πέρασμα του χρόνου μεταφέρεται στο αντίστοιχο άδείο ατομικό τροχιακό, δηλαδή αν τοποθετηθεί η οπή στο $2s$ στο πέρασμα του χρόνου θα υπάρξει πιθανότητα εύρεσης οπής και στο $2p_y$. Αυτό το φαινόμενο δεν παρουσιάζεται αν τοποθετηθεί η οπή στο $2p_x$ ή στο $2p_z$, το οποίο είναι και το αναμενόμενο εφόσον έχουν αγνοηθεί όλες οι επικαλύψεις των ατομικών τροχιακών στο πλαίσιο της TB. Συμπεραίνεται ότι τα ατομικά τροχιακά $2s$ και $2p_y$ έχουν μια μορφή επικοινωνίας, ανταλλάσσοντας φορτίο μεταξύ τους.

Οι αρχικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται στη μελέτη των μορίων είναι, $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (1, 0, 0, 0), (0, 1, 0, 0), (0, 0, 1, 0), (0, 0, 0, 1), (\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0), (\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0), (\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}), (0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0), (0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}), (0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}), (\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0), (\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0, \frac{1}{\sqrt{3}}), (\frac{1}{\sqrt{3}}, 0, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}), (0, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Σε αυτό το σημείο σημειώνεται ότι λόγω εξοικονόμησης χώρου στα αποτελέσματα θα χρησιμοποιηθούν λίγο πιο απλουστευμένες οι παραπάνω αρχικές συνθήκες. Το κλάσμα-συντελεστής

δεν θα γράφεται, αλλά θα γράφεται με μονάδα (1) εννοώντας την αναλογία μεταξύ των ατομικών τροχιακών. Για παράδειγμα

$$(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \longrightarrow (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (1, 0, 1, 1),$$

δηλαδή δεν γράφουμε τον συντελεστή $\frac{1}{\sqrt{3}}$ αφήνοντας να εννοηθεί.

Επιπλέον, χρησιμοποιείται μια τελευταία αρχική συνθήκη, η TB STO-3G, η οποία προκύπτει με τη βοήθεια της βάσης STO-3G στη μέθοδο RT-TDDFT. Συνοπτικά, η συγκεκριμένη αρχική συνθήκη προκύπτει από το γεγονός ότι η βάση STO-3G χρησιμοποιεί αθροίσματα Γκαουσιανών τροχιακών με την ιδιαιτερότητα ότι παρουσιάζει συνολικά αριθμό συναρτήσεων όσα και τα είδη ατομικών τροχιακών που χρησιμοποιούνται στην TB. Με αυτή την ιδιαιτερότητα προκύπτει το ποσοστό κατανομής της οπής στη μέθοδο της RT-TDDFT, το οποίο και χρησιμοποιείται στην αρχική συνθήκη της TB.

Κεφάλαιο 3

Θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας

3.1. Θεμελιώδης κατάσταση θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας

Η μελέτη ενός συστήματος με πολλά ηλεκτρόνια βασίζεται στην επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για ένα δυναμικό που περιγράφει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σωματίδια (ηλεκτρόνια, πυρήνες ατόμων), τα οποία αποτελούν το υλικό. Η πλήρης χαμιλτονιανή του συστήματος θα περιέχει τις κινητικές, δυναμικές ενέργειες των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, και την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ τους. Χρησιμοποιώντας την αδιαβατική προσέγγιση ή προσέγγιση Born-Oppenheimer που βασίζεται στο γεγονός ότι οι ταχύτητες των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερες από τις ταχύτητες των πυρήνων, λόγω της σχετικά πολύ μικρής μάζας τους, αγνοείται η επίδραση της κίνησης των πυρήνων στην κίνηση των ηλεκτρονίων. Δηλαδή, θεωρείται η κίνηση των ηλεκτρονίων και η κίνηση των θετικών πυρήνων ανεξάρτητες μεταξύ τους. Η εξίσωση Schrödinger για την κίνηση των ηλεκτρονίων είναι

$$\hat{H}_e|\Psi\rangle = [\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext}]|\Psi\rangle, \quad (3.1)$$

όπου \hat{T}_e είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, \hat{V}_{e-e} η απωστική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων και \hat{V}_{ext} είναι η ενέργεια από το εξωτερικό πεδίο λόγω των θετικά φορτισμένων ακίνητων πυρήνων. Για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger θα χρησιμοποιηθεί η θεωρία συναρτησοειδούς της πυκνότητας (Density Functional Theory - DFT [24, 25]). Επιπλέον, για τη μέθοδο της DFT θα χρησιμοποιηθεί το πακέτο υπολογιστικής φυσικής - χημείας, NWChem. Η DFT θα χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων της θεμελιώδους κατάστασης, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της συνολικής ενέργειας ενός συστήματος πολλών σωμάτων, για τη μελέτη δομικών και δονητικών ιδιοτήτων. Η DFT βασίζεται στη πυκνότητα ηλεκτρονίων ενός συστήματος, $\rho(\vec{r})$, η οποία εξαρτάται από τις τρεις (3) χωρικές μεταβλητές. Έτσι, η κυματοσυνάρτηση του συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως συναρτησιακό της ηλεκτρονικής πυκνότητας,

$$\Psi_0(\vec{r}) = \Psi_0[\rho_0(\vec{r})]. \quad (3.2)$$

Για την περιγραφή ενός συστήματος N αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων με εξισώσεις ανεξάρτητων ηλεκτρονίων, οι Kohn και Sham [26] πρότειναν το χωρισμό του ενεργειακού συναρτησιακού ως,

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \Rightarrow \quad (3.3)$$

$$E[\rho] = T[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[\rho], \quad (3.4)$$

όπου E_{xc} είναι η ενέργεια ανταλλαγής και συσχετισμού, $V_{ext}(\vec{r})$ είναι το εξωτερικό δυναμικό, $\int d^3r \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ είναι το δυναμικό Hartree. Επειδή, τα σωματίδια στο σύστημα Kohn-Sham είναι φερμιόνια που δεν αλληλεπιδρούν, η κυματοσυναρτήρηση Kohn-Sham είναι μια ορίζουσα Slater κατασκευασμένη από ένα σύνολο τροχιακών που είναι οι λύσεις χαμηλότερης ενέργειας της εξίσωσης

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ks}(\vec{r})\right]\Psi_n(\vec{r}) = E_n\Psi_n(\vec{r}) \quad (3.5)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις ($\Psi_n(\vec{r})$) που ικανοποιούν την εξίσωση (3.5) αναπαράγουν την ηλεκτρονική πυκνότητα

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N \Psi_n^*(\vec{r})\Psi_n(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N |\Psi_n(\vec{r})|^2. \quad (3.6)$$

Οι εξισώσεις Kohn-Sham λύνονται με αυτοσυνεπή επαναληπτικό τρόπο, δηλαδή θέτοντας μια αρχική πυκνότητα ρ_0 και αντικαθιστώντας την στις εξισώσεις παράγεται μια νέα. Στη συνέχεια, εφαρμόζοντας τη νέα πυκνότητα ξανά στην εξίσωση (3.5) προκύπτει εκ νέου μια πυκνότητα καταστάσεως και διαδοχικά εφαρμόζεται η ίδια διαδικασία έως ότου επιτευχθεί σύγκλιση. Η μέθοδος ονομάζεται μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου και περιγράφει τον υπολογισμό της θεμελιώδους κατάστασης DFT.

3.2. Χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας

Η DFT έχει επεκταθεί και σε συστήματα που εξαρτώνται από το χρόνο, δηλαδή η χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (Time Dependent Density Functional Theory - TDDFT). Αποδεικνύεται ότι υπάρχει μοναδική αντιστοιχία του χρονικά εξαρτώμενου ενεργού δυναμικού, $V_{ks}(\vec{r}, t)$, με την χρονικά εξαρτώμενη πυκνότητα φορτίου, $\rho(\vec{r}, t)$. Η θεμελίωση της TDDFT βασίζεται στο θεώρημα Runge-Gross - RG (1984) [27]. Με παρόμοιο τρόπο όπως και στην DFT προσδιορίζεται ένα σύστημα N αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων με εξισώσεις ανεξάρτητων ηλεκτρονίων, όπου ονομάζονται χρονοεξαρτώμενες εξισώσεις Kohn-Sham,

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_n(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ks}(\vec{r}, t)\right]\Psi_n(\vec{r}, t) \quad (3.7)$$

όπου προκύπτει πυκνότητα,

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^N \Psi_n^*(\vec{r}, t)\Psi_n(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^N |\Psi_n(\vec{r}, t)|^2. \quad (3.8)$$

Η μέθοδος TDDFT χρησιμοποιείται στη φυσική και τη χημεία για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων και της δυναμικής των συστημάτων πολλών σωματιδίων παρουσία χρονικά εξαρτώμενων διαταραχών.

3.3. Βελτιστοποίηση γεωμετρίας

Οι δομικές ιδιότητες ενός συστήματος μπορούν να ληφθούν ελαχιστοποιώντας την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης E_{GS} , ως προς τις ατομικές θέσεις. Η ελαχιστοποίηση γίνεται χρησιμοποιώντας αλγόριθμο από τον υπολογισμό του τελεστή βαθμίδας της ενέργειας, δηλαδή των δυνάμεων στα άτομα στην θέση R_n [28].

$$F_n = -\frac{\partial E_{GS}}{\partial \vec{R}_n}. \quad (3.9)$$

Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία μια δομής είναι χρήσιμη για τον υπολογισμό της ανάλυσης πληθυσμού και για τον υπολογισμό των κανονικών τρόπων δονήσεων του μορίου.

3.4. Ανάλυση πληθυσμού Löwdin

Η θεωρία ηλεκτρονικής δομής DFT βασίζεται στον υπολογισμό της πυκνότητας φορτίου. Η πυκνότητα αυτή αναπαριστά το ηλεκτρονικό νέφος στο χώρο και αποδίδει την πιθανότητα να βρεθούν τα ηλεκτρόνια γύρω από ένα άτομο. Οι μεγάλες τιμές της ηλεκτρονικής πυκνότητας αποκαλύπτουν τις ατομικές θέσεις, ενώ μικρές τιμές ηλεκτρονικής πυκνότητας οριοθετούν το μέγεθος του μορίου.

Η απόδοση τιμής ηλεκτρονικού φορτίου στα άτομα μπορεί να προκύψει από την ανάλυση πληθυσμού Mulliken [29, 30] ή Löwdin [31]. Η θεωρητική ανάλυση για τον καθορισμό του φορτίου Mulliken και Löwdin περιγράφεται αναλυτικότερα στο άρθρο [32]. Οι συντελεστές των συναρτήσεων βάσης στο μοριακό τροχιακό j είναι C_{mj} , οι όροι του πίνακα πυκνότητας είναι

$$P_{nm} = 2 \sum C_{mj} C_{nj}^*. \quad (3.10)$$

Ο πίνακας του πληθυσμού N έχει όρους

$$N_{mn} = P_{nm} S_{nm} = \sum (PS)_m = Tr(PS), \quad (3.11)$$

όπου $tr(A)$ είναι το ίχνος ενός πίνακα A και S είναι ο πίνακας επικάλυψης των συναρτήσεων βάσης. Χρησιμοποιώντας την ιδιότητα,

$$Tr(ABC) = Tr(BCA) = Tr(CAB). \quad (3.12)$$

Επομένως, μπορεί να γραφτεί η εξίσωση (3.11)

$$N_{mn} = Tr(PS^{1-\lambda} S^\lambda) = Tr(S^\lambda PS^{1-\lambda}) \quad (3.13)$$

λαμβάνοντας ίδιο αριθμό N , για οποιοδήποτε λ , αλλά με διαφορετικά μερικά ίχνη. Η μόνη μετρήσιμη φυσική ποσότητα, ο αριθμός των ηλεκτρονίων, θα είναι η ίδια για έναν άπειρο αριθμό μικροκαταστάσεων για τον προσδιορισμό των πληθυσμών ηλεκτρονίων σε κάθε άτομο. Ο γραμμικός μετασχηματισμός για $\lambda = \frac{1}{2}$ παράγει το σύνολο ορθοκανονικής βάσης που έχει μέγιστη ομοιότητα με την αρχική μη ορθογώνια βάση [31, 33]. Εάν ο πληθυσμός στο κέντρο A επιλέγεται

να είναι ο πληθυσμός αυτών των ορθογώνιων τροχιακών, ο πληθυσμός του Löwdin λαμβάνεται ως

$$N_A^L = \sum_{m \in A} (S^{\frac{1}{2}} P S^{\frac{1}{2}})_{mm'}. \quad (3.14)$$

Το ατομικά φορτία δίνονται για τη ανάλυση πληθυσμού Löwdin,

$$Q_A^L = Z_A - N_A^L. \quad (3.15)$$

Αναλύθηκε η ανάλυση πληθυσμού Löwdin, επειδή είναι η μόνη μεθοδολογία που χρησιμοποιείται καθώς δίνει μια πιο σαφή εικόνα της μεταβίβασης φορτίου, όπως περιγράφεται και στο άρθρο [34].

3.5. Κανονικοί τρόποι δονήσεων

Στα πολυατομικά συστήματα μορίων σε συνθήκες ισορροπίας τα άτομα δεν εντοπίζονται ακίνητα σε κάποια θέση, αλλά δονούνται γύρω από μια θέση ευσταθούς ισορροπίας. Θεωρούμε τη δυναμική ενέργεια ενός συστήματος N ατόμων ίσης μάζας μ , το οποίο περιγράφεται από $3N$ χωρικές συντεταγμένες. Αναπτύσσοντας την δυναμική ενέργεια κατά Taylor για μικρή μετατόπιση από τη θέση ισορροπίας, προκύπτει

$$V_{(\{q_k\})} = V_{(\{q_0k\})} + \lim_{q_k \rightarrow 0} \left(\sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial V}{\partial q_i} q_{k_i} \right] \right) + \dots \quad (3.16)$$

Από την επίλυση της εξίσωσης

$$m \ddot{\vec{X}} + \mathbf{K} \vec{X} = \vec{0}, \quad (3.17)$$

προκύπτουν οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης, όπου \mathbf{K} είναι ο Ερσιανός πίνακας που παράγεται από τη δεύτερη παράγωγο της δυναμικής ενέργειας ως προς όλους τους συνδυασμούς των χωρικών συντεταγμένων. Δηλαδή,

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial q_1 \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial q_1 \partial q_{3N}} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial q_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial q_2 \partial q_{3N}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial q_{3N} \partial q_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial q_{3N} \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial q_{3N} \partial q_{3N}} \end{bmatrix}. \quad (3.18)$$

Θέτοντας ταλαντωτική λύση της μορφής,

$$\vec{X} = \vec{X}_0 e^{i\omega_\nu t} \quad (3.19)$$

με τέτοιον τρόπο ώστε οι συνιστώσες του X_0 να είναι τα σχετικά πλάτη ταλάντωσης όλων των συντεταγμένων που δονούνται με την ίδια συχνότητα ω_ν . Με αυτόν τον τρόπο ικανοποιείται η συνθήκη που επιβάλλει σε όλες τις συντεταγμένες να δονούνται με την ίδια χαρακτηριστική συχνότητα. Το σύνολο όλων των διανυσμάτων ονομάζονται κανονικοί τρόποι δονήσεως και οι αντίστοιχες συχνότητες, ιδιοσυχνότητες δονήσεως. Για περισσότερες λεπτομέρειες για τους κανονικούς τρόπους δονήσεων περιγράφεται στην εργασία [15].

3.6. Περιορισμένη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας

Η DFT μπορεί να επεκταθεί μέσω της χρήσης περιοριστικών συνδέσμων [35]. Κάνοντας μια κατάλληλη επιλογή του εξωτερικού δυναμικού, θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε την DFT για τον υπολογισμό της χαμηλότερης ενέργειας ενός συστήματος με έναν αυθαίρετο περιοριστικό σύνδεσμο για την πυκνότητα. Η ενέργεια δίνεται από τη σχέση,

$$E[\rho] = T[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho], \quad (3.20)$$

Προσθέτοντας έναν γενικό περιορισμό στην πυκνότητα,

$$\int d^3r w(\vec{r})\rho(\vec{r}) = N_c. \quad (3.21)$$

Η $w(\vec{r})$ λειτουργεί ως συνάρτηση βάρους που καθορίζει τον περιορισμό και N_c ο αριθμός των ηλεκτρονίων. Για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας E (3.20) υπό τον περιορισμό της εξίσωσης (3.21) χρησιμοποιείται ένας πολλαπλασιαστής Lagrange, λ_c , έτσι ώστε,

$$E[\rho, \lambda_c] = \min_{\rho} \max_{\lambda_c} [E[\rho]] + \sum \lambda_c (\int d^3r w(\vec{r})\rho(\vec{r}) - N_c). \quad (3.22)$$

Η ενεργειακή έκφραση της περιορισμένης θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας Constrained DFT, CDFT, επιλύεται αυτοσυνεπώς με μια προσέγγιση δύο επιπέδων [35, 36] έναν εξωτερικό βρόχο βελτιστοποίησης για τους περιορισμούς και έναν εσωτερικό βρόγχο για σύγκλιση της ηλεκτρονικής δομής.

3.7. Πραγματικού χρόνου χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας

Η TDDFT μετατρέπει την χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schödinger σε ένα σύστημα ηλεκτρονίων τα οποία δεν αλληλεπιδρούν, ικανοποιούν τις εξισώσεις Kohn-Sham

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n(\vec{r}, t)}{\partial t} = [-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ks}(\vec{r}, t)] \Psi_n(\vec{r}, t) \quad (3.23)$$

όπου προκύπτει πυκνότητα,

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^N \Psi_n^*(\vec{r}, t) \Psi_n(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^N |\Psi_n(\vec{r}, t)|^2. \quad (3.24)$$

Η μέθοδος πραγματικού χρόνου χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (Real Time - Time Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT) [37] βασίζεται σε απευθείας αριθμητική ολοκλήρωση της εξίσωσης (3.23). Η πυκνότητα ηλεκτρονίων, που λαμβάνεται σε ένα βήμα επίλυσης, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της χαμιλτονιανής στο επόμενο βήμα του επαναληπτικού υπολογιστικού βρόγχου.

Κεφάλαιο 4

Υπολογιστικές λειτουργίες

4.1. Matlab

Το Matlab είναι μία προγραμματιστική και αριθμητικά υπολογιστική πλατφόρμα που χρησιμοποιείται ευρέως για ανάλυση δεδομένων και παραγωγή κώδικα. Η πλατφόρμα συνδυάζει ένα περιβάλλον επιφάνειας εργασίας, ο οποίος χρησιμοποιείται με γλώσσα προγραμματισμού κατάλληλη για άλγεβρα πινάκων και σειρών. Στην παρούσα εργασία το Matlab χρησιμοποιείται για τον αριθμητικό υπολογισμό μεγεθών του κεφαλαίου (2) σχετικά με το πρότυπο ισχυρής δέσμευσης. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται η διαγωνοποίηση της Χαμιλτονιανής των υπό μελέτη μορίων και ο υπολογισμός των ιδιοενεργειών και ιδιοδιανυσμάτων. Στη συνέχεια, γίνεται ο υπολογισμός των πιθανοτήτων εύρεσης οπής, των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης οπής, της διπολικής ροπής και του μέσου ρυθμού μεταβίβασης φορτίου.

4.2. NW-Chem

Το NWChem [38] είναι ένα πακέτο λογισμικού χημείας το οποίο περιλαμβάνει λειτουργίες χβαντικής χημείας και μοριακής δυναμικής. Έχει σχεδιαστεί για να λειτουργεί σε παράλληλους υπερυπολογιστές υψηλής απόδοσης. Για τον υπολογισμό της πυκνότητας και των τροχιακών Kohn-Sham χρησιμοποιούνται σχηματισμοί γραμμικών συνδυασμών από συναρτήσεις (π.χ. Gaussians) που αντιπροσωπεύουν τα ατομικά τροχιακά και επικεντρώνονται γύρω από τους διαφορετικούς ατομικούς πυρήνες. Οι βάσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G**, cc-pVDZ, cc-pVTZ, STO-3G. Όσον αφορά το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης, χρησιμοποιήθηκε το συναρτησοειδές Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr(B3LYP).

4.3. Jmol

Το Jmol είναι ένα πρόγραμμα για την απεικόνιση χημικών δομών σε τρεις διαστάσεις. Στη παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Jmol για την απεικόνιση των υπό μελέτη μορίων, μέσω των γεωμετριών τους.

4.4. Στροφές μορίων μέσω Python

Στη παρούσα εργασία, η ικανότητα στροφής των υπό μελέτη μορίων ήταν ύψιστης ανάγκης. Για το λόγο αυτό, κατασκευάστηκε πρόγραμμα με τη βοήθεια της γλώσσας προγραμματισμού Python, το οποίο είχε την ικανότητα να στρέψει το υπό μελέτη μόριο ανάλογα με τις ανάγκες που υπήρχαν. Πιο αναλυτικά, το πρόγραμμα, χρησιμοποιώντας τις γεωμετρίες των μορίων, τοποθετούσε το μόριο στο κέντρο φορτίου του και έπειτα έστριβε το μόριο τοποθετώντας ένα επιλεγμένο άτομο πάνω στον άξονα y . Με αυτό τον τρόπο το μόριο έστριβε κατάλληλα για να μπορεί να μελετηθεί και να γίνουν παρατηρήσεις, οι οποίες αν το μόριο βρισκόταν σε τυχαία κατεύθυνση δεν θα μπορούσαν να διεξαχθούν.

Κεφάλαιο 5

Πολυϊνικές καρβύνες

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πολυϊνικών καρβυνών, δηλαδή μονοδιάστατες αλυσίδες ανθράκων με κοντούς και μακριούς δεσμούς εναλλάξ (τριπλούς και μονούς δεσμούς, αντίστοιχα) (polyynic carbynes short-long, pol-sl). Η μελέτη των pol-sl γίνεται με δύο μεθόδους, την ισχυρή δέσμευση (Tight Binding, TB) και τη πραγματικού χρόνου χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (Real Time - Time Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT). Στη μέθοδο της TB χρησιμοποιούνται τα ατομικά τροχιακά σθένους του κάθε ατόμου και στη RT-TDDFT γίνεται χρήση των βάσεων, 6-31G*, 6-311G*, cc-pVDZ, cc-pVTZ και STO-3G.¹ Οι pol-*n*-sl που μελετήθηκαν είναι για $n = 2, 4, 6, 8, 10$ με χημικό τύπο C_nH_2 , όπου n είναι ο αριθμός των ανθράκων.

5.1. Βελτιστοποίηση γεωμετρίας

Η αρχική γεωμετρία των pol-sl λήφθηκε από το NIST Chemistry Webbook [39] και βελτιστοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη βάση STO-3G.

Η αρχική και βέλτιστη γεωμετρία, με τη βάση STO-3G, του pol2sl παρουσιάζονται στους πίνακες (5.1.) και (5.2.), αντίστοιχα.

Πίνακας 5.1. Η αρχική γεωμετρία του pol2sl.

Άτομο	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$
C1	0.0000	0.0000	-0.6025
C2	0.0000	0.0000	0.6025
H3	0.0000	0.0000	-1.6691
H4	0.0000	0.0000	1.6691

¹Τα αποτελέσματα της μεθόδου RT-TDDFT, των βάσεων 6-31G*, 6-311G*, cc-pVDZ και cc-pVTZ, δόθηκαν από τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Κωνσταντίνο Λαμπρόπουλο.

Πίνακας 5.2. Η βέλτιστη γεωμετρία του *pol2sl* με τη βάση *STO-3G*.

Άτομο	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$
C1	-0.00000006	0.00000003	-0.60029538
C2	0.00000007	-0.00000003	0.60029537
H3	0.00000002	-0.00000001	-1.68115364
H4	-0.00000003	0.00000001	1.68115365

Επιπλέον, παρουσιάζεται η βέλτιστη γεωμετρία στον πίνακα (5.3.) του *pol2sl* με τη βάση *6-31G** και χρησιμοποιήθηκε στην TB.

Πίνακας 5.3. Η βέλτιστη γεωμετρία του *pol2sl* με τη βάση *6-31G**.

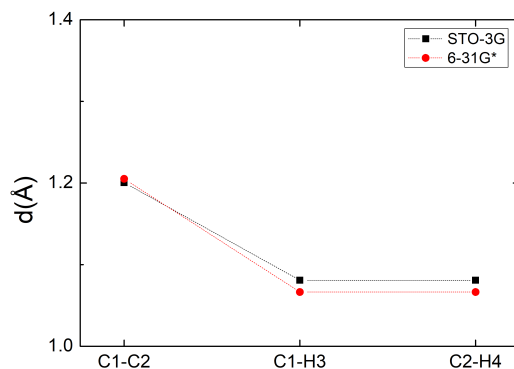
Άτομο	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$
C1	-0.00000006	-0.00000020	-0.60257517
C2	0.00000007	0.00000020	0.60257517
H3	0.00000002	0.00000007	-1.66905243
H4	-0.00000003	-0.00000007	1.66905244

Στον πίνακα (5.4.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από την γεωμετρία του *pol2sl*.

Πίνακας 5.4. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του *pol2sl* με τη βάση *STO-3G* και τη *6-31G**.

Μήκη δεσμών	<i>STO-3G</i> (\AA)	<i>6-31G*</i> (\AA)
C1-C2	1.20059	1.20515
C1-H3	1.08086	1.06648
C2-H4	1.08086	1.06648
Γωνίες	<i>STO-3G</i>	<i>6-31G*</i>
C2-C1-H3	180.00°	180.00°
C1-C2-H4	180.00°	180.00°

Στην εικόνα (5.1.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών που προκύπτουν για τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.



Εικόνα 5.1. Τα μήκη των δεσμών του *pol2sl* με τη βάση STO-3G και τη 6-31G*.

Η αρχική και βέλτιστη γεωμετρία, με τη βάση STO-3G, του *pol4sl* παρουσιάζονται στους πίνακες (5.5.) και (5.6.), αντίστοιχα.

Πίνακας 5.5. Η αρχική γεωμετρία του *pol4sl*.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	1.0459	0.0168	0.1761
C2	2.2571	0.0373	0.1321
C3	3.6249	0.0604	0.0824
C4	4.8360	0.0808	0.0385
H5	-0.0197	0.0007	0.2168
H6	5.9015	0.0987	-0.0002

Πίνακας 5.6. Η βέλτιστη γεωμετρία του *pol4sl* με τη βάση STO-3G.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	-1.90856665	-0.03161738	0.06994409
C2	-0.69778882	-0.01169123	0.02537555
C3	0.69773336	0.01158508	-0.02558973
C4	1.90852642	0.03202223	-0.06947105
H5	-2.98914406	-0.04924256	0.10990728
H6	2.98912435	0.05029001	-0.10858921

Επιπλέον, παρουσιάζεται η βέλτιστη γεωμετρία του *pol4sl* με τη βάση 6-31G* στον πίνακα (5.7.), η οποία χρησιμοποιήθηκε στην TB.

Πίνακας 5.7. Η βέλτιστη γεωμετρία του *pol4sl* με τη βάση 6-31G*.

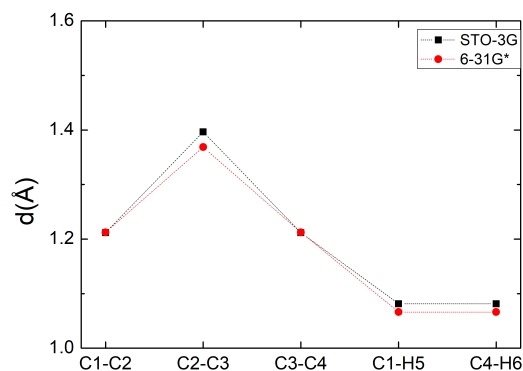
Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	-0.00000043	-0.00000007	-1.89666594
C2	-0.00000007	-0.00000003	-0.68429985
C3	0.00000023	0.00000018	0.68429985
C4	0.00000062	0.00000029	1.89666594
H5	0.00000019	-0.00000004	-2.96287169
H6	-0.00000054	-0.00000032	2.96287168

Στον πίνακα (5.8.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από την γεωμετρία του *pol4sl*.

Πίνακας 5.8. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του *pol4sl* με τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.

Μήκη δεσμών	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)
C1-C2	1.21176	1.21237
C2-C3	1.39665	1.3686
C3-C4	1.21176	1.21237
C1-H5	1.08146	1.06621
C4-C6	1.08146	1.06621
Γωνίες	STO-3G	6-31G*
C2-C1-H5	180.00°	180.00°
C1-C2-C3	180.00°	180.00°
C2-C3-C4	180.00°	180.00°
C3-C4-H6	180.00°	180.00°

Στην εικόνα (5.2.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών που προκύπτουν για τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.



Εικόνα 5.2. Τα μήκη των δεσμών του *pol4sl* με τις βάσεις *STO-3G* και *6-31G**.

Η αρχική και βέλτιστη γεωμετρία, με τη βάση *STO-3G*, του *pol6sl* παρουσιάζονται στους πίνακες (5.9.) και (5.10.), αντίστοιχα.

Πίνακας 5.9. Η αρχική γεωμετρία του *pol6sl*.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	1.0531	0.0395	0.0316
C2	2.2678	0.0395	0.0316
C3	3.6279	0.0395	0.0316
C4	4.8511	0.0395	0.0316
C5	6.2112	0.0395	0.0316
C6	7.4259	0.0395	0.0316
H7	-0.0135	0.0395	0.0316
H8	8.4925	0.0395	0.0316

Πίνακας 5.10. Η βέλτιστη γεωμετρία του *pol6sl* με τη βάση *STO-3G*.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	-3.21397400	0.00000021	0.00000014
C2	-1.99950252	-0.00000003	-0.00000000
C3	-0.61246794	0.00000009	0.00000002
C4	0.61246793	0.00000003	0.00000010
C5	1.99950251	0.00000002	-0.00000006
C6	3.21397400	-0.00000031	-0.00000027
H7	-4.29593721	-0.00000020	-0.00000012
H8	4.29593723	0.00000017	0.00000020

Επιπλέον, παρουσιάζεται η βέλτιστη γεωμετρία του pol6sl με τη βάση 6-31G* στον πίνακα (5.11.), η οποία χρησιμοποιήθηκε στην TB.

Πίνακας 5.11. Η βέλτιστη γεωμετρία του pol6sl με τη βάση 6-31G*.

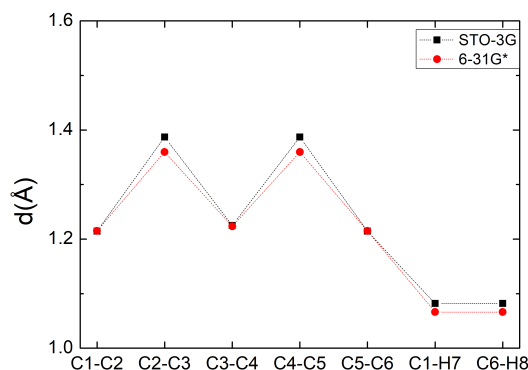
Άτομο	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$
C1	-0.00000001	-0.00000062	-3.18625259
C2	0.00000060	0.00000154	-1.971377645
C3	-0.00000033	-0.00000199	-0.61173654
C4	-0.00000012	0.00000168	0.61173655
C5	-0.00000038	-0.00000141	1.97137765
C6	0.00000096	0.00000108	3.18625259
H7	-0.00000021	0.00000008	-4.25254958
H8	-0.00000051	-0.00000036	4.25254957

Στον πίνακα (5.12.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από την γεωμετρία του pol6sl.

Πίνακας 5.12. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του pol6sl με τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.

Μήκη δεσμών	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)
C1-C2	1.21447	1.21487
C2-C3	1.38703	1.35964
C3-C4	1.22494	1.22347
C4-C5	1.38703	1.35964
C5-C6	1.21447	1.21487
C1-H7	1.08196	1.0663
C6-H8	1.08196	1.0663
Γωνίες	STO-3G	6-31G*
C2-C1-H7	180.00°	180.00°
C1-C2-C3	180.00°	180.00°
C2-C3-C4	180.00°	180.00°
C3-C4-C5	180.00°	180.00°
C4-C5-C6	180.00°	180.00°
C5-C6-H8	180.00°	180.00°

Στην εικόνα (5.3.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών που προκύπτουν για τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.



Εικόνα 5.3. Τα μήκη των δεσμών του *polδsl* με τις βάσεις *STO-3G* και *6-31G**.

Η αρχική και βέλτιστη γεωμετρία, με τη βάση *STO-3G*, του *polδsl* παρουσιάζονται στους πίνακες (5.13.) και (5.14.), αντίστοιχα.

Πίνακας 5.13. Η αρχική γεωμετρία του *polδsl*.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.9068	-0.0380	-0.0769
C2	2.1225	-0.0380	-0.0769
C3	3.4795	-0.0380	-0.0769
C4	4.7067	-0.0380	-0.0769
C5	6.0550	-0.0380	-0.0769
C6	7.2822	-0.0380	-0.0769
C7	8.6393	-0.0380	-0.0769
C8	9.8550	-0.0380	-0.0769
H9	-0.1597	-0.0380	-0.0769
H10	10.9215	-0.0380	-0.0769

Πίνακας 5.14. Η βέλτιστη γεωμετρία του *polδsl* με τη βάση *STO-3G*.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	-4.51585144	-0.00000001	-0.00000006
C2	-3.30038988	0.00000008	0.00000021
C3	-1.91610908	-0.00000005	-0.00000025
C4	-0.68755469	0.00000004	0.00000003
C5	0.68756283	0.00000011	0.00000033
C6	1.91611725	-0.00000034	-0.00000030
C7	3.30039778	0.00000055	0.00000022

C8	4.51585936	-0.00000022	-0.00000008
H9	-5.59810887	-0.00000007	-0.00000005
H10	5.59811675	-0.00000009	-0.00000006

Επιπλέον, παρουσιάζεται η βέλτιστη γεωμετρία του *pol8sl* με τη βάση 6-31G* στον πίνακα (5.15.), η οποία χρησιμοποιήθηκε στην TB.

Πίνακας 5.15. Η βέλτιστη γεωμετρία του *pol8sl* με τη βάση 6-31G*.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	-0.00000024	-0.00000038	-4.47377341
C2	-0.00000012	0.00000013	-3.25782047
C3	0.00000046	-0.00000005	-1.90134040
C4	-0.00000025	0.00000008	-0.67401167
C5	-0.00000011	0.00000039	0.67401168
C6	0.00000011	-0.00000054	1.90134039
C7	-0.00000025	0.00000012	3.25782048
C8	0.00000035	0.00000043	4.47377341
H9	0.00000018	0.00000017	-5.54014527
H10	-0.00000012	-0.00000035	5.54014526

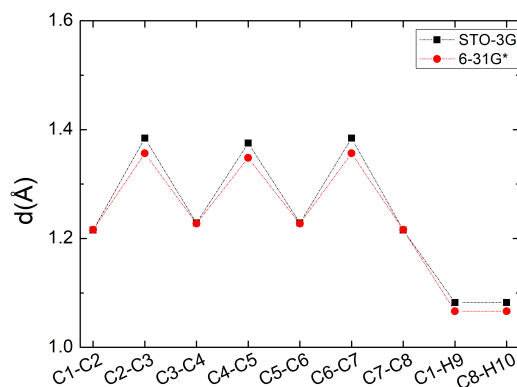
Στον πίνακα (5.16.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από την γεωμετρία του *pol8sl*.

Πίνακας 5.16. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του *pol8sl* με τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.

Μήκη δεσμών	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)
C1-C2	1.21546	1.21595
C2-C3	1.38428	1.35648
C3-C4	1.22855	1.22733
C4-C5	1.37512	1.34802
C5-C6	1.22855	1.22733
C6-C7	1.38428	1.35648
C7-C8	1.21546	1.21595
C1-H9	1.08226	1.06637
C8-H10	1.08226	1.06637
Γωνίες	STO-3G	6-31G*
C2-C1-H9	180.00°	180.00°
C1-C2-C3	180.00°	180.00°
C2-C3-C4	180.00°	180.00°
C3-C4-C5	180.00°	180.00°

C4-C5-C6	180.00°	180.00°
C5-C6-C7	180.00°	180.00°
C6-C7-C8	180.00°	180.00°
C7-C8-H10	180.00°	180.00°

Στην εικόνα (5.4.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών που προκύπτουν για τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.



Εικόνα 5.4. Τα μήκη των δεσμών του *pol8sl* με τις βάσεις *STO-3G* και *6-31G**.

Η αρχική και βέλτιστη γεωμετρία, με τη βάση *STO-3G*, του *pol10sl* παρουσιάζονται στους πίνακες (5.17.) και (5.18.), αντίστοιχα.

Πίνακας 5.17. Η αρχική γεωμετρία του *pol10sl*.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.8813	-0.0318	0.0647
C2	2.0974	-0.0318	0.0647
C3	3.4532	-0.0318	0.0647
C4	4.6819	-0.0318	0.0647
C5	6.0263	-0.0318	0.0647
C6	7.2578	-0.0318	0.0647
C7	8.6023	-0.0318	0.0647
C8	9.8309	-0.0318	0.0647
C9	11.1867	-0.0318	0.0647
C10	12.4028	-0.0318	0.0647
H11	-0.1853	-0.0318	0.0647
H12	13.4695	-0.0318	0.0647

Πίνακας 5.18. Η βέλτιστη γεωμετρία του *pol10sl* με τη βάση *STO-3G*.

Άτομο	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$
C1	-5.81678644	0.00000059	0.00000056
C2	-4.60088771	-0.00000062	-0.00000041
C3	-3.21768718	0.00000002	-0.00000005
C4	-1.98773404	0.00000020	0.00000053
C5	-0.61631148	0.00000031	-0.00000010
C6	0.61632222	-0.00000036	-0.00000041
C7	1.98774475	0.00000016	0.00000021
C8	3.21769799	-0.00000013	-0.00000014
C9	4.60089845	-0.00000010	-0.00000015
C10	5.81679718	0.00000015	0.00000022
H11	-6.89922702	-0.00000020	-0.00000026
H12	6.89923777	-0.00000003	0.00000001

Επιπλέον, παρουσιάζεται η βέλτιστη γεωμετρία του *pol10sl* με τη βάση *6-31G** στον πίνακα (5.19.), η οποία χρησιμοποιήθηκε στην TB.

Πίνακας 5.19. Η βέλτιστη γεωμετρία του *pol10sl* με τη βάση *6-31G**.

Άτομο	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$
C1	-0.00000030	0.00000084	-5.76047939
C2	-0.00000002	-0.00000006	-4.54398625
C3	-0.00000002	0.00000001	-3.18885620
C4	0.00000017	0.00000013	-1.96000104
C5	-0.00000020	-0.00000034	-0.61597190
C6	-0.00000006	0.00000009	0.61597245
C7	0.00000024	0.00000014	1.96000159
C8	0.00000009	0.00000001	3.18885674
C9	-0.00000022	0.00000003	4.54398678
C10	-0.00000073	-0.00000096	5.76047992
H11	0.00000032	-0.00000065	-6.82689744
H12	0.00000072	0.00000076	6.82689797

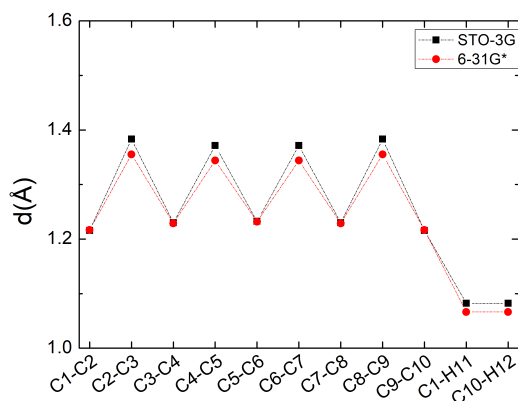
Στον πίνακα (5.20.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από την γεωμετρία του pol10sl.

Πίνακας 5.20. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του pol10sl με τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.

Μήκη δεσμών	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)
C1-C2	1.2159	1.21649
C2-C3	1.3832	1.35513
C3-C4	1.22995	1.22886
C4-C5	1.37142	1.34403
C5-C6	1.23263	1.23194
C6-C7	1.37142	1.34403
C7-C8	1.22995	1.22886
C8-C9	1.3832	1.35513
C9-C10	1.2159	1.21649
C1-H11	1.08244	1.06642
C10-H12	1.08244	1.06642
Γωνίες	STO-3G	6-31G*
C2-C1-H11	180.00°	180.00°
C1-C2-C3	180.00°	180.00°
C2-C3-C4	180.00°	180.00°
C3-C4-C5	180.00°	180.00°
C4-C5-C6	180.00°	180.00°
C5-C6-C7	180.00°	180.00°
C6-C7-C8	180.00°	180.00°
C7-C8-C9	180.00°	180.00°
C8-C9-C10	180.00°	180.00°
C9-C10-H12	180.00°	180.00°

Στην εικόνα (5.5.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών που προκύπτουν για τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.

Στους πίνακες (5.4., 5.8., 5.12., 5.16., 5.20.) και στις εικόνες (5.1., 5.2., 5.3., 5.4., 5.5.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες των pol-sl για τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες, με τις βάσεις STO-3G και 6-31G*. Παρατηρείται ότι τα μήκη των δεσμών των δύο βάσεων ταυτίζονται με πολύ μικρές αποκλίσεις. Τέλος, φαίνονται οι κοντοί και μακριοί δεσμοί της αλυσίδας των ανθράκων και οι γωνίες που προκύπτουν μεταξύ των ατόμων είναι 180° γεγονός αναμενόμενο εφόσον τα μόρια pol-sl είναι γραμμικά μόρια.



Εικόνα 5.5. Τα μήκη των δεσμών του *pol10sl* με τις βάσεις *STO-3G* και *6-31G**.

5.2. Θεμελιώδης κατάσταση

Στη παρούσα παράγραφο θα μελετηθεί η θεμελιώδης κατάσταση των μορίων *pol-sl*. Θεμελιώδη κατάσταση σημαίνει η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου, στην οποία θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα για την ανάλυση πληθυσμού Löwdin, τις δονήσεις του μορίου, τις ενεργειακές στάθμες και τα ιδιοδιανύσματα του. Για το σκοπό αυτό χρειάζεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του μορίου (5.1).

5.2.1. Ελαχιστοποίηση ενέργειας

Για να προκύψουν τα αποτελέσματα της θεμελιώδης κατάστασης των *pol-sl*, πρέπει να ελαχιστοποιηθεί η συνολική ενέργεια του εκάστοτε μορίου, ώστε η κατάσταση για την οποία παρουσιάζεται να είναι η θεμελιώδης. Έτσι, στον πίνακα (5.21.) παρουσιάζεται η συνολική ενέργεια των μορίων *pol-sl*.

Πίνακας 5.21. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας των μορίων *pol-sl*.

Μόριο	<i>pol2sl</i>	<i>pol4sl</i>	<i>pol6sl</i>	<i>pol8sl</i>	<i>pol10sl</i>
Total DFT Energy (Hartree)	-76.36	-151.56	-226.76	-301.97	-377.17
Total DFT Energy (eV)	-2077.70	-4123.97	-6170.34	-8216.73	-10263.13

Στον πίνακα (5.21.) παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το μήκος της μονοδιάστατης αλυσίδας των ανθράκων, τόσο μειώνεται η συνολική ενέργεια του μορίου (αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή).

5.2.2. Ανάλυση πληθυσμού

Με τη βελτιστοποιημένη γεωμετρία των pol-sl υπολογίστηκε η ανάλυση πληθυσμού Löwdin, όπου παρουσιάζεται στον πίνακα (5.22.).

Πίνακας 5.22. Ανάλυση πληθυσμού Löwdin των pol-n-sl.

Άτομο	Αρχικό Φορτίο	Löwdin με βάση STO-3G				
		pol2sl	pol4sl	pol6sl	pol8sl	pol10sl
C1	6	6.08	6.06	6.05	6.05	6.05
C2	6	6.08	6.03	6.03	6.03	6.02
C3	6	-	6.03	6.01	6.01	6.00
C4	6	-	6.06	6.01	6.01	6.01
C5	6	-	-	6.03	6.01	6.01
C6	6	-	-	6.05	6.01	6.01
C7	6	-	-	-	6.03	6.01
C8	6	-	-	-	6.05	6.00
C9	6	-	-	-	-	6.02
C10	6	-	-	-	-	6.05
H _{n+1}	1	0.92	0.91	0.91	0.91	0.90
H _{n+2}	1	0.92	0.91	0.91	0.91	0.90

Στον πίνακα (5.22.) παρατηρείται ότι σε όλα τα μόρια στην ανάλυση πληθυσμού Löwdin τα άτομα της μονοδιάστατης αλυσίδας έχουν το ίδιο φορτίο με το συμμετρικό τους άτομο ως προς το κέντρο φορτίου του ατόμου. Επιπλέον, μοιράζεται περισσότερο φορτίο στους άνθρακες από το απομονωμένο άτομο άνθρακα (αρχικό φορτίο) και στα υδρογόνα λιγότερο φορτίο από το απομονωμένο άτομο υδρογόνου (αρχικό φορτίο). Τέλος, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το μήκος της μονοδιάστατης αλυσίδας, τόσο μειώνεται το φορτίο που αντιστοιχεί στα υδρογόνα της αλυσίδας.

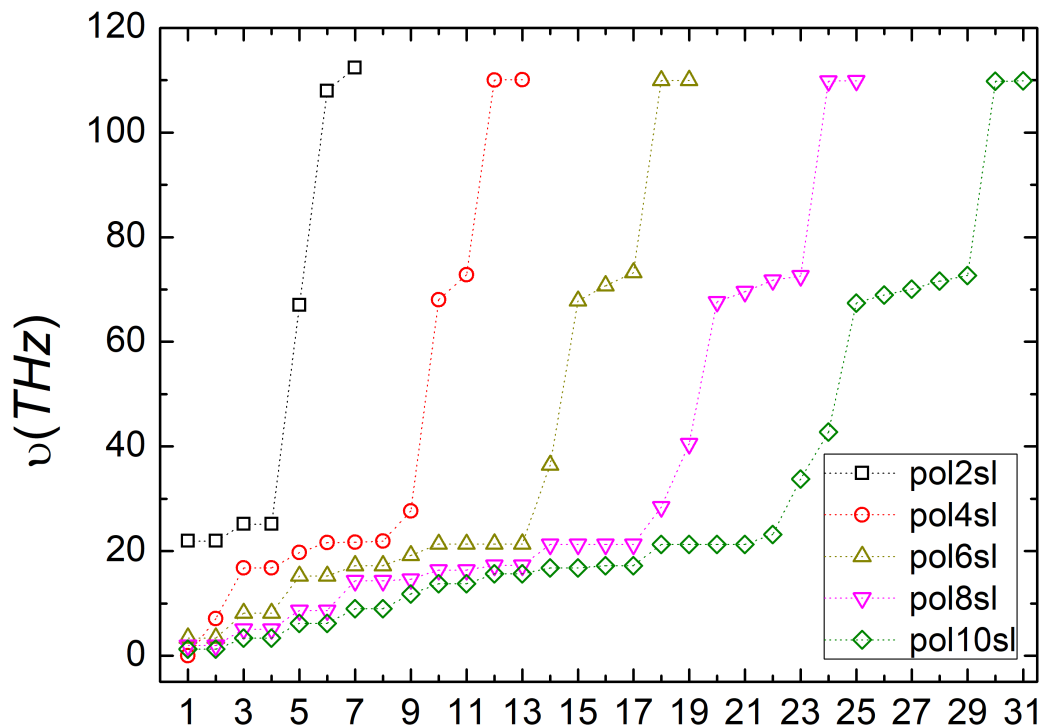
5.2.3. Δονήσεις

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας υπολογίστηκαν οι δονήσεις των pol-sl, όπου οι συχνότητες τους παρουσιάζονται στον πίνακα (5.23.). Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι έχουν αγνοηθεί οι πέντε (5) τετριμμένες - μηδενικές συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν σε κινήσεις από τις οποίες το μόριο δεν αλλάζει η δομή του (μεταφορικές ή περιστροφικές κινήσεις).

Πίνακας 5.23. Συχνότητες των δονήσεων των μορίων *pol-sl*.

Συχνότητα	STO-3G (THz)				
	pol2sl	pol4sl	pol6sl	pol8sl	pol10sl
u_1	21.90708	0	3.39718	1.94534	1.25442
u_2	21.90708	7.098	3.39718	1.94534	1.25442
u_3	25.14414	16.79279	8.12269	5.07891	3.3637
u_4	25.14414	16.81455	8.12269	5.07891	3.3637
u_5	67.00713	19.69659	15.23641	8.64767	6.18532
u_6	107.95279	21.64061	15.23641	8.64767	6.18532
u_7	112.36669	21.67692	17.23652	14.31476	8.95389
u_8	-	21.88582	17.23652	14.31476	8.95389
u_9	-	27.63236	19.14118	14.62724	11.82696
u_{10}	-	68.01958	21.33967	16.39477	13.75123
u_{11}	-	72.77123	21.33967	16.39477	13.75123
u_{12}	-	110.04336	21.34531	17.23961	15.63865
u_{13}	-	110.09013	21.34531	17.23961	15.63865
u_{14}	-	-	36.40576	21.26071	16.77867
u_{15}	-	-	67.80079	21.26071	16.77867
u_{16}	-	-	70.72999	21.26206	17.20489
u_{17}	-	-	73.22384	21.26206	17.20489
u_{18}	-	-	109.90878	28.4122	21.24197
u_{19}	-	-	109.95306	40.47879	21.24197
u_{20}	-	-	-	67.62741	21.24296
u_{21}	-	-	-	69.54488	21.24296
u_{22}	-	-	-	71.7777	23.20416
u_{23}	-	-	-	72.59006	33.76477
u_{24}	-	-	-	109.83461	42.74288
u_{25}	-	-	-	109.89127	67.418
u_{26}	-	-	-	-	68.94381
u_{27}	-	-	-	-	70.07204
u_{28}	-	-	-	-	71.58388
u_{29}	-	-	-	-	72.67428
u_{30}	-	-	-	-	109.80127
u_{31}	-	-	-	-	109.84792

Επιπλέον, παρουσιάζονται γραφικά οι συχνότητες των δονήσεων στην εικόνα (5.6.).



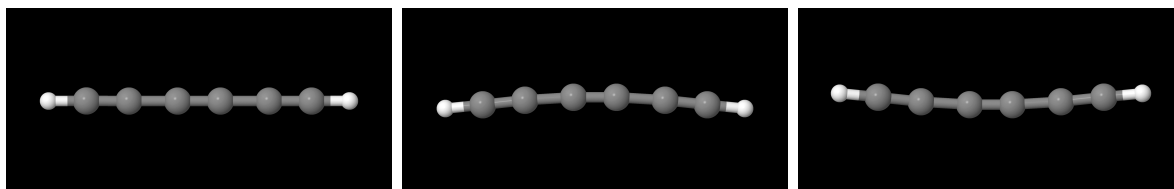
Εικόνα 5.6. Συχνότητες των δονήσεων των μορίων *pol-sl*.

Στον πίνακα (5.23.) και στην εικόνα (5.6.), οι συχνότητες του μορίου *pol4sl* που προκύπτουν είναι λανθασμένες καθώς θα έπρεπε να είναι μη μηδενικές και κάποιες από αυτές να είναι εκφυλισμένες. Επομένως, δεν πετυχαίνεται καμία από τις δύο προϋποθέσεις, με τις οποίες θα φαινόταν εκ πρώτης όψεως σωστά τα αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η βάση STO-3G δεν μπορεί να αποδώσει την βέλτιστη γεωμετρία του μορίου, είτε αποτυγχάνει να αποδώσει τις δονήσεις του μορίου. Όσον αφορά τα υπόλοιπα μόρια ικανοποιείται και ο μη μηδενισμός των συχνοτήτων αλλά και ο εκφυλισμός τους. Παρόλα αυτά μπορούν να διεξαχθούν ποιοτικά τουλάχιστον από την εικόνα (5.6.) κάποια συμπεράσματα ακόμα και από το μόριο *pol4sl*.

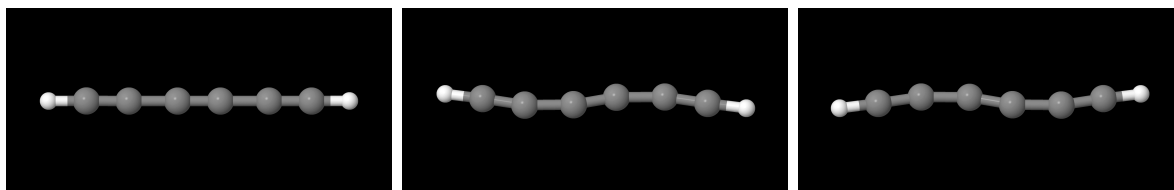
Στην εικόνα (5.6.) παρατηρείται ότι οι συχνότητες εμφανίζουν μοτίβα. Το πρώτο και πιο χαρακτηριστικό είναι ότι σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχουν δύο υψηλές συχνότητες οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των υδρογόνων των μορίων, η πρώτη (υψηλότερης έντασης) αντιστοιχεί στην περίπτωση που τα υδρογόνα ταυτόχρονα πλησιάζουν-απομακρύνονται από το κέντρο φορτίου και η δεύτερη (χαμηλότερης έντασης) στην εναλλάξ διαδικασία τους (δονήσεις (5.18.) και (5.19.)). Στη συνέχεια, υπάρχουν οι συχνότητες οι οποίες είναι μεσαίας έντασης και αντιστοιχούν στις δονήσεις των ανθράκων της αλυσίδας πλησιάζοντας και απομακρύνοντας μεταξύ τους με όλους τους πιθανούς συνδυασμούς (δονήσεις (5.14.), έως (5.17.)). Σε αυτό το μοτίβο όσο μεγαλώνει το

μήκος της αλυσίδας των ανθράκων, τόσο περισσότερες συχνότητες υπάρχουν το οποίο είναι και το αναμενόμενο εφόσον υπάρχουν περισσότεροι συνδυασμοί δονήσεων. Τέλος, υπάρχουν και οι χαμηλότερες σε ένταση συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις του μορίου όπου το μόριο σπάει η μονοδιάστατη δομή του (δονήσεις (5.7.), έως (5.13.)). Παρατηρείται ότι, όσο μεγαλώνει το μήκος της αλυσίδας των ανθράκων, τόσο περισσότερες συχνότητες υπάρχουν. Σημειώνεται ότι οι εκφυλισμένες περιπτώσεις αντιστοιχούν σε ίδιες δονήσεις του μορίου αλλά ξεκινώντας η κίνηση της δόνησης ανάποδα.

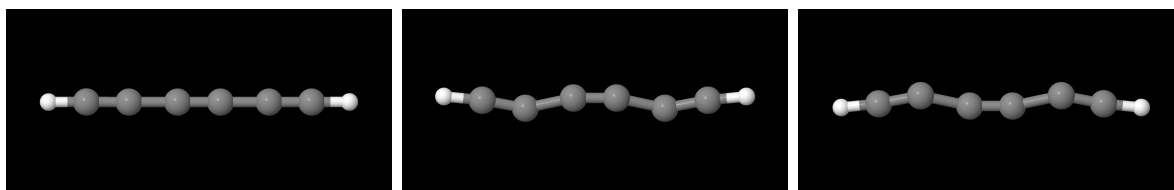
Ενδεικτικά παρουσιάζονται οι δονήσεις του pol6sl,



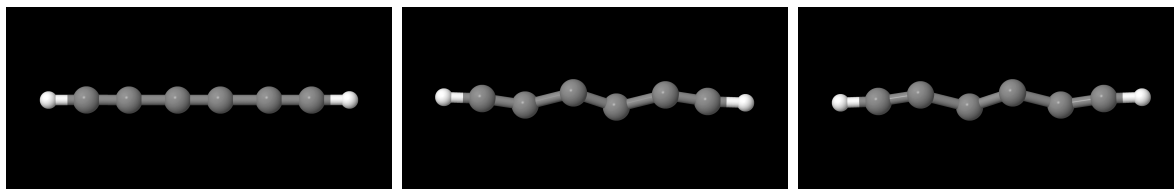
Εικόνα 5.7. Δόνηση με συχνότητα u_1 .



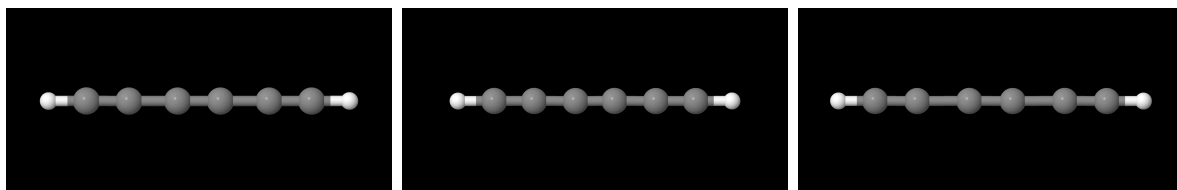
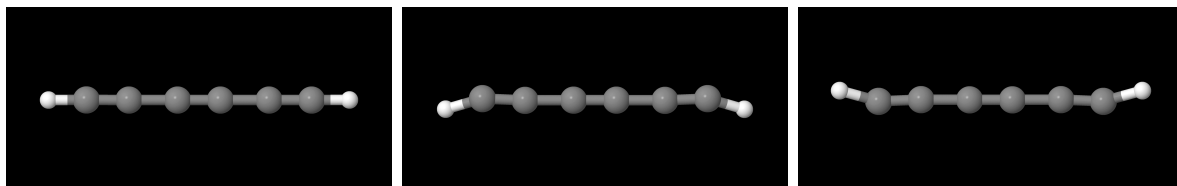
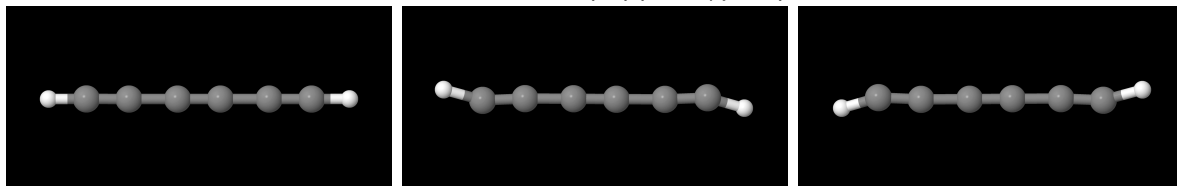
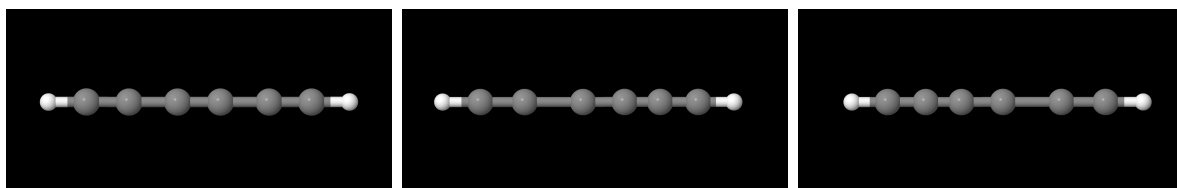
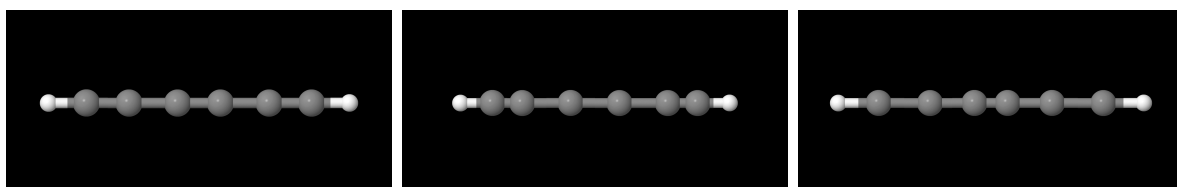
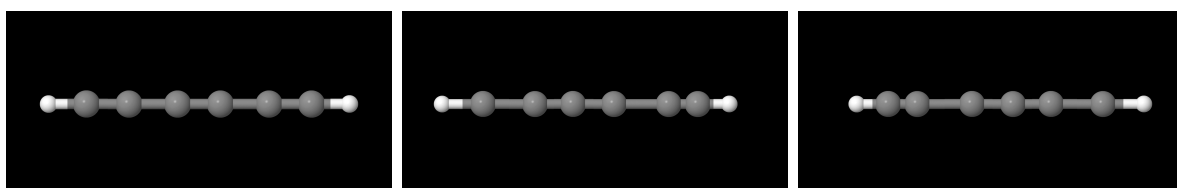
Εικόνα 5.8. Δόνηση με συχνότητα u_3 .

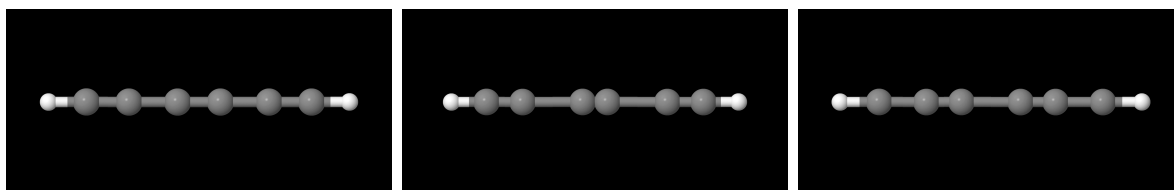
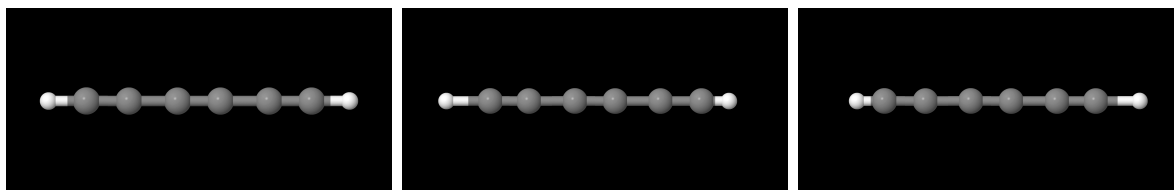
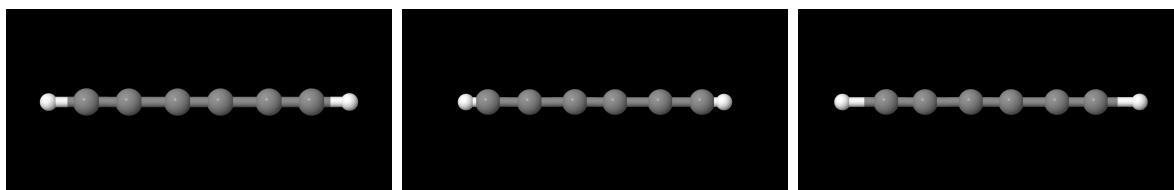


Εικόνα 5.9. Δόνηση με συχνότητα u_5 .



Εικόνα 5.10. Δόνηση με συχνότητα u_7 .

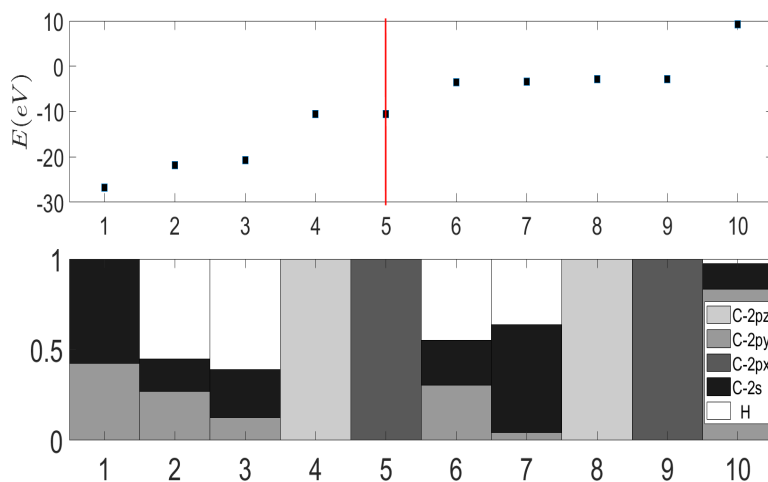
Εικόνα 5.11. Δόνηση με συχνότητα ω_9 .Εικόνα 5.12. Δόνηση με συχνότητα ω_{10} .Εικόνα 5.13. Δόνηση με συχνότητα ω_{12} .Εικόνα 5.14. Δόνηση με συχνότητα ω_{14} .Εικόνα 5.15. Δόνηση με συχνότητα ω_{15} .Εικόνα 5.16. Δόνηση με συχνότητα ω_{16} .

Εικόνα 5.17. Δόνηση με συχνότητα u_{17} .Εικόνα 5.18. Δόνηση με συχνότητα u_{18} .Εικόνα 5.19. Δόνηση με συχνότητα u_{19} .

5.2.4. Ενεργειακές στάθμες - Ιδιοδιανύσματα

Από τη διαγωνιοποίηση της εξίσωσης (2.4) στο κεφάλαιο (2), του χρονοανεξάρτητου προβλήματος, προκύπτουν οι ιδιοενέργειες και τα ιδιοδιανύσματα του προβλήματος για το εκάστοτε μόριο. Επομένως, οι ιδιοενέργειες και τα ιδιοδιανύσματα όπου υπολογίζονται από το πρόβλημα, αντιστοιχούν στις ενεργειακές στάθμες του μορίου και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων.

Οι ενεργειακές στάθμες του pol2sl παρουσιάζονται γραφικά με τους αντίστοιχους χαρακτήρες των καταστάσεων στην εικόνα (5.20.) και τα αντίστοιχα **ιδιοδιανύσματα**. Επομένως, με δεδομένο ότι το pol2sl έχει για κάθε άνθρακα τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σθένους και για κάθε υδρογόνο ένα (1) ηλεκτρόνιο σθένους, δηλαδή συνολικά διαθέτει δέκα (10) ηλεκτρόνια σθένους και ότι κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να καταληφθεί από δύο (2) ηλεκτρόνια σθένους, συμπεραίνεται ότι τα HOMO= -10.53 eV και LUMO= -3.54 eV με ενεργειακό χάσμα $E_G = 6.99 \text{ eV}$.



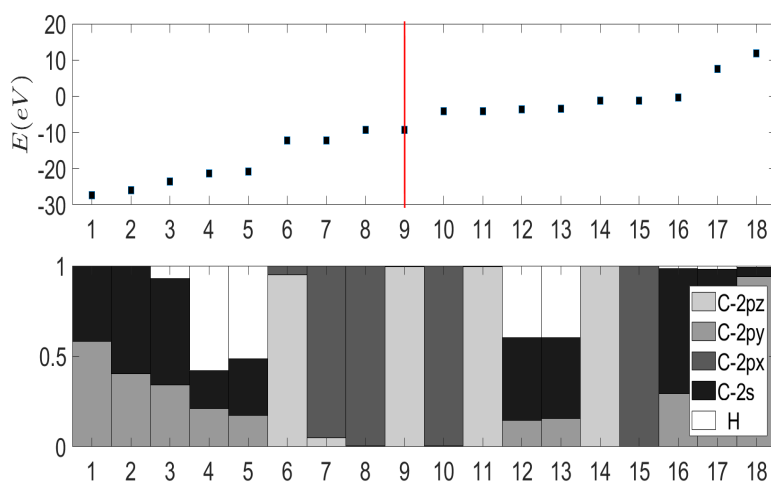
Εικόνα 5.20. Ενερργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για το *pol2sl*.

ιδιοδιανύσματα

$$\begin{array}{ccccc}
 E_1 = -26.733 \text{ eV} & E_2 = -21.818 \text{ eV} & E_3 = -20.727 \text{ eV} & E_4 = -10.530 \text{ eV} & E_5 = -10.530 \text{ eV} \\
 u_1 = \begin{bmatrix} 0.536 \\ 0.000 \\ -0.461 \\ 0.000 \\ 0.536 \\ 0.000 \\ 0.461 \\ 0.000 \\ 0.019 \\ 0.019 \end{bmatrix} & u_2 = \begin{bmatrix} 0.298 \\ 0.000 \\ 0.368 \\ 0.000 \\ 0.298 \\ 0.000 \\ -0.368 \\ 0.000 \\ 0.525 \\ 0.525 \end{bmatrix} & u_3 = \begin{bmatrix} -0.364 \\ 0.000 \\ -0.249 \\ 0.000 \\ 0.364 \\ 0.000 \\ -0.249 \\ 0.000 \\ -0.552 \\ 0.552 \end{bmatrix} & u_4 = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.004 \\ 0.000 \\ -0.707 \\ 0.000 \\ 0.004 \\ 0.000 \\ -0.707 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} & u_5 = \begin{bmatrix} 0.000 \\ -0.707 \\ 0.000 \\ -0.004 \\ 0.000 \\ -0.707 \\ 0.000 \\ -0.004 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} \\
 \\
 E_6 = -3.541 \text{ eV} & E_7 = -3.422 \text{ eV} & E_8 = -2.870 \text{ eV} & E_9 = -2.870 \text{ eV} & E_{10} = 9.202 \text{ eV} \\
 u_6 = \begin{bmatrix} -0.352 \\ 0.000 \\ -0.390 \\ 0.000 \\ -0.352 \\ 0.000 \\ 0.390 \\ 0.000 \\ 0.473 \\ 0.473 \end{bmatrix} & u_7 = \begin{bmatrix} 0.545 \\ 0.000 \\ 0.147 \\ 0.000 \\ -0.545 \\ 0.000 \\ 0.147 \\ 0.000 \\ -0.426 \\ 0.426 \end{bmatrix} & u_8 = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.707 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.707 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} & u_9 = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.707 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.707 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} & u_{10} = \begin{bmatrix} 0.264 \\ 0.000 \\ -0.645 \\ 0.000 \\ -0.264 \\ 0.000 \\ -0.645 \\ 0.000 \\ 0.116 \\ -0.116 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Στην εικόνα (5.20.) παρατηρείται ότι οι δύο υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις (HOMO) είναι εκφυλισμένες, όπου η μία έχει χαρακτήρα $2p_x$ και η άλλη χαρακτήρα $2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα. Οι δύο χαμηλότερες μη κατειλημμένες καταστάσεις (LUMO) είναι εκφυλισμένες και ο χαρακτήρας τους έχει έναν υβριδικό χαρακτήρα $1s - 2s - 2p_y$, όπου αντιστοιχεί στον δεσμό των ανθράκων με τα υδρογόνα τους. Επιπλέον, υπάρχουν στάθμες με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y$, ο οποίος αντιστοιχεί στον ισχυρό δεσμό που υπάρχει μεταξύ των ανθράκων (1,10).

Οι ενεργειακές στάθμες του $pol4sl$ παρουσιάζονται γραφικά με τους αντίστοιχους χαρακτήρες των καταστάσεων στην εικόνα (5.21.) και τα αντίστοιχα **ιδιοδιανύσματα** των HOMO και LUMO. Επομένως, με δεδομένο ότι το $pol4sl$ έχει για κάθε άνθρακα τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σθένους και για κάθε υδρογόνο ένα (1) ηλεκτρόνιο σθένους, δηλαδή συνολικά διαθέτει δεκαοχτώ (18) ηλεκτρόνια σθένους και ότι κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να καταληφθεί από δύο (2) ηλεκτρόνια σθένους, συμπεραίνεται ότι τα HOMO = -9.28 eV και LUMO = -4.12 eV με ενεργειακό χάσμα $E_G = 5.16 \text{ eV}$.



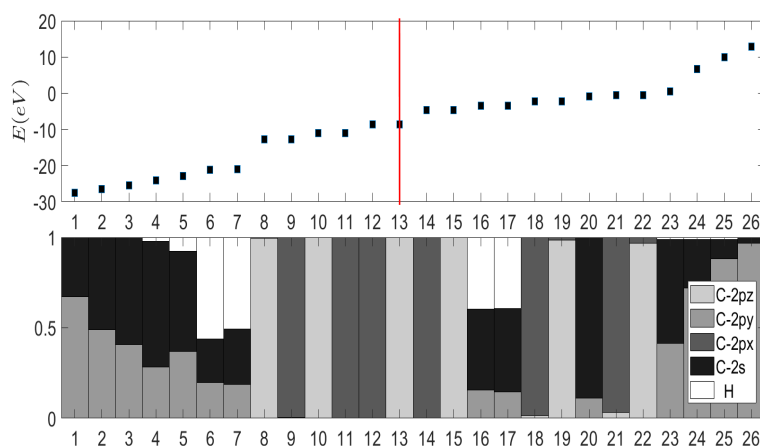
Εικόνα 5.21. Ενεργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για το $pol4sl$.

ιδιοδιανύσματα

$$\begin{array}{ccccccc}
 \dots & E_8 = -9.280 \text{ eV} & E_9 = -9.280 \text{ eV} & E_{10} = -4.120 \text{ eV} & E_{11} = -4.120 \text{ eV} & \dots & \\
 & \begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} 0.000 \\ 0.388 \\ 0.000 \\ -0.090 \\ 0.000 \\ 0.569 \\ 0.000 \\ -0.132 \\ 0.000 \\ 0.569 \\ 0.000 \\ -0.132 \\ 0.000 \\ 0.388 \\ 0.000 \\ -0.090 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{array} \right] & u_8 = & \begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} 0.000 \\ -0.582 \\ 0.000 \\ 0.0450 \\ 0.000 \\ -0.397 \\ 0.000 \\ 0.0310 \\ 0.000 \\ 0.397 \\ 0.000 \\ -0.031 \\ 0.000 \\ 0.582 \\ 0.000 \\ -0.045 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{array} \right] & u_9 = & \begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} 0.000 \\ 0.045 \\ 0.000 \\ 0.582 \\ 0.000 \\ 0.031 \\ 0.000 \\ 0.397 \\ 0.000 \\ -0.031 \\ 0.000 \\ -0.397 \\ 0.000 \\ -0.045 \\ 0.000 \\ -0.582 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{array} \right] & u_{10} = & \begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} 0.000 \\ -0.583 \\ 0.000 \\ 0.044 \\ 0.000 \\ 0.397 \\ 0.000 \\ -0.030 \\ 0.000 \\ 0.397 \\ 0.000 \\ -0.030 \\ 0.000 \\ -0.583 \\ 0.000 \\ 0.044 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{array} \right] & u_{11} = & \dots
 \end{array}$$

Στην εικόνα (5.21.) παρατηρείται ότι οι δύο υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις (HOMO) είναι εκφυλισμένες, όπου η μία έχει χαρακτήρα $2p_x$ και η άλλη χαρακτήρα $2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα. Οι δύο χαμηλότερες μη κατειλημμένες καταστάσεις (LUMO) είναι εκφυλισμένες και ο χαρακτήρας τους έχει χαρακτήρα $2p_x$ και $2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα όπως και οι HOMO. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι εκτός από τις καταστάσεις με καθαρούς χαρακτήρες $2p_x$ και $2p_z$ (8,9,10,11,14,15), υπάρχουν και καταστάσεις (6,7) με δύο ελαφρώς υβριδικού χαρακτήρα $2p_x - 2p_z$ οι οποίες και αυτές είναι π χαρακτήρα. Τονίζεται το ελαφρώς, διότι στη μια κατάσταση υπερισχύει ο χαρακτήρας $2p_x$ έχοντας λίγο χαρακτήρα $2p_z$ και αντιστρόφως. Επιπλέον, υπάρχουν στάθμες με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y$, ο οποίος αντιστοιχεί στον ισχυρό δεσμό που υπάρχει μεταξύ των ανθράκων της αλυσίδας (1-3, 16-18). Τέλος, υπάρχουν και οι καταστάσεις με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y - 1s$, όπου αντιστοιχούν στον δεσμό των ανθράκων με τα υδρογόνα τους (4,5,12,13).

Οι ενεργειακές στάθμες του pol6sl παρουσιάζονται γραφικά με τους αντίστοιχους χαρακτήρες των καταστάσεων στην (5.22.) και τα αντίστοιχα **ιδιοδιανύσματα** των HOMO και LUMO. Επομένως, με δεδομένο ότι το pol6sl έχει για κάθε άνθρακα τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σθένους και για κάθε υδρογόνο ένα (1) ηλεκτρόνιο σθένους, δηλαδή συνολικά διαθέτει είκοσιέξι (26) ηλεκτρόνια σθένους και ότι κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να καταληφθεί από δύο (2) ηλεκτρόνια σθένους, συμπεραίνεται ότι τα HOMO = -8.68 eV και LUMO = -4.72 eV με ενεργειακό χάσμα $E_G = 3.95 \text{ eV}$.



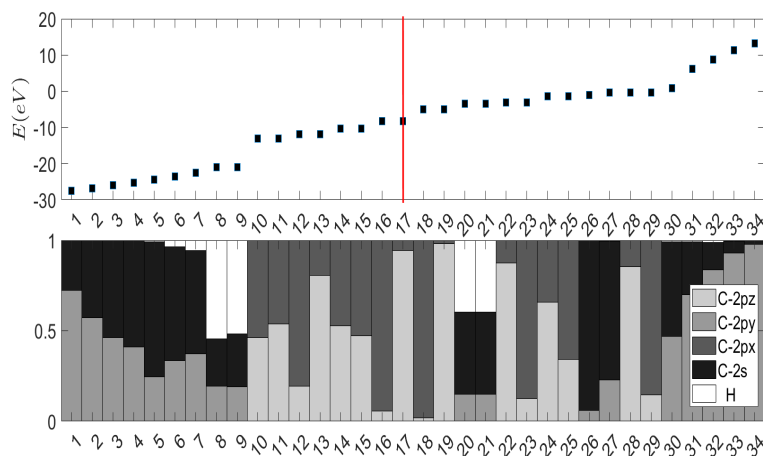
Εικόνα 5.22. Ενεργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για το pol6sl.

$$\begin{array}{cccc}
 \dots & E_{12} = -8.68 \text{ eV} & E_{13} = -8.68 \text{ eV} & E_{14} = -4.72 \text{ eV} & E_{15} = -4.72 \text{ eV} & \dots & \text{ιδιοδιανύσματα} \\
 & \begin{array}{c} \vdots \\ u_{12} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ -0.488 \\ 0.000 \\ -0.016 \\ 0.000 \\ -0.256 \\ 0.000 \\ -0.009 \\ 0.000 \\ 0.443 \\ 0.000 \\ 0.015 \\ 0.000 \\ 0.443 \\ 0.000 \\ 0.015 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.256 \\ 0.000 \\ -0.009 \\ 0.000 \\ -0.488 \\ 0.000 \\ -0.016 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} \\ \vdots \end{array} & \begin{array}{c} \vdots \\ u_{13} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ -0.016 \\ 0.000 \\ 0.488 \\ 0.000 \\ -0.009 \\ 0.256 \\ 0.000 \\ 0.015 \\ -0.443 \\ 0.000 \\ 0.015 \\ -0.443 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.443 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.009 \\ 0.256 \\ 0.000 \\ -0.016 \\ 0.000 \\ 0.488 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} \\ \vdots \end{array} & \begin{array}{c} \vdots \\ u_{14} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.488 \\ 0.000 \\ -0.004 \\ -0.256 \\ 0.000 \\ 0.002 \\ 0.000 \\ -0.443 \\ 0.000 \\ 0.004 \\ 0.443 \\ 0.000 \\ 0.443 \\ 0.000 \\ -0.004 \\ 0.000 \\ 0.256 \\ -0.002 \\ 0.000 \\ -0.488 \\ 0.000 \\ 0.004 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} \\ \vdots \end{array} & \begin{array}{c} \vdots \\ u_{15} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ -0.004 \\ 0.000 \\ -0.488 \\ 0.002 \\ 0.256 \\ 0.000 \\ 0.004 \\ 0.000 \\ 0.443 \\ 0.000 \\ -0.004 \\ -0.443 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.002 \\ 0.000 \\ -0.256 \\ 0.000 \\ 0.004 \\ 0.000 \\ 0.488 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} \\ \vdots \end{array} & \dots
 \end{array}$$

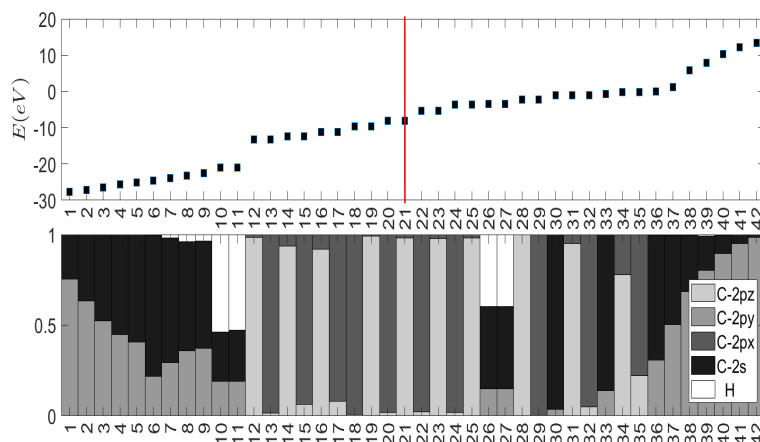
Στην εικόνα (5.22.) παρατηρείται ότι οι δύο υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις (HOMO) είναι εκφυλισμένες, όπου η μία έχει χαρακτήρα $2p_x$ και η άλλη χαρακτήρα $2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα. Οι δύο χαμηλότερες μη κατειλημμένες καταστάσεις (LUMO) είναι εκφυλισμένες και

ο χαρακτήρας τους έχει χαρακτήρα $2p_x$ και $2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα όπως και οι HOMO. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι εκτός από τις καταστάσεις με καθαρούς χαρακτήρες $2p_x$ και $2p_z$ (8,9,10,11,12,13,14,15), υπάρχουν και καταστάσεις (18,19,21,22) με δύο ελαφρώς υβριδικού χαρακτήρα $2p_x - 2p_z$, οι οποίες και αυτές είναι π χαρακτήρα. Τονίζεται το ελαφρώς, διότι στη μια κατάσταση υπερισχύει ο χαρακτήρας $2p_x$ έχοντας λίγο χαρακτήρα $2p_z$ και αντιστρόφως. Επιπλέον, υπάρχουν στάθμες με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y$, ο οποίος αντιστοιχεί στον ισχυρό δεσμό που υπάρχει μεταξύ των ανθράκων της αλυσίδας (1-5, 20, 23-26). Τέλος, υπάρχουν και οι καταστάσεις με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y - 1s$, όπου αντιστοιχούν στον δεσμό των ανθράκων με τα υδρογόνα τους (6,7,16,17).

Οι ενεργειακές στάθμες του pol8sl παρουσιάζονται γραφικά με τους αντίστοιχους χαρακτήρες των καταστάσεων στην (5.23.) και τα αντίστοιχα **ιδιοδιανύσματα** των HOMO και LUMO. Επομένως, με δεδομένο ότι το pol8sl έχει για κάθε άνθρακα τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σθένους και για κάθε υδρογόνο ένα (1) ηλεκτρόνιο σθένους, δηλαδή συνολικά διαθέτει τριαντατέσσερα (34) ηλεκτρόνια σθένους και ότι κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να καταληφθεί από δύο (2) ηλεκτρόνια σθένους, συμπεραίνεται ότι τα HOMO = -8.32 eV και LUMO = -5.08 eV με ενεργειακό χάσμα $E_G = 3.25 \text{ eV}$.



Εικόνα 5.23. Ενεργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για το pol8sl.



Εικόνα 5.24. Ενεργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για το *pol10sl*.

...	$E_{20} = -8.09 \text{ eV}$	$E_{21} = -8.09 \text{ eV}$	$E_{22} = -5.31 \text{ eV}$	$E_{23} = -5.31 \text{ eV}$...
	$u_{20} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.364 \\ 0.000 \\ 0.049 \\ 0.000 \\ 0.135 \\ 0.000 \\ 0.018 \\ 0.000 \\ -0.390 \\ 0.000 \\ -0.052 \\ 0.000 \\ -0.258 \\ 0.000 \\ -0.034 \\ 0.000 \\ 0.350 \\ 0.000 \\ 0.047 \\ 0.000 \\ 0.350 \\ 0.000 \\ 0.047 \\ 0.000 \\ -0.258 \\ 0.000 \\ -0.034 \\ 0.000 \\ -0.390 \\ 0.000 \\ -0.052 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.135 \\ 0.000 \\ 0.018 \\ 0.000 \\ 0.364 \\ 0.000 \\ 0.049 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix}$	$u_{21} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.049 \\ 0.000 \\ -0.364 \\ 0.000 \\ 0.018 \\ -0.135 \\ 0.000 \\ -0.052 \\ 0.390 \\ 0.000 \\ -0.034 \\ 0.000 \\ 0.258 \\ 0.000 \\ 0.258 \\ 0.000 \\ 0.047 \\ -0.350 \\ 0.000 \\ 0.047 \\ -0.350 \\ 0.000 \\ -0.034 \\ 0.000 \\ 0.258 \\ 0.000 \\ -0.052 \\ 0.390 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.018 \\ 0.000 \\ 0.049 \\ 0.000 \\ -0.364 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix}$	$u_{22} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.363 \\ 0.000 \\ 0.054 \\ 0.000 \\ -0.134 \\ 0.000 \\ -0.020 \\ -0.389 \\ 0.000 \\ -0.058 \\ 0.258 \\ 0.000 \\ 0.038 \\ 0.000 \\ 0.349 \\ 0.052 \\ -0.349 \\ 0.000 \\ -0.349 \\ -0.052 \\ 0.000 \\ -0.258 \\ 0.000 \\ -0.038 \\ 0.000 \\ -0.038 \\ 0.000 \\ 0.389 \\ 0.058 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.134 \\ 0.020 \\ -0.363 \\ 0.000 \\ -0.054 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix}$	$u_{23} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.054 \\ 0.000 \\ -0.363 \\ 0.000 \\ -0.020 \\ 0.134 \\ 0.000 \\ -0.058 \\ 0.000 \\ 0.389 \\ 0.038 \\ -0.258 \\ 0.000 \\ 0.052 \\ -0.349 \\ -0.052 \\ 0.349 \\ 0.000 \\ -0.038 \\ 0.000 \\ 0.258 \\ 0.000 \\ 0.058 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.020 \\ -0.134 \\ -0.054 \\ 0.000 \\ 0.363 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix}$...
	ιδιοδιανύσματα				

Στην εικόνα (5.24.) παρατηρείται ότι οι δύο υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις (HOMO) είναι εκφυλισμένες. Οι HOMO έχουν ελαφρώς υβριδικό χαρακτήρα $2p_x - 2p_z$, ελαφρώς εννοώντας ότι στη μια κατάσταση υπερिशύει ο χαρακτήρας $2p_x$ έχοντας λίγο χαρακτήρα $2p_z$ και αντιστρόφως,

δηλαδή είναι π χαρακτήρα. Οι δύο χαμηλότερες μη κατειλημμένες καταστάσεις (LUMO) είναι εκφυλισμένες και ο χαρακτήρας τους είναι ίδιος με αυτόν των HOMO, δηλαδή ελαφρώς υβριδικό χαρακτήρα $2p_x - 2p_z$. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι εκτός από τις καταστάσεις με ελαφρώς υβριδικό χαρακτήρα $2p_x - 2p_z$, υπάρχουν και καταστάσεις με υβριδικό χαρακτήρα $2p_x - 2p_z$, οι οποίες και αυτές είναι π χαρακτήρα (12-25, 28, 29, 31, 32, 34, 35). Επιπλέον, υπάρχουν στάθμες με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y$, ο οποίος αντιστοιχεί στον ισχυρό δεσμό που υπάρχει μεταξύ των ανθράκων της αλυσίδας (1-9, 30, 33, 36-42). Τέλος, υπάρχουν και οι καταστάσεις με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y - 1s$, όπου αντιστοιχούν στον δεσμό των ανθράκων με τα υδρογόνα τους (10,11,26,27).

5.3. Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Μελετώντας το χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα, προκύπτει η πιθανότητα εύρεσης οπής (στη περίπτωση της μεθόδου TB) ή επιπλέον φορτίο (στη περίπτωση της μεθόδου RT-TDDFT), από την οποία προκύπτει η μέση πιθανότητα της.

Για την μέθοδο της TB χρησιμοποιήθηκαν για αρχικές συνθήκες η τοποθέτηση της οπής στον πρώτο άνθρακα, με όλες τις περιπτώσεις τοποθέτησης της οπής ισοδύναμα στα ατομικά τροχιακά σθένους του άνθρακα, δηλαδή, $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (1, 0, 0, 0), (0, 1, 0, 0), (0, 0, 1, 0), (0, 0, 0, 1), (\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0), \dots$. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε μια αρχική συνθήκη με τη βοήθεια της βάσης STO-3G, η οποία βασίζεται στη σκέψη ότι η βάση STO-3G χρησιμοποιεί αθροίσματα Γκαουσιανών τροχιακών με την ιδιαιτερότητα να έχει συνολικά αριθμό συναρτήσεων όσα και ατομικά τροχιακά που χρησιμοποιούνται στην TB. Με αυτή την ιδιαιτερότητα προκύπτει το πως κατανέμεται η οπή στη μέθοδο της RT-TDDFT, το οποίο και χρησιμοποιείται στην αρχική συνθήκη της TB. Πιο αναλυτικά, παρουσιάζεται στον πίνακα (5.24.) η ανάλυση πληθυσμού Löwdin για τη βασική κατάσταση (Ground State, GS) και την κατάσταση εντοπισμένης οπής (Localized Hole State, LHS).

Πίνακας 5.24. Η ανάλυση πληθυσμού Löwdin για τη GS και την LHS για το C1 των pol-sl.

Μόριο	GS - Löwdin Population analysis			
	State	1S	2S	3P
pol2sl	Ground	1.99	1.05	3.05
	Localized Hole	1.99	0.97	2.12
	GS-LHS	0.00	0.08	0.93 ²
pol4sl	Ground	1.99	1.05	3.02
	Localized Hole	1.99	0.98	2.09
	GS-LHS	0.00	0.07	0.93
pol6sl	Ground	1.99	1.06	3.01
	Localized Hole	1.99	0.98	2.08

²Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακριβώς όπως προκύπτουν από την μέθοδο της RT-TDDFT. Ο λόγος που το άθροισμα είναι περισσότερο ή λιγότερο της μονάδας (1) οφείλεται στη στρογγυλοποίηση, εφόσον παρουσιάζονται στα αποτελέσματα της ανάλυσης πληθυσμού μόνο δύο (2) ψηφία. Το πλεόνασμα αφαιρέθηκε από το 2S, ενώ το έλλειμμα προστέθηκε στο 2P.

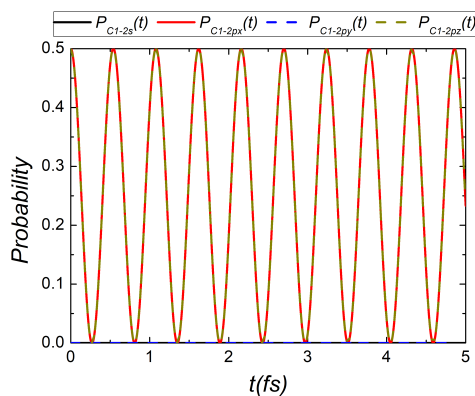
	GS-LHS	0.00	0.08	0.93 2
pol8sl	Ground	1.99	1.06	3.00
	Localized Hole	1.99	0.99	2.07
	GS-LHS	0.00	0.07	0.93
pol10sl	Ground	1.99	1.06	3.00
	Localized Hole	1.99	0.99	2.08
	GS-LHS	0.00	0.07	0.92 2

Επομένως, με βάση τον πίνακα (5.24.) η αρχική συνθήκη για την μέθοδο της TB είναι 7 % της οπής να κατανέμεται στο $2s$ ατομικό τροχιακό και 93 % της οπής να κατανέμεται στα $2p$ ατομικά τροχιακά. Σε αυτό το σημείο παραμένει ένα τελευταίος προβληματισμός το πως θα κατανομηθεί το μέρος των $2p$ ατομικών τροχιακών στα $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$. Η απάντηση δόθηκε από το γεγονός ότι ο χαρακτήρας του HOMO στα μόρια pol-sl είναι $2p_x - 2p_z$ και ότι αν γινόταν ιονισμός στα μόρια pol-sl το ηλεκτρόνιο που θα διέφευγε θα ήταν από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό. Τελικά, η αρχική συνθήκη της TB είναι $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (\sqrt{0.07}, \sqrt{0.465}, 0, \sqrt{0.465})$ ή $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (\sqrt{0.08}, \sqrt{0.46}, 0, \sqrt{0.46})$ αναλόγως την περίπτωση. Σημειώνεται ότι παρακάτω η συγκεκριμένη αρχική συνθήκη θα αναφέρεται ως TB STO-3G.

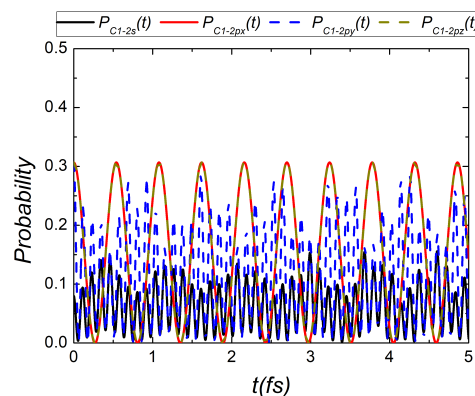
5.3.1. Πιθανότητα εύρεσης οπής

Ενδεικτικά παρουσιάζονται για το pol2sl οι πιθανότητες εύρεσης οπής για κάθε ατομικό τροχιακό (για τη μέθοδο της TB) και για κάθε άτομο (για τις μεθόδους της TB και της RT-TDDFT) στις εικόνες (5.25.) και (5.26.). Για την TB παρουσιάζονται οι αρχικές συνθήκες, TB STO-3G και $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (0, 1, 0, 1)$. Επιπλέον, στην εικόνα (5.27.), παρουσιάζονται οι πιθανότητες εύρεσης οπής των ατομικών τροχιακών για τη μέθοδο TB με αρχική συνθήκη $(1, 0, 0, 0)$ για το μόριο pol2sl.

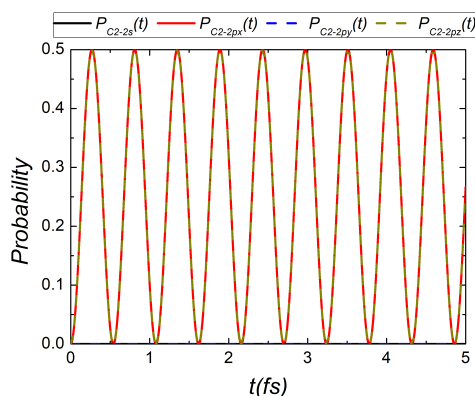
Στην εικόνα (5.27.), παρατηρείται ότι παρόλο που η οπή τοποθετείται στο $2s$ ατομικό τροχιακό του ατόμου C1 στο πέρασμα του χρόνου εμφανίζεται πιθανότητα εύρεσης οπής και στο $2p_y$ ατομικό τροχιακό. Αυτό το γεγονός φανερώνει μια επικοινωνία αυτών των δύο ατομικών τροχιακών, η οποία προέρχεται από την γεωμετρία του μορίου. Πιο αναλυτικά, το μόριο pol2sl είναι στραμμένο στον άξονα y με αποτέλεσμα τα ατομικά τροχιακά $2p_x$ και $2p_z$ να δημιουργούν π δεσμούς, ενώ τα $2p_y$ να δημιουργούν σ δεσμούς.



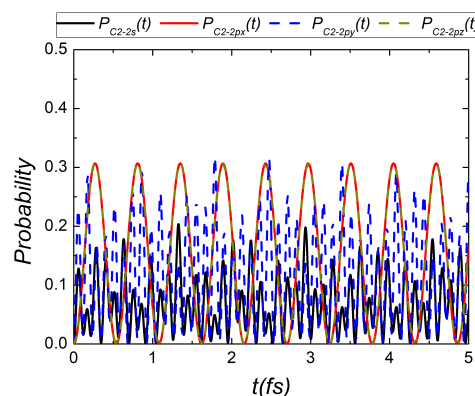
(i) Άτομο C1 με $(0, 1, 0, 1)$.



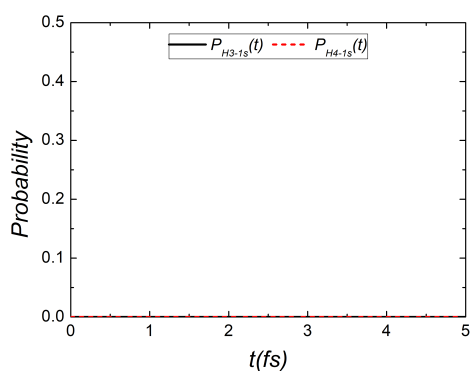
(ii) Άτομο C1 με $TB\ STO-3G$.



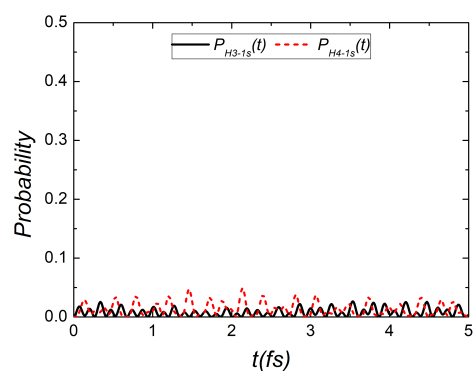
(iii) Άτομο C2 με $(0, 1, 0, 1)$.



(iv) Άτομο C2 με $TB\ STO-3G$.

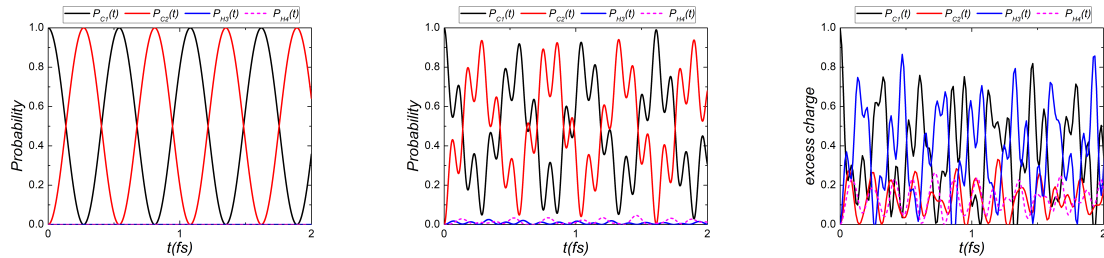


(v) Άτομα H3 – H4 με $(0, 1, 0, 1)$.



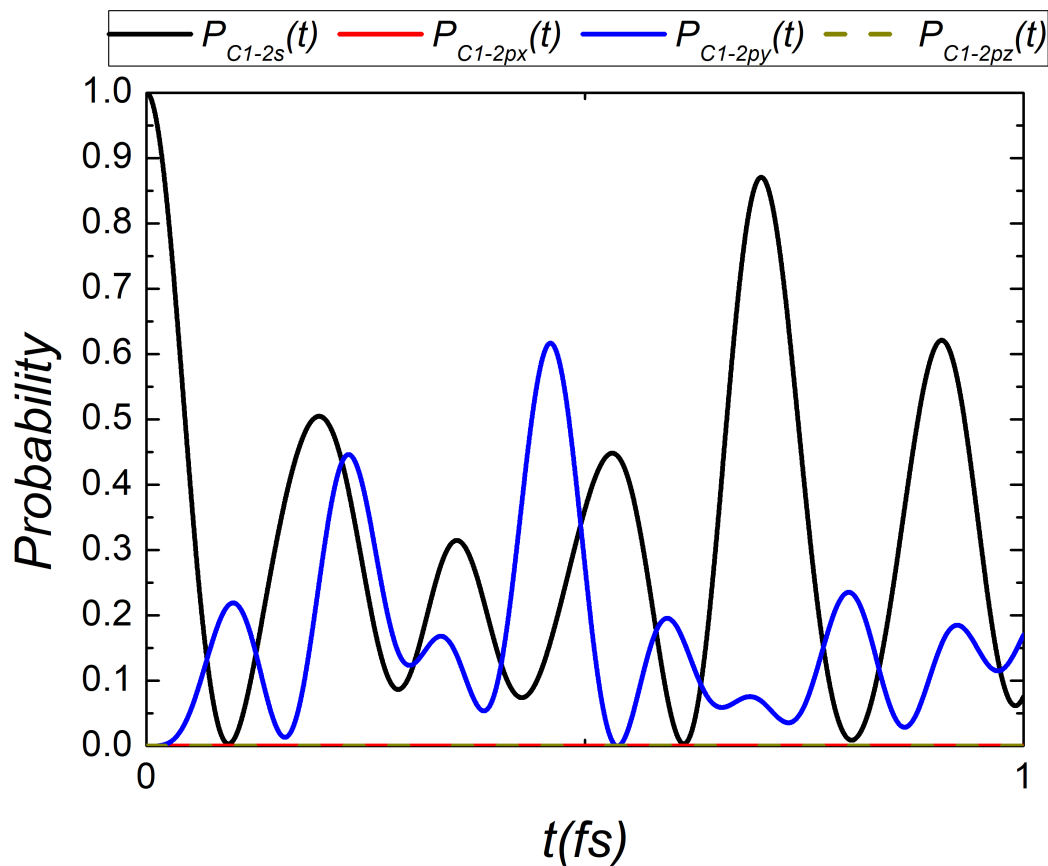
(vi) Άτομα H3 – H4 με $TB\ STO-3G$.

Εικόνα 5.25. Πιθανότητα εύρεσης οπής στα ατομικά τροχιακά. Στην αριστερή στήλη παρουσιάζονται οι πιθανότητες με αρχική συνθήκη $(0, 1, 0, 1)$ και στην δεξιά με $TB\ STO-3G$.



- (i) TB με αρχική συνθήκη (ii) TB με αρχική συνθήκη TB (iii) RT-TDDFT με βάση STO-3G.
(0, 1, 0, 1). STO-3G.

Εικόνα 5.26. Πιθανότητα εύρεσης οπής ή επιπλέον φορτίου με την μέθοδο της TB και της RT-TDDFT.

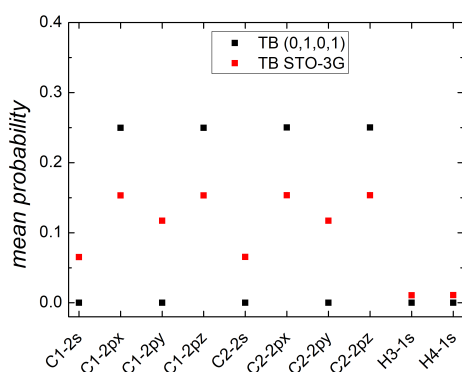


Εικόνα 5.27. Πιθανότητα εύρεσης οπή των ατομικών τροχιακών με αρχική συνθήκη (1, 0, 0, 0).

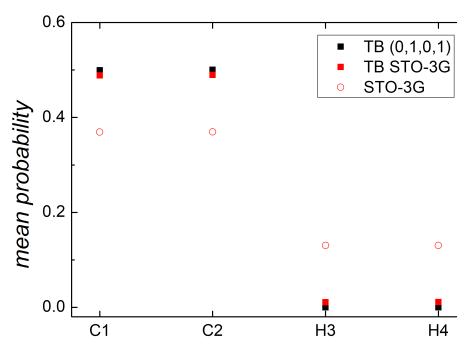
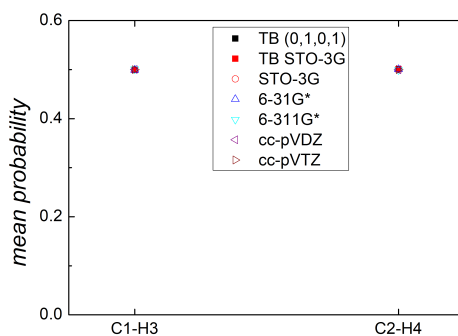
5.3.2. Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής

Από τις πιθανότητες εύρεσης οπής υπολογίζεται η μέση πιθανότητα εύρεσης οπής. Παρακάτω παρουσιάζονται σε διαγράμματα οι μέσες πιθανότητες, των μορίων $\text{rol-}n\text{-sl}$, των ατομικών τροχιακών και των ατόμων, ορίζοντας θέσεις ανεξάρτητων ατόμων ($C1, C2, \dots, Hn + 1, Hn + 2$) και εξαρτημένων ατόμων ($C1 - Hn + 1, \dots, Cn - Hn + 2$).

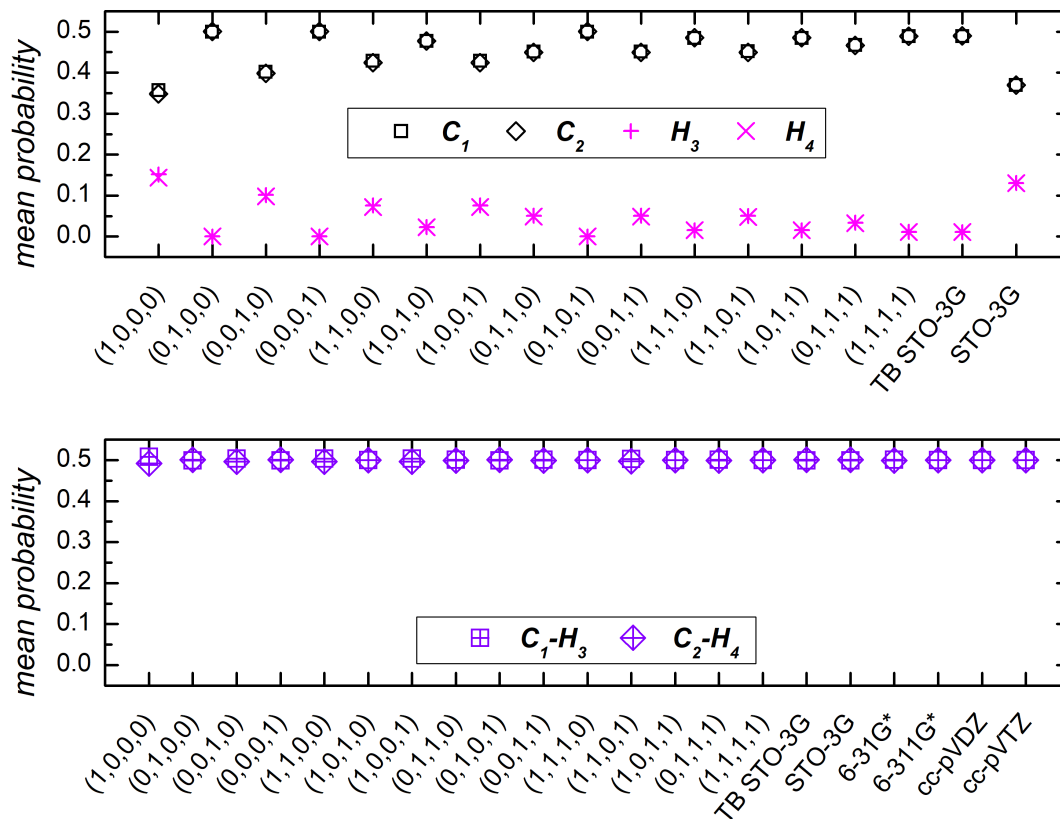
Για το μόριο rol2sl παρουσιάζονται στις εικόνες (5.28.), (5.29.) οι μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής.



(i) Ατομικά τροχιακά.

(ii) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και H .(iii) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και H .

Εικόνα 5.28. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά και τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα υδρογόνα.

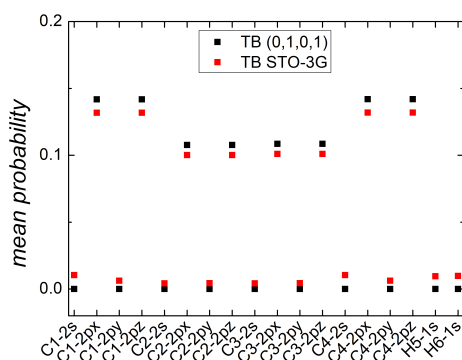


Εικόνα 5.29. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της RT-TDDFT. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και H.

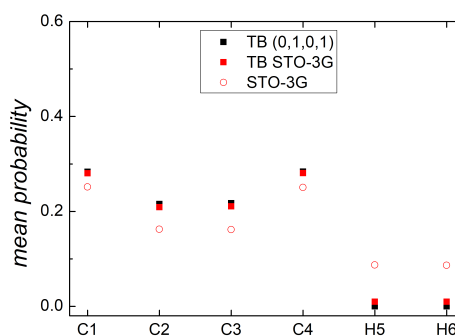
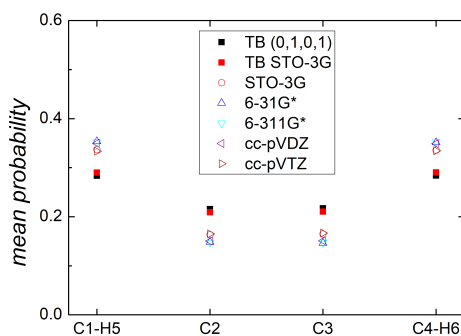
Στις εικόνες (5.28.) και (5.29.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου του rol2sl. Πιο αναλυτικά, οι άνθρακες C₁, C₂ και τα υδρογόνα H₃, H₄ παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η μέθοδος της TB σε σύγκριση με τη μέθοδο RT-TDDFT μοιράζει λιγότερο φορτίο στα υδρογόνα. Αυτό το χαρακτηριστικό δεν φαίνεται όταν ορίζονται θέσεις C₁ – H₃ και C₂ – H₄.

Για το μόριο rol4sl παρουσιάζονται στις εικόνες (5.30.), (5.31.) οι μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής.

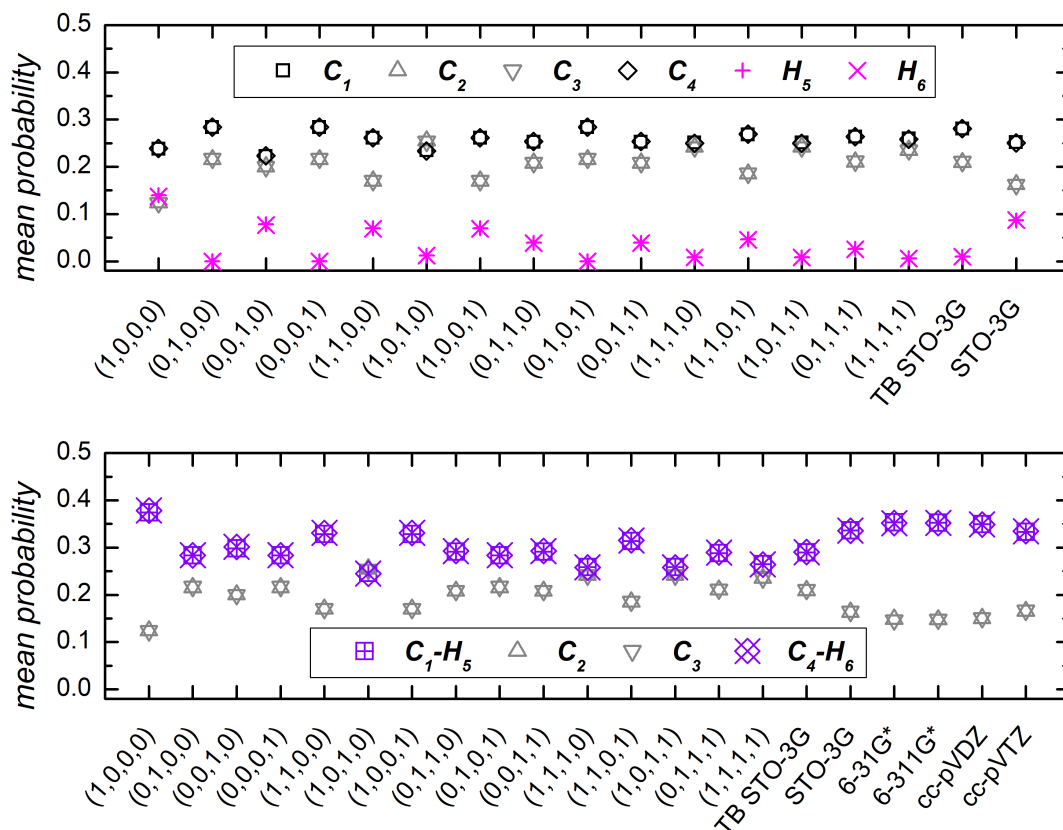
Στις εικόνες (5.30.) και (5.31.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου του rol4sl . Πιο αναλυτικά, οι άνθρακες $C1-C4$, $C2-C3$ και τα υδρογόνα $H5-H6$ παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η μέθοδος της TB σε σύγκριση με τη μέθοδο RT-TDDFT μοιράζει λιγότερο φορτίο στα υδρογόνα στις περισσότερες αρχικές συνθήκες. Αυτό το χαρακτηριστικό δεν φαίνεται όταν ορίζονται θέσεις $C1 - H5$ και $C2 - H6$. Στην εικόνα (5.31.) παρατηρείται ότι οι αρχικές συνθήκες $(1, 1, 0, 0)$, $(1, 0, 0, 1)$ και $(1, 1, 0, 1)$ προσεγγίζουν καλύτερα τα αποτελέσματα της RT-TDDFT.



(i) Άτομα τροχιακά.

(ii) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και H .(iii) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και H .

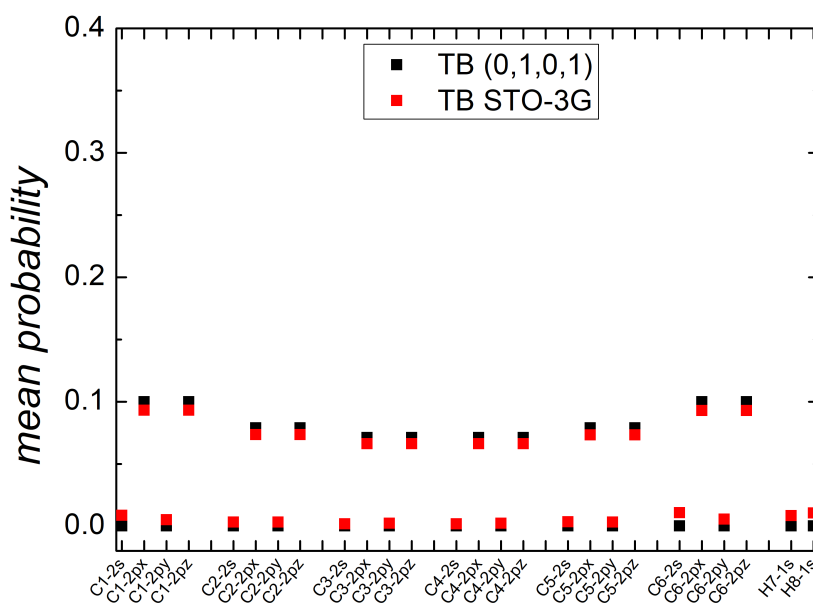
Εικόνα 5.30. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά και τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα υδρογόνα.



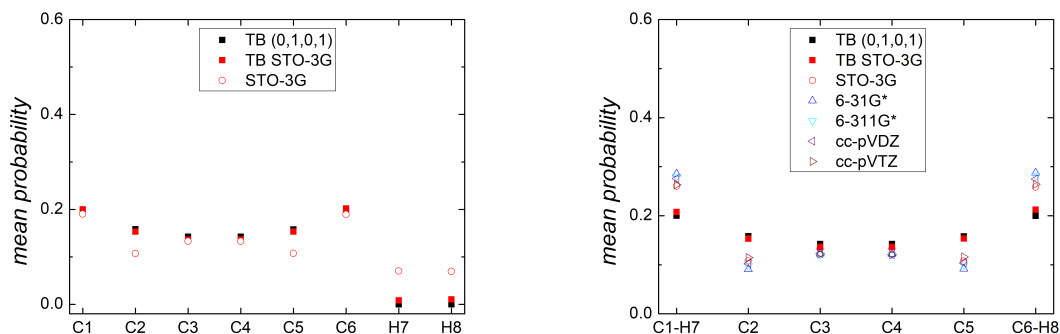
Εικόνα 5.31. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της RT-TDDFT. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και H.

Για το μόριο rol6sl παρουσιάζονται στις (5.32.), (5.33.), (5.34.) οι μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής.

Στις εικόνες (5.32.), (5.33.) και (5.34.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου του rol6sl, στα αποτελέσματα της RT-TDDFT και στις αρχικές συνθήκες $(0, 1, 0, 0)$, $(0, 0, 0, 1)$ και $(0, 1, 0, 1)$ της TB. Πιο αναλυτικά, οι άνθρακες $C1-C6$, $C2-C5$, $C3-C4$ και τα υδρογόνα $H7-H8$ παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Για τις περιπτώσεις της TB που παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες είναι λογικό καθώς έχουν π χαρακτήρα και δεν συμμετέχουν καθόλου στο σύστημα τα υδρογόνα. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις παρατηρείται ότι μοιράζεται περισσότερο φορτίο από την πλευρά που δημιουργήθηκε η οπή. Επιπλέον, μοιράζεται περισσότερο φορτίο στο υδρογόνο $H7$ σε σύγκριση με αυτό του υδρογόνου $H8$. Στην εικόνα (5.34.) οι αρχικές συνθήκες $(1, 1, 0, 0)$, $(1, 0, 0, 1)$ και $(1, 1, 0, 1)$ προσεγγίζουν καλύτερα τα αποτελέσματα της RT-TDDFT, αλλά υπάρχει αυτή η διαφορά στις μέσες πιθανότητες των ατόμων που αναλύθηκε παραπάνω.



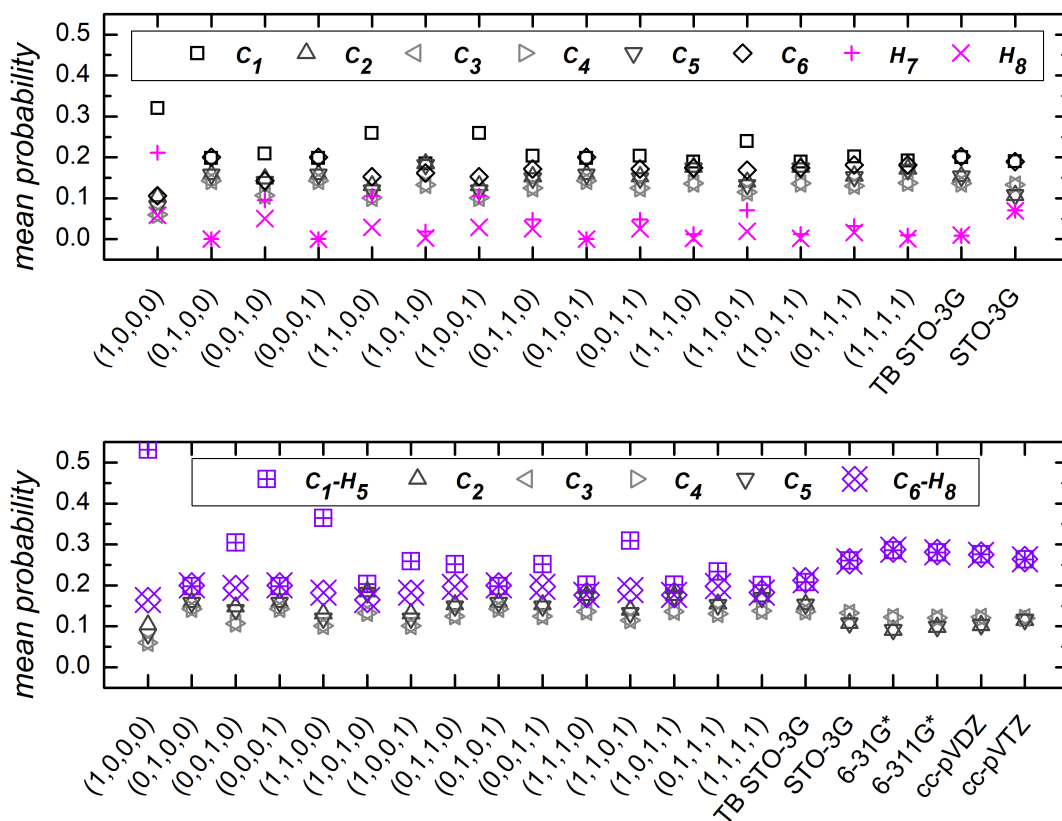
Εικόνα 5.32. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά.



(i) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και H.

(ii) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και H.

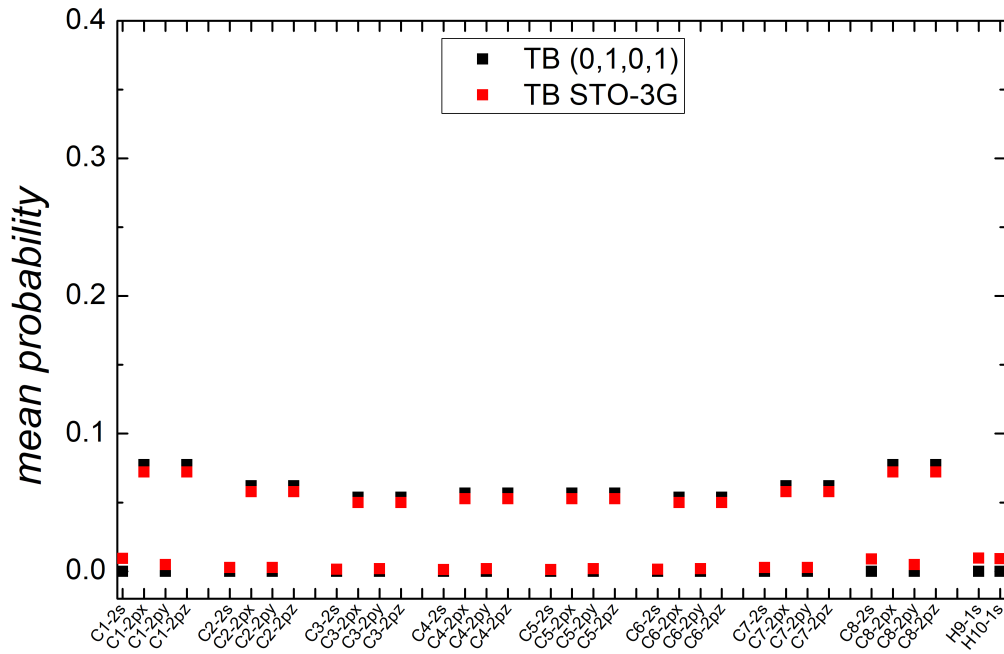
Εικόνα 5.33. Μέσες πιθανότητες για τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα υδρογόνα.



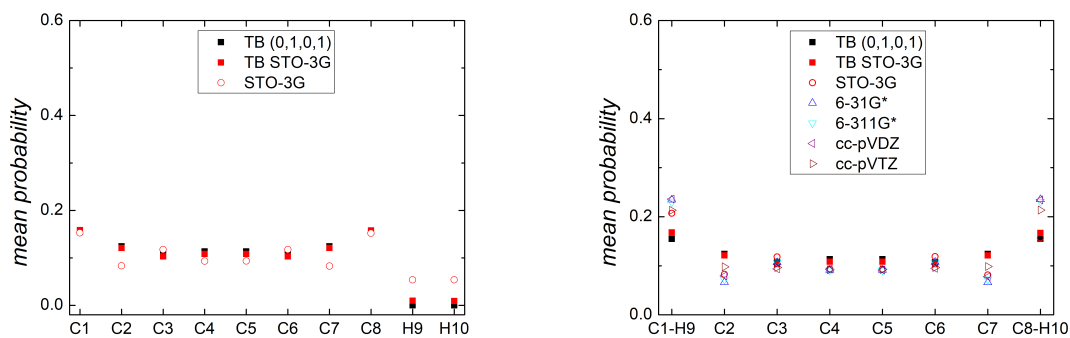
Εικόνα 5.34. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της RT-TDDFT. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και H.

Για το μόριο pol8sl παρουσιάζονται στις (5.35.), (5.36.) και (5.37.) οι μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής.

Στις εικόνες (5.35.), (5.36.) και (5.37.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου του pol8sl , στα αποτελέσματα της RT-TDDFT και στις αρχικές συνθήκες $(0, 1, 0, 0)$, $(0, 0, 0, 1)$ και $(0, 1, 0, 1)$ της TB. Πιο αναλυτικά, οι άνθρακες $C1-C8$, $C2-C7$, $C3-C6$, $C4-C5$ και τα υδρογόνα $H9-H10$ παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Για τις περιπτώσεις της TB που παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες είναι λογικό καθώς έχουν π χαρακτήρα και δεν συμμετέχουν καθόλου στο σύστημα τα υδρογόνα. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις παρατηρείται ότι μοιράζεται περισσότερο φορτίο από την πλευρά που δημιουργήθηκε η οπή. Επιπλέον, παρατηρείται ότι μοιράζεται περισσότερο φορτίο στο υδρογόνο $H9$ σε σύγκριση με αυτό του υδρογόνου $H10$. Στην εικόνα (5.37.) δύο σύνολα αρχικών συνθηκών προσεγγίζουν καλύτερα τα αποτελέσματα της RT-TDDFT, το πρώτο είναι οι αρχικές συνθήκες $(1, 1, 0, 0)$, $(1, 0, 0, 1)$ και $(1, 1, 0, 1)$ και το δεύτερο είναι οι αρχικές συνθήκες $(0, 1, 1, 0)$, $(0, 0, 1, 1)$ και $(0, 1, 1, 1)$, αλλά υπάρχει αυτή η διαφορά στις μέσες πιθανότητες των ατόμων που αναλύθηκε παραπάνω. Η διαφορά των παραπάνω συνόλων αρχικών συνθηκών είναι η συμμετοχή του τροχιακού $2s$ στο πρώτο, ενώ στο άλλο του τροχιακού $2p_y$. Τα ατομικά τροχιακά $2s$ και $2p_y$ έχουν μια μορφή επικοινωνίας, οπότε είναι σαν να χρησιμοποιείται παρόμοιο ατομικό τροχιακό με τη διαφορά ότι το $2s$ αλληλεπιδράει πιο ισχυρά με το $1s$ του υδρογόνου, ενώ το $2p_y$ αλληλεπιδράει πιο ισχυρά με το $2p_y$ του γειτονικού του άνθρακα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στη πρώτη περίπτωση να αποδίδεται περισσότερο φορτίο στο υδρογόνο, ενώ στο δεύτερη να αποδίδεται περισσότερο φορτίο στον γειτονικό άνθρακα. Αυτό το χαρακτηριστικό φαίνεται πιο έντονα στις αρχικές συνθήκες $(1, 0, 0, 0)$ και $(0, 0, 1, 0)$.



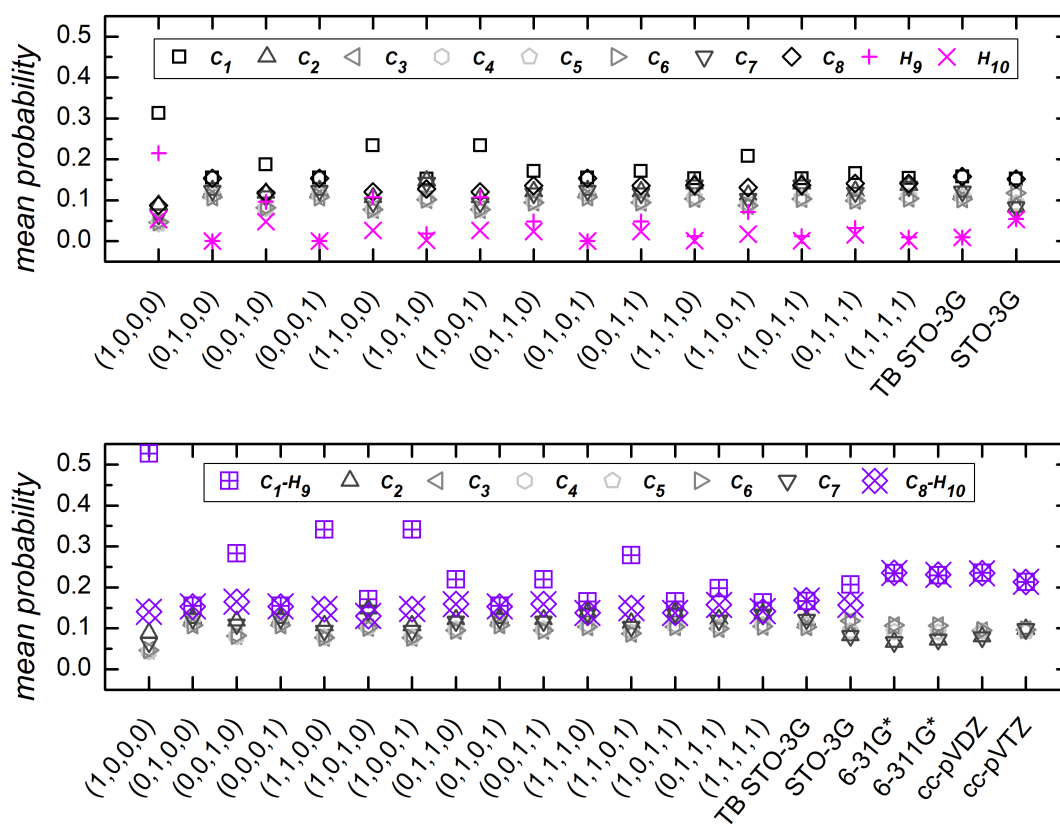
Εικόνα 5.35. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά.



(i) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και H.

(ii) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και H.

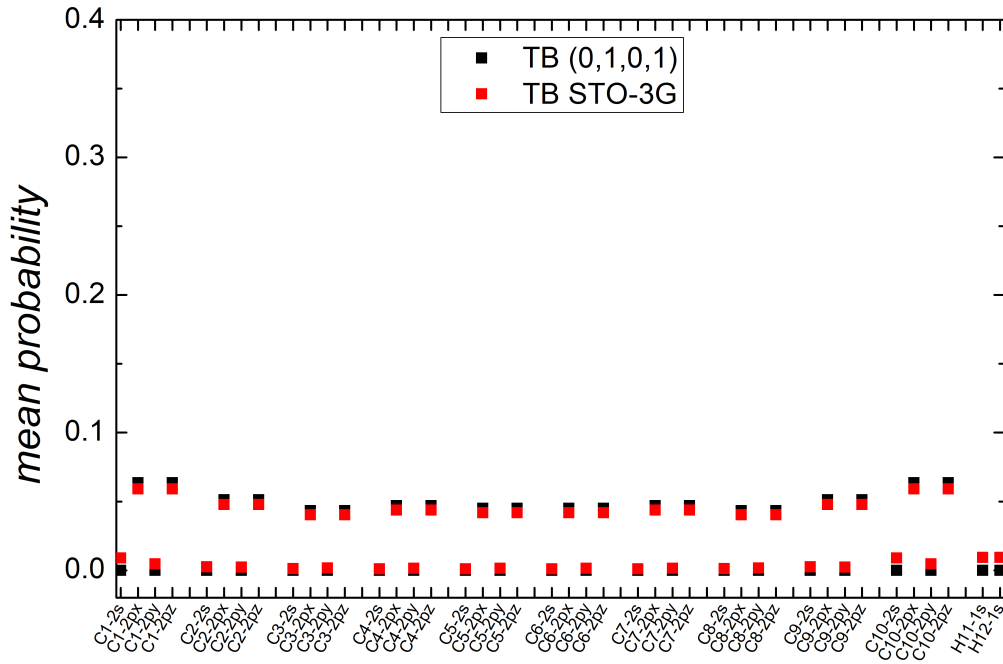
Εικόνα 5.36. Μέσες πιθανότητες για τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα υδρογόνα.



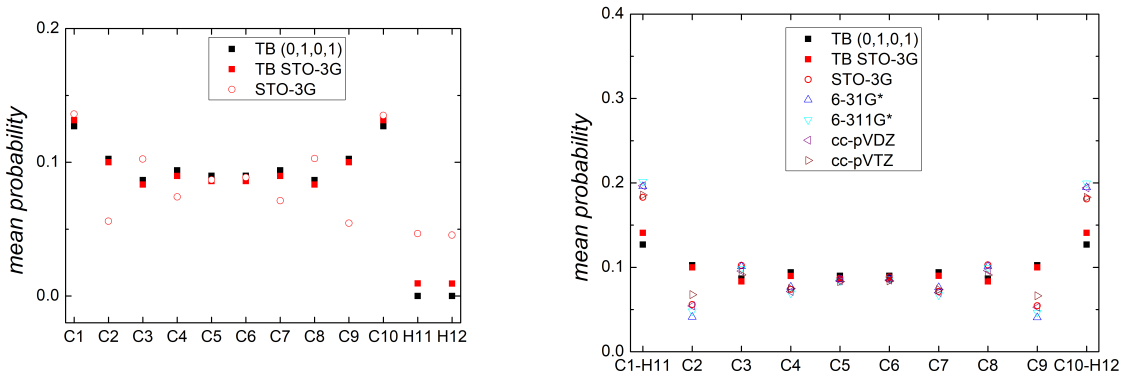
Εικόνα 5.37. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της RT-TDDFT. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και H.

Για το μόριο pol10sl παρουσιάζονται στις (5.38.), (5.39.), (5.40.) οι μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής.

Στις εικόνες (5.38.), (5.39.) και (5.40.), παρατηρούνται τα ίδια ακριβώς χαρακτηριστικά που παρατηρήθηκαν και για το μόριο pol8sl στις εικόνες (5.36.) και (5.37.).



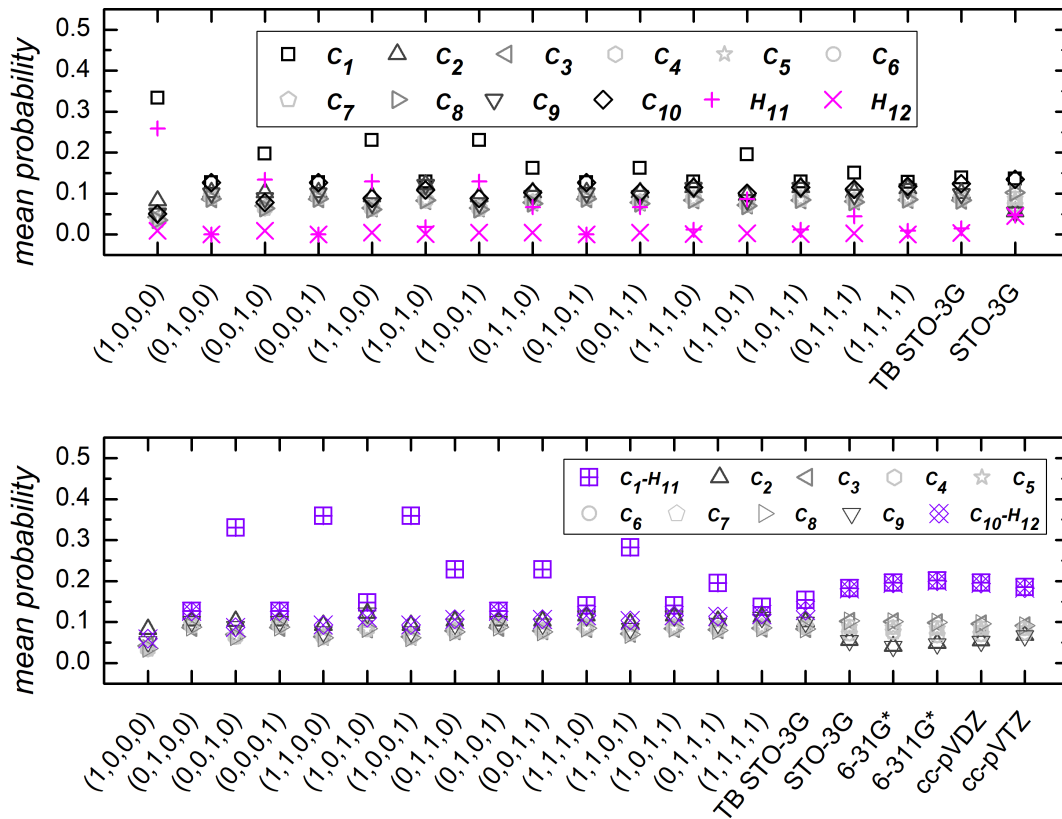
Εικόνα 5.38. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά.



(i) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και H .

(ii) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και H .

Εικόνα 5.39. Μέσες πιθανότητες για τα τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα υδρογόνα.



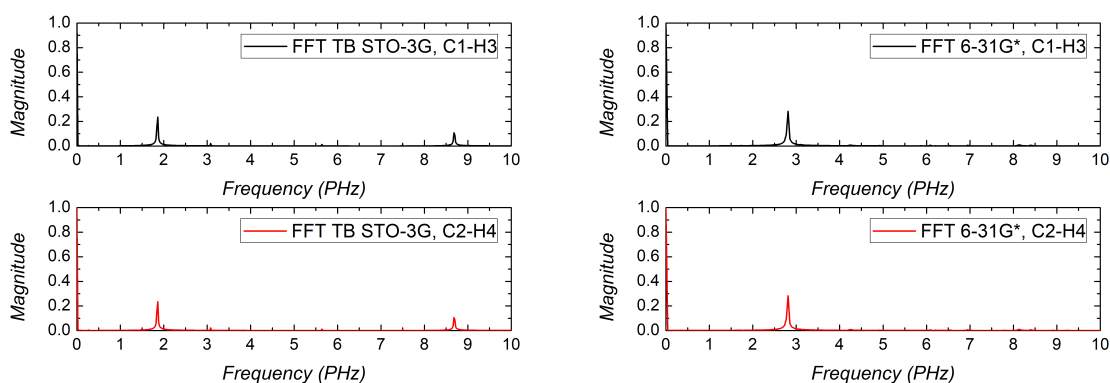
Εικόνα 5.40. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της RT-TDDFT. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και H.

5.3.3. Γρήγορος μετασχηματισμός Fourier πιθανότητας εύρεσης οπής

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται το συχνοτικό περιεχόμενο που προκύπτει από τον γρήγορο μετασχηματισμό Fourier στη πιθανότητα εύρεσης οπής ή επιπλέον φορτίου. Η πιθανότητα εύρεσης οπής στη παράγραφο (5.3.1.), στις εικόνες (5.25.), (5.26.) παρατηρείται ότι είναι μια απότομη ταλάντωση είτε προέρχεται από την μέθοδο της TB, είτε από την μέθοδο της RT-TDDFT (επιπλέον φορτίο). Επιπλέον, η πιθανότητα εύρεσης οπής εξαρτάται από το άτομο στο οποίο ανήκει η πιθανότητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στη μέθοδο της RT-TDDFT για να προκύψει το επιπλέον φορτίο, θα πρέπει να γίνει ανάλυση φορτίου, η οποία σε πολλές βάσεις και περιπτώσεις μορίων δεν γίνεται με αξιόπιστο τρόπο. Για αυτό το λόγο είναι πιο αξιόπιστο το συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής ροής, όπου δεν χρειάζεται η ανάλυση φορτίου και θα παρουσιαστεί στη παράγραφο

(5.3.5). Ενδεικτικά παρουσιάζεται το συχνотικό περιεχόμενο του μορίου pol2sl για την TB με αρχική συνθήκη TB STO-3G και για την RT-TDDFT με βάση την 6-31G* (5.41.).

Από την (5.41.) παρατηρείται η διαφορά του συχνотικού περιεχομένου μεταξύ των μεθόδων TB και RT-TDDFT, δηλαδή, στη περίπτωση της TB παρουσιάζονται δύο συχνότητες ενώ της RT-TDDFT παρουσιάζεται μια συχνότητα. Η (5.41.) αναφέρεται στο μόριο pol2sl το απλούστερο μόριο που χρησιμοποιείται, παρόλα αυτά και σε αυτό παρουσιάζονται διαφορές, οι οποίες όσο πιο πολλά άτομα έχει το μόριο, τόσο πιο δύσκολα προκύπτει η ανάλυση φορτίου και προκύπτουν περισσότερες διαφορές στο συχνотικό περιεχόμενο.



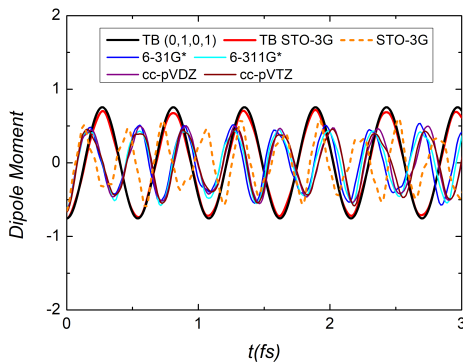
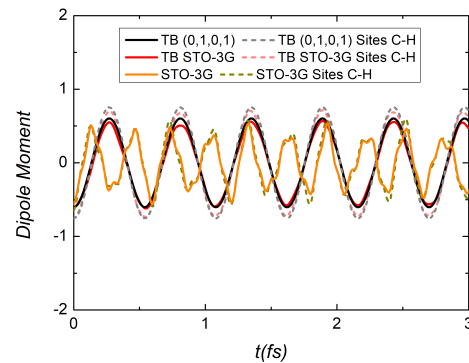
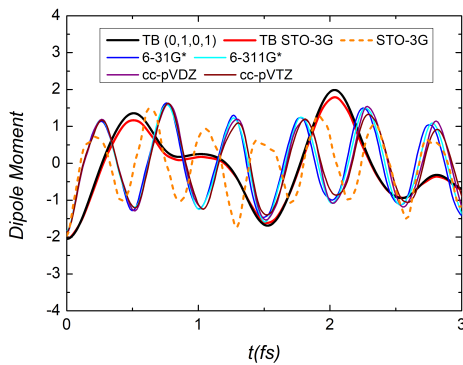
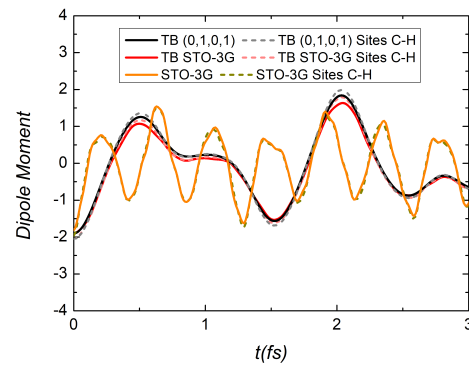
(i) FFT πιθανότητας εύρεσης οπής για το pol2sl με τη μέθοδο TB και με αρχική συνθήκη TB STO-3G. (ii) FFT πιθανότητας εύρεσης οπής για το pol2sl με τη μέθοδο RT-TDDFT και με βάση 6-31G*.

Εικόνα 5.41. FFT πιθανότητα εύρεσης οπής για την TB και την RT-TDDFT.

5.3.4. Διπολική ροπή

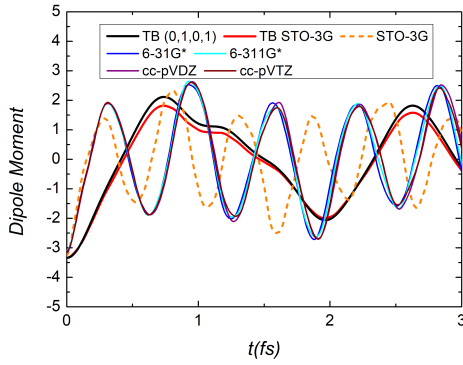
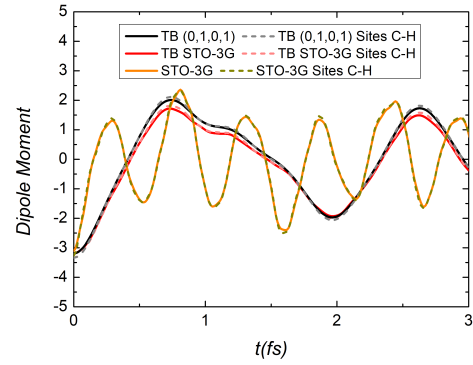
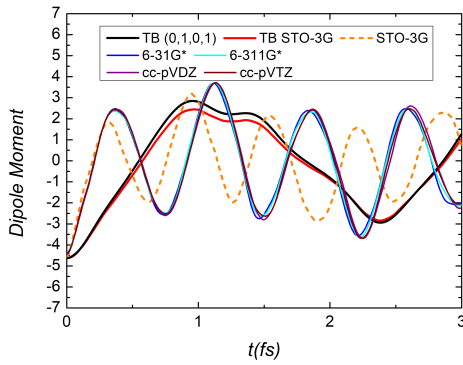
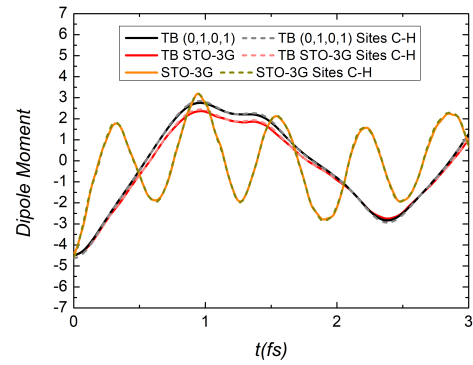
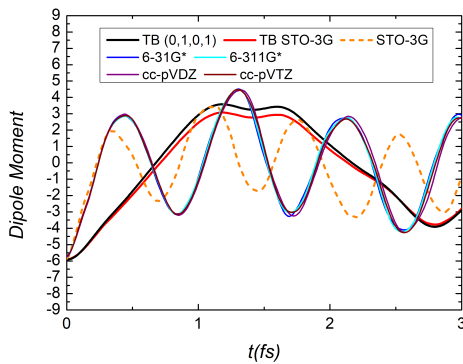
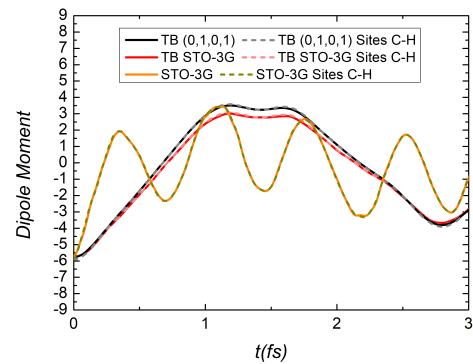
Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται η διπολική ροπή των μορίων *pol-sl*. Στην εικόνα (5.42.) (αριστερά) παρουσιάζονται οι διπολικές ροπές για την μέθοδο της TB, με αρχικές συνθήκες $(0, 1, 0, 1)$ και TB STO-3G, και για την μέθοδο της RT-TDDFT με τις βάσεις STO-3G, 6-31G*, 6-311G*, cc-pVDZ, cc-pVTZ, ορίζοντας ως θέσεις τους ακριανούς *C* μαζί με τα αντίστοιχα *H*. Στην εικόνα (5.42.) (δεξιά) συγκρίνονται οι διπολικές ροπές που προκύπτουν με εξαρτημένες και ανεξάρτητες θέσεις των ακριανών *C* με τα αντίστοιχα *H* για τις περιπτώσεις της TB με τις δύο αρχικές συνθήκες που αναφέρθηκαν παραπάνω και για την RT-TDDFT με βάση την STO-3G. Σημειώνεται ότι στα διαγράμματα παρουσιάζεται μόνο ο ένας άξονας της διπολικής ροπής, ο άξονας *y*, δηλαδή αυτός που παρουσιάζει μη μηδενική διπολική ροπή. Οι άλλες δύο διπολικές ροπές είναι μηδενικές.

Στην εικόνα (5.42.) (αριστερά) παρατηρείται ότι όλες οι βάσεις εκτός της STO-3G ταυτίζονται. Επιπλέον, οι δύο περιπτώσεις της TB εξίσου ταυτίζονται. Μεταξύ τους οι δύο μέθοδοι παρατηρείται ότι έχουν μεγάλες διαφορές στην ταλάντωση τους καθώς η TB είναι πιο αργή ταλάντωση σε σύγκριση με την ταλάντωση της RT-TDDFT.

(i) *pol2sl*(ii) *pol2sl*(iii) *pol4sl*(iv) *pol4sl*

Συνεχίζεται ...

...

(v) *pol6sl*(vi) *pol6sl*(vii) *pol8sl*(viii) *pol8sl*(ix) *pol10sl*(x) *pol10sl*

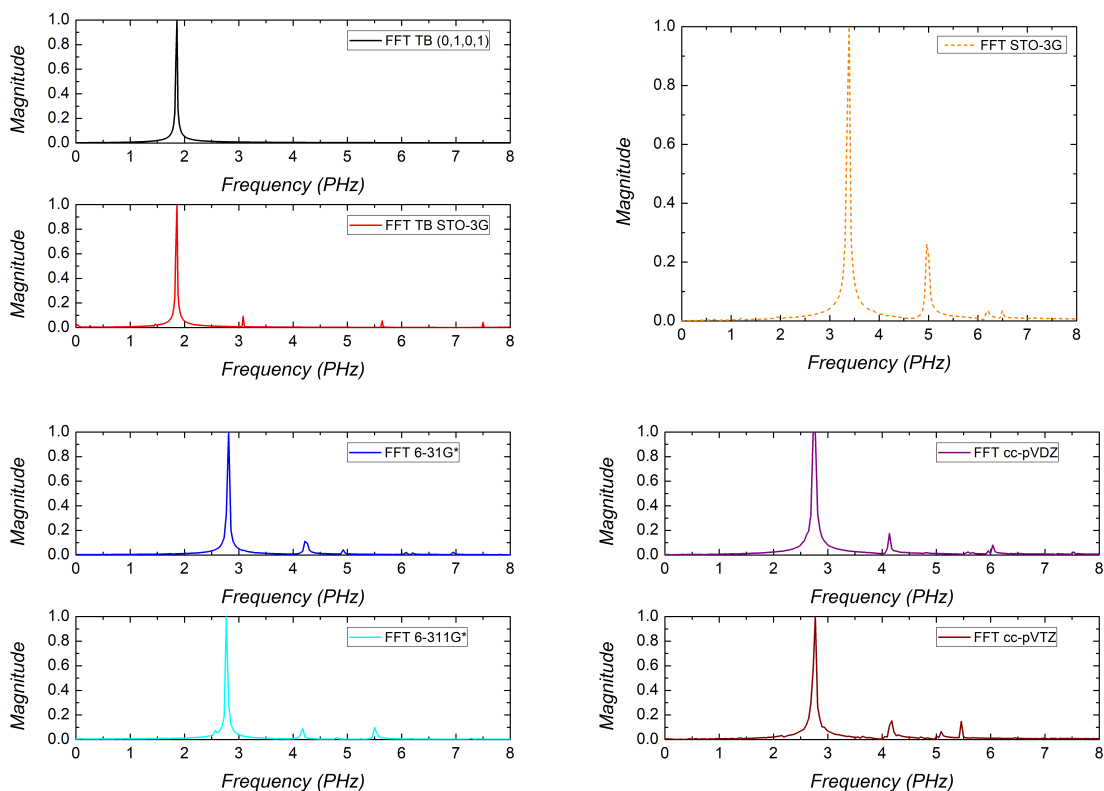
Εικόνα 5.42. Διπολική ροπή με εξαρτημένες θέσεις των ακριανών C και των αντίστοιχων H (αριστερά στήλη) και σύγκριση των διπολικών ροπών με εξαρτημένες και ανεξάρτητες θέσεις των ακριανών C και των αντίστοιχων H (δεξιά στήλη).

Στη (5.42.) (δεξιά) παρατηρείται ότι οι δύο περιπτώσεις διπολικών ροπών ταυτίζονται, έχοντας πολύ μικρές αποκλίσεις. Επιπλέον παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει το μόριο τόσο οι αποκλίσεις αυτές μηδενίζονται.

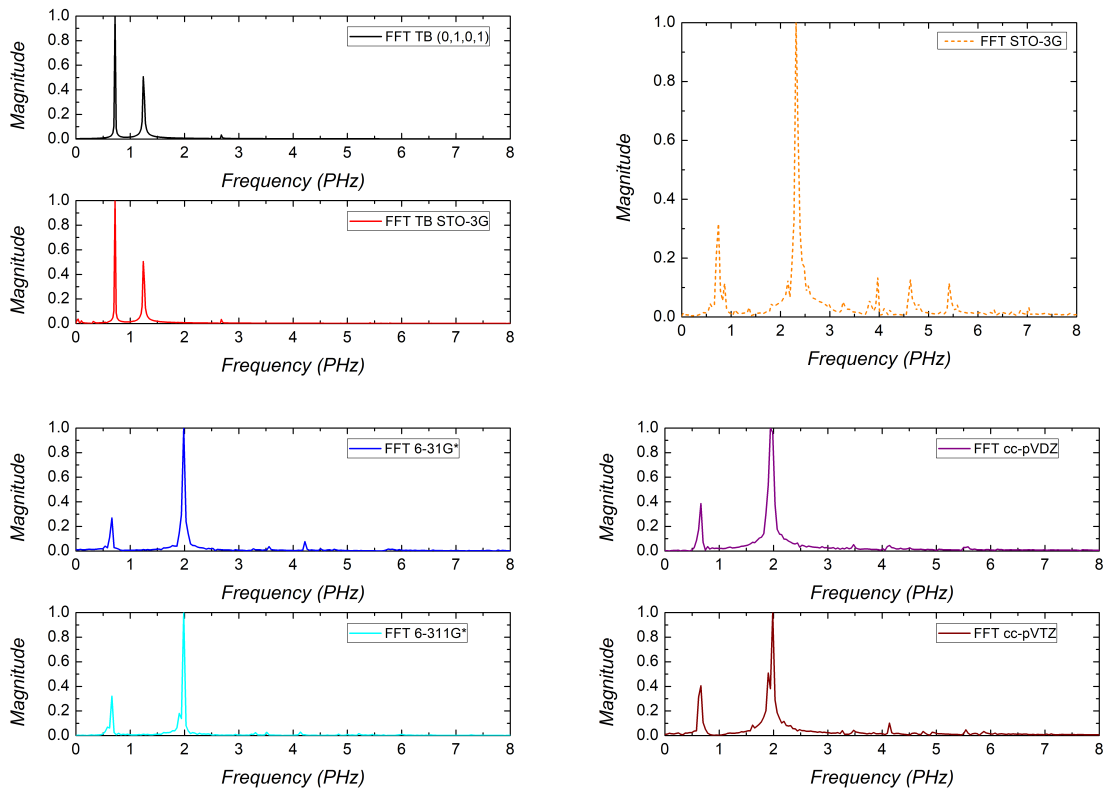
5.3.5. Γρήγορος μετασχηματισμός *Fourier* διπολικής ροπής

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται ο γρήγορος μετασχηματισμός *Fourier* της διπολικής ροπής για όλα τα μόρια *pol-sl*. Παρουσιάζεται το συχνοτικό περιεχόμενο για όλες τις περιπτώσεις της εικόνας (5.42.) (αριστερά).

pol2sl

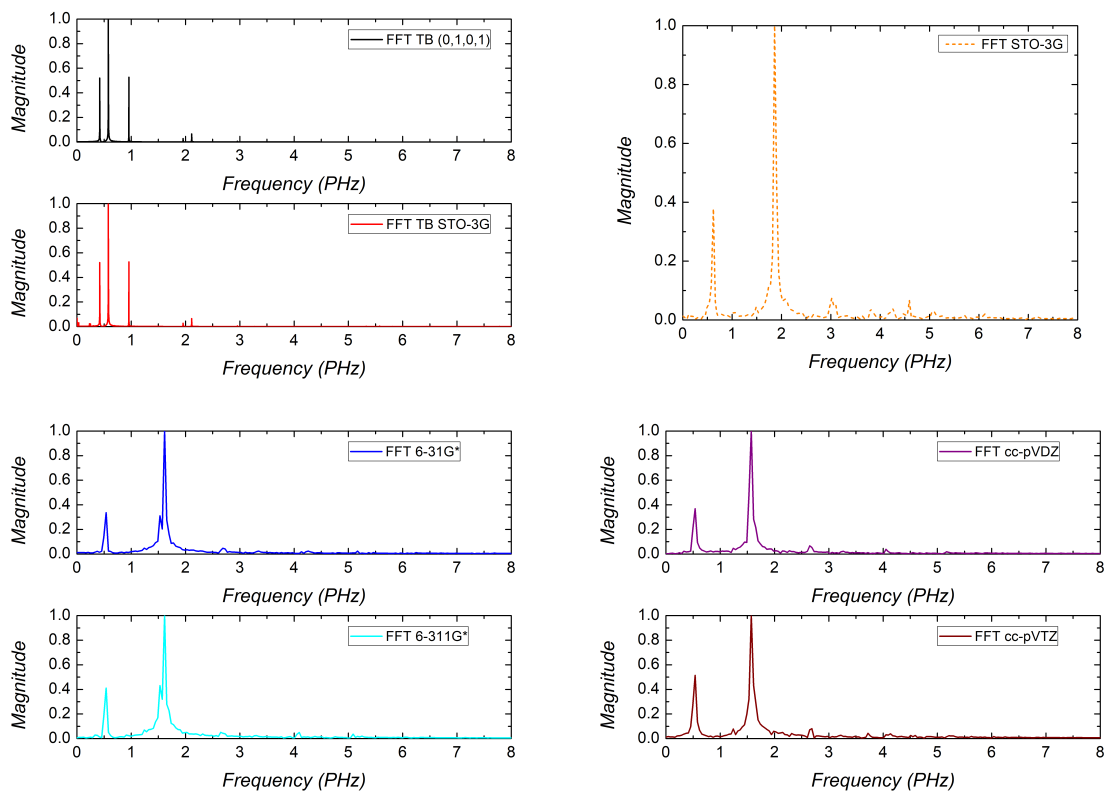


Εικόνα 5.43. *FFT* της διπολικής ροπής για το μόριο *pol2sl*.

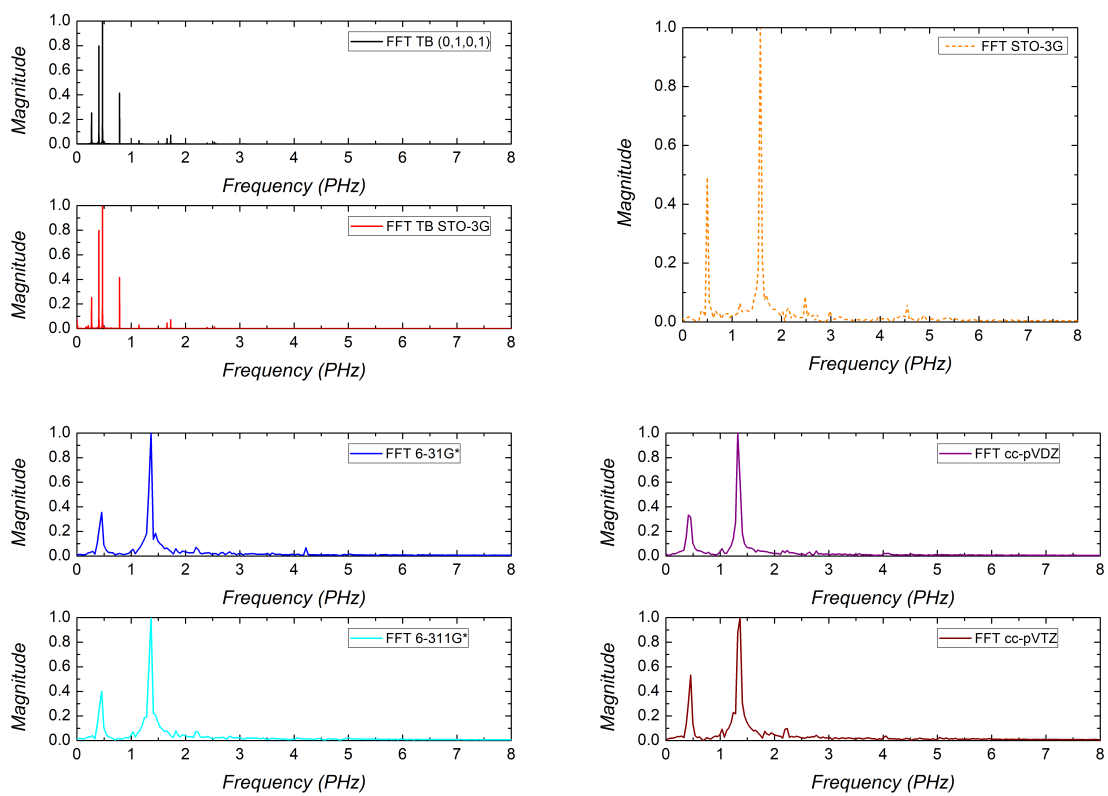
pol4sl

Εικόνα 5.44. FFT της διπολικής ροπής για το μόριο *pol4sl*.

pol6sl

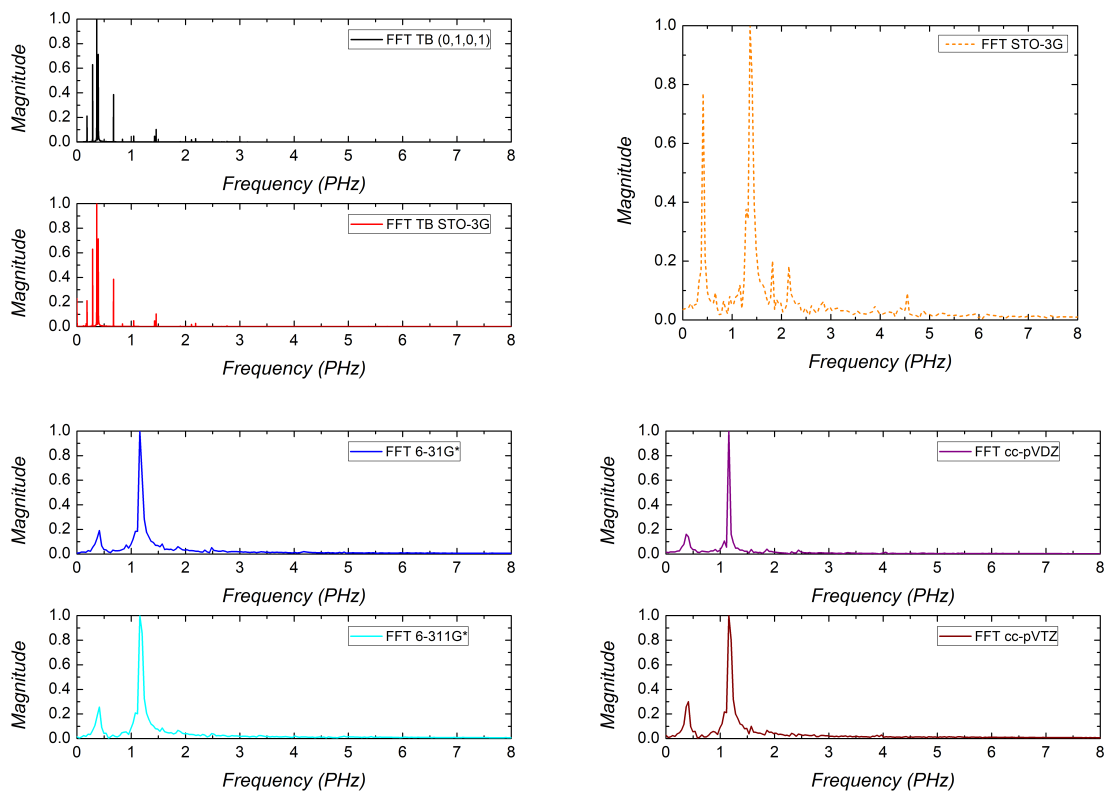


Εικόνα 5.45. FFT της διπολικής ροπής για το μόριο *pol6sl*.

pol8sl

Εικόνα 5.46. *FFT* της διπολικής ροπής για το μόριο *pol8sl*.

pol10sl



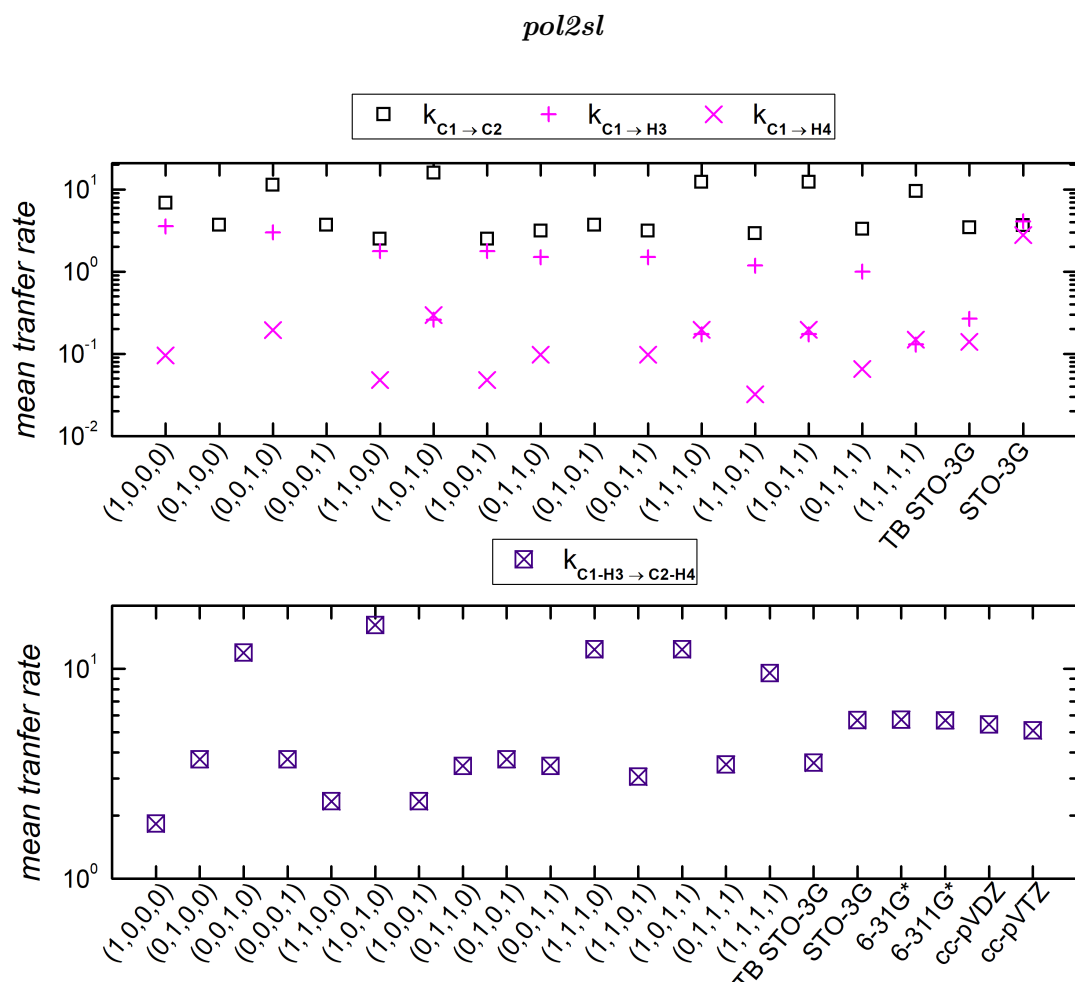
Εικόνα 5.47. FFT της διπολικής ροπής για το μόριο *pol10sl*.

Στις εικόνες (5.43.-5.47.) το συχνοτικό περιεχόμενο που αντιστοιχεί στην περίπτωση της TB αλλάζει όσο αυξάνεται το μήκος του μορίου, δηλαδή αυξάνεται ο αριθμός των συχνοτήτων. Στις περιπτώσεις της RT-TDDFT παρατηρείται ότι το συχνοτικό περιεχόμενο δεν αλλάζει αισθητά. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της TB οι κορυφές είναι δέλτα μορφής, ενώ στην περίπτωση της RT-TDDFT είναι πιο ευρείες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο χρόνο που έτρεξε το πρόγραμμα και στη διαμέριση του χρόνου, δηλαδή, στην περίπτωση της TB ο χρόνος τρεξίματος ήταν $50 fs$ για την περίπτωση του rol2sl και μελετώντας μεγαλύτερο μόριο τόσο περισσότερος χρόνος έτρεχε το πρόγραμμα, ενώ στη περίπτωση της RT-TDDFT ήταν σταθερός ο χρόνο $24 fs$. Σε όλα τα μόρια rol-sl η ισχυρότερη κορυφή βρίσκεται σε χαμηλότερες συχνότητες στην TB σε σύγκριση με την RT-TDDFT, το οποίο είναι αναμενόμενο. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τις ταλαντώσεις της διπολικής ροπής που παρουσιάστηκαν στη παράγραφο (5.3.4.), όπου σχολιάστηκε ότι οι ταλαντώσεις της TB είναι πιο αργές σε σχέση με αυτές της RT-TDDFT.

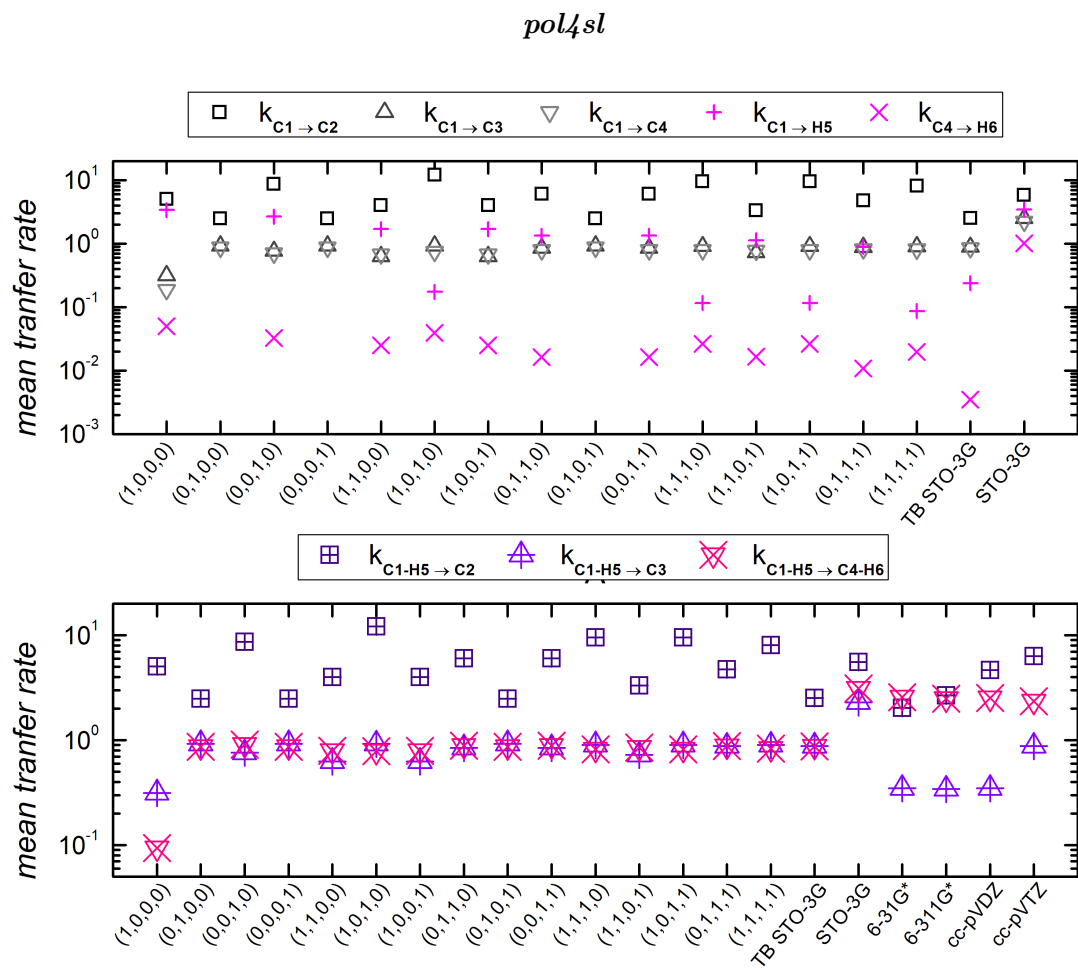
5.3.6. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου

Τελευταία αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για όλα τα μόρια rol-sl.

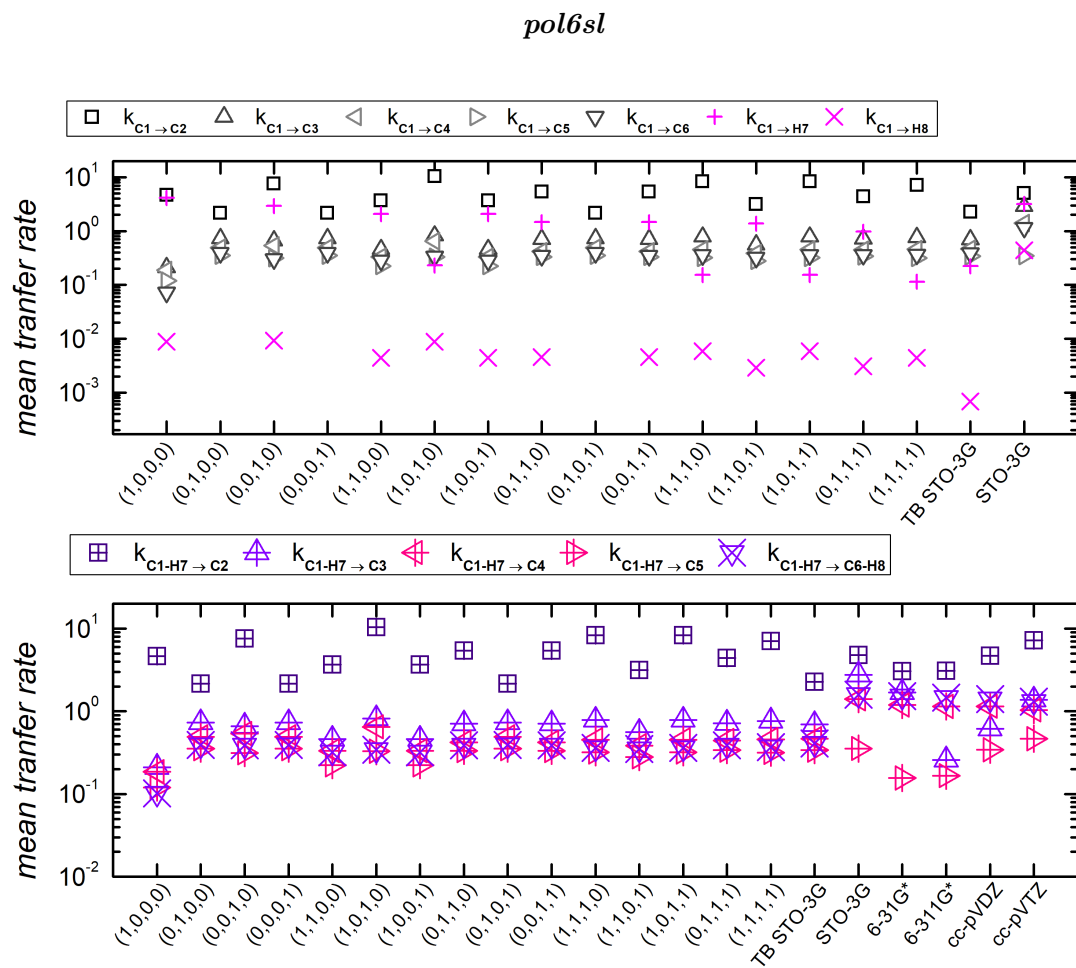
Στις εικόνες (5.48.-5.52.) παρατηρείται ότι η μέθοδος της TB σε σύγκριση με τη μέθοδο RT-TDDFT δίνουν διαφορετική σημασία στα υδρογόνα. Πιο συγκεκριμένα, από τη TB προκύπτει μικρότερη μεταβίβαση φορτίου σε σύγκριση με τη RT-TDDFT, αυτό σημαίνει ότι η RT-TDDFT λαμβάνει υπόψη της περισσότερο τα υδρογόνα, το οποίο οφείλεται στην ανάλυση φορτίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα με θέσεις ανεξάρτητες στους ακριανούς C με τα αντίστοιχα H . Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει το μήκος του μορίου, τόσο οι μεταβιβάσεις αποκλίνουν στις δύο μεθόδους. Όσον αφορά την μέθοδο της TB παρατηρείται ότι υπάρχουν δύο βασικές συμπεριφορές. Όταν τοποθετείται η οπή μόνο σε τροχιακό $2s$ ή $2p_y$ ή κάποιον συνδυασμό αυτών τότε παρατηρείται πιο ισχυρή μεταβίβαση στα υδρογόνα και ιδίως στο υδρογόνο που αντιστοιχεί στον άνθρακα που τοποθετείται η οπή. Όταν η οπή τοποθετείται σε τροχιακό $2p_x$ ή $2p_z$ ή κάποιον συνδυασμό αυτών τότε παρατηρείται μηδενική μεταβίβαση στα υδρογόνα και ιδίως στο υδρογόνο που αντιστοιχεί στον άνθρακα που τοποθετείται η οπή, το οποίο είναι αναμενόμενο αν αναλογιστεί κανείς ότι τα υδρογόνα δεν διαθέτουν ατομικά τροχιακά τύπου p .



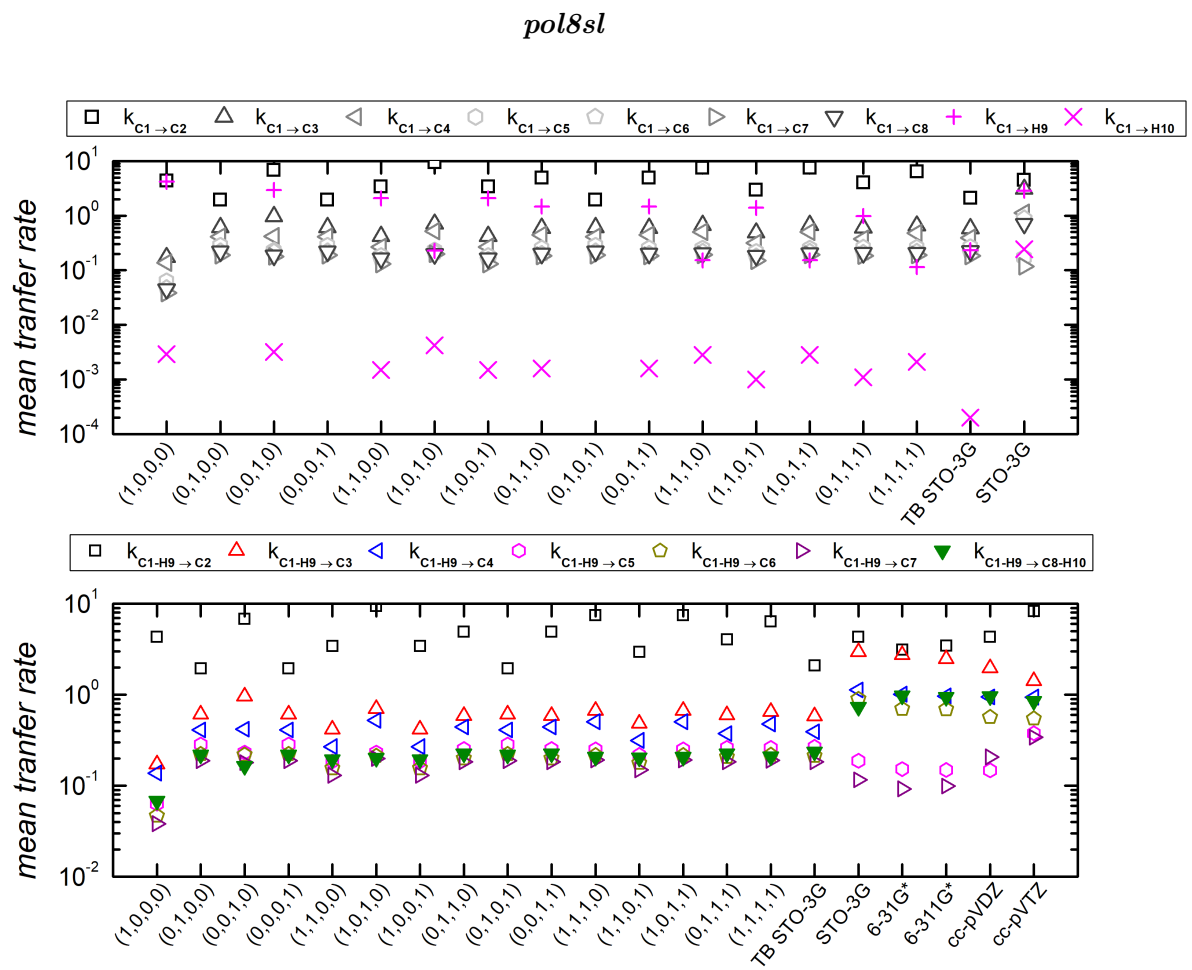
Εικόνα 5.48. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το *pol2sl* με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των ακριανών C με τα αντίστοιχα H.



Εικόνα 5.49. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το *pol4sl* με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των ακριανών C με τα αντίστοιχα H.

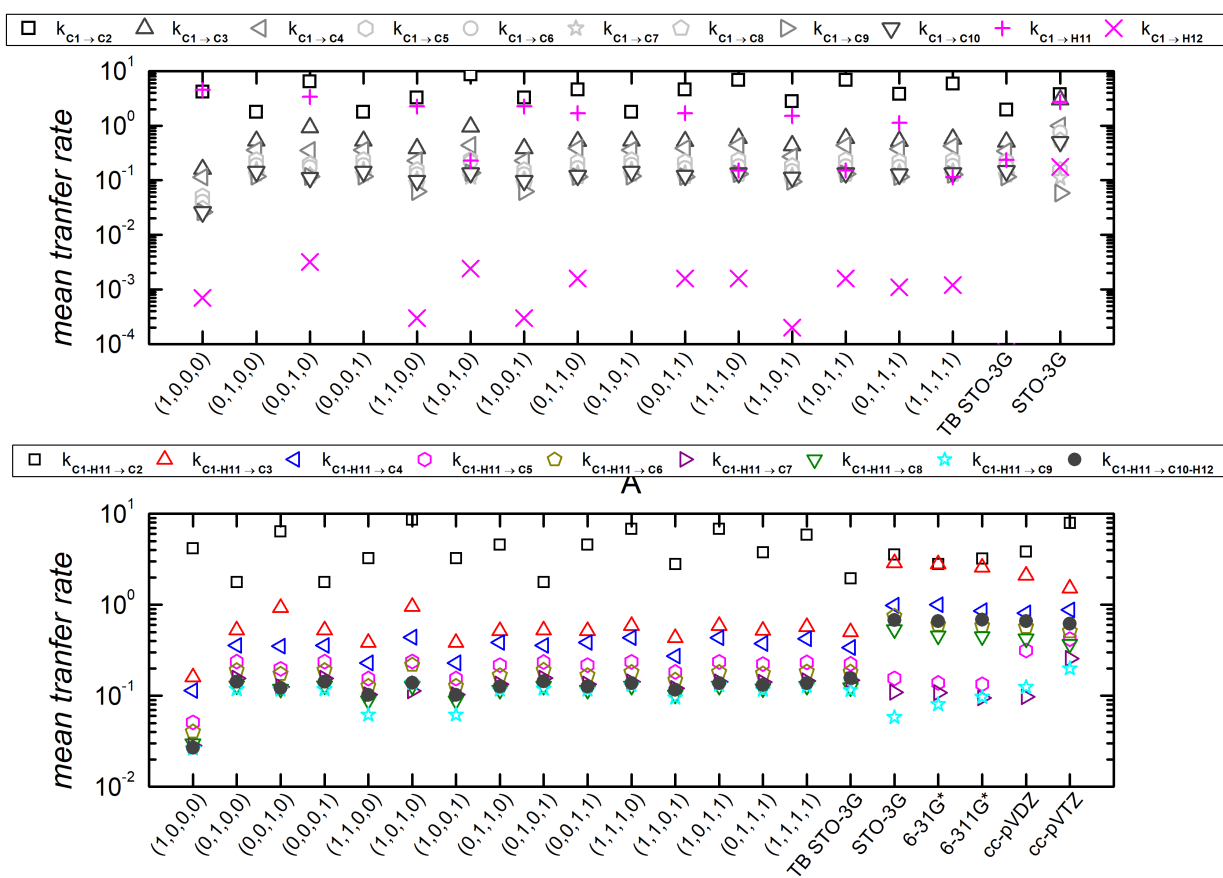


Εικόνα 5.50. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το *pol6sl* με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των ακριανών C με τα αντίστοιχα H.



Εικόνα 5.51. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το *pol8sl* με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των ακριανών C με τα αντίστοιχα H.

pol10sl



Εικόνα 5.52. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το *pol10sl* με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των ακριανών C με τα αντίστοιχα H.

5.4. Συμπεράσματα

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζονται συμπεράσματα για τα μόρια pol-sl. Αρχικά, παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται το μήκος της μονοδιάστατης αλυσίδας ανθράκων, τόσο αυξάνεται η συνολική ενέργεια του μορίου και οι χαρακτήρες των ενεργειακών σταθμών τους γίνονται πιο περίπλοκοι. Στη συνέχεια, οι ενεργειακές στάθμες παρατηρήθηκε ότι είχαν κάποια κοινά χαρακτηριστικά. Το πρώτο από αυτά ήταν ότι ο χαρακτήρας των HOMO και LUMO ήταν π , εξαίρεση είναι το pol2sl, όπου το LUMO του ήταν υβριδικό $2s - 2p_y - 1s$. Το δεύτερο χαρακτηριστικό ήταν ότι στις χαμηλότερες και υψηλότερες στάθμες βρισκόταν το μεγαλύτερο ποσοστό υβριδικού χαρακτήρα $2s - 2p_y$, το οποίο αντιστοιχεί στο δεσμό που δημιουργούν οι άνθρακες μεταξύ τους. Αυτό το γεγονός φανερώνει τον ισχυρό δεσμό (σ) των ανθράκων. Το τρίτο και τελευταίο χαρακτηριστικό είναι ότι σε όλα τα μόρια υπήρχαν ακριβώς τέσσερις ενεργειακές στάθμες υβριδικού χαρακτήρα $2s - 2p_y - 1s$, οι οποίες αντιστοιχούσαν στο δεσμό των ανθράκων και των υδρογόνων. Η σταθερότητα αυτή είναι λογική εφόσον τα υδρογόνα στην αλυσίδα μένουν σταθερά σε αριθμό (2) και σε θέση (άκρες της αλυσίδας).

Στον πίνακα (5.25.), παρουσιάζονται για όλα τα μόρια το HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα τους.

Πίνακας 5.25. HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα των pol-sl

Μόριο	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_G (eV)
pol2sl	-10.53	-3.54	6.99
pol4sl	-9.28	-4.12	5.16
pol6sl	-8.68	-4.72	3.95
pol8sl	-8.32	-5.08	3.25
pol10sl	-8.09	-5.31	2.78

Στον πίνακα (5.25.), παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει το μήκος της αλυσίδας, τόσο το HOMO αυξάνεται και το LUMO μειώνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ενεργειακό χάσμα να μειώνεται όσο το μήκος της αλυσίδας μεγαλώνει.

Επιπλέον, στο κεφάλαιο παρουσιάστηκε η επικοινωνία των ατομικών τροχιακών $2s$ με $2p_y$ στα μόρια pol-sl. Αυτό σημαίνει ότι η οπή έχει τρεις δρόμους για να μετακινηθεί στην αλυσίδα, οι δύο είναι αυτοί με τα $2p_x$, $2p_z$ ατομικά τροχιακά και ο άλλος είναι ο δρόμος $2s - 2p_y$.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σχολιαστεί ότι οι καλύτερες αρχικές συνθήκες, οι οποίες προσέγγιζαν καλύτερα τα αποτελέσματα της RT-TDDFT ήταν αυτές που σίγουρα είχαν ένα μέρος της οπής στο $2p_x$ ή στο $2p_z$. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο χαρακτήρα του HOMO που είναι π . Αυτό σημαίνει ότι σε μια αυθόρμητη και ρεαλιστική οξειδωση ένα μέρος την οπής σίγουρα τοποθετείται στα ατομικά τροχιακά $2p_x$ ή $2p_z$ εφόσον το HOMO είναι αποτέλεσμα αυτών των ατομικών τροχιακών.

Όσον αφορά τις δονήσεις και το συχνοτικό περιεχόμενο των pol-sl μπορεί να προκύψει το εξής συμπέρασμα. Παρατηρείται ότι η κλίμακα μεγέθους των συχνοτήτων των δονήσεων των pol-sl είναι $1 - 110 THz$, ενώ του συχνοτικού περιεχομένου είναι $0.5 - 5 PHz$. Επομένως, παρατηρείται ότι υπάρχει διαφορά κλίμακας των συχνοτήτων από μισή έως τρεις τάξεις μεγέθους. Αυτό σημαίνει ότι

στο χειρότερο σενάριο της μισής τάξης μεγέθους, αν η οπή χρειάζεται $1 fs$ για να ολοκληρώσει μια πλήρης ταλάντωση, μετά από πέντε πλήρης ταλαντώσεις, στο μόριο θα αλλάξει η γεωμετρία του, λόγω των δονήσεων του. Αυτό φαίνεται αρκετά οριακό για να μην λαμβάνεται υπόψη η αλλαγή της γεωμετρίας του μορίου στο πέρασμα του χρόνου, όμως δεν είναι. Διότι, αν αναλογιστεί κανείς ότι οι μεγάλες συχνότητες του μορίου αντιστοιχούν στις δονήσεις των υδρογόνων, το οποίο σημαίνει πρώτον ότι δεν γίνεται ιδιαίτερα αισθητή η αλλαγή της γεωμετρίας του μορίου και δεύτερον ότι τα υδρογόνα δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στην μεταβίβαση της οπής στο μόριο, τότε η διαφορά των συχνοτήτων είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους.

Τέλος, σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από εξαρτημένες θέσεις ανθράκων και υδρογόνων είναι πιο αξιόπιστα σε σύγκριση με αυτά των ανεξάρτητων θέσεων, διότι δεν χρειάζεται τα μόρια να μπουν στην διαδικασία ανάλυσης φορτίου στα ζευγάρια ανθράκων και υδρογόνων.

Κεφάλαιο 6

Δικυανοπολυίνια

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δικυανοπολυϊνίων δηλαδή μονοδιάστατες αλυσίδες ανθράκων και αζώτων (dicyanopolyynes, dicy-pol). Η μελέτη των dicy-pol γίνεται με δύο μεθόδους, την ισχυρή δέσμευση (Tight Binding, TB) και τη πραγματικού χρόνου χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (Real Time - Time Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT). Στη μέθοδο της TB χρησιμοποιούνται τα ατομικά τροχιακά σθένους του κάθε ατόμου και στη RT-TDDFT γίνεται χρήση των βάσεων, 6-31G*, 3-21G*, cc-pVDZ, cc-pVTZ και STO-3G.¹ Οι dicy-pol που μελετήθηκαν είναι για $n = 2, 4, 6, 8, 10$ με χημικό τύπο C_nN_2 , όπου n είναι ο αριθμός των ανθράκων.

6.1. Βελτιστοποίηση γεωμετρίας

Η αρχική γεωμετρία των dicy-pol λήφθηκε από το NIST Chemistry Webbook [39] και βελτιστοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη βάση STO-3G.

Η αρχική και βέλτιστη γεωμετρία, με τη βάση STO-3G, του C_2N_2 παρουσιάζονται στους πίνακες (6.1.) και (6.2.), αντίστοιχα.

Πίνακας 6.1. Η αρχική γεωμετρία του C_2N_2 .

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	-0.1732	0.0000	0.0000
C2	0.9905	0.0000	0.0000
C3	2.3711	0.0000	0.0000
N4	3.5348	0.0000	0.0000

¹Τα αποτελέσματα της μεθόδου RT-TDDFT, των βάσεων 6-31G*, 3-21G*, cc-pVDZ και cc-pVTZ, δόθηκαν από τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Κωνσταντίνο Λαμπρόπουλο.

Πίνακας 6.2. Η βέλτιστη γεωμετρία του C_2N_2 με τη βάση STO-3G.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	-1.91089327	-0.00000003	-0.00000024
C2	-0.70449595	0.00000001	0.00000040
C3	0.70449594	0.00000008	-0.00000011
N4	1.91089328	-0.00000006	-0.00000005

Επιπλέον, στον πίνακα (6.3.) παρουσιάζεται η βέλτιστη γεωμετρία του μορίου C_2N_2 , με τη βάση 6-31G*, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην TB.

Πίνακας 6.3. Η βέλτιστη γεωμετρία του C_2N_2 με τη βάση 6-31G*.

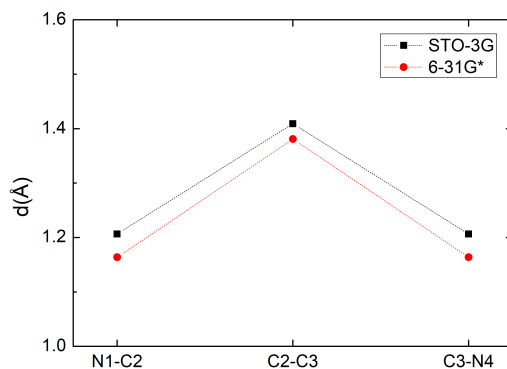
Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	0.00000022	0.00000002	-1.85414116
C2	-0.00000025	-0.00000001	-0.69037209
C3	-0.00000015	-0.00000004	0.69037204
N4	0.00000018	0.00000003	1.85414121

Στον πίνακα (6.4.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από την γεωμετρία του C_2N_2 .

Πίνακας 6.4. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του C_2N_2 με τη βάση STO-3G και την 6-31G*.

Μήκη δεσμών	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)
N1-C2	1.2064	1.16377
C2-C3	1.40899	1.38074
C3-N4	1.2064	1.16377
Γωνίες	STO-3G	6-31G*
N1-C2-C3	180.00°	180.00°
C2-C3-N4	180.00°	180.00°

Στην εικόνα (6.1.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών που προκύπτουν για τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.



Εικόνα 6.1. Τα μήκη των δεσμών του C_2N_2 με τη βάση STO-3G και την 6-31G*.

Η αρχική και βέλτιστη γεωμετρία, με τη βάση STO-3G, του C_4N_2 παρουσιάζονται στους πίνακες (6.5.) και (6.6.), αντίστοιχα.

Πίνακας 6.5. Η αρχική γεωμετρία του C_4N_2 .

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	0.0000	0.1259	0.0000
C2	1.1607	0.1025	0.0162
C3	2.5348	0.0749	0.0353
C4	3.7288	0.0509	0.0519
C5	5.1029	0.0233	0.0710
N6	6.2636	0.0000	0.0872

Πίνακας 6.6. Η βέλτιστη γεωμετρία του C_4N_2 με τη βάση STO-3G.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	-3.21392628	0.06454536	-0.04464410
C2	-2.00565243	0.04032873	-0.02791517
C3	-0.61229465	0.01235354	-0.00858193
C4	0.61229769	-0.01230987	0.00844023
C5	2.00565311	-0.04032781	0.02788858
N6	3.21392256	-0.06460047	0.04481239

Επιπλέον, στον πίνακα (6.7.) παρουσιάζεται η βέλτιστη γεωμετρία του μορίου C_4N_2 , με τη βάση 6-31G*, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην TB.

Πίνακας 6.7. Η βέλτιστη γεωμετρία του C_4N_2 με τη βάση 6-31G*.

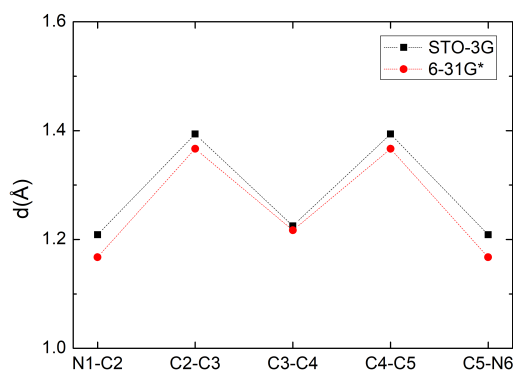
Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	0.00000014	0.00000053	-3.14250270
C2	-0.00000042	-0.00000044	-1.97497052
C3	0.00000039	-0.00000014	-0.60842772
C4	-0.00000009	-0.00000001	0.60842772
C5	0.00000005	-0.00000042	1.97497052
N6	-0.00000007	0.00000049	3.14250269

Στον πίνακα (6.8.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από την γεωμετρία του C_4N_2 .

Πίνακας 6.8. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του C_4N_2 με τη βάση STO-3G και την 6-31G*.

Μήκη δεσμών	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)
N1-C2	1.20863	1.16753
C2-C3	1.39377	1.36654
C3-C4	1.22496	1.21686
C4-C5	1.39377	1.36654
C5-N6	1.20863	1.16753
Γωνίες	STO-3G	6-31G*
N1-C2-C3	180.00°	180.00°
C2-C3-C4	180.00°	180.00°
C3-C4-C5	180.00°	180.00°
C4-C5-N6	180.00°	180.00°

Στην εικόνα (6.2.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών που προκύπτουν για τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.



Εικόνα 6.2. Τα μήκη των δεσμών του C_4N_2 με τη βάση STO-3G και την 6-31G*.

Η αρχική και βέλτιστη γεωμετρία, με τη βάση STO-3G, του C_6N_2 παρουσιάζονται στους πίνακες (6.9.) και (6.10.), αντίστοιχα.

Πίνακας 6.9. Η αρχική γεωμετρία του C_6N_2 .

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	-6.5791	-0.0292	-0.0252
C2	-5.4104	-0.0292	-0.0252
C3	-4.0473	-0.0292	-0.0252
C4	-2.8252	-0.0292	-0.0252
C5	-1.4746	-0.0292	-0.0252
C6	-0.2525	-0.0292	-0.0252
C7	1.1106	-0.0292	-0.0252
N8	2.2793	-0.0292	-0.0252

Πίνακας 6.10. Η βέλτιστη γεωμετρία του C_6N_2 με τη βάση STO-3G.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	-4.51694532	-0.00000007	-0.00000017
C2	-3.30754351	-0.00000014	0.00000015
C3	-1.91729805	0.00000011	0.00000021
C4	-0.68874561	0.00000002	-0.00000020
C5	0.68874561	0.00000038	-0.00000004

C6	1.91729804	-0.00000022	0.00000012
C7	3.30754350	0.00000005	-0.00000013
N8	4.51694534	-0.00000013	0.00000006

Επιπλέον, στον πίνακα (6.11.) παρουσιάζεται η βέλτιστη γεωμετρία του μορίου C_6N_2 , με τη βάση 6-31G*, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην TB.

Πίνακας 6.11. Η βέλτιστη γεωμετρία του C_6N_2 με τη βάση 6-31G*.

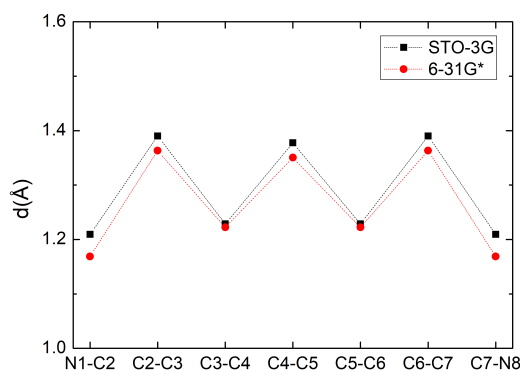
Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	0.00000007	0.00000004	-4.42947768
C2	-0.00000030	0.00000024	-3.26066580
C3	0.00000043	-0.00000060	-1.89747872
C4	-0.00000085	0.00000035	-0.67522868
C5	0.00000080	0.00000028	0.67522868
C6	0.00000016	-0.00000075	1.89747873
C7	-0.00000006	0.00000053	3.26066586
N8	-0.00000025	-0.00000009	4.42947760

Στον πίνακα (6.12.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από την γεωμετρία του C_6N_2 .

Πίνακας 6.12. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του C_6N_2 με τη βάση STO-3G και την 6-31G*.

Μήκη δεσμών	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)
N1-C2	1.2094	1.16881
C2-C3	1.39025	1.36319
C3-C4	1.22855	1.22225
C4-C5	1.37749	1.35046
C5-C6	1.22855	1.22225
C6-C7	1.39025	1.36319
C7-N8	1.2094	1.16881
Γωνίες	STO-3G	6-31G*
N1-C2-C3	180.00°	180.00°
C2-C3-C4	180.00°	180.00°
C3-C4-C5	180.00°	180.00°
C4-C5-C6	180.00°	180.00°
C5-C6-C7	180.00°	180.00°
C6-C7-N8	180.00°	180.00°

Στην εικόνα (6.3.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών που προκύπτουν για τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.



Εικόνα 6.3. Τα μήκη των δεσμών του C_6N_2 με τη βάση STO-3G και την 6-31G*.

Η αρχική και βέλτιστη γεωμετρία, με τη βάση STO-3G, του C_8N_2 παρουσιάζονται στους πίνακες (6.13.) και (6.14.), αντίστοιχα.

Πίνακας 6.13. Η αρχική γεωμετρία του C_8N_2 .

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	-0.00000013	-0.00000025	-5.71623780
C2	0.00000046	0.00000058	-4.54670973
C3	-0.00000052	-0.00000004	-3.18483703
C4	0.00000021	-0.00000012	-1.96017451
C5	0.00000007	-0.00000015	-0.61430228
C6	-0.00000023	0.00000001	0.61430226
C7	0.00000016	-0.00000015	1.96017446
C8	-0.00000014	-0.00000044	3.18483698
C9	0.00000024	0.00000072	4.54670966
N10	-0.00000013	-0.00000016	5.71623798

Πίνακας 6.14. Η βέλτιστη γεωμετρία του C_8N_2 με τη βάση STO-3G.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	0.00001915	0.00000340	-5.81797051
C2	-0.00001301	0.00000203	-4.60827849
C3	-0.00002556	0.00000084	-3.21944953

C4	-0.00000407	-0.00000669	-1.98954237
C5	0.00001054	-0.00000761	-0.61636184
C6	0.00001077	-0.00000248	0.61636184
C7	0.00000701	0.00000361	1.98954236
C8	0.00000819	0.00001003	3.21944952
C9	0.00000180	0.00000361	4.60827848
N10	-0.00001477	-0.00000668	5.81797051

Επιπλέον, στον πίνακα (6.15.) παρουσιάζεται η βέλτιστη γεωμετρία του μορίου C_8N_2 , με τη βάση 6-31G*, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην TB.

Πίνακας 6.15. Η βέλτιστη γεωμετρία του C_8N_2 με τη βάση 6-31G*.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	-0.00000013	-0.00000025	-5.71623780
C2	0.00000046	0.00000058	-4.54670973
C3	-0.00000052	-0.00000004	-3.18483703
C4	0.00000021	-0.00000012	-1.96017451
C5	0.00000007	-0.00000015	-0.61430228
C6	-0.00000023	0.00000001	0.61430226
C7	0.00000016	-0.00000015	1.96017446
C8	-0.00000014	-0.00000044	3.18483698
C9	0.00000024	0.00000072	4.54670966
N10	-0.00000013	-0.00000016	5.71623798

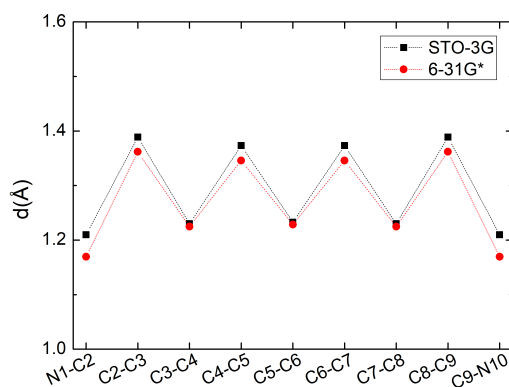
Στον πίνακα (6.16.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από την γεωμετρία του C_8N_2 .

Πίνακας 6.16. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του C_8N_2 με τη βάση STO-3G και την 6-31G*.

Μήκη δεσμών	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)
N1-C2	1.20969	1.16953
C2-C3	1.38883	1.36187
C3-C4	1.22991	1.22466
C4-C5	1.37318	1.34587
C5-C6	1.23272	1.2286
C6-C7	1.37318	1.34587
C7-C8	1.22991	1.22466
C8-C9	1.38883	1.36187
C9-N10	1.20969	1.16953
Γωνίες	STO-3G	6-31G*

N1-C2-C3	180.00°	180.00°
C2-C3-C4	180.00°	180.00°
C3-C4-C5	180.00°	180.00°
C4-C5-C6	180.00°	180.00°
C5-C6-C7	180.00°	180.00°
C6-C7-C8	180.00°	180.00°
C7-C8-C9	180.00°	180.00°
C8-C9-N10	180.00°	180.00°

Στην εικόνα (6.4.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών που προκύπτουν για τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.



Εικόνα 6.4. Τα μήκη των δεσμών του C_8N_2 με τη βάση STO-3G και την 6-31G*.

Η αρχική και βέλτιστη γεωμετρία, με τη βάση STO-3G, του $C_{10}N_2$ παρουσιάζονται στους πίνακες (6.17.) και (6.18.), αντίστοιχα.

Πίνακας 6.17. Η αρχική γεωμετρία του $C_{10}N_2$.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	-6.9912	0.0002	-0.0012
C2	-5.8312	-0.0001	-0.0004
C3	-4.4590	-0.0001	0.0001
C4	-3.2587	-0.0002	0.0003
C5	-1.8864	0.0000	0.0003
C6	-0.6862	0.0001	0.0006
C7	0.6862	0.0001	0.0009
C8	1.8864	0.0001	0.0010

C9	3.2587	0.0000	0.0004
C10	4.4589	0.0001	-0.0003
C11	5.8312	0.0000	-0.0008
N12	6.9913	-0.0001	-0.0009

Πίνακας 6.18. Η βέλτιστη γεωμετρία του $C_{10}N_2$ με τη βάση *STO-3G*.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	-7.11845002	0.00012037	-0.00104064
C2	-5.90864009	-0.00003180	-0.00048440
C3	-4.52049105	-0.00013335	0.00001393
C4	-3.28999758	-0.00011867	0.00027310
C5	-1.91859172	-0.00004953	0.00052430
C6	-0.68423192	0.00004043	0.00074233
C7	0.68422937	0.00008842	0.00085965
C8	1.91858919	0.00008657	0.00078779
C9	3.28999492	0.00006422	0.00041442
C10	4.52048814	0.00003420	-0.00011217
C11	5.90863693	-0.00002450	-0.00062614
N12	7.11844764	-0.00008986	-0.00101164

Επιπλέον, στον πίνακα (6.19.) παρουσιάζεται η βέλτιστη γεωμετρία του μορίου $C_{10}N_2$, με τη βάση *6-31G**, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην TB.

Πίνακας 6.19. Η βέλτιστη γεωμετρία του $C_{10}N_2$ με τη βάση *6-31G**.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
N1	0.00000037	-0.00000080	-7.00203850
C2	-0.00000047	0.00000113	-5.83223034
C3	0.00000087	-0.00000089	-4.47103689
C4	-0.00000091	0.00000059	-3.24545250
C5	0.00000051	0.00000007	-1.90156130
C6	-0.00000052	-0.00000012	-0.67036754
C7	-0.00000041	0.00000019	0.67036752
C8	0.00000052	-0.00000012	1.90156128
C9	-0.00000049	0.00000041	3.24545252
C10	0.00000098	-0.00000047	4.47103694
C11	-0.00000080	0.00000008	5.83223041
N12	0.00000036	-0.00000008	7.00203839

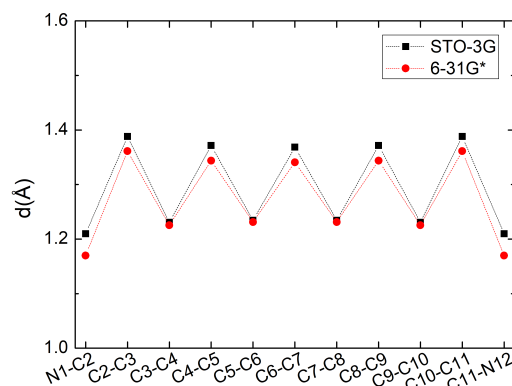
Στον πίνακα (6.20.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από την γεωμετρία του $C_{10}N_2$.

Πίνακας 6.20. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του $C_{10}N_2$ με τη βάση STO-3G και την 6-31G*.

Μήκη δεσμών	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)
N1-C2	1.20981	1.16981
C2-C3	1.38815	1.36119
C3-C4	1.23049	1.22558
C4-C5	1.37141	1.34389
C5-C6	1.23436	1.23119
C6-C7	1.36846	1.34074
C7-C8	1.23436	1.23119
C8-C9	1.37141	1.34389
C9-C10	1.23049	1.22558
C10-C11	1.38815	1.36119
C11-N12	1.20981	1.16981
Γωνίες	STO-3G	6-31G*
N1-C2-C3	180.00°	180.00°
C2-C3-C4	180.00°	180.00°
C3-C4-C5	180.00°	180.00°
C4-C5-C6	180.00°	180.00°
C5-C6-C7	180.00°	180.00°
C6-C7-C8	180.00°	180.00°
C7-C8-C9	180.00°	180.00°
C8-C9-C10	180.00°	180.00°
C9-C10-C11	180.00°	180.00°
C10-C11-N12	180.00°	180.00°

Στην εικόνα (6.5.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών που προκύπτουν για τις βάσεις STO-3G και 6-31G*.

Στους πίνακες (6.4., 6.8., 6.12., 6.16., 6.20.) και στις εικόνες (6.1., 6.2., 6.3., 6.4., 6.5.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες των *dicy-pol* για τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες, με τις βάσεις STO-3G και 6-31G*. Παρατηρείται ότι τα μήκη των δεσμών των δύο βάσεων ταυτίζονται με πολύ μικρές αποκλίσεις. Επιπλέον, φαίνονται οι κοντοί και μακριοί δεσμοί της αλυσίδας των ανθράκων και οι δεσμοί με τα άζωτα είναι πιο κοντοί σε σχέση με τους δεσμούς μεταξύ των ανθράκων. Τέλος, οι γωνίες που προκύπτουν μεταξύ των ατόμων είναι 180° γεγονός αναμενόμενο εφόσον τα μόρια *dicy-pol* είναι γραμμικά μόρια.



Εικόνα 6.5. Τα μήκη των δεσμών του $C_{10}N_2$ με τη βάση STO-3G και την 6-31G*.

6.2. Θεμελιώδης κατάσταση

Στη παρούσα παράγραφο θα μελετηθεί η θεμελιώδης κατάσταση των μορίων dicy-pol. Θεμελιώδη κατάσταση σημαίνει η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου, στην οποία θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα για την ανάλυση πληθυσμού Löwdin, τις δονήσεις του μορίου, τις ενεργειακές στάθμες και τα ιδιοδιανύσματα του. Για το σκοπό αυτό χρειάζεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του μορίου (6.1.).

6.2.1. Ελαχιστοποίηση ενέργειας

Για να προκύψουν τα αποτελέσματα της θεμελιώδης κατάστασης των dicy-pol, πρέπει να ελαχιστοποιηθεί η συνολική ενέργεια του εκάστοτε μορίου, ώστε η κατάσταση για την οποία αναφερόμαστε να είναι η θεμελιώδης. Έτσι, παρουσιάζεται στον πίνακα (6.21.) η συνολική ενέργεια των μορίων dicy-pol.

Πίνακας 6.21. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας των μορίων dicy-pol.

Μόριο	C_2N_2	C_4N_2	C_6N_2	C_8N_2	$C_{10}N_2$
Total DFT Energy (Hartree)	-183.24	-258.45	-333.65	-408.86	-484.06
Total DFT Energy (eV)	-4986.13	-7032.51	-9078.90	-11125.31	-13171.72

Παρατηρείται στον πίνακα (6.21.) ότι όσο αυξάνεται το μήκος της μονοδιάστατης αλυσίδας των ανθράκων, τόσο μειώνεται η συνολική ενέργεια του μορίου (αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή).

6.2.2. Ανάλυση πληθυσμού

Με τη βελτιστοποιημένη γεωμετρία των dicy-pol υπολογίστηκε η ανάλυση πληθυσμού Löwdin, όπου παρουσιάζεται στον πίνακα (6.22.).

Πίνακας 6.22. Ανάλυση πληθυσμού Löwdin των C_nN_2 .

Άτομο	Αρχικό Φορτίο	Löwdin με βάση STO-3G				
		C_2N_2	C_4N_2	C_6N_2	C_8N_2	$C_{10}N_2$
N1	7	7.04	7.05	7.06	7.06	7.07
C2	6	5.96	5.96	5.97	5.97	5.97
C3	6	5.96	5.98	5.99	6.00	6.00
C4	6	-	5.98	5.98	5.98	5.98
C5	6	-	5.96	5.98	5.99	5.99
C6	6	-	-	5.99	5.99	5.99
C7	6	-	-	5.97	5.98	5.99
C8	6	-	-	-	6.00	5.99
C9	6	-	-	-	5.97	5.98
C10	6	-	-	-	-	6.00
C11	6	-	-	-	-	5.97
N_{n+2}	7	7.04	7.06	7.06	7.06	7.07

Στον πίνακα (6.22.) παρατηρείται ότι σε όλα τα μόρια στην ανάλυση πληθυσμού Löwdin τα άτομα της μονοδιάστατης αλυσίδας έχουν το ίδιο φορτίο με το συμμετρικό τους άτομο ως προς το κέντρο φορτίου του ατόμου. Επιπλέον, μοιράζεται περισσότερο φορτίο στα άζωτα από το απομονωμένο άτομο αζώτου (αρχικό φορτίο) και στους άνθρακες λιγότερο ή ίσο φορτίο από το απομονωμένο άτομο άνθρακα (αρχικό φορτίο). Τέλος, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το μήκος της μονοδιάστατης αλυσίδας, τόσο αυξάνεται το φορτίο που αντιστοιχεί στα άζωτα της αλυσίδας.

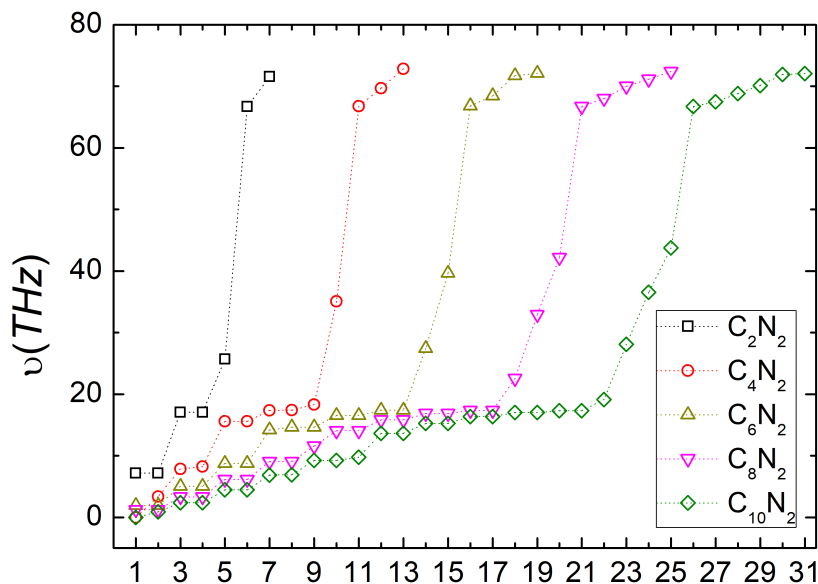
6.2.3. Δονήσεις

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας υπολογίστηκαν οι δονήσεις των dicy-pol, όπου οι συχνότητες τους παρουσιάζονται στον πίνακα (6.23.). Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι έχουν αγνοηθεί οι πέντε (5) τετριμμένες - μηδενικές συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν σε κινήσεις από τις οποίες το μόριο δεν αλλάζει η δομή του (μεταφορικές ή περιστροφικές κινήσεις).

Πίνακας 6.23. Συχνότητες των δονήσεων των μορίων *dicy-pol*.

Συχνότητα	STO-3G (THz)				
	C_2N_2	C_4N_2	C_6N_2	C_8N_2	$C_{10}N_2$
u_1	7.16201	0	1.92583	1.2406	0
u_2	7.16201	3.36406	1.92583	1.2406	0.86567
u_3	17.0668	7.84631	5.03619	3.33737	2.34234
u_4	17.0668	8.22786	5.03619	3.33737	2.3576
u_5	25.67583	15.57152	8.75191	6.14245	4.44061
u_6	66.67333	15.58261	8.75191	6.14245	4.45344
u_7	71.58292	17.36481	14.19862	9.0557	6.86026
u_8	-	17.3792	14.6458	9.0557	6.8999
u_9	-	18.32183	14.6458	11.56886	9.25072
u_{10}	-	35.05295	16.53634	14.04539	9.25216
u_{11}	-	66.76939	16.53634	14.04539	9.7501
u_{12}	-	69.67184	17.3821	15.82206	13.63616
u_{13}	-	72.84193	17.3821	15.82206	13.63616
u_{14}	-	-	27.41764	16.86816	15.24975
u_{15}	-	-	39.64273	16.86816	15.24975
u_{16}	-	-	66.82536	17.33707	16.34704
u_{17}	-	-	68.45828	17.33707	16.34704
u_{18}	-	-	71.7169	22.53845	17.01134
u_{19}	-	-	72.09351	32.93159	17.01137
u_{20}	-	-	-	42.1943	17.29055
u_{21}	-	-	-	66.71356	17.29055
u_{22}	-	-	-	68.00927	19.12427
u_{23}	-	-	-	69.99652	28.10127
u_{24}	-	-	-	71.14377	36.5229
u_{25}	-	-	-	72.4196	43.76351
u_{26}	-	-	-	-	66.71192
u_{27}	-	-	-	-	67.45947
u_{28}	-	-	-	-	68.82107
u_{29}	-	-	-	-	70.10652
u_{30}	-	-	-	-	71.93611
u_{31}	-	-	-	-	72.04929

Επιπλέον, παρουσιάζονται γραφικά οι συχνότητες των δονήσεων στην (6.6.),

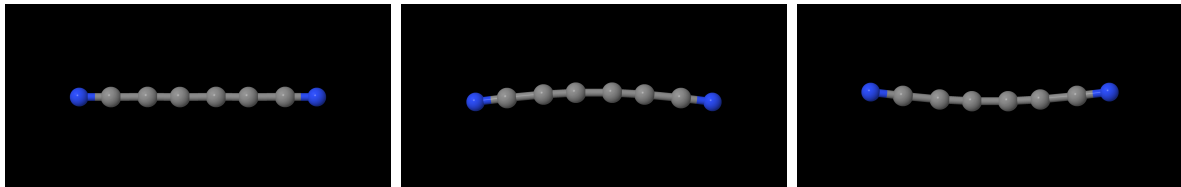


Εικόνα 6.6. Συχνότητες των δονήσεων των μορίων *dicyn-pol*.

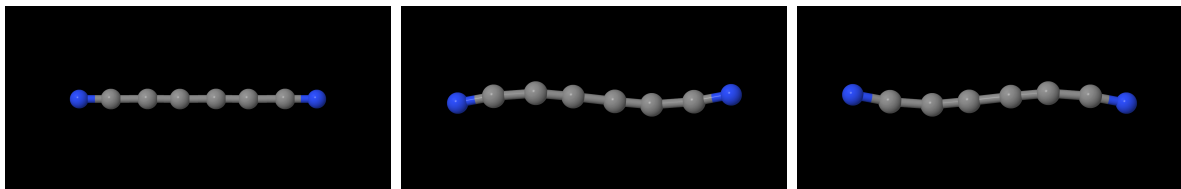
Στον πίνακα (6.23.) και στην εικόνα (6.6.), στα μόρια C_4N_2 και $C_{10}N_2$, οι συχνότητες που προκύπτουν είναι λανθασμένες καθώς θα έπρεπε να είναι μη μηδενικές και κάποιες από αυτές εκφυλισμένες. Επομένως, δεν πετυχαίνεται καμία από τις δύο προϋποθέσεις, με τις οποίες θα φαινόταν εκ πρώτης όψεως σωστά τα αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η βάση STO-3G δεν μπορεί να αποδώσει την βέλτιστη γεωμετρία του μορίου, είτε αποτυγχάνει να αποδώσει τις δονήσεις του μορίου. Όσον αφορά τα υπόλοιπα μόρια παρατηρείται ότι ικανοποιείται και ο μη μηδενισμός των συχνοτήτων αλλά και ο εκφυλισμός τους. Παρόλα αυτά μπορούν να διεξαχθούν ποιοτικά τουλάχιστον από την εικόνα (6.6.) κάποια συμπεράσματα ακόμα και από τα μόρια C_4N_2 και $C_{10}N_2$.

Στην εικόνα (6.6.) παρατηρείται ότι οι συχνότητες εμφανίζουν μοτίβα. Το πρώτο και πιο χαρακτηριστικό είναι οι υψηλές συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των ανθράκων και αζώτων, πλησιάζοντας και απομακρύνοντας από το κέντρο φορτίου με όλους τους πιθανούς συνδυασμούς (δονήσεις (6.7.), έως (6.13.)). Σε αυτό το μοτίβο όσο μεγαλώνει το μήκος της αλυσίδας των ανθράκων, τόσο περισσότερες συχνότητες υπάρχουν το οποίο είναι και το αναμενόμενο εφόσον υπάρχουν περισσότεροι συνδυασμοί δονήσεων. Τέλος, υπάρχουν και οι χαμηλότερες σε ένταση συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις του μορίου όπου το μόριο σπάει η μονοδιάστατη δομή του (δονήσεις (6.14.), έως (6.19.)). Παρατηρείται και σε αυτό το μοτίβο ότι, όσο μεγαλώνει το μήκος της αλυσίδας των ανθράκων, τόσο περισσότερες συχνότητες υπάρχουν. Σε αυτό το σημείο, σημειώνεται ότι οι εκφυλισμένες περιπτώσεις αντιστοιχούν σε ίδιες δονήσεις του μορίου αλλά ξεκινώντας η κίνηση της δόνησης ανάποδα.

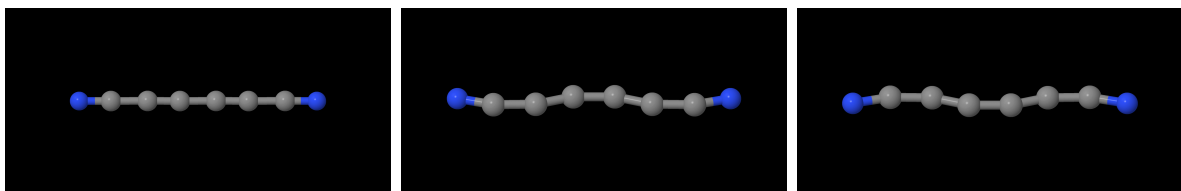
Ενδεικτικά παρουσιάζονται οι δονήσεις του C_6N_2 ,



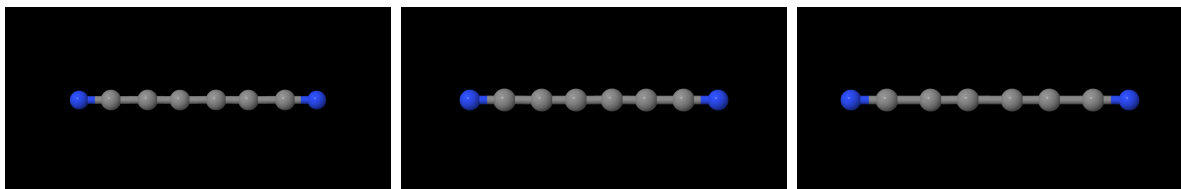
Εικόνα 6.7. Δόνηση με συχνότητα u_1 .



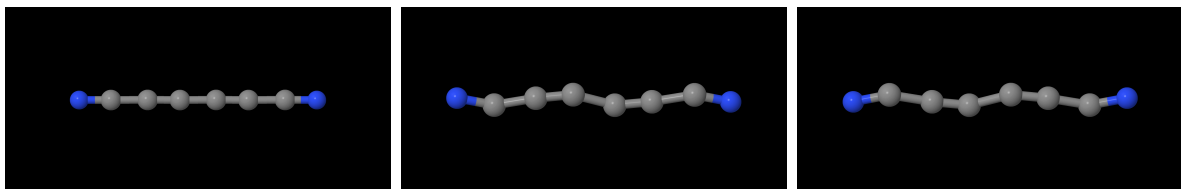
Εικόνα 6.8. Δόνηση με συχνότητα u_3 .



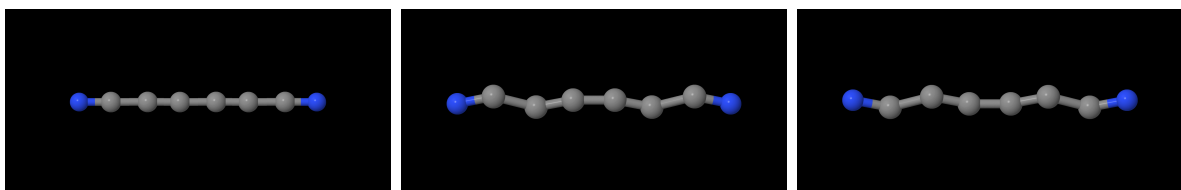
Εικόνα 6.9. Δόνηση με συχνότητα u_5 .



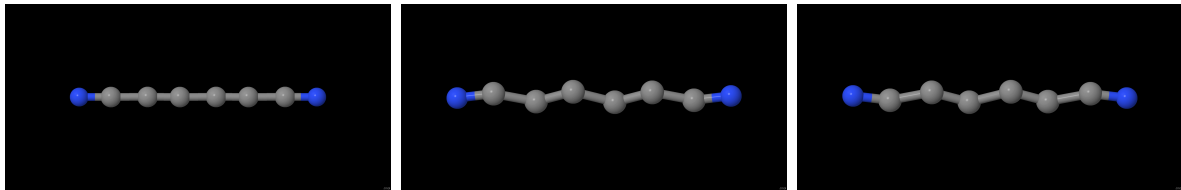
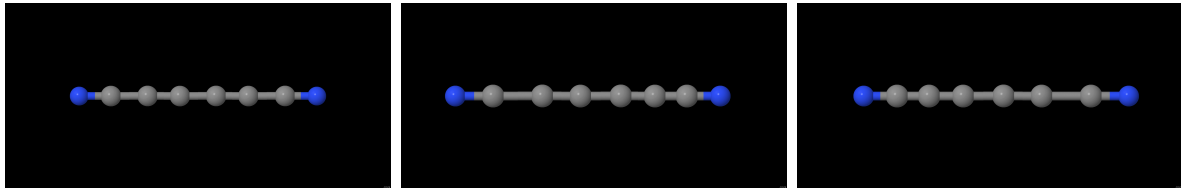
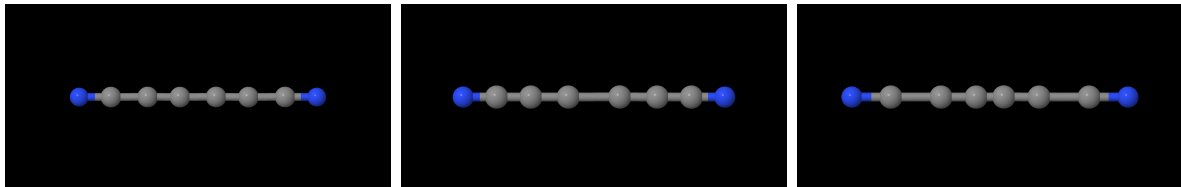
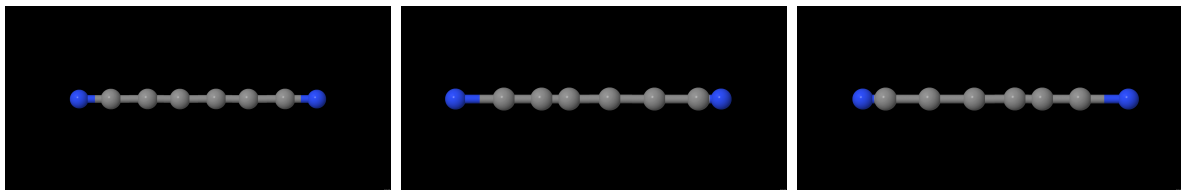
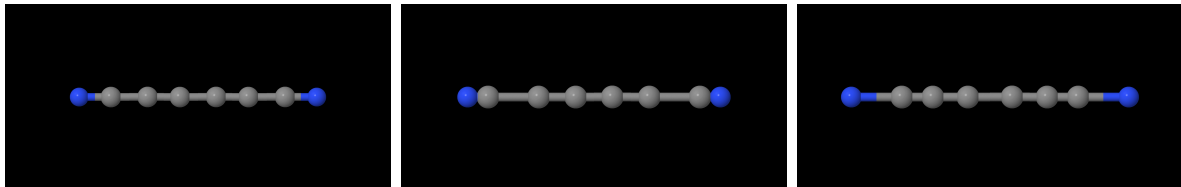
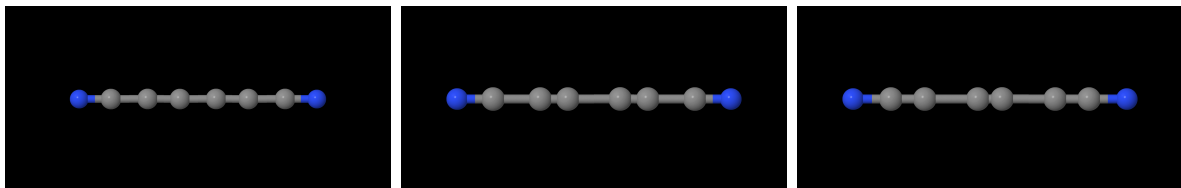
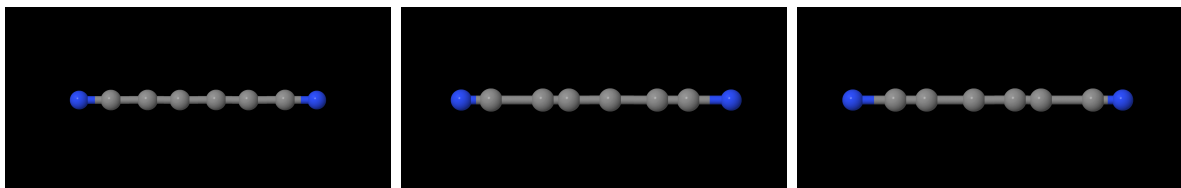
Εικόνα 6.10. Δόνηση με συχνότητα u_7 .



Εικόνα 6.11. Δόνηση με συχνότητα u_9 .



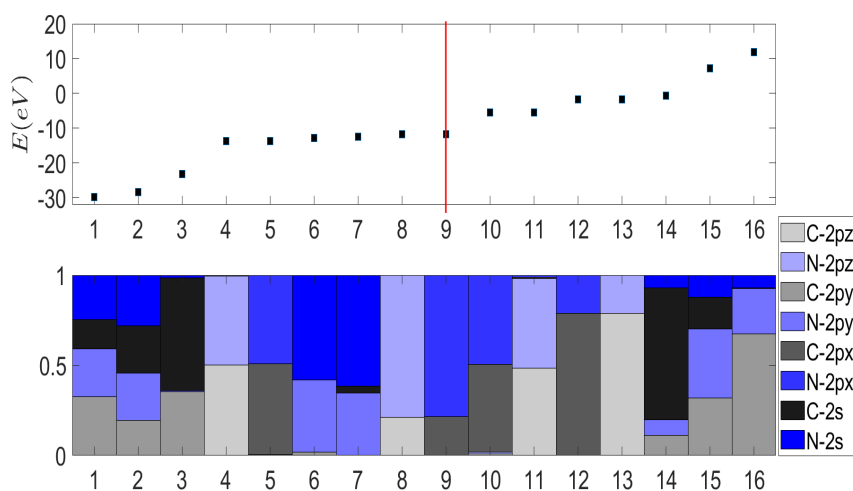
Εικόνα 6.12. Δόνηση με συχνότητα u_{10} .

Εικόνα 6.13. Δόνηση με συχνότητα u_{12} .Εικόνα 6.14. Δόνηση με συχνότητα u_{14} .Εικόνα 6.15. Δόνηση με συχνότητα u_{15} .Εικόνα 6.16. Δόνηση με συχνότητα u_{16} .Εικόνα 6.17. Δόνηση με συχνότητα u_{17} .Εικόνα 6.18. Δόνηση με συχνότητα u_{18} .Εικόνα 6.19. Δόνηση με συχνότητα u_{19} .

6.2.4. Ενεργειακές στάθμες - Ιδιοδιανύσματα

Από τη διαγωνιοποίηση του συστήματος (2.4), στο κεφάλαιο (2), του χρονοανεξάρτητου προβλήματος, προκύπτουν οι ιδιοενέργειες και τα ιδιοδιανύσματα του προβλήματος για το εκάστοτε μόριο. Επομένως, οι ιδιοενέργειες και τα ιδιοδιανύσματα όπου υπολογίζονται από το πρόβλημα, αντιστοιχούν στις ενεργειακές στάθμες του μορίου και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων.

Οι ενεργειακές στάθμες του C_2N_2 παρουσιάζονται γραφικά με τους αντίστοιχους χαρακτήρες των καταστάσεων στην εικόνα (6.20.) και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα HOMO και LUMO. Επομένως, με δεδομένο ότι το C_2N_2 έχει για κάθε άνθρακα τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σθένους και για κάθε άζωτο πέντε (5) ηλεκτρόνια σθένους, δηλαδή συνολικά διαθέτει δεκαοχτώ (18) ηλεκτρόνια σθένους και ότι κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να καταληφθεί από δύο (2) ηλεκτρόνια σθένους, συμπεραίνεται ότι τα HOMO = -11.68 eV και LUMO = -5.48 eV με ενεργειακό χάσμα $E_G = 6.20 \text{ eV}$.



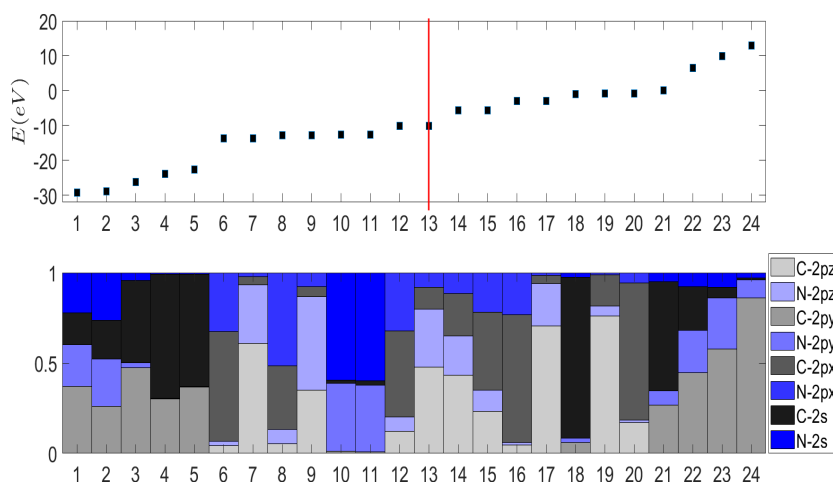
Εικόνα 6.20. Ενεργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για το C_2N_2 .

ιδιοδιανύσματα

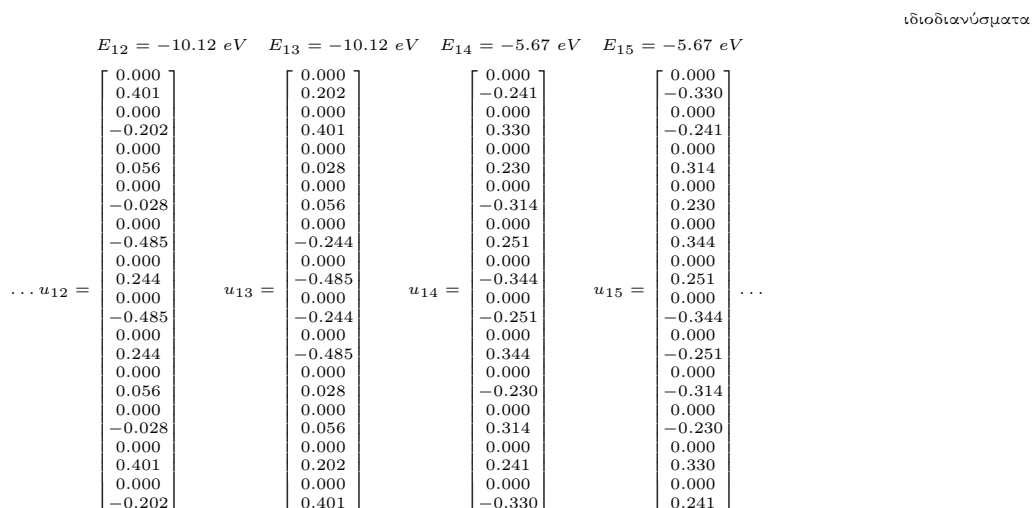
$$\begin{array}{cccc}
 E_8 = -11.68 \text{ eV} & E_9 = -11.68 \text{ eV} & E_{10} = -5.48 \text{ eV} & E_{11} = -5.48 \text{ eV} \\
 \dots u_8 = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.034 \\ 0.000 \\ 0.627 \\ 0.000 \\ 0.017 \\ 0.000 \\ 0.326 \\ 0.000 \\ -0.017 \\ 0.000 \\ -0.326 \\ 0.000 \\ -0.034 \\ 0.000 \\ -0.627 \end{bmatrix} & u_9 = \begin{bmatrix} 0.000 \\ -0.627 \\ 0.000 \\ 0.034 \\ 0.000 \\ -0.326 \\ 0.000 \\ 0.017 \\ 0.000 \\ 0.326 \\ 0.000 \\ -0.017 \\ 0.000 \\ 0.627 \\ 0.000 \\ -0.034 \end{bmatrix} & u_{10} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.497 \\ 0.000 \\ -0.072 \\ 0.000 \\ -0.493 \\ 0.000 \\ 0.071 \\ 0.000 \\ -0.493 \\ 0.000 \\ 0.071 \\ 0.000 \\ 0.497 \\ 0.000 \\ -0.072 \end{bmatrix} & u_{11} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ -0.072 \\ 0.000 \\ -0.497 \\ 0.000 \\ 0.071 \\ 0.000 \\ 0.493 \\ 0.000 \\ 0.071 \\ 0.000 \\ 0.493 \\ 0.000 \\ -0.072 \\ 0.000 \\ -0.497 \end{bmatrix} \dots
 \end{array}$$

Στην εικόνα (6.20.) οι δύο υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις (HOMO) είναι εκφυλισμένες, όπου η μία έχει υβριδικό χαρακτήρα $C2p_x - N2p_x$ και η άλλη υβριδικό χαρακτήρα $C2p_z - N2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα. Επιπλέον, ο χαρακτήρας των HOMO είναι μεγαλύτερο ποσοστό αζώτου. Οι δύο χαμηλότερες μη κατειλημμένες καταστάσεις (LUMO) είναι εκφυλισμένες και ο χαρακτήρας τους είναι υβριδικός $C2p_x - N2p_x$ και $C2p_z - N2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα όπως και οι HOMO με τη διαφορά ότι το ποσοστό άνθρακα αζώτου είναι σχεδόν ισοδύναμο. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι εκτός από τις καταστάσεις HOMO και LUMO με υβριδικούς χαρακτήρες $C2p_x - N2p_x$ και $C2p_z - N2p_z$, υπάρχουν άλλα δύο ζευγάρια όπου το ένα έχει μεγαλύτερο ποσοστό άνθρακα (12,13), ενώ το δεύτερο είναι σαν αυτό των LUMO (4,5). Επιπλέον, υπάρχουν στάθμες με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y$ των ανθράκων και αζώτων, ο οποίος αντιστοιχεί στον ισχυρό δεσμό που υπάρχει μεταξύ των ανθράκων και αζώτων στην μονοδιάστατη αλυσίδα (1-3, 6, 7, 14-16).

Οι ενεργειακές στάθμες του C_4N_2 παρουσιάζονται γραφικά με τους αντίστοιχους χαρακτήρες των καταστάσεων στην εικόνα (6.21.) και τα αντίστοιχα **ιδιοδιανύσματα** των HOMO και LUMO. Επομένως, με δεδομένο ότι το C_4N_2 έχει για κάθε άνθρακα τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σθένους και για κάθε άζωτο πέντε (5) ηλεκτρόνια σθένους, δηλαδή συνολικά διαθέτει είκοσι (26) ηλεκτρόνια σθένους και ότι κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να καταληφθεί από δύο (2) ηλεκτρόνια σθένους, συμπεραίνεται ότι τα HOMO = -10.12 eV και LUMO = -5.67 eV με ενεργειακό χάσμα $E_G = 4.45 \text{ eV}$.



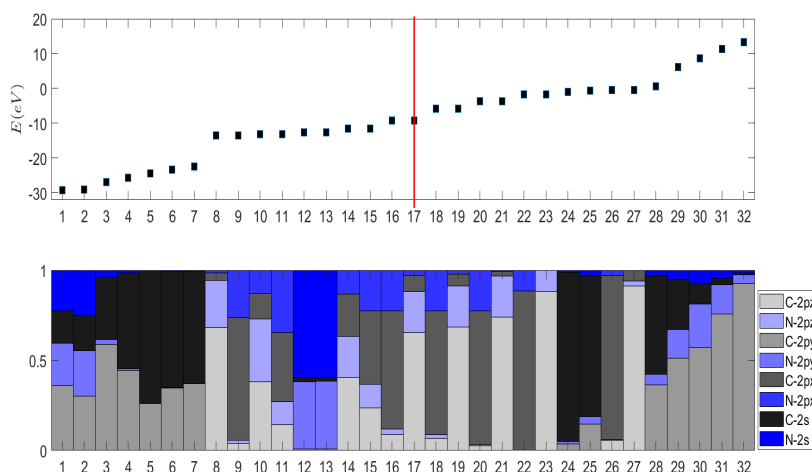
Εικόνα 6.21. Ενεργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για το C_4N_2 .



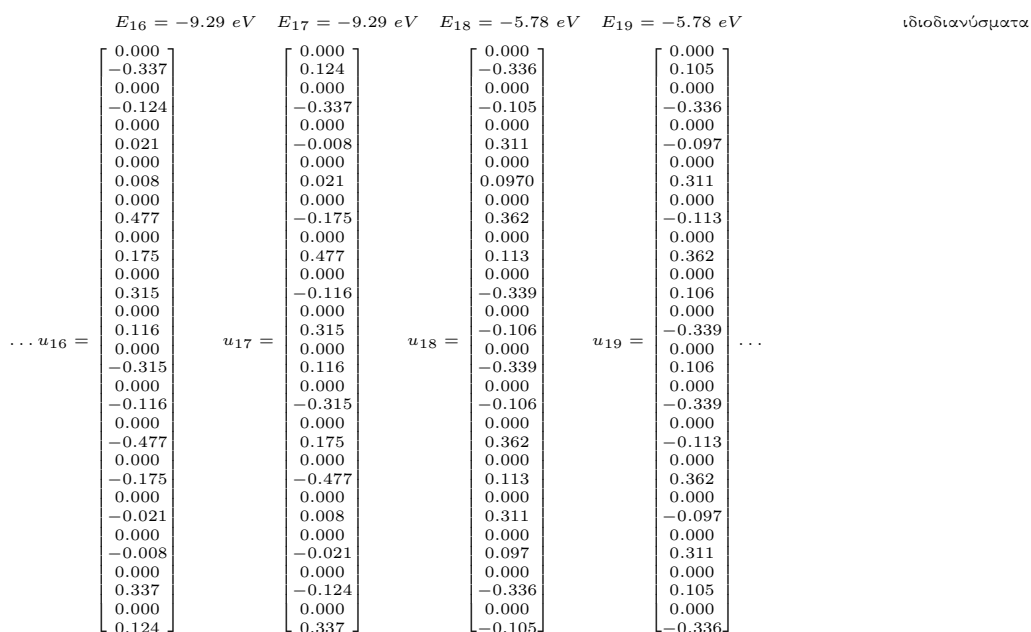
Στην εικόνα (6.21.) οι δύο υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις (HOMO) είναι εκφυλισμένες, όπου έχουν υβριδικό χαρακτήρα $C2p_x - N2p_x - C2p_z - N2p_z$ με την μία να υπερισχύει ο χαρακτήρας $C2p_x - N2p_x$ και την άλλη ο χαρακτήρας $C2p_z - N2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα. Επιπλέον, ο χαρακτήρας των HOMO παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτερο ποσοστό άνθρακα. Οι δύο χαμηλότερες μη κατειλημμένες καταστάσεις (LUMO) είναι εκφυλισμένες και ο χαρακτήρας τους είναι υβριδικός $C2p_x - N2p_x - C2p_z - N2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα όπως και οι HOMO με τη διαφορά ότι το ποσοστό άνθρακα αζώτου είναι σχεδόν ισοδύναμο. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι εκτός από τις καταστάσεις HOMO και LUMO με υβριδικούς χαρακτήρες $C2p_x - N2p_x$ και $C2p_z - N2p_z$, υπάρχουν άλλα τρία ζευγάρια (6-9, 16, 17). Επιπλέον, υπάρχουν στάθμες με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y$ των ανθράκων και αζώτων, ο οποίος αντιστοιχεί στον ισχυρό δεσμό που υπάρχει μεταξύ των ανθράκων και αζώτων στην μονοδιάστατη αλυσίδα (1-5, 10, 11, 18, 21-24).

Οι ενεργειακές στάθμες του C_6N_2 παρουσιάζονται γραφικά με τους αντίστοιχους χαρακτήρες των καταστάσεων στην εικόνα (6.22.) και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα των HOMO και LUMO.

Επομένως, με δεδομένο ότι το C_6N_2 έχει για κάθε άνθρακα τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σθένους και για κάθε άζωτο πέντε (5) ηλεκτρόνια σθένους, δηλαδή συνολικά διαθέτει τριαντατέσσερα (34) ηλεκτρόνια σθένους και ότι κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να καταληφθεί από δύο (2) ηλεκτρόνια σθένους, συμπεραίνεται ότι τα HOMO = -9.29 eV και LUMO = -5.78 eV με ενεργειακό χάσμα $E_G = 3.51 \text{ eV}$.



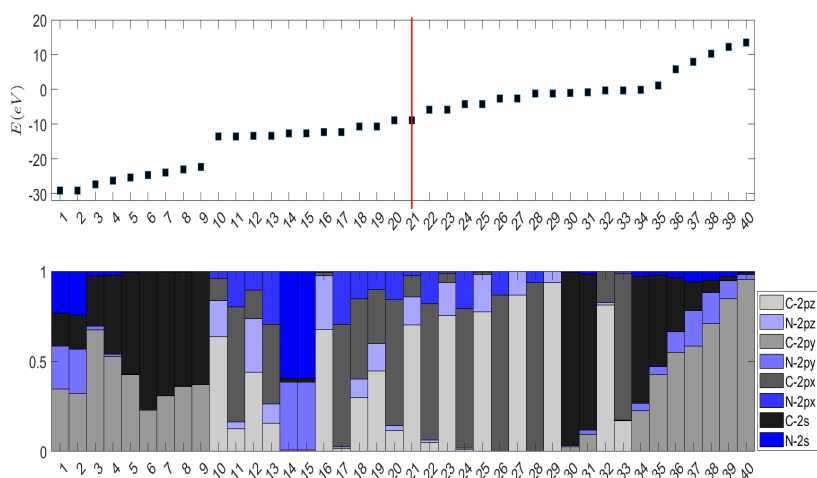
Εικόνα 6.22. Ενεργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για το C_6N_2 .



Στην εικόνα (6.22.) οι δύο υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις (HOMO) είναι εκφυλισμένες, όπου έχουν υβριδικό χαρακτήρα $C2p_x - N2p_x - C2p_z - N2p_z$ με την μία να υπερισχύει

ο χαρακτήρας $C2p_x - N2p_x$ και την άλλη χαρακτήρα $C2p_z - N2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα. Επιπλέον, ο χαρακτήρας των HOMO είναι μεγαλύτερο ποσοστό άνθρακα. Οι δύο χαμηλότερες μη κατειλημμένες καταστάσεις (LUMO) είναι εκφυλισμένες και ο χαρακτήρας τους είναι υβριδικός $C2p_x - N2p_x - C2p_z - N2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα όπως και οι HOMO. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι εκτός από τις καταστάσεις HOMO και LUMO με υβριδικούς χαρακτήρες $C2p_x - N2p_x$ και $C2p_z - N2p_z$, υπάρχουν και άλλες καταστάσεις π χαρακτήρα (8-11, 14, 15, 20-23, 26, 27). Επιπλέον, υπάρχουν στάθμες με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y$ των ανθράκων και αζώτων, ο οποίος αντιστοιχεί στον ισχυρό δεσμό που υπάρχει μεταξύ των ανθράκων και αζώτων στην μονοδιάστατη αλυσίδα (1-7, 12, 13, 24, 25, 28-32).

Οι ενεργειακές στάθμες του C_8N_2 παρουσιάζονται γραφικά με τους αντίστοιχους χαρακτήρες των καταστάσεων στην εικόνα (6.23.) και τα αντίστοιχα **ιδιοδιανύσματα** των HOMO και LUMO. Επομένως, με δεδομένο ότι το C_8N_2 έχει για κάθε άνθρακα τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σθένους και για κάθε άζωτο πέντε (5) ηλεκτρόνια σθένους, δηλαδή συνολικά διαθέτει σαράντα δυο (42) ηλεκτρόνια σθένους και ότι κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να καταληφθεί από δύο (2) ηλεκτρόνια σθένους, συμπεραίνεται ότι τα HOMO = -8.79 eV και LUMO = -5.86 eV με ενεργειακό χάσμα $E_G = 2.93$ eV.

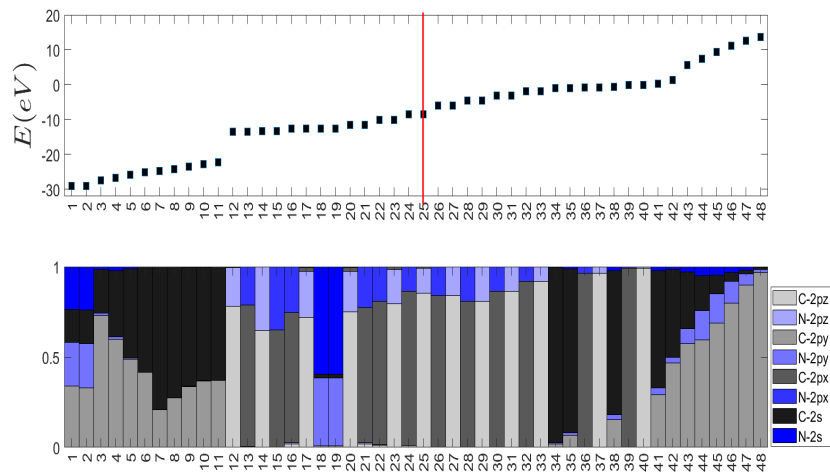


Εικόνα 6.23. Ενεργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για το C_8N_2 .

$$\begin{array}{cccc}
 E_{20} = -8.79 \text{ eV} & E_{21} = -8.79 \text{ eV} & E_{22} = -5.86 \text{ eV} & E_{23} = -5.86 \text{ eV} & \text{ιδιοδιανύσματα} \\
 \vdots \dots u_{20} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.280 \\ 0.000 \\ -0.114 \\ 0.000 \\ -0.052 \\ 0.000 \\ 0.021 \\ 0.000 \\ -0.416 \\ 0.000 \\ 0.170 \\ 0.000 \\ -0.192 \\ 0.000 \\ 0.079 \\ 0.000 \\ 0.371 \\ 0.000 \\ -0.152 \\ 0.000 \\ 0.371 \\ 0.000 \\ -0.152 \\ 0.000 \\ -0.192 \\ 0.000 \\ 0.079 \\ 0.000 \\ -0.416 \\ 0.000 \\ 0.170 \\ 0.000 \\ -0.052 \\ 0.000 \\ 0.021 \\ 0.000 \\ 0.280 \\ 0.000 \\ -0.114 \end{bmatrix} & u_{21} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ -0.114 \\ 0.000 \\ -0.280 \\ 0.000 \\ 0.021 \\ 0.000 \\ 0.052 \\ 0.000 \\ 0.170 \\ 0.000 \\ 0.416 \\ 0.000 \\ 0.079 \\ 0.000 \\ 0.192 \\ 0.000 \\ -0.152 \\ 0.000 \\ -0.371 \\ 0.000 \\ -0.152 \\ 0.000 \\ -0.371 \\ 0.000 \\ 0.079 \\ 0.000 \\ 0.192 \\ 0.000 \\ 0.170 \\ 0.000 \\ 0.416 \\ 0.000 \\ 0.021 \\ 0.000 \\ 0.052 \\ 0.000 \\ -0.114 \\ 0.000 \\ -0.280 \end{bmatrix} & u_{22} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.302 \\ 0.000 \\ -0.078 \\ 0.000 \\ -0.274 \\ 0.000 \\ 0.071 \\ 0.000 \\ -0.333 \\ 0.000 \\ 0.086 \\ 0.000 \\ 0.297 \\ 0.000 \\ -0.077 \\ 0.000 \\ 0.321 \\ 0.000 \\ -0.083 \\ 0.000 \\ -0.321 \\ 0.000 \\ 0.083 \\ 0.000 \\ -0.297 \\ 0.000 \\ 0.077 \\ 0.000 \\ 0.333 \\ 0.000 \\ -0.086 \\ 0.000 \\ 0.274 \\ 0.000 \\ -0.302 \\ 0.000 \\ 0.078 \end{bmatrix} & u_{23} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ -0.078 \\ 0.000 \\ -0.302 \\ 0.000 \\ 0.071 \\ 0.000 \\ 0.274 \\ 0.000 \\ 0.086 \\ 0.000 \\ 0.333 \\ 0.000 \\ -0.077 \\ 0.000 \\ -0.297 \\ 0.000 \\ -0.083 \\ 0.000 \\ -0.321 \\ 0.000 \\ 0.083 \\ 0.000 \\ 0.321 \\ 0.000 \\ 0.077 \\ 0.000 \\ 0.297 \\ 0.000 \\ -0.086 \\ 0.000 \\ -0.333 \\ 0.000 \\ -0.071 \\ 0.000 \\ -0.274 \\ 0.000 \\ 0.078 \\ 0.000 \\ 0.302 \end{bmatrix} \dots
 \end{array}$$

Στην εικόνα (6.23.) οι δύο υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις (HOMO) είναι εκφυλισμένες, όπου έχουν υβριδικό χαρακτήρα $C2p_x - N2p_x - C2p_z - N2p_z$ με την μία να υπερισχύει ο χαρακτήρας $C2p_x - N2p_x$ και την άλλη χαρακτήρα $C2p_z - N2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα. Επιπλέον, ο χαρακτήρας των HOMO είναι μεγαλύτερο ποσοστό άνθρακα. Οι δύο χαμηλότερες μη κατειλημμένες καταστάσεις (LUMO) είναι εκφυλισμένες και ο χαρακτήρας τους είναι υβριδικός $C2p_x - N2p_x - C2p_z - N2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα όπως και οι HOMO. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι εκτός από τις καταστάσεις HOMO και LUMO με υβριδικούς χαρακτήρες $C2p_x - N2p_x$ και $C2p_z - N2p_z$, υπάρχουν και άλλες καταστάσεις π χαρακτήρα (10-13, 16-19, 25-29, 32, 33). Επιπλέον, υπάρχουν στάθμες με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y$ των ανθράκων και αζώτων, ο οποίος αντιστοιχεί στον ισχυρό δεσμό που υπάρχει μεταξύ των ανθράκων και αζώτων στην μονοδιάστατη αλυσίδα (1-9, 14, 15, 30, 31, 34-40).

Οι ενεργειακές στάθμες του $C_{10}N_2$ παρουσιάζονται γραφικά με τους αντίστοιχους χαρακτήρες των καταστάσεων στην εικόνα (6.24.) και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα των HOMO και LUMO. Επομένως, με δεδομένο ότι το $C_{10}N_2$ έχει για κάθε άνθρακα τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σθένους και για κάθε άζωτο πέντε (5) ηλεκτρόνια σθένους, δηλαδή συνολικά διαθέτει πενήντα (50) ηλεκτρόνια σθένους και ότι κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να καταληφθεί από δύο (2) ηλεκτρόνια σθένους, συμπεραίνεται ότι τα HOMO = -8.46 eV και LUMO = -5.92 eV με ενεργειακό χάσμα $E_G = 2.54 \text{ eV}$.



Εικόνα 6.24. Ενεργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για το $C_{10}N_2$.

	$E_{24} = -8.46 \text{ eV}$	$E_{25} = -8.46 \text{ eV}$	$E_{26} = -5.92 \text{ eV}$	$E_{27} = -5.92 \text{ eV}$	ιδιοδιανύσματα			
$\dots u_{24} =$	$\begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.261 \\ 0.000 \\ 0.026 \\ 0.000 \\ -0.070 \\ 0.000 \\ -0.007 \\ 0.000 \\ -0.394 \\ 0.000 \\ -0.040 \\ 0.000 \\ -0.131 \\ 0.000 \\ -0.013 \\ 0.000 \\ 0.399 \\ 0.000 \\ 0.040 \\ 0.000 \\ 0.301 \\ 0.000 \\ 0.030 \\ 0.000 \\ -0.301 \\ 0.000 \\ -0.030 \\ 0.000 \\ -0.399 \\ 0.000 \\ -0.040 \\ 0.000 \\ 0.131 \\ 0.000 \\ 0.013 \\ 0.000 \\ 0.394 \\ 0.000 \\ 0.040 \\ 0.000 \\ 0.070 \\ 0.000 \\ 0.007 \\ 0.000 \\ -0.261 \\ 0.000 \\ -0.026 \end{bmatrix}$	$u_{25} =$	$u_{26} =$	$u_{27} =$	$\begin{bmatrix} 0.000 \\ -0.026 \\ 0.000 \\ 0.261 \\ 0.000 \\ 0.007 \\ 0.000 \\ -0.070 \\ 0.000 \\ 0.040 \\ 0.000 \\ -0.394 \\ 0.000 \\ 0.013 \\ 0.000 \\ -0.131 \\ 0.000 \\ -0.040 \\ 0.000 \\ 0.399 \\ 0.000 \\ -0.030 \\ 0.000 \\ 0.301 \\ 0.000 \\ 0.030 \\ 0.000 \\ -0.301 \\ 0.000 \\ 0.040 \\ 0.000 \\ -0.399 \\ 0.000 \\ -0.013 \\ 0.000 \\ 0.131 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.394 \\ 0.000 \\ 0.394 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.007 \\ 0.000 \\ 0.070 \\ 0.000 \\ 0.026 \\ 0.000 \\ -0.261 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.282 \\ 0.000 \\ 0.016 \\ 0.000 \\ -0.252 \\ 0.000 \\ -0.014 \\ 0.000 \\ -0.316 \\ 0.000 \\ -0.018 \\ 0.000 \\ 0.271 \\ 0.000 \\ 0.015 \\ 0.000 \\ 0.310 \\ 0.000 \\ 0.017 \\ 0.000 \\ -0.294 \\ 0.000 \\ -0.017 \\ -0.294 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.017 \\ 0.000 \\ 0.310 \\ 0.000 \\ 0.017 \\ 0.000 \\ 0.271 \\ 0.000 \\ 0.015 \\ 0.000 \\ -0.316 \\ 0.000 \\ -0.018 \\ 0.000 \\ -0.252 \\ 0.000 \\ -0.014 \\ 0.000 \\ 0.282 \\ 0.016 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.000 \\ -0.016 \\ 0.000 \\ 0.282 \\ 0.000 \\ 0.014 \\ 0.000 \\ -0.252 \\ 0.000 \\ 0.018 \\ 0.000 \\ -0.316 \\ 0.000 \\ -0.015 \\ 0.000 \\ 0.271 \\ 0.000 \\ -0.017 \\ 0.000 \\ 0.310 \\ 0.000 \\ 0.017 \\ 0.000 \\ -0.294 \\ 0.000 \\ 0.017 \\ 0.000 \\ -0.294 \\ 0.000 \\ -0.017 \\ 0.000 \\ 0.310 \\ 0.000 \\ 0.017 \\ 0.000 \\ -0.015 \\ 0.000 \\ 0.271 \\ 0.000 \\ 0.018 \\ 0.000 \\ -0.316 \\ 0.000 \\ -0.294 \\ 0.000 \\ 0.014 \\ 0.000 \\ -0.252 \\ 0.000 \\ -0.016 \\ 0.000 \\ 0.282 \end{bmatrix}$	\dots

Στην εικόνα (6.24.) οι δύο υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις (HOMO) είναι εκφυλισμένες, όπου έχουν υβριδικό χαρακτήρα $C2p_x - N2p_x - C2p_z - N2p_z$ με την μία να υπερισχύει ο χαρακτήρας $C2p_x - N2p_x$ και την άλλη χαρακτήρα $C2p_z - N2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα. Επιπλέον, ο χαρακτήρας των HOMO είναι μεγαλύτερο ποσοστό άνθρακα. Οι δύο χαμηλότερες μη κατειλημμένες καταστάσεις (LUMO) είναι εκφυλισμένες και ο χαρακτήρας τους είναι υβριδικός $C2p_x - N2p_x - C2p_z - N2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα όπως και οι HOMO. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι εκτός από τις καταστάσεις HOMO και LUMO με υβριδικούς χαρακτήρες $C2p_x - N2p_x$ και $C2p_z - N2p_z$, υπάρχουν και άλλες καταστάσεις π χαρακτήρα (12-16, 20-33, 36, 37, 39, 40). Επιπλέον, υπάρχουν στάθμες με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_y$ των ανθράκων και αζώτων, ο οποίος αντιστοιχεί στον ισχυρό δεσμό που υπάρχει μεταξύ των ανθράκων και αζώτων στην μονοδιάστατη αλυσίδα (1-11, 18, 19, 34, 35, 38, 41-48).

6.3. Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Μελετώντας το χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα, προκύπτει η πιθανότητα εύρεσης οπής (στη περίπτωση της μεθόδου TB) ή επιπλέον φορτίο (στη περίπτωση της μεθόδου RT-TDDFT), από την οποία προκύπτει η μέση πιθανότητα της.

Για την μέθοδο της TB χρησιμοποιήθηκαν για αρχικές συνθήκες η τοποθέτηση της οπής στον πρώτο άνθρακα, με όλες τις περιπτώσεις τοποθέτησης της οπής ισοδύναμα στα ατομικά τροχιακά σθένους του άνθρακα, δηλαδή, $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (1, 0, 0, 0), (0, 1, 0, 0), (0, 0, 1, 0), (0, 0, 0, 1), (\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0), \dots$. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε μια αρχική συνθήκη με τη βοήθεια της βάσης STO-3G, η οποία βασίζεται στη σκέψη ότι η βάση STO-3G χρησιμοποιεί αθροίσματα Γκαουσιανών τροχιακών με την ιδιαιτερότητα να έχει συνολικά αριθμό συναρτήσεων όσα και ατομικά τροχιακά που χρησιμοποιούνται στην TB. Με αυτή την ιδιαιτερότητα προκύπτει το πως κατανέμεται η οπή στη μέθοδο της RT-TDDFT, το οποίο και χρησιμοποιείται στην αρχική συνθήκη της TB. Πιο αναλυτικά, στον πίνακα (6.24.) παρουσιάζεται η ανάλυση πληθυσμού Löwdin για τη βασική κατάσταση (Ground State, GS) και την κατάσταση εντοπισμένης οπής (Localized Hole State, LHS),

Πίνακας 6.24. Η ανάλυση πληθυσμού Löwdin για τη GS και την LHS για το N.

Μόριο	GS - Löwdin Population analysis			
	State	1S	2S	3P
C_2N_2	Ground	2.00	1.69	3.35
	Localized Hole	2.00	1.67	2.38
	GS-LHS	0.00	0.02	0.97 ²
C_4N_2	Ground	2.00	1.69	3.36
	Localized Hole	1.99	1.52	2.53
	GS-LHS	0.01	0.17	0.83 ²

²Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακριβώς όπως προκύπτουν από την μέθοδο της RT-TDDFT. Ο λόγος που το άθροισμα είναι περισσότερο ή λιγότερο της μονάδας (1) οφείλεται στη στρογγυλοποίηση, εφόσον παρουσιάζονται στα αποτελέσματα της ανάλυσης πληθυσμού μόνο δύο (2) ψηφία. Το πλεόνασμα αφαιρέθηκε από το 2S, ενώ το έλλειμμα προστέθηκε στο 2P.

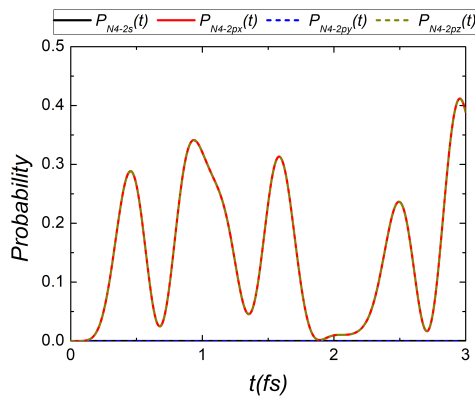
C_6N_2	Ground	2.00	1.69	3.37
	Localized Hole	2.00	1.56	2.51
	GS-LHS	0.00	0.13	0.86 2
C_8N_2	Ground	2.00	1.69	3.37
	Localized Hole	2.00	1.57	2.50
	GS-LHS	0.00	0.12	0.87 2
$C_{10}N_2$	Ground	2.00	1.69	3.37
	Localized Hole	2.00	1.58	2.49
	GS-LHS	0.00	0.11	0.88 2

Επομένως, με βάση τον πίνακα (6.24.) η αρχική συνθήκη για την μέθοδο της TB είναι 2 – 17 % της οπής να κατανέμεται στο $2s$ ατομικό τροχιακό και 83 – 98 % της οπής να κατανέμεται στα $2p$ ατομικά τροχιακά. Σε αυτό το σημείο παραμένει ένα τελευταίος προβληματισμός το πως θα κατανεμηθεί το μέρος των $2p$ ατομικών τροχιακών στα $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$. Σε αυτή τη περίπτωση, σε αντίθεση με τη περίπτωση (5.3.), κατανεμήθηκε η οπή ισοδύναμα σε όλα τα $2p$ τροχιακά. Σημειώνεται ότι παρακάτω η συγκεκριμένη αρχική συνθήκη θα αναφέρεται ως TB STO-3G.

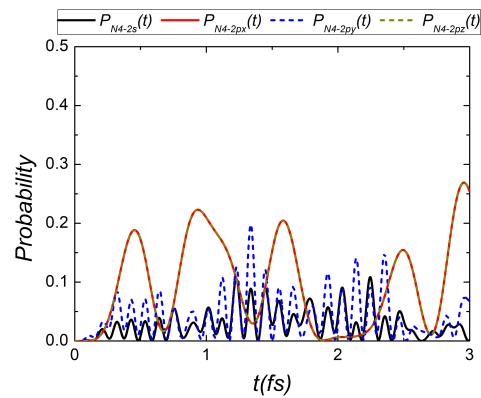
6.3.1. Πιθανότητα εύρεσης οπής

Ενδεικτικά παρουσιάζονται για το C_2N_2 οι πιθανότητες εύρεσης οπής για κάθε ατομικό τροχιακό (για τη μέθοδο της TB) και για κάθε άτομο (για τις μεθόδους της TB και της RT-TDDFT). Για την TB παρουσιάζονται οι αρχικές συνθήκες, TB STO-3G και $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (0, 1, 0, 1)$ στις (6.26.), (6.27.).

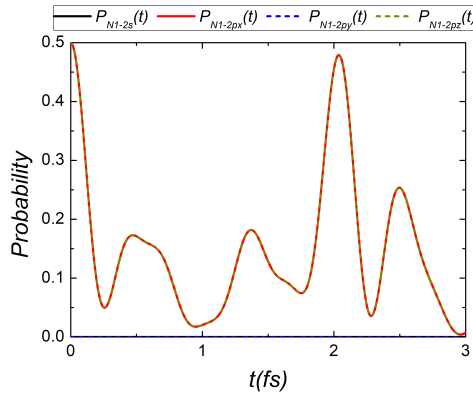
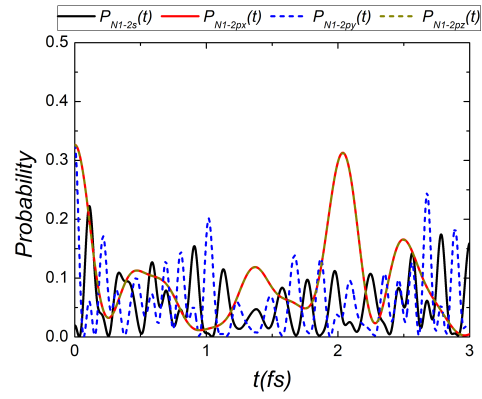
Επιπλέον, στην εικόνα (6.28.), παρουσιάζονται οι πιθανότητες εύρεσης οπής των ατομικών τροχιακών για τη μέθοδο TB με αρχική συνθήκη $(1, 0, 0, 0)$ για το μόριο C_2N_2 .



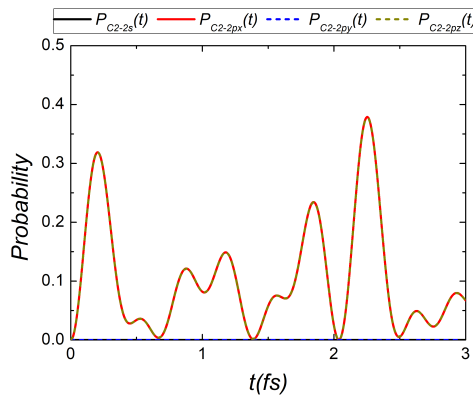
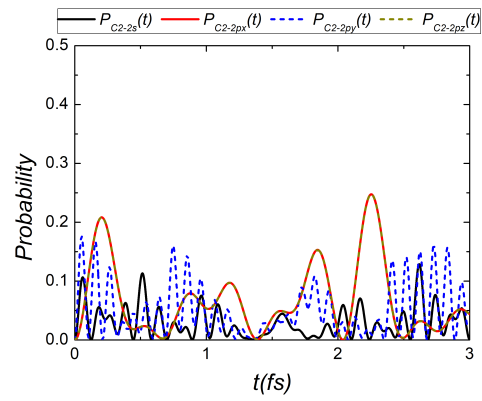
(i) Άτομο N_4 με $(0, 1, 0, 1)$.



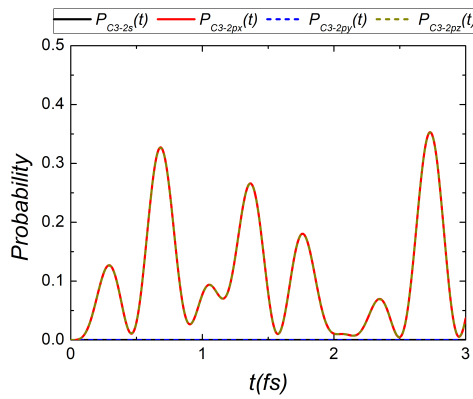
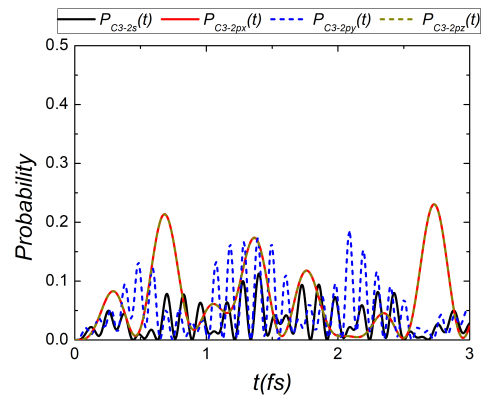
(ii) Άτομο N_4 με TB STO-3G.

(i) Άτομο N1 με $(0, 1, 0, 1)$.

(ii) Άτομο N1 με TB STO-3G.

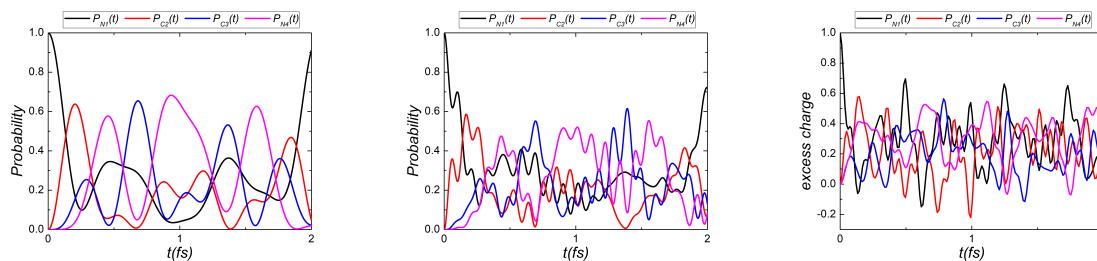
(iii) Άτομο C2 με $(0, 1, 0, 1)$.

(iv) Άτομο C2 με TB STO-3G.

(v) Άτομο C3 με $(0, 1, 0, 1)$.

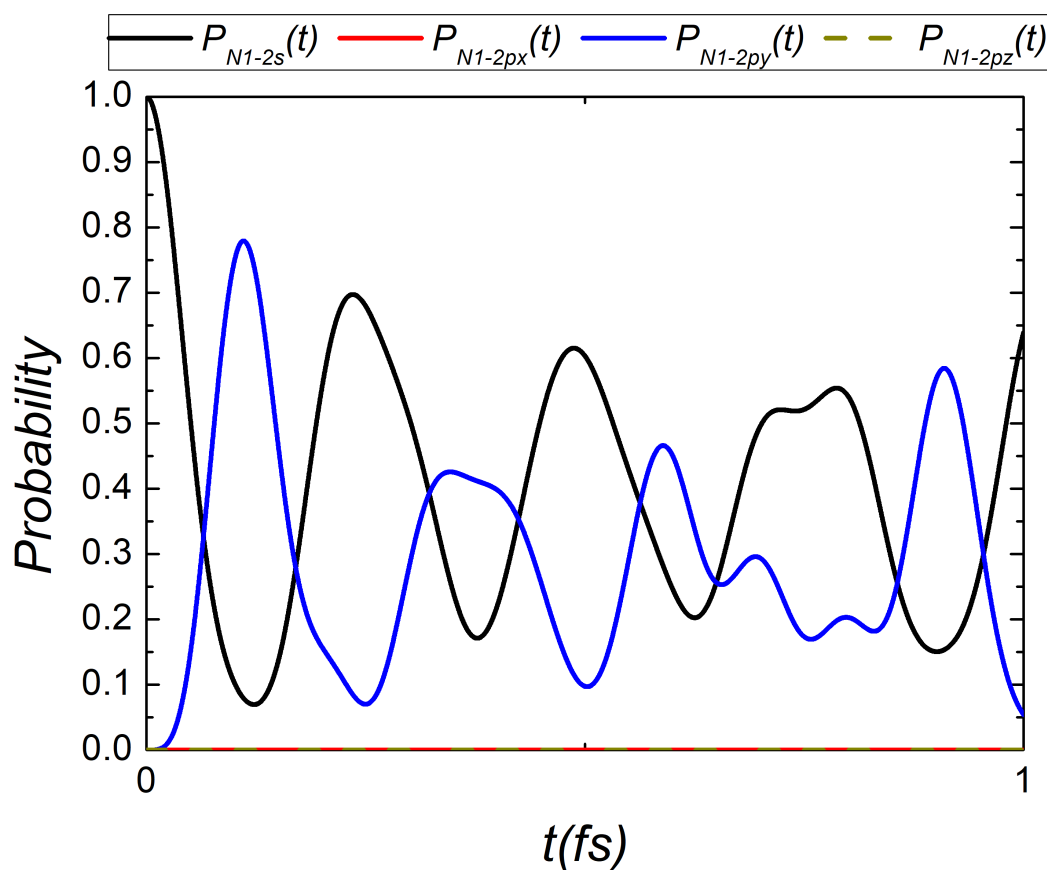
(vi) Άτομο C3 με TB STO-3G.

Εικόνα 6.26. Πιθανότητα εύρεσης οπής στα ατομικά τροχιακά. Στην αριστερή στήλη παρουσιάζονται οι πιθανότητες με αρχική συνθήκη $(0, 1, 0, 1)$ και στην δεξιά με TB STO-3G.



- (i) TB με αρχική συνθήκη (ii) TB με αρχική συνθήκη TB (iii) RT-TDDFT με βάση STO-3G.
(0, 1, 0, 1).

Εικόνα 6.27. Πιθανότητα εύρεσης οπής ή επιπλέον φορτίου με την μέθοδο της TB και της RT-TDDFT.



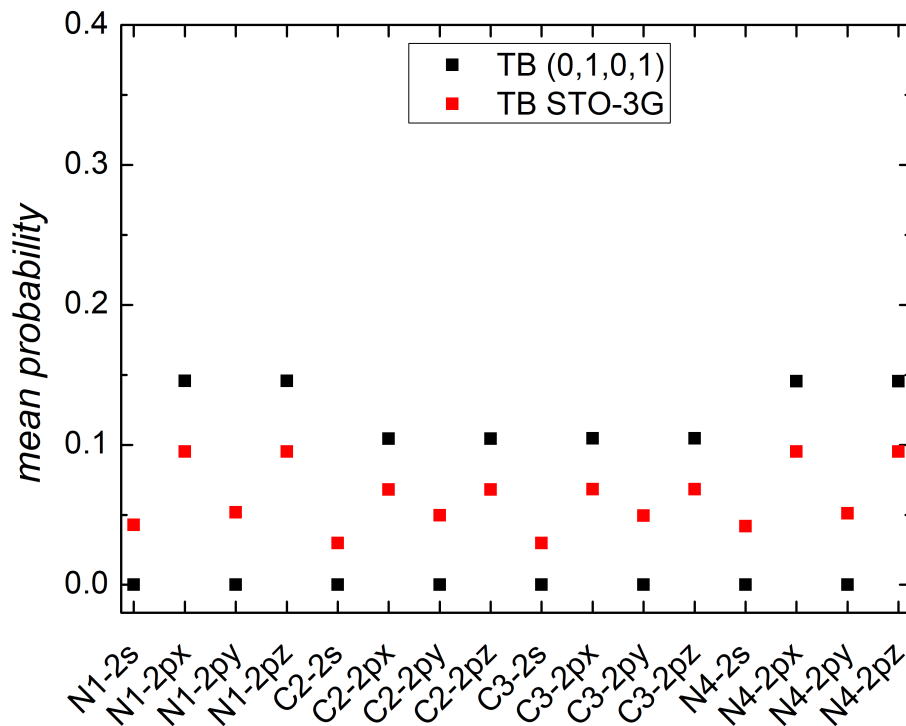
Εικόνα 6.28. Πιθανότητα εύρεσης οπή των ατομικών τροχιακών με αρχική συνθήκη (1, 0, 0, 0).

Στην εικόνα (6.28.), παρατηρείται ότι παρόλο που η οπή τοποθετείται στο $2s$ ατομικό τροχιακό του ατόμου $N1$ στο πέρασμα του χρόνου εμφανίζεται πιθανότητα εύρεσης οπής και στο $2p_y$ ατομικό τροχιακό. Αυτό το γεγονός φανερώνει μια επικοινωνία αυτών των δύο ατομικών τροχιακών, η οποία προέρχεται από την γεωμετρία του μορίου. Πιο αναλυτικά, το μόριο C_2N_2 είναι στραμμένο στον άξονα y με αποτέλεσμα τα ατομικά τροχιακά $2p_x$ και $2p_z$ να δημιουργούν π δεσμούς, ενώ τα $2p_y$ να δημιουργούν σ δεσμούς.

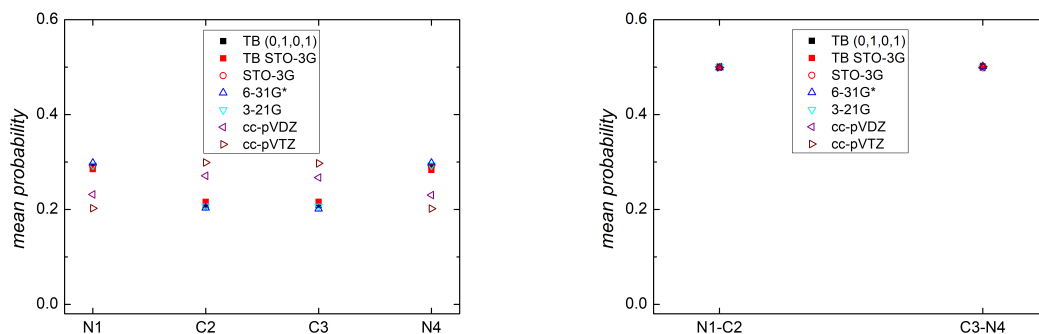
6.3.2. Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής

Από τις πιθανότητες εύρεσης οπής υπολογίζεται η μέση πιθανότητα εύρεσης οπής. Παρακάτω παρουσιάζονται σε διαγράμματα οι μέσες πιθανότητες, των μορίων *dicy-pol*, των ατομικών τροχιακών και των ατόμων, ορίζοντας θέσεις ανεξάρτητων ατόμων ($N1, C2, \dots, Cn + 1, Nn + 2$) και εξαρτημένων ατόμων ($N1 - C2, \dots, Cn + 1 - Nn + 2$).

Για το μόριο C_2N_2 παρουσιάζονται στις εικόνες (6.30.), (6.31.), οι μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής.

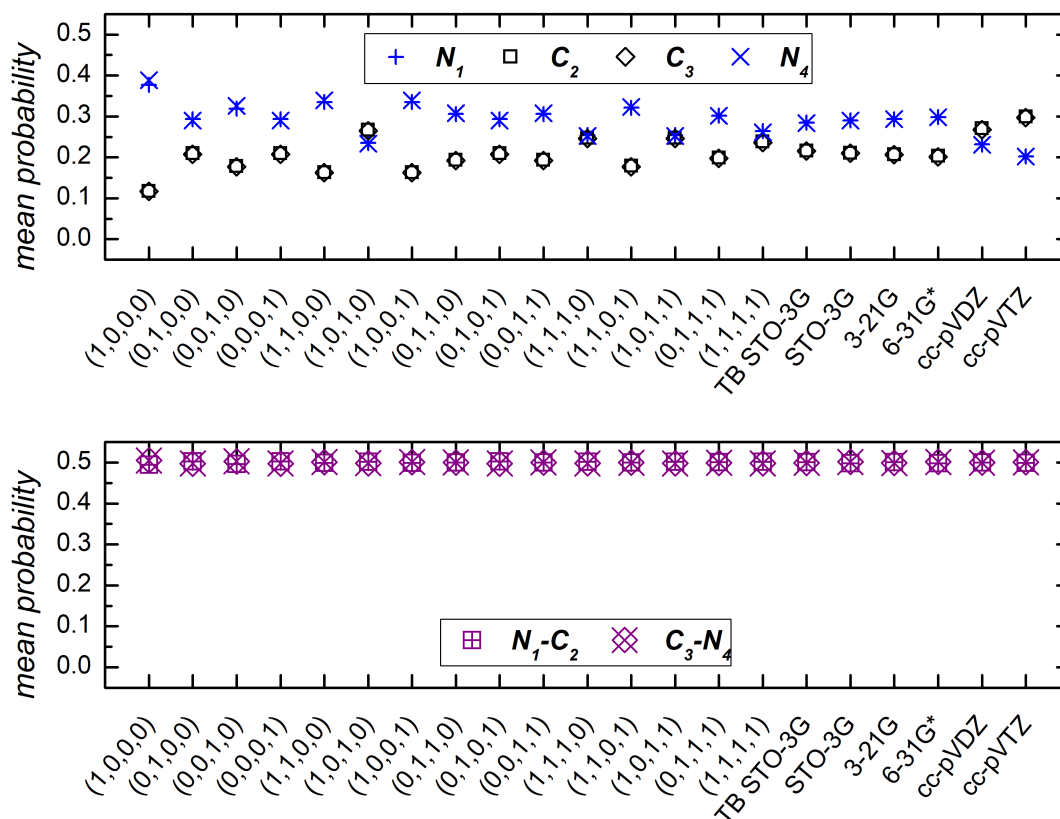


Εικόνα 6.29. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά.



(i) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και N . (ii) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και N .

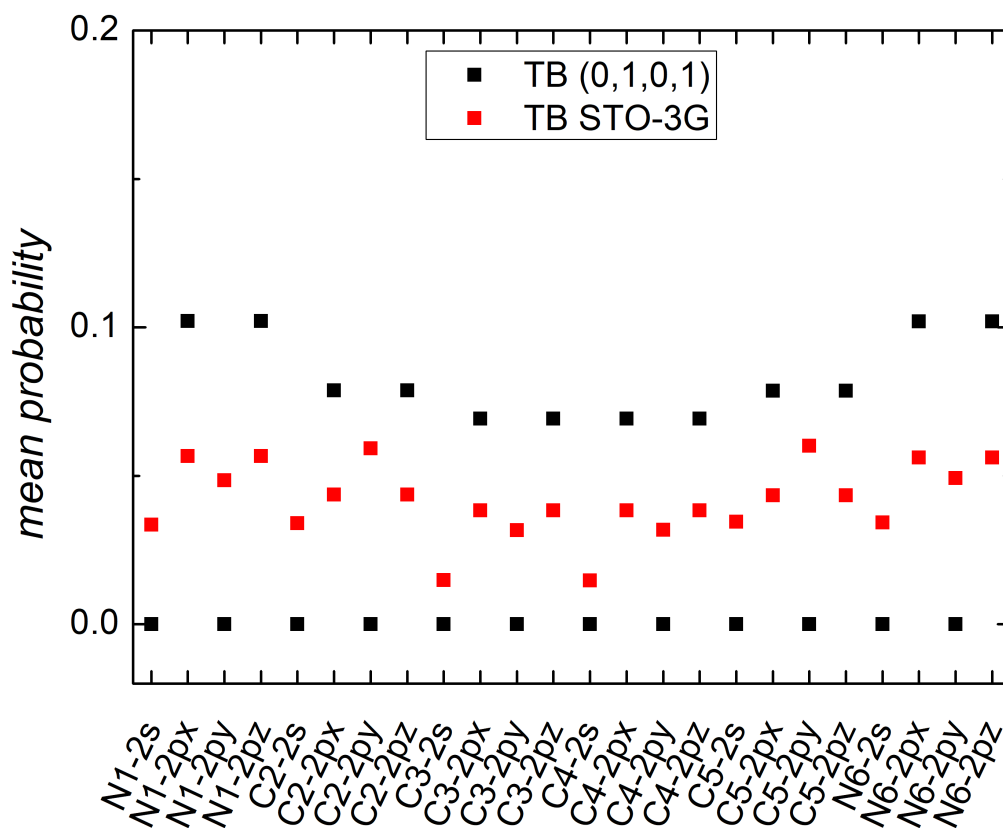
Εικόνα 6.30. Μέσες πιθανότητες για τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα άζωτα.



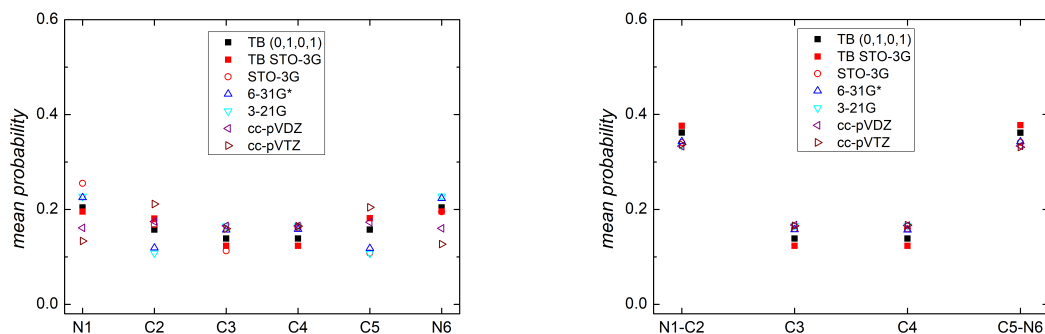
Εικόνα 6.31. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της RT-TDDFT. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και N .

Στις εικόνες (6.30.) και (6.31.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου του C_2N_2 . Πιο αναλυτικά, οι άνθρακες $C2-C3$ και τα άζωτα $N1-N4$ παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Επιπλέον, σε όλες τις περιπτώσεις για την μέθοδο της TB και για την μέθοδο RT-TDDFT, μοιράζεται περισσότερο φορτίο στα άζωτα σε σχέση με τους άνθρακες εκτός από την αρχική συνθήκη $(1, 0, 1, 0)$ και στις βάσεις cc-pVDZ, cc-pVTZ. Αυτό το χαρακτηριστικό δεν φαίνεται όταν ορίζονται θέσεις $N1 - C2$ και $C3 - N4$.

Για το μόριο C_4N_2 παρουσιάζονται στις εικόνες (6.33.), (6.34.), οι μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής.

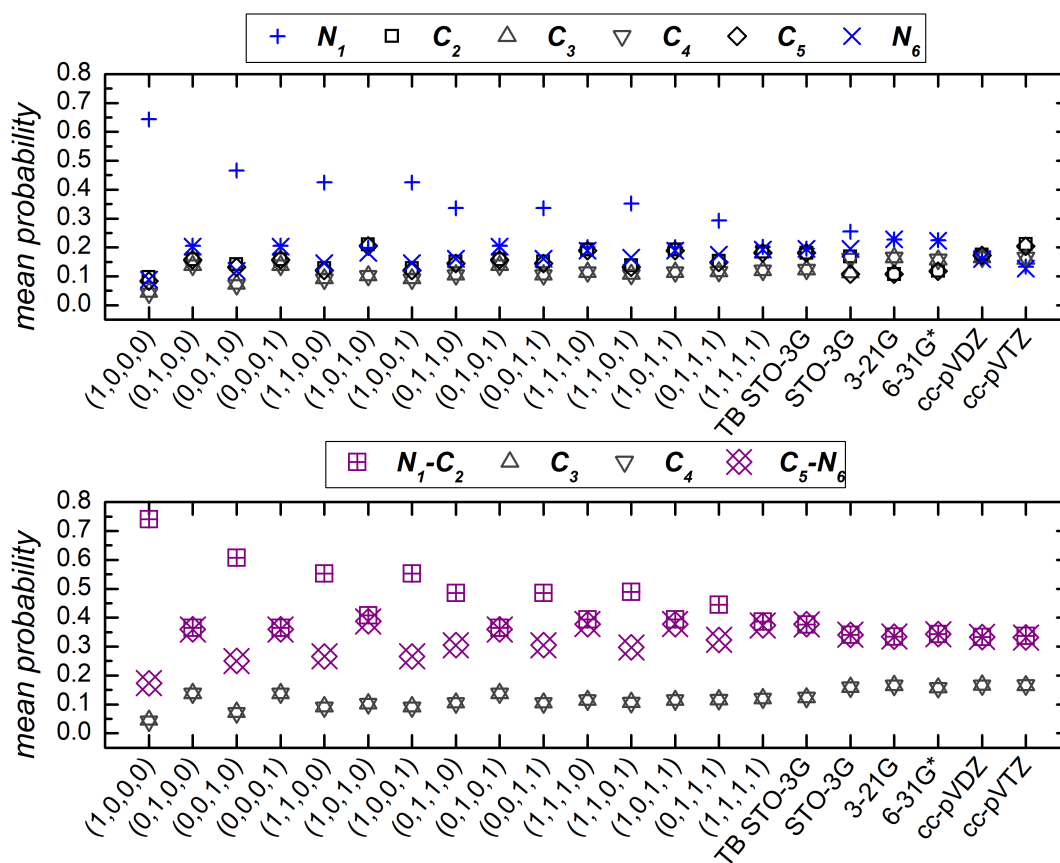


Εικόνα 6.32. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά.



(i) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και N . (ii) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και N .

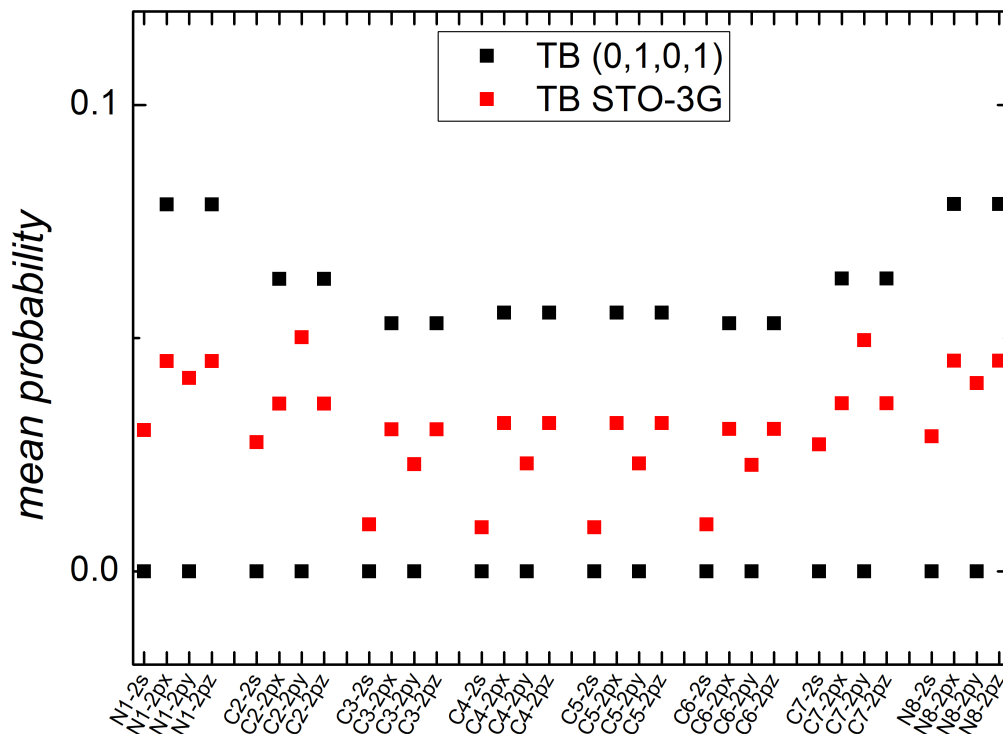
Εικόνα 6.33. Μέσες πιθανότητες για τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα άζωτα.



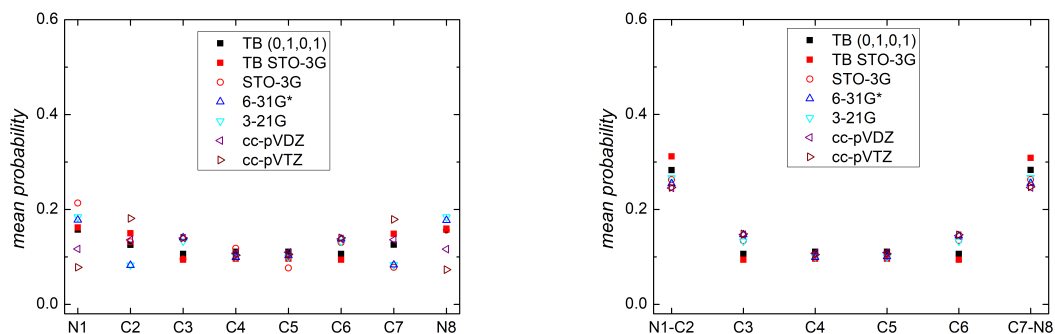
Εικόνα 6.34. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της RT-TDDFT. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και N .

Στις εικόνες (6.33.) και (6.34.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου του C_4N_2 , στα αποτελέσματα της RT-TDDFT και στις αρχικές συνθήκες $(0, 1, 0, 0)$, $(0, 0, 0, 1)$, $(0, 1, 0, 1)$, $(1, 1, 1, 0)$, $(1, 0, 1, 1)$, $(1, 1, 1, 1)$ και TB STO-3G της TB. Πιο αναλυτικά, τα άζωτα $N1-N6$ και οι άνθρακες $C2-C5$, $C3-C4$ παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις μοιράζεται περισσότερο φορτίο από την πλευρά που δημιουργήθηκε η οπή. Επιπλέον, στην TB μοιράζεται περισσότερο φορτίο στους άνθρακες $C2-C5$ από τους $C3-C4$, ενώ στην RT-TDDFT συμβαίνει το ανάποδο. Τέλος, αποδίδεται περισσότερο φορτίο στα άζωτα σε σχέση με τους άνθρακες εκτός των περιπτώσεων $(1, 0, 1, 0)$ και για τις βάσεις cc-pVDZ, cc-pVTZ. Αυτό το χαρακτηριστικό δεν φαίνεται όταν ορίζονται θέσεις $N1 - C2$ και $C5 - N6$.

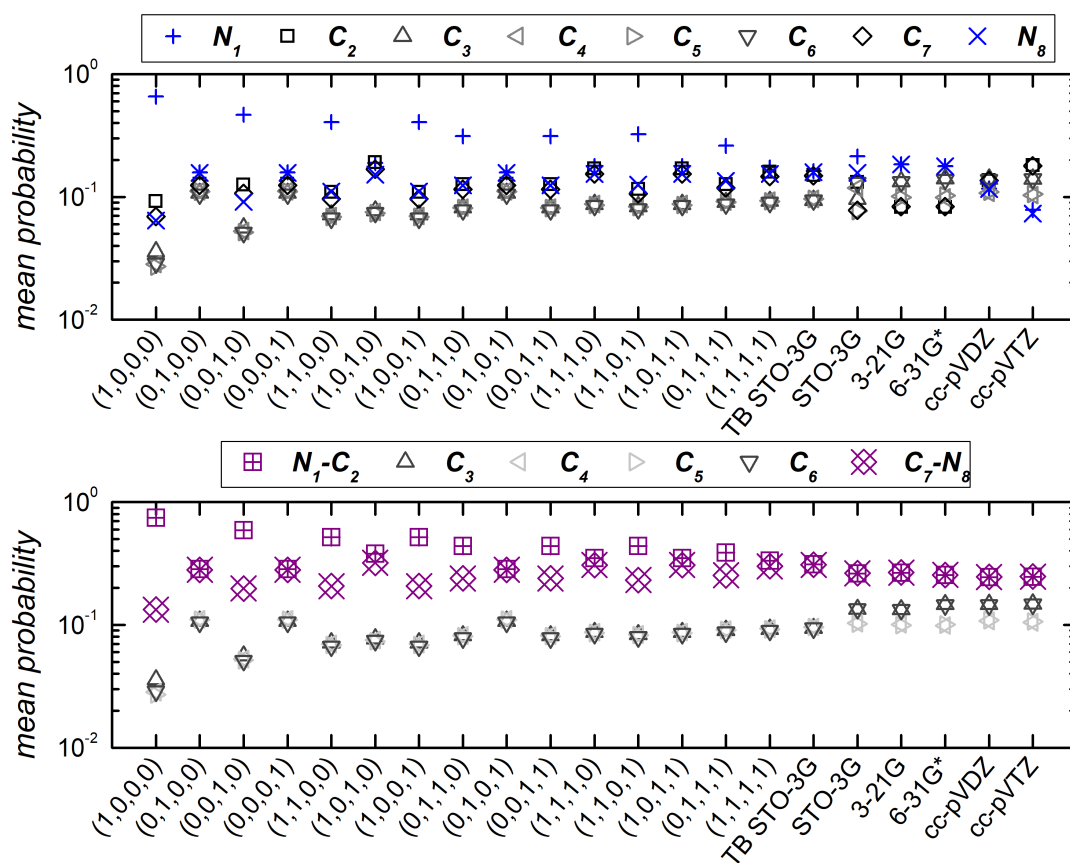
Για το μόριο C_6N_2 παρουσιάζονται στις εικόνες (6.36.), (6.37.), οι μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής.



Εικόνα 6.35. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά.

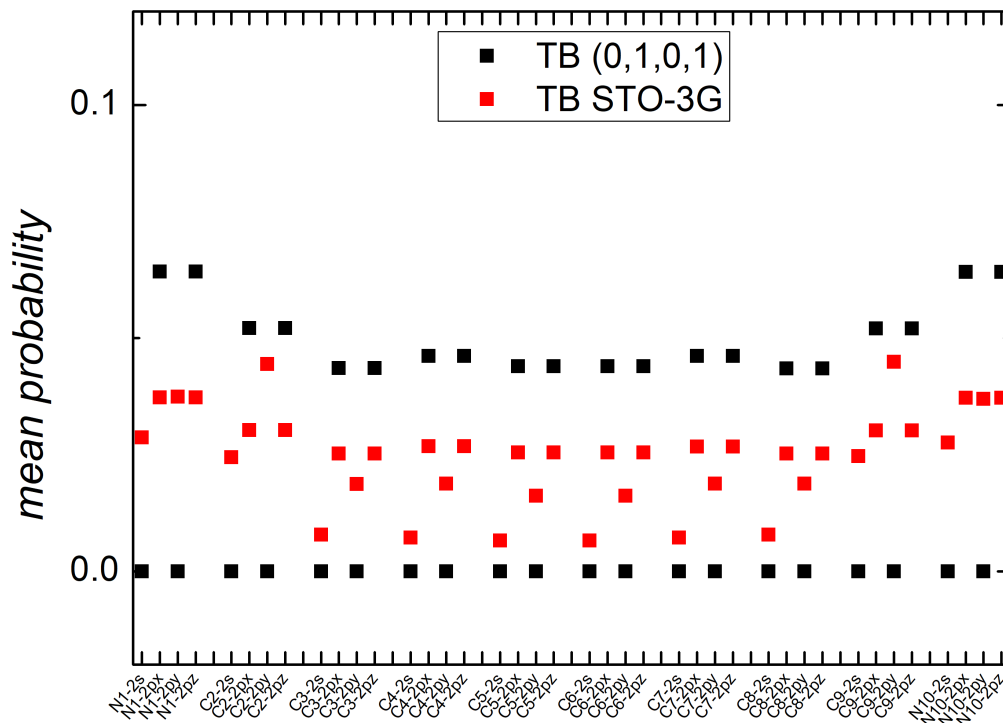
(i) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και N .(ii) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και N .

Εικόνα 6.36. Μέσες πιθανότητες για τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα άζωτα.

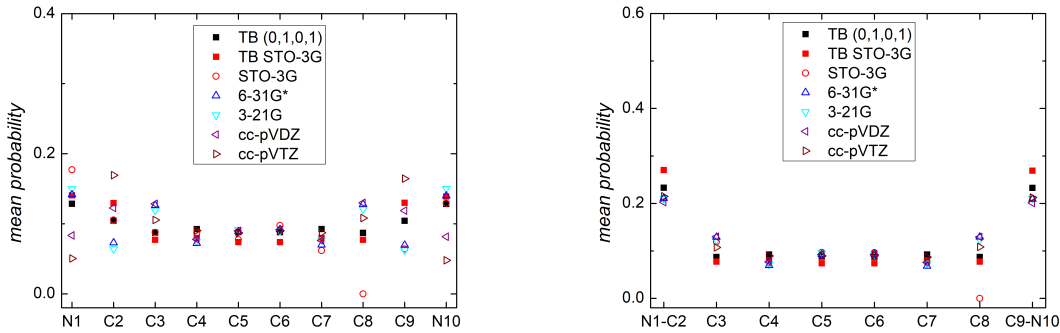
Εικόνα 6.37. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της $RT-TDDFT$. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και N .

Στις εικόνες (6.36.) και (6.37.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου του C_6N_2 , στα αποτελέσματα της RT-TDDFT (εκτός της βάσης STO-3G) και στις αρχικές συνθήκες $(0, 1, 0, 0)$, $(0, 0, 0, 1)$, $(0, 1, 0, 1)$, $(1, 1, 1, 0)$, $(1, 0, 1, 1)$, $(1, 1, 1, 1)$ και TB STO-3G της TB. Πιο αναλυτικά, τα άζωτα $N1-N8$ και οι άνθρακες $C2-C7$, $C3-C6$, $C4-C5$ παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις παρατηρείται ότι μοιράζεται περισσότερο φορτίο από την πλευρά που δημιουργήθηκε η οπή. Επιπλέον, αποδίδεται περισσότερο φορτίο στα άζωτα σε σχέση με τους άνθρακες εκτός των περιπτώσεων $(1, 0, 1, 0)$ και για τις βάσεις cc-pVDZ, cc-pVTZ. Αυτό το χαρακτηριστικό δεν φαίνεται όταν ορίζονται θέσεις $N1 - C2$ και $C7 - N8$.

Για το μόριο C_8N_2 παρουσιάζονται στις εικόνες (6.39.), (6.40.), οι μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής.

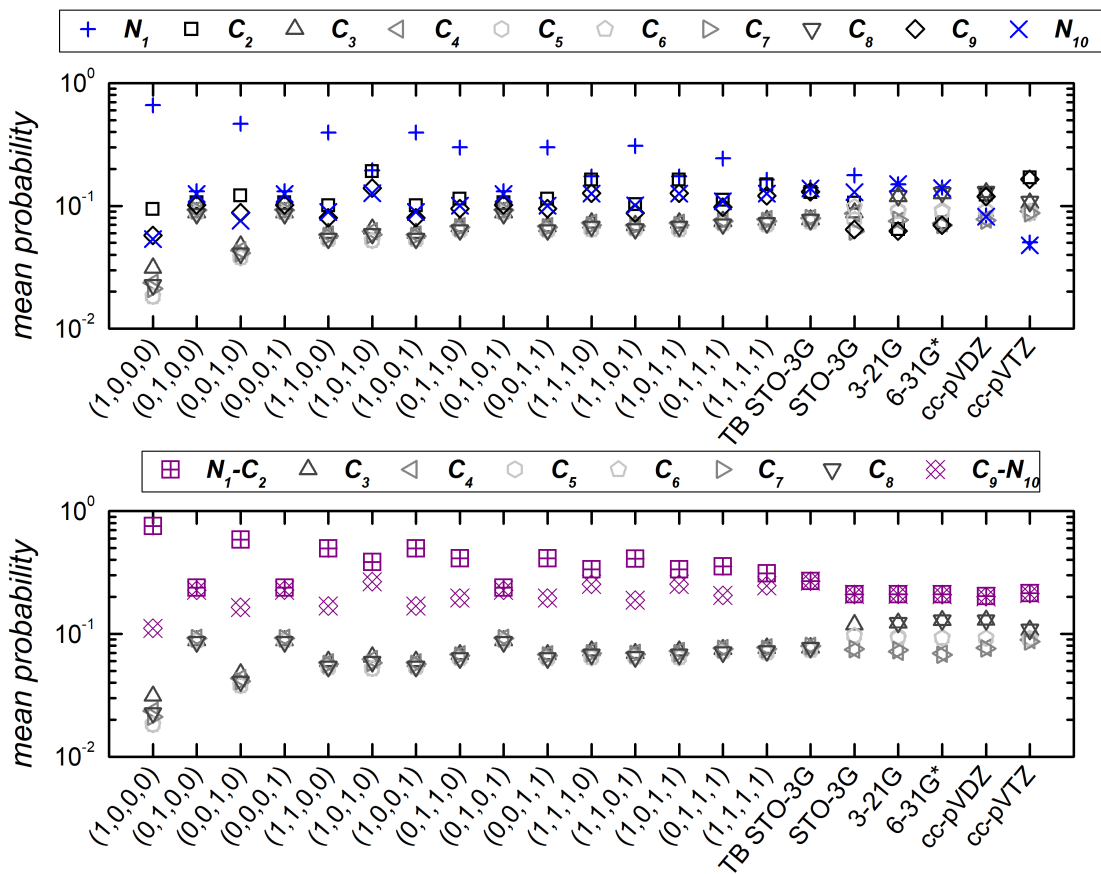


Εικόνα 6.38. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά.



(i) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και N . (ii) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και N .

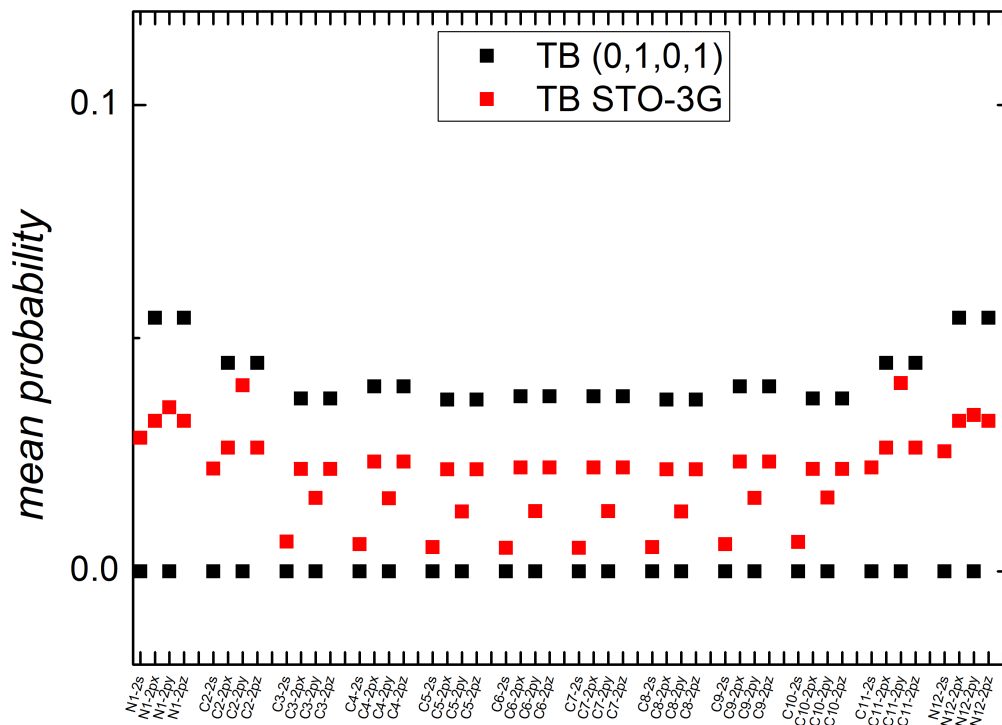
Εικόνα 6.39. Μέσες πιθανότητες για τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα άζωτα.



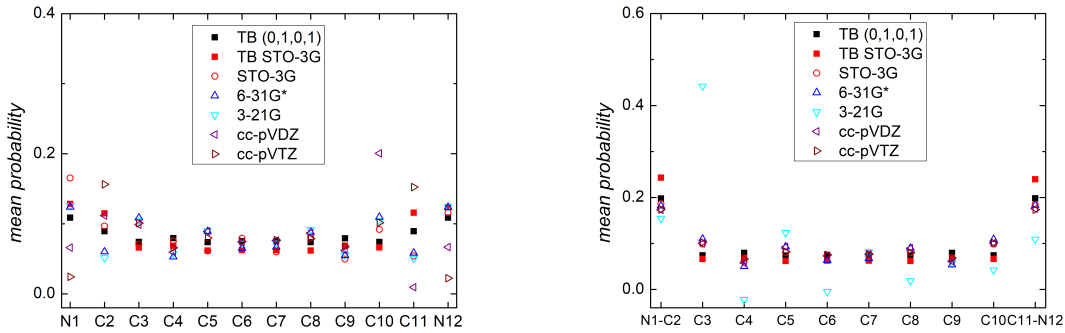
Εικόνα 6.40. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της RT-TDDFT. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και N .

Στις εικόνες (6.39.) και (6.40.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου του C_8N_2 , στα αποτελέσματα της RT-TDDFT (εκτός της βάσης STO-3G) και στις αρχικές συνθήκες $(0, 1, 0, 0)$, $(0, 0, 0, 1)$, $(0, 1, 0, 1)$, TB STO-3G της TB. Πιο αναλυτικά, τα άζωτα $N1-N10$ και οι άνθρακες $C2-C9$, $C3-C8$, $C4-C7$, $C5-C6$ παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις μοιράζεται περισσότερο φορτίο από την πλευρά που δημιουργήθηκε η οπή. Επιπλέον, στην TB μοιράζεται περισσότερο φορτίο στους άνθρακες $C2-C7$ από τους $C3-C6$ και $C4-C5$, ενώ στην RT-TDDFT συμβαίνει το ανάποδο. Τέλος, αποδίδεται περισσότερο φορτίο στα άζωτα σε σχέση με τους άνθρακες εκτός των περιπτώσεων $(1, 0, 1, 0)$ και για τις βάσεις cc-pVDZ, cc-pVTZ. Αυτό το χαρακτηριστικό δεν φαίνεται όταν ορίζονται θέσεις $N1 - C2$ και $C9 - N10$.

Για το μόριο $C_{10}N_2$ παρουσιάζονται στις εικόνες (6.42.), (6.43.), οι μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής.

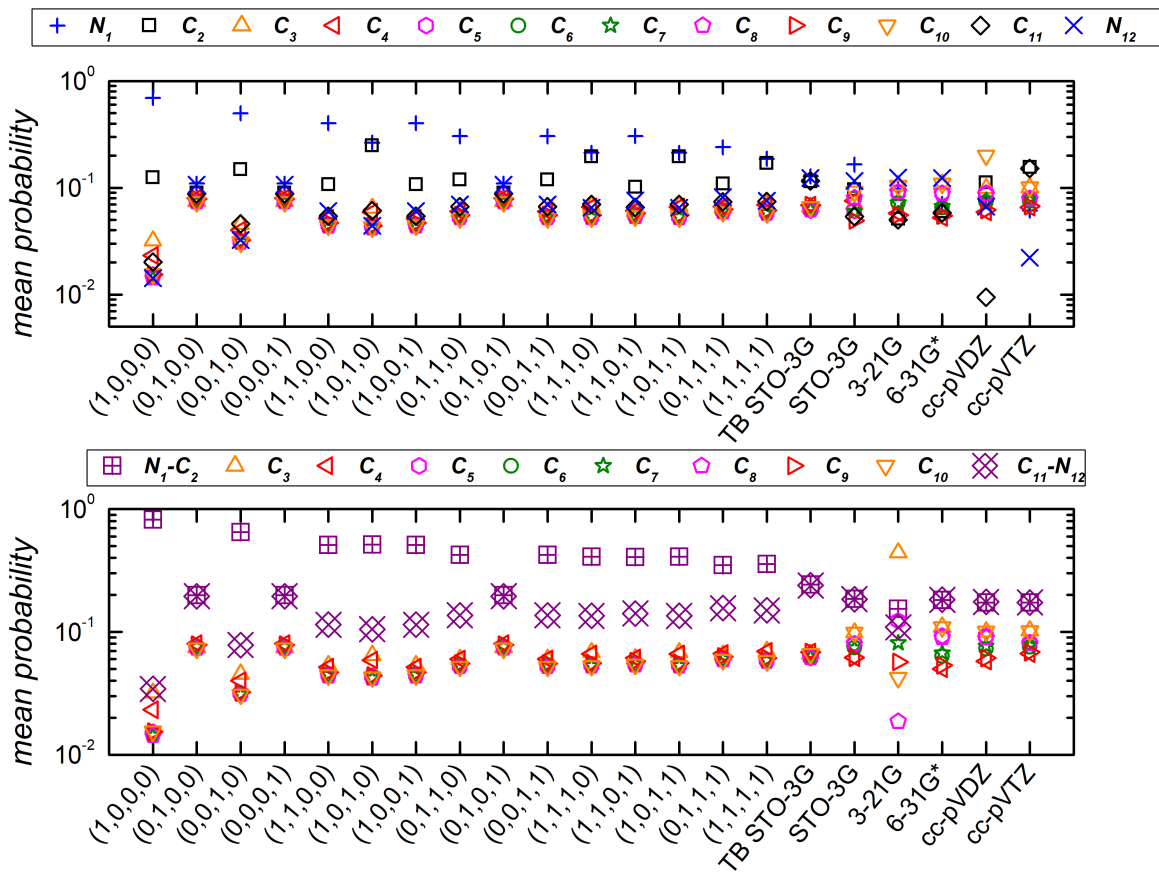


Εικόνα 6.41. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά.



(i) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και N . (ii) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και N .

Εικόνα 6.42. Μέσες πιθανότητες για τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα άζωτα.



Εικόνα 6.43. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της $RT-TDDFT$. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και N .

Στις εικόνες (6.42.) και (6.43.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου του $C_{10}N_2$, στα αποτελέσματα της RT-TDDFT (εκτός της βάσης STO-3G) και στις αρχικές συνθήκες $(0, 1, 0, 0)$, $(0, 0, 0, 1)$, $(0, 1, 0, 1)$, TB STO-3G της TB. Πιο αναλυτικά, τα άζωτα $N1-N12$ και οι άνθρακες $C2-C11$, $C3-C10$, $C4-C9$, $C5-C8$, $C6-C7$ παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις μοιράζεται περισσότερο φορτίο από την πλευρά που δημιουργήθηκε η οπή. Τέλος, αποδίδεται περισσότερο φορτίο στα άζωτα σε σχέση με τους άνθρακες εκτός των περιπτώσεων $(1, 0, 1, 0)$ και για τις βάσεις cc-pVDZ, cc-pVTZ. Αυτό το χαρακτηριστικό δεν φαίνεται όταν ορίζονται θέσεις $N1 - C2$ και $C11 - N12$.

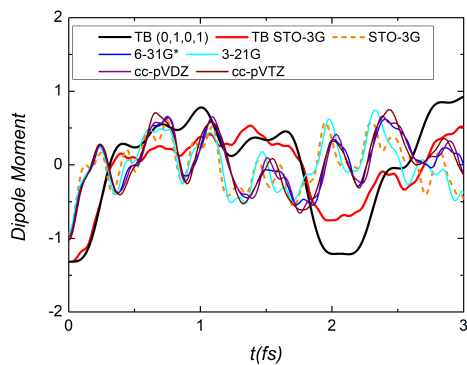
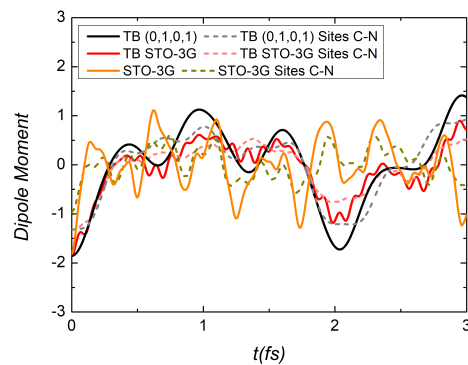
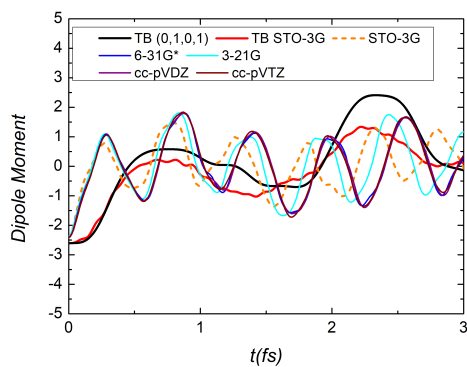
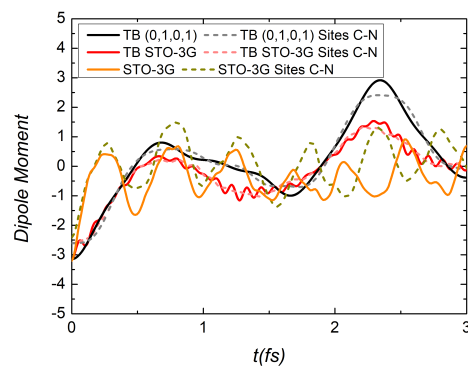
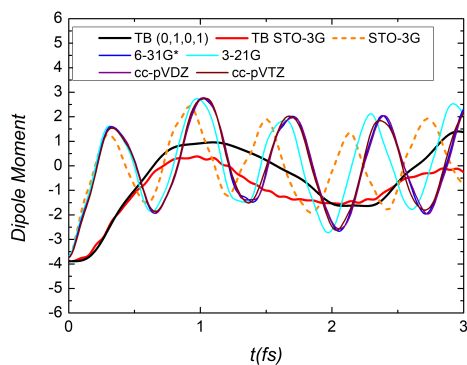
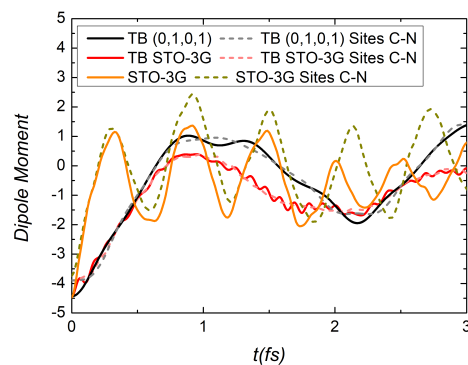
6.3.3. Γρήγορος μετασχηματισμός Fourier πιθανότητας κατάληψης οπής

Σε αυτό το σημείο, όπως στη (5.3.3.) αναφέρεται το συχνοτικό περιεχόμενο που προκύπτει από τον γρήγορο μετασχηματισμό Fourier στη πιθανότητα εύρεσης οπής ή επιπλέον φορτίου. Η πιθανότητα εύρεσης οπής, στη παράγραφο (6.3.1.), στις εικόνες (6.26.), (6.27.) παρατηρείται ότι είναι μια απότομη ταλάντωση είτε προέρχεται από την μέθοδο της TB, είτε από την μέθοδο της RT-TDDFT (επιπλέον φορτίο). Επιπλέον, η πιθανότητα εύρεσης οπής εξαρτάται από το άτομο στο οποίο ανήκει η πιθανότητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στη μέθοδο της RT-TDDFT για να προκύψει το επιπλέον φορτίο, θα πρέπει να γίνει ανάλυση φορτίου, η οποία σε πολλές βάσεις και περιπτώσεις μορίων δεν γίνεται με αξιόπιστο τρόπο. Για αυτό το λόγο είναι πιο αξιόπιστο το συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής ροπής που θα παρουσιαστεί παρακάτω.

6.3.4. Διπολική ροπή

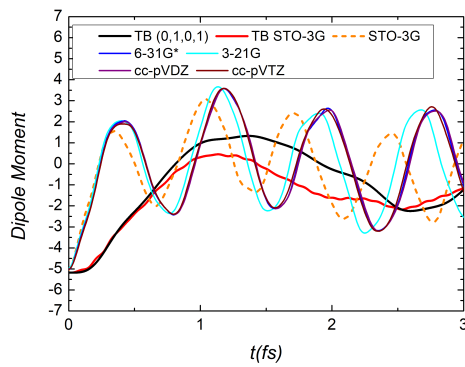
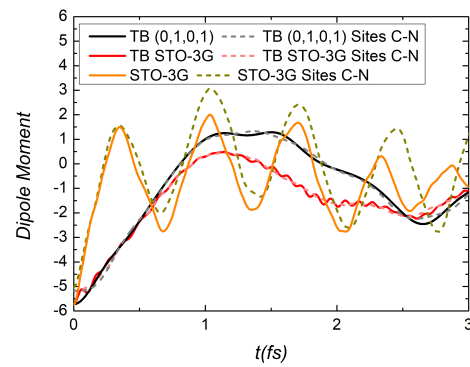
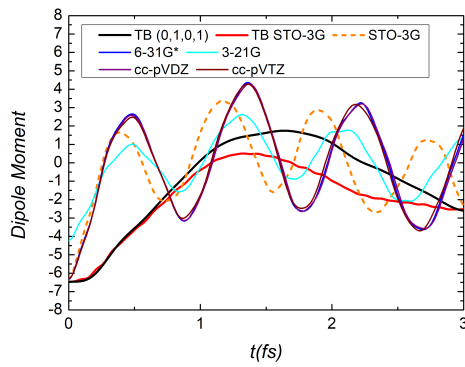
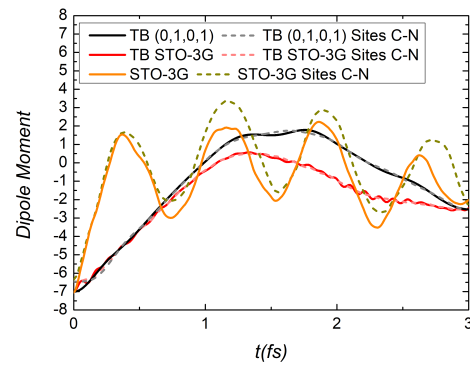
Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται η διπολική ροπή των μορίων dicy-pol. Στην εικόνα (6.44.) (αριστερά) παρουσιάζονται οι διπολικές ροπές για την μέθοδο της TB, με αρχικές συνθήκες $(0, 1, 0, 1)$ και TB STO-3G, και για την μέθοδο της RT-TDDFT με τις βάσεις STO-3G, 6-31G*, 3-21G*, cc-pVDZ, cc-pVTZ, ορίζοντας ως θέσεις τους ακριανούς C μαζί με τα αντίστοιχα N . Στην εικόνα (6.44.) (δεξιά) συγκρίνονται οι διπολικές ροπές που προκύπτουν με εξαρτημένες και ανεξάρτητες θέσεις των ακριανών C με τα αντίστοιχα N για τις περιπτώσεις της TB με τις δύο αρχικές συνθήκες που αναφέρθηκαν παραπάνω και για την RT-TDDFT με βάση την STO-3G. Σημειώνεται ότι στα διαγράμματα παρουσιάζεται μόνο ο ένας άξονας της διπολικής ροπής, ο άξονας y , δηλαδή αυτός που παρουσιάζει μη μηδενική διπολική ροπή. Οι άλλες δύο διπολικές ροπές είναι μηδενικές.

Στην εικόνα (6.44.) (αριστερά) όλες οι βάσεις εκτός των βάσεων STO-3G και 3-21G*, ταυτίζονται. Επιπλέον, οι δύο περιπτώσεις της TB εξίσου ταυτίζονται. Πιο αναλυτικά, οι δύο βάσεις STO-3G και 3-21G* ταυτίζονται αρχικά με τις υπόλοιπες βάσεις, όμως όταν αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας, δηλαδή αυξάνεται ο αριθμός των ανθράκων, αρχίζει και υπάρχει απόκλιση μεταξύ τους. Επιπλέον, στην περίπτωση της TB υπάρχει μικρή απόκλιση, η οποία και διατηρείται σε όλα τα μόρια dicy-pol, αλλά οι καμπύλες είναι παρόμοιες. Μεταξύ τους οι δύο μέθοδοι παρατηρείται ότι έχουν μεγάλες διαφορές στην ταλάντωση τους καθώς η TB είναι πιο αργή ταλάντωση σε σύγκριση με την ταλάντωση της RT-TDDFT. Τέλος, παρατηρείται και στις δύο μεθόδους ότι όσο μεγαλώνει

(i) C_2N_2 (ii) C_2N_2 (iii) C_4N_2 (iv) C_4N_2 (v) C_6N_2 (vi) C_6N_2

Συνεχίζεται ...

...

(vii) C_8N_2 (viii) C_8N_2 (ix) $C_{10}N_2$ (x) $C_{10}N_2$

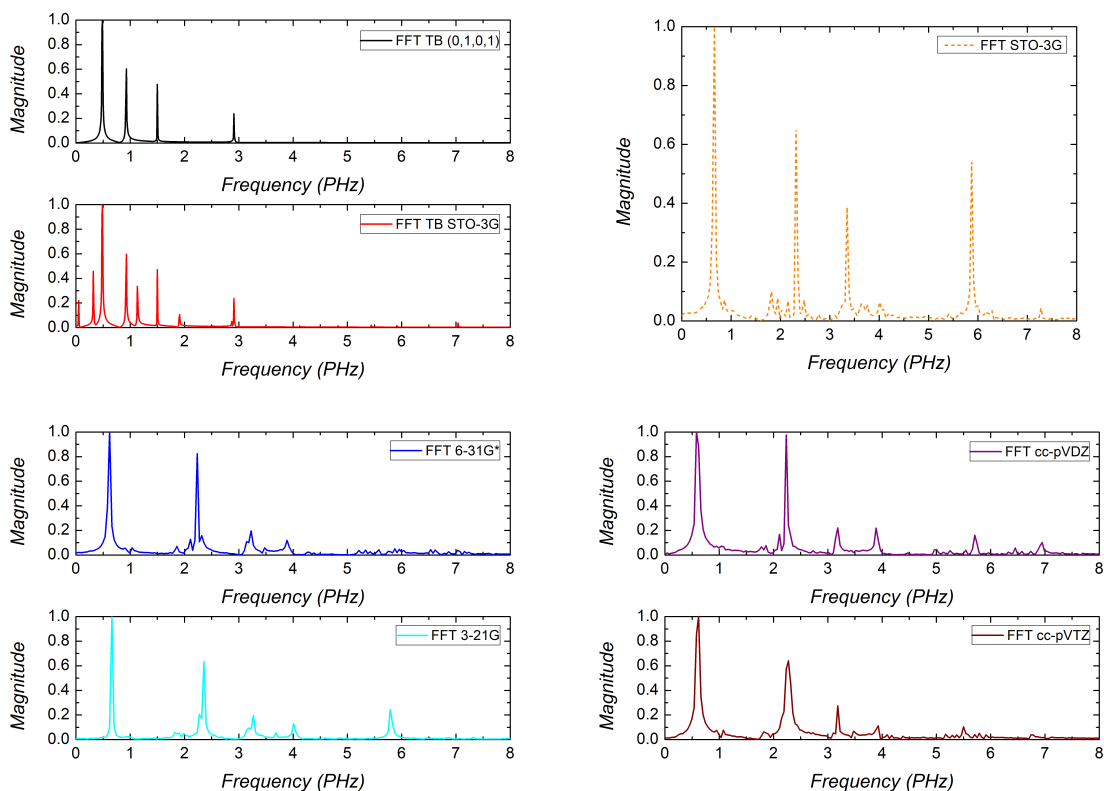
Εικόνα 6.44. Διπολική ροπή με εξαρτημένες θέσεις των ακριανών C και των αντίστοιχων N (αριστερή στήλη) και σύγκριση των διπολικών ροπών με εξαρτημένες και ανεξάρτητες θέσεις των ακριανών C και των αντίστοιχων N (δεξιά στήλη).

το μήκος του μορίου τόσο η ταλάντωση της διπολικής ροπής γίνεται πιο αργή.

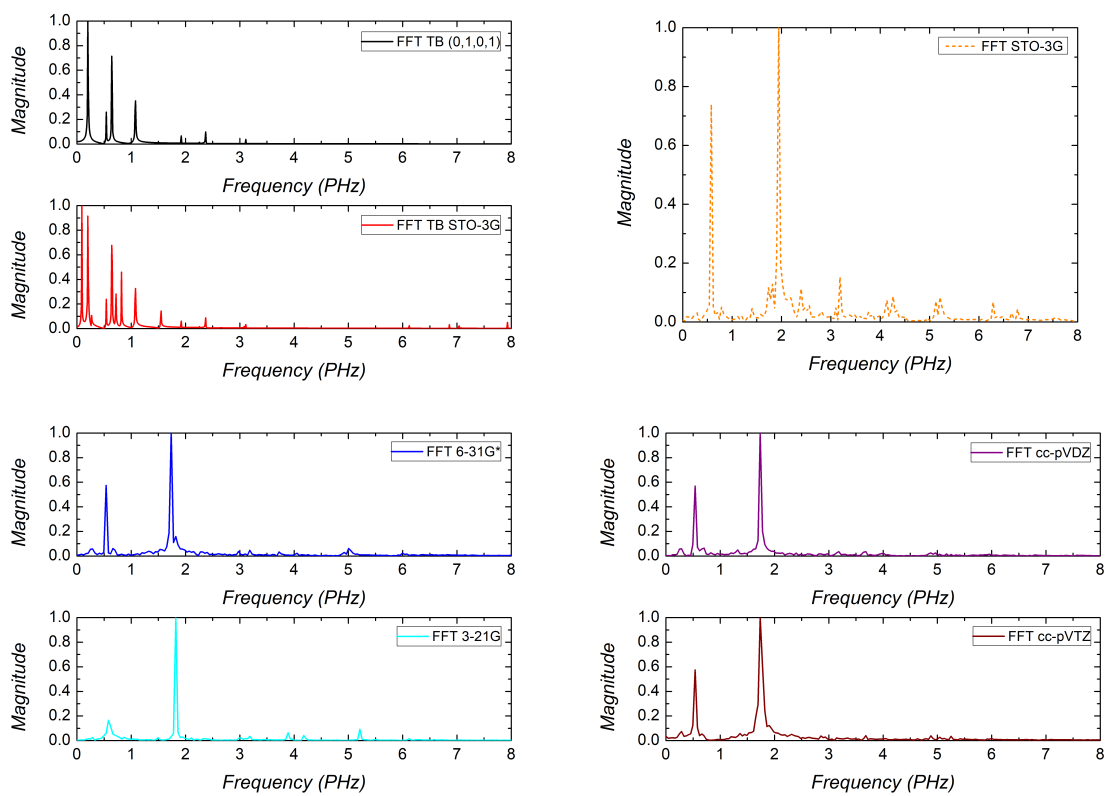
Στη (6.44.) (δεξιά) οι δύο περιπτώσεις διπολικών ροπών ταυτίζονται και έχουν πολύ μικρές αποκλίσεις. Επιπλέον, όσο μεγαλώνει το μόριο τόσο οι αποκλίσεις αυτές μηδενίζονται.

6.3.5. Γρήγορος μετασχηματισμός *Fourier* διπολικής ροπής

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται ο γρήγορος μετασχηματισμός *Fourier* της διπολικής ροπής για όλα τα μόρια di-cy-rol. Παρουσιάζεται το συχνοτικό περιεχόμενο για όλες τις περιπτώσεις της εικόνας (6.44.) (αριστερά).

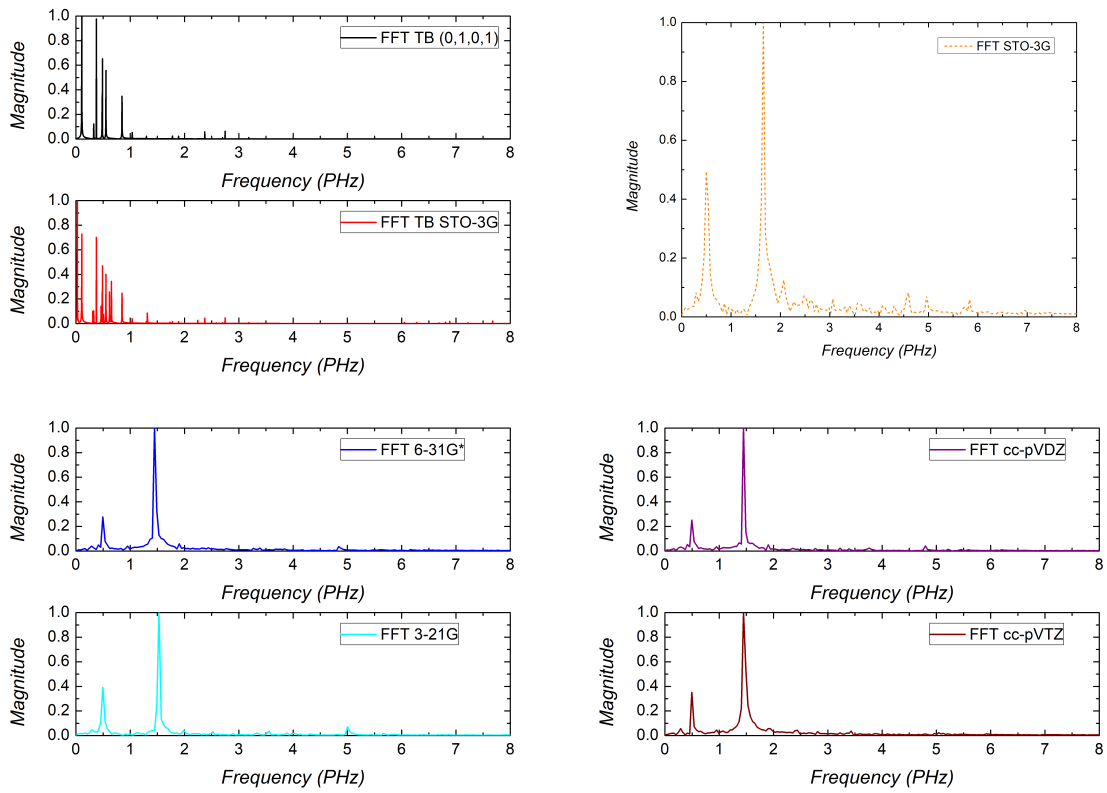


Εικόνα 6.45. *FFT* της διπολικής ροπής για το μόριο C_2N_2 .

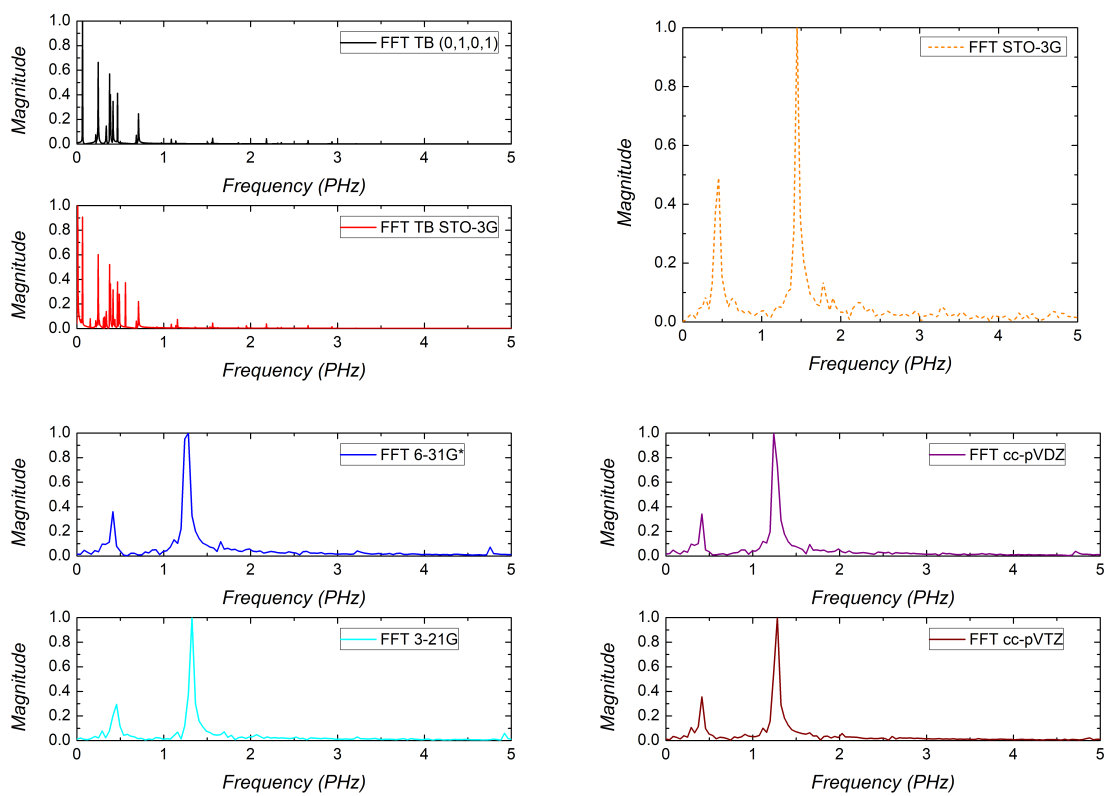


Εικόνα 6.46. FFT της διπολικής ροπής για το μόριο C_4N_2 .

C_6N_2

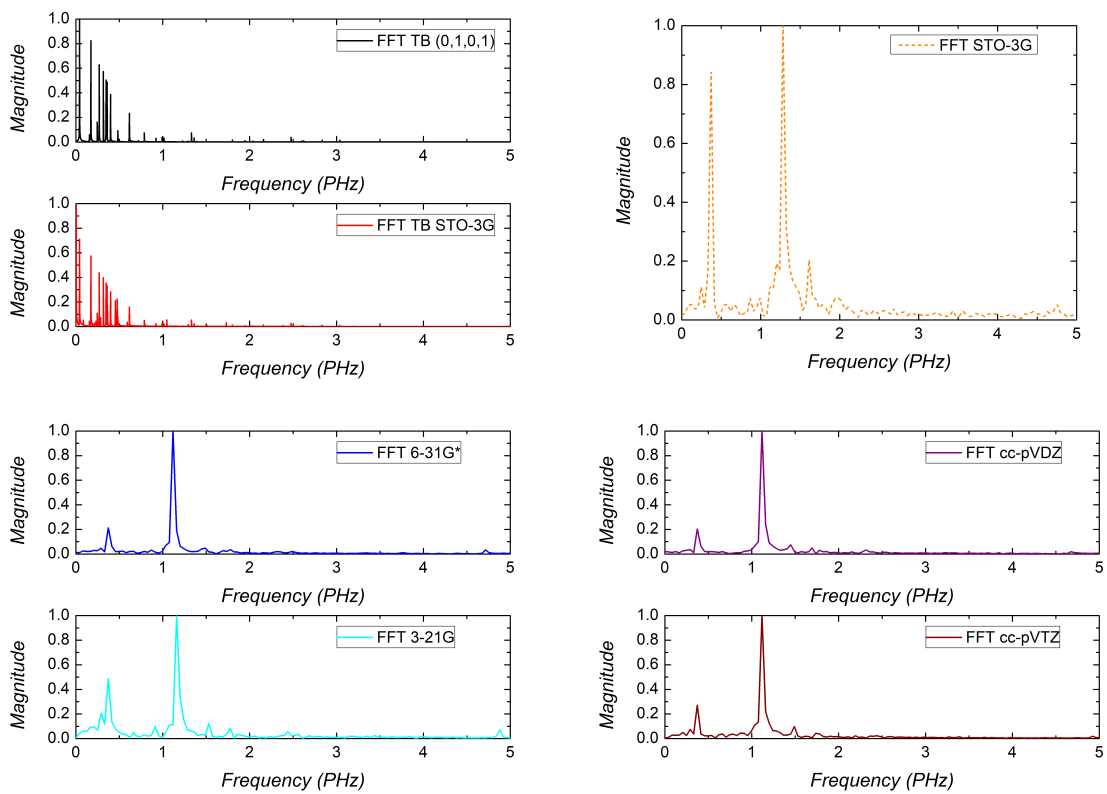


Εικόνα 6.47. FFT της διπολικής ροπής για το μόριο C_6N_2 .



Εικόνα 6.48. FFT της διπολικής ροπής για το μόριο C_8N_2 .

$C_{10}N_2$



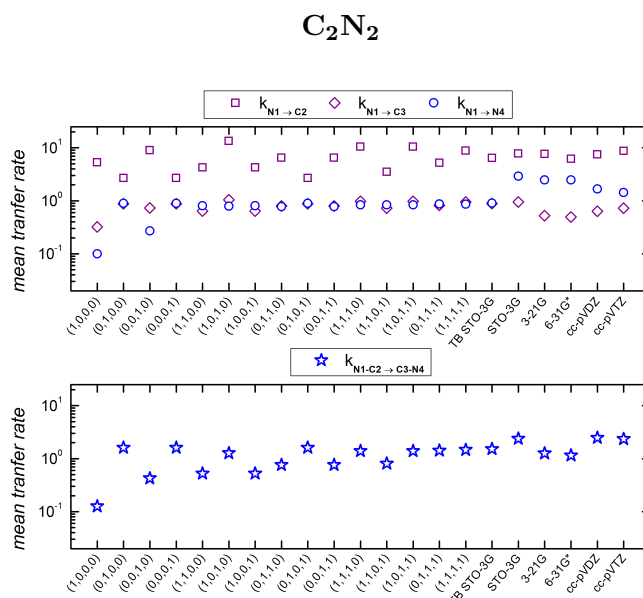
Εικόνα 6.49. FFT της διπολικής ροπής για το μόριο $C_{10}N_2$.

Στις εικόνες (6.45.-6.49.) το συχνотικό περιεχόμενο που αντιστοιχεί στην περίπτωση της TB αλλάζει όσο αυξάνεται το μήκος του μορίου, δηλαδή αυξάνεται ο αριθμός των συχνοτήτων. Στις περιπτώσεις της RT-TDDFT παρατηρείται ότι το συχνотικό περιεχόμενο δεν αλλάζει αισθητά. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της TB οι κορυφές είναι δέλτα μορφής, ενώ στην περίπτωση της RT-TDDFT είναι πιο ανοιχτές. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο χρόνο που έτρεξε το πρόγραμμα, δηλαδή, στην περίπτωση της TB ο χρόνος τρεξίματος ήταν 100 fs για την περίπτωση του C_2N_2 και μελετώντας μεγαλύτερο μόριο τόσο περισσότερος χρόνος έτρεχε το πρόγραμμα, ενώ στη περίπτωση της RT-TDDFT ήταν σταθερός ο χρόνο 24 fs. Σε όλα τα μόρια dicy-pol παρατηρείται ότι η ισχυρότερη κορυφή βρίσκεται σε χαμηλότερες συχνότητες στην TB σε σύγκριση με την RT-TDDFT, το οποίο είναι αναμενόμενο. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τις ταλαντώσεις της διπολικής ροπής που παρουσιάστηκαν στη παράγραφο (6.3.4.), όπου σχολιάστηκε ότι οι ταλαντώσεις της TB είναι πιο αργές σε σχέση με αυτές της RT-TDDFT.

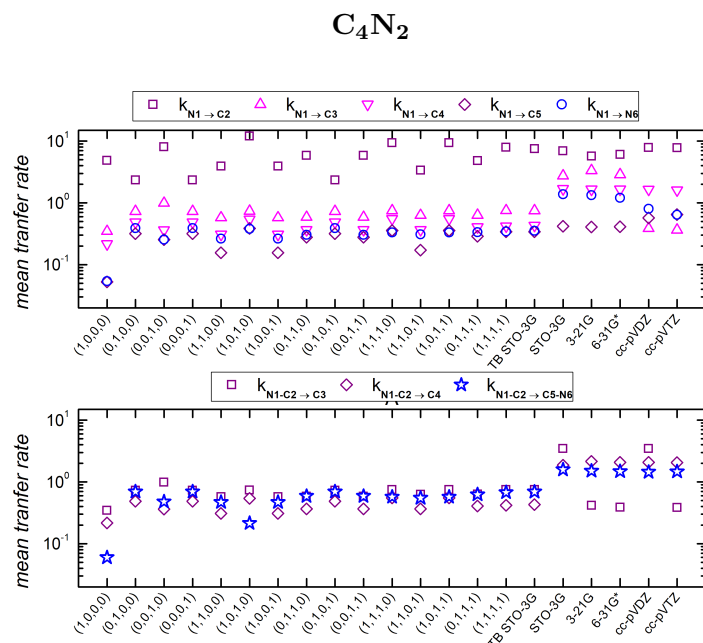
6.3.6. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου

Τελευταία αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για όλα τα μόρια dicy-pol.

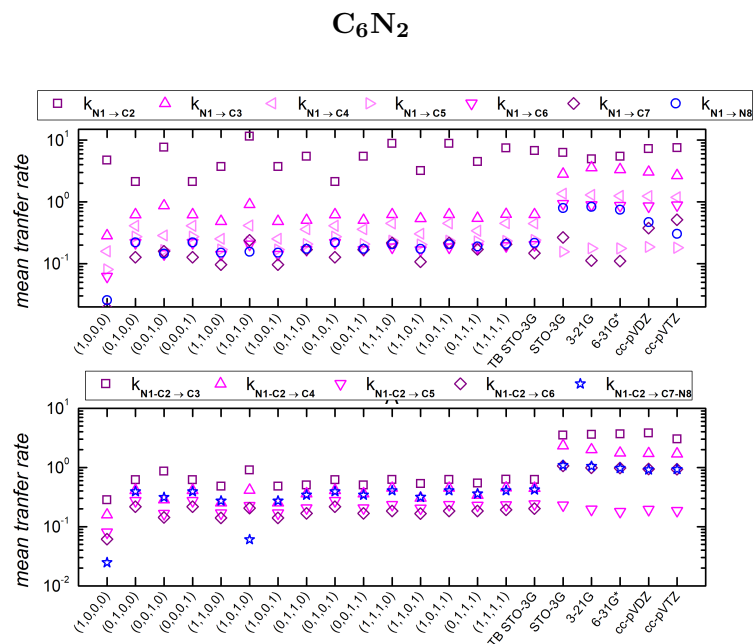
Στις εικόνες (6.50.)-(6.54.) παρατηρείται ότι υπάρχουν αποκλίσεις μεταξύ των δύο μεθόδων, δηλαδή η RT-TDDFT παρουσιάζει πιο γρήγορη μεταβίβαση σε σχέση με την ισχυρή δέσμευση. Επιπλέον, παρατηρείται ότι όταν έχουν οριστεί οι θέσεις αζώτων-ανθράκων μαζί οι αποκλίσεις μειώνονται αισθητά.



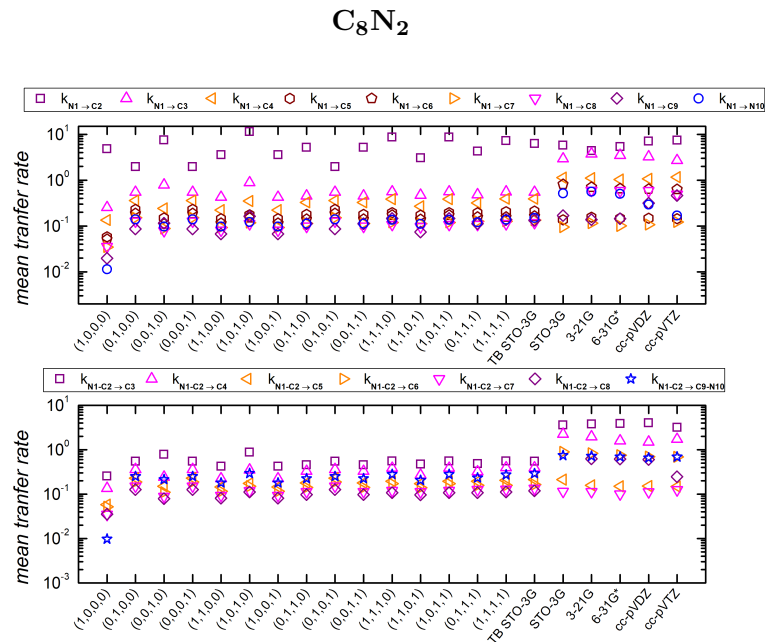
Εικόνα 6.50. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το C_2N_2 με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των ακριανών C με τα αντίστοιχα N.



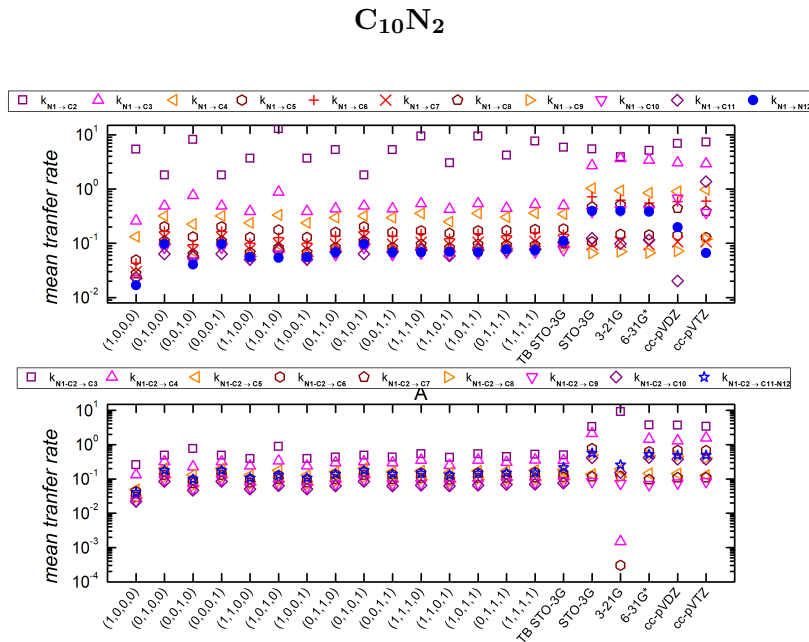
Εικόνα 6.51. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το C_4N_2 με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των ακριανών C με τα αντίστοιχα N.



Εικόνα 6.52. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το C_6N_2 με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των ακριανών C με τα αντίστοιχα N.



Εικόνα 6.53. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το C_8N_2 με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των ακριανών C με τα αντίστοιχα N.



Εικόνα 6.54. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το $C_{10}N_2$ με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των ακριανών C με τα αντίστοιχα N.

6.4. Συμπεράσματα

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζονται συμπεράσματα για τα μόρια dicy-pol. Αρχικά, παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται το μήκος της μονοδιάστατης αλυσίδας ανθράκων, τόσο αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή η συνολική ενέργεια του μορίου και οι χαρακτήρες των ενεργειακών σταθμών τους γίνονται πιο περίπλοκοι. Στη συνέχεια, οι ενεργειακές στάθμες παρατηρήθηκε ότι είχαν κάποια κοινά χαρακτηριστικά. Το πρώτο από αυτά ήταν ότι ο χαρακτήρας των HOMO και LUMO ήταν π . Το δεύτερο χαρακτηριστικό ήταν ότι στις χαμηλότερες και υψηλότερες στάθμες βρισκόταν το μεγαλύτερο ποσοστό υβριδικού χαρακτήρα $C2s - C2p_y - N2s - N2p_y$, το οποίο αντιστοιχεί στο δεσμό που δημιουργούν οι άνθρακες και τα άζωτα μεταξύ τους. Αυτό το γεγονός φανερώνει τον ισχυρό δεσμό (σ) των ανθράκων και αζώτων. Το τρίτο και τελευταίο χαρακτηριστικό είναι ότι σε όλα τα μόρια υπήρχαν ακριβώς δύο ενεργειακές στάθμες (εκφυλισμένες) υβριδικού χαρακτήρα $2s - 2p_y$, οι οποίες προέρχονταν καθαρά από το άζωτο. Αυτές οι ενεργειακές στάθμες προέρχονται από το μονήρες ζεύγος των αζώτων και η σταθερότητα αυτή είναι λογική εφόσον τα άζωτα στην αλυσίδα μένουν σταθερά σε αριθμό (2) και σε θέση (άκρες της αλυσίδας).

Στον πίνακα (6.25.), παρουσιάζονται για όλα τα μόρια το HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα τους.

Πίνακας 6.25. HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα των dicy-pol

Μόριο	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_G (eV)
C_2N_2	-11.68	-5.48	6.20
C_4N_2	-10.12	-5.67	4.45
C_6N_2	-9.29	-5.78	3.51
C_8N_2	-8.79	-5.86	2.93
$C_{10}N_2$	-8.46	-5.92	2.54

Στον πίνακα (6.25.), παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει το μήκος της αλυσίδας, τόσο το HOMO αυξάνεται και το LUMO μειώνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ενεργειακό χάσμα να μειώνεται όσο το μήκος της αλυσίδας μεγαλώνει.

Επιπλέον, στο κεφάλαιο παρουσιάστηκε η επικοινωνία των ατομικών τροχιακών $2s$ με $2p_y$ στα μόρια dicy-pol. Αυτό σημαίνει ότι η οπή έχει τρεις δρόμους για να μετακινηθεί στην αλυσίδα, οι δύο είναι αυτοί με τα $2p_x$, $2p_z$ ατομικά τροχιακά και ο άλλος είναι ο δρόμος $2s - 2p_y$.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σχολιαστεί ότι οι καλύτερες αρχικές συνθήκες, οι οποίες προσέγγιζαν καλύτερα τα αποτελέσματα της RT-TDDFT ήταν αυτές που σίγουρα είχαν ένα μέρος της οπής στο $2p_x$ ή στο $2p_z$. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο χαρακτήρα του HOMO που είναι π . Αυτό σημαίνει ότι σε μια αυθόρμητη και ρεαλιστική οξείδωση ένα μέρος την οπής σίγουρα τοποθετείται στα ατομικά τροχιακά $2p_x$ ή $2p_z$ εφόσον το HOMO είναι αποτέλεσμα αυτών των ατομικών τροχιακών.

Όσον αφορά τις δονήσεις και το συχνοτικό περιεχόμενο των dicy-pol μπορεί να προκύψει το εξής συμπέρασμα. Παρατηρείται ότι η κλίμακα μεγέθους των συχνοτήτων των δονήσεων των dicy-pol είναι $1 - 70 THz$, ενώ του συχνοτικού περιεχομένου είναι $0.5 - 5 PHz$. Επομένως, παρατηρείται ότι υπάρχει διαφορά κλίμακας των συχνοτήτων από μια έως τρεις τάξεις μεγέθους.

Αυτό σημαίνει ότι στο χειρότερο σενάριο της μιας τάξης μεγέθους, αν η οπή χρειάζεται 1 fs για να ολοκληρώσει μια πλήρης ταλάντωση, μετά από δέκα πλήρης ταλαντώσεις, στο μόριο θα αλλάξει η γεωμετρία του, λόγω των δονήσεων του. Αυτό είναι λογικό αποτέλεσμα ώστε να μην λαμβάνεται υπόψη η αλλαγή της γεωμετρίας του μορίου στο πέρασμα του χρόνου.

Τέλος, σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από εξαρτημένες θέσεις ανθράκων και αζώτων είναι πιο έμπιστα σε σύγκριση με αυτά των ανεξάρτητων θέσεων, διότι δεν χρειάζεται τα μόρια να μπουν στην διαδικασία ανάλυσης φορτίου στα ζευγάρια ανθράκων και αζώτων.

Κεφάλαιο 7

Βενζόλιο

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του βενζολίου, δηλαδή ένα συμμετρικό κυκλικό μόριο με χημικό τύπο C_6H_6 . Η μελέτη του βενζολίου γίνεται με δύο μεθόδους, την ισχυρή δέσμευση (Tight Binding, TB) και τη πραγματικού χρόνου χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (Real Time - Time Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT). Στη μέθοδο της TB χρησιμοποιούνται τα ατομικά τροχιακά σθένους του κάθε ατόμου και στη RT-TDDFT γίνεται χρήση των βάσεων, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G.

7.1. Βελτιστοποίηση γεωμετρίας

Η αρχική γεωμετρία του βενζολίου λήφθηκε από το NIST Chemistry Webbook [39] και βελτιστοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G.

Η αρχική και οι βέλτιστες γεωμετρίες με τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G του βενζολίου, παρουσιάζονται στους πίνακες (7.1.), (7.2.), (7.3.), (7.4.), (7.5.) και (7.6.), αντίστοιχα.

Πίνακας 7.1. Η αρχική γεωμετρία του βενζολίου.

Άτομο	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$
C1	3.2917	3.3940	0.2349
C2	3.8618	2.1207	0.1613
C3	3.0425	0.9922	0.0768
C4	1.6531	1.1372	0.0660
C5	1.0830	2.4105	0.1396
C6	1.9023	3.5389	0.2241
H7	3.9292	4.2719	0.3006
H8	4.9429	2.0079	0.1699
H9	3.4861	0.0016	0.0196

H10	1.0156	0.2592	0.0002
H11	0.0019	2.5232	0.1310
H12	1.4588	4.5296	0.2813

Πίνακας 7.2. Η βέλτιστη γεωμετρία του βενζολίου με τη βάση 6-31G*.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.81929990	1.12830784	0.08446929
C2	1.38938354	-0.14490472	0.01089921
C3	0.57008669	-1.27321895	-0.07358536
C4	-0.81929253	-1.12832022	-0.08448675
C5	-1.38937169	0.14489122	-0.01089565
C6	-0.57007764	1.27320962	0.07358875
H7	1.45681854	2.00627566	0.15016499
H8	2.47048573	-0.25765302	0.01940338
H9	1.01368246	-2.26393374	-0.13085240
H10	-1.45680263	-2.00628731	-0.15023287
H11	-2.47047655	0.25763570	-0.01939906
H12	-1.01366440	2.26392647	0.13085504

Πίνακας 7.3. Η βέλτιστη γεωμετρία του βενζολίου με τη βάση 6-31G**.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.81916623	1.12812517	0.08445717
C2	1.38914061	-0.14487994	0.01089849
C3	0.56999109	-1.27300670	-0.07357213
C4	-0.81915167	-1.12813483	-0.08447474
C5	-1.38913157	0.14486695	-0.01089801
C6	-0.56997696	1.27299227	0.07357219
H7	1.45640081	2.00569988	0.15012777
H8	2.46975941	-0.25760041	0.01939089
H9	1.01341227	-2.26327053	-0.13081150
H10	-1.45639000	-2.00570502	-0.15018847
H11	-2.46974954	0.25758515	-0.01938701
H12	-1.01339926	2.26325658	0.13081392

Πίνακας 7.4. Η βέλτιστη γεωμετρία του βενζολίου με τη βάση 6-311G**.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.81753809	1.12588169	0.08428915
C2	1.38639220	-0.14459069	0.01087569
C3	0.56885676	-1.27046914	-0.07342623
C4	-0.81752279	-1.12588971	-0.08430760
C5	-1.38638442	0.14457883	-0.01087986
C6	-0.56884257	1.27045281	0.07342193
H7	1.45352113	2.00179542	0.14984801
H8	2.46494562	-0.25710608	0.01934438
H9	1.01139689	-2.25884591	-0.13055119
H10	-1.45350822	-2.00180186	-0.14989507
H11	-2.46493601	0.25709312	-0.01934249
H12	-1.01138525	2.25883008	0.13055185

Πίνακας 7.5. Η βέλτιστη γεωμετρία του βενζολίου με τη βάση 6-311++G**.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.81797682	1.12648620	0.08433446
C2	1.38713600	-0.14466813	0.01088138
C3	0.56916242	-1.27115224	-0.07346553
C4	-0.81796183	-1.12649455	-0.08435292
C5	-1.38712782	0.14465624	-0.01088544
C6	-0.56914841	1.27113622	0.07346131
H7	1.45396265	2.00239567	0.14989286
H8	2.46568690	-0.25717961	0.01935055
H9	1.01170280	-2.25952704	-0.13059055
H10	-1.45394996	-2.00240233	-0.14994030
H11	-2.46567704	0.25716663	-0.01934855
H12	-1.01169111	2.25951151	0.13059131

Πίνακας 7.6. Η βέλτιστη γεωμετρία του βενζολίου με τη βάση STO-3G.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.82651583	1.13824480	0.08521647
C2	1.40161128	-0.14618050	0.01099202
C3	0.57510495	-1.28443195	-0.07423497
C4	-0.82650105	-1.13825314	-0.08523431

C5	-1.40160328	0.14616874	-0.01099891
C6	-0.57509104	1.28441609	0.07422802
H7	1.47068919	2.02539428	0.15162690
H8	2.49401824	-0.26010911	0.01956661
H9	1.02333481	-2.28550370	-0.13208544
H10	-1.47067620	-2.02540236	-0.15166359
H11	-2.49400841	0.26009665	-0.01956766
H12	-1.02332289	2.28548879	0.13208342

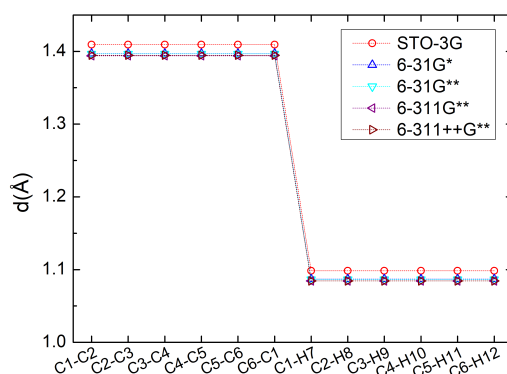
Στον πίνακα (7.7.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από τις γεωμετρίες του βενζολίου.

Πίνακας 7.7. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του βενζολίου με τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G.

Μήκη δεσμών	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)	6-31G**(Å)	6-311G**(Å)	6-311++G**(Å)
C1-C2	1.40925	1.39695	1.39672	1.39395	1.39469
C2-C3	1.40925	1.39695	1.39671	1.39394	1.39469
C3-C4	1.40925	1.39695	1.39672	1.39394	1.39469
C4-C5	1.40925	1.39695	1.39672	1.39395	1.39469
C5-C6	1.40925	1.39695	1.39672	1.39394	1.39469
C6-C1	1.40925	1.39696	1.39672	1.39394	1.39469
C1-H7	1.09836	1.087	1.08652	1.08443	1.08443
C2-H8	1.09837	1.087	1.08652	1.08444	1.08444
C3-H9	1.09836	1.087	1.08652	1.08443	1.08443
C4-H10	1.09837	1.087	1.08652	1.08444	1.08443
C5-H11	1.09836	1.087	1.08651	1.08444	1.08443
C6-H12	1.09836	1.087	1.08652	1.08443	1.08443
Γωνίες	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)	6-31G**(Å)	6-311G**(Å)	6-311++G**(Å)
C2-C1-C6	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C2-C1-H7	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C6-C1-H7	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C1-C2-C3	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C1-C2-H8	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C3-C2-H8	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C2-C3-C4	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C2-C3-H9	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C4-C3-H9	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C3-C4-C5	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C3-C4-H10	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C5-C4-H10	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°

C4-C5-C6	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C4-C5-H11	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C6-C5-H11	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C1-C6-C5	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C1-C6-H12	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°
C5-C6-H12	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°	120.00°

Στην εικόνα (7.1.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών για όλες τις βάσεις.



Εικόνα 7.1. Τα μήκη των δεσμών του βενζολίου με τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G.

Στον πίνακα (7.7.) και στην εικόνα (7.1.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες του βενζολίου για τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες, με τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G. Παρατηρείται ότι τα μήκη των δεσμών των βάσεων ταυτίζονται εκτός της περίπτωσης STO-3G. Επιπλέον, όλοι οι δεσμοί του δακτυλίου με τους άνθρακες είναι ίσοι και οι γωνίες που προκύπτουν μεταξύ των ατόμων είναι 120°.

7.2. Θεμελιώδης κατάσταση

Στη παρούσα παράγραφο θα μελετηθεί η θεμελιώδης κατάσταση του βενζολίου. Θεμελιώδη κατάσταση σημαίνει η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου, στην οποία θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα για την ανάλυση πληθυσμού Löwdin, τις δονήσεις του μορίου, τις ενεργειακές στάθμες, τα ιδιοδιανύσματα του και το κάθετο και αδιαβατικό ενεργειακό χάσμα του βενζολίου. Για το σκοπό αυτό χρειάζεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του μορίου (7.1.).

7.2.1. Ελαχιστοποίηση ενέργειας

Για να προκύψουν τα αποτελέσματα της θεμελιώδης κατάστασης του βενζολίου, πρέπει να ελαχιστοποιηθεί η συνολική ενέργεια του μορίου, ώστε η κατάσταση για την οποία αναφερόμαστε να είναι η θεμελιώδης. Έτσι, παρουσιάζεται στον πίνακα (7.8.) η συνολική ενέργεια του βενζολίου για τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G.

Πίνακας 7.8. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας του βενζολίου.

Βάση	STO-3G	6-31G*	6-31G**	6-311G**	6-311++G**
Total DFT Energy (<i>Hartree</i>)	-229.41	-232.24	-232.25	-232.31	-232.31
Total DFT Energy (<i>eV</i>)	-6242.41	-6319.41	-6319.69	-6321.32	-6321.32

Παρατηρείται στον πίνακα (7.8.) ότι όσο αυξάνεται το μέγεθος της βάσης, τόσο μειώνεται η συνολική ενέργεια του μορίου (αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή). Όμως η μείωση της συνολικής ενέργειας δεν είναι μεγάλη εφόσον οι ενέργειες αντιστοιχούν στο ίδιο μόριο.

7.2.2. Ανάλυση πληθυσμού

Με τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες του βενζολίου υπολογίστηκε η ανάλυση πληθυσμού Löwdin, όπου παρουσιάζεται στον πίνακα (7.9.).

Πίνακας 7.9. Ανάλυση πληθυσμού Löwdin του βενζολίου.

Άτομο	Αρχικό Φορτίο	Ανάλυση πληθυσμού Löwdin				
		STO-3G	6-31G*	6-31G**	6-311G**	6-311++G**
C1	6	6.04	6.13	6.07	6.00	6.05
C2	6	6.04	6.13	6.07	6.00	6.05
C3	6	6.04	6.13	6.07	6.00	6.05
C4	6	6.04	6.13	6.07	6.00	6.05
C5	6	6.04	6.13	6.07	6.00	6.05
C6	6	6.04	6.13	6.07	6.00	6.05
H7	1	0.96	0.87	0.93	1.00	0.95
H8	1	0.96	0.87	0.93	1.00	0.95
H9	1	0.96	0.87	0.93	1.00	0.95
H10	1	0.96	0.87	0.93	1.00	0.95
H11	1	0.96	0.87	0.93	1.00	0.95
H12	1	0.96	0.87	0.93	1.00	0.95

Στον πίνακα (7.9.), παρατηρείται πολύ μεγάλη αλλαγή στην ανάλυση φορτίου, ανάλογα με τη βάση που χρησιμοποιείται. Αυτό έχει σχολιαστεί σε πολλά σημεία της παρούσας εργασίας και εδώ φαίνεται αισθητά αυτός ο προβληματισμός, δηλαδή ότι η ανάλυση φορτίου στη RT-TDDFT δεν είναι αξιόπιστη καθώς παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις από βάση σε βάση. Επιπλέον, ένα

κοινό χαρακτηριστικό είναι ότι μοιράζεται περισσότερο φορτίο στον άνθρακα σε σύγκριση με το φορτίο του απομονωμένου ατόμου άνθρακα (αρχικό φορτίο) και λιγότερο φορτίο στα υδρογόνα σε σύγκριση με το φορτίο του απομονωμένου ατόμου υδρογόνου (αρχικό φορτίο).

7.2.3. Δονήσεις

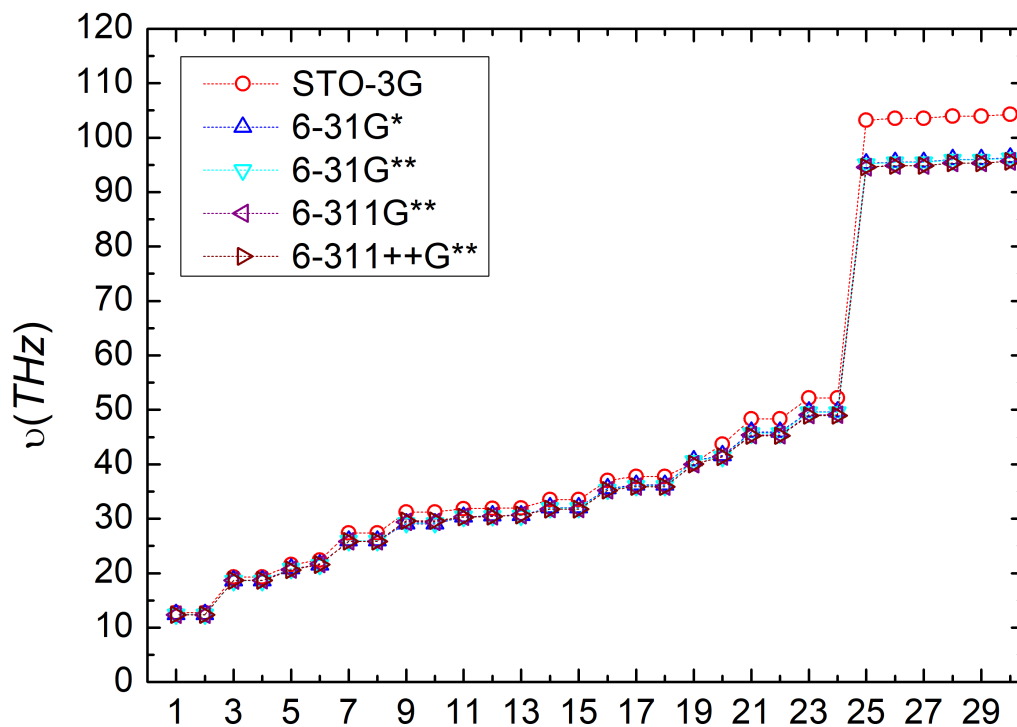
Στη συνέχεια με τη βοήθεια των βελτιστοποιημένων γεωμετριών υπολογίστηκαν οι δονήσεις του βενζολίου, όπου οι συχνότητες του παρουσιάζονται στον πίνακα (7.10.). Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι έχουν αγνοηθεί οι έξι (6) τετριμμένες - μηδενικές συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν σε κινήσεις από τις οποίες το μόριο δεν αλλάζει η δομή του (μεταφορικές ή περιστροφικές κινήσεις).

Πίνακας 7.10. Συχνότητες των δονήσεων του βενζολίου.

Συχνότητα	Βάσεις (THz)				
	STO-3G	6-31G*	6-31G**	6-311G**	6-311++G**
u_1	12.76231	12.44584	12.42986	12.38342	12.35242
u_2	12.7624	12.44614	12.43007	12.38381	12.35323
u_3	19.26227	18.63371	18.60898	18.6856	18.65523
u_4	19.26254	18.63434	18.60946	18.68605	18.65559
u_5	21.57837	20.83724	20.84093	20.6558	20.59902
u_6	22.40001	21.53502	21.54663	21.6872	21.56138
u_7	27.35348	25.93447	25.95114	25.85691	25.85952
u_8	27.35363	25.93459	25.95168	25.8576	25.86084
u_9	31.23167	29.07119	29.23083	29.41871	29.6051
u_{10}	31.23175	29.07131	29.23104	29.41889	29.60528
u_{11}	31.83348	30.31922	30.3844	30.37229	30.29836
u_{12}	31.90076	30.55226	30.48984	30.47089	30.41684
u_{13}	31.9671	30.60475	30.57759	30.68072	30.67512
u_{14}	33.51182	32.05342	31.97064	31.78441	31.73788
u_{15}	33.51215	32.05426	31.97133	31.78453	31.73872
u_{16}	37.03372	35.53661	35.34699	35.21046	35.20842
u_{17}	37.76566	36.20226	36.03128	35.89721	35.88867
u_{18}	37.76572	36.20238	36.03167	35.89769	35.88948
u_{19}	40.18507	40.67486	40.62041	40.0147	40.03826
u_{20}	43.66353	41.60837	41.37978	41.42256	41.39614
u_{21}	48.32674	45.92127	45.69096	45.35425	45.27136
u_{22}	48.32677	45.92136	45.69108	45.35452	45.27157
u_{23}	52.17779	49.64706	49.53401	49.08131	48.95902
u_{24}	52.17794	49.64736	49.53434	49.08173	48.95926
u_{25}	103.1872	95.22347	95.13904	94.56717	94.59014
u_{26}	103.54471	95.51349	95.42421	94.8557	94.87591
u_{27}	103.54489	95.5137	95.42481	94.85654	94.87663

u_{28}	103.94357	95.99086	95.89055	95.32929	95.34596
u_{29}	103.94369	95.99131	95.8907	95.33016	95.34695
u_{30}	104.2705	96.31276	96.20603	95.6472	95.64936

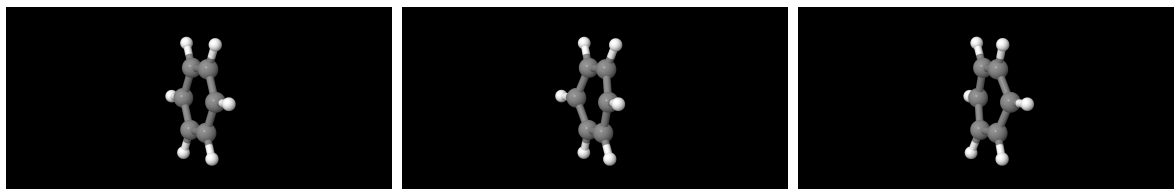
Επιπλέον, παρουσιάζονται γραφικά οι συχνότητες των δονήσεων στην εικόνα (7.2.).



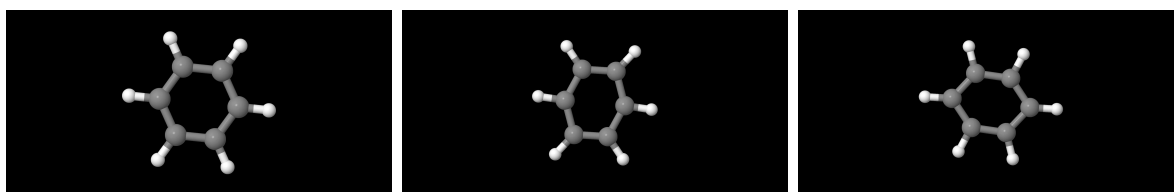
Εικόνα 7.2. Συχνότητες των δονήσεων του βενζολίου.

Στον πίνακα (7.10.) και στην εικόνα (7.2.) με όλες τις βάσεις προκύπτουν συχνότητες με εκ πρώτης όψεως σωστά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται αισθητή απόκλιση στη βάση STO-3G σε σχέση με τις υπόλοιπες βάσεις. Όσον αφορά τα είδη δονήσεων, υπάρχουν δύο μοτίβα, το πρώτο αναφέρεται στις υψηλής έντασης συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν στους διάφορους συνδυασμούς των δονήσεων των υδρογόνων. Το δεύτερο αναφέρεται στις χαμηλής έντασης συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των ανθράκων και όσο χαμηλώνει η ένταση, οι συχνότητες αντιστοιχούν σε δονήσεις που σπάει η γεωμετρία του μορίου (δόνηση (7.3.)).

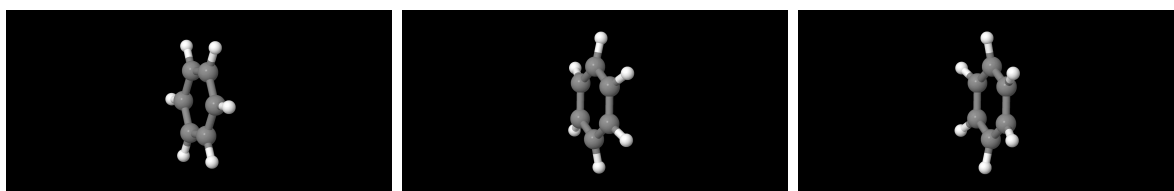
Ενδεικτικά παρουσιάζονται κάποιες από τις δονήσεις του βενζολίου,



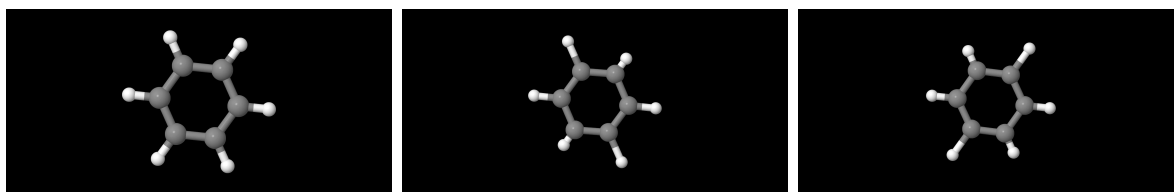
Εικόνα 7.3. Δόνηση με συχνότητα u_1 .



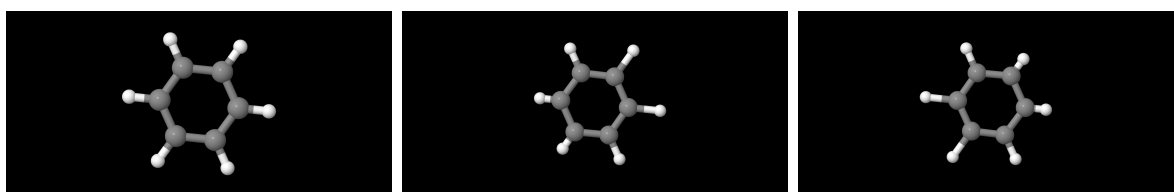
Εικόνα 7.4. Δόνηση με συχνότητα u_3 .



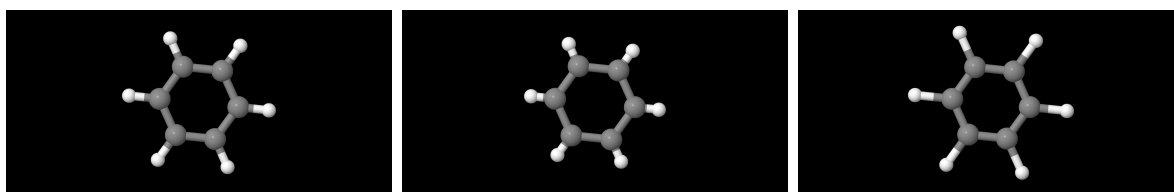
Εικόνα 7.5. Δόνηση με συχνότητα u_5 .



Εικόνα 7.6. Δόνηση με συχνότητα u_{26} .



Εικόνα 7.7. Δόνηση με συχνότητα u_{28} .

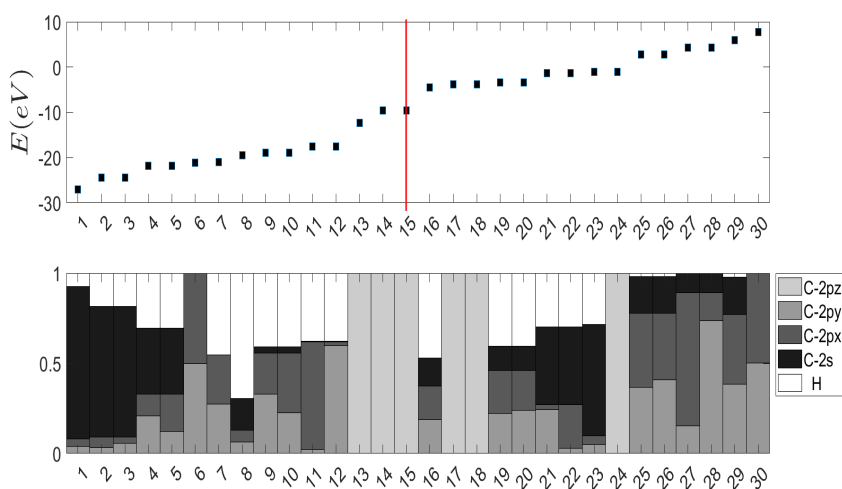


Εικόνα 7.8. Δόνηση με συχνότητα u_{30} .

7.2.4. Ενεργειακές στάθμες - Ιδιοδιανύσματα

Από τη διαγωνοποίηση του συστήματος (2.4), στο κεφάλαιο (2), του χρονοανεξάρτητου προβλήματος, προκύπτουν οι ιδιοενέργειες και τα ιδιοδιανύσματα του προβλήματος για το εκάστοτε μόριο. Επομένως, οι ιδιοενέργειες και τα ιδιοδιανύσματα όπου υπολογίζονται από το πρόβλημα, αντιστοιχούν στις ενεργειακές στάθμες του μορίου και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων.

Οι ενεργειακές στάθμες του βενζολίου παρουσιάζονται γραφικά με τους αντίστοιχους χαρακτήρες των καταστάσεων στην εικόνα (7.9.) και τα αντίστοιχα **ιδιοδιανύσματα** των HOMO και LUMO. Επομένως, με δεδομένο ότι το βενζόλιο έχει για κάθε άνθρακα τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σθένους και για κάθε υδρογόνο ένα (1) ηλεκτρόνιο σθένους, δηλαδή συνολικά διαθέτει τριάντα (30) ηλεκτρόνια σθένους και ότι κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να καταληφθεί από δύο (2) ηλεκτρόνια σθένους, συμπεραίνεται ότι τα HOMO = -9.55 eV και LUMO = -4.51 eV με ενεργειακό χάσμα $E_G = 5.04 \text{ eV}$.



Εικόνα 7.9. Ενεργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για το βενζόλιο.

$$\begin{array}{cccccc}
 E_{14} = -9.55 \text{ eV} & E_{15} = -9.55 \text{ eV} & E_{16} = -4.51 \text{ eV} & E_{17} = -3.85 \text{ eV} & E_{18} = -3.85 \text{ eV} & \text{ιδιοδιανύσματα} \\
 \dots u_{14} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.003 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.502 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.498 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.003 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.502 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.498 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} & u_{15} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.577 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.286 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.291 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.577 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.286 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.291 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} & u_{16} = \begin{bmatrix} 0.161 \\ 0.000 \\ 0.249 \\ 0.000 \\ 0.161 \\ 0.216 \\ 0.125 \\ 0.000 \\ 0.161 \\ 0.216 \\ -0.125 \\ 0.000 \\ 0.161 \\ 0.000 \\ -0.249 \\ 0.000 \\ 0.161 \\ -0.216 \\ -0.125 \\ 0.000 \\ 0.161 \\ 0.000 \\ -0.216 \\ 0.125 \\ 0.000 \\ -0.280 \\ -0.280 \\ -0.280 \\ -0.280 \\ -0.280 \\ -0.280 \\ -0.280 \\ -0.280 \end{bmatrix} & u_{17} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.577 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.286 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.291 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.577 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.286 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.291 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} & u_{18} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.003 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.502 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.498 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.003 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.502 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.498 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} \dots
 \end{array}$$

Στην εικόνα (7.9.) οι δύο υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις (HOMO) είναι εκφυλισμένες, έχοντας χαρακτήρα $2p_z$, δηλαδή π χαρακτήρα. Η μία χαμηλότερη μη κατειλημμένη κατάσταση (LUMO) έχει υβριδικό χαρακτήρα $1s - 2s - 2p_x - 2p_y$. Οι επόμενες δύο χαμηλότερες μη κατειλημμένες καταστάσεις μετά τη LUMO είναι εκφυλισμένες και ο χαρακτήρας τους έχει χαρακτήρα $2p_z$, δηλαδή είναι π χαρακτήρα όπως και οι HOMO. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι εκτός από τις καταστάσεις με χαρακτήρες $2p_z$ που αναφέρθηκαν, υπάρχουν άλλες δύο καταστάσεις με π χαρακτήρα (13,24). Επιπλέον, υπάρχουν στάθμες με υβριδικό χαρακτήρα $1s - 2s - 2p_x - 2p_y$ (1-5, 7-12, 16, 19-23), όπου αντιστοιχούν ένα μέρος τους τουλάχιστον στον δεσμό των ανθράκων με τα αντίστοιχα υδρογόνα τους. Τέλος, υπάρχουν και οι καταστάσεις με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_x - 2p_y$, όπου αντιστοιχούν στον ισχυρό δεσμό των ανθράκων μεταξύ τους στο δακτύλιο (6,24-30).

7.2.5. Ενεργειακό χάσμα

Σε αυτό το σημείο υπολογίζονται δύο είδη ενεργειακού χάσματος, το κάθετο και αδιαβατικό ενεργειακό χάσμα. Η διαφορά στα δύο είδη ενεργειακού χάσματος είναι ότι στο κάθετο ενεργειακό χάσμα δεν χρησιμοποιείται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία για τη κατάσταση έλλειψης και πλεονασμού ενός ηλεκτρονίου.

Πιο αναλυτικά, ο υπολογισμός του κάθετου ενεργειακού χάσματος γίνεται υπολογίζοντας την ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας (Total DFT Energy, TE) του μορίου για την θεμελιώδη κατάσταση (Ground State, GS), την κατάσταση έλλειψης ενός ηλεκτρονίου ή εντοπισμένης οπής (Localized Hole State, LHS) και την κατάσταση πλεονασμού ενός ηλεκτρονίου ή εντοπισμένου ηλεκτρονίου (Localized Electron State, LES) με τη βοήθεια της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας της θεμελιώδης κατάστασης. Στη συνέχεια, υπολογίζεται η ενέργεια ιονισμού (Ionization Energy, IE = LHS - GS) και η ηλεκτρονική συγγένεια (Electron Affinity, EA = LES - GS). Έτσι, ο υπολογισμός του κάθετου ενεργειακού χάσματος γίνεται με την αφαίρεση της ηλεκτρονικής συγγένειας

από την ενέργεια ιονισμού (Energy Gap, $EG = IE - EA$). Στον υπολογισμό του αδιαβατικού ενεργειακού χάσματος, η διαφορά είναι ότι στην ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας του μορίου χρησιμοποιείται για κάθε σενάριο διαφορετική βελτιστοποιημένη γεωμετρία. Δηλαδή, για την LHS βελτιστοποιείται η αρχική γεωμετρία (7.1.) με δεδομένο ότι έχουμε έλλειψη ενός ηλεκτρονίου στο μορίου και έπειτα χρησιμοποιείται αυτή η βελτιστοποιημένη γεωμετρία στην ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Για την LES αντίστοιχα γίνεται η βελτιστοποίηση για ένα πλεονάζον ηλεκτρόνιο.

Στον πίνακα (7.11.) παρουσιάζονται τα δύο είδη ενεργειακού χάσματος για τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G** και 6-311++G**.

Πίνακας 7.11. Κάθετο και αδιαβατικό ενεργειακό χάσμα για το βενζόλιο.

Vertical Energy Gap						
Βάση	TE [42] (eV)	TE [41] (eV)	TE [43] (eV)	IE (eV)	EA (eV)	EG (eV)
6-31G*	-6319.52	-6310.51	-6317.21	9.01	2.31	6.70
6-31G**	-6319.77	-6310.75	-6317.49	9.02	2.28	6.74
6-311G**	-6321.28	-6312.04	-6319.40	9.23	1.88	7.36
6-311++G**	-6321.35	-6312.07	-6320.75	9.28	0.60	8.68
Adiabatic Energy Gap						
Βάση	TE [42] (eV)	TE [41] (eV)	TE [43] (eV)	IE (eV)	EA (eV)	EG (eV)
6-31G*	-6319.52	-6310.66	-6317.41	8.86	2.10	6.75
6-31G**	-6319.77	-6310.90	-6317.70	8.87	2.07	6.79
6-311G**	-6321.28	-6312.20	-6319.60	9.08	1.68	7.40
6-311++G**	-6321.35	-6312.22	-6320.75	9.13	0.60	8.53

Στον πίνακα (7.11.) παρατηρείται ότι το κάθετο ενεργειακό χάσμα είναι ελαφρώς πιο χαμηλό από το αδιαβατικό σε όλες τις βάσεις εκτός από την τελευταία. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει η βάση που χρησιμοποιείται τόσο μεγαλώνει το ενεργειακό χάσμα. Επιπλέον, αν συγκρίνουμε τα ενεργειακά χάσματα με αυτό που προκύπτει από την TB, $E_G = 5.04$ eV, παρατηρείται ότι υπάρχει απόκλιση μεταξύ των δύο μεθόδων. Η απόκλιση αυτή οφείλεται στον υπολογισμό του EA, διότι η RT-TDDFT για τις μη κατειλημμένες στάθμες παρουσιάζει πολλά σφάλματα. Αυτό έχει ως συνέπεια να έχουμε απόκλιση στον υπολογισμό του EA, εφόσον ο υπολογισμός του EA γίνεται με βάση την κατάσταση ενός πλεονάζοντος ηλεκτρονίου, δηλαδή χρησιμοποιείται το LUMO. Σε αντίθεση η ενέργεια ιονισμού είναι αξιόπιστο αποτέλεσμα. Επομένως, το HOMO = -9.55 eV της TB έχει μικρές αποκλίσεις με τις ενέργειες ιονισμού του πίνακα (7.11.).

7.3. Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Μελετώντας το χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα, προκύπτει η πιθανότητα εύρεσης οπής (στη περίπτωση της μεθόδου TB) ή επιπλέον φορτίο (στη περίπτωση της μεθόδου RT-TDDFT), από την οποία προκύπτει η μέση πιθανότητα της. Επιπλέον, προκύπτει η διπολική ροπή από την οποία χρησιμοποιείται το συχνοτικό περιεχόμενο του μορίου και τέλος προκύπτει ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το μόριο.

Για την μέθοδο της TB χρησιμοποιήθηκαν για αρχικές συνθήκες η τοποθέτηση της οπής στον πρώτο άνθρακα, με όλες τις περιπτώσεις τοποθέτησης της οπής ισοδύναμα στα ατομικά τροχιακά σθένους του άνθρακα, δηλαδή, $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (1, 0, 0, 0), (0, 1, 0, 0), (0, 0, 1, 0), (0, 0, 0, 1), (\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0), \dots$. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε μια αρχική συνθήκη με τη βοήθεια της βάσης STO-3G, η οποία βασίζεται στη σκέψη ότι η βάση STO-3G χρησιμοποιεί αθροίσματα Γκαουσιανών τροχιακών με την ιδιαιτερότητα να έχει συνολικά αριθμό συναρτήσεων όσα και ατομικά τροχιακά που χρησιμοποιούνται στην TB. Με αυτή την ιδιαιτερότητα προκύπτει το πως κατανέμεται η οπή στη μέθοδο της RT-TDDFT, το οποίο και χρησιμοποιείται στην αρχική συνθήκη της TB. Πιο αναλυτικά, στον πίνακα (7.12.) παρουσιάζεται η ανάλυση πληθυσμού Löwdin για τη βασική κατάσταση (Ground State, GS) και την κατάσταση εντοπισμένης οπής (Localized Hole State, LHS) ,

Πίνακας 7.12. Η ανάλυση πληθυσμού Löwdin για τη GS και την LHS για το C1 του βενζολίου.

Μόριο	GS - Löwdin Population analysis			
	State	1S	2S	3P
Βενζόλιο	Ground	1.99	1.04	3.02
	Localized Hole	1.98	0.94	2.11
	GS-LHS	0.01	0.10	0.91 ¹

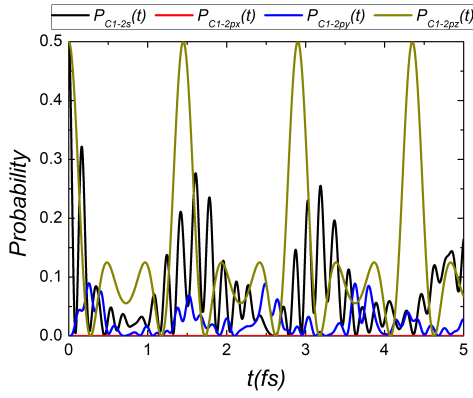
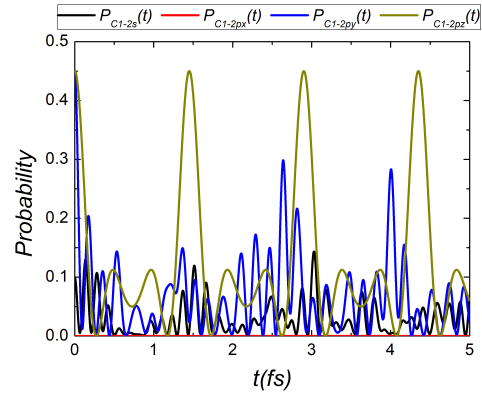
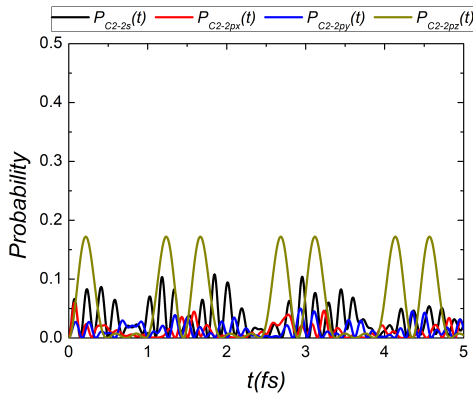
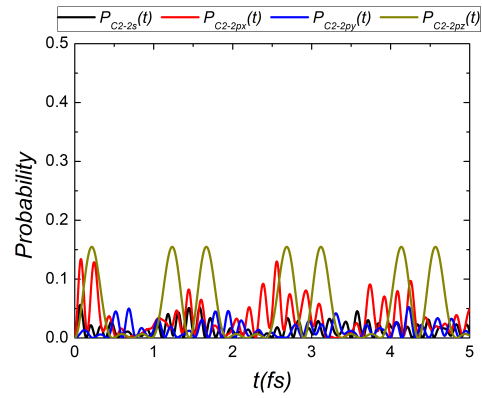
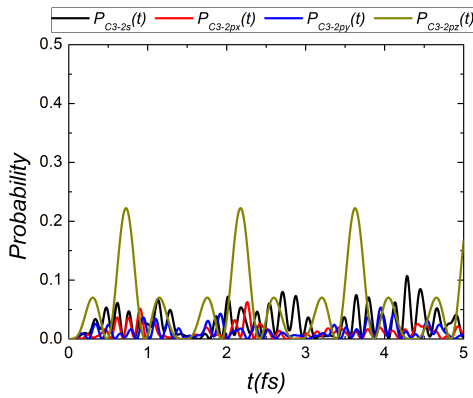
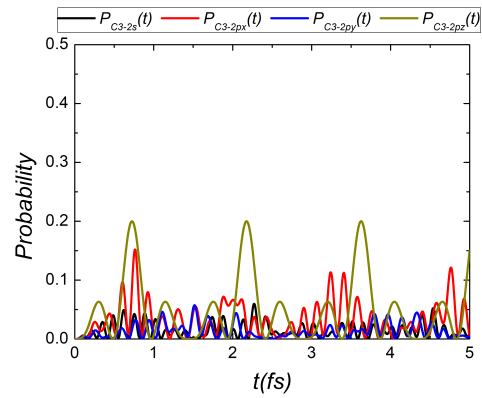
Επομένως, με βάση τον πίνακα (7.12.) η αρχική συνθήκη για την μέθοδο της TB είναι 10 % της οπής να κατανέμεται στο 2s ατομικό τροχιακό και 90 % της οπής να κατανέμεται στα 2p ατομικά τροχιακά. Σε αυτό το σημείο παραμένει ένα τελευταίος προβληματισμός το πως θα κατανεμηθεί το μέρος των 2p ατομικών τροχιακών στα $2p_x, 2p_y$ και $2p_z$. Σε αυτή τη περίπτωση κατανεμήθηκε η οπή ισοδύναμα στα $2p_y - 2p_z$ τροχιακά. Σημειώνεται ότι παρακάτω η συγκεκριμένη αρχική συνθήκη θα αναφέρεται ως TB STO-3G.

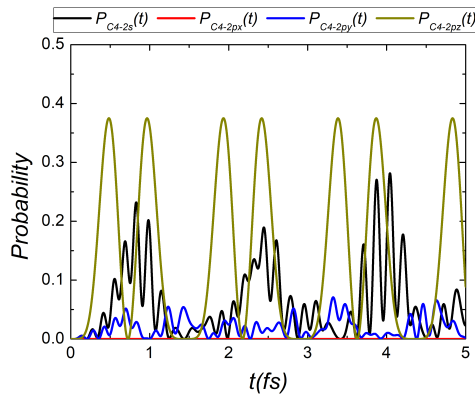
7.3.1. Πιθανότητα εύρεσης οπής

Ενδεικτικά παρουσιάζονται για το βενζόλιο οι πιθανότητες εύρεσης οπής για κάθε ατομικό τροχιακό (για τη μέθοδο της TB). Πιο αναλυτικά, παρουσιάζονται οι αρχικές συνθήκες, TB STO-3G και $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (1, 0, 0, 1)$ στην (7.11.).

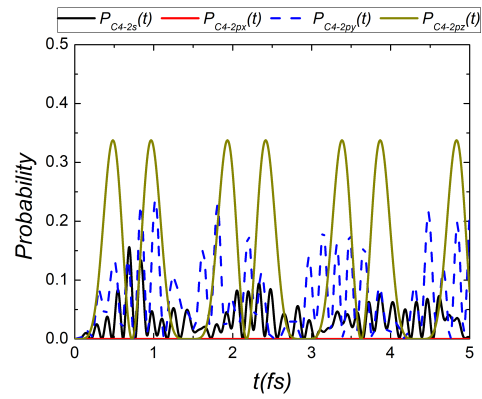
Επιπλέον, στην εικόνα (7.12.), παρουσιάζονται οι πιθανότητες εύρεσης οπής των ατομικών τροχιακών για τη μέθοδο TB με αρχική συνθήκη $(1, 0, 0, 0)$ για το βενζόλιο.

¹Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακριβώς όπως προκύπτουν από την μέθοδο της RT-TDDFT. Ο λόγος που το άθροισμα είναι περισσότερο ή λιγότερο της μονάδας (1) οφείλεται στη στρογγυλοποίηση, εφόσον παρουσιάζονται στα αποτελέσματα της ανάλυσης πληθυσμού μόνο δύο (2) ψηφία. Το πλεόνασμα αφαιρέθηκε από το 2S, ενώ το έλλειμμα προστέθηκε στο 2P.

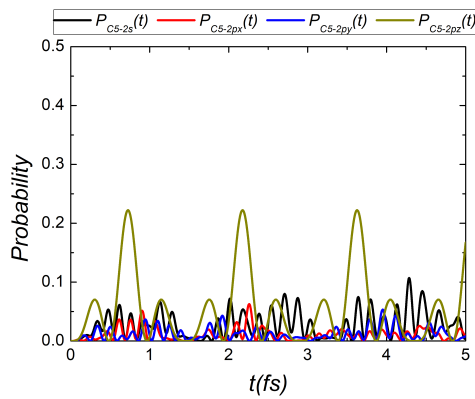
(i) Άτομο C1 $\mu \in (1, 0, 0, 1)$.(ii) Άτομο C1 $\mu \in TB\ STO-3G$.(iii) Άτομο C2 $\mu \in (1, 0, 0, 1)$.(iv) Άτομο C2 $\mu \in TB\ STO-3G$.(v) Άτομο C3 $\mu \in (1, 0, 0, 1)$.(vi) Άτομο C3 $\mu \in TB\ STO-3G$.



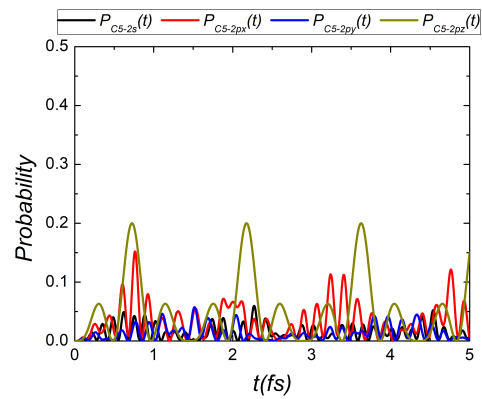
(vii) Άτομο C4 με $(1, 0, 0, 1)$.



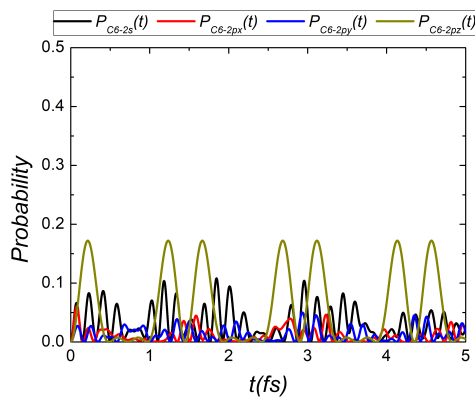
(viii) Άτομο C4 με TB STO-3G.



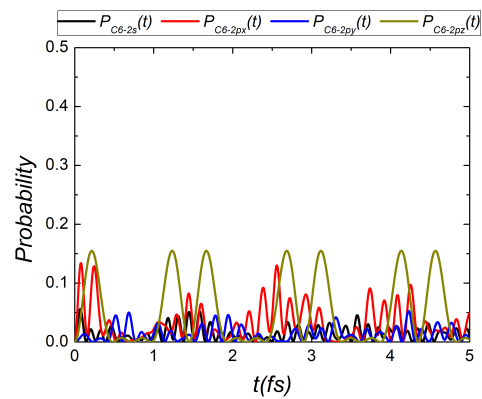
(ix) Άτομο C5 με $(1, 0, 0, 1)$.



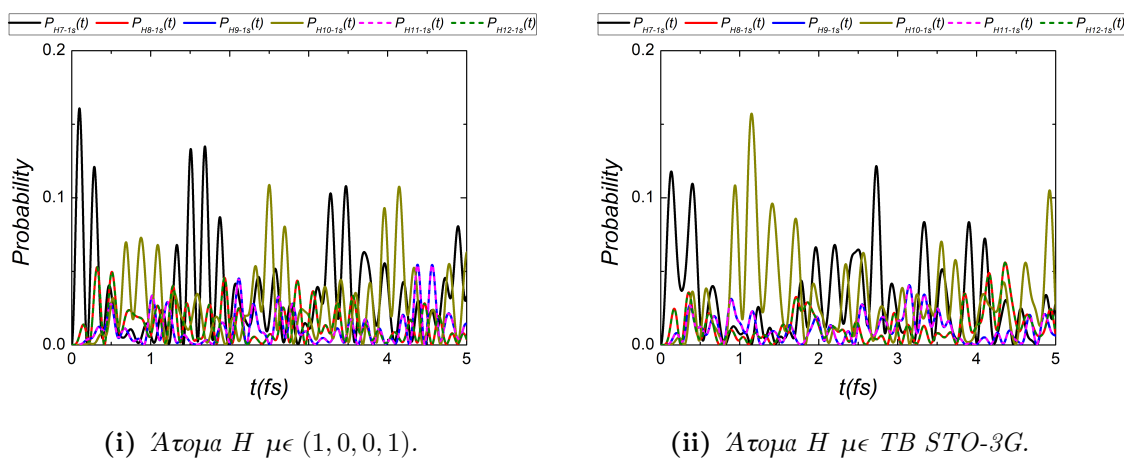
(x) Άτομο C5 με TB STO-3G.



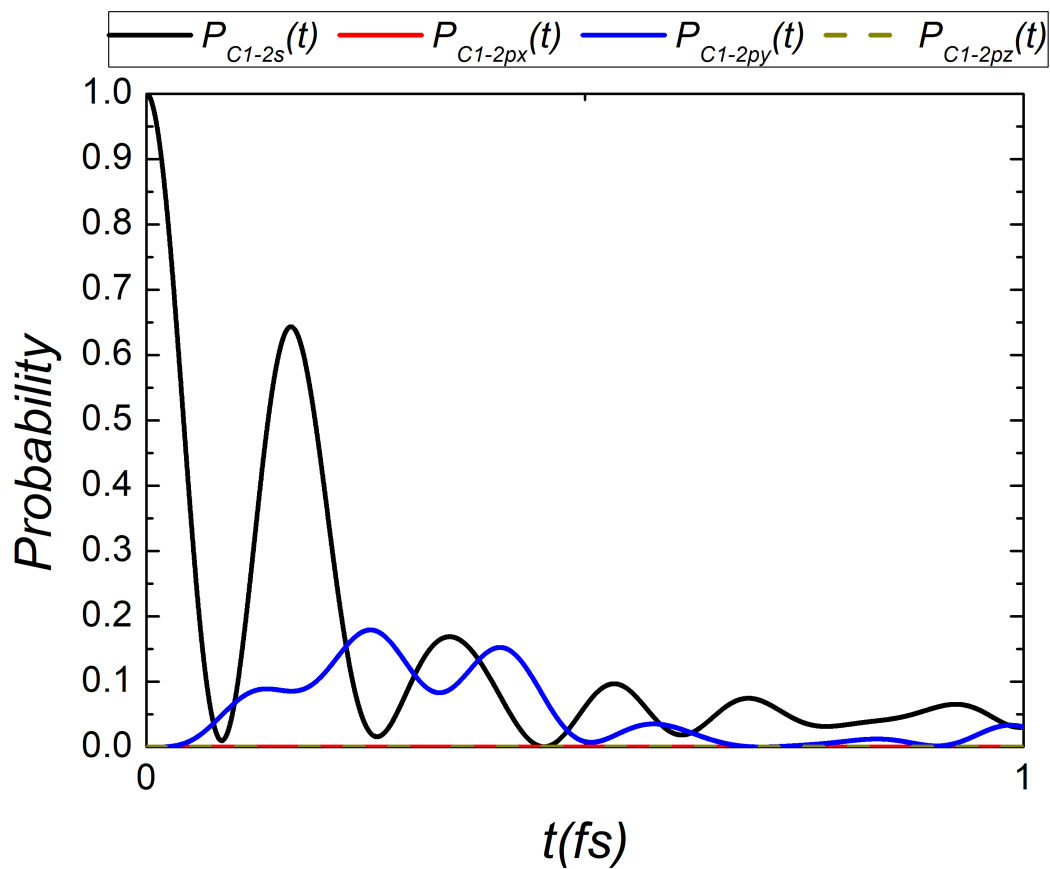
(xi) Άτομο C6 με $(1, 0, 0, 1)$.



(xii) Άτομο C6 με TB STO-3G.



Εικόνα 7.11. Πιθανότητα εύρεσης σπής στα ατομικά τροχιακά. Στην αριστερή στήλη παρουσιάζονται οι πιθανότητες με αρχική συνθήκη $(1, 0, 0, 1)$ και στην δεξιά με TB STO-3G.

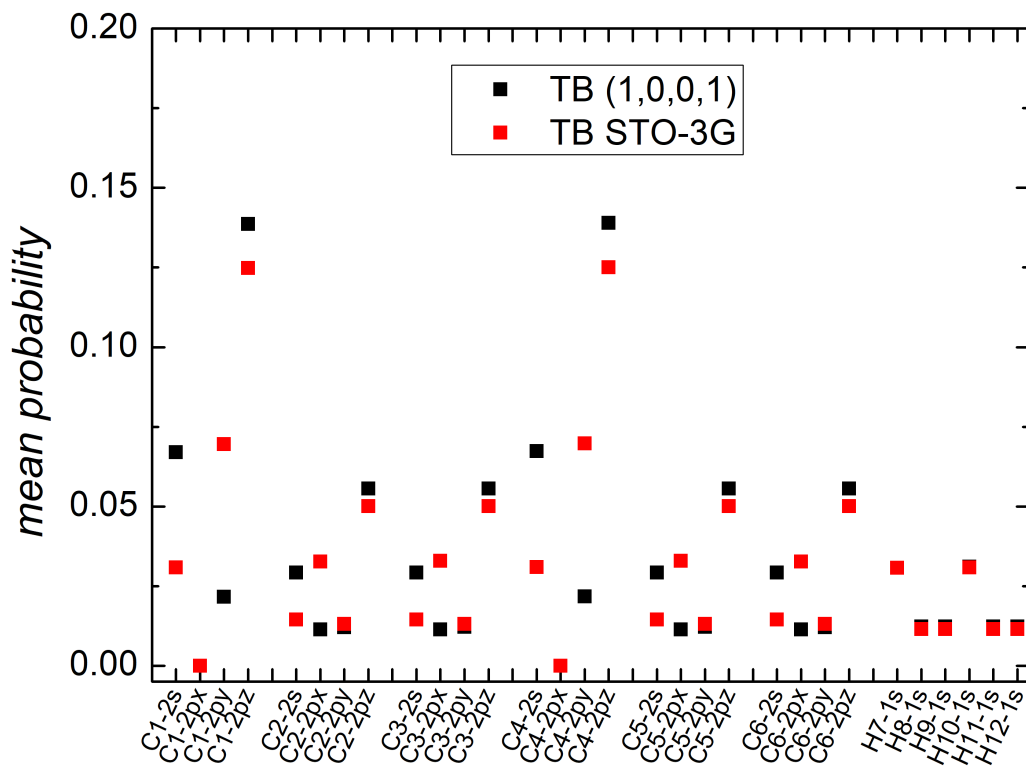


Εικόνα 7.12. Πιθανότητα εύρεσης σπής των ατομικών τροχιακών με αρχική συνθήκη $(1, 0, 0, 0)$.

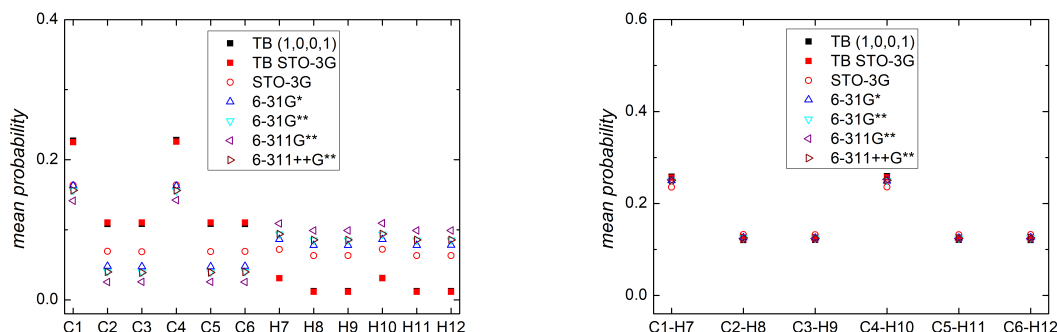
Στην εικόνα (7.12.), παρατηρείται ότι παρόλο που η οπή τοποθετείται στο $2s$ ατομικό τροχιακό του ατόμου $C1$ στο πέρασμα του χρόνου εμφανίζεται πιθανότητα εύρεσης οπής και στο $2p_y$ ατομικό τροχιακό. Αυτό το γεγονός φανερώνει μια επικοινωνία αυτών των δύο ατομικών τροχιακών, η οποία προέρχεται από την γεωμετρία του μορίου. Πιο αναλυτικά, το βενζόλιο είναι στραμμένο με τέτοιο τρόπο όπου τα $C1$ και $C4$ να βρίσκονται πάνω στον άξονα y .

7.3.2. Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής

Από τις πιθανότητες εύρεσης οπής υπολογίζεται η μέση πιθανότητα εύρεσης οπής. Παρακάτω παρουσιάζονται σε διαγράμματα οι μέσες πιθανότητες, του βενζολίου, των ατομικών τροχιακών και των ατόμων, ορίζοντας θέσεις ανεξάρτητων ατόμων ($C1, \dots, C6, H7, \dots, H12$) και εξαρτημένων ατόμων ($C1 - H7, \dots, C6 - H12$).

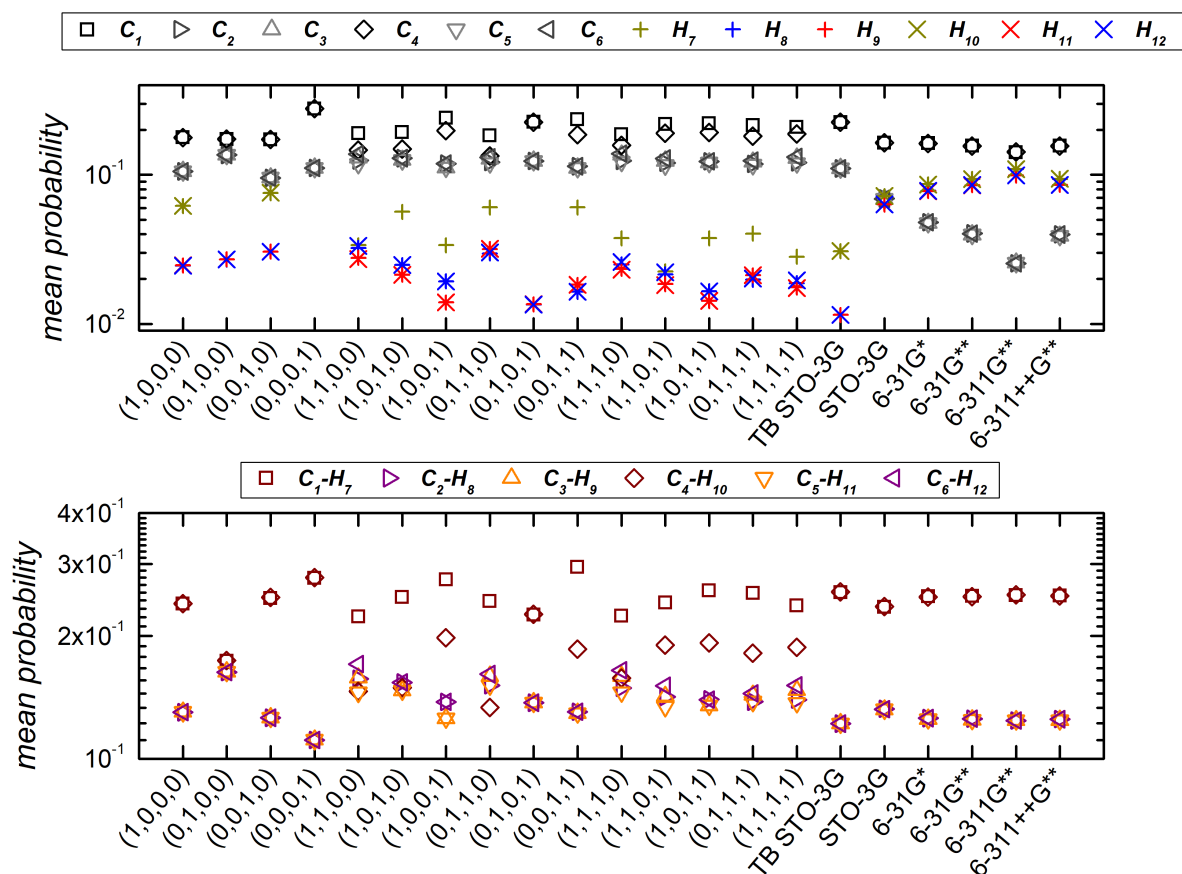


Εικόνα 7.13. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά.



(i) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και H. (ii) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και H.

Εικόνα 7.14. Μέσες πιθανότητες για τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα υδρογόνα.



Εικόνα 7.15. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της RT-TDDFT. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και H.

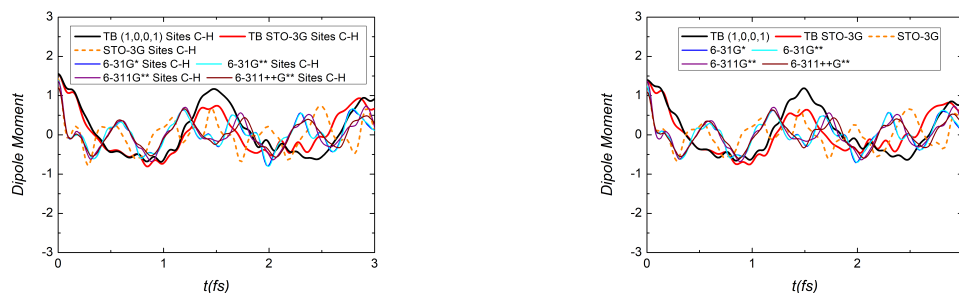
Στις εικόνες (7.13.), (7.14. (i)), (7.14. (ii)) και (7.15.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου του βενζολίου, στα αποτελέσματα της RT-TDDFT και στις αρχικές συνθήκες (1, 0, 0, 0), (0, 1, 0, 0), (0, 0, 1, 0), (0, 0, 0, 1), (0, 1, 0, 1) και TB STO-3G της TB. Πιο αναλυτικά, οι άνθρακες C1-C4, C2-C6, C3-C5 και τα υδρογόνα H7-H10, H8-H12, H9-H11 παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Για τις περιπτώσεις της TB που παρουσιάζουν ίσες πιθανότητες οφείλεται στο γεγονός ότι είναι όλες οι απλές περιπτώσεις που δεν έχουν μπλεχτεί διαφορετικά ατομικά τροχιακά εκτός από την (0, 1, 0, 1). Στις υπόλοιπες περιπτώσεις μοιράζεται περισσότερο φορτίο στον άνθρακα και στο αντίστοιχο υδρογόνο του, που δημιουργήθηκε η οπή, σε σχέση με τον συμμετρικό του άνθρακα και το αντίστοιχο υδρογόνο του (απέναντι). Στην εικόνα (7.15.) (κάτω) η αρχική συνθήκη (0, 0, 0, 1) προσεγγίζει καλύτερα τα αποτελέσματα της RT-TDDFT. Επιπλέον, η μέθοδος της RT-TDDFT αποδίδει περισσότερο φορτίο στα υδρογόνα σε σχέση με τους αντίστοιχους άνθρακες (εκτός από τον άνθρακα που δημιουργείται η οπή και τον απέναντι του). Το χαρακτηριστικό αυτό δεν εμφανίζεται όταν ορίζονται οι θέσεις με εξαρτημένα τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου.

7.3.3. Γρήγορος μετασχηματισμός *Fourier* πιθανότητας εύρεσης οπής

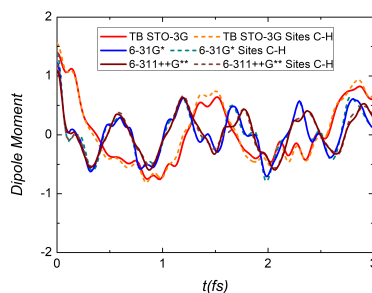
Σε αυτό το σημείο, όπως στη (5.3.3.) αναφέρεται το συχνοτικό περιεχόμενο που προκύπτει από τον γρήγορο μετασχηματισμό *Fourier* στη πιθανότητα εύρεσης οπής ή επιπλέον φορτίου. Η πιθανότητα εύρεσης οπής, στη παράγραφο (7.3.1.), στην (7.11.) παρατηρείται ότι είναι μια απότομη ταλάντωση. Επιπλέον, η πιθανότητα εύρεσης οπής εξαρτάται από το άτομο στο οποίο ανήκει η πιθανότητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στη μέθοδο της RT-TDDFT για να προκύψει το επιπλέον φορτίο, θα πρέπει να γίνει ανάλυση φορτίου, η οποία σε πολλές βάσεις και περιπτώσεις μορίων δεν γίνεται με αξιόπιστο τρόπο. Για αυτό το λόγο είναι πιο αξιόπιστο το συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής ροπής που θα παρουσιαστεί παρακάτω.

7.3.4. Διπολική ροπή

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται η διπολική ροπή του βενζολίου (7.16.) σε τρία διαγράμματα. Στην εικόνα (7.16. (i)) παρουσιάζονται οι διπολικές ροπές για την μέθοδο της TB, με αρχικές συνθήκες (1, 0, 0, 1) και TB STO-3G, και για την μέθοδο της RT-TDDFT με βάσεις STO-3G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G**, ορίζοντας ως θέσεις τους C μαζί με τα αντίστοιχα H. Στην εικόνα (7.16. (ii)) παρουσιάζονται οι διπολικές ροπές που προκύπτουν με ανεξάρτητες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H για τις ίδιες περιπτώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω. Επιπλέον, Στην εικόνα (7.16. (iii)) παρουσιάζονται οι διπολικές ροπές με εξαρτημένες και ανεξάρτητες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H για την TB με αρχική συνθήκη TB STO-3G και την RT-TDDFT με βάσεις τις 6-31G* και 6-311++G**. Σημειώνεται ότι στα διαγράμματα παρουσιάζεται μόνο ο ένας άξονας της διπολικής ροπής, ο άξονας y, δηλαδή αυτός που παρουσιάζει μη μηδενική διπολική ροπή. Οι άλλες δύο διπολικές ροπές είναι μηδενικές.



- (i) Διπολική ροπή του βενζολίου για εξαρτημένες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H. (ii) Διπολική ροπή του βενζολίου για ανεξάρτητες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H.



- (iii) Σύγκριση των διπολικών ρομών με εξαρτημένες και ανεξάρτητες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H

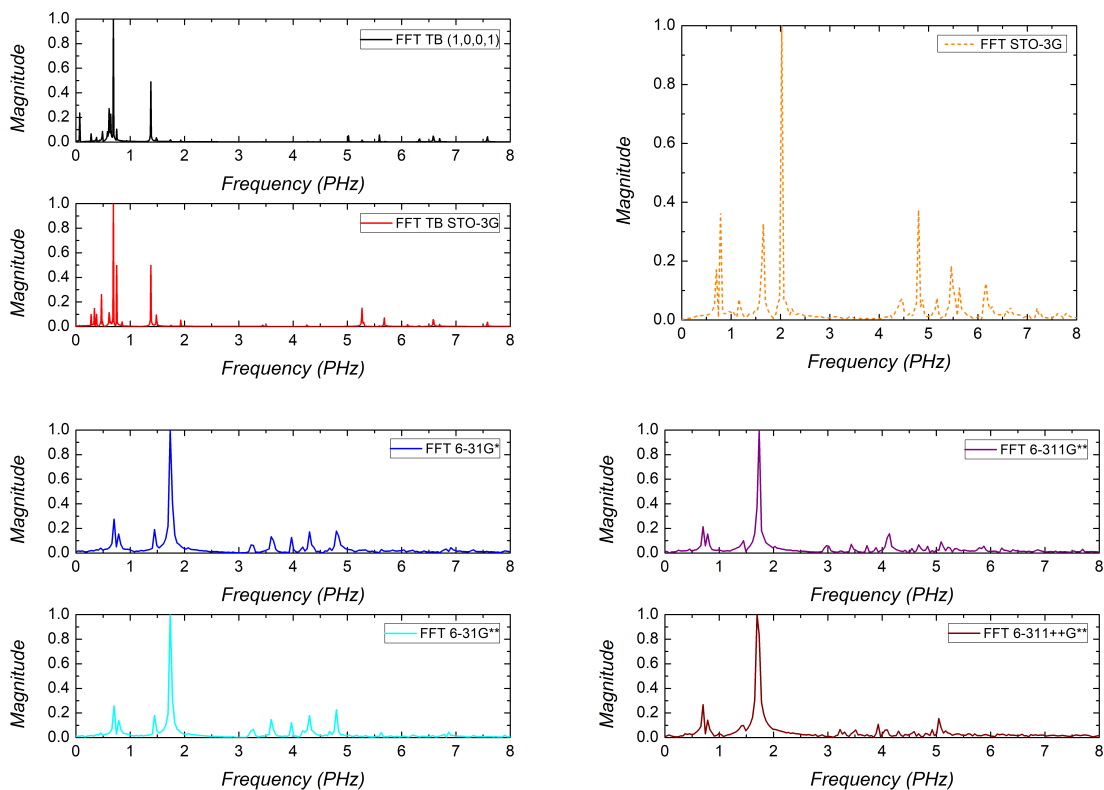
Εικόνα 7.16. Διπολική ροπή του βενζολίου για την TB και την RT-TDDFT.

Στις εικόνες (7.16. (i)), (7.16. (ii)) όλες οι βάσεις εκτός της βάσης STO-3G ταυτίζονται και οι δύο περιπτώσεις της TB έχουν αποκλίσεις, αλλά οι καμπύλες είναι παρόμοιες. Στη συνέχεια, μεταξύ τους οι δύο μέθοδοι έχουν μεγάλες διαφορές στην ταλάντωση τους καθώς η TB είναι πιο αργή ταλάντωση σε σύγκριση με την ταλάντωση της RT-TDDFT. Στην εικόνα (7.16. (iii)) οι δύο περιπτώσεις διπολικών ρομών ταυτίζονται και έχουν πολύ μικρές αποκλίσεις.

7.3.5. Γρήγορος μετασχηματισμός *Fourier* διπολικής ροπής

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται ο γρήγορος μετασχηματισμός *Fourier* της διπολικής ροπής για το βενζόλιο. Παρουσιάζεται το συχνοτικό περιεχόμενο για όλες τις περιπτώσεις της εικόνας (7.16.).

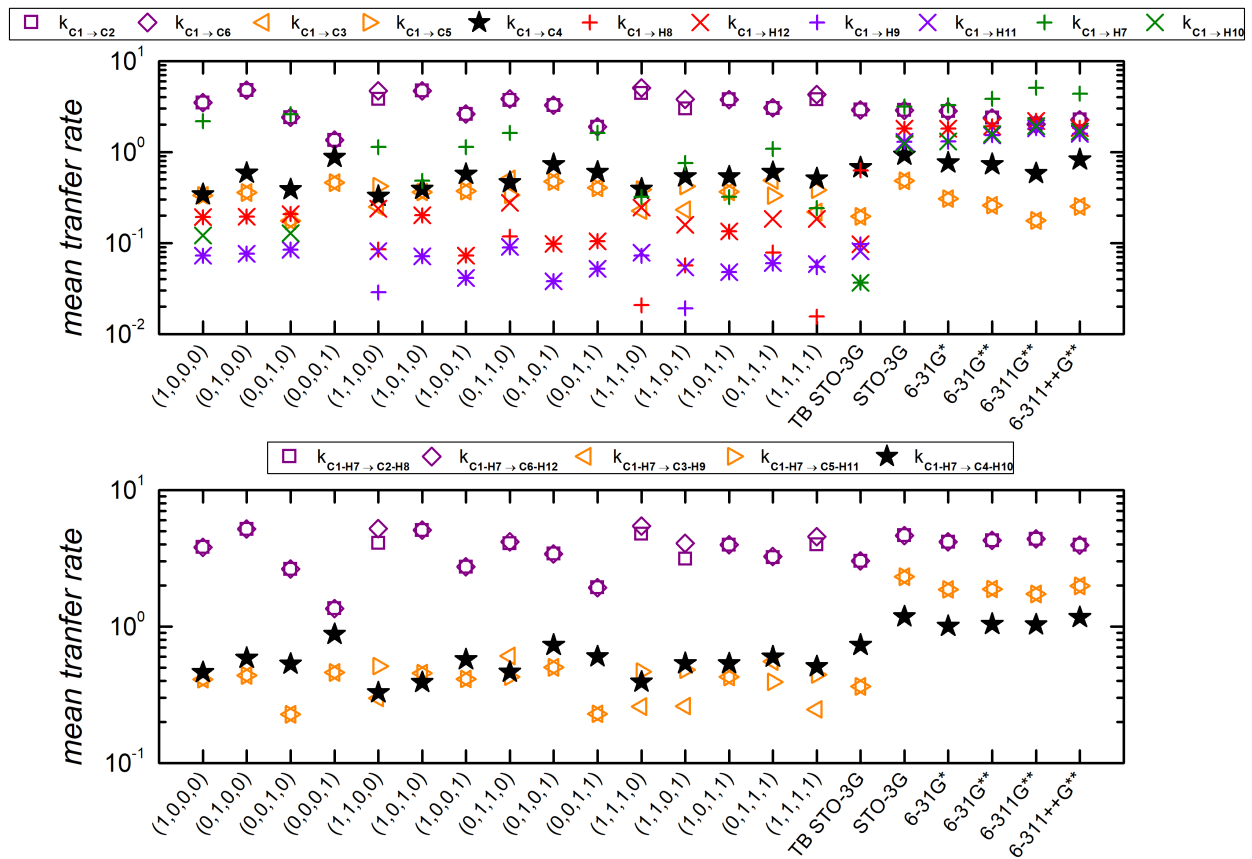
Στην εικόνα (7.17.) αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της TB οι κορυφές είναι δέλτα μορφής, ενώ στην περίπτωση της RT-TDDFT είναι πιο ανοιχτές. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο χρόνο που έτρεξε το πρόγραμμα και τη διαμέριση του, δηλαδή, στην περίπτωση της TB ο χρόνος τρεξίματος ήταν $100 fs$, ενώ στη περίπτωση της RT-TDDFT ήταν σταθερός ο χρόνο $24 fs$. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι η ισχυρότερη κορυφή βρίσκεται σε χαμηλότερες συχνότητες στην TB σε σύγκριση με την RT-TDDFT, το οποίο είναι αναμενόμενο. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τις ταλαντώσεις της διπολικής ροπής που παρουσιάστηκαν στη παράγραφο (7.3.4.), όπου σχολιάστηκε ότι οι ταλαντώσεις της TB είναι πιο αργές σε σχέση με αυτές της RT-TDDFT.



Εικόνα 7.17. FFT της διπολικής ροπής για το βενζόλιο.

7.3.6. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου

Τελευταία αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το βενζόλιο στην (7.18.).



Εικόνα 7.18. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το βενζόλιο με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των C με τα αντίστοιχα H.

Στην εικόνα (7.18.) παρατηρείται ότι υπάρχει συμμετρία στους δρόμους, δηλαδή ο δρόμος $C1 \rightarrow C2$ είναι ισοδύναμος με τον δρόμο $C1 \rightarrow C6$, ο δρόμος $C1 \rightarrow C3$ είναι ισοδύναμος με τον δρόμο $C1 \rightarrow C5$ και αντίστοιχα οι δρόμοι που προκύπτουν για τα υδρογόνα. Αυτή η συμμετρία σπάει όταν χρησιμοποιείται το τροχιακό 2πξ σε συνδυασμό με κάποιο άλλο τροχιακό, δηλαδή φανερώνει μια προτιμητέα κατεύθυνση του φορτίου προς τον άνθρακα 2 ή 6. Επίσης, παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα βελτιώνονται αισθητά αν οριστούν εξαρτημένες θέσεις ανθράκων με τα αντίστοιχα υδρογόνα τους.

7.4. Συμπεράσματα

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζονται συμπεράσματα για το βενζόλιο. Αρχικά, παρατηρήθηκε ότι οι χαρακτήρες των ενεργειακών σταθμών είχαν κάποια αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά. Το πρώτο από αυτά ήταν ότι ο χαρακτήρας του HOMO ήταν π . Το δεύτερο χαρακτηριστικό ήταν ότι στις χαμηλότερες και υψηλότερες στάθμες βρισκόταν το μεγαλύτερο ποσοστό υβριδικού χαρακτήρα $2s - 2p_x - 2p_y$, το οποίο αντιστοιχεί στο δεσμό που δημιουργούν οι άνθρακες μεταξύ τους. Αυτό το γεγονός φανερώνει τον ισχυρό δεσμό (σ) των ανθράκων. Το τρίτο και τελευταίο χαρακτηριστικό είναι ότι υπήρχαν δώδεκα ενεργειακές στάθμες υβριδικού χαρακτήρα $2s - 2p_x - 2p_y - 1s$, οι οποίες προέρχονταν από τον δεσμό των ανθράκων με τα αντίστοιχα υδρογόνα τους.

Στον πίνακα (7.13.), παρουσιάζονται για το βενζόλιο το HOMO, το LUMO και το ενεργειακό χάσμα για την TB και η ενέργεια ιονισμού, η ηλεκτρονική συγγένεια, το ενεργειακό χάσμα για όλες τις βάσεις της RT-TDDFT.

Πίνακας 7.13. HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα του βενζολίου

Μέθοδος	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_G (eV)
TB	-9.55	-4.51	5.04
Vertical			
RT-TDDFT	IE (eV)	EA (eV)	E_G (eV)
6-31G*	9.01	2.31	6.70
6-31G**	9.02	2.28	6.74
6-311G**	9.23	1.88	7.36
6-311++G**	9.28	0.60	8.68
Adiabatic			
RT-TDDFT	IE (eV)	EA (eV)	E_G (eV)
6-31G*	8.86	2.10	6.75
6-31G**	8.87	2.07	6.79
6-311G**	9.08	1.68	7.40
6-311++G**	9.13	0.60	8.53
Πείραμα	9.25	4.45	4.80

Στον πίνακα (7.13.), παρατηρείται ότι η TB προσεγγίζει με μικρές αποκλίσεις τα πειραματικά αποτελέσματα [40]. Σε αντίθεση η RT-TDDFT στις περιπτώσεις του E_G και της EA υπάρχουν πολύ μεγάλες αποκλίσεις. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο υπολογισμός του EA δεν είναι αξιόπιστος και επομένως δεν είναι αξιόπιστο και το αποτέλεσμα του E_G . Ο ισχυρισμός αυτός στηρίζεται στο γεγονός ότι η RT-TDDFT δεν δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα για τις μη κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες των μορίων και ως συνέπεια να μην δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα για τον υπολογισμό του EA. Επομένως, για τη μέθοδο της RT-TDDFT, η σύγκριση που είναι εφικτή είναι μόνο αυτή με την IE. Πιο αναλυτικά, η αδιαβατική IE είναι μικρότερη από τη κάθετη πράγμα αναμενόμενο, εφόσον για τον υπολογισμό της αδιαβατικής χρειάζεται η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση τη ενέργειας. Η IE που προκύπτει θα πρέπει να είναι μικρότερη σε

σχέση με την ΙΕ χωρίς την βελτιστοποίηση της γεωμετρίας. Τέλος, η κάθετη ΙΕ είναι πιο κοντά στο πείραμα σε σύγκριση με την αδιαβατική γεγονός αναμενόμενο.

Επιπλέον, στο κεφάλαιο παρουσιάστηκε η επικοινωνία των ατομικών τροχιακών $2s$ με $2p_y$ στο βενζόλιο. Το χαρακτηριστικό αυτό εμφανίζεται και στα μόρια *pol-sl*, *dicy-pol* στα κεφάλαια (5), (6), αντίστοιχα.

Όσον αφορά τις δονήσεις και το συχνοτικό περιεχόμενο του βενζολίου μπορεί να προκύψει το εξής συμπέρασμα. Παρατηρείται ότι η κλίμακα μεγέθους των συχνοτήτων των δονήσεων του βενζολίου είναι $10-100 THz$, ενώ του συχνοτικού περιεχομένου του βενζολίου είναι $0.5-5 PHz$. Επομένως, παρατηρείται ότι υπάρχει διαφορά κλίμακας των συχνοτήτων από μισή έως δύο τάξεις μεγέθους. Αυτό σημαίνει ότι στο χειρότερο σενάριο της μισής τάξης μεγέθους, αν η οπή χρειάζεται $1 fs$ για να ολοκληρώσει μια πλήρης ταλάντωση, μετά από πέντε πλήρης ταλαντώσεις, στο μόριο θα αλλάξει η γεωμετρία του, λόγω των δονήσεων του. Αυτό φαίνεται αρκετά οριακό για να μην λαμβάνεται υπόψη η αλλαγή της γεωμετρίας του μορίου στο πέρασμα του χρόνου, όμως δεν είναι. Διότι, αν αναλογιστεί κανείς ότι οι μεγάλες συχνότητες του μορίου αντιστοιχούν στις δονήσεις των υδρογόνων, το οποίο σημαίνει πρώτον ότι δεν γίνεται ιδιαίτερα αισθητή η αλλαγή της γεωμετρίας του μορίου και δεύτερον ότι τα υδρογόνα δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στην μεταβίβαση της οπής στο μόριο, τότε η διαφορά των συχνοτήτων είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σχολιαστεί ότι οι καλύτερες αρχικές συνθήκες, οι οποίες προσέγγιζαν καλύτερα τα αποτελέσματα της RT-TDDFT ήταν αυτές που σίγουρα είχαν ένα μέρος της οπής στο $2p_z$. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο χαρακτήρα του HOMO που είναι π . Αυτό σημαίνει ότι σε μια αυθόρμητη και ρεαλιστική οξείδωση ένα μέρος την οπής σίγουρα τοποθετείται στα ατομικά τροχιακά $2p_z$ εφόσον το HOMO είναι αποτέλεσμα αυτού του ατομικού τροχιακού.

Τέλος, σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από εξαρτημένες θέσεις ανθράκων και υδρογόνων είναι πιο έμπιστα σε σύγκριση με αυτά των ανεξάρτητων θέσεων, διότι δεν χρειάζεται τα μόρια να μπουν στην διαδικασία ανάλυσης φορτίου στα ζευγάρια ανθράκων και υδρογόνων.

Κεφάλαιο 8

Τριαζίνη

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της 1,3,5 τριαζίνης ή συμμετρικής τριαζίνης, δηλαδή το συμμετρικό κυκλικό μόριο με χημικό τύπο $C_3H_3N_3$ με τους άνθρακες στις θέσεις 1, 3 και 5. Η μελέτη της τριαζίνης γίνεται με δύο μεθόδους, την ισχυρή δέσμευση (Tight Binding, TB) και τη πραγματικού χρόνου χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (Real Time - Time Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT). Στη μέθοδο της TB χρησιμοποιούνται τα ατομικά τροχιακά σθένους του κάθε ατόμου και στη RT-TDDFT γίνεται χρήση των βάσεων, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G.

8.1. Βελτιστοποίηση γεωμετρίας

Η αρχική γεωμετρία της τριαζίνης λήφθηκε από το NIST Chemistry Webbook [39] και βελτιστοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G.

Η αρχική και οι βέλτιστες γεωμετρίες με τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G της τριαζίνης, παρουσιάζονται στους πίνακες (8.1.), (8.2.), (8.3.), (8.4.), (8.5.) και (8.6.), αντίστοιχα.

Πίνακας 8.1. Η αρχική γεωμετρία της τριαζίνης.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	3.0881	2.9377	0.5856
N2	3.6668	1.8051	0.9988
C3	2.8463	0.9916	1.6717
N4	1.5575	1.2219	1.9441
C5	1.1046	2.3891	1.4746
N6	1.8147	3.2913	0.7890
H7	3.7121	3.6370	0.0318
H8	3.2668	0.0541	2.0318
H9	0.0602	2.6274	1.6686

Πίνακας 8.2. Η βέλτιστη γεωμετρία της τριαζίνης με τη βάση 6-31G*.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.74192668	0.83163833	-0.65850063
N2	1.31999081	-0.30088103	-0.24510131
C3	0.50001041	-1.11470579	0.42792463
N4	-0.78854414	-0.88387525	0.69996308
C5	-1.24191155	0.28311115	0.23065886
N6	-0.53142150	1.18479953	-0.45477612
H7	1.36590050	1.53105232	-1.21232556
H8	0.92052017	-2.05221440	0.78777947
H9	-2.28639281	0.52120371	0.42461329

Πίνακας 8.3. Η βέλτιστη γεωμετρία της τριαζίνης με τη βάση 6-31G**.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.74214196	0.83187910	-0.65868976
N2	1.31984724	-0.30085225	-0.24508112
C3	0.50015590	-1.11502315	0.42805548
N4	-0.78845019	-0.88376318	0.69992424
C5	-1.24226759	0.28319654	0.23073290
N6	-0.53136602	1.18466910	-0.45473415
H7	1.36614460	1.53132566	-1.21253400
H8	0.92067542	-2.05258547	0.78789577
H9	-2.28680275	0.52128222	0.42466634

Πίνακας 8.4. Η βέλτιστη γεωμετρία της τριαζίνης με τη βάση 6-311G**.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.74110987	0.83071921	-0.65777131
N2	1.31629848	-0.30002941	-0.24440499
C3	0.49945631	-1.11347406	0.42744536
N4	-0.78633854	-0.88141234	0.69796141
C5	-1.24053736	0.28279794	0.23039466
N6	-0.52992956	1.18148413	-0.45349284
H7	1.36371696	1.52860699	-1.21040119
H8	0.91904168	-2.04893266	0.78654529

H9	-2.28273926	0.52036878	0.42395932
----	-------------	------------	------------

Πίνακας 8.5. Η βέλτιστη γεωμετρία της τριαζίνης με τη βάση 6-311++G**.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.74184216	0.83154051	-0.65842150
N2	1.31526963	-0.29979552	-0.24420967
C3	0.49995311	-1.11458079	0.42786960
N4	-0.78572594	-0.88072632	0.69741900
C5	-1.24177080	0.28307678	0.23062301
N6	-0.52951748	1.18055457	-0.45314192
H7	1.36438898	1.52936525	-1.21099493
H8	0.91951267	-2.04995327	0.78692707
H9	-2.28387376	0.52064734	0.42416504

Πίνακας 8.6. Η βέλτιστη γεωμετρία της τριαζίνης με τη βάση STO-3G.

Άτομο	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$
C1	0.76174319	0.85387982	-0.67587249
N2	1.38855480	-0.31653207	-0.25787594
C3	0.51327333	-1.14451833	0.43911979
N4	-0.82956334	-0.92989533	0.73614301
C5	-1.27499481	0.29067085	0.23683182
N6	-0.55896597	1.24645386	-0.47818487
H7	1.39628987	1.56518652	-1.23888959
H8	0.94084251	-2.09794313	0.80488294
H9	-2.33710101	0.53282640	0.43408106

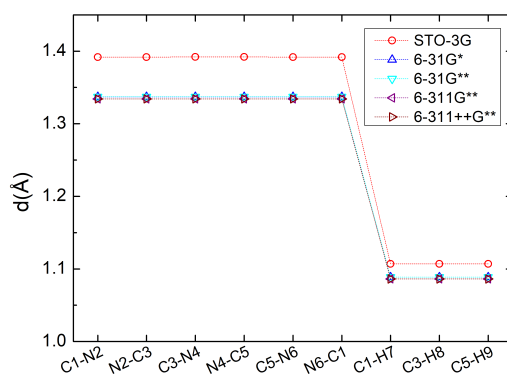
Στον πίνακα (8.7.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων από τις γεωμετρίες της τριαζίνης.

Πίνακας 8.7. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες της τριαζίνης με τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G.

Μήκη δεσμών	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)	6-31G**(Å)	6-311G**(Å)	6-311++G**(Å)
C1-N2	1.39193	1.33703	1.33712	1.33428	1.33428
N2-C3	1.39193	1.33703	1.33712	1.33428	1.33428
C3-N4	1.39194	1.33703	1.33712	1.33428	1.33428
N4-C5	1.39194	1.33703	1.33712	1.33428	1.33428

C5-N6	1.39193	1.33703	1.33712	1.33428	1.33428
N6-C1	1.39193	1.33703	1.33712	1.33428	1.33428
C1-H7	1.10707	1.08869	1.08874	1.08632	1.08621
C3-H8	1.10708	1.08869	1.08874	1.08632	1.08622
C5-H9	1.10708	1.08869	1.08874	1.08632	1.08622
Γωνίες	STO-3G(Å)	6-31G*(Å)	6-31G**(Å)	6-311G**(Å)	6-311++G**(Å)
N2-C1-N6	128.45°	126.04°	126.00°	125.87°	125.70°
N2-C1-H7	115.78°	116.98°	117.00°	117.06°	117.15°
N6-C1-H7	115.78°	116.98°	117.00°	117.06°	117.15°
C1-N2-C3	111.55°	113.96°	114.00°	114.13°	114.30°
N2-C3-N4	128.45°	126.04°	126.00°	125.87°	125.70°
N2-C3-H8	115.78°	116.98°	117.00°	117.06°	117.15°
N4-C3-H8	115.78°	116.98°	117.00°	117.06°	117.15°
C3-N4-C5	111.55°	113.96°	114.00°	114.13°	114.30°
N4-C5-N6	128.45°	126.04°	126.00°	125.87°	125.70°
N4-C5-H9	115.78°	116.98°	117.00°	117.06°	117.15°
N6-C5-H9	115.78°	116.98°	117.00°	117.06°	117.15°
C1-N6-C5	111.55°	113.96°	114.00°	114.13°	114.30°

Στην εικόνα (8.1.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών για όλες τις βάσεις.



Εικόνα 8.1. Τα μήκη των δεσμών της τριαζίνης με τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G.

Στον πίνακα (8.7.) και στην εικόνα (8.1.) παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες της τριαζίνης για τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες, με τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G. Παρατηρείται ότι τα μήκη των δεσμών των βάσεων ταυτίζονται εκτός της περίπτωσης STO-3G. Επιπλέον, όλοι οι δεσμοί του δακτυλίου είναι ίσοι και οι γωνίες που προκύπτουν μεταξύ των ατόμων ταυτίζονται με μικρές αποκλίσεις, με εξαίρεση τη βάση STO-3G.

8.2. Θεμελιώδης κατάσταση

Στη παρούσα παράγραφο θα μελετηθεί η θεμελιώδης κατάσταση της τριαζίνης. Θεμελιώδη κατάσταση σημαίνει η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου, στην οποία θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα για την ανάλυση πληθυσμού Löwdin, τις δονήσεις, τις ενεργειακές στάθμες, τα ιδιοδιανύσματα και το κάθετο και αδιαβατικό ενεργειακό χάσμα του μορίου. Για το σκοπό αυτό χρειάζεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του μορίου (8.1).

8.2.1. Ελαχιστοποίηση ενέργειας

Για να προκύψουν τα αποτελέσματα της θεμελιώδης κατάστασης της τριαζίνης, πρέπει να ελαχιστοποιηθεί η συνολική ενέργεια του μορίου, ώστε η κατάσταση για την οποία αναφερόμαστε να είναι η θεμελιώδης. Έτσι, παρουσιάζεται στον πίνακα (8.8.) η συνολική ενέργεια της τριαζίνης για τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G** και STO-3G.

Πίνακας 8.8. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας της τριαζίνης.

Βάση	STO-3G	6-31G*	6-31G**	6-311G**	6-311++G**
Total DFT Energy (<i>Hartree</i>)	-276.75	-280.36	-280.36	-280.43	-280.44
Total DFT Energy (eV)	-7530.56	-7628.79	-7628.79	-7630.70	-7630.97

Παρατηρείται στον πίνακα (8.8.) ότι όσο αυξάνεται το μέγεθος της βάσης, τόσο μειώνεται η συνολική ενέργεια του μορίου (αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή). Όμως η μείωση της συνολικής ενέργειας δεν είναι μεγάλη εφόσον οι ενέργειες αντιστοιχούν στο ίδιο μόριο.

8.2.2. Ανάλυση πληθυσμού

Με τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες της τριαζίνης υπολογίστηκε η ανάλυση πληθυσμού Löwdin, όπου παρουσιάζεται στον πίνακα (8.9.),

Πίνακας 8.9. Ανάλυση πληθυσμού Löwdin της τριαζίνης.

Άτομο	Αρχικό Φορτίο	Ανάλυση πληθυσμού Löwdin				
		STO-3G	6-31G*	6-31G**	6-311G**	6-311++G**
C1	6	5.92	6.00	5.95	5.99	5.96
N2	7	7.14	7.14	7.14	7.01	7.10
C3	6	5.92	6.00	5.95	5.99	5.96
N4	7	7.14	7.14	7.14	7.01	7.10
C5	6	5.92	6.00	5.95	5.99	5.96
N6	7	7.14	7.14	7.14	7.01	7.10
H7	1	0.94	0.86	0.92	0.99	0.93
H8	1	0.94	0.86	0.92	0.99	0.93

H9	1	0.94	0.86	0.92	0.99	0.93
----	---	------	------	------	------	------

Στον πίνακα (8.9.), παρατηρείται πολύ μεγάλη αλλαγή στην ανάλυση φορτίου, ανάλογα με τη βάση που χρησιμοποιείται. Αυτό έχει σχολιαστεί σε πολλά σημεία της παρούσας εργασίας και εδώ φαίνεται αισθητά αυτός ο προβληματισμός, δηλαδή ότι η ανάλυση φορτίου στη RT-TDDFT δεν είναι έμπιστη καθώς παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις από βάση σε βάση.

Γενικά, παρατηρείται απόδοση φορτίου στα άζωτα μεγαλύτερο του επτά (7), δηλαδή το άζωτο παίρνει ένα μέρος του φορτίου από τα ζευγάρια ατόμων C–H, γεγονός το οποίο είναι αναμενόμενο.

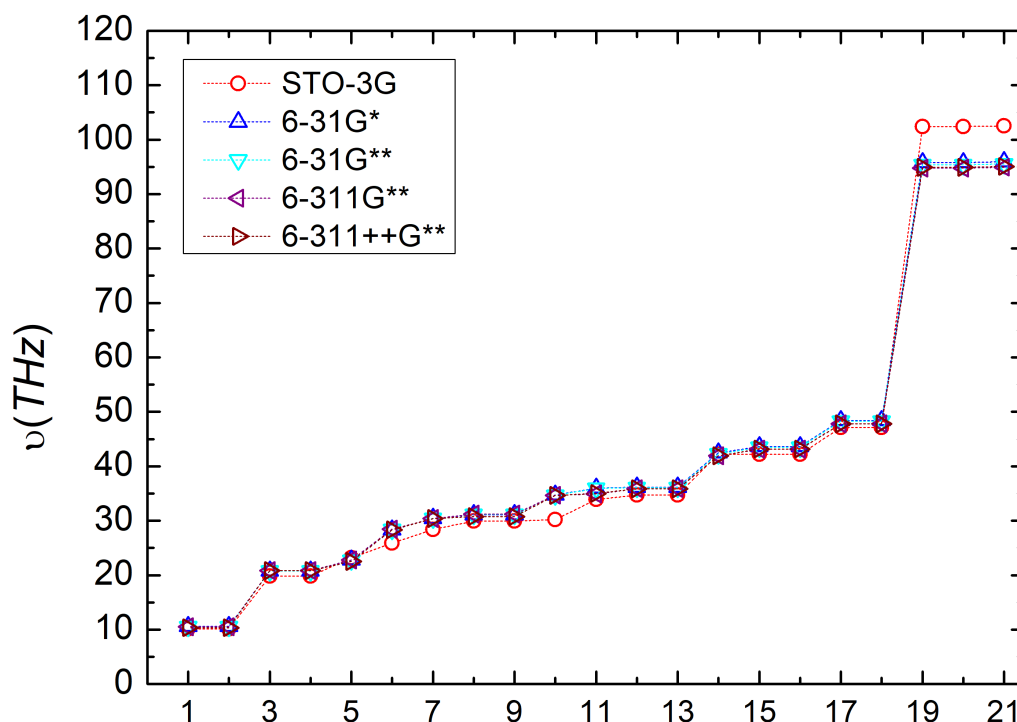
8.2.3. Δονήσεις

Στη συνέχεια με τη βοήθεια των βελτιστοποιημένων γεωμετριών υπολογίστηκαν οι δονήσεις της τριαζίνης, όπου οι συχνότητες του παρουσιάζονται στον πίνακα (8.10.). Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι έχουν αγνοηθεί οι έξι (6) τετριμμένες - μηδενικές συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν σε κινήσεις από τις οποίες το μόριο δεν αλλάζει η δομή του (μεταφορικές ή περιστροφικές κινήσεις).

Πίνακας 8.10. Συχνότητες των δονήσεων της τριαζίνης.

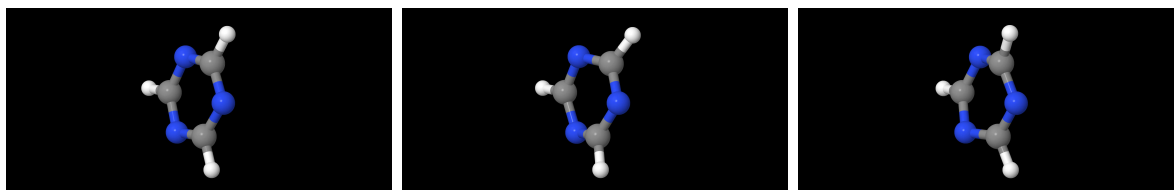
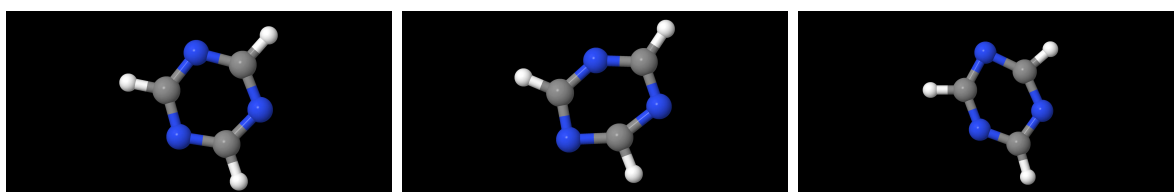
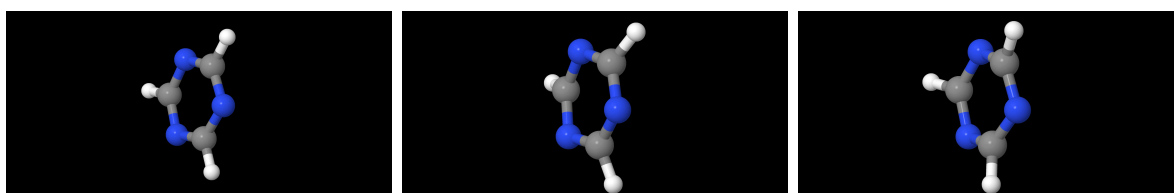
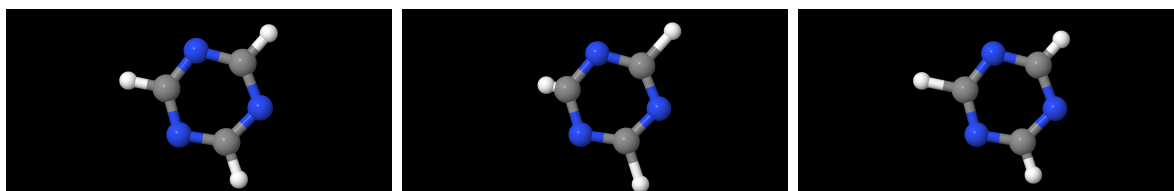
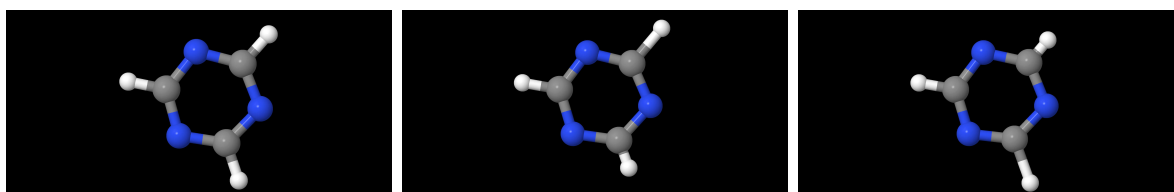
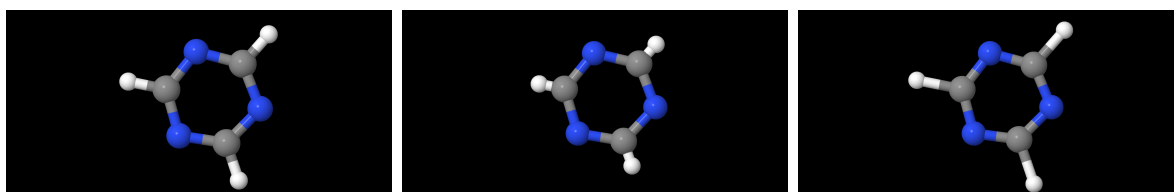
Συχνότητα	Βάσεις (THz)				
	STO-3G	6-31G*	6-31G**	6-311G**	6-311++G**
u_1	10.11132	10.58081	10.54687	10.51629	10.35122
u_2	10.11402	10.58096	10.54711	10.51656	10.35134
u_3	19.82688	20.7664	20.75321	20.81901	20.8158
u_4	19.82709	20.76673	20.75342	20.81925	20.81598
u_5	23.17658	22.76591	22.76187	22.78426	22.50482
u_6	25.89349	28.31455	28.35922	28.43534	28.34087
u_7	28.39817	30.44616	30.43378	30.40781	30.38479
u_8	29.91668	31.11882	31.14628	31.20531	30.76398
u_9	29.91848	31.11891	31.14652	31.2054	30.76428
u_{10}	30.21897	34.71744	34.6853	34.68725	34.62648
u_{11}	33.8977	35.98403	35.93364	34.902	35.00318
u_{12}	34.72475	36.16335	36.10021	35.89074	35.8675
u_{13}	34.72511	36.16358	36.10066	35.8911	35.86804
u_{14}	42.18069	42.45828	42.24209	41.90976	41.92313
u_{15}	42.1872	43.60132	43.46467	43.12977	43.15855
u_{16}	42.18789	43.60144	43.46485	43.12995	43.15873
u_{17}	47.10248	48.39468	48.29703	47.78134	47.78425
u_{18}	47.10326	48.39471	48.29709	47.78143	47.78437
u_{19}	102.4154	95.76835	95.37358	94.77517	94.89509
u_{20}	102.4163	95.76847	95.37402	94.77571	94.89614
u_{21}	102.52006	95.93603	95.54128	94.9335	95.04694

Επιπλέον, παρουσιάζονται γραφικά οι συχνότητες των δονήσεων στην εικόνα (8.2). Στον πίνακα (8.10.) και στην εικόνα (8.2.) με όλες τις βάσεις προκύπτουν συχνότητες με εκ πρώτης όψης σωστά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται αισθητή απόκλιση στη βάση STO-3G σε σχέση με τις υπόλοιπες βάσεις. Όσον αφορά τα είδη δονήσεων, υπάρχουν δύο μοτίβα, το πρώτο αναφέρεται στις υψηλής έντασης συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν στους διάφορους συνδυασμούς των δονήσεων των υδρογόνων. Το δεύτερο αναφέρεται στις χαμηλής έντασης συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των ανθράκων και όσο χαμηλώνει η ένταση, οι συχνότητες αντιστοιχούν σε δονήσεις που σπάει η γεωμετρία του μορίου (δόνηση (8.3.)).



Εικόνα 8.2. Συχνότητες των δονήσεων της τριαζίνης.

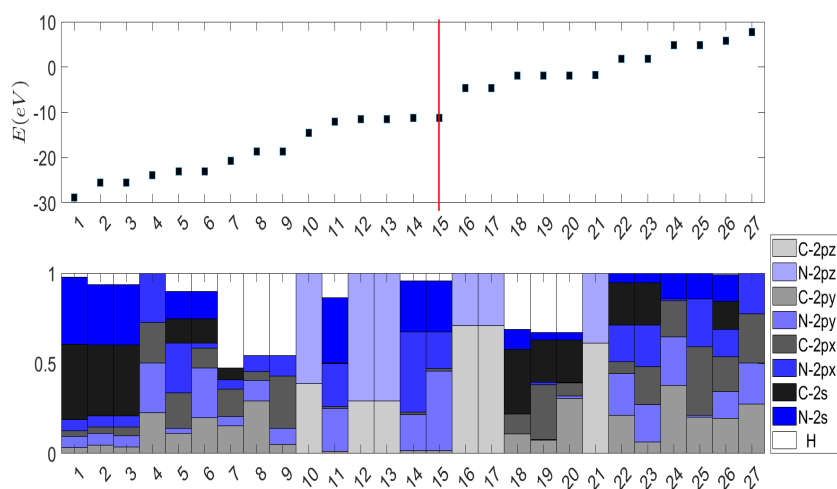
Ενδεικτικά παρουσιάζονται κάποιες από τις δονήσεις της τριαζίνης,

Εικόνα 8.3. Δόνηση με συχνότητα u_1 .Εικόνα 8.4. Δόνηση με συχνότητα u_3 .Εικόνα 8.5. Δόνηση με συχνότητα u_5 .Εικόνα 8.6. Δόνηση με συχνότητα u_{19} .Εικόνα 8.7. Δόνηση με συχνότητα u_{20} .Εικόνα 8.8. Δόνηση με συχνότητα u_{21} .

8.2.4. Ενεργειακές στάθμες - Ιδιοδιανύσματα

Από τη διαγωνοποίηση του συστήματος (2.4), στο κεφάλαιο (2), του χρονοανεξάρτητου προβλήματος, προκύπτουν οι ιδιοενέργειες και τα ιδιοδιανύσματα του προβλήματος για το εκάστοτε μόριο. Επομένως, οι ιδιοενέργειες και τα ιδιοδιανύσματα όπου υπολογίζονται από το πρόβλημα, αντιστοιχούν στις ενεργειακές στάθμες του μορίου και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα των ενεργειακών καταστάσεων.

Οι ενεργειακές στάθμες της τριαζίνης παρουσιάζονται γραφικά με τους αντίστοιχους χαρακτήρες των καταστάσεων στην εικόνα (8.9) και τα αντίστοιχα **ιδιοδιανύσματα** των HOMO και LUMO. Επομένως, με δεδομένο ότι η τριαζίνη έχει για κάθε άνθρακα τέσσερα (4) ηλεκτρόνια σθένους για κάθε άζωτο πέντε (5) ηλεκτρόνια σθένους και για κάθε υδρογόνο ένα (1) ηλεκτρόνιο σθένους, δηλαδή συνολικά διαθέτει τριάντα (30) ηλεκτρόνια σθένους και ότι κάθε ενεργειακή στάθμη μπορεί να καταληφθεί από δύο (2) ηλεκτρόνια σθένους, συμπεραίνεται ότι τα HOMO = -11.31 eV και LUMO = -4.69 eV με ενεργειακό χάσμα $E_G = 6.62 \text{ eV}$.



Εικόνα 8.9. Ενεργειακές στάθμες και οι χαρακτήρες τους για τη τριαζίνη.

$$\begin{array}{cccc}
 E_{14} = -11.31 \text{ eV} & E_{15} = -11.31 \text{ eV} & E_{16} = -4.69 \text{ eV} & E_{17} = -4.69 \text{ eV} & \text{ιδιοδιανύσματα} \\
 \dots u_{14} = \begin{bmatrix} -0.015 \\ -0.090 \\ 0.042 \\ 0.000 \\ 0.433 \\ 0.564 \\ 0.320 \\ 0.000 \\ -0.018 \\ 0.002 \\ -0.098 \\ 0.000 \\ -0.195 \\ 0.079 \\ 0.292 \\ 0.000 \\ 0.033 \\ 0.078 \\ 0.051 \\ 0.000 \\ -0.238 \\ 0.345 \\ -0.114 \\ 0.000 \\ -0.077 \\ -0.094 \\ 0.170 \end{bmatrix} & u_{15} = \begin{bmatrix} 0.030 \\ -0.045 \\ -0.083 \\ 0.000 \\ -0.025 \\ 0.012 \\ -0.095 \\ 0.000 \\ -0.028 \\ 0.095 \\ 0.009 \\ 0.000 \\ 0.387 \\ 0.040 \\ -0.580 \\ 0.000 \\ -0.002 \\ -0.055 \\ 0.084 \\ 0.000 \\ -0.362 \\ 0.446 \\ -0.313 \\ 0.000 \\ 0.152 \\ -0.143 \\ -0.010 \end{bmatrix} & u_{16} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.004 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.597 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.003 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.384 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} & u_{17} = \begin{bmatrix} 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.687 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.223 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.340 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.442 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.347 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \\ -0.219 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix} \dots
 \end{array}$$

Στην εικόνα (8.9.) οι δύο υψηλότερες κατειλημμένες καταστάσεις (HOMO) είναι εκφυλισμένες, έχοντας υβριδικό χαρακτήρα $N2s - N2p_x - N2p_y$, ο οποίος αντιστοιχεί στο μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων που διαθέτουν τα άζωτα. Επίσης υπάρχει άλλη μια στάθμη (11), η οποία έχει στο μεγαλύτερο της ποσοστό υβριδικό χαρακτήρα $N2s - N2p_x - N2p_y$. Οι δύο χαμηλότερες μη κατειλημμένες καταστάσεις (LUMO) είναι εκφυλισμένες και έχουν υβριδικό χαρακτήρα $C2p_z - N2p_z$. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι εκτός από τις καταστάσεις με χαρακτήρες $2p_z$ που αναφέρθηκαν, υπάρχουν άλλες τέσσερις καταστάσεις με π χαρακτήρα (10,12,13,21). Επιπλέον, υπάρχουν στάθμες με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_x - 2p_y$ ανθράκων και αζώτων, όπου αντιστοιχούν στον ισχυρό δεσμό των ανθράκων και αζώτων μεταξύ τους στο δακτύλιο (1-6, 22-27). Τέλος, υπάρχουν και οι καταστάσεις με υβριδικό χαρακτήρα $2s - 2p_x - 2p_y - 1s$, όπου αντιστοιχούν στους δεσμούς μεταξύ των ανθράκων και των αντίστοιχων υδρογόνων τους στο μεγαλύτερο τους ποσοστό (7-9,18-20).

8.2.5. Ενεργειακό χάσμα

Σε αυτό το σημείο υπολογίζονται δύο είδη ενεργειακού χάσματος, το κάθετο και το αδιαβατικό ενεργειακό χάσμα. Η διαφορά στα δύο είδη ενεργειακού χάσματος είναι ότι στο κάθετο ενεργειακό χάσμα δεν χρησιμοποιείται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία για τη κατάσταση έλλειψης και πλεονασμού ενός ηλεκτρονίου.

Πιο αναλυτικά, ο υπολογισμός του κάθετου ενεργειακού χάσματος γίνεται υπολογίζοντας την ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας (Total DFT Energy, TE) του μορίου για την θεμελιώδη κατάσταση (Ground State, GS), την κατάσταση έλλειψης ενός ηλεκτρονίου ή εντοπισμένης οπής (Localized Hole State, LHS) και την κατάσταση πλεονασμού ενός ηλεκτρονίου ή εντοπισμένου ηλεκτρονίου (Localized Electron State, LES) με τη βοήθεια την βελτιστοποιημένη γεωμετρία της θεμελιώδης κατάστασης. Στη συνέχεια, υπολογίζεται η ενέργεια ιονισμού (Ionization Energy, IE = LHS - GS) και η ηλεκτρονική συγγένεια (Electron Affinity, EA = LES - GS). Έτσι, ο υπολογισμός του αδιαβατικού ενεργειακού χάσματος γίνεται με την αφαίρεση της ηλεκτρονικής συγγένειας από την ενέργεια ιονισμού (Energy Gap, EG = IE - EA). Στον υπολογισμό του

αδιαβατικού ενεργειακού χάσματος, η διαφορά είναι ότι στην ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας του μορίου χρησιμοποιείται για κάθε σενάριο διαφορετική βελτιστοποιημένη γεωμετρία. Δηλαδή, για την LHS βελτιστοποιείται η αρχική γεωμετρία (8.1.) με δεδομένο ότι έχουμε έλλειψη ενός ηλεκτρονίου στο μόριο και έπειτα χρησιμοποιείται αυτή η βελτιστοποιημένη γεωμετρία στην ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Για την LES αντίστοιχα γίνεται η βελτιστοποίηση για ένα πλεονάζον ηλεκτρόνιο.

Στον πίνακα (8.11.) παρουσιάζονται τα δύο είδη ενεργειακού χάσματος για τις βάσεις 6-31G*, 6-31G**, 6-311G** και 6-311++G**.

Πίνακας 8.11. Κάθετο και αδιαβατικό ενεργειακό χάσμα για την τριαζίνη.

Vertical Energy Gap						
Βάση	TE [42] (eV)	TE [41] (eV)	TE [43] (eV)	IE (eV)	EA (eV)	EG (eV)
6-31G*	-7628.75	-7618.57	-7627.87	10.18	0.88	9.30
6-31G**	-7628.85	-7618.68	-7627.99	10.17	0.86	9.31
6-311G**	-7630.75	-7620.48	-7630.15	10.27	0.61	9.66
6-311++G**	-7630.95	-7620.57	-7630.75	10.38	0.20	10.18
Adiabatic Energy Gap						
Βάση	TE [42] (eV)	TE [41] (eV)	TE [43] (eV)	IE (eV)	EA (eV)	EG (eV)
6-31G*	-7628.75	-7619.03	-7628.12	9.72	0.63	9.09
6-31G**	-7628.85	-7619.14	-7628.24	9.71	0.61	9.09
6-311G**	-7630.75	-7620.93	-7630.40	9.82	0.36	9.46
6-311++G**	-7630.95	-7621.01	-7630.64	9.94	0.31	9.63

Στον πίνακα (8.11.) παρατηρείται ότι το αδιαβατικό ενεργειακό χάσμα είναι ελαφρώς πιο χαμηλό από το κάθετο. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει η βάση που χρησιμοποιείται τόσο μεγαλώνει το ενεργειακό χάσμα. Επιπλέον, αν συγκρίνουμε τα ενεργειακά χάσματα με αυτό που προκύπτει από την TB, $E_G = 6.62$ eV, υπάρχει απόκλιση μεταξύ των δύο μεθόδων.

8.3. Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Μελετώντας το χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα, προκύπτει η πιθανότητα εύρεσης οπής (στη περίπτωση της μεθόδου TB) ή επιπλέον φορτίο (στη περίπτωση της μεθόδου RT-TDDFT), από την οποία προκύπτει η μέση πιθανότητα της. Επιπλέον, προκύπτει η διπολική ροπή από την οποία χρησιμοποιείται το συχνотικό περιεχόμενο του μορίου και τέλος προκύπτει ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για το μόριο. Τα αποτελέσματα του χρονοεξαρτώμενου προβλήματος παρουσιάζονται για τη τοποθέτηση της οπής είτε στον άνθρακα είτε στο άζωτο.

Για την μέθοδο της TB χρησιμοποιήθηκαν για αρχικές συνθήκες η τοποθέτηση της οπής στον πρώτο άνθρακα, με όλες τις περιπτώσεις τοποθέτησης της οπής ισοδύναμα στα ατομικά τροχιακά σθένους του άνθρακα, δηλαδή, $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (1, 0, 0, 0), (0, 1, 0, 0), (0, 0, 1, 0), (0, 0, 0, 1), (\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0), \dots$. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε μια αρχική συνθήκη με τη βοήθεια της βάσης STO-3G, η οποία βασίζεται στη σκέψη ότι η βάση STO-3G χρησιμοποιεί αθροίσματα Γκαουσιανών τροχιακών με την ιδιαιτερότητα να έχει συνολικά αριθμό συναρτήσεων όσα και ατομικά

τροχιακά που χρησιμοποιούνται στην TB. Με αυτή την ιδιαιτερότητα προκύπτει το πως κατανέμεται η οπή στη μέθοδο της RT-TDDFT, το οποίο και χρησιμοποιείται στην αρχική συνθήκη της TB. Πιο αναλυτικά, στον πίνακα (8.12.) παρουσιάζεται η ανάλυση πληθυσμού Löwdin για τη βασική κατάσταση (Ground State, GS) και την κατάσταση εντοπισμένης οπής (Localized Hole State, LHS),

Πίνακας 8.12. Η ανάλυση πληθυσμού Löwdin για τη GS και την LHS για την τριαζίνη.

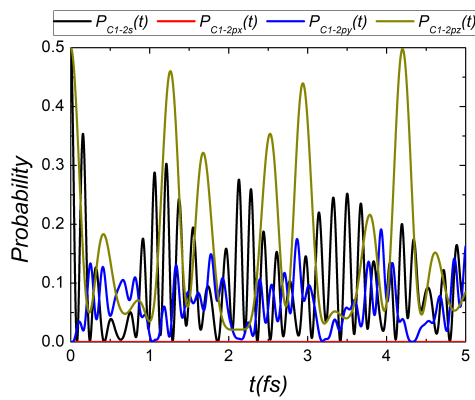
Μόριο	Löwdin Population analysis			
	State	1S	2S	3P
Τριαζίνη (οπή στον C1)	Ground	1.98	1.08	2.86
	Localized Hole	1.98	0.95	1.99
	GS-LHS	0.00	0.13	0.87
Τριαζίνη (οπή στο N2)	Ground	1.99	1.58	3.57
	Localized Hole	1.98	1.34	2.81
	GS-LHS	0.01	0.24	0.76 ¹

Επομένως, με βάση τον πίνακα (8.12.) η αρχική συνθήκη για την μέθοδο της TB είναι 13, 24 % της οπής να κατανέμεται στο 2s ατομικό τροχιακό και 87, 76 % της οπής να κατανέμεται στα 2p ατομικά τροχιακά. Σε αυτό το σημείο παραμένει ένα τελευταίος προβληματισμός το πως θα κατανοηθεί το μέρος των 2p ατομικών τροχιακών στα $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$. Σε αυτή τη περίπτωση κατανοηθήκε η οπή ισοδύναμα στα $2p_y - 2p_z$ τροχιακά. Σημειώνεται ότι παρακάτω η συγκεκριμένη αρχική συνθήκη θα αναφέρεται ως TB STO-3G.

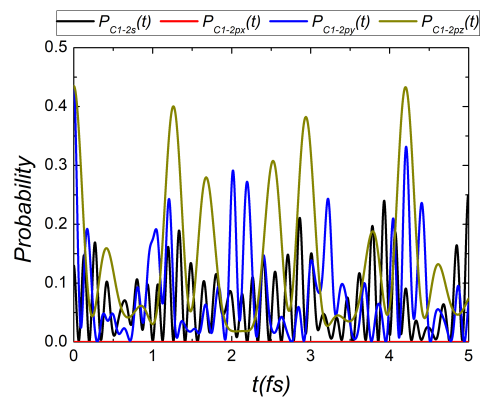
8.3.1. Πιθανότητα εύρεσης οπής

Ενδεικτικά παρουσιάζονται για τη τριαζίνη οι πιθανότητες εύρεσης οπής για κάθε ατομικό τροχιακό (για τη μέθοδο της TB). Πιο αναλυτικά, παρουσιάζονται οι αρχικές συνθήκες, TB STO-3G και $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = (1, 0, 0, 1)$ στην (8.12.) για οπή στο C1 και στην (8.15.) στο N2.

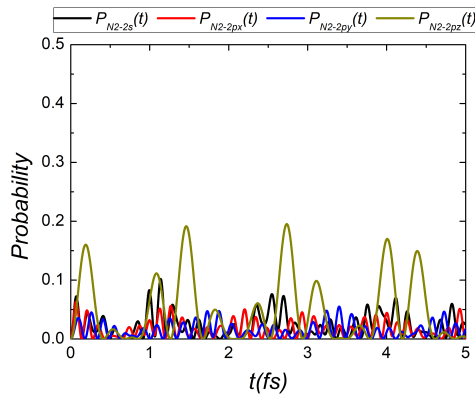
¹Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακριβώς όπως προκύπτουν από την μέθοδο της RT-TDDFT. Ο λόγος που το άθροισμα είναι περισσότερο ή λιγότερο της μονάδας (1) οφείλεται στη στρογγυλοποίηση, εφόσον παρουσιάζονται στα αποτελέσματα της ανάλυσης πληθυσμού μόνο δύο (2) ψηφία. Το πλεόνασμα αφαιρέθηκε από το 2S, ενώ το έλλειμμα προστέθηκε στο 2P.



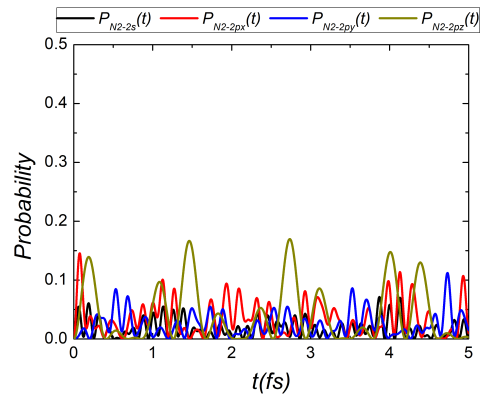
(i) Άτομο C1 με $(1, 0, 0, 1)$.



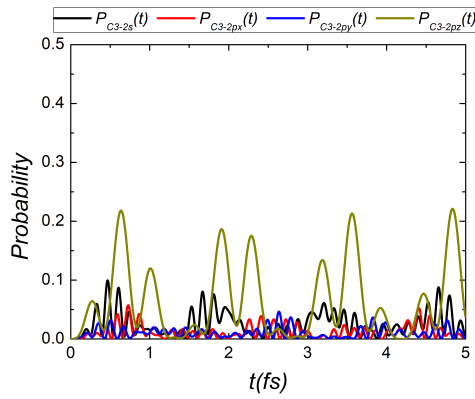
(ii) Άτομο C1 με TB STO-3G.



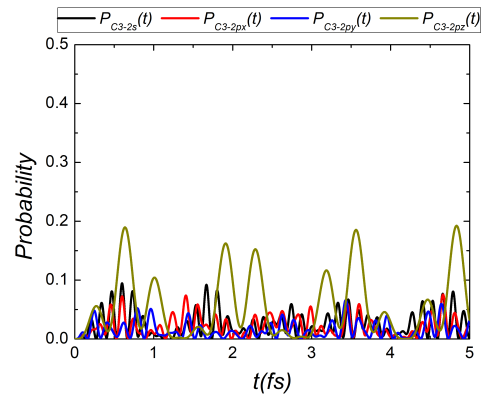
(iii) Άτομο N2 με $(1, 0, 0, 1)$.



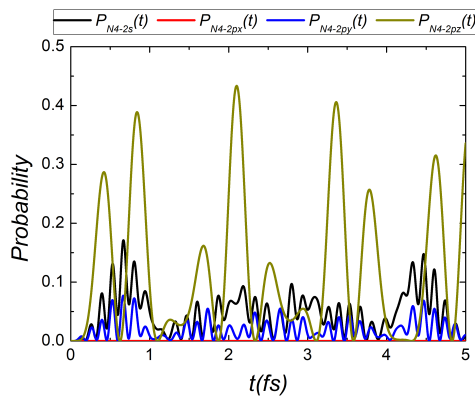
(iv) Άτομο N2 με TB STO-3G.



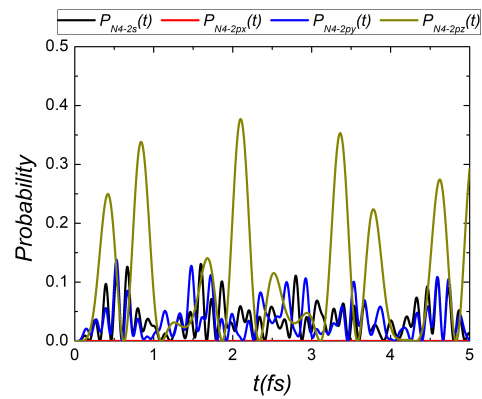
(i) Άτομο C3 με $(1, 0, 0, 1)$.



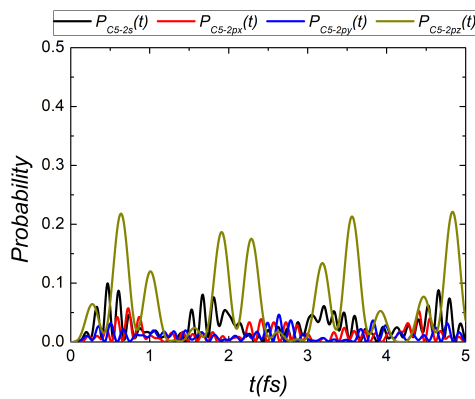
(ii) Άτομο C3 με TB STO-3G.



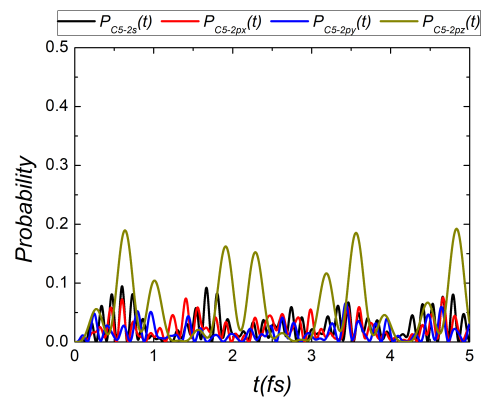
(iii) Άτομο N4 με $(1, 0, 0, 1)$.



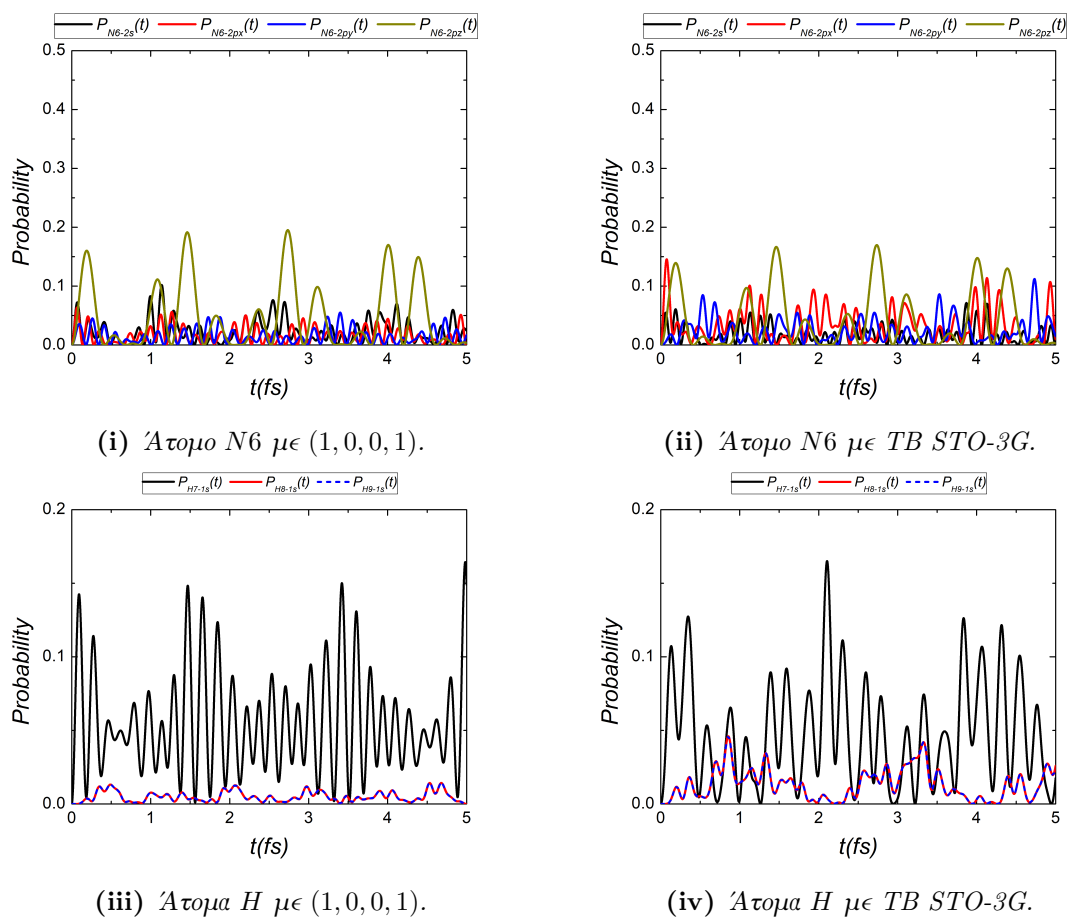
(iv) Άτομο N4 με TB STO-3G.



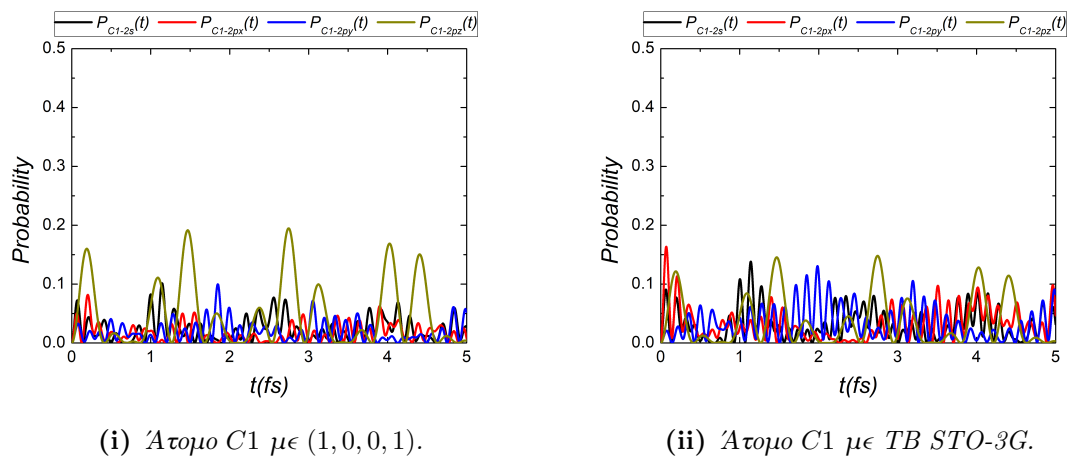
(v) Άτομο C5 με $(1, 0, 0, 1)$.

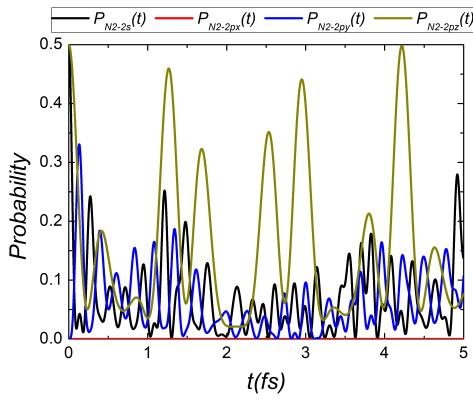
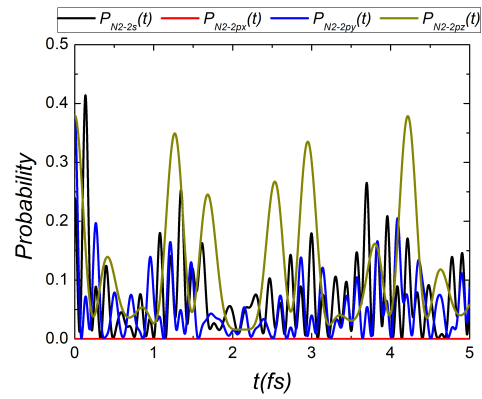


(vi) Άτομο C5 με TB STO-3G.

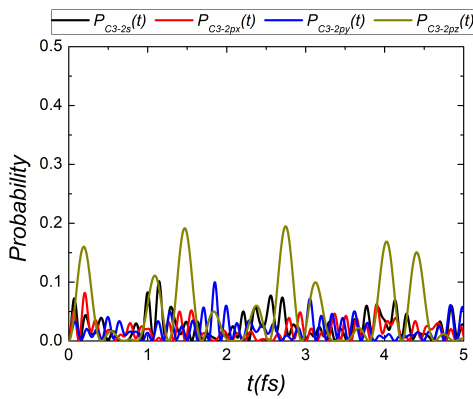
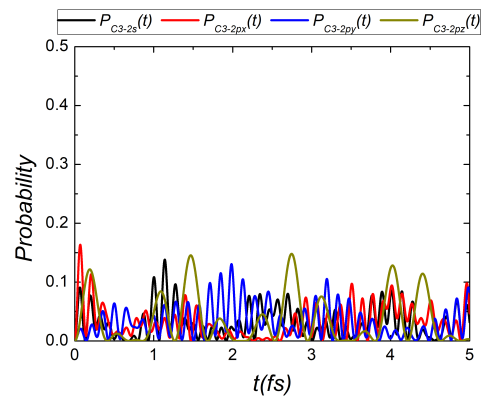


Εικόνα 8.12. Πιθανότητα εύρεσης σπής στα ατομικά τροχιακά για την τριαζίνη με σπή στο C1. Στην αριστερή στήλη παρουσιάζονται οι πιθανότητες με αρχική συνθήκη $(1, 0, 0, 1)$ και στην δεξιά με TB STO-3G.

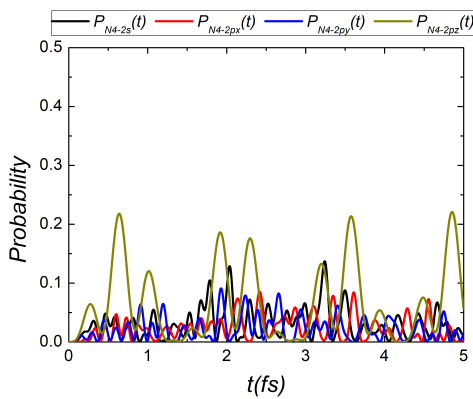
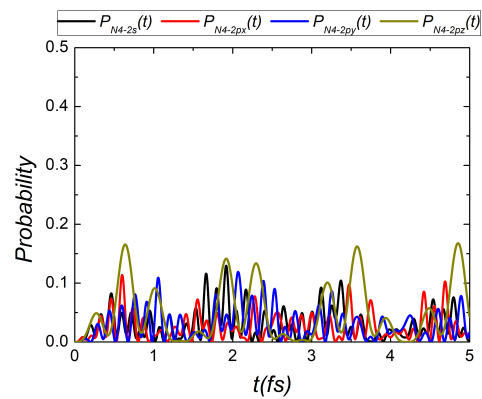


(i) Άτομο N2 με $(1, 0, 0, 1)$.

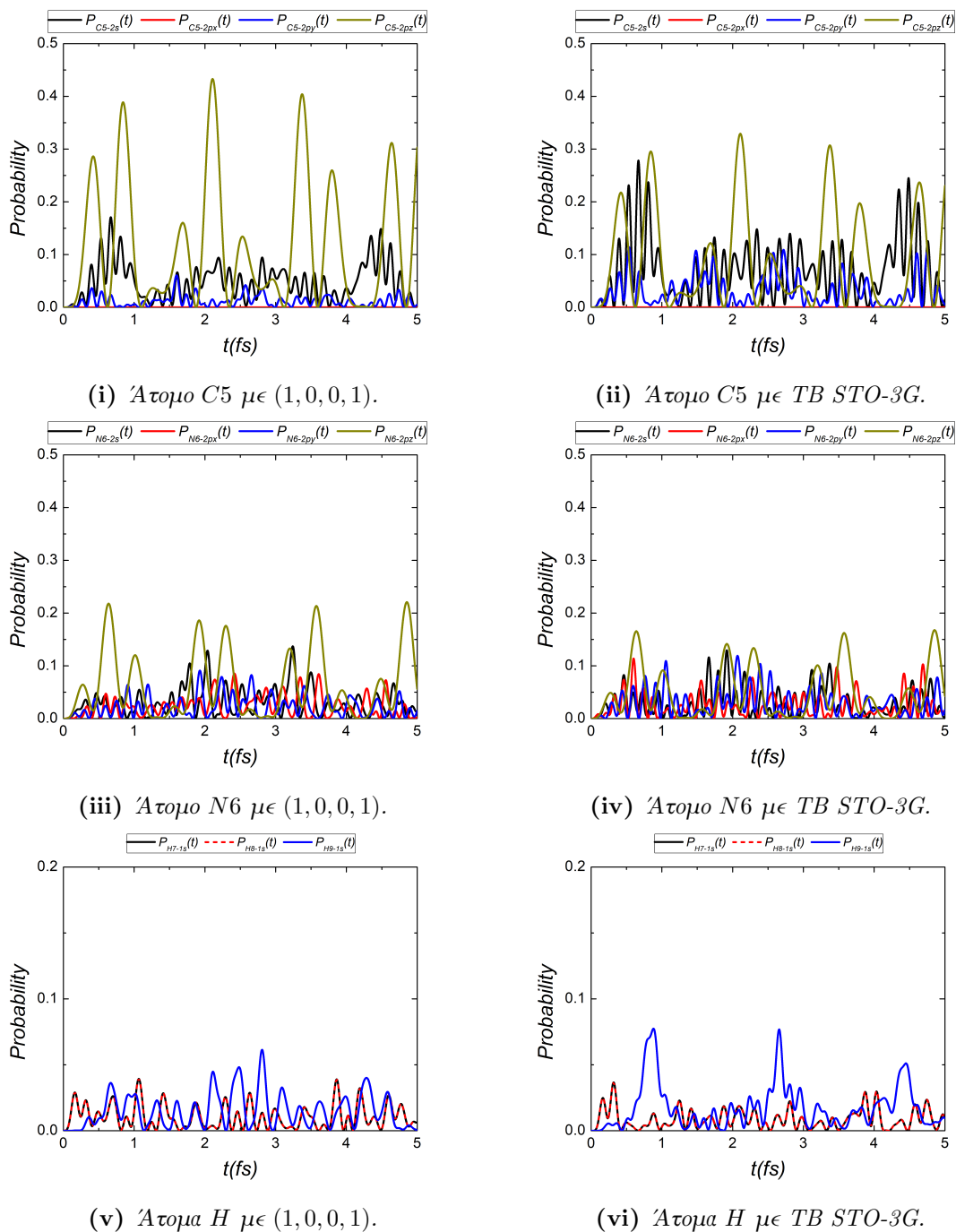
(ii) Άτομο N2 με TB STO-3G.

(iii) Άτομα C3 με $(1, 0, 0, 1)$.

(iv) Άτομα C3 με TB STO-3G.

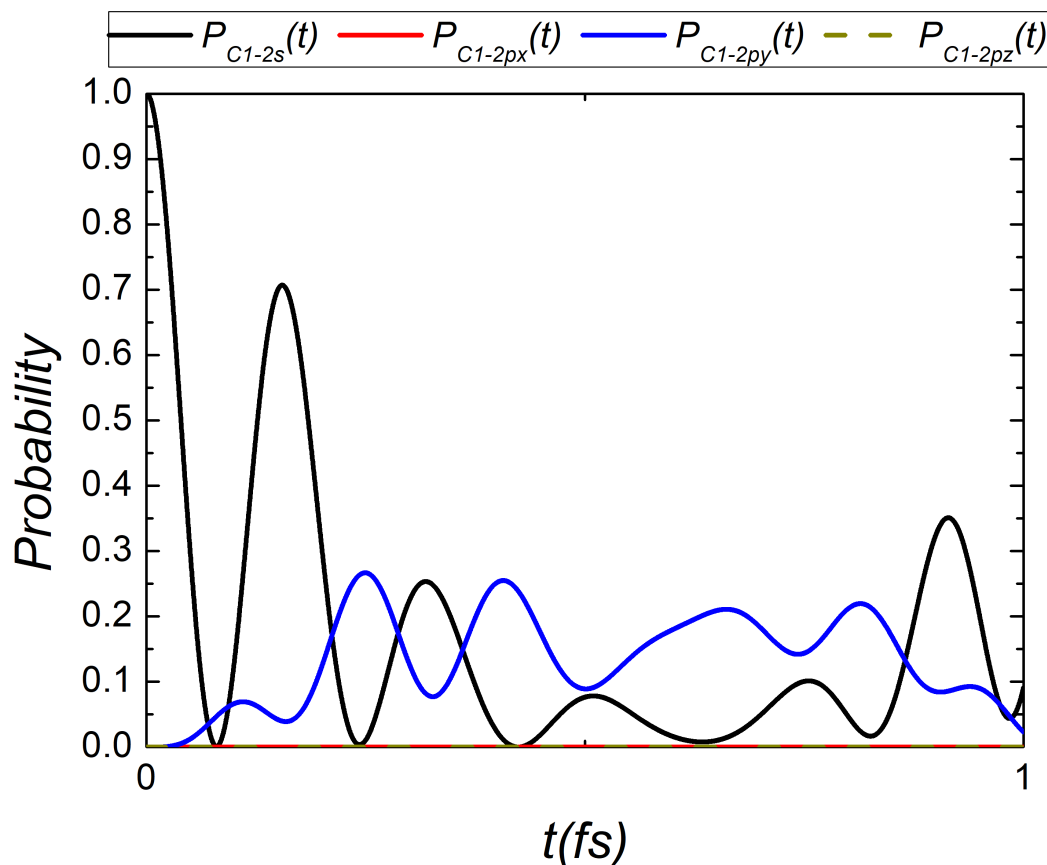
(v) Άτομο N4 με $(1, 0, 0, 1)$.

(vi) Άτομο N4 με TB STO-3G.



Εικόνα 8.15. Πιθανότητα εύρεσης σπής στα ατομικά τροχιακά για την τριαζίνη με σπή στο N2. Στην αριστερή στήλη παρουσιάζονται οι πιθανότητες με αρχική συνθήκη $(1, 0, 0, 1)$ και στην δεξιά με TB STO-3G.

Επιπλέον, στην εικόνα (8.16.), παρουσιάζονται οι πιθανότητες εύρεσης οπής των ατομικών τροχιακών για τη μέθοδο TB με αρχική συνθήκη $(1, 0, 0, 0)$ για τη τριαζίνη.

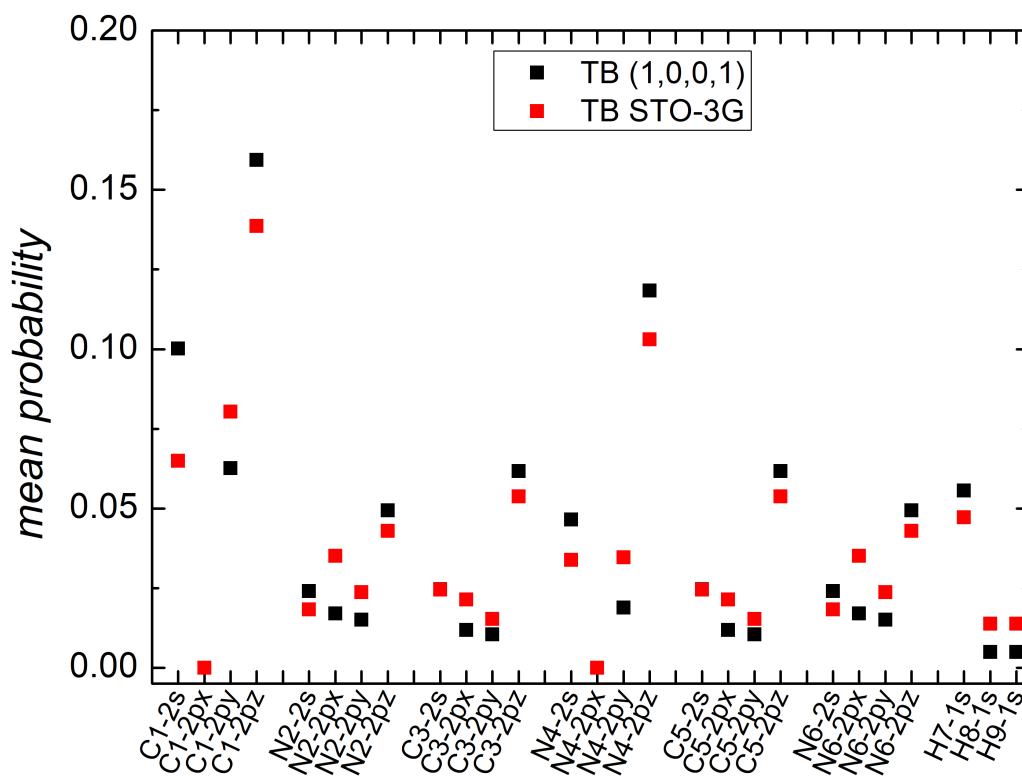


Εικόνα 8.16. Πιθανότητα εύρεσης οπή των ατομικών τροχιακών με αρχική συνθήκη $(1, 0, 0, 0)$.

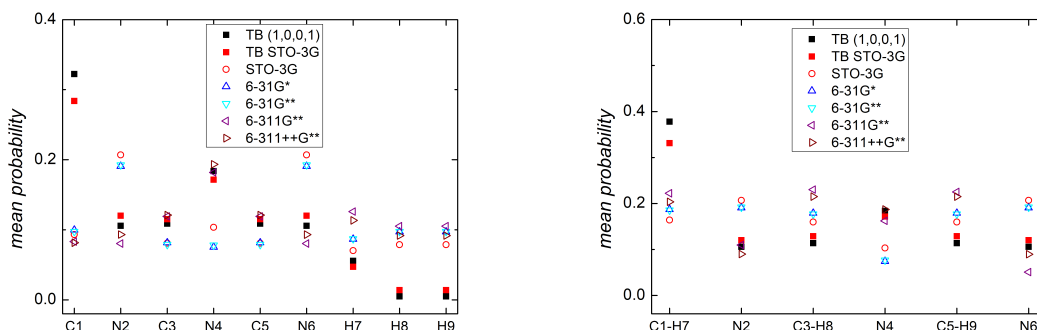
Στην εικόνα (8.16.), παρατηρείται ότι παρόλο που η οπή τοποθετείται στο $2s$ ατομικό τροχιακό του ατόμου $C1$ στο πέρασμα του χρόνου εμφανίζεται πιθανότητα εύρεσης οπής και στο $2p_y$ ατομικό τροχιακό. Αυτό το γεγονός φανερώνει μια επικοινωνία αυτών των δύο ατομικών τροχιακών, η οποία προέρχεται από την γεωμετρία του μορίου. Πιο αναλυτικά, η τριαζίνη είναι στραμμένη με τέτοιο τρόπο όπου τα $C1$ και $N4$ να βρίσκονται πάνω στον άξονα y .

8.3.2. Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής

Από τις πιθανότητες εύρεσης οπής υπολογίζεται η μέση πιθανότητα εύρεσης οπής. Παρακάτω παρουσιάζονται σε διαγράμματα οι μέσες πιθανότητες, της τριαζίνης, των ατομικών τροχιακών και των ατόμων, ορίζοντας θέσεις ανεξάρτητων ατόμων ($C1$, $N2$, ..., $C5$, $N6$, $H7$, $H8$, $H9$) και εξαρτημένων ατόμων ($C1 - H7$, $N2$, ..., $C5 - H9$, $N6$) για δύο περιπτώσεις, με οπή στο $C1$ και στο $N2$.

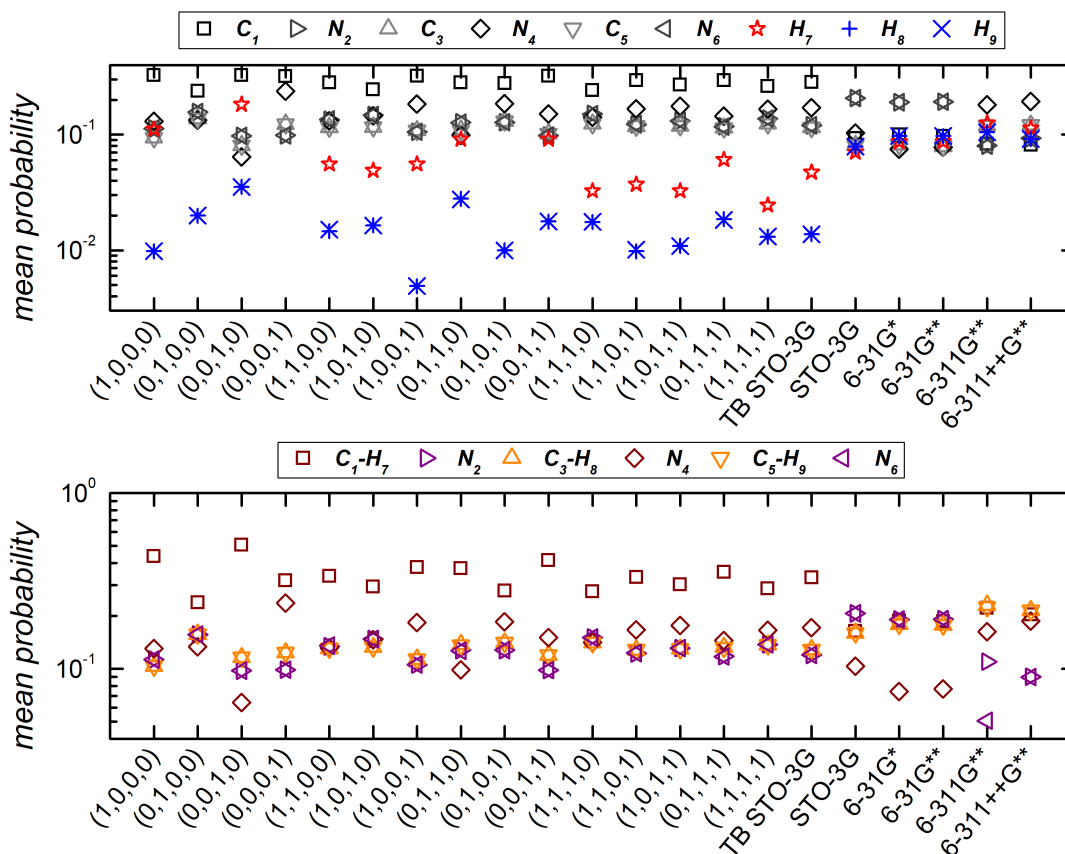


Εικόνα 8.17. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά.



(i) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και H. (ii) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και H.

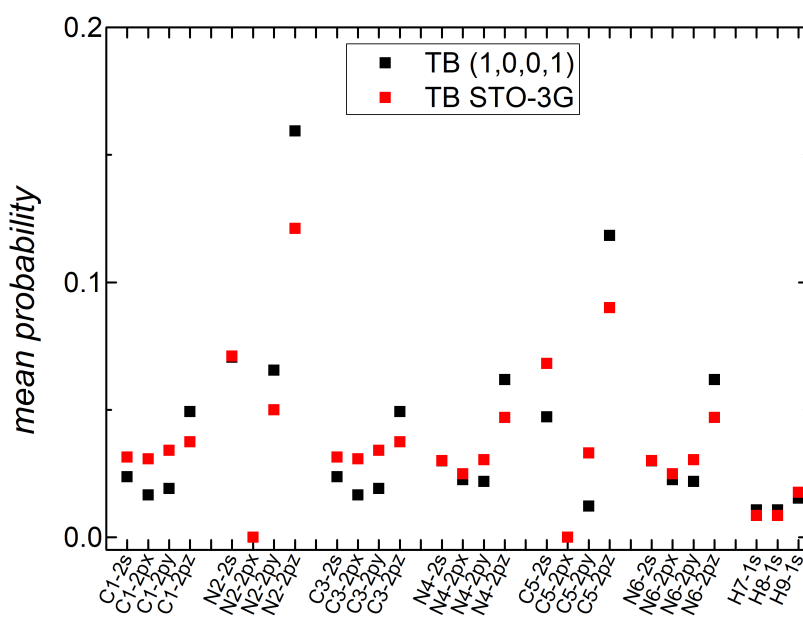
Εικόνα 8.18. Μέσες πιθανότητες για τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα υδρογόνα για τη τριαζίνη με σπή στο C1.



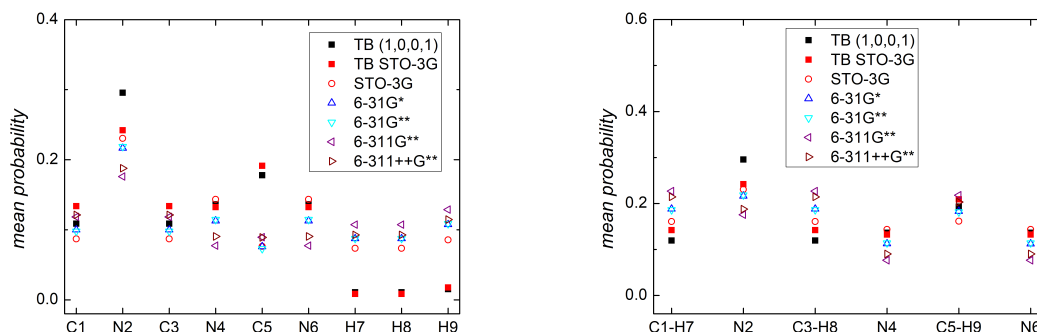
Εικόνα 8.19. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της RT-TDDFT για τη τριαζίνη με σπή στο C1. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και H.

Στις εικόνες (8.17.), (8.18. (i)), (8.18. (ii)) και (8.19.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου της τριαζίνης, στα αποτελέσματα της RT-TDDFT και της TB εκτός των $C1$, $H7$ και $N4$. Πιο αναλυτικά, οι άνθρακες $C3-C5$, τα άζωτα $N2-N6$, και τα υδρογόνα $H8-H9$ παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Επιπλέον, αποδίδεται περισσότερο φορτίο στον άνθρακα $C1$ σε σχέση με το άζωτο $N4$. Σε αυτό το σημείο αξίζει να τονιστεί ότι στις ανεξάρτητες θέσεις ανθράκων, υδρογόνων παρατηρείται ότι αποδίδεται συγκρίσιμο φορτίο στους άνθρακες και στα αντίστοιχα υδρογόνα τους στη RT-TDDFT. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ανάλυση φορτίου της RT-TDDFT και έτσι τα αποτελέσματα με εξαρτημένες θέσεις είναι πιο αξιόπιστα. Λόγω αυτού του χαρακτηριστικού παρατηρείται ότι αποδίδεται περισσότερο φορτίο στη μέθοδο RT-TDDFT στα άζωτα $N2-N6$ σε σχέση με τον άνθρακα που δημιουργείται η οπή στη περίπτωση των ανεξάρτητων θέσεων.

Στις εικόνες (8.20.), (8.21. (i)), (8.21. (ii)) και (8.22.), παρατηρούνται ίσες μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής στα συμμετρικά άτομα ως προς το κέντρο του φορτίου της τριαζίνης, στα αποτελέσματα της RT-TDDFT και της TB εκτός των $N2$, $C5$ και $H9$. Πιο αναλυτικά, οι άνθρακες $C1-C3$, τα άζωτα $N4-N6$, και τα υδρογόνα $H7-H8$ παρουσιάζουν ίσες μέσες πιθανότητες. Επιπλέον, αποδίδεται περισσότερο φορτίο στο άζωτο $N2$ σε σχέση με τον άνθρακα $C5$. Σε αυτό το σημείο αξίζει να τονιστεί ότι στις ανεξάρτητες θέσεις ανθράκων, υδρογόνων παρατηρείται ότι αποδίδεται συγκρίσιμο φορτίο στους άνθρακες και στα αντίστοιχα υδρογόνα τους στη RT-TDDFT.



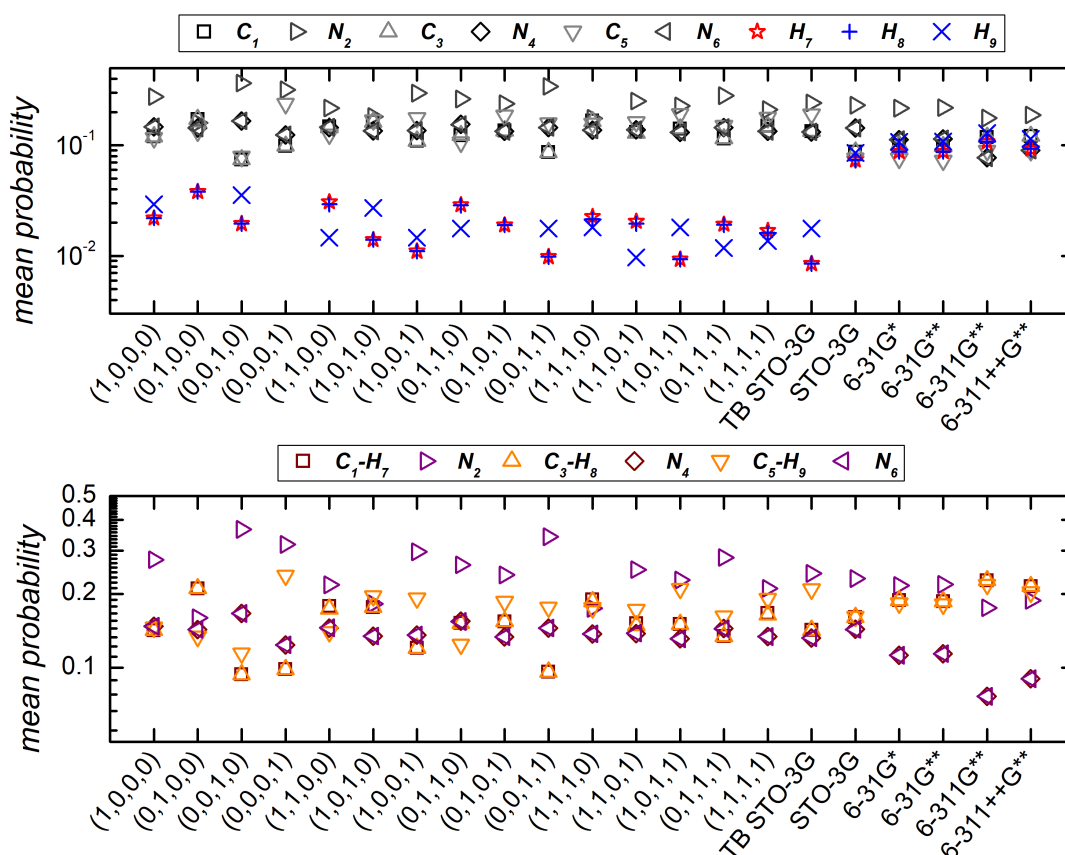
Εικόνα 8.20. Μέσες πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά.



(i) Άτομα με ανεξάρτητες θέσεις C και H.

(ii) Άτομα με εξαρτημένες θέσεις C και H.

Εικόνα 8.21. Μέσες πιθανότητες για τα άτομα με θέσεις ανεξάρτητες και εξαρτημένες με τα υδρογόνα για τη τριαζίνη με οπή στο N2.



Εικόνα 8.22. Μέσες πιθανότητες για όλες τις αρχικές συνθήκες της TB και όλες τις βάσεις της RT-TDDFT για τη τριαζίνη με οπή στο N2. Στο πάνω διάγραμμα παρουσιάζονται τα άτομα με ανεξάρτητες θέσεις, ενώ στο κάτω με εξαρτημένες θέσεις C και H.

Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ανάλυση φορτίου της RT-TDDFT και έτσι τα αποτελέσματα με εξαρτημένες θέσεις είναι πιο αξιόπιστα.

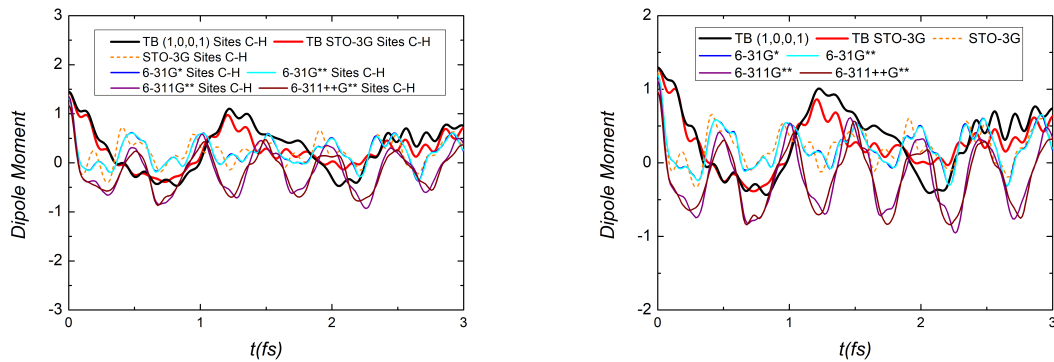
8.3.3. Γρήγορος μετασχηματισμός *Fourier* πιθανότητας εύρεσης οπής

Σε αυτό το σημείο, όπως στη (5.3.3.) αναφέρεται το συχνοτικό περιεχόμενο που προκύπτει από τον γρήγορο μετασχηματισμό *Fourier* στη πιθανότητα εύρεσης οπής ή επιπλέον φορτίου. Η πιθανότητα εύρεσης οπής, στη παράγραφο (8.3.1.), στις (8.12.) και (8.15.) παρατηρείται ότι είναι μια απότομη ταλάντωση. Επιπλέον, η πιθανότητα εύρεσης οπής εξαρτάται από το άτομο στο οποίο ανήκει η πιθανότητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στη μέθοδο της RT-TDDFT για να προκύψει το επιπλέον φορτίο, θα πρέπει να γίνει ανάλυση φορτίου, η οποία σε πολλές βάσεις και περιπτώσεις μορίων δεν γίνεται με αξιόπιστο τρόπο. Για αυτό το λόγο είναι πιο αξιόπιστο το συχνοτικό περιεχόμενο της διπολικής ροπής που θα παρουσιαστεί παρακάτω.

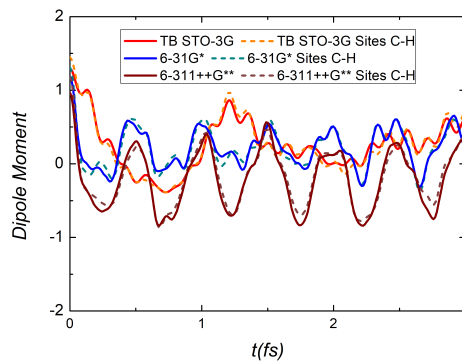
8.3.4. Διπολική ροπή

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται η διπολική ροπή της τριαζίνης σε τρία διαγράμματα. Στις εικόνες (8.23. (i)) (οπή C), (8.24. (i)) (οπή N) παρουσιάζονται οι διπολικές ροπές για την μέθοδο της TB, με αρχικές συνθήκες $(1, 0, 0, 1)$ και TB STO-3G, και για την μέθοδο της RT-TDDFT με βάσεις STO-3G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G**, ορίζοντας ως θέσεις τους C μαζί με τα αντίστοιχα H . Στις εικόνες (8.23. (ii)) (οπή C), (8.24. (ii)) (οπή N) παρουσιάζονται οι διπολικές ροπές που προκύπτουν με ανεξάρτητες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H για τις ίδιες περιπτώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω. Επιπλέον, στις εικόνες (8.23. (iii)) (οπή C), (8.24. (iii)) (οπή N) παρουσιάζονται οι διπολικές ροπές με εξαρτημένες και ανεξάρτητες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H για την TB με αρχική συνθήκη TB STO-3G και την RT-TDDFT με βάσεις τις 6-31G* και 6-311++G**. Σημειώνεται ότι στα διαγράμματα παρουσιάζεται μόνο ο ένας άξονας της διπολικής ροπής, ο άξονας y , δηλαδή αυτός που παρουσιάζει μη μηδενική διπολική ροπή. Οι άλλες δύο διπολικές ροπές είναι μηδενικές.

Στις εικόνες (8.23. (i)) και (8.23. (ii)), οι διπολικές ροπές όλων των βάσεων εκτός της βάσης STO-3G και της βάσης 6-31G** ταυτίζονται. Επιπλέον, οι δύο περιπτώσεις της TB έχουν αποκλίσεις, αλλά οι καμπύλες είναι παρόμοιες. Στη συνέχεια, μεταξύ τους οι δύο μέθοδοι παρατηρείται ότι έχουν μεγάλες διαφορές στην ταλάντωση τους καθώς η TB είναι πιο αργή ταλάντωση σε σύγκριση με την ταλάντωση της RT-TDDFT. Στη (8.23. (iii)), οι δύο περιπτώσεις διπολικών ροπών, δηλαδή οι διπολικές ροπές με εξαρτημένες και ανεξάρτητες θέσεις άνθρακα-υδρογόνου ταυτίζονται, έχοντας πολύ μικρές αποκλίσεις.

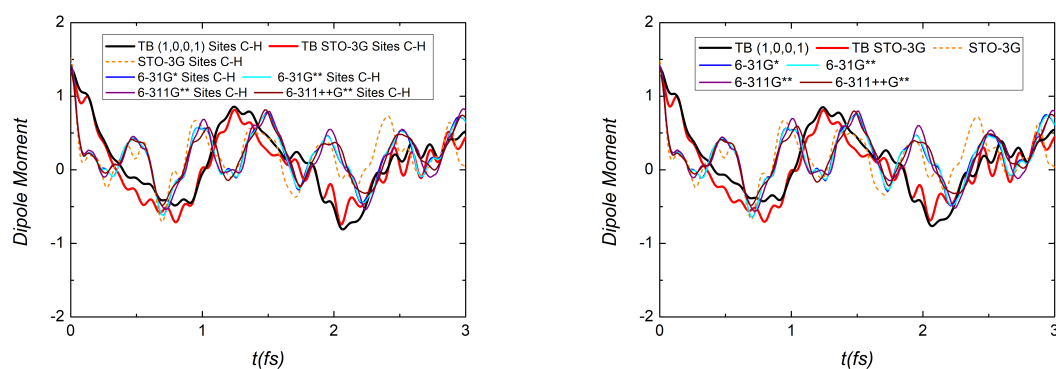


- (i) Διπολική ροπή της τριαζίνης για εξαρτημένες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H . (ii) Διπολική ροπή της τριαζίνης για ανεξάρτητες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H .

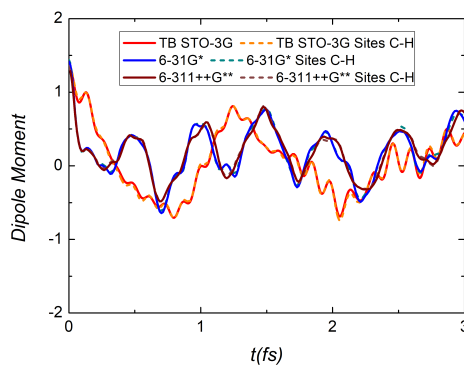


- (iii) Σύγκριση των διπολικών ρομών με εξαρτημένες και ανεξάρτητες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H .

Εικόνα 8.23. Διπολική ροπή της τριαζίνης για την TB και την RT-TDDFT με οπή στο C1.



- (i) Διπολική ροπή της τριαζίνης για εξαρτημένες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H . (ii) Διπολική ροπή της τριαζίνης για ανεξάρτητες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H .



- (iii) Σύγκριση των διπολικών ρομών με εξαρτημένες και ανεξάρτητες θέσεις των C με τα αντίστοιχα H .

Εικόνα 8.24. Διπολική ροπή της τριαζίνης για την TB και την $RT-TDDFT$ με οπή στο $N2$.

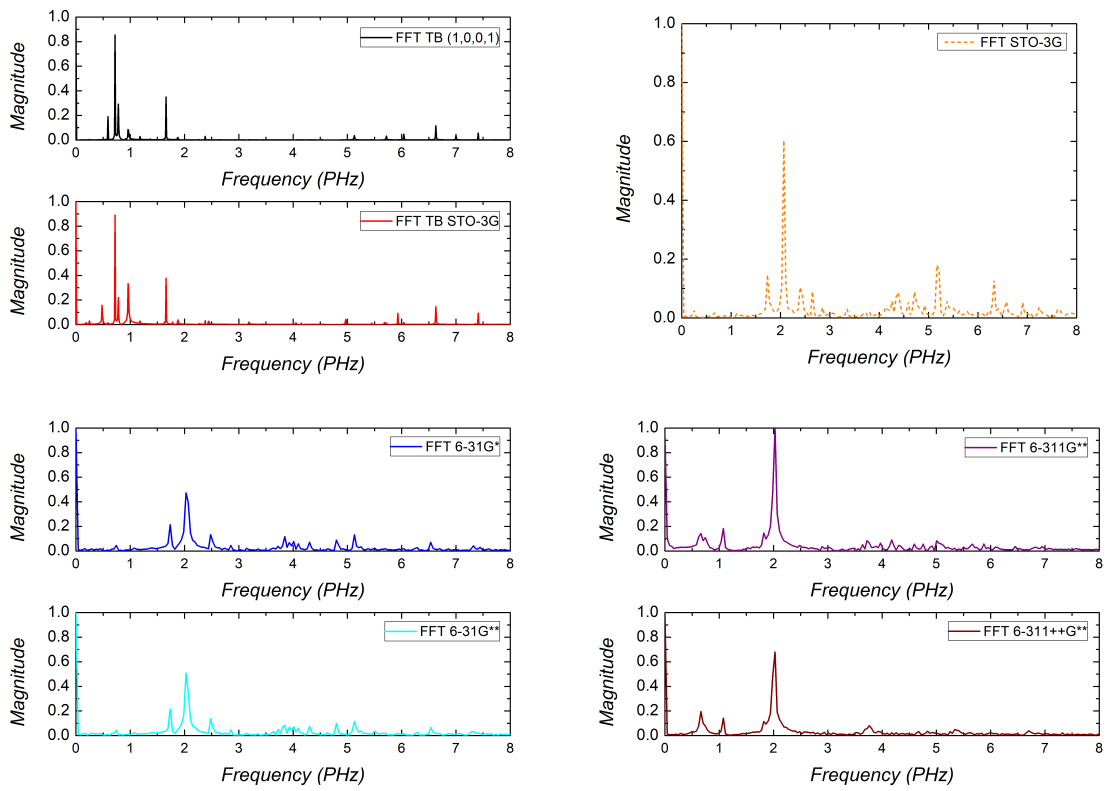
Στις εικόνες (8.24. (i)) και (8.24. (ii)), οι διπολικές ροπές όλων των βάσεων εκτός της βάσης STO-3G ταυτίζονται. Επιπλέον, οι δύο περιπτώσεις της TB έχουν αποκλίσεις, αλλά οι καμπύλες είναι παρόμοιες. Στη συνέχεια, μεταξύ τους οι δύο μέθοδοι παρατηρείται ότι έχουν μεγάλες διαφορές στην ταλάντωση τους, καθώς η TB είναι πιο αργή ταλάντωση σε σύγκριση με την ταλάντωση της RT-TDDFT. Στη (8.24. (iii)), οι δύο περιπτώσεις διπολικών ροπών, δηλαδή οι διπολικές ροπές με εξαρτημένες και ανεξάρτητες θέσεις άνθρακα-υδρογόνου ταυτίζονται, χωρίς αποκλίσεις.

Συγκρίνοντας τις διπολικές ροπές δημιουργώντας σε διαφορετικό άτομο την οπή κάθε φορά (εικόνες, (8.23.) με οπή στο C1, εικόνες, (8.24.) με οπή στο N2), παρατηρείται ότι η βάση 6-31G** αποκλίνει από τις υπόλοιπες βάσεις όταν τοποθετείται η οπή στο C1, ενώ στην περίπτωση τοποθέτησης στο N2 δεν συμβαίνει αυτό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκεκριμένη βάση έχει συνάρτηση παραμόρφωσης (Polarization) και στα υδρογόνα (δεύτερο *). Επομένως όταν δημιουργείται η οπή στο N2, το οποίο δεν είναι άμεσα συνδεδεμένο με υδρογόνο, δεν παρουσιάζεται κάποια επίδραση στην διπολική ροπή, σε αντίθεση με τη δημιουργία οπής στο C1, το οποίο είναι άμεσα συνδεδεμένο με υδρογόνο. Τέλος, τα αποτελέσματα δημιουργώντας οπή στο άζωτο είναι πιο αξιόπιστα καθώς τα αποτελέσματα της διπολικής ροπής ταυτίζονται όλα μεταξύ τους και το HOMO της τριαζίνης είναι χαρακτήρα n , δηλαδή προέρχεται από το άζωτο.

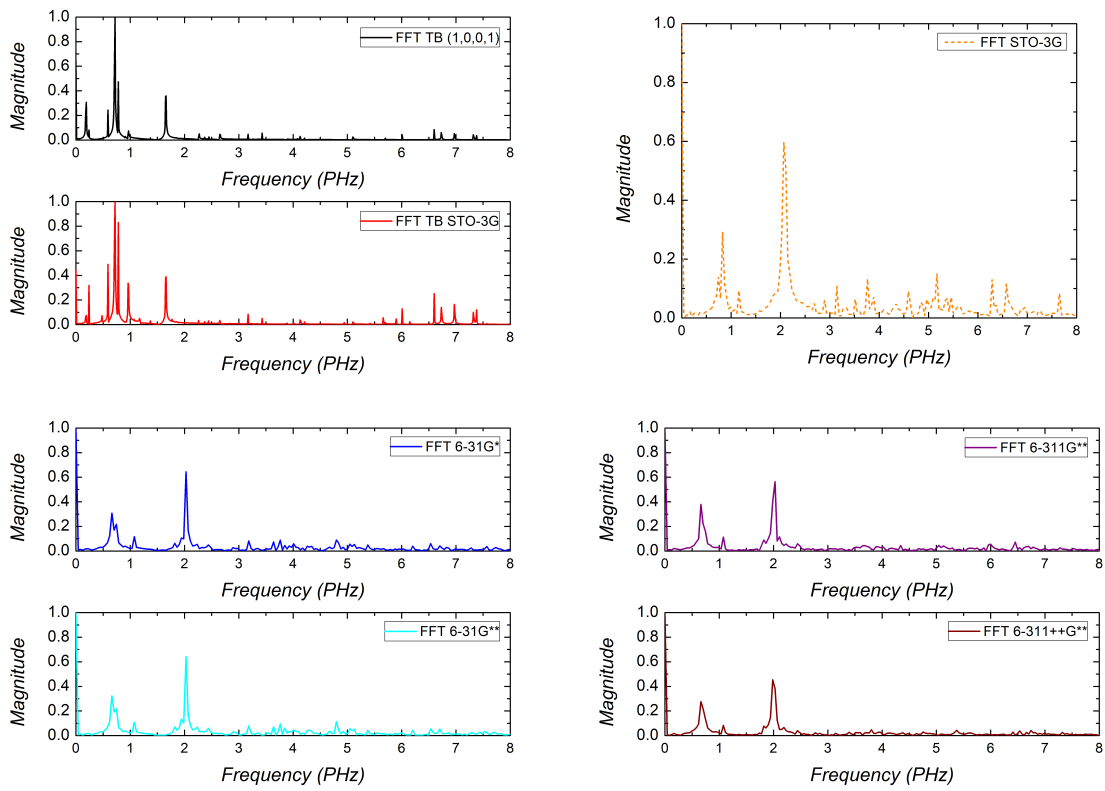
8.3.5. Γρήγορος μετασχηματισμός *Fourier* διπολικής ροπής

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζεται ο γρήγορος μετασχηματισμός *Fourier* της διπολικής ροπής για τη τριαζίνη. Παρουσιάζεται το συχνотικό περιεχόμενο για όλες τις περιπτώσεις της εικόνας (8.23.) και της εικόνας (8.24.).

Στις εικόνες (8.25.) και (8.26.) αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της TB οι κορυφές είναι δέλτα μορφής, ενώ στην περίπτωση της RT-TDDFT είναι πιο ανοιχτές κορυφές. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο χρόνο που έτρεξε το πρόγραμμα και τη διαμέριση του, δηλαδή, στην περίπτωση της TB ο χρόνος τρεξίματος ήταν 100 *fs*, ενώ στη περίπτωση της RT-TDDFT ήταν σταθερός ο χρόνος 24 *fs*. Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι η ισχυρότερη κορυφή βρίσκεται σε χαμηλότερες συχνότητες στην TB σε σύγκριση με την RT-TDDFT, το οποίο είναι αναμενόμενο. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τις ταλαντώσεις της διπολικής ροπής που παρουσιάστηκαν στη παράγραφο (8.3.4.), όπου σχολιάστηκε ότι οι ταλαντώσεις της TB είναι πιο αργές σε σχέση με αυτές της RT-TDDFT.



Εικόνα 8.25. FFT της διπολικής ροπής για τη τριαζίνη με οπή στο C1.

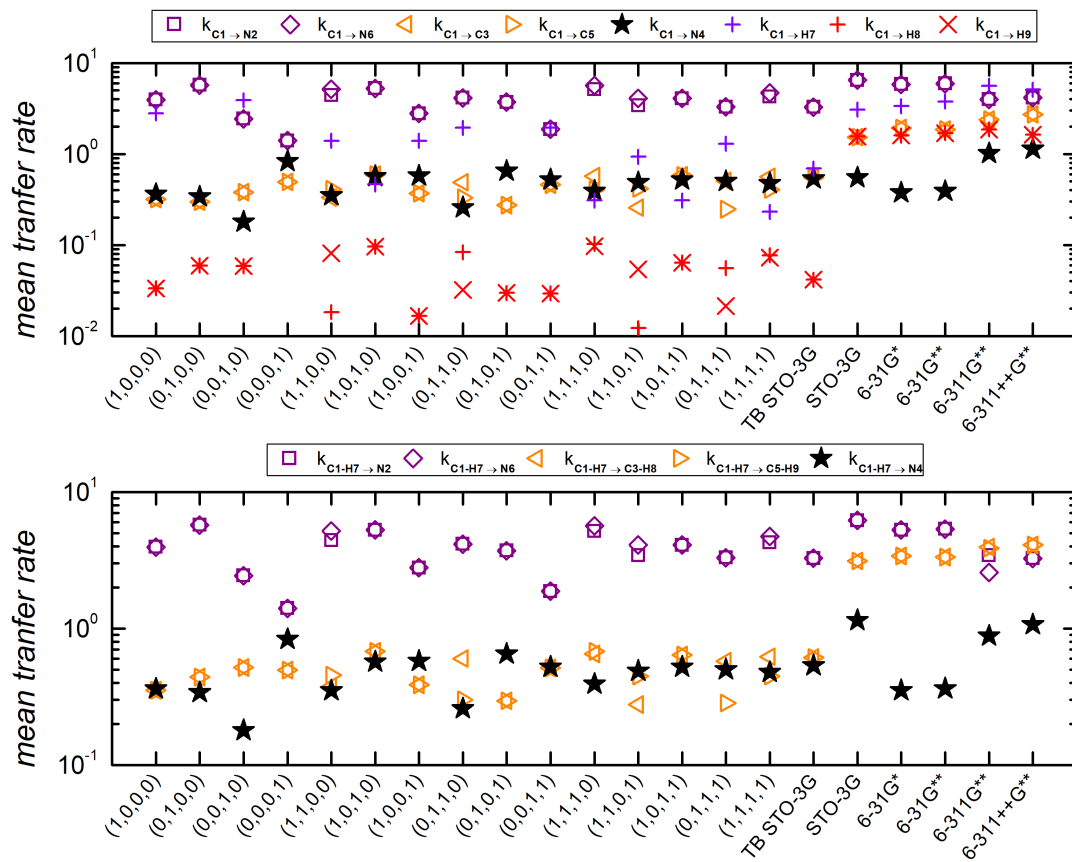


Εικόνα 8.26. FFT της διπολικής ροπής για τη τριαζίνη με σπή στο N2.

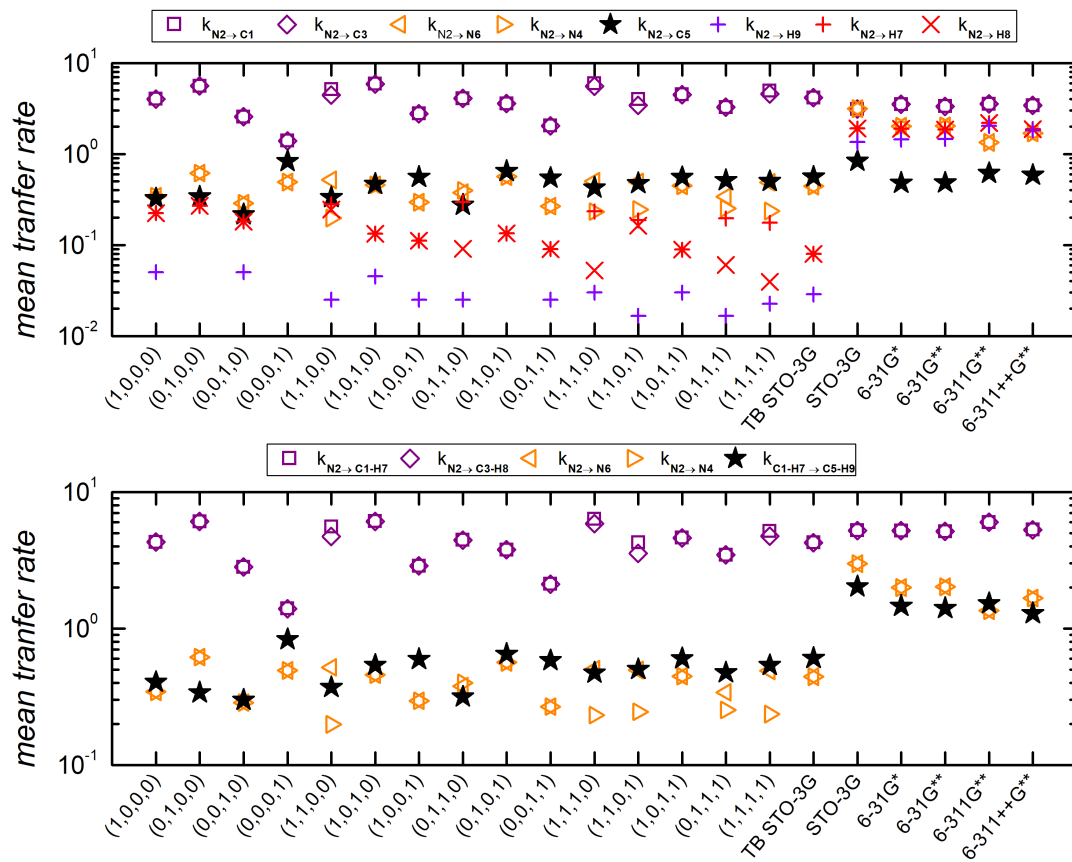
8.3.6. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου

Τελευταία αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για τη τριαζίνη με οπή στο C1 στην (8.27.) και με οπή στο N2 στην (8.28.).

Στην εικόνα (8.27.) παρατηρείται ότι υπάρχει συμμετρία στους δρόμους, δηλαδή ο δρόμος C1 → N2 είναι ισοδύναμος με τον δρόμο C1 → N6, ο δρόμος C1 → C3 είναι ισοδύναμος με τον δρόμο C1 → C5 και αντίστοιχα οι δρόμοι που προκύπτουν για τα υδρογόνα. Αυτή η συμμετρία σπάει όταν χρησιμοποιείται το τροχιακό $2p_x$ σε συνδυασμό με κάποιο άλλο τροχιακό, δηλαδή φανερώνει μια προτιμητέα κατεύθυνση του φορτίου προς το άζωτο N2 ή N6. Επίσης, παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα βελτιώνονται αισθητά αν οριστούν εξαρτημένες θέσεις ανθράκων με τα αντίστοιχα υδρογόνα τους.



Εικόνα 8.27. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για την τριαζίνη με οπή στο C1 με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των C με τα αντίστοιχα H.



Εικόνα 8.28. Μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου για την τριαζίνη με οπή στο N_2 με ανεξάρτητες (πάνω) και εξαρτημένες (κάτω) θέσεις των C με τα αντίστοιχα H .

Στην εικόνα (8.28.) παρατηρείται ότι υπάρχει συμμετρία στους δρόμους, δηλαδή ο δρόμος $N2 \rightarrow C1$ είναι ισοδύναμος με τον δρόμο $N2 \rightarrow C3$, ο δρόμος $N2 \rightarrow N6$ είναι ισοδύναμος με τον δρόμο $N2 \rightarrow N4$ και αντίστοιχα οι δρόμοι που προκύπτουν για τα υδρογόνα. Αυτή η συμμετρία σπάει όταν χρησιμοποιείται το τροχιακό $2p_x$ σε συνδυασμό με κάποιο άλλο τροχιακό, δηλαδή φανερώνει μια προτιμητέα κατεύθυνση του φορτίου προς το άζωτο $C1$ ή $C3$. Επίσης, παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα βελτιώνονται αισθητά αν οριστούν εξαρτημένες θέσεις ανθράκων με τα αντίστοιχα υδρογόνα τους.

8.4. Συμπεράσματα

Σε αυτό το σημείο παρουσιάζονται συμπεράσματα για τη τριαζίνη. Αρχικά, παρατηρήθηκε ότι οι χαρακτήρες των ενεργειακών σταθμών είχαν κάποια αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά. Το πρώτο από αυτά ήταν ότι ο χαρακτήρας του HOMO ήταν $2s - 2p_x - 2p_y$, ο οποίος προερχόταν από τα άζωτα, ενώ ο χαρακτήρας του LUMO ήταν π . Ο χαρακτήρας του HOMO προέρχεται από τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων που διαθέτουν τα άζωτα. Υπάρχει άλλη μια στάθμη ίδιου χαρακτήρα με του HOMO. Το δεύτερο χαρακτηριστικό ήταν ότι στις χαμηλότερες και υψηλότερες στάθμες βρισκόταν το μεγαλύτερο ποσοστό υβριδικού χαρακτήρα $2s - 2p_x - 2p_y$ ανθράκων και αζώτων, το οποίο αντιστοιχεί στο δεσμό που δημιουργούν οι άνθρακες και τα άζωτα μεταξύ τους στον δακτύλιο. Αυτό το γεγονός φανερώνει τον ισχυρό δεσμό (σ) των ανθράκων και των αζώτων. Το τρίτο και τελευταίο χαρακτηριστικό είναι ότι υπήρχαν έξι ενεργειακές στάθμες υβριδικού χαρακτήρα $2s - 2p_x - 2p_y - 1s$, οι οποίες προερχόταν από τον δεσμό των ανθράκων με τα αντίστοιχα υδρογόνα τους.

Στον πίνακα (8.13.), παρουσιάζονται για τη τριαζίνη το HOMO, το LUMO και το ενεργειακό χάσμα για την TB και η ενέργεια ιονισμού, η ηλεκτρονική συγγένεια, το ενεργειακό χάσμα για όλες τις βάσεις της RT-TDDFT.

Πίνακας 8.13. HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα της τριαζίνης

Μέθοδος	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_G (eV)
TB	-11.31	-4.69	6.62
Vertical			
RT-TDDFT	IE (eV)	EA (eV)	E_G (eV)
6-31G*	10.18	0.88	9.30
6-31G**	10.17	0.86	9.31
6-311G**	10.27	0.61	9.66
6-311++G**	10.38	0.20	10.18
Adiabatic			
RT-TDDFT	IE (eV)	EA (eV)	E_G (eV)
6-31G*	9.72	0.63	9.09
6-31G**	9.71	0.61	9.09
6-311G**	9.82	0.36	9.46
6-311++G**	9.94	0.31	9.63

Πείραμα	10.51	4.81	5.70
---------	-------	------	------

Στον πίνακα (8.13.), παρατηρείται ότι η TB προσεγγίζει με μικρές αποκλίσεις τα πειραματικά αποτελέσματα [41, 42]. Σε αντίθεση η RT-TDDFT στις περιπτώσεις του E_G και της EA υπάρχουν πολύ μεγάλες αποκλίσεις. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο υπολογισμός του EA δεν είναι αξιόπιστος και επομένως δεν είναι αξιόπιστο και το αποτέλεσμα του E_G . Ο ισχυρισμός αυτός στηρίζεται στο γεγονός ότι η RT-TDDFT δεν δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα για τις μη κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες των μορίων και ως συνέπεια να μην δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα για τον υπολογισμό του EA. Επομένως, για τη μέθοδο της RT-TDDFT, η σύγκριση που είναι εφικτή είναι μόνο αυτή με την IE. Πιο αναλυτικά, η αδιαβατική IE είναι μικρότερη από τη κάθετη πράγμα αναμενόμενο, εφόσον για τον υπολογισμό της αδιαβατικής χρειάζεται η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση τη ενέργειας. Η IE που προκύπτει θα πρέπει να είναι μικρότερη σε σχέση με την IE χωρίς την βελτιστοποίηση της γεωμετρίας. Τέλος, η κάθετη IE είναι πιο κοντά στο πείραμα σε σύγκριση με την αδιαβατική γεγονός αναμενόμενο.

Επιπλέον, στο κεφάλαιο παρουσιάστηκε η επικοινωνία των ατομικών τροχιακών $2s$ με $2p_y$ της τριαζίνης. Το χαρακτηριστικό αυτό εμφανίζεται και στα μόρια *rol-sl*, *dicy-rol* στα κεφάλαια (5), (6), αντίστοιχα.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σχολιαστεί ότι οι καλύτερες αρχικές συνθήκες, οι οποίες προσέγγιζαν καλύτερα τα αποτελέσματα της RT-TDDFT ήταν αυτές που άνηκαν στην περίπτωση δημιουργίας οπής στο N . Το γεγονός αυτό οφείλεται στο χαρακτήρα του HOMO που είναι n . Αυτό σημαίνει ότι σε μια αυθόρμητη και ρεαλιστική οξειδωση ένα μέρος την οπής σίγουρα τοποθετείται στο μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίου του αζώτου εφόσον το HOMO είναι αποτέλεσμα αυτού.

Όσον αφορά τις δονήσεις και το συχνοτικό περιεχόμενο της τριαζίνης μπορεί να προκύψει το εξής συμπέρασμα. Παρατηρείται ότι η κλίμακα μεγέθους των συχνοτήτων των δονήσεων της τριαζίνης είναι $10 - 100 THz$, ενώ του συχνοτικού περιεχομένου της τριαζίνης είναι $0.5 - 5 PHz$. Επομένως, παρατηρείται ότι υπάρχει διαφορά κλίμακας των συχνοτήτων από μισή έως δύο τάξεις μεγέθους. Αυτό σημαίνει ότι στο χειρότερο σενάριο της μισής τάξης μεγέθους, αν η οπή χρειάζεται $1 fs$ για να ολοκληρώσει μια πλήρης ταλάντωση, μετά από πέντε πλήρης ταλαντώσεις, στο μόριο θα αλλάξει η γεωμετρία του, λόγω των δονήσεων του. Αυτό φαίνεται αρκετά οριακό για να μην λαμβάνεται υπόψη η αλλαγή της γεωμετρίας του μορίου στο πέρασμα του χρόνου, όμως δεν είναι. Διότι, αν αναλογιστεί κανείς ότι οι μεγάλες συχνότητες του μορίου αντιστοιχούν στις δονήσεις των υδρογόνων, το οποίο σημαίνει πρώτον ότι δεν γίνεται ιδιαίτερα αισθητή η αλλαγή της γεωμετρίας του μορίου και δεύτερον ότι τα υδρογόνα δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στην μεταβίβαση της οπής στο μόριο, τότε η διαφορά των συχνοτήτων είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους.

Τέλος, σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από εξαρτημένες θέσεις ανθράκων και υδρογόνων είναι πιο έμπιστα σε σύγκριση με αυτά των ανεξάρτητων θέσεων, διότι δεν χρειάζεται τα μόρια να μπουν στην διαδικασία ανάλυσης φορτίου στα ζευγάρια ανθράκων και υδρογόνων.

Κεφάλαιο 9

Επίλογος

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν δύο κατηγορίες μορίων, η μια κατηγορία ήταν κυκλικά μόρια με συμμετρική γεωμετρία και η δεύτερη ήταν γραμμικά μόρια, δηλαδή μονοδιάστατες αλυσίδες άνθρακα, πάχους ενός ατόμου. Στη πρώτη κατηγορία μελετήθηκαν το βενζόλιο (με χημικό τύπο C_6H_6) και η τριαζίνη (με χημικό τύπο $C_3H_3N_3$), ενώ στη δεύτερη κατηγορία μελετήθηκαν δύο σύνολα μορίων, οι πολυϊνικές καρβύνες (με χημικό τύπο C_nH_2 , με $n = 2, 4, 6, 8, 10$) και τα δικυανοπολυϊνια (με χημικό τύπο C_nN_2 , με $n = 2, 4, 6, 8, 10$). Η μελέτη των μορίων περιλάμβανε δύο μεθόδους την TB και την RT-TDDFT.

Ο συνδετικό κρίκος των δύο αυτών φαινομενικά διαφορετικών κατηγοριών είναι η παρατήρηση της ύπαρξης μια μορφής επικοινωνίας των ατομικών τροχιακών $2s$ και $2p_y$, η οποία έχει να κάνει με τη γεωμετρία του μορίου. Πιο αναλυτικά, το βενζόλιο και η τριαζίνη είναι στραμμένα με τέτοιο τρόπο που ο άνθρακας C1 και το απέναντι άτομο του (βενζόλιο: C4, τριαζίνη: N4) να βρίσκονται πάνω στον άξονα y και στην περίπτωση των γραμμικών μορίων βρίσκονται πάνω στον άξονα y . Για τα γραμμικά μόρια, επειδή τα υπόλοιπα τροχιακά $2p_x$, $2p_z$ είναι κάθετα στα μόρια, δημιουργούν μεταξύ τους το κάθε είδος π δεσμούς, είναι πιο λογική η παρατήρηση για τα ατομικά τροχιακά $2s$ και $2p_y$. Όμως για τα κυκλικά μόρια, μόνο τα $2p_z$ είναι κάθετα στα μόρια και δημιουργούν π δεσμούς, μένοντας τα ατομικά τροχιακά $2s$, $2p_x$ και $2p_y$ στο επίπεδο $x - y$ να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Έτσι, η πιο λογική συνέπεια αυτού είναι τα τρία τροχιακά να επικοινωνούν μεταξύ του, το οποίο αυτό δεν συμβαίνει. Αυτό πιθανώς οφείλεται στη συμμετρική γεωμετρία των κυκλικών μορίων που διαθέτουν. Η υπόθεση αυτή για να τεκμηριωθεί θα πρέπει να γίνει μελλοντική έρευνα σε κυκλικά μόρια, τα οποία να διαθέτουν γεωμετρία στα όρια της μη συμμετρικής.

Στη μελέτη των μορίων παρουσιάστηκε η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας, η ανάλυση πληθυσμού Löwdin, οι δονήσεις, οι ενεργειακές στάθμες, τα ιδιοδιανύσματα και το ενεργειακό χάσμα τους. Για τη μελέτη των μορίων στο χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα παρουσιάστηκαν η πιθανότητα εύρεσης οπής, η μέση πιθανότητα εύρεσης οπής, η διπολική ροπή, ο FFT της διπολικής ροπής και ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης φορτίου.

Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η επιλογή χρήσης της βάσης STO-3G ήταν για να μπορεί να διεξαχθεί ένα συμπέρασμα για την κατανομή της οπής στη μέθοδο RT-TDDFT και έπειτα η χρήση αυτού του αποτελέσματος στη μέθοδο της TB. Παρατηρήθηκε ότι η συγκεκριμένη βάση στα υπόλοιπα αποτελέσματα δεν ήταν έμπιστη, γεγονός το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς

η συγκεκριμένη βάση είναι μικρή και δεν διαθέτει χωρικές εκτεταμένες συναρτήσεις (diffused functions) ή συναρτήσεις παραμόρφωσης (polarization functions).

Τέλος, ένα ανοιχτό ζήτημα που υπάρχει στη παρούσα εργασία και είναι κίνητρο για περαιτέρω μελέτη είναι η προτιμητέα κατεύθυνση που προκύπτει στο ατομικό τροχιακό $2p_x$ στα μόρια του βενζολίου και της τριαζίνης. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι τα κεφάλαια (5), (6), (7), (8) έχουν στηρίξει ή μπορούν να στηρίξουν από μόνα τους μια βαθύτερη μελέτη εργασιών. Στη παρούσα εργασία επιλέχθηκε να γίνει μια πιο ευρεία μελέτη, ώστε να μπορούν να συγκριθούν τα αποτελέσματα των αναφερθέντων κεφαλαίων.

Βιβλιογραφία

- [1] “Michael Faraday’s sample of benzene,” *The Royal Institution*.
- [2] L. C. Newell, “Faraday’s discovery of benzene,” *Journal of Chemical Education*, vol. 3, no. 11, p. 1248, 1926.
- [3] A. J. Rocke, “It Began with a Daydream: The 150th Anniversary of the Kekulé Benzene Structure,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 1, pp. 46–50, 2015.
- [4] H. Hartmann, “The Formula of Benzene. A Short History of the Problem,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 4, no. 9, pp. 729–731, 1965.
- [5] J. W. Armit and R. Robinson, “CCXI.-Polynuclear heterocyclic aromatic types. Part II. Some anhydronium bases,” *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 127, pp. 1604–1618, 1925.
- [6] M. Tomlinson and R. Robinson, *An Introduction to the Chemistry of Benzenoid Compounds*. Commonwealth and International Library, Elsevier Science, 2016.
- [7] C. Zacharaki, “Theoretical study of the electronic structure of planar organic molecules (purines, pyrimidines and similar molecules) with the linear combination of orbitals method,” *Library of the School of Science, National and Kapodistrian University of Athens*, 2017.
- [8] D. Ntzioras, “Electronic structure and charge transfer in benzene with DFT and RT-TDDFT,” *Library of the School of Science, National and Kapodistrian University of Athens*, 2022.
- [9] A. Hirsch, “The era of carbon allotropes,” *Nature Materials*, vol. 9, pp. 868–871, 2010.
- [10] J. A. Januszewski and R. R. Tykwinski, “Synthesis and properties of long [n]cumulenes ($n \geq 5$),” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 3184–3203, 2014.
- [11] F. Banhart, “Chains of carbon atoms: A vision or a new nanomaterial?,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, pp. 559–569, 2015.

- [12] K. Lambropoulos and C. Simserides, “[Electronic structure and charge transport properties of atomic carbon wires](#),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 26890–26897, 2017.
- [13] C. Simserides, A. Morphis, and K. Lambropoulos, “[Hole Transfer in Open Carbynes](#),” *Materials*, vol. 13, no. 18, 2020.
- [14] T. Adamantopoulos, “[Charge transfer in carbynes: Tight-Binding Description](#),” *Library of the School of Science, National and Kapodistrian University of Athens*, 2018.
- [15] J. Apostolou, “[Effect of vibrations on charge transfer in open carbynes](#),” *Library of the School of Science, National and Kapodistrian University of Athens*, 2021.
- [16] J. Pispas, “[Charge transfer in dicyanopolyyenes \(NC . . . CC . . . CN\) via Tight Binding and RT-TDDFT](#),” *Library of the School of Science, National and Kapodistrian University of Athens*, 2022.
- [17] M. Mantela, C. Simserides, and R. Di Felice, “[LCAO Electronic Structure of Nucleic Acid Bases and Other Heterocycles and Transfer Integrals in B-DNA, Including Structural Variability](#),” *Materials*, vol. 14, no. 17, 2021.
- [18] M. Mantela, A. Morphis, K. Lambropoulos, C. Simserides, and R. Di Felice, “[Effects of Structural Dynamics on Charge Carrier Transfer in B-DNA: A Combined MD and RT-TDDFT Study](#),” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 125, no. 16, pp. 3986–4003, 2021. PMID: 33857373.
- [19] M. Mantela, C. Simserides, and R. Di Felice, “[LCAO Electronic Structure of Nucleic Acid Bases and Other Heterocycles and Transfer Integrals in B-DNA, Including Structural Variability](#),” *Materials*, vol. 14, no. 17, 2021.
- [20] J. C. Slater and G. F. Koster, “[Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem](#),” *Phys. Rev.*, vol. 94, pp. 1498–1524, Jun 1954.
- [21] C. Simserides, *Quantum Optics and Lasers*. Kallipos, Hellenic Academic Libraries, 2015.
- [22] K. Lambropoulos, “[Charge transfer in periodic DNA segments: Tight-Binding description at the base-pair level and at the single base level](#),” *Library of the School of Science, National and Kapodistrian University of Athens*, 2016.
- [23] K. Lambropoulos, M. Chatzieftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, R. Lopp, M. Theodorakou, M. Tassi, and C. Simserides, “[Electronic structure and carrier transfer in B-DNA monomer polymers and dimer polymers: Stationary and time-dependent aspects of a wire model versus an extended ladder model](#),” *Physical review. E*, vol. 94, 2016.
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn, “[Inhomogeneous Electron Gas](#),” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.

- [25] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [26] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [27] E. Runge and E. K. U. Gross, “Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, pp. 997–1000, Mar 1984.
- [28] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, pp. 1045–1097, Oct 1992.
- [29] R. S. Mulliken, “Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, pp. 2338–2342, 12 2004.
- [30] R. S. Mulliken, “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*, vol. 36, pp. 3428–3439, 07 2004.
- [31] P. Löwdin, “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*, vol. 18, pp. 365–375, 12 2004.
- [32] G. Bruhn, E. R. Davidson, I. Mayer, and A. E. Clark, “Löwdin population analysis with and without rotational invariance,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 106, no. 9, pp. 2065–2072.
- [33] B. C. Carlson and J. M. Keller, “Hole Transfer in Cumulenic and Polyynic Carbynes,” *Phys. Rev.*, vol. 105, pp. 102–103, Jan 1957.
- [34] C. Simserides, A. Morphis, and K. Lambropoulos, “Orthogonalization Procedures and the Localization of Wannier Functions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, pp. 12834–12849, 2020.
- [35] J. D. Talman and W. F. Shadwick, “Optimized effective atomic central potential,” *Phys. Rev. A*, vol. 14, pp. 36–40, Jul 1976.
- [36] P. H. Dederichs, S. Blügel, R. Zeller, and H. Akai, “Ground States of Constrained Systems: Application to Cerium Impurities,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, pp. 2512–2515, Dec 1984.
- [37] K. Lopata and N. Govind, “Modeling Fast Electron Dynamics with Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory: Application to Small Molecules and Chromophores,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, pp. 1344–1355, 2011.

- [38] M. Valiev, E. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. Straatsma, H. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. Windus, and W. de Jong, “[NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations](#),” *Computer Physics Communications*, vol. 181, no. 9, pp. 1477–1489, 2010.
- [39] “[NIST Chemistry Webbook](#).”
- [40] S.-B. Atata, “[Electronic structure of benzene with linear combination of atomic and hybrid orbitals](#),” *Library of the School of Science, National and Kapodistrian University of Athens*, 2016.
- [41] M. Shahbaz, S. Urano, P. R. LeBreton, M. A. Rossman, R. S. Hosmane, and N. J. Leonard, “[Tri-s-triazine: synthesis, chemical behavior, and spectroscopic and theoretical probes of valence orbital structure](#),” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, no. 10, pp. 2805–2811, 1984.
- [42] A. Bolovinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos, and G. Andritsopoulos, “[Absolute vacuum ultraviolet absorption spectra of some gaseous azabenzene](#)s,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 103, no. 2, pp. 240–256, 1984.