

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Μελέτη της ηλεκτρονικής δομής βάσεων
νουκλεϊκών οξέων και αναλόγων τους με
γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών

Κλοντιάνα Γκρόσλερ
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2014

Περιεχόμενα

1	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών	1
1.1	Γενικά για την LCAO	1
1.2	Η LCAO στο μοριακό ιόν του υδρογόνου	4
1.3	Ετεροπολικός Δεσμός: NaCl	8
1.4	Βενζόλιο: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα	11
1.5	LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά	13
1.6	LCAO σε άλλες οργανικές ενώσεις με p_z τροχιακά	15
2	Πουρίνες	17
2.1	Γουανίνη (Guanine, $C_5H_5N_5O$)	19
2.2	Αδενίνη (Adenine, $C_5H_5N_5$)	32
2.3	Υποξανθίνη (Hypoxanthine, $C_5H_4N_4O$)	45
3	Πυριμιδίνες	58
3.1	Κυτοσίνη (Cytosine, $C_4H_5N_3O$)	58
3.2	(1-[1,2,4]Triazol-1-ylethanone, $C_4H_5N_3O$), ισομερές της κυτοσίνης	72
3.3	Θυμίνη (Thymine, $C_5H_6N_2O_2$)	78
A'	Εξίσωση Schrödinger και στοιχεία πίνακα σε αναπαράσταση θέσεως	91
B'	Προγράμματα	93
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	108

Κεφάλαιο 1

ΓΡΑΜΜΙΚΟΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

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

1.1 Γενικά για την LCAO

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

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

όπου ο δείκτης ν αναφέρεται στο ν άτομο του μορίου και ο δείκτης i στο τροχιακό i . Υπάρχουν, ως υποθέσουμε, N άτομα και I τροχιακά. Στην περίπτωση που στον

χημικό δεσμό συνεισφέρει ένα μόνο τροχιακό από κάθε άτομο, τότε δεν υπάρχει το δεύτερο άθροισμα. Εφαρμόζουμε την Εξ. (1.1) στην χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

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

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

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

Δηλαδή καταλήγουμε στο ομογενές γραμμικό σύστημα

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

Εδώ τα στοιχεία πίνακα της επικάλυψης μέσω της χαμιλτονιανής

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

και τα στοιχεία πίνακα της επικάλυψης

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

όπως φαίνεται και στο παράρτημα Α'.

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

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

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

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

Δηλαδή καταλήγουμε στο ομογενές γραμμικό σύστημα

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

Εδώ

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

και

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

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

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

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

Γενικότερα, εκτός από τα μόρια, η LCAO χρησιμοποιείται ευρέως και στη φυσική στερεάς κατάστασης εξηγώντας διάφορες ιδιότητες των στερεών. Συγκεκριμένα, μπορεί να εξηγήσει την κατάταξη των στερεών σε μέταλλα, ημιμέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Όμως, παρά τις δυνατότητες που προσφέρει, η εφαρμογή της μεθόδου γίνεται πολυπλοκότερη όσο αυξάνεται ο αριθμός των παραμέτρων. Μειονέκτημα της μεθόδου θεωρείται η ύπαρξη παραμέτρων οι οποίες είτε θεωρούνται δεδομένες μέσω συγκρίσεως με άλλους υπολογισμούς και το πείραμα είτε εκφράζονται συναρτήσει ατομικών μεγεθών όπως το μήκος των δεσμών μεταξύ γειτονικών μεθόδων. Ο καλύτερος τρόπος κατανόησης της μεθόδου είναι η εφαρμογή σε ένα απλό σύστημα, όπως π.χ. στο μοριακό ιόν του υδρογόνου (δείτε §1.2), το χλωριούχο νάτριο (δείτε §1.3) και το βενζόλιο (δείτε § 1.4, 1.5). Η εφαρμογή της LCAO στο μόριο του βενζολίου πραγματοποιείται για εξοικείωση με ένα σχετικά πολυπλοκότερο σύστημα, του οποίου η δομή ομοιάζει με αυτή των αζωτούχων βάσεων του γενετικού υλικού, εξαιτίας της ύπαρξης αρωματικών επίπεδων κυκλικών δακτυλίων. Κατόπιν, θα μελετήσουμε τέτοια επίπεδα οργανικά μόρια αποτελούμενα από άτομα C, N, O, H.

1.2 Η LCAO στο μοριακό ιόν του υδρογόνου

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

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

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

Οπότε η μοριακή κυματοσυνάρτηση θεωρείται ο γραμμικός συνδυασμός των δύο ατομικών

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

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

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

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

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

Ορίζουμε

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

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

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

ενώ

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

Άρα

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Αλλά

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

κι ακόμα

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

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

Ακόμα

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

λόγω ορθοκανονικότητας. Εν τέλει βγάζουμε την εξίσωση

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

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

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

Επίσης ισχύει

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

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

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

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

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

Λύνοντας ως προς E παίρνουμε δύο ιδιοτιμές της ενέργειας

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

και

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

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

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

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

Άρα

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

Δηλαδή συνολικά

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

όπου θ αυθαίρετη φάση.

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

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

Δηλαδή συνολικά

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

όπου φ αυθαίρετη φάση.

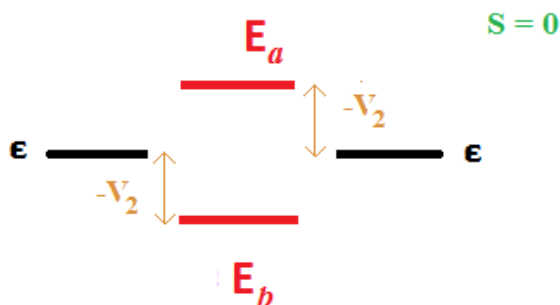
Σημειωτέον ότι αφού συμφώνως με τα παραπάνω, η ‘δεσμική’ E_b αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση και η ‘αντιδεσμική’ E_a αντιστοιχεί στην 1η διεγερμένη κατάσταση θα πρέπει $E_a > E_b$. Δεδομένου ότι $1 > S > 0$, και λόγω των Εξ. (1.35-1.36) θα πρέπει $V_2 < \epsilon S$. Εξάλλου, η επικάλυψη S είναι αρκετά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

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

και

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

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



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

1.3 Ετεροπολικός Δεσμός: NaCl

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

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

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

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

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

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

Ορίζουμε

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

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

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

και λόγω ορθοκανονικότητας ισχύει

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

Τα αντικαθιστούμε στην Εξ. (1.46) και παίρνουμε

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

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

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

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

Ορίζουμε όπως πριν

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

ενώ

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

και

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

Ακόμα, λόγω ορθοκανονικότητας

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

Άρα έχουμε την παρακάτω εξίσωση

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

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

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

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

Μη τετριμμένη λύση έχουμε όταν η ορίζουσα είναι μηδενική, δηλαδή

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

Λύνοντας την εξίσωση καταλήγουμε στο τριώνυμο

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

Επιπλέον ορίζουμε

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

και

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

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

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

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

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

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

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

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

με διακρίνουσα

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

η οποία έχει λύσεις

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

και

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

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

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

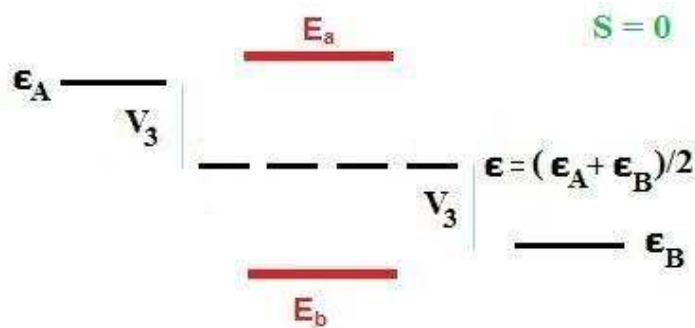
και

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

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

1.4 Βενζόλιο: sp^2 υβριδισμός του άνθρακα

Ας συζητήσουμε τον λεγόμενο sp^2 υβριδισμό που περιγράφεται στο Σχήμα 1.3. Ας υποθέσουμε ότι αναμιγνύουμε δηλαδή υβριδίζουμε ένα s και δύο p ατομικά τροχιακά του ίδιου φλοιού ενώ αφήνουμε ανεπηρέαστο το τρίτο p ατομικό τροχιακό. Τότε σχηματίζονται τρία λεγόμενα sp^2 υβριδικά τροχιακά. Επί παραδείγματι, ανακατεύουμε τα



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

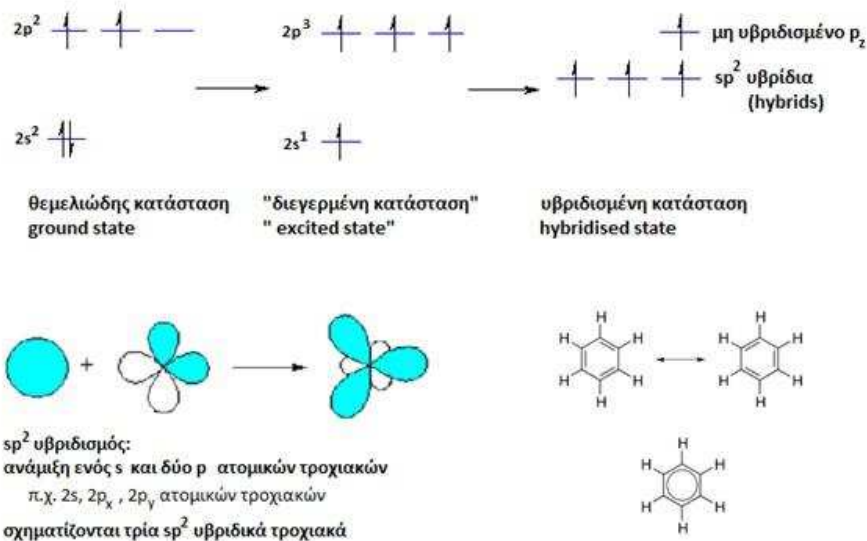
s , p_x , p_y , ενώ αφήνουμε ανεπηρέαστο το p_z . Επειδή τα s , p_x , p_y είναι συμμετρικά ως προς το επίπεδο xy , το ίδιο θα ισχύει για τα τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά. Μάλιστα, αφού οι υβριδισμοί γίνονται ώστε τα τρία sp^2 να είναι ισοδύναμα, θα πρέπει να σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° . Τα υβριδισμένα τροχιακά έχουν ίσες ενεργειακές στάθμες, μεταξύ αυτών της μίας s και των δύο p που υβριδίζονται, ενώ η στάθμη p που δεν συμμετέχει παραμένει ανεπηρέαστη. Αυτά γίνονται στην περίπτωση που το άτομο χρειάζεται τρεις περίπου ισοδύναμους δεσμούς στο ίδιο επίπεδο. Τέτοια παραδείγματα είναι το αιθέριο και το βενζόλιο το οποίο θα μελετήσουμε αναλυτικά παρακάτω.

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

Συνοπτικά, λοιπόν: Ο υβριδισμός sp^2 συμβαίνει όταν το άτομο (π.χ. ο άνθρακας) προσδένεται σε 3 άτομα ή ομάδες ατόμων και έχει κατά $1/3$ χαρακτήρα s και κατά $2/3$ χαρακτήρα p . Τα τρία sp^2 υβρίδια δείχνουν προς τις κορυφές ισοπλεύρου τριγώνου το κέντρο του οποίου καταλαμβάνει το άτομο με τον sp^2 υβριδισμό και τις κορυφές τα άτομα ή οι ομάδες των ατόμων με τις οποίες αυτό συνδέεται. Οπότε τα τρία sp^2 υβρίδια σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° .

Συνοπτικά, στο βενζόλιο κάθε άνθρακας συνδέεται με sp^2 sp^2 σ δεσμούς με τους

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



Σχήμα 1.3: Ο sp^2 υβριδισμός στο βενζόλιο.

1.5 LCAO στο βενζόλιο με p_z τροχιακά

Έτσι, ας θεωρήσουμε ότι μας ενδιαφέρουν μόνο τα μοριακά τροχιακά της μορφής

$$\psi = \sum_{\nu=1}^6 c_{\nu} p_{z\nu}. \quad (1.74)$$

Αν το $\nu = 1$ συμμετέχει στο παραπάνω άθροισμα (1.74) με $ce^{i\phi} p_{z1}$, το $\nu = 2$ συμμετέχει με $ce^{i2\phi} p_{z2}$, το $\nu = 3$ συμμετέχει με $ce^{i3\phi} p_{z3}$, ..., το $\nu = 6$ συμμετέχει με $ce^{i6\phi} p_{z6}$, δηλαδή από άτομο σε άτομο αλλάζει η φάση κατά $e^{i\phi}$ έτσι ώστε

$$c_{\nu} = ce^{i\nu\phi}, \nu = 1, 2, 3, \dots, 6. \quad (1.75)$$

Επειδή το 'έβδομο' άτομο ταυτίζεται με το πρώτο, $e^{i6\phi} = e^0 \Rightarrow 6\phi = 2\pi n \Rightarrow \phi = \frac{\pi}{3}n$, όπου n ακέραιος. Όμως, από το εκθετικό, μόνο 6 ανεξάρτητες λύσεις έχουμε, οπότε μπορούμε να τις εκλέξουμε ούτως ώστε το $n = 0$ που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση (Εξ. 1.83) να είναι στο κέντρο της ζώνης, δηλαδή να παρουσιάζουμε τα πάντα εντός της 1ης ζώνης Brillouin. Οπότε διαλέγουμε τελικά $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

Θεωρούμε τα ολοκληρώματα

$$\epsilon = \int dV p_{z\nu}^* H p_{z\nu} \quad (1.76)$$

και

$$V_2 = \int dV p_{z\nu}^* H p_{z\nu+1} < 0. \quad (1.77)$$

Θεωρούμε τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

$$H\psi = E\psi, \quad (1.78)$$

αντικαθιστούμε σε αυτή την πιο πάνω έκφραση (1.74) του ψ , πολλαπλασιάζουμε με p_{z1}^* και ολοκληρώνουμε στο χώρο, οπότε έχουμε:

$$\begin{aligned} \int p_{z1}^* H (ce^{i\phi} p_{z1} + ce^{i2\phi} p_{z2} + \dots + ce^{i6\phi} p_{z6}) dV &= \\ \int p_{z1}^* E (ce^{i\phi} p_{z1} + ce^{i2\phi} p_{z2} + \dots + ce^{i6\phi} p_{z6}) dV &\Rightarrow \\ ce^{i\phi} \epsilon + ce^{i2\phi} V_2 + 0 + 0 + 0 + ce^{i6\phi} V_2^* &= E ce^{i\phi} + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 \Rightarrow \\ c_1 \epsilon + (c_2 + c_6) V_2 &= E c_1. \end{aligned} \quad (1.79)$$

και ομοίως κυκλικά. Δηλαδή γενικά θα ισχύει ο τύπος

$$c_\nu \epsilon + V_2 (c_{\nu-1} + c_{\nu+1}) = E c_\nu, \quad \nu = 1, 2, \dots, 6 \quad (1.80)$$

όπου $c_0 = c_6$ και $c_7 = c_1$. Από τις Εξ. (1.75) και (1.80) συνεπάγεται $ce^{i\nu\phi} \epsilon + V_2 (ce^{i(\nu-1)\phi} + ce^{i(\nu+1)\phi}) = E ce^{i\nu\phi} \Rightarrow \epsilon + V_2 (e^{-i\phi} + e^{i\phi}) = E$. Όμως, $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ και $e^{-i\phi} = \cos \phi - i \sin \phi$, άρα $e^{i\phi} + e^{-i\phi} = 2 \cos \phi$ και επομένως

$$E = \epsilon + 2V_2 \cos \phi. \quad (1.81)$$

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

$$\left(\begin{array}{l} E_{-2} = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{-2\pi}{3} = \epsilon - V_2 \\ E_{-1} = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{-\pi}{3} = \epsilon + V_2 \\ E_0 = \epsilon + 2V_2 \cos 0 = \epsilon + 2V_2 \\ E_1 = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{\pi}{3} = \epsilon + V_2 \\ E_2 = \epsilon + 2V_2 \cos \frac{2\pi}{3} = \epsilon - V_2 \\ E_3 = \epsilon + 2V_2 \cos \pi = \epsilon - 2V_2 \end{array} \right) \Rightarrow \quad (1.82)$$

κατά φθίνουσα ενέργεια (δείτε Εξ. 1.77) έχουμε

$$\begin{aligned} E_3 &= \epsilon - 2V_2 \\ E_{-2} = E_2 &= \epsilon - V_2 \quad (\text{LUMO}) \\ E_{-1} = E_1 &= \epsilon + V_2 \quad (\text{HOMO}) \\ E_0 &= \epsilon + 2V_2 \end{aligned} \quad (1.83)$$

Τα 6 ηλεκτρόνια που βρισκόντουσαν στα 6 ατομικά τροχιακά p_z , θα καταλάβουν τις 3 χαμηλότερες στάθμες. Να σημειωθεί ότι το στοιχείο μήτρας V_2 , αφού είναι τύπου $pp\pi$, σύμφωνα με τη συνταγή του Harrison θα δίνεται από την Εξ. 1.85. Η πειραματική τιμή της αποστάσεως μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα στο βενζόλιο είναι $d_{\text{exp}} = 1.397 \text{ \AA}$ [3]. $\Rightarrow V_2 \approx -2.45 \text{ eV}$. Προφανώς, η πρώτη ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση θα εμφανιστεί όταν ένα ηλεκτρόνιο μετακινηθεί από τη στάθμη E_1 ή E_{-1} (HOMO) στη E_2 ή E_{-2} (LUMO). Σύμφωνα με την Εξ. 1.83, η απαιτούμενη ενέργεια για τη διέγερση αυτή θα είναι $2|V_2| = 4.90 \text{ eV}$, ενώ η πειραματική τιμή είναι περίπου 4.8 eV [4].

1.6 LCAO σε άλλες οργανικές ενώσεις με p_z τροχιακά

Στο επόμενο κεφάλαιο, εφαρμόζουμε τη μέθοδο LCAO σε επίπεδα οργανικά μόρια που μελετήθηκαν ήδη στο άρθρο [5] και επεκτεινόμαστε σε δύο άλλα μόρια. Θα χρειαστεί να διαγωνοποιήσουμε Πίνακες Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ κατά την Εξ. (1.12). Σύμφωνα με το άρθρο [5],

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} E_X & \text{αν } \mu = \nu \\ 0 & \text{αν } \mu \neq \nu \text{ και τα άτομα δεν συνδέονται με } sp^2 \text{ δεσμό} \\ V_{pp\pi} & \text{αν } \mu \neq \nu \text{ και τα άτομα συνδέονται με } sp^2 \text{ δεσμό} \end{cases} \quad (1.84)$$

Σχετικά με τα διαγώνια στοιχεία πίνακα $H_{\mu\mu} = E_X$ γνωστά και ως επιτόπιες ενέργειες (on-site energies) χρησιμοποιούμε $E_C = -6.7 \text{ eV}$ για τον άνθρακα, $E_{N_2} = -7.9 \text{ eV}$ για το άζωτο με ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό δηλαδή με αριθμό συντάξεως 2, $E_{N_3} = -10.9 \text{ eV}$ για το άζωτο με δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό δηλαδή με αριθμό συντάξεως 3 και $E_O = -11.8 \text{ eV}$ για το οξυγόνο που βρίσκεται πάντοτε εκτός του δακτυλίου για όλα τα επίπεδα οργανικά μόρια που μελετήθηκαν στην εργασία [5]. Αυτές οι εμπειρικές τιμές προέκυψαν μετά από προσομοιώσεις της ηλεκτρονικής δομής πάνω από εξήντα επιπέδων οργανικών μορίων [5]. Σχετικά με τα γειτονικά μη

διαγώνια στοιχεία πίνακα χρησιμοποιούμε την έκφραση του Harrison [6]

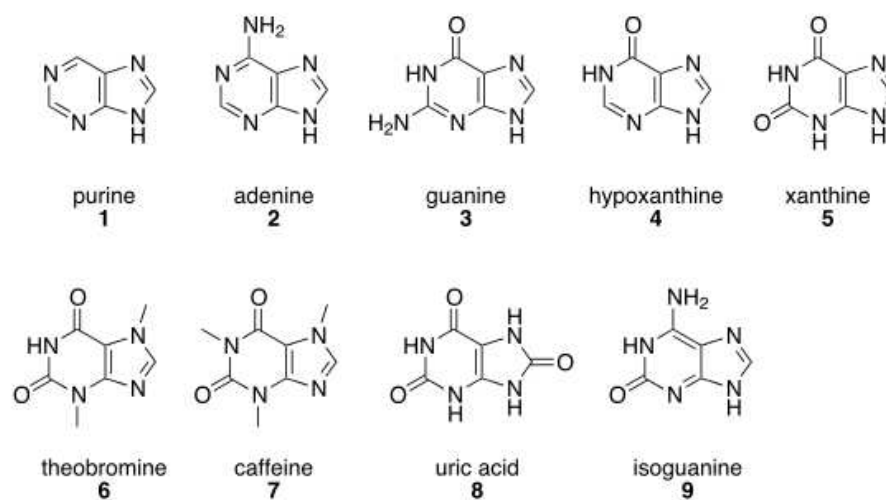
$$V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d_{\mu\nu}^2}, \quad (1.85)$$

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

Κεφάλαιο 2

ΠΟΥΡΙΝΕΣ

Μερικές πουρίνες φαίνονται στην Εικόνα 2.1.



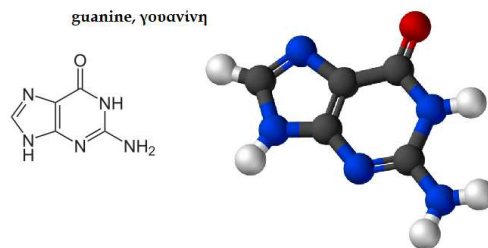
Σχήμα 2.1: Διάφορες πουρίνες.

Πίνακας 2.1: Διάφορες πουρίνες. Μοριακός τύπος και μοριακή μάζα. Πηγές NIST [7] και wikipedia.

όνομα	μοριακός τύπος	μοριακή μάζα
Πουρίνη, Purine	$C_5H_4N_4$	120.11
Αδενίνη, Adenine	$C_5H_5N_5$	135.13
Γουανίνη, Guanine	$C_5H_5N_5O$	151.13
Υποξανθίνη, Hypoxanthine	$C_5H_4N_4O$	136.11
Ξανθίνη, Xanthine	$C_5H_4N_4O_2$	152.11
Θεοβρωμίνη, Theobromine	$C_7H_8N_4O_2$	180.16
Καφεΐνη, Caffeine	$C_8H_{10}N_4O_2$	194.19
Ουρικό οξύ, Uric acid	$C_5H_4N_4O_3$	168.11
Ισογουανίνη, Isoguanine	$C_5H_5N_5O$	151.13

2.1 Γουανίνη (Guanine, $C_5H_5N_5O$)

Άλλα ονόματα: 6H-Purin-6-one, 2-amino-1,7-dihydro-; C.I. Natural White 1; C.I. 75170; Dew Pearl; Guanin; Guanine enol; Hypoxanthine, 2-amino-; Mearlmaid; Natural Pearl Essence; Naturon; Pathocidin; Pearl Essence; Stella Polaris; 2-Amino-6-hydroxypurine; 2-Aminohypoxanthine; 2-Amino-1,7-dihydro-6H-purin-6-one; 6H-Purin-6-one, 2-amino-1,9-dihydro-; Natural White 1. Η γουανίνη (guanine) παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.



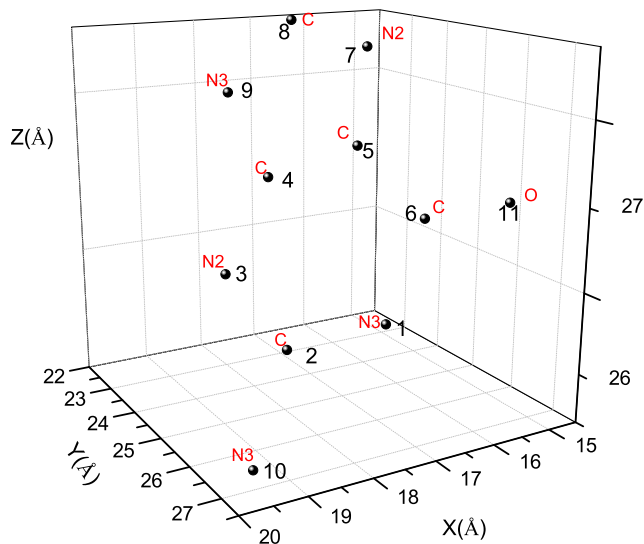
Σχήμα 2.2: Η γουανίνη (guanine), $C_5H_5N_5O$, σχηματικά.

Χρησιμοποιούμε τις συντεταγμένες των ατόμων δύο γουανινών από την αναφορά [8,9]. Επίσης, αριθμούμε τα άτομα που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 1η γουανίνη φαίνονται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 1η γουανίνη σε Å [9].

άτομο	x	y	z
N	17.288	26.630	25.903
C	18.558	26.113	25.780
N	18.878	24.871	26.092
C	17.818	24.169	26.554
C	16.521	24.593	26.724
C	16.187	25.925	26.379
N	15.730	23.577	27.251
C	16.549	22.574	27.394
N	17.831	22.859	26.984
N	19.504	26.928	25.298
O	15.089	26.479	26.470

Στη συνέχεια κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην 1η γουανίνη (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3: Η θέση κάθε ατόμου στην 1η γουανίνη, συντεταγμένες από [9].

Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (guanineNDB1.f) υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Το πρόγραμμα guanineNDB1.f καθώς και τα βοηθητικά αρχεία εισόδου (guanineNDB1.input) και εξόδου (guanineNDB1.output) παρατίθενται στο Παράρτημα Β'. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της γουανίνης τα πέντε άτομα άνθρακα, τα δύο άτομα αζώτου με αριθμό συντάξεως 2, τα δύο άτομα αζώτου με αριθμό συντάξεως 3 και ένα άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο guanineNDB1.input τις συντεταγμένες των ατόμων (Πίνακας 2.2), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους οι οποίες αναφέρονται στο [5]. Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (1.84). Στην περίπτωση της γουανίνης, ο Πίνακας

αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_{N3} & t_1 & 0 & 0 & 0 & t_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t_1 & E_C & t_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t_4 & 0 \\ 0 & t_3 & E_{N2} & t_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_5 & E_C & t_6 & 0 & 0 & 0 & t_7 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_6 & E_C & t_8 & t_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t_2 & 0 & 0 & 0 & t_8 & E_C & 0 & 0 & 0 & 0 & t_9 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t_2 & 0 & E_{N2} & t_{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t_{10} & E_C & t_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_7 & 0 & 0 & 0 & t_{11} & E_{N3} & 0 & 0 \\ 0 & t_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{N3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t_9 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_O \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

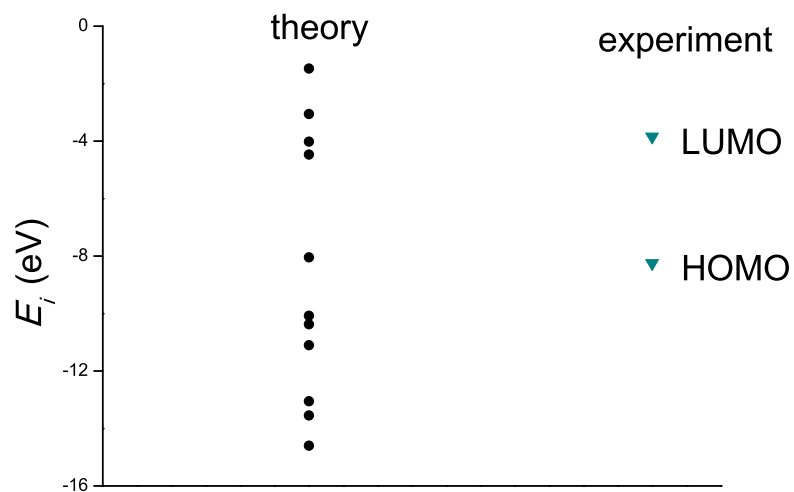
όπου οι επιτόπιες ενέργειες E_X και τα ολοκληρώματα επικάλυψης t περιγράφονται στο τέλος του κεφαλαίου 1. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.2). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο guanineNDB1.output. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την 1η γουανίνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.4. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές (Πίνακας 2.4).

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, κάθε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 2 συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, κάθε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 3 συνεισφέρει δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό και το άτομο του οξυγόνου συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 14 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 7 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της 1ης γουανίνης σε eV φαίνονται στον Πίνακα 2.4.

Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για το HOMO και το LUMO. Τα ιδιοδιανύσματα της 1ης γουανίνης από τα οποία προκύπτουν και αυτές οι πιθανότητες παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.5 - 3.6. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$.

Πίνακας 2.3: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 1η γουανίνη σε eV.

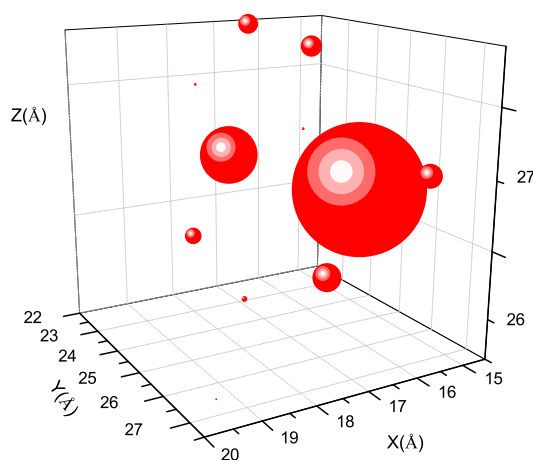
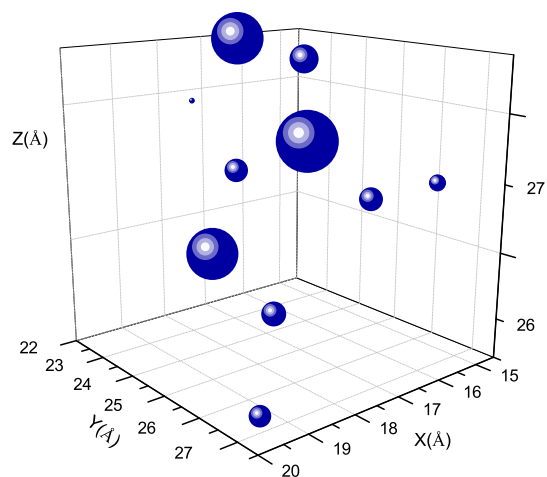
l	E_l
1	-14.6
2	-13.55
3	-13.05
4	-11.1
5	-10.37
6	-10.08
7	-8.049
8	-4.467
9	-4.016
10	-3.052
11	-1.475



Σχήμα 2.4: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 1η γουανίνης και οι πειραματικές τιμές των HOMO και LUMO.

Πίνακας 2.4: HOMO, LUMO και E_g της 1ης γουανίνης σε eV.

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.05	-4.47	3.58
πειραματικά	-8.25	-3.85	4.40
σχετικό σφάλμα	-0.02	-0.16	0.19



Σχήμα 2.5: 1η Γουανίνη [8,9]. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο για το HOMO και το LUMO.

Πίνακας 2.5: Ιδιοανύσματα για την 1η γουανίνη μέχρι το HOMO. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-4.806E-01	0.000E+00	0.231
1	2	-3.028E-01	0.000E+00	0.092
1	3	-2.131E-01	0.000E+00	0.045
1	4	-2.261E-01	0.000E+00	0.051
1	5	-2.415E-01	0.000E+00	0.058
1	6	-4.078E-01	0.000E+00	0.166
1	7	-1.442E-01	0.000E+00	0.021
1	8	-1.297E-01	0.000E+00	0.017
1	9	-2.432E-01	0.000E+00	0.059
1	10	-2.193E-01	0.000E+00	0.048
1	11	-4.597E-01	0.000E+00	0.211
2	1	-2.336E-01	0.000E+00	0.055
2	2	-5.099E-02	0.000E+00	0.003
2	3	1.381E-01	0.000E+00	0.219
2	4	3.510E-01	0.000E+00	0.123
2	5	1.462E-01	0.000E+00	0.021
2	6	-1.976E-01	0.000E+00	0.039
2	7	2.355E-01	0.000E+00	0.055
2	8	3.422E-01	0.000E+00	0.117
2	9	6.618E-01	0.000E+00	0.438
2	10	-5.155E-02	0.000E+00	0.003
2	11	-3.563E-01	0.000E+00	0.127
3	1	-2.636E-01	0.000E+00	0.069
3	2	-4.344E-01	0.000E+00	0.189
3	3	-2.318E-01	0.000E+00	0.054
3	4	1.288E-03	0.000E+00	0.000
3	5	1.265E-01	0.000E+00	0.016
3	6	2.153E-01	0.000E+00	0.046
3	7	1.146E-01	0.000E+00	0.013
3	8	9.776E-02	0.000E+00	0.010
3	9	1.169E-01	0.000E+00	0.014
3	10	-5.417E-01	0.000E+00	0.293
3	11	5.441E-01	0.000E+00	0.296
4	1	-6.342E-01	0.000E+00	0.402
4	2	4.499E-02	0.000E+00	0.002
4	3	5.488E-02	0.000E+00	0.003
4	4	1.959E-02	0.000E+00	0.000
4	5	-8.584E-02	0.000E+00	0.007
4	6	-9.593E-02	0.000E+00	0.009
4	7	-7.956E-02	0.000E+00	0.006
4	8	-1.462E-02	0.000E+00	0.000
4	9	6.339E-02	0.000E+00	0.004
4	10	6.168E-01	0.000E+00	0.380
4	11	4.298E-01	0.000E+00	0.185
5	1	-7.617E-02	0.000E+00	0.006
5	2	-5.038E-02	0.000E+00	0.003
5	3	-2.425E-01	0.000E+00	0.059
5	4	-1.750E-01	0.000E+00	0.031
5	5	3.797E-01	0.000E+00	0.144
5	6	6.788E-02	0.000E+00	0.005
5	7	6.746E-01	0.000E+00	0.455
5	8	2.551E-01	0.000E+00	0.065
5	9	-3.837E-01	0.000E+00	0.147
5	10	2.524E-01	0.000E+00	0.064
5	11	-1.493E-01	0.000E+00	0.022
6	1	2.758E-01	0.000E+00	0.076
6	2	-7.365E-02	0.000E+00	0.005
6	3	-5.784E-01	0.000E+00	0.335
6	4	-4.036E-01	0.000E+00	0.163
6	5	-3.464E-01	0.000E+00	0.120
6	6	-1.583E-02	0.000E+00	0.000
6	7	-4.379E-02	0.000E+00	0.002
6	8	2.699E-01	0.000E+00	0.073
6	9	4.087E-01	0.000E+00	0.167
6	10	2.411E-01	0.000E+00	0.058
6	11	2.908E-02	0.000E+00	0.001
7	1	1.212E-02	0.000E+00	0.000
7	2	-2.836E-01	0.000E+00	0.080
7	3	-4.092E-01	0.000E+00	0.167
7	4	2.747E-01	0.000E+00	0.075
7	5	4.486E-01	0.000E+00	0.201
7	6	2.758E-01	0.000E+00	0.076
7	7	-3.035E-01	0.000E+00	0.092
7	8	-4.093E-01	0.000E+00	0.168
7	9	1.208E-01	0.000E+00	0.015
7	10	2.666E-01	0.000E+00	0.071
7	11	-2.320E-01	0.000E+00	0.054

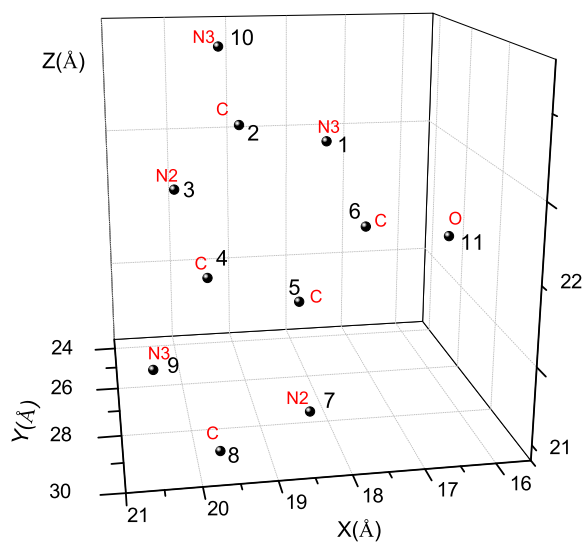
Πίνακας 2.6: Ιδιοανύσματα για την 1η γουανίνη από το LUMO και μετά. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
8	1	-3.028E-01	0.000E+00	0.092
8	2	1.258E-01	0.000E+00	0.016
8	3	2.274E-01	0.000E+00	0.052
8	4	-4.296E-01	0.000E+00	0.185
8	5	7.389E-02	0.000E+00	0.005
8	6	6.570E-01	0.000E+00	0.432
8	7	-2.610E-01	0.000E+00	0.068
8	8	-2.520E-01	0.000E+00	0.063
8	9	6.930E-02	0.000E+00	0.005
8	10	-5.240E-02	0.000E+00	0.003
8	11	-2.828E-01	0.000E+00	0.080
9	1	1.675E-01	0.000E+00	0.028
9	2	-5.834E-01	0.000E+00	0.340
9	3	1.935E-01	0.000E+00	0.037
9	4	3.262E-01	0.000E+00	0.106
9	5	-2.502E-01	0.000E+00	0.063
9	6	1.308E-01	0.000E+00	0.017
9	7	-1.894E-01	0.000E+00	0.036
9	8	4.795E-01	0.000E+00	0.230
9	9	-2.963E-01	0.000E+00	0.088
9	10	2.271E-01	0.000E+00	0.052
9	11	-5.304E-02	0.000E+00	0.003
10	1	-6.949E-02	0.000E+00	0.005
10	2	4.190E-01	0.000E+00	0.176
10	3	-3.518E-01	0.000E+00	0.124
10	4	2.101E-01	0.000E+00	0.044
10	5	2.899E-01	0.000E+00	0.084
10	6	-2.080E-01	0.000E+00	0.043
10	7	-4.408E-01	0.000E+00	0.194
10	8	5.013E-01	0.000E+00	0.251
10	9	-2.296E-01	0.000E+00	0.053
10	10	-1.431E-01	0.000E+00	0.020
10	11	7.505E-02	0.000E+00	0.006
11	1	-1.900E-01	0.000E+00	0.036
11	2	3.079E-01	0.000E+00	0.095
11	3	-3.241E-01	0.000E+00	0.105
11	4	4.703E-01	0.000E+00	0.221
11	5	-5.286E-01	0.000E+00	0.279
11	6	4.078E-01	0.000E+00	0.166
11	7	2.384E-01	0.000E+00	0.057
11	8	-7.811E-02	0.000E+00	0.006
11	9	-1.050E-01	0.000E+00	0.011
11	10	-8.756E-02	0.000E+00	0.008
11	11	-1.247E-01	0.000E+00	0.016

Οι συντεταγμένες κάθε ατόμου της 2ης γουανίνης φαίνονται στον Πίνακα 2.7. Η θέση κάθε ατόμου στη 2η γουανίνη φαίνεται στο Σχήμα 2.6.

Πίνακας 2.7: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 2η γουανίνη σε Å [9].

άτομο	x	y	z
N	17.697	25.845	22.056
C	19.002	25.429	22.154
N	20.059	26.156	21.795
C	19.682	27.373	21.327
C	18.413	27.881	21.203
C	17.304	27.100	21.587
N	18.449	29.162	20.676
C	19.710	29.410	20.506
N	20.535	28.368	20.884
N	19.191	24.190	22.622
O	16.102	27.390	21.529



Σχήμα 2.6: Η θέση κάθε ατόμου στην 2η γουανίνη, συντεταγμένες από [9].

Χρησιμοποιώντας ένα παρόμοιο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (guanineNDB2.f) υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ έχει όμοια μορφή με τον προηγούμενο Πίνακα 2.1. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο guanineNDB2.output. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την 2η γουανίνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.8. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.7 και γίνεται σύγκριση με τα πειραματικά HOMO, LUMO. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές (Πίνακας 2.9).

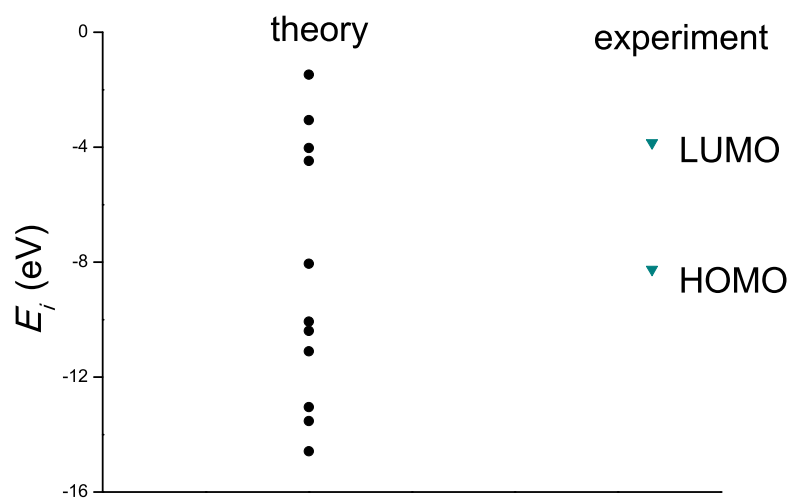
Πίνακας 2.8: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 2η γουανίνη σε eV.

l	E_l
1	-14.58
2	-13.53
3	-13.04
4	-11.1
5	-10.37
6	-10.07
7	-8.053
8	-4.480
9	-4.024
10	-3.056
11	-1.475

Πίνακας 2.9: HOMO, LUMO και E_g της 2ης γουανίνης σε eV .

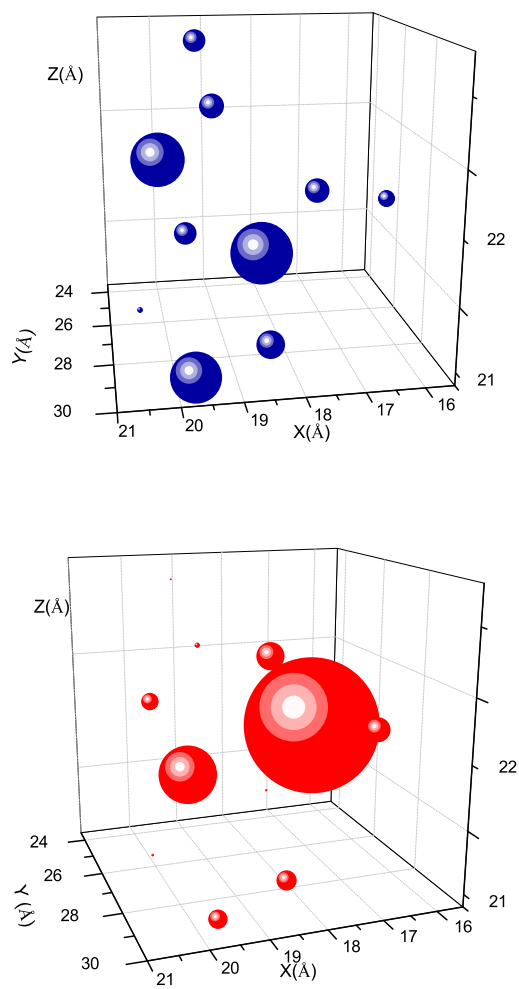
	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.053	-4.48	3.573
πειραματικά	-8.25	-3.85	4.40
σχετικό σφάλμα	-0.01	-0.05	0.03

Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για το HOMO και το LUMO. Τα ιδιοανύσματα της 2ης γουανίνης



Σχήμα 2.7: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 2ης γουανίνης.

από τα οποία προκύπτουν και αυτές οι πιθανότητες παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.10 - 2.11. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$.



Σχήμα 2.8: 2η Γουανίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο για το HOMO και το LUMO.

Πίνακας 2.10: Ιδιοανύσματα για την 2η γουανίνη μέχρι το HOMO. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

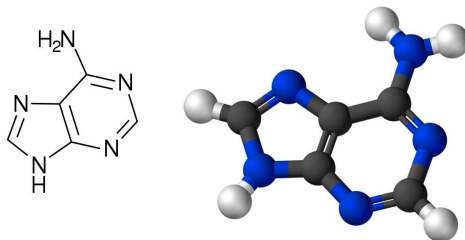
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-4.810E-01	0.000E+00	0.231
1	2	-3.024E-01	0.000E+00	0.091
1	3	-2.104E-01	0.000E+00	0.044
1	4	-2.259E-01	0.000E+00	0.051
1	5	-2.445E-01	0.000E+00	0.060
1	6	-4.072E-01	0.000E+00	0.166
1	7	-1.474E-01	0.000E+00	0.022
1	8	-1.309E-01	0.000E+00	0.017
1	9	-2.431E-01	0.000E+00	0.059
1	10	-2.201E-01	0.000E+00	0.048
1	11	-4.581E-01	0.000E+00	0.210
2	1	-2.393E-01	0.000E+00	0.057
2	2	-5.135E-02	0.000E+00	0.004
2	3	1.322E-01	0.000E+00	0.017
2	4	3.494E-01	0.000E+00	0.122
2	5	1.506E-01	0.000E+00	0.023
2	6	-1.925E-01	0.000E+00	0.037
2	7	2.415E-01	0.000E+00	0.058
2	8	3.444E-01	0.000E+00	0.119
2	9	6.617E-01	0.000E+00	0.438
2	10	-6.249E-02	0.000E+00	0.004
2	11	-3.479E-01	0.000E+00	0.121
3	1	-2.622E-01	0.000E+00	0.069
3	2	-4.321E-01	0.000E+00	0.187
3	3	-2.295E-01	0.000E+00	0.053
3	4	-4.240E-03	0.000E+00	0.000
3	5	1.253E-01	0.000E+00	0.016
3	6	2.188E-01	0.000E+00	0.048
3	7	1.108E-01	0.000E+00	0.012
3	8	9.972E-02	0.000E+00	0.008
3	9	1.004E-01	0.000E+00	0.010
3	10	-5.413E-01	0.000E+00	0.293
3	11	5.522E-01	0.000E+00	0.305
4	1	-6.317E-01	0.000E+00	0.399
4	2	4.500E-02	0.000E+00	0.002
4	3	5.417E-02	0.000E+00	0.003
4	4	1.971E-02	0.000E+00	0.000
4	5	-8.825E-02	0.000E+00	0.008
4	6	-9.656E-02	0.000E+00	0.009
4	7	-8.193E-02	0.000E+00	0.007
4	8	-1.440E-02	0.000E+00	0.000
4	9	6.792E-02	0.000E+00	0.005
4	10	6.187E-01	0.000E+00	0.383
4	11	4.291E-01	0.000E+00	0.184
5	1	-8.848E-02	0.000E+00	0.008
5	2	-4.721E-02	0.000E+00	0.002
5	3	-2.250E-01	0.000E+00	0.051
5	4	-1.655E-01	0.000E+00	0.027
5	5	3.862E-01	0.000E+00	0.149
5	6	6.730E-02	0.000E+00	0.005
5	7	6.729E-01	0.000E+00	0.453
5	8	2.474E-01	0.000E+00	0.061
5	9	-4.019E-01	0.000E+00	0.161
5	10	2.460E-01	0.000E+00	0.061
5	11	-1.490E-01	0.000E+00	0.022
6	1	2.729E-01	0.000E+00	0.074
6	2	-7.380E-02	0.000E+00	0.005
6	3	-5.858E-01	0.000E+00	0.343
6	4	-4.116E-01	0.000E+00	0.169
6	5	-3.362E-01	0.000E+00	0.113
6	6	-1.549E-02	0.000E+00	0.000
6	7	-1.895E-02	0.000E+00	0.000
6	8	2.799E-01	0.000E+00	0.078
6	9	3.969E-01	0.000E+00	0.158
6	10	2.390E-01	0.000E+00	0.057
6	11	2.808E-02	0.000E+00	0.001
7	1	1.142E-02	0.000E+00	0.000
7	2	-2.825E-01	0.000E+00	0.080
7	3	-4.160E-01	0.000E+00	0.173
7	4	2.688E-01	0.000E+00	0.072
7	5	4.470E-01	0.000E+00	0.200
7	6	2.788E-01	0.000E+00	0.078
7	7	-3.014E-01	0.000E+00	0.091
7	8	-4.074E-01	0.000E+00	0.166
7	9	1.231E-01	0.000E+00	0.015
7	10	2.662E-01	0.000E+00	0.071
7	11	-2.332E-01	0.000E+00	0.054

Πίνακας 2.11: Ιδιοανύσματα για την 2η γουανίνη από το LUMO και μετά. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
8	1	-3.007E-01	0.000E+00	0.090
8	2	1.203E-01	0.000E+00	0.014
8	3	2.341E-01	0.000E+00	0.055
8	4	-4.320E-01	0.000E+00	0.187
8	5	6.651E-02	0.000E+00	0.004
8	6	6.595E-01	0.000E+00	0.435
8	7	-2.559E-01	0.000E+00	0.065
8	8	2.481E-01	0.000E+00	0.062
8	9	7.163E-02	0.000E+00	0.005
8	10	-5.024E-02	0.000E+00	0.003
8	11	-2.823E-01	0.000E+00	0.080
9	1	1.716E-01	0.000E+00	0.029
9	2	-5.895E-01	0.000E+00	0.347
9	3	1.936E-01	0.000E+00	0.037
9	4	3.240E-01	0.000E+00	0.105
9	5	-2.512E-01	0.000E+00	0.063
9	6	1.303E-01	0.000E+00	0.017
9	7	-1.874E-01	0.000E+00	0.035
9	8	4.741E-01	0.000E+00	0.225
9	9	-2.916E-01	0.000E+00	0.085
9	10	2.300E-01	0.000E+00	0.053
9	11	-5.250E-02	0.000E+00	0.003
10	1	-7.691E-02	0.000E+00	0.006
10	2	4.215E-01	0.000E+00	0.178
10	3	-3.525E-01	0.000E+00	0.124
10	4	2.177E-01	0.000E+00	0.047
10	5	2.775E-01	0.000E+00	0.077
10	6	-1.908E-01	0.000E+00	0.036
10	7	-4.420E-01	0.000E+00	0.195
10	8	5.066E-01	0.000E+00	0.257
10	9	-2.320E-01	0.000E+00	0.054
10	10	-1.441E-01	0.000E+00	0.021
10	11	6.836E-02	0.000E+00	0.005
11	1	-1.880E-01	0.000E+00	0.035
11	2	2.983E-01	0.000E+00	0.089
11	3	-3.150E-01	0.000E+00	0.099
11	4	4.672E-01	0.000E+00	0.218
11	5	-5.362E-01	0.000E+00	0.287
11	6	4.113E-01	0.000E+00	0.169
11	7	2.470E-01	0.000E+00	0.061
11	8	-8.627E-02	0.000E+00	0.007
11	9	-1.013E-01	0.000E+00	0.010
11	10	-8.487E-02	0.000E+00	0.007
11	11	-1.248E-01	0.000E+00	0.016

2.2 Αδενίνη (Adenine, $C_5H_5N_5$)

Η αδενίνη (adenine) που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.9.



Σχήμα 2.9: Η αδενίνη (adenine), $C_5H_5N_5O$, σχηματικά.

Χρησιμοποιούμε τις συντεταγμένες των ατόμων δύο αδενινών από την αναφορά [8,9]. Επίσης, αριθμούμε τα άτομα που συνεισφέρουν p_z τροχιακά.

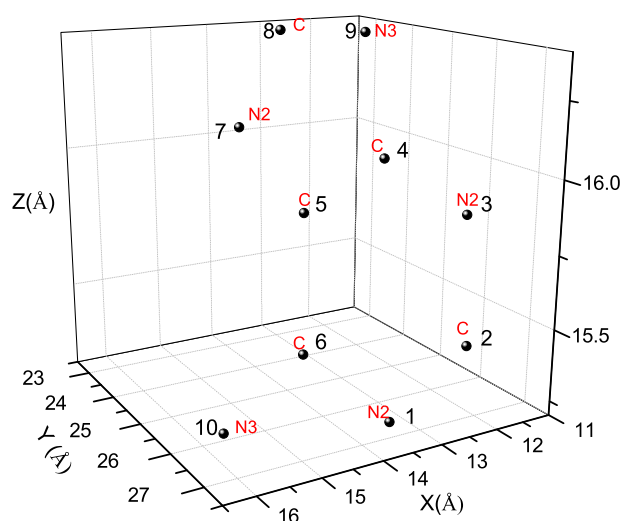
Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην αδενίνη φαίνονται στον Πίνακα 2.12.

Πίνακας 2.12: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην αδενίνη σε Å [7].

άτομο	x	y	z
N	13.669	27.163	15.279
C	12.343	27.163	15.474
N	11.550	26.147	15.826
C	12.266	25.026	15.982
C	13.628	24.871	15.819
C	14.357	26.013	15.435
N	14.011	23.565	16.067
C	12.889	22.968	16.379
N	11.790	23.800	16.379
N	15.675	26.013	15.227

Στη συνέχεια κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην 1η αδενίνη (Σχήμα 2.10).

Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (adenineNDB1.f) υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g , και συγκρίνουμε



Σχήμα 2.10: Η θέση κάθε ατόμου στην 1η αδενίνη, συντεταγμένες από [9].

τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της αδενίνης τα πέντε άτομα άνθρακα, τα τρία άτομα του αζώτου με αριθμό συντάξεως 2 και τα δύο άτομα του αζώτου με αριθμό συντάξεως 3. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο adenineNDB1.input τις συντεταγμένες των ατόμων (Πίνακας 2.12), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους οι οποίες αναφέρονται στο [5].

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (1.84). Στην περίπτωση της 1ης

αδενίνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

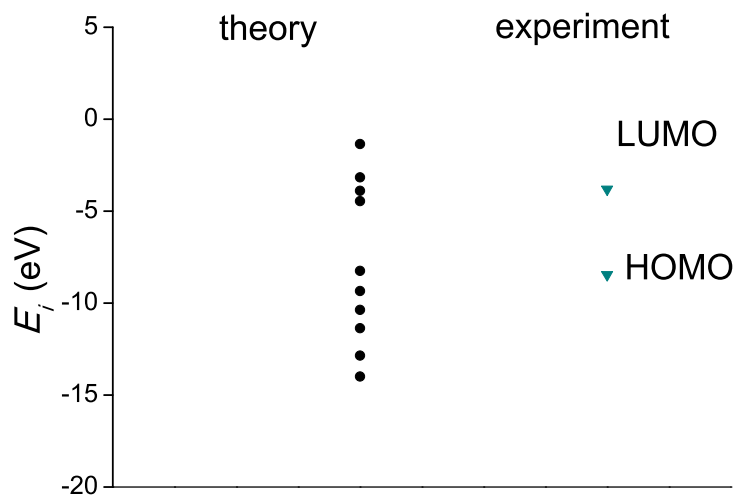
$$\begin{bmatrix} E_C & t_1 & 0 & 0 & 0 & t_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t_1 & E_{N2} & t_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t_4 \\ 0 & t_3 & E_C & t_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_5 & E_{N3} & t_6 & 0 & 0 & 0 & t_7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_6 & E_C & t_8 & t_2 & 0 & 0 & 0 \\ t_2 & 0 & 0 & 0 & t_8 & E_{N2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t_2 & 0 & E_C & t_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t_{10} & E_{N2} & t_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_7 & 0 & 0 & 0 & t_{11} & E_C & 0 \\ 0 & t_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{N3} \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

όπου οι επιτόπιες ενέργειες E_X και τα ολοκληρώματα επικαλύψεως t περιγράφονται στο τέλος του κεφαλαίου 1. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.12). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο adenineNDB1.output. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την αδενίνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.13. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.11. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές (Πίνακας 2.14).

Πίνακας 2.13: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 1η αδενίνη σε eV.

l	E_l
1	-13.99
2	-12.85
3	-11.36
4	-10.36
5	-9.341
6	-8.247
7	-4.451
8	-3.892
9	-3.167
10	-1.342

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, κάθε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 2 συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z



Σχήμα 2.11: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 1ης αδενίνης και οι πειραματικές τιμές των HOMO και LUMO.

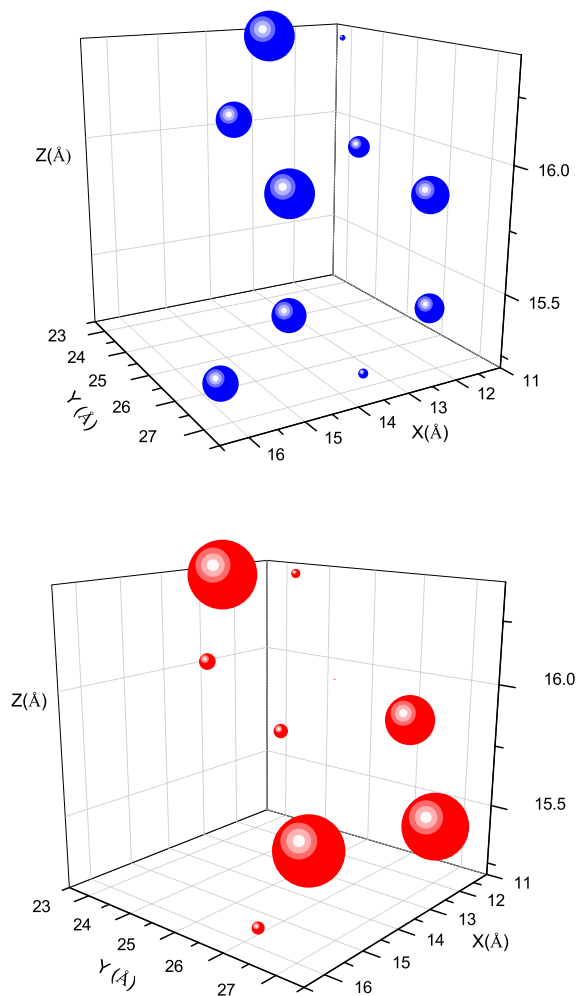
τροχιακό και κάθε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 3 συνεισφέρει δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 12 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 6 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της 1ης αδενίνης σε eV φαίνονται στον Πίνακα 2.14.

Πίνακας 2.14: HOMO, LUMO και E_g της 1ης αδενίνης σε eV .

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.247	-4.451	3.796
πειραματικά	-8.45	-3.8	4.65
σχετικό σφάλμα	-0.024	-0.171	0.184

Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για το HOMO και το LUMO. Τα ιδιοανύσματα της 1ης αδενίνης από τα οποία προκύπτουν και αυτές οι πιθανότητες παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.15 - 2.16. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν ,

το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του c_{lv} και το $|c_{lv}|^2$.



Σχήμα 2.12: Αδενίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο για το HOMO και το LUMO.

Πίνακας 2.15: Ιδιοανύσματα για την 1η αδενίνη μέχρι το HOMO. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	1.767E-01	0.000E+00	0.031
1	2	1.558E-01	0.000E+00	0.024
1	3	2.465E-01	0.000E+00	0.061
1	4	4.041E-01	0.000E+00	0.163
1	5	3.163E-01	0.000E+00	0.100
1	6	2.498E-01	0.000E+00	0.062
1	7	2.719E-01	0.000E+00	0.074
1	8	3.074E-01	0.000E+00	0.094
1	9	5.847E-01	0.000E+00	0.342
1	10	2.183E-01	0.000E+00	0.048
2	1	3.264E-01	0.000E+00	0.107
2	2	1.475E-01	0.000E+00	0.022
2	3	1.292E-02	0.000E+00	0.000
2	4	-1.243E-01	0.000E+00	0.015
2	5	1.075E-01	0.000E+00	0.012
2	6	4.631E-01	0.000E+00	0.214
2	7	-5.845E-02	0.000E+00	0.003
2	8	-1.994E-01	0.000E+00	0.040
2	9	-4.206E-01	0.000E+00	0.177
2	10	6.404E-01	0.000E+00	0.410
3	1	-3.387E-01	0.000E+00	0.115
3	2	-5.068E-01	0.000E+00	0.257
3	3	-5.416E-01	0.000E+00	0.293
3	4	-1.908E-01	0.000E+00	0.036
3	5	4.956E-02	0.000E+00	0.002
3	6	6.931E-02	0.000E+00	0.005
3	7	2.168E-01	0.000E+00	0.047
3	8	2.233E-01	0.000E+00	0.050
3	9	1.712E-01	0.000E+00	0.029
3	10	4.065E-01	0.000E+00	0.165
4	1	-8.397E-02	0.000E+00	0.007
4	2	-4.512E-03	0.000E+00	0.000
4	3	7.729E-02	0.000E+00	0.006
4	4	7.570E-02	0.000E+00	0.006
4	5	-4.345E-01	0.000E+00	0.189
4	6	-7.388E-02	0.000E+00	0.005
4	7	-6.394E-01	0.000E+00	0.409
4	8	-1.733E-01	0.000E+00	0.030
4	9	4.580E-01	0.000E+00	0.210
4	10	3.718E-01	0.000E+00	0.138
5	1	-5.968E-01	0.000E+00	0.356
5	2	-2.021E-01	0.000E+00	0.041
5	3	3.946E-01	0.000E+00	0.156
5	4	4.155E-01	0.000E+00	0.173
5	5	2.841E-01	0.000E+00	0.081
5	6	-1.213E-01	0.000E+00	0.015
5	7	-1.109E-03	0.000E+00	0.000
5	8	-2.548E-01	0.000E+00	0.065
5	9	-2.651E-01	0.000E+00	0.070
5	10	-2.099E-01	0.000E+00	0.044
6	1	1.744E-01	0.000E+00	0.030
6	2	-3.074E-01	0.000E+00	0.095
6	3	-3.502E-01	0.000E+00	0.123
6	4	2.635E-01	0.000E+00	0.069
6	5	4.023E-01	0.000E+00	0.162
6	6	3.345E-01	0.000E+00	0.112
6	7	-3.393E-01	0.000E+00	0.115
6	8	-4.020E-01	0.000E+00	0.162
6	9	1.302E-01	0.000E+00	0.017
6	10	3.399E-01	0.000E+00	0.116

Πίνακας 2.16: Ιδιοανύσματα για την 1η αδενίνη από το LUMO και μετά. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
7	1	9.920E-03	0.000E+00	0.000
7	2	4.644E-01	0.000E+00	0.216
7	3	-3.983E-01	0.000E+00	0.159
7	4	4.655E-02	0.000E+00	0.002
7	5	2.133E-01	0.000E+00	0.045
7	6	-4.836E-01	0.000E+00	0.234
7	7	2.287E-01	0.000E+00	0.052
7	8	-4.723E-01	0.000E+00	0.223
7	9	1.667E-01	0.000E+00	0.028
7	10	2.022E-01	0.000E+00	0.041
8	1	-5.043E-01	0.000E+00	0.254
8	2	3.924E-01	0.000E+00	0.154
8	3	9.140E-02	0.000E+00	0.008
8	4	-5.311E-01	0.000E+00	0.282
8	5	2.797E-01	0.000E+00	0.078
8	6	3.687E-01	0.000E+00	0.136
8	7	-1.355E-01	0.000E+00	0.018
8	8	-5.651E-02	0.000E+00	0.003
8	9	2.132E-01	0.000E+00	0.045
8	10	-1.419E-01	0.000E+00	0.020
9	1	-9.731E-02	0.000E+00	0.009
9	2	3.183E-01	0.000E+00	0.101
9	3	-3.214E-01	0.000E+00	0.103
9	4	2.485E-01	0.000E+00	0.062
9	5	2.644E-01	0.000E+00	0.070
9	6	-1.479E-01	0.000E+00	0.022
9	7	-4.792E-01	0.000E+00	0.230
9	8	5.725E-01	0.000E+00	0.328
9	9	-2.688E-01	0.000E+00	0.072
9	10	5.158E-02	0.000E+00	0.003
10	1	3.002E-01	0.000E+00	0.090
10	2	-3.013E-01	0.000E+00	0.091
10	3	3.019E-01	0.000E+00	0.091
10	4	-4.371E-01	0.000E+00	0.191
10	5	5.108E-01	0.000E+00	0.261
10	6	-4.412E-01	0.000E+00	0.195
10	7	-2.264E-01	0.000E+00	0.051
10	8	7.266E-02	0.000E+00	0.005
10	9	9.710E-02	0.000E+00	0.009
10	10	1.244E-01	0.000E+00	0.015

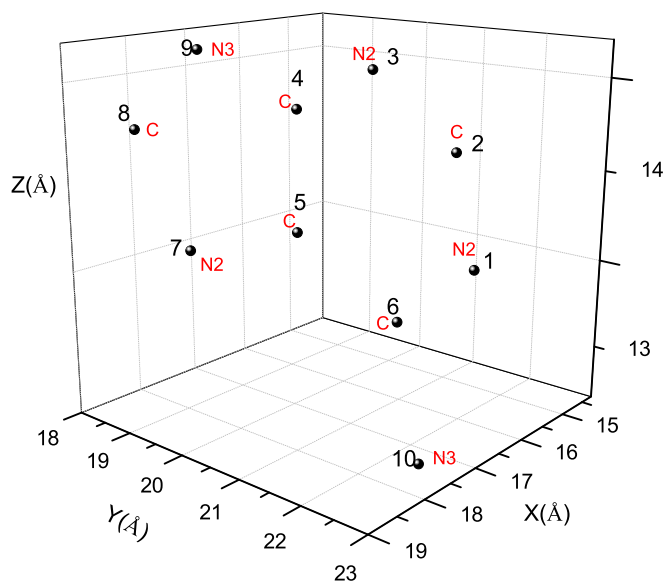
Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 2η αδενίνη φαίνονται στον Πίνακα 2.17. Η θέση κάθε ατόμου στη 2η αδενίνη φαίνεται στο Σχήμα 2.13.

Πίνακας 2.17: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 2η αδενίνη σε Å [9].

άτομο	x	y	z
C	1.9047	3.5333	0.2237
C	3.2883	3.3891	0.2345
C	3.8560	2.1213	0.1612
C	3.0401	0.9977	0.0771
C	1.6565	1.1421	0.0663
C	1.0888	2.4099	0.1396
H	1.4582	4.5312	0.2815
H	3.9303	4.2734	0.3007
H	4.9448	2.0077	0.1699
H	3.4870	0.0000	0.0197
H	1.0145	0.2578	0.0000
H	0.0000	2.5234	0.1311

Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (adenineNDB2.f) υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ έχει όμοια μορφή με τον προηγούμενο Πίνακα 2.2. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο adenineNDB2.output. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την 2η αδενίνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.18. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.14 και γίνεται σύγκριση με τα πειραματικά HOMO, LUMO. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές (Πίνακας 2.19).

Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για το HOMO και το LUMO. Τα ιδιοανύσματα της 2ης αδενίνης από τα οποία προκύπτουν και αυτές οι πιθανότητες παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.20 - 2.21. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$.



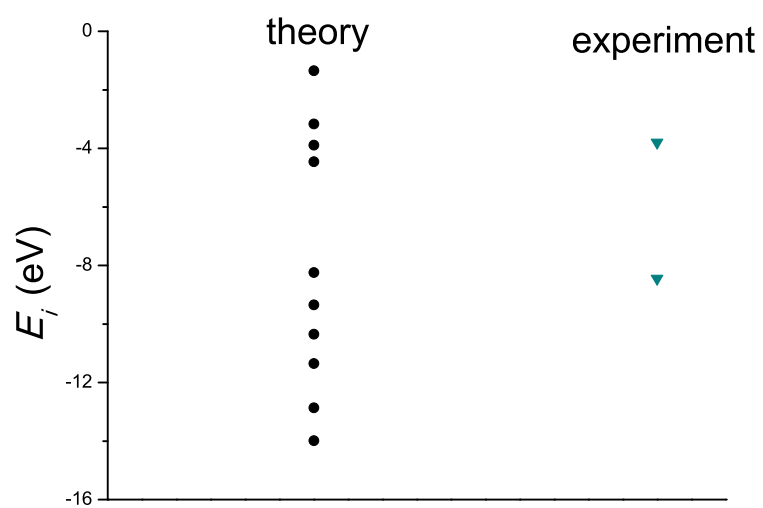
Σχήμα 2.13: 2η Αδενίνη. Η θέση κάθε ατόμου στην 2η αδενίνη, συντεταγμένες από [9].

Πίνακας 2.18: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 2η αδενίνη σε eV.

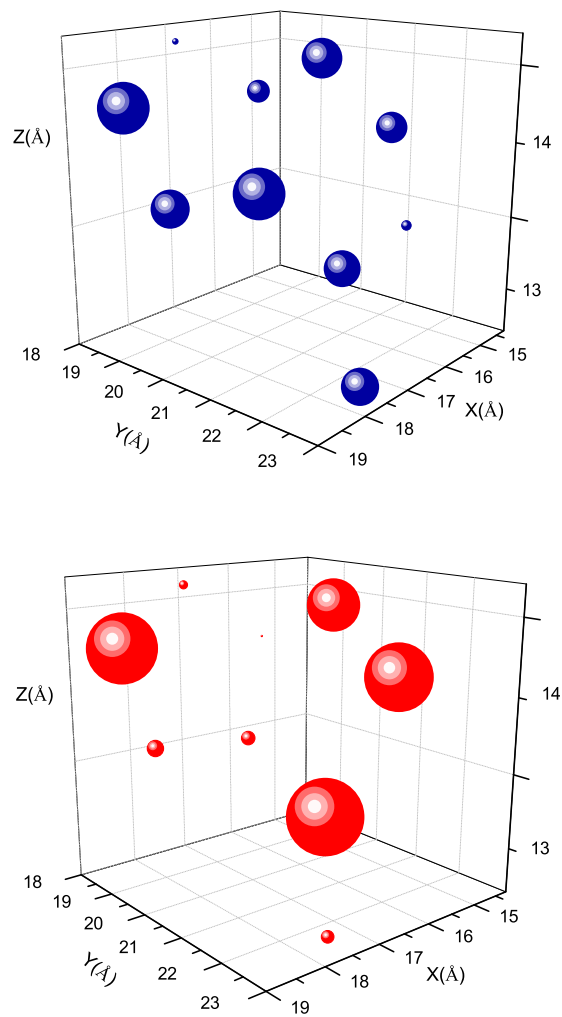
l	E_l
1	-11.66
2	-9.18
3	-9.18
4	-4.22
5	-4.22
6	-1.74

Πίνακας 2.19: HOMO, LUMO και E_g της 2ης αδενίνης σε eV .

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.18	-4.22	4.96
πειραματικά	-9.25	-4.45	4.80
σχετικό σφάλμα	-0.01	-0.05	0.03



Σχήμα 2.14: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 2ης αδενίνης.



Σχήμα 2.15: 2η Αδενίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο για το HOMO και το LUMO.

Πίνακας 2.20: Ιδιοανύσματα για την 2η αδενίνη μέχρι το HOMO. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

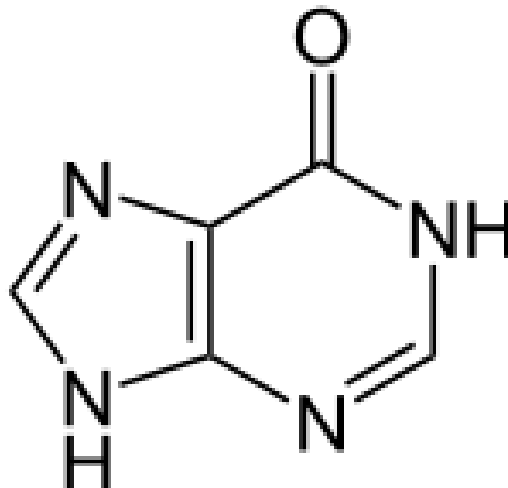
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	4.083E-01	0.000E+00	0.167
1	6	4.083E-01	0.000E+00	0.167
1	2	1.541E-01	0.000E+00	0.024
1	3	2.434E-01	0.000E+00	0.059
1	4	4.024E-01	0.000E+00	0.162
1	5	3.135E-01	0.000E+00	0.098
1	6	2.483E-01	0.000E+00	0.062
1	7	2.707E-01	0.000E+00	0.073
1	8	3.109E-01	0.000E+00	0.097
1	9	5.895E-01	0.000E+00	0.347
1	10	2.160E-01	0.000E+00	0.047
2	1	3.305E-01	0.000E+00	0.109
2	2	1.519E-01	0.000E+00	0.023
2	3	1.666E-02	0.000E+00	0.000
2	4	-1.210E-01	0.000E+00	0.015
2	5	1.114E-01	0.000E+00	0.012
2	6	4.642E-01	0.000E+00	0.215
2	7	-5.669E-02	0.000E+00	0.003
2	8	-2.003E-01	0.000E+00	0.040
2	9	-4.193E-01	0.000E+00	0.176
2	10	6.370E-01	0.000E+00	0.406
3	1	-3.420E-01	0.000E+00	0.117
3	2	-5.065E-01	0.000E+00	0.257
3	3	-5.383E-01	0.000E+00	0.290
3	4	-1.908E-01	0.000E+00	0.036
3	5	4.703E-02	0.000E+00	0.002
3	6	6.991E-02	0.000E+00	0.005
3	7	2.111E-01	0.000E+00	0.045
3	8	2.192E-01	0.000E+00	0.048
3	9	1.681E-01	0.000E+00	0.028
3	10	4.152E-01	0.000E+00	0.172
4	1	-8.258E-02	0.000E+00	0.007
4	2	-2.532E-05	0.000E+00	0.000
4	3	8.351E-02	0.000E+00	0.007
4	4	7.681E-02	0.000E+00	0.006
4	5	-4.363E-01	0.000E+00	0.190
4	6	-7.635E-02	0.000E+00	0.006
4	7	-6.414E-01	0.000E+00	0.411
4	8	-1.732E-01	0.000E+00	0.030
4	9	4.514E-01	0.000E+00	0.204
4	10	3.727E-01	0.000E+00	0.139
5	1	-5.923E-01	0.000E+00	0.351
5	2	-2.009E-01	0.000E+00	0.040
5	3	3.997E-01	0.000E+00	0.160
5	4	4.182E-01	0.000E+00	0.175
5	5	2.863E-01	0.000E+00	0.082
5	6	-1.193E-01	0.000E+00	0.014
5	7	7.853E-04	0.000E+00	0.000
5	8	-2.553E-01	0.000E+00	0.065
5	9	-2.645E-01	0.000E+00	0.070
5	10	2.067E-01	0.000E+00	0.043
6	1	1.719E-01	0.000E+00	0.030
6	2	-3.076E-01	0.000E+00	0.095
6	3	-3.518E-01	0.000E+00	0.124
6	4	2.626E-01	0.000E+00	0.069
6	5	4.001E-01	0.000E+00	0.160
6	6	3.353E-01	0.000E+00	0.112
6	7	-3.437E-01	0.000E+00	0.118
6	8	-3.995E-01	0.000E+00	0.160
6	9	1.337E-01	0.000E+00	0.018
6	10	-3.392E-01	0.000E+00	0.115

Πίνακας 2.21: Ιδιοανύσματα για την 2η αδενίνη από το LUMO και μετά. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
7	1	1.452E-02	0.000E+00	0.000
7	2	4.610E-01	0.000E+00	0.212
7	3	-4.031E-01	0.000E+00	0.162
7	4	6.018E-02	0.000E+00	0.004
7	5	2.096E-01	0.000E+00	0.044
7	6	-4.882E-01	0.000E+00	0.238
7	7	2.275E-01	0.000E+00	0.052
7	8	-4.682E-01	0.000E+00	0.219
7	9	1.625E-01	0.000E+00	0.026
7	10	2.037E-01	0.000E+00	0.041
8	1	-5.037E-01	0.000E+00	0.254
8	2	4.008E-01	0.000E+00	0.161
8	3	8.636E-02	0.000E+00	0.007
8	4	-5.312E-01	0.000E+00	0.282
8	5	2.877E-01	0.000E+00	0.083
8	6	3.554E-01	0.000E+00	0.126
8	7	-1.385E-01	0.000E+00	0.019
8	8	-5.767E-02	0.000E+00	0.003
8	9	2.140E-01	0.000E+00	0.046
8	10	-1.362E-01	0.000E+00	0.019
9	1	-9.399E-02	0.000E+00	0.009
9	2	3.114E-01	0.000E+00	0.097
9	3	-3.175E-01	0.000E+00	0.101
9	4	2.523E-01	0.000E+00	0.064
9	5	2.613E-01	0.000E+00	0.068
9	6	-1.491E-01	0.000E+00	0.022
9	7	-4.779E-01	0.000E+00	0.228
9	8	5.769E-01	0.000E+00	0.333
9	9	-2.745E-01	0.000E+00	0.075
9	10	5.187E-02	0.000E+00	0.003
10	1	3.047E-01	-0.000E+00	0.093
10	2	-3.026E-01	0.000E+00	0.092
10	3	2.993E-01	-0.000E+00	0.090
10	4	-4.332E-01	0.000E+00	0.188
10	5	5.096E-01	-0.000E+00	0.260
10	6	-4.456E-01	0.000E+00	0.199
10	7	-2.238E-01	0.000E+00	0.050
10	8	7.040E-02	0.000E+00	0.005
10	9	9.664E-02	0.000E+00	0.009
10	10	1.255E-01	0.000E+00	0.016

2.3 Υποξανθίνη (Hypoxanthine, $C_5H_4N_4O$)

Η υποξανθίνη (hypoxanthine) που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.16.



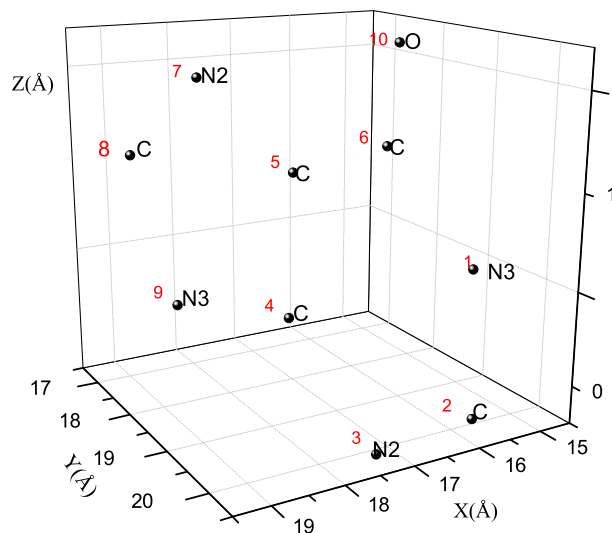
Σχήμα 2.16: Η υποξανθίνη (hypoxanthine), $C_5H_4N_4O$, σχηματικά.

Χρησιμοποιούμε τις συντεταγμένες των ατόμων δύο υποξανθινών από την αναφορά [8,9]. Επίσης, αριθμούμε τα άτομα που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 1η υποξανθίνη φαίνονται στον Πίνακα 2.22.

Πίνακας 2.22: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 1η υποξανθίνη σε Å [9].

άτομο	x	y	z
N3	16.810	22.406	16.373
C	16.929	21.159	16.959
N2	18.035	20.428	16.939
C	19.041	21.062	16.295
C	19.020	22.297	15.683
C	17.831	23.065	15.702
N2	20.259	22.586	15.116
C	20.985	21.537	15.390
N3	20.315	20.571	16.099
O1	17.640	24.186	15.214

Στη συνέχεια κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην 1η υποξανθίνη (Σχήμα 2.17).



Σχήμα 2.17: Η θέση κάθε ατόμου στην 1η υποξανθίνη, συντεταγμένες από [9].

Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (hypoxanthineNDB1.f) υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της υποξανθίνης τα πέντε άτομα άνθρακα, τα δύο άτομα αζώτου με αριθμό σύνταξης 2, τα δύο άτομα αζώτου με αριθμό σύνταξης 3 και ένα άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο hypoxanthineNDB1.input τις συντεταγμένες των ατόμων του άνθρακα (Πίνακας 2.22), τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους οι οποίες αναφέρονται στο [5]. Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (1.84). Στην περίπτωση της υποξανθίνης, ο Πίνακας

αυτός είναι:

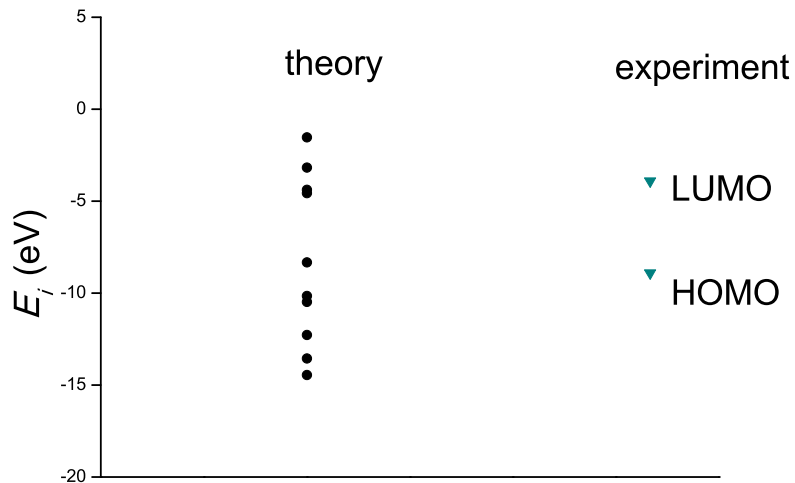
$$\begin{bmatrix} E_{N3} & t_1 & 0 & 0 & 0 & t_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t_1 & E_C & t_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t_4 \\ 0 & t_3 & E_{N2} & t_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_5 & E_C & t_6 & 0 & 0 & 0 & t_7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_6 & E_C & t_8 & t_2 & 0 & 0 & 0 \\ t_2 & 0 & 0 & 0 & t_8 & E_C & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t_2 & 0 & E_{N2} & t_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t_{10} & E_C & t_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_7 & 0 & 0 & 0 & t_{11} & E_{N3} & 0 \\ 0 & t_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_O \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

όπου οι επιτόπιες ενέργειες E_X και τα ολοκληρώματα επικαλύψεως t περιγράφονται στο τέλος του κεφαλαίου 1. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.22). Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (2.22). Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο hproxanthineNDB1.output. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την 1η υποξανθίνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.23. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.18. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές (Πίνακας 2.24).

Πίνακας 2.23: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 1η υποξανθίνη σε eV.

l	E_l
1	-11.66
1	-14.45
2	-13.55
3	-12.28
4	-10.48
5	-10.15
6	-8.335
7	-4.565
8	-4.389
9	-3.170
10	-1.531

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, κάθε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 2 συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z



Σχήμα 2.18: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της υποξανθίνης και οι πειραματικές τιμές των HOMO και LUMO.

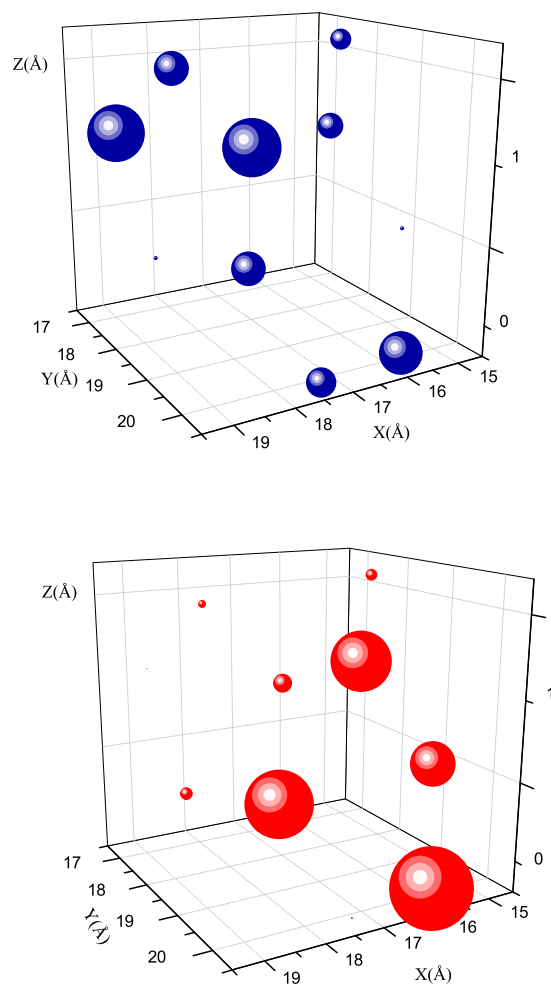
τροχιακό, κάθε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 3 συνεισφέρει δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό, έχουμε 12 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 6 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της 1ης υποξανθίνης σε eV φαίνονται στον Πίνακα 2.24.

Πίνακας 2.24: HOMO, LUMO και E_g της 1ης υποξανθίνης σε eV .

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.322	-4.576	3.746
πειραματικά	-8.900	-3.900	5.000
σχετικό σφάλμα	-0.065	-0.173	-0.251

Στο Σχήμα 2.19 παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για το HOMO και το LUMO. Τα ιδιοανύσματα της 1ης υποξανθίνης από τα οποία προκύπτουν και αυτές οι πιθανότητες παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.25 - 2.26. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν ,

το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του c_{lv} και το $|c_{lv}|^2$.



Σχήμα 2.19: 1η Υποξανθίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο για το HOMO και το LUMO.

Πίνακας 2.25: Ιδιοανύσματα για την 1η υποξανθίνη μέχρι το HOMO. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιοστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	4.560E-01	0.000E+00	0.208
1	2	2.125E-01	0.000E+00	0.045
1	3	1.844E-01	0.000E+00	0.034
1	4	2.396E-01	0.000E+00	0.057
1	5	2.658E-01	0.000E+00	0.071
1	6	4.370E-01	0.000E+00	0.191
1	7	1.655E-01	0.000E+00	0.027
1	8	1.516E-01	0.000E+00	0.023
1	9	2.786E-01	0.000E+00	0.078
1	10	5.156E-01	0.000E+00	0.266
2	1	2.332E-01	0.000E+00	0.054
2	2	2.696E-02	0.000E+00	0.001
2	3	-1.468E-01	0.000E+00	0.022
2	4	-3.437E-01	0.000E+00	0.118
2	5	-1.306E-01	0.000E+00	0.017
2	6	2.205E-01	0.000E+00	0.049
2	7	-2.239E-01	0.000E+00	0.050
2	8	-3.337E-01	0.000E+00	0.111
2	9	-6.490E-01	0.000E+00	0.421
2	10	3.960E-01	0.000E+00	0.157
3	1	5.997E-01	0.000E+00	0.360
3	2	4.105E-01	0.000E+00	0.169
3	3	2.851E-01	0.000E+00	0.081
3	4	4.689E-02	0.000E+00	0.002
3	5	-6.498E-02	0.000E+00	0.004
3	6	-8.548E-02	0.000E+00	0.007
3	7	-1.112E-01	0.000E+00	0.012
3	8	-1.151E-01	0.000E+00	0.013
3	9	-1.282E-01	0.000E+00	0.016
3	10	-5.786E-01	0.000E+00	0.335
4	1	-2.233E-01	0.000E+00	0.050
4	2	1.518E-01	0.000E+00	0.023
4	3	4.151E-01	0.000E+00	0.172
4	4	2.493E-01	0.000E+00	0.062
4	5	-3.044E-01	0.000E+00	0.093
4	6	-1.148E-01	0.000E+00	0.013
4	7	-6.078E-01	0.000E+00	0.369
4	8	-2.880E-01	0.000E+00	0.083
4	9	2.460E-01	0.000E+00	0.061
4	10	2.718E-01	0.000E+00	0.074
5	1	-3.772E-01	0.000E+00	0.142
5	2	1.054E-01	0.000E+00	0.011
5	3	4.801E-01	0.000E+00	0.230
5	4	3.026E-01	0.000E+00	0.092
5	5	4.184E-01	0.000E+00	0.175
5	6	6.638E-03	0.000E+00	0.000
5	7	2.687E-01	0.000E+00	0.072
5	8	-1.523E-01	0.000E+00	0.023
5	9	-5.040E-01	0.000E+00	0.254
5	10	-1.265E-02	0.000E+00	0.000
6	1	-8.818E-02	0.000E+00	0.008
6	2	3.729E-01	0.000E+00	0.139
6	3	3.025E-01	0.000E+00	0.092
6	4	-3.393E-01	0.000E+00	0.115
6	5	-4.364E-01	0.000E+00	0.190
6	6	-2.844E-01	0.000E+00	0.081
6	7	3.358E-01	0.000E+00	0.113
6	8	4.331E-01	0.000E+00	0.188
6	9	-9.589E-02	0.000E+00	0.009
6	10	2.564E-01	0.000E+00	0.066

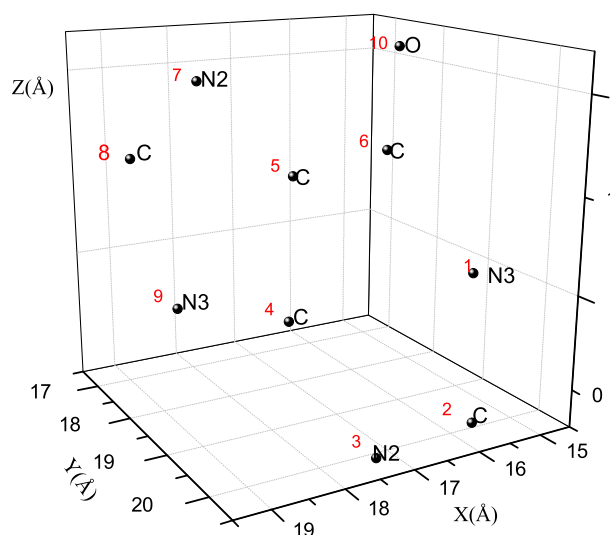
Πίνακας 2.26: Ιδιοανύσματα για την 1η υποξανθίνη από το LUMO και μετά. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
7	1	3.779E-01	0.000E+00	0.143
7	2	-5.366E-01	0.000E+00	0.288
7	3	7.009E-02	0.000E+00	0.005
7	4	4.694E-01	0.000E+00	0.220
7	5	-2.595E-01	0.000E+00	0.067
7	6	-4.187E-01	0.000E+00	0.175
7	7	1.488E-01	0.000E+00	0.022
7	8	5.224E-02	0.000E+00	0.003
7	9	-2.083E-01	0.000E+00	0.043
7	10	1.817E-01	0.000E+00	0.033
8	1	3.904E-02	0.000E+00	0.002
8	2	4.195E-01	0.000E+00	0.176
8	3	-3.920E-01	0.000E+00	0.154
8	4	8.911E-02	0.000E+00	0.008
8	5	1.771E-01	0.000E+00	0.031
8	6	-5.248E-01	0.000E+00	0.275
8	7	2.512E-01	0.000E+00	0.063
8	8	-4.688E-01	0.000E+00	0.220
8	9	1.487E-01	0.000E+00	0.022
8	10	2.218E-01	0.000E+00	0.049
9	1	-4.004E-02	0.000E+00	0.002
9	2	2.942E-01	0.000E+00	0.087
9	3	-3.428E-01	0.000E+00	0.117
9	4	3.107E-01	0.000E+00	0.097
9	5	2.130E-01	0.000E+00	0.045
9	6	-1.723E-01	0.000E+00	0.030
9	7	-4.538E-01	0.000E+00	0.206
9	8	5.732E-01	0.000E+00	0.329
9	9	-2.905E-01	0.000E+00	0.084
9	10	6.263E-02	0.000E+00	0.004
10	1	1.794E-01	0.000E+00	0.032
10	2	-2.489E-01	0.000E+00	0.062
10	3	3.046E-01	0.000E+00	0.093
10	4	-4.781E-01	0.000E+00	0.229
10	5	5.531E-01	0.000E+00	0.306
10	6	-4.227E-01	0.000E+00	0.179
10	7	-2.541E-01	0.000E+00	0.065
10	8	8.704E-02	0.000E+00	0.008
10	9	1.053E-01	0.000E+00	0.011
10	10	1.293E-01	0.000E+00	0.017

Οι συντεταγμένες κάθε ατόμου της 2ης υποξανθίνης φαίνονται στον Πίνακα 2.27. Η θέση κάθε ατόμου στη 2η υποξανθίνη φαίνεται στο Σχήμα 2.20.

Πίνακας 2.27: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 2η υποξανθίνη σε Å [9].

άτομο	x	y	z
N3	15.270	19.525	0.033
C	16.097	20.453	-0.547
N2	17.418	20.315	-0.638
C	17.842	19.147	-0.111
C	17.097	18.165	0.488
C	15.696	18.320	0.586
N2	17.914	17.128	0.937
C	19.113	17.497	0.599
N3	19.150	18.723	-0.020
O1	14.866	17.535	1.074



Σχήμα 2.20: Η θέση κάθε ατόμου στην 2η υποξανθίνη, συντεταγμένες από [9].

Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (hypoxanthineNDB2.f) υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ έχει όμοια μορφή με τον προηγούμενο Πίνακα 2.3. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο hypoxanthineNDB2.output. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την 2η υποξανθίνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.28. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 2.21 και γίνεται σύγκριση με τα πειραματικά HOMO, LUMO. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές (Πίνακας 2.29).

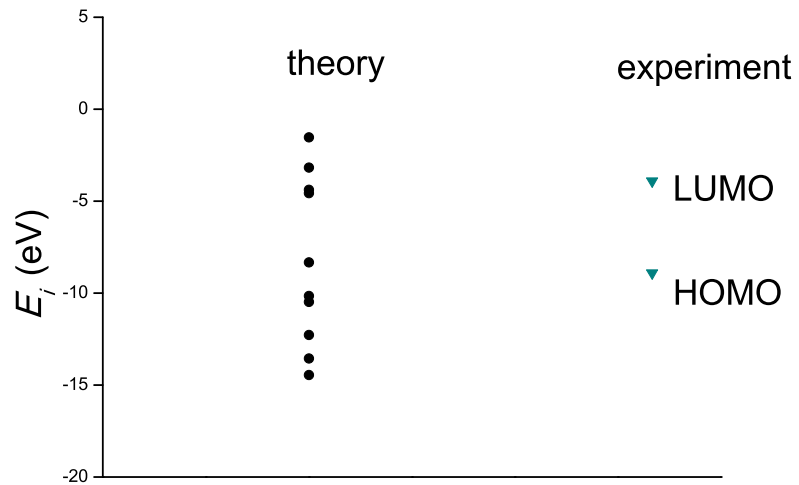
Πίνακας 2.28: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 2η υποξανθίνη σε eV.

l	E_l
1	-14.45
2	-13.55
3	-12.28
4	-10.48
5	-10.15
6	-8.335
7	-4.565
8	-4.389
9	-3.170
10	-1.531

Πίνακας 2.29: HOMO, LUMO και E_g της 2ης υποξανθίνης σε eV .

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-8.335	-4.565	3.770
πειραματικά	-8.900	-3.900	5.000
σχετικό σφάλμα	-0.063	-0.170	-0.246

Στο Σχήμα ;; παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για το HOMO και το LUMO. Τα ιδιοανύσματα της 2ης υποξανθίνης από τα οποία προκύπτουν και αυτές οι πιθανότητες παρουσιάζονται στους Πίνακες



Σχήμα 2.21: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της υποξανθίνης.

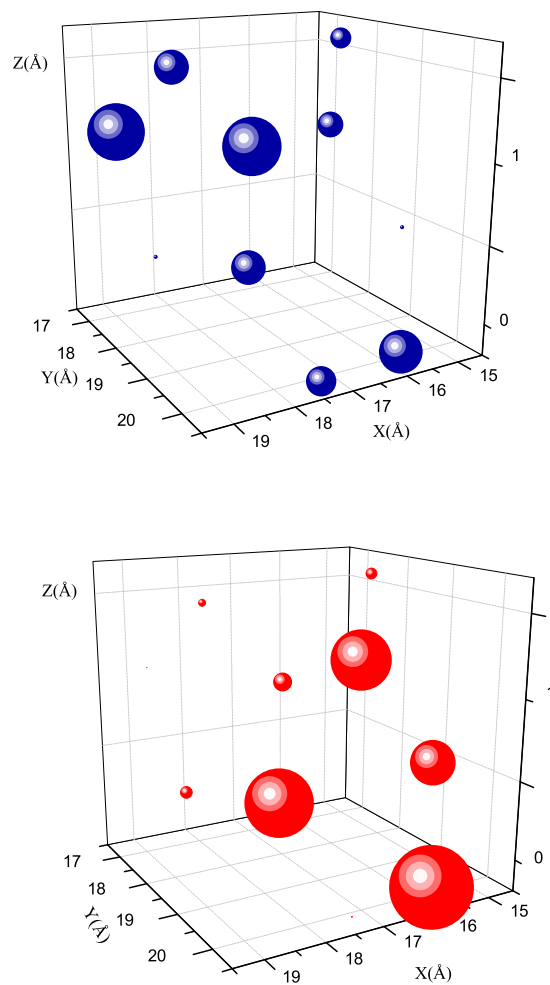
2.30 - ;;. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$.

Πίνακας 2.30: Ιδιοανύσματα για την 2η υποξανθίνη μέχρι το HOMO. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιοστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	4.556E-01	0.000E+00	0.208
1	2	2.156E-01	0.000E+00	0.046
1	3	1.880E-01	0.000E+00	0.035
1	4	2.459E-01	0.000E+00	0.060
1	5	2.688E-01	0.000E+00	0.072
1	6	4.319E-01	0.000E+00	0.187
1	7	1.689E-01	0.000E+00	0.029
1	8	1.559E-01	0.000E+00	0.024
1	9	2.865E-01	0.000E+00	0.082
1	10	5.063E-01	0.000E+00	0.256
2	1	-2.441E-01	0.000E+00	0.060
2	2	-3.468E-02	0.000E+00	0.001
2	3	1.423E-01	0.000E+00	0.020
2	4	3.405E-01	0.000E+00	0.116
2	5	1.285E-01	0.000E+00	0.017
2	6	-2.253E-01	0.000E+00	0.051
2	7	2.234E-01	0.000E+00	0.050
2	8	3.320E-01	0.000E+00	0.110
2	9	6.441E-01	0.000E+00	0.415
2	10	-4.011E-01	0.000E+00	0.161
3	1	5.969E-01	0.000E+00	0.356
3	2	4.096E-01	0.000E+00	0.168
3	3	2.812E-01	0.000E+00	0.079
3	4	4.623E-02	0.000E+00	0.002
3	5	-6.668E-02	0.000E+00	0.004
3	6	-8.985E-02	0.000E+00	0.008
3	7	-1.110E-01	0.000E+00	0.012
3	8	-1.130E-01	0.000E+00	0.013
3	9	-1.237E-01	0.000E+00	0.015
3	10	-5.846E-01	0.000E+00	0.342
4	1	-2.179E-01	0.000E+00	0.047
4	2	1.472E-01	0.000E+00	0.022
4	3	4.105E-01	0.000E+00	0.169
4	4	2.500E-01	0.000E+00	0.063
4	5	-3.035E-01	0.000E+00	0.092
4	6	-1.145E-01	0.000E+00	0.013
4	7	-6.116E-01	0.000E+00	0.374
4	8	-2.906E-01	0.000E+00	0.084
4	9	2.524E-01	0.000E+00	0.064
4	10	2.690E-01	0.000E+00	0.072
5	1	-3.747E-01	0.000E+00	0.140
5	2	1.012E-01	0.000E+00	0.010
5	3	4.820E-01	0.000E+00	0.232
5	4	3.084E-01	0.000E+00	0.095
5	5	4.187E-01	0.000E+00	0.175
5	6	8.492E-03	0.000E+00	0.000
5	7	2.583E-01	0.000E+00	0.067
5	8	-1.587E-01	0.000E+00	0.025
5	9	-5.044E-01	0.000E+00	0.254
5	10	-1.605E-02	0.000E+00	0.000
6	1	-9.236E-02	0.000E+00	0.009
6	2	3.724E-01	0.000E+00	0.139
6	3	3.118E-01	0.000E+00	0.097
6	4	-3.313E-01	0.000E+00	0.110
6	5	-4.354E-01	0.000E+00	0.190
6	6	-2.881E-01	0.000E+00	0.083
6	7	3.353E-01	0.000E+00	0.112
6	8	4.292E-01	0.000E+00	0.184
6	9	-9.903E-02	0.000E+00	0.010
6	10	2.586E-01	0.000E+00	0.067

Πίνακας 2.31: Ιδιοανύσματα για την 2η υποζανθίνη από το LUMO και μετά. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
7	1	3.823E-01	0.000E+00	0.146
7	2	-5.205E-01	0.000E+00	0.271
7	3	5.014E-02	0.000E+00	0.003
7	4	4.715E-01	0.000E+00	0.222
7	5	-2.469E-01	0.000E+00	0.061
7	6	-4.420E-01	0.000E+00	0.195
7	7	1.559E-01	0.000E+00	0.024
7	8	3.154E-02	0.000E+00	0.001
7	9	-2.008E-01	0.000E+00	0.040
7	10	1.900E-01	0.000E+00	0.036
8	1	1.919E-02	0.000E+00	0.000
8	2	4.449E-01	0.000E+00	0.198
8	3	-3.976E-01	0.000E+00	0.158
8	4	7.248E-02	0.000E+00	0.005
8	5	1.930E-01	0.000E+00	0.037
8	6	-5.090E-01	0.000E+00	0.259
8	7	2.401E-01	0.000E+00	0.058
8	8	-4.639E-01	0.000E+00	0.215
8	9	1.531E-01	0.000E+00	0.023
8	10	2.137E-01	0.000E+00	0.046
9	1	-4.227E-02	0.000E+00	0.002
9	2	2.897E-01	0.000E+00	0.084
9	3	-3.378E-01	0.000E+00	0.114
9	4	3.084E-01	0.000E+00	0.095
9	5	2.104E-01	0.000E+00	0.044
9	6	-1.666E-01	0.000E+00	0.028
9	7	-4.578E-01	0.000E+00	0.210
9	8	5.788E-01	0.000E+00	0.335
9	9	-2.913E-01	0.000E+00	0.085
9	10	6.006E-02	0.000E+00	0.004
10	1	1.783E-01	0.000E+00	0.032
10	2	-2.474E-01	0.000E+00	0.061
10	3	3.042E-01	0.000E+00	0.093
10	4	-4.810E-01	0.000E+00	0.231
10	5	5.544E-01	0.000E+00	0.307
10	6	-4.197E-01	0.000E+00	0.176
10	7	-2.540E-01	0.000E+00	0.065
10	8	8.756E-02	0.000E+00	0.008
10	9	1.060E-01	0.000E+00	0.011
10	10	1.271E-01	0.000E+00	0.016

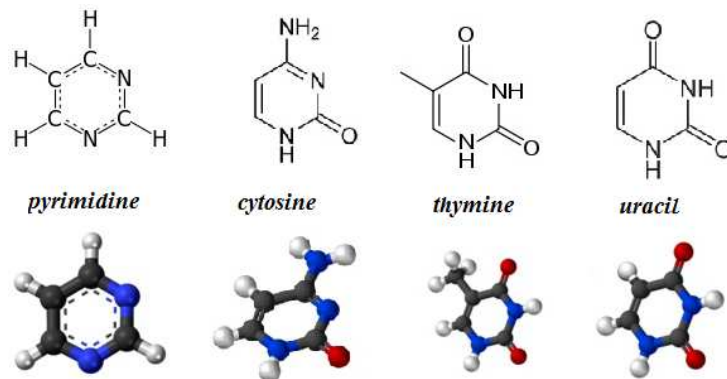


Σχήμα 2.22: 2η Υποξανθίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο για το HOMO και το LUMO.

Κεφάλαιο 3

ΠΥΡΙΜΙΔΙΝΕΣ

Μερικές πυριμιδίνες φαίνονται στην Εικόνα 3.1.



Σχήμα 3.1: Διάφορες πυριμιδίνες

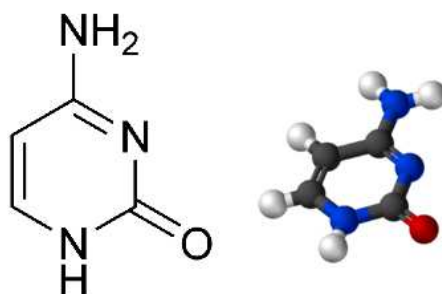
3.1 Κυτοσίνη (Cytosine, $C_4H_5N_3O$)

Η κυτοσίνη (cytosine) παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.

Χρησιμοποιούμε τις συντεταγμένες των ατόμων δύο κυτοσινών από την αναφορά [8,9]. Επίσης, αριθμούμε τα άτομα που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 1η κυτοσίνη φαίνονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.1: Διάφορες ιδιότητες πυριμιδινών. Από [7] και wikipedia.

όνομα (name)	μοριακός τύπος	πυκνότητα (g/ml)	μοριακή μάζα (g/mol)	σημείο τήξεως (°C)	διαλυτότητα στο νερό (g/L)	σημείο βρασμού (°C)
Πυριμιδίνη Pyrimidine	C ₄ H ₄ N ₂	1.016	80.088	20 - 22		123 - 124
Κυτοσίνη Cytosine	C ₄ H ₅ N ₃ O	1.55	111.10	320 - 325		
Θυμίνη (Thymine)	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	1.23	126.11	316 - 317		335
Ουρακίλη (Uracil)	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	1.32	112.09	335	Soluble	N/A-decomposes

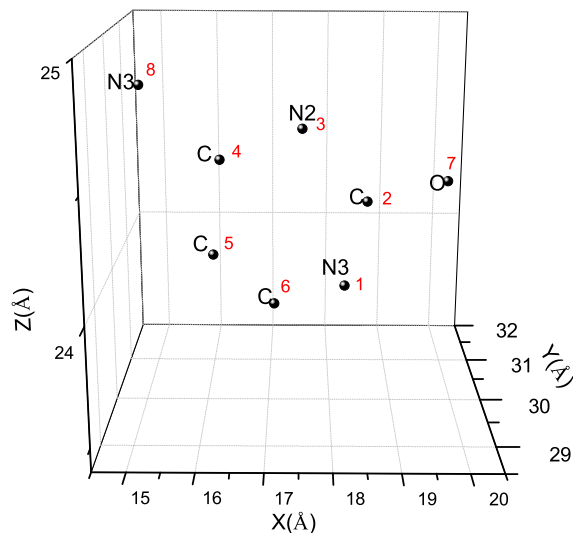
Σχήμα 3.2: Η κυτοσίνη (cytosine), C₅H₅N₃O, σχηματικά.

Πίνακας 3.2: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 1η κυτοσίνη σε Å [9].

άτομο	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
N3	18.320	31.278	23.729
C	18.576	30.014	24.302
N2	17.539	29.238	24.686
C	16.285	29.666	24.517
C	16.009	30.942	23.931
C	17.035	31.707	23.566
O1	19.760	29.662	24.432
N3	15.277	28.868	24.881

Στη συνέχεια κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην 1η κυτοσίνη (Σχήμα 3.3).

Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (cytosineNDB1.f) υπολο-



Σχήμα 3.3: Η θέση κάθε ατόμου στην 1η κυτοσίνη, συντεταγμένες από [9].

γίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της κυτοσίνης τα τέσσερα άτομα άνθρακα, το ένα άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 2, τα δύο άτομα αζώτου με αριθμό συντάξεως 3 και το ένα άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο cytosineNDB1.input τις συντεταγμένες των ατόμων (Πίνακας 3.2), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους οι οποίες αναφέρονται στο [5]. Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (1.84). Στην περίπτωση της κυτοσίνης, ο Πίνακας

αυτός είναι:

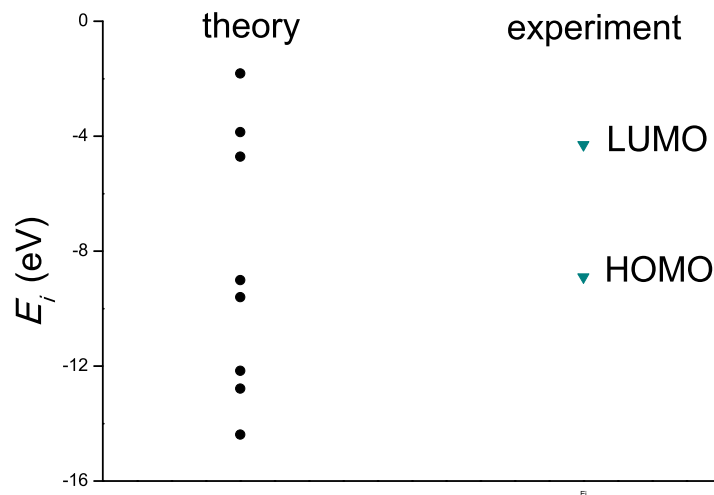
$$\begin{bmatrix} E_{N3} & t_1 & 0 & 0 & 0 & t_2 & 0 & 0 \\ t_1 & E_C & t_3 & 0 & 0 & 0 & t_4 & 0 \\ 0 & t_3 & E_{N2} & t_5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_5 & E_C & t_6 & 0 & 0 & t_7 \\ 0 & 0 & 0 & t_6 & E_C & t_8 & 0 & 0 \\ t_2 & 0 & 0 & 0 & t_8 & E_C & 0 & 0 \\ 0 & t_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_O & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_7 & 0 & 0 & 0 & E_{N3} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

όπου οι επιτόπιες ενέργειες E_X και τα ολοκληρώματα επικαλύψεως t περιγράφονται στο τέλος του κεφαλαίου 1. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.2). Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο cytosineNDB1.output. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την 1η κυτοσίνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.4. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές (Πίνακας 3.4).

Πίνακας 3.3: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 1η κυτοσίνη σε eV.

l	E_l
1	-14.38
2	-12.78
3	-12.16
4	-9.6
5	-9.004
6	-4.709
7	-3.852
8	-1.812

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, κάθε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 2 συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, κάθε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 3 συνεισφέρει δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό και το άτομο του οξυγόνου συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 10 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 5 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της κυτοσίνης σε eV φαίνονται στον Πίνακα 3.4.



Σχήμα 3.4: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της κυτοσίνης και οι πειραματικές τιμές των HOMO και LUMO.

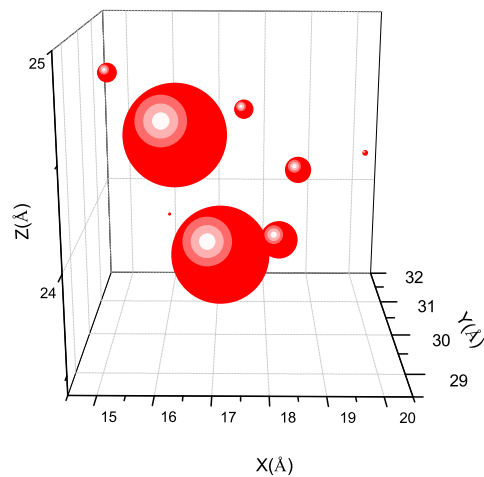
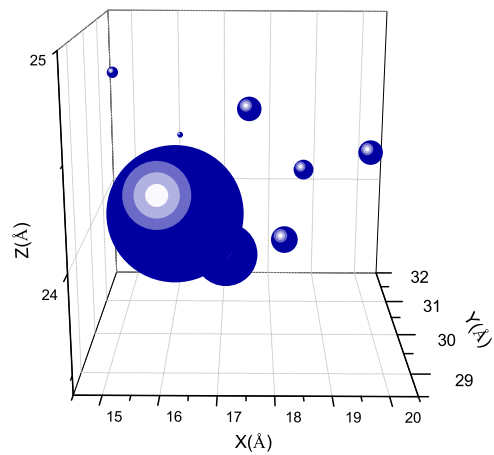
Πίνακας 3.4: HOMO, LUMO και E_g της 1ης κυτοσίνης σε eV .

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.004	-4.709	4.295
πειραματικά	-8.900	-4.300	4.600
σχετικό σφάλμα	-0.012	-0.095	-0.066

Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{i\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για το HOMO και το LUMO. Τα ιδιοανύσματα της 1ης κυτοσίνης από τα οποία προκύπτουν και αυτές οι πιθανότητες παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.5 - ;;. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{i\nu}$ και το $|c_{i\nu}|^2$.

Πίνακας 3.5: Ιδιοανύσματα για την 1η κυτοσίνη μέχρι το HOMO. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-4.894E-01	0.000E+00	0.240
1	2	-4.821E-01	0.000E+00	0.232
1	3	-2.726E-01	0.000E+00	0.074
1	4	-1.855E-01	0.000E+00	0.034
1	5	-1.308E-01	0.000E+00	0.017
1	6	-2.104E-01	0.000E+00	0.044
1	7	-5.808E-01	0.000E+00	0.337
1	8	-1.432E-01	0.000E+00	0.021
2	1	3.352E-02	0.000E+00	0.001
2	2	1.199E-01	0.000E+00	0.014
2	3	-2.061E-01	0.000E+00	0.042
2	4	-4.908E-01	0.000E+00	0.241
2	5	-2.285E-01	0.000E+00	0.052
2	6	-8.771E-02	0.000E+00	0.008
2	7	3.824E-01	0.000E+00	0.146
2	8	-7.035E-01	0.000E+00	0.495
3	1	6.717E-01	0.000E+00	0.451
3	2	-6.244E-02	0.000E+00	0.004
3	3	-1.124E-01	0.000E+00	0.013
3	4	-1.171E-01	0.000E+00	0.014
3	5	1.420E-01	0.000E+00	0.020
3	6	3.875E-01	0.000E+00	0.150
3	7	-5.349E-01	0.000E+00	0.286
3	8	-2.492E-01	0.000E+00	0.062
4	1	-2.304E-01	0.000E+00	0.053
4	2	1.684E-01	0.000E+00	0.028
4	3	6.787E-01	0.000E+00	0.461
4	4	2.643E-01	0.000E+00	0.070
4	5	1.750E-01	0.000E+00	0.031
4	6	-4.130E-02	0.000E+00	0.002
4	7	-2.383E-01	0.000E+00	0.057
4	8	-5.467E-01	0.000E+00	0.299
5	1	-2.937E-01	0.000E+00	0.086
5	2	-2.512E-01	0.000E+00	0.063
5	3	-2.817E-01	0.000E+00	0.079
5	4	1.300E-01	0.000E+00	0.017
5	5	6.626E-01	0.000E+00	0.439
5	6	4.508E-01	0.000E+00	0.203
5	7	2.796E-01	0.000E+00	0.078
5	8	-1.844E-01	0.000E+00	0.034



Σχήμα 3.5: 1η Κυτοσίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο για το HOMO και το LUMO.

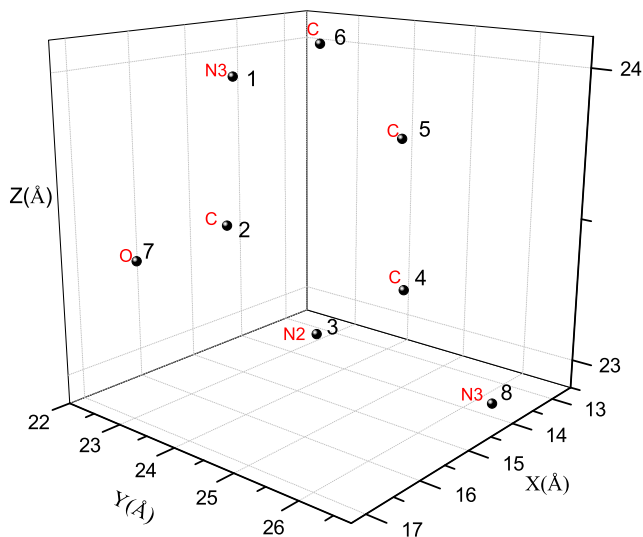
Πίνακας 3.6: Ιδιοανύσματα για την 1η κυτοσίνη από το LUMO και μετά. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
6	1	-3.463E-01	0.000E+00	0.120
6	2	2.900E-01	0.000E+00	0.084
6	3	2.484E-01	0.000E+00	0.062
6	4	-5.781E-01	0.000E+00	0.334
6	5	-8.216E-02	0.000E+00	0.007
6	6	5.604E-01	0.000E+00	0.314
6	7	-1.273E-01	0.000E+00	0.016
6	8	2.511E-01	0.000E+00	0.063
7	1	7.842E-02	0.000E+00	0.006
7	2	-6.452E-01	0.000E+00	0.416
7	3	3.279E-01	0.000E+00	0.108
7	4	1.375E-01	0.000E+00	0.019
7	5	-4.832E-01	0.000E+00	0.233
7	6	3.888E-01	0.000E+00	0.151
7	7	2.526E-01	0.000E+00	0.064
7	8	-5.244E-02	0.000E+00	0.003
8	1	2.067E-01	0.000E+00	0.043
8	2	-3.968E-01	0.000E+00	0.157
8	3	4.016E-01	0.000E+00	0.161
8	4	-5.207E-01	0.000E+00	0.271
8	5	4.480E-01	0.000E+00	0.201
8	6	-3.575E-01	0.000E+00	0.128
8	7	1.236E-01	0.000E+00	0.015
8	8	1.541E-01	0.000E+00	0.024

Οι συντεταγμένες κάθε ατόμου της 2ης κυτοσίνης φαίνονται στον Πίνακα 3.7. Η θέση κάθε ατόμου στη 2η κυτοσίνη φαίνεται στο Σχήμα 3.6.

Πίνακας 3.7: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 2η κυτοσίνη σε Å [9].

άτομο	x	y	z
N3	14.600	22.494	23.924
C	15.626	23.346	23.488
N2	15.332	24.623	23.169
C	14.078	25.060	23.260
C	13.018	24.203	23.703
C	13.315	22.952	24.015
O1	16.769	22.880	23.410
N3	13.812	26.323	22.922



Σχήμα 3.6: Η θέση κάθε ατόμου στην 2η κυτοσίνη, συντεταγμένες από [9].

Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (cytosineNDB2.f) υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδο-

μένα. Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ έχει όμοια μορφή με τον προηγούμενο Πίνακα 3.1. Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο cytosineNDB2.output. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την 2η κυτοσίνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.7 και γίνεται σύγκριση με τα πειραματικά HOMO, LUMO. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές (Πίνακας 3.9).

Πίνακας 3.8: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 2η κυτοσίνη σε eV.

l	E_l
1	-14.42
2	-12.79
3	-12.16
4	-9.601
5	-9.025
6	-4.695
7	-3.827
8	-1.788

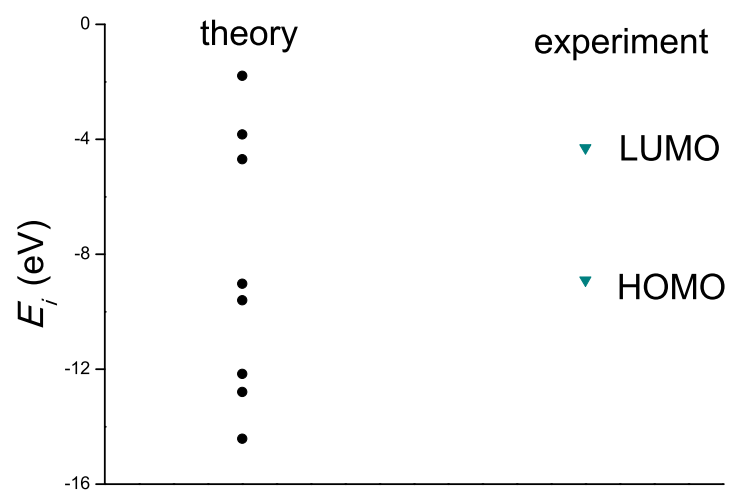
Πίνακας 3.9: HOMO, LUMO και E_g της 2ης κυτοσίνης σε eV .

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.025	-4.695	4.329
πειραματικά	-8.900	-4.300	4.600
σχετικό σφάλμα	-0.014	-0.092	-0.059

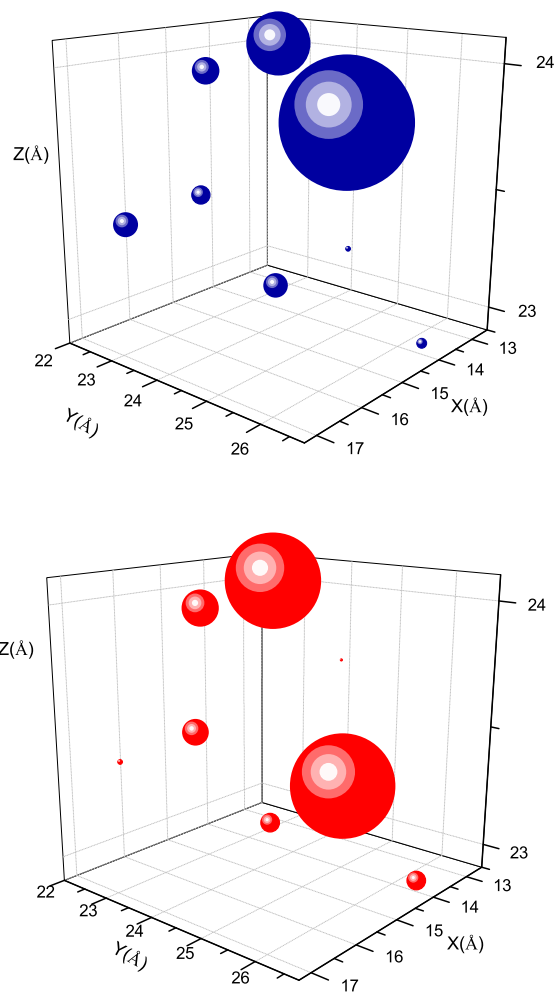
Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για το HOMO και το LUMO. Τα ιδιοδιανύσματα της 2ης κυτοσίνης από τα οποία προκύπτουν και αυτές οι πιθανότητες παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.10 - ;;. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$.

Πίνακας 3.10: Ιδιοανύσματα για την 2η κυτοσίνη μέχρι το HOMO. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	4.083E-01	0.000E+00	0.167
1	6	4.083E-01	0.000E+00	0.167
1	1	-4.885E-01	0.000E+00	0.239
1	2	-4.841E-01	0.000E+00	0.234
1	3	-2.730E-01	0.000E+00	0.075
1	4	-1.849E-01	0.000E+00	0.034
1	5	-1.303E-01	0.000E+00	0.017
1	6	-2.089E-01	0.000E+00	0.044
1	7	-5.810E-01	0.000E+00	0.338
1	8	-1.419E-01	0.000E+00	0.020
2	1	-3.399E-02	0.000E+00	0.001
2	2	-1.198E-01	0.000E+00	0.014
2	3	2.080E-01	0.000E+00	0.043
2	4	4.918E-01	0.000E+00	0.242
2	5	2.288E-01	0.000E+00	0.052
2	6	8.874E-02	0.000E+00	0.008
2	7	-3.808E-01	0.000E+00	0.145
2	8	7.029E-01	0.000E+00	0.494
3	1	6.712E-01	0.000E+00	0.450
3	2	-6.168E-02	0.000E+00	0.004
3	3	-1.123E-01	0.000E+00	0.013
3	4	-1.166E-01	0.000E+00	0.014
3	5	1.451E-01	0.000E+00	0.021
3	6	3.884E-01	0.000E+00	0.151
3	7	-5.344E-01	0.000E+00	0.286
3	8	-2.491E-01	0.000E+00	0.062
4	1	-2.321E-01	0.000E+00	0.054
4	2	1.658E-01	0.000E+00	0.027
4	3	6.780E-01	0.000E+00	0.460
4	4	2.642E-01	0.000E+00	0.070
4	5	1.750E-01	0.000E+00	0.031
4	6	-4.004E-02	0.000E+00	0.002
4	7	-2.366E-01	0.000E+00	0.056
4	8	-5.486E-01	0.000E+00	0.301
5	1	-2.960E-01	0.000E+00	0.088
5	2	-2.495E-01	0.000E+00	0.062
5	3	-2.816E-01	0.000E+00	0.079
5	4	1.261E-01	0.000E+00	0.016
5	5	6.612E-01	0.000E+00	0.437
5	6	4.530E-01	0.000E+00	0.205
5	7	2.821E-01	0.000E+00	0.080
5	8	-1.813E-01	0.000E+00	0.033



Σχήμα 3.7: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 2ης κυτοσίνης.



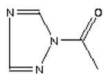
Σχήμα 3.8: 2η Κυτοσίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο για το HOMO και το LUMO.

Πίνακας 3.11: Ιδιοανύσματα για την 2η κυτοσίνη από το LUMO και μετά. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
6	1	-3.449E-01	0.000E+00	0.119
6	2	2.924E-01	0.000E+00	0.085
6	3	2.501E-01	0.000E+00	0.063
6	4	-5.806E-01	0.000E+00	0.337
6	5	-8.315E-02	0.000E+00	0.007
6	6	5.556E-01	0.000E+00	0.309
6	7	-1.291E-01	0.000E+00	0.017
6	8	2.524E-01	0.000E+00	0.064
7	1	7.903E-02	0.000E+00	0.006
7	2	-6.426E-01	0.000E+00	0.413
7	3	3.258E-01	0.000E+00	0.106
7	4	1.361E-01	0.000E+00	0.019
7	5	-4.852E-01	0.000E+00	0.235
7	6	3.925E-01	0.000E+00	0.154
7	7	2.529E-01	0.000E+00	0.064
7	8	-5.188E-02	0.000E+00	0.003
8	1	2.077E-01	-0.000E+00	0.043
8	2	-3.992E-01	0.000E+00	0.159
8	3	4.023E-01	-0.000E+00	0.162
8	4	-5.186E-01	0.000E+00	0.269
8	5	4.465E-01	-0.000E+00	0.199
8	6	-3.579E-01	0.000E+00	0.128
8	7	1.251E-01	-0.000E+00	0.016
8	8	1.535E-01	-0.000E+00	0.024

3.2 (1-[1,2,4]Triazol-1-ylethanone, C₄H₅N₃O), ισομερές της κυτοσίνης

Η τριαζολ-1-υλαιθανόνης (triazol-1-ylethanone), ισομερές της κυτοσίνης, παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.9: Η (1-[1,2,4]triazol-1-ylethanone), C₅H₅N₃O, σχηματικά.

Από τις ιστοσελίδες του National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [7]:

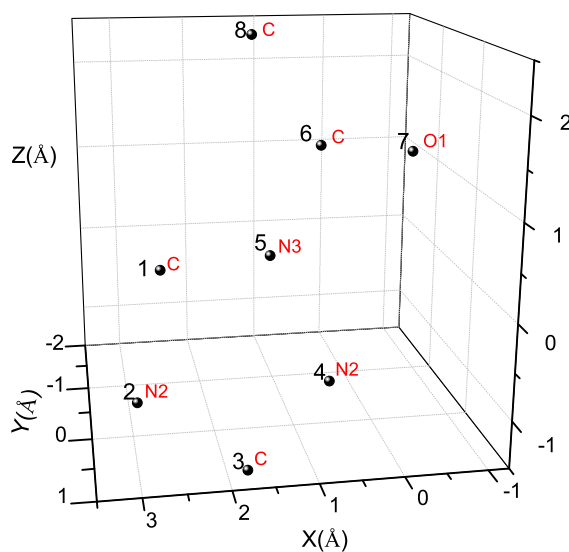
(<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=benzene&Units=SI>, “computed 3d SD file”) παίρνουμε τις συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην τριαζολ-1-υλαιθανόνη. Αριθμούμε τα άτομα που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου φαίνονται στον Πίνακα 3.12.

Πίνακας 3.12: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην τριαζολ-1-υλαιθανόνη σε Å [7].

άτομο	x	y	z
C	2.596	-0.269	0.166
N2	2.976	0.406	-0.890
C	1.776	0.797	-1.438
N2	0.698	0.409	-0.793
N3	1.226	-0.290	0.260
C	0.383	-0.904	1.242
O1	-0.815	-0.820	1.163

Στη συνέχεια κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην τριαζολ-1-υλαιθανόνη (Σχήμα 3.10).

Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα γραμμένο σε fortran(triazol.f) υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα E_g . Στη συγκεκριμένη περίπτωση, δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ώστε να πραγματοποιηθεί η σύγκριση. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων



Σχήμα 3.10: Η θέση του κάθε ατόμου στη τριαζολ-1-υλαιθανόνη, συντεταγμένες από [7]

που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της τριαζολ-1-υλαιθανόνης τα τρία άτομα άνθρακα, το ένα άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 3, τα δύο άτομα αζώτου με αριθμό συντάξεως 2 και το ένα άτομο οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο triazol.input τις συντεταγμένες των ατόμων (Πίνακας 3.12)

Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (1.84). Στην περίπτωση αυτή, ο

Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_C & t_1 & 0 & 0 & t_2 & 0 & 0 \\ t_1 & E_{N2} & t_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t_3 & E_C & t_4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_4 & E_{N2} & t_5 & 0 & 0 \\ t_2 & 0 & 0 & t_5 & E_{N3} & t_6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t_6 & E_C & t_7 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t_7 & E_O \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

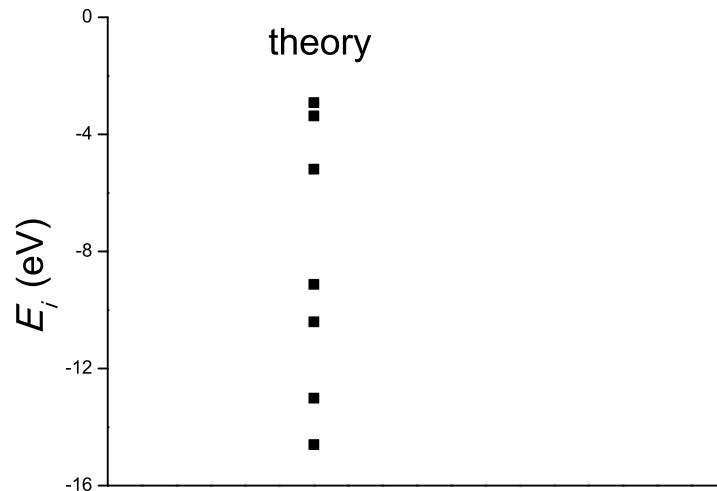
όπου οι επιτόπιες ενέργειες E_X και τα ολοκληρώματα επικαλύψεως t περιγράφονται στο τέλος του κεφαλαίου 1. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.12). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο triazol.output. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την τριαζολ-1-υλαιθανόνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.13. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.11.

Πίνακας 3.13: Ιδιοτιμές ενέργειας για την τριαζολ-1-υλαιθανόνη σε eV.

l	E_l
1	-11.66
1	-14.60
2	-13.01
3	-10.40
4	-9.121
5	-5.190
6	-3.365
7	-2.917

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, κάθε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 2 συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, κάθε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 3 συνεισφέρει δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό και το άτομο του οξυγόνου συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 8 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 4 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g σε eV φαίνονται στον Πίνακα 3.14.

Τα ιδιοδιανύσματα της τριαζολ-1-υλαιθανόνη παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.15. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό



Σχήμα 3.11: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της τριαζολ-1-υλαιθανόνης.

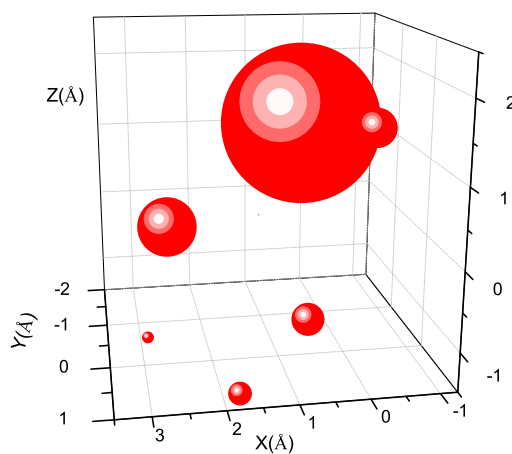
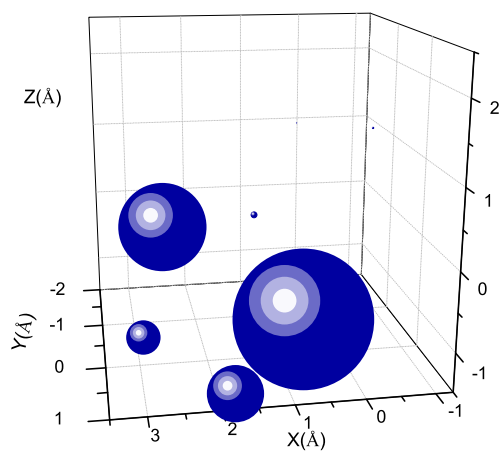
Πίνακας 3.14: HOMO, LUMO και E_g της τριαζολ-1-υλαιθανόνης σε eV .

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.121	-5.190	3.931
πειραματικά	-0.00	-0.00	0.00
σχετικό σφάλμα	-0.01	-0.05	0.03

και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$. Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για το HOMO και το LUMO.

Πίνακας 3.15: Ιδιοανύσματα για την τριαζολ-1-υλαιθανόνη. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

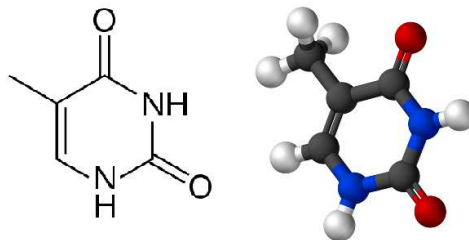
l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	4.083E-01	0.000E+00	0.167
1	6	4.083E-01	0.000E+00	0.167
1	1	2.714E-01	0.000E+00	0.074
1	2	1.770E-01	0.000E+00	0.031
1	3	1.682E-01	0.000E+00	0.028
1	4	3.168E-01	0.000E+00	0.100
1	5	6.468E-01	0.000E+00	0.418
1	6	3.806E-01	0.000E+00	0.145
1	7	4.507E-01	0.000E+00	0.203
2	1	2.387E-01	0.000E+00	0.057
2	2	2.408E-01	0.000E+00	0.058
2	3	2.218E-01	0.000E+00	0.049
2	4	2.842E-01	0.000E+00	0.081
2	5	3.267E-01	0.000E+00	0.107
2	6	-2.762E-01	0.000E+00	0.076
2	7	-7.564E-01	0.000E+00	0.572
3	1	1.645E-01	0.000E+00	0.027
3	2	6.647E-01	0.000E+00	0.442
3	3	4.734E-01	0.000E+00	0.224
3	4	2.341E-02	0.000E+00	0.001
3	5	-4.910E-01	0.000E+00	0.241
3	6	-9.955E-02	0.000E+00	0.010
3	7	2.354E-01	0.000E+00	0.055
4	1	-5.173E-01	0.000E+00	0.268
4	2	-3.220E-01	0.000E+00	0.104
4	3	4.156E-01	0.000E+00	0.173
4	4	6.563E-01	0.000E+00	0.431
4	5	-1.379E-01	0.000E+00	0.019
4	6	-4.947E-02	0.000E+00	0.002
4	7	6.119E-02	0.000E+00	0.004
5	1	4.244E-01	0.000E+00	0.180
5	2	-1.878E-01	0.000E+00	0.035
5	3	-2.675E-01	0.000E+00	0.072
5	4	3.169E-01	0.000E+00	0.100
5	5	-4.531E-02	0.000E+00	0.002
5	6	-6.985E-01	0.000E+00	0.488
5	7	3.502E-01	0.000E+00	0.123
6	1	-4.114E-01	0.000E+00	0.169
6	2	7.659E-02	0.000E+00	0.006
6	3	3.168E-01	0.000E+00	0.100
6	4	-4.503E-01	0.000E+00	0.203
6	5	4.543E-01	0.000E+00	0.206
6	6	-5.227E-01	0.000E+00	0.273
6	7	2.054E-01	0.000E+00	0.042
7	1	-4.747E-01	0.000E+00	0.225
7	2	5.692E-01	0.000E+00	0.324
7	3	-5.948E-01	0.000E+00	0.354
7	4	2.904E-01	0.000E+00	0.084
7	5	7.996E-02	0.000E+00	0.006
7	6	-7.342E-02	0.000E+00	0.005
7	7	2.739E-02	0.000E+00	0.001



Σχήμα 3.12: Τριαζολ-1-υλαιθανόνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο για το HOMO και το LUMO.

3.3 Θυμίνη (Thymine, $C_5H_6N_2O_2$)

Η θυμίνη (thymine) παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.13.



Σχήμα 3.13: Η θυμίνη (thymine), $C_5H_6N_2O_2$, σχηματικά.

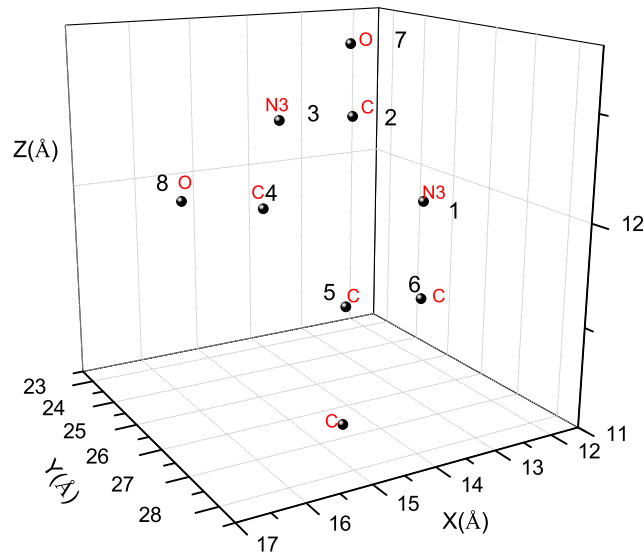
Χρησιμοποιούμε τις συντεταγμένες των ατόμων δυο θυμινών από την αναφορά [8,9]. Επίσης, αριθμούμε τα άτομα που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 1η θυμίνη φαίνονται στον Πίνακα 3.16.

Πίνακας 3.16: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 1η θυμίνη σε Å [9].

άτομο	x	y	z
N3	12.299	25.349	11.920
C	12.948	24.195	12.317
N3	14.310	24.308	12.343
C	15.099	25.383	12.004
C	14.341	26.529	11.581
C	13.013	26.470	11.542
O1	12.408	23.149	12.642
O1	16.324	25.286	12.083

Στη συνέχεια κάνουμε ένα τριδιάστατο διάγραμμα που αποδίδει τη θέση κάθε ατόμου στην 1η θυμίνη (Σχήμα ;;).

Χρησιμοποιώντας ένα πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (thymineNDB1.f) υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και το ενεργειακό χάσμα E_g . Στη συνέχεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην αρχή του προγράμματος δηλώνουμε τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, δηλαδή στην περίπτωση της θυμίνης τα τέσσερα άτομα



Σχήμα 3.14: Η θέση κάθε ατόμου στην 1η θυμίνη, συντεταγμένες από [9]

άνθρακα, τα δύο άτομα αζώτου με αριθμό συντάξεως 3 και τα δύο άτομα οξυγόνου. Επίσης δηλώνουμε όλες τις μεταβλητές και σταθερές που θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια του προγράμματος. Στην αρχή το πρόγραμμα διαβάζει από το αρχείο thymineNDB1.input τις συντεταγμένες των ατόμων (Πίνακας 3.16), και τις πειραματικές τιμές των ενεργειών των HOMO, LUMO και του ενεργειακού χάσματος E_g μεταξύ τους οι οποίες αναφέρονται στο [5]. Μετά ορίζουμε τον Πίνακα της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ που πρέπει να διαγωνοποιήσουμε κατά την Εξ. (1.12) δηλαδή τον Πίνακα (1.84). Στην περίπτωση της θυμίνης, ο Πίνακας αυτός είναι:

$$\begin{bmatrix} E_{N3} & t_1 & 0 & 0 & 0 & t_2 & 0 & 0 \\ t_1 & E_C & t_3 & 0 & 0 & 0 & t_4 & 0 \\ 0 & t_3 & E_{N3} & t_5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_5 & E_C & t_6 & 0 & 0 & t_7 \\ 0 & 0 & 0 & t_6 & E_C & t_8 & 0 & 0 \\ t_2 & 0 & 0 & 0 & t_8 & E_C & 0 & 0 \\ 0 & t_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_O & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_7 & 0 & 0 & 0 & E_O \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

όπου οι επιτόπιες ενέργειες E_X και τα ολοκληρώματα επικαλύψεως t περιγράφονται στο τέλος του κεφαλαίου 1. Οι αποστάσεις $d_{\mu\nu}$ προκύπτουν από τον Πίνακα (3.16). Από τη διαγωνοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο thymineNDB1.output. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την 1η θυμίνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.17. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.15. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές (Πίνακας 3.18).

Πίνακας 3.17: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 1η θυμίνη σε eV.

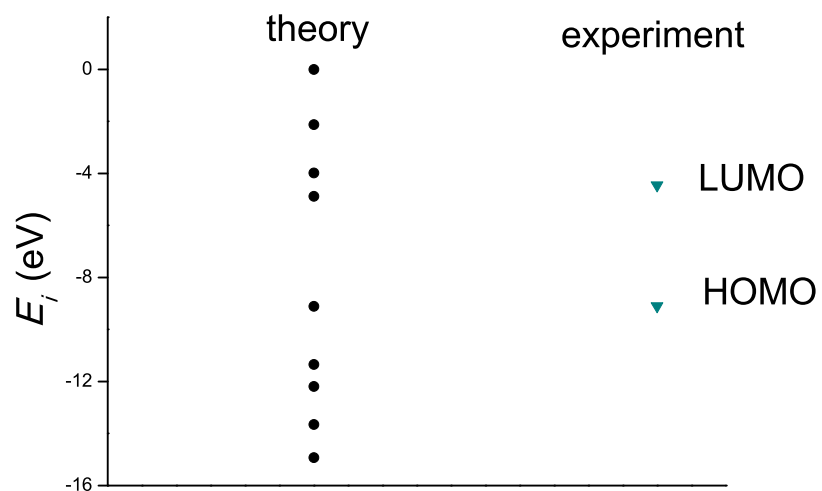
l	E_l
1	-14.92
2	-13.65
3	-12.19
4	-11.34
5	-9.11
6	-4.88
7	-3.987
8	-2.125

Δεδομένου ότι κάθε άτομο άνθρακα συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, κάθε άτομο αζώτου με αριθμό συντάξεως 3 συνεισφέρει δύο ηλεκτρόνια στο p_z τροχιακό και το άτομο του οξυγόνου συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο p_z τροχιακό, έχουμε 10 ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα 5 χαμηλότερα σε ενέργεια μοριακά τροχιακά. Οπότε, τα HOMO, LUMO και E_g της 1ης θυμίνης σε eV φαίνονται στον Πίνακα 3.18.

Πίνακας 3.18: HOMO, LUMO και E_g της 1ης θυμίνης σε eV .

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.110	-4.880	4.230
πειραματικά	-9.100	-4.450	4.650
σχετικό σφάλμα	-0.001	-0.097	-0.090

Στο Σχήμα 3.16 παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για το HOMO και το LUMO. Τα ιδιοδιανύσματα της 1ης θυμίνης



Σχήμα 3.15: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 1ης θυμίνης και οι πειραματικές τιμές των HOMO και LUMO.

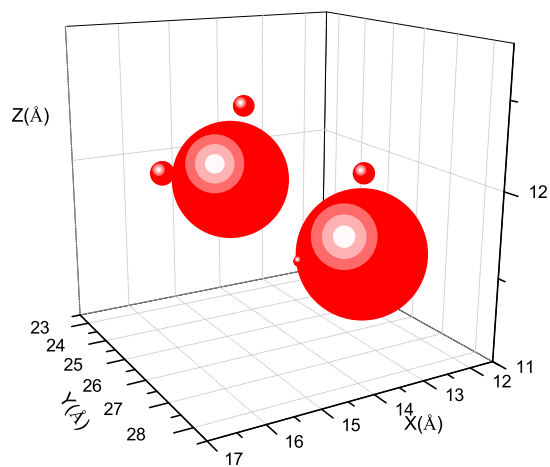
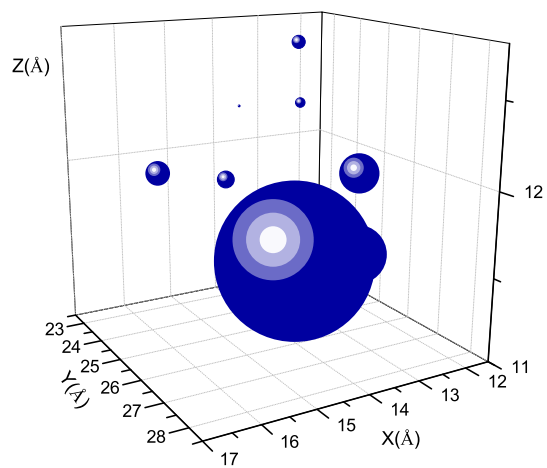
από τα οποία προκύπτουν και αυτές οι πιθανότητες παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.19 - 3.20. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$.

Πίνακας 3.19: Ιδιοανύσματα για την 1η θυμίνη μέχρι το HOMO. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-3.762E-01	0.000E+00	0.142
1	2	-4.410E-01	0.000E+00	0.194
1	3	-4.735E-01	0.000E+00	0.224
1	4	-3.041E-01	0.000E+00	0.093
1	5	-1.391E-01	0.000E+00	0.019
1	6	-1.610E-01	0.000E+00	0.026
1	7	-4.548E-01	0.000E+00	0.207
1	8	-3.085E-01	0.000E+00	0.095
2	1	-2.776E-01	0.000E+00	0.077
2	2	-2.476E-01	0.000E+00	0.061
2	3	1.411E-01	0.000E+00	0.020
2	4	4.039E-01	0.000E+00	0.163
2	5	1.130E-01	0.000E+00	0.013
2	6	-5.628E-02	0.000E+00	0.003
2	7	-4.306E-01	0.000E+00	0.185
2	8	6.909E-01	0.000E+00	0.477
3	1	-6.881E-01	0.000E+00	0.473
3	2	6.413E-02	0.000E+00	0.004
3	3	1.396E-01	0.000E+00	0.019
3	4	5.783E-03	0.000E+00	0.000
3	5	-2.034E-01	0.000E+00	0.041
3	6	-4.160E-01	0.000E+00	0.173
3	7	5.350E-01	0.000E+00	0.286
3	8	4.745E-02	0.000E+00	0.002
4	1	1.383E-01	0.000E+00	0.019
4	2	-5.822E-02	0.000E+00	0.003
4	3	-7.500E-01	0.000E+00	0.562
4	4	-7.093E-02	0.000E+00	0.005
4	5	1.266E-02	0.000E+00	0.000
4	6	8.234E-02	0.000E+00	0.007
4	7	4.068E-01	0.000E+00	0.165
4	8	4.875E-01	0.000E+00	0.238
5	1	3.506E-01	0.000E+00	0.123
5	2	1.734E-01	0.000E+00	0.030
5	3	7.982E-02	0.000E+00	0.006
5	4	-2.321E-01	0.000E+00	0.054
5	5	-7.002E-01	0.000E+00	0.490
5	6	-4.230E-01	0.000E+00	0.179
5	7	-2.075E-01	0.000E+00	0.043
5	8	2.731E-01	0.000E+00	0.075

Πίνακας 3.20: Ιδιοανύσματα για την 1η θυμίνη από το LUMO και μετά. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
6	1	2.603E-01	0.000E+00	0.068
6	2	1.071E-02	0.000E+00	0.000
6	3	-2.560E-01	0.000E+00	0.066
6	4	5.968E-01	0.000E+00	0.356
6	5	1.840E-01	0.000E+00	0.034
6	6	-6.340E-01	0.000E+00	0.402
6	7	-4.980E-03	0.000E+00	0.000
6	8	-2.730E-01	0.000E+00	0.075
7	1	-2.215E-01	0.000E+00	0.049
7	2	7.673E-01	0.000E+00	0.589
7	3	-1.974E-01	0.000E+00	0.039
7	4	-2.394E-01	0.000E+00	0.057
7	5	3.628E-01	0.000E+00	0.132
7	6	-1.577E-01	0.000E+00	0.025
7	7	-3.161E-01	0.000E+00	0.100
7	8	9.703E-02	0.000E+00	0.009
8	1	-2.216E-01	0.000E+00	0.049
8	2	3.431E-01	-0.000E+00	0.118
8	3	-2.512E-01	0.000E+00	0.063
8	4	5.215E-01	-0.000E+00	0.272
8	5	-5.202E-01	0.000E+00	0.271
8	6	4.305E-01	-0.000E+00	0.185
8	7	-1.142E-01	0.000E+00	0.013
8	8	-1.707E-01	0.000E+00	0.029

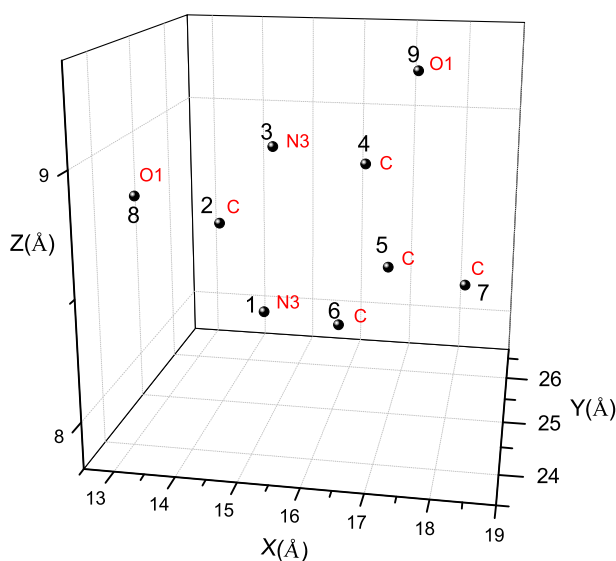


Σχήμα 3.16: 1η Θυμίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο για το HOMO και το LUMO.

Οι συντεταγμένες κάθε ατόμου της 2ης θυμίνης φαίνονται στον Πίνακα 3.21. Η θέση κάθε ατόμου στη 2η θυμίνη φαίνεται στο Σχήμα 3.17.

Πίνακας 3.21: Οι συντεταγμένες του κάθε ατόμου στην 2η θυμίνη σε Å [9].

άτομο	x	y	z
N3	14.411	25.807	8.085
C	14.233	24.573	8.678
N3	15.401	23.980	9.068
C	16.689	24.455	8.964
C	16.777	25.752	8.346
C	15.665	26.361	7.942
O1	13.155	24.022	8.847
O1	17.622	23.771	9.381



Σχήμα 3.17: Η θέση κάθε ατόμου στην 2η θυμίνη, συντεταγμένες από [9].

Χρησιμοποιώντας ένα παρόμοιο πρόγραμμα γραμμένο σε fortran (thymineNDB2.f) υπολογίζουμε τα ιδιοανύσματα, τις ιδιοτιμές, τα HOMO, LUMO και E_g . Στη συνέ-

χρεια συγκρίνουμε τα αριθμητικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής $H_{\mu\nu}$ έχει όμοια μορφή με τον προηγούμενο Πίνακα 3.3. Από τη διαγωνιοποίηση προκύπτουν οι ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα, άρα και το HOMO, το LUMO και το E_g . Τα αποτελέσματα του προγράμματος γράφονται στο αρχείο thymineNDB2.output. Οι ιδιοτιμές ενέργειας E_l για την 2η θυμίνη σε eV παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.22. Οι ιδιοτιμές παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 3.18 και γίνεται σύγκριση με τα πειραματικά HOMO, LUMO. Επίσης υπολογίζεται και το σχετικό σφάλμα [(υπολογισμένη τιμή – πειραματική τιμή)/πειραματική τιμή] στα HOMO, LUMO και στο ενεργειακό χάσμα E_g σε σχέση με τις πειραματικές τιμές (Πίνακας 3.23).

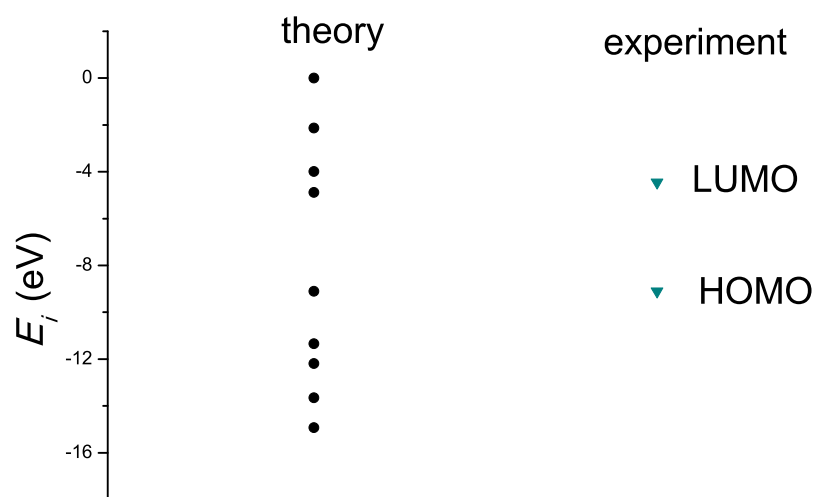
Πίνακας 3.22: Ιδιοτιμές ενέργειας για την 2η θυμίνη σε eV.

l	E_l
1	-14.92
2	-13.65
3	-12.19
4	-11.34
5	-9.102
6	-4.874
7	-3.99
8	-2.126

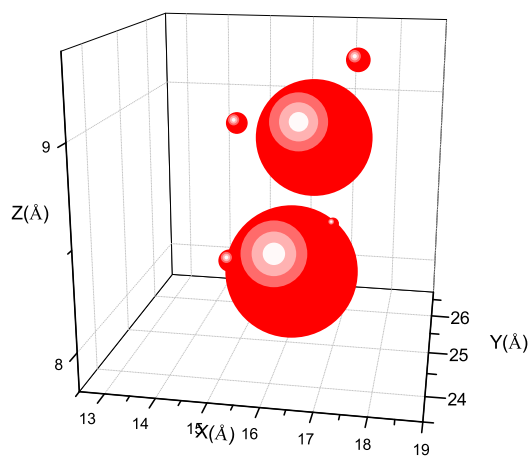
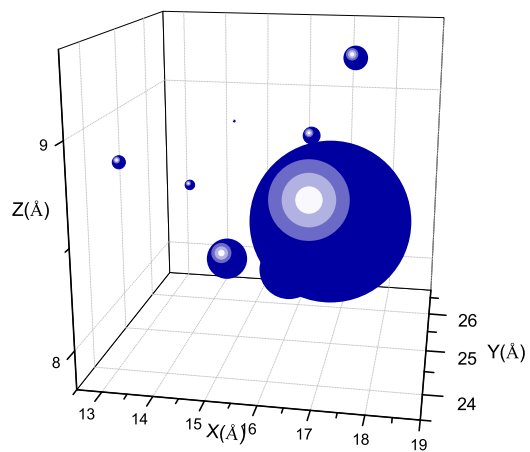
Πίνακας 3.23: HOMO, LUMO και E_g της 2ης θυμίνης σε eV .

	HOMO	LUMO	E_g
υπολογισμός	-9.102	-4.874	4.229
πειραματικά	-9.100	-4.450	4.650
σχετικό σφάλμα	-0.000	-0.095	-0.091

Στο Σχήμα 3.19 παρουσιάζονται οι πιθανότητες $|c_{l\nu}|^2$ παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο ν για το HOMO και το LUMO. Τα ιδιοδιανύσματα της 2ης θυμίνης από τα οποία προκύπτουν και αυτές οι πιθανότητες παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.24 - 3.25. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$.



Σχήμα 3.18: Παρουσιάζονται ποιοτικά οι υπολογισμένες ιδιοτιμές της 2ης θυμίνης.



Σχήμα 3.19: 2η Θυμίνη. Οι πιθανότητες παρουσίας του ηλεκτρονίου στο κάθε άτομο για το HOMO και το LUMO.

Πίνακας 3.24: Ιδιοανύσματα για την 2η θυμίνη μέχρι το HOMO. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
1	1	-3.775E-01	0.000E+00	0.143
1	2	-4.406E-01	0.000E+00	0.194
1	3	-4.731E-01	0.000E+00	0.224
1	4	-3.044E-01	0.000E+00	0.093
1	5	-1.392E-01	0.000E+00	0.019
1	6	-1.619E-01	0.000E+00	0.026
1	7	-4.533E-01	0.000E+00	0.205
1	8	-3.094E-01	0.000E+00	0.096
2	1	-2.797E-01	0.000E+00	0.078
2	2	-2.477E-01	0.000E+00	0.061
2	3	1.401E-01	0.000E+00	0.020
2	4	4.038E-01	0.000E+00	0.163
2	5	1.119E-01	0.000E+00	0.013
2	6	-5.799E-02	0.000E+00	0.003
2	7	-4.291E-01	0.000E+00	0.184
2	8	6.911E-01	0.000E+00	0.478
3	1	-6.863E-01	0.000E+00	0.471
3	2	6.544E-02	0.000E+00	0.004
3	3	1.412E-01	0.000E+00	0.020
3	4	5.578E-03	0.000E+00	0.000
3	5	-2.030E-01	0.000E+00	0.041
3	6	-4.160E-01	0.000E+00	0.173
3	7	5.370E-01	0.000E+00	0.288
3	8	4.523E-02	0.000E+00	0.002
4	1	1.372E-01	0.000E+00	0.019
4	2	-5.856E-02	0.000E+00	0.003
4	3	-7.503E-01	0.000E+00	0.563
4	4	-7.061E-02	0.000E+00	0.005
4	5	1.278E-02	0.000E+00	0.000
4	6	8.221E-02	0.000E+00	0.007
4	7	4.081E-01	0.000E+00	0.167
4	8	4.861E-01	0.000E+00	0.236
5	1	3.502E-01	0.000E+00	0.123
5	2	1.739E-01	0.000E+00	0.030
5	3	7.842E-02	0.000E+00	0.006
5	4	-2.322E-01	0.000E+00	0.054
5	5	-7.007E-01	0.000E+00	0.491
5	6	-4.225E-01	0.000E+00	0.179
5	7	-2.072E-01	0.000E+00	0.043
5	8	2.732E-01	0.000E+00	0.075

Πίνακας 3.25: Ιδιοανύσματα για τη 2η θυμίνη από το LUMO και μετά. Οι στήλες περιέχουν το δείκτη της ιδιοτιμής l , το δείκτη του ατόμου ν , το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του $c_{l\nu}$ και το $|c_{l\nu}|^2$ το οποίο δείχνει την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο ν -ιστό άτομο για την ιδιοενέργεια E_l .

l	ν	$Re(c_{l\nu})$	$Im(c_{l\nu})$	$ c_{l\nu} ^2$
6	1	2.599E-01	0.000E+00	0.068
6	2	1.414E-02	0.000E+00	0.000
6	3	-2.566E-01	0.000E+00	0.066
6	4	5.962E-01	0.000E+00	0.355
6	5	1.849E-01	0.000E+00	0.034
6	6	-6.341E-01	0.000E+00	0.402
6	7	-6.558E-03	0.000E+00	0.000
6	8	-2.732E-01	0.000E+00	0.075
7	1	-2.225E-01	0.000E+00	0.049
7	2	7.667E-01	0.000E+00	0.588
7	3	-1.963E-01	0.000E+00	0.039
7	4	-2.424E-01	0.000E+00	0.059
7	5	3.631E-01	0.000E+00	0.132
7	6	-1.559E-01	0.000E+00	0.024
7	7	-3.154E-01	0.000E+00	0.099
7	8	9.852E-02	0.000E+00	0.010
8	1	-2.229E-01	0.000E+00	0.050
8	2	3.441E-01	-0.000E+00	0.118
8	3	-2.511E-01	0.000E+00	0.063
8	4	5.207E-01	-0.000E+00	0.271
8	5	-5.193E-01	0.000E+00	0.270
8	6	4.310E-01	-0.000E+00	0.186
8	7	-1.143E-01	0.000E+00	0.013
8	8	-1.709E-01	0.000E+00	0.029

Παράρτημα Α΄

ΕΞΙΣΩΣΗ Schrödinger ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΙΝΑΚΑ ΣΕ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΘΕΣΕΩΣ

Για παράδειγμα, σε μία διάσταση, η γενική διατύπωση της π.χ. χρονοεξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger είναι

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

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

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

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

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

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

Ομοίως

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

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

Παράρτημα Β΄

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Τα προγράμματα τα δημιούργησε ο επιβλέπων. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν εφόσον γίνεται αναφορά στο πρωτότυπο.

Αρχείο guanineNDB1.input
guanine from Cornfield NDB

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

17.288 26.630 25.903 N3

18.558 26.113 25.780 C

18.878 24.871 26.092 N2

17.818 24.169 26.554 C

16.521 24.593 26.724 C

16.187 25.925 26.379 C

15.730 23.577 27.251 N2

16.549 22.574 27.394 C

17.831 22.859 26.984 N3

19.504 26.928 25.298 N3

15.089 26.479 26.470 O1

HOMO_e= -8.250 LUMO_e= -3.850 E_{Ge}= 4.400 ! References of Hawke et al Mol.
Phys. 2010

Αρχείο guanineNDB1.f

program guanineNDB1 implicit none

```

! Declarations...
!! Parameters...
integer,parameter::N=11
integer,parameter::LWORK=64*N ! LWORK  $\zeta = \max(1, 2*N-1)$ 
integer,parameter::LDA=2*N ! LDA  $\zeta = \max(1, N)$ 
!! Local arrays...
double precision,dimension(N)::W
complex*16,dimension(LDA,N)::A,AA
double precision, dimension(LDA,N)::REA,IMA
double precision,dimension(3*N)::RWORK ! dimension (max(1, 3*N-2))
complex*16,dimension(LWORK)::WORK
complex*16,dimension(N,N)::suma
complex*16,dimension(N,N)::He,H
real*8,dimension(N):: x,y,z
integer,dimension(N)::num
character(len=2),dimension(N):: elem
!! Local scalars...
integer info,i,j,k
integer pze ! number of pz electrons
complex*16 iunit
real*8 ap
real*8 EG,HOMO,LUMO,EGe,HOMOe,LUMOe,sfHOMO,sfLUMO,sfEG
real*8 d ! calculated from NIST
real*8 de ! experimental
! character*40 garbage
character(len=40) garbage
! Executable Statements...
info=0
iunit=(0.0d0,1.0d0)
! hbar = 1.05457148d-34 ! J s
! m = 9.10938188d-31 ! kg
! e = 1.60217646d-19 ! C
ap=-0.63d0*(1.05457148**2)/(9.10938188*1.60217646)*1.0d2
pze=14

```

```

do i=1,N; do j=1,N
H(i,j)=(0.0d0,0.0d0)
enddo; enddo
open(unit=20,file="guanineNDB1.input")
read(20,*) garbage
read(20,*) garbage
do i=1,N
read(20,2) x(i),y(i),z(i),elem(i)
2 format(3(f6.3,4x),a2)
if (elem(i).eq.'N2') then ! Nitrogen with coordination number 2
H(i,i)=( -7.9d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'N3') then ! Nitrogen with coordination number 3
H(i,i)=(-10.9d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'C ') then ! Carbon
H(i,i)=( -6.7d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
else if (elem(i).eq.'O1') then ! Oxygen with coordination number 1
H(i,i)=(-11.8d0,0.0d0) ! onsite energy in eV
end if
3 format(a2,4x,3(f6.3,4x),f5.1,x,f5.1)
end do
read (20,23) HOMOe,LUMOe,EGe
23 format (6x,f8.3,2x,6x,f8.3,2x,4x,f8.3)
close (unit=20)
open(unit=21,file="guanineNDB1.output")
write(21,*) 'ap=',ap
write(21,*) 'atom distances calculated by NIST'
write(21,*) 'atom x(A) y(A) z(A) E(eV)'
do i=1,N
write(21,3) elem(i),x(i),y(i),z(i),H(i,i)
enddo
write(21,*) "
write(21,*) 'calculated by NIST distance values have been used'
do i=1,N; do j=1,N
REA(i,j)=0.0d0
IMA(i,j)=0.0d0
enddo; enddo
REA(1,2)=1.0d0

```

```

REA(1,6)=1.0d0
REA(2,1)=1.0d0
REA(2,3)=1.0d0
REA(2,10)=1.0d0
REA(3,2)=1.0d0
REA(3,4)=1.0d0
REA(4,3)=1.0d0
REA(4,5)=1.0d0
REA(4,9)=1.0d0
REA(5,4)=1.0d0
REA(5,6)=1.0d0
REA(5,7)=1.0d0
REA(6,1)=1.0d0
REA(6,5)=1.0d0
REA(6,11)=1.0d0
REA(7,5)=1.0d0
REA(7,8)=1.0d0
REA(8,7)=1.0d0
REA(8,9)=1.0d0
REA(9,4)=1.0d0
REA(9,8)=1.0d0
REA(10,2)=1.0d0
REA(11,6)=1.0d0
write(21,*) "distance(A) i j Hamiltonian(eV)"
do i=1,N; do j=1,N
  He(i,j)=REA(i,j)+iumit*IMA(i,j)
  if (He(i,j).eq.(1.0d0,0.0d0)) then
    d=sqrt((x(i)-x(j))**2+(y(i)-y(j))**2+(z(i)-z(j))**2)
    write(21,21) d
    21 format(' d=',f6.3,' (A)')
    H(i,j)=He(i,j)*ap/(d**2)
  endif
  write(21,2121) i,j,H(i,j)
  2121 format(17x,i2,2x,i2,2x,f7.3,2x,f7.3)
enddo; enddo
do i=1,N; do j=1,N
  AA(i,j)=H(i,j)

```

```

enddo; enddo
call ZHEEV('V','L', N, AA, LDA, W, WORK, LWORK, RWORK,INFO )
! if (info.ne.0) write(*,*) 'info:',info,' // diagonalize (lapack)'
write(21,*)"the eigenvalues are"
do i=1,N
write(21,1) i,W(i)
1 format(i2,2x,es12.3)
enddo
do i=1,N
if (i.eq.pze/2) then
HOMO = W(i)
LUMO = W(i+1)
endif
enddo
EG = LUMO - HOMO
write (21,*) "HOMO(eV) LUMO(eV) EG(eV)"
write (21,22) HOMO,LUMO,EG
22 format (f8.3,2x,f8.3,2x,f8.3)
write (21,*) "HOMOe(eV) LUMOe(eV) EGe(eV)"
write (21,24) HOMOe,LUMOe,EGe
24 format (f8.3,3x,f8.3,3x,f8.3)
sfHOMO=(HOMO-HOMOe)/HOMOe
sfLUMO=(LUMO-LUMOe)/LUMOe
sfEG=(EG-EGe)/EGe
write (21,25) sfHOMO,sfLUMO,sfEG
25 format ('sfHOMO=',f8.3,3x,'sfLUMO=',f8.3,3x,'sfEG=',f8.3)
write(21,*)"The eigenvectors are"
do i=1,N; do j=1,N
write(21,5) i,j,AA(j,i),abs(AA(j,i))**2.d0
5 format(i2,2x,i2,4x,es12.3,2x,es12.3,4x,f6.3)
enddo; enddo
write(21,*)"checking of eigenvalues and eigenvectors"
do k=1,N; do j=1,N
suma(j,k)=(0.0d0,0.0d0)
do i=1,N
suma(j,k)=suma(j,k)+H(j,i)*AA(i,k)
enddo

```

```
if ( abs(suma(j,k)-W(k)*AA(j,k)).gt.1.d-12 ) then
write(21,4) j,k,suma(j,k)-W(k)*AA(j,k)
4 format('j=',i2,2x,'k=',i2,4x,es12.5,2x,es12.5)
write (21,*) 'problem'
endif
enddo; enddo
close (unit=21)
end
include 'lapack-set.f'
```

Αρχείο guanineNDB1.output

ap= -4.8005766216810928
atom distances calculated by NIST
atom x(A) y(A) z(A) E(eV)
N3 17.288 26.630 25.903 -10.9 0.0
C 18.558 26.113 25.780 -6.7 0.0
N2 18.878 24.871 26.092 -7.9 0.0
C 17.818 24.169 26.554 -6.7 0.0
C 16.521 24.593 26.724 -6.7 0.0
C 16.187 25.925 26.379 -6.7 0.0
N2 15.730 23.577 27.251 -7.9 0.0
C 16.549 22.574 27.394 -6.7 0.0
N3 17.831 22.859 26.984 -10.9 0.0
N3 19.504 26.928 25.298 -10.9 0.0
O1 15.089 26.479 26.470 -11.8 0.0
de= 0.0000 (A) experimental distance
calculated by NIST distance values have been used
distance(A) i j Hamiltonian(eV)
1 1 -10.900 0.000
d= 1.377 (A)
1 2 -2.533 0.000
1 3 0.000 0.000
1 4 0.000 0.000
1 5 0.000 0.000
d= 1.391 (A)
1 6 -2.480 0.000
1 7 0.000 0.000
1 8 0.000 0.000
1 9 0.000 0.000
1 10 0.000 0.000
1 11 0.000 0.000
d= 1.377 (A)
2 1 -2.533 0.000
2 2 -6.700 0.000
d= 1.320 (A)
2 3 -2.755 0.000
2 4 0.000 0.000

2 5 0.000 0.000
2 6 0.000 0.000
2 7 0.000 0.000
2 8 0.000 0.000
2 9 0.000 0.000
d= 1.338 (A)
2 10 -2.680 0.000
2 11 0.000 0.000
3 1 0.000 0.000
d= 1.320 (A)
3 2 -2.755 0.000
3 3 -7.900 0.000
d= 1.353 (A)
3 4 -2.623 0.000
3 5 0.000 0.000
3 6 0.000 0.000
3 7 0.000 0.000
3 8 0.000 0.000
3 9 0.000 0.000
3 10 0.000 0.000
3 11 0.000 0.000
4 1 0.000 0.000
4 2 0.000 0.000
d= 1.353 (A)
4 3 -2.623 0.000
4 4 -6.700 0.000
d= 1.375 (A)
4 5 -2.539 0.000
4 6 0.000 0.000
4 7 0.000 0.000
4 8 0.000 0.000
d= 1.379 (A)
4 9 -2.525 0.000
4 10 0.000 0.000
4 11 0.000 0.000
5 1 0.000 0.000
5 2 0.000 0.000

5 3 0.000 0.000
d= 1.375 (A)
5 4 -2.539 0.000
5 5 -6.700 0.000
d= 1.416 (A)
5 6 -2.395 0.000
d= 1.391 (A)
5 7 -2.480 0.000
5 8 0.000 0.000
5 9 0.000 0.000
5 10 0.000 0.000
5 11 0.000 0.000
d= 1.391 (A)
6 1 -2.480 0.000
6 2 0.000 0.000
6 3 0.000 0.000
6 4 0.000 0.000
d= 1.416 (A)
6 5 -2.395 0.000
6 6 -6.700 0.000
6 7 0.000 0.000
6 8 0.000 0.000
6 9 0.000 0.000
6 10 0.000 0.000
d= 1.233 (A)
6 11 -3.157 0.000
7 1 0.000 0.000
7 2 0.000 0.000
7 3 0.000 0.000
7 4 0.000 0.000
d= 1.391 (A)
7 5 -2.480 0.000
7 6 0.000 0.000
7 7 -7.900 0.000
d= 1.303 (A)
7 8 -2.828 0.000
7 9 0.000 0.000

7 10 0.000 0.000

7 11 0.000 0.000

8 1 0.000 0.000

8 2 0.000 0.000

8 3 0.000 0.000

8 4 0.000 0.000

8 5 0.000 0.000

8 6 0.000 0.000

d= 1.303 (A)

8 7 -2.828 0.000

8 8 -6.700 0.000

d= 1.376 (A)

8 9 -2.536 0.000

8 10 0.000 0.000

8 11 0.000 0.000

9 1 0.000 0.000

9 2 0.000 0.000

9 3 0.000 0.000

d= 1.379 (A)

9 4 -2.525 0.000

9 5 0.000 0.000

9 6 0.000 0.000

9 7 0.000 0.000

d= 1.376 (A)

9 8 -2.536 0.000

9 9 -10.900 0.000

9 10 0.000 0.000

9 11 0.000 0.000

10 1 0.000 0.000

d= 1.338 (A)

10 2 -2.680 0.000

10 3 0.000 0.000

10 4 0.000 0.000

10 5 0.000 0.000

10 6 0.000 0.000

10 7 0.000 0.000

10 8 0.000 0.000

10 9 0.000 0.000
10 10 -10.900 0.000
10 11 0.000 0.000
11 1 0.000 0.000
11 2 0.000 0.000
11 3 0.000 0.000
11 4 0.000 0.000
11 5 0.000 0.000
d= 1.233 (Å)
11 6 -3.157 0.000
11 7 0.000 0.000
11 8 0.000 0.000
11 9 0.000 0.000
11 10 0.000 0.000
11 11 -11.800 0.000
the eigenvalues are 1 -1.460E+01
2 -1.355E+01
3 -1.305E+01
4 -1.110E+01
5 -1.037E+01
6 -1.008E+01
7 -8.049E+00
8 -4.467E+00
9 -4.016E+00
10 -3.052E+00
11 -1.475E+00
HOMO(eV) LUMO(eV) EG(eV) -8.049 -4.467 3.581
HOMOe(eV) LUMOe(eV) EGGe(eV) -8.250 -3.850 4.400
sfHOMO= -0.024 sfLUMO= 0.160 sfEG= -0.186
The eigenvectors are 1 1 -4.806E-01 0.000E+00 0.231
1 2 -3.028E-01 0.000E+00 0.092
1 3 -2.131E-01 0.000E+00 0.045
1 4 -2.261E-01 0.000E+00 0.051
1 5 -2.415E-01 0.000E+00 0.058
1 6 -4.078E-01 0.000E+00 0.166
1 7 -1.442E-01 0.000E+00 0.021
1 8 -1.297E-01 0.000E+00 0.017

1 9 -2.432E-01 0.000E+00 0.059
1 10 -2.193E-01 0.000E+00 0.048
1 11 -4.597E-01 0.000E+00 0.211
2 1 -2.336E-01 0.000E+00 0.055
2 2 -5.099E-02 0.000E+00 0.003
2 3 1.381E-01 0.000E+00 0.019
2 4 3.510E-01 0.000E+00 0.123
2 5 1.462E-01 0.000E+00 0.021
2 6 -1.976E-01 0.000E+00 0.039
2 7 2.355E-01 0.000E+00 0.055
2 8 3.422E-01 0.000E+00 0.117
2 9 6.618E-01 0.000E+00 0.438
2 10 -5.155E-02 0.000E+00 0.003
2 11 -3.563E-01 0.000E+00 0.127
3 1 -2.636E-01 0.000E+00 0.069
3 2 -4.344E-01 0.000E+00 0.189
3 3 -2.318E-01 0.000E+00 0.054
3 4 1.288E-03 0.000E+00 0.000
3 5 1.265E-01 0.000E+00 0.016
3 6 2.153E-01 0.000E+00 0.046
3 7 1.146E-01 0.000E+00 0.013
3 8 9.776E-02 0.000E+00 0.010
3 9 1.169E-01 0.000E+00 0.014
3 10 -5.417E-01 0.000E+00 0.293
3 11 5.441E-01 0.000E+00 0.296
4 1 -6.342E-01 0.000E+00 0.402
4 2 4.499E-02 0.000E+00 0.002
4 3 5.488E-02 0.000E+00 0.003
4 4 1.959E-02 0.000E+00 0.000
4 5 -8.584E-02 0.000E+00 0.007
4 6 -9.593E-02 0.000E+00 0.009
4 7 -7.956E-02 0.000E+00 0.006
4 8 -1.462E-02 0.000E+00 0.000
4 9 6.339E-02 0.000E+00 0.004
4 10 6.168E-01 0.000E+00 0.380
4 11 4.298E-01 0.000E+00 0.185
5 1 -7.617E-02 0.000E+00 0.006

5 2 -5.038E-02 0.000E+00 0.003
5 3 -2.425E-01 0.000E+00 0.059
5 4 -1.750E-01 0.000E+00 0.031
5 5 3.797E-01 0.000E+00 0.144
5 6 6.788E-02 0.000E+00 0.005
5 7 6.746E-01 0.000E+00 0.455
5 8 2.551E-01 0.000E+00 0.065
5 9 -3.837E-01 0.000E+00 0.147
5 10 2.524E-01 0.000E+00 0.064
5 11 -1.493E-01 0.000E+00 0.022
6 1 2.758E-01 0.000E+00 0.076
6 2 -7.365E-02 0.000E+00 0.005
6 3 -5.784E-01 0.000E+00 0.335
6 4 -4.036E-01 0.000E+00 0.163
6 5 -3.464E-01 0.000E+00 0.120
6 6 -1.583E-02 0.000E+00 0.000
6 7 -4.379E-02 0.000E+00 0.002
6 8 2.699E-01 0.000E+00 0.073
6 9 4.087E-01 0.000E+00 0.167
6 10 2.411E-01 0.000E+00 0.058
6 11 2.908E-02 0.000E+00 0.001
7 1 1.212E-02 0.000E+00 0.000
7 2 -2.836E-01 0.000E+00 0.080
7 3 -4.092E-01 0.000E+00 0.167
7 4 2.747E-01 0.000E+00 0.075
7 5 4.486E-01 0.000E+00 0.201
7 6 2.758E-01 0.000E+00 0.076
7 7 -3.035E-01 0.000E+00 0.092
7 8 -4.093E-01 0.000E+00 0.168
7 9 1.208E-01 0.000E+00 0.015
7 10 2.666E-01 0.000E+00 0.071
7 11 -2.320E-01 0.000E+00 0.054
8 1 -3.028E-01 0.000E+00 0.092
8 2 1.258E-01 0.000E+00 0.016
8 3 2.274E-01 0.000E+00 0.052
8 4 -4.296E-01 0.000E+00 0.185
8 5 7.389E-02 0.000E+00 0.005

8 6 6.570E-01 0.000E+00 0.432
8 7 -2.610E-01 0.000E+00 0.068
8 8 2.520E-01 0.000E+00 0.063
8 9 6.930E-02 0.000E+00 0.005
8 10 -5.240E-02 0.000E+00 0.003
8 11 -2.828E-01 0.000E+00 0.080
9 1 1.675E-01 0.000E+00 0.028
9 2 -5.834E-01 0.000E+00 0.340
9 3 1.935E-01 0.000E+00 0.037
9 4 3.262E-01 0.000E+00 0.106
9 5 -2.502E-01 0.000E+00 0.063
9 6 1.308E-01 0.000E+00 0.017
9 7 -1.894E-01 0.000E+00 0.036
9 8 4.795E-01 0.000E+00 0.230
9 9 -2.963E-01 0.000E+00 0.088
9 10 2.271E-01 0.000E+00 0.052
9 11 -5.304E-02 0.000E+00 0.003
10 1 -6.949E-02 0.000E+00 0.005
10 2 4.190E-01 0.000E+00 0.176
10 3 -3.518E-01 0.000E+00 0.124
10 4 2.101E-01 0.000E+00 0.044
10 5 2.899E-01 0.000E+00 0.084
10 6 -2.080E-01 0.000E+00 0.043
10 7 -4.408E-01 0.000E+00 0.194
10 8 5.013E-01 0.000E+00 0.251
10 9 -2.296E-01 0.000E+00 0.053
10 10 -1.431E-01 0.000E+00 0.020
10 11 7.505E-02 0.000E+00 0.006
11 1 -1.900E-01 -0.000E+00 0.036
11 2 3.079E-01 0.000E+00 0.095
11 3 -3.241E-01 -0.000E+00 0.105
11 4 4.703E-01 0.000E+00 0.221
11 5 -5.286E-01 0.000E+00 0.279
11 6 4.078E-01 -0.000E+00 0.166
11 7 2.384E-01 -0.000E+00 0.057
11 8 -7.811E-02 0.000E+00 0.006
11 9 -1.050E-01 -0.000E+00 0.011

```
11 10 -8.756E-02 -0.000E+00 0.008
11 11 -1.247E-01 0.000E+00 0.016
checking of eigenvalues and eigenvectors
```

Βιβλιογραφία

- [1] Ε.Ν. Οικονόμου, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος Ι, Μέταλλα, ημιαγωγοί, μονωτές. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2010.
Μέρος δεύτερο: Εισαγωγή στη μέθοδο LCAO. Γενικά για τη μέθοδο LCAO. Και Κεφάλαιο 8. Η LCAO στην απλούστερη εκδοχή της: Μόρια.
- [2] R. M. Eisberg, Θεμελιώδης Σύγχρονη Φυσική, Έκδόσεις Πνευματικού, 4η έκδοση, Αθήνα 1995, σελ. 305.
- [3] G.E. Davico, V.M. Bierbaum, C.H. DePuy, G. Barney Ellison, R. R. Squires, The C-H Bond Energy of Benzene, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2590.
- [4] Οι πειραματικές τιμές για το βενζόλιο προέρχονται από πηγές που αναφέρονται στο άρθρο [5]:
(a) J.O. Howell, J.M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R.M. Wightman, and J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 3968 (1984)
(b) B. Kovac, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide, and H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4314 (1980)
(c) W. Kaim, H. Tesmann, and H. Bock, *Chem. Ber.* 113, 3221 (1980)
(d) T. Kobayashi, *Phys. Lett.* 69, 105 (1978)
(e) L. Klasinc, I. Novak, M. Scholz, and G. Kluge, *Croat. Chem. Acta.* 51, 43 (1978)
(f) W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 66, 828 (1977)
(g) E. Clar and W. Schmidt, *Tetrahedron.* 32, 2563 (1976)
(h) P.K. Bischof, M.J.S. Dewar, D.W. Goodman, and T.B. Jones, *J. Organomet. Chem.* 82, 89 (1974)
(i) M. Klessinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 525 (1972)
(j) H. Bock, G. Wagner, and J. Kroner, *Chem. Ber.* 105, 3850 (1972)
(k) R. Gleiter, E. Heilbronner, and V. Hornung, *Angew. Chem. Int. Edn* 9, 901 (1970)

- (l) J.A. Sell and A. Kupperman, *Chem. Phys.* **33**, 367 (1978)
(m) M. Gower, L.A.P. Kane-Maguire, J.P. Maier, and D.A. Sweigart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 316 (1977)
(n) H. Bock, W. Kaim, and H.E. Rohwer, *J. Organomet. Chem.* **135**, 14 (1977)
(o) T. Kobayashi and S. Nagakura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7**, 187 (1975)
(p) W. Schafer and A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 898 (1972)
(q) T.A. Carlson and C.P. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 561 (1971)
(r) H. Bock and W. Fuss, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* **10**, 182 (1971)
(s) C.N.R. Rao, *Ultra-violet and Visible Spectroscopy: Chemical Applications* (Butterworth, London, 1975)
(t) H.H. Perkampus, *UV-VIS Atlas of Organic Compounds* (VCH, Weinheim, 1992).
- [5] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Empirical LCAO parameters for molecular orbitals in planar organic molecules, *Mol. Phys.* **107**, 1755 (2009).
- [6] (a) W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, 2nd ed. (Dover, New York, 1989); (b) W.A. Harrison, *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, River Edge, NJ, 1999).
- [7] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [8] <http://ndbserver.rutgers.edu/> A Portal for Three-dimensional Structural Information about Nucleic Acids
- [9] NDB database
<http://ndbserver.rutgers.edu/service/ndb/atlas/summary?searchTarget=BDLB10>
P.W. Corfield, W.N. Hunter, T. Brown, P. Robinson, O. Kennard, "Inosine.adenine base pairs in a B-DNA duplex.", *Nucleic Acids Res.* **15** (1987) 7935