ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΠΟ ΑΠΟΜΟΝΩΜΕΝΑ ΜΟΝΟΣΤΑΘΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΔΙΣΤΑΘΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΕΥΣΗ ΣΕ ΠΟΛΥΣΤΑΘΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο:

Περιγράφουμε το πώς μεταβαίνουμε από μονοσταθμικά κβαντικά συστήματα σε δισταθμικά, τρισταθμικά, κ.ο.κ., κυκλικά και μη, κάνοντας αναλυτικούς υπολογισμούς στο πλαίσιο του Προτύπου Ισχυρής Δεσμεύσεως. Οι υπολογισμοί αυτοί θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια του βιβλίου. Μεταξύ άλλων περιλαμβάνονται: Πώς από δύο απομονωμένα μονοσταθμικά συστήματα (ΜΣ) μεταβαίνουμε σε ένα δισταθμικό σύστημα (ΔΣ) καθώς τα ΜΣ πλησιάζουν. Γενικεύουμε για τρισταθμικό, τετρασταθμικό και πολυσταθμικά συστήματα. Ορίζουμε όλα τα σχετικά ολοκληρώματα, δηλαδή κανονικοποίηση, επιτόπιες ενέργειες, δυναμικές ενέργειες του ενός ΜΣ στο άλλο ΜΣ, ολοκληρώματα επικαλύψεως, ολοκληρώματα μεταβιβάσεως ή καλύτερα αλληλεπιδράσεως. Πραγματοποιούμε τρεις επιλύσεις σε διαφορετικά προσεγγιστικά επίπεδα. Εφαρμόζουμε στα ζεύγη βάσεων Αδενίνη - Θυμίνη και Γουανίνη - Κυτοσίνη. Συζητάμε ιδιοτιμές και ιδιοανύσματα. Τέλος, εξετάζουμε κυκλικά πολυσταθμικά αποτελούμενα από 2, 3, 4, 5, 6 αλληλεπιδρώντα ΜΣ. Ακολουθείται η πορεία της πηγής [1]. Οι αναγνώστες-τριες θα μπορούσαν να συμβουλευτούν και τις πηγές [2, 3, 4, 5, 6]

Προαπαιτούμενη γνώση: Απαιτείται κάποια γνώση Κβαντικής Μηχανικής και Γραμμικής Άλγεβρας.

1.1 Από απομονωμένα μονοσταθμικά συστήματα σε ένα δισταθμικό, τρισταθμικό και τετρασταθμικό σύστημα

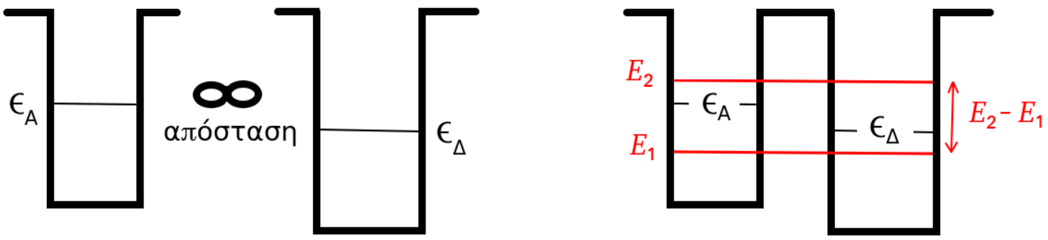
Θα δούμε, αναλυτικά, πώς από δύο απομονωμένα ΜΣ καταλήγουμε σε ένα ΔΣ, καθώς τα ΜΣ πλησιάζουν. Σχετικά με τη μέθοδο Ισχυρής Δεσμεύσεως, οι αναγνώστες-στριες μπορούν να συμβουλευτούν και τα βιβλία [3, 7, 8]. Θα ορίσουμε όλα τα σχετικά ολοκληρώματα: κανονικοποίηση, επιτόπιες ενέργειες, δυναμικές ενέργειες αλληλεπιδράσεως του ενός ΜΣ με το άλλο ΜΣ, ολοκληρώματα επικαλύψεως, ολοκληρώματα μετα-

Κωνσταντίνος Σιμσερίδης (2023). «Ισχυρή Δέσμευση σε Μόρια, Πολυμερή, Στερεά».
Αθήνα: Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις. https://dx.doi.org/10.57713/kallipos-

βιβάσεως ή αλληλεπίδράσεως. Θα προσεγγίσουμε το πρόβλημα σε τρία διαφορετικά επίπεδα προσεγγίσεως. Θα αναλύσουμε με παρόμοιο τρόπο τρισταθμικό σύστημα (ΤΣ) εκ τριών ΜΣ και το τετρασταθμικό σύστημα εκ τεσσάρων ΜΣ.

1.1.1 Διτσταθμικό Σύστημα (ΔΣ)

Ας δούμε, στο πλαίσιο της Ισχυρής Δεσμεύσεως, πώς φτιάχνεται ένα ΔΣ από δύο ΜΣ τα οποία πλησιάζουμε. Ας υποθέσουμε πως τα απομονωμένα ΜΣ έχουν ιδιοενέργειες ϵ_{A} (το αριστερό) και ϵ_{Δ} (το δεξιό). Αυτό ισχύει όσο είναι απομονωμένα. Όταν όμως τα φέρουμε πλησιέστερα και σχηματιστεί το ενιαίο σύστημα, δηλαδή το ΔΣ, αυτό θα έχει άλλες ιδιοενέργειες, ας τις ονομάσουμε E_1 και E_2. Αυτά εξιστορεί με τον τρόπο της η Εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1: *Από δύο μονοσταθμικά συστήματα (ΜΣ), τα οποία βρίσκονται σε άπειρη απόσταση, το ένα αριστερά (Α) με ιδιοενέργεια ϵ_A και το άλλο δεξιά (Δ) με ιδιοενέργεια ϵ_Δ, στο ενιαίο δισταθμικό σύστημα (ΔΣ), το οποίο έχει ιδιοενέργειες E_1 και E_2, διαφορετικές από τις ϵ_A και ϵ_Δ.*

Έστω δύο απομονώμενα μονοσταθμικά συστήματα (ΜΣ) σε άπειρη απόσταση. Το ένα απομονωμένο σύστημα αριστερά (Α) έχει Χαμιλτονιανή $\hat{H}_{\mathrm{A}} = \hat{T} + \hat{U}_{\mathrm{A}}$, όπου $\hat{T}$ είναι το κινητικό της μέρος και $\hat{U}_{\mathrm{A}}$ είναι το δυναμικό της μέρος. Αν η ιδιοκατάσταση του Α είναι $|\psi_{\mathrm{A}}\rangle$ και η ιδιοενέργειά του είναι $\epsilon_{\mathrm{A}} = \langle\psi_{\mathrm{A}}|\hat{H}_{\mathrm{A}}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle$, τότε

$$\hat{H}_{\mathrm{A}}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle = \epsilon_{\mathrm{A}}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle . \tag{1.1}$$

Το δεύτερο απομονωμένο σύστημα δεξιά (Δ) βρίσκεται σε άπειρη απόσταση από το πρώτο, με Χαμιλτονιανή $\hat{H}_{\Delta} = \hat{T} + \hat{U}_{\Delta}$, ιδιοκατάσταση $|\psi_{\Delta}\rangle$ και ιδιοενέργεια $\epsilon_{\Delta} = \langle\psi_{\Delta}|\hat{H}_{\Delta}|\psi_{\Delta}\rangle$. Οπότε,

$$\hat{H}_{\Delta}|\psi_{\Delta}\rangle = \epsilon_{\Delta}|\psi_{\Delta}\rangle . \tag{1.2}$$

Αν έπειτα γίνει η υπόθεση πως τα συστήματα αυτά πλησιάζουν και είναι πλέον συζευγμένα, θα πρόκειται για ένα δισταθμικό σύστημα (ΔΣ). Έστω πως οι ιδιοκαταστάσεις του δισταθμικού συστήματος μπορούν να γραφούν ως γραμμικός συνδυασμός των ιδιοκαταστάσεων των μονοσταθμικών συστημάτων, δηλαδή

$$|\psi\rangle = c_{\mathrm{A}}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle + c_{\Delta}|\psi_{\Delta}\rangle . \tag{1.3}$$

Η Χαμιλτονιανή του δισταθμικού συστήματος θα είναι

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}_{\mathrm{A}} + \hat{U}_{\Delta}. \tag{1.4}$$

Οπότε, αντικαθιστώντας στη σχέση

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{1.5}$$

τις Εξ. (1.3) και (1.4), προκύπτει

$$(\hat{T} + \hat{U}_{\mathrm{A}} + \hat{U}_{\Delta})(c_{\mathrm{A}}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle + c_{\Delta}|\psi_{\Delta}\rangle) = E(c_{\mathrm{A}}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle + c_{\Delta}|\psi_{\Delta}\rangle). \tag{1.6}$$

Πολλαπλασιάζοντας με $\langle\psi_{\mathrm{A}}|$ την Εξ. (1.6), έχουμε

$$c_{\mathrm{A}}\langle\psi_{\mathrm{A}}|\hat{T}+\hat{U}_{\mathrm{A}}+\hat{U}_{\Delta}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle+c_{\Delta}\langle\psi_{\mathrm{A}}|\hat{T}+\hat{U}_{\mathrm{A}}+\hat{U}_{\Delta}|\psi_{\Delta}\rangle=c_{\mathrm{A}}E\langle\psi_{\mathrm{A}}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle+c_{\Delta}E\langle\psi_{\mathrm{A}}|\psi_{\Delta}\rangle. \quad (1.7)$$

Ονομάζουμε **επιτόπια ενέργεια** (on-site energy) του Α ΜΣ τον όρο

$$\epsilon_{\mathrm{A}}:=\langle\psi_{\mathrm{A}}|\hat{T}+\hat{U}_{\mathrm{A}}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle, \quad (1.8)$$

ενώ, το **ολοκλήρωμα** της **δυναμικής ενέργειας** του Δ ΜΣ στο Α ΜΣ είναι

$$U_{\mathrm{A}\Delta\mathrm{A}}:=\langle\psi_{\mathrm{A}}|\hat{U}_{\Delta}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle. \quad (1.9)$$

Ονομάζουμε **ολοκλήρωμα αλληλεπιδράσεως** (interaction integral) μεταξύ Α και Δ τον όρο

$$t_{\mathrm{A}\Delta}:=\langle\psi_{\mathrm{A}}|\hat{T}+\hat{U}_{\mathrm{A}}+\hat{U}_{\Delta}|\psi_{\Delta}\rangle. \quad (1.10)$$

Το μέγεθος $t:=\langle\psi|\hat{H}|\phi\rangle$ δείχνει πώς αλληλεπιδρούν τα $|\psi\rangle$, $|\phi\rangle$ μέσω της $\hat{H}$. Οπότε, η καλύτερη ίσως ονομασία είναι interaction integral or parameter (παράμετρος ή ολοκλήρωμα αλληλεπιδράσεως). Στη βιβλιογραφία είναι συνηθισμένα τα ονόματα hopping or transfer or transport integral or parameter (ολοκλήρωμα ή παράμετρος μεταπηδήσεως ή μεταβιβάσεως ή μεταφοράς). Παρά την πολύ συχνή τους χρήση, σωστότερο είναι το interaction integral or parameter (παράμετρος ή ολοκλήρωμα αλληλεπιδράσεως). Αν τώρα αυτό χρησιμοποιηθεί στο πλαίσιο θεωρίας hopping (μεταπηδήσεως), transfer (μεταβιβάσεως), transport (μεταφοράς), μπορεί να ονομαστεί, hopping, transfer, transport integral or parameter (ολοκλήρωμα ή παράμετρος μεταπηδήσεως, μεταβιβάσεως, μεταφοράς), αντιστοίχως. Τέλος, ονομάζουμε **ολοκλήρωμα επικαλύψεως** (overlap integral) μεταξύ Α και Δ τον όρο

$$S_{\mathrm{A}\Delta}:=\langle\psi_{\mathrm{A}}|\psi_{\Delta}\rangle. \quad (1.11)$$

Δεδομένου ότι οι ιδιοσυναρτήσεις είναι κανονικοποιημένες,

$$\langle\psi_{\mathrm{A}}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle=\langle\psi_{\Delta}|\psi_{\Delta}\rangle=1. \quad (1.12)$$

Συνεπώς, η Εξ. (1.7) μπορεί να γραφεί ως

$$\boxed{c_{\mathrm{A}}\epsilon_{\mathrm{A}}+c_{\mathrm{A}}U_{\mathrm{A}\Delta\mathrm{A}}+c_{\Delta}t_{\mathrm{A}\Delta}=c_{\mathrm{A}}E+c_{\Delta}ES_{\mathrm{A}\Delta}} \quad (1.13)$$

Δεδομένου ότι το ολοκλήρωμα $U_{\mathrm{A}\Delta\mathrm{A}}$ είναι πολύ μικρό, αν το αγνοήσουμε, τότε η Εξ. (1.13) φτάνει στην απλούστερη μορφή

$$\boxed{c_{\mathrm{A}}\epsilon_{\mathrm{A}}+c_{\Delta}t_{\mathrm{A}\Delta}=c_{\mathrm{A}}E+c_{\Delta}ES_{\mathrm{A}\Delta}} \quad (1.14)$$

Η θεώρηση πως το $U_{\mathrm{A}\Delta\mathrm{A}}$ είναι αμελητέο είναι η ουσία της μεθόδου, η οποία καλείται **Ισχυρή Δέσμευση** (Tight Binding). Σημαίνει πως μπορούμε προσεγγιστικά να αγνοήσουμε τη δυναμική ενέργεια των άλλων θέσεων κοντά σε μία συγκεκριμένη θέση, οπότε,

$$\langle\psi_{\mathrm{A}}|\hat{T}+\hat{U}_{\mathrm{A}}+\hat{U}_{\Delta}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle\approx\langle\psi_{\mathrm{A}}|\hat{T}+\hat{U}_{\mathrm{A}}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle=\epsilon_{\mathrm{A}} \quad (1.15)$$

ή γράφοντάς το αλλιώς,

$$\langle\psi_{\mathrm{A}}|\hat{H}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle\approx\langle\psi_{\mathrm{A}}|\hat{H}_{\mathrm{A}}|\psi_{\mathrm{A}}\rangle=\epsilon_{\mathrm{A}}. \quad (1.16)$$

Επιπλέον, δεδομένου ότι το ολοκλήρωμα επικαλύψεως $S_{\mathrm{A}\Delta}$ είναι κάπως μικρό, αν αγνοηθεί κι αυτό, τότε η Εξ. (1.14) φτάνει στην ακόμη απλούστερη μορφή

$$\boxed{c_{\mathrm{A}}\epsilon_{\mathrm{A}}+c_{\Delta}t_{\mathrm{A}\Delta}=c_{\mathrm{A}}E} \quad (1.17)$$

Αντίστοιχα, αν, εκκινώντας από την Εξ. (1.6), πολλαπλασιάσουμε με $\langle\psi_\Delta|$, έχουμε

$$c_\text{A}\left\langle\psi_\Delta\right|\hat{T}+\hat{U}_\text{A}+\hat{U}_\Delta\left|\psi_\text{A}\right\rangle+c_\Delta\left\langle\psi_\Delta\right|\hat{T}+\hat{U}_\text{A}+\hat{U}_\Delta\left|\psi_\Delta\right\rangle=c_\text{A}E\langle\psi_\Delta|\psi_\text{A}\rangle+c_\Delta E\langle\psi_\Delta|\psi_\Delta\rangle. \tag{1.18}$$

Ορίζοντας με τον ίδιο τρόπο τα ολοκληρώματα, έχουμε

$$\epsilon_\Delta := \left\langle\psi_\Delta\right|\hat{T}+\hat{U}_\Delta\left|\psi_\Delta\right\rangle, \tag{1.19}$$

$$U_{\Delta\text{A}\Delta} := \left\langle\psi_\Delta\right|\hat{U}_\text{A}\left|\psi_\Delta\right\rangle, \tag{1.20}$$

$$t_{\Delta\text{A}} := \left\langle\psi_\Delta\right|\hat{T}+\hat{U}_\text{A}+\hat{U}_\Delta\left|\psi_\text{A}\right\rangle, \tag{1.21}$$

$$S_{\Delta\text{A}} := \langle\psi_\Delta|\psi_\text{A}\rangle. \tag{1.22}$$

Συνεπώς, η Εξ. (1.18) γράφεται

$$\boxed{c_\text{A}t_{\Delta\text{A}}+c_\Delta\epsilon_\Delta+c_\Delta U_{\Delta\text{A}\Delta}=c_\text{A}ES_{\Delta\text{A}}+c_\Delta E} \tag{1.23}$$

Αν αγνοήσουμε το ολοκλήρωμα $U_{\Delta\text{A}\Delta}$, εφαρμόζοντας *Ισχυρή Δέσμευση*, τότε η Εξ. (1.23) γράφεται απλούστερα

$$\boxed{c_\text{A}t_{\Delta\text{A}}+c_\Delta\epsilon_\Delta=c_\text{A}ES_{\Delta\text{A}}+c_\Delta E} \tag{1.24}$$

ενώ, αν αγνοηθεί και το ολοκλήρωμα $S_{\Delta\text{A}}$, τότε η Εξ. (1.24) γράφεται ακόμη απλούστερα

$$\boxed{c_\text{A}t_{\Delta\text{A}}+c_\Delta\epsilon_\Delta=c_\Delta E} \tag{1.25}$$

Συνεπώς, ανάλογα με το προσεγγιστικό επίπεδο που επιλέγεται, πρέπει να επιλυθεί το σύστημα των Εξ. (1.13) και (1.23) ή των Εξ. (1.14) και (1.24) ή των Εξ. (1.17) και (1.25).

1.1.1.1 Πρώτο προσεγγιστικό επίπεδο

Αν δεν αγνοήσουμε κάποιο από τα ολοκληρώματα $U_{\text{A}\Delta\text{A}}$, $U_{\Delta\text{A}\Delta}$ και $S_{\text{A}\Delta}$, $S_{\Delta\text{A}}$, τότε πρέπει να επιλύσουμε το σύστημα των Εξ. (1.13) και (1.23). Επειδή όλα τα ολοκληρώματα είναι πραγματικά και λόγω ερμιτιανότητας, μπορούμε να ορίσουμε

$$t=t_{\text{A}\Delta}=t^*_{\text{A}\Delta}=t_{\Delta\text{A}}\in\mathscr{R}, \tag{1.26}$$

$$S=S_{\text{A}\Delta}=S^*_{\text{A}\Delta}=S_{\Delta\text{A}}\in\mathscr{R}. \tag{1.27}$$

Ακόμα ας υποθέσουμε, χάριν απλότητος,

$$U=U_{\text{A}\Delta\text{A}}=U^*_{\text{A}\Delta\text{A}}=U_{\Delta\text{A}\Delta}\in\mathscr{R}. \tag{1.28}$$

Επομένως, το σύστημα των εξισώσεων μπορεί να γραφτεί σε μορφή πινάκων

$$\begin{bmatrix}\epsilon_\text{A}+U & t\\ t & \epsilon_\Delta+U\end{bmatrix}\begin{bmatrix}c_\text{A}\\ c_\Delta\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}E & ES\\ ES & E\end{bmatrix}\begin{bmatrix}c_\text{A}\\ c_\Delta\end{bmatrix} \tag{1.29}$$

ή

$$\begin{bmatrix}\epsilon_\text{A}+U-E & t-ES\\ t-ES & \epsilon_\Delta+U-E\end{bmatrix}\begin{bmatrix}c_\text{A}\\ c_\Delta\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\ 0\end{bmatrix}. \tag{1.30}$$

Οι ιδιοτιμές του πίνακα προκύπτουν από την απαίτηση μηδενισμού της ορίζουσάς του,

$$\begin{aligned}(\epsilon_\text{A}+U-E)(\epsilon_\Delta+U-E)-(t-ES)^2=0\Rightarrow\\ E^2-(\epsilon_\text{A}+\epsilon_\Delta+2U)E+(\epsilon_\text{A}+U)(\epsilon_\Delta+U)-t^2-E^2S^2+2StE=0\Rightarrow\\ (1-S^2)E^2-(\epsilon_\text{A}+\epsilon_\Delta+2U-2St)E+(\epsilon_\text{A}+U)(\epsilon_\Delta+U)-t^2=0.\end{aligned}$$

Καταλήγουμε λοιπόν σε μία δευτεροβάθμια εξίσωση ως προς την ενέργεια E. Η διακρίνουσα είναι

$$\Delta = (\epsilon_{\mathrm{A}} + \epsilon_{\Delta} + 2U - 2St)^2 - 4(1 - S^2)[(\epsilon_{\mathrm{A}} + U)(\epsilon_{\Delta} + U) - t^2].$$

Συνεπώς, οι ιδιοτιμές είναι

$$E_{1,2} = \frac{(\epsilon_{\mathrm{A}} + \epsilon_{\Delta} + 2U - 2St) \pm \sqrt{(\epsilon_{\mathrm{A}} + \epsilon_{\Delta} + 2U - 2St)^2 - 4(1 - S^2)[(\epsilon_{\mathrm{A}} + U)(\epsilon_{\Delta} + U) - t^2]}}{2(1 - S^2)}. \tag{1.31}$$

Αν υποθέσουμε ότι τα δύο ΜΣ είναι **ταυτόσημα**, τότε $\epsilon_{\mathrm{A}} = \epsilon_{\Delta} := \epsilon$ και οι υπολογισμοί απλοποιούνται. Πράγματι, ο πίνακας γίνεται

$$\begin{bmatrix} \epsilon + U - E & t - ES \\ t - ES & \epsilon + U - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{\mathrm{A}} \\ c_{\Delta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{1.32}$$

και από τη συνθήκη μηδενισμού της ορίζουσας, έχουμε

$$\begin{aligned} (\epsilon + U - E)^2 - (t - ES)^2 = 0 \Rightarrow \\ (\epsilon + U - E + t - ES)(\epsilon + U - E - t + ES) = 0 \Rightarrow \end{aligned}$$

$$E = \frac{\epsilon + U \pm t}{1 \pm S}. \tag{1.33}$$

Ας θεωρήσουμε $\epsilon + U > 0$, λαμβάνοντας κατάλληλα το επίπεδο αναφοράς. Επίσης, συνήθως το $|t|$ είναι μικρό σχετικά με το $|\epsilon + U|$. Εάν θεωρήσουμε $t < 0$ (ως έλξη των δύο ΜΣ) και $S > 0$ (ως ολοκλήρωμα επικαλύψεως των ιδιοσυναρτήσεων των δύο θεμελιωδών σταθμών των ΜΣ) τότε $E_1 = \frac{\epsilon+U+t}{1+S} < E_2 = \frac{\epsilon+U-t}{1-S}$. Αυτό τεκμηριώνεται από τους κόμβους των ιδιοανυσμάτων, όπως θα φανεί αμέσως παρακάτω. Σύμφωνα με το θεώρημα των κόμβων, ο αριθμός των κόμβων (ριζών) αυξάνει κατά μία μονάδα καθώς προχωράμε από τη βασική κατάσταση (κανένας κόμβος) στις ανώτερες. Συνεπώς, η πρώτη διεγερμένη κατάσταση είναι εκείνη, η οποία θα εμφανίζει έναν κόμβο. Για τον υπολογισμό των ιδιοανυσμάτων χρησιμοποιούνται οι σχέσεις

$$\left.\begin{aligned} (\epsilon + U - E)c_{\mathrm{A}} + (t - ES)c_{\Delta} = 0 \\ (t - ES)c_{\mathrm{A}} + (\epsilon + U - E)c_{\Delta} = 0 \end{aligned}\right\}. \tag{1.34}$$

Για το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή $E_1 = \frac{\epsilon+U+t}{1+S}$ ιδιοάνυσμα, αντικαθιστώντας την ιδιοτιμή E_1 στην Εξ. (1.34), έχουμε

$$\begin{aligned} \left.\begin{aligned} \left(\epsilon + U - \frac{\epsilon + U + t}{1 + S}\right)c_{\mathrm{A}} + \left(t - \frac{\epsilon + U + t}{1 + S}S\right)c_{\Delta} = 0 \\ \left(t - \frac{\epsilon + U + t}{1 + S}S\right)c_{\mathrm{A}} + \left(\epsilon + U - \frac{\epsilon + U + t}{1 + S}\right)c_{\Delta} = 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \\ \left.\begin{aligned} \left(\frac{\epsilon + U + \epsilon S + US - \epsilon - U - t}{1 + S}\right)c_{\mathrm{A}} + \left(\frac{t + tS - \epsilon S - US - tS}{1 + S}\right)c_{\Delta} = 0 \\ \left(\frac{t + tS - \epsilon S - US - tS}{1 + S}\right)c_{\mathrm{A}} + \left(\frac{\epsilon + U + \epsilon S + US - \epsilon - U - t}{1 + S}\right)c_{\Delta} = 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \\ \left.\begin{aligned} (\epsilon S + US - t)c_{\mathrm{A}} + (t - \epsilon S - US)c_{\Delta} = 0 \\ (t - \epsilon S - US)c_{\mathrm{A}} + (\epsilon S + US - t)c_{\Delta} = 0 \end{aligned}\right\} \end{aligned}$$

Συνεπώς,

$$c_{\mathrm{A}} = c_{\Delta} = c. \tag{1.35}$$

Επομένως, το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή E_1 ιδιοάνυσμα έχει τη μορφή

$$\vec{v}_1 = \begin{bmatrix} c \\ c \end{bmatrix}.$$

Για να είναι κανονικοποιημένο, πρέπει

$$|\vec{v}_1|^2 = 1 \Rightarrow 2|c|^2 = 1 \Rightarrow |c| = 1/\sqrt{2}.$$

Άρα, επί παραδείγματι, μία βολική εκλογή είναι

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \tag{1.36}$$

Για το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή $E_2 = \frac{\epsilon+U-t}{1-S}$ ιδιοάνυσμα, αντικαθιστώντας την ιδιοτιμή E_2 στην Εξ. (1.34), έχουμε

$$\left.\begin{aligned} \left(\epsilon + U - \frac{\epsilon + U - t}{1 - S}\right) c_{\mathrm{A}} + \left(t - \frac{\epsilon + U - t}{1 - S} S\right) c_{\Delta} = 0 \\ \left(t - \frac{\epsilon + U - t}{1 - S} S\right) c_{\mathrm{A}} + \left(\epsilon + U - \frac{\epsilon + U - t}{1 - S}\right) c_{\Delta} = 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\epsilon + U - \epsilon S - US - \epsilon - U + t}{1 - S}\right) c_{\mathrm{A}} + \left(\frac{t - tS - \epsilon S - US + tS}{1 - S}\right) c_{\Delta} = 0 \\ \left(\frac{t - tS - \epsilon S - US + tS}{1 - S}\right) c_{\mathrm{A}} + \left(\frac{\epsilon + U - \epsilon S - US - \epsilon - U + t}{1 - S}\right) c_{\Delta} = 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\left.\begin{aligned} (t - \epsilon S - US) c_{\mathrm{A}} + (t - \epsilon S - US) c_{\Delta} = 0 \\ (t - \epsilon S - US) c_{\mathrm{A}} + (t - \epsilon S - US) c_{\Delta} = 0 \end{aligned}\right\}$$

Συνεπώς,

$$c_{\mathrm{A}} = -c_{\Delta} = c. \tag{1.37}$$

Επομένως, το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή E_2 ιδιοάνυσμα έχει τη μορφή

$$\vec{v}_2 = \begin{bmatrix} c \\ -c \end{bmatrix}.$$

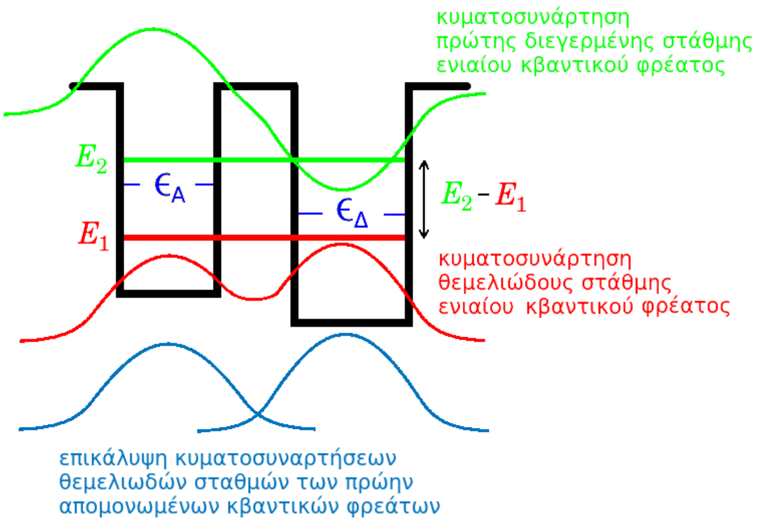
Για να είναι κανονικοποιημένο, πρέπει

$$|\vec{v}_2|^2 = 1 \Rightarrow 2|c|^2 = 1 \Rightarrow |c| = 1/\sqrt{2}.$$

Άρα, επί παραδείγματι, μία βολική εκλογή είναι

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}. \tag{1.38}$$

Όπως φαίνεται, το ιδιοάνυσμα $\vec{v}_1$ της στάθμης E_1 δεν έχει κόμβο, ενώ το ιδιοάνυσμα $\vec{v}_2$ της στάθμης E_2 έχει έναν κόμβο. Συνεπώς, η στάθμη $E_1 = \frac{\epsilon+U+t}{1+S}$ με ιδιοάνυσμα $\vec{v}_1$ είναι η βασική, ενώ η $E_2 = \frac{\epsilon+U-t}{1-S}$ με ιδιοάνυσμα $\vec{v}_2$ είναι η πρώτη διεγερμένη. Για να ισχύει $E_1 = \frac{\epsilon+U+t}{1+S} < E_2 = \frac{\epsilon+U-t}{1-S}$, θα πρέπει να ισχύουν $S > 0$ και $t < 0$ και οι αριθμητές να είναι θετικοί. Οι κυματοσυναρτήσεις της θεμελιώδους και της πρώτης διεγερμένης στάθμης του ενιαίου κβαντικού φρέατος (δηλαδή του ΔΣ) απεικονίζονται στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2: *Οι κυματοσυναρτήσεις της θεμελιώδους και της πρώτης διεγερμένης στάθμης του ενιαίου κβαντικού φρέατος (δηλαδή του ΔΣ), οι οποίες παράγονται από την κανονικοποιημένη πρόσθεση (όπως δείχνει το ιδιοάνυσμα $\vec{v}_1$) και από την κανονικοποιημένη αφαίρεση (όπως δείχνει το ιδιοάνυσμα $\vec{v}_2$) των κυματοσυναρτήσεων των θεμελιωδών σταθμών των δύο πρώην απομονωμένων κβαντικών φρεάτων (των δύο ΜΣ δηλαδή).*

1.1.1.2 Δεύτερο προσεγγιστικό επίπεδο

Αν αγνοηθούν τα ολοκληρώματα $U_{\text{A}\Delta\text{A}} = U_{\Delta\text{A}\Delta} = U$ αλλά δεν αγνοηθούν τα $S_{\text{A}\Delta} = S_{\Delta\text{A}} = S$, τότε το προς επίλυση σύστημα είναι αυτό των Εξ. (1.14) και (1.24), δυνάμενο να γραφεί σε μορφή πινάκων ως

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{\text{A}} & t \\ t & \epsilon_{\Delta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{\text{A}} \\ c_{\Delta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E & ES \\ ES & E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{\text{A}} \\ c_{\Delta} \end{bmatrix} \tag{1.39}$$

ή

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{\text{A}} - E & t - ES \\ t - ES & \epsilon_{\Delta} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{\text{A}} \\ c_{\Delta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{1.40}$$

Οι ιδιοτιμές του πίνακα προκύπτουν από την απαίτηση μηδενισμού της ορίζουσάς του, δηλαδή

$$\begin{aligned} (\epsilon_{\text{A}} - E)(\epsilon_{\Delta} - E) - (t - ES)^2 = 0 \Rightarrow \\ E^2 - (\epsilon_{\text{A}} + \epsilon_{\Delta})E + \epsilon_{\text{A}}\epsilon_{\Delta} - t^2 - E^2S^2 + 2StE = 0 \Rightarrow \\ (1 - S^2)E^2 - (\epsilon_{\text{A}} + \epsilon_{\Delta} - 2St)E + \epsilon_{\text{A}}\epsilon_{\Delta} - t^2 = 0. \end{aligned}$$

Καταλήγουμε λοιπόν σε μία δευτεροβάθμια εξίσωση ως προς την ενέργεια E. Η διακρίνουσα είναι

$$\Delta = (\epsilon_{\text{A}} + \epsilon_{\Delta} - 2St)^2 - 4(1 - S^2)(\epsilon_{\text{A}}\epsilon_{\Delta} - t^2). \tag{1.41}$$

Συνεπώς, οι ιδιοτιμές είναι

$$E_{1,2} = \frac{(\epsilon_{\text{A}} + \epsilon_{\Delta} - 2St) \pm \sqrt{(\epsilon_{\text{A}} + \epsilon_{\Delta} - 2St)^2 - 4(1 - S^2)(\epsilon_{\text{A}}\epsilon_{\Delta} - t^2)}}{2(1 - S^2)}. \tag{1.42}$$

Αν υποθέσουμε ότι τα δύο ΜΣ είναι **ταυτόσημα**, τότε $\epsilon_{\text{A}} = \epsilon_{\Delta} := \epsilon$ και οι υπολογισμοί απλοποιούνται. Πράγματι, το σύστημα εξισώσεων σε μορφή πινάκων γίνεται

$$\begin{bmatrix} \epsilon - E & t - ES \\ t - ES & \epsilon - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{\text{A}} \\ c_{\Delta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{1.43}$$

και από τη συνθήκη μηδενισμού της ορίζουσας, έχουμε

$$\begin{aligned}(\epsilon - E)^2 - (t - ES)^2 = 0 \Rightarrow \\ (\epsilon - E + t - ES)(\epsilon - E - t + ES) = 0 \Rightarrow\end{aligned}$$

$$E = \frac{\epsilon \pm t}{1 \pm S}. \tag{1.44}$$

Ας θεωρήσουμε $\epsilon > 0$, λαμβάνοντας κατάλληλα το επίπεδο αναφοράς. Επίσης, συνήθως το $|t|$ είναι μικρό σχετικά με το $|\epsilon|$. Εάν $t < 0$ (ως έλξη των δύο ΜΣ) και $S > 0$ (ως ολοκλήρωμα επικαλύψεως των ιδιοσυναρτήσεων των δύο θεμελιωδών σταθμών των ΜΣ), τότε $E_1 = \frac{\epsilon+t}{1+S} < E_2 = \frac{\epsilon-t}{1-S}$. Αυτό τεκμηριώνεται από τους κόμβους (nodes) των ιδιοανυσμάτων, όπως θα συνειδητοποιήσουμε λίγο παρακάτω. Σύμφωνα με το θεώρημα των κόμβων, ο αριθμός των κόμβων (ριζών) αυξάνεται κατά 1 όπως μετακινούμαστε από τη θεμελιώδη στάθμη (χωρίς κόμβους) προς υψηλότερες στάθμες. Έτσι, η πρώτη διεγερμένη στάθμη είναι αυτή που έχει έναν κόμβο. Για τον υπολογισμό των ιδιοανυσμάτων χρησιμοποιούνται οι σχέσεις

$$\left.\begin{aligned}(\epsilon - E)c_{\mathrm{A}} + (t - ES)c_{\Delta} = 0 \\ (t - ES)c_{\mathrm{A}} + (\epsilon - E)c_{\Delta} = 0\end{aligned}\right\} \tag{1.45}$$

Για το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή $E_1 = \frac{\epsilon+t}{1+S}$ ιδιοάνυσμα, αντικαθιστώντας την στην Εξ. (1.45), έχουμε

$$\left.\begin{aligned}\left(\epsilon - \frac{\epsilon+t}{1+S}\right)c_{\mathrm{A}} + \left(t - \frac{\epsilon+t}{1+S}S\right)c_{\Delta} = 0 \\ \left(t - \frac{\epsilon+t}{1+S}S\right)c_{\mathrm{A}} + \left(\epsilon - \frac{\epsilon+t}{1+S}\right)c_{\Delta} = 0\end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\epsilon + \epsilon S - \epsilon - t}{1+S}\right)c_{\mathrm{A}} + \left(\frac{t + tS - \epsilon S - tS}{1+S}\right)c_{\Delta} = 0 \\ \left(\frac{t + tS - \epsilon S - tS}{1+S}\right)c_{\mathrm{A}} + \left(\frac{\epsilon + \epsilon S - \epsilon - t}{1+S}\right)c_{\Delta} = 0\end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\left.\begin{aligned}(\epsilon S - t)c_{\mathrm{A}} + (t - \epsilon S)c_{\Delta} = 0 \\ (t - \epsilon S)c_{\mathrm{A}} + (\epsilon S - t)c_{\Delta} = 0\end{aligned}\right\}$$

Συνεπώς,

$$c_{\mathrm{A}} = c_{\Delta} = c. \tag{1.46}$$

Επομένως, το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή E_1 ιδιοάνυσμα έχει τη μορφή

$$\vec{v}_1 = \begin{bmatrix} c \\ c \end{bmatrix}.$$

Για να είναι κανονικοποιημένο,

$$|\vec{v}_1|^2 = 1 \Rightarrow 2|c|^2 = 1 \Rightarrow |c| = 1/\sqrt{2}.$$

Άρα, μία βολική εκλογή είναι

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \tag{1.47}$$

Για το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή $E_2 = \frac{\epsilon - t}{1-S}$ ιδιοάνυσμα, αντικαθιστώντας την στην Εξ. (1.45), έχουμε

$$\left.\begin{aligned}\left(\epsilon - \frac{\epsilon - t}{1-S}\right)c_{\mathrm{A}} + \left(t - \frac{\epsilon - t}{1-S}S\right)c_{\Delta} = 0\\ \left(t - \frac{\epsilon - t}{1-S}S\right)c_{\mathrm{A}} + \left(\epsilon - \frac{\epsilon - t}{1-S}\right)c_{\Delta} = 0\end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\epsilon - \epsilon S - \epsilon + t}{1-S}\right)c_{\mathrm{A}} + \left(\frac{t - tS - \epsilon S + tS}{1-S}\right)c_{\Delta} = 0\\ \left(\frac{t - tS - \epsilon S + tS}{1-S}\right)c_{\mathrm{A}} + \left(\frac{\epsilon - \epsilon S - \epsilon + t}{1-S}\right)c_{\Delta} = 0\end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\left.\begin{aligned}(t - \epsilon S)c_{\mathrm{A}} + (t - \epsilon S)c_{\Delta} = 0\\ (t - \epsilon S)c_{\mathrm{A}} + (t - \epsilon S)c_{\Delta} = 0\end{aligned}\right\}$$

Συνεπώς,

$$c_{\mathrm{A}} = -c_{\Delta} = c. \tag{1.48}$$

Επομένως, το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή E_2 ιδιοάνυσμα έχει τη μορφή

$$\vec{v}_2 = \begin{bmatrix} c \\ -c \end{bmatrix}.$$

Για να είναι κανονικοποιημένο,

$$|\vec{v}_2|^2 = 1 \Rightarrow 2|c|^2 = 1 \Rightarrow |c| = 1/\sqrt{2}.$$

Άρα, μία βολική εκλογή είναι

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}. \tag{1.49}$$

Παρατηρούμε πως το ιδιοάνυσμα $\vec{v}_1$ της στάθμης με ιδιοενέργεια E_1 δεν έχει κόμβο, ενώ, το ιδιοάνυσμα $\vec{v}_2$ της στάθμης με ιδιοενέργεια E_2 έχει έναν κόμβο. Συνεπώς, η στάθμη με ιδιοενέργεια $E_1 = \frac{\epsilon+t}{1+S}$ και ιδιοάνυσμα $\vec{v}_1$ είναι η βασική, ενώ η στάθμη με ιδιοενέργεια $E_2 = \frac{\epsilon-t}{1-S}$ και ιδιοάνυσμα $\vec{v}_2$ είναι η πρώτη διεγερμένη. Για να ισχύει $E_1 = \frac{\epsilon+t}{1+S} < E_2 = \frac{\epsilon-t}{1-S}$, θα πρέπει να ισχύουν $S > 0$ και $t < 0$ και οι αριθμητές να είναι θετικοί.

1.1.1.3 Τρίτο προσεγγιστικό επίπεδο

Αν αγνοηθούν τόσο τα ολοκληρώματα $U_{\mathrm{A}\Delta\mathrm{A}} = U_{\Delta\mathrm{A}\Delta} = U$ όσο και τα $S_{\mathrm{A}\Delta} = S_{\Delta\mathrm{A}} = S$, τότε το προς επίλυση σύστημα είναι αυτό των Εξ. (1.17) και (1.25), δυνάμενο να γραφεί σε μορφή πινάκων ως

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{\mathrm{A}} & t \\ t & \epsilon_{\Delta} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_{\mathrm{A}} \\ c_{\Delta} \end{bmatrix} = E\begin{bmatrix} c_{\mathrm{A}} \\ c_{\Delta} \end{bmatrix} \tag{1.50}$$

ή

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{\mathrm{A}} - E & t \\ t & \epsilon_{\Delta} - E \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_{\mathrm{A}} \\ c_{\Delta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \tag{1.51}$$

Οι ιδιοτιμές του πίνακα προκύπτουν από την απαίτηση μηδενισμού της ορίζουσάς του, δηλαδή

$$\begin{aligned}(\epsilon_{\mathrm{A}} - E)(\epsilon_{\Delta} - E) - t^2 = 0 \Rightarrow\\ E^2 - (\epsilon_{\mathrm{A}} + \epsilon_{\Delta})E + \epsilon_{\mathrm{A}}\epsilon_{\Delta} - t^2 = 0\end{aligned}$$

Καταλήγουμε λοιπόν σε μία δευτεροβάθμια εξίσωση ως προς την ενέργεια E. Η διακρίνουσα είναι

$$\Delta = (\epsilon_{\mathrm{A}} + \epsilon_{\Delta})^2 - 4(\epsilon_{\mathrm{A}}\epsilon_{\Delta} - t^2) = (\epsilon_{\mathrm{A}} - \epsilon_{\Delta})^2 + 4t^2. \tag{1.52}$$

Συνεπώς, οι ιδιοτιμές είναι

$$E_{1,2} = \frac{\epsilon_{\mathrm{A}} + \epsilon_{\Delta} \pm \sqrt{(\epsilon_{\mathrm{A}} - \epsilon_{\Delta})^2 + 4t^2}}{2} = \frac{\epsilon_{\mathrm{A}} + \epsilon_{\Delta}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{\mathrm{A}} - \epsilon_{\Delta}}{2}\right)^2 + t^2}. \tag{1.53}$$

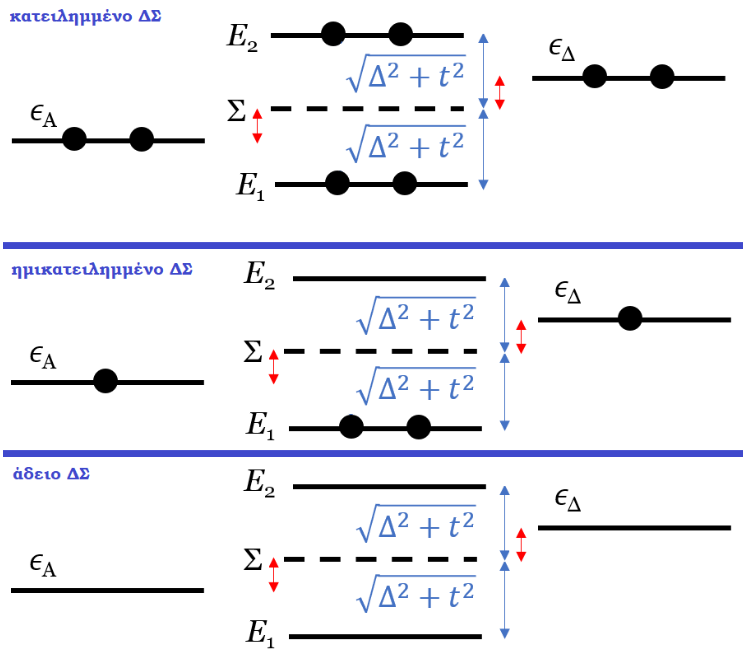
Ορίζοντας το ημιάθροισμα και την ημιδιαφορά των επιτόπιων ενεργειών ως

$$\Sigma = \frac{\epsilon_{\mathrm{A}} + \epsilon_{\Delta}}{2}, \quad \Delta = \frac{\epsilon_{\mathrm{A}} - \epsilon_{\Delta}}{2}, \tag{1.54}$$

οι ιδιοτιμές φτάνουν στη μορφή

$$E_{1,2} = \Sigma \pm \sqrt{\Delta^2 + t^2}. \tag{1.55}$$

Όπως φαίνεται, οι δύο ιδιοτιμές απέχουν κατά $\sqrt{\Delta^2 + t^2}$ από το ημιάθροισμα, Σ, των επιτόπιων ενεργειών. Το χάσμα μεταξύ των δύο σταθμών είναι $|E_2 - E_1| = 2\sqrt{\Delta^2 + t^2}$. Αν επρόκειτο, λοιπόν, για κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες (με δύο ηλεκτρόνια η καθεμιά) δύο απομονωμένων ΜΣ με επιτόπιες ενέργειες ϵ_{A} και ϵ_{Δ}, τότε, όταν τα ΜΣ πλησιάσουν μεταξύ τους, τα τέσσερα ηλεκτρόνια θα τοποθετηθούν καταλαμβάνοντας πρώτα τη χαμηλότερη ενεργειακά στάθμη με ιδιοενέργεια $E_1 = \Sigma - \sqrt{\Delta^2 + t^2}$ κι έπειτα την υψηλότερη ενεργειακά στάθμη με ιδιοενέργεια $E_2 = \Sigma + \sqrt{\Delta^2 + t^2}$ (δείτε το άνω τμήμα της Εικόνας 1.3). Αν επρόκειτο για ημικατειλημμένες ενεργειακές στάθμες (με ένα ηλεκτρόνιο η καθεμιά), τότε, όταν τα απομονωμένα ΜΣ πλησιάσουν μεταξύ τους, τα δύο ηλεκτρόνια θα τοποθετηθούν καταλαμβάνοντας τη χαμηλότερη ενεργειακά στάθμη του ΔΣ, με ιδιοενέργεια $E_1 = \Sigma - \sqrt{\Delta^2 + t^2}$, ενώ η υψηλότερη ενεργειακά στάθμη, με ιδιοενέργεια $E_2 = \Sigma + \sqrt{\Delta^2 + t^2}$, θα μένει κενή (δείτε το μεσαίο τμήμα της Εικόνας 1.3). Τέλος, αν επρόκειτο για άδειες στάθμες, η κατάσταση θα είναι όπως στο κάτω τμήμα της Εικόνας 1.3.



Εικόνα 1.3: *Κατειλημμένο, ημικατειλημμένο και άδειο δισταθμικό σύστημα.*

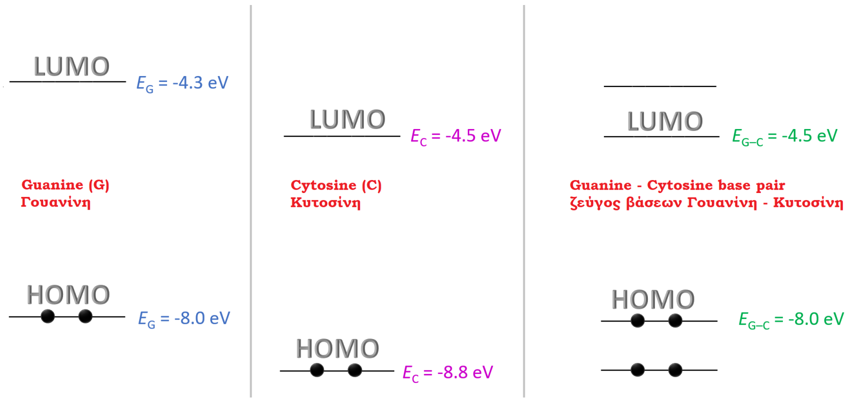
Στην περίπτωση όπου το ολοκλήρωμα μεταβιβάσεως είναι πολύ μικρό και μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο, δηλαδή όταν $t \to 0$, η λύση του διστάθμικού συστήματος είναι

$$E_{1,2} = \frac{\epsilon_{\mathrm{A}} + \epsilon_{\Delta}}{2} \pm \left| \frac{\epsilon_{\mathrm{A}} - \epsilon_{\Delta}}{2} \right| = \epsilon_{\mathrm{A}} \text{ ή } \epsilon_{\Delta}. \tag{1.56}$$

Ένα τέτοιο παράδειγμα διστάθμικού συστήματος είναι το ζεύγος των αζωτούχων βάσεων Γουανίνη [Guanine (G)] - Κυτοσίνη [Cytosine (C)] του DNA. Συγκεκριμένα, για το HOMO (highest occupied molecular orbital, υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό), οι επιτόπιες ενέργειες της γουανίνης και της κυτοσίνης είναι $E_{\mathrm{G}} = -8.0$ eV και $E_{\mathrm{C}} = -8.8$ eV, αντιστοίχως, ενώ το ολοκλήρωμα μεταβιβάσεως είναι $t \approx 0.01$ eV, δηλαδή δύο τάξεις μεγέθους μικρότερο από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων [5, 9, 10]. Το διστάθμικό σύστημα, το οποίο δημιουργείται από την αλληλεπίδραση των HOMO των δύο βάσεων, έχει στάθμη HOMO ενέργειας $E_{\text{G-C}} \approx E_{\mathrm{G}} = -8.0$ eV, δηλαδή περίπου ίση με την επιτόπια ενέργεια της γουανίνης. Με άλλα λόγια, φαίνεται πως το HOMO του ζεύγους των βάσεων ταυτίζεται περίπου με το υψηλότερο εκ των HOMO των δύο βάσεων. Αντιστοίχως, για το LUMO (lowest unoccupied molecular orbital, χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό), οι επιτόπιες ενέργειες της γουανίνης και της κυτοσίνης είναι $E_{\mathrm{G}} = -4.5$ eV και $E_{\mathrm{C}} = -4.3$ eV, ενώ το διστάθμικό σύστημα, το οποίο δημιουργείται από την αλληλεπίδραση των LUMO των δύο βάσεων, έχει στάθμη LUMO ενέργειας $E_{\text{G-C}} \approx E_{\mathrm{G}} = -4.5$ eV, δηλαδή ταυτίζεται περίπου με την επιτόπια ενέργεια της γουανίνης. Με άλλα λόγια, το LUMO του ζεύγους βάσεων ταυτίζεται περίπου με το χαμηλότερο εκ των LUMO των δύο βάσεων. Τα παραπάνω συνοψίζονται στην Εικόνα 1.4. Αντίστοιχη είναι η εικόνα και στο ζεύγος βάσεων Αδενίνη [Adenine (A)] - Θυμίνη [Thymine (T)]. Για το HOMO οι επιτόπιες ενέργειες των βάσεων είναι $E_{\mathrm{A}} = -8.3$ eV και $E_{\mathrm{T}} = -9.0$ eV, ενώ το HOMO του ζεύγους βάσεων είναι περίπου όσο και το υψηλότερο εκ των HOMO των δύο βάσεων, $E_{\text{A-T}} \approx E_{\mathrm{A}} = -8.3$ eV. Για το LUMO οι επιτόπιες ενέργειες των βάσεων είναι $E_{\mathrm{A}} = -4.4$ eV και $E_{\mathrm{T}} = -4.9$ eV, ενώ το LUMO του ζεύγους βάσεων είναι περίπου όσο και το χαμηλότερο εκ των LUMO των δύο βάσεων $E_{\text{A-T}} \approx E_{\mathrm{T}} = -4.9$ eV. Αυτά συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: *Ενέργειες των HOMO, LUMO και του μεταξύ τους χάσματος για τις βάσεις του DNA καθώς και για τα αντίστοιχα ζεύγη βάσεων. Οι τιμές προέρχονται από το άρθρο [9].*

Βάση ή Ζεύγος Βάσεων	**A**	**T**	**A-T**	**G**	**C**	**G-C**
E_{LUMO} (eV)	−4.4	−4.9	−4.9	−4.5	−4.3	−4.5
E_{HOMO} (eV)	−8.3	−9.0	−8.3	−8.0	−8.8	−8.0
HOMO-LUMO χάσμα (eV)	3.9	4.1	3.4	3.5	4.5	3.5



Εικόνα 1.4: *Οι ενεργειακές στάθμες HOMO και LUMO. Αριστερά: της απομονωμένης Γουανίνης [Guanine (G)]. Κέντρο: της απομονωμένης Κυτοσίνης [Cytosine (C)]. Δεξιά: του ζεύγους βάσεων Γουανίνη - Κυτοσίνη (G-C).*

Αν υποθέσουμε πως τα δύο ΜΣ είναι **ταυτόσημα**, τότε $\epsilon_{\mathrm{A}} = \epsilon_{\Delta} := \epsilon$. Επομένως, $\Sigma = \epsilon$ και $\Delta = 0$. Οι υπολογισμοί απλοποιούνται. Οι ιδιοτιμές λαμβάνουν την απλή μορφή

$$E_{1,2} = \epsilon \mp |t|. \tag{1.57}$$

Οπότε, το ενεργειακό εύρος του συστήματος θα είναι

$$E_2 - E_1 = 2\,|t|. \tag{1.58}$$

Για τον υπολογισμό των ιδιοανυσμάτων χρησιμοποιούνται οι σχέσεις

$$(\epsilon - E)c_{\mathrm{A}} + tc_{\Delta} = 0 \tag{1.59}$$

$$tc_{\mathrm{A}} + (\epsilon - E)c_{\Delta} = 0 \tag{1.60}$$

Για το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή $E_1 = \epsilon - |t|$ ιδιοάνυσμα, δηλαδή για τη χαμηλότερη ενεργειακά στάθμη, αντικαθιστώντας την ιδιοτιμή E_1 στην Εξ. (1.59), έχουμε

$$\left.\begin{aligned} |t|c_{\mathrm{A}} + tc_{\Delta} &= 0 \\ tc_{\mathrm{A}} + |t|c_{\Delta} &= 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow c_{\Delta} = -\frac{|t|}{t}c_{\mathrm{A}}$$

Επομένως, το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή E_1 ιδιοάνυσμα έχει τη μορφή

$$\vec{v}_1 = c_{\mathrm{A}}\begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{|t|}{t} \end{bmatrix}.$$

Για να είναι κανονικοποιημένο

$$|c_{\mathrm{A}}|^2 + |c_{\Delta}|^2 = 1 \Rightarrow |c_{\mathrm{A}}|^2 = 1/2 \Rightarrow |c_{\mathrm{A}}| = 1/\sqrt{2}.$$

Άρα, μία βολική εκλογή είναι

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{|t|}{t} \end{bmatrix} \Rightarrow \vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{bmatrix} \text{για } t \lessgtr 0. \tag{1.61}$$

Συνοπτικά, η ιδιοτιμή $E_1 = \epsilon - |t|$ αντιστοιχεί στη βασική κατάσταση του συστήματος κι αφού $t < 0$, δεν υπάρχει κόμβος. Κάτι τέτοιο είναι λογικό, καθώς το ολοκλήρωμα μεταβιβάσεως t εκφράζει την έλξη των δύο απομονωμένων ΜΣ τα οποία δημιουργούν το ΔΣ.

Για το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή $E_2 = \epsilon + |t|$ ιδιοάνυσμα, αντικαθιστώντας την ιδιοτιμή E_2 στην Εξ. (1.59), έχουμε

$$\left.\begin{aligned} -|t|c_{\mathrm{A}} + tc_{\Delta} &= 0 \\ tc_{\mathrm{A}} - |t|c_{\Delta} &= 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow c_{\Delta} = \frac{|t|}{t}c_{\mathrm{A}}$$

Επομένως, το αντίστοιχο στην ιδιοτιμή E_2 ιδιοάνυσμα έχει τη μορφή

$$\vec{v}_2 = c_{\mathrm{A}}\begin{bmatrix} 1 \\ \frac{|t|}{t} \end{bmatrix}.$$

Για να είναι κανονικοποιημένο

$$|c_{\mathrm{A}}|^2 + |c_{\Delta}|^2 = 1 \Rightarrow |c_{\mathrm{A}}|^2 = 1/2 \Rightarrow |c_{\mathrm{A}}| = 1/\sqrt{2}.$$

Άρα, μία βολική εκλογή είναι

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ \frac{|t|}{t} \end{bmatrix} \Rightarrow \vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ \mp 1 \end{bmatrix} \text{για } t \lessgtr 0. \tag{1.62}$$

Συνοπτικά, η ιδιοτιμή $E_2 = \epsilon + |t|$ αντιστοιχεί στη διεγερμένη κατάσταση του συστήματος κι αφού $t < 0$, υπάρχει ένας κόμβος.