



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Μεταβίβαση φορτίου σε πολυμερή περιοδικά τμήματα B-DNA
με βάση τα μονομερή G-C και A-T
με πουρίνη επάνω στην πουρίνη:
Περιγραφή ισχυρής δεσμεύσεως
σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Παναγιώτα Μπίλια
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2019



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

**Carrier transfer in periodic polymer B-DNA segments
based on the G-C and A-T monomers
with purine on purine:
Base-pair-level description
within the Tight-Binding Approach**

Panagiota Bilia
Diploma Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides

ATHENS 2019

Περίληψη

Ως μονομερές ορίζουμε ένα ζεύγος βάσεων B-DNA, δηλαδή είτε το Γουανίνη - Κυτοσίνη (G-C) είτε το Αδενίνη - Θυμίνη (A-T). Κατασκευάζουμε πολυμερή, τα οποία αποτελούνται από ακολουθίες επαναλαμβανομένων μονομερών (G-C), τα οποία διαδέχονται ισοπλήθεις ακολουθίες επαναλαμβανομένων μονομερών (A-T). Συγκεκριμένα, τα υπό μελέτη πολυμερή είναι τα $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$, όπου παρατίθεται μόνο ο κλώνος με προσανατολισμό 5'-3'.

Εξετάζουμε τη συμπεριφορά ενός επιπλέον φορέα, ηλεκτρονίου ή οπής, ο οποίος τοποθετείται σε κάποιο ζεύγος βάσεων ενός τέτοιου πολυμερούς, με την προσέγγιση Ισχυρής Δεσμεύσεως, λαμβάνοντας υπόψη τις επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και τις παραμέτρους μεταπηδήσεως του φορέα από ένα ζεύγος βάσεων σε ένα γειτονικό του. Υποθέτουμε ότι η κατάσταση HOMO ή LUMO του πολυμερούς μπορεί να γραφτεί ως γραμμικός συνδυασμός των καταστάσεων HOMO ή LUMO των μονομερών που σχηματίζουν το πολυμερές.

Μελετάμε τις ιδιοενέργειες και την πυκνότητα καταστάσεων για τις HOMO και LUMO περιοχές. Οι μισές υποζώνες συγκεντρώνονται περίπου γύρω από την επιτόπια ενέργεια του μονομερούς G-C ενώ οι άλλες μισές υποζώνες συγκεντρώνονται περίπου γύρω από την επιτόπια ενέργεια του μονομερούς A-T. Το πλήθος των ενεργειακών υποζωνών ισούται με το πλήθος των μονομερών που απαρτίζουν τη μονάδα επαναλήψεως. Το ενεργειακό χάσμα ελαττώνεται με την αύξηση της μονάδας επαναλήψεως.

Έπειτα μελετάμε τις μέσες χρονικά πιθανότητες ευρέσεως του φορέα σε κάθε μονομερές του πολυμερούς. Παρατηρούμε πως η πιθανότητα να βρίσκεται αρχικά ο φορέας σε μονομερές G-C και να μεταπηδήσει σε μονομερές A-T (ή αντιστρόφως), είναι μικρή με αποτέλεσμα ο φορέας σχεδόν να εγκλωβίζεται σε όμοια μονομερή. Αυτό το φαινόμενο γίνεται εντονότερο αυξάνοντας το n .

Συνεχίζουμε αναλύοντας το συχνотικό περιεχόμενο, δηλαδή τις συχνότητες και τα αντίστοιχα πλάτη της ταλαντώσεως της πιθανότητας παρουσίας του φορέα σε κάθε μονομερές του πολυμερούς.

Τελειώνουμε υπολογίζοντας τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως k καθώς και την ταχύτητα μεταβιβάσεως u συναρτήσει του πλήθους των μονομερών N . Καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως όσο αυξάνεται το πλήθος των μονομερών N αλλά και το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως $2n$, ο k πέφτει πιο απότομα και η μεταβίβαση του φορέα γίνεται πιο δύσκολη.

Abstract

We call *monomer* a B-DNA base pair, either Guanine - Cytocine (G-C) or Adenine - Thymine (A-T). We construct polymers, which consist of sequences of repeated monomers G-C, that are followed by equal sequences of repeated monomers A-T. Specifically, the polymers that we study are $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, and $m = 1, 2, 3, \dots$ where we only mention the base sequence along the strand 5'-3'.

We study the behavior of an extra carrier, electron or hole, when placed at a monomer in such a polymer, using the Tight Binding approach, considering the on-site energies of the carrier at each base pair and the hopping integrals between successive base pairs. We assume that any HOMO or LUMO state of the polymer can be written as a linear combination of the HOMO or LUMO states of the monomers that constitute the polymer.

We study the eigenenergies and the density of states (DOS) of the HOMO and LUMO regimes. Approximately, half of the eigenenergies gather around the on-site energy of the G-C base pair and the other half gather around the on-site energy of the A-T base pair. The number of energy subbands is equal to the number of monomers in the repetition unit. We also study the energy gap between the HOMO and the LUMO regimes. Increasing the repetition unit, the energy gap decreases.

Then, we study the mean over time probabilities of finding the carrier at each monomer of the polymer. The probability for a carrier initially placed at a G-C base pair to be transferred to an A-T base pair (or *vice versa*) is small. As a result, the carrier is almost trapped in the same kind of monomers. This phenomenon becomes stronger by increasing n .

We continue by analyzing the frequency content, i.e., the frequencies and the relevant amplitudes of the carrier probability oscillation at each monomer of the polymer.

We finish by calculating the pure mean transfer rate k as well as the speed of carrier transfer u as a function of the number of monomers N . We conclude that by increasing the number of monomers N and the length of the repetition unit $2n$, k decreases more sharply and carrier transfer becomes more difficult.

Περιεχόμενα

	i
Γλωσσάριο - Συμβολοθήκη	iii
Εισαγωγή	v
1 Περιγραφή προτύπου ισχυρής δεσμεύσεως	1
1.1 π-μοριακή δομή αζωτούχων βάσεων B-DNA	1
1.2 Αζωτούχος βάση: LCAO	1
1.3 Ζεύγος αζωτούχων βάσεων: LCMO	3
1.4 Κυματοσυνάρτηση πολυμερούς B-DNA	7
1.5 Επίλυση χρονοεξαρτώμενου προβλήματος B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων	9
1.6 Επίλυση χρονοανεξάρτητου προβλήματος B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων	12
1.7 Περιοδικά πολυμερή τμήματα B-DNA	13
2 Ενέργειες	15
2.1 Πίνακας Χαμιλτονιανής και αναλυτικές τιμές ιδιοτιμών	15
2.2 Ιδιοφάσματα	17
2.3 Πυκνότητα Καταστάσεων	20
2.4 Ενεργειακό χάσμα	24
3 Πιθανότητες	28
3.1 Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης φορέα σε ένα ζεύγος βάσεων	28
3.2 Αρχική τοποθέτηση στο πρώτο μονομερές	30
3.2.1 Πολυμερές GA...	30
3.2.2 Πολυμερές GGAA...	31
3.2.3 Πολυμερές GGGAAA...	31
3.2.4 Πολυμερές GGGGAAAA...	31
3.2.5 Πολυμερές GGGGGAAAAA...	41
3.3 Αλλαγή αρχικών συνθηκών	42
4 Συχνοτικό περιεχόμενο	45
4.1 Ορισμός βασικών μεγεθών	45
4.2 Φάσματα Fourier	46

4.3	Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα	64
4.4	Μέγιστη συχνότητα	67
5	Ρυθμός μεταβιβάσεως φορέα	69
5.1	Ορισμός βασικών μεγεθών	69
5.2	Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως k	69
5.2.1	Συναρτήση του πλήθους των μονομερών N	69
5.2.2	Συναρτήση της απόστασεως μεταβιβάσεως d	76
5.2.3	Προσαρμογές	82
5.3	Ταχύτητα μεταβιβάσεως u	84
6	Σύνοψη Συμπερασμάτων	87
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	89

ΓΛΩΣΣΑΡΙΟ - ΣΥΜΒΟΛΟΘΗΚΗ

ΓΛΩΣΣΑΡΙΟ

Παρατίθενται όροι της διεθνούς ορολογίας, οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε αυτή την εργασία.

linear combination of atomic orbitals (LCAO)	γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών
linear combination of molecular orbitals (LCMO)	γραμμικός συνδυασμός μοριακών τροχιακών
tight binding (TB)	ισχυρή δέσμευση
highest occupied molecular orbital (HOMO)	υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)	χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
on-site energy	επιτόπια ενέργεια, η ενέργεια του φορέα όταν βρίσκεται σε μια δεδομένη θέση (εδώ σε ένα ζεύγος βάσεων)
hopping integral	ολοκλήρωμα μεταπηδήσεως, η παράμετρος μεταβιβάσεως του φορέα από μια θέση σε άλλη (εδώ από ένα ζεύγος βάσεων σε γειτονικό)
carrier	φορέας, οπή (ταξιδεύουσα μέσω των HOMO) ή ηλεκτρόνιο (ταξιδεύον μέσω των LUMO)
monomer = DNA base pair	μονομερές = ζεύγος βάσεων DNA
π molecular structure	π μοριακή δομή
purine	πουρίνη
pyrimidine	πυριμιδίνη
nitrogenous base	αζωτούχος βάση
adenine	αδενίνη
cytosine	κυτοσίνη
guanine	γουανίνη
thymine	θυμίνη
microwaves	μικροκύματα
radiowaves	ραδιοκύματα
infrared	υπέρυθρο
fishbone model	πρότυπο ψαροκόκαλου
ladder model	πρότυπο κλίμακας
extended ladder model	πρότυπο εκτεταμένης κλίμακας
wire model	πρότυπο σύρματος
total weighted mean frequency (TWMF)	ολική σταθμισμένη μέση συχνότητα
pure mean transfer rate	καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως
transfer speed	ταχύτητα μεταβιβάσεως

ΣΥΜΒΟΛΟΘΗΚΗ

Οι παρακάτω συμβολισμοί αναφέρονται στην εργασία χωρίς να εξηγείται ξανά η σημασία τους.

h	η σταθερά του Planck
\hbar	η ανηγμένη σταθερά του Planck
m	η μάζα του ηλεκτρονίου
π	ο λόγος της περιφέρειας του κύκλου προς τη διάμετρό του
i	η φανταστική μονάδα
p_z	το τροχιακό των ηλεκτρονίων με τροχιακό κβαντικό αριθμό $l = 1$ ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός) και μαγνητικό κβαντικό αριθμό $m_l = 0$ ($m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$), το οποίο είναι κάθετο στο επίπεδο των μορίων
$pp\sigma$	δεσμός τύπου σ που σχηματίζουν δύο p τροχιακά
$pp\pi$	δεσμός τύπου π που σχηματίζουν δύο p τροχιακά

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

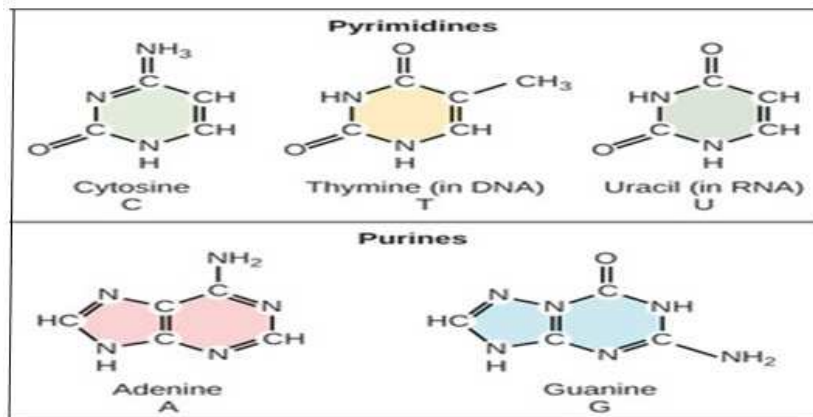
Το DNA ονομάζεται και αλλιώς δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ και είναι ένα περίπου γραμμικό πολυμερές νουκλεοτιδίων, το οποίο εντοπίζεται κυρίως στον πυρήνα των κυττάρων. Το DNA αποτελεί το γενετικό υλικό όλων των κυττάρων, άρα και των ζωντανών οργανισμών, καθώς και μερικών ιών. Παίζει πρωταρχικό ρόλο στη λειτουργία κάθε εμβίου όντος, καθώς μέσω αυτού αποθηκεύονται, διατηρούνται, μεταβιβάζονται και εκφράζονται οι γενετικές πληροφορίες.

Η μεταβίβαση φορτίου μέσω του DNA αποτελεί αντικείμενο έρευνας πολλών επιστημόνων και σε διάφορους επιστημονικούς τομείς. Αρχικά, η μελέτη της μεταβίβασης φορτίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη νανοτεχνολογία καθώς το DNA μπορεί να αποτελέσει στοιχείο σε νανοδιατάξεις και νανοσυσκευές είτε μοριακό καλώδιο για την κατασκευή νανοκυκλωμάτων [1]. Ενδιαφέρον μπορεί να έχει μια τέτοια μελέτη και για την βιολογία καθώς μπορεί να δώσει σημαντικά στοιχεία για την μεταλλαξιγένεση και για την καρκινογένεση [2,3].

Το DNA είναι ένα πολυμερές με ιδιαίτερη δομή. Αποτελείται από δυο πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες οι οποίες σχηματίζουν μια δεξιόστροφη διπλή έλικα στον χώρο. Η διπλή έλικα αυτή έχει ένα τμήμα από μόρια φωσφορικής ομάδας που ενώνονται με φωσφοδιεστερικό δεσμό με τις δεοξυριβόζες (πεντόζες) και το σύνολο αυτό επαναλαμβάνεται. Αυτό το τμήμα είναι υδρόφιλο και βρίσκεται στο εξωτερικό του μορίου. Στο εσωτερικό του σταθερού αυτού τμήματος βρίσκονται οι υδρόφοβες αζωτούχες βάσεις. Κάθε αζωτούχος βάση της μιας αλυσίδας συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου με μια αζωτούχο βάση της απέναντι αλυσίδας με βάση τη συμπληρωματικότητα.

Για να εμβαθύνουμε στην περιγραφή της δομής του DNA πρέπει να εξηγήσουμε ποια είναι η δομή των αζωτούχων βάσεων. Οι αζωτούχες βάσεις είναι οργανικές, αρωματικές, ετεροκυκλικές ενώσεις, οι οποίες χωρίζονται σε πουρίνες και πυριδιμίνες ανάλογα με το αν σχηματίζουν δομή διπλού ή απλού δακτυλίου. Υπάρχουν τέσσερα είδη αζωτούχων βάσεων στο DNA: Αδενίνη (Adenine, A), Θυμίνη (Thymine, T), Γουανίνη (Guanine, G), Κυτοσίνη (Cytosine, C) που είναι ανά δυο συμπληρωματικές. Η A και η G ονομάζονται πουρίνες, ενώ η T και η C ονομάζονται πυριδιμίνες. Η A συνδέεται πάντοτε μόνο με την T, ενώ η G συνδέεται πάντοτε μόνο με την C. Έτσι λέμε πως η A είναι συμπληρωματική της T και η G είναι συμπληρωματική της C.

Η αλυσίδα DNA δομείται από επαναλαμβανόμενα νουκλεοτίδια. Κάθε νουκλεοτίδιο αποτελείται από μια φωσφορική ομάδα, μια πεντόζη και μια αζωτούχο βάση. Τα νουκλεοτίδια ενώνονται μεταξύ τους με 3'-5' φωσφοδιεστερικό δεσμό, όπου η φωσφορική ομάδα του πρώτου νουκλεοτιδίου συνδέει το υδροξύλιο του 3' άνθρακα της πεντόζης του πρώτου νουκλεοτιδίου με τον 5' άνθρακα της πεντόζης του επόμενου νουκλεοτιδίου. Τα νουκλεοτίδια χτίζουν την πολυνουκλεοτιδική αλυσίδα. Στην αρχή της αλυσίδας, στο πρώτο νουκλεοτίδιο μένει ελεύθερη μια φωσφορική ομάδα που είναι συνδεδεμένη με τον 5' άνθρακα της πεντόζης και στο τελευταίο νουκλεοτίδιο το υδροξύλιο του 3'



Σχήμα 1: Οι αζωτούχες βάσεις του DNA Αδενίνη (Adenine, A), Θυμίνη (Thymine, T), Γουανίνη (Guanine, G), Κυτοσίνη (Cytosine, C) καθώς και η Ουρακίλη (Uracil, U), η οποία υπάρχει στο RNA.

άνθρακα της πεντόζης του. Γι αυτό λέμε ότι ο προσανατολισμός της αλυσίδας είναι 5'-3'.

Το DNA αποτελείται από δύο αντιπαράλληλες αλυσίδες που συνδέονται μέσω των αζωτούχων βάσεων. Το κάθε νουκλεοτίδιο της μιας αλυσίδας συνδέεται με το νουκλεοτίδιο της απέναντι αλυσίδας μέσω της αζωτούχου βάσεως. Αν το νουκλεοτίδιο της μίας έχει σαν βάση την Αδενίνη θα συνδεθεί με διπλό δεσμό υδρογόνου με την Θυμίνη του νουκλεοτιδίου της απέναντι αλυσίδας και αντίστροφα. Αν όμως το νουκλεοτίδιο της μίας έχει σαν βάση την Γουανίνη θα συνδεθεί με τριπλό δεσμό υδρογόνου με την Κυτοσίνη του νουκλεοτιδίου της απέναντι αλυσίδας και αντίστροφα. Έτσι οι δύο αλυσίδες με διαφορετικό προσανατολισμό (5'-3' η μία και 3'-5' η αντιπαράλληλη) σχηματίζουν στον χώρο την δεξιόστροφη έλικα.

Το DNA έχει διάφορες δομές όσον αφορά τα στερεομετρικά του χαρακτηριστικά. Μπορεί να είναι A-DNA, B-DNA, Z-DNA. Στην εργασία αυτή θα ασχοληθούμε με την δομή B-DNA που είναι το DNA στην πλήρως ενυδατωμένη μορφή του, στην οποία και το συναντάμε πιο συχνά στην φύση. Κάθε μια στροφή του ολοκληρώνεται ανά 10 ζεύγη βάσεων περίπου και η μέση γωνία στρέψης είναι περίπου 36°, ενώ το βήμα της έλικας είναι 34 Å, αφού η απόσταση δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων είναι 3.4 Å.

Στην εργασία αυτή η μεταβίβαση του φορέα κατά μήκος της διπλής έλικας του DNA μελετάται μέσω του προτύπου της Ισχυρής Δέσμευσης. Θεωρούμε ότι τα ζεύγη βάσεων σχηματίζουν μια αλυσίδα. Θεωρούμε πως η μεταβίβαση γίνεται μόνο μέσω του π-δρόμου. Ο π-δρόμος δημιουργείται εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης των π μοριακών τροχιακών των αζωτούχων βάσεων, ενώ η φωσφορική ομάδα και η πεντόζη δεν συνεισφέρουν στο δρόμο αυτό. Θεωρούμε πως δεν αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του DNA και δεν λαμβάνονται υπόψη οι ταλαντώσεις των ατόμων. Ο φορέας μπορεί να είναι είτε ηλεκτρόνιο είτε οπή και οι καταστάσεις θεωρούμε ότι είναι μονοσωματιδιακές.

Ανάλογα με την θέση όπου μπορεί να εντοπισθεί ο φορέας και τις μεταπηδήσεις που μπορεί να κάνει, υπάρχουν αρκετά πρότυπα Ισχυρής Δέσμευσης για την περιγραφή της μεταβίβασης του φορέα. Μερικά από αυτά είναι: πρότυπο φαροκόχαλου (fishbone model), πρότυπο κλίμακας (ladder model), πρότυπο εκτεταμένης κλίμακας (extended ladder model), πρότυπο σύρματος (wire model). Στην εργασία αυτή χρησιμοποιούμε το πρότυπο σύρματος, όπου ο φορέας μπορεί

να εντοπισθεί σε ένα ζεύγος βάσεων και να μεταβιβαστεί από ένα ζεύγος βάσεων σε διαδοχικό (προηγούμενο ή επόμενο).

Οι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπ' όψη είναι οι επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και τα ολοκληρώματα μεταπήδησης μεταξύ των γειτονικών ζευγών βάσεων. Οι παράμετροι αυτές λαμβάνονται από την βιβλιογραφία [4]. Χρησιμοποιούμε τις παραμέτρους για τον προσδιορισμό της χωρικής και χρονικής εξέλιξης των ηλεκτρονίων και των οπών μέσα σε ένα τμήμα DNA που αποτελείται από N ζεύγη βάσεων. Αυτό γίνεται μέσω της επίλυσης ενός συστήματος N συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης για τον προσδιορισμό των ηλεκτρονικών παραμέτρων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη μεταβίβαση του φορέα. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο τρόπος επίλυσης του συστήματος των N συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων με τη μέθοδο των ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο μελετώνται τα ιδιοφάσματα για τους τύπους των περιοδικών πολυμερών $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$ και $m = 1, 2, 3, \dots$ (παρατίθεται μόνο ο κλώνος με προσανατολισμό 5'-3'). Επίσης μελετώνται τα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων και τα ενεργειακά χάσματα μεταξύ HOMO και LUMO περιοχών για τον κάθε τύπο πολυμερούς.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύουμε τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε ένα μονομερές κατά τη μεταβίβαση του κατά μήκος του πολυμερούς. Έπειτα εξετάζουμε πώς αλλάζουν οι μέσες αυτές πιθανότητες αν αλλάζουμε τις αρχικές συνθήκες.

Στο τέταρτο κεφάλαιο εξετάζουμε το συχνοτικό περιεχόμενο. Κατασκευάζουμε διαγράμματα με τα πλάτη των ταλαντώσεων για όλες τις συχνότητες ταλαντώσεως κάθε μονομερούς του πολυμερούς. Στην συνέχεια εξετάζουμε και την Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) συναρτήσεως του μεγέθους του πολυμερούς.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζουμε τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβίβασης (pure mean transfer rate) k και την ταχύτητα μεταβίβασης (transfer speed) u του φορέα.

Το έκτο κεφάλαιο είναι μια σύνοψη των αποτελεσμάτων.

Κεφάλαιο 1

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΙΣΧΥΡΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΕΩΣ

1.1 π-μοριακή δομή αζωτούχων βάσεων B-DNA

Οι βάσεις του DNA είναι επίπεδα οργανικά μόρια, τα άτομα των οποίων συνδέονται μεταξύ τους με sp^2 υβριδικά τροχιακά, ενώ τα p_z ατομικά τροχιακά τους βρίσκονται κάθετα στο μοριακό επίπεδο. Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αυτά τα τροχιακά είναι απεντοπισμένα, γεγονός που οδηγεί στη δημιουργία π μοριακών τροχιακών. Αν θεωρήσουμε πως σε μια δεδομένη βάση N είναι το πλήθος των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, τότε [5] για την Αδενίνη $N = 10$, για τη Θυμίνη $N = 8$, για τη Γουανίνη $N = 11$ και για την Κυτοσίνη $N = 8$. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε p_z τροχιακά είναι [5], αντιστοίχως, 12, 10, 14, 10.

1.2 Αζωτούχος βάση: LCAO

Η π μονοηλεκτρονική μοριακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφτεί στην μορφή

$$\psi^b(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i p_{z,i}(\mathbf{r}). \quad (1.1)$$

Ο δείκτης i παριστάνει την άθροιση πάνω σε όλα τα άτομα που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Ο συντελεστής $|c_i|^2$ είναι η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει το $\psi^b(\mathbf{r})$ μοριακό τροχιακό στο i -οστό άτομο και $p_{z,i}(\mathbf{r})$ είναι το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό. Δηλαδή, το μοριακό τροχιακό γράφεται σαν γραμμικός συνδυασμός των p_z ατομικών τροχιακών. Κάνουμε λοιπόν γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών (linear combination of atomic orbitals, LCAO).

Η μοριακή κυματοσυνάρτηση υπακούει στη Εξίσωση του Schrödinger

$$\hat{H}^b \psi^b(\mathbf{r}) = E^b \psi^b(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

όπου H^b η χαμιλτονιανή της βάσεως (base, b) και E^b η ιδιοενέργεια της βάσεως. Αντικαθιστώντας την μοριακή κυματοσυνάρτηση στην Εξ. (1.2) προκύπτει

$$\sum_{i=1}^N c_i \hat{H}^b p_{z,i}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i E^b p_{z,i}(\mathbf{r}) \implies \quad (1.3)$$

$$\sum_{i=1}^N c_i p_{z,j}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,i}(\mathbf{r}) = E^b \sum_{i=1}^N c_i p_{z,j}^*(\mathbf{r}) p_{z,i}(\mathbf{r}) \implies \quad (1.4)$$

$$\sum_{i=1}^N c_i \int d^3r p_{z,j}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,i}(\mathbf{r}) = E^b \sum_{i=1}^N c_i \int d^3r p_{z,j}^*(\mathbf{r}) p_{z,i}(\mathbf{r}). \quad (1.5)$$

Τα p_z ατομικά τροχιακά είναι ισχυρά δεσμευμένα στα άτομα και σύμφωνα με την προσέγγιση Ισχυρής Δέσμευσης, για διαφορετικά άτομα, τα p_z τροχιακά είναι αρκετά μακριά και η επικάλυψη τους θεωρείται αμελητέα. Από την άλλη, δεν θεωρείται αμελητέα η επικάλυψη τους διαμέσω της Χαμιλτονιανής. Ας ονομάσουμε τα στοιχεία μήτρας της Χαμιλτονιανής του μορίου ως

$$H_{ji} = \int d^3r p_{z,j}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,i}(\mathbf{r}). \quad (1.6)$$

Τότε

$$\sum_{i=1}^N c_i H_{ji} = E^b \sum_{i=1}^N c_i \delta_{ji}, \quad (1.7)$$

$$\sum_{i=1}^N H_{ji} c_i = E^b \sum_{i=1}^N \delta_{ji} c_i. \quad (1.8)$$

ΠΙΝΑΚΑΣ ΧΑΜΙΛΤΟΝΙΑΝΗΣ - ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ p_z ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

$$H = \begin{bmatrix} \int d^3r p_{z,1}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,1}(\mathbf{r}) & \dots & \int d^3r p_{z,1}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,N}(\mathbf{r}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int d^3r p_{z,N}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,1}(\mathbf{r}) & \dots & \int d^3r p_{z,N}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,N}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}. \quad (1.9)$$

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων μήτρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που αναφέρεται στο άρθρο [5]. Τα διαγώνια στοιχεία μήτρας $H_{ii} = \epsilon_i$ προσδιορίζονται εμπειρικά, μετά από μια σειρά προσομοιώσεων της ηλεκτρονικής δομής ποικίλων οργανικών μορίων. Οι τιμές που προκύπτουν είναι $\epsilon_C = -6.7$ eV για τα άτομα άνθρακα, $\epsilon_{N_2} = -7.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν από ένα p_z ηλεκτρόνιο (με αριθμό σύνταξης 2), $\epsilon_{N_3} = -10.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν δύο p_z ηλεκτρόνια (με αριθμό σύνταξης 3) και $\epsilon_O = -11.8$ eV για τα άτομα οξυγόνου. Να σημειωθεί ότι τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται εκτός δακτυλίων στις G, C και T, ενώ η A δεν έχει άτομο οξυγόνου. Όσον αφορά τα μη διαγώνια στοιχεία μήτρας, αυτά είναι μηδενικά στην περίπτωση που οι δείκτες i και j αναφέρονται σε άτομα που δεν συνδέονται άμεσα, ενώ σε αντίθετη περίπτωση χρησιμοποιείται ο τύπος του Harrison

$$H_{ji}^b = V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.10)$$

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου και d η απόσταση μεταξύ πλησιέστερων γειτονικών ατόμων.

ΙΔΙΟΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ - ΙΔΙΟΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΑΖΩΤΟΥΧΟΥ ΒΑΣΗΣ

$$\sum_{i=1}^N c_i H_{ji} = E^b \sum_{i=1}^N c_i \delta_{ji} \quad (1.11)$$

Η παραπάνω σχέση μας δίνει ένα σύστημα N εξισώσεων για τον προσδιορισμό των ιδιοενεργειών και των ιδιοκαταστάσεων της βάσης αυτής. Προκύπτει, δηλαδή, ότι η επίλυση του συστήματος N εξισώσεων που ικανοποιούν οι συντελεστές c_i της μοριακής κυματοσυνάρτησης και οι αντίστοιχες ιδιοτιμές E_b ισοδυναμεί με τη διαγωνιοποίηση του $N \times N$ πίνακα της Χαμιλτονιανής με στοιχεία μήτρας τα H_{ji} .

$$\sum_{i=1}^N (H_{ji}^b - E^b \delta_{ji}) c_i = 0. \quad (1.12)$$

$$\begin{bmatrix} \int d^3r p_{z,1}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,1}(\mathbf{r}) & \cdots & \int d^3r p_{z,1}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,N}(\mathbf{r}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int d^3r p_{z,N}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,1}(\mathbf{r}) & \cdots & \int d^3r p_{z,N}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,N}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix} = E^{bp} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

Η διαγωνιοποίηση της Χαμιλτονιανής δίνει τα N μοριακά τροχιακά και τις ιδιοενέργειές τους. Τα μοριακά τροχιακά καταλαμβάνονται από δυο ηλεκτρόνια το καθένα, εκκινώντας από το χαμηλότερο ενεργειακά και προχωρώντας προς τα υψηλότερα ενεργειακά, μέχρι να εξαντλήσουμε το σύνολο των διαθέσιμων p_z ηλεκτρονίων. Το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ονομάζεται π HOMO και συμβολίζεται $\psi_H^b(\mathbf{r})$, ενώ το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) ονομάζεται π LUMO και συμβολίζεται $\psi_L^b(\mathbf{r})$.

1.3 Ζεύγος αζωτούχων βάσεων: LCMO

Σε ένα ζεύγος βάσεων οι δύο αζωτούχες βάσεις συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου $N \cdots H$ των οποίων το μήκος, περίπου 1.8 με 1.9 Å [6], είναι μεγαλύτερο από το μήκος των ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ατόμων στο εσωτερικό μιας αζωτούχου βάσης, το οποίο είναι 1.3 με 1.4 Å. Επίσης, η ισχύς των δεσμών υδρογόνου είναι σαφώς μικρότερη από την ισχύ των ομοιοπολικών δεσμών, τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους [7]. Αυτά σημαίνουν πως το ζεύγος βάσεων δεν είναι ένα μόριο αλλά είναι δύο μόρια που έχουν ηλεκτρονιακή επικάλυψη. Η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει ένα ζεύγος αζωτούχων βάσεων μπορεί να γραφεί σαν γραμμικός συνδυασμός των μοριακών τροχιακών της κάθε αζωτούχου βάσης (LCMO)

$$\psi_{H/L}^{bp}(\mathbf{r}) = C_1 \psi_{H/L}^{b_1}(\mathbf{r}) + C_2 \psi_{H/L}^{b_2}(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

HOMO (H) ή LUMO (L) είναι οι κυματοσυναρτήσεις του υψηλότερου ενεργειακά κατειλημμένου τροχιακού και του χαμηλότερου ενεργειακά μη κατειλημμένου τροχιακού του ζεύγους βάσεων, αντιστοίχως. Έχουμε υποθέσει ότι αυτές οι κυματοσυναρτήσεις περιγράφουν μια οπή (το HOMO)

ή ένα ηλεκτρόνιο (το LUMO) που εισάγουμε στο ζεύγος βάσεων. $\psi_{H/L}^{b_1}(\mathbf{r})$ είναι το HOMO (H) ή LUMO (L) μοριακό τροχιακό της μιας εκ των δύο βάσεων που γράφεται ως

$$\psi^{b(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_1} c_{i(1)} p_{z,i(1)}(\mathbf{r}). \quad (1.15)$$

N_1 είναι ο αριθμός των ατόμων της 1ης βάσεως που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. $\psi_{H/L}^{b_2}(\mathbf{r})$ είναι το HOMO (H) ή LUMO (L) μοριακό τροχιακό της άλλης συμπληρωματικής της βάσης που γράφεται αντίστοιχα ως

$$\psi^{b(2)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_2} c_{i(2)} p_{z,i(2)}(\mathbf{r}). \quad (1.16)$$

N_2 είναι ο αριθμός των ατόμων της 2ης βάσεως που συνεισφέρουν p_z τροχιακά. Η κατάσταση $\psi_{H/L}^{bp}(\mathbf{r})$ ικανοποιεί την εξίσωση Schrödinger (1.2)

$$\hat{H}_{H/L}^{bp} \psi_{H/L}^{bp}(\mathbf{r}) = E_{H/L}^{bp} \psi_{H/L}^{bp}(\mathbf{r}), \quad (1.17)$$

όπου $E_{H/L}^{bp}$ είναι η επιτόπια ενέργεια του ζεύγους βάσεων για HOMO ή LUMO καταστάσεις.

$$\hat{H}^{bp} [\mathcal{C}_1 \psi_{H/L}^{b_1}(\mathbf{r}) + \mathcal{C}_2 \psi_{H/L}^{b_2}(\mathbf{r})] = E_{H/L}^{bp} [\mathcal{C}_1 \psi_{H/L}^{b_1}(\mathbf{r}) + \mathcal{C}_2 \psi_{H/L}^{b_2}(\mathbf{r})]. \quad (1.18)$$

Πολλαπλασιάζουμε αρχικά με $\psi_{H/L}^{*b(1)}(\mathbf{r})$ και ολοκληρώνουμε

$$\mathcal{C}_1 \psi_{H/L}^{b_1*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_1}(\mathbf{r}) + \mathcal{C}_2 \psi_{H/L}^{b_1*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_2}(\mathbf{r}) = \quad (1.19)$$

$$E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_1 \psi_{H/L}^{b_1*}(\mathbf{r}) \psi_{H/L}^{b_1}(\mathbf{r}) + E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_2 \psi_{H/L}^{b_1*}(\mathbf{r}) \psi_{H/L}^{b_2}(\mathbf{r}) \implies \quad (1.20)$$

$$\mathcal{C}_1 \int d^3r \psi_{H/L}^{b_1*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_1}(\mathbf{r}) + \mathcal{C}_2 \int d^3r \psi_{H/L}^{b_1*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_2}(\mathbf{r}) = \quad (1.21)$$

$$E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_1 \int d^3r \psi_{H/L}^{b_1*}(\mathbf{r}) \psi_{H/L}^{b_1}(\mathbf{r}) + E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_2 \int d^3r \psi_{H/L}^{b_1*}(\mathbf{r}) \psi_{H/L}^{b_2}(\mathbf{r}). \quad (1.22)$$

1. Θέτω όπου

$$\int d^3r \psi_{H/L}^{b_1*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_1}(\mathbf{r}) \approx \int d^3r \psi_{H/L}^{b_1*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{b(1)} \psi_{H/L}^{b_1}(\mathbf{r}) = E_{H/L}^{b(1)}, \quad (1.23)$$

δηλαδή, η κυματοσυνάρτηση της 1ης βάσης θεωρείται, στα πλαίσια της Ισχυρής Δέσμευσης, σχεδόν εντοπισμένη κοντά στην 1η βάση, η δράση της Χαμιλτονιανής του ζεύγους βάσεων στην κυματοσυνάρτηση της 1ης βάσης είναι περίπου ίδια με τη δράση της Χαμιλτονιανής της 1ης βάσης στην κυματοσυνάρτηση της 1ης βάσης.

2. Ορίζω ως παράμετρο μεταβίβασης από την μια βάση στην άλλη τον όρο $t_{H/L}$, δηλαδή

$$\int d^3r \psi_{H/L}^{b_1*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_2}(\mathbf{r}) = t_{H/L} \quad (1.24)$$

3. Λόγω ορθογωνιότητας των p_z τροχιακών

$$\int d^3r \psi_{H/L}^{b_1^*}(\mathbf{r})\psi_{H/L}^{b_2}(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.25)$$

δηλαδή θεωρώ τα p_z τροχιακά που ανήκουν σε διαφορετικές βάσεις ορθογώνια λόγω ισχυρής δέσμησης.

4. Από την κανονικοποίηση μοριακών κυματοσυναρτησεων

$$\int d^3r \psi_{H/L}^{b_1^*}(\mathbf{r})\psi_{H/L}^{b_1}(\mathbf{r}) = 1 \quad (1.26)$$

Άρα, λόγω των τεσσάρων παραπάνω παρατηρήσεων η Εξ. (1.22) γράφεται

$$E_{H/L}^{b_1} \mathcal{C}_1 + t_{H/L} \mathcal{C}_2 = E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_1 \quad (1.27)$$

Ομοίως αν πολλαπλασιάσουμε με $\psi_{H/L}^{*b(2)}$ και ολοκληρώσουμε, προκύπτει

$$t_{H/L}^* \mathcal{C}_1 + E_{H/L}^{b_2} \mathcal{C}_2 = E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_2 \quad (1.28)$$

Επειδή οι κυματοσυναρτήσεις είναι πραγματικές,

$$t_{H/L} = t_{H/L}^*. \quad (1.29)$$

ΙΔΙΟΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΖΕΥΓΟΥΣ ΒΑΣΕΩΝ

Άρα έχουμε το σύστημα

$$\begin{bmatrix} E_{H/L}^{b_1} & t_{H/L} \\ t_{H/L} & E_{H/L}^{b_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{C}_1 \\ \mathcal{C}_2 \end{bmatrix} = E_{H/L}^{bp} \begin{bmatrix} \mathcal{C}_1 \\ \mathcal{C}_2 \end{bmatrix}, \quad (1.30)$$

του οποίου οι λύσεις είναι

$$E_{H/L}^{bp} = \frac{E_{H/L}^{b_1} + E_{H/L}^{b_2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{H/L}^{b_1} - E_{H/L}^{b_2}}{2}\right)^2 + t_{H/L}^2}. \quad (1.31)$$

Επειδή τα ολοκληρώματα μεταπήδησης (της τάξεως των meV) είναι πολύ μικρά σε σχέση με τις επιτόπιες ενέργειες (της τάξεως των eV), προσεγγιστικά ισχύει

$$E_{H/L}^{bp} \approx \frac{E_{H/L}^{b_1} + E_{H/L}^{b_2}}{2} \pm \left(\frac{E_{H/L}^{b_1} - E_{H/L}^{b_2}}{2}\right) = \begin{cases} E_{H/L}^{b_1}, & \text{με το } + \\ E_{H/L}^{b_2}, & \text{με το } - \end{cases} \quad (1.32)$$

Επομένως, αν μιλάμε για HOMO (άρα κατειλημένες) καταστάσεις, η υψηλότερη ενεργειακά από αυτές τις δύο θα είναι η HOMO κατάσταση του ζεύγους βάσεων, ενώ, αν μιλάμε για LUMO (άρα

άδειες) καταστάσεις, η χαμηλότερη ενεργειακά από αυτές τις δύο θα είναι η LUMO κατάσταση του ζεύγους βάσεων. Από το σύστημα της Εξ. (1.30) μπορούν να υπολογιστούν και τα ιδιοανύσματα, δηλαδή τα C_1 και C_2 σε κάθε περίπτωση.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΕΤΑΒΙΒΑΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΒΑΣΕΩΝ

Για τον προσδιορισμό της παραμέτρου μεταβίβασης

$$t_{H/L} = \int d^3r \psi_{H/L}^{b_1^*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_2}(\mathbf{r}) \implies \quad (1.33)$$

$$t_{H/L} = \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{i=1}^{N_2} c_{j1}^{H/L*} c_{i2}^{H/L} \int d^3r p_{z,j}^{b_1^*}(\mathbf{r}) H^{bp} p_{z,i}^{b_2}(\mathbf{r}) \implies \quad (1.34)$$

$$t_{H/L} = \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{i=1}^{N_2} c_{j1}^{H/L*} c_{i2}^{H/L} V_{ji}, \quad (1.35)$$

όπου V_{ji} είναι η παράμετρος μεταπήδησης από το $p_{z,j}^{b_1}$ τροχιακό στο $p_{z,i}^{b_2}$ τροχιακό. Θέσαμε

$$V_{ji} = \int d^3r p_{z,j}^{b_1^*}(\mathbf{r}) H^{bp} p_{z,i}^{b_2}(\mathbf{r}). \quad (1.36)$$

Τα V_{ji} υπολογίζονται από την σχέση Slater-Koster [1, 8]

$$V_{ji} = V_{pp\sigma} \sin^2 \phi + V_{pp\pi} \cos^2 \phi, \quad (1.37)$$

όπου ϕ η γωνία που σχηματίζεται από το ευθύγραμμο τμήμα που συνδέει τα άτομα i, j και το επίπεδο που βρίσκεται κάθετα στα p_z (δηλαδή το επίπεδο των βάσεων). Σε περίπτωση που τα άτομα ανήκουν στο ίδιο ζεύγος βάσεων, η γωνία $\phi = 0$ και

$$V_{ji} = V_{pp\pi} \quad (1.38)$$

Για γειτονικά άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς δεχόμαστε πως ισχύει ο εμπειρικός τύπος Harrison [9]

$$V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2}. \quad (1.39)$$

Ο παραπάνω τύπος ισχύει για διατομικές αποστάσεις της τάξης του ομοιοπολικού δεσμού.

Όταν πρόκειται για μεγαλύτερες αποστάσεις π.χ. ατόμων που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, δεχόμαστε πως ισχύει ο εμπειρικός τύπος

$$V_{pp\pi} = A e^{-\beta(d-d_0)}, \quad (1.40)$$

όπου d_0 η απόσταση ισορροπίας ή αλλιώς τυπικό μήκος ομοιοπολικού δεσμού. Οι σταθερές A και β προσδιορίζονται από την απαίτηση για $d = d_0$ με d_0 ένα τυπικό μήκος ομοιοπολικού δεσμού, π.χ. 1.35 Å, να ισχύει

$$V_{pp\pi}^{Harrison}|_{d=d_0} = V_{pp\pi}|_{d=d_0} \implies \quad (1.41)$$

$$A = -0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^2}. \quad (1.42)$$

$$\left. \frac{\partial V_{pp\pi}^{Harrison}}{\partial d} \right|_{d=d_0} = \left. \frac{\partial V_{pp\pi}}{\partial d} \right|_{d=d_0} \implies \quad (1.43)$$

$$\beta = \frac{2}{d_0}. \quad (1.44)$$

Και τα $V_{pp\sigma}$ υπολογίζονται πάλι από την έκφραση $Ae^{-\beta(d-d_0)}$ μόνο που τώρα $A = 2.22 \frac{\hbar^2}{md^2}$. Έχοντας προσδιορίσει τα V_{ji} από τις παραπάνω εκφράσεις και τα c_i και c_j από την προηγούμενη ανάλυση της § 1.2, μπορούμε να υπολογίσουμε τις παραμέτρους μεταπήδησης.

Οπότε, υπολογίζονται από την Εξ. (1.31) ή την Εξ. (1.32) οι E_H^{bp} και E_L^{bp} ιδιοενέργειες του ζεύγους βάσεων για HOMO και LUMO καταστάσεις, αντιστοίχως.

Σε τελική ανάλυση η κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων μπορεί να γραφτεί σαν

$$\psi_{H/L}^{bp}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N C_i^{H/L} p_{z,i}(\mathbf{r}), \quad (1.45)$$

όπου το άθροισμα επεκτείνεται στα $N = N_1 + N_2$ άτομα που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια σε π δεσμούς στο μοριακό σύμπλεγμα του ζεύγους βάσεων. Για το ζεύγος A-T, $N = 18$ και για το ζεύγος G-C, $N = 19$.

1.4 Κυματοσυνάρτηση πολυμερούς B-DNA

Αν τώρα κοιτάξουμε κατά μήκος ενός μακρομορίου DNA, μπορούμε, με το μοντέλο της Ισχυρής Δέσμευσης, να περιγράψουμε τη μεταβίβαση μιας οπής για την περιοχή HOMO ή ενός ηλεκτρονίου για την περιοχή LUMO, μεταξύ διαδοχικών ζευγών βάσεων. Έστω N το πλήθος των ζευγών βάσεων στην διπλή έλικα και $\mu - 1$, μ , $\mu + 1$ διαδοχικά ζεύγη βάσεων. Για την περιγραφή της μεταβίβασης του φορέα χρειαζόμαστε τις παραμέτρους: i) HOMO και LUMO επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και ii) παραμέτροι μεταβίβασης μεταξύ διαδοχικών ζευγών βάσεων.

Η κυματοσυνάρτηση του DNA θα περιγραφεί σαν γραμμικός συνδυασμός των καταστάσεων των ζευγών βάσεων του DNA με χρονοεξαρτώμενους συντελεστές.

$$\psi_{H/L}^{DNA}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}), \quad (1.46)$$

όπου $|A_{\mu}(t)|^2$ η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο ζεύγος βάσεων μ . Η κυματοσυνάρτηση ικανοποιεί την χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{H/L}^{DNA}}{\partial t} = \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA}. \quad (1.47)$$

Με αντικατάσταση της Εξ. (1.46) στην Εξ. (1.47) προκύπτει

$$i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}). \quad (1.48)$$

Πολλαπλασιάζω με $\psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}, t)$ και ολοκληρώνω, οπότε προκύπτει

$$i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \int d^3r \psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \int d^3r \psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) \quad (1.49)$$

Στην προσέγγιση ισχυρής δέσμεισης

$$\int d^3r \psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) = \delta_{\mu'\mu}, \quad (1.50)$$

οπότε

$$i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \delta_{\mu'\mu} = A_{\mu'}(t) \int d^3r \psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu \neq \mu'} A_{\mu}(t) \int d^3r \psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}). \quad (1.51)$$

Για $\mu = \mu'$

$$\int d^3r \psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \approx \int d^3r \psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp(\mu')} \psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) = E_{H/L}^{bp(\mu')}, \quad (1.52)$$

ενώ για $\mu \neq \mu'$ ορίζουμε

$$\int \psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) := t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}. \quad (1.53)$$

Άρα

$$i\hbar \frac{dA_{\mu'}}{dt} = E_{H/L}^{bp(\mu')} A_{\mu'}(t) + \sum_{\mu \neq \mu'} A_{\mu}(t) t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}. \quad (1.54)$$

Λόγω ισχυρής δέσμεισης τα $t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}$ δεν είναι μηδέν μόνο για διαδοχικά ζεύγη βάσεων, οπότε

$$i\hbar \frac{dA_{\mu'}}{dt} = E_{H/L}^{bp(\mu')} A_{\mu'} + t_{H/L}^{bp(\mu',\mu'-1)} A_{\mu'-1} + t_{H/L}^{bp(\mu',\mu'+1)} A_{\mu'+1}. \quad (1.55)$$

Ή ξαναλλάζοντας όνομα, για να μη γράφουμε τόνους...

$$i\hbar \frac{dA_{\mu}}{dt} = E_{H/L}^{bp(\mu)} A_{\mu} + t_{H/L}^{bp(\mu,\mu-1)} A_{\mu-1} + t_{H/L}^{bp(\mu,\mu+1)} A_{\mu+1}. \quad (1.56)$$

$E_{H/L}^{bp(\mu)}$ είναι ή η επιτόπια ενέργεια του ζεύγους βάσεων A-T ή η επιτόπια ενέργεια του ζεύγους βάσεων G-C για τις οποίες χρησιμοποιούμε τις τιμές του άρθρου [5]. Για τα ολοκληρώματα μεταπηδήσεως $t_{H/L}^{bp(\mu,\nu)}$ χρησιμοποιούμε τις τιμές του άρθρου [4].

Ακολουθία	$t_H^{bp}(meV)$	$t_L^{bp}(meV)$
AA \equiv TT	-20	-29
AT	35	0.5
AG \equiv CT	-30	3
AC \equiv GT	10	32
TA	50	2
TG \equiv CA	-10	17
TC \equiv GA	-110	-1
GG \equiv CC	-100	20
GC	10	-10
CG	-50	-8

Ζεύγος βάσεων B-DNA	E_H^{bp}	E_L^{bp}
A-T	-8.3	4.9
G-C	-8.0	4.5

1.5 Επίλυση χρονοεξαρτώμενου προβλήματος B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Τα παρακάτω μπορούν να βρεθούν αναλυτικά στις αναφορές [4, 10–12].

Η Εξ. (1.56) είναι ένα γραμμικό σύστημα διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης, το οποίο μπορεί να γραφτεί στη μορφή

$$\dot{\vec{x}}(t) = \tilde{\mathcal{A}}\vec{x}(t) \quad (1.57)$$

όπου $\tilde{\mathcal{A}}$ ένας $N \times N$ πίνακας που δεν εξαρτάται από το χρόνο και

$$\vec{x}(t) = \begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix}. \quad (1.58)$$

Το σύστημα θα λυθεί με την μέθοδο ιδιοανυσμάτων, δηλαδή αναζητώντας λύσεις της μορφής

$$\vec{x}(t) = \vec{v}e^{\tilde{\lambda}t}, \quad (1.59)$$

οπότε $\dot{\vec{x}}(t) = \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} \implies \tilde{\mathcal{A}}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} = \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} \implies$

$$\tilde{\mathcal{A}}\vec{v} = \tilde{\lambda}\vec{v}, \quad (1.60)$$

ενώ ονομάζοντας

$$\tilde{A} = -\frac{i}{\hbar}A \quad (1.61)$$

και

$$\tilde{\lambda} = -\frac{i}{\hbar}\lambda, \quad (1.62)$$

μπορούμε να γράψουμε

$$A\vec{v} = \lambda\vec{v}. \quad (1.63)$$

Αυτή είναι μια εξίσωση ιδιοτιμών - ιδιοανυσμάτων του πίνακα A , ο οποίος είναι ο πίνακας της Χαμιλτονιανής H . Η γενική λύση του συστήματος είναι

$$\vec{x}(t) = \sum_{k=1}^N c_k \vec{v}_k e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda_k t}, \quad (1.64)$$

όπου $\lambda_k = E_k$ είναι οι ιδιοτιμές (ιδιοενεργειες) και \vec{v}_k είναι τα ιδιοανύσματα του πίνακα $A = H$. Ο πίνακας της χαμιλτονιανής $A = H$ είναι ο

$$H = \begin{bmatrix} E_{H/L}^{bp(1)} & t_{H/L}^{bp(1,2)} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_{H/L}^{bp(2,1)} & E_{H/L}^{bp(2)} & t_{H/L}^{bp(2,3)} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t_{H/L}^{bp(N-1,N-2)} & E_{H/L}^{bp(N-1)} & t_{H/L}^{bp(N-1,N)} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t_{H/L}^{bp(N,N-1)} & E_{H/L}^{bp(N)} \end{bmatrix}. \quad (1.65)$$

Οι συντελεστές c_k προσδιορίζονται από τις αρχικές συνθήκες με τον ακόλουθο τρόπο. Ας υποθέσουμε πως η αρχική συνθήκη είναι η

$$\vec{x}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.66)$$

δηλαδή ότι ο φορέας τοποθετείται αρχικά στο πρώτο ζεύγος βάσεων. Ορίζουμε τον πίνακα $N \times N$ ιδιοανυσμάτων με στοιχεία τα ιδιοανύσματα της χαμιλτονιανής

$$V = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1k} & \dots & v_{1N} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2k} & \dots & v_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ v_{j1} & v_{j2} & \dots & v_{jk} & \dots & v_{jN} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ v_{N1} & v_{N2} & \dots & v_{Nk} & \dots & v_{NN} \end{bmatrix}, \quad (1.67)$$

όπου v_{jk} το j -οστό στοιχείο του k -οστού ιδιοανύσματος. Ο πίνακας c που αποτελείται από τους συντελεστές c_k , $k = 1, 2, \dots, N$, δίνεται από την σχέση

$$c = V^{-1}\vec{x}(0) \implies c = V^T\vec{x}(0), \quad (1.68)$$

επειδή $V^{-1} = V^T$ (ως ιδιότητα συμμετρικών πινάκων). Άρα,

$$c = \begin{bmatrix} v_{11} \\ v_{12} \\ \vdots \\ v_{1k} \\ \vdots \\ v_{1N} \end{bmatrix}. \quad (1.69)$$

Αυτή είναι η γραμμή του πίνακα ιδιοανυσμάτων, η οποία αντιστοιχεί στην θέση όπου τοποθετήθηκε αρχικά ο φορέας.

Συνοπτικά λοιπόν, η γενική λύση του προβλήματος μας είναι

$$\begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^N c_k \vec{v}_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} = \sum_{k=1}^N c_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \begin{bmatrix} v_{1k} \\ v_{2k} \\ \vdots \\ v_{Nk} \end{bmatrix}. \quad (1.70)$$

Από αυτή τη γενική λύση μπορούμε να ορίσουμε ορισμένα βασικά μεγέθη για την περιγραφή της μεταβίβασης του φορέα. Τα χαρακτηριστικά αυτά μεγέθη είναι:

1. Η πιθανότητα παρουσίας του φορέα στο j -οστό ζεύγος βάσεων

$$|A_j(t)|^2 = \left| \sum_{k=1}^N c_k v_{jk} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \right|^2, \quad (1.71)$$

οπότε για πραγματικά c_k και v_{jk} προκύπτει

$$|A_j(t)|^2 = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{jk}^2 + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{k'>k}^N c_k c_{k'} v_{jk} v_{jk'} \cos\left(\frac{E_{k'} - E_k}{\hbar} t\right). \quad (1.72)$$

2. Εφ' όσον δεν υπάρχουν εκφυλισμοί στις ιδιοενέργειες, η μέση χρονικά πιθανότητα παρουσίας του φορέα στο j -οστό ζεύγος βάσεων είναι

$$\langle |A_j(t)|^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T |A_j(t)|^2 dt = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{jk}^2 \quad (1.73)$$

3. Οι συχνότητες και οι περίοδοι μεταβίβασης του φορέα κατά μήκος του DNA

$$f_{kk'} = \frac{1}{T_{kk'}} = \frac{E_k - E_{k'}}{h}, k > k'. \quad (1.74)$$

Όπως βλέπουμε για μελετήσουμε τις συχνότητες, οφείλουμε να μελετήσουμε τις ιδιοενέργειες.

4. Το πλάτος Fourier, το οποίο αντιστοιχεί στην πιθανότητα εύρεσης του επιπλέον φορέα στο ζεύγος βάσεων j τη χρονική στιγμή t , $|A_j(t)|^2$,

$$|F_j(f)| = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{jk}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{k'=1(k'<k)}^N |c_k c_{k'} v_{jk} v_{jk'}| \delta(f - f_{kk'}), \quad (1.75)$$

όπου $2|c_k c_{k'} v_{jk} v_{jk'}|$ είναι το πλάτος Fourier της συχνότητας $f_{kk'}$.

5. Η μέση σταθμισμένη συχνότητα (weighted mean frequency, WMF) κάθε μονομερούς

$$f_{WM}^j = \frac{\sum_{k=1}^N \sum_{k'=1, k'<k}^N |c_k c_{k'} v_{jk} v_{jk'}| f_{kk'}}{\sum_{k=1}^N \sum_{k'=1, k'<k}^N |c_k c_{k'} v_{jk} v_{jk'}|}, \quad (1.76)$$

η οποία εκφράζει τη μέση συχνότητα ταλαντώσεως του φορέα στο μονομερές j .

6. Η ολική σταθμισμένη μέση συχνότητα (total weighted mean frequency, TWMF) του πολυμερούς

$$f_{TWM} = \sum_{j=1}^N f_{WM}^j \langle |A_j(t)|^2 \rangle, \quad (1.77)$$

η οποία εκφράζει τη μέση συχνότητα ταλαντώσεως του φορέα στο πολυμερές.

7. Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως (pure mean transfer rate), k_{ij} , ο οποίος εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο μεταβιβάζεται ο φορέας από το i -οστό ζεύγος βάσεων στο j -οστό. Ορίζεται ως

$$k_{ij} = \frac{\langle |A_j(t)|^2 \rangle}{t_{ij}}, \quad (1.78)$$

όπου t_{ij} είναι ο χρόνος στον οποίο η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα στο j -οστό ζεύγος βάσεων γίνεται ίση για πρώτη φορά με την μέση τιμή της. Ο t_{ij} υπολογίζεται εξισώνοντας

$$\langle |A_j(t)|^2 \rangle = |A_j(t)|^2. \quad (1.79)$$

8. Η ταχύτητα μεταβιβάσεως του φορέα u , η οποία ορίζεται ως το γινόμενο του ρυθμού k_{ij} επί την απόσταση μεταβιβάσεως από το μονομερές i στο μονομερές j , d_{ij} . Έτσι,

$$u_{ij} = k_{ij} d_{ij}. \quad (1.80)$$

1.6 Επίλυση χρονοανεξάρτητου προβλήματος B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Η χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA}(\mathbf{r}) = E^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA}(\mathbf{r}) \quad (1.81)$$

μπορεί να λυθεί θεωρώντας τη χρονοανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση του DNA, $\psi_{H/L}^{DNA}$, ως ένα γραμμικό συνδυασμό των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσεων του DNA με χρονοανεξάρτητους συντελεστές Γ_μ , δηλαδή

$$\psi_{H/L}^{DNA}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}). \quad (1.82)$$

$|\Gamma_\mu|^2$ είναι η πιθανότητα ο φορέας να βρίσκεται στο ζεύγος βάσεων μ . Επιλύοντας αναλυτικά, προκύπτει ένα πρόβλημα ισοδύναμο με το πρόβλημα ιδιοτιμών που είδαμε στην Εξ. 1.63, με

$$\vec{v} = \Gamma = \begin{bmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \vdots \\ \Gamma_\mu \\ \vdots \\ \Gamma_N \end{bmatrix}. \quad (1.83)$$

Δηλαδή $H\vec{v} = E\vec{v}$ ή $H\Gamma = E\Gamma$, όπου

$$H = \begin{bmatrix} E_{H/L}^{bp(1)} & t_{H/L}^{bp(1,2)} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_{H/L}^{bp(2,1)} & E_{H/L}^{bp(2)} & t_{H/L}^{bp(2,3)} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t_{H/L}^{bp(N-1,N-2)} & E_{H/L}^{bp(N-1)} & t_{H/L}^{bp(N-1,N)} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t_{H/L}^{bp(N,N-1)} & E_{H/L}^{bp(N)} \end{bmatrix}. \quad (1.84)$$

Γ είναι τα ιδιανύσματα της παραπάνω χαμιλτονιανής.

1.7 Περιοδικά πολυμερή τμήματα B-DNA

Μέχρι τώρα έχουν μελετηθεί τα πολυμερή [4, 10–16]

- Με μονάδα επανάληψης ένα μονομερές, δηλαδή τα poly(dG)-poly(dC) και poly(dA)-poly(dT) ή αλλιώς G..., A...
- Με μονάδα επανάληψης δύο ταυτόσημα μονομερή με τις πουρίνες χιαστί, δηλαδή τα GC..., CG..., AT..., TA...
- Με μονάδα επανάληψης δύο διαφορετικά μονομερή, δηλαδή τα AC..., CA..., CT..., TC..., AG..., GA..., GT..., TG...
- Με μονάδα επανάληψης τρία ταυτόσημα μονομερή, της μορφής GGC..., CCG..., AAT..., TTA...
- Με μονάδα επανάληψης τέσσερα ταυτόσημα μονομερή, της μορφής GGCC..., CCGG..., AATT..., TTAA...

- Με μονάδα επανάληψης έξι ταυτόσημα μονομερή, της μορφής
GGGCCC..., CCCGGG..., AAATTT..., TTTAAA...
- Με μονάδα επανάληψης οχτώ ταυτόσημα μονομερή, της μορφής
GGGGCCCC..., CCCCAGGG..., AAAATTTT..., TTTTAAAA...
- Με μονάδα επανάληψης δέκα ταυτόσημα μονομερή, της μορφής
GGGGGCCCC..., CCCCCGGGG..., AAAAAATTTT..., TTTTAAAAA...
- Με μονάδα επανάληψης είκοσι ταυτόσημα μονομερή, της μορφής
GGGGGGGGGGCCCCCCCC..., CCCCCCCCCCGGGGGGGGG...,
AAAAAAAAAATTTTTTTTTT..., TTTTTTTTTTTAAAAA...

Εμείς θα μελετήσουμε περιοδικά πολυμερή:

- Με μονάδα επανάληψης δύο διαφορετικά μονομερή, δηλαδή τα AC..., CA..., CT..., TC..., AG..., GA..., GT..., TG...
- Με μονάδα επανάληψης τέσσερα διαφορετικά μονομερή, της μορφής
GGAA..., AAGG..., AACC..., CCAA..., CCTT..., TTCC..., GGTT..., TTGG...
- Με μονάδα επανάληψης έξι διαφορετικά μονομερή, της μορφής
GGGAAA..., AAAGGG..., AAACCC..., CCCAAA...,
CCCTTT..., TTTCCC..., GGGTTT..., TTTGGG...
- Με μονάδα επανάληψης οχτώ διαφορετικά μονομερή, της μορφής
GGGGAAA..., AAAAGGG..., AAAACCC..., CCCAAA...,
CCCCTTT..., TTTTCCC..., GGGGTTT..., TTTTGGG...
- Με μονάδα επανάληψης δέκα διαφορετικά μονομερή, της μορφής
GGGGGAAAA..., AAAAAGGGG..., AAAAACCCC..., CCCCCAAAA...,
CCCCCTTTT..., TTTTTCCCC..., GGGGGTTTT..., TTTTTGGGG...
- Με μονάδα επανάληψης είκοσι διαφορετικά μονομερή, της μορφής
GGGGGGGGGGGAAAAAAAAA..., AAAAAAAAAAGGGGGGGGG...,
AAAAAAAAAACCCCCCCCC..., CCCCCCCCCCAAAAAAAAAA...,
TTTTTTTTTTTCCCCCCCC..., CCCCCCCCCCTTTTTTTTTT...,
GGGGGGGGGGTTTTTTTTT..., TTTTTTTTTTTGGGGGGGGG...

Η μελέτη αυτή συνεισέφερε στην εργασία [12].

Κεφάλαιο 2

ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ

2.1 Πίνακας Χαμιλτονιανής και αναλυτικές τιμές ιδιοτιμών

Ο Πίνακας της Χαμιλτονιανής

$$H = \begin{bmatrix} E_{H/L}^{bp(1)} & t_{H/L}^{bp(1,2)} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_{H/L}^{bp(2,1)} & E_{H/L}^{bp(2)} & t_{H/L}^{bp(2,3)} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t_{H/L}^{bp(N-1,N-2)} & E_{H/L}^{bp(N-1)} & t_{H/L}^{bp(N-1,N)} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t_{H/L}^{bp(N,N-1)} & E_{H/L}^{bp(N)} \end{bmatrix}, \quad (2.1)$$

είναι πίνακας 2-Toeplitz για τα υπό μελέτη πολυμερή με μονάδα επαναλήψεως 2 μονομερή, δηλαδή

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \gamma_2 & \alpha_1 & \beta_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}. \quad (2.2)$$

Για περιττά N οι ιδιοτιμές εκφράζονται αναλυτικά ενώ για άρτια N δεν υπάρχει συγκεκριμένος τύπος. Ωστόσο στο άρθρο [17] υπάρχει μια μέθοδος για την εύρεση ιδιοτιμών.

Οι ιδιοτιμές του πίνακα τάξης $2m + 1$ είναι το α_1 καθώς και οι λύσεις της εξίσωσης

$$(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda) - (\beta_1\gamma_1 + \sqrt{\beta_1\beta_2\gamma_1\gamma_2}P_r + \beta_2\gamma_2) = 0, \quad (2.3)$$

όπου

$$P_r = 2 \cos \frac{r\pi}{m+1}, r = 1, 2, \dots, m \quad (2.4)$$

είναι οι ρίζες των $p'_m(\mu)$, τα οποία ορίζονται με τους αναδρομικούς τύπους

$$p'_{m+1}(\mu) = \mu p'_m(\mu) - p'_{m-1}(\mu) \quad (2.5)$$

για μονάδα επαναλήψεως τριών μονομερών είναι

$$\begin{bmatrix} E_1 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t & E_1 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & t & E_1 & t' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t' & E_2 & t'' & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & t'' & E_2 & t'' & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t'' & E_2 & t''' & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t''' & E_1 & t & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E_1 & t & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & \ddots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{bmatrix}, \quad (2.13)$$

και ούτω καθεξής. Τέλος, απλώς αναφέρουμε πως αναλυτικές λύσεις μπορούν να επιτευχθούν στα πλαίσια της προσεγγίσεως του πίνακα μεταβιβάσεως (transfer matrix) [19].

2.2 Ιδιοφάσματα

Τα ιδιοφάσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1, τα έχουμε σχεδιάσει έχοντας υπολογίσει τις ιδιοενέργειες για κάθε τύπο πολυμερούς και για διάφορα μεγέθη του (από $N = 2$ μονομερή έως $N = 60$ μονομερή). Οι τιμές των ιδιοενεργειών υπολογίζονται με την μέθοδο που αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 1, με πρόγραμμα φτιαγμένο σε MATLAB.

Από τα διαγράμματα φαίνεται πως οι μισές ιδιοτιμές συγκεντρώνονται κοντά στην επιτόπια ενέργεια του ζεύγους G-C, ενώ οι υπόλοιπες μισές συγκεντρώνονται κοντά στην επιτόπια ενέργεια του ζεύγους A-T. $E_{G-C}^{HOMO} = -8.0$ eV και $E_{A-T}^{HOMO} = -8.3$ eV, ενώ $E_{G-C}^{LUMO} = -4.5$ eV και $E_{A-T}^{LUMO} = -4.9$ eV. Το πλήθος των υποζωνών του ιδιοφάσματος ταυτίζεται με τον αριθμό των μονομερών στην μονάδα επαναλήψεως. Επίσης, εμφανίζονται ενίοτε και κάποιες ιδιοτιμές εκτός υποζωνών, οι οποίες επαναλαμβάνονται με περιοδικό τρόπο.

Πιο συγκεκριμένα, στο πολυμερές GA..., η μονάδα επαναλήψεως έχει $T = 2$ μονομερή. Στην περιοχή HOMO, έχουμε δύο βασικές υποζώνες: μια κοντά στα -8.0 eV (επιτόπια ενέργεια ζεύγους G-C) με εύρος περίπου 0.03 eV και μία κοντά στα -8.3 eV (επιτόπια ενέργεια ζεύγους A-T) με εύρος περίπου 0.03 eV. Για $N = mT + 1$, $m = 2, 3, \dots$, έχουμε προεξοχές στα -8.0 eV. Εδώ μιλήσαμε για εύρος υποζωνών καθώς οι υποζώνες δεν έχουν γίνει τόσο λεπτές, όσο στα πολυμερή με μεγαλύτερη μονάδα επαναλήψεως, τα οποία θα σχολιάσουμε στη συνέχεια. Στην περιοχή LUMO, έχουμε δυο βασικές υποζώνες: μια κοντά στα -4.5 eV (επιτόπια ενέργεια ζεύγους G-C) και μία κοντά στα -4.9 eV (επιτόπια ενέργεια ζεύγους A-T). Εδώ δε μιλήσαμε για εύρος υποζωνών καθώς οι υποζώνες είναι πάρα πολύ λεπτές, μάλλον λόγω των μικρών παραμέτρων μεταβιβάσεως μεταξύ των ζευγών G-C και A-T στην περιοχή LUMO. Έτσι, η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο υποζωνών είναι μικρή κάτι που δεν συμβαίνει στην περιοχή HOMO για το GA....

Στο πολυμερές GGAA... η μονάδα επαναλήψεως έχει $T = 4$ μονομερή. Στην περιοχή HOMO, έχουμε υποζώνες κοντά στα -8.35 eV, -8.29 eV, -8.13 eV, -8.79 eV. Για $N = mT + 1$ μονομερή (δηλαδή m φορές το μέγεθος της ομάδας επαναλήψεως, όπου m φυσικός αριθμός, και

ένα επιπλέον μονομερές) παρατηρούνται προεξοχές στην ενέργεια -8.00 eV. Για $N = mT + 2$ μονομερή (δηλαδή m φορές την ομάδα επαναλήψεως και δύο επιπλέον μονομερή) παρατηρούνται προεξοχές στις ενέργειες -7.9 eV και -8.1 eV. Και τέλος για $N = mT + 3$, έχουμε προεξοχές στα -8.34 eV. Στην περιοχή LUMO έχουμε τις υποζώνες κοντά στα -4.48 eV, -4.52 eV, -4.87 eV, -4.93 eV. Για $N = mT + 1$ μονομερή (δηλαδή m φορές το μέγεθος της ομάδας επαναλήψεως, όπου m φυσικός αριθμός, και ένα επιπλέον μονομερές) παρατηρούνται προεξοχές στην ενέργεια -4.5 eV. Και τέλος για $N = mT + 3$ έχουμε προεξοχές στα -4.9 eV.

Στο πολυμερές GGGAAA... η μονάδα επαναλήψεως έχει $T = 6$ μονομερή. Στην περιοχή HOMO έχουμε υποζώνες κοντά στα -7.85 eV, -7.97 eV, -8.14 eV, -8.28 eV, -8.32 eV και -8.35 eV. Για $N = mT + 1$ μονομερή παρατηρούνται προεξοχές στην ενέργεια -8.00 eV. Για $N = mT + 2$ μονομερή παρατηρούνται προεξοχές στις ενέργειες -7.9 eV και -8.1 eV. Και για $N = mT + 3$ έχουμε προεξοχές στα -8.00 eV και -8.15 eV (λίγο κάτω από την υποζώνη κοντά στο -8.14 eV). Ακόμα για $N = mT + 4$ έχουμε προεξοχές στα -8.34 eV (ελάχιστα πάνω από την υποζώνη κοντά στα -8.35 eV). Τέλος για $N = mT + 5$ έχουμε προεξοχές στα -8.29 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -8.28 eV). Στην περιοχή LUMO έχουμε υποζώνες κοντά στα -4.94 eV, -4.90 eV, -4.86 eV, -4.53 eV, -4.5 eV και -4.47 eV. Για $N = mT + 2$ μονομερή παρατηρούνται προεξοχές στις ενέργειες -4.52 eV (ελάχιστα πάνω από την υποζώνη κοντά στα -4.53 eV). Τέλος για $N = mT + 5$ έχουμε προεξοχές κοντά στα -4.87 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -4.86 eV) και στα -4.93 eV (ελάχιστα πάνω από την υποζώνη κοντά στα -4.94 eV).

Στο πολυμερές GGGGAAAA... η μονάδα επαναλήψεως έχει $T = 8$ μονομερή. Στην περιοχή HOMO έχουμε υποζώνες κοντά στα -7.834 eV, -7.926 eV, -8.046 eV, -8.154 eV, -8.271 eV, -8.298 eV, -8.326 eV και -8.349 eV. Για $N = mT + 1$ μονομερή παρατηρούνται προεξοχές στα -7.997 eV. Για $N = mT + 2$ μονομερή παρατηρούνται προεξοχές στα -8.097 eV, -7.899 eV. Και για $N = mT + 3$ έχουμε προεξοχές στα -7.858 eV, -7.999 eV και -8.14 eV (λίγο πάνω από την υποζώνη -8.154 eV). Ακόμα, για $N = mT + 4$ έχουμε προεξοχές κοντά στα -7.937 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη -7.926 eV) στα -8.06 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -8.046 eV) και στα -8.161 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -8.154 eV). Ακόμα, για $N = mT + 5$ έχουμε προεξοχές κοντά στα -8.339 eV. Για $N = mT + 6$ έχουμε προεξοχές κοντά στα -8.293 eV. Και τέλος για $N = mT + 7$ έχουμε προεξοχές κοντά στα -8.277 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -8.271 eV) και στα -8.314 eV (ελάχιστα πάνω από την υποζώνη κοντά στα -8.326 eV). Στην περιοχή LUMO έχουμε υποζώνες κοντά στα -4.468 eV, -4.488 eV, -4.512 eV, -4.532 eV, -4.853 eV, -4.882 eV, -4.918 eV και -4.947 eV. Για $N = mT + 1$ μονομερή παρατηρούνται προεξοχές στα -4.500 eV (ανάμεσα στις υποζώνες κοντά στα -4.488 eV και -4.512 eV). Για $N = mT + 2$ μονομερή παρατηρούνται προεξοχές στα -4.480 eV (ανάμεσα στις υποζώνες κοντά στα -4.468 eV, -4.488 eV) και -4.520 eV (ανάμεσα στις υποζώνες κοντά στα -4.512 eV, -4.532 eV). Και για $N = mT + 3$ έχουμε προεξοχές στα -4.500 eV. Ακόμα για $N = mT + 5$ έχουμε προεξοχές κοντά στα -4.500 eV. Για $N = mT + 6$ έχουμε προεξοχές κοντά στα -4.871 eV (ελάχιστα πάνω από την υποζώνη κοντά στα -4.882 eV) και στα -4.929 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -4.918 eV). Και τέλος για $N = mT + 7$ έχουμε προεξοχές στα -4.900 eV.

Στο πολυμερές GGGGGAAAAA... η μονάδα επαναλήψεως έχει $T = 10$ μονομερή. Στην περιοχή HOMO έχουμε υποζώνες στα -7.827 eV, -7.892 eV, -7.986 eV, -8.089 eV, -8.168

eV, -8.267 eV, -8.286 eV, -8.309 eV, -8.331 eV και -8.349 eV. Για $N = mT + 1$ μονομερή παρατηρούνται προεξοχές στα -7.997 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -7.986 eV). Για $N = mT + 2$ μονομερή παρατηρούνται προεξοχές στα -7.899 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -7.892 eV) και στα -8.098 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -8.089 eV). Για $N = mT + 3$ έχουμε προεξοχές στα -7.858 eV, -7.999 eV (λίγο κάτω από την υποζώνη κοντά στα -7.986 eV) και -8.140 eV. Ακόμα, για $N = mT + 4$ έχουμε προεξοχές στα -7.838 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -7.827 eV), στα -8.161 eV (ελάχιστα πάνω από την υποζώνη κοντά στα -8.168 eV), στα -7.937 eV και στα -8.060 eV. Ακόμα, για $N = mT + 5$ έχουμε προεξοχές στα -7.899 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -7.892 eV), στα -7.999 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -7.986 eV), στα -8.099 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -8.089 eV) και στα -8.173 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -8.168 eV). Για $N = mT + 6$ έχουμε προεξοχές στα -8.339 eV (λίγο πάνω από τη υποζώνη κοντά στα -8.349 eV). Για $N = mT + 7$ έχουμε προεξοχές στα -8.314 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -8.309 eV) και στα -8.293 eV (λίγο κάτω από την υποζώνη κοντά στα -8.286 eV). Για $N = mT + 8$ έχουμε προεξοχές στα -8.277 eV (ανάμεσα στις υποζώνες κοντά στα -8.267 eV και -8.286 eV). Και τέλος, για $N = mT + 9$ έχουμε προεξοχές στα -8.270 eV (ελάχιστα κάτω από την υποζώνη κοντά στα -8.267 eV), στα -8.325 eV (λίγο πάνω από την υποζώνη κοντά στα -8.331 eV) και στα -8.296 eV. Στην περιοχή LUMO έχουμε υποζώνες κοντά στα -4.465 eV, -4.480 eV, -4.50 eV, -4.520 eV, -4.535 eV, -4.850 eV, -4.871 eV, -4.900 eV, -4.929 eV και -4.950 eV. Για $N = mT + 3$ έχουμε προεξοχές στα -4.472 eV και -4.528 eV. Ακόμα για $N = mT + 4$ έχουμε προεξοχές στα -4.468 eV, -4.532 eV, -4.88 eV και -4.512 eV. Και τέλος για $N = mT + 9$ έχουμε προεξοχές στα -4.853 eV, -4.882 eV, -4.918 eV και -4.947 eV.

Στο πολυμερές GGGGGGGGGGAAAAAAAAAAAA... η μονάδα επαναλήψεως έχει $T = 20$ μονομερή. Στην περιοχή HOMO έχουμε υποζώνες κοντά στα -7.808 eV, -7.830 eV, -7.866 eV, -7.912 eV, -7.965 eV, -8.021 eV, -8.076 eV, -8.126 eV, -8.165 eV, -8.191 eV, -8.262 eV, -8.267 eV, -8.276 eV, -8.286 eV, -8.298 eV, -8.311 eV, -8.322 eV, -8.331 eV, -8.338 eV και -8.349 eV. Στο συγκεκριμένο ιδιόφασμα οι υποζώνες είναι πάρα πολύ κοντά μεταξύ άρα και οι προεξοχές (που διατηρούν το χαρακτηριστικό της περιοδικής εμφάνισης για $N = mT + 1, mT + 2, \dots, mT + 19$) είναι πάρα πολύ κοντά στις υποζώνες. Στην περιοχή LUMO έχουμε υποζώνες κοντά στα -4.462 eV, -4.466 eV, -4.474 eV, -4.483 eV, -4.494 eV, -4.506 eV, -4.517 eV, -4.526 eV, -4.534 eV, -4.538 eV, -4.844 eV, -4.851 eV, -4.862 eV, -4.876 eV, -4.892 eV, -4.908 eV, -4.924 eV, -4.938 eV, -4.949 eV και -4.956 eV. Εμφανίζονται προεξοχές περιοδικά για $N = mT + 3, \dots, mT + 9$ κοντά στις υποζώνες που είναι συγκεντρωμένες γύρω από την επιτόπια ενέργεια του ζεύγους G-C. Επίσης εμφανίζονται προεξοχές περιοδικά για $N = mT + 12, mT + 19$ κοντά στις υποζώνες που είναι συγκεντρωμένες γύρω από την επιτόπια ενέργεια του ζεύγους A-T. Παρατηρούμε πως δεν έχουμε καθόλου προεξοχές στην περιοχή -4.538 eV έως -4.844 eV. Σε αντίθεση με την περιοχή HOMO, εδώ οι υποζώνες που έχουν συγκεντρωθεί γύρω από τα -4.5 eV δεν πλησιάζουν με αυτές που έχουν συγκεντρωθεί γύρω από τα -4.9 eV.

Επίσης, ας παρατηρήσουμε πως τα ιδιοφάσματα στον οριζόντιο άξονα ξεκινούν από $N = 2$, οπότε στα πολυμερή εκτός του GA... δεν έχουμε συμπληρώσει την μονάδα επαναλήψεως. Τότε, από $N = 2$ έως $N = T/2$ (το ήμισυ της μονάδας επαναλήψεως) έχουμε το ιδιόφασμα του polydG-polydC ή G.... Αφού συμπληρώσουμε το ήμισυ της μονάδας επαναλήψεως, προστίθενται

στο μακρομόριο μας ζεύγη βάσεων A-T και έχουμε πια και ιδιοενέργειες κοντά στην επιτόπια ενέργεια του ζεύγους βάσεων A-T. Όμως, δεν μπορούμε να πούμε πως πλέον είναι σαν να έχουμε ένα polydG-polydC μαζί με ένα polydA-polydT καθώς έχουμε αλληλεπίδραση μεταξύ των υποζωνών. Όσο αυξάνουμε την μονάδα επαναλήψεως, η συγκέντρωση γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες είναι πιο ομοιόμορφη. Παρατηρούμε πως στο GA... (HOMO περιοχή), στο κάτω ήμισυ του διαγράμματος, οι ενέργειες δεν κατανέμονται ομοιόμορφα γύρω από το -8.3 eV, απλώς συγκεντρώνονται κοντά του. Ενώ για το GGGGGGGGGGAAAAAAAAAAAA...(HOMO περιοχή), όπου η μονάδα επαναλήψεως είναι $N = 20$ μονομερή, φαίνεται η κατανομή να είναι στο κάτω ήμισυ του διαγράμματος πιο ομοιόμορφη γύρω από το -8.3 eV (επιτόπια ενέργεια ζεύγους A-T). Στις LUMO περιοχές, λόγω των μικρών παραμέτρων μεταβιβάσεως μεταξύ των διαφορετικών ζευγών βλασεων, είναι πιο ομοιόμορφη η συγκέντρωση των ιδιοτιμών γύρω από τις δυο επιτόπιες ενέργειες. Όσο πιο δύσκολη η μεταβίβαση φορέα μεταξύ των διαφορετικών ζευγών βάσεων, τόσο πιο ευσταθής είναι η προσέγγιση πως είναι σαν να έχουμε τμήματα polydG-polydC και polydA-polydT ενωμένα, καθώς σε αυτή την περίπτωση αλληλεπιδρούν λιγότερο μεταξύ τους.

Τα όρια των ιδιοφασμάτων καθορίζονται από τα όρια των ιδιοφασμάτων polydG-polydC και polydA-polydT. Το άνω όριο για τις ενέργειες είναι το όριο του polydG-polydC και το κάτω όριο είναι το όριο του polydA-polydT.

2.3 Πυκνότητα Καταστάσεων

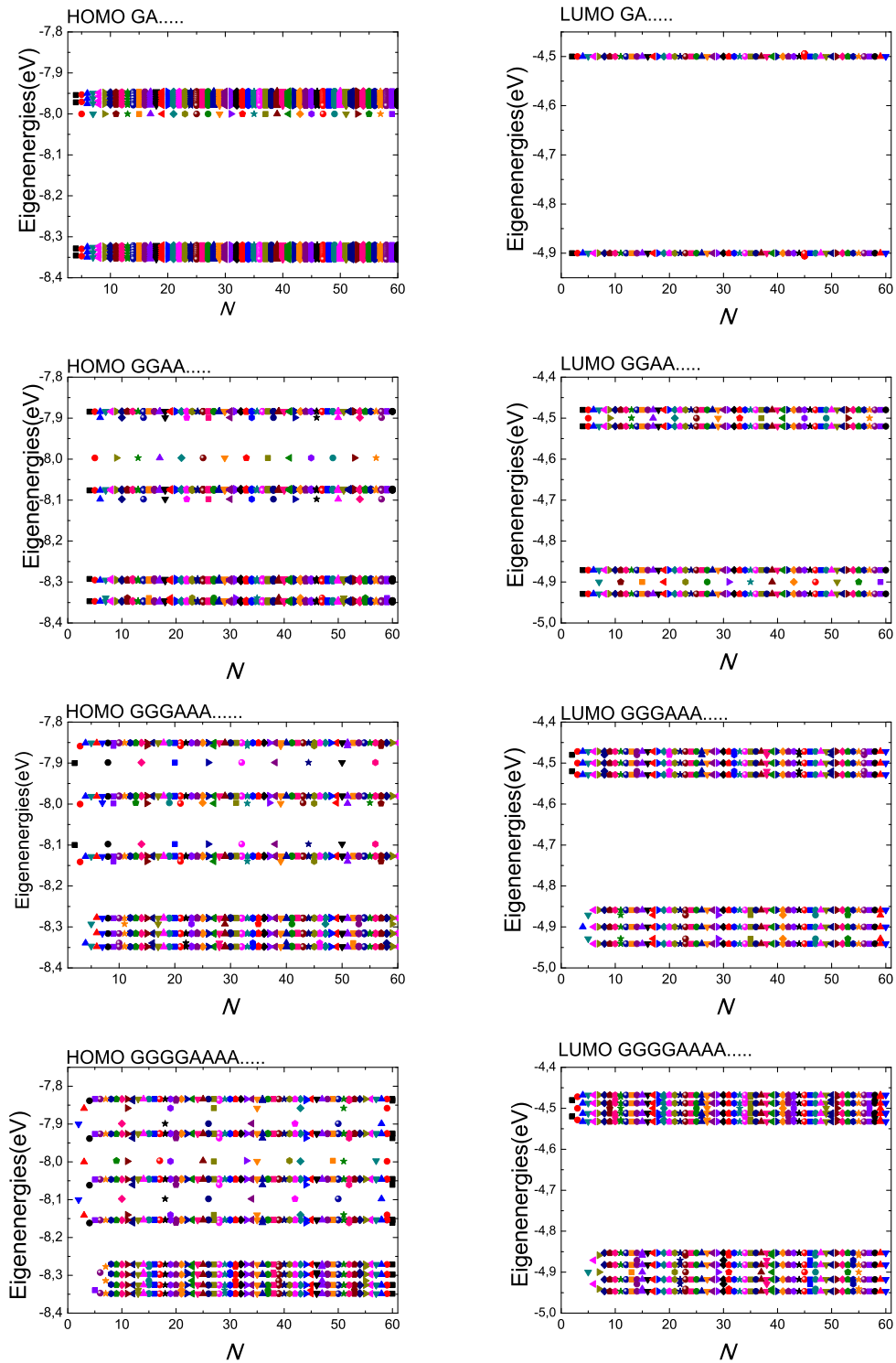
Πυκνότητα καταστάσεων είναι ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων σε μια ενεργειακή περιοχή (E έως $E + dE$). Η πυκνότητα καταστάσεων δίνεται από την σχέση

$$g(E) = \sum_{k=1}^N \delta(E - E_k), \quad (2.14)$$

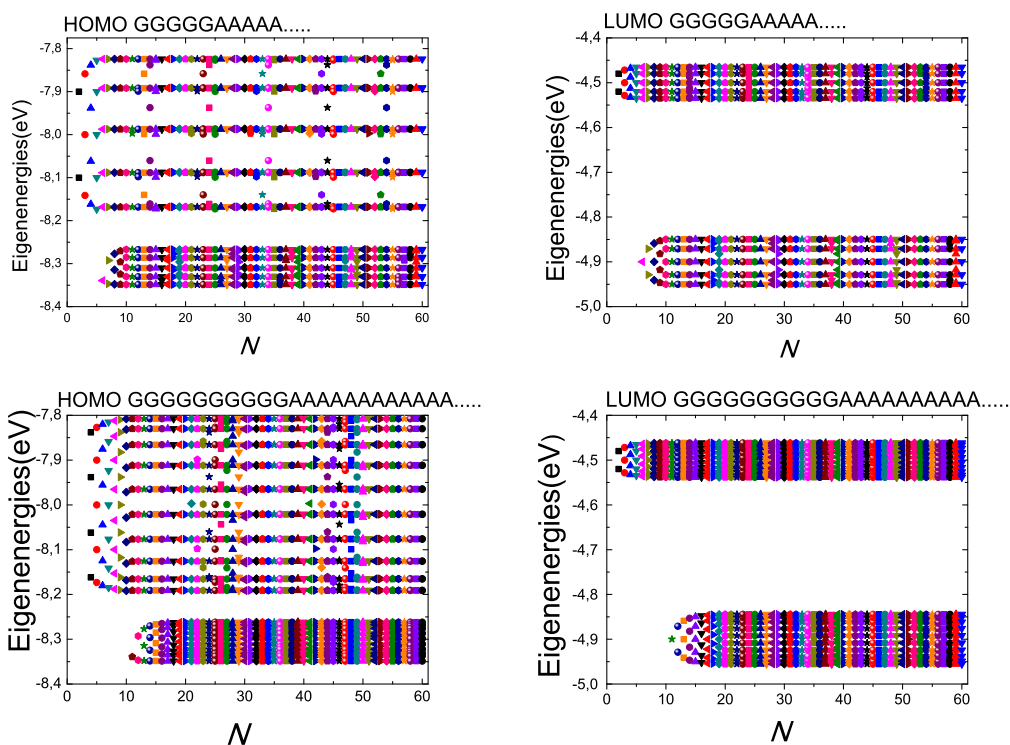
όπου $k = 1, 2, \dots, N$. Από τα ιδιοφάσματα μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα καταστάσεων. Έπειτα μπορούμε να κατασκευάσουμε διαγράμματα όπου θα παρουσιάζεται η πυκνότητα καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας. Για μικρό αριθμό N διακρίνουμε ενεργειακές στάθμες, ενώ όσο αυξάνουμε τον αριθμό των μονομερών N αυτές εκφυλίζονται σε υποζώνες.

Έχουμε φτιάξει διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων στο Σχήμα 2.2 για μεγάλο αριθμό μονομερών, $N = 10000$, ώστε οι καμπύλες που προκύπτουν να είναι ομαλές. Επίσης έχουμε επιλέξει στο πρόγραμμα (MATLAB) με τη βοήθεια του οποίου παίρνουμε τα διαγράμματα, την ακρίβεια διαμερίσεως 10000 παραθύρων. Έχουμε χρησιμοποιήσει λογαριθμική κλίμακα στον κατακόρυφο άξονα και κοινή κλίμακα στον οριζόντιο για το κάθε πολυμερές όταν είμαστε στην HOMO περιοχή και αντίστοιχα κοινή κλίμακα όταν είμαστε στην LUMO περιοχή.

Παρατηρούμε πάλι ότι το πλήθος των υποζωνών είναι ίδιο με το πλήθος των μονομερών στην μονάδα επαναλήψεως, άρα αυξάνοντας την μονάδα επαναλήψεως αυξάνονται και οι υποζώνες. Επίσης, βλέπουμε πάλι πως οι καταστάσεις κατανέμονται σε ενέργειες που είναι κοντά στις επιτόπιες ενέργειες των ζευγών A-T και G-C.



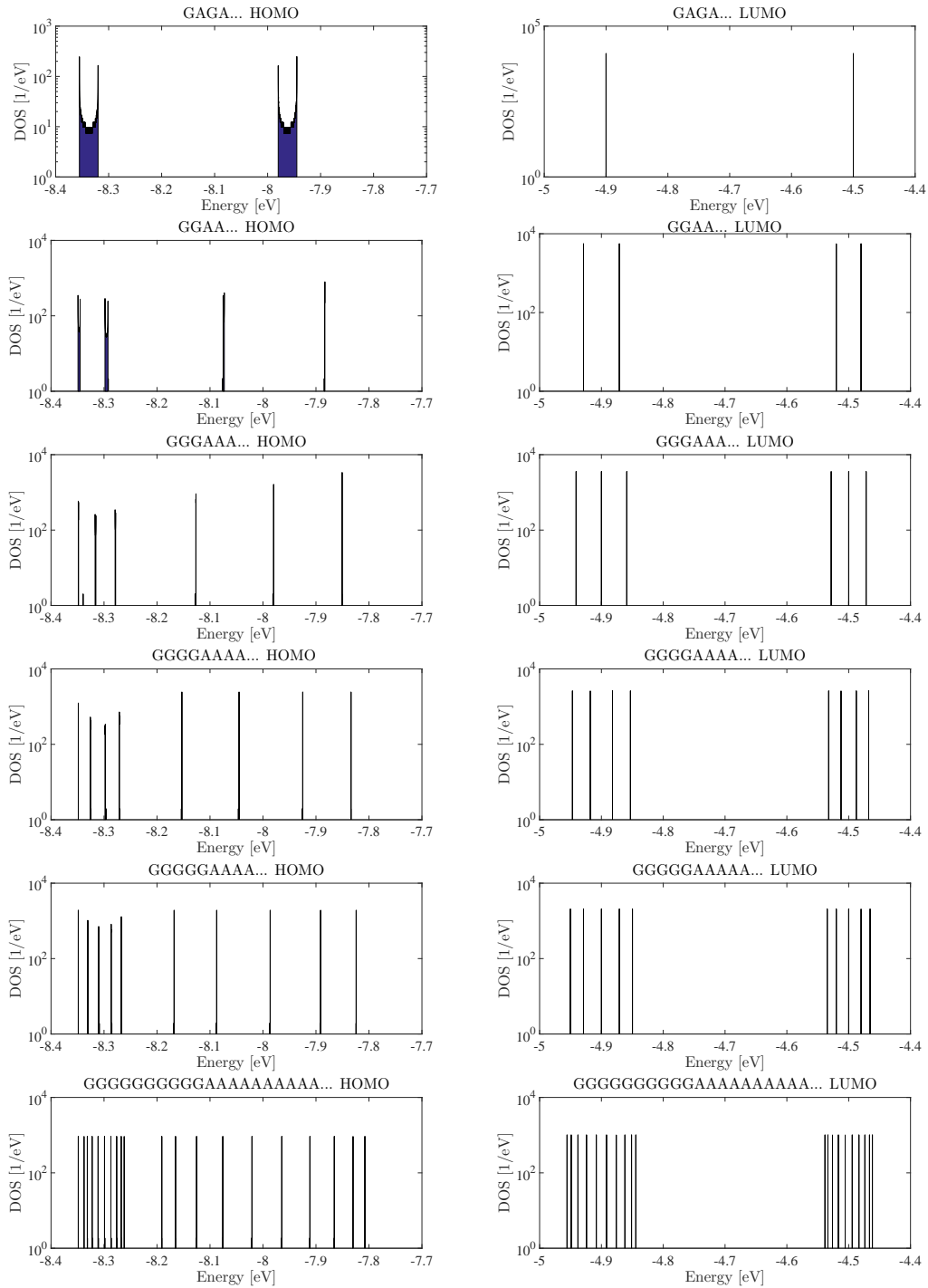
Σχήμα 2.1: Τα ιδιοφάσματα των πολυμερών $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$, για τη HOMO (αριστερά) και τη LUMO (δεξιά) περιοχή. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



Σχήμα 2.1: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Τα ιδιοφάσματα των πολυμερών $(G_nA_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$, για τη HOMO (αριστερά) και τη LUMO (δεξιά) περιοχή.

Οι υποζώνες που εμφανίζονται έχουν ανάμεσα τους ενεργειακά χάσματα. Όσο αυξάνουμε το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως, όπως είναι επόμενο, έχουμε περισσότερες υποζώνες με μικρότερα κενά μεταξύ τους άρα και μικρότερα ενεργειακά χάσματα. Οι υποζώνες που είναι κατανεμημένες γύρω από την επιτόπια ενέργεια του G-C πλησιάζουν αρκετά με τις υπόλοιπες μισές που είναι κατανεμημένες γύρω από την επιτόπια ενέργεια του A-T ειδικά για πολυμερές με μονάδα επαναλήψεως $N = 20$ για την HOMO περιοχή. Στην LUMO περιοχή, μειώνονται μεν τα ενεργειακά χάσματα μεταξύ των υποζωνών που είναι κατανεμημένες γύρω από την επιτόπια ενέργεια του G-C και αντιστοιχα μεταξύ των υποζωνών που είναι κατανεμημένες γύρω από την επιτόπια ενέργεια του A-T, όμως οι υποζώνες γύρω από το G-C δεν πλησιάζουν με τις υποζώνες γύρω από το A-T. Αυτό συμβαίνει διότι στις LUMO περιοχές οι παράμετροι μεταβίβασης είναι πολύ μικρές, πιο μικρές από τις αντίστοιχες των HOMO περιοχών.

Επειδή οι υποζώνες μας είναι πολύ λεπτές, ιδιαίτερα στην περιοχή LUMO, οι ανωμαλίες Van Hove στα άκρα των υποζωνών δεν είναι ευδιάκριτες. Όσο αυξάνουμε το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως, τόσο πιο στενές και δυσδιάκριτες είναι οι υποζώνες. Επειδή τα εύρη των υποζωνών μικραίνουν, αυτές φαίνονται όλο και πιο υψηλές, με αποτέλεσμα σε κάποιες περιπτώσεις να εκτινάσσονται και η κλίμακα των διαγραμμάτων μας για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ως λογαριθμική.



Σχήμα 2.2: Πυκνότητες καταστάσεων για την HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) περιοχή συναρτήσεως της ενέργειας, για τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$, για $N = 10000$ και για αριθμό παραθύρων διαμερίσεως 10000.

2.4 Ενεργειακό χάσμα

Το ενεργειακό χάσμα ενός μονομερούς είναι η διαφορά των ενεργειών LUMO και HOMO του μονομερούς. Στην ενότητα 2.2 παρουσιάσαμε τα διαγράμματα των ιδιοενεργειών των περιοχών HOMO και LUMO συναρτήσει του μεγέθους του πολυμερούς N για τα υπό μελέτη πολυμερή. Από τα διαγράμματα αυτά υπολογίζουμε τη διαφορά της ανώτερης στάθμης της περιοχής HOMO από την κατώτερη στάθμη της περιοχής LUMO, η οποία αποτελεί το ενεργειακό χάσμα του πολυμερούς. Για μεγάλο N τα ενεργειακά χάσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Τα ενεργειακά χάσματα των υπό μελέτη πολυμερών που προκύπτουν για μεγάλο N .

Τύπος Πολυμερούς	Ενεργειακό Χάσμα (eV)
GA...	3.045
GGAA...	2.954
GGGAAA...	2.910
GGGGAAAA...	2.887
GGGGGAAAAA...	2.874
GGGGGGGGGGGAAAAAAAAA...	2.852
ένωση G...A...	2.843

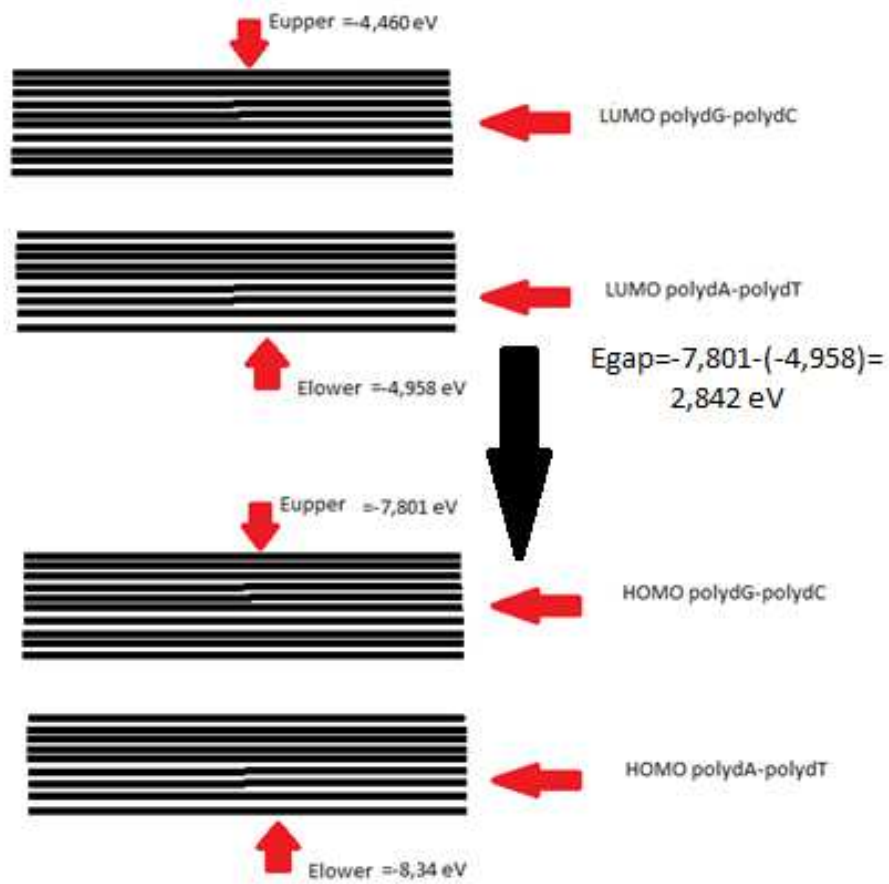
Όσο αυξάνουμε το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως, το ενεργειακό χάσμα μικραίνει και τείνει να προσεγγίσει το ενεργειακό χάσμα της ένωσης ενός polydG-polydC και ενός polydA-polydT. Αυτό προκύπτει εάν από τη χαμηλότερη ενέργεια LUMO του polydA-polydT (είναι χαμηλότερη από την χαμηλότερη ενέργεια LUMO του polydG-polydC) αφαιρέσουμε την υψηλότερη ενέργεια HOMO του polydG-polydC (είναι υψηλότερη από την υψηλότερη ενέργεια HOMO του polydA-polydT). Δηλαδή,

$$E_g(\text{ένωση } G...A...) = -4.958\text{eV} - (-7.801\text{eV}) = 2.843\text{eV}. \quad (2.15)$$

Αυτά παριστάνονται στο Σχήμα 2.3.

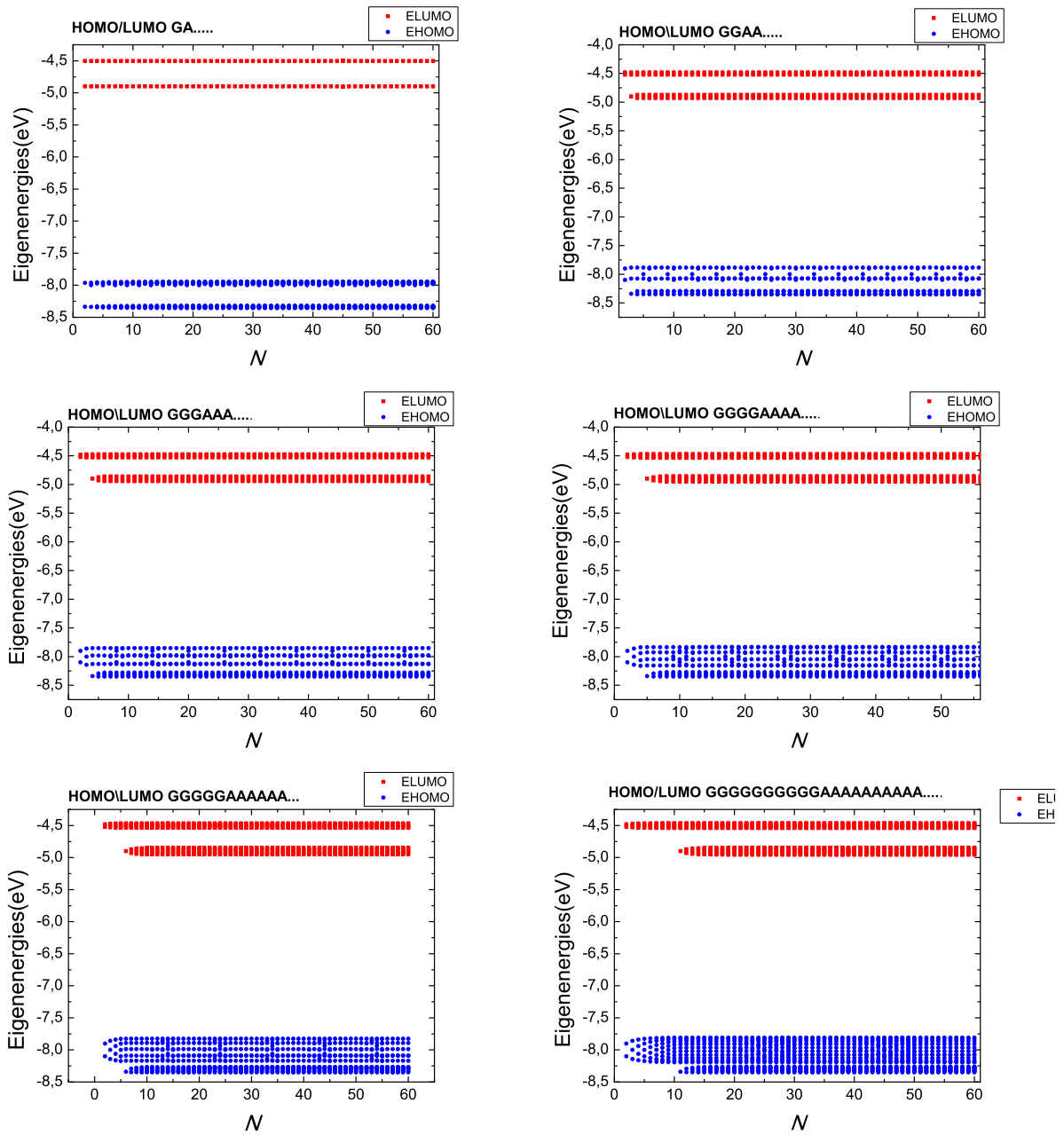
Στα διαγράμματα του Σχήματος 2.4 έχουμε ενώσει τα ιδιοφάσματα των περιοχών HOMO και LUMO ώστε να είναι ευδιάκριτο το ενεργειακό χάσμα κάθε πολυμερούς. Με μπλε χρώμα παριστάνουμε τις περιοχές HOMO, ενώ με κόκκινο χρώμα τις περιοχές LUMO.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 2.5 εικονίζονται τα όρια των ζωνών των περιοχών HOMO και LUMO. Όπως φαίνεται, αυξάνοντας το πλήθος των μονομερών της μονάδας επαναλήψεως, πλατύνουν τα όρια των ζωνών. Στο τέλος καταλήγουν στα όρια της ένωσης ενός polydG-polydC και ενός polydA-polydT. Αυτή η προσέγγιση ισχύει γιατί τα τμήματα που αποτελούνται από ζεύγη G-C δεν αλληλεπιδρούν έντονα με τα τμήματα που αποτελούνται από ζεύγη A-T, παρά μόνο στα σημεία της ακολουθίας GA και AG.

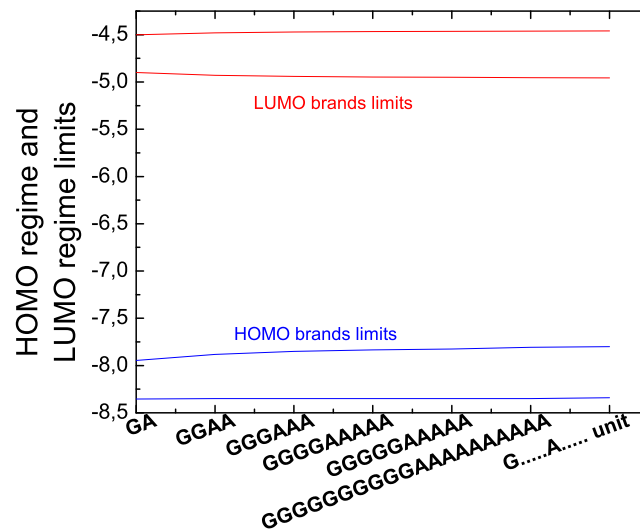


Σχήμα 2.3: Παριστάνονται, σχηματικά και όχι υπό κλίμακα, οι ενεργειακές ζώνες των πολυμερών polydG-polydC (G...) και polydA-polydT (A...) καθώς και το ενεργειακό χάσμα της ένωσης ενός polydG-polydC και ενός polydA-polydT.

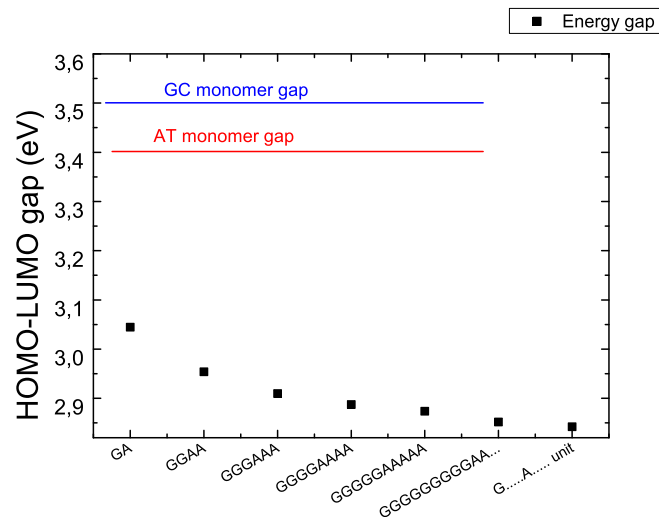
Το ίδιο διαπιστώνουμε και στο Σχήμα 2.6, όπου φαίνεται πως με την αύξηση της μονάδας επαναλήψεως το ενεργειακό χάσμα μειώνεται σημαντικά μέχρι να καταλήξει στο ενεργειακό χάσμα της ένωσης ενός polydG-polydC και ενός polydA-polydT.



Σχήμα 2.4: Οι ιδιοενέργειες των περιοχών HOMO και LUMO συναρτήσει του μεγέθους των πολυμερών $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$ και $m = 1, 2, 3, \dots$



Σχήμα 2.5: Τα όρια των ζωνών HOMO και LUMO των πολυμερών $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$ και $m = 1, 2, 3, \dots$ καθώς και της ένωσης ενός *polydG-polydC* και ενός *polydA-polydT*.



Σχήμα 2.6: Τα ενεργειακά χάσματα των πολυμερών $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$ και $m = 1, 2, 3, \dots$ καθώς και της ένωσης ενός *polydG-polydC* και ενός *polydA-polydT*. Επίσης, φαίνεται το ενεργειακό χάσμα του μονομερούς G-C και του μονομερούς A-T

Κεφάλαιο 3

ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΕΣ

3.1 Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης φορέα σε ένα ζεύγος βάσεων

Από την λύση του χρονοεξαρτώμενου προβλήματος

$$\begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^N c_k \vec{v}_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} = \sum_{k=1}^N c_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \begin{bmatrix} v_{11} \\ v_{12} \\ \vdots \\ v_{1k} \\ \vdots \\ v_{1N} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

υπολογίζουμε την

$$|A_j(t)|^2 = \left| \sum_{k=1}^N c_k v_{jk} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \right|^2 \quad (3.2)$$

$$|A_j(t)|^2 = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{jk}^2 + 2 \sum_{k>k'=1}^N \sum_{k'=1}^N c_k c_{k'} v_{jk} v_{ik'} \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right), \quad (3.3)$$

έχοντας υποθέσει τα c_k και v_{jk} πραγματικά. Μπορούμε να υπολογίσουμε τη μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης φορέα στο j -οστό ζεύγος βάσεων

$$\langle |A_j(t)|^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} |A_j(t)|^2 dt = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{jk}^2, \quad (3.4)$$

πράγμα που ισχύει αν δεν υπάρχει εκφυλισμός ($E_k = E_{k'}$). Οι συντελεστές c_k είναι περιέχουν την εξάρτηση από τις αρχικές συνθήκες.

Για να δούμε μια εικόνα του ποιες είναι περίπου οι μέσες πιθανότητες σε κάθε μονομερές του πολυμερούς για κάθε τύπο πολυμερούς θα θεωρήσουμε ως αρχική συνθήκη $A_1(0) = 1$ και

$A_j(0) = 0$ για $j = 2, 3, \dots, N$. Δηλαδή για χρόνο $t = 0$ τοποθετούμε τον φορέα στο πρώτο ζεύγος βάσεων. Έτσι προσδιορίζουμε τους συντελεστές c_k

$$c = \begin{bmatrix} v_{11} \\ v_{12} \\ \vdots \\ v_{1k} \\ \vdots \\ v_{1N} \end{bmatrix}. \quad (3.5)$$

Αυτή είναι η γραμμή του πίνακα ιδιοανυσμάτων που αντιστοιχεί στην θέση που τοποθετήθηκε αρχικά ο φορέας. Εδώ ο φορέας τοποθετήθηκε στο πρώτο ζεύγος βάσεων και ως εκ τούτου είναι η πρώτη γραμμή του πίνακα ιδιοανυσμάτων. Εφόσον έχουμε και τους συντελεστές c_k τότε

$$\langle |A_j(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{jk}^2 = \sum_{k=1}^N v_{1k}^2 v_{jk}^2. \quad (3.6)$$

Αν αλλάξουμε την αρχική συνθήκη, το οποίο το κάνουμε διότι μας προσφέρει ενδιαφέροντα συμπεράσματα, τότε ο τύπος αλλάζει. Αν για παράδειγμα τοποθετήσουμε τον φορέα αρχικά στο 2ο μονομερές $A_2(0) = 1$ και $A_j(0) = 0$ για $j = 1, 3, 4, \dots, N$, τότε

$$c = \begin{bmatrix} v_{21} \\ v_{22} \\ \vdots \\ v_{2k} \\ \vdots \\ v_{2N} \end{bmatrix}, \quad (3.7)$$

και

$$\langle |A_j(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{jk}^2 = \sum_{k=1}^N v_{2k}^2 v_{jk}^2.$$

Αν αρχικά το τοποθετήσουμε στο λ -οστό μονομερές, τότε $A_\lambda(0) = 1$ και $A_j(0) = 0$ για $j = 1, 2, \dots, \lambda - 1, \lambda + 1, \dots, N$, τότε

$$c = \begin{bmatrix} v_{\lambda 1} \\ v_{\lambda 2} \\ \vdots \\ v_{\lambda k} \\ \vdots \\ v_{\lambda N} \end{bmatrix}. \quad (3.8)$$

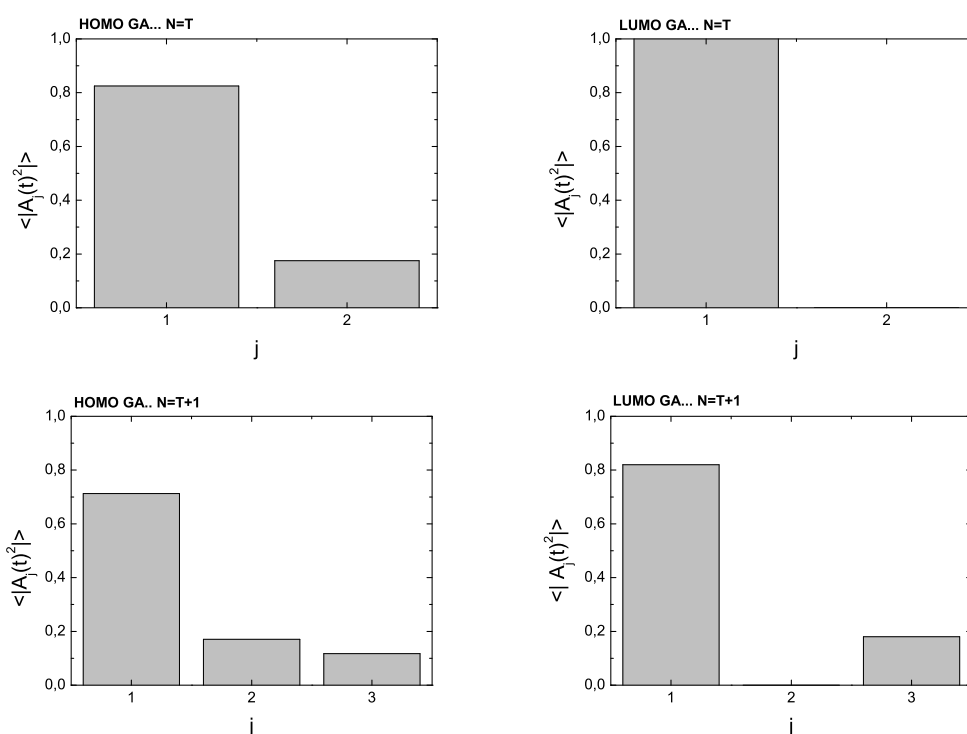
και

$$\langle |A_j(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{jk}^2 = \sum_{k=1}^N v_{\lambda k}^2 v_{jk}^2 \quad (3.9)$$

3.2 Αρχική τοποθέτηση στο πρώτο μονομερές

Ας δούμε, για αυξανόμενο μέγεθος πολυμερούς, αποτελούμενο από T (μια μονάδα επαναλήψεως) έως $2T - 1$ μονομερή, ποιές είναι οι μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε μονομερές, για κάθε τύπο πολυμερούς. Με αρχική συνθήκη την τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο ζεύγος βάσεων, έχουμε:

3.2.1 Πολυμερές GA...



Σχήμα 3.1: Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στο πολυμερές GA...

Παρατηρούμε πως ο φορέας έχει μικρή πιθανότητα να μεταβιβαστεί από το ζεύγος βάσεων G-C, όπου βρίσκεται αρχικά, στο επόμενο ζεύγος βάσεων A-T. Ειδικά στην περιοχή LUMO η πιθανότητα για το διμερές ($N = T$) είναι σχεδόν μηδενική και ο φορέας εγκλωβίζεται στο πρώτο ζεύγος βάσεων. Αυτό πιθανότατα γίνεται διότι η παράμετρος μεταβίβασης είναι μόνο -1 meV. Αξιοσημείωτο είναι ότι όταν γίνει τριμερές ($N = T + 1$), στην περιοχή LUMO, πιο πιθανό είναι με μεταβιβαστεί στο G-C που είναι το μεθεπόμενο ζεύγος βάσεων παρά στο A-T που είναι το επόμενο. Η παράμετρος μεταβίβασης από το πρώτο στο δεύτερο είναι μόνο -1 meV ενώ από το δεύτερο στο τρίτο είναι -3 meV (ελάχιστα μεγαλύτερη). Στην περιοχή HOMO είναι λίγο πιο πιθανό να μεταβιβαστεί καθώς η παράμετρος δεν είναι τόσο μικρή, είναι -100 meV και για το τριμερές πιο πιθανό είναι να εντοπισθεί στο επόμενο ζεύγος βάσεων παρά στο μεθεπόμενο διότι για να πάει από το δεύτερο στο τρίτο ζεύγος η παράμετρος είναι -30 meV (λίγο μικρότερη).

3.2.2 Πολυμερές GGAA...

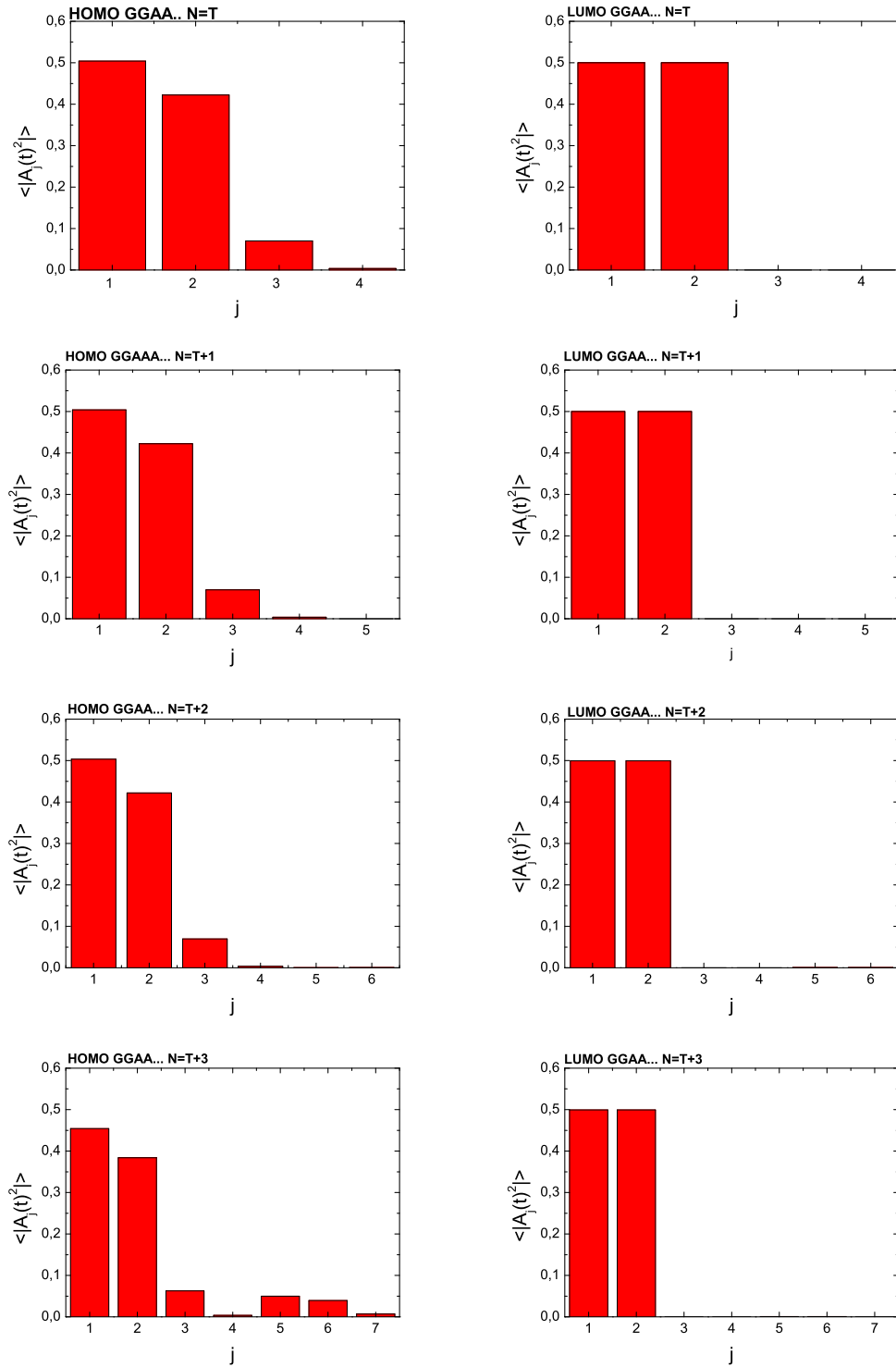
Ενώ ο φορέας μεταβιβάζεται εύκολα από το πρώτο στο δεύτερο ζεύγος βάσεων, δηλαδή από G-C σε G-C, στο τρίτο το ζεύγος βάσεων A-T έχει μικρή πιθανότητα να μεταβιβαστεί. Ειδικά στην περιοχή LUMO, όπου οι παράμετροι μεταβίβασης είναι ακόμα πιο μικρές από G-C σε A-T, ο φορέας είναι σχεδόν εγκλωβισμένος στα δύο πρώτα ζεύγη βάσεων G-C. Αξιοσημείωτο είναι πως στην περιοχή HOMO, στο επταμερές $N = T + 3$, είναι πιο πιθανό φορέας να είναι στο 5ο και στο 6ο ζεύγος βάσεων παρά στο 4ο. Άλλωστε η παράμετρος μεταβίβασης από A-T σε A-T δεν είναι πολύ μεγάλη (-20 meV), ενώ από A-T σε G-C είναι λίγο μεγαλύτερη (-30 meV).

3.2.3 Πολυμερές GGGAAA...

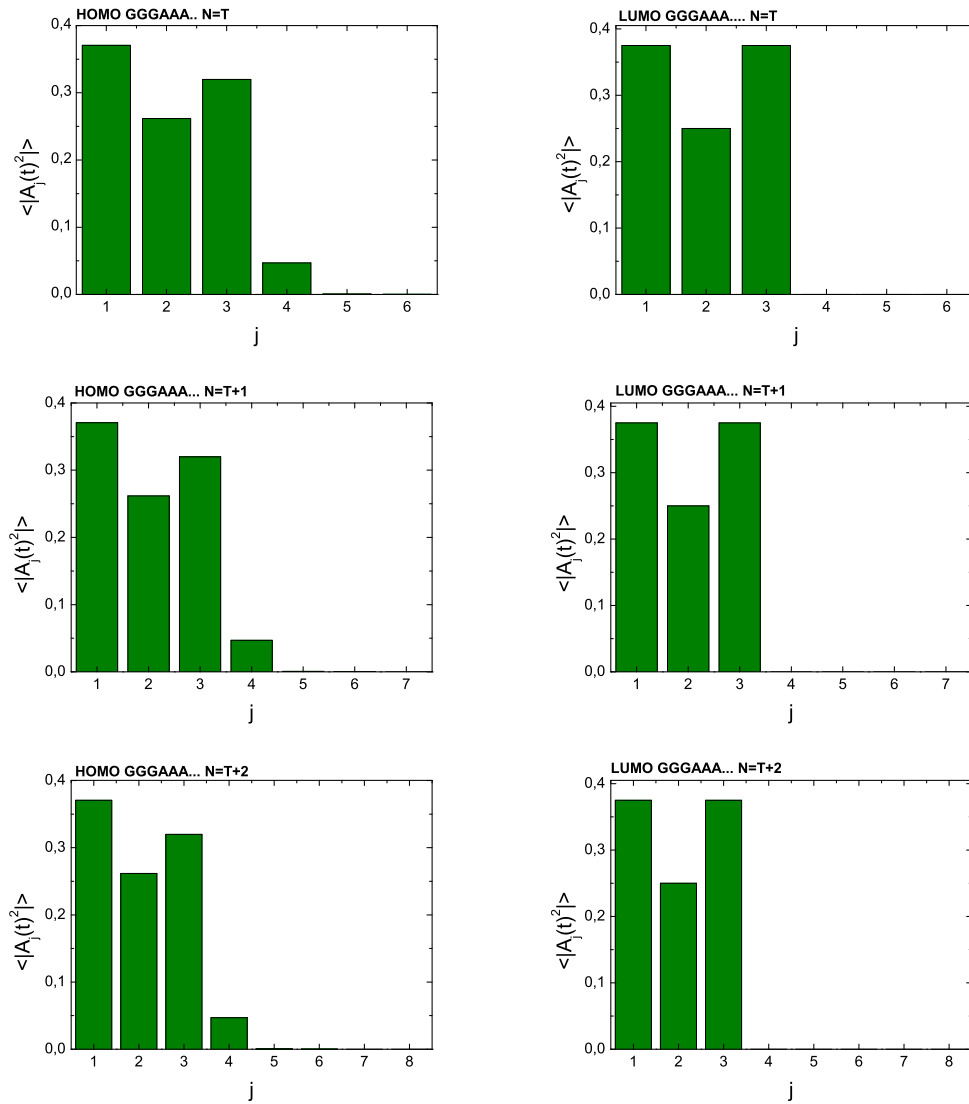
Στο πολυμερές GGGAAA..., ενώ ο φορέας μεταβιβάζεται με ευκολία μεταξύ των τριών πρώτων ζευγών βάσεων που είναι G-C, έχει πολύ μικρή πιθανότητα να μεταβιβαστεί στο A-T. Στην περιοχή HOMO έχει μια μικρή πιθανότητα να φτάσει στο 4ο ζεύγος βάσεων A-T (όμως όχι πιο μακριά), ενώ στην περιοχή LUMO είναι σχεδόν εγκλωβισμένος στα τρία πρώτα όμοια ζεύγη βάσεων G-C. Στην περιοχή LUMO, στην ουσία, ενώ έχουμε ένα ολιγομερές GGGAAAG ή GGGAAAGG ή GGGAAAGGG ή GGGAAAGGGA ή GGGAAAGGGAA, είναι σαν να έχουμε ένα τριμερές GGG του οποίου οι πιθανότητες δίνονται από τον τύπο $\frac{3}{2(N+1)} = \frac{3}{8} = 0.375$ για το 1ο και το 3ο ζεύγος και $\frac{1}{N+1} = \frac{1}{4}$ (οι τύποι στο άρθρο [10]). Κατά συνέπεια, παρατηρούμε να εμφανίζεται σχεδόν η παλινδρομικότητα του GGG [10].

3.2.4 Πολυμερές GGGGAAAA...

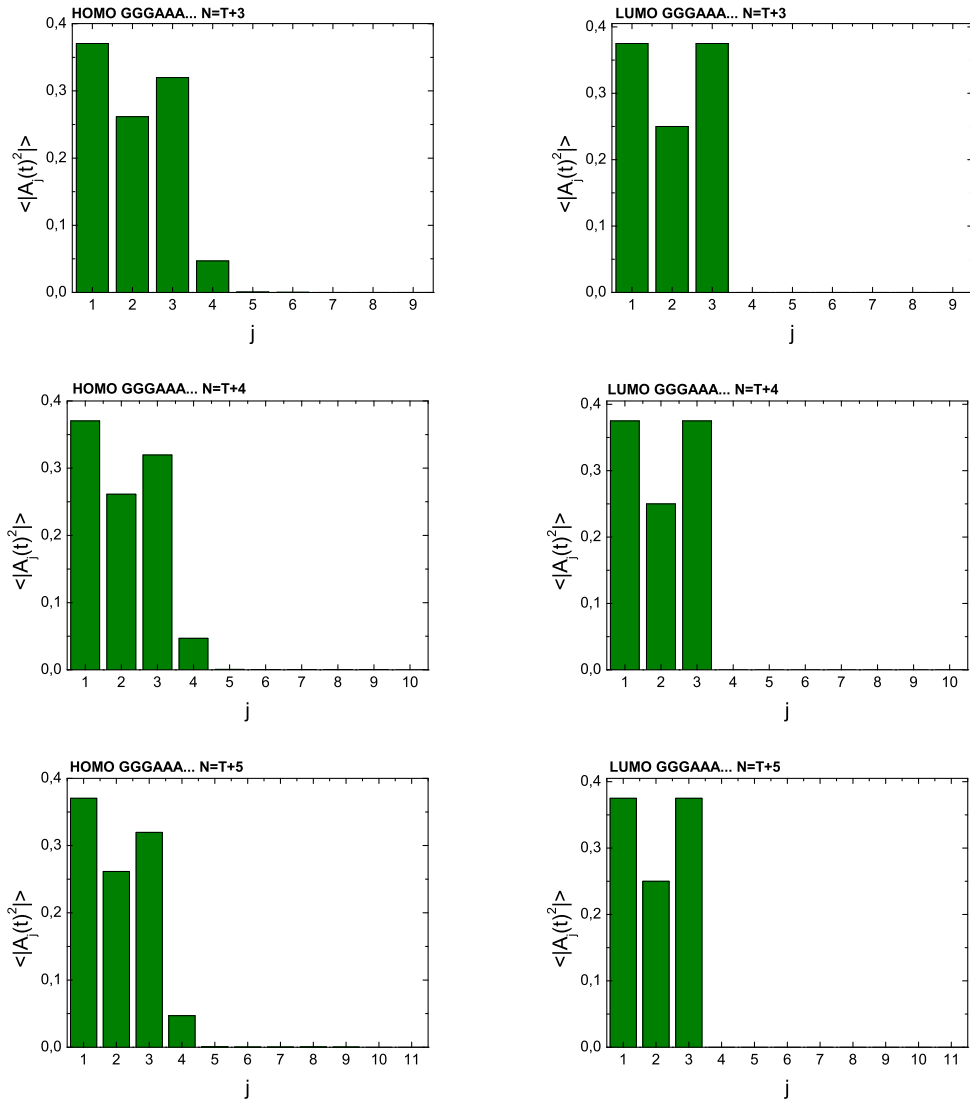
Στο πολυμερές GGGGAAAA..., πάλι στην περιοχή HOMO είναι πιο μεγάλη η πιθανότητα να βρίσκεται στα 4 πρώτα ίδια ζεύγη βάσεων G-C και μικρή η πιθανότητα να μεταβιβαστεί στο 5ο μόνο ζεύγος βάσεων A-T, κι όσο κι αν αυξήσουμε την αλληλουχία δεν αλλάζει η κατανομή των πιθανοτήτων (με άλλα λόγια ο φορέας δεν μεταβιβάζεται πιο μακριά). Στη περιοχή LUMO, όπως και στα προηγούμενα πολυμερή, ο φορέας σχεδόν εγκλωβίζεται στα πρώτα τέσσερα ζεύγη βάσεων που είναι G-C και δεν μεταβιβάζεται πιο πέρα στα A-T. Όταν έχουμε το πολυμερές GGGGAAAA... είναι σαν να έχουμε ένα τετραμερές GGGG και οι πιθανότητες ακολουθούν τους τύπους [10] του τετραμερούς: για το 1ο και 4ο η πιθανότητα είναι $\frac{3}{2(N+1)} = \frac{3}{10} = 0.3$, ενώ για τα ενδιάμεσα μονομερή είναι $\frac{1}{N+1} = \frac{1}{5} = 0.2$ και παρατηρείται η αντίστοιχη παλινδρομικότητα του GGGG [10].



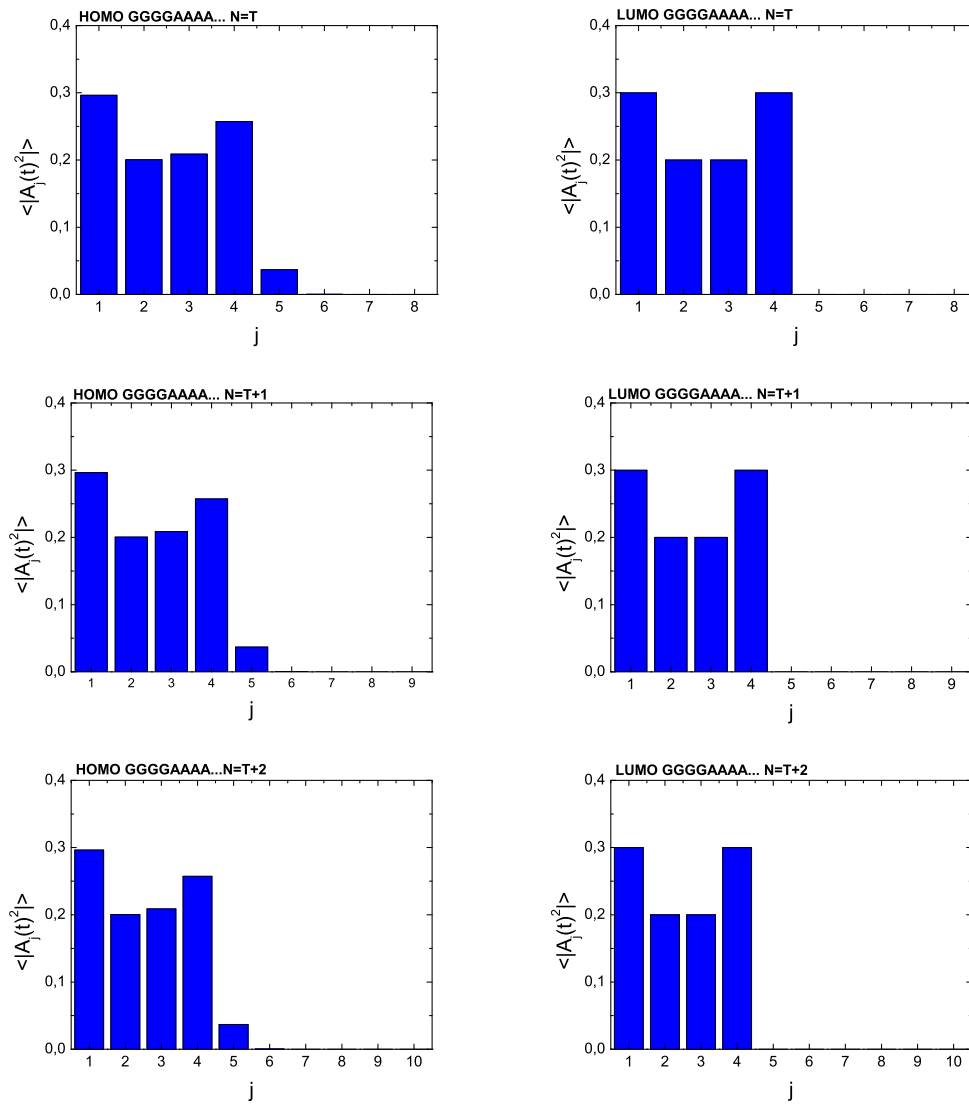
Σχήμα 3.2: Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στο πολυμερές GGAA-A...



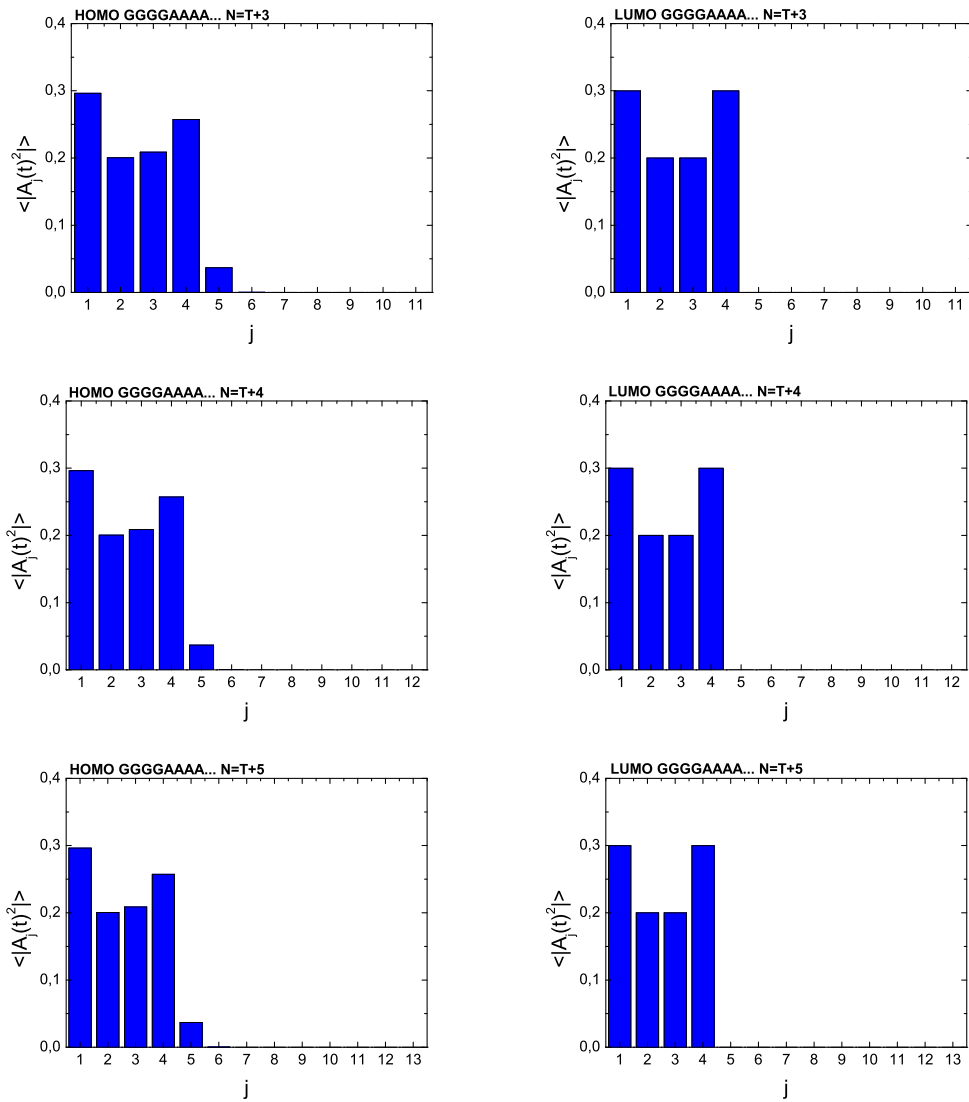
Σχήμα 3.3: Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στο πολυμερές GG-GAAA... Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



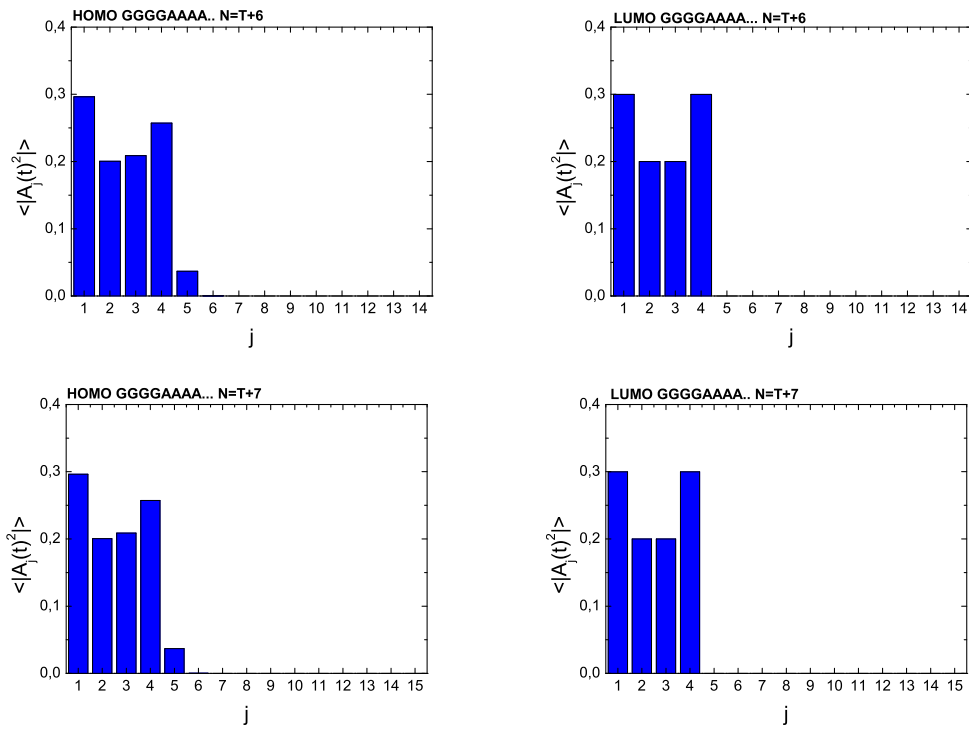
Σχήμα 3.3: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στο πολυμερές GGGAAA...



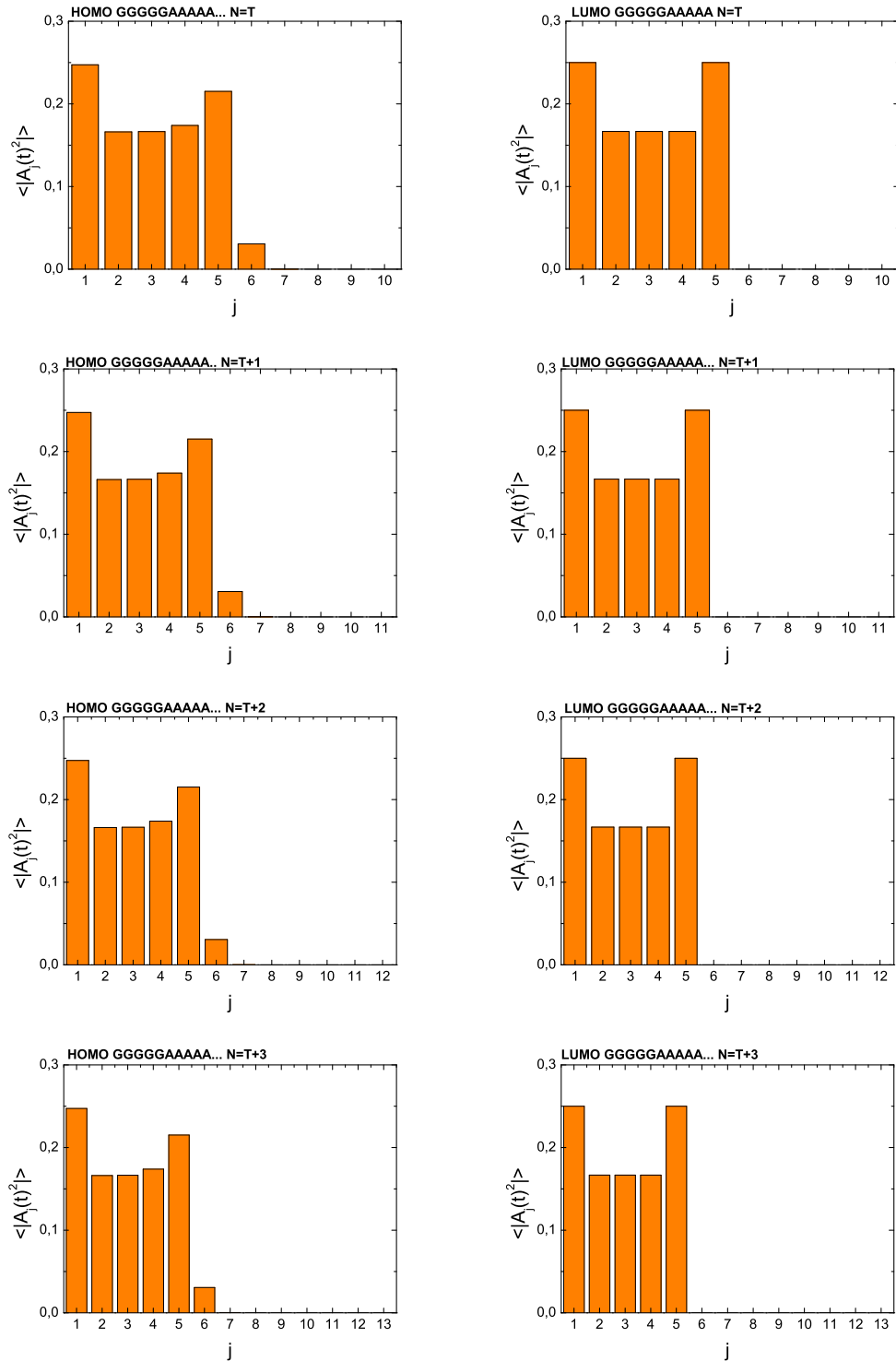
Σχήμα 3.4: Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στο πολυμερές GGGGAAAA... Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



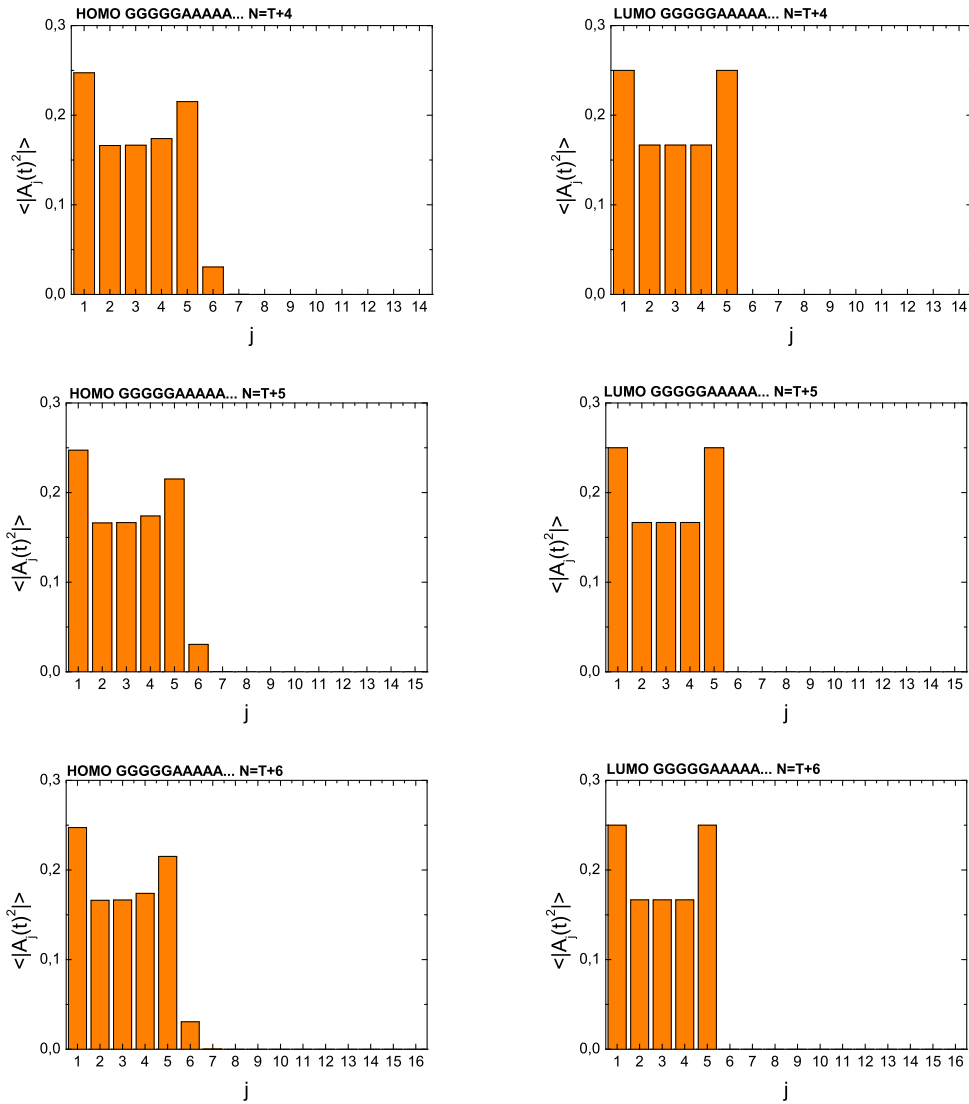
Σχήμα 3.4: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στο πολυμερές GGGGAAAA... Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



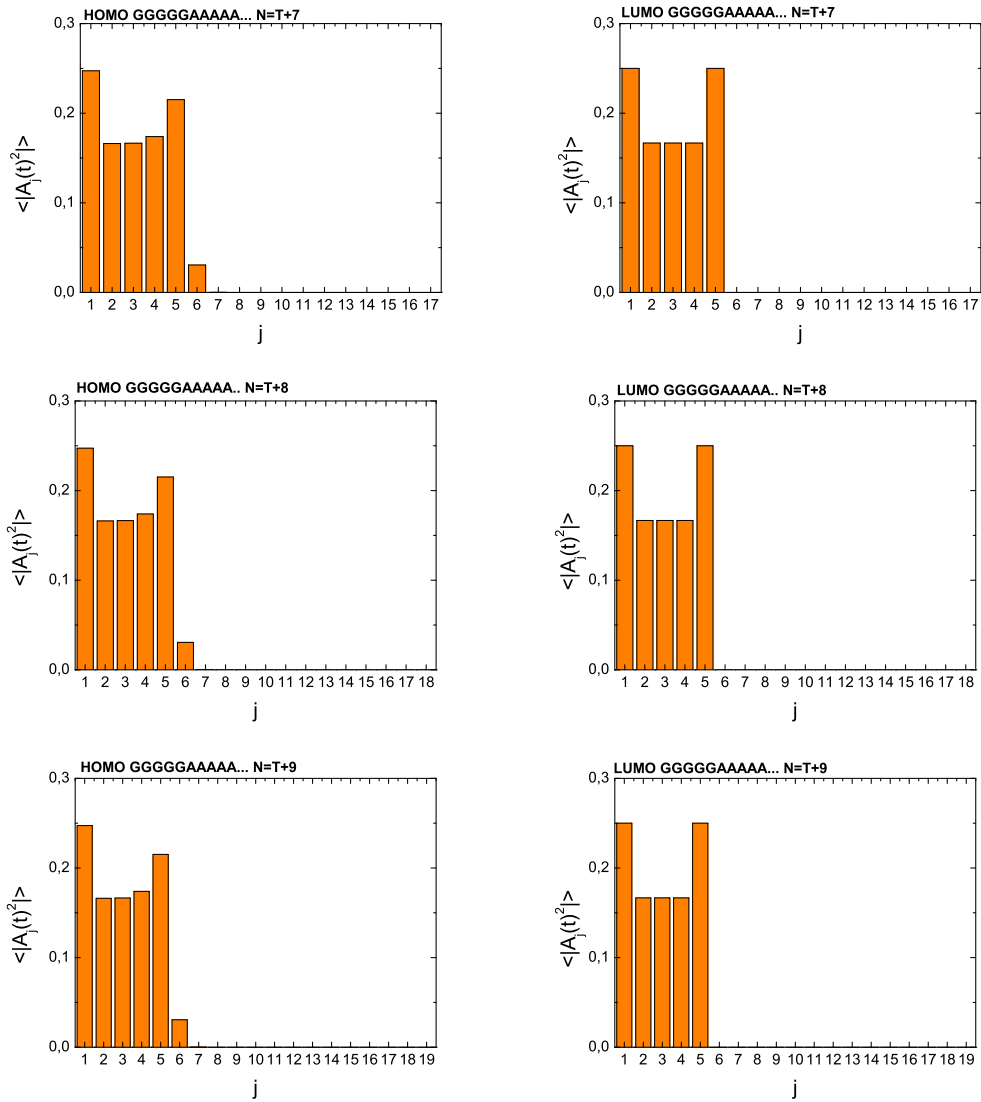
Σχήμα 3.4: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στο πολυμερές GGGGAAAA...



Σχήμα 3.5: Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στο πολυμερές GGGG-GAAAA... Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



Σχήμα 3.5: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στο πολυμερές GGGGGAAAAA... Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



Σχήμα 3.5: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στο πολυμερές GGGGAAAAA...

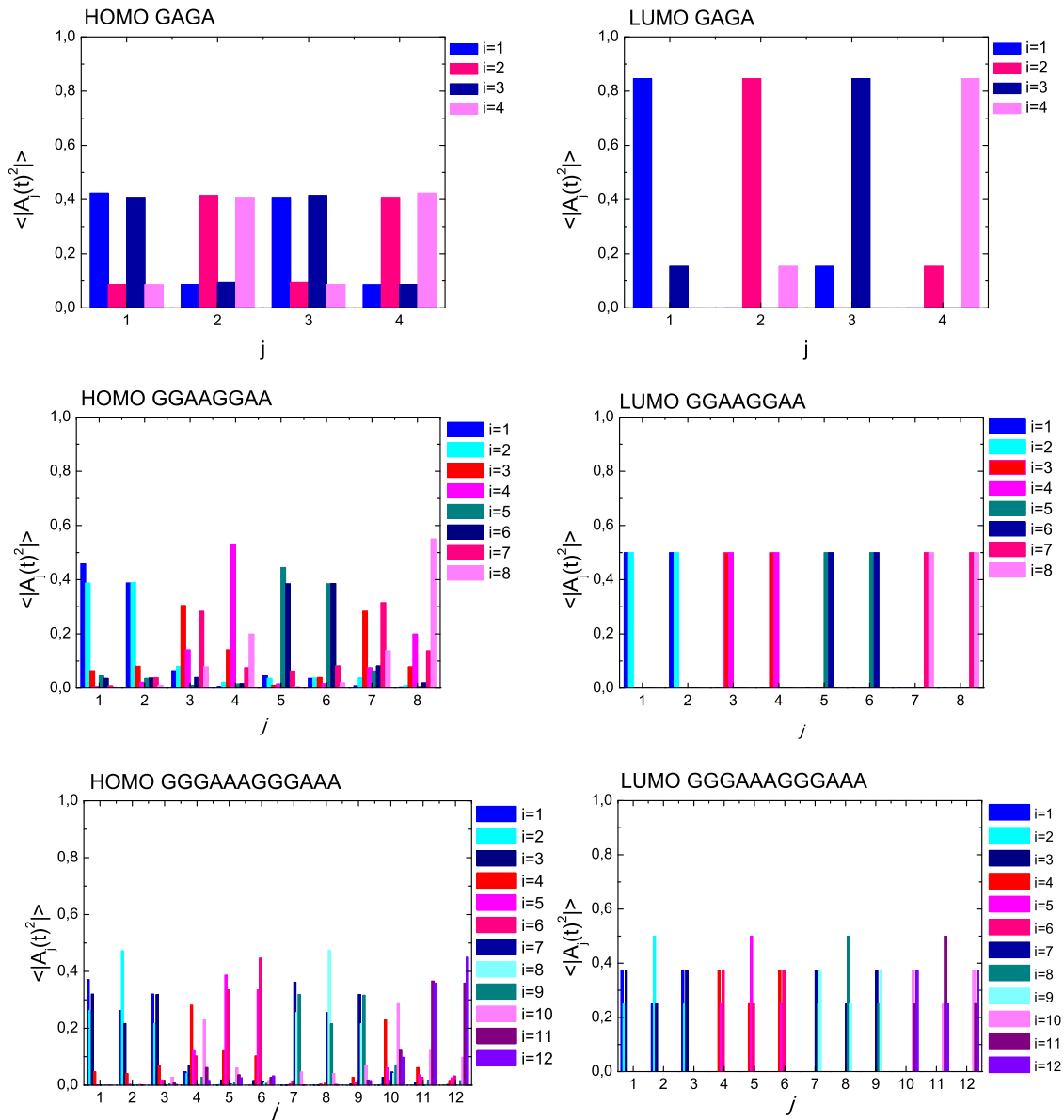
3.2.5 Πολυμερές GGGGGAAAAA...

Στο πολυμερές GGGGGAAAAA... δεν έχουμε κάτι διαφορετικό να επισημάνουμε καθώς εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με τα προηγούμενα πολυμερή. Στην περιοχή HOMO είναι μεγαλύτερη η πιθανότητα να βρίσκεται ο φορέας στα πρώτα πέντε μονομερή που είναι G-C και μικρή η πιθανότητα να μεταβιβαστεί στο επόμενο μονομερές A-T, αλλά όχι πιο μακριά. Όσο αυξάνουμε την αλληλουχία δεν αλλάζει η κατανομή των πιθανοτήτων, για αυτό δεν προχωράμε και σε διαγράμματα για μήκος πολυμερών μεγαλύτερα από δυο περιόδους. Στην περιοχή LUMO ο φορέας εγκλωβίζεται στα πρώτα πέντε μονομερή και δεν περνάει στο 6ο και πέρα όσο κι να αυξήσουμε την αλληλουχία. Είναι προσεγγιστικά σαν να έχουμε τη μελέτη μεταβίβασης φορέα σε ένα πεντεμερές GGGGG, όπου οι τύποι [10] των πιθανοτήτων για το πρώτο και το τελευταίο μονομερές είναι $\frac{3}{2(N+1)} = \frac{3}{12} = 0.25$, ενώ για τα ενδιάμεσα μονομερή είναι $\frac{1}{N+1} = \frac{1}{6} = 0.16...$ και παρατηρείται η αντίστοιχη παλινδρομικότητα του GGGGG [10].

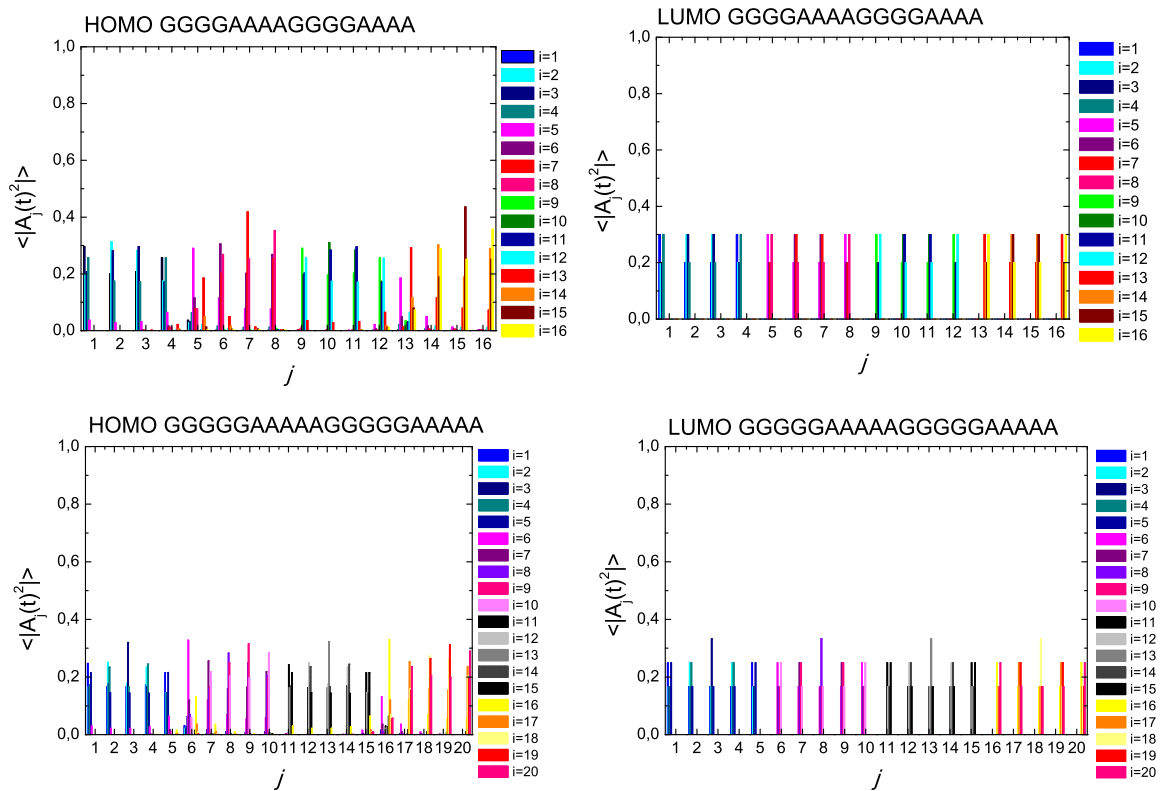
3.3 Αλλαγή αρχικών συνθηκών

Επειδή όπως παρατηρήσαμε πριν, αν τοποθετήσουμε ένα ηλεκτρόνιο (δηλαδή στην περιοχή LUMO) στο πρώτο μονομερές, αυτό εγκλωβίζεται στα πρώτα μονομερή που είναι ζεύγη βάσεων G-C ή αν τοποθετήσουμε μια οπή (δηλαδή στην περιοχή HOMO), αυτή έχει μικρή πιθανότητα να μεταβιβαστεί στα A-T, αλλάξαμε την αρχική συνθήκη τοποθέτησης. Πήραμε πολυμερή με σταθερό μήκος $m = 2$ μονάδες επαναλήψεως για κάθε είδος πολυμερούς και τοποθετήσαμε αρχικά τον φορέα κάθε φορά και σε διαφορετικό μονομερές ($i = 1$ αρχική συνθήκη τοποθέτησης στο πρώτο μονομερές, $i = 2$ αρχική συνθήκη τοποθέτησης στο δεύτερο μονομερές κ.ο.κ.) μέχρι να το τοποθετήσουμε αρχικά σε όλα τα μονομερή κατά μήκος του πολυμερούς. Στα παρακάτω διαγράμματα, στα δεξιά φαίνεται πιο είναι το χρώμα της κατανομής των μέσων πιθανοτήτων να βρεθεί ο φορέας στο j -οστό μονομερές, για κάθε αρχική συνθήκη. Με χρώματα κοντά στο μπλέ, πράσινο και γκρι απεικονίζονται κατανομές με αρχική συνθήκη τοποθέτησης του φορέα σε G-C μονομερές. Ενώ με χρώματα κοντά στο ροζ, μωβ, κόκκινο, κίτρινο και πορτοκαλί απεικονίζονται κατανομές με αρχική συνθήκη τοποθέτησης στο A-T μονομερές.

Παρατηρούμε πως τόσο στην περιοχή HOMO όσο και στην περιοχή LUMO, ο φορέας είναι πιο πιθανό να εντοπιστεί στα όμοια μονομερή με αυτό όπου τοποθετήθηκε αρχικά και τα οποία βρίσκονται κοντά του χωρίς να μεσολαβεί μεταξύ τους διαφορετικό ζεύγος βάσεων. Επί παραδείγματι, αν πάρουμε το πολυμερές GGGGGAAAAAGGGGGAAAAA και τοποθετήσουμε π.χ. ένα ηλεκτρόνιο στο 8ο μονομερές, αυτό θα έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να εντοπισθεί στο 8ο ζεύγος όπου τοποθετήθηκε αρχικά και κάπως μικρότερη πιθανότητα να βρεθεί στο 6ο ή 7ο ή 9ο ή 10ο μονομερές, τα οποία είναι και πάλι ζεύγη βάσεων A-T. Παρατηρούμε πως ειδικά στην περιοχή LUMO, ο φορέας εγκλωβίζεται εντελώς σε αυτά τα διαδοχικά όμοια μονομερή καθώς το άθροισμα των πιθανοτήτων τους είναι σχεδόν ακριβώς μονάδα. Επίσης, αν τοποθετηθεί αρχικά το ηλεκτρόνιο στο 6ο ή το 10ο μονομερές, αυτές οι δύο αρχικές συνθήκες παρουσιάζουν την ίδια κατανομή. Όπως οι αρχικές συνθήκες τοποθέτησης στο 7ο ή 9ο μονομερές. Η ομοιότητα των κατανομών πιθανόν οφείλεται στο ότι με τη συνθήκη αρχικής τοποθέτησης στο 6ο ή 7ο ή 8ο ή 9ο ή 10ο μονομερές, εφόσον το ηλεκτρόνιο 'βλέπει' μόνο αυτά τα πέντε μονομερή A-T, είναι σαν να έχουμε τοποθετήσει τον φορέα σε ένα πενταμερές AAAAA του οποίου ο πίνακας χαμιλτονιανής είναι παλινδρομικός και έτσι και στην κατανομή των πιθανοτήτων εμφανίζεται η παλινδρομικότητα αυτή. Το ίδιο ισχύει σε όλα τα πολυμερή για την περιοχή LUMO (GGAAGGAA, GGGAAAGGGAAA, GGGGAAAAGGGGAAAA, GGGGGAAAAAGGGGGAAAA, με διαφοροποίηση στο GAGA πολυμερές όπου ο φορέας δεν εγκλωβίζεται εντελώς). Το ηλεκτρόνιο εγκλωβίζεται σε όποια ομάδα όμοιων μονομερών κι αν τοποθετηθεί, είτε αυτή είναι ομάδα G-C είτε A-T. Στην περιοχή HOMO παρατηρείται ότι ο φορέας έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να εντοπισθεί στην ομάδα όμοιων μονομερών όπου τοποθετήθηκε αρχικά, μόνο που υπάρχει μια μικρή πιθανότητα να μεταβιβαστεί σε προηγούμενο ή σε επόμενο διαφορετικό ζεύγος βάσεων και έτσι δεν ισχύει η παλινδρομικότητα της κατανομής γιατί η οπή 'βλέπει' και λίγο πιο πέρα.



Σχήμα 3.6: Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5$ και $m = 2$ μονάδες επαναλήψεως με αρχική συνθήκη τοποθέτησης κάθε φορά στο i μονομερες. Στα δεξιά κάθε διαγράμματος φαίνεται σε ποιο χρώμα αντιστοιχεί η αρχική συνθήκη τοποθέτησης. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



Σχήμα 3.6: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων j στα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5$ και $m = 2$ μονάδες επαναλήψεως με αρχική συνθήκη τοποθέτησης κάθε φορά στο i μονομερες. Στα δεξιά κάθε διαγράμματος φαίνεται σε ποιο χρώμα αντιστοιχεί η αρχική συνθήκη τοποθέτησης.

Κεφάλαιο 4

ΣΥΧΝΟΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

4.1 Ορισμός βασικών μεγεθών

Τα παρακάτω μεγέθη, τα οποία εκφράζουν το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβιβάσεως του φορέα στο πολυμερές, περιγράφονται π.χ. στο άρθρο [12]. Η πιθανότητα παρουσίας του φορέα στο j -οστό ζεύγος βάσεων δίνεται από τον τύπο

$$|A_j(t)|^2 = \left| \sum_{k=1}^N c_k v_{jk} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \right|^2, \quad (4.1)$$

οπότε για πραγματικά c_k και v_{jk} προκύπτει

$$|A_j(t)|^2 = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{jk}^2 + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{k' > k}^N c_k c_{k'} v_{jk} v_{jk'} \cos \left(\frac{E_{k'} - E_k}{\hbar} t \right). \quad (4.2)$$

Οι συχνότητες και οι περίοδοι μεταβιβάσεως του φορέα κατά μήκος του DNA είναι

$$f_{kk'} = \frac{1}{T_{kk'}} = \frac{E_k - E_{k'}}{h}, k > k'. \quad (4.3)$$

Το πλάτος Fourier, το οποίο αντιστοιχεί στην πιθανότητα εύρεσης του επιπλέον φορέα στο ζεύγος βάσεων j τη χρονική στιγμή t , $|A_j(t)|^2$, δίνεται από τον τύπο

$$|F_j(f)| = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{jk}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{k'=1, k' < k}^N |c_k c_{k'} v_{jk} v_{jk'}| \delta(f - f_{kk'}), \quad (4.4)$$

όπου $2|c_k c_{k'} v_{jk} v_{jk'}|$ είναι το πλάτος Fourier της συχνότητας $f_{kk'}$. Η μέση σταθμισμένη συχνότητα (weighted mean frequency, WMF) κάθε μονομερούς, η οποία εκφράζει τη μέση συχνότητα ταλαντώσεως του φορέα στο μονομερές j , είναι

$$f_{WM}^j = \frac{\sum_{k=1}^N \sum_{k'=1, k' < k}^N |c_k c_{k'} v_{jk} v_{jk'}| f_{kk'}}{\sum_{k=1}^N \sum_{k'=1, k' < k}^N |c_k c_{k'} v_{jk} v_{jk'}|}. \quad (4.5)$$

Τέλος, η ολική σταθμισμένη μέση συχνότητα (total weighted mean frequency, TWMF) του πολυμερούς, η οποία εκφράζει τη μέση συχνότητα ταλαντώσεως του φορέα στο πολυμερές είναι

$$f_{TWM} = \sum_{j=1}^N f_{WM}^j (|A_j(t)|^2). \quad (4.6)$$

4.2 Φάσματα Fourier

Παρουσιάζουμε διαγράμματα του πλάτους Fourier συναρτήσεων των συνιστωσών συχνοτήτων για μήκος πολυμερούς από μια μονάδα επαναλήψεως T έως $2T - 1$, για κάθε είδος πολυμερούς.

Στο πολυμερές GA... (Σχήμα 4.1) κυριαρχούν συχνότητες κοντά στα 100 THz, δηλαδή υπέρυθρο.

Στο πολυμερές GGAA... (Σχήμα 4.2) κυριαρχούν συχνότητες από 0.2 THz έως 100 THz για την περιοχή HOMO και από 0.003 THz έως 100 THz για την περιοχή LUMO, δηλαδή υπέρυθρο και μικροκύματα. Στην περιοχή LUMO το φάσμα μετακινείται πιο πολύ προς τα μικροκύματα. Στην περιοχή LUMO κυριαρχούν πιο μικρές συχνότητες και η μεταβίβαση του φορέα είναι πιο αργή, διότι οι παράμετροι μεταβίβασης είναι πιο μικρές, πράγμα που έχουμε ήδη σχολιάσει σε προηγούμενα κεφάλαια. Όσο αυξάνεται το πλήθος των μονομερών προστίθενται στο φάσμα πιο μικρές συχνότητες και μετακινούμαστε προς τα μικροκύματα. Άρα, για μεγαλύτερη αλληλουχία η μεταβίβαση είναι πιο αργή.

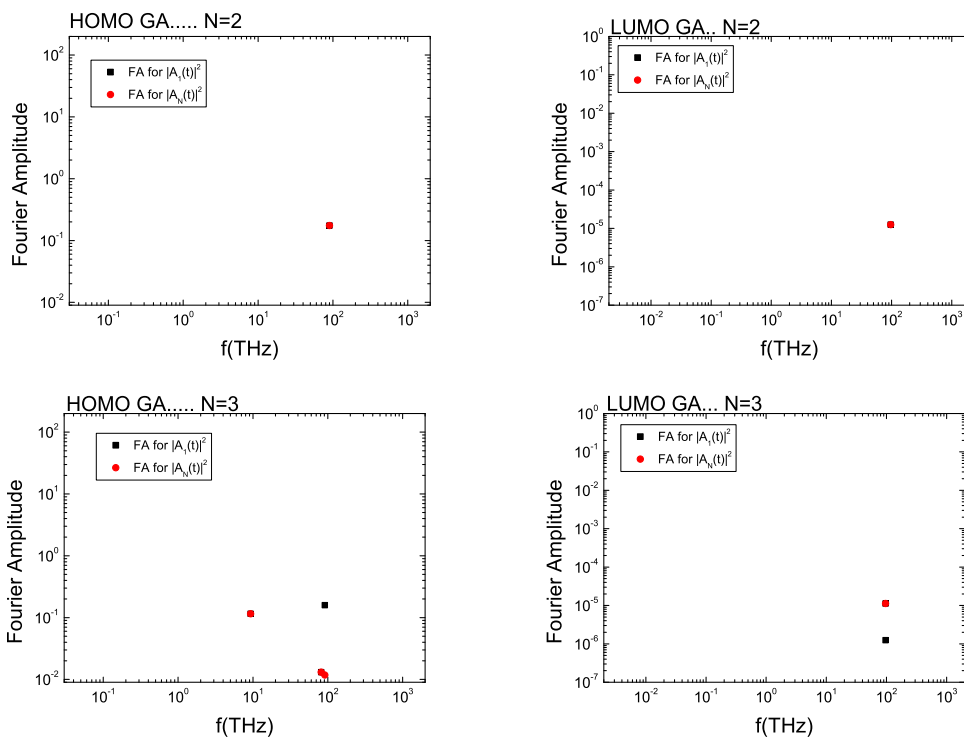
Στο πολυμερές GGGAAA... (Σχήμα 4.3), στην περιοχή HOMO κυριαρχούν συχνότητες από 0.1 THz έως 200 THz και στην περιοχή LUMO 0.001 THz έως 200 THz, δηλαδή υπέρυθρο και μικροκύματα. Όπως και στο πολυμερές GGAA..., στην περιοχή LUMO το φάσμα έχει μετακινηθεί πιο πολύ προς τα μικροκύματα, στην περιοχή LUMO κυριαρχούν πιο μικρές συχνότητες και η μεταβίβαση του φορέα είναι πιο αργή από ό,τι στην περιοχή HOMO. Όσο αυξάνεται το πλήθος των μονομερών πάλι προστίθενται στο φάσμα πιο μικρές συχνότητες και μετακινούμαστε προς τα μικροκύματα. Οι μικρότερες συχνότητες προστίθενται στο φάσμα από $N = 10$ ($N = 3T/2 + 1$) και μετά όπου είναι το σημείο που προσθέτουμε ζεύγη βάσεων A-T, ενώ από $N = 7$ έως $N = 9$ προσθέτουμε ζεύγη βάσεων G-C. Όταν προσθέτουμε ζεύγη βάσεων A-T, επειδή η παράμετρος μεταβίβασης μεταξύ G-C και A-T είναι μικρή, η μεταβίβαση γίνεται πιο αργά και το φάσμα μετακινείται προς τα μικροκύματα.

Στο πολυμερές GGGGAAAA (Σχήμα 4.4), στην περιοχή HOMO κυριαρχούν συχνότητες από 0.06 THz έως 100 THz, ενώ στην περιοχή LUMO από 0.0007 THz έως 100 THz, δηλαδή υπέρυθρο και μικροκύματα. Ισχύουν τα σχόλια που αναφέρθηκαν για τα πολυμερή GGAA... και GGGAAA.... Και πάλι η μετακίνηση προς το υπέρυθρο γίνεται από $N = 13$ και μετά αυξάνοντας το μέγεθος του πολυμερούς, δηλαδή από $N = 3T/2 + 1$ και πάνω, για λόγους που ήδη εξηγήσαμε.

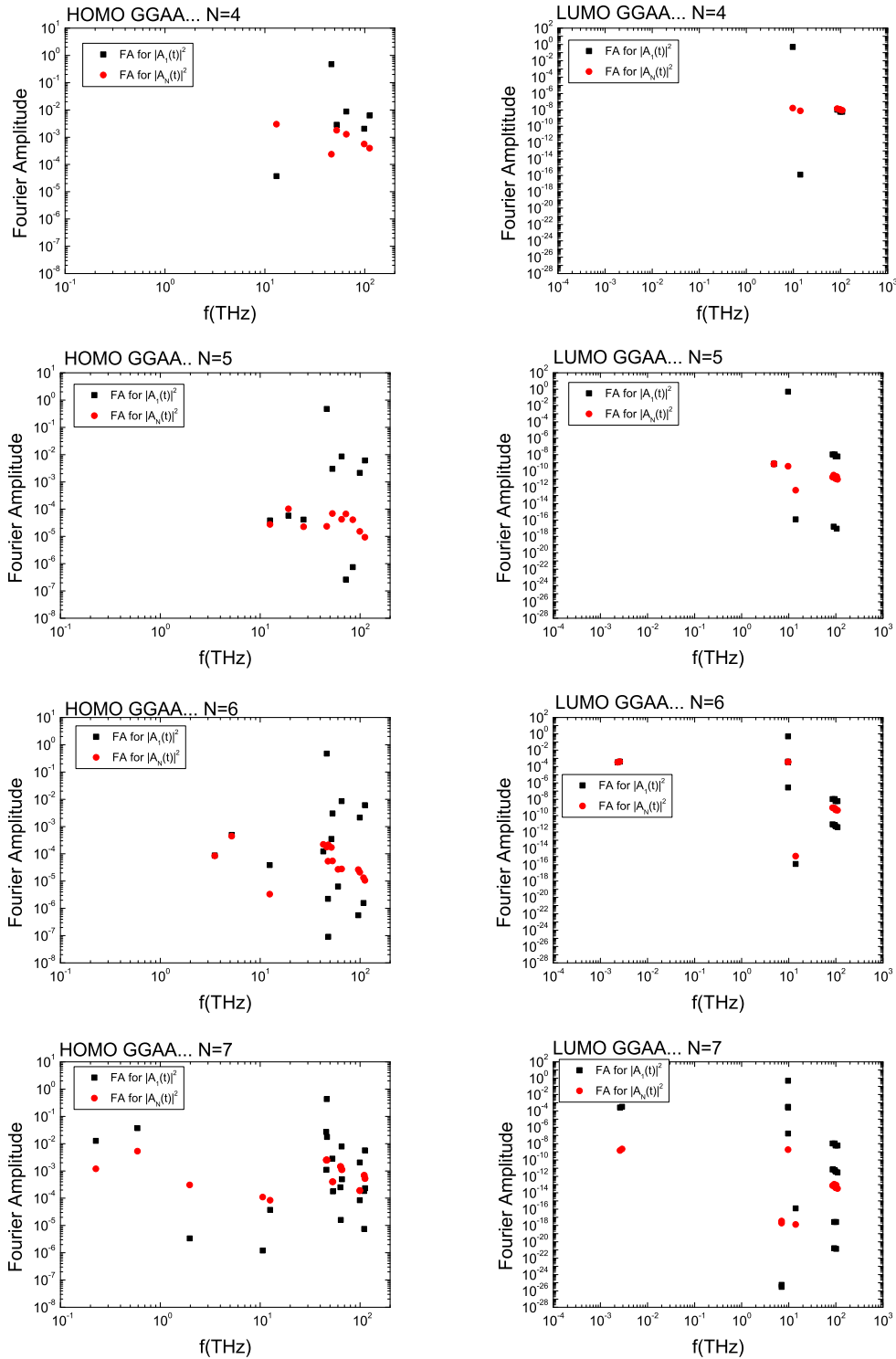
Στο πολυμερές GGGGGAAAAA... (Σχήμα 4.5), στην περιοχή HOMO κυριαρχούν συχνότητες από 0.01 THz έως 100 THz, ενώ στην περιοχή LUMO από 0.0004 THz έως 100 THz, δηλαδή υπέρυθρο και μικροκύματα. Ισχύουν τα ίδια σχόλια με τα προηγούμενα πολυμερή.

Στο πολυμερές GGGGGGGGGGAAAAA... (Σχήμα 4.6), στην περιοχή HOMO υπάρχουν συχνότητες από 0.00003 THz έως 100 THz και στην περιοχή LUMO από 0.00007 THz έως 100 THz, δηλαδή υπέρυθρο, μικροκύματα και ραδιοκύματα.

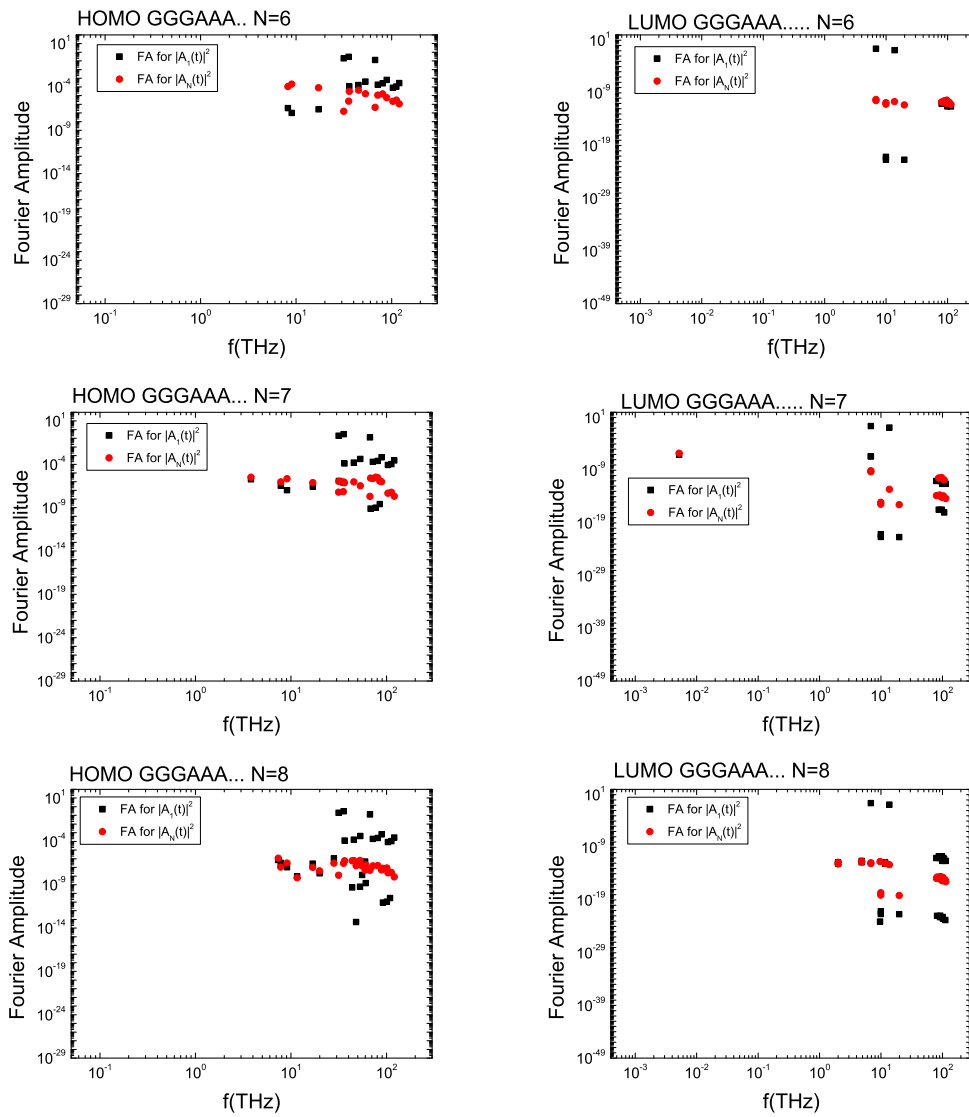
Αν συγκρίνουμε τώρα τα διαφορετικά πολυμερή μεταξύ τους, παρατηρούμε πως οι συχνότητες είναι σε παρόμοιες τάξεις μεγέθους και άρα ο η μεταβίβαση γίνεται με παρόμοιο χρόνο όσο αυξάνουμε την μονάδα επαλήψεως. Αν την αυξήσουμε πάρα πολύ όπως στο πολυμερές GGGGGGGGGGA-AAAAAAAAA..., έχουμε ακόμα πιο μικρές συχνότητες και πηγαίνουμε και μέχρι τα ραδιοκύματα, οπότε η μεταβίβαση γίνεται πολύ αργή.



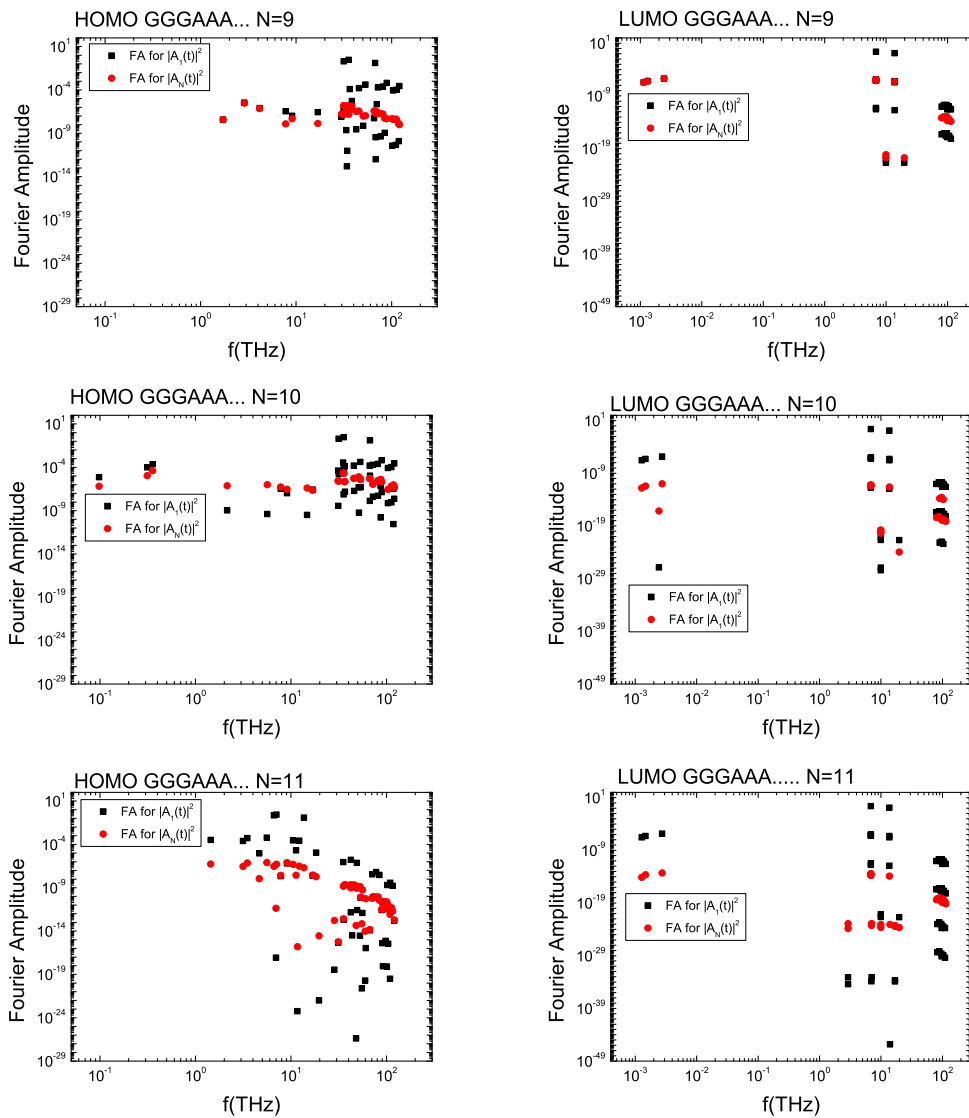
Σχήμα 4.1: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GA... για $N = T$ έως $2T - 1$.



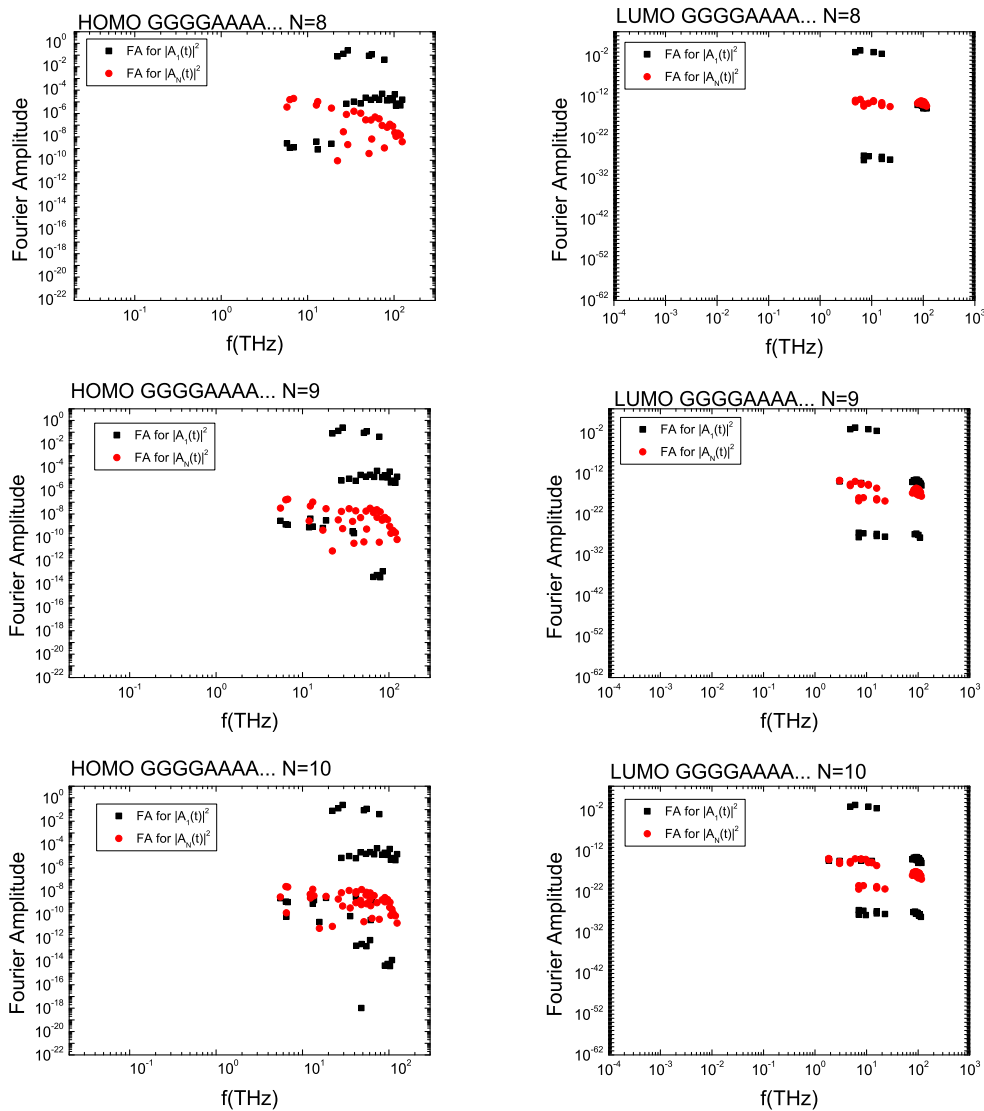
Σχήμα 4.2: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGAA... για $N = T$ έως $2T - 1$.



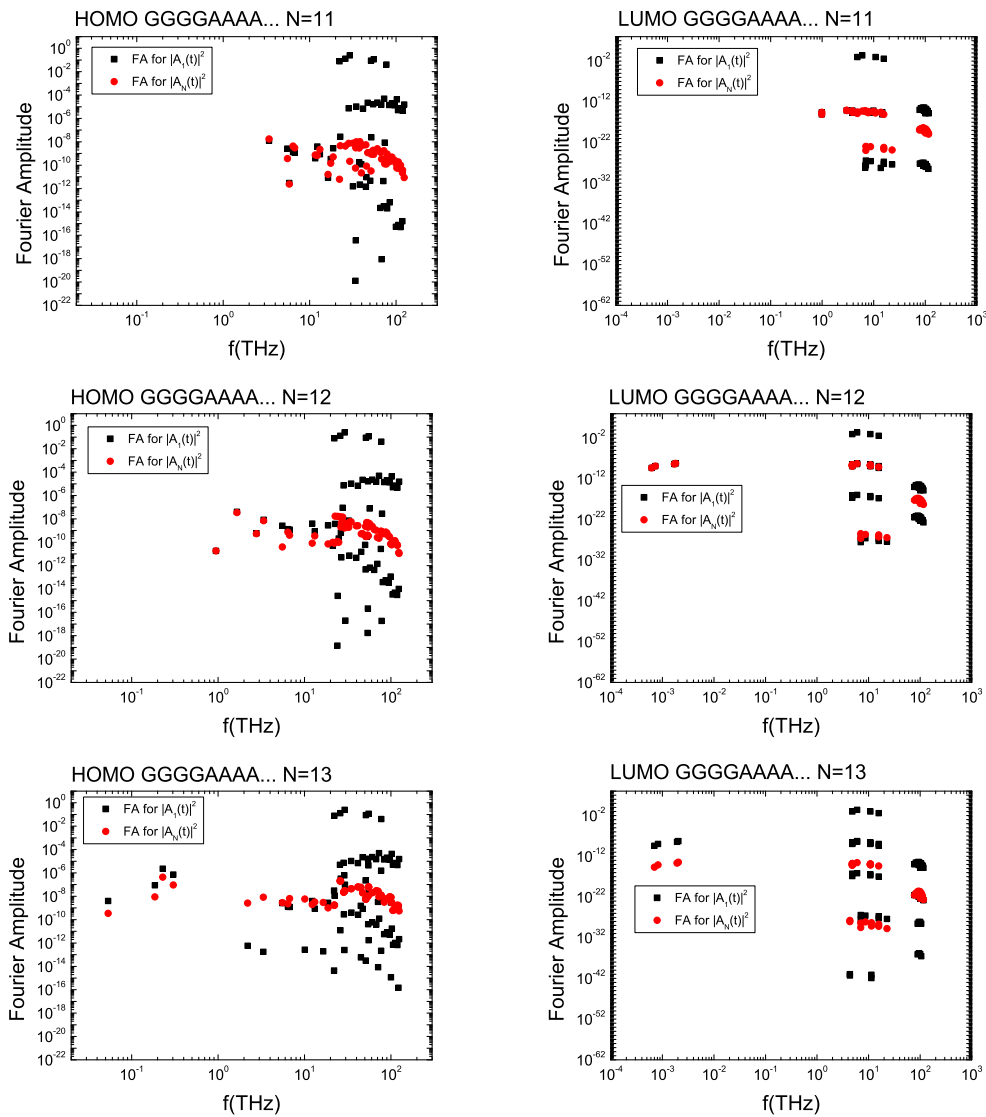
Σχήμα 4.3: Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



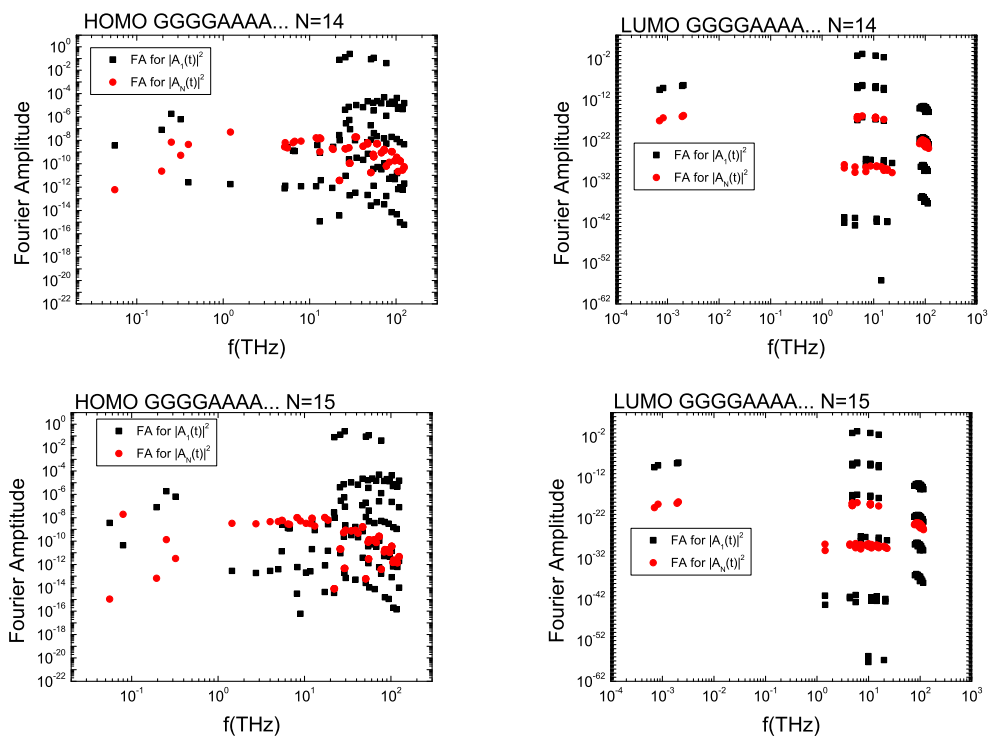
Σχήμα 4.3: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$.



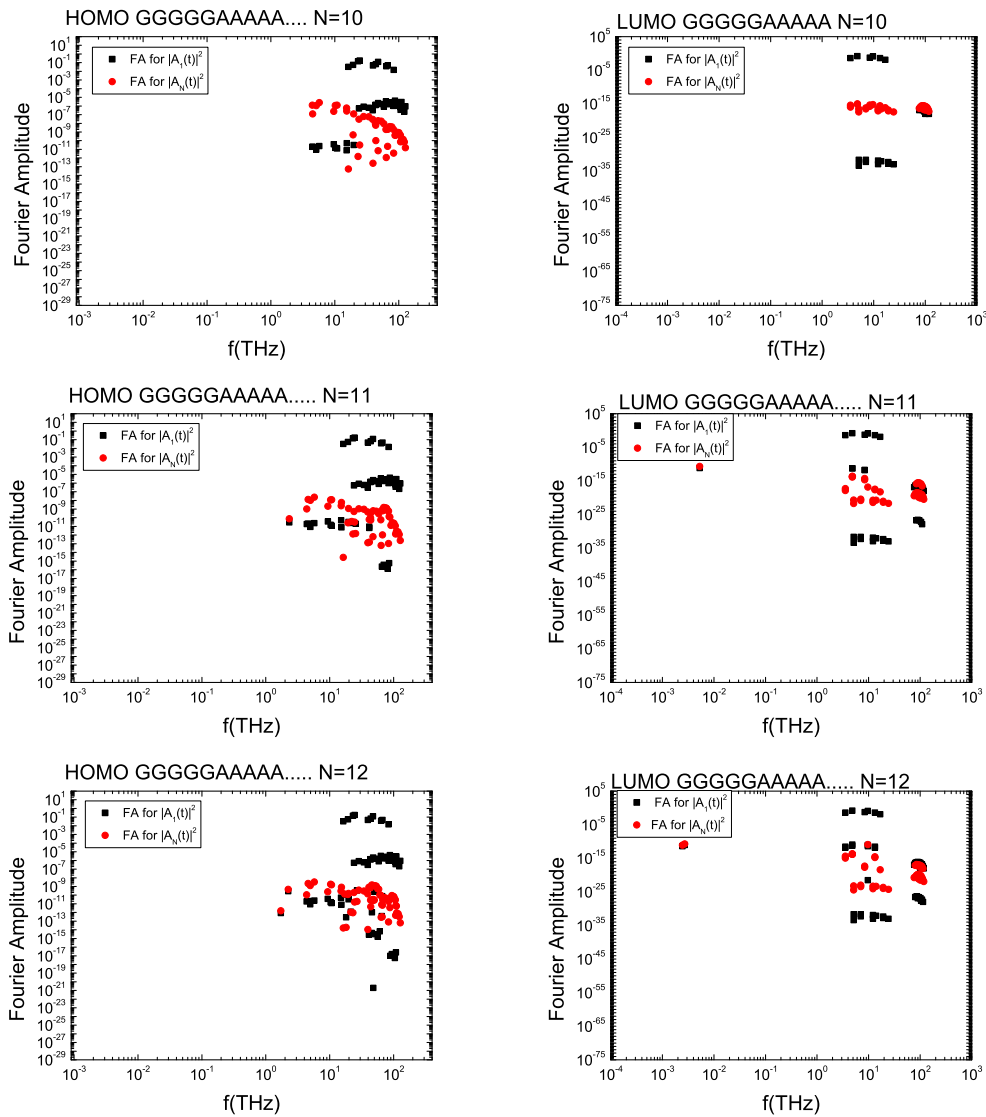
Σχήμα 4.4: Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



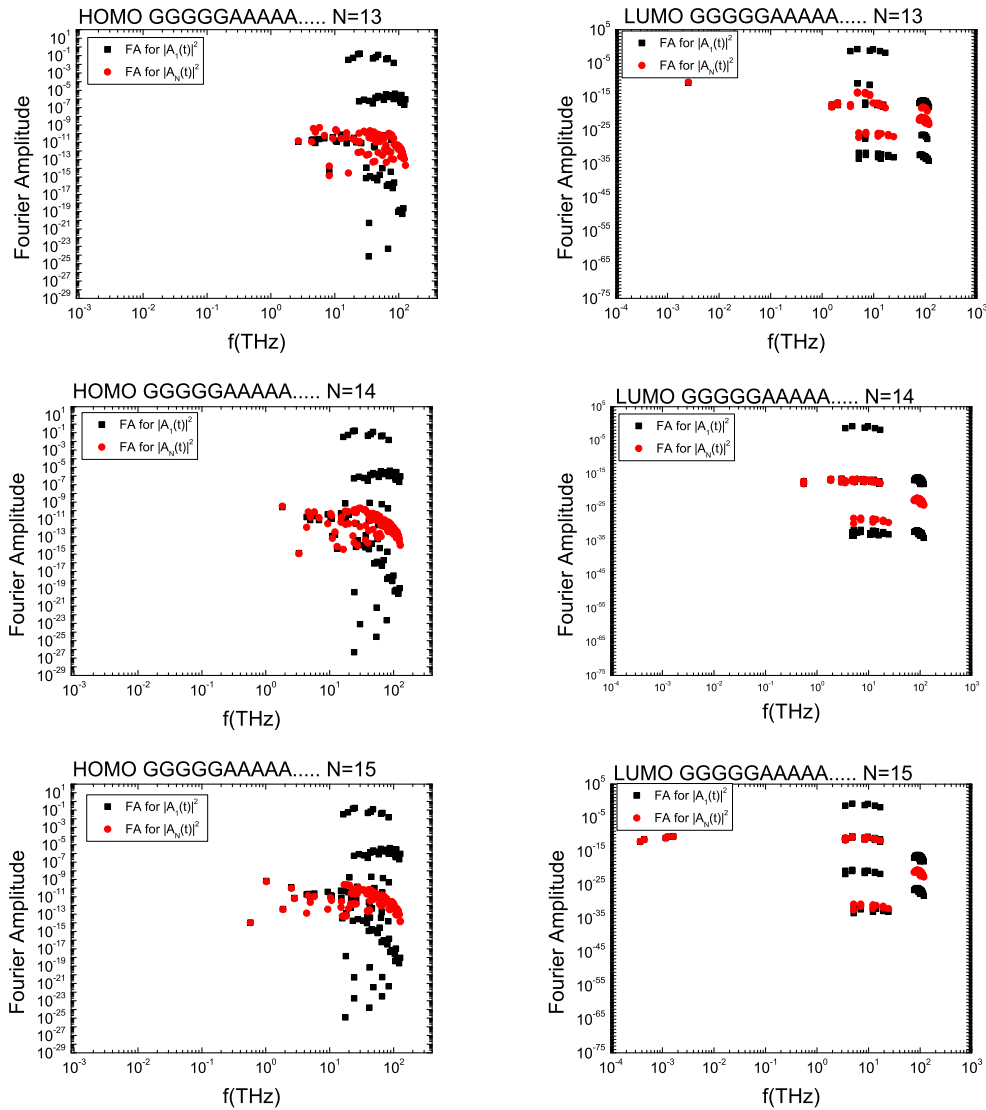
Σχήμα 4.4: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



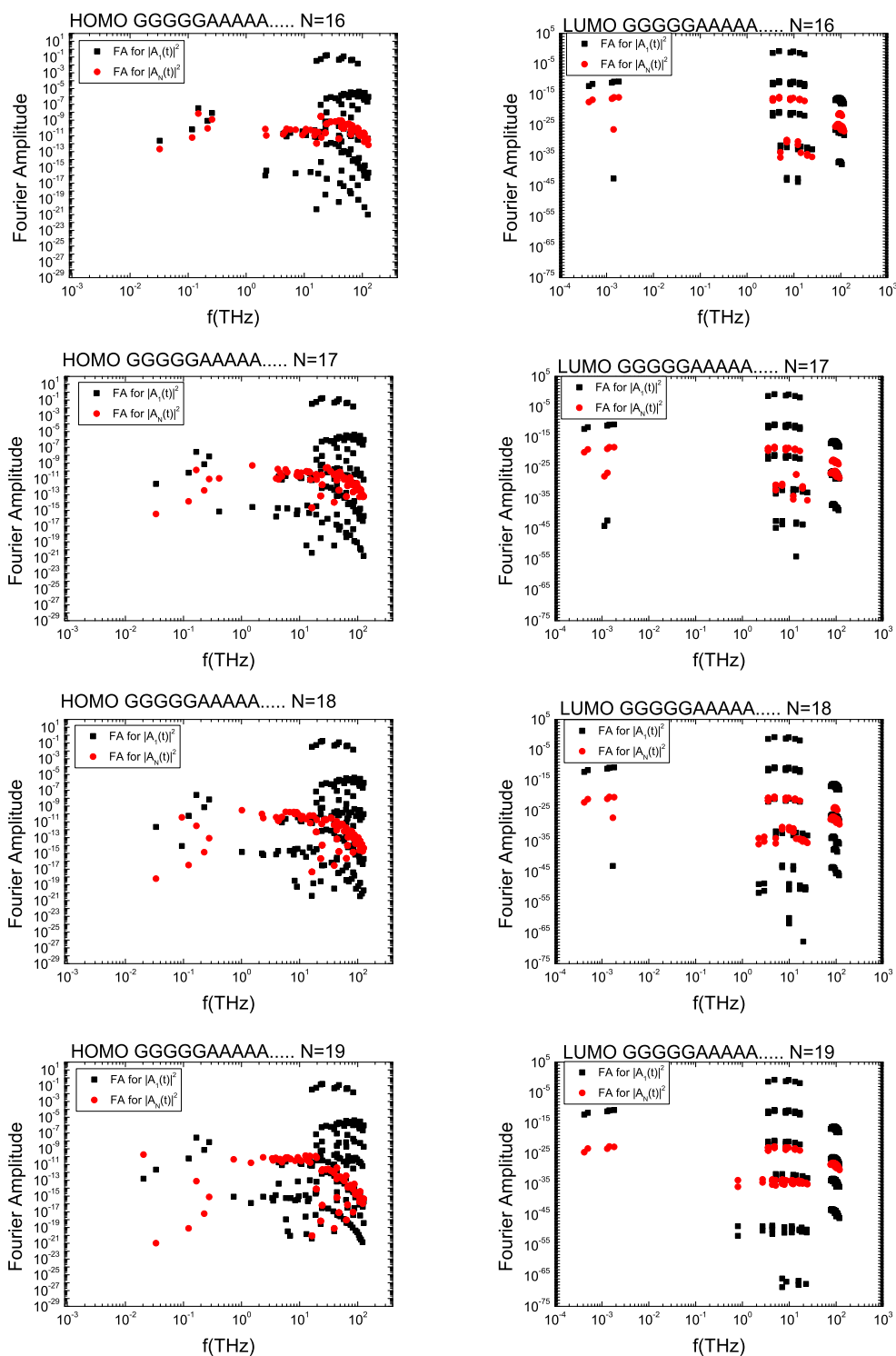
Σχήμα 4.4: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$.



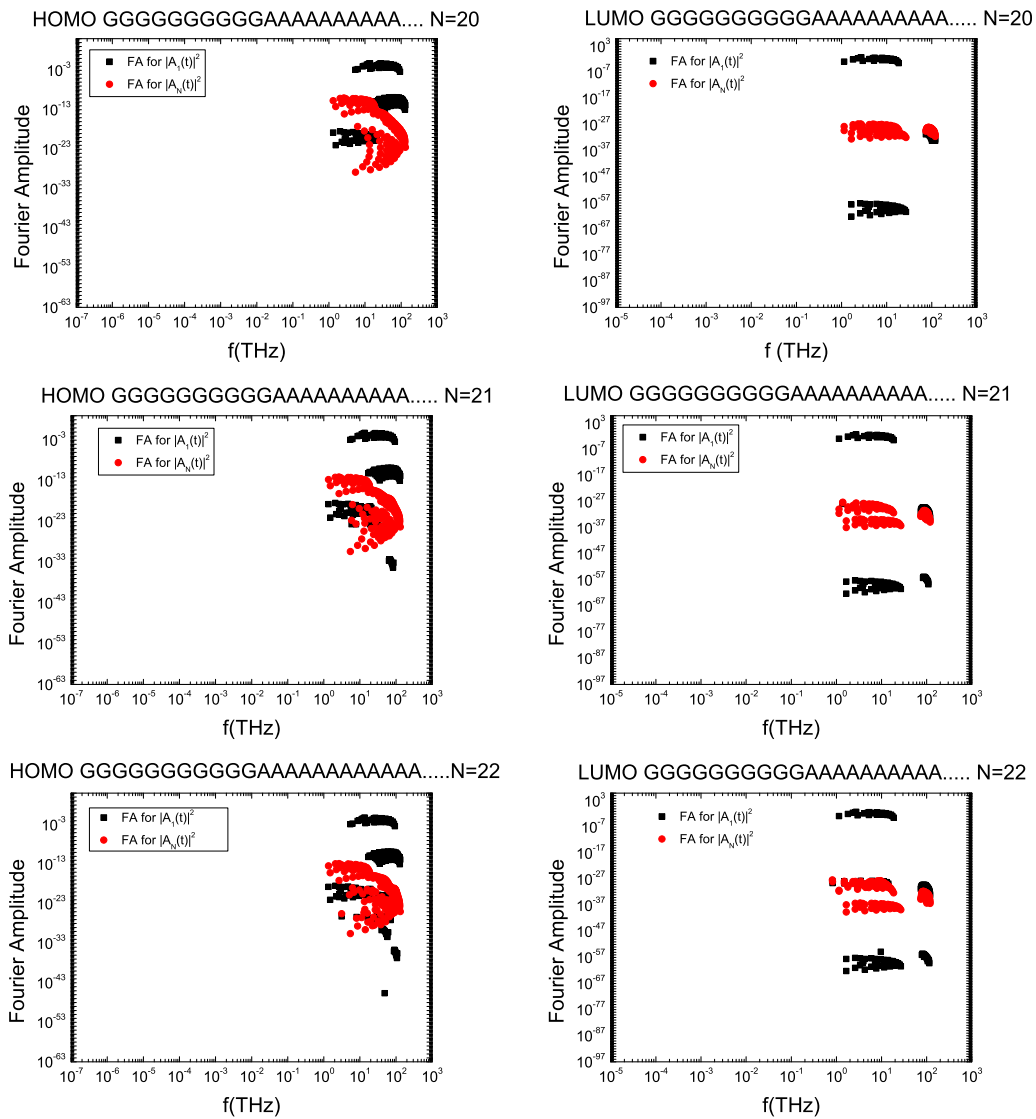
Σχήμα 4.5: Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGGAAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



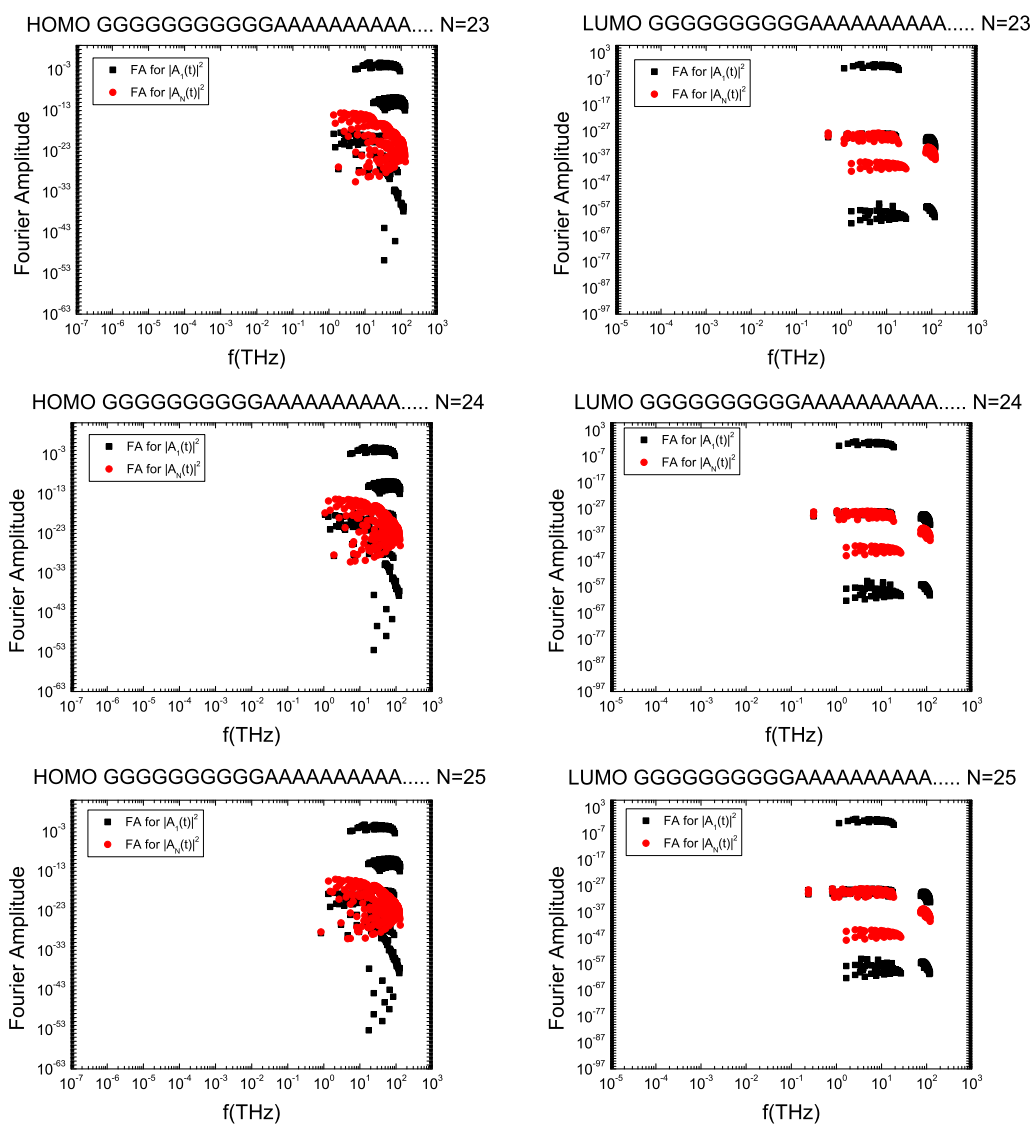
Σχήμα 4.5: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGGAAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



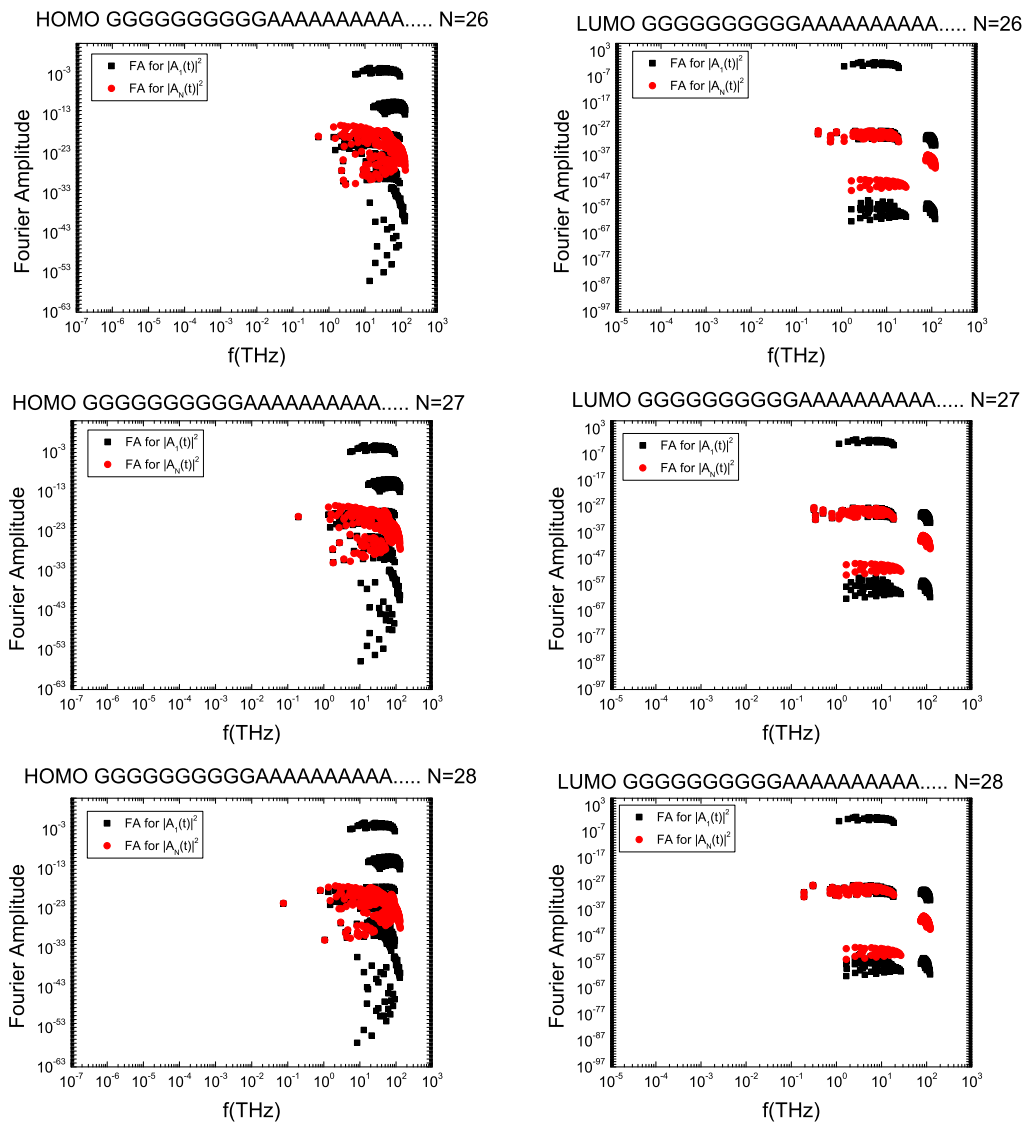
Σχήμα 4.5: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGGAAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$.



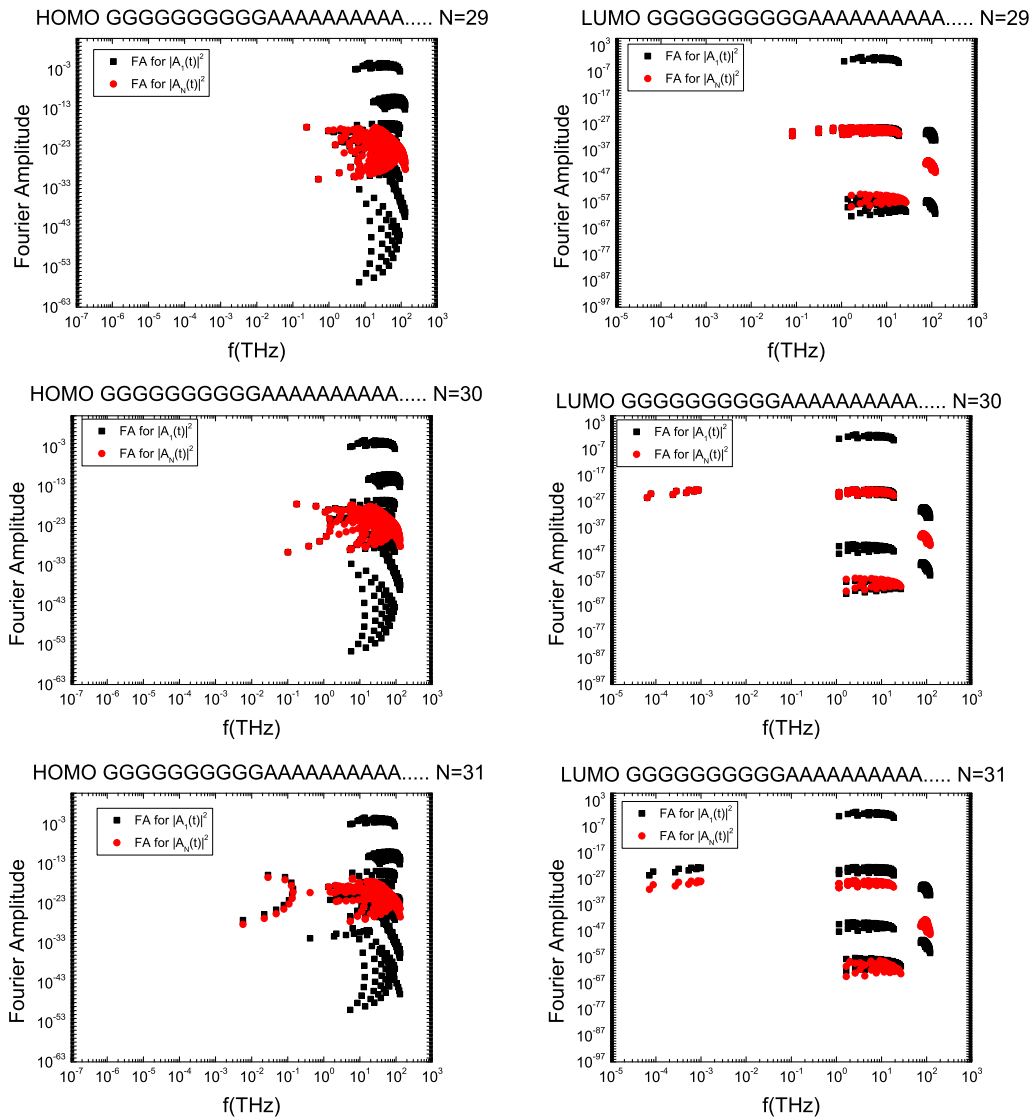
Σχήμα 4.6: Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGGGGGGGAAAAAAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



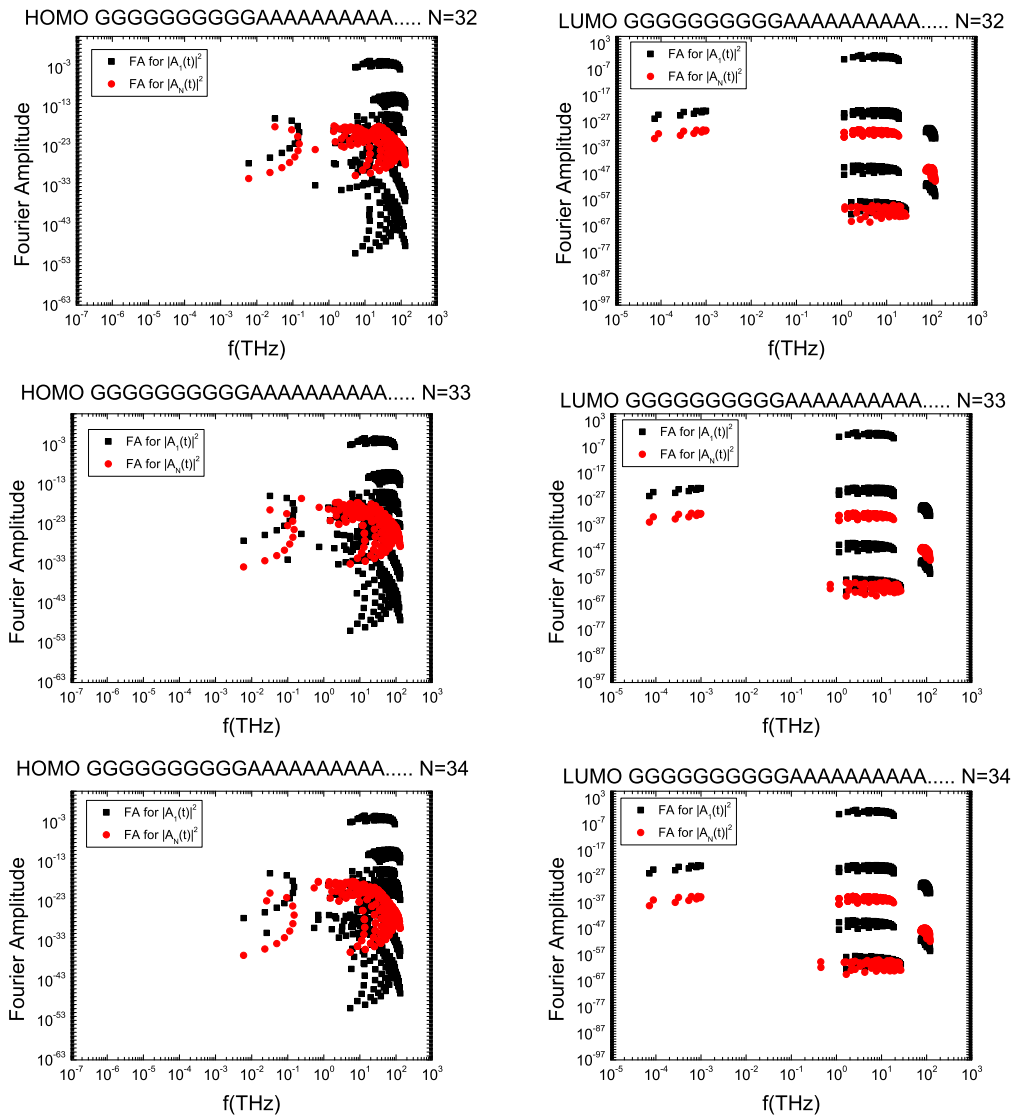
Σχήμα 4.6: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGGGGGGGAAAAAAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



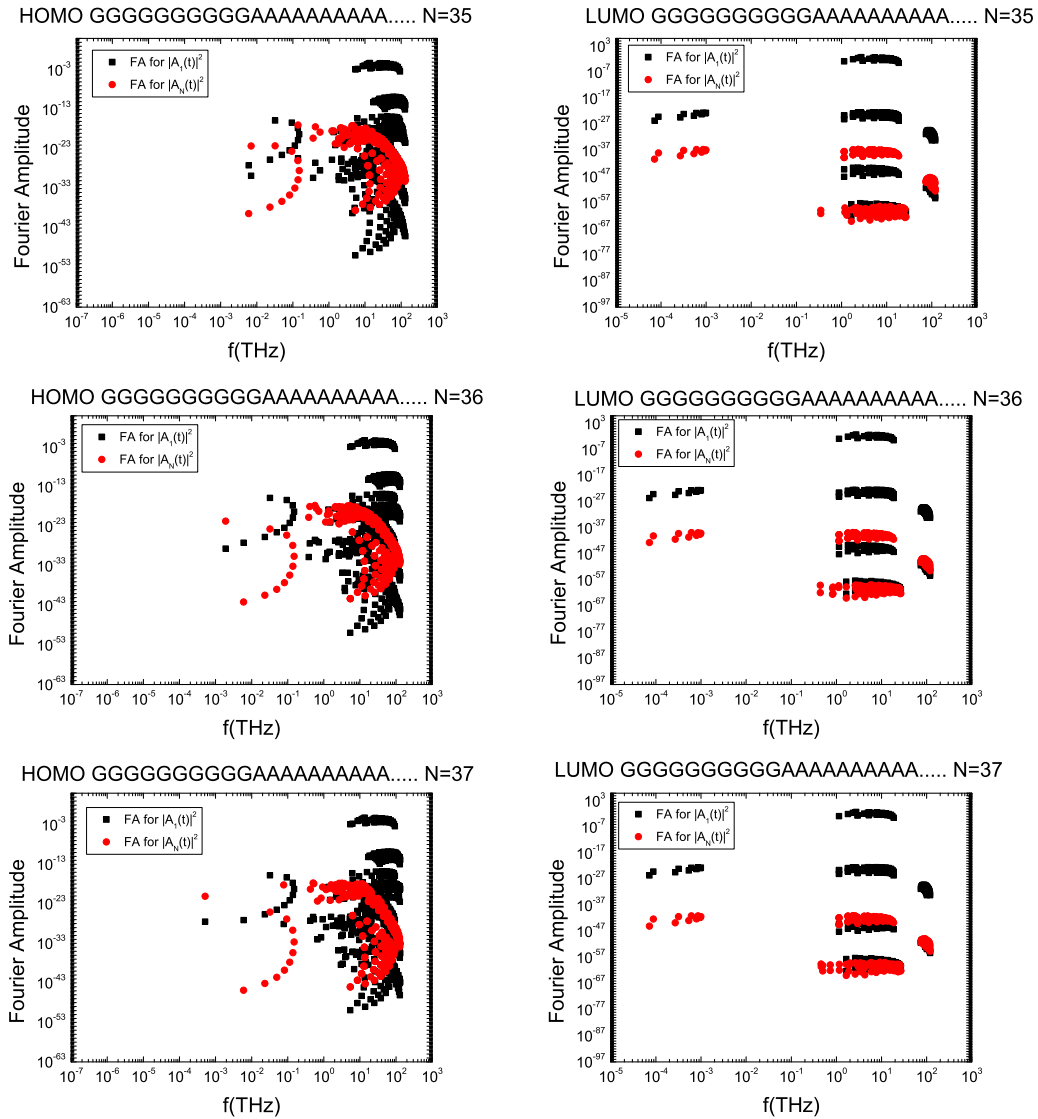
Σχήμα 4.6: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGGGGGGGAAAAAAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



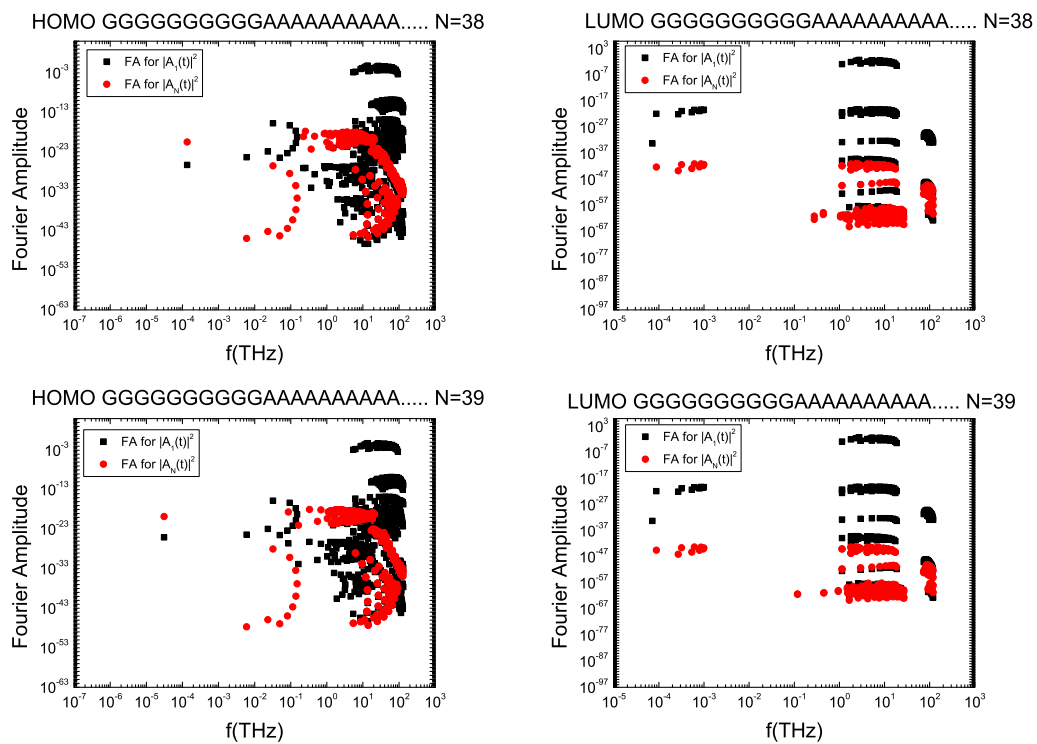
Σχήμα 4.6: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGGGGGGGAAAAAAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



Σχήμα 4.6: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGGGGGGGAAAAAAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



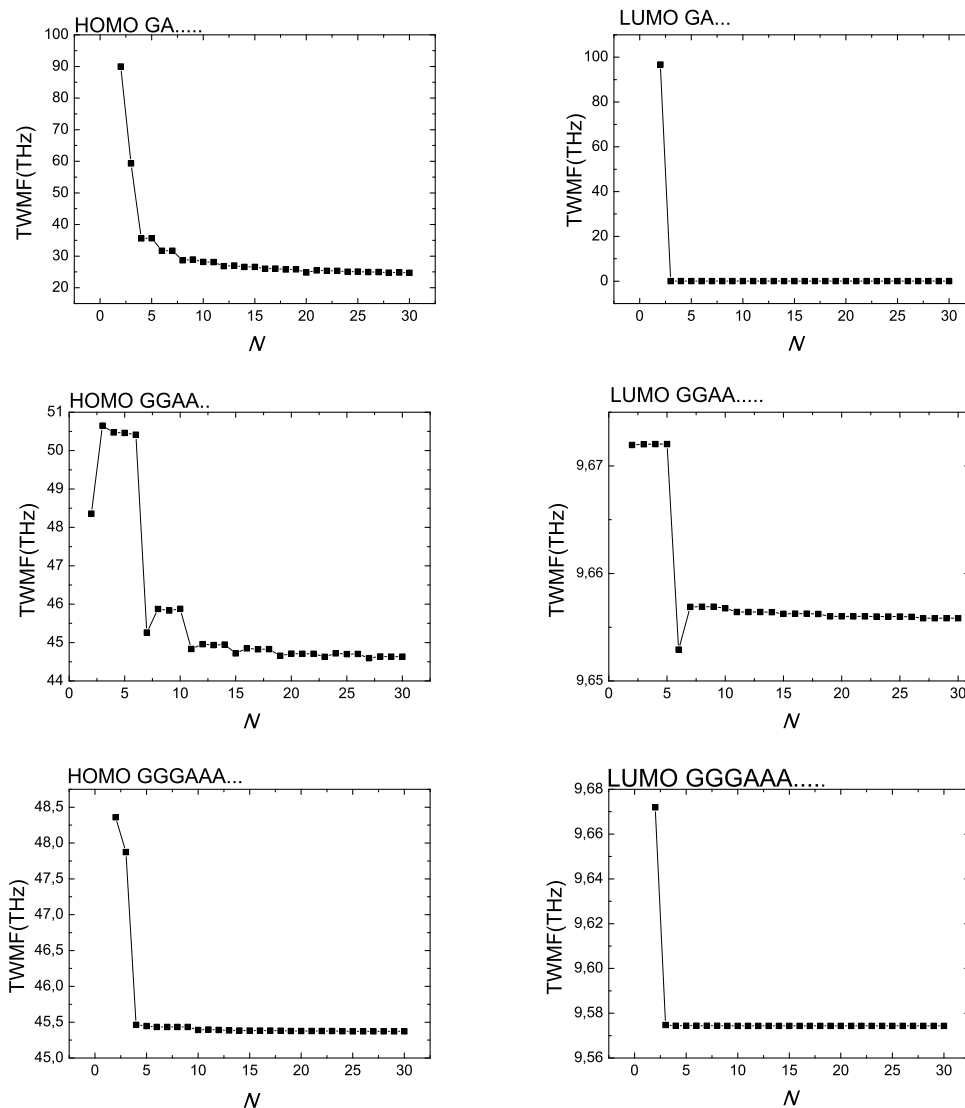
Σχήμα 4.6: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGGGGGGGAAAAAAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$. Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



Σχήμα 4.6: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών GGGGGGGGGGAAAAAAAAA... για $N = T$ έως $2T - 1$.

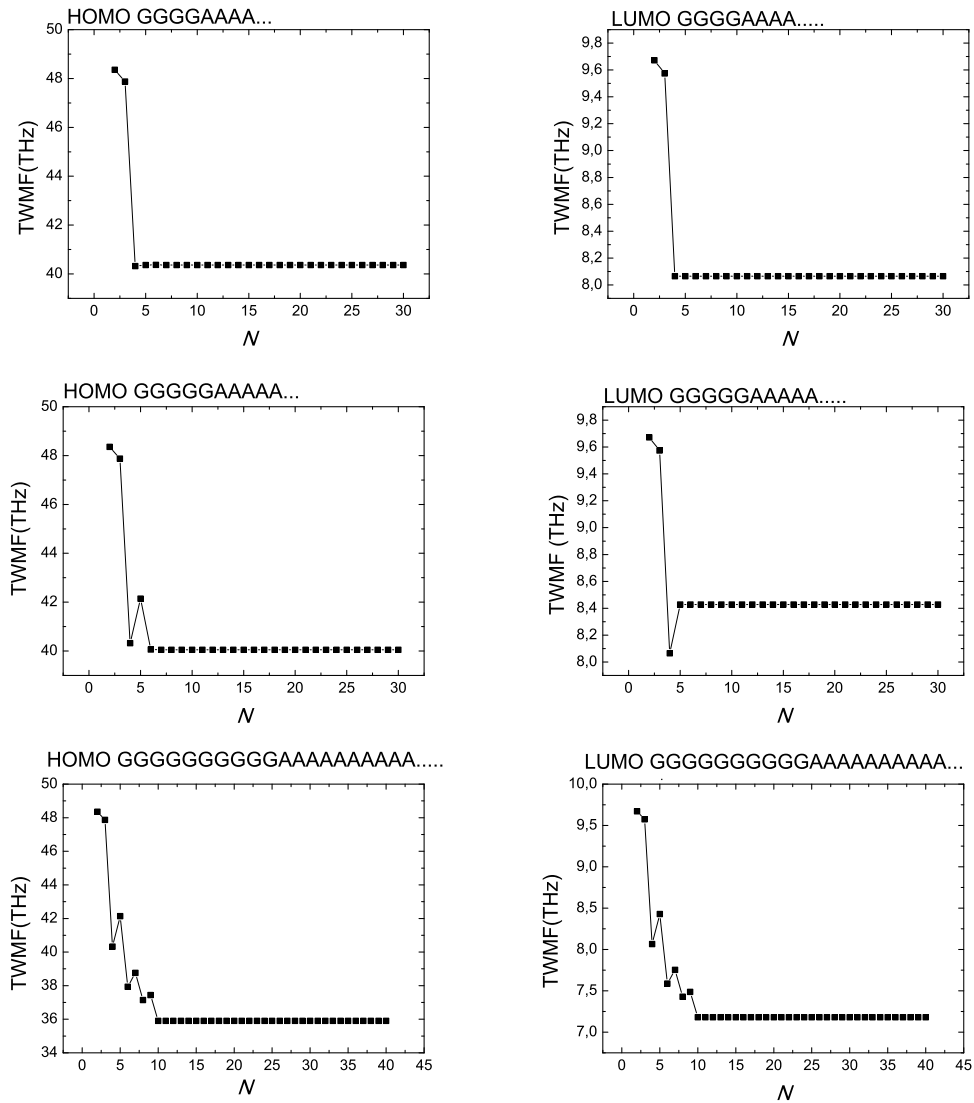
4.3 Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζουμε την ολική σταθμισμένη μέση συχνότητα συναρτήσει του πλήθους των μονομερών του πολυμερούς, από $N = 2$ έως $N = 30$, για τις περιοχές HOMO και LUMO και για όλα τα υπό μελέτη πολυμερή.



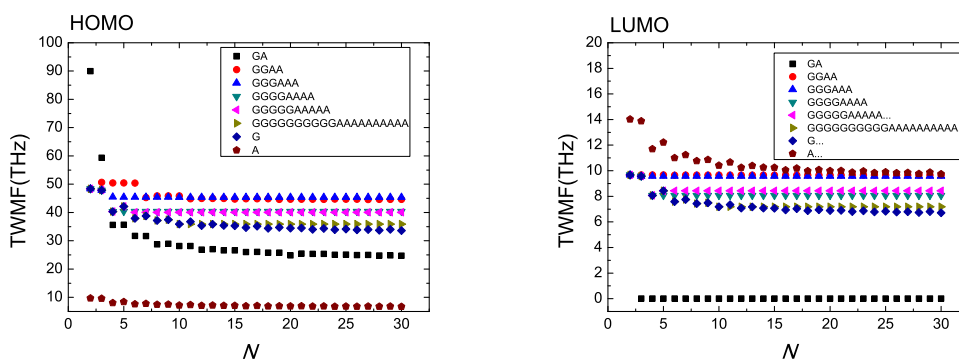
Σχήμα 4.7: Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και και ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...

Κοιτάζοντας το Σχήμα 4.7 αλλά και το Σχήμα 4.8, παρατηρούμε πως στην περιοχή HOMO έχουμε μεγαλύτερες ολικές σταθμισμένες μέσες συχνότητες από ό,τι στην περιοχή LUMO. Η



Σχήμα 4.7: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και και ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$

ολική σταθμισμένη μέση συχνότητα εμφανίζει κάποια ελάχιστα τα οποία όμως δεν εμφανίζονται με περιοδικό τρόπο. Όσο μεγαλώνει το μέγεθος του πολυμερούς, η ολική σταθμισμένη μέση συχνότητα τείνει να σταθεροποιηθεί σε μια τιμή, η οποία είναι πιο χαμηλή από αυτή που ξεκίνησε να έχει το διμερές, τριμερές κλπ. Επίσης, αυξάνοντας το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως, βλέπουμε ότι καταλήγουμε σε μικρότερη TWMF, με εξαίρεση στο GA... πολυμερές και ακόμα μια σχεδόν ανεπαίσθητη διαφοροποίηση στην περιοχή LUMO, όπου το GGGGAAAA... καταλήγει σε ελαφρώς μικρότερη συχνότητα από το GGGGGAAAAA... Από ό,τι φαίνεται, στο πολυμερές GA... η ολική σταθμισμένη μέση συχνότητα στην οποία καταλήγουμε διαφέρει αρκετά σε σχέση με τα υπόλοιπα με μεγαλύτερη μονάδα επαναλήψεως. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο πολυμερές GA... στην μεταβίβαση του φορέα εμπλέκονται μόνο οι παράμετροι t_{GA} και t_{AG} , ενώ στις μεταβιβάσεις στα υπόλοιπα πολυμερή με μεγαλύτερη μονάδα επαναλήψεως εμπλέκονται επιπλέον και οι παράμετροι t_{GG} και t_{AA} . Γενικότερα, όσο αυξάνουμε το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως, ο ρόλος των παραμέτρων t_{GG} και t_{AA} γίνεται πιο σημαντικός, καθώς έχουμε μεγαλύτερες αλληλουχίες διαδοχικών G-C ή A-T να απαρτίζουν το πολυμερές μας. Όμως, έχοντας αρχικά τοποθετήσει τον φορέα στο G-C ζεύγος βάσεων και έχοντας μικρή παράμετρο μεταπήδησης από το G-C στο A-T, άρα μικρή πιθανότητα εντοπισμού στο A-T, ο ρόλος της t_{GG} παραμέτρου είναι ο πιο σημαντικός τελικά για το όριο μεγάλου πλήθους μονομερών, N . Παρατηρούμε λοιπόν πως για μεγάλο N , τα TWMF των πολυμερών GGAA..., GGGAAA..., GGGGAAAA..., GGGGGAAAAA..., GGGGGGGGGGAAAAA... τείνουν στο TWMF του polydG-polydC ή G..., πράγμα που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.8.



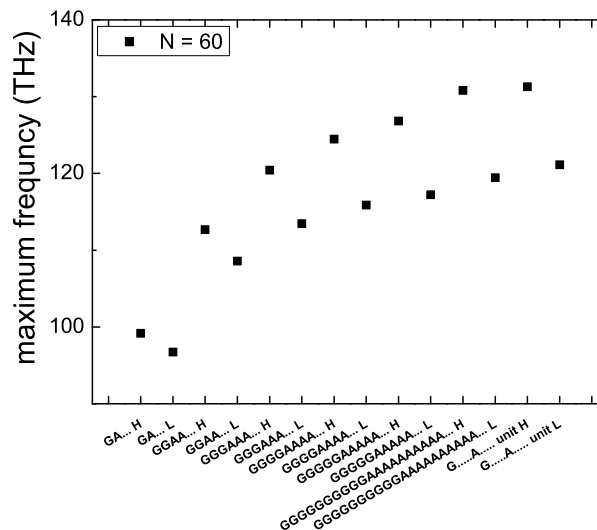
Σχήμα 4.8: Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ καθώς και των πολυμερών G... και A..., σε κοινό διάγραμμα.

4.4 Μέγιστη συχνότητα

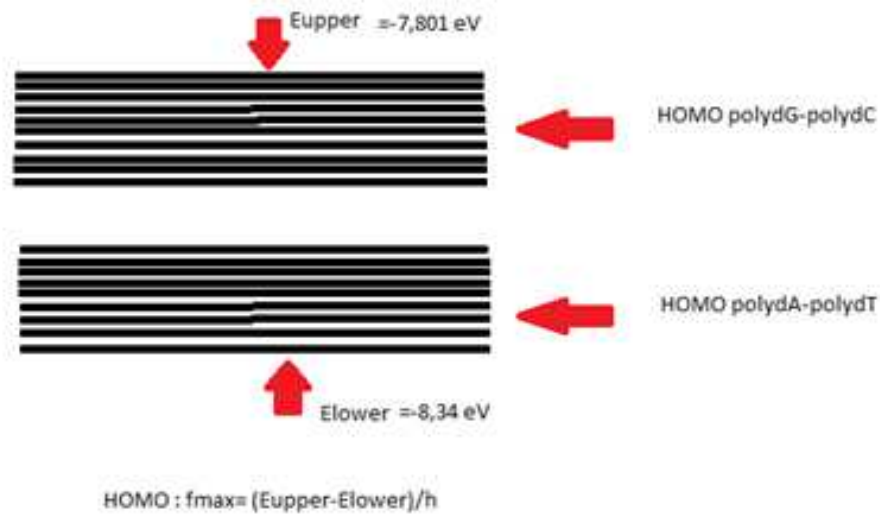
Παρατηρούμε πως στα φάσματα Fourier που έχουμε κατασκευάσει στην Ενότητα 4.2, στον οριζόντιο άξονα των συχνοτήτων υπάρχουν κάποιες συχνότητες όπου από εκεί και πέρα δεν έχουμε πια σημεία, φαίνεται δηλαδή σαν να υπάρχει μια απότομη κατακόρυφη γραμμή όπου σταματάνε να εμφανίζονται σημεία. Οι συχνότητες δίνονται από τον τύπο $f_{kk'} = \frac{E_k - E_{k'}}{h}$, $k > k'$. Άρα, η μέγιστη συχνότητα καθορίζεται από την μέγιστη διαφορά ιδιοενεργειών. Αυτό σημαίνει πως η συχνότητα δεν μπορεί να γίνει μεγαλύτερη διότι η διαφορά των ενεργειών περιορίζεται μεταξύ των ορίων των ενεργειακών ζωνών. Αναλυτικότερα, καθορίζεται από το ανώτερο και το κατώτερο όριο των ενεργειακών ζωνών στις περιοχές HOMO και LUMO. Όσο αυξάνουμε το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως, η μέγιστη συχνότητα μεγαλώνει καθώς μεγαλώνει το εύρος των περιοχών HOMO και LUMO, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.5. Το φάσμα συχνοτήτων του πολυμερούς για μεγάλη μονάδα επαναλήψεως τείνει στο φάσμα συχνοτήτων της ένωσης ενός polydG-polydC (G...) και ενός polydA-polydT (A...). Στο Σχήμα 4.9 έχουμε απεικονίσει τη μέγιστη συχνότητα κάθε τύπου πολυμερούς στις HOMO και LUMO περιοχές, για $N = 60$ μονομερή. Για την ένωση ενός polydG-polydC και ενός polydA-polydT, ο υπολογισμός της μέγιστης συχνότητας δίνει:

$$\text{Για την περιοχή HOMO: } \frac{HOMO_{high} - HOMO_{low}}{h} \approx \frac{-7.8003 \text{ eV} - (-8.3400) \text{ eV}}{4.1357 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}} \approx 130.5 \text{ THz.}$$

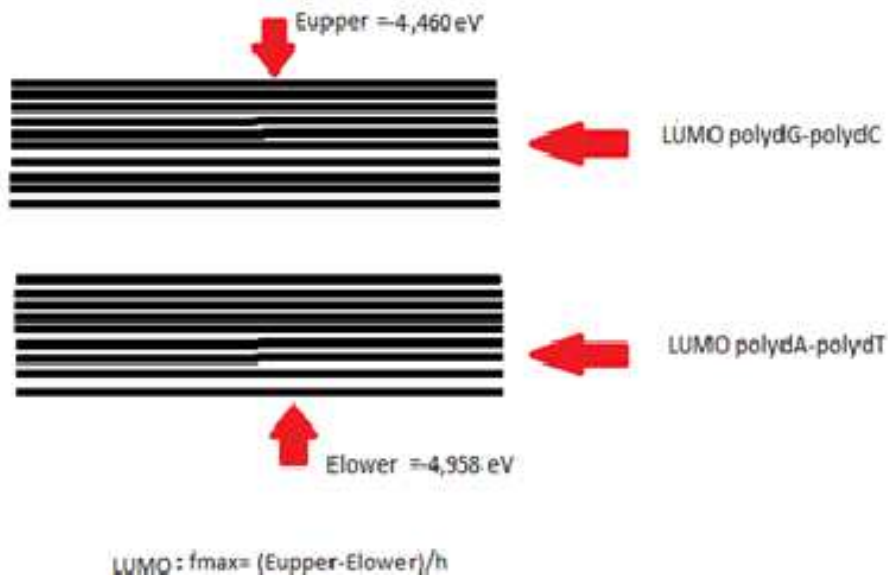
$$\text{Για την περιοχή LUMO: } \frac{LUMO_{high} - LUMO_{low}}{h} \approx \frac{-4.4601 \text{ eV} - (-4.9579) \text{ eV}}{4.1357 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}} \approx 120.4 \text{ THz.}$$



Σχήμα 4.9: Η μέγιστη συχνότητα (*maximum frequency*) των φασμάτων Fourier, για τις περιοχές HOMO και LUMO, των πολυμερών τύπου $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ και η μέγιστη συχνότητα της ένωσης ενός polydG-polydC (G...) και ενός polydA-polydT (A...).



Σχήμα 4.10: Απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες της HOMO περιοχής για το polydG-polydC και το polydA-polydT. Η μέγιστη συχνότητα για την ένωση ενός polydG-polydC και ενός polydA-polydT στην HOMO περιοχή καθορίζεται από το μέγιστο και το ελάχιστο όριο των ενεργειακών ζωνών HOMO.



Σχήμα 4.11: Απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες της LUMO περιοχής για το polydG-polydC και το polydA-polydT. Η μέγιστη συχνότητα για την ένωση ενός polydG-polydC και ενός polydA-polydT στην LUMO περιοχή καθορίζεται από το μέγιστο και το ελάχιστο όριο των ενεργειακών ζωνών LUMO.

Κεφάλαιο 5

ΠΡΩΤΟΣ ΜΕΤΑΒΙΒΑΣΕΩΣ ΦΟΡΕΑ

5.1 Ορισμός βασικών μεγεθών

Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως (pure mean transfer rate), k_{ij} εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο μεταβιβάζεται ο φορέας από το i -οστό ζεύγος βάσεων στο j -οστό. Ορίζεται ως

$$k_{ij} = \frac{\langle |A_j(t)|^2 \rangle}{t_{ij}}, \quad (5.1)$$

όπου t_{ij} είναι ο χρόνος στον οποίο η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα στο j -οστό ζεύγος βάσεων γίνεται ίση για πρώτη φορά με την μέση τιμή της. Ο t_{ij} υπολογίζεται εξισώνοντας

$$\langle |A_j(t)|^2 \rangle = |A_j(t)|^2. \quad (5.2)$$

Η ταχύτητα μεταβιβάσεως του φορέα u ορίζεται ως το γινόμενο του ρυθμού k_{ij} επί την απόσταση μεταβιβάσεως από το μονομερές i στο μονομερές j , d_{ij} . Έτσι,

$$u_{ij} = k_{ij}d_{ij} \quad (5.3)$$

5.2 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως k

Θα φτιάξουμε τις γραφικές παραστάσεις του k συναρτήσει τους πλήθους των μονομερών N , $k = f(N)$, αλλά και συναρτήσει της απόστασης μεταβίβασης d , $k = f(d)$. Επίσης, θα δούμε τις γραφικές παραστάσεις $\ln k = f(\ln N)$ και $\ln k = f(d)$ για μέγεθος πολυμερούς N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T .

5.2.1 Συναρτήσει του πλήθους των μονομερών N

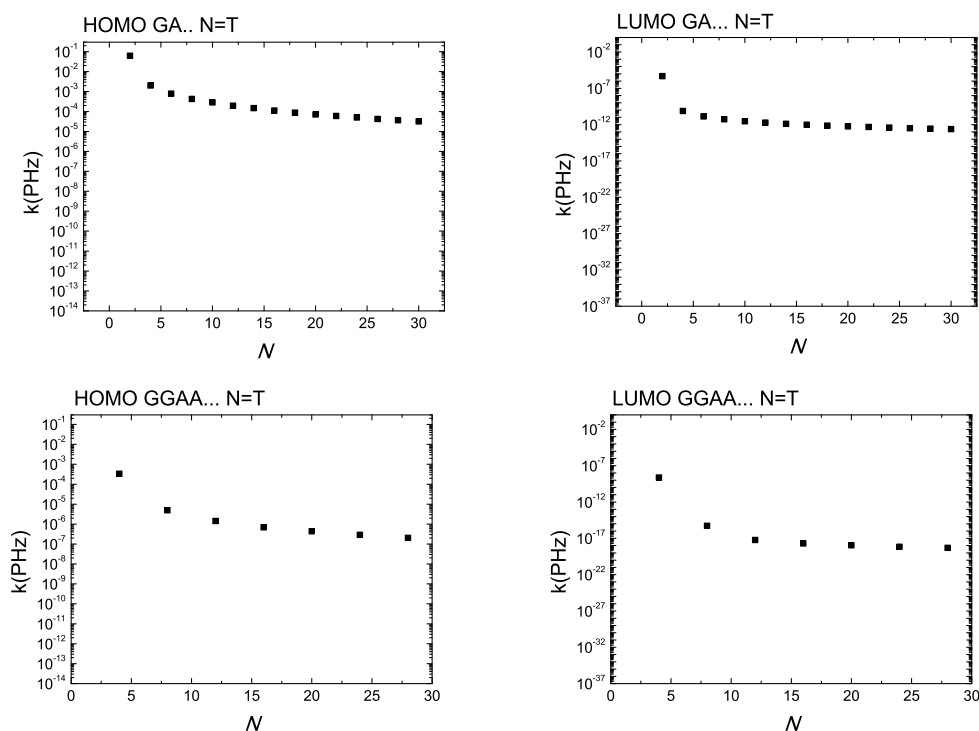
Παρατηρούμε πως τόσο στην περιοχή HOMO όσο και στην περιοχή LUMO, με την αύξηση του αριθμού των μονομερών N , ελαττώνεται ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης k . Στα Σχήματα 5.1 και 5.2 θεωρούμε πως ο φορέας έχει αρχικά τοποθετηθεί στο πρώτο μονομερές. Με την αύξηση του μεγέθους του πολυμερούς, η μεταβίβαση του φορέα γίνεται πιο δύσκολα. Επίσης βλέπουμε

πως στην περιοχή LUMO οι τιμές του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης είναι πιο μικρές από τις αντίστοιχες της περιοχής HOMO. Αυτό σημαίνει πως η μεταβίβαση του ηλεκτρονίου (στην περιοχή LUMO) είναι πιο δύσκολη από την μεταβίβαση της οπής στην περιοχή HOMO). Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς όπως έχουμε αναφέρει τα ολοκληρώματα μεταβίβασης για την περιοχή LUMO είναι αρκετά πιο μικρά σε σχέση με τα αντίστοιχα στην περιοχή HOMO.

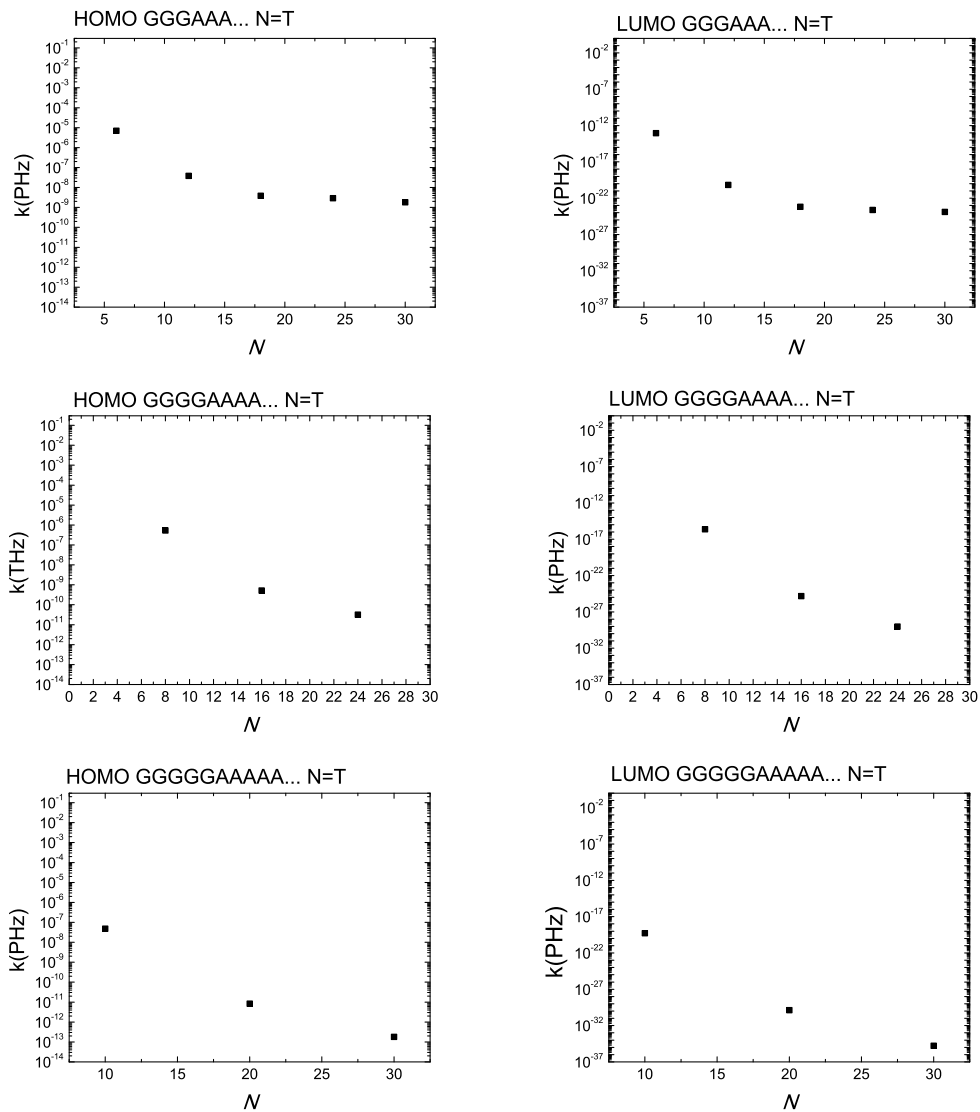
Ακόμη αξίζει να σημειωθεί πως αυξάνοντας το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως, οι τιμές του k μικραίνουν και στην HOMO και στην LUMO περιοχή. Δηλαδή,

$$k_{GA...} > k_{GGAA...} > k_{GGGAAA...} > k_{GGGGAAAA...} > k_{GGGGGAAAAA...} \gg k_{GGGGGGGGGGGAAAAAAAAA...}$$

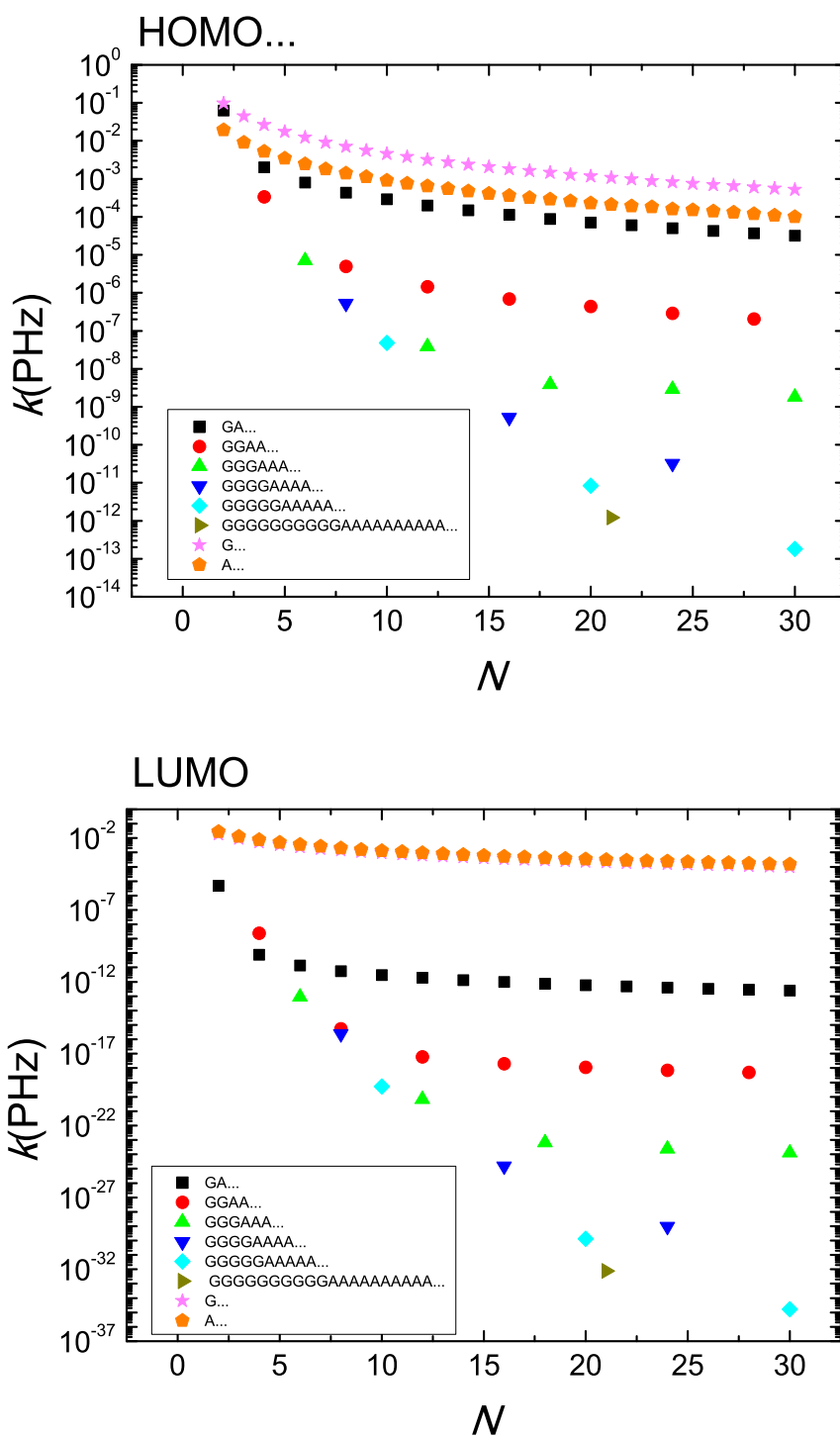
Αυτό πρακτικά σημαίνει πως αυξάνοντας το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως ο φορέας είναι πιο δύσκολο να μεταβιβαστεί μέσω του DNA. Τα παραπάνω συμπεράσματα φαίνονται ίσως καλύτερα στο συνοπτικό διάγραμμα του Σχήματος 5.2.



Σχήμα 5.1: Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης k συναρτήσει του αριθμού των μονομερών N που απαρτίζουν τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και περιοχή LUMO (δεξιά στήλη), για μέγεθος πολυμερούς N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T . Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...

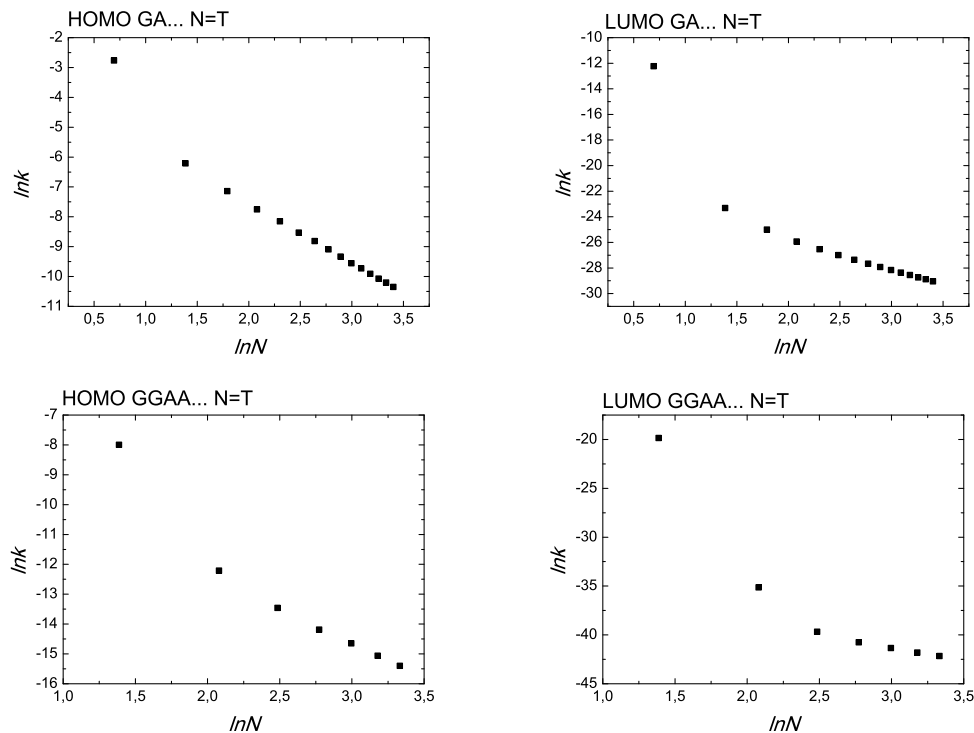


Σχήμα 5.1: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης k συναρτῆσει του αριθμοῦ των μονομερών N που απαρτίζουν τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και περιοχή LUMO (δεξιά στήλη), για μέγεθος πολυμεροῦς N ἀκέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T .

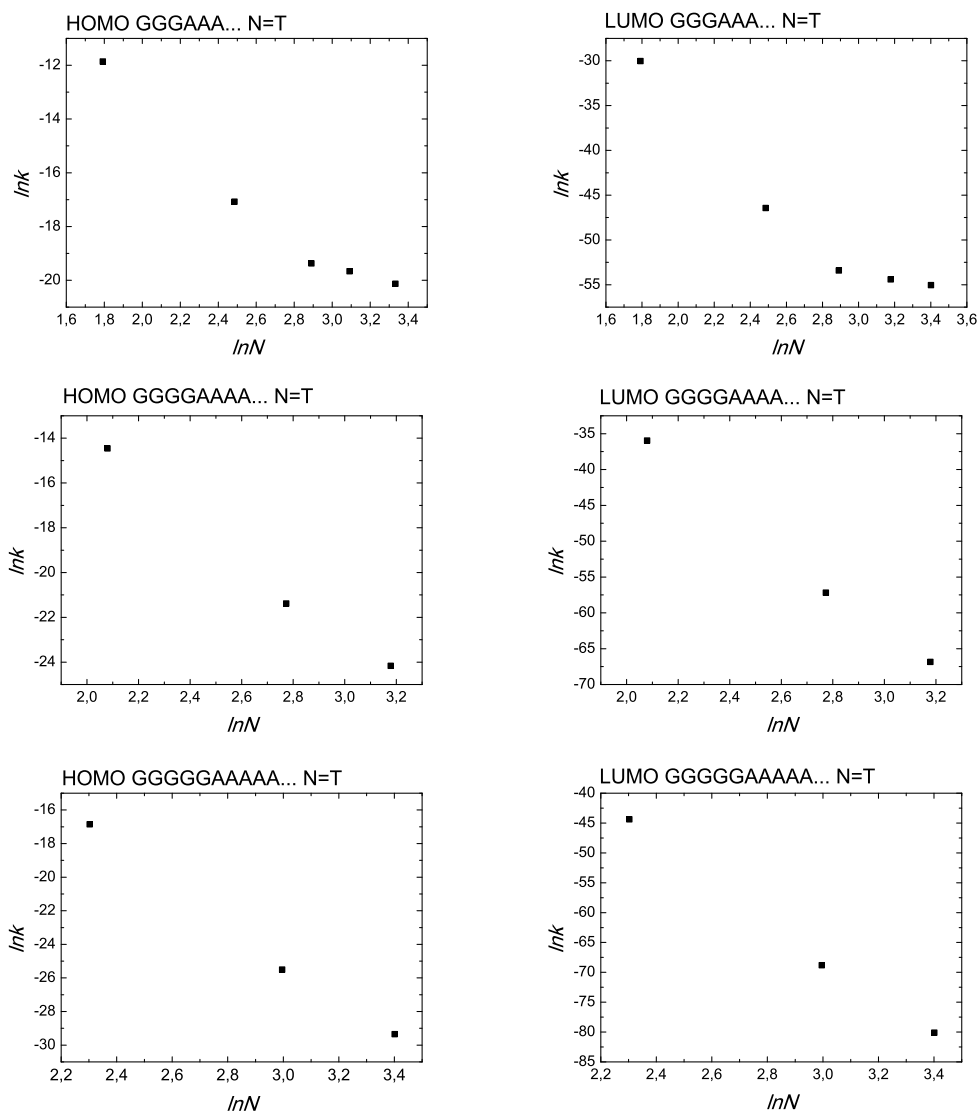


Σχήμα 5.2: Συνοπτικό διάγραμμα. Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης k συναρτήσει του αριθμού των μονομερών N που απαρτίζουν τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και περιοχή LUMO (δεξιά στήλη), για μέγεθος πολυμερούς N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T . Επίσης φαίνεται το $k(N)$ για το polydG-polydC και το polydA-polydT.

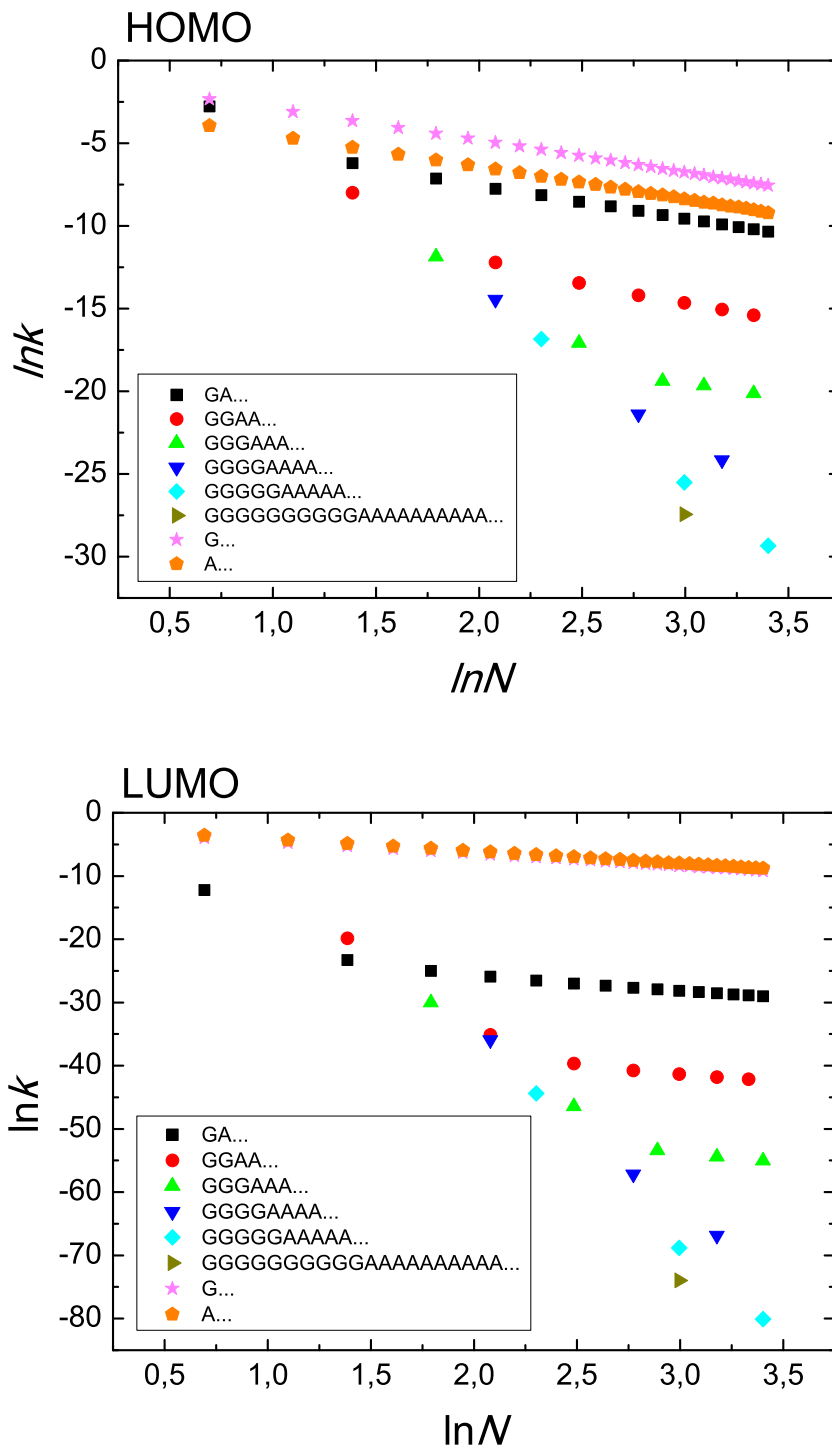
Στα Σχήματα 5.3 και 5.4, παρατηρούμε πως στην περιοχή HOMO η εξάρτηση $\ln k = f(\ln N)$ είναι περίπου γραμμική μόνο για το polydG-polydC και το polydA-polydT αλλά και για το GA... αλλά δεν είναι τελείως γραμμική για GGAA... και GGGAAA... ενώ για τα GGGGAAAA... και GGGGGAAAA... ο συντελεστής συσχέτισης γραμμικής προσαρμογής γίνεται καλύτερος γιατί έχουμε λιγότερα σημεία στα οποία προσαρμόζεται πιο κατάλληλα μια ευθεία. Στην περιοχή LUMO εκτός από τα polydG-polydC και polydA-polydT δεν έχουμε γραμμική εξάρτηση, κι όπως φαίνεται μόνο στα GGGGAAAA... και GGGGGAAAA... ο συντελεστής συσχέτισης πάλι γίνεται καλύτερος γιατί έχουμε λιγότερα σημεία στα οποία προσαρμόζεται πιο κατάλληλα μια ευθεία. Όλα αυτά ίσως φαίνονται καλύτερα στο συνοπτικό διάγραμμα του Σχήματος 5.4.



Σχήμα 5.3: Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης $\ln k$ συναρτήσει του λογαρίθμου του αριθμού των μονομερών $\ln N$ που απαρτίζουν τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) και για N ακέραιο πολλαπλάσιο του μεγέθους της μονάδας επαναλήψεως T . Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



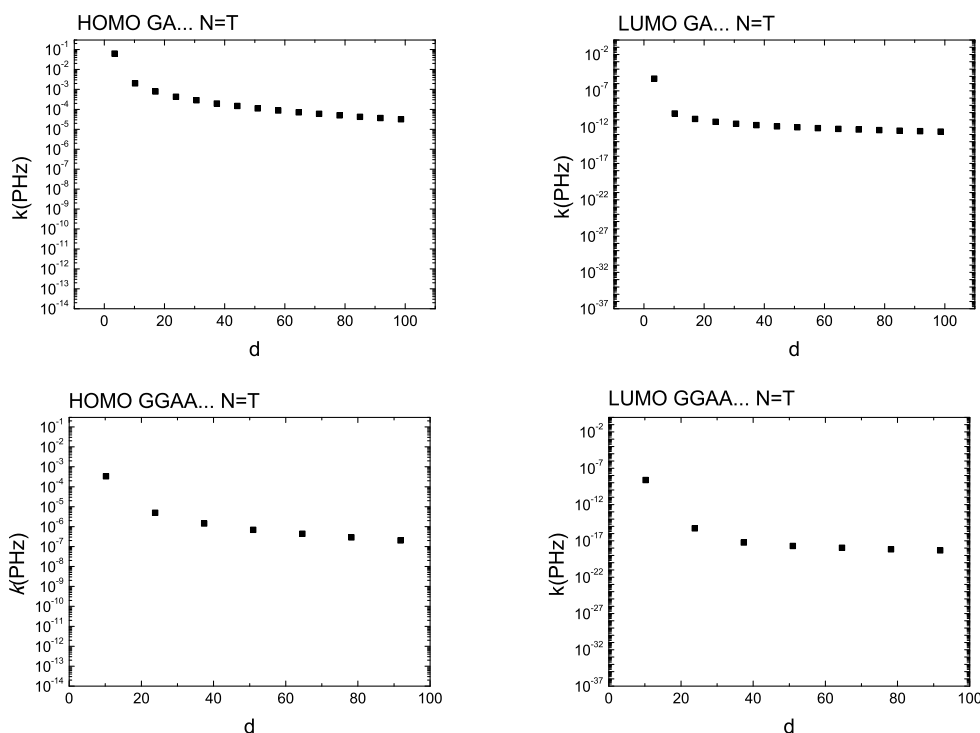
Σχήμα 5.3: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης $\ln k$ συναρτήσει λογάριθμου του αριθμού των μονομερών $\ln N$ που απαρτίζουν τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) και για N ακέραιο πολλαπλάσιο του μεγέθους της μονάδας επαναλήψεως T .



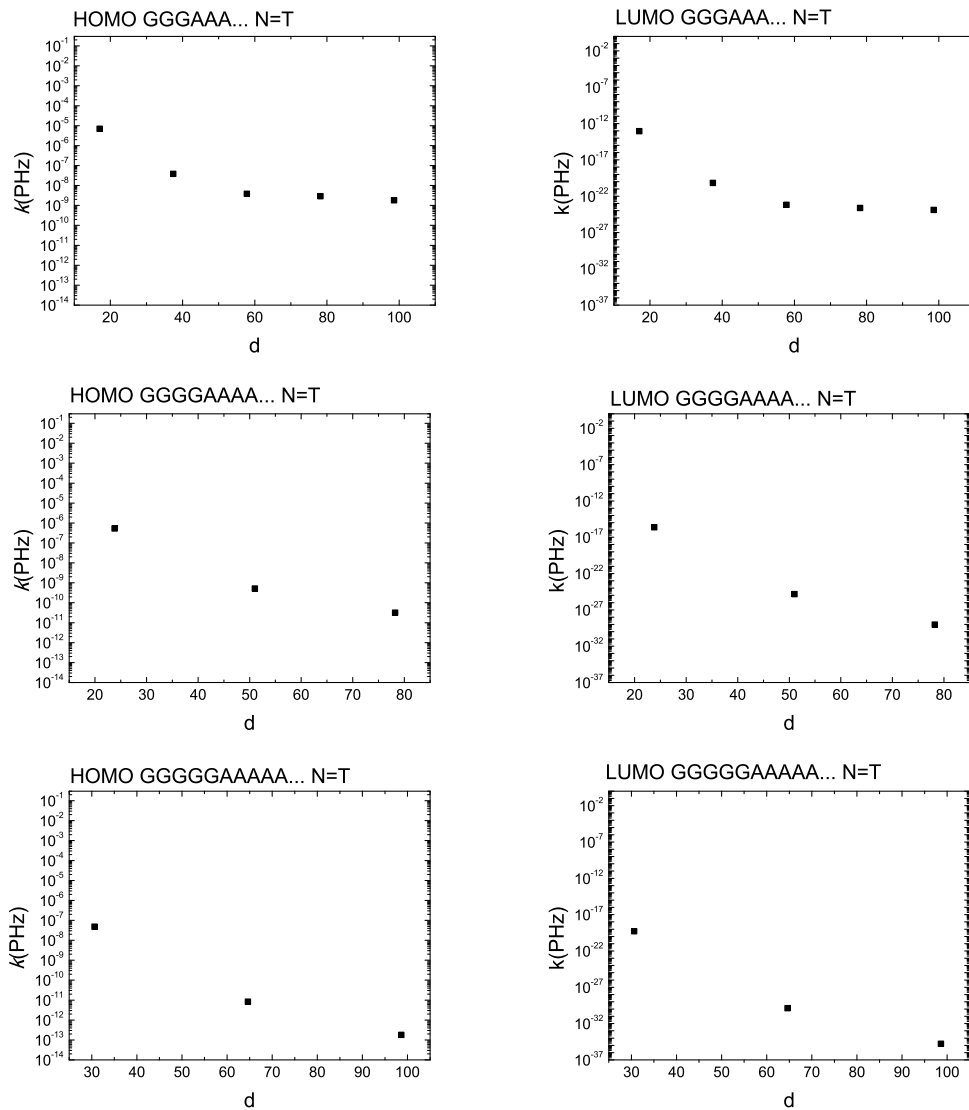
Σχήμα 5.4: Συνοπτικό διάγραμμα. Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης $\ln k$ συναρτήσει λογάριθμου του αριθμού των μονομερών $\ln N$ που απαρτίζουν τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) και για N ακέραιο πολλαπλάσιο του μεγέθους της μονάδας επαναλήψεως T . Επίσης φαίνεται το $\ln k(\ln N)$ για το polydG-polydC και το polydA-polydT.

5.2.2 Συναρτήσεως της απόστασεως μεταβιβάσεως d

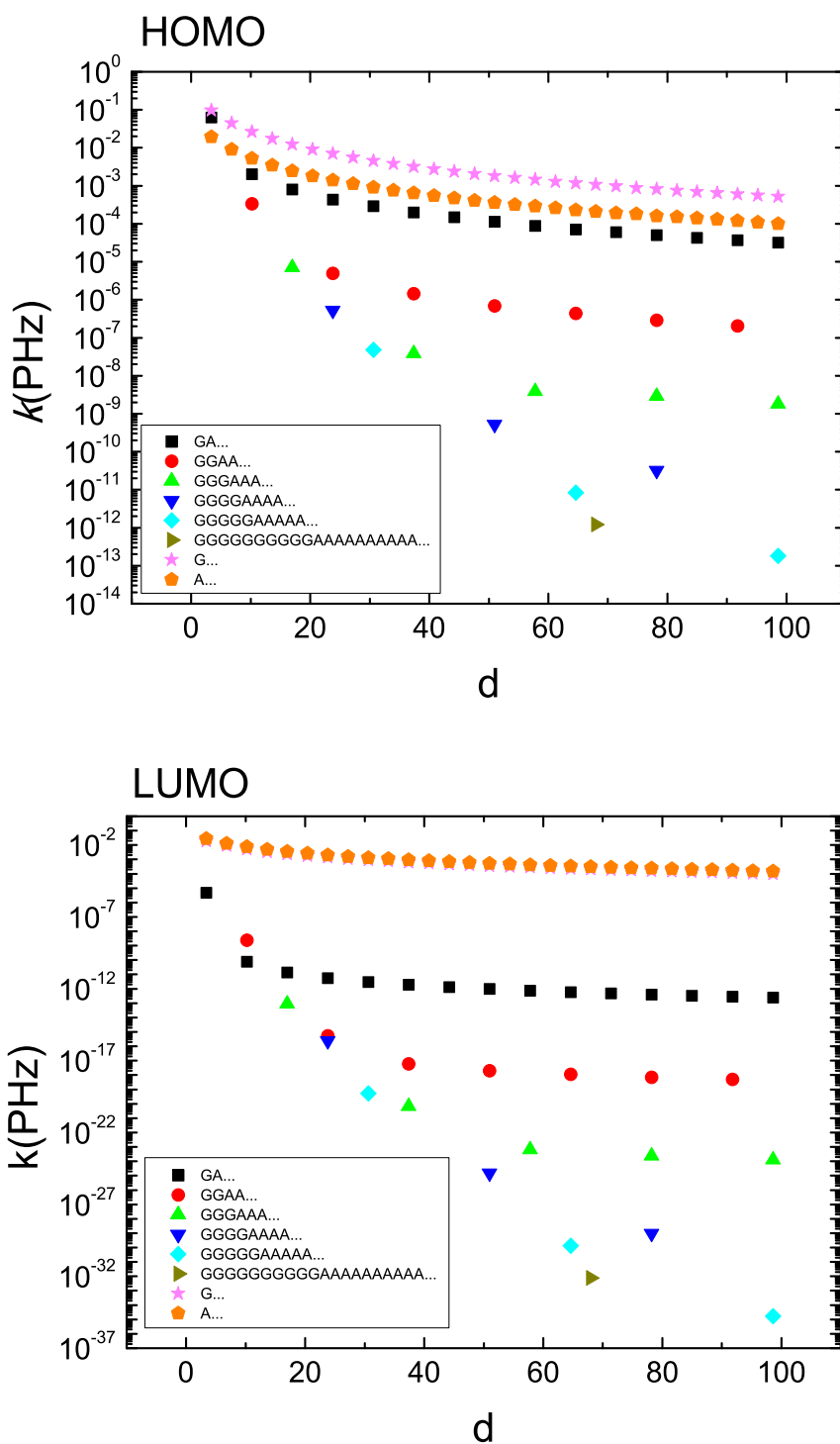
Στα Σχήματα 5.5 και 5.6 παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η απόσταση μεταβιβάσεως d , ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς μικραίνει, δηλαδή η μεταβίβαση του φορέα γίνεται πιο δύσκολη. Η εξάρτηση από την απόσταση είναι παρόμοιας μορφής με την εξάρτηση από το πλήθος των μονομερών N που εξετάσαμε πιο πριν, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς το d εξαρτάται από το N όπως μας δείχνει η σχέση $d = 3.4\text{\AA}(N - 1)$. Επίσης, οι τιμές του k όπως παρατηρήσαμε και πριν είναι πιο μικρές για την περιοχή LUMO από ό,τι στην περιοχή HOMO καθώς τα ολοκληρώματα μεταβιβάσεως είναι πιο μικρά στην περιοχή LUMO. Άρα, η μεταβίβαση των οπών είναι πιο εύκολη από αυτή των ηλεκτρονίων κατά μήκος του πολυμερούς DNA. Και βλέπουμε πάλι πως αυξάνοντας το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως, οι τιμές του k μικραίνουν και στην HOMO και στην LUMO περιοχή. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως αυξάνοντας την μονάδα επαναλήψεως ο φορέας είναι πιο δύσκολο να μεταβιβαστεί μέσω του DNA. Η μονάδα του d είναι \AA σε όλα τα διαγράμματα.



Σχήμα 5.5: Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως k συναρτήσεως της απόστασης μεταβιβάσεως d σε \AA για τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) και για N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T . Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...

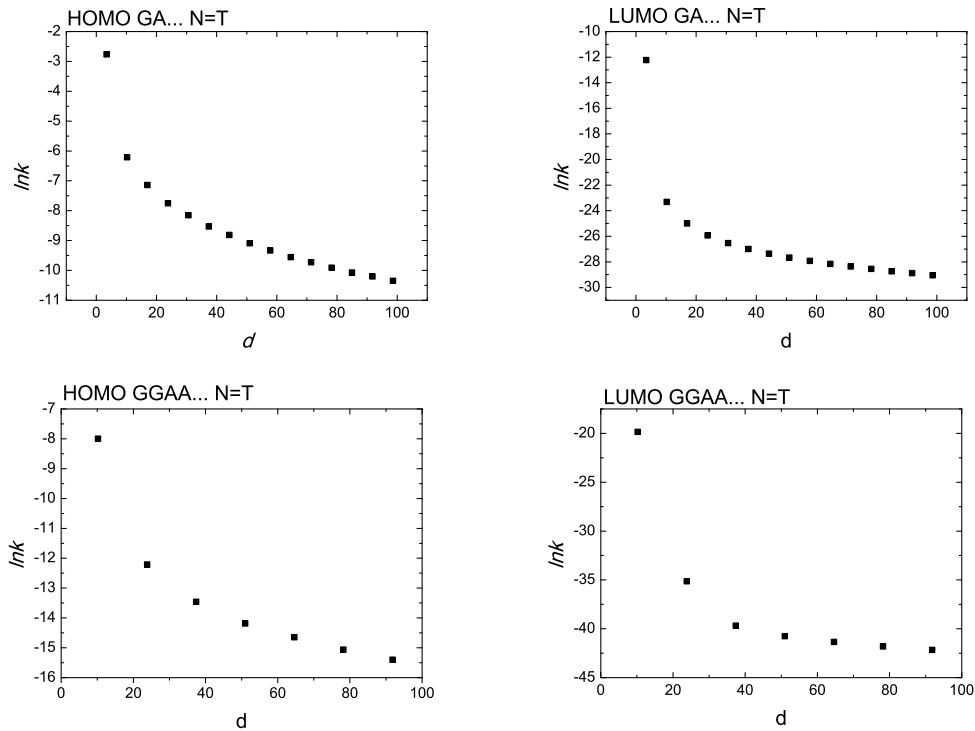


Σχήμα 5.5: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης k συναρτήσει της απόστασης μεταβίβασης d σε Å για τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) και για N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T .

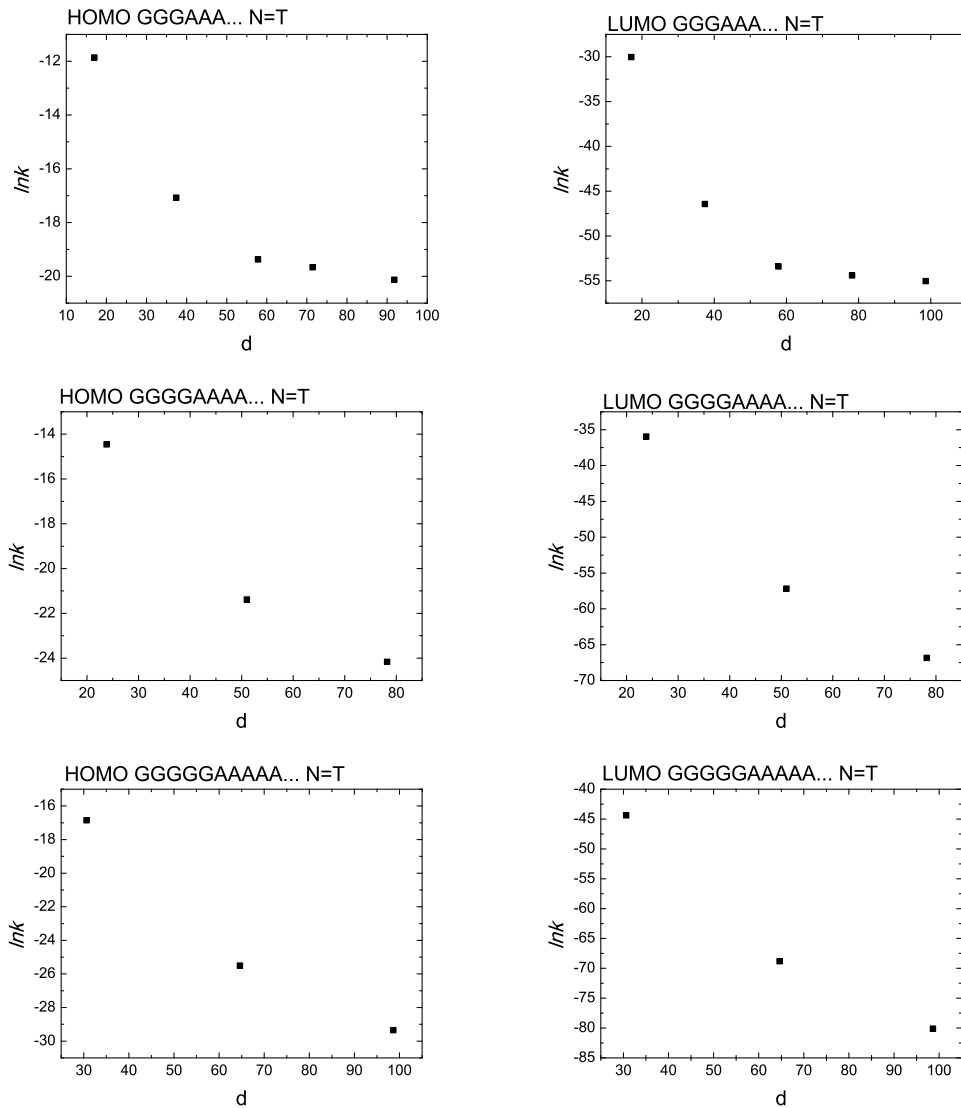


Σχήμα 5.6: Συνοπτικό διάγραμμα. Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης k συναρτήσει της απόστασης μεταβίβασης d σε \AA για τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) και για N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T . Επίσης φαίνεται το $k(d)$ για το *polydG-polydC* και το *polydA-polydT*.

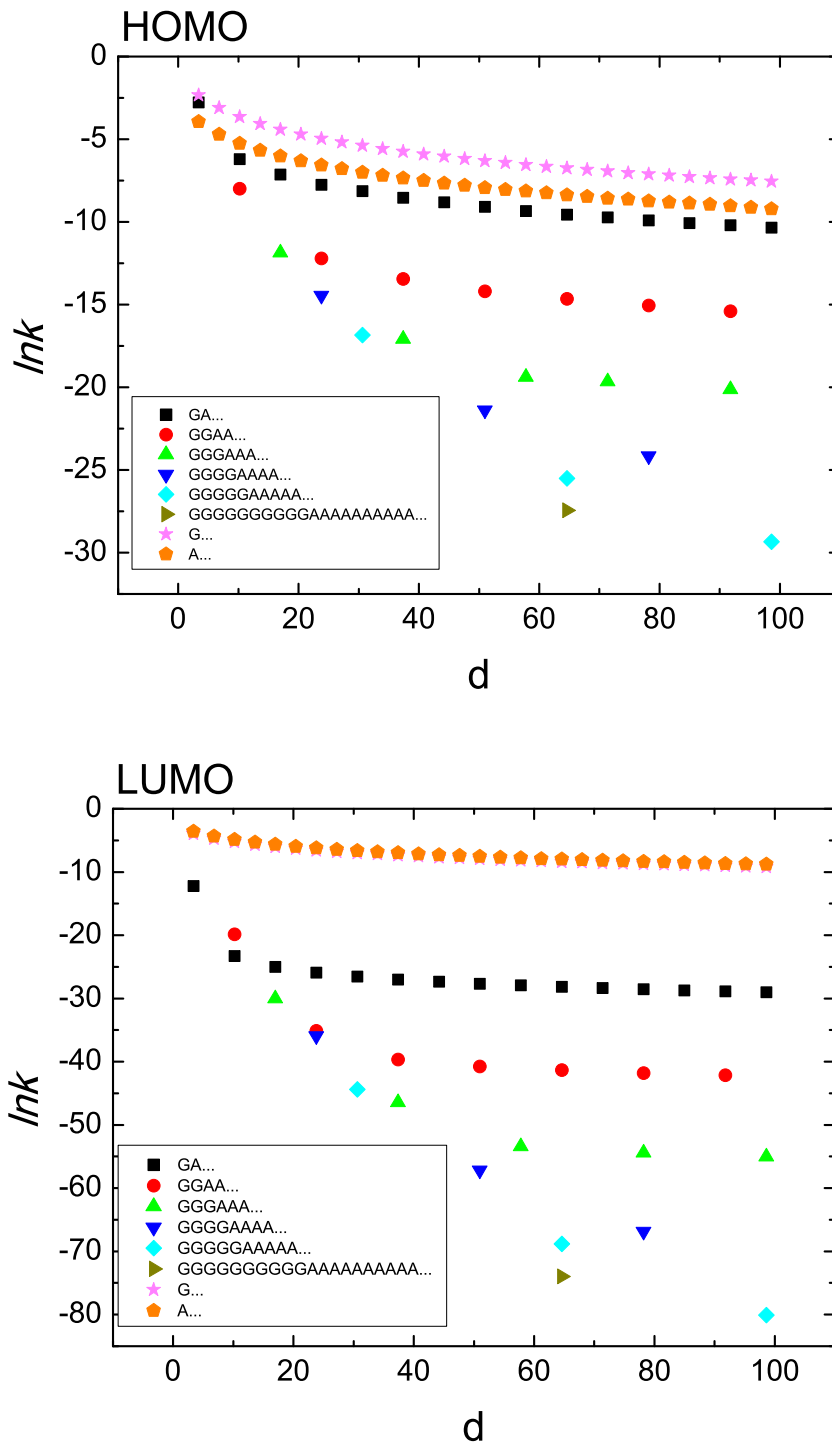
Στα Σχήματα 5.7 και 5.8 παρατηρούμε πως οι εξάρτηση του $\ln k$ με την απόσταση d δεν είναι γραμμική ούτε στην περιοχή HOMO ούτε στην περιοχή LUMO αλλά πέφτει κάπως πιο αργά από μια ευθεία γραμμή.



Σχήμα 5.7: Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης $\ln k$ συναρτήσει της απόστασης μεταβίβασης d σε Å για τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) και για N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T . Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



Σχήμα 5.7: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης $\ln k$ συναρτήσει της αποστάσεως μεταβίβασης d σε \AA για τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) και για N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T .



Σχήμα 5.8: Συνοπτικό διάγραμμα. Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης $\ln k$ συναρτήσει της απόστασης μεταβίβασης d σε \AA για τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή *HOMO* (αριστερή στήλη) και *LUMO* (δεξιά στήλη) και για N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T . Επίσης φαίνεται το $\ln k(d)$ για το *polydG-polydC* και το *polydA-polydT*.

5.2.3 Προσαρμογές

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ

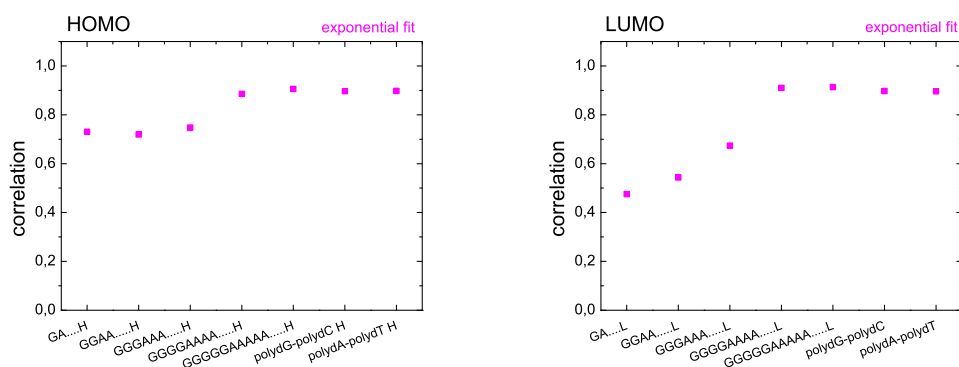
Εξετάζουμε κατά πόσο ισχύουν οι προσαρμογές για τις περιοχές HOMO και LUMO για μέγεθος πολυμερούς N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T , με $N < 30$, με αρχική συνθήκη τοποθέτησης του φορέα στο πρώτο μονομερές.

1. Εκθετική προσαρμογή

$$k = k_0 e^{-\beta d}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \beta d$$

Άρα, εξετάζουμε εάν τα διαγράμματα $\ln k = f(d)$ μπορούν να προσαρμοστούν σε μια ευθεία γραμμή. Κάνοντας την προσαρμογή παραθέτουμε τους συντελεστές συσχέτισης που δείχνουν πόσο καλή ήταν η προσαρμογή. Παρατηρούμε πως οι προσαρμογές δεν είναι κατάλληλες και είναι χειρότερες στην περιοχή LUMO. Όσο πιο μικρή είναι η μονάδα επαναλήψεως τόσο πιο μικρός είναι ο συντελεστής συσχέτισης και άρα τόσο πιο ακατάλληλη είναι η προσαρμογή. Για μονάδα επαναλήψεως μεγαλύτερη από 8 μονομερή η προσαρμογές γίνονται λίγο καλύτερες όμως πρέπει να λάβουμε υπόψη μας ότι σε αυτές τις περιπτώσεις έχουμε λιγότερα σημεία στα διαγράμματα $\ln k = f(d)$ και μεγαλώνουν τα σφάλματα. Σε καμία περίπτωση πολυμερούς δεν είναι γραμμική η σχέση $\ln k = f(d)$.



Σχήμα 5.9: Ο συντελεστής συσχέτισης για πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ και για τα $G\dots$ και $A\dots$, για την γραμμική προσαρμογή $\ln k = \ln k_0 - \beta d$, για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).

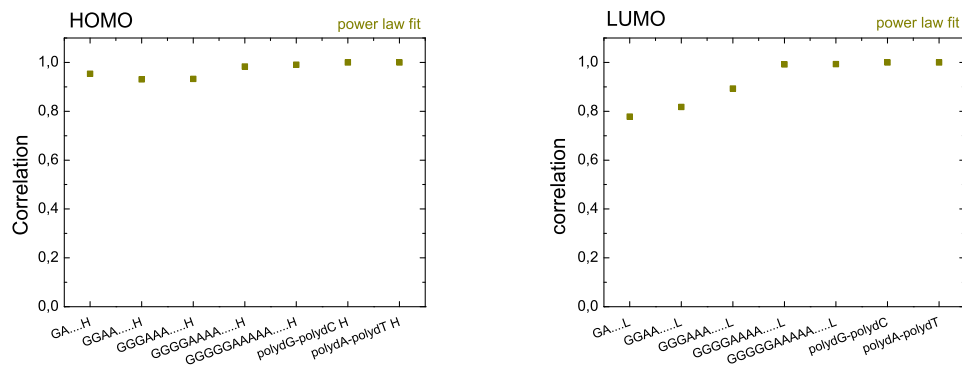
2. Προσαρμογή Δύναμης

$$k = k_0 N^{-\eta}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \eta \ln N$$

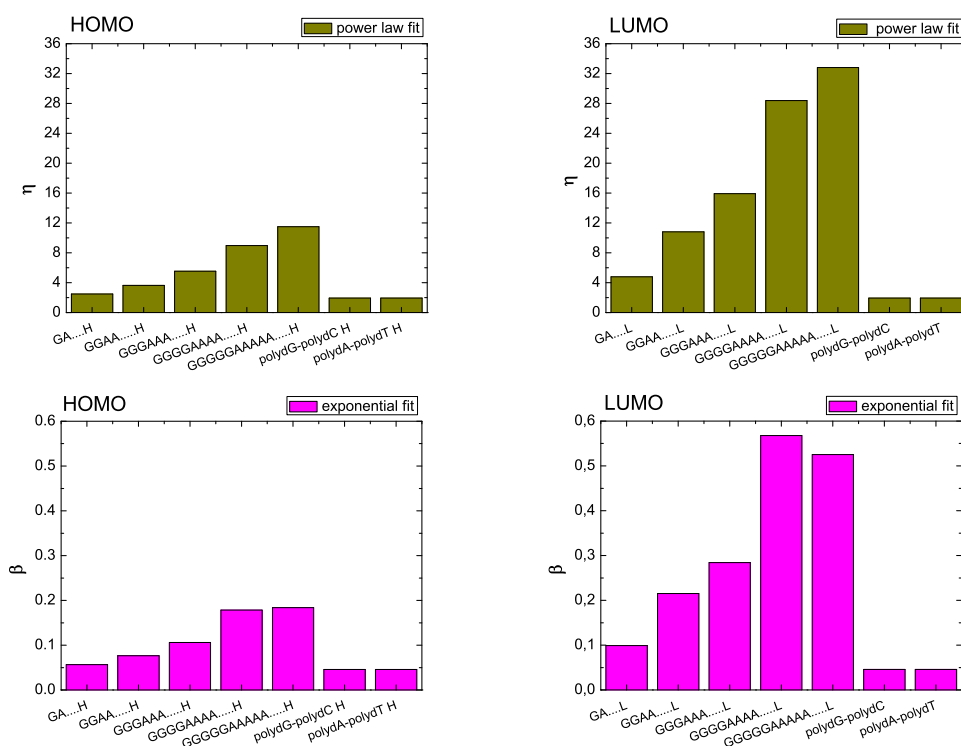
Άρα, εξετάζουμε εάν τα διαγράμματα $\ln k = f(\ln N)$ μπορούν να προσαρμοστούν σε μια ευθεία γραμμή. Κάνοντας την προσαρμογή παραθέτουμε τους συντελεστές συσχέτισης που δείχνουν πόσο καλή ήταν η προσαρμογή. Παρατηρούμε πως η προσαρμογή δύναμης είναι

καλύτερη από την εκθετική προσαρμογή και για την HOMO και για την LUMO περιοχή, αλλά παρόλα αυτά δεν είναι γραμμική η σχέση $\ln k$ και $\ln N$ για όλα τα πολυμερή. Όσο αυξάνουμε την μονάδα επαναλήψεως η προσαρμογή γίνεται πιο κατάλληλη και για τα τα polydG-polydC και polydA-polydT η σχέση $\ln k$ και $\ln N$ είναι γραμμική. Η προσαρμογή δύναμης είναι καλύτερη για την HOMO περιοχή.



Σχήμα 5.10: Ο συντελεστής συσχέτισης για πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ και για τα G... και A..., για την γραμμική προσαρμογή $\ln k = \ln k_0 - \eta \ln N$, για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).

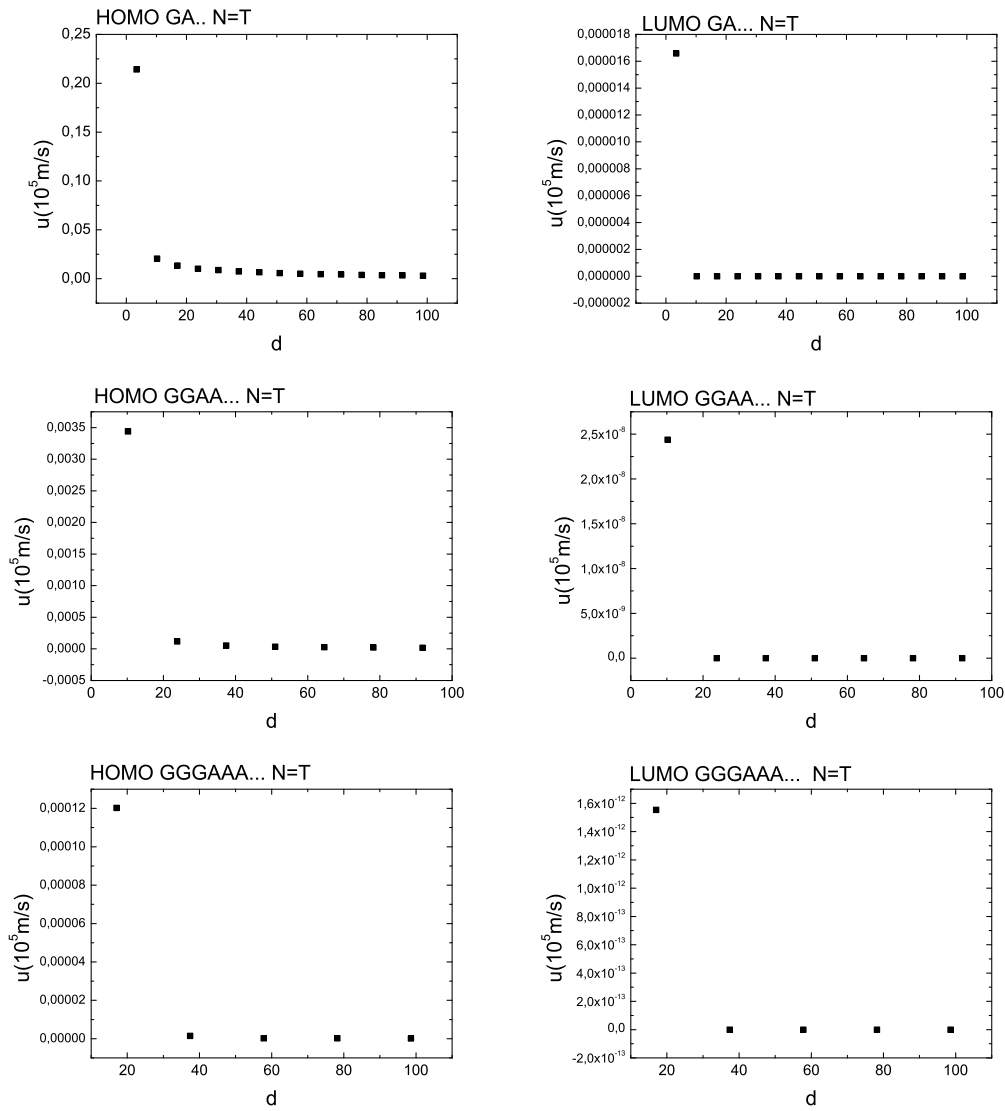
ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ β ΚΑΙ η Οι συντελεστές η και β δείχνουν πόσο απότομα πέφτει η καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης με αύξηση του πλήθους των μονομερών N και της απόστασης μεταβίβασης d , αντίστοιχα. Με την αύξηση του μεγέθους της μονάδας επαναλήψεως παρατηρούμε πως το k πέφτει πιο απότομα. Επίσης για την LUMO περιοχή η πτώση είναι πιο απότομη από εκείνη της HOMO περιοχής.



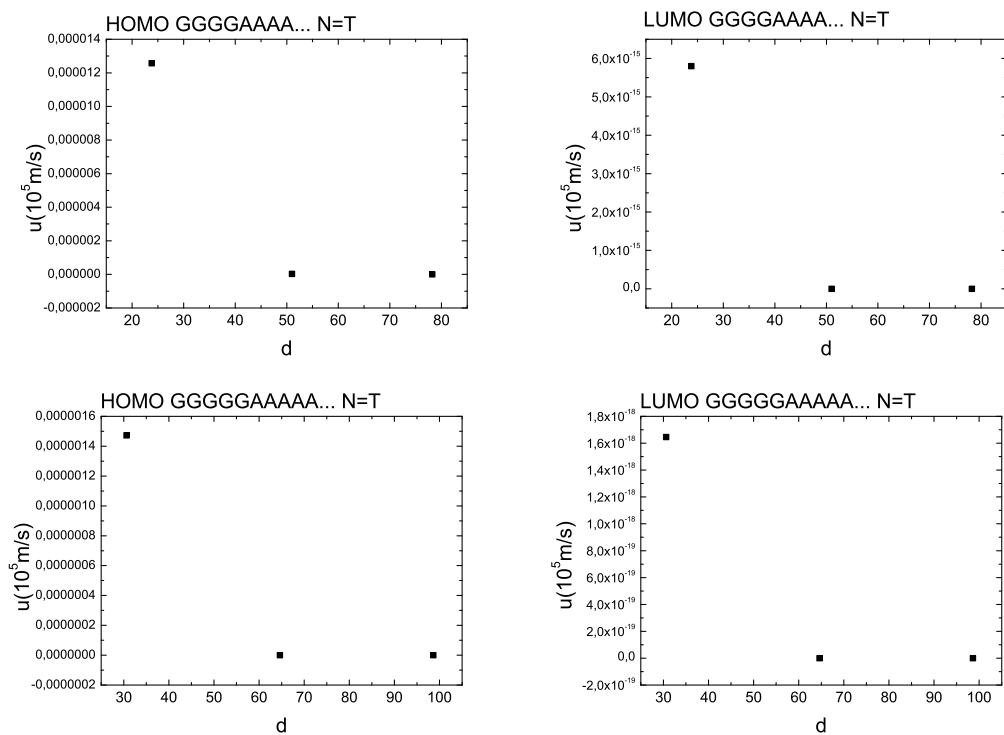
Σχήμα 5.11: Οι συντελεστές β σε \AA^{-1} από την προσαρμογή $\ln k = \ln k_0 - \beta d$ και η από την προσαρμογή $\ln k = \ln k_0 - \eta \ln N$. Για την HOMO (δεξιά) και την LUMO (αριστερά) περιοχή.

5.3 Ταχύτητα μεταβίβασης u

Στα διαγράμματα του Σχήματος 5.12 βλέπουμε την εξάρτηση της ταχύτητας μεταβίβασης u από την απόσταση μεταβίβασης d , για αριθμό μονομερών ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T , στην HOMO και στην LUMO περιοχή. Παρατηρούμε πως η ταχύτητα μειώνεται με την αύξηση της απόστασης μεταβίβασης και για τα ηλεκτρόνια (LUMO) είναι πιο μικρή από ότι για τις οπές (HOMO). Επίσης, με αύξηση της μονάδας επαναλήψεως μειώνεται σημαντικά και άρα η μεταβίβαση γίνεται πιο αργά.



Σχήμα 5.12: Η ταχύτητα μεταβίβασης u συναρτήσει της απόστασης μεταβίβασης d σε Å για τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) και για N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T . Συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα...



Σχήμα 5.12: ... Συνέχεια από την προηγούμενη σελίδα. Η ταχύτητα μεταβίβασης u συναρτήσει της απόστασης μεταβίβασης d σε Å για τα πολυμερή $(G_n A_n)_m$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, και $m = 1, 2, 3, \dots$ για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) και για N ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως T .

Κεφάλαιο 6

ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ

Παρατηρώντας τα ιδιοφάσματα είδαμε πως προσεγγιστικά οι μισές ιδιοτιμές συγκεντρώνονται γύρω από την επιτόπια ενέργεια του ζεύγους βάσεων G-C, ενώ οι υπόλοιπες μισές συγκεντρώνονται γύρω από την επιτόπια ενέργεια του ζεύγους βάσεων A-T. Το πλήθος των υποζωνών του ιδιοφάσματος ταυτίζεται με τον αριθμό των μονομερών στην μονάδα επαναλήψεως. Ακόμα, εντοπίζουμε κάποιες προεξοχές που αποκλίνουν από τις βασικές υποζώνες και επαναλαμβάνονται με περιοδικό τρόπο. Όσο αυξάνουμε το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως, το ενεργειακό χάσμα μικραίνει και τείνει να προσεγγίσει το ενεργειακό χάσμα της ένωσης ενός polydG-polydC και ενός polydA-polydT. Τα όρια των περιοχών HOMO και LUMO πλαταίνουν αυξάνοντας το πλήθος των μονομερών της μονάδας επαναλήψεως και στο τέλος καταλήγουν στα όρια της ένωσης ενός polydG-polydC και ενός polydA-polydT.

Από την μελέτη των μέσων χρονικά πιθανοτήτων προκύπτει ότι ο φορέας έχει μικρή πιθανότητα να μεταβιβαστεί από ένα ζεύγος βάσεων G-C, όπου βρίσκεται αρχικά, σε επόμενο ζεύγος βάσεων A-T (και αντιστρόφως). Ειδικά στην περιοχή LUMO, αυτή η πιθανότητα είναι σχεδόν μηδενική και ο φορέας εγκλωβίζεται στα πρώτα όμοια ζεύγη βάσεων G-C, οπότε οι μέσες χρονικά πιθανότητες στα ζεύγη βάσεων G-C σχεδόν ταυτίζονται με αυτές που προκύπτουν από τους τύπους του άρθρου [10] για το polydG-polydC, όπου για τα ακραία μονομερή η πιθανότητα είναι $\psi = \frac{3}{2(N+1)}$ και για τα ενδιάμεσα μονομερή η πιθανότητα είναι $\chi = \frac{1}{N+1}$. Στην περιοχή HOMO έχουμε πιο μεγάλες παραμέτρους μεταβίβασης και ο φορέας έχει κάποια μικρή πιθανότητα να ξεφύγει από τα ζεύγη βάσεων G-C. Αν αλλάξουμε την αρχική συνθήκη τοποθέτησης, παρατηρούμε πως τόσο στην περιοχή HOMO όσο και στην περιοχή LUMO, ο φορέας είναι πιο πιθανό να εντοπιστεί στα όμοια μονομερή με αυτό όπου τοποθετήθηκε αρχικά και που βρίσκονται κοντά του χωρίς να μεσολαβεί μεταξύ τους διαφορετικό ζεύγος βάσεων.

Από την μελέτη του συχνολογικού περιεχομένου στα φάσματα Fourier, βλέπουμε ότι κυριαρχούν συχνότητες που ανήκουν στο υπέρυθρο και συχνότητες που αντιστοιχούν και σε μικροκύματα. Επίσης, όσο αυξάνεται το πλήθος των μονομερών, προστίθενται στο φάσμα πιο μικρές συχνότητες και μετακινούμαστε πιο πολύ προς τα μικροκύματα. Άρα, για μεγαλύτερη αλληλουχία, η μεταβίβαση είναι πιο αργή καθώς κυριαρχούν μικρότερες συχνότητες. Αξίζει να σημειωθεί πως, για αρχική τοποθέτηση του φορέα σε ζεύγος βάσεων G-C, οι μικρότερες συχνότητες προστίθενται στο φάσμα από το σημείο όπου προσθέτουμε ζεύγη βάσεων A-T. Στην περιοχή LUMO το φάσμα μετακινείται πιο πολύ προς τα μικροκύματα από ό,τι στην περιοχή HOMO. Εφόσον στην περιοχή

LUMO κυριαρχούν πιο μικρές συχνότητες, η μεταβίβαση του φορέα είναι πιο αργή. Αυτό συμβαίνει διότι οι παράμετροι μεταβίβασης στην περιοχή LUMO είναι πιο μικρές. Αν συγκρίνουμε τώρα τα διαφορετικά πολυμερή μεταξύ τους, παρατηρούμε πως όσο αυξάνουμε το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως, λαμβάνουμε ακόμα πιο μικρές συχνότητες και πηγαίνουμε και μέχρι τα ραδιοκύματα, οπότε η μεταβίβαση γίνεται πολύ αργή. Ακόμα, όσο μεγαλώνει το μέγεθος του πολυμερούς, η ολική μέση σταθμισμένη συχνότητα TWMF τείνει να σταθεροποιηθεί σε μια τιμή που είναι πιο χαμηλή από την αρχική της.

Παρατηρούμε πως, τόσο στην HOMO όσο και στην LUMO περιοχή, με την αύξηση του αριθμού των μονομερών N και της απόστασης μεταβίβασης $d = 3.4 \text{ \AA} (N - 1)$, ελαττώνεται ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης k . Συγκεκριμένα, με την αύξηση του μεγέθους του πολυμερούς, η μεταβίβαση του φορέα γίνεται πιο δύσκολα από το πρώτο μονομερές στα υπόλοιπα. Επίσης, βλέπουμε πως στην περιοχή LUMO οι τιμές του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης είναι πιο μικρές από τις αντίστοιχες της περιοχής HOMO. Αυτό σημαίνει πως η μεταβίβαση του ηλεκτρονίου (στην περιοχή LUMO) είναι πιο δύσκολη από τη μεταβίβαση της οπής (στην περιοχή HOMO). Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί πως αυξάνοντας το μέγεθος της μονάδας επαναλήψεως T , οι τιμές του k μικραίνουν και στην HOMO και στην LUMO περιοχή. Τα ίδια συμπεράσματα που ισχύουν για το k , ισχύουν και για την ταχύτητα μεταβίβασης $u = kd$.

Βιβλιογραφία

- [1] R. G. Endres, D. L. Cox, and R. R. P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 195 (2004).
- [2] C. J. Burrows and J. G. Muller, *Chem. Rev.* **98**, 1109 (1998).
- [3] J. Cadet, in *DNA Adducts: Identification and Significance*, edited by K. Hemminki, A. Dipple, D. E. F. Shiker, F. F. Kadlubar, D. Segerback, H. Bartsch (IARC, Lyon, 1994).
- [4] C. Simserides, *Chem. Phys.* **440**, 31 (2014).
- [5] L. G. D. Hawke, G. Kalosakas, C. Simserides, Electronic parameters for charge transfer along DNA, *European Physical Journal E* **32**, 291 (2010); *ibid* **34**, 118 (2011).
- [6] Z. Wu, A. Ono, M. Kainosho, A. Bax, H . . . N hydrogen bond lengths in double stranded DNA from internucleotide dipolar couplings, *Journal of Biomolecular NMR* **19**, 361 (2001).
- [7] Κ. Σιμσερίδης, *Καταστάσεις της Ύλης, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα, www.kallipos.gr, ISBN 978-960-603-289-9, 2015.*
- [8] J. C. Slater and G. F. Koster, Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem, *Physical Review* **94**, 1498 (1954).
- [9] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, 2nd ed., Dover, New York, 1989; *Elementary Electronic Structure*, World Scientific, River Edge, NJ, 1999.
- [10] K. Lambropoulos, M. Chatzieftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, M. Theodorakou, and C. Simserides, Unbiased charge oscillations in B-DNA: Monomer polymers and dimer polymers, *Physical Review E* **92**, 032725 (2015).
- [11] K. Lambropoulos, M. Chatzieftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, R. Lopp, M. Theodorakou, M. Tassi, and C. Simserides, Electronic structure and carrier transfer in B-DNA monomer polymers and dimer polymers: Stationary and time-dependent aspects of wire model vs. extended ladder model, *Physical Review E* **94**, 062403 (2016).
- [12] K. Lambropoulos, C. Vantaraki, P. Bilia, M. Mantela, and C. Simserides, Periodic polymers with increasing repetition unit: Energy structure and carrier transfer, *Phys. Rev. E* **98**, 032412 (2018).

- [13] Κ. Λαμπρόπουλος, Μεταφορά φορτίου σε περιοδικά τμήματα DNA: Περιγραφή ισχυρής δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων και σε επίπεδο βάσεων, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
- [14] Μ. Χατζηγελευθερίου, Μεταφορά φορτίου σε πολυμερή τμήματα DNA: Περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2015.
- [15] Α. Κοσμά, Μεταφορά φορτίου σε πολυμερή τμήματα B-DNA: Περιγραφή ισχυρής δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
- [16] Χ. Βανταράκη, Μεταβίβαση φορτίου σε πολυμερή περιοδικά τμήματα B-DNA με βάση το μονομερές G-C: Περιγραφή Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2017.
- [17] M. J. C. Gover, *Linear Algebra and its Applications* **197-198**, 63 (1994).
- [18] R. Álvarez-Nodarse, J. Petronilho, and N. R. Quintero, On some tridiagonal k-Toeplitz matrices: Algebraic and analytical aspects. Applications, *Journal of Computational and Applied Mathematics* **184**, 518-537 (2005).
- [19] K. Lambropoulos and C. Simserides, Spectral and Transmission properties of periodic 1D Tight-Binding lattices with a generic unit cell: an analysis within the transfer matrix approach, *Journal of Physics Communications* **2**, 035013 (2018).