



ΕΘΝΙΚΟΝ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΝ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Διπλωματική Εργασία

Μεταφορά φορτίου σε  
πολυμερή τμήματα B-DNA:  
Περιγραφή ισχυρής δέσμευσης  
σε επίπεδο ζευγών βάσεων



Αδαμαντία Κοσμά

Επιβλέπων Καθηγητής: Κ. Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2016



# Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον καθηγητή μου Κωνσταντίνο Σιμσερίδη για τις γνώσεις που μου προσέφερε, αλλά και για την υποστήριξή του κατά τη διάρκεια διεκπεραίωσης της παρούσας εργασίας. Θα ήθελα ακόμη, να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Κωνσταντίνο Κακλαμάνη και στον Κωνσταντίνο Λαμπρόπουλο για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Κλείνοντας, θα ήθελα να εκφράσω τις βαθιές μου ευχαριστίες πρώτα από όλα στην οικογένειά μου για τη στήριξη που πάντα μου προσφέρει, αλλά και στους φίλους μου που ήταν δίπλα μου με κάθε τρόπο κατά τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων.



# Περιεχόμενα

Περίληψη	v
Abstract	vii
Λεξικό Όρων	ix
Συμβολοθήκη	xi
Εισαγωγή	xii
<b>1 Εφαρμογή του μοντέλου ισχυρής δέσμευσης στη μεταφορά φορτίου κατά μήκος του DNA</b>	<b>1</b>
1.1 $\pi$ μοριακή δομή επίπεδων οργανικών μορίων . . . . .	1
1.2 HOMO και LUMO καταστάσεις των ζευγών βάσεων του B-DNA	3
1.3 Προσδιορισμός των παραμέτρων ισχυρής δέσμευσης για τη μεταβίβαση φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων . . .	7
1.4 Γενική λύση του συστήματος διαφορικών εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης των ζευγών βάσεων του B-DNA . . . . .	10
1.4.1 Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα . . . . .	10
1.4.2 Χρονοεξαρτώμενο Πρόβλημα . . . . .	12
1.5 Περιοδικά πολυμερή τμήματα B-DNA . . . . .	15
<b>2 Πολυμερή τύπου δ'</b>	<b>17</b>
2.1 Ιδιοφάσματα . . . . .	17
2.2 Πυκνότητες Καταστάσεων . . . . .	23
2.3 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων . . . . .	24
2.4 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς . . . . .	29
2.5 Φάσματα Fourier . . . . .	40
<b>3 Πολυμερή τύπου ε'</b>	<b>43</b>
3.1 Ιδιοφάσματα . . . . .	43
3.2 Πυκνότητες Καταστάσεων . . . . .	46

3.3	Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύ- γος βάσεων . . . . .	47
3.4	Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς . . . . .	50
3.5	Φάσματα Fourier . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Πολυμερή τύπου στ'</b>	<b>62</b>
4.1	Ιδιοφάσματα . . . . .	62
4.2	Πυκνότητες Καταστάσεων . . . . .	65
4.3	Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύ- γος βάσεων . . . . .	66
4.4	Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς . . . . .	69
4.5	Φάσματα Fourier . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Σύνοψη αποτελεσμάτων των πολυμερών τύπου δ', ε', στ'.</b>	<b>81</b>
<b>A'</b>	<b>Ιδιοφάσματα πολυμερών τύπου δ', ε', στ'.</b>	<b>86</b>
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>93</b>

# Περίληψη

Το DNA (δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ) περιέχει τις γενετικές πληροφορίες που χαρακτηρίζουν το κύτταρο και κατ' επέκταση τον έμβιο οργανισμό στον οποίο ανήκει. Λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του αποτελεί αντικείμενο μεγάλου ενδιαφέροντος για την επιστημονική κοινότητα, καθώς η μεταφορά φορτίου μέσω του μορίου του DNA είναι σημαντική τόσο για τη νανοτεχνολογία (κατασκευή νανοκυκλωμάτων, χρήση του ως μοριακό καλώδιο), όσο και για βιολογικές εφαρμογές (αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της καρκινογένεσης και της μεταλλαξιγένεσης).

Στην παρούσα εργασία ασχολούμαστε με πολυμερή τμήματα B-DNA τα οποία αποτελούνται από αλληλουχίες είτε τριμερών (τρία διαδοχικά ζεύγη βάσεων επαναλαμβάνονται σε όλη την αλυσίδα), είτε τετραμερών, είτε εξαμερών. Μελετάμε τη συμπεριφορά ενός φορέα (ηλεκτρονίου ή οπής), όταν τοποθετηθεί σε ένα τέτοιο πολυμερές με την Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμευσης. Κάθε μονομερές, δηλαδή κάθε ζεύγος βάσεων, αποτελεί μία δυνατή θέση του φορέα. Χρησιμοποιώντας χαρακτηριστικά όπως οι επιτόπιες ενέργειες του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων και οι παράμετροι μεταπήδησης του φορέα από ένα ζεύγος βάσεων στο αμέσως γειτονικό του (στις περιπτώσεις που εξετάζουμε υπάρχει μία επιτόπια ενέργεια και τρεις παράμετροι μεταπήδησης για κάθε αλληλουχία ζευγών βάσεων) λαμβάνουμε πληροφορίες για τη μεταφορά του φορτίου κατά μήκος του πολυμερούς  $N$  μονομερών. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε περίπτωση πολυμερούς μελετάμε τα ιδιοφάσματα των HOMO και LUMO καταστάσεων, τις πυκνότητες καταστάσεων, καθώς και τις μέσες χρονικά πιθανότητες να βρεθεί ο φορέας σε κάθε μονομερές του πολυμερούς. Θέλοντας να ελέγξουμε πόσο εύκολη ή δύσκολη είναι η μεταφορά του φορέα, υπολογίζουμε τον μέσο καθαρό ρυθμό μεταφοράς ( $k$ ) και την ταχύτητα μεταφοράς του φορέα ( $u$ ), μελετώντας την εξάρτηση του ( $k$ ) από τον αριθμό των μονομερών, καθώς και από το μήκος του πολυμερούς. Παρατηρούμε ότι όσο πιο μεγάλος ο αριθμός των μονομερών ή το μήκος του πολυμερούς, τόσο πιο δύσκολη είναι η μεταφορά. Επιπλέον, διερευνούμε την περίπτωση πολυμερών που αποτελούνται από αλληλουχίες όπως οι αρχικές συν ένα μονομερές και συγκρίνουμε τα αποτελέσματά μας με τα παραπάνω. Τέλος, θα διερευνήσουμε το συχνοτικό περιεχόμενο (Φάσματα Fourier) της μεταφοράς του επιπλέον φορέα.





# Abstract

DNA (DeoxyriboNucleic Acid) is a molecule that contains the genetic instructions used in the characterization of a cell, therefore of any living organisms. In recent years, scientific community studies with high interest DNA's special properties, like charge migration through its nitrogenous bases. This particular property is important not only on nanotechnology (construction of nano-circuits, molecular wire), but on biological applications (crucial factor on carcinogenicity and mutagenesis) as well.

In this thesis, we are investigating polymers segments of B-DNA consisted of a sequence from trimer (3 consequent base-pairs repeated on the whole chain), quartets or hexamer. We study the behavior of a carrier (electron or hole), when placed on a polymer like that, under Tight-Binding Model. Every monomer, every base-pair constitutes a possible position of the charge. Using characteristics like on-site energies of the carrier on every base pair, and hopping integrals of the carrier between successive base pairs, we receive data for charge transportation alongside the polymer ( $N$  monomers). Furthermore, on each different polymer we study HOMO and LUMO eignspectra and Density of States (DOS), as well as the mean over time probabilities to find the carrier at each base pair. Trying to analyze how easy or difficult is this carrier migration, we calculate pure mean transfer rate ( $k$ ) and velocity transfer rate of carrier ( $u$ ), by studying the correlation of  $k$  to the amount of monomers and length of polymer. We deduct that increasing the number of monomers ( $N$ ) or charge transfer distance ( $d$ ), the harder the carrier gets transported. Also, we broad the range of polymers consisted of the initial sequences plus one and two additional monomer for trimer polymers, and plus one additional monomer for quartets and hexamer polymers to compare results with the above ones. Finally, we will examine the frequency content (Fourier spectra) of the transportation of this additional carrier.



# Λεξικό Όρων

αδενίνη (A)	αζωτούχος βάση (πουρίνη) με χημικό τύπο $C_5H_5N_5$
γουανίνη (G)	αζωτούχος βάση (πουρίνη) με χημικό τύπο $C_5H_5N_5O$
δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (DNA)	νουκλεϊκό οξύ που περιέχει τις γενετικές πληροφορίες που καθορίζουν τη βιολογική ανάπτυξη όλων των κυτταρικών μορφών ζωής και των περισσότερων ιών.
επιτόπια ενέργεια (on-site energy)	το ενεργειακό επίπεδο μιας ηλεκτρονικής κατάστασης ενός απομονωμένου ατόμου, μορίου
θυμίνη (T)	αζωτούχος βάση (πυριμιδίνη) με χημικό τύπο $C_5H_6N_2O_2$
ιδιάζον σημείο van Hove (van Hove singularity)	σημείο στο οποίο η πυκνότητα καταστάσεων ενός συστήματος αποκλίνει
κυτοσίνη (C)	αζωτούχος βάση (πυριμιδίνη) με χημικό τύπο $C_4H_5N_3O$
ολοκλήρωμα ή παράμετρος μεταπήδησης (hopping integral)	η παράμετρος που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονικών καταστάσεων διαφορετικών ατόμων, μορίων ενός συστήματος
Πρότυπο Ισχυρής Δέσμωσης (Tight-Binding Model)	κβαντομηχανικό πρότυπο για την περιγραφή των ιδιοτήτων ισχυρά δεσμευμένων ηλεκτρονίων στα στερεά

Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)	το υψηλότερο ενεργειακά τροχιακό ενός συστήματος στη θεμελιώδη του κατάσταση το οποίο καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο
Χαμηλότερο Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)	το χαμηλότερο ενεργειακά τροχιακό ενός συστήματος στη θεμελιώδη του κατάσταση το οποίο δεν καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο

# Συμβολοθήκη

Οι παρακάτω συμβολισμοί χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία χωρίς να αναφέρεται η σημασία τους:

$h$  : η σταθερά του Planck

$\hbar$  : η ανηγμένη σταθερά του Planck, όπου  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$\pi$  : η μαθηματική σταθερά που ορίζεται ως ο λόγος της περιφέρειας ενός κύκλου προς τη διάμετρό του

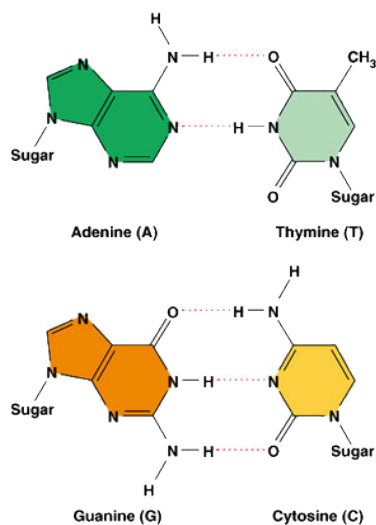
$i$  : η φανταστική μονάδα

$h.c.$  : ερμιτιανό συζυγές ενός τελεστή (hermitian conjugate)

$p_z$  : 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  $m_l = 0$  ( $m_l = -l, \dots, l$ )

# Εισαγωγή

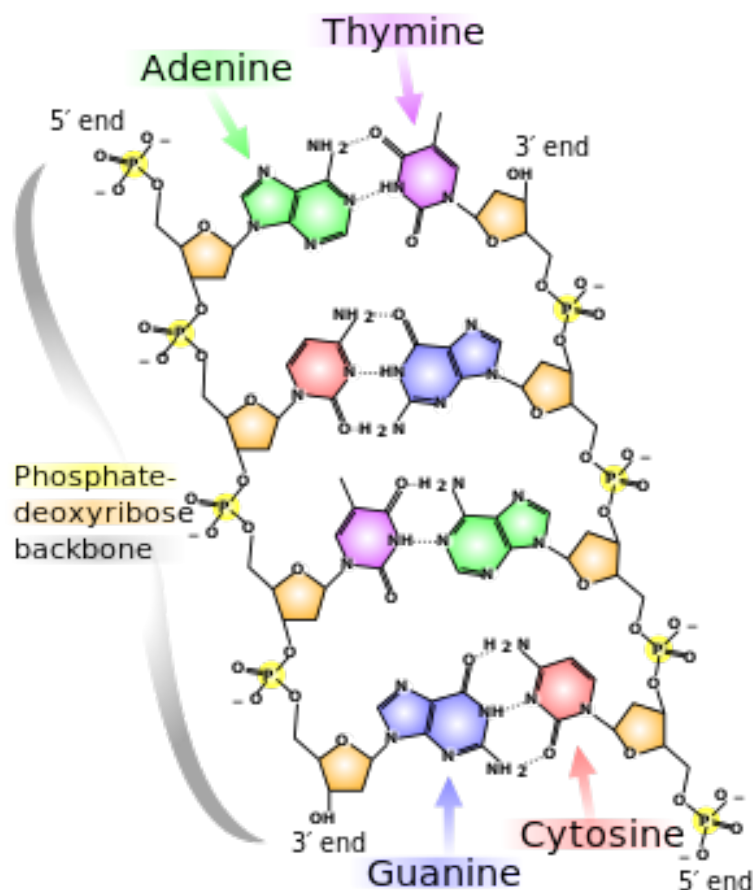
Το DNA (δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ) είναι ένα σύνθετο βιολογικό μακρομόριο το οποίο συναντάται στα κύτταρα όλων των έμβιων οργανισμών και έχει τη μορφή πολυμερικής αλυσίδας νουκλεοτιδίων. Κάθε νουκλεοτίδιο συγκροτείται από μία αζωτούχο βάση, μία φωσφορική ρίζα και ένα σάκχαρο με πέντε άτομα άνθρακα (πεντόζη). Στο DNA οι αζωτούχες βάσεις είναι τέσσερις, η αδενίνη (A), η γουανίνη (G), η θυμίνη (T) και η κυτοσίνη (C). Οι βάσεις αυτές είναι ετεροκυκλικές αρωματικές οργανικές ενώσεις και κατατάσσονται στις πουρίνες (A και G) και τις πυριμιδίνες (T και C) ανάλογα με το εάν έχουν δομή διπλού ή απλού δακτυλίου, αντίστοιχα (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Η δομή των αζωτούχων βάσεων του DNA, καθώς και οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των συμπληρωματικών βάσεων.

Σύμφωνα με το μοντέλο της διπλής έλικας το μόριο του DNA αποτελείται από δύο πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες, οι οποίες καθώς στρέφονται σχηματίζουν δεξιόστροφη διπλή έλικα. Οι αζωτούχες βάσεις κάθε κλώνου οι οποίες είναι κάθετες ως προς τον άξονα του μορίου και προεξέχουν προς το εσωτερικό της συστροφής είναι υδρόφοβες, ενώ ο σκελετός που σχηματίζεται από επαναλαμβανόμενα μόρια φωσφορικής ομάδας-πεντόζης είναι

υδρόφιλος. Οι δύο πολυνουκλεοτιδικοί κλώνοι συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου και ως εκ τούτου δημιουργούνται δύο πιθανά ζεύγη αζωτούχων βάσεων (A-T και G-C). Μεταξύ του ζεύγους A-T σχηματίζονται δύο δεσμοί υδρογόνου, ενώ μεταξύ του ζεύγους G-C τρεις, όπως παρουσιάζεται στο παραπάνω Σχήμα.



Σχήμα 2: Το μοντέλο της διπλής έλικας του DNA.

Κατά τον πολυμερισμό των νουκλεοτιδίων προς πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες αντιδρά το υδροξύλιο του 3' C του πρώτου νουκλεοτιδίου με την φωσφορική ομάδα του 5' C του επόμενου νουκλεοτιδίου και με ταυτόχρονη αποβολή ενός μορίου  $H_2O$  σχηματίζεται ο 3'-5' φωσφοδιεστερικός δεσμός. Ανεξάρτητα από τον αριθμό των νουκλεοτιδίων που αποτελούν την πολυνουκλεοτιδική αλυσίδα, το πρώτο νουκλεοτίδιο έχει πάντα ελεύθερη μία φωσφορική ομάδα στο 5' άκρο και το τελευταίο νουκλεοτίδιο μία ελεύθερη υδροξυλομάδα στο 3' άκρο. Για αυτόν το λόγο αναφέρεται ότι ο προσανατολισμός της πολυνουκλεοτιδικής αλυσίδας είναι 5'-3'.

Υπάρχουν τρεις τύποι δομών του DNA, το A-DNA, το B-DNA και το Z-DNA. Η μορφή του B-DNA σχηματίζεται όταν το DNA είναι πλήρως ενυ-

δατωμένο και είναι εκείνη που συναντάται πιο συχνά στη φύση. Έχει την οικεία μορφή δεξιόστροφης διπλής έλικας, σε κάθε στροφή της οποίας υπάρχουν κατά μέσο όρο 10 ζεύγη βάσεων, που αντιστοιχούν σε μία μέση γωνία στρέψης της έλικας κατά  $36^\circ$  από το ένα ζεύγος βάσεων στο επόμενο. Το διάστημα κατά μήκος του άξονα της έλικας μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων είναι 3.4 Å.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μελετηθεί η μεταφορά φορτίου κατά μήκος του B-DNA με την εφαρμογή του προτύπου ισχυρής δέσμευσης (tight binding model). Μπορούμε να θεωρήσουμε τέσσερα διαφορετικά πρότυπα ισχυρής δέσμευσης, το πρότυπο σύρματος, το πρότυπο κλίμακας, το εκτεταμένο πρότυπο κλίμακας και το πρότυπο φαροκόκκαλου. Η διαφορά αυτών των προτύπων βασίζεται στη θέση στην οποία μπορεί να εντοπιστεί ο φορέας (ζεύγος βάσεων, μεμονωμένη βάση, πεντόζη) στο DNA και στις μεταπηδήσεις που μπορεί να κάνει ώστε να βρεθεί σε μία άλλη τοποθεσία. Στο πρότυπο σύρματος ο φορέας εντοπίζεται σε κάποιο ζεύγος βάσεων και μπορεί να μεταπηδήσει από αυτό το ζεύγος βάσεων είτε στο επόμενο, είτε στο προηγούμενό του. Η μεταφορά φορτίου, στην παρούσα εργασία, θα μελετηθεί βασιζόμενη σε αυτό το πρότυπο. Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται συχνά ο όρος **μονομερές**, αντί του όρου ζεύγος βάσεων.

Οι απαραίτητες παράμετροι για αυτού του είδους την περιγραφή είναι οι **επιτόπιες ενέργειες** των ζευγών βάσεων και τα **ολοκληρώματα μεταπήδησης** μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων, οι τιμές των οποίων λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία.

Στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται το μοντέλο ισχυρής δέσμευσης για τον προσδιορισμό των παραμέτρων (επιτόπιων ενεργειών και ολοκληρωμάτων μεταπήδησης) που χρησιμοποιήθηκαν στις υπολογιστικές μετρήσεις. Επιπλέον, παρατίθεται η γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης των μονομερών του B-DNA και ορίζονται ορισμένες από τις φυσικές ποσότητες που θα διερευνηθούν στα επόμενα κεφάλαια, οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα, το φάσμα Fourier, ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς. Στο Κεφάλαιο 2 ορίζονται δύο ακόμη φυσικά μεγέθη, τα ιδιοφάσματα και οι πυκνότητες καταστάσεων, καθώς και οι παραπάνω φυσικές ποσότητες για δεδομένες αρχικές συνθήκες και παρουσιάζονται αποτελέσματα και συμπεράσματα των φυσικών αυτών ποσοτήτων για τα πολυμερή τύπου δ'. Στο Κεφάλαιο 3 μελετώνται οι ίδιες φυσικές ποσότητες για τα πολυμερή τύπου ε', καθώς και στο Κεφάλαιο 4 για τα πολυμερή τύπου στ'.

Σημειώνεται ότι μέχρι στιγμής έχουν δημοσιευθεί αποτελέσματα της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης βασιζόμενα στο πρότυπο σύρματος για διμερή, τριμερή και ορισμένα πολυμερή τμήματα B-DNA (τύπου α', β', γ') [1]- [6], καθώς και αντίστοιχα αποτελέσματα βασιζόμενα στο πρότυπο κλίμακας [6, 7].



# Κεφάλαιο 1

## Εφαρμογή του μοντέλου ισχυρής δέσμευσης στη μεταφορά φορτίου κατά μήκος του DNA

### 1.1 $\pi$ μοριακή δομή επίπεδων οργανικών μορίων

Οι αζωτούχες 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 τα  $p_z$  ατομικά τροχιακά δημιουργούν  $\pi$  μοριακά τροχιακά. Για την περιγραφή της  $\pi$  ηλεκτρονικής δομής των τεσσάρων βάσεων του DNA (A, T, G, C) χρησιμοποιείται η μέθοδος Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO).

Σύμφωνα με την LCAO, η  $\pi$  μονοηλεκτρονική μοριακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να προσεγγιστεί ως εξής:

$$|\psi^b\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |p_z^i\rangle \quad (1.1)$$

Ο δείκτης  $i$  δηλώνει την άθροιση πάνω σε όλα τα άτομα τα οποία συνεισφέρουν  $p_z$  ηλεκτρόνια σε μία δεδομένη βάση (για την A:  $N=10$ , για την T:  $N=8$ , για την G:  $N=11$  και για την C:  $N=8$ ). Η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου που καταλαμβάνει το μοριακό τροχιακό  $|\psi^b\rangle$  στο  $i$ -οστό άτομο είναι  $|c_i|^2$ , ενώ  $|p_z^i\rangle$  είναι το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό.

Η μοριακή κατάσταση ικανοποιεί την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

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

όπου  $E^b$  η ενέργεια της βάσης. Αντικαθιστώντας την (1.1) στην (1.2) προ-

κύπτει:

$$\begin{aligned} \hat{H}^b \sum_{i=1}^N c_i |p_z^i\rangle &= E^b \sum_{i=1}^N c_i |p_z^i\rangle \implies \\ \sum_{i=1}^N c_i \langle p_z^j | \hat{H}^b | p_z^i \rangle &= E^b \sum_{i=1}^N c_i \langle p_z^j | p_z^i \rangle \end{aligned}$$

Λόγω ισχυρής δέσμησης των  $p_z$  τροχιακών στα άτομα, η αλληλεπικάλυψη των  $p_z$  τροχιακών διαφορετικών ατόμων θεωρείται αμελητέα, σε αντίθεση με την αλληλεπικάλυψη αυτών διαμέσου της Χαμιλτονιανής. Υποθέτουμε δηλαδή, ότι  $\langle p_z^j | p_z^i \rangle = \delta_{ji}$  και  $\langle p_z^j | \hat{H}^b | p_z^i \rangle := \hat{H}_{ji}^b$ , όπου  $\hat{H}_{ji}^b$  τα στοιχεία μήτρας της Χαμιλτονιανής του μορίου. Επομένως:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \hat{H}_{ji}^b c_i &= E^b \sum_{i=1}^N c_i \delta_{ji} \implies \\ \sum_{i=1}^N (\hat{H}_{ji}^b - E^b \delta_{ji}) c_i &= 0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

Το παραπάνω πρόβλημα ιδιοτιμών- ιδιοκαταστάσεων, σε μορφή πινάκων διατυπώνεται ως εξής:

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_{11}^b & \hat{H}_{12}^b & \cdots & \hat{H}_{1N}^b \\ \hat{H}_{21}^b & \hat{H}_{22}^b & \cdots & \hat{H}_{2N}^b \\ \vdots & & \ddots & \\ \hat{H}_{N1}^b & \hat{H}_{N2}^b & \cdots & \hat{H}_{NN}^b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = E^b \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

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  $\hat{H}_{ji}^b$ .

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων μήτρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που αναφέρεται στο άρθρο [8]. Τα διαγώνια στοιχεία μήτρας  $\hat{H}_{ii}^b = \epsilon_i$  προσδιορίζονται εμπειρικά, μετά από μια σειρά προσομοιώσεων της ηλεκτρονικής δομής ποικίλων οργανικών μορίων. Οι τιμές που προκύπτουν είναι  $\epsilon_C = -6.7eV$  για τα άτομα άνθρακα,  $\epsilon_{N_2} = -7.9eV$  για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν ένα  $p_z$  ηλεκτρόνιο (δηλαδή αυτά που έχουν αριθμό σύνταξης 2),  $\epsilon_{N_2} = -10.9eV$  για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν δύο  $p_z$  ηλεκτρόνια (με αριθμό σύνταξης 3) και  $\epsilon_O = -11.8eV$  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 είναι μηδενικά στην περίπτωση που οι δείκτες  $i$  και  $j$  αναφέρονται σε άτομα που δεν συνδέονται άμεσα, ενώ σε διαφορετική περίπτωση, όταν

δηλαδή τα άτομα συνδέονται με ομοιοπολικό δεσμό χρησιμοποιείται ο τύπος του Harrison [9]:

$$H_{ji}^b = V_{pp\pi}^{Harrison} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d_{ji}^2}, \quad (1.5)$$

όπου  $m$  η μάζα του ηλεκτρονίου και  $d_{ji}$  η απόσταση μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η διαγωνιοποίηση της Χαμιλτονιανής οδηγεί στον προσδιορισμό των  $N$  μοριακών τροχιακών και των ιδιοενεργειών τους. Το κάθε μοριακό τροχιακό καταλαμβάνεται από δύο ηλεκτρόνια, ξεκινώντας από το χαμηλότερο ενεργειακά, έως ότου εξαντληθούν όλα τα  $p_z$  ηλεκτρόνια. Το ενεργειακά υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό ονομάζεται  $\pi$  HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital),  $|\psi_H^b\rangle$ , ενώ το ενεργειακά χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό ονομάζεται  $\pi$  LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital),  $|\psi_L^b\rangle$ .

## 1.2 HOMO και LUMO καταστάσεις των ζευγών βάσεων του B-DNA

Προκειμένου να προσδιορίσουμε τις HOMO και LUMO καταστάσεις των ζευγών βάσεων του B-DNA βασιζόμαστε στην προσέγγιση Γραμμικού Συνδυασμού Μοριακών Τροχιακών (LCMO). Η προσέγγιση αυτή είναι δυνατόν να γίνει, διότι το ζεύγος βάσεων (A-T ή G-C) δεν θεωρείται ένα μόριο, αλλά δύο παρακείμενα μόρια με ηλεκτρονική επικάλυψη. Αυτό συμβαίνει, εξαιτίας της χαλαρής σύνδεσης των δύο αυτών μορίων, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου (δύο για το ζεύγος βάσεων A-T και τρεις για το ζεύγος G-C). Το μήκος των δεσμών υδρογόνου είναι  $\sim 3 \text{ \AA}$ , δηλαδή μεγαλύτερο από το τυπικό μήκος ενός ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ δυο γειτονικών ατόμων μιας βάσης, το οποίο είναι  $\sim 1.3 - 1.5 \text{ \AA}$ .

Σύμφωνα, λοιπόν, με την προσέγγιση LCMO, η HOMO/LUMO (H/L) κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων θα είναι:

$$|\psi_{H/L}^{bp}\rangle = C_1 |\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle + C_2 |\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle, \quad (1.6)$$

όπου  $|\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle$ ,  $|\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle$  τα αντίστοιχα HOMO/LUMO τροχιακά των βάσεων των κλώνων (1) και (2), τα οποία προκύπτουν από τη σχέση (1.1). Η κατάσταση  $|\psi_{H/L}^{bp}\rangle$  ικανοποιεί την εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}^{bp} |\psi_{H/L}^{bp}\rangle = E_{H/L}^{bp} |\psi_{H/L}^{bp}\rangle, \quad (1.7)$$

όπου  $E_{H/L}^{bp}$  η επιτόπια ενέργεια της HOMO/LUMO κατάστασης του ζεύγους βάσεων.

Αντικαθιστώντας την (1.6) στην (1.7) και λαμβάνοντας το εσωτερικό γινόμενο προκύπτει:

$$\hat{H}^{bp}(C_1|\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle + C_2|\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle) = E_{H/L}^{bp}(C_1|\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle + C_2|\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle) \implies \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} C_1 \langle \psi_{H/L}^{b(1)} | \hat{H}^{bp} | \psi_{H/L}^{b(1)} \rangle + C_2 \langle \psi_{H/L}^{b(1)} | \hat{H}^{bp} | \psi_{H/L}^{b(2)} \rangle = \\ C_1 E_{H/L}^{bp} \langle \psi_{H/L}^{b(1)} | \psi_{H/L}^{b(1)} \rangle + C_2 E_{H/L}^{bp} \langle \psi_{H/L}^{b(1)} | \psi_{H/L}^{b(2)} \rangle \end{aligned} \quad (1.9)$$

Έχουμε υποθέσει ότι τα  $p_z$  τροχιακά διαφορετικών ατόμων είναι ορθοκανονικά ( $\langle p_z^j | p_z^i \rangle = \delta_{ji}$ ) λόγω ισχυρής δέσμευσης. Επομένως, για τον τρίτο και τέταρτο όρο της (1.9) προκύπτει αντίστοιχα:

$$\begin{aligned} C_1 E_{H/L}^{bp} \langle \psi_{H/L}^{b(1)} | \psi_{H/L}^{b(1)} \rangle &= \sum_{j=1}^{N_1} c_{j(1)}^{H/L*} \sum_{i=1}^{N_1} c_{i(1)}^{H/L} \langle p_z^{j(1)} | p_z^{i(1)} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N_1} |c_{i(1)}^{H/L}|^2 = 1 \end{aligned} \quad (1.10)$$

$$\begin{aligned} C_2 E_{H/L}^{bp} \langle \psi_{H/L}^{b(1)} | \psi_{H/L}^{b(2)} \rangle &= \sum_{j=1}^{N_1} c_{j(1)}^{H/L*} \sum_{i=1}^{N_2} c_{i(2)}^{H/L} \langle p_z^{j(1)} | p_z^{i(2)} \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.11)$$

Κάνουμε, επίσης, την εξής προσέγγιση:

$$\langle \psi_{H/L}^{b(1)} | \hat{H}^{bp} | \psi_{H/L}^{b(1)} \rangle \approx \langle \psi_{H/L}^{b(1)} | \hat{H}^b | \psi_{H/L}^{b(1)} \rangle \equiv E_{H/L}^{b(1)} \quad (1.12)$$

Θεωρούμε δηλαδή, ότι η δράση της Χαμιλτονιανής του μορίου στο χώρο της πρώτης βάσης είναι ίδια με τη δράση της Χαμιλτονιανής της πρώτης βάσης.

Τέλος, μπορούμε να θέσουμε:

$$t_{H/L} = \langle \psi_{H/L}^{b(1)} | \hat{H}^{bp} | \psi_{H/L}^{b(2)} \rangle, \quad (1.13)$$

όπου  $t_{H/L}$  η παράμετρος μεταφοράς/μεταπήδησης ενός φορέα (οπής/ηλεκτρονίου) από τη μια συνιστώσα του ζεύγους βάσεων στην άλλη. Προκύπτει:

$$t_{H/L} = \sum_{j=1}^{N_1} c_{j(1)}^{H/L*} \sum_{i=1}^{N_2} c_{i(2)}^{H/L} V_{ji}, \quad (1.14)$$

όπου

$$V_{ji} = \langle p_z^{j(1)} | \hat{H}^{bp} | p_z^{i(2)} \rangle, \quad (1.15)$$

είναι η παράμετρος μεταπήδησης από το  $|p_z^{j(1)}\rangle$  στο  $|p_z^{i(2)}\rangle$  ατομικό τροχιακό.

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (1.12) και (1.13) στην (1.9), καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$E_{H/L}^{b(1)} C_1 + t_{H/L} C_2 = E_{H/L}^{bp} C_1 \quad (1.16)$$

Αν πάρουμε το εσωτερικό γινόμενο της (1.8) με την κατάσταση  $\langle \psi_{H/L}^{b(2)} |$  και ακολουθήσουμε την ίδια ακριβώς διαδικασία θα προκύψει η εξίσωση:

$$t_{H/L}^* C_1 + E_{H/L}^{b(2)} C_2 = E_{H/L}^{bp} C_2 \quad (1.17)$$

Επειδή οι κυματοσυναρτήσεις των βάσεων  $|\psi^b\rangle$  είναι πραγματικές από τη σχέση (1.1) μπορούμε να εκλέξουμε και τους συντελεστές  $c_i, c_j$  πραγματικούς, καθώς και επειδή τα στοιχεία μήτρας  $V_{ij}$ , όπως θα δείξουμε παρακάτω, μπορούν να περιγραφούν με εμπειρικές εκφράσεις πραγματικές, βλέπουμε ότι τα ολοκληρώματα επικάλυψης  $t_{H/L}$  είναι και αυτά πραγματικά ( $t_{H/L}^* = t_{H/L}$ ).

Επομένως, καταλήγουμε στο ακόλουθο σύστημα εξισώσεων:

$$\begin{aligned} E_{H/L}^{b(1)} C_1 + t_{H/L} C_2 &= E_{H/L}^{bp} C_1 \\ t_{H/L} C_1 + E_{H/L}^{b(2)} C_2 &= E_{H/L}^{bp} C_2 \end{aligned} \quad (1.18)$$

Η επίλυση του συστήματος (1.18) θα δώσει για τις ιδιοενέργειες του ζεύγους βάσεων τη σχέση:

$$E_{H/L}^{bp} = \frac{E_{H/L}^{b(1)} + E_{H/L}^{b(2)}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{H/L}^{b(1)} - E_{H/L}^{b(2)}}{2}\right)^2 + t_{H/L}^2} \quad (1.19)$$

Επειδή τα ολοκληρώματα μεταπήδησης είναι της τάξης των meV, ενώ οι επιτόπιες ενέργειες των βάσεων είναι της τάξης των eV ( $t_{H/L} \ll E_{H/L}^b$ ), η εξίσωση (1.19) γίνεται:

$$E_{H/L}^{bp} = \frac{E_{H/L}^{b(1)} + E_{H/L}^{b(2)}}{2} \pm \left(\frac{E_{H/L}^{b(1)} - E_{H/L}^{b(2)}}{2}\right) \quad (1.20)$$

Οι ιδιοενέργειες ενός ζεύγους βάσεων, λοιπόν, είναι για τις HOMO καταστάσεις η υψηλότερη από τις ενέργειες των δύο βάσεων, ενώ για τις LUMO καταστάσεις είναι η χαμηλότερη από τις ενέργειες των δύο βάσεων.

Τα στοιχεία μήτρας  $V_{ij}$  μπορούν να εξαχθούν από την εμπειρική έκφραση Slater-Koster [10,12]:

$$V_{ij} = V_{pp\sigma} \sin^2 \phi + V_{pp\pi} \cos^2 \phi, \quad (1.21)$$

όπου  $\phi$  η γωνία που σχηματίζεται από το ευθύγραμμο τμήμα που συνδέει τα άτομα  $i$  και  $j$  και το επίπεδο που βρίσκεται κάθετα στα  $p_z$  τροχιακά (δηλαδή το επίπεδο των βάσεων).

Σε αυτή την ενότητα μελετάται η περίπτωση όπου τα άτομα ανήκουν σε διαφορετικές βάσεις μέσα σε ένα ζεύγος βάσεων. Σε αυτήν την περίπτωση  $\phi = 0$ , επομένως  $V_{ij} = V_{pp\pi}$ . Για τα γειτονικά άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, τα στοιχεία μήτρας  $V_{pp\pi}$  δίνονται από τον τύπο του Harrison [9] (βλ. εξίσωση (1.5)).

Για μεγαλύτερες όμως διατομικές αποστάσεις (μεγαλύτερες της τάξης του ομοιοπολικού δεσμού), όπως για παράδειγμα οι αποστάσεις μεταξύ ατόμων που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, ο τύπος του Harrison αντικαθίσταται από μία εκθετικά φθίνουσα έκφραση της μορφής:

$$V_{pp\pi} = Ae^{-\beta(d-d_0)}, \quad (1.22)$$

όπου  $d_0$  η τυπική απόσταση ισορροπίας (τυπικό μήκος ομοιοπολικού δεσμού). Οι σταθερές  $A$  και  $\beta$  προσδιορίζονται από τις εξής απαιτήσεις για την απόσταση  $d = d_0$ , χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (1.5) και (1.22) :

$$\begin{aligned} V_{pp\pi}^{Harrison}|_{d=d_0} = V_{pp\pi}|_{d=d_0} &\implies \\ A = -0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^2} & \end{aligned} \quad (1.23)$$

και

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{pp\pi}^{Harrison}}{\partial d}|_{d=d_0} = \frac{\partial V_{pp\pi}}{\partial d}|_{d=d_0} &\implies \\ \beta = \frac{2}{d_0} & \end{aligned} \quad (1.24)$$

Επιλέγεται για την τιμή του  $d_0$  μία τυπική απόσταση ομοιοπολικού δεσμού μέσα σε μία βάση  $d_0 = 1.35 \text{ \AA}$ .

Όσον αφορά τα  $V_{pp\sigma}$ , υπολογίζονται και αυτά μέσω μίας εκθετικά φθίνουσας έκφρασης, όπως η (1.22) με τη διαφορά ότι η σταθερά  $A$  υπολογίζεται  $A = 2.22\hbar^2/md_0^2$  όπως προκύπτει από την σταθερά που εμφανίζεται στον αντίστοιχο τύπο του Harrison.

Έχοντας πλέον προσδιορίσει τα στοιχεία μήτρας  $V_{ij}$  από τη σχέση (1.22) (καθώς  $V_{ij} = V_{pp\pi}$ ) και τους συντελεστές  $c_i^{H/L}$  (όπως προσδιορίστηκαν στην προηγούμενη ενότητα) μπορούμε να υπολογίσουμε τα ολοκληρώματα μεταπήδησης  $t_{H/L}$  από την εξίσωση (1.14). Επομένως, μέσω της σχέσης (1.19) υπολογίζεται η  $E_H^{bp}$  και η  $E_L^{bp}$ , η HOMO και η LUMO ιδιοενέργεια του ζεύγους βάσεων, αντίστοιχα. Ως HOMO/LUMO ιδιοενέργεια του ζεύγους βάσεων θεωρούμε την υψηλότερη/χαμηλότερη ενεργειακά λύση του συστήματος (1.18). Οι ποσότητες  $E_{H/L}^{b(1)}$  και  $E_{H/L}^{b(2)}$  είναι οι HOMO και LUMO ιδιοενέργειες των αντίστοιχων βάσεων. Επιπλέον, με την αναλυτική επίλυση του  $2 \times 2$  συστήματος (1.18) υπολογίζονται οι συντελεστές  $C_1$  και  $C_2$ . Καταλήγοντας, ας αναφέρουμε ότι η κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων  $|\psi_{H/L}^{bp}\rangle$  (1.6) μπορεί να

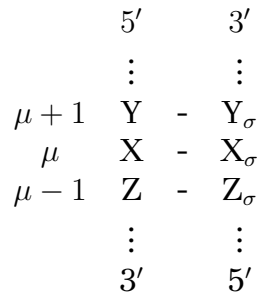
γραφεί ισοδύναμα, με χρήση της σχέσης (1.1):

$$\begin{aligned}
 |\psi_{H/L}^{bp}\rangle &= C_1|\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle + C_2|\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle \\
 &= C_1 \sum_{i=1}^{N_1} c_i |p_z^i\rangle + C_2 \sum_{i=1}^{N_2} c_i |p_z^i\rangle \iff \\
 |\psi_{H/L}^{bp}\rangle &= \sum_{\mu=1}^N C_\mu |p_z^\mu\rangle
 \end{aligned} \tag{1.25}$$

Ο δείκτης  $\mu$  δηλώνει την άθροιση πάνω σε όλα τα άτομα του ζεύγους βάσεων ( $N$  το πλήθος), τα οποία συνεισφέρουν  $p_z$  ηλεκτρόνια στους  $\pi$  δεσμούς. Για το ζεύγος A-T  $N = 18$  και για το ζεύγος C-G  $N = 19$ .

### 1.3 Προσδιορισμός των παραμέτρων ισχυρής δέσμωσης για τη μεταβίβαση φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Αν θεωρήσουμε ότι μια επιπλέον οπή μεταφέρεται κατά μήκος του DNA μέσω των HOMO καταστάσεων, ενώ ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο μεταφέρεται μέσω των LUMO καταστάσεων μπορούμε χρησιμοποιώντας το πρότυπο ισχυρής δέσμωσης να περιγράψουμε τη μεταφορά φορτίου στα διαδοχικά ζεύγη βάσεων  $\dots, \mu - 1, \mu, \mu + 1, \dots$  (Σχήμα 1.1) της διπλής έλικας του DNA ( $N$  το πλήθος των ζευγών βάσεων).



Σχήμα 1.1: Αναπαράσταση τριών διαδοχικών ζευγών βάσεων του DNA,  $\mu - 1, \mu, \mu + 1$ . Με τα γράμματα Z, X, Y συμβολίζονται οι βάσεις του DNA, ενώ  $Z_\sigma, X_\sigma, Y_\sigma$  είναι οι συμπληρωματικές τους, αντίστοιχα.

Στα πλαίσια της περιγραφής σε επίπεδο ζευγών βάσεων η κυματοσυνάρτηση HOMO/LUMO του DNA μπορεί να αναλυθεί σε κυματοσυναρτήσεις των ζευγών βάσεων του DNA με χρονοεξαρτώμενους συντελεστές:

$$|\Psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle = \sum_{\mu=1}^N A_\mu(t) |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle, \tag{1.26}$$

$|A_\mu(t)|^2$  είναι η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο ζεύγος βάσεων  $\mu$ .  
 Η  $|\Psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle$  ικανοποιεί την χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle = \hat{H}^{DNA} |\Psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle \quad (1.27)$$

Αντικαθιστώντας την κυματοσυνάρτηση του DNA σύμφωνα με την σχέση (1.26) στην εξίσωση Schrödinger προκύπτει:

$$i\hbar \sum_{\mu=1}^N \frac{dA_\mu(t)}{dt} \langle \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} | \psi_{H/L}^{bp(\mu)} \rangle = \sum_{\mu=1}^N A_\mu(t) \langle \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{bp(\mu)} \rangle \quad (1.28)$$

Από την προσέγγιση ισχυρής δέσμεισης προκύπτει:

$$\langle \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} | \psi_{H/L}^{bp(\mu)} \rangle = \delta_{\lambda\mu} \quad (1.29)$$

Για  $\mu = \lambda$  μπορούμε να κάνουμε την εξής υπόθεση:

$$\langle \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} \rangle \simeq \langle \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{bp} | \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} \rangle \equiv E_{H/L}^{bp(\lambda)}, \quad (1.30)$$

όπου  $E_{H/L}^{bp(\lambda)}$  η ιδιοενέργεια του ζεύγους βάσεων  $\mu$ . Ενώ, για  $\mu \neq \lambda$  ορίζουμε την παράμετρο μεταπήδησης  $t_{H/L}^{bp(\lambda,\mu)}$  μεταξύ των ζευγών βάσεων  $\mu$  και  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} t_{H/L}^{bp(\lambda,\mu)} &= \langle \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{bp(\mu)} \rangle \implies \\ t_{H/L}^{bp(\lambda,\mu)} &= \sum_{l=1}^{N_\lambda} \sum_{m=1}^{N_\mu} C_l^* C_m \langle p_z^l | \hat{H}^{DNA} | p_z^m \rangle, \end{aligned} \quad (1.31)$$

όπου  $N_\lambda, N_\mu$  το πλήθος των ατόμων που συνιστούν το κάθε ζεύγος βάσεων.

Από την παραπάνω σχέση ορίζουμε την παράμετρο μεταπήδησης  $V_{lm}$  από το  $p_z^l$  τροχιακό στο  $p_z^m$  τροχιακό:

$$V_{lm} = \langle p_z^l | \hat{H}^{DNA} | p_z^m \rangle \quad (1.32)$$

Αντικαθιστώντας τις (1.30) και (1.31) στην (1.28) προκύπτει:

$$i\hbar \frac{dA_\lambda(t)}{dt} = A_\lambda(t) E_{H/L}^{bp(\lambda)} + \sum_{\mu \neq \lambda} A_\mu(t) t_{H/L}^{bp(\lambda,\mu)} \quad (1.33)$$

Λόγω ισχυρής δέσμεισης θεωρούμε πώς τα ολοκληρώματα επικάλυψης  $t_{H/L}^{bp(\lambda,\mu)}$  είναι μη μηδενικά μόνο για τα άμεσα γειτονικά ζεύγη, δηλαδή για  $\mu = \lambda - 1$  και  $\mu = \lambda + 1$ , οπότε καταλήγουμε στην ακόλουθη εξίσωση ισχυρής δέσμεισης, την οποία ικανοποιούν οι χρονοεξαρτώμενοι συντελεστές  $A_\lambda(t)$ :

$$i\hbar \frac{dA_\lambda(t)}{dt} = A_\lambda(t) E_{H/L}^{bp(\lambda)} + A_{\lambda+1}(t) t_{H/L}^{bp(\lambda,\lambda+1)} + A_{\lambda-1}(t) t_{H/L}^{bp(\lambda,\lambda-1)} \quad (1.34)$$



Οι δυνατές τιμές των ενεργειών  $E_{H/L}^{bp(\lambda)}$  είναι δύο και αντιστοιχούν στα ζεύγη βάσεων A-T και C-G.

Είναι εφικτό, λοιπόν, να υπολογιστούν οι παράμετροι ισχυρής δέσμησης  $t_{H/L}^{bp(\lambda,\mu)}$ ,  $E_{H/L}^{bp(\lambda)}$  μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων μέσω των σχέσεων (1.30) και (1.31), έχοντας υπολογίσει (στην προηγούμενη ενότητα) τους συντελεστές  $C_l$ ,  $C_m$  και τα στοιχεία μήτρας  $V_{lm}$ . Χρησιμοποιώντας αυτές τις παραμέτρους, μέσω των συντελεστών  $A_\mu(t)$  μπορούμε να προσδιορίσουμε τη χρονική εξέλιξη της μεταφοράς ενός φορτίου που διαδίδεται μέσω των HOMO ή LUMO καταστάσεων του DNA με την αριθμητική επίλυση του συστήματος εξισώσεων (1.34).

Οι παράμετροι ισχυρής δέσμησης έχουν υπολογιστεί από πολλούς συγγραφείς. Στην παρούσα εργασία για τις HOMO και LUMO επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων ( $E_H^{bp}$ ,  $E_L^{bp}$ ) θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές που υπολογίστηκαν στο άρθρο [11] και παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1, ενώ οι τιμές των παραμέτρων μεταπήδησης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων ( $t_H^{bp}$ ,  $t_L^{bp}$ ) έχουν υπολογιστεί στα άρθρα [11], [12] - [16] και στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται οι τιμές που παρουσιάζονται στον πίνακα 1.2. Αναφέρεται, πώς για τη μεταφορά οπών οι παράμετροι ισχυρής δέσμησης  $E_H^{bp}$  και  $t_H^{bp}$  θα πρέπει να ληφθούν με αντίθετο πρόσημο από αυτό που παρουσιάζονται στους πίνακες (1.1) και (1.2).

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

Πίνακας 1.1: Οι HOMO/LUMO επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων DNA που χρησιμοποιήθηκαν στις υπολογιστικές μετρήσεις της παρούσας εργασίας. Όλες οι τιμές δίνονται σε eV.

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

Πίνακας 1.2: Οι HOMO/LUMO παράμετροι μεταπήδησης των διαδοχικών ζευγών βάσεων DNA που χρησιμοποιήθηκαν στις υπολογιστικές μετρήσεις της παρούσας εργασίας. Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

## 1.4 Γενική λύση του συστήματος διαφορικών εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης των ζευγών βάσεων του B-DNA

### 1.4.1 Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα

Η Χαμιλτονιανή η οποία περιγράφει την HOMO ή LUMO κατάσταση ενός δεδομένου πολυμερούς τμήματος DNA στο πρότυπο σύρματος το οποίο μελετάμε, μπορεί να γραφτεί

$$\hat{H}^{DNA} = \sum_{\mu=1}^N E_{H/L}^{bp(\mu)} |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle \langle \psi_{H/L}^{bp(\mu)}| + \left( \sum_{\mu=1}^{N-1} t_{H/L}^{bp(\mu,\mu+1)} |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle \langle \psi_{H/L}^{bp(\mu+1)}| + h.c. \right), \quad (1.35)$$

όπου  $t_{H/L}^{bp(\mu,\mu+1)}$  η HOMO/LUMO παράμετρος μεταπήδησης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων  $\mu$  και  $\mu + 1$ .

Η χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}^{DNA} |\Psi_{H/L}^{DNA}\rangle = E |\Psi_{H/L}^{DNA}\rangle, \quad (1.36)$$

όπου  $E$  η ενεργειακή ιδιοτιμή, επιλύεται αναλύοντας την χρονοανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση του DNA σε κυματοσυναρτήσεις των ζευγών βάσεων του DNA με χρονοανεξάρτητους συντελεστές  $\Gamma_\mu$ ,

$$|\Psi_{H/L}^{DNA}\rangle = \sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle, \quad (1.37)$$

όπου  $|\Gamma_\mu|^2$  είναι η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο ζεύγος βάσεων  $\mu$ .

Αντικαθιστώντας τις (1.35) και (1.37) στην χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger προκύπτει

$$\begin{aligned}
& \sum_{\mu'=1}^N \sum_{\mu=1}^N \Gamma_{\mu'} E_{H/L}^{bp(\mu)} |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle \langle \psi_{H/L}^{bp(\mu)} | \psi_{H/L}^{bp(\mu')} \rangle + \\
& \sum_{\mu'=1}^N \sum_{\mu=1}^{N-1} \Gamma_{\mu'} t_{H/L}^{bp(\mu, \mu+1)} (|\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle \langle \psi_{H/L}^{bp(\mu+1)} | + |\psi_{H/L}^{bp(\mu+1)}\rangle \langle \psi_{H/L}^{bp(\mu)} |) |\psi_{H/L}^{bp(\mu')} \rangle = \\
& E \sum_{\mu'=1}^N \Gamma_{\mu'} |\psi_{H/L}^{bp(\mu')} \rangle \implies \\
& \sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu E_{H/L}^{bp(\mu)} |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle + \sum_{\mu=1}^{N-1} t_{H/L}^{bp(\mu, \mu+1)} (\Gamma_{\mu+1} |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle + \Gamma_\mu |\psi_{H/L}^{bp(\mu+1)}\rangle) = \\
& E \sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle \quad (1.38)
\end{aligned}$$

Λαμβάνοντας το εσωτερικό γινόμενο της παραπάνω εξίσωσης με την κατάσταση  $\langle \psi_{H/L}^{bp(\mu')} |$ , καταλήγουμε στο σύστημα εξισώσεων Ισχυρής Δέσμευσης

$$E_{H/L}^{bp(\mu)} \Gamma_\mu + t_{H/L}^{bp(\mu, \mu+1)} \Gamma_{\mu+1} + t_{H/L}^{bp(\mu, \mu-1)} \Gamma_{\mu-1} = E \Gamma_\mu, \quad (1.39)$$

όπου  $\mu = 1, 2, \dots, N$ .

Η επίλυση του συστήματος εξισώσεων (1.39) ισοδυναμεί με την επίλυση του προβλήματος ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων της Χαμιλτονιανής:

$$H\Gamma = E\Gamma, \quad (1.40)$$

όπου ο πίνακας της Χαμιλτονιανής είναι ένας συμμετρικός  $N \times N$  τριδιαγώνιος πίνακας της μορφής:

$$H = \begin{bmatrix} E_{H/L}^{bp(1)} & t_{H/L}^{bp(1,2)} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_{H/L}^{bp(2,1)} & E_{H/L}^{bp(2)} & t_{H/L}^{bp(2,3)} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t_{H/L}^{bp(N-1, N-2)} & E_{H/L}^{bp(N-1)} & t_{H/L}^{bp(N-1, N)} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t_{H/L}^{bp(N, N-1)} & E_{H/L}^{bp(N)} \end{bmatrix}, \quad (1.41)$$

και

$$\Gamma = \begin{bmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \vdots \\ \Gamma_\mu \\ \vdots \\ \Gamma_N \end{bmatrix} \quad (1.42)$$

### 1.4.2 Χρονοεξαρτώμενο Πρόβλημα

Για την επίλυση του συστήματος εξισώσεων (1.34) ορίζουμε:

$$\vec{X}(t) = \begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix} \quad (1.43)$$

Το σύστημα εξισώσεων ισοδυναμεί με τη διαφορική εξίσωση πρώτης τάξης πινάκων:

$$\dot{\vec{X}}(t) = \tilde{H}\vec{X}(t), \quad (1.44)$$

όπου

$$\tilde{H} = -\frac{i}{\hbar}H \quad (1.45)$$

Η εξίσωση (1.44) επιλύεται με τη μέθοδο ιδιοτιμών, οπότε αναζητούμε λύσεις της μορφής

$$\vec{X}(t) = \vec{u}e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (1.46)$$

Καταλήγουμε, λοιπόν, στο ακόλουθο πρόβλημα ιδιοτιμών-ιδιοκαταστάσεων της Χαμιλτονιανής

$$H\vec{u} = E\vec{u} \quad (1.47)$$

όπου  $\vec{u}$  τα κανονικοποιημένα γραμμικά ανεξάρτητα ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής και  $E$  οι ιδιοτιμές της. Έχοντας προσδιορίσει τις ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής του πολυμερούς τμήματος DNA, η γενική λύση της εξίσωσης (1.44) είναι:

$$\vec{X}(t) = \sum_{k=1}^N C_k \vec{u}_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \quad (1.48)$$

Στην παραπάνω εξίσωση οι συντελεστές  $C_k$  προσδιορίζονται από τις αρχικές συνθήκες. Στην παρούσα εργασία, μελετάται η χρονική εξέλιξη του

φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου) όταν αυτός τοποθετείται στο πρώτο μονομερές. Επομένως η αρχική συνθήκη η οποία εφαρμόζεται είναι:

$$\vec{X}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.49)$$

Εάν ορίσουμε τον  $N \times N$  πίνακα ιδιοανυσμάτων με στοιχεία τα ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής  $u_{jk}$

$$V = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & \cdots & u_{1k} & \cdots & u_{1N} \\ u_{21} & u_{22} & \cdots & u_{2k} & \cdots & u_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_{j1} & u_{j2} & \cdots & u_{jk} & \cdots & u_{jN} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_{N1} & u_{N2} & \cdots & u_{Nk} & \cdots & u_{NN} \end{bmatrix}, \quad (1.50)$$

όπου  $u_{jk}$  το  $j$ -οστό στοιχείο του  $k$ -οστού ιδιοανύσματος, τότε ο πίνακας  $\vec{C}$ , ο οποίος απαρτίζεται από τους συντελεστές  $C_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, N$  δίνεται από την εξίσωση:

$$\begin{aligned} \vec{C} &= V^{-1}X(0) \implies \\ \vec{C} &= V^T X(0) \end{aligned} \quad (1.51)$$

Στην παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιήθηκε η ιδιότητα των συμμετρικών πινάκων  $V^{-1} = V^T$ .

Συνεπώς, ο πίνακας  $\vec{C}$  προκύπτει:

$$\vec{C} = \begin{bmatrix} u_{11} \\ u_{12} \\ \vdots \\ u_{1k} \\ \vdots \\ u_{1N} \end{bmatrix} \quad (1.52)$$

Ως εκ τούτου, οι συντελεστές  $C_k$  δίνονται από τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα, τα οποία αντιστοιχούν στην τοποθεσία όπου το φορτίο τοποθετήθηκε αρχικά.

Από την εξίσωση (1.48) είναι δυνατός ο προσδιορισμός της μέσης χρονικά πιθανότητας εύρεσης του φορέα στο ζεύγος βάσεων  $j$ ,  $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$ . Η εξίσωση

αυτή μπορεί να γραφτεί:

$$\begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_j(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \begin{bmatrix} u_{1k} \\ u_{2k} \\ \vdots \\ u_{jk} \\ \vdots \\ u_{Nk} \end{bmatrix} \quad (1.53)$$

Επομένως, η πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο  $j$ -οστό ζεύγος βάσεων ενός τμήματος B-DNA είναι:

$$\begin{aligned} |A_j(t)|^2 &= \left| \sum_{k=1}^N u_{jk} \mathbb{C}_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \right|^2 \implies \\ |A_j(t)|^2 &= \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 u_{jk}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} u_{jk} u_{jk'} \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right) \end{aligned} \quad (1.54)$$

Η μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο ζεύγος βάσεων  $j$  σε ένα χρονικό διάστημα  $\tau$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} \langle |A_j(t)|^2 \rangle &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau |A_j(t)|^2 dt \implies \\ \langle |A_j(t)|^2 \rangle &= \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 u_{jk}^2 \end{aligned} \quad (1.55)$$

Από την εξίσωση (1.54) προσδιορίζονται οι συχνότητες ( $f_{kk'}$ ) και οι περίοδοι ( $T_{kk'}$ ) κατά τη μεταφορά ενός επιπλέον φορέα κατά μήκος του DNA

$$|A_j(t)|^2 = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 u_{jk}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} u_{jk} u_{jk'} \cos(2\pi f_{kk'} t) \quad (1.56)$$

Επομένως,

$$f_{kk'} = \frac{1}{T_{kk'}} = \frac{E_k - E_{k'}}{h}, \forall k > k' \quad (1.57)$$

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι οι συχνότητες και οι περίοδοι της μεταφοράς ενός φορέα εξαρτώνται άμεσα από το ενεργειακό φάσμα ενός δεδομένου πολυμερούς, οπότε προσδιορίζοντας το ιδιοφάσμα είναι δυνατός και ο προσδιορισμός των συχνοτήτων.

Αν  $M$  είναι ο αριθμός των διακριτών ιδιοενεργειών, τότε ο αριθμός των διαφορετικών συχνοτήτων ή περιόδων στη μεταφορά φορτίου είναι [17]:

$$S = \binom{M}{2} = \frac{M!}{2!(M-2)!} = \frac{M(M-1)}{2} \quad (1.58)$$

Στις περιπτώσεις πολυμερών όπου δεν παρουσιάζονται ενεργειακοί εκφυλισμοί ισχύει  $M = N$ . Εάν οι ιδιοενέργειες είναι συμμετρικές ως προς κάποια κεντρική τιμή, τότε παρουσιάζονται εκφυλισμοί στις συχνότητες και στις περιόδους, δηλαδή το πλήθος αυτών,  $S$ , μειώνεται. Στην περίπτωση αυτή προκύπτει για άρτιο αριθμό μονομερών ( $N$  άρτιο)  $S = \frac{M^2}{4}$ , ενώ για περιττό αριθμό μονομερών ( $N$  περιττό)  $S = \frac{M^2-1}{4}$ .

Επιπλέον, από την εξίσωση (1.56) προσδιορίζεται το **μονόπλευρο φάσμα Fourier**, το οποίο αντιστοιχεί στην πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο ζεύγος βάσεων  $j$  ( $|A_j(t)|^2$ ) [6]:

$$|\mathcal{F}_j(f)| = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 u_{jk}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N |\mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} u_{jk} u_{jk'}| \delta(f - f_{kk'}) \quad (1.59)$$

Στην παραπάνω εξίσωση  $\mathcal{F}_j(f)$  είναι οι συντελεστές Fourier. Συνεπώς το φάσμα Fourier καθορίζεται από τα πλάτη Fourier,  $|\mathcal{F}_j(f)|$ , τα πλάτη δηλαδή που αντιστοιχούν σε κάθε συχνότητα, και δίνει το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς του φορτίου.

Ένα ακόμη μέγεθος το οποίο έχει ιδιαίτερη σημασία για τη μεταφορά φορτίου κατά μήκος του DNA είναι ο **καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς**,  $k_{j'j}$ , ο οποίος δίνει μία καλή προσέγγιση του ρυθμού με τον οποίο ο φορέας (οπή ή ηλεκτρόνιο) μεταφέρεται στο ζεύγος βάσεων  $j$ , εάν αρχικά είχε τοποθετηθεί στο ζεύγος βάσεων  $j'$ . Ορίζεται:

$$k_{j'j} = \frac{\langle |A_j(t)|^2 \rangle}{t_{j'j}}, \quad (1.60)$$

όπου  $t_{j'j}$  είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε η πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο ζεύγος βάσεων  $j$  να γίνει για πρώτη φορά ίση με τη μέση τιμή της,

$$|A_j(t)|^2 = \langle |A_j(t)|^2 \rangle \quad (1.61)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (1.54) και (1.55) στην (1.61) καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} u_{jk} u_{jk'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = 0 \quad (1.62)$$

Άρα, ο χρόνος  $t_{j'j}$  αντιστοιχεί στην πρώτη λύση  $t$  της εξίσωσης (1.62).

## 1.5 Περιοδικά πολυμερή τμήματα B-DNA

Όπως αναφέρθηκε στην Εισαγωγή μέχρι στιγμής έχουν δημοσιευθεί αποτελέσματα για πολυμερή τμήματα B-DNA τύπου  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$  [4], [6]:

- **πολυμερή τύπου α'**

Ορίζουμε ως πολυμερή τύπου α' τα poly(dG)-poly(dC) και poly(dA)-poly(dT), πολυμερή τα οποία έχουν ως μονάδα επανάληψης ένα μονομερές.

- **πολυμερή τύπου β'**

Ορίζουμε ως πολυμερή τύπου β' τα GCGC..., CGCG..., ATAT... και TATA..., πολυμερή τα οποία έχουν ως μονάδα επανάληψης ένα διμερές που αποτελείται από ταυτόσημα μονομερή.

- **πολυμερή τύπου γ'**

Ορίζουμε ως πολυμερή τύπου γ' ACAC..., CACA..., CTCT..., TCTC..., AGAG..., GAGA..., GTGT... και TGTG..., πολυμερή τα οποία έχουν ως μονάδα επανάληψης ένα διμερές που αποτελείται από διαφορετικά μονομερή.

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με περιοδικά πολυμερή τμήματα B-DNA με μονάδα επανάληψης 3, 4 και 6 μονομερή, τα οποία συνολικά αποτελούνται από  $N$  μονομερή. Συγκεκριμένα, θα μελετήσουμε τις εξής τρεις κατηγορίες:

- **πολυμερή τύπου δ'**

Ορίζουμε ως πολυμερή τύπου δ' τα GGC..., CCG..., AAT..., TTA..., πολυμερή τα οποία έχουν ως μονάδα επανάληψης τρία μονομερή.

- **πολυμερή τύπου ε'**

Ορίζουμε ως πολυμερή τύπου ε' τα GGCC..., CCGG..., AATT..., TTAA..., πολυμερή τα οποία έχουν ως μονάδα επανάληψης τέσσερα μονομερή.

- **πολυμερή τύπου στ'**

Ορίζουμε ως πολυμερή τύπου στ' τα GGGCCC..., CCCGGG..., AAATTT..., TTTAAA..., πολυμερή τα οποία έχουν ως μονάδα επανάληψης έξι μονομερή.

Όπως είδαμε στην Ενότητα 1.4.2 οι πίνακες της Χαμιλτονιανής των πολυμερών τύπου δ', ε' και στ' έχουν την μορφή (1.41). Ορίζουμε τα μεγέθη  $\Delta := |E^{bp(o)} - E^{bp(e)}|$  και  $\Sigma := E^{bp(o)} + E^{bp(e)}$ , όπου  $E^{bp(o)}$  η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα περιττά μονομερή ( $\mu = 1, 3, 5, \dots$ ) και  $E^{bp(e)}$  η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα άρτια μονομερή ( $\mu = 2, 4, 6, \dots$ ). Παρατηρούμε ότι σε όλες τις υπό μελέτη περιπτώσεις πολυμερών  $\Delta = 0$ , ενώ σε κάθε περίπτωση υπάρχουν τρία διαφορετικά ολοκληρώματα μεταπήδησης μεταξύ διαδοχικών ζευγών βάσεων  $t^{bp} \neq t^{bp'} \neq t^{bp''}$ , άρα τρεις μη μηδενικές παράμετροι Ισχυρής Δέσμωσης. Οι δείκτες  $H/L$  εννοούνται.



# Κεφάλαιο 2

## Πολυμερή τύπου δ'

### 2.1 Ιδιοφάσματα

Για τα πολυμερή τύπου δ', δηλαδή τα GGC..., CCG..., AAT..., TTA..., ο πίνακας της Χαμιλτονιανής, ο οποίος δίνεται από την εξίσωση (1.41), είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος πίνακας 3-Toeplitz της μορφής:

$$H = \begin{bmatrix} E & t & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t & E & t' & 0 & 0 & \dots \\ 0 & t' & E & t'' & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t'' & E & t & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

Εάν ο αριθμός των ζευγών βάσεων είναι  $N = 3$ , δηλαδή για την αρχική μονάδα επανάληψης του πολυμερούς που μελετάμε (GGC, CCG, AAT, TTA), ο πίνακας της Χαμιλτονιανής είναι:

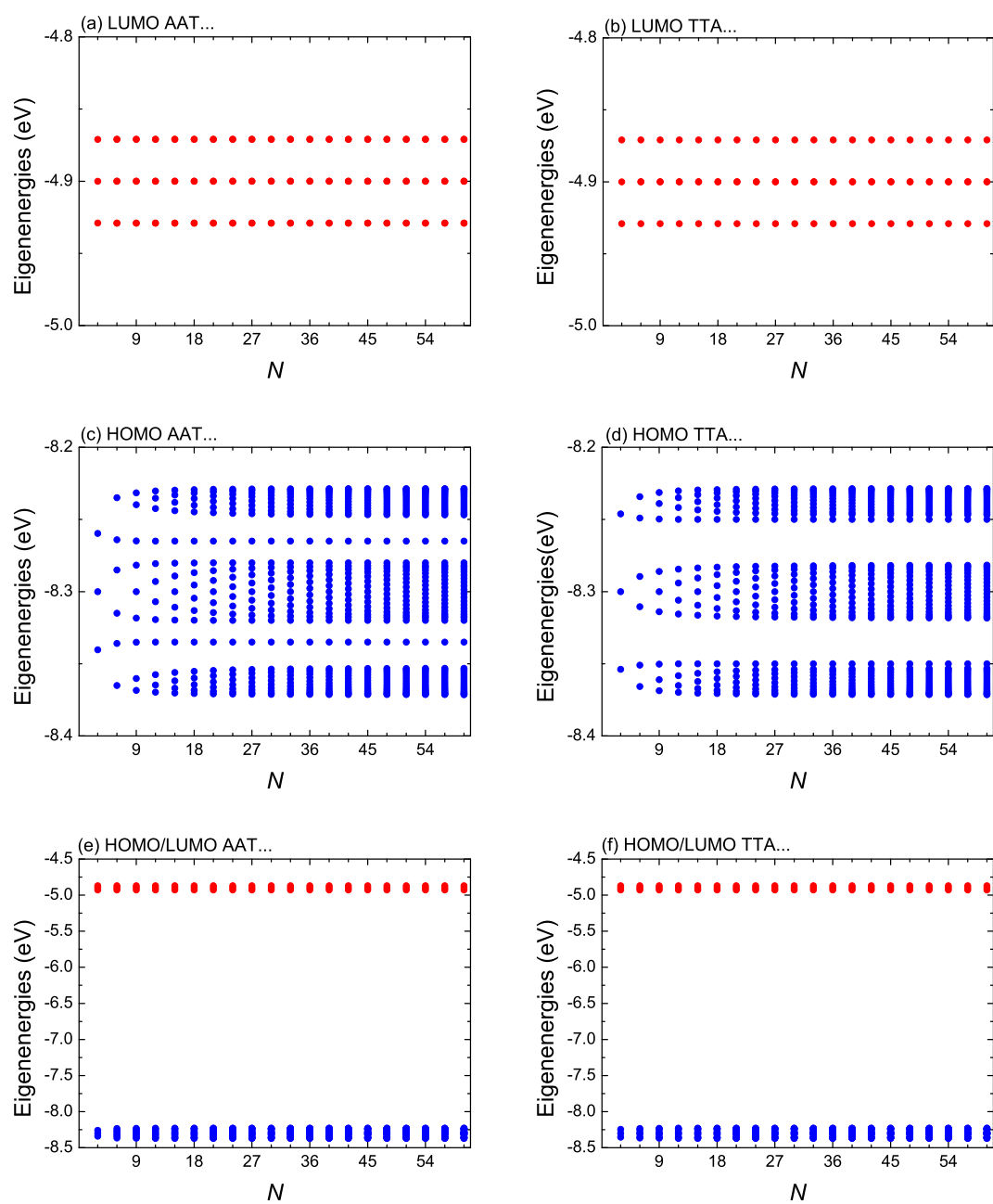
$$H = \begin{bmatrix} E & t & 0 \\ t & E & t' \\ 0 & t' & E \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Οι ιδιοτιμές του παραπάνω πίνακα είναι:

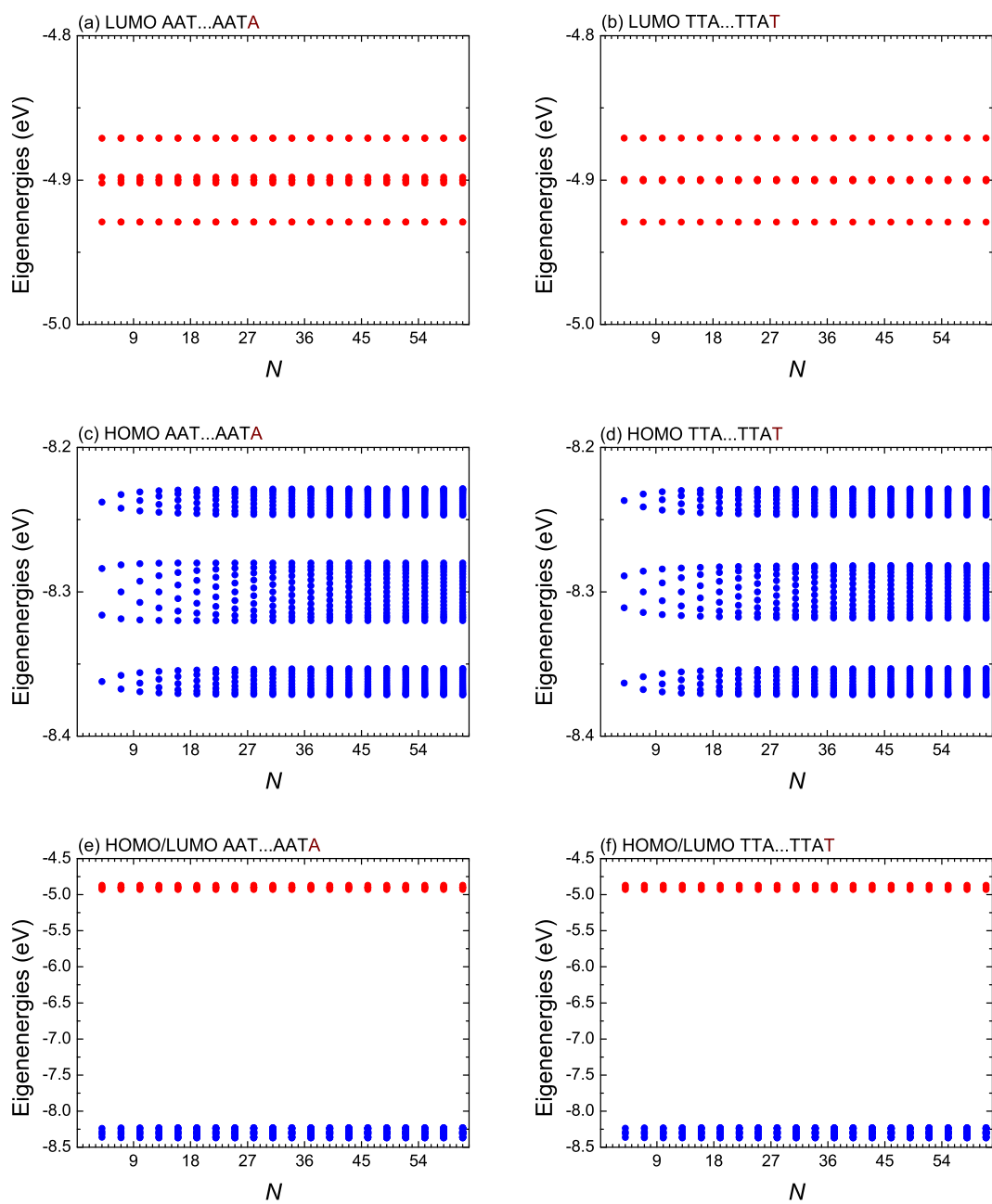
$$E_3 = \begin{cases} E, \\ E \pm \sqrt{t^2 + t'^2 + 2tt' \cos(\frac{\pi}{2})} \end{cases} = \begin{cases} E, \\ E \pm \sqrt{t^2 + t'^2} \end{cases}$$

Οι λύσεις αυτές συμπίπτουν με τα υπολογιστικά μας αποτελέσματα για  $N = 3$ , όπως αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.

Οι ιδιοενέργειες των πολυμερών τύπου δ' που προκύπτουν σύμφωνα με τους υπολογιστικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.1, 2.2 και 2.3 είναι διακριτές και συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια  $E$  των μονομερών από τα οποία αποτελείται το πολυμερές.



Σχήμα 2.1: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου δ' με  $N = 3, 6, 9, \dots, 60$ . (a) LUMO AAT..., (b) LUMO TTA..., (c) HOMO AAT..., (d) HOMO TTA..., (e) HOMO/LUMO AAT..., (f) HOMO/LUMO TTA... Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.



Σχήμα 2.2: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου δ' με  $N = 4, 7, 10, \dots, 61$ . (a) LUMO AAT...AATA, (b) LUMO TTA...TTAT, (c) HOMO AAT...AATA, (d) HOMO TTA...TTAT, (e) HOMO/LUMO AAT...AATA, (f) HOMO/LUMO TTA...TTAT. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

Στα παραπάνω Σχήματα παρουσιάζεται και το ενεργειακό χάσμα HOMO/LUMO του πολυμερούς. Το χάσμα HOMO/LUMO ενός μονομερούς ορίζεται ως η διαφορά των επιτόπιων ενεργειών LUMO και HOMO του μονομερούς:  $E_{gap}^{monomer} = E_L - E_H$ , όπου  $E_{H/L}$  είναι η επιτόπια ενέργεια HOMO/LUMO του μονομερούς.

Αναλυτική λύση για τον προσδιορισμό του ιδιοφάσματος των πολυμερών τύπου δ' σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχει στην περίπτωση όπου ο αριθμός των μονομερών είναι  $N = 3n + 2$ . Σύμφωνα με τα άρθρα [18], [19], (πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με το Θεώρημα 2.2 του άρθρου [18]) οι ιδιοτιμές  $\lambda_l$  ( $l = 1, 2, \dots, 3n + 2$ ) ενός συμμετρικού τριδιαγώνιου 3-Toeplitz πίνακα, δηλαδή ενός πίνακα της μορφής:

$$B_N = \begin{bmatrix} a & d & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ d & b & e & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & e & c & f & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & f & a & d & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & d & b & e & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e & c & f & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f & a & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (2.3)$$

είναι:

$$\lambda_{3n+1} = \frac{a + b - \sqrt{(a - b)^2 + 4d^2}}{2}, \quad \lambda_{3n+2} = \frac{a + b + \sqrt{(a - b)^2 + 4d^2}}{2} \quad (2.4)$$

και οι  $3n$  λύσεις των πολυωνυμικών εξισώσεων:

$$\begin{aligned} x^3 - (a + b + c)x^2 + (ab + ac + bc - d^2 - e^2 - f^2)x \\ + cd^2 + ae^2 + bf^2 - abc + 2def \cos \frac{k\pi}{n+1} = 0, \end{aligned} \quad (2.5)$$

για  $k = 1, 2, \dots, n$ .

Οι ιδιοτιμές, λοιπόν, του πίνακα της Χαμιλτονιανής (2.1)  $\varepsilon_i$ , με  $i = 1, 2, \dots, 3n + 2$  για αριθμό μονομερών  $N = 3n + 2$ , είναι:

$$\varepsilon_{3n+1} = E - t, \quad \varepsilon_{3n+2} = E + t \quad (2.6)$$

και οι λύσεις των πολυωνυμικών εξισώσεων (2.5):

$$\begin{aligned} x^3 - 3Ex^2 + (3E^2 - t^2 - t'^2 - t''^2)x \\ + Et^2 + Et'^2 + Et''^2 - E^3 + 2tt't'' \cos \frac{k\pi}{n+1} = 0, \end{aligned} \quad (2.7)$$

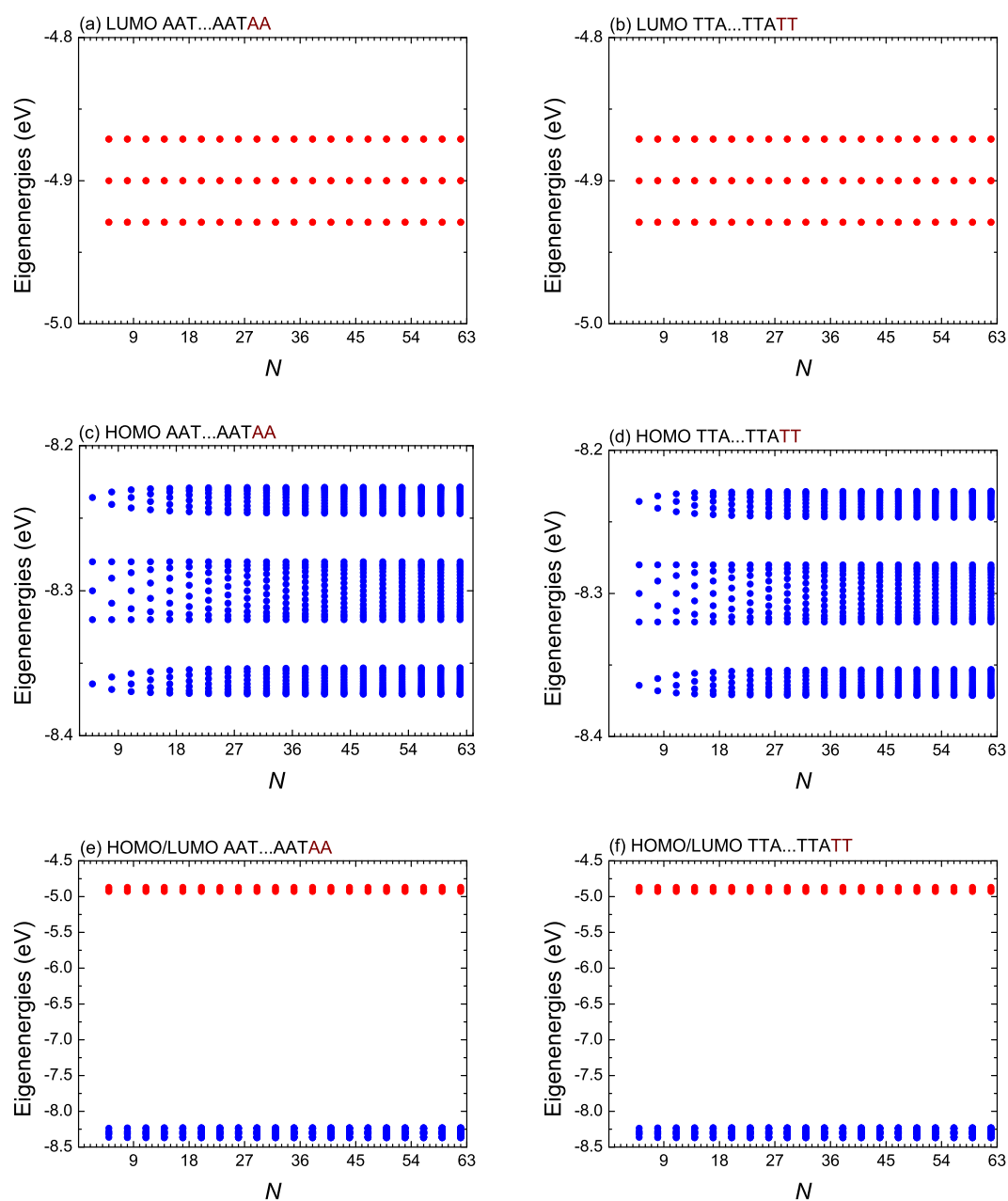
για  $k = 1, 2, \dots, n$ .

Για  $N = 5$ , οι ιδιοτιμές που προκύπτουν επιλύοντας την τριτοβάθμια εξίσωση είναι οι εξής:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= E - t, \varepsilon_2 = E + t, \\ \varepsilon_3 &= E, \\ \varepsilon_{4,5} &= E \pm \sqrt{t^2 + t'^2 + t''^2}\end{aligned}\tag{2.8}$$

Οι ιδιοτιμές αυτές συμπίπτουν με τα αποτελέσματα των ιδιοενεργειών του Σχήματος 2.3 για  $N = 5$ .

Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζονται τα ιδιοφάσματα HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου δ' μέχρι των αριθμό των 62 μονομερών. Η αναλυτική λύση αυτών των ιδιοφασμάτων προκύπτει από τις (2.6) και (2.7).

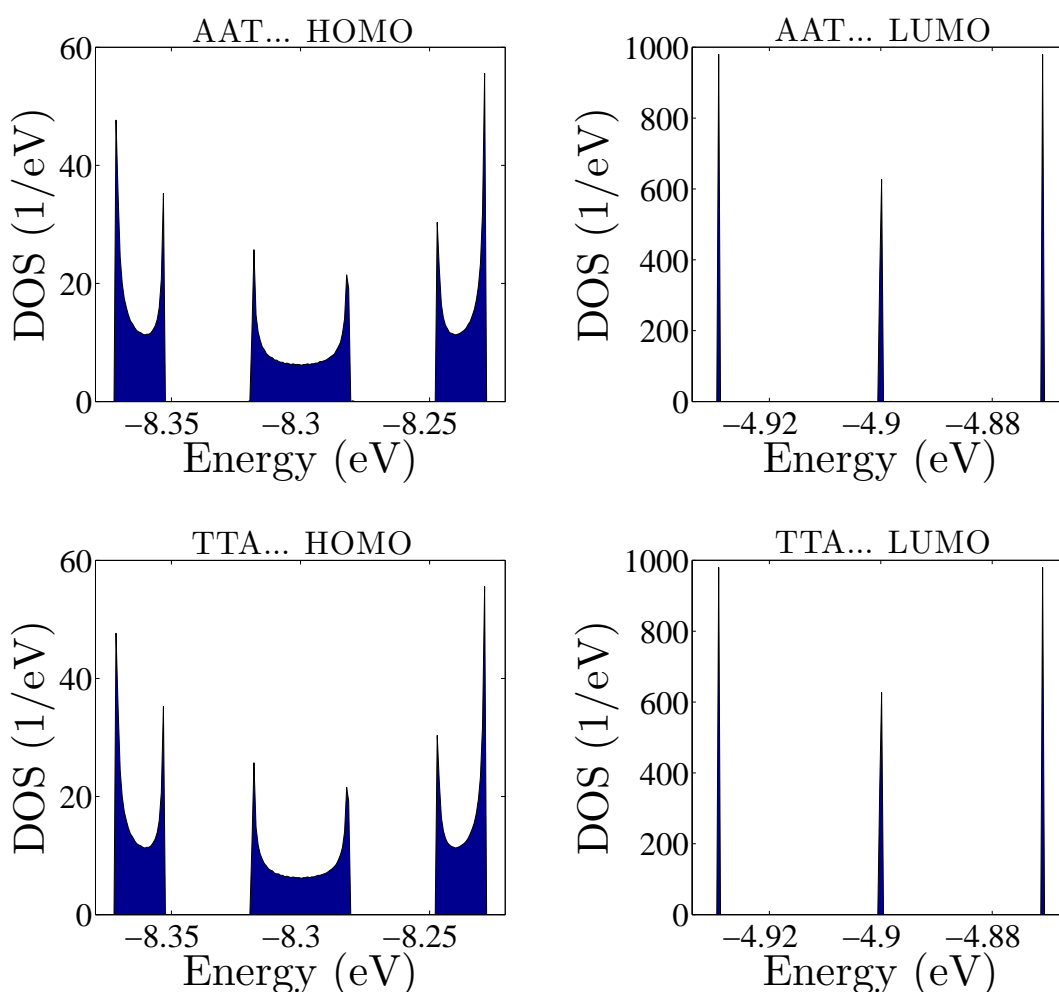


Σχήμα 2.3: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου  $\delta'$  με  $N = 5, 8, \dots, 62$ . (a) LUMO AAT...AATAA, (b) LUMO TTA...TTATT, (c) HOMO AAT...AATAA, (d) HOMO TTA...TTATT, (e) HOMO/LUMO AAT...AATAA, (f) HOMO/LUMO TTA...TTATT. Οι υπολογιστικά προσδιοριζόμενες ιδιοενέργειες που παρουσιάζονται στο Σχήμα ταυτίζονται με αυτές που προκύπτουν από τις (2.6), (2.7). Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

## 2.2 Πυκνότητες Καταστάσεων

Η πυκνότητα καταστάσεων (DOS, density of states) ορίζεται ως ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων που μπορούν να καταληφθούν ανά μια στοιχειώδη ενεργειακή περιοχή πλάτους  $dE$ .

Στην Ενότητα αυτή παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές παραστάσεις των DOS για τα πολυμερή τύπου ε' AAT... και TTA... με πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών ( $N \gg$ ), ώστε οι καμπύλες που προκύπτουν να είναι ομαλές. Αυξάνοντας τον αριθμό των μονομερών από τα οποία αποτελείται το πολυμερές τμήμα DNA ( $N \gg$ ), οι ενεργειακές στάθμες του συστήματος εκφυλίζονται σταδιακά σε ενεργειακές ζώνες.



Σχήμα 2.4: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) για τα πολυμερή τύπου δ' AAT... και TTA... με συνολικό αριθμό μονομερών  $N = 10^5$ . Οι ενέργειες δίνονται σε eV και οι πυκνότητες καταστάσεων σε 1/eV.

Από το Σχήμα (2.4) καταλήγουμε σε ανάλογα συμπεράσματα με αυτά που προέκυψαν από τα αντίστοιχα ιδιοφάσματα των πολυμερών AAT... και TTA..., όπως το γεγονός ότι οι ενέργειες είναι συμμετρικές ως προς την επιτόπια ενέργεια. Ακόμη, παρατηρείται ότι οι ζώνες HOMO/LUMO διαχωρίζονται σε τρεις υποζώνες στα όρια των οποίων οι DOS αποκλίνουν, δηλαδή στα όρια κάθε υποζώνης εμφανίζεται ένα ιδιάζον σημείο van Hove.

Επίσης, στο Σχήμα φαίνεται ότι οι αναπαραστάσεις των πυκνοτήτων καταστάσεων των πολυμερών AAT...HOMO και TTA...HOMO είναι ίδιες, καθώς και των AAT...LUMO και TTA...LUMO. Δηλαδή η μορφή και το εύρος των ζωνών είναι ίδια για τα πολυμερή με το ίδιο σύνολο παραμέτρων ( $E, t, t', t''$ ).

### 2.3 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων

Όπως αναφέραμε στην Ενότητα (1.4.2) η μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου για τις HOMO ή LUMO καταστάσεις, αντίστοιχα) στο ζεύγος βάσεων  $\mu$  προσδιορίζεται από τη σχέση (1.55):

$$\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 u_{\mu k}^2 \quad (2.9)$$

Ο φορέας τοποθετείται στο πρώτο μονομερές του πολυμερούς (δηλαδή ισχύουν οι αρχικές συνθήκες  $|A_1(0)|^2 = 1$  και  $|A_\mu(0)|^2 = 0$ ,  $\mu = 2, 3, \dots, N$ ). Επομένως, χρησιμοποιώντας τη σχέση που δίνει τους συντελεστές  $\mathbb{C}_k$  (1.52) σύμφωνα με τις αρχικές συνθήκες που αναφέρθηκαν, οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα στο ζεύγος βάσεων  $\mu$  δίνονται από τη σχέση:

$$\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N u_{1k}^2 u_{\mu k}^2 \quad (2.10)$$

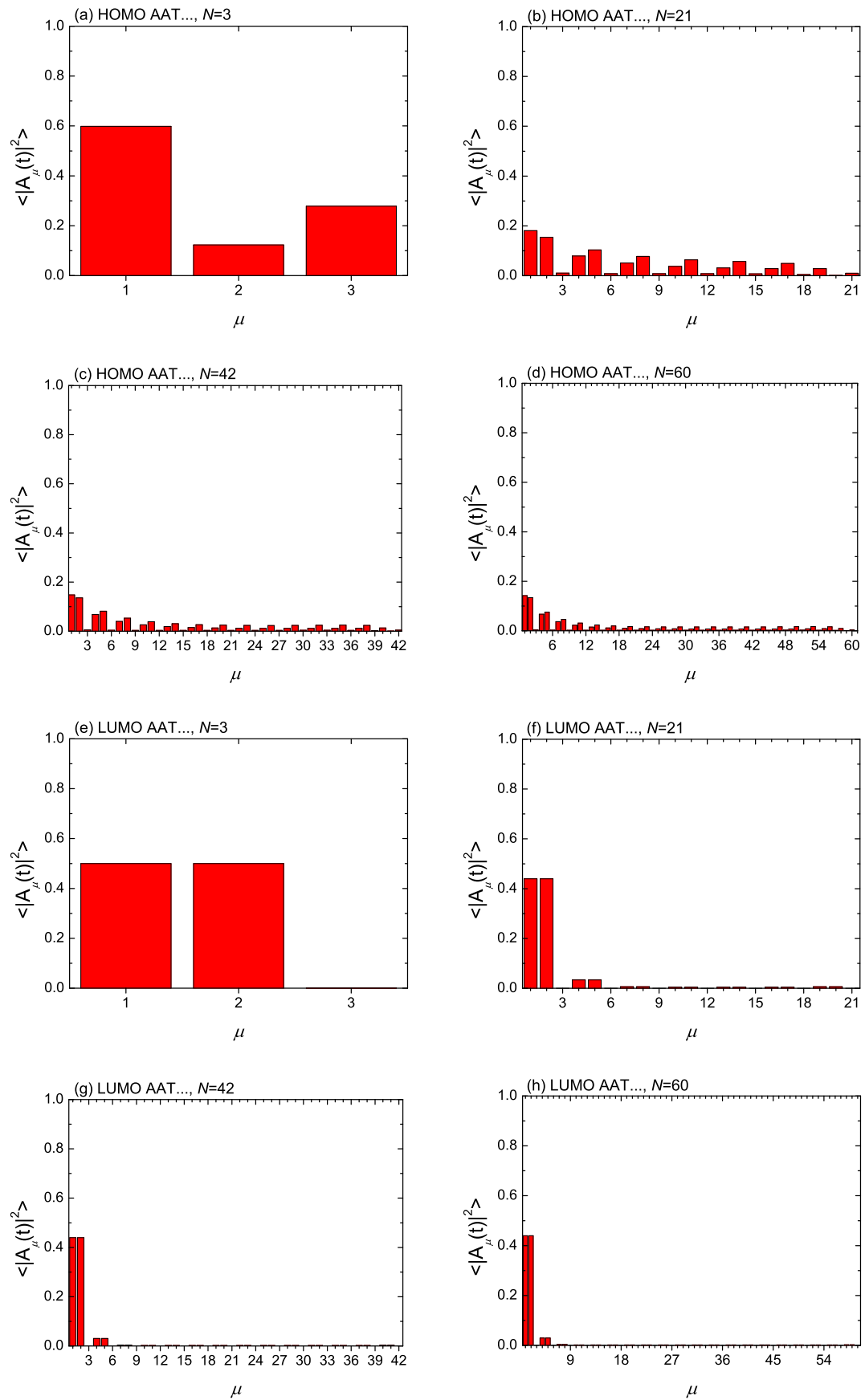
Στα παρακάτω Σχήματα παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς τύπου δ' (ενδεικτικά παρουσιάζονται για το πολυμερές AAT...), από τα οποία προκύπτουν βασικές ιδιότητες των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων για τα πολυμερή τύπου δ'.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα (2.5) οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εξαρτώνται άμεσα από τον αριθμό των μονομερών από τα οποία αποτελείται το πολυμερές, καθώς και από τα ολοκληρώματα μεταπήδησης μεταξύ των μονομερών του πολυμερούς.

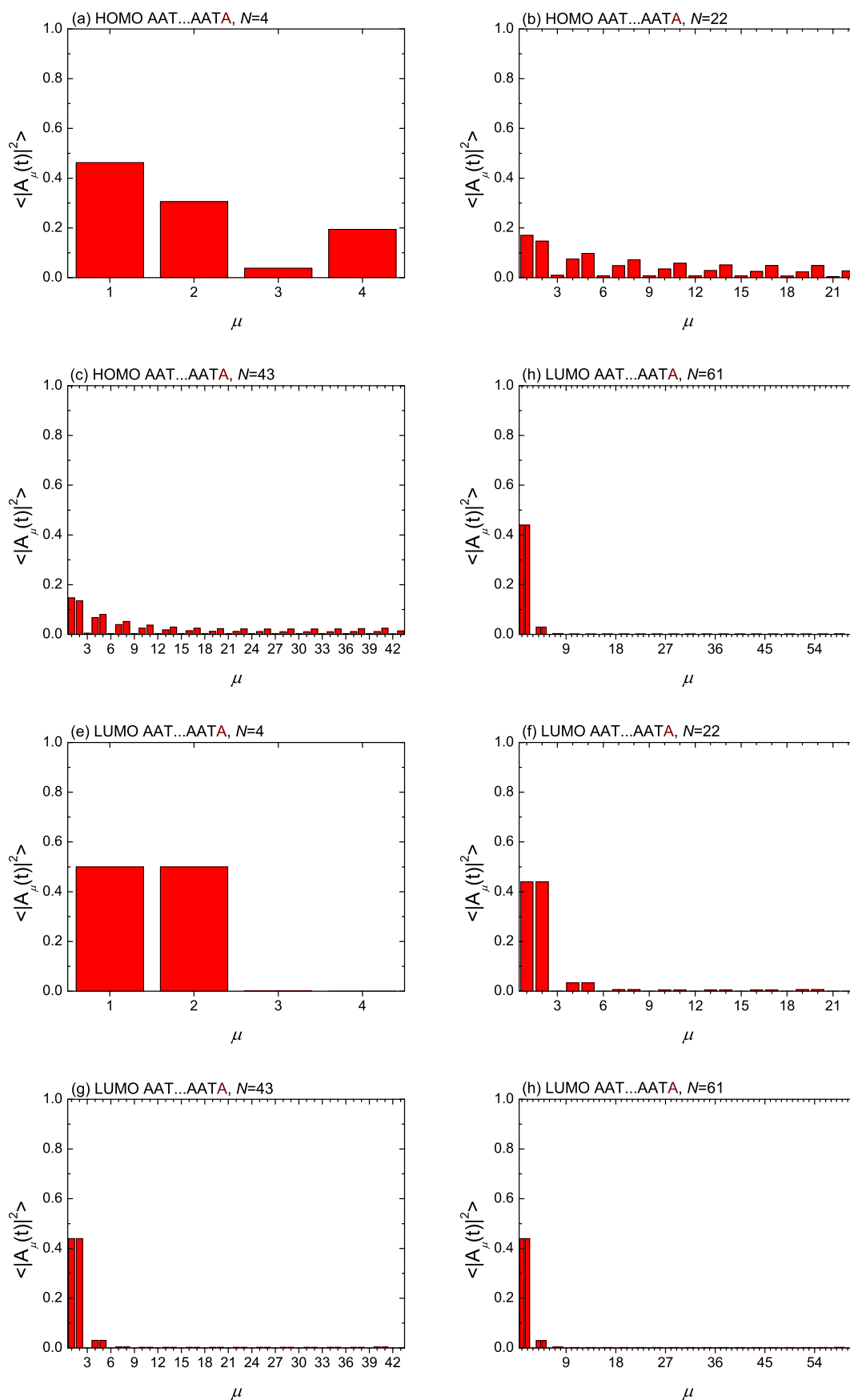


Όσο περισσότερο αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών τόσο περισσότερο μειώνεται η μέση πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε μονομερές. Επιπλέον, φαίνεται ότι η πιθανότητα ο φορέας (είτε είναι οπή, είτε ηλεκτρόνιο) να βρεθεί στο τελευταίο μονομερές του πολυμερούς είναι ελάχιστη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα (2.5) η πιθανότητα εύρεσης και της οπής και του ηλεκτρονίου στο τελευταίο μονομερές είναι μηδαμινή συγκριτικά με την πιθανότητα να βρεθεί στο πρώτο ή στο δεύτερο μονομερές, κάτι το οποίο εξηγείται λόγω των μεγεθών των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης (όπως αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα (1.2)), καθώς  $t_L^{AA} \gg t_L^{TA} \gg t_L^{AT}$ .

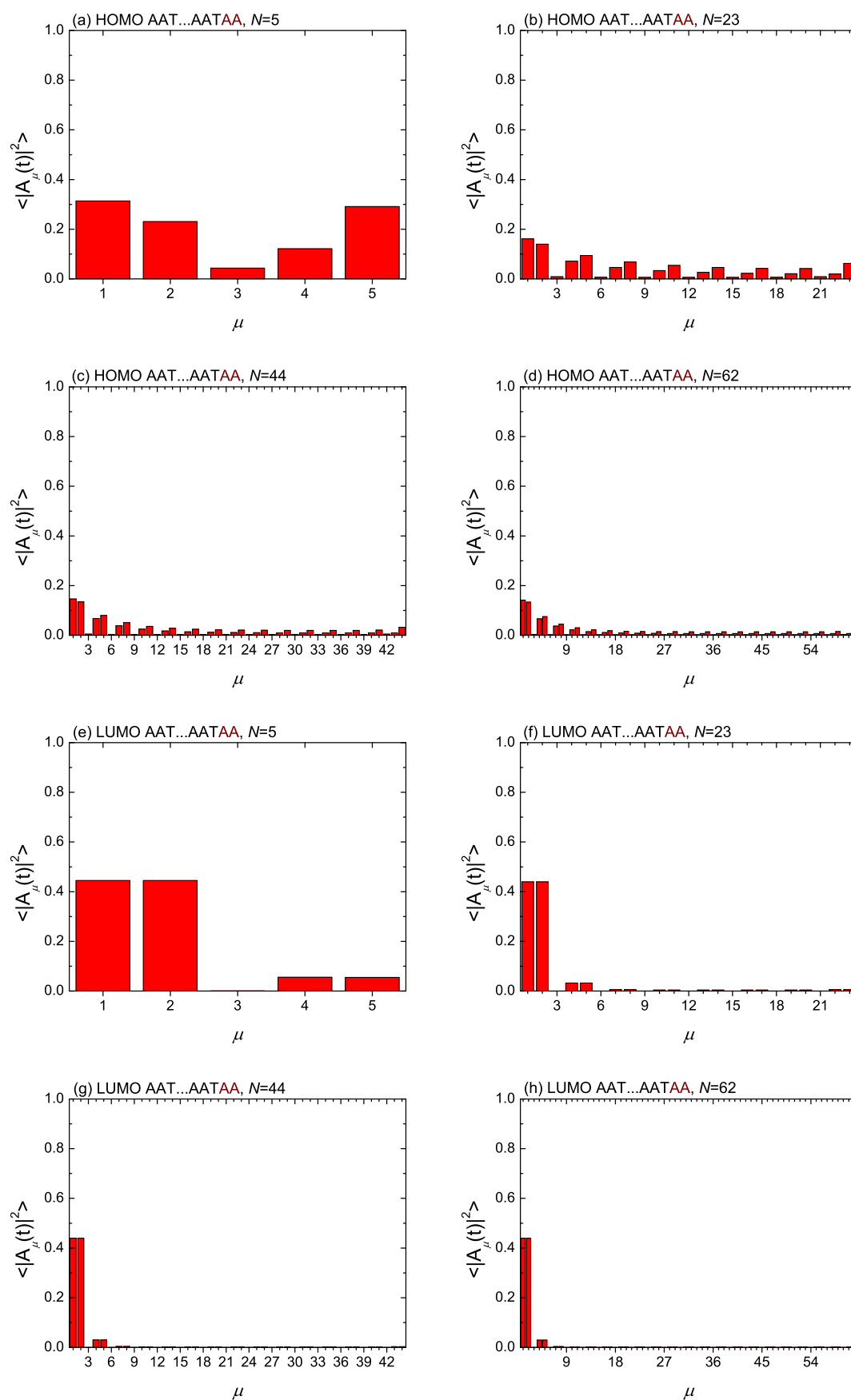
Στη συνέχεια, μελετάμε τις μέσες πιθανότητες για την περίπτωση των πολυμερών τύπου δ' τα οποία αποτελούνται από αλληλουχίες όπως οι αρχικές (AAT..., TTA..., CCG..., GGC...) συν ένα μονομερές (Σχήμα (2.6)), καθώς και την περίπτωση της αρχικής αλληλουχίας συν δύο μονομερή (Σχήμα (2.7)). Παρατηρούμε πως οι ιδιότητες που αναφέρθηκαν παραπάνω ισχύουν και για αυτή την περίπτωση πολυμερών. Οι μέσες πιθανότητες όμως αλλάζουν σε κάθε περίπτωση. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των οπών προκύπτει ότι όταν αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών αυξάνεται και η πιθανότητα η οπή να βρεθεί στο τελευταίο μονομερές του πολυμερούς.



Σχήμα 2.5: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μίας επιπλέον οπής (HOMO καταστάσεις) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO καταστάσεις) σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς τύπου δ' AAT... με αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές για  $N= 3, 21, 42, 60$ .



Σχήμα 2.6: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μίας επιπλέον οπής (HOMO καταστάσεις) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO καταστάσεις) σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς τύπου δ' AAT...AATA με αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές για  $N= 4, 22, 43, 61$ .



Σχήμα 2.7: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μίας επιπλέον οπής (HOMO καταστάσεις) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO καταστάσεις) σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς τύπου δ' AAT...AATAA με αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές για  $N= 5, 23, 44, 62$ .

## 2.4 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς

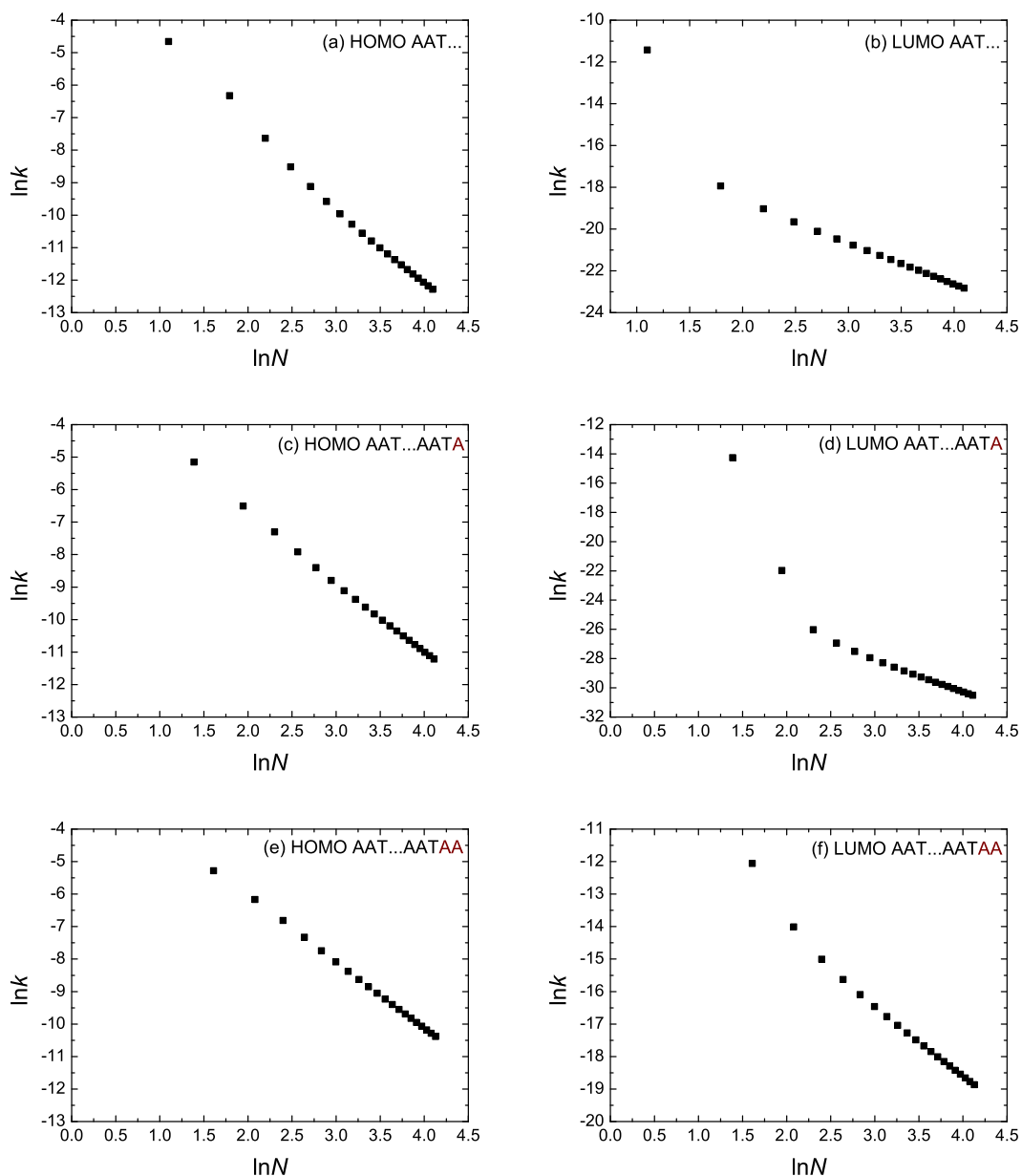
Σε αυτήν την ενότητα θα μελετήσουμε τις ιδιότητες του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς για τα πολυμερή τύπου δ', όπως αυτός ορίστηκε στην Ενότητα (1.4.2) σύμφωνα με τη σχέση (1.60). Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς δίνει μία καλή προσέγγιση της ευκολίας ή μη της μεταφοράς του φορτίου κατά μήκος του B-DNA.

Σε κάθε Σχήμα παρουσιάζονται εκτός από τα διαγράμματα για κάποιον πολυμερές τύπου δ' και οι περιπτώσεις των ίδιων πολυμερών τα οποία αποτελούνται από την αρχική αλληλουχία του πολυμερούς αυξημένη κατά ένα και κατά δύο μονομερή.

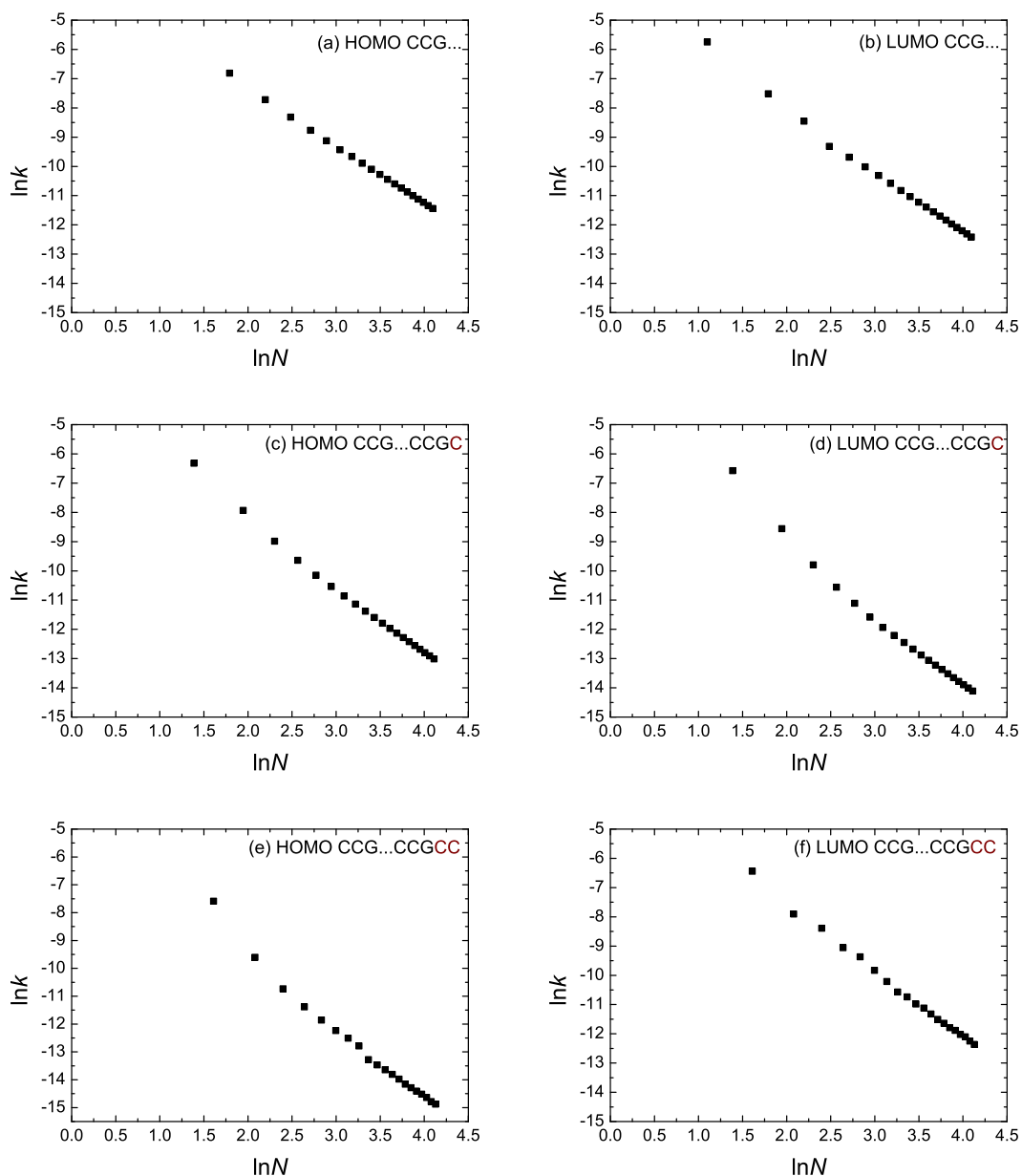
Στα Σχήματα (2.8), (2.9) παρουσιάζεται η εξάρτηση του λογαρίθμου του μέσου ρυθμού μεταφοράς από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το μονομερές. Παρατηρείται σε αυτά μία γραμμική εξάρτηση του  $\ln k$  από το  $\ln N$ , η οποία εξηγείται από τη σχέση:

$$k_{1,N} = k'_0 N^{-\eta} \implies \ln k = \ln k'_0 - \eta \ln N. \quad (2.11)$$

Μερικά συμπεράσματα στα οποία καταλήγουμε από αυτά τα διαγράμματα είναι πως καθώς αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών μειώνεται ο μέσος ρυθμός μεταφοράς, οπότε η κίνηση του φορέα γίνεται δυσκολότερη. Στην περίπτωση του πολυμερούς τύπου δ' AAT... παρατηρείται πως ο μέσος ο ρυθμός των ηλεκτρονίων είναι αρκετά μικρότερος από το μέσο ρυθμό των οπών, το οποίο εξηγείται καθώς τα ολοκληρώματα μεταπήδησης για τις LUMO καταστάσεις είναι αρκετά μικρότερα από αυτά για τις HOMO καταστάσεις. Ενώ στην περίπτωση του πολυμερούς τύπου δ' CCC, όπου τα ολοκληρώματα μεταπήδησης των LUMO και HOMO καταστάσεων δεν έχουν μεγάλη διαφορά παρατηρείται μία ανάλογη τάξη μεγέθους του ρυθμού μεταφοράς στα ηλεκτρόνια και στις οπές.



Σχήμα 2.8: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές  $\ln N$  για το πολυμερές τύπου δ' AAT... (a) HOMO AAT..., (b) LUMO AAT..., (c) HOMO AAT...AATA, (d) LUMO AAT...AATA, (e) HOMO AAT...AATAA, (f) LUMO AAT...AATAA.



Σχήμα 2.9: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές  $\ln N$  για το πολυμερές τύπου δ' CCG... (a) HOMO CCG..., (b) LUMO CCG..., (c) HOMO CCG...CCGC, (d) LUMO CCG...CCGC, (e) HOMO CCG...CCGCC, (f) LUMO CCG...CCGCC.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται στα Σχήματα (2.10), (2.11) η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$ , το οποίο υπολογίζεται από τη σχέση  $d = 3.4(N - 1)$ . Ο μέσος ρυθμός μεταφοράς εξαρτάται από το μήκος του πολυμερούς σύμφωνα με τη σχέση:

$$k = k_0 e^{-\beta d} \implies \ln k = \ln k_0 - \beta d \quad (2.12)$$

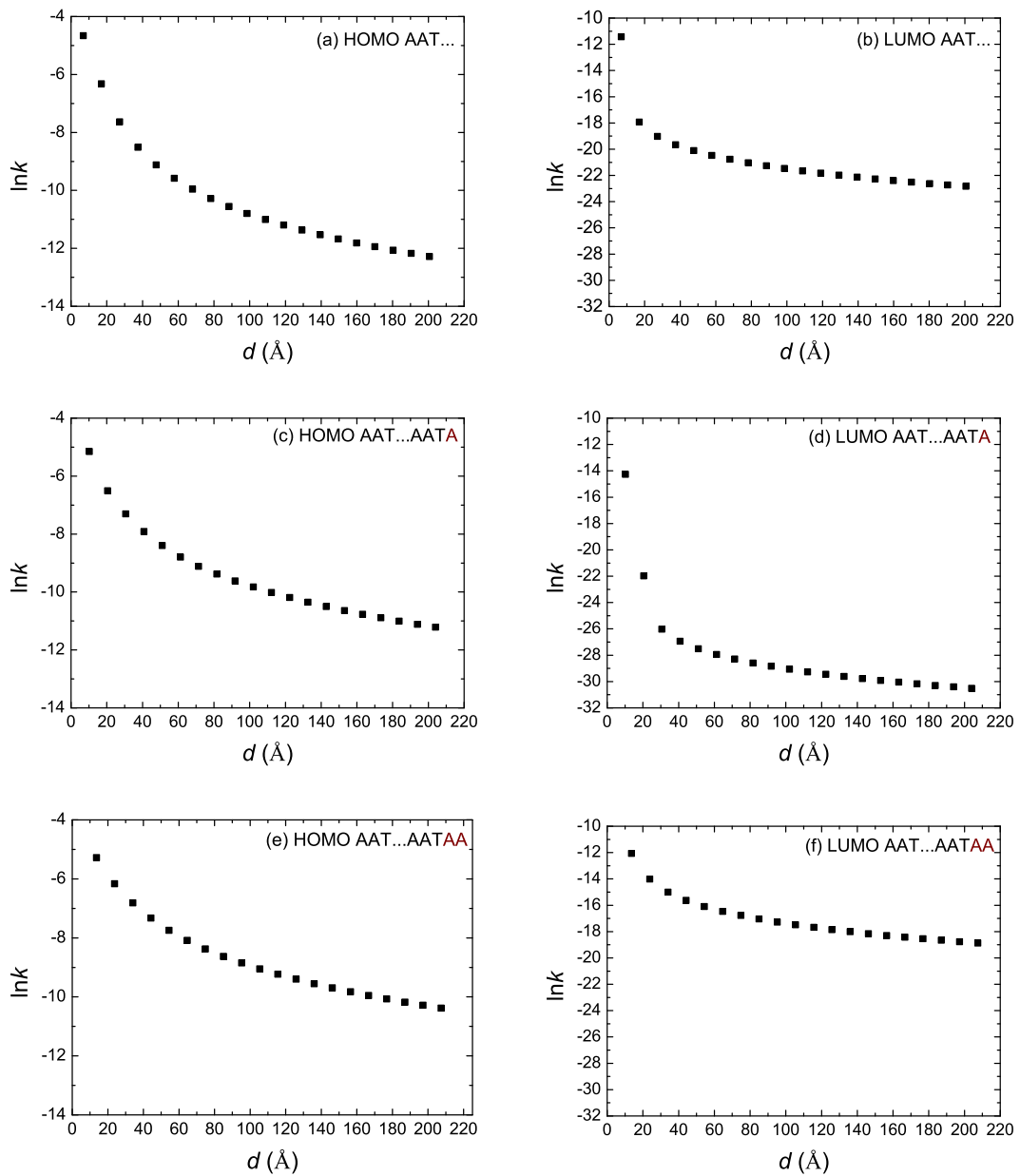
Στα πολυμερή που μελετάμε η σχέση (2.12) δεν ικανοποιείται, καθώς είναι προφανές από τα Σχήματα (2.10), (2.11) ότι ο λογάριθμος του μέσου ρυθμού μεταφοράς δεν έχει γραμμική εξάρτηση από το μήκος του πολυμερούς. Η εξάρτηση του όμως παρουσιάζει ανάλογες ιδιότητες με την εξάρτηση του από τον αριθμό των μονομερών, όπως αναμενόταν και από τη σχέση  $d = 3.4(N - 1)$ . Καθώς αυξάνεται το μήκος του πολυμερούς ο μέσος ρυθμός μεταφοράς μειώνεται. Επιπλέον, και σε αυτά τα διαγράμματα παρατηρείται η διαφορά στους ρυθμούς μεταφοράς των ηλεκτρονίων και των οπών του πολυμερούς AAT...

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό μέγεθος της μεταφοράς ενός επιπλέον φορέα κατά μήκος του DNA είναι η ταχύτητα μεταφοράς  $u$ , η οποία ορίζεται ως το γινόμενο του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς του φορέα με τη διανυόμενη απόσταση:

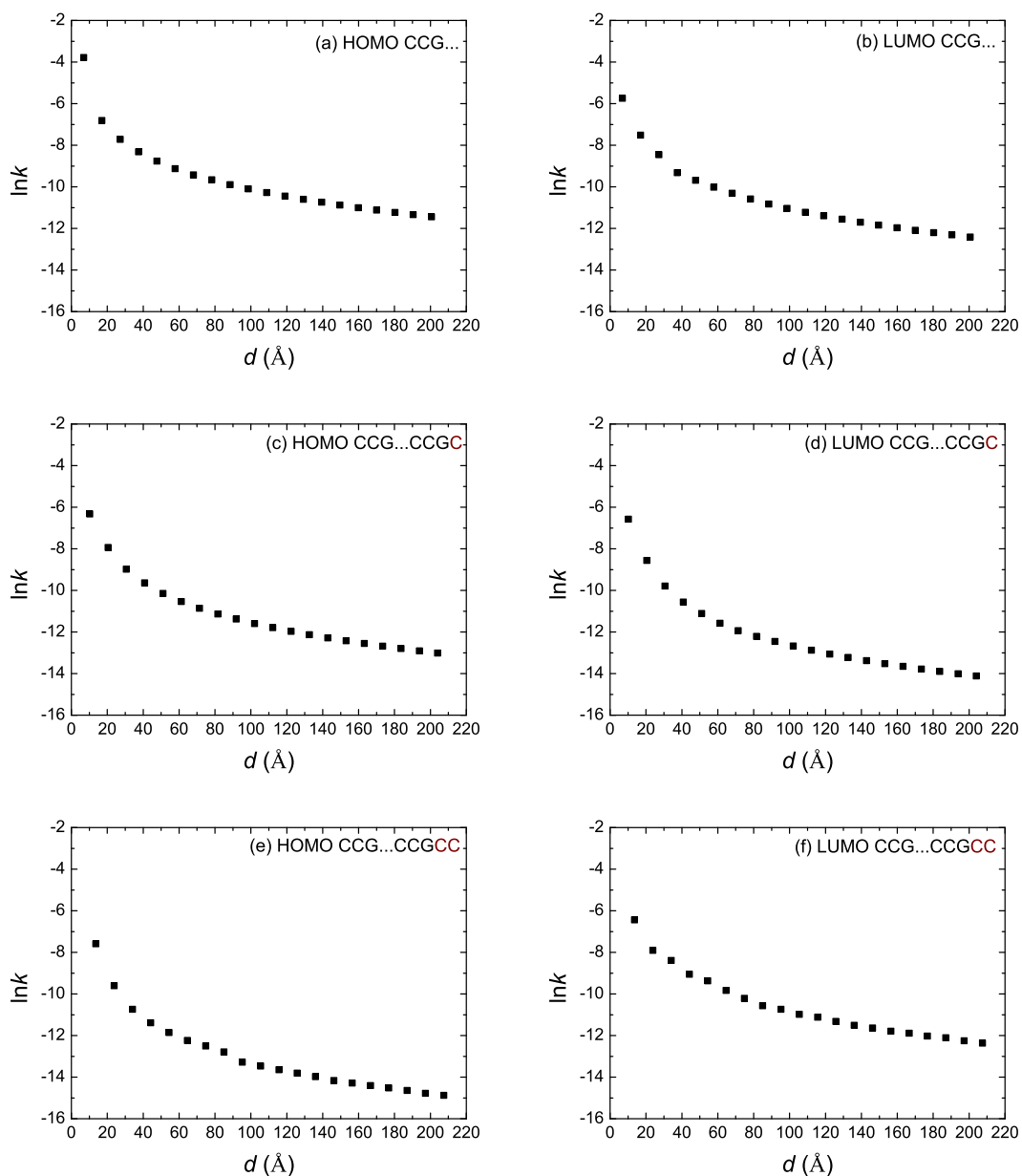
$$u = kd \quad (2.13)$$

Στα Σχήματα (2.12), (2.13) παρουσιάζεται η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς του φορέα  $u$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$ . Παρατηρείται πως όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος του πολυμερούς τόσο μικρότερη είναι η ταχύτητα του φορέα.

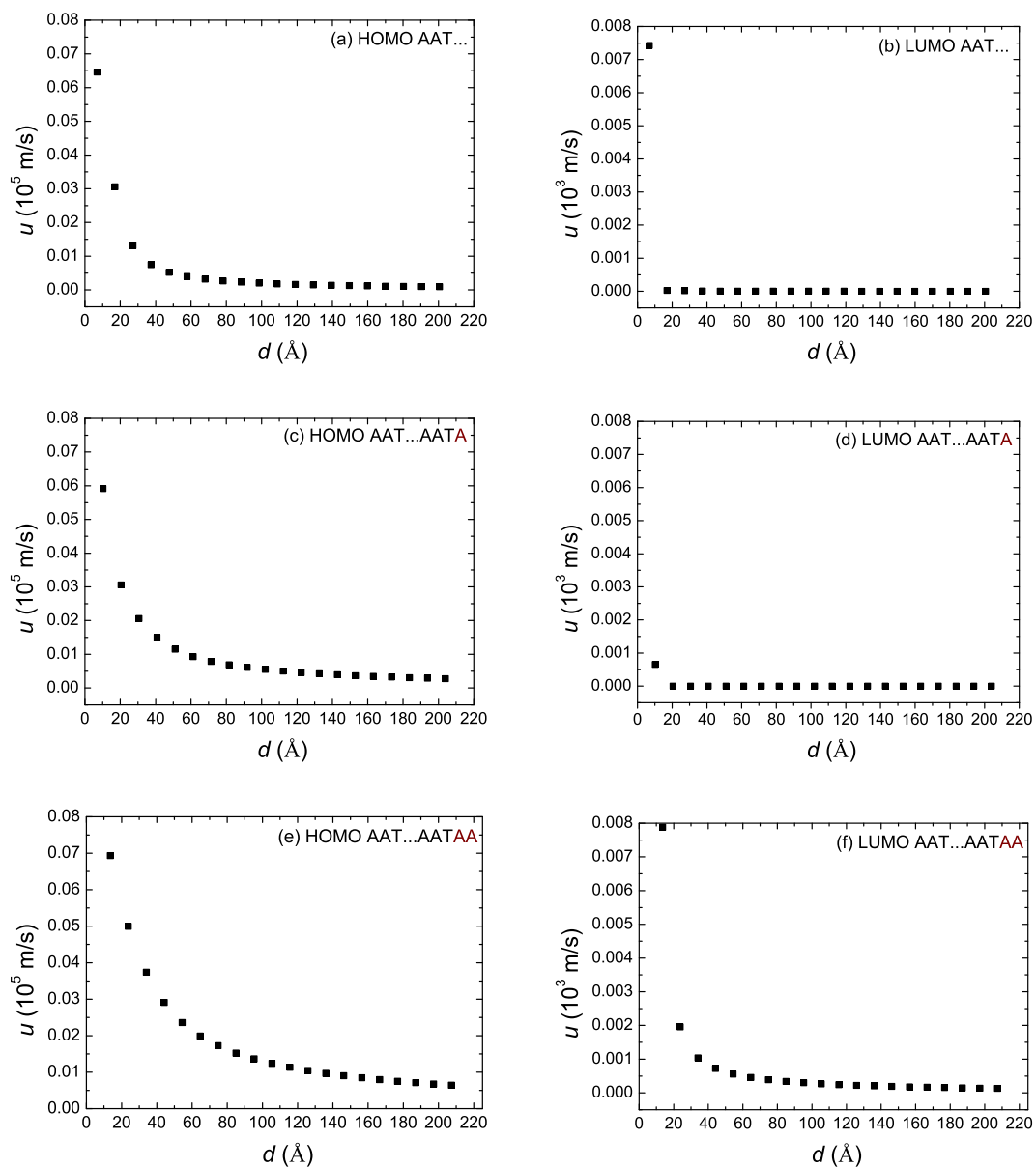




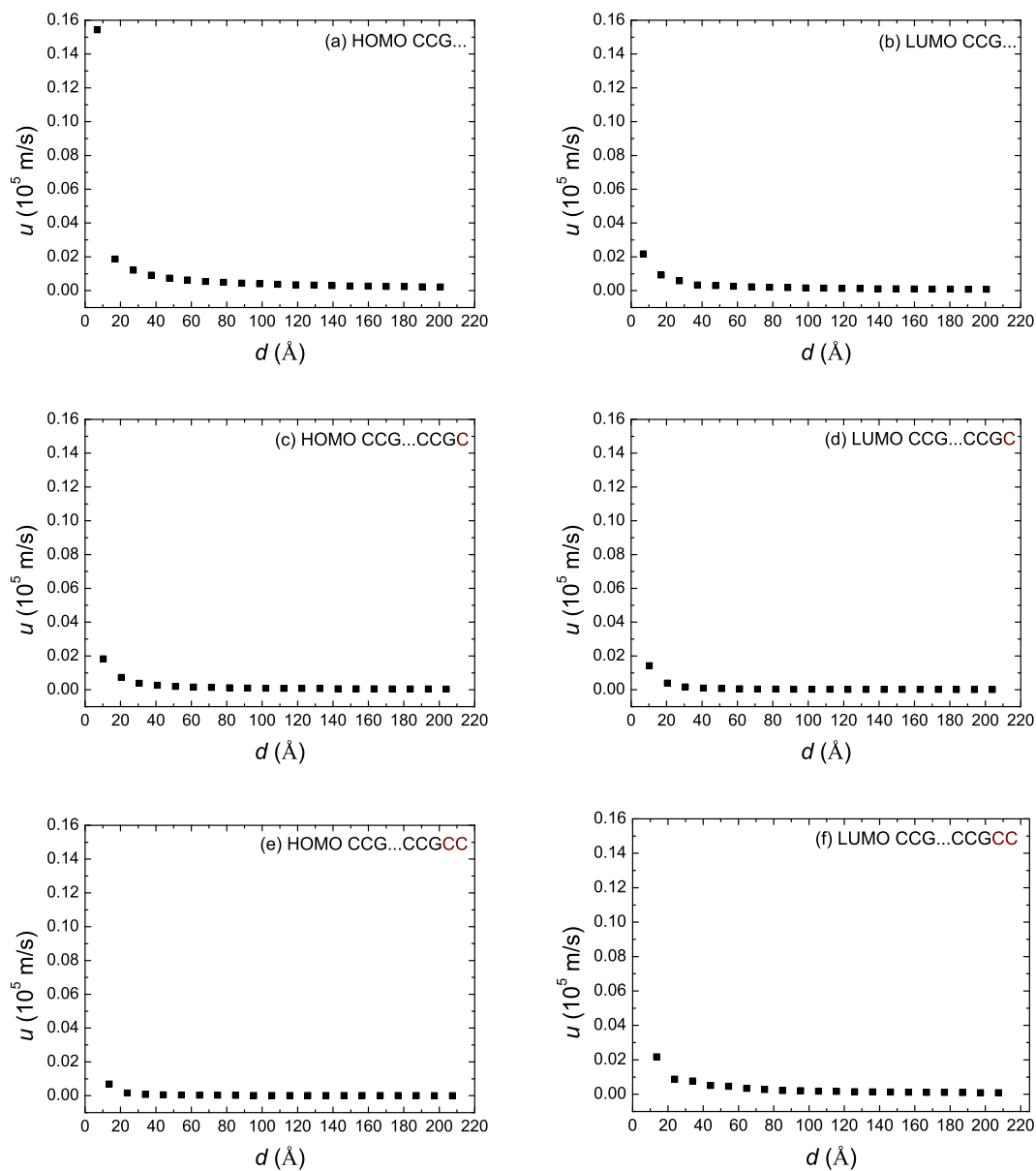
Σχήμα 2.10: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου δ' AAT... (a) HOMO AAT..., (b) LUMO AAT..., (c) HOMO AAT...AATA, (d) LUMO AAT...AATA, (e) HOMO AAT...AATAA, (f) LUMO AAT...AATAA.



Σχήμα 2.11: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου δ' CCG... (a) HOMO CCG..., (b) LUMO CCG..., (c) HOMO CCG...CCGC, (d) LUMO CCG...CCGC, (e) HOMO CCG...CCGCC, (f) LUMO CCG...CCGCC.

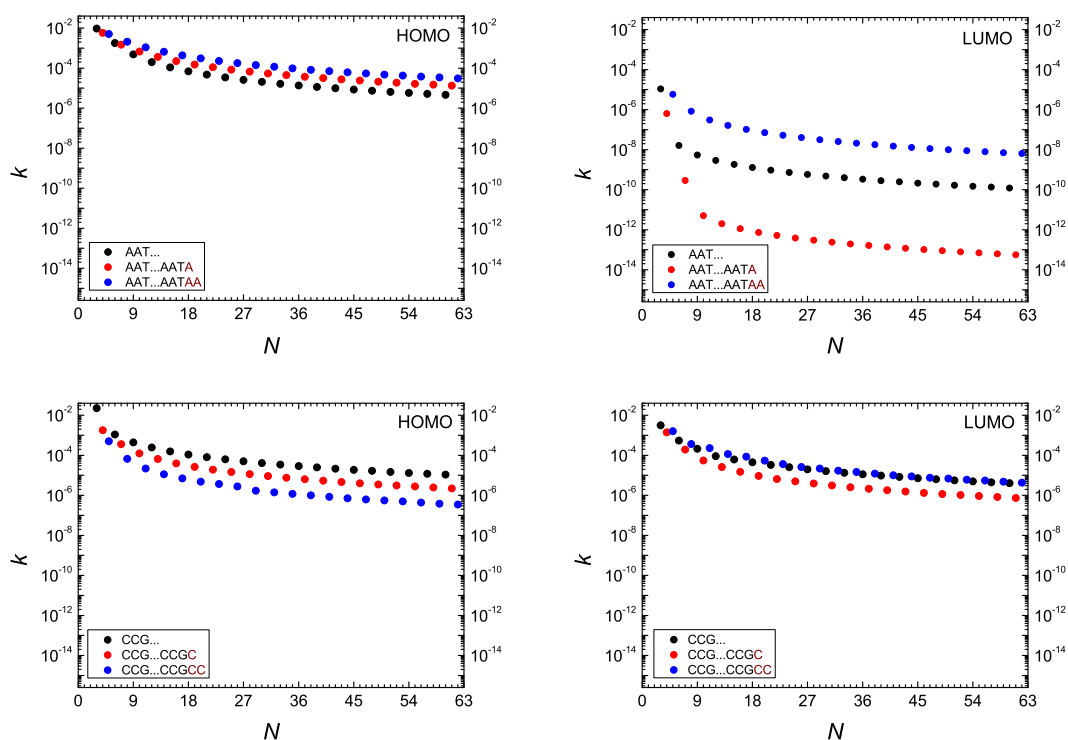


Σχήμα 2.12: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς του φορέα  $u$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου δ' AAT... (a) HOMO AAT..., (b) LUMO AAT..., (c) HOMO AAT...AATA, (d) LUMO AAT...AATA, (e) HOMO AAT...AATAA, (f) LUMO AAT...AATAA.



Σχήμα 2.13: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς του φορέα  $u$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου δ' CCG... (a) HOMO CCG..., (b) LUMO CCG..., (c) HOMO CCG...CCGC, (d) LUMO CCG...CCGC, (e) HOMO CCG...CCGCC, (f) LUMO CCG...CCGCC.

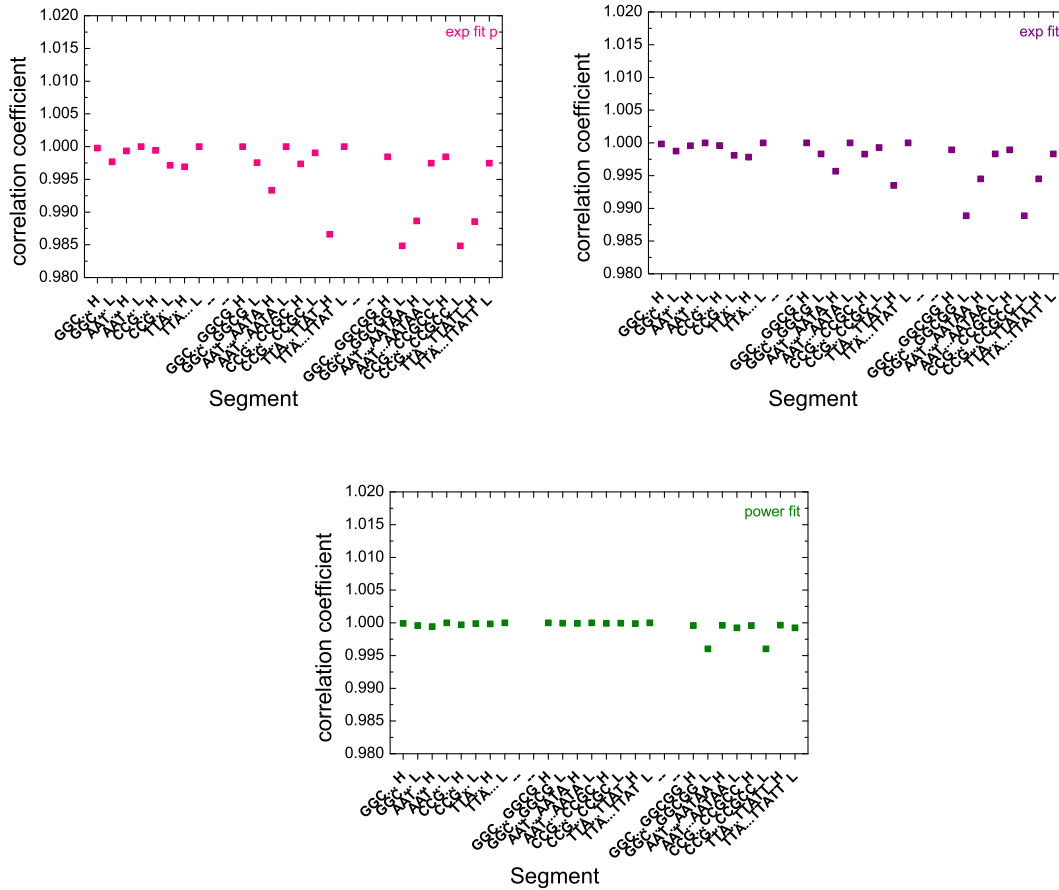
Στη συνέχεια, στο Σχήμα (2.14) παρουσιάζεται η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς από το μήκος του πολυμερούς για τα πολυμερή τύπου δ', καθώς και για τα πολυμερή τύπου δ' αυξημένα κατά ένα και κατά δύο μονομερή σε κοινό διάγραμμα. Παρατηρούμε, πως δεν μπορούμε να καταλήξουμε σε κάποιο γενικό κανόνα σχετικά με τη συμπεριφορά των πολυμερών τύπου δ' όταν αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών του κατά ένα και κατά δύο μονομερή, καθώς κάθε πολυμερές δίνει διαφορετικά αποτελέσματα λόγω των διαφορετικών παραμέτρων του. Συμπεραίνουμε, όμως όπως αναφέρθηκε και παραπάνω πως σε κάθε περίπτωση καθώς αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών ( $N$ ) γίνεται δυσκολότερη η μεταφορά του φορτίου.



Σχήμα 2.14: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $k$  από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν τα πολυμερή τύπου δ' AAT..., CCG..., τα πολυμερή τύπου δ' αυξημένα κατά ένα μονομερές AAT...AATA, CCG...CCGC και τα πολυμερή τύπου δ' αυξημένα κατά δύο μονομερή AAT...AATAA, CCG...CCGCC.

Κατόπιν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τα πολυμερή τύπου δ' (AAT..., AAT...AATA, AAT...AATAA) από την προσαρμογή των αριθμητικών τιμών των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς, που προέκυψαν υπολογιστικά, στις εκθετικές καμπύλες  $k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d}$  και  $k_{1,N} = A + k_0 e^{-\beta d}$ , καθώς και στην καμπύλη δύναμης  $k_{1,N} = k'_0 N^{-\eta}$ . Χρησιμοποιού-

νται οι τιμές του  $k_{1,N}$  για τα πολυμερή τύπου δ' AAT..., AAT...AATA και AAT...AATAA μέχρι τον αριθμό των 60, 61 και 62 μονομερών, αντίστοιχα.



Σχήμα 2.15: Συντελεστές συσχέτισης των πολυμερών τύπου δ' για τις εκθετικές προσαρμογές  $k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit p) και  $k_{1,N} = A + k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit), καθώς και για την προσαρμογή δύναμης  $k_{1,N} = k'_0 N^{-\eta}$  (power fit).

Φαίνεται πως η προσαρμογή δύναμης είναι σημαντικά καλύτερη από τις εκθετικές προσαρμογές. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα διαγράμματα (2.8) - (2.11) που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Επιπλέον, προκύπτει πώς όταν στην αρχική αλληλουχία πολυμερούς προσθέσουμε ένα ακόμη μονομερές οι προσαρμογές δεν είναι τόσο καλές όσο στο αρχικό πολυμερές και προσθέτοντας δύο μονομερή γίνονται ακόμη χειρότερες. Αυτό συμβαίνει, καθώς προσθέτοντας στην αρχική αλληλουχία ένα ή δύο μονομερή χαλάει η περιοδικότητα του πολυμερούς. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η προσαρμογή δύναμης των αρχικών πολυμερών αυξημένα κατά ένα μονομερές, όπως φαίνεται στο Σχήμα (2.15).



## 2.5 Φάσματα Fourier

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα Φάσματα Fourier για τα πολυμερή τύπου δ'. Η πιθανότητα εύρεσης ενός φορέα στο  $\mu$ -οστό μονομερές ενός πολυμερούς,  $|A_\mu(t)|^2$ ,  $\mu = 1, 2, \dots, N$  για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές, σύμφωνα με τη εξίσωση (1.56) και τις αρχικές συνθήκες  $|A_1(0)|^2 = 1$ ,  $|A_\mu(0)|^2 = 0$ ,  $\mu = 2, 3, \dots, N$  από τις οποίες προσδιορίζονται οι συντελεστές  $C_k$  (1.52), δίνεται από τη σχέση:

$$|A_\mu(t)|^2 = \sum_{k=1}^N u_{1k}^2 u_{\mu k}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N u_{1k} u_{1k'} u_{\mu k} u_{\mu k'} \cos(2\pi f_{kk'} t) \quad (2.14)$$

Επομένως, το μονόπλευρο φάσμα Fourier υπολογίζεται από τη σχέση:

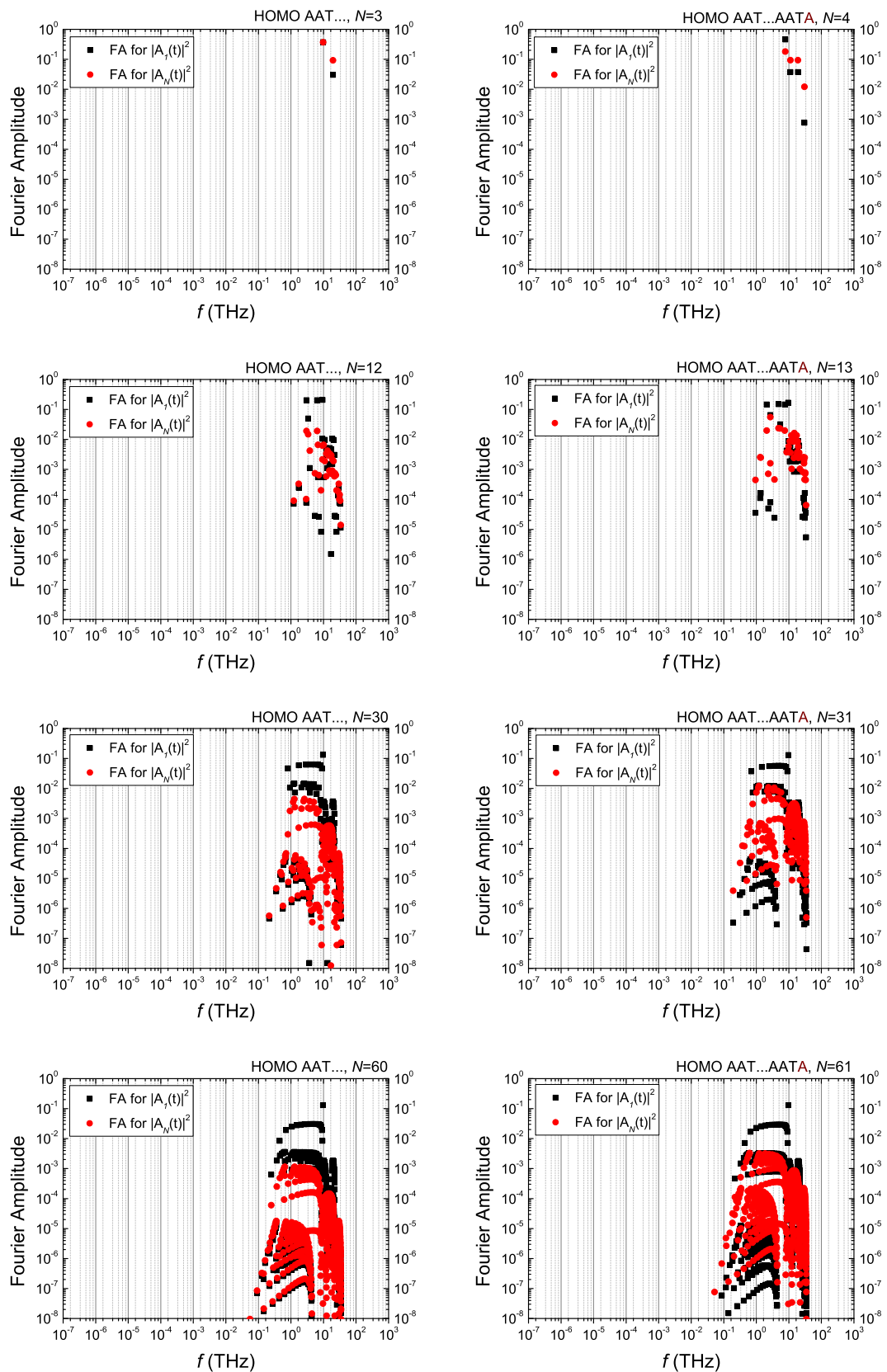
$$|\mathcal{F}_\mu(f)| = \sum_{k=1}^N u_{1k}^2 u_{\mu k}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N u_{1k} u_{1k'} u_{\mu k} u_{\mu k'} \delta(f - f_{kk'}) \quad (2.15)$$

Στα παρακάτω Σχήματα παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier που προκύπτουν από τη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων εύρεσης ενός φορέα (οπής για τις HOMO καταστάσεις, ηλεκτρονίου για τις LUMO καταστάσεις) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές ενός πολυμερούς τύπου δ' για συνολικό αριθμό μονομερών  $N = 3$  (αρχική αλληλουχία του πολυμερούς),  $N = 12$ ,  $N = 30$ ,  $N = 60$ , καθώς και ενός πολυμερούς τύπου δ' με αυξημένη την αλληλουχία του πολυμερούς κατά ένα μονομερές.

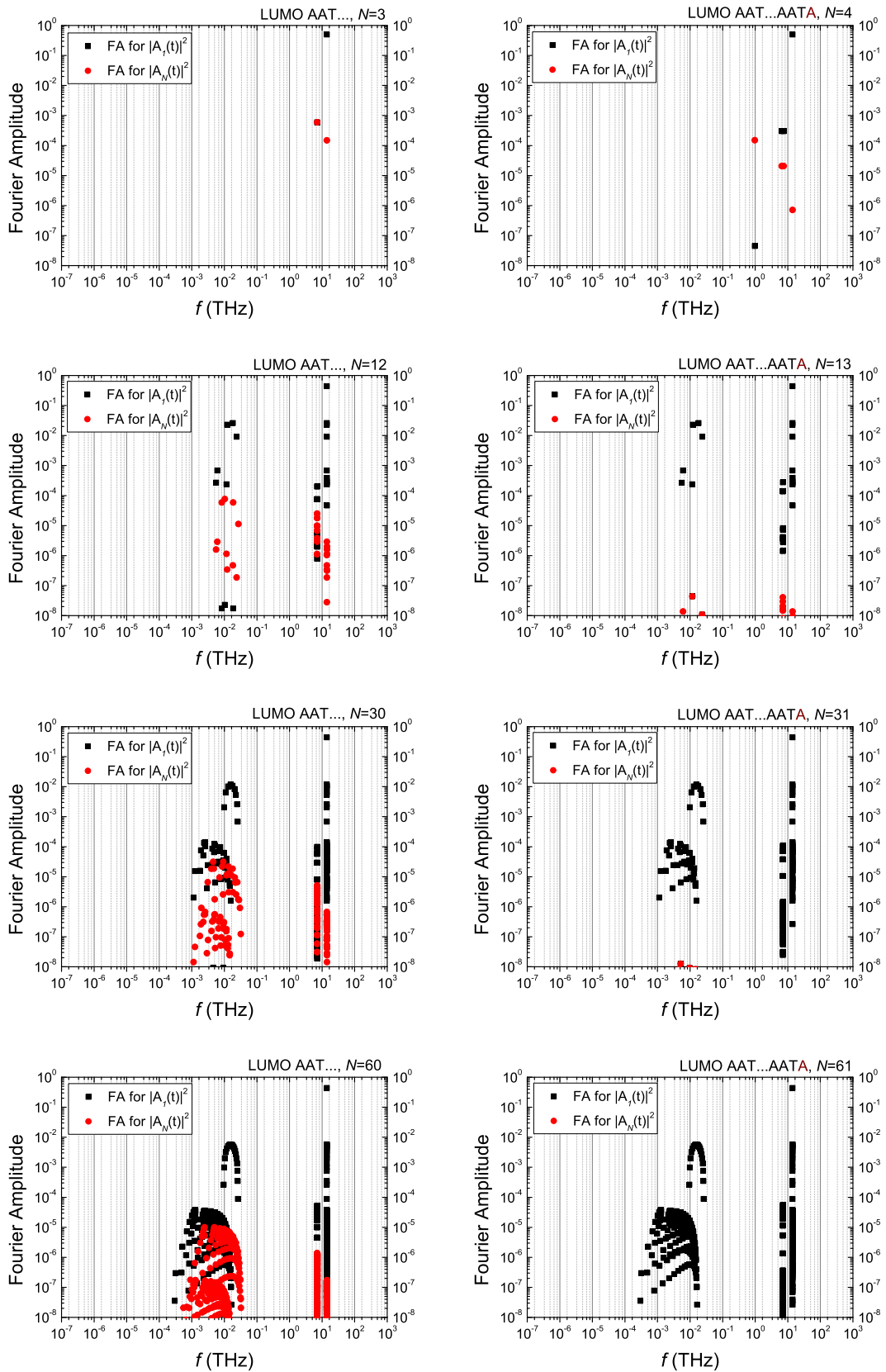
Από τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για τα τριμερή τύπου δ' προκύπτει ότι οι δύο συχνότητες που εμφανίζονται είναι η μία διπλάσια της άλλης. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα άρθρα [1], [2] στα οποία αποδεικνύεται ότι τα τριμερή τα οποία αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή παρουσιάζουν περιοδική κίνηση, καθώς εμφανίζουν δύο περιόδους, η μία διπλάσια της άλλης. Εφόσον,  $f = \frac{1}{T}$  θα εμφανίζουν δύο συχνότητες, η μία διπλάσια της άλλης.

Παρατηρείται ότι το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς μίας οπής για ένας πολυμερές τύπου δ' με συνολικό αριθμό μονομερών  $N = 60$  βρίσκεται στην περιοχή των  $\approx 0.01 - 40$  THz, δηλαδή στην περιοχή από τα μικροκύματα μέχρι το υπέρυθρο. Το συχνοτικό περιεχόμενο ενός ηλεκτρονίου βρίσκεται επίσης στην περιοχή από τα μικροκύματα μέχρι το υπέρυθρο, καθώς βρίσκεται στην περιοχή των  $\approx 0.0001 - 20$  THz.





Σχήμα 2.17: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου δ' AAT... (αριστερή στήλη) και AAT...AATA (δεξιά στήλη). Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του  $10^{-8}$ , θεωρούμενα αμελητέα.



Σχήμα 2.18: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον ηλεκτρονίου στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου δ' AAT... (αριστερή στήλη) και AAT...AATA (δεξιά στήλη). Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του  $10^{-8}$ , θεωρούμενα αμελητέα.

## Κεφάλαιο 3

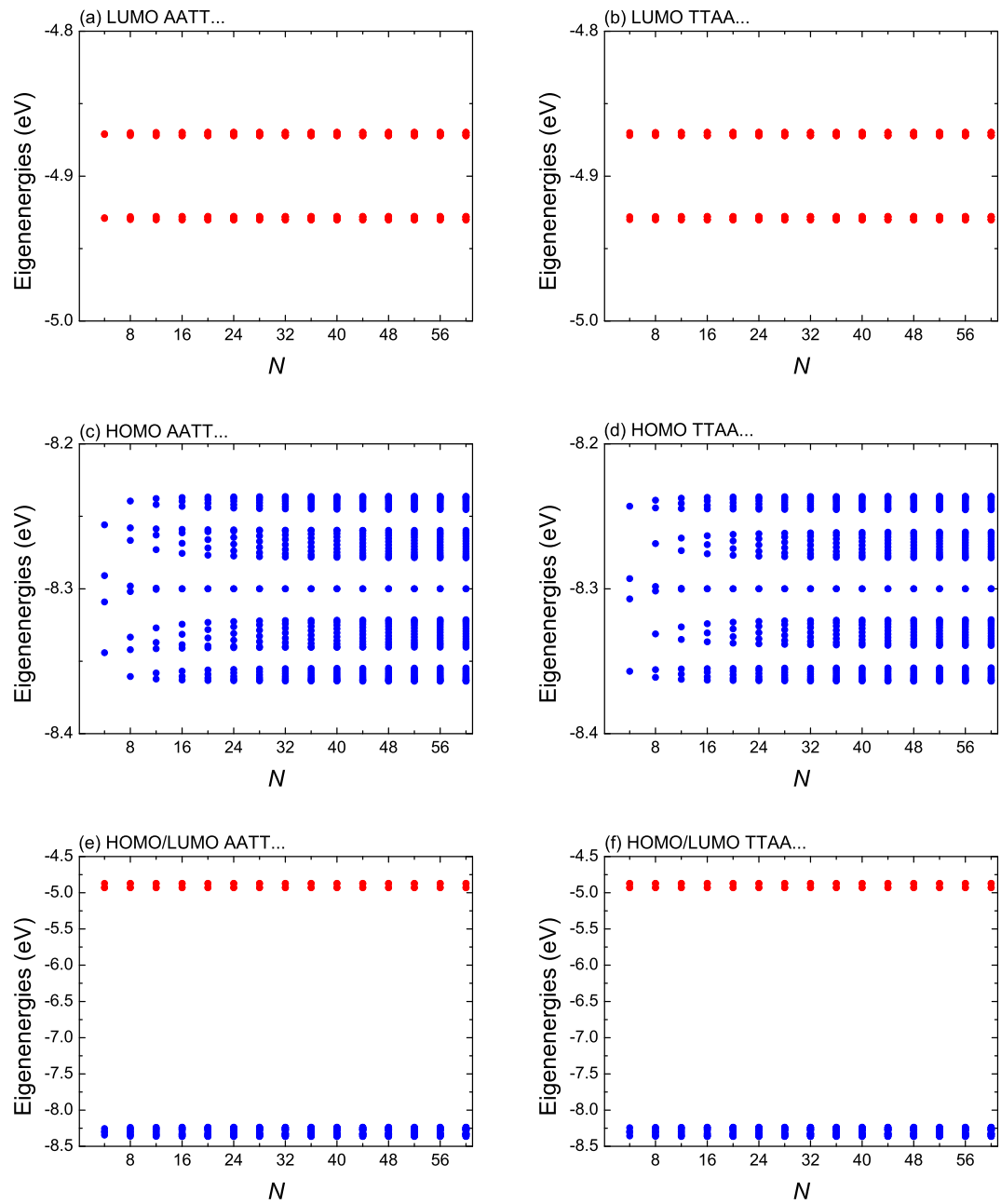
### Πολυμερή τύπου ε'

#### 3.1 Ιδιοφάσματα

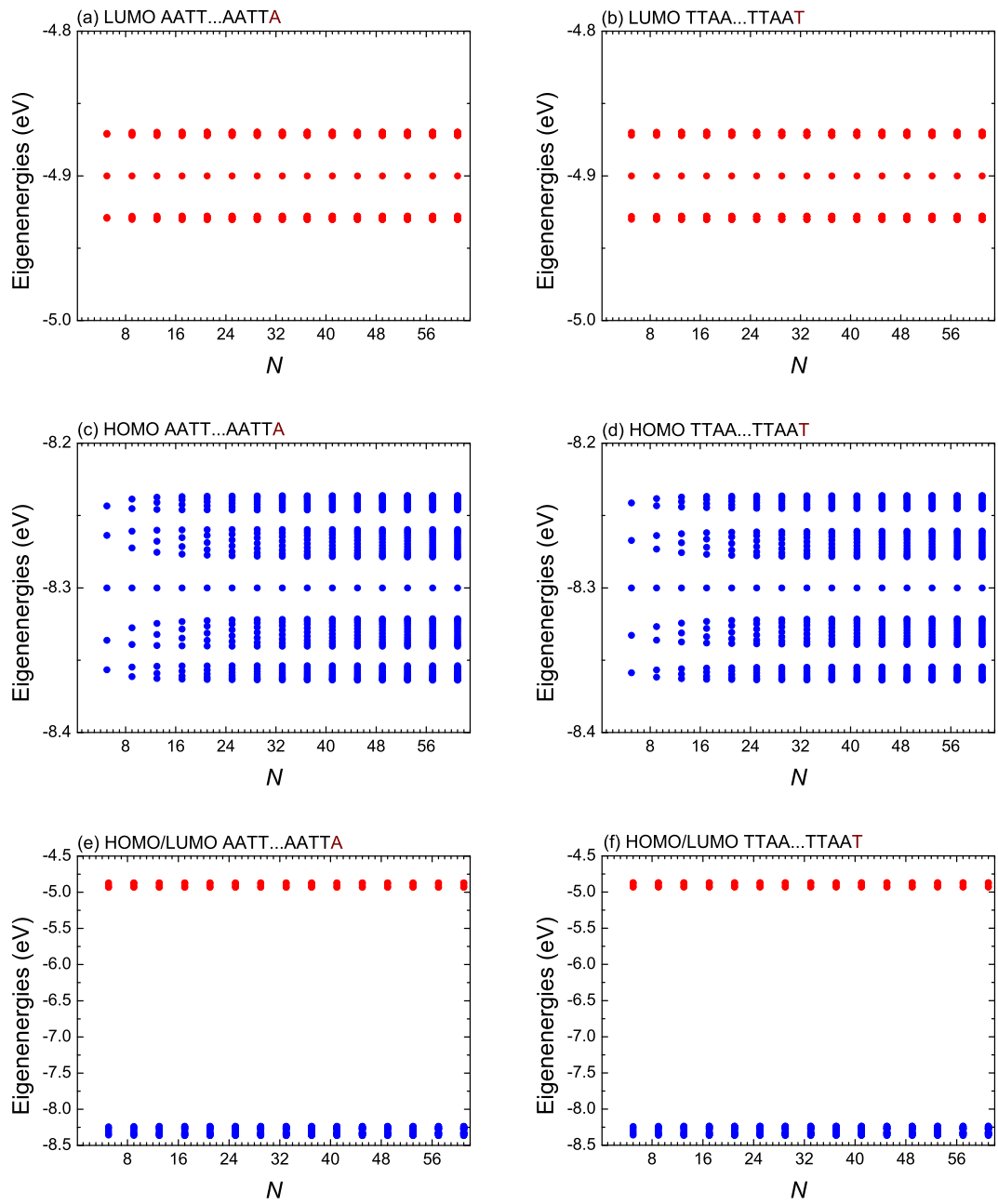
Για τα πολυμερή τύπου ε', δηλαδή τα GGCC..., CCGG..., AATT..., TTAA..., ο πίνακας της Χαμιλτονιανής, ο οποίος δίνεται από την εξίσωση (1.41), είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος πίνακας τάξης  $N$  της μορφής:

$$H = \begin{bmatrix} E & t & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t & E & t' & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & t' & E & t & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t & E & t'' & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & t'' & E & t & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

Στα Σχήματα (3.1) και (3.2) παρουσιάζονται τα ιδιοφάσματα HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου ε' (AATT..., TTAA...), καθώς και των πολυμερών τύπου ε' αυξημένα κατά ένα μονομερές (AATT...AATTA, TTAA...TTAAT) μέχρι τον αριθμό των 60 και 61 μονομερών, αντίστοιχα. Όλες οι ιδιοενέργειες είναι διακριτές και συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια των μονομερών.



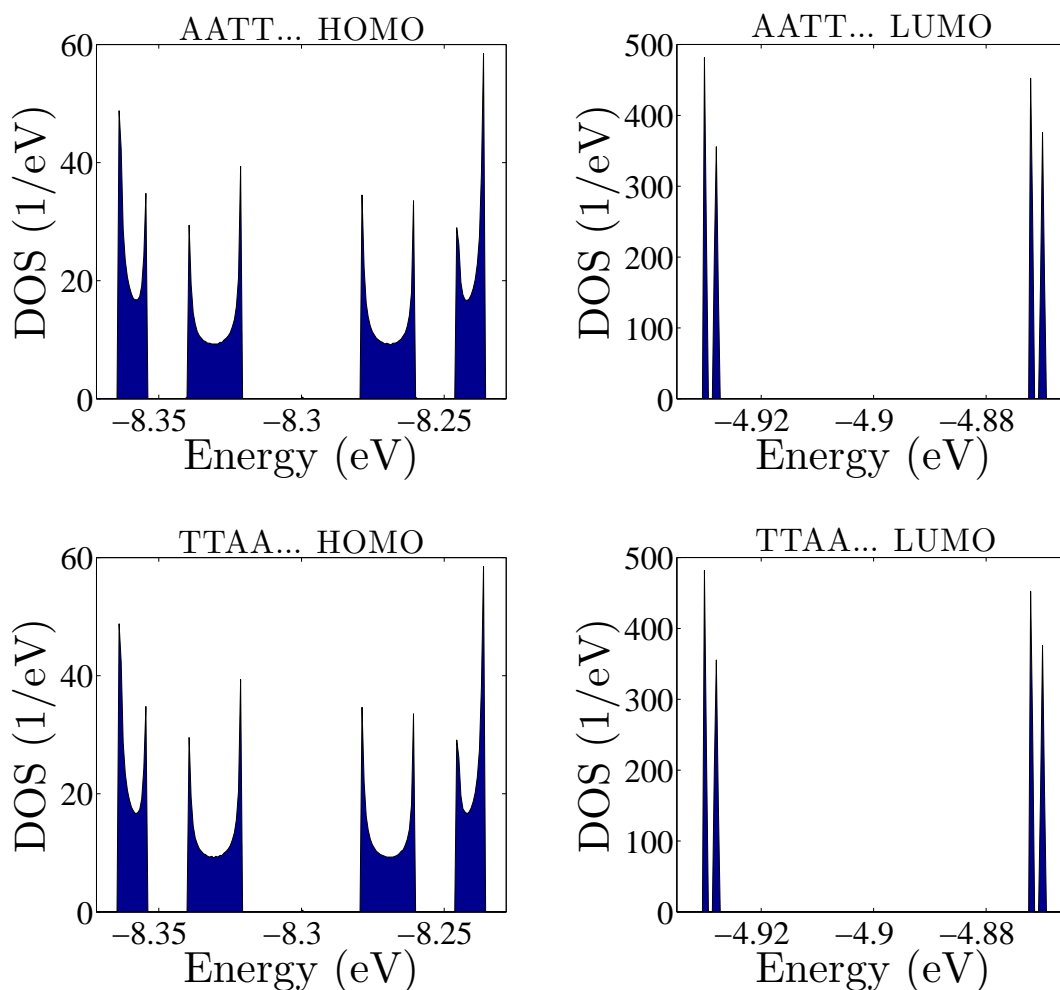
Σχήμα 3.1: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου  $\epsilon'$  με  $N = 4, 8, 12, \dots, 60$ . (a) LUMO AATT..., (b) LUMO TTAA..., (c) HOMO AATT..., (d) HOMO TTAA..., (e) HOMO/LUMO AATT..., (f) HOMO/LUMO TTAA... Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.



Σχήμα 3.2: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου  $\epsilon'$  με  $N = 5, 9, 13, \dots, 61$ . (a) LUMO AATT...AATTA, (b) LUMO TTAA...TTAAT, (c) HOMO AATT...AATTA, (d) HOMO TTAA...TTAAT, (e) HOMO/LUMO AATT...AATTA, (f) HOMO/LUMO TTAA...TTAAT. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

## 3.2 Πυκνότητες Καταστάσεων

Στο Σχήμα (3.3) παρουσιάζονται οι γραφικές αναπαραστάσεις των DOS για τις καταστάσεις HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου ε' AATT... και TTAA... Οι ιδιότητες που προκύπτουν από τις γραφικές αυτές αναπαραστάσεις είναι ανάλογες με αυτές που προέκυψαν από τα αντίστοιχα ιδιοφάσματα.



Σχήμα 3.3: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) για τα πολυμερή τύπου ε' AATT... και TTAA... με συνολικό αριθμό μονομερών  $N = 10^5$ . Οι ενέργειες δίνονται σε eV και οι πυκνότητες καταστάσεων σε 1/eV.

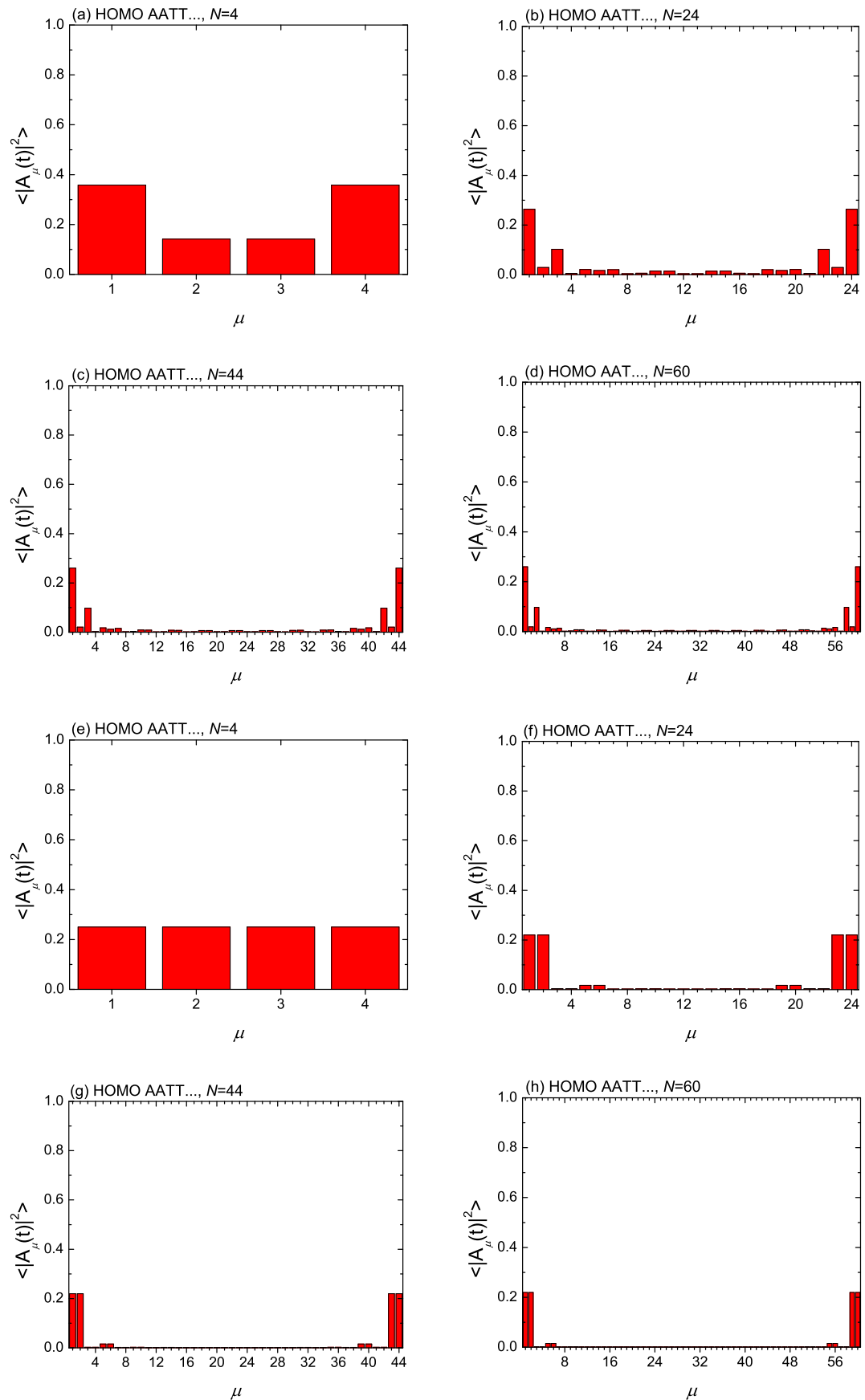
Οι ζώνες HOMO και LUMO διαχωρίζονται σε τέσσερις υποζώνες, στα όρια των οποίων οι DOS αποκλίνουν, δηλαδή στα όρια κάθε υποζώνης εμφανίζεται ένα ιδιάζον σημείο van Hove. Όπως και στα πολυμερή τύπου δ', έτσι και στα πολυμερή τύπου ε' παρατηρείται ότι η μορφή και το εύρος των ζωνών HOMO/LUMO είναι ίδια για τα πολυμερή με το ίδιο σύνολο παραμέτρων ( $E, t, t', t''$ ).

### 3.3 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων

Στα παρακάτω Σχήματα παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός φορέα (οπής για τις HOMO καταστάσεις, ηλεκτρονίου για τις LUMO καταστάσεις) σε κάθε ζεύγος βάσεων  $\mu$ , οι οποίες δίνονται από τη σχέση (2.10), για τα πολυμερή τύπου ε' AATT...

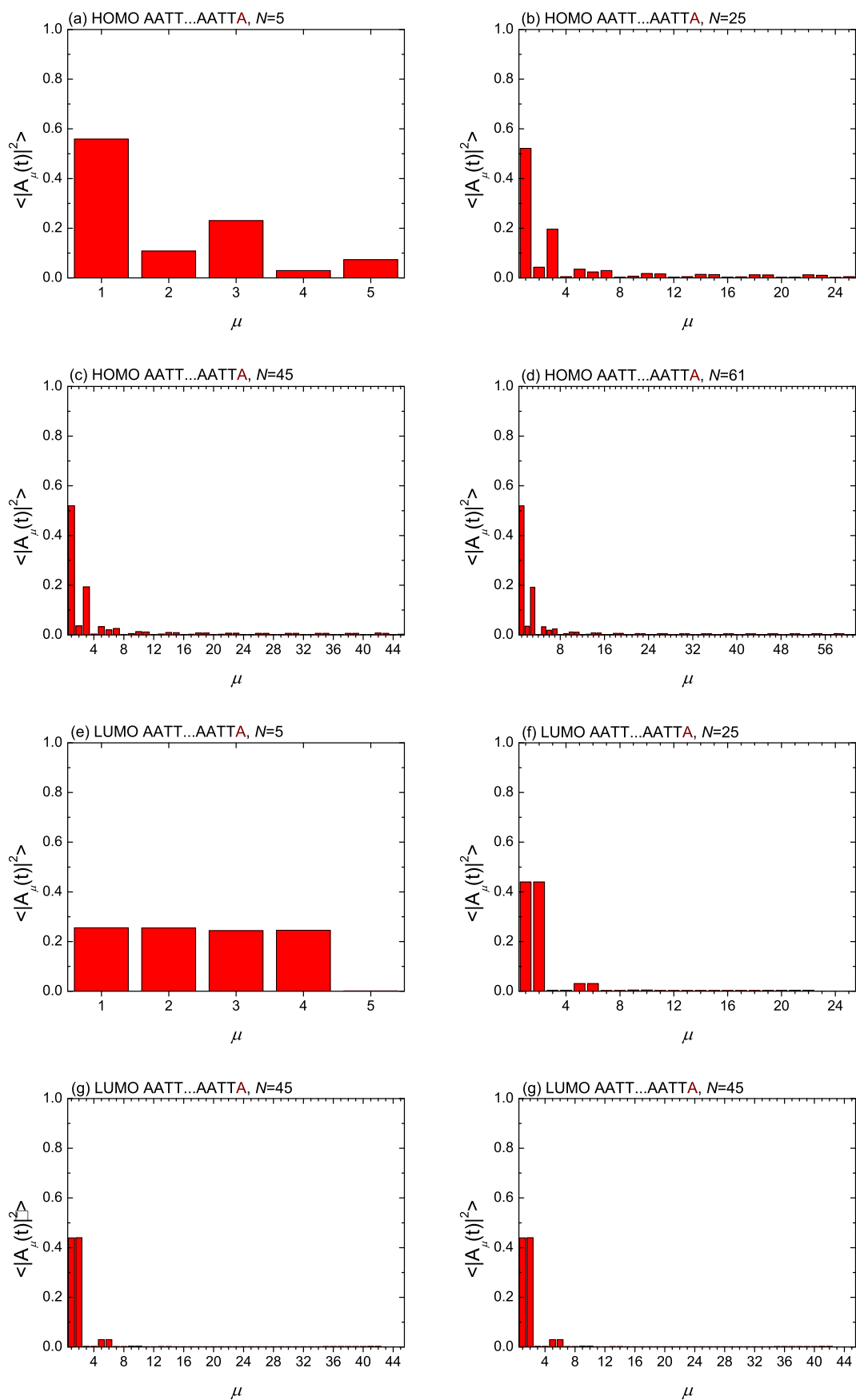
Από τα αριθμητικά μας αποτελέσματα, όπως αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα (3.4) προκύπτει ότι η πιθανότητα κατάληψης της  $k$ -οστής ιδιοκατάστασης του  $\mu$ -οστού μονομερούς ενός πολυμερούς τύπου ε' είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης της ίδιας ιδιοκατάστασης του  $(N - \mu + 1)$ -οστού μονομερούς, δηλαδή  $|u_{\mu k}|^2 = |u_{N-\mu+1}^2|$ . Η ιδιότητα αυτή ονομάζεται **παλινδρομικότητα** των πιθανοτήτων κατάληψης.

Παρατηρείται ότι στην περίπτωση των πολυμερών τύπου ε' AATT... υπάρχει αυξημένη πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο τελευταίο μονομερές του πολυμερούς. Όταν όμως η αρχική αλληλουχία του πολυμερούς αυξάνεται κατά ένα μονομερές, η πιθανότητα να βρεθεί η οπή ή το ηλεκτρόνιο στο τελευταίο μονομερές του πολυμερούς είναι μηδαμινή, όπως προκύπτει από το Σχήμα (3.5). Επίσης, παρατηρείται πως σε αυτήν την περίπτωση οι ιδιοκαταστάσεις δεν είναι παλινδρομικές.



Σχήμα 3.4: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μίας επιπλέον οπής (HOMO καταστάσεις) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO καταστάσεις) σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς τύπου ε' AATT... με αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές για  $N= 4, 24, 44, 60$ .

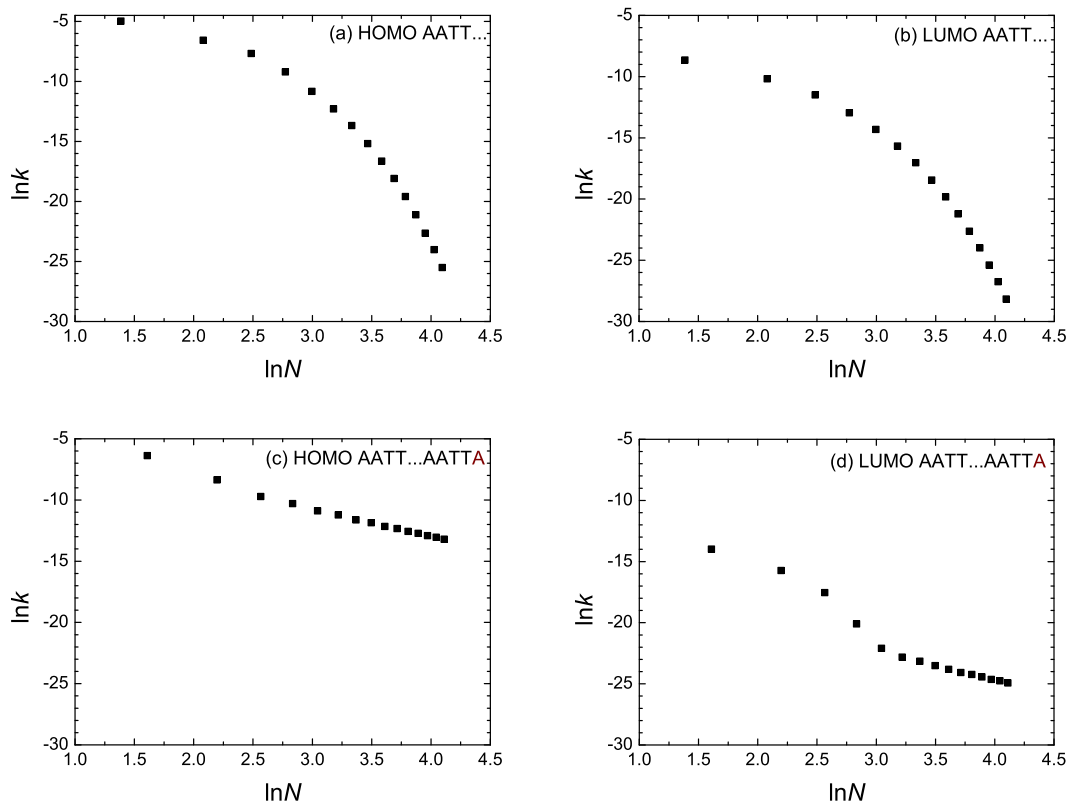




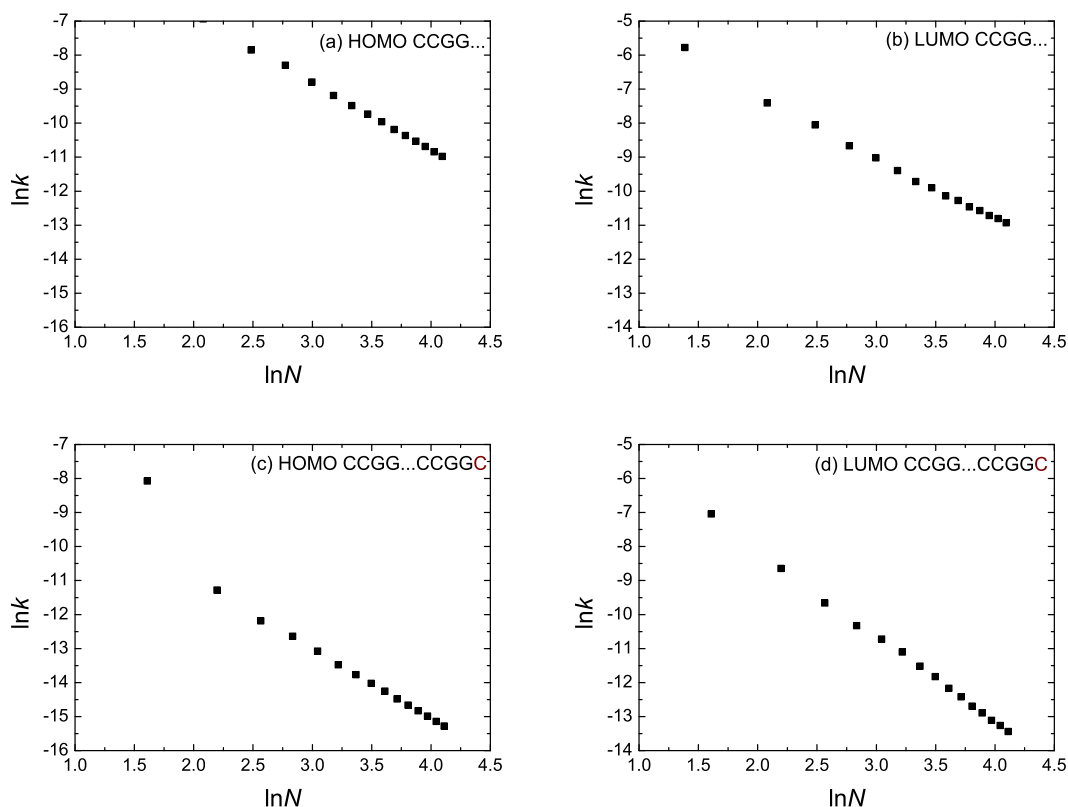
Σχήμα 3.5: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μίας επιπλέον οπής (HOMO καταστάσεις) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO καταστάσεις) σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς τύπου  $AATT\dots$  με αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές για  $N=5, 25, 45, 61$ .

### 3.4 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς

Οι βασικές ιδιότητες οι οποίες αναφέρθηκαν στην Ενότητα (2.4) για τα πολυμερή τύπου δ' παρατηρούνται και για τα πολυμερή τύπου ε'. Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των μονομερών, ή ανάλογα με την αύξηση του μήκους του πολυμερούς. Ανάλογα και η ταχύτητα του πολυμερούς (2.13) μειώνεται με την αύξηση του μήκους του πολυμερούς.



Σχήμα 3.6: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές  $\ln N$  για το πολυμερές τύπου ε' AATT... (a) HOMO AATT..., (b) LUMO AATT..., (c) HOMO AATT...AATTA, (d) LUMO AATT...AATTA.



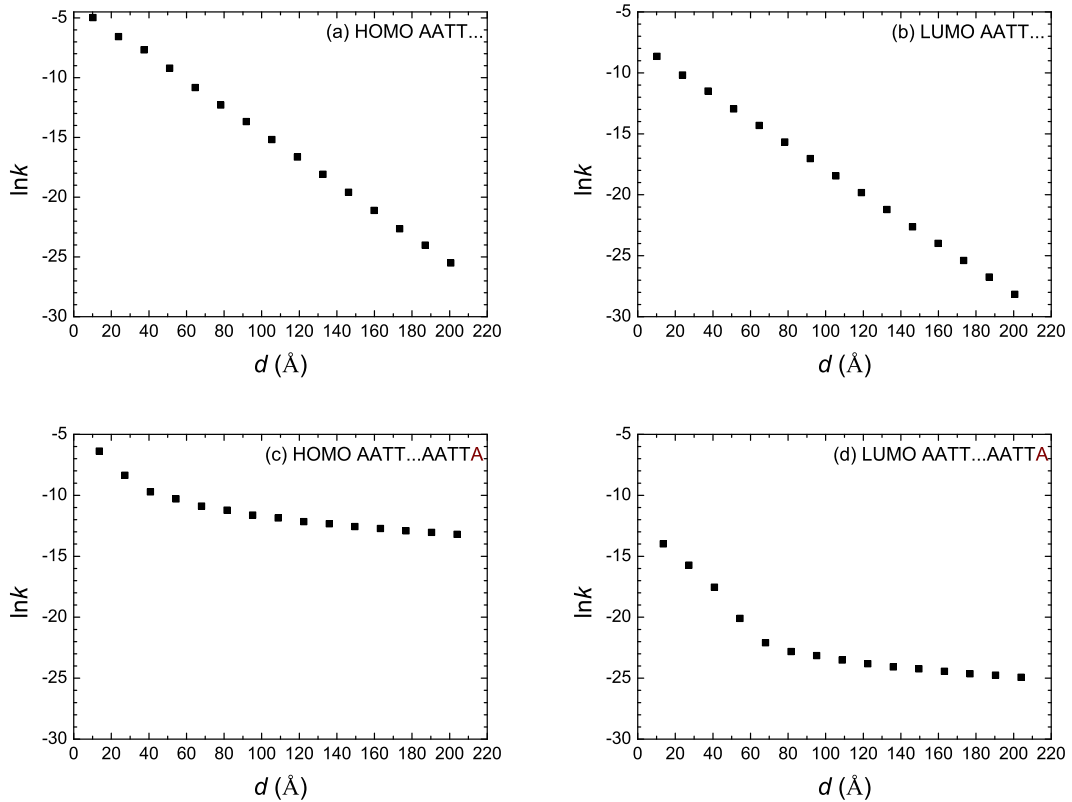
Σχήμα 3.7: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές  $\ln N$  για το πολυμερές τύπου  $\varepsilon'$  CCGG... (a) HOMO CCGG..., (b) LUMO CCGG..., (c) HOMO CCGG...CCGGC, (d) LUMO CCGG...CCGGC.

Η γραμμική εξάρτηση του λογαρίθμου του μέσου ρυθμού μεταφοράς από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών σύμφωνα με τη σχέση (2.11) δεν ικανοποιείται σε όλες τις περιπτώσεις των πολυμερών τύπου  $\varepsilon'$ , όπως προκύπτει από τα διαγράμματα τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα (3.6), (3.7).

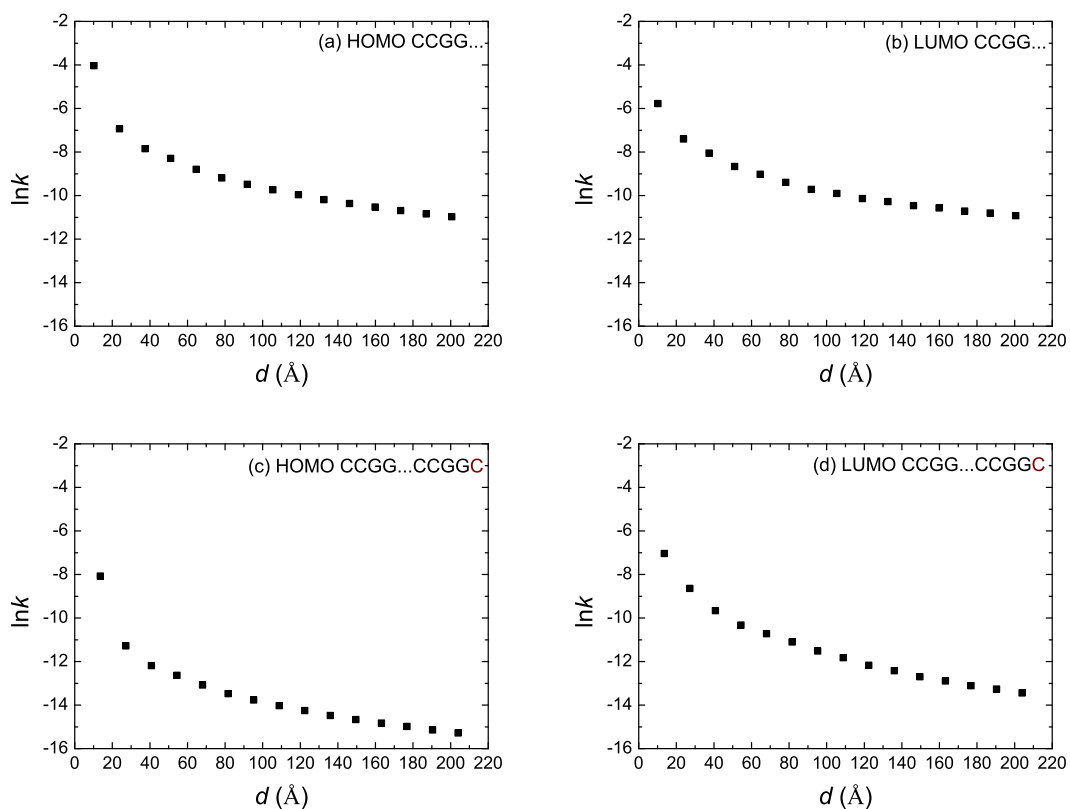
Επιπλέον, προκύπτει ότι οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς των δύο πολυμερών τύπου  $\varepsilon'$  που παρουσιάζονται (AATT..., CCGG...) δεν έχουν τις ίδιες ιδιότητες. Για παράδειγμα, με την αύξηση του αριθμού των μονομερών ο μέσος ρυθμός μεταφοράς μειώνεται περισσότερο στο πολυμερές AATT... από ότι στο πολυμερές AATT...AATTA, ενώ μειώνεται περισσότερο στο πολυμερές CCGG...CCGGC από ότι στο CCGG... Αυτό το αποτέλεσμα πιθανόν εξηγείται από τις παραμέτρους μεταπήδησης οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στις υπολογιστικές μετρήσεις (1.2), για τις οποίες ισχύει  $t_H^{TT} < t_H^{TA}$ , ενώ  $t_H^{GG} > t_H^{GC}$ .

Από τα διαγράμματα των Σχημάτων (3.8), (3.9) παρατηρείται γραμμική

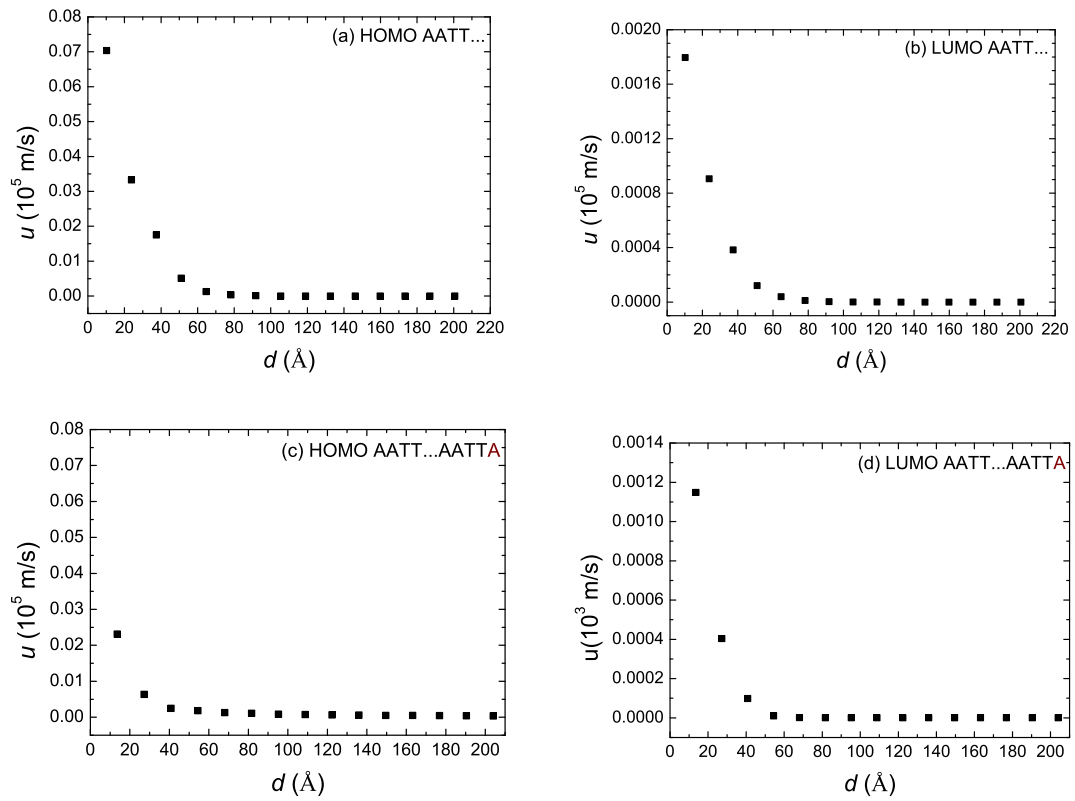
εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς από το μήκος του πολυμερούς σύμφωνα με τη σχέση (2.12) σε ορισμένα πολυμερή τύπου ε', όπως στο πολυμερές AATT... Όταν όμως αυξάνεται η αρχική αλληλουχία του πολυμερούς κατά ένα μονομερές δεν παρουσιάζεται αυτή η γραμμική εξάρτηση επειδή χάνεται η περιοδικότητα του πολυμερούς.



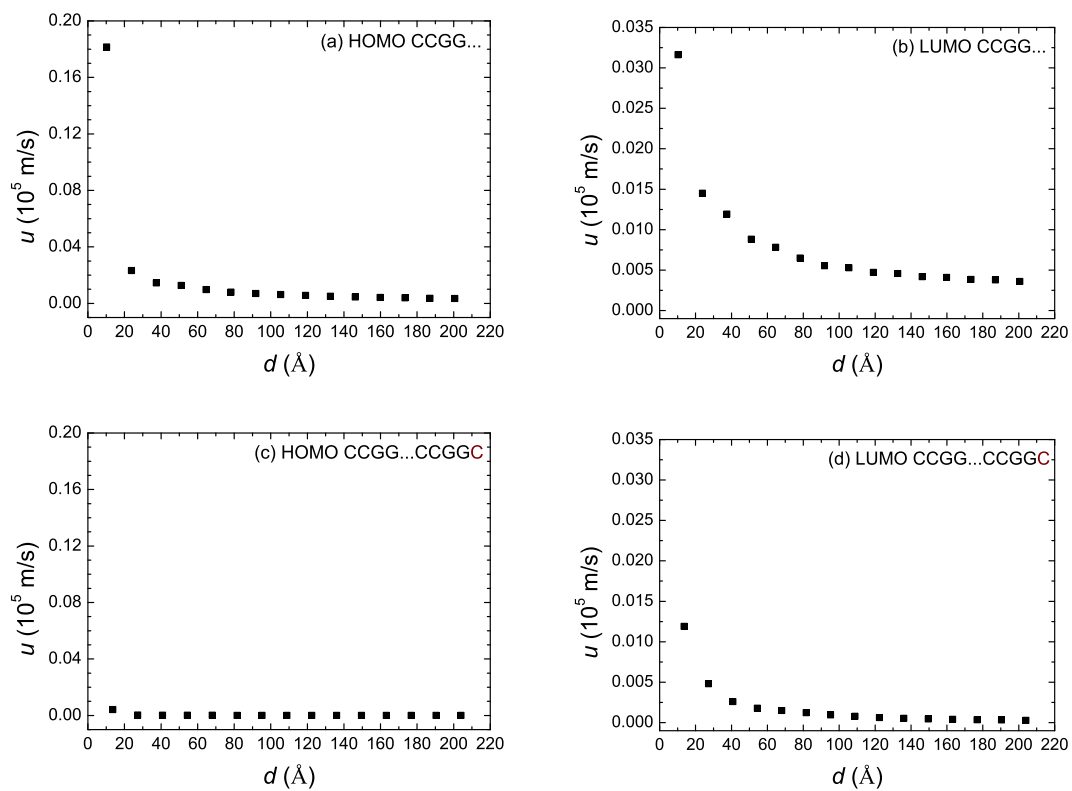
Σχήμα 3.8: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου ε' AATT... (a) HOMO AATT..., (b) LUMO AATT..., (c) HOMO AATT...AATTA, (d) LUMO AATT...AATTA.



Σχήμα 3.9: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου  $\epsilon'$  CCGG... (a) HOMO CCGG..., (b) LUMO CCGG..., (c) HOMO CCGG...CCGGC, (d) LUMO CCGG...CCGGC.

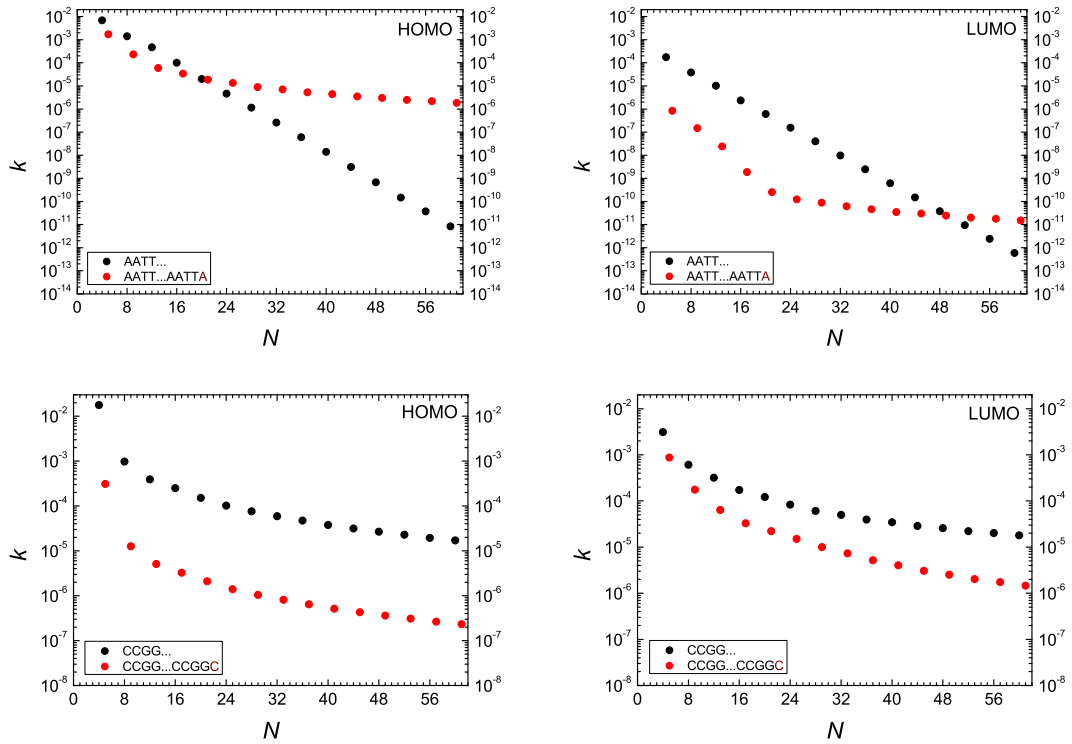


Σχήμα 3.10: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς του φορέα  $u$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου ε' AATT... (a) HOMO AATT..., (b) LUMO AATT..., (c) HOMO AATT...AATTA, (d) LUMO AATT...AATTA.



Σχήμα 3.11: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς του φορέα  $u$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου ε' CCGG... (a) HOMO CCGG..., (b) LUMO CCGG..., (c) HOMO CCGG...CCGGC, (d) LUMO CCGG...CCGGC.

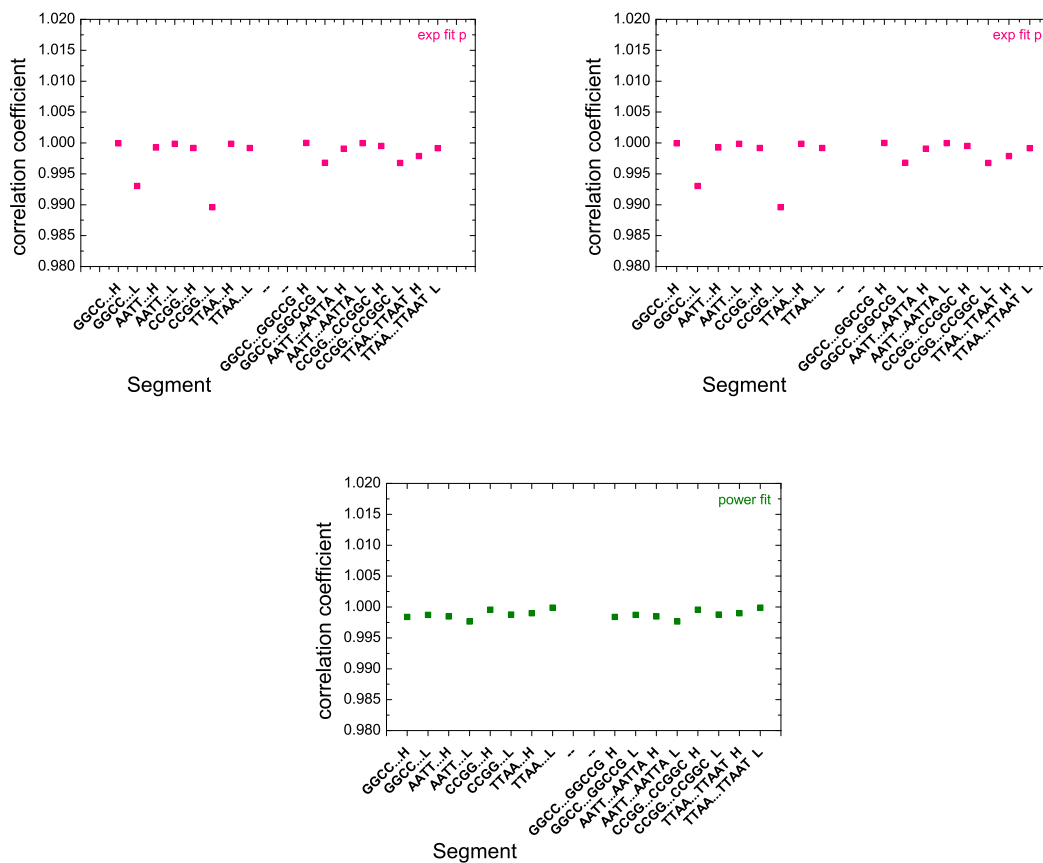
Έπειτα, παρουσιάζονται οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς συναρτήσει του αριθμού των μονομερών. Τα συμπεράσματα στα οποία καταλήγουμε από το Σχήμα (3.12) συμπίπτουν με τις ιδιότητες του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς για τα πολυμερή τύπου ε' που αναφέρθηκαν παραπάνω.



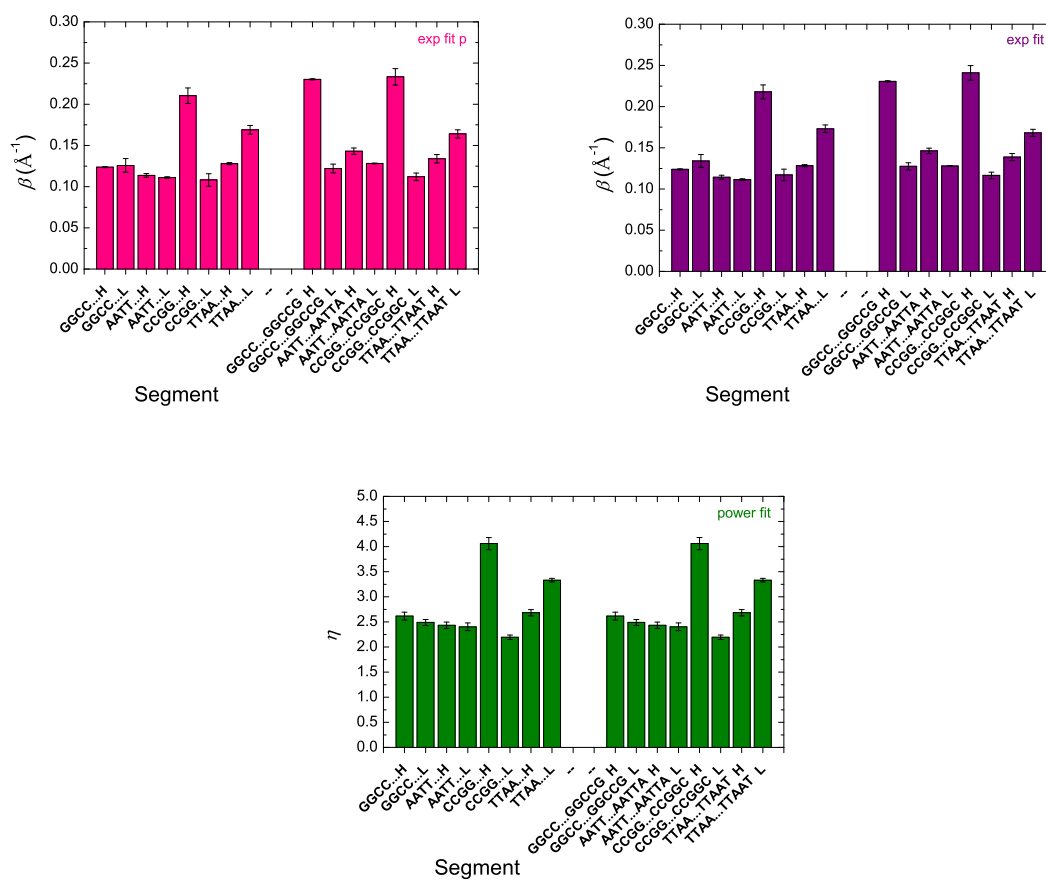
Σχήμα 3.12: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $k$  από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν τα πολυμερή τύπου ε' AATT..., CCGG... και τα πολυμερή τύπου ε' αυξημένα κατά ένα μονομερές AATT...AATTA, CCGG...CCGGC.



Από τα αριθμητικά αποτελέσματα των συντελεστών συσχέτισης τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα (3.13) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η προσαρμογή δύναμης είναι σημαντικά καλύτερη για τις περισσότερες περιπτώσεις πολυμερών τύπου ε', όχι όμως για όλες. Τα αποτελέσματα αυτά συμπίπτουν με τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, σύμφωνα με τα οποία η προσαρμογή δύναμης ικανοποιείται για το πολυμερές CCGG..., ενώ για το πολυμερές AATT... ικανοποιείται η εκθετική προσαρμογή. Παρατηρούμε επίσης, πως γενικά οι εκθετικές προσαρμογές δίνουν καλύτερα αποτελέσματα όταν αυξάνεται η αρχική αλληλουχία του πολυμερούς κατά ένα μονομερές.



Σχήμα 3.13: Συντελεστές συσχέτισης των πολυμερών τύπου ε' για τις εκθετικές προσαρμογές  $k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit p) και  $k_{1,N} = A + k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit), καθώς και για την προσαρμογή δύναμης  $k_{1,N} = k'_0 N^{-\eta}$ .



Σχήμα 3.14: Συντελεστές  $\beta$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) για τις εκθετικές προσαρμογές  $k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit p) και  $k_{1,N} = A + k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit), καθώς και συντελεστές  $\eta$  για την προσαρμογή δύναμης  $k_{1,N} = k'_0 N^{-\eta}$  των πολυμερών τύπου ε'.

### 3.5 Φάσματα Fourier

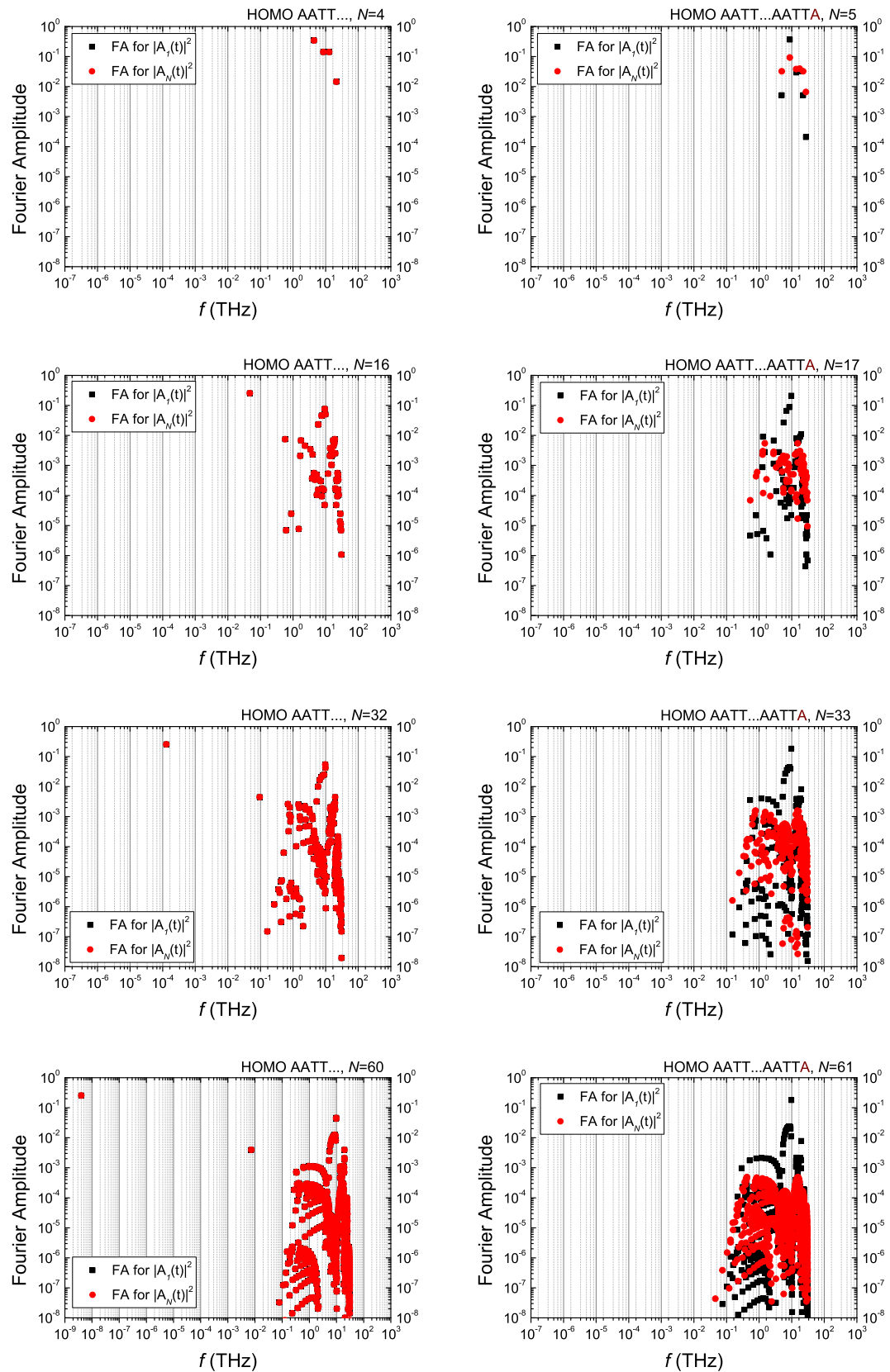
Τα πολυμερή τύπου ε', όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα (3.3) παρουσιάζουν παλινδρομικότητα για άρτιο αριθμό μονομερών, δηλαδή  $|u_{\mu k}|^2 = |u_{N-\mu+1}^2|$ . Επομένως, από την Εξίσωση (2.15) προκύπτει ότι

$$|\mathcal{F}_\mu(f)| = |\mathcal{F}_{N-\mu+1}(f)| \quad (3.2)$$

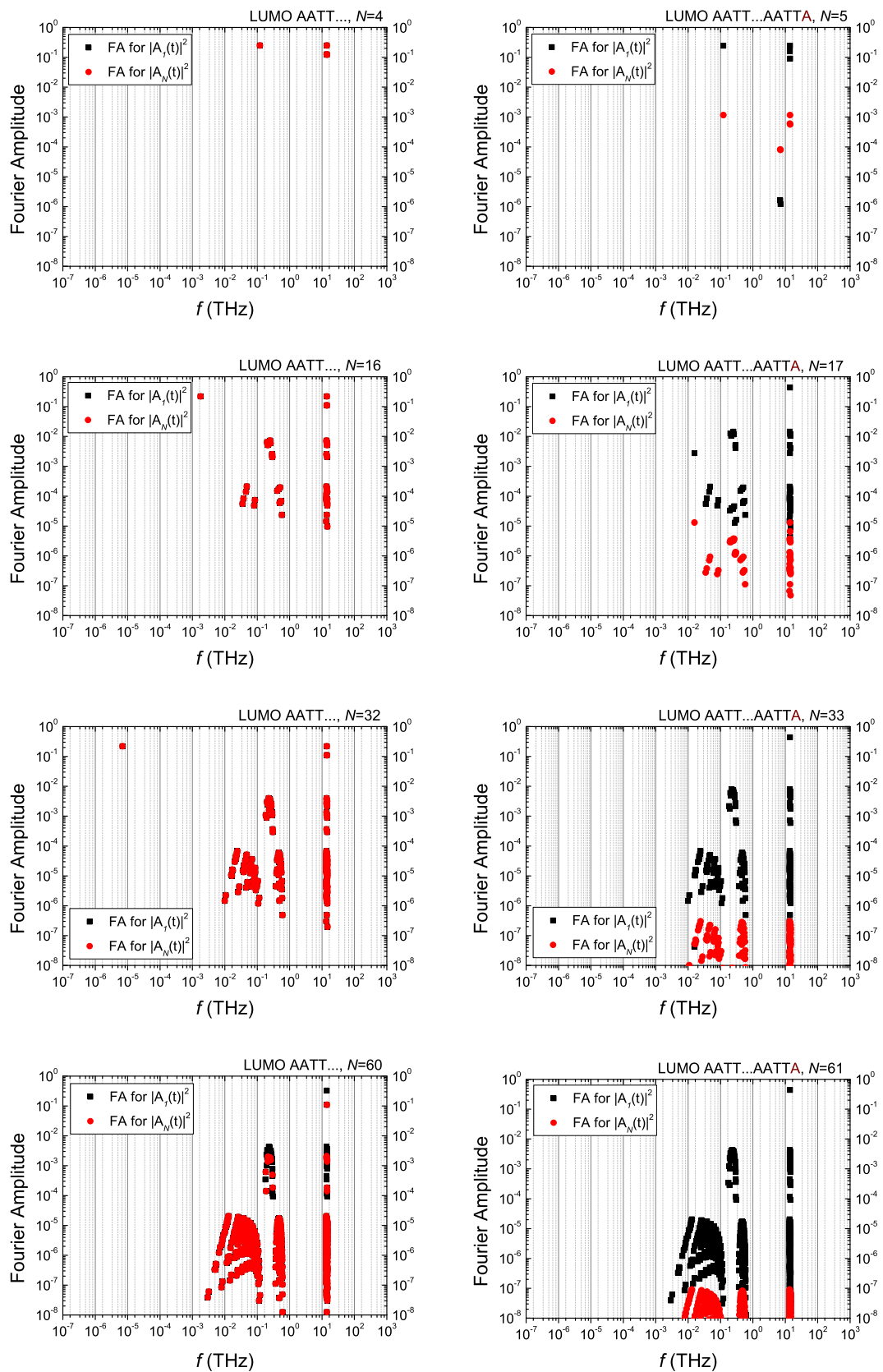
Δηλαδή, τα φάσματα Fourier που αντιστοιχούν στα μονομερή  $\mu$  και  $N - \mu + 1$  είναι ταυτόσημα.

Η ιδιότητα αυτή των πολυμερών τύπου ε' με άρτιο αριθμό μονομερών φαίνεται στα Σχήματα 3.15, 3.16 (αριστερή στήλη). Αυξάνοντας, όμως, την αρχική αλληλουχία του πολυμερούς κατά ένα μονομερές, δηλαδή για περιττό αριθμό μονομερών δεν παρουσιάζεται παλινδρομικότητα, όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.15, 3.16 (δεξιά στήλη).

Παρατηρείται ότι το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς μίας οπής για ένας πολυμερές τύπου ε' AATT... με συνολικό αριθμό μονομερών  $N = 60$ , βρίσκεται στην περιοχή των  $\approx 10^{-9}$ -30 THz, δηλαδή από τα μικροκύματα έως το υπέρυθρο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Σε αυτήν την περίπτωση όπου οι κυρίαρχες συχνότητες είναι πολύ μικρές η μεταφορά του φορέα από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές είναι πολύ αργή. Για συνολικό αριθμό μονομερών  $N = 61$  το συχνοτικό περιεχόμενο βρίσκεται στην περιοχή  $\approx 0.04$  - 30 THz, οπότε αντίστοιχα από τα μικροκύματα έως το υπέρυθρο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, όπως και το συχνοτικό περιεχόμενο ενός ηλεκτρονίου για  $N = 60$  και  $N = 61$ , το οποίο βρίσκεται στην περιοχή  $\approx 0.01$  - 15 THz.



Σχήμα 3.15: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου δ' AAT... (αριστερή στήλη) και AAT...AATA (δεξιά στήλη). Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του  $10^{-8}$ , θεωρούμενα αμελητέα.



Σχήμα 3.16: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον ηλεκτρονίου στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου δ' AAT... (αριστερή στήλη) και AAT...AATA (δεξιά στήλη). Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του  $10^{-8}$ , θεωρούμενα αμελητέα.

## Κεφάλαιο 4

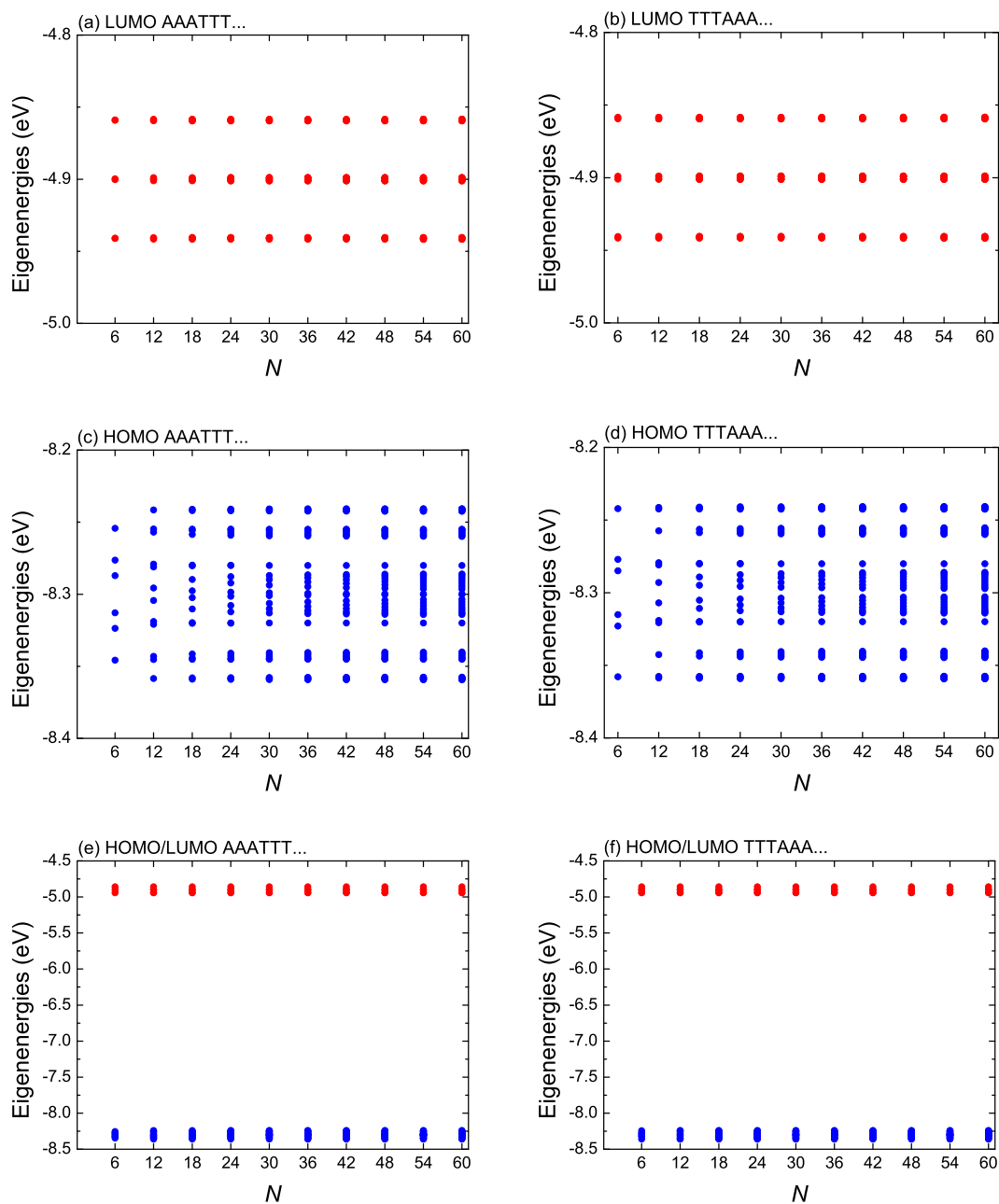
### Πολυμερή τύπου στ'

#### 4.1 Ιδιοφάσματα

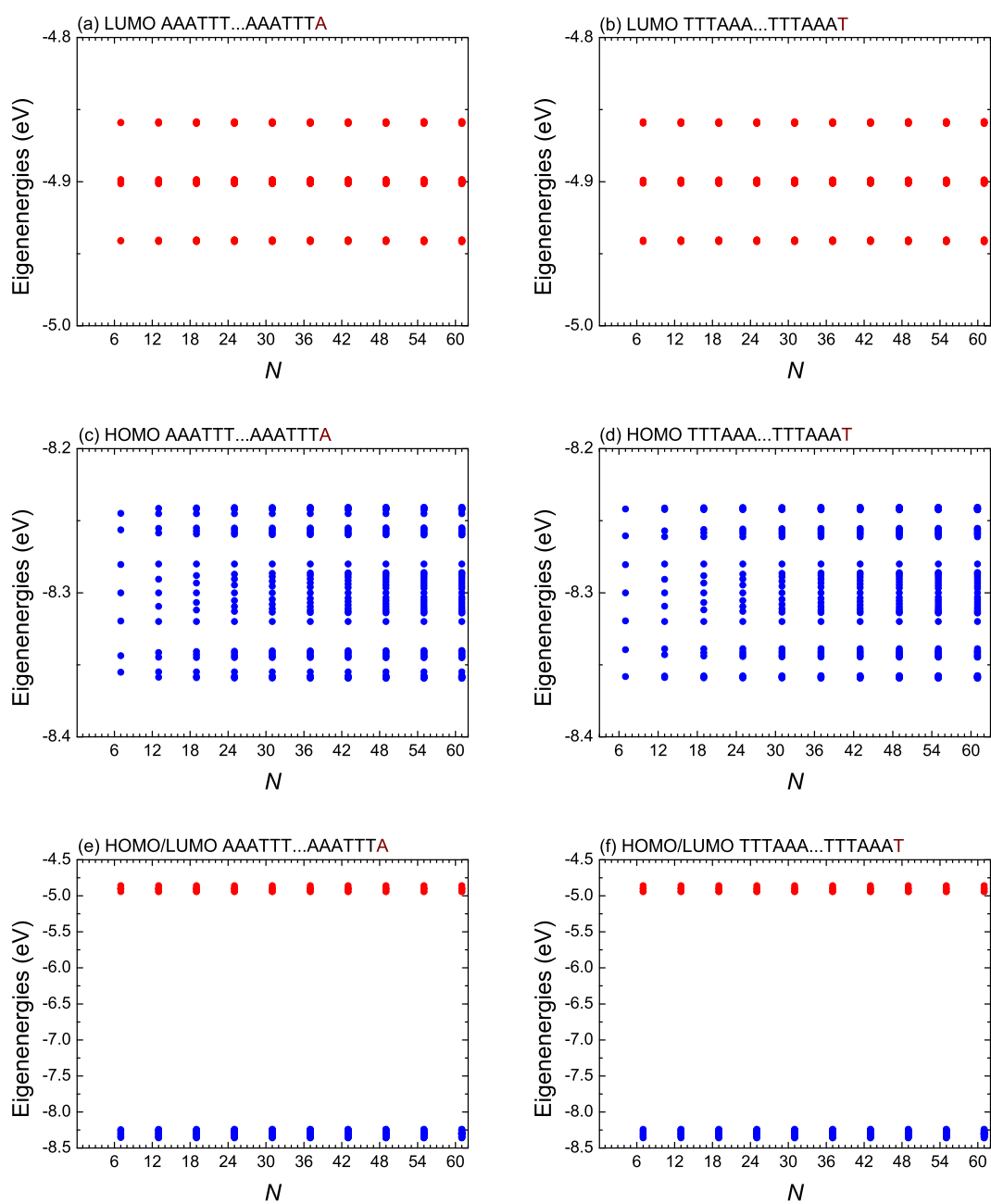
Για τα πολυμερή τύπου στ', δηλαδή τα GGGCCC..., CCCGGG..., AAATTT..., TTAAAA..., ο πίνακας της Χαμιλτονιανής, ο οποίος δίνεται από την εξίσωση (1.41), είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος πίνακας τάξης  $N$  της μορφής:

$$H = \begin{bmatrix} E & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t & E & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & t & E & t' & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t' & E & t & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & t & E & t & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & E & t'' & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t'' & E & t & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

Στα Σχήματα (4.1) και (4.2) παρουσιάζονται τα ιδιοφάσματα HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου στ' (AAATTT..., TTAAAA...), καθώς και των πολυμερών τύπου ε' αυξημένα κατά ένα μονομερές (AAATTT...AAATTTA, TTAAAA...TTAAAAAT) μέχρι τον αριθμό των 60 και 61 μονομερών, αντίστοιχα. Προκύπτει ότι όλες οι ιδιοενέργειες είναι διακριτές και συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια των μονομερών.



Σχήμα 4.1: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου  $\sigma'$  με  $N = 6, 12, \dots, 60$ . (a) LUMO AAATTT..., (b) LUMO TTTAAA..., (c) HOMO AAATTT..., (d) HOMO TTTAAA..., (e) HOMO/LUMO AAATTT..., (f) HOMO/LUMO TTTAAA... Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

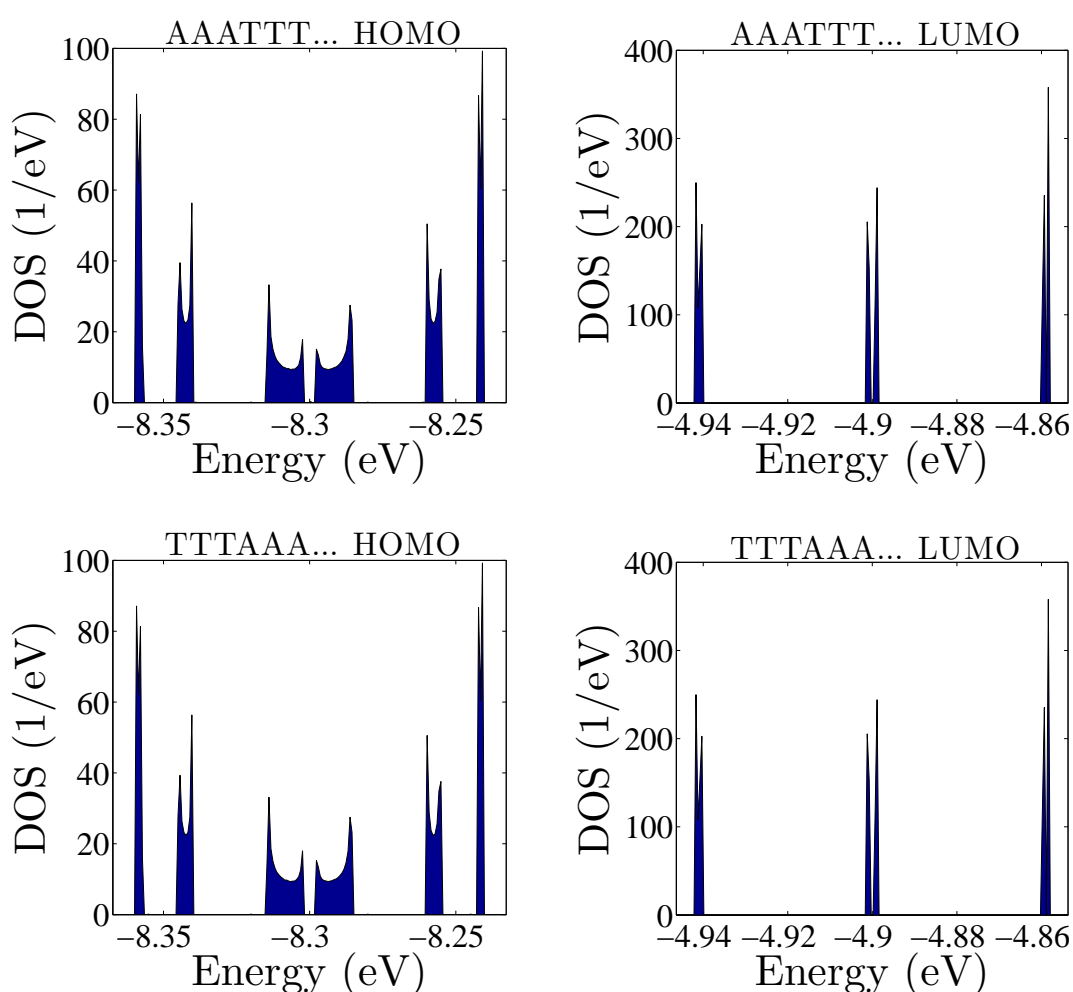


Σχήμα 4.2: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου  $\sigma'$  με  $N = 7, 13, \dots, 61$ . (a) LUMO AAATTT...AAATTTA, (b) LUMO TTTAAA...TTTAAAT, (c) HOMO AAATTT...AAATTTA, (d) HOMO TTTAAA...TTTAAAT, (e) HOMO/LUMO AAATTT...AAATTTA, (f) HOMO/LUMO TTTAAA...TTTAAAT. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.



## 4.2 Πυκνότητες Καταστάσεων

Στο Σχήμα (4.3) παρουσιάζονται οι γραφικές αναπαραστάσεις των DOS για τις καταστάσεις HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου στ' AAATTT... και TTTAAA..., από τις οποίες προκύπτουν ανάλογα συμπεράσματα με αυτά που προέκυψαν από τα ιδιοφάσματα, όπως ότι οι ενέργειες είναι συμμετρικές ως προς την επιτόπια ενέργεια. Επιπλέον, προκύπτει και σε αυτήν την περίπτωση πολυμερούς ότι η μορφή και το εύρος των ζωνών HOMO/LUMO είναι ίδια για τα πολυμερή με το ίδιο σύνολο παραμέτρων ( $E, t, t', t''$ ).



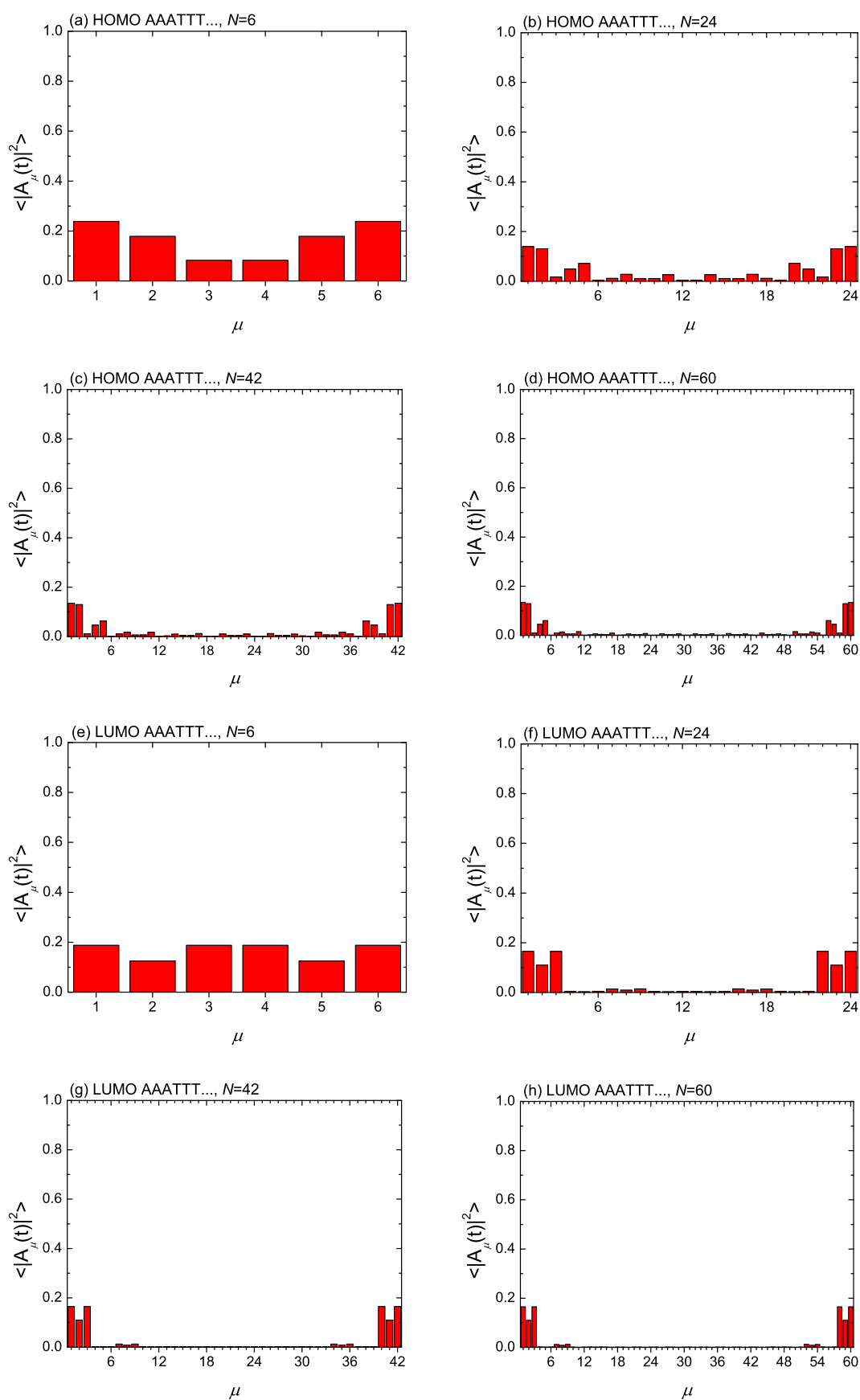
Σχήμα 4.3: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) για τα πολυμερή τύπου στ' AAATTT... και TTTAAA... με συνολικό αριθμό μονομερών  $N = 10^5$ . Οι ενέργειες δίνονται σε eV και οι πυκνότητες καταστάσεων σε 1/eV.

### 4.3 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων

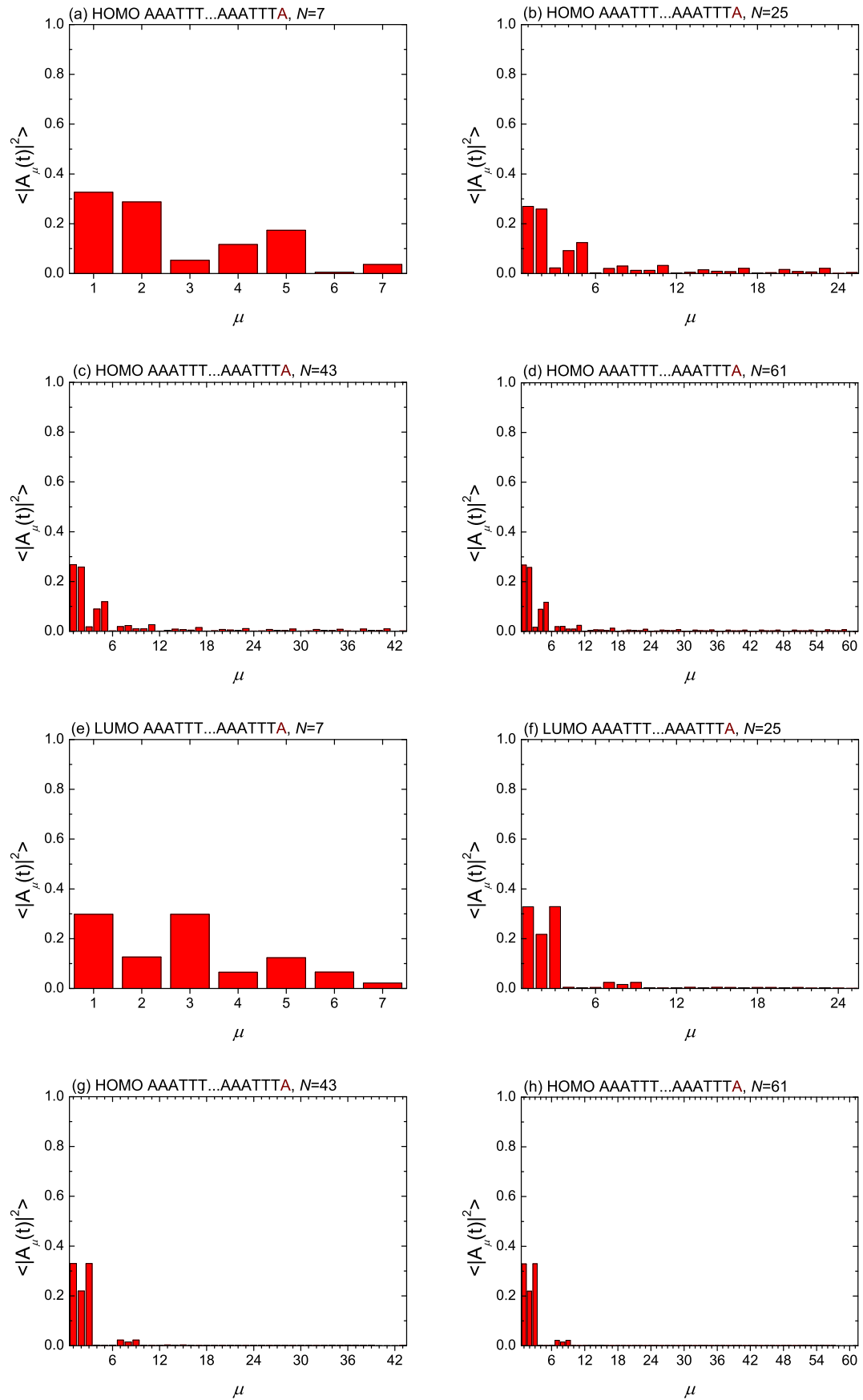
Στο Σχήμα (4.4) παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός φορέα (οπής για τις HOMO καταστάσεις, ηλεκτρονίου για τις LUMO καταστάσεις) σε κάθε ζεύγος βάσεων  $\mu$  ενός πολυμερούς τύπου στ' AAATTT..., οι οποίες δίνονται από τη σχέση (2.10).

Από τα Σχήματα αυτά παρατηρούμε ότι οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες για τα πολυμερή τύπου στ' με άρτιο αριθμό μονομερών χαρακτηρίζονται από παλινδρομικότητα, καθώς η πιθανότητα κατάληψης της  $k$ -οστής ιδιοκατάστασης του  $\mu$ -οστού μονομερούς ενός πολυμερούς τύπου στ' με άρτιο αριθμό μονομερών είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης της ίδιας ιδιοκατάστασης του  $(N - \mu + 1)$ -οστού μονομερούς, δηλαδή  $|u_{\mu k}|^2 = |u_{(N-\mu+1)k}^2|$ . Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας, εφόσον η πιθανότητα ο φορέας να βρεθεί στο πρώτο μονομερές είναι μεγάλη, είναι εξίσου μεγάλη και η πιθανότητα να βρεθεί στο τελευταίο μονομερές.

Όπως και στα πολυμερή τύπου ε', έτσι και στα πολυμερή τύπου στ' όταν αυξάνουμε την αρχική αλληλουχία του πολυμερούς κατά ένα μονομερές δεν παρατηρείται παλινδρομικότητα και η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο τελευταίο μονομερές του πολυμερούς είναι ελάχιστη.



Σχήμα 4.4: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μίας επιπλέον οπής (HOMO καταστάσεις) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO καταστάσεις) σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς τύπου στ' AAATTT... με αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές για  $N= 6, 24, 42, 60$ .

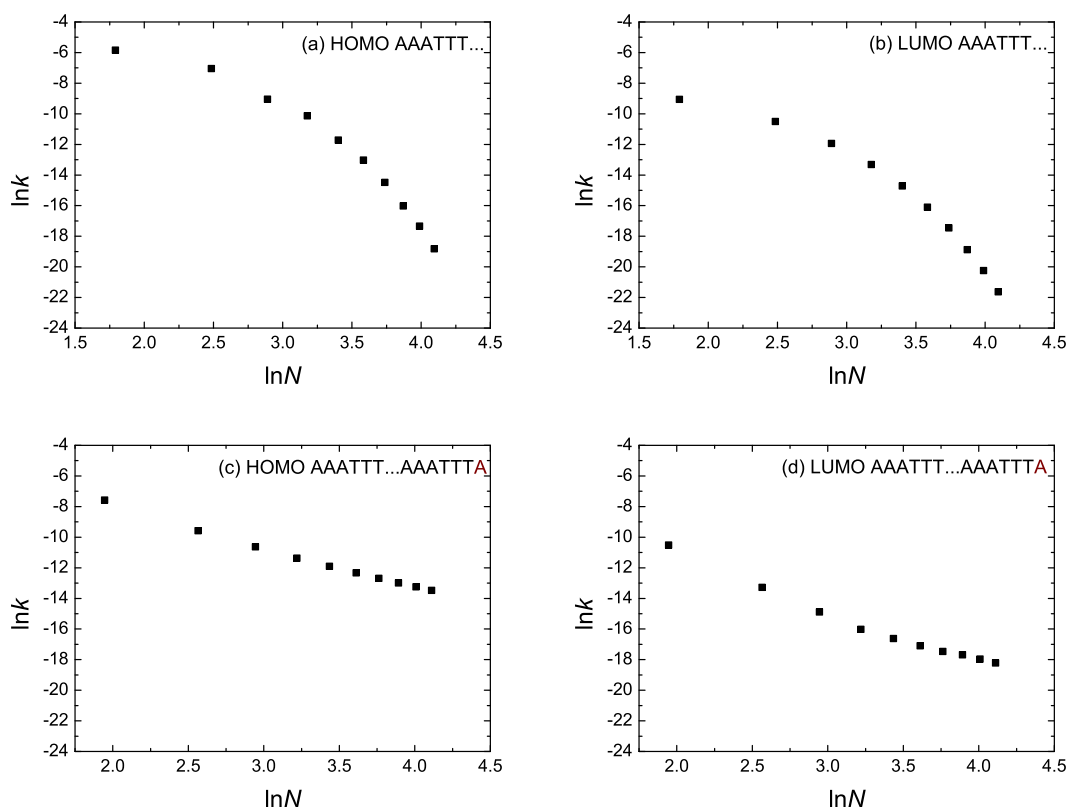


Σχήμα 4.5: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μίας επιπλέον οπής (HOMO καταστάσεις) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO καταστάσεις) σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς τύπου στ' ΑΑΤΤΤ...ΑΑΑΤΤΤΑ με αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές για  $N = 7, 25, 43, 61$ .

## 4.4 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς

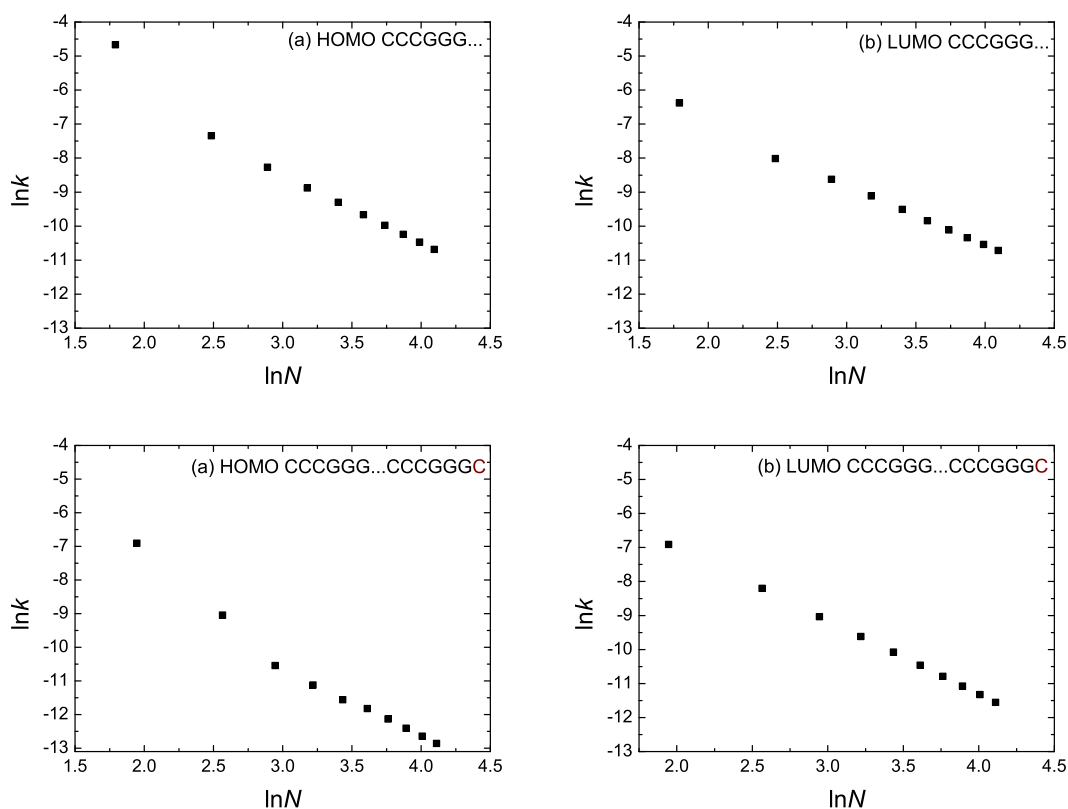
Οι βασικές ιδιότητες των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς που ισχύουν για τα πολυμερή τύπου δ' και ε' παρατηρούνται και στα πολυμερή τύπου στ'.

Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση (Σχέση 2.11) από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών στις περισσότερες περιπτώσεις των πολυμερών τύπου στ', όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα (4.6), (4.7).

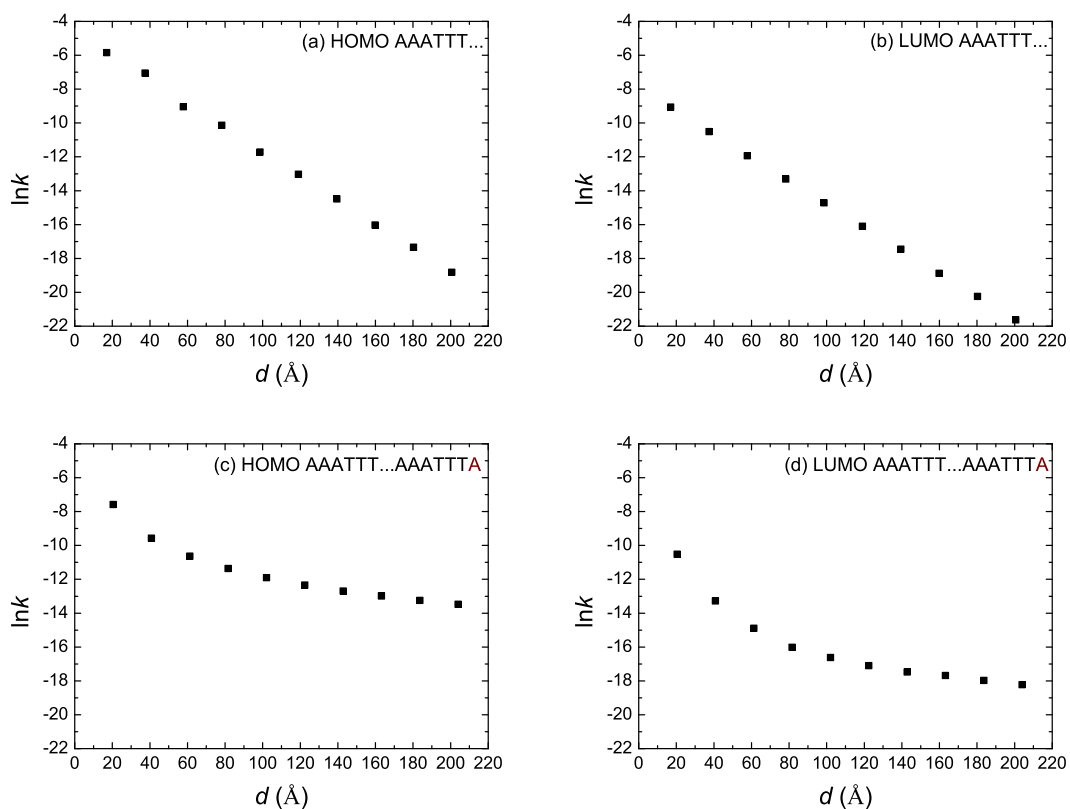


Σχήμα 4.6: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές  $\ln N$  για το πολυμερές τύπου στ' AATT... (a) HOMO AAATTT..., (b) LUMO AAATTT..., (c) HOMO AAATTT...AAATTTA, (d) LUMO AAATTT...AAATTTA.

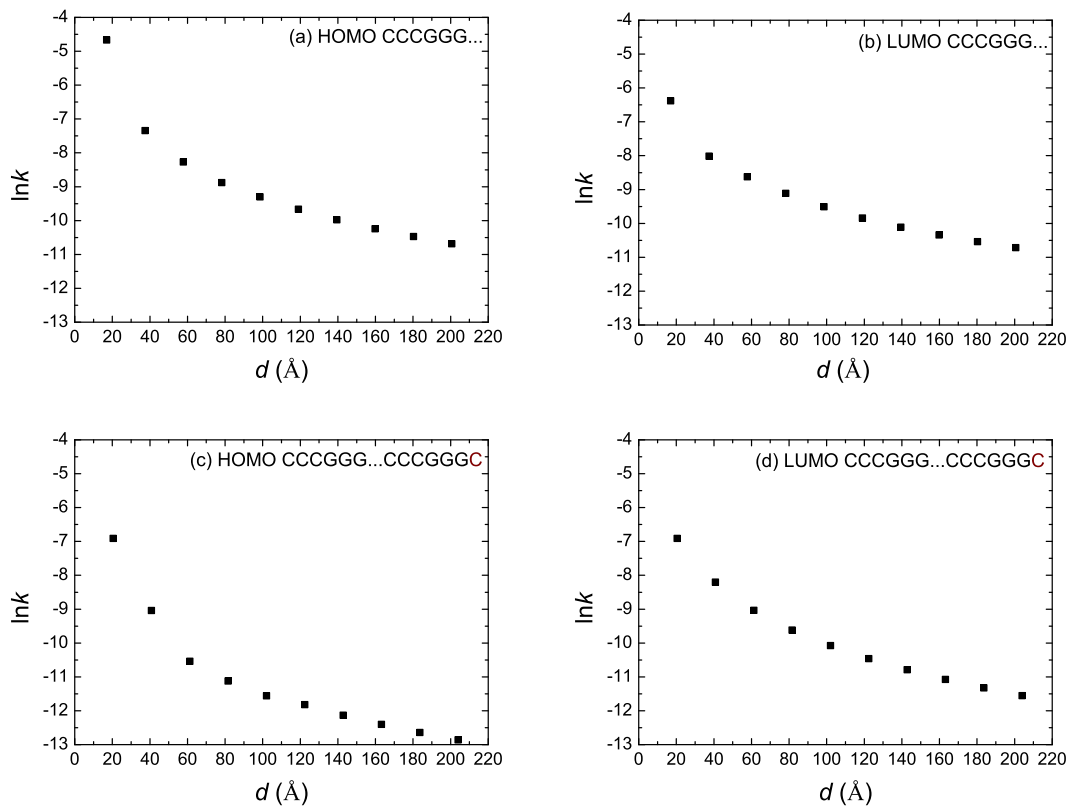
Όπως ήταν αναμενόμενο, λόγω των κοινών ολοκληρωμάτων μεταπήδησης του προτελευταίου και του τελευταίου μονομερούς κάθε πολυμερούς τύπου ε' και στ' οι δύο τύποι πολυμερών παρουσιάζουν όμοια αποτελέσματα. Για παράδειγμα, παρατηρήθηκε στην Ενότητα (3.4) πως με την αύξηση του αριθμού των μονομερών ο μέσος ρυθμός μεταφοράς μειώνεται περισσότερο στο πολυμερές AATT... από ότι στο πολυμερές AATT...AATTA, αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν και για τα πολυμερή AAATTT... και AAATTT...AAATTTA.



Σχήμα 4.7: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές  $\ln N$  για το πολυμερές τύπου στ' CCCGGG... (a) HOMO CCCGGG..., (b) LUMO CCCGGG..., (c) HOMO CCCGGG...CCCGGGC, (d) LUMO CCCGGG...CCCGGGC.

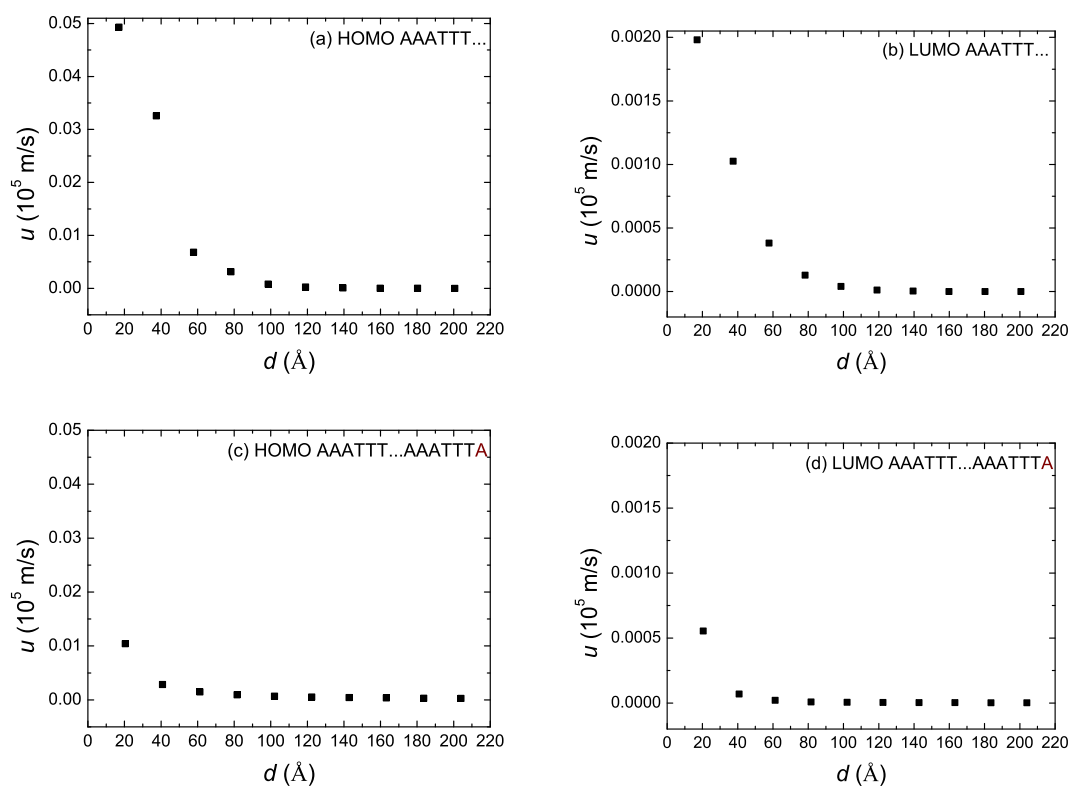


Σχήμα 4.8: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου στ' AATT... (a) HOMO AATT..., (b) LUMO AATT..., (c) HOMO AATT...AATTA, (d) LUMO AATT...AATTA.

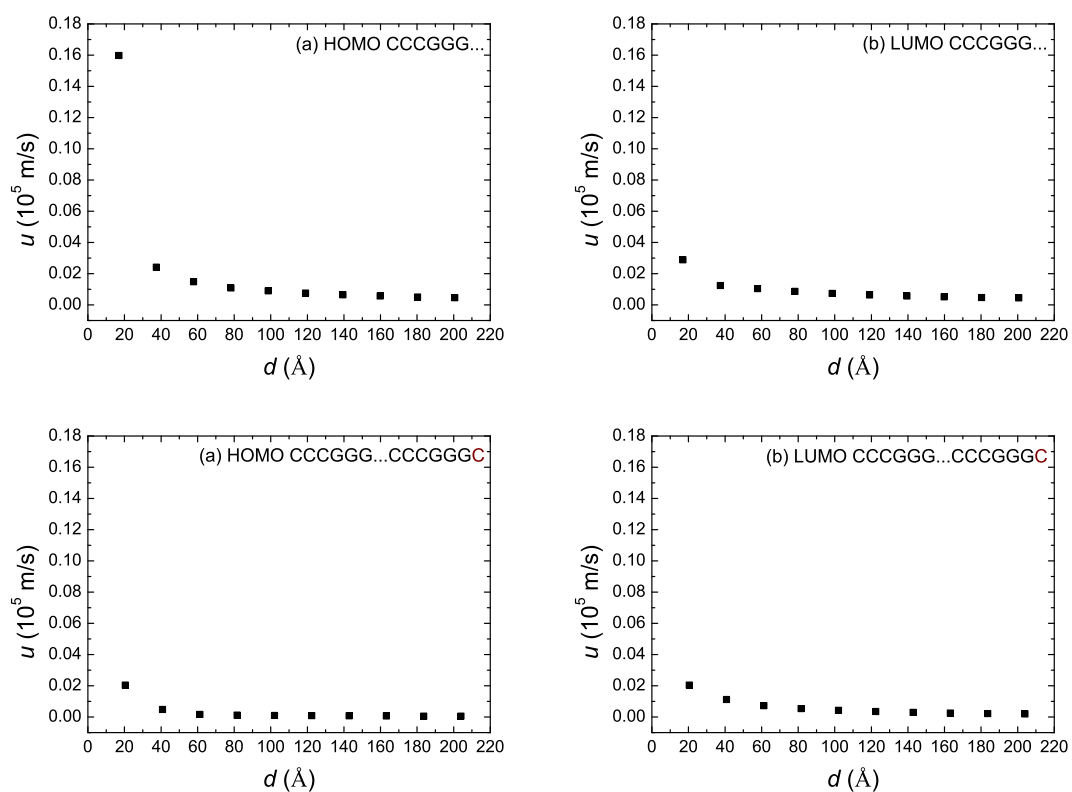


Σχήμα 4.9: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $\ln k$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου στ' CCCGGG... (a) HOMO CCCGGG..., (b) LUMO CCCGGG..., (c) HOMO CCCGGG...CCCGGGC, (d) LUMO CCCGGG...CCCGGGC.

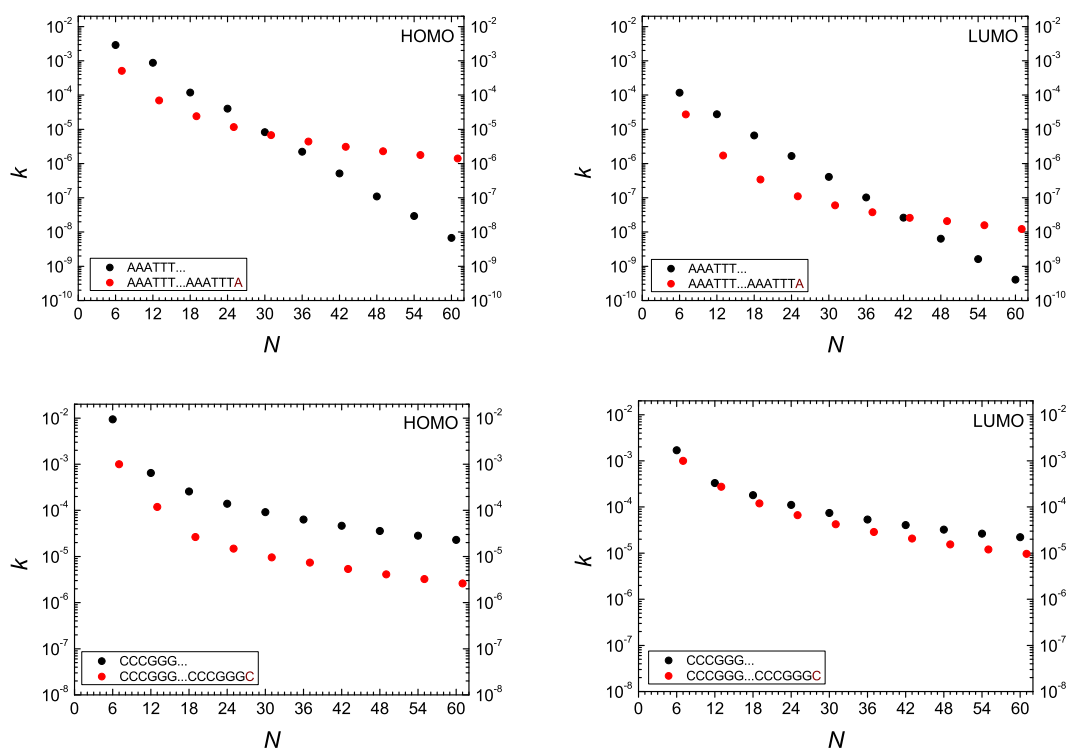




Σχήμα 4.10: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς του φορέα  $u$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου στ' AAATTT... (a) HOMO AAATTT..., (b) LUMO AAATTT..., (c) HOMO AAATTT...AAATTTA, (d) LUMO AAATTT...AAATTTA.

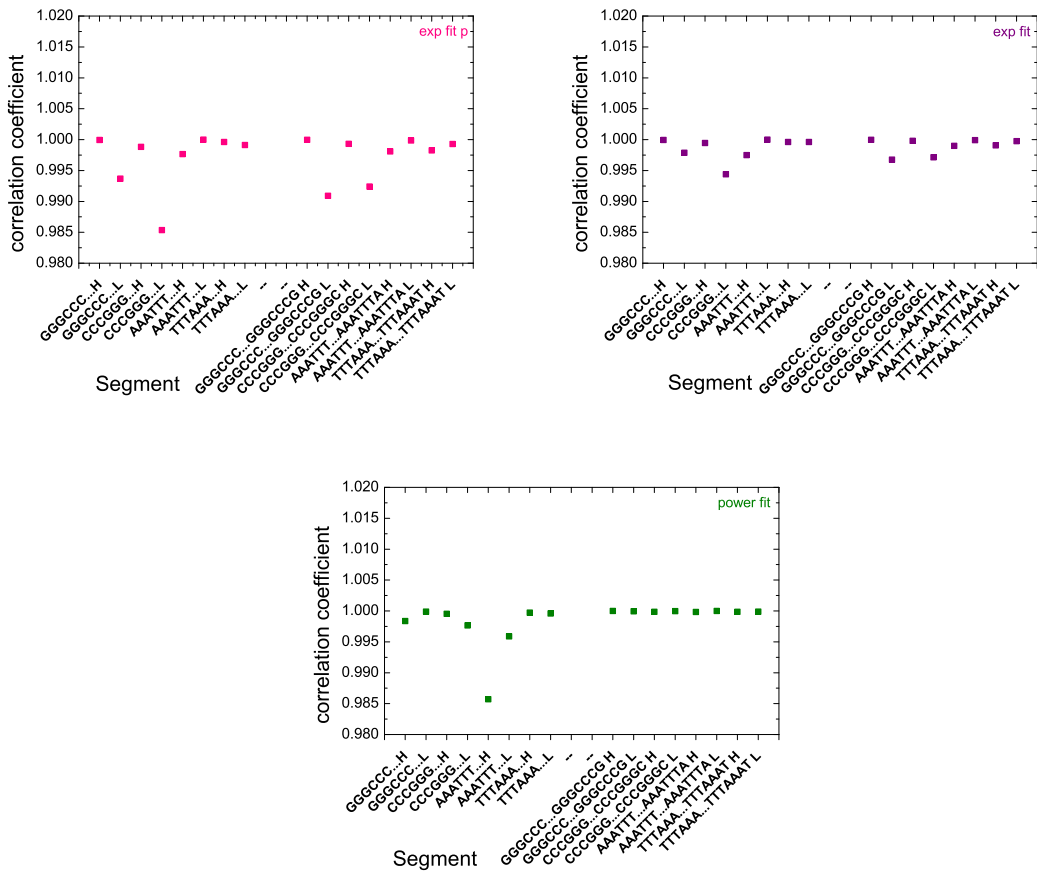


Σχήμα 4.11: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς του φορέα  $u$  από το μήκος του πολυμερούς  $d$  για το πολυμερές τύπου στ' CCCGGG... (a) HOMO CCCGGG..., (b) LUMO CCCGGG..., (c) HOMO CCCGGG...CCCGGGC, (d) LUMO CCCGGG...CCCGGGC.

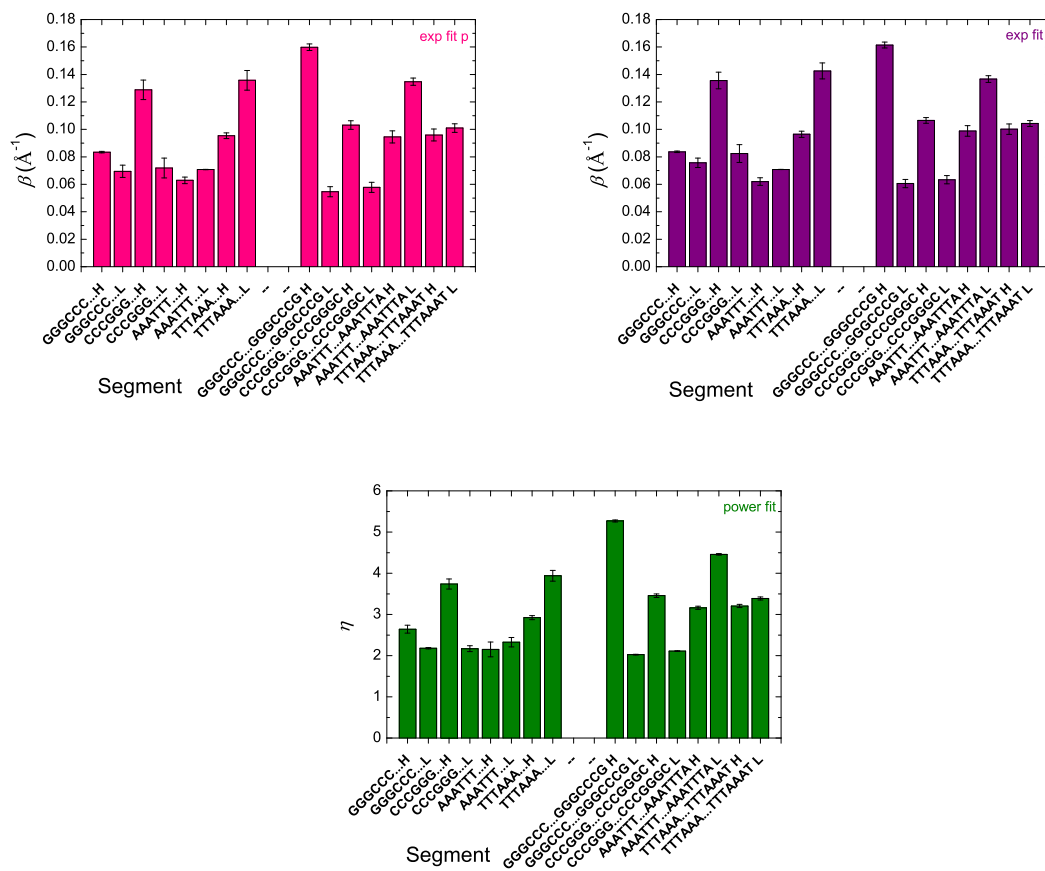


Σχήμα 4.12: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς  $k$  από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν τα πολυμερή τύπου στ' AA-ATTT..., CCCGGG... και τα πολυμερή τύπου στ' αυξημένα κατά ένα μονομερές AAATTT...AAATTTA, CCCGGG...CCCGGGC.

Στο Σχήμα (4.13) παρουσιάζονται τα αριθμητικά αποτελέσματα των συντελεστών συσχέτισης των πολυμερών τύπου στ' για τις εκθετικές προσαρμογές, καθώς και για την προσαρμογή δύναμης. Παρατηρείται ότι όλες οι προσαρμογές είναι καλύτερες για τα πολυμερή που αποτελούνται από την αρχική αλληλουχία ενός πολυμερούς τύπου στ' συν ένα μονομερές. Σε αυτήν την περίπτωση η προσαρμογή δύναμης είναι σημαντικά καλύτερη.



Σχήμα 4.13: Συντελεστές συσχέτισης των πολυμερών τύπου στ' για τις εκθετικές προσαρμογές  $k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit p) και  $k_{1,N} = A + k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit), καθώς και για την προσαρμογή δύναμης  $k_{1,N} = k'_0 N^{-\eta}$ .

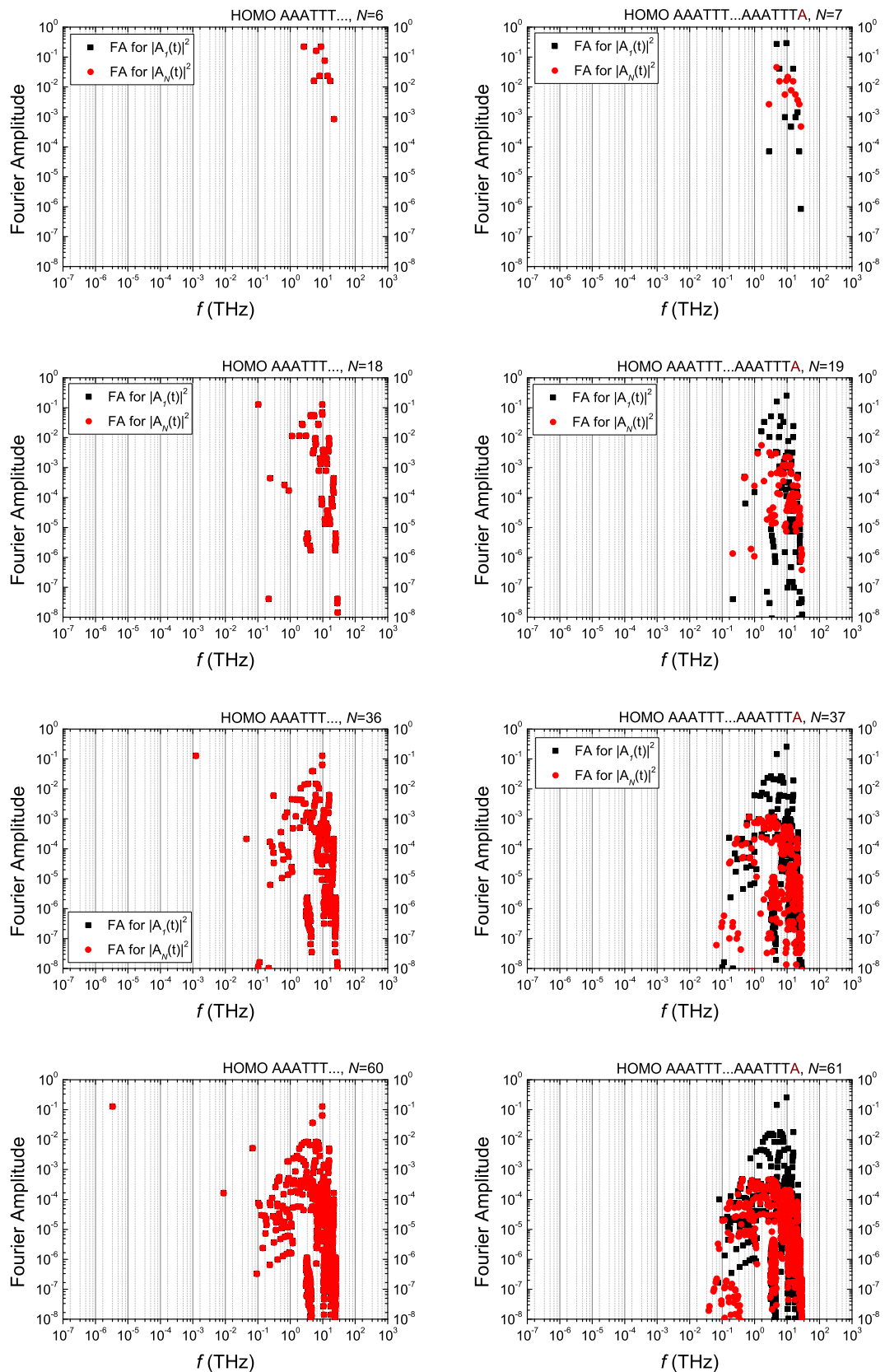


Σχήμα 4.14: Συντελεστές  $\beta$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) για τις εκθετικές προσαρμογές  $k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit p) και  $k_{1,N} = A + k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit), καθώς και συντελεστές  $\eta$  για την προσαρμογή δύναμης  $k_{1,N} = k'_0 N^{-\eta}$  των πολυμερών τύπου στ'.

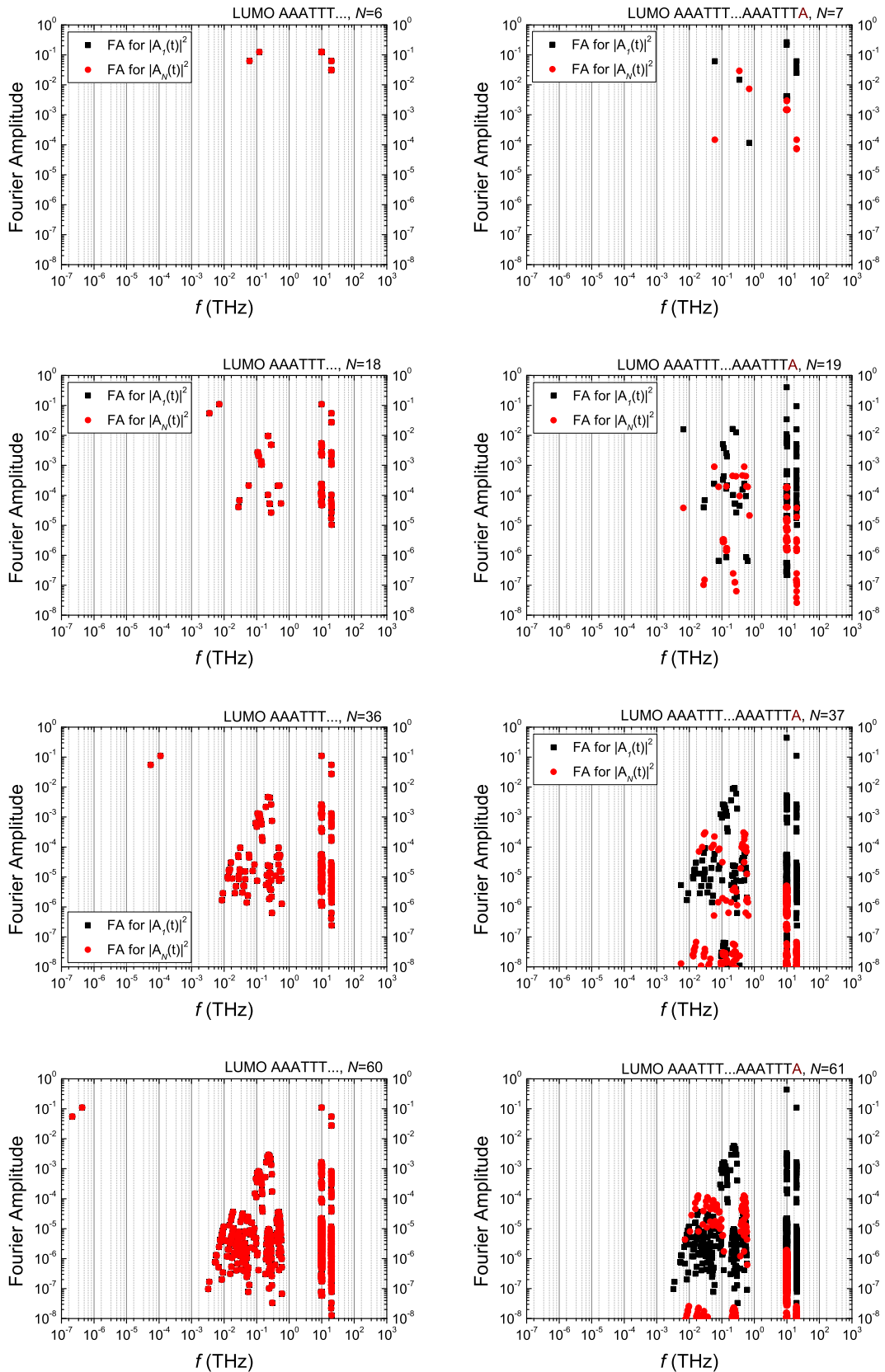
## 4.5 Φάσματα Fourier

Εφόσον τα πολυμερή τύπου στ' χαρακτηρίζονται από παλινδρομικότητα για άρτιο αριθμό μονομερών, ισχύει η σχέση  $|\mathcal{F}_\mu(f)| = |\mathcal{F}_{N-\mu+1}(f)|$ , επομένως τα φάσματα Fourier που αντιστοιχούν στα μονομερή  $\mu$  και  $N - \mu + 1$  είναι ταυτόσημα, όπως φαίνεται στα Σχήματα (4.15), (4.16) (αριστερή στήλη). Για περιττό αριθμό μονομερών, δηλαδή αυξάνοντας την αρχική αλληλουχία του πολυμερούς κατά ένα μονομερές η ιδιότητα αυτή δεν υπάρχει, όπως φαίνεται και στα Σχήματα (4.15), (4.16) (δεξιά στήλη).

Παρατηρείται ότι το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς μίας οπής για ένας πολυμερές τύπου στ' AAATTT... με συνολικό αριθμό μονομερών  $N = 60$ , βρίσκεται στην περιοχή  $\approx 10^{-6}$ -30 THz, δηλαδή στην περιοχή από τα ραδιοκύματα μέχρι το υπέρυθρο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Επομένως, σε αυτήν την περίπτωση η μεταφορά του φορέα από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές είναι πολύ αργή. Ενώ, όταν αυξάνεται η αρχική αλληλουχία κατά ένα μονομερές, δηλαδή για  $N = 61$  βρίσκεται στην περιοχή των  $\approx 0.01$  - 20 THz, δηλαδή στην περιοχή από τα μικροκύματα μέχρι το υπέρυθρο του φάσματος. Το συχνοτικό περιεχόμενο ενός ηλεκτρονίου για  $N = 60$  βρίσκεται στην περιοχή  $\approx 10^{-7}$  - 20 THz, δηλαδή στην περιοχή από τα ραδιοκύματα μέχρι το υπέρυθρο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ενώ για  $N = 61$  βρίσκεται στην περιοχή  $\approx 0.01$  - 30 THz, δηλαδή στην περιοχή από τα μικροκύματα μέχρι το υπέρυθρο του φάσματος.



Σχήμα 4.15: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου στ' AAATTT... (αριστερή στήλη) και AAATTT...AAATTTA (δεξιά στήλη). Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του  $10^{-8}$ , θεωρούμενα αμελητέα.



Σχήμα 4.16: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον ηλεκτρονίου στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου  $\sigma'$  AAATTT... (αριστερή στήλη) και AAATTT...AAATTTA (δεξιά στήλη). Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του  $10^{-8}$ , θεωρούμενα αμελητέα.



## Κεφάλαιο 5

### Σύνοψη αποτελεσμάτων των πολυμερών τύπου δ', ε', στ'.

Κλείνοντας, αναφέρουμε μερικά συγκεντρωτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των πολυμερών τύπου δ', ε' και στ' στα επιμέρους κεφάλαια.

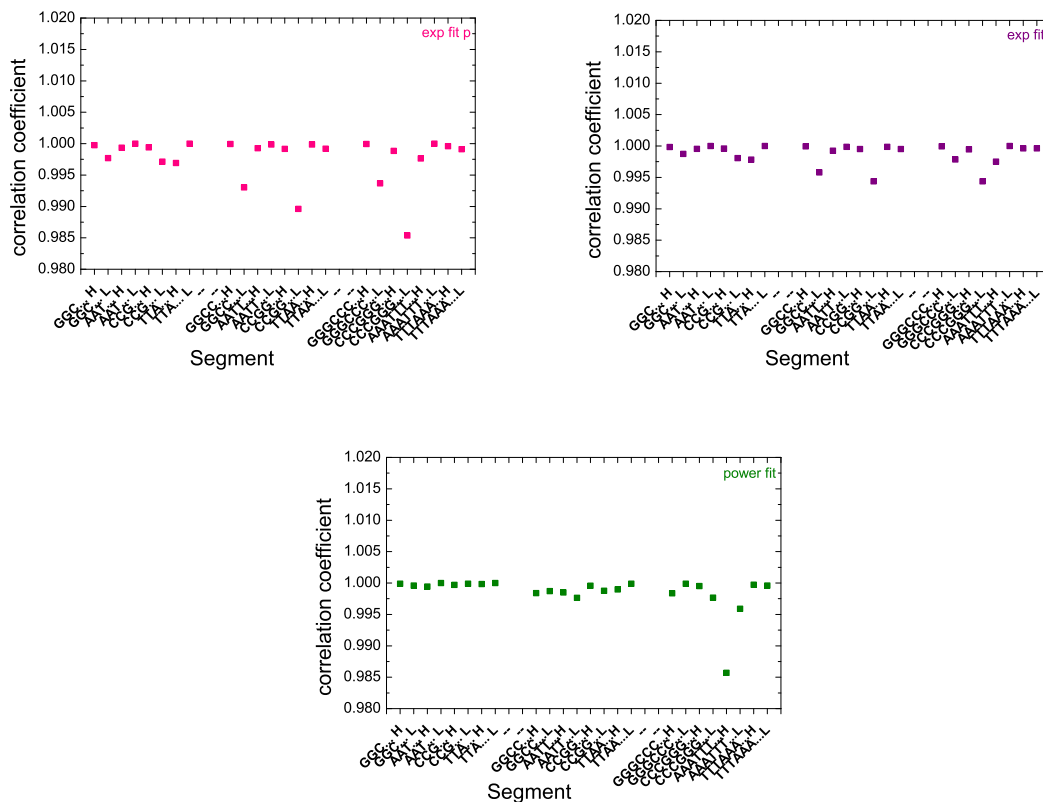
Μελετώντας τα ιδιοφάσματα αλλά και τις πυκνότητες καταστάσεων καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως οι ιδιοενέργειες και των τριών τύπου πολυμερών είναι συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια.

Οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης ενός ηλεκτρονίου ή μίας οπής σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς τύπου δ' διαφέρουν από αυτές των πολυμερών τύπου ε' και στ'. Στα πολυμερή τύπου ε' και στ', τα οποία παρουσιάζουν παλινδρομικότητα, υπάρχει αυξημένη πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο τελευταίο μονομερές, ενώ στα πολυμερή τύπου δ' η πιθανότητα αυτή είναι μηδαμινή. Επιπλέον, καταλήξαμε στο συμπέρασμα πως καθώς αυξάνουμε την αρχική αλληλουχία ενός πολυμερούς κατά ένα μονομερές χάνεται αυτή η παλινδρομικότητα των πολυμερών τύπου ε' και στ'.

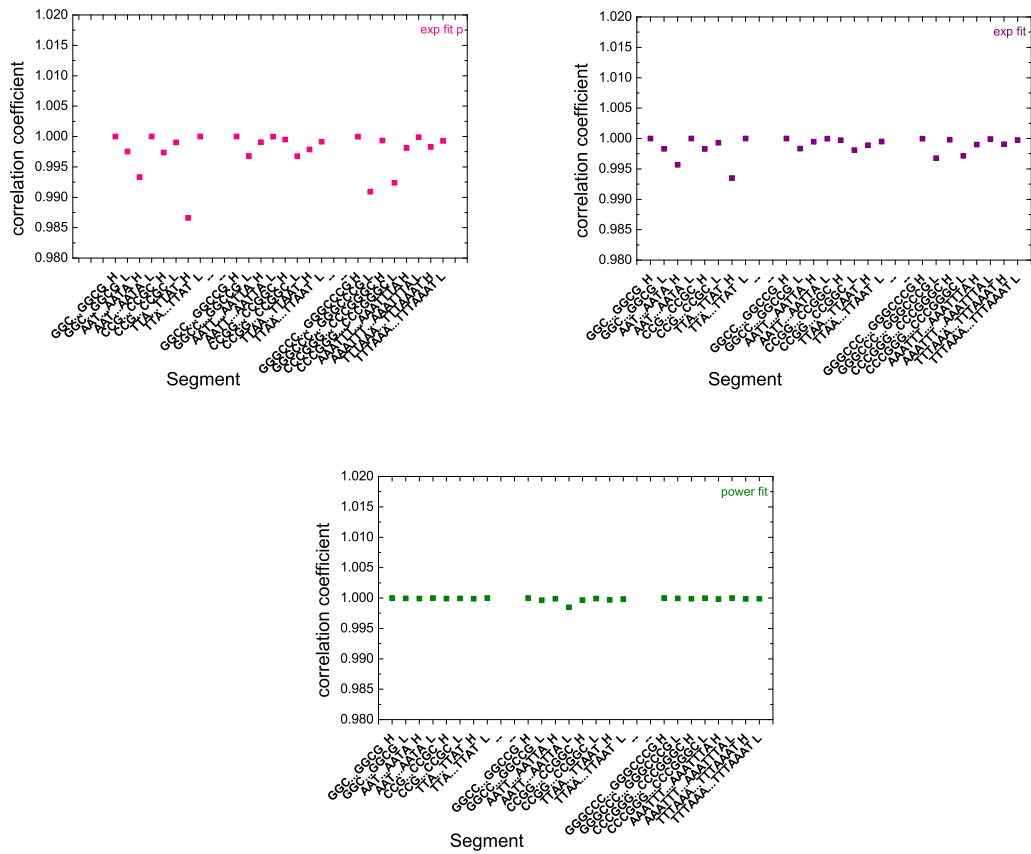
Ακόμη, προκειμένου να αξιολογήσουμε την ευκολία ή μη της μεταφοράς ενός επιπλέον φορέα μελετήσαμε την εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς από τον αριθμό των μονομερών, καθώς και από το μήκος του πολυμερούς. Ένα γενικό αποτέλεσμα, το οποίο προέκυψε και από τους τρεις τύπους πολυμερών είναι πως καθώς αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών, αλλά και το μήκος του πολυμερούς τόσο δυσκολότερη γίνεται η μεταφορά του φορτίου κατά μήκος ενός τμήματος DNA. Από τα διαγράμματα των συντελεστών συσχέτισης που παρουσιάζονται στα Σχήματα (5.1), (5.2) φαίνεται ότι για όλους τους τύπους πολυμερών οι προσαρμογές δύναμης είναι σημαντικά καλύτερες από τις εκθετικές προσαρμογές. Επίσης, στα Σχήματα (5.3), (5.4) παρατηρείται ότι η πτώση του καθαρού ρυθμού μεταφοράς  $k_{1,N}$  συναρτήσει του μήκους του πολυμερούς  $d$ , ή του αριθμού των μονομερών  $N$  είναι πιο απότομη για τα πολυμερή τύπου δ', από ότι για τα πολυμερή τύπου ε' και στ', καθώς τα τελευταία παρουσιάζουν παλινδρομικότητα. Επιπλέον,

η πτώση αυτή γίνεται ακόμη πιο απότομη για κάθε τύπου πολυμερές όταν αυξάνουμε την αρχική του αλληλουχία κατά ένα μονομερές.

Τέλος, μελετώντας τα φάσματα Fourier προέκυψε περιοδική κίνηση για τα τριμερή τμήματα των πολυμερών τύπου δ'. Για τα πολυμερή τύπου ε' και στ' προέκυψε η εξής ιδιότητα, τα φάσματα Fourier που αντιστοιχούν στα μονομερή  $\mu$  και  $N - \mu + 1$  είναι ταυτόσημα, η οποία όμως δεν ισχύει για τα αντίστοιχα πολυμερή αυξημένα κατά ένα μονομερές, καθώς αυτά δεν παρουσιάζουν παλινδρομικότητα, συνεπώς χάνεται η περιοδικότητά τους.



Σχήμα 5.1: Συντελεστές συσχέτισης των πολυμερών τύπου δ', ε', στ' για τις εκθετικές προσαρμογές  $k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit p) και  $k_{1,N} = A + k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit), καθώς και για την προσαρμογή δύναμης  $k_{1,N} = k'_0 N^{-\eta}$ .



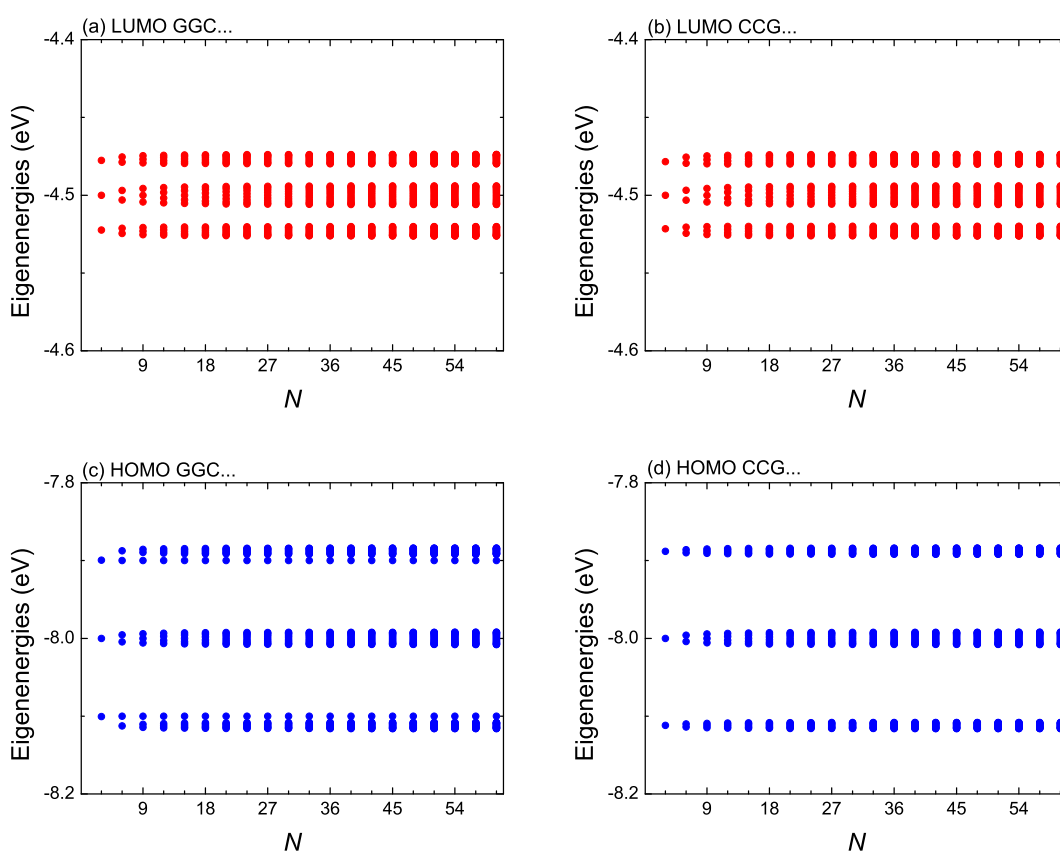
Σχήμα 5.2: Συντελεστές συσχέτισης των πολυμερών τύπου δ', ε', στ' αυξημένα κατά ένα μονομερές για τις εκθετικές προσαρμογές  $k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit p) και  $k_{1,N} = A + k_0 e^{-\beta d}$  (exp fit), καθώς και για την προσαρμογή δύναμης  $k_{1,N} = k'_0 N^{-\eta}$ .



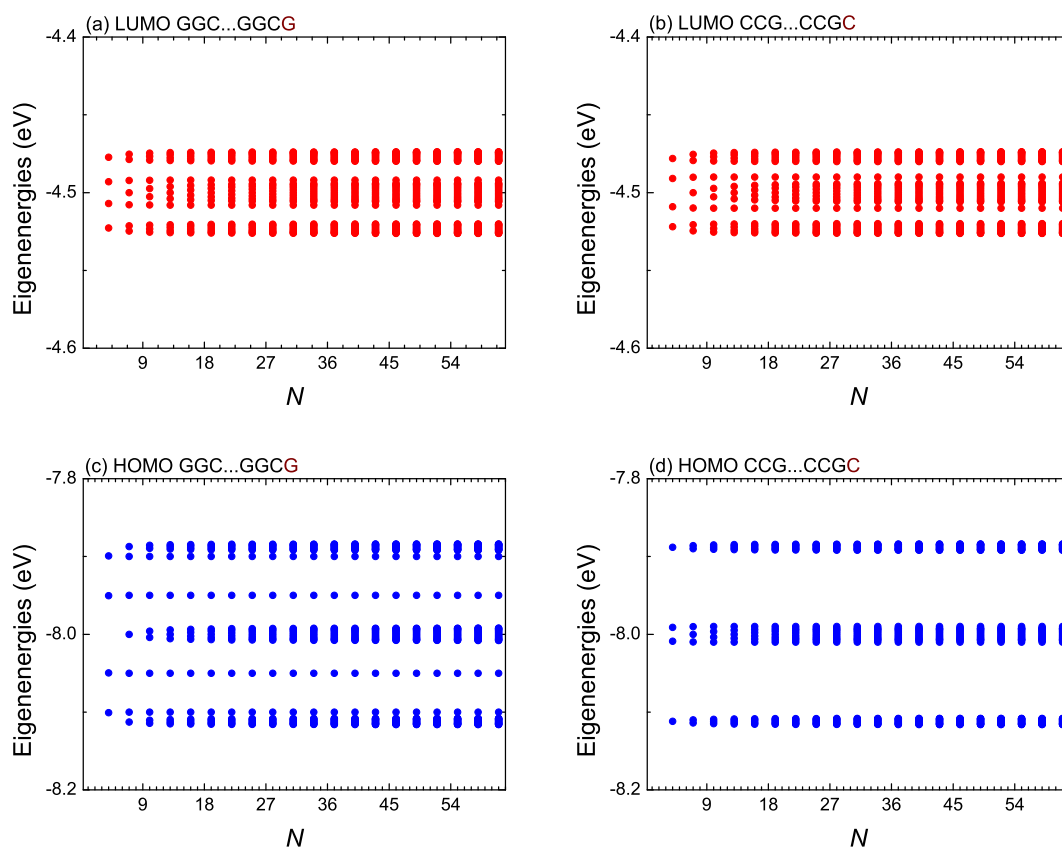


# Παράρτημα Α΄

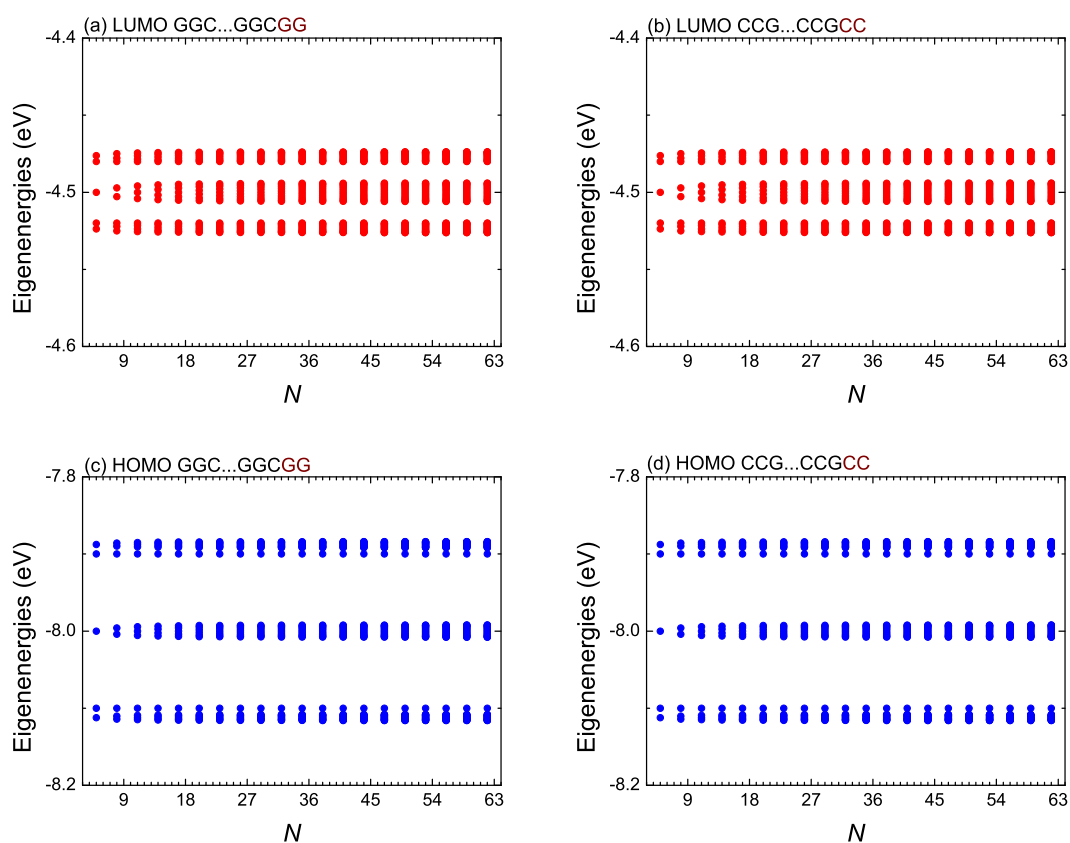
## Ιδιοφάσματα πολυμερών τύπου δ΄, ε΄, στ΄.



Σχήμα Α΄.1: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου δ΄ με  $N = 3, 6, 9, \dots, 60$ . (a) LUMO GGC..., (b) LUMO CCG..., (c) HOMO GGC..., (d) HOMO CCG... Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

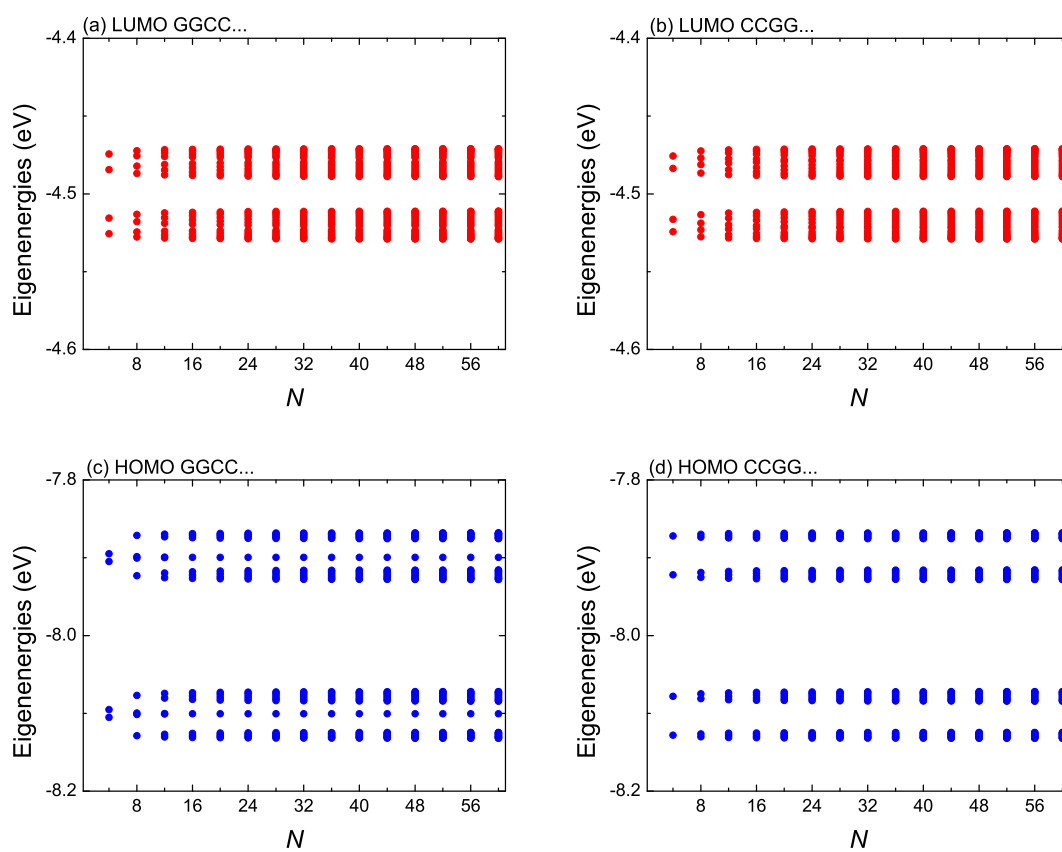


Σχήμα Α'.2: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου δ' με  $N = 4, 7, 10, \dots, 61$ . (a) LUMO GGC...GGCG, (b) LUMO CCG...CCGC, (c) HOMO GGC...GGCG, (d) HOMO CCG...CCGC. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

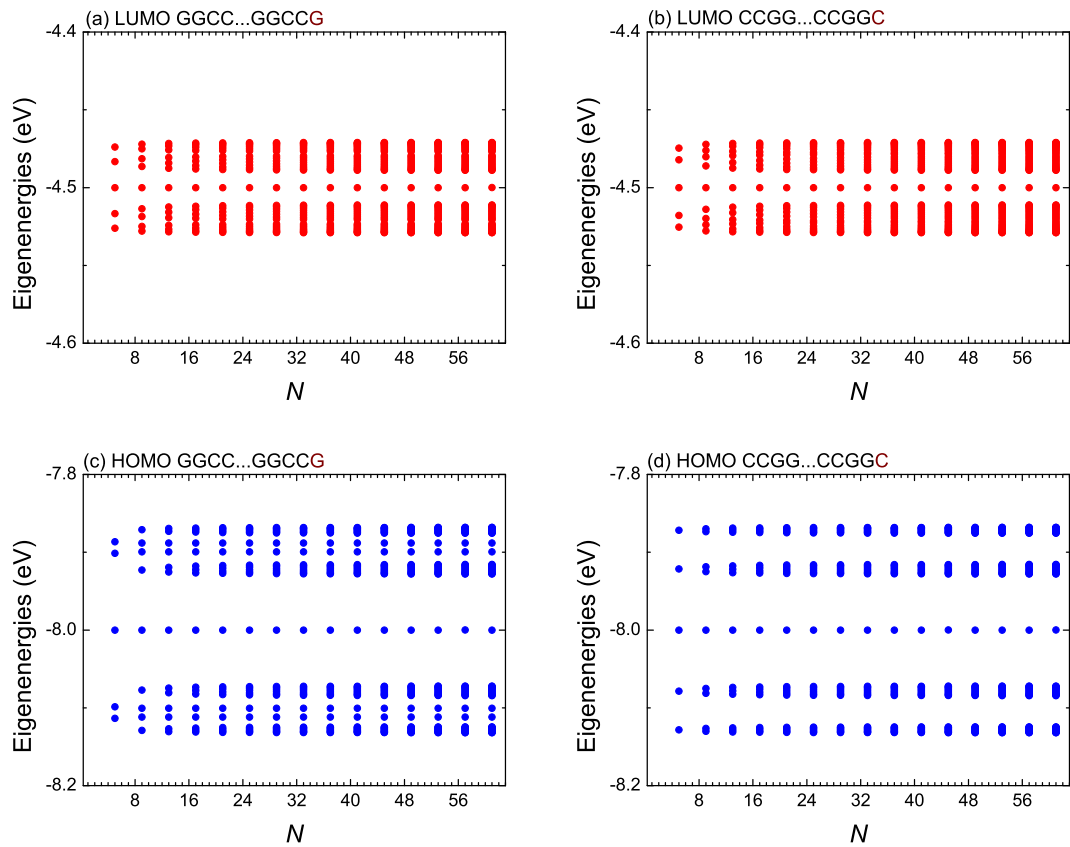


Σχήμα Α'.3: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου δ' με  $N = 5, 8, \dots, 62$ . (a) LUMO GGC...GGCGG, (b) LUMO CCG...CCGCC, (c) HOMO GGC...GGCGG, (d) HOMO CCG...CCGCC. Οι υπολογιστικά προσδιοριζόμενες ιδιοενέργειες που παρουσιάζονται στο Σχήμα ταυτίζονται με αυτές που προκύπτουν από τις (2.6), (2.7). Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

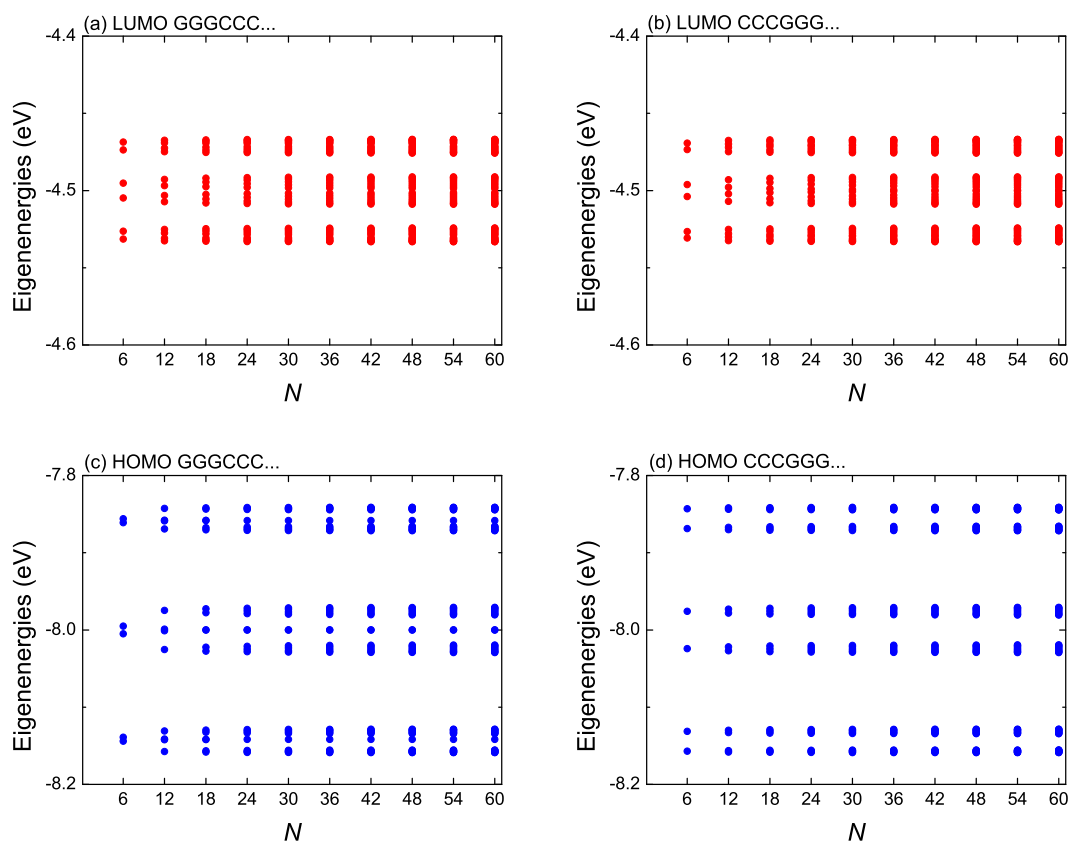




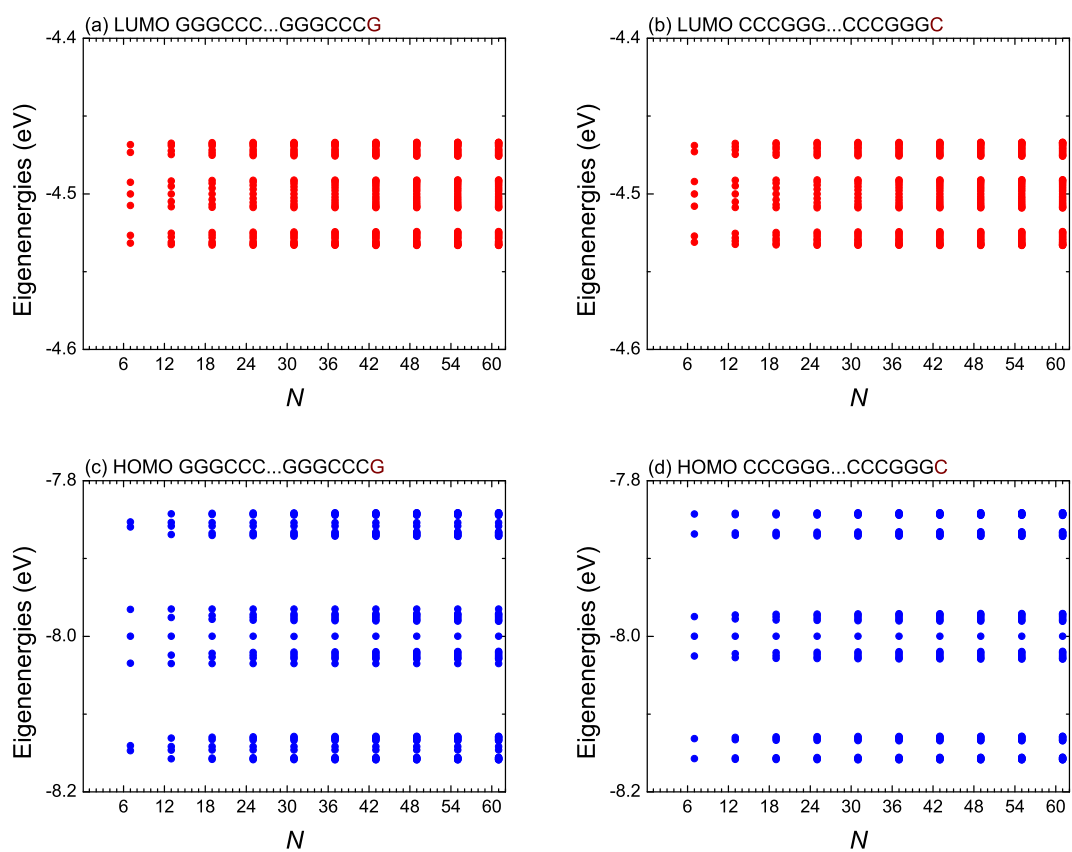
Σχήμα Α'.4: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου  $\epsilon'$  με  $N = 4, 8, 12, \dots, 60$ . (a) LUMO GGCC..., (b) LUMO CCGG..., (c) HOMO GGCC..., (d) HOMO CCGG... Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.



Σχήμα Α'.5: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου  $\varepsilon'$  με  $N = 5, 9, 13, \dots, 61$ . (a) LUMO GGCC...GGCCG, (b) LUMO CCGG...CCGGC, (c) HOMO GGCC...GGCCG, (d) HOMO CCGG...CCGGC. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.



Σχήμα Α'.6: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου στ' με  $N = 6, 12, \dots, 60$ . (a) LUMO GGGCCC..., (b) LUMO CCCGGG..., (c) HOMO GGGCCC..., (d) HOMO CCCGGG... Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.



Σχήμα Α'.7: Ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου στ' με  $N = 7, 13, \dots, 61$ . (a) LUMO GGGCCC...GGGCCCG, (b) LUMO CCCGGG...CCCGGC, (c) HOMO GGGCCC...GGGCCCG, (d) HOMO CCCGGG...CCCGGC. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

# Βιβλιογραφία

- [1] C. Simserides, A systematic study of electron or hole transfer along DNA dimers, trimers and polymers, *Chemical Physics* **440**, 31 (2014).
- [2] K. Lambropoulos, K. Kaklamanis, G. Georgiadis, and C. Simserides, THz and above THz electron or hole oscillations in DNA dimers and trimers, *Annalen der Physik (Berlin)* **526**, 249 (2014).
- [3] Κ. Λαμπρόπουλος, Μεταφορά φορτίου σε μικρά τμήματα DNA: περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων, Προπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2014.
- [4] Μ. Χατζηελευθερίου, Μεταφορά φορτίου σε πολυμερή DNA: περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων, Προπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2015.
- [5] 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); *ibid* **93**, 069902(E) (2016), Publisher's Note: Unbiased charge oscillations in B-DNA: Monomer polymers and dimer polymers [*Physical Review E* **92**, 032725 (2015)].
- [6] 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.
- [7] Κ. Κακλαμάνης, Μεταφορά φορτίου σε μικρά τμήματα DNA: περιγραφή σε επίπεδο βάσεων, Προπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2015.
- [8] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Empirical LCAO parameters for  $\pi$  molecular orbitals in planar organic molecules, *Molecular Physics* **107**, 1755 (2009).

- [9] W.A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids*, 2nd edition, Dover, New York (1989); *Elementary electronic structure*, World Scientific (1999).
- [10] J.C. Slater and G.F. Koster, Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem, *Physical Review* **94**, 1498 (1954).
- [11] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Electronic parameters for charge transfer along DNA; *European Physical Journal E* **32**, 291 (2010); Erratum to: Electronic parameters for charge transfer along DNA, *ibid* **34**, 118 (2011).
- [12] R.G. Endres, D.L. Cox, and R.R.P. Singh, Colloquim: The quest for high-conductance DNA, *Reviews of Modern Physics* **76**, 195 (2004).
- [13] A.A. Voityuk, J. Jortner, M. Bixon, and N. Rösch, Electronic coupling between Watson-Crick pairs for hole transfer and transport in desoxyribonucleic acid, *Journal of Chemical Physics* **114**, 5614 (2001).
- [14] A. Migliore, S. Corni, D. Varsano, M.L. Klein, and R. Di Felice, First Principles Effective Electronic Couplings for Hole Transfer in Natural and Size-Expanded DNA, *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 9402 (2009).
- [15] T. Kubar, P. B. Woiczikowski, G. Cuniberti, and M. Elstner, Efficient Calculation of Charge Transfer Matrix Elements for Hole Transfer in DNA, *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 7937 (2008).
- [16] A. Ivanova, P. Shushkov, and N. Rösch, Systematic Study of the Influence of Base Step Parametres on the Electronic Coupling between Base Pair Dimers: Comparison of A-DNA and B-DNA Forms, *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 7106 (2008).
- [17] 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, submitted.
- [18] R. Álvarez-Nodarse, J. Petronilho, N.R. Quintero, On some tridiagonal  $k$ -Toeplitz matrices: Algebraic and analytical aspects. Applications, *Journal of Computational and Applied Mathematics* **184**, 518 (2005).
- [19] R. Álvarez-Nodarse, J. Petronilho, N.R. Quintero, Spectral properties of certain tridiagonal matrices, *Linear Algebra and its Applications* **436**, 682 (2012).