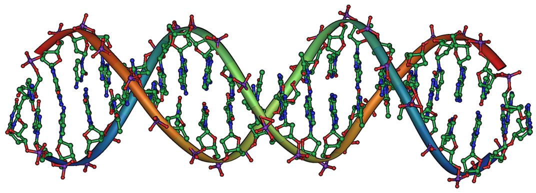
ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΣΤΗ ΦΥΣΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Μεταφορά φορτίου σε μονοδιάστατα περιοδικά τμήματα DNA: περιγραφή ισχυρής δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Χαράλαμπος Μαρούλης

Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης
Επίκουρος Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2016

Ευχαριστίες:

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Σιμσερίδη Επίκουρο Καθηγητή του τμήματος Φυσικής και επιβλέποντα καθηγητή μου στην παρούσα διπλωματική εργασία για την άψογη συνεργασία που είχαμε και για όλα όσα έμαθα από εκείνον. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Λαμπρόπουλο Υποψήφιο Διδάκτορα του τμήματος Φυσικής για τις πολύ επικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε επί του αντικειμένου της διπλωματικής εργασίας μου και για τη γενικότερη βοήθεια που μου παρείχε. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ιωάννη Χατζηαγαπίου Αναπληρωτή Καθηγητή και τον κ. Ιωάννη Λελίδη Επίκουρο Καθηγητή του τμήματος Φυσικής που με τίμησαν να είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

0.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετάται η μεταφορά φορτίου (οπής ή ηλεκτρονίου) σε ορισμένα περιοδικά τμήματα B-DNA που αποτελούνται από N ζεύγη βάσεων. Εφαρμόζεται η προσέγγιση της Ισχυρής Δέσμευσης (Tight-Binding) σε επίπεδο ζευγών βάσεων, χρησιμοποιώντας τις επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και τις παραμέτρους μεταπήδησης μεταξύ διαδοχικών ζευγών βάσεων. Υποθέτουμε ότι ένας επιπλέον φορέας (οπή ή ηλεκτρόνιο) μεταφέρεται μέσω των τροχιακών $HOMO$ ή $LUMO$ των ζευγών βάσεων. Αρχικά, μελετάται το χρονοανεξάρτητο πρόβλημα επιλύοντας ένα σύστημα N συζευγμένων εξισώσεων και στη συνέχεια μελετάται το χρονοεξαρτημένο πρόβλημα επιλύοντας ένα σύστημα N συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης. Οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμευσης που χρησιμοποιούνται για να επιλυθούν τα ανωτέρω προβλήματα λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία. Μελετώνται τρεις τύποι περιοδικών τμημάτων B-DNA που ορίζονται με βάση τον τρόπο που δομείται η αλληλουχία των ζευγών βάσεων κάθε φορά. Έτσι, έχουμε τους τύπους α', β'και γ', για κάθε έναν από αυτούς μελετώνται τα $HOMO/LUMO$ ενεργειακά ιδιοφάσματα και οι πυκνότητες καταστάσεων (DOS). Ακολούθως, υπολογίζονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του επιπλέον φορέα σε κάθε θέση (ζεύγος βάσεων) ενός δεδομένου τμήματος, τα φάσματα Fourier καθώς και άλλα χαρακτηριστικά μεγέθη μεταφοράς όπως οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς. Τέλος, εξάγονται γενικά συμπεράσματα για την μεταφορά φορτίου στους παραπάνω τρεις τύπους πολυμερών B-DNA.

0.2 ABSTRACT

We study simple carrier (hole or electron) transfer in some periodic B-DNA segments made up of N base pairs. We employ a Tight Binding approach at the base pair level using the on-site energies of the base pairs and the hopping integrals between successive base pairs. We assume that a carrier (hole or electron) is transferred through the HOMO or LUMO base pair'As orbitals. At first, we study the time- independent problem by solving a system of N coupled differential equations and then we study the time-dependent problem by solving a system of N coupled first order differential equations. These Tight Binding parameters are taken from the literature. We study three types of periodic B-DNA segments, type a', type b' and type g', and for each of these we study the HOMO/LUMO eigenspectra, as well as the HOMO/LUMO densities of states (DOS). Then, we calculate the mean (over time) probabilities to find the extra carrier at each site (base pair) of a given segment, the Fourier spectra and other characteristic quantities of transport such as the pure mean transfer rates. Finally, we discuss the conclusions of charge transfer on those three types of B-DNA polymers.

0.3 ΓΛΩΣΣΑΡΙΟ

Θα αναφέρουμε κάποιους όρους της διεθνούς ορολογίας που χρησιμοποιούνται μεταφρασμένοι στην παρούσα εργασία.

Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών
Linear Combination of Molecular Orbitals,LCMO	Γραμμικός Συνδυασμός Μοριακών Τροχιακών
Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO	Χαμηλότερο Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
Tight-Binding Model, TB Model	Μοντέλο Ισχυρής Δέσμευσης
on-site energy	επιτόπια ενέργεια, η ενέργεια του φορέα όταν αυτός βρίσκεται σε μια δεδομένη θέση (για εμάς σε ένα ζεύγος βάσεων)
hopping integral	ολοκλήρωμα μεταπήδησης, η παράμετρος μεταφοράς του φορέα από τη μια θέση στην άλλη
adenine	αδενίνη
guanine	γουανίνη
thymine	θυμίνη
cytosine	κυτοσίνη
phosphate-deoxyribose backbone	φωσφοδιεστερική ραχοκοκκαλιά
base pair	ζεύγος βάσεων
Wire Model	Μοντέλο Σύρματος, το μοντέλο κατά το οποίο ο φορέας κινείται κατά μήκος των ζευγών βάσεων κάθετα στο επίπεδο που ορίζει το κάθε ένα ζεύγος βάσεων
hermitian conjugate	ερμιτιανός συζυγής
Palindromicity	Παλινδρομικότητα
Eigenspectrum independence	Φασματική ανεξαρτησία

0.4 ΣΥΜΒΟΛΟΘΗΚΗ

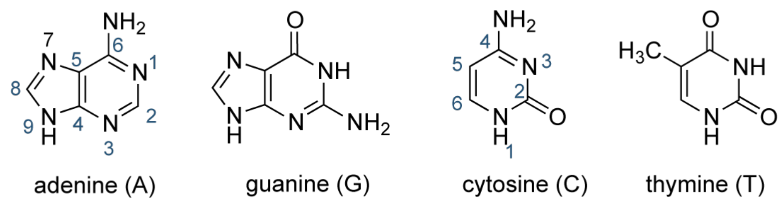
Οι παρακάτω συμβολισμοί χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία χωρίς να αναφέρεται κάθε φορά η σημασία τους.

h	η σταθερά του Planck
$\hbar$	η ανηγμένη σταθερά του Planck
m	η μάζα του ηλεκτρονίου
π	η μαθηματική σταθερά που ορίζεται ως ο λόγος της περιφέρειας ενός κύκλου προς τη διάμετρό του
p_z	το τροχιακό των ηλεκτρονίων με τροχιακό κβαντικό αριθμό $l = 1$ ($l = 0, 1, 2, ..., n-1$, όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός) και μαγνητικό κβαντικό αριθμό $m_l = 0$ ($m_l = -l, -l+1, ..., l-1, l$).
$pp\sigma$	ο δεσμός τύπου σ που σχηματίζουν δύο p ατομικά τροχιακά
$pp\pi$	ο δεσμός τύπου π που σχηματίζουν δύο p ατομικά τροχιακά

0.5 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

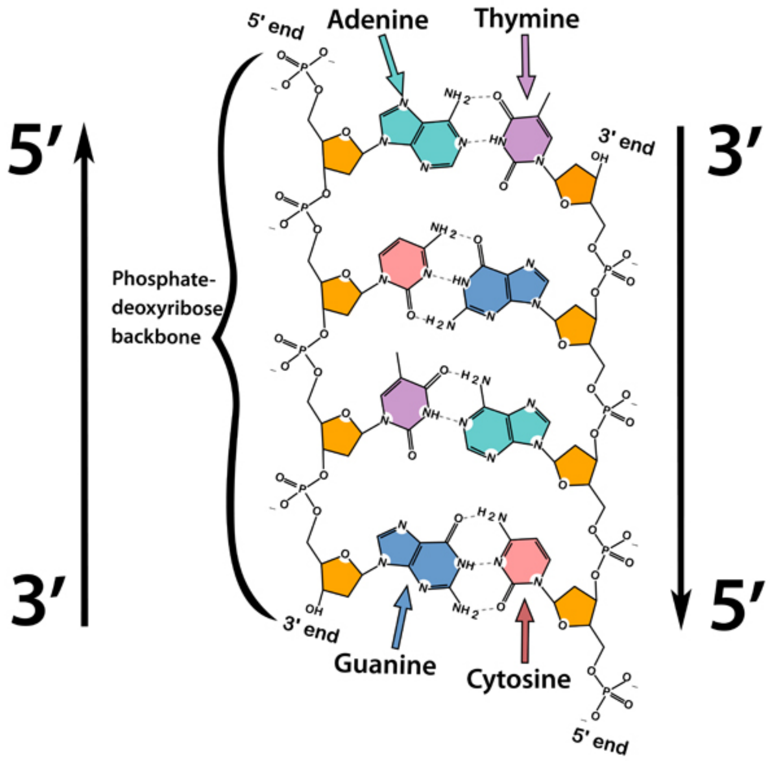
Το DNA (ή δεσοξυριβονουκλεϊκό οξύ στα ελληνικά) παίζει σπουδαίο ρόλο στη γενετική και τη μοριακή βιολογία, καθώς η αλληλουχία των τεσσάρων αζωτούχων βάσεών του φέρει τον γενετικό κώδικα των έμβριων οργανισμών. Η μελέτη του DNA και των ιδιοτήτων του όσον αφορά την μεταφορά φορτίου έχει προσελκύσει τα τελευταία χρόνια το έντονο ενδιαφέρον της διεπιστημονικής κοινότητας, λόγω της δυνητικής του χρήσης σε νανοδιατάξεις, είτε για την κατασκευή νανοκυκλωμάτων είτε ως μοριακό καλώδιο [1]. Επιπλέον, η μεταφορά φορτίου μέσω του DNA ενδεχομένως να παίζει σημαντικό ρόλο στη βιολογία καθώς μπορεί να αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της καρκινογένεσης και της ματαλλαξιγένεσης [2], [3].

Σε αυτό το σημείο θα περιγράψουμε, εν συντομία, τη δομή, τη σύσταση και τις βασικές ιδιότητες του DNA. Το DNA λοιπόν, είναι μια μεγαλομοριακή ένωση, ένα γραμμικό πολυμερές νουκλεοτιδίων. Η μορφή του μορίου του DNA διαμορφώνεται από δύο επιμήκεις πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες, οι οποίες καθώς συστρέφονται σχηματίζουν μία έλικα. Κάθε νουκλεοτίδιο αποτελείται από μια οργανική αζωτούχο βάση, **αδενίνη (A)**, **γουανίνη (G)**, **θυμίνη (T)** ή **κυτοσίνη (C)** (Σχήμα 1), ένα πεντανθρακικό σάκχαρο (δεοξυριβόζη) κι ένα φωσφορικό οξύ. Οι βάσεις του DNA είναι αυτές που μεταφέρουν τη γενετική πληροφορία (γονιδίωμα) ενώ το σάκχαρο και η φωσφορική ομάδα έχουν δομικό ρόλο. Από τις τέσσερις αζωτούχες βάσεις, οι δύο πρώτες (A και G) κατατάσσονται στις πουρίνες, ενώ οι δύο τελευταίες (T και C) κατατάσσονται στις πυριμιδίνες. Η A (G) είναι συμπληρωματική της T(C), δηλαδή τα δύο πιθανά ζεύγη βάσεων είναι τα A-T και G-C. Οι δύο βάσεις που συγκροτούν ένα ζεύγος βάσεων συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου (δύο για το ζεύγος A-T και τρεις για το ζεύγος G-C).



Σχήμα 1: Η ατομική δομή των αζωτούχων βάσεων του DNA.

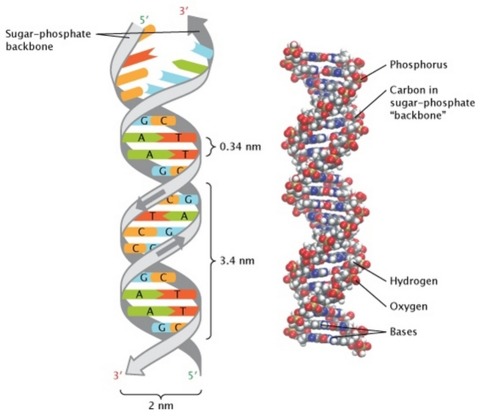
Η υδροξυλομάδα του άνθρακα-3 του σακχάρου αλληλεπιδρά με το οξυγόνο του φωσφορικού οξέος που βρίσκεται στον άνθρακα-5 του επόμενου νουκλεοτιδίου, σχηματίζοντας έναν φωσφοδιεστερικό δεσμό. Η ακολουθία αυτών των φωσφοδιεστερικών δεσμών είναι αυτή που συγκροτεί τον σκελετό του DNA. Για το λόγο αυτό, λέγεται ότι η αλυσίδα του DNA χαρακτηρίζεται από χημική κατευθυντικότητα $5' - 3'$ (πέντε προς τρία) (Σχήμα 2).



Σχήμα 2: Η δομή του DNA. Η κατευθυντικότητα της αλυσίδας καθορίζεται από τις θέσεις όπου σχηματίζονται οι φωσφοδιεστερικοί δεσμοί.

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με το B-DNA (Σχήμα 3). Το B-DNA αποτελεί τη μορφή που παίρνει το DNA όταν είναι πλήρως ενυδατωμένο. Σε αυτή την μορφή απαντάται πιο συχνά στη φύση. Από άποψη δομής πρόκειται για μια δεξιόστροφη ελικοειδή κλίμακα, σε κάθε στροφή της οποίας υπάρχουν κατά μέσο όρο 10 ζεύγη βάσεων. Η γωνία στρέψης της, εν λόγω, έλικας είναι περίπου 36^o, ενώ το βήμα της είναι 34 Å. Άρα, η αξονική απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων είναι 3.4 Å. Ο άξονας της έλικας διαπερνά το κέντρο κάθε ζεύγους βάσεων και τα ζεύγη βάσεων είναι στοιβαγμένα σχεδόν κάθετα προς αυτόν [4].

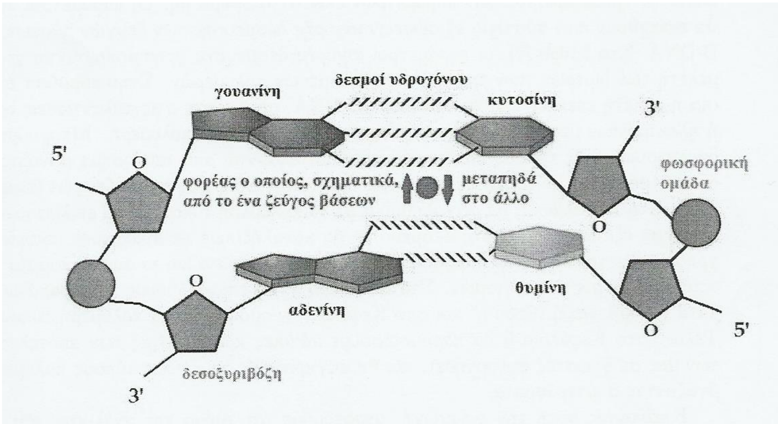
Η μεταφορά φορτίου κατά μήκος της διπλής έλικας του B-DNA μπορεί να περιγραφεί με τουλάχιστον δύο διαφορετικούς τρόπους. Δύο από τους τρόπους που μπορεί να περιγραφεί η προαναφερθείσα μεταφορά φορτίου είναι εφαρμόζοντας το **Μοντέλο Ισχυρής Δέσμευσης** σε μια αλυσίδα, οι μεμονωμένες θέσεις της οποίας είναι



Σχήμα 3: Το B-DNA

είτε (1) τα **ζεύγη βάσεων** είτε (2) οι **ξεχωριστές βάσεις** [5]. Οι απαραίτητες παράμετροι γι΄ αυτού του είδους την περιγραφή είναι οι επιτόπιες ενέργειες είτε (1) των ζευγών βάσεων είτε (2) των μεμονωμένων βάσεων και οι παράμετροι μεταπήδησης μεταξύ είτε (1) των διαδοχικών ζευγών βάσεων είτε (2) των γειτονικών βάσεων [γειτονικές βάσεις μπορεί να είναι: οι διαδοχικές βάσεις της ίδιας αλυσίδας, οι συμπληρωματικές βάσεις ενός ζεύγους βάσεων και οι διαγώνιες βάσεις στις απέναντι αλυσίδες δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων]. Οι παράμετροι αυτές, οι οποίες λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία, χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της χωρικής και χρονικής εξέλιξης των ηλεκτρονίων και των οπών μέσα σε ένα τμήμα DNA το οποίο αποτελείται από N ζεύγη βάσεων. Προς τούτο, έχουμε να επιλύσουμε ένα σύστημα (1) N ή (2) $2N$ συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων. Στην παρούσα εργασία θα μελετήσουμε την περιγραφή της μεταφοράς φορτίου σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Στο Σχήμα 4 φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση ενός διμερούς DNA καθώς και της μεταφοράς (μεταπήδησης) ενός φορέα (οπής/ηλεκτρονίου) μεταξύ των δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων του διμερούς.

Τέλος, όσον αφορά τη δομή της εργασίας στο Κεφάλαιο 1, θα παρουσιάσουμε το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο για την κβαντομηχανική μελέτη της μεταφοράς ενός επιπλέον φορέα σε πολυμερή DNA στα πλαίσια του μοντέλου της Ισχυρής Δέσμευσης (Tight- Binding Model). Ο προσδιορισμός των παραμέτρων που χρησιμοποιούμε σε όλη την έκταση της εργασίας έχει γίνει στο άρθρο [5]. Μπορούμε να διακρίνουμε τρεις τύπους πολυμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή ή διμερή και αυτά είναι τα πολυμερή τύπου α΄, τύπου β΄ και τύπου γ΄. Στο Κεφάλαιο 2, θα ασχοληθούμε με τα πολυμερή τύπου α΄, θα ξεκινήσουμε μελετώντας το χρονοανεξάρτητο πρόβλημα εξάγοντας τα ενεργειακά ιδιοφάσματα και τις πυκνότητες καταστάσεων (D.O.S.)



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση της μεταπήδησης ενός φορέα μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων, Αδενίνης - Θυμίνης (AT, κάτω) και Γουανίνης - Κυτοσίνης (GC, άνω)

των εν λόγω πολυμερών. Στη συνέχεια, θα μελετήσουμε το χρονοεξαρτημένο πρόβλημα της μεταφοράς ενός επιπλέον φορέα μελετώντας τις πιθανότητες μετάβασης του φορέα μεταξύ των μονομερών που απαρτίζουν το πολυμερές, θα μελετήσουμε επίσης κάποια άλλα χαρακτηριστηκά μεγέθη της μεταφοράς όπως ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς (k) και τέλος θα ασχοληθούμε και με τα φάσματα Fourier των συχνοτήτων μεταφοράς. Στο Κεφάλαιο 3, θα επαναλάβουμε τα παραπάνω για την περίπτωση των πολυμερών τύπου β΄ και στο Κεφάλαιο 4, για τα πολυμερή τύπου γ΄. Στο Κεφάλαιο 5, θα παρουσιάσουμε κάποιες προσαρμογές των αριθμητικών αποτελεσμάτων μας σε γνωστές μαθηματικές συναρτήσεις συγκρίνοντας παράλληλα τους τρεις τύπους πολυμερών που αναφέραμε παραπάνω.

Κεφάλαιο 1

ΘΕΩΡΙΑ-ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΙΣΧΥΡΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ (Tight-Binding Model) ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΤΟ DNA

1.1 π μοριακή δομή των βάσεων του DNA

Στην ενότητα αυτή θα παρουσιάσουμε τη μέθοδο του Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO), η οποία θα χρησιμοποιηθεί για την παριγραφή της π ηλεκτρονικής δομής των τεσσάρων αζωτούχων βάσεων του DNA, δηλαδή των G, C, A και T. Η μέθοδος που παρουσιάζεται εδώ βρίσκεται κάπως συντομότερη στο άρθρο [8]. Οι βάσεις του DNA είναι επίπεδα οργανικά μόρια που συνδέονται μέσω υβριδισμού sp^2, ενώ τα άτομα τους έχουν τα p_z τροχιακά τους κάθετα στο μοριακό επίπεδο. Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αυτά τα ατομικά τροχιακά δημιουργούν π μοριακά τροχιακά. Η μέθοδος LCAO μας δίνει μια προσέγγιση για τον προσδιορισμό της π μοριακής δομής. Στην απλούστερη μορφή της, η π μονοηλεκτρονική μοριακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να προσεγγιστεί ως εξής:

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

Ο δείκτης i δηλώνει άθροιση πάνω σε όλα τα άτομα (N το πλήθος) που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια σε μια 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 $\Psi^b(\mathbf{r})$ στο i-στό άτομο είναι $|c_i|^2$, ενώ με $p_{z,i}(\mathbf{r})$ συμβολίζουμε το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό.

Η μοριακή κυματοσυνάρτηση ικανοποιεί την εξίσωση του Schrödinger:

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

όπου E^b: η ιδιοτιμή της ενέργειας της βάσης.

Αντικαθιστούμε την (1.1) στην (1.2) και παίρνουμε:

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

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

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

Τα p_z τροχιακά είναι ισχυρά δεσμευμένα στα άτομα. Επομένως, τα p_z τροχιακά διαφορετικών ατόμων είναι αρκετά μακριά ώστε η επικάλυψή τους προσεγγιστικά να μηδενίζεται. Έτσι, έχουμε:

$$\sum_{i=1}^{N} c_i \int d\mathbf{r} p^*_{z,j}(\mathbf{r})\hat{H}^b p_{z,i}(\mathbf{r}) = E^b\sum_{i=1}^{N} c_i\delta_{ji}$$

Θέτοντας $\int d\mathbf{r} p^*_{z,j}(\mathbf{r})\hat{H}^b p_{z,i}(\mathbf{r}) = H^b_{ji}$, καταλήγουμε στη σχέση:

$$\sum_{i=1}^{N}(H^b_{ji} - E^b\delta_{ji})c_i = 0 \tag{1.3}$$

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 διαγωνοποίηση του $N \times N$ πίνακα της Χαμιλτονιανής με στοιχεία μήτρας τα H_{ij}.

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων μήτρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που αναφέρεται στο άρθρο [8]. Εκεί, τα διαγώνια στοιχεία μήτρας $H^b_{ii} \equiv \varepsilon_i$ προσδιορίζονται εμπειρικά, μετά από μια σειρά προσομοιώσεων της ηλεκτρονικής δομής ποικίλων μορίων. Οι τιμές που προκύπτουν είναι $\varepsilon_{\mathrm{C}} = -6.7$ eV για τα άτομα άνθρακα, $\varepsilon_{\mathrm{N}_2} = -7.9$ eV γι τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν ένα p_z ηλεκτρόνιο (που έχουν, δηλαδή, αριθμό σύνταξης 2), $\varepsilon_{\mathrm{N}_3} = -10.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν δύο p_z ηλεκτρόνια (που έχουν, δηλαδή, αριθμό σύνταξης 3) και $\varepsilon_{\mathrm{O}} = -11.8$ eV για τα άτομα οξυγόνου. Όσον αφορά τα μη διαγώνια στοιχεία μήτρας, αυτά είναι μηδενικά στην περίπτωση που οι δείκτες i και j αναφέρονται σε άτομα που δεν συνδέονται άμεσα, ενώ σε αντίθετη περίπτωση χρησιμοποιείται ο τύπος του Harrison [9]:

$$H^b_{ij} = V_{pp\pi} = -0.63\frac{\hbar^2}{md^2}, \tag{1.4}$$

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

Η διαγωνοποίηση της Χαμιλτονιανής δίνει τα N μοριακα τροχιακά και τις ιδιοενέργειές τους. Τα τροχιακά καταλαμβάνονται από δύο ηλεκτρόνια το καθένα, εκκινώντας από το χαμηλότερο ενεργειακά και προχωρώντας προς τα υψηλότερα, μέχρι να φτάσουμε στο σύνολο των διαθέσιμων p_z ηλεκτρονίων. Το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ονομάζεται π HOMO και είναι το $\Psi^b_H(\mathbf{r})$, ενώ το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) ονομάζεται π LUMO και είναι το $\Psi^b_L(\mathbf{r})$.

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

Όσον αφορά τον προσδιορισμό των HOMO και LUMO κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσεων του B-DNA, θα ακολουθήσουμε μια διαφορετική διαδικασία (η μέθοδος που περιγράφεται εδώ βρίσκεται κάπως συντομότερη στο άρθρο [5].) Αυτό συμβαίνει διότι οι δύο βάσεις που συγκροτούν ένα ζεύγος βάσεων (G και C ή A και T) συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου (τρεις και δύο αντίστοιχα). Το μήκος των δεσμών υδρογόνου είναι περίπου 3 Å, δηλαδή μεγαλύτερο από το τυπικό μήκος ενός ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων μιας βάσης (περίπου 1.3 - 1.5 Å). Με άλλα λόγια, το ζεύγος βάσεων δεν θεωρείται ως μόριο αλλά ως δύο παρακείμενα μόρια με ηλεκτρονιακή επικάλυψη. Ωστόσο, εξακολουθούμε να χρησιμοποιούμε τους όρους HOMO και LUMO, εννοώντας τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα το υψηλότερο ενεργειακά κατειλημμένο τροχιακό και το χαμηλότερο ενεργειακά μη κατειλημμένο τροχιακό του μοριακού συμπλέγματος. Υποθέτουμε ότι οι κυματοσυναρτήσεις αυτές περιγράφουν μια εισηγμένη οπή ή αντίστοιχα ηλεκτρόνιο στο ζεύγος βάσεων. Στη συνέχεια, θα ακολουθήσουμε μια προσέγγιση Γραμμικού Συνδυασμού Μοριακών Τροχιακών (Linear Combination of Molecular Orbitals, LCMO) για να προσδιορίσουμε τις HOMO και LUMO καταστάσεις των ζευγών βάσεων.

Στην περίπτωσή μας, η HOMO/LUMO (H/L) κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων θα είναι:

$$\Psi^{bp}_{H/L}(\mathbf{r}) = \mathcal{C}_1 \; \Psi^{b(1)}_{H/L}(\mathbf{r}) \; + \; \mathcal{C}_2 \; \Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r}), \tag{1.5}$$

όπου $\Psi^{b(1)}_{H/L}(\mathbf{r})$, $\Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r})$ τα αντίστοιχα HOMO/LUMO τροχιακά των βάσεων των κλώνων (1) και (2) που συγκροτούν το ζεύγος βάσεων, όπως στην εξίσωση (1.1).

Η εξίσωση (1.5) ικανοποιεί την εξίσωση του Schrödinger:

$$\hat{H}^{bp} \; \Psi^{bp}_{H/L}(\mathbf{r}) = E^{bp}_{H/L} \; \Psi^{bp}_{H/L}(\mathbf{r}), \tag{1.6}$$

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

Αντικαθιστώντας την (1.5) στην (1.6), έχουμε:

$$\hat{H}^{bp} \; [\mathcal{C}_1 \; \Psi^{b(1)}_{H/L}(\mathbf{r}) \; + \; \mathcal{C}_2 \; \Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r})] = E^{bp}_{H/L} \; [\mathcal{C}_1 \; \Psi^{b(1)}_{H/L}(\mathbf{r}) \; + \; \mathcal{C}_2 \; \Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r})] \tag{1.7}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε την (1.7) από αριστερά με $\Psi^{b(1)*}_{H/L}(\mathbf{r})$, θα γίνει:

$$\begin{gathered}
\mathcal{C}_1 \; \Psi^{b(1)*}_{H/L}(\mathbf{r}) \; \hat{H}^{bp} \; \Psi^{b(1)}_{H/L}(\mathbf{r}) \; + \mathcal{C}_2 \; \Psi^{b(1)*}_{H/L}(\mathbf{r}) \; \hat{H}^{bp} \; \Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r}) = \\
E^{bp}_{H/L} \, \mathcal{C}_1 \; \Psi^{b(1)*}_{H/L}(\mathbf{r}) \; \Psi^{b(1)}_{H/L}(\mathbf{r}) \; + \; E^{bp}_{H/L} \, \mathcal{C}_2 \; \Psi^{b(1)*}_{H/L}(\mathbf{r}) \; \Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r}) \; \Longrightarrow \\
\mathcal{C}_1 \; \int d\mathbf{r} \; \Psi^{b(1)*}_{H/L}(\mathbf{r}) \; \hat{H}^{bp} \; \Psi^{b(1)}_{H/L}(\mathbf{r}) \; + \mathcal{C}_2 \; \int d\mathbf{r} \; \Psi^{b(1)*}_{H/L}(\mathbf{r}) \; \hat{H}^{bp} \; \Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r}) = \\
E^{bp}_{H/L} \, \mathcal{C}_1 \; \int d\mathbf{r} \; \Psi^{b(1)*}_{H/L}(\mathbf{r}) \; \Psi^{b(1)}_{H/L}(\mathbf{r}) \; + E^{bp}_{H/L} \, \mathcal{C}_2 \; \int d\mathbf{r} \; \Psi^{b(1)*}_{H/L}(\mathbf{r}) \; \Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r})
\end{gathered} \tag{1.8}$$

Ο τελευταίος όρος της εξίσωσης (1.8) μηδενίζεται λόγω ισχυρής δέσμευσης. Αυτό συμβαίνει, διότι έχουμε υποθέσει ότι τα p_z τροχιακά διαφορετικών ατόμων είναι ορθογώνια μεταξύ τους:

$$\int d\mathbf{r} \; c^{H/L*}_{j(1)} p^{(1)*}_{z,j} c^{H/L}_{i(2)} p^{(2)}_{z,i} = 0. \tag{1.9}$$

Μια επιπλέον υπόθεση που μπορούμε να κάνουμε είναι η εξής:

$$\int d\mathbf{r}\ \Psi^{b(1)*}_{H/L}\ \hat{H}^{bp}\ \Psi^{b(1)}_{H/L} \approx \int d\mathbf{r}\ \Psi^{b(1)*}_{H/L}\ \hat{H}^{b}\ \Psi^{b(1)}_{H/L}\ \equiv E^{b(1)}, \tag{1.10}$$

καθώς ο όρος αναφέρεται σε φορείς που είναι εντοπισμένοι στην ίδια βάση.

Τέλος, μπορούμε να θέσουμε

$$t_{H/L} = \int d\mathbf{r}\ \Psi^{b(1)*}_{H/L}(\mathbf{r})\ \hat{H}^{bp}\ \Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r}). \tag{1.11}$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (1.10) και (1.11) στην (1.8), καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$E^{b(1)}_{H/L}\,\mathcal{C}_1 +\ t_{H/L}\,\mathcal{C}_2 = E^{bp}_{H/L}\,\mathcal{C}_1 \tag{1.12}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε την (1.7) από αριστερά με $\Psi^{b(2)*}_{H/L}(\mathbf{r})$ και ακολουθήσουμε την ίδια ακριβώς διαδικασία με πριν, θα καταλήξουμε στην εξίσωση:

$$t^{*}_{H/L}\,\mathcal{C}_1 +\ E^{b(2)}_{H/L}\,\mathcal{C}_2 = E^{bp}_{H/L}\,\mathcal{C}_2 \tag{1.13}$$

Το ολοκλήρωμα επικάλυψης $t_{H/L} = \int d^3r\ \Psi^{b(1)*}_{H/L}\ \hat{H}^{bp}\ \Psi^{b(2)}_{H/L}$, το οποίο αποτελεί την παράμετρο μεταφοράς ενός φορέα (οπής/ηλεκτρονίου) από τη μία συνιστώσα του ζεύγους βάσεων στην άλλη, ισούται με:

$$t_{H/L} = \sum_{i=1}^{N_1}\sum_{j=1}^{N_2} c^{H/L\,*}_{j(1)}\ c^{H/L}_{i(2)}\ V_{ij}, \tag{1.14}$$

όπου

$$V_{ij} = \int d^3r\ p^{(1)^*}_{z,j}(\mathbf{r})\ H^{bp}\ p^{(2)}_{z,i}(\mathbf{r}). \tag{1.15}$$

Από τη στιγμή που οι κυματοσυναρτήσεις των βάσεων $\Psi^{b}(\mathbf{r})$ είναι πραγματικές, προκύπτει ότι οι συντελεστές c_i της εξίσωσης (1.1) είναι επίσης πραγματικοί. Συνεπώς, από τις εξισώσεις (1.14) και (1.15), το ίδιο ισχύει και για τα ολοκληρώματα επικάλυψης $t_{H/L}$, δηλαδή, $t^{*}_{H/L} = t_{H/L}$.

Οπότε, καταλήγουμε στο ακόλουθο σύστημα εξισώσεων:

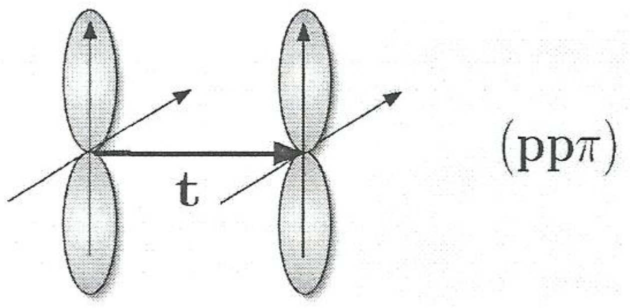
$$\begin{aligned} E^{b(1)}_{H/L}\,\mathcal{C}_1 &\ + t_{H/L}\,\mathcal{C}_2 &= E^{bp}_{H/L}\,\mathcal{C}_1 \\ t_{H/L}\,\mathcal{C}_1 &\ + E^{b(2)}_{H/L}\,\mathcal{C}_2 &= E^{bp}_{H/L}\,\mathcal{C}_2\ . \end{aligned} \tag{1.16}$$

Τα στοιχεία μήτρας V_{ij} μπορούν να εξαχθούν από την έκφραση Slater-Koster [10], [11]:

$$V_{ij} = V_{pp\sigma} \sin^2\phi + V_{pp\pi} \cos^2\phi, \tag{1.17}$$

όπου ϕ η γωνία που σχηματίζεται από τη γραμμή που ενώνει τα άτομα i και j και το επίπεδο που βρίσκεται κάθετα στα p_z τροχιακά (δηλαδή το επίπεδο των βάσεων). Για τα άτομα που ανήκουν σε διαφορετικές βάσεις μέσα σε ένα ζεύγος βάσεων, δηλαδή για την περίπτωση που μελετάμε σε αυτή την ενότητα, ισχύει $\phi = 0$ και άρα

$$V_{ij} = V_{pp\pi} \tag{1.18}$$



Σχήμα 1.1

Για τα γειτονικά άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, τα στοιχεία μήτρας $V_{pp\pi}$ είναι αυτά που δίνονται από τον τύπο του Harrison [9] [βλ. εξίσωση (1.4)]. Ωστόσο, ο τύπος του Harrison ισχύει μόνο για διατομικές αποστάσεις της τάξης του ομοιοπολικού δεσμού.

Για μεγαλύτερες διατομικές αποστάσεις, όπως για παράδειγμα οι αποστάσεις μεταξύ ατόμων που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, ο τύπος του Harrison ($\propto 1/d^2$) αντικαθίσταται από μια εκθετικά φθίνουσα έκφραση της μορφής [12,13]

$$V_{pp\pi} = A e^{-\beta(d-d_0)}. \tag{1.19}$$

Οι σταθερές A και β θα προκύψουν από τις παρακάτω απαιτήσεις:

(α) Η τυπική απόσταση ομοιοπολικού δεσμού d_0 της έκφρασης (1.19) πρέπει να συμπίπτει με αυτήν που προκύπτει από τον τύπο του Harrison [εξίσωση (1.4)], δηλαδή:

$$A = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d_0^2} \tag{1.20}$$

(β) Οι τιμές της έκφρασης (1.19) πρέπει να συμπείπτουν με αυτές που προκύπτουν από τον τύπο του Harrison [εξίσωση (1.4)], δηλαδή:

$$Ae^{-\beta(d-d_0)} = -0.63\frac{\hbar^2}{md^2} \overset{(1.20)}{\Longrightarrow} -0.63\frac{\hbar^2}{md_0^2}e^{-\beta(d-d_0)} = -0.63\frac{\hbar^2}{md^2} \Longrightarrow$$

$$(\frac{d_0}{d})^2 = e^{-\beta(d-d_0)} \tag{1.21}$$

(γ) Η παράγωγος της έκφρασης (1.19) ως προς d για την τιμή d_0 πρέπει να συμπίπτει με αυτήν που προκύπτει από τον τύπο του Harrison (εξίσωση1.4), δηλαδή:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial d}(Ae^{-\beta(d-d_0)})|_{d=d_0} =& \frac{\partial}{\partial d}(-0.63\frac{\hbar^2}{md^2})|_{d=d_0} \Longrightarrow \\
-\beta Ae^{-\beta(d-d_0)}|_{d=d_0} =& 2\times 0.63\frac{\hbar^2}{md^3}|_{d=d_0} \overset{(1.20)}{\Longrightarrow} \\
0.63\beta\frac{\hbar^2}{md_0^2}e^{-\beta(d-d_0)}|_{d=d_0} =& 2\times 0.63\frac{\hbar^2}{md^3}|_{d=d_0} \Longrightarrow \\
\beta =& \frac{2}{d_0}
\end{aligned} \tag{1.22}$$

Έχοντας πλέον προσδιορίσει τις σταθερές A και β, επιλέγουμε $d_0 = 1.35$ Å. Η απόσταση αυτή είναι μια τυπική απόσταση ομοιοπολικού δεσμού μέσα σε μια βάση.

Χρησιμοποιώντας τη σχέση (1.19) για τα στοιχεία μήτρας V_{ij} (καθώς για τα άτομα των διαφορετικών βάσεων μέσα στο ίδιο ζεύγος βάσεων $V_{ij} = V_{pp\pi}$, δηλαδή $\phi = 0$) και τους συντελεστές $c_i^{H/L}$ των καταστάσεων HOMO/LUMO των βάσεων (όπως προσδιορίστηκαν στην προηγούμενη ενότητα) καταλήγουμε, μέσω της εξίσωσης (1.14), στον προσδιορισμό των ολοκληρωμάτων $t_{H/L}$. Οι ποσότητες $E_{H/L}^{b(1)}$ και $E_{H/L}^{b(2)}$ του συστήματος εξισώσεων (1.16) είναι οι HOMO και LUMO ιδιοενέργειες των αντίστοιχων βάσεων. Συνεπώς το 2×2 σύστημα των εξισώσεων (1.16) μπορεί να επιλυθεί αναλυτικά για τον προσδιορισμό των $\mathcal{C}_1$, $\mathcal{C}_2$. Ως HOMO (LUMO) του ζεύγους βάσεων θεωρούμε την υψηλότερη (χαμηλότερη) ενεργειακά λύση του 2×2 συστήματος των εξισώσεων (1.16). Η ποσότητα E_H^{bp} (E_L^{bp}) είναι η αντίστοιχη HOMO (LUMO) ιδιοενέργεια. Η HOMO (LUMO) κυματοσυνάρτηση προσδιορίζεται μέσω των συντελεστών $\mathcal{C}_1$ και $\mathcal{C}_2$ της σχέσης (1.5).

Κλείνοντας αυτήν την ενότητα, σημειώνουμε για μετέπειτα χρήση ότι, εκκινώντας από την εξίσωση (1.1), η κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων (1.5) μπορεί να γραφεί και με έναν άλλον, ισοδύναμο τρόπο. Από την (1.1) παίρνουμε:

$$\Psi^{b(1)}_{H/L}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_1} c_i p_{z,i}(\mathbf{r}) \text{ για τη βάση του κλώνου 1, ενώ}$$
$$\Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_2} c_i p_{z,i}(\mathbf{r}) \text{ για τη βάση του κλώνου 2.}$$

Πολλαπλασιάζοντας τις $\Psi^{b(1)}_{H/L}(\mathbf{r})$ και $\Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r})$ με $\mathcal{C}_1$ και $\mathcal{C}_2$ αντίστοιχα, παίρνουμε τις σχέσεις:

$$\mathcal{C}_1\Psi^{b(1)}_{H/L}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_1} \mathcal{C}_1 c_i p_{z,i}(\mathbf{r}) \text{ και } \mathcal{C}_2\Psi^{b(2)}_{H/L}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_2} \mathcal{C}_2 c_i p_{z,i}(\mathbf{r}).$$

Αθροίζοντας κατά μέλη καταλήγουμε στη σχέση:

$$\Psi^{bp}_{H/L}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} C_i^{H/L} p_{z,i}(\mathbf{r}). \tag{1.23}$$

Το άθροισμα σε όλα τα άτομα (N το πλήθος) του ζεύγους βάσεων που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στους π δεσμούς (για το ζεύγος) A-T $N = 18$, ενώ για το ζεύγος G-C $N = 19$).

1.3 Προσδιορισμός των παραμέτρων ισχυρής δέσμευσης για τη μεταφορά φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Οι HOMO και LUMO ενέργειες των βάσεων (ή των ζευγών βάσεων για εμάς), καθώς και οι παράμετροι μεταφοράς $t_{H/L}$ μεταξύ των διαδοχικών βάσεων (ή ζευγών βάσεων), όπως προσδιορίστηκαν παραπάνω, δίνουν μια εκτίμηση των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στα διάφορα μοντέλα ισχυρής δέσμευσης τα οποία περιγράφουν τη μεταφορά φορτίου κατά μήκος του DNA. Τα φαινομενολογικά μοντέλα αυτού του τύπου καθιστούν δυνατές προσομοιώσεις μεγαλύτερης κλίμακας. Στην ενότητα αυτή θα εξετάσουμε τις παραπάνω παραμέτρους σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Η μέθοδος που περιγράφεται εδώ βρίσκεται στο άρθρο [5]. Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση που οι φορείς είναι λίγο πολύ εντοπισμένοι σε μια θέση, αυτή η περιγραφή και οι παράμετροι που προκύπτουν είναι έγκυρες. Σημειώνουμε επίσης ότι εξετάζεται η περίπτωση της μεταφοράς μιας μόνον οπής ή ενός μόνον ηλεκτρονίου και όχι πολυσωματιδιακά φαινόμενα.

Εάν 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 τη μέθοδο της ισχυρής δέσμευσης, να παραγάγουμε μια περιγραφή της μεταφοράς φορτίου στα διαδοχικά ζεύγη βάσεων $\ldots, \mu-1, \mu, \mu+1, \ldots$ της διπλής έλικας του DNA (N το πλήθος).

Στην εν λόγω προσέγγιση, η χρονοεξαρτώμενη κυματοσυνάρτηση ενός φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου) σε ολόκληρο το μακρομόριο (DNA) θεωρείται ως γραμμικός συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσεων με χρονοεξαρτώμενους συντελεστές:

$$\Psi_{H/L}^{DNA}(\mathbf{r},t) = \sum_{\mu} A_{\mu}(t)\ \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}), \tag{1.24}$$

όπου $\Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r})$ είναι η HOMO/LUMO κυματοσυνάρτηση του μ-οστού ζεύγους βάσεων. Το τετράγωνο του μέτρου των χρονοεξαρτώμενων συντελεστών, $|A_{\mu}(t)|^2$, είναι η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα στο μ-οστό ζεύγος βάσεων τη χρονική στιγμή t. Το άθροισμα εκτείνεται σε όλα τα ζεύγη βάσεων του εξεταζόμενου μορίου DNA.

Η $\Psi_{H/L}^{DNA}(\mathbf{r},t)$ θα ικανοποιεί τη χρονοεξαρτώμενη εξίσωση του Schrödinger[1]

[1] Η Χαμιλτονιανή του μακρομορίου του DNA στο μοντέλο του σύρματος (wire model) που μελετάμε στην παρούσα εργασία, είναι:

$$\hat{H}_{wire}^{DNA} = \sum_{\mu=1}^{N} E^{bp(\mu)}|\mu><\mu| + \sum_{\mu=1}^{N-1} t^{bp(\mu;\mu+1)}|\mu><\mu+1| + \sum_{\mu=2}^{N} t^{bp(\mu;\mu-1)}|\mu><\mu-1|$$

για την περίπτωση που έχουμε πολυμερή με ανοικτά άκρα, ενώ για πολυμερή με κλειστά άκρα (κυκλικά) όλα τα αθροίσματα θα είναι από $\mu = 1$ έως N. Στη γραφή της Χαμιλτωνιανής έχουμε κάνει χρήση του συμβολισμού Dirac σύμφωνα με τον οποίο το *ket* $|\mu>$ δηλώνει την κατάσταση παρουσίας ενός φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου) στο μ-στό ζεύγος βάσεων του πολυμερούς και η αναπαράσταση αυτών των αφηρημένων καταστάσεων στο χώρο των θέσεων δίνει τις κυματοσυναρτήσεις που χρησιμοποιούμε στο κείμενο, δηλαδή ισχύει:

$$<\mathbf{r}|\mu>= \mathbf{\Psi^{bp(\mu)}}(\mathbf{r})$$

$$<\mathbf{r}|\mu+\mathbf{1}>= \mathbf{\Psi^{bp(\mu+1)}}(\mathbf{r})$$

$$<\mathbf{r}|\mu-\mathbf{1}>= \mathbf{\Psi^{bp(\mu-1)}}(\mathbf{r})$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_{H/L}^{DNA}}{\partial t} = \hat{H}^{DNA} \Psi_{H/L}^{DNA} \tag{1.25}$$

Αντικαθιστούμε την (1.24) στην (1.25):

$$\begin{aligned}
& i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_\mu(t)}{dt} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} A_\mu(t) \; \hat{H}^{DNA} \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) \implies \\
& i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_\mu(t)}{dt} \; \int d\mathbf{r} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu')\star}(\mathbf{r}) \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) = \\
& \sum_{\mu} A_\mu(t) \; \int d\mathbf{r} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu')\star}(\mathbf{r}) \; \hat{H}^{DNA} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{1.26}$$

Από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, προκύπτει ότι $\int d\mathbf{r} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu')\star}(\mathbf{r}) \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) = \delta_{\mu'\mu}$. Συνεπώς:

$$\begin{aligned}
& i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_\mu(t)}{dt} \; \delta_{\mu'\mu} = A_{\mu'}(t) \; \int d\mathbf{r} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu')\star}(\mathbf{r}) \; \hat{H}^{DNA} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu')}(\mathbf{r}) + \\
& \sum_{\mu \neq \mu'} A_\mu(t) \int d\mathbf{r} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu')\star}(\mathbf{r}) \; \hat{H}^{DNA} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{1.27}$$

Όμως, και πάλι στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης, μπορούμε να κάνουμε την υπόθεση ότι

$$\int d\mathbf{r} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \; \hat{H}^{DNA} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu')}(\mathbf{r}) \approx \int d\mathbf{r} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \; \hat{H}^{bp} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu')}(\mathbf{r}) \equiv E_{H/L}^{bp(\mu')}, \tag{1.28}$$

(όπου $E_{H/L}^{bp(\mu')}$ είναι η HOMO/LUMO ενέργεια του ζεύγους βάσεων, όπως αυτή προσδιορίστηκε στην προηγούμενη ενότητα), καθώς ο όρος αναφέρεται σε φορείς που είναι εντοπισμένοι στο ίδιο ζεύγος βάσεων. Επίσης, θέτουμε

$$t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)} = \int d\mathbf{r} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu')\star}(\mathbf{r}) \; \hat{H}^{DNA} \; \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}). \tag{1.29}$$

Αντικαθεστώντας τις (1.28) και (1.29) στην (1.26), καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$i\hbar \frac{dA_{\mu'}(t)}{dt} = A_{\mu'}(t) \; E_{H/L}^{bp(\mu')} + \sum_{\mu \neq \mu'} A_\mu(t) \; t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}. \tag{1.30}$$

Τέλος, θεωρώντας πως τα ολοκληρώματα επικάλυψης $t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}$ είναι μη μηδενικά μόνο για τα άμεσα γειτονικά ζεύγη βάσεων, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η χρονοεξαρτώμενοι συντελεστές $A_{\mu'}(t)$ υπακούν στις **εξισώσεις ισχυρής δέσμευσης**:

$$i\hbar\frac{dA_\mu}{dt} = E_{H/L}^{bp(\mu)}A_\mu + t_{H/L}^{bp(\mu,\mu-1)}A_{\mu-1} + t_{H/L}^{bp(\mu,\mu+1)}A_{\mu+1}. \tag{1.31}$$

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

Τώρα, όσον αφορά τις παραμέτρους μεταφοράς $t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}$, θα ισχύει [2]:

$$t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)} = \int d\mathbf{r}\ \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r})\ \hat{H}^{DNA}\ \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) \overset{(1.23)}{\Longrightarrow}$$

$$t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)} = \sum_{i=1}^{N_\mu}\sum_{j=1}^{N_{\mu'}} C_{i(\mu')}^{H/L\,*}\ C_{j(\mu)}^{H/L}\ V_{ij}, \tag{1.32}$$

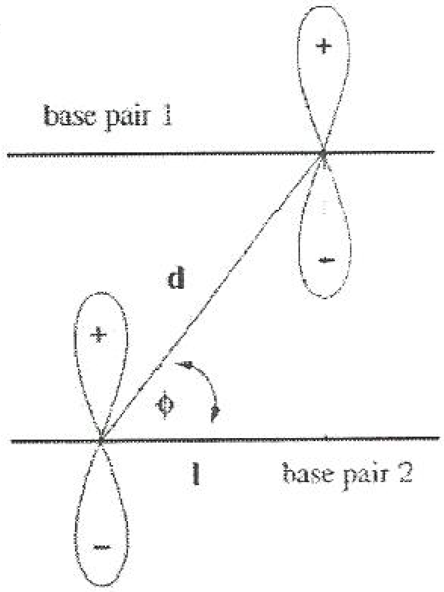
όπου μ, μ' τα γειτονικά ζεύγη βάσεων και

$$V_{ij} = \int d^3r\ p_z^{i(\mu')\star}(\mathbf{r})\ \hat{H}^{DNA}\ p_z^{j(\mu)}(\mathbf{r}). \tag{1.33}$$

Οι δείκτες i και j εκτείνονται στον συνολικό αριθμό ατόμων N_μ και $N_{\mu'}$ αντίστοιχα, που συνιστούν το κάθε ζεύγος βάσεων. Αυτό είναι ένα σημείο διαφοροποίησης από την εξίσωση (1.14), καθώς σε εκείνη την περίπτωση το άθροισμα εκτεινόταν στον συνολικό αριθμό ατόμων που συνιστούν τις αντίστοιχες βάσεις. Τα στοιχεία μήτρας V_{ij} της εξίσωσης (1.32) δίνονται από την ημιεμπειρική έκφραση Slater-Koster της εξίσωσης (1.17). όμως, τώρα θα είναι $\phi \neq 0$. Τα $V_{pp\pi}$ θα προκύψουν και πάλι από την εξίσωση (1.19). Όσον αφορά τα $V_{pp\sigma}$, θα προκύψουν και αυτά από την (1.19), με τη διαφορά ότι $A = 2.22\hbar^2/md_0^2$, όπως προκύπτει από τη σταθερά που εμφανίζεται στον αντίστοιχο τύπο του Harrison (βλ. σχέση 1.4) για τα $V_{pp\sigma}$ [9].

Η εξαγωγή των συντελεστών $C_i^{H/L}$ από τις κυματοσυναρτήσεις των ζευγών βάσεων στην Ενότητα 1.2 και των στοιχείων μήτρας V_{ij} από τη γεωμετρική δομή του DNA και τη διαδικασία που παρουσιάστηκε παραπάνω, επιτρέπει τον υπολογισμό

[2] Απόδειξη της σχέσης (1.32): $t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)} = \int d\mathbf{r}\ \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r})\ \hat{H}^{DNA}\ \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) \overset{(1.23)}{=} \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^{N'_\mu} C_{i(\mu')}^{H/L\,*} p_{z,i}^{(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \sum_{j=1}^{N_\mu} C_{j(\mu)}^{H/L} p_{z,j}^{(\mu)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N'_\mu}\sum_{j=1}^{N_\mu} C_{i(\mu')}^{H/L\,*} C_{j(\mu)}^{H/L} \int d\mathbf{r} p_{z,i}^{(\mu')*}(\mathbf{r})\hat{H}^{DNA} p_{z,j}^{(\mu)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N'_\mu}\sum_{j=1}^{N_\mu} C_{i(\mu')}^{H/L\,*} C_{j(\mu)}^{H/L} V_i j$.



Σχήμα 1.2

των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης $t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}$ [βλ. εξίσωση (1.32)], τα οποία εμφανίζονται ως παράμετροι στις εξισώσεις ισχυρής δέσμευσης (1.31). Επομένως, μπορούμε να υπολογίσουμε τις παραμέτρους ισχυρής δέσμευσης $E_{H/L}^{bp(\mu)}$ και $t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}$ και να τις χρησιμοποιήσουμε για να επιλύσουμε αριθμητικά το σύστημα εξισώσεων (1.31), προκειμένου να προσδιορίσουμε, μέσω των συντελεστών $A_\mu(t)$, τη χρονική εξέλιξη της μεταφοράς ενός φορτίου που διαδίδεται μέσω ενός οποιουδήποτε τμήματος DNA.

Για να αναπαραστήσουμε δύο διαδοχικά ζεύγη βάσεων, χρησιμοποιούμε τον συμβολισμό YX, σύμφωνα με την ακόλουθη σύμβαση:

$$\begin{array}{ccc} 5' & & 3' \\ \vdots & & \vdots \\ \mathrm{Y} & - & \mathrm{Y}_{\text{συμπ.}} \\ \mathrm{X} & - & \mathrm{X}_{\text{συμπ.}} \\ \vdots & & \vdots \\ 3' & & 5' \end{array}$$

Οι παράμετροι ισχυρής δέσμευσης (δηλαδή οι HOMO και LUMO επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και οι παράμετροι μεταφοράς μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων) έχουν υπολογιστεί από πολλούς συγγραφείς. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τις επιτόπιες ενέργειες $E_{H/L}^{bp}$ των δύο δυνατών ζευγών βάσεων, αυτές έχουν υπολογιστεί στα άρθρα [5] και [12] έως [18]. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές που υπολογίστηκαν στο άρθρο [5], όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1.

Όσον αφορά τις παραμέτρους μεταφοράς μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων, αυτές έχουν υπολογιστεί στα άρθρα [5], [11] και [19] έως [22]. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι, για τη μεταφορά οπών, οι παράμετροι ισχυρής δέσμευσης E_H^{bp} και t_H^{bp} θα πρέπει να ληφθούν **με αντίθετο πρόσημο** από αυτό που υπάρχει στους Πίνακες 1.1 και 1.2 [23].

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 επιτόπιες ενέργειες $E_{H/L}^{bp}$ των δύο δυνατών ζευγών βάσεων A-T και G-C που θα χρησιμοποιηθούν σε αυτήν την εργασία για την επίλυση του συστήματος εξισώσεων (1.31). Οι E_H^{bp} θα πρέπει να ληφθούν με αντίθετο πρόσημο από αυτό που απεικονίζεται στον πίνακα. 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 παράμετροι μεταφοράς μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων που θα χρησιμοποιηθούν σε αυτήν την εργασία για την απίλυση του συστήματος εξισώσεων (1.31), σε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς. Τα t_H^{bp} (t_L^{bp}) αναφέρονται στις οπές (ηλεκτρόνια) που μεταφέρονται μέσω των HOMO (LUMO) καταστάσεων. Τα t_H^{bp} θα πρέπει να ληφθούν με αντίθετο πρόσημο από αυτό που απεικονίζεται στον πίνακα. Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

1.4 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης των ζευγών βάσεων του B-DNA

Το σύστημα εξισώσεων (1.31) είναι ένα γραμμικό σύστημα διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης, το οποίο μπορεί να γραφεί στη μορφή (δηλαδή το σύστημα εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης είναι ισοδύναμο με τη διαφορική εξίσωση πρώτης τάξης πινάκων):

$$\dot{\vec{x}}(t) = \widetilde{\mathcal{A}}\vec{x}(t), \tag{1.34}$$

όπου $\widetilde{\mathcal{A}}$ είναι ένας $N \times N$ πίνακας, ανεξάρτητος της μεταβλητής t.

Το σύστημα αυτό μπορεί να επιλυθεί με τη μέθοδο των ιδιοανυσμάτων. Αναζητούμε λύσεις της μορφής:

$$\begin{aligned}
\vec{x}(t) = \vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} &\implies \\
\dot{\vec{x}}(t) = \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} &\implies \\
\widetilde{\mathcal{A}}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} = \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} &\implies \\
\widetilde{\mathcal{A}}\vec{v} = \tilde{\lambda}\vec{v}. &
\end{aligned} \tag{1.35}$$

(α) Αν ο πίνακας $\widetilde{\mathcal{A}}$ έχει N πραγματικές ιδιοτιμές με αντίστοιχα γραμμικώς ανεξάρτητα ιδιοανύσματα $\vec{v}_k, k = 1, 2, ..., N$, τότε το πρόβλημα ανάγεται στην επίλυση N εξισώσεων της μορφής:

$$(\widetilde{\mathcal{A}} - \tilde{\lambda}_k \mathrm{I})\vec{v}_k = 0. \tag{1.36}$$

Η γενική λύση του συστήματος είναι:

$$\vec{x}(t) = \sum_{k=1}^{N} c_k \vec{v}_k e^{\tilde{\lambda}_k t}, \tag{1.37}$$

όπου $c_k, k = 1, 2, ..., N$, σταθερές, $\tilde{\lambda}_k$ οι ιδιοτιμές και $\vec{v}_k$ τα ιδιοανύσματα.

(β) Εάν ο πίνακας $\widetilde{\mathcal{A}}$ έχει M πραγματικές και διακριτές ιδιοτιμές με $M < N$, τότε κάποιες από αυτές θα έχουν πολλαπλότητα μεγαλύτερη του 1. Έστω λοιπόν ότι η ιδιοτιμή $\tilde{\lambda}_r$ έχει πολλαπλότητα r και έστω p ο αριθμός των γραμμικώς ανεξάρτητων ιδιοανυσμάτων που σχετίζονται με την ιδιοτιμή αυτή. Η ποσότητα $d = r - p$ ονομάζεται έλλειμα της ιδιοτιμής $\tilde{\lambda}_r$. Αν $0 < d < r - 1$, η επίλυση του προβλήματος γίνεται αρκετά πολύπλοκη. Αν $d = 0$, το πρόβλημα ανάγεται στην περίπτωση (α). Αν $d = r - 1$ και το ιδιοάνυσμα που αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή $\tilde{\lambda}_r$ είναι το $\vec{v_1}$, τότε το πρόβλημα ανάγεται στην επίλυση $r - 1$ εξισώσεων της μορφής:

$$(\widetilde{\mathcal{A}} - \tilde{\lambda}_r \mathrm{I})\vec{v}_{k+1} = \vec{v_k}, \tag{1.38}$$

με $k = 1, 2, ..., r - 1$. Στην περίπτωση αυτή, η γενική λύση θα έχει τη μορφή:

$$\vec{x}(t) = [c_1\vec{v_1} + c_2(t\vec{v_1} + \vec{v_2}) + c_3(\frac{t^2}{2!}\vec{v_1} + t\vec{v_2} + \vec{v_3}) + ...]e^{\tilde{\lambda}_r t}. \tag{1.39}$$

(γ) Εάν έχουμε και μιγαδικές ιδιοτιμές, το πρόβλημα ανάγεται στις παραπάνω περιπτώσεις, με τη διαφορά ότι ορισμένα $\tilde{\lambda}_k$ θα είναι μιγαδικά.

Αφού έχουμε παρουσιάσει τη γενική πορεία επίλυσης του γραμμικού συστήματος διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης (1.31), θα ορίσουμε τώρα τον ανυσματικό μονόστηλο πίνακα:

$$\vec{x}(t) = \begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix} \tag{1.40}$$

Συνεπώς, το σύστημα εξισώσεων (1.31) παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$\dot{\vec{x}}(t) = \widetilde{\mathcal{A}}\vec{x}(t), \tag{1.41}$$

όπου

$$\widetilde{\mathcal{A}} = -\frac{i}{\hbar}\mathrm{A} \tag{1.42}$$

και

$$\mathrm{A} = \begin{bmatrix} E_{H/L}^{bp(1)} & t_{H/L}^{bp(1;2)} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ t_{H/L}^{bp(2;1)} & E_{H/L}^{bp(2)} & t_{H/L}^{bp(2;3)} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t_{H/L}^{bp(N-1;N-2)} & E_{H/L}^{bp(N-1)} & t_{H/L}^{bp(N-1;N)} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_{H/L}^{bp(N;N-1)} & E_{H/L}^{bp(N)} \end{bmatrix} \tag{1.43}$$

Ο πίνακας A είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος πίνακας. Θα επιλύσουμε την εξίσωση (1.41) με τη μέθοδο των ιδιοανυσμάτων. Αναζητούμε λύσεις της μορφής $\vec{x}(t) = \vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} \implies \dot{\vec{x}}(t) = \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t}$. Άρα, η εξίσωση (1.41) γίνεται:

$$\widetilde{\mathcal{A}}\vec{v} = \tilde{\lambda}\vec{v}, \tag{1.44}$$

ή αλλιώς:

$$\mathrm{A}\vec{v} = \lambda\vec{v}, \tag{1.45}$$

με

$$\tilde{\lambda} = -\frac{i}{\hbar}\lambda. \tag{1.46}$$

Για παράδειγμα, στην περίπτωση τμημάτων DNA poly(dG)-poly(dC) και poly(dG)-poly(dC), ο πίνακας A είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος ομοιόμορφος πίνακας της μορφής:

$$\mathrm{A} = \begin{bmatrix} E^{bp} & t^{bp} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ t^{bp} & E^{bp} & t^{bp} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t^{bp} & E^{bp} & t^{bp} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t^{bp} & E^{bp} \end{bmatrix} \tag{1.47}$$

Οι ιδιοτιμές αυτού του πίνακα είναι:

$$\lambda_k = E^{bp} + 2t^{bp}\cos(\frac{k\pi}{N+1}), \tag{1.48}$$

όπου $k = 1, 2, \ldots, N$. Συνεπώς, όλες οι ιδιοτιμές είναι πραγματικές και διακριτές, καθώς ο πίνακας είναι συμμετρικός ($\mathrm{A} = \mathrm{A}^{\mathrm{T}}$). Όλες οι ιδιοτιμές είναι συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια του μονομερούς E^{bp}. Επίσης, όλες οι ιδιοτιμές βρίσκονται στο διάστημα $(E^{bp} - 2t^{bp}, E^{bp} + 2t^{bp})$. Τέλος, για περιττές τιμές του N παίρνουμε την τετριμένη ιδιοτιμή ($= E^{bp}$). Ο πίνακας των ιδιοανυσμάτων θα έχει στοιχεία $u_{k'k} \propto \sin(k'k\frac{\pi}{N+1})$, όπου οι δείκτες $k'k$ αντιπροσωπεύουν το k'-στό στοιχείο του k-στού ιδιοανύσματος ($k = 1, 2, \ldots, N$ και $k' = 1, 2, \ldots, N$).

Εφόσον τα κανονικοποιημένα ιδιοανύσματα $\vec{v_k}$ που αντιστοιχούν στις ιδιοτιμές λ_k της εξίσωσης (1.45) είναι γραμμικώς ανεξέρτητα, η λύση του προβλήματος θα είναι:

$$\vec{x}(t) = \sum_{k=1}^{N} c_k \vec{v_k} e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda_k t}. \tag{1.49}$$

Στην ανάλυσή μας θα χρησιμοιήσουμε τις αρχικές συνθήκες:

$$\vec{x}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}, \tag{1.50}$$

δηλαδή, τοποθετούμε αρχικά τον φορέα μας στο πρώτο ζεύγος βάσεων και κατόπιν μελετούμε τη χωροχρονική του εξέλιξη. Από τις αρχικές συνθήκες προσδιορίζουμε τους συντελεστές c_k.

Μια αρκετά καλή προσέγγιση του ρυθμού μεταφοράς του φορτίου μπορεί να δοθεί μέσω του ορισμού του Καθαρού Μέσου Ρυθμού Μεταφοράς, ο οποίος είναι ένα μέγεθος που εκφράζει το ρυθμό διάδοσης του φορέα σε μία θέση εάν αρχικά έχει τοποθετηθεί σε κάποια άλλη θέση. Προς τούτο, θεωρούμε ότι αρχικά, για $t = 0$, τοποθετούμε τον φορέα στο πρώτο μονομερές, πράγμα που σημαίνει ότι το $|A_1(0)|^2 = 1$, ενώ για όλα τα υπόλοιπα $|A_j(0)|^2 = 0, j = 2, \cdots, N$. Επομένως, για ένα πολυμερές αποτελούμενο από N πολυμερή, ο *καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς* μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$k = \frac{\langle |A_N(t)|^2 \rangle}{t_{Nmean}} \tag{1.51}$$

όπου t_{Nmean} είναι η χρονική στιγμή στην οποία η πιθανότητα $|A_N(t)|^2$ γίνεται για πρώτη φορά ίση με τη μέση τιμή της $\langle |A_N(t)|^2 \rangle$. Τέλος, να σημειώσουμε εδώ ότι μπορούμε να ορίσουμε και ένα άλλο μέγεθος που είναι η *ταχύτητα της μεταφοράς* του φορτίου, η οποία μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$u = kd \tag{1.52}$$

όπου $d = (N - 1) \times 3.4$ Å, είναι η απόσταση μεταφοράς του φορτίου.

1.5 Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα

Η χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

$$\hat{H}^{DNA}\Psi^{DNA}_{H/L}(\mathbf{r}) = \lambda\Psi^{DNA}_{H/L}(\mathbf{r}), \tag{1.53}$$

μπορεί να λυθεί αναπτύσσοντας την χρονοανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση ενός φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου) του τμήματος DNA, $\Psi^{DNA}_{H/L}(\mathbf{r})$ σαν έναν γραμμικό συνδυασμό των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσεων με χρονοανεξάρτητους συντελεστές,

$$\Psi^{DNA}_{H/L}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N} \Gamma_\mu \Psi^{bp(\mu)}_{H/L}(\mathbf{r}) \tag{1.54}$$

όπου το $|\Gamma_\mu|^2$ δίνει την πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο ζεύγος βάσεων μ. Το πρόβλημα που παρουσιάζεται στις παραπάνω εξισώσεις είναι ισοδύναμο με το $\mathrm{A}\vec{v} = \lambda\vec{v}$, με

$$\vec{u} = \begin{bmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \vdots \\ \Gamma_N \end{bmatrix}. \tag{1.55}$$

Δηλαδή, οι ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης του Schrödinger (εξ. 1.53) είναι λ_k και $\vec{u}_k$, αντίστοιχα και $u_{k\mu} = \Gamma_{\mu k}$.

1.6 Περιοδικά πολυμερή με μονάδα επανάληψης αποτελούμενη από ένα ή δύο μονομερή

Ας επικεντρωθούμε στα περιοδικά πολυμερή DNA με μονάδα επανάληψης αποτελούμενη από ένα μονομερές ή δύο μονομερή (διμερές). Να σημειώσουμε εδώ ότι με τον όρο μονομερές εννοούμε ένα ζεύγος βάσεων. Έτσι, διακρίνουμε τρεις τύπους πολυμερών DNA:

- **τύπου α′** poly(dG)-poly(dC) και poly(dA)-poly(dT),
- **τύπου β′** $GCGC..., CGCG..., ATAT..., TATA...,$
- **τύπου γ′** $TCTC... \equiv GAGA..., CTCT... \equiv AGAG..., ACAC... \equiv GTGT...,$

$CACA... \equiv TGTG...$.

Σε αυτό το σημείο καλό είναι να ορίσουμε το $\Delta = |E^{bp(o)} - E^{bp(e)}|$, όπου $E^{bp(o)}$ είναι η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα περιττά μονομερή ($\mu = 1, 3, 5, ...$) και $E^{bp(e)}$ είναι η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα άρτια μονομερή ($\mu = 2, 4, 6, ...$). Θα ορίσουμε επίσης το $\Sigma = E^{bp(o)} + E^{bp(e)}$. Επιπλέον, ας ονομάσουμε t^{bp} την παράμετρο μεταπήδησης από τα περιττά στα άρτια μονομερή (από $\mu = 1$ σε $\mu = 2...$) και $t^{bp'}$ την παράμετρο μεταπήδησης από τα άρτια στα περιττά μονομερή (από $\mu = 2$ σε $\mu = 3...$). Για απλούστευση έχουμε παραλείψει τους δείκτες H/L.

Παρατηρούμε ότι η πολυπλοκότητα της ενεργειακής δομής - δηλαδή ο αριθμός των διαφορετικών παραμέτρων που εμφανίζονται στην περιγραφή του Μοντέλου Ισχυρής Δέσμευσης - αυξάνει από τον τύπο α′ στον τύπο β′ και περισσότερο στον τύπο γ′: Στον τύπο α′, $\Delta = 0$ και $t^{bp} = t^{bp'}$, επομένως έχουμε μόνο μία μη-μηδενική παράμετρο Ισχυρής Δέσμευσης. Στον τύπο β′, και πάλι έχουμε $\Delta = 0$, όμως $t^{bp} \neq t^{bp'}$, άρα, έχουμε εδώ δύο μη-μηδενικές παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης. Τέλος, στον τύπο γ′, έχουμε $\Delta \neq 0$ και $t^{bp} \neq t^{bp'}$, οπότε εδώ έχουμε τρεις μη-μηδενικές παραμέτρους.

Τα ιδιοσυστήματα που έχουμε να λύσουμε αναφέρονται σε έναν τριδιαγώνιο πίνακα Toeplitz τάξης N για τύπου α′ πολυμερή και έναν τριδιαγώνιο πίνακα 2-Toeplitz τάξης N για τύπου β′ και γ′ πολυμερή. Τέτοια ιδιοσυστήματα έχουν μελετηθεί στο άρθρο [7] όπου το χαρακτηριστικό πολυώνυμο του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz εμφανίζεται να σχετίζεται με πολυώνυμα που ικανοποιούν τον αναδρομικό τύπο τριών σημείων του Chebyshev- μία επέκταση του ευρέως γνωστού αποτελέσματος για έναν τριδιαγώνιο πίνακα Toeplitz. Δύο θεωρήματα (2.3 και 2.4) περιγράφουν τις ιδιοτιμές για περιττά και άρτια N [7]. Όταν το N είναι περιττό οι ιδιοτιμές μπορούν να εκφραστούν αναλυτικά από τη σκοπιά των μηδενικών του Chebyshev [7]. Παρότι για άρτια N δεν υπάρχει συγκεκριμένος τύπος, μια μέθοδος για την παραγωγή των ιδιοτιμών δίνεται στο άρθρο [7]. Συγκεκριμένα, αυτά τα θεωρήματα αναφέρονται στον τριδιαγώνιο πίνακα 2-Toeplitz τάξης n, του άρθρου [7] (για εμάς $n = N$.):

$$B_n = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & & & 0 \\ \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & & \\ & \gamma_2 & \alpha_1 & \beta_1 & \\ & & \gamma_1 & \alpha_2 & \ddots \\ 0 & & & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \tag{1.56}$$

Θεώρημα 2.3 του άρθρου [7]: Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz τάξης $2m + 1$ που δίνεται στην (1.56) είναι α_1 και οι λύσεις των τετραγωνικών εξισώσεων

$$(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda) - [\beta_1\gamma_1 + \sqrt{\beta_1\beta_2\gamma_1\gamma_2}P_r + \beta_2\gamma_2] = 0 \tag{1.57}$$

όπου $P_r = 2\cos\frac{r\pi}{m+1}, r = 1, 2, ..., m$, είναι τα μηδενικά του $p'_m(\mu)$ που ορίζεται στις εξισώσεις (1.59) και (1.61).

Θεώρημα 2.4 του άρθρου [7]: Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz τάξης $2m$ που δίνεται στην (1.56) είναι οι λύσεις των τετραγωνικών εξισώσεων

$$(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda) - [\beta_1\gamma_1 + \sqrt{\beta_1\beta_2\gamma_1\gamma_2}Q_r + \beta_2\gamma_2] = 0 \tag{1.58}$$

όπου $Q_r, r = 1, 2, ..., m$, είναι τα μηδενικά του $q'_m(\mu)$ που ορίζεται στις εξισώσεις (1.60) και (1.62).

Οι εξισώσεις (1.59) και (1.60) είναι οι αναδρομικοί τύποι τριών σημείων του Chebyshev.

$$p'_{m+1}(\mu) = \mu p'_m(\mu) - p'_{\mu-1}(\mu), \tag{1.59}$$

$$q'_{m+1}(\mu) = \mu q'_m(\mu) - q'_{\mu-1}(\mu). \tag{1.60}$$

Τα αρχικά πολυώνυμς είναι

$$p'_0(\mu) = 1, p'_1(\mu) = \mu, \tag{1.61}$$

$$q'_0(\mu) = 1, q'_1(\mu) = \mu + \beta. \tag{1.62}$$

Τελικά,

$$\beta^2 = \frac{\beta_2\gamma_2}{\beta_1\gamma_1}, \tag{1.63}$$

$$\mu = \frac{\nu - (1 + \beta^2)}{\beta}, \tag{1.64}$$

$$\nu = \frac{(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda)}{\beta_1\gamma_1}. \tag{1.65}$$

Τα ιδιοανύσματα μπορούν να εκφραστούν με πολυώνυμα τα οποία ικανοποιούν την αναδρομική σχέση τριών σημείων του Chebyshev [7]. Για τους τριδιαγώνιους πίνακες, από όσο γνωρίζουμε, συγκεκριμένες αναλυτικές ιδιοτιμές έχουν βρεθεί μόνον για περιττά N οι οποίες συμπίπτουν με τα αποτελέσματα του άρθρου [7].

Κεφάλαιο 2

ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΤΥΠΟΥ α′

Τα πολυμερή τύπου α′ αποτελούν την πιο απλή κατηγορία περιοδικών πολυμερών DNA και διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, το poly(dG)-poly(dC) και το poly(dA)-poly(dT). Και στους δύο αυτούς τύπους πολυμερών έχουμε στην ουσία μια αλληλουχία ενός συγκεκριμένου ζεύγους βάσεων με την κάθε βάση να βρίσκεται πάνω από την όμοιά της. Σχηματικά το poly(dG)-poly(dC) πολυμερές θα είναι:

$$\begin{array}{ccc} 5' & & 3' \\ \vdots & & \vdots \\ \mathrm{G} & - & \mathrm{C} \\ \mathrm{G} & - & \mathrm{C} \\ \vdots & & \vdots \\ 3' & & 5' \end{array}$$

ενώ το poly(dA)-poly(dT) πολυμερές θα είναι:

$$\begin{array}{ccc} 5' & & 3' \\ \vdots & & \vdots \\ \mathrm{A} & - & \mathrm{T} \\ \mathrm{A} & - & \mathrm{T} \\ \vdots & & \vdots \\ 3' & & 5' \end{array}$$

Όσον αφορά τώρα τα χαρακτηριστικά αυτού του τύπου πολυμερών είναι ότι $\Delta = 0$ (διότι οι επιτόπιες ενέργειες σε όλη την αλληλουχία των ζευγών βάσεων είναι οι ίδιες) και $t^{bp} = t^{bp'}$, συνεπώς, σε αυτή την κατηγορία περιοδικών πολυμερών έχουμε μόνο μία μη-μηδενική παράμετρο Ισχυρής Δέσμευσης. Στο κεφάλαιο αυτό λοιπόν, θα μελετήσουμε τη συμπεριφορά ενός φορέα (οπής/ηλεκτρονίου) όταν τον τοποθετήσουμε σε ένα τέτοιου τύπου πολυμερές DNA.

2.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα - Στάσιμες Καταστάσεις

Θα ξεκινήσουμε δίνοντας τον πίνακα A για τα τύπου α′ πολυμερή [poly(dG)-poly(dC) και poly(dA)-poly(dT)], ο οποίος σε αυτή την περίπτωση θα είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος ομοιόμορφος πίνακας ως ακολούθως

$$\mathrm{A} = \begin{bmatrix} E & t & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ t & E & t & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t & E & t \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t & E \end{bmatrix} \tag{2.1}$$

η διαγωνοποίηση του οποίου δίνει τις ιδιοτιμές

$$\lambda_k = E + 2t\cos(\frac{k\pi}{N+1}), \tag{2.2}$$

όπου ο δείκτης k αριθμεί όλα τα ζεύγη βάσεων, $k = 1, 2, ..., N$. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφέρουμε κάποια ειδικά χαρακτηριστικά των ιδιοτιμών του πίνακα 2.1. Παρατηρούμε λοιπόν ότι οι ιδιοτιμές είναι πραγματικές και μη εκφυλισμένες κάτι που το περιμέναμε άλλωστε καθώς ο πίνακας είναι συμμετρικός ($A = A^T$), επίσης παρατηρούμε ότι όλες οι ιδιοτιμές είναι συμμετρικές γύρω από το E και λόγω της παρουσίας του συνημιτόνου στην σχέση 2.2 θα ισχύει ότι $E - 2t \leq \lambda_k \leq E + 2t$. Τέλος, για περιττά N, στις ιδιοτιμές πιριλαμβάνεται η ΄τετριμμένη΄ ιδιοτιμή ($= E$). Τώρα, για τα ιδιοανύσματα μπορούμε να δώσουμε σε κλειστή μορφή το μ-στό στοιχείο του k-στού ιδιοανύσματος από τη σχέση:

$$u_{\mu k} = \sqrt{\frac{2}{N+1}}\sin(\frac{\mu k\pi}{N+1}) \tag{2.3}$$

όπου $k = 1, 2, ..., N$ και $\mu = 1, 2, ..., N$.

Δύο πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά - ιδιότητες που μπορούμε να βγάλουμε από τη μορφή των ιδιοανυσμάτων των τύπου α' πολυμερών είναι η **φασματική ανεξαρτησία** και η **παλινδρομικότητα**. Όπως εύκολα παρατηρούμε από την σχέση 2.3, τα $u_{\mu k}$ δεν εμφανίζουν καμία εξάρτηση από το E ή το t γεγονός που σημαίνει ότι για κάθε k η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε ένα συγκεκριμένο μονομερές μ, που δίνεται από το τετράγωνο του μέτρου του αντίστοιχου ιδιοανύσματος $|u_{\mu k}|^2$, επίσης δεν θα εξαρτάται από το E ή το t, αυτή λοιπόν η ιδιότητα ονομάζεται φασματική ανεξαρτησία. Τώρα, όσον αφορά την δεύτερη ιδιότητα που αναφέραμε παραπάνω, έχει να κάνει με την παρατήρηση ότι ισχύει $\sin(\frac{(N-\mu+1)k\pi}{N+1}) = \pm\sin(\frac{\mu k\pi}{N+1})$ γεγονός που σημαίνει ότι για όλες τις ιδιοκαταστάσεις k, οι πιθανότητες $|u_{\mu k}|^2$ είναι παλινδρομικές, δηλαδή η πιθανότητα κατάληψης του μ-στού ζεύγους βάσεων (μονομερούς) είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης του $(N-\mu+1)$-στού ζεύγους βάσεων, αυτή λοιπόν η ιδιότητα ονομάζεται παλινδρομικότητα. Τόσο η φασματική ανεξαρτησία όσο και η παλινδρομικότητα διατηρούνται και στην χρονοεξαρτημένη περίπτωση.

Στα τύπου α' περιοδικά πολυμερή DNA που μελετούμε εδώ, εκτός των δύο προαναφερθέντων κατηγοριών, δηλαδή των poly(dG)-poly(dC) και poly(dA)-poly(dT), θα μπορούσαμε εισάγουμε και άλλη μία υποκατηγορία αυτών που είναι τα επονομαζόμενα κυκλικά πολυμερή. Στα κυκλικά πολυμερή αυτό που αλλάζει ουσιαστικά είναι η ελευθερία που έχουμε δώσει στο πρώτο μονομερές να αλληλεπιδρά με το τελευταίο μονομερές της αλυσίδας του πολυμερούς και τότε θα ισχύει $A(1,N) = t_{H/L}^{bp(1;N)} = A(N,1) = t_{H/L}^{bp(N;1)} \neq 0$. Για τα τύπου α' κυκλικά πολυμερή, ο πίνακας A θα είναι και σε αυτή την περίπτωση ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος ομοιόμορφος πίνακας αλλά με δύο 'διαταραγμένες γωνίεσ' αυτή τη φορά

$$\mathrm{A} = \begin{bmatrix} E & t & 0 & \cdots & 0 & 0 & t \\ t & E & t & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t & E & t \\ t & 0 & 0 & \cdots & 0 & t & E \end{bmatrix} \tag{2.4}$$

η διαγωνοποίηση του οποίου δίνει τις ιδιοτιμές

$$\lambda_k = E + 2t\cos(\frac{2k\pi}{N}), \tag{2.5}$$

όπου $k = 1, 2, ..., N$. Σε αυτή την περίπτωση όμως εμφανίζονται εκφυλισμοί στο φάσμα ιδιοτιμών του πίνακα που αντιστοιχεί στα τύπου α' κυκλικά πολυμερή σε αντίθεση με την περίπτωση των μη κυκλικών πολυμερών όπου όλες οι ιδιοτιμές του αντίστοιχου πίνακα ήταν μη εκφυλισμένες. Ο αριθμός των διακριτών ιδιοτιμών προκύπτει ότι είναι

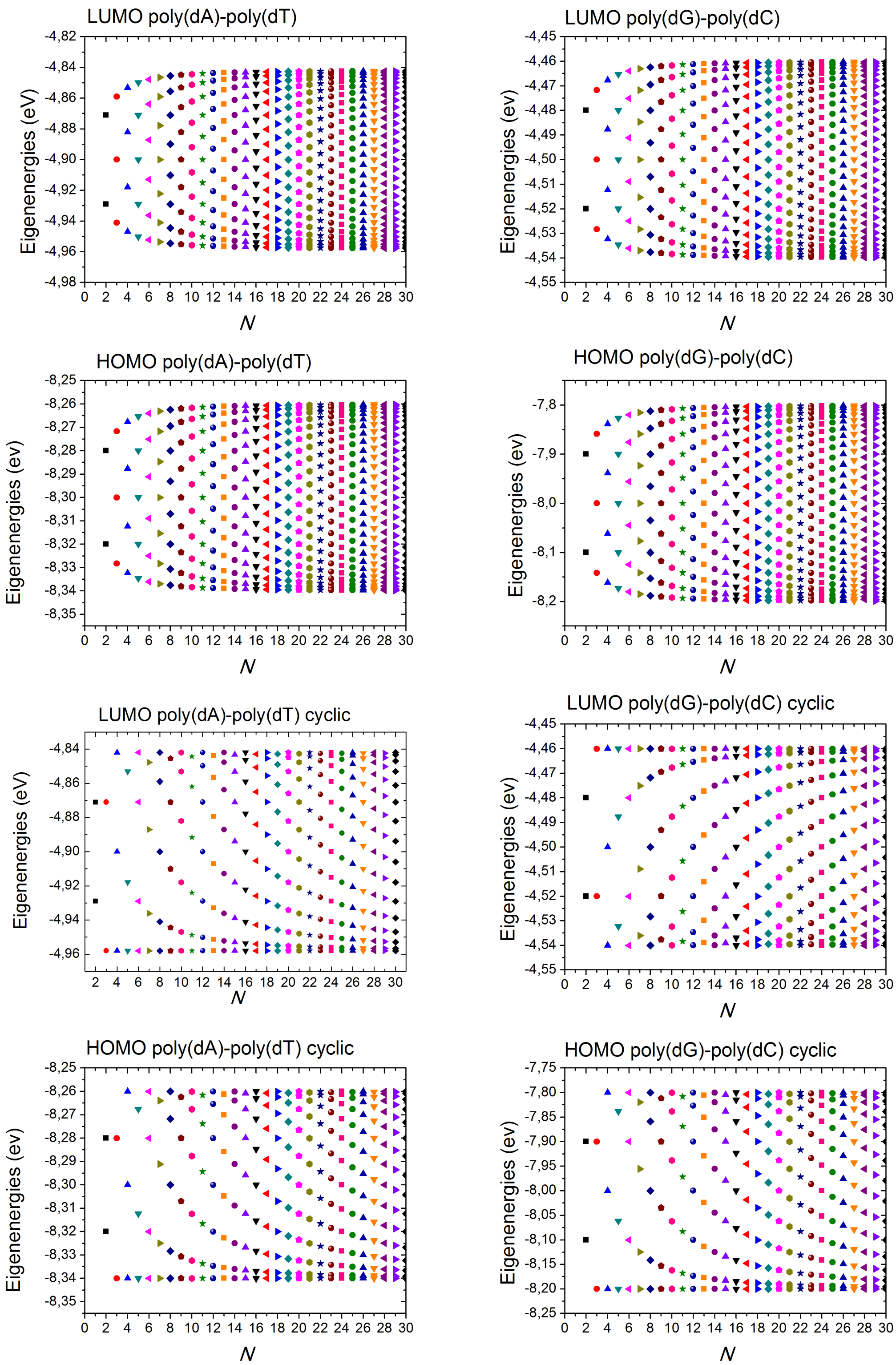
$M = \frac{N+1}{2}$ για N περιττό και $M = \frac{N+2}{2}$ για N άρτιο. Όσον αφορά τα ιδιοανύσματα του πίνακα 2.4, θα έχουμε για το μ-στό στοιχείο του k-στού ιδιοανύσματος τη σχέση

$$u_{\mu k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(\frac{i\mu 2k\pi}{N}) \tag{2.6}$$

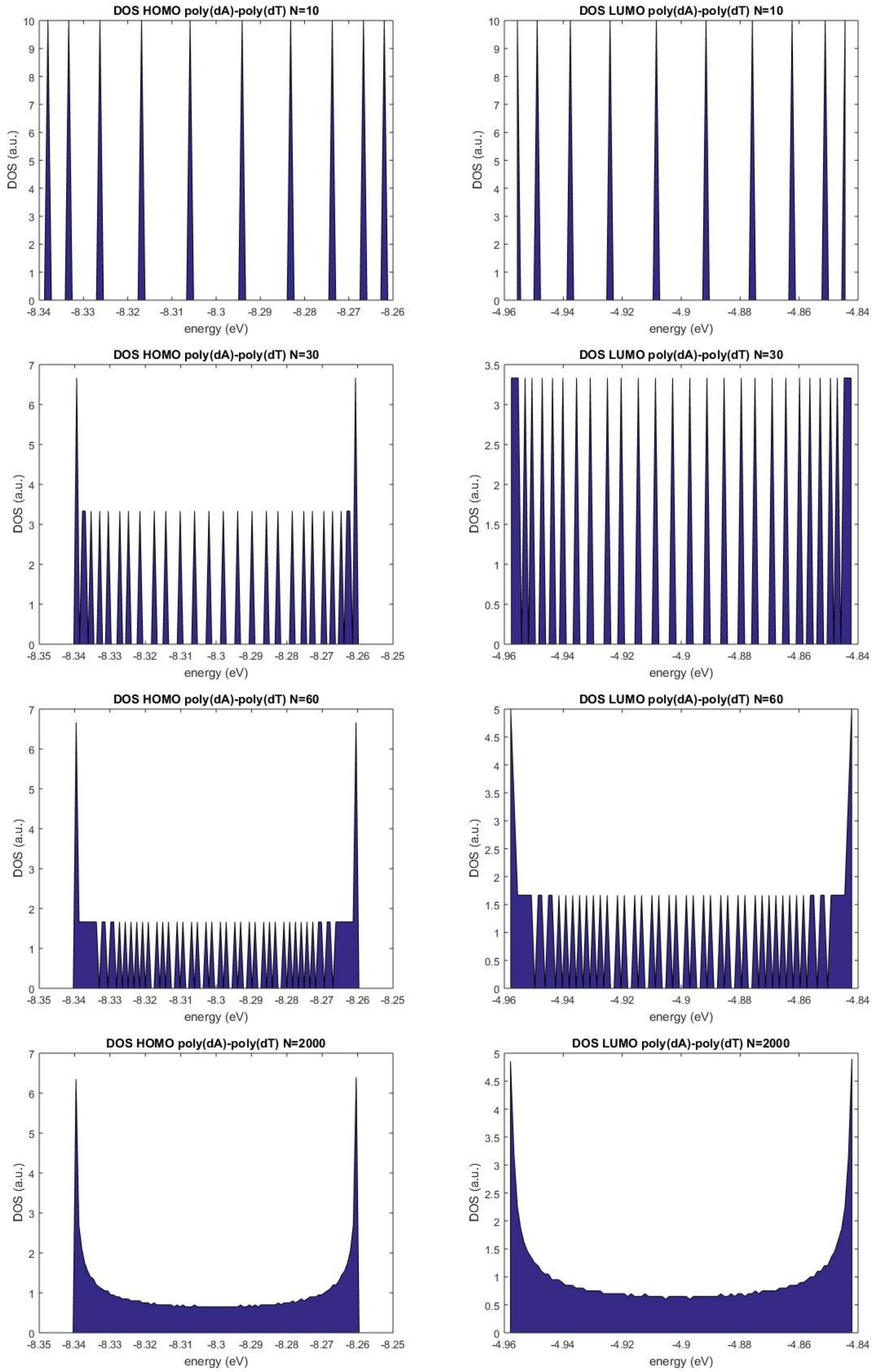
όπου $k = 1, 2, ..., N$ και $\mu = 1, 2, ..., N$. Η πιθανότητα κατάληψης του μ-στού μονομερούς για μια ιδιοκατάσταση k θα είναι $|u_{k\mu}|^2 = \dfrac{1}{N}$, συνεπώς για κάθε ιδιοκατάσταση k η πιθανότητα κατάληψης είναι ίδια για όλα τα μονομερή.

Παρακάτω φαίνονται τα σχήματα με τις ιδιοενέργεις των τύπου α' πολυμερών και για τα δύο είδη τύπου α' πολυμερών για HOMO και LUMO καταστάσεις, μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών και για τα αντίστοιχα κυκλικά πολυμερή μέσω μίας γραφικής απεικόνισης του ιδιοφάσματός τους (Σχήμα 2.1). Τα σχήματα των ιδιοφασμάτων έχουν παρατεθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να διακρίνεται το ενεργειασκό χάσμα των HOMO και LUMO καταστάσεων των αντίστοιχων κάθε φορά πολυμερών. Επίσης, δίνουμε ενδεικτικές γραφικές παραστάσεις για τις πυκνότητες καταστάσεων (Density of States, DOS) HOMO και LUMO που έχουν υπολογισθεί αριθμητικά. Παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές απεικονίσεις με αυξανόμενο αριθμό μονομερών για κάθε τύπου α' πολυμερούς κάθε φορά ($N = 10, 30, 60$) καθώς και με πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών ($N = 2000$) όπου μπορούμε να υποθέσουμε ότι αντιπροσωπεύει το συνεχές όριο, ώστε να έχουμε μια καλύτερη και γενικότερη εικόνα. Να σημειώσουμε εδώ ότι στα επόμενα κεφάλαια της εργασίας θα παραθέτουμε μόνο τις γραφικές απεικονίσεις για την πυκνότητα καταστάσεων κατευθείαν στο συνεχές όριο. Τώρα, παρατηρώντας τις γραφικές παραστάσεις παρατηρούμε κάποιες ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως η συμμετρικότητα των ενεργειών ως προς την επιτόπια ενέργεια E του μονομερούς καθώς και ότι οι ενέργειες ανήκουν στο διάστημα από $E - 2|t|$ έως $E + 2|t|$. Τέλος, μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι η εμφάνιση ανωμαλιών van Hove[1] στα άκρα των ζωνών HOMO και LUMO όπου εκεί οι πυκνότητες καταστάσεων αποκλίνουν.

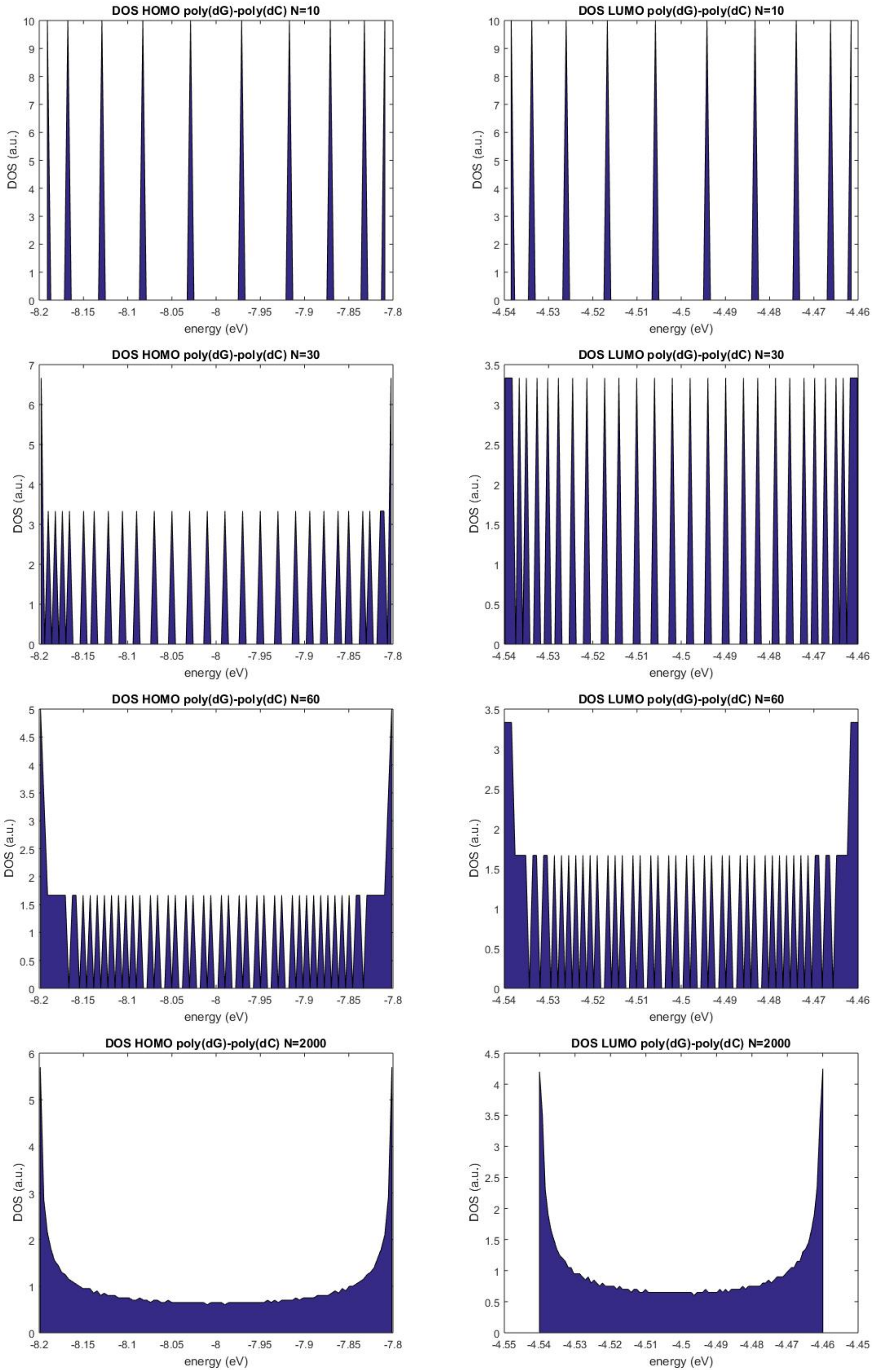
[1] Γενικά η πυκνότητα καταστάσεων μαθηματικά μπορεί να οριστεί ως εξής: $g(E) = \int \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla E|}$ και όταν έχουμε $|\nabla E| = 0$ τότε η υπό-ολοκλήρωση ποσότητα αποκλίνει. Τέτοιες ανωμαλίες σε τρεις διαστάσεις είναι ολοκληρώσιμες δίνοντας μη-απειρίζουσες τιμές για την πυκνότητα καταστάσεων, αλλά οδηγούν σε απόκλιση της $\dfrac{dg}{dE}$ και αυτές είναι οι επονομαζόμενες ανωμαλίες van Hove (βλέπε άρθρο [24]).



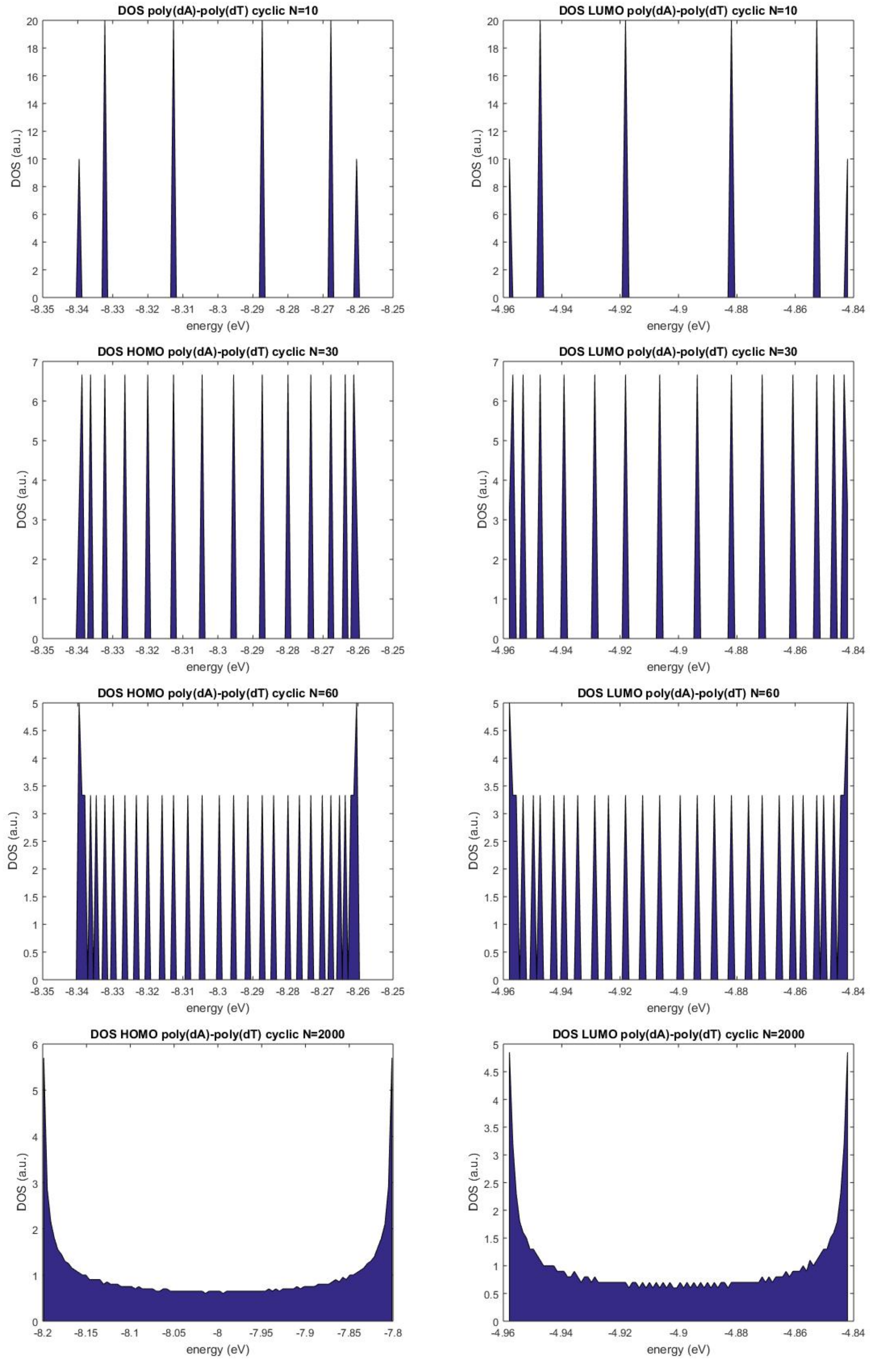
Σχήμα 2.1: Ιδιοφάσματα πολυμερών τύπου α΄ (άνω) και κυκλικών πολυμερών τύπου α΄ (κάτω). Διακρίνεται το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των HOMO και LUMO καταστάσεων των αντίστοιχων κάθε φορά πολυμερών. Πηγές [28], [29].



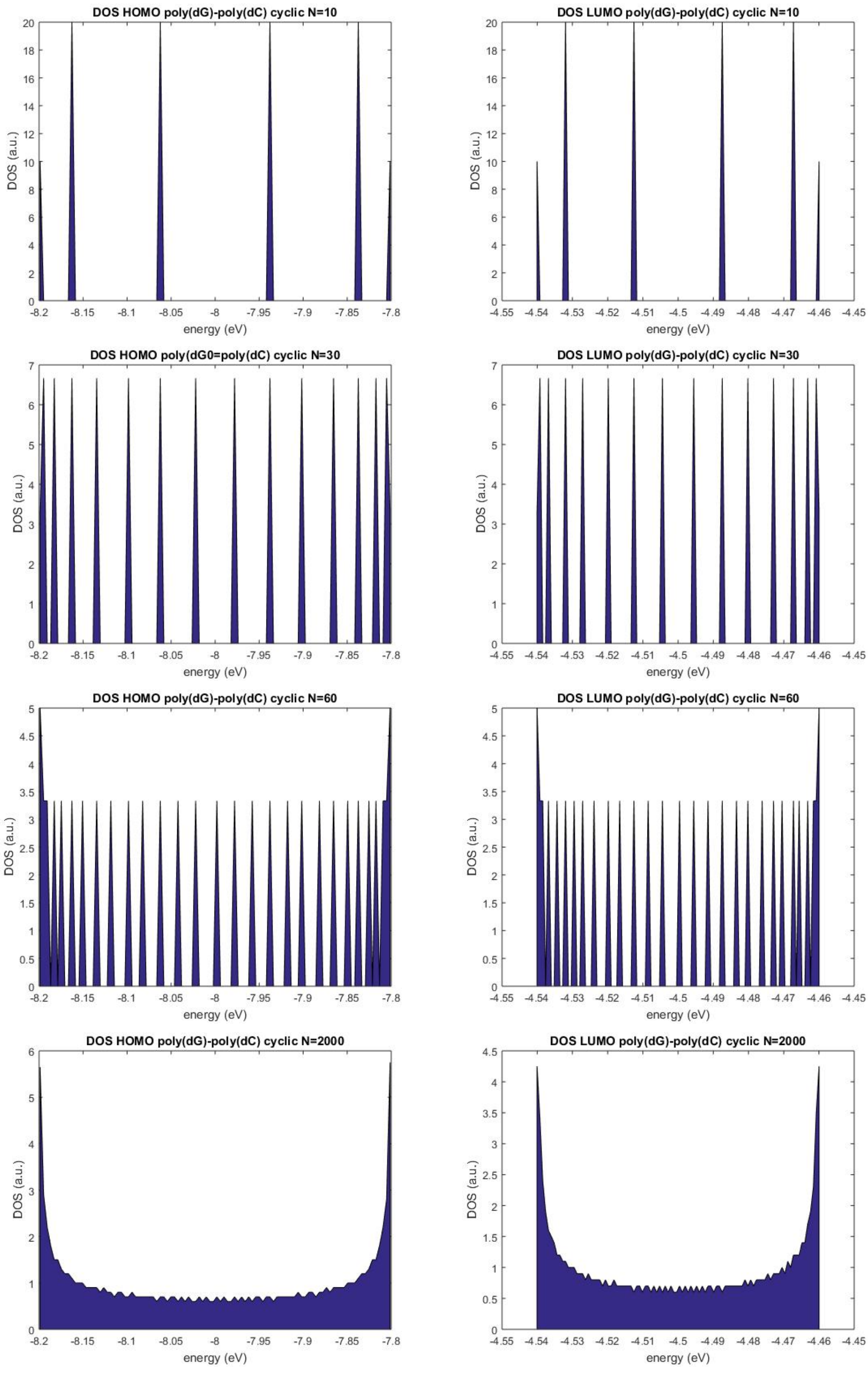
Σχήμα 2.2: Πυκνότητα καταστάσεων για το πολυμερές poly(dA)-poly(dT) HOMO [αριστερή στήλη] και LUMO [δεξιά στήλη] για $N = 10$, 30, 60 και στο συνεχές όριο ($N = 2000$) όπως φαίνονται από πάνω προς τα κάτω.



Σχήμα 2.3: Πυκνότητα καταστάσεων για το πολυμερές poly(dG)-poly(dC) HOMO [αριστερή στήλη] και LUMO [δεξιά στήλη] για $N = 10$, 30, 60 και στο συνεχές όριο ($N = 2000$) όπως φαίνονται από πάνω προς τα κάτω.



Σχήμα 2.4: Πυκνότητα καταστάσεων για το κυκλικό πολυμερές poly(dA)-poly(dT) HOMO [αριστερή στήλη] και LUMO [δεξιά στήλη] για $N = 10, 30, 60$ *και στο συνεχές όριο* ($N = 2000$) *όπως φαίνονται από πάνω προς τα κάτω.*



Σχήμα 2.5: Πυκνότητα καταστάσεων για το κυκλικό πολυμερές poly(dG)-poly(dC) HOMO [αριστερή στήλη] και LUMO [δεξιά στήλη] για $N = 10$, 30, 60 *και στο συνεχές όριο* ($N = 2000$) *όπως φαίνονται από πάνω προς τα κάτω.*

2.2 Χρονοεξαρτημένο Πρόβλημα και Μέσες Πιθανότητες

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει, για τα τύπου α′ πολυμερή, που μελετάμε σε αυτό το κεφάλαιο, οι μέσες ως προς το χρόνο πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάποιο μονομερές $< |A_\mu(t)|^2 >$ είναι παλινδρομικές, διότι τα στοιχεία $u_{k\mu}$ για τα τύπου α′ πολυμερή είναι παλινδρομικά και δεν εξαρτώνται από τις επιτόπιες ενέργειες και τις παραμέτρους μεταπήδησης, αλλά μόνον από τον αριθμό των μομερών N. Δηλαδή, η φασματική ανεξαρτησία και η παλινδρομικότητα του χρονοανεξάρτητου προβλήματος που μελετήσαμε στην προηγούμενη ενότητα διατηρούνται και στο χρονοεξαρτημένο πρόβλημα.

Από παρατήρηση επί των μέσων χρονικών πιθανοτήτων που υπολογίζουμε αριθμητικά για τους διάφορους αριθμούν πολυμερών, συμπεραίνουμε ότι αν τοποθετήσουμε αρχικά τον φορέα στο πρώτο μονομερές, τότε για τις μέσες χρονικές πιθανότητες θα έχουμε:

$$< |A_1(t)|^2 >=< |A_N(t)|^2 >= \frac{3}{2(N+1)}, \forall N \geq 2 \tag{2.7}$$

$$< |A_2(t)|^2 >= ... =< |A_{N-1}(t)|^2 >= \frac{1}{N+1}, \forall N \geq 3 \tag{2.8}$$

Για τύπου α′ πολυμερή, παρατηρούμε γενικά ότι αν τοποθετήσουμε αρχικά τον φορέα σε ένα συγκελριμένο μονομερές, παίρνουμε $\frac{1}{2(N+1)}$ επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα στο μονομερές όπου έγινε η τοποθέτηση καθώς και στο συμμετρικό του μονομερές ως προς το κέντρο του πολυμερούς. Επομένως, για περιττό N, για αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό μονομερές, αυτό το κεντρικό μονομερές αποκτά $\frac{2}{2(N+1)}$ επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα. Εάν λοιπόν, ονομάσουμε ψ και χ τις μέσες χρονικά πιθανότητες για τα ευνοούμενα και τα υπόλοιπα μονομερή αντίστοιχα, τότε θα έχουμε:

$$\psi = \chi + \frac{1}{2(N+1)} \tag{2.9}$$

ή

$$\psi = \chi + \frac{2}{2(N+1)} \tag{2.10}$$

για N περιττό και αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό μονομερές. Επειδή, το άθροισμα όλων των μέσων (ως προς το χρόνο) πιθανοτήτων πρέπει να κάνει μονάδα, θα έχουμε:

$$\psi = \frac{3}{2(N+1)},\ \chi = \frac{1}{N+1} \tag{2.11}$$

εκτός από την περίπτωση που έχουμε N περιττό και αρχική τοποθέτηση στο τώρα στο κεντρικό μονομερές, οπότε και προκύπτει:

$$\psi = \frac{2}{N+1},\ \chi = \frac{1}{N+1} \tag{2.12}$$

Τώρα, αν αρχικά κατανείμουμε τον φορέα εξίσου σε όλα τα μονομερή του πολυμερούς, τότε για τις μέσες χρονικά πιθανότητες, από τα ακραία προς τα κεντρικά μονομερή, θα έχουμε $\frac{3}{N(N+1)}$, $\frac{7}{N(N+1)}$, ..., και για περιττό N η αντίστοιχη πιθανότητα για το κεντρικό μονομερές θα είναι $\frac{2N}{N(N+1)}$. Όσον αφορά την περίπτωση των κυκλικών πολυμερών τύπου α′ (όπου το πρώτο μονομερές αλληλεπιδρά με το τελευταίο της αλυσίδας), για αρχική τοποθέτηση του φορέα σε ένα συγκεκριμένο μονομερές, λαμβάνουμε $\frac{1}{N}$ επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα στο μονομερές όπου έγινε η αρχική τοποθέτηση και στο αντιδιαμετρικό του αν υπάρχει (για N άρτιο). Πιο συγκεκριμένα αν ονομάσουμε κι εδώ ψ και χ τις μέσες χρονικά πιθανότητες στα ευνοούμενα και στα υπόλοιπα μονομερή αντίστοιχα, τότε θα ισχύει:

$$\psi = \chi + \frac{1}{N} \tag{2.13}$$

Στηριζόμενοι στο γεγονός ότι κι εδώ θα πρέπει το άθροισμα των μέσων χρονικά πιθανοτήτων να κάνει μονάδα, θα έχουμε:

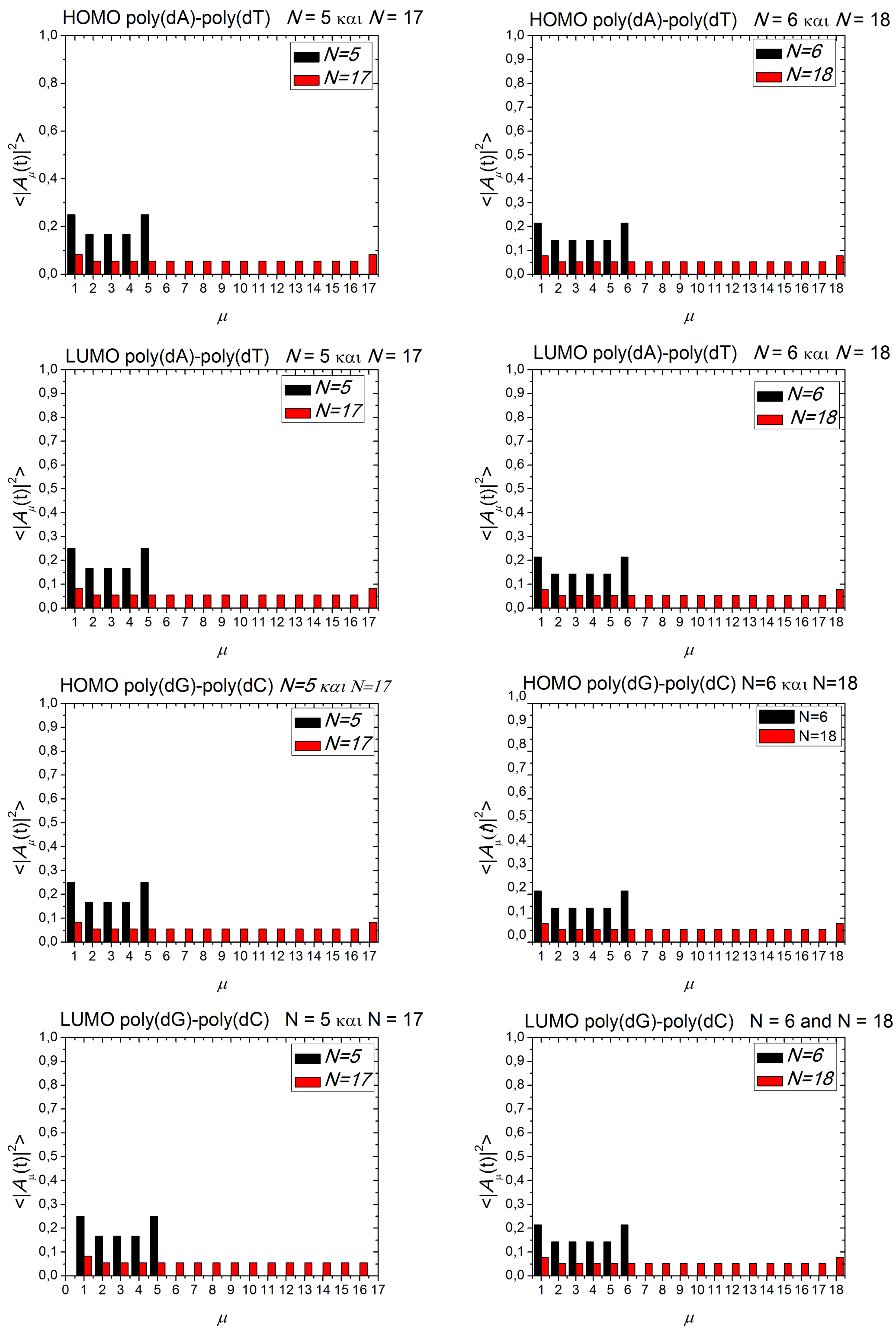
$$\psi = \frac{2(N-1)}{N^2},\ \chi = \frac{N-2}{N^2} \tag{2.14}$$

για άρτιο N και

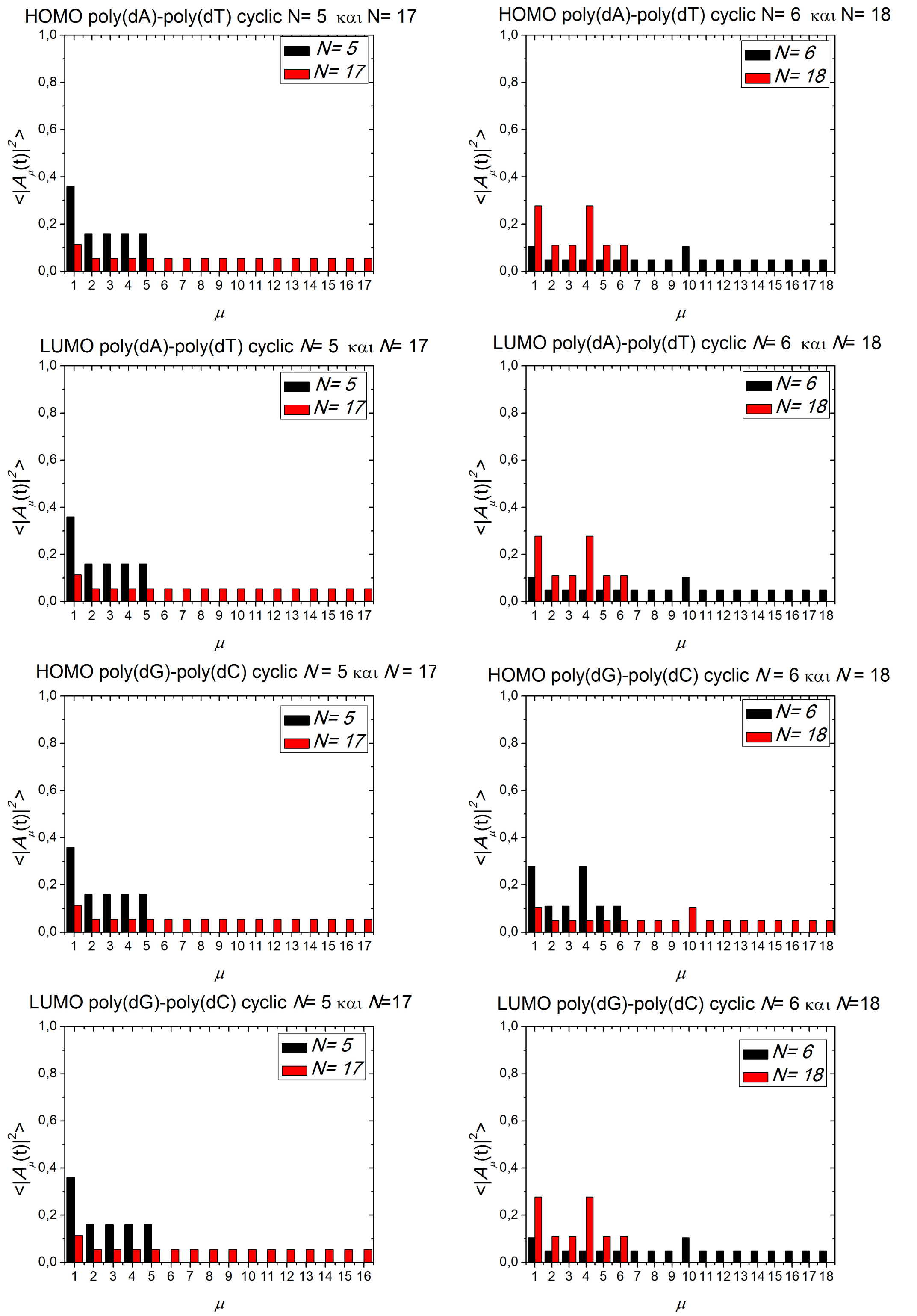
$$\psi = \frac{2N-1}{N^2},\ \chi = \frac{N-1}{N^2} \tag{2.15}$$

για περιττό N.

Να σημειώσουμε σε αυτό το σημείο ότι αν αρχικά διανείμουμε το φορέα εξίσου σε όλα τα μονομερή της αλυσίδας, αυτή η αρχική ισοκατανομή ισορροπίας διατηρείται και δεν παρατηρείται καμία μέση μεταφορά του φορέα.Στο Σχήμα 2.6 φαίνονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες $< |A_\mu(t)|^2 >$ για τα πολυμερή τύπου α′ [poly(dA)-poly(dT) και poly(dG)-poly(dC)] για HOMO και LUMO καταστάσεις αντίστοιχα όπου έχουμε τοποθετήσει αρχικά τον φορέα στο πρώτο μονομερές. Οι περιπτώσεις που φαίνονται είναι για $N = 5$ και $N = 17$ στην αριστερή στήλη και για $N = 6$ και $N = 18$ στη δεξιά στήλη. Στο Σχήμα 2.7 φαίνεται η αντίστοιχη κυκλική περίπτωση.



Σχήμα 2.6: Μέσες χρονικά πιθανότητες $< |A_\mu(t)|^2 >$ για τύπου α΄ πολυμερή με αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές. Το $< |A_\mu(t)|^2 >$ σε ένα από τα ευνοούμενα μονομερή είναι $\psi = \dfrac{3}{2(N+1)}$ και σε ένα από τα υπόλοιπα μονομερή είναι $\chi = \dfrac{1}{N+1}$ αντίστοιχα. [Αριστερή στήλη] $N = 5$ και $N = 17$. [Δεξιά στήλη] $N = 6$ και $N = 18$. Οι μέσες χρονικά πιθανότητες $< |A_\mu(t)|^2 >$ εξαρτώνται μόνον από τον αριθμό των μονομερών N και όχι από τις επιτόπιες ενέργειες και τις παραμέτρους μεταπήδησης, είναι δηλαδή παλινδρομικές. Πηγές [28], [29].



Σχήμα 2.7: Μέσες χρονικά πιθανότητες $< |A_\mu(t)|^2 >$ *για τύπου α΄ κυκλικά πολυμερή με αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές. Το* $< |A_\mu(t)|^2 >$ *σε ένα από τα ευνοούμενα μονομερή είναι* $\psi = \dfrac{2N-1}{N^2}$ *και σε ένα από τα υπόλοιπα μονομερή είναι* $\chi = \dfrac{N-1}{N^2}$*, για περριτό* N *και* $\psi = \dfrac{2(N-1)}{N^2}$ *και* $\chi = \dfrac{N-2}{N^2}$*, για άρτιο* N *αντίστοιχα. [Αριστερή στήλη]* $N = 5$ *και* $N = 17$*. [Δεξιά στήλη]* $N = 6$ *και* $N = 18$*. Οι μέσες χρονικά πιθανότητες* $< |A_\mu(t)|^2 >$ *εξαρτώνται μόνον από τον αριθμό των μονομερών* N *και όχι από τις επιτόπιες ενέργειες και τις παραμέτρους μεταπήδησης, είναι δηλαδή παλινδρομικές. Πηγές [28], [29].*

2.3 Επιπλέον Χαρακτηριστικά και Διαγράμματα

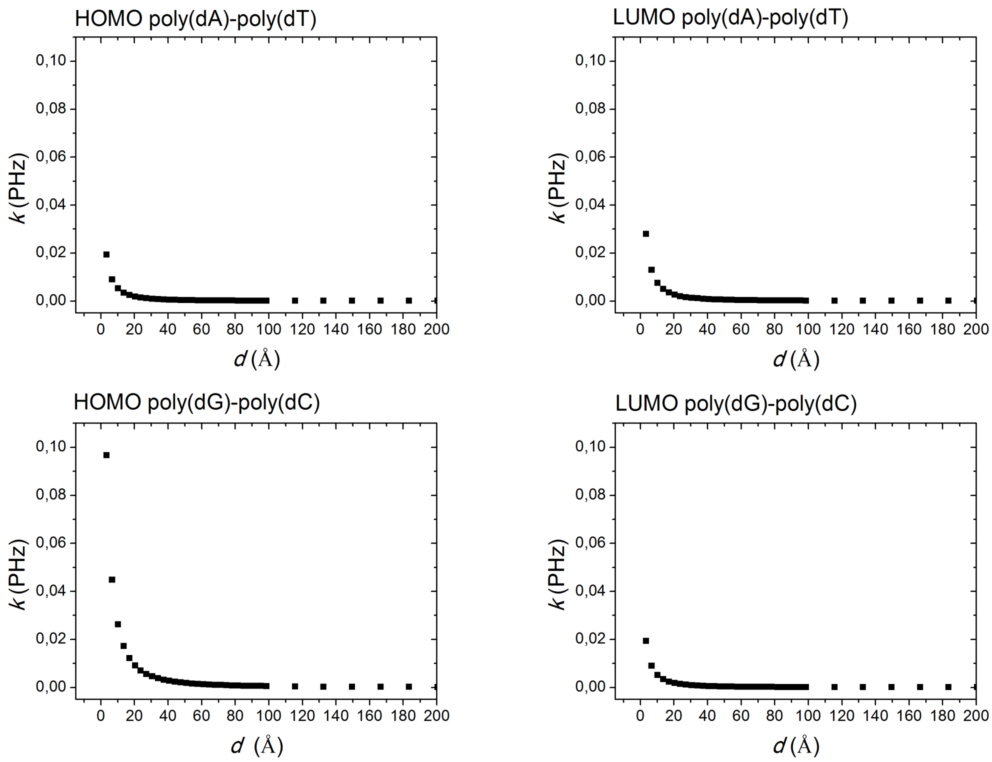
Σε αυτή την ενότητα θα εισάγουμε κάποια επιπλέον χαρακτηριστικά μεγέθη, όπως ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς και η ταχύτητα μεταφοράς του φορέα. Επίσης, θα παραθέσουμε και τα διαγράμματα που μας έδωσε ο γρήγορος μετασχηματισμός Fourier (FFT) των συχνοτήτων της μεταφοράς του φορέα σε κάθε περίπτωση των τύπου α΄ πολυμερών. Θα ξεκινήσουμε με τον ορισμό του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς, όπως υπάρχει στο άρθρο [6]. Έστω, λοιπόν, ότι η αρχική συνθήκη είναι ότι για $t = 0$ τοποθετούμε το φορέα στο πρώτο μονομερές της αλυσίδας, δηλαδή έχουμε τις αρχικές συνθήκες $|A_1(0)|^2 = 1$ και $|A_i(0)|^2 = 0$ για κάθε $i = 2, 3, ..., N$. Τότε, μπορούμε να ορίσουμε τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς ως:

$$k = \frac{< |A_N(t)|^2 >}{t_{Nmean}}, \tag{2.16}$$

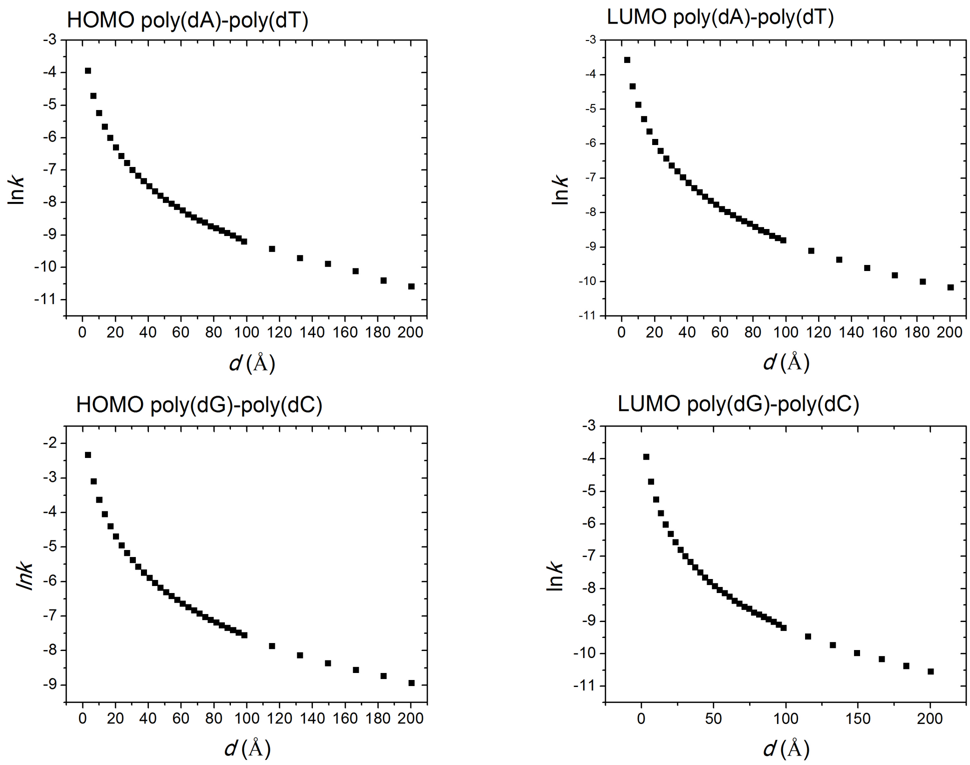
όπου t_{Nmean} είναι η χρονική στιγμή στην οποία η πιθανότητα $|A_N(t)|^2$ γίνεται για πρώτη φορά ίση με τη μέση της τιμή,$< |A_N(t)|^2 >$. Το k δεν λαμβάνει υπόψην του μόνο τον χρόνο μεταφοράς, αλλά και το μέσο μέγεθος της μεταφοράς φορτίου, όπως αυτό εκφράζεται από την πιθανότητα $< |A_N(t)|^2 >$. Το άλλο μέγεθος που αναφέραμε παραπάνω, η ταχύτητα μεταφοράς του φορέα u, υπολογίζεται πολύ εύκολα απλώς πολλαπλασιάζοντας τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς με την διανυόμενη απόσταση d, που δεν είναι τίποτε άλλο από το μήκος του πολυμερούς, το οποίο εύλογα εξαρτάται από τον αριθμό των μονομερών N, που απαρτίζουν το πολυμερές . Επομένως, με βάση αυτά που είπαμε η ταχύτητα μεταφοράς του φορέα θα είναι:

$$u = kd. \tag{2.17}$$

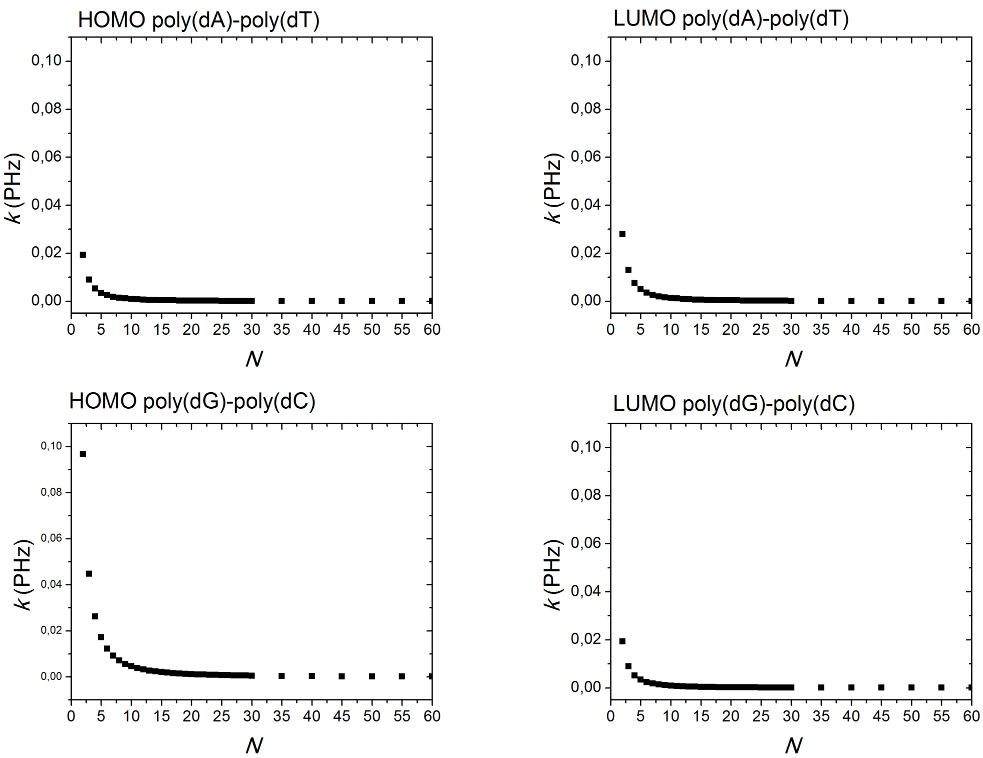
Παρακάτω παραθέτουμε τα διαγράμματα στα οποία φαίνονται: (1) η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d (Σχήμα 2.8) , (2) η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το μήκος του πολυμερούς d (Σχήμα 2.9), (3) η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N (Σχήμα 2.10), (4) η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το μονομερές $\ln N$ (Σχήμα 2.11) και (5) η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς u από το μήκος του πολυμερούς d (Σχήμα 2.12).



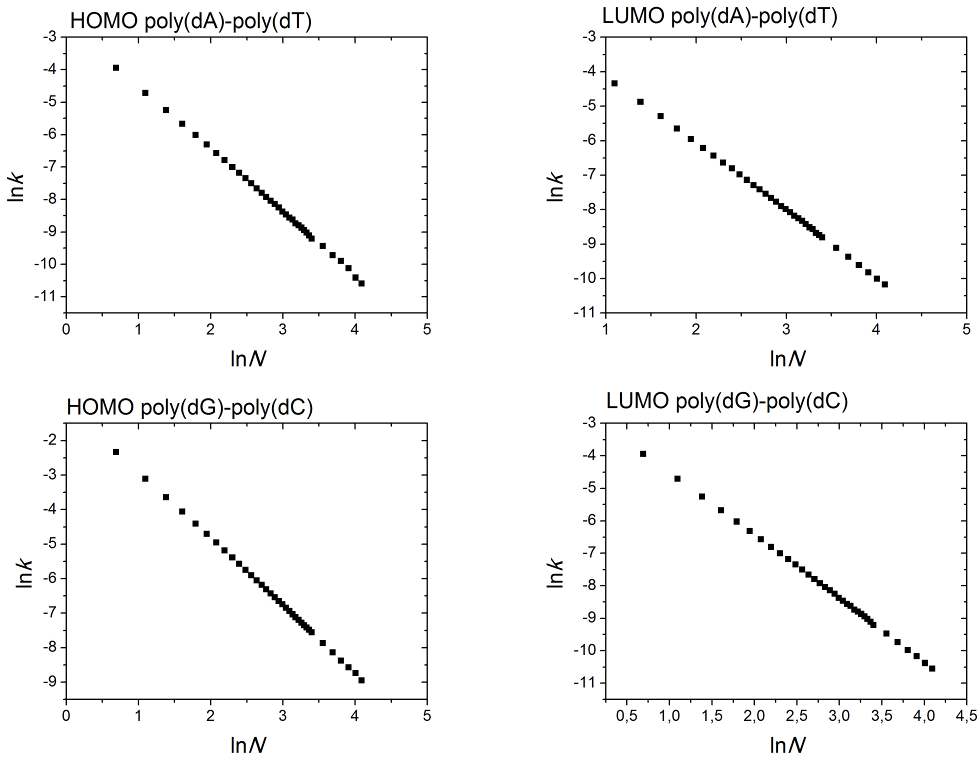
Σχήμα 2.8: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d. Πηγές [28], [29].



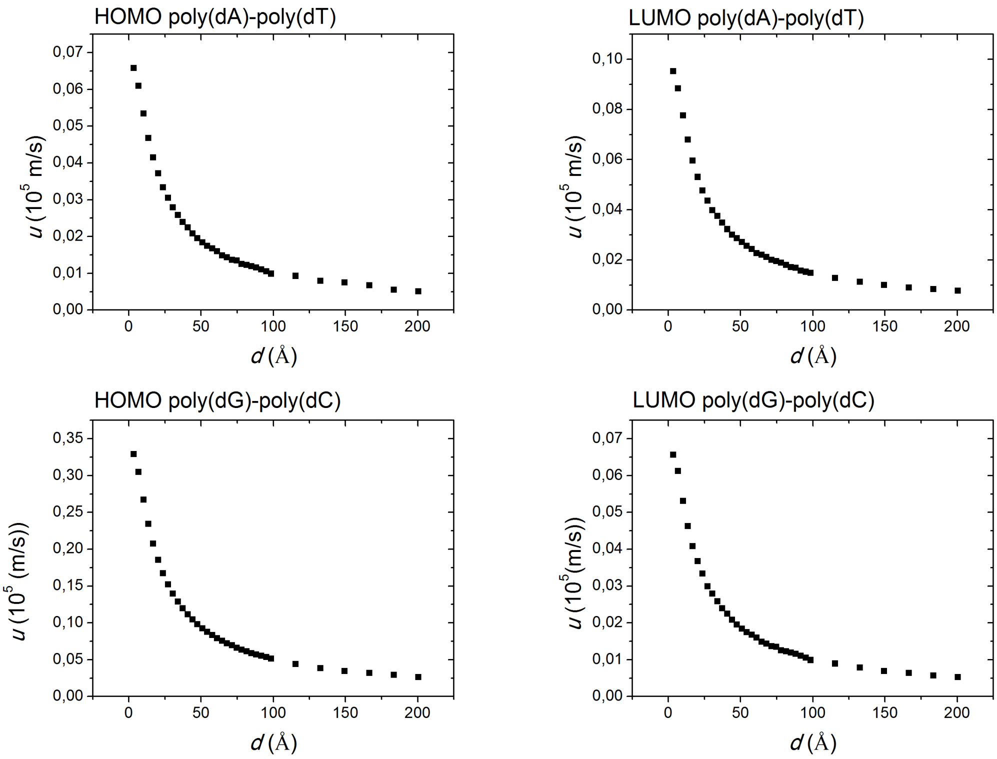
Σχήμα 2.9: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ *από το μήκος του πολυμερούς* d*. Πηγές [28], [29].*



Σχήμα 2.10: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N. Πηγές [28], [29].



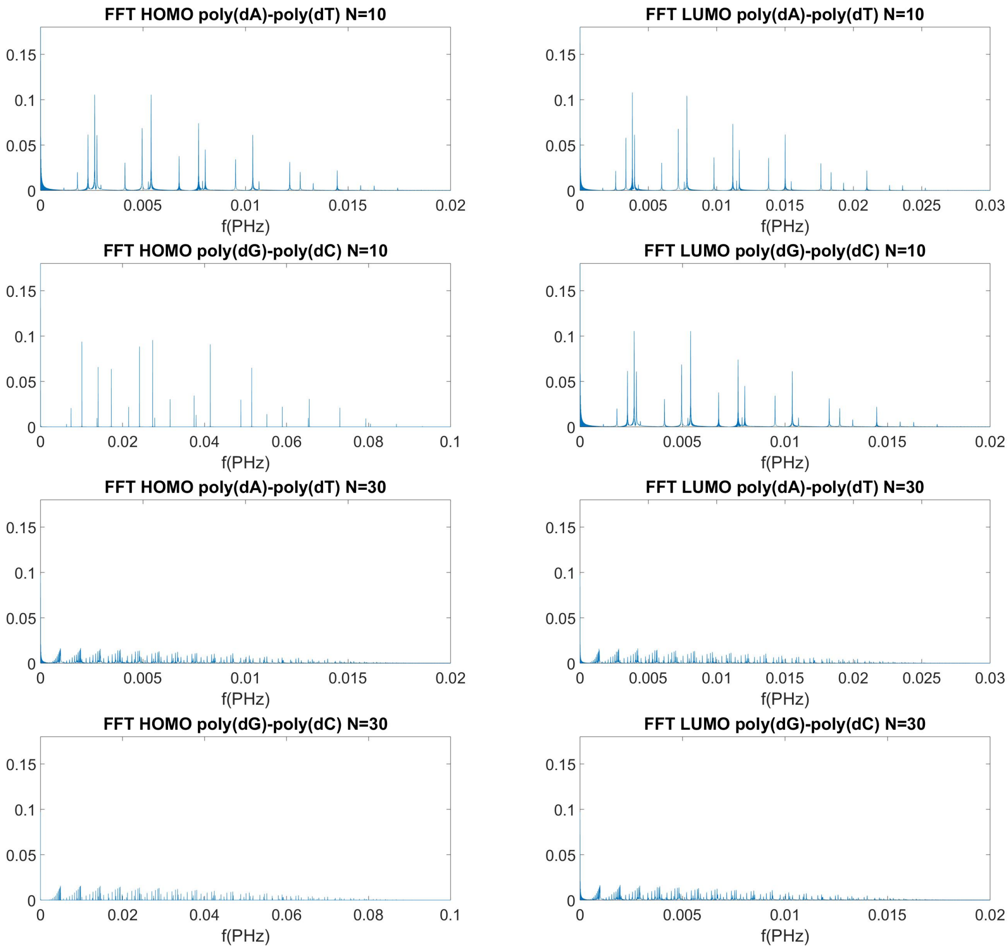
Σχήμα 2.11: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ *από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές* $\ln N$. *Πηγές [28], [29].*



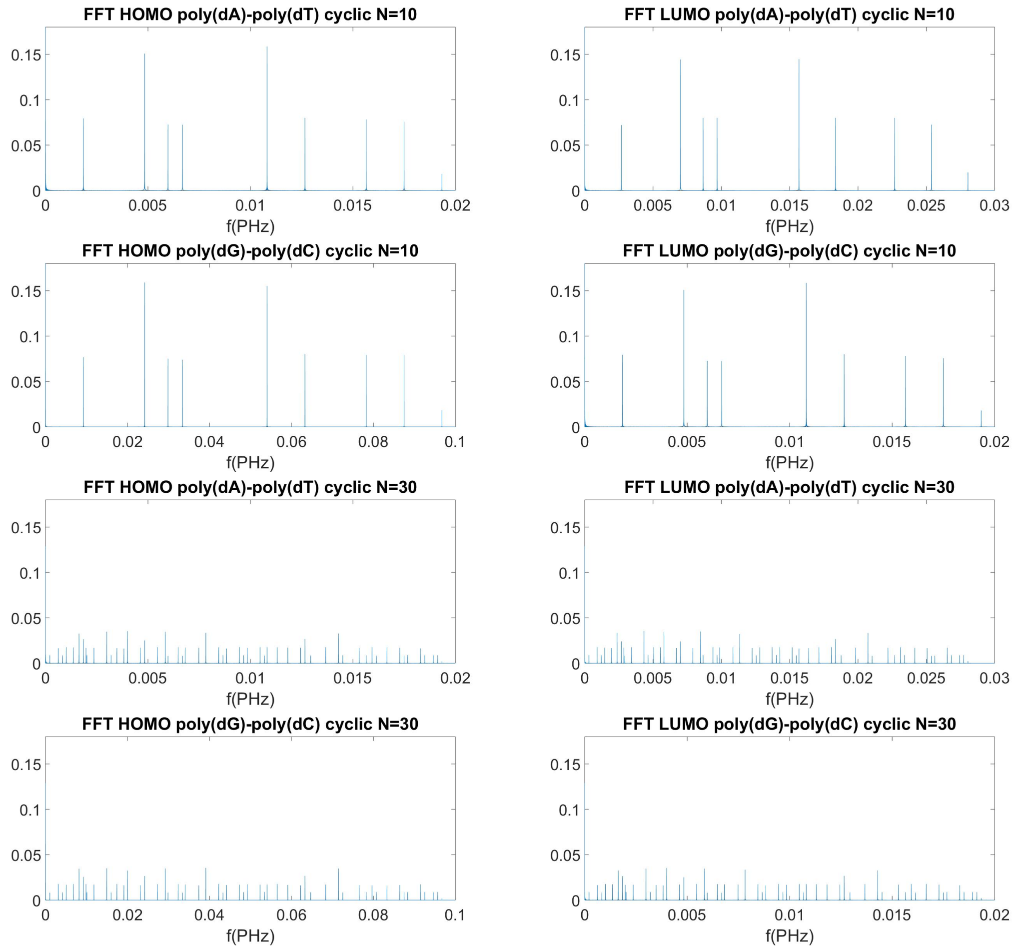
Σχήμα 2.12: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς του φορέα u από το μήκος του πολυμερούς d. Πηγές [28], [29].

2.4 Φάσματα Fourier

Παρατηρώντας τα χρονοεξαρτώμενα πλάτη πιθανότητας εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου) σε μια θέση, $|A_i(t)|^2$, $i = 1, 2, ..., N$, όπου $|A_i(t)|^2 = |\sum_{k=1}^{N} c_k u_{ik} e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}|^2$ καταλαβαίνουμε εύκολα ότι οι συχνότητες που εμπλέκονται στη μεταφορά φορτίου κατά μήκος ενός πολυμερούς, που αποτελείται από N θέσεις, δίνονται από τη γενική σχέση $f_{kk'} = \frac{E_k - E_{k'}}{h}$ και οι αντίστοιχες περίοδοι $T_{kk'} = \frac{h}{E_k - E_{k'}}$, όπου $E_k - E_{k'} = 2t[\cos(\frac{k\pi}{N+1}) - \cos(\frac{k'\pi}{N+1})]$ με $k, k' \in \{1, 2, ..., N\}$, συνεπώς από τις ιδιοενέργειες του πολυμερούς μπορούμε να υπολογίσουμε τις συχνότητες μεταφοράς του επιπλέον φορέα. Εμείς τώρα, ενδιαφερόμαστε κυρίως για το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς του επιπλέον φορτίου και αυτό μπορεί να προσδιοριστεί με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier των πλατών πιθανότητας $|A_i(t)|^2$ και έτσι προσδιορίζουμε τους συντελεστές Fourier, δηλαδή τα πλάτη που αντιστοιχούν σε κάθε συχνότητα και κατόπιν από αυτά μπορούμε να αποφανθούμε για το ποιες κυριαρχούν κατά τη μεταφορά του επιπλέον φορτίου στο πολυμερές που μελετάμε κάθε φορά. Στα πολυμερή τύπου α΄ λόγω της παλινδρομικότητας που εμφανίζουν (η πιθανότητα κατάληψης του μ-στού μονομερούς είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης του $(N - \mu + 1)$-στού μονομερούς) προκύπτει ότι τα φάσματα Fourier που αντιστοιχούν στα μονομερή μ και $N - \mu + 1$ είναι ταυτόσημα. Όσον αφορά τα πλάτη Fourier που αντιστοιχούν στα μονομερή μ και $N - \mu + 1$ θα είναι τα ίδια λόγω τις φασματικής ανεξαρτησίας των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου α΄, κάτι που μεταφέρεται και στις συχνότητες $f_{kk'}$. Τα φάσματα Fourier προκύπτουν από τον αλγόριθμο FFT (Fast Fourier Transform). Στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier για τα πολυμερή τύπου α΄ με $N = 10$ και $N = 30$, στο σχήμα 2.14 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα για τα κυκλικά πολυμερή. Από τα Σχήματα αυτά παρατηρούμε ότι οι συχνότητες που κυριαρχούν στην μεταφορά ενός επιπλέον φορέα (από το πρώτο στο N-στό μονομερές) στα πολυμερή τύπου α΄ είναι από μερικά THz έως μερικές δεκάδες THz, δηλαδή βρίσκονται στην περιοχή από το Άπω Υπέρυθρο (Far-Infrared) έως το Μέσο Υπέρυθρο (Mid-Infrared) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.



Σχήμα 2.13: Φάσματα Fourier των πολυμερών τύπου α΄ με $N = 10$ και $N = 30$.



Σχήμα 2.14: Φάσματα Fourier των κυκλικών πολυμερών τύπου α΄ με $N = 10$ *και* $N = 30$.

Κεφάλαιο 3

ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΤΥΠΟΥ β′

Τα πολυμερή τύπου β′ αποτελούν την επόμενη κατηγορία περιοδικών πολυμερών DNA που θα μελετήσουμε στην παρούσα εργασία, μετά τα πολυμερή τύπου α′ που μελετήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα πολυμερή τύπου β′ είναι τα GCGC..., CGCG..., ATAT..., TATA..., πρόκειται δηλαδή για αλληλουχίες όμοιων μονομερών, πάνω από κάθε βάση των οποίων βρίσκεται η συμπληρωματική της. Σχηματικά, σύμφωνα πάντα με τη σύμβαση που ακολουθούμε, το GCGC... πολυμερές θα είναι:

$$\begin{array}{ccc} 5' & & 3' \\ \vdots & & \vdots \\ \mathrm{G} & - & \mathrm{C} \\ \mathrm{C} & - & \mathrm{G} \\ \mathrm{G} & - & \mathrm{C} \\ \mathrm{C} & - & \mathrm{G} \\ \vdots & & \vdots \\ 3' & & 5' \end{array}$$

και ομοίως μπορούμε να αναπαραστήσουμε και τα άλλα τρία.

Όσον αφορά τώρα τα χαρακτηριστικά αυτού του τύπου πολυμερών είναι ότι $\Delta = 0$ (διότι οι επιτόπιες ενέργειες σε όλη την αλληλουχία των ζευγών βάσεων είναι οι ίδιες) αλλά τώρα οι παράμετροι μεταπήδησης δεν είναι ίσοι μεταξύ τους $t^{bp} \neq t^{bp'}$, συνεπώς, σε αυτή την κατηγορία περιοδικών πολυμερών έχουμε δύο μη-μηδενικές παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης. Στο κεφάλαιο αυτό λοιπόν, θα μελετήσουμε τη συμπεριφορά ενός φορέα (οπής/ηλεκτρονίου) όταν τον τοποθετήσουμε σε ένα τέτοιου τύπου πολυμερές DNA.

3.1 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα - Στάσιμες Καταστάσεις

Θα ξεκινήσουμε δίνοντας τον πίνακα A για τα τύπου β′ πολυμερή, ο οποίος είναι ένας τριδιαγώνιος πίνακας 2-Toeplitz τάξης N

$$\mathrm{A} = \begin{bmatrix} E & t & 0 & 0 & \cdots \\ t & E & t' & 0 & \cdots \\ 0 & t' & E & t & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \tag{3.1}$$

Θα ξεκινήσουμε την ανάλυσή μας με την περίπτωση των περιττών N καθώς μόνον για αυτή την περίπτωση έχουμε (από τη βιβλιογραφία) αναλυτικές λύσεις για τις ιδιοτιμές του πίνακα A. Αρχικά, αξίζει να σημειώσουμε ότι για την περίπτωση των περιττών N ο πίνακας A έχει τον ίδιο αριθμό παραμέτρων μεταπήσησης t και t', γεγονός το οποίο έχει συνέπεια να εμφανίζονται κάποιες ενδιαφέρουσες ιδιότητες στις ιδιοτιμές και ιδιοανύσματα του πίνακα A. Οι ιδιότητες αυτές είναι οι εξής: για τις ίδιες παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης $\{E, t, t'\}$, το σύνολο των ιδιοτιμών $\{\lambda_k\}$ παραμένει το ίδιο αν αλλάξουμε την αλληλουχία των ζευγών βάσεων, δηλαδή ισχύει ότι $\{\lambda_k\}(XY...)$ =$\{\lambda_k\}(YX...)$, για παράδειγμα το $\{\lambda_k\}$ είναι το ίδιο για HOMO CGCG... και HOMO GCGC.... Τώρα, όσον αφορά τα ιδιοανύσματα, για N περιττό και για τις ίδιες παραμέτρους $\{E, t, t'\}$, έχουν τις ιδιότητες $|u_{\mu k}(XY...)| = |u_{(N-\mu+1)k}(YX...)|$ και $|u_{\mu k}(XY...)| = |u_{\mu(N-k+1)}(YX...)|$. Σύμφωνα με το άρθρο [25], για περιττά N, οι ιδιοτιμές γράφονται ως εξής:

$$\lambda_k = \begin{cases} E + \sqrt{t^2 + t'^2 + 2tt' \cos\theta_k} & , k = 1, ..., m \\ E - \sqrt{t^2 + t'^2 + 2tt' \cos\theta_k} & , k = m+1, ..., 2m \\ E & , k = N \end{cases} \tag{3.2}$$

όπου

$$\theta_k = \begin{cases} \frac{2k\pi}{N+1} & , k = 1, ..., m \\ \frac{2(k-m)\pi}{N+1} & , k = m+1, ..., 2m \end{cases} \tag{3.3}$$

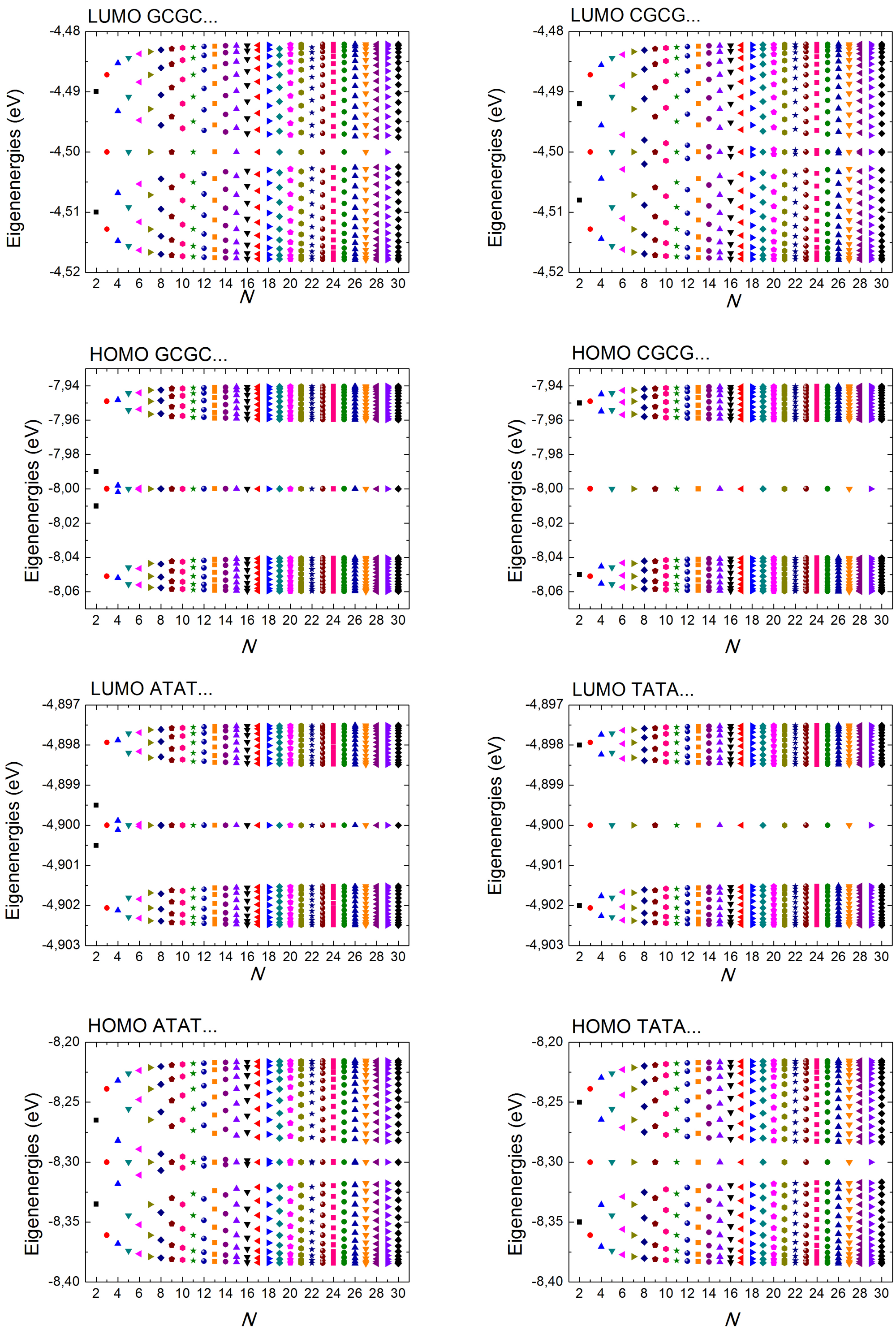
και είναι ισοδύναμες με τις ιδιοτιμές που προκύπτουν στο άρθρο [7]

$$\lambda_k = \begin{cases} E, \\ E \pm \sqrt{t^2 + t'^2 + 2tt' \cos\frac{r\pi}{m+1}} \end{cases} \tag{3.4}$$

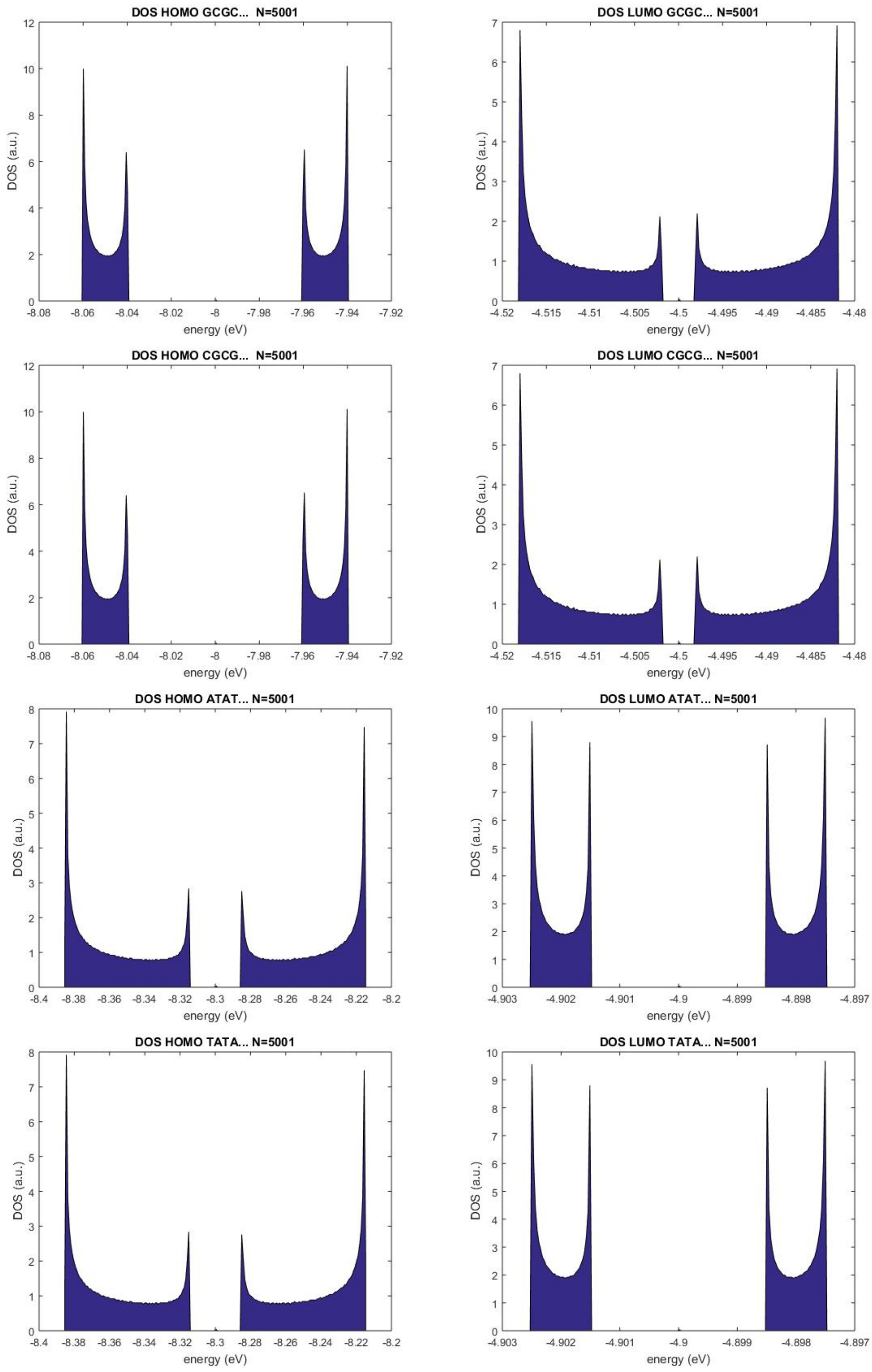
όπου $m = \frac{N-1}{2}$ και $r = 1, 2, ...m$. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από την τελευταία σχέση, για παράδειγμα, οι ιδιοτιμές του πίνακα A, δηλαδη οι ιδιοτιμές της ενέργειας για τα τύπου β′ πολυμερή που αποτελούνται από περιττό αριθμό μονομερών N είναι διακριτές και συμμετρικές ταυτόχρονα γύρω από την επιτόπια ενέργεια E των μονομερών, περιλαμβάνουν την τετριμμένη περίπτωση ιδιοτιμής (E) και τέλος ανήκουν στο ενεργειακό διάστημα από $E - \sqrt{t^2 + t'^2 + 2|tt'|}$ έως $E + \sqrt{t^2 + t'^2 + 2|tt'|}$. Τώρα, όσον αφορά τα ιδιοανύσματα $u_{\mu k}$, για περιττό N, εξαρτώνται από το t και το t' γεγονός που σημαίνει πως η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στην k-στή ιδιοκατάσταση του μ-στού μονομερούς ενός πολυμερούς τύπου β′ με περιττό N, $|u_{\mu k}|^2$, επίσης εξαρτάται από το t και το t'. Την ιδιότητα αυτή την ονομάζουμε **μερική φασματική εξάρτηση**, δηλαδή εξάρτηση από τις παραμέτρους μεταπήδησης αλλά όχι από τις επιτόπιες ενέργειες, σε αντίθεση με τα τύπου α′ πολυμερή όπου έχουμε φασματική ανεξαρτησία. Για περιττά N, οι πιθανότητες κατάληψης $|u_{\mu k}|^2$ είναι παλινδρομικές μόνο για άρτια μ,δηλαδή ισχύει $|u_{\mu k}|^2 = |u_{(N-\mu+1)k}|^2$ ιδιότητα που διατηρείται και στην χρονοεξαρτημένη περίπτωση. Για περιττά N, αναλυτικές εκφράσεις για τα ιδιοανύσματα υπάρχουν στο άρθρο [25]. Για την περίπτωση πολυμερών τύπου β′ με άρτιο N η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη και δεν έχουμε βρει αναλυτικές εκφράσεις για το ιδιοφάσμα του πίνακα A στη βιβλιογραφία. Ωστόσο, από την αριθμητική επίλυση του προβλήματος προκύπτει ότι οι ιδιοτιμές είναι διακριτές, συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια E των μονομερών από τα οποία αποτελείται το πολυμερές και ανήκουν στο ίδιο ενεργειακό διάστημα με την προηγούμενη περίπτωση. Τέλος, οι πιθανότητες κατάληψης, $|u_{\mu k}|^2$ είναι παλινδρομικές για όλα τα μ ιδιότητα που διατηρείται και στην χρονοεξαρτημένη περίπτωση. Συνεπώς, έχουμε **παλινδρομικότητα** για άρτια N, αλλά μόνο **μερική παλινδρομικότητα** για περιττά N. Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες των τύπου β′ πολυμερών και για τα τέσσερα είδη για HOMO και LUMO καταστάσεις μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών (Σχήμα 3.1) . Τα σχήματα έχουν παρατεθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να διακρίνεται το ενεργειακό χάσμα των HOMO και LUMO καταστάσεων των αντίστοιχων κάθε φορά πολυμερών.

Στα Σχήματα 3.2 και 3.3 παρουσιάζονται οι γραφικές απεικονίσεις για τις πυκνότητες καταστάσεων για τις καταστάσεις HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου β′ για περιττό και για άρτιο N (στο συνεχές όριο, δηλαδή για πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών, όπου εδώ για να έχουμε καλύτερες γραφικές απεικονίσεις της πυκνότητας καταστάσεων έχουμε επιλέξει $N = 5001$ και $N = 5000$ αντίστοιχα). Οι ιδιότητες του ιδιοφάσματος των πολυμερών τύπου β′ που αναφέραμε παραπάνω απεικονίζονται στα αναφερθέντα σχήματα με τις αντίστοιχες πυκνότητες καταστάσεων. Συγκεκριμένα, οι ενέργειες εμφανίζουν συμμετρικότητα ως προς την επιτόπια ενέργεια E των μονομερών και ανήκουν στο διάστημα από $E - \sqrt{t^2 + t'^2 + 2|tt'|}$ έως $E + \sqrt{t^2 + t'^2 + 2|tt'|}$ και για περιττό N να σημειώσουμε ότι περιλαμβάνουν τη στάθμη που αντιστοιχεί στην επιτόπια ενέργεια E των μονομερών. Παρατηρούμε ότι οι ζώνες HOMO και LUMO διαχωρίζονται σε δύο υποζώνες και στα όρια των υποζωνών αυτών οι αντίστοιχες πυκνότητες καταστάσεων αποκλίνουν πράγμα που σημαίνει (όπως έχουμε ήδη αναφέρει στο προηγούμενο κεφάλαιο) ότι στα όρια κάθε υποζώνης εμφανίζεται από μια ανωμαλία van Hove.

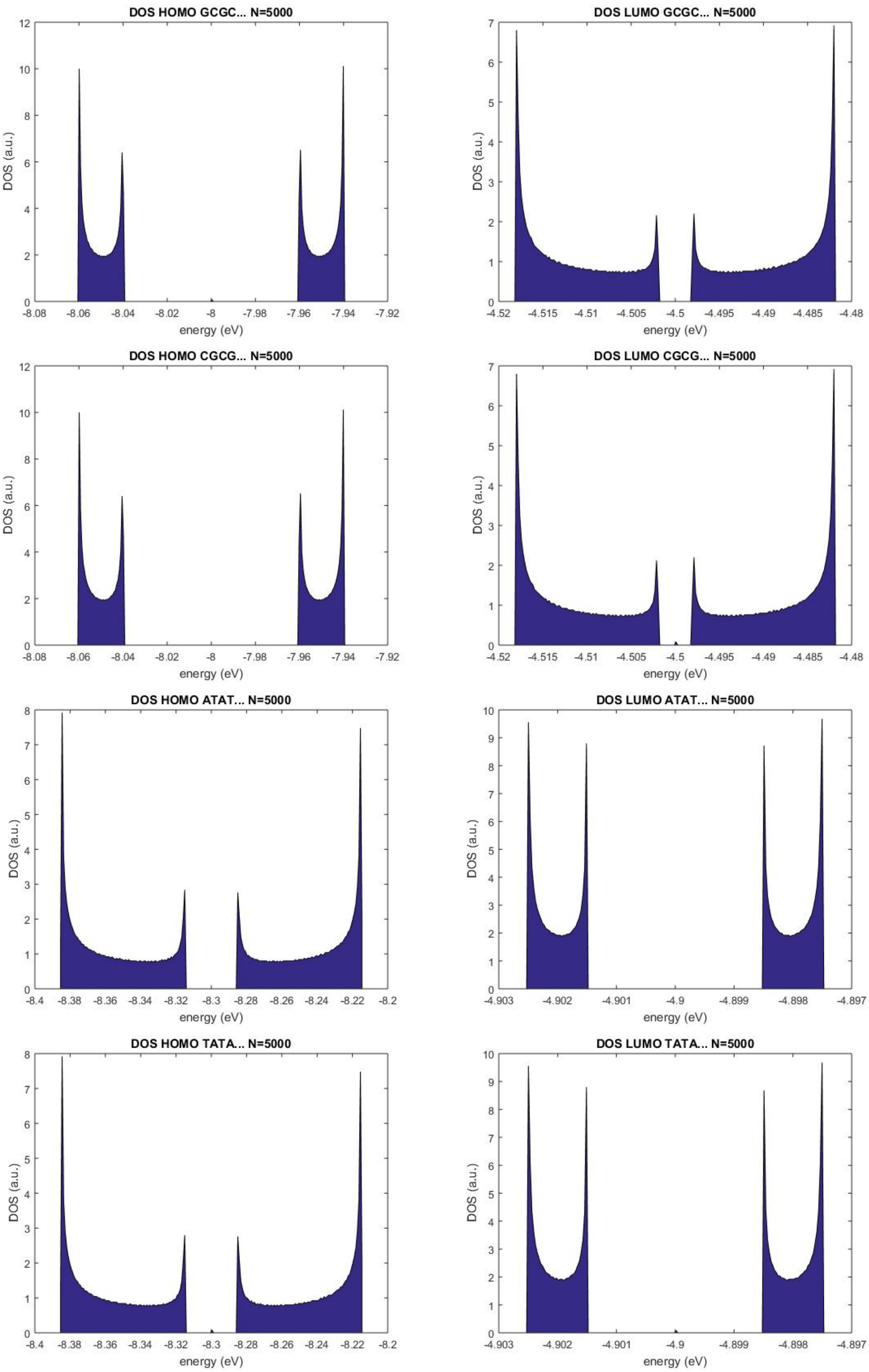
Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε το γεγονός πως όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 3.2 και 3.2 δεν υπάρχει κάποια διαφοροποίηση στη μορφή των ζωνών HOMO και LUMO μεταξύ των πολυμερών με το ίδιο σύνολο παραμέτρων Ισχυρής Δέσμευσης, τα οποία αποτελούνται από άρτιο ή από περιττό αριθμό μονομερών (για $N \gg$). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι οι ενεργειακές στάθμες που συγκροτούν τις υποζώνες είναι αριθμητικά πολύ περισσότερες από εκείνες που βρίσκονται εντός του χάσματος, οι οποίες δεν θα έχουν σημαντικό ρόλο στις πυκνότητες καταστάσεων για τα πολυμερή με $N \gg$.



Σχήμα 3.1: Ιδιοφάσματα πολυμερών τύπου β′. Διακρίνεται το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των HOMO και LUMO καταστάσεων. Πηγές [28], [29].



Σχήμα 3.2: Πυκνότητες καταστάσεων για τα πολυμερή $GCGC...$, $CGCG...$, $ATAT...$, $TATA...$ HOMO [αριστερή στήλη] και LUMO [δεξιά στήλη], στο συνεχές όριο ($N = 5001$), όπως φαίνονται από πάνω προς τα κάτω.



Σχήμα 3.3: Πυκνότητες καταστάσεων για τα πολυμερή $GCGC...$, $CGCG...$, $ATAT...$, $TATA...$ HOMO [αριστερή στήλη] και LUMO [δεξιά στήλη], στο συνεχές όριο ($N = 5000$), όπως φαίνονται από πάνω προς τα κάτω.

3.2 Χρονοεξαρτημένο Πρόβλημα και Μέσες Πιθανότητες

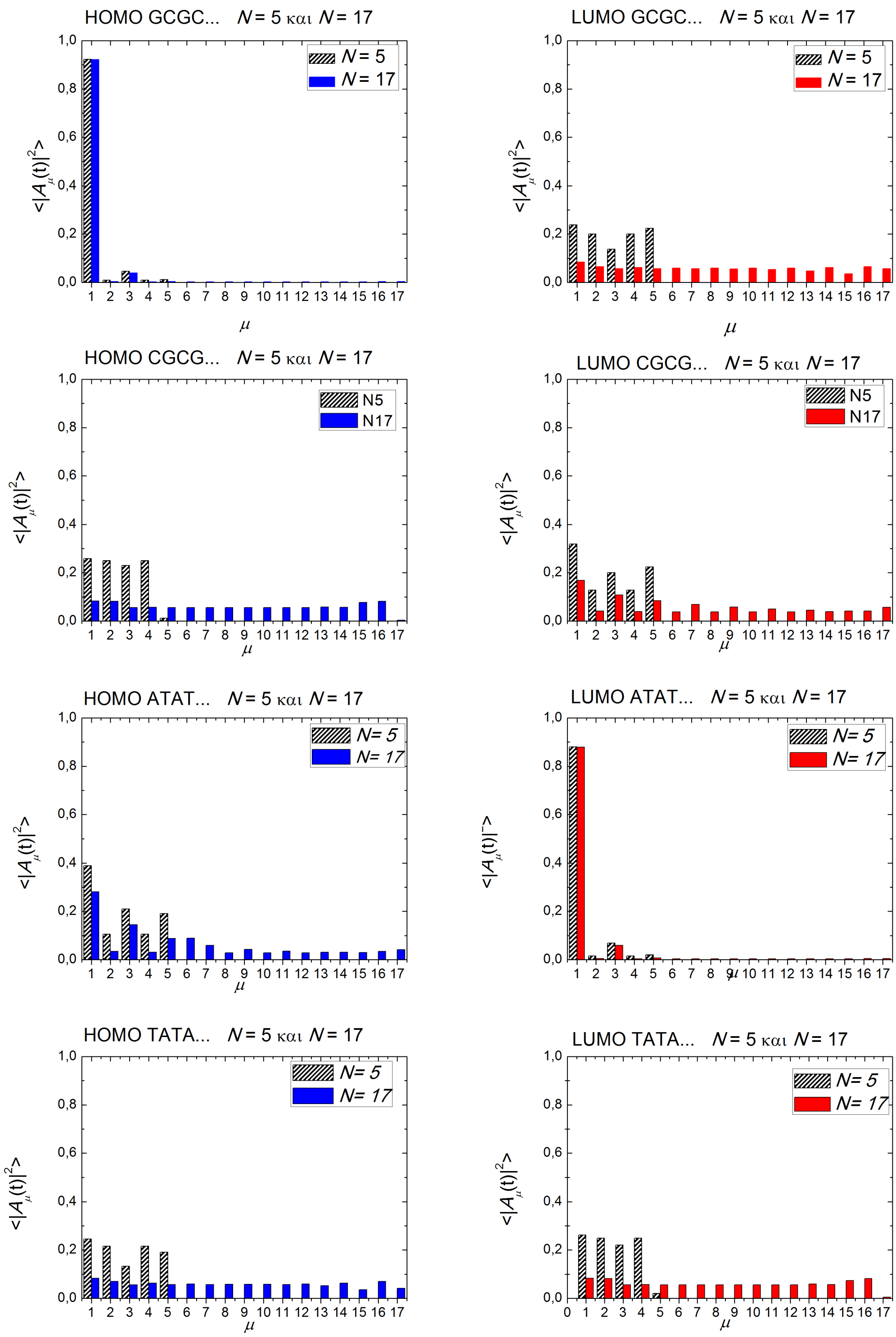
Όπως έχουμε αναφέρει και στην προηγούμενη ενότητα, στην μελέτη του χρονοανεξάρτητου προβλήματος για τα πολυμερή τύπου β′, υπάρχουν δύο ιδιότητες για αυτού του τύπου τα πολυμερή με περιττό N: η μερική παλινδρομικότητα των πιθανοτήτων κατάληψης των ιδιοκαταστάσεων HOMO/LUMO των μονομερών που συγκροτούν τα εν λόγω πολυμερή και η μερική φασματική εξάρτησή τους και όπως έχουμε ήδη σημειώσει οι ιδιότητες αυτές διατηρούνται και στο χρονοεξαρτημένο πρόβλημα. Άρα, για τις μέσες χρονικά πιθανότητες σε αυτή την περίπτωση έχουμε

$$< |A_{1+i}(t)|^2 >=< |A_{N-i}(t)|^2 > \tag{3.5}$$

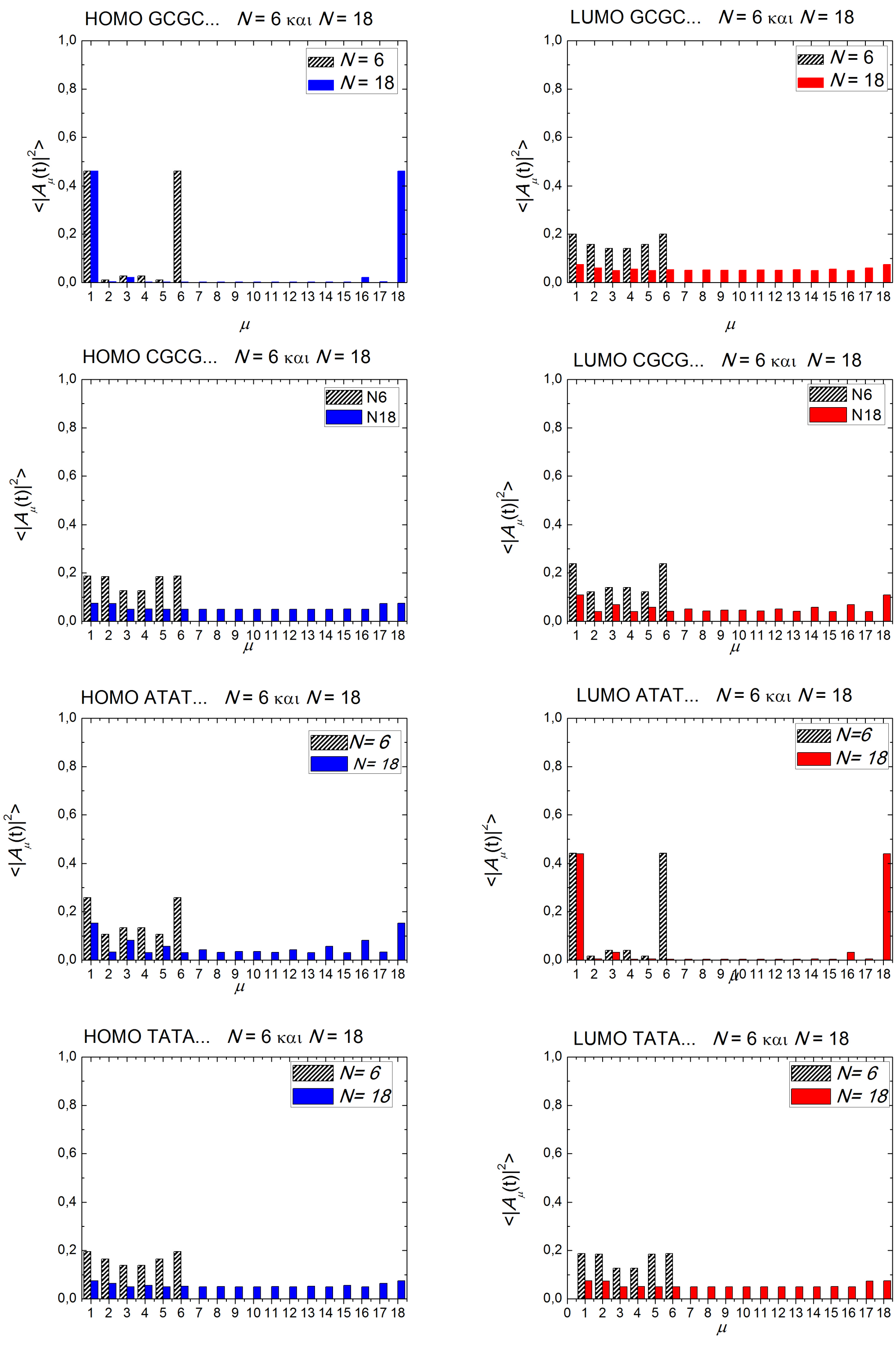
για κάθε N περιττό με $i = 1, 3, ..., N - 2$. Όσον αφορά τα στοιχεία $u_{\mu k}$ των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου β′ με περιττό N εξαρτώνται μόνον από τις παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης t και t' και προκύπτει ότι οι μέσες χρονικά πιθανότητες χαρακτηρίζονται επίσης από μερική φασματική εξάρτηση. Τώρα, για τα πολυμερή τύπου β′ με άρτιο N, οι μέσες χρονικά πιθανότητες κατάληψης είναι παλινδρομικές, δηλαδή ισχύει

$$< |A_\mu(t)|^2 >=< |A_{N-\mu+1}(t)|^2 > \tag{3.6}$$

για κάθε άρτιο N με $\mu = 1, 2, ..., N$. Επίσης, να σημειώσουμε ότι οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στα πολυμερή τύπου β′ με άρτιο N δεν εξαρτώνται μόνον από το N, συνεπώς δεν παρουσιάζουν φασματική ανεξαρτησία. Στα Σχήματα 3.4 και 3.5 παρουσιάζονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες $< |A_\mu(t)|^2 >$ εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO) σε ένα ζεύγος βάσεων των πολυμερών τύπου β′ για $N = 5$ και $N = 17$ (περιττή περίπτωση) και για $N = 6$ και $N = 18$ (άρτια περίπτωση), για αρχική τοποθέτηση του επιπλέον φορέα στο πρώτο μονομερές. Τέλος, να σημειώσουμε μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση που προκύπτει από τα παρακάτω γραφήματα, σύμφωνα με τα οποία βλέπουμε ότι οι μέσες χρονικά πιθανότητες μεταφοράς του επιπλέον φορέα στο τελευταίο κατά σειρά μονομερές του πολυμερούς είναι μεγαλύτερες σε όλα τα πολυμερή τύπου β′ με άρτιο N σε σύγκριση με τα αντίστοιχά τους με περιττό N, δηλαδή για πολυμερή τύπου β′ με άρτιο αριθμό μονομερών η μεταφορά φορτίου διευκολύνεται.



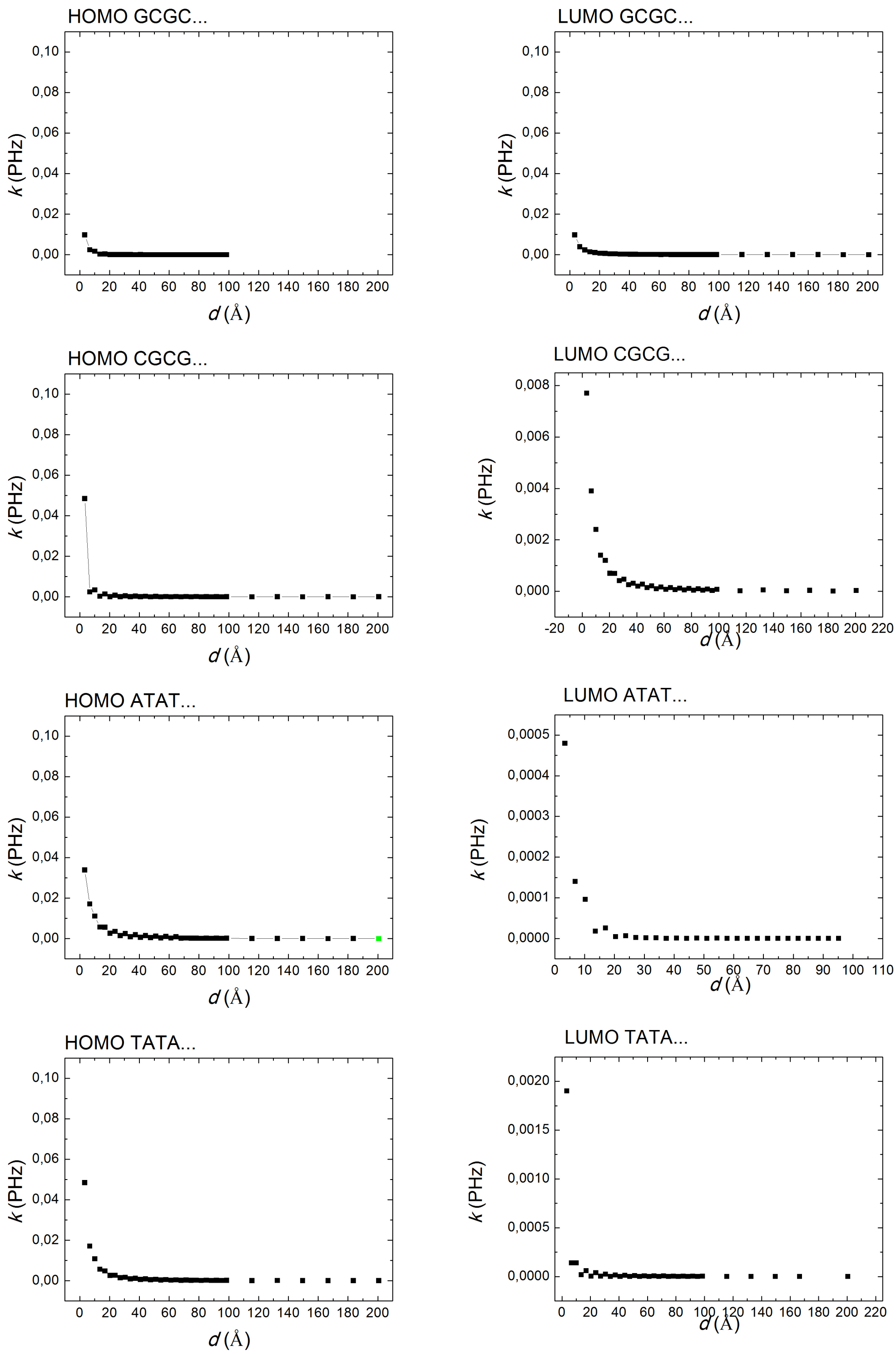
Σχήμα 3.4: Μέσες χρονικά πιθανότητες $< |A_\mu(t)|^2 >$ *για τύπου β′ πολυμερή, όπου έχουμε τοποθετήσει αρχικά τον επιπλέον φορέα στο πρώτο μονομερές για* $N = 5$ *και* $N = 17$*. Για περιττά* N*, τα* $< |A_\mu(t)|^2 >$ *είναι παλινδρομικά μόνο για τα άρτια* μ*. Πηγές [28], [29].*



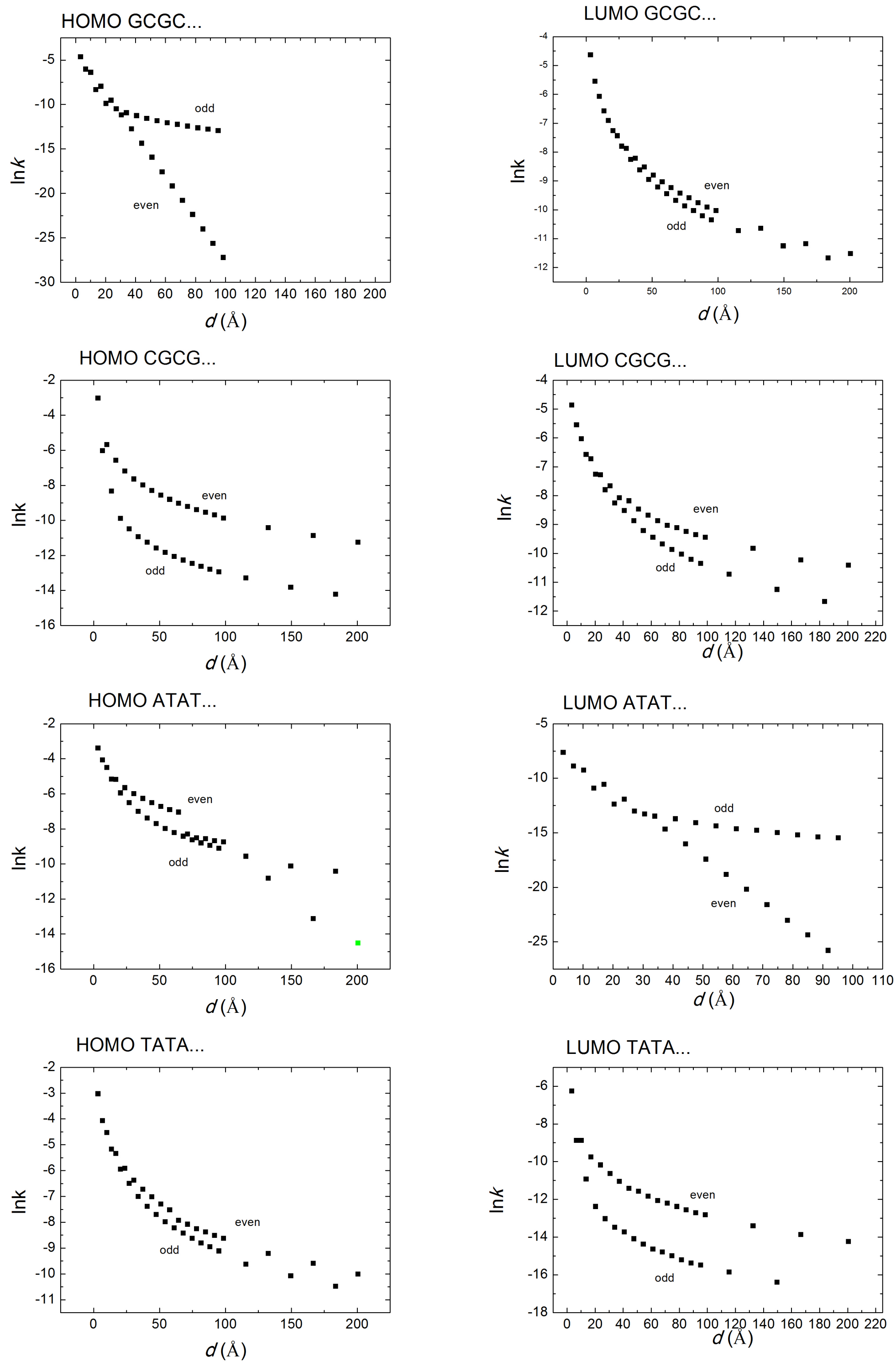
Σχήμα 3.5: Μέσες χρονικά πιθανότητες $< |A_\mu(t)|^2 >$ για τύπου β' πολυμερή, όπου έχουμε τοποθετήσει αρχικά τον επιπλέον φορέα στο πρώτο μονομερές για $N = 6$ και $N = 18$. Για άρτια N τα $< |A_\mu(t)|^2 >$ είναι παλινδρομικά. Πηγές [28], [29].

3.3 Επιπλέον Χαρακτηριστικά και Διαγράμματα

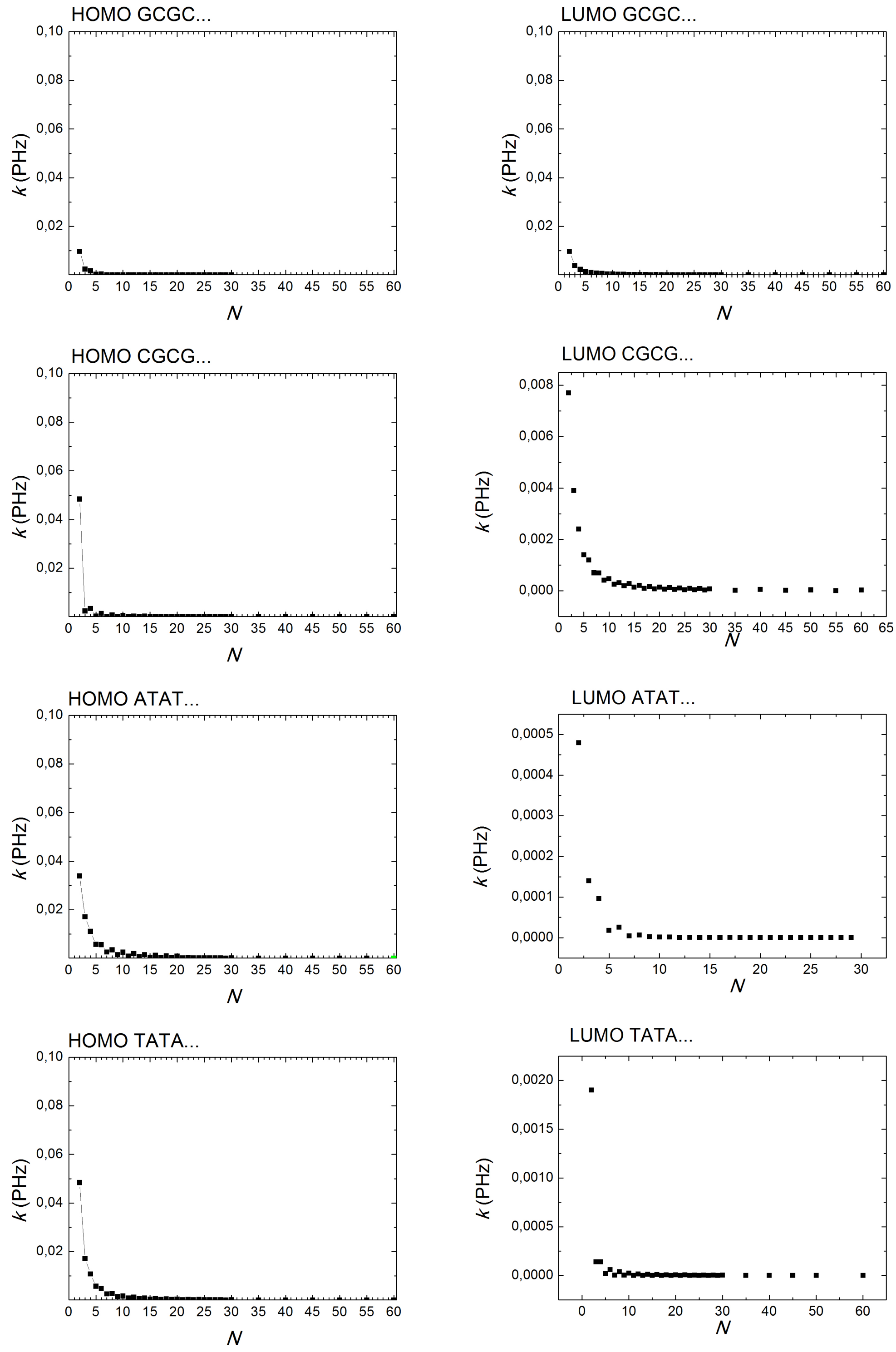
Σε αυτήν την ενότητα, όπως κάναμε και για τα πολυμερή τύπου α΄, θα δώσουμε αποτελέσματα για ορισμένα επιπλέον χαρακτηριστικά μεγέθη, όπως ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς (που έχει οριστεί στην ενότητα 2.3) και η ταχύτητα μεταφοράς του επιπλέον φορέα. Παρακάτω παραθέτουμε τα διαγράμματα στα οποία φαίνονται: (1) η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d (Σχήμα 3.6) , (2) η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το μήκος του πολυμερούς d (Σχήμα 3.7), (3) η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N (Σχήμα 3.8), (4) η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το μονομερές $\ln N$ (Σχήμα 3.9) και (5) η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς u από το μήκος του πολυμερούς d (Σχήμα 3.10).



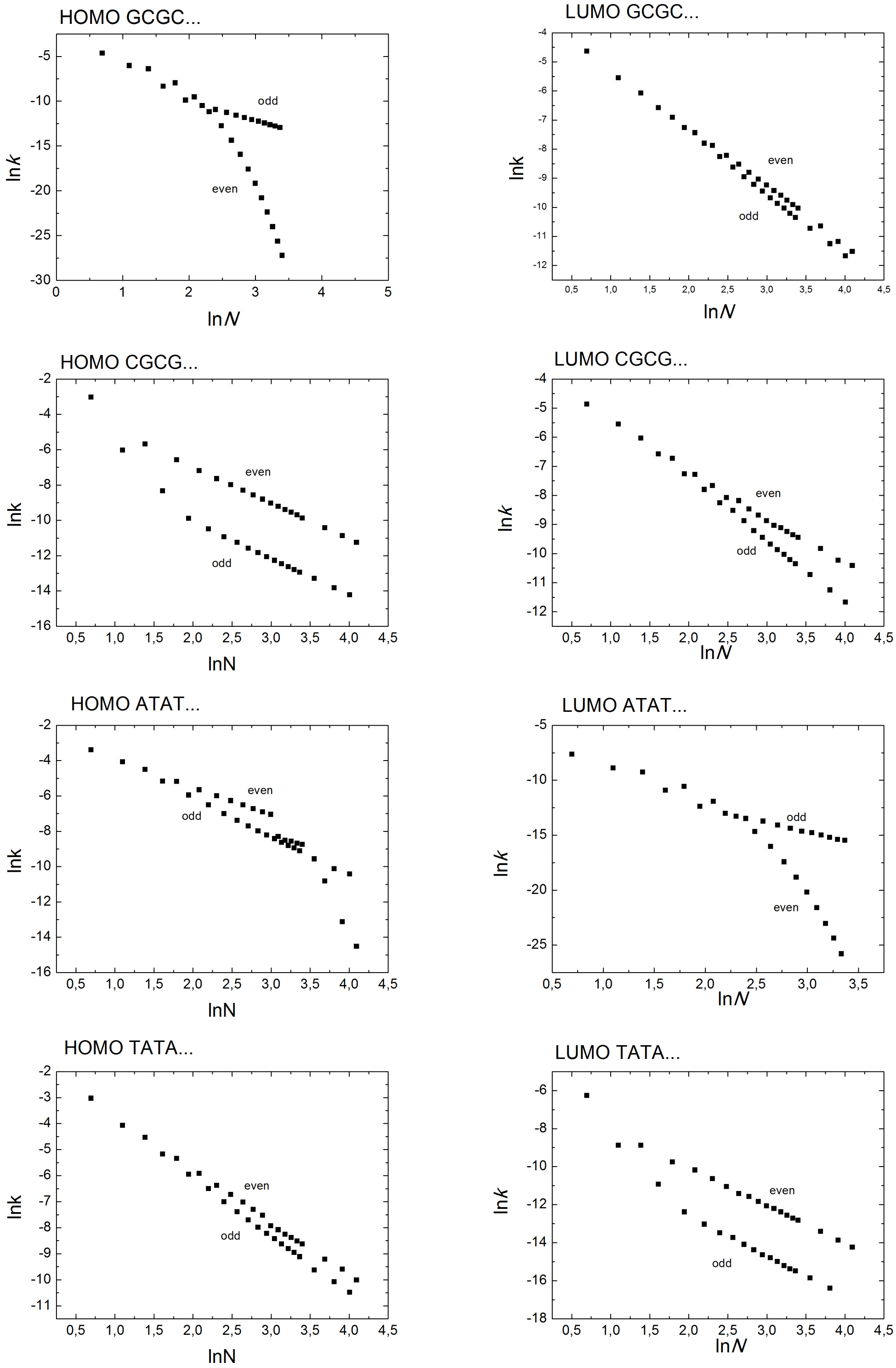
Σχήμα 3.6: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d. Πηγές [28], [29].



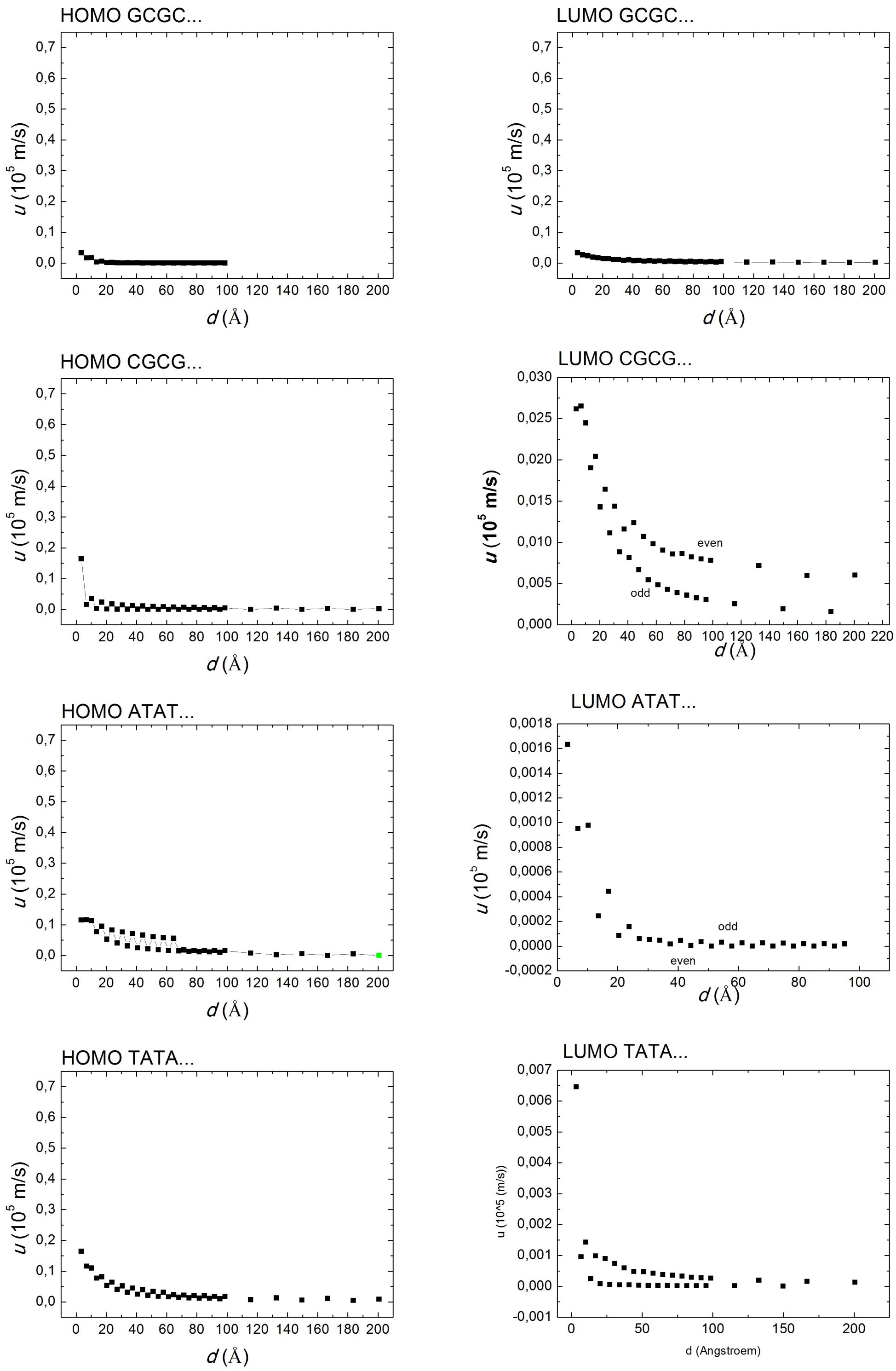
Σχήμα 3.7: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ *από το μήκος του πολυμερούς* d*. Πηγές [28], [29].*



Σχήμα 3.8: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N. Πηγές [28], [29].



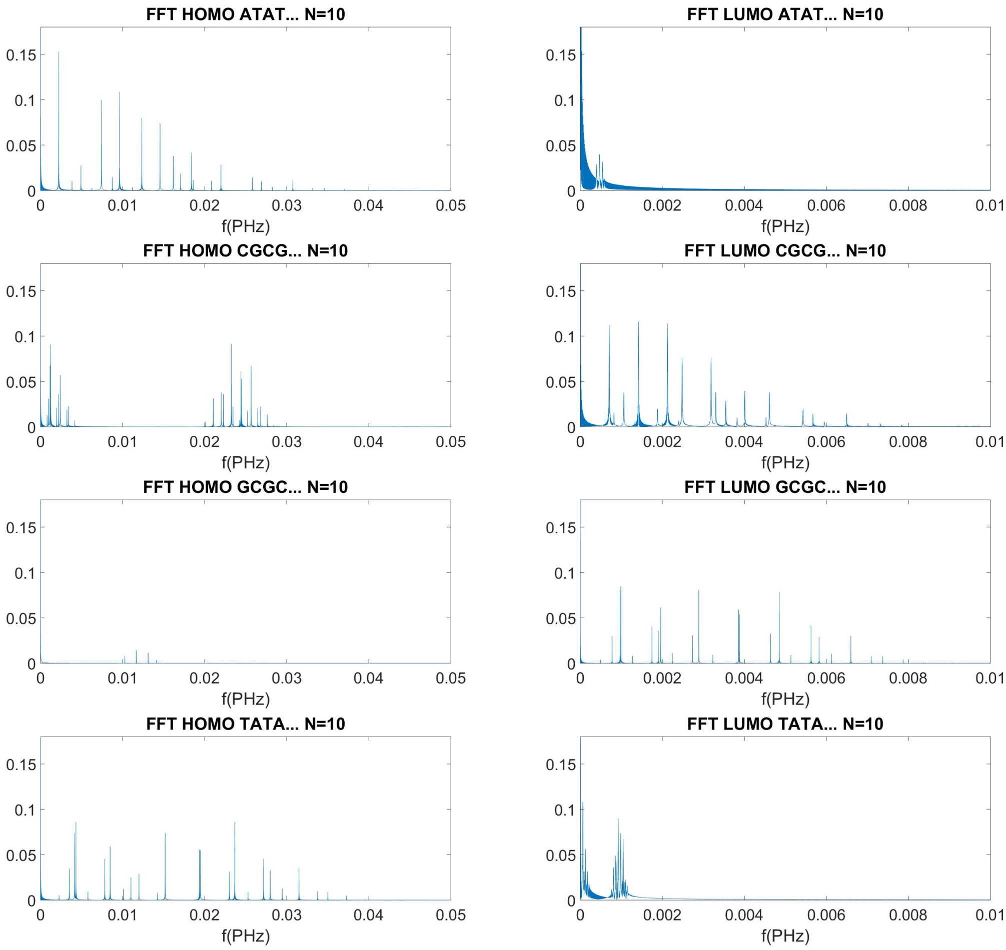
Σχήμα 3.9: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ *από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το μονομερές* $\ln N$. *Πηγές [28], [29].*



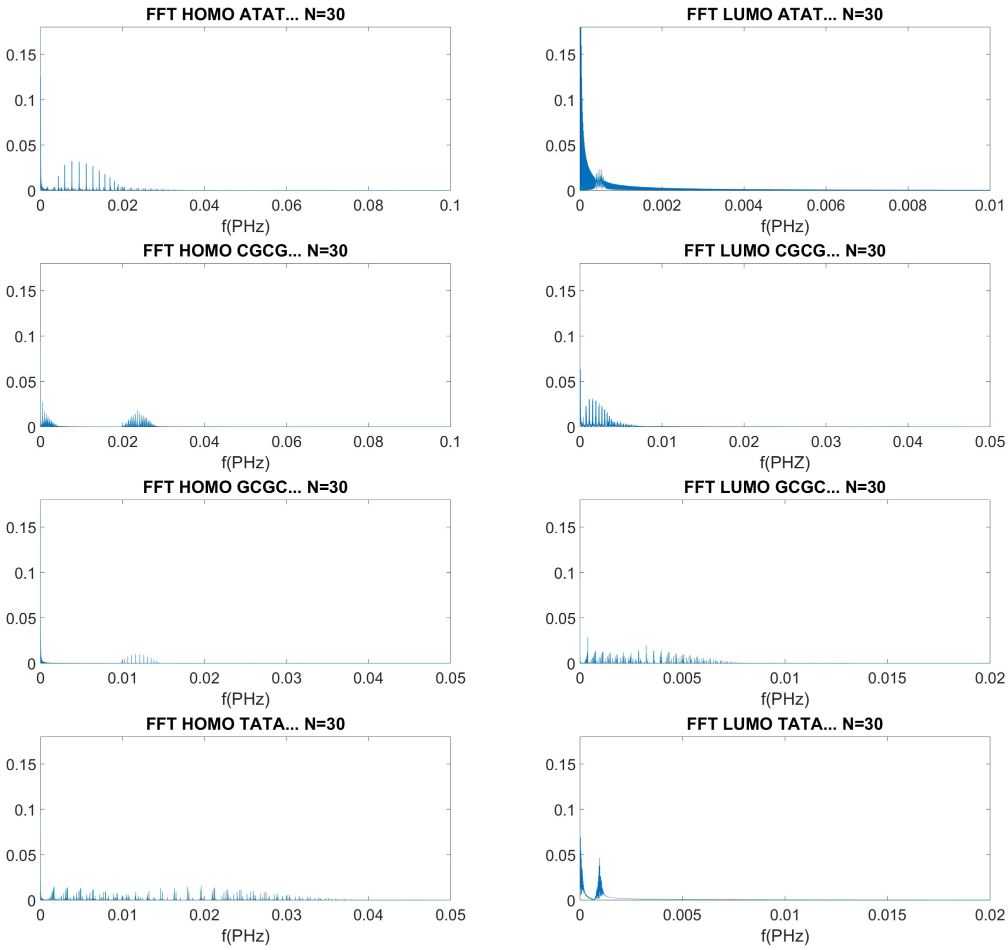
Σχήμα 3.10: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς του φορτίου u από το μήκος του πολυμερούς d. Πηγές [28], [29].

3.4 Φάσματα Fourier

Στα Σχήματα 3.11 και 3.12 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier για τα πολυμερή τύπου β′ με $N = 10$ και $N = 30$ αντίστοιχα. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα σχηματα οι κυρίαρχες συχνότητες της μεταφοράς ενός επιπλέον φορέα στα πολυμερή τύπου β′ κυμαίνονται από ελάχιστα THz (≈ 1) έως κάποιες δεκάδες THz (≈ 25), δηλαδή βρίσκονται στην περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από τα μικροκύματα έως το Μέσο Υπέρυθρο (Mid-Infrared) και κατά κύριο μέρος στο Άπω Υπέρυθρο (Far-Infrared). Τέλος, αξίζει να παρατηρήσουμε ότι για τα πολυμερή $ATAT...$ (LUMO) και $GCGC...$ (HOMO) όπου η μεταφορά του επιπλέον φορέα πραγματοποιείται σχεδόν πλήρως από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές κατευθείαν με τις πιθανότητες εύρεσής του στα ενδιάμεσα μονομερή σχεδόν μηδενική (Σχήμα 3.5), οι συχότητες όμως που κυριαρχούν σε αυτά τα πολυμερή είναι πολύ μικρές κάτι που σημαίνει πως η μεταφορά του επιπλέον φορέα από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές γίνεται με πολύ αργό ρυθμό.



Σχήμα 3.11: Φάσματα Fourier των πολυμερών τύπου β′ με $N = 10$.



Σχήμα 3.12: Φάσματα Fourier των πολυμερών τύπου β′ με $N = 30$.

Κεφάλαιο 4

ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΤΥΠΟΥ γ′

Τα πολυμερή τύπου γ′ αποτελούν την επόμενη κατηγορία περιοδικών πολυμερών DNA που θα μελετήσουμε στην παρούσα εργασία, μετά τα πολυμερή τύπου α′ και β′ που μελετήσαμε στα δύο προηγούμενα κεφάλαια. Τα πολυμερή τύπου γ′ είναι τα TCTC...≡ GAGA..., CTCT...≡ AGAG..., ACAC...≡ GTGT..., CACA...≡ TGTG..., πρόκειται δηλαδή για αλληλουχίες διαφορετικών πολυμερών. Σχηματικά, σύμφωνα πάντα με τη σύμβαση που ακολουθούμε, το TCTC... πολυμερές θα είναι:

$$
\begin{array}{ccc}
5' & & 3' \\
\vdots & & \vdots \\
\mathrm{T} & - & \mathrm{A} \\
\mathrm{C} & - & \mathrm{G} \\
\mathrm{T} & - & \mathrm{A} \\
\mathrm{C} & - & \mathrm{G} \\
\vdots & & \vdots \\
3' & & 5'
\end{array}
$$

και ομοίως μπορούμε να αναπαραστήσουμε και τα υπόλοιπα. Το κοινό χαρακτηριστικό αυτού του τύπου των πολυμερών είναι ότι $\Delta \neq 0$ και $t^{bp} \neq t^{bp'}$, συνεπώς εδώ έχουμε τρεις μη-μηδενικές παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης. Στο κεφάλαιο αυτό λοιπόν, θα μελετήσουμε τη συμπεριφορά ενός φορέα (οπής/ηλεκτρονίου) όταν τον τοποθετήσουμε σε ένα τέτοιου τύπου πολυμερές DNA.

4.1 Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα- Στάσιμες Καταστάσεις

Θα ξεκινήσουμε δίνοντας τον πίνακα A για τα τύπου γ′ πολυμερή, ο οποίος είναι ένας τριδιαγώνιος πίνακας 2-Toeplitz N τάξης

$$\mathrm{A} = \begin{bmatrix} E^o & t & 0 & 0 & \cdots \\ t & E^e & t' & 0 & \cdots \\ 0 & t' & E^o & t & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \tag{4.1}$$

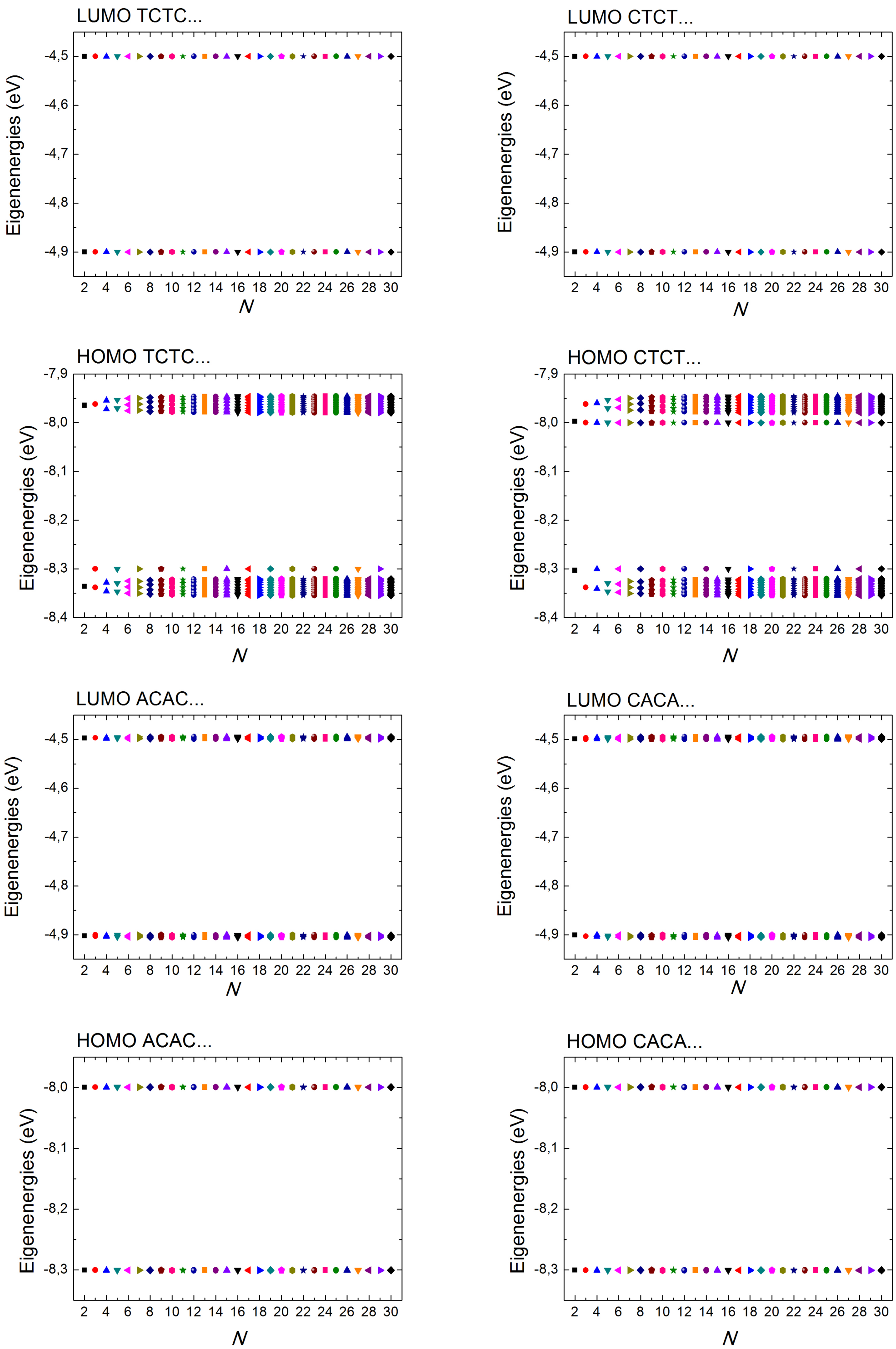
Για περιττά N, οι ιδιοτιμές του παραπάνου πίνακα μπορούν να γραφούν [26] ως

$$\lambda_k = \begin{cases} E^o & , \\ \frac{\Sigma}{2} \pm \sqrt{(\frac{\Delta}{2})^2 + t^2 + t'^2 + 2tt' \cos(\frac{2r\pi}{m+1})} & , \end{cases} \tag{4.2}$$

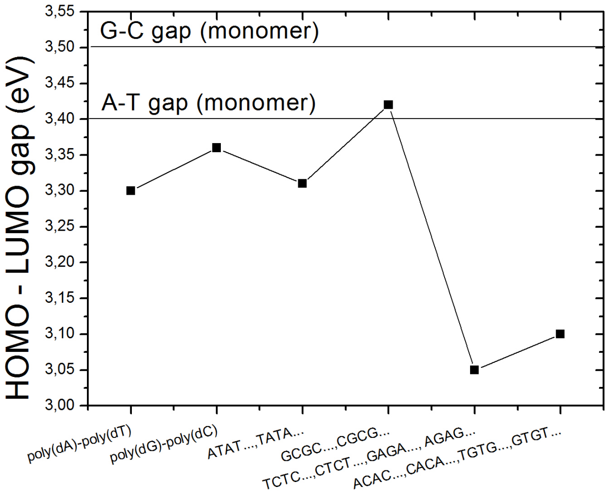
όπου $m = \frac{N-1}{2}$ και $r = 1, 2, ...m$. Άρα, το ιδιοφάσμα των πολυμερών τύπου γ′ για περιττό N προσδιορίζονται από την παραπάνω εξίσωση, από την οποία μπορούμε εύκολα να συμπεράνουμε ότι όλες οι ιδιοτιμές είναι διακριτές, περιλαμβάνουν την E^o και ανήκουν στο διάστημα $[\frac{\Sigma}{2} - \sqrt{(\frac{\Delta}{2})^2 + t^2 + t'^2 + 2|tt'|}, \frac{\Sigma}{2} + \sqrt{(\frac{\Delta}{2})^2 + t^2 + t'^2 + 2|tt'|}]$. Όσον αφορά τα ιδιοανύσματα των πολυμερών τύπου γ′ με περιττό N, υπάρχουν αναλυτικές εκφράσεις οι οποίες τα προσδιορίζουν [26]. Από εκεί προκύπτει ότι τα $u_{\mu k}$ εξαρτώνται από όλες τις παραμέτρους E^o, E^e, t και t, πράγμα που σημαίνει ότι πιθανότητα κατάληψης της k-στής ιδιοκατάστασης του μ-στού μονομερούς ενός πολυμερούς τύπου γ′ με περιττό N, $|u_{\mu k}|^2$, εξαρτάται επίσης από όλες τις παραμέτρους. Συνεπώς, εδώ σε αντίθεση με τα πολυμερή τύπου α′ έχουμε **φασματική εξάρτηση** των πιθανοτήτων κατάληψης. Επίσης, από τη μορφή των ιδιοανυσμάτων παρατηρούμε ότι, για άρτια μ, η πιθανότητα κατάληψης της k-στής ιδιοκατάστασης του μ-στού μονομερούς ενός πολυμερούς τύπου γ′ με περιττό N είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης της ίδιας ιδιοκατάστασης του $(N-\mu+1)$-στού μονομερούς, $|u_{\mu k}|^2 = |u_{(N-\mu+1)k}|^2$, δηλαδή έχουμε **μερική παλινδρομικότητα** των πιθανοτήτων κατάληψης. Τώρα, για άρτια N, η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη [7] και μέχρι στιγμής δεν έχουμε συναντήση αναλυτική λύση στη βιβλιογραφία. Να σημειώσουμε επίσης ότι για άρτια N, ο πίνακας A δεν έχει τον ίδιο αριθμό t και t' πράγμα που δεν ισχύει στην περίπτωση που έχουμε περιττά N. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται τα ιδιοφάσματα για τα τύπου γ′ πολυμερή με περιττά και άρτια N μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών.

Σε αυτό το σημείο, όπου έχουμε μελετήσει τα ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου α′, β′ και γ′, αξίζει να κάνουμε μια σύγκριση των $HOMO/LUMO$ χασμάτων (HOMO/LUMO gaps) μονομερών - πολυμερών. Προς τούτο, στο Σχήμα 4.2 κάνουμε σύγκριση των $HOMO/LUMO$ ενεργειακών χασμάτων μεταξύ των μονομερών $A-T$ και $G-C$ και των πολυμερών που έχουμε μελετήσει σε όλη την έκταση της παρούσης εργασίας, τύπου α′, β′ και γ′. Όσον αφορά τα μονομερή το ενεργειακό τους χάσμα $HOMO/LUMO$ μπορεί να οριστεί ως $E_{gap}^{monomer} = E_L - E_H$, όπου $E_{H/L}$ είναι η επιτόπια ενέργεια $HOMO/LUMO$ των αντίστοιχων μονομερών (βλέπε Κεφάλαιο 1, Πίνακας 1.1). Όπως, εύκολα, παρατηρούμε το ενεργειακό χάσμα των $HOMO/LUMO$ καταστάσεων μειώνεται καθώς πηγαίνουμε από τα μονομερή στα πολυμερή.

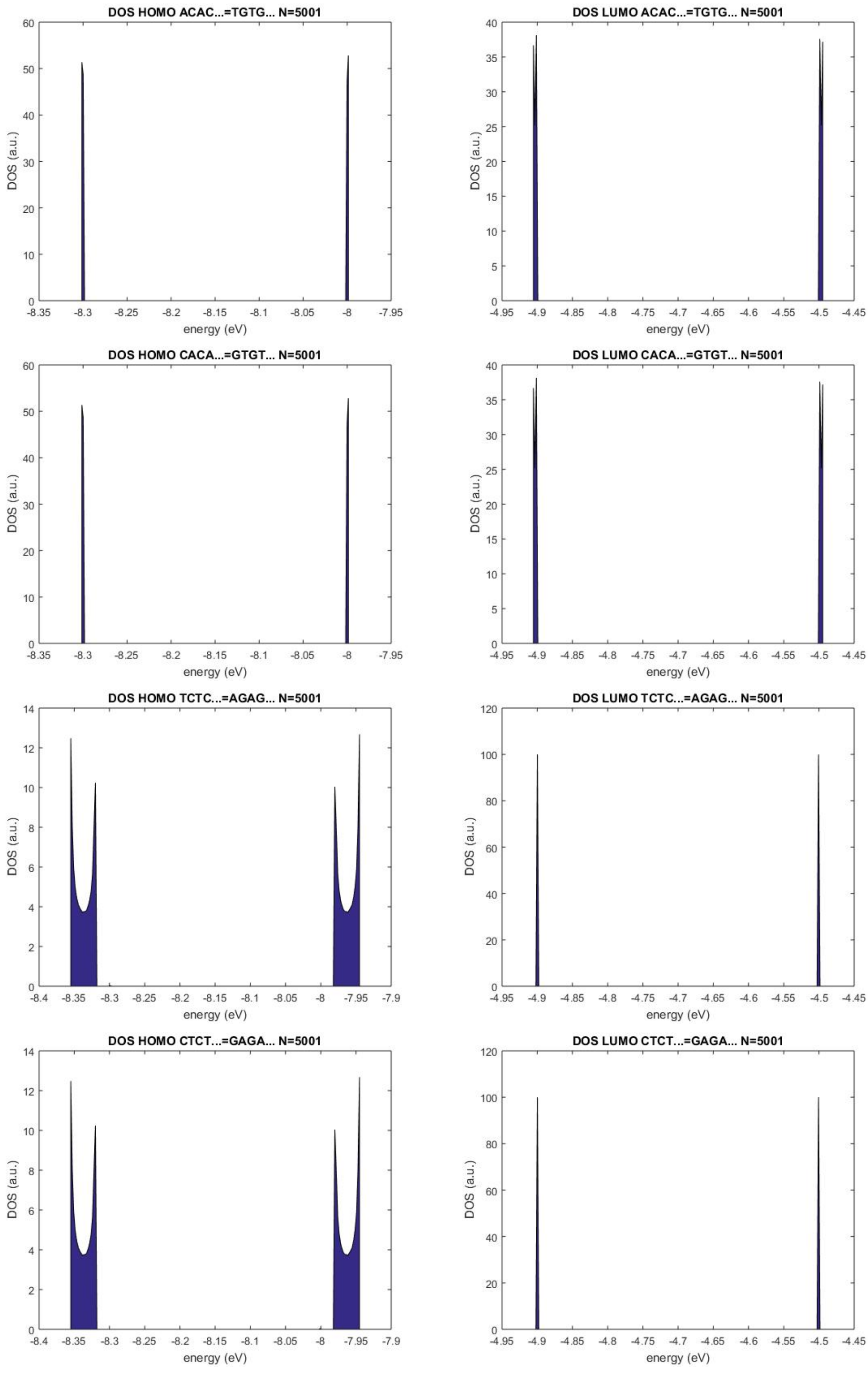
Στα Σχήματα 4.3 και 4.4 παρουσιάζονται οι γραφικές απεικονίσεις για τις πυκνότητες καταστάσεων για τις καταστάσεις HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου γ′ για περιττό και για άρτιο N αντίστοιχα ($N = 5001$ και $N = 5000$). Στα προαναφερθέντα σχήματα απεικονίζονται οι ιδιότητες που προκύπτουν από το ιδιοφάσμα των πολυμερών τύπου γ′, δηλαδή για περιττό N περιλαμβάνεται η στάθμη που αντιστοιχεί στην επιτόπια ενέργεια E^o, για άρτιο N οι ενέργειες είναι συμμετρικές ως προς το ημιάθροισμα $\frac{\Sigma}{2}$ των επιτόπιων ενεργειών E των μονομερών και επίσης όλες οι ενέργειες ανήκουν στο διάστημα $[\frac{\Sigma}{2} - \sqrt{(\frac{\Delta}{2})^2 + t^2 + t'^2 + 2|tt'|}, \frac{\Sigma}{2} + \sqrt{(\frac{\Delta}{2})^2 + t^2 + t'^2 + 2|tt'|}]$. Επίσης, οι ζώνες HOMO και LUMO χωρίζονται σε δύο υποζώνες αντίστοιχα και στα όρια των υποζωνών αυτών οι πυκνότητες καταστάσεων αποκλίνουν, δηλαδή στα όρια κάθε υποζώνης εμφανίζεται μια ανωμαλία van Hove. Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε το γεγονός πως όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 4.3 και 4.4 δεν υπάρχει κάποια διαφοροποίηση στη μορφή των ζωνών HOMO και LUMO μεταξύ των πολυμερών με το ίδιο σύνολο παραμέτρων Ισχυρής Δέσμευσης, τα οποία αποτελούνται από άρτιο ή από περιττό αριθμό μονομερών (για $N \gg$). Η εξήγηση είναι ανάλογη με αυτή που δόθηκε για τα πολυμερή τύπου β′, δηλαδή επειδή οι ενεργειακές στάθμες που συγκροτούν τις υποζώνες είναι αριθμητικά πολύ περισσότερες από αυτές που είναι εντός του χάσματος, οι τελευταίες δεν έχουν ουσιαστικό ρόλο στις πυκνότητες καταστάσεων για $N \gg$.



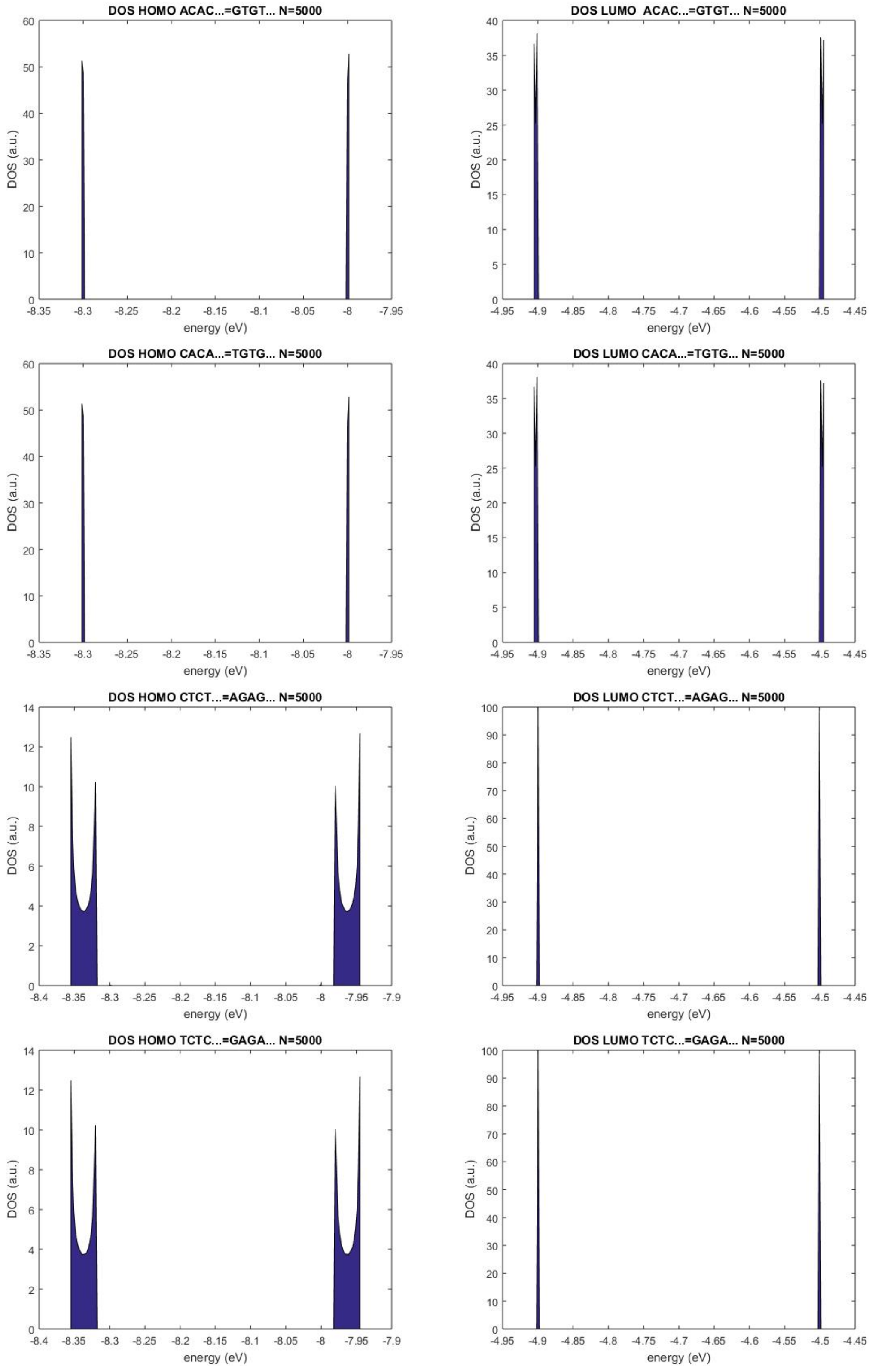
Σχήμα 4.1: Ιδιοφάσματα πολυμερών τύπου γ'. Διακρίνεται το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των HOMO και LUMO καταστάσεων. Πηγές [28], [29].



Σχήμα 4.2: Σύγκριση των ενεργειακών χασμάτων $HOMO/LUMO$ μεταξύ μονομερών ($G-C$ και $A-T$) και πολυμερών (τύπου α΄, β΄ και γ΄). Όλες οι τιμές είναι σε eV.



Σχήμα 4.3: Πυκνότητες καταστάσεων για τα πολυμερή ACAC...≡ TGTG..., CACA...≡ GTGT..., TCTC...≡ AGAG..., CTCT...≡ GAGA... HOMO [αριστερή στήλη] και LUMO [δεξιά στήλη], για $N = 5001$, όπως φαίνονται από πάνω προς τα κάτω.



Σχήμα 4.4: Πυκνότητες καταστάσεων για τα πολυμερή ACAC...≡ GTGT..., CACA...≡ TGTG..., CTCT...≡ AGAG..., TCTC...≡ GAGA... HOMO [αριστερή στήλη] και LUMO [δεξιά στήλη], για $N = 5000$, *όπως φαίνονται από πάνω προς τα κάτω.*

4.2 Χρονοεξαρτημένο Πρόβλημα και Μέσες Πιθανότητες

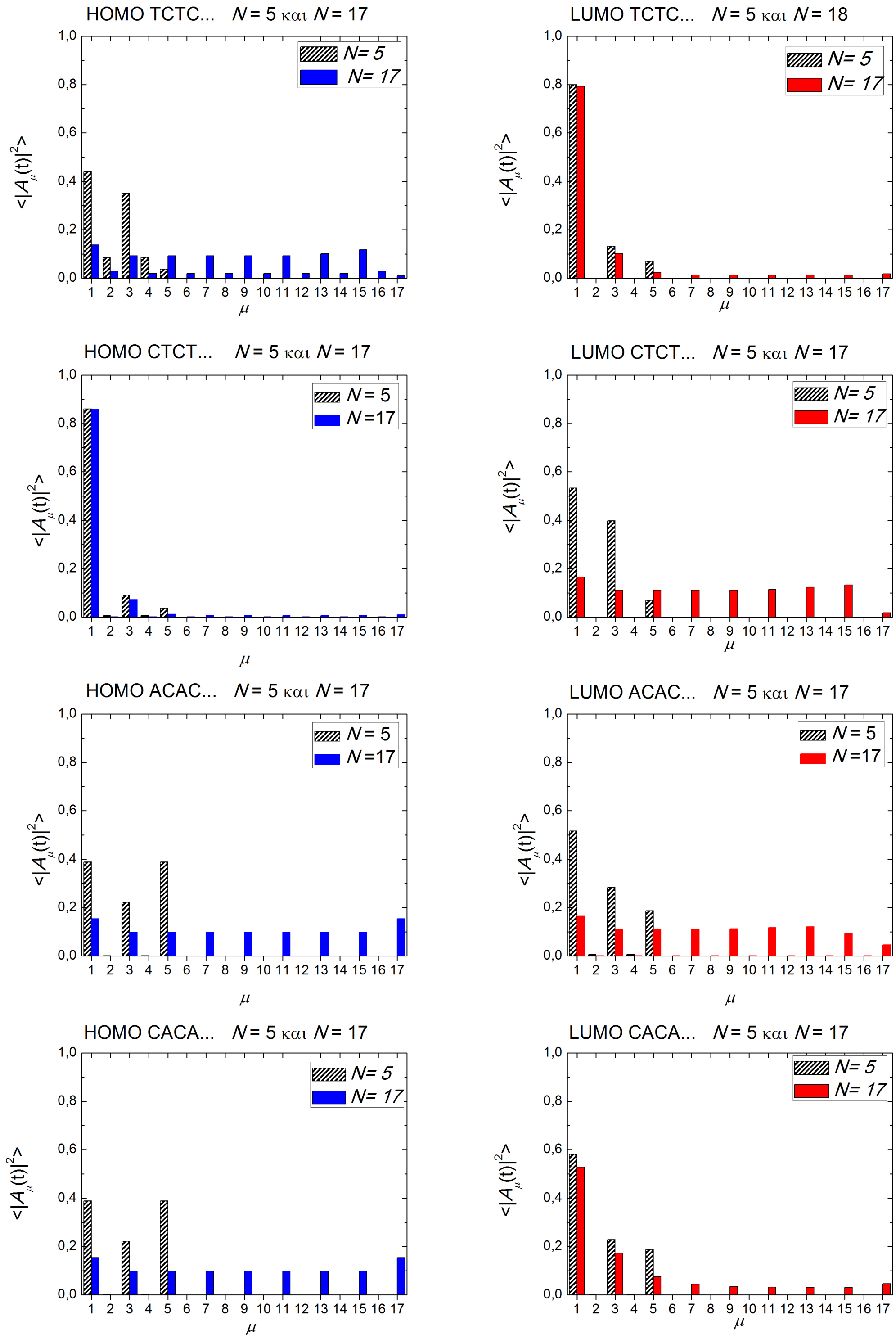
Στα πολυμερή τύπου γ′ οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου) εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά για πολυμερή με περιττό και άρτιο N αντίστοιχα. Οι μέσες χρονικά πιθανότητες μεταξύ των ταυτόσημων πολυμερών (TCTC... και GAGA..., CTCT... και AGAG..., ACAC... και GTGT... , CACA... και TGTG...) είναι ίσες για κάθε $\mu = 1, 2, ..., N$. Τώρα, όπως ήδη αναφέρει στην μελέτη του αντίστοιχου χρονοανεξάρτητου προβλήματος για τα πολυμερή τύπου γ′, υπάρχουν δύο ιδιότητες για αυτού του τύπου τα πολυμερή με περιττό N: η μερική παλινδρομικότητα των πιθανοτήτων κατάληψης των ιδιοκαταστάσεων HOMO/LUMO των μονομερών που συγκροτούν τα εν λόγω πολυμερή και φασματική εξάρτησή τους και όπως έχουμε ήδη σημειώσει οι ιδιότητς αυτές διατηρούνται και στο χρονοεξαρτημένο πρόβλημα, όπως προκύπτει και από τα αποτελέσματά μας. Αν τοποθετήσουμε αρχικά το φορέα στο πρώτο μονομερές τότε για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε κάποιο μονομερές θα έχουμε

$$< |A_\mu(t)|^2 >= \sum_{k=1}^{N} u_{1k}^2 u_{\mu k}^2 \tag{4.3}$$

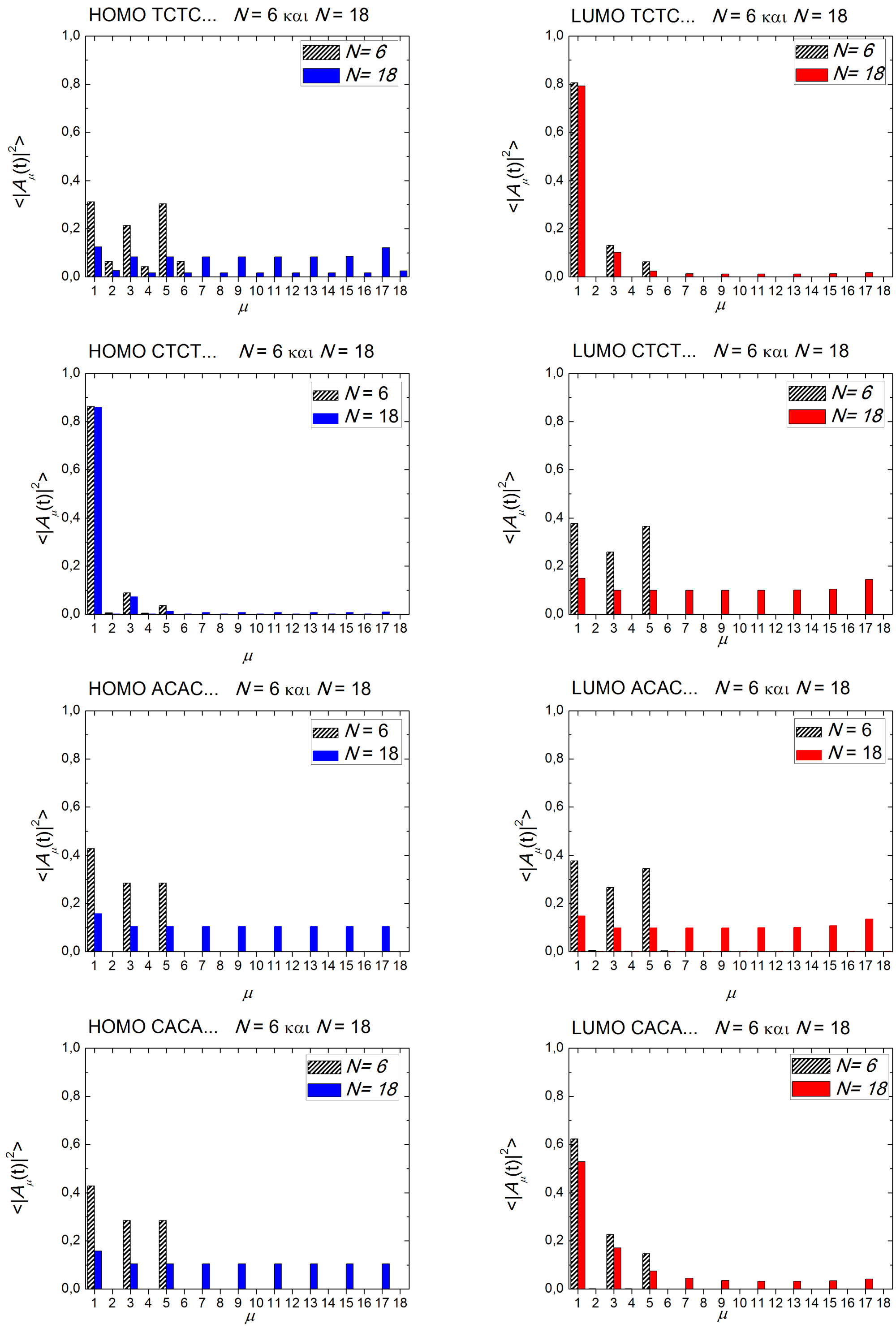
και από την ιδιότητα $|u_{\mu k}|^2 = |u_{(N-\mu+1)k}|^2$, $\mu = 2, 4, ...N-1$, των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου γ′ με περιττό N, προκύπτει η μερική παλινδρομικότητα των μέσων χρονικά πιθανοτήτων, δηλαδή ισχύει

$$< |A_{1+i}(t)|^2 >=< |A_{N-i}(t)|^2 > \tag{4.4}$$

για κάθε περιττό N με $i = 1, 3, ..., N-2$. Όσον αφορά τώρα την φασματική εξάρτηση των μέσων χρονικά πιθανοτήτων προκύπτει από το γεγονός ότι τα στοιχεία $u_{\mu k}$ των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου γ′ με περιττό N εξαρτώνται από όλες τις παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης και όχι μόνον από το N. Στα Σχήματα 4.5 και 4.6 παρουσιάζονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες $< |A_\mu(t)|^2 >$ εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO) σε ένα ζεύγος βάσεων των πολυμερών τύπου γ′ για $N = 5$ και $N = 17$ (περιττή περίπτωση) και για $N = 6$ και $N = 18$ (άρτια περίπτωση), για αρχική τοποθέτηση του επιπλέον φορέα στο πρώτο μονομερές. Μερικές ακόμα παρατηρήσεις είναι πως ο επιπλέον φορέας φαίνεται να μεταφέρεται (σύμφωνα με το Σχήμα 4.5) κυρίως μεταξύ των μονομερών με περιττό μ, δηλαδή μεταφέρεται κυρίως μέσω των μονομερών που είναι ταυτόσημα με εκείνο στο οποίο αρχικά τοποθετήθηκε. Την ίδια παρατήρηση έχουμε και για τα πολυμερή με άρτιο N (σύμφωνα με το Σχήμα 4.6) μόνο που εδώ έχουμε γενικά μικρότερες μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα στο τελευταίο μονομερές σε σχέση με τα πολυμερή τύπου γ′ με περιττό N.



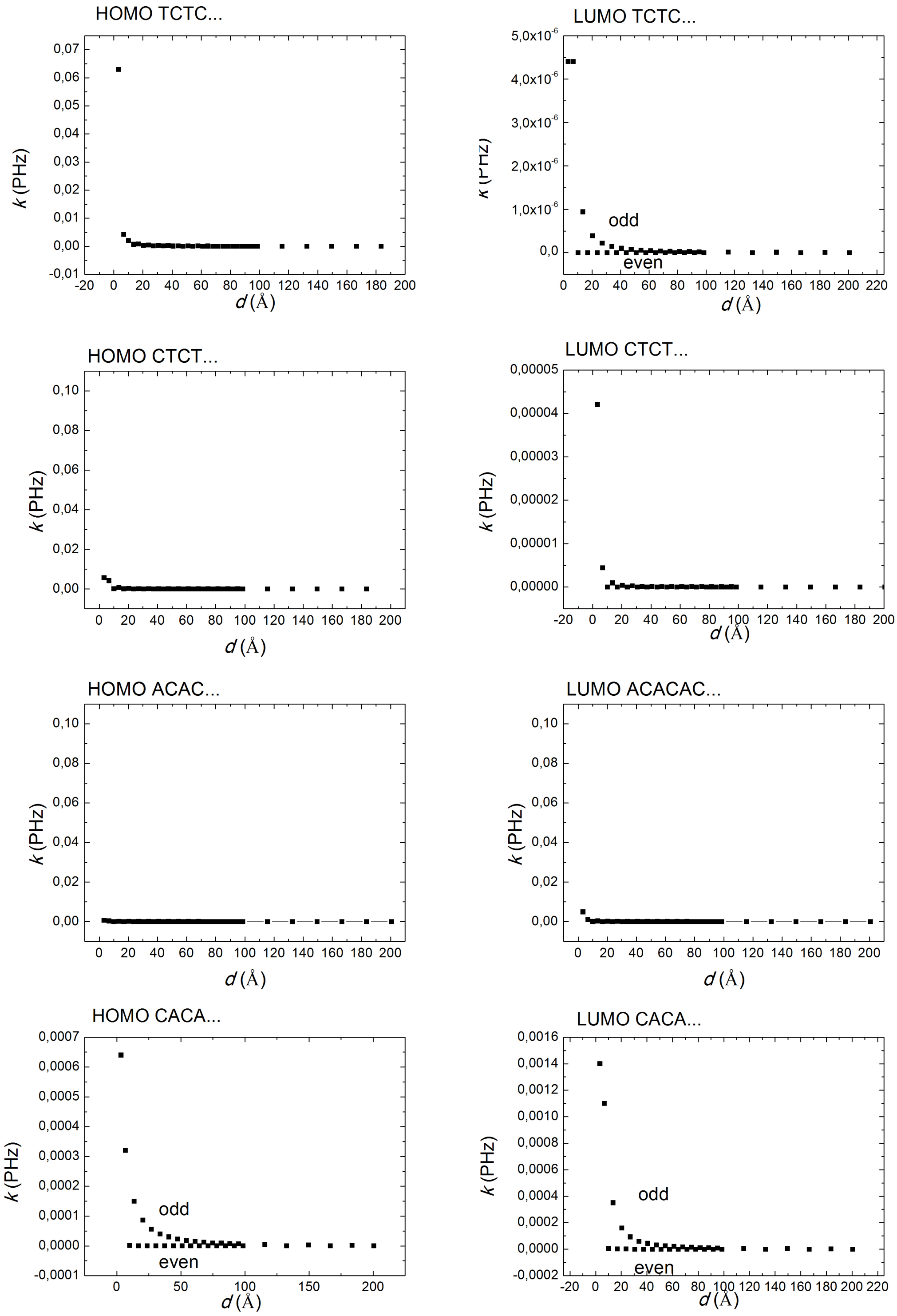
Σχήμα 4.5: Μέσες χρονικά πιθανότητες $< |A_\mu(t)|^2 >$ για πολυμερή τύπου γ′, όπου έχουμε τοποθετήσει αρχικά τον επιπλέον φορέα στο πρώτο μονομερές, για $N = 5$ και $N = 17$. Πηγές [28], [29].



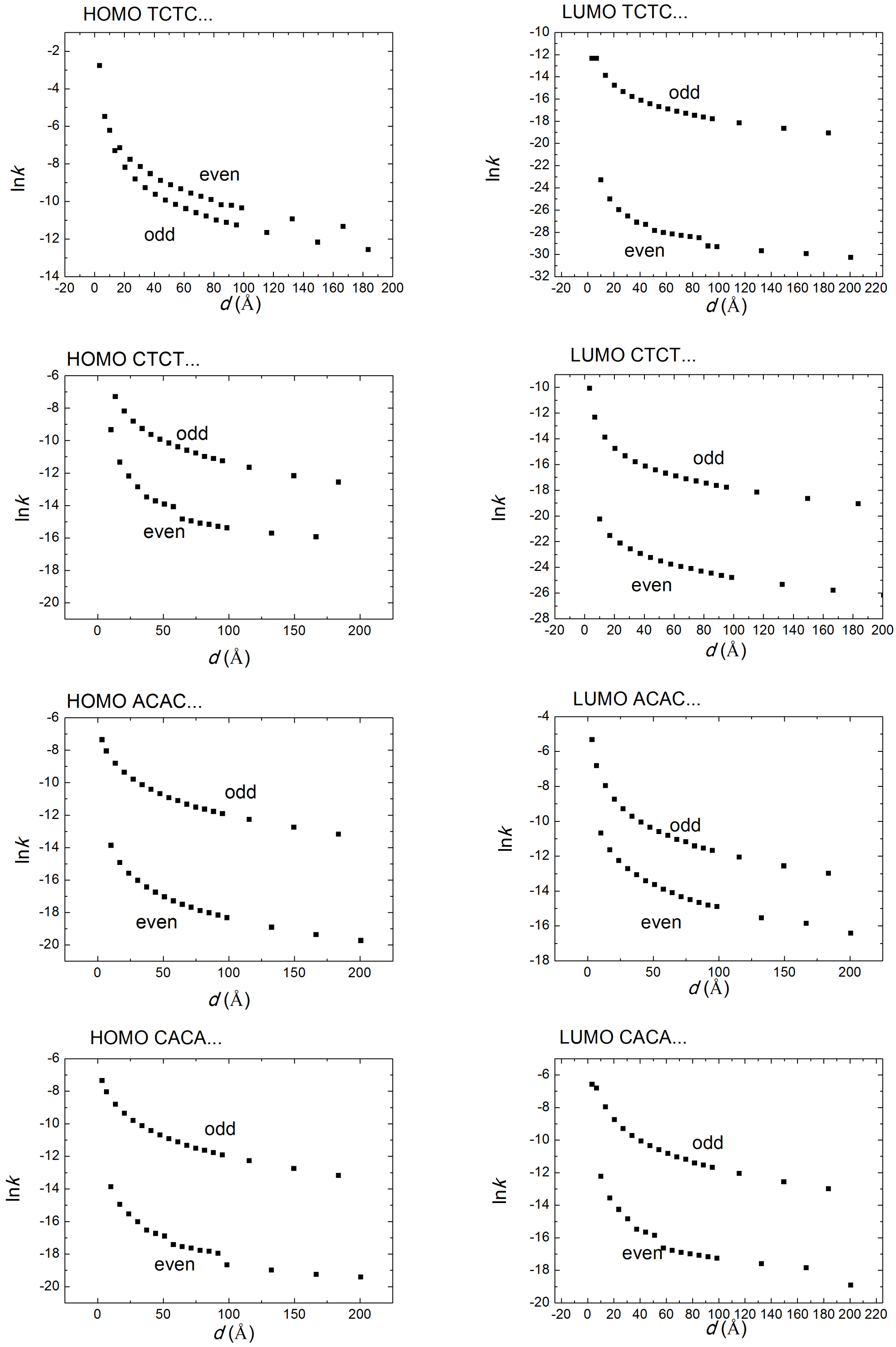
Σχήμα 4.6: Μέσες χρονικά πιθανότητες $< |A_\mu(t)|^2 >$ για πολυμερή τύπου γ′, όπου έχουμε τοποθετήσει αρχικά τον επιπλέον φορέα στο πρώτο μονομερές, για $N = 6$ και $N = 18$. Πηγές [28], [29].

4.3 Επιπλέον Χαρακτηριστικά και Διαγράμματα

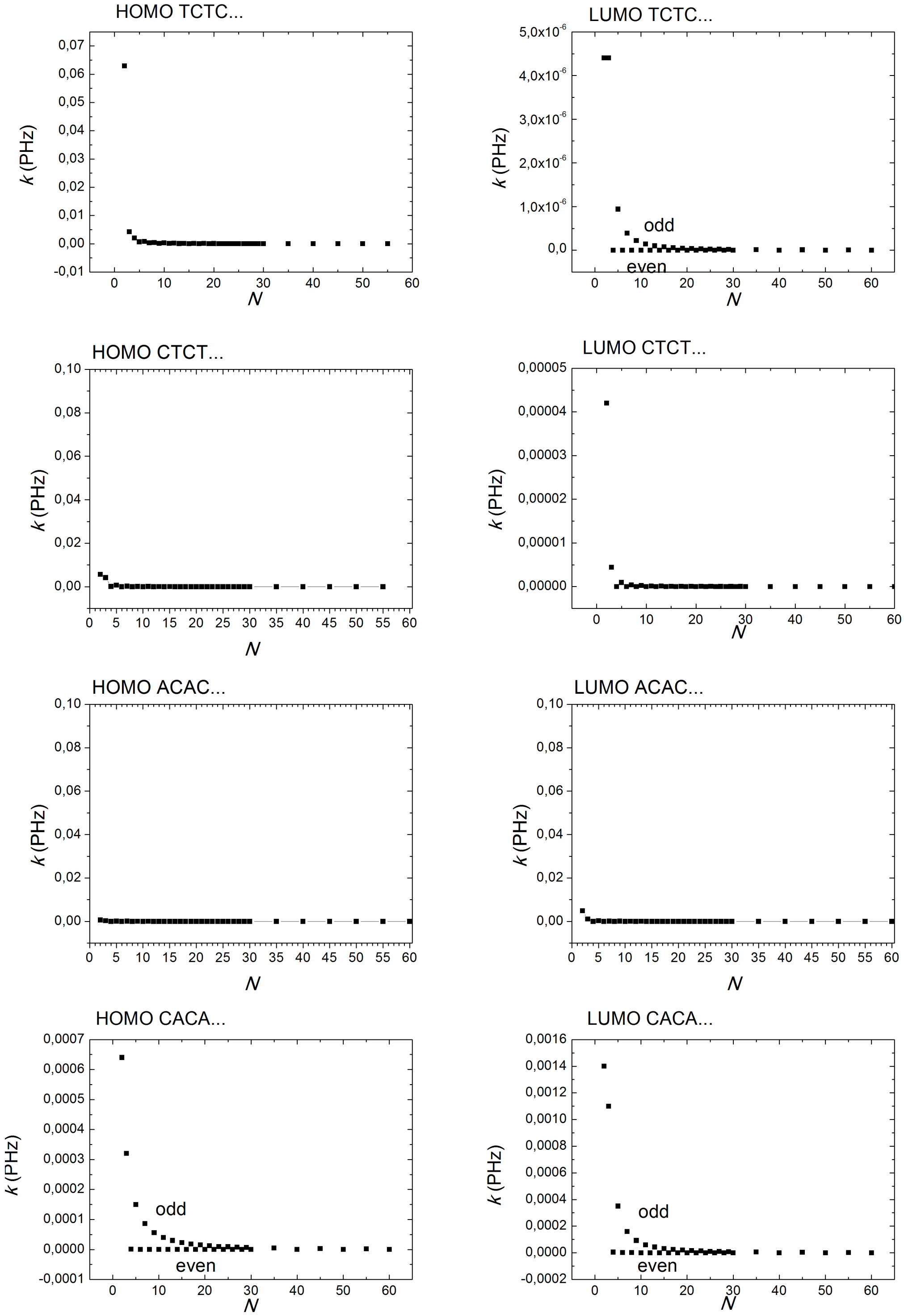
Σε αυτήν την ενότητα, όπως κάναμε και για τα πολυμερή τύπου α΄ και β΄, θα δώσουμε αποτελέσματα για ορισμένα επιπλέον χαρακτηριστικά μεγέθη, όπως ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς (που έχει οριστεί στην ενότητα 2.3) και η ταχύτητα μεταφοράς του επιπλέον φορέα. Παρακάτω παραθέτουμε τα διαγράμματα στα οποία φαίνονται: (1) η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d (Σχήμα 4.7) , (2) η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το μήκος του πολυμερούς d (Σχήμα 4.8), (3) η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N (Σχήμα 4.9), (4) η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το μονομερές $\ln N$ (Σχήμα 4.10) και (5) η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς u από το μήκος του πολυμερούς d (Σχήμα 4.11).



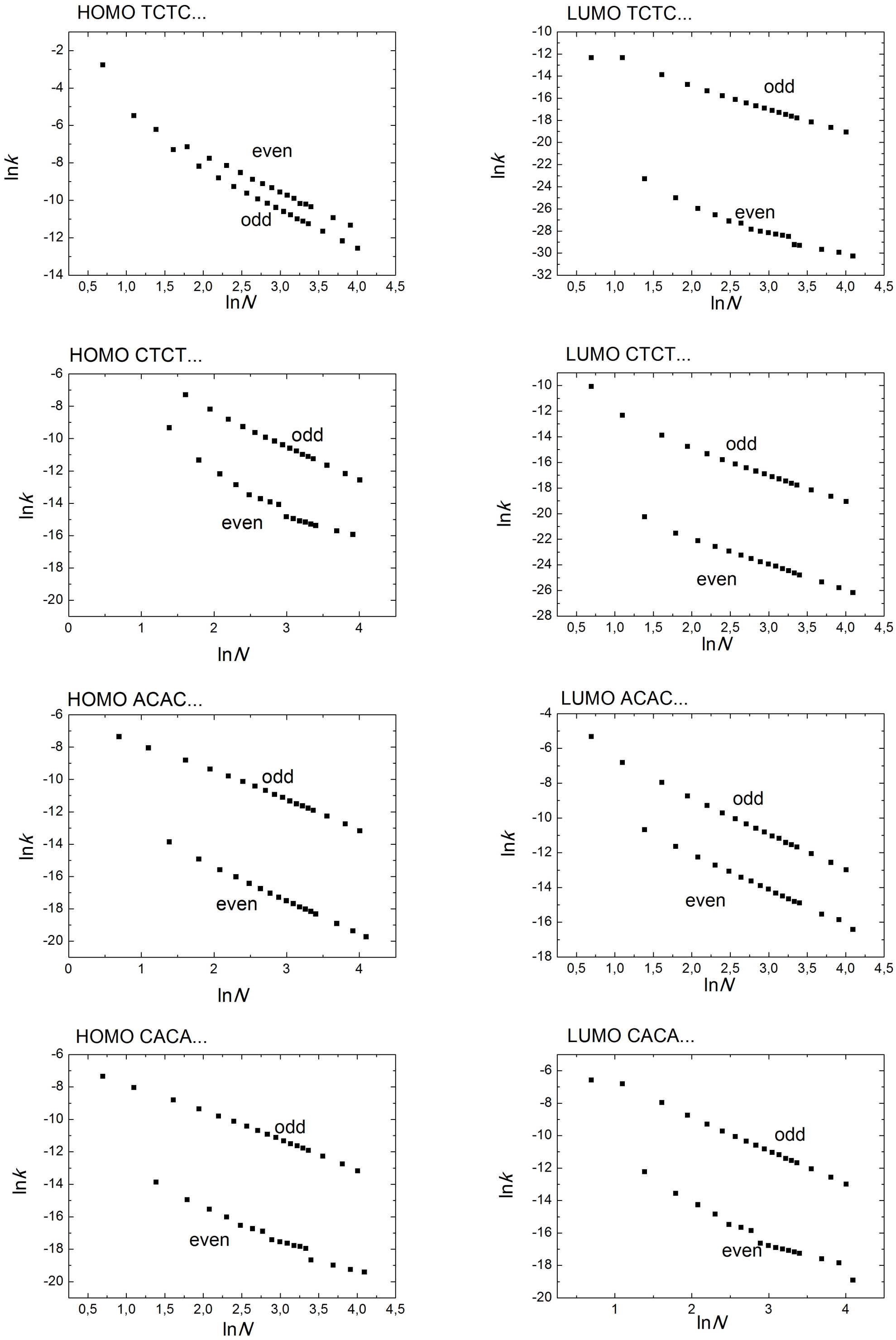
Σχήμα 4.7: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d. Πηγές [28], [29].



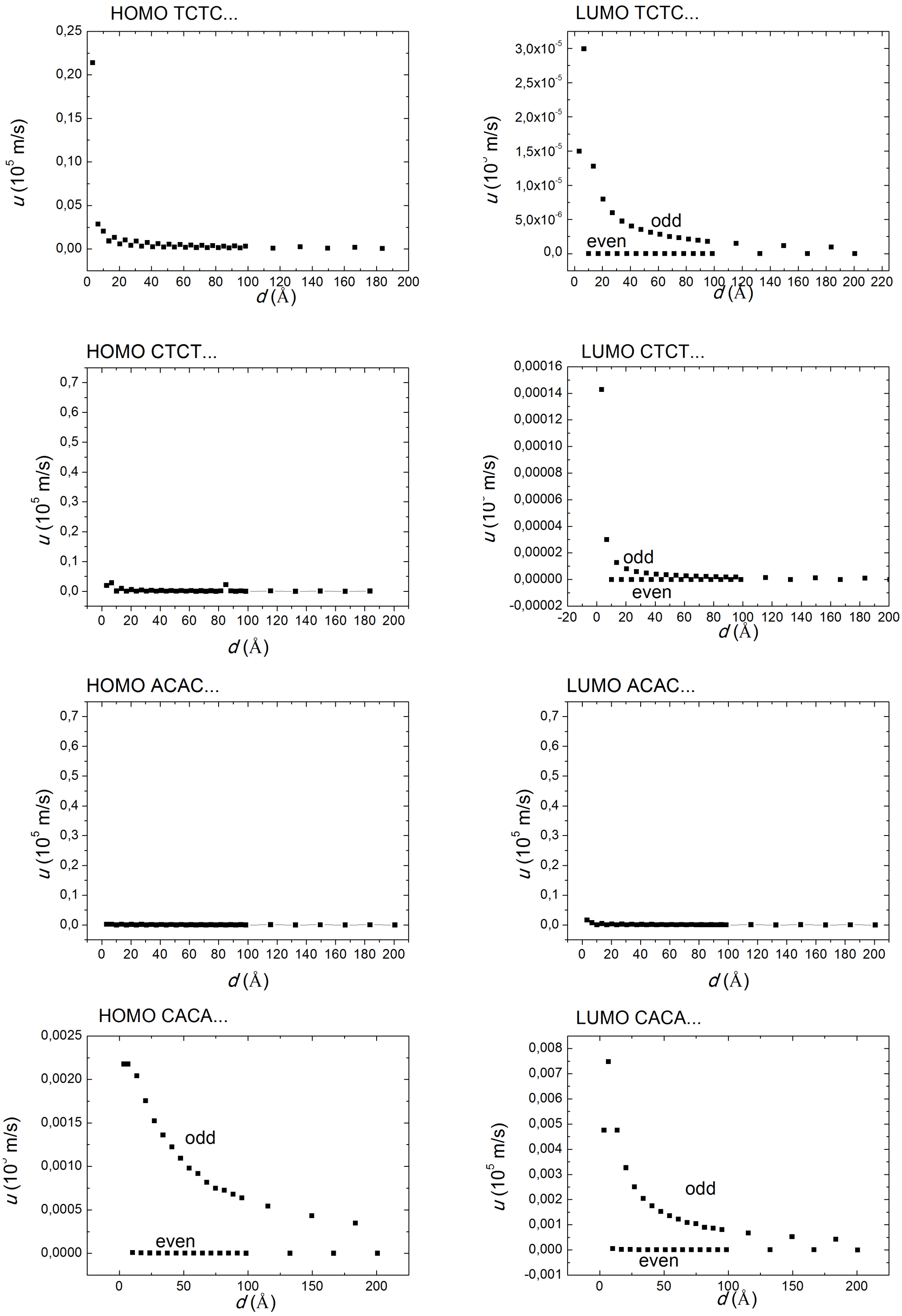
Σχήμα 4.8: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ *από το μήκος του πολυμερούς* d. *Πηγές [28], [29].*



Σχήμα 4.9: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N. Πηγές [28], [29].



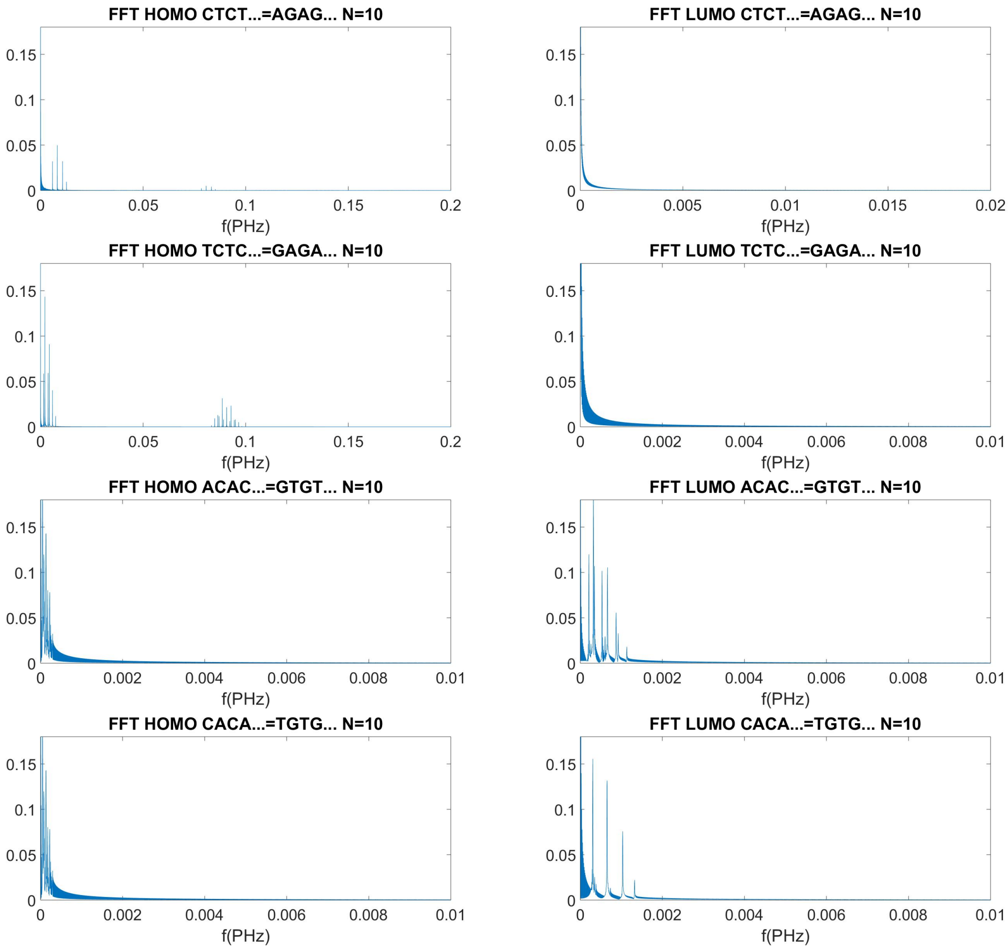
Σχήμα 4.10: Η εξάρτηση του λογαρίθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ *από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το μονομερές* $\ln N$. *Πηγές [28], [29].*



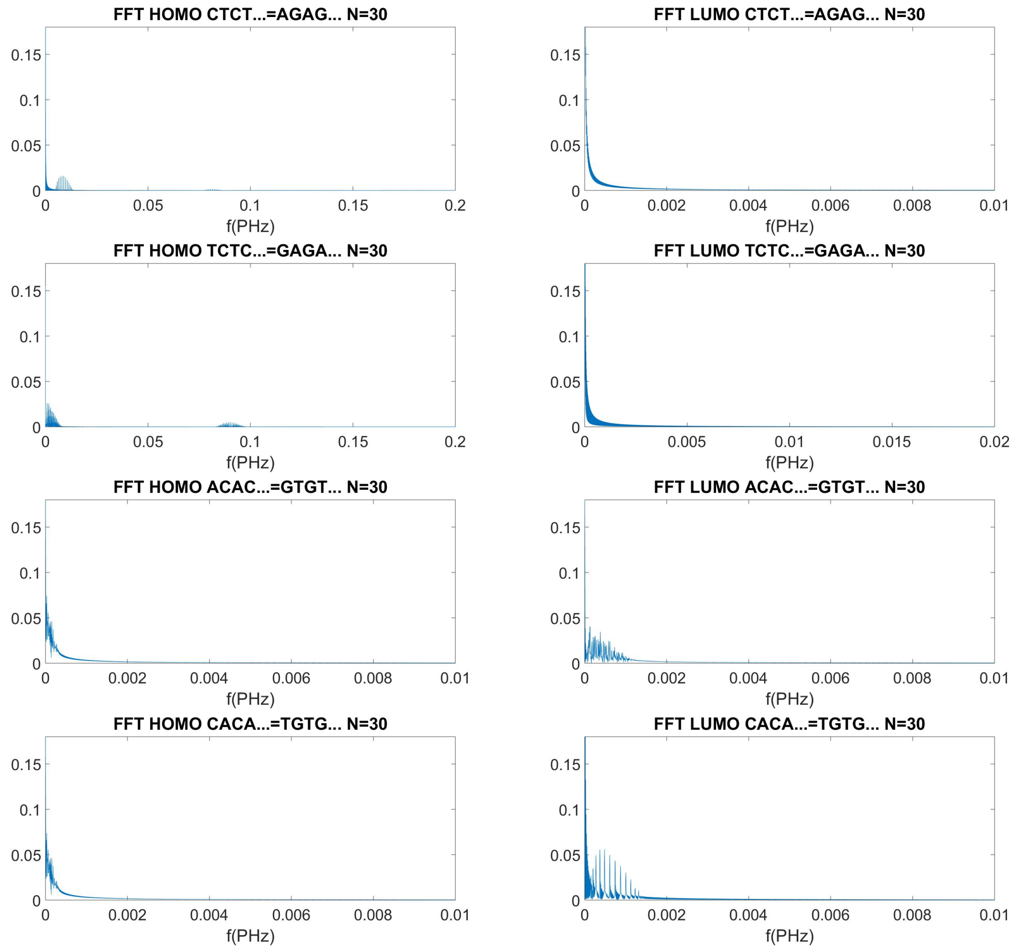
Σχήμα 4.11: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς του φορτίου u από το μήκος του πολυμερούς d. Πηγές [28], [29].

4.4 Φάσματα Fourier

Τα φάσματα Fourier μεταξύ των πολυμερών τύπου γ′ (1) $CTCT...$ και $AGAG...$ (2) $TCTC...$ και $GAGA...$ (3) $ACAC...$ και $GTGT...$ (4) $CACA...$ και $TGTG...$ είναι ταυτόσημα για κάθε $\mu = 1, 2, ..., N$. Στα σχήματα 4.12 και 4.13 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier για τα πολυμερή τύπου γ′ με $N = 10$ και $N = 30$ αντίστοιχα. Το κύριο μέρος των συχνοτήτων μεταφοράς ενός επιπλέον φορέα στα πολυμερή τύπου γ′ βρίσκεται στα διάστημα από μερικά GHz έως και μερικές δεκάδες THz (≈ 20), δηλαδή από την περιοχή των μικροκυμάτων έως τα όρια του Μέσου Υπέρυθρου (Mid-Infrared). Τέλος, παρατηρούμε ότι υπάρχει εκτός της κύριας περιοχής συχνοτήτων και μια περιοχή δευτερευουσών συχνοτήτων, στην περιοχή των $\approx 90 - 100$ THz, η οποία παρατηρείται στα φάσματα Fourier των πολυμερών $CTCT... \equiv AGAG...$ και $TCTC... \equiv GAGA....$



Σχήμα 4.12: Φάσματα Fourier των πολυμερών τύπου γ′ με $N = 10$.



Σχήμα 4.13: Φάσματα Fourier των πολυμερών τύπου γ′ με $N = 30$.

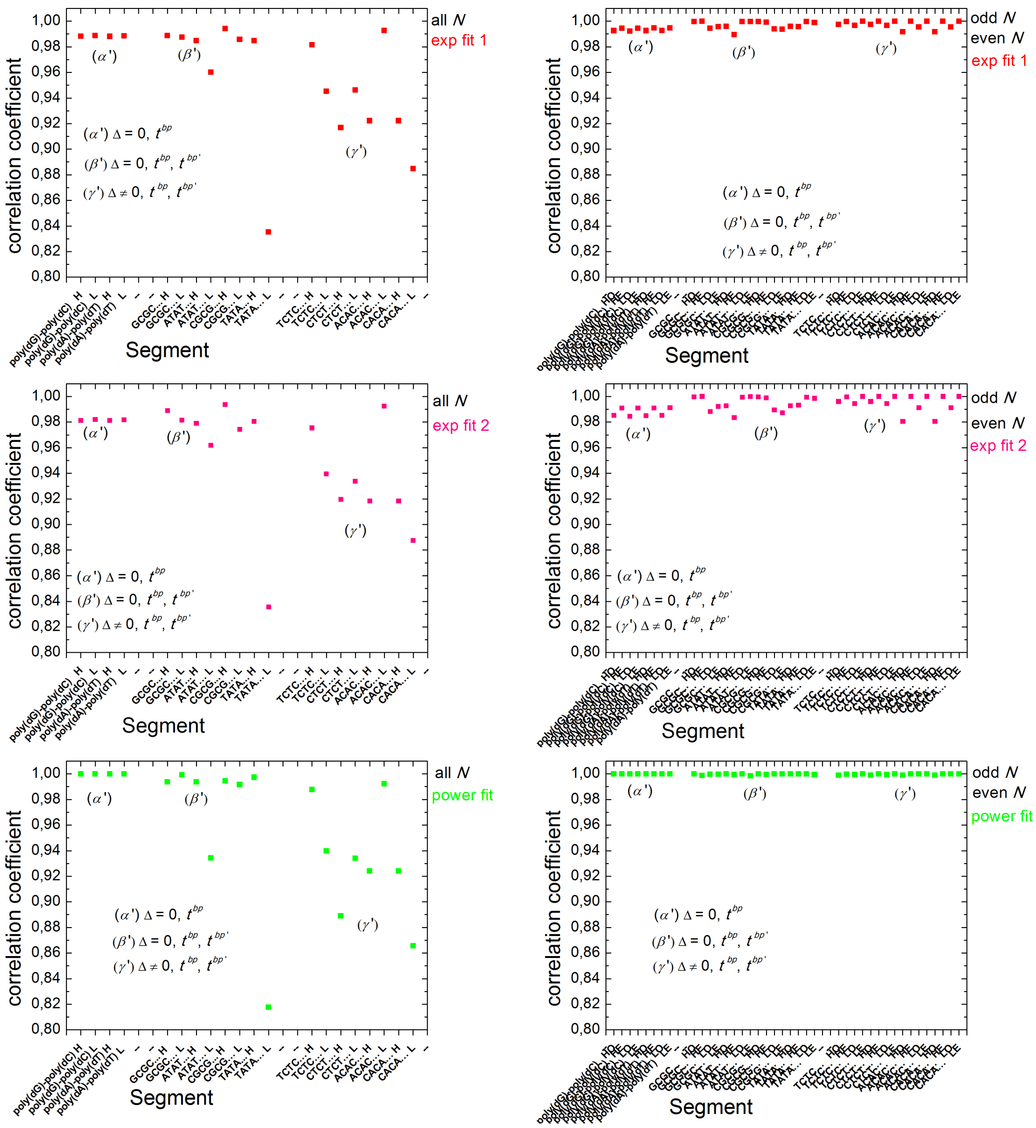
Κεφάλαιο 5

ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΚΑΘΑΡΟΥ ΜΕΣΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΤΟΥΣ ΤΡΕΙΣ ΤΥΠΟΥΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

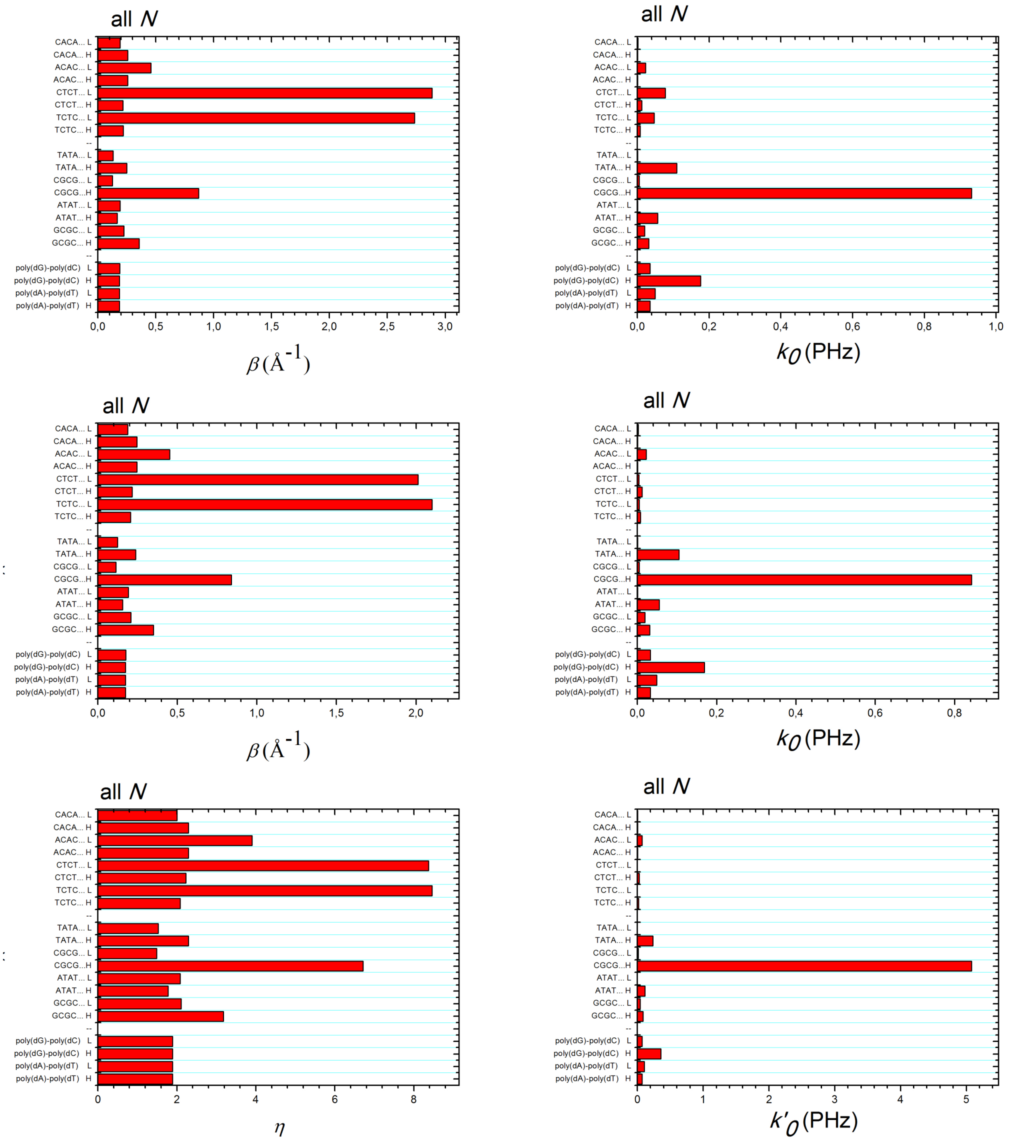
Στη συνέχεια, παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα και μερικά συσμεράσματα που προκύπτουν για τα πολυμερή τύπου α΄, β΄ και γ΄ από την προσαρμογή των αριθμητικών τιμών των μέσων ρυθμών μεταφοράς k. Έχουμε τις εκθετικές προσαρμογές $k = A + k_0 e^{-\beta d}$ (το A συνήθως είναι μηδαμινό), $k = k_0 e^{-\beta d}$ και την προσαρμογή δύναμης $k = k_0' N^{-\eta}$, όπου $d = (N-1) \times 3.4$ Åείναι το μήκος του πολυμερούς και N ο αριθμός των μονομερών. Οι παραπάνω προσαρμογές έχουν γίνει τόσο από κοινού για όλα τα N όσο και με διαχωρισμένα τα άρτια από τα περιττά N, μέχρι τον αριθμό των 60 μονομερών ($N = 60$), δηλαδή $d = 200.6$ Å.

Παρατηρούμε ότι η προσαρμογή δύναμης είναι καλύτερη από τις εκθετικές προσαρμογές κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τον ισχυρισμό που λέει πως όταν το κάθε βήμα της μεταπήδησης του φορέα πραγματοποιείται σε ίδιες αποστάσεις τότε ο μηχανισμός αυτής της μεταπήδησης μπορεί να περιγραφεί καλύτερα από μια προσαρμογή δύναμης [30], κάτι το οποίο φαίνεται να ισχύει και για τα περιοδικά πολυμερή DNA που μελετούμε. Επίσης, παρατηρούμε ότι, γενικά, η πτώση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k σαν συνάρτηση του d ή του N γίνεται πιο απότομη όταν αυξάνεται η ενεργειακή πολυπλοκότητα των πολυμερών, δηλαδή από τα τύπου α΄ στα τύπου β΄ και ακόμη περισσότερο στα τύπου γ΄ πολυμερή. Όσον αφορά τις τιμές που παίρνουν οι παράμετροι β και η στις τρεις προαναφερθείσες προσαρμογές για τους τρεις διαφορετικούς τύπους πολυμερών έχουμε τα εξής: (1) Για την πρώτη εκθετική προσαρμογή

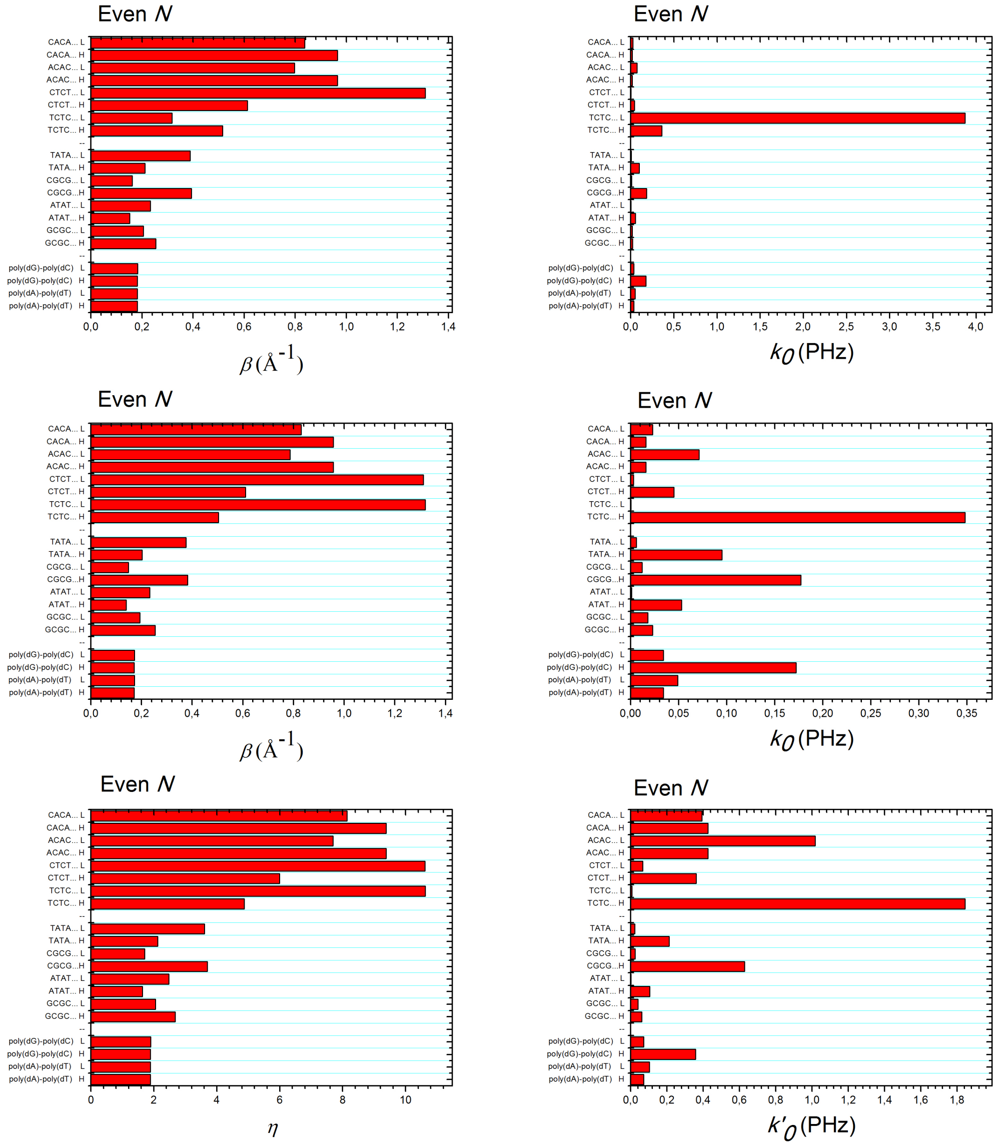
($k = A + k_0 e^{-\beta d}$) το β είναι περίπου ίσο με 0.18 Å^{-1} για τα τύπου α′ πολυμερή και όταν κάνουμε το διαχωρισμό σε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή $0.13 - 0.17$ Å^{-1}, για τα τύπου β′ είναι περίπου ίσο με $0.12 - 0.87$ Å^{-1} και όταν κάνουμε το διαχωρισμό σε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή $0.14 - 0.39$ Å^{-1} και τέλος για τα τύπου γ′ είναι περίπου ίσο με $0.22 - 2.88$ Å^{-1} και όταν κάνουμε το διαχωρισμό σε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή $0.10 - 1.32$ Å^{-1}. (2) Για τη δεύτερη εκθετική προσαρμογή ($k = k_0 e^{-\beta d}$) το β είναι περίπου ίσο με 0.19 Å^{-1} για τα τύπου α′ πολυμερή και όταν κάνουμε το διαχωρισμό σε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή $0.11 - 0.17$ Å^{-1}, για τα τύπου β′ είναι περίπου ίσο με $0.11 - 0.85$ Å^{-1} και όταν κάνουμε το διαχωρισμό σε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή $0.13 - 0.39$ Å^{-1} και τέλος για τα τύπου γ′ είναι περίπου ίσο με $0.21 - 2.10$ Å^{-1} και όταν κάνουμε το διαχωρισμό σε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή $0.08 - 1.32$ Å^{-1}. (3) Για την προσαρμογή δύναμης ($k = k'_0 N^{-\eta}$) το η είναι περίπου ίσο με 1.9 Å^{-1} για τα τύπου α′ πολυμερή και όταν κάνουμε το διαχωρισμό σε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή $1.89 - 1.90$ Å^{-1}, για τα τύπου β′ είναι περίπου ίσο με $1,49 - 6.71$ Å^{-1} και όταν κάνουμε το διαχωρισμό σε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή $1.64 - 4.49$ Å^{-1} και τέλος για τα τύπου γ′ είναι περίπου ίσο με $2.00 - 8.46$ Å^{-1} και όταν κάνουμε το διαχωρισμό σε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή $1.59 - 10.65$ Å^{-1}. Στο Σχήμα 5.1 φαίνονται οι συντελεστές συσχέτισης για τα πολυμερή τύπου α′, β′ και γ′ για τις τρεις διαφορετικές προσαρμογές που έχουμε θεωρήσει, στο Σχήμα 5.2 φαίνονται τα γραφήματα για τις παραμέτρους β και η στους τρεις τύπους πολυμερών για τις τρεις προσαρμογές που έχουμε αναφέρει παραπάνω καθώς και τα k_0 και k'_0, για την περίπτωση που έχουμε θεωρήσει τις προσαρμογές από κοινού για όλα τα N. Εν συνεχεία, στο Σχήμα 5.3 φαίνονται τα αντίστοιχα γραφήματα για την περίπτωση των άρτιων N και τέλος στο Σχήμα 5.4 φαίνονται τα αντίστοιχα γραφήματα για την περίπτωση των περιττών N.



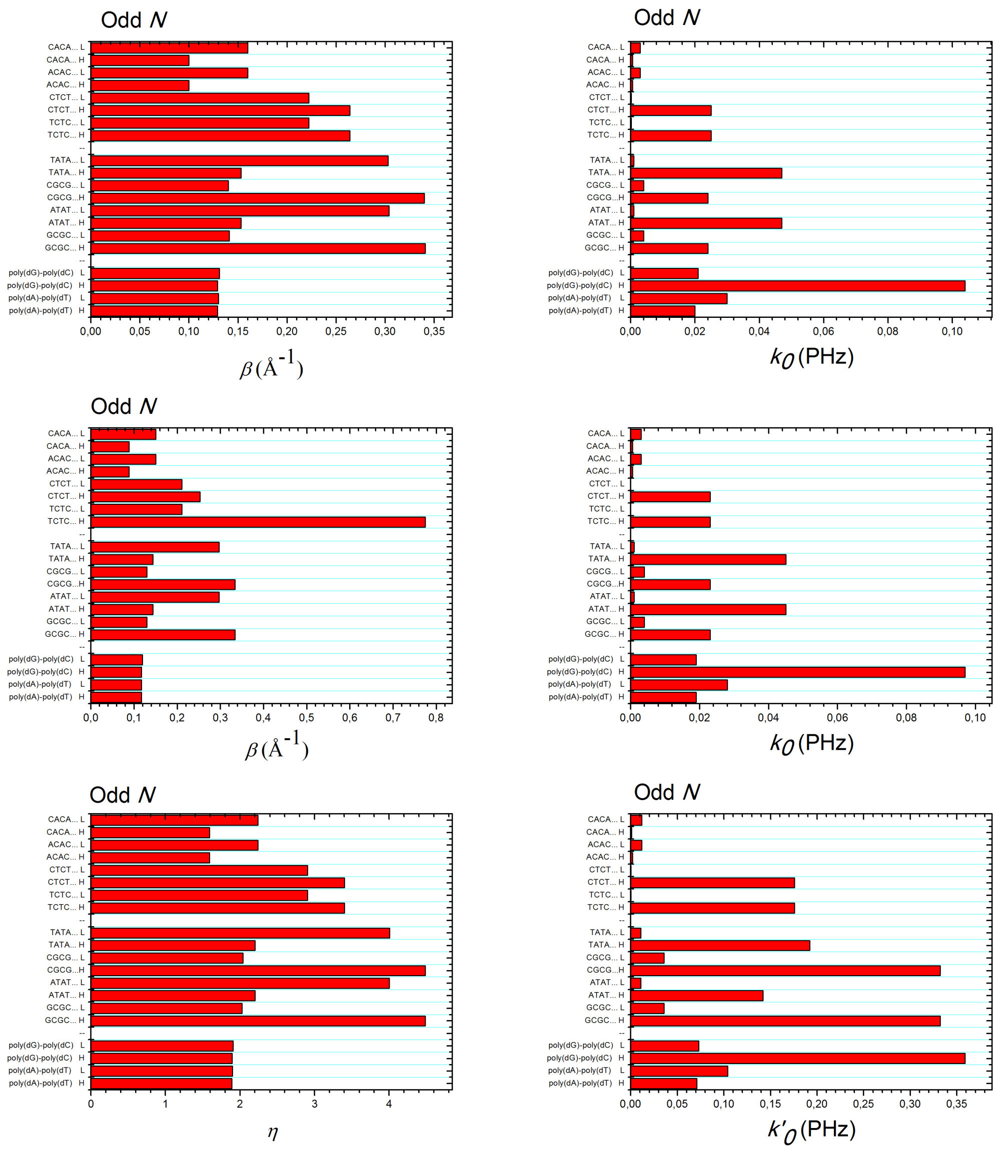
Σχήμα 5.1: (1η γραμμή) Συντελεστές συσχέτισης για τα πολυμερή α′ ($\Delta = 0, t^{bp}$), β′ ($\Delta = 0, t^{bp}, t'^{bp}$) και γ′ ($\Delta \neq 0, t^{bp}, t'^{bp}$) για την εκθετική προσαρμογή ($k = A + k_0 e^{-\beta d}$), (2η γραμμή) για την εκθετική προσαρμογή ($k = k_0 e^{-\beta d}$) και (3η γραμμή) για την προσαρμογή δύναμης ($k = k_0' N^{-\eta}$). Οι προσαρμογές περιλαμβάνουν όλα τα N [αριστερή στήλη] και ξεχωριστά τα άρτια και περιττά N [δεξιά στήλη]. Πηγές [28], [29].



Σχήμα 5.2: (1η γραμμή) τα β και k_0 για τα πολυμερή α΄ ($\Delta = 0, t^{bp}$), β΄ ($\Delta = 0, t^{bp}, t'^{bp}$) και γ΄ ($\Delta \neq 0, t^{bp}, t'^{bp}$) για την εκθετική προσαρμογή ($k = A + k_0 e^{-\beta d}$), (2η γραμμή) για την εκθετική προσαρμογή ($k = k_0 e^{-\beta d}$) και (3η γραμμή) τα η και k'_0 για την προσαρμογή δύναμης ($k = k'_0 N^{-\eta}$). Οι προσαρμογές περιλαμβάνουν όλα τα N. Πηγές [28], [29].



Σχήμα 5.3: (1η γραμμή) τα β και k_0 για τα πολυμερή α΄ ($\Delta = 0, t^{bp}$), β΄ ($\Delta = 0, t^{bp}, t'^{bp}$) και γ΄ ($\Delta \neq 0, t^{bp}, t'^{bp}$) για την εκθετική προσαρμογή ($k = A + k_0 e^{-\beta d}$), (2η γραμμή) για την εκθετική προσαρμογή ($k = k_0 e^{-\beta d}$) και (3η γραμμή) τα η και k'_0 για την προσαρμογή δύναμης ($k = k'_0 N^{-\eta}$). Οι προσαρμογές περιλαμβάνουν τα άρτια N. Πηγές [28], [29].



Σχήμα 5.4: (1η γραμμή) τα β και k_0 για τα πολυμερή α′ ($\Delta = 0, t^{bp}$), β′ ($\Delta = 0, t^{bp}, t'^{bp}$) και γ′ ($\Delta \neq 0, t^{bp}, t'^{bp}$) για την εκθετική προσαρμογή ($k = A + k_0 e^{-\beta d}$), (2η γραμμή) για την εκθετική προσαρμογή ($k = k_0 e^{-\beta d}$) και (3η γραμμή) τα η και k'_0 για την προσαρμογή δύναμης ($k = k'_0 N^{-\eta}$). Οι προσαρμογές περιλαμβάνουν τα περιττά N. Πηγές [28], [29].

Συμπερασματικά, λοιπόν με την βοήθεια του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k μπορούμε να αξιολογίσουμε την ευκολία της μεταφοράς φορτίου στα περιοδικά πολυμερή DNA που μελετούμε σε αυτή την εργασία και να κάνουμε μια εκτίμηση για το αντίστροφο μήκος πτώσης β για τις εκθετικές προσαρμογές $k(d)$, όπου d είναι η απόσταση μεταφοράς του φορτίου ($d = (N-1) \times 3.4$ Å), καθώς και τον εκθέτη η για την προσαρμογή δύναμης $k(N)$. Παρατηρούμε ότι οι προσαρμογές δύναμης είναι καλύτερες από τις εκθετικές προσαρμογές. Επιπλέον, είδαμε ότι όσο αυξάνεται η πολυπλοκότητα της δομής ενεργειακά, από τα τύπου α′ (μία μόνον παράμετρος Ισχυρής Δέσμευσης), στα τύπου β′ (δύο παράμετροι Ισχυρής Δέσμευσης) και τέλος στα τύπου γ′ (τρεις παράμετροι Ισχυρής Δέσμευσης), τόσο πιο δύσκολη γίνεται η μεταφορά του επιπλέον φορέα κατά μήκος όλου του πολυμερούς και κατά συνέπεια η πτώση του k σαν συνάρτηση του d ή του N γίνεται ολοένα και πιο απότομη.

Βιβλιογραφία

[1] C. Dekker and M. Ratner, Phys. World, August 2001, 29 (2001).

[2] C. T. Shih, Y. Y. Cheng, S. A. Wells, R. A. Römer, and C. l. Hsu, Comput. Phys. Commun. **182**, 36 (2011).

[3] C. J. Burrows and J. G. Muller, Chem. Rev. **98**, 1109 (1998).

[4] C. Branden and J. Tooze, *Εισαγωγή στη δομή των πρωτεϊνών, Ακαδημαϊκές Εκδόσεις Μπάσδρα και ΣΙΑ Ο.Ε., 2η έκδοση, Αλεξανδρούπολη 2006, Κεφάλαιο 7.*

[5] L. G. D. Hawke, G. Kalosakas and C. Simserides, Eur. Phys. J. E **32**, 291 (2010).

[6] C. Simserides, Chem. Phys., (2014). DOI: 10.1016/j.chemphys.2014.05.024.

[7] M. J. C. Gover, Linear Algebra and its aplications, 63 (1994).

[8] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas and C. Simserides, Mol. Phys. **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, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).

[11] R. G. Endres, D. L. Cox and R. R. P. Singh, Rev. Mod. Phys. **76**, 195 (2004).

[12] H. Sugiyama and I. Saito, J. Am. Chem. Soc. **118**, 7063 (1996).

[13] M. Hutter and T. Clark, J. Am. Chem. Soc. **118**, 7574 (1996).

[14] H. Zhang, X. Q. Li, P. Ham, X. Y. Yu, and Y. J. Yan, J. Chem. Phys **117**, 4578 (2002).

[15] X. Li, Z. Cai and M. D. Sevilla, J. Phys. Chem. B **105**, 10115 (2001).

[16] X. Li, Z. Cai and M. D. Sevilla, J. Phys. Chem. A **106**, 9345 (2002).

[17] M. K. Shukla and J. Leszczynski, J. Phys. Chem. A **106**, 4709 (2002).

[18] D. Varsano, R. Di Felice, M. A. L. Marques, and A. Rubio, J. Phys. Chem. B **110**, 7129 (2006).

[19] A. A. Voityuk, J. Jortner, M. Bixon and N. Rösch, J. Chem. Phys. **114**, 5614 (2001).

[20] A. Migliore, S. Corni, D. Varsano, M. L. Klein and R. Di Felice, J. Phys. Chem. B **113**, 9402 (2009).

[21] T. Kubař, P. B. Woiczikowski, G. Cuniberti and M. Elstner, J. Phys. Chem. B **112**, 7937 (2008).

[22] A. Ivanova, P. Shushkov and N. Rösch, J. Phys. Chem. A **112**, 7106 (2008).

[23] K. Senthilkumar, F. C. Grozema, C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, F. D. Lewis, Y. A. Berlin, M. A. Ratner and L. D. A. Siebbeles, J. Am. Chem. Soc. **127**, 14894 (2005).

[24] ASHCROFT, MERMIN, *Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Εκδόσεις Α. Γ. Πνευματικός, μετάφραση-επιμέλεια Ματθαίος Κ. Καμαράτος, Μάρτιος 2012, Κεφάλαιο 8.*

[25] Said Kouachi, Electronic Journal of Linear Algebra **15**, 115 (2006).

[26] R. Alvarez-Nodarse, J. Petronilho, N. R. Quintero, Journal of Computational and Applied Mathematics **184** (2005) 518.

[27] Κ. Λαμπρόπουλος, Μεταφορά φορτίου σε μικρά τμήματα DNA: περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Διπλωματική εργασία. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα (2014).

[28] Μ. Χατζηελευθερίου, Μεταφορά φορτίου σε πολυμερή DNA: περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Διπλωματική εργασία. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα (2015).

[29] K. Lambropoulos, M. Chatzieleftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, M. Theodorakou, and C. Simserides, Phys. Rev. E **92**, 032725 (2015).

[30] B. Giese, S. Wessly, M. Spormann, U. Lindemann, E. Megges, and M. E. Michel-Beyerle, Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 996 (1999).