



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

Μεταβίβαση φορτίου σε πολυμερή DNA:
περιγραφή φαροκόκκαλου σε επίπεδο ζεύγους βάσεων

Αικατερίνη Ορφανάκη

Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2023



NATIONAL AND KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF ATHENS
DEPARTMENT OF PHYSICS
SECTION OF CONDENSED MATTER PHYSICS

**Charge transfer in DNA polymers:
fishbone description at the base-pair level**

Aikaterini Orfanaki

Diploma Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides

ATHENS 2023

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Κωνσταντίνο Σιμσερίδη για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος , τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε για τον έλεγχο της επεξεργασία καθώς και τις εξηγήσεις και παρατηρήσεις πάνω στο θέμα, αλλά και για την προθυμία του και τη βοήθεια, που ποτέ δε δίστασε να μου προσφέρει.

Επίσης, ευχαριστώ τον μεταδιδακτορικό Ερευνητή του Τμήματος Φυσικής ΕΚΠΑ Κωνσταντίνο Λαμπρόπουλο για τη βοήθεια στη χρήση του προγράμματος προσομοίωσης στο οποίο βασίζεται η συγκεκριμένη εργασία καθώς και για τις επιπλέον συναντήσεις ώστε να επιτύχουμε συνεργαζόμενοι την εκτέλεση όλης της επεξεργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένεια και φίλους μου για τη βοήθεια τους, και όλη την στήριξη και υπομονή καθόλη τη διάρκεια των προπτυχιακών σπουδών μου. Συγκεκριμένα τους γονείς μου για την εμπιστοσύνη και το ενδιαφέρον που έδειξαν για τις επιλογές στις σπουδές μου και τον ενθουσιασμό τους από την αρχή μέχρι το πέρας τους.

Περίληψη

Χρησιμοποιούμε Ισχυρή Δέσμευση και συγκεκριμένα το πρότυπο φαροκόκκαλου-σύρματος. Τα ζεύγη βάσεων αποτελούν τις θέσεις του σύρματος, ενώ συμπεριλαμβάνουμε και θέσεις στις δεοξυριβόζες, σχηματίζοντας έτσι φαροκόκκαλο.

Μελετάμε ομοπολυμερή B-DNA, δηλαδή πολυμερή αποτελούμενα από αλληλουχίες ταυτοσήμων μονομερών. Με άλλα λόγια, ένα ζεύγος βάσεων επαναλαμβάνεται σε όλη την αλληλουχία με πουρίνη επάνω από πουρίνη (και φυσικά πυριμιδίνη επάνω από πυριμιδίνη). Επί παραδείγματι, G... ή A... .

Εξετάζουμε τη συμπεριφορά μίας οπής, τοποθετούμενης σε κάποια θέση ενός τέτοιου πολυμερούς, με την προσέγγιση Ισχυρής Δεσμεύσεως. Χρησιμοποιούμε τις γνωστές επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και των δεοξυριβοζών και τις παραμέτρους αλληλεπιδράσεως μεταξύ γειτονικών θέσεων.

Ερευνούμε τα ιδιοφάσματα των HOMO στασίμων καταστάσεων, τη μέση χρονικά πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε κάποια συγκεκριμένη θέση και τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως, k . Τα μεγέθη αυτά μας βοηθούν να κατανοήσουμε την κατανομή του φορέα στο πολυμερές και τη μεταβίβαση του κατά μήκος του πολυμερούς.

Επιπλέον, ερευνούμε το συχνотικό περιεχόμενο της μεταβιβάσεως του φορέα. Υπολογίζουμε τη σταθμισμένη μέση συχνότητα κάθε θέσεως καθώς και την συνολική σταθμισμένη μέση συχνότητα του πολυμερούς. Μελετάμε την εξάρτηση των προηγούμενων από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές και καταλήγουμε στο ότι φθίνουν όσο αυξάνεται το μέγεθος της αλυσίδας. Υπολογίζουμε τις κύριες συχνότητες ταλάντωσης των πιθανοτήτων παρουσίας σε κάθε θέση και τα αντίστοιχα πλάτη ταλάντωσης με Μετασχηματισμό Fourier τόσο αναλυτικά όσο και αριθμητικά (Fast Fourier Transform, FFT).

Abstract

We use Tight Binding and, in particular, the fishbone - wire model. The base pairs are the sites on the wire, while, we include sites each deoxyribose, forming this way a fishbone.

We study B-DNA homopolymers, that is polymers made of identical base pairs. In other words, one base pair is repeated along the whole sequence, with purine on purine (and hence pyrimidine on pyrimidine). For example, G... or A... .

We examine the behavior of a hole, placed on a particular site of such a polymer, with the Tight Binding Approach. We use the known on-site energies of base pairs and deoxyriboses and the interaction parameters between neighboring sites.

We study the HOMO eigenspectra of steady states, the mean over time probability of finding the carrier at each site and the pure mean transfer rate, k . These quantities allow us to understand the distribution of the carrier in the polymer and its transfer along the polymer.

Additionally, we examine the frequency content of carrier transfer. We calculate the weighted mean frequency of each site and the total weighted mean frequency of the polymer. We study the dependence of these quantities on the number of monomers which construct the polymer and conclude that they decrease increasing the length of the sequence. We calculate the main oscillation frequencies of the probabilities at each site and the relevant oscillation amplitudes with Fourier Transforms both analytically and numerically (Fast Fourier Transform, FFT).

Περιεχόμενα

Γλωσσάριο	xī
Συμβολοθήκη	xīīī
1 Εισαγωγή	1
1.1 Δομή του DNA	1
1.2 Πρότυπα μεταβίβασης φορτίου στο B-DNA	3
1.3 Σκοπός της εργασίας	4
2 Η μέθοδος της Ισχυρής Δέσμευσης	6
2.1 Η π-μοριακή δομή των βάσεων του B-DNA	6
2.2 Τα HOMO και LUMO των ζευγών βάσεων του B-DNA	8
2.3 Οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμευσης για τη μεταβίβαση φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων	12
2.4 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων Ισχυρής Δέσμευσης στο B-DNA, σε επίπεδο ζευγών βάσεων	15
2.4.1 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	15
2.4.2 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα	18
2.5 Περιοδικά πολυμερή τμήματα B-DNA	20
2.6 Μέσες χρονικά πιθανότητες στο Πρότυπο Σύρματος	21
3 Σύγκριση Προτύπων Σύρματος και Σύρματος-Ψαροκόκαλου	23
3.1 Πρότυπο Σύρματος	23
3.1.1 Ιδιοτιμές - ιδιοανύσματα	25
3.2 Πρότυπο ψαροκόκαλου	26
3.2.1 Η Χαμιλτονιανή	27
3.3 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα	28
3.3.1 Πυκνότητα Καταστάσεων	30
3.4 Χρονοεξαρτημένο πρόβλημα	30
4 Αποτελέσματα για το χρονοανεξάρτητο πρόβλημα	32
5 Αποτελέσματα για το χρονοεξαρτημένο πρόβλημα	35
5.1 Μέσες πιθανότητες παρουσίας του φορέα σε κάθε θέση	35

5.2	Μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως φορέα	39
5.3	Συχνотικό Περιεχόμενο	45
5.3.1	Μεγέθη για το συχνотικό περιεχόμενο	45
5.3.2	Αριθμητικά αποτελέσματα των φασμάτων Fourier	45
5.3.3	Διαγράμματα συνολικής σταθμισμένης μέσης συχνότητας συναρτήσει του μήκους του πολυμερούς	50
6	Συμπεράσματα	51
	Βιβλιογραφία	53

Γλωσσάριο

Ακολουθεί Γλωσσάριο με όρους που χρησιμοποιούνται στην εργασία.

Πίνακας 1 Γλωσσάριο - Glossary

όνομα-περιγραφή	abbreviation	name-description
Υψηλότερο κατειλημένο μοριακό τροχιακό	HOMO	highest occupied molecular orbital
Χαμηλότερο μη κατειλημένο μοριακό τροχιακό	LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης	TB	Tight-Binding Model
Σταθμισμένη μέση συχνότητα	WMF	Weighted mean frequency
Συνολική Σταθμισμένη μέση συχνότητα	TWMF	Total weighted mean frequency
Γρήγορος Μετασχηματισμός Φουριέ	FFT	Fast Fourier Transform
συχνοτικό περιεχόμενο		frequency content
οπή		hole
άτομο		atom
θέση όπου εντοπίζεται ο φορέας		site
μεταβίβαση φορτίου		charge transfer
ιδιοάνυσμα		eigenvector
ιδιοτιμή		eigenvalue
ιδιοσυχνότητα		eigenfrequency
ιδιοκατάσταση		eigenstate
κυματοσυνάρτηση		wave function
κανονικοποιημένη		normalized
φάσμα		spectrum
επιτόπια ενέργεια		on-site energy
ολοκληρώματα μεταβιβάσεως		transfer integrals
περιοδικά πολυμερή		periodic polymers

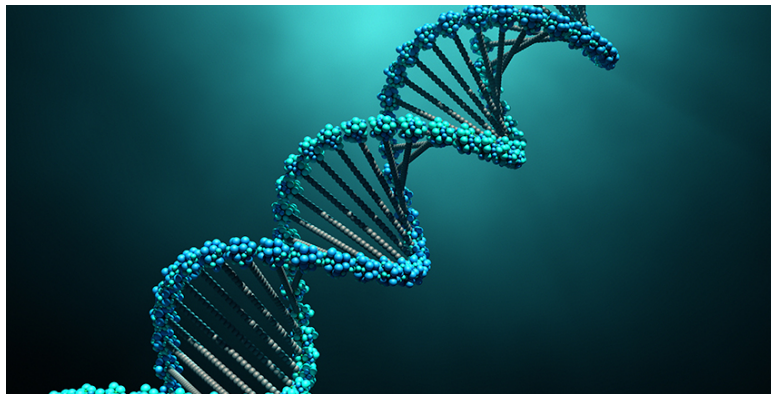
Συμβολοθήκη

Πίνακας 2 Συμβολοθήκη - Symbols

συμβολισμός symbolism	ονομασία name
\hbar	ανηγμένη σταθερά Planck reduced Planck constant
e	στοιχειώδες φορτίο elementary charge
m	μάζα ηλεκτρονίου electron mass
δ_{ij}	Δέλτα του Κρόνεκερ Kronecker Delta
ν	δείκτης γραμμής στο ψαροκόκκαλο row index in fishbone
σ	δείκτης σκέλους στο ψαροκόκκαλο strand index in fishbone
μ	δείκτης θέσης στο ψαροκόκκαλο site index in fishbone
k_{ij}	μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως mean transfer rate

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή



Σχήμα 1.1 3D απεικόνιση του DNA. Πηγή Getty Images [1].

1.1 Δομή του DNA

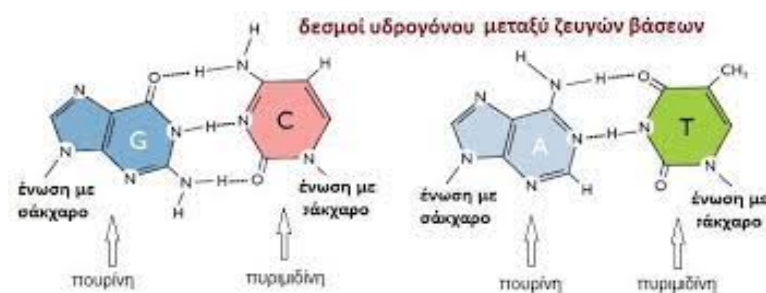
Το δεσοξυριβονουκλεϊκό οξύ ή όπως είναι ευρέως γνωστό, DNA είναι ένα γραμμικό δίκλωνο μόριο που είναι υπεύθυνο για την αποθήκευση, την μεταβίβαση και την έκφραση της γενετικής πληροφορίας. Μετά την ανακάλυψη της διπλής έλικας του DNA και την δομή του σε ζεύγη βάσεων από τους Watson και Crick η δομή, η ελαστικότητα αλλά και η δυνατότητα μεταφοράς φορτίου έχουν μελετηθεί εις βάθος. Συγκεκριμένα η ικανότητα του να μεταφέρει φορτίο βρίσκεται στο προσκήνιο των επιστημονικών ερευνών και πειραμάτων τις τελευταίες δεκαετίες. Λόγω του μεγάλου βαθμού στον οποίο μπορούμε να ελέγχουμε τις ιδιότητές του, το μόριο του DNA ξεχωρίζει και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε νανοηλεκτρονικές συσκευές και ως μοριακό καλώδιο.

Αναμφίβολα, μια τέτοια κατασκευή και χρήση του DNA θα είχε καθοριστική επίδραση στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Το DNA είναι ένα μακρομόριο, που αποτελείται από νουκλεοτίδια. Κάθε νουκλεοτίδιο του DNA αποτελείται από μία πεντόζη, τη δεοξυριβόζη, ενωμένη με μία φωσφορική ομάδα και μία αζωτούχο βάση. Στα νουκλεοτίδια του DNA η αζωτούχος βάση μπορεί να

είναι μια εκ των : αδενίνη (A), θυμίνη (T), γουανανίνη (G) και κυτοσίνη (C). Σε κάθε νουκλεοτίδιο η αζωτούχος βάση συνδέεται με τον 3' άνθρακα της δεοξυριβόζης και η φωσφορική ομάδα με τον 5' άνθρακα. Μια πολυνουκλεοτιδική αλυσίδα σχηματίζεται από την ένωση πολλών νουκλεοτιδίων με ομοιοπολικό δεσμό. Ο δεσμός αυτός δημιουργείται μεταξύ του υδροξυλίου του 3' άνθρακα της πεντόζης του πρώτου νουκλεοτιδίου και της φωσφορικής ομάδας που είναι συνδεδεμένη στον 5' άνθρακα της πεντόζης του επόμενου νουκλεοτιδίου. Το πρώτο νουκλεοτίδιο της πολυνουκλεοτιδικής αλυσίδας έχει πάντα μία ελεύθερη φωσφορική ομάδα συνδεδεμένη στον 5' άνθρακα της πεντόζης του και το τελευταίο νουκλεοτίδιο της έχει ελεύθερο το υδροξύλιο του 3' άνθρακα της πεντόζης του. Έτσι λοιπόν, ο προσανατολισμός της πολυνουκλεοτιδικής αλυσίδας είναι 5'→3'. Οι δύο πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες σχηματίζουν στο χώρο μία δεξιόστροφη διπλή έλικα. Η διπλή έλικα έχει σταθερή δομή και αποτελείται από επαναλαμβανόμενα μόρια φωσφορικής ομάδας-δεοξυριβόζης που ενώνονται με φωσφοδιεστερικό δεσμό.

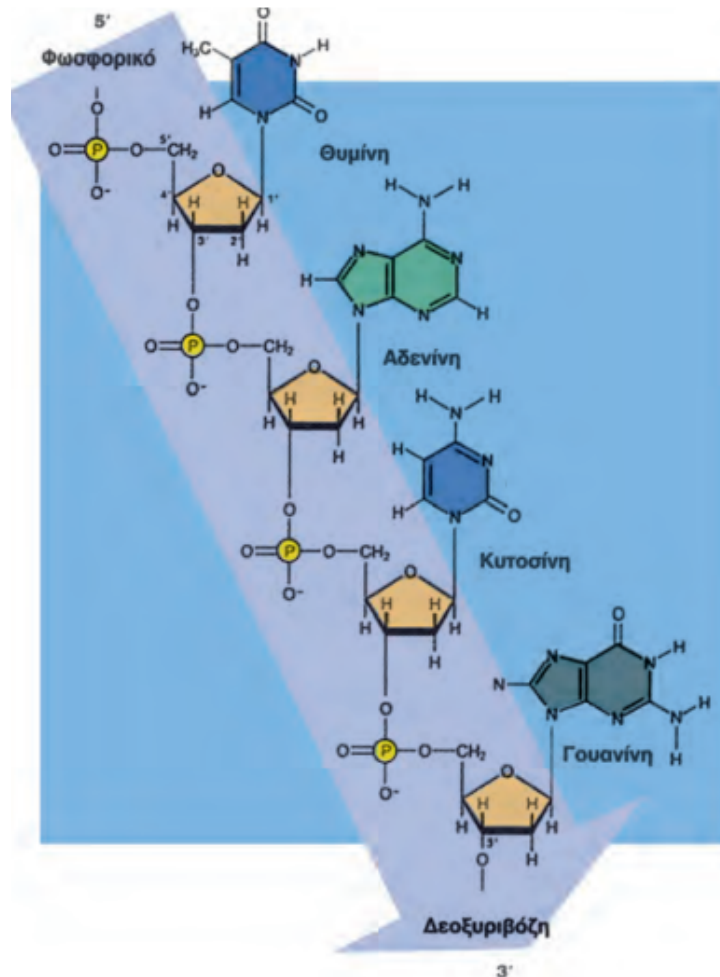
Οι αζωτούχες βάσεις διακρίνονται σε πουρίνες και πυριμιδίνες. Και οι δύο είναι ετεροκυκλικές αρωματικές ενώσεις, που αποτελούνται από άτομα αζώτου στον δακτύλιο τους, που είναι σημαντικό για τους δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των δύο αλυσίδων, και συγκρατούν την διπλή έλικα. Οι πυριμιδίνες είναι η θυμίνη (T) και η κυτοσίνη (C), ενώ οι πουρίνες είναι η αδενίνη (A) και η γουανίνη (G).

Οι αζωτούχες βάσεις δεν συνδέονται μεταξύ τους τυχαία. Για να δημιουργηθεί δεσμός μεταξύ τους, η μια αζωτούχος βάση πρέπει να ανήκει στις πουρίνες και η άλλη στις πυριμιδίνες. Πιο ειδικά, με βάση τον κανόνα της συμπληρωματικότητας, η αδενίνη συνδέεται μόνο με τη θυμίνη με έναν διπλό δεσμό υδρογόνου, ενώ η γουανίνη μόνο με την κυτοσίνη με έναν τριπλό δεσμό υδρογόνου. Με αυτόν τον τρόπο έχουμε μόνο δύο πιθανά ζεύγη βάσεων: αδενίνη - θυμίνη (A-T) και γουανίνη - κυτοσίνη (G-C). Οι δεσμοί υδρογόνου ενισχύουν τη σταθερότητα του μορίου.



Σχήμα 1.2 Δεσμός υδρογόνου στα δύο πιθανά ζεύγη βάσεων. Πηγή Harvard [2].

Η μορφή της διπλής έλικας του DNA που ανακάλυψαν οι Watson και Crick, που αναφέραμε προηγουμένως, είναι γνωστή ως B-DNA ενώ με διαφορές στην γεωμετρία και στις διαστάσεις της διπλής έλικας του DNA εμφανίζονται οι άλλες δυο μορφές : το A-DNA και το Z-DNA. Το Z-DNA ανακαλύφθηκε το 1979, αλλά η ύπαρξη του αμφισβητήθηκε αρκετά μέχρι πρόσφατα. Στην παρούσα εργασία μελετάμε το B-DNA. Συγκεκριμένα για το B-DNA, πρόκειται για μια δεξιόστροφη διπλή έλικα, σε κάθε στροφή της οποίας υπάρχουν κατά μέσο όρο 10 ζεύγη βάσεων, τα οποία αντιστοιχούν σε μία μέση γωνία στρέψης της έλικας κατά 36° από το ένα ζεύγος βάσεων



Σχήμα 1.3 Χαρακτηριστική δομή του DNA. Πηγή Παιδαγωγικό Ινστιτούτο [3].

στο επόμενο. Το διάστημα κατά μήκος του άξονα της έλικας μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων είναι 3.4 Angstroms.

Με τον όρο μεταβίβαση θεωρούμε ότι δημιουργείται ένας επιπλέον φορτισμένος φορέας, ηλεκτρόνιο ή στην περίπτωση μας οπή (για παράδειγμα με κάποια οξείδωση), σε κάποια θέση του μορίου, ο οποίος, σε μια απλουστευμένη εικόνα, μετακινείται συνεχώς στην προσπάθεια του να βρεθεί σε ευνοϊκότερες προς κατάληψη περιοχές, κατά μήκος της αλυσίδας [4, 5].

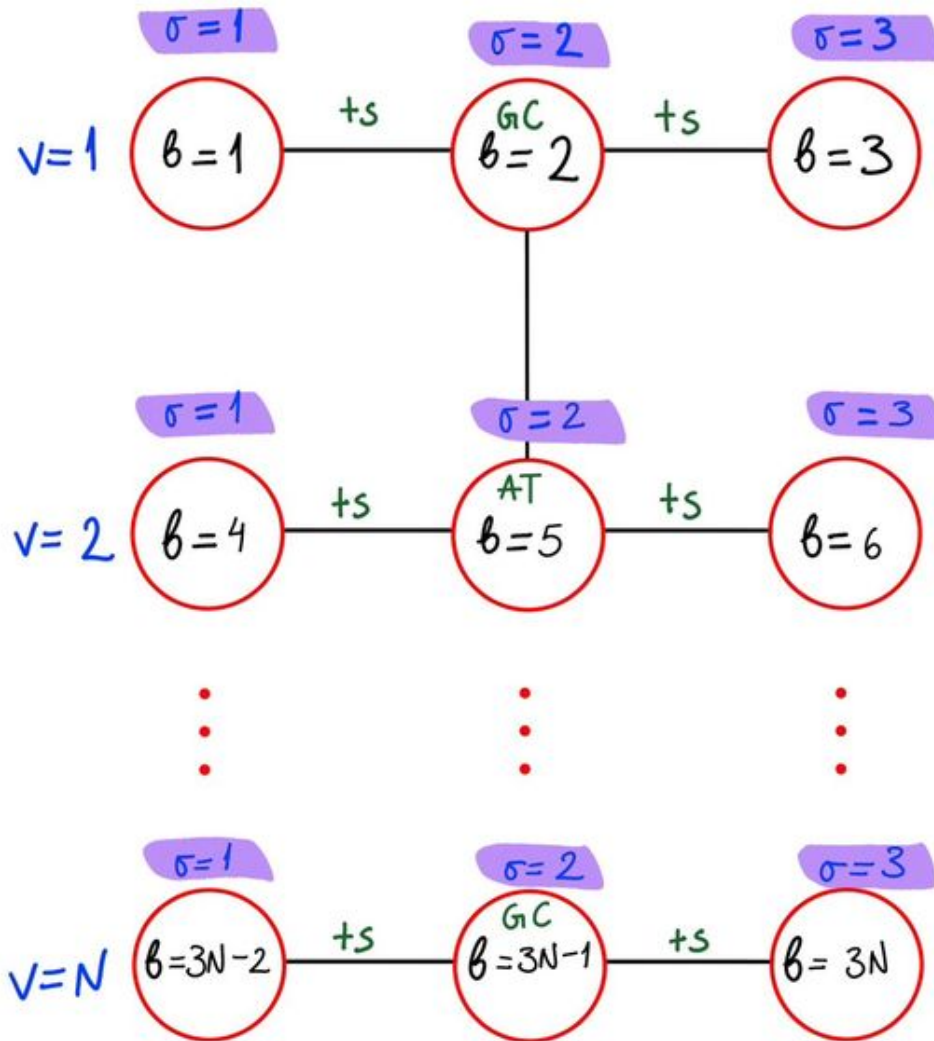
1.2 Πρότυπα μεταβίβασης φορτίου στο B-DNA

Η μεταβίβαση αυτή του φορτίου κατά μήκος του B-DNA μπορεί να μελετηθεί χρησιμοποιώντας την Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμευσης (Tight-Binding Approach). Ωστόσο υπάρχουν πολλά διαφορετικά τέτοια πρότυπα, όπως το πρότυπο σύρματος (wire model), το πρότυπο κλίμακας (ladder model), το εκτεταμένο πρότυπο κλίμακας (extended ladder model) και το πρότυπο ψαροκόκχαλου

(fishbone model), η διαφορά των οποίων βασίζεται στη θέση όπου μπορεί να εντοπιστεί ο φορέας, ηλεκτρόνιο ή οπή, καθώς και στις μεταπηδήσεις που μπορεί να κάνει. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιούμε το πρότυπο ψαροκόκκαλου, όπου ο φορέας μπορεί να εντοπισθεί σε ένα ζεύγος βάσεων ή δεοξυριβόζη και να μεταβιβαστεί από την αρχική θέση σε οποιαδήποτε άλλη της αλυσίδας, δηλαδή είτε σε άλλο ζεύγος βάσης είτε σε κάποια δεοξυριβόζη.

1.3 Σκοπός της εργασίας

Στη παρούσα εργασία θα μελετηθεί η μεταβίβαση του φορτίου κατά μήκος του B-DNA με το πρότυπο του ψαροκόκκαλου. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, ο φορέας εντοπίζεται σε κάποια θέση (ζεύγος βάσεων ή δεοξυριβόζη) και μπορεί να μεταπηδήσει είτε στα αμέσως γειτονικά ζεύγη βάσεων είτε στις αμέσως γειτονικές δεοξυριβόζες. Η σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου απεικονίζεται στο Σχήμα 1.4. Σε αυτό το 1ο σκέλος ($\sigma = 1$) αντιπροσωπεύει τις δεοξυριβόζες στην κατεύθυνση 5' - 3', ο μεσαίος ($\sigma = 2$) τα ζεύγη βάσεων, ενώ ο τρίτος ($\sigma = 3$) τις δεοξυριβόζες στην κατεύθυνση 3' - 5'. Ας ονομάσουμε σ το δείκτη της στήλης, ν το δείκτη της γραμμής και μ το δείκτη της θέσης, αντιστοίχως. Υπάρχουν 3 στήλες, N γραμμές και άρα $3N$ θέσεις. Οι παράμετροι αυτοί συνδέονται με την σχέση $\mu = \sigma + 3(\nu - 1)$. Τέλος, οι παράμετροι για αυτήν την περιγραφή είναι οι επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και τα ολοκληρώματα μεταβίβασης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων, οι τιμές των οποίων λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης για τον προσδιορισμό των ηλεκτρονικών παραμέτρων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη μεταβίβαση του φορέα. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο τρόπος επίλυσης του συστήματος των N συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων με τη μέθοδο των ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων. Στο δεύτερο κεφάλαιο μελετώνται τα ιδιοφάσματα για τους τύπους των περιοδικών πολυμερών. Επίσης μελετώνται τα διαγράμματα πυκνότητας καταστάσεων τον τύπο α' πολυμερούς. Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύουμε τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε ένα μονομερές κατά τη μεταβίβαση του κατά μήκος του πολυμερούς. Έπειτα εξετάζουμε πώς αλλάζουν οι μέσες αυτές πιθανότητες αν αλλάξουμε τις αρχικές συνθήκες. Στο τέταρτο κεφάλαιο εξετάζουμε το συχνοτικό περιεχόμενο. Κατασκευάζουμε διαγράμματα με τα πλάτη των ταλαντώσεων για όλες τις συχνότητες ταλαντώσεως κάθε μονομερούς του πολυμερούς. Στην συνέχεια εξετάζουμε και την Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) συναρτήσει του μεγέθους του πολυμερούς. Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα για τον μέσο ρυθμό μεταβίβασης (mean transfer rate), k) του φορέα. Το έκτο κεφάλαιο είναι μια σύνοψη των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 1.4 Σχηματική αναπαράσταση του προτύπου φαροκόκκαλου στο DNA. Εδώ σ , ν , β είναι, ο δείκτης της στήλης, της γραμμής, της θέσης, αντιστοίχως. Ακόμα, t_{bp} και t_s είναι τα ολοκληρώματα αλληλεπίδρασης μεταξύ ζευγών βάσεων και ζεύγους βάσεως - δεοξυριβόζης.

Κεφάλαιο 2

Η μέθοδος της Ισχυρής Δέσμευσης

2.1 Η π -μοριακή δομή των βάσεων του B-DNA

Η επόμενη ανάλυση βασίστηκε στο άρθρο [6]. Οι βάσεις του DNA (A, T, G, C) είναι επίπεδα οργανικά μόρια, τα άτομα των οποίων συνδέονται μεταξύ τους με sp^2 υβριδικά τροχιακά, ενώ τα p_z ατομικά τροχιακά τους βρίσκονται κάθετα στο μοριακό επίπεδο, σε πρώτη προσέγγιση. Τα άτομα των C, N, O έχουν ατομικά τροχιακά σθένους τα $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$, οπότε ο sp^2 υβριδισμός γίνεται π.χ. με τα $2s, 2p_x, 2p_y$ και κάθετα στο επίπεδο του μορίου βρίσκεται το $2p_z$, το οποίο για απλότητα ονομάζουμε εδώ p_z . Τα άτομα C, N, O έχουν, αντιστοίχως, 4, 5, 6 ηλεκτρόνια σθένους. Επίσης, στα μόρια αυτά υπάρχουν και υδρογόνα, συμμετέχοντα μόνο με ένα $1s$ ατομικό τροχιακό και συνεισφέροντας ένα ηλεκτρόνιο το καθένα. Τα $2p_z$ ατομικά τροχιακά, επικαλυπτόμενα, δημιουργούν τα λεγόμενα π μοριακά τροχιακά. Τα ηλεκτρόνια σθένους των παραπάνω ατόμων καταλαμβάνουν τα μοριακά τροχιακά. Πολύ προσεγγιστικά, η ηλεκτρονική δομή των μορίων αυτών, κοντά στο HOMO και το LUMO μπορεί να περιγραφεί μόνο με π μοριακά τροχιακά, προκύπτοντα από τα $2p_z$ ατομικά τροχιακά [7]. Θεωρώντας πως σε μια δεδομένη βάση, N είναι το πλήθος των ατόμων που συνεισφέρουν p_z τροχιακά, τότε για την αδενίνη $N = 10$, για τη θυμίνη $N = 8$, για τη γουανίνη $N = 11$ και για την κυτοσίνη $N = 8$. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε p_z τροχιακά είναι, αντιστοίχως, 12, 10, 14, 10.

Για να προσδιορίσουμε την π μοριακή μορφή των τροχιακών χρησιμοποιούμε τη μέθοδο LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Στην απλούστερη μορφή της, η π μονοηλεκτρονική μοριακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να προσεγγιστεί ως

$$|\Psi^b\rangle = \sum_{i=0}^N c_i |p_z^i\rangle. \quad (2.1)$$

Ο δείκτης i δηλώνει την άθροιση επάνω σε όλα τα άτομα. Το $|c_i|^2$ είναι η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο του $\psi^b(\vec{r})$ μοριακού τροχιακού στο i -οστό άτομο, ενώ $p_z^i(\vec{r})$ είναι το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό. Ικανοποιείται η εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}^b |\Psi^b\rangle = E^b |\Psi^b\rangle, \quad (2.2)$$

όπου E^b η ιδιοτιμή της ενέργειας της βάσης (base). Με αντικατάσταση της 2.1 στην 2.2 προκύπτει

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

Τα p_z ατομικά τροχιακά είναι ισχυρά δεσμευμένα στα άτομα και σύμφωνα με την προσέγγιση Ισχυρής Δέσμευσης, για διαφορετικά άτομα, τα p_z τροχιακά είναι αρκετά μακριά και η επικάλυψη τους θεωρείται αμελητέα, αντιθέτως δεν θεωρείται αμελητέα η επικάλυψη τους μέσω της Χαμιλτονιανής. Δηλαδή, $\langle p_z^j | p_z^i \rangle = \delta_{ji}$ και $\langle p_z^j | \hat{H}^b | p_z^i \rangle := H_{ji}^b$ με H_{ji}^b τα στοιχεία μήτρας της Χαμιλτονιανής του μορίου. Καταλήγουμε:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \hat{H}_{ji}^b c_i &= E^b \sum_{i=1}^N c_i \delta_{ji} \quad (2.3) \\ \sum_{i=1}^N (H_{ji}^b - E^b \delta_{ji}) c_i &= 0. \end{aligned}$$

Η αναπαράσταση του προβλήματος ιδιοτιμών-ιδιοκαταστάσεων 2.3 με πίνακες είναι

$$\begin{bmatrix} H_{11}^b & H_{12}^b & \dots & H_{1N}^b \\ H_{21}^b & H_{22}^b & \dots & H_{2N}^b \\ \vdots & & \ddots & \\ H_{31}^b & H_{32}^b & \dots & H_{3N}^b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix} = E^b \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix}$$

Επομένως, καταλήγουμε 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_{ji}^b . Για τον προσδιορισμό των στοιχείων μήτρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που αναφέρεται στο άρθρο [8]. Πιο αναλυτικά, τα διαγώνια στοιχεία μήτρας $H_{ii}^b = E_i$ προσδιορίζονται εμπειρικά μετά από μια σειρά προσομοιώσεων της ηλεκτρονικής δομής ποικίλων επίπεδων οργανικών μορίων με sp^2 υβριδισμό. Οι τιμές που προκύπτουν είναι $E_C = -6.7$ eV για τα άτομα άνθρακα, $E_{N_2} = -7.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν ένα p_z ηλεκτρόνιο (δηλαδή με αριθμό σύνταξης 2), $E_{N_3} = -10.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν δύο p_z ηλεκτρόνια (με αριθμό σύνταξης 3) και $E_O = -11.8$ eV για τα άτομα οξυγόνου. Να διευκρινίσουμε ότι τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται εκτός δακτυλίων στις G,C και T, ενώ η A δεν έχει άτομο οξυγόνου. Όσον αφορά 2.2 τα HOMO και LUMO των βάσεων του B-DNA τα μη διαγώνια στοιχεία, θεωρούνται μηδενικά όταν οι δείκτες i και j αναφέρονται σε άτομα που δεν συνδέονται άμεσα (με ομοιοπολικό δεσμό), ενώ όταν συνδέονται με ομοιοπολικό δεσμό χρησιμοποιείται ο τύπος του Harrison

$$H_{ji}^b = V_{pp\pi}^{\text{Harrison}} = -0.63 \frac{h^2}{m d_{ji}^2} \quad (2.4)$$

όπου m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου και d_{ji} η απόσταση μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων.

Συνεπώς, η διαγωνοποίηση της Χαμιλτονιανής εξυπηρετεί στον προσδιορισμό των N μοριακών τροχιακών και των ιδιοενεργειών τους. Το κάθε μοριακό τροχιακό καταλαμβάνεται από δύο ηλεκτρόνια, ξεκινώντας από το χαμηλότερο ενεργειακά, έως ότου κατανεύμουμε όλα τα p_z ηλεκτρόνια. Το ενεργειακά υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό ονομάζεται HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), $|\Psi_H^b\rangle$, ενώ το ενεργειακά χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό ονομάζεται LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) $|\Psi_L^b\rangle$ και στην προσέγγιση που κάνουμε τώρα είναι αναγκαστικά π χαρακτηριστήρα.

2.2 Τα HOMO και LUMO των ζευγών βάσεων του B-DNA

Τα επόμενα βασίζονται στο άρθρο [6]. Οι βάσεις ενός ζεύγους βάσεων του DNA συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου ώστε να φτιάξουν το ζεύγος βάσεων. Τα μήκη των δεσμών υδρογόνου είναι περίπου 3 Å, δηλαδή μεγαλύτερο από το μήκος ενός ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων μιας βάσης (περίπου 1.3 με 1.5 Å). Συμπεραίνουμε ότι το ζεύγος βάσεων δεν θεωρείται ως ένα μόριο αλλά ως δυο παραπλήσια μόρια με ηλεκτρονική επικάλυψη. Το γεγονός αυτό μας επιτρέπει τον προσδιορισμό των HOMO και LUMO των ζευγών βάσεων του B-DNA με χρήση της προσέγγισης του Γραμμικού Συνδυασμού Μοριακών Τροχιακών LCMO. Εξακολουθούμε να χρησιμοποιούμε τις έννοιες HOMO και LUMO δηλαδή τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα το υψηλότερο ενεργειακά κατειλημμένο τροχιακό και το χαμηλότερο ενεργειακά μη κατειλημμένο τροχιακό του μοριακού συμπλέγματος. Επομένως, η HOMO/LUMO (H/L) κατάσταση του ζεύγους βάσεων θα είναι

$$|\psi_{H/L}^{bp}\rangle = C_1 |\psi_{H/L}^{b1}\rangle + C_2 |\psi_{H/L}^{b2}\rangle \quad (2.5)$$

όπου $|\psi_{H/L}^{b1}\rangle, |\psi_{H/L}^{b2}\rangle$ τα αντίστοιχα HOMO/LUMO τροχιακά των βάσεων (1) και (2), τα οποία προκύπτουν από τη σχέση 2.1.

Η κατάσταση $|\psi_{H/L}^{bp}\rangle$ ικανοποιεί την εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}^{bp} |\psi_{H/L}^{bp}\rangle = E_{H/L}^{bp} |\psi_{H/L}^{bp}\rangle, \quad (2.6)$$

όπου $E_{H/L}^{bp}$ είναι η επιτόπια ενέργεια της HOMO/LUMO κατάστασης του ζεύγους βάσεων. Με αντικατάσταση της 2.5 στην 2.6 προκύπτει ότι

$$\hat{H}^{bp}(C_1 |\psi_{H/L}^{b1}\rangle + C_2 |\psi_{H/L}^{b2}\rangle) = E_{H/L}^{bp}(C_1 |\psi_{H/L}^{b1}\rangle + C_2 |\psi_{H/L}^{b2}\rangle). \quad (2.7)$$

Λαμβάνοντας το εσωτερικό γινόμενο με $\langle \psi_{H/L}^{b1} |$ προκύπτει

$$\begin{aligned} C_1 \langle \psi_{H/L}^{b1} | \hat{H}^{bp} | \psi_{H/L}^{b1} \rangle + C_2 \langle \psi_{H/L}^{b1} | \hat{H}^{bp} | \psi_{H/L}^{b2} \rangle = \\ C_1 E_{H/L}^{bp} \langle \psi_{H/L}^{b1} | \psi_{H/L}^{b1} \rangle + C_2 E_{H/L}^{bp} \langle \psi_{H/L}^{b1} | \psi_{H/L}^{b2} \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

Λόγω της Ισχυρής Δέσμεισης ο τελευταίος όρος μηδενίζεται, ενώ το εσωτερικό γινόμενο του τρίτου όρου, ως κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση, είναι μονάδα. Ακόμα, μπορούμε να κάνουμε

τις επόμενες συμβάσεις: Επειδή η κυματοσυνάρτηση της 1ης βάσης θεωρείται στα πλαίσια της Ισχυρής Δέσμεισης εντοπισμένη πιο κοντά στην 1η βάση, η δράση της Χαμιλτονιανής του ζεύγους βάσεων στην κυματοσυνάρτηση της 1ης βάσης είναι περίπου ίδια με τη δράση της Χαμιλτονιανής της 1ης βάσης στην κυματοσυνάρτηση της 1ης βάσης

$$\langle \psi^{b1} | \hat{H}^{bp} | \psi^{b1} \rangle \approx \langle \psi^{b1} | \hat{H}^{b1} | \psi_{H/L}^{b1} \rangle = E_{H/L}^{b1}. \quad (2.9)$$

Θέτουμε

$$t_{H/L} = \langle \psi_{H/L}^{b1} | \hat{H}^{bp} | \psi_{H/L}^{b2} \rangle, \quad (2.10)$$

όπου $t_{H/L}$ είναι η παράμετρος μεταβιβάσεως ενός φορέα (οπής / ηλεκτρονίου) από τη μια συνιστώσα του ζεύγους βάσεων στην άλλη. Αντικαθιστώντας στην 2.10 την Εξ. 2.1 για τη μία και την άλλη βάση έχουμε

$$\begin{aligned} \langle \psi_{H/L}^{b1} | \hat{H}^{bp} | \psi_{H/L}^{b2} \rangle &= \left\langle \sum_{j=1}^{N_1} c_{j1}^* \psi_{H/L}^{b1} | \hat{H}^{bp} | \sum_{i=1}^{N_2} c_{i2} \psi_{H/L}^{b2} \right\rangle \implies \\ t_{H/L} &= \sum_{j=1}^{N_1} c_{j1}^* \sum_{i=1}^{N_2} c_{i2} V_{ji}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

όπου

$$V_{ji} = \langle p_z^{j1} | \hat{H}^{bp} | p_z^{i2} \rangle \quad (2.12)$$

είναι η παράμετρος μεταβιβάσεως από το $|p_z^{j1}\rangle$ στο $|p_z^{i2}\rangle$ ατομικό τροχιακό. Επομένως, με αντικατάσταση των σχέσεων 2.9 και 2.10 στην 2.8 καταλήγουμε στην εξίσωση

$$E_{H/L}^{b1} C_1 + t_{H/L} C_2 = E_{H/L}^{bp} C_1. \quad (2.13)$$

Καταλαβαίνουμε πως επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία, λαμβάνοντας όμως τώρα το εσωτερικό γινόμενο της 2.7 με την $\langle \psi^{b2} |$, θα προκύψει η εξίσωση

$$t_{H/L}^* C_1 + E_{H/L}^{b2} C_2 = E_{H/L}^{bp} C_2. \quad (2.14)$$

Συνεπώς, έχουμε καταλήξει σε ένα σύστημα δύο εξισώσεων που αποτελείται από τις 2.13 και 2.14. Οι κυματοσυναρτήσεις των βάσεων $|\psi^b\rangle$ είναι πραγματικές, γεγονός το οποίο μας οδηγεί σε συντελεστές c_i, c_j πραγματικούς αριθμούς. Επιπλέον, τα στοιχεία μήτρας V_{ji} είναι και αυτά πραγματικοί αριθμοί, από τα οποία προκύπτει ότι και τα ολοκληρώματα επικάλυψης $t_{H/L}$ είναι πραγματικά. Οπότε το σύστημα εξισώσεων αποτελείται μόνο από πραγματικούς αριθμούς και γράφεται ως

$$\begin{aligned} E_{H/L}^{b1} C_1 + t_{H/L} C_2 &= E_{H/L}^{bp} C_1 \\ t_{H/L} C_1 + E_{H/L}^{b2} C_2 &= E_{H/L}^{bp} C_2. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Αξίζει να υπογραμμίσουμε ότι η $E_{H/L}^{bp}$ είναι η HOMO και η LUMO ιδιοενέργεια του ζεύγους βάσεων, ενώ οι ποσότητες $E_{H/L}^{b1}$ και η $E_{H/L}^{b2}$ είναι οι HOMO και LUMO ιδιοενέργειες των βάσεων

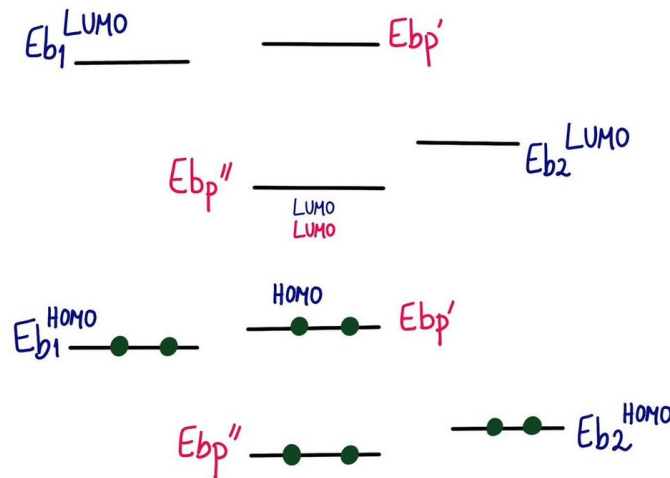
αυτών. Η επίλυση του παραπάνω συστήματος θα δώσει για τις ιδιοενέργειες του ζεύγους βάσεων τη σχέση

$$E_{H/L}^{bp} = \frac{E_{H/L}^{b1} + E_{H/L}^{b2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{H/L}^{b1} - E_{H/L}^{b2}}{2}\right)^2 + t_{H/L}^2}. \quad (2.16)$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα ολοκληρώματα μεταβιβάσεως είναι της τάξης των meV, ενώ οι επιτόπιες ενέργειες των βάσεων είναι της τάξης των eV ($|t_{H/L}| \ll |E_{H/L}^b|$), η εξίσωση 2.16 γίνεται

$$E^{bp} = \frac{E_{H/L}^{b1} + E_{H/L}^{b2}}{2} \pm \left(\frac{|E_{H/L}^{b1} - E_{H/L}^{b2}|}{2}\right) = \begin{cases} E_{H/L}^{b1} \\ E_{H/L}^{b2} \end{cases} \quad (2.17)$$

Καταλήγουμε συνεπώς ότι το HOMO του ζεύγους βάσεων είναι το υψηλότερο των HOMO των δύο βάσεων δηλαδή $E_{bp}^H = \max|E_{bp1}, E_{bp2}|$, ενώ το LUMO του ζεύγους βάσεων είναι το χαμηλότερο των LUMO των δύο βάσεων δηλαδή $E_{bp}^L = \min|E_{bp1}, E_{bp2}|$.

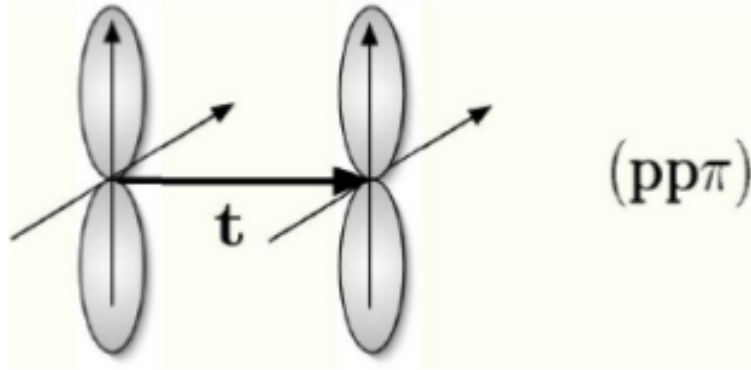


Σχήμα 2.1 Το HOMO του ζεύγους βάσεων είναι το υψηλότερο των HOMO των δύο βάσεων, ενώ το LUMO του ζεύγους βάσεων είναι το χαμηλότερο των LUMO των δύο βάσεων.

Το στοιχείο μήτρας V_{ji} είναι η παράμετρος μεταβιβάσεως από το p_{zj}^{b1} τροχιακό στο p_{zi}^{b2} τροχιακό. Μπορούν να εξαχθούν από την εμπειρική έκφραση Slater - Koster [9, 10]

$$V_{ji} = V_{pp\sigma} \sin^2 \phi + V_{pp\pi} \cos^2 \phi, \quad (2.18)$$

όπου ϕ η γωνία η οποία σχηματίζεται από το ευθύγραμμο τμήμα το οποίο συνδέει τα άτομα i και j και το επίπεδο που βρίσκεται κάθετα στα p_z τροχιακά (δηλαδή το επίπεδο των βάσεων). Σε αυτή την ενότητα μελετάται η περίπτωση όπου τα άτομα ανήκουν σε διαφορετικές βάσεις μέσα σε ένα ζεύγος βάσεων. Σε αυτήν την περίπτωση η γωνία $\phi = 0$, και άρα $V_{ji} = V_{pp\pi}$.



Σχήμα 2.2 Δυο p_z ατομικά τροχιακά που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και είναι προσανατολισμένα κάθετα σε αυτό, $\phi = 0$.

Για τα γειτονικά άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, τα στοιχεία μήτρας $V_{pp\pi}$ δίνονται από τον τύπο του Harrison [11], όπως αναφέραμε και προηγουμένως (δείτε τη σχέση 2.4). Ωστόσο, ο τύπος του Harrison ισχύει για διατομικές αποστάσεις της τάξης του ομοιοπολικού δεσμού. Για μεγαλύτερες διατομικές αποστάσεις, όπως οι αποστάσεις μεταξύ ατόμων που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, ο τύπος του Harrison αντικαθίσταται από μια εκθετικά φθίνουσα έκφραση της μορφής

$$V_{pp\pi} = Ae^{-\beta(d-d_0)}, \quad (2.19)$$

όπου d_0 είναι μια τυπική απόσταση ισορροπίας (τυπικό μήκος ομοιοπολικού δεσμού). Οι σταθερές A και β προσδιορίζονται από τις επόμενες απαιτήσεις για την απόσταση $d = d_0$, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 2.4 και 2.19, δηλαδή

$$V_{pp\pi}^{\text{Harrison}}|_{d=d_0} = V_{pp\pi}|_{d=d_0} \implies A = -0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^2}$$

και

$$\frac{\partial V_{pp\pi}^{\text{Harrison}}}{\partial d}|_{d=d_0} = \frac{\partial V_{pp\pi}}{\partial d}|_{d=d_0} \implies \beta = \frac{2}{d_0}.$$

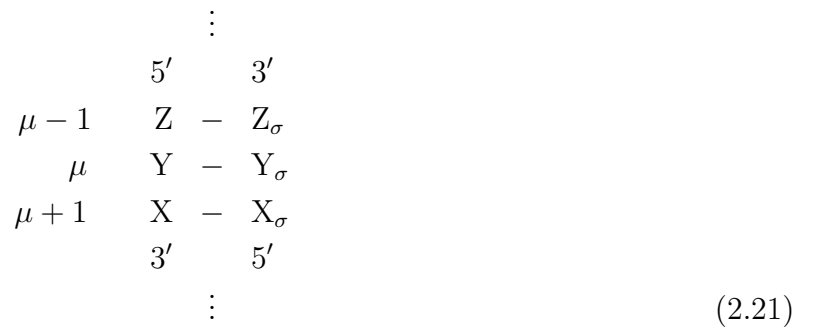
Επιλέγεται για την τιμή του d_0 μία τυπική απόσταση ομοιοπολικού δεσμού μέσα σε μία βάση $d_0 \approx 1.35 \text{ \AA}$. Σχετικά με τα $V_{pp\sigma}$, υπολογίζονται μέσω μίας εκθετικά φθίνουσας έκφρασης, όπως η 2.19 όμως η σταθερά A υπολογίζεται $A = 2.22 \frac{\hbar^2}{md_0^2}$, όπως εμφανίζεται στον αντίστοιχο τύπο του Harrison. Συνεπώς, έχοντας προσδιορίσει τα στοιχεία μήτρας V_{ji} από 2.18 και τους συντελεστές c_i από την προηγούμενη ενότητα μπορούμε να επανέλθουμε στον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων μεταβιβάσεως από την 2.11. Κατόπιν, μέσω της σχέσης 2.16 υπολογίζονται και η HOMO E_H^{bp} και LUMO E_L^{bp} ιδιοενέργεια του ζεύγους βάσεων, αντίστοιχα. Τέλος, με την αναλυτική επίλυση του 2×2 συστήματος 2.15 υπολογίζονται οι συντελεστές C_1 και C_2 . Τέλος, αναφέρουμε ότι η κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων $|\psi_{H/L}^{bp}\rangle$ σχέση 2.5 μπορεί να γραφεί ισοδύναμα, με χρήση της σχέσης 2.1 :

$$\begin{aligned}
|\psi^{bp}\rangle &= C_1 |\psi^{b1}\rangle + C_2 |\psi^{b2}\rangle = C_1 \sum_{m=1}^{N_1} c_m |p_z^m\rangle + C_2 \sum_{n=1}^{N_2} c_n |p_z^n\rangle \implies \\
|\psi^{bp}\rangle &= \sum_{\mu=1}^N C_\mu |p_z^\mu\rangle \quad (2.20)
\end{aligned}$$

Ο δείκτης μ δηλώνει την άθροιση πάνω σε όλα τα άτομα του ζεύγους βάσεων ($N = N_1 + N_2$ το πλήθος), τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στα π τροχιακά. Για το ζεύγος A -T, $N = 18$ και για το ζεύγος G - C, $N = 19$.

2.3 Οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμευσης για τη μεταβίβαση φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Αν θεωρήσουμε ότι μια οπή μεταβιβάζεται κατά μήκος του DNA μέσω των HOMO, ενώ ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο μέσω των LUMO, μπορούμε χρησιμοποιώντας το πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης, να περιγράψουμε τη μεταβίβαση του φορτίου στα διαδοχικά ζεύγη βάσεων $\dots, \mu - 1, \mu, \mu + 1, \dots$, της διπλής έλικας του DNA (N είναι το πλήθος των ζευγών βάσεων). Αναφέρουμε ότι για απλότητα συμβολίζουμε τις βάσεις του DNA με τα γράμματα X, Y, Z και τις αντίστοιχες συμπληρωματικές τους με τα γράμματα $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$. Δηλαδή,



Εδώ $\mu - 1, \mu, \mu + 1$ είναι τα διαδοχικά ζεύγη βάσεων.

Θα αναλύσουμε τώρα τις παραμέτρους που περιγράφουν τη μεταβίβαση φορτίου κατά μήκος του DNA στο πρότυπο της Ισχυρής Δέσμευσης. Οι παράμετροι αυτές είναι οι *i*) HOMO και LUMO επιτόπιες ενέργειες των βάσεων (ή των ζευγών βάσεων), καθώς και *ii*) οι παράμετροι μεταβίβασης μεταξύ των διαδοχικών βάσεων (ή ζευγών βάσεων). Στην συγκεκριμένη ενότητα θα εξετάσουμε τις προηγούμενες παραμέτρους σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Εξετάζουμε την μεταβίβαση μίας μόνο οπής ή ενός μόνο ηλεκτρονίου και όχι πολυσωματιδιακά φαινόμενα. Η χρονικά εξαρτημένη κατάσταση του DNA γράφεται ως γραμμικός συνδυασμός των καταστάσεων των ζευγών βάσεων

του DNA με χρονοεξαρτημένους συντελεστές. Δηλαδή,

$$|\psi^{DNA}(t)\rangle = \sum_{\mu=1}^N A_{\mu}(t) |\psi^{bp(\mu)}\rangle. \quad (2.22)$$

Συμπεραίνουμε πως η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο ζεύγος βάσεων μ είναι $|A_{\mu}(t)|^2$. Προφανώς η κατάσταση 2.22 ικανοποιεί την χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial |\psi^{DNA}(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}^{DNA} |\psi^{DNA}(t)\rangle. \quad (2.23)$$

Αντικαθιστώντας λοιπόν την 2.22 στην εξίσωση Schrödinger και πολλαπλασιάζοντας με το $\langle \psi^{bp(\lambda)} |$ καταλήγουμε στην σχέση

$$i\hbar \sum_{\mu=1}^N \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \langle \psi^{bp(\lambda)} | \psi^{bp(\mu)} \rangle = \sum_{\mu=1}^N A_{\mu}(t) \langle \psi^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{DNA} | \psi^{bp(\mu)} \rangle. \quad (2.24)$$

Όμως, γνωρίζουμε πως από την προσέγγιση Ισχυρής Δέσμησης ισχύει

$$\langle \psi^{bp(\lambda)} | \psi^{bp(\mu)} \rangle = \delta_{\lambda\mu}. \quad (2.25)$$

Επιπλέον, θεωρώντας $E^{bp(\mu)}$ την ιδιοενέργεια του ζεύγους βάσεων μ , μπορούμε να κάνουμε την υπόθεση για $\mu = \lambda$:

$$\langle \psi^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{DNA} | \psi^{bp(\mu)} \rangle \approx \langle \psi^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{bp(\mu)} | \psi^{bp(\mu)} \rangle = E^{bp(\lambda)}. \quad (2.26)$$

Ωστόσο, για $\mu \neq \lambda$ ορίζουμε την παράμετρο μεταβίβασης $t^{bp(\lambda,\mu)}$ μεταξύ των ζευγών βάσεων λ και μ ως

$$t^{bp(\lambda,\mu)} = \langle \psi^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{DNA} | \psi^{bp(\mu)} \rangle. \quad (2.27)$$

Λόγω της 2.20, η 2.27 γίνεται :

$$t^{bp(\lambda,\mu)} = \sum_{l=1}^{N_{\lambda}} \sum_{m=1}^{N_{\mu}} C_l^* C_m \langle p_z^l | \hat{H}^{DNA} | p_z^m \rangle, \quad (2.28)$$

όπου N_{λ} , N_{μ} είναι το πλήθος των ατόμων που συνιστούν το ζεύγος βάσεων λ και μ , αντιστοίχως. Έτσι, από την προηγούμενη σχέση για το $t^{bp(\lambda,\mu)}$, ορίζουμε την παράμετρο μεταβίβασης $V_{l,m}$ από το p_z^l τροχιακό στο p_z^m ως

$$V_{l,m} = \langle p_z^l | \hat{H}^{DNA} | p_z^m \rangle. \quad (2.29)$$

Τελικά, αντικαθιστούμε τις 2.26 και 2.27 στην 2.24 και καταλήγουμε στην εξίσωση

$$i\hbar \frac{dA_{\lambda}(t)}{dt} = A_{\lambda}(t) E^{bp(\lambda)} + \sum_{\mu \neq \lambda}^N A_{\mu}(t) t^{bp(\lambda,\mu)}. \quad (2.30)$$

Λόγω Ισχυρής Δέσμησης θεωρούμε πως τα ολοκληρώματα μεταβιβάσεως $t^{bp(\lambda,\mu)}$ είναι μη μηδενικά μόνο για τα άμεσα γειτονικά ζεύγη, δηλαδή για $\mu = \lambda - 1$ και $\mu = \lambda + 1$, οπότε η εξίσωση Ισχυρής Δέσμησης που καταλήγουμε, την οποία ικανοποιούν οι χρονοεξαρτώμενοι συντελεστές $A(\lambda, \mu)$, είναι η εξής

$$i\hbar \frac{dA_\lambda(t)}{dt} = A_\lambda(t) E^{bp(\lambda)} + A_{\lambda+1}(t) t^{bp(\lambda,\lambda+1)} + A_{\lambda-1}(t) t^{bp(\lambda,\lambda-1)}. \quad (2.31)$$

Οι δυνατές τιμές των ενεργειών $E^{bp(\lambda)}$ είναι δύο και αντιστοιχούν στα ζεύγη βάσεων A-T και G-C. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές τιμές στην βιβλιογραφία για τις παραμέτρους $E^{bp(\lambda)}$ και $t^{bp(\lambda,\mu)}$. Στην παρούσα εργασία, για τις HOMO επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων $E^{bp(\lambda)}$ θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές που υπολογίστηκαν στο άρθρο [6]. Για τα HOMO / LUMO αυτές είναι

$$\begin{aligned} E_{G-C} &= -8.0 / -4.5 \text{ eV}, \\ E_{A-T} &= -8.3 / -4.9 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Οι τιμές των παραμέτρων μεταβίβασης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων $t^{bp(\lambda,\mu)}$, οι οποίες θα χρησιμοποιήσουμε, προέρχονται από το άρθρο [12], στο οποίο έχουν ληφθεί υπόψη τα άρθρα [13, 6, 14, 15, 16, 17], όπου υπολογίζονται με διαφορετικούς τρόπους τα $t^{bp(\lambda,\mu)}$. Παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1

Πίνακας 2.1 Οι HOMO/LUMO παράμετροι μεταβίβασης των διαδοχικών ζευγών βάσεων DNA . Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

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

2.4 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων Ισχυρής Δέσμησης στο B-DNA, σε επίπεδο ζευγών βάσεων

2.4.1 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Θέλουμε να λύσουμε την Εξίσωση 2.23. Αυτή ισοδυναμεί, όπως εξηγήθηκε παραπάνω με το σύστημα 2.31. Η επόμενη ανάλυση βασίστηκε στο μαθηματικό υπόβαθρο του άρθρου [12]. Το σύστημα εξισώσεων 2.31 αποτελεί μια διαφορική εξίσωση της μορφής

$$\dot{\vec{X}}(t) = \tilde{H}\vec{X}(t), \quad (2.33)$$

όπου

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

και

$$\tilde{H} = -\frac{i}{\hbar}H.$$

Ο πίνακας της Χαμιλτονιανής, H , είναι συμμετρικός $N \times N$ τριδιαγώνιος πίνακας

$$\begin{bmatrix} E^{bp(1)} & t^{bp(1,2)} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t^{bp(2,1)} & E^{bp(2)} & t^{bp(2,3)} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & t^{bp(N-1,N-2)} & E^{bp(N-1)} & t^{bp(N-1,N)} \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & 0 & t^{bp(N,N-1)} & E^{bp(N)} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

Η εξίσωση 2.33 θα επιλυθεί με τη μέθοδο των ιδιοτιμών. Έτσι, αναζητούμε λύσεις της μορφής

$$\vec{X}(t) = \vec{u} e^{-\frac{i}{\hbar}Et}. \quad (2.35)$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. 2.35 στην Εξ. 2.33 καταλήγουμε σε ένα πρόβλημα ιδιοσυναρτήσεων - ιδιοτιμών της μορφής

$$H\vec{u} = E\vec{u}, \quad (2.36)$$

όπου \vec{u} τα ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής και E οι ιδιοτιμές της. Επομένως, η γενική λύση του προβλήματος είναι

$$\vec{X}(t) = \sum_{k=1}^N C_k \vec{u}_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}, \quad (2.37)$$

όπου οι συντελεστές C_k θα προσδιοριστούν από τις αρχικές συνθήκες. Για να ισχύει η εξίσωση 2.37, πρέπει τα ιδιοανύσματα \vec{u} να είναι γραμμικώς ανεξάρτητα. Η αρχική συνθήκη, δεδομένου

ότι στην παρούσα εργασία ο φορέας τοποθετείται στο πρώτο μονομερές, είναι

$$\vec{X}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \dots \\ A_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.38)$$

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

$$U = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & \dots & u_{1k} & \dots & u_{1N} \\ u_{21} & u_{22} & \dots & u_{2k} & \dots & u_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_{j1} & u_{j2} & \dots & u_{jk} & \dots & u_{jN} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ u_{N1} & u_{N2} & \dots & u_{Nk} & \dots & u_{NN} \end{bmatrix}, \quad (2.39)$$

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

$$\vec{C} = U^{-1}X(0) \implies \vec{C} = U^T X(0).$$

Εφόσον οι πίνακες είναι συμμετρικοί, χρησιμοποιήσαμε την ιδιότητα $U^{-1} = U^T$. Οπότε τελικά ο πίνακας \vec{C} που προκύπτει

$$\vec{C} = \begin{bmatrix} u_{11} \\ u_{12} \\ \dots \\ u_{1k} \\ \dots \\ u_{1N} \end{bmatrix}. \quad (2.40)$$

Οι συντελεστές C_k δίνονται από τη γραμμή του πίνακα ιδιοανυσμάτων, η οποία αντιστοιχεί στη θέση, όπου τοποθετήθηκε, αρχικώς, ο φορέας. Συνοψίζοντας τα παραπάνω μπορούμε να γράψουμε την γενική λύση του προβλήματος με τη μορφή πινάκων ως εξής

$$\begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \dots \\ A_j(t) \\ \dots \\ A_N(t) \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^N C_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \begin{bmatrix} u_{1k} \\ u_{2k} \\ \dots \\ u_{jk} \\ \dots \\ u_{Nk} \end{bmatrix}. \quad (2.41)$$

Από αυτή τη γενική λύση μπορούμε να προσδιορίσουμε άλλα μεγέθη που αφορούν τη μεταβίβαση του φορτίου κατά μήκος του DNA. Τα χαρακτηριστικά αυτά μεγέθη είναι :

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

$$|A_j(t)|^2 = \left| \sum_{k=1}^N C_k u_{jk} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \right|^2, \quad (2.42)$$

οπότε για πραγματικά C_k και u_{jk} προκύπτει

$$|A_j(t)|^2 = \sum_{k=1}^N C_k^2 u_{jk}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \leq k}}^N C_k C'_k u_{jk} u_{jk'} \cos \left(\frac{E_k - E'_k}{\hbar} \right) t. \quad (2.43)$$

2. Η μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης ενός φορέα στο ζεύγος βάσεων j , $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$, σε ένα χρονικό διάστημα τ υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\langle |A_j(t)|^2 \rangle = \frac{1}{\tau} \int |A_j(t)|^2 dt. \quad (2.44)$$

Μπορούμε να διαλέξουμε κατάλληλο μήκος χρόνου τ ώστε η μέση τιμή του $\cos(\alpha t) = 0$ ως περιοδική συνάρτηση με $\alpha \neq 0$. Τότε ο δεύτερος όρος της εξίσωσης 2.44 μηδενίζεται και καταλήγουμε στην επόμενη εξίσωση

$$\langle |A_j(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N C_k^2 u_{jk}^2, \quad (2.45)$$

προσέχοντας οι ενέργειες E_k και E'_k να μην είναι ίσες, διαφορετικά έχουμε εκφυλισμό και το $\cos \left(\frac{E_k - E'_k}{\hbar} \right) t = \cos 0 = 1$, οπότε υπεισέρχεται στο αποτέλεσμα ο δεύτερος όρος της Εξ. 2.44.

3. Οι συχνότητες $f_{kk'}$, καθώς και οι περίοδοι $T_{kk'}$, κατά τη μεταβίβαση ενός φορέα κατά μήκος του DNA προσδιορίζονται από την εξίσωση

$$|A_j(t)|^2 = \sum_{k=1}^N C_k^2 u_{jk}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \leq k}}^N C_k C'_k u_{jk} u_{jk'} \cos (2\pi f_{kk'} t) \quad (2.46)$$

$$f_{kk'} = \frac{1}{T_{kk'}} = \frac{E_k - E'_k}{\hbar}, \forall k \geq k'.$$

Παρατηρούμε ότι για να μελετήσουμε τις συχνότητες πρέπει πρώτα να υπολογίσουμε το ιδιόφασμα του κάθε πολυμερούς, καθώς οι συχνότητες όπως και οι περίοδοι της μεταβίβασης ενός φορέα εξαρτώνται άμεσα από το ενεργειακό φάσμα.

4. Κάνοντας μετασχηματισμό Fourier στην εξίσωση 2.43 βρίσκουμε το μονόπλευρο φάσμα Fourier της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στο ζεύγος βάσεων j , $|A_j(t)|^2$. Τα πλάτη αυτά δίνουν το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβίβασης του φορτίου και περιγράφονται από την εξίσωση

$$|F_j(f)| = \sum_{k=1}^N C_k^2 u_{jk}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N |C_k C'_k u_{jk} u_{jk'}| \delta(f - f_{kk'}). \quad (2.47)$$

5. Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης (pure mean transfer rate), $k_{j'j}$, δηλαδή ο ρυθμός με τον οποίο ο φορέας (οπή ή ηλεκτρόνιο) μεταβιβάζεται στο ζεύγος βάσεων j από το ζεύγος j' στο οποίο έχει τοποθετηθεί αρχικά, ορίζεται ως

$$k_{j'j} = \frac{\langle |A_j(t)|^2 \rangle}{t_{j'j}}, \quad (2.48)$$

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

$$|A_j(t)|^2 = \langle |A_j(t)|^2 \rangle. \quad (2.49)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις 2.43 και 2.44 στην εξίσωση 2.49, καταλήγουμε στην εξίσωση

$$\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \leq k}}^N \mathbb{C}_k \mathbb{C}'_k u_{jk} u_{jk'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = 0. \quad (2.50)$$

Άρα, $t_{j'j}$ είναι ο χρόνος που αντιστοιχεί στην πρώτη λύση της εξίσωσης 2.50.

6. Η ταχύτητα της μεταβίβασης του φορέα (ηλεκτρονίου ή οπής) ορίζεται ως $u = kd$, όπου $d = 3.4 \text{ \AA}$ ($N - 1$), είναι η απόσταση της μεταβίβασης και θεωρήσαμε πως η απόσταση διαδοχικών ζευγών βάσεων είναι προσεγγιστικά 3.4 \AA .
7. Η μέση σταθμισμένη συχνότητα (weighted mean frequency, WMF) κάθε μονομερούς ορίζεται ως

$$f_{WM}^j = \frac{\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \leq k}}^N |\mathbb{C}_k \mathbb{C}'_k u_{jk} u_{jk'}| f_{kk'}}{\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \leq k}}^N |\mathbb{C}_k \mathbb{C}'_k u_{jk} u_{jk'}|}, \quad (2.51)$$

επειδή $2|\mathbb{C}_k \mathbb{C}'_k u_{jk} u_{jk'}|$ είναι το αντιστοιχόν στην συχνότητα $f_{kk'}$ πλάτος Fourier. Το WMF εκφράζει τη μέση συχνότητα ταλαντώσεως του φορέα στο μονομερές j .

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

$$f_{TWMF} = \sum_{j=1}^N f_{WM}^j \langle |A_j(t)|^2 \rangle, \quad (2.52)$$

δηλαδή εδώ λαμβάνεται ως βάρος η πιθανότητα παρουσίας του φορέα στο κάθε μονομερές. Άρα, η TWMF εκφράζει τη μέση συχνότητα ταλαντώσεως του φορέα στο πολυμερές.

2.4.2 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Θέλουμε να λύσουμε την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger, δηλαδή την εξίσωση

$$H^{\hat{DNA}} |\Psi^{DNA}\rangle = E^{DNA} |\Psi^{DNA}\rangle. \quad (2.53)$$

Ονομάζουμε $t_{H/L}^{bp(\nu, \nu+1)}$ τη HOMO/LUMO παράμετρο αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων ν και $\nu + 1$, την οποία θα συμβολίζουμε, για απλότητα, στο εξής $t(\nu, \nu + 1)$. Επίσης, το $\langle \psi_{H/L}^{bp(\nu)} |$, για απλότητα, θα το συμβολίζουμε $\langle \nu |$. Ομοίως, για το $|\psi_{H/L}^{bp(\nu)}\rangle = |\nu\rangle$ και για το $E_{H/L}^{bp(\nu)} = E_\nu$. Τότε, η Χαμιλτονιανή που περιγράφει την HOMO ή LUMO περιοχή ενός δεδομένου πολυμερούς τμήματος DNA, στο πρότυπο σύρματος, είναι

$$H^{\hat{D}NA} = \sum_{\nu=1}^N E_\nu |\nu\rangle \langle \nu| + \sum_{\nu=1}^{N-1} t(\nu, \nu + 1) |\nu\rangle \langle \nu + 1| + \sum_{\nu=2}^N t(\nu, \nu - 1) |\nu\rangle \langle \nu - 1|, \quad (2.54)$$

η οποία μπορεί να λυθεί αναπτύσσοντας την χρονοανεξάρτητη κατάσταση ενός φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου) ως γραμμικό συνδυασμό των καταστάσεων των ζευγών βάσεων με χρονοανεξάρτητους συντελεστές, δηλαδή ως

$$|\Psi^{DNA}\rangle = \sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu |\mu\rangle, \quad (2.55)$$

όπου $|\Gamma_\mu|^2$ είναι η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο ζεύγος βάσεων μ . Αντικαθιστώντας τις 2.54 και 2.55 στην χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger 2.53 προκύπτει

$$\left[\sum_{\nu=1}^N E_\nu |\nu\rangle \langle \nu| + \sum_{\nu=1}^{N-1} t(\nu, \nu + 1) |\nu\rangle \langle \nu + 1| + \sum_{\nu=2}^N t(\nu, \nu - 1) |\nu\rangle \langle \nu - 1| \right] \left[\sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu |\mu\rangle \right] = E^{DNA} \left[\sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu |\mu\rangle \right]. \quad (2.56)$$

Στην συνέχεια εφαρμόζουμε την επιμεριστική ιδιότητα

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu=1}^N \sum_{\mu=1}^N E_\nu |\nu\rangle \Gamma_\mu \langle \nu|\mu\rangle + \sum_{\nu=1}^{N-1} \sum_{\mu=1}^N t(\nu, \nu + 1) |\nu\rangle \Gamma_\mu \langle \nu + 1|\mu\rangle + \\ & \sum_{\nu=2}^N \sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu t(\nu, \nu - 1) |\nu\rangle \langle \nu - 1|\mu\rangle = E^{DNA} \left[\sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu |\mu\rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Επειδή θεωρούμε τις καταστάσεις αυτές ορθοκανονικές, $\langle \nu|\mu\rangle = \delta_{\nu\mu}$, και ούτω κάθε εξής.

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu=1}^N \sum_{\mu=1}^N E_\nu |\nu\rangle \Gamma_\mu \delta_{\nu\mu} + \sum_{\nu=1}^{N-1} \sum_{\mu=1}^N t(\nu, \nu + 1) |\nu\rangle \Gamma_\mu \delta_{\nu+1,\mu} + \\ & \sum_{\nu=2}^N \sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu t(\nu, \nu - 1) |\nu\rangle \delta_{\nu-1,\mu} = E^{DNA} \left[\sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu |\mu\rangle \right] \implies \\ & \sum_{\nu=1}^N E_\nu |\nu\rangle \Gamma_\nu + \sum_{\nu=1}^{N-1} t(\nu, \nu + 1) |\nu\rangle \Gamma_{\nu+1} + \sum_{\nu=2}^N t(\nu, \nu - 1) |\nu\rangle \Gamma_{\nu-1} = E^{DNA} \left[\sum_{\nu=1}^N \Gamma_\nu |\nu\rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Πολλαπλασιάζουμε με $\langle \lambda |$ και εμφανίζονται $\langle \lambda | \nu \rangle = \delta_{\lambda\nu}$, οπότε προκύπτει

$$E_\lambda \Gamma_\lambda + t(\lambda, \lambda + 1) \Gamma_{\lambda+1} + t(\lambda, \lambda - 1) \Gamma_{\lambda-1} = E^{DNA} \Gamma_\lambda. \quad (2.59)$$

Σε μορφή πίνακα, αυτό το αλγεβρικό σύστημα ισοδυναμεί με το πρόβλημα ιδιοτιμών - ιδιοανυσμάτων

$$H^{\hat{DNA}} \vec{\Gamma} = E^{DNA} \vec{\Gamma}, \quad (2.60)$$

όπου

$$H = \begin{bmatrix} E_1 & t(1, 2) & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t(2, 1) & E_2 & t(2, 3) & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & t(N-1, N-2) & E_{N-1} & t(N-1, N) \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & 0 & t(N, N-1) & E_N \end{bmatrix}. \quad (2.61)$$

Δηλαδή καταλήξαμε στην εξίσωση Εξ. 2.36 με

$$\vec{u} = \vec{\Gamma} = \begin{bmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \dots \\ \Gamma_\mu \\ \dots \\ \Gamma_N \end{bmatrix}. \quad (2.62)$$

2.5 Περιοδικά πολυμερή τμήματα B-DNA

Θα μπορούσε κανείς να φανταστεί διάφορες κατηγορίες πολυμερών [18], [19]:

1. Πολυμερή τύπου α' : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης ένα μονομερές, δηλαδή τα poly(dG)-poly(dC) και poly(dA)-poly(dT), ή αλλιώς, GGG... και AAA....
2. Πολυμερή τύπου β' : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης δύο ταυτόσημα μονομερή με τις πουρίνες χιαστί, δηλαδή τα GCGC..., CGCG..., ATAT... και TATA....
3. Πολυμερή τύπου γ' : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης δύο διαφορετικά μονομερή, δηλαδή τα ACAC..., CACA..., CTCT... TCTC..., AGAG..., GAGA..., GTGT... και TGTG....
4. Πολυμερή τύπου δ' : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης τρία ταυτόσημα μονομερή της μορφής GGC..., CCG..., AAT... και TTA....
5. Πολυμερή τύπου ϵ' : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης τέσσερα ταυτόσημα μονομερή της μορφής GGCC..., CCGG..., AATT... και TTAA....

6. Πολυμερή τύπου σ' : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης έξι ταυτόσημα μονομερή της μορφής GGGCCC..., CCCGGG..., AAATTT... και TTAAAA....
7. Πολυμερή τύπου ζ' : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης οχτώ ταυτόσημα μονομερή της μορφής GGGGCCCC..., CCCC GG GG..., AAAATTTT... και TTTTAAAA....
8. Πολυμερή τύπου η' : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης δέκα ταυτόσημα μονομερή της μορφής GGGGGCCCC..., CCCCCGGGG..., AAAAATTTT... και TTTTAAAA....

Ακολουθώντας αυτή τη λογική μπορούμε να ορίσουμε περισσότερους τύπους πολυμερών. Στην παρούσα εργασία θα μελετήσουμε πολυμερή τύπου α' με το πρότυπο ψαροκόκαλου, το οποίο θα αναπτύξουμε στο επόμενο κεφάλαιο.

2.6 Μέσες χρονικά πιθανότητες στο Πρότυπο Σύρματος

Για τα τύπου α' πολυμερή, οι μέσες πιθανότητες $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ είναι παλινδρομικές (παρατηρούμε ότι και τα $u_{\mu\kappa}$ για τα τύπου α' πολυμερή είναι παλινδρομικά [18], και δεν εξαρτώνται από τις επιτόπιες ενέργειες και τις παραμέτρους μεταβίβασης, αλλά μόνο από το N . Δηλαδή, η φασματική ανεξαρτησία και η παλινδρομικότητα του χρονοανεξάρτητου προβλήματος (υποενότητα 2.4.2) εξακολουθούν να υπάρχουν και στο χρονοεξαρτημένο πρόβλημα (υποενότητα 2.4.1). Αν τοποθετήσουμε αρχικά τον φορέα στο πρώτο μονομερές, τότε οι μέσες χρονικά πιθανότητες είναι:

$$\langle |A_1(t)|^2 \rangle = \langle |A_N(t)|^2 \rangle = \frac{3}{2(N+1)}, \quad \forall N \geq 2, \quad (2.63)$$

$$\langle |A_2(t)|^2 \rangle = \dots = \langle |A_{N-1}(t)|^2 \rangle = \frac{1}{N+1}, \quad \forall N \geq 3. \quad (2.64)$$

Γενικά, για τα τύπου α' πολυμερή, για αρχική τοποθέτηση του φορέα σε ένα συγκεκριμένο μονομερές, παίρνουμε $\frac{1}{2(N+1)}$ επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα στο μονομερές όπου έγινε η αρχική τοποθέτηση και στο συμμετρικό του μονομερές ως προς το κέντρο του πολυμερούς. Επομένως, για N περιττό, για αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό μονομερές, αυτό το κεντρικό μονομερές αποκτά $\frac{2}{2(N+1)}$ επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα. Πιο αναλυτικά, αν ονομάσουμε ψ και χ τις μέσες χρονικά πιθανότητες για τα ευνοούμενα και τα υπόλοιπα μονομερή αντίστοιχα, τότε:

$$\psi = \chi + \frac{1}{2(N+1)} \quad (2.65)$$

ή

$$\psi = \chi + \frac{2}{2(N+1)}, \quad (2.66)$$

για N περιττό και αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό μονομερές. Εφόσον το άθροισμα όλων των μέσων -στο χρόνο- πιθανοτήτων είναι 1, παίρνουμε

$$\psi = \frac{3}{2(N+1)}, \quad \chi = \frac{1}{N+1}, \quad (2.67)$$

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

$$\psi = \frac{2}{N+1}, \quad \chi = \frac{1}{N+1}. \quad (2.68)$$

Κεφάλαιο 3

Σύγκριση Προτύπων Σύρματος και Σύρματος-Ψαροκόκαλου

3.1 Πρότυπο Σύρματος

Οι πίνακες της Χαμιλτονιανής των υπό μελέτη πολυμερών έχουν την μορφή 2.34. Ο πίνακας αυτός για a' πολυμερή είναι πίνακας 2-Toeplitz [20] τάξης N αφού έχει όλα τα στοιχεία σε κάθε διαγώνιο ίσα, δηλαδή της μορφής:

$$B_N = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \gamma_1 & \alpha_1 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdot & & & & & & & \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

Τέτοιου είδους ιδιοσυστήματα έχουν μελετηθεί στο άρθρο [20] όπου το χαρακτηριστικό πολυώνυμο του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz συσχετίζεται με πολυώνυμο που ικανοποιούν τον αναδρομικό τύπο τριών σημείων του Chebyshev. Πιο αναλυτικά όταν το N είναι περιττό οι ιδιοτιμές εκφράζονται αριθμητικά, ενώ όταν το N είναι άρτιος δεν υπάρχει συγκεκριμένος τύπος που να δίνει αποτέλεσμα. Ωστόσο υπάρχει μια μέθοδος για την παραγωγή ιδιοτιμών, που δίνεται στο άρθρο [20]. Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz τάξης $2m + 1$ είναι α_1 και οι λύσεις των τετραγωνικών εξισώσεων

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

όπου $P_r = 2 \cos \frac{r\pi}{m+1}$, $r = 1, 2, \dots, m$. είναι οι ρίζες των $p'_m(\mu)$ που ορίζονται στις εξισώσεις 3.2 και 3.3. Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz 3.1 τάξης $2m$ είναι οι λύσεις των τετραγωνικών εξισώσεων

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

όπου $Q_r, r = 1, 2, \dots, m$. είναι τα μηδενικά του $q'_m(\mu)$ που ορίζεται στις εξισώσεις 3.4 και 3.5.

Οι αναδρομικοί τύποι τριών σημείων του Chebyshev είναι:

$$p'_{m+1}(\mu) = \mu p'_m(\mu) - p'_{m-1}(\mu) \quad (3.2)$$

$$q'_{m+1}(\mu) = \mu q'_m(\mu) - q'_{m-1}(\mu) \quad (3.3)$$

Τα αρχικά πολυώνυμα είναι:

$$p'_0(\mu) = 1 \quad p'_1(\mu) = \mu \quad (3.4)$$

$$q'_0(\mu) = 1 \quad q'_1(\mu) = \mu + \beta. \quad (3.5)$$

Τελικά ,

$$\begin{aligned} \beta^2 &= \frac{\beta_2 \gamma_2}{\beta_1 \gamma_1} \\ \mu &= \frac{\nu - (1 + \beta^2)}{\beta} \\ \nu &= \frac{(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda)}{\beta_1 \gamma_1}. \end{aligned}$$

Όπως προαναφέραμε στα πολυμερή που μελετούμε τα διαγώνια στοιχεία του κάθε πίνακα είναι ίσα μεταξύ τους, έστω E . Σε αυτό το σημείο μπορούμε να ορίσουμε τα μεγέθη

$$\Delta := |E^{bp(0)} - E^{bp(e)}| \quad \Sigma := E^{bp(0)} - E^{bp(e)},$$

όπου $E^{bp(0)}$ είναι η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα περιττά μονομερή ($\mu = 1, 3, 5, \dots$) και $E^{bp(e)}$ η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα άρτια μονομερή ($\mu = 2, 4, 6, \dots$). Εφόσον, τα διαγώνια στοιχεία της Χαμιλτονιανής είναι ίσα και μάλιστα με E , συμπεραίνουμε ότι $\Delta = 0$. Ακόμη, θεωρούμε ότι το ολοκλήρωμα μεταβίβασης κατά τη μεταβίβαση του φορέα από το μονομερές G ή C στο όμοιο του είναι t για ευκολία, αντί για t^{bp} , από το G στο C είναι t' , αντί του t^{bp} , ενώ από το C στο G θα είναι αντίστοιχα t' . Επομένως, συμπεραίνουμε ότι τα πολυμερή τύπου β θα χαρακτηρίζονται από δυο μη μηδενικές παραμέτρους ισχυρής δέσμευσης (t, t'), ενώ τα υπόλοιπα από τρεις (t, t', t'). Επισημαίνουμε ότι οι δείκτες H/L εννοούνται. Επομένως για τα πολυμερή τύπου β' , ο πίνακας της Χαμιλτονιανής είναι ένας συμμετρικός, τριδιαγώνιος πίνακας 2-Toeplitz [20] της επόμενης μορφής

$$H = \begin{bmatrix} E & t'' & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t' & E & t'' & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & t'' & E & t' & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t' & E & t'' & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά παρουσιάζει ο παραπάνω πίνακας 3.6 όταν το N είναι περιττό, καθώς σε αυτήν την περίπτωση το πλήθος των παραμέτρων αλληλεπιδράσεως t' και t' είναι ίσο. Ακόμα,

σύμφωνα με το άρθρο [21], οι ιδιοτιμές για N περιττό μπορούν να γραφούν ως :

$$\lambda_k = \begin{cases} E + \sqrt{t'^2 + t''^2 + 2t't'' \cos \theta_k}, k = 1, \dots, m \\ E - \sqrt{t'^2 + t''^2 + 2t't'' \cos \theta_k}, k = m + 1, \dots, 2m \\ E, k = N, \end{cases} \quad (3.7)$$

όπου

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

Ωστόσο, οι 3.7 ταυτίζονται με τις ιδιοτιμές που προκύπτουν στο άρθρο [20]:

$$\lambda_k = \begin{cases} E, \text{ και} \\ E \pm \sqrt{t'^2 + t''^2 + 2t't'' \cos \frac{r\pi}{m+1}} \end{cases} \quad (3.8)$$

όπου $m = \frac{N-1}{2}$ και $r = 1, 2, \dots, m$.

3.1.1 Ιδιοτιμές - ιδιοανύσματα

Για τα τύπου α' πολυμερή [poly(DG)-poly(DC) και poly(dA)- poly(dT)] , ο πίνακας A είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος ομοιόμορφος πίνακας

$$A = \begin{bmatrix} E & t & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t & E & t & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t & E & t \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t & E \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

$$\lambda_k = E + 2t \cos \frac{k\pi}{N+1} \quad (3.10)$$

$$u_{\mu k} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \left(\frac{\mu k \pi}{N+1} \right). \quad (3.11)$$

Για κυκλικά τύπου α' πολυμερή, ο πίνακας A είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος ομοιόμορφος πίνακας με δύο “διαταραγμένες γωνίες”

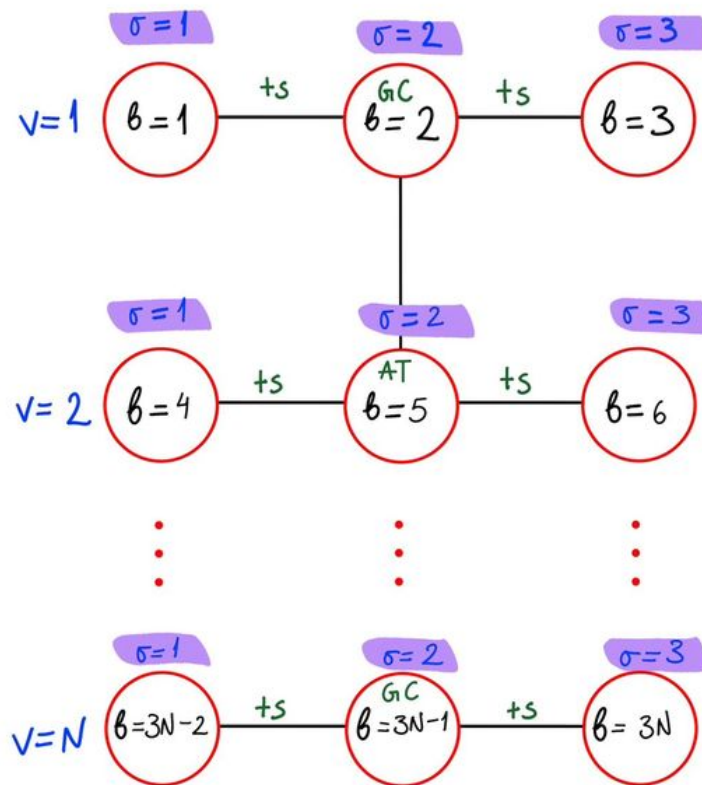
$$A = \begin{bmatrix} E & t & 0 & \dots & 0 & 0 & t \\ t & E & t & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t & E & t \\ t & 0 & 0 & \dots & 0 & t & E \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

$$\lambda_k = E + 2t \cos \frac{2k\pi}{N} \quad (3.13)$$

$$u_{\mu k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left(\frac{i\mu k \pi}{N}\right). \quad (3.14)$$

Αυτή είναι η αριθμητική λύση του προβλήματος για το μοντέλο του σύρματος. Αποτελεί απλοποιημένη εκδοχή του μοντέλου του ψαροκόκαλου καθώς οι λύσεις πρέπει να συμπίπτουν για $t_s=0$.

3.2 Πρότυπο ψαροκόκαλου



Σχήμα 3.1 Σχηματική αναπαράσταση του προτύπου ψαροκόκαλου στο DNA. Εδώ σ , ν , β είναι, ο δείκτης της στήλης, της γραμμής, της θέσης, αντιστοίχως. Ακόμα, t_{bp} και t_s είναι τα ολοκληρώματα αλληλεπίδρασης μεταξύ ζευγών βάσεων και ζεύγους βάσεως - δεοξυριβόζης.

3.2.1 Η Χαμιλτονιανή

Όπως είχαμε αναφέρει και στο κεφάλαιο 1 στο Πρότυπο Ψαροκόκαλου, ο φορέας εντοπίζεται σε κάποιο ζεύγος βάσεων ή σε κάποια θέση στη ραχοκοκαλιά και μεταβιβάζεται στις αμέσως γειτονικές θέσεις, χωρίς όμως οι θέσεις της ραχοκοκαλιάς να συνδέονται μεταξύ τους.

Η κατάσταση του μακρομορίου που μελετάμε γράφεται σαν γραμμικός συνδυασμός των καταστάσεων των θέσεων, οι οποίες είναι - για κάθε ζεύγος βάσεων λ - τρεις: η αριστερά του ζεύγους βάσεων πεντόζη η οποία συμβολίζεται $|\lambda 1\rangle$, το ζεύγος βάσεων το οποίο συμβολίζεται $|\lambda 2\rangle$ και η δεξιά του ζεύγους βάσεων πεντόζη η οποία συμβολίζεται $|\lambda 3\rangle$. Κάνουμε παρόμοιες απλοποιήσεις στον συμβολισμό, όπως και στο πρότυπο σύρματος (δείτε Ενότητα 3.1). Συνεπώς η περιγράφουσα τη HOMO ή LUMO περιοχή ενός δεδομένου πολυμερούς τμήματος DNA, Χαμιλτονιανή στο πρότυπο Ψαροκόκαλου, είναι

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\nu=1}^N E_{\nu 2} |\nu 2\rangle \langle \nu 2| + \sum_{\nu=1}^{N-1} t(\nu 2, \nu+1 2) |\nu 2\rangle \langle \nu+1 2| + \sum_{\nu=2}^N t(\nu 2, \nu-1 2) |\nu 2\rangle \langle \nu-1 2| \\ & + \sum_{\nu=1}^N E_{\nu 1} |\nu 1\rangle \langle \nu 1| + \sum_{\nu=1}^N t(\nu 2, \nu 1) |\nu 2\rangle \langle \nu 1| + \sum_{\nu=1}^N t(\nu 1, \nu 2) |\nu 1\rangle \langle \nu 2| \\ & + \sum_{\nu=1}^N E_{\nu 3} |\nu 3\rangle \langle \nu 3| + \sum_{\nu=1}^N t(\nu 2, \nu ; 3) |\nu 2\rangle \langle \nu 3| + \sum_{\nu=1}^N t(\nu 3, \nu 2) |\nu 3\rangle \langle \nu 2|. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Η σχέση του δείκτη θέσεως β με τους δείκτες ζεύγους βάσεων ν και στήλης σ είναι

$$\beta = 3(\nu - 1) + \sigma. \quad (3.16)$$

Χρησιμοποιώντας τον δείκτη β μπορούμε να αναπαραστήσουμε την Χαμιλτονιανή ως πίνακα H . Παραθέτουμε παρακάτω ένα παράδειγμα διμερούς. Ονομάζουμε το ολοκλήρωμα μεταβιβάσεως του φορέα από το πρώτο ζεύγος βάσεων στο επόμενο t_{12} , από το δεύτερο στο πρώτο t_{21} και ούτω κάθε εξής. Η επιτόπια ενέργεια είναι E_s για τις δεοξυριβόζες (ζάχαρες, sugars) και το ολοκλήρωμα μεταβιβάσεως του φορέα από το ζεύγος βάσεων στην πεντόζη είναι t_s . Τέλος, η ενέργεια είναι του πρώτου ζεύγους βάσεων είναι E_{bp1} και του δεύτερου E_{bp2} , αντίστοιχα. Οπότε, για διμερές, ο πίνακας είναι

$$H = \begin{bmatrix} E_s & t_s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t_s & E_{bp1} & t_s & 0 & t_{12} & 0 \\ 0 & t_s & E_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_s & t_s & 0 \\ 0 & t_{21} & 0 & t_s & E_{bp2} & t_s \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t_s & E_s \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

Αν και η σύζευξη γουανίνης - δεοξυριβόζης μάλλον δεν αναμένεται να είναι ίδια με τη σύζευξη κυτοσίνης - δεοξυριβόζης, κάναμε την απλούστευση πως η παράμετρος μεταβιβάσεως t_s είναι ίδια από το ζεύγος βάσεων είτε προς τα αριστερά είτε προς τα δεξιά.

3.3 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Η κατάσταση του μακρομορίου που μελετάμε γράφεται σαν γραμμικός συνδυασμός των καταστάσεων της πεντόζης που βρίσκεται στα αριστερά του ζεύγους βάσεων και συμβολίζεται με $|\nu 1\rangle$, του ζεύγους βάσεων που συμβολίζεται με $|\nu 2\rangle$ και της πεντόζης που βρίσκεται στα δεξιά του ζεύγους βάσεων και συμβολίζεται με $|\nu 3\rangle$, με αντίστοιχους χρονοανεξάρτητους συντελεστές l_ν, a_ν, r_ν , δηλαδή

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu=1}^N l_\nu |\nu 1\rangle + a_\nu |\nu 2\rangle + r_\nu |\nu 3\rangle, \quad (3.18)$$

Το πρόβλημα που καλούμαστε να επιλύσουμε είναι η χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.19)$$

Αντικαθιστούμε την κατάσταση του μακρομορίου, δηλαδή την Εξ. 3.18 στην Εξ. 3.19 και έχουμε

$$\sum_{\nu=1}^N l_\nu \hat{H}|\nu 1\rangle + a_\nu \hat{H}|\nu 2\rangle + r_\nu \hat{H}|\nu 3\rangle = E \sum_{\nu=1}^N l_\nu |\nu 1\rangle + a_\nu |\nu 2\rangle + r_\nu |\nu 3\rangle. \quad (3.20)$$

Πολλαπλασιάζουμε την Εξ. 3.20 με $\langle \lambda 1|$ και προκύπτει

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^N l_\nu \langle \lambda 1|\hat{H}|\nu 1\rangle + a_\nu \langle \lambda 1|\hat{H}|\nu 2\rangle + r_\nu \langle \lambda 1|\hat{H}|\nu 3\rangle = \\ E \sum_{\nu=1}^N l_\nu \langle \lambda 1|\nu 1\rangle + a_\nu \langle \lambda 1|\nu 2\rangle + r_\nu \langle \lambda 1|\nu 3\rangle. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Δεδομένου ότι $\langle \lambda 1|\nu 1\rangle = \delta_{\lambda\nu}$, $\langle \lambda 1|\nu 2\rangle = 0$, $\langle \lambda 1|\nu 3\rangle = 0$ και $\langle \lambda 1|\hat{H}|\nu 1\rangle = \delta_{\lambda\nu} E_s$, $\langle \lambda 1|\hat{H}|\nu 2\rangle = \delta_{\lambda\nu} t_s$, $\langle \lambda 1|\hat{H}|\nu 3\rangle = 0$, είναι οι απλοποιήσεις που έχουμε, καταλήγουμε στην εξίσωση

$$l_\lambda E_s + a_\lambda t_s = E l_\lambda. \quad (3.22)$$

Πολλαπλασιάζουμε την Εξ. 3.20 με $\langle \lambda 2|$ και προκύπτει

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^N l_\nu \langle \lambda 2|\hat{H}|\nu 1\rangle + a_\nu \langle \lambda 2|\hat{H}|\nu 2\rangle + r_\nu \langle \lambda 2|\hat{H}|\nu 3\rangle = \\ E \sum_{\nu=1}^N l_\nu \langle \lambda 2|\nu 1\rangle + a_\nu \langle \lambda 2|\nu 2\rangle + r_\nu \langle \lambda 2|\nu 3\rangle. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Δεδομένου ότι $\langle \lambda 2|\nu 1\rangle = 0$, $\langle \lambda 2|\nu 2\rangle = \delta_{\lambda\nu}$, $\langle \lambda 2|\nu 3\rangle = 0$ και $\langle \lambda 2|\hat{H}|\nu 1\rangle = \delta_{\lambda\nu} t_s$, $\langle \lambda 2|\hat{H}|\nu 2\rangle = \delta_{\lambda\nu} E_{bp}$, $\langle \lambda 2|\hat{H}|\nu 3\rangle = \delta_{\lambda\nu} t_s$, $\langle \lambda 2|\hat{H}|\nu+1 2\rangle = \delta_{\lambda\nu} t(\lambda, \nu+1)$, $\langle \lambda 2|\hat{H}|\nu-1 2\rangle = \delta_{\lambda\nu} t(\lambda, \nu-1)$ καταλήγουμε λοιπόν στην εξίσωση

$$l_\lambda t_s + a_{\lambda-1} t(\lambda, \lambda-1) + a_\lambda E_{bp} + a_{\lambda+1} t(\lambda, \lambda+1) + r_\lambda t_s = E a_\lambda. \quad (3.24)$$

Τέλος, πολλαπλασιάζουμε την Εξ. 3.20 με $\langle \lambda 3 |$ και προκύπτει

$$\sum_{\nu=1}^N l_{\nu} \langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 1 \rangle + a_{\nu} \langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 2 \rangle + r_{\nu} \langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 3 \rangle = \sum_{\nu=1}^N l_{\nu} \langle \lambda 3 | \nu 1 \rangle + a_{\nu} \langle \lambda 3 | \nu 2 \rangle + r_{\nu} \langle \lambda 3 | \nu 3 \rangle. \quad (3.25)$$

Δεδομένου ότι $\langle \lambda 3 | \nu 1 \rangle = 0$, $\langle \lambda 3 | \nu 2 \rangle = 0$, $\langle \lambda 3 | \nu 3 \rangle = \delta_{\lambda\nu}$ και $\langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 1 \rangle = 0$, $\langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 2 \rangle = \delta_{\lambda\nu} t_s$, $\langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 3 \rangle = \delta_{\lambda\nu} E_s$. Τελικά αφού απλοποιήσουμε σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα καταλήγουμε:

$$a_{\lambda} t_s + r_{\lambda} E_s = E r_{\lambda}. \quad (3.26)$$

Ως παράδειγμα παραθέτουμε το πρόβλημα για ένα διμερές δηλαδή για $\lambda = 1, 2$, αντικαθιστώντας στις εξισώσεις 3.22, 3.24 και 3.26 αντίστοιχα προκύπτει

$$\begin{aligned} l_1 E_s + a_1 t_s &= E l_1 \\ l_1 t_s + a_1 E_1 + a_2 t_{12} + r_1 t_s &= E a_1 \\ a_1 t_s + r_1 E_s &= E r_1 \\ l_2 E_s + a_2 t_s &= E l_2 \\ l_2 t_s + a_2 E_2 + a_1 t_{21} + r_2 t_s &= E a_2 \\ a_2 t_s + r_2 E_s &= E r_2. \end{aligned}$$

που σε μορφή πινάκων απεικονίζεται:

$$\begin{bmatrix} E_s & t_s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t_s & E_1 & t_s & 0 & t_{12} & 0 \\ 0 & t_s & E_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_s & t_s & 0 \\ 0 & t_{21} & 0 & t_s & E_2 & t_s \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t_s & E_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_1 \\ a_1 \\ r_1 \\ l_2 \\ a_2 \\ r_2 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} l_1 \\ a_1 \\ r_1 \\ l_2 \\ a_2 \\ r_2 \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

Γενικά, το χρονοανεξάρτητο πρόβλημα μπορεί να γραφτεί στη μορφή

$$H \vec{v} = E \vec{v}, \quad (3.28)$$

όπου H είναι ο πίνακας της Χαμιλτονιανής και \vec{v} είναι ένα διάνυσμα με $3N$ συνιστώσες, δηλαδή,

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} l_1 \\ a_1 \\ r_1 \\ \vdots \\ l_N \\ a_N \\ r_N \end{bmatrix}. \quad (3.29)$$

3.3.1 Πυκνότητα Καταστάσεων

Η πυκνότητα καταστάσεων (Density of States, DOS), $g(E)$, είναι ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων, dN_E , ενός φυσικού συστήματος στην ενεργειακή περιοχή $(E, E + dE)$. Από τα υπολογιζόμενα ιδιοφάσματα μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα καταστάσεων. στο πρότυπο ψαροκόκαλου-σύρματος, για N μονομερή έχουμε $3N$ ιδιοενέργειες. Δηλαδή,

$$g(E) = \sum_{k=1}^{3N} \delta(E - E_k), \quad (3.30)$$

όπου k είναι ο συλλογικός δείκτης των ιδιοενεργειών. Εδώ, στο πρότυπο ψαροκόκαλου-σύρματος, για N μονομερή λαμβάνουμε $3N$ ιδιοτιμές.

Έπειτα μπορούμε να κατασκευάσουμε διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η πυκνότητα καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας. Για μικρό αριθμό μονομερών N αποτελούνται από ενεργειακές στάθμες, ενώ όσο αυξάνεται το N οι ενεργειακές στάθμες μαζεύονται σε ένα σύνολο υποζωνών. Παρουσιάζουμε τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων στο Σχήμα 4.2 ώστε να έχουμε ομαλές καμπύλες. Παρατηρούμε πως το πλήθος των υποζωνών είναι ίσο με το πλήθος των θέσεων στη μονάδα επαναλήψεως. Εδώ στο μονομερές (το οποίο είναι και η μονάδα επαναλήψεως) έχουμε 3 θέσεις άρα λαμβάνουμε 3 υποζώνες. Οι καταστάσεις κατανέμονται σε ενεργειακές περιοχές κοντά στις επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων A-T και G-C αλλά και στην επιτόπια ενέργεια της δεοξυριβόζης.

3.4 Χρονοεξαρτημένο πρόβλημα

Η κατάσταση, $|\psi(t)\rangle$, του μελετώμενου μακρομορίου γράφεται σαν γραμμικός συνδυασμός των καταστάσεων της πεντόζης η οποία βρίσκεται στα αριστερά του ζεύγους βάσεων και συμβολίζεται με $|\nu 1\rangle$, του ζεύγους βάσεων $|\nu 2\rangle$ και της πεντόζης που βρίσκεται στα δεξιά του ζεύγους βάσεων και συμβολίζεται με $|\nu 3\rangle$, με αντίστοιχους χρονοεξαρτημένους συντελεστές $L_\nu(t)$, $A_\nu(t)$, $R_\nu(t)$, δηλαδή

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\nu=1}^N L_\nu(t) |\nu 1\rangle + A_\nu(t) |\nu 2\rangle + R_\nu(t) |\nu 3\rangle. \quad (3.31)$$

Θέλουμε να επιλύσουμε τη χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi(t)\rangle. \quad (3.32)$$

Αντικαθιστούμε την Εξ. 3.31 στην Εξ. 3.32 και έχουμε

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_{\nu=1}^N \dot{L}_\nu(t) |\nu 1\rangle + \dot{A}_\nu(t) |\nu 2\rangle + \dot{R}_\nu(t) |\nu 3\rangle = \\ \sum_{\nu=1}^N L_\nu(t) \hat{H} |\nu 1\rangle + A_\nu(t) \hat{H} |\nu 2\rangle + R_\nu(t) \hat{H} |\nu 3\rangle. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Πολλαπλασιάζουμε την Εξ. 3.33 με το $\langle \lambda 1 |$ με σκοπό να εκμεταλλευτούμε τις ιδιότητες της θεωρίας της ισχυρής δέσμησης όπου το εσωτερικό γινόμενο δυο καταστάσεων που αφορούν την ίδια θέση ισούται με δέλτα του Kronecker, ενώ για διαφορετικές θέσεις ισούται με μηδέν.

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_{\nu=1}^N \dot{L}_\nu(t) \langle \lambda 1 | \nu 1 \rangle + A_\nu(t) \langle \lambda 1 | \nu 2 \rangle + R_\nu(t) \langle \lambda 1 | \nu 1 \rangle = \\ \sum_{\nu=1}^N L_\nu(t) \langle \lambda 1 | \hat{H} | \nu 1 \rangle + A_\nu(t) \langle \lambda 1 | \hat{H} | \nu 2 \rangle + R_\nu(t) \langle \lambda 1 | \hat{H} | \nu 3 \rangle \end{aligned} \quad (3.34)$$

και τελικά προκύπτει

$$i\hbar \dot{L}_\lambda(t) = L_\lambda(t) E_s + A_\lambda(t) t_s, \quad (3.35)$$

καθώς οι ιδιότητες του εσωτερικού γινομένου στην θεωρία ισχυρής δέσμησης που αναφέραμε παραπάνω για τον πολλαπλασιασμό με το $\langle \lambda 1 |$ είναι οι ακόλουθοι: $\langle \lambda 1 | \nu 1 \rangle = \delta_{\lambda\nu}$, $\langle \lambda 1 | \nu 2 \rangle = 0$, $\langle \lambda 1 | \nu 3 \rangle = 0$, καθώς και οι καταστάσεις όταν αλληλεπιδρούν μέσω της Χαμιλτονιανής στο μοντέλο της ισχυρής δέσμησης δίνουν τα εξής αποτελέσματα $\langle \lambda 1 | \hat{H} | \nu 1 \rangle = \delta_{\lambda\nu} E_s$, $\langle \lambda 1 | \hat{H} | \nu 2 \rangle = \delta_{\lambda\nu} t_s$ και $\langle \lambda 1 | \hat{H} | \nu 3 \rangle = 0$.

Έπειτα πολλαπλασιάζουμε την Εξ. 3.33 με $\langle \lambda 2 |$ και όμοια χρησιμοποιώντας τις ίδιες ιδιότητες $\langle \lambda 2 | \nu 1 \rangle = 0$, $\langle \lambda 2 | \nu 2 \rangle = \delta_{\lambda\nu}$, $\langle \lambda 2 | \nu 3 \rangle = 0$, προκύπτει

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_{\nu=1}^N \dot{L}_\nu(t) \langle \lambda 2 | \nu 1 \rangle + A_\nu(t) \langle \lambda 2 | \nu 2 \rangle + R_\nu(t) \langle \lambda 2 | \nu 3 \rangle = \\ \sum_{\nu=1}^N L_\nu(t) \langle \lambda 2 | \hat{H} | \nu 1 \rangle + A_\nu(t) \langle \lambda 2 | \hat{H} | \nu 2 \rangle + R_\nu(t) \langle \lambda 2 | \hat{H} | \nu 3 \rangle \end{aligned} \quad (3.36)$$

και καταλήγουμε στην 3.37 :

$$i\hbar \dot{A}_\lambda(t) = L_\lambda(t) t_s + A_\lambda(t) E_\lambda + A_{\lambda+1}(t) t_{\lambda, \lambda+1} + A_{\lambda-1}(t) t_{\lambda, \lambda-1} + R_\lambda(t) t_s, \quad (3.37)$$

διότι οι καταστάσεις όταν αλληλεπιδρούν μέσω της Χαμιλτονιανής δίνουν $\langle \lambda 2 | \hat{H} | \nu 1 \rangle = \delta_{\lambda\nu} t_s$, $\langle \lambda 2 | \hat{H} | \nu 2 \rangle = \delta_{\lambda\nu} E_s$, $\langle \lambda 2 | \hat{H} | \nu 3 \rangle = 0$. Τέλος, πολλαπλασιάζουμε την Εξ. 3.33 με το $\langle \lambda 3 |$ και προκύπτει

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_{\nu=1}^N \dot{L}_\nu(t) \langle \lambda 3 | \nu 1 \rangle + A_\nu(t) \langle \lambda 3 | \nu 2 \rangle + R_\nu(t) \langle \lambda 3 | \nu 3 \rangle = \\ \sum_{\nu=1}^N L_\nu(t) \langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 1 \rangle + A_\nu(t) \langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 2 \rangle + R_\nu(t) \langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 3 \rangle \end{aligned} \quad (3.38)$$

και καταλήγουμε στην εξίσωση 3.39 λόγω των ιδιοτήτων της ισχυρής δέσμησης που έχουμε εξηγήσει προηγουμένως $\langle \lambda 3 | \nu 1 \rangle = 0$, $\langle \lambda 3 | \nu 2 \rangle = 0$, $\langle \lambda 3 | \nu 3 \rangle = \delta_{\lambda\nu}$ και $\langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 1 \rangle = 0$, $\langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 2 \rangle = \delta_{\lambda\nu} t_s$, $\langle \lambda 3 | \hat{H} | \nu 3 \rangle = \delta_{\lambda\nu} E_s$.

$$i\hbar \dot{R}_\lambda(t) = A_\lambda(t) t_s + R_\lambda(t) E_s. \quad (3.39)$$

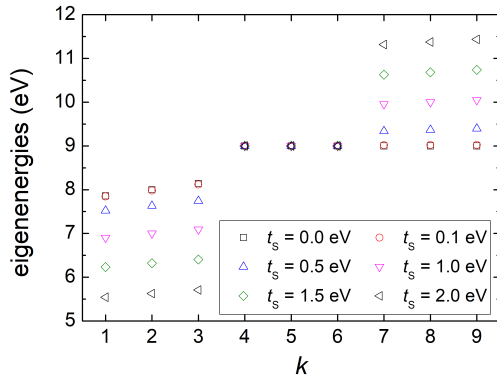
Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα για το χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

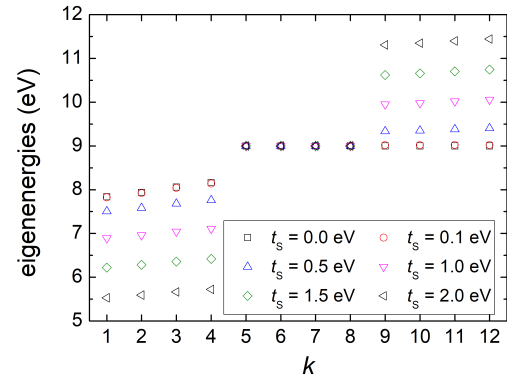
Στο χρονοανεξάρτητο πρόβλημα θα ασχοληθούμε με τις ιδιοτιμές της ενέργειας για συγκεκριμένες αλληλουχίες ζευγών βάσεων, θα μελετήσουμε την DOS και έπειτα θα ερευνήσουμε DOS για μεγάλο αριθμό ζευγών βάσεων. Αρχικά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.1, συγκρίνουμε τις ιδιοτιμές της ενέργειας για τις αλληλουχίες μονομερών που αποτελούνται από $N = 3, 4, 9, 10$ για πέντε διαφορετικές τιμές του ολοκληρώματος μεταβιβάσεως t_s . Για $t_s = 0.0$ eV, τα ζεύγη βάσεων δεν επικοινωνούν με τις δεοξυριβόζες, οπότε στην πραγματικότητα έχουμε πρότυπο σύρματος. Ως αποτέλεσμα, $2N$ ιδιοτιμές της ενέργειας είναι σταθερές και ίσες με τις επιτόπιες ενέργειες των απομονωμένων δεοξυριβοζών, δηλαδή με $E_s = 9.0$ eV. Ως επιτόπια ενέργεια της δεοξυριβόζης παίρνουμε το επίπεδο HOMO, το οποίο σύμφωνα με το άρθρο [22] είναι περίπου 9 eV. Οι υπόλοιπες N ιδιοτιμές είναι οι αναμενόμενες από το πρότυπο σύρματος. Δηλαδή, συνολικά έχουμε μια υποζώνη από το πρότυπο σύρματος και μια εκφυλισμένη υποζώνη από τις δεοξυριβόζες.

Επιτρέποντας αλληλεπίδραση μεταξύ των ζευγών βάσεων και των δεοξυριβοζών και αυξάνοντάς την στην συνέχεια, παρατηρούμε πως οι καταστάσεις απωθούνται μεταξύ τους και σχηματίζονται πια τρεις υποζώνες: η μία αποτελείται από N εκφυλισμένες ($E_s = 9.0$ eV) ιδιοτιμές των δεοξυριβοζών και οι άλλες δύο αποτελούνται από N ιδιοτιμές πάνω από το E_s και κάτω από το E_s . Αξιοσημείωτο είναι πως αυτές οι δύο (άνω και κάτω) υποζώνες δεν είναι συμμετρικές γύρω από την κεντρική (E_s). Επιπλέον, αξιοσημείωτο είναι πως εξακολουθούμε να έχουμε N εκφυλισμούς.

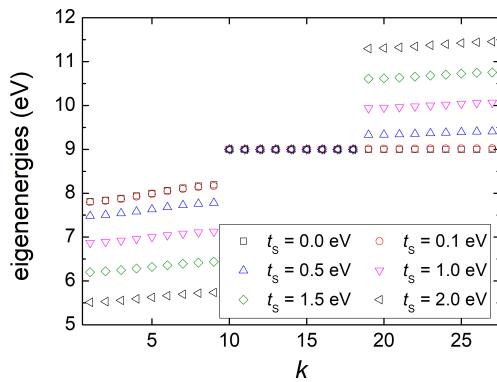
Είδαμε παραπάνω πως οι απομονωμένες δεοξυριβόζες έχουν $2N$ ιδιοτιμές και τα απομονωμένα ζεύγη βάσεων έχουν N ιδιοτιμές. Όταν αυτά αλληλεπιδρούν προκύπτουν $3N$ ιδιοτιμές, οι οποίες κατανέμονται σε 3 υποζώνες. Έπειτα σχεδιάζουμε την DOS για μεγάλο αριθμό μονομερών για να μελετήσουμε τον σχηματισμό των ενεργειακών υποζωνών. Το κοινό και των τεσσάρων περιπτώσεων είναι ο σχηματισμός τριών ενεργειακών υποζωνών που είχαμε ήδη διακρίνει σχεδιάζοντας τις ιδιοενέργειες για μικρό αριθμό μονομερών, δείτε την Εικόνα 4.1. Η πολύ λεπτή (στην πραγματικότητα εκφυλισμένη) υποζώνη βρίσκεται πάνω στην επιτόπια ενέργεια της δεοξυριβόζης και αποτελείται από N ιδιοτιμές. Η υποζώνη στα δεξιά (σε υψηλότερες ενέργειες) για τις δυο πρώτες περιπτώσεις $N = 30, 50$ ξεκινά να σχηματίζεται αλλά φαίνονται ακόμα διακριτές κορυφές και όχι μια ομογενής ζώνη όπως φαίνεται καλύτερα στην περίπτωση που ο αριθμός των ζευγών βάσεων



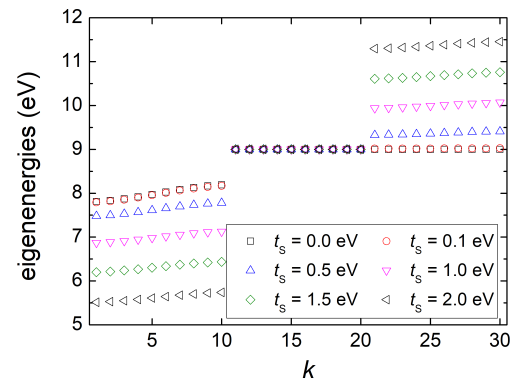
(i) Αλληλουχία 3 μονομερών.



(ii) Αλληλουχία 4 μονομερών.



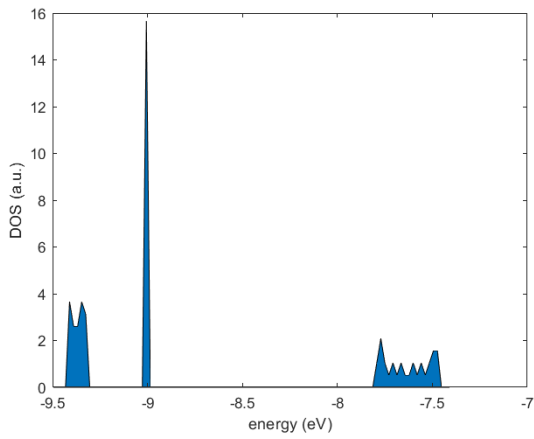
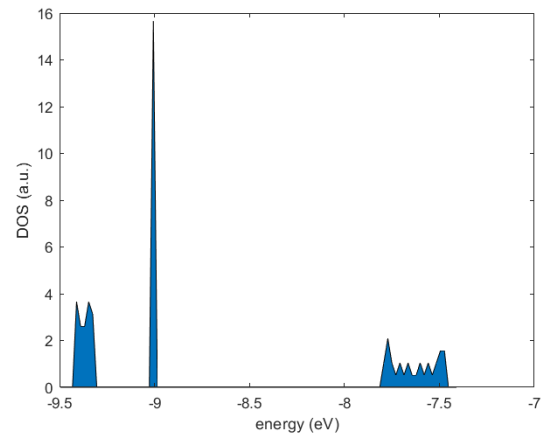
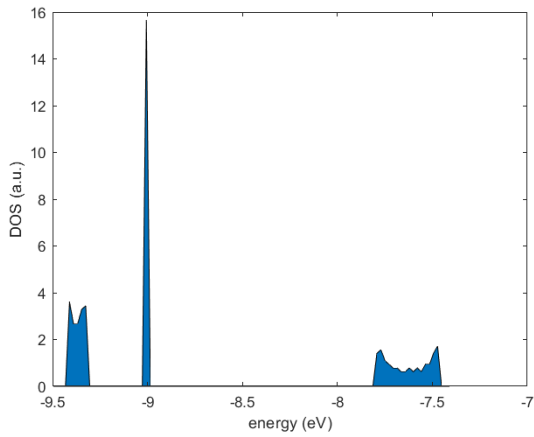
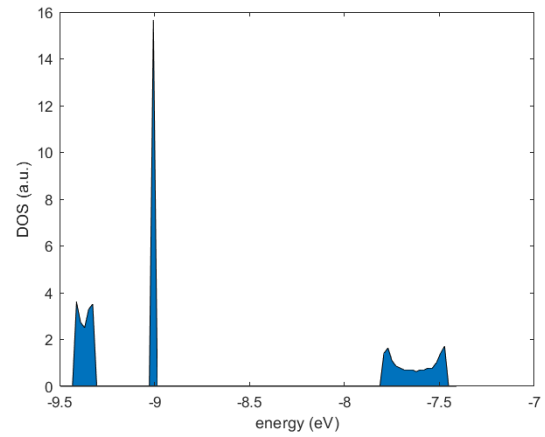
(iii) Αλληλουχία 9 μονομερών.



(iv) Αλληλουχία 10 μονομερών.

Σχήμα 4.1 Οι ιδιοτιμές της ενέργειας σηματοδοτούμενες από τον δείκτη k , για τις διαφορετικές τιμές της παραμέτρου μεταβιβάσεως, για ομοπολυμερές αποτελούμενο από $N = 3, 4, 9, 10$ μονομερή.

είναι $N = 100$ και ακόμα καλύτερα στην περίπτωση $N = 200$. Θα μπορούσαμε να πούμε πως η υποζώνη στα δεξιά είναι η μετατοπισμένη - λόγω της αλληλεπιδράσεως των ζευγών βάσεων με τις δεοξυριβόζες - ζώνη του σύρματος και αποτελείται από N ιδιοτιμές. Η υποζώνη στα αριστερά (σε χαμηλότερες ενέργειες) είναι λεπτότερη και αποτελείται από N ιδιοτιμές προερχόμενες από τις δεοξυριβόζες, απωθημένες όμως λόγω της αλληλεπιδράσεως με τα ζεύγη βάσεων.

(i) Αριθμός ζευγών βάσεων $N = 30$.(ii) Αριθμός ζευγών βάσεων $N = 50$.(iii) Αριθμός ζευγών βάσεων $N = 100$.(iv) Αριθμός ζευγών βάσεων $N = 200$.Σχήμα 4.2 DOS του προτύπου ψαροκόκκαλου για $t_s = 0.5$ eV.

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα για το χρονοεξαρτημένο πρόβλημα

5.1 Μέσες πιθανότητες παρουσίας του φορέα σε κάθε θέση

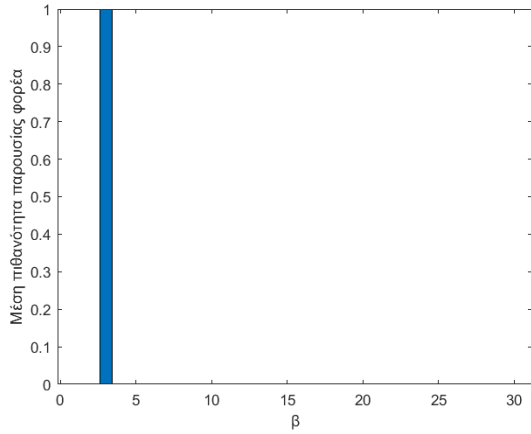
Για να μπορέσουμε να μελετήσουμε αναλυτικότερα την επίδραση της αύξησης του ολοκληρώματος μεταβιβάσεως t_s και συγκεκριμένα την πιθανότητα παρουσίας του φορέα σε κάθε θέση, σχεδιάζουμε στην Εικόνα 5.1 την πιθανότητα παρουσίας του φορέα σε κάθε θέση, για δεδομένο αριθμό μονομερών $N = 10$, συναρτήσει του ολοκληρώματος μεταβιβάσεως, για 6 τιμές του, ξεκινώντας από την περίπτωση του σύρματος ($t_s = 0.0$ eV) και καταλήγοντας σε μεγάλη τιμή και δηλαδή σε πολύ ισχυρή επικοινωνία μεταξύ ζευγών βάσεων - δεοξυριβοζών, δηλαδή για $t_s = 2.0$ eV. Η Εικόνα 5.1 αφορά αρχική τοποθέτηση στη θέση 3 δηλαδή σε μία δεοξυριβόζη. Ομοίως, στην Εικόνα 5.2 παρουσιάζουμε τις μέσες πιθανότητες για αρχική τοποθέτηση στη θέση 2, δηλαδή στο πρώτο ζεύγος βάσεων.

Αν εξαιρέσουμε τη θέση όπου τοποθετείται αρχικά ο φορέας, η μέση πιθανότητα παρουσίας του φορέα σε μια θέση είναι και το ποσοστό μεταβιβάσεως του φορέα στη συγκεκριμένη θέση. Ενώ για τη θέση όπου τοποθετείται αρχικά ο φορέας, η μέση πιθανότητα παρουσίας του φορέα είναι το ποσοστό που δεν μεταβιβάζεται. Στην Εικόνα 5.1(ι), για αρχική τοποθέτηση στην τρίτη θέση, δηλαδή σε δεοξυριβόζη, επειδή $t_s = 0$, δεν παρατηρείται κάποια μεταβίβαση του φορέα, ο φορέας θα παραμείνει ολοκληρωτικά στην ίδια θέση όπου τοποθετήθηκε. Εισάγοντας τώρα επικοινωνία, παρατηρούμε πως ο φορέας θα μεταβιβαστεί σε μεγαλύτερο ποσοστό στις δεοξυριβόζες από όσο θα μεταβιβαστεί στα ζεύγη βάσεων. Προτιμητέες είναι οι δυο πρώτες δεοξυριβόζες και αμέσως μετά οι δυο τελευταίες δεοξυριβόζες, ενώ πολύ μικρό ποσοστό μεταβιβάζεται στα ζεύγη βάσεων.

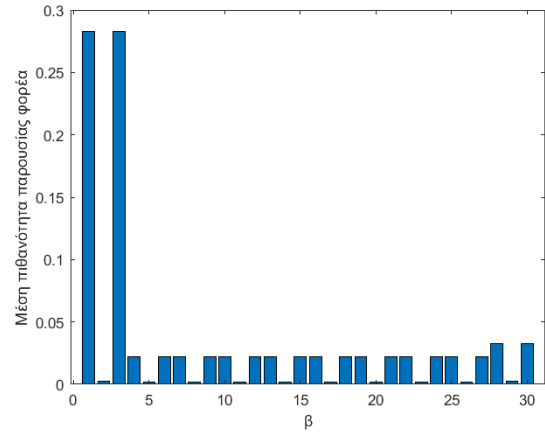
Αυξάνοντας την τιμή του ολοκληρώματος μεταβιβάσεως σε $t_s = 0.5$ eV, η μεταβίβαση συνεχίζει να ευνοείται για τις δυο πρώτες δεοξυριβόζες αλλά για όλες τις θέσεις πέρα του $\nu = 1$ το ποσοστό είναι παρόμοιο είτε πρόκειται για ζεύγος βάσεων είτε για δεοξυριβόζη. Πάλι με την αύξηση της παραμέτρου μεταβιβάσεως σε 1 eV, και για τις υπόλοιπες 2 περιπτώσεις για 1.5 eV και για 2 eV, ενώ εξακολουθούν να είναι προτιμητέες οι δεοξυριβόζες εκατέρωθεν του ζεύγους βάσεων,

παρατηρούμε το μοτίβο όπου το ποσοστό μεταβιβάσεως προς τις δεοξυριβόζες είναι συμμετρικό εκατέρωθεν του ζεύγους βάσεων και έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό στο ζεύγος βάσεων από ότι στις εκατέρωθεν δεοξυριβόζες. Παρατηρούμε τέλος, σε συμφωνία με το θεωρητικό υπόβαθρο που είχαμε αναλύσει, πως καθώς αυξάνεται η παράμετρος μεταβιβάσεως, μεγαλύτερο ποσοστό του φορέα μεταβιβάζεται κατά μήκος του ψαροκόκκαλου.

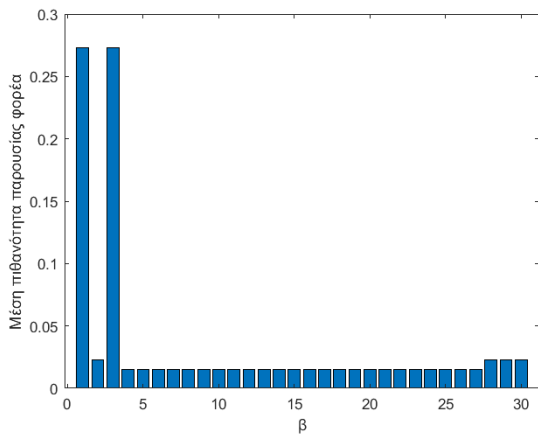
Στην Εικόνα 5.2, όπου ο φορέας τοποθετείται αρχικά στην θέση $\beta = 2$, δηλαδή στο πρώτο ζεύγος βάσεων, η κατάσταση παρουσιάζεται διαφορετική από την Εικόνα Εικόνα 5.1. Ο φορέας μπορεί να μεταβιβαστεί σχετικά εύκολα στα υπόλοιπα ζεύγη βάσεων. Εισάγοντας αλληλεπίδραση με τις δεοξυριβόζες παρατηρούμε, όπως αναμέναμε, να αυξάνεται το ποσοστό μεταβιβάσεως με την αύξηση της αλληλεπίδρασης με προτιμητέα μονομερή το πρώτο και το τελευταίο. Υπάρχει παλινδρομικότητα στις θέσεις του σύρματος πράγμα που είναι διακριτό σε όλα τα διαγράμματα.



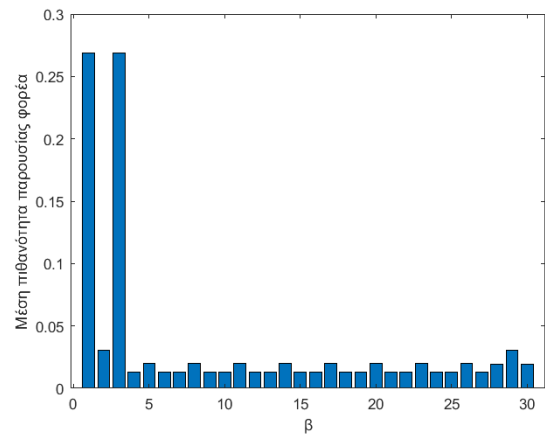
(i) Η παράμετρος μεταβιβάσεως $t_s = 0.0$ eV.



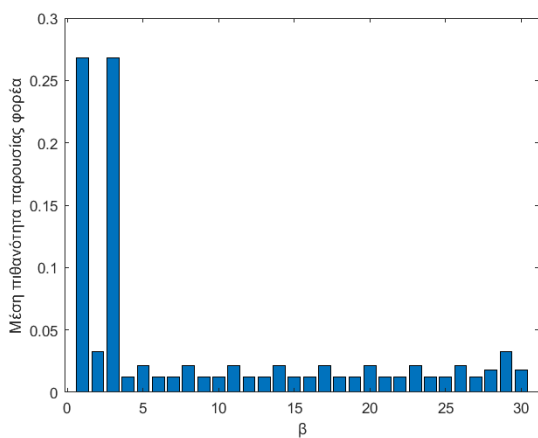
(ii) Η παράμετρος μεταβιβάσεως $t_s = 0.1$ eV.



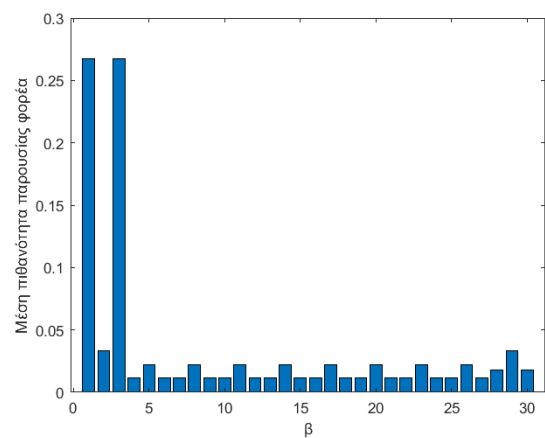
(iii) Η παράμετρος μεταβιβάσεως $t_s = 0.5$ eV.



(iv) Η παράμετρος μεταβιβάσεως $t_s = 1.0$ eV.

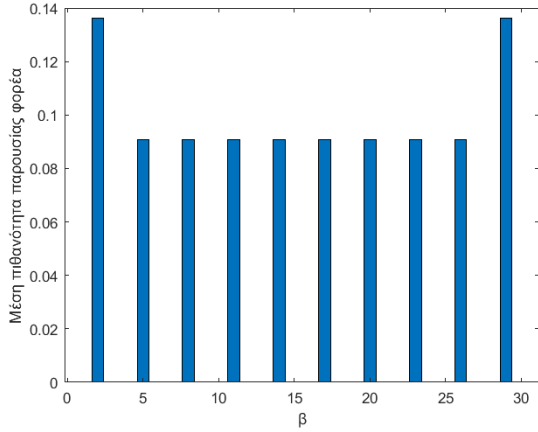
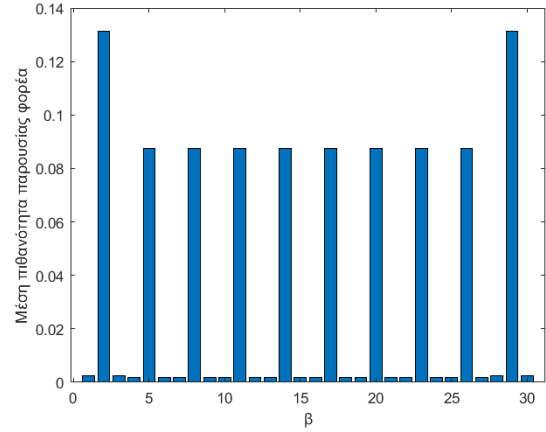
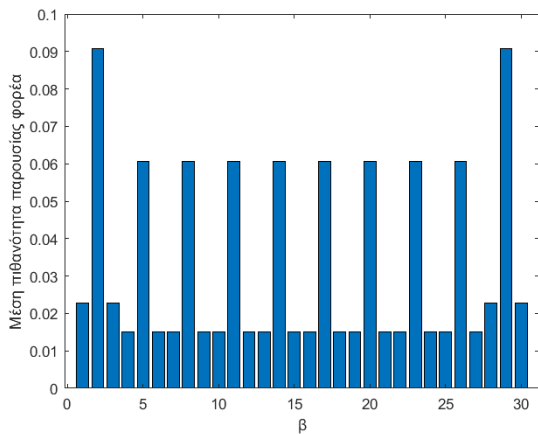
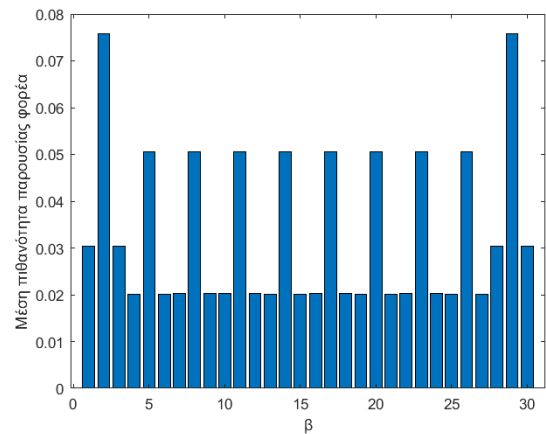
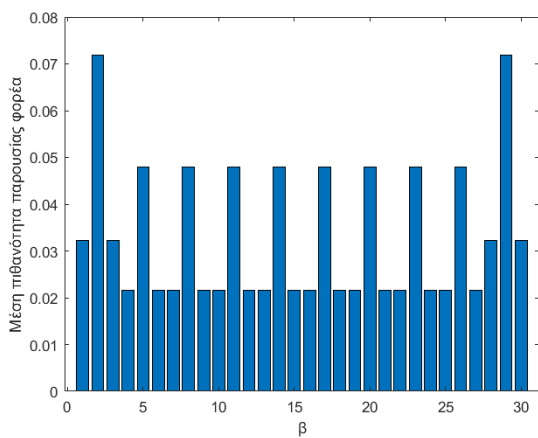
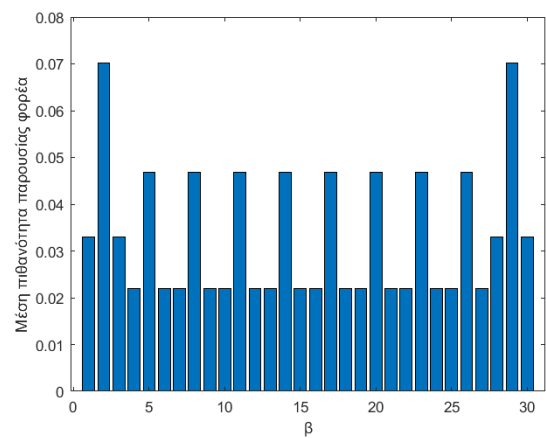


(v) Η παράμετρος μεταβιβάσεως $t_s = 1.5$ eV.



(vi) Η παράμετρος μεταβιβάσεως $t_s = 2.0$ eV.

Σχήμα 5.1 Το ποσοστό μεταβιβάσεως του ηλεκτρονίου σε κάθε θέση β για αριθμό βάσεων $N = 10$ συναρτήσει του ολοκληρώματος μεταβιβάσεως. Ο φορέας τοποθετείται αρχικά στην θέση $\beta=3$.

(i) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 0.0$ eV.(ii) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 0.1$ eV.(iii) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 0.5$ eV.(iv) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 1.0$ eV.(v) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 1.5$ eV.(vi) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 2.0$ eV.

Σχήμα 5.2 Το ποσοστό μεταβίβασης του ηλεκτρονίου σε κάθε θέση β για αριθμό βάσεων $N = 10$ συναρτήσει του ολοκληρώματος μεταβίβασης. Ο φορέας τοποθετείται αρχικά στην θέση $\beta = 2$.

5.2 Μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως φορέα

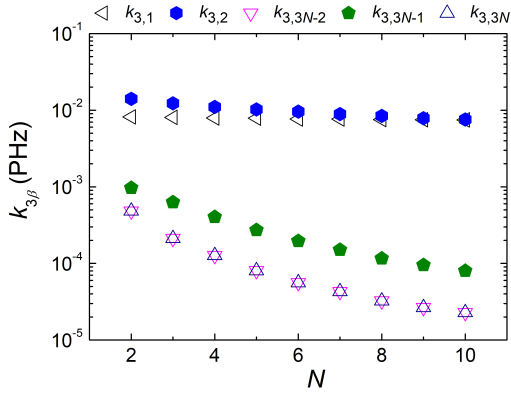
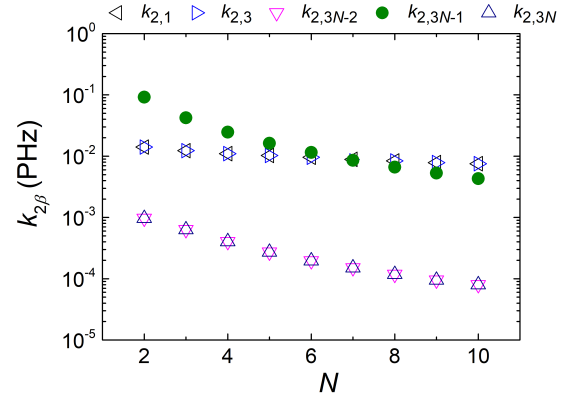
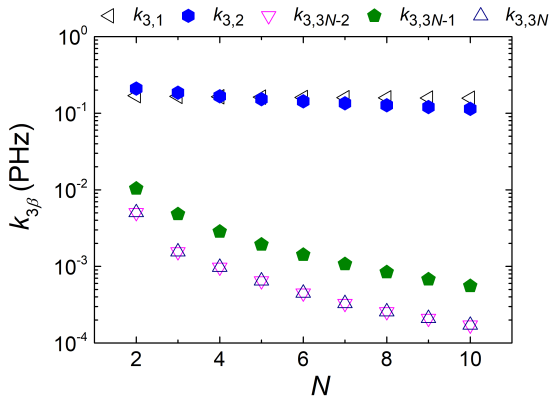
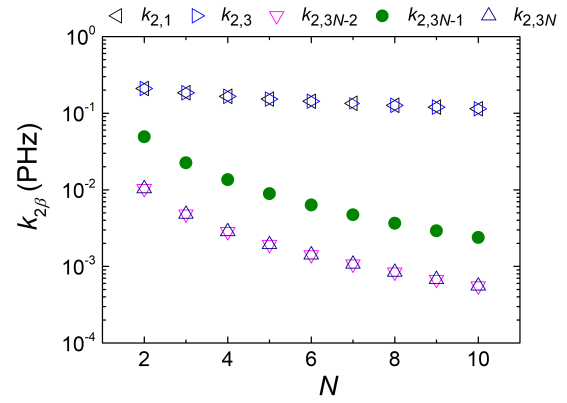
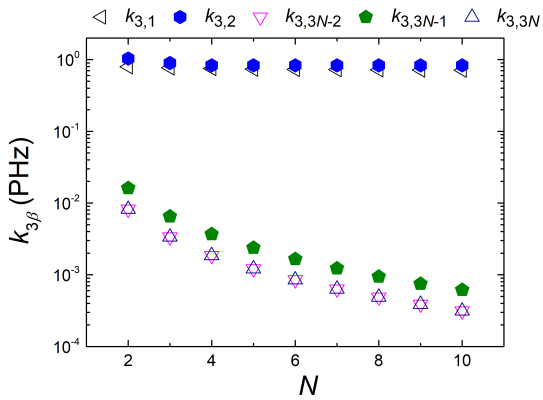
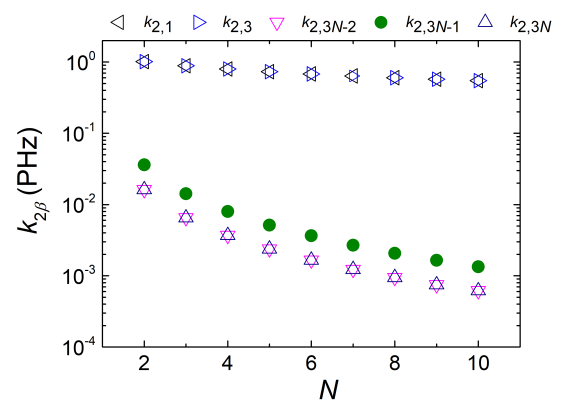
Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως (pure mean transfer rate), $k_{\alpha\beta}$ εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο μεταβιβάζεται ο φορέας από την θέση α στην θέση β . Ορίζεται ως

$$k_{\alpha\beta} = \frac{\langle |A_{\beta}(t)| \rangle^2}{t_{\alpha\beta}}. \quad (5.1)$$

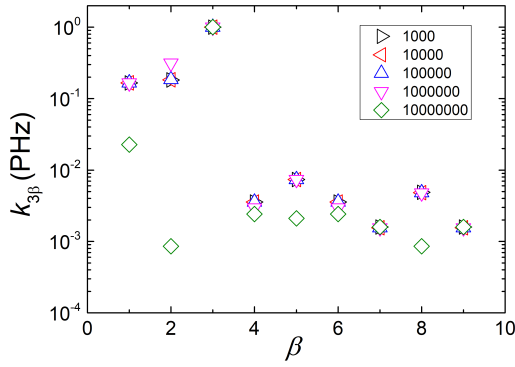
$t_{\alpha\beta}$ είναι ο χρόνος στον οποίο η πιθανότητα παρουσίας του φορέα στην θέση β , $|A_{\beta}(t)|^2$, γίνεται ίση για πρώτη φορά με την μέση τιμή της, $\langle |A_{\beta}(t)|^2 \rangle$.

Σχεδιάζουμε τα διαγράμματα $k_{\alpha\beta} = f(N)$ για αρχική τοποθέτηση στο $\alpha = 2$ ή 3 , για πολυμερή με N από 2 έως 10, πάντα για την HOMO περιοχή. Εστιάζουμε στη μεταβίβαση από το θέσεις του πρώτου μονομερούς ($\nu = 1$) έως θέσεις του τελευταίου μονομερούς ($\nu = N$), με την παράμετρο μεταβιβάσεως να παίρνει τις τιμές $t_s = 0.1, 0.5$ και 2 eV. Έπειτα, για να έχουμε μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα και να μπορούμε να μελετήσουμε το ρυθμό μεταβιβάσεως τόσο στους κοντινούς γείτονες όσο και στους μακρινούς, χρησιμοποιούμε λογαριθμική κλίμακα στον άξονα των μέσων ρυθμών μεταβιβάσεως. Τα διαγράμματα 5.3, δείχνουν πως ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως ελαττώνεται με την αύξηση του N . Άρα, όσα περισσότερα μονομερή απαρτίζουν το κάθε πολυμερές τόσο πιο δύσκολη καθίσταται η μεταβίβαση ενός φορέα μέσω αυτού. Παρατηρούμε πως προς θέσεις του πρώτου μονομερούς η αύξηση του N μειώνει λίγο τον μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως, ενώ προς θέσεις του τελευταίου μονομερούς η αύξηση του N μειώνει αισθητά τον μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως.

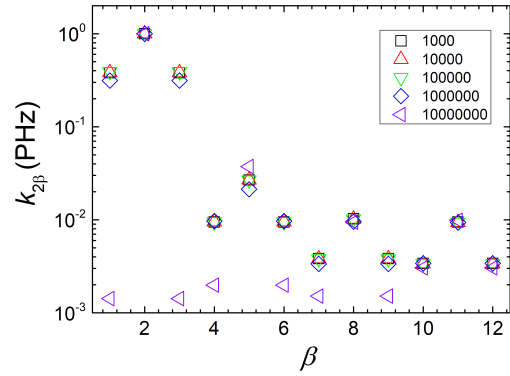
Στις αριστερές εικόνες i, iii, v , αυξάνοντας το t_s , αυξάνονται αισθητά οι $k_{3,1}$, και $k_{3,2}$. Ομοίως αν και λιγότερο αυξάνονται οι $k_{3,3N-2}$, $k_{3,3N-1}$ και $k_{3,3N}$. Στις δεξιές εικόνες ii, iv, vi , αυξάνοντας το t_s , αυξάνονται αισθητά οι $k_{2,1}$, και $k_{2,3}$. Ομοίως αν και λιγότερο αυξάνονται οι $k_{2,3N-2}$, και $k_{2,3N}$. Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα μείωση του $k_{2,3N-1}$. Δηλαδή, αυξάνοντας την επικοινωνία των θέσεων (αυξάνοντας το t_s και διατηρώντας το t_{bp}) φαίνεται να οδηγούμαστε σε γενικές γραμμές σε αύξηση της μεταβιβάσεως μεταξύ των θέσεων του συστήματος.

(i) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 0.1$ eV.(ii) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 0.1$ eV.(iii) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 0.5$ eV.(iv) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 0.5$ eV.(v) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 2$ eV.(vi) Η παράμετρος μεταβίβασης $t_s = 2.0$ eV.

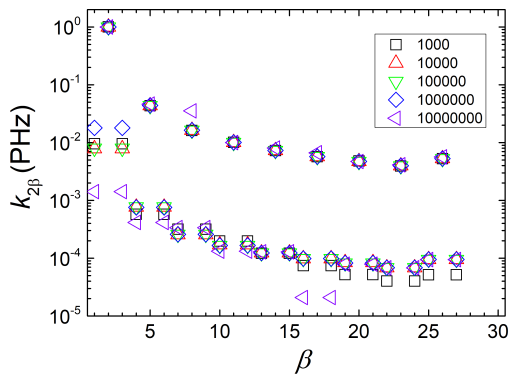
Σχήμα 5.3 Ο μέσος ρυθμός μεταβίβασης, $k_{\alpha\beta}$, από την αρχική θέση του φορέα, α , έως τις θέσεις $\beta = 1, 2$ (ή 3), $3N - 2, 3N - 1, 3N$, συναρτήσει του αριθμού των μονομερών του πολυμερούς, N . Αριστερά $\alpha = 3$ και δεξιά $\alpha = 2$.



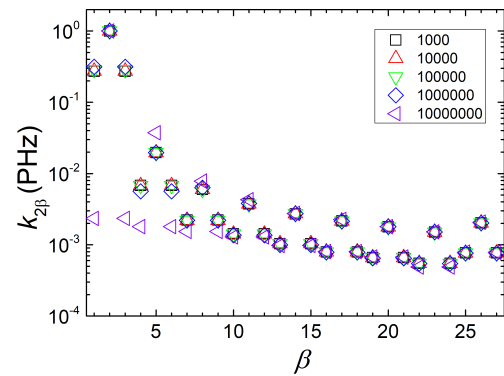
(i) $N = 3, t_s = 0.5 \text{ eV}$.



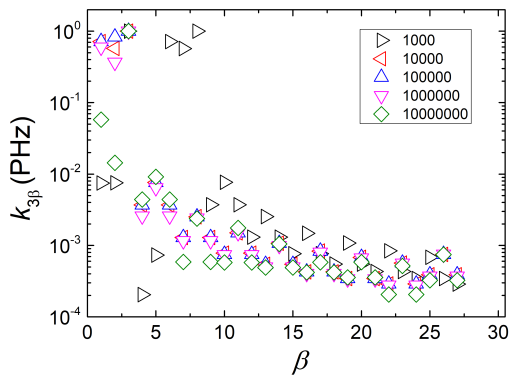
(ii) $N = 4, t_s = 1 \text{ eV}$.



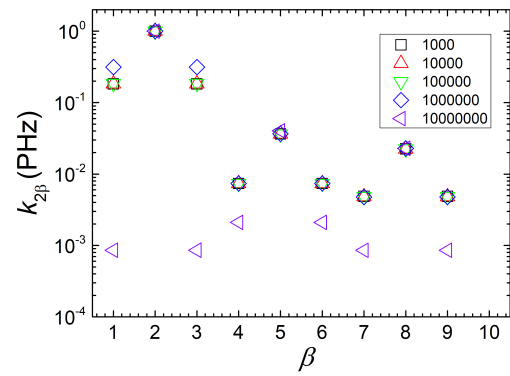
(iii) $N = 9, t_s = 0.1 \text{ eV}$.



(iv) $N = 9, t_s = 1 \text{ eV}$.



(v) $N = 9, t_s = 2 \text{ eV}$.



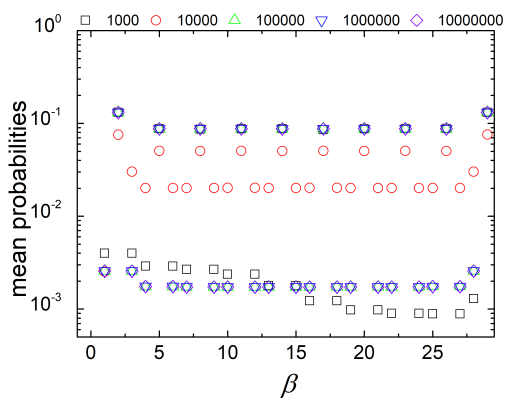
(vi) $N = 3, t_s = 0.5 \text{ eV}$.

Σχήμα 5.4 Ενδεικτικές περιπτώσεις του μέσου ρυθμού μεταβιβάσεως συναρτήσει της θέσης του φορέα που δείχνουν πως το $t_{\text{total}} = 100000$ είναι κατάλληλο.

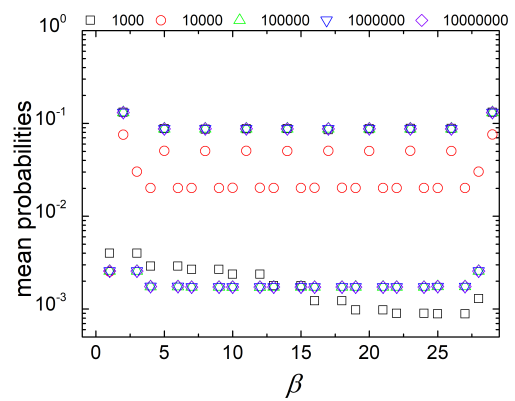
Ο χρόνος t για τον οποίο μελετάμε το σύστημα ορίζεται στο matlab ως $t = \text{linspace}(0, t_{\text{total}}, L)$. Η εντολή `linspace` μας δίνει την δυνατότητα να χωρίσουμε ένα διάστημα σε επιθυμητά ισοδύναμα μέρη. L είναι ο πληθυσμός των σημείων από την αρχή έως το τέλος του διαστήματος. t_{total} είναι ολικός χρόνος που διαρκεί η προσομοίωση. Εδώ π.χ. διαλέγουμε $L = 64 \times (2^{14} + 1)$. Διαλέγοντας κατάλληλο L και t αναζητούμε αρκούντως πυκνή διαμέριση και ελέγχουμε να συγκλίνουν τα αποτελέσματά μας αυξάνοντας την πυκνότητα των διαμερίσεων ή και μεγαλώνοντας το χρόνο στον οποίο γίνεται η προσομοίωση.

Στην αναζήτηση του t_{total} που ταιριάζει καλύτερα στα ζητούμενα μας, δηλαδή στις μέσες χρονικά πιθανότητες και στους μέσους ρυθμούς μεταβιβάσεως, τρέξαμε για κάθε πολυμερές και για κάθε τιμή της παραμέτρου μεταβιβάσεως το πρόγραμμα matlab για τα εξής t_{total} : $10^3, 10^4, 10^5, 10^6$ και 10^8 . Όλα είναι μετρημένα σε fs. Καταλήξαμε πως μεγαλύτερη σύγκλιση έχουν τα δεδομένα όταν το t_{total} είναι 100000. Το αποτέλεσμα αυτό προήρθε δια της αφαιρετικής καθώς για τις ακραίες τιμές $10^3, 10^6$ και 10^8 , σημαντικό πλήθος αποτελεσμάτων απέκλινε: Ο χρόνος 10^3 , δεν είναι αρκετός, ενώ οι χρόνοι 10^6 και 10^8 κάνουν τη διαμέριση όλο και αραιότερη. Πιο αναλυτικά, καθώς το πρόγραμμα σαρώνει τα $|A_\beta(t)^2|$ προσπαθώντας να βρει την τιμή του χρόνου στην οποία έχουμε για πρώτη φορά $|A_\beta(t)^2| = \langle |A_\beta(t)^2| \rangle$, όταν το t_{total} πάρει την τιμή 10^3 μπορεί να μην έχει προλάβει το $|A_\beta(t)^2|$ να ταυτιστεί με την τιμή $\langle |A_\beta(t)^2| \rangle$ ακόμα. Για μεγάλα t_{total} , π.χ. 10^6 ή 10^8 , αραιώνει η διαμέριση και μπορεί το πρόγραμμα να χάσει την πρώτη φορά που εξισώνονται τα $|A_\beta(t)^2|$ και $\langle |A_\beta(t)^2| \rangle$. Φυσικά αυτό μπορεί να ρυθμιστεί και με άλλο τρόπο π.χ. κάνοντας την αριθμητική συνθήκη εξισώσεως οξύτερη.

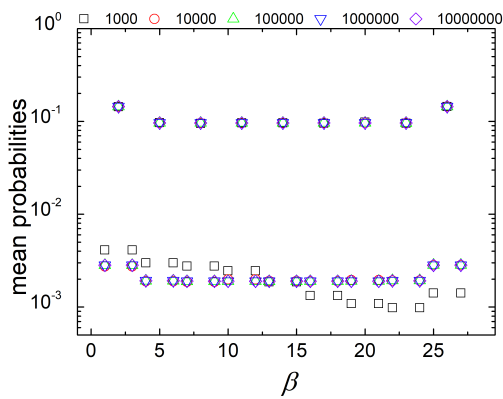
Ο καλύτερος συμβιβασμός μεταξύ πυκνότητας διαμερίσεως και χρόνου προσομοιώσεως ώστε τα αποτελέσματα να συγκλίνουν ήταν για t_{total} ίσο με $10^4, 10^5$ από τα οποία διαλέξαμε το δεύτερο γιατί ήταν πιο ακριβές σε περισσότερες περιπτώσεις, χωρίς όμως αυτές να είναι εξαιρετικά περισσότερες. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα που δικαιολογούν την επιλογή μας, με άλλα λόγια γιατί διαλέγουμε το t_{total} να είναι 100000, παρουσιάζονται στα επόμενα σχήματα 5.4 για τα mean transfer rates και 5.5 για τις mean propabilities.



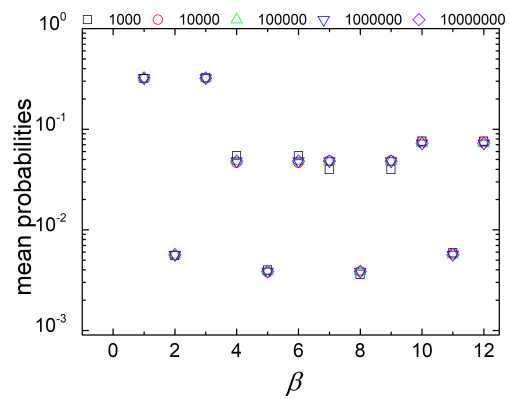
(i) $N = 10$, $\alpha = 3$ και $t_s = 0.1eV$.



(ii) $N = 10$, $\alpha = 2$ και $t_s = 0.1eV$.



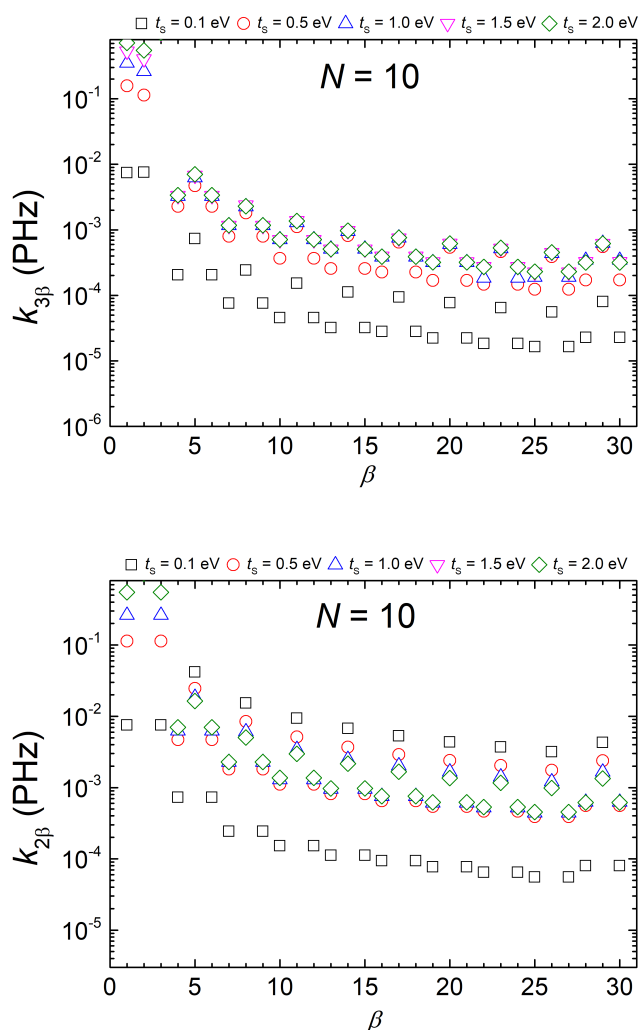
(iii) $N = 9$, $\alpha = 2$ και $t_s = 0.1eV$.



(iv) $N = 4$, $\alpha = 3$ και $t_s = 0.1eV$.

Σχήμα 5.5 Ενδεικτικές περιπτώσεις της μέσης χρονικής πιθανότητας συναρτήσει της θέσης του φορέα που δείχνουν πως το $t_{total} = 100000$ είναι κατάλληλο.

Τέλος, στο Σχήμα 5.6, παρουσιάζουμε τη μεταβολή του μέσου ρυθμού μεταβιβάσεως, $k_{\alpha\beta}$, από την αρχική θέση $\alpha = 2$ ή 3 στη θέση $\beta = 1$ έως 30 , για πολυμερές με αριθμό μονομερών $N = 10$, για πέντε διαφορετικές τιμές του t_s .



Σχήμα 5.6 Μεταβολή του μέσου ρυθμού μεταβιβάσεως $k_{\alpha\beta}$, από την αρχική θέση $\alpha = 2$ ή 3 στις θέσεις $\beta = 1, \dots, 30$, για πολυμερές με $N = 10$, για πέντε διαφορετικές τιμές του t_s .

Μέσα σε κάθε μονομερές παρατηρούμε πως το k προς στο ζεύγος βάσεων είναι κάπως μεγαλύτερο από ότι το k προς τις δεοξυριβόζες. Αυτές οι τρεις τιμές σχηματίζουν μια τριπλέτα. Οι τιμές αυτών των τριπλετών συγκλίνουν, αυξάνοντας το t_s . Στο Σχήμα 5.6(i) οι τιμές της τριπλέτας κάθε μονομερούς είναι πιο κοντά για κάθε t_s από ό,τι στο Σχήμα 5.6(ii).

5.3 Συχνοτικό Περιεχόμενο

5.3.1 Μεγέθη για το συχνοτικό περιεχόμενο

Η μέση πιθανότητα εύρεσης ενός φορέα (οπής για την HOMO περιοχή) στη θέση β , $\langle |A_\beta(t)|^2 \rangle$ είναι

$$|A_\beta(t)|^2 = \sum_{k=1}^{3N} \mathbb{C}_k^2 u_{\beta k}^2 + 2 \sum_{k=1}^{3N} \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \leq k}}^{3N} \mathbb{C}_k \mathbb{C}'_k u_{\beta k} u_{\beta k'} \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right). \quad (5.2)$$

Εδώ μπορούμε να ορίσουμε

$$f_{kk'} = \frac{1}{T_{kk'}} = \frac{E_k - E_{k'}}{\hbar}, k > k'. \quad (5.3)$$

Τα $f_{kk'}$ έχουν διαστάσεις συχνότητας και τα $T_{kk'}$ διαστάσεις χρόνου (ας πούμε περιόδου) είναι, δηλαδή, τα $f_{kk'}$ σαν μια βάση στην οποία αναπτύσσεται το συχνοτικό περιεχόμενο.

Το πλάτος Fourier, της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στη θέση β , τη χρονική στιγμή t , Εξ. 5.2, είναι

$$|F_\beta(f)| = \sum_{k=1}^{3N} \mathbb{C}_k^2 u_{\beta k}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^{3N-1} \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \leq k}}^{3N} |\mathbb{C}_k \mathbb{C}'_k u_{\beta k} u_{\beta k'}| \delta(f - f_{kk'}), \quad (5.4)$$

όπου $|\mathbb{C}_k \mathbb{C}'_k u_{\beta k} u_{\beta k'}|$ είναι το πλάτος Fourier της συχνότητας $f_{kk'}$. Η μέση σταθμισμένη συχνότητα (Weighted Mean Frequency, WMF) κάθε θέσεως, η οποία εκφράζει τη μέση συχνότητα ταλαντώσεως του φορέα στη θέση β , είναι

$$f_{WMF,\beta} = \frac{\sum_{k=1}^{3N} \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \leq k}}^{3N} |\mathbb{C}_k \mathbb{C}'_k u_{\beta k} u_{\beta k'}| f_{kk'}}{\sum_{k=1}^{3N} \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \leq k}}^{3N} |\mathbb{C}_k \mathbb{C}'_k u_{\beta k} u_{\beta k'}|}. \quad (5.5)$$

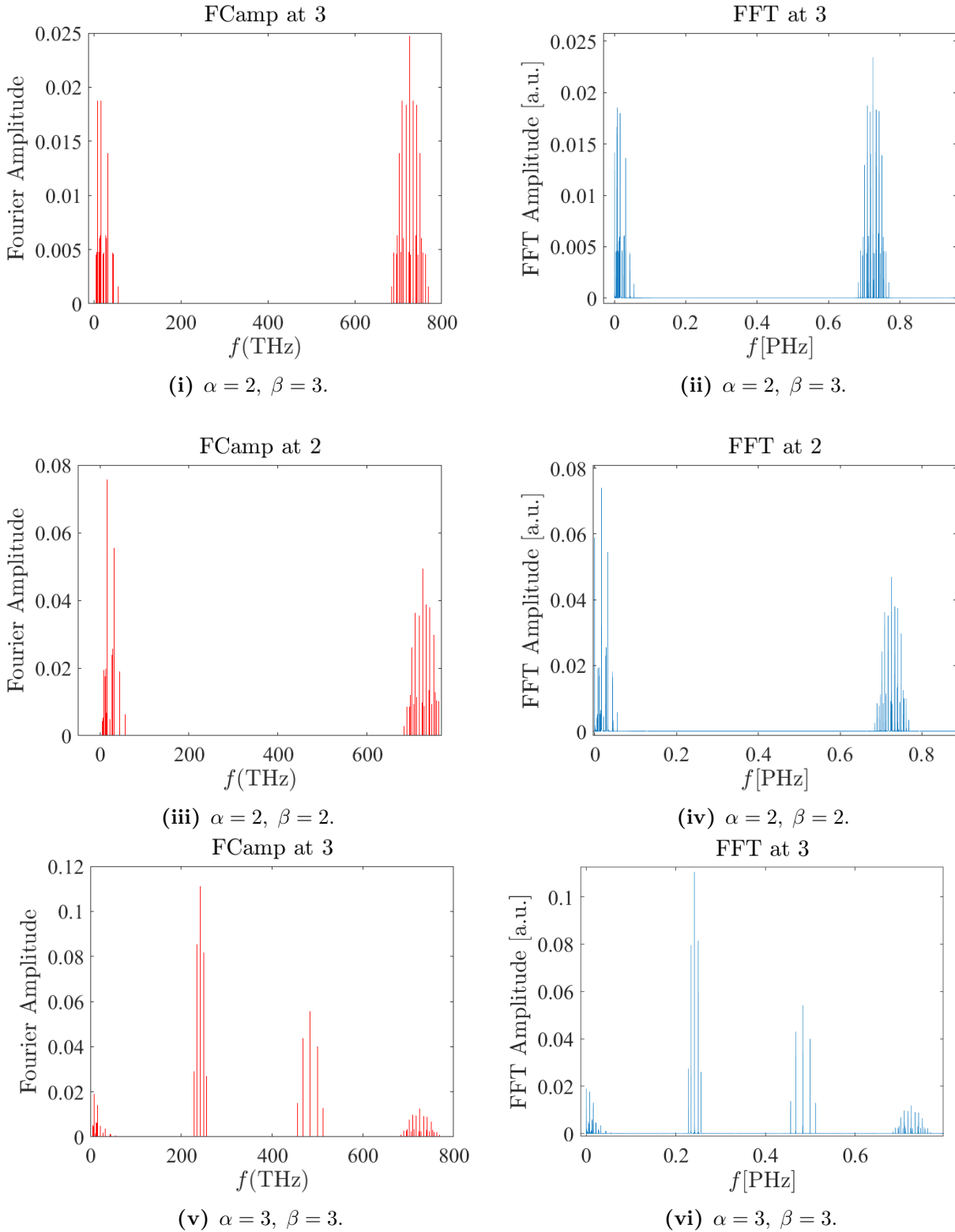
Τέλος, η ολική σταθμισμένη μέση συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) κάθε πολυμερούς, η οποία εκφράζει τη μέση συχνότητα ταλαντώσεως του φορέα στο πολυμερές, είναι

$$f_{TWMF} = \sum_{\beta=1}^{3N} f_{WMF,\beta} \langle |A_\beta(t)|^2 \rangle. \quad (5.6)$$

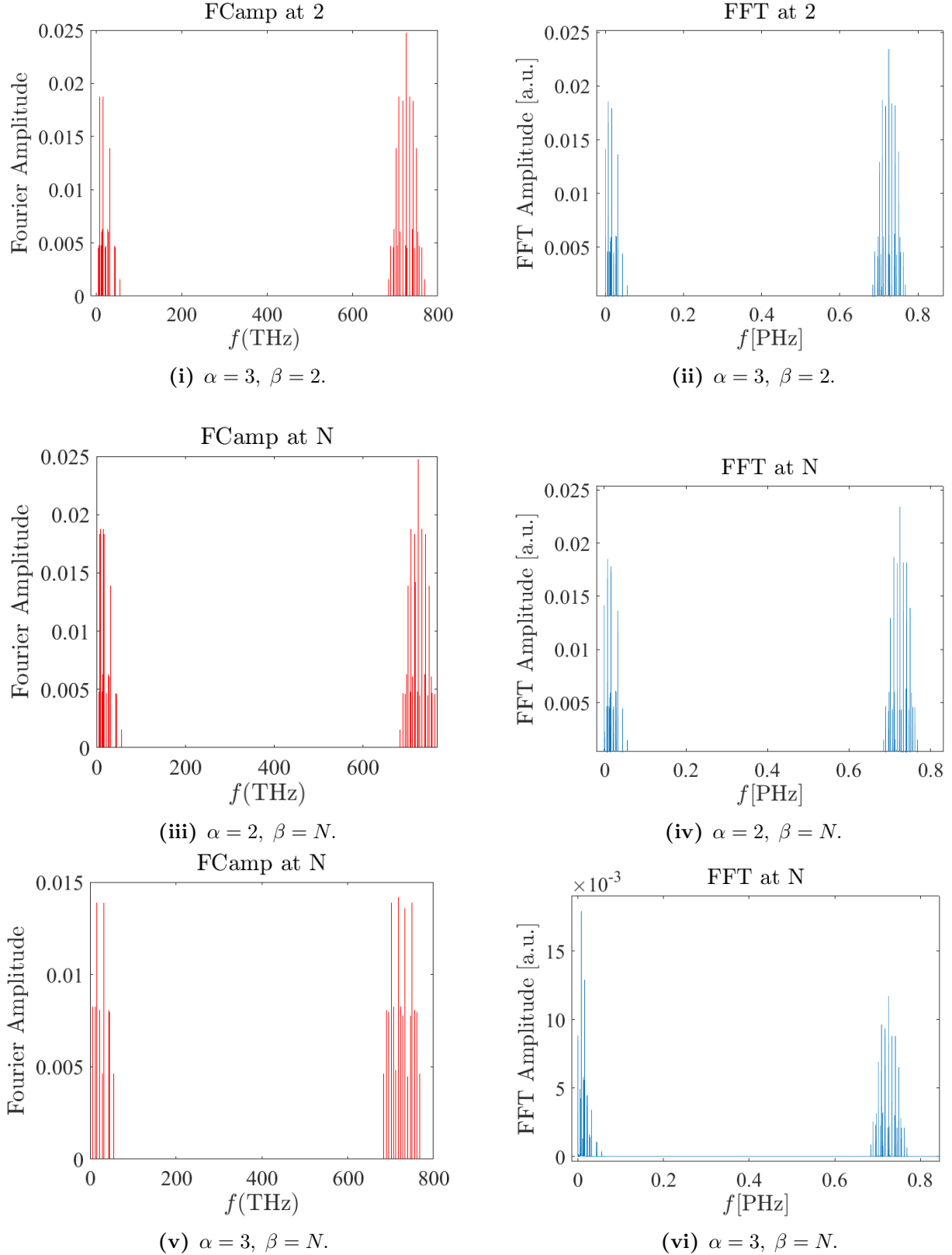
5.3.2 Αριθμητικά αποτελέσματα των φασμάτων Fourier

Παρουσιάζουμε τα φάσματα Fourier του πρώτου, δεύτερου, του προ-τελευταίου και τελευταίου μονομερούς για ένα ομοπολυμερές με $N = 5$. Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται για την περιοχή HOMO. Επισημαίνουμε ότι σε κάθε περίπτωση τα φάσματα Fourier αφορούν την πιθανότητα παρουσίας του φορέα (Εξ. 5.2). Συγκρίνουμε τα διαγράμματα Fourier (Εξ. 5.5) με τα διαγράμματα FFT τα οποία αναμένουμε στην ιδανική περίπτωση να είναι ίδια. Δοκιμάζουμε δυο μεθόδους

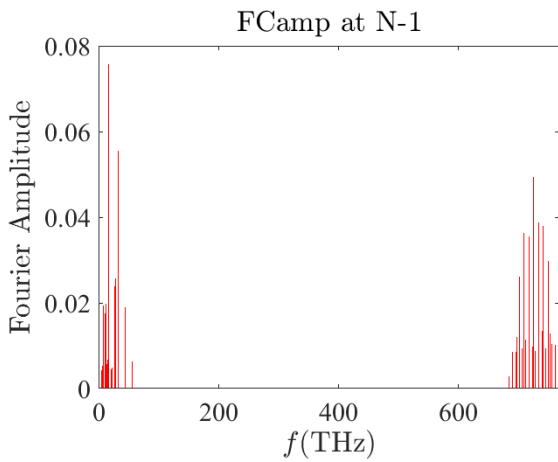
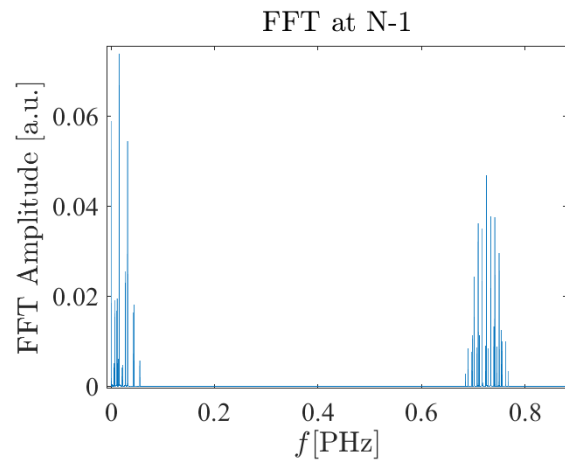
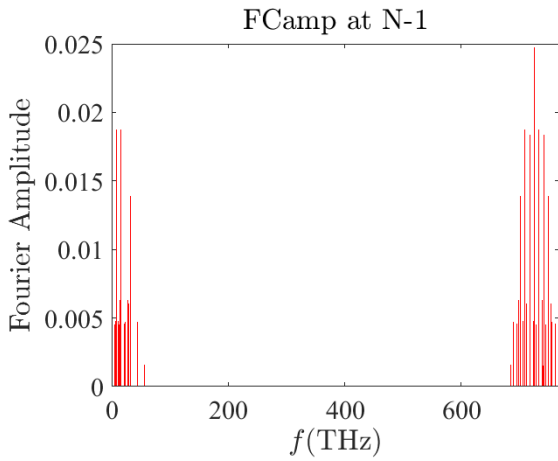
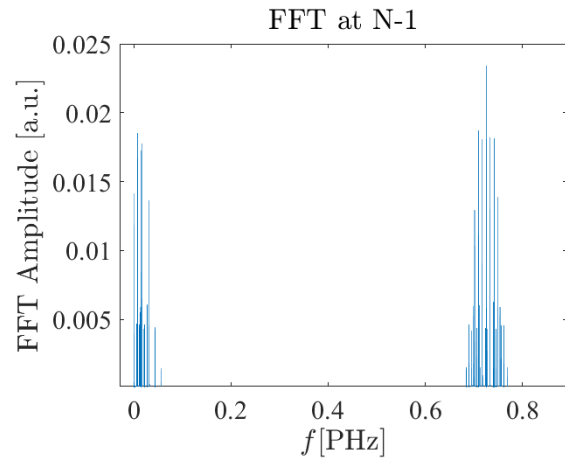
(μια αναλυτική και μια αριθμητική) ώστε να γίνει αμοιβαίος έλεγχος. Στις εδώ παρατιθέμενες περιπτώσεις $N = 5$, $t_s = 1$ eV και η οπή τοποθετείται αρχικά στη θέση 2 ή στη θέση 3. Επειδή το σύστημα είναι παλινδρομικό, τα φάσματα Fourier της 3ης και της N -οστής όπως και της 2ης και της $N - 1$ -οστής ταυτίζονται.



Σχήμα 5.7 Αριστερά: πλάτος *Fourier*, *FCamp*, στη θέση β με αρχική τοποθέτηση στη θέση α , συναρτήσε της συχνότητας, f , κατά την Εξ. 5.4. Δεξιά: Το πλάτος *Fourier FFT* συναρτήσε της συχνότητας f . Το πολυμερές αποτελείται από $N = 5$ μονομερή, ενώ $t_s = 1$ eV.



Σχήμα 5.8 Αριστερά: πλάτος Fourier, FCamp, στη θέση β με αρχική τοποθέτηση στη θέση α , συναρτήσει της συχνότητας, f , κατά την Εξ. 5.4. Δεξιά: Το πλάτος Fourier FFT συναρτήσει της συχνότητας f . Το πολυμερές αποτελείται από $N = 5$ μονομερή, ενώ $t_s = 1$ eV.

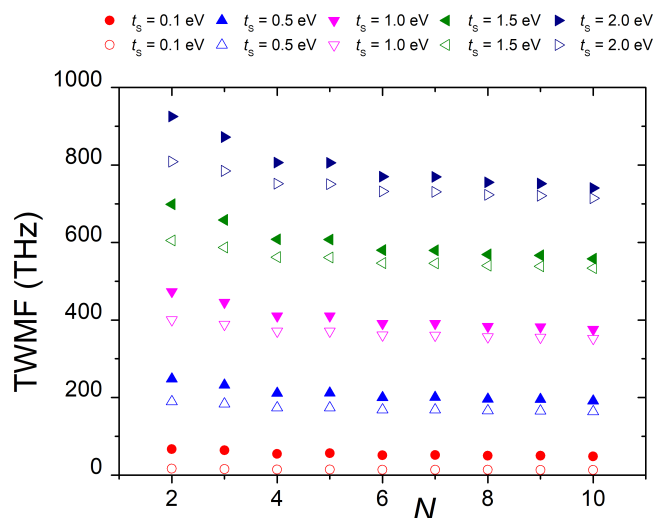
(i) $\alpha = 2, \beta = N - 1$.(ii) $\alpha = 2, \beta = N - 1$.(iii) $\alpha = 3, \beta = N - 1$.(iv) $\alpha = 3, \beta = N - 1$.

Σχήμα 5.9 Αριστερά: πλάτος *Fourier*, *FCamp*, στη θέση β με αρχική τοποθέτηση στη θέση α , συναρτήσει της συχνότητας, f , κατά την Εξ. 5.4. Δεξιά: Το πλάτος *Fourier FFT* συναρτήσει της συχνότητας f . Το πολυμερές αποτελείται από $N = 5$ μονομερή, ενώ $t_s = 1$ eV.

5.3.3 Διαγράμματα συνολικής σταθμισμένης μέσης συχνότητας συναρτήσει του μήκους του πολυμερούς

Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζουμε την ολική σταθμισμένη μέση συχνότητα συναρτήσει του πλήθους των θέσεων του πολυμερούς για πέντε διαφορετικές τιμές του ολοκληρώματος μεταβιβάσεως, για πολυμερή με αριθμό μονομερών από $N = 2$ έως $N = 10$, οι οποίες επιλέχθηκαν ως αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις για μικρά και πιο μεγάλα πολυμερή, συγκρίνοντας τα για αρχική τοποθέτηση του φορέα στην θέση $\beta=2$ (γεμάτα σύμβολα) και στην θέση $\beta=3$ (άδεια σύμβολα). Με κόκκινο, μπλε, ροζ, πράσινο και σκούρο μπλε απεικονίζονται οι τιμές του k όταν η παράμετρος μεταβιβάσεως παίρνει αντίστοιχα την τιμή t_s 0.1, 0.5, 1, 1.5, και 2 eV.

Παρατηρούμε ότι με την αύξηση του ολοκληρώματος μεταβιβάσεως, δηλαδή, όσο η σύνδεση μεταξύ των ζευγών βάσεων και των δεοξυριβοζών γίνεται πιο ισχυρή, η συνολική σταθμισμένη μέση συχνότητα αυξάνεται, όπως αναμέναμε. Επιπλέον, αυξάνοντας το t_s , έχουμε εντονότερη μείωση της TWMF συναρτήσει του N . Συγκρίνοντας τα TWMF για διαφορετική αρχική τοποθέτηση του φορέα, δηλαδή για $\alpha = 2$ (γεμάτα σύμβολα) και $\alpha = 3$ (άδεια σύμβολα) παρατηρούμε ότι η TWMF είναι μεγαλύτερη για αρχική τοποθέτηση στο $\alpha = 2$.



Σχήμα 5.10 Η γραφική παράσταση της ολικής σταθμισμένης μέσης πιθανότητας για $\alpha = 2$ (γεμάτα σύμβολα) και στην θέση $\alpha = 3$ (άδεια σύμβολα), για διαφορετικά ολοκληρώματα μεταβιβάσεως.

Μεγαλύτερες ολικές σταθμισμένες μέσες συχνότητες όσο αυξάνει η 'επικοινωνία' μεταξύ των μονομερών και των δεοξυριβοζών, δηλαδή όσο αυξάνει το ολοκλήρωμα μεταβιβάσεως. Επιπλέον όπως αναμέναμε μείωση της ολικής σταθμισμένης μέσης συχνότητας όσο αυξάνει ο αριθμός των μονομερών του πολυμερούς.

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα

Μέσω της Ισχυρής Δέσμευσης και συγκεκριμένα του προτύπου ψαροκόκκαλου-σύρματος, μελετήσαμε τη συμπεριφορά μίας οπής, τοποθετούμενης σε κάποια θέση ενός ομοπολυμερούς, έχοντας γνωστές τις επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και των δεοξυριβοζών καθώς και τα ολοκληρώματα αλληλεπίδρασης μεταξύ γειτονικών θέσεων. Θεωρήσαμε ως παράμετρο το ολοκλήρωμα αλληλεπίδρασης ζευγών βάσεων - δεοξυριβοζών (t_s) και ερευνήσαμε την επίδραση της τιμής του στα αποτελέσματα.

Μελετώντας το χρονοανεξάρτητο πρόβλημα συγκρίναμε τις ιδιοτιμές της ενέργειας για διαφορετικά μήκη αλληλουχιών καθώς και διαφορετικές τιμές του t_s . Επιτρέποντας την αλληλεπίδραση μεταξύ των ζευγών βάσεων και των δεοξυριβοζών, καταλήξαμε σε καταστάσεις που απωθούνται μεταξύ τους και σχηματίζουν τρεις υποζώνες: η μία αποτελούμενη από N εκφυλισμένες ($E_s = 9.0$ eV) ιδιοτιμές των δεοξυριβοζών και οι άλλες δύο από N ιδιοτιμές πάνω και κάτω αντίστοιχα από το E_s . Αξιοσημείωτο είναι πως αυτές οι δύο υποζώνες δεν είναι συμμετρικές γύρω από την κεντρική (E_s). Επιπλέον, υπογραμμίζουμε πως εξακολουθούμε να έχουμε N εκφυλισμούς. Έπειτα σχεδιάσαμε την DOS για μεγάλο αριθμό μονομερών, όπου αποτυπώθηκε όντως ο σχηματισμός τριών ενεργειακών υποζωνών. Με την αύξηση του N οι υποζώνες ξεκινούν να παίρνουν ομογενή μορφή. Η υποζώνη στα δεξιά (σε υψηλότερες ενέργειες) είναι η μετατοπισμένη - λόγω της αλληλεπίδρασης των ζευγών βάσεων με τις δεοξυριβόζες - ζώνη του σύρματος και αποτελείται από N ιδιοτιμές. Η υποζώνη στα αριστερά (σε χαμηλότερες ενέργειες) είναι λεπτότερη και αποτελείται από N ιδιοτιμές προερχόμενες από τις δεοξυριβόζες, απωθημένες όμως λόγω της αλληλεπίδρασης με τα ζεύγη βάσεων.

Ερευνώντας, τη μέση χρονικά πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε κάποια συγκεκριμένη θέση, για αρχική τοποθέτηση στην τρίτη θέση (σε μία από τις δεοξυριβόζες του πρώτου μονομερούς), παρατηρούμε πως, για μικρές τιμές του t_s , ο φορέας θα μεταβιβαστεί σε μεγαλύτερο ποσοστό στις δεοξυριβόζες από όσο θα μεταβιβαστεί στα ζεύγη βάσεων. Αυξάνοντας την τιμή του t_s , σημειώνουμε πως προτιμητέες είναι οι δεοξυριβόζες εκατέρωθεν του ζεύγους βάσεων, ενώ παρατηρείται το μοτίβο στο οποίο το ποσοστό μεταβιβάσεως προς τις δεοξυριβόζες είναι συμμετρικό εκατέρωθεν του ζεύγους βάσεων και έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό στο ζεύγος βάσεων από ότι στις εκατέρωθεν δεοξυριβόζες. Παρατηρούμε τέλος πως, καθώς αυξάνεται η παράμετρος μεταβιβάσεως, μεγαλύτερο ποσοστό του φορέα μεταβιβάζεται κατά μήκος του ψαροκόκκαλου. Όταν όμως ο φορέας τοποθετηθεί αρχικά στην κεντρική θέση $\beta = 2$, ο φορέας μπορεί να μεταβιβαστεί σχετικά εύκολα στα

υπόλοιπα ζεύγη βάσεων. Εισάγοντας αλληλεπίδραση με τις δεοξυριβόζες, παρατηρούμε αύξηση στο ποσοστό μεταβιβάσεως με την αύξηση της αλληλεπίδρασης, με προτιμητέα μονομερή το πρώτο και το τελευταίο. Υπάρχει παλινδρομικότητα στις θέσεις του σύρματος πράγμα που είναι διακριτό σε όλα τα διαγράμματα.

Για τον μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως, k , καταλήξαμε πως ελαττώνεται με την αύξηση του N . Συνεπώς, όσα περισσότερα μονομερή απαρτίζουν το κάθε πολυμερές τόσο πιο δύσκολη καθίσταται η μεταβίβαση ενός φορέα μέσω αυτού. Παρατηρούμε πως προς θέσεις του πρώτου μονομερούς η αύξηση του N μειώνει λίγο τον μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως, ενώ προς θέσεις του τελευταίου μονομερούς η αύξηση του N μειώνει αισθητά τον μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως.

Κάναμε μετασχηματισμό Fourier των πλατών ταλάντωσης της πιθανότητας παρουσίας του φορέα και συγκρίναμε δυο μεθόδους (μια αναλυτική και μια αριθμητική) υπολογισμού τους, ώστε να γίνει αμοιβαίος έλεγχος. Επειδή το σύστημα είναι παλινδρομικό, τα φάσματα Fourier της 3ης και της N -οστής θέσεως όπως και της 2ης και της $N - 1$ -οστής θέσεως ταυτίζονται.

Επιπλέον, υπολογίσαμε τη σταθμισμένη μέση συχνότητα κάθε θέσεως καθώς και την συνολική σταθμισμένη μέση συχνότητα του πολυμερούς. Συμπεράναμε πως με την αύξηση του ολοκληρώματος μεταβιβάσεως t_s , η συνολική σταθμισμένη μέση συχνότητα αυξάνεται, όπως αναμέναμε. Επιπλέον, αυξάνοντας το t_s , έχουμε εντονότερη μείωση της TWMF συναρτήσεως του N . Συγκρίνοντας τα TWMF για διαφορετική αρχική τοποθέτηση του φορέα, παρατηρήσαμε ότι η TWMF είναι μεγαλύτερη για αρχική τοποθέτηση στη θέση $\alpha = 2$, δηλαδή στο αρχικό ζεύγος βάσεων.

Βιβλιογραφία

- [1] Getty images. <https://www.gettyimages.com/>.
- [2] Harvard. Nuclotides and the double helix. http://cyberbridge.mcb.harvard.edu/dna_1.html.
- [3] Φωτόδενδρο. Βιολογία (Γ' Γενικού Λυκείου - Ομάδας Προσανατολισμού Θετικών Σπουδών & Σπουδών Υγείας) - Τεύχος Β' Βιβλίο Μαθητή (Εμπλουτισμένο). http://ebooks.edu.gr/ebooks/v/html/8547/2726/Biologia-G-Lykeiou-ThSp_html-apli/index1_1.html, 1999.
- [4] C. Simserides, A. Morphis, and K. Lambropoulos. [Hole Transfer in Cumulenic and Polyynic Carbynes](#). *The Journal of Physical Chemistry C*, 124:12834–12849, 2020.
- [5] C. Simserides, A. Morphis, and K. Lambropoulos. [Hole Transfer in Open Carbynes](#). *Materials*, 13:3979, 2020.
- [6] L. G. D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides. [Electronic Parameters for charge transfer along DNA](#). *The European Physical Journal E*, 32:291–305, 2010.
- [7] Ζαχαράκη Χ. *Θεωρητική μελέτη της ηλεκτρονικής δομής επίπεδων οργανικών μορίων (πουρίνες πυριδιμίνες και παρόμοια μόρια) με γραμμικό συνδιασμό τροχιακών, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών*, 2017.
- [8] L. G. D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides. [Empirical LCAO parameters for \$\pi\$ molecular orbitals in planar organic molecules](#). *Molecular Physics*, 107:1755–1771, 2009.
- [9] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94:1498–1524, 1954.
- [10] D. A. Papaconstantopoulos and M. J. Mehl. [The Slater-Koster tight-binding method: a computationally efficient and accurate approach](#). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15:R413–R440, 2003.
- [11] W. A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Dover, 2nd edition, 1989.
- [12] C. Simserides. [A systematic study of electron or hole transfer along dimers ,trimers and polymers](#). *Chemical Physics*, 440:31–41, 2014.

-
- [13] R. G. Endres, D. L. Cox, and R. R. P. Singh. [Colloquium: The quest for high-conductance DNA](#). *Reviews of Modern Physics*, 76, 2004.
- [14] A. A. Voityuk, J. Jortner, M. Bixon, and N. Rösch. [Electronic coupling between Watson-Crick pairs for hole transfer and transport in desoxyribonucleic acid](#). *Journal of Chemical Physics*, 114:5614, 2001.
- [15] A. Migliore, S. Corni, D. Varsano, M.L. Klein, and R. Di Felice. [First principles effective electronic couplings for hole transfer in natural and size-expanded DNA](#). *Journal of Physical Chemistry B*, 113:9402, 2009.
- [16] T. Kubar, P. B. Woiczikowski, G. Cuniberti, and M. Elstner. [Efficient Calculation of Charge Transfer Matrix Elements for Hole Transfer in DNA](#). *Journal of Physical Chemistry B*, 112:7937, 2008.
- [17] A. Ivanova, P. Shushkov, and N. Rösch. [Systematic Study of the Influence of Base Step Parametres on the Electronic Coupling between Base Pair Dimers: Comparison of A-DNA and B-DNA Forms](#). *Journal of Physical Chemistry A*, 112:7106, 2008.
- [18] K. Lambropoulos, M. Chatzieftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, M. Theodorakou, and C. Simserides. [Unbiased charge oscillations in B-DNA: Monomer polymers and dimer polymers](#). *Physical Review E*, 92:032725, 2015.
- [19] K. Lambropoulos, C. Vantaraki, P. Bilia, M. Mantela, and C. Simserides. [Periodic polymers with increasing repetition unit: Energy structure and carrier transfer](#). *Physical Review E*, 98:032412, 2018.
- [20] M. J. C. Gover. [The Eigenproblem of a Tridiagonal P-Toeplitz Matrix](#). *Linear Algebra and its Applications*, 197-198:63–78, 1994.
- [21] S. Kouachi. Eigenvalues and eigenvectors of tridiagonal matrices. *Electronic Journal of Linear Algebra*, 15:115, 2006.
- [22] D. Ghosh, A. Golan, L. K. Takahashi, A. I. Krylov, and M. Ahmed. [A VUV Photoionization and Ab Initio Determination of the Ionization Energy of a Gas-Phase Sugar \(Deoxyribose\)](#). *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3:97–101, 2012.