Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Τμήμα Φυσικής
Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Μεταφορά φορτίου σε περιοδικά τμήματα DNA: Περιγραφή Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων και σε επίπεδο βάσεων

Κωνσταντίνος Λαμπρόπουλος

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

Αθήνα 2016

Περιεχόμενα

Περίληψη **iv**

Abstract **v**

Λεξικό Όρων **vi**

Συμβολοθήκη **ix**

Εισαγωγή **x**

1 Εφαρμογή του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης στο DNA: περιγραφή σε επίπεδο ζεύγων βάσεων και σε επίπεδο βάσεων **1**

1.1 Γενική περιγραφή των προσεγγίσεων και συμβολισμοί 1

1.2 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα 7

1.2.1 Ιδιοφάσματα 11

1.2.2 Πυκνότητες Καταστάσεων 12

1.2.3 Ισοδύναμα Πολυμερή 12

1.3 Χρονοεξαρτώμενο Πρόβλημα 15

1.3.1 Χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μια θέση- Μέσες (χρονικά) πιθανότητες 19

1.3.2 Περίοδοι και συχνότητες μεταφοράς φορτίου - Φάσματα Fourier 21

1.3.3 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς 25

2 Αποτελέσματα και συμπεράσματα της περιγραφής σε επίπεδο ζευγών βάσεων για περιοδικά τμήματα DNA **28**

2.1 Ιδιοφάσματα και ιδιοανύσματα 28

2.1.1 Πολυμερή τύπου α' 31

2.1.2 Πολυμερή τύπου β' 33

2.1.3 Πολυμερή τύπου γ' 37

2.2 Πυκνότητες καταστάσεων 40
2.2.1 Πολυμερή τύπου α' 40
2.2.2 Πολυμερή τύπου β' 40
2.2.3 Πολυμερή τύπου γ' 44
2.3 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων 47
2.3.1 Πολυμερή τύπου α' 47
2.3.2 Πολυμερή τύπου β' 50
2.3.3 Πολυμερή τύπου γ' 53
2.4 Περίοδοι και συχνότητες μεταφοράς φορτίου - Φάσματα Fourier 56
2.4.1 Πολυμερή τύπου α' 58
2.4.2 Πολυμερή τύπου β' 58
2.4.3 Πολυμερή τύπου γ' 63
2.5 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς 67

3 Αποτελέσματα και συμπεράσματα της περιγραφής σε επίπεδο βάσεων για περιοδικά τμήματα DNA 71
3.1 Ιδιοφάσματα και ιδιοανύσματα 71
3.1.1 Πολυμερή τύπου α' 73
3.1.2 Πολυμερή τύπου β' 75
3.1.3 Πολυμερή τύπου γ' 77
3.2 Πυκνότητες καταστάσεων 79
3.2.1 Πολυμερή τύπου α' 79
3.2.2 Πολυμερή τύπου β' 80
3.2.3 Πολυμερή τύπου γ' 81
3.3 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε κάθε βάση 82
3.3.1 Πολυμερή τύπου α' 83
3.3.2 Πολυμερή τύπου β' 86
3.3.3 Πολυμερή τύπου γ' 90
3.4 Περίοδοι και συχνότητες μεταφοράς φορτίου - Φάσματα Fourier 93
3.4.1 Πολυμερή τύπου α' 94
3.4.2 Πολυμερή τύπου β' 97
3.4.3 Πολυμερή τύπου γ' 102
3.5 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς 111

4 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των δυο περιγραφών 118
4.1 Ιδιοφάσματα, χάσματα HOMO-LUMO, πυκνότητες καταστάσεων 118
4.2 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες 121

4.3 Συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς του επιπλέον φορέα . . . 123
4.4 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς 124

Α΄ Ενεργειακές Ιδιοτιμές και Πυκνότητα Καταστάσεων μονοδιάστατης περιοδικής αλυσίδας DNA στην περιγραφή ανά ζεύγος βάσεων 129

Βιβλιογραφία 134

Περίληψη

Εφαρμόζονται δυο προσεγγίσεις Ισχυρής Δέσμευσης (Tight-Binding) για την περιγραφή της μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου (οπής ή ηλεκτρονίου) σε ορισμένα περιοδικά τμήματα B-DNA που αποτελούνται από N ζεύγη βάσεων: (I) σε επίπεδο ζευγών βάσεων, χρησιμοποιώντας τις επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και τα ολοκληρώματα μεταπήδησης μεταξύ διαδοχικών ζευγών βάσεων και (II) σε επίπεδο βάσεων, χρησιμοποιώντας τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων και τα ολοκληρώματα μεταπήδησης μεταξύ γειτονικών βάσεων, δηλαδή μεταξύ (α) διαδοχικών βάσεων του ιδίου κλώνου, (β) συμπληρωματικών βάσεων που ορίζουν ένα ζεύγος βάσεων και (γ) διαγώνια τοποθετημένων βάσεων δυο διαδοχικών ζευγών. Υποθέτουμε ότι μια επιπλέον οπή (ηλεκτρόνιο) μεταφέρεται μέσω των τροχιακών HOMO (LUMO) των ζευγών βάσεων (I) ή των βάσεων (II). Οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμευσης λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία και χρησιμοποιούνται για την επίλυση ενός συστήματος MD συζευγμένων εξισώσεων [$MD = N$ (I), $MD = 2N$ (II)] για το χρονοανεξάρτητο πρόβλημα και ενός συστήματος MD συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων $1^{ης}$ τάξης για το χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα. Επιλύουμε τα συστήματα αυτά για τρεις κατηγορίες περιοδικών τμημάτων B-DNA, οι οποίες ορίζονται από τον τρόπο με τον οποίο δομείται η αλληλουχία των ζευγών βάσεων. Για καθεμιά από τις κατηγορίες αυτές, μελετώνται τα HOMO/LUMO φάσματα ιδιοτιμών (ιδιοφάσματα), καθώς και οι HOMO/LUMO πυκνότητες καταστάσεων (DOS). Εν συνεχεία, υπολογίζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του επιπλέον φορέα σε κάθε θέση [ζεύγος βάσεων (I) ή βάση (II)] ενός δεδομένου τμήματος, τα φάσματα Fourier, τα οποία αντανακλούν το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς του φορέα, καθώς και οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς του επιπλέον φορέα από μια θέση σε μιαν άλλη $k_{i',i}$. Συζητούνται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προκύπτουν για καθεμιά από τις κατηγορίες τμημάτων στα πλαίσια των δυο προσεγγίσεων. Η σύγκριση των προσεγγίσεων οδηγεί στην κατανόηση συμπληρωματικών πτυχών της μεταφοράς φορτίου διαμέσου του DNA.

Abstract

We employ two Tight-Binding approaches in order to describe single carrier (hole or electron) transfer in some periodic B-DNA segments made up of N base pairs: (I) at the base-pair level, using the on-site energies of the base pairs and the hopping integrals between successive base pairs and (II) at the single-base level, using the on-site energies of the bases and the hopping integrals between neighboring bases, specifically between (a) two successive bases in the same strand, (b) complementary bases that constitute a base pair, and (c) diagonally located bases of successive base pairs. These Tight-Binding parameters are taken from the literature and are used to solve a system of MD coupled equations [$MD = N$ (I), $MD = 2N$ (II)] for the time-independent problem, and a system of MD coupled 1st order differential equations for the time-dependent problem. We solve those systems for three types of periodic B-DNA segments, which are defined by the way the base-pair sequence is constructed. For each of these categories, we study the HOMO/LUMO eigenvalue spectra (eigenspectra), as well as the HOMO/LUMO densities of states (DOS). Then, we calculate the mean (over time) probabilities to find the extra carrier at each site [base pair (I) or base (II)] of a given segment, the Fourier spectra, which reflect the frequency content of carrier transfer, and the pure mean transfer rates $k_{i',i}$ from a certain site to another. The results and conclusions of both our approaches are discussed for the three types of periodic polymers that are studied. Comparison of the two approaches leads to the understanding of complementary aspects of charge transfer through DNA.

Λεξικό Όρων

Όρος (Term)	Σύντμηση	Εξήγηση
Αδενίνη (Adenine)	A	αζωτούχος βάση (πουρίνη) με χημικό τύπο $C_5H_5N_5$ που συμμετέχει στο σχηματισμό νουκλεϊκών οξέων
Άπω Υπέρυθρο (Far Infrared)	FIR	το τμήμα των χαμηλότερων συχνοτήτων που ανήκουν στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ($\lambda \approx$ 25-100 μm)
Γουανίνη (Guanine)	G	αζωτούχος βάση (πουρίνη) με χημικό τύπο $C_5H_5N_5O$ που συμμετέχει στο σχηματισμό νουκλεϊκών οξέων
δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (deoxyribonucleic acid)	DNA	νουκλεϊκό οξύ που περιέχει τις γενετικές πληροφορίες που καθορίζουν τη βιολογική ανάπτυξη όλων των κυτταρικών μορφών ζωής και των περισσοτέρων ιών
Εγγύς Υπέρυθρο (Near Infrared)	NIR	το τμήμα των υψηλότερων συχνοτήτων που ανήκουν στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ($\lambda \approx$ 0.8-2.5 μm)

επιτόπια ενέργεια (on-site energy)		το ενεργειακό επίπεδο μιας ηλεκτρονικής κατάστασης ενός απομονωμένου ατόμου, μορίου, κ.λπ.
Θυμίνη (Thymine)	T	αζωτούχος βάση (πυριμιδίνη) με χημικό τύπο $C_5H_6N_2O_2$ που συμμετέχει στο σχηματισμό νουκλεϊκών οξέων
ιδιάζον σημείο van Hove (van Hove singularity)	vHS	ένα σημείο στο οποίο η πυκνότητα καταστάσεων ενός συστήματος αποκλίνει
Κυτοσίνη (Cytosine)	C	αζωτούχος βάση (πυριμιδίνη) με χημικό τύπο $C_4H_5N_3O$ που συμμετέχει στο σχηματισμό νουκλεϊκών οξέων
Μέσο Υπέρυθρο (Mid Infrared)	MIR	το τμήμα των ενδιάμεσων συχνοτήτων που ανήκουν στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ($\lambda \approx$ 2.5-25 μm)
ολοκλήρωμα ή παράμετρος μεταπήδησης (hopping integral or parameter)		το ολοκλήρωμα ή παράμετρος που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονικών καταστάσεων διαφορετικών ατόμων, μορίων κ.λπ. ενός συστήματος
Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης (Tight-Binding Model)	TB Model	κβαντομηχανικό πρότυπο για την περιγραφή των ιδιοτήτων ισχυρά δεσμευμένων ηλεκτρονίων στα στερεά
Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of Stated)	DOS	ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων ενός φυσικού συστήματος σε μια στοιχειώδη περιοχή ενεργειών

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

Συμβολοθήκη

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

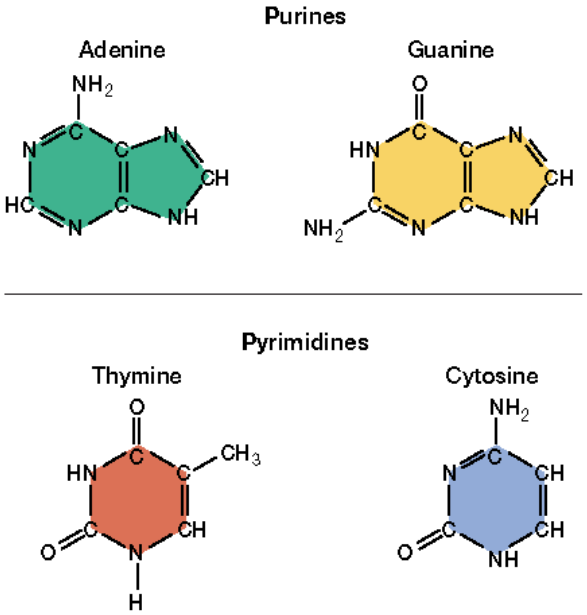
$\mathbb{Z}^{(*)}$:	το σύνολο των ακέραιων αριθμών (χωρίς το 0)
$\mathbb{R}^{(*)}$:	το σύνολο των πραγματικών αριθμών (χωρίς το 0)
$\mathbb{N}^{(*)}$:	το σύνολο των φυσικών αριθμών (χωρίς το 0)
π:	η μαθηματική σταθερά που ορίζεται ως ο λόγος της περιφέρειας ενός κύκλου προς τη διάμετρό του
h:	η σταθερά του Planck
$\hbar$:	η ανηγμένη σταθερά του Planck ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)
i :	η φανταστική μονάδα
$h.c.$:	το ερμιτιανό συζυγές (hermitian conjugate) ενός τελεστή

Εισαγωγή

Το δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (deoxyribonucleic acid, DNA) παίζει καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη, τη λειτουργία και την αναπαραγωγή των έμβιων οργανισμών, καθώς η αλληλουχία των αζωτούχων βάσεών του φέρει το γενετικό τους κώδικα. Η μελέτη του DNA συνήθως συνδέεται με κλάδους όπως η γενετική και η μοριακή βιολογία. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια το υλικό αυτό, το οποίο παρουσιάζει διάφορες αξιοσημείωτες ιδιότητες, έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον μιας μεγάλης διεπιστημονικής κοινότητας. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τις ιδιότητές του που έχουν να κάνουν με τη μεταφορά φορτίου, ερευνάται η δυνητική του χρήση σε νανοδιατάξεις, είτε ως στοιχείο νανοκυκλωμάτων είτε ως μοριακό καλώδιο [1–3]. Επιπλέον, η μεταφορά φορτίου διαμέσου του DNA σχετίζεται σημαντικά και με τη βιολογία, καθώς φαίνεται να συνδέεται με την καρκινογένεση και τη μεταλλαξιγένεση [4–6], ενώ η μακράς εμβέλειας μεταφορά μπορεί να παίζει καθοριστικό ρόλο στην καταστροφή και επιδιόρθωση του DNA [7, 8].

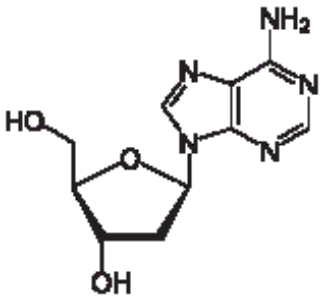
Το DNA είναι ένα σύνθετο μακρομόριο που έχει τη μορφή πολυμερικής αλυσίδας νουκλεοτιδίων. Καθένα από τα νουκλεοτίδια της αλυσίδας αποτελείται από μια οργανική αζωτούχο βάση, ένα πεντανθρακικό σάκχαρο (δεοξυριβόζη) και μια φωσφορική ρίζα. Οι αζωτούχες βάσεις που συναντώνται στο DNA είναι τέσσερις: η αδενίνη (adenine, A), η γουανίνη (guanine, G), η θυμίνη (thymine, T) και η κυτοσίνη (cytosine, C). Οι βάσεις αυτές είναι ετεροκυκλικές αρωματικές οργανικές ενώσεις και χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, ανάλογα με το εάν σχηματίζουν διπλό ή απλό δακτύλιο: τις πουρίνες (purines) και τις πυριμιδίνες (pyrimidines), αντίστοιχα. Έτσι οι A και G κατατάσσονται στις πουρίνες, ενώ οι C και T στις πυριμιδίνες (Σχήμα 1).

Μια αζωτούχος βάση συνδέεται με μία δεοξυριβόζη μέσω ομοιοπολικού δεσμού. Ο δεσμός αυτός σχηματίζεται μεταξύ του άνθρακα-1 της δεοξυριβόζης και του αζώτου-9 της βάσης αν είναι πουρίνη ή του αζώτου-1 της βάσης αν είναι πυριμιδίνη. Η ένωση της αζωτούχου βάσης και της δεοξυριβόζης ονομάζεται δεοξυριβονουκλεοσίδιο. Στο Σχήμα 2 αναπαριστάται ένα δεοξυριβονουκλεοσίδιο που αποτελείται από μια αδενίνη και μια δεοξυριβόζη (δεοξυαδενοσίνη).



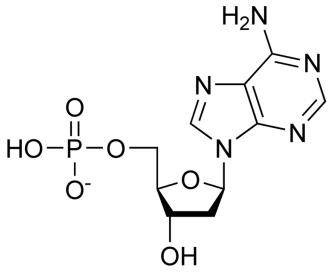
Σχήμα 1: Οι τέσσερις αζωτούχες βάσεις του DNA. **Πάνω**: πουρίνες (αδενίνη και γουανίνη). **Κάτω** πυριμιδίνες (θυμίνη και κυτοσύνη). Πηγή: [9].

Σχήμα 2: Ένα παράδειγμα δεοξυριβονουκλεοσιδίου (δεοξυαδενοσίνη). Ο άνθρακας-1 της δεοξυριβόζης συνδέεται με το άζωτο-9 της αδενίνης. Πηγή: [10].



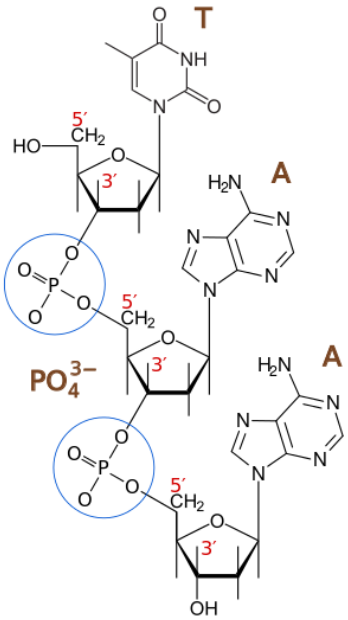
Ο πέμπτος άνθρακας της δεοξυριβόζης του δεοξυριβονουκλεοσιδίου ενώνεται με μια φωσφορική ομάδα σχηματίζοντας το δεοξυριβονουκλεοτίδιο ή απλούστερα νουκλεοτίδιο. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται ένα νουκλεοτίδιο που αποτελείται από μια δεοξυαδενοσίνη και μια φωσφορική ομάδα (μονοφωσφορική δεοξυαδενοσίνη).

Τα νουκλεοτίδια συνδέονται μεταξύ τους με φωσφοδιεστερικούς δεσμούς μεταξύ των φωσφορικών ομάδων και των σακχάρων (Σχήμα 4) συγκροτώντας νουκλεϊκά οξέα. Τα νουκλεϊκά οξέα ξεκινούν με μια ελεύθερη φωσφορική ομάδα στον πέμπτο άνθρακα της δεοξυριβόζης του πρώτου νουκλεοτιδίου και καταλήγουν σε μια ελεύθερη υδροξυλομάδα στον τρίτο άνθρακα της



Σχήμα 3: Ένα παράδειγμα νουκλεοτιδίου (μονοφωσφορική δεοξυαδενοσίνη). Ο άνθρακας-5 της δεοξυριβόζης του νουκλεοσιδίου συνδέεται με ένα οξυγόνο της μονοφωσφορικής ομάδας. Πηγή: [11].

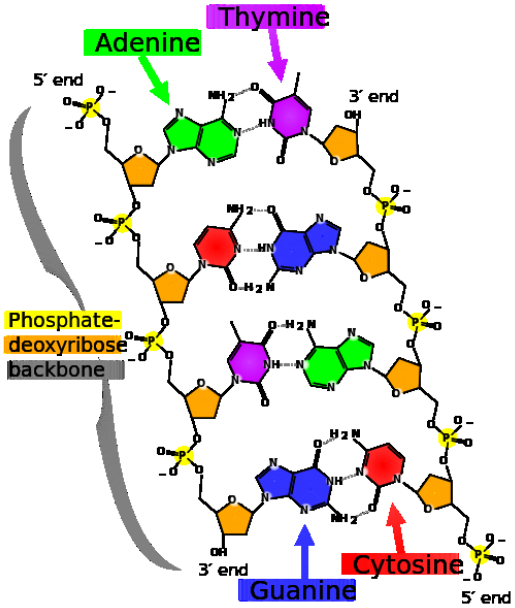
δεοξυριβόζης του τελευταίου νουκλεοτιδίου. Για τον λόγο αυτό λέγεται πως τα νουκλεϊκά οξέα χαρακτηρίζονται από χημική κατευθυντικότητα 5'-3' (πέντε προς τρία). Η εναλλαγή δεοξυριβόζης-φωσφορικής ομάδας συγκροτεί τη ραχοκοκκαλιά του κλώνου του DNA.



Σχήμα 4: Η ένωση της φωσφορικής ομάδας ενός νουκλεοτιδίου με τη ριβόζη του επόμενου νουκλεοτιδίου μέσω φωσφοδιεστερικού δεσμού συγκροτεί τη ραχοκοκκαλιά του DNA. Οι θέσεις των φωσφοδιεστερικών δεσμών καθορίζουν τη χημική του κατευθυντικότητα, η οποία είναι 5'-3'. Πηγή: [12].

Οι αζωτούχες βάσεις του DNA είναι συμπληρωματικές: η γουανίνη μπορεί να συνδεθεί μόνο με την κυτοσίνη με τρεις δεσμούς υδρογόνου, σχηματίζοντας ένα ζεύγος βάσεων G-C, ενώ η αδενίνη μπορεί να συνδεθεί μόνο με τη θυμίνη με δυο δεσμούς υδρογόνου, σχηματίζοντας ένα ζεύγος βάσεων A-T. Δυο κλώνοι DNA με αντίθετη κατευθυντικότητα (5'-3' και 3'-5') που αποτελούνται από συμπληρωματικές βάσεις μπορούν να ενωθούν με αυτόν τον τρόπο σχηματίζοντας το δίκλωνο DNA (Σχήμα 5).

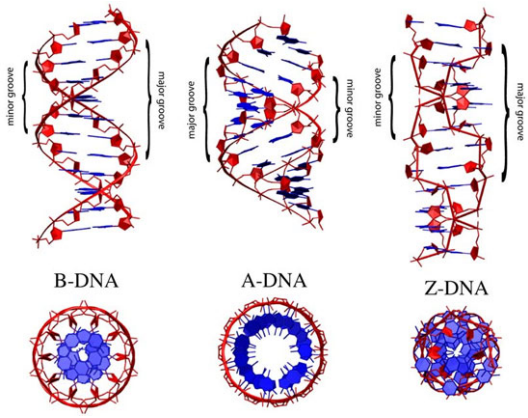
Το δίκλωνο DNA μπορεί να εμφανιστεί σε διάφορες διαμορφώσεις, οι οποίες



Σχήμα 5: Σχηματισμός δίκλωνου DNA μέσω των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των βάσεων των συμπληρωματικών κλώνων. Οι γουανίνες σχηματίζουν τρεις δεσμούς υδρογόνου με τις κυτοσίνες, ενώ οι αδενίνες σχηματίζουν δυο δεσμούς υδρογόνου με τις θυμίνες. Πηγή: [13].

περιλαμβάνουν το A-DNA, το B-DNA και το Z-DNA (Σχήμα 6). Οι δυο τελευταίες διαμορφώσεις είναι οι μοναδικές που έχουν παρατηρηθεί σε λειτουργικούς οργανισμούς, με το B-DNA να είναι η κοινότερη. Το B-DNA είναι η πλήρως ενυδατωμένη διαμόρφωση του DNA, όπως εμφανίζεται στη συντριπτική πλειοψηφία των οργανισμών στη φύση. Έχει δεξιόστροφη ελικοειδή μορφή και σε κάθε βήμα της έλικας (περίπου 34 Å) υπάρχουν κατά μέσο όρο 10 ζεύγη βάσεων. Ο άξονας της έλικας διαπερνά το κέντρο κάθε ζεύγους βάσεων και τα ζεύγη βάσεων είναι στοιβαγμένα σχεδόν κάθετα προς αυτόν. Τα διαδοχικά ζεύγη βάσεων απέχουν μεταξύ τους κατά περίπου 3.4 Å και είναι στραμμένα μεταξύ τους κατά περίπου 36°. Η διάμετρος της κάτοψης του B-DNA είναι περίπου 2 nm (20 Å) [15].

Στην παρούσα εργασία εφαρμόζουμε το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης (Tight-Binding Model, TB Model) για την κβαντομηχανική περιγραφή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων και της μεταφοράς φορτίου διαμέσου ορισμένων περιοδικών τμημάτων B-DNA (εφεξής απλώς DNA). Συγκεκριμένα, μελετάται το ενεργειακό φάσμα των καταστάσεων που παίζουν ρόλο στη μεταφορά και προσδιορίζεται η χωροχρονική εξέλιξη ενός επιπλέον φορέα ηλεκτρικού φορτίου (ηλεκτρονίου ή οπής), ο οποίος αρχικά τοποθετείται σε μια συγκεκριμένη «θέση» (site). Εφαρμόζουμε δυο προσεγγίσεις Ισχυρής Δέσμευσης: στην πρώτη, η οποία ονομάζεται προσέγγιση **σε επίπεδο ζευγών βάσεων** [εφεξής προσέγγιση (I)], η πλήρης βάση κυματοσυναρτήσεων πάνω στην οποία αναπαριστάται η κυματοσυνάρτηση ολόκληρου του τμήματος DNA αποτελείται από τις κυ-



Σχήμα 6: Οι κοινότερες διαμορφώσεις του DNA σε πρόσοψη (πάνω) και σε κάτοψη (κάτω). Από αριστερά προς δεξιά: B-DNA, A-DNA, Z-DNA. Πηγή: [14].

ματοσυναρτήσεις των ζευγών βάσεών του· στη δεύτερη, η οποία ονομάζεται προσέγγιση **σε επίπεδο βάσεων** [εφεξής προσέγγιση (II)], η πλήρης βάση κυματοσυναρτήσεων πάνω στην οποία αναπαρίσταται η κυματοσυνάρτηση ολόκληρου του τμήματος DNA αποτελείται από τις κυματοσυναρτήσεις των μεμονωμένων βάσεών του. Με άλλα λόγια, σύμφωνα με την προσέγγιση (I), ως «θέση» νοείται το ζεύγος βάσεων, ενώ, σύμφωνα με την προσέγγιση (II), οι βάσεις. Υποθέτουμε ότι μια επιπλέον οπή μεταφέρεται μεταξύ των Υψηλότερων Κατειλημμένων Μοριακών Τροχιακών (Highest Occupied Molecular Orbitals, HOMO) των ζευγών βάσεων (I) ή των βάσεων (II), ενώ ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο μεταξύ των Χαμηλότερων μη Κατειλημμένων Μοριακών Τροχιακών (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals, LUMO) των ζευγών βάσεων (I) ή των βάσεων (II). Η μεταφορά οφείλεται στην αλληλεπικάλυψη των π μοριακών τροχιακών των ζευγών βάσεων (I) ή των βάσεων (II) κατά μήκος του άξονα της διπλής έλικας, γύρω από τον οποίο είναι στοιβαγμένα. Η διαδρομή αυτή ονομάζεται επιστοίβαση π (π-stack). Η ραχοκοκκαλιά του DNA, η οποία αποτελείται από τα σάκχαρα και τα φωσφορικά οξέα, δε λαμβάνεται υπόψη [16–19]. Το ίδιο συμβαίνει και με τις ταλαντώσεις της αλυσίδας, δηλαδή η γεωμετρία του μορίου θεωρείται ότι παραμένει σταθερή με το χρόνο. Στη συνέχεια, αντί του όρου ζεύγος βάσεων, χρησιμοποιείται συχνά ο όρος **μονομερές**.

Η δομή της εργασίας έχει ως εξής: στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζονται οι προσεγγίσεις (I) και (II) του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης που θα εφαρμοστεί στα υπό μελέτη περιοδικά τμηματα DNA (πολυμερή) και ορίζονται οι φυσικές ποσότητες που θα διερευνηθούν στη συνέχεια [ιδιοφάσματα, πυκνότητες καταστάσεων, μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα, φάσματα Fourier,

καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς]. Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται τα (αριθμητικά και, όπου είναι δυνατόν, αναλυτικά) αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της εφαρμογής της προσέγγισης Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων (I). Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται τα αριθμητικά αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της εφαρμογής της προσέγγισης Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο βάσεων (II). Οι δυο προσεγγίσεις συγκρίνονται στο Κεφάλαιο 4, οπού και παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη σύγκριση. Τέλος, στο Παράρτημα Α΄ παρουσιάζεται μια μέθοδος αναλυτικού προσδιορισμού της πυκνότητας καταστάσεων στην απλούστερη περίπτωση περιοδικών πολυμερών στα πλαίσια της προσέγγισης ανά ζεύγος βάσεων (I).

Κλείνοντας, σημειώνεται ότι μέχρι στιγμής έχουν δημοσιευθεί αποτελέσματα της εφαρμογής της προσέγγισης (I) σε διμερή, τριμερή και ορισμένα πολυμερή τμήματα DNA [20–26] και ορισμένα πρώτα αποτελέσματα της εφαρμογής της προσέγγισης (II) σε μονομερή και διμερή [26, 27]. Τμήματα της ανάλυσης και των συμπερασμάτων των εργασιών αυτών χρησιμοποιούνται και στην παρούσα εργασία.

Κεφάλαιο 1

Εφαρμογή του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης στο DNA: περιγραφή σε επίπεδο ζεύγων βάσεων και σε επίπεδο βάσεων

1.1 Γενική περιγραφή των προσεγγίσεων και συμβολισμοί

Αρχικά, ορίζουμε το συμβολισμό που θα ακολουθηθεί στη συνέχεια της εργασίας. Συμβολίζουμε δυο διαδοχικά ζεύγη βάσεων με YX, σύμφωνα με την ακόλουθη σύμβαση

$$\begin{array}{ccc} & \vdots & \\ 5' & & 3' \\ \mathrm{Y} & - & \mathrm{Y}_{\sigma.} \\ \mathrm{X} & - & \mathrm{X}_{\sigma.} \\ 3' & & 5' \\ & \vdots & . \end{array} \tag{1.1}$$

Με τα γράμματα X, $\mathrm{X}_{\sigma.}$, Y, $\mathrm{Y}_{\sigma.}$ συμβολίζονται οι βάσεις του DNA, όπου $\mathrm{X}_{\sigma.}$ ($\mathrm{Y}_{\sigma.}$) είναι η συμπληρωματική βάση της X (Y). Με άλλα λόγια, ο συμβολισμός YX σημαίνει ότι οι βάσεις Y και X δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων βρίσκονται στον ίδιο κλώνο στην κατεύθυνση $5' - 3'$. Y-$\mathrm{Y}_{\sigma.}$ είναι το πρώτο ζεύγος βάσεων και X-$\mathrm{X}_{\sigma.}$ είναι το δεύτερο, το οποίο απέχει από το πρώτο κατά 3.4 Å και είναι

στραμμένο σε σχέση με αυτό κατά $36°$. Τα Y και X μπορούν να είναι αδενίνη (A), θυμίνη (T), γουανίνη (G) ή κυτοσίνη (C). Για παράδειγμα, ο συμβολισμός GT σημαίνει ότι ο ένας κλώνος περιλαμβάνει μια G και μια T στην κατεύθυνση $5' - 3'$ και ο δεύτερος, συμπληρωματικός, κλώνος περιλαμβάνει μια C και μια A στην κατεύθυνση $3' - 5'$.

Στην εργασία αυτή θα ασχοληθούμε με περιοδικά πολυμερή DNA που αποτελούνται από N ζεύγη βάσεων, και συγκεκριμένα με μακρομόρια η μονάδα επανάληψης των οποίων είναι είτε ένα μονομερές είτε ένα διμερές. Μπορούμε να διακρίνουμε τις ακόλουθες κατηγορίες:

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

- (πολυμερή **τύπου β'**) τα GCGC..., CGCG..., ATAT... και TATA..., δηλαδή τα πολυμερή που έχουν ως μονάδα επανάληψης ένα διμερές που αποτελείται από ταυτόσημα μονομερή.

- (πολυμερή **τύπου γ'**) τα ACAC..., CACA..., CTCT..., TCTC..., AGAG..., GAGA..., GTGT... και TGTG..., δηλαδή τα πολυμερή που έχουν ως μονάδα επανάληψης ένα διμερές που αποτελείται από διαφορετικά μονομερή.

Όπως αναφέρθηκε και στην Εισαγωγή, στην παρούσα εργασία εφαρμόζονται δυο προσεγγίσεις Ισχυρής Δέσμευσης: σε επίπεδο ζευγών βάσεων (I) και σε επίπεδο βάσεων (II). Στα πλαίσια του προτύπου θεωρούμε ότι οι μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις HOMO/LUMO είτε των ζευγών βάσεων (I) είτε των βάσεων (II) που συγκροτούν το υπό μελέτη τμήμα DNA είναι ορθοκανονικές μεταξύ τους και πως οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις πραγματοποιούνται μόνο μεταξύ είτε των πλησιέστερων γειτονικών ζευγών βάσεων (I) είτε των γειτονικών βάσεων (II). Επιπλέον, υποθέτουμε ότι μια επιπλέον οπή η οποία εισάγεται σε ένα τμήμα DNA μεταφέρεται μέσω των τροχιακών HOMO των μονομερών (I) ή των βάσεων (II), ενώ ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο μεταφέρεται μέσων των τροχιακών LUMO των ζευγών βάσεων (I) ή των βάσεων (II). Συνεπώς, τα τροχιακά HOMO/LUMO (εφεξής και H/L) είναι αυτά που, σύμφωνα με το πρότυπο που χρησιμοποιούμε, παίζουν καθοριστικό ρόλο στη μεταφορά του επιπλέον φορέα.

Οι παράμετροι που απαιτούνται για τις προσεγγίσεις είναι

- **οι HOMO/LUMO επιτόπιες ενέργειες (on-site energies)** είτε των ζευγών βάσεων (I) είτε των μεμονωμένων βάσεων (II) και

- **οι HOMO/LUMO παράμετροι ή ολοκληρώματα μεταπήδησης (hopping parameters or integrals)** είτε μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων (I)

είτε μεταξύ των γειτονικών βάσεων (II), δηλαδή (*i*) μεταξύ των διαδοχικών βάσεων του ίδιου κλώνου, (*ii*) μεταξύ των συμπληρωματικών βάσεων που συγκροτούν ένα ζεύγος βάσεων και (*iii*) μεταξύ των διαγώνια τοποθετημένων βάσεων δυο διαδοχικών ζευγών.

Οι παράμετροι αυτές λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία και χρησιμοποιούνται για την επίλυση ενός συστήματος MD συζευγμένων εξισώσεων [$MD = N$ για την προσέγγιση (I), $MD = 2N$ για την προσέγγιση (II)] για το χρονοανεξάρτητο πρόβλημα και ενός συστήματος MD συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων $1^{\eta\varsigma}$ τάξης για το χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα, όπου N ο αριθμός των ζευγών βάσεων (μονομερών) από τα οποία αποτελείται το εκάστοτε τμήμα DNA (πολυμερές). Όσα αναφέρονται μέχρι στιγμής εξηγούνται με περισσότερη λεπτομέρεια στις Ενότητες 1.2 και 1.3. Στους Πίνακες 1.1 και 1.2 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων Ισχυρής Δέσμευσης που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την εργασία στα πλαίσια της προσέγγισης (I) [20, 21, 25]. Στους Πίνακες 1.3, 1.4, 1.5 και 1.6 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων Ισχυρής Δέσμευσης που χρησιμοποιούνται στα πλαίσια της προσέγγισης (II) [28]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, όσον αφορά τις παραμέτρους για τις καταστάσεις HOMO, όταν αναφερόμαστε στο **κατειλημμένο τροχιακό** HOMO (ιδιοφάσματα, πυκνότητες καταστάσεων), οι τιμές λαμβάνονται με το πρόσημο που έχουν στους Πίνακες 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 και 1.6, ενώ όταν αναφερόμαστε στη **μεταφορά μιας επιπλέον οπής** μέσω του τροχιακού HOMO οι τιμές λαμβάνονται με το **αντίθετο** πρόσημο.

Χρησιμοποιούμε τον δείκτη μ για να συμβολίσουμε τον αύξοντα αριθμό των ζευγών βάσεων, δηλαδή $\mu = 1, 2, \ldots, N$, και τον δείκτη σ για να συμβολίσουμε τον αύξοντα αριθμό των κλώνων, δηλαδή $\sigma = 1$ ή $\sigma = 2$. Ο κλώνος με $\sigma = 1$ έχει κατεύθυνση $5' - 3'$ και ο κλώνος με $\sigma = 2$ έχει κατεύθυνση $3' - 5'$. Με βάση τα παραπάνω ορίζεται και ο δείκτης $\beta = \beta(\mu, \sigma)$ των βάσεων, δηλαδή

$$\beta(\mu, \sigma) = 2(\mu - 1) + \sigma, \tag{1.2}$$

δηλαδή $\beta = 1, 2, 3, 4, \ldots 2N - 1, 2N$. Σχηματικά:

μ	σ	β
1	1	1
1	2	2
2	1	3
2	2	4
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

Πίνακας 1.1: Οι επιτόπιες ενέργειες E_H^{bp} και E_L^{bp} των ζευγών βάσεων DNA, όπως παρουσιάστηκαν στα άρθρα [20, 21, 25] και χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία στα πλαίσια της προσέγγισης (I). Όλες οι τιμές δίνονται σε eV.

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

Πίνακας 1.2: Οι παράμετροι μεταπήδησης t_H^{bp} και t_L^{bp} μεταξύ όλων των πιθανών διαδοχικών ζευγών βάσεων DNA ($t_{H/L}^{bp(\mu,\mu+1)}$), όπως παρουσιάστηκαν στα άρθρα [20, 21, 25] και χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία στα πλαίσια της προσέγγισης (I). Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

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

Πίνακας 1.3: Οι επιτόπιες ενέργειες E_H^b και E_L^b των βάσεων DNA, όπως υπολογίστηκαν στο άρθρο [28] και χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία στα πλαίσια της προσέγγισης (II). Όλες οι τιμές δίνονται σε eV.

Βάση	A	T	G	C
E_H^b	-8.3	-9.0	-8.0	-8.8
E_L^b	-4.4	-4.9	-4.5	-4.3

Πίνακας 1.4: Οι παράμετροι μεταπήδησης t_H^b και t_L^b μεταξύ των βάσεων του DNA που συγκροτούν ένα ζεύγος βάσεων ($t_{H/L}^{b(\mu,\sigma;\mu,\sigma')}$ με $\sigma \neq \sigma'$), όπως υπολογίστηκαν στο άρθρο [28] και χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία στα πλαίσια της προσέγγισης (II). Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

Ζεύγος Βάσεων	t_H^b	t_L^b
A-T	-12	-9
G-C	-12	16

Πίνακας 1.5: Οι παράμετροι μεταπήδησης t_H^b και t_L^b μεταξύ όλων των πιθανών συνδυασμών διαδοχικών βάσεων DNA του ίδιου κλώνου στην κατεύθυνση $5'$-$3'$ ($t_{H/L}^{b(\mu,\sigma;\mu\pm1,\sigma)}$), όπως υπολογίστηκαν στο άρθρο [28] και χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία στα πλαίσια της προσέγγισης (II). Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

Ακολουθία βάσεων	t_H^b	t_L^b
AA	-8	16
AT	68	7
AG	-5	1
AC	68	-3
TA	26	-7
TT	-117	-30
TG	28	-17
TC	-86	22
GA	-79	30
GT	73	-32
GG	-62	20
GC	80	43
CA	5	-12
CT	-107	63
CG	-1	15
CC	-66	-47

Πίνακας 1.6: Οι παράμετροι μεταπήδησης t_H^b και t_L^b μεταξύ όλων των πιθανών συνδυασμών διαγώνια τοποθετημένων βάσεων δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων DNA στην κατεύθυνση $5'$-$5'$ (Υποπίνακας 1.6α′) και στην κατεύθυνση $3'$-$3'$ (Υποπίνακας 1.6β′) ($t_{H/L}^{b(\mu,\sigma;\mu\pm1,\sigma')}\sigma \neq \sigma'$), όπως υπολογίστηκαν στο άρθρο [28] και χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία στα πλαίσια της προσέγγισης (II). Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

Ακολουθία Βάσεων	t_H^b	t_L^b
AA	2	6
AT,TA	9	2
AG,GA	4	3
AC,CA	5	-2
TT	4	2
TG,GT	5	3
TC,CT	2	-2
GG	3	-2
GC,CG	4	-3
CC	1	2

(α′)

Ακολουθία Βάσεων	t_H^b	t_L^b
AA	48	29
AT,TA	-3	3
AG,GA	-3	-6
AC,CA	-5	-3
TT	0.5	0.2
TG,GT	5	2
TC,CT	0.5	-0.2
GG	-44	-5
GC,CG	4	-4
CC	1	0.3

(β′)

1.2 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Σύμφωνα με την προσέγγιση (I) στα πλαίσια του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης, η χαμιλτονιανή που περιγράφει την κατάσταση HOMO ή LUMO ενός δεδομένου πολυμερούς DNA, $\hat{H}_{H/L}$, θα δίνεται από τη σχέση

$$\hat{H}_{H/L} = \sum_{\mu=1}^{N} E_{H/L}^{bp(\mu)} \left|\mu\right\rangle\!\left\langle\mu\right| + \sum_{\mu=1}^{N-1} t_{H/L}^{bp(\mu,\mu+1)} \big(\left|\mu\right\rangle\!\left\langle\mu+1\right| + h.c. \big), \tag{1.3}$$

όπου $E_{H/L}^{bp(\mu)}$ είναι η επιτόπια ενέργεια HOMO/LUMO του μ-στού ζεύγους βάσεων του πολυμερούς, $\left|\mu\right\rangle$ είναι το άνυσμα ket που περιγράφει την κατάσταση HOMO/LUMO του μ-στού ζεύγους βάσεων και $t_{H/L}^{bp(\mu,\mu+1)}$ είναι η παράμετρος μεταπήδησης HOMO/LUMO μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων μ και $\mu+1$. Οι κυματοσυναρτήσεις των ζευγών βάσεων θεωρούνται ορθοκανονικές, δηλαδή $\left\langle\mu'\middle|\mu\right\rangle = \delta_{\mu'\mu}$. Στη συνέχεια παραλείπουμε τους δείκτες H/L χάριν ευκολίας. Στα πλαίσια της προσέγγισης (I), η κυματοσυνάρτηση HOMO/LUMO ολόκληρου του πολυμερούς DNA, $\left|\mathrm{DNA}\right\rangle$, μπορεί να γραφεί ως ανάπτυγμα των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσεων $\left|\mu\right\rangle$ με χρονοανεξάρτητους συντελεστές

$$\left|\mathrm{DNA}\right\rangle = \sum_{\mu=1}^{N} \Gamma_\mu \left|\mu\right\rangle . \tag{1.4}$$

Αντικαθιστούμε τις Εξ. (1.3) και (1.4) στην χρονοανεξάρτητη εξίσωση Scrödinger

$$\boxed{\hat{H}\left|\mathrm{DNA}\right\rangle = E\left|\mathrm{DNA}\right\rangle}, \tag{1.5}$$

όπου E είναι η ενεργειακή ιδιοτιμή, και εκτελούμε τους υπολογισμούς

$$\sum_{\mu'=1}^{N}\sum_{\mu=1}^{N} \Gamma_{\mu'} E^{bp(\mu)} \left|\mu\right\rangle \left\langle\mu\middle|\mu'\right\rangle + \sum_{\mu'=1}^{N}\sum_{\mu=1}^{N-1} \Gamma_{\mu'} t^{bp(\mu,\mu+1)} \big(\left|\mu\right\rangle\!\left\langle\mu+1\right| + \left|\mu+1\right\rangle\!\left\langle\mu\right| \big) \left|\mu'\right\rangle =$$

$$= E \sum_{\mu'=1}^{N} \Gamma_{\mu'} \left|\mu'\right\rangle \Rightarrow$$

$$\sum_{\mu=1}^{N} \Gamma_\mu E^{bp(\mu)} \left|\mu\right\rangle + \sum_{\mu=1}^{N-1} t^{bp(\mu,\mu+1)} \big(\Gamma_{\mu+1} \left|\mu\right\rangle + \Gamma_\mu \left|\mu+1\right\rangle \big) = E \sum_{\mu=1}^{N} \Gamma_\mu \left|\mu\right\rangle . \tag{1.6}$$

Δρώντας στην Εξ. (1.6) με ένα τυχαίο άνυσμα bra $\left\langle\mu''\right|$, καταλήγουμε στο σύστημα εξισώσεων Ισχυρής Δέσμευσης

$$\boxed{E\ \Gamma_\mu = E^{bp(\mu)}\ \Gamma_\mu + t^{bp(\mu,\mu+1)}\ \Gamma_{\mu+1} + t^{bp(\mu-1,\mu)}\ \Gamma_{\mu-1}}, \tag{1.7}$$

όπου $\mu = 1, 2, \ldots, N$. Η επίλυση του συστήματος εξισώσεων (1.7) ισοδυναμεί με την εύρεση των ιδιοτιμών και των ιδιοανυσμάτων του πίνακα της χαμιλτονιανής H, ο οποίος έχει τη μορφή

$$H = \begin{bmatrix} E^{bp(1)} & t^{bp(1;2)} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ t^{bp(2;1)} & E^{bp(2)} & t^{bp(2;3)} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t^{bp(N-1;N-2)} & E^{bp(N-1)} & t^{bp(N-1;N)} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t^{bp(N;N-1)} & E^{bp(N)} \end{bmatrix}. \tag{1.8}$$

Με άλλα λόγια, το πρόβλημα ανάγεται στο πρόβλημα ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων

$$\boxed{H\ \Gamma = E\ \Gamma}, \tag{1.9}$$

όπου

$$\Gamma = \begin{bmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \vdots \\ \Gamma_\mu \\ \vdots \\ \Gamma_N \end{bmatrix}. \tag{1.10}$$

Ο πίνακας της χαμιλτονιανής της Εξ. (1.8) είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος τετραγωνικός πίνακας διαστάσεων $N \times N$, τις ιδιότητες του οποίου για τις υπό μελέτη περιπτώσεις πολυμερών (πολυμερή τύπου α', β, και γ') εξετάζουμε στο Κεφάλαιο 2. Προφανώς, η πιθανότητα κατάληψης μιας ιδιοκατάστασης του μ-στού ζεύγος βάσεων είναι $|\Gamma_\mu|^2$. Οι τιμές των παραμέτρων $E^{bp(\mu)}$ και $t^{bp(\mu,\mu')}$ λαμβάνονται από τους Πίνακες 1.1 και 1.2, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με την προσέγγιση (ΙΙ) στα πλαίσια του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης, η χαμιλτονιανή που περιγράφει την κατάσταση HOMO ή LUMO ενός

δεδομένου πολυμερούς DNA, $\hat{H}$, θα δίνεται από τη σχέση

$$\begin{aligned}\hat{H} = &\sum_{\mu=1}^{N}\sum_{\sigma=1}^{2} E^{b(\mu,\sigma)}\,|\mu,\sigma\rangle\langle\mu,\sigma| + \\ &+\sum_{\mu=1}^{N}\big(t^{b(\mu,\sigma;\mu,\sigma')}\,|\mu,\sigma\rangle\langle\mu,\sigma'| + t^{b(\mu,\sigma';\mu,\sigma)}\,|\mu,\sigma'\rangle\langle\mu,\sigma|\,\big)+ \\ &+\sum_{\mu=1}^{N-1}\sum_{\sigma=1}^{2} t^{b(\mu,\sigma;\mu+1,\sigma)}\big(\,|\mu,\sigma\rangle\langle\mu+1,\sigma| + h.c.\big)+ \\ &+\sum_{\mu=1}^{N-1}\Big[t^{b(\mu,\sigma;\mu+1,\sigma')}\big(\,|\mu,\sigma\rangle\langle\mu+1,\sigma'| + h.c.\big) + t^{b(\mu,\sigma';\mu+1,\sigma)}\big(\,|\mu,\sigma'\rangle\langle\mu+1,\sigma| + h.c.\big)\Big],\end{aligned} \tag{1.11}$$

όπου $E^{b(\mu,\sigma)}$ είναι η επιτόπια ενέργεια HOMO/LUMO της βάσης του σ-στού κλώνου του μ-στού μονομερούς, $|\mu,\sigma\rangle$ είναι το άνυσμα ket που περιγράφει την κατάσταση HOMO/LUMO της της βάσης του σ-στού κλώνου του μ-στού μονομερούς, $t^{b(\mu,\sigma;\mu,\sigma')}$ είναι η παράμετρος μεταπήδησης HOMO/LUMO μεταξύ των βάσεων που συγκροτούν το μ-στό μονομερές, $t^{b(\mu,\sigma;\mu+1,\sigma)}$ είναι η παράμετρος μεταπήδησης HOMO/LUMO μεταξύ των διαδοχικών βάσεων του ίδιου κλώνου, ενώ $t^{b(\mu,\sigma;\mu+1,\sigma')}$ είναι οι παράμετροι μεταπήδησης HOMO/LUMO μεταξύ των διαγώνια τοποθετημένων βάσεων διαδοχικών ζευγών στις κατευθύνσεις $5'-5'$ και $3'-3'$. Οι κυματοσυναρτήσεις των βάσεων θεωρούνται ορθοκανονικές, δηλαδή $\langle\mu',\sigma'|\mu,\sigma\rangle = \delta_{\mu',\mu}\delta_{\sigma',\sigma}$. Στα πλαίσια της προσέγγισης (II), η κυματοσυνάρτηση HOMO/LUMO ολόκληρου του πολυμερούς DNA, $|\mathrm{DNA}\rangle$, μπορεί να γραφεί ως ανάπτυγμα των κυματοσυναρτήσεων των βάσεων $|\mu,\sigma\rangle$ με χρονοανεξάρτητους συντελεστές

$$|\mathrm{DNA}\rangle = \sum_{\mu=1}^{N}\big(\Lambda_\mu\,|\mu,1\rangle + \Xi_\mu\,|\mu,2\rangle\,\big), \tag{1.12}$$

όπου οι συντελεστές Λ_μ και Ξ_μ αντιστοιχούν στις βάσεις του κλώνου 1 και 2 του μ-στού μονομερούς, αντίστοιχα. Αντικαθιστώντας τις Εξ. (1.11) και (1.12) στη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger (1.5) και εκτελώντας τους υπολο-

γισμούς, καταλήγουμε στη σχέση

$$\sum_{\mu=1}^{N}\big(\Lambda_\mu E^{b(\mu,1)}\,|\mu,1\rangle+\Xi_\mu E^{b(\mu,2)}\,|\mu,2\rangle+\Xi_\mu t^{b(\mu,1;\mu,2)}\,|\mu,1\rangle+\Lambda_\mu t^{b(\mu,2;\mu,1)}\,|\mu,2\rangle\big)+$$
$$\sum_{\mu=1}^{N-1} t^{b(\mu,1;\mu+1,1)}\big(\Lambda_{\mu+1}\,|\mu,1\rangle+\Lambda_\mu\,|\mu+1,1\rangle\big)+t^{b(\mu,2;\mu+1,2)}\big(\Xi_{\mu+1}\,|\mu,2\rangle+\Xi_\mu\,|\mu+1,2\rangle\big)+$$
$$t^{b(\mu,1;\mu+1,2)}\big(\Lambda_\mu\,|\mu+1,2\rangle+\Xi_{\mu+1}\,|\mu,1\rangle\big)+t^{b(\mu,2;\mu+1,1)}\big(\Lambda_{\mu+1}\,|\mu,2\rangle+\Xi_\mu\,|\mu+1,1\rangle\big)=$$
$$=E\sum_{\mu=1}^{N}\big(\Lambda_\mu\,|\mu,1\rangle+\Xi_\mu\,|\mu,2\rangle\big). \tag{1.13}$$

Δρώντας στην Εξ. (1.13) διαδοχικά με τα τυχαία ανύσματα bra $\langle\mu',1|$ και $\langle\mu',2|$, καταλήγουμε στο σύστημα εξισώσεων Ισχυρής Δέσμευσης

$$\boxed{E\Lambda_\mu=E^{\mu,1}\Lambda_\mu+t^{\mu,1;\mu,2}\Xi_\mu+t^{\mu-1,1;\mu,1}\Lambda_{\mu-1}+t^{\mu,1;\mu+1,1}\Lambda_{\mu+1}+t^{\mu-1,2;\mu,1}\Xi_{\mu-1}+t^{\mu,1;\mu+1,2}\Xi_{\mu+1}}, \tag{1.14α′}$$

$$\boxed{E\Xi_\mu=E^{\mu,2}\Xi_\mu+t^{\mu,2;\mu,1}\Lambda_\mu+t^{\mu-1,2;\mu,2}\Xi_{\mu-1}+t^{\mu,2;\mu+1,2}\Xi_{\mu+1}+t^{\mu-1,1;\mu,2}\Lambda_{\mu-1}+t^{\mu,2;\mu+1,1}\Lambda_{\mu+1}}, \tag{1.14β′}$$

όπου $\mu=1,2,\ldots,N$ και παραλείψαμε τους δείκτες b από τις παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης χάριν ευκολίας. Η επίλυση του συστήματος εξισώσεων (1.14) ισοδυναμεί με την εύρεση των ιδιοτιμών και των ιδιοανυσμάτων του πίνακα της χαμιλτονιανής, H, ο οποίος έχει τη μορφή

$$H=\begin{bmatrix} E^{1,1} & t^{1,1;1,2} & t^{1,1;2,1} & t^{1,1;2,2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots\\ t^{1,2;1,1} & E^{1,2} & t^{1,2;2,1} & t^{1,2,2,2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots\\ t^{2,1;1,1} & t^{2,1;1,2} & E^{2,1} & t^{2,1;2,2} & t^{2,1;3,1} & t^{2,1;3,2} & 0 & 0 & \cdots\\ t^{2,2;1,1} & t^{2,2;1,2} & t^{2,2;2,1} & E^{2,2} & t^{2,2;3,1} & t^{2,2;3,2} & 0 & 0 & \cdots\\ 0 & 0 & t^{3,1,2,1} & t^{3,1;2,2} & E^{3,1} & t^{3,1;3,2} & t^{3,1;4,1} & t^{3,1;4,1} & \cdots\\ 0 & 0 & t^{3,2,2,1} & t^{3,2;2,2} & t^{3,2;3,1} & E^{3,2} & t^{3,2;4,1} & t^{3,2;4,2} & \cdots\\ 0 & 0 & 0 & 0 & t^{4,1;3,1} & t^{4,1;3,2} & E^{4,1} & t^{4,1;4,2} & \cdots\\ 0 & 0 & 0 & 0 & t^{4,2;3,1} & t^{4,2;3,2} & t^{4,2;1,1} & E^{4,2} & \cdots\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \tag{1.15}$$

Ο Πίνακας της Εξ. (1.15) μπορεί να γραφεί απλούστερα χρησιμοποιώντας τους

δείκτες $\beta = \beta(\mu, \sigma)$ των βάσεων, σύμφωνα με την Εξ. (1.2)

$$H = \begin{bmatrix} E^{b(1)} & t^{b(1,2)} & t^{b(1,3)} & t^{b(1,4)} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t^{b(2,1)} & E^{b(2)} & t^{b(2,3)} & t^{b(2,4)} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t^{b(3,1)} & t^{b(3,2)} & E^{b(3)} & t^{b(3,4)} & t^{b(3,5)} & t^{b(3,6)} & 0 & 0 & \dots \\ t^{b(4,1)} & t^{b(4,2)} & t^{b(4,3)} & E^{b(4)} & t^{b(4,5)} & t^{b(4,6)} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t^{b(5,3)} & t^{b(5,4)} & E^{b(5)} & t^{b(5,6)} & t^{b(5,7)} & t^{b(5,8)} & \dots \\ 0 & 0 & t^{b(6,3)} & t^{b(6,4)} & t^{b(6,5)} & E^{b(6)} & t^{b(6,7)} & t^{b(6,8)} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t^{b(7,5)} & t^{b(7,6)} & E^{b(7)} & t^{b(7,8)} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t^{b(8,5)} & t^{b(8,6)} & t^{b(8,7)} & E^{b(8)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \tag{1.16}$$

Με άλλα λόγια, το πρόβλημα ανάγεται στο πρόβλημα ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων της Εξ. (1.9)

$$\boxed{H\ \Gamma = E\ \Gamma},$$

όπου

$$\Gamma = \begin{bmatrix} \Lambda_1 \\ \Xi_1 \\ \Lambda_2 \\ \Xi_2 \\ \vdots \\ \Lambda_\mu \\ \Xi_\mu \\ \vdots \\ \Lambda_N \\ \Xi_N \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \Gamma_3 \\ \Gamma_4 \\ \vdots \\ \Gamma_\beta \\ \Gamma_{\beta+1} \\ \vdots \\ \Gamma_{2N-1} \\ \Gamma_N \end{bmatrix}. \tag{1.17}$$

Ο πίνακας της χαμιλτονιανής της Εξ. (1.16) είναι ένας συμμετρικός επταδιαγώνιος τετραγωνικός πίνακας διαστάσεων $2N \times 2N$, τις ιδιότητες του οποίου για τις υπό μελέτη περιπτώσεις πολυμερών (πολυμερή τύπου α', β, και γ') εξετάζουμε στο Κεφάλαιο 3. Προφανώς, η πιθανότητα κατάληψης μιας ιδιοκατάστασης της β-στής βάσης είναι $|\Gamma_\beta|^2$. Οι τιμές των παραμέτρων $E^{b(\mu,\sigma)}$ και $t^{b(\mu,\sigma;\mu'\sigma')}$ λαμβάνονται από τους Πίνακες 1.3, 1.4, 1.5 και 1.6.

1.2.1 Ιδιοφάσματα

Όπως είδαμε παραπάνω, η εύρεση των ενεργειακών ιδιοτιμών HOMO/LUMO ενός πολυμερούς DNA δίνεται από την Εξ. (1.9), όπου οι πίνακες H και Γ δίνονται από τις Εξ. (1.8) και (1.10), αντίστοιχα, για την προσέγγιση (I) ή από τις

Εξ. (1.16) και (1.17), αντίστοιχα, για την προσέγγιση (II). Η Εξ. (1.9) επιλύεται αριθμητικά, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχουν και αναλυτικές λύσεις. Στα Κεφάλαια 2 και 3 προσδιορίζονται αριθμητικά και αναλυτικά (όπου είναι δυνατόν) οι ενεργειακές ιδιοτιμές των πολυμερών τύπου α', β' και γ' για τις προσεγγίσεις (I) και (II) και παρουσιάζονται τα φάσματα ιδιοτιμών ή **ιδιοφάσματα** τους μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών ($N = 30$).

1.2.2 Πυκνότητες Καταστάσεων

Ο προσδιορισμός του ενεργειακού φάσματος ενός τμήματος DNA για οποιοδήποτε N επιτρέπει τον προσδιορισμό της **πυκνότητας καταστάσεων** (density of states, DOS) του. Μεγαλώνοντας το πολυμερές DNA ($N \gg$), όπως και κάθε σύστημα, οι ενεργειακές του στάθμες εκφυλίζονται σταδιακά σε ενεργειακές ζώνες. Η πυκνότητα καταστάσεων ορίζεται ως ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων που μπορούν να καταληφθούν ανά μια στοιχειώδη ενεργειακή περιοχή πλάτους dE. Στα Κεφάλαια 2 και 3 προσδιορίζονται αριθμητικά οι πυκνότητες καταστάσεων HOMO/LUMO των πολυμερών τύπου α', β' και γ' για τις προσεγγίσεις (I) και (II). Στο Παράρτημα A΄ περιγράφεται ο αναλυτικός υπολογισμός της πυκνότητας καταστάσεων των απλούστερων περιπτώσεων πολυμερών (τύπου α') στα πλαίσια της προσέγγισης (I), με τη χρήση των περιοδικών συνοριακών συνθηκών Born-von Karman και του θεωρήματος Bloch.

1.2.3 Ισοδύναμα Πολυμερή

Έστω το πολυμερές YXYX... σύμφωνα με τον συμβολισμό που ακολουθούμε [Εξ. (1.1)] και έστω $\hat{H}_{\mathrm{YXYX...}}$ η χαμιλτονιανή που περιγράφει την ενεργειακή του κατάσταση. Ονομάζουμε **ισοδύναμο** πολυμερές [equiv(YXYX...)] το πολυμερές που προκύπτει από την περιστροφή κατά γωνία π του πολυμερούς YXYX... γύρω από τον άξονά της διπλής έλικας και την επιπλέον περιστροφή του κατά γωνία π γύρω από τον μεσοκάθετο άξονα της διπλής έλικας. Αυτό σχηματικά σημαίνει ότι

$$\mathrm{equiv(YXYX...)} = \begin{cases} \mathrm{X}_{\sigma.}\mathrm{Y}_{\sigma.}\mathrm{X}_{\sigma.}\mathrm{Y}_{\sigma.}\ldots, & \text{για άρτιο } N \\ \mathrm{Y}_{\sigma.}\mathrm{X}_{\sigma.}\mathrm{Y}_{\sigma.}\mathrm{X}_{\sigma.}\ldots, & \text{για περιττό } N \end{cases}, \tag{1.18}$$

ή, χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό που ακολουθείται στα επόμενα κεφάλαια,

$$\mathrm{YXYX...} \equiv \begin{cases} \mathrm{X}_{\sigma.}\mathrm{Y}_{\sigma.}\mathrm{X}_{\sigma.}\mathrm{Y}_{\sigma.}\ldots, & \text{για άρτιο } N \\ \mathrm{Y}_{\sigma.}\mathrm{X}_{\sigma.}\mathrm{Y}_{\sigma.}\mathrm{X}_{\sigma.}\ldots, & \text{για περιττό } N \end{cases}. \tag{1.19}$$

Ο πίνακας της χαμιλτονιανής του ισοδύναμου πολυμερούς, $H_{\text{equiv(YXYX...)}}$, προκύπτει από την ανάκλαση του πίνακα $H_{\text{YXYX...}}$ στην **κύρια αντιδιαγώνιό** του. Κύρια αντιδιαγώνιος ενός τετραγωνικού πίνακα είναι το σύνολο των στοιχείων του που έχουν δείκτες i, j τέτοιους, ώστε $i+j = MD+1$, όπου MD είναι η διάσταση του πίνακα.

Έστω ο αντιδιαγώνιος μοναδιαίος πίνακας P διαστάσεων $MD \times MD$, δηλαδή ο

$$P = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \\ \vdots & \vdots & \iddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \end{bmatrix}. \tag{1.20}$$

Για τον πίνακα P εύκολα μπορούν να επαληθευθούν οι σχέσεις

$$P = P^T, \tag{1.21}$$

$$P = P^{-1}, \tag{1.22}$$

$$\det(P) = 1. \tag{1.23}$$

Ο τετραγωνικός πίνακας B^R διαστάσεων $MD \times MD$, ο οποίος προκύπτει από την ανάκλαση ενός τετραγωνικού πίνακα B ίδιων (προφανώς) διαστάσεων στην κύρια αντιδιαγώνιό του, δίνεται από το **μετασχηματισμό ομοιότητας** [29]

$$B^R = P^{-1}B^T P \overset{(1.22)}{=} PB^T P, \tag{1.24}$$

και έχει στοιχεία $\{B^R\}_{i,j} = \{B\}_{MD-j+1,MD-i+1}$.

Εφόσον οι πίνακες $H_{\text{YXYX...}}$ και $H_{\text{equiv(YXYX...)}}$ είναι ερμιτιανοί, θα ισχύει ότι $H_{\text{YXYX...}} = H^T_{\text{YXYX...}}$, $H_{\text{equiv(YXYX...)}} = H^T_{\text{equiv(YXYX...)}}$. Δεδομένου αυτού και της Εξ. (1.24), προκύπτει ότι ο πίνακας $H_{\text{equiv(YXYX...)}}$ δίνεται από το μετασχηματισμό ομοιότητας

$$\boxed{H_{\text{equiv(YXYX...)}} = PH_{\text{YXYX...}}P}, \tag{1.25}$$

και έχει στοιχεία $\{H_{\text{equiv(YXYX...)}}\}_{i,j} = \{H_{\text{YXYX...}}\}_{MD-j+1,MD-i+1}$. Με άλλα λόγια, οι πίνακες $H_{\text{YXYX...}}$ και $H_{\text{equiv(YXYX...)}}$ είναι **όμοιοι**. Από την Εξ. (1.25) προκύπτει ότι

$$\det(H_{\text{equiv(YXYX...)}}) = \det(PH_{\text{YXYX...}}P) = \det(P)\det(H_{\text{YXYX...}})\det(P) \overset{(1.23)}{\Rightarrow}$$
$$\det(H_{\text{equiv(YXYX...)}}) = \det(H_{\text{YXYX...}}) \tag{1.26}$$

Άρα

$$\det(H_{\text{equiv(YXYX...)}} - EI) = \det(PH_{\text{YXYX...}}P - EIPP) =$$
$$\det[P(H_{\text{YXYX...}} - EI)P] = \det(P)\det(H_{\text{YXYX...}} - EI)\det(P) \overset{(1.23)}{\Rightarrow}$$
$$\boxed{\det(H_{\text{equiv(YXYX...)}} - EI) = \det(H_{\text{YXYX...}} - EI)}, \tag{1.27}$$

όπου I είναι ο μοναδιαίος πίνακας διαστάσεων $MD \times MD$. Συνεπώς, οι πίνακες των ισοδύναμων πολυμερών έχουν το **ίδιο χαρακτηριστικό πολυώνυμο**, άρα και το **ίδιο σύνολο ενεργειακών ιδιοτιμών**.

Επίσης, όσον αφορά τα ιδιοανύσματα των ισοδύναμων πολυμερών, από την Εξ. (1.25) προκύπτει ότι

$$\begin{aligned} H_{\text{equiv(YXYX...)}}\Gamma_{\text{equiv(YXYX...)}} &= E\Gamma_{\text{equiv(YXYX...)}} \Rightarrow \\ PH_{\text{YXYX...}}P\Gamma_{\text{equiv(YXYX...)}} &= E\Gamma_{\text{equiv(YXYX...)}} \overset{(1.22)}{\Rightarrow} \\ H_{\text{YXYX...}}P\Gamma_{\text{equiv(YXYX...)}} &= EP\Gamma_{\text{equiv(YXYX...)}} \Rightarrow \\ H_{\text{YXYX...}}\Gamma_{\text{YXYX...}} &= E\Gamma_{\text{YXYX...}}, \end{aligned} \tag{1.28}$$

όπου

$$\boxed{\Gamma_{\text{YXYX...}} = P\Gamma_{\text{equiv(YXYX...)}}}. \tag{1.29}$$

Στις μελετώμενες περιπτώσεις, για αμφότερες τις προσεγγίσεις, ισοδύναμα είναι τα πολυμερή

- τύπου α',
- τύπου β' με περιττό N και
- τύπου γ'

με πίνακες χαμιλτονιανών που αποτελούνται από το **ίδιο σύνολο παραμέτρων ισχυρής δέσμευσης, με κάθε παράμετρο να εμφανίζεται τον ίδιο αριθμό φορών**[1]. Ένα παράδειγμα ισοδύναμων πολυμερών είναι το εξής: για άρτιο N, ισχύει ότι ACAC... $\equiv$ GTGT..., ενώ για περιττό N, ACAC... $\equiv$ TGTG.... Συνεπώς, αν γνωρίζουμε το ιδιοφάσμα του πολυμερούς ACAC... για άρτια και περιττά N, από την Εξ. (1.27) γνωρίζουμε ταυτόχρονα το ιδιοφάσμα του πολυμερών GTGT... για άρτια N και TGTG... για περιττά N. Το ίδιο ισχύει προφανώς και για τις πυκνότητες καταστάσεων.

[1]Σημειώνεται ότι τα πολυμερή τύπου β' με άρτιο N, τα οποία πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις, δεν είναι ισοδύναμα αλλά *ταυτόσημα*, καθώς η ανάκλαση του πίνακα της χαμιλτονιανής τους στην κύρια αντιδιαγώνιό του οδηγεί στον ίδιο ακριβώς πίνακα.

1.3 Χρονοεξαρτώμενο Πρόβλημα

Στα πλαίσια της προσέγγισης (I), η κυματοσυνάρτηση HOMO/LUMO ολόκληρου του πολυμερούς DNA, $|\mathrm{DNA}(t)\rangle$, μπορεί να γραφεί ως ανάπτυγμα των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσεων $|\mu\rangle$ με χρονεξαρτώμενους συντελεστές

$$|\mathrm{DNA}(t)\rangle = \sum_{\mu=1}^{N} A_\mu(t)\,|\mu\rangle\,. \tag{1.30}$$

$|A_\mu(t)|^2$ είναι η πιθανότητα εύρεσης μιας επιπλέον οπής/ηλεκτρονίου στο ζεύγος βάσεων μ τη χρονική στιγμή t, ενώ η χαμιλτονιανή του πολυμερούς δίνεται από την Εξ. (1.3). Αντικαθιστώντας τις Εξ. (1.3) και (1.30) στη χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinder

$$\boxed{\hat{H}\,|\mathrm{DNA}(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,|\mathrm{DNA}(t)\rangle} \tag{1.31}$$

και εκτελώντας αντίστοιχους υπολογισμούς με αυτούς της Ενότητας 1.2, καταλήγουμε στο σύστημα πεπλεγμένων διαφορικών εξισώσεων Ισχυρής Δέσμευσης $1^{\eta\varsigma}$ τάξης

$$\boxed{i\hbar\frac{dA_\mu}{dt} = E^\mu A_\mu + t^{\mu,\mu-1}A_{\mu-1} + t^{\mu,\mu+1}A_{\mu+1}}. \tag{1.32}$$

Στα πλαίσια της προσέγγισης (II), η κυματοσυνάρτηση HOMO/LUMO ολόκληρου του πολυμερούς DNA, $|\mathrm{DNA}(t)\rangle$, μπορεί να γραφεί ως ανάπτυγμα των κυματοσυναρτήσεων των βάσεων $|\mu\rangle$ με χρονεξαρτώμενους συντελεστές

$$|\mathrm{DNA}(t)\rangle = \sum_{\mu=1}^{N}\big(A_\mu(t)\,|\mu,1\rangle + B_\mu(t)\,|\mu,2\rangle\,\big). \tag{1.33}$$

$|A_\mu(t)|^2$ και $|B_\mu(t)|^2$ είναι οι πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ηλεκτρονίου στις μ-στές βάσεις του κλώνου 1 και 2, αντίστοιχα, τη χρονική στιγμή t, ενώ η χαμιλτονιανή του πολυμερούς δίνεται από την Εξ. (1.11). Αντικαθιστώντας τις Εξ. (1.11) και (1.33) στη χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinder (1.31) και εκτελώντας αντίστοιχους υπολογισμούς με αυτούς της Ενότητας 1.2, καταλήγουμε στο σύστημα πεπλεγμένων διαφορικών εξισώσεων Ισχυρής Δέσμευσης $1^{\eta\varsigma}$ τάξης

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial A_\mu(t)}{\partial t} = E^{\mu,1}A_\mu + t^{\mu,1;\mu,2}B_\mu + t^{\mu-1,1;\mu,1}A_{\mu-1} + t^{\mu,1;\mu+1,1}A_{\mu+1} + t^{\mu-1,2;\mu,1}B_{\mu-1} + t^{\mu,1;\mu+1,2}B_{\mu+1}}, \tag{1.34α΄}$$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial B_\mu(t)}{\partial t} = E^{\mu,2}B_\mu + t^{\mu,2;\mu,1}A_\mu + t^{\mu-1,2;\mu,2}B_{\mu-1} + t^{\mu,2;\mu+1,2}B_{\mu+1} + t^{\mu-1,1;\mu,2}A_{\mu-1} + t^{\mu,2;\mu+1,1}A_{\mu+1}}. \tag{1.34β'}$$

Τα συστήματα εξισώσεων Ισχυρής Δέσμευσης (1.32) και (1.34) είναι ισοδύναμα με τη διαφορική εξίσωση $1^{\eta\varsigma}$ τάξης πινάκων

$$\dot{X}(t) = \tilde{H}X(t), \tag{1.35}$$

όπου

$$\tilde{H} = -\frac{i}{\hbar}H, \tag{1.36}$$

με τον πίνακα H της χαμιλτονιανής του πολυμερούς να δίνεται από την Εξ. (1.8) για την προσέγγιση (I) ή από την Εξ. (1.16) για την προσέγγιση (II) και

$$X(t) = \begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix} \quad \text{(I)} \quad \text{ή} \quad X(t) = \begin{bmatrix} A_1(t) \\ B_1(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \\ B_N(t) \end{bmatrix} \quad \text{(II)}. \tag{1.37}$$

Η Εξ. (1.35) μπορεί να επιλυθεί με τη μέθοδο των **ιδιοτιμών**. Αναζητούμε λύσεις της μορφής

$$X(t) = \Gamma e^{\tilde{E}t} \Rightarrow \dot{X}(t) = \tilde{E}\Gamma e^{\tilde{E}t}. \tag{1.38}$$

Συνεπώς, η Εξ. (1.35) γίνεται

$$\tilde{H}\Gamma = \tilde{E}\Gamma, \tag{1.39}$$

ή

$$\boxed{H\Gamma = E\Gamma}, \tag{1.40}$$

όπου

$$\tilde{E} = -\frac{i}{\hbar}E. \tag{1.41}$$

Η Εξ. (1.40) είναι η ίδια με την Εξ. (1.9). H είναι ο τετραγωνικός πίνακας της χαμιλτονιανής διαστάσεων $MD \times MD$ του πολυμερούς [$MD = N$ για την προσέγγιση (I) και $MD = 2N$ για την προσέγγιση (II)] και Γ είναι τα γραμμικά ανεξάρτητα ιδιοανύσματα που δίνονται από την Εξ. (1.10) για την προσέγγιση (I) και από την Εξ. (1.17) για την προσέγγιση (II). Οι πίνακες H είναι πραγματικοί και συμμετρικοί, συνεπώς όλες οι ιδιοτιμές E είναι πραγματικές, όλα τα ιδιοανύσματα Γ είναι ορθογώνια μεταξύ τους και επιπλέον όλα

τα ιδιοανύσματα μπορούν να επιλεγούν να είναι πραγματικά. Έχοντας προσδιορίσει τις ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα της χαμιλτονιανής του πολυμερούς, καταλήγουμε στη γενική λύση του προβλήματος της Εξ. (1.35)

$$\boxed{X(t) = \sum_{k=1}^{MD} c_k \Gamma_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}}, \tag{1.42}$$

όπου E_k είναι η k-στή ενεργειακή ιδιοτιμή της χαμιλτονιανής (θεωρούμε τη διάταξη $E_1 < E_2 < \cdots < E_{MD}$), Γ_k το αντίστοιχο ιδιοάνυσμα και οι συντελεστές c_k προσδιορίζονται από τις αρχικές συνθήκες του προβλήματος.

Οι αρχικές συνθήκες που εφαρμόζονται σε αυτήν την εργασία είναι

$$\boxed{X(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{(I)} \quad \text{ή} \quad X(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ B_1(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \\ B_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ ή } \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{(II)}}. \tag{1.43}$$

Με άλλα λόγια, στην προσέγγιση (I) ο επιπλέον φορέας τοποθετείται στο πρώτο μονομερές, ενώ στην προσεγγιση (II) τοποθετείται σε καθεμιά από τις βάσεις του πρώτου μονομερούς. Αν ορίσουμε τον πίνακα V των ιδιοανυσμάτων του πίνακα της χαμιλτονιανής H

$$V = \begin{bmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} & \dots & \Gamma_{1k} & \dots & \Gamma_{1MD} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} & \dots & \Gamma_{2k} & \dots & \Gamma_{2MD} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \\ \Gamma_{i1} & \Gamma_{i2} & \dots & \Gamma_{ik} & \dots & \Gamma_{iMD} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \\ \Gamma_{MD1} & \Gamma_{MD2} & \dots & \Gamma_{MDk} & \dots & \Gamma_{MD\,MD} \end{bmatrix}, \tag{1.44}$$

όπου Γ_{ik} είναι το i-στό στοιχείο του k-στού ιδιοανύσματος, τότε ο πίνακας c των συντελεστών $c_k, k = 1, 2, \dots, MD$, δηλαδή ο

$$c = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_k \\ \vdots \\ c_{MD} \end{bmatrix} \tag{1.45}$$

θα προσδιορίζεται από την εξίσωση

$$c = V^{-1}X(0). \tag{1.46}$$

Χρησιμοποιώντας την ιδιότητα των πινάκων των ιδιοανυσμάτων που προκύπτουν από τη διαγωνοποίηση συμμετρικών πινάκων

$$V^{-1} = V^T \tag{1.47}$$

και επιστρατεύοντας τις αρχικές συνθήκες που δίνονται από την Εξ. (1.43), καταλήγουμε ότι οι συντελεστές c_k θα δίνονται από τον πίνακα

$$\boxed{c = \begin{bmatrix} \Gamma_{11} \\ \Gamma_{12} \\ \vdots \\ \Gamma_{1k} \\ \vdots \\ \Gamma_{1N} \end{bmatrix} \quad \text{(I)} \quad \text{ή} \quad c = \begin{bmatrix} \Gamma_{11} \\ \Gamma_{12} \\ \vdots \\ \Gamma_{1k} \\ \vdots \\ \Gamma_{1\,2N} \end{bmatrix} \text{ ή } \begin{bmatrix} \Gamma_{21} \\ \Gamma_{22} \\ \vdots \\ \Gamma_{2k} \\ \vdots \\ \Gamma_{2\,2N} \end{bmatrix} \quad \text{(II)}}. \tag{1.48}$$

Στην παρούσα εργασία μελετάται η χωροχρονική εξέλιξη ενός επιπλέον φορέα (οπής, η οποία υποθέτουμε ότι μεταφέρεται μέσω των καταστάσεων HOMO, ή ηλεκτρονίου, το οποίο υποθέτουμε ότι μεταφέρεται μέσω των καταστάσεων LUMO) στα πολυμερή τύπου α, β' και γ'. Οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμευσης που χρησιμοποιούνται για την εύρεση των ενεργειακών ιδιοτιμών E_k των πολυμερών λαμβάνονται από τους Πίνακες 1.1 και 1.2 για την προσέγγιση (I) και από τους Πίνακες 1.3, 1.4, 1.5 και 1.6 για την προσέγγιση (II). Όσον αφορά τις οπές, εφόσον στο χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα οι καταστάσεις HOMO θεωρούνται μη κατειλημμένες, οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμευσης για τις καταστάσεις αυτές λαμβάνονται με αντίθετο πρόσημο από αυτό των προαναφερθέντων Πινάκων. Από τη λύση της Εξ. (1.42) για κάποια δεδομένη αρχική συνθήκη [εδώ χρησιμοποιούνται οι συνθήκες της Εξ. (1.43)] μπορούμε να προσδιορίσουμε χρήσιμα μεγέθη που περιγράφουν τη μεταφορά φορτίου, όπως η χρονική εξέλιξη της πιθανότητας εύρεσης του επιπλέον φορέα σε μια θέση [μονομερές για την προσέγγιση (I), βάση για την προσέγγιση (II)], τη μέση (χρονικά) τιμή της πιθανότητας αυτής, τις περιόδους και τις συχνότητες μεταφοράς φορτίου, τα φάσματα Fourier των συχνοτήτων και τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς του επιπλέον φορέα από μια θέση σε μια άλλη.

1.3.1 Χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μια θέση- Μέσες (χρονικά) πιθανότητες

Όπως αναφέρθηκε ήδη, η πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μια θέση ενός πολυμερούς είναι $|A_\mu(t)|^2$ για την προσέγγιση (I) και $|A_\mu(t)|^2$ ή $|B_\mu(t)|^2$ για την προσέγγιση (II), με $\mu = 1, 2, \ldots, N$. Στη συνέχεια θα χρησιμοποιήσουμε το γενικεύμενο συμβολισμό $C_i(t)$, αντί των $A_\mu(t)$ (I) και $A_\mu(t)$ ή $B_\mu(t)$ (II), όπου $i = 1, 2, \ldots, MD$. Δηλαδή, η Εξ. (1.37) μπορεί να γραφτεί γενικευμένα

$$X(t) = \begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_{MD}(t) \end{bmatrix} \tag{1.49}$$

και η Εξ (1.42)

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_i(t) \\ \vdots \\ C_{MD}(t) \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^{MD} c_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \begin{bmatrix} \Gamma_{1k} \\ \Gamma_{2k} \\ \vdots \\ \Gamma_{ik} \\ \vdots \\ \Gamma_{MDk} \end{bmatrix}. \tag{1.50}$$

Συνεπώς, η **πιθανότητα εύρεσης του επιπλέον φορέα** στην i-στή θέση ενός πολυμερούς θα είναι

$$|C_i(t)|^2 = \left| \sum_{k=1}^{MD} c_k \Gamma_{ik} e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \right|^2 \Rightarrow$$

$$|C_i(t)|^2 = \sum_{k=1}^{MD} \sum_{k'=1}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik} \Gamma_{ik'} e^{\frac{i}{\hbar}E_k t} e^{-\frac{i}{\hbar}E_{k'} t} \Rightarrow$$

$$|C_i(t)|^2 = \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2 + \sum_{k=1}^{MD} \sum_{\substack{k'=1 \\ k' \neq k}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik} \Gamma_{ik'} e^{\left[\frac{i}{\hbar}(E_k - E_{k'})t\right]} \Rightarrow$$

$$|C_i(t)|^2 = \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2 + 2 \sum_{k=1}^{MD} \sum_{\substack{k'=1 \\ k > k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik} \Gamma_{ik'} \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t \right). \tag{1.51}$$

Δεδομένης της Εξ. (1.51), η πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε θέση ενος πολυμερούς δίνεται από τη σχέση

$$\boxed{\begin{bmatrix} |C_1(t)|^2 \\ \\ |C_2(t)|^2 \\ \vdots \\ |C_i(t)|^2 \\ \vdots \\ |C_{MD}(t)|^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{1k}^2 + 2\sum_{k=1}^{MD}\sum_{\substack{k'=1\\k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{1k}\Gamma_{1k'} \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right) \\ \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{2k}^2 + 2\sum_{k=1}^{MD}\sum_{\substack{k'=1\\k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{2k}\Gamma_{2k'} \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right) \\ \vdots \\ \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2 + 2\sum_{k=1}^{MD}\sum_{\substack{k'=1\\k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik}\Gamma_{ik'} \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right) \\ \vdots \\ \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{MDk}^2 + 2\sum_{k=1}^{MD}\sum_{\substack{k'=1\\k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{MDk}\Gamma_{MDk'} \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right) \end{bmatrix}}. \tag{1.52}$$

Όπως φαίνεται από την Εξ. (1.52), οι συναρτήσεις $|C_i(t)|^2$, $i = 1, 2, \ldots, MD$, είναι φραγμένες, καθώς αποτελούν αθροίσματα συνημιτόνων. Συνεπώς, η τιμή των **μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων** εύρεσης του επιπλέον φορέα σε μια θέση θα συγκλίνει σε μεγάλα χρονικά διαστήματα. Η μέση τιμή της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στη θέση i σε ένα χρονικό διάστημα $\mathcal{T}$ δίνεται από τη σχέση:

$$\left\langle |C_i(t)|^2 \right\rangle = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} |C_i(t)|^2 dt. \tag{1.53}$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. (1.51) στην Εξ. (1.53), παίρνουμε

$$\left\langle |C_i(t)|^2 \right\rangle = \frac{1}{\mathcal{T}} \left[\sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2 \int_0^{\mathcal{T}} dt + 2\sum_{k=1}^{MD}\sum_{\substack{k'=1\\k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik}\Gamma_{ik'} \int_0^{\mathcal{T}} dt \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right) \right] \Rightarrow$$

$$\left\langle |C_i(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2 + 2\sum_{k=1}^{MD}\sum_{\substack{k'=1\\k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik}\Gamma_{ik'} \frac{\sin\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar}\mathcal{T}\right)}{\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar}\mathcal{T}}. \tag{1.54}$$

Από την Εξ. (1.54) συμπεραίνουμε ότι, στο όριο που $\mathcal{T} \to \infty$, ο δεύτερος όρος του δεξιού μέλους θα μηδενίζεται. Συνεπώς, η (μέση χρονικά) πιθανότητα

εύρεσης του φορέα στη θέση i θα είναι

$$\boxed{\left\langle |C_i(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2} \tag{1.55}$$

Τα αποτελέσματα των αριθμητικών μας υπολογισμών για τις μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ηλεκτρονίου σε μια θέση των πολυμερών τύπου α', β' και γ' παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 2 για την προσέγγιση (I) και στο Κεφάλαιο 3 για την προσέγγιση (II).

1.3.2 Περίοδοι και συχνότητες μεταφοράς φορτίου - Φάσματα Fourier

Από τη μορφή των συναρτήσεων της χρονικής εξέλιξης των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μια θέση, $|C_i(t)|^2$, $i = 1, 2, 3, \ldots, MD$, όπως αυτές φαίνονται στην Εξ. (1.52), προκύπτει ότι οι περίοδοι ή οι συχνότητες που εμπλέκονται στη μεταφορά φορτίου κατά μήκος ενός πολυμερούς που αποτελείται από MD θέσεις δίνονται γενικά από τις σχέσεις

$$T_{kk'} = \frac{h}{E_k - E_{k'}}, \forall k > k', \tag{1.56}$$

και

$$f_{kk'} = \frac{E_k - E_{k'}}{h}, \forall k > k', \tag{1.57}$$

αντίστοιχα. Συνεπώς, μέσω του αναλυτικού ή αριθμητικού προσδιορισμού του ιδιοφάσματος ενός δεδομένου πολυμερούς, μπορούν ταυτόχρονα να προσδιοριστούν και οι περίοδοι ή οι συχνότητες της μεταφοράς ενός επιπλέον φορέα. Σημειώνεται ξανά ότι για τις καταστάσεις HOMO, για τις οποίες το χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα αφορά τη μεταφορά οπών, οι ιδιοτιμές E_k και $E_{k'}$ που υπεισέρχονται στις Εξ. (1.56) και (1.57) έχουν αντίθετο πρόσημο από αυτό που παρουσιάζεται στα ιδιοφάσματα. Επίσης, σημειώνεται ότι από τις Εξ. (1.56) και (1.57) προκύπτει πως τα ισοδύναμα πολυμερή έχουν το ίδιο σύνολο διαφορετικών περιόδων ή συχνοτήτων, εφόσον έχουν το ίδιο σύνολο ιδιοτιμών [Εξ. (1.27)].

Αν M είναι ο αριθμός των διακριτών ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής ενός δεδομένου πολυμερούς, τότε το πλήθος των διαφορετικών περιόδων ή συχνοτήτων που εμπλέκονται στη μεταφορά φορτίου γενικά είναι

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

Προφανώς, αν δεν υπάρχουν ενεργειακοί εκφυλισμοί (πράγμα που βλέπουμε στη συνέχεια ότι ισχύει σε όλες τις υπό μελέτη περιπτώσεις πολυμερών), ισχύει ότι $M = MD$. Επίσης, αν οι ιδιοτιμές είναι συμμετρικές ως προς κάποια κεντρική τιμή, τότε το πλήθος των διαφορετικών περιόδων ή συχνοτήτων μειώνεται (παρουσιάζονται εκφυλισμοί στις περιόδους). Συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή το πλήθος των διαφορετικών περιόδων ή συχνοτήτων είναι $\mathcal{S} = \frac{M^2}{4}$, για άρτια N και $\mathcal{S} = \frac{M^2-1}{4}$ για περιττά N.

Του κυρίαρχο συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς φορτίου μπορεί να προσδιοριστεί μέσω του **μετασχηματισμού Fourier** των συναρτήσεων χρονικής εξέλιξης των πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα σε μια θέση, $|C_i(t)|^2$, $i = 1, 2, \ldots, MD$ [Εξ. (1.52)]. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον προσδιορισμό των **συντελεστών Fourier** (και άρα των πλατών που αντιστοιχούν σε κάθε συχνότητα) και συνεπώς δείχνει ποιες από αυτές κυριαρχούν κατά τη μεταφορά του φορέα.

Όπως φαίνεται από τις Εξ. (1.52), οι συναρτήσεις $|C_i(t)|^2$, $i = 1, 2, 3, \ldots, MD$, είναι αθροίσματα σταθερών όρων και περιοδικών συναρτήσεων. Ωστόσο, **το άθροισμα περιοδικών συναρτήσεων δεν είναι αναγκαστικά μια περιοδική συνάρτηση**. Είναι περιοδική αν και μόνο αν ο λόγος μεταξύ των ελάχιστων περιόδων των προστιθέμενων συναρτήσεων (στην περίπτωσή μας, απλώς ο λόγος μεταξύ των περιόδων των συνημιτόνων) είναι ένας **ρητός** αριθμός. Ωστόσο, έχουμε δείξει στο παρελθόν [20–23] ότι στην προσέγγιση (I), για τα τριμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή και για $N > 3$ (τετραμερή, κ.ο.κ.), οι λόγοι μεταξύ των περιόδων των συνημιτόνων είναι εξαιρετικά απίθανο να είναι ρητοί αριθμοί. Το ίδιο ισχύει και για την προσέγγιση (II) για $N > 1$ (διμερή, τριμερή κ.ο.κ.) [26, 27]. Συνεπώς, μια ορθή αντιμετώπιση του προβλήματος απαιτεί τη μεταχείριση των συναρτήσεων $|C_i(t)|^2$, $i = 1, 2, 3, \ldots, MD$, ως εν γένει μη περιοδικών. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η διαδικασία μετασχηματισμού Fourier των συναρτήσεων $|C_i(t)|^2$.

Έστω μια μη περιοδική συνάρτηση, $x(t)$ με πεδίο ορισμού $|t| < T/2$, όπως, για παράδειγμα, ένα μη περιοδικό σήμα που διαρκεί χρόνο T. Ορίζουμε την περιοδική συνάρτηση $\tilde{x}(t)$ που είναι τέτοια, ώστε

$$\tilde{x}(t) = \begin{cases} x(t), & \forall t : |t| < \frac{T}{2} \\ \tilde{x}(t) = \tilde{x}(t+T) \end{cases} . \tag{1.59}$$

Με άλλα λόγια, η συνάρτηση $\tilde{x}(t)$ είναι η περιοδική επανάληψη της $x(t)$ με περίοδο T. Εφόσον η $\tilde{x}(t)$ είναι περιοδική, μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά

Fourier

$$\tilde{x}(t) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} a_l e^{il\omega_0 t}, \tag{1.60}$$

όπου $\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$ και

$$a_l = \frac{1}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \tilde{x}(t) e^{-il\omega_0 t} dt. \tag{1.61}$$

Αντικαθιστώντας την $\tilde{x}(t)$ στην Εξ. (1.61) και λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιότητες της Εξ. (1.59), έχουμε

$$a_l = \frac{1}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} x(t) e^{-il\omega_0 t} dt = \frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-il\omega_0 t} dt,$$

εφόσον ισχύει ότι $x(t) = 0, \forall t \notin (-T/2, T/2)$. Ορίζουμε τη συνάρτηση $\mathcal{F}(\omega)$ να είναι τέτοια, ώστε

$$\boxed{\mathcal{F}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt}. \tag{1.62}$$

Συνεπώς,

$$a_l = \frac{1}{T}\mathcal{F}(l\omega_0). \tag{1.63}$$

Αντικαθιστούμε την Εξ. (1.63) στην Εξ. (1.60) και καταλήγουμε ότι

$$\tilde{x}(t) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{1}{T}\mathcal{F}(l\omega_0) e^{il\omega_0 t} \Rightarrow$$

$$\tilde{x}(t) = \frac{\omega_0}{2\pi}\sum_{l=-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(l\omega_0) e^{il\omega_0 t}. \tag{1.64}$$

Για $T \to \infty$, θα ισχύει ότι $\tilde{x}(t) \to x(t)$. Επίσης, για $T \to \infty \Rightarrow \omega_0 \to 0$, συνεπώς οι αρμονικές $l\omega_0$ βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους και μπορούν να αντικατασταθούν από μια συνεχή μεταβλητή ω. Δηλαδή, για $T \to \infty$,

$$\lim_{\omega_0 \to 0} \frac{\omega_0}{2\pi}\sum_{l=-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(l\omega_0) e^{il\omega_0 t} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(\omega) e^{i\omega t} d\omega.$$

Συνεπώς, ο **μετασχηματισμός Fourier** της μη περιοδικής συνάρτησης $x(t)$ δίνεται από τη σχέση

$$\boxed{x(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(\omega) e^{i\omega t} d\omega}, \tag{1.65}$$

με τους **συντελεστές Fourier** $\mathcal{F}(\omega)$ να δίνονται από την Εξ. (1.62). Οι παραπάνω σχέσεις μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των συχνοτήτων $f = \omega/2\pi$ ως εξής

$$\boxed{x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(f) e^{i2\pi ft} df}, \tag{1.66}$$

$$\boxed{\mathcal{F}(f) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i2\pi ft} dt}. \tag{1.67}$$

Εφαρμόζοντας την Εξ. (1.67) στις συναρτήσεις χρονικής εξέλιξης των πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα σε μια θέση, $|C_i(t)|^2$, $i = 1, 2, \ldots, MD$ [Εξ. (1.52)], υπολογίζουμε τους συντελεστές Fourier $\mathcal{F}_i(f)$, οι οποίοι προσδιορίζουν το πλάτος που αντιστοιχεί σε κάθε συχνότητα

$$\mathcal{F}_i(f) = \int_{-\infty}^{\infty} |C_i(t)|^2 e^{-i2\pi ft} dt \Rightarrow$$

$$\mathcal{F}_i(f) = \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} dt + 2 \sum_{k=1}^{MD} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik} \Gamma_{ik'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} \cos(2\pi f_{kk'} t) dt =$$

$$= \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} dt + \cancel{2} \sum_{k=1}^{MD} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik} \Gamma_{ik'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} \frac{e^{i2\pi f_{kk'} t} + e^{-i2\pi f_{kk'} t}}{\cancel{2}} dt.$$

Χρησιμοποιώντας την αναπαράσταση των των συναρτήσεων δέλτα,

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(x-x_0)t} dt, \tag{1.68}$$

και την ιδιότητα

$$\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|}, \quad \forall a \in \mathbb{R}^*, \tag{1.69}$$

καταλήγουμε στη σχέση

$$\mathcal{F}_i(f) = \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2 \delta(f) + \sum_{k=1}^{MD} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik} \Gamma_{ik'} \left[\delta(f - f_{kk'}) + \delta(f + f_{kk'}) \right]. \tag{1.70}$$

Η $\mathcal{F}_i(f)$ είναι μια άρτια συνάρτηση της μεταβλητής f, με πεδίο ορισμού το διάστημα $(-\infty, \infty)$ και **πεδίο φυσικού ενδιαφέροντος** (όπως φαίνεται και

από τον περιορισμό $k > k' \to f_{kk'} > 0$) το διάστημα $[0, \infty)$. Αυτό είναι ένα γενικό χαρακτηριστικό των συντελεστών Fourier που προκύπτουν από μετασχηματισμό **άρτιων και πραγματικών** συναρτήσεων. Στην περίπτωσή μας, ο όρος της Εξ. (1.70) που περιλαμβάνει τη συνάρτηση $\delta(f + f_{kk'})$ δεν δίνει επιπλέον πληροφορία, άρα δεν έχει φυσικό περιεχόμενο. Ωστόσο, η συμμετρία της συνάρτησης επιβάλλει να συνοδευθεί η απαλοιφή των όρων που αντιστοιχούν σε $f < 0$ με το διπλασιασμό των όρων που αντιστοιχούν σε $f > 0$. Συνεπώς, οι συντελεστές Fourier $\mathcal{F}_i(f)$ δίνονται τελικά από τη σχέση

$$\mathcal{F}_i(f) = \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^{MD} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik} \Gamma_{ik'} \delta(f - f_{kk'}). \tag{1.71}$$

Οι συχνότητες που εμπλέκονται στη μεταφορά ενός επιπλέον φορέα σε ένα δεδομένο πολυμερές καθορίζονται μονοσήμαντα από το φάσμα ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής του, $\hat{H}$ [βλ. Εξ. (1.57)]. Ωστόσο, από την Εξ. (1.71) φαίνεται ότι οι συντελεστές Fourier που αντιστοιχούν σε κάθε συχνότητα είναι διαφορετικοί σε κάθε θέση i του πολυμερούς και εξαρτώνται από τα ιδιοανύσματα της χαμιλτονιανής, Γ_k και τις αρχικές συνθήκες που επιλέγονται (δηλαδή από τους συντελεστές c_k). Το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς καθορίζεται από το απόλυτο μέγεθος των συντελεστών Fourier, $|\mathcal{F}_i(f)|$, δηλαδή από τα **πλάτη** που αντιστοιχούν σε κάθε συχνότητα. Συνεπώς, το **(μονόπλευρο) φάσμα Fourier** της πιθανότητας εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μια θέση i ενός πολυμερούς δίνεται από τη σχέση

$$\boxed{|\mathcal{F}_i(f)| = \sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^{MD} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{MD} |c_k c_{k'} \Gamma_{ik} \Gamma_{ik'}| \delta(f - f_{kk'})}. \tag{1.72}$$

Τα αποτελέσματα των αριθμητικών μας υπολογισμών για φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μια θέση των πολυμερών τύπου α', β' και γ', παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 2 για την προσέγγιση (I) και στο Κεφάλαιο 3 για την προσέγγιση (II). Τα φάσματα Fourier που παρουσιάζονται σε αυτήν την εργασία δίνουν αποτελέσματα που συμφωνούν με τα αντίστοιχα που προκύπτουν από αλγόριθμο FFT (Fast Fourier Transform), ενώ επιτρέπουν περισσότερη ακρίβεια και λεπτομέρεια.

1.3.3 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς

Ο **καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς**, $k_{i',i}$, είναι ένα μέγεθος που εκφράζει το ρυθμό διάδοσης ενός επιπλέον φορέα σε οποιαδήποτε θέση i ενός πολυμε-

ρούς, εάν αυτός έχει τοποθετηθεί αρχικά σε μια άλλη θέση i'. Λαμβάνει ταυτόχρονα υπόψη τόσο το ίδιο το ποσοστό της μεταφοράς, όπως αυτό εκφράζεται από τις μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του επιπλέον φορέα σε μια θέση, $\langle |C_i(t)|^2 \rangle$, όσο και τη χρονική κλίμακα της μεταφοράς.

Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς ορίζεται ως

$$\boxed{k_{i',i} = \frac{\langle |C_i(t)|^2 \rangle}{t_{i',i}}}, \tag{1.73}$$

όπου $\langle |C_i(t)|^2 \rangle$, $i = 1, 2, \ldots, MD$, είναι η μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε μια θέση i, όπως αυτή προσδιορίζεται από την Εξ. (1.55), και $t_{i',i}$ ο χρόνος που απαιτείται για να γίνει η πιθανότητα εύρεσης του φορέα $|C_i(t)|^2$ ίση με τη μέση της (χρονικά) τιμή, $\langle |C_i(t)|^2 \rangle$, για πρώτη φορά, δεδομένου ότι αρχικά ο φορέας τοποθετήθηκε στη θέση i'. Με άλλα λόγια, ο χρόνος $t_{i',i}$ είναι η ελάχιστη λύση της εξίσωσης

$$|C_i(t)|^2 = \langle |C_i(t)|^2 \rangle . \tag{1.74}$$

Αντικαθιστώντας τις Εξ. (1.51) και (1.55) στην Εξ. (1.74) καταλήγουμε ότι

$$\cancel{\sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2} + 2 \sum_{k=1}^{MD} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik} \Gamma_{ik'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = \cancel{\sum_{k=1}^{MD} c_k^2 \Gamma_{ik}^2} \Rightarrow$$

$$\boxed{\sum_{k=1}^{MD} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{MD} c_k c_{k'} \Gamma_{ik} \Gamma_{ik'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = 0}. \tag{1.75}$$

Ο χρόνος $t = t_{i',i}$ αντιστοιχεί στον πρώτο μηδενισμό της Εξ. (1.75). Η Εξ. (1.75) δεν επιλύεται αναλυτικά, συνεπώς μπορούν να επιλεγούν αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης. Στην περίπτωσή μας, οι χρόνοι $t_{i',i}$ προσδιορίζονται γραφικά, βάσει της αναπαράστασης των πιθανοτήτων $|C_i(t)|^2$ που προκύπτουν από την αριθμητική επίλυση της Εξ. (1.52). Επίσης, εύκολα μπορεί να δειχθεί ότι, λόγω της περιοδικότητας των πολυμερών τύπου α', β' και γ', ισχύει

$$\underset{\text{YXYX...}}{k_{i',i}} = \underset{\text{YXYX...}}{k_{i,i'}} = \underset{\text{equiv(YXYX)...}}{k_{MD-i'+1,MD-i+1}} = \underset{\text{equiv(YXYX)...}}{k_{MD-i+1,MD-i'+1}}. \tag{1.76}$$

Στην παρούσα εργασία επικεντρώνουμε στους καθαρούς μέσους ρυθμούς μεταφοράς $k_{i',i}$ που αφορούν τη μεταφορά ενός επιπλέον φορέα από την αρχή

έως το τέλος ενός δεδομένου πολυμερούς τύπου α', β' ή γ'. Συγκεκριμένα, και με βάση τις αρχικές συνθήκες που έχουν επιλεγεί [Εξ. (1.43)], στο Κεφάλαιο 2 μελετώνται οι ρυθμοί $k_{1,N}$ στα πλαίσια της προσέγγισης (I), ενώ στο Κεφάλαιο 3 μελετώνται οι ρυθμοί $k_{1,2N-1}$, $k_{1,2N}$, $k_{2,2N-1}$ και $k_{2,2N}$ στα πλαίσια της προσέγγισης (II). Οι τιμές των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς $k_{i',i}$ προσαρμόζονται στις εκθετικές καμπύλες $k_{i',i} = k_0 e^{-\beta d}$, όπου $d = (N-1) \times 3.4$ Å είναι το **μήκος του πολυμερούς**, και $k_{i',i} = A + k_0 e^{-\beta d}$, καθώς και στην καμπύλη δύναμης $k_{i',i} = k_0' N^{-\eta}$. Οι προσαρμογές αυτές πραγματοποιούνται μέχρι τον αριθμό των 60 μονομερών ($N = 60$) για την προσέγγιση (I) και μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών ($N = 30$) για την προσέγγιση (II). Σημειώνεται ότι σε μερικές περιπτώσεις που οι αριθμητικοί υπολογισμοί δεν είναι εφικτοί από κάποια τιμή του N και πάνω λόγω περιορισμών στην ακρίβεια, οι προσαρμογές εκτελούνται για το μέγιστο δυνατό N.

Κεφάλαιο 2

Αποτελέσματα και συμπεράσματα της περιγραφής σε επίπεδο ζευγών βάσεων για περιοδικά τμήματα DNA

Ορισμένα πρώτα αποτελέσματα και συμπεράσματα της περιγραφής σε επίπεδο ζευγών βάσεων [προσέγγισης (I)] για τα περιοδικά πολυμερή τύπου α', β' και γ' βρίσκονται στις αναφορές [24, 25]. Στο παρόν Κεφάλαιο τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα αυτά επεκτείνονται, ενώ επιπλέον μελετώνται περισσότερα μεγέθη, όπως οι πυκνότητες καταστάσεων και τα φάσματα Fourier.

2.1 Ιδιοφάσματα και ιδιοανύσματα

Όπως είδαμε στην Ενότητα 1.2, οι πίνακες της χαμιλτονιανής των πολυμερών τύπου α', β' και γ' στα πλαίσια της προσέγγισης (I) δίνονται από την Εξ. (1.8). Ορίζουμε τα μεγέθη $\Delta := |E^{bp(\mathrm{o})} - E^{bp(\mathrm{e})}|$, όπου $E^{bp(\mathrm{o})}$ είναι η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα **περιττά** μονομερή (δηλαδή στα μονομερή με $\mu = 1, 3, 5, \ldots$) και $E^{bp(\mathrm{e})}$ είναι η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα **άρτια** μονομερή, και $\Sigma := E^{bp(\mathrm{o})} + E^{bp(\mathrm{e})}$. Επιπλέον, καλούμε t^{bp} την παράμετρο που αντιστοιχεί σε μεταπήδηση **από περιττό σε άρτιο** μονομερές (δηλαδή μεταξύ των $\mu = 1$ και $\mu = 2$, των $\mu = 3$ και $\mu = 4$, κ.ο.κ.) και $t^{bp'}$ την παράμετρο που αντιστοιχεί σε μεταπήδηση **από άρτιο σε περιττό** μονομερές (δηλαδή μεταξύ των $\mu = 2$ και $\mu = 3$, των $\mu = 4$ και $\mu = 5$, κ.ο.κ.)

Με βάση τους παραπάνω ορισμούς, παρατηρούμε ότι η πολυπλοκότητα της ενεργειακής δομής [με άλλα λόγια, ο αριθμός των διαφορετικών παραμέτρων Ισχυρής Δέσμευσης που υπεισέρχονται στους πίνακες της Εξ. (1.8)] αυξάνει από τα πολυμερή τύπου α' στα τύπου β' και περαιτέρω στα τύπου γ'. Συγκεκριμένα

- στα πολυμερή **τύπου $\boldsymbol{\alpha}$'** ισχύει ότι $\Delta = 0$ και $t^{bp} = t^{bp'}$,
- στα πολυμερή **τύπου $\boldsymbol{\beta}$'** ισχύει ότι $\Delta = 0$ και $t^{bp} \neq t^{bp'}$,
- στα πολυμερή **τύπου $\boldsymbol{\gamma}$'** ισχύει ότι $\Delta \neq 0$ και $t^{bp} \neq t^{bp'}$.

Οι εξισώσεις ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων (1.9) που προκύπτουν στα πλαίσια της προσέγγισης (I) ανάγονται στη διαγωνοποίηση τριδιαγώνιων συμμετρικών πινάκων Toeplitz τάξης N για τα πολυμερή τύπου α' ή τριδιαγώνιων πινάκων 2-Toeplitz τάξης N για τα πολυμερή τύπου β' και γ'. Οι αναλυτικές εκφράσεις για τις ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα για την περίπτωση των πολυμερών τύπου α' είναι γνωστές και παρουσιάζονται στην Υποενότητα 2.1.1, ενώ στην περίπτωση των πολυμερών τύπου β' και γ' μπορούν να βρεθούν αναδρομικοί τύποι και, σε κάποιες περιπτώσεις, αναλυτικές εκφράσεις για τις ιδιοτιμές (Υποενότητες 2.1.2 και 2.1.3). Συγκεκριμένα, για περιττό N, οι ιδιοτιμές των πολυμερών τύπου β' και γ' μπορούν να εκφραστούν επακριβώς με όρους μηδενικών των πολυωνύμων Chebyshev πρώτου είδους, ενώ για άρτιο N μπορούν να εξαχθούν από την αναδρομική σχέση τριών σημείων των πολυωνύμων Chebyshev [30]. Τα ιδιοανύσματα μπορούν επίσης να εκφραστούν με πολυώνυμα τα οποία ικανοποιούν την αναδρομική σχέση τριών σημείων των πολυωνύμων Chebyshev. Στη συνέχεια παρουσιάζουμε τα θεωρήματα από τα οποία προκύπτουν οι ιδιοτιμές των τριδιαγώνιων πινάκων 2-Toeplitz τάξης N όπως αυτά περιγράφονται στο άρθρο [30].

Έστω ο τριδιαγώνιος πίνακας 2-Toeplitz τάξης N, όπως δίνεται στην Εξ. (2.8) του άρθρου [30]

$$\mathcal{H}_N = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & & & \mathbf{0} \\ \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & & \\ & \gamma_2 & \alpha_1 & \beta_1 & \\ & & \gamma_1 & \alpha_2 & \ddots \\ \mathbf{0} & & & \ddots & \ddots \end{bmatrix}. \tag{2.1}$$

Θεώρημα 2.3 του άρθρου [30]: Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz τάξης $N = 2m + 1$ που δίνονται στην Εξ. (2.1) είναι η α_1 και οι λύσεις

των τετραγωνικών εξισώσεων

$$(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda) - \left[\beta_1\gamma_1 + \sqrt{\beta_1\beta_2\gamma_1\gamma_2}P_r + \beta_2\gamma_2\right] = 0, \tag{2.2}$$

όπου

$$P_r = 2\cos\frac{r\pi}{m+1}, r = 1, 2, \ldots, m, \tag{2.3}$$

είναι τα μηδενικά των πολυωνυμων Chebyshev $p'_m(\mu)$ που δίνονται από την αναδρομική σχέση τριών σημείων

$$p'_{m+1}(\mu) = \mu p'_m(\mu) - p'_{m-1}(\mu), \tag{2.4}$$

με αρχικές συνθήκες

$$p'_0(\mu) = 1 \quad p'_1(\mu) = \mu. \tag{2.5}$$

Θεώρημα 2.4 του άρθρου [30]: Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz τάξης $N = 2m$ που δίνονται στην Εξ. (2.1) είναι οι λύσεις των τετραγωνικών εξισώσεων

$$(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda) - \left[\beta_1\gamma_1 + \sqrt{\beta_1\beta_2\gamma_1\gamma_2}Q_r + \beta_2\gamma_2\right] = 0, \tag{2.6}$$

οπου Q_r, $r = 1, 2, \ldots, m$, είναι τα μηδενικά των πολυωνυμων Chebyshev $q'_m(\mu)$ που δίνονται από την αναδρομική σχέση τριών σημείων

$$q'_{m+1}(\mu) = \mu q'_m(\mu) - q'_{m-1}(\mu). \tag{2.7}$$

με αρχικές συνθήκες

$$q'_0(\mu) = 1 \quad q'_1(\mu) = \mu + \beta. \tag{2.8}$$

Τα ορίσματα μ των πολυωνύμων των Εξ. (2.4) και (2.7) δίνονται από τη σχέση

$$\mu = \frac{\nu - (1 + \beta^2)}{\beta}, \tag{2.9}$$

όπου

$$\beta^2 = \frac{\beta_2\gamma_2}{\beta_1\gamma_1}, \tag{2.10}$$

και

$$\nu = \frac{(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda)}{\beta_1\gamma_1}. \tag{2.11}$$

2.1.1 Πολυμερή τύπου α'

Για τα πολυμερή τύπου α', δηλαδή τα poly(dG)-poly(dC) και poly(dA)-poly(dT), ο πίνακας της χαμιλτονιανής, H, ο οποίος δίνεται από την Εξ. (1.8) είναι ένας τριδιαγώνιος συμμετρικός πίνακας Toeplitz τάξης N της μορφής

$$H = \begin{bmatrix} E & t & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ t & E & t & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t & E & t \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t & E \end{bmatrix}. \tag{2.12}$$

Οι ιδιοτιμές του πίνακα της Εξ. (2.12) είναι

$$\boxed{E_k = E - 2|t| \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right)}, \tag{2.13}$$

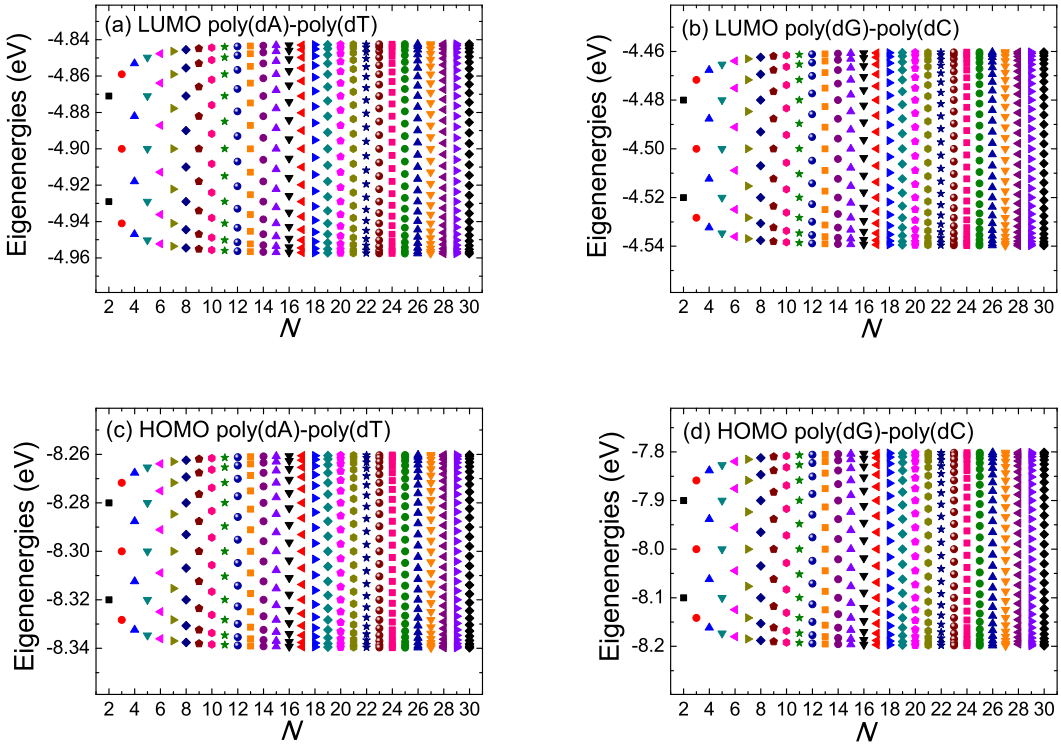
όπου $k = 1, 2, \ldots, N$. Με άλλα λόγια, το ιδιοφάσμα των πολυμερών τύπου α' προσδιορίζεται από την Εξ. (2.13), από την οποία προκύπτει ότι όλες οι ιδιοτιμές είναι διακριτές, συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια E του μονομερούς που αποτελεί τη μονάδα επανάληψης του πολυμερούς και ανήκουν στο διάστημα $[E - 2|t|, E + 2|t|]$. Επίσης, για περιττό N, περιλαμβάνουν την τετριμμένη ιδιοτιμή ($E_k = E$). Τα ιδιοφάσματα HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου α', τα οποία παρουσιάζουν όλες τις προαναφερθείσες ιδιότητες, παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1 μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών ($N = 30$).

Εφόσον οι ιδιοτιμές των πολυμερών τύπου α' ανήκουν στο προαναφερθέν διάστημα, αν ορίσουμε το χάσμα HOMO-LUMO του μονομερούς ως $E_{\text{gap}}^{\text{monomer}} = E_L - E_H$, όπου $E_{H/L}$ είναι η επιτόπια ενέργεια HOMO/LUMO του μονομερούς, τότε το χάσμα HOMO-LUMO των πολυμερών τύπου α' θα δίνεται από τη σχέση

$$\boxed{E_{\text{gap}}^{\text{polymer}} = E_{\text{gap}}^{\text{monomer}} - 2\left(|t_H| + |t_L|\right)}, \tag{2.14}$$

όπου $t_{H/L}$ είναι το ολοκλήρωμα μεταπήδησης HOMO/LUMO μεταξύ των μονομερών.

Όσον αφορά τα ιδιοανύσματα των πολυμερών τύπου α', υπάρχουν αναλυτικές εκφράσεις που προσδιορίζουν τα ιδιοανύσματα των πινάκων της χαμιλτονιανής H που δίνεται από την Εξ. (2.12). Συγκεκριμένα, το μ-στό στοιχείο



Σχήμα 2.1: Ιδιοφάσματα των πολυμερών DNA τύπου α' [(a) LUMO poly(dA)-poly(dT), (b) LUMO poly(dG)-poly(dC), (c) HOMO poly(dA)-poly(dT) και (d) HOMO poly(dG)-poly(dC)] στην περιγραφή ανά ζεύγος βάσεων [προσέγγιση (I)]. Οι αριθμητικά προσδιορισμένες ιδιοτιμές που παρουσιάζονται στο Σχήμα ταυτίζονται με αυτές που προκύπτουν από την Εξ. (2.13) και παρουσιάζουν τις ίδιες ιδιότητες. Όλες οι ιδιοτιμές δίνονται σε eV. Πηγή [25].

του k-στού ιδιοανύσματος, $\Gamma_{\mu k}$, δίνεται από τη σχέση

$$\Gamma_{\mu k} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{\mu k \pi}{N+1}\right), \tag{2.15}$$

όπου $k = 1, 2, \ldots, N$ και $\mu = 1, 2, \ldots, N$. Από την Εξ. (2.15) παρατηρούμε ότι τα $\Gamma_{\mu k}$ δεν εξαρτώνται από τις παραμέτρους E και t που υπεισέρχονται στο ιδιοφάσμα. Άρα, η πιθανότητα κατάληψης της k-στής ιδιοκατάστασης του μ-στού μονομερούς ενός πολυμερούς τύπου α', $|\Gamma_{\mu k}|^2$, δεν εξαρτάται επίσης από τις παραμέτρους E και t. Ονομάζουμε την ιδιότητα αυτή **ιδιοφασματική ανεξαρτησία** των πιθανοτήτων κατάληψης.

Μια ακόμη παρατήρηση που προκύπτει είναι ότι, εφόσον ισχύει η σχέση

$$\sin\left(\frac{(N-\mu+1)k\pi}{N+1}\right) = \pm\sin\left(\frac{\mu k\pi}{N+1}\right), \tag{2.16}$$

η πιθανότητα κατάληψης της k-στής ιδιοκατάστασης του μ-στού μονομερούς ενός πολυμερούς τύπου α' είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης της ίδιας ιδιοκατάστασης του $(N-\mu+1)$-στού μονομερούς ($|\Gamma_{\mu k}|^2 = \left|\Gamma_{(N-\mu+1)k}\right|^2$). Ονομάζουμε την ιδιότητα αυτή **παλινδρομικότητα** των πιθανοτήτων κατάληψης.

2.1.2 Πολυμερή τύπου β'

Για τα πολυμερή τύπου β', δηλαδή τα GCGC..., CGCG..., ATAT... και TATA..., ο πίνακας της χαμιλτονιανής, H, ο οποίος δίνεται από την Εξ. (1.8) είναι ένας τριδιαγώνιος πίνακας 2-Toeplitz τάξης N της μορφής

$$H = \begin{bmatrix} E & t & 0 & 0 & \cdots \\ t & E & t' & 0 & \cdots \\ 0 & t' & E & t & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \tag{2.17}$$

Για **περιττά** N, οι ιδιοτιμές του πίνακα της Εξ. (2.17) είναι [31]

$$E_r = \begin{cases} E + \sqrt{t^2 + t'^2 + 2tt'\cos\left(\frac{2r\pi}{N+1}\right)}, & r = 1, \ldots, \frac{N-1}{2} \\ E - \sqrt{t^2 + t'^2 + 2tt'\cos\left(\frac{[2r-(N-1)]\pi}{N+1}\right)}, & r = \frac{N-1}{2}+1, \ldots, N-1 \\ E, & r = N \end{cases} \tag{2.18}$$

και είναι ισοδύναμες με τις ιδιοτιμές που προκύπτουν στο άρθρο [30]

$$\boxed{E_r = \begin{cases} E, \quad \text{και} \\ E \pm \sqrt{t^2 + t'^2 + 2tt'\cos\left(\frac{2r\pi}{N}\right)}, \quad r = 1, \ldots, \frac{N-1}{2} \end{cases}}, \tag{2.19}$$

όπου $\{E_r\} = \{E_k, k = 1, 2, \ldots, N : E_1 < E_2 < \ldots E_N\}$. Με άλλα λόγια, το ιδιοφάσμα των πολυμερών τύπου β' για περιττό N προσδιορίζεται π.χ. από την Εξ. (2.19), από την οποία προκύπτει ότι όλες οι ιδιοτιμές είναι διακριτές, συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια E των μονομερών, περιλαμβάνουν την τετριμμένη ιδιοτιμή ($E_k = E$) και ανήκουν στο διάστημα $\left[E - \sqrt{t^2 + t'^2 + 2|tt'|}, E + \sqrt{t^2 + t'^2 + 2|tt'|}\right]$. Επίσης, υπενθυμίζεται ότι, όπως

αποδεικνύεται στην Υποενότητα 1.2.3, τα πολυμερή τύπου β' με περιττό N και ίδιο σύνολο παραμέτρων $\{E, t, t'\}$ είναι ισοδύναμα, άρα έχουν το ίδιο ιδιοφάσμα. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται και από την Εξ. (2.19). Με άλλα λόγια, για περιττά N, GCGC$\ldots \equiv$ CGCG$\ldots$ και ATAT$\ldots \equiv$ TATA$\ldots$.

Για **άρτια** N, η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη [30]. Μέχρι στιγμής δεν έχει απαντηθεί αναλυτική λύση για τον προσδιορισμό του ιδιοφάσματος του πίνακα της Εξ. (2.17) στη βιβλιογραφία. Ωστόσο, από την αριθμητική επίλυση του προβλήματος προκύπτει ότι όλες οι ιδιοτιμές είναι διακριτές, συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια των E των μονομερών και ανήκουν επίσης στο διάστημα $\left[E - \sqrt{t^2 + t'^2 + 2|tt'|}, E + \sqrt{t^2 + t'^2 + 2|tt'|}\right]$.

Τα ιδιοφάσματα HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου β', τα οποία παρουσιάζουν όλες τις προαναφερθείσες ιδιότητες, παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2 μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών ($N = 30$).

Εφόσον οι ιδιοτιμές των πολυμερών τύπου β' ανήκουν στο προαναφερθέν διάστημα, αν ορίσουμε το χάσμα HOMO-LUMO του μονομερούς ως $E_{\text{gap}}^{\text{monomer}} = E_L - E_H$, όπου $E_{H/L}$ είναι η επιτόπια ενέργεια HOMO/LUMO των μονομερών, τότε το χάσμα HOMO-LUMO των πολυμερών τύπου β' θα δίνεται από τη σχέση

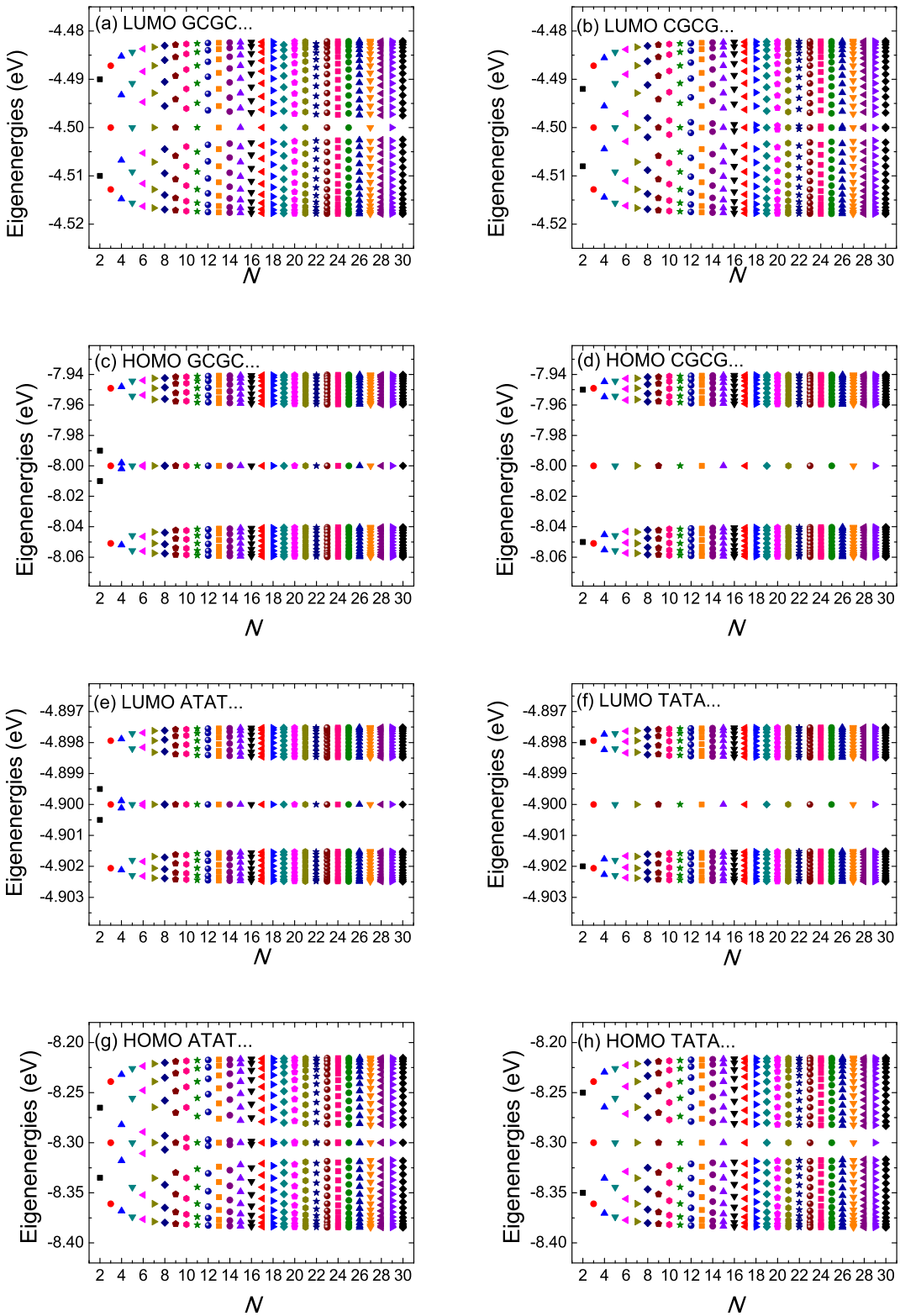
$$\boxed{E_{\text{gap}}^{\text{polymer}} = E_{\text{gap}}^{\text{monomer}} - \left(\sqrt{t_L^2 + {t'_L}^2 + 2|t_L t'_L|} + \sqrt{t_H^2 + {t'_H}^2 + 2|t_H t'_H|}\right)}, \quad (2.20)$$

όπου $t_{H/L}, t'_{H/L}$ είναι τα ολοκληρώματα μεταπήδησης HOMO/LUMO μεταξύ των μονομερών.

Όσον αφορά τα ιδιοανύσματα των πολυμερών τύπου β', αξίζει να αναφερθούν ορισμένες παρατηρήσεις. Υπάρχουν αναλυτικές εκφράσεις που προσδιορίζουν τα ιδιοανύσματα των πινάκων της χαμιλτονιανής H που δίνεται από την Εξ. (2.17) και αντιστοιχεί στα πολυμερή τύπου β' με **περιττό** N [31]. Από τις σχέσεις αυτές παρατηρούμε ότι ισχύει η ιδιότητα $|\Gamma_{\mu k}| = \left|\Gamma_{\mu(N-k+1)}\right|$. Επιπλέον, επειδή τα πολυμερή τύπου β' με περιττό N και με το ίδιο σύνολο παραμέτρων $\{E, t, t'\}$ είναι ισοδύναμα, από την Εξ. (1.29) προκύπτει ότι $\Gamma_{\mu k}^{\text{YXYX}\ldots} = \Gamma_{(N-\mu+1)k}^{\text{XYXY}\ldots}$. Επίσης, τα $\Gamma_{\mu k}$ εξαρτώνται από τις παραμέτρους t, t' που υπεισέρχονται στο ιδιοφάσμα, αλλά δεν εξαρτώνται από τις παραμέτρους E. Άρα, η πιθανότητα κατάληψης της k-στής ιδιοκατάστασης του μ-στού μονομερούς ενός πολυμερούς τύπου β' με περιττό N, $|\Gamma_{\mu k}|^2$, εξαρτάται επίσης μόνο από τις παραμέτρους t, t'. Ονομάζουμε την ιδιότητα αυτή **μερική ιδιοφασματική εξάρτηση** των πιθανοτήτων κατάληψης. Τέλος, από τη μορφή των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου β' με περιττό N, παρατηρούμε ότι, για άρτια μ, η πιθανότητα

κατάληψης της k-στής ιδιοκατάστασης του μ-στού μονομερούς ενός πολυμερούς τύπου β' με περιττό N είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης της ίδιας ιδιοκατάστασης του $(N-\mu+1)$-στού μονομερούς ($|\Gamma_{\mu k}|^2 = \left|\Gamma_{(N-\mu+1)k}\right|^2$), δηλαδή υπάρχει **μερική παλινδρομικότητα** των πιθανοτήτων κατάληψης.

Όσον αφορά τα πολυμερή τύπου β' με **άρτιο** N, δεν έχουν βρεθεί αναλυτικές εκφράσεις για τα ιδιοανύσματά τους στη βιβλιογραφία. Συνεπώς, δεν μπορούμε να αποφανθούμε για την ιδιοφασματική τους εξάρτηση. Ωστόσο, από τα αριθμητικά μας αποτελέσματα προκύπτει ότι, για κάθε μ, οι πιθανότητες κατάληψης της k-στής ιδιοκατάστασης είναι **παλινδρομικές**, δηλαδή ισχύει ότι $|\Gamma_{\mu k}|^2 = \left|\Gamma_{(N-\mu+1)k}\right|^2$.



Σχήμα 2.2: Ιδιοφάσματα των πολυμερών DNA τύπου β' [(a) LUMO GCGC..., (b) LUMO CGCG.., (c) HOMO GCGC..., (d) HOMO CGCG..., (e) LUMO ATAT..., (f) LUMO TATA..., (g) HOMO ATAT... και (h) HOMO TATA...] στην περιγραφή ανά ζεύγος βάσεων [προσέγγιση (I)]. Για περιττά N, GCGC... $\equiv$ CGCG... και ATAT... $\equiv$ TATA.... Όλες οι ιδιοτιμές δίνονται σε eV. Πηγή [25].

2.1.3 Πολυμερή τύπου γ'

Για τα πολυμερή τύπου γ', δηλαδή τα ACAC..., CACA..., CTCT..., TCTC..., AGAG..., GAGA..., GTGT... και TGTG..., ο πίνακας της χαμιλτονιανής, H, ο οποίος δίνεται από την Εξ. (1.8) είναι ένας τριδιαγώνιος πίνακας 2-Toeplitz τάξης N της μορφής

$$H = \begin{bmatrix} E^{(\mathrm{o})} & t & 0 & 0 & \cdots \\ t & E^{(\mathrm{e})} & t' & 0 & \cdots \\ 0 & t' & E^{(\mathrm{o})} & t & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}. \tag{2.21}$$

Για **περιττά** N, οι ιδιοτιμές του πίνακα της Εξ. (2.21) είναι [32]

$$\boxed{E_r = \begin{cases} E^{(\mathrm{o})}, & \text{και} \\ \frac{\Sigma}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + t^2 + t'^2 + 2tt'\cos\left(\frac{2r\pi}{N+1}\right)} & r = 1, \ldots, \frac{N-1}{2} \end{cases}}, \tag{2.22}$$

όπου $\{E_r\} = \{E_k, k = 1, 2, \ldots, N : E_1 < E_2 < \ldots E_N\}$. Με άλλα λόγια, το ιδιοφάσμα των πολυμερών τύπου γ' για περιττό N προσδιορίζεται από την Εξ. (2.22), από την οποία προκύπτουν τα συμπεράσματα ότι όλες οι ιδιοτιμές είναι διακριτές, περιλαμβάνουν την ιδιοτιμή $E_k = E^{(\mathrm{o})}$ και ανήκουν στο διάστημα $\left[\frac{\Sigma}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + t^2 + t'^2 + 2|tt'|}, \frac{\Sigma}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + t^2 + t'^2 + 2|tt'|}\right]$. Οι ιδιοτιμές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με την Εξ. (2.19) για τα πολυμερή τύπου β' με περιττό N, αν θέσουμε $\Delta = 0$, $\frac{\Sigma}{2} = E$ [30].

Για **άρτια** N, η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη [30]. Μέχρι στιγμής δεν έχει απαντηθεί αναλυτική λύση για τον προσδιορισμό του ιδιοφάσματος του πίνακα της Εξ. (2.21) στη βιβλιογραφία. Ωστόσο, από την αριθμητική επίλυση του προβλήματος προκύπτει ότι όλες οι ιδιοτιμές είναι διακριτές, συμμετρικές γύρω από το ημιάθροισμα $\frac{\Sigma}{2}$ των επιτόπιων ενεργειών $E^{(\mathrm{o})}$ και $E^{(\mathrm{e})}$ των μονομερών και ανήκουν στο ίδιο διάστημα με αυτά που έχουν περιττό N.

Υπενθυμίζεται ότι, όπως αποδεικνύεται στην Υποενότητα 1.2.3, τα πολυμερή τύπου γ' με το ίδιο σύνολο παραμέτρων και άρτιο ή περιττό N είναι ισοδύναμα, άρα έχουν το ίδιο ιδιοφάσμα. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται και από την Εξ. (2.22). Με άλλα λόγια, για περιττά N, ACAC$\ldots \equiv$ TGTG$\ldots$, CACA$\ldots \equiv$ GTGT$\ldots$, CTCT$\ldots \equiv$ GAGA$\ldots$ και TCTC$\ldots \equiv$ AGAG$\ldots$, ενώ, για άρτια N, ACAC$\ldots \equiv$ GTGT$\ldots$ CACA$\ldots \equiv$ TGTG$\ldots$, CTCT$\ldots \equiv$ AGAG$\ldots$ και TCTC$\ldots \equiv$ GAGA$\ldots$. Τα ιδιοφάσματα HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου γ' που δεν είναι ισοδύναμα με κάποια άλλα, τα οποία παρουσιάζουν

όλες τις προαναφερθείσες ιδιότητες, παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.3 μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών ($N = 30$). Τα ιδιοφάσματα των υπολοίπων πολυμερών τύπου γ' προκύπτουν από τις παραπάνω σχέσεις ισοδυναμίας.

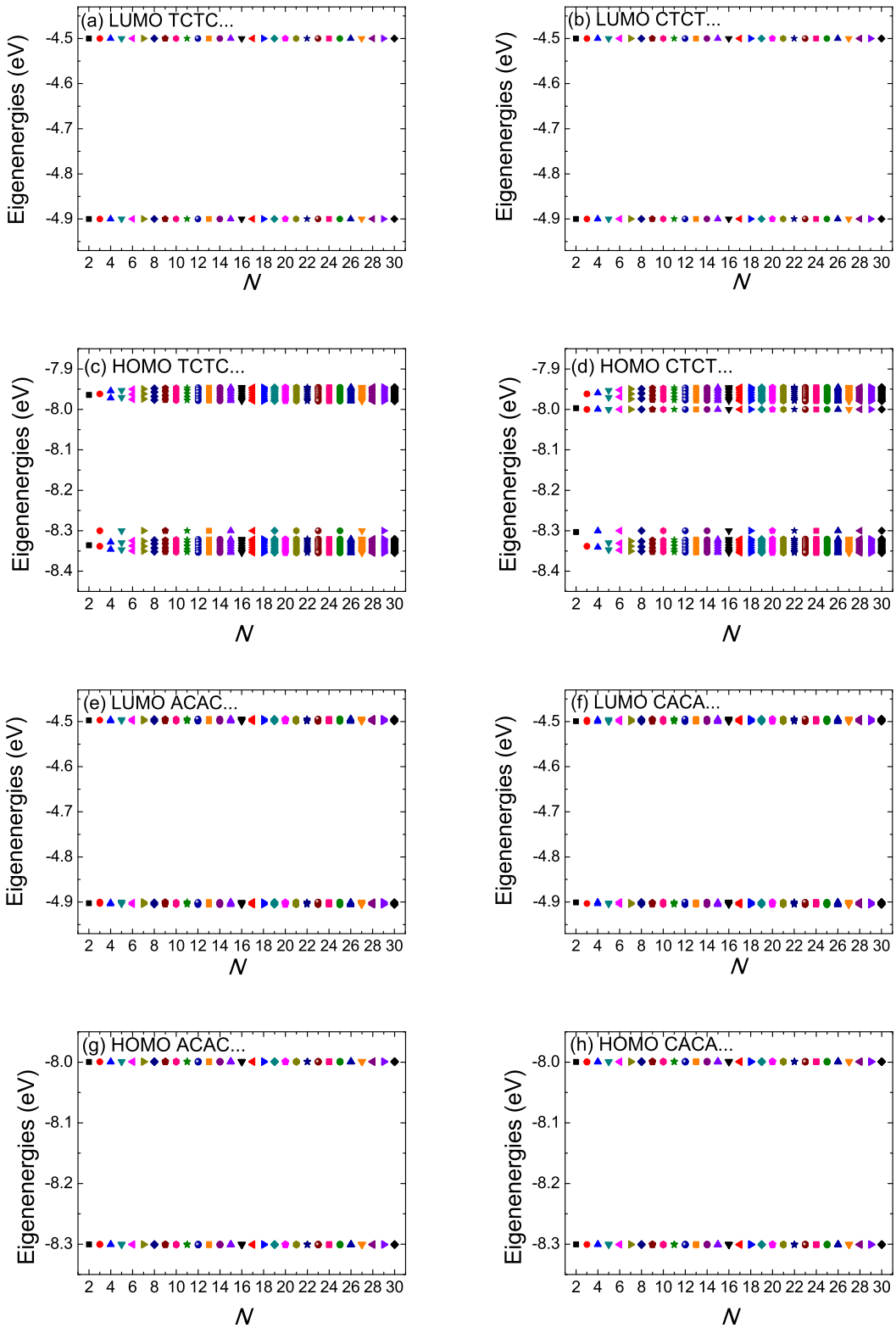
Εφόσον οι ιδιοτιμές των πολυμερών τύπου γ' ανήκουν στο προαναφερθέν διάστημα, τότε το χάσμα HOMO-LUMO των πολυμερών τύπου γ' θα δίνεται από τη σχέση

$$\boxed{E_{\text{gap}}^{\text{polymer}} = \frac{\Sigma_L - \Sigma_H}{2} - \left(\sqrt{\left(\frac{\Delta_L}{2}\right)^2 + t_L^2 + {t'_L}^2 + 2|t_L t'_L|} + \sqrt{\left(\frac{\Delta_H}{2}\right)^2 + t_H^2 + {t'_H}^2 + 2|t_H t'_H|}\right)}, \tag{2.23}$$

όπου $\Sigma_{H/L}, \Delta_{H/L}$ το άθροισμα και η διαφορά των HOMO/LUMO επιτόπιων ενεργειών των μονομερών, αντίστοιχα, και $t_{H/L}, t'_{H/L}$ τα ολοκληρώματα μεταπήδησης HOMO/LUMO μεταξύ των μονομερών.

Όσον αφορά τα ιδιοανύσματα των πολυμερών τύπου γ', αξίζει να αναφερθούν ορισμένες παρατηρήσεις. Υπάρχουν αναλυτικές εκφράσεις που προσδιορίζουν τα ιδιοανύσματα των πινάκων της χαμιλτονιανής H που δίνεται από την Εξ. (2.21) και αντιστοιχεί στα πολυμερή τύπου γ' με **περιττό** N [32]. Από τις αναλυτικές εκφράσεις των ιδιοανυσμάτων προκύπτει ότι τα $\Gamma_{\mu k}$ εξαρτώνται από όλες τις παραμέτρους $E^{(\text{o})}, E^{(\text{e})}, t$ και t'. Άρα, η πιθανότητα κατάληψης της k-στής ιδιοκατάστασης του μ-στού μονομερούς ενός πολυμερούς τύπου γ' με περιττό N, $|\Gamma_{\mu k}|^2$, εξαρτάται επίσης από όλες τις παραμέτρους. Ονομάζουμε την ιδιότητα αυτή **ιδιοφασματική εξάρτηση** των πιθανοτήτων κατάληψης. Επίσης, από τη μορφή των ιδιοανυσμάτων παρατηρούμε ότι, για άρτια μ, η πιθανότητα κατάληψης της k-στής ιδιοκατάστασης του μ-στού μονομερούς ενός πολυμερούς τύπου γ' με περιττό N είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης της ίδιας ιδιοκατάστασης του $(N - \mu + 1)$-στού μονομερούς ($|\Gamma_{\mu k}|^2 = \left|\Gamma_{(N-\mu+1)k}\right|^2$), δηλαδή υπάρχει **μερική παλινδρομικότητα** των πιθανοτήτων κατάληψης. Επιπλέον, προκύπτει η ιδιότητα $\left|\Gamma_{\mu k}^{\text{YXYX}\cdots}\right| = \left|\Gamma_{\mu(N-k+1)}^{\text{X}_\sigma\text{Y}_\sigma\text{X}_\sigma\text{Y}_\sigma\cdots}\right|$. Τέλος, λόγω της ισοδυναμίας των πολυμερών τύπου γ' με το ίδιο σύνολο παραμέτρων και περιττό N, από την Εξ. (1.29) προκύπτει ότι $\Gamma_{\mu k}^{\text{YXYX}\cdots} = \Gamma_{(N-\mu+1)k}^{\text{Y}_\sigma\text{X}_\sigma\text{Y}_\sigma\text{X}_\sigma\cdots}$.

Όσον αφορά τα πολυμερή τύπου γ' με **άρτιο** N, δεν έχουν βρεθεί αναλυτικές εκφράσεις για τα ιδιοανύσματά τους στη βιβλιογραφία, οπότε δεν μπορούμε να αποφανθούμε για την ιδιοφασματική τους εξάρτηση. Από τα αριθμητικά μας αποτελέσματα παρατηρούμε ότι για όλα τα πολυμερή τύπου γ' με άρτιο N ισχύει και εδώ η ιδιότητα $\left|\Gamma_{\mu k}^{\text{YXYX}\cdots}\right| = \left|\Gamma_{\mu(N-k+1)}^{\text{X}_\sigma\text{Y}_\sigma\text{X}_\sigma\text{Y}_\sigma\cdots}\right|$. Τέλος, λόγω της ισοδυναμίας των πολυμερών τύπου γ' με το ίδιο σύνολο παραμέτρων και άρτιο N, από την Εξ. (1.29) προκύπτει ότι $\Gamma_{\mu k}^{\text{YXYX}\cdots} = \Gamma_{(N-\mu+1)k}^{\text{X}_\sigma\text{Y}_\sigma\text{X}_\sigma\text{Y}_\sigma\cdots}$.



Σχήμα 2.3: Ιδιοφάσματα των πολυμερών DNA τύπου γ' που δεν είναι ισοδύναμα με κάποια άλλα [(a) LUMO TCTC..., (b) LUMO CTCT.., (c) HOMO TCTC..., (d) HOMO CTCT..., (e) LUMO ACAC..., (f) LUMO CACA..., (g) HOMO ACAC..., και (h) HOMO CACA...] στην περιγραφή ανά ζεύγος βάσεων [προσέγγιση (I)]. Τα ιδιοφάσματα των πολυμερών που είναι ισοδύναμα με τα παρατιθέμενα προκύπτουν από τις παραπάνω εικόνες. Όλες οι ιδιοτιμές δίνονται σε eV. Πηγή [25].

2.2 Πυκνότητες καταστάσεων

Στην Ενότητα αυτή προσδιορίζονται αριθμητικά οι πυκνότητες καταστάσεων (εφεξής DOS) HOMO/LUMO των πολυμερών τύπου α', β' και γ' στα πλαίσια της προσέγγισης (I). Για την απεικόνιση των DOS παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές αναπαραστάσεις που αντιστοιχούν σε πολυμερή με πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών ($N \gg$), προκειμένου οι καμπύλες που προκύπτουν να είναι ομαλές και να δίνουν αίσθηση της γενικότερης εικόνας.

Η διαδικασία εξαγωγής μιας αναλυτικής έκφρασης των DOS στο όριο του μακροσκοπικού κρυστάλλου για τα πολυμερή τύπου α' στα πλαίσια της προσέγγισης (I) παρουσιάζεται στο Παράρτημα Α΄. Για τον προσδιορισμό των εκφράσεων αυτών χρησιμοποιούνται κυκλικές περιοδικές συνοριακές συνθήκες Born-von Karman και το θεώρημα Bloch.

Όσον αφορά τα πολυμερή τύπου β' και γ', οι ιδιοτιμές των οποίων προσδιορίζονται διαφορετικά για άρτια και περιττά N, παρουσιάζονται γραφικές παραστάσεις για αμφότερες τις περιπτώσεις και συζητούνται τα συμπεράσματα που προκύπτουν καθώς μεταβαίνουμε στο όριο του μακροσκοπικού κρυστάλλου[2].

2.2.1 Πολυμερή τύπου α'

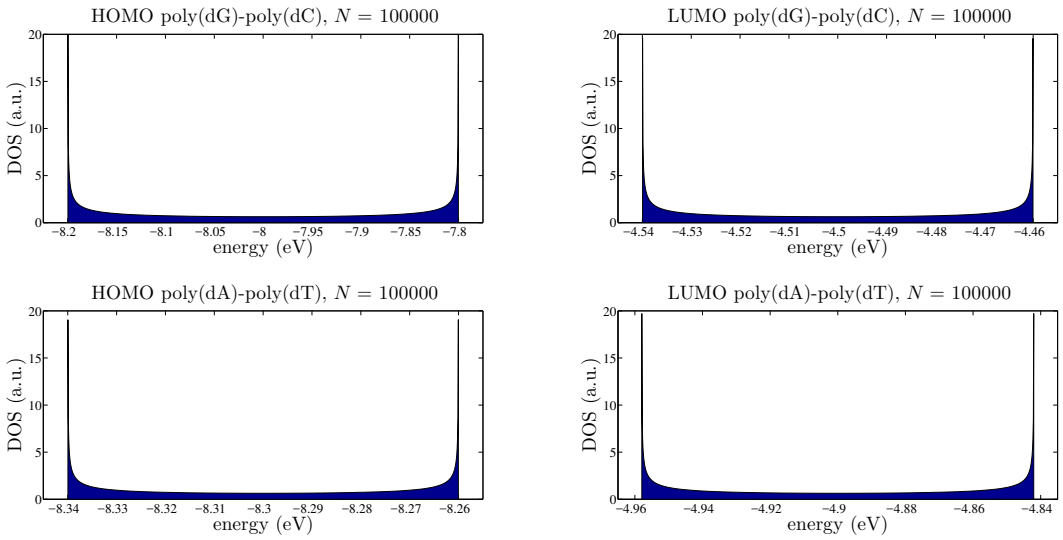
Οι γραφικές απεικονίσεις των DOS για τις καταστάσεις HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου α' παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.4.

Το Σχήμα 2.4 απεικονίζει ιδιότητες που προκύπτουν άμεσα από τα ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου α' (βλ. Υποενότητα 2.1.1). Συγκεκριμένα, οι ενέργειες είναι συμμετρικές ως προς την επιτόπια ενέργεια E του μονομερούς (η οποία συμπεριλαμβάνεται στις τιμές τους) και ανήκουν στο διάστημα $[E - 2|t|, E + 2|t|]$. Επιπλέον, οι ζώνες HOMO/LUMO δεν διαχωρίζονται σε υποζώνες. Τέλος, στα όρια των ζωνών HOMO/LUMO οι DOS αποκλίνουν, δηλαδή στα όρια κάθε ζώνης εμφανίζεται από ένα ιδιάζον σημείο van Hove (van Hove Singularity, vHS).

2.2.2 Πολυμερή τύπου β'

Οι γραφικές απεικονίσεις των DOS για τις καταστάσεις HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου β' παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.5 για περιττό N και

[2]Τα συμπεράσματα που προκύπτουν σε αυτήν την Ενότητα για το όριο του μακροσκοπικού κρυστάλλου θα χρησιμοποιηθούν απευθείας στην αντίστοιχη Ενότητα του Κεφάλαιου 3, χωρίς να παρατίθενται όλες οι γραφικές παραστάσεις για λόγους οικονομίας χώρου.

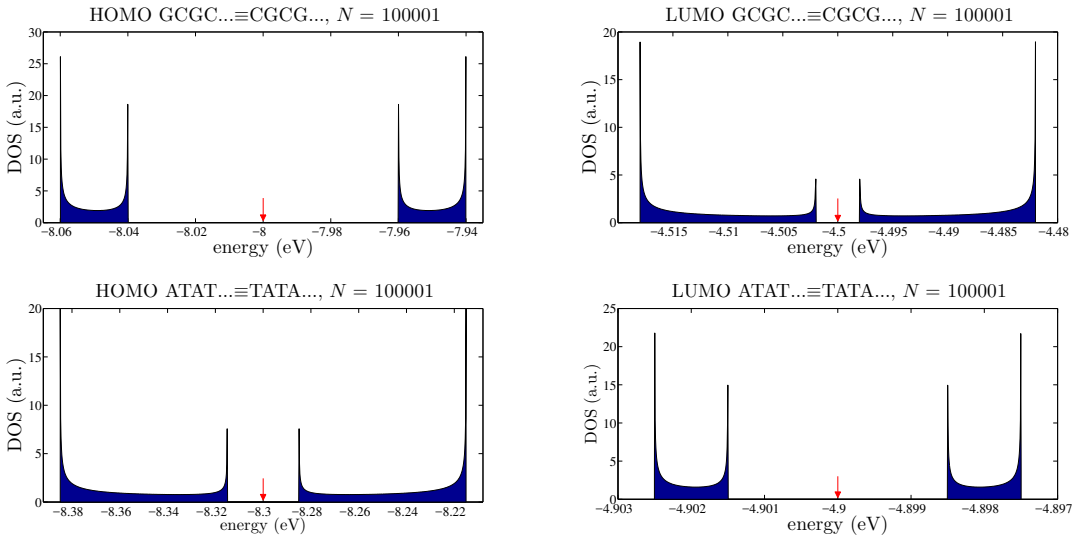


Σχήμα 2.4: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) για τα πολυμερή τύπου α' με αριθμό μονομερών $N = 10^5$, στα πλαίσια της περιγραφής σε επίπεδο ζευγών βάσεων [προσέγγιση (I)]. Από πάνω προς τα κάτω: poly(dG)-poly(dC), poly(dA)-poly(dT). Όλες οι ενέργειες είναι σε eV, ενώ οι πυκνότητες καταστάσεων είναι σε αφηρημένες μονάδες.

στο Σχήμα 2.6 για άρτιο N.

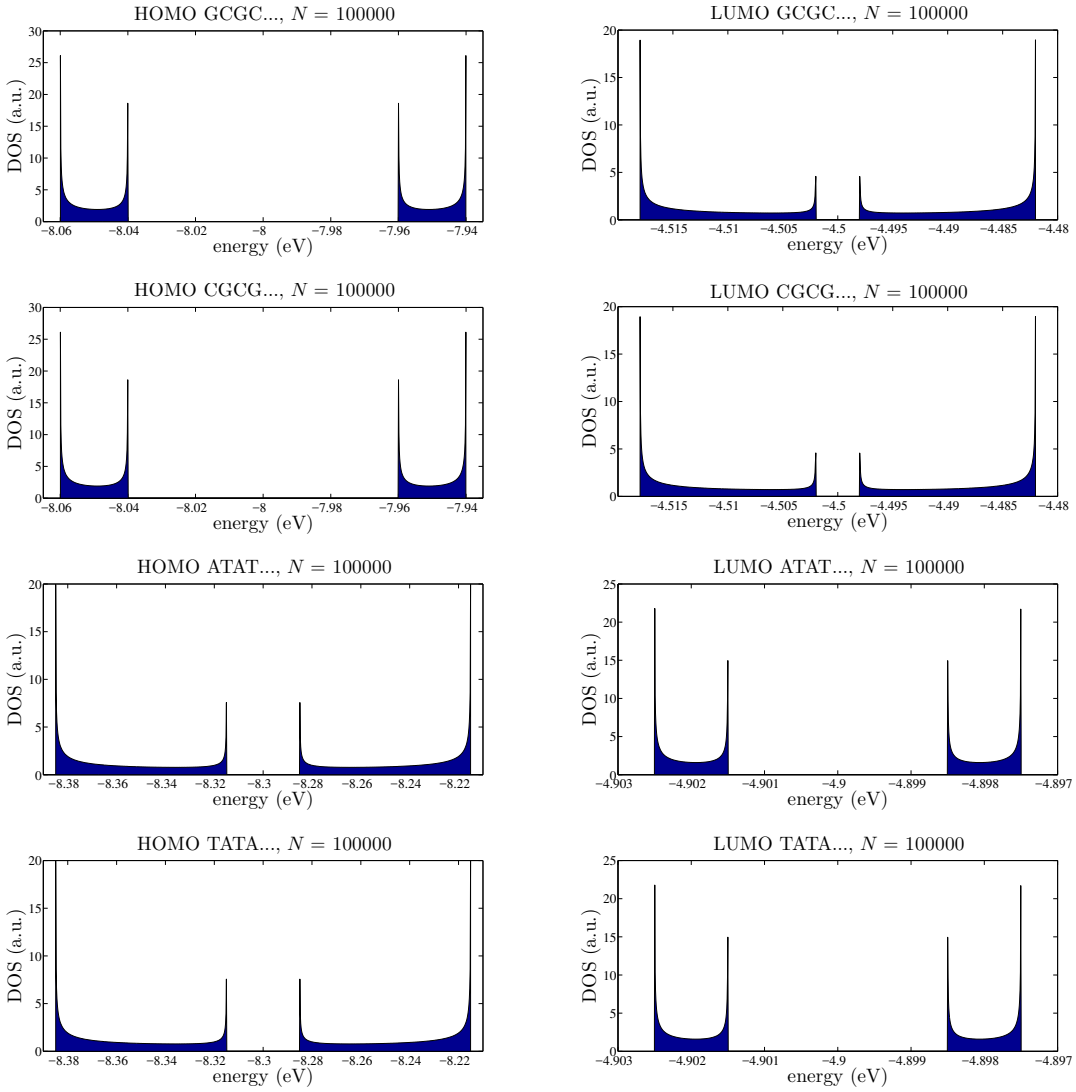
Τα Σχήματα 2.5 και 2.6 απεικονίζουν ιδιότητες που προκύπτουν άμεσα από τα ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου β' (βλ. Υποενότητα 2.1.2). Συγκεκριμένα, οι ενέργειες είναι συμμετρικές ως προς την επιτόπια ενέργεια E των μονομερών και ανήκουν στο διάστημα $\left[E - \sqrt{t^2 + t'^2 + 2|tt'|}, E + \sqrt{t^2 + t'^2 + 2|tt'|}\right]$, ενώ για περιττό N περιλαμβάνουν τη στάθμη που αντιστοιχεί στην επιτόπια ενέργεια E των μονομερών. Επιπλέον, οι ζώνες HOMO/LUMO διαχωρίζονται σε δυο υποζώνες. Τέλος, στα όρια των υποζωνών των ζωνών HOMO/LUMO οι DOS αποκλίνουν, δηλαδή στα όρια κάθε υποζώνης εμφανίζεται από ένα ιδιάζον σημείο van Hove.

Από τη σύγκριση των Σχημάτων 2.5 και 2.6 προκύπτουν μερικά ακόμη χρήσιμα συμπεράσματα. Παρατηρούμε πως δεν υπάρχει ουσιαστικά καμία διαφοροποίηση στη μορφή και το εύρος των ζωνών HOMO/LUMO μεταξύ των πολυμερών με το ίδιο σύνολο παραμέτρων $\{E, t, t'\}$, **είτε αυτά αποτελούνται από άρτιο είτε από περιττό** N. Αυτό συμβαίνει διότι, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.2, οι στάθμες που βρίσκονται στο χάσμα μεταξύ των υποζωνών είναι αριθμητικά πολύ λιγότερες σε σχέση με αυτές που συγκροτούν τις υποζώνες. Συνεπώς οι στάθμες αυτές δεν παίζουν ουσιαστικό ρόλο στις DOS



Σχήμα 2.5: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) για τα πολυμερή τύπου β' με αριθμό μονομερών $N = 10^5 + 1$, στα πλαίσια της περιγραφής σε επίπεδο ζευγών βάσεων [προσέγγιση (I)]. Από πάνω προς τα κάτω: GCGC... ≡ CGCG..., ATAT... ≡ TATA.... Όλες οι ενέργειες είναι σε eV, ενώ οι πυκνότητες καταστάσεων είναι σε αφηρημένες μονάδες. Με κόκκινο βέλος επισημαίνεται η κατάσταση που έχει ενέργεια ίση με την επιτόπια ενέργεια του μονομερούς.

για $N \gg$. Δηλαδή, για $\forall N \gg$, οι HOMO/LUMO DOS των πολυμερών GCGC... και CGCG..., καθώς και των πολυμερών ATAT... και TATA..., είναι πρακτικά οι ίδιες. Η παρατήρηση αυτή είναι απολύτως λογική και απορρέει από το γεγονός ότι **όταν το μήκος ενός κρυστάλλου γίνεται πολύ μεγάλο** (με άλλα λόγια, για $N \gg$), **το ποιο είναι το σύνορό του του παίζει ολοένα και μικρότερο ρόλο στην ενεργειακή του δομή**.



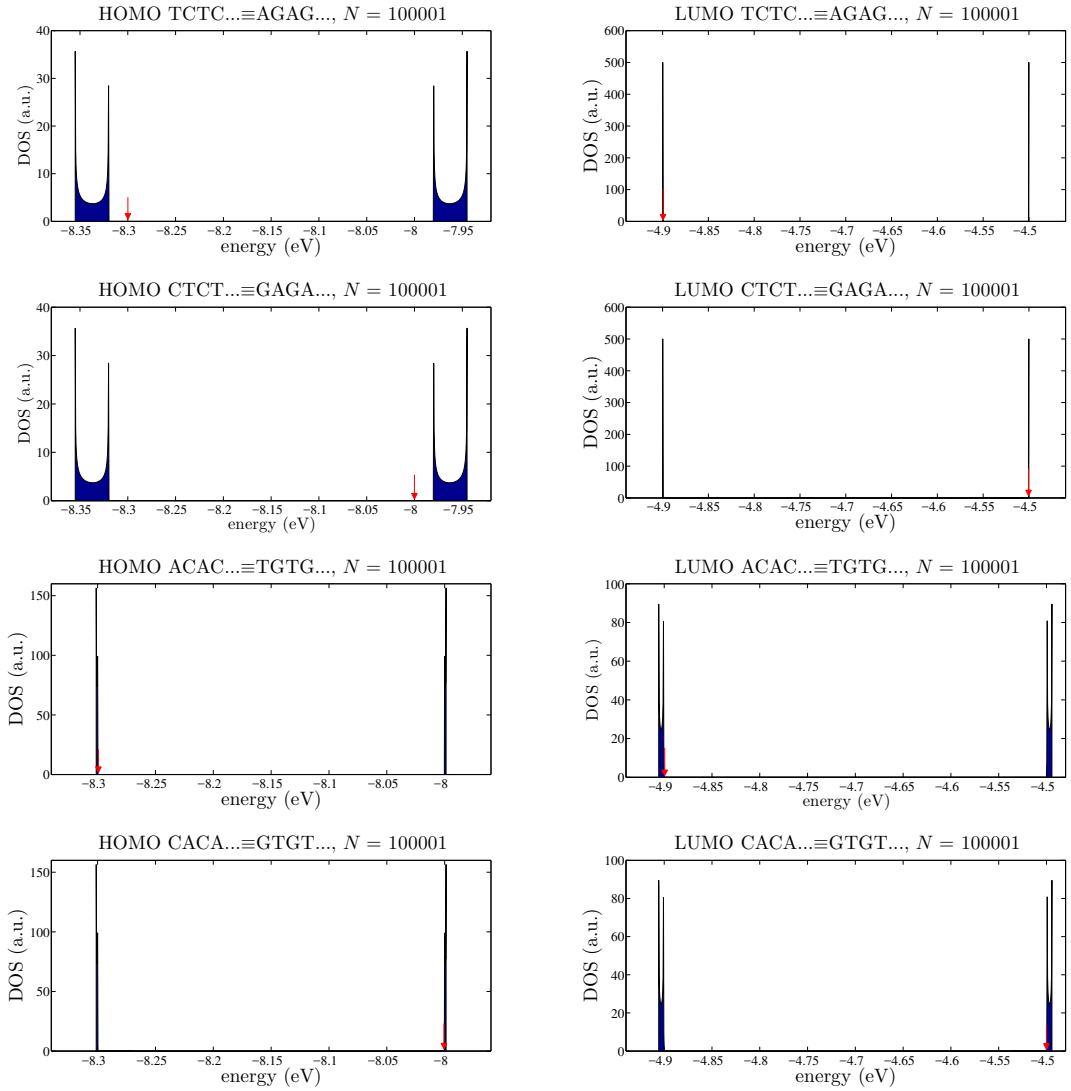
Σχήμα 2.6: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) για τα πολυμερή τύπου β' με αριθμό μονομερών $N = 10^5$, στα πλαίσια της περιγραφής σε επίπεδο ζευγών βάσεων [προσέγγιση (I)]. Από πάνω προς τα κάτω: GCGC..., CGCG..., ATAT..., TATA.... Όλες οι ενέργειες είναι σε eV, ενώ οι πυκνότητες καταστάσεων είναι σε αφηρημένες μονάδες.

2.2.3 Πολυμερή τύπου γ'

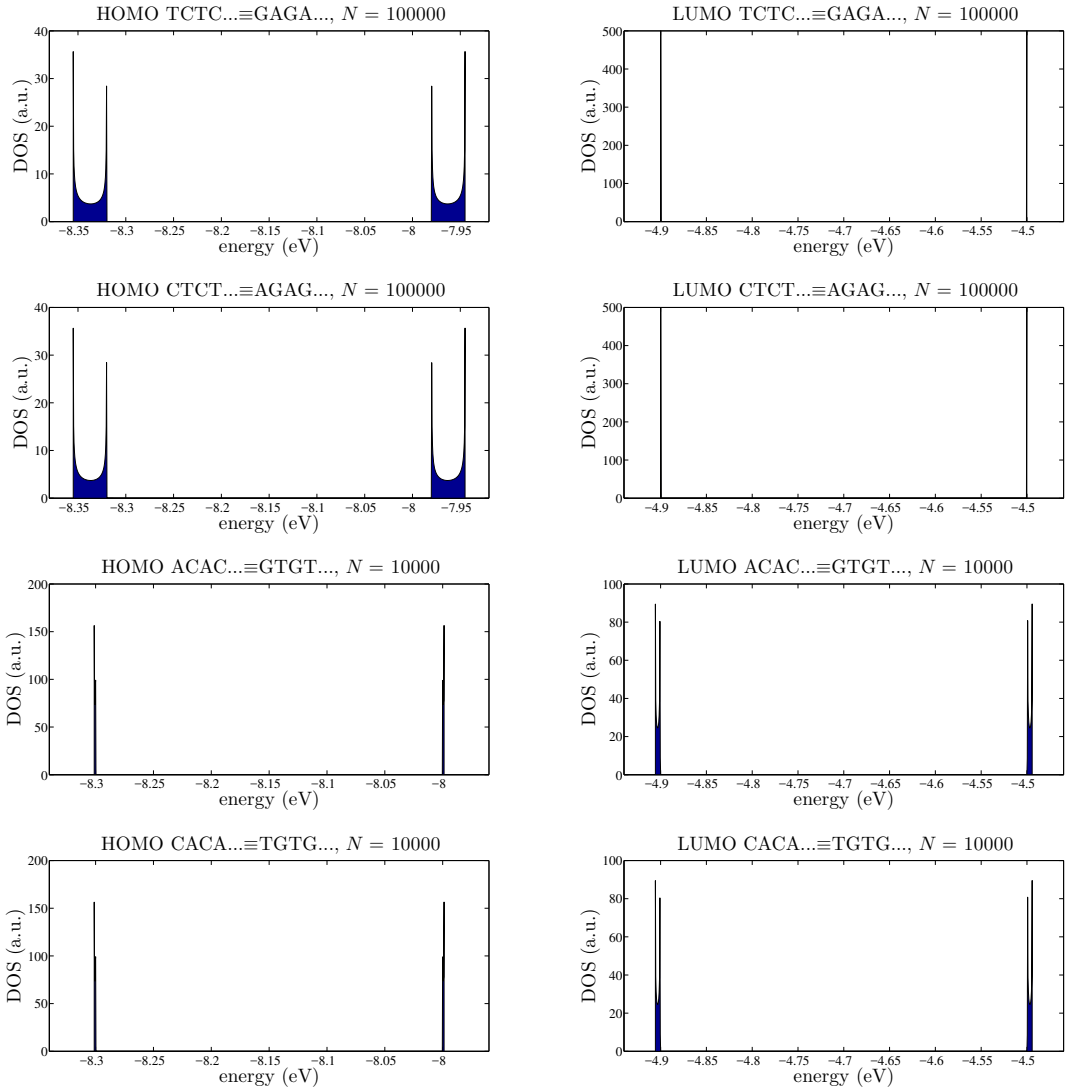
Οι γραφικές απεικονίσεις των DOS για τις καταστάσεις HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου γ' παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.7 για περιττό N και στο Σχήμα 2.8 για άρτιο N.

Τα Σχήματα 2.7 και 2.8 απεικονίζουν ιδιότητες που προκύπτουν άμεσα από τα ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου γ' (βλ. Υποενότητα 2.1.3). Συγκεκριμένα, για περιττό N περιλαμβάνεται η στάθμη που αντιστοιχεί στην επιτόπια ενέργεια $E^{(\mathrm{o})}$, για άρτιο N οι ενέργειες είναι συμμετρικές ως προς το ημιάθροισμα $\frac{\Sigma}{2}$ των επιτόπιων ενεργειών E των μονομερών και όλες οι ενέργειες ανήκουν στο διάστημα $\left[\frac{\Sigma}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + t^2 + t'^2 + 2|tt'|}, \frac{\Sigma}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + t^2 + t'^2 + 2|tt'|}\right]$. Επιπλέον, οι ζώνες HOMO/LUMO διαχωρίζονται σε δυο υποζώνες. Το εύρος των υποζωνών αυτών ως προς το μεταξύ τους χάσμα είναι μικρότερο από ό,τι στα πολυμερή τύπου β'. Τέλος, στα όρια των υποζωνών των ζωνών HOMO/LUMO οι DOS αποκλίνουν, δηλαδή στα όρια κάθε υποζώνης εμφανίζεται από ένα ιδιάζον σημείο van Hove.

Από τη σύγκριση των Σχημάτων 2.7 και 2.8 προκύπτουν αντίστοιχα συμπεράσματα, αντίστοιχα με αυτά που αναφέρθηκαν στην Υποενότητα 2.2.2. Παρατηρούμε πως δεν υπάρχει ουσιαστικά καμία διαφοροποίηση στη μορφή και το εύρος των ζωνών HOMO/LUMO μεταξύ των πολυμερών με το ίδιο σύνολο παραμέτρων $\{E^{(\mathrm{o})}, E^{(\mathrm{e})}, t, t'\}$, **είτε αυτά αποτελούνται από άρτιο είτε από περιττό** N. Αυτό συμβαίνει διότι, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.3 (κυρίως από τη δεύτερη σειρά, οπού η κατάσταση είναι πιο ευδιάκριτη), οι στάθμες που βρίσκονται στο χάσμα μεταξύ των υποζωνών είναι αριθμητικά πολύ λιγότερες σε σχέση με αυτές που συγκροτούν τις υποζώνες, συνεπώς δεν παίζουν ουσιαστικό ρόλο στις DOS για $N \gg$. Δηλαδή, για $\forall N \gg$, οι HOMO/LUMO DOS των πολυμερών TCTC..., CTCT..., GAGA... και AGAG..., καθώς και των πολυμερών ACAC..., CACA..., GTGT... και TGTG..., είναι ουσιαστικά οι ίδιες.



Σχήμα 2.7: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) για τα πολυμερή τύπου γ' με αριθμό μονομερών $N = 10^5 + 1$, στα πλαίσια της περιγραφής σε επίπεδο ζευγών βάσεων [προσέγγιση (I)]. Από πάνω προς τα κάτω: TCTC... ≡ AGAG..., CTCT... ≡ GAGA..., ACAC... ≡ TGTG..., CACA... ≡ GTGT.... Όλες οι ενέργειες είναι σε eV, ενώ οι πυκνότητες καταστάσεων είναι σε αφηρημένες μονάδες. Με κόκκινο βέλος επισημαίνεται η κατάσταση που έχει ενέργεια ίση με την επιτόπια ενέργεια $E^{(o)}$ των μονομερών που βρίσκονται στις περιττές θέσεις ($\mu = 1, 3, \ldots, N$).



Σχήμα 2.8: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) για τα πολυμερή τύπου γ' με αριθμό μονομερών $N = 10^5$, στα πλαίσια της περιγραφής σε επίπεδο ζευγών βάσεων [προσέγγιση (I)]. Από πάνω προς τα κάτω: TCTC... ≡ GAGA..., CTCT... ≡ AGAG..., ACAC... ≡ GTGT..., CACA... ≡ TGTG.... Όλες οι ενέργειες είναι σε eV, ενώ οι πυκνότητες καταστάσεων είναι σε αφηρημένες μονάδες.

2.3 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων

Στην Ενότητα αυτή προσδιορίζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (οπής για τις καταστάσεις HOMO, ηλεκτρονίου για τις καταστάσεις LUMO), σε κάθε ζεύγος βάσεων των πολυμερών τύπου α', β' και γ' στα πλαίσια της προσέγγισης (I), δηλαδή τα μεγέθη $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle, \mu = 1, 2, \ldots, N$. Εφαρμόζοντας την Εξ. (1.55) στην προσέγγιση (I), παίρνουμε τη σχέση

$$\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{N} c_k^2 \Gamma_{\mu k}^2. \tag{2.24}$$

Χρησιμοποιείται η αρχική συνθήκη της Εξ. (1.43) για την προσέγγιση (I), δηλαδή θεωρούμε ότι ο επιπλέον φορέας τοποθετείται αρχικά (για $t = 0$) στο πρώτο μονομερές του πολυμερούς (δηλαδή $|A_1(0)|^2 = 1, |A_\mu(0)|^2 = 0, \mu = 2, 3, \ldots, N$). Δεδομένης της αρχικής συνθήκης και της Εξ. (1.48), μέσω της οποίας προσδιορίζονται οι συντελεστές c_k, καταλήγουμε ότι οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στα πλαίσια της προσέγγισης (I) δίνονται από τη σχέση

$$\boxed{\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{N} \Gamma_{1k}^2 \Gamma_{\mu k}^2}. \tag{2.25}$$

Από την Εξ. (2.25) οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι για τα ισοδύναμα πολυμερή, για τα οποία ισχύει η ιδιότητα $\Gamma_{\mu k}^{\text{YXYX...}} = \Gamma_{(N-\mu+1)k}^{\text{equiv(YXYX)...}}$, προκύπτει

$$\underset{\text{YXYX...}}{\left\langle |A_N(t)|^2 \right\rangle} = \sum_{k=1}^{N} \Gamma_{1k}^2 \underset{\text{YXYX...}}{\Gamma_{Nk}^2} = \sum_{k=1}^{N} \underset{\text{equiv(YXYX)...}}{\Gamma_{Nk}^2 \Gamma_{1k}^2} = \underset{\text{equiv(YXYX)...}}{\left\langle |A_N(t)|^2 \right\rangle} \tag{2.26}$$

Στη συνέχεια εξετάζονται οι ιδιότητες των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων για τις υπό εξέταση κατηγορίες πολυμερών και παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές αναπαραστάσεις τους. Οι περιπτώσεις στις οποίες ο αριθμός N των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές είναι άρτιος και περιττός εξετάζονται ξεχωριστά, όπου αυτό χρειάζεται. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι διαφορετικά για κάθε κατηγορία πολυμερών.

2.3.1 Πολυμερή τύπου α'

Στην Υποενότητα 2.1.1 αναφέρονται δυο ιδιότητες, οι οποίες προκύπτουν από τη μορφή των ιδιοανυσμάτων του πίνακα της χαμιλτονιανής H των πο-

λυμερών τύπου α' [βλ. Εξ. (2.15)]: την παλινδρομικότητά των πιθανοτήτων κατάληψης των ιδιοκαταστάσεων HOMO/LUMO των μονομερών που συγκροτούν τα πολυμερή αυτά και την ιδιοφασματική ανεξαρτησία τους. Από τα αποτελέσματά μας προκύπτει ότι οι ιδιότητες αυτές διατηρούνται και στη χρονοεξαρτώμενη περίπτωση.

Συγκεκριμένα, η **παλινδρομικότητα των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων** προκύπτει από την ιδιότητα $|\Gamma_{\mu k}|^2 = \left|\Gamma_{(N-\mu+1)k}\right|^2$ των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου α' και την Εξ. (2.25). Δηλαδή,

$$\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{N} \Gamma_{1k}^2 \Gamma_{\mu k}^2 = \sum_{k=1}^{N} \Gamma_{1k}^2 \Gamma_{(N-\mu+1)k}^2 = \left\langle |A_{N-\mu+1}(t)|^2 \right\rangle . \tag{2.27}$$

Επιπλέον, εφόσον τα στοιχεία $\Gamma_{\mu k}$ των ιδιοανυσμάτων είναι ανεξάρτητα από τις παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης, από την Εξ. (2.25) προκύπτει ότι **οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες χαρακτηρίζονται επίσης από ιδιοφασματική ανεξαρτησία**. Μάλιστα, μπορούν να βρεθούν εκφράσεις που προσδιορίζουν τις ακριβείς τιμές των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων. Προκειμένου αυτές να εξαχθούν, επιστρατεύονται οι αναλυτικές εκφράσεις των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου α' που δίνονται από την Εξ. (2.15) και τμήμα του Θεωρήματος 2.1 του άρθρου [33].

Από το Θεώρημα 2.1 του άρθρου [33] προκύπτει ότι: Αν m, N είναι θετικοί και ακέραιοι αριθμοί με $m < N + 1$, τότε το πεπερασμένο άθροισμα των τριγωνομετρικών δυνάμεων $S(m, N)$ που είναι τέτοιο, ώστε

$$S(m, N) = \sum_{k=1}^{N} \sin^{2m}\left(\frac{k\pi}{N+1}\right), \tag{2.28}$$

δίνεται από την έκφραση

$$S(m, N) = 2^{1-2m}(N+1)\binom{2m-1}{m-1}. \tag{2.29}$$

Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις των ιδιοανυσμάτων για τα πολυμερή τύπου α' [Εξ. (2.15)] στην Εξ. (2.25) (δεδομένης της παλινδρομικότητας), παίρνουμε

$$\left\langle |A_1(t)|^2 \right\rangle = \left\langle |A_N(t)|^2 \right\rangle = \frac{4}{(N+1)^2} \sum_{k=1}^{N} \sin^4\left(\frac{k\pi}{N+1}\right). \tag{2.30}$$

Συνεπώς, από τη Εξ. (2.29) για $m = 2$ καταλήγουμε ότι

$$\boxed{\left\langle |A_1(t)|^2 \right\rangle = \left\langle |A_N(t)|^2 \right\rangle = \frac{3}{2(N+1)}, \quad \forall N \geq 2}. \tag{2.31}$$

Για τον προσδιορισμό των ενδιάμεσων μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων, $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$, $\mu = 2, 3, \ldots, N-1$, έχουμε[3]

$$\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{N} \Gamma_{1k}^2 \Gamma_{\mu k}^2 = \frac{4}{(N+1)^2} \sum_{k=1}^{N} \sin^2\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \sin^2\left(\frac{\mu k\pi}{N+1}\right) =$$

$$= \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{k=1}^{N} \left[1 - \cos\left(\frac{2k\pi}{N+1}\right)\right] \left[1 - \cos\left(\frac{2\mu k\pi}{N+1}\right)\right] =$$

$$= \frac{1}{(N+1)^2} \left\{ N - \sum_{k=1}^{N} \left[\cos\left(\frac{2k\pi}{N+1}\right) + \cos\left(\frac{2\mu k\pi}{N+1}\right) - \cos\left(\frac{2k\pi}{N+1}\right) \cos\left(\frac{2\mu k\pi}{N+1}\right)\right] \right\}. \tag{2.32}$$

Όμως, επειδή ισχύει ότι

$$\sum_{k=1}^{N} \cos\left(\frac{2\mu k\pi}{N+1}\right) = \sum_{k=0}^{N} \cos\left(\frac{2\mu k\pi}{N+1}\right) - 1 = -1, \mu = 1, 2, \ldots, N, \tag{2.33}$$

και λόγω της ορθογωνιότητας των συναρτήσεων $\cos\left(\mu \frac{2k\pi}{N+1}\right), \mu = 1, 2, \ldots, N$, από την οποία συμπεραίνουμε ότι

$$\sum_{k=1}^{N} \cos\left(\frac{2k\pi}{N+1}\right) \cos\left(\mu \frac{2k\pi}{N+1}\right) = \sum_{k=0}^{N} \cos\left(\frac{2k\pi}{N+1}\right) \cos\left(\mu \frac{2k\pi}{N+1}\right) - 1 = -1, \tag{2.34}$$

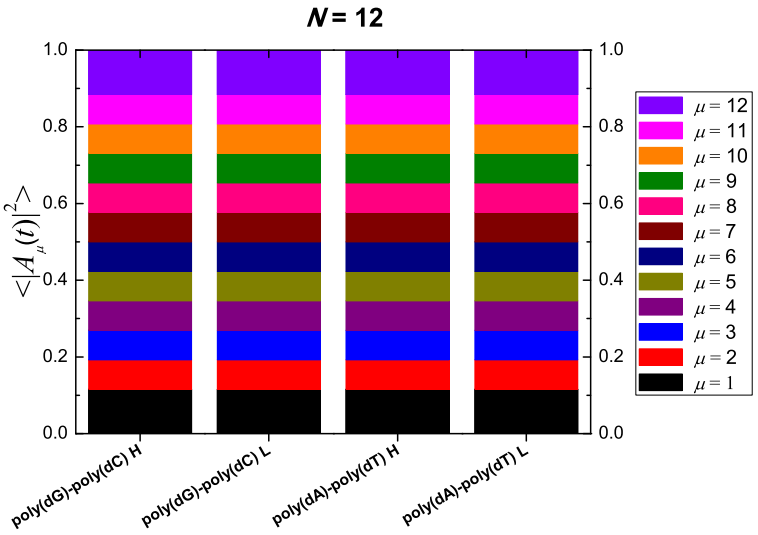
η Εξ. (2.32), για κάθε $\mu = 2, 3, \ldots, N-1$, γίνεται

$$\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle = \frac{1}{(N+1)^2} (N + 1 + 1 - 1) \Rightarrow$$

$$\boxed{\left\langle |A_2(t)|^2 \right\rangle = \cdots = \left\langle |A_{N-1}(t)|^2 \right\rangle = \frac{1}{N+1}, \forall N \geq 3}. \tag{2.35}$$

Στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$ εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO), σε κάθε ζεύγος βάσεων των πολυμερών τύπου α' με ενδεικτικό αριθμό μονομερών ($N = 12$), για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές, οι οποίες ικανοποιούν τις Εξ. (2.31) και (2.35).

[3] Για την εξαγωγή της Εξ. (2.32) χρησιμοποιείται η τριγωνομετρική ταυτότητα $\cos(2\phi) = 1 - 2\sin^2(\phi)$.



Σχήμα 2.9: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές μ των πολυμερών τύπου α', $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$, για $N = 12$ και αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές. Οι οπές/ηλεκτρόνια αντιστοιχούν στις καταστάσεις HOMO/LUMO, ο οποίες συμβολίζονται με H/L στον οριζόντιο άξονα.

2.3.2 Πολυμερή τύπου β'

Οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά για τα πολυμερή τύπου β' με άρτιο και περιττό N.

Στην Υποενότητα 2.1.2 αναφέρονται δύο ιδιότητες, οι οποίες προκύπτουν από τη μορφή των ιδιοανυσμάτων του πίνακα της χαμιλτονιανής H των πολυμερών τύπου β' με περιττό N: η μερική παλινδρομικότητά των πιθανοτήτων κατάληψης των ιδιοκαταστάσεων HOMO/LUMO των μονομερών που συγκροτούν τα πολυμερή αυτά και η μερική ιδιοφασματική εξάρτηση τους. Από τα αποτελέσματά μας προκύπτει ότι οι ιδιότητες αυτές διατηρούνται και στη χρονοεξαρτώμενη περίπτωση.

Συγκεκριμένα, η **μερική παλινδρομικότητα των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων** προκύπτει από την ιδιότητα $|\Gamma_{\mu k}|^2 = \left|\Gamma_{(N-\mu+1)k}\right|^2$, $\mu = 2, 4, \ldots, N-1$, των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου β' με περιττό N και την Εξ. (2.25). Δηλαδή, $\forall$ περιττό N, $\mu = 2, 4, \ldots N-1$, ισχύει ότι

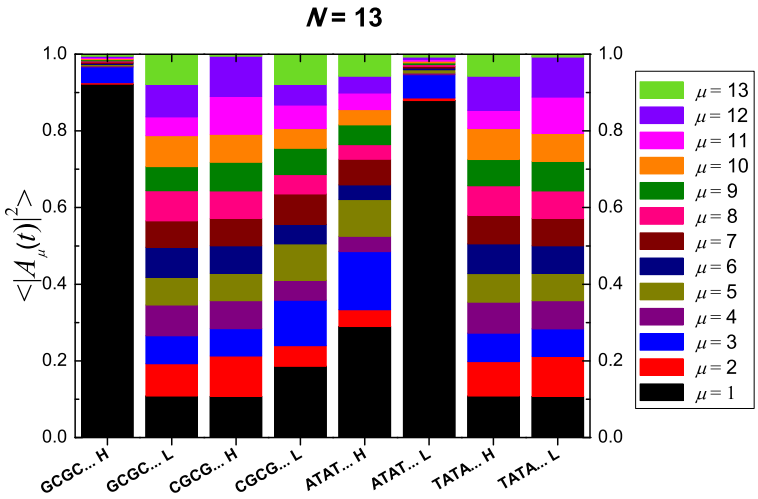
$$\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{N} \Gamma_{1k}^2 \Gamma_{\mu k}^2 = \sum_{k=1}^{N} \Gamma_{1k}^2 \Gamma_{(N-\mu+1)k}^2 = \left\langle |A_{N-\mu+1}(t)|^2 \right\rangle, \tag{2.36}$$

ή αλλιώς

$$\left\langle |A_{1+i}(t)|^2 \right\rangle = \left\langle |A_{N-i}(t)|^2 \right\rangle, \forall \text{ περιττό } N,\ i = 1, 3, \ldots N-2. \tag{2.37}$$

Επιπλέον, εφόσον τα στοιχεία $\Gamma_{\mu k}$ των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου β' με περιττό N εξαρτώνται μόνο από τις παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης t, t', από την Εξ. (2.25) προκύπτει ότι **οι μέσες (χρονικά πιθανότητες) χαρακτηρίζονται επίσης από μερική ιδιοφασματική εξάρτηση**.

Στο Σχήμα 2.10 παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$ εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO), σε κάθε ζεύγος βάσεων των πολυμερών τύπου β' με περιττό N (ενδεικτικά για $N = 13$), για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές, οι οποίες εμφανίζουν τις προαναφερθείσες ιδιότητες.



Σχήμα 2.10: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές μ των πολυμερών τύπου β' με περιττό N, $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$, για $N = 13$ και αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές. Οι οπές/ηλεκτρόνια αντιστοιχούν στις καταστάσεις HOMO/LUMO, ο οποίες συμβολίζονται με H/L στον οριζόντιο άξονα.

Από το Σχήμα 2.10 προκύπτουν ορισμένα ακόμη συμπεράσματα. Όπως φαίνεται και από την Εξ. (2.26), για τα ισοδύναμα πολυμερή τύπου β', δηλαδή τα GCGC... $\equiv$ CGCG... και ATAT... $\equiv$ TATA... με περιττό N, ισχύει ότι οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα στο **τελευταίο** μονομερές είναι ίσες μεταξύ τους, παρότι κατανέμονται διαφορετικά στα υπόλοιπα μονομερή. Επίσης, στις περιπτώσεις HOMO GCGC... και LUMO ATAT..., για

τις οποίες από τον Πίνακα 1.2 φαίνεται ότι οι παράμετροι μεταπήδησης t και t' διαφέρουν πολύ κατά μέγεθος[4], η μεταφορά του φορέα είναι πολύ μικρή, καθώς ουσιαστικά παραμένει σε πολύ μεγάλο ποσοστό στο μονομερές που τοποθετήθηκε αρχικά.

Για τα πολυμερή τύπου β' με άρτιο N, στην Υποενότητα 2.1.2 αναφέρεται ότι οι πιθανότητες κατάληψης ιδιοκαταστάσεων HOMO/LUMO των μονομερών που συγκροτούν τα πολυμερή είναι παλινδρομικές ($|\Gamma_{\mu k}|^2 = \left|\Gamma_{(N-\mu+1)k}\right|^2$). Από την Εξ. (2.25), προκύπτει ότι η ιδιότητα αυτή διατηρείται και στη χρονοεξαρτώμενη περίπτωση. Δηλαδή

$$\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle = \left\langle |A_{N-\mu+1}(t)|^2 \right\rangle, \forall \text{ άρτιο } N, \mu = 1, 2, \ldots N. \tag{2.38}$$

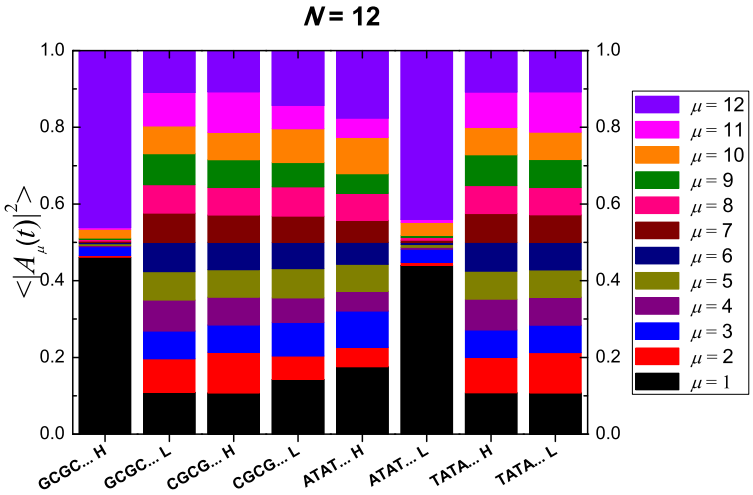
Με άλλα λόγια, για τα πολυμερή τύπου β' με άρτιο N **οι μέσες (χρονικά πιθανότητες) χαρακτηρίζονται από παλινδρομικότητα**.

Επιπλέον, από τα αριθμητικά μας αποτελέσματα προκύπτει ότι οι μέσες (χρονικά πιθανότητες) εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στα πολυμερή τύπου β' με άρτιο N δεν εξαρτώνται μόνο από το N, συνεπώς **δεν παρουσιάζουν ιδιοφασματική ανεξαρτησία**.

Στο Σχήμα 2.11 παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$ εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO), σε κάθε ζεύγος βάσεων των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N (ενδεικτικά για $N = 12$), για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές, οι οποίες εμφανίζουν τις προαναφερθείσες ιδιότητες.

Από το Σχήμα 2.11 προκύπτουν ορισμένα ακόμη συμπεράσματα. Οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες μεταφοράς του επιπλέον φορέα στο τελευταίο μονομερές είναι μεγαλύτερες σε όλα τα πολυμερή τύπου β' με άρτιο N από ό,τι στα αντίστοιχά τους με περιττό N. Όταν δηλαδή η μονάδα επανάληψης του πολυμερούς (δηλαδή ένα διμερές αποτελούμενο από ταυτόσημα μονομερή με χιαστί πουρίνες) εμφανίζεται ακέραιο αριθμό φορών, η μεταφορά διευκολύνεται. Επίσης, στις περιπτώσεις HOMO GCGC... και LUMO ATAT..., για τις οποίες από τον Πίνακα 1.2 φαίνεται ότι οι παράμετροι μεταπήδησης t και t' διαφέρουν πολύ κατά μέγεθος, η μεταφορά του φορέα πραγματοποιείται σχεδόν πλήρως από το πρώτο κατευθείαν στο τελευταίο μονομερές.

[4]Συγκεκριμένα, $\left|\frac{t_H^{bp(\mathrm{GC})}}{t_H^{bp(\mathrm{CG})}}\right| = 0.2$, $\left|\frac{t_L^{bp(\mathrm{AT})}}{t_L^{bp(\mathrm{TA})}}\right| = 0.25$.



Σχήμα 2.11: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές μ των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N, $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$, για $N = 12$ και αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές. Οι οπές/ηλεκτρόνια αντιστοιχούν στις καταστάσεις HOMO/LUMO, ο οποίες συμβολίζονται με H/L στον οριζόντιο άξονα.

2.3.3 Πολυμερή τύπου γ'

Οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά για τα πολυμερή τύπου γ' με άρτιο και περιττό N. Ωστόσο, όπως αναφέρεται στην Υποενότητα 2.1.3, για τα ιδιοανύσματα των πολυμερών τύπου γ', **είτε αυτά αποτελούνται από άρτιο είτε από περιττό** N, ισχύει η ιδιότητα $\left|\Gamma^{\mathrm{YXYX}\ldots}_{\mu k}\right| = \left|\Gamma^{\mathrm{X}_\sigma\mathrm{Y}_\sigma\mathrm{X}_\sigma\mathrm{Y}_\sigma\ldots}_{\mu(N-k+1)}\right|$. Εφαρμόζοντάς την στην Εξ. (2.25), παρατηρούμε ότι

$$\underset{\mathrm{YXYX}\ldots}{\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle} = \sum_{k=1}^{N} \underset{\mathrm{YXYX}\ldots}{\Gamma^2_{1k}\Gamma^2_{\mu k}} = \sum_{k=1}^{N} \underset{\mathrm{X}_\sigma\mathrm{Y}_\sigma\mathrm{X}_\sigma\mathrm{Y}_\sigma\ldots}{\Gamma^2_{1(N-k+1)}\Gamma^2_{\mu(N-k+1)}} = \underset{\mathrm{X}_\sigma\mathrm{Y}_\sigma\mathrm{X}_\sigma\mathrm{Y}_\sigma\ldots}{\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle}, \tag{2.39}$$

όπου $\mu = 1, 2, \ldots, N$. Με άλλα λόγια, οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες μεταξύ των πολυμερών τύπου γ' (i) TCTC... και GAGA..., (ii) CTCT... και AGAG..., (iii) ACAC... και GTGT..., και (iv) CACA... και TGTG... είναι **ίσες** για κάθε $\mu = 1, 2, \ldots, N$.

Στην Υποενότητα 2.1.3 αναφέρονται δύο ιδιότητες, οι οποίες προκύπτουν από τη μορφή των ιδιοανυσμάτων του πίνακα της χαμιλτονιανής H των πολυμερών τύπου γ' με **περιττό** N: η μερική παλινδρομικότητά των πιθανοτήτων κατάληψης των ιδιοκαταστάσεων HOMO/LUMO των μονομερών που συγκροτούν τα πολυμερή αυτά και η ιδιοφασματική εξάρτηση τους. Από τα αποτελέσματά μας προκύπτει ότι οι ιδιότητες αυτές διατηρούνται και στη χρονοεξαρτώμενη περίπτωση.

Συγκεκριμένα, η **μερική παλινδρομικότητα των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων** προκύπτει από την ιδιότητα $|\Gamma_{\mu k}|^2 = \left|\Gamma_{(N-\mu+1)k}\right|^2$, $\mu = 2, 4, \ldots, N-1$, των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου γ' με περιττό N και την Εξ. (2.25). Δηλαδή, $\forall$ περιττό N, $\mu = 2, 4, \ldots N-1$, ισχύει ότι

$$\left\langle |A_{1+i}(t)|^2 \right\rangle = \left\langle |A_{N-i}(t)|^2 \right\rangle, \forall \text{ περιττό } N,\ i = 1, 3, \ldots N-2. \tag{2.40}$$

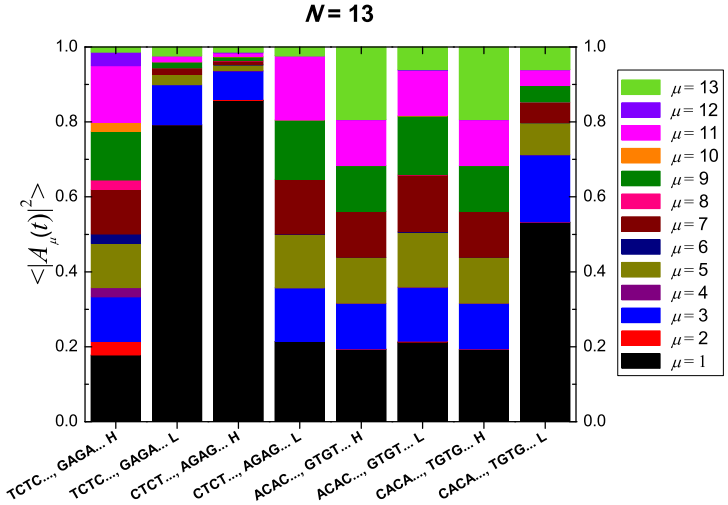
Επιπλέον, εφόσον τα στοιχεία $\Gamma_{\mu k}$ των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου γ' με περιττό N εξαρτώνται από όλες τις παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης $E^{(\mathrm{o})}, E^{(\mathrm{e})} t, t'$, από την Εξ. (2.25) προκύπτει ότι **οι μέσες (χρονικά πιθανότητες) χαρακτηρίζονται επίσης από ιδιοφασματική εξάρτηση**.

Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$ εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO), σε κάθε ζεύγος βάσεων των πολυμερών τύπου γ' με περιττό N (ενδεικτικά για $N = 13$), για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές, οι οποίες εμφανίζουν τις προαναφερθείσες ιδιότητες.

Από το Σχήμα 2.12 προκύπτουν ορισμένα ακόμη συμπεράσματα. Ο επιπλέον φορέας φαίνεται πως μεταφέρεται κυρίως μεταξύ των μονομερών με περιττό μ, δηλαδή μεταφέρεται κυρίως μέσω των μονομερών που είναι ταυτόσημα με εκείνο στο οποίο τοποθετήθηκε αρχικά. Επίσης, όπως φαίνεται και από την Εξ. (2.26), για τα ισοδύναμα πολυμερή τύπου γ' με περιττό N ισχύει ότι οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα στο **τελευταίο** μονομερές είναι ίσες μεταξύ τους, παρότι κατανέμονται διαφορετικά στα υπόλοιπα μονομερή. Τέλος, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της μεταφοράς οπής στα πολυμερή ACAC... και CACA... (ή, αντίστοιχα στα GTGT... και TGTG...), για τα οποία συμπτωματικά ισχύει ότι $|t| = |t'|$[5], οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες είναι παλινδρομικές.

Όσον αφορά τα πολυμερή τύπου γ' με **άρτιο** N, από τα αριθμητικά μας αποτελέσματα προκύπτει ότι οι μέσες (χρονικά πιθανότητες) εύρεσης ενός επιπλέον φορέα δεν εξαρτώνται μόνο από το N, συνεπώς **δεν παρουσιάζουν ιδιοφασματική ανεξαρτησία**.

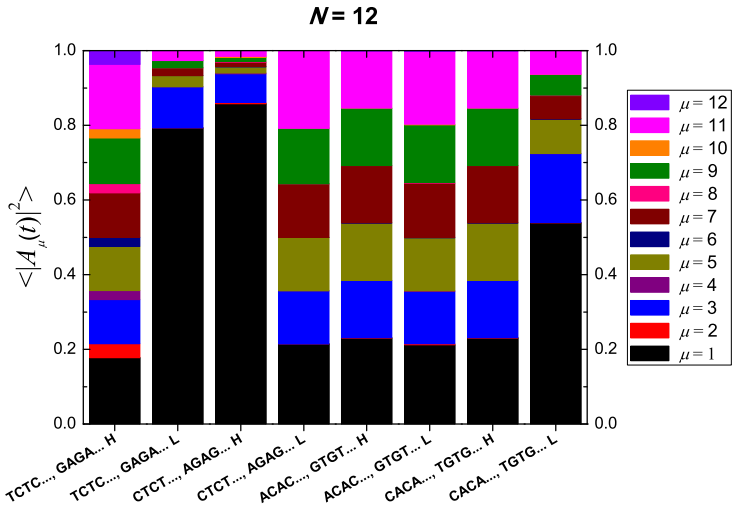
[5] Συγκεκριμένα, $t_H^{bp(\mathrm{AC})} = 10$ meV, $t_H^{bp(\mathrm{CA})} = -10$ meV (βλ. Πίνακα 1.2).



Σχήμα 2.12: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές μ των πολυμερών τύπου γ' με περιττό N, $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$, για $N = 13$ και αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές. Οι οπές/ηλεκτρόνια αντιστοιχούν στις καταστάσεις HOMO/LUMO, ο οποίες συμβολίζονται με H/L στον οριζόντιο άξονα.

Στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO), σε κάθε ζεύγος βάσεων των πολυμερών τύπου γ' με άρτιο N (ενδεικτικά για $N = 12$), για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές.

Από το Σχήμα 2.13 προκύπτουν ορισμένα ακόμη συμπεράσματα. Ο επιπλέον φορέας φαίνεται πως μεταφέρεται κυρίως μεταξύ των μονομερών με περιττό μ, δηλαδή μεταφέρεται κυρίως μέσω των μονομερών που είναι ταυτόσημα με εκείνο στο οποίο τοποθετήθηκε αρχικά. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μικρότερες μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα στο τελευταίο μονομερές σε σχέση με τα πολυμερή τύπου γ' με περιττό N. Επιπλέον, λόγω της Εξ. (2.39), προκύπτει ότι τα ισοδύναμα πολυμερή τύπου γ' με άρτιο N έχουν μεταξύ τους ίσες τις μέσες (χρονικά) πιθανότητες για κάθε μ, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες περιπτώσεις ισοδυναμίας στις οποίες η ισότητα υπάρχει μόνο για το τελευταίο μονομερές [Εξ. (2.26)]. Με άλλα λογια, σε αυτές τις περιπτώσεις πολυμερών, η ισοδυναμία εμπεριέχεται στην Εξ. (2.39).



Σχήμα 2.13: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές μ των πολυμερών τύπου γ' με άρτιο N, $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$, για $N = 12$ και αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές. Οι οπές/ηλεκτρόνια αντιστοιχούν στις καταστάσεις HOMO/LUMO, ο οποίες συμβολίζονται με H/L στον οριζόντιο άξονα.

2.4 Περίοδοι και συχνότητες μεταφοράς φορτίου - Φάσματα Fourier

Στην Ενότητα αυτή προσδιορίζονται οι περίοδοι και οι συχνότητες μεταφοράς ενός επιπλέον φορέα (οπής για τις καταστάσεις HOMO, ηλεκτρονίου για τις καταστάσεις LUMO) στα πολυμερή τύπου α', β' και γ', στα πλαίσια της προσέγγισης (I), δηλαδή τα μεγέθη $T_{kk'}$ και $f_{kk'}$. Οι τιμές τους δίνονται από τις Εξ. (1.56) και Εξ. (1.57), αντίστοιχα, και το πλήθος τους καθορίζεται από τη συμμετρία των ιδιοτιμών.

Επιπλέον, προσδιορίζονται τα φάσματα Fourier που προκύπτουν για τα υπό μελέτη πολυμερή. Στα πλαίσια της προσέγγισης (I), η χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα στο μ-στό μονομερές ενός πολυμερούς, $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, \ldots, N$, για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο μονομερές, δίνεται από τη σχέση [βλ. Εξ. (1.51)]

$$|A_\mu(t)|^2 = \sum_{k=1}^{N} \Gamma_{1k}^2 \Gamma_{\mu k}^2 + 2 \sum_{k=1}^{N} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{N} \Gamma_{1k} \Gamma_{1k'} \Gamma_{\mu k} \Gamma_{\mu k'} \cos(2\pi f_{kk'} t). \tag{2.41}$$

Συνεπώς, το (μονόπλευρο) φάσμα Fourier δίνεται από τη σχέση

$$|\mathcal{F}_\mu(f)| = \sum_{k=1}^{N} \Gamma_{1k}^2 \Gamma_{\mu k}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^{N} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{N} |\Gamma_{1k}\Gamma_{1k'}\Gamma_{\mu k}\Gamma_{\mu k'}| \delta(f - f_{kk'}). \tag{2.42}$$

Από την Εξ. (2.42) οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι για τα ισοδύναμα πολυμερή, για τα οποία ισχύει η ιδιότητα $\Gamma_{\mu k}^{\text{YXYX...}} = \Gamma_{(N-\mu+1)k}^{\text{equiv(YXYX)...}}$, προκύπτει

$$|\mathcal{F}_N(f)|_{\text{YXYX...}} = |\mathcal{F}_N(f)|_{\text{equiv(YXYX)...}} \ . \tag{2.43}$$

Με άλλα λόγια, τα φάσματα Fourier που αντιστοιχούν στα τελευταία μονομερή των ισοδύναμων πολυμερών είναι ταυτόσημα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται ενδεικτικά τα φάσματα Fourier που προκύπτουν από τη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των υπό μελέτη πολυμερών και συζητούνται τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

Οι περιπτώσεις στις οποίες ο αριθμός N των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές είναι άρτιος και περιττός εξετάζονται ξεχωριστά, όπου αυτό χρειάζεται. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι διαφορετικά για κάθε κατηγορία πολυμερών.

2.4.1 Πολυμερή τύπου *α*'

Από τη μορφή των ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής για τα πολυμερή τύπου α' [Εξ. (2.13)], προκύπτει ότι οι περίοδοι ή οι συχνότητες που εμπλέκονται στη μεταφορά φορτίου δίνονται από τις σχέσεις

$$T_{kk'} = \frac{h}{2|t|\left[\cos\left(\frac{k'\pi}{N+1}\right) - \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right)\right]}, \forall k > k' \tag{2.44}$$

και

$$f_{kk'} = \frac{2|t|\left[\cos\left(\frac{k'\pi}{N+1}\right) - \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right)\right]}{h}, \forall k > k', \tag{2.45}$$

όπου $k = 1, 2 \ldots N$. Οι συχνότητες αυτές έχουν πλήθος $\mathcal{S} = \frac{N(N-1)}{2}$. Ωστόσο, λόγω της συμμετρίας των ιδιοτιμών γύρω από την επιτόπια ενέργεια E, υπάρχουν $\frac{(N-1)^2}{4}$ ή $\frac{N^2-2N}{4}$ το πλήθος διπλά εκφυλισμένες συχνότητες για περιττά ή άρτια N, αντίστοιχα. Συνεπώς, το πλήθος των διακριτών συχνοτήτων για τα πολυμερή τύπου α' είναι $\frac{N^2-1}{4}$ ή $\frac{N^2}{4}$, για περιττά ή άρτια N, αντίστοιχα.

Όσον αφορά τα φάσματα Fourier, από την ιδιότητα $|\Gamma_{\mu k}| = \left|\Gamma_{(N-\mu+1)k}\right|$ των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου α' και την Εξ. (2.42) προκύπτει ότι

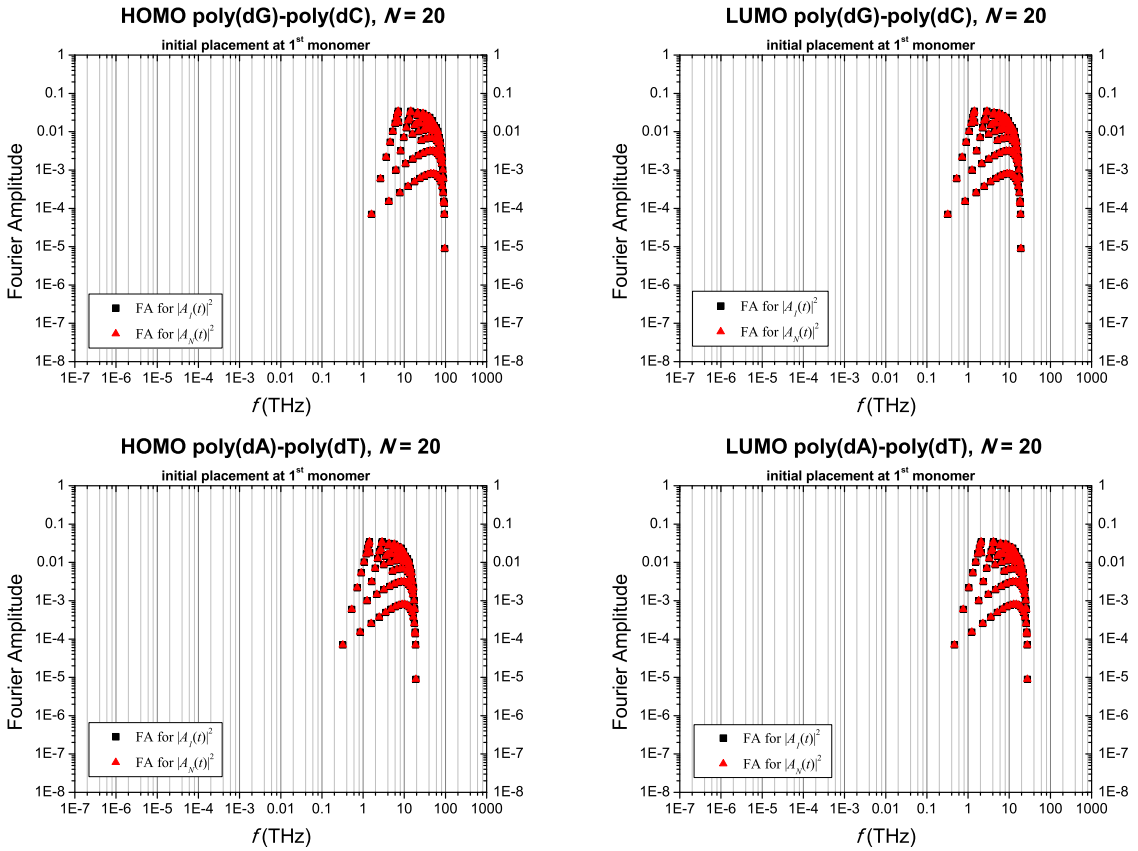
$$|\mathcal{F}_\mu(f)| = \left|\mathcal{F}_{(N-\mu+1)}(f)\right|. \tag{2.46}$$

Με άλλα λόγια, τα φάσματα Fourier που αντιστοιχούν στα μονομερή μ και $N - \mu + 1$ των πολυμερών τύπου α' είναι ταυτόσημα. Επίσης, λόγω της ιδιοφασματικής ανεξαρτησίας των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου α', το σύνολο των πλατών Fourier που αντιστοιχούν στα μονομερή μ και $N - \mu + 1$ των πολυμερών θα είναι το ίδιο σε όλες τις περιπτώσεις. Τα πλάτη αυτά αντιστοιχούν στις συχνότητες $\{f_{kk'}\}$, οι οποίες εξαρτώνται από το ιδιοφάσμα. Στο Σχήμα 2.14 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier (χωρίς το σταθερό όρο που προκύπτει για $f = 0$) για το πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου α' (ενδεικτικά για $N = 20$), τα οποία παρουσιάζουν τις προαναφερθείσες ιδιότητες.

Από το Σχήμα 2.14 παρατηρούμε ότι το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου α' βρίσκεται σε μια ζώνη συχνοτήτων στην περιοχή των $\approx 0.3 - 97$ THz, δηλαδή στην περιοχή από το Άπω Υπέρυθρο (Far-Infrared, FIR) έως το Μέσο Υπέρυθρο (Mid-Infrared, MIR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

2.4.2 Πολυμερή τύπου *β*'

Για τα πολυμερή τύπου β' με περιττό N, οι περίοδοι ή οι συχνότητες που εμπλέκονται στη μεταφορά φορτίου δίνονται από τις Εξ. (1.56) ή (1.57) και



Σχήμα 2.14: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου α', για $N = 20$.

τις ιδιοτιμές που δίνονται π.χ. από την Εξ. (2.18). Οι συχνότητες αυτές έχουν πλήθος $\mathcal{S} = \frac{N(N-1)}{2}$, ωστόσο, λόγω της συμμετρίας των ιδιοτιμών γύρω από την επιτόπια ενέργεια E, υπάρχουν $\frac{(N-1)^2}{4}$ το πλήθος διπλά εκφυλισμένες συχνότητες. Συνεπώς, το πλήθος των διακριτών συχνοτήτων για τα πολυμερή τύπου β' με περιττό N είναι $\frac{N^2-1}{4}$.

Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier (χωρίς το σταθερό όρο που προκύπτει για $f = 0$) για το πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου β' με περιττό N (ενδεικτικά για $N = 21$).

Από το Σχήμα 2.15 παρατηρούμε ότι το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου στα πολυμερή τύπου β' με περιττό N βρίσκεται στην περιοχή των $\approx 0.01 - 40$ THz, δηλαδή στην περιοχή από τα μικροκύματα έως το MIR του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, με τα μεγαλύτερα πλάτη να

βρίσκονται κατά κύριο λόγο στο FIR. Επίσης, βλέπουμε ότι, όπως φαίνεται και από την Εξ. (2.43), τα φάσματα Fourier των ισοδύναμων πολυμερών τύπου β' με περιττό N, δηλαδή των GCGC... $\equiv$ CGCG... και ATAT... $\equiv$ TATA..., για το τελευταίο μονομερές, είναι ταυτόσημα.

Για τα πολυμερή τύπου β' με άρτιο N, οι περίοδοι ή οι συχνότητες που εμπλέκονται στη μεταφορά φορτίου δίνονται από τις Εξ. (1.56) ή (1.57) και τις ιδιοτιμές, οι οποίες προσδιορίζονται αριθμητικά. Οι συχνότητες αυτές έχουν πλήθος $\mathcal{S} = \frac{N(N-1)}{2}$, ωστόσο, λόγω της συμμετρίας των ιδιοτιμών γύρω από την επιτόπια ενέργεια E, υπάρχουν $\frac{N^2-2N}{4}$ το πλήθος διπλά εκφυλισμένες συχνότητες. Συνεπώς, το πλήθος των διακριτών συχνοτήτων για τα πολυμερή τύπου β' με περιττό N είναι $\frac{N^2}{4}$.

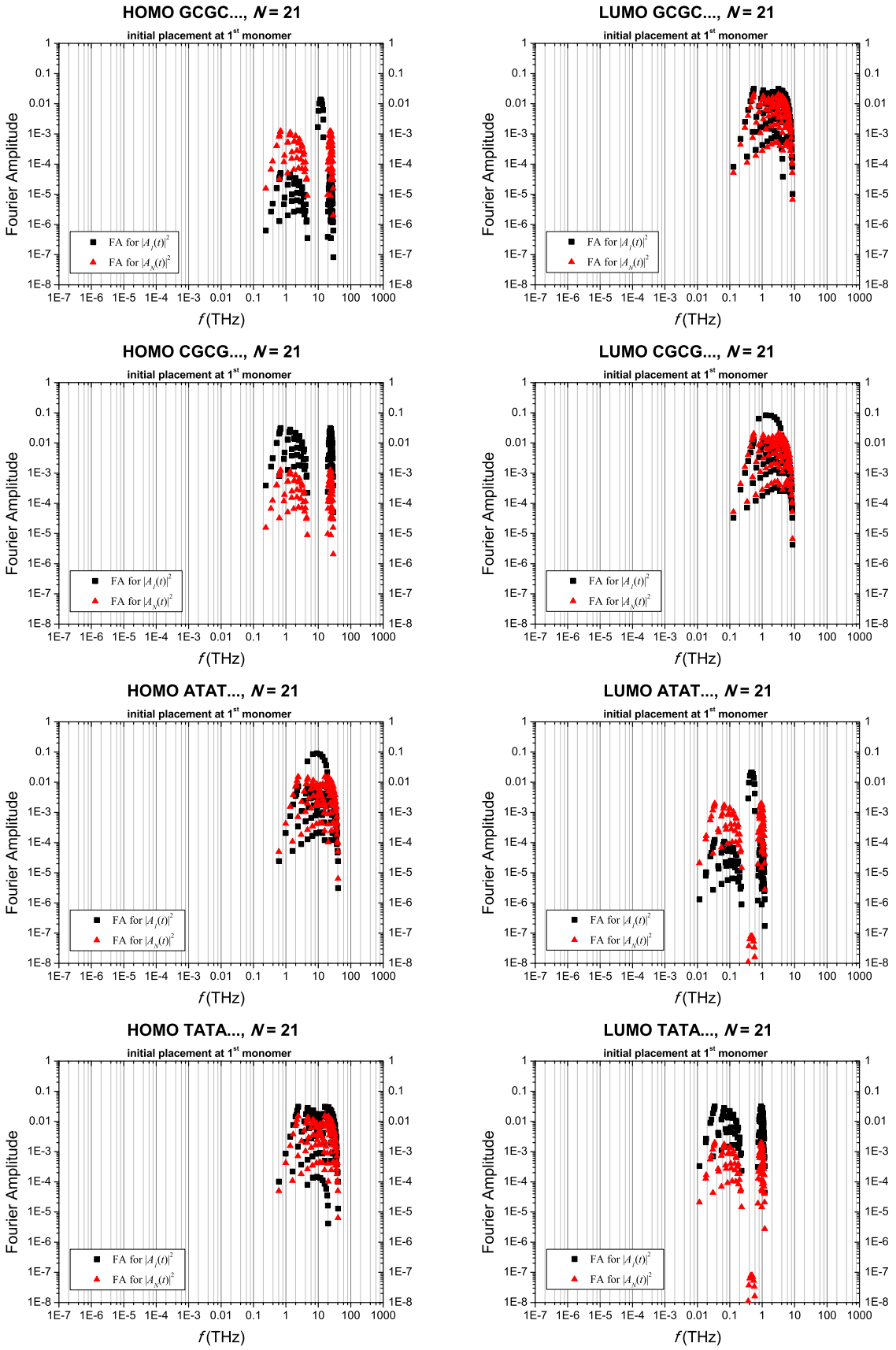
Όσον αφορά τα φάσματα Fourier, από την ιδιότητα $|\Gamma_{\mu k}| = \left|\Gamma_{(N-\mu+1)k}\right|$ των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N και την Εξ. (2.42) προκύπτει ότι

$$|\mathcal{F}_\mu(f)| = \left|\mathcal{F}_{(N-\mu+1)}(f)\right|. \tag{2.47}$$

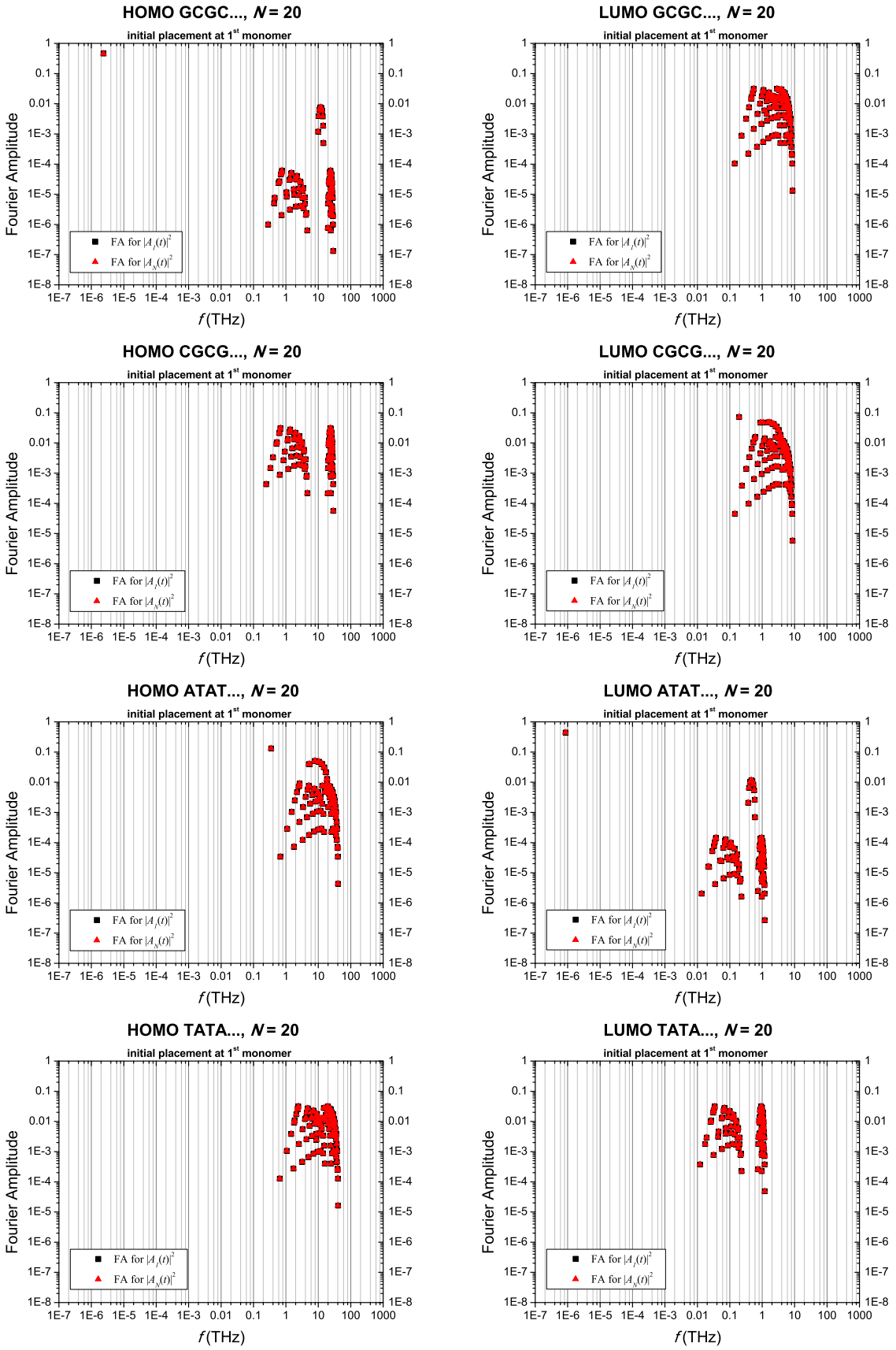
Με άλλα λόγια, τα φάσματα Fourier που αντιστοιχούν στα μονομερή μ και $N-\mu+1$ των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N είναι ταυτόσημα.

Στο Σχήμα 2.16 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier (χωρίς το σταθερό όρο που προκύπτει για $f = 0$) για το πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N (ενδεικτικά για $N = 20$).

Από το Σχήμα 2.16 παρατηρούμε ότι ότι το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου στα πολυμερή τύπου β' με άρτιο N βρίσκεται κυρίως στην περιοχή των $\approx 0.01 - 40$ THz, δηλαδή στην περιοχή από τα μικροκύματα έως το MIR του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, με τις κυριάρχες συχνότητες να βρίσκονται κατά κύριο λόγο στο FIR. Ωστόσο, στις περιπτώσεις HOMO GCGC... και LUMO ATAT..., για τις οποίες στην Υποενότητα 2.3.2 παρατηρείται ότι η μεταφορά του επιπλέον φορέα πραγματοποιείται σχεδόν πλήρως από το πρώτο κατευθείαν στο τελευταίο μονομερές, οι κυρίαρχες συχνότητες είναι πολύ μικρές, γεγονός που υποδεικνύει ότι στις περιπτώσεις αυτές η μεταφορά του φορέα από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές είναι πολύ αργή.



Σχήμα 2.15: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου β' με περιττό N, για $N = 21$. Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του 10^{-8}, θεωρούμενα αμελητέα.



Σχήμα 2.16: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N, για $N = 20$.

2.4.3 Πολυμερή τύπου γ'

Για τα πολυμερή τύπου γ' με περιττό N, οι περίοδοι ή οι συχνότητες που εμπλέκονται στη μεταφορά φορτίου δίνονται από τις Εξ. (1.56) ή (1.57) και τις ιδιοτιμές που δίνονται από την Εξ. (2.22). Οι συχνότητες αυτές έχουν πλήθος $\mathcal{S} = \frac{N(N-1)}{2}$. Λόγω της εξάρτησης από την επιτόπια ενέργεια $E^{(\mathrm{o})}$, δεν είναι όλες οι ιδιοτιμές συμμετρικές γύρω από το ημιάθροισμα $\frac{\Sigma}{2}$ των επιτόπιων ενεργειών. Ωστόσο, προκύπτει ότι υπάρχουν $\frac{(N-1)(N-3)}{4}$ το πλήθος διπλά εκφυλισμένες συχνότητες. Συνεπώς, το πλήθος των διακριτών συχνοτήτων για τα πολυμερή τύπου γ' με περιττό N είναι $\frac{(N-1)(N+3)}{4}$.

Για τα πολυμερή τύπου γ' με άρτιο N, οι περίοδοι ή οι συχνότητες που εμπλέκονται στη μεταφορά φορτίου δίνονται από τις Εξ. (1.56) ή (1.57) και τις ιδιοτιμές, οι οποίες προσδιορίζονται αριθμητικά. Οι συχνότητες αυτές έχουν πλήθος $\mathcal{S} = \frac{N(N-1)}{2}$, ωστόσο, λόγω της συμμετρίας των ιδιοτιμών γύρω από το ημιάθροισμα $\frac{\Sigma}{2}$ των επιτόπιων ενεργειών, υπάρχουν $\frac{N^2-2N}{4}$ το πλήθος διπλά εκφυλισμένες συχνότητες. Συνεπώς, το πλήθος των διακριτών συχνοτήτων για τα πολυμερή τύπου γ' με άρτιο N είναι $\frac{N^2}{4}$.

Επιπλέον, τόσο για άρτια όσο και για περιττά N, προκύπτει ότι

$$\underset{\mathrm{YXYX\ldots}}{\{f_{kk'}\}} = \underset{\mathrm{X_\sigma Y_\sigma X_\sigma Y_\sigma \ldots}}{\{f_{kk'}\}} \quad , \tag{2.48}$$

δηλαδή, το σύνολο των συχνοτήτων $\{f_{kk'}\}$ για τα πολυμερή τύπου γ' (i) TCTC... και GAGA..., (ii) CTCT... και AGAG..., (iii) ACAC... και GTGT..., και (iv) CACA... και TGTG... είναι **κοινό** για κάθε $\mu = 1, 2, \ldots, N$.

Όσον αφορά τα φάσματα Fourier, από την ιδιότητα $\left|\Gamma_{\mu k}^{\mathrm{YXYX\ldots}}\right| = \left|\Gamma_{\mu(N-k+1)}^{\mathrm{X_\sigma Y_\sigma X_\sigma Y_\sigma \ldots}}\right|$ των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου γ', τόσο για περιττό όσο και για άρτιο N, και την Εξ. (2.48), από την Εξ. (2.42), παρατηρούμε ότι

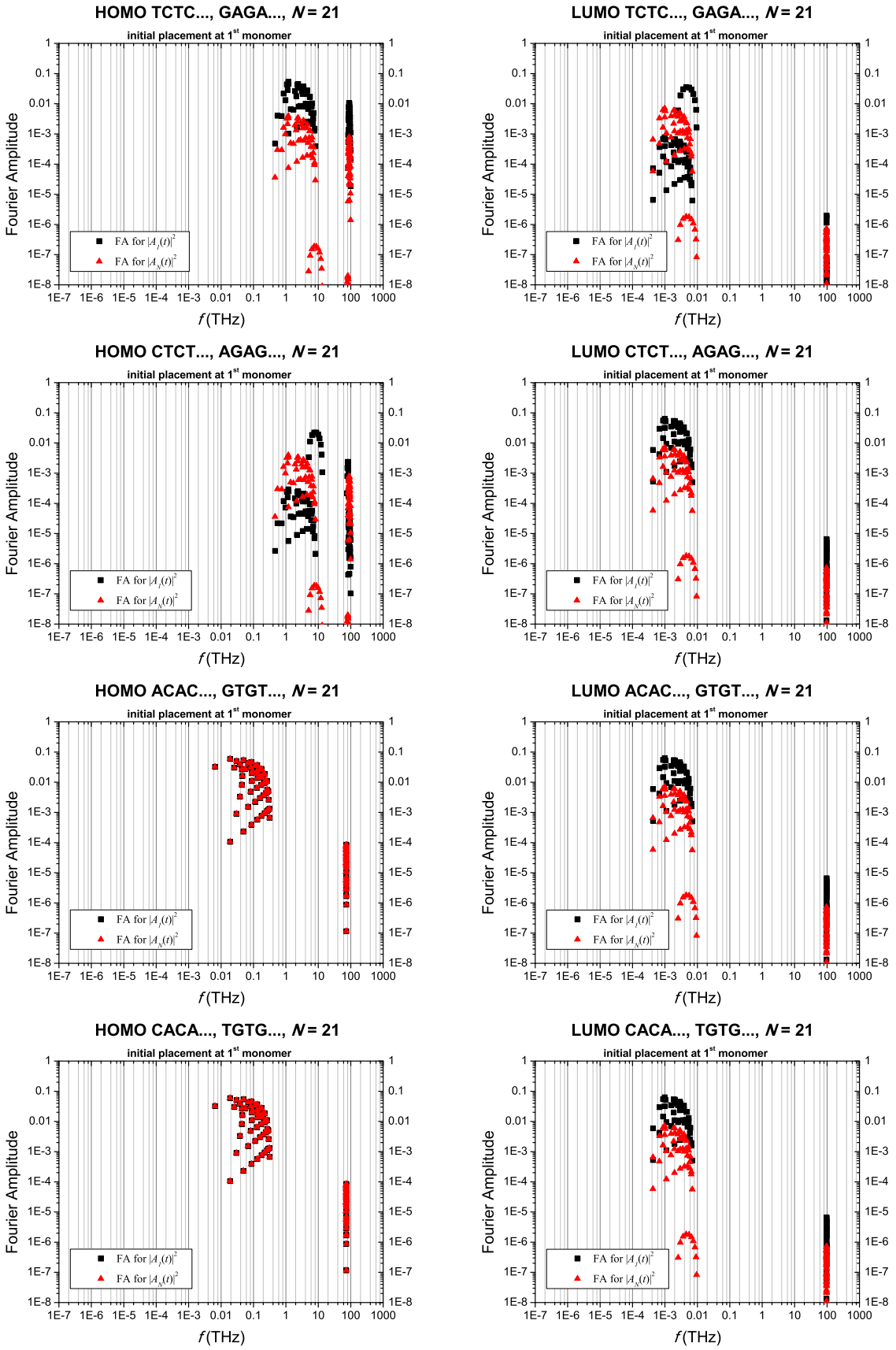
$$\underset{\mathrm{YXYX\ldots}}{|\mathcal{F}_\mu(f)|} = \underset{\mathrm{X_\sigma Y_\sigma X_\sigma Y_\sigma \ldots}}{|\mathcal{F}_\mu(f)|} \quad , \tag{2.49}$$

όπου $\mu = 1, 2, \ldots, N$. Με άλλα λόγια, τα φάσματα Fourier μεταξύ των πολυμερών τύπου γ' (i) TCTC... και GAGA..., (ii) CTCT... και AGAG..., (iii) ACAC... και GTGT..., και (iv) CACA... και TGTG... είναι **ταυτόσημα** για κάθε $\mu = 1, 2, \ldots, N$.

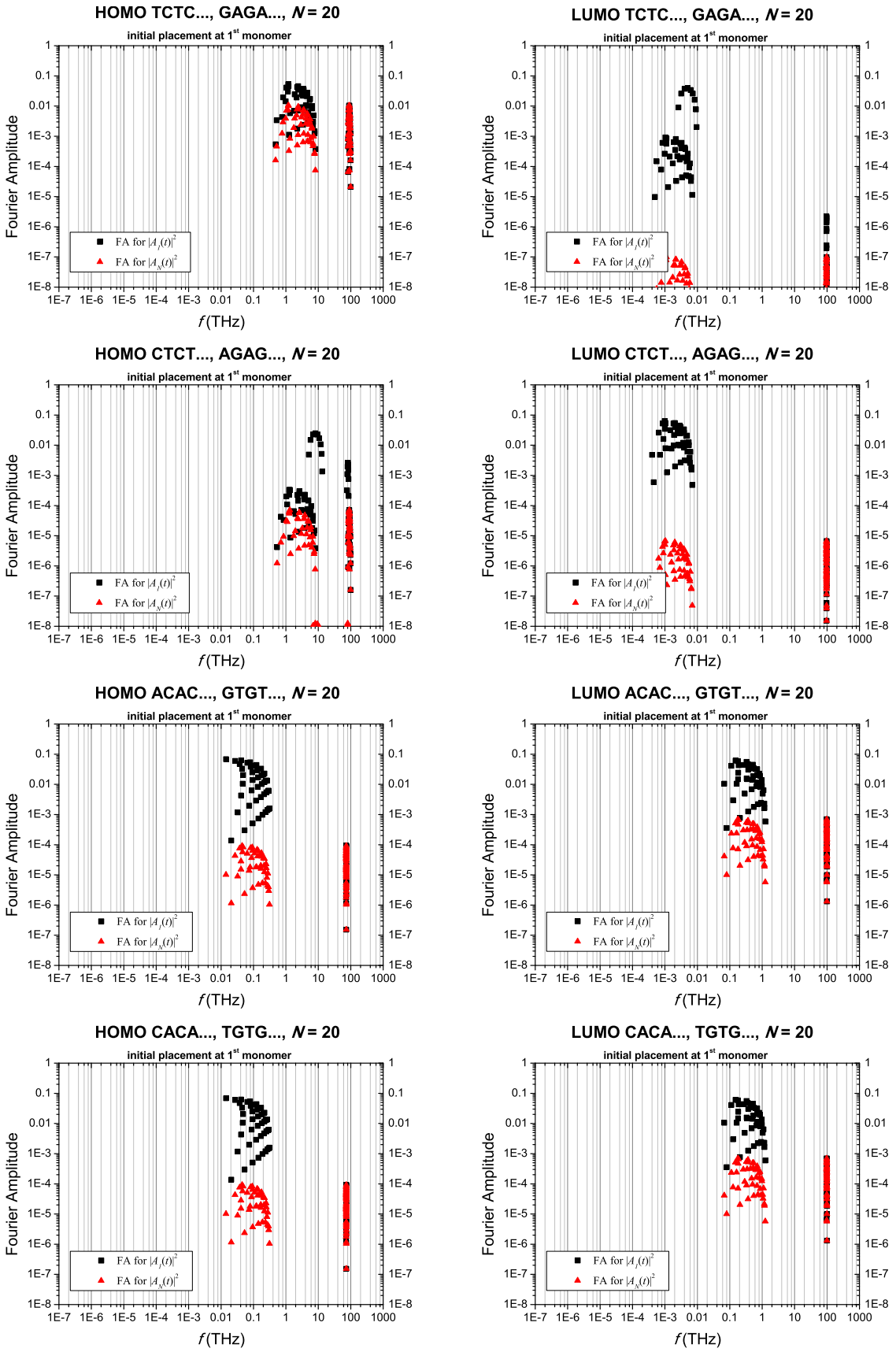
Στο Σχήμα 2.17 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier (χωρίς το σταθερό όρο που προκύπτει για $f = 0$) για το πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου γ' με περιττό N (ενδεικτικά για $N = 21$), ενώ στο Σχήμα 2.18 τα αντίστοιχα φάσματα Fourier για τα πολυμερή τύπου γ' με άρτιο N (ενδεικτικά για $N = 20$).

Από το Σχήμα 2.17 παρατηρούμε ότι το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου στα πολυμερή τύπου γ' με περιττό N βρίσκεται κυρίως στην περιοχή των $\approx$ 0.4 GHz - 40 THz, δηλαδή από τα ραδιοκύματα έως το MIR του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Επιπλέον, υπάρχει μια περιοχή δευτερευουσών συχνοτήτων, στην περιοχή των $\approx$ 80 - 100 THz. Επίσης, βλέπουμε ότι, όπως φαίνεται και από την Εξ. (2.43), τα φάσματα Fourier των ισοδύναμων πολυμερών τύπου γ' με περιττό N, δηλαδή των TCTC... $\equiv$ AGAG..., CTCT... $\equiv$ GAGA..., ACAC... $\equiv$ TGTG... και CACA... $\equiv$ GTGT..., για το τελευταίο μονομερές, είναι ταυτόσημα. Τέλος, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της μεταφοράς οπής στα πολυμερή ACAC... και CACA... (ή, αντίστοιχα στα GTGT... και TGTG...), για τα οποία συμπτωματικά ισχύει ότι $|t| = |t'|$ τα φάσματα Fourier για, τόσο για το πρώτο, όσο και για το τελευταίο μονομερές, είναι ταυτόσημα.

Από το Σχήμα 2.18 παρατηρούμε ότι το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου στα πολυμερή τύπου γ' με άρτιο N βρίσκεται στην ίδια περιοχή με αυτήν των αντίστοιχων πολυμερών με περιττό N ($\approx$ 0.4 GHz - 40 THz, με μια περιοχή δευτερευουσών συχνοτήτων στην περιοχή των $\approx$ 80 - 100 THz). Το γεγονός ότι η μεταφορά φορτίου στο τελευταίο μονομερές είναι μικρότερη συγκριτικά με τα πολυμερή τύπου γ' με περιττό N αντανακλάται στα μικρότερα πλάτη που αντιστοιχούν στο τελευταίο μονομερές (συγκρ. με Σχήμα 2.17). Τέλος, λόγω της Εξ. (2.49), προκύπτει ότι τα ισοδύναμα πολυμερή τύπου γ' με άρτιο N έχουν μεταξύ τους ταυτόσημα φάσματα Fourier για κάθε μ, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες περιπτώσεις ισοδυναμίας στις οποίες η ταυτοσημία ισχύει μόνο για το τελευταίο μονομερές [Εξ. (2.43)]. Με άλλα λογια, σε αυτές τις περιπτώσεις πολυμερών, η ισοδυναμία εμπεριέχεται στην Εξ. (2.49).



Σχήμα 2.17: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου γ' με περιττό N, για $N = 21$. Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του 10^{-8}, θεωρούμενα αμελητέα.



Σχήμα 2.18: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου γ' με άρτιο N, για $N = 20$. Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του 10^{-8}, θεωρούμενα αμελητέα.

2.5 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς

Στα πλαίσια της προσέγγισης (I), ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς που αφορά τη μεταφορά ενός επιπλέον φορέα (οπής για τις καταστάσεις HOMO, ηλεκτρονίου για τις καταστάσεις LUMO), από το πρώτο έως το τελευταίο μονομερές ενός δεδομένου πολυμερούς, $k_{1,N}$, δίνεται από τη σχέση

$$k_{1,N} = \frac{\left\langle |A_N(t)|^2 \right\rangle}{t_{1,N}}, \tag{2.50}$$

όπου $\left\langle |A_N(t)|^2 \right\rangle$, είναι η μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο τελευταίο πολυμερές, η οποία για τα πολυμερή τύπου α', β' και γ' προσδιορίζεται στην Ενότητα 2.3. $t_{1,N}$ είναι ο χρόνος που απαιτείται για να γίνει η πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο τελευταίο μονομερές, $|A_N(t)|^2$, ίση με τη μέση της (χρονικά) τιμή, $\left\langle |A_N(t)|^2 \right\rangle$, για πρώτη φορά, δεδομένου ότι αρχικά ο φορέας τοποθετήθηκε στο πρώτο μονομερές, δηλαδή για την αρχική συνθήκη της Εξ. (1.43) για την προσέγγιση (I). Ο χρόνος $t_{1,N}$ είναι η ελάχιστη λύση της εξίσωσης

$$\sum_{k=1}^{N} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{N} \Gamma_{1k}\Gamma_{1k'}\Gamma_{Nk}\Gamma_{Nk'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = 0 \tag{2.51}$$

και προσδιορίζεται γραφικά.

Όσον αφορά τα πολυμερή τύπου α', στην Υποενότητα 2.3.1 παρατηρούμε ότι ισχύει πως οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του επιπλέον φορέα στο τελευταίο μονομερές είναι $\left\langle |A_N(t)|^2 \right\rangle = \frac{3}{2(N+1)}$ σε κάθε περίπτωση [Εξ. (2.31)]. Επίσης, λόγω της ιδιοφασματικής ανεξαρτησίας των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου α', από την Εξ. (2.51) προκύπτει ότι, για δεδομένο N, οι χρόνοι $t_{1,N}$ των διαφορετικών περιπτώσεων πολυμερών τύπου α' θα διαφοροποιούνται μόνο λόγω των συχνοτήτων $f_{kk'}$. Συνδυάζοντας αυτές τις δυο παρατηρήσεις, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου α', $k_{1,N}$, θα φθίνουν συναρτήσει του N με τον ίδιο τρόπο.

Όσον αφορά τα πολυμερή τύπου β', από την Εξ. (1.76) για τα ισοδύναμα πολυμερή προκύπτει ότι για περιττό N ισχύει πως

$$\underset{\text{YXYX...}}{k_{1,N}} = \underset{\text{XYXY...}}{k_{1,N}} \,. \tag{2.52}$$

Όσον αφορά τα πολυμερή τύπου γ', από την Εξ. (1.76) για τα ισοδύναμα πολυμερή προκύπτει ότι για περιττό N ισχύει πως

$$\underset{\text{YXYX...}}{k_{1,N}} = \underset{\Upsilon_\sigma \text{X}_\sigma \Upsilon_\sigma \text{X}_\sigma ...}{k_{1,N}} \,, \tag{2.53}$$

ενώ για άρτιο N ισχύει πως

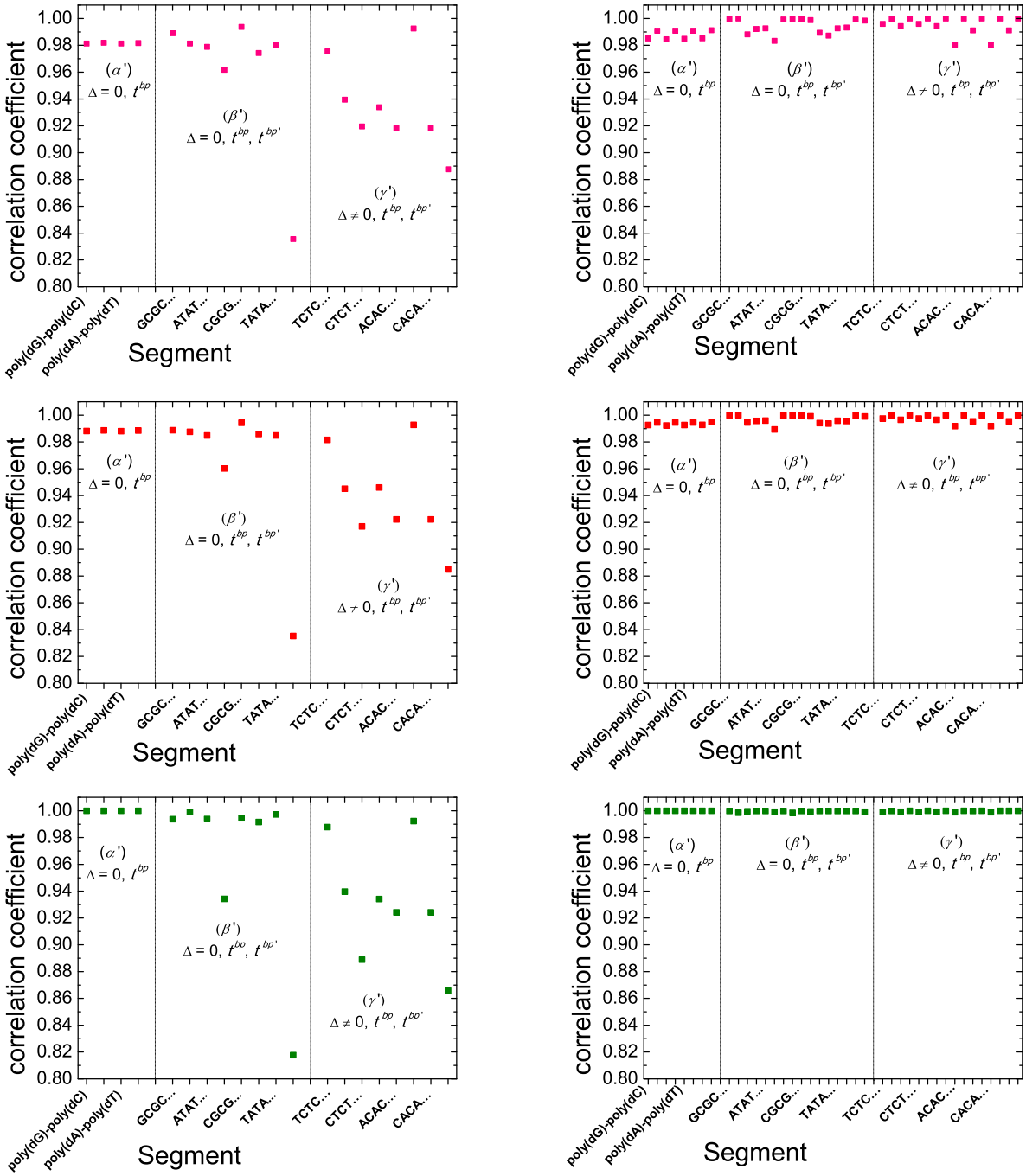
$$k_{1,N}{}_{\mathrm{YXYX...}} = k_{1,N}{}_{\mathrm{X_\sigma Y_\sigma X_\sigma Y_\sigma ...}} . \tag{2.54}$$

Επιπλέον, από την ιδιότητα $\left|\Gamma_{\mu k}^{\mathrm{YXYX...}}\right| = \left|\Gamma_{\mu(N-k+1)}^{\mathrm{X_\sigma Y_\sigma X_\sigma Y_\sigma ...}}\right|$ των ιδιοανυσμάτων των πολυμερών τύπου γ', τόσο για περιττό όσο και για άρτιο N και την Εξ. (2.48), από την Εξ. (2.51) παρατηρούμε ότι $t_{1,N}{}^{\mathrm{YXYX...}} = t_{1,N}{}^{\mathrm{X_\sigma Y_\sigma X_\sigma Y_\sigma ...}}$. Με άλλα λόγια, για δεδομένο N, οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου γ' (i) TCTC... και GAGA..., (ii) CTCT... και AGAG..., (iii) ACAC... και GTGT..., και (iv) CACA... και TGTG... θα είναι ίδιοι.

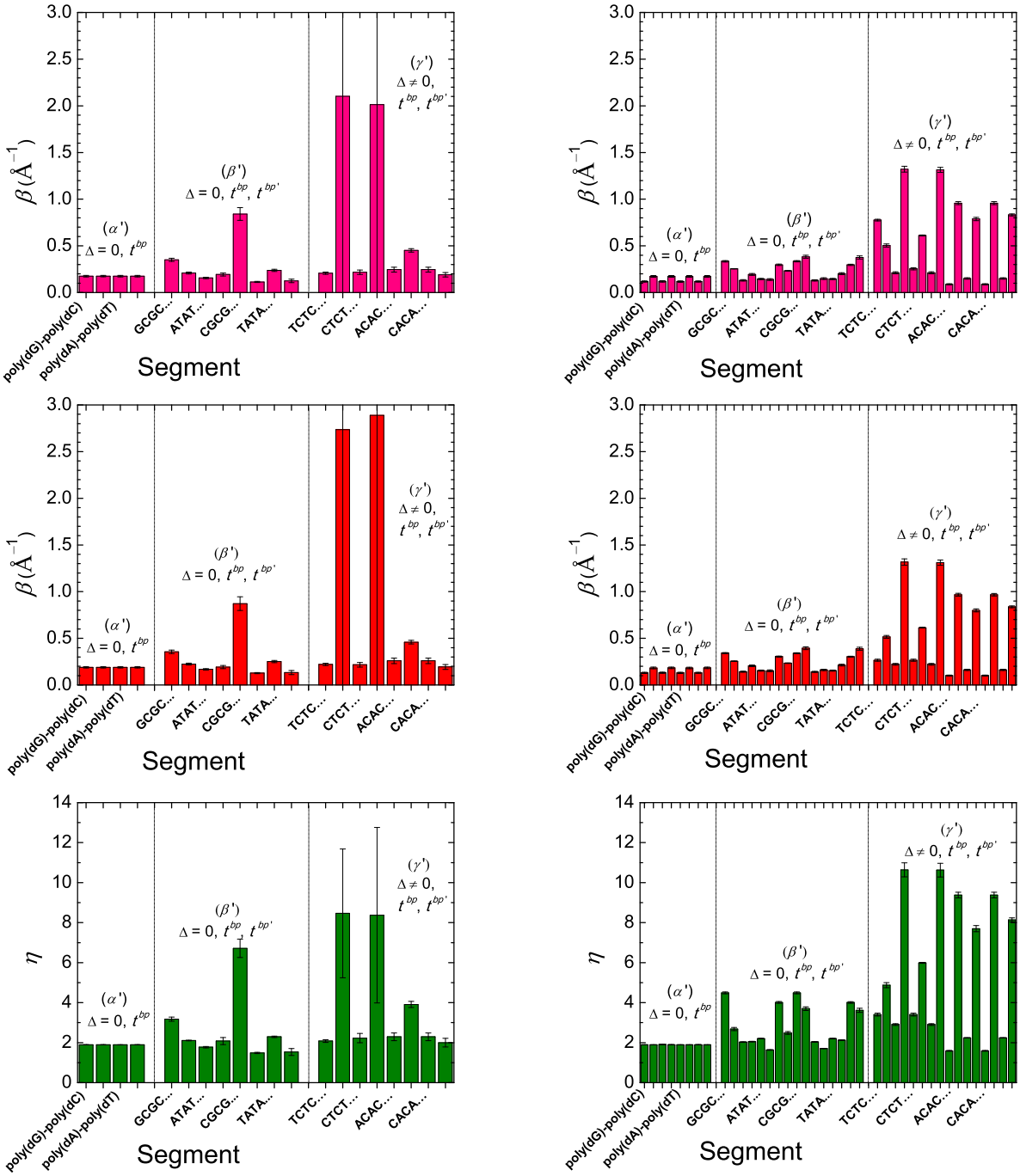
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τα πολυμερή τύπου α', β' και γ' από την προσαρμογή των αριθμητικών τιμών των καθαρών μέσω ρυθμών μεταφοράς $k_{1,N}$ στις εκθετικές καμπύλες $k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d}$, όπου $d = (N-1)\times 3.4$ Å είναι το **μήκος του πολυμερούς**, και $k_{1,N} = A + k_0 e^{-\beta d}$, καθώς και στην καμπύλη δύναμης $k_{1,N} = k_0' N^{-\eta}$. Οι προσαρμογές εκτελούνται τόσο από κοινού για όλα τα N όσο και για διαχωρισμένα τα άρτια από τα περιττά N. Χρησιμοποιούνται οι τιμές του $k_{1,N}$ μέχρι τον αριθμό των 60 μονομερών ($N = 60$), ενώ σε μερικές περιπτώσεις που οι αριθμητικοί υπολογισμοί δεν μπορούν να εκτελεστούν λόγω περιορισμών στην ακρίβεια, οι προσαρμογές εκτελούνται για το μέγιστο δυνατό N. Στο Σχήμα 2.19 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης που προκύπτουν σε κάθε περίπτωση και για τις τρεις προσαρμογές, ενώ στο Σχήμα 2.20 οι συντελεστές β και η.

Από το Σχήμα 2.19 παρατηρούμε ότι οι προσαρμογές βελτιώνονται όταν τα πολυμερή με άρτια και περιττά N διαχωρίζονται. Επιπλέον, φαίνεται ότι η προσαρμογή δύναμης είναι σημαντικά καλύτερη από τις εκθετικές προσαρμογές. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τον ισχυρισμό ότι όταν το κάθε βήμα μεταπήδησης πραγματοποιείται σε ίδιες αποστάσεις, ο μηχανισμός της μεταπήδησης περιγράφεται καλύτερα από μια προσαρμογή δύναμης [34,35]. Η παραπάνω εξήγηση φαίνεται πως ισχύει λόγω της περιοδικότητας των υπό μελέτη τμημάτων DNA.

Από το Σχήμα 2.20 προκύπτει το συμπέρασμα ότι, γενικά, η πτώση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $k_{1,N}$ συναρτήσει του μήκους του πολυμερούς d ή του συνολικού αριθμού των μονομερών N γίνεται πιο απότομη όσο αυξάνεται η ενεργειακή πολυπλοκότητα των πολυμερών, δηλαδή από τα πολυμερή τύπου α' στα τύπου β' και περαιτέρω στα τύπου γ'. Επίσης, όπως αναμενόταν, συγκρίνοντας τις δυο στήλες του Σχήματος 2.20, παρατηρούμε ότι τα σφάλματα είναι πολύ μικρότερα όταν οι προσαρμογές γίνονται ξεχωριστά για άρτια και περιττά N.



Σχήμα 2.19: Συντελεστές συσχέτισης των πολυμερών τύπου α', β' και γ' για τις εκθετικές προσαρμογές $k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d}$ (1^η σειρά) και $k_{1,N} = A + k_0 e^{-\beta d}$ (2^η σειρά), καθώς και για την προσαρμογή δύναμης $k_{1,N} = k_0' N^{-\eta}$ (3^η σειρά), στα πλαίσια της προσέγγισης σε επίπεδο ζευγών βάσεων (I). Στην 1^η στήλη η προσαρμογή γίνεται σε όλα τα N, ενώ στη 2^η τα άρτια και τα περιττά N προσαρμόζονται ξεχωριστά. Στην 1^η στήλη, τα δυο σημεία για κάθε πολυμερές αντιστοιχούν στα HOMO και LUMO, αντίστοιχα, ενώ στη 2^η στήλη, τα τέσσερα σημεία για κάθε πολυμερές αντιστοιχούν στα HOMO με περιττό N, τα HOMO με άρτιο , τα LUMO με περιττό N και τα LUMO με άρτιο N, αντίστοιχα. Πηγή [25].



Σχήμα 2.20: Συντελεστές β (σε Å^{-1}) και η των πολυμερών τύπου α', β' και γ' για τις εκθετικές προσαρμογές $k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d}$ (1^η σειρά) και $k_{1,N} = A + k_0 e^{-\beta d}$ (2^η σειρά), καθώς και για την προσαρμογή δύναμης $k_{1,N} = k_0' N^{-\eta}$ (3^η σειρά), στα πλαίσια της προσέγγισης σε επίπεδο ζευγών βάσεων (I). Στην 1^η στήλη η προσαρμογή γίνεται σε όλα τα N, ενώ στη 2^η τα άρτια και τα περιττά N προσαρμόζονται ξεχωριστά. Στην 1^η στήλη, οι δυο μπάρες για κάθε πολυμερές αντιστοιχούν στα HOMO και LUMO, αντίστοιχα, ενώ στη 2^η στήλη, οι τέσσερις μπάρες για κάθε πολυμερές αντιστοιχούν στα HOMO με περιττό N, τα HOMO με άρτιο , τα LUMO με περιττό N και τα LUMO με άρτιο N, αντίστοιχα. Πηγή [25].

Κεφάλαιο 3

Αποτελέσματα και συμπεράσματα της περιγραφής σε επίπεδο βάσεων για περιοδικά τμήματα DNA

3.1 Ιδιοφάσματα και ιδιοανύσματα

Όπως είδαμε στην Ενότητα 1.2, οι πίνακες της χαμιλτονιανής των πολυμερών τύπου α', β' και γ' στα πλαίσια της προσέγγισης (II) δίνονται από την Εξ. (1.16). Η πολυπλοκότητα της ενεργειακής δομής [με άλλα λόγια, ο αριθμός των διαφορετικών παραμέτρων που υπεισέρχονται που υπεισέρχονται στους πίνακες της Εξ. (1.16)] αυξάνει από τα πολυμερή τύπου α' στα τύπου β' και περαιτέρω στα τύπου γ'. Συγκεκριμένα

- στα πολυμερή **τύπου α'** έχουμε 7 διαφορετικές παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης (2 διαφορετικές επιτόπιες ενέργειες και 5 διαφορετικές παραμέτρους μεταπήδησης).
- στα πολυμερή **τύπου β'** έχουμε 9 διαφορετικές παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης (2 διαφορετικές επιτόπιες ενέργειες και 7 διαφορετικές παραμέτρους μεταπήδησης).
- στα πολυμερή **τύπου γ'** έχουμε 14 διαφορετικές παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης (4 διαφορετικές επιτόπιες ενέργειες και 10 διαφορετικές παραμέτρους μεταπήδησης).

Οι εξισώσεις ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων (1.9) που προκύπτουν στα πλαίσια της προσέγγισης (II) ανάγονται στη διαγωνοποίηση επταδιαγώνιων συμμετρικών πινάκων 4-Toeplitz τάξης $2N$. Στη βιβλιογραφία δεν έχουν βρεθεί μέχρι

στιγμής αναλυτικές εκφράσεις για τις ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα αυτών των πινάκων. Ωστόσο, ορισμένες ιδιότητες των ιδιοτιμών μπορούν να εξαχθούν από τις γενικότερες ιδιότητες των συμμετρικών πινάκων. Συγκεκριμένα, ισχύει ότι κάθε πραγματικός συμμετρικός τετραγωνικός πίνακας τάξης MD μπορεί να αναχθεί σε έναν όμοιο τριδιαγώνιο συμμετρικό πίνακα μέσω $MD-2$ μετασχηματισμών ομοιότητας. Αυτή η διαδικασία αναγωγής ονομάζεται **μέθοδος Householder**. Λεπτομέρειες αυτής της μεθόδου μπορούν να ευρεθούν, για παράδειγμα, στο βιβλίο [36]. Συνεπώς, οι ιδιοτιμές των πινάκων της Εξ. (1.16) θα έχουν τις ιδιότητες των ιδιοτιμών των τριδιαγώνιων συμμετρικών πινάκων τάξης $2N$ της μορφής

$$\mathtt{H}^{(2N)} = \begin{bmatrix} \mathtt{E}_1 & \mathtt{t}_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \mathtt{t}_1 & \mathtt{E}_2 & \mathtt{t}_2 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \mathtt{t}_{2N-2} & \mathtt{E}_{2N-1} & \mathtt{t}_{2N-1} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \mathtt{t}_{2N-1} & \mathtt{E}_{2N} \end{bmatrix}, \tag{3.1}$$

όπου $\mathtt{E}, \mathtt{t}$ είναι τα στοιχεία του τριδιαγώνιου συμμετρικού πίνακα $\mathtt{H}^{(2N)}$ που προκύπτει από τον μετασχηματισμό Householder του πίνακα H της χαμιλτονιανής. Συγκεκριμένα, το χαρακτηριστικό πολυώνυμο $P_{MD}(E)$ του συμμετρικού τριδιαγώνιου πίνακα $\mathtt{H}^{(MD)}$ δίνεται από τον αναδρομικό τύπο

$$P_{MD}(E) = (\mathtt{E}_1 - E) - \mathtt{t}^2_{MD-1} P_{MD-2}(E), \quad \forall MD = 2, 3, \ldots, 2N, \tag{3.2}$$

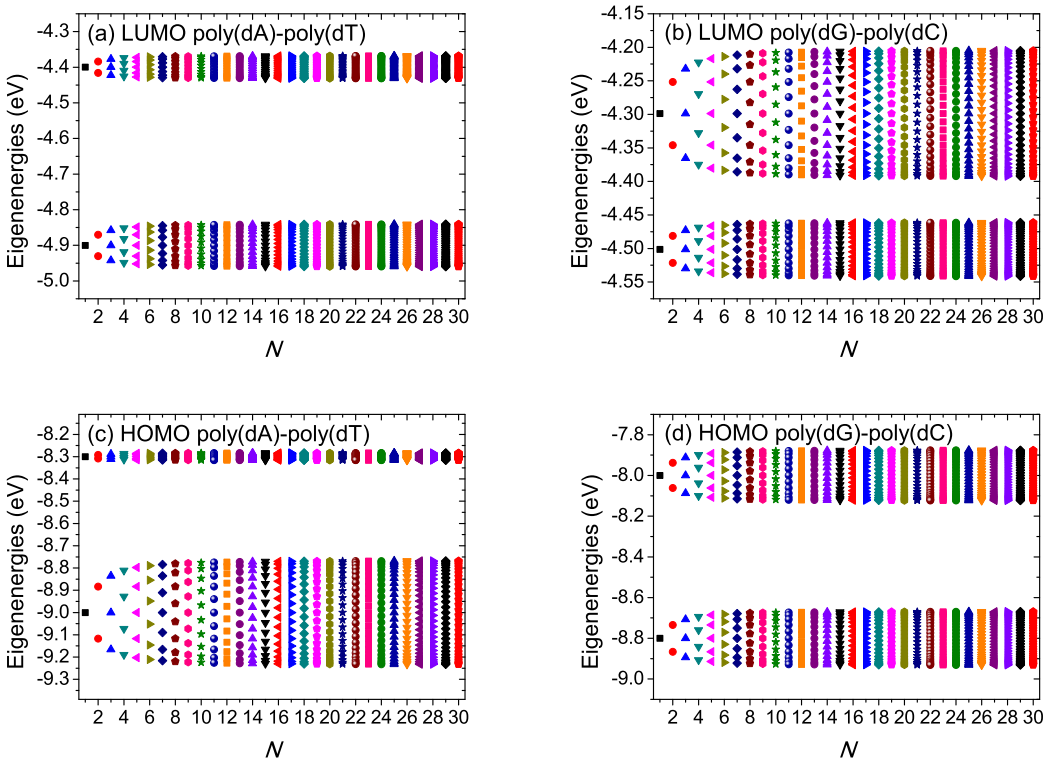
με $P_0(E) = 1$ και $P_1(E) = (\mathtt{E}_1 - E)$. Τα πολυώνυμα $P_{MD}(E)$ είναι ορθογώνια, συνεπώς οι ιδιοτιμές $E^{(MD)}$ του πίνακα $\mathtt{H}^{(MD)}$ είναι πραγματικές και διακριτές, ενώ επιπλέον ισχύει ότι οι ιδιοτιμές των πινάκων $\mathtt{H}^{(MD)}$ και $\mathtt{H}^{(MD+1)}$ διαπλέκονται, δηλαδή ισχύει ότι

$$E_k^{(MD+1)} < E_k^{(MD)} < E_{k+1}^{(MD+1)}. \tag{3.3}$$

Προφανώς, οι παραπάνω ιδιότητες ισχύουν και για τους πίνακες που προκύπτουν στα πλαίσια της προσέγγισης (I). Ωστόσο, οι ιδιότητες των τριδιαγώνιων συμμετρικών πινάκων Toeplitz και 2-Toeplitz, οι οποίες παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 2, εμπεριέχουν τις ιδιότητες των Εξ. (3.2) και (3.3). Στην παρούσα εργασία, οι ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα των πολυμερών τύπου α', β' και γ' στα πλαίσια της προσέγγισης (II) προσδιορίζονται από την αριθμητική διαγωνοποίηση των πινάκων της Εξ. (1.16).

3.1.1 Πολυμερή τύπου α'

Τα ιδιοφάσματα HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου α' παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1 μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών ($N = 30$).



Σχήμα 3.1: Ιδιοφάσματα των πολυμερών DNA τύπου α' [(a) LUMO poly(dA)-poly(dT), (b) LUMO poly(dG)-poly(dC), (c) HOMO poly(dA)-poly(dT) και (d) HOMO poly(dG)-poly(dC)] στην περιγραφή ανά βάση [προσέγγιση (II)]. Όλες οι ιδιοτιμές δίνονται σε eV.

Από το Σχήμα 3.1 παρατηρούμε ότι τα HOMO και LUMO ιδιοφάσματα χωρίζονται σε δυο επιμέρους ζώνες διαφορετικού (εν γένει) εύρους γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων. Η μέγιστη ιδιοτιμή της ζώνης HOMO και η ελάχιστη ιδιοτιμή της ζώνης LUMO καθορίζουν το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO των πολυμερών.

Όσον αφορά τα ιδιοανύσματα των πολυμερών τύπου α', από τα αριθμητικά μας αποτελέσματα προκύπτει ότι για περιττά β, δηλαδή για τις βάσεις του κλώνου $\sigma = 1$, ισχύει ότι οι τιμές των $|\Gamma_{\beta k}| \approx \left|\Gamma_{(2N-\beta)k}\right|$, ενώ για άρτια β, δη-

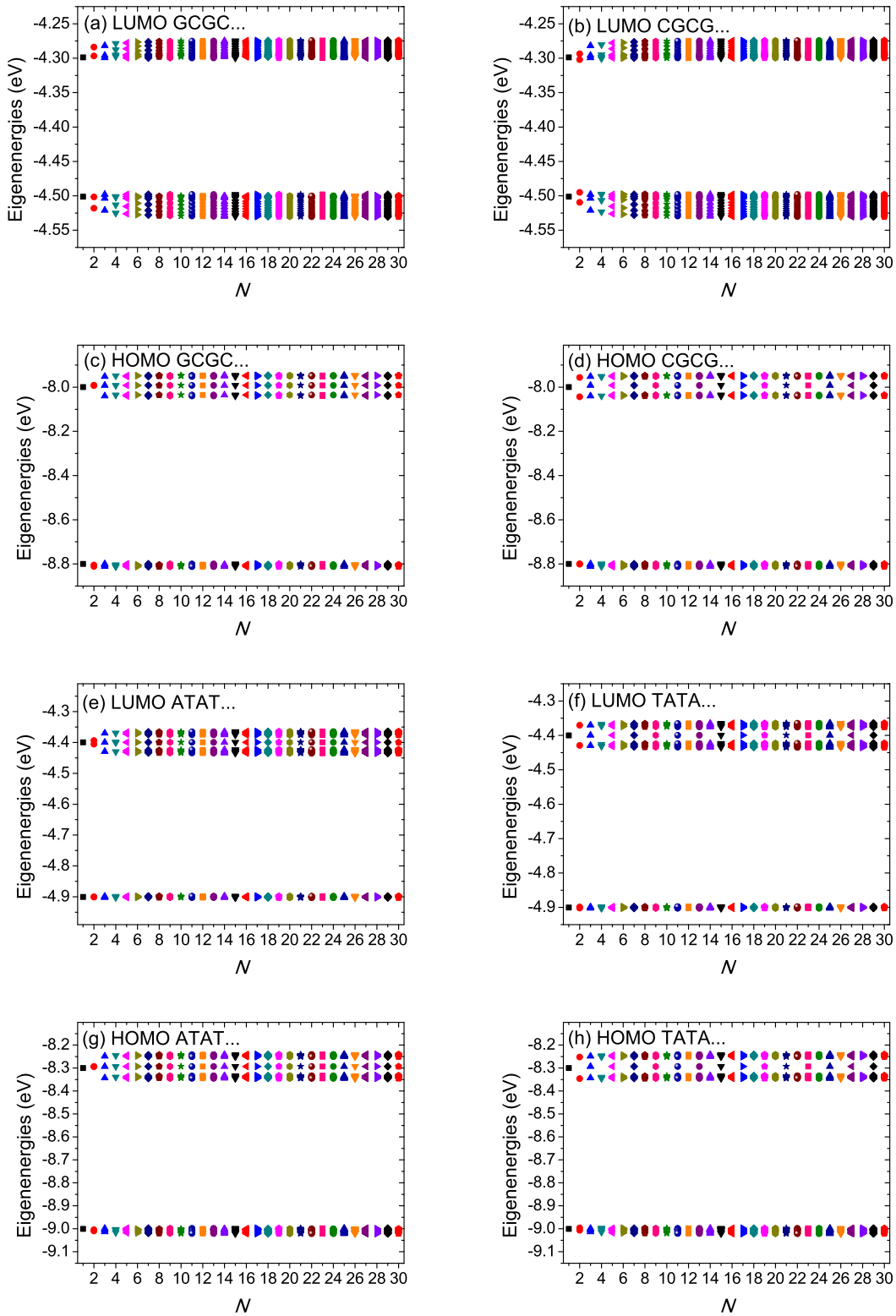
λαδή για τις βάσεις του κλώνου $\sigma = 2$, το ίδιο ισχύει για τα $|\Gamma_{\beta k}| \approx \left|\Gamma_{(2N-\beta+2)k}\right|$. Από το γεγονός αυτό προκύπτει ότι οι πιθανότητες κατάληψης των ιδιοκαταστάσεων των πολυμερών τύπου α' είναι περίπου **παλινδρομικές κατά κλώνο**. Στην περίπτωση HOMO poly(dG)-poly(dC), για την οποία από τον Πίνακα 1.6 προκύπτει ότι τα ολοκληρώματα μεταπήδησης στις διευθύνσεις 5'-5' και 3'-3' είναι ίσα μεταξύ τους, η παλινδρομικότητα κατά κλώνο είναι αυστηρή. Μάλιστα, αν από τον πίνακα της χαμιλτονιανής H των πολυμερών τύπου α' παραληφθούν τα ολοκληρώματα μεταπήδησης μεταξύ των διαγώνια τοποθετημένων βάσεων δυο διαδοχικών μονομερών στις διευθύνσεις 5'-5' και 3'-3', προκύπτουν οι ισότητες $|\Gamma_{\beta k}| = \left|\Gamma_{(2N-\beta)k}\right|$, για περιττά β, και $|\Gamma_{\beta k}| = \left|\Gamma_{(2N-\beta+2)k}\right|^2$, για άρτια β. Συνεπώς, αν το μοντέλο απλοποιηθεί με αυτόν τον τρόπο, η παλινδρομικότητα κατά κλώνο γίνεται αυστηρή, ενώ οι τιμές των πιθανοτήτων κατάληψης δεν διαφοροποιούνται αξιοσημείωτα από αυτές που προκύπτουν με τη συμπερίληψη στον πίνακα H των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης μεταξύ των διαγώνια τοποθετημένων βάσεων δυο διαδοχικών μονομερών στις διευθύνσεις 5'-5' και 3'-3'.

3.1.2 Πολυμερή τύπου β'

Τα ιδιοφάσματα HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου β' παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2 μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών ($N = 30$).

Από το Σχήμα 3.2 παρατηρούμε ότι τα HOMO και LUMO ιδιοφάσματα χωρίζονται σε δυο επιμέρους ζώνες διαφορετικού εύρους γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων. Οι υποζώνες αυτές είναι γενικά στενότερες από αυτές που προκύπτουν για τα πολυμερή τύπου α'. Η μέγιστη ιδιοτιμή της ζώνης HOMO και η ελάχιστη ιδιοτιμή της ζώνης LUMO καθορίζουν το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO των πολυμερών. Επιπλέον, φαίνεται πως οι ιδιοτιμές παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά για άρτια και περιττά N. Υπενθυμίζεται ότι, όπως αποδεικνύεται στην Υποενότητα 1.2.3, τα πολυμερή τύπου β' με περιττό N και ίδιο σύνολο παραμέτρων είναι ισοδύναμα, άρα έχουν το ίδιο ιδιοφάσμα. Με άλλα λόγια, για περιττά N, GCGC$\ldots \equiv$ CGCG$\ldots$ και ATAT$\ldots \equiv$ TATA$\ldots$.

Όσον αφορά τα ιδιοανύσματα των πολυμερών τύπου β', προκύπτουν ορισμένες παρατηρήσεις. Επειδή τα πολυμερή τύπου β' με περιττό N και με το ίδιο σύνολο παραμέτρων είναι ισοδύναμα, από την Εξ. (1.29) προκύπτει ότι $\Gamma_{\beta k}^{\mathrm{YXYX}\ldots} = \Gamma_{(2N-\beta+1)k}^{\mathrm{XYXY}\ldots}$. Επίσης, από τα αριθμητικά μας αποτελέσματα προκύπτει ότι για άρτια N ισχύει ότι $|\Gamma_{\beta k}| = \left|\Gamma_{(2N-\beta+1)k}\right|$. Από την ιδιότητα αυτή προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι πιθανότητες κατάληψης των ιδιοκαταστάσεων των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N είναι **παλινδρομικές κατά βάση**. Με άλλα λόγια, η πιθανότητα κατάληψης της k-στής ιδιοκατάστασης της πρώτης (δεύτερης, κ.ο.κ.) βάσης του πρώτου κλώνου ενός πολυμερούς τύπου β' με άρτιο N είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης της k-στής ιδιοκατάστασης της τελευταίας (προτελευταίας, κ.ο.κ.) ιδιοκατάστασης του δεύτερου κλώνου. Για περιττά N, από τα αριθμητικά μας αποτελέσματα προκύπτει ότι οι πιθανότητες κατάληψης δεν χαρακτηρίζονται από κανενός είδους παλινδρομικότητα.



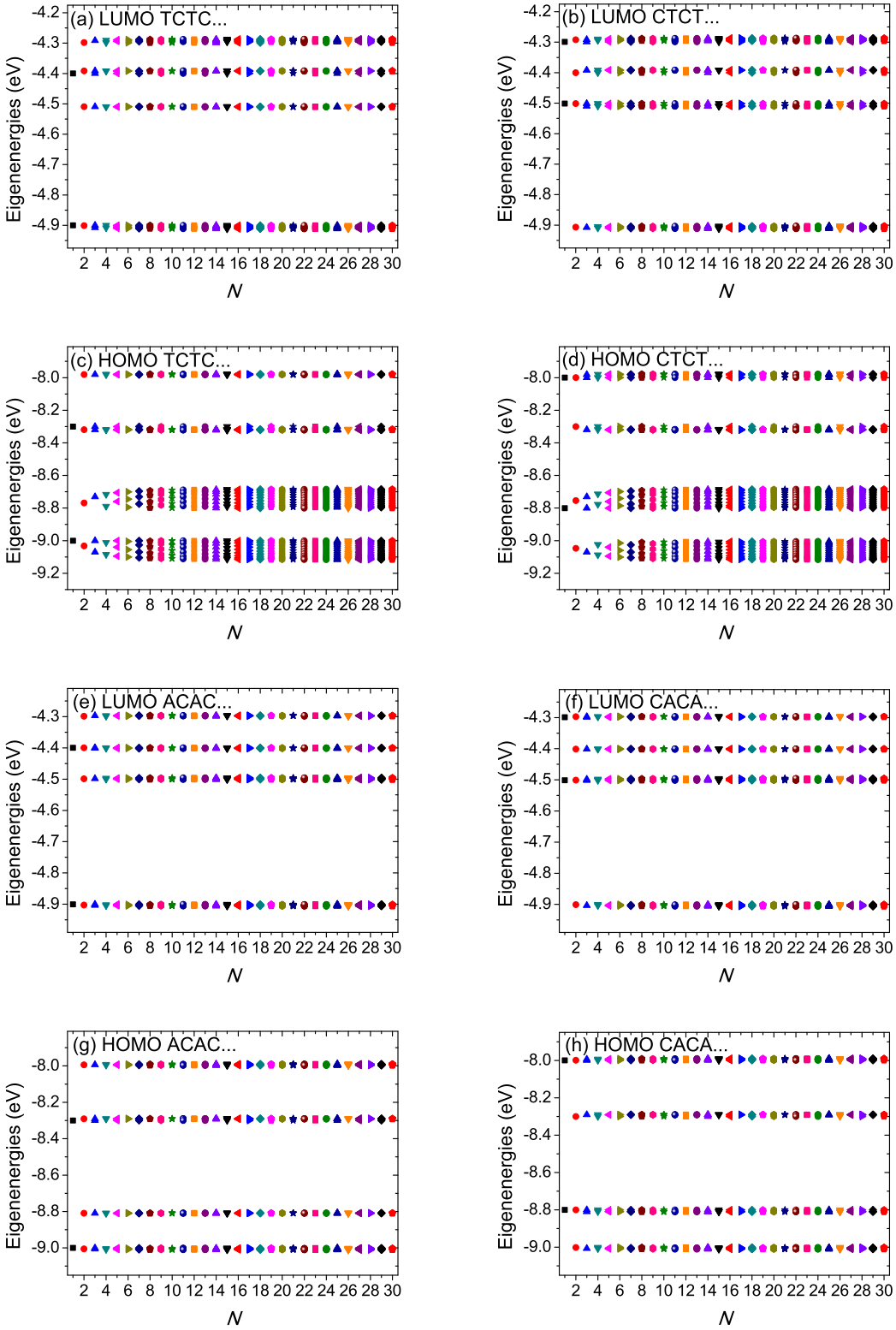
Σχήμα 3.2: Ιδιοφάσματα των πολυμερών DNA τύπου *β*' [(a) LUMO GCGC..., (b) LUMO CGCG.., (c) HOMO GCGC..., (d) HOMO CGCG..., (e) LUMO ATAT..., (f) LUMO TATA..., (g) HOMO ATAT... και (h) HOMO TATA...] στην περιγραφή ανά βάση [προσέγγιση (II)]. Όλες οι ιδιοτιμές δίνονται σε eV.

3.1.3 Πολυμερή τύπου γ'

Τα ιδιοφάσματα HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου γ' που δεν είναι ισοδύναμα με κάποια άλλα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3 μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών ($N = 30$).

Από το Σχήμα 3.3 παρατηρούμε ότι τα HOMO και LUMO ιδιοφάσματα χωρίζονται σε τέσσερις επιμέρους ζώνες διαφορετικού εύρους γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων. Οι υποζώνες αυτές είναι γενικά στενότερες από αυτές που προκύπτουν για τα πολυμερή τύπου α' και β'. Η μέγιστη ιδιοτιμή της ζώνης HOMO και η ελάχιστη ιδιοτιμή της ζώνης LUMO καθορίζουν το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO των πολυμερών. Επιπλέον, φαίνεται πως οι ιδιοτιμές παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά για άρτια και περιττά N. Υπενθυμίζεται ότι, όπως αποδεικνύεται στην Υποενότητα 1.2.3, τα πολυμερή τύπου γ' με το ίδιο σύνολο παραμέτρων και άρτιο ή περιττό N είναι ισοδύναμα, άρα έχουν το ίδιο ιδιοφάσμα. Με άλλα λόγια, για περιττά N, ACAC... $\equiv$ TGTG..., CACA... $\equiv$ GTGT..., CTCT... $\equiv$ GAGA... και TCTC... $\equiv$ AGAG..., ενώ, για άρτια N, ACAC... $\equiv$ GTGT... CACA... $\equiv$ TGTG..., CTCT... $\equiv$ AGAG... και TCTC... $\equiv$ GAGA....

Όσον αφορά τα ιδιοανύσματα των πολυμερών τύπου γ', προκύπτουν ορισμένες παρατηρήσεις. Τόσο για περιττά όσο και για άρτια N, από τα αριθμητικά μας αποτελέσματα προκύπτει ότι οι πιθανότητες κατάληψης δεν χαρακτηρίζονται από κανενός είδους παλινδρομικότητα. Επίσης, λόγω της ισοδυναμίας των πολυμερών τύπου γ' με το ίδιο σύνολο παραμέτρων N, από την Εξ. (1.29) προκύπτει ότι για περιττά N ισχύει ότι $\Gamma_{\beta k}^{\mathrm{YXYX}\cdots} = \Gamma_{(N-\beta+1)k}^{\mathrm{Y}_\sigma\mathrm{X}_\sigma\mathrm{Y}_\sigma\mathrm{X}_\sigma\cdots}$, ενώ για άρτια N ισχύει ότι $\Gamma_{\beta k}^{\mathrm{YXYX}\cdots} = \Gamma_{(N-\beta+1)k}^{\mathrm{X}_\sigma\mathrm{Y}_\sigma\mathrm{X}_\sigma\mathrm{Y}_\sigma\cdots}$.



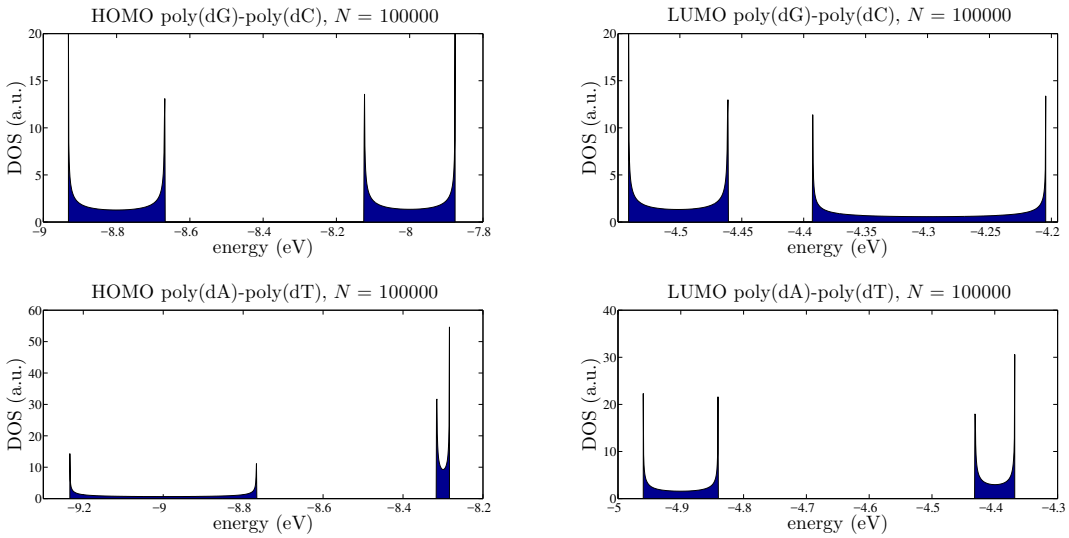
Σχήμα 3.3: Ιδιοφάσματα των πολυμερών DNA τύπου γ' που δεν είναι ισοδύναμα με κάποια άλλα [(a) LUMO TCTC..., (b) LUMO CTCT.., (c) HOMO TCTC..., (d) HOMO CTCT..., (e) LUMO ACAC..., (f) LUMO CACA..., (g) HOMO ACAC..., και (h) HOMO CACA...] στην περιγραφή ανά βάση [προσέγγιση (II)]. Τα ιδιοφάσματα των πολυμερών που είναι ισοδύναμα με τα παρατιθέμενα προκύπτουν από τις παραπάνω εικόνες. Όλες οι ιδιοτιμές δίνονται σε eV.

3.2 Πυκνότητες καταστάσεων

Στην Ενότητα αυτή προσδιορίζονται αριθμητικά οι πυκνότητες καταστάσεων (εφεξής DOS) HOMO/LUMO των πολυμερών τύπου α', β' και γ' στα πλαίσια της προσέγγισης (II). Για την απεικόνιση των DOS παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές αναπαραστάσεις που αντιστοιχούν σε πολυμερή με πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών ($N \gg$), προκειμένου οι καμπύλες που προκύπτουν να είναι ομαλές και να δίνουν αίσθηση της γενικότερης εικόνας. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν στο Κεφάλαιο 2 για το όριο του μακροσκοπικού κρυστάλλου θα χρησιμοποιηθούν απευθείας εδώ, χωρίς να παρατίθενται όλες οι γραφικές αναπαραστάσεις των DOS για λόγους οικονομίας χώρου.

3.2.1 Πολυμερή τύπου α'

Οι γραφικές απεικονίσεις των DOS για τις καταστάσεις HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου α' παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4.



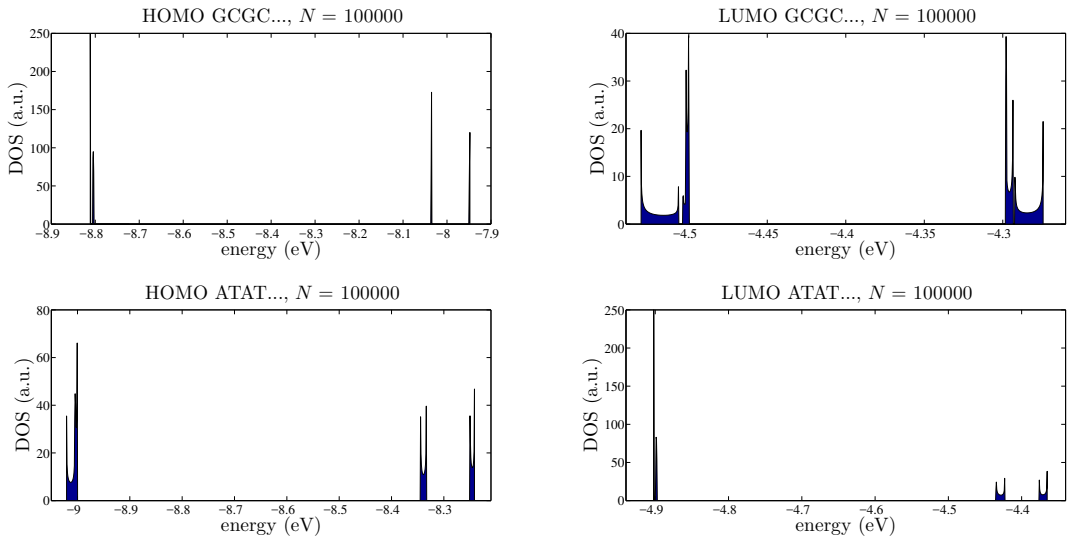
Σχήμα 3.4: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) για τα πολυμερή τύπου α' με αριθμό μονομερών $N = 10^5$, στα πλαίσια της περιγραφής σε επίπεδο βάσεων [προσέγγιση (II)]. Από πάνω προς τα κάτω: poly(dG)-poly(dC), poly(dA)-poly(dT). Όλες οι ενέργειες είναι σε eV, ενώ οι πυκνότητες καταστάσεων είναι σε αφηρημένες μονάδες.

Το Σχήμα 3.4 απεικονίζει ιδιότητες που προκύπτουν άμεσα από τα ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου α' (βλ. Υποενότητα 3.1.1). Συγκεκριμένα, οι

ζώνες HOMO/LUMO διαχωρίζονται σε δυο υποζώνες γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων. Επιπλέον, στα όρια κάθε υποζώνης HOMO/LUMO οι DOS αποκλίνουν, δηλαδή εμφανίζεται από ένα ιδιάζον σημείο van Hove.

3.2.2 Πολυμερή τύπου *β*'

Όπως αναφέρεται και στο Κεφάλαιο 2, δεν υπάρχει ουσιαστικά καμία διαφοροποίηση στη μορφή και το εύρος των ζωνών HOMO/LUMO μεταξύ των πολυμερών τύπου *β*' με το ίδιο σύνολο παραμέτρων **είτε αυτά αποτελούνται από άρτιο είτε από περιττό** N. Αυτό συμβαίνει διότι, όταν το μήκος ενός κρυστάλλου γίνεται πολύ μεγάλο (με άλλα λόγια, για $N \gg$), το σύνορό του παίζει αμελητέο ρόλο στην ενεργειακή του δομή. Δηλαδή, για $\forall N \gg$, οι HOMO/LUMO DOS των πολυμερών GCGC... και CGCG..., καθώς και των πολυμερών ATAT... και TATA..., είναι πρακτικά οι ίδιες. Οι γραφικές απεικονίσεις των DOS για τις καταστάσεις HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου *β*' GCGC... και ATAT... παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5.

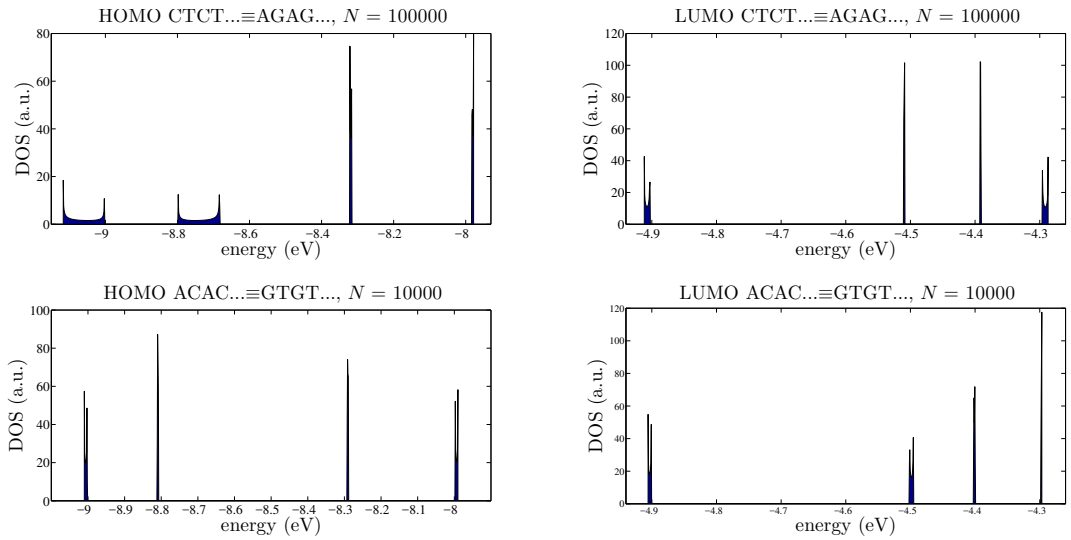


Σχήμα 3.5: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) για τα πολυμερή τύπου *β*' με αριθμό μονομερών $N = 10^5$, στα πλαίσια της περιγραφής σε επίπεδο βάσεων [προσέγγιση (II)]. Από πάνω προς τα κάτω: GCGC..., ATAT.... Η μορφή των DOS των πολυμερών CGCG... και TATA... είναι ίδια με αυτή των πολυμερών που έχουν το ίδιο σύνολο παραμέτρων ισχυρής δέσμευσης (GCGC... και ATAT..., αντίστοιχα). Όλες οι ενέργειες είναι σε eV, ενώ οι πυκνότητες καταστάσεων είναι σε αφηρημένες μονάδες.

Το Σχήμα 3.5 απεικονίζει ιδιότητες που προκύπτουν άμεσα από τα ιδιο-

φάσματα των πολυμερών τύπου β' (βλ. Υποενότητα 3.1.2). Συγκεκριμένα, οι ζώνες HOMO/LUMO διαχωρίζονται σε δυο υποζώνες γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων, οι οποίες είναι γενικά στενότερες από αυτές που προκύπτουν για τα πολυμερή τύπου α'. Επιπλέον, στα όρια κάθε υποζώνης HOMO/LUMO οι DOS αποκλίνουν, δηλαδή εμφανίζεται από ένα ιδιάζον σημείο van Hove.

3.2.3 Πολυμερή τύπου γ'



Σχήμα 3.6: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) για τα πολυμερή τύπου γ' με αριθμό μονομερών $N = 10^5$, στα πλαίσια της περιγραφής σε επίπεδο βάσεων [προσέγγιση (II)]. Από πάνω προς τα κάτω: CTCT... ≡ AGAG..., ACAC... ≡ GTGT.... Η μορφή των DOS των πολυμερών TCTC... ≡ GAGA... και CACA... ≡ TGTG... είναι ίδια με αυτή των πολυμερών που έχουν το ίδιο σύνολο παραμέτρων ισχυρής δέσμευσης (CTCT... ≡ AGAG... και ACAC... ≡ GTGT..., αντίστοιχα). Όλες οι ενέργειες είναι σε eV, ενώ οι πυκνότητες καταστάσεων είναι σε αφηρημένες μονάδες.

Όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 2, και σε αντιστοιχία με την προηγούμενη Υποενότητα, δεν υπάρχει ουσιαστικά καμία διαφοροποίηση στη μορφή και το εύρος των ζωνών HOMO/LUMO μεταξύ των πολυμερών τύπου γ' με το ίδιο σύνολο παραμέτρων **είτε αυτά αποτελούνται από άρτιο είτε από περιττό** N. Δηλαδή, για $\forall N \gg$, οι HOMO/LUMO DOS των πολυμερών CTCT..., TCTC..., GAGA... και AGAG..., καθώς και των πολυμερών ACAC..., CACA..., TGTG... και GTGT... είναι πρακτικά οι ίδιες. Οι γραφικές απεικονίσεις των DOS για τις

καταστάσεις HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου γ' CTCT... και ACAC... παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.6.

Το Σχήμα 3.6 απεικονίζει ιδιότητες που προκύπτουν άμεσα από τα ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου β' (βλ. Υποενότητα 3.1.3). Συγκεκριμένα, οι ζώνες HOMO/LUMO διαχωρίζονται σε τέσσερις υποζώνες γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων, οι οποίες είναι γενικά στενότερες από αυτές που προκύπτουν για τα πολυμερή τύπου α' και β'. Επιπλέον, στα όρια κάθε υποζώνης HOMO/LUMO οι DOS αποκλίνουν, δηλαδή εμφανίζεται από ένα ιδιάζον σημείο van Hove.

3.3 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε κάθε βάση

Στην Ενότητα αυτή προσδιορίζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (οπής για τις καταστάσεις HOMO, ηλεκτρονίου για τις καταστάσεις LUMO), σε κάθε βάση των πολυμερών τύπου α', β' και γ' στα πλαίσια της προσέγγισης (II), δηλαδή τα μεγέθη $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle, \left\langle |B_\mu(t)|^2 \right\rangle, \mu = 1, 2, \ldots, N$. Εφαρμόζοντας την Εξ. (1.55) στην προσέγγιση (II), παίρνουμε τη σχέση

$$\left\langle |C_\beta(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{2N} c_k \Gamma_{\beta k}^2 \tag{3.4}$$

ή αλλιώς

$$\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{2N} c_k^2 \Gamma_{\beta k}^2, \quad \text{για } \beta = 1, 3, \ldots, 2N-1, \tag{3.5α'}$$

$$\left\langle |B_\mu(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{2N} c_k^2 \Gamma_{\beta k}^2, \quad \text{για } \beta = 2, 4, \ldots, 2N, \tag{3.5β'}$$

όπου οι δείκτες β και μ συνδέονται μέσω της σχέσης $\beta = 2(\mu - 1) + \sigma$ [βλ. Εξ. (1.2)].

Χρησιμοποιείται η αρχική συνθήκη της Εξ. (1.43) για την προσέγγιση (II), δηλαδή θεωρούμε ότι ο επιπλέον φορέας τοποθετείται αρχικά (για $t = 0$) είτε στην πρώτη είτε στη δεύτερη βάση του πρώτου μονομερούς (δηλαδή $|A_1(0)|^2 = 1, |A_\mu(0)|^2 = 0, \mu = 2, 3, \ldots, N, |B_\mu(0)|^2 = 0, \mu = 1, 2, \ldots, N$ ή $|B_1(0)|^2 = 1, |A_\mu(0)|^2 = 0, \mu = 1, 2, \ldots, N, |B_\mu(0)|^2 = 0, \mu = 2, 3, \ldots, N$). Στο εξής οι συνθήκες αυτές θα ονομάζονται αρχική συνθήκη 1 και 2, αντίστοιχα. Δεδομένης

της αρχικής συνθήκης και της Εξ. (1.48), καταλήγουμε ότι οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στα πλαίσια της προσέγγισης (I) δίνονται από τις σχέσεις

$$\boxed{\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{2N} \Gamma_{lk}^2 \Gamma_{\beta k}^2, \quad \text{για } \beta = 1, 3, \ldots, 2N-1}, \tag{3.6α'}$$

$$\boxed{\left\langle |B_\mu(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{2N} \Gamma_{lk}^2 \Gamma_{\beta k}^2, \quad \text{για } \beta = 2, 4, \ldots, 2N}, \tag{3.6β'}$$

όπου $l = 1, 2$ για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2, αντίστοιχα.

Από την Εξ. (3.6) οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι για τα ισοδύναμα πολυμερή, για τα οποία ισχύει η ιδιότητα $\Gamma_{\beta k}^{\text{YXYX...}} = \Gamma_{(2N-\beta+1)k}^{\text{equiv(YXYX)...}}$, προκύπτει ότι για την αρχική συνθήκη 1 ισχύει

$$\underset{\text{YXYX...}}{\left\langle |B_N(t)|^2 \right\rangle} = \sum_{k=1}^{2N} \underset{\text{YXYX...}}{\Gamma_{1k}^2 \Gamma_{2Nk}^2} = \sum_{k=1}^{2N} \underset{\text{equiv(YXYX)...}}{\Gamma_{2Nk}^2 \Gamma_{1k}^2} = \underset{\text{equiv(YXYX)...}}{\left\langle |B_N(t)|^2 \right\rangle}, \tag{3.7}$$

ενώ για την αρχική συνθήκη 2 ισχύει

$$\underset{\text{YXYX...}}{\left\langle |A_N(t)|^2 \right\rangle} = \sum_{k=1}^{2N} \underset{\text{YXYX...}}{\Gamma_{2k}^2 \Gamma_{(2N-1)k}^2} = \sum_{k=1}^{2N} \underset{\text{equiv(YXYX)...}}{\Gamma_{(2N-1)k}^2 \Gamma_{2k}^2} = \underset{\text{equiv(YXYX)...}}{\left\langle |A_N(t)|^2 \right\rangle}. \tag{3.8}$$

Στη συνέχεια εξετάζονται οι ιδιότητες των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων για τις υπό μελέτη κατηγορίες πολυμερών και παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές αναπαραστάσεις τους. Οι περιπτώσεις στις οποίες ο αριθμός N των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές είναι άρτιος και περιττός εξετάζονται ξεχωριστά, όπου αυτό χρειάζεται. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι διαφορετικά για κάθε κατηγορία πολυμερών.

3.3.1 Πολυμερή τύπου α'

Στην Υποενότητα 3.1.1 αναφέρεται η ιδιότητα της (περίπου) παλινδρομικότητας κατά κλώνο των πιθανοτήτων κατάληψης των ιδιοκαταστάσεων HOMO/LUMO των βάσεων που συγκροτούν τα πολυμερή τύπου α'. Από τα αποτελέσματά μας προκύπτει ότι η ιδιότητα αυτή διατηρείται και στη χρονοεξαρτώμενη περίπτωση.

Συγκεκριμένα, η **παλινδρομικότητα κατά κλώνο των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων** προκύπτει από τη σχέση $|\Gamma_{\beta k}|^2 \approx \left|\Gamma_{(2N-\beta)k}\right|^2$, για περιττά β, και τη σχέση $|\Gamma_{\beta k}|^2 \approx \left|\Gamma_{(2N-\beta+2)k}\right|^2$, για άρτια β. Δηλαδή,

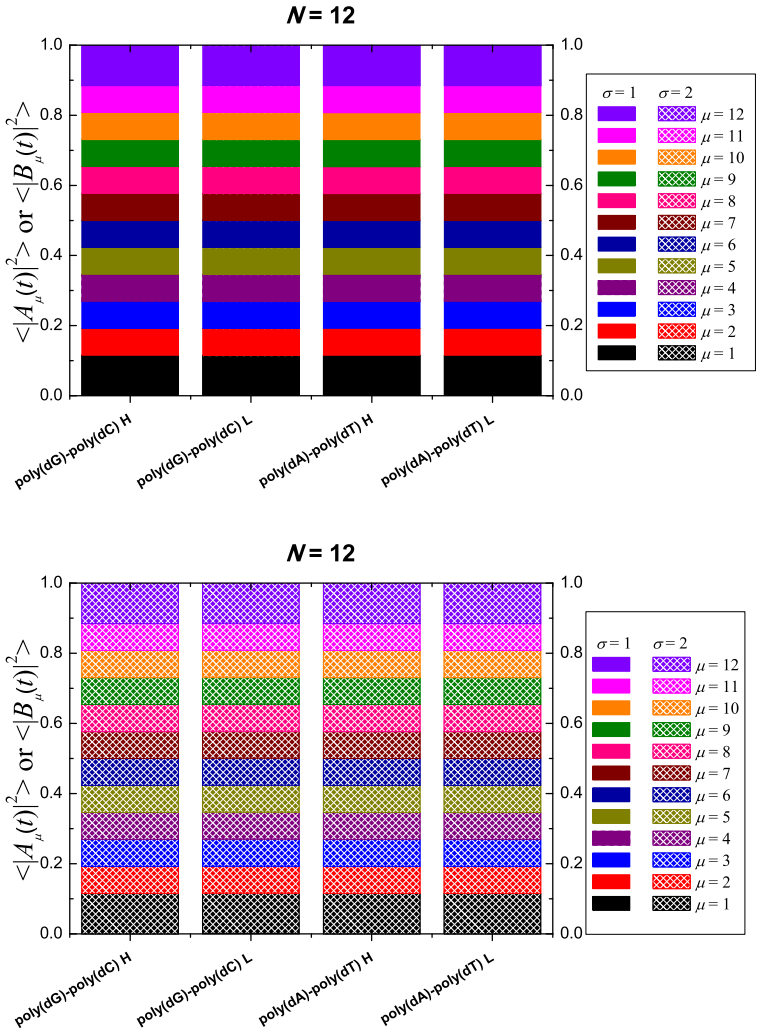
$$\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{2N} \Gamma_{lk}^2 \Gamma_{\beta k}^2 \approx \sum_{k=1}^{2N} \Gamma_{lk}^2 \Gamma_{(2N-\beta)k}^2 = \left\langle |A_{N-\mu+1}(t)|^2 \right\rangle, \text{για περιττά } \beta, \tag{3.9α΄}$$

$$\left\langle |B_\mu(t)|^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{2N} \Gamma_{lk}^2 \Gamma_{\beta k}^2 \approx \sum_{k=1}^{2N} \Gamma_{lk}^2 \Gamma_{(2N-\beta+2)k}^2 = \left\langle |B_{N-\mu+1}(t)|^2 \right\rangle, \text{για άρτια } \beta, \tag{3.9β΄}$$

όπου $l = 1, 2$ για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$, $\left\langle |B_\mu(t)|^2 \right\rangle$ εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO), σε κάθε βάση των πολυμερών τύπου α' με ενδεικτικό αριθμό μονομερών ($N = 12$), για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2.

Από το σχήμα 3.7 παρατηρούμε ότι στα πολυμερή τύπου α' ο φορέας ουσιαστικά μεταφέρεται αποκλειστικά μέσω του κλώνου στον οποίο τοποθετήθηκε αρχικά. Επιπλέον, προκύπτει ότι οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα στις ενδιάμεσες βάσεις κάθε κλώνου (δηλαδή, σε όλες τις βάσεις πλην των ακραίων) είναι περίπου ίσες μεταξύ τους και ότι στις ακραίες βάσεις οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες είναι μεγαλύτερες από ό,τι στις ενδιάμεσες (και περίπου ίσες μεταξύ τους λόγω παλινδρομικότητας κατά κλώνο). Τέλος, φαίνεται ότι η μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε βάση του πρώτου (δεύτερου) κλώνου για την αρχική συνθήκη 1 είναι ίση με την αντίστοιχη πιθανότητα στη συμπληρωματική βάση του δεύτερου (πρώτου) κλώνου για την αρχική συνθήκη 2.



Σχήμα 3.7: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε βάση των πολυμερών τύπου α', $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$ και $\left\langle |B_\mu(t)|^2 \right\rangle$, για $N = 12$ και αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του πρώτου μονομερούς (πάνω) και στη δεύτερη βάση του πρώτου μονομερούς (κάτω). Οι οπές/ηλεκτρόνια αντιστοιχούν στις καταστάσεις HOMO/LUMO, ο οποίες συμβολίζονται με H/L στον οριζόντιο άξονα.

3.3.2 Πολυμερή τύπου β'

Οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά για τα πολυμερή τύπου β' με άρτιο και περιττό N.

Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ και $\langle |B_\mu(t)|^2 \rangle$ εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO), σε κάθε βάση των πολυμερών τύπου β' με περιττό N, για ενδεικτικό αριθμό μονομερών ($N = 13$), για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2.

Από το Σχήμα 3.8 παρατηρούμε ότι ο φορέας ουσιαστικά μεταφέρεται μέσω των βάσεων που είναι ταυτόσημες με αυτήν που τοποθετήθηκε αρχικά, δηλαδή μεταβαίνει από τη βάση στην οποία τοποθετείται αρχικά στη διαγώνια τοποθετημένη (ταυτόσημη) βάση του επόμενου ζεύγους, από εκεί στη διαγώνια τοποθετημένη βάση του επόμενου ζεύγους, κ.ο.κ. Με άλλα λόγια, ο φορέας κινείται χιαστί διαμέσου των διαδοχικών ζευγών βάσεων που αποτελούν το πολυμερές. Σε ορισμένες περιπτώσεις φαίνεται πως η μεταφορά του φορέα πέραν της αρχής του πολυμερούς είναι πολύ μικρή. Επίσης, όπως φαίνεται και από τις Εξ. (3.7) και (3.8), για τα ισοδύναμα πολυμερή τύπου β', δηλαδή τα GCGC... $\equiv$ CGCG... και ATAT... $\equiv$ TATA... με περιττό N, ισχύει ότι οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα στην δεύτερη (πρώτη) βάση του **τελευταίου** μονομερούς για την αρχική συνθήκη 1 (2) είναι ίσες μεταξύ τους, παρότι κατανέμονται διαφορετικά στις υπόλοιπες βάσεις. Επιπλέον, φαίνεται ότι οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα στις βάσεις του τελευταίου μονομερούς είναι γενικά μικρές και για τις δυο αρχικές συνθήκες. Οι δυο αρχικές συνθήκες δείχνουν την ίδια συμπεριφορά, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχει και ποσοτική συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων που δίνουν.

Για τα πολυμερή τύπου β' με άρτιο N, στην Υποενότητα 3.1.2 αναφέρεται ότι οι πιθανότητες κατάληψης ιδιοκαταστάσεων HOMO/LUMO των μονομερών που συγκροτούν τα πολυμερή είναι παλινδρομικές κατά βάση ($|\Gamma_{\beta k}|^2 = |\Gamma_{(2N-\beta+1)k}|^2$). Από τις Εξ. (3.6) προκύπτει ότι η ιδιότητα αυτή διατηρείται και στη χρονοεξαρτώμενη περίπτωση. Δηλαδή και για τις δυο αρχικές συνθήκες ισχύει ότι

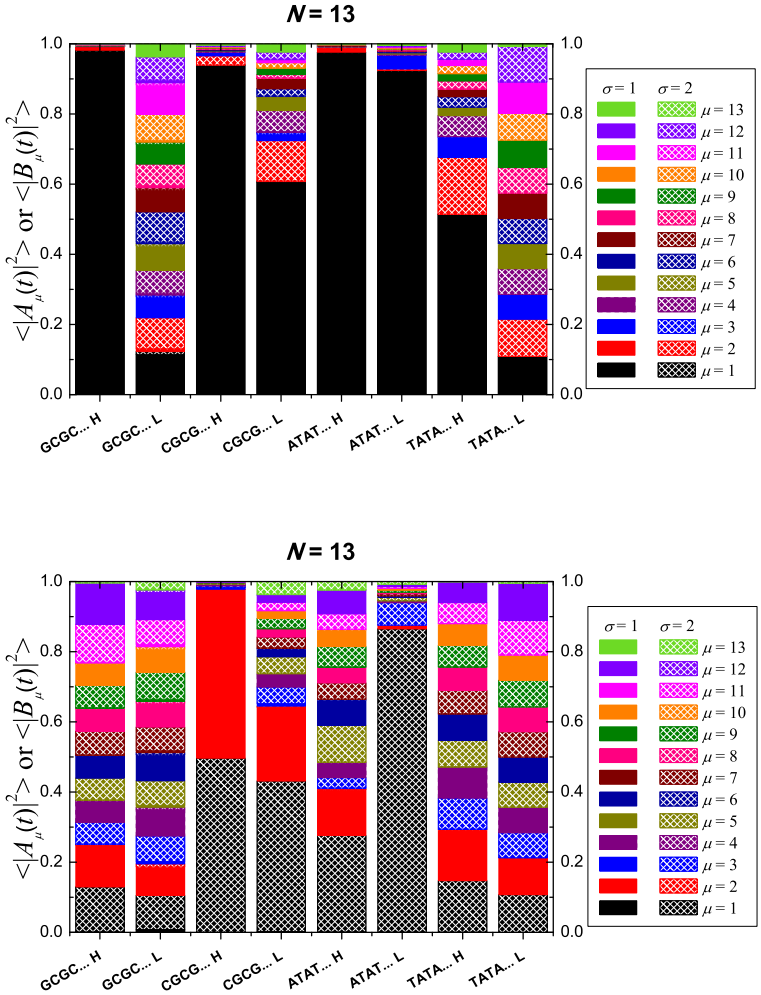
$$\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle = \langle |B_{N-\mu+1}(t)|^2 \rangle, \forall N, \mu = 1, 2, \ldots N. \tag{3.10}$$

Με άλλα λόγια, για τα πολυμερή τύπου β' με άρτιο N **οι μέσες (χρονικά πιθανότητες) χαρακτηρίζονται από παλινδρομικότητα κατά βάση**.

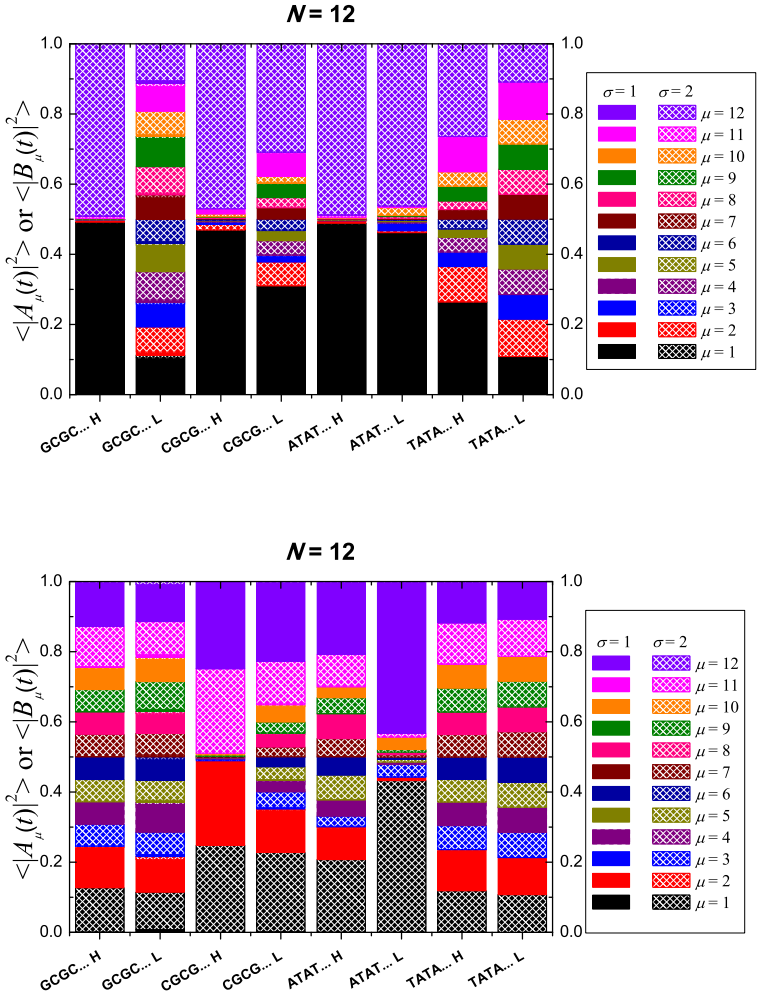
Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$

και $\left\langle |B_\mu(t)|^2 \right\rangle$ εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO), σε κάθε βάση των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N, για ενδεικτικό αριθμό μονομερών ($N = 12$), για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2.

Από το Σχήμα 3.9 προκύπτει ότι, όπως και στην περίπτωση των περιττών N, ο επιπλέον φορέας κινείται χιαστί μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων που αποτελούν το πολυμερές, μεταφερόμενος διαμέσου των βάσεων που είναι ταυτόσημες με εκείνη στην οποία τοποθετήθηκε αρχικά. Επίσης, όπως φαίνεται και από την Εξ. (3.10), οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες είναι παλινδρομικές κατά βάση. Επιπλέον, φαίνεται ότι οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα στις βάσεις του τελευταίου μονομερούς είναι μεγαλύτερες από ότι στην περίπτωση των περιττών N και για τις δυο αρχικές συνθήκες. Σε ορισμένες περιπτώσεις φαίνεται πως ο φορέας μεταφέρεται σχεδόν πλήρως από την αρχή στο τέλος του πολυμερούς. Οι δυο αρχικές συνθήκες δείχνουν την ίδια συμπεριφορά, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχει και ποσοτική συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων που δίνουν.



Σχήμα 3.8: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε βάση των πολυμερών τύπου β' με περιττό N, $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$ και $\left\langle |B_\mu(t)|^2 \right\rangle$, για $N = 13$ και αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του πρώτου μονομερούς (πάνω) και στη δεύτερη βάση του πρώτου μονομερούς (κάτω). Οι οπές/ηλεκτρόνια αντιστοιχούν στις καταστάσεις HOMO/LUMO, ο οποίες συμβολίζονται με H/L στον οριζόντιο άξονα.



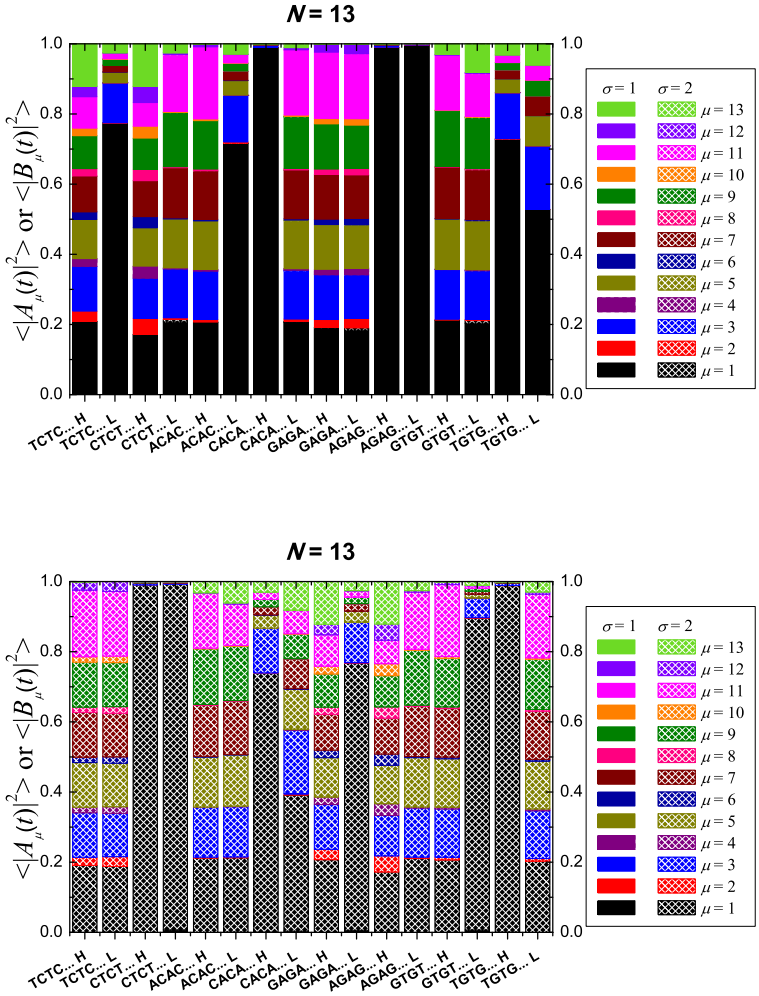
Σχήμα 3.9: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε βάση των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N, $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$ και $\left\langle |B_\mu(t)|^2 \right\rangle$, για $N = 12$ και αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του πρώτου μονομερούς (πάνω) και στην δεύτερη βάση του πρώτου μονομερούς (κάτω). Οι οπές/ηλεκτρόνια αντιστοιχούν στις καταστάσεις HOMO/LUMO, ο οποίες συμβολίζονται με H/L στον οριζόντιο άξονα.

3.3.3 Πολυμερή τύπου γ'

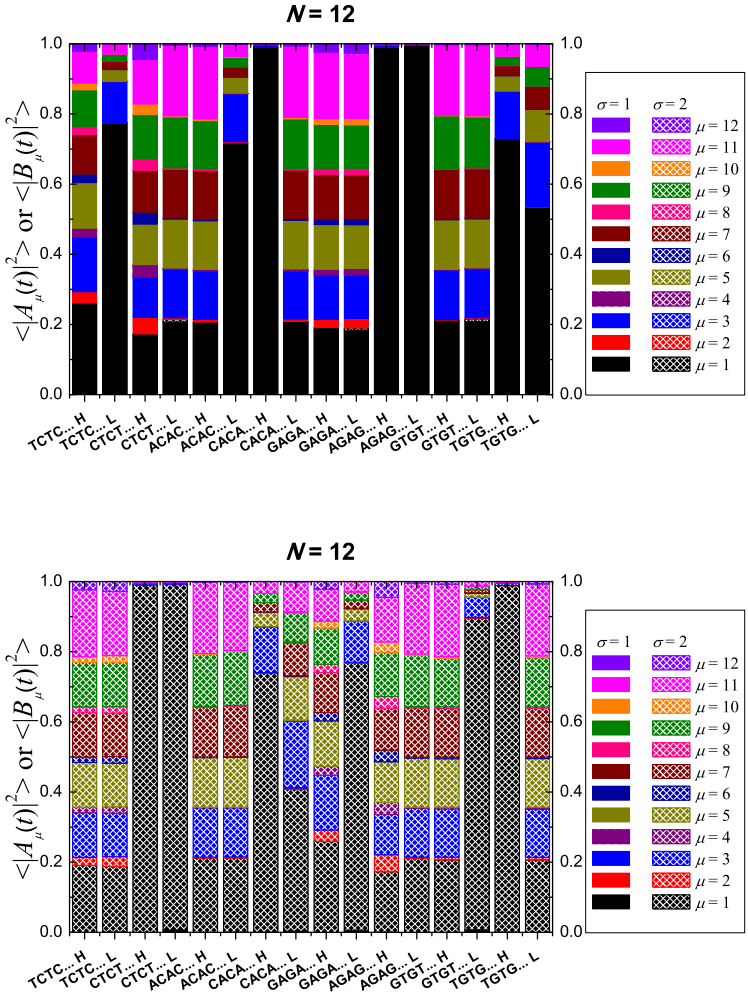
Οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά για τα πολυμερή τύπου γ' με άρτιο και περιττό N.

Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζονται οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ και $\langle |B_\mu(t)|^2 \rangle$ εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO), σε κάθε βάση των πολυμερών τύπου γ' με περιττό N, για ενδεικτικό αριθμό μονομερών ($N = 13$), για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2, ενώ στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες πιθανότητες για τα πολυμερή τύπου γ' με άρτιο N, για ενδεικτικό αριθμό μονομερών ($N = 13$).

Από τα Σχήματα 3.10 και 3.11 παρατηρούμε ότι ο φορέας μεταφέρεται μέσω του κλώνου στον οποίο τοποθετήθηκε αρχικά. Μάλιστα, ουσιαστικά μεταφέρεται μέσω των βάσεων που είναι ταυτόσημες με αυτήν που τοποθετήθηκε αρχικά, δηλαδή μεταβαίνει από τη βάση στην οποία τοποθετήθηκε αρχικά στην ταυτόσημη βάση του μεθεπόμενου πολυμερούς, κ.ο.κ. Με άλλα λόγια, ο επιπλέον φορέας μεταφέρεται κυρίως μέσω των βάσεων των μονομερών με περιττό μ που ανήκουν στον κλώνο που τοποθετήθηκε αρχικά. Για το λόγο αυτό, φαίνεται πως οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του επιπλέον φορέα στις βάσεις του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου γ' είναι γενικά μεγαλύτερες για περιττά N από ό,τι για άρτια N. Επίσης, όπως φαίνεται και από τις Εξ. (3.7) και (3.8), για τα ισοδύναμα πολυμερή τύπου γ', δηλαδή τα ACAC... $\equiv$ TGTG..., CACA... $\equiv$ GTGT..., CTCT... $\equiv$ GAGA... και TCTC... $\equiv$ AGAG..., για περιττά N, ενώ, τα ACAC... $\equiv$ GTGT... CACA... $\equiv$ TGTG..., CTCT... $\equiv$ AGAG... και TCTC... $\equiv$ GAGA... για άρτια N, ισχύει ότι οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα στην δεύτερη (πρώτη) βάση του **τελευταίου** μονομερούς για την αρχική συνθήκη 1 (2) είναι ίσες μεταξύ τους, παρότι κατανέμονται διαφορετικά στις υπόλοιπες βάσεις.



Σχήμα 3.10: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε βάση των πολυμερών τύπου γ' με περιττό N, $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$ και $\left\langle |B_\mu(t)|^2 \right\rangle$, για $N = 13$ και αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του πρώτου μονομερούς (πάνω) και στη δεύτερη βάση του πρώτου μονομερούς (κάτω). Οι οπές/ηλεκτρόνια αντιστοιχούν στις καταστάσεις HOMO/LUMO, ο οποίες συμβολίζονται με H/L στον οριζόντιο άξονα.



Σχήμα 3.11: Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε βάση των πολυμερών τύπου γ' με άρτιο N, $\left\langle |A_\mu(t)|^2 \right\rangle$ και $\left\langle |B_\mu(t)|^2 \right\rangle$, για $N = 12$ και αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του πρώτου μονομερούς (πάνω) και στη δεύτερη βάση του πρώτου μονομερούς (κάτω). Οι οπές/ηλεκτρόνια αντιστοιχούν στις καταστάσεις HOMO/LUMO, ο οποίες συμβολίζονται με H/L στον οριζόντιο άξονα.

3.4 Περίοδοι και συχνότητες μεταφοράς φορτίου - Φάσματα Fourier

Στην Ενότητα αυτή προσδιορίζονται οι περίοδοι και οι συχνότητες μεταφοράς ενός επιπλέον φορέα (οπής για τις καταστάσεις HOMO, ηλεκτρονίου για τις καταστάσεις LUMO) στα πολυμερή τύπου α', β' και γ', στα πλαίσια της προσέγγισης (II), δηλαδή τα μεγέθη $T_{kk'}$ και $f_{kk'}$. Οι τιμές τους δίνονται από τις Εξ. (1.56) και Εξ. (1.57). Όπως φαίνεται και από τα ιδιοφάσματα των πολυμερών αυτών στα πλαίσια της προσέγγισης (II) [βλ. Ενότητα 3.1], δεν υπάρχει κάποια συμμετρία των ιδιοτιμών ως προς μια κεντρική τιμή, συνεπώς το πλήθος των διαφορετικών περιόδων ή συχνοτήτων που εμπλέκονται στη μεταφορά ενός επιπλέον φορέα είναι [βλ. Εξ. (1.58)]

$$\mathcal{S} = N(2N-1). \tag{3.11}$$

Επιπλέον, προσδιορίζονται τα φάσματα Fourier που προκύπτουν για τα υπό μελέτη πολυμερή. Στα πλαίσια της προσέγγισης (II), η χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα στις βάσεις του μ-στού μονομερούς ενός πολυμερούς, $|A_\mu(t)|^2$ (για των κλώνο 1) ή $|B_\mu(t)|^2$ (για τον κλώνο 2), $\mu = 1, 2, \ldots, N$, για αρχική τοποθέτηση σε καθεμιά από τις βάσεις του πρώτου μονομερούς, δίνεται από τις σχέσεις [βλ. Εξ. (1.51)]

$$\begin{Bmatrix} |A_\mu(t)|^2 \\ |B_\mu(t)|^2 \end{Bmatrix} = \sum_{k=1}^{2N} \Gamma_{lk}^2 \Gamma_{\beta k}^2 + 2 \sum_{k=1}^{2N} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{2N} \Gamma_{lk}\Gamma_{lk'}\Gamma_{\beta k}\Gamma_{\beta k'} \cos(2\pi f_{kk'} t), \begin{Bmatrix} \beta = 1, 3, \ldots, 2N-1, \\ \beta = 2, 4, \ldots, 2N, \end{Bmatrix} \tag{3.12}$$

όπου $l = 1, 2$ για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2, αντίστοιχα.Συνεπώς, το (μονόπλευρο) φάσμα Fourier δίνεται από τη σχέση

$$|\mathcal{F}_\beta(f)| = \sum_{k=1}^{2N} \Gamma_{lk}^2 \Gamma_{\beta k}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^{2N} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{2N} |\Gamma_{lk}\Gamma_{lk'}\Gamma_{\beta k}\Gamma_{\beta k'}| \delta(f - f_{kk'}). \tag{3.13}$$

Από την Εξ. (3.13) οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι για τα ισοδύναμα πολυμερή, για τα οποία ισχύει η ιδιότητα $\Gamma_{\beta k}^{\text{YXYX...}} = \Gamma_{(2N-\beta+1)k}^{\text{equiv(YXYX)...}}$, προκύπτει

$$\underset{\text{YXYX...}}{|\mathcal{F}_{2N}(f)|} = \underset{\text{equiv(YXYX)...}}{|\mathcal{F}_{2N}(f)|} \ . \tag{3.14}$$

για την αρχική συνθήκη 1 και

$$\underset{\text{YXYX...}}{|\mathcal{F}_{2N-1}(f)|} = \underset{\text{equiv(YXYX)...}}{|\mathcal{F}_{2N-1}(f)|}. \tag{3.15}$$

για την αρχική συνθηκη 2. Με άλλα λόγια, τα φάσματα Fourier που αντιστοιχούν στην δεύτερη (πρώτη) βάση του τελευταίου μονομερούς των ισοδύναμων πολυμερών για την αρχική συνθήκη 1 (2) είναι ταυτόσημα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται ενδεικτικά φάσματα Fourier που προκύπτουν από τη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα στις πρώτες και τις τελευταίες βάσεις των υπό μελέτη πολυμερών και συζητούνται τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

Οι περιπτώσεις στις οποίες ο αριθμός N των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές είναι άρτιος και περιττός εξετάζονται ξεχωριστά, όπου αυτό χρειάζεται. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι διαφορετικά για κάθε κατηγορία πολυμερών.

3.4.1 Πολυμερή τύπου α'

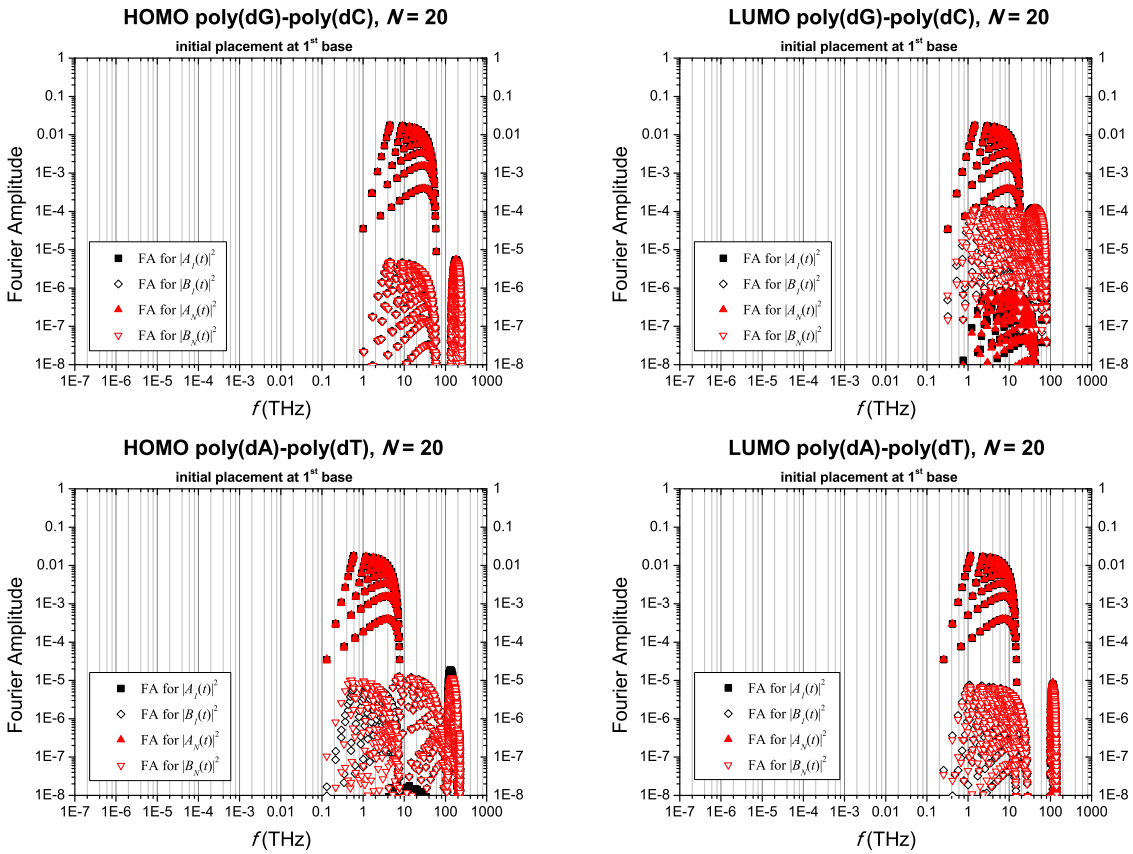
Για τα φάσματα Fourier των πολυμερών τύπου α', από τις ιδιότητες των ιδιοανυσμάτων $|\Gamma_{\beta k}|^2 \approx \left|\Gamma_{(2N-\beta)k}\right|^2$ για περιττά β και $|\Gamma_{\beta k}|^2 \approx \left|\Gamma_{(2N-\beta+2)k}\right|^2$ για άρτια β και την Εξ. (3.13) προκύπτει ότι

$$|\mathcal{F}_\beta(f)| \approx \left|\mathcal{F}_{(2N-\beta)}(f)\right|, \quad \text{για περιττά } \beta, \tag{3.16α'}$$

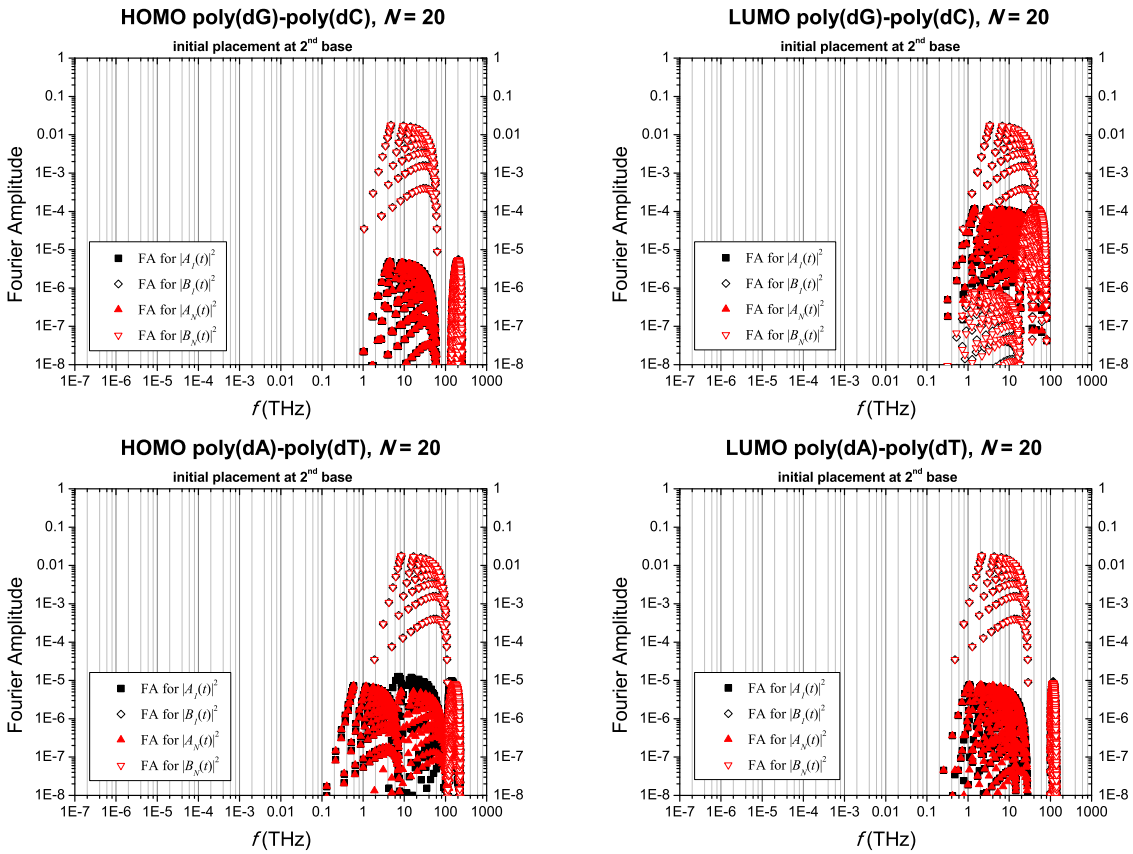
$$|\mathcal{F}_\beta(f)| \approx \left|\mathcal{F}_{(2N-\beta+2)}(f)\right|, \quad \text{για άρτια } \beta. \tag{3.16β'}$$

Με άλλα λόγια, τα φάσματα Fourier των πολυμερών τύπου α' που αντιστοιχούν στις βάσεις των μονομερών μ και $N-\mu+1$ που βρίσκονται στον ίδιο κλώνο είναι περίπου τα ίδια. Στα Σχήματα 3.12 και 3.13 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier (χωρίς το σταθερό όρο που προκύπτει για $f = 0$) για καθεμιά από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου α', για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2, αντίστοιχα (ενδεικτικά για $N = 20$).

Από τα Σχήματα 3.12 και 3.13 παρατηρούμε ότι το κυρίαρχο συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου α' βρίσκεται σε μια περιοχή συχνοτήτων $\approx 0.1 - 110$ THz, δηλαδή στην περιοχή από τα μικροκύματα έως το Μέσο Υπέρυθρο (Mid-Infrared, MIR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.



Σχήμα 3.12: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) σε καθεμία από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου α', για αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του πρώτου μονομερούς και $N = 20$.



Σχήμα 3.13: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) σε καθεμία από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου α', για αρχική τοποθέτηση του φορέα στη δεύτερη βάση του πρώτου μονομερούς και $N = 20$.

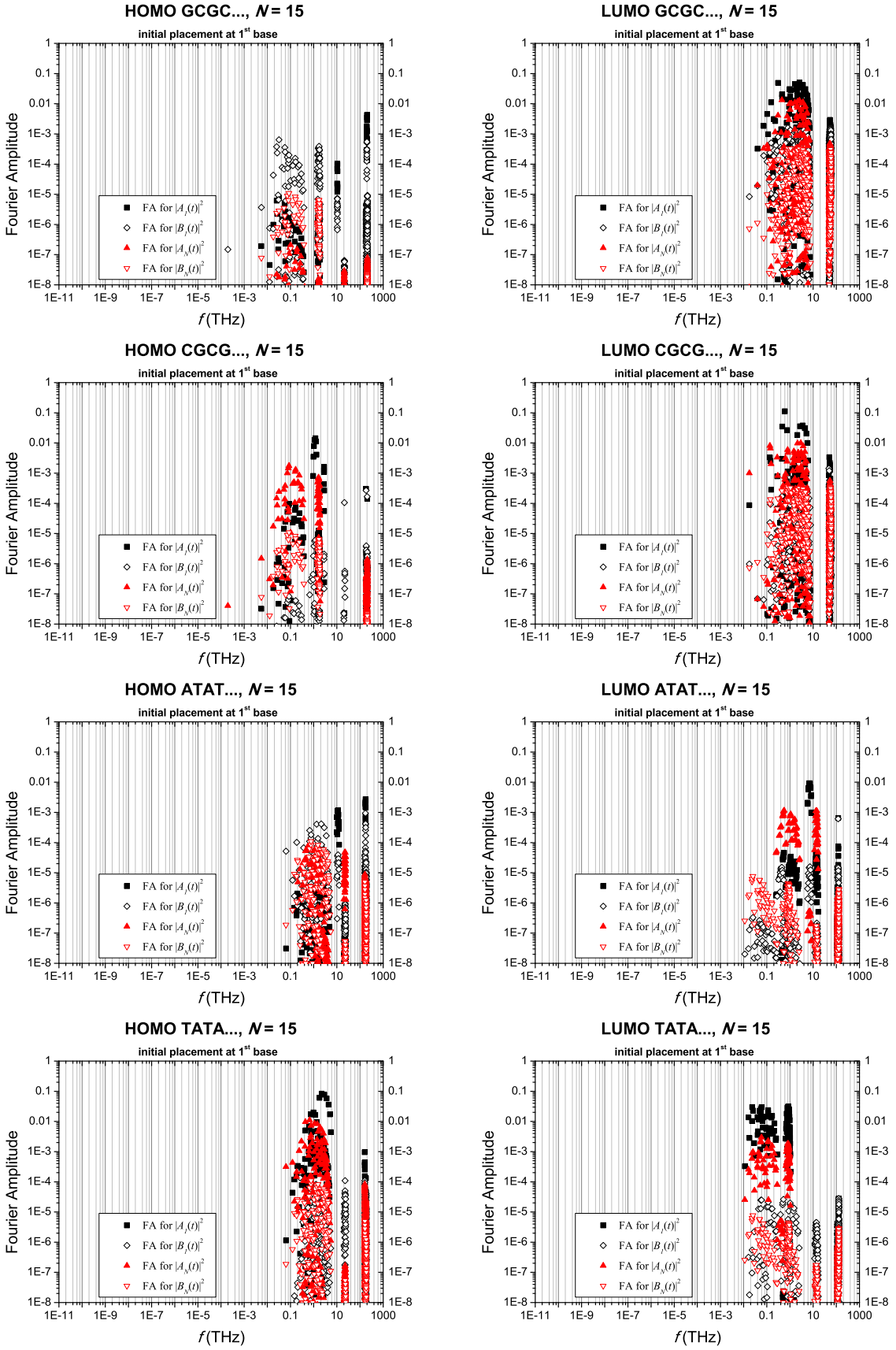
3.4.2 Πολυμερή τύπου β'

Στα Σχήματα 3.14 και 3.15 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier (χωρίς το σταθερό όρο που προκύπτει για $f = 0$) για καθεμιά από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου β' με περιττό N, για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2, αντίστοιχα (ενδεικτικά για $N = 15$).

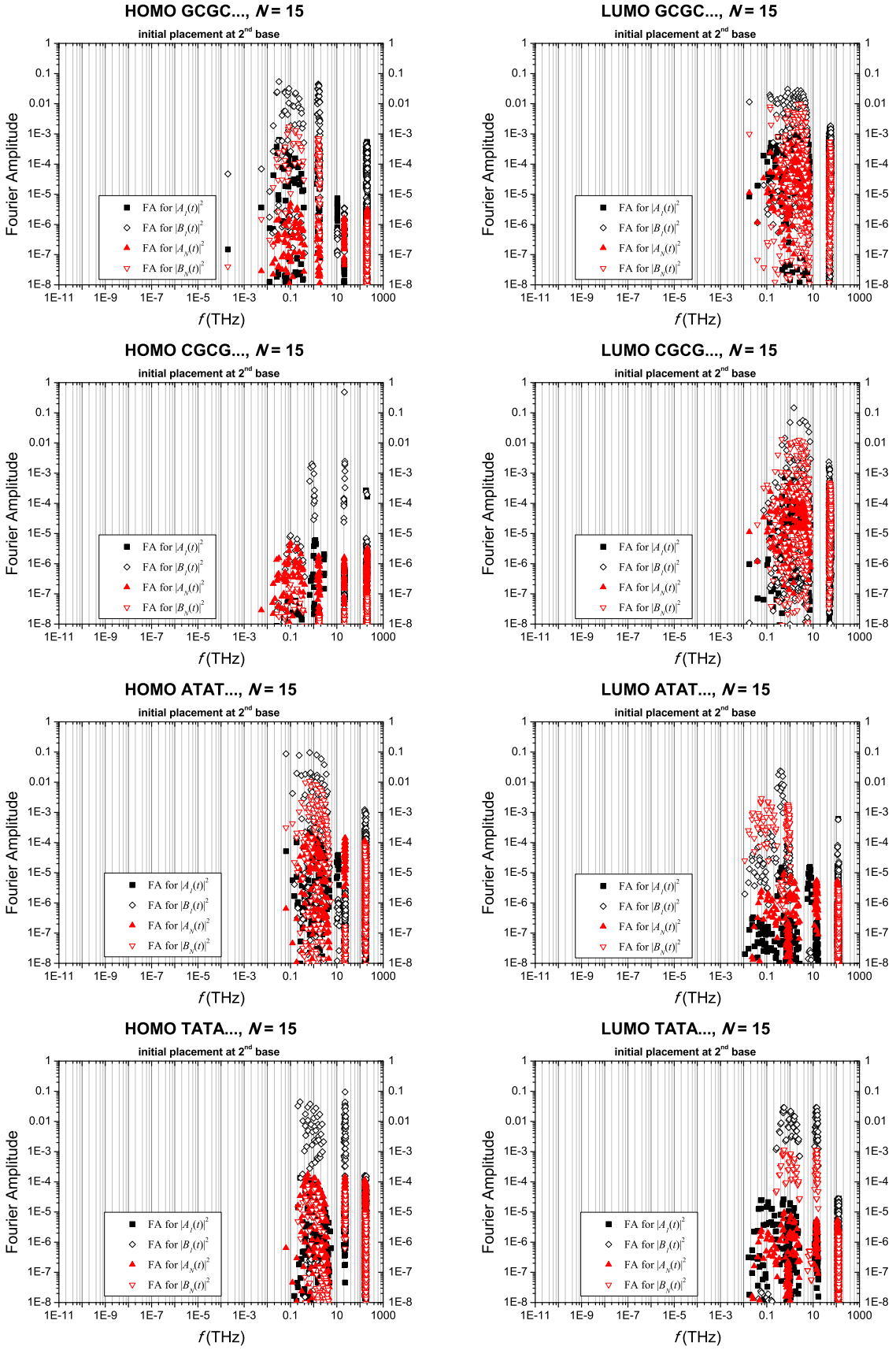
Από τα Σχήματα 3.14 και 3.15 παρατηρούμε ότι το κυρίαρχο συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου στα πολυμερή τύπου β' με περιττό N βρίσκεται στην περιοχή των $\approx 0.01 - 210$ THz, δηλαδή από τα μικροκύματα έως το NIR του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Επίσης, όπως φαίνεται και από τις Εξ. (3.14) και (3.15), τα φάσματα Fourier των ισοδύναμων πολυμερών τύπου β' με περιττό N, δηλαδή των GCGC... $\equiv$ CGCG... και ATAT... $\equiv$ TATA..., για την δεύτερη (πρώτη) βάση του τελευταίου μονομερούς με αρχική συνθήκη 1 (2), είναι ταυτόσημα.

Στα Σχήματα 3.16 και 3.17 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier (χωρίς το σταθερό όρο που προκύπτει για $f = 0$) για καθεμιά από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N, για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2, αντίστοιχα. (ενδεικτικά για $N = 14$).

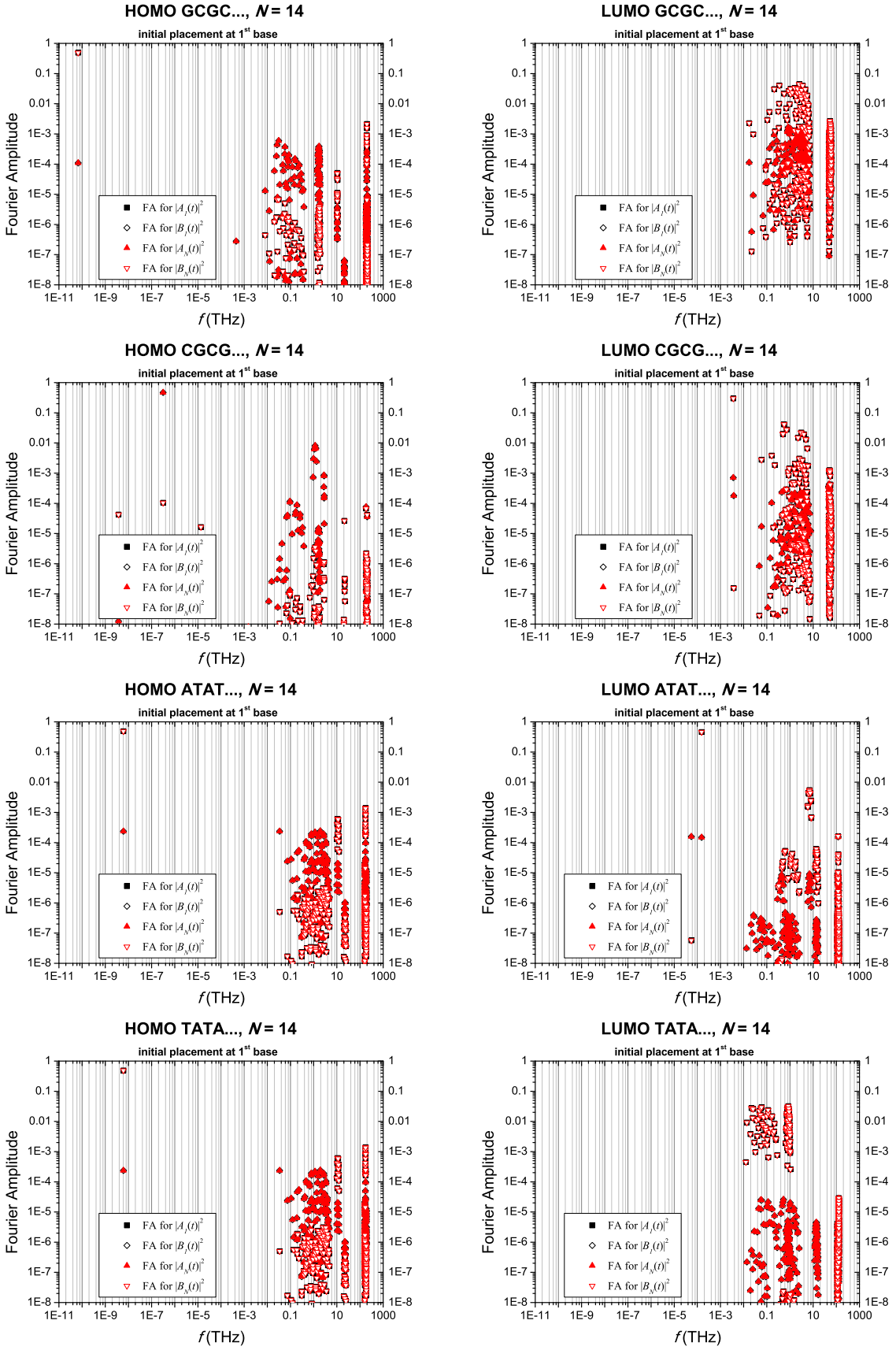
Από τα Σχήματα 3.16 και 3.17 παρατηρούμε πως, παρότι το μεγαλύτερο τμήμα των συχνοτήτων μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου στα πολυμερή τύπου β' με άρτιο N βρίσκεται στην περιοχή των $\approx 0.01 - 210$ THz, δηλαδή από τα μικροκύματα έως το NIR του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, σε αρκετές περιπτώσεις υπάρχουν μεγάλα πλάτη Fourier που αντιστοιχούν σε πολύ μικρές συχνότητες. Το γεγονός αυτό που υποδεικνύει ότι στις περιπτώσεις αυτές, για τις οποίες στην Υποενότητα 3.3.2 παρατηρείται ότι ο επιπλέον φορέας μεταφέρεται σχεδόν πλήρως από την αρχή στο τέλος του πολυμερούς, η μεταφορά από τις βάσεις του πρώτου μονομερούς σε αυτές του τελευταίου μονομερούς είναι πολύ αργή.



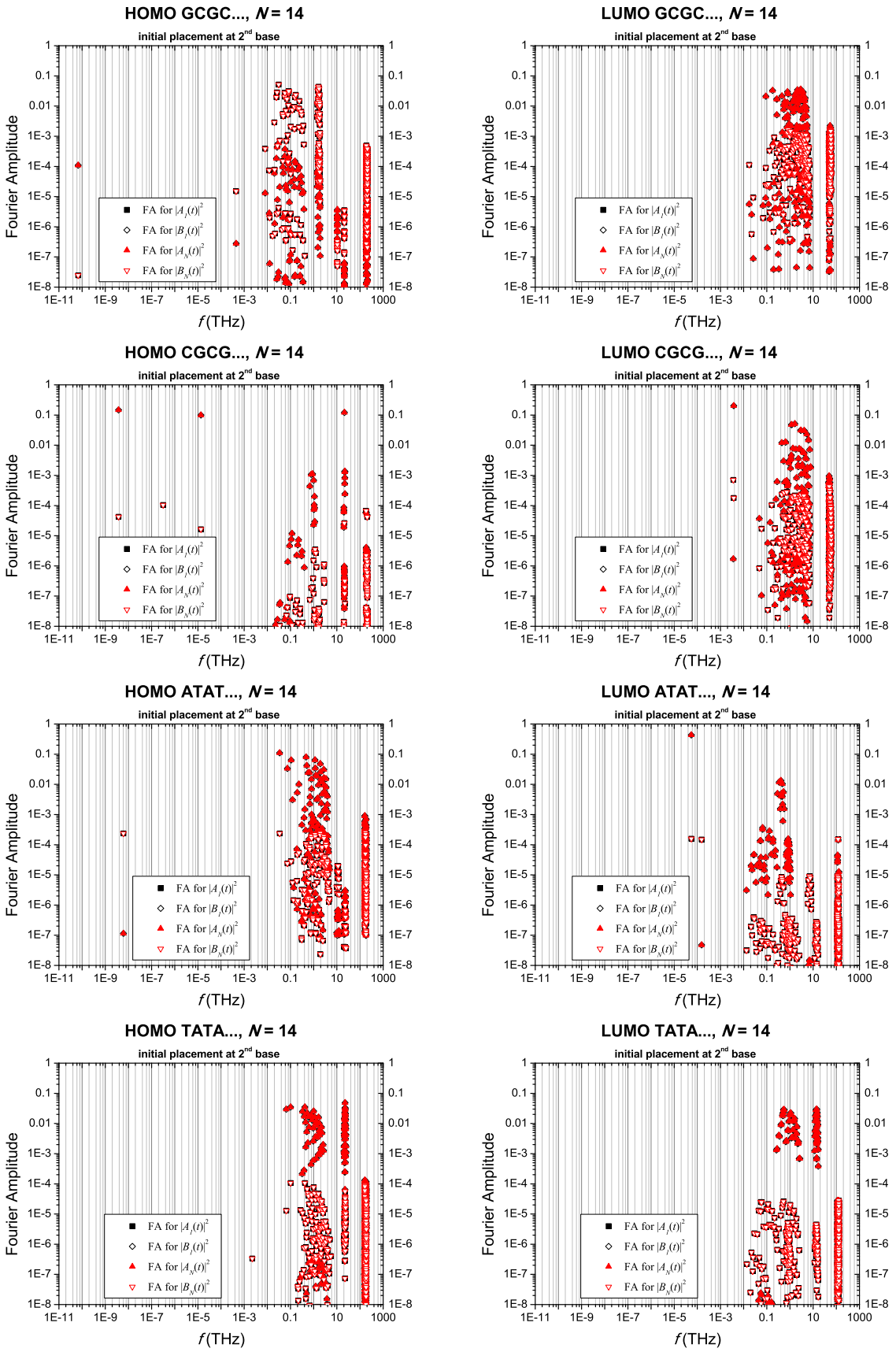
Σχήμα 3.14: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) σε καθεμία από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου β' με περιττό N, για αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του πρώτου μονομερούς και $N = 15$. Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του 10^{-8}, θεωρούμενα αμελητέα.



Σχήμα 3.15: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) σε καθεμία από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου β' με περιττό N, για αρχική τοποθέτηση του φορέα στη δεύτερη βάση του πρώτου μονομερούς και $N = 15$. Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του 10^{-8}, θεωρούμενα αμελητέα.



Σχήμα 3.16: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) σε καθεμία από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N, για αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του πρώτου μονομερούς και $N = 14$. Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του 10^{-8}, θεωρούμενα αμελητέα.



Σχήμα 3.17: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) σε καθεμία από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N, για αρχική τοποθέτηση του φορέα στη δεύτερη βάση του πρώτου μονομερούς και $N = 14$. Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του 10^{-8}, θεωρούμενα αμελητέα.

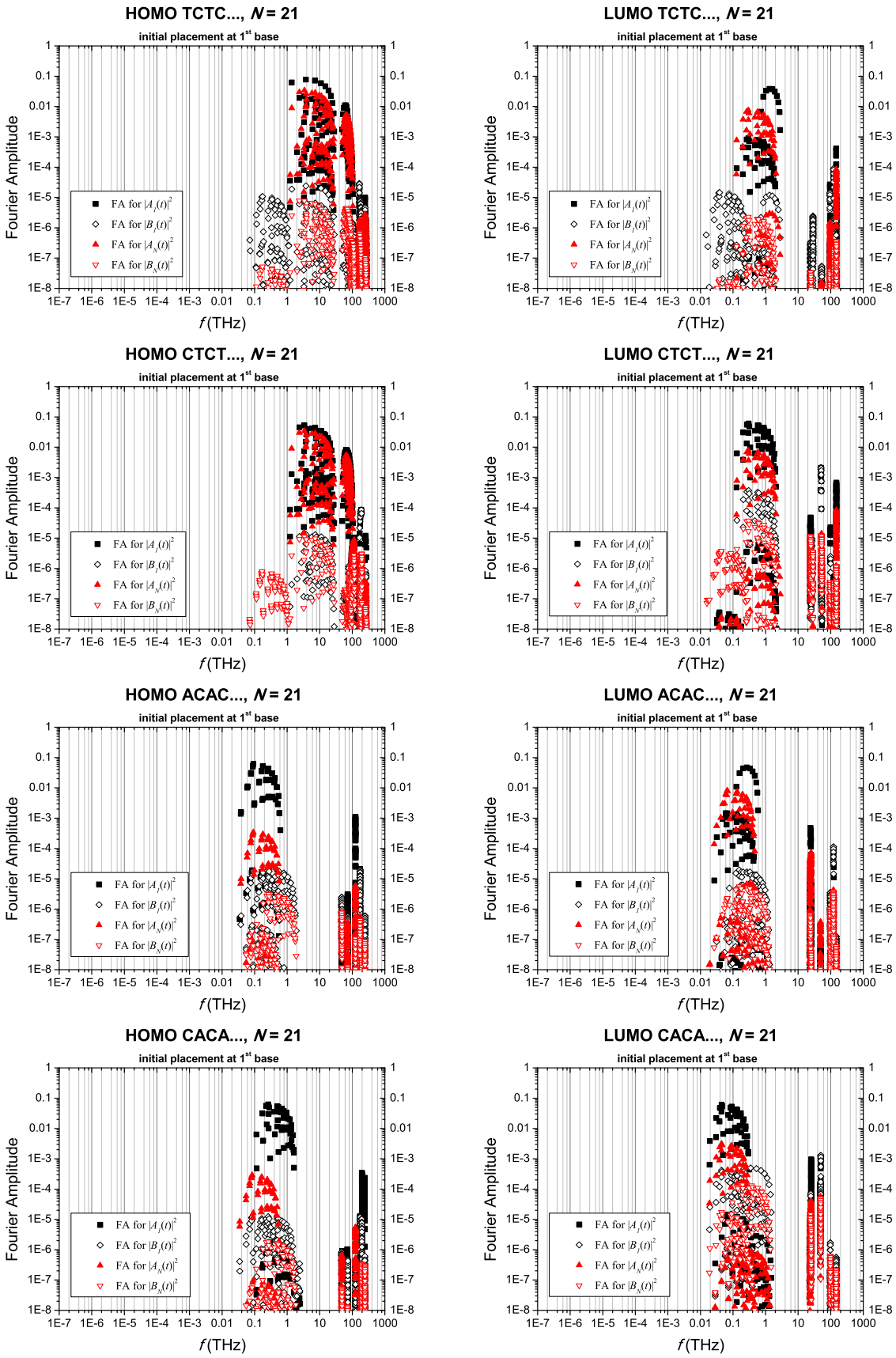
3.4.3 Πολυμερή τύπου γ'

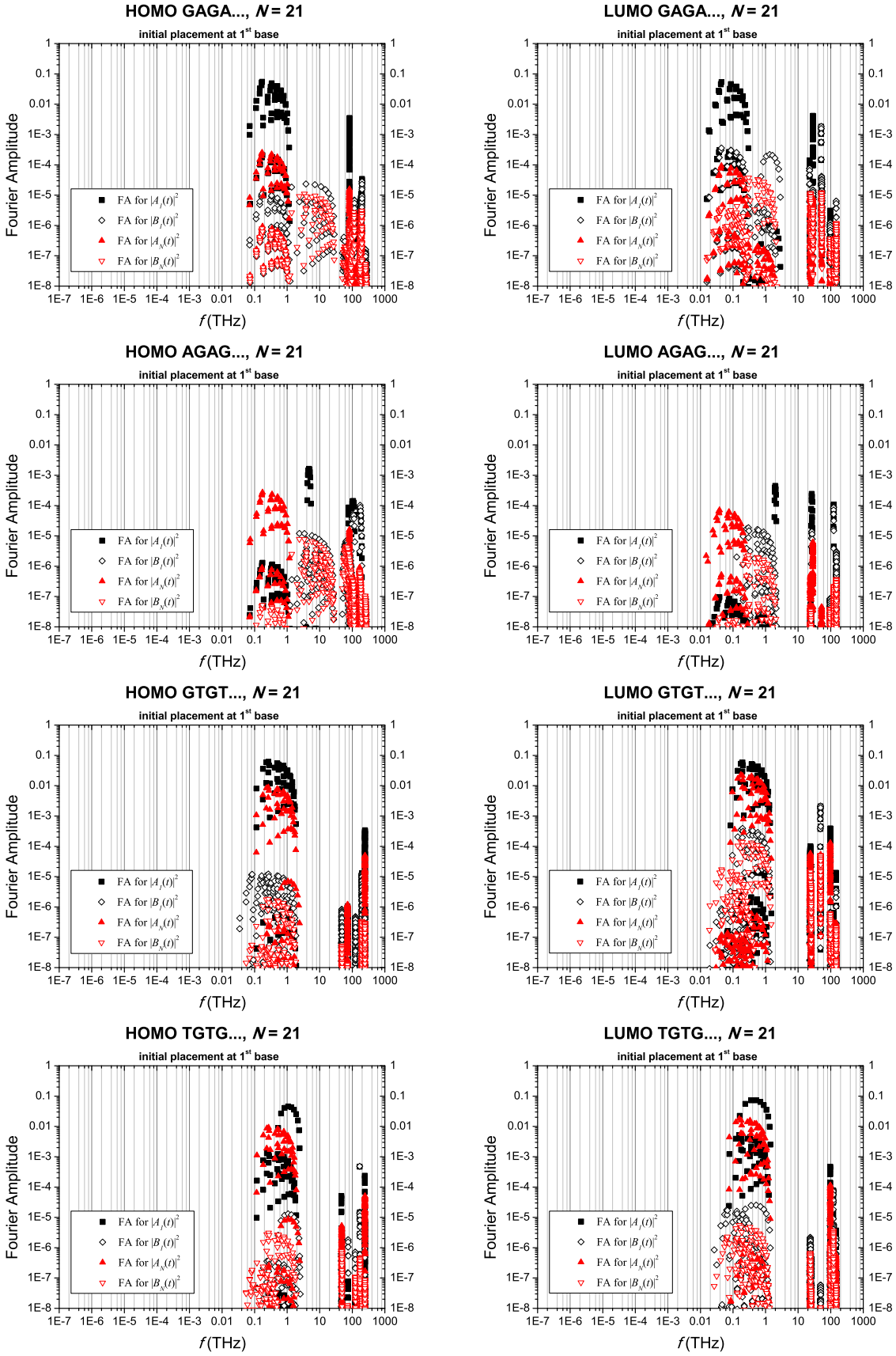
Στα Σχήματα 3.18 και 3.19 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier (χωρίς το σταθερό όρο που προκύπτει για $f = 0$) για καθεμιά από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου γ' με περιττό N, για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2, αντίστοιχα (ενδεικτικά για $N = 21$).

Από τα Σχήματα 3.18 και 3.19 παρατηρούμε ότι το κυρίαρχο συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου στα πολυμερή τύπου γ' με περιττό N βρίσκεται στην περιοχή των $\approx 0.02 - 170$ THz, δηλαδή από τα μικροκύματα έως το NIR. Τα φάσματα Fourier που αντιστοιχούν στις βάσεις του τελευταίου μονομερούς δίνουν πάντοτε μικρότερα πλάτη από αυτά που αντιστοιχούν στις βάσεις του πρώτου μονομερούς, γεγονός που υποδεικνύει ότι η μεταφορά του επιπλέον φορέα στο τέλος του πολυμερούς είναι μικρή. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όλα τα πλάτη Fourier είναι πολύ μικρά, δηλαδή ο επιπλέον φορέας δε μετακινείται σημαντικά από τη θέση στην οποία τοποθετήθηκε αρχικά. Επίσης, βλέπουμε ότι, όπως φαίνεται και από τις Εξ.(3.14) και (3.15), τα φάσματα Fourier των ισοδύναμων πολυμερών τύπου γ' με περιττό N, δηλαδή των TCTC... $\equiv$ AGAG..., CTCT... $\equiv$ GAGA..., ACAC... $\equiv$ TGTG... και CACA... $\equiv$ GTGT..., για την δεύτερη (πρώτη) βάση του τελευταίου μονομερούς με αρχική συνθήκη 1 (2), είναι ταυτόσημα.

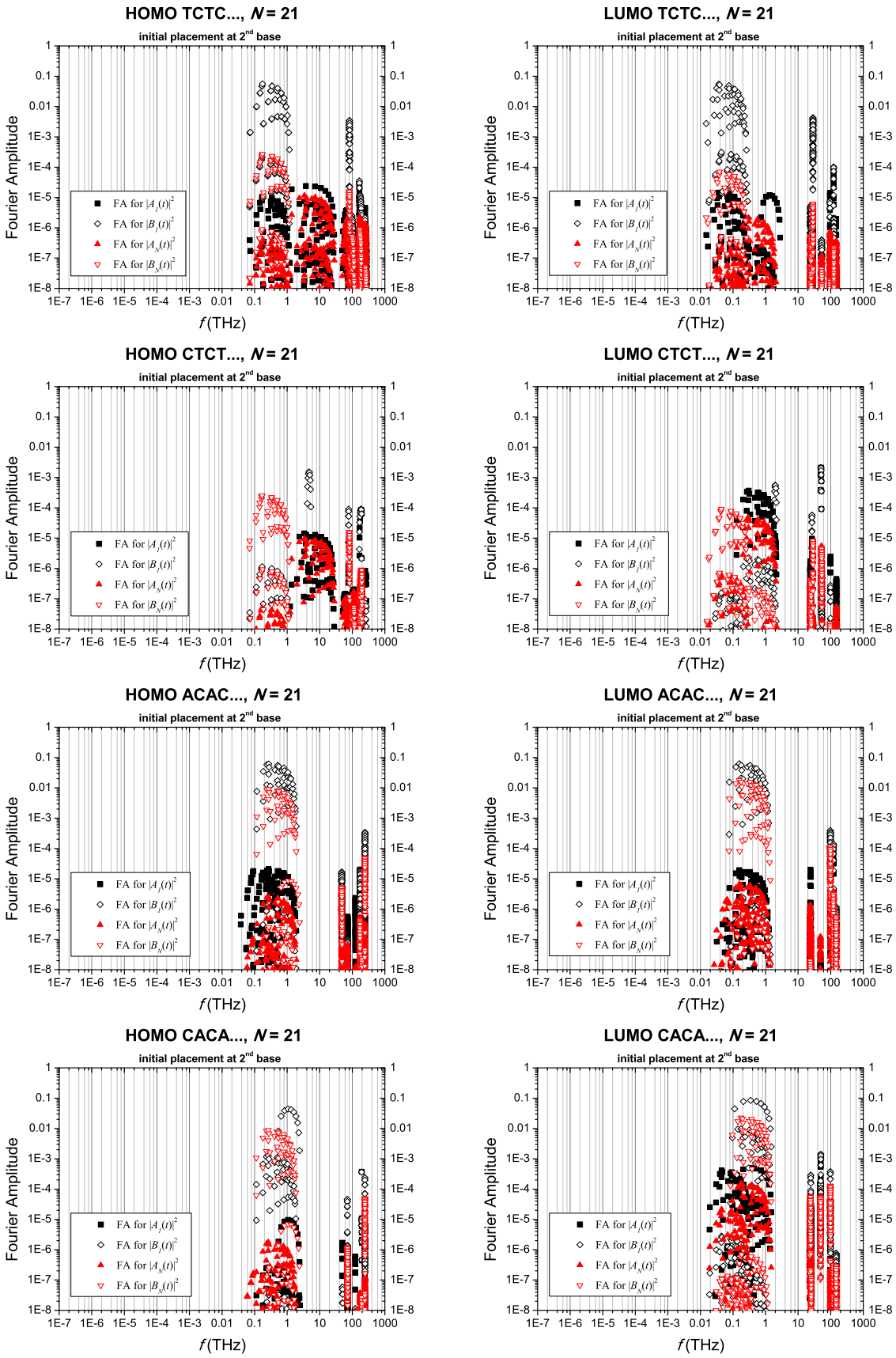
Στα Σχήματα 3.20 και 3.21 παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier (χωρίς το σταθερό όρο που προκύπτει για $f = 0$) για καθεμιά από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου β' με άρτιο N, για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2, αντίστοιχα. (ενδεικτικά για $N = 20$).

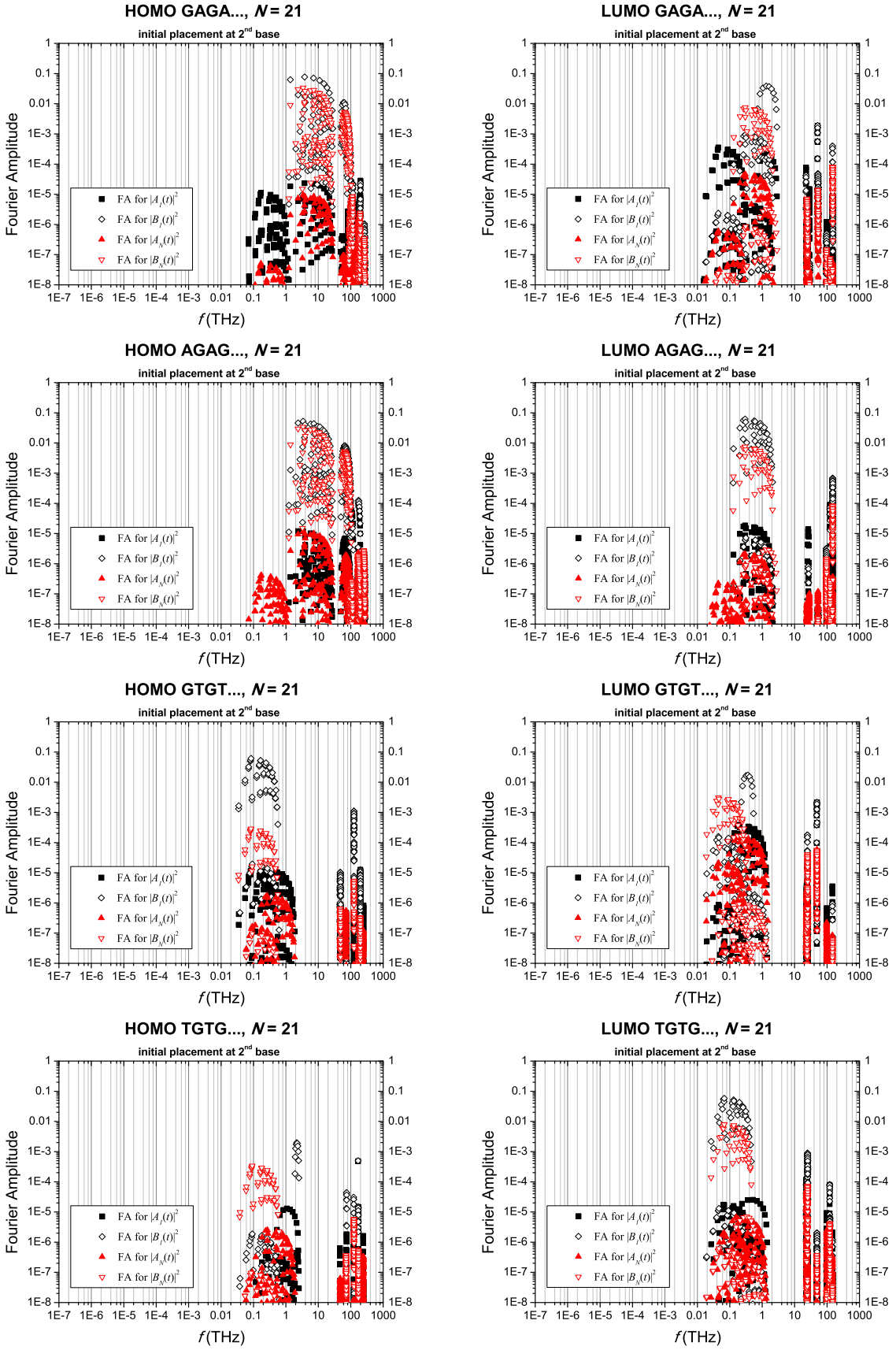
Από τα Σχήματα 3.20 και 3.21 παρατηρούμε ότι το κυρίαρχο συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου στα πολυμερή τύπου γ' με άρτιο N βρίσκεται στην περιοχή των $\approx 0.02 - 190$ THz, δηλαδή από τα μικροκύματα έως το NIR. Τα φάσματα Fourier που αντιστοιχούν στις βάσεις του τελευταίου μονομερούς δίνουν πολύ μικρότερα πλάτη από αυτά που αντιστοιχούν στις βάσεις του πρώτου μονομερούς, γεγονός που υποδεικνύει ότι η μεταφορά του επιπλέον φορέα στο τέλος του πολυμερούς είναι μικρή. Η διαφορά μεταξύ των πλατών που αντιστοιχούν στις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς είναι μεγαλύτερη από ό,τι στα πολυμερή τύπου γ' με περιττό N. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με το συμπέρασμα που αναφέρεται Υποενότητα 3.3.3, ότι η μεταφορά του φορέα στο τελευταίο μονομερές είναι μεγαλύτερη για περιττά N. Επίσης, βλέπουμε ότι, όπως φαίνεται και από τις Εξ. (3.14) και (3.15), τα φάσματα Fourier των ισοδύναμων πολυμερών τύπου γ' με περιττό N, δηλαδή των TCTC... $\equiv$ GAGA..., CTCT... $\equiv$ AGAG..., ACAC... $\equiv$ GTGT... και CACA... $\equiv$ TGTG..., για την δεύτερη (πρώτη) βάση του τελευταίου μονομερούς με αρχική συνθήκη 1 (2), είναι ταυτόσημα.


HOMO TCTC..., N = 21
LUMO TCTC..., N = 21
HOMO CTCT..., N = 21
LUMO CTCT..., N = 21
HOMO ACAC..., N = 21
LUMO ACAC..., N = 21
HOMO CACA..., N = 21
LUMO CACA..., N = 21
initial placement at 1st base
Fourier Amplitude
f (THz)
FA for |A_J(t)|^2
FA for |B_J(t)|^2
FA for |A_N(t)|^2
FA for |B_N(t)|^2

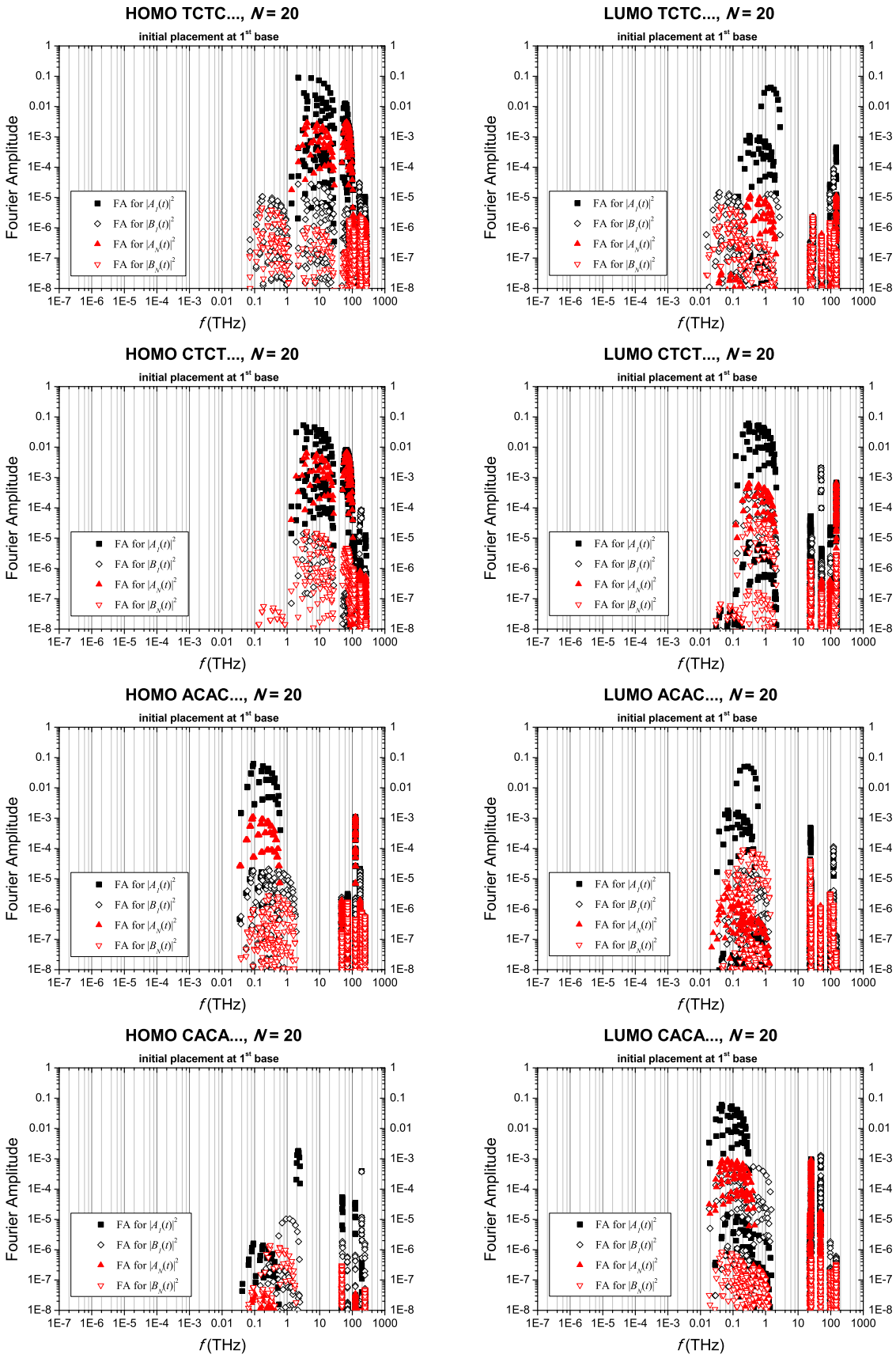


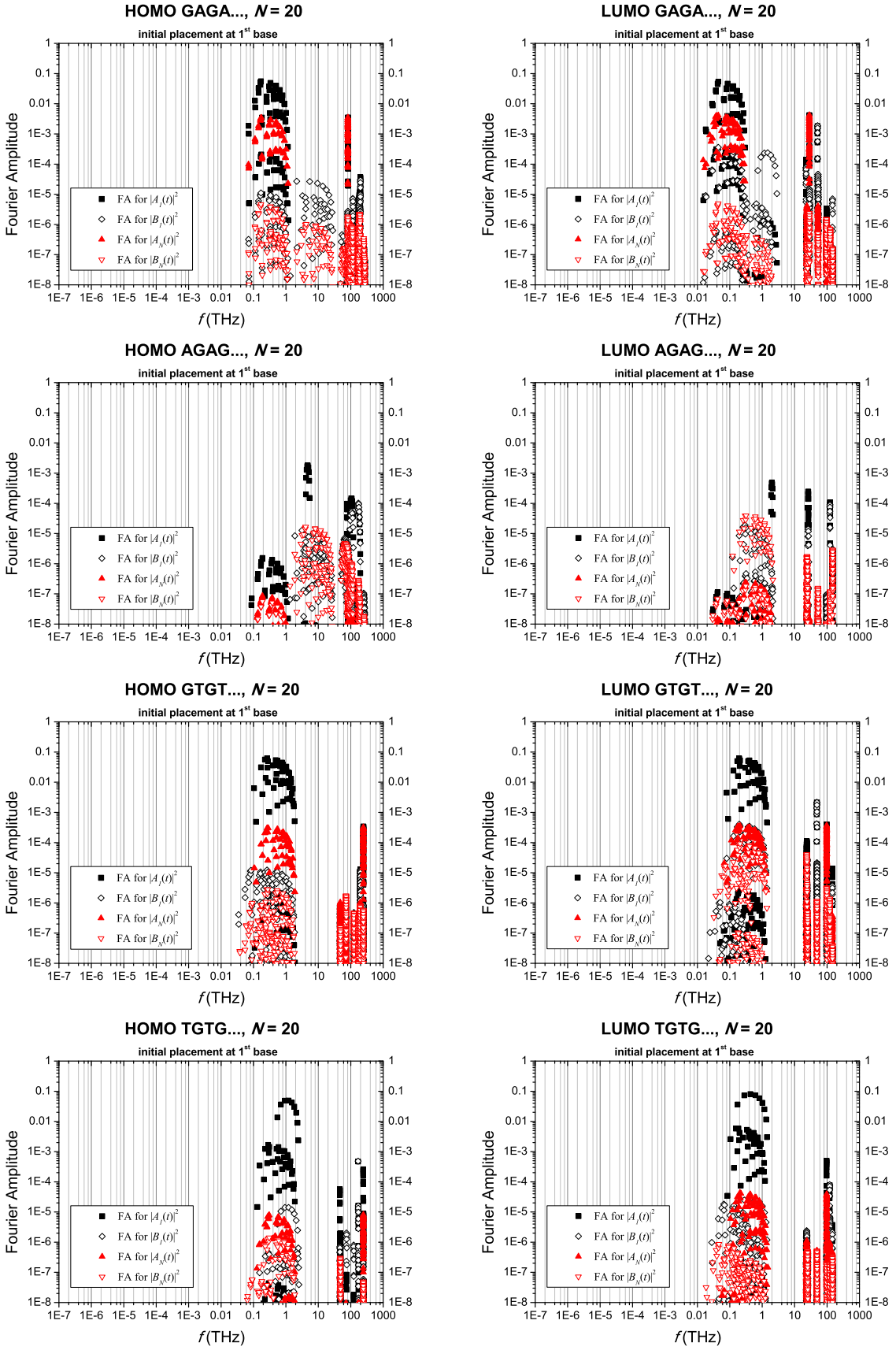
Σχήμα 3.18: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) σε καθεμία από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου γ' με περιττό N, για αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του πρώτου μονομερούς και $N = 21$. Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του 10^{-8}, θεωρούμενα αμελητέα.


HOMO TCTC..., N = 21
LUMO TCTC..., N = 21
HOMO CTCT..., N = 21
LUMO CTCT..., N = 21
HOMO ACAC..., N = 21
LUMO ACAC..., N = 21
HOMO CACA..., N = 21
LUMO CACA..., N = 21
initial placement at 2nd base
Fourier Amplitude
f (THz)
FA for |A_J(t)|^2
FA for |B_J(t)|^2
FA for |A_N(t)|^2
FA for |B_N(t)|^2
1E-8
1E-7
1E-6
1E-5
1E-4
1E-3
0.01
0.1
1
10
100
1000

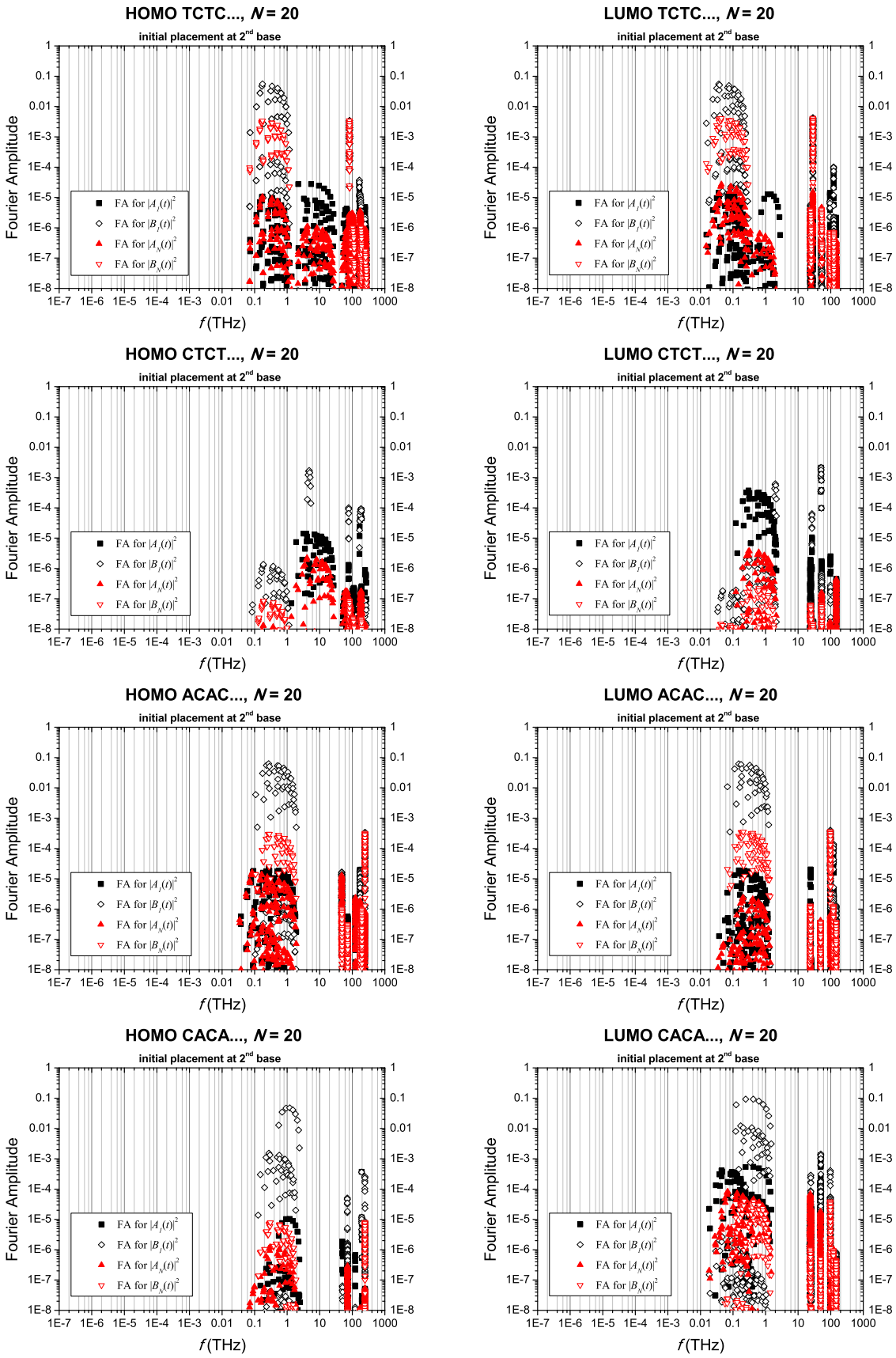


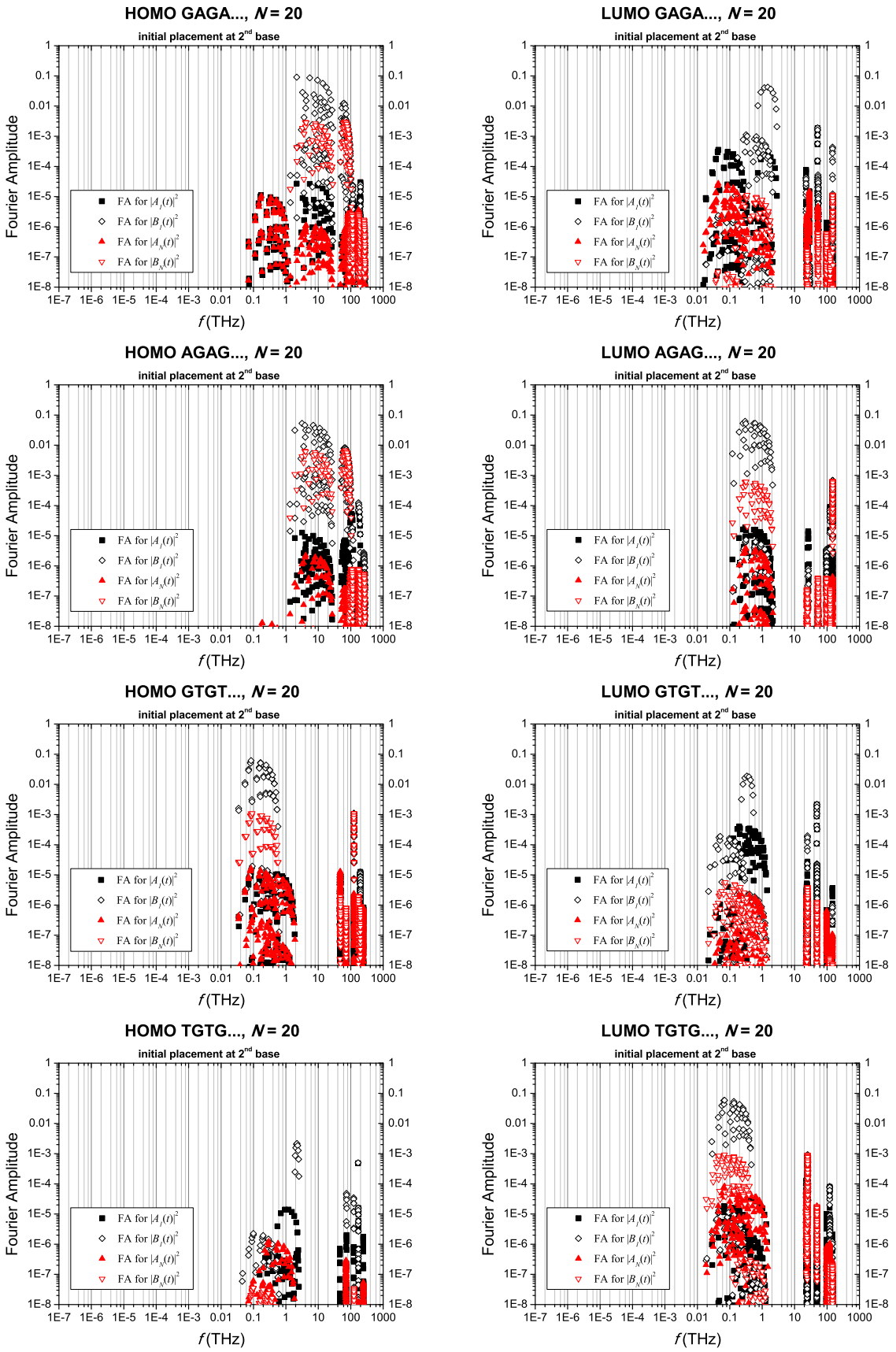
Σχήμα 3.19: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) σε καθεμία από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου γ' με περιττό N, για αρχική τοποθέτηση του φορέα στη δεύτερη βάση πρώτου του μονομερούς και $N = 21$. Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του 10^{-8}, θεωρούμενα αμελητέα.


HOMO TCTC..., N = 20
LUMO TCTC..., N = 20
HOMO CTCT..., N = 20
LUMO CTCT..., N = 20
HOMO ACAC..., N = 20
LUMO ACAC..., N = 20
HOMO CACA..., N = 20
LUMO CACA..., N = 20
initial placement at 1st base
Fourier Amplitude
f (THz)
FA for |A_I(t)|^2
FA for |B_I(t)|^2
FA for |A_N(t)|^2
FA for |B_N(t)|^2
1
0.1
0.01
1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-7
1E-6
1E-5
1E-4
1E-3
0.01
0.1
1
10
100
1000



Σχήμα 3.20: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) σε καθεμία από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου γ' με άρτιο N, για αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του πρώτου μονομερούς και $N = 20$. Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του 10^{-8}, θεωρούμενα αμελητέα.


HOMO TCTC..., N = 20
LUMO TCTC..., N = 20
HOMO CTCT..., N = 20
LUMO CTCT..., N = 20
HOMO ACAC..., N = 20
LUMO ACAC..., N = 20
HOMO CACA..., N = 20
LUMO CACA..., N = 20
initial placement at 2nd base
Fourier Amplitude
f (THz)
FA for |A_J(t)|^2
FA for |B_J(t)|^2
FA for |A_N(t)|^2
FA for |B_N(t)|^2
1E-8
1E-7
1E-6
1E-5
1E-4
1E-3
0.01
0.1
1
10
100
1000



Σχήμα 3.21: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (αριστερή στήλη: οπής, δεξιά στήλη: ηλεκτρονίου) σε καθεμία από τις βάσεις του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου γ' με άρτιο N, για αρχική τοποθέτηση του φορέα στη δεύτερη βάση πρώτου του μονομερούς και $N = 20$. Δεν απεικονίζονται πλάτη μικρότερα του 10^{-8}, θεωρούμενα αμελητέα.

3.5 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς

Στα πλαίσια της προσέγγισης (II), ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς που αφορά τη μεταφορά ενός επιπλέον φορέα (οπής για τις καταστάσεις HOMO, ηλεκτρονίου για τις καταστάσεις LUMO), από μια βάση β' σε μια βάση β ενός δεδομένου πολυμερούς, $k_{\beta',\beta}$, δίνεται από τη σχέση

$$k_{\beta',\beta} = \begin{cases} \dfrac{\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle}{t_{\beta',\beta}}, \text{για } \beta = 1, 3, \ldots, 2N-1, \\ \dfrac{\langle |B_\mu(t)|^2 \rangle}{t_{\beta',\beta}}, \text{για } \beta = 2, 4, \ldots, 2N, \end{cases} \tag{3.17}$$

όπου οι δείκτες β και μ συνδέονται μέσω της σχέσης $\beta = 2(\mu - 1) + \sigma$ [βλ. Εξ. (1.2)]. $\langle |A_N(t)|^2 \rangle$ ή $\langle |B_N(t)|^2 \rangle$, είναι η μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης του φορέα στην πρώτη ή τη δεύτερη βάση του τελευταίου πολυμερούς, αντίστοιχα, η οποία για τα πολυμερή τύπου α', β' και γ' προσδιορίζεται στην Ενότητα 3.3. $t_{\beta',\beta}$ είναι ο χρόνος που απαιτείται για να γίνει η πιθανότητα εύρεσης του φορέα $|A_\mu(t)|^2$ ή $|B_\mu(t)|^2$ ίση με τη μέση της (χρονικά) τιμή, $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ ή $\langle |B_\mu(t)|^2 \rangle$, για πρώτη φορά, δεδομένου ότι αρχικά ο φορέας τοποθετήθηκε στη βάση β'. Ο χρόνος $t_{\beta',\beta}$ είναι η ελάχιστη λύση της εξίσωσης

$$\sum_{k=1}^{N} \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^{N} \Gamma_{\beta' k} \Gamma_{\beta' k'} \Gamma_{\beta k} \Gamma_{\beta k'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = 0 \tag{3.18}$$

και προσδιορίζεται γραφικά. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, χρησιμοποιούνται οι αρχικές συνθήκες της Εξ. (1.43) για την προσέγγιση (II).

Για την μελέτη των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς στα πλαίσια της προσέγγισης (II) χρησιμοποιούνται ορισμένα από τα συμπεράσματα της Ενότητας 3.3, τα οποία αφορούν τον τρόπο με τον οποίο μεταφέρεται ο επιπλέον φορέας σε καθεμιά από τις περιπτώσεις των μελετώμενων περιοδικών πολυμερών. Εστιάζουμε στους καθαρούς μέσους ρυθμούς μεταφοράς από τις βάσεις του πρώτου μονομερούς στις βάσεις του τελευταίου μονομερούς. Συγκεκριμένα:

- **Για τα πολυμερή τύπου α'**, για τα οποία στην Υποενότητα 3.3.1 αναφέρεται ότι ο επιπλέον φορέας μεταφέρεται σχεδόν αποκλειστικά διαμέσου του κλώνου στον οποίο τοποθετήθηκε αρχικά, μελετώνται οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$.

- **Για τα πολυμερή τύπου $\boldsymbol{\beta}$'**, για τα οποία στην Υποενότητα 3.3.2 ότι ο επιπλέον φορέας μεταφέρεται σχεδόν αποκλειστικά κινούμενος χιαστί μεταξύ των βάσεων που είναι ταυτόσημες με εκείνη που τοποθετήθηκε αρχικά, για περιττά N μελετώνται οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$, ενώ για άρτια N μελετώνται οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,2N}$ και $k_{2,2N-1}$.

- **Για τα πολυμερή τύπου $\boldsymbol{\gamma}$'**, για τα οποία στην Υποενότητα 3.3.3 ότι ο επιπλέον φορέας μεταφέρεται σχεδόν αποκλειστικά διαμέσου του κλώνου στον οποίο τοποθετήθηκε αρχικά (ουσιαστικά διαμέσου των βάσεων που είναι ταυτόσημες με αυτήν στην οποία τοποθετήθηκε αρχικά), τόσο για περιττά όσο και για άρτια N μελετώνται οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$.

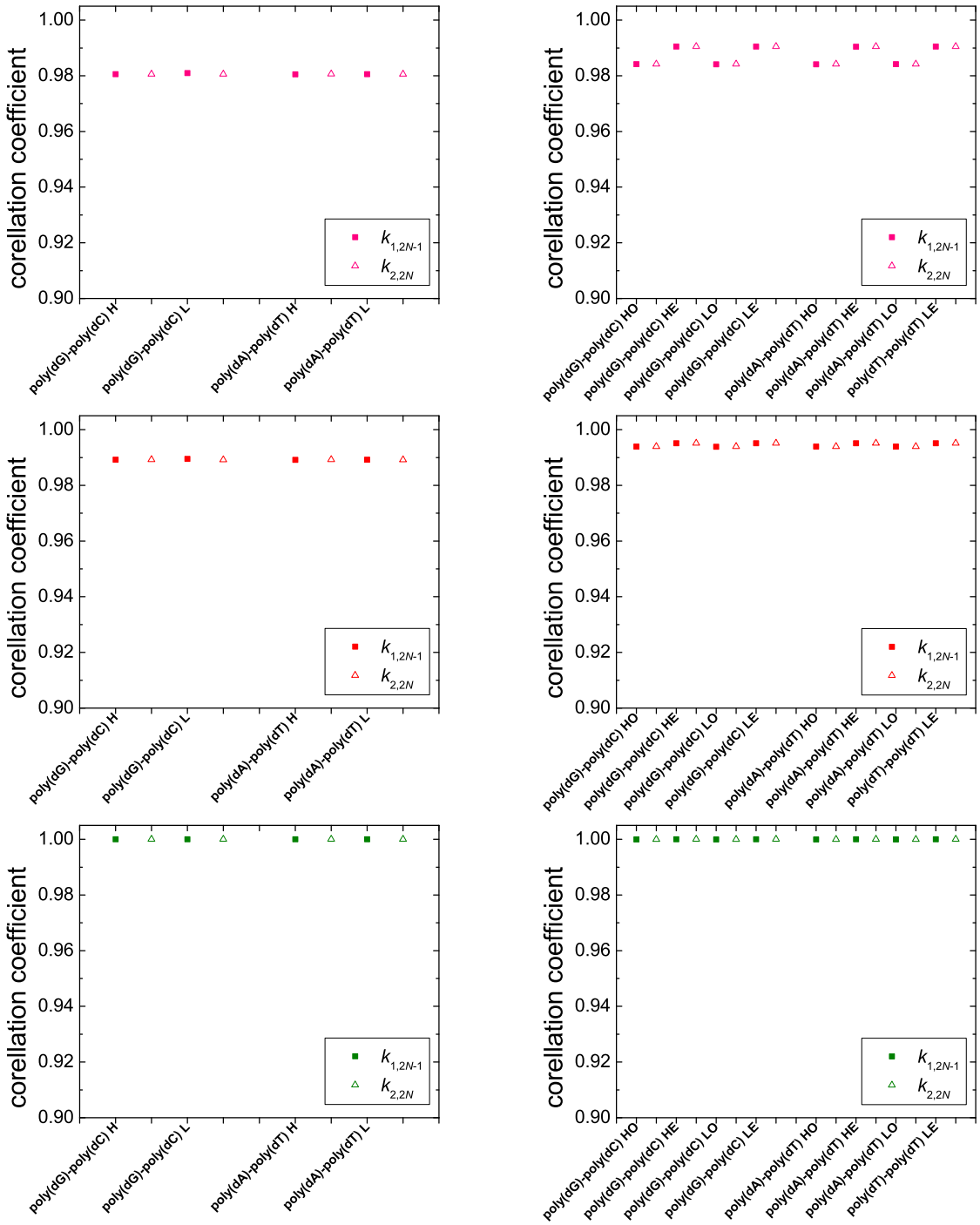
Με άλλα λόγια, επικεντρώνουμε στους καθαρούς μέσους ρυθμούς μεταφοράς στις θέσεις του τελευταίου μονομερούς για τις οποίες η μεταφορά είναι σημαντική. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προκύπτουν για τα πολυμερή τύπου α', β' και γ' από την προσαρμογή των αριθμητικών τιμών των ρυθμών $k_{\beta',\beta}$ που μελετώνται σε κάθε περίπτωση στις εκθετικές καμπύλες $k_{\beta',\beta} = k_0 e^{-\beta d}$, όπου $d = (N-1) \times 3.4$ Å είναι το **μήκος του πολυμερούς**, και $k_{\beta',\beta} = A + k_0 e^{-\beta d}$, καθώς και στην καμπύλη δύναμης $k_{\beta',\beta} = k_0' N^{-\eta}$. Χρησιμοποιούνται οι τιμές των $k_{\beta',\beta}$ μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών ($N = 30$), ενώ σε μερικές περιπτώσεις που οι αριθμητικοί υπολογισμοί δεν μπορούν να εκτελεστούν περιορισμών στην ακρίβεια, οι προσαρμογές εκτελούνται για το μέγιστο δυνατό N.

Στο Σχήμα 3.22 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης που προκύπτουν **για τα πολυμερή τύπου $\boldsymbol{\alpha}$'** και για τις τρεις προσαρμογές των ρυθμών $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$, ενώ στο Σχήμα 3.23 παρουσιάζονται οι συντελεστές β και η. Από το Σχήμα 3.22 παρατηρούμε ότι οι προσαρμογές βελτιώνονται όταν τα πολυμερή με άρτια και περιττά N διαχωρίζονται, ενώ επιπλέον φαίνεται ότι η προσαρμογή δύναμης είναι σημαντικά καλύτερη από τις εκθετικές προσαρμογές. Από το Σχήμα 3.23 παρατηρούμε ότι, αν τα άρτια και τα περιττά N δεν διαχωριστούν, οι συντελεστές β και η είναι ίδιοι για όλες τις περιπτώσεις πολυμερών τύπου α'. Επίσης, φαίνεται ότι ο διαχωρισμός μεταξύ άρτιων και περιττών N οδηγεί σε διαφοροποίηση των αντίστροφων μηκών πτώσης β, πράγμα που δε συμβαίνει στους εκθέτες η της προσαρμογής νόμου δύναμης.

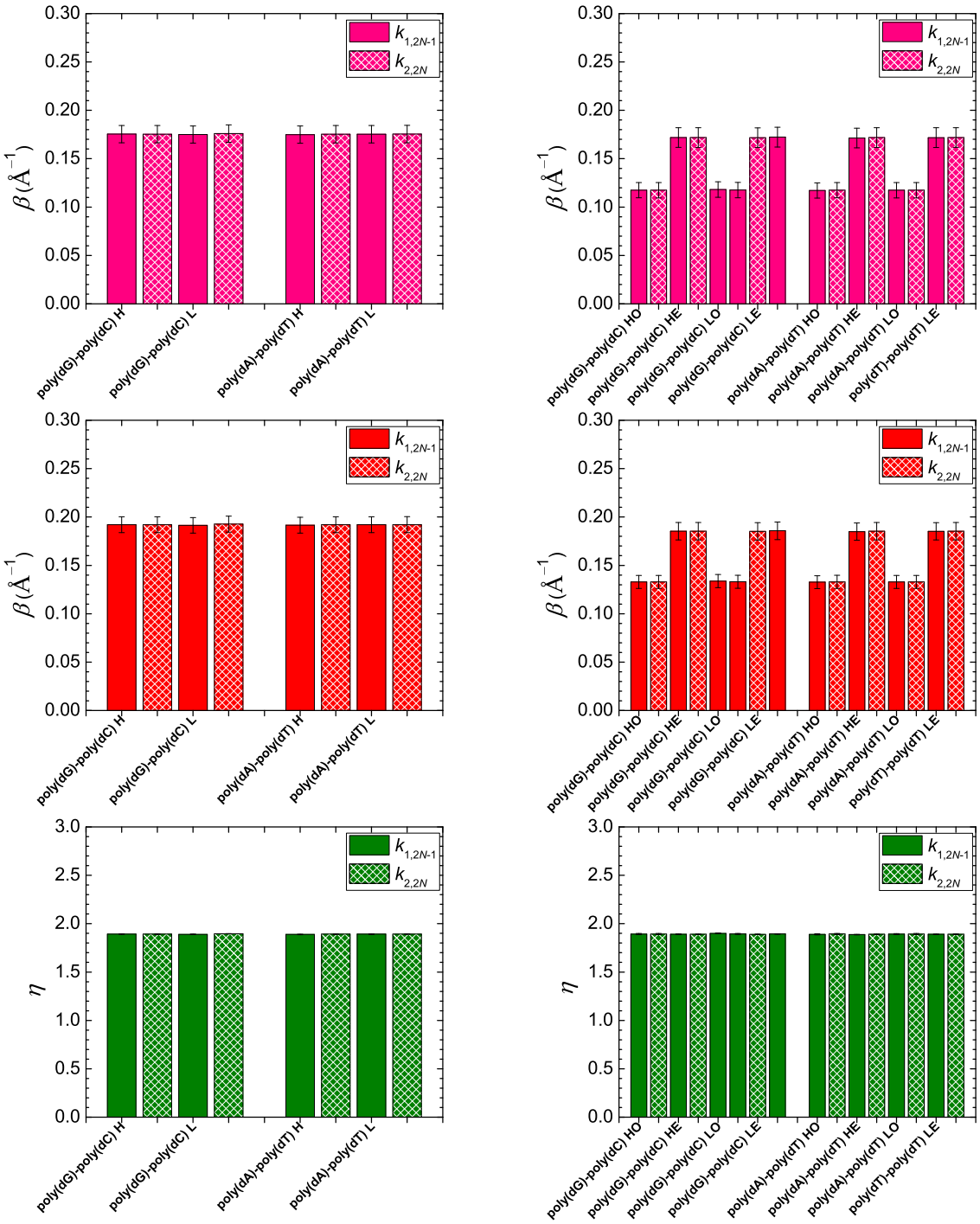
Στην αριστερή στήλη του Σχήματος 3.24 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης που προκύπτουν **για τα πολυμερή τύπου $\boldsymbol{\beta}$'** και για τις τρεις προσαρμογές των ρυθμών $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$ για περιττά N, καθώς και των ρυθμών $k_{1,2N}$ και $k_{2,2N-1}$ για άρτια N, ενώ στη δεξιά στήλη παρουσιάζονται οι

συντελεστές β και η. Όσον αφορά τους συντελεστές συσχέτισης, φαίνεται πως στις περισσότερες περιπτώσεις η προσαρμογή νόμου δύναμης είναι καλύτερη από τις εκθετικές. Οι συντελεστές β και η είναι μεγαλύτεροι από αυτούς των πολυμερών τύπου α', γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η πτώση του καθαρού ρυθμού μεταφοράς είναι πιο απότομη στα πολυμερή τύπου β.

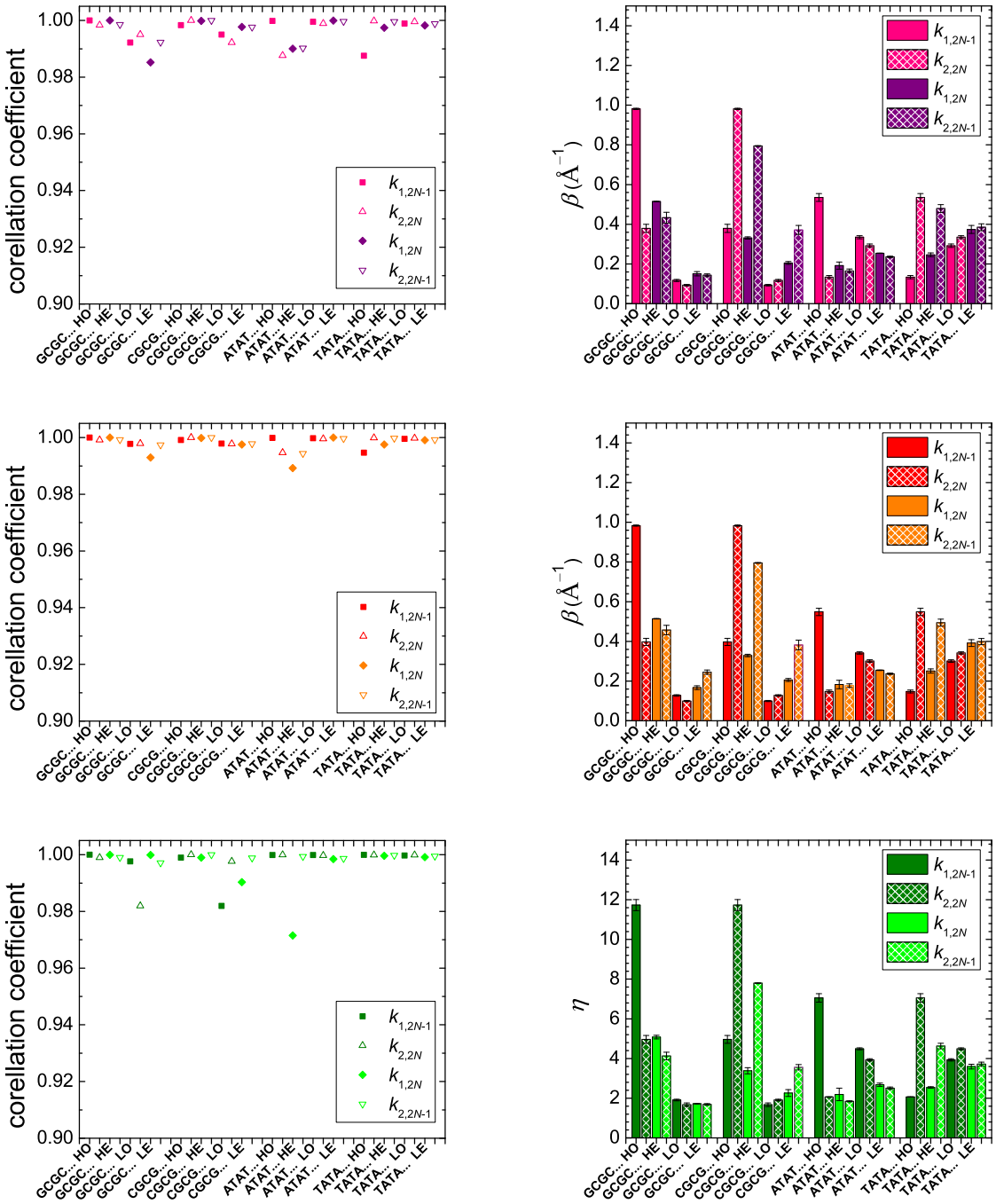
Στην αριστερή στήλη του Σχήματος 3.25 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης που προκύπτουν **για τα πολυμερή τύπου γ'** και για τις τρεις προσαρμογές των ρυθμών και για τις τρεις προσαρμογές των ρυθμών $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$, τόσο για περιττά όσο και για άρτια N, ενώ στη δεξιά στήλη παρουσιάζονται οι συντελεστές β και η. Όσον αφορά τους συντελεστές συσχέτισης, φαίνεται πως στις περισσότερες περιπτώσεις η προσαρμογή νόμου δύναμης είναι καλύτερη από τις εκθετικές. Οι συντελεστές β και η είναι σε γενικές γραμμές μεγαλύτεροι από αυτούς των πολυμερών τύπου α', και β' γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η πτώση του καθαρού ρυθμού μεταφοράς γίνεται πιο απότομη από τα πολυμερή τύπου α' στα τύπου β' και περαιτέρω στα τύπου γ. Με άλλα λόγια, όσο αυξάνεται η ενεργειακή πολυπλοκότητα των πολυμερών, η πτώση των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς συναρτήσει του μήκους του πολυμερούς d ή του συνολικού αριθμού των μονομερών N γίνεται πιο απότομη.



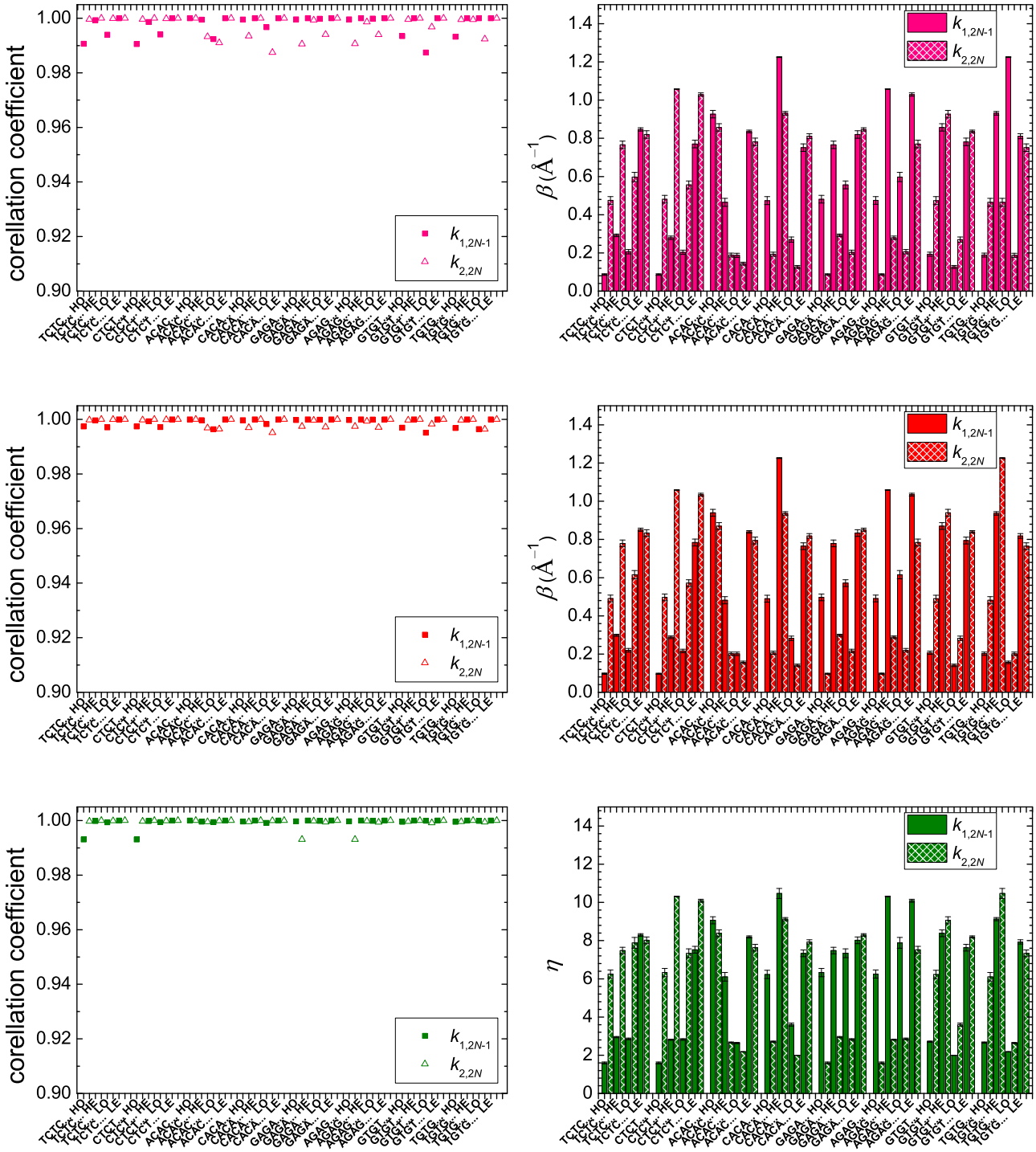
Σχήμα 3.22: Συντελεστές συσχέτισης των πολυμερών τύπου α' για τις εκθετικές προσαρμογές $k_{1,2N-1}, k_{2,2N} = k_0 e^{-\beta d}$ (1η σειρά) και $k_{1,2N-1}, k_{2,2N} = A + k_0 e^{-\beta d}$ (2η σειρά), καθώς και για την προσαρμογή δύναμης $k_{1,2N-1}, k_{2,2N} = k_0' N^{-\eta}$ (3η σειρά), στα πλαίσια της προσέγγισης σε επίπεδο βάσεων (II). Στην 1^{η} στήλη η προσαρμογή γίνεται σε όλα τα N, ενώ στη 2^{η} τα άρτια (E) και τα περιττά (O) N προσαρμόζονται ξεχωριστά. Σε κάθε στήλη, τα δυο σημεία για κάθε πολυμερές αντιστοιχούν στους ρυθμούς $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$.



Σχήμα 3.23: Συντελεστές β (σε Å^{-1}) και η των πολυμερών τύπου α' για τις εκθετικές προσαρμογές $k_{1,2N-1}, k_{2,2N} = k_0 e^{-\beta d}$ (1^η σειρά) και $k_{1,2N-1}, k_{2,2N} = A + k_0 e^{-\beta d}$ (2^η σειρά), καθώς και για την προσαρμογή δύναμης $k_{1,2N-1}, k_{2,2N} = k_0' N^{-\eta}$ (3^η σειρά), στα πλαίσια της προσέγγισης σε επίπεδο βάσεων (II). Στην 1^η στήλη η προσαρμογή γίνεται σε όλα τα N, ενώ στη 2^η τα άρτια (E) και τα περιττά (O) N προσαρμόζονται ξεχωριστά. Σε κάθε στήλη, τα δυο σημεία για κάθε πολυμερές αντιστοιχούν στους ρυθμούς $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$.



Σχήμα 3.24: Συντελεστές συσχέτισης (1^{η} στήλη) και συντελεστές β (σε Å^{-1}) και η (2^{η} στήλη) των πολυμερών τύπου β' για τις εκθετικές προσαρμογές $k_{1,2N-1}, k_{1,2N}, k_{2,2N-1}, k_{2,2N} = k_0 e^{-\beta d}$ (1^{η} σειρά) και $k_{1,2N-1}, k_{1,2N}, k_{2,2N-1}, k_{2,2N} = A + k_0 e^{-\beta d}$ (2^{η} σειρά), καθώς και για την προσαρμογή δύναμης $k_{1,2N-1}, k_{1,2N}, k_{2,2N-1}, k_{2,2N} = k_0' N^{-\eta}$ (3^{η} σειρά), στα πλαίσια της προσέγγισης σε επίπεδο βάσεων (II). Σε κάθε διάγραμμα, τα δυο σημεία για κάθε πολυμερές αντιστοιχούν στους ρυθμούς $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$ για περιττά (O) N και στους ρυθμούς $k_{1,2N}$ και $k_{2,2N-1}$. για άρτια (E) N.



Σχήμα 3.25: Συντελεστές συσχέτισης (1^{η} στήλη) και συντελεστές β (σε Å^{-1}) και η (2^{η} στήλη) των πολυμερών τύπου γ' για τις εκθετικές προσαρμογές $k_{1,2N-1}, k_{2,2N} = k_0 e^{-\beta d}$ (1^{η} σειρά) και $k_{1,2N-1}, k_{2,2N} = A + k_0 e^{-\beta d}$ (2^{η} σειρά), καθώς και για την προσαρμογή δύναμης $k_{1,2N-1}, k_{2,2N} = k_0' N^{-\eta}$ (3^{η} σειρά), στα πλαίσια της προσέγγισης σε επίπεδο βάσεων (II). Σε κάθε διάγραμμα, τα δυο σημεία για κάθε πολυμερές αντιστοιχούν στους ρυθμούς $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$, τόσο για περιττά (O) N, όσο και για άρτια (E) N.

Κεφάλαιο 4

Σύγκριση των αποτελεσμάτων των δυο περιγραφών

Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη σύγκριση των περιγραφών Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων (I) και σε επίπεδο βάσεων (II) για τα περιοδικά πολυμερή τύπου α', β' και γ', με βάση τα μεγέθη τα οποία μελετήθηκαν στα Κεφάλαια 2 και 3.

4.1 Ιδιοφάσματα, χάσματα HOMO-LUMO, πυκνότητες καταστάσεων

Στα Κεφάλαια 2 (Ενότητες 2.1, 2.2) και 3 (Ενότητες 3.1, 3.2) αναφέρεται ότι οι ενεργειακές ζώνες HOMO/LUMO των υπό μελέτη πολυμερών δημιουργούνται γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων (I) ή των βάσεων (II). Συγκρίνοντας τα ιδιοφάσματα HOMO/LUMO ενός δεδομένου πολυμερούς στα πλαίσια των προσεγγίσεων (I) και (II), δηλαδή τα Σχήματα 2.1-2.3 με τα 3.1-3.3, παρατηρείται ότι οι ενεργειακές καταστάσεις που προκύπτουν για την προσέγγιση (I) αντιστοιχούν ποσοτικά στην άνω υποζώνη HOMO και την κάτω υποζώνη LUMO, όπως αυτές προκύπτουν από την προσέγγιση (II). Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να ερμηνευθεί βάσει της σύγκρισης των τιμών των παραμέτρων Ισχυρής Δέσμευσης, και συγκεκριμένα των επιτόπιων ενεργειών. Συγκρίνοντας τους Πίνακες 1.1 και 1.3, παρατηρούμε ότι

$$\star \; E_H^{bp(\text{G-C})} = E_H^{b(\text{G})} = -8.0 \text{ eV},$$

$$\star \; E_L^{bp(\text{G-C})} = E_L^{b(\text{G})} = -4.5 \text{ eV},$$

$$* \; E_H^{bp(\text{A-T})} = E_H^{b(\text{A})} = -8.0 \text{ eV},$$

$$* \; E_L^{bp(\text{A-T})} = E_L^{b(\text{T})} = -4.9 \text{ eV}.$$

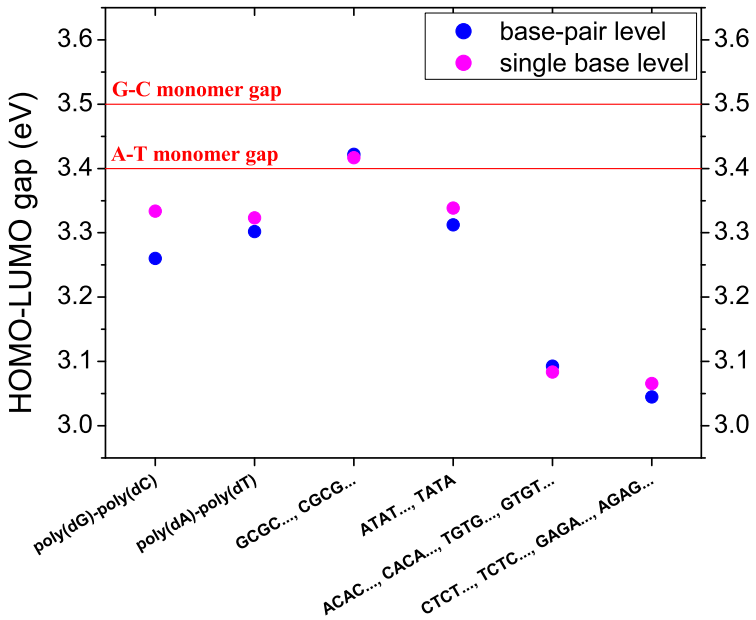
Δηλαδή, η επιτόπια ενέργεια HOMO (LUMO) των δυο δυνατών ζευγών βάσεων είναι -με ακρίβεια τάξης ενός δεκάτου του eV- ίση με την υψηλότερη (χαμηλότερη) από τις επιτόπιες ενέργειες HOMO (LUMO) των βάσεων από τις οποίες αποτελείται[6]. Το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνευθεί ως εξής: οι δεσμοί υδρογόνου που συνδέουν τις συμπληρωματικές βάσεις που συγκροτούν ένα ζεύγος βάσεων είναι αρκετά ασθενέστεροι από τους ομοιοπολικούς δεσμούς που συνδέουν τα άτομα που συγκροτούν τις αζωτούχες βάσεις, ενώ έχουν και μεγαλύτερο μήκος. Συνεπώς, η αλληλεπίδραση μεταξύ των συμπληρωματικών βάσεων είναι ασθενής και ο σχηματισμός του ζεύγους δεν επηρεάζει σημαντικά τις ενεργειακές τους στάθμες. Έτσι, συμπληρώνοντας με ηλεκτρόνια τις ενεργειακές στάθμες του ζεύγους βάσεων από τη χαμηλότερη προς την υψηλότερη, προκύπτει ότι η κατάσταση HOMO (LUMO) του ζεύγους βάσεων θα έχει σε πρώτη προσέγγιση ίση ενέργεια με την υψηλότερη (χαμηλότερη) από τις καταστάσεις HOMO (LUMO) των μεμονωμένων βάσεων[7].

Αυξάνοντας τον αριθμό N των μονομερών, οι ζώνες που σχηματίζονται γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες έχουν εύρος που καθορίζεται από τις παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης. Δεδομένων των παραπάνω παρατηρήσεων, η σύγκριση των ενεργειακών δομών που προκύπτουν από την εφαρμογή των προσεγγίσεων (I) και (II) μπορεί να επιτευχθεί μέσω των χασμάτων HOMO-LUMO. Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζονται τα χάσματα HOMO-LUMO για τις μελετώμενες περιπτώσεις περιοδικών πολυμερών στα πλαίσια των προσεγγίσεων (I) και (II) για $N \gg$. Από το Σχήμα 4.1 παρατηρείται ότι οι δυο προσεγγίσεις δίνουν πολύ καλή ποσοτική συμφωνία σε όλες τις περιπτώσεις. Τα χάσματα HOMO-LUMO για τα μελετώμενα πολυμερή προκύπτουν να είναι $\approx 3.04 - 3.42$ eV, ενώ από τη σύγκρισή τους με τα χάσματα HOMO-LUMO των δυο δυνατών μονομερών, φαίνεται πως η μείωση του χάσματος με την αύξηση του συνολικού αριθμού των μονομερών είναι εντονότερη για τα πολυμερή τύπου γ'. Τέλος, σημειώνεται

[6]Συνεπώς, οι προσεγγίσεις (I) και (II) θα δίνουν τα ίδια χάσματα HOMO-LUMO για καθένα από τα δυο δυνατά μονομερή. Συγκεκριμένα, $E_{\text{gap}}^{\text{G-C}} = 3.5$ eV, $E_{\text{gap}}^{\text{A-T}} = 3.4$ eV.

[7]Το γεγονός ότι οι επιτόπιες ενέργειες των «αντιδεσμικών» καταστάσεων HOMO («δεσμικών» καταστάσεων LUMO) των μονομερών στα πλαίσια της προσέγγισης (II) είναι σε πρώτη προσέγγιση ίδιες με τις επιτόπιες ενέργειες HOMO (LUMO) των μονομερών στα πλαίσια τις προσέγγισης (I) μπορεί να επαληθευθεί και από τα ιδιοφάσματα των μονομερών στα πλαίσια της προσέγγισης (II). Παρατηρώντας, για παράδειγμα, το Σχήμα 3.1 για $N = 1$, βλέπουμε ότι η μεγαλύτερη (μικρότερη) ιδιοτιμή που αντιστοιχεί στο HOMO (LUMO) διαφέρει ελάχιστα από την επιτόπια ενέργεια HOMO (LUMO) του μονομερούς στην περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων.

ότι τα χάσματα HOMO-LUMO που προκύπτουν στα πλαίσια της προσέγγισης (I) για τα πολυμερή τύπου α', β' και γ' βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τις Εξισώσεις (2.14), (2.20) και (2.23), αντίστοιχα.



Σχήμα 4.1: Σύγκριση των χασμάτων HOMO-LUMO που προκύπτουν στα πλαίσια των περιγραφών Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων (μπλε χρώμα) και σε επίπεδο βάσεων (μωβ χρώμα) για τα πολυμερή τύπου α', β' και γ'. Οι κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στα χάσματα HOMO-LUMO των δυο δυνατών μονομερών. Όλες οι τιμές δίνονται σε eV.

Επιπλέον, αμφότερες οι προσεγγίσεις (I) και (II) δείχνουν ότι η πυκνότητες των ενεργειακών ιδιοτιμών είναι μεγαλύτερες στα όρια των ζωνών που σχηματίζονται. Αυτό φαίνεται από τις DOS που προκύπτουν για τις δυο προσεγγίσεις (βλ. Ενότητες 2.2 και 3.2). Συγκρίνοντας τις DOS ενός δεδομένου πολυμερούς στα πλαίσια των προσεγγίσεων (I) και (II) παρατηρείται ότι, παρά το γεγονός ότι οι μορφές των ανώτερων (κατώτερων) ζωνών HOMO (LUMO) που προκύπτουν από την προσέγγιση (II) δεν είναι ίδιες με αυτές των ζωνών HOMO (LUMO) που προκύπτουν από την προσέγγιση (I)[8], στα όρια τους παρατηρούνται ιδιάζοντα σημεία van Hove.

[8]Το γεγονός αυτό έχει να κάνει με τη διαφορετική μορφή που έχει η χαμιλτονιανή στις δυο προσεγγίσεις, η οποία οδηγεί σε διαφορετικές κατανομές ιδιοτιμών.

4.2 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες

Από τα Κεφάλαια 2 (Ενότητα 2.3) και 3 (Ενότητα 3.3) προκύπτει το συμπέρασμα ότι ένας επιπλέον φορέας (οπή ή ηλεκτρόνιο), ο οποίος αρχικά (για $t = 0$) τοποθετείται στην αρχή ενός πολυμερούς τύπου α', β' ή γ' [δηλαδή είτε στο πρώτο μονομερές (I) είτε σε καθεμιά από τις βάσεις του πρώτου μονομερούς (II)] μεταφέρεται κατά μήκος του πολυμερούς σχεδόν αποκλειστικά μέσω των θέσεων [των ζευγών βάσεων (I) ή των βάσεων (II)] που είναι ταυτόσημες με εκείνη στην οποία τοποθετήθηκε αρχικά. Από τη σύγκριση των δυο προσεγγίσεων προκύπτουν σε γενικές γραμμές συμπληρωματικά αποτελέσματα, τα οποία, παρέχουν μια ποιοτική περιγραφή του τρόπου με τον οποίο μεταφέρεται ο επιπλέον φορέας, με την προσέγγιση (II) να δίνει λεπτομερέστερα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα:

- **Για τα πολυμερή τύπου α'**, από την προσέγγιση (I) προκύπτει ότι οι μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων είναι παλινδρομικές, ενώ στα πλαίσια της προσέγγισης (II) προκύπτει ότι οι μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε βάση είναι (περίπου) παλινδρομικές κατά κλώνο. Συνεπώς, στα πλαίσια της προσέγγισης (II), οι **αθροιστικές** μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων, $|A_\mu(t)|^2 + |B_\mu(t)|^2, \mu = 1, 2, \ldots, N$, είναι επίσης (περίπου) **παλινδρομικές**. Αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν ότι οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες είναι μεγαλύτερες στα ακραία μονομερή και κατανέμονται ομοιογενώς στα ενδιάμεσα. Μάλιστα, τα αριθμητικά αποτελέσματα που προκύπτουν στα πλαίσια της προσέγγισης (II) για τις αθροιστικές μέσες (χρονικά) πιθανότητες είναι ταυτόσημα για τις αρχικές συνθήκες 1 και 2, ενώ επιπλέον συμφωνούν με αυτά που προκύπτουν στα πλαίσια της προσέγγισης (I). Η ποσοτική συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων των δυο προσεγγίσεων δείχνει ότι η προσέγγιση (I), από την οποία προκύπτει η **ιδιοφασματική ανεξαρτησία** των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων, δίνει εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα με την προσέγγιση (II), ενώ η προσέγγιση (II) παρέχει την επιπλέον πληροφορία ότι ο φορέας ουσιαστικά μεταφέρεται σχεδόν αποκλειστικά διαμέσου του κλώνου στον οποίο τοποθετήθηκε αρχικά.

- **Για τα πολυμερή τύπου β'**, αμφότερες οι προσεγγίσεις δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα μεταξύ άρτιων και περιττών N. Για **περιττά** N, από τη σύγκριση των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων (I) και των αθροιστικών μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων (II) προκύπτει ότι ο φορέας μεταφέρεται σε μικρά ποσοστά στο τελευταίο μονομερές. Επιπλέον, για περιττά

N, σε αμφότερες τις προσεγγίσεις υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες ο φορέας δε μετακινείται σημαντικά από το μονομερές στο οποίο τοποθετήθηκε αρχικά. Για **άρτια** N, από την προσέγγιση (I) προκύπτει ότι οι μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων είναι παλινδρομικές, ενώ στα πλαίσια της προσέγγισης (II) προκύπτει ότι οι μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε βάση είναι **παλινδρομικές κατά βάση**. Συνεπώς, στα πλαίσια της προσέγγισης (II), οι **αθροιστικές** μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων είναι επίσης **παλινδρομικές**. Επιπλέον, για άρτια N, από τη σύγκριση των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων (I) και των αθροιστικών μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων (II) προκύπτει ότι ο φορέας μεταφέρεται σε μεγαλύτερα ποσοστά στο τελευταίο μονομερές σε σχέση με τα περιττά N. Επίσης, για άρτια N, σε αμφότερες τις προσεγγίσεις υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες ο φορέας μετακινείται σχεδόν αποκλειστικά από το μονομερές στο οποίο τοποθετήθηκε αρχικά στο τελευταίο μονομερές. Τόσο για άρτια όσο και για περιττά N, η προσέγγιση (II) δίνει την επιπλέον πληροφορία ότι ο φορέας κινείται χιαστί μέσω των βάσεων που είναι ταυτόσημες με αυτές στην οποία τοποθετήθηκε αρχικά. Τέλος, τόσο για άρτια όσο και για περιττά N, οι ποσοτικές διαφορές που προκύπτουν σε ορισμένες περιπτώσεις μεταξύ των δυο προσεγγίσεων οφείλονται στις διαφορετικές παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης που υπεισέρχονται στα ιδιοανύσματα της χαμιλτονιανής των πολυμερών στα πλαίσια κάθε προσέγγισης.

- **Για τα πολυμερή τύπου γ'**, αμφότερες οι προσεγγίσεις δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα μεταξύ άρτιων και περιττών N. Από τη σύγκριση των μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων (I) και των αθροιστικών μέσων (χρονικά) πιθανοτήτων (II) προκύπτει ότι ο φορέας μεταφέρεται στο τελευταίο μονομερές σε μεγαλύτερα ποσοστά για περιττά N από ό,τι για άρτια N (και εν γένει μικρότερα από ό,τι τα αντίστοιχα ποσοστά για τα πολυμερή τύπου α' και β'). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αμφότερες οι προσεγγίσεις προβλέπουν μεταφορά του επιπλέον φορέα σχεδόν αποκλειστικά μεταξύ των ταυτόσημων μονομερών με αυτό το οποίο τοποθετήθηκε αρχικά. Μάλιστα, η προσέγγιση (II) δίνει την επιπλέον πληροφορία ότι η μεταφορά πραγματοποιείται κατά μήκος του ιδίου κλώνου, δηλαδή μεταξύ των ταυτόσημων βάσεων με αυτές στις οποίες τοποθετείται αρχικά. Επιπλέον, τόσο για άρτια όσο και για περιττά N, σε αμφότερες τις προσεγγίσεις υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες ο φορέας δε μετακινείται σημαντικά από το μονομερές στο οποίο τοποθετήθηκε αρχικά. Τέλος, τόσο για άρτια όσο και για περιττά N, οι ποσοτικές διαφορές που προκύπτουν σε ορισμένες περιπτώσεις μεταξύ των δυο προσεγγί-

σεων οφείλονται στις διαφορετικές παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης που υπεισέρχονται στα ιδιοανύσματα της χαμιλτονιανής των πολυμερών στα πλαίσια κάθε προσέγγισης.

4.3 Συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς του επιπλέον φορέα

Στα Κεφάλαια 2 (Ενότητα 2.3) και 3 (Ενότητα 3.3) προσδιορίζονται τα φάσματα Fourier των πολυμερών τύπου α', β' και γ' που αφορούν τη μεταφορά του επιπλέον φορέα από την αρχή στο τέλος ενός δεδομένου πολυμερούς, στα πλαίσια των προσεγγίσεων (I) και (II). Οι δυο περιγραφές προβλέπουν σε γενικές γραμμές την ίδια συμπεριφορά σε καθεμιά από τις υπό μελέτη κατηγορίες πολυμερών, με τις κυρίαρχες συχνότητες να βρίσκονται στις περισσότερες περιπτώσεις στην περιοχή των THz. Συγκεκριμένα:

- **Για τα πολυμερή τύπου α'**, αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν ότι το κυρίαρχο συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς του επιπλέον φορέα βρίσκεται στην περιοχή συχνοτήτων από το άπω υπέρυθρο έως το μέσο υπέρυθρο. Μάλιστα, η μορφή των πλατών Fourier, όπως προκύπτει για την προσέγγιση (I), ομοιάζει με αυτήν του τμήματος των φασμάτων Fourier που αντιστοιχεί στα κυρίαρχα πλάτη, όπως προκύπτει από την προσέγγιση (II).

- **Για τα πολυμερή τύπου β'**, οι δυο προσεγγίσεις δείχνουν ότι το κυρίαρχο συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς του επιπλέον φορέα βρίσκεται στην περιοχή από τα μικροκύματα έως το μέσο υπέρυθρο (I) ή έως το άπω υπέρυθρο (II). Για **περιττά** N, αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν ότι η μεταφορά του φορέα από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές είναι μικρή, καθώς τα πλάτη Fourier που αντιστοιχούν στην πιθανότητα εύρεσής του στο τέλος του πολυμερούς είναι πολύ μικρότερα από αυτά που αντιστοιχούν στην πιθανότητα εύρεσής του στην αρχή του πολυμερούς. Για **άρτια** , αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν ότι η μεταφορά του φορέα στο τέλος του πολυμερούς είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα περιττά N. Μάλιστα, στις περιπτώσεις που σε καθεμιά από τις προσεγγίσεις προκύπτει ότι, για άρτια N, ο φορέας μεταφέρεται σχεδόν αποκλειστικά από την αρχή στο τέλος του πολυμερούς, οι κυρίαρχες συχνότητες είναι πολύ μικρές, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μεταφορά είναι πολύ αργή. Μάλιστα, οι κυρίαρχες αυτές συχνότητες γίνονται ολοένα και μικρότερες καθώς αυξάνεται ο συνολικός αριθμός N των μονομερών.

- **Για τα πολυμερή τύπου γ'**, οι δυο προσεγγίσεις δείχνουν ότι το κυρίαρχο συχνοτικό περιεχόμενο της μεταφοράς του επιπλέον φορέα βρίσκεται στην περιοχή από τα ραδιοκύματα έως το μέσο υπέρυθρο (I) ή από τα μικροκύματα έως το άπω υπέρυθρο (II). Τόσο για άρτια όσο και για περιττά N, αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν ότι η μεταφορά του φορέα από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές είναι μικρή, καθώς τα πλάτη Fourier που αντιστοιχούν στην πιθανότητα εύρεσής του στο τέλος του πολυμερούς είναι εν γένει πολύ μικρότερα από αυτά που αντιστοιχούν στην πιθανότητα εύρεσής του στην αρχή του πολυμερούς. Επίσης τα πλάτη αυτά είναι εν γένει μικρότερα από ό,τι τα αντίστοιχα των πολυμερών τύπου α' και β', γεγονός που υποδεικνύει μικρότερη μεταφορά σε σχέση με τις άλλες δυο υπό μελέτη κατηγορίες περιοδικών πολυμερών. Και στις δυο προσεγγίσεις, για περιττά N, τα κυρίαρχα πλάτη Fourier που αντιστοιχούν στην πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο τελευταίο μονομερές είναι μεγαλύτερα από ό,τι για άρτια N.

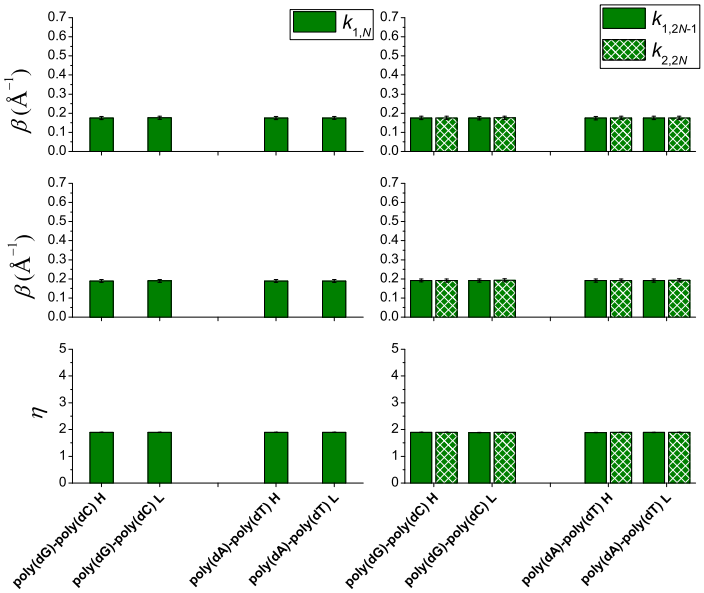
4.4 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς

Στα Κεφάλαια 2 (Ενότητα 2.5) και 3 (Ενότητα 3.5) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τρεις διαφορετικές προσαρμογές των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς, $k_{i,i'}(d)$ ή $k_{i,i'}(N)$, ενός επιπλέον φορέα από την αρχή έως το τέλος ενός πολυμερούς τύπου α', β' ή γ', στα πλαίσια των προσεγγίσεων (I) και (II), αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, στο Κεφάλαιο 2 μελετώνται οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,N}$ στα πλαίσια της προσέγγισης (I), ενώ στο Κεφάλαιο 3 οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς από μια εκ των βάσεων του πρώτου ζεύγους βάσεων στη βάση του τελευταίου ζεύγους βάσεων στην οποία η μεταφορά είναι σημαντικότερη (με βάση τα συμπεράσματα της Ενότητας 3.3) στα πλαίσια της προσέγγισης (II).

Αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν ότι η πτώση αυτών των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς συναρτήσει του μήκους d ή του συνολικού αριθμού ζευγών βάσεων N των πολυμερών γίνεται γενικά πιο απότομη από τα πολυμερή τύπου α' στα τύπου β' και περαιτέρω στα τύπου γ'. Επιπλέον, αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν ότι οι καμπύλες προσαρμογής βελτιώνονται όταν τα πολυμερή που αποτελούνται από άρτια και περιττά N προσαρμόζονται ξεχωριστά. Τέλος, αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν ότι η πτώση των μελετώμενων καθαρών ρυθμών προσαρμογής περιγράφεται γενικά καλύτερα από έναν νόμο δύναμης. Στη συνέχεια εστιάζουμε στη σύγκριση των αποτελέσματων των δυο προσεγγίσεων σε περιπτώσεις καθεμιάς από τις τρεις μελετώμενες

κατηγορίες περιοδικών πολυμερών.

Όσον αφορά τα πολυμερή τύπου α', στο σχήμα 4.2 συγκρίνονται τα αντίστροφα μήκη πτώσης β και οι εκθέτες πτώσης η, όπως προκύπτουν από τις τρεις προσαρμογές των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς $k_{1,N}$ [προσέγγιση (I), αριστερή στήλη], καθώς και των $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$ [προσέγγιση (II), δεξιά στήλη].

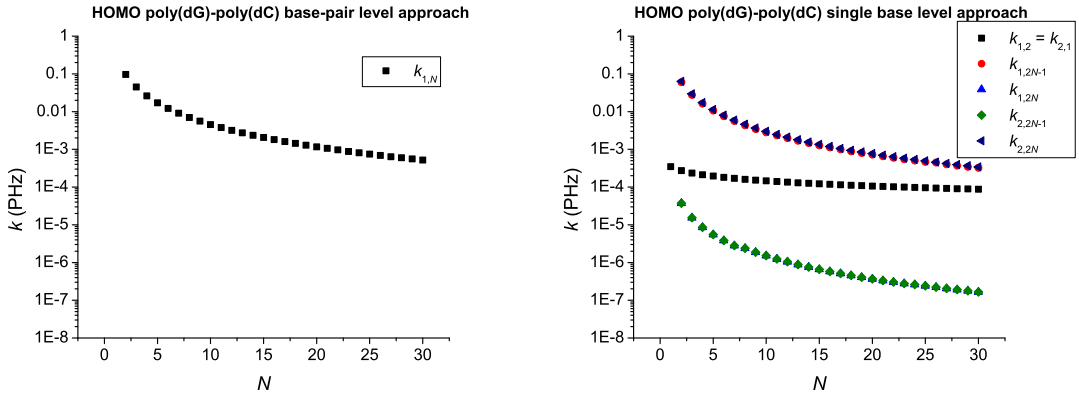


Σχήμα 4.2: Σύγκριση των αντίστροφων μηκών πτώσης β (σε Å^{-1})και των εκθετών πτώσης η για τις προσαρμογές $k_{i,i'} = k_0 e^{-\beta d}$ (1^η σειρά), $k_{i,i'} = A + k_0 e^{-\beta d}$ (2^η σειρά) και $k_{i,i'} = k_0' N^{-\eta}$ (3^η σειρά), των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς $k_{1,N}$ [προσέγγιση (I), 1^η στήλη], καθώς και των $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$ [προσέγγιση (II), 2^η στήλη].

Από το Σχήμα 4.2 παρατηρείται ότι οι συντελεστές β και η κάθε προσαρμογής των συγκρινόμενων καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς είναι πρακτικά ίσοι μεταξύ τους για όλες τις περιπτώσεις μεταφοράς στα πολυμερή τύπου α'. Συνεπώς, προκύπτει το συμπέρασμα πως, παρά το γεγονός ότι η ισχύς της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μονομερών είναι διαφορετική σε κάθε περίπτωση (πράγμα που αντανακλάται στις διαφορετικές τιμές των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης t και οδηγεί σε διαφορετικές τιμές των ρυθμών $k_{i,i'}$), ο τρόπος με τον οποίο ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς φθίνει συναρτήσει του μεγέθους των πολυμερών τύπου α' είναι ο ίδιος.

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς $k_{1,N}$ [προσέγγιση (I), αριστερά], καθώς και οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς

$k_{1,2} = k_{2,1}$, $k_{1,2N-1}$, $k_{1,2N}$, $k_{2,2N-1}$ και $k_{2,2N}$ [προσέγγιση (II), δεξιά] συναρτήσει του συνολικού αριθμού μονομερών N, για τη μεταφορά μιας επιπλέον οπής στα πολυμερή poly(dG)-poly(dC). Από το Σχήμα 4.3 παρατηρούμε ότι, στα πλαίσια της προσέγγισης (II), λόγω της συμμετρίας των πολυμερών τύπου α', ισχύει ότι $k_{1,2N-1} = k_{2,2N}$ και $k_{1,2N} = k_{2,2N-1}$[9]. Επίσης, στα πλαίσια της προσέγγισης (II) οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,2N-1} = k_{2,2N}$, οι οποίοι αφορούν τη μεταφορά του φορέα από την αρχή στο τέλος του ίδιου κλώνου είναι μεγαλύτεροι, οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,2} = k_{2,1}$, οι οποίοι αφορούν τη μεταφορά στο εσωτερικό του πρώτου μονομερούς είναι αμέσως μικρότεροι και, τέλος, οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,2N} = k_{2,2N-1}$, οι οποίοι αφορούν τη μεταφορά από την αρχή του ενός κλώνου στο τέλος του άλλου, είναι μικρότεροι από αμφότερους τους παραπάνω. Συγκρίνοντας τους καθαρούς ρυθμούς μεταφοράς $k_{1,N}$ (I) και $k_{1,2N-1} = k_{2,2N}$ (II), παρατηρούμε ότι πέρα από την ίδια μορφή της πτώσης συναρτήσει του N, η οποία διαπιστώνεται και στο σχήμα 4.2, υπάρχει και ποσοτική συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων για τις δυο προσεγγίσεις.

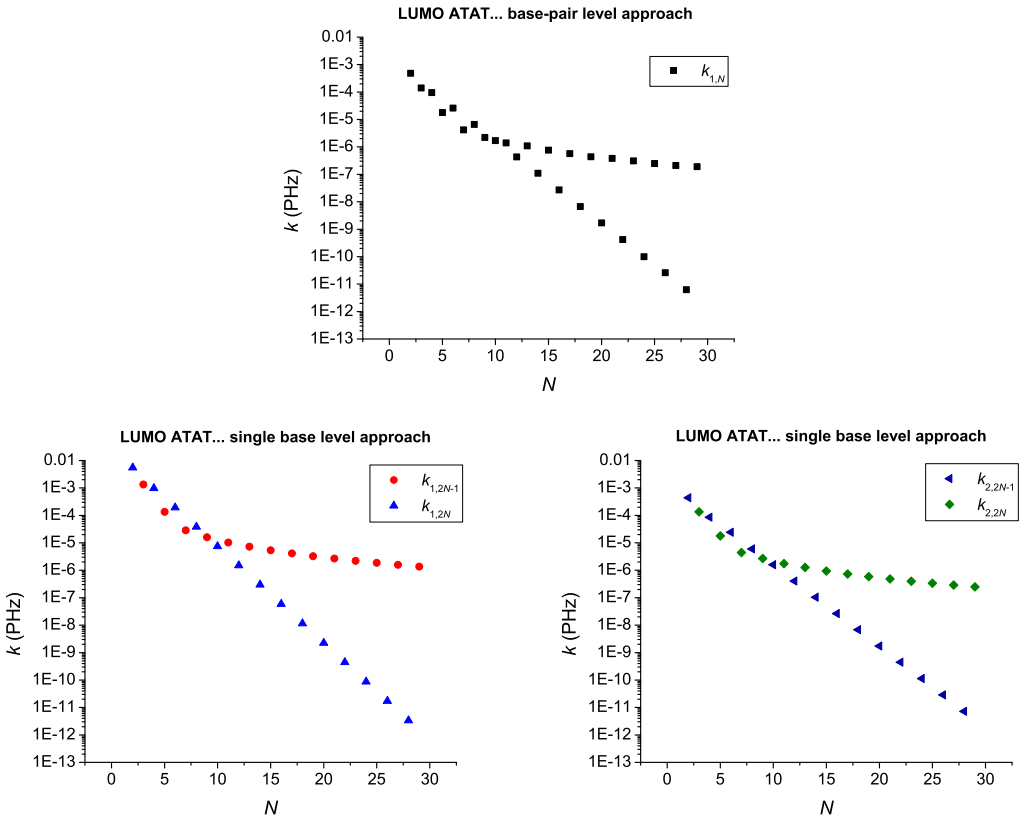


Σχήμα 4.3: Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,N}$ [προσέγγιση (I), αριστερά], καθώς και καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,2} = k_{2,1}$, $k_{1,2N-1}$, $k_{1,2}$, $k_{2,2N-1}$ και $k_{2,2N}$ [προσέγγιση (II), δεξιά] συναρτήσει του συνολικού αριθμού μονομερών N, για τη μεταφορά επιπλέον οπής στα πολυμερή poly(dG)-poly(dC).

Όσον αφορά τα πολυμερή τύπου β', στην Ενότητα 3.5 βλέπουμε ότι, στα πλαίσια της προσέγγισης (II), οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς στις θέσεις του τελευταίου μονομερούς για τις οποίες η μεταφορά είναι σημαντική είναι οι $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$, για περιττά N, και οι $k_{1,2N}$ και $k_{2,2N-1}$ για άρτια N. Στο

[9]Προφανώς, επίσης λόγω της συμμετρίας των πολυμερών τύπου α' θα ισχύει επίσης ότι $k_{1,2} = k_{2,1} = k_{2N-1,2N} = k_{2N,2N-1}$.

Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται οι καθαροί ρυθμοί μεταφοράς (α) $k_{1,N}$ [προσέγγιση (I), πάνω], (β) $k_{1,2N-1}$ για περιττά N και $k_{1,2N}$ για άρτια N [προσέγγιση (II), κάτω αριστερά], και (γ) $k_{2,2N}$ για περιττά N και $k_{2,2N-1}$ για άρτια N [προσέγγιση (II), κάτω δεξιά] συναρτήσει του συνολικού αριθμού μονομερών N, για τη μεταφορά ενός επιπλέον ηλεκτρονίου στα πολυμερή ATAT.... Στην περίπτωση αυτή, αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν ότι για περιττά N το ποσοστό μεταφοράς του φορέα στο τέλος του πολυμερούς είναι αμελητέο εγώ για άρτια N ο φορέας μεταφέρεται σχεδόν εξ ολοκλήρου απευθείας από την αρχή στο τέλος του πολυμερούς.

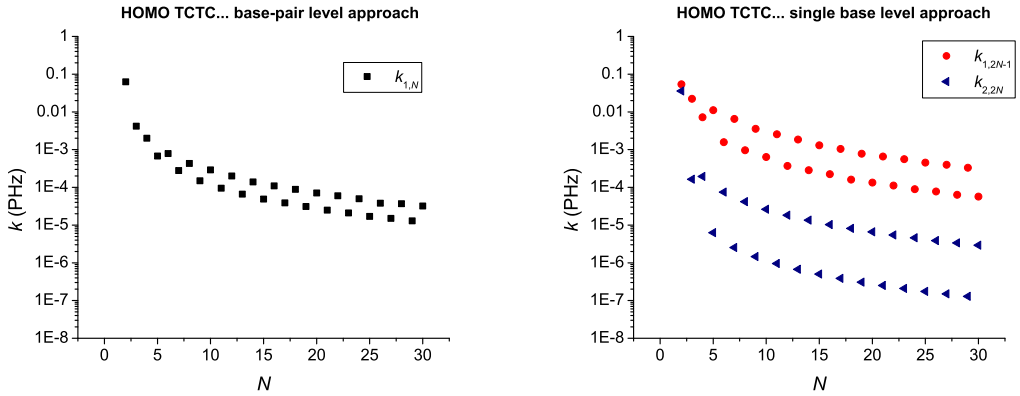


Σχήμα 4.4: Καθαροί ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,N}$ [προσέγγιση (I), πάνω], $k_{1,2N-1}$ για περιττά N και $k_{1,2N}$ για άρτια N [προσέγγιση (II), κάτω αριστερά], και $k_{2,2N}$ για περιττά N και $k_{2,2N-1}$ για άρτια N [προσέγγιση (II), κάτω δεξιά] συναρτήσει του συνολικού αριθμού μονομερών N, για τη μεταφορά ενός επιπλέον ηλεκτρονίου στα πολυμερή ATAT....

Από το Σχήμα 4.4 φαίνεται ότι αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν διαφο-

ρετικές μορφές πτώσης του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς για άρτια και περιττά N. Συγκεκριμένα στην περίπτωση των άρτιων N, παρότι η μέση πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο τέλος του πολυμερούς είναι μεγάλη, οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς φθίνουν πολύ απότομα, γεγονός που υποδεικνύει πολύ αργή μεταφορά. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δυο προσεγγίσεων, παρατηρούμε ότι η μορφή της πτώσης των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς είναι ίδια, ενώ υπάρχει και ποσοτική συμφωνία μεταξύ της προσέγγισης (I) και της προσέγγισης (II) με αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του δεύτερου κλώνου.

Όσον αφορά τα πολυμερή τύπου γ', στην Ενότητα 3.5 βλέπουμε ότι, στα πλαίσια της προσέγγισης (II), οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς στις θέσεις του τελευταίου μονομερούς για τις οποίες η μεταφορά είναι σημαντική είναι οι $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$, τόσο για άρτια όσο και για περιττά N. Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς $k_{1,N}$ [προσέγγιση (I), αριστερά], καθώς και οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$ [προσέγγιση (II), δεξιά] συναρτήσει του συνολικού αριθμού μονομερών N, για τη μεταφορά μιας επιπλέον οπής στα πολυμερή TCTC.... Από το Σχήμα 4.5 φαίνεται ότι αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν ότι οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς χωρίζονται σε δυο κλάδους για άρτια και περιττά N. Επίσης αμφότερες οι προσεγγίσεις δείχνουν ότι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς είναι μεγαλύτεροι για περιττά N. Τέλος, στην περίπτωση αυτή η προσέγγιση (I) έχει καλύτερη ποσοτική συμφωνία με την προσέγγιση (II) για αρχική τοποθέτηση του φορέα στην πρώτη βάση του πρώτου κλώνου.



Σχήμα 4.5: Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,N}$ [προσέγγιση (I), αριστερά], καθώς και καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{1,2N-1}$ και $k_{2,2N}$ [προσέγγιση (II), δεξιά] συναρτήσει του συνολικού αριθμού μονομερών N, για τη μεταφορά επιπλέον οπής στα πολυμερή TCTC....

Παράρτημα Α΄

Ενεργειακές Ιδιοτιμές και Πυκνότητα Καταστάσεων μονοδιάστατης περιοδικής αλυσίδας DNA στην περιγραφή ανά ζεύγος βάσεων

Τα πολυμερή τύπου α' που αποτελούνται από πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών ($N \to \infty$) μπορούν, στα πλαίσια της προσέγγισης (I), να προσεγγιστούν από μια άπειρη μονοδιάστατη (π.χ. κατά τον άξονα x) περιοδική αλυσίδα με πλεγματική σταθερά $a = 3.4$ Å. Αν στην αλυσίδα αυτή επιβάλουμε περιοδικές Συνοριακές Συνθήκες Born-von Karman [βλ. Εξ.(Α΄.5)], μεταβαίνουμε στην περίπτωση των *κυκλικών* πολυμερών τύπου α' [25].

Οι κυματοσυναρτήσεις των ζευγών βάσεων που αποτελούν την αλυσίδα συμβολίζονται με $|\mu\rangle$, όπου $\mu = 1, 2, 3, \ldots$ ο αριθμός που αντιστοιχεί στη θέση τους στο πλέγμα, δηλαδή

$$\left|\Psi^{bp(\mu)}\right\rangle := |\mu\rangle : \langle x|\mu\rangle = \Psi^{bp}(x - \mu a). \tag{A΄.1}$$

Στα πλαίσια του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης θεωρούμε ότι

- $\langle \mu'|\mu\rangle = \delta_{\mu'\mu}$.
- Μόνο οι πλησιέστεροι γείτονες αλληλεπιδρούν.

Εφόσον το πολυμερές είναι περιοδικό, η κρυσταλλική μονοσωματιδιακή κυματοσυνάρτησή του, $\left|\Psi^{DNA}_{\vec{k}}\right\rangle$, θα ικανοποιεί το θεώρημα Bloch, δηλαδή θα

έχει τη μορφή

$$\left|\Psi_{\vec{k}}^{DNA}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} e^{ik\mu a} \left|\mu\right\rangle . \tag{A′.2}$$

Απόδειξη της Εξ. (A′.2):
Ορίζουμε

$$\left\langle x \middle| \Psi_{\vec{k}}^{DNA} \right\rangle := \Psi_{\vec{k}}^{DNA}(x). \tag{A′.3}$$

Συνεπώς, πραγματοποιώντας μια πλεγματική μετατόπιση κατά na όπου $n \in \mathbb{N}^*$, θα έχουμε

$$\begin{aligned}
\Psi_{\vec{k}}^{DNA}(x+na) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} e^{ik\mu a}\ \Psi^{bp}(x-\mu a+na) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} e^{ik\mu a}\ e^{ikna}\ e^{-ikna}\ \Psi^{bp}(x-\mu a+na) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikna} \sum_{\mu} e^{ik(\mu-n)a}\ \Psi^{bp}\big(x-(\mu-n)a\big) \overset{(\mu-n:=l)}{=} \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikna} \sum_{l}\ e^{ikla}\ \Psi^{bp}(x-la) \Rightarrow \\
\Psi_{\vec{k}}^{DNA}(x+na) &= e^{ikna}\ \Psi_{\vec{k}}^{DNA}(x).
\end{aligned} \tag{A′.4}$$

Στη συνέχεια, θεωρούμε κυκλικές περιοδικές συνθήκες Born-von Karman

$$\Psi_{\vec{k}}^{DNA}(x) = \Psi_{\vec{k}}^{DNA}(Na+x). \tag{A′.5}$$

Συνεπώς, από την Εξ. (A′.4) παίρνουμε ότι

$$\Psi_{\vec{k}}^{DNA}(x) = e^{ikNa}\Psi_{\vec{k}}^{DNA}(x) \Rightarrow e^{ikNa} = 1 \Rightarrow \cos(kNa) = 1 \Rightarrow kNa = 2\pi\nu \Rightarrow$$

$$k = \frac{2\pi\nu}{Na}, \qquad \nu \in \mathbb{Z} : k \in 1^{\eta}\ \text{Ζώνη Brillouin.} \tag{A′.6}$$

Άρα

$$\nu = \begin{cases} 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm\frac{N}{2}, & \text{για άρτιο } N \\ 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm\frac{N-1}{2}, & \text{για περιττό } N \end{cases}.$$

Η χαμιλτονιανή HOMO/LUMO του *κυκλικού* πολυμερούς τύπου *α*' στα πλαίσια της προσέγγισης σε επίπεδο ζευγών βάσεων μπορεί να γραφεί ως

$$\hat{H}^{DNA} = \sum_{\mu=1}^{N} E^{bp(\mu)} \left|\mu\right\rangle\!\left\langle\mu\right| + t_{\mu,\mu+1}\big(\left|\mu\right\rangle\!\left\langle\mu+1\right| + \left|\mu+1\right\rangle\!\left\langle\mu\right| \big), \tag{A′.7}$$

όπου $E^{bp(\mu)}$ είναι η επιτόπια ενέργεια του μονομερούς μ και $t_{\mu,\mu+1}$ το ολοκλήρωμα μεταπήδησης μεταξύ των διαδοχικών μονομερών μ, $\mu+1$. Η Εξ. (Α΄.7) θα ικανοποιεί τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}^{DNA}\left|\Psi_{\vec{k}}^{DNA}\right\rangle = E_{\vec{k}}\left|\Psi_{\vec{k}}^{DNA}\right\rangle. \tag{Α΄.8}$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. (Α΄.7) στην Εξ. (Α΄.8), έχουμε

$$\sum_{\mu=1}^{N}\left[E^{bp(\mu)}\left|\mu\right\rangle\!\left\langle\mu\right| + t_{\mu,\mu+1}\big(\left|\mu\right\rangle\!\left\langle\mu+1\right| + \left|\mu+1\right\rangle\!\left\langle\mu\right|\big)\right]\left|\Psi_{\vec{k}}^{DNA}\right\rangle = E_{\vec{k}}\left|\Psi_{\vec{k}}^{DNA}\right\rangle. \tag{Α΄.9}$$

Οπότε, αναπτύσσοντας την $\left|\Psi_{\vec{k}}^{DNA}\right\rangle$ σύμφωνα με την Εξ. (Α΄.2) και εκτελώντας τους υπολογισμούς για το πρώτο μέλος της (Α΄.9)

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{DNA}\left|\Psi_{\vec{k}}^{DNA}\right\rangle &= \sum_{\mu=1}^{N}\sum_{\mu'=1}^{N}\left[E^{bp(\mu)}\left|\mu\right\rangle\!\left\langle\mu\right| + t_{\mu,\mu+1}\big(\left|\mu\right\rangle\!\left\langle\mu+1\right| + \left|\mu+1\right\rangle\!\left\langle\mu\right|\big)\right]\frac{1}{\sqrt{N}}e^{ik\mu' a}\left|\mu'\right\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mu=1}^{N}\sum_{\mu'=1}^{N}E^{bp(\mu)}e^{ik\mu' a}\delta_{\mu,\mu'}\left|\mu\right\rangle + t_{\mu,\mu+1}e^{ik\mu' a}\big(\delta_{\mu+1,\mu'}\left|\mu\right\rangle + \delta_{\mu,\mu'}\left|\mu+1\right\rangle\big) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mu=1}^{N}E^{bp(\mu)}e^{ik\mu a}\left|\mu\right\rangle + t_{\mu,\mu+1}\big(e^{ik(\mu+1)a}\left|\mu\right\rangle + e^{ik\mu a}\left|\mu+1\right\rangle\big)
\end{aligned}$$

όπου $\mu' = 1, 2, 3, \ldots, N$. Δρώντας πλέον και στα δυο μέλη της Εξ. (Α΄.9) με $\langle\mu''|$, παίρνουμε

$$\sum_{\mu=1}^{N}E^{bp(\mu)}e^{ik\mu a}\left\langle\mu''|\mu\right\rangle + t_{\mu,\mu+1}\big(e^{ik(\mu+1)a}\left\langle\mu''|\mu\right\rangle + e^{ik\mu a}\left\langle\mu''|\mu+1\right\rangle\big) = E_{\vec{k}}\sum_{\mu=1}^{N}e^{ik\mu a}\left\langle\mu''|\mu\right\rangle$$

$$\Rightarrow \sum_{\mu=1}^{N}E^{bp(\mu)}e^{ik\mu a}\delta_{\mu'',\mu} + t_{\mu,\mu+1}\big(e^{ik(\mu+1)a}\delta_{\mu'',\mu} + e^{ik\mu a}\delta_{\mu'',\mu+1}\big) = E_{\vec{k}}\sum_{\mu=1}^{N}e^{ik\mu a}\delta_{\mu'',\mu}$$

$$\Rightarrow E^{bp(\mu'')}e^{ik\mu'' a} + t_{\mu'',\mu''+1}e^{ik(\mu''+1)a} + t_{\mu''-1,\mu''}e^{ik(\mu''-1)a} = E_{\vec{k}}e^{ik\mu'' a}$$

$$\Rightarrow E^{bp(\mu)} + t_{\mu,\mu+1}e^{ika} + t_{\mu-1,\mu}e^{-ika} = E_{\vec{k}}.$$

Άρα, εφόσον στα πολυμερή τύπου α' ισχύει ότι $t_{\mu-1,\mu} = t_{\mu,\mu+1} := t$, καταλήγουμε στη σχέση διασποράς

$$\boxed{E_{\vec{k}} = E_k = E^{bp(\mu)} + 2t\cos(ka)}, \tag{Α΄.10}$$

με το k να παίρνει τις τιμές που δίνονται από την Εξ. (Α΄.6). Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τη λύση που προκύπτει για τις ιδιοτιμές HOMO/LUMO του τριδιαγώνιου συμμετρικού πινάκα Toeplitz με διαταραγμένα άκρα της χαμιλτονιανής των *κυκλικών* πολυμερών τύπου *α*', όπως παρουσιάζεται στο άρθρο [25].

Έχοντας προσδιορίσει τις ενεργειακές ιδιοτιμές HOMO/LUMO των *κυκλικών* πολυμερών τύπου *α*', μπορούμε πλέον να καταλήξουμε σε μια αναλυτική έκφραση της πυκνότητας καταστάσεών (DOS) τους. Η DOS ενός μονοδιάστατου συστήματος δίνεται στη γενική της μορφή από τη σχέση

$$g(E) = \sum_k \delta(E - E_k), \tag{Α΄.11}$$

όπου οι ιδιοτιμές E_k δίνονται από την Εξ (Α΄.10). Υπενθυμίζεται ότι $k \in 1^\eta$ Ζώνη Brillouin. Στο όριο του μακροσκοπικού μονοδιάστατου κρυστάλλου, δηλαδή για $N \to \infty$, η Εξ. (Α΄.11) γίνεται

$$g(E) = \frac{Na}{2\pi} \int\limits_{k \in 1^\eta \text{ Z. B.}} dk \; \delta(E - E_k). \tag{Α΄.12}$$

Προκειμένου να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα της Εξ. (Α΄.12), χρησιμοποιούμε την ιδιότητα της συνάρτησης δέλτα

$$\delta(f(k)) = \sum_{k_i} \frac{\delta(k - k_i)}{|f'(k_i)|}, \tag{Α΄.13}$$

όπου k_i είναι τα σημεία όπου μηδενίζεται η $f(k)$. Στην περίπτωσή μας, $f(k) = E - E_k$, $f'(k) = -\frac{\mathrm{d}E_k}{\mathrm{d}k} = 2at\sin(ka)$, $k_{1,2} = \pm\frac{1}{a}\arccos\left(\frac{E-E^{bp}}{2t}\right)$. Αντικαθιστώντας αυτές τις σχέσεις στην Εξ.(Α΄.12), καταλήγουμε στη μορφή

$$g(E) = \frac{N\cancel{a}}{2\pi} \int\limits_{k \in 1^\eta \text{ Z. B.}} dk \left(\frac{\delta(k - k_1)}{|2\cancel{a}t\sin(k_1 a)|} + \frac{\delta(k - k_2)}{|2\cancel{a}t\sin(k_2 a)|} \right). \tag{Α΄.14}$$

Όμως $|\sin(k_1 a)| = |\sin(k_2 a)|$. Συνεπώς

$$g(E) = \frac{N}{2\pi|t\sin(k_1 a)|} \tag{Α΄.15}$$

ή

$$\boxed{g(E) = \frac{N}{\pi\sqrt{4t^2 - (E - E^{bp})^2}}}, \tag{Α΄.16}$$

καθώς $\sin(k_1 a) = \sin\left(\arccos\left(\frac{E-E^{bp}}{2t}\right)\right) = \sqrt{1-\left(\frac{E-E^{bp}}{2t}\right)^2}$.[10]

Με άλλα λόγια, οι HOMO/LUMO πυκνότητες καταστάσεων των *κυκλικών* πολυμερών τύπου α' στα πλαίσια της προσέγγισης (I) δίνονται από την Εξ. (A′.16). Η έκφραση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τη μορφές των DOS των πολυμερών τύπου α' για $N \gg$ στα πλαίσια της προσέγγισης (I), όπως παρουσιάζονται στην Υποενότητα 2.2.1. Με άλλα λόγια, στο όριο του μακροσκοπικού κρυστάλλου, στο οποίο οι συνοριακές συνθήκες δεν καθορίζουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες, οι πυκνότητες καταστάσεων των πολυμερών τύπου α' δίνονται από την Εξ. (A′.16).

[10] Απόδειξη: Θέτουμε $\arccos\phi = \theta$. Συνεπώς $\sin(\arccos\phi) = \sin\theta = \sqrt{1-\cos^2\theta} = \sqrt{1-[\cos(\arccos\phi)]^2} = \sqrt{1-\phi^2}$

Βιβλιογραφία

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

[2] K. Keren, M. Krueger, R. Gilad, G. Ben-Yoseph, U. Sivian, E. Braun, Science **297**, 72 (2002). http://dx.doi.org/10.1126/science.1071247

[3] N.C. Seeman, Nature **421**, 427 (2003). http://dx.doi.org/10.1038/nature01406

[4] C.J. Burrows, J.G. Muller, Chem. Rev. **98**, 1109 (1998). http://dx.doi.org/10.1021/cr960421s

[5] C.-T. Shih, Y.-Y. Cheng, S.A. Wells, R.A. Römer, and C.-L. Hsu, Comput. Phys. Commun. **182**, 36 (2011). http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2010.06.029

[6] J. Cadet, in *DNA Adducts: Identifiacation and Significance*, edited by K. Hemminki, A. Dipple, D.E.F. Shiker, F.F. Kadlubar, D. Segerback, H. Bartsch (IARC, Lyon, 1994).

[7] P.J. Dandliker, R.E. Holmlin, J.K. Barton, Science **275**, 1465 (1997). http://dx.doi.org/10.1126/science.275.5305.1465

[8] S.R. Rajski, B.A. Jackson, J.K. Barton, Mutation Res. **447**, 49 (2000). http://dx.doi.org/10.1016/S0027-5107(99)00195-5

[9] Πηγή Σχήματος 1: http://biologydiva.pbworks.com/w/page/47793659/Chapter%209.

[10] Πηγή Σχήματος 2: https://en.wikipedia.org/wiki/Deoxyadenosine.

[11] Πηγή Σχήματος 3: https://en.wikipedia.org/wiki/Deoxyadenosine_monophosphate.

[12] Πηγή Σχήματος 4: https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphodiester_bond.

[13] Πηγή Σχήματος 5: https://en.wikipedia.org/wiki/User:Madeleine_Price_Ball#/media/File:DNA_chemical_structure.svg.

[14] Πηγή Σχήματος 6: http://www.asturnatura.com/.

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

[16] R.G. Endres, D.L. Cox, R.R.P. Singh, Rev. Mod. Phys. **76**, 195 (2004). http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.76.195

[17] P.J. Dandliker, R.E. Holmlin, J.K. Barton, Science **275**, 1465 (1997). http://dx.doi.org/10.1126/science.275.5305.1465

[18] M.R. Arkin, E.D.A. Stemp, R.E. Holmlin, J.K. Barton, A. Hörmann, E.J.C. Olson, P.F. Barbara, Science **273**, 475 (1996). http://dx.doi.org/10.1126/science.273.5274.475

[19] D.B. Hall, R.E. Holmlin, J.K. Barton, Nature **382**, 731 (1996). http://dx.doi.org/10.1038/382731a0

[20] K. Lambropoulos, K. Kaklamanis, G. Georgiadis, C. Simserides, Annalen der Physik (Berlin) **526**, 249 (2014). http://dx.doi.org/10.1002/andp.201400067

[21] C. Simserides, Chem. Phys. **440**, 31 (2014). http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.05.024

[22] K. Lambropoulos, K. Kaklamanis, G. Georgiadis and C. Simserides, "Charge oscillations in the mid-to-far infrared and charge transfer in DNA", 9th Conference of the Hellenic Society for Computational Biology and Bioinformatics (HSCBB14), Agricultural University of Athens in 10-12 October 2014.

[23] Κ. Λαμπρόπουλος, *Μεταφορά φορτίου σε μικρά τμήματα DNA: περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων*, Προπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2014. Προσβάσιμη από http://users.uoa.gr/~csimseri/people.html

[24] Μ. Χατζηελευθερίου, *Μεταφορά φορτίου σε πολυμερή τμήματα DNA: περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων*, Προπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2015. Προσβάσιμη από http://users.uoa.gr/~csimseri/people.html

[25] K. Lambropoulos, M. Chatzieleftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, M. Theodorakou, and C. Simserides Phys. Rev. E **92**, 032725 (2015). http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.92.032725

[26] K. Lambropoulos, K. Kaklamanis, G. Georgiadis, M. Theodorakou, M. Chatzieleftheriou, M. Tassi, A. Morphis and C. Simserides, "THz oscillations in DNA monomers, dimers and trimers", PIERS (Progress In Electromagnetics Research Symposium) Proceedings, 6-9 July 2015, Prague, pp 879-833.

[27] Κ. Κακλαμάνης, *Μεταφορά φορτίου σε μικρά τμήματα DNA: περιγραφή σε επίπεδο βάσεων*, Προπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2015.

[28] L.G.D Hawke, G. Kalosakas, C. Simserides, Eur. Phys. J. E **32**, 291 (2010). http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2010-10650-y; ibid. **34**, 118 (2011). http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2011-11118-4

[29] L. Abrams, D. E. Fishking, S. Valdes-Leon, Linear Multilinear A. **47**, 129 (2000). http://dx.doi.org/10.1080/03081080008818638

[30] M.J.C. Gover, Linear Algebra Appl. **197-198** (1994) 63. http://dx.doi.org/10.1016/0024-3795(94)90481-2

[31] S. Kouachi, Electron. J. Linear Al **15** (2006) 115. http://dx.doi.org/10.13001/1081-3810.1223

[32] R. Alvarez-Nodarse, J. Petronilho, N.R. Quintero, J. Comput. Appl. Math **184** (2005) 518. http://dx.doi.org/10.1016/j.cam.2005.01.025

[33] C M. da Fonseca, M. L. Glasser, V. Kowalenko, preprint http://arxiv.org/abs/1601.07839v1

[34] B. Giese, S. Wessely, M. Spormann, U. Lindemann, E. Meggers, and M.E. Michel-Beyerle, Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 996 (1999). http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990401)38:7<996::AID-ANIE996>3.0.CO;2-4

[35] B. Giese, Annu. Rev. Biochem. **71** (2002) 51. http://dx.doi.org/10.1146/annurev.biochem.71.083101.134037

[36] R. L. Burden and J. D. Faires, *Numerical Analysis*, 9th edition, Brooks-Cole, 2010. ISBN-13: 978-0-538-73351-9; ISBN-10: 0-538-73351-9.