



ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

---

---

# Μεταβίβαση φορτίου σε πολυμερή περιοδικά τμήματα B-DNA με βάση το μονομερές G-C : Περιγραφή Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων

---

---



Χριστίνα Βανταράκη

Επιβλέπων:

Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

Επίκουρος Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2017





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

---

**Carrier transfer in periodic polymer B-DNA  
segments based on the G-C monomer:  
Base-pair-level description  
within the Tight-Binding Approach**

---



Christina Vantaraki

**Supervisor:**

Constantinos Simserides  
Assistant Professor

ATHENS 2017





## Περίληψη

Ονομάζοντας μονομερές ένα ζεύγος βάσεων B-DNA, μελετάμε πολυμερή τμήματα B-DNA, τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες αλληλουχίες δύο, τεσσάρων, έξι, οχτώ ή δέκα μονομερών. Ειδικότερα, ασχολούμαστε με τις αλληλουχίες GC... (πολυμερή τύπου β'), GGCC... (πολυμερή τύπου ε'), GGGCCC... (πολυμερή τύπου στ'), GGGGCCCC... (πολυμερή τύπου ζ') και GGGGGCCCCC... (πολυμερή τύπου η'), οι οποίες βασίζονται στο ζεύγος βάσεων G-C (έχουμε αναγράψει την αλληλουχία των βάσεων στον κλώνο 5'-3'). Εξετάζουμε την συμπεριφορά ενός επιπλέον φορέα, οπής ή ηλεκτρονίου, όταν τοποθετηθεί σε ένα τέτοιο πολυμερές με την Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμευσης. Θεωρούμε κάθε μονομερές ως μια δυνατή θέση του φορέα και χρησιμοποιούμε μεγέθη όπως οι επιτόπιες ενέργειες του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων και οι παράμετροι μεταπήδησης του φορέα από το ένα ζεύγος βάσεων στα αμέσως γειτονικά του, ώστε να λάβουμε πληροφορίες για την μεταβίβαση του φορέα μέσω του πολυμερούς, το οποίο αποτελείται από  $N$  μονομερή. Μελετάμε τα ιδιοφάσματα των HOMO και LUMO περιοχών, την πυκνότητα καταστάσεων καθώς και το ενεργειακό χάσμα. Καταλήγουμε στο ότι οι ιδιοενέργειες όλων των υπό μελέτη πολυμερών είναι συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια του ζεύγους βάσεων G-C, καθώς και ότι τα ενεργειακά χάσματα ελαττώνονται με την αύξηση της αλληλουχίας του πολυμερούς και μάλιστα τείνουν στο ενεργειακό χάσμα του πολυμερούς τύπου α' (poly(dG)-poly(dC) ή αλλιώς αναγράφοντας μόνο την αλληλουχία των βάσεων στον κλώνο 5'-3', GGG...). Ακόμη, υπολογίζουμε την πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε μονομερές του πολυμερούς. Συμπεραίνουμε ότι για κάθε μέγεθος των υπό μελέτη πολυμερών, η πιθανότητα αυτή χαρακτηρίζεται από κάποιες ιδιότητες. Υπολογίζουμε το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβίβασης του φορέα κατά μήκος του πολυμερούς, το ρυθμό και την ταχύτητα της μεταβίβασης αυτής. Η μεταβίβαση του φορέα μέσω ενός εκ των υπό μελέτη πολυμερών εξαρτάται τόσο από το μήκος του, όσο και από τον ίδιο τον τύπο του πολυμερούς. Τέλος, διαπιστώνουμε ότι ο ρυθμός μεταβίβασης και η ταχύτητα της μεταβίβασης μειώνεται με την αύξηση του μήκους του πολυμερούς.



## Abstract

We call *monomer* a B-DNA base pair and we study *polymeric* B-DNA segments, which consist of repeating sequences of two, four, six, eight or ten monomers. In particular, we deal with GC... (type  $\beta'$ ), GGCC... (type  $\varepsilon'$ ), GGGCCC... (type  $\sigma'$ ), GGGGCCCC... (type  $\zeta'$ ) and GGGGGCCCCC... (type  $\eta'$ ) polymers, which are based on the G-C base pair (we mentioned the base sequence along the strand 5'-3'). We study the behavior of an additional carrier, hole or electron, when placed in such a polymer using the Tight-Binding Approach. We consider each monomer as a carrier *site* and use quantities such as the on-site energies of the carrier on each base pair and the hopping integrals between successive base pairs, to get information about the carrier transfer through the polymer, consisting of a chain of  $N$  monomers. We study the eigenspectra of the HOMO and LUMO regions, the density of states (DOS) as well as the energy gap. We conclude that the eigenenergies of all the studied polymers are symmetric relative to the on-site energy of the G-C base pair and that the energy gap is reduced by increasing the polymer sequence, approaching the energy gap of type  $\alpha'$  polymers (poly(dG)-poly(dC) or writing only the base sequence along the strand 5'-3', GGG...). We also calculate the probability of finding the carrier in each monomer of the polymer. We conclude that for any size of the studied polymers, this probability is characterized by some properties. We calculate the frequency content, the rate and the velocity of the carrier transfer along the polymer. The carrier transfer through one of the studied polymers depends on both its length and the polymer type. Finally, we find that the transfer rate and velocity decrease with increasing the polymer length.



# Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	vii
Γλωσσάριο	viii
Συμβολοθήκη	ix
<b>1 Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
<b>2 Το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης στη μεταβίβαση του φορτίου στο DNA</b>	<b>5</b>
2.1 $\pi$ μοριακή δομή των βάσεων του DNA . . . . .	5
2.2 HOMO και LUMO στάθμες των ζευγών βάσεων του B-DNA . . . . .	7
2.3 Οι παράμετροι ισχυρής δέσμευσης για τη μεταβίβαση φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων . . . . .	11
2.4 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης στο B-DNA, σε επίπεδο ζευγών βάσεων . . . . .	15
2.4.1 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα . . . . .	15
2.4.2 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα . . . . .	19
2.5 Περιοδικά πολυμερή τμήματα B-DNA . . . . .	20
<b>3 Ενέργειες</b>	<b>22</b>
3.1 Ο πίνακας της Χαμιλτονιανής . . . . .	22
3.2 Ιδιοφάσμα . . . . .	26
3.3 Πυκνότητα καταστάσεων . . . . .	29
3.4 Ενεργειακό χάσμα . . . . .	31
<b>4 Πιθανότητες</b>	<b>33</b>
4.1 Μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων	33
4.2 Αριθμητικά αποτελέσματα . . . . .	34
<b>5 Συχνότητες</b>	<b>45</b>
5.1 Μεγέθη για το συχνотικό περιεχόμενο . . . . .	45
	vii

5.2	Αριθμητικά αποτελέσματα των φασμάτων Fourier . . . . .	46
5.3	Αριθμητικά αποτελέσματα για την Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Weighted Mean Frequency, WMF) . . . . .	58
5.4	Αριθμητικά αποτελέσματα για την Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Μεταβίβαση του φορέα</b>	<b>65</b>
6.1	Μεγέθη της μεταβίβασης του φορέα . . . . .	65
6.2	Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης, $k$ . . . . .	65
6.2.1	Η εξάρτηση $k = f(N)$ , $N$ ο αριθμός των μονομερών . . . . .	66
6.2.2	Η εξάρτηση $k = f(d)$ , $d$ η απόσταση μεταβίβασης . . . . .	68
6.3	Ταχύτητα μεταβίβασης . . . . .	69
6.4	Προσαρμογή του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης . . . . .	69
6.4.1	Συντελεστές συσχέτισης . . . . .	70
6.4.2	Συντελεστές $\beta$ και $\eta$ . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Σύνοψη συμπερασμάτων</b>	<b>73</b>
<b>8</b>	<b>Παράρτημα</b>	<b>75</b>
8.1	Διαγράμματα $WMF=f(N)$ . . . . .	76
8.2	Διαγράμματα $TWMF=f(N)$ . . . . .	85
8.3	Διαγράμματα $k = f(N)$ . . . . .	94
8.4	Διαγράμματα $lnk = f(lnN)$ . . . . .	103
8.5	Διαγράμματα $k = f(d)$ . . . . .	112
8.6	Διαγράμματα $lnk = f(d)$ . . . . .	121
8.7	Διαγράμματα $u = f(d)$ . . . . .	130
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>139</b>

# Γλωσσάριο

Παρατίθενται κάποιοι όροι της διεθνούς ορολογίας που χρησιμοποιούνται μεταφρασμένοι στην παρούσα εργασία.

Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών
Linear Combination of Molecular Orbitals, LCMO	Γραμμικός Συνδυασμός Μοριακών Τροχιακών
Tight-Binding Approach, TB Approach	Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμησης
Coordination number	Αριθμός σύνταξης, ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων με τους οποίους συνδέεται ένα άτομο.
Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO	Χαμηλότερο Μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
On-site energy	Επιτόπια ενέργεια, η ενέργεια του φορέα όταν αυτός βρίσκεται σε μια δεδομένη θέση (στην περίπτωσή μας σε ένα ζεύγος βάσεων).
Hopping integral	Ολοκλήρωμα μεταπήδησης, η παράμετρος μετάβασης του φορέα από τη μια θέση στην άλλη.
Transport	Μεταφορά (υπό τάση, μεταξύ ηλεκτροδίων)
Transfer	Μεταβίβαση
Migration	Μετανάστευση
Monomer	Μονομερές, ένα ζεύγος βάσεων DNA
Carrier	Φορέας, οπή (ταξιδεύουσα μέσω των HOMO) ή ηλεκτρόνιο (ταξιδεύον μέσω των LUMO).
Site	Τοποθεσία ή θέση, ένα ζεύγος βάσεων ή μια βάση ή μια θέση στη ραχοκοκκαλιά κ.ο.κ. όπου εντοπίζεται ο φορέας, ο οποίος μεταπηδά από τη θέση σε γειτονικές της θέσεις. Στη παρούσα εργασία, θέση = ζεύγος βάσεων.





# Συμβολοθήκη

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

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



# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

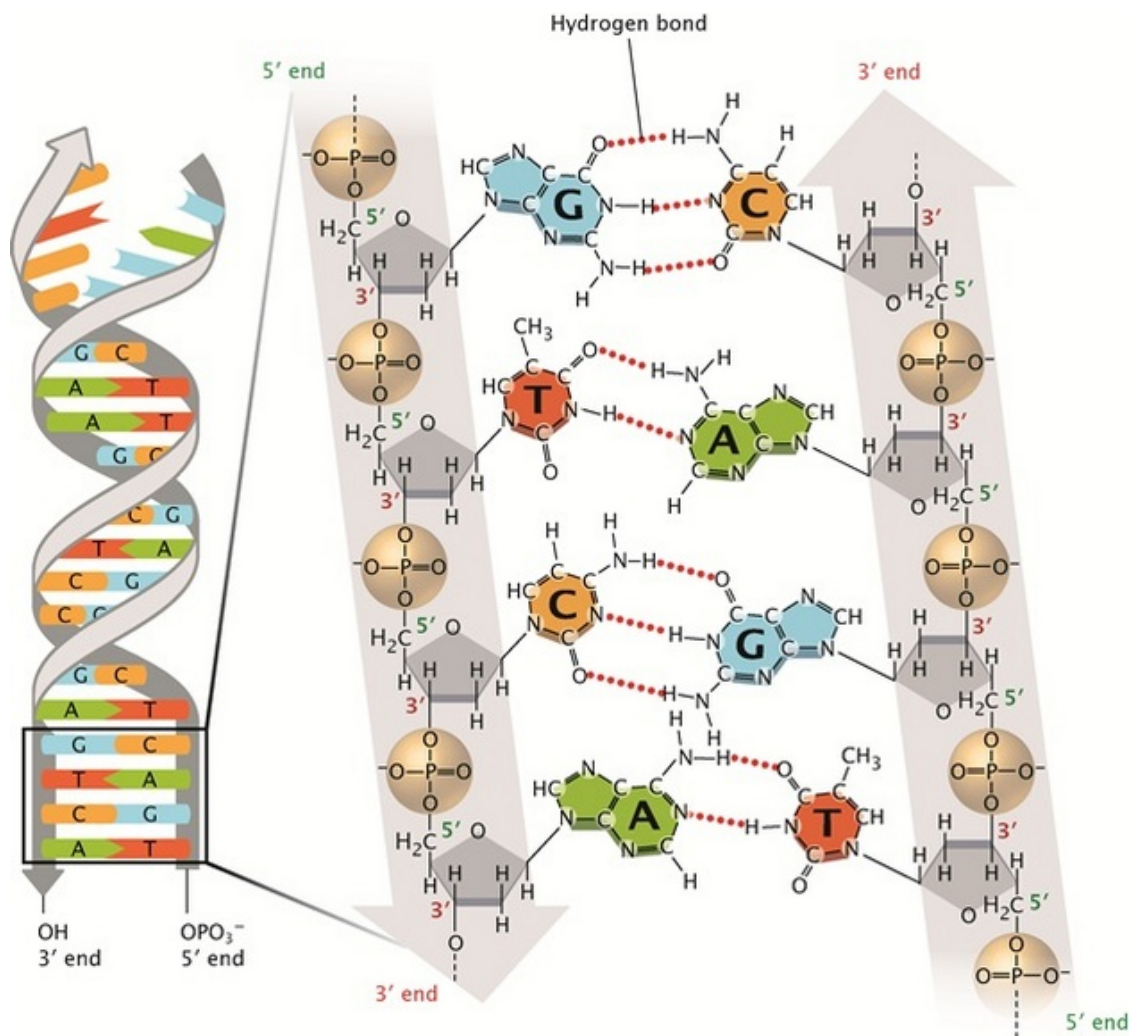
Το DNA (deoxyribonucleic acid, δε(σ)οξυριβονουκλεϊ(νι)κό οξύ) είναι νουκλεϊκό οξύ το οποίο περιέχει τις γενετικές πληροφορίες όλων των κυτταρικών μορφών ζωής καθώς και των περισσότερων ιών. Χάρη στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του, αποτελεί αντικείμενο έρευνας τόσο της ιατρικής και της βιολογίας, όσο και άλλων επιστημονικών πεδίων όπως της φυσικής ή της εγκληματολογίας. Πρόσφατα, το ενδιαφέρον μεγάλου μέρους της επιστημονικής κοινότητας έχει επικεντρωθεί στη μεταβίβαση φορτίου μέσω του DNA. Η μεταβίβαση αυτή είναι σημαντική τόσο για την νανοτεχνολογία, λόγω της χρήσης του σε νανοκυκλώματα και νανοδιατάξεις π.χ. ως μοριακό καλώδιο, όσο και για τη βιολογία, καθώς είναι πιθανό να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην καρκινογένεση, μεταλλαξιγένεση καθώς και σε διεργασίες καταστροφής και επιδιόρθωσης του DNA.

Το DNA, που δεν είναι άλλο από ένα μακρομόριο, διαμορφώνεται από δύο επιμηκείς πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες, οι οποίες καθώς συστρέφονται σχηματίζουν μια δεξιόστροφη διπλή έλικα. Κάθε νουκλεοτίδιο αυτού του μακρομορίου αποτελείται από ένα πεντανθρακικό σάκχαρο (δεοξυριβόζη), ένα φωσφορικό οξύ και μία οργανική αζωτούχο βάση. Σε κάθε νουκλεοτίδιο η αζωτούχος βάση συνδέεται με τον 1' άνθρακα της δεοξυριβόζης και η φωσφορική ομάδα με τον 5' άνθρακα.

Οι αζωτούχες βάσεις είναι ετεροκυκλικές αρωματικές οργανικές ενώσεις και ανάλογα με το αν έχουν δύο ή ένα δακτύλιο διακρίνονται σε πουρίνες και σε πυριμιδίνες. Όσο αφορά το κάθε νουκλεοτίδιο του DNA, η αζωτούχος βάση του μπορεί να είναι είτε μια από τις πουρίνες, αδενίνη (A) ή γουανίνη (G), είτε μια από τις πυριμιδίνες, θυμίνη (T) ή κυτοσίνη (C).

Έτσι, μια πολυνουκλεοτιδική αλυσίδα σχηματίζεται από την ένωση πολλών νουκλεοτιδίων με ομοιοπολικό δεσμό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Ο δεσμός αυτός ονομάζεται 3' - 5' φωσφοδιεστερικός δεσμός καθώς δημιουργείται μεταξύ του υδροξυλίου του 3' άνθρακα της πεντόζης του πρώτου νουκλεοτιδίου και της φωσφορικής ομάδας, η οποία είναι συνδεδεμένη στον 5' άνθρακα της πεντόζης του επόμενου νουκλεοτιδίου. Ανεξαρτήτως του αριθμού των νουκλεοτιδίων που συγκροτούν την αλυσίδα, το πρώτο της νουκλεοτίδιο έχει πάντα μια ελεύθερη φωσφορική ομάδα συνδεδεμένη στον 5' άνθρακα της

πεντόζης ενώ το τελευταίο έχει ελεύθερο το υδροξύλιο του 3' άνθρακα της πεντόζης του. Για τον λόγο αυτό η αλυσίδα του DNA χαρακτηρίζεται από χημική κατευθυντικότητα 5'-3' (πέντε προς τρία).

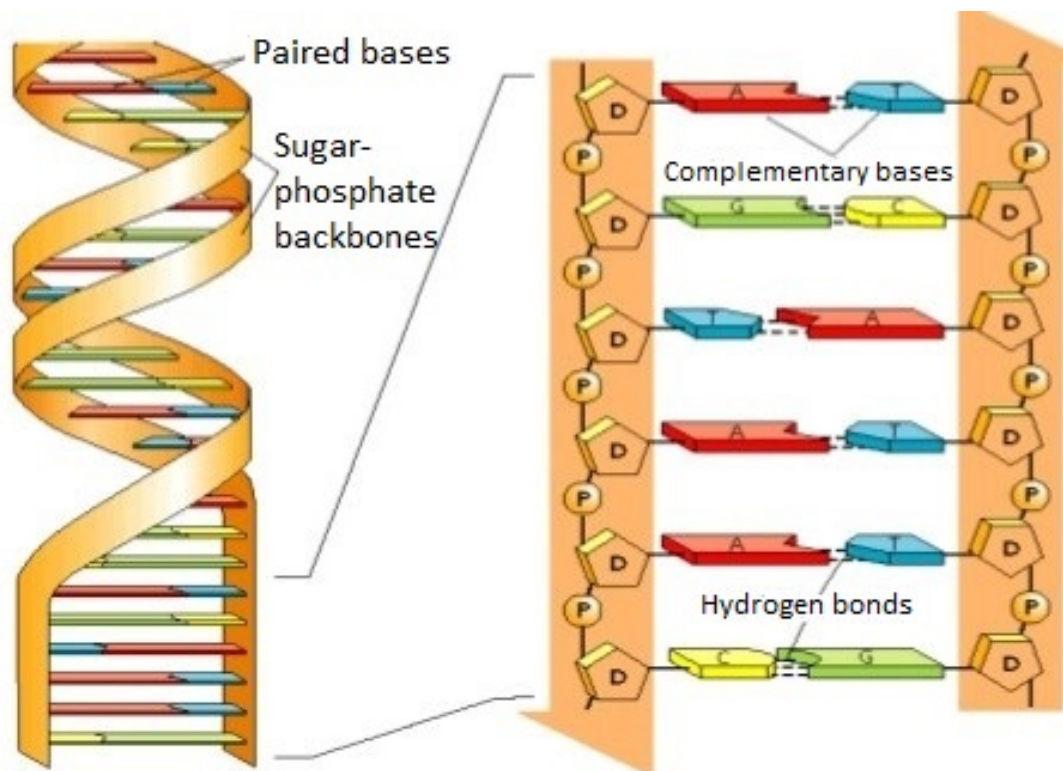


**Σχήμα 1.1** Μία πολυνουκλεοτιδική αλυσίδα του DNA, από την οποία διακρίνονται τα διάφορα νουκλεοτίδια.

Επομένως, οι δύο πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες ενώνονται με χημικούς δεσμούς που σχηματίζονται ανάμεσα στις αζωτούχες βάσεις τους. Ωστόσο, η ένωση αυτή δεν είναι τυχαία καθώς η A αποτελεί τη συμπληρωματική βάση της T και η G της C, με την έννοια ότι τα μόνα πιθανά ζεύγη βάσεων είναι A-T και G-C, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2. Το κάθε ζεύγος βάσεων (ή αλλιώς μονομερές) ενώνεται με δεσμούς υδρογόνου, δύο για το ζεύγος A-T και τρεις για το ζεύγος G-C.

Επομένως, το DNA είναι μια διπλή έλικα, στο εσωτερικό της οποίας βρίσκονται οι

αζωτούχες βάσεις, ενώ στο εξωτερικό της βρίσκεται ο σκελετός σακχάρων - φωσφορικών ομάδων. Το μακρομόριο αυτό χαρακτηρίζεται από έναν συγκεκριμένο τύπο δομής, ο οποίος μπορεί να είναι είτε A-DNA, είτε B-DNA, είτε Z-DNA.



Σχήμα 1.2 Η δομή του DNA.

Ο τύπος δομής που συναντάται πιο συχνά στη φύση είναι το B-DNA, το οποίο σχηματίζεται όταν το DNA είναι πλήρως ενυδατωμένο. Πρόκειται για μια δεξιόστροφη διπλή έλικα, σε κάθε στροφή της οποίας υπάρχουν κατά μέσο όρο 10 ζεύγη βάσεων, τα οποία αντιστοιχούν σε μία μέση γωνία στρέψης της έλικας κατά  $36^\circ$  από το ένα ζεύγος βάσεων στο επόμενο. Το διάστημα κατά μήκος του άξονα της έλικας μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων είναι  $3.4 \text{ \AA}$ .

Η μεταβίβαση του φορτίου κατά μήκος του B-DNA μπορεί να μελετηθεί χρησιμοποιώντας την Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμησης (Tight-Binding Approach). Ωστόσο υπάρχουν πολλά διαφορετικά τέτοια πρότυπα, όπως το πρότυπο σύρματος, το πρότυπο κλίμακας, το εκτεταμένο πρότυπο κλίμακας και το πρότυπο ψαροκόκκαλου, η διαφορά των οποίων βασίζεται στη θέση που μπορεί να εντοπιστεί ο φορέας, ηλεκτρόνιο ή οπή, καθώς και στις μεταπηδήσεις που μπορεί να κάνει.

Στη παρούσα εργασία θα μελετηθεί η μεταβίβαση του φορτίου κατά μήκος του B-DNA με το πρότυπο του σύρματος. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, ο φορέας εντοπίζεται σε κάποιο ζεύγος βάσεων, ενώ μπορεί να μεταπηδήσει μόνο στο πρώτο γειτονικό ζεύγος βάσεων, είτε στο επόμενο είτε στο προηγούμενο. Τέλος, οι παράμετροι για αυτήν την περιγραφή είναι οι επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και τα ολοκληρώματα μεταπήδησης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων, οι τιμές των οποίων λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία.

Η δομή της εργασίας είναι η εξής : Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζουμε το πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης για τον προσδιορισμό των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς. Επιπλέον, αναφέρουμε τη γενική μέθοδο επίλυσης του συστήματος εξισώσεων Ισχυρής Δέσμευσης και ορίζουμε κάποιες από τις φυσικές ποσότητες που θα διερευνηθούν στα επόμενα κεφάλαια (π.χ. μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα, φάσμα Fourier, καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης, ταχύτητα μεταβίβασης). Στο Κεφάλαιο 3 προσδιορίζουμε τα ιδιοφάσματα και την πυκνότητα καταστάσεων και παραθέτουμε τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για τα μεγέθη αυτά για όλα τα υπό μελέτη πολυμερή. Στο Κεφάλαιο 4 μελετάμε τη πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε ένα μονομερές κατά τη μεταβίβαση του κατά μήκος του πολυμερούς, παρουσιάζοντας τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για όλα τα υπό μελέτη πολυμερή. Στο Κεφάλαιο 5 εξετάζουμε το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβίβασης αυτής μέσω των αποτελεσμάτων μας για τα φάσματα Fourier, τη Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Weighted Mean Frequency, WMF) και την Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF). Τέλος, στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζουμε τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβίβασης και τη ταχύτητα της μεταβίβασης του φορέα.

## Κεφάλαιο 2

# Το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης στη μεταβίβαση του φορτίου στο DNA

### 2.1 $\pi$ μοριακή δομή των βάσεων του DNA

Οι αζωτούχες βάσεις του DNA (G, A, C, T) είναι επίπεδα οργανικά μόρια, τα άτομα των οποίων συνδέονται μεταξύ τους μέσω του υβριδισμού  $sp^2$ . Σε πρώτη προσέγγιση, τα τροχιακά  $p_z$  αυτών των ατόμων βρίσκονται κάθετα στο μοριακό επίπεδο, δημιουργώντας  $\pi$  μοριακά τροχιακά, τα οποία καταλαμβάνονται από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονταν στα  $p_z$  ατομικά τροχιακά. Για τη περιγραφή αυτής της  $\pi$  ηλεκτρονικής δομής των τεσσάρων βάσεων του DNA χρησιμοποιείται η μέθοδος Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO).

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

$$|\psi^b\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |p_z^i\rangle \quad (2.1)$$

Ο δείκτης  $i$  δηλώνει την άθροιση πάνω σε όλα τα άτομα τα οποία συνεισφέρουν  $p_z$  ηλεκτρόνια σε μία δεδομένη βάση (για την A:  $N=10$ , για την T:  $N=8$ , για την G:  $N=11$  και για την C:  $N=8$ ).

Από την μοριακή κυματοσυνάρτηση γίνεται φανερό πως η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου που καταλαμβάνει το μοριακό τροχιακό  $|\psi^b\rangle$  στο  $i$ -οστό άτομο είναι  $|c_i|^2$ , ενώ  $|p_z^i\rangle$  είναι το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό.

Η κυματοσυνάρτηση θα ικανοποιεί την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

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

όπου  $E^b$  η ενέργεια της βάσης. Με αντικατάσταση της (2.1) στην (2.2) προκύπτει:

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

Λόγω της ισχυρής δέσμησης των  $p_z$  ατομικών τροχιακών στα άτομα, η επικάλυψη τους για διαφορετικά άτομα θεωρείται αμελητέα, καθώς τα ατομικά τροχιακά των διαφορετικών ατόμων απέχουν αρκετά, σε αντίθεση με την επικάλυψη τους μέσω της Χαμιλτονιανής. Με άλλα λόγια θεωρούμε ότι  $\langle p_z^j | p_z^i \rangle = \delta_{ji}$  και  $\langle p_z^j | \hat{H}^b | p_z^i \rangle := \hat{H}_{ji}^b$ , όπου  $\hat{H}_{ji}^b$  τα στοιχεία μήτρας της Χαμιλτονιανής του μορίου (της βάσεως). Επομένως:

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

Η αναπαράσταση του προβλήματος ιδιοτιμών-ιδιοκαταστάσεων (2.3) με πίνακες είναι η εξής :

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

Επομένως, καταλήγουμε ότι η επίλυση του συστήματος  $N$  εξισώσεων που ικανοποιούν οι συντελεστές  $c_i$  της μοριακής κυματοσυνάρτησης και οι αντίστοιχες ιδιοτιμές  $E^b$  ισοδυναμεί με τη διαγωνοποίηση του  $N \times N$  πίνακα της Χαμιλτονιανής με στοιχεία μήτρας τα  $\hat{H}_{ji}^b$ .

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων μήτρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που αναφέρεται στο άρθρο [1]. Συγκεκριμένα, τα διαγώνια στοιχεία μήτρας  $\hat{H}_{ii}^b = \epsilon_i$  προσδιορίζονται εμπειρικά μετά από μια σειρά προσομοιώσεων της ηλεκτρονικής δομής ποικίλων επίπεδων οργανικών μορίων με  $sp^2$  υβριδισμό. Οι τιμές που προκύπτουν είναι  $\epsilon_C = -6.7$  eV για τα άτομα άνθρακα,  $\epsilon_{N_2} = -7.9$  eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν ένα  $p_z$  ηλεκτρόνιο (δηλαδή αυτά που έχουν αριθμό σύνταξης 2),  $\epsilon_{N_3} = -10.9$  eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν δύο  $p_z$  ηλεκτρόνια (με αριθμό σύνταξης 3) και  $\epsilon_O = -11.8$  eV για τα άτομα οξυγόνου. Να σημειωθεί ότι τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται εκτός δακτυλίων στις G, C και T, ενώ η A δεν έχει άτομο οξυγόνου. Όσο αφορά



τα μη διαγώνια στοιχεία, είναι μηδενικά όταν οι δείκτες  $i$  και  $j$  αναφέρονται σε άτομα που δεν συνδέονται άμεσα, ενώ όταν συνδέονται με ομοιοπολικό δεσμό χρησιμοποιείται ο τύπος του Harrison [2] :

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

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

Τελικά, η διαγωνοποίηση της Χαμιλτονιανής οδηγεί στον προσδιορισμό των  $N$  μοριακών τροχιακών και των ιδιοενεργειών τους. Το κάθε μοριακό τροχιακό καταλαμβάνεται από δύο ηλεκτρόνια, ξεκινώντας από το χαμηλότερο ενεργειακά, έως ότου εξαντληθούν όλα τα  $p_z$  ηλεκτρόνια. Το ενεργειακά υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό ονομάζεται  $\pi$  HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital),  $|\psi_H^b\rangle$ , ενώ το ενεργειακά χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό ονομάζεται  $\pi$  LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital),  $|\psi_L^b\rangle$ .

## 2.2 HOMO και LUMO στάθμες των ζευγών βάσεων του B-DNA

Ένα ζεύγος βάσεων του DNA συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου, το ολικό μήκος των οποίων είναι περίπου 3 Å, δηλαδή μεγαλύτερο από το τυπικό μήκος ενός ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ δυο γειτονικών ατόμων μιας βάσης (περίπου 1.3 - 1.5 Å). Για την ακρίβεια, το μήκος του δεσμού N ··· H είναι περίπου 1.04 Å και το μήκος του δεσμού H ··· N είναι περίπου 1.65 Å έως 1.85 Å κατά περίπτωση [3, 4]. Αυτό σημαίνει ότι το ζεύγος βάσεων δεν θεωρείται ως ένα μόριο αλλά ως δυο παρακείμενα μόρια με ηλεκτρονική επικάλυψη. Το γεγονός αυτό μας επιτρέπει τον προσδιορισμό των HOMO και LUMO σταθμών των ζευγών βάσεων του B-DNA με χρήση της προσέγγισης του Γραμμικού Συνδυασμού Μοριακών Τροχιακών (LCMO).

Θεωρώντας ως HOMO και LUMO τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα το υψηλότερο ενεργειακά κατειλημμένο τροχιακό και το χαμηλότερο ενεργειακά μη κατειλημμένο τροχιακό του μοριακού συμπλέγματος και υποθέτοντας ότι αυτές οι κυματοσυναρτήσεις περιγράφουν μια εισηγμένη σπή ή αντίστοιχα ηλεκτρόνιο στο ζεύγος βάσεων, τότε σύμφωνα με την προσέγγιση LCMO, η HOMO/LUMO (H/L) κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων θα είναι:

$$|\psi_{H/L}^{bp}\rangle = C_1 |\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle + C_2 |\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle, \quad (2.5)$$

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

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

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

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

Με αντικατάσταση της (2.5) στην (2.6) και λαμβάνοντας υπόψη το εσωτερικό γινόμενο με τη  $\langle\psi_{H/L}^{b(1)}|$  προκύπτει ότι :

$$\hat{H}^{bp}(C_1|\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle + C_2|\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle) = E_{H/L}^{bp}(C_1|\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle + C_2|\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle) \implies \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} C_1 \langle\psi_{H/L}^{b(1)}|\hat{H}^{bp}|\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle + C_2 \langle\psi_{H/L}^{b(1)}|\hat{H}^{bp}|\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle = \\ C_1 E_{H/L}^{bp} \langle\psi_{H/L}^{b(1)}|\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle + C_2 E_{H/L}^{bp} \langle\psi_{H/L}^{b(1)}|\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

Λόγω της Ισχυρής Δέσμωσης ο τελευταίος όρος μηδενίζεται, ενώ το εσωτερικό γινόμενο του τρίτου όρου είναι μονάδα.

Ακόμα, επειδή η κυματοσυνάρτηση της 1ης βάσης θεωρείται, στα πλαίσια της Ισχυρής Δέσμωσης, σχεδόν εντοπισμένη κοντά στην 1η βάση, η δράση της Χαμιλτονιανής του ζεύγους βάσεων στην κυματοσυνάρτηση της 1ης βάσης είναι περίπου ίδια με τη δράση της Χαμιλτονιανής της 1ης βάσης στην κυματοσυνάρτηση της 1ης βάσης :

$$\langle\psi_{H/L}^{b(1)}|\hat{H}^{bp}|\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle \approx \langle\psi_{H/L}^{b(1)}|\hat{H}^{b(1)}|\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle \equiv E_{H/L}^{b(1)} \quad (2.9)$$

Τέλος, θέτουμε :

$$t_{H/L} = \langle\psi_{H/L}^{b(1)}|\hat{H}^{bp}|\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle, \quad (2.10)$$

όπου  $t_{H/L}$  η παράμετρος μεταβίβασης/ μεταπήδησης ενός φορέα (οπής/ ηλεκτρονίου) από τη μια συνιστώσα του ζεύγους βάσεων στην άλλη και η οποία είναι ίση με :

$$t_{H/L} = \sum_{j=1}^{N_1} c_{j(1)}^{H/L*} \sum_{i=1}^{N_2} c_{i(2)}^{H/L} V_{ji}, \quad (2.11)$$

όπου

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

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

Επομένως, με αντικατάσταση των σχέσεων (2.9) και (2.10) στην (2.8) καταλήγουμε ότι :

$$E_{H/L}^{b(1)} C_1 + t_{H/L} C_2 = E_{H/L}^{bp} C_1 \quad (2.12)$$

Αν η ίδια διαδικασία επαναληφθεί λαμβάνοντας το εσωτερικό γινόμενο της (2.7) με την  $\langle \psi_{H/L}^{b(2)} |$  θα προκύψει η εξίσωση:

$$t_{H/L}^* C_1 + E_{H/L}^{b(2)} C_2 = E_{H/L}^{bp} C_2 \quad (2.13)$$

Συνεπώς, έχουμε καταλήξει σε ένα σύστημα δύο εξισώσεων που αποτελείται από τις (2.12) και (2.13). Ωστόσο, σύμφωνα με τη σχέση (2.1) καταλαβαίνουμε ότι οι κυματοσυναρτήσεις των βάσεων  $|\psi^b\rangle$  είναι πραγματικές, γεγονός το οποίο μας επιτρέπει να επιλέξουμε τους συντελεστές  $c_i, c_j$  πραγματικούς αριθμούς. Επιπλέον, τα στοιχεία μήτρας  $V_{ij}$  είναι και αυτά πραγματικοί αριθμοί, από τα οποία προκύπτει ότι και τα ολοκληρώματα επικάλυψης  $t_{H/L}$  είναι πραγματικά. Οπότε το σύστημα εξισώσεων αποτελείται μόνο από πραγματικούς αριθμούς και γράφεται ως :

$$\begin{aligned} E_{H/L}^{b(1)} C_1 + t_{H/L} C_2 &= E_{H/L}^{bp} C_1 \\ t_{H/L} C_1 + E_{H/L}^{b(2)} C_2 &= E_{H/L}^{bp} C_2 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Να σημειωθεί ότι οι  $E_H^{bp}$  και η  $E_L^{bp}$  είναι η HOMO και η LUMO ιδιοενέργεια του ζεύγους βάσεων αντίστοιχα, ενώ οι ποσότητες  $E_{H/L}^{b(1)}$  και  $E_{H/L}^{b(2)}$  είναι οι HOMO και LUMO ιδιοενέργειες των αντίστοιχων βάσεων.

Η επίλυση του συστήματος (2.14) θα δώσει για τις ιδιοενέργειες του ζεύγους βάσεων τη σχέση:

$$E_{H/L}^{bp} = \frac{E_{H/L}^{b(1)} + E_{H/L}^{b(2)}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{H/L}^{b(1)} - E_{H/L}^{b(2)}}{2}\right)^2 + t_{H/L}^2} \quad (2.15)$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα ολοκληρώματα μεταπήδησης είναι της τάξης των meV, ενώ οι επιτόπιες ενέργειες των βάσεων είναι της τάξης των eV ( $t_{H/L} \ll E_{H/L}^b$ ), η εξίσωση (2.15) γίνεται:

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

Επομένως, συμπεραίνουμε ότι οι ιδιοενέργειες ενός ζεύγους βάσεων είναι για τις HOMO καταστάσεις η υψηλότερη από τις ενέργειες των δύο βάσεων, ενώ για τις LUMO καταστάσεις είναι η χαμηλότερη από τις ενέργειες των δύο βάσεων.

Τα στοιχεία μήτρας  $V_{ij}$  μπορούν να εξαχθούν από την εμπειρική έκφραση Slater-Koster [5, 6] :

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

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

Σε αυτή την ενότητα μελετάται η περίπτωση όπου τα άτομα ανήκουν σε διαφορετικές βάσεις μέσα σε ένα ζεύγος βάσεων. Σε αυτήν την περίπτωση η γωνία  $\phi = 0$ , και άρα  $V_{ij} = V_{pp\pi}$ .

Για τα γειτονικά άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, τα στοιχεία μήτρας  $V_{pp\pi}$  δίνονται από τον τύπο του Harrison [2] (σχέση (2.4)). Ωστόσο, ο τύπος του Harrison ισχύει μόνο για διατομικές αποστάσεις της τάξης του ομοιοπολικού δεσμού. Για μεγαλύτερες διατομικές αποστάσεις, όπως για παράδειγμα οι αποστάσεις μεταξύ ατόμων που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, ο τύπος του Harrison αντικαθίσταται από μια εκθετικά φθίνουσα έκφραση της μορφής :

$$V_{pp\pi} = Ae^{-\beta(d-d_0)}, \quad (2.16)$$

όπου  $d_0$  η τυπική απόσταση ισορροπίας (τυπικό μήκος ομοιοπολικού δεσμού). Οι σταθερές  $A$  και  $\beta$  προσδιορίζονται από τις εξής απαιτήσεις για την απόσταση  $d = d_0$ , χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (2.4) και (2.16) :

$$V_{pp\pi}^{Harrison}|_{d=d_0} = V_{pp\pi}|_{d=d_0} \implies$$

$$A = -0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^2}$$

και

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

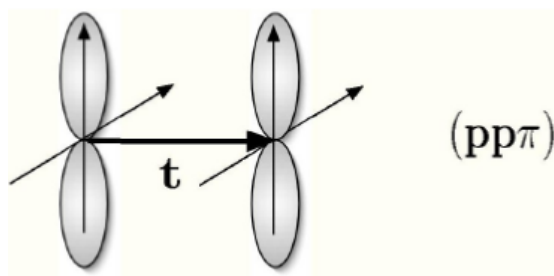
$$\beta = \frac{2}{d_0}$$

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

Όσον αφορά τα  $V_{pp\sigma}$ , υπολογίζονται και αυτά μέσω μιας εκθετικά φθίνουσας έκφρασης, όπως η (2.16) με τη διαφορά ότι η σταθερά  $A$  υπολογίζεται  $A = 2.22\hbar^2/md_0^2$  όπως προκύπτει από την σταθερά που εμφανίζεται στον αντίστοιχο τύπο του Harrison.

Συνεπώς, έχοντας προσδιορίσει τα στοιχεία μήτρας  $V_{ij}$  από τη παραπάνω σχέση (2.16) και τους συντελεστές  $c_i^{H/L}$  από την προηγούμενη ενότητα είναι πια εύκολο να βρεθούν τα ολοκληρώματα μεταπήδησης από την (2.11). Οπότε, μέσω της σχέσης (2.15) υπολογίζονται και η HOMO  $E_H^{bp}$  και LUMO  $E_L^{bp}$  ιδιοενέργεια του ζεύγους βάσεων, αντίστοιχα. Τέλος, με την αναλυτική επίλυση του  $2 \times 2$  συστήματος (2.14) υπολογίζονται οι συντελεστές  $C_1$  και  $C_2$ .

Τέλος, αναφέρουμε ότι η κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων  $|\psi_{H/L}^{bp}\rangle$  (2.5) μπορεί



**Σχήμα 2.1** Δυο  $p_z$  ατομικά τροχιακά που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και είναι προσανατολισμένα κάθετα σε αυτό ( $\phi = 0$ )

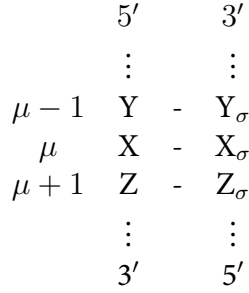
να γραφεί ισοδύναμα, με χρήση της σχέσης (2.1) :

$$\begin{aligned}
 |\psi_{H/L}^{bp}\rangle &= C_1|\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle + C_2|\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle \\
 &= C_1 \sum_{i=1}^{N_1} c_i |p_z^i\rangle + C_2 \sum_{i=1}^{N_2} c_i |p_z^i\rangle \iff \\
 |\psi_{H/L}^{bp}\rangle &= \sum_{\mu=1}^N C_\mu |p_z^\mu\rangle
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

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

## 2.3 Οι παράμετροι ισχυρής δέσμησης για τη μεταβίβαση φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων

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



**Σχήμα 2.2** Αναπαράσταση τριών διαδοχικών ζευγών βάσεων του DNA,  $\mu - 1$ ,  $\mu$ ,  $\mu + 1$ . Με τα γράμματα  $Y, X, Z$  συμβολίζονται οι βάσεις του DNA, ενώ  $Y_\sigma, X_\sigma, Z_\sigma$  είναι οι συμπληρωματικές τους, αντίστοιχα.

Στα πρότυπα Ισχυρής Δέσμησης που περιγράφουν τη μεταβίβαση του φορτίου κατά μήκος του DNA χρησιμοποιούνται κάποιοι παράμετροι. Συγκεκριμένα, οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμησης είναι οι HOMO και LUMO επιτόπιες ενέργειες των βάσεων (ή των ζευγών βάσεων), καθώς και οι παράμετροι μεταβίβασης μεταξύ των διαδοχικών βάσεων (ή ζευγών βάσεων). Η περιγραφή αυτή καθώς και οι παράμετροι καθίστανται έγκυροι όταν οι φορείς του φορτίου είναι κατά μέσο όρο εντοπισμένοι σε μια θέση. Στην ενότητα αυτή θα εξετάσουμε τις προαναφερθείσες παραμέτρους σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Επισημαίνουμε ότι το πρότυπο της Ισχυρής Δέσμησης, και συνεπώς και οι παράμετροι του, θα εφαρμοστεί για τη περίπτωση της μεταβίβασης μιας μόνο οπής ή ενός μόνο ηλεκτρονίου και όχι για πολυσωματιδιακά φαινόμενα.

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

$$|\Psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle = \sum_{\mu=1}^N A_\mu(t) |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle \quad (2.18)$$

Όπως φαίνεται και από τη παραπάνω κυματοσυνάρτηση (2.18) η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο ζεύγος βάσεων  $\mu$  είναι  $|A_\mu(t)|^2$ .

Προφανώς, η κυματοσυνάρτηση (2.18) θα ικανοποιεί την χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger:

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

Επομένως, με αντικατάσταση της (2.18) στην εξίσωση Schrödinger προκύπτει :

$$i\hbar \sum_{\mu=1}^N \frac{dA_\mu(t)}{dt} \langle \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} | \psi_{H/L}^{bp(\mu)} \rangle = \sum_{\mu=1}^N A_\mu(t) \langle \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{bp(\mu)} \rangle \quad (2.19)$$

Ωστόσο, από την προσέγγιση Ισχυρής Δέσμησης ισχύει ότι:

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

Ακόμα, αν  $E_{H/L}^{bp(\lambda)}$  είναι η ιδιοενέργεια του ζεύγους βάσεων  $\mu$  μπορούμε να υποθέσουμε ότι για  $\mu = \lambda$ :

$$\langle \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} \rangle \simeq \langle \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{bp} | \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} \rangle \equiv E_{H/L}^{bp(\lambda)}, \quad (2.20)$$

Ενώ, για  $\mu \neq \lambda$  ορίζουμε την παράμετρο μεταπήδησης  $t_{H/L}^{bp(\lambda,\mu)}$  μεταξύ των ζευγών βάσεων  $\mu$  και  $\lambda$  ως:

$$t_{H/L}^{bp(\lambda,\mu)} = \langle \psi_{H/L}^{bp(\lambda)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{bp(\mu)} \rangle \quad (2.21)$$

Λόγω της (2.17) η (2.21) γίνεται:

$$t_{H/L}^{bp(\lambda,\mu)} = \sum_{l=1}^{N_\lambda} \sum_{m=1}^{N_\mu} C_l^* C_m \langle p_z^l | \hat{H}^{DNA} | p_z^m \rangle \quad (2.22)$$

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

Έτσι, από την παραπάνω σχέση  $t_{H/L}^{bp(\lambda,\mu)}$  ορίζουμε την παράμετρο μεταπήδησης  $V_{lm}$  από το  $p_z^l$  τροχιακό στο  $p_z^m$  τροχιακό ως:

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

Τελικά, αντικαθιστούμε τις (2.20) και (2.21) στην (2.19) και καταλήγουμε:

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

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

$$i\hbar \frac{dA_\lambda(t)}{dt} = A_\lambda(t) E_{H/L}^{bp(\lambda)} + A_{\lambda+1}(t) t_{H/L}^{bp(\lambda,\lambda+1)} + A_{\lambda-1}(t) t_{H/L}^{bp(\lambda,\lambda-1)} \quad (2.23)$$

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

Οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμησης  $t_{H/L}^{bp(\lambda,\mu)}$ ,  $E_{H/L}^{bp(\lambda)}$  έχουν υπολογιστεί από πολλούς συγγραφείς. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία για τις HOMO και LUMO επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων ( $E_H^{bp}$ ,  $E_L^{bp}$ ) θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές που υπολογίστηκαν

στο άρθρο [7] και παρουσιάζονται στον πίνακα (2.1), ενώ οι τιμές των παραμέτρων μεταπήδησης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων ( $t_H^{bp}$ ,  $t_L^{bp}$ ) έχουν υπολογιστεί π.χ στα άρθρα [6, 7, 8, 9, 10, 11] και στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται οι τιμές που παρουσιάζονται στον πίνακα (2.2), οι οποίες προέρχονται από το άρθρο [12]. Επισημαίνουμε ότι για τη μεταβίβαση οπών οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμησης  $E_H^{bp}$  και  $t_H^{bp}$  θα πρέπει να ληφθούν με αντίθετο πρόσημο από αυτό που παρουσιάζονται στους πίνακες (2.1) και (2.2).

**Πίνακας 2.1** Οι HOMO/LUMO επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων DNA που χρησιμοποιήθηκαν στους αριθμητικούς υπολογισμούς της παρούσας εργασίας. Όλες οι τιμές δίνονται σε eV.

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

**Πίνακας 2.2** Οι HOMO/LUMO παράμετροι μεταπήδησης των διαδοχικών ζευγών βάσεων DNA που χρησιμοποιήθηκαν στους αριθμητικούς υπολογισμούς της παρούσας εργασίας. 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



## 2.4 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμησης στο B-DNA, σε επίπεδο ζευγών βάσεων

### 2.4.1 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Το σύστημα εξισώσεων (2.23) αποτελεί μια διαφορική εξίσωση της μορφής :

$$\dot{\vec{X}}(t) = \tilde{H}\vec{X}(t), \quad (2.24)$$

όπου

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

και

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

Ο πίνακας της χαμιλτονιανής,  $H$ , είναι ένας συμμετρικός  $N \times N$  τριδιαγώνιος πίνακας:

$$H = \begin{bmatrix} E_{H/L}^{bp(1)} & t_{H/L}^{bp(1,2)} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ t_{H/L}^{bp(2,1)} & E_{H/L}^{bp(2)} & t_{H/L}^{bp(2,3)} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t_{H/L}^{bp(N-1,N-2)} & E_{H/L}^{bp(N-1)} & t_{H/L}^{bp(N-1,N)} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_{H/L}^{bp(N,N-1)} & E_{H/L}^{bp(N)} \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

Η εξίσωση (2.24) θα επιλυθεί με τη μέθοδο των ιδιοτιμών. Έτσι, αναζητούμε λύσεις της μορφής :

$$\vec{X}(t) = \vec{v}e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (2.26)$$

Αντικαθιστώντας την (2.26) στην εξίσωση (2.24) καταλήγουμε σε ένα πρόβλημα ιδιοσυμμετρίας - ιδιοτιμών της μορφής :

$$H\vec{v} = E\vec{v} \quad (2.27)$$

όπου  $\vec{v}$  τα ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής και  $E$  οι ιδιοτιμές της. Επομένως, αφού προσδιοριστούν τα ιδιοδιανύσματα και οι ιδιοτιμές του προβλήματος, συμπεραίνουμε ότι η γενική λύση του προβλήματος είναι :

$$\vec{X}(t) = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k \vec{v}_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \quad (2.28)$$

όπου οι συντελεστές  $C_k$  προσδιορίζονται από τις αρχικές συνθήκες. Για να ισχύει η εξίσωση (2.28), πρέπει τα ιδιοανύσματα  $\vec{v}$  να είναι γραμμικώς ανεξάρτητα.

Στην παρούσα εργασία, δεδομένου ότι μελετάται η χρονική εξέλιξη του φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου) όταν αυτός τοποθετείται στο πρώτο μονομερές, η αρχική συνθήκη είναι:

$$\vec{X}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

Ακόμη, ορίζουμε τον  $N \times N$  πίνακα ιδιοανυσμάτων με στοιχεία τα ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής  $v_{jk}$

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

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

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

Αναφέρουμε ότι στην παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιήθηκε η ιδιότητα των συμμετρικών πινάκων  $V^{-1} = V^T$ . Οπότε, τελικά ο πίνακας  $\vec{C}$  προκύπτει:

$$\vec{C} = \begin{bmatrix} v_{11} \\ v_{12} \\ \vdots \\ v_{1k} \\ \vdots \\ v_{1N} \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

Ως εκ τούτου, οι συντελεστές  $C_k$  δίνονται από τη γραμμή του πίνακα ιδιοανυσμάτων, η οποία αντιστοιχεί στη θέση, όπου τοποθετήθηκε, αρχικώς, ο φορέας.

Καθώς το πρόβλημα λύθηκε μπορούμε να γράψουμε τη γενική λύση του προβλήματος με τη μορφή πινάκων ως εξής :

$$\begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_j(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \begin{bmatrix} v_{1k} \\ v_{2k} \\ \vdots \\ v_{jk} \\ \vdots \\ v_{Nk} \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι μέσω της παραπάνω λύσης (2.31), είναι εφικτός ο προσδιορισμός διάφορων ακόμα σημαντικών μεγεθών που αφορούν τη μεταβίβαση του φορτίου κατά μήκος του DNA. Ειδικότερα, μπορούμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο  $j$ -οστό ζεύγος βάσεων ενός τμήματος B-DNA,  $|A_j(t)^2|$ , την μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο ζεύγος βάσεων  $j$ ,  $\langle |A_j(t)^2| \rangle$ , τις συχνότητες,  $f_{kk'}$ , καθώς και τις περιόδους,  $T_{kk'}$ , κατά τη μεταβίβαση ενός επιπλέον φορέα κατά μήκος του DNA, το μονόπλευρο φάσμα Fourier, τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβίβασης,  $k_{j'j}$ , και την ταχύτητα μεταβίβασης του φορέα,  $u$ . Ο προσδιορισμός του κάθε μεγέθους [17] αναφέρεται στη συνέχεια :

1. Η πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο  $j$ -οστό ζεύγος βάσεων ενός τμήματος B-DNA,  $|A_j(t)^2|$ , υπολογίζεται από την σχέση :

$$\begin{aligned} |A_j(t)^2| &= \left| \sum_{k=1}^N v_{jk} \mathbb{C}_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \right|^2 \implies \\ |A_j(t)^2| &= \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 v_{jk}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} v_{jk} v_{jk'} \cos\left(\frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} t\right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

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

$$\begin{aligned} \langle |A_j(t)^2| \rangle &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau |A_j(t)^2| dt \implies \\ \langle |A_j(t)^2| \rangle &= \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 v_{jk}^2 \end{aligned} \quad (2.33)$$

3. Οι συχνότητες,  $f_{kk'}$ , καθώς και οι περίοδοι,  $T_{kk'}$ , κατά τη μεταβίβαση ενός επι-

πλέον φορέα κατά μήκος του DNA προσδιορίζονται από την εξίσωση (2.32) :

$$|A_j(t)^2| = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 v_{jk}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} v_{jk} v_{jk'} \cos(2\pi f_{kk'} t) \quad (2.34)$$

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

Παρατηρούμε ότι οι συχνότητες καθώς και οι περιόδοι της μεταβίβασης ενός φορέα εξαρτώνται άμεσα από το ενεργειακό φάσμα ενός δεδομένου πολυμερούς. Επομένως, προκειμένου να υπολογιστούν τα μεγέθη αυτά πρέπει να έχει προηγηθεί ο προσδιορισμός του ιδιοφάσματος.

4. Το μονόπλευρο φάσμα Fourier που αντιστοιχεί στην πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο ζεύγος βάσεων  $j$ ,  $|A_j(t)^2|$ , καθορίζεται από τα πλάτη Fourier,  $|\mathcal{F}_j(f)|$ , τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε συχνότητα. Τα πλάτη αυτά δίνουν το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβίβασης του φορτίου και προσδιορίζονται μέσω της εξίσωσης (2.34) [13] ως :

$$|\mathcal{F}_j(f)| = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 v_{jk}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N |\mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} v_{jk} v_{jk'}| \delta(f - f_{kk'}) \quad (2.35)$$

5. Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k_{j'j}$  αποτελεί μια καλή προσέγγιση του ρυθμού με τον οποίο ο φορέας (οπή ή ηλεκτρόνιο) μεταβιβάζεται στο ζεύγος βάσεων  $j$ , εάν αρχικά είχε τοποθετηθεί στο ζεύγος βάσεων  $j'$  και ορίζεται ως :

$$k_{j'j} = \frac{\langle |A_j(t)^2| \rangle}{t_{j'j}}, \quad (2.36)$$

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

$$|A_j(t)^2| = \langle |A_j(t)^2| \rangle \quad (2.37)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (2.32) και (2.33) στην (2.37) καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N \mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} v_{jk} v_{jk'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = 0 \quad (2.38)$$

Άρα, ο χρόνος  $t_{j'j}$  αντιστοιχεί στην πρώτη λύση  $t$  της εξίσωσης (2.38).

6. Η ταχύτητα της μεταβίβασης του φορέα (ηλεκτρονίου ή οπής) ορίζεται ως :

$$u = kd$$

όπου  $d = 3,4(N - 1)$  η απόσταση της μεταβίβασης.

### 2.4.2 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Θα πρέπει να επιλυθεί η χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger :

$$\hat{H}^{DNA} |\Psi_{H/L}^{DNA}\rangle = E |\Psi_{H/L}^{DNA}\rangle, \quad (2.39)$$

όπου αν  $t_{H/L}^{bp(\mu, \mu+1)}$  η HOMO/LUMO παράμετρος μεταπήδησης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων  $\mu$  και  $\mu+1$ , η Χαμιλτονιανή που περιγράφει την HOMO ή LUMO περιοχή ενός δεδομένου πολυμερούς τμήματος DNA στο πρότυπο σύρματος είναι :

$$\hat{H}^{DNA} = \sum_{\mu=1}^N E_{H/L}^{bp(\mu)} |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle \langle \psi_{H/L}^{bp(\mu)}| + \left( \sum_{\mu=1}^{N-1} t_{H/L}^{bp(\mu, \mu+1)} |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle \langle \psi_{H/L}^{bp(\mu+1)}| + h.c. \right), \quad (2.40)$$

Για την επίλυση της εξίσωσης (2.39) θα αναλυθεί η χρονοανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση του DNA σε κυματοσυναρτήσεις των ζευγών βάσεων του DNA με χρονοανεξάρτητους συντελεστές  $\Gamma_\mu$ , δηλαδή :

$$|\Psi_{H/L}^{DNA}\rangle = \sum_{\mu=1}^N \Gamma_\mu |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle, \quad (2.41)$$

Όπως φαίνεται και από τη κυματοσυνάρτηση η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο ζεύγος βάσεων  $\mu$  είναι  $|\Gamma_\mu|^2$ .

Αντικαθιστώντας τις (2.40) και (2.41) στην χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger και στη συνέχεια λαμβάνοντας υπόψη το εσωτερικό γινόμενο της εξίσωσης με την κα-

τάσταση  $\langle \psi_{H/L}^{bp(\mu'')} |$  θα προκύψει ότι :

$$\begin{aligned}
& \sum_{\mu'=1}^N \sum_{\mu=1}^N \Gamma_{\mu'} E_{H/L}^{bp(\mu)} |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle \langle \psi_{H/L}^{bp(\mu)} | \psi_{H/L}^{bp(\mu')} \rangle + \\
& \sum_{\mu'=1}^N \sum_{\mu=1}^{N-1} \Gamma_{\mu'} t_{H/L}^{bp(\mu, \mu+1)} (|\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle \langle \psi_{H/L}^{bp(\mu+1)} | + |\psi_{H/L}^{bp(\mu+1)}\rangle \langle \psi_{H/L}^{bp(\mu)} |) |\psi_{H/L}^{bp(\mu')} \rangle = \\
& E \sum_{\mu'=1}^N \Gamma_{\mu'} |\psi_{H/L}^{bp(\mu')} \rangle \implies \\
& \sum_{\mu=1}^N \Gamma_{\mu} E_{H/L}^{bp(\mu)} |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle + \sum_{\mu=1}^{N-1} t_{H/L}^{bp(\mu, \mu+1)} (\Gamma_{\mu+1} |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle + \Gamma_{\mu} |\psi_{H/L}^{bp(\mu+1)}\rangle) = \\
& E \sum_{\mu=1}^N \Gamma_{\mu} |\psi_{H/L}^{bp(\mu)}\rangle \\
& E_{H/L}^{bp(\mu)} \Gamma_{\mu} + t_{H/L}^{bp(\mu, \mu+1)} \Gamma_{\mu+1} + t_{H/L}^{bp(\mu, \mu-1)} \Gamma_{\mu-1} = E \Gamma_{\mu}, \tag{2.42}
\end{aligned}$$

όπου  $\mu = 1, 2, \dots, N$ .

Δηλαδή καταλήξαμε στο σύστημα εξισώσεων Ισχυρής Δέσμησης. Η επίλυση αυτού του συστήματος εξισώσεων (2.42) ισοδυναμεί με την επίλυση του προβλήματος ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων της Χαμιλτονιανής, όπως δίνεται από τον πίνακα (2.25)

$$H\Gamma = E\Gamma,$$

με

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

## 2.5 Περιοδικά πολυμερή τμήματα B-DNA

Τα πολυμερή τμήματα B-DNA που μέχρι στιγμής έχουν μελετηθεί είναι τα τύπου  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$ ,  $\delta'$ ,  $\epsilon'$  και  $\sigma'$ , για τα οποία έχουν δημοσιευτεί αποτελέσματα [13, 14, 15, 16, 17]. Στη παρούσα εργασία θα οριστούν και τα πολυμερή τύπου  $\zeta'$  και  $\eta'$ .

- **Πολυμερή τύπου α'** : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης ένα μονομερές, δηλαδή τα poly(dG)-poly(dC) και poly(dA)-poly(dT), ή αλλιώς, GGG... και AAA...
- **Πολυμερή τύπου β'** : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης δύο ταυτόσημα μονομερή με τις πουρίνες χιαστί, δηλαδή τα GCGC..., CGCG..., ATAT... και TATA...
- **Πολυμερή τύπου γ'** : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης δύο διαφορετικά μονομερή, δηλαδή τα ACAC..., CACA..., CTCT..., TCTC..., AGAG..., GAGA..., GTGT... και TGTG...
- **Πολυμερή τύπου δ'** : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης τρία ταυτόσημα μονομερή της μορφής GGC..., CCG..., AAT... και TTA...
- **Πολυμερή τύπου ε'** : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης τέσσερα ταυτόσημα μονομερή της μορφής GGCC..., CCGG..., AATT... και TTAA...
- **Πολυμερή τύπου στ'** : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης έξι ταυτόσημα μονομερή της μορφής GGGCCC..., CCCGGG..., AAATTT... και TTAAAA...
- **Πολυμερή τύπου ζ'** : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης οχτώ ταυτόσημα μονομερή της μορφής GGGGCCCC..., CCCCGGGG..., AAAATTTT... και TTTTAAAA...
- **Πολυμερή τύπου η'** : Είναι τα πολυμερή με μονάδα επανάληψης δέκα ταυτόσημα μονομερή της μορφής GGGGGCCCC..., CCCCCGGGG..., AAAAATTTT... και TTTTAAAAA...

Στη παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με περιοδικά πολυμερή τμήματα B-DNA με μονάδα επανάληψης 2, 4, 6, 8 ή 10 ταυτόσημα μονομερή, τα οποία συνολικά αποτελούνται από  $N$  μονομερή. Ειδικότερα θα μελετήσουμε τα εξής :

Πολυμερή τύπου β'	: GC...
Πολυμερή τύπου ε'	: GGCC...
Πολυμερή τύπου στ'	: GGGCCC...
Πολυμερή τύπου ζ'	: GGGGCCCC...
Πολυμερή τύπου η'	: GGGGGCCCC...

# Κεφάλαιο 3

## Ενέργειες

### 3.1 Ο πίνακας της Χαμιλτονιανής

Οι πίνακες της Χαμιλτονιανής των υπό μελέτη πολυμερών έχουν την μορφή (2.25). Ενδιαφέρουσες ιδιότητες έχει ο πίνακας (2.25) όταν είναι πίνακας 2-Toeplitz τάξης  $N$  [18], δηλαδή της μορφής :

$$B_N = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \gamma_2 & \alpha_1 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (3.1)$$

Τότε, σύμφωνα με τα άρθρα [18], [19] και [20] το χαρακτηριστικό πολυώνυμο του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz εμφανίζεται να σχετίζεται με πολυώνυμο που ικανοποιούν τον αναδρομικό τύπο τριών σημείων του Chebyshev. Ακόμα, οι ιδιοτιμές τέτοιων ιδιοσυστημάτων περιγράφονται από δύο θεωρήματα στο άρθρο [18], για περιττά και άρτια  $N$ . Συγκεκριμένα, για περιττά  $N$  οι ιδιοτιμές μπορούν να εκφραστούν αναλυτικά από τη σκοπιά των μηδενικών του Chebyshev, ενώ για τα άρτια  $N$  δεν υπάρχει συγκεκριμένος τύπος, ωστόσο στο άρθρο [18] υπάρχει μία μέθοδος για την παραγωγή των ιδιοτιμών. Ακόμα, στο ίδιο άρθρο τα ιδιοανύσματα μπορούν να εκφραστούν με πολυώνυμο τα οποία ικανοποιούν την αναδρομική σχέση τριών σημείων του Chebyshev. Στα άλλα δύο άρθρα, [19] και [20], συγκεκριμένες αναλυτικές ιδιοτιμές για πίνακες 2-Toeplitz έχουν βρεθεί μόνο για περιττά  $N$ , οι οποίες συμπίπτουν με το άρθρο [18]. Τα θεωρήματα του άρθρου [18] είναι τα εξής :

- Θεώρημα 2.3 του άρθρου [18] : Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz (3.1) τάξης  $2m + 1$  είναι  $\alpha_1$  και οι λύσεις των εξισώσεων

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



όπου  $P_r = 2 \cos \frac{r\pi}{m+1}$ ,  $r = 1, 2, \dots, m$ , είναι τα μηδενικά του  $p'_m(\mu)$  που ορίζεται στις Εξισώσεις (3.2) και (3.4).

- Θεώρημα 2.4 του άρθρου[18] : Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz (3.1) τάξης  $2m$  είναι οι λύσεις των τετραγωνικών εξισώσεων

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

όπου  $Q_r$ ,  $r = 1, 2, \dots, m$ , είναι τα μηδενικά του  $q'_m(\mu)$  που ορίζεται στις Εξισώσεις (3.3) και (3.5).

Οι αναδρομικοί τύποι τριών σημείων του Chebyshev είναι :

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

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

Τα αρχικά πολυώνυμα είναι :

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

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

Τελικά,

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

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

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

Καθώς τα μονομερή των υπό μελέτη πολυμερών είναι ταυτόσημα τα διαγώνια στοιχεία του κάθε πίνακα (2.25) είναι ίσα μεταξύ τους, έστω  $E$ . Σε αυτό το σημείο μπορούμε να ορίσουμε τα μεγέθη  $\Delta := |E^{bp(o)} - E^{bp(e)}|$  και  $\Sigma := E^{bp(o)} + E^{bp(e)}$ , όπου  $E^{bp(o)}$  η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα περιττά μονομερή ( $j = 1, 3, 5, \dots$ ) και  $E^{bp(e)}$  η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα άρτια μονομερή ( $j = 2, 4, 6, \dots$ ). Καθώς, λοιπόν, τα διαγώνια στοιχεία της Χαμιλτονιανής είναι ίσα βαίνουμε στο συμπέρασμα ότι σε όλες τις υπό μελέτη περιπτώσεις πολυμερών  $\Delta = 0$ .

Επιπλέον, θεωρούμε ότι το ολοκλήρωμα μεταπήδησης κατά τη μεταβίβαση του φορέα από το μονομερές  $G$  ή  $C$  στο όμοιο του είναι  $t$ , από το  $G$  στο  $C$  είναι  $t'$ , ενώ από το

Ο στο  $G$  θα είναι  $t''$ . Επομένως, συμπεραίνουμε ότι τα πολυμερή τύπου  $\beta'$  θα χαρακτηρίζονται από δύο μη μηδενικές παραμέτρους ισχυρής δέσμευσης ( $t, t'$ ), ενώ τα υπόλοιπα από τρεις ( $t, t', t''$ ). Επισημαίνουμε ότι οι δείκτες  $H/L$  εννοούνται.

Επομένως, για τα πολυμερή τύπου  $\beta'$  (GC...) ο πίνακας της χαμιλτονιανής είναι ένας συμμετρικός, τριδιαγώνιος πίνακας 2-Toeplitz τάξης  $N$  [18] της μορφής :

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

Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά παρουσιάζει ο παραπάνω πίνακας (3.6) όταν το  $N$  είναι περιττό, καθώς σε αυτήν την περίπτωση το πλήθος των παραμέτρων μεταπήδησης  $t'$  και  $t''$  είναι ίσο. Ακόμα, σύμφωνα με το άρθρο [19], οι ιδιοτιμές για  $N$  περιττό μπορούν να γραφούν ως :

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

όπου

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

Ωστόσο, οι (3.7) ταυτίζονται με τις ιδιοτιμές που προκύπτουν στο άρθρο [18]:

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

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

Αντίστοιχα, οι αναλυτικές εκφράσεις των ιδιοανυσμάτων για πίνακα 2-Toeplitz τάξης  $N$ , όπου  $N$  περιττό βρίσκονται στο άρθρο [19]. Αντίθετα, για  $N$  άρτιο το πλήθος των παραμέτρων μεταπήδησης  $t'$  και  $t''$  δεν είναι ίσο και λόγω αυτής της πολυπλοκότητας δεν έχει βρεθεί κάποια εκφρασμένη με μια απλή εξίσωση αναλυτική λύση (παραπάνω είπαμε ότι ο Gover [18] δίνει τη συνταγή υπολογισμού των λύσεων) στη βιβλιογραφία.

Για τα υπόλοιπα υπό μελέτη πολυμερή ο πίνακας της χαμιλτονιανής είναι ένας συμμετρικός, τριδιαγώνιος πίνακας τάξης  $N$  [18]. Συγκεκριμένα :



Για τα πολυμερή τύπου η' (GGGGGCCCCC...):

$$H = \begin{bmatrix} E & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t & E & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & t & E & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t & E & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & t & E & t' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t' & E & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E & t & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E & t & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & E & t'' & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t'' & E & t & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

Συνεπώς, παρατηρούμε ότι οι πίνακες (3.6), (3.9), (3.10), (3.11), (3.12) είναι παλινδρομικοί (καρκινικοί) όταν η διάσταση τους  $N$  είναι ίση με το μέγεθος της μονάδας επανάληψης του κάθε πολυμερούς,  $T$ . Με άλλα λόγια, για  $N = T$  διαβάζονται και ανάποδα.

## 3.2 Ιδιοφάσμα

Σύμφωνα με τα διαγράμματα (3.1) όλες οι ιδιοενέργειες είναι διακριτές και συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια των μονομερών από τα οποία αποτελείται το πολυμερές (για HOMO -8 eV, για LUMO -4,5 eV). Ακόμα, το ιδιοφάσμα του κάθε πολυμερούς αποτελείται από υποζώνες, το πλήθος των οποίων είναι ίσο με το πλήθος των στοιχείων της μονάδας επανάληψης,  $T$ .

Ακόμα, με την αύξηση της αλληλουχίας παρατηρείται ότι κάποιες ιδιοενέργειες προεξέχουν από τις υποζώνες σε συγκεκριμένα  $N$ , όπου  $N$  το πλήθος των μονομερών που απαρτίζουν το πολυμερές. Μάλιστα, αυτές οι προεξοχές επαναλαμβάνονται με περιοδικό τρόπο.

Η εμφάνιση προεξοχουσών ιδιοενεργειών φαίνεται καθαρά στο πολυμερές με περίοδο ίση με 6 ταυτόσημα μονομερή, δηλαδή στο πολυμερές τύπου στ'. Αυτή η εμφάνιση προεξοχουσών ιδιοενεργειών για το συγκεκριμένου τύπου πολυμερές εμφανίζεται όταν το μέγεθος του πολυμερούς είναι ίσο με κάποιο ακέραιο πολλαπλάσιο της περιόδου συν ένα ακόμα μονομερές, δηλαδή για  $N$ :

$$N = mT + 1$$

όπου το  $m = 1, 2, 3, \dots$

Μεγαλώνοντας ακόμα περισσότερο την αλληλουχία του πολυμερούς και φτάνοντας στο πολυμερές τύπου ζ' παρατηρούμε και πάλι την εμφάνιση προεξεχουσών ιδιοενεργειών. Ειδικότερα, στο πολυμερές τύπου ζ' έχουμε εμφάνιση προεξεχουσών ιδιοενεργειών όταν το μέγεθος του πολυμερούς είναι ίσο με κάποιο ακέραιο ή ημιακέραιο πολλαπλάσιο της περιόδου συν δύο ή τρία ακόμα μονομερή, δηλαδή για  $N$  :

$$N = nT + 2 \quad \text{ή} \quad N = nT + 3$$

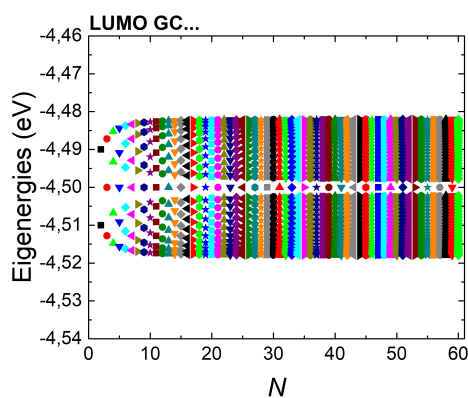
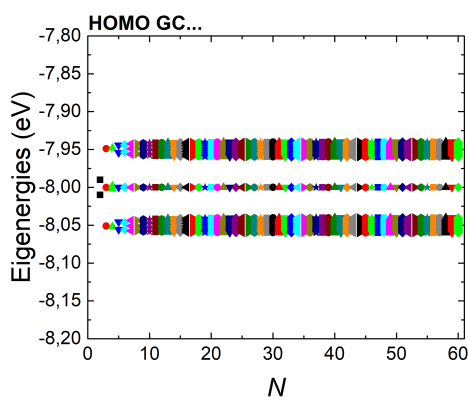
όπου το  $n = 1, 1.5, 2, 2.5, 3...$

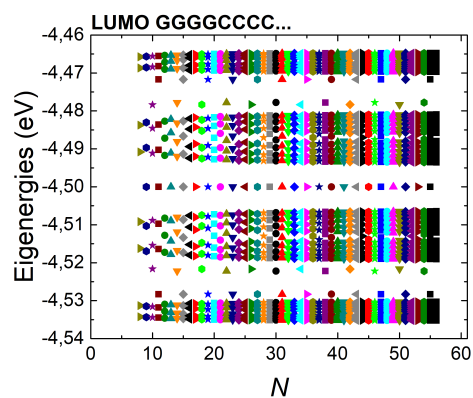
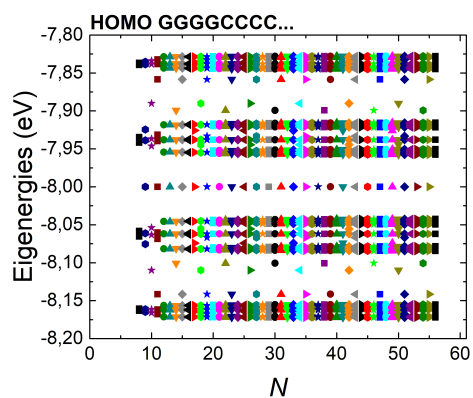
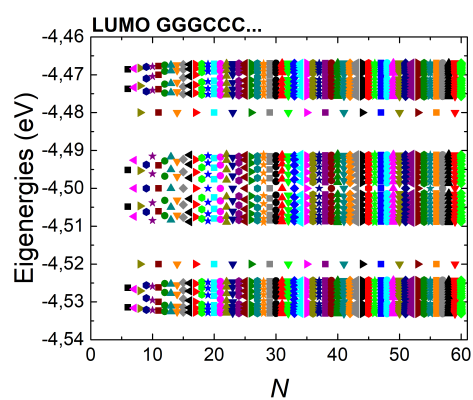
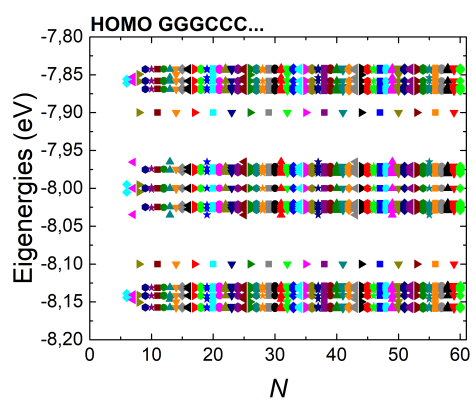
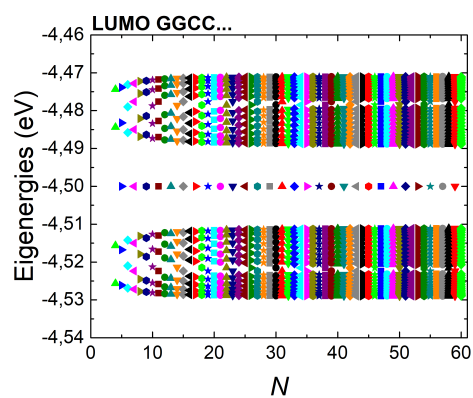
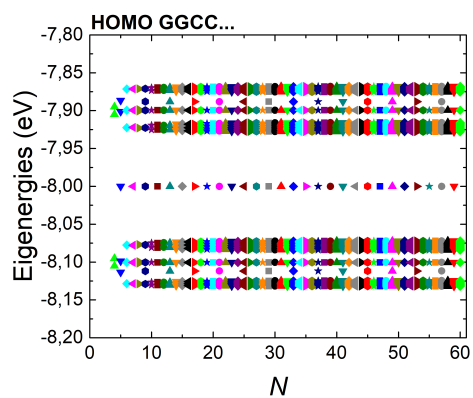
Τέλος, εμφάνιση προεξεχουσών ιδιοενεργειών έχουμε και στο πολυμερές τύπου η', το οποίο έχει περίοδο ίση με 10 ταυτόσημα μονομερή. Το χαρακτηριστικό αυτό στο πολυμερές τύπου η' εμφανίζεται για  $N$  ίσο με ακέραιο ή ημιακέραιο πολλαπλάσιο της περιόδου συν τρία ή τέσσερα ακόμα μονομερή :

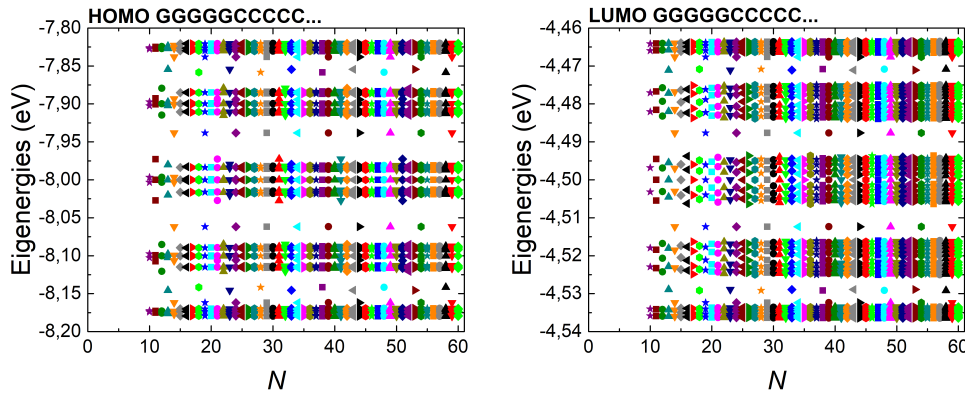
$$N = nT + 3 \quad \text{ή} \quad N = nT + 4$$

όπου το  $n = 1, 1.5, 2, 2.5, 3...$

Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι με την αύξηση της αλληλουχίας του πολυμερούς παρατηρείται εμφάνιση προεξεχουσών ιδιοενεργειών, η οποία με τη σειρά της επεκτείνεται από τον έναν τύπου πολυμερούς στο άλλο, αφορά τις HOMO αλλά και τις LUMO περιοχές και εμφανίζεται στα ίδια  $N$ , για κάθε τύπο πολυμερούς.







**Σχήμα 3.1** Τα ιδιοφάσματα των πολυμερών τύπου β', ε', στ', ζ' και η' για την HOMO (αριστερά) και LUMO (δεξιά) περιοχή.

### 3.3 Πυκνότητα καταστάσεων

Η πυκνότητα καταστάσεων (DOS : **D**ensity **O**f **S**tates) ορίζεται ως ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων ενός φυσικού συστήματος στην ενεργειακή περιοχή ( $E, E + dE$ ). Έχοντας βρει τα ιδιοφάσματα των υπό μελέτη πολυμερών μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα καταστάσεων, η οποία εν γένει δίνεται από την σχέση :

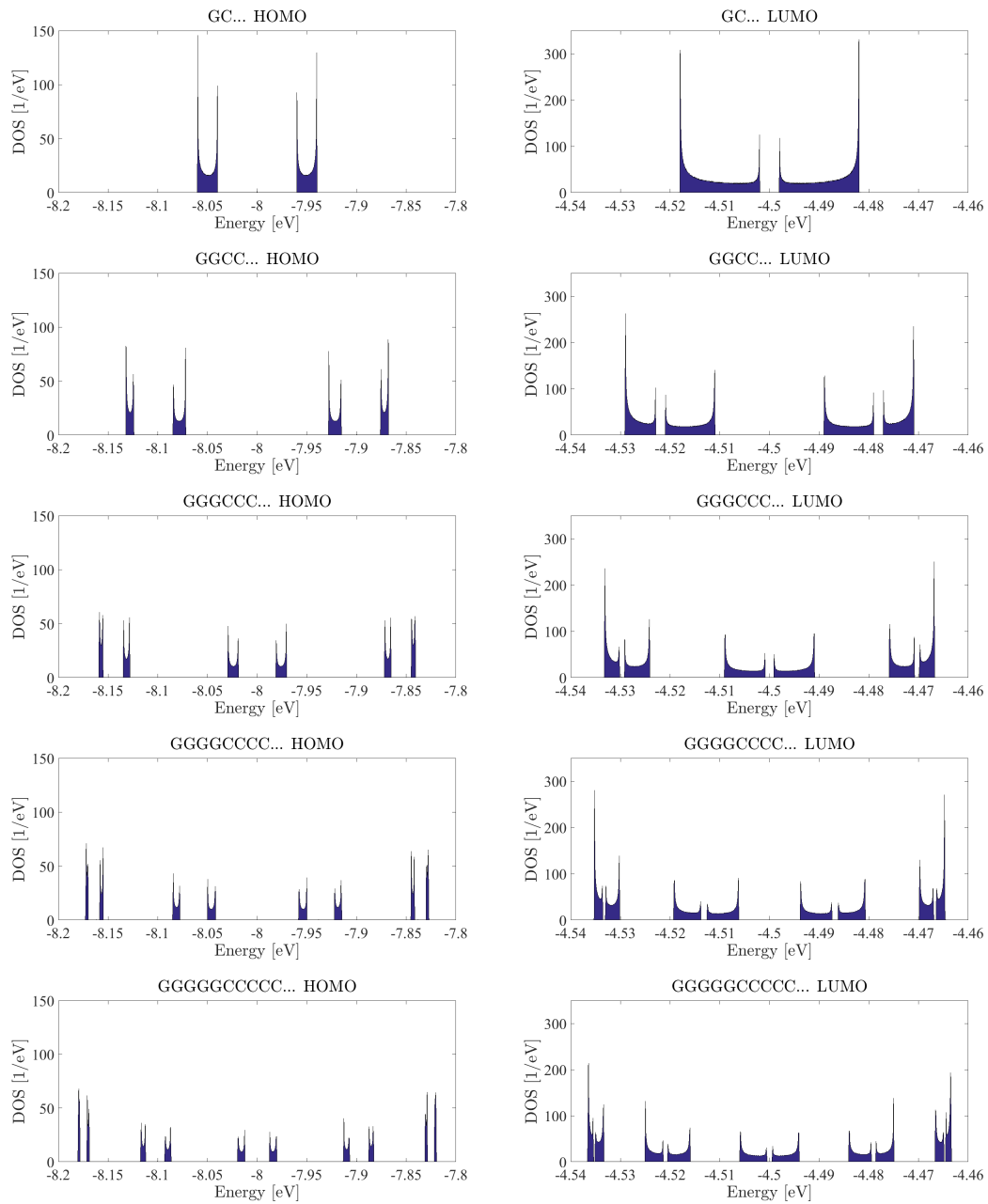
$$g(E) = \sum_k^N \delta(E - E_k) \quad (3.13)$$

όπου  $k = 1, 2, \dots, N$ .

Το μέγεθος αυτό θα μελετηθεί μέσω των διαγραμμάτων της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας. Τα διαγράμματα αυτά για μικρό αριθμό μονομερών  $N$  αποτελούνται από ενεργειακές στάθμες, ενώ αυξάνοντας το  $N$  οι ενεργειακές στάθμες εκφυλίζονται σε ένα σύνολο υποζωνών. Παρακάτω παρουσιάζουμε τα διαγράμματα της DOS συναρτήσει της ενέργειας για μεγάλο αριθμό μονομερών ( $N = 10.000$ ) ώστε οι καμπύλες που προκύπτουν να είναι ομαλές (σχήμα 3.2).

Παρατηρώντας τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων βαίνουμε στα ίδια συμπεράσματα με αυτά που αναφέρθηκαν για τα ιδιοφάσματα. Δηλαδή, οι ενέργειες είναι συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια των μονομερών που απαρτίζουν το πολυμερές, καθώς επίσης με την αύξηση της αλληλουχίας του πολυμερούς οι υποζώνες που απαρτίζουν το διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων πληθαίνουν.

Συγκεκριμένα, ο αριθμός των υποζωνών που εμφανίζονται σε κάθε διάγραμμα της DOS είναι ίσος με το πλήθος των στοιχείων της μονάδας επαναλήψεως  $T$ . Οι υποζώνες διαχωρίζονται από μικρά ενεργειακά χάσματα, όπου με τη αύξηση της αλληλουχίας του πολυμερούς ελαττώνονται. Ακόμη, στα όρια των υποζωνών εμφανίζονται ασυνέχειες Van Hove.



**Σχήμα 3.2** Πυκνότητες καταστάσεων για την HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη) περιοχή συναρτήσε της ενέργειας για τα πολυμερή τύπου β', ε', στ', ζ', η', για αριθμό μονομερών  $N = 10.000$ .

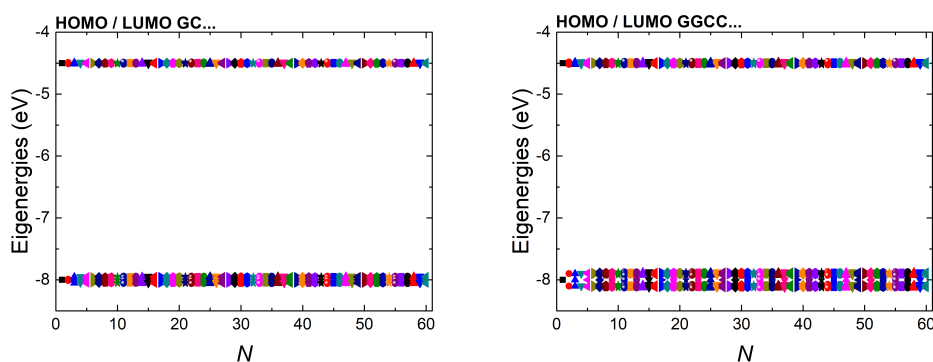


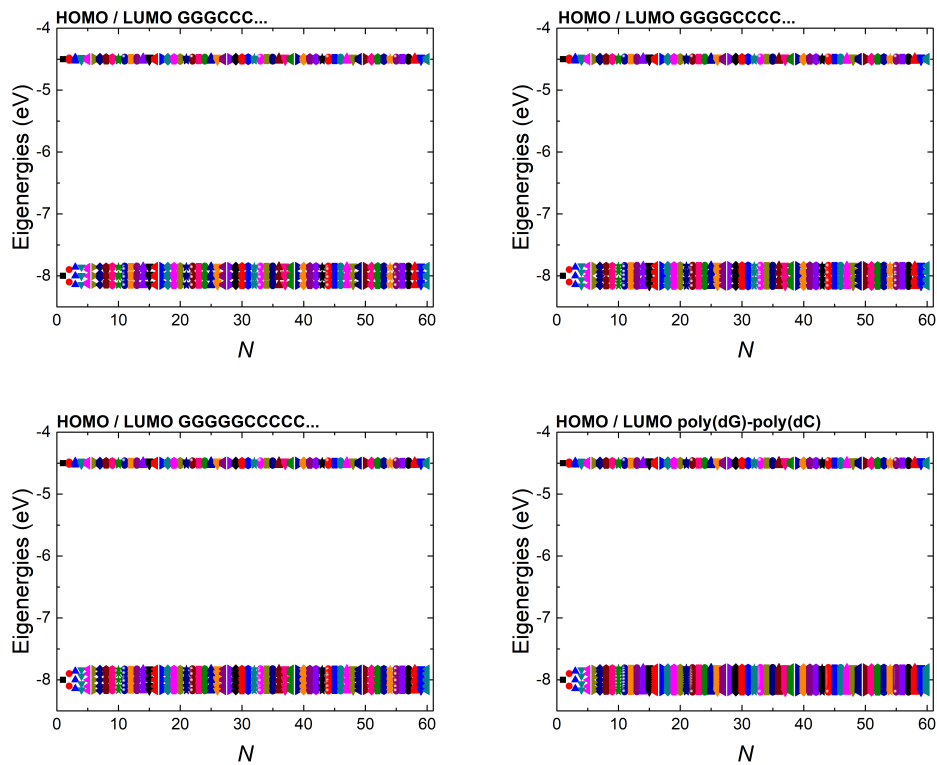
### 3.4 Ενεργειακό χάσμα

Το ενεργειακό χάσμα ενός μονομερούς ορίζεται ως η διαφορά των ενεργειών LUMO και HOMO του μονομερούς. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζουμε τα διαγράμματα των ιδιοενεργειών της HOMO και LUMO περιοχής συναρτήσει του μεγέθους του πολυμερούς τόσο για τα υπό μελέτη πολυμερή, όσο και για το πολυμερές τύπου α' και συγκεκριμένα για το poly(dG) - poly(dC). Από τα διαγράμματα αυτά φαίνεται η διαφορά της ανώτερης στάθμης της HOMO περιοχής από τη κατώτερη στάθμη της LUMO περιοχής, η οποία αποτελεί το ενεργειακό χάσμα.

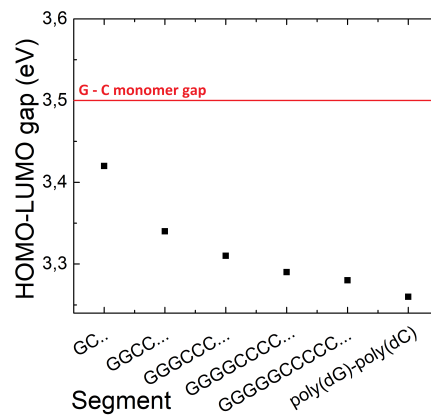
Στο όριο μεγάλου  $N$  σύμφωνα με τα διαγράμματα (3.3) εκτιμούμε ότι το ενεργειακό χάσμα του πολυμερούς τύπου β' είναι  $\approx 3.42$  eV, του τύπου ε'  $\approx 3.34$  eV, του τύπου στ'  $\approx 3.31$  eV, του τύπου ζ'  $\approx 3.29$  eV, του τύπου η'  $\approx 3.28$  eV και του τύπου α'  $\approx 3.26$  eV. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι στο όριο μεγάλου  $N$  το ενεργειακό χάσμα του poly(dG) - poly(dC), δηλαδή του τύπου α', είναι μικρότερο από τα χάσματα των υπό μελέτη πολυμερών. Ωστόσο, στο όριο μεγάλου  $N$  ξεκινώντας από το πολυμερές τύπου β' και αυξάνοντας την αλληλουχία του πολυμερούς το ενεργειακό χάσμα ολοένα και ελαττώνεται και μάλιστα τείνει σε αυτό του τύπου α'.

Το παραπάνω συμπέρασμα διαπιστώνεται και από το διάγραμμα (3.4), το οποίο παρουσιάζει τα ενεργειακά χάσματα όλων των υπό μελέτη πολυμερών καθώς και του πολυμερούς τύπου α' στο όριο μεγάλου  $N$ .





Σχήμα 3.3 Οι ιδιοενέργειες της HOMO και LUMO περιοχής συναρτήσει του μεγέθους των πολυμερών για τα τύπου β', ε', στ', ζ', η' και α'.



Σχήμα 3.4 Τα ενεργειακά χάσματα των πολυμερών τύπου β', ε', στ', ζ', η'. Επίσης φαίνεται το ενεργειακό χάσμα του μονομερούς G-C.

# Κεφάλαιο 4

## Πιθανότητες

### 4.1 Μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων

Η μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (οπής για την HOMO περιοχή ή ηλεκτρονίου για την LUMO περιοχή) στο ζεύγος βάσεων  $j$ ,  $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$ , όπως έχει αναφερθεί ήδη στην ενότητα (2.4.1), προσδιορίζεται από τη σχέση :

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

όπου οι συντελεστές  $C_k$  καθορίζονται από τις αρχικές συνθήκες.

Στη παρούσα εργασία θεωρούμε ότι ο φορέας τοποθετείται αρχικά στο πρώτο μονομερές, δηλαδή η αρχική συνθήκη είναι  $|A_1(0)|^2 = 1$  και  $|A_j(0)|^2 = 0$  για  $j = 2, 3, \dots, N$ . Επομένως, προσδιορίζοντας τους συντελεστές  $C_k$  μέσω της (2.30) καταλήγουμε ότι η μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο ζεύγος βάσεων  $j$  είναι :

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

Έτσι, μέσω της πιθανότητας εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο ζεύγος βάσεων  $j$  μπορεί να διαπιστωθεί αν το κάθε υπό μελέτη πολυμερές χαρακτηρίζεται από παλινδρομικότητα των πιθανοτήτων κατάληψης. Η ιδιότητα αυτή εμφανίζεται όταν η πιθανότητα κατάληψης της  $k$ -οστής ιδιοκατάστασης του  $j$ -οστού μονομερούς ενός πολυμερούς είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης της ίδιας ιδιοκατάστασης του  $(N - j + 1)$ -οστού μονομερούς, δηλαδή  $|v_{j,k}|^2 = |v_{N-j+1,k}|^2$ .

## 4.2 Αριθμητικά αποτελέσματα

Τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για την μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο ζεύγος βάσεων  $j$  παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Τα διαγράμματα αυτά δείχνουν τις μέσες (χρονικά) πιθανότητες των υπό μελέτη πολυμερών για μέγεθος του κάθε πολυμερούς ίσο με  $N = T + \tau$ , όπου  $T$  η περίοδος του κάθε πολυμερούς ή διαφορετικά η μονάδα επανάληψης και για τα τύπου  $\beta' \tau = 0, 1$ , για τα τύπου  $\epsilon' \tau = 0, 1, 2, 3$ , για τα τύπου  $\sigma\tau' \tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ , για τα τύπου  $\zeta' \tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  και για τα τύπου  $\eta' \tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ .

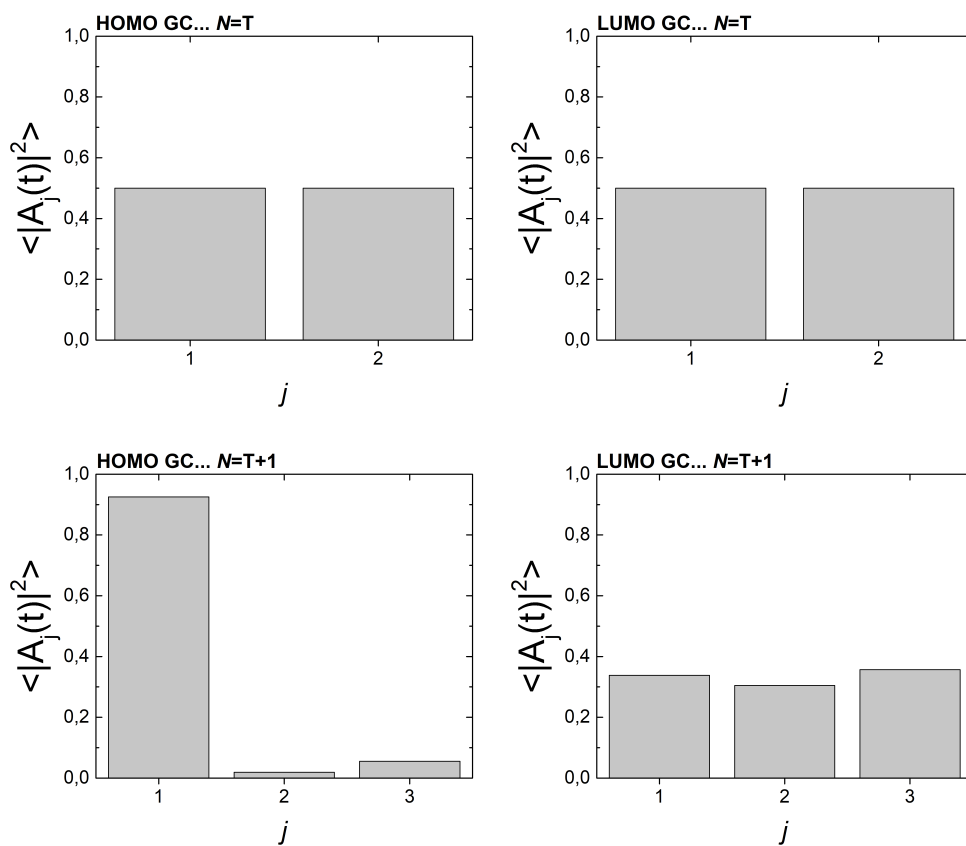
Οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εξαρτώνται άμεσα από τον αριθμό των μονομερών από τα οποία απαρτίζεται το πολυμερές, καθώς και από τα ολοκληρώματα μεταπήδησης μεταξύ των μονομερών του πολυμερούς. Όλα τα υπό μελέτη πολυμερή με μέγεθος ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επανάληψης χαρακτηρίζονται από παλινδρομικότητα και για την περιοχή HOMO αλλά και για την LUMO. Δηλαδή η παλινδρομικότητα εμφανίζεται στα τύπου  $\beta'$  για  $N = 2$ , στα τύπου  $\epsilon'$  για  $N = 4$ , στα τύπου  $\sigma\tau'$  για  $N = 6$ , στα τύπου  $\zeta'$  για  $N = 8$  και στα τύπου  $\eta'$  για  $N = 10$ . Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παλινδρομικότητα που διέπει τους πίνακες της Χαμιλτονιανής των υπό μελέτη πολυμερών (3.6), (3.9), (3.10), (3.11) και (3.12) για  $N = T$ .

Αντίθετα, όταν το μέγεθος του πολυμερούς είναι ίσο με τη μονάδα επανάληψης του συν κάποια ακόμα μονομερή, η παλινδρομικότητα χάνεται.

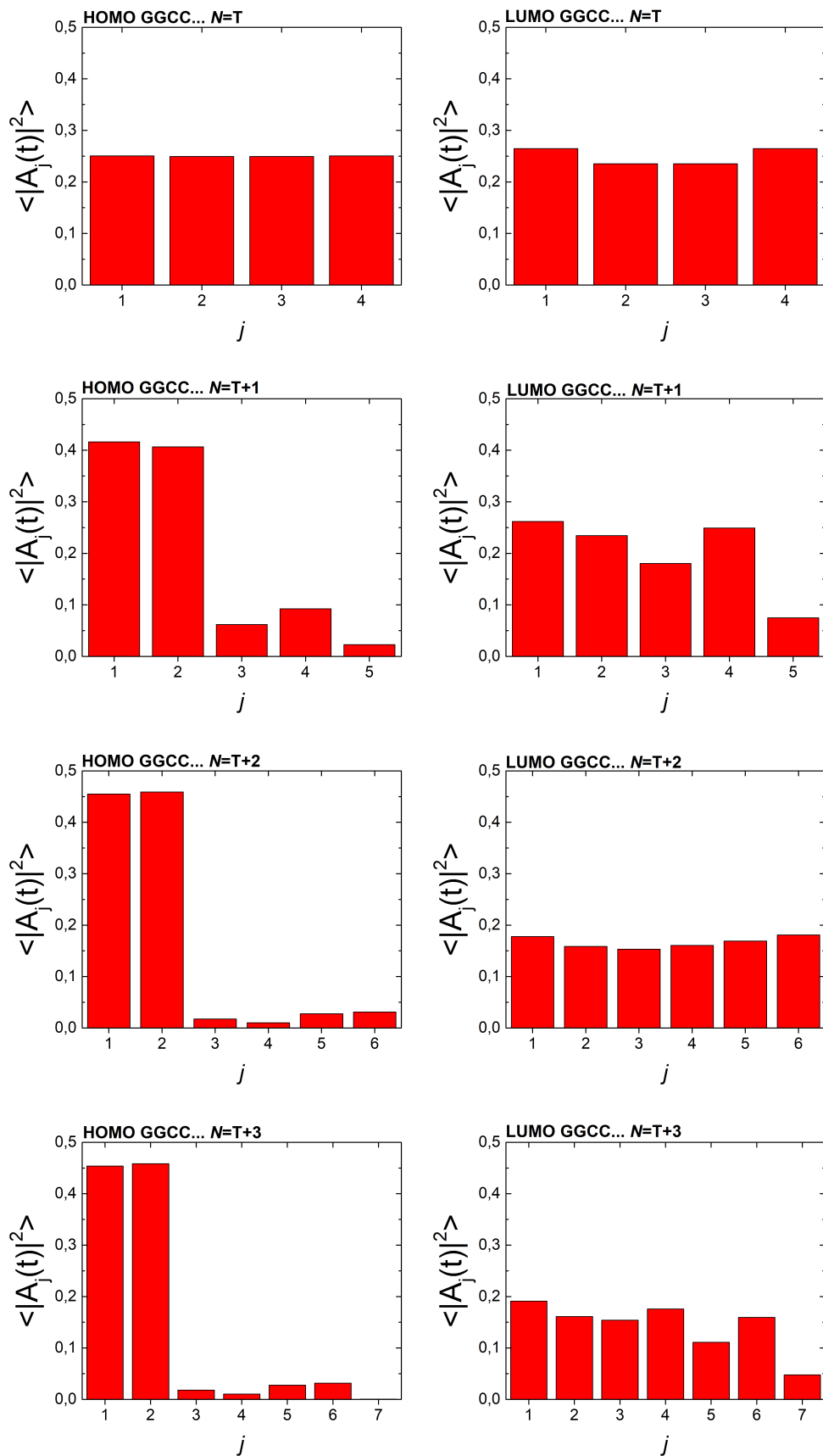
Όσο αφορά την περιοχή HOMO, όλα τα υπό μελέτη πολυμερή με μέγεθος ίσο με τη μονάδα επανάληψης συν κάποια ακόμα μονομερή εμφανίζουν αυξημένη πιθανότητα εύρεσης του φορέα στα  $T/2$  αρχικά μονομερή. Ειδικότερα, στα πολυμερή τύπου  $\beta'$  για μέγεθος ίσο με τη περίοδο συν ένα ακόμα μονομερές εμφανίζεται αυξημένη πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο πρώτο ζεύγος βάσεων, στα τύπου  $\epsilon'$  για μέγεθος ίσο με τη περίοδο συν ένα, δύο και τρία ακόμα μονομερή εμφανίζεται αυξημένη πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο πρώτο και δεύτερο ζεύγος βάσεων, στα τύπου  $\sigma\tau'$  για μέγεθος ίσο με τη περίοδο συν ένα, δύο, τρία, τέσσερα και πέντε ακόμα μονομερή εμφανίζεται αυξημένη πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο πρώτο, δεύτερο και τρίτο ζεύγος βάσεων, στα τύπου  $\zeta'$  για μέγεθος ίσο με τη περίοδο συν ένα, δύο, τρία, τέσσερα, πέντε, έξι και επτά ακόμα μονομερή εμφανίζεται αυξημένη πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο πρώτο, δεύτερο, τρίτο και τέταρτο ζεύγος βάσεων, στα τύπου  $\eta'$  για μέγεθος ίσο με τη περίοδο συν ένα, δύο, τρία, τέσσερα, πέντε, έξι, επτά, οχτώ και εννιά ακόμα μονομερή εμφανίζεται αυξημένη πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο πρώτο, δεύτερο, τρίτο, τέταρτο και πέμπτο ζεύγος βάσεων. Αυτή η ιδιότητα εξηγείται λόγω των μεγεθών των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης, καθώς το  $t_H^{bp}(GG)$  είναι αρκετά μεγαλύτερο από το  $t_H^{bp}(CG)$  και από το  $t_H^{bp}(GC)$ , δηλαδή  $t_H^{bp}(GG) > t_H^{bp}(CG) > t_H^{bp}(GC)$ , δείτε τον Πίνακα (2.2).

Αντίθετα, στην περιοχή LUMO για πολυμερή με μέγεθος ίσο με τη μονάδα επανάληψης συν κάποια ακόμα μονομερή δεν εμφανίζεται αυξημένη πιθανότητα εύρεσης του φορέα στα αρχικά μονομερή, αφού η παράμετρος  $t_L^{bp}(GG)$  είναι ελάχιστα μεγαλύτερη από την  $t_L^{bp}(CG)$  και από την  $t_L^{bp}(GC)$ . Στη περιοχή LUMO για μέγεθος του πολυμερούς

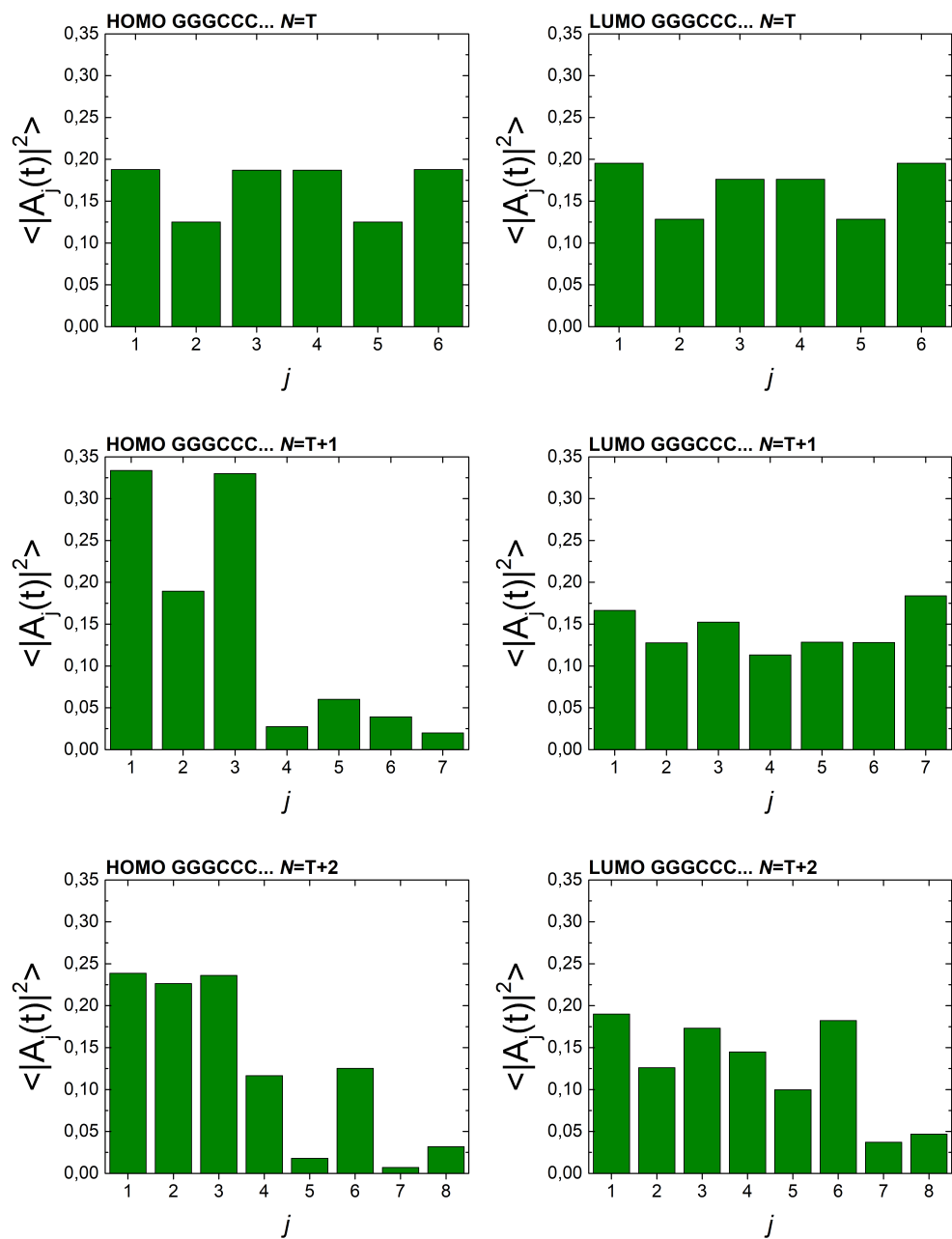
ίσο με τη μισή μονάδα επανάληψης εμφανίζεται μια σχεδόν παλινδρομική συμπεριφορά.

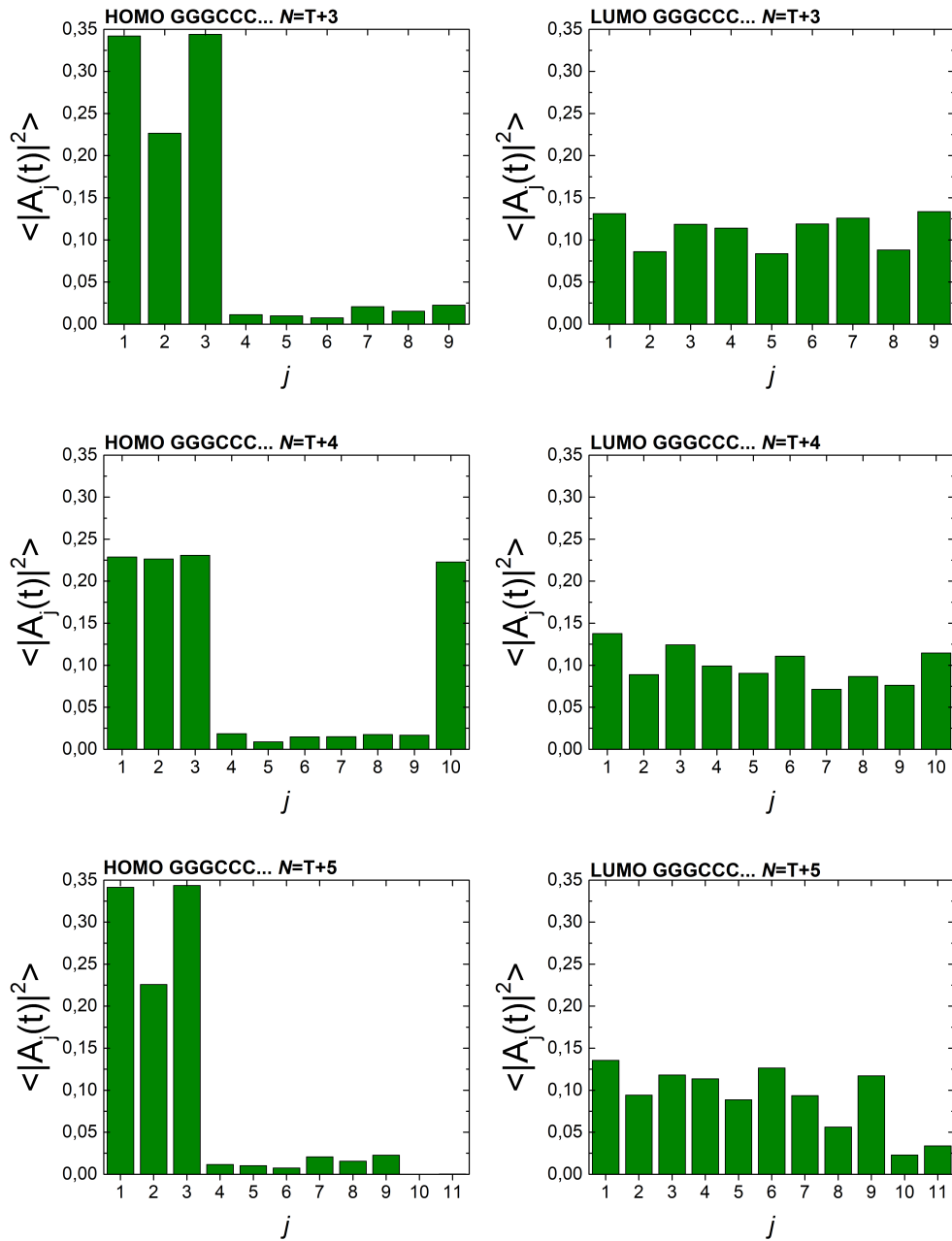


**Σχήμα 4.1** Μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων  $j$  για το πολυμερές τύπου  $\beta'$ .



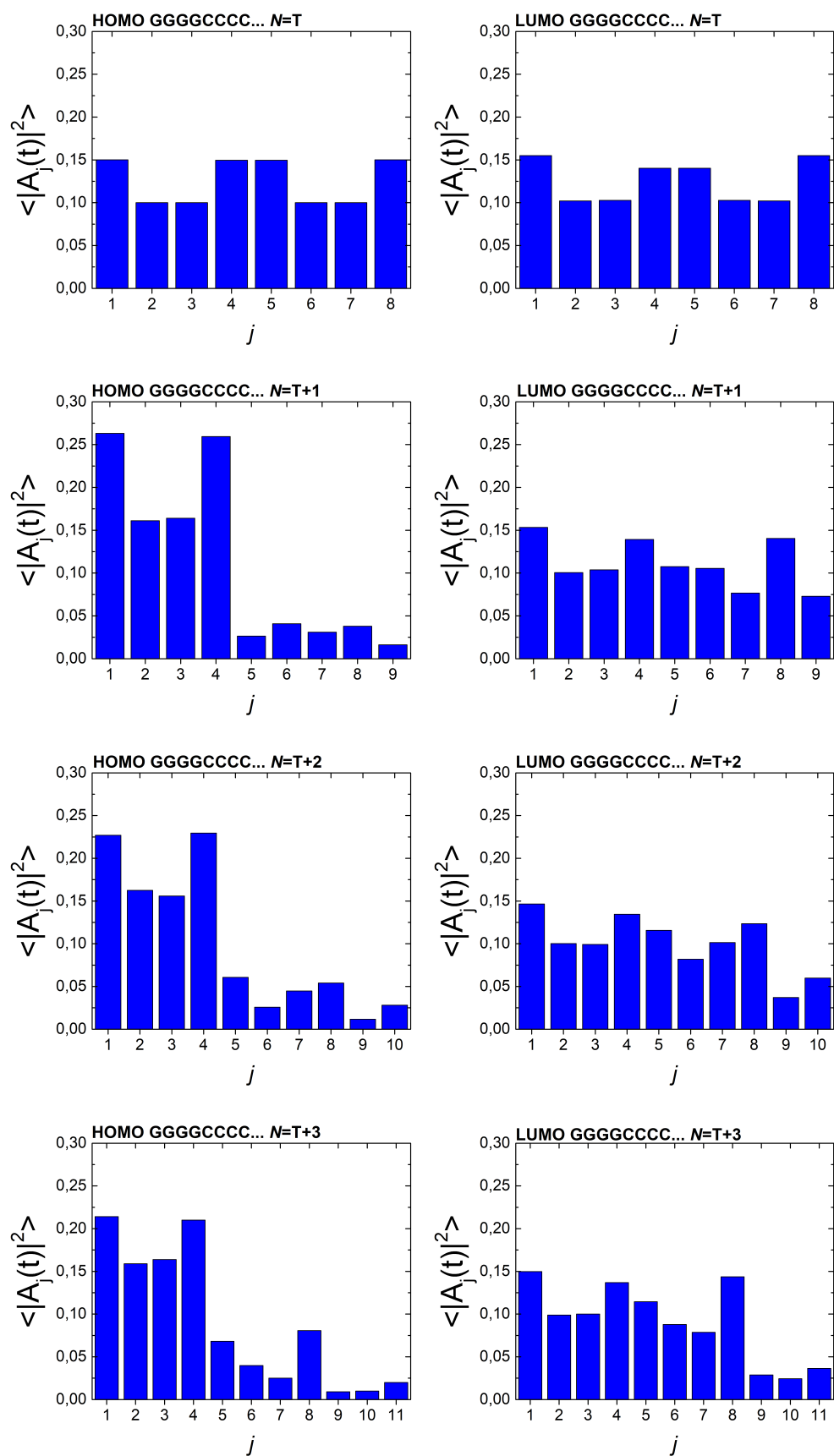
Σχήμα 4.2 Μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων  $j$  για το πολυμερές τύπου  $\epsilon'$ .

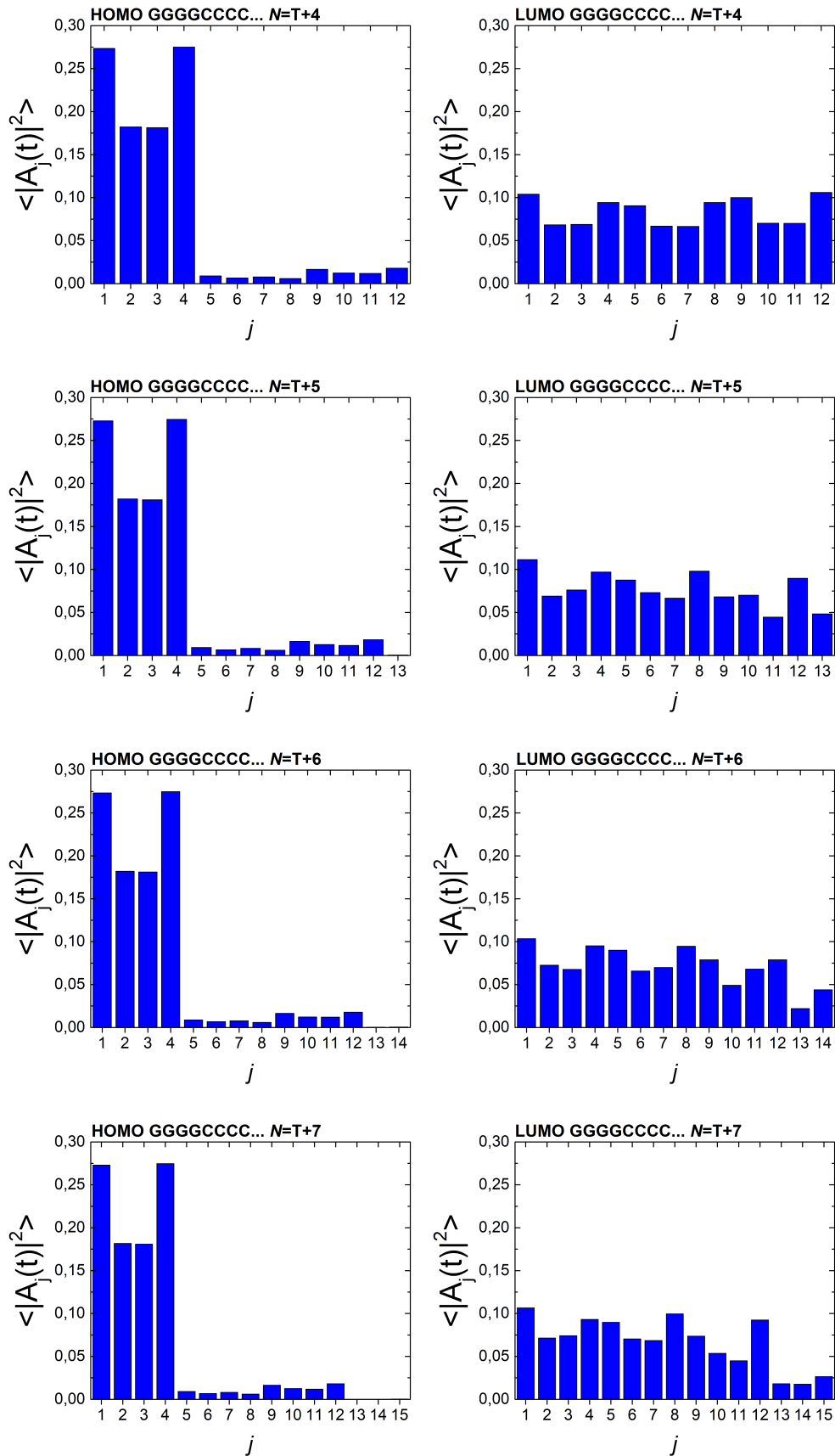




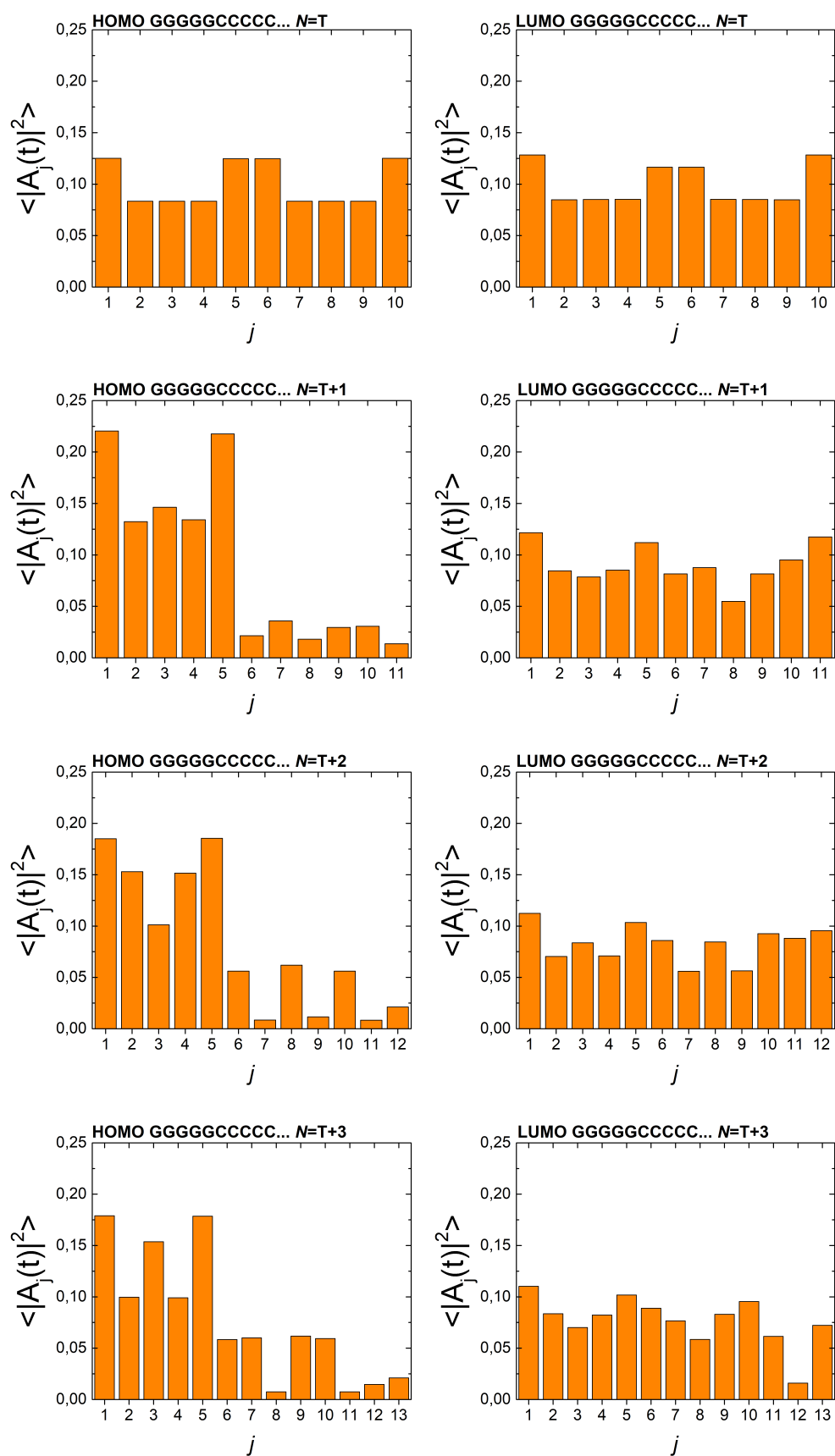
Σχήμα 4.3 Μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων  $j$  για το πολυμερές τύπου  $\sigma'$ .

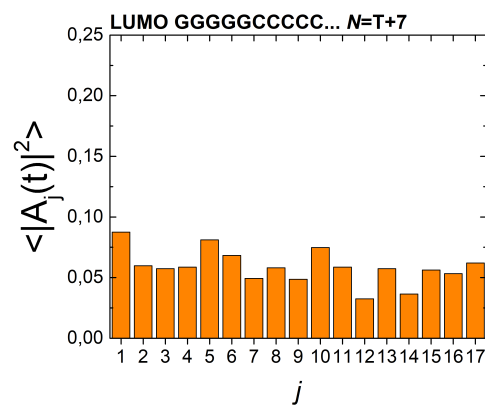
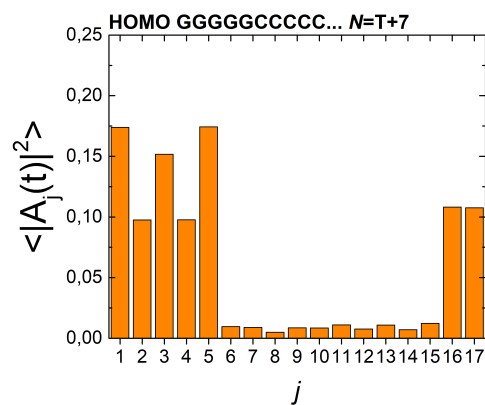
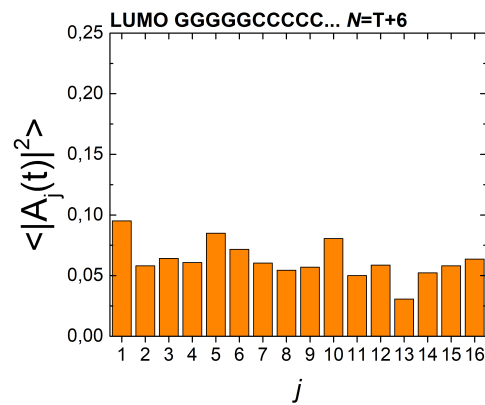
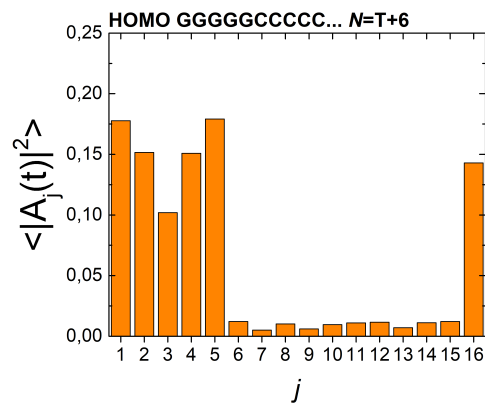
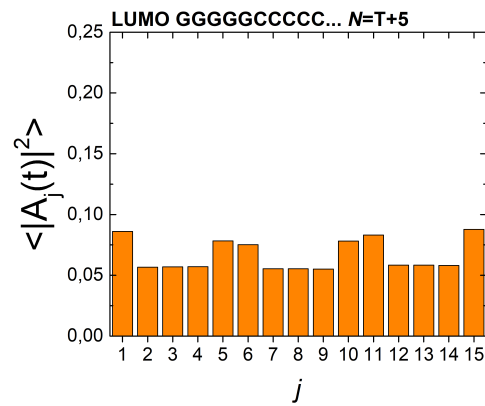
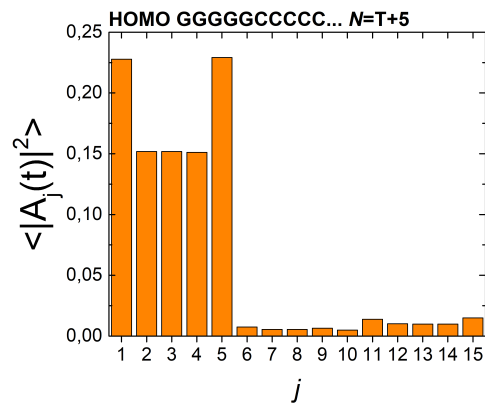
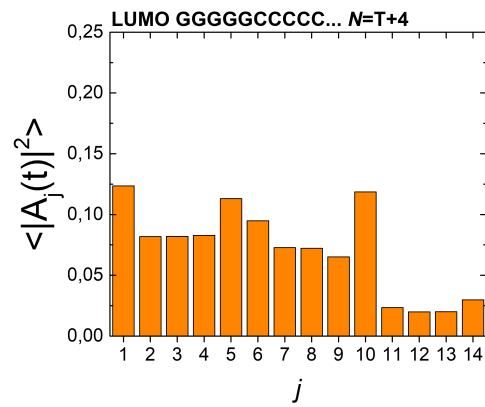
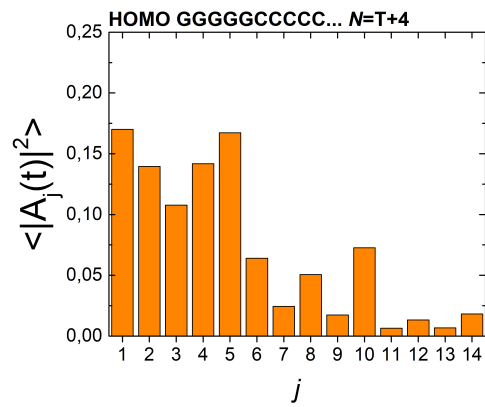


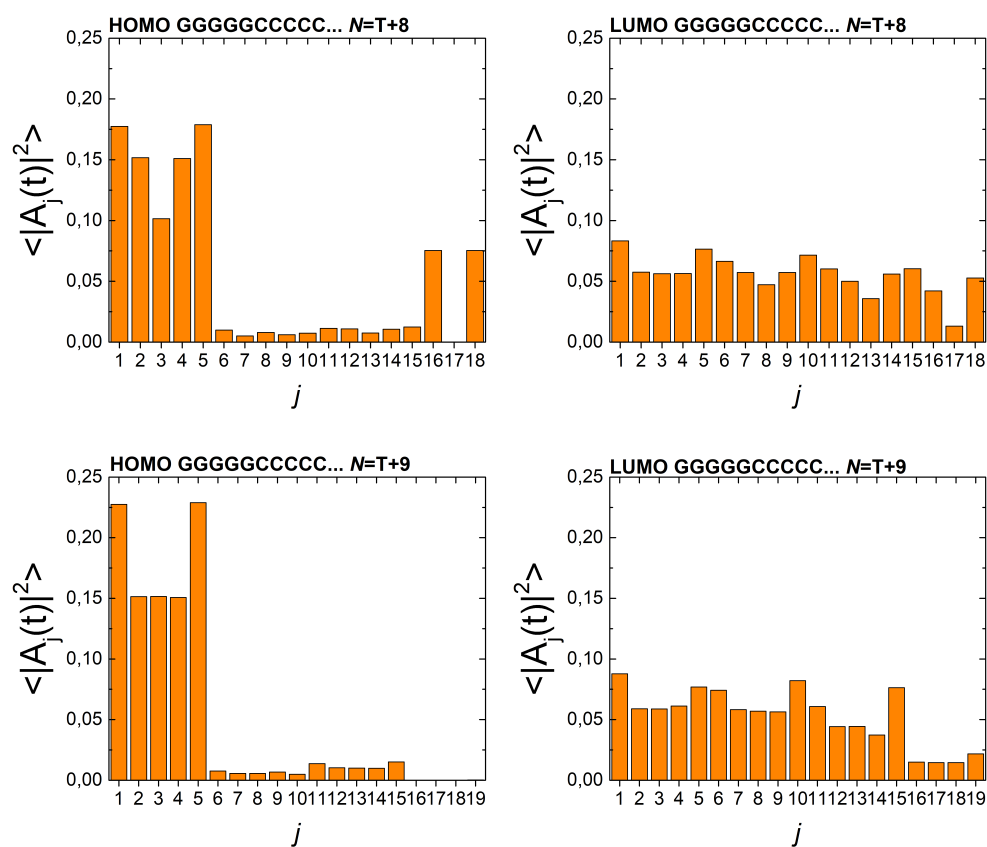




Σχήμα 4.4 Μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων  $j$  για το πολυμερές τύπου ζ'.

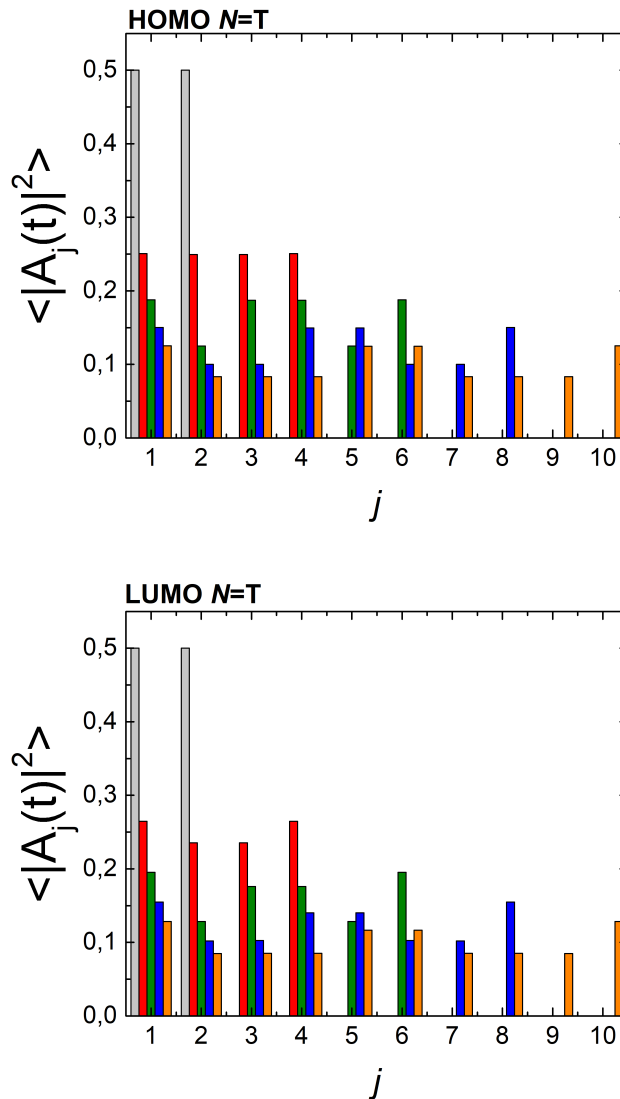






Σχήμα 4.5 Μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων  $j$  για το πολυμερές τύπου  $\eta'$ .

Οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο ζεύγος βάσεων  $j$  των υπό μελέτη πολυμερών για μέγεθος του καθενός ίσο με την περίοδο του ( $N = T$ ) φαίνεται στην εικόνα (4.6). Παρατηρούμε τόσο για την περιοχή HOMO όσο και για την LUMO ότι με την αύξηση της αλληλουχίας του πολυμερούς η παλινδρομικότητα διατηρείται.



**Σχήμα 4.6** Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο ζεύγος βάσεων  $j$  για την περιοχή HOMO (πάνω) και LUMO (κάτω) για τα πολυμερή τύπου  $\beta'$  (γκρι),  $\epsilon'$  (κόκκινο),  $\sigma\tau'$  (πράσινο),  $\zeta'$  (μπλε) και  $\eta'$  (πορτοκαλί) για  $N = T$ .

# Κεφάλαιο 5

## Συχνότητες

### 5.1 Μεγέθη για το συχνοτικό περιεχόμενο

Η πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στο  $j$ -οστό ζεύγος βάσεων ενός τμήματος B-DNA,  $|A_j(t)|^2$ , συναρτήσει των συχνοτήτων μεταβίβασης του φορέα [17] είναι:

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

Σε αυτήν την πιθανότητα αντιστοιχεί ένα μονόπλευρο φάσμα Fourier, το οποίο καθορίζεται από τα πλάτη Fourier. Αυτά τα πλάτη εκφράζουν το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβίβασης του φορέα και δίνονται από τη σχέση :

$$|\mathcal{F}_j(f)| = \sum_{k=1}^N \mathbb{C}_k^2 v_{jk}^2 \delta(f) + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N |\mathbb{C}_k \mathbb{C}_{k'} v_{jk} v_{jk'}| \delta(f - f_{kk'}) \quad (5.1)$$

Επομένως, μέσω των φασμάτων Fourier μπορούμε να βρούμε το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβίβασης μίας οπής ή ενός ηλεκτρονίου. Επιπλέον, μπορούμε να διαπιστώσουμε αν το κάθε υπό μελέτη πολυμερές χαρακτηρίζεται από παλινδρομικότητα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ιδιότητα αυτή εμφανίζεται όταν η πιθανότητα κατάληψης της  $k$ -οστής ιδιοκατάστασης του  $j$ -οστού μονομερούς ενός πολυμερούς είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης της ίδιας ιδιοκατάστασης του  $(N - j + 1)$ -οστού μονομερούς, δηλαδή  $|v_{j,k}|^2 = |v_{N-j+1,k}|^2$ . Οπότε, από την (5.1) συμπεραίνουμε ότι η παλινδρομικότητα στα φάσματα Fourier εμφανίζεται όταν  $|\mathcal{F}_j(f)|^2 = |\mathcal{F}_{N-j+1}(f)|^2$ .

Επιπλέον, υπάρχουν δύο ακόμη μεγέθη που εκφράζουν το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβίβασης του φορέα, η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Weighted Mean Frequency, WMF) και η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF).

Καθώς το  $2|\mathbb{C}_k\mathbb{C}_{k'}v_{jk}v_{jk'}|$  είναι το πλάτος Fourier της συχνότητας  $f_{kk'}$ , ορίζουμε την Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα της θέσης  $j$  ως :

$$f_{\text{WM}}^j = \frac{\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N |\mathbb{C}_k v_{jk} \mathbb{C}_{k'} v_{jk'}| f_{kk'}}{\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k' < k}}^N |\mathbb{C}_k v_{jk} \mathbb{C}_{k'} v_{jk'}|}.$$

Προφανώς, η WMF εκφράζει τη μέση συχνότητα ταλαντώσεως του φορέα στη θέση  $j$ .

Τέλος, δεδομένου ότι η  $f_{\text{WM}}^j$  αποτελεί τη Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα της θέσης  $j$  και η  $\langle |A_j(t)^2| \rangle$  είναι η μέση πιθανότητα να βρεθεί ένας επιπλέον φορέας στη θέση  $j$ , προκειμένου να ληφθεί ένα μέτρο της συνολικής συχνότητας ταλαντώσεως του φορέα στο πολυμερές ορίζουμε την Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα :

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

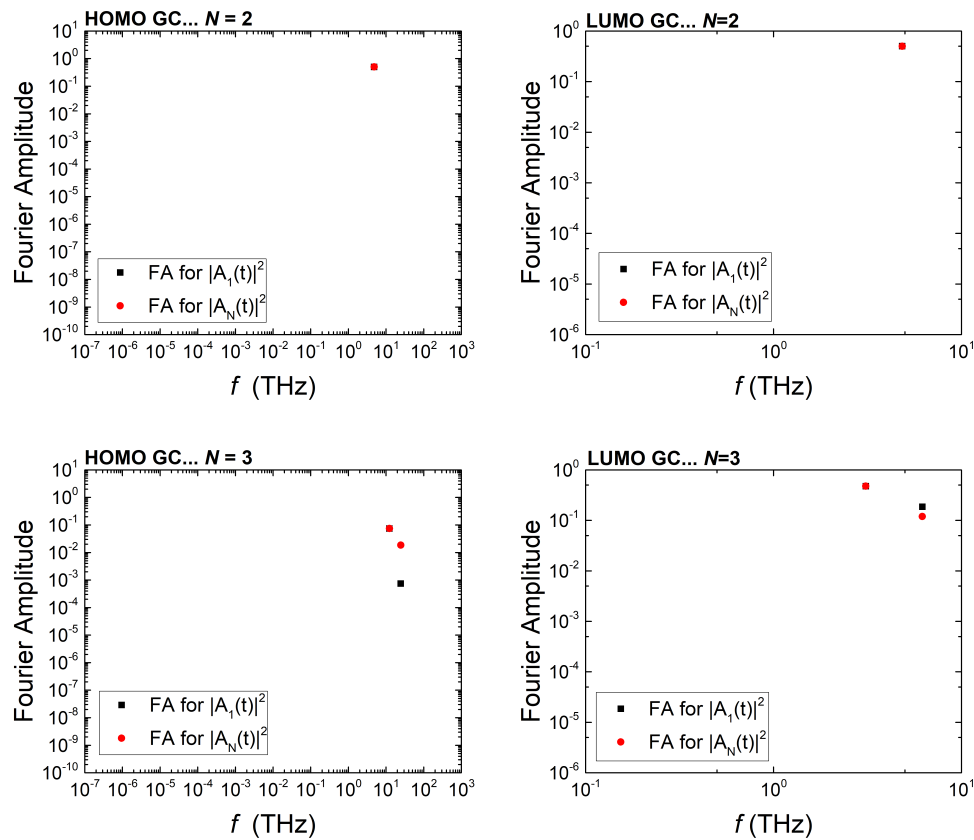
## 5.2 Αριθμητικά αποτελέσματα των φασμάτων Fourier

Παρουσιάζουμε τα φάσματα Fourier του πρώτου και τελευταίου μονομερούς για το κάθε υπό μελέτη πολυμερές, με μέγεθος ίσο με  $N = T + \tau$ , όπου  $T$  η περίοδος του κάθε πολυμερούς ή διαφορετικά η μονάδα επανάληψης του, και για τα τύπου β'  $\tau = 0, 1$ , για τα τύπου ε'  $\tau = 0, 1, 2, 3$ , για τα τύπου στ'  $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ , για τα τύπου ζ'  $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  και για τα τύπου η'  $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ . Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται και για τις δύο περιοχές, HOMO και LUMO. Επισημαίνουμε ότι σε κάθε περίπτωση τα φάσματα Fourier προέκυψαν από την σχέση (5.1).

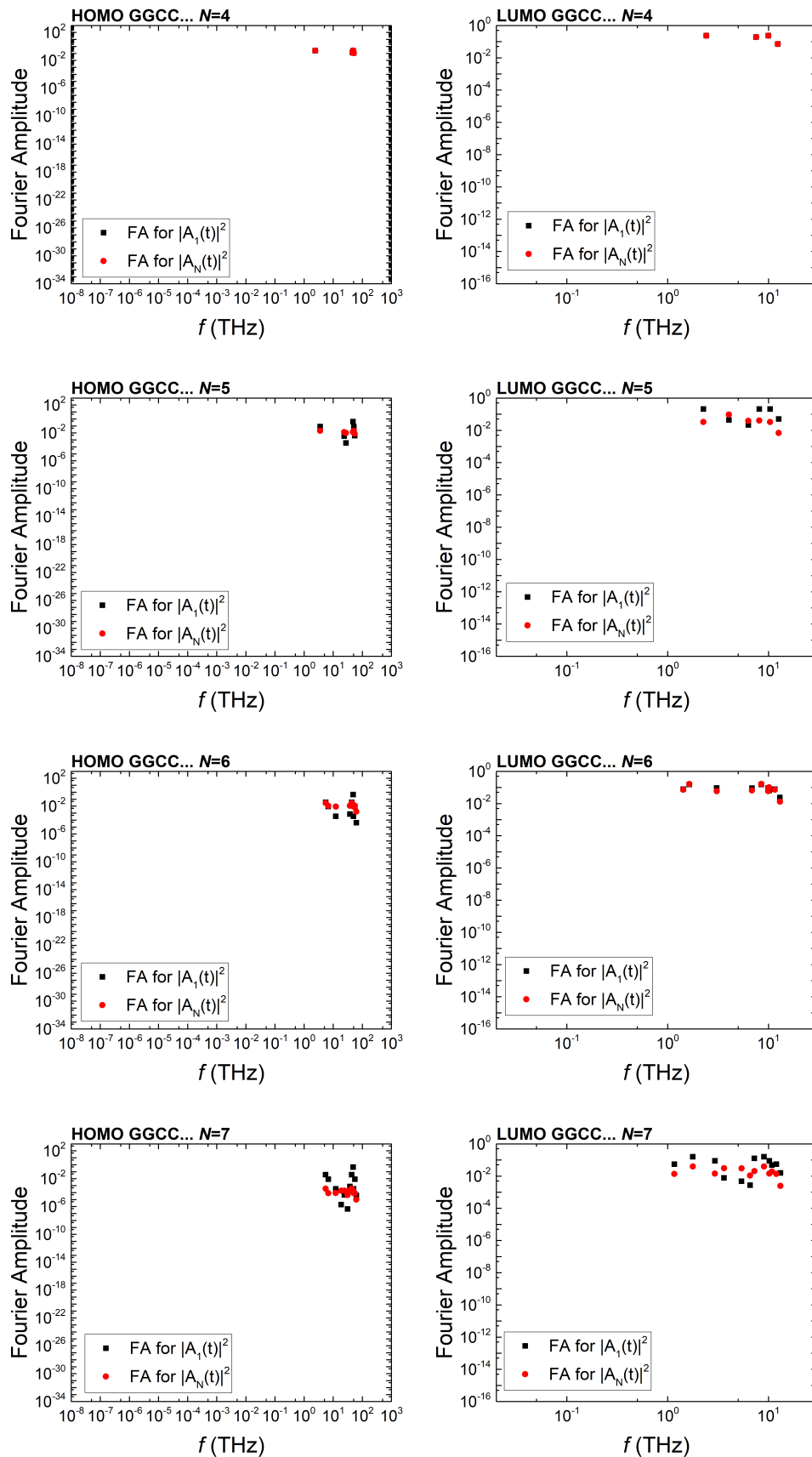
Όπως παρατηρούμε από τα διαγράμματα (5.1), (5.2), (5.3), (5.4), (5.5), σε όλα τα υπό μελέτη πολυμερή για μέγεθος ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως του καθενός, τόσο για την περιοχή HOMO όσο και για την LUMO, το φάσμα Fourier του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς ταυτίζεται. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παλινδρομικότητα που χαρακτηρίζει όλα τα υπό μελέτη πολυμερή για μέγεθος ίσο με τη περίοδο του καθενός.

Αντίθετα, όταν το μέγεθος του κάθε υπό μελέτη πολυμερούς είναι διαφορετικό από ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως, η ταύτιση των φασμάτων Fourier του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς παύει να υπάρχει. Ωστόσο, για μέγεθος του κάθε πολυμερούς ίσο με ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως, τα φάσματα Fourier του πρώτου και του τελευταίου πολυμερούς είναι πιο κοντά το ένα στο άλλο στη LUMO περιοχή από ότι στη HOMO.

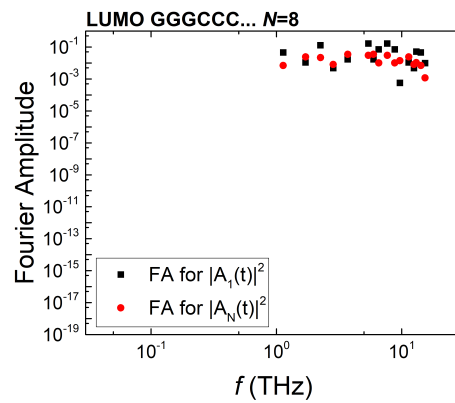
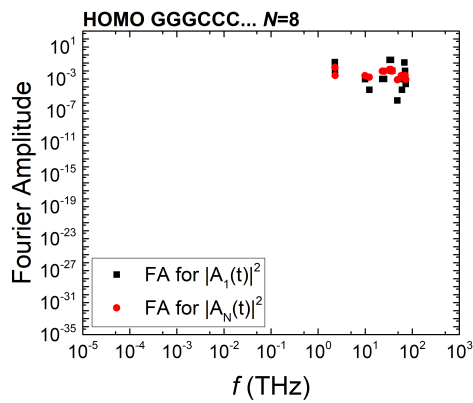
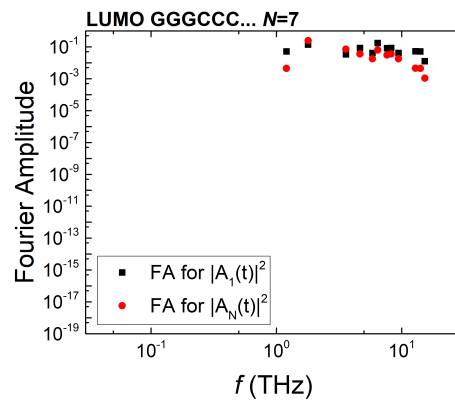
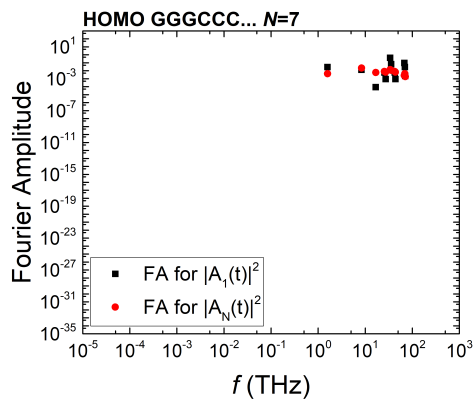
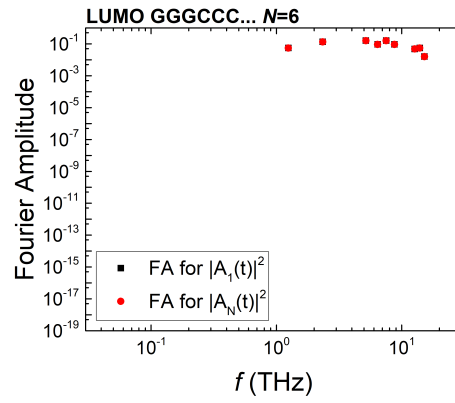
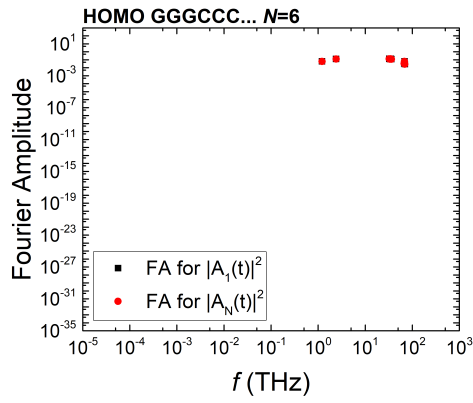


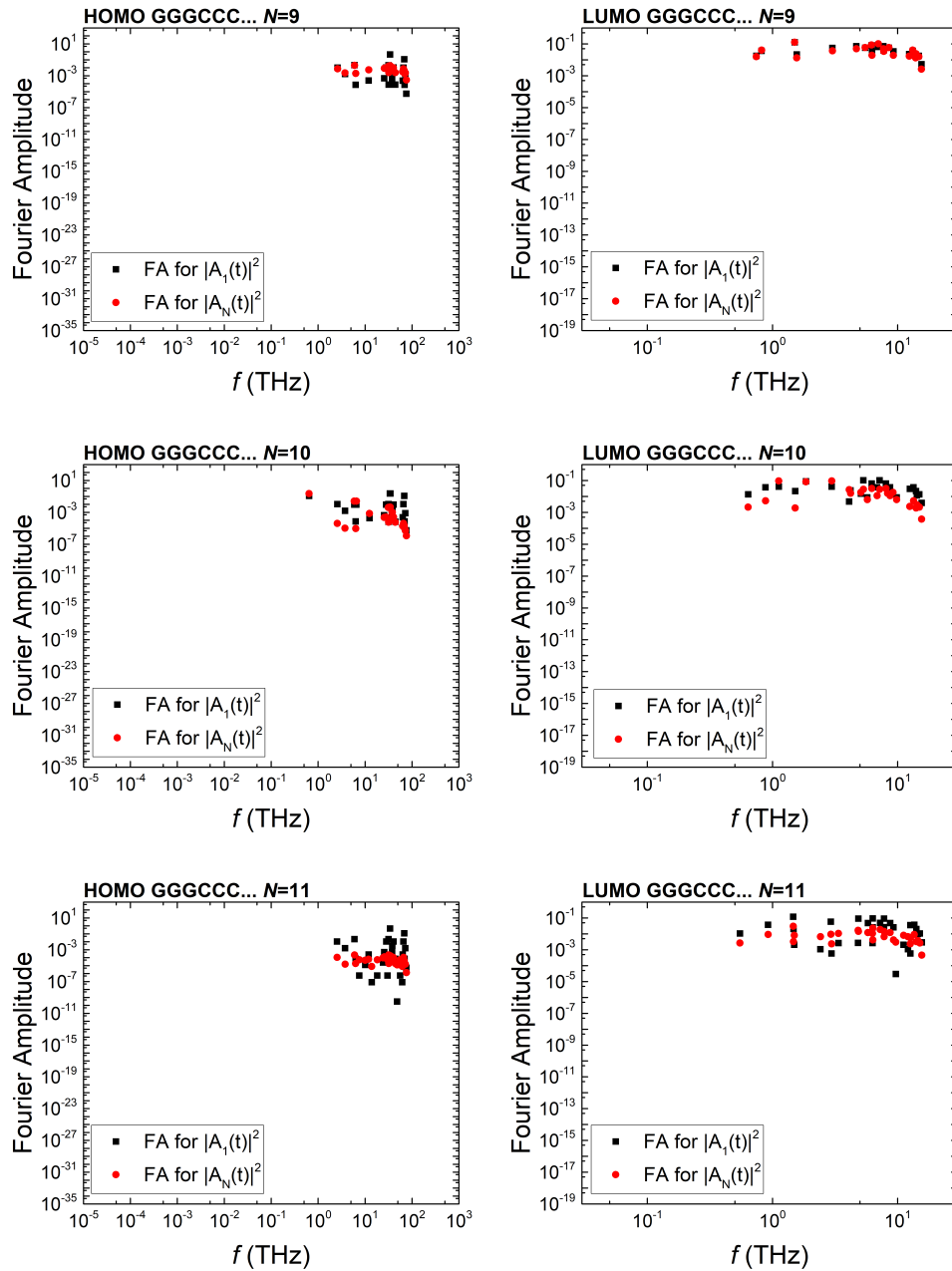


**Σχήμα 5.1** Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου  $\beta'$ .

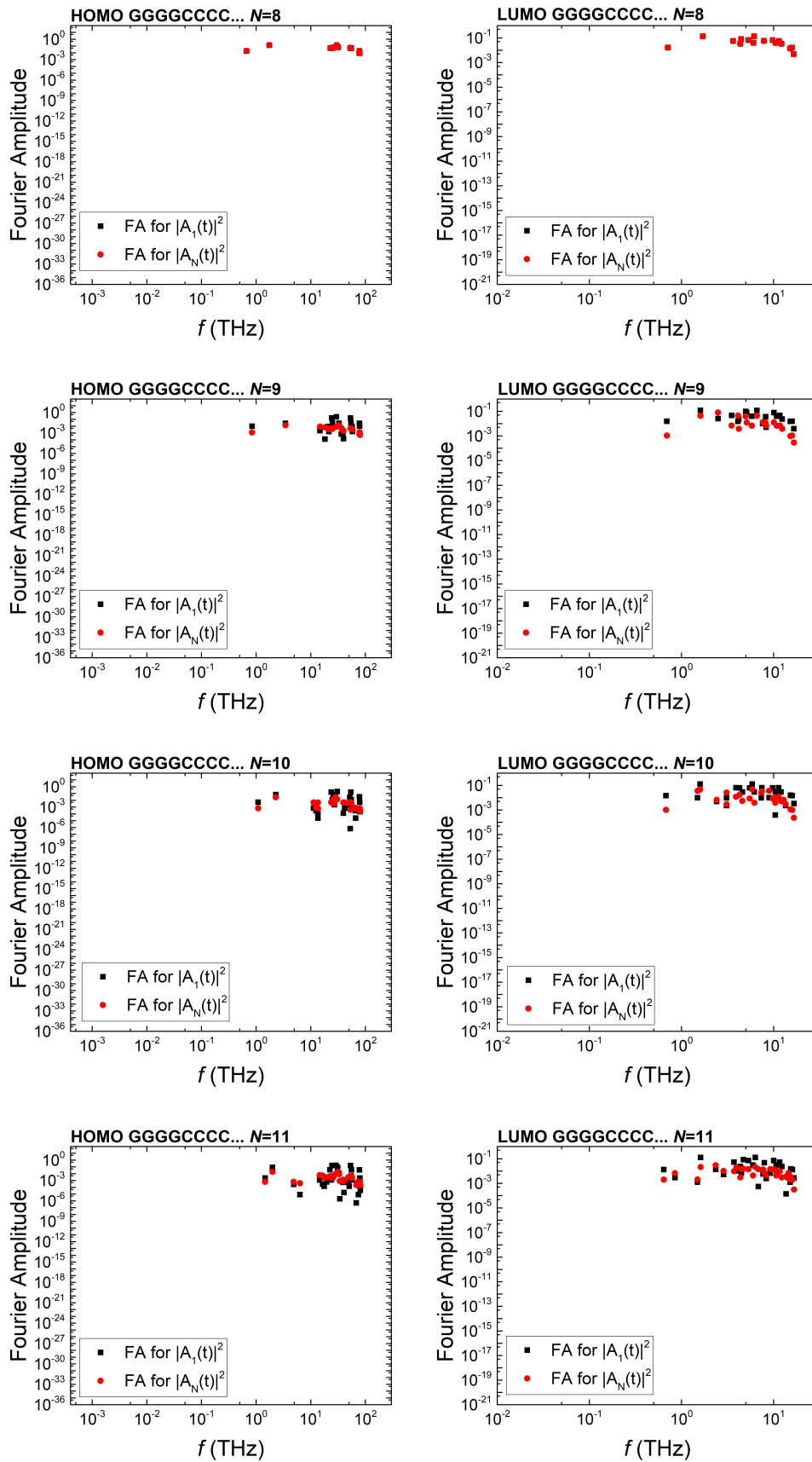


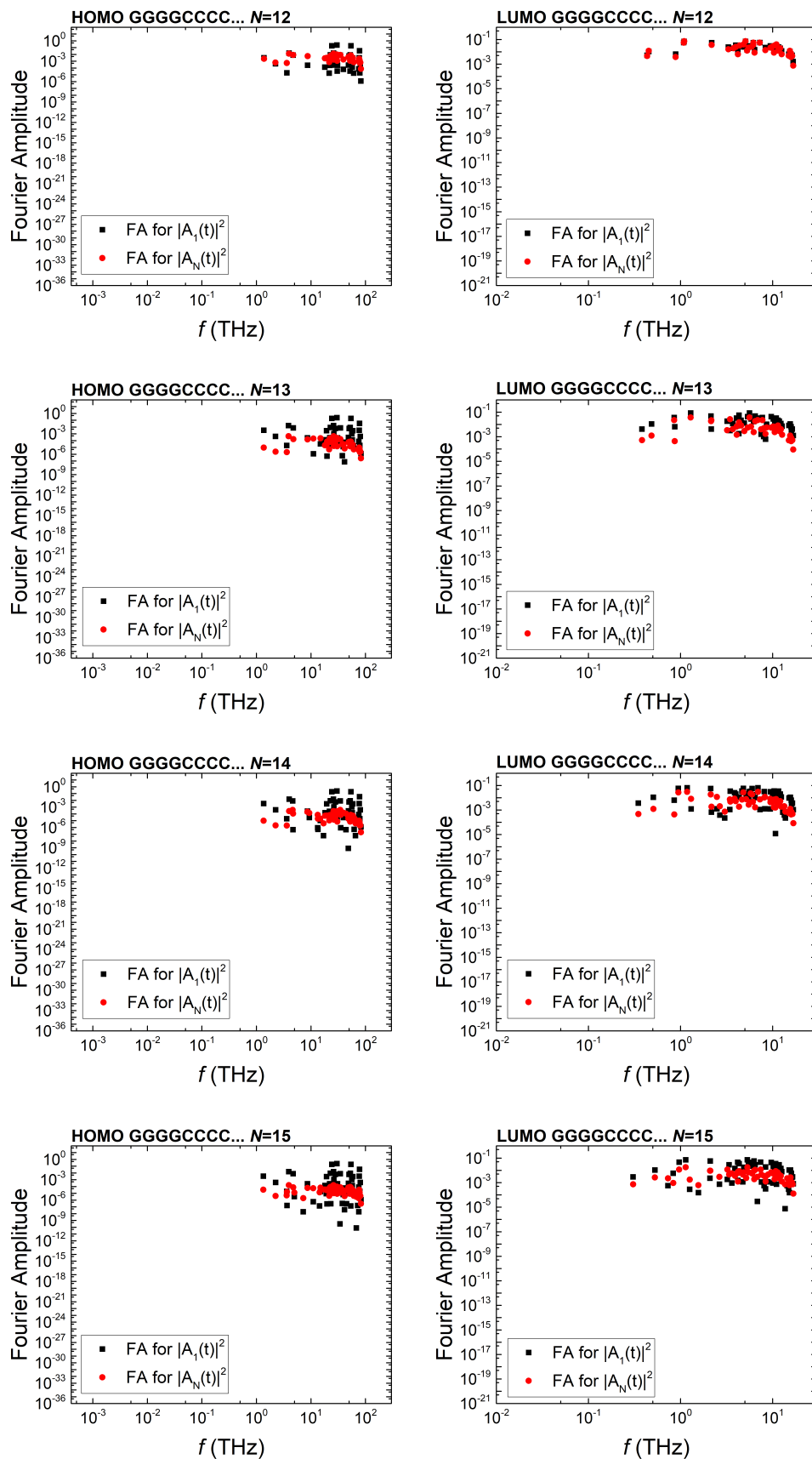
Σχήμα 5.2 Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου ε'.



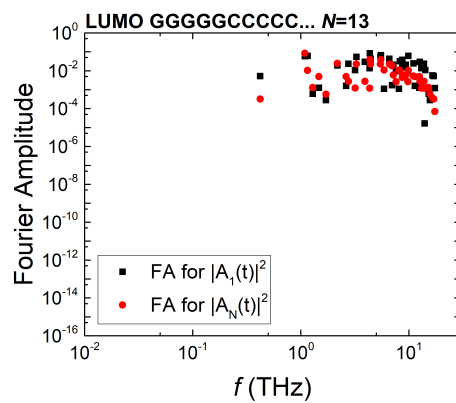
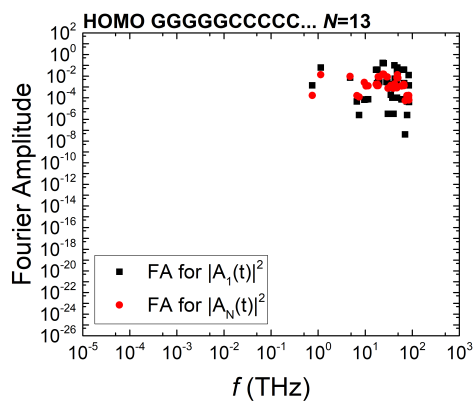
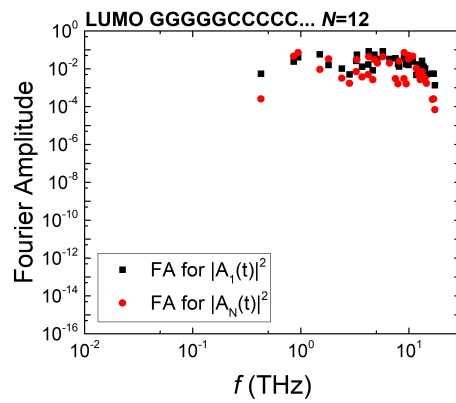
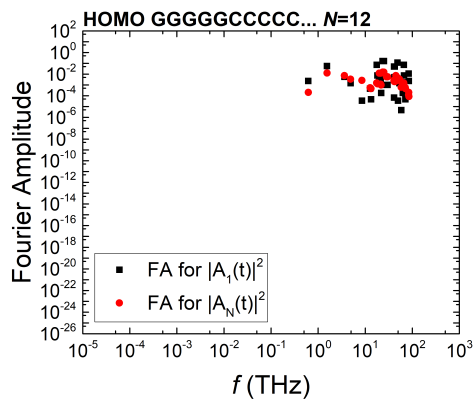
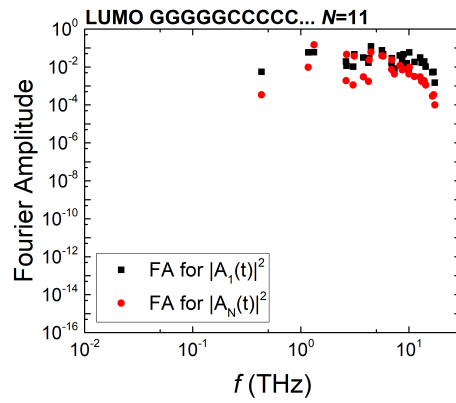
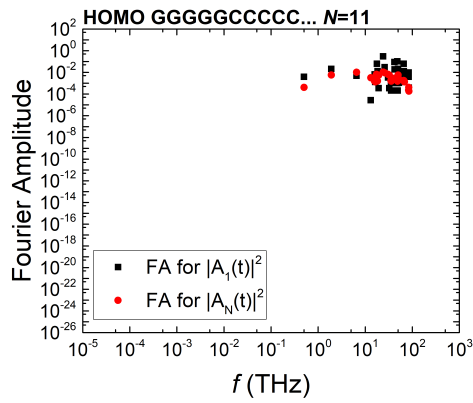
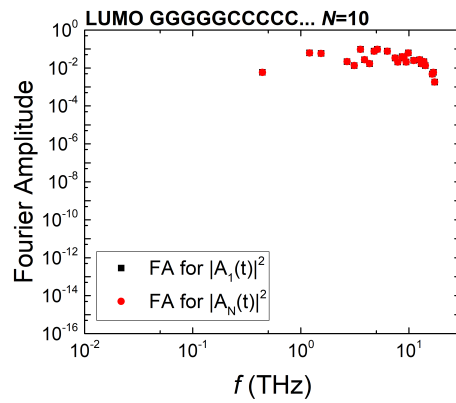
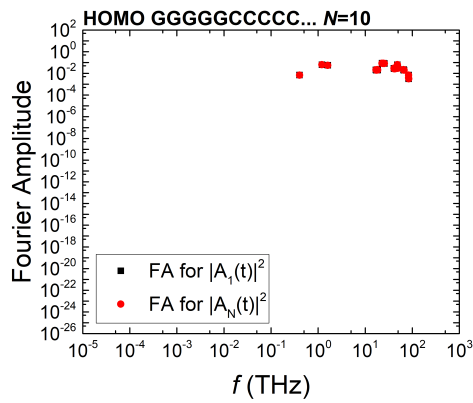


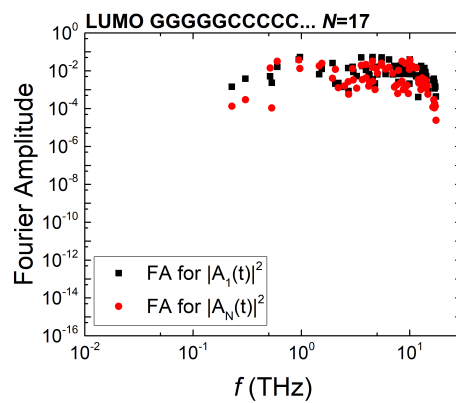
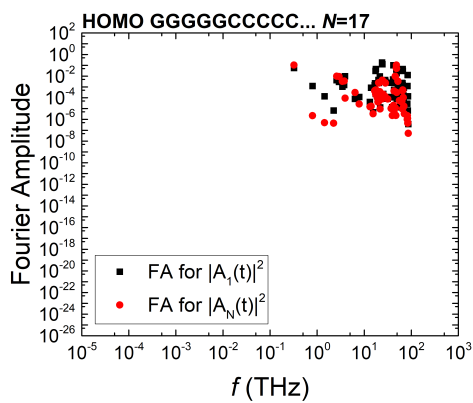
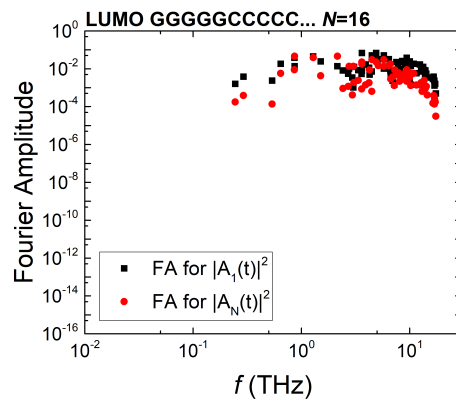
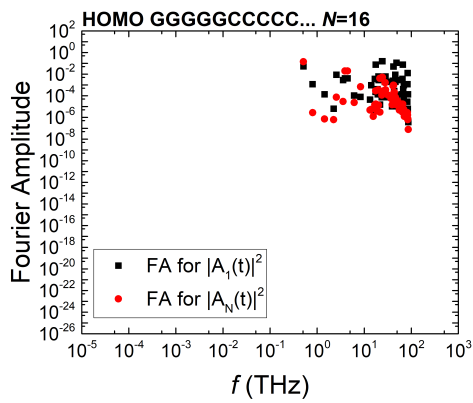
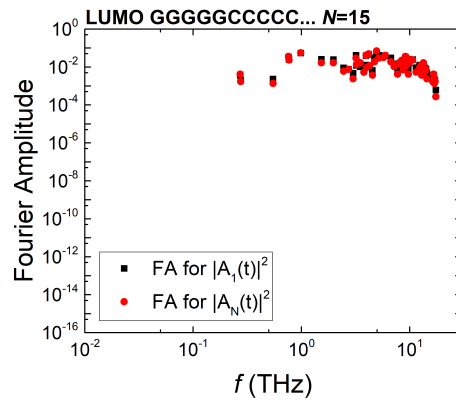
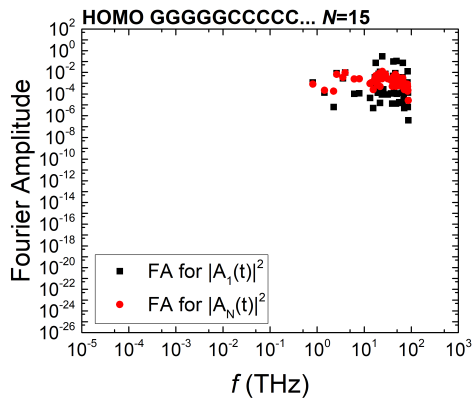
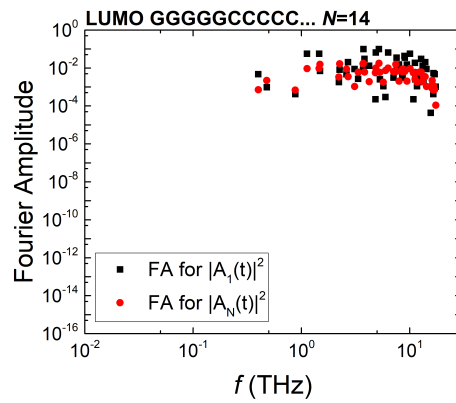
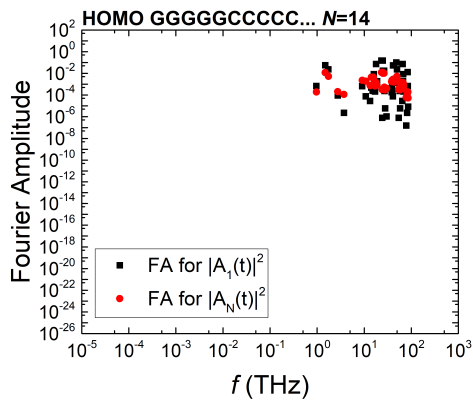
Σχήμα 5.3 Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομέρες των πολυμερών τύπου  $\sigma'$ .



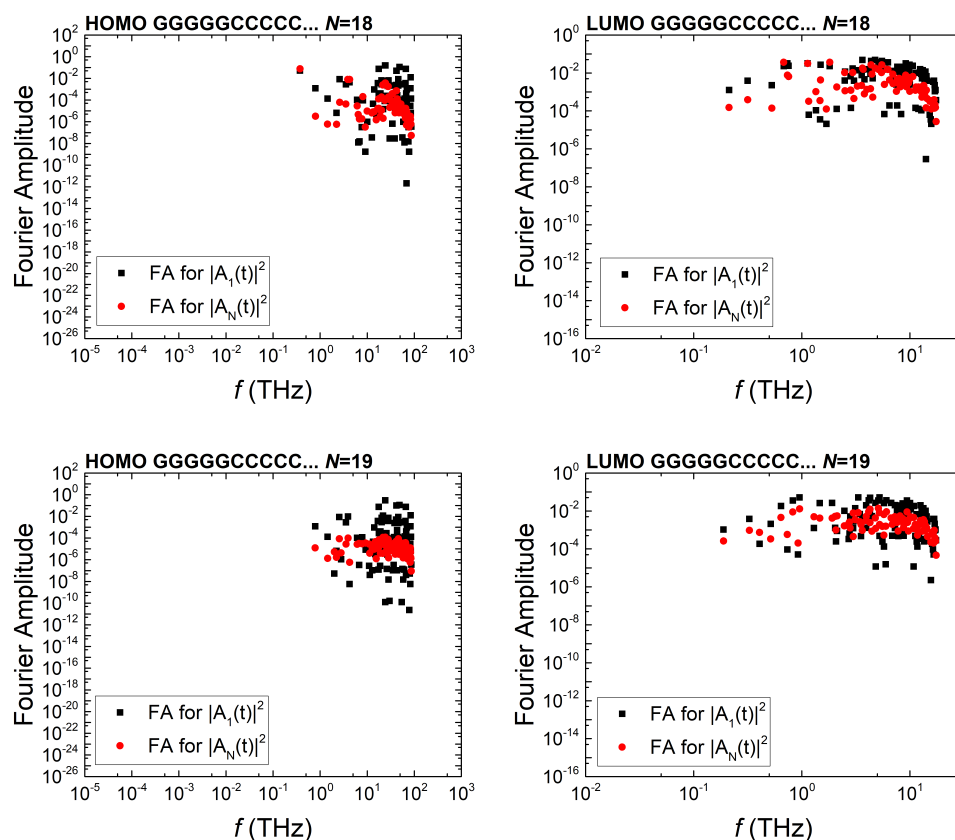


Σχήμα 5.4 Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου ζ'.







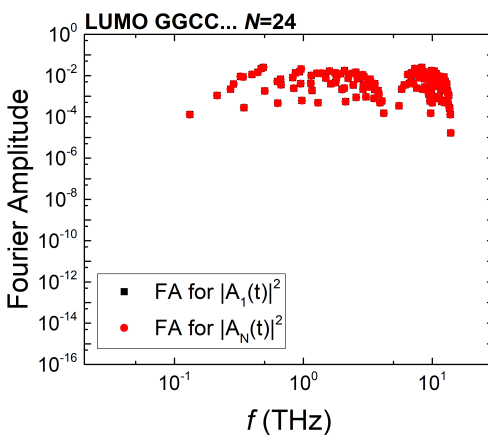
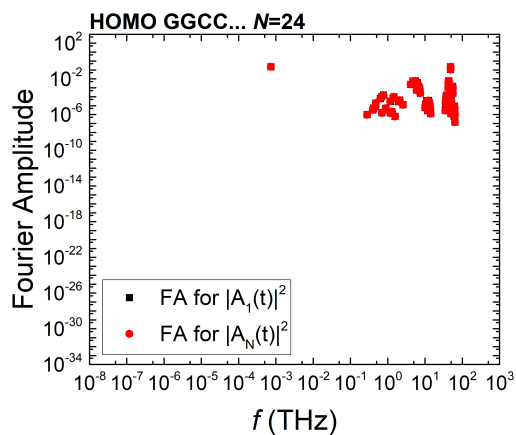
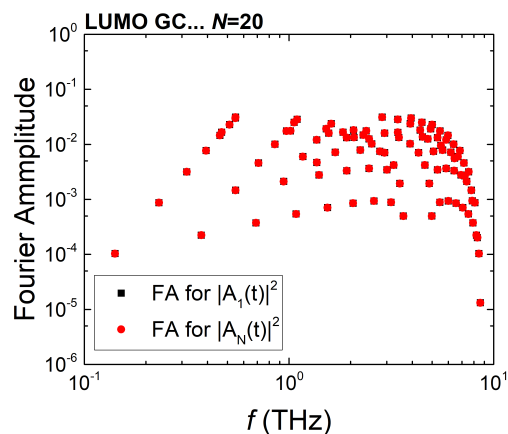
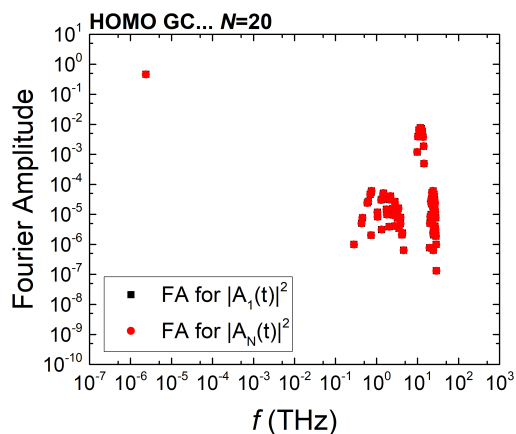


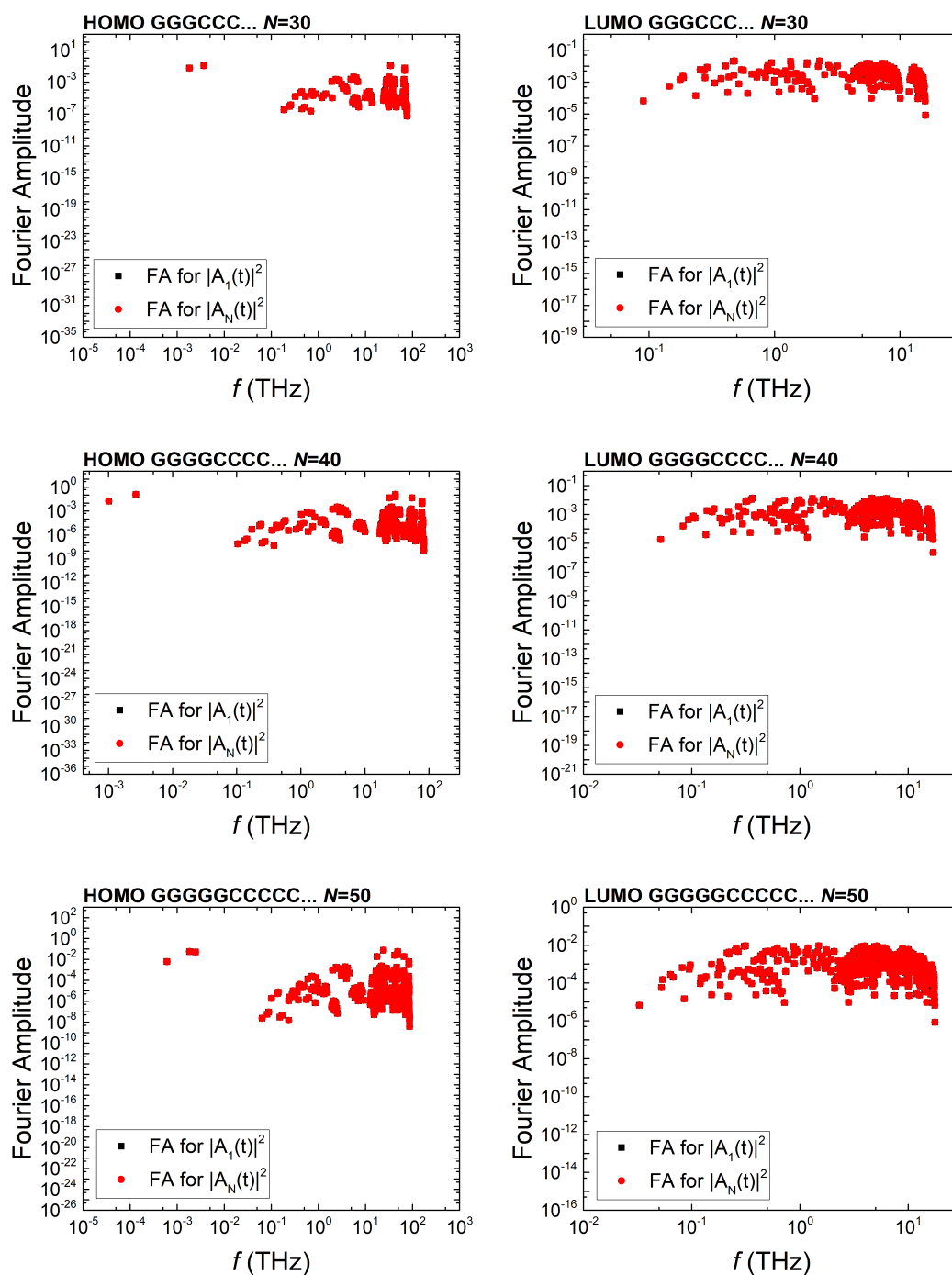
**Σχήμα 5.5** Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου η'.

Ακόμα, παρουσιάζουμε τα φάσματα Fourier του πρώτου και τελευταίου μονομερούς, για το κάθε υπό μελέτη πολυμερές, με μέγεθος ίσο με κάποιο ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως, για τη HOMO και για την LUMO περιοχή. Ειδικότερα, για τα πολυμερή τύπου β' εμφανίζονται τα διαγράμματα για μέγεθος του πολυμερούς ίσο με  $N = 20$ , για τα πολυμερή τύπου ε' για  $N = 24$ , για τα πολυμερή τύπου στ' για  $N = 30$ , για τα πολυμερή τύπου ζ' για  $N = 40$  και για τα πολυμερή τύπου η' για  $N = 50$ . Αξίζει να αναφερθεί ότι όταν οι κυρίαρχες συχνότητες είναι πολύ μικρές η μεταβίβαση του φορέα από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές είναι πολύ αργή, σε αντίθετη περίπτωση η μεταβίβαση είναι γρήγορη.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα (5.6) παρατηρούμε ότι το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβίβασης μίας οπής για πολυμερές τύπου β' με συνολικό αριθμό μονομερών  $N = 20$  βρίσκεται στην περιοχή  $\approx 2.4 \cdot 10^{-6} - 29$  THz, δηλαδή στην περιοχή των ραδιοκυμάτων μέχρι το υπέρυθρο. Αντίθετα, για το ίδιο είδος και μήκος πολυμερούς το συχνοτικό περιεχόμενο της μεταβίβασης ενός ηλεκτρονίου βρίσκεται στην περιοχή  $\approx 0.14 - 8.6$  THz,

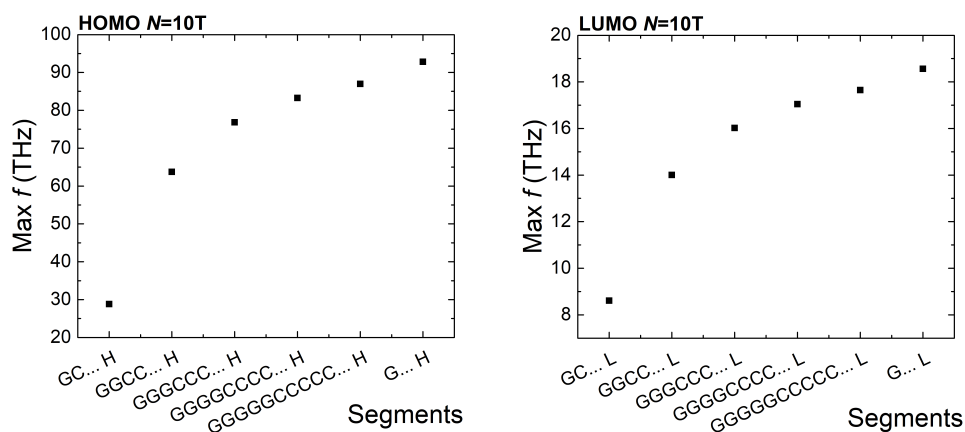
η οποία αντιστοιχεί από τα μικροκύματα μέχρι την υπέρυθη ακτινοβολία. Ομοίως στην περιοχή από τα μικροκύματα μέχρι την υπέρυθη ακτινοβολία βρίσκεται το συχνοτικό περιεχόμενο μίας οπής και ενός ηλεκτρονίου για το πολυμερές τύπου ε' με  $N = 24$ , για το πολυμερές τύπου στ' με  $N = 30$ , για το πολυμερές τύπου ζ' με  $N = 40$  και για το πολυμερές τύπου η' με  $N = 50$ .





**Σχήμα 5.6** Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ενός ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές των πολυμερών τύπου β', ε', στ', ζ', η'.

Τέλος, παρουσιάζουμε το διάγραμμα της μέγιστης συχνότητας του κάθε υπό μελέτη πολυμερούς για μέγεθος του πολυμερούς ίσο με δέκα μονάδες επανάληψης. Από το διάγραμμα (5.7) συμπεραίνουμε ότι ξεκινώντας από το πολυμερές τύπου β' και αυξάνοντας την αλληλουχία του πολυμερούς, δηλαδή πηγαίνοντας στα πολυμερή τύπου ε', στ', ζ', η', η μέγιστη συχνότητα του φορέα αυξάνεται και μάλιστα τείνει σε αυτή του πολυμερούς τύπου α'. Δηλαδή, το όριο του φάσματος Fourier τείνει σε αυτό του πολυμερούς τύπου α'.



Σχήμα 5.7 Η μέγιστη συχνότητα των πολυμερών τύπου β', ε', στ', ζ', η' και α' για την περιοχή HOMO (αριστερά) και LUMO (δεξιά).

### 5.3 Αριθμητικά αποτελέσματα για την Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Weighted Mean Frequency, WMF)

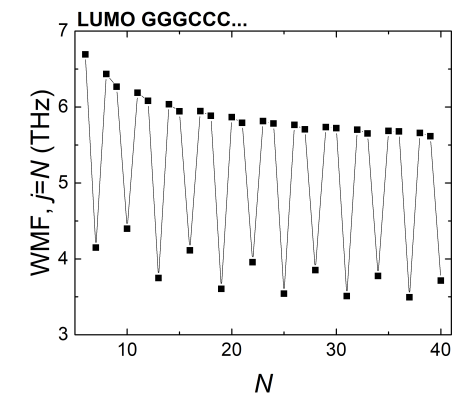
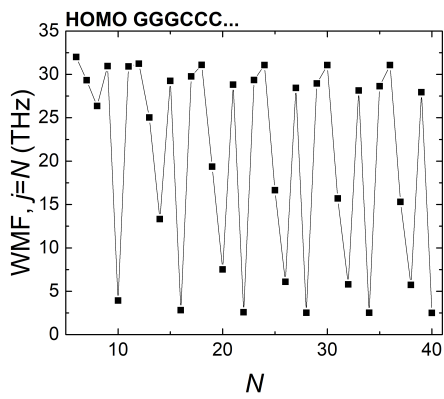
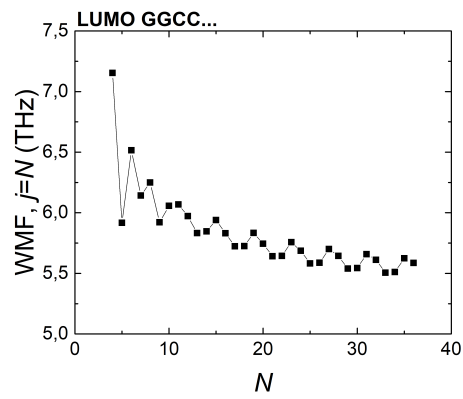
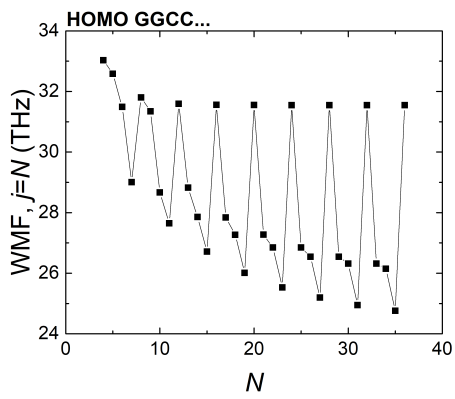
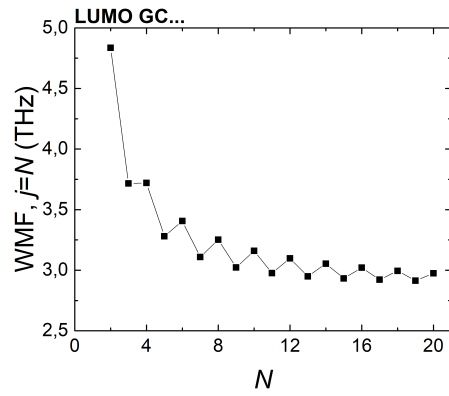
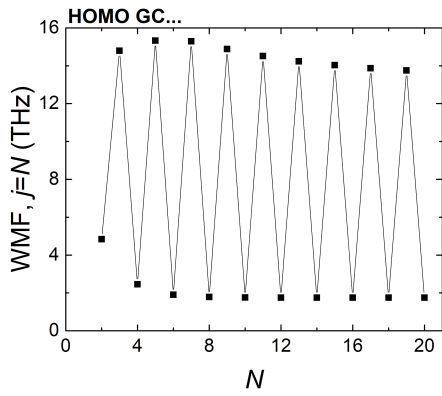
Τα αριθμητικά αποτελέσματα της Σταθμισμένης Μέσης Συχνότητας (Weighted Mean Frequency, WMF) του τελευταίου μονομερούς συναρτήσει του αριθμού των μονομερών που απαρτίζουν το πολυμερές  $N$  για τα πολυμερή τύπου β', ε', στ', ζ' και η', τόσο για τη περιοχή HOMO όσο και για την LUMO παρουσιάζονται στα διαγράμματα (5.8).

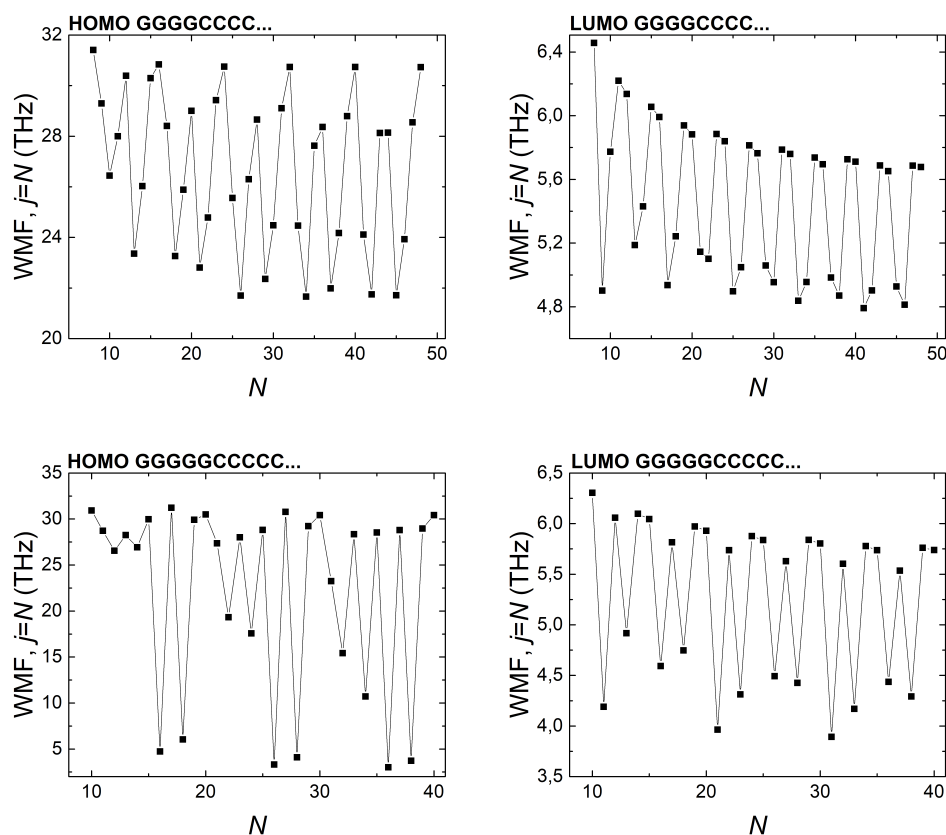
Παρατηρούμε ότι σε όλα τα υπό μελέτη πολυμερή η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα του τελευταίου μονομερούς έχει υψηλότερες τιμές στην περιοχή HOMO από την LUMO. Ακόμα, η συχνότητα αυτή εμφανίζει ελάχιστα σε συγκεκριμένα  $N$  και για την περιοχή HOMO και για την LUMO και μάλιστα επαναλαμβάνονται κατά περιοδικό τρόπο. Τα  $N$  στα οποία εμφανίζονται τα ελάχιστα διαφέρουν τόσο από τον ένα τύπο πολυμερούς στον άλλον όσο και για τις δύο περιοχές HOMO και LUMO.

Όσο αφορά την περιοχή HOMO, το μέγεθος WMF του τελευταίου μονομερούς για το πολυμερές τύπου β' εμφανίζει ελάχιστα όταν ο αριθμός των μονομερών που απαρτίζουν το πολυμερές είναι ίσος με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επανάληψης. Αυ-

ξάνοντας την αλληλουχία του πολυμερούς, στα πολυμερή τύπου  $\epsilon'$ , τα ελάχιστα εμφανίζονται μόνο για  $N$  ίσο με ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν ένα ακόμα μονομερές. Για ακόμη μεγαλύτερη αλληλουχία του πολυμερούς, δηλαδή στα πολυμερή τύπου  $\sigma'$ , τα ελάχιστα κάνουν την εμφάνιση τους όταν το πολυμερές έχει μέγεθος ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν δύο ακόμα μονομερή και για ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν ένα ακόμα μονομερή. Η περιοδικότητα αυτή είναι ίδια και για τα ελάχιστα των πολυμερών τύπου  $\zeta'$ . Τέλος, τα πολυμερή τύπου  $\eta'$  εμφανίζουν ελάχιστα για  $N$  ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν δύο ή τέσσερα ακόμα μονομερή και για ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν ένα ή τρία ακόμα μονομερή.

Αντίθετα, στην περιοχή LUMO τα ελάχιστα της WMF του τελευταίου μονομερούς των πολυμερών τύπου  $\beta'$  και  $\epsilon'$  κάνουν την εμφάνιση τους όταν το μέγεθος του πολυμερούς είναι ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν ένα ακόμα μονομερές, ενώ των πολυμερών τύπου  $\sigma'$  εμφανίζονται για  $N$  ίσο με ακέραιο ή ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως. Αυξάνοντας την αλληλουχία του πολυμερούς, στα πολυμερή τύπου  $\zeta'$ , τα ελάχιστα της συχνότητας εμφανίζονται για αριθμό μονομερών ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν ένα ακόμα μονομερές και για ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν δύο ακόμα μονομερή. Τέλος, τα πολυμερή τύπου  $\eta'$  εμφανίζουν ελάχιστα για  $N$  ακέραιο ή ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν ένα ή τρία ακόμα μονομερή.





**Σχήμα 5.8** Η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Weighted Mean Frequency, WMF) στο τελευταίο μονομερές μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου β', ε', στ', ζ' και η' αντίστοιχα.

Διαχωρίζοντας το μέγεθος του πολυμερούς  $N$  σε  $N = T + \tau$ , όπου  $T$  η περίοδος του κάθε πολυμερούς ή διαφορετικά η μονάδα επανάληψης και για τα τύπου β'  $\tau = 0, 1$ , για τα τύπου ε'  $\tau = 0, 1, 2, 3$ , για τα τύπου στ'  $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ , για τα τύπου ζ'  $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  και για τα τύπου η'  $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ , προκύπτουν τα αριθμητικά αποτελέσματα της WMF του τελευταίου μονομερούς συναρτήσει του αριθμού των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές, για μέγεθος του κάθε πολυμερούς ίσο με  $N = T + \tau$ . Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται και για τις δύο περιοχές, HOMO και LUMO, στο Παράρτημα (8.1). Από τα διαγράμματα (8.1), (8.2), (8.3), (8.4) και (8.5) παρατηρούμε ότι εν γένει η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα σε κάθε υπό μελέτη πολυμερές ελαττώνεται με την αύξηση του μεγέθους του πολυμερούς  $N$ . Ακόμα, διαπιστώνουμε και από τα διαγράμματα αυτά ότι σε όλες τις περιπτώσεις η συχνότητα αυτή έχει υψηλότερες τιμές στην περιοχή HOMO από την LUMO.

## 5.4 Αριθμητικά αποτελέσματα για την Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF)

Τα αριθμητικά αποτελέσματα της Ολικής Σταθμισμένης Μέσης Συχνότητας (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) συναρτήσεως του αριθμού των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές για τα πολυμερή τύπου  $\beta'$ ,  $\epsilon'$ ,  $\sigma'$ ,  $\zeta'$  και  $\eta'$ , τόσο για τη περιοχή HOMO όσο και για την LUMO παρουσιάζονται στα διαγράμματα (5.9).

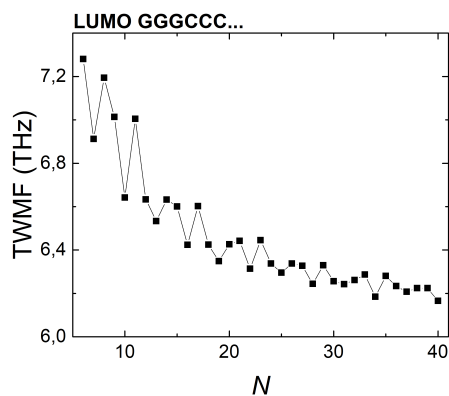
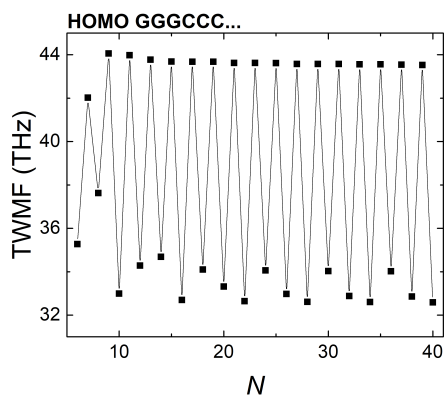
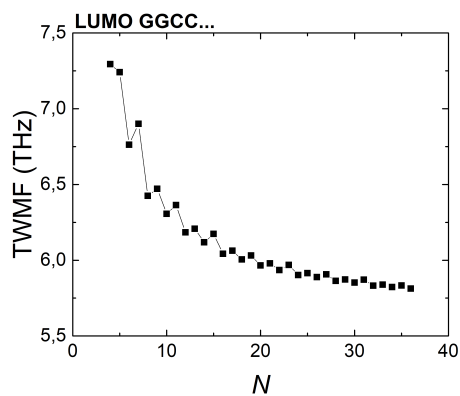
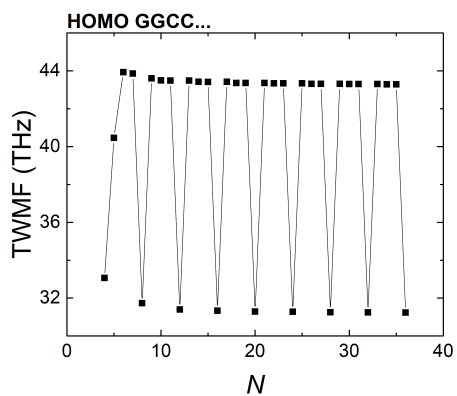
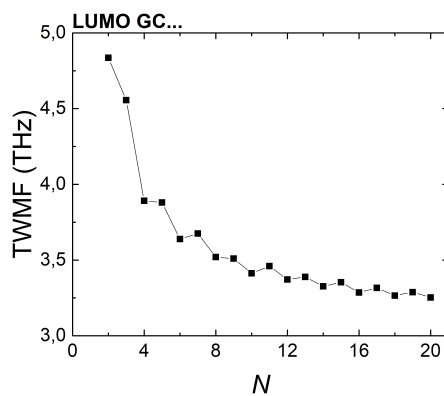
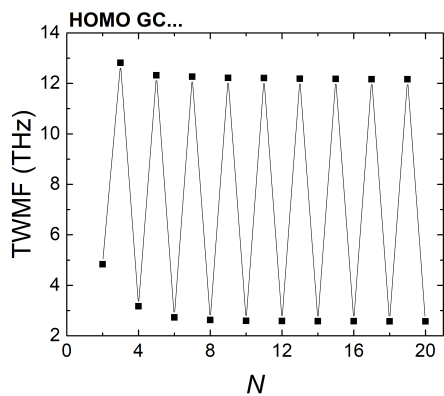
Παρατηρούμε ότι σε όλα τα υπό μελέτη πολυμερή η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα έχει υψηλότερες τιμές στην περιοχή HOMO από την LUMO. Ακόμα, εμφανίζει ελάχιστα σε συγκεκριμένα  $N$  και για την περιοχή HOMO και για την LUMO και μάλιστα επαναλαμβάνονται, και εδώ, κατά περιοδικό τρόπο. Τα  $N$  στα οποία εμφανίζονται τα ελάχιστα διαφέρουν τόσο από τον ένα τύπο πολυμερούς στον άλλον όσο και για τις δύο περιοχές HOMO και LUMO.

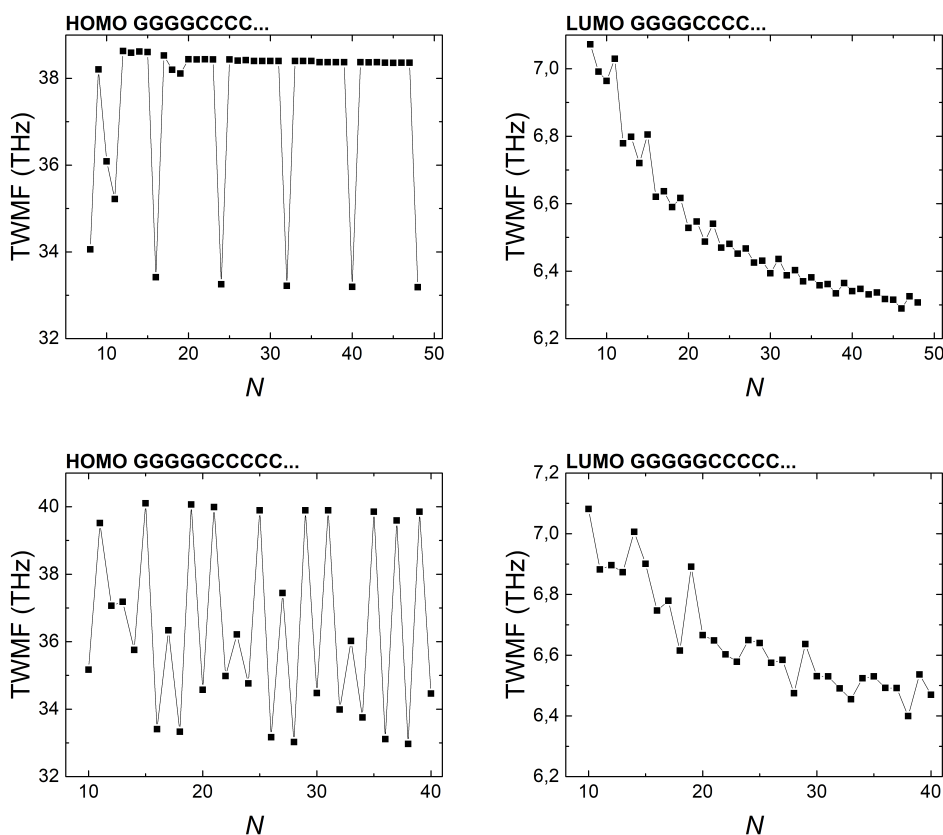
Στην περιοχή HOMO τα ελάχιστα της TWMF τόσο για τα πολυμερή τύπου  $\beta'$ , όσο και για τα τύπου  $\epsilon'$  και  $\zeta'$  εμφανίζονται όταν ο αριθμός των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές είναι ίσος με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως του κάθε πολυμερούς. Για τα πολυμερή  $\sigma'$  τα ελάχιστα της ολικής συχνότητας εμφανίζονται για  $N$  ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως, ή με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν δύο ή τέσσερα ακόμα μονομερή. Ενώ, για τα τύπου  $\eta'$  τα ελάχιστα εμφανίζονται για  $N$  ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως, ή με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν δύο ή τέσσερα ακόμα μονομερή, ή με ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν ένα ή τρία ακόμα μονομερή.

Όσο αφορά την περιοχή LUMO, στα πολυμερή τύπου  $\beta'$  τα ελάχιστα της TWMF εμφανίζονται για  $N$  ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως, ενώ στα τύπου  $\epsilon'$  εμφανίζονται και για ακέραιο αλλά και για ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως. Για ακόμη μεγαλύτερη αλληλουχία του πολυμερούς, δηλαδή για τα πολυμερή τύπου  $\sigma'$ , η περιοδικότητα των ελαχίστων πραγματοποιείται για ακέραιο ή ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν ένα ακόμα μονομερή. Αυξάνοντας και άλλο την αλληλουχία του πολυμερούς, στα πολυμερή τύπου  $\zeta'$ , η εμφάνιση των ελαχίστων της συνολικής συχνότητας γίνεται για  $N$  ίσο με ακέραιο ή ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως και για ακέραιο ή ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν δύο ακόμα μονομερή. Τέλος, στα πολυμερή τύπου  $\eta'$  τα ελάχιστα της TWMF εμφανίζονται για αριθμό των μονομερών ίσο με ακέραιο ή ημιακέραιο πολλαπλάσιο της μονάδας επαναλήψεως συν ένα ή τρία ακόμα μονομερή.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η συχνότητα TWMF του πολυμερούς τύπου  $\beta'$  τείνει σε διαφορετική τιμή από τα υπόλοιπα υπό μελέτη πολυμερή. Το γεγονός αυτό ίσως να οφείλεται στο ότι τα τύπου  $\beta'$  χαρακτηρίζονται από δύο μη μηδενικές παραμέτρους ισχυρής δέσμευσης ( $t, t'$ ), ενώ τα υπόλοιπα από τρεις ( $t, t', t''$ ).







**Σχήμα 5.9** Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου  $\beta'$ ,  $\epsilon'$ ,  $\sigma'$ ,  $\zeta'$  και  $\eta'$  αντίστοιχα.

Διαχωρίζοντας το μέγεθος του πολυμερούς  $N$  σε  $N = T + \tau$ , όπου  $T$  η περίοδος του κάθε πολυμερούς ή διαφορετικά η μονάδα επανάληψης και για τα τύπου  $\beta'$   $\tau = 0, 1$ , για τα τύπου  $\epsilon'$   $\tau = 0, 1, 2, 3$ , για τα τύπου  $\sigma'$   $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ , για τα τύπου  $\zeta'$   $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  και για τα τύπου  $\eta'$   $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ , προκύπτουν τα αριθμητικά αποτελέσματα της TWMF συναρτήσεως του αριθμού των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές, για μέγεθος του κάθε πολυμερούς ίσο με  $N = T + \tau$ . Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται και για τις δύο περιοχές, HOMO και LUMO, στο Παράρτημα (8.2). Από τα διαγράμματα (8.6), (8.7), (8.8), (8.9), (8.10) παρατηρούμε ότι εν γένει η TWMF ελαττώνεται με την αύξηση του αριθμού των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες μεμονωμένες περιπτώσεις στις οποίες η αύξηση του  $N$  συνοδεύεται από αύξηση της συχνότητας αυτής. Οι περιπτώσεις αυτές είναι για  $N = T + 2$  και για  $N = T + 3$  για την περιοχή HOMO για τα πολυμερή τύπου  $\zeta'$  και για  $N = T + 7$  για την περιοχή HOMO για τα πολυμερή τύπου  $\eta'$ .

# Κεφάλαιο 6

## Μεταβίβαση του φορέα

### 6.1 Μεγέθη της μεταβίβασης του φορέα

Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k_{j'j}$ , όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα (2.4.1), ορίζεται ως :

$$k_{j'j} = \frac{\langle |A_j(t)|^2 \rangle}{t_{j'j}}, \quad (6.1)$$

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

Ο ορισμός του  $k_{j'j}$  δεν λαμβάνει υπόψη του μόνο τον απαιτούμενο χρόνο της μεταβίβασης αλλά και το μέσο μέγεθος της μεταβίβασης του φορέα, όπως εκφράζεται από την  $\langle |A_j(t)|^2 \rangle$ . Επομένως, καταλαβαίνουμε ότι ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης δίνει μια καλή προσέγγιση της ευκολίας ή μη της μεταβίβασης του φορτίου κατά μήκος του DNA.

Ένα ακόμη σημαντικό μέγεθος που χαρακτηρίζει τη μεταβίβαση του φορέα κατά μήκος του DNA είναι η ταχύτητα της μεταβίβασης, η οποία ορίζεται ως :

$$u = kd$$

όπου  $k$  ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης και  $d$  το μήκος της μεταβίβασης.

### 6.2 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης, $k$

Προκειμένου να βρούμε τις ιδιότητες του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης θα τον μελετήσουμε σε σχέση με τον αριθμό των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν ένα πολυμερές καθώς επίσης και σε σχέση με το μήκος της μεταβίβασης  $d$ , μέσω των διαγραμμάτων  $k = f(N)$ ,  $\ln k = f(\ln N)$ ,  $k = f(d)$  και  $\ln k = f(d)$  για μέγεθος του κάθε

πολυμερούς ίσο με  $N = T + \tau$ , όπου  $T$  η περίοδος του κάθε πολυμερούς ή διαφορετικά η μονάδα επανάληψης και για τα τύπου  $\beta' \tau = 0, 1$ , για τα τύπου  $\epsilon' \tau = 0, 1, 2, 3$ , για τα τύπου  $\sigma' \tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ , για τα τύπου  $\zeta' \tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  και για τα τύπου  $\eta' \tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ . Τα διαγράμματα αυτά βρίσκονται στο Παράρτημα, ενώ στις παρακάτω υποενότητες παρουσιάζουμε τα συμπεράσματα που προκύπτουν. Επισημαίνουμε ότι στα αποτελέσματα που ακολουθούν το  $k = k_{1,N}$ , δηλαδή ότι η αρχική τοποθέτηση του φορέα είναι στο πρώτο μονομερές, και εξετάζουμε πως μεταβιβάζεται στο N-οστό.

### 6.2.1 Η εξάρτηση $k = f(N)$ , $N$ ο αριθμός των μονομερών

Τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του αριθμού των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές καθώς και τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για τον λογάριθμο του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτήσει του λογαρίθμου του αριθμού των μονομερών  $\ln N$  που απαρτίζουν το πολυμερές παρουσιάζονται στο Παράρτημα (8.3) και (8.4) αντίστοιχα. Τα διαγράμματα αυτά δείχνουν την εξάρτηση  $k = f(N)$  και  $\ln k = f(\ln N)$ , για  $N$  ίσο με τη περίοδο του κάθε πολυμερούς και με τη περίοδο συν κάποια ακόμα μονομερή μέχρι να φτάσουμε στην επόμενη περίοδο, τόσο για τη HOMO, όσο και για την LUMO περιοχή. Στα διαγράμματα (8.11), (8.12), (8.13), (8.14) και (8.15) παρατηρούμε ότι σε όλα τα υπό μελέτη πολυμερή και για κάθε περιοχή, HOMO και LUMO, ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης ελαττώνεται με την αύξηση του αριθμού  $N$ . Αυτό σημαίνει ότι όσα περισσότερα μονομερή απαρτίζουν το κάθε πολυμερές τόσο πιο δύσκολη καθίστανται η μεταβίβαση ενός φορέα μέσω αυτού. Το γεγονός αυτό το διαπιστώνουμε και από τα διαγράμματα (8.16), (8.17), (8.18), (8.19) και (8.20).

Ακόμη, βλέπουμε ότι σε όλα τα υπό μελέτη πολυμερή η περιοχή HOMO και LUMO χαρακτηρίζεται από παρόμοιο μέγεθος του  $k$ . Αυτό σημαίνει ότι η μεταβίβαση μίας οπής και ενός ηλεκτρονίου δια μέσω ενός από τα υπό μελέτη πολυμερή πραγματοποιείται με τον ίδιο περίπου βαθμό δυσκολίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα ολοκληρωμένα μεταπήδησης των περιοχών HOMO και LUMO για τα υπό μελέτη πολυμερή δε διαφέρουν σημαντικά.

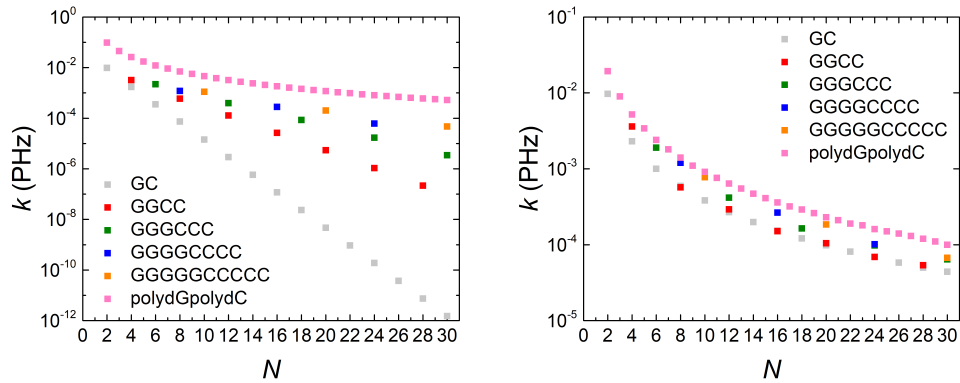
Επιπλέον, σύμφωνα με τα διαγράμματα (6.1) συγκρίνουμε τις τιμές των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβίβασης των πολυμερών τύπου  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\epsilon'$ ,  $\sigma'$ ,  $\zeta'$  και  $\eta'$  μεταξύ τους για κάθε αντίστοιχη περιοχή, HOMO και LUMO, και για μέγεθος του πολυμερούς ίσο με ακέραια πολλαπλάσια της περιόδου. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι για ακέραια πολλαπλάσια της περιόδου, ξεκινώντας από το πολυμερές τύπου  $\beta'$  και αυξάνοντας την αλληλουχία του πολυμερούς, το  $k$  λαμβάνει ολοένα και μεγαλύτερες τιμές. Σε κάθε όμως πολυμερές ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης έχει όριο αυτόν του πολυμερούς τύπου  $\alpha'$ . Το γεγονός αυτό το διαπιστώνουμε και από τα διαγράμματα (6.2).

Τέλος, από τα διαγράμματα (8.16), (8.17), (8.18), (8.19), (8.20) παρατηρούμε ακόμη ότι εν γένει στα LUMO η εξάρτηση του  $\ln k$  από το  $\ln N$  είναι περίπου γραμμική, της

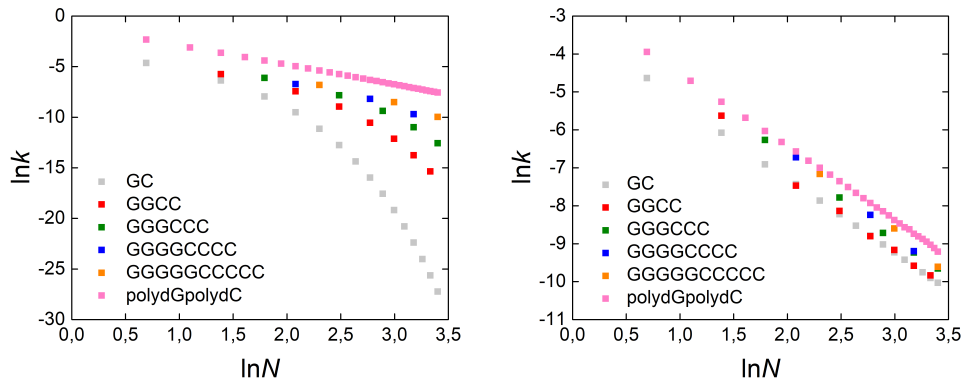
μορφής :

$$k_{1,N} = k_0 N^{-\eta} \Rightarrow \ln k = \ln k_0 - \eta \ln N \quad (6.2)$$

Η παραπάνω γραμμικότητα δεν παρατηρείται, γενικώς, στα HOMO. Ενώ, για τα πολυμερή τύπου  $\alpha'$ , η γραμμικότητα αυτή ισχύει και στα HOMO και στα LUMO. Αυτό το βλέπουμε, επίσης, στο Σχήμα (6.2).



**Σχήμα 6.1** Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης των πολυμερών τύπου  $\alpha'$  (ροζ),  $\beta'$  (γκρι),  $\epsilon'$  (κόκκινο),  $\sigma'$  (πράσινο),  $\zeta'$  (μπλε) και  $\eta'$  (πορτοκαλί) συναρτήσει του μεγέθους του πολυμερούς  $N$ , για  $N$  ίσο με ακέραια πολλαπλάσια της περιόδου για την περιοχή HOMO (αριστερά) και LUMO (δεξιά).



**Σχήμα 6.2** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης των πολυμερών τύπου  $\alpha'$  (ροζ),  $\beta'$  (γκρι),  $\epsilon'$  (κόκκινο),  $\sigma'$  (πράσινο),  $\zeta'$  (μπλε) και  $\eta'$  (πορτοκαλί) συναρτήσει του λογαρίθμου του μεγέθους του πολυμερούς  $N$ , για  $N$  ίσο με ακέραια πολλαπλάσια της περιόδου για την περιοχή HOMO (αριστερά) και LUMO (δεξιά).

### 6.2.2 Η εξάρτηση $k = f(d)$ , $d$ η απόσταση μεταβίβασης

Τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του μήκους της μεταβίβασης  $d$  καθώς και τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για τον λογάριθμο του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτήσει του μήκους της μεταβίβασης  $d$  παρουσιάζονται στο Παράρτημα (8.5) και (8.6) αντίστοιχα. Τα διαγράμματα αυτά δείχνουν την εξάρτηση  $k = f(d)$  και  $\ln k = f(d)$ , για αριθμό μονομερών  $N$  ίσο με τη περίοδο του κάθε πολυμερούς και με τη περίοδο συν κάποια ακόμα μονομερή μέχρι να φτάσουμε στην επόμενη περίοδο, τόσο για τη HOMO, όσο και για την LUMO περιοχή. Σύμφωνα με τα διαγράμματα (8.21), (8.22), (8.23) (8.24) και (8.25) παρατηρούμε ότι σε όλα τα υπό μελέτη πολυμερή η αύξηση του μήκους της μεταβίβασης οδηγεί σε μείωση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης. Αυτό σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερο το μήκος ενός πολυμερούς τόσο πιο δύσκολη η μεταβίβαση ενός φορέα διαμέσου αυτού. Δηλαδή καταλαβαίνουμε ότι η εξάρτηση του  $k$  από το μήκος  $d$  είναι ίδιας φύσης με την εξάρτηση του από τον αριθμό των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού το μήκος της μεταβίβασης ορίζεται ως  $d = 3.4(N - 1)$  και το οποίο το παρατηρούμε και από τα διαγράμματα (8.26), (8.27), (8.28), (8.29) και (8.30).

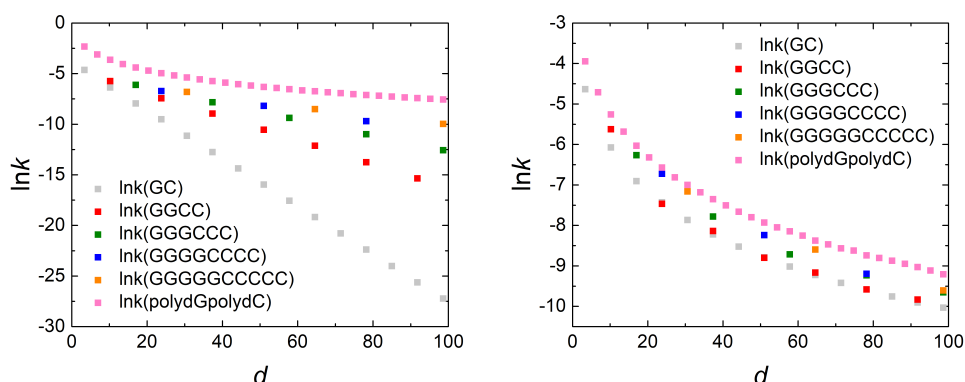
Επιπλέον, διαπιστώνουμε και εδώ ότι η μεταβίβαση μιας οπής και ενός ηλεκτρονίου μέσω του ίδιου πολυμερούς πραγματοποιείται με τον ίδιο περίπου βαθμό δυσκολίας, ο οποίος μάλιστα μειώνεται με την αύξηση της αλληλουχίας του πολυμερούς για  $N = T$ . Ο βαθμός δυσκολίας είναι μεγαλύτερος στα τύπου  $\beta'$  και σταδιακά μικραίνει προς τα τύπου  $\eta'$ .

Ακόμη, σύμφωνα με τα διαγράμματα (6.3) συγκρίνουμε τις τιμές των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβίβασης των πολυμερών τύπου  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\epsilon'$ ,  $\sigma'$ ,  $\zeta'$  και  $\eta'$  μεταξύ τους για κάθε αντίστοιχη περιοχή, HOMO και LUMO, και για μέγεθος του πολυμερούς ίσο με ακέραια πολλαπλάσια της περιόδου. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, και πάλι ότι η αύξηση του αλληλουχίας του πολυμερούς από το τύπου  $\beta'$  στο τύπου  $\eta'$  για ακέραια πολλαπλάσια της περιόδου δίνει ολοένα και μεγαλύτερες τιμές στο  $k$ . Ωστόσο, σε κάθε πολυμερές ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης τείνει στο  $k$  του πολυμερούς τύπου  $\alpha'$ .

Τέλος, παρατηρούμε ότι στα HOMO, η εξάρτηση του  $k$  από το μήκος της μεταβίβασης  $d$  είναι περίπου της μορφής :

$$k_{1,N} = k_0 e^{-\beta d} \Rightarrow \ln k = \ln k_0 - \beta d \quad (6.3)$$

Αυτό όμως δεν φαίνεται να ισχύει στα LUMO.



**Σχήμα 6.3** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης των πολυμερών τύπου  $\alpha'$  (ροζ),  $\beta'$  (γκρι),  $\varepsilon'$  (κόκκινο),  $\sigma'$  (πράσινο),  $\zeta'$  (μπλε) και  $\eta'$  (πορτοκαλί), για  $N$  ίσο με ακέραια πολλαπλάσια της περιόδου για την περιοχή HOMO (αριστερά) και LUMO (δεξιά).

### 6.3 Ταχύτητα μεταβίβασης

Τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για τη ταχύτητα της μεταβίβασης του φορέα  $u$  συναρτήσει του μήκους της μεταβίβασης  $d$  παρουσιάζονται στο Παράρτημα (8.7). Τα διαγράμματα αυτά δείχνουν την εξάρτηση  $u = f(d)$ , για αριθμό μονομερών  $N$  ίσο με τη περίοδο του κάθε πολυμερούς και με τη περίοδο συν κάποια ακόμα μονομερή μέχρι να φτάσουμε στην επόμενη περίοδο, τόσο για τη HOMO, όσο και για την LUMO περιοχή.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα (8.31), (8.32), (8.33), (8.34) και (8.35) παρατηρούμε ότι για όλα τα υπό μελέτη πολυμερή η ταχύτητα της μεταβίβασης του φορέα ελαττώνεται με την αύξηση του μήκους της μεταβίβασης  $d$ . Επομένως, καταλαβαίνουμε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος του πολυμερούς τόσο πιο αργή είναι η μεταβίβαση δια μέσω αυτού.

### 6.4 Προσαρμογή του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης

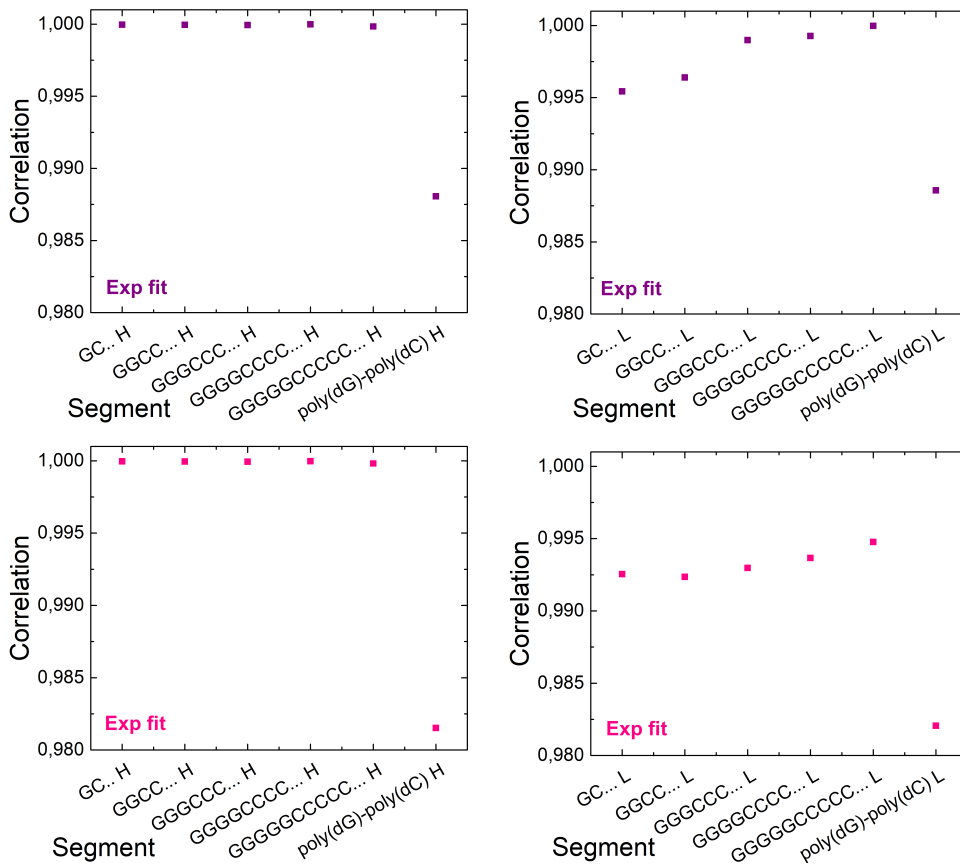
Έχοντας ήδη μελετήσει τις ιδιότητες του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης, στη συνέχεια θα τον προσαρμόσουμε σε κάποιες γνωστές συναρτήσεις. Τοποθετώντας αρχικά τον φορέα στο πρώτο μονομερές, οι προσαρμογές που θα εφαρμόσουμε θα είναι οι εκθετικές  $k = A + k_0 e^{-\beta d}$  και  $k = k_0 e^{-\beta d}$  και η προσαρμογή δύναμης  $k = k_0 N^{-\eta}$ . Από αυτές τις προσαρμογές θα μελετήσουμε τους συντελεστές συσχέτισης καθώς και τους συντελεστές  $\beta$  και  $\eta$ . Αναφέρουμε ότι οι προσαρμογές αυτές πραγματοποιούνται μόνο για ακέραια πολλαπλάσια της μονάδας επαναλήψεως του κάθε πολυμερούς και για  $N < 40$ , καθώς επίσης σε όλες τις περιπτώσεις  $k = k_{1,N}$ .

### 6.4.1 Συντελεστές συσχέτισης

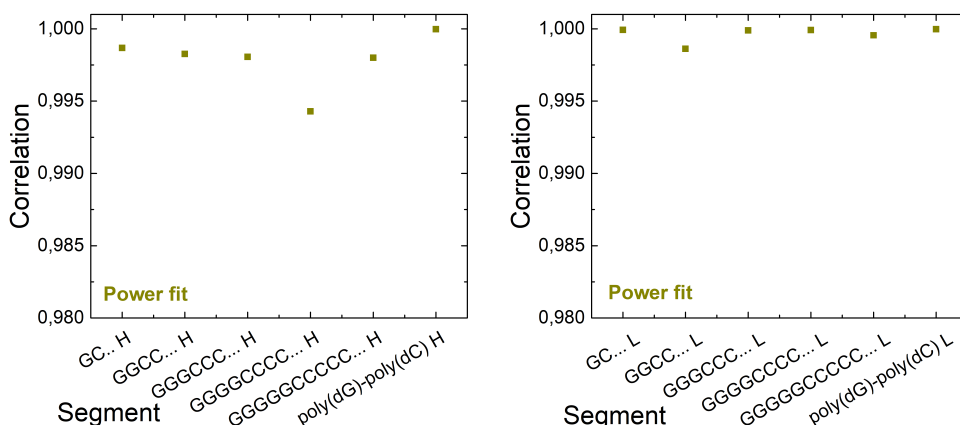
Οι συντελεστές συσχέτισης από τις εκθετικές προσαρμογές και από την προσαρμογή δύναμης παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Ειδικότερα, παρουσιάζουμε τους συντελεστές συσχέτισης από την προσαρμογή όλων των υπό μελέτη πολυμερών για μέγεθος του καθενός ίσο με ακέραια πολλαπλάσια της μονάδας επαναλήψεως για την περιοχή HOMO (1η στήλη) και LUMO (2η στήλη).

Σύμφωνα, λοιπόν, με τα διαγράμματα (6.4) παρατηρούμε ότι για τα πολυμερή τύπου β', ε', στ', ζ' και η' η περιοχή HOMO χαρακτηρίζεται καλύτερα από την εκθετική προσαρμογή, ενώ η περιοχή LUMO από την προσαρμογή δύναμης. Για τα πολυμερή τύπου α' σε κάθε περιοχή HOMO/LUMO η προσαρμογή δύναμης είναι η καλύτερη.

Το γεγονός αυτό μπορούμε να το διαπιστώνουμε και τα διαγράμματα (6.3), από όπου φαίνεται ότι στην περιοχή HOMO όλα τα υπό μελέτη πολυμερή εμφανίζουν μια γραμμική σχέση μεταξύ του  $lnk$  με το μήκος της μεταβίβασης  $d$ , ενώ τα τύπου α' δεν ικανοποιούν την γραμμική αυτή σχέση. Ενώ, στην περιοχή LUMO κανένα από τα πολυμερή δεν υπακούει στην γραμμική εξάρτηση  $lnk = f(d)$ .







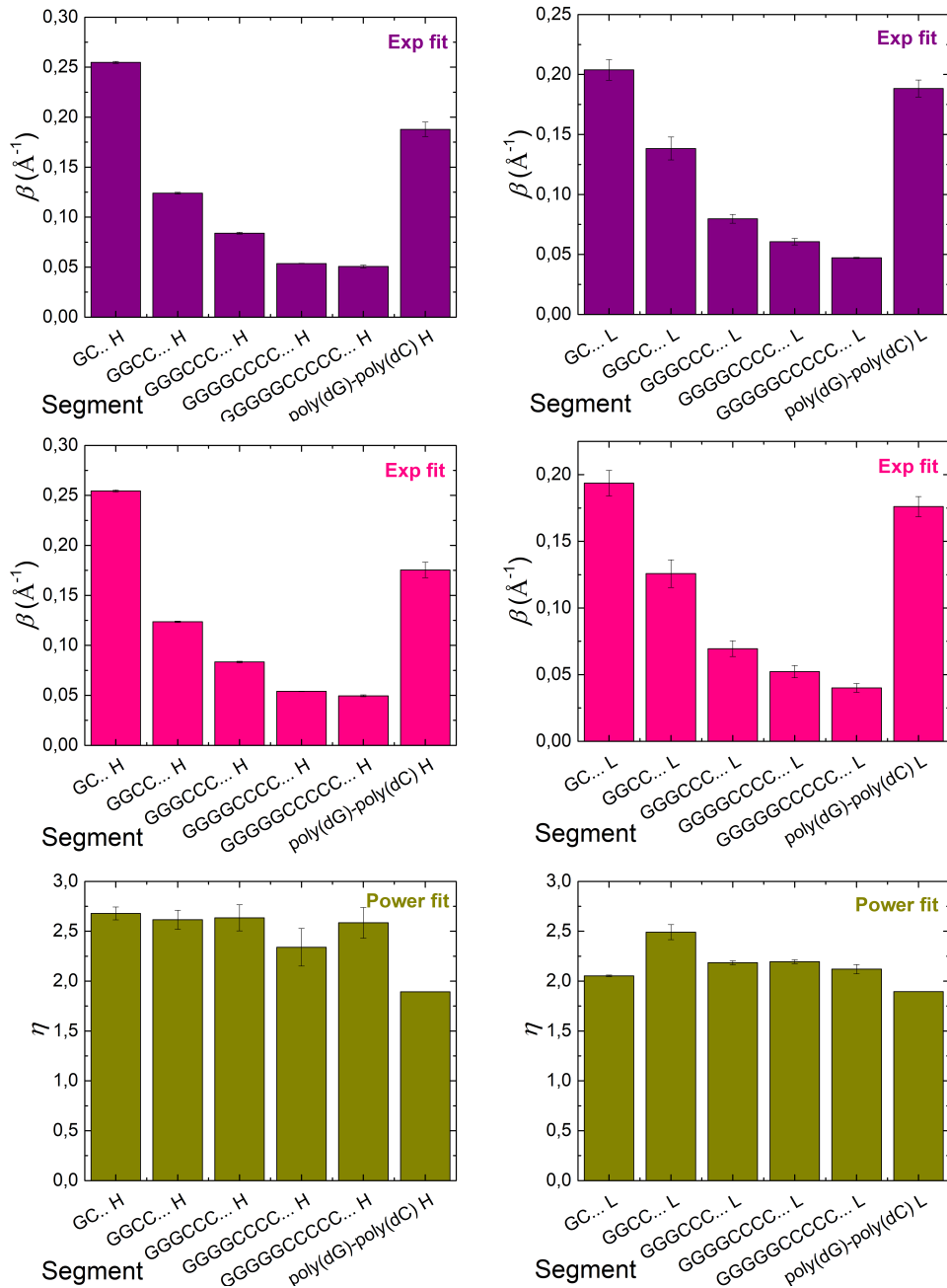
**Σχήμα 6.4** Οι συντελεστές συσχέτισης για τα πολυμερή τύπου  $\beta'$ ,  $\epsilon'$ ,  $\sigma'$ ,  $\zeta'$ ,  $\eta'$  και  $\alpha'$  για τις εκθετικές προσαρμογές  $k = A + k_0 e^{-\beta d}$  (1η γραμμή) και  $k = k_0 e^{-\beta d}$  (2η γραμμή) και την προσαρμογή δύναμης  $k = k_0 N^{-\eta}$  (3η γραμμή). Η 1η στήλη αναφέρεται στην περιοχή HOMO, ενώ στην 2η στην LUMO. Σε όλες τις περιπτώσεις  $k = k_{1,N}$ .

#### 6.4.2 Συντελεστές $\beta$ και $\eta$

Οι τιμές των συντελεστών  $\beta$  και  $\eta$  από τις εκθετικές προσαρμογές και την προσαρμογή δύναμης αντίστοιχα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Ειδικότερα, παρουσιάζουμε τους συντελεστές αυτούς από την προσαρμογή όλων των υπό μελέτη πολυμερών για μέγεθος του καθενός ίσο με ακέραια πολλαπλάσια της μονάδας επαναλήψεως για την περιοχή HOMO (1η στήλη) και LUMO (2η στήλη).

Από τα διαγράμματα (6.5) παρατηρούμε ότι στην περιοχή HOMO για τα πολυμερή τύπου  $\beta'$ ,  $\epsilon'$ ,  $\sigma'$ ,  $\zeta'$  και  $\eta'$  ο συντελεστής  $\beta$  χαρακτηρίζεται από πολύ μικρά σφάλματα, ενώ ο  $\eta$  από πολύ μεγαλύτερα. Για τα πολυμερή τύπου  $\alpha'$  ο συντελεστής  $\eta$  εμφανίζει ελάχιστο σφάλμα, ενώ ο  $\beta$  αρκετά μεγαλύτερο. Αντίθετα την περιοχή LUMO όλα τα πολυμερή εμφανίζουν πολύ μικρό σφάλμα για τον συντελεστή  $\eta$  και αρκετά μεγαλύτερο για τον  $\beta$ . Το γεγονός αυτό μας επιβεβαιώνει ότι η εκθετική προσαρμογή είναι κατάλληλη για την περιοχή HOMO για τα πολυμερή τύπου  $\beta'$ ,  $\epsilon'$ ,  $\sigma'$ ,  $\zeta'$  και  $\eta'$ , ενώ η προσαρμογή δύναμης για την περιοχή HOMO για τα πολυμερή τύπου  $\alpha'$  και για την LUMO για όλα τα πολυμερή.

Όσο αφορά τον συντελεστή  $\beta$  παρατηρούμε ότι η αύξηση της αλληλουχίας του πολυμερούς συνοδεύεται από μείωση του συντελεστή αυτού. Οπότε, συμπεραίνουμε ότι η πτώση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του μήκους της μεταβίβασης  $d$  είναι λιγότερο απότομη όταν η αλληλουχία του πολυμερούς αυξάνει. Από την άλλη, παρατηρώντας τον συντελεστή  $\eta$  συμπεραίνουμε ότι οι τιμές του για τα υπό μελέτη πολυμερή τύπων  $\beta'$ ,  $\epsilon'$ ,  $\sigma'$ ,  $\zeta'$ , και  $\eta'$  είναι παρόμοιες με την τιμή του για τα πολυμερή τύπου  $\alpha'$ .



**Σχήμα 6.5** Οι συντελεστές  $\beta$  και  $\eta$  για τα πολυμερή τύπου  $\beta'$ ,  $\varepsilon'$ ,  $\sigma'$ ,  $\zeta'$ ,  $\eta'$  και  $\alpha'$  από τις εκθετικές προσαρμογές  $k = A + k_0 e^{-\beta d}$  (1η γραμμή) και  $k = k_0 e^{-\beta d}$  (2η γραμμή) και τη προσαρμογή δύναμης  $k = k_0 N^{-\eta}$  (3η γραμμή). Η 1η στήλη αναφέρεται στην περιοχή HOMO, ενώ στην 2η στην LUMO. Σε όλες τις περιπτώσεις  $k = k_{1,N}$ .

## Κεφάλαιο 7

### Σύνοψη συμπερασμάτων

Μελετώντας τα ιδιοφάσματα όλων των υπό μελέτη πολυμερών συμπεράναμε ότι αποτελούνται από ένα σύνολο υποζωνών και οι ιδιοενέργειες τους είναι συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια του μονομερούς. Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε και από τις πυκνότητες καταστάσεων. Το πλήθος των υποζωνών είναι ίσο με το πλήθος των μονομερών της μονάδας επαναλήψεως (ή περιόδου). Με την αύξηση της αλληλουχίας του πολυμερούς παρατηρείται ότι κάποιες ιδιοενέργειες προεξέχουν από τις υποζώνες σε συγκεκριμένο πλήθος μονομερών και το γεγονός αυτό επαναλαμβάνεται με περιοδικό τρόπο. Επιπλέον, στο όριο μεγάλου  $N$ , ξεκινώντας από το πολυμερές τύπου  $\beta'$  και αυξάνοντας την αλληλουχία του πολυμερούς, δηλαδή πηγαίνοντας στα πολυμερή τύπου  $\epsilon'$ ,  $\sigma\tau'$ ,  $\zeta'$ ,  $\eta'$ , το ενεργειακό χάσμα ολοένα και ελαττώνεται και μάλιστα τείνει σε αυτό του τύπου  $\alpha'$ .

Οι μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε ένα μονομερές χαρακτηρίζονται από παλινδρομικότητα όταν το μέγεθος του πολυμερούς είναι ίσο με την μονάδα επανάληψης του. Σε διαφορετικό μέγεθος η περιοχή HOMO εμφανίζει αυξημένη πιθανότητα εύρεσης του φορέα στα  $T/2$  αρχικά μονομερή, ενώ στην LUMO για μέγεθος του πολυμερούς ίσο με τη μισή μονάδα επανάληψης εμφανίζεται μια σχεδόν παλινδρομική συμπεριφορά.

Η παλινδρομική συμπεριφορά των υπό μελέτη πολυμερών για  $N = T$  διαπιστώθηκε και από τα φάσματα Fourier. Ακόμη, συμπεράναμε ότι ξεκινώντας από το πολυμερές τύπου  $\beta'$  και αυξάνοντας την αλληλουχία του πολυμερούς, δηλαδή πηγαίνοντας στα πολυμερή τύπου  $\epsilon'$ ,  $\sigma\tau'$ ,  $\zeta'$ ,  $\eta'$ , το όριο του φάσματος Fourier τείνει σε αυτό του πολυμερούς τύπου  $\alpha'$ . Επιπλέον, τόσο η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (WMF) του τελευταίου μονομερούς όσο και η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (TWMF) χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές στην περιοχή HOMO από την LUMO σε όλα τα υπό μελέτη πολυμερή, ενώ και οι δύο αυτές συχνότητες εμφανίζουν ελάχιστα σε συγκεκριμένα  $N$ , τα οποία επαναλαμβάνονται με περιοδικό τρόπο. Οι συχνότητες αυτές ελαττώνονται με την αύξηση του μεγέθους του πολυμερούς.

Παράλληλα, προκειμένου να αξιολογήσουμε την ευκολία ή μη της μεταβίβασης ενός

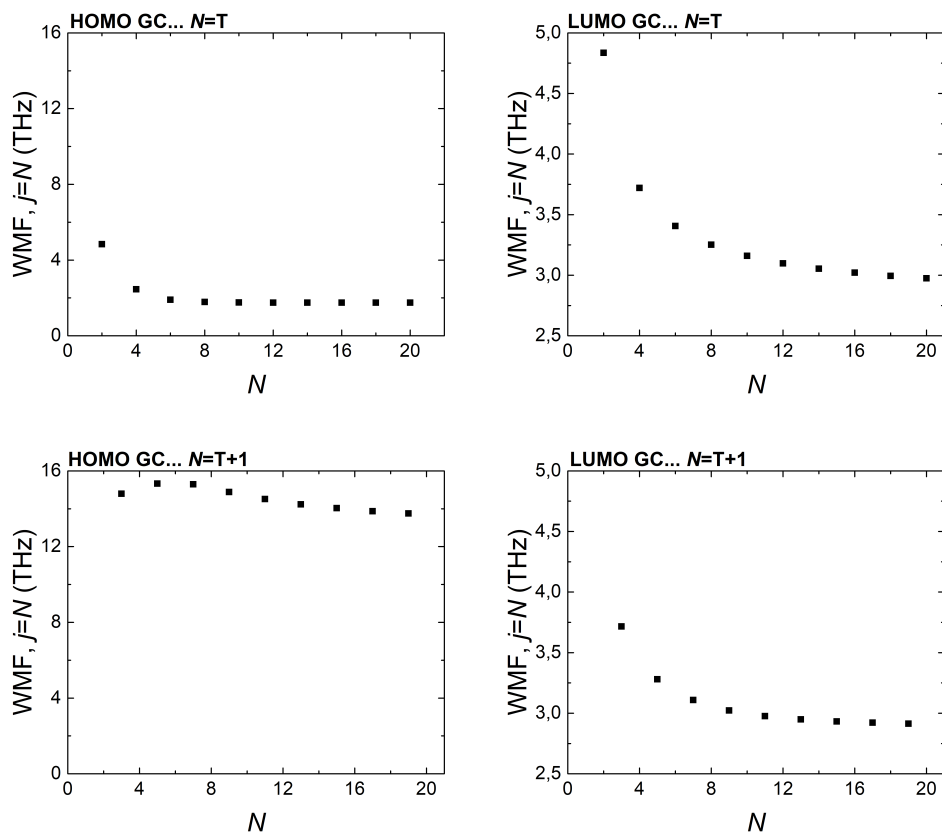
επιπλέον φορέα, μελετήσαμε την εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης από τον αριθμό των μονομερών, καθώς και από το μήκος του πολυμερούς. Έτσι, συμπεράναμε ότι όσο μεγαλύτερο το μήκος ενός πολυμερούς τόσο πιο δύσκολη καθίσταται η μεταβίβαση του φορέα μέσω αυτού καθώς επίσης και τόσο μικρότερη είναι η ταχύτητα της μεταβίβασης. Ακόμη, για όλα τα υπό μελέτη πολυμερή η μεταβίβαση ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής πραγματοποιείται με τον ίδιο περίπου βαθμό δυσκολίας, ο οποίος μάλιστα για  $N = T$  μειώνεται με την αύξηση της αλληλουχίας του πολυμερούς, δηλαδή από τα πολυμερή τύπου β' προς τα πολυμερή τύπων ε', στ', ζ' και η'. Τέλος, οι προσαρμογές του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης σε γνωστές συναρτήσεις έδειξε ότι η εκθετική προσαρμογή είναι καταλληλότερη για την περιοχή HOMO για τα πολυμερή τύπου β', ε', στ', ζ' και η', ενώ η προσαρμογή δύναμης για την περιοχή HOMO για τα πολυμερή τύπου α' και για την LUMO για όλα τα πολυμερή.

## Κεφάλαιο 8

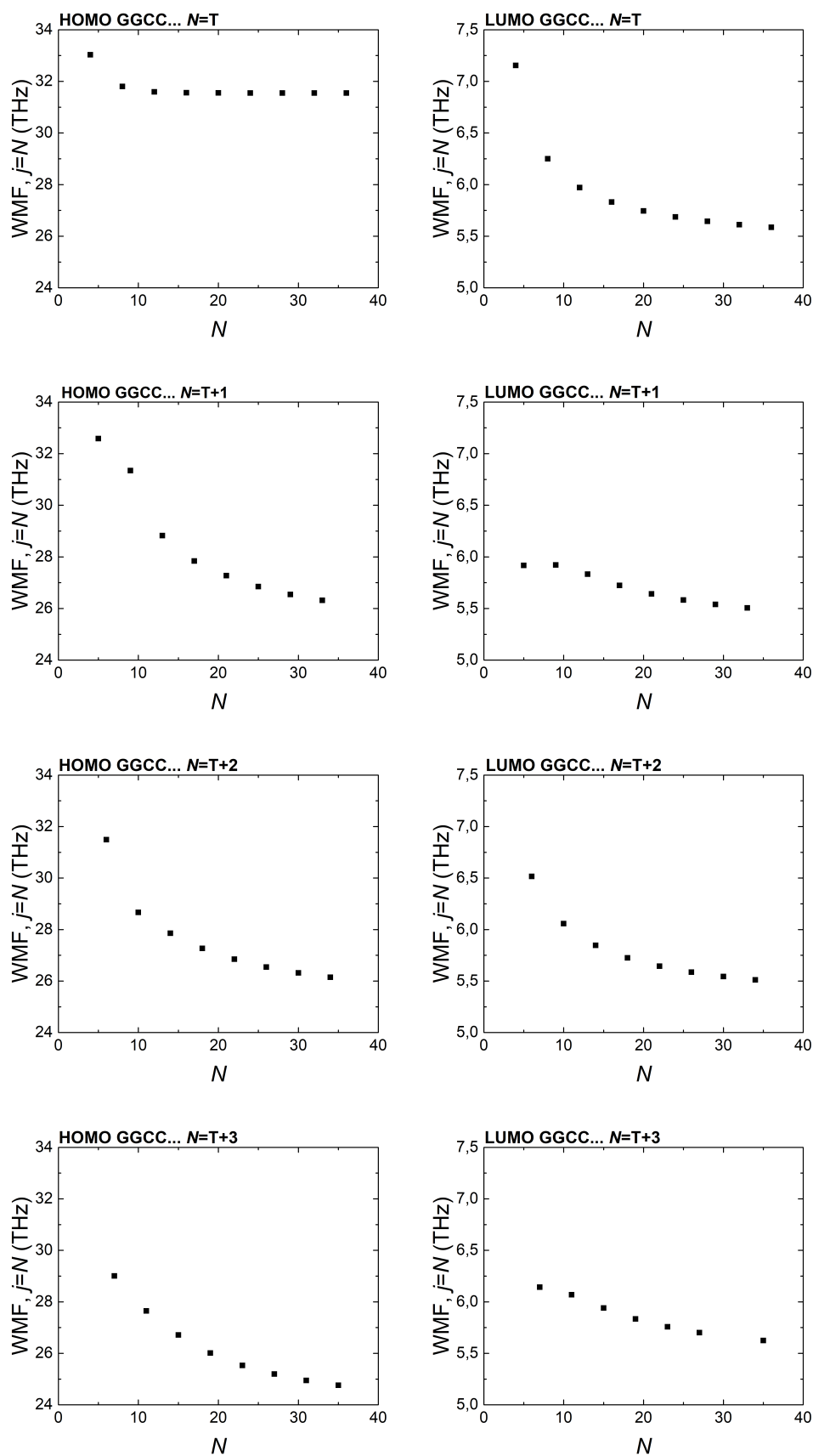
### Παράρτημα

Στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $WMF=f(N)$ ,  $TWMF=f(N)$ ,  $k = f(N)$ ,  $lnk = f(lnN)$ ,  $k = f(d)$ ,  $lnk = f(d)$  και  $u = f(d)$  για μέγεθος του κάθε πολυμερούς ίσο με  $N = T + \tau$ , όπου  $T$  η περίοδος του κάθε πολυμερούς ή διαφορετικά η μονάδα επανάληψης και για τα τύπου β'  $\tau = 0, 1$ , για τα τύπου ε'  $\tau = 0, 1, 2, 3$ , για τα τύπου στ'  $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ , για τα τύπου ζ'  $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  και για τα τύπου η'  $\tau = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ . Η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα καθώς και η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα μετριοούνται σε THz, ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k$  μετριέται σε PHz, το μήκος του πολυμερούς  $d$  σε Å και η ταχύτητα της μεταβίβασης  $u$  σε m/s.

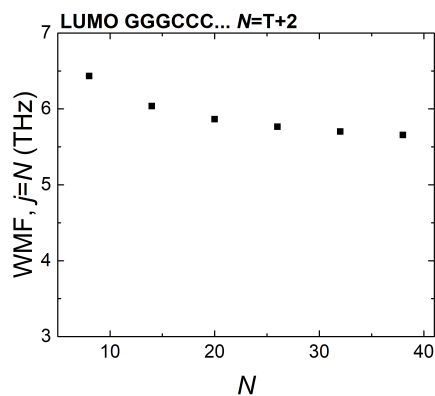
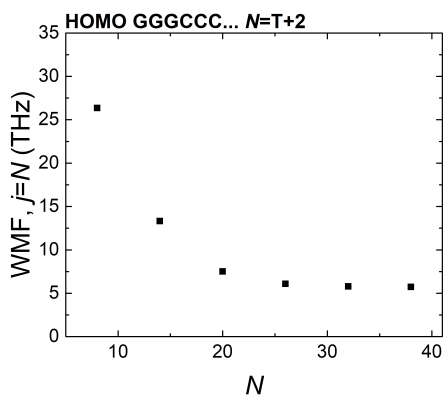
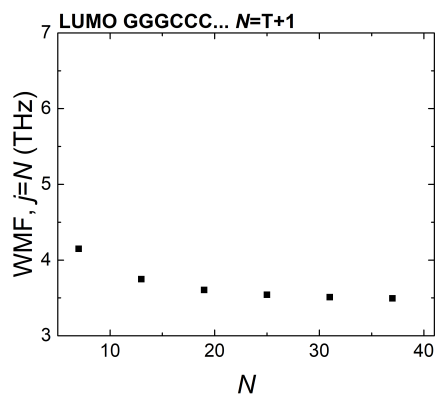
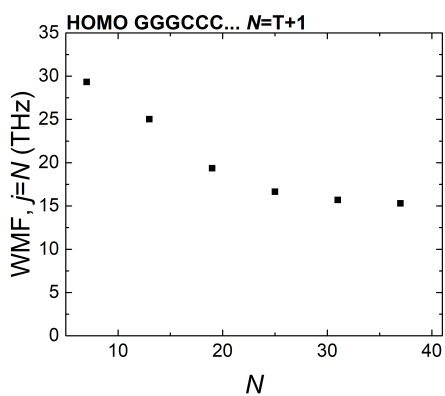
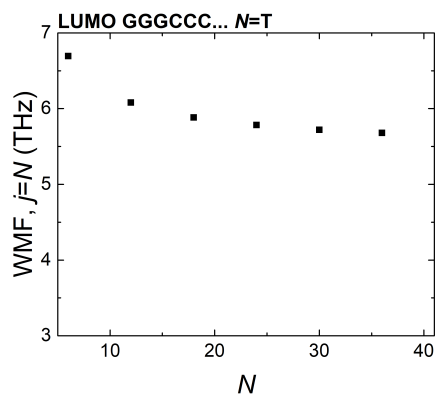
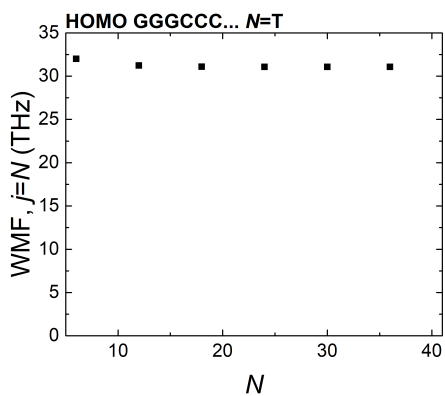
## 8.1 Διαγράμματα $WMF=f(N)$



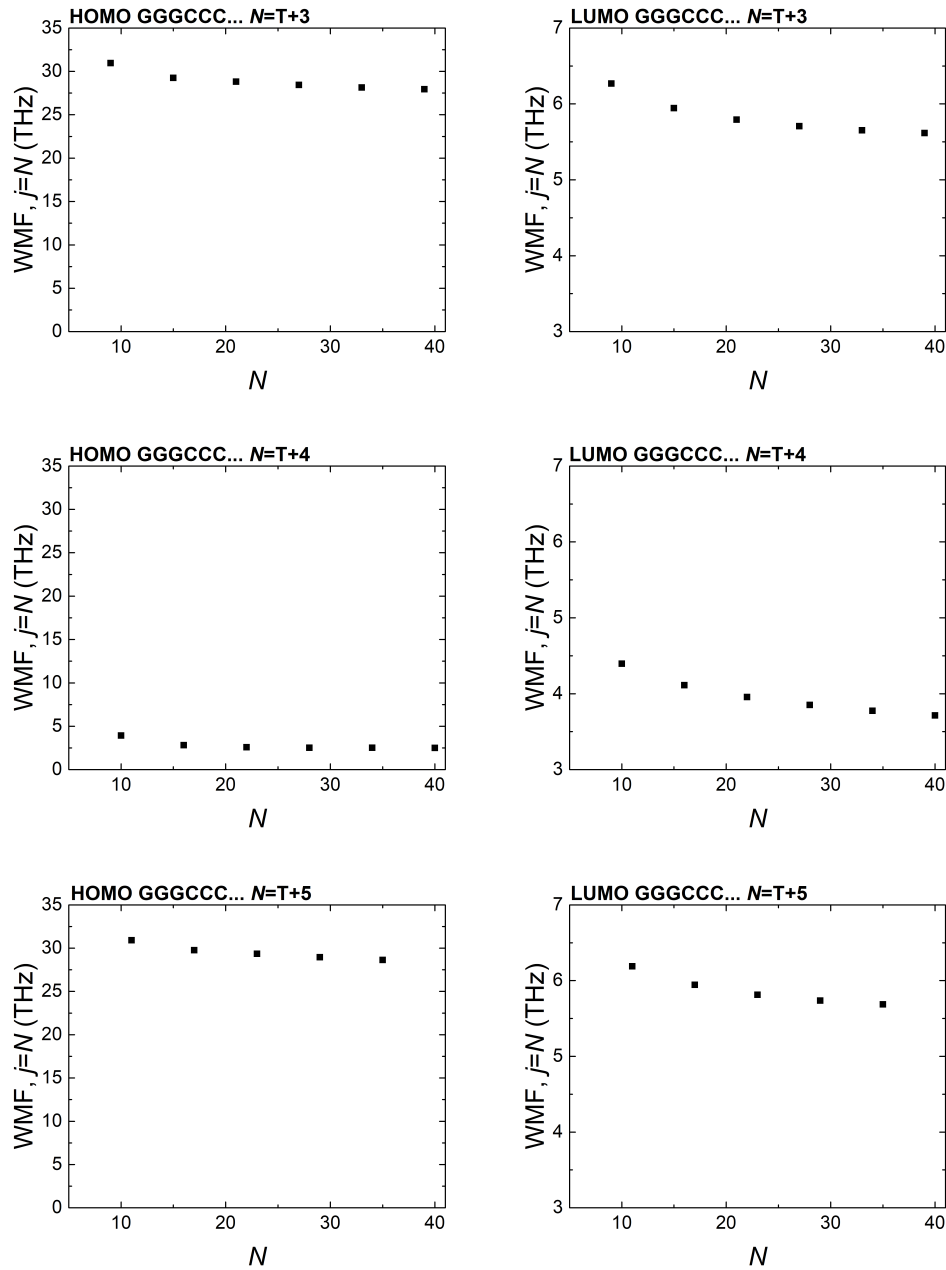
**Σχήμα 8.1** Η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Weighted Mean Frequency, WMF) στο τελευταίο μονομερές μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου β'.



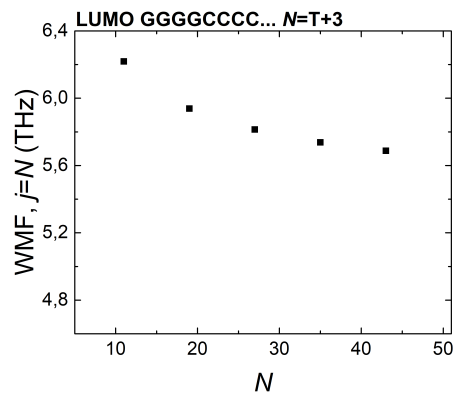
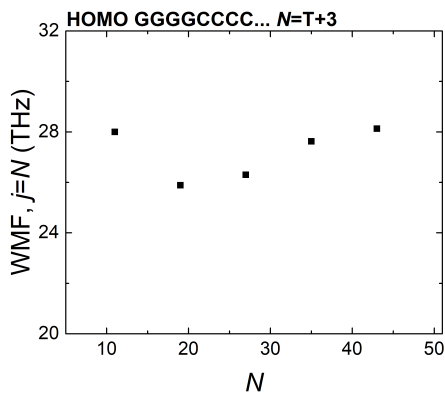
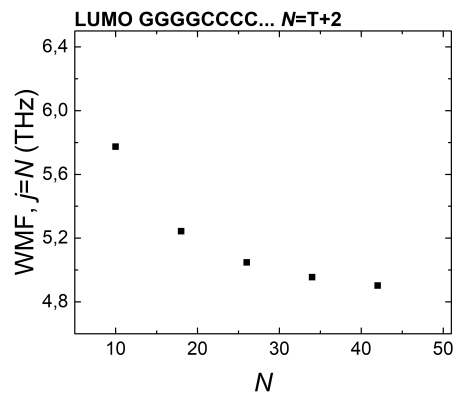
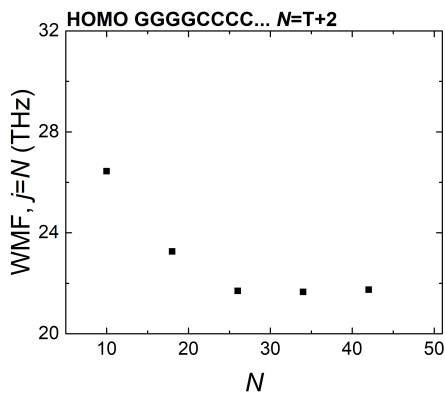
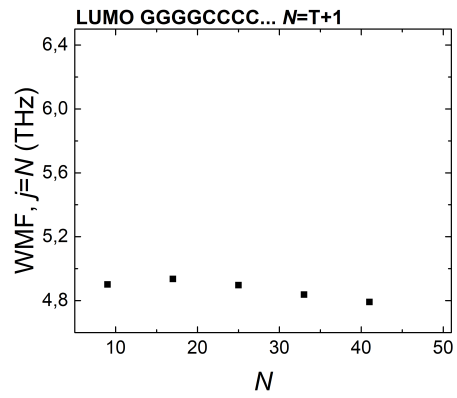
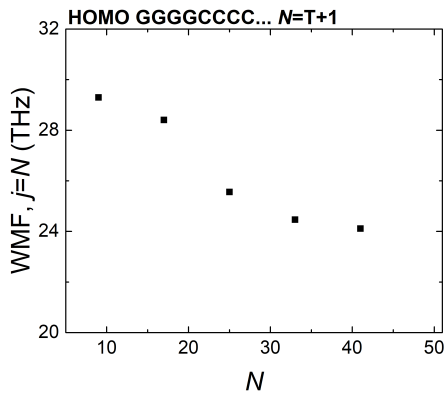
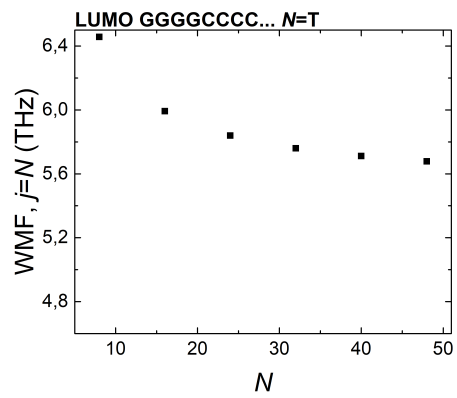
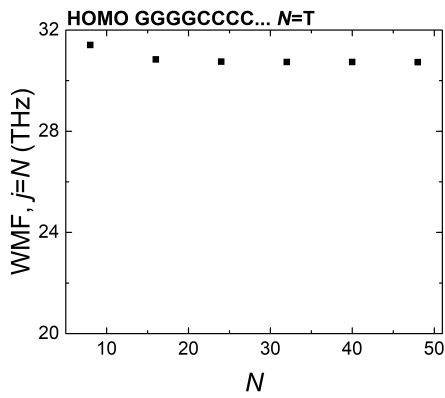
Σχήμα 8.2 Η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Weighted Mean Frequency, WMF) στο τελευταίο μονομερές μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου ε'.

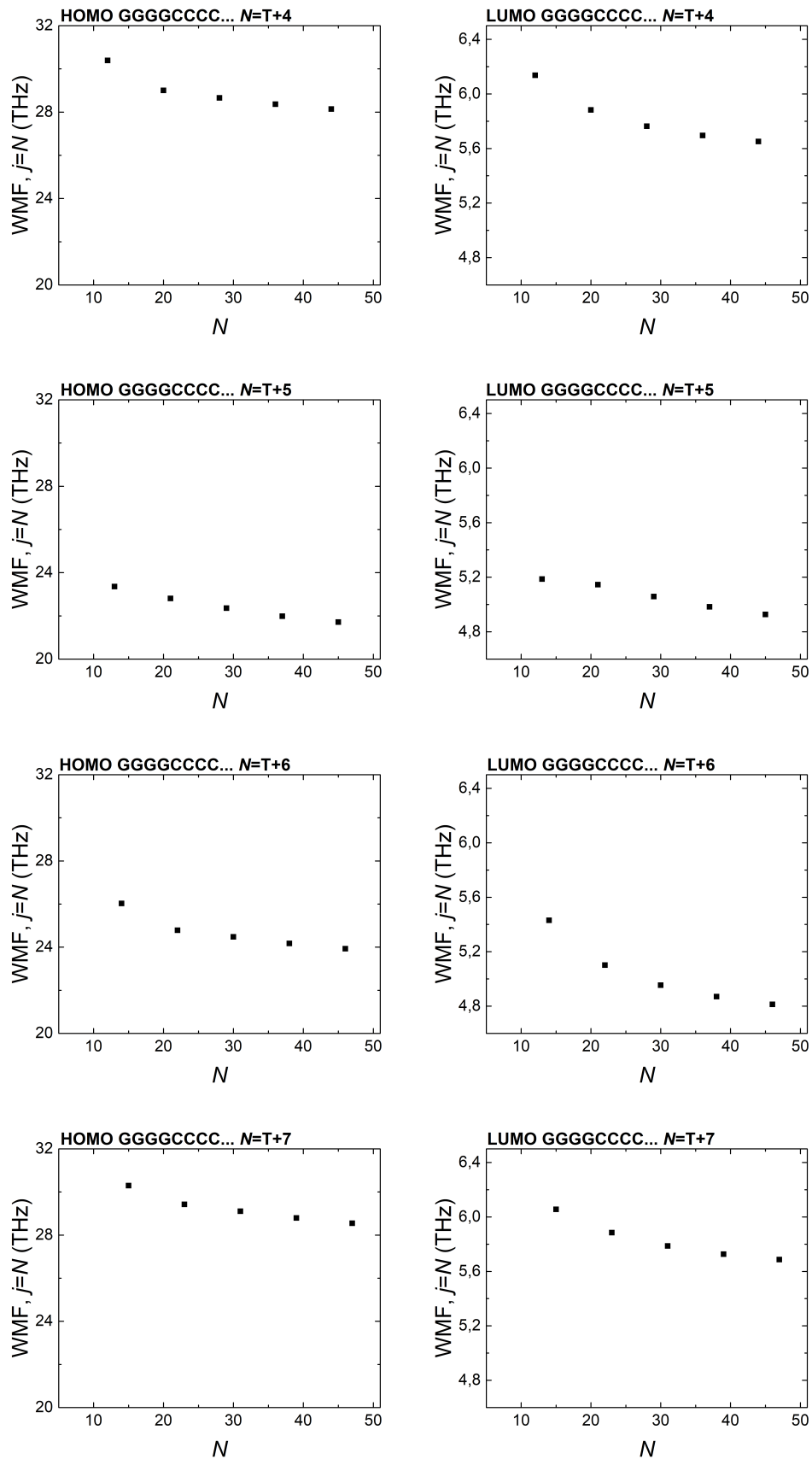




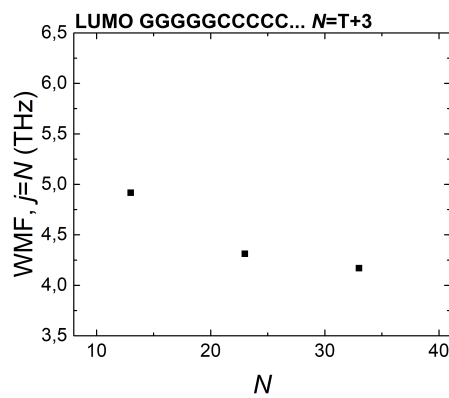
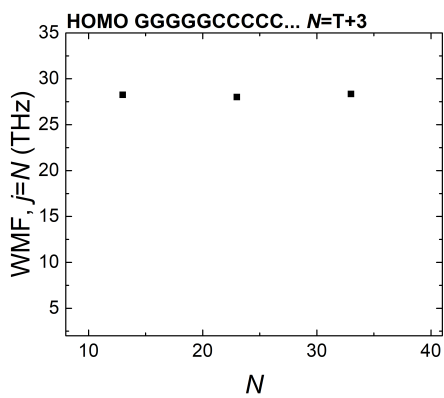
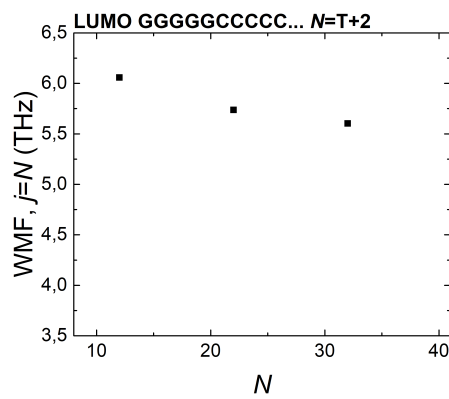
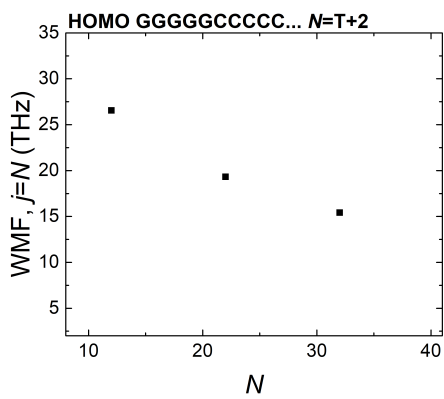
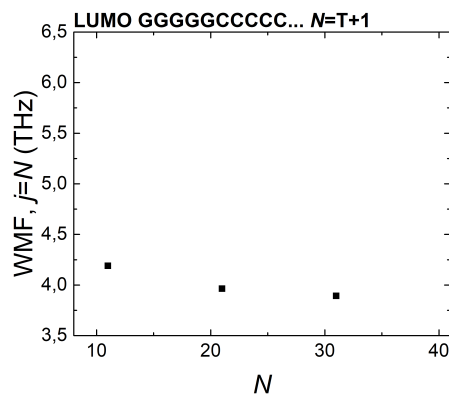
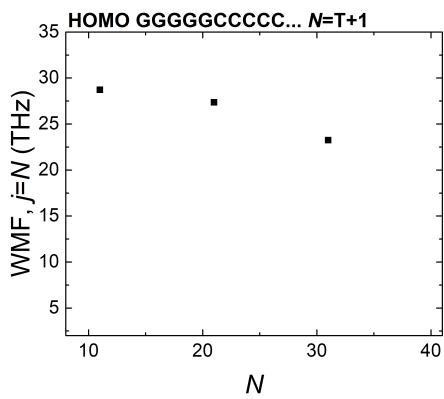
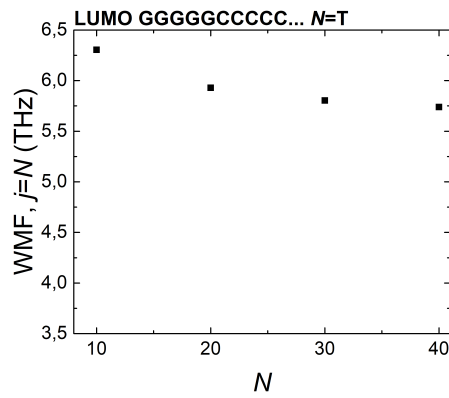
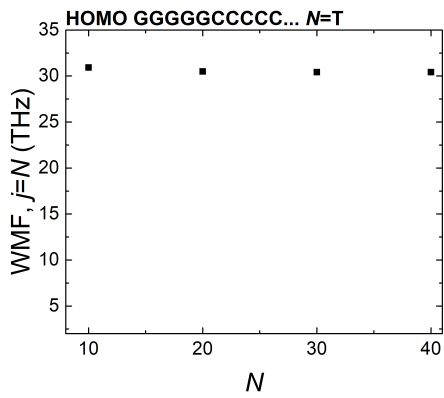


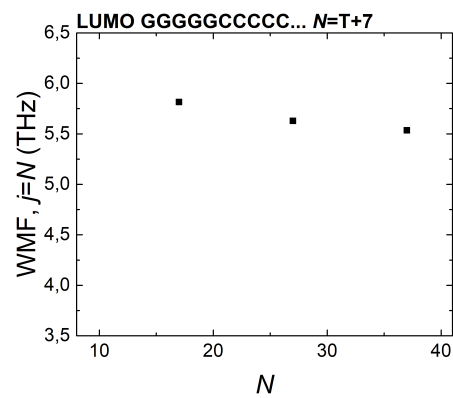
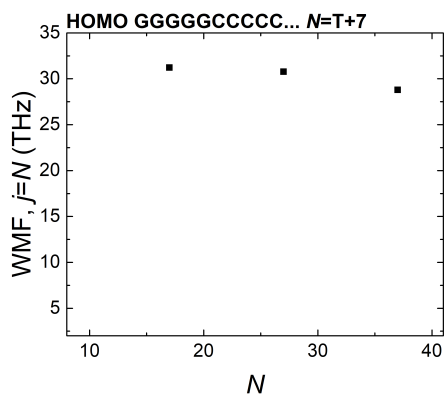
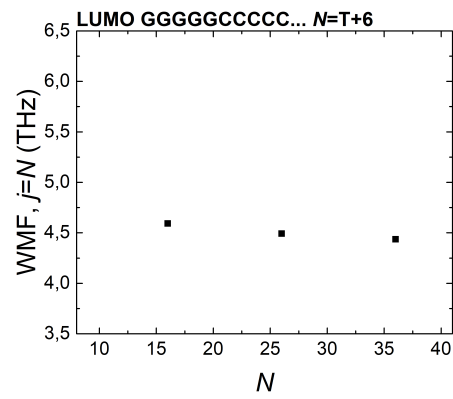
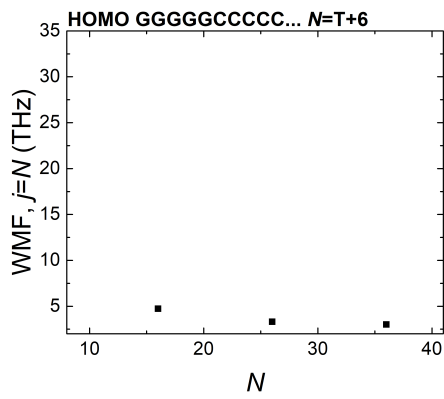
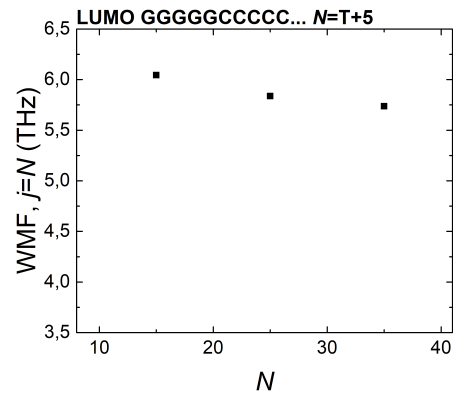
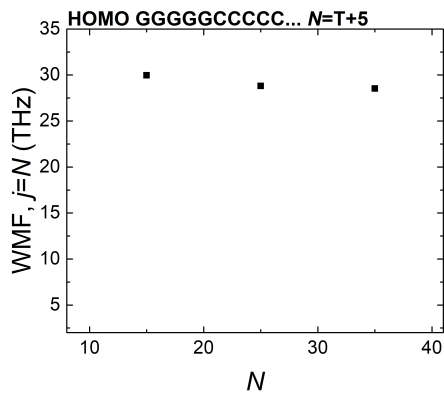
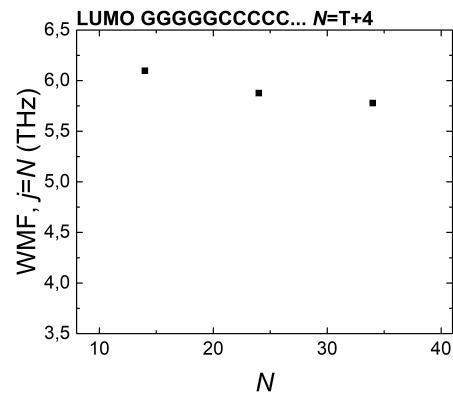
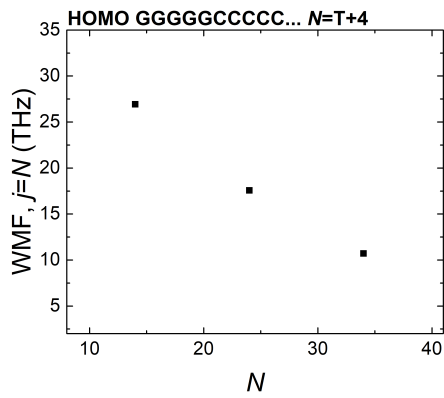
**Σχήμα 8.3** Η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Weighted Mean Frequency, WMF) στο τελευταίο μονομερές μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου  $\sigma'$ .

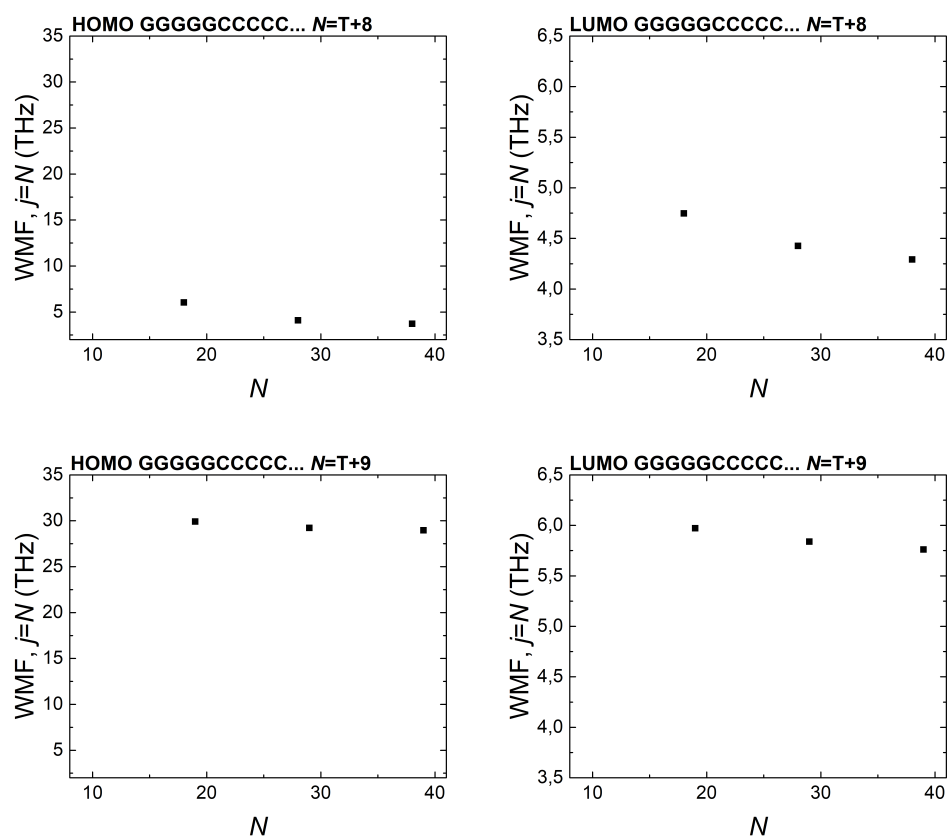




**Σχήμα 8.4** Η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Weighted Mean Frequency, WMF) μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου  $\zeta'$ .

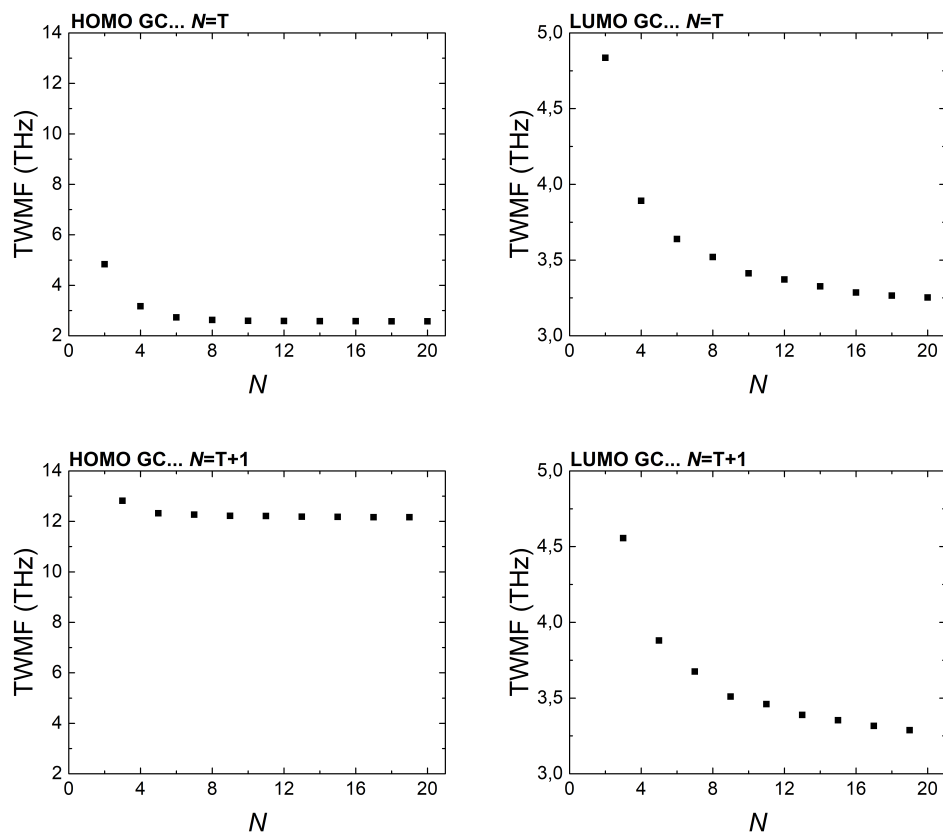




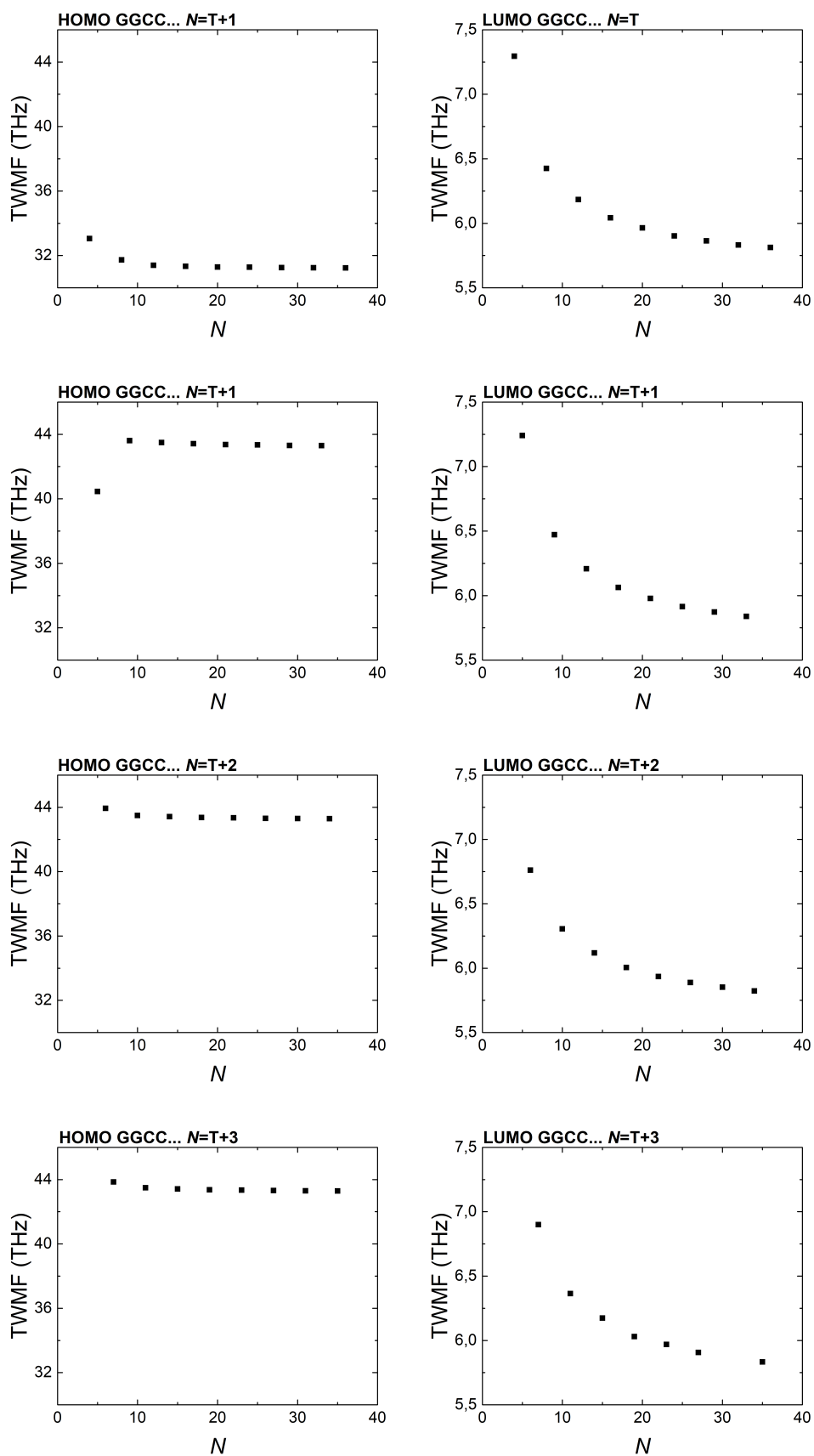


**Σχήμα 8.5** Η Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (*Weighted Mean Frequency, WMF*) μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου η'.

## 8.2 Διαγράμματα $TWMF=f(N)$

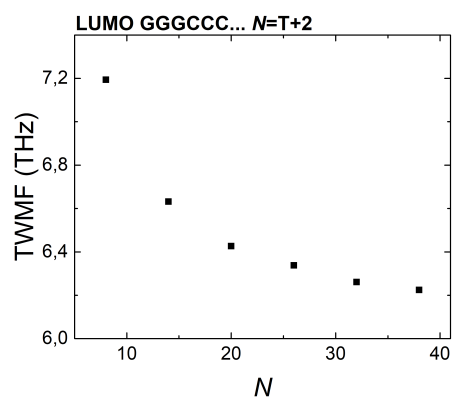
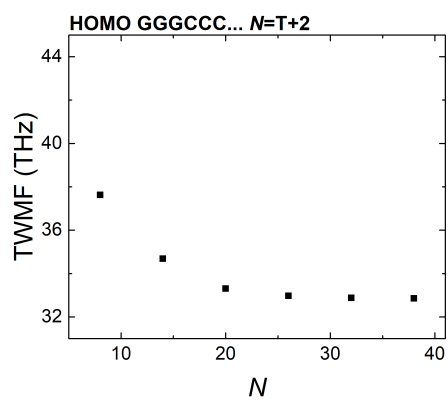
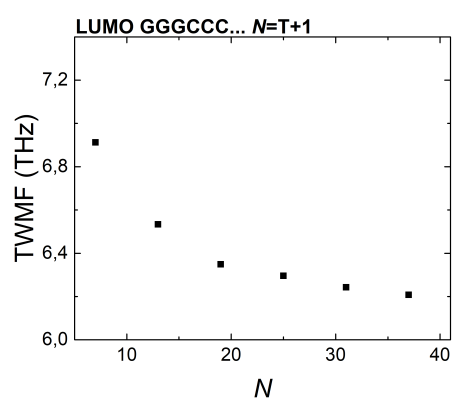
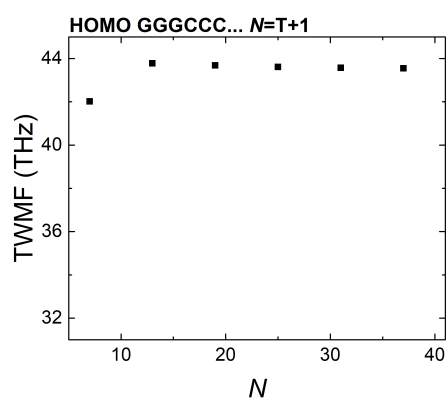
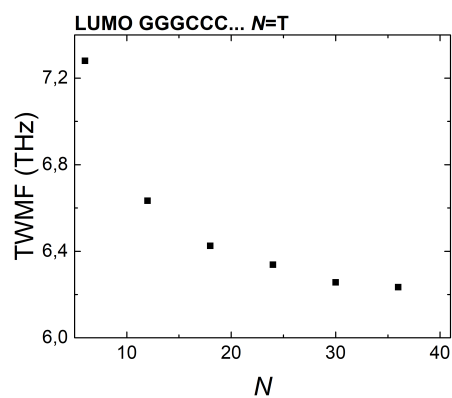
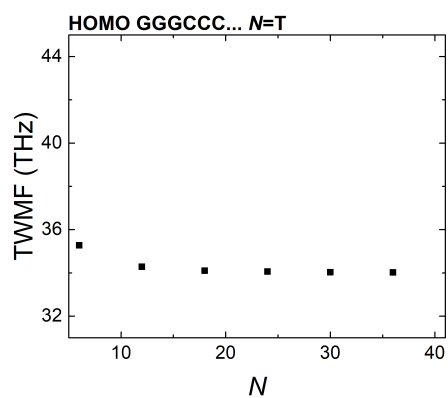


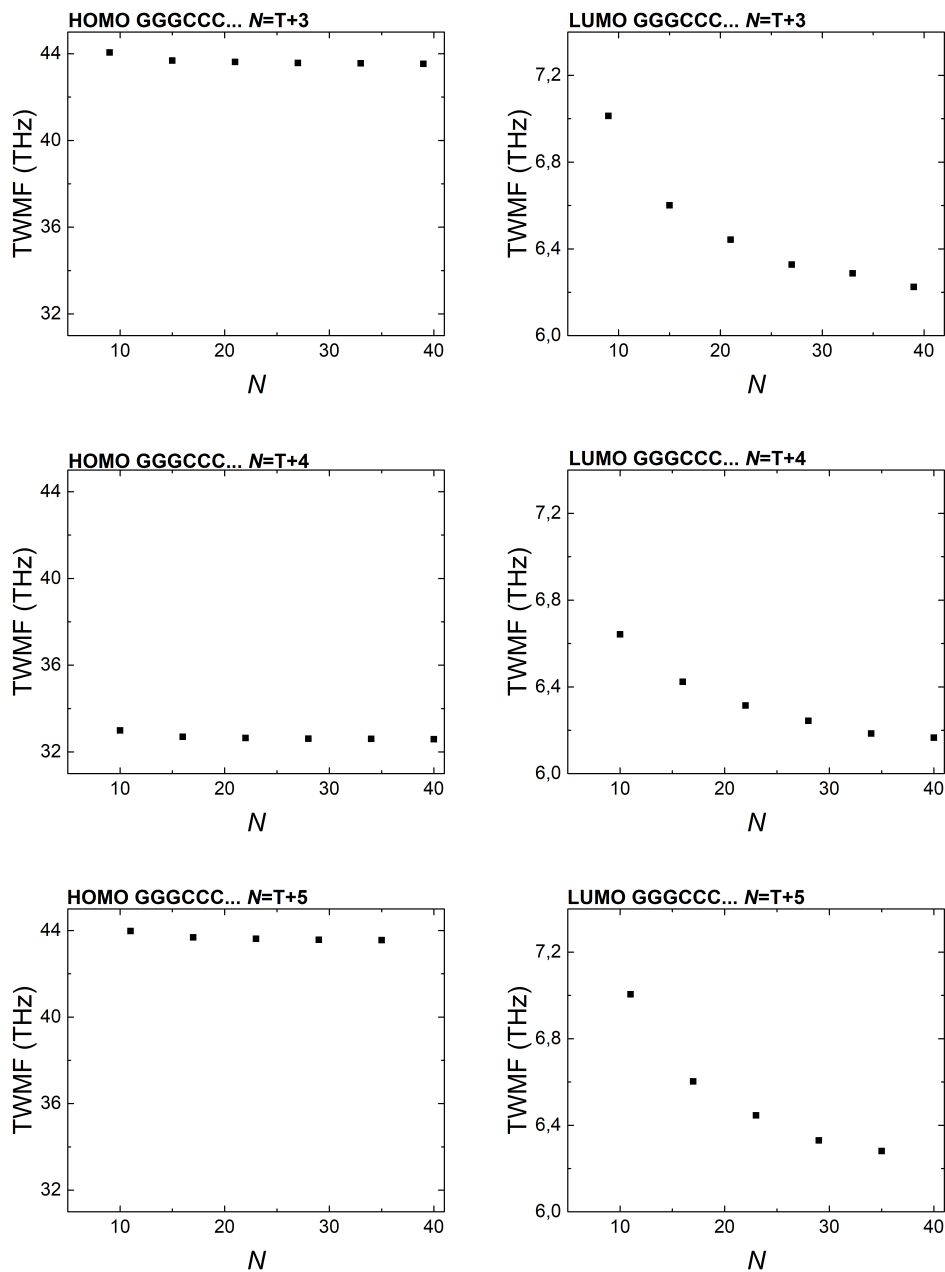
**Σχήμα 8.6** Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου  $\beta'$ .



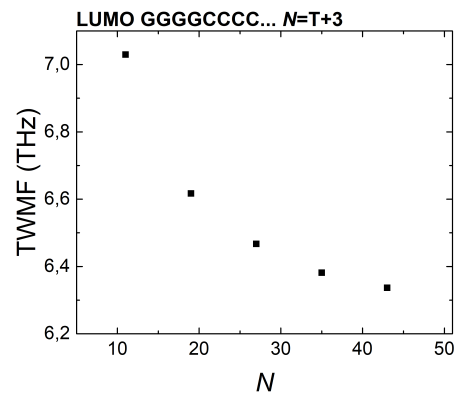
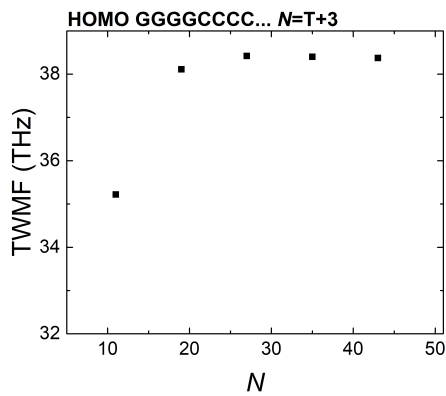
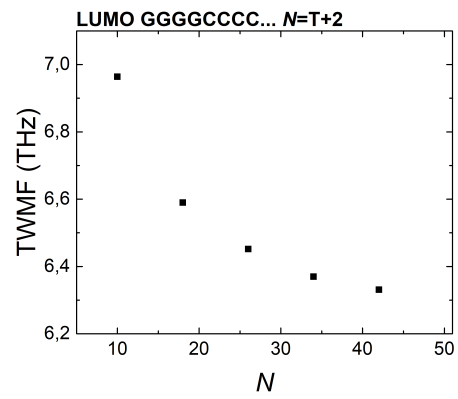
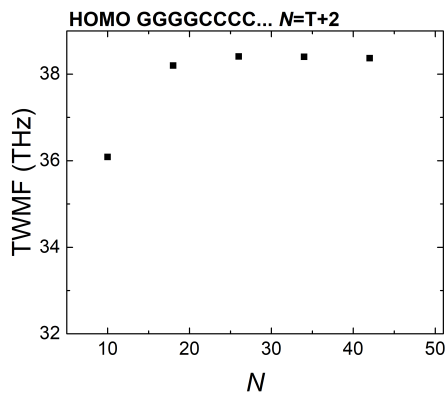
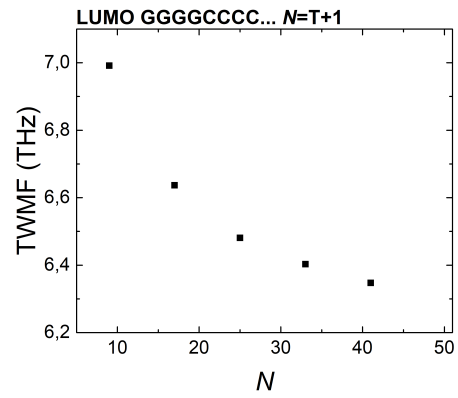
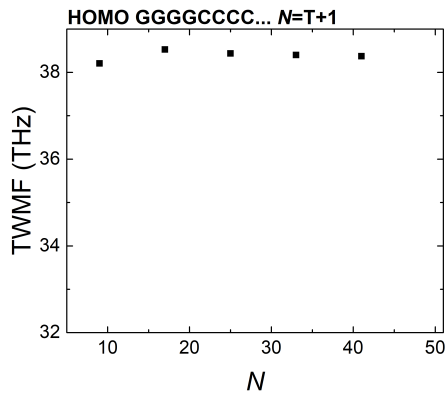
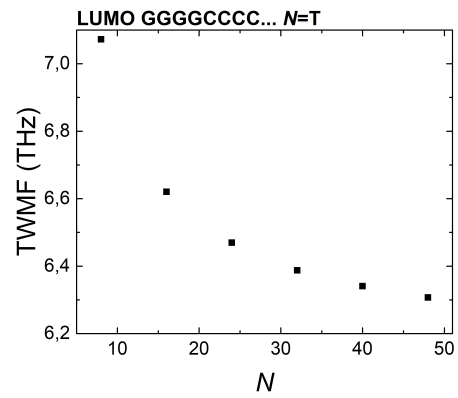
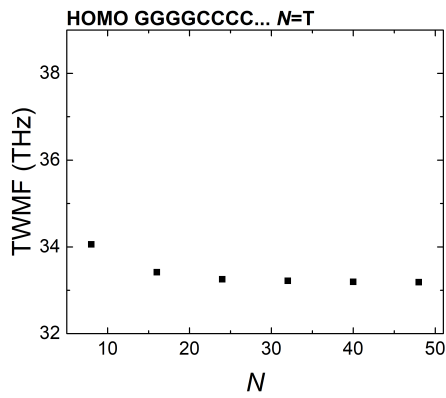
**Σχήμα 8.7** Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου ε'.

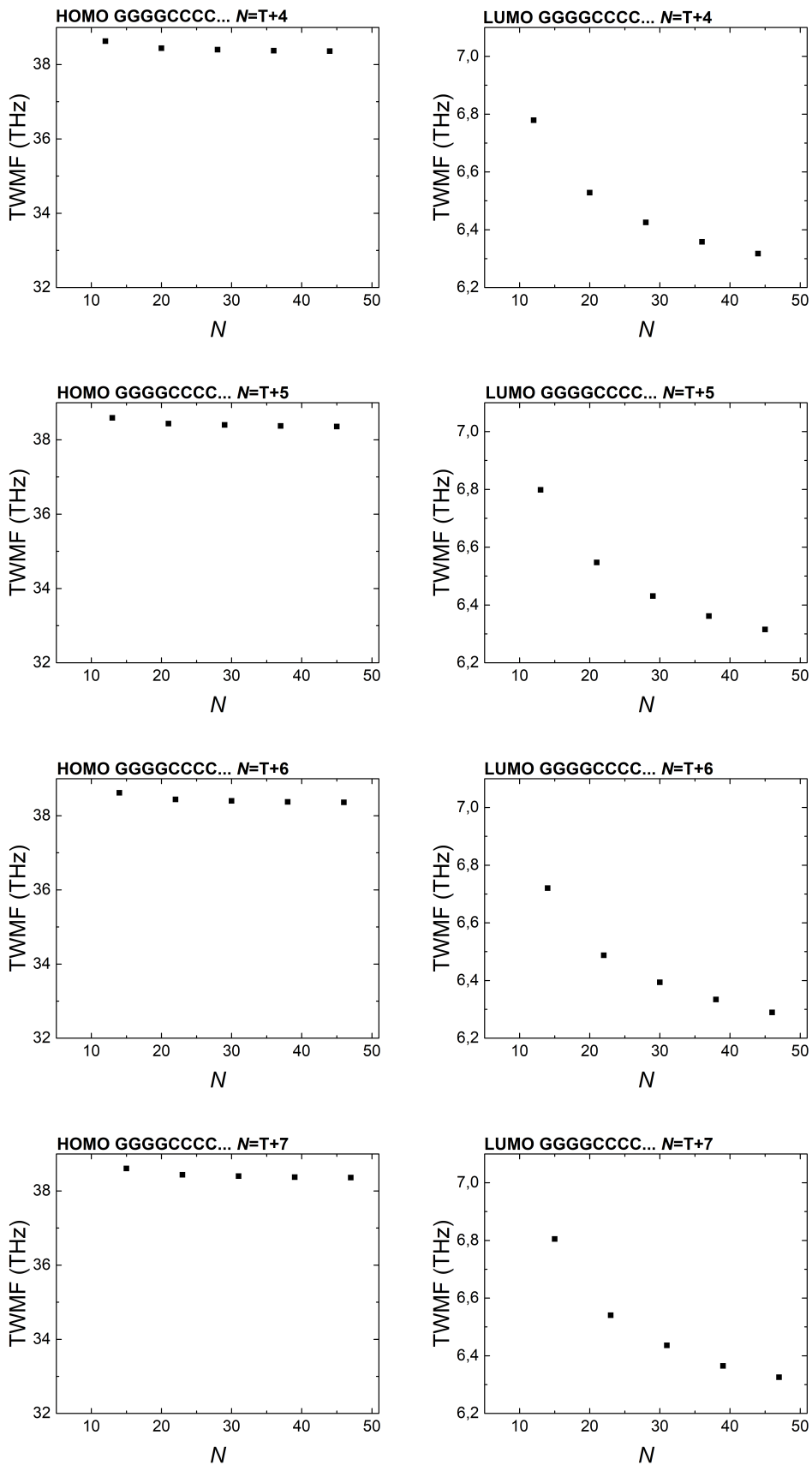




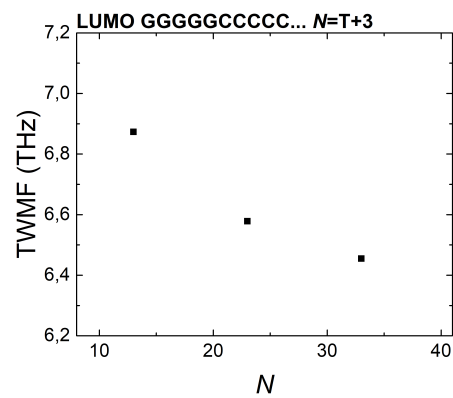
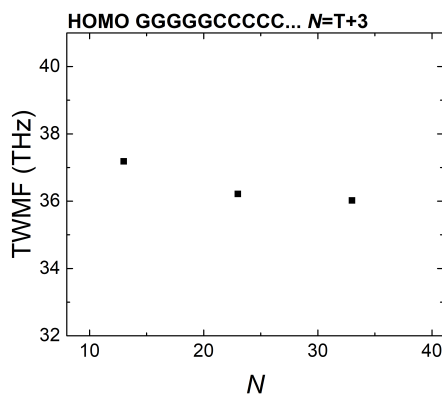
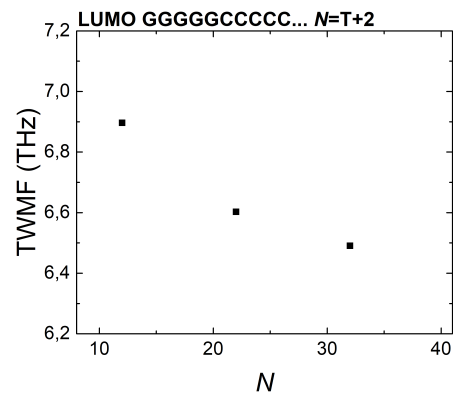
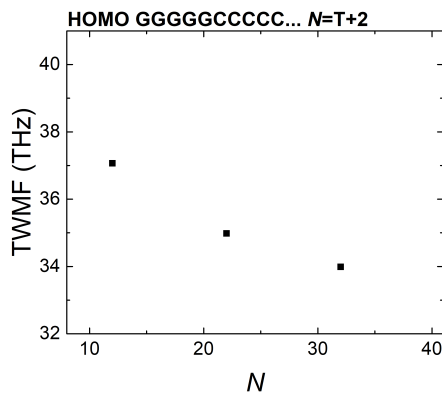
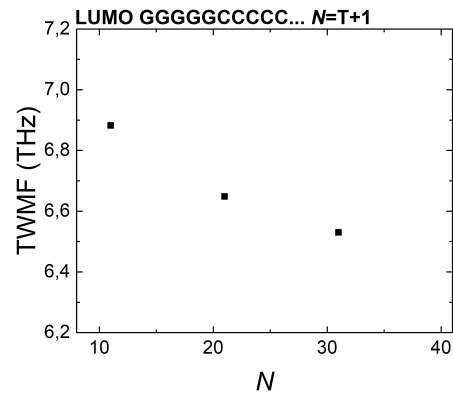
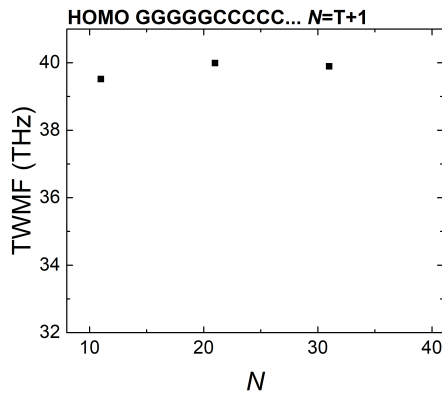
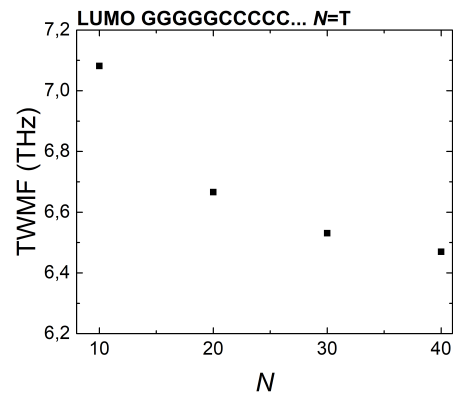
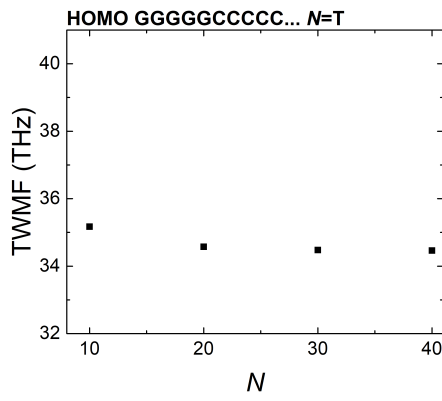


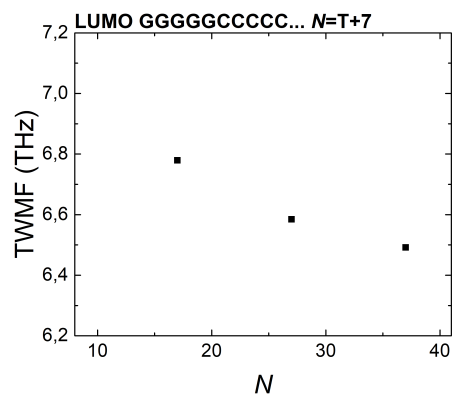
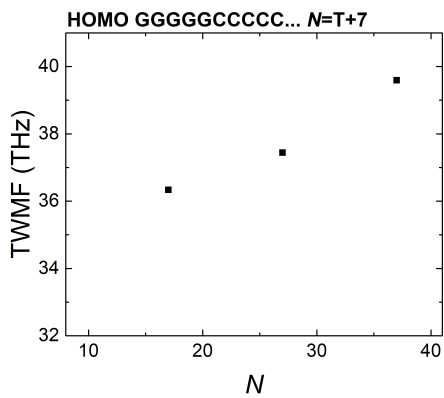
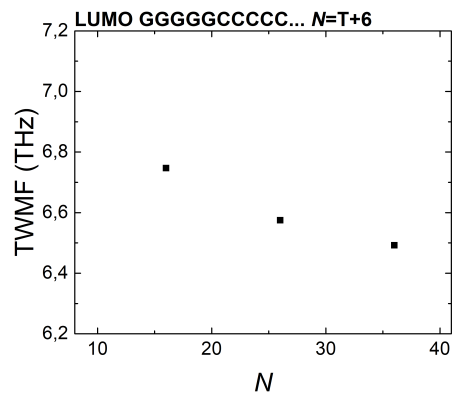
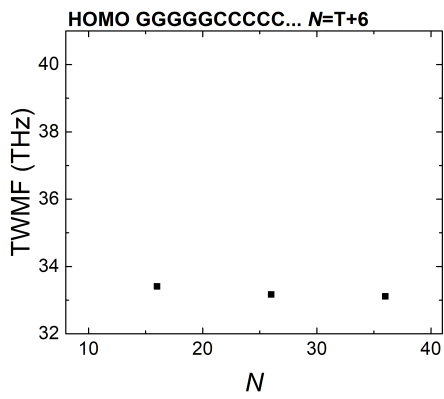
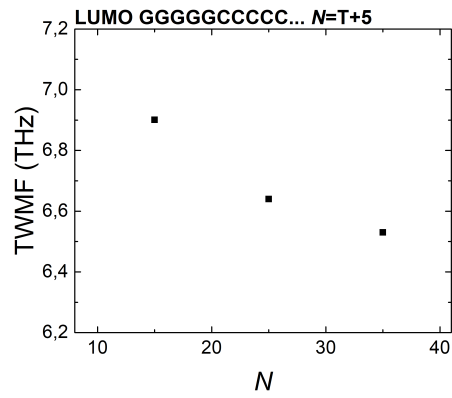
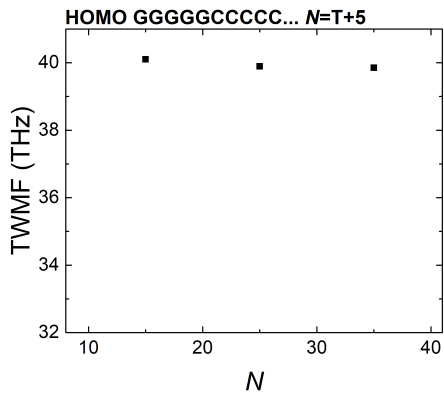
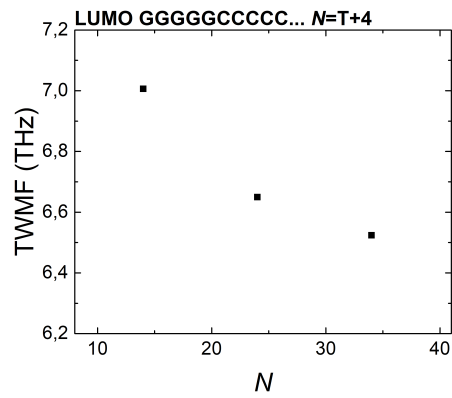
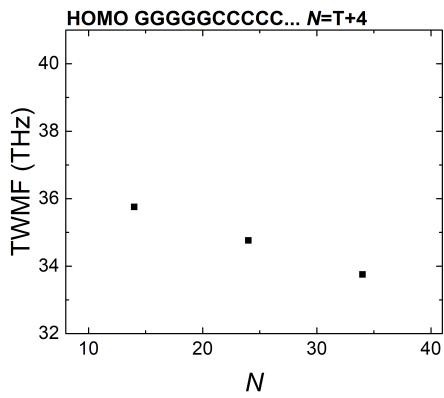
**Σχήμα 8.8** Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου  $\sigma'$ .

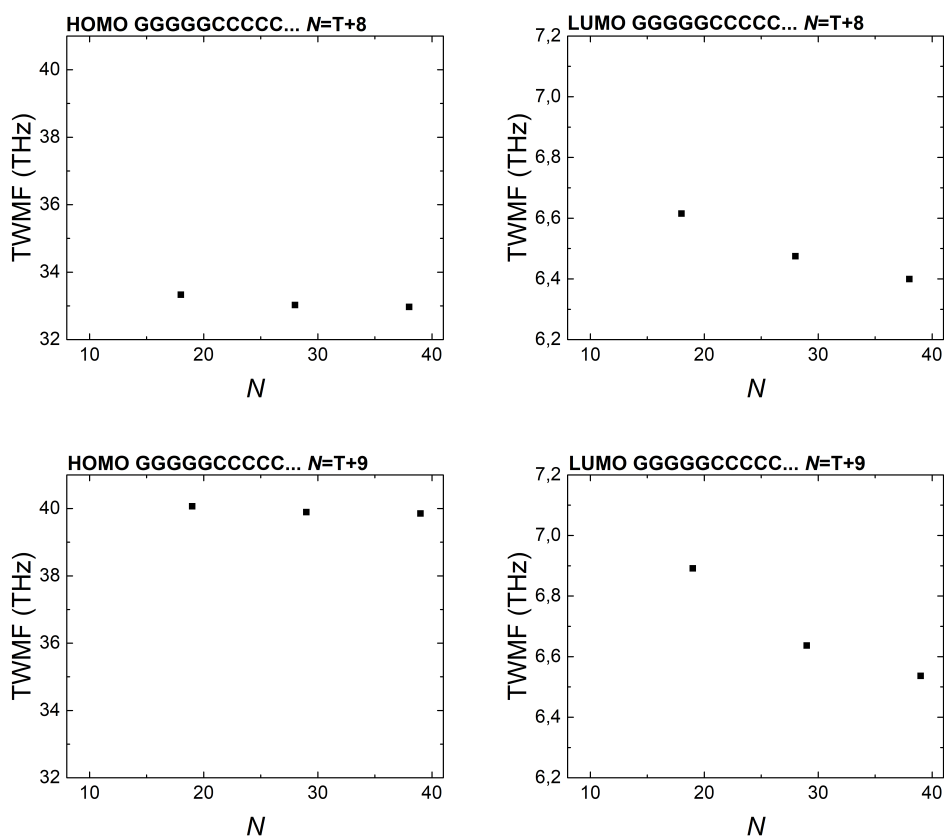




**Σχήμα 8.9** Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) μίας επιπλέον οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου ζ'.

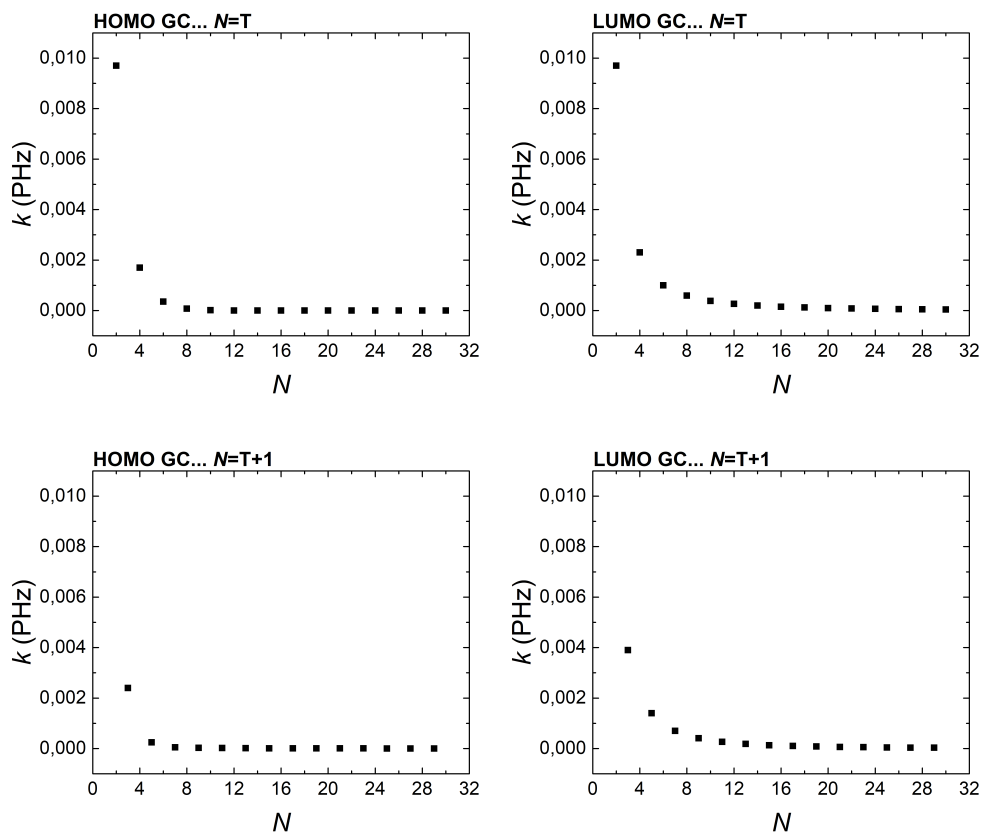






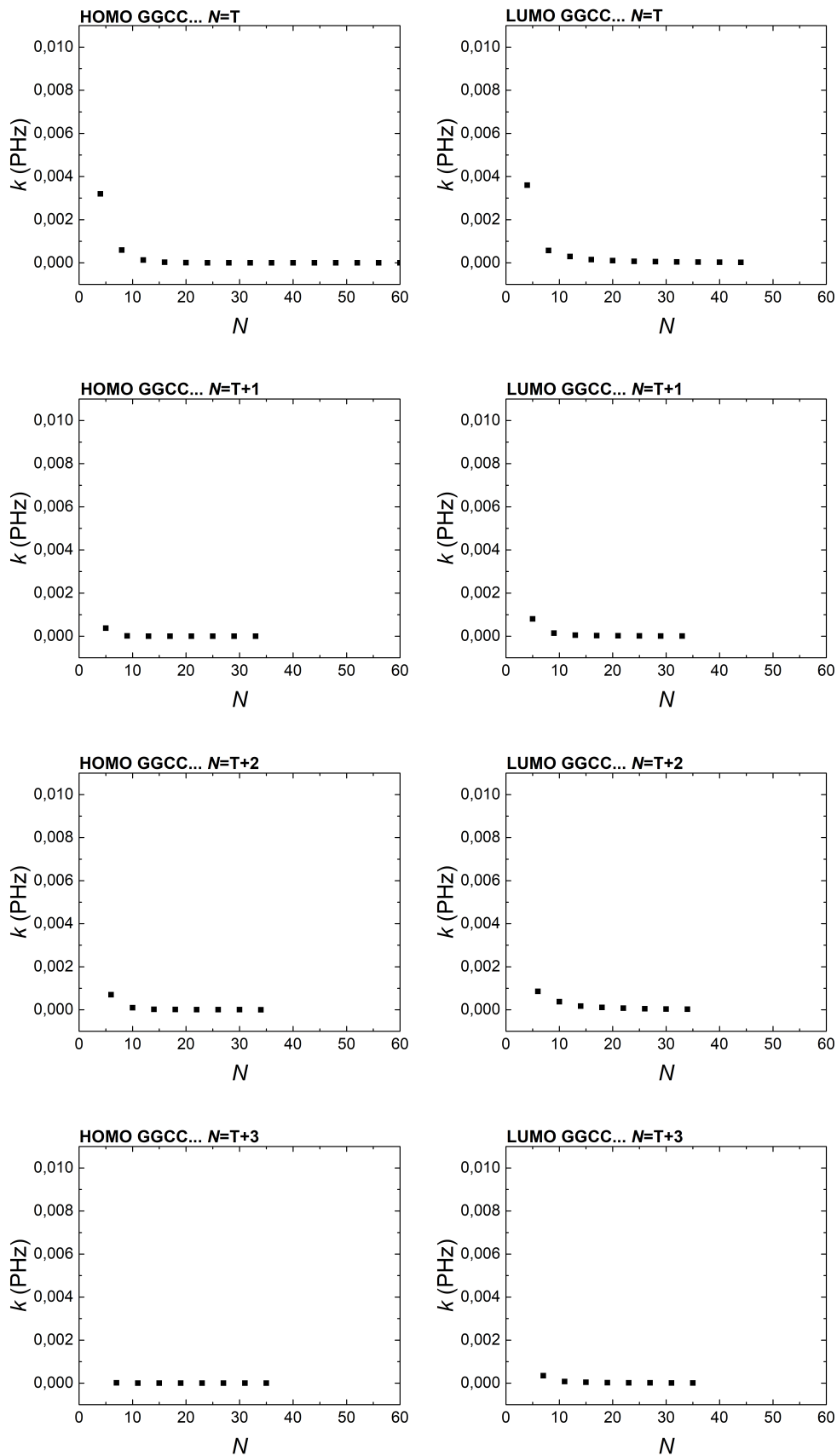
**Σχήμα 8.10** Η Ολική Σταθμισμένη Μέση Συχνότητα (Total Weighted Mean Frequency, TWMF) μίας επιπλέον σπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) των πολυμερών τύπου η'.

### 8.3 Διαγράμματα $k = f(N)$

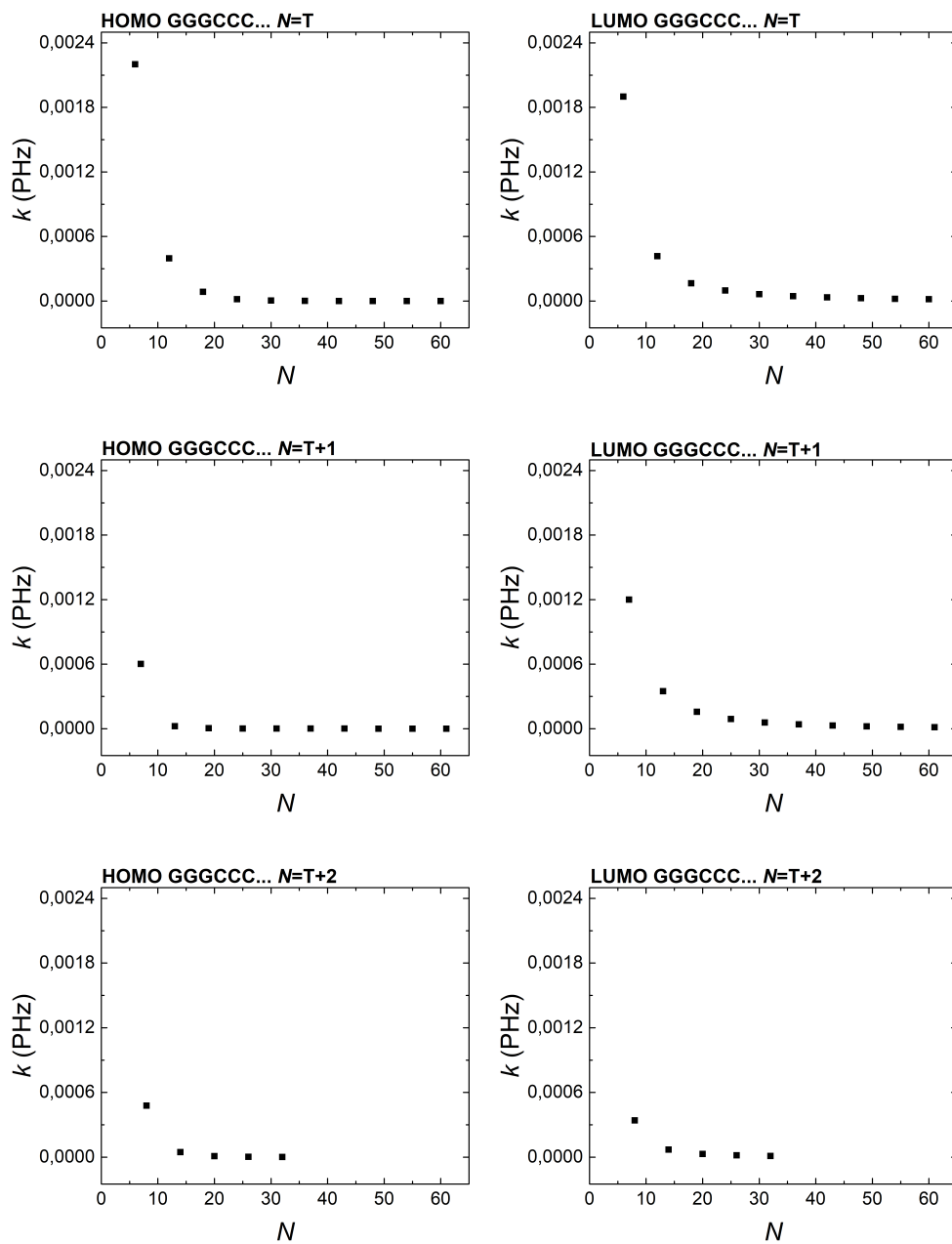


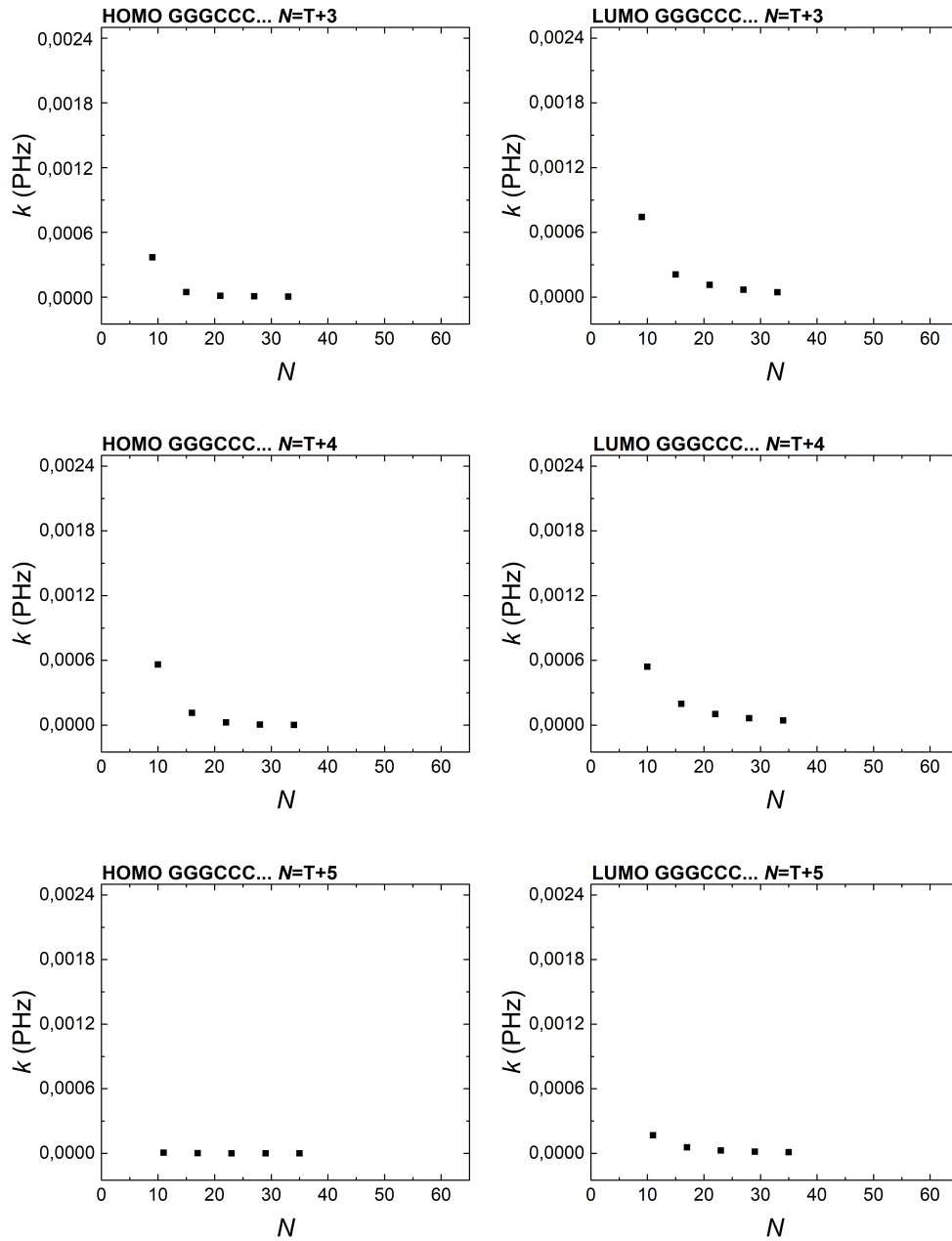
**Σχήμα 8.11** Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του αριθμού των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές τύπου  $\beta'$  για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).



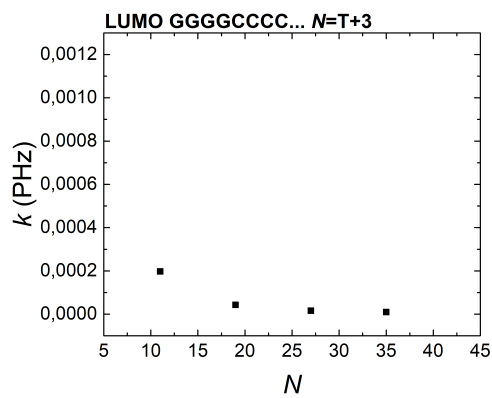
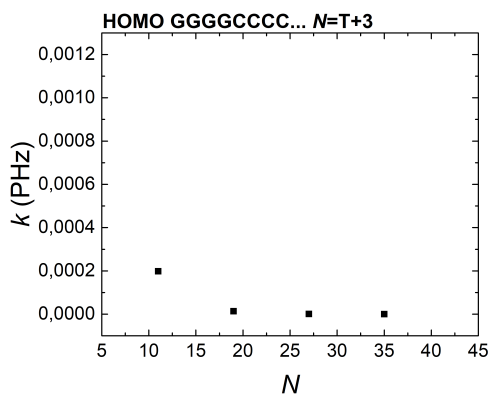
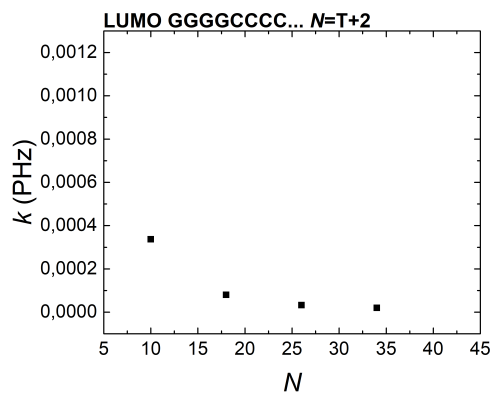
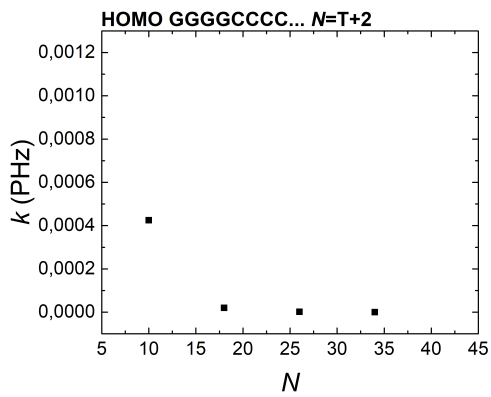
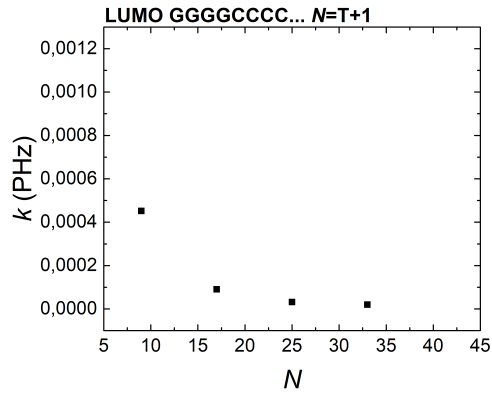
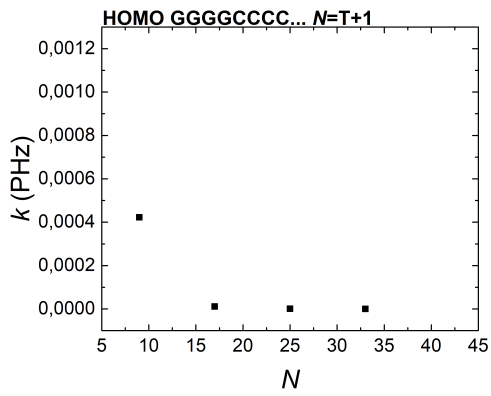
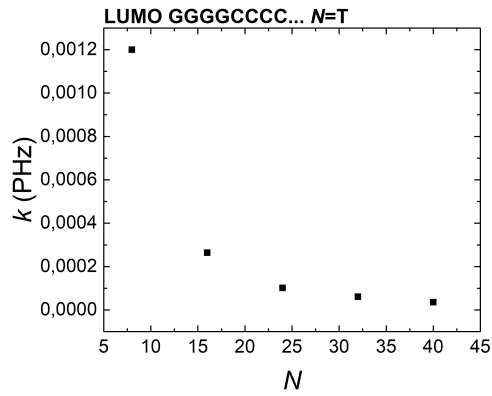
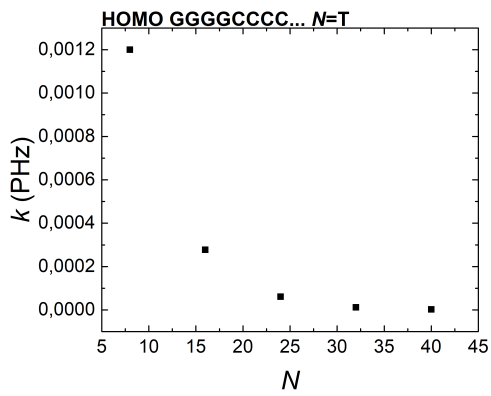


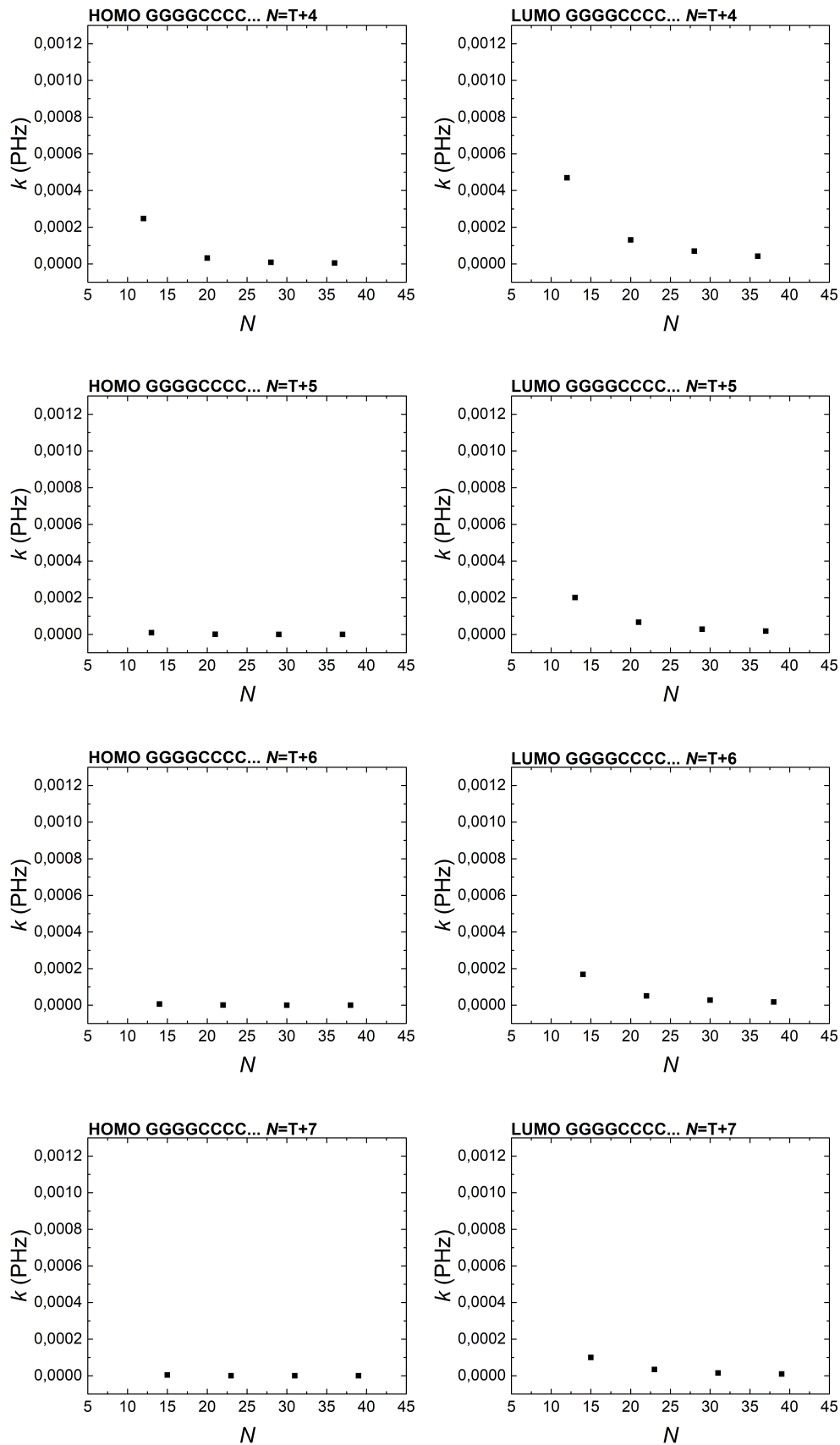
**Σχήμα 8.12** Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του αριθμού των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές τύπου  $\epsilon'$  για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).



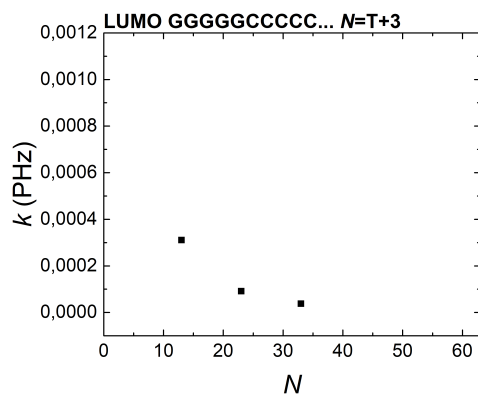
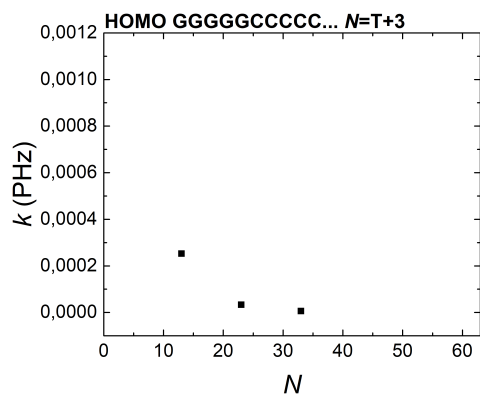
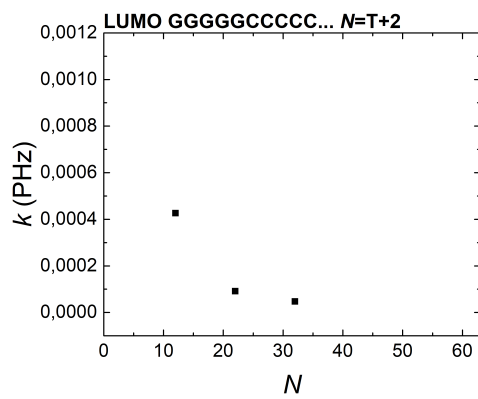
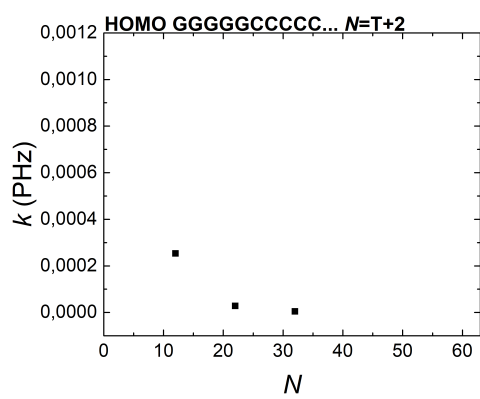
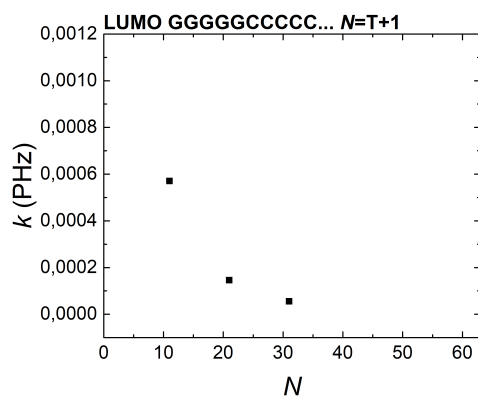
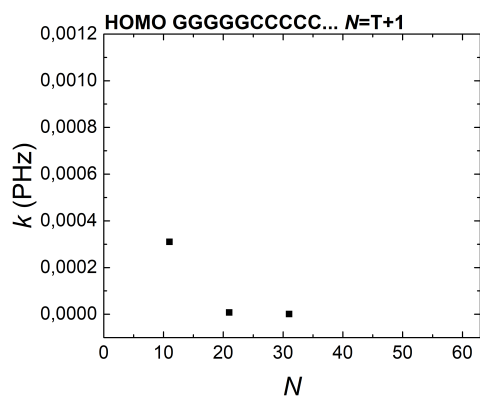
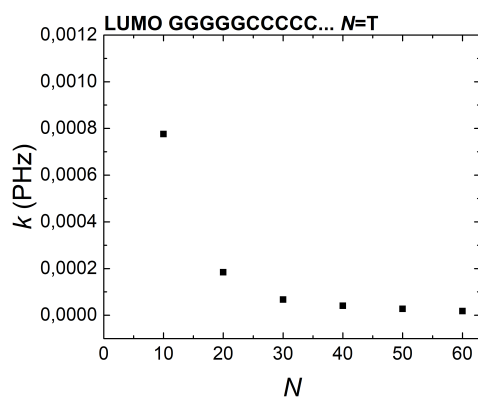
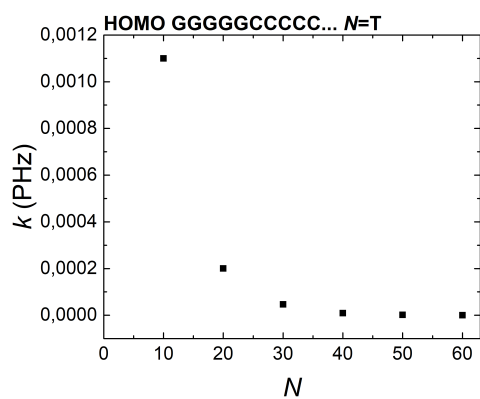


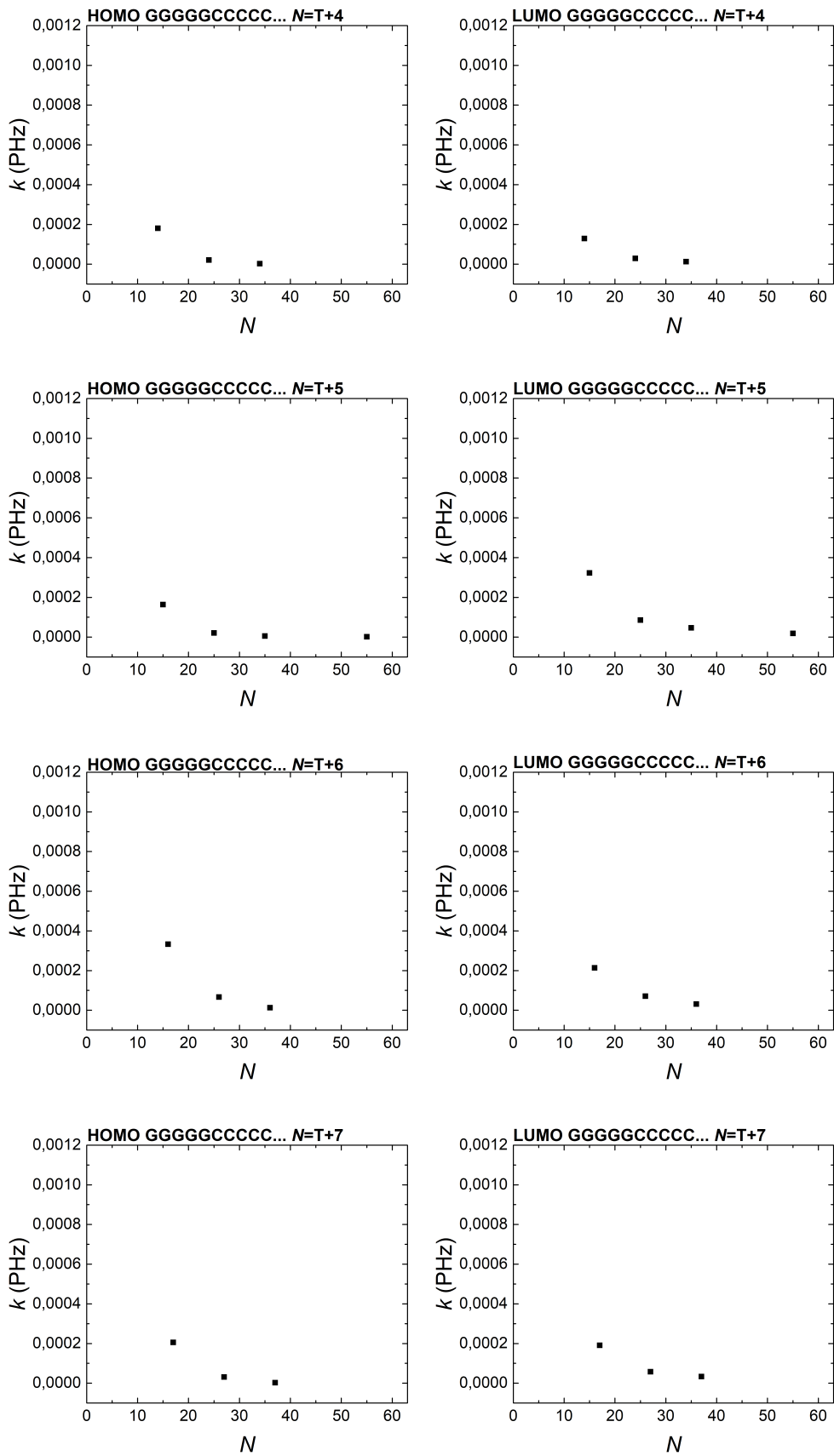
**Σχήμα 8.13** Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του αριθμού των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές τύπου  $\sigma'$  για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).

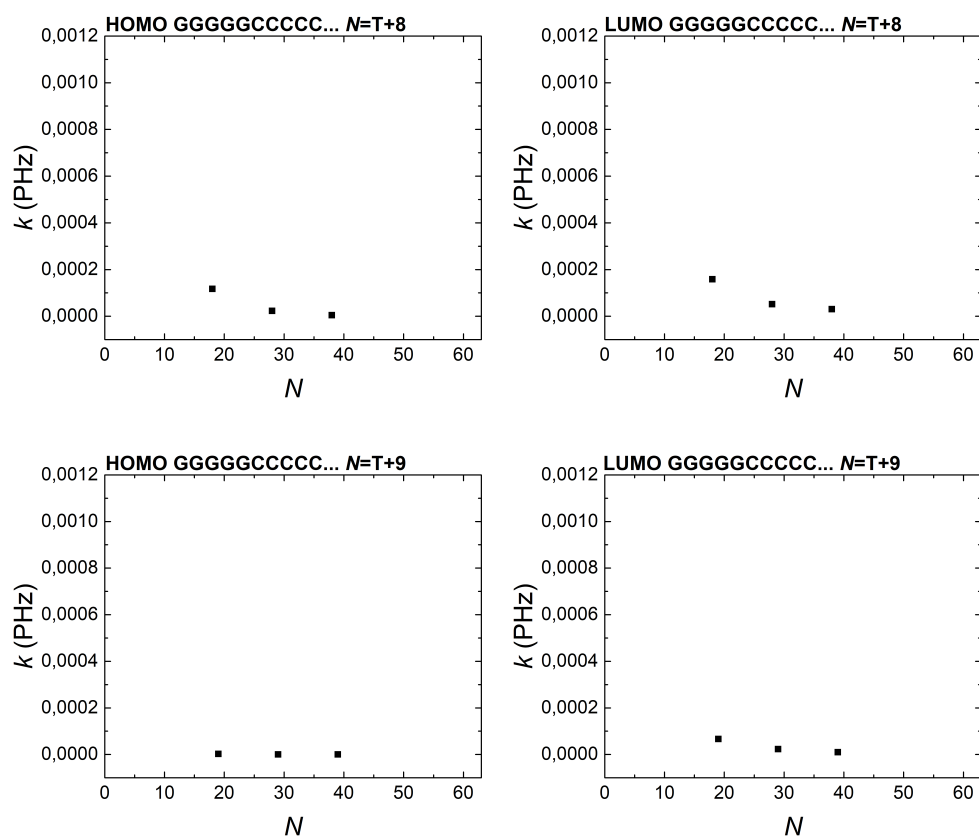




**Σχήμα 8.14** Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του αριθμού των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές τύπου ζ' για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).



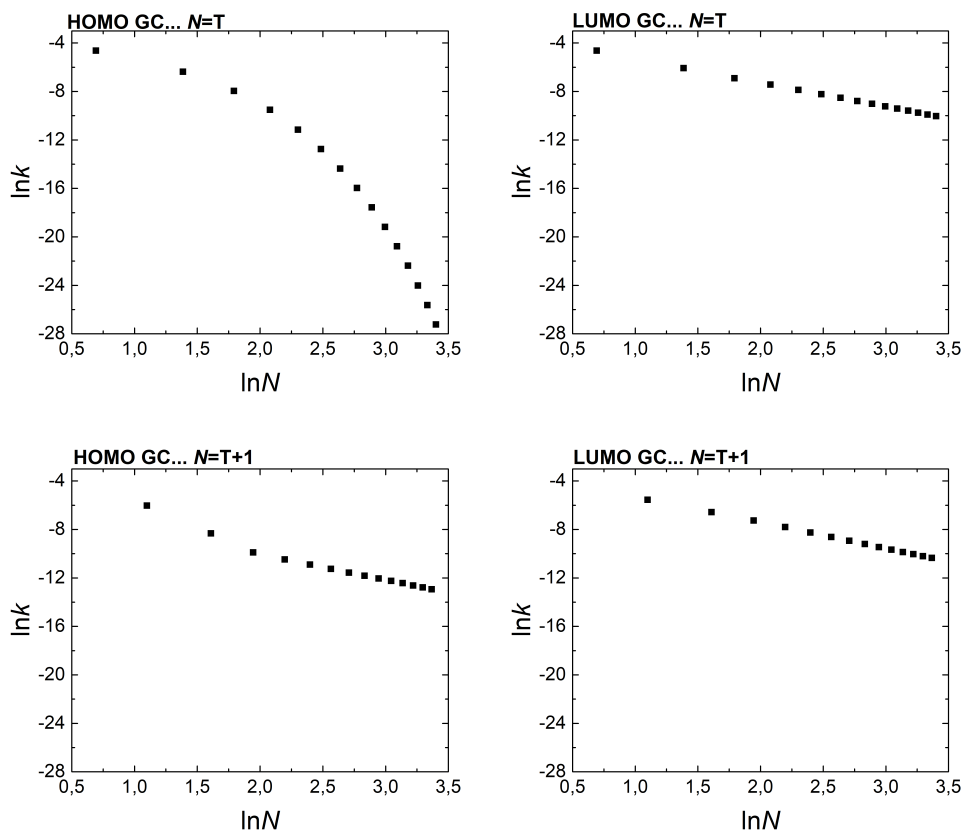




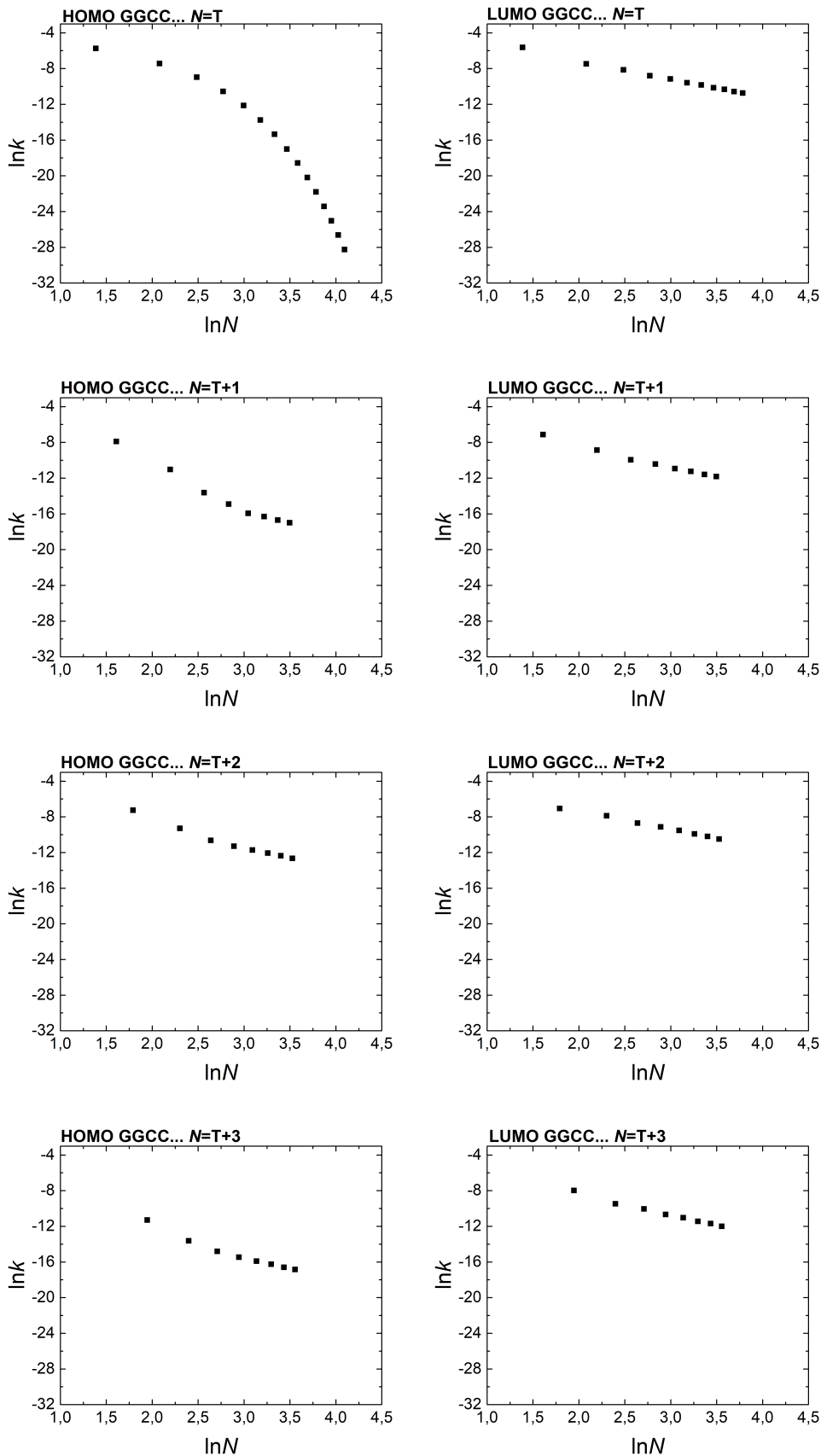
**Σχήμα 8.15** Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του αριθμού των μονομερών  $N$  που απαρτίζουν το πολυμερές τύπου  $\eta'$  για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).



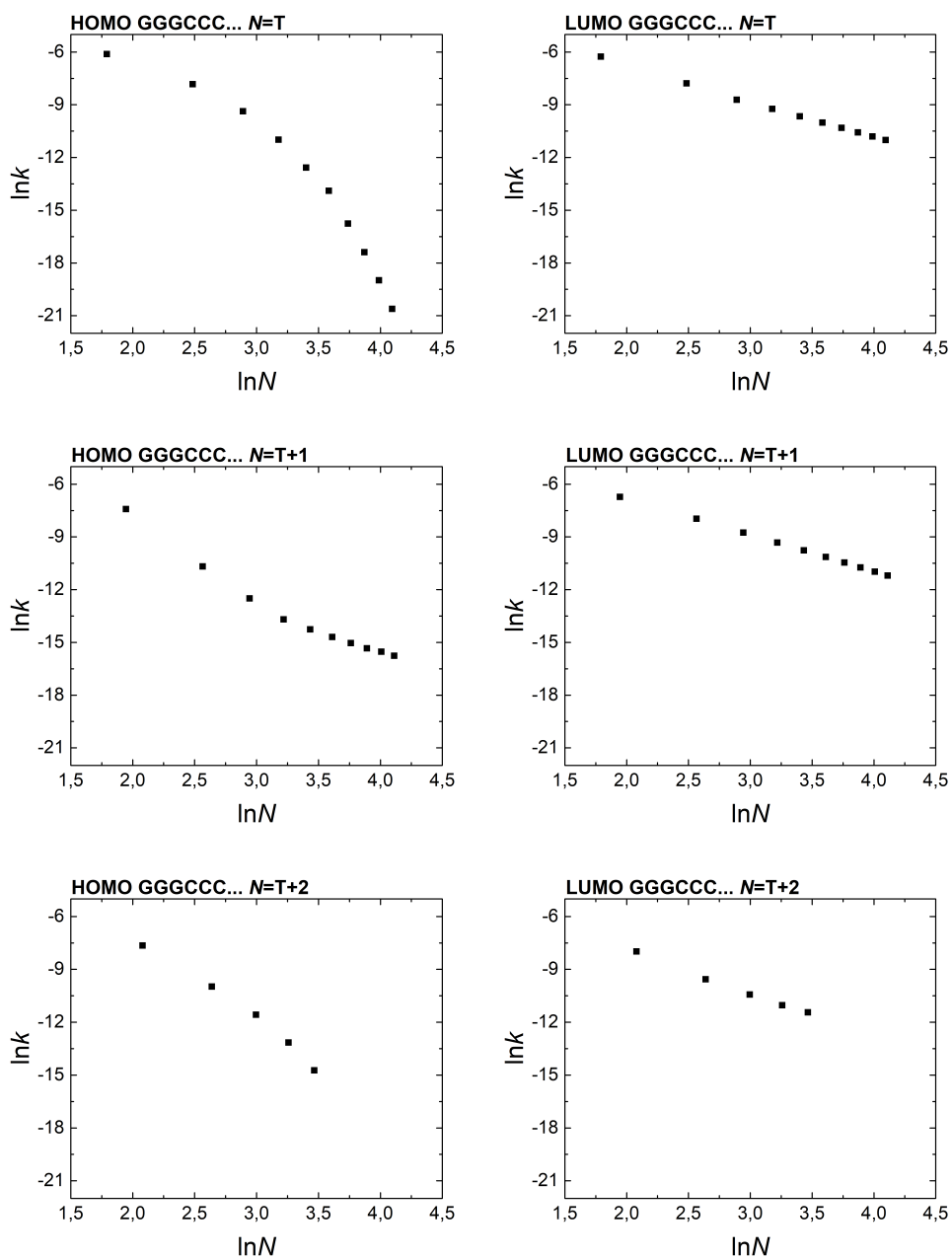
## 8.4 Διαγράμματα $\ln k = f(\ln N)$

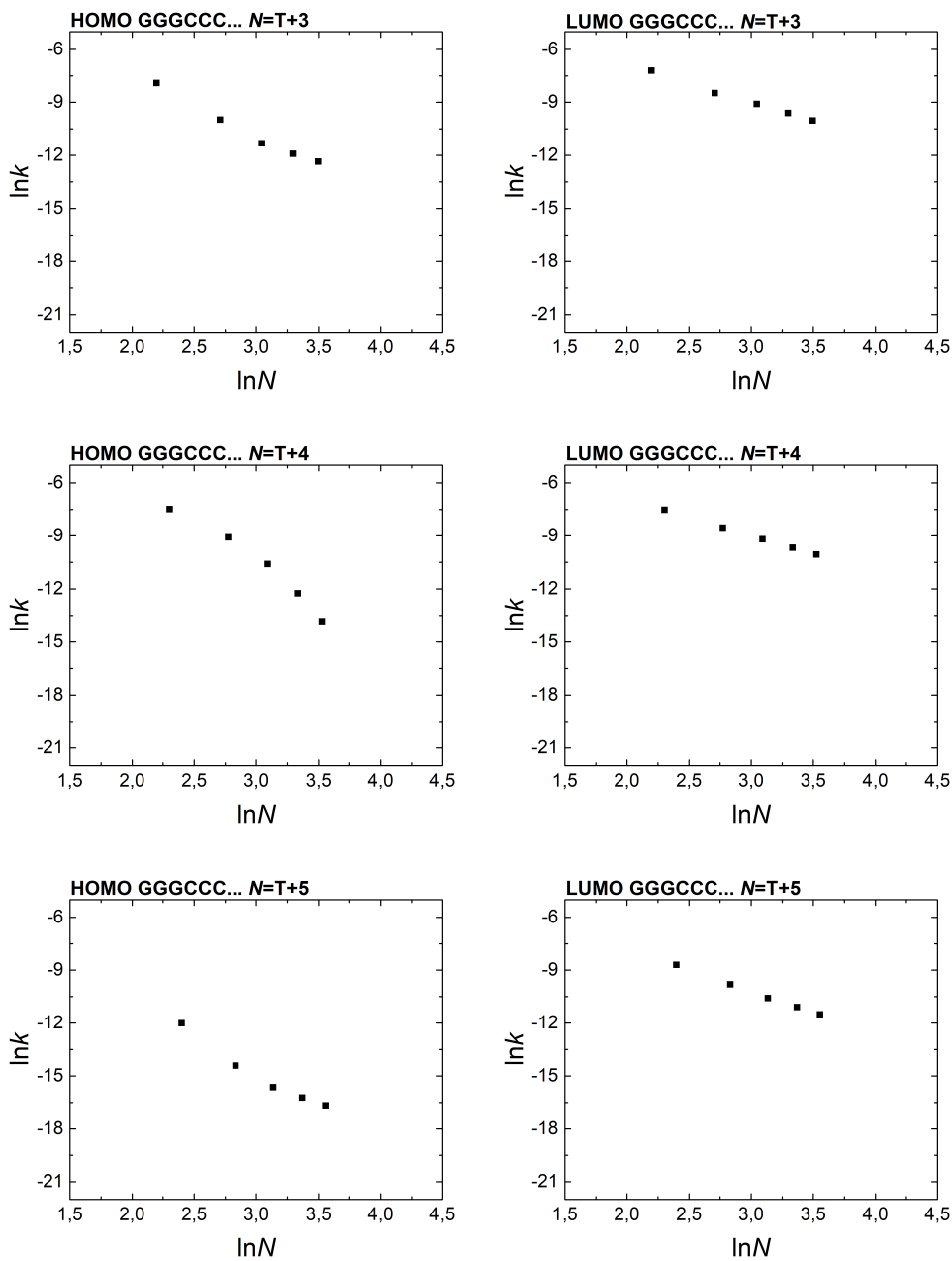


**Σχήμα 8.16** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτήσει του λογαρίθμου του αριθμού των μονομερών  $\ln N$  που απαρτίζουν το πολυμερές τύπου β' για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).

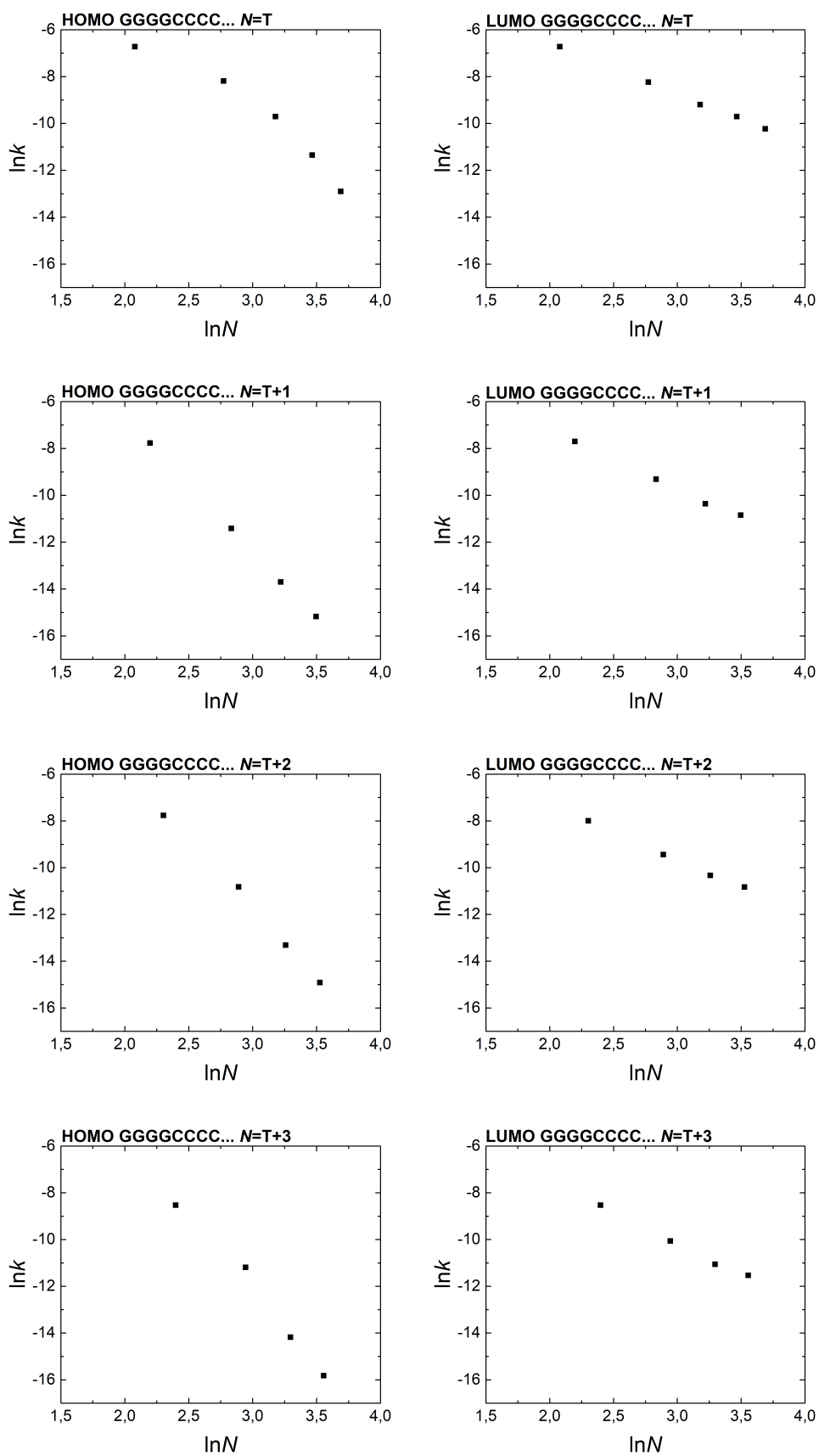


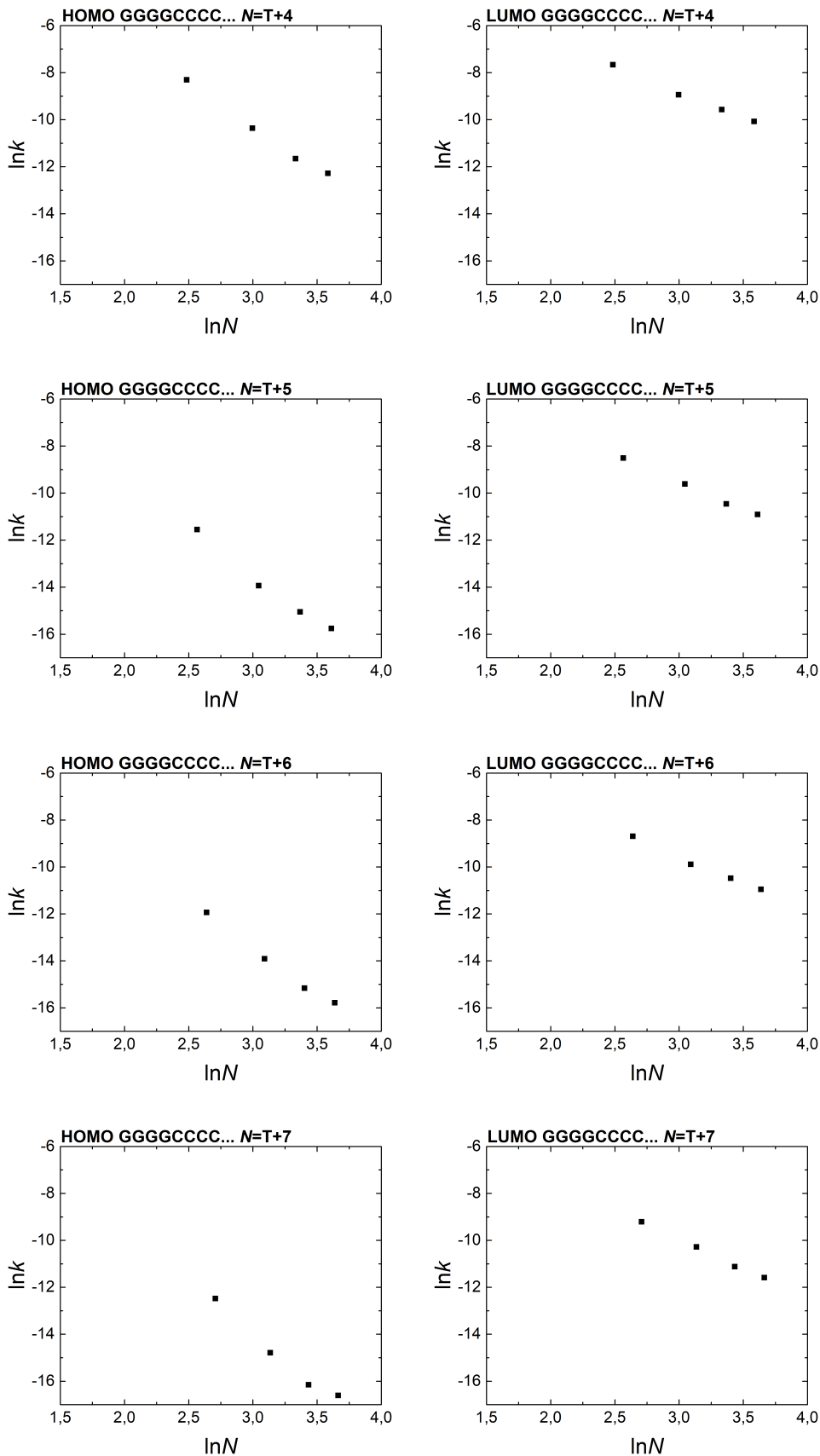
**Σχήμα 8.17** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτήσει του λογαρίθμου του αριθμού των μονομερών  $\ln N$  που απαρτίζουν το πολυμερές τύπου  $\epsilon'$  για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).



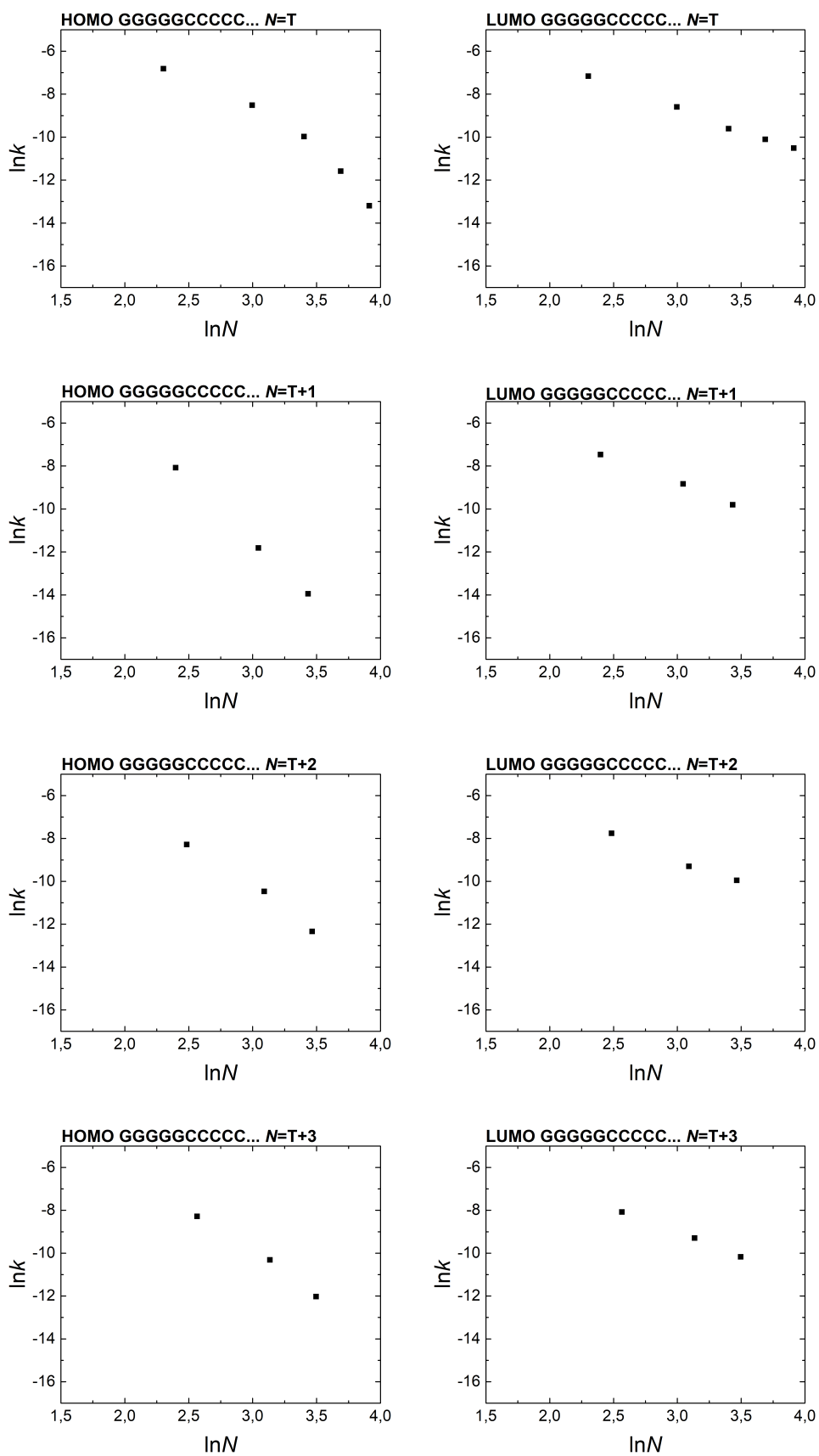


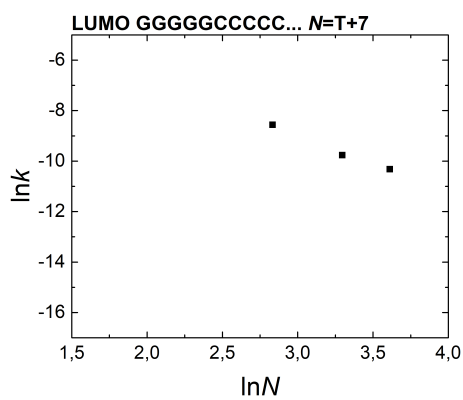
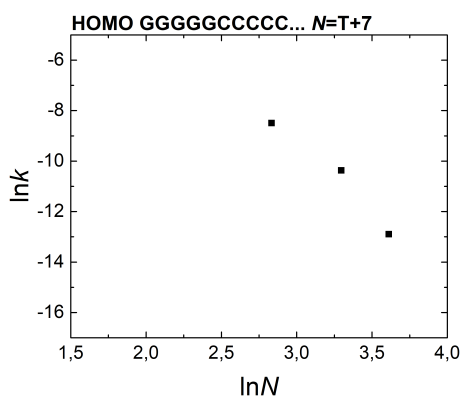
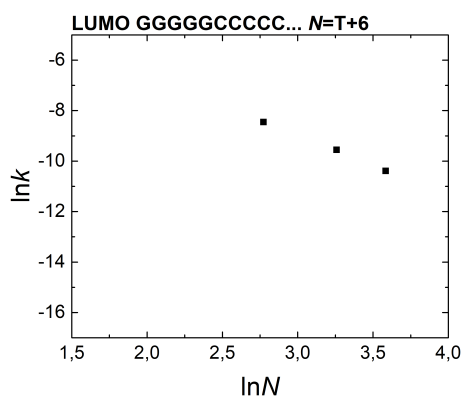
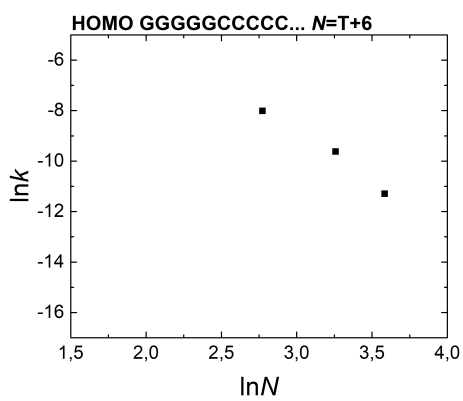
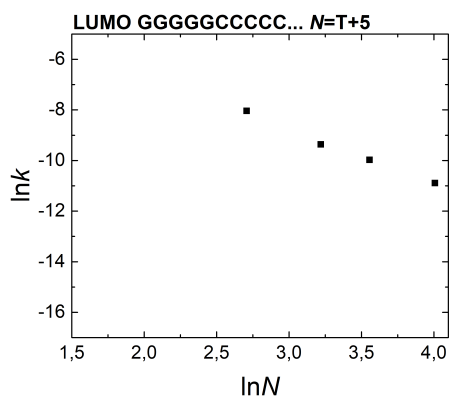
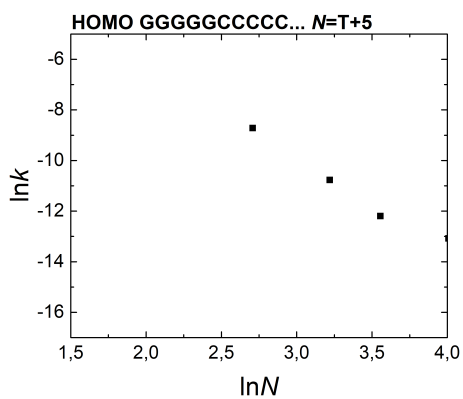
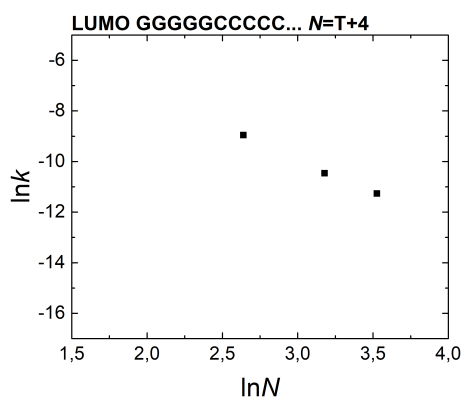
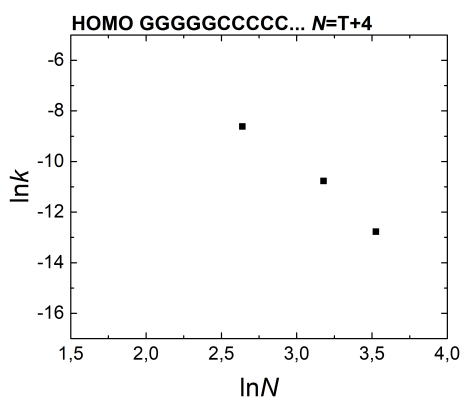
**Σχήμα 8.18** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτήσει του λογαρίθμου του αριθμού των μονομερών  $\ln N$  που απαρτίζουν το πολυμερές τύπου στ' για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).



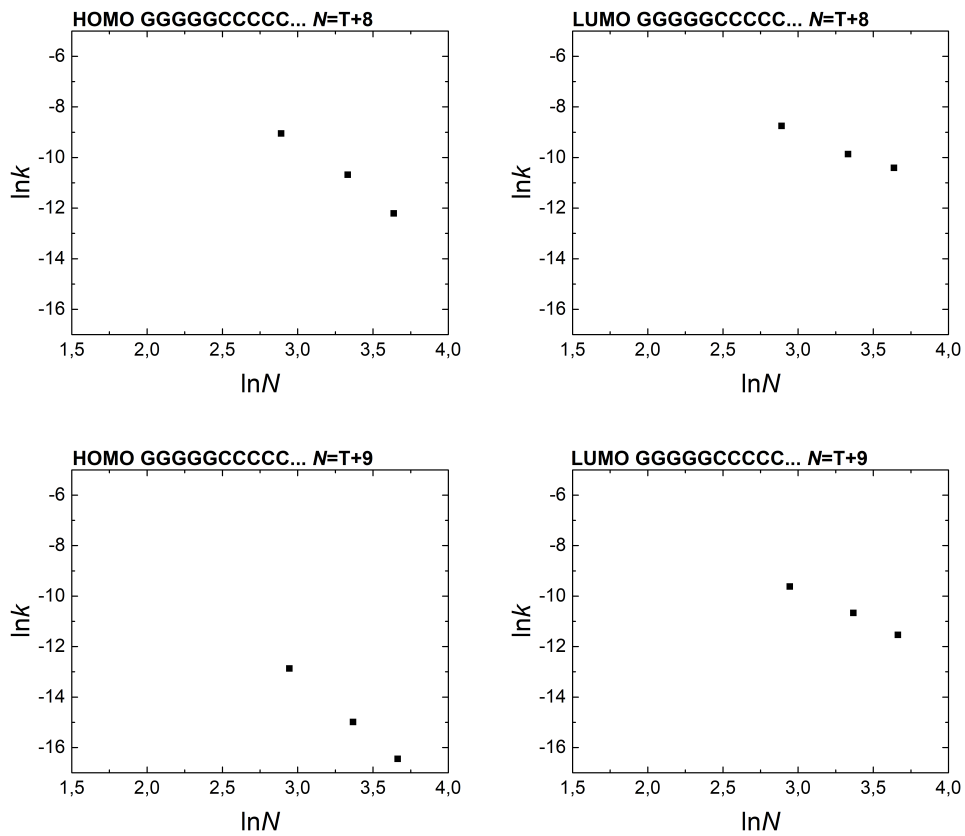


**Σχήμα 8.19** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτήσει του λογαρίθμου του αριθμού των μονομερών  $\ln N$  που απαρτίζουν το πολυμερές τύπου ζ' για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).



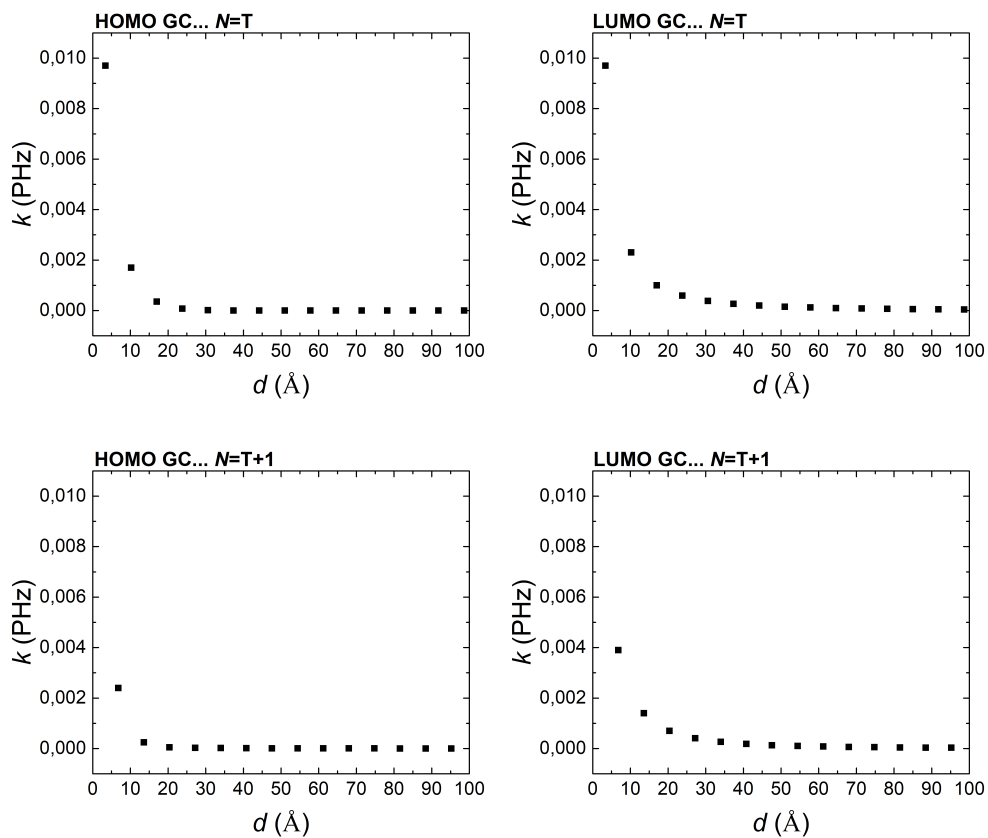




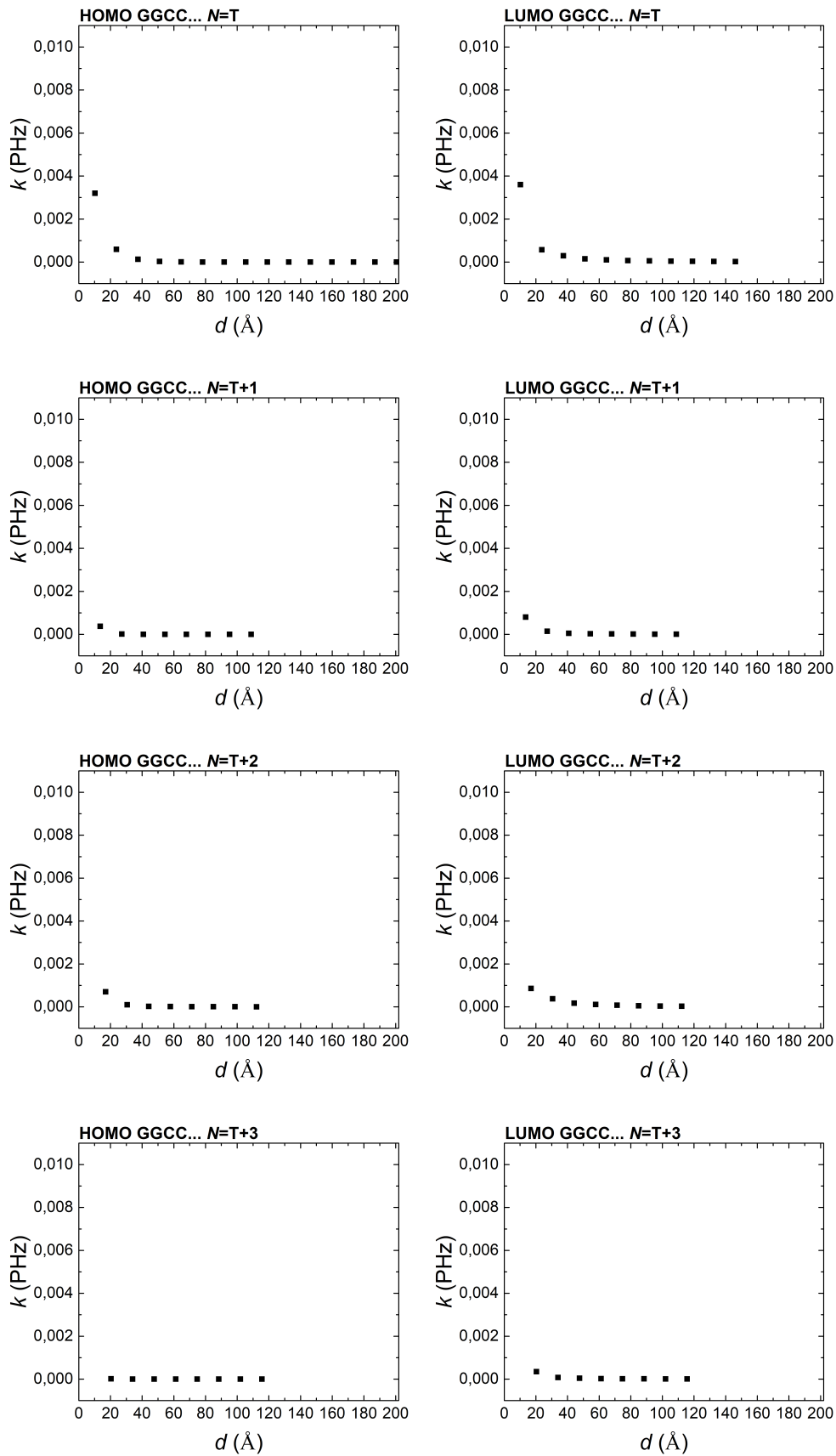


**Σχήμα 8.20** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτήσει του λογαρίθμου του αριθμού των μονομερών  $\ln N$  που απαρτίζουν το πολυμερές τύπου  $\eta'$  για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).

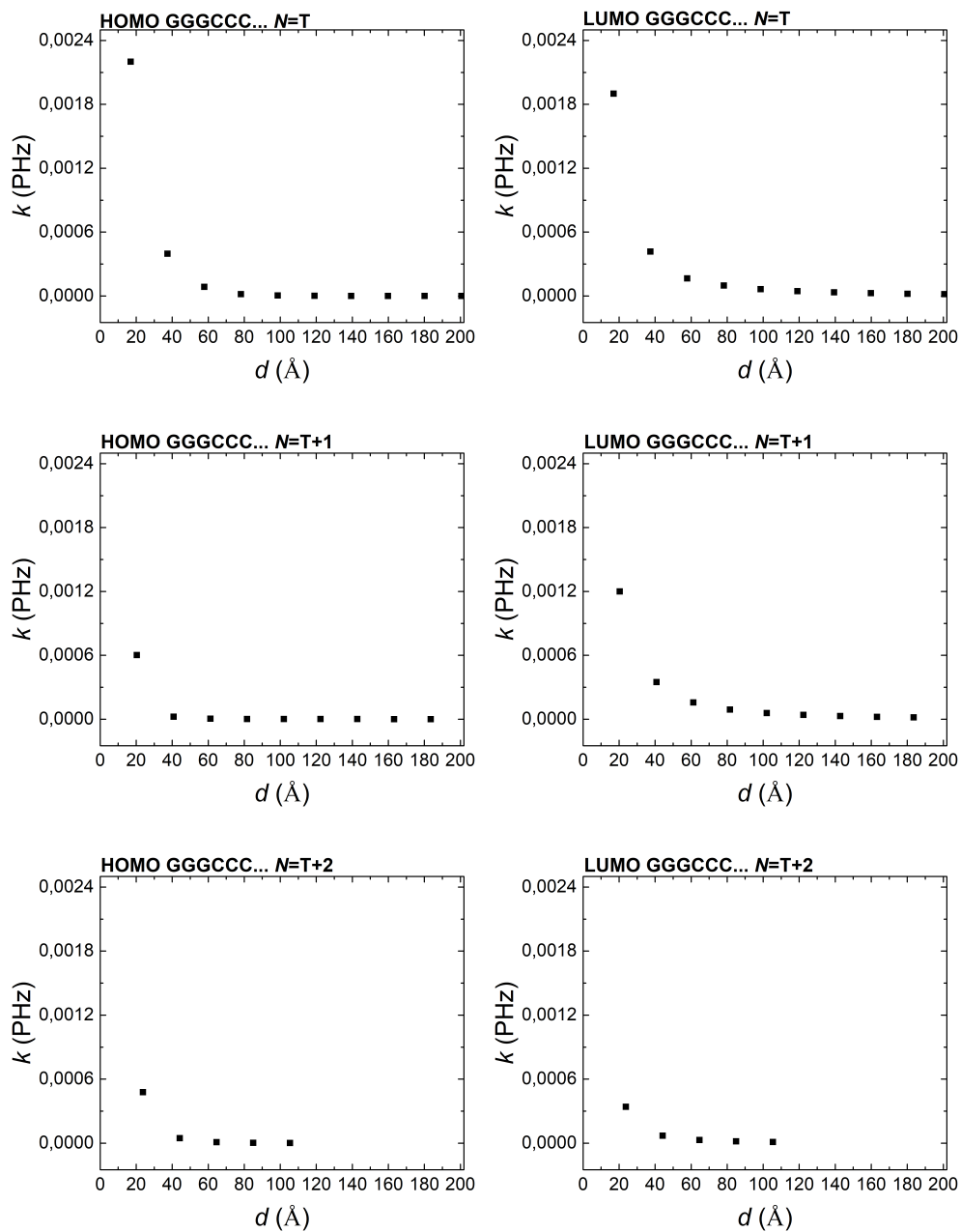
## 8.5 Διαγράμματα $k = f(d)$

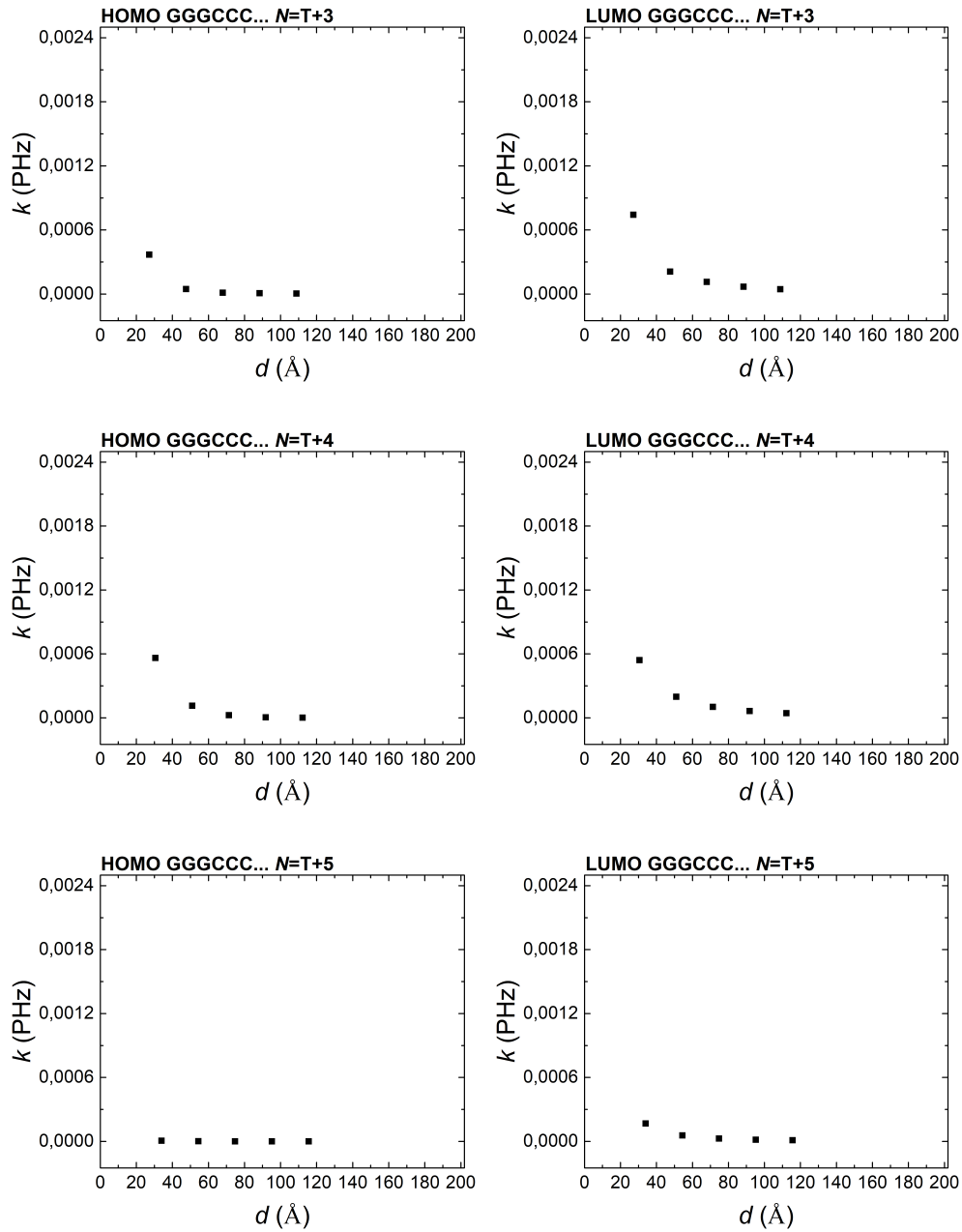


**Σχήμα 8.21** Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου β' για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).

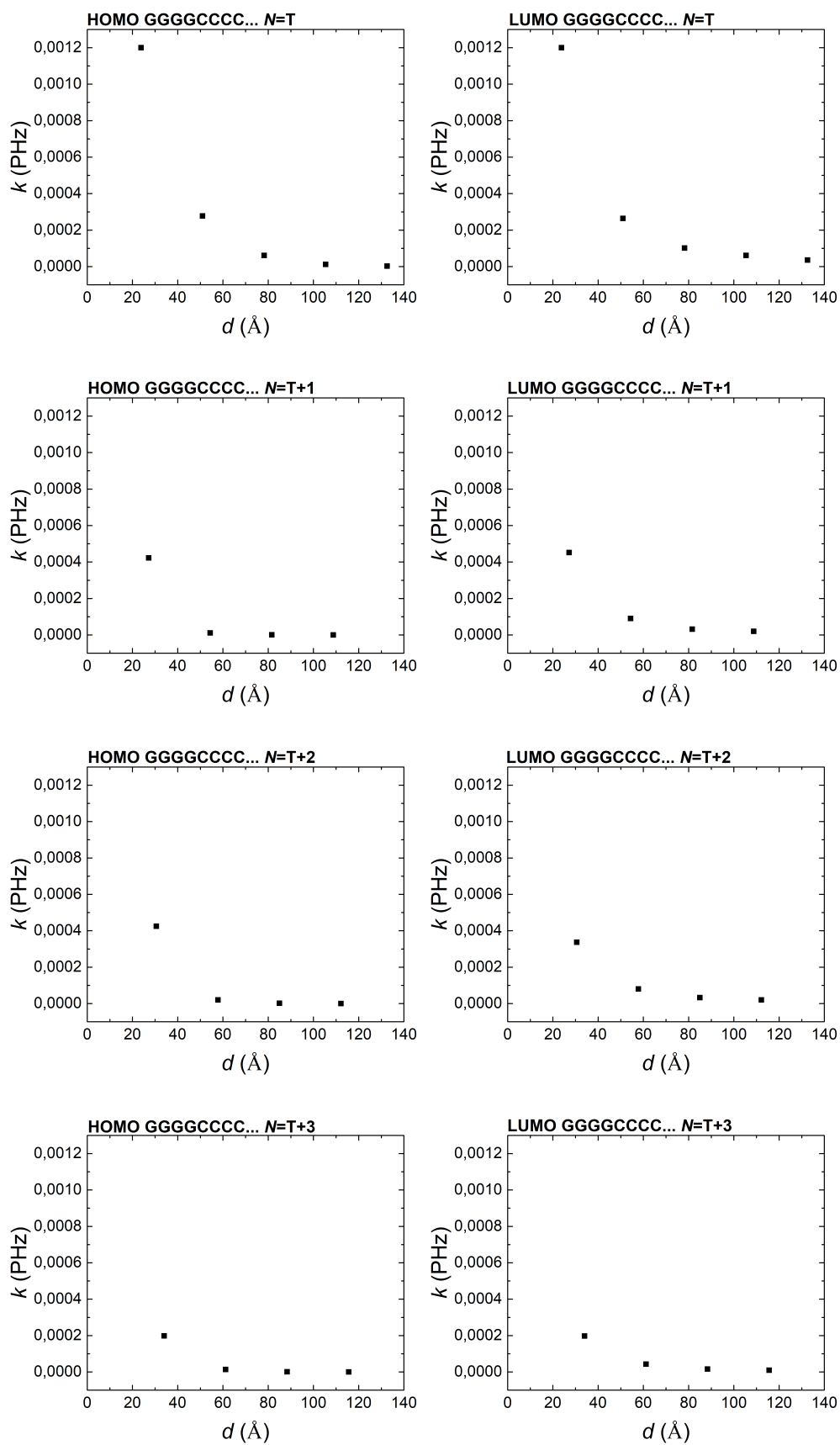


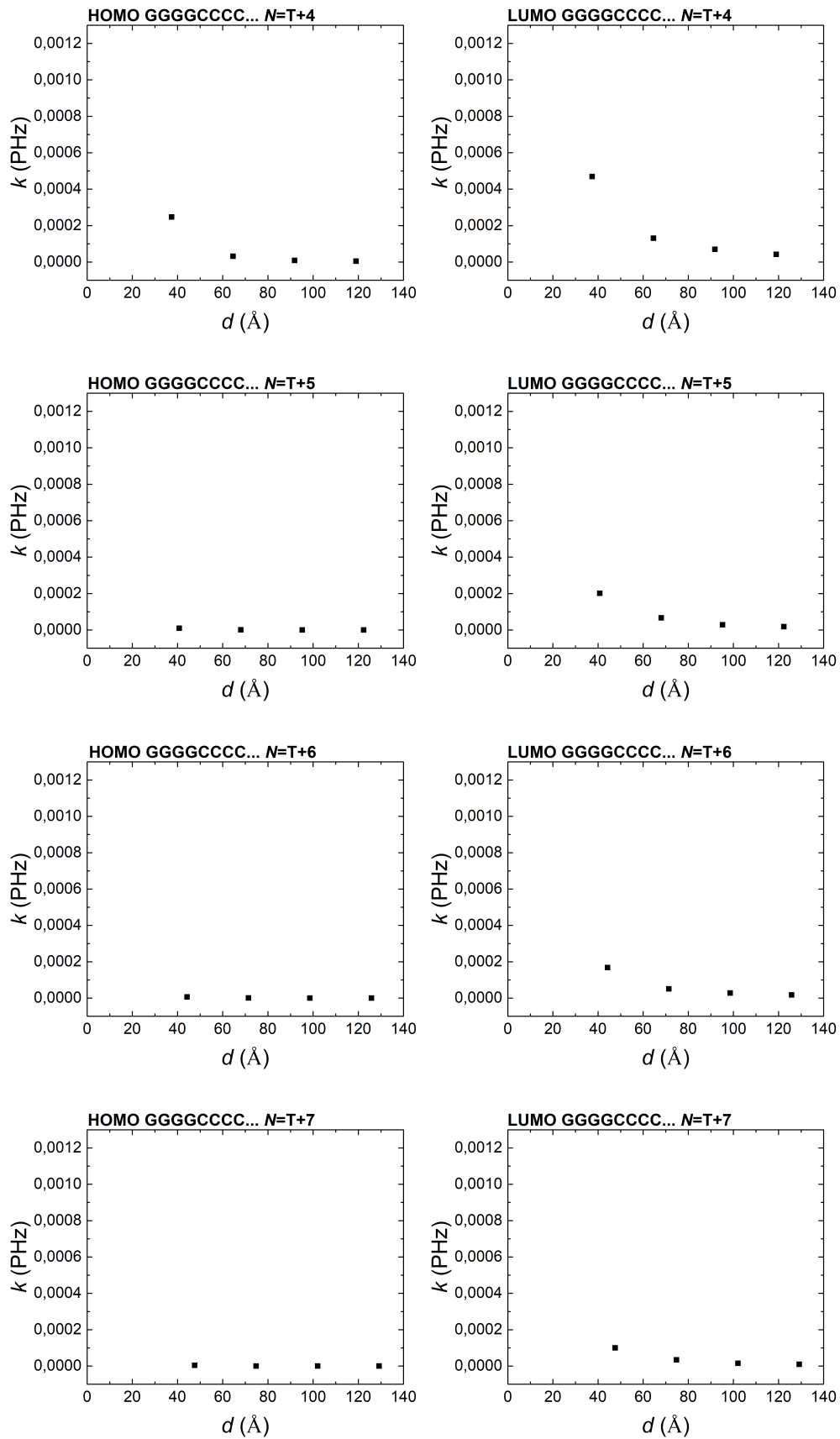
Σχήμα 8.22 Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου ε' για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).



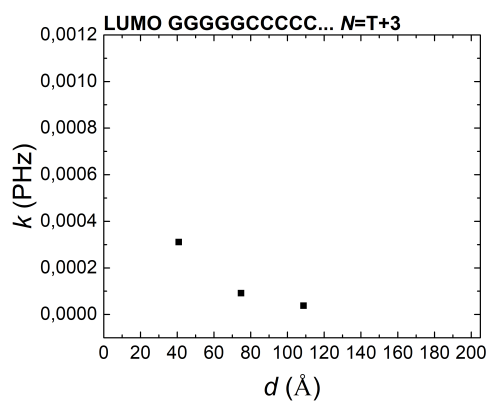
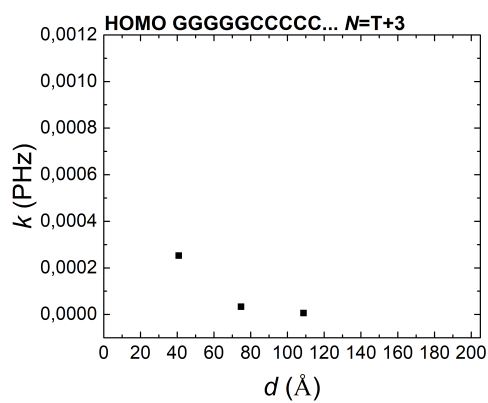
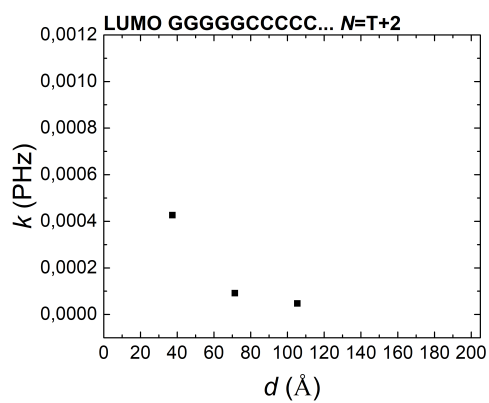
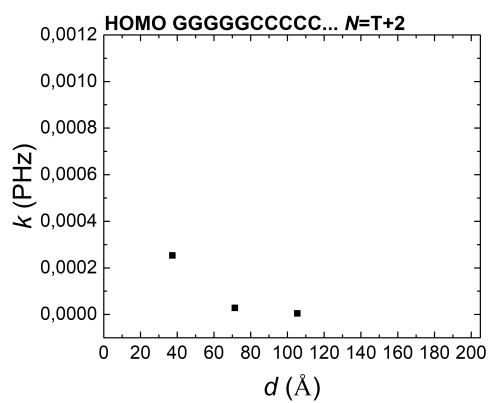
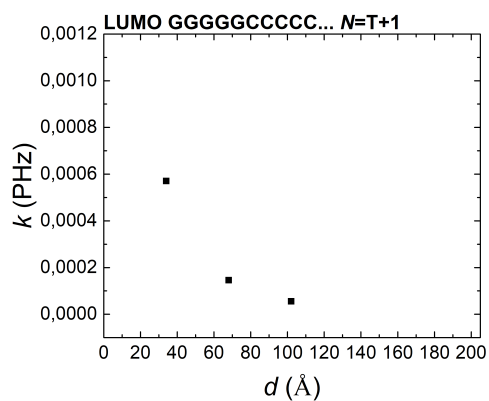
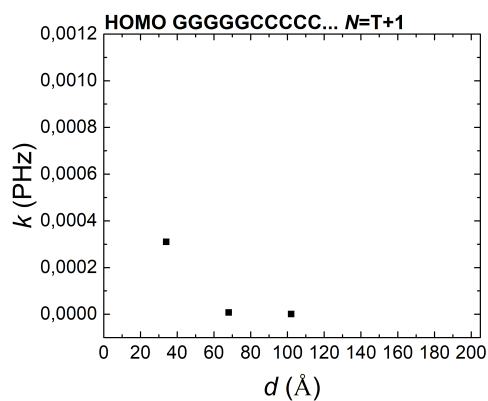
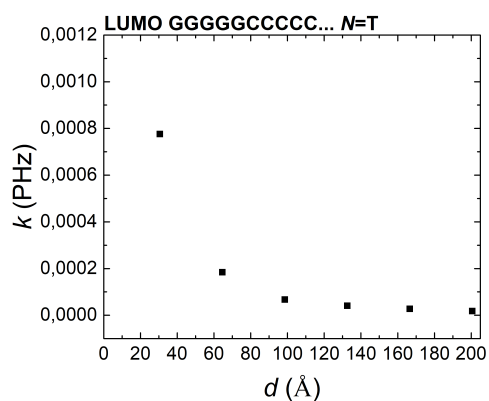
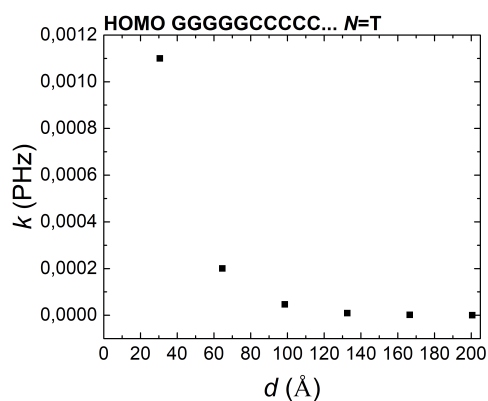


**Σχήμα 8.23** Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου στ' για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).

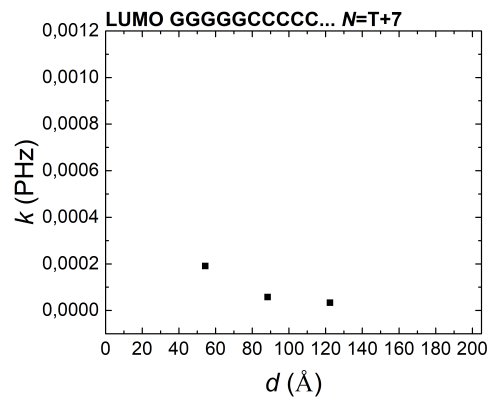
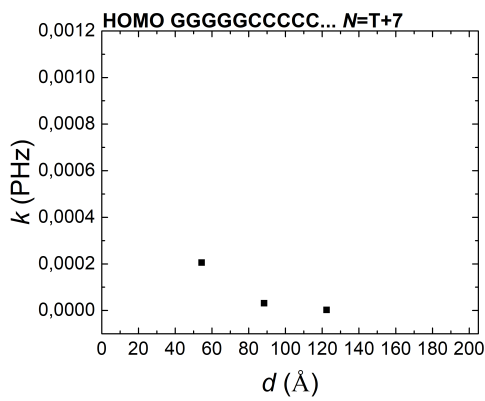
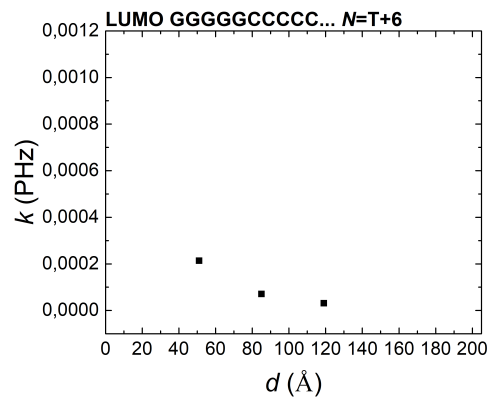
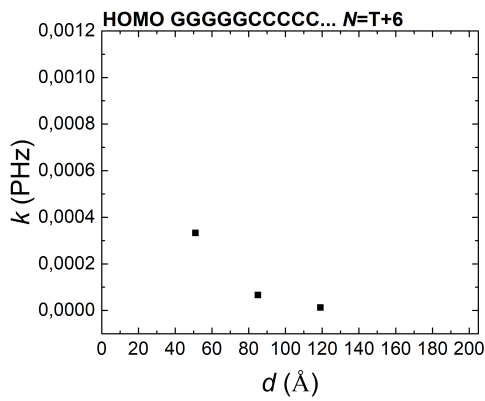
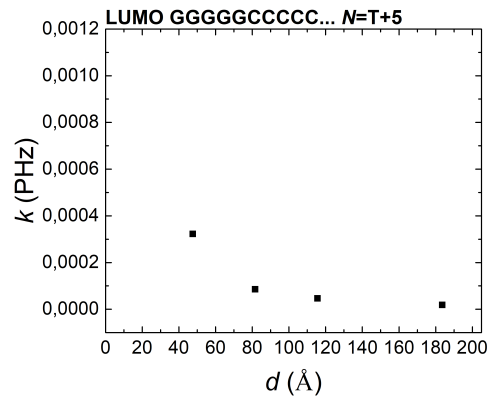
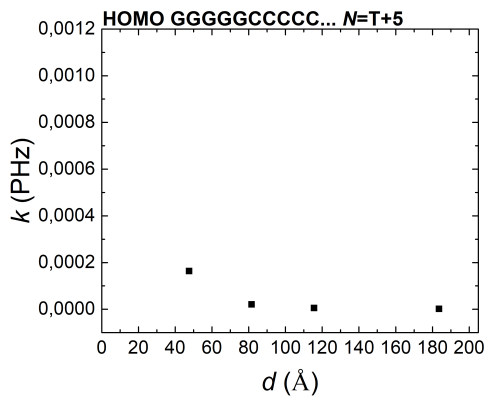
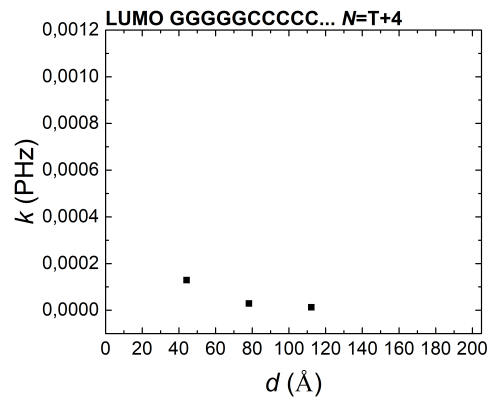
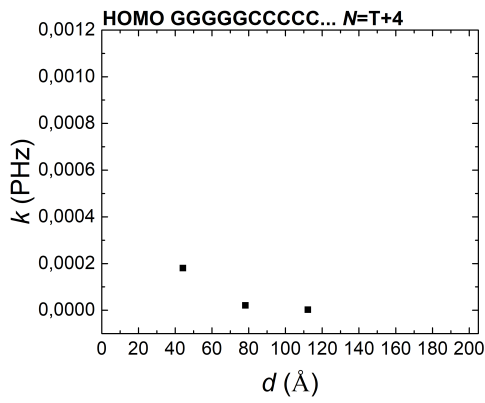


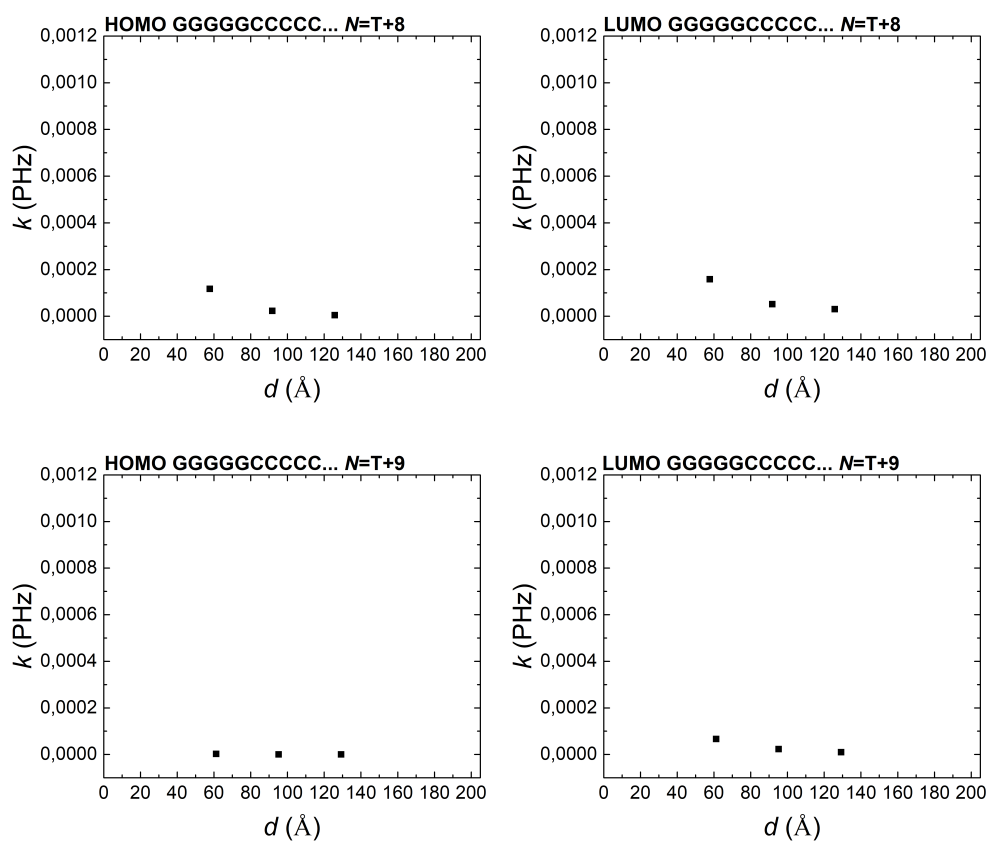


Σχήμα 8.24 Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου ζ' για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).



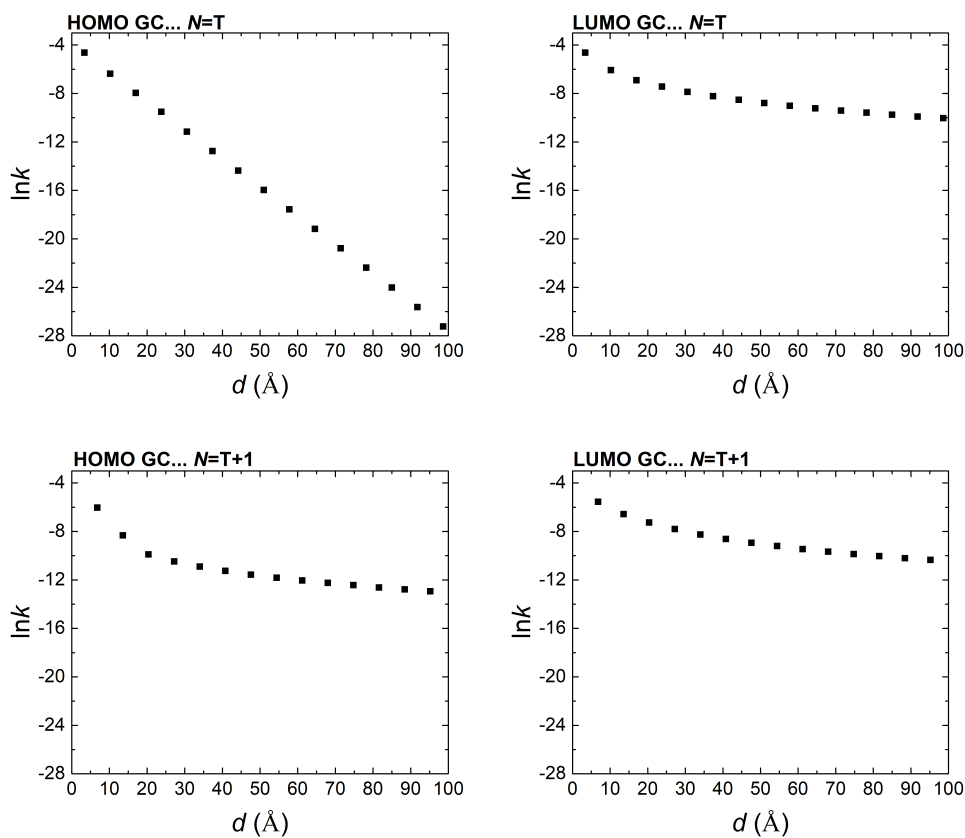




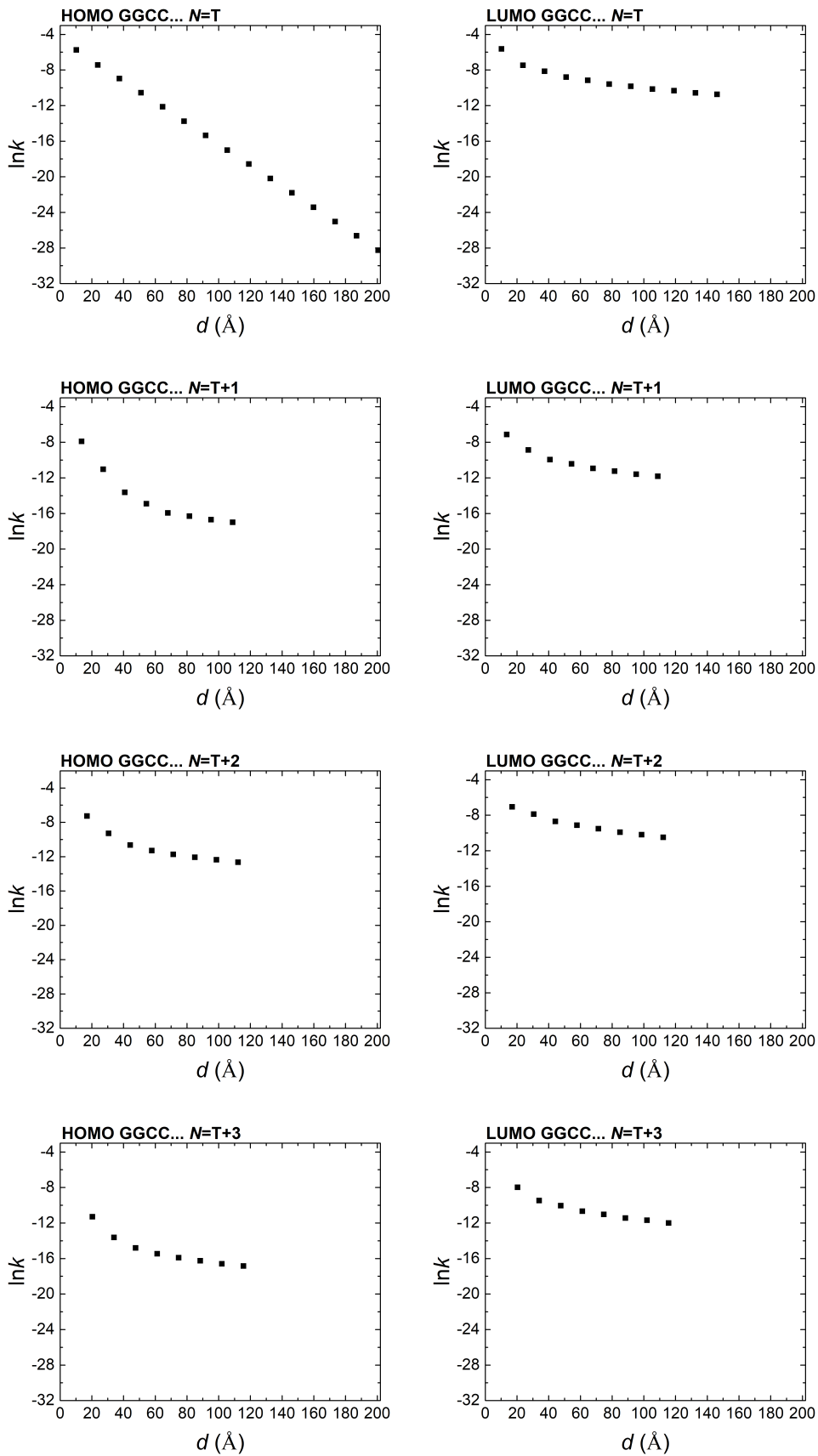


**Σχήμα 8.25** Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης  $k$  συναρτήσει του του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου η' για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).

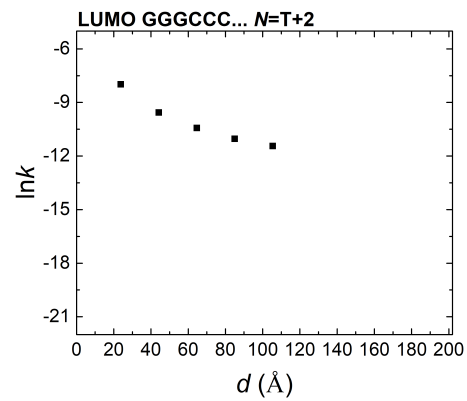
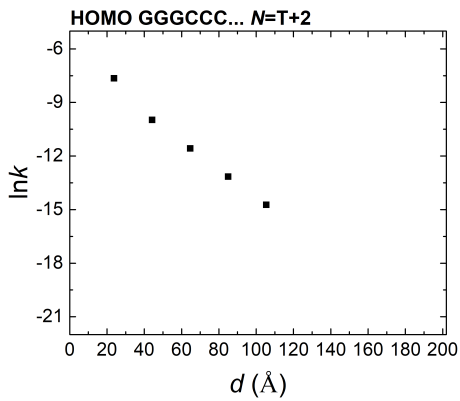
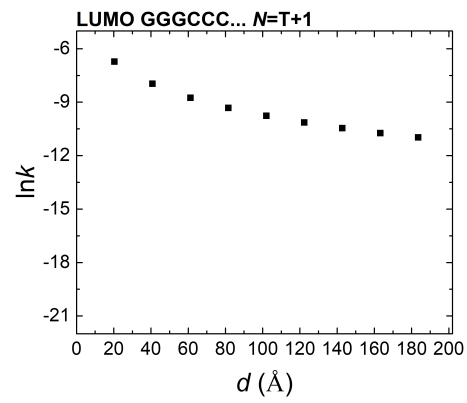
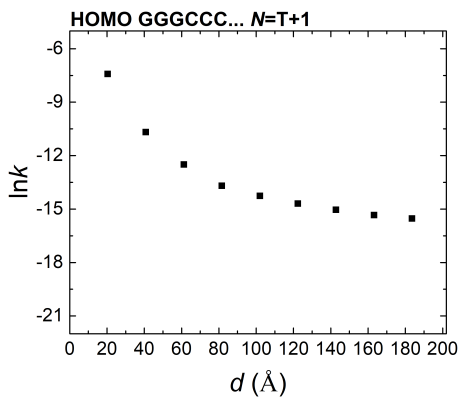
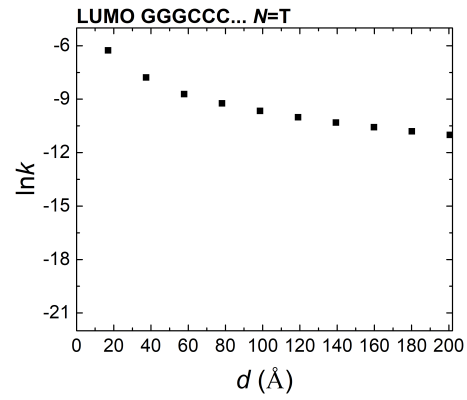
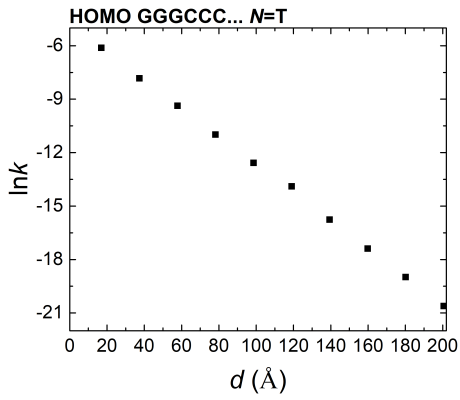
## 8.6 Διαγράμματα $\ln k = f(d)$

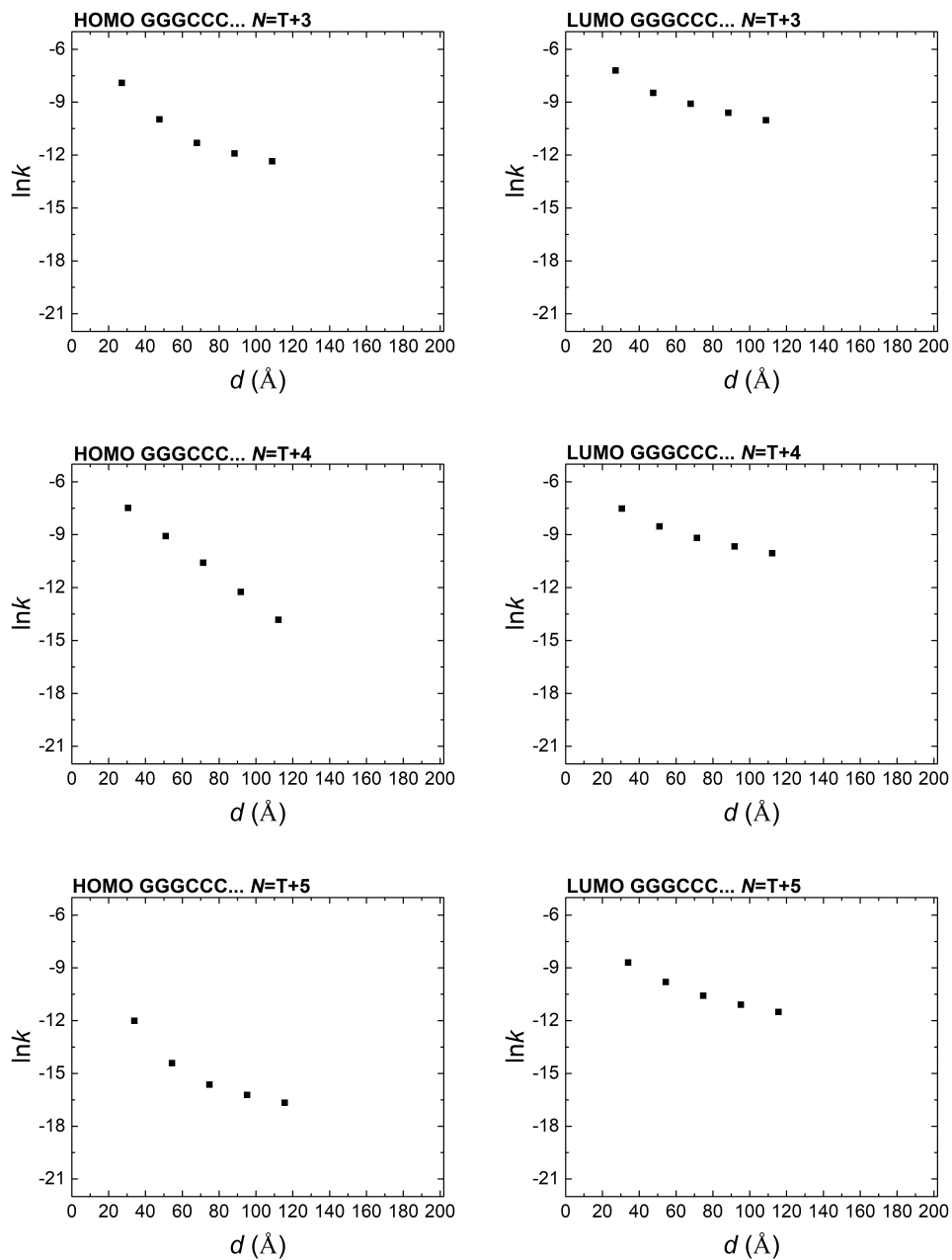


**Σχήμα 8.26** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτήσει του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου  $\beta'$  για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).

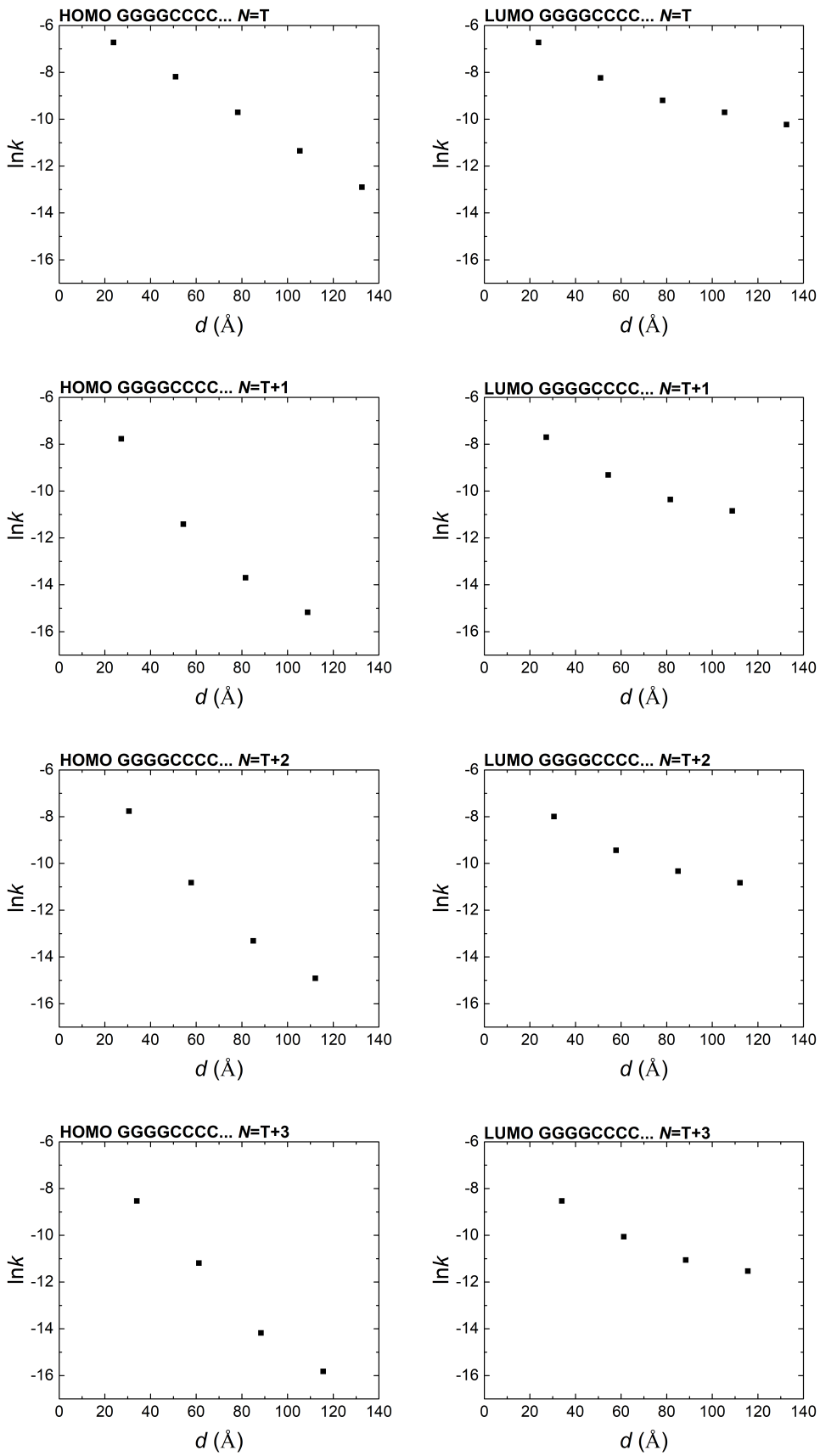


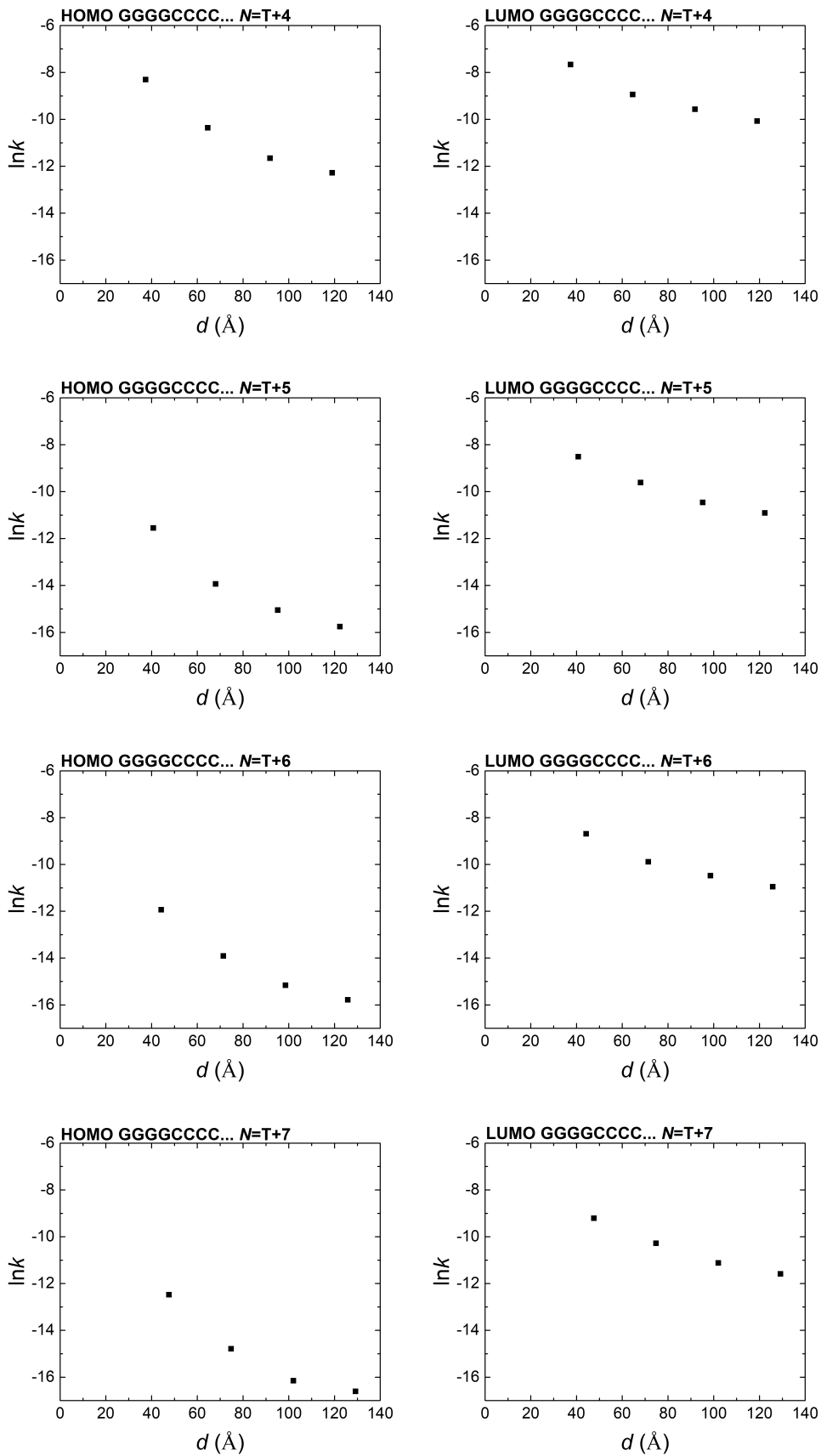
**Σχήμα 8.27** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτήσει του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου  $\varepsilon'$  για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).





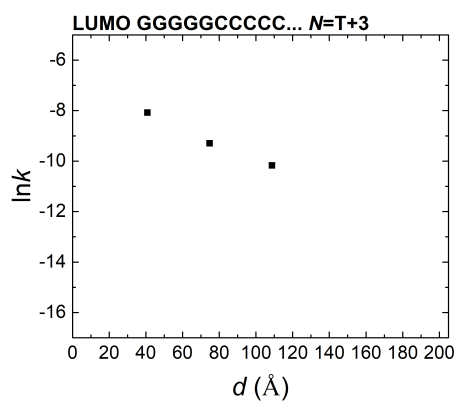
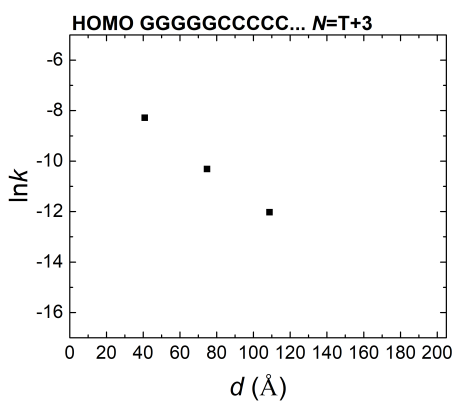
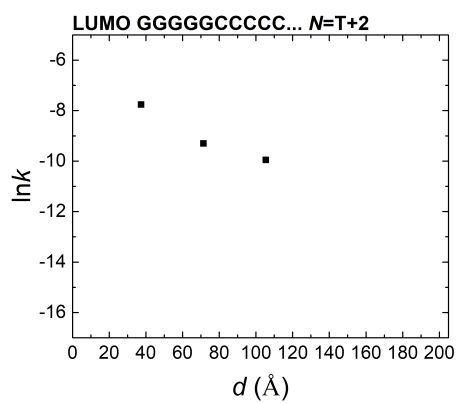
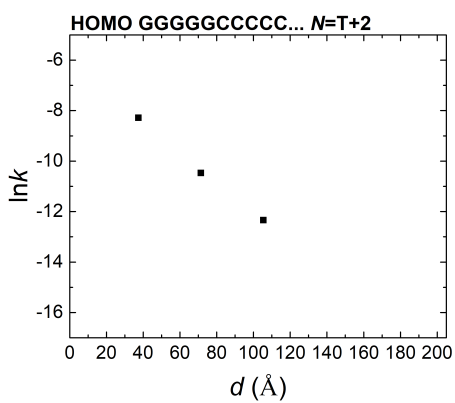
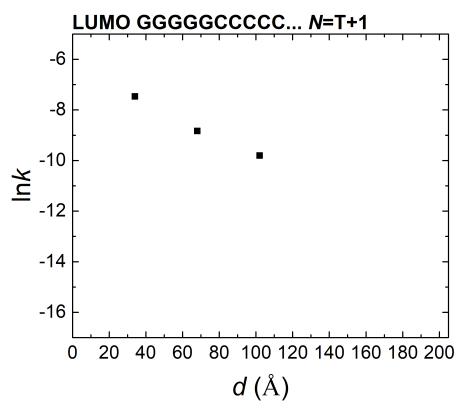
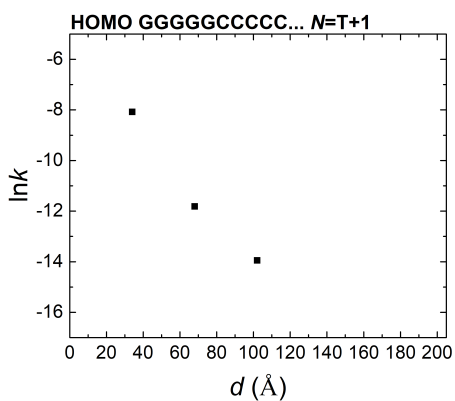
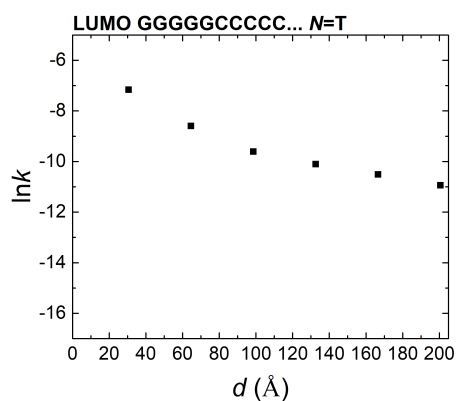
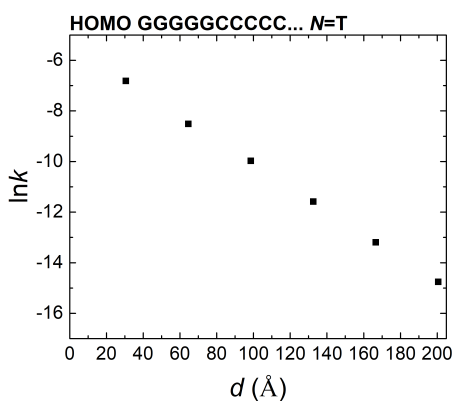
**Σχήμα 8.28** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτήσει του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου στ' για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).

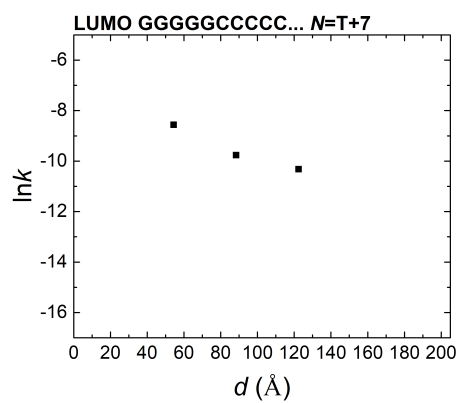
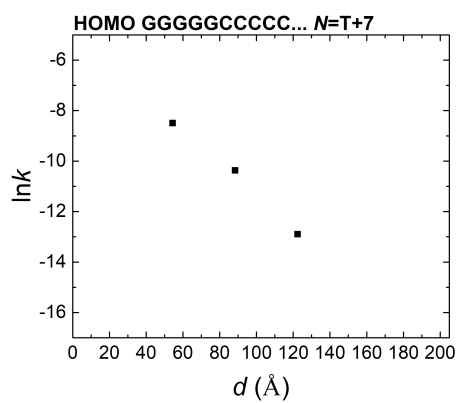
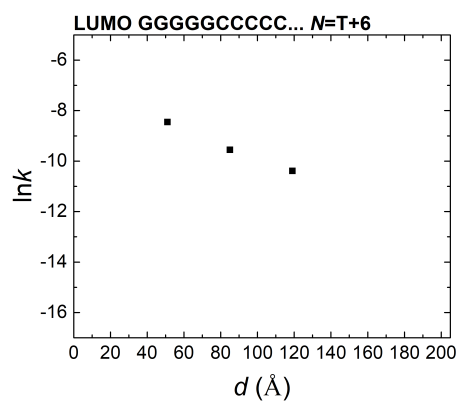
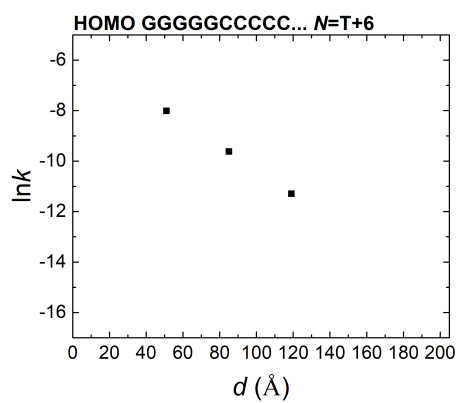
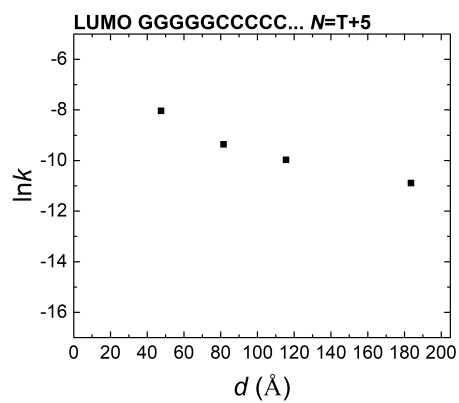
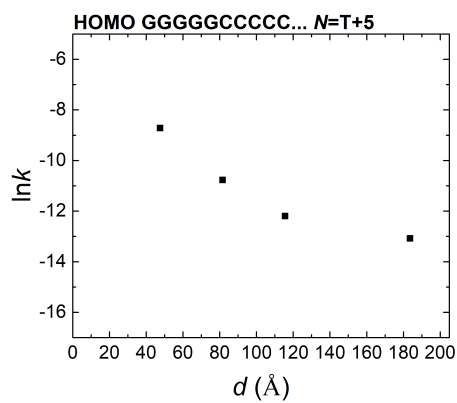
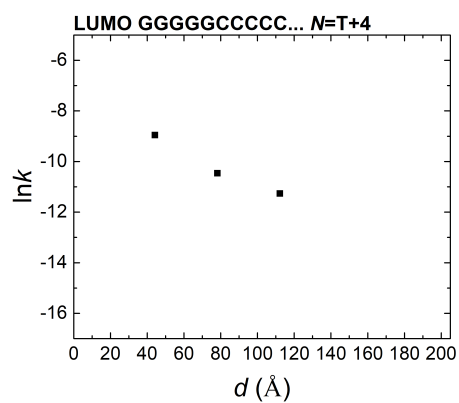
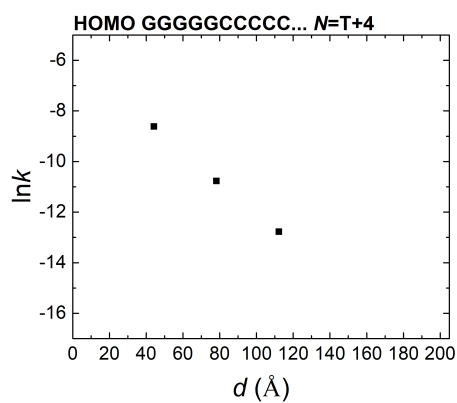


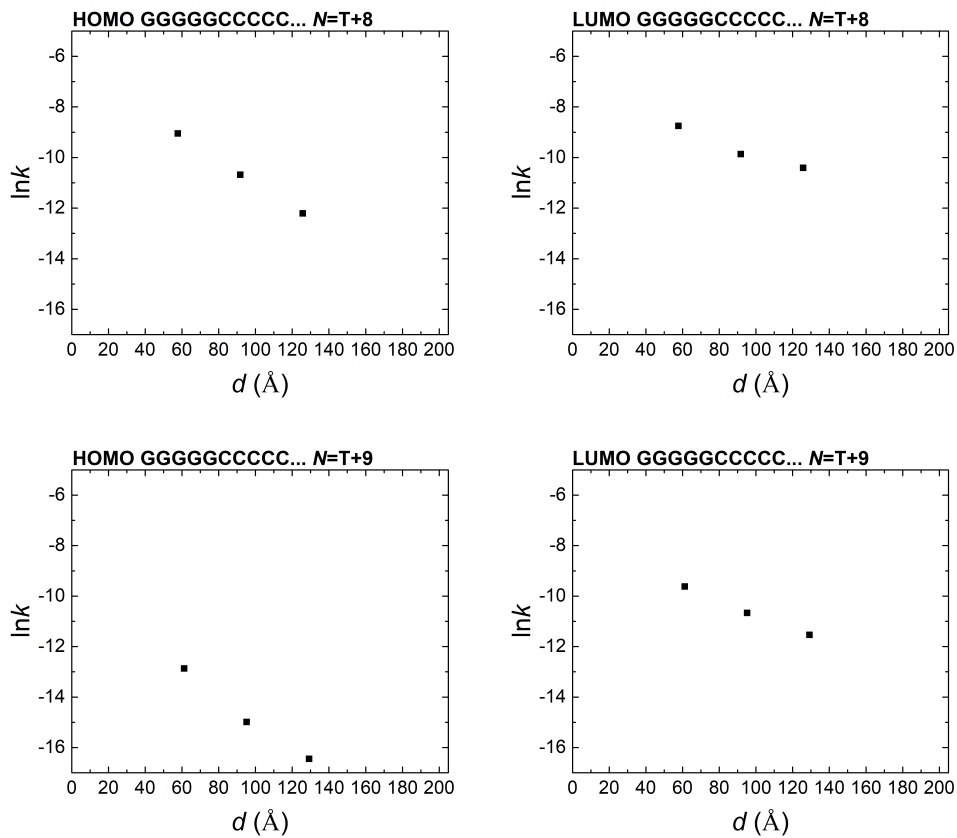


**Σχήμα 8.29** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτίζει του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου ζ' για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).



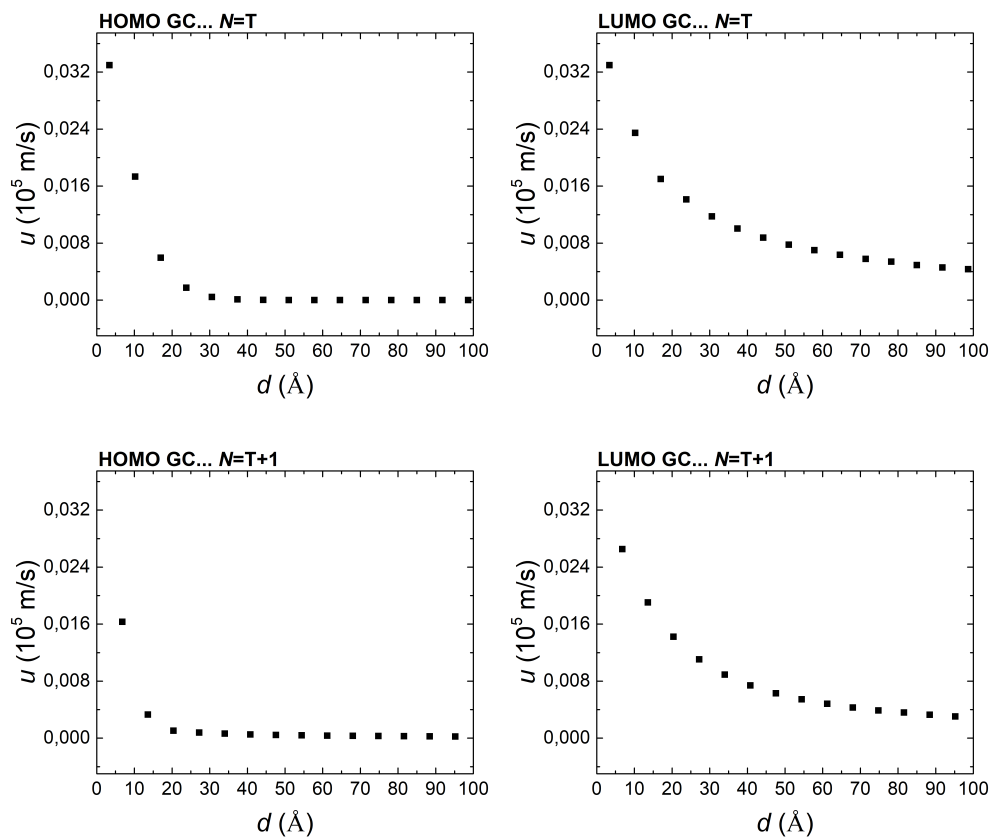




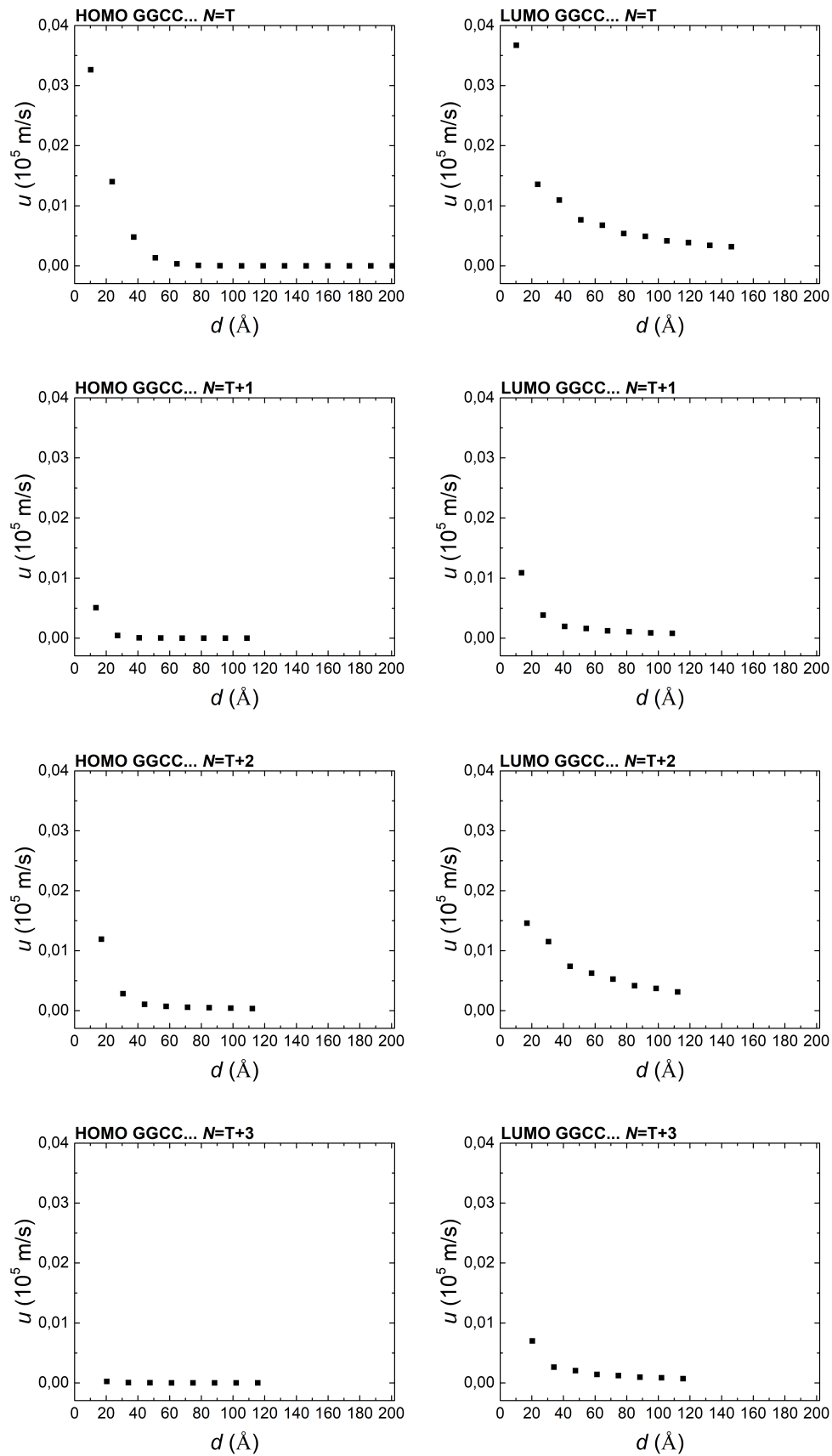


**Σχήμα 8.30** Ο λογάριθμος του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης  $\ln k$  συναρτήσει του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου  $\eta'$  για την περιοχή HOMO (αριστερή στήλη) και LUMO (δεξιά στήλη).

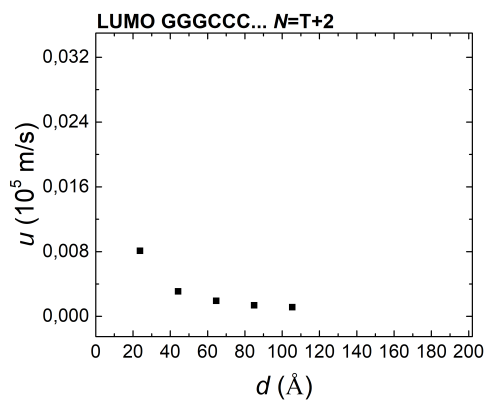
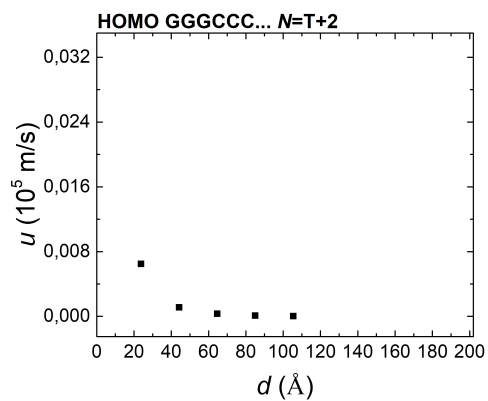
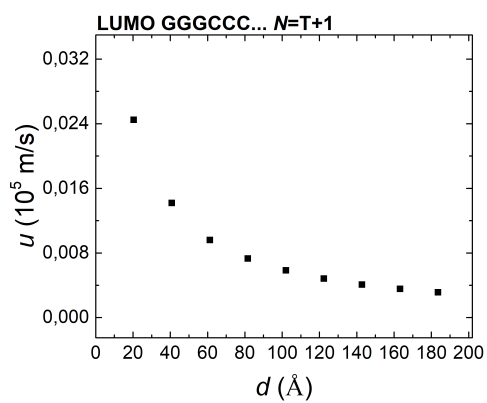
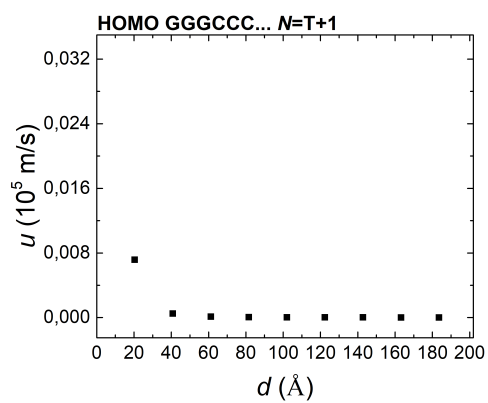
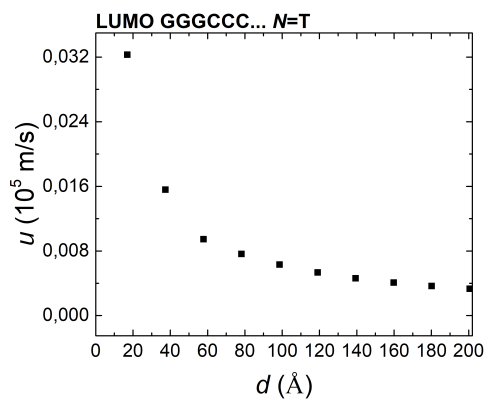
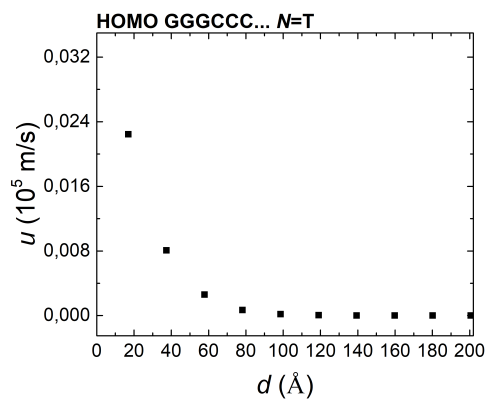
## 8.7 Διαγράμματα $u = f(d)$

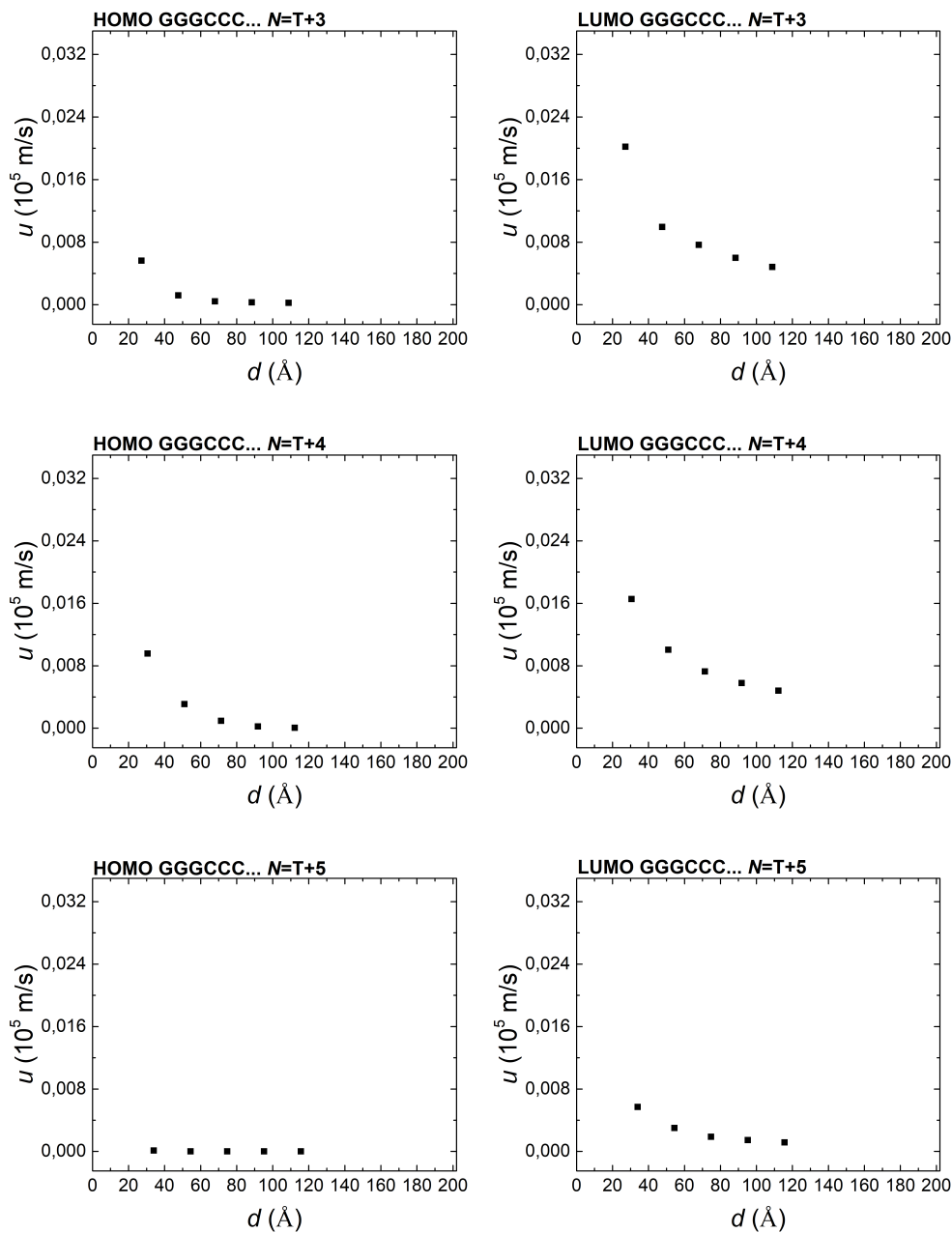


**Σχήμα 8.31** Η ταχύτητα της μεταβίβασης  $u$  μιας οπής (αριστερή στήλη) και ενός ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) συναρτήσει του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου  $\beta'$ .

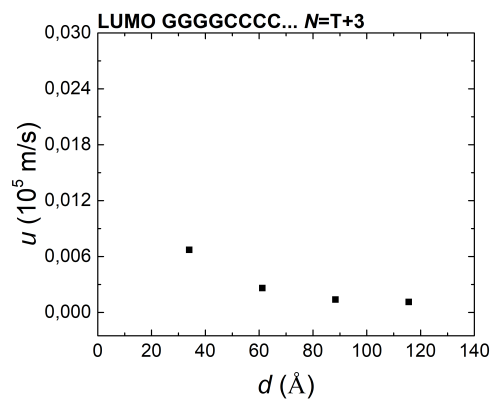
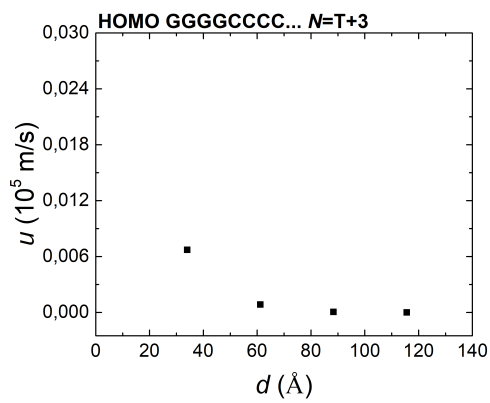
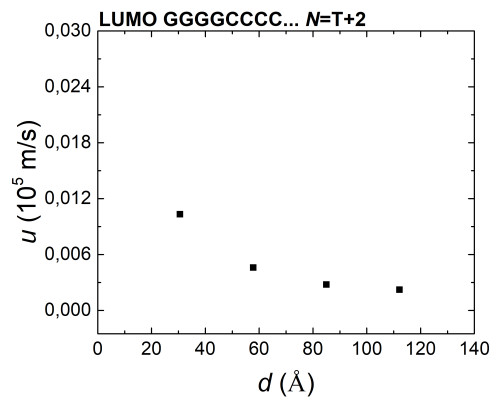
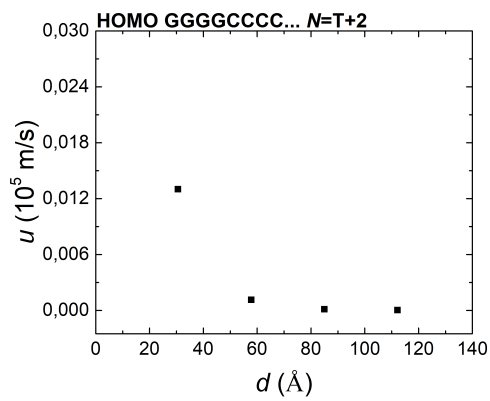
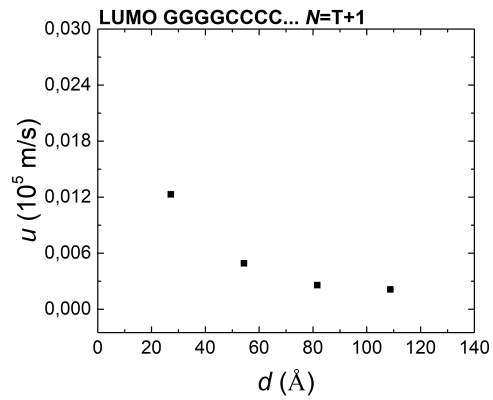
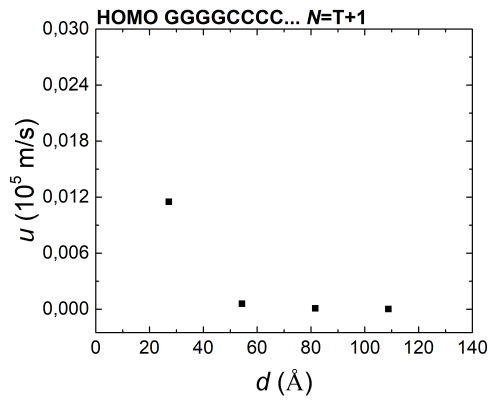
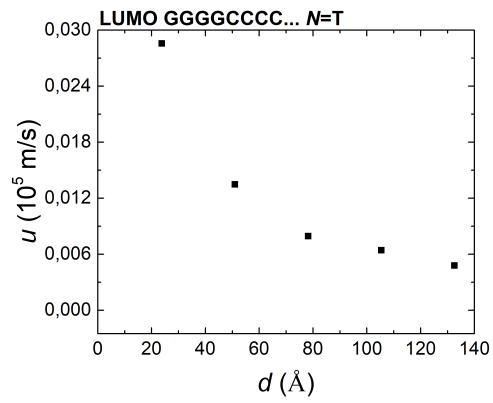
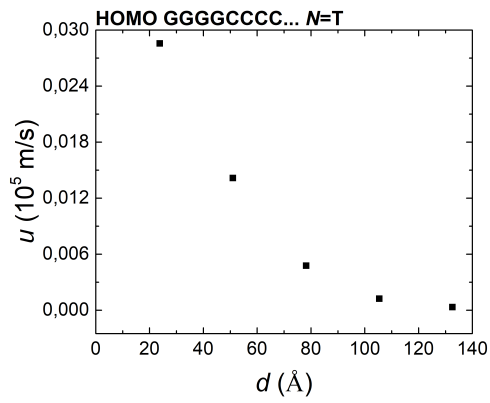


**Σχήμα 8.32** Η ταχύτητα της μεταβίβασης  $u$  μιας οπής (αριστερή στήλη) και ενός ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) συναρτήσει του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου  $\epsilon'$ .

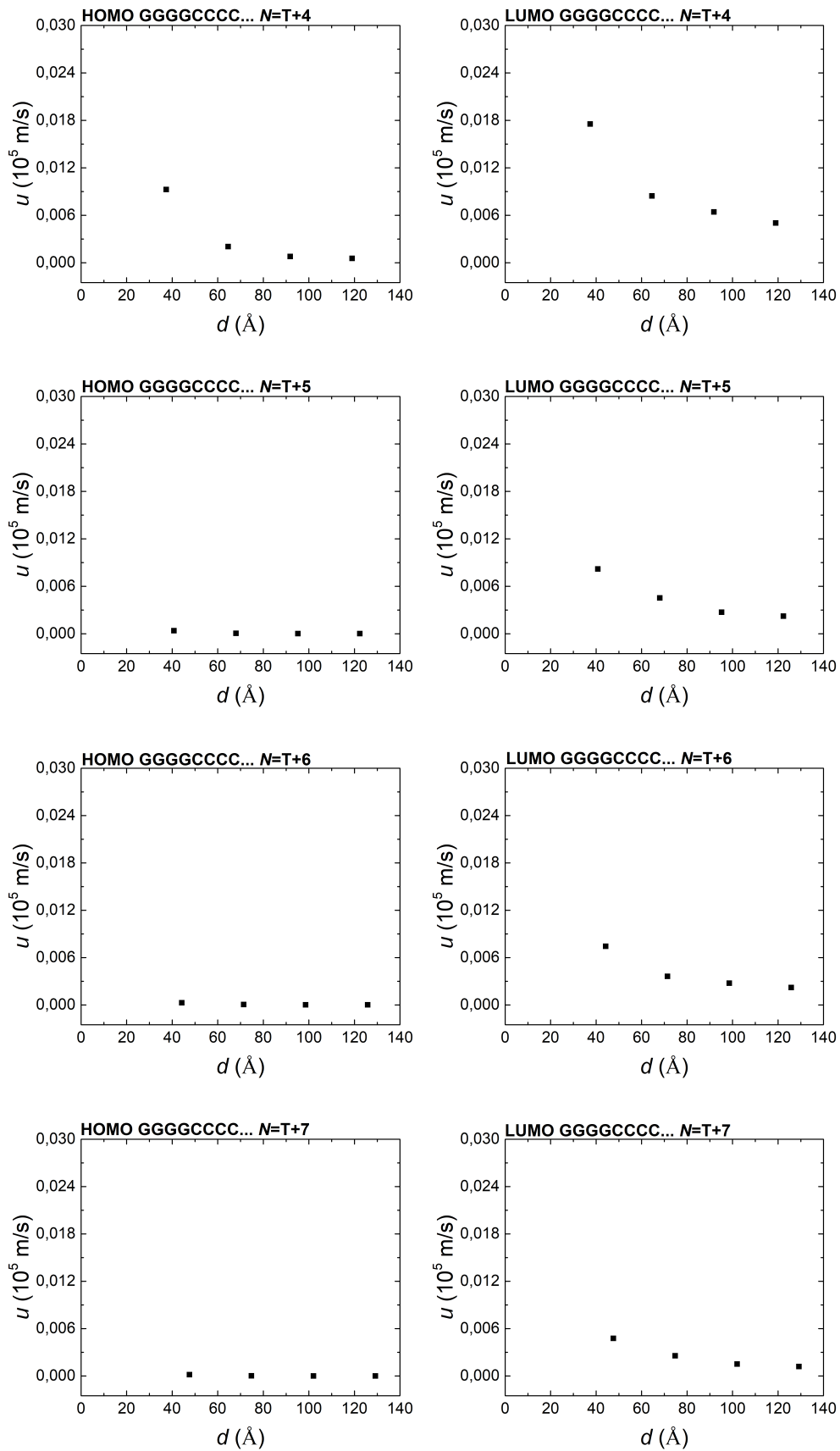




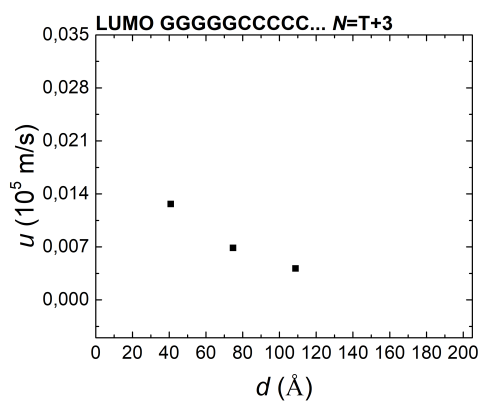
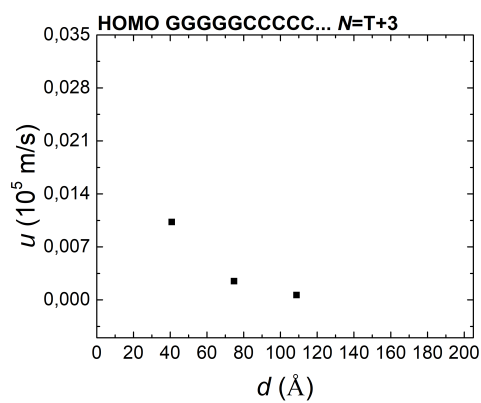
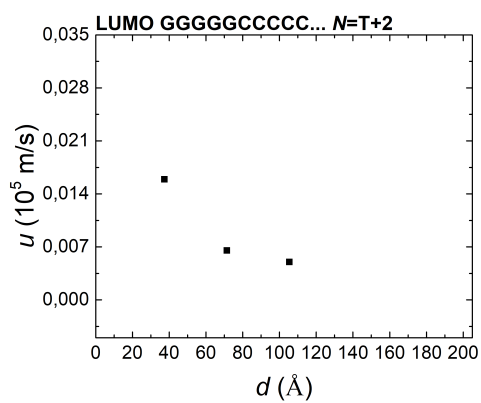
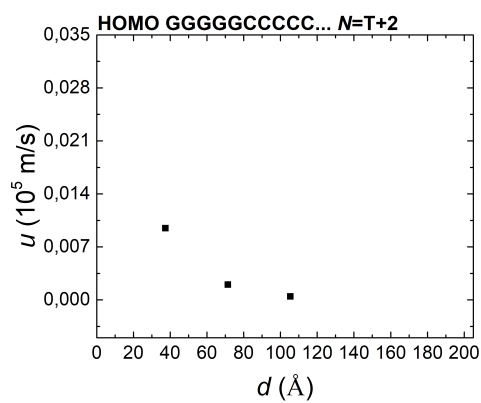
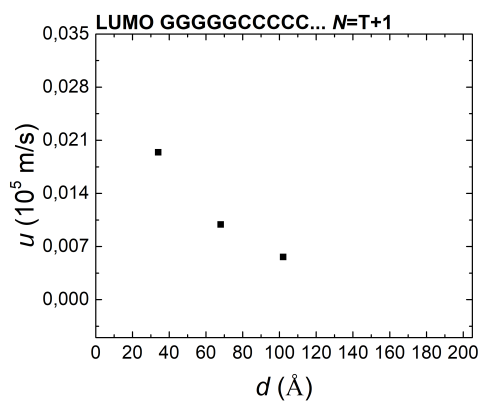
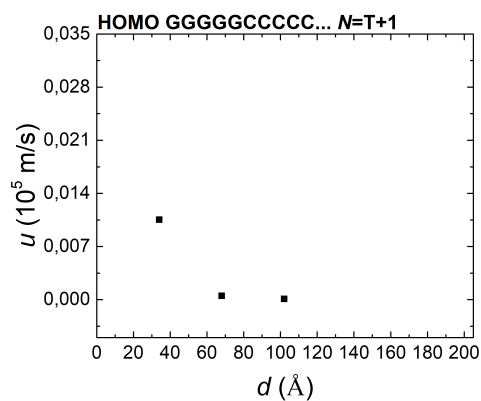
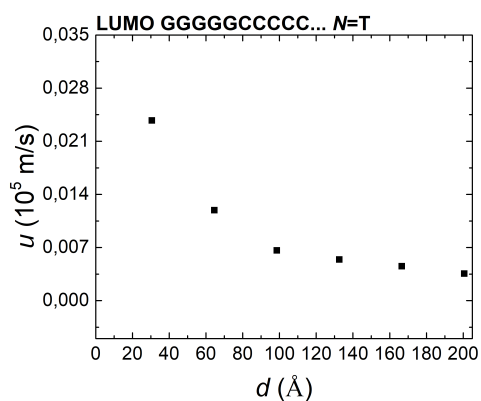
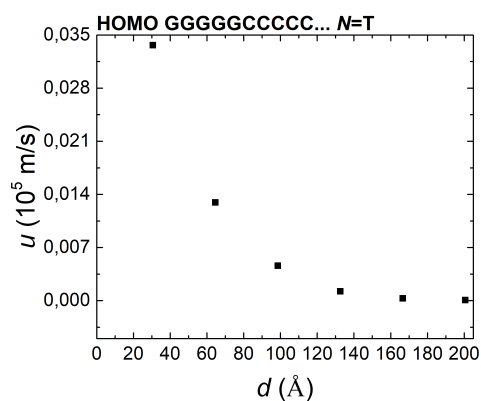
**Σχήμα 8.33** Η ταχύτητα της μεταβίβασης  $u$  μιας σπής (αριστερή στήλη) και ενός ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) συναρτήσει του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου  $\sigma'$ .

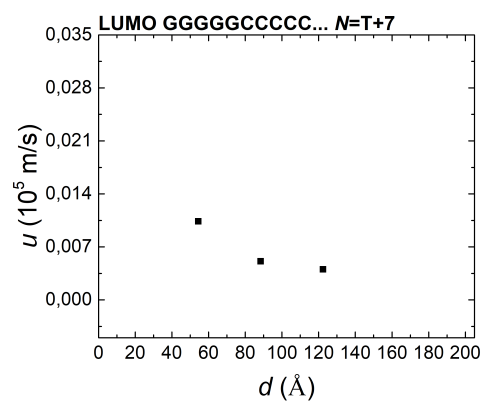
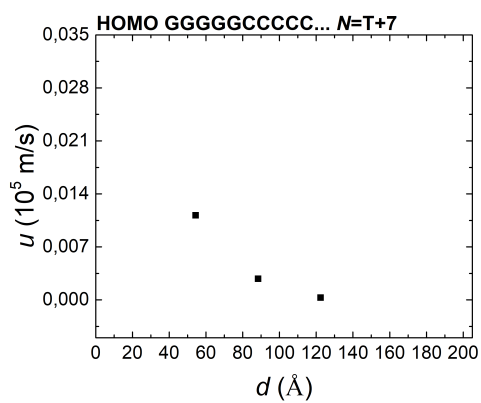
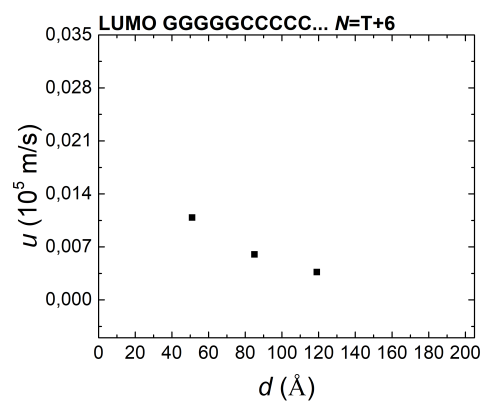
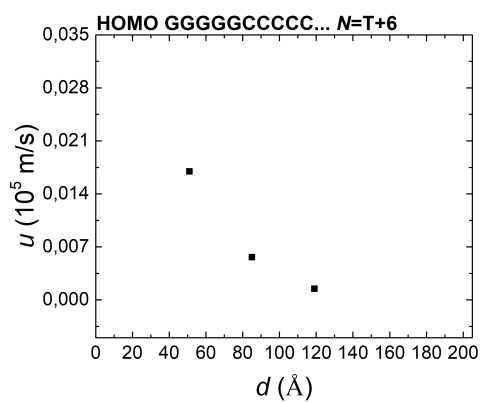
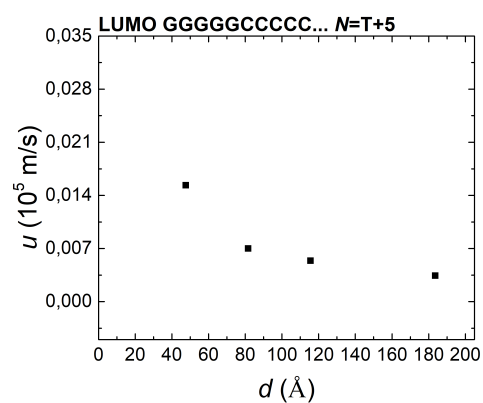
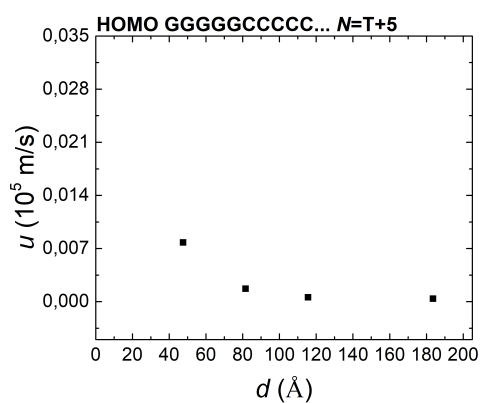
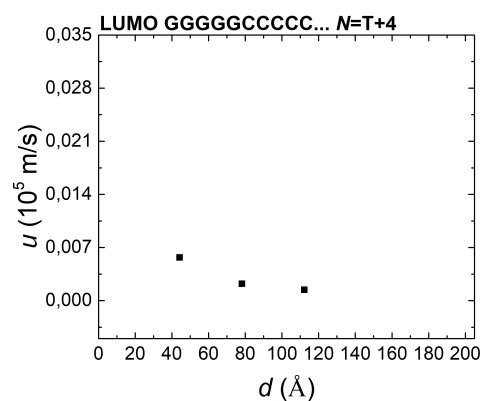
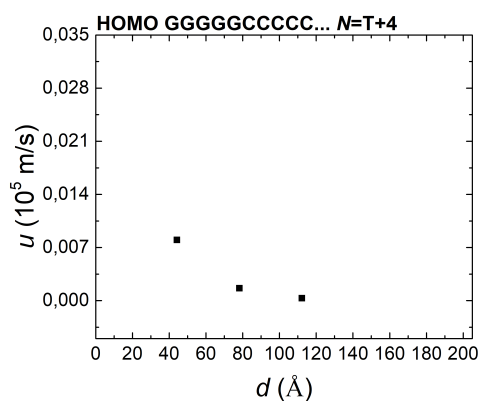


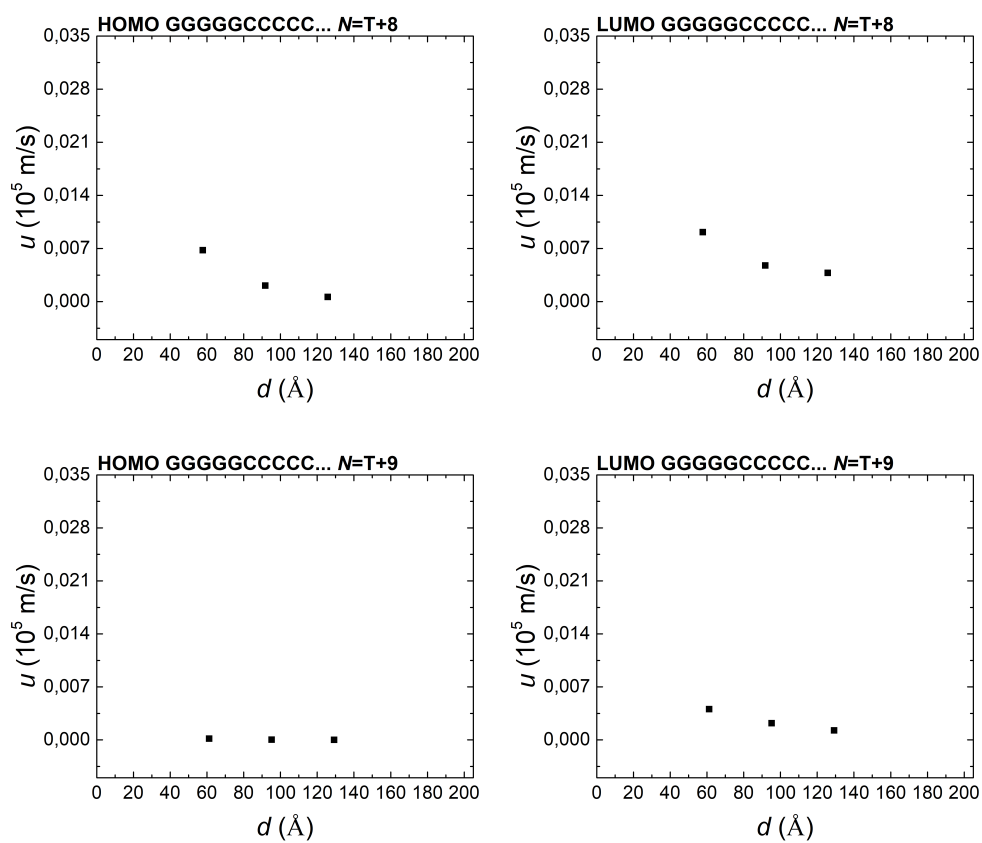




**Σχήμα 8.34** Η ταχύτητα της μεταβίβασης  $u$  μιας οπής (αριστερή στήλη) και ενός ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) συναρτήσεως του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου ζ'.







**Σχήμα 8.35** Η ταχύτητα της μεταβίβασης  $u$  μιας οπής (αριστερή στήλη) και ενός ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) συναρτήσει του μήκους  $d$  του πολυμερούς τύπου  $\eta'$ .

# Βιβλιογραφία

- [1] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, C. Simserides, Empirical LCAO parameters for  $\pi$  molecular orbitals in planar organic molecules, *Molecular Physics* **107**, 1755 (2009).
- [2] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, 2nd ed. (Dover, New York, 1989); *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, River Edge, NJ, 1999).
- [3] C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, J. G. Snijders, E. J. Baerends, Hydrogen Bonding in DNA Base Pairs: Reconciliation of Theory and Experiment, *Journal of the American Chemical Society* **122**, 4117 (2000).
- [4] Z. Wu, A. Ono, M. Kainosho, A. Bax, H $\cdots$ N hydrogen bond lengths in double stranded DNA from internucleotide dipolar couplings, *Journal of Biomolecular NMR* **19**, 361 (2001).
- [5] J.C. Slater and G.F. Koster, Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem, *Physical Review* **94**, 1498 (1954).
- [6] R.G. Endres, D.L. Cox, R.R.P. Singh, Colloquim: The quest for high conductance DNA, *Reviews of Modern Physics* **76**, 195 (2004).
- [7] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, C. Simserides, Electronic parameters for charge transfer along DNA, *European Physical Journal E* **32**, 291 (2010); *ibid* **34**, 118 (2011).
- [8] A. A. Voityuk, J. Jortner, M. Bixon, N. Rösch, Electronic coupling between Watson-Crick pairs for hole transfer and transport in desoxyribonucleic acid, *Journal of Chemical Physics* **114**, 5614 (2001).
- [9] A. Migliore, S. Corni, D. Varsano, M.L. Klein, R. Di Felice, First Principles Effective Electronic Couplings for Hole Transfer in Natural and Size-Expanded DNA, *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 9402 (2009).

- [10] T. Kubar, P. B. Woiczikowski, G. Cuniberti, M. Elstner, Efficient Calculation of Charge Transfer Matrix Elements for Hole Transfer in DNA, *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 7937 (2008).
- [11] A. Ivanova, P. Shushkov, N. Rösch, Systematic Study of the Influence of Base Step Parametres on the Electronic Coupling between Base Pair Dimers: Comparison of A-DNA and B-DNA Forms, *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 7106 (2008).
- [12] C. Simserides, A systematic study of electron or hole transfer along DNA dimers, trimers and polymers, *Chemical Physics* **440** (2014) 31.
- [13] Κ. Λαμπρόπουλος, Μεταφορά φορτίου σε περιοδικά τμήματα DNA: Περιγραφή ισχυρής δέσμησης σε επίπεδο ζευγών βάσεων και σε επίπεδο βάσεων, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
- [14] Μ. Χατζηλευθερίου, Μεταφορά φορτίου σε πολυμερή τμήματα DNA: Περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2015.
- [15] Α. Κοσμά, Μεταφορά φορτίου σε πολυμερή τμήματα B-DNA: Περιγραφή ισχυρής δέσμησης σε επίπεδο ζευγών βάσεων, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
- [16] K. Lambropoulos, M. Chatzieftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, M. Theodorakou, and C. Simserides, Unbiased charge oscillations in B-DNA: Monomer polymers and dimer polymers, *Physical Review E* **92**, 032725 (2015).
- [17] K. Lambropoulos, M. Chatzieftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, R.Lopp, M. Theodorakou, M. Tassi and C. Simserides, Electronic structure and carrier transfer in B-DNA monomer polymers and dimer polymers: Stationary and time-dependent aspects of a wire model versus an extended ladder model, *Physical Review E* **94**, 062403 (2016).
- [18] M.J.C. Gover, *Linear Algebra and its Applications* **197-198**, 63 (1994).
- [19] S. Kouachi, *Electronic Journal of Linear Algebra* **15**, 115 (2006).
- [20] R. Álvarez-Nodarse, J. Petronilho, N.R. Quintero, *Journal of Computational and Applied Mathematics* **184**, 518 (2005).