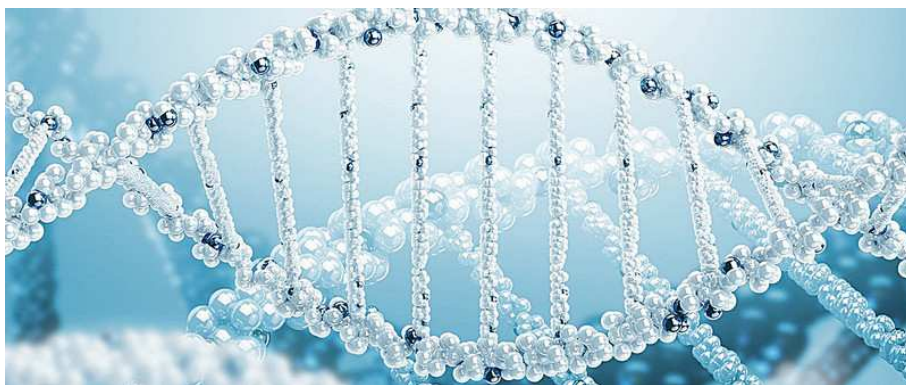


ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ



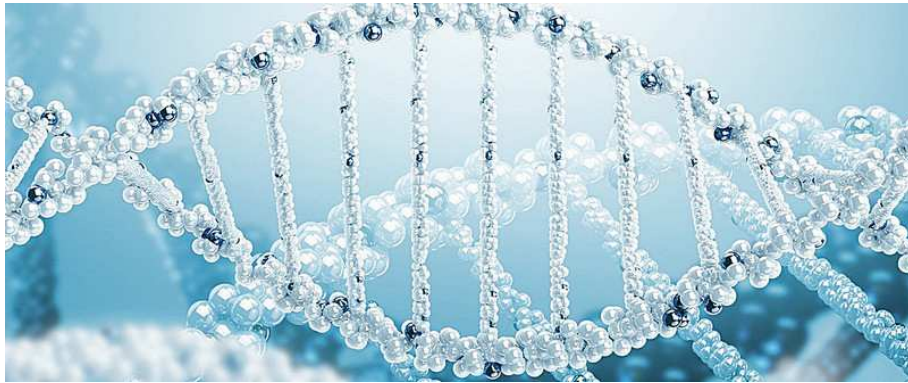
Μεταβίβαση φορτίου σε απεριοδικά τμήματα B-DNA,
αποτελούμενα από διαφορετικά ζεύγη βάσεων:
Περιγραφή Ισχυρής Δέσμευσης
σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Μαρίνα Θεοδωράκου
Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2018

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



**Charge transfer in aperiodic B-DNA sequences made of
different base pairs:
Tight - Binding description at the base-pair level**

Marina Theodorakou
M.Sc. Thesis

Supervisor: **Constantinos Simserides**

ATHENS 2018

Περίληψη

Μελετάται η μεταβίβαση φορτίου σε απεριοδικά πολυμερή τμήματα B-DNA, περιέχοντα και τα δύο δυνατά ζεύγη βάσεων (Αδενίνη - Θυμίνη, Γουανίνη - Κυτοσίνη). Χρησιμοποιείται η προσέγγιση Ισχυρής Δεσμεύσεως και πιο συγκεκριμένα το πρότυπο σύρματος, στο οποίο η θέση όπου εντοπίζεται ο φορέας είναι το ζεύγος βάσεων (μονομερές). Μελετώνται πολυμερή αποτελούμενα από N μονομερή. Αναλύονται οιονεί περιοδικές (Fibonacci, Thue - Morse, Double Period, Rudin - Shapiro) και μορφοκλασματικές (Cantor Dust, Asymmetric Cantor Set) ακολουθίες μονομερών. Ο φορέας είναι ηλεκτρόνιο ή οπή, προερχόμενος από αναγωγή ή οξείδωση, αντιστοίχως. Χρησιμοποιούνται οι επιτόπιες ενέργειες του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων και οι παράμετροι μεταπηδήσεως του φορέα από ένα ζεύγος βάσεων στα αμέσως γειτονικά του. Ο φορέας τοποθετείται σε ένα μονομερές και εξετάζεται η μεταβίβαση του κατά μήκος του πολυμερούς. Τα φυσικά μεγέθη, τα οποία υπολογίζονται είναι τα ιδιοφάσματα των HOMO και LUMO περιοχών, οι αντίστοιχες πυκνότητες καταστάσεων, το χάσμα HOMO-LUMO, οι μέσες χρονικά πιθανότητες ευρέσεως του φορέα σε κάθε μονομερές, το συχνотικό περιεχόμενο της μεταβιβάσεως του φορέα (δηλαδή τα φάσματα Fourier, η σταθμισμένη μέση συχνότητα των ταλαντώσεων φορτίου σε κάθε μονομερές, η ολική σταθμισμένη συχνότητα του πολυμερούς) καθώς και ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβι-

4

βάσεως του φορτίου από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές.

Abstract

The charge transfer in aperiodic B-DNA polymers, including both possible base pairs (Adenine - Thymine, Guanine - Cytosine), is studied. The Tight-Binding approach and in particular the wire model, where the carrier is located at a base pair (monomer), is used. Polymers made of N monomers are studied. Quasi-periodic (Fibonacci, Thue - Morse, Double Period, Rudin - Shapiro) and fractal (Cantor Dust, Asymmetric Cantor Set) monomer sequences are analyzed. The carrier is an electron or a hole, generated by reduction or oxidation, respectively. The on-site energies of the carrier at each base pair and the hopping parameters of the carrier from a base pair to its immediate neighboring base pairs are used. The carrier is placed at a monomer and its transfer along the polymer is studied. The calculated physical quantities are the eigenspectra of the HOMO and LUMO regimes, the corresponding densities of states, the HOMO-LUMO gap, the mean over time probabilities of finding the carrier at each monomer, the charge transfer frequency content (Fourier spectra, weighted mean frequency of charge oscillations at each monomer, total weighted mean frequency of the polymer) as well as the pure mean transfer rate from the first to the last monomer.

Περιεχόμενα

Προεισαγωγικά	ii
0.1 Γλωσσάριο	ii
0.2 Συμβολοθήκη	vi
0.3 Εισαγωγή στο DNA	1
1 Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης.	
Μεταβίβαση φορτίου σε επίπεδο ζευγών βάσεων	6
1.1 Η π μοριακή δομή των βάσεων και των ζευγών βάσεων του DNA . .	6
1.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	16
1.3 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα	18
1.4 Χαρακτηριστικά μεγέθη που περιγράφουν τη μεταβίβαση φορτίου σε πολυμερή τμήματα B-DNA	18
2 Αποτελέσματα και συμπεράσματα για απεριοδικά τμήματα B-DNA	23
2.1 Ακολουθία Fibonacci	23
2.2 Ακολουθία Double-Period	32
2.3 Ακολουθία Thue-Morse	40
2.4 Ακολουθία Rudin-Shapiro	48
2.5 Ακολουθία Cantor-Dust	56
2.6 Ακολουθία Asymmetric Cantor Set	62
2.7 Συμπεράσματα	72

Προεισαγωγικά

0.1 Γλωσσάριο

Πίνακας 1: Λεξικό όρων

A, adenine	Αδενίνη αζωτούχος βάση (πουρίνη) που συμμετέχει στο σχηματισμό νουκλεϊκών οξέων με χημικό τύπο $C_5H_5N_5$
C, cytosine	Κυτοσίνη αζωτούχος βάση (πυριμιδίνη) που συμμετέχει στο σχηματισμό νουκλεϊκών οξέων με χημικό τύπο $C_4H_5N_3O$
G, guanine	Γουανίνη αζωτούχος βάση (πουρίνη) που συμμετέχει στο σχηματισμό νουκλεϊκών οξέων με χημικό τύπο $C_5H_6N_2O_2$

Πίνακας 2: Λεξικό όρων

T, thymine	Θυμίνη αζωτούχος βάση (πυριμιδίνη) που συμμετέχει στο σχηματισμό νουκλεϊκών οξέων με χημικό τύπο $C_5H_5N_5O$
TB Model Tight Binding Model	Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης κβαντομηχανικό πρότυπο για την περιγραφή των ιδιοτήτων ισχυρά δεσμευμένων ηλεκτρονίων στα στερεά
on-site energy	Επιτόπια ενέργεια φορέα σε κάποια θέση
transfer integral	Ολοκλήρωμα μεταπήδησης φορέα από μία θέση σε μία άλλη

Πίνακας 3: Λεξικό όρων

electron	Ηλεκτρόνιο
hole	Οπή
DNA	Δεοξυριβονουκλεϊκό Οξύ περιέχει τις γενετικές πληροφορίες που καθορίζουν τη βιολογική ανάπτυξη όλων των κυτταρικών μορφών ζωής και των περισσότερων ιών
DOS Density of States	Πυκνότητα Καταστάσεων αριθμός ενεργειακών καταστάσεων ενός φυσικού συστήματος σε στοιχειώδη περιοχή ενεργειών
purine	Πουρίνη
pyrimidine	Πυριμιδίνη

Πίνακας 4: Λεξικό όρων

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό καταλαμβάνεται από οπή
LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Χαμηλότερο Μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο
LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών κβαντική υπέρθεση ατομικών τροχιακών ως μέθοδος για τον υπολογισμό των μοριακών τροχιακών

0.2 Συμβολοθήκη

Πίνακας 5: Σύμβολα

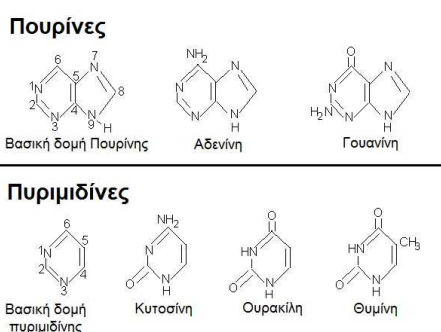
h	σταθερά του Planck
\hbar	ανηγμένη σταθερά του Planck
m	μάζα του ηλεκτρονίου
i	φανταστική μονάδα
π	μαθηματική σταθερά που ορίζεται ως ο λόγος της περιφέρειας ενός κύκλου δια τη διάμετρό του
$pp\sigma$	δεσμός τύπου σ που σχηματίζουν δύο p ατομικά τροχιακά
$pp\pi$	δεσμός τύπου π που σχηματίζουν δύο p ατομικά τροχιακά

0.3 Εισαγωγή στο DNA

Το DNA ή αλλιώς δεοξυριβονουκλειικό οξύ είναι νουκλειικό οξύ που περιέχει τις γενετικές πληροφορίες που καθορίζουν τη βιολογική ανάπτυξη, τη λειτουργία και την αναπαραγωγή όλων των κυτταρικών μορφών ζωής και των περισσότερων ιών. Κάθε DNA νουκλεοτίδιο αποτελείται από μία πεντόζη, τη δεοξυριβόζη, στην οποία συνδέονται μία φωσφορική ομάδα και μία αζωτούχος βάση που τοποθετείται κάθετα σε σχέση με το επίπεδο της δεοξυριβόζης και της φωσφορικής ομάδας. Στα ευκαρυωτικά κύτταρα ανιχνεύεται κυρίως μέσα στον πυρήνα του κυττάρου αλλά και σε μερικά άλλα οργανίδια, όπως τα μιτοχόνδρια και τα πλασμίδια, επιτρέποντάς τους να αναπαράγονται αυτόνομα. Το σύνολο των μορίων DNA που υπάρχουν σε ένα κύτταρο αποτελούν το γενετικό υλικό του.

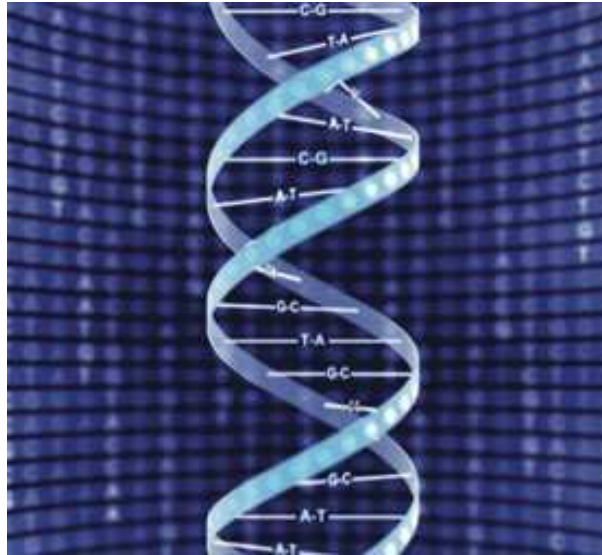
Το DNA είναι ο φορέας των γενετικών πληροφοριών του κυττάρου, όχι μόνον με την έννοια της μεταβίβασης χαρακτηριστικών, αναλλοίωτων από γενιά σε γενιά, αλλά και της ρύθμισης της φυσιολογίας εξειδίκευσης κάθε κυττάρου για την επιτέλεση των ιδιαίτερων λειτουργιών του. Οι ιδιότητες του έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της διεπιστημονικής κοινότητας. Συγκεκριμένα εντοπίζεται η χρήση του σε νανοσυσκευές είτε ως στοιχείο νανοκυκλωμάτων, είτε ως μοριακό καλώδιο [1–4], σχετίζεται άμεσα με την καρκινογένεση και τη μεταλλαξιγένεση [5,6] και η μακράς εμβέλειας μεταφορά μέσω της π μοριακής δομής παίζει καθοριστικό παράγοντα στην καταστροφή και δημιουργία του DNA [7,8].

Υπάρχουν πέντε DNA νουκλεοτίδια τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την αζωτούχο βάση τους που μπορεί να είναι μία από τις: κυτοσίνη C, γουανίνη G, θυμίνη T, αδενίνη A, ουρακίλη U. Στο DNA συναντώνται οι πουρίνες δηλαδή, η αδενίνη A και η γουανίνη G και οι πυριμιδίνες δηλαδή η θυμίνη T, η κυτοσίνη C, και η ουρακίλη U. Παρακάτω στο σχήμα 1 αναπαριστανται οι αζωτούχες βάσεις του DNA.



Σχήμα 1: Αζωτούχες βάσεις του DNA

Το DNA αποτελείται από δύο ξεχωριστές πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες οι οποίες περιστρέφονται η μία γύρω από την άλλη, ώστε να σχηματίζουν μία δεξιόστροφη διπλή έλικα, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2: B-DNA

Οι δύο αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω των απέναντι βάσεων, σύμφωνα με τον κανόνα της συμπληρωματικότητας. Σε κάθε νουκλεοτίδιο η αζωτούχος βάση είναι ενωμένη με τον πρώτο άνθρακα της πεντόζης (θέση 1') ενώ η φωσφορική ομάδα με τον πέμπτο (θέση 5'). Στη θέση 3' βρίσκεται ένα υδροξύλιο. Οι βάσεις μπορούν να συνδεθούν ανά δύο με δεσμούς υδρογόνου σύμφωνα με τον κανόνα της συμπληρωματικότητας των βάσεων που προβλέπει πως η αδενίνη ζευγαρώνει πάντα με τη θυμίνη ενώ η γουανίνη πάντα με τη κυτοσίνη. Για το λόγο αυτό λέμε ότι η A με τη T και η G με τη C είναι μεταξύ τους συμπληρωματικές. Ανάμεσα στις A και T αναπτύσσονται δύο δεσμοί υδρογόνου ενώ ανάμεσα στις G και C τρεις. Η συμπληρωματικότητα των αλυσίδων υποδηλώνει ότι η νουκλεοτιδική αλληλουχία της μιας αλυσίδας καθορίζει την νουκλεοτιδική αλληλουχία της άλλης. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό για την αντιγραφή του DNA διότι κάθε αλυσίδα μπορεί να χρησιμεύσει ως καλούπι για την σύνθεση μιας συμπληρωματικής αλυσίδας έτσι ώστε να παραχθούν δύο δίκλιωνα DNA ίδια με το μητρικό.

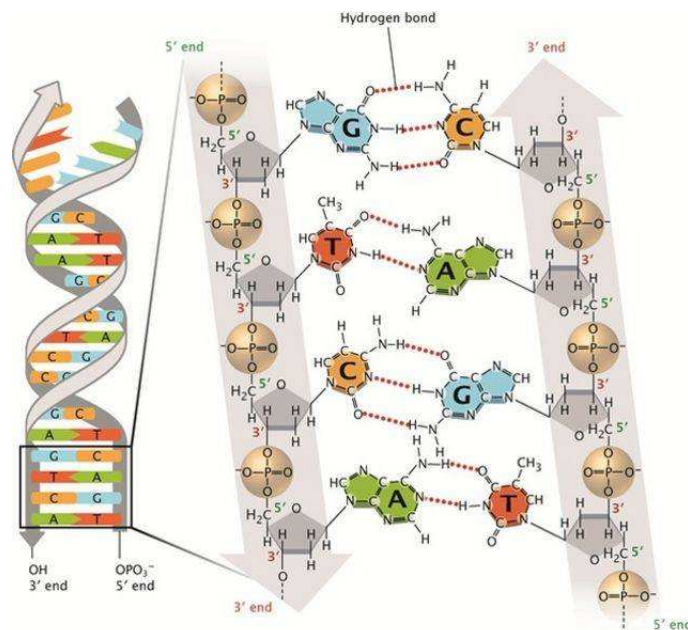
Οι Watson και Crick εισήγαγαν το μοντέλο της διπλής έλικας (J.Watson and F. Crick, Βραβείο Nobel, 1962.), οι βασικές αρχές αυτού είναι οι ακόλουθες:

1. Το DNA αποτελείται από δύο αντιπαράλληλες 5' - 3' πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες που σχηματίζουν στο χώρο μία διπλή δεξιόστροφη έλικα. (Με τον όρο αντιπαράλληλες εννοούμε ότι το 3' άκρο της μίας βρίσκεται στο 5' άκρο της άλλης).

2. Στο εξωτερικό της διπλής έλικας βρίσκεται ένας υδρόφιλος σταθερός σκελετός επαναλαμβανόμενων μονάδων που συνδέονται με 3' - 5' φωσφοδιεστερικό δεσμό. Στο εσωτερικό της έλικας απαντούν οι αζωτούχες βάσεις των νουκλεοτιδίων οι οποίες είναι υδρόφοβες.

3. Η δευτεροταγής δομή μορίου του DNA (δηλαδή η διπλή έλικα) σταθεροποιείται χάρη στους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται ανάμεσα στις βάσεις των δύο αλυσίδων. Ανακεφαλαιώνοντας κάθε νουκλεοτίδιο του DNA αποτελείται από:

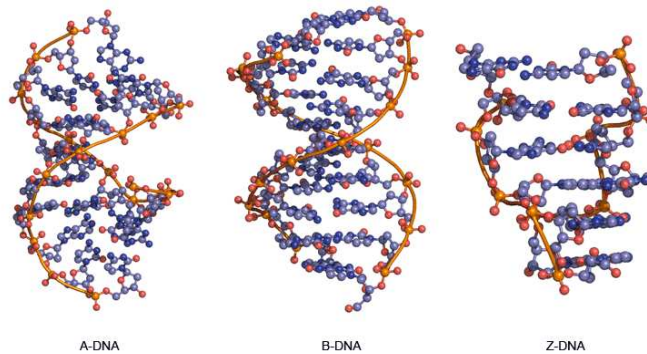
1. μία πεντόζη, τη δεοξυριβόζη,
2. μία φωσφορική ομάδα ενωμένη με την πεντόζη και τον 5' άνθρακα,
3. μία αζωτούχα βάση που μπορεί να είναι αδενίνη (adenine, A), θυμίνη (thymine, T), κυτοσίνη (cytosine, C), γουανίνη (guanine, G), η οποία συνδέεται με την πεντόζη με τον 1' άνθρακα.



Σχήμα 3: Δομή του DNA

Το δίκλωνο DNA μπορεί να εμφανιστεί σε τρεις τουλάχιστον διαμορφώσεις οι

οποίες περιλαμβάνουν το A-DNA, το B-DNA και το Z-DNA. Οι δύο τελευταίες είναι οι μόνες που έχουν παρατηρηθεί σε λειτουργικούς οργανισμούς και η πιο συνηθισμένη με την οποία θα ασχοληθούμε στην εργασία μας το B-DNA. Το B-DNA αποτελεί την πλήρως ενυδατωμένη δεξιόστροφη ελικοειδή διαμόρφωση του DNA όπου εμφανίζεται στην πλειοψηφία των οργανισμών στη φύση. Η κατεύθυνση των αλυσίδων όπως αναφέρθηκε είναι αντιπαράλληλη, το 3' άκρο της μιας είναι ζευγαρωμένο με το 5' άκρο της άλλης. Η διάμετρος του είναι περίπου 20 Å. Σε κάθε στροφή της έλικας αντιστοιχούν δέκα ζευγάρια βάσεων. Η κατακόρυφη απόσταση ανάμεσα στα δύο διαδοχικά ζευγάρια βάσεων είναι 0.34 nm και το βήμα της έλικας είναι 3.4 nm. Η διπλή έλικα είναι δεξιόστροφη και έχει δευτεροταγή δομή στο χώρο.



Σχήμα 4: Διαμορφώσεις του DNA

Για την κβαντομηχανική περιγραφή της μεταφοράς φορτίου κατά μήκος της διπλής έλικας του DNA, αποτελεί το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης. Υπάρχουν διάφορες μορφές του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης ανάλογα με τη θέση που βρίσκεται ο φορέας στο DNA και σε ποια μπορεί να μεταπηδήσει, όπως το πρότυπο σύρματος, πρότυπο κλίμακας, εκτεταμένο πρότυπο κλίμακας, πρότυπο ψαροκόκαλου. Η μεταφορά φορτίου οφείλεται στην αλληλεπικάλυψη των π μοριακών τροχιακών των βάσεων ενώ η ραχοκοκαλιά καθώς και η ταλάντωση της αλυσίδας δε λαμβάνονται υπ' όψιν. Έτσι για την περιγραφή μόνο του π-δρόμου απαιτούνται οι HOMO / LUMO επιτόπιες ενέργειες των μεμονωμένων βάσεων, οι επιτόπιες ενέργειες ζευγών βάσεων, οι HOMO / LUMO παράμετροι μεταπήδησης ενός φορέα είτε μεταξύ γειτονικών βάσεων του ίδιου κλώνου είτε μεταξύ βάσεων που βρίσκονται διαγώνια από τον ένα κλώνο στον άλλον είτε μεταξύ συμπληρωματικών βάσεων που αποτελούν ένα ζεύγος βάσεων και οι παράμετροι μεταπήδησης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιείται το πρότυπο σύρματος όπου ο φορέας εντοπίζεται σε

κάποιο ζεύγος βάσεων και μπορεί να μεταπηδήσει είτε στο προηγούμενο του ζεύγος, είτε στο επόμενο του. Μελετάται το ενεργειακό φάσμα των καταστάσεων που παίζουν ρόλο στη μεταφορά και προσδιορίζεται η χωροχρονική εξέλιξη ενός επιπλέον φορέα ηλεκτρικού φορτίου (ηλεκτρονίου ή οπής), ο οποίος αρχικά τοποθετείται σε μία θέση (σε ένα ζεύγος βάσεων). Η οπή μεταφέρεται μέσω των τροχιακών HOMO των ζευγών βάσεων δηλαδή των Υψηλότερων Κατειλημμένων Μοριακών Τροχιακών, ενώ ένα ηλεκτρόνιο μεταξύ των LUMO των ζευγών βάσεων, δηλαδή των Χαμηλότερων Μη Κατειλημμένων Μοριακών Τροχιακών. Οι τιμές των απαιτούμενων για την περιγραφή παραμέτρων, λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία [9] και χρησιμοποιούνται για την επίλυση συστήματος N συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων. Οι κυματοσυναρτήσεις που χαρακτηρίζουν το φορέα είναι μονοσωματιδιακές.

Η δομή της εργασίας έχει ως εξής: Στο κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης που θα εφαρμοστεί στα υπο μελέτη απεριοδικά τμήματα DNA και προσδιορίζονται οι ηλεκτρονικοί παράμετροι (επιτόπιες ενέργειες και ολοκληρώματα μεταπήδησης) που απαιτούνται για τη μεταφορά φορτίου. Παρουσιάζεται η γενική μέθοδος επίλυσης συστήματος N διαφορικών εξισώσεων με τη μέθοδο ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων και ορίζονται οι παρακάτω φυσικές ποσότητες: ιδιοφάσματα, πυκνότητες καταστάσεων, μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης φορέα, φάσματα Fourier, καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς, όπως και τα αριθμητικά αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της εφαρμογής της προσέγγισης Ισχυρής Δέσμησης σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Παρακάτω θα παρουσιάσουμε συνοπτικά τη περιγραφή του Προτύπου Ισχυρής Δέσμησης (σε επίπεδο ζεύγους βάσεων) και τις αντίστοιχες εξισώσεις τις οποίες θα αποδείξουμε αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια.

Κεφάλαιο 1

Πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης. Μεταβίβαση φορτίου σε επίπεδο ζευγών βάσεων

1.1 Η π μοριακή δομή των βάσεων και των ζευγών βάσεων του DNA

Για την περιγραφή της π ηλεκτρονικής δομής των τεσσάρων αζωτούχων βάσεων του DNA, A, T, C, G [10], χρησιμοποιείται η μέθοδος LCAO δηλαδή Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών. Οι βάσεις αυτές είναι επίπεδα οργανικά μόρια που συνδέονται μέσω sp^2 υβριδισμού και τα p_z ατομικά τροχιακά τους βρίσκονται κάθετα στο μοριακό επίπεδο. Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αυτά τα τροχιακά δημιουργούν π μοριακά τροχιακά. Η μέθοδος LCAO παρέχει μία άμεση προσέγγιση της π -μοριακής δομής. Η π μοριακή μονοσωματιδιακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να προσεγγιστεί ως εξής:

$$\psi^b(r) = \sum_{j=1}^N c_j p_{z,j}(r) \quad (1.1)$$

Ο δείκτης j δηλώνει την άθροιση σε όλα τα άτομα (από ένα έως N) που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στη δεδομένη βάση του DNA. Ο συντελεστής ο οποίος δίνει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου που καταλαμβάνει το μοριακό τροχιακό $\psi^b(r)$ στο j -οστό άτομο είναι ο $|C_j|^2$ ενώ το $p_{z,j}(r)$ υποδηλώνει το αντίστοιχο ατομικό

τροχιακό. Η $\psi^b(r)$ υπακούει στην εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}^b \psi^b(r) = E^b \psi^b(r) \quad (1.2)$$

όπου \hat{H}^b είναι η Χαμιλτονιανή και E^b η ιδιοτιμή της ενέργειας της βάσης. Αντικαθιστώντας στην 1.2 την 1.1 παίρνουμε

$$\hat{H}^b \sum_{j=1}^N c_j p_{z,j}(r) = E^b \sum_{j=1}^N c_j p_{z,j}(r) \quad (1.3)$$

$$\sum_{j=1}^N c_j \hat{H}^b p_{z,j}(r) = E^b \sum_{j=1}^N c_j p_{z,j}(r) \quad (1.4)$$

$$\sum_{j=1}^N c_j p_{z,i}^*(r) \hat{H}^b p_{z,j}(r) = E^b \sum_{j=1}^N c_j p_{z,i}^*(r) p_{z,j}(r) \quad (1.5)$$

$$\sum_{j=1}^N c_j \int dr p_{z,i}^*(r) \hat{H}^b p_{z,j}(r) = E^b \sum_{j=1}^N c_j \int dr p_{z,i}^*(r) p_{z,j}(r) \quad (1.6)$$

Λόγω ισχυρής δέσμευσης των p_z τροχιακών στα άτομα, η αλληλεπικάλυψη των p_z τροχιακών διαφορετικών ατόμων θεωρείται αμελητέα, ενώ η αλληλεπικάλυψη τους μέσω της Χαμιλτονιανής δεν μηδενίζεται. Δηλαδή

$$\sum_{j=1}^N c_j \int dr p_{z,i}^*(r) \hat{H}^b p_{z,j}(r) = E^b \sum_{j=1}^N c_j \delta_{ij} \quad (1.7)$$

θέτοντας

$$\int dr p_{z,i}^*(r) \hat{H}^b p_{z,j}(r) = H_{ij}^b \quad (1.8)$$

καταλήγουμε στη σχέση

$$\sum_{j=1}^N (H_{ij}^b - E^b \delta_{ij}) c_j = 0 \quad (1.9)$$

Δηλαδή το σύστημα N εξισώσεων για τον προσδιορισμό των ιδιοτιμών και των ιδιοκαταστάσεων της ενέργειας της βάσης ισοδυναμεί με την διαγωνοποίηση του $N \times N$ πίνακα της Χαμιλτονιανής.

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & \dots & H_{2N} \\ \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots \\ H_{N1} & H_{N2} & \dots & \dots & H_{NN} - E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Μέσω της αριθμητικής επίλυσης αυτού προσδιορίζονται οι συντελεστές c_j και τα ιδιοανύσματα $\psi^b(r)$ καθώς και οι αντίστοιχες ιδιοτιμές E^b . Για να προσδιορίσουμε τα στοιχεία μήτρας H_{ij}^b μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που αναφέρεται στο άρθρο [52]. Για τα διαγώνια στοιχεία μήτρας $H_{ij}^b = E_j$ προκύπτουν οι τιμές

- ◊ $E_C = -6.7$ eV για τα άτομα άνθρακα
- ◊ $E_{N_2} = -7.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν ένα p_z ηλεκτρόνιο.
- ◊ $E_{N_3} = -10.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν δύο p_z ηλεκτρόνια.
- ◊ $E_O = -11.8$ eV για τα άτομα οξυγόνου

Για τα μη διαγώνια στοιχεία H_{ij}^b υπάρχουν οι εξής δύο περιπτώσεις:

Αν $i \neq j$ δηλαδή όταν οι δείκτες i και j αναφέρονται σε γειτονικά άτομα χρησιμοποιείται ο τύπος του Harrison [59]

$$V_{\rho\rho\pi} = H_{ij}^b = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d_{ij}^2} \quad (1.10)$$

με m να είναι η μάζα του και d_{ij} η απόσταση μεταξύ των αντίστοιχων πλησιέστερων γειτονικών ατόμων.

Η δεύτερη περίπτωση αφορά τα μη διαγώνια στοιχεία μήτρας και αναφέρονται σε άτομα που δε συνδέονται άμεσα. Ισχύει $H_{ij}^b = 0$.

Για τον προσδιορισμό των N μοριακών τροχιακών και των ιδιοενεργειών χρειάζεται η διαγωνοποίηση της Χαμιλτονιανής. Έτσι ξεκινώντας από τα χαμηλότερα ενεργειακά τροχιακά τα οποία συμπληρώνονται με δύο ηλεκτρόνια το καθένα, ολοκληρώνονται με τα υψηλότερα τροχιακά έως ότου εξαντληθούν όλα τα διαθέσιμα p_z ηλεκτρόνια. Το ενεργειακά υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό ονομάζεται π HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) και είναι το $\psi_H^b(r)$, ενώ το ενεργειακά χαμηλότερο μη κατειλημμένο είναι το π^* LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) και είναι το $\psi_L^b(r)$.

Θα εφαρμόσουμε τη προσέγγιση Γραμμικού Συνδυασμού Μοριακών Τροχιακών ώστε να προσδιορίσουμε τις HOMO / LUMO καταστάσεις των ζευγών βάσεων του B-DNA. Για να περιγράψουμε τη μεταφορά φορτίου μεταξύ των ζευγών βάσεων, θα πρέπει να γνωρίζουμε ότι οι όροι HOMO και LUMO αφορούν τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα το υψηλότερο ενεργειακά κατειλημμένο τροχιακό και το χαμηλότερο ενεργειακά μη κατειλημμένο τροχιακό του

μοριακού συμπλέγματος, θεωρώντας ότι οι κυματοσυναρτήσεις αυτές περιγράφουν οπή ή ηλεκτρόνιο στο ζεύγος βάσεων. Έχοντας προσδιορίσει τα HOMO / LUMO τροχιακά $\psi_{H/L}^{b1}(r)$ και $\psi_{H/L}^{b2}(r)$ των βάσεων των κλώνων 1 και 2 που συγκροτούν το ζεύγος βάσεων θα μπορέσουμε να προσδιορίσουμε τη χρονοανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση ολόκληρου του πολυμερούς DNA και οποιουδήποτε φορέα. Δηλαδή είτε ηλεκτρονίου που κινείται μέσω των LUMO ιδιοκαταστάσεων των ζευγών βάσεων, είτε οπής που κινείται μέσω των HOMO. Συγκεκριμένα η HOMO / LUMO κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων θα είναι:

$$\psi_{H/L}^{bp}(r) = C_1\psi_{H/L}^{b1}(r) + C_2\psi_{H/L}^{b(2)}(r) \quad (1.11)$$

Η εξίσωση 1.11 υπακούει στην χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}^{bp}\psi_{H/L}^{bp}(r) = E_{H/L}^{bp}\psi_{H/L}^{bp}(r) \quad (1.12)$$

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

Αντικαθιστώ την 1.11 στην 1.12:

$$\hat{H}^{bp}[C_1\psi_{H/L}^{b1}(r) + C_2\psi_{H/L}^{b(2)}(r)] = E_{H/L}^{bp}[C_1\psi_{H/L}^{b1}(r) + C_2\psi_{H/L}^{b(2)}(r)] \quad (1.13)$$

Πολλαπλασιάζοντας την 1.13 με $\psi_{H/L}^{b1*}(r)$ έχουμε:

$$\begin{aligned} C_1\psi_{H/L}^{b1*}(r)\hat{H}^{bp}\psi_{H/L}^{b1}(r) + C_2\psi_{H/L}^{b1*}(r)\hat{H}^{bp}\psi_{H/L}^{b(2)}(r) = \\ E_{H/L}^{bp}C_1\psi_{H/L}^{b1*}(r)\psi_{H/L}^{b1}(r) + E_{H/L}^{bp}C_2\psi_{H/L}^{b1*}(r)\psi_{H/L}^{b(2)}(r) \implies \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_1 \int d^3r \psi_{H/L}^{b1*}(r)\hat{H}^{bp}\psi_{H/L}^{b1}(r) + C_2 \int d^3r \psi_{H/L}^{b1*}(r)\hat{H}^{bp}\psi_{H/L}^{b(2)}(r) = \\ E_{H/L}^{bp}C_1 \int d^3r \psi_{H/L}^{b1*}(r)\psi_{H/L}^{b1}(r) + E_{H/L}^{bp}C_2 \int d^3r \psi_{H/L}^{b1*}(r)\psi_{H/L}^{b(2)}(r) \end{aligned}$$

Μπορούμε επίσης να υποθέσουμε ότι

$$\int d^3r \psi_{H/L}^{b1*}(r)\hat{H}^{bp}\psi_{H/L}^{b1}(r) \simeq \int d^3r \psi_{H/L}^{b1*}(r)\hat{H}^{b1}\psi_{H/L}^{b1}(r) = E^{b1} \quad (1.14)$$

$$\int d^3r \psi_{H/L}^{b1*}(r)\psi_{H/L}^{b(2)}(r) = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} C_{i1}^{H/L*} C_{j2}^{H/L} \int d^3r p_{z,i}^{b1*} p_{z,j}^{b2} = 0 \quad (1.15)$$

$$t_{H/L} = \int d^3r \psi_{H/L}^{b1*}(r)\hat{H}^{bp}\psi_{H/L}^{b(2)}(r) \quad (1.16)$$

Αντικαθιστώντας στη παραπάνω σχέση τις 1.14, 1.15, 1.16 προκύπτει:

$$E_{H/L}^{b1}C_1 + t_{H/L}C_2 = E_{H/L}^{bp}C_1 \quad (1.17)$$

Αντίστοιχα πολλαπλασιάζοντας την 1.13 από αριστερά με $\psi_{H/L}^{b2*}(r)$ προκύπτει η σχέση:

$$t_{H/L}^*C_1 + E_{H/L}^{b2}C_2 = E_{H/L}^{bp}C_2 \quad (1.18)$$

Όμως από τη σχέση

$$\begin{aligned} t_{H/L} &= \int d^3r \psi_{H/L}^{b1*}(r) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b2}(r) \implies \\ t_{H/L} &= \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} C_{i1}^{H/L*} C_{j2}^{H/L} \int d^3r p_{z,i}^{b1*}(r) \hat{H}^{bp} p_{z,j}^{b2}(r) \implies \\ t_{H/L} &= \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} C_{i1}^{H/L*} C_{j2}^{H/L} V_{ij} \end{aligned} \quad (1.19)$$

με $t_{H/L}^* = t_{H/L}$. Έτσι έχουμε το παρακάτω σύστημα εξισώσεων:

$$E_{H/L}^{b1}C_1 + t_{H/L}C_2 = E_{H/L}^{bp}C_1$$

$$t_{H/L}^*C_1 + E_{H/L}^{b2}C_2 = E_{H/L}^{bp}C_2$$

του οποίου η λύση δίνει τις επιτόπιες ενέργειες του ζεύγους βάσεων:

$$E_{H/L}^{bp} = \frac{E_{H/L}^{b1} + E_{H/L}^{b2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{H/L}^{b1} - E_{H/L}^{b2}}{2}\right)^2 + t_{H/L}^2} \quad (1.20)$$

Τα στοιχεία μήτρας V_{ij} μπορούν να εξαχθούν από την έκφραση Slater - Koster [60, 61]:

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

όπου η γωνία φ σχηματίζεται από τη διεύθυνση που ενώνει τα άτομα i και j και το επίπεδο που βρίσκεται κάθετα στα p_z τροχιακά (δηλαδή το επίπεδο των βάσεων). Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τα στοιχεία μήτρας $V_{pp\sigma}$ και $V_{pp\pi}$ βρίσκονται στο άρθρο [59].

Έτσι υπάρχουν δύο περιπτώσεις. Όταν η γωνία είναι μηδέν, $\varphi = 0$, θα ισχύει

$$V_{ij} = V_{pp\pi} \quad (1.22)$$

Αυτή η περίπτωση αφορά τα άτομα που ανήκουν σε διαφορετικές βάσεις εντός του ζεύγους βάσεων. Ενώ για οποιαδήποτε άλλη περίπτωση, δηλαδή για $\varphi \neq 0$, τα στοιχεία μήτρας θα δίνονται από τη παραπάνω σχέση και αφορούν τα άτομα που βρίσκονται σε διαφορετικά ζεύγη βάσεων. Ο τύπος του Harrison ισχύει για αποστάσεις της τάξης ομοιοπολικού δεσμού. Για μεγαλύτερες διατομικές αποστάσεις ο τύπος του Harrison ($\propto \frac{1}{d^2}$) δεν ισχύει. Αντικαθίστανται από άλλον που φθίνει εκθετικά περιγράφει καλύτερα τις αλληλοεπικαλύψεις τροχιακών μεταξύ ατόμων διαφορετικών μορίων σε αποστάσεις τουλάχιστον της τάξης του δεσμού υδρογόνου ή και μεγαλύτερες ($\simeq 3 \text{ \AA}$).

$$V_{pp\pi} = Ae^{-\beta(d-d_0)} \quad (1.23)$$

Οι σταθερές A και β προσδιορίζονται από τις εξής απαιτήσεις

◊ Για τυπικές αποστάσεις της τάξης ομοιοπολικού δεσμού d_0 τα $V_{pp\pi}$ συμπίπτουν με εκείνη που προκύπτει από τον τύπο Harrison:

$$A = -0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^2} \quad (1.24)$$

Δηλαδή

$$Ae^{-\beta(d-d_0)} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.25)$$

$$-0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^2} e^{-\beta(d-d_0)} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (1.26)$$

$$\left(\frac{d_0}{d_{ij}}\right)^2 = e^{-\beta(d-d_0)} \quad (1.27)$$

◊ Η παράγωγος της $V_{pp\pi}$ ως προς d για $d_{ij} = d_0$ συμπίπτει με την παράγωγο ως προς d της σχέσης από τον τύπο του Harrison

$$\left. \frac{\partial}{\partial d} (Ae^{-\beta(d-d_0)}) \right|_{d=d_0} = \left. \frac{\partial}{\partial d} \left(-0.63 \frac{\hbar^2}{md^2}\right) \right|_{d=d_0} \quad (1.28)$$

$$-\beta Ae^{-\beta(d-d_0)} \Big|_{d=d_0} = 2 \cdot 0.63 \frac{\hbar^2}{md^3} \Big|_{d=d_0} \quad (1.29)$$

$$-\beta A = 2 \cdot 0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^3} \quad (1.30)$$

όπου

$$A = -0.63 \frac{\hbar_2}{md_0^2} \quad (1.31)$$

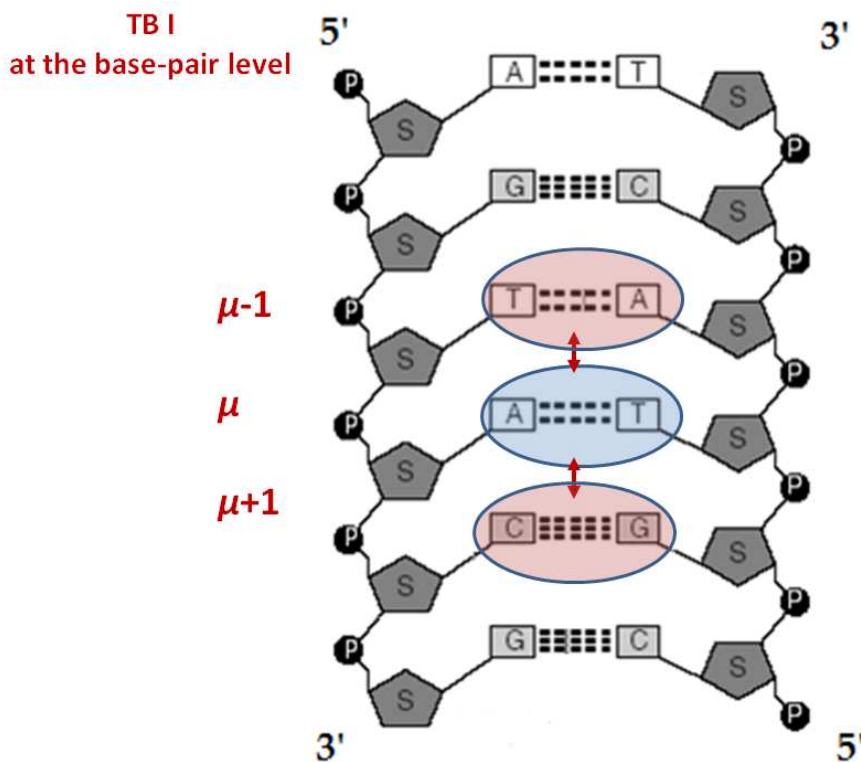
$$\beta \cdot 0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^2} = 2 \cdot 0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^3} \quad (1.32)$$

$$\beta = \frac{2}{d_0} \quad (1.33)$$

και επιλέγεται απόσταση $d_0 = 1,35 \text{ \AA}$ [52]. Για επικαλύψεις τροχιακών τύπου $pp\sigma$, τα $V_{pp\sigma}$ δίνονται από την έκφραση $V_{pp\sigma} = Ae^{-\beta(d-d_0)}$ έχοντας διαφορετικό συντελεστή

$$A = 2.22 \frac{\hbar^2}{md_0^2}. \quad (1.34)$$

Στο σχήμα 1.1 αναπαρίστανται η μεταφορά φορτίου σε επίπεδο ζευγών βάσεων σύμφωνα με το πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης. Συγκεκριμένα αν ο φορέας βρίσκεται στο μ -οστό ζεύγος βάσης δηλαδή στο παράδειγμά μας στο τέταρτο ζεύγος βάσης A-T μπορεί να μεταφερθεί στο προηγούμενο ζεύγος βάσεων $\mu - 1$ το οποίο είναι το T-A και στο επόμενο ζεύγος βάσεων $\mu + 1$ που είναι το C-G. Η οπή μεταβιβάζεται κατά μήκος του DNA μέσω των HOMO καταστάσεων, ενώ ένα ηλεκτρόνιο μέσω των LUMO καταστάσεων.



Σχήμα 1.1: Σχηματική περιγραφή Ισχυρής Δέσμησης σε επίπεδο ζευγών βάσεων TB I.

Η χρονοεξαρτώμενη κυματοσυνάρτηση ενός φορέα θεωρείται ως γραμμικός συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσεων με χρονοεξαρτώμενους συντελεστές:

$$\psi_{H/L}^{DNA}(r, t) = \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r) \quad (1.35)$$

όπου η $\psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r)$ είναι η HOMO/LUMO κυματοσυνάρτηση του μ -οστού ζεύγους βάσεων και $|A_{\mu}(t)|^2$ η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα στο μ -οστό ζεύγος βάσεων.

Η $\psi_{H/L}^{DNA}(r, t)$ θα ικανοποιεί τη χρονοεξαρτώμενη εξίσωση του Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{H/L}^{DNA}(t) = \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA}(t) \quad (1.36)$$

Αντικαθιστώντας στην 1.36 την 1.43 έχουμε:

$$i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r) = \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r) \quad (1.37)$$

$$\implies i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \int d^3r \psi_{H/L}^{bp*(\mu')}(r) \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r) = \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \int d^3r \psi_{H/L}^{bp*(\mu')}(r) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r) \implies$$

$$i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \delta_{\mu'\mu} =$$

$$A_{\mu'}(t) \int d^3r \psi_{H/L}^{bp*(\mu')}(r) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu')}(r) + \sum_{\mu \neq \mu'} A_{\mu}(t) \int d^3r \psi_{H/L}^{bp*(\mu')}(r) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r)$$

Υποθέτοντας ότι

$$\int d^3r \psi_{H/L}^{bp*(\mu')}(r) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu')}(r) \simeq \int d^3r \psi_{H/L}^{bp*(\mu')}(r) \hat{H}^{bp_{\mu'}} \psi_{H/L}^{bp(\mu')}(r) = E_{H/L}^{bp_{\mu'}}$$

$$\text{και ότι } \int d^3r \psi_{H/L}^{bp*(\mu')}(r) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r) = t_{H/L}^{bp_{\mu'}, \mu}$$

καταλήγουμε στο σύστημα πεπλεγμένων διαφορικών εξισώσεων Ισχυρής Δέσμησης πρώτης τάξης στο οποίο υπαχούν οι χρονοεξαρτώμενοι συντελεστές $A_{\mu}(t)$:

$$i\hbar \frac{dA_{\mu}}{dt} = E_{H/L}^{bp(\mu)} A_{\mu} + t_{H/L}^{bp(\mu, \mu-1)} A_{\mu-1} + t_{H/L}^{bp(\mu, \mu+1)} A_{\mu+1} \quad (1.38)$$

με $E_{H/L}^{bp(\mu)}$ η HOMO/LUMO επιτόπια ενέργεια του ζεύγους βάσεων και

$t_{H/L}^{bp}$ τα ολοκληρώματα μεταφοράς μεταπήδησης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων.

Υποθέτοντας ότι η κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων $\psi_{H/L}^{bp}(r) = C_1 \psi_{H/L}^{b1}(r) + C_2 \psi_{H/L}^{b(2)}(r)$ μπορεί να πάρει τη μορφή $\psi_{H/L}^{bp}(r) = \sum_{i=1}^N C_i^{H/L} p_{z,i}(r)$, έχουμε:

$$\int d^3r \psi_{H/L}^{bp*(\mu')}(r) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r) = t_{H/L}^{bp_{\mu'}, \mu} \implies$$

$$t_{H/L}^{bp_{\mu'}, \mu} = \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \sum_{j=1}^{N_{\mu'}} C_{i\mu}^{H/L*} C_{j\mu'}^{H/L} V_{ij} \quad (1.39)$$

με μ, μ' τα ζεύγη βάσεων.

Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε τα ολοκληρώματα μεταπήδησης $t_{H/L}^{bp_{\mu'}, \mu}$ αφού τα στοιχεία μήτρας δίνονται από την έκφραση Slater - Koster [60, 61]

$$V_{ij} = V_{pp\sigma} \sin^2 \varphi + V_{pp\pi} \cos^2 \varphi \quad (1.40)$$

με $\varphi \neq 0$. Οπότε μπορούμε να προσδιορίσουμε τη χρονική εξέλιξη μεταβίβασης φορτίου στο DNA, λύνοντας το σύστημα

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

Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή είναι οι HOMO και LUMO επιτόπιες ενέργειες φορέων των ζευγών βάσεων και τα ολοκληρώματα μεταφοράς, μεταπήδησης μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων. Οι παράμετροι ισχυρής δέσμευσης λαμβάνονται από την βιβλιογραφία [9]. Συγκεκριμένα οι παράμετροι που αφορούν τις επιτόπιες ενέργειες HOMO / LUMO των ζευγών βάσεων (A-T, G-C) φαίνονται στον πίνακα 1.1. Οι παράμετροι E_H^{bp} και t_H^{bp} για την μεταφορά οπών πρέπει να ληφθούν με αντίθετο πρόσημο [11] από αυτό που υπάρχει στους πίνακες 1.1 και 1.2. Για τις παραμέτρους μεταβίβασης μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων έχουν

Πίνακας 1.1: Οι επιτόπιες ενέργειες των δύο δυνατών ζευγών βάσεων, οι τιμές των οποίων δίνονται σε eV

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

ληφθεί τιμές που φαίνονται στον πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2: Παράμετροι μεταπήδησης για οπές, t_H^{bp} και για ηλεκτρόνια t_L^{bp} , μεταξύ δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων. Οι τιμές δίνονται σε meV.

Ακολουθία ζευγών βάσεων B-DNA	t_H^{bp}	t_L^{bp}
AA, TT	-8	-29
AT	20	0.5
AG, CT	-5	3
AC, GT	2	32
,TA	47	2
TG, CA	-4	17
TC, GA	-79	-1
GG, CC	-62	20
GC	1	-10
CG	-44	-8

1.2 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Το γραμμικό σύστημα διαφορικών εξισώσεων

$i\hbar \frac{dA_\mu}{dt} = E_{H/L}^{bp(\mu)} A_\mu + t_{H/L}^{bp(\mu, \mu-1)} A_{\mu-1} + t_{H/L}^{bp(\mu, \mu+1)} A_{\mu+1}$ μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{A}_1(t) \\ \dot{A}_2(t) \\ \vdots \\ \dot{A}_{N-1}(t) \\ \dot{A}_N(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{H/L}^{bp1} & t_{H/L}^{bp1,2} & 0 & \dots & 0 \\ t_{H/L}^{bp2,1} & E_{H/L}^{bp2} & t_{H/L}^{bp2,3} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & E_{H/L}^{bpN-1} & t_{H/L}^{bpN-1,N} \\ 0 & 0 & \dots & t_{H/L}^{bpN,N-1} & E_{H/L}^{bpN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_{N-1}(t) \\ A_N(t) \end{pmatrix}$$

Ονομάζοντας $\vec{x}(t) = \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_{N-1}(t) \\ A_N(t) \end{pmatrix}$, προκύπτει η σχέση :

$$i\hbar \dot{\vec{x}}(t) = H\vec{x}(t) \quad (1.41)$$

Δοκιμάζουμε λύσεις της μορφής $\vec{x}(t) = \vec{v}e^{-iEt/\hbar}$ στην παραπάνω σχέση, οπότε η 1.41 γίνεται:

$$i\hbar \vec{v}(-iE/\hbar)e^{-iEt/\hbar} = H\vec{v}e^{-iEt/\hbar} \implies$$

$$E\vec{v} = H\vec{v}. \quad (1.42)$$

Βρίσκοντας τις πραγματικές ιδιοτιμές με τα αντίστοιχα γραμμικά ιδιοανύσματα \vec{v}_μ , $\mu = 1, 2, \dots, N$ του πίνακα H , το πρόβλημα ανάγεται στην επίλυση N εξισώσεων της μορφής $(H - \tilde{\lambda}_\mu I)\vec{v}_\mu = 0$ με γενική λύση $\vec{x}(t) = \sum_{\mu=1}^N C_\mu \vec{v}_\mu e^{-i\lambda_\mu t/\hbar}$, με $\tilde{\lambda}_\mu = -iE/\hbar$.

Ο πίνακας H είναι ένας συμμετρικός πίνακας της μορφής:

$$H = \begin{pmatrix} E_{H/L}^{bp1} & t_{H/L}^{bp1,2} & 0 & \dots & 0 \\ t_{H/L}^{bp2,1} & E_{H/L}^{bp2} & t_{H/L}^{bp2,3} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & E_{H/L}^{bpN-1} & t_{H/L}^{bpN-1,N} \\ 0 & 0 & \dots & t_{H/L}^{bpN,N-1} & E_{H/L}^{bpN} \end{pmatrix}.$$

Οι αρχικές συνθήκες που θα χρησιμοποιηθούν είναι για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο ζεύγος βάσεων, οπότε:

$$\vec{x}(0) = \begin{pmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \implies \vec{x}(0) = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu} v_{\mu}.$$

Αν ορίσουμε τον πίνακα των ιδιοανυσμάτων:

$$U = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \dots & U_{1\mu} & \dots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \dots & U_{2\mu} & \dots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ U_{j1} & U_{j2} & \dots & U_{j\mu} & \dots & U_{jN} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \dots & U_{N\mu} & \dots & U_{NN} \end{pmatrix}$$

τότε ο πίνακας:

$$C = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_{\mu} \\ \vdots \\ C_N \end{pmatrix}, \text{ θα προσδιορίζεται από τη εξίσωση } C = U^{-1} \vec{x}_0 \implies C = U^T \vec{x}_0.$$

Έτσι θα προσδιοριστούν μεγέθη που αφορούν τη μεταφορά φορτίου όπως τη μέση πιθανότητα εύρεσης του επιπλέον φορέα σε μία θέση, τη χρονική εξέλιξη αυτής, τις περιόδους και τις συχνότητες μεταφοράς φορτίου, φάσματα Fourier συχνοτήτων, τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς του φορέα από μία θέση σε μία άλλη και άλλα.

1.3 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Η χρονοανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση ενός φορέα DNA μπορεί να γραφτεί ως γραμμικός συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσης με χρονοανεξάρτητους συντελεστές. Συγκεκριμένα:

$$\psi_{H/L}^{DNA}(r) = \sum_{\mu=1}^N \Gamma_{\mu} \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r) \quad (1.43)$$

Αντικαθιστώντας την, στην χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA}(r) = E_{H/L}^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA}(r) \quad (1.44)$$

μπορούμε να υπολογίσουμε τις ενεργειακές ιδιοτιμές HOMO/LUMO ενός πολυμερούς τμήματος DNA, τα ιδιοφάσματα και την πυκνότητα καταστάσεων του.

1.4 Χαρακτηριστικά μεγέθη που περιγράφουν τη μεταβίβαση φορτίου σε πολυμερή τμήματα B-DNA

•Ιδιοφάσματα

Με την εύρεση των ενεργειακών ιδιοτιμών HOMO/LUMO αperiοδικών ακολουθιών ζευγών βάσεων, προκύπτουν ενδεικτικές γραφικές αναπαραστάσεις που παρουσιάζονται τα φάσματα ιδιοτιμών μέχρι κάποιον αριθμό μονομερών.

•Πυκνότητα καταστάσεων

Ο προσδιορισμός του ενεργειακού φάσματος ενός τμήματος DNA για οποιοδήποτε N επιτρέπει τον προσδιορισμό της πυκνότητας καταστάσεων. Όσο μεγαλύτερος γίνεται ο αριθμός των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές, δηλαδή για ($N \gg$ πολύ μεγάλο) οι ενεργειακές στάθμες εκφυλίζονται σταδιακά σε ενεργειακές ζώνες. Η πυκνότητα καταστάσεων ορίζεται ως ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων που μπορούν να καταληφθούν ανά στοιχειώδη ενεργειακή περιοχή πλάτους dE . Θα προσδιοριστούν οι πυκνότητες καταστάσεων HOMO / LUMO των πολυμερών σε επίπεδο ζευγών βάσεων για αperiοδικά τμήματα B-DNA. Για την απεικόνιση των DOS (density of states) παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές παραστάσεις που αντιστοιχούν σε πολυμερή με μεγάλο αριθμό μονομερών $N \gg$ ώστε οι καμπύλες που προκύπτουν να είναι αντιληπτές και να δίνουν αίσθηση της γενικότερης εικόνας.

•Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης επιπλέον φορέα σε μία θέση

Η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε μία θέση ενός πολυμερούς είναι $|A_\mu(t)|^2$ με $\mu=1,2,\dots,N$. Θα χρησιμοποιήσουμε τον γενικευμένο συμβολισμό $|C_j(t)|^2$ αντί του $|A_\mu(t)|^2$ με $j = 1,2,\dots,N$. Δηλαδή

$$\psi_{H/L}(t) = \begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_N(t) \end{pmatrix} \quad (1.45)$$

Άρα η $\vec{x}(t) = \sum_{\mu=1}^N C_\mu v_\mu e^{-i\lambda_\mu t/\hbar}$ γράφεται:

$$\begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_N(t) \end{pmatrix} = \sum_{\mu=1}^N c_\mu(0) e^{-iE_\mu t/\hbar} \begin{pmatrix} u_{1\mu} \\ u_{2\mu} \\ \vdots \\ u_{N\mu} \end{pmatrix} \quad (1.46)$$

Συνεπώς η πιθανότητα εύρεσης του επιπλέον φορέα στην j -οστή θέση του πολυμερούς θα είναι

$$|C_j(t)|^2 = \left| \sum_{\mu=1}^N C_\mu e^{-iE_\mu t/\hbar} u_{j\mu} \right|^2 \Rightarrow \quad (1.47)$$

$$|C_j(t)|^2 = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu'=1}^N C_\mu C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} e^{-iE_\mu t/\hbar} e^{-iE_{\mu'} t/\hbar} \Rightarrow \quad (1.48)$$

$$|C_j(t)|^2 = \sum_{\mu=1}^N C_\mu^2 u_{j\mu}^2 + 2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu'=1}^N C_\mu C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} \cos\left(\frac{E_\mu - E_{\mu'}}{\hbar} t\right) \quad (1.49)$$

Η μέση τιμή της πιθανότητας να βρεθεί ο φορέας στη j -οστή θέση σε χρόνο T , δίνεται από τη σχέση

$$\langle |C_j(t)|^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T |C_j(t)|^2 dt \quad (1.50)$$

Στο όριο $T \rightarrow \infty$, υπολογίζεται

$$\langle |C_j(t)|^2 \rangle = \sum_{\mu=1}^N C_\mu^2 u_{j\mu}^2 \quad (1.51)$$

•Περίοδοι και συχνότητες μεταβίβασης φορτίου

Για ένα πολυμερές, οι συχνότητες μεταφοράς φορτίου κατά μήκους αυτού δίνονται από τη σχέση:

$$f_{\mu\mu'} = \frac{E_\mu - E_{\mu'}}{h} \quad (1.52)$$

και οι περίοδοι από τη σχέση:

$$T_{\mu\mu'} = \frac{h}{E_\mu - E_{\mu'}} \quad (1.53)$$

με $\mu > \mu'$, όπου $E_\mu, E_{\mu'}$ η μ, μ' -οστή ενεργειακή ιδιοτιμή της Χαμιλτονιανής. ($E_1 < E_2 < \dots < E_N$). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για τις HOMO καταστάσεις οι ιδιοτιμές E_μ και $E_{\mu'}$ έχουν αντίθετο πρόσημο από αυτό που παρουσιάζεται στα ιδιοφάσματα. Άλλη μέθοδος προσδιορισμού της συχνότητας μεταφοράς φορτίου είναι μέσω του μετασχηματισμού Fourier των συναρτήσεων χρονικής εξέλιξης των πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα σε μία θέση $|C_j(t)|^2$ με $j=1,2,\dots,N$. Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζονται τα πλάτη που αντιστοιχούν σε κάθε συχνότητα κατά τη μεταφορά του φορέα. Οι συναρτήσεις $|C_j(t)|^2$ με $j=1,2,\dots,N$ θεωρούμε πως είναι μη περιοδικές. Από την σχέση

$$|C_j(t)|^2 = \sum_{\mu=1}^{2N} C_\mu^2 u_{j\mu}^2 + 2 \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_\mu C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} \cos\left(\frac{E_\mu - E_{\mu'}}{\hbar} t\right) \quad (1.54)$$

βλέπουμε ότι είναι άθροισμα περιοδικών συναρτήσεων χωρίς όμως να σημαίνει ότι είναι αναγκαστικά περιοδικές συναρτήσεις. Η διαδικασία μετασχηματισμού Fourier των συναρτήσεων $|C_j(t)|^2$ είναι η ακόλουθη:

Ο μετασχηματισμός Fourier μιας μη περιοδικής συνάρτησης $x(t)$ δίνεται από τη σχέση:

$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (1.55)$$

με τους συντελεστές Fourier $F(\omega)$ να είναι:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt \quad (1.56)$$

Οι παραπάνω σχέσεις μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των συχνοτήτων f με $\omega = 2\pi f$

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(2\pi f) e^{i2\pi f t} df \quad (1.57)$$

και

$$F(f) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{-i2\pi ft} dt \quad (1.58)$$

Αντικαθιστώντας την τελευταία εξίσωση στις συναρτήσεις $|C_j(t)|^2$ με $j=1,2,\dots,N$ θα υπολογίσουμε τους συντελεστές Fourier $F_i(f)$, που προσδιορίζουν το πλάτος σε κάθε συχνότητα:

$$F_j(f) = \int_{-\infty}^{\infty} |C_j(t)|^2 e^{-i2\pi ft} dt \Rightarrow \quad (1.59)$$

$$F_j(f) = \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} dt + 2 \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_{\mu} C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} \cos(2\pi f_{\mu\mu'} t) dt \Rightarrow \quad (1.60)$$

$$F_j(f) = \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} dt + 2 \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_{\mu} C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} \frac{e^{i2\pi f_{\mu\mu'} t} + e^{-i2\pi f_{\mu\mu'} t}}{2} dt \quad (1.61)$$

Χρησιμοποιώντας τις ιδιότητες

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(x-x_0)t} dt \quad (1.62)$$

και τη ιδιότητα

$$\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|} \forall a \quad (1.63)$$

καταλήγουμε στη

$$F_j(f) = \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2 \delta(f) + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_{\mu} C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} [\delta(f - f_{\mu\mu'}) + \delta(f + f_{\mu\mu'})]. \quad (1.64)$$

αγνοώντας το τελευταίο όρο $\delta(f + f_{\mu\mu'})$ (αφού δεν έχει φυσικό περιεχόμενο) και διπλασιάζοντας τους όρους που αντιστοιχούν σε $f > 0$ έχουμε

$$F_j(f) = \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2 \delta(f) + 2 \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_{\mu} C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} [\delta(f - f_{\mu\mu'})] \quad (1.65)$$

Από την παραπάνω σχέση φαίνεται ότι οι συντελεστές Fourier εξαρτώνται από τα ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής $u_{j\mu}$ και από τους συντελεστές.

Μια άλλη χρήσιμη παράμετρος που υπολογίζεται είναι η σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης του φορέα σε ένα συγκεκριμένο μονομερές του πολυμερούς. Το μέγεθος αυτό δίνεται από τη σχέση:

$$(WMF)_i = \frac{\sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu'=1}^N (f_{\mu\mu'} |F_i(f_{\mu\mu'})|)}{\sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu'=1}^N |F_i(f_{\mu\mu'})|} \quad (1.66)$$

Στη συγκεκριμένη εργασία υπολογίζουμε τους WMF για το τελευταίο μονομερές με αρχική συνθήκη ο φορέας να τοποθετείται στο πρώτο μονομερές.

Πολλαπλασιάζοντας το WMF για κάθε μονομερές με την πιθανότητα καταλήψεως του και αθροίζοντας σε όλα τα μονομερή:

$$(TWMF) = \sum_{i=1}^N (WMF)_i < |C_i(t)|^2 > \quad (1.67)$$

•Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως

Είναι ένα μέγεθος που αφορά το ρυθμό με τον οποίο διαδίδεται ένας φορέας (οπή για τις καταστάσεις HOMO, ηλεκτρονίου για τις καταστάσεις LUMO) όταν τοποθετηθεί σε οποιαδήποτε θέση j' ενός πολυμερούς φτάνοντας σε μία άλλη θέση j .

Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς ορίζεται ως

$$k_{j'j} = \frac{< |C_j(t)|^2 >}{t_{j'j}} \quad (1.68)$$

· $t_{j'j}$ ο χρόνος για να γίνει $< |C_j(t)|^2 > = |C_j(t)|^2$ για πρώτη φορά, εφόσον ο φορέας έχει τοποθετηθεί στη θέση j' [12], [13], [14].

· $< |C_j(t)|^2 >$ με $\vartheta=1,2,\dots,2N$, η μέση τιμή της πιθανότητας να βρεθεί ο φορέας στη θέση j .

Κεφάλαιο 2

Αποτελέσματα και συμπεράσματα για απεριοδικά τμήματα B-DNA

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του Προτύπου I-σχυρής Δέσμευσης σε οιονεί περιοδικές ακολουθίες (Fibonacci, Thue - Morse, Double Period, Rudin - Shapiro) καθώς και σε μορφοκλασματικές ακολουθίες (Cantor Dust, Asymmetric Cantor Set) μονομερών. Εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τη μεταβίβαση φορτίου σε απεριοδικά τμήματα B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων.

2.1 Ακολουθία Fibonacci

Η ακολουθία Fibonacci ονομάστηκε έτσι από τον Λεονάρντο της Πίζας, γνωστό και ως Fibonacci. Ο Fibonacci εισήγαγε την ακολουθία στα μαθηματικά της Δυτικής Ευρώπης το 1202, στο βιβλίο του με τίτλο Liber Abaci. Είχε βέβαια περιγραφεί πιο πριν από τους Ινδούς γύρω στο 200μ.Χ. [15]. Έθεσε λοιπόν ως ερώτημα πόσα ζεύγη κουνελιών θα έχουν γεννηθεί μέσα σε ένα έτος υπό τη προϋπόθεση ότι υπάρχει ένα νεογέννητο ζευγάρι κουνελιών σε ένα χωράφι, τα οποία μπορούν να ζευγαρώσουν σε ηλικία ενός μήνα και να γεννηθεί ένα ζευγάρι κουνελιών στο τέλος του δεύτερου μήνα. Σε μαθηματικούς όρους η ακολουθία F_n των αριθμών Fibonacci ορίζεται από τον αναδρομικό τύπο:

$$F_n = F_{n-1} + F_{n-2} \quad (2.1)$$

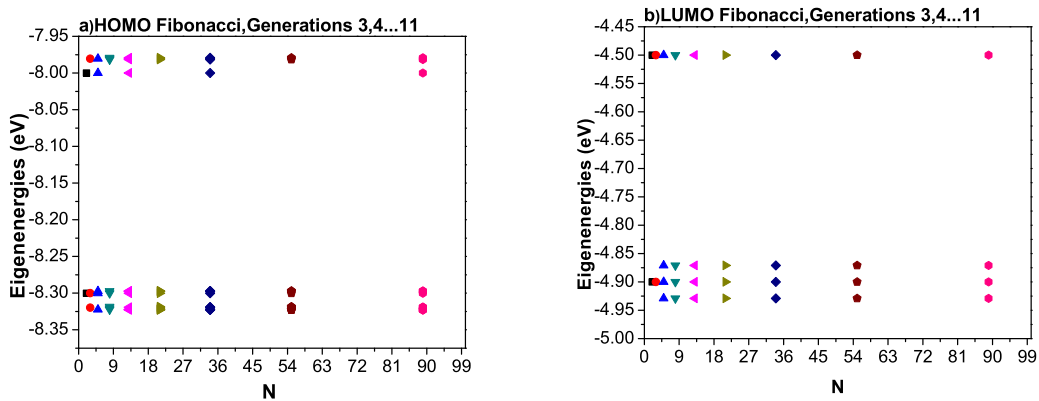
με F_n οι αριθμοί Fibonacci και $F_0 = 0$ και $F_1 = 1$. Έτσι οι αριθμοί της ακολουθίας στα Μαθηματικά είναι: 0,1,1,2,3,5,8,13,21,34,...

Στη παρούσα εργασία αναφερόμενοι σε αζωτούχες βάσεις θεωρούμε για παράδειγμα ότι στη πρώτη γενεά αντιστοιχίζεται η γουανίνη, δηλαδή $F_1=G$. Στη δεύτερη γενεά

αντιστοιχίζεται η αδενίνη $F_2=A$. Λαμβάνοντας υπόψιν την αντιστοίχιση $G \rightarrow A, A \rightarrow AG$, προκύπτουν οι γενεές της ακολουθίας $F_1 = G, F_2 = A, F_3 = AG, F_4 = AGA, F_5 = AGAAG, F_6 = AGAAGAGA, \dots$

Ιδιοφάσματα

Παρουσιάζονται τα HOMO/LUMO φάσματα ιδιοτιμών μέσω της εύρεσης των ενεργειακών ιδιοτιμών ενός πολυμερούς τμήματος B-DNA ξεκινώντας από τη πρώτη γενεά $F_1 = G$ με $N=1$, έως την εντέκατη γενεά F_{11} με $N=89$. Οι ιδιοτιμές όπως παρατηρούμε είναι διακριτές γύρω από τις δύο επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων του πολυμερούς της ακολουθίας Fibonacci. Τα HOMO και LUMO ιδιοφάσματα χωρίζονται σε δύο επιμέρους ζώνες διαφορετικού εύρους γύρω από τις δύο επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων. Δηλαδή είναι συγκεντρωμένες γύρω από τις τιμές στη περιοχή HOMO, -8eV και -8.3eV και στη περιοχή LUMO, -4.5eV και -4.9eV , εφόσον οι επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων A-T είναι $E_H^{bp}=-8.3\text{eV}$, $E_L^{bp}=-4.9\text{eV}$ και των G-C είναι $E_H^{bp}=-8.0\text{eV}$, $E_L^{bp}=-4.5\text{eV}$.

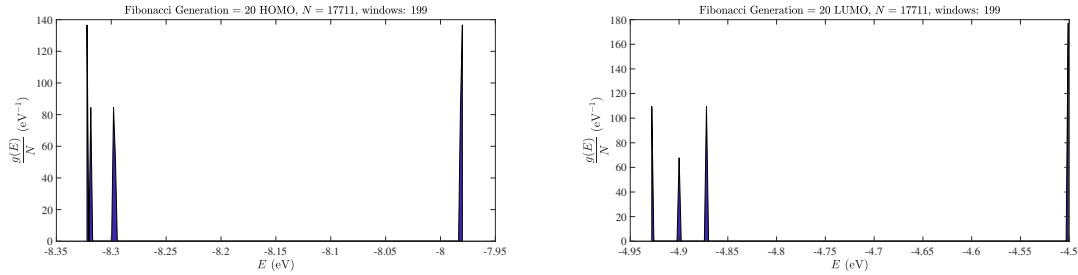


Σχήμα 2.1: Γενική γραφική παράσταση στα ιδιοφάσματα πολυμερών DNA α) HOMO και β) LUMO με δομή ακολουθίας Fibonacci και $F_1 = G$. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

Πυκνότητες καταστάσεων

Για την απεικόνιση των DOS παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές αναπαραστάσεις που αντιστοιχούν σε πολυμερή με πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών. Οι ενέργειες είναι συγκεντρωμένες γύρω από τις δύο επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων που συγκροτούν το πολυμερές. Παρατηρούνται λεπτές, στενές ζώνες γύρω από τις τιμές των επιτόπιων ενεργειών των ζευγών βάσεων. Παρακάτω παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις πυκνότητας καταστάσεων για τις καταστάσεις HOMO/LUMO

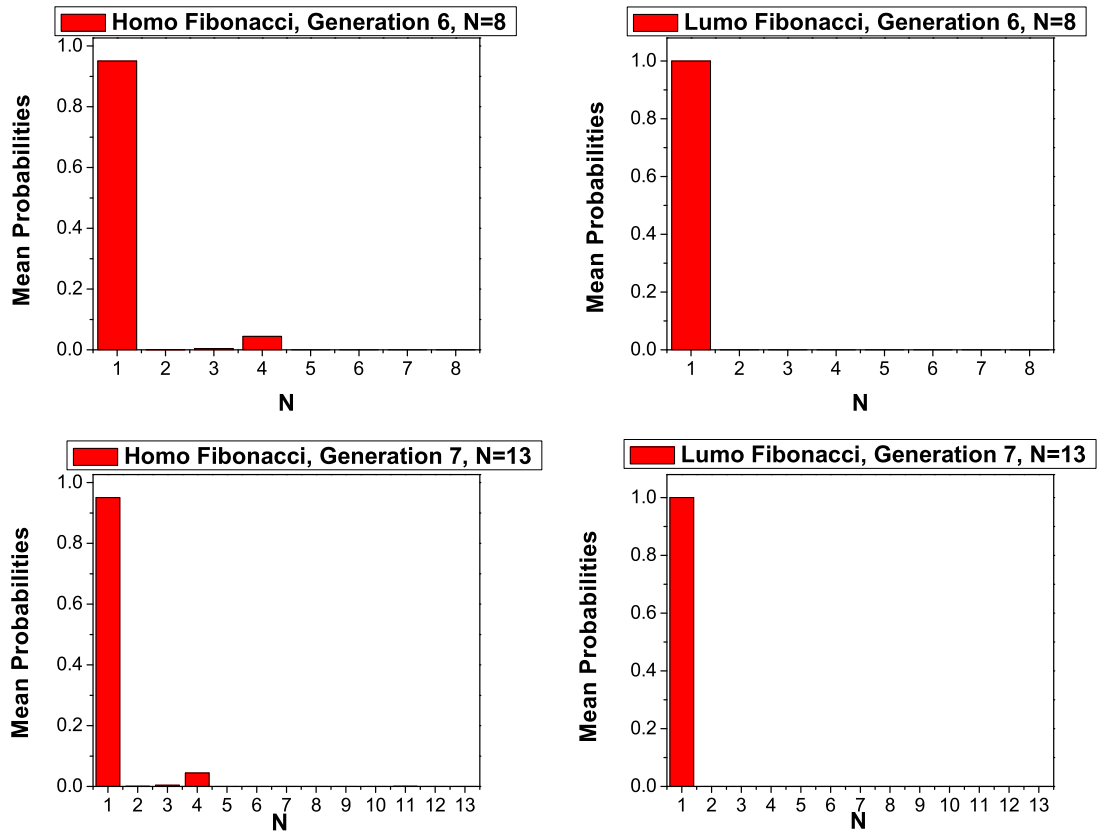
20ης γενεάς της ακολουθίας Fibonacci με αριθμό μονομερών $N = 17711$ μονομερή με αρχικό το ζεύγος G-C:



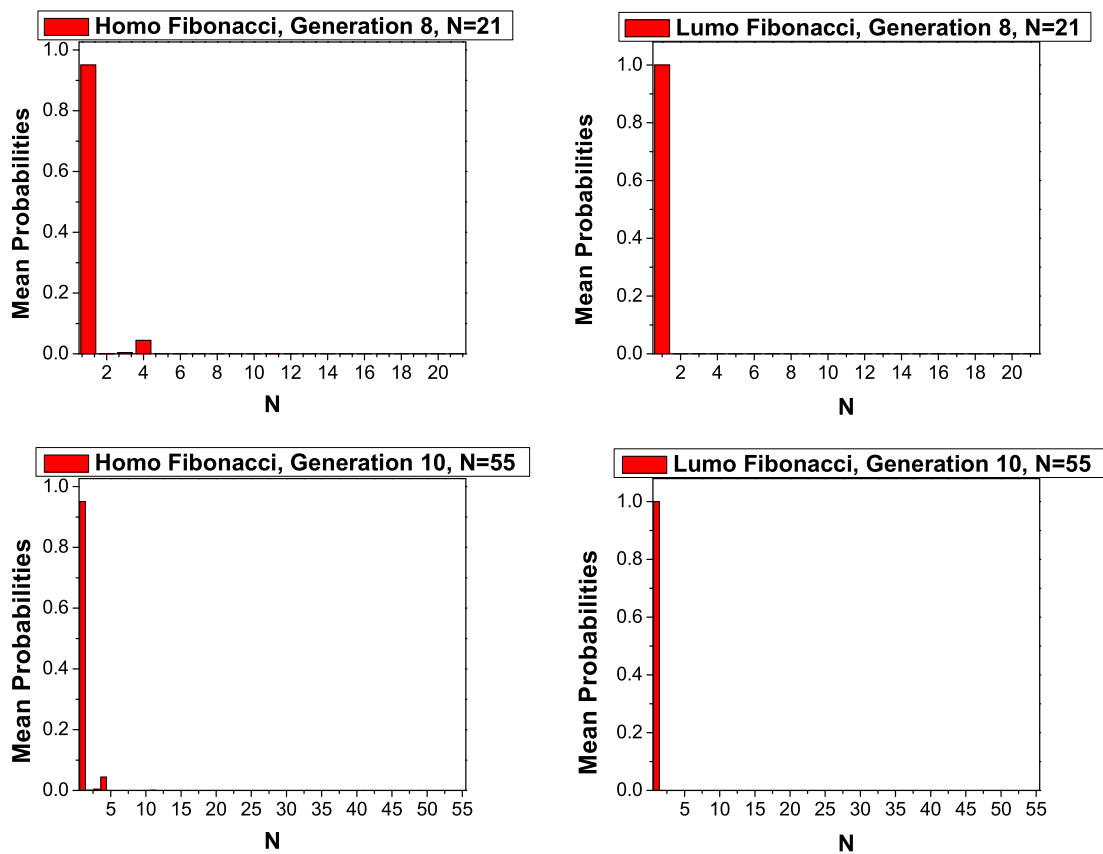
Σχήμα 2.2: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO/LUMO για πολυμερές με δομή ακολουθίας Fibonacci που αποτελείται από $N=17711$ ζεύγη βάσεων με αρχικό το ζεύγος G-C. Οι ενέργειες δίνονται σε eV και οι πυκνότητες καταστάσεων σε eV^{-1} .

Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης επιπλέον φορέα σε μία θέση.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων πολυμερούς τμήματος B-DNA. Μία επιπλέον οπή μεταβιβάζεται μέσω των τροχιακών HOMO των ζευγών βάσεων, ενώ το ηλεκτρόνιο μέσω των τροχιακών LUMO των ζευγών βάσεων. Η πιθανότητα εύρεσης δίνεται από τη σχέση $\langle |C_j(t)|^2 \rangle = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2$. Αρχική συνθήκη, ο επιπλέον φορέας να τοποθετηθεί στο πρώτο μονομερές του πολυμερούς, δηλαδή $C_1(0) = 1$ και $C_i(0) = 0$, $i = 2, 3, \dots, N$. Μια γενική παρατήρηση είναι ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές, τόσο γίνεται αμελητέα η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα σε μονομερές μακριά από το πρώτο. Δηλαδή αναπαρίστανται οι χρονικά μέσες πιθανότητες εντοπισμού του φορέα σε κάθε μονομερές του πολυμερούς, αυξάνοντας το μήκος του πολυμερούς. Παρακάτω στα σχήματα 2.3, 2.4 δίνονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας Fibonacci 6ης γενεάς, 8ης και 10ης γενεάς.



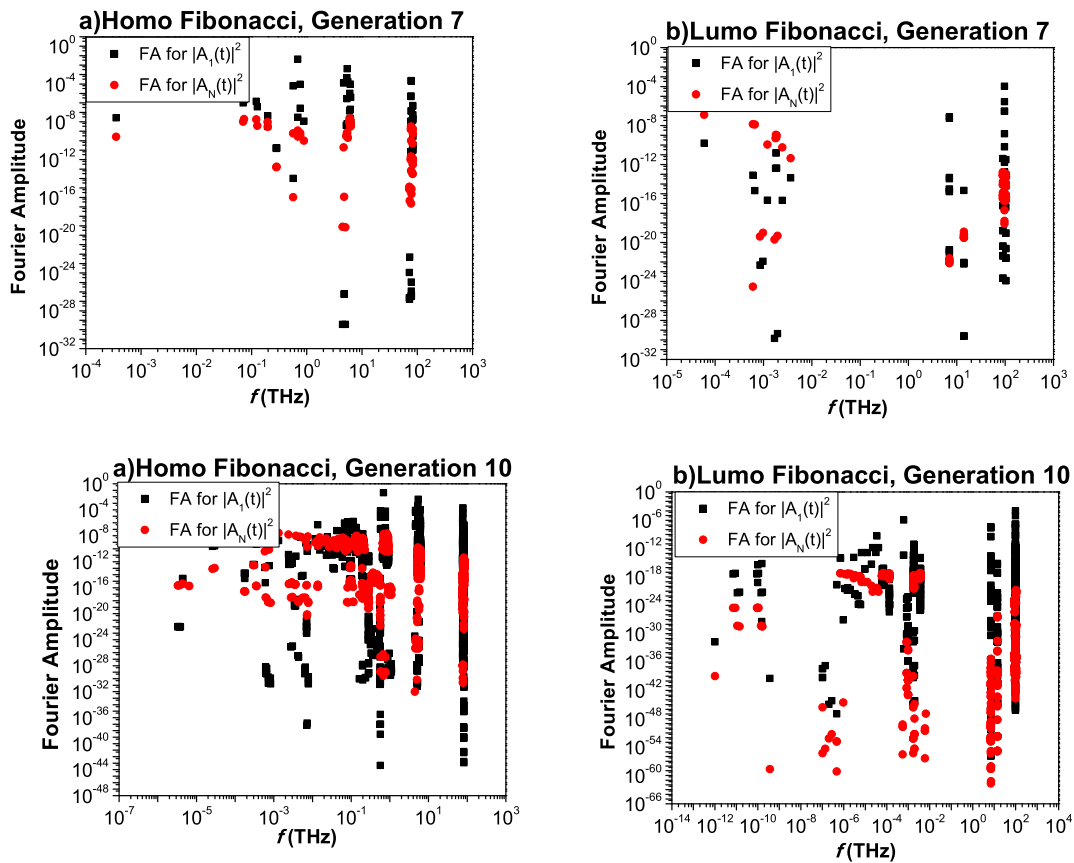
Σχήμα 2.3: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον σπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας Fibonacci 6ης και 7ης γενεάς.



Σχήμα 2.4: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας Fibonacci 8ης και 10ης γενεάς.

Φάσματα Fourier

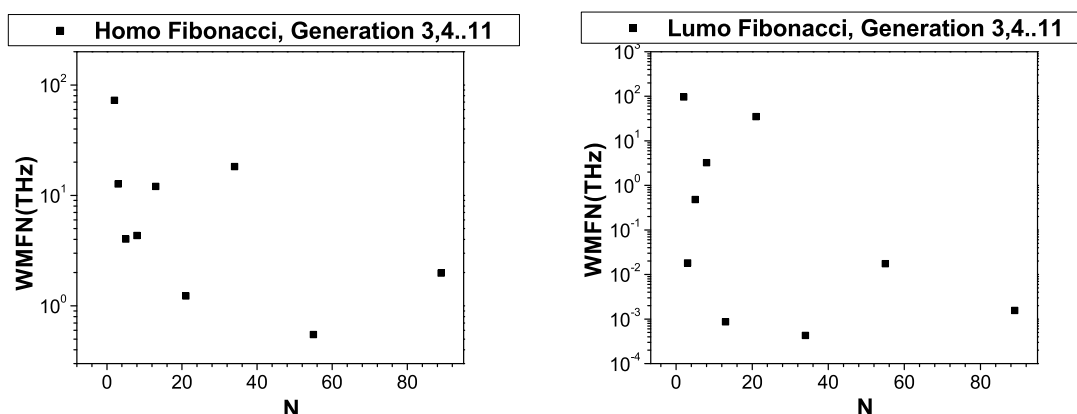
Τα φάσματα Fourier προκύπτουν από τη χρονική εξέλιξη της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές. Στο σχήμα αναπαρίστανται τα φάσματα των HOMO και LUMO καταστάσεων του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς για πολυμερή 7ης και 10ης γενεάς. Το συχνοτικό περιεχόμενο μεταβιβάσεως μιας οπής εκτείνεται μεταξύ των τιμών $3 \cdot 10^{-6}$ THz - $8 \cdot 10^1$ THz, και του ηλεκτρονίου μεταξύ του διαστήματος $1 \cdot 10^{-12}$ THz - 10^2 THz, δηλαδή στην περιοχή των THz. Παρατηρείται πως τα πλάτη Fourier στο τελευταίο μονομερές είναι μικρότερα σε σχέση με τα πλάτη στο πρώτο μονομερές, εφόσον η μεταβίβαση φορέα στο τελευταίο μονομερές είναι αμελητέα.



Σχήμα 2.5: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών με δομή ακολουθίας Fibonacci 7ης και 10ης γενεάς.

WMF(N)

Ένα ακόμη χρήσιμο μέγεθος είναι μια μέση συχνότητα με την οποία ταλαντώνεται ο φορέας στο τελευταίο μονομερές, δηλαδή η σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα στο N-οστό μονομερές (WMF). Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα WMF(N) για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Fibonacci 3ης - 11ης γενεάς. Για τις καταστάσεις HOMO/LUMO ο WMF μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών του πολυμερούς τμήματος B-DNA.



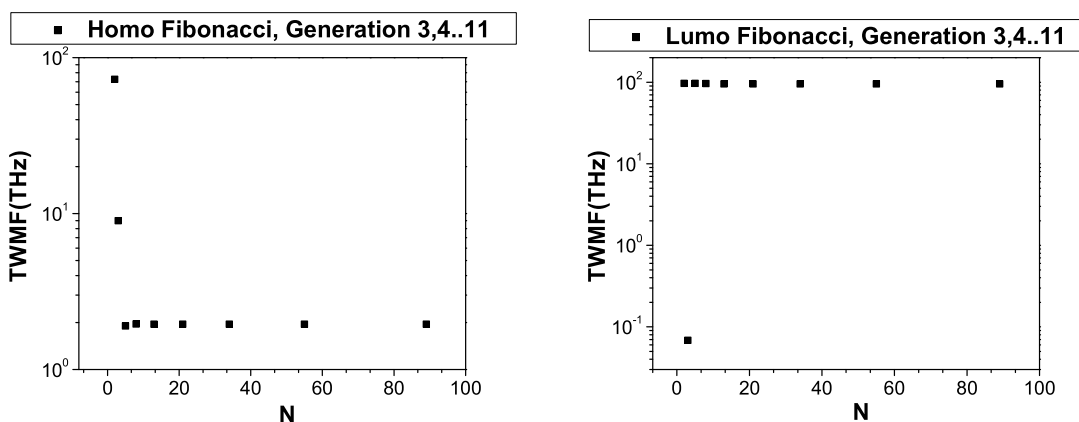
Σχήμα 2.6: Σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις a)HOMO και τις b)LUMO καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας Fibonacci 3ης - 11ης γενεάς.

TWMF(N)

Παρουσιάζονται τα διαγράμματα TWMF(N) για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Fibonacci 3ης - 11ης γενεάς. Δηλαδή τα διαγράμματα της συνολικής μέσης συχνότητας ταλάντωσης ενός φορέα. Παρατηρείται πως καθώς αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές, ο TWMF σταθεροποιείται πολύ γρήγορα στην τιμή $\sim 1,96THz$ για τις HOMO καταστάσεις, και στην τιμή $\sim 96THz$ για τις LUMO καταστάσεις και βρίσκεται στην περιοχή των THz.

Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως

Το μέγεθος αυτό εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο διαδίδεται ένας επιπλέον φορέας σε μία θέση του πολυμερούς όταν αρχικά έχει τοποθετηθεί σε μία άλλη θέση. Επιπλέον δίνει μια καλή προσέγγιση της ευκολίας με την οποία μεταβιβάζεται ο φορέας από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές. Ο μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως k μπορεί να γραφτεί ως εξάρτηση του αριθμού των μονομερών (N) και του μήκους d του πολυμερούς.



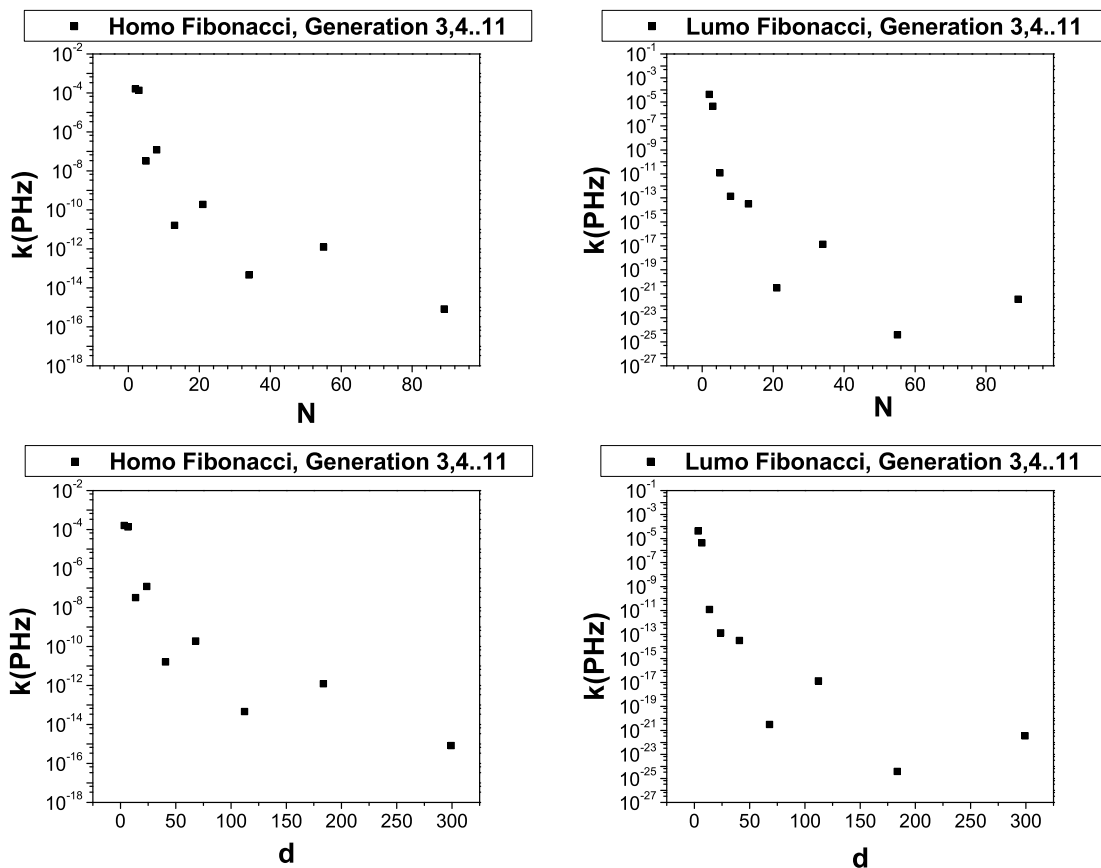
Σχήμα 2.7: Συνολική μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις a)HOMO και τις b)LUMO καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας Fibonacci 3ης - 11ης γενεάς.

Στη πρώτη περίπτωση μπορεί να είναι η ακόλουθη:

$k = k_0 N^{-n} \implies \ln k = \ln k_0 - n \ln N$. Στη δεύτερη περίπτωση με $d = (N - 1) 3.4 \text{ \AA}$ η εξάρτηση είναι επίσης:

$k = k_0 e^{-\beta d} \implies \ln k = \ln k_0 - \beta d$.

Παρακάτω δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα $\ln k(N)$ και $\ln k(d)$ για τις HOMO και LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Fibonacci 3ης - 11ης γενεάς. Παρατηρείται ραγδαία πτώση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης κατά πολλές τάξεις μεγέθους.



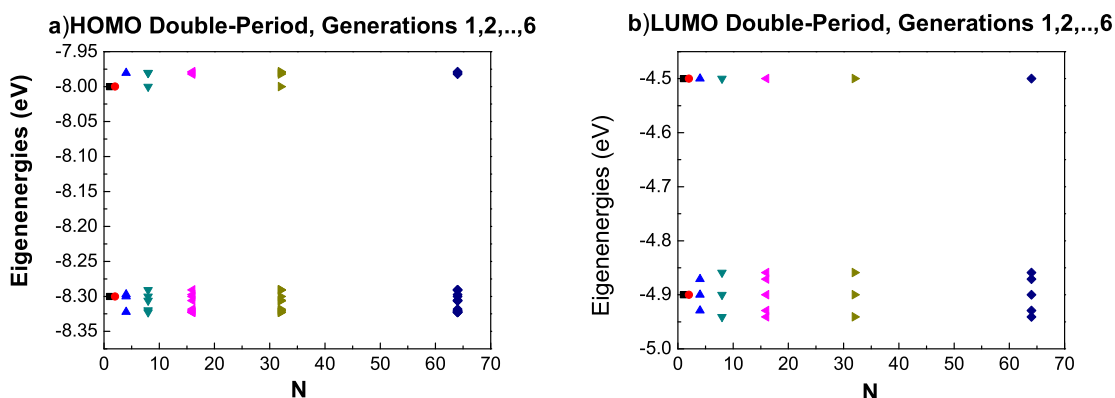
Σχήμα 2.8: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης lnk πολυμερούς με δομή ακολουθίας Fibonacci 3ης - 11ης γενιάς συνάρτηση του αριθμού N των μονομερών από τα οποία αποτελείται, και από το μήκος d του πολυμερούς.

2.2 Ακολουθία Double-Period

Η ακολουθία Double-Period προέκυψε από την εφαρμογή laser σε οπτικές ίνες και περιγράφεται από τους κανόνες αντιστοίχισης: $A \rightarrow AB$ και το $B \rightarrow AA$. Ο αναδρομικός τύπος της ακολουθίας είναι: $S_n = S_{n-1}S_{n-1}^+$ και $S_n^+ = S_{n-1}S_{n-1}$ με $n \geq 1$. Συγκεκριμένα στην παρούσα εργασία ως πρώτη γενεά θεωρήσαμε το διμερές $S_1 = GG$.

Ιδιοφάσματα

Παρουσιάζονται τα HOMO/LUMO φάσματα ιδιοτιμών μέσω της εύρεσης των ενεργειακών ιδιοτιμών ενός πολυμερούς τμήματος B-DNA ξεκινώντας από τη πρώτη γενεά ($S_1 = GG$) με $N=2$, έως την έκτη γενεά S_6 με $N=64$. Οι ιδιοτιμές όπως παρατηρούμε είναι διακριτές γύρω από τις δύο επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων του πολυμερούς της ακολουθίας Double-Period (εδώ $S_0 = A$). Δηλαδή είναι συγκεντρωμένες γύρω από τις τιμές στη περιοχή HOMO, -8eV και -8.3eV και στη περιοχή LUMO, -4.5eV και -4.9eV , εφόσον οι επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων A-T είναι $E_H^{bp} = -8.3\text{eV}$, $E_L^{bp} = -4.9\text{eV}$ και των G-C είναι $E_H^{bp} = -8.0\text{eV}$, $E_L^{bp} = -4.5\text{eV}$.



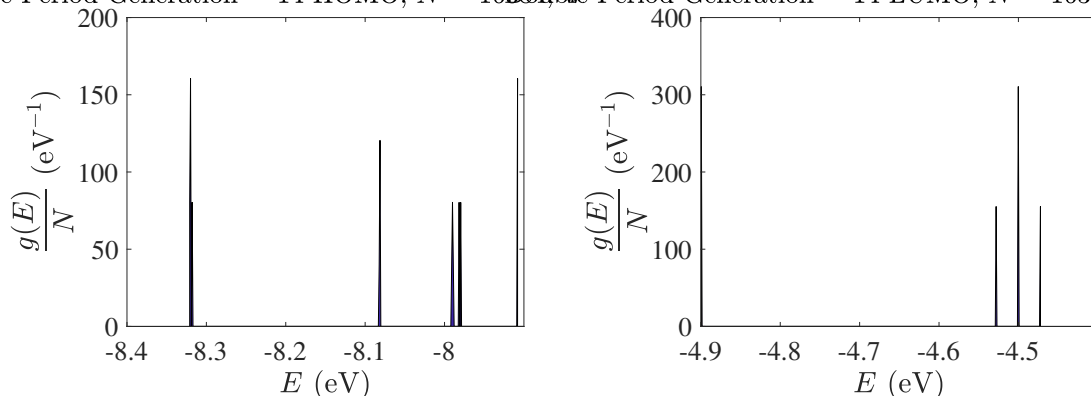
Σχήμα 2.9: Γενική γραφική παράσταση στα ιδιοφάσματα πολυμερών DNA a) HOMO και b) LUMO με δομή ακολουθίας Double-Period και $S_1 = AG$. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV

Πυκνότητες καταστάσεων

Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές αναπαραστάσεις που αντιστοιχούν σε πολυμερή με πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών και συγκεκριμένα $N=16384$ ζεύγη βάσεων. Απεικονίζεται η πυκνότητα καταστάσεων $g(E)$ κανονικοποιημένη με τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές τμήμα DNA, συναρτήσει της ενέργειας για τις καταστάσεις HOMO/LUMO με δομή ακολουθίας Double-Period

και αρχικό ζεύγος AG-TC. Οι ενέργειες είναι συγκεντρωμένες γύρω από τις δύο επιτόπιες ενέργειες των βάσεων που συγκροτούν το πολυμερές. Παρακάτω παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις πυκνότητας καταστάσεων για τις καταστάσεις HOMO/LUMO 14ης γενεάς της ακολουθίας Double-Period με αριθμό μονομερών $N = 16384$ μονομερή:

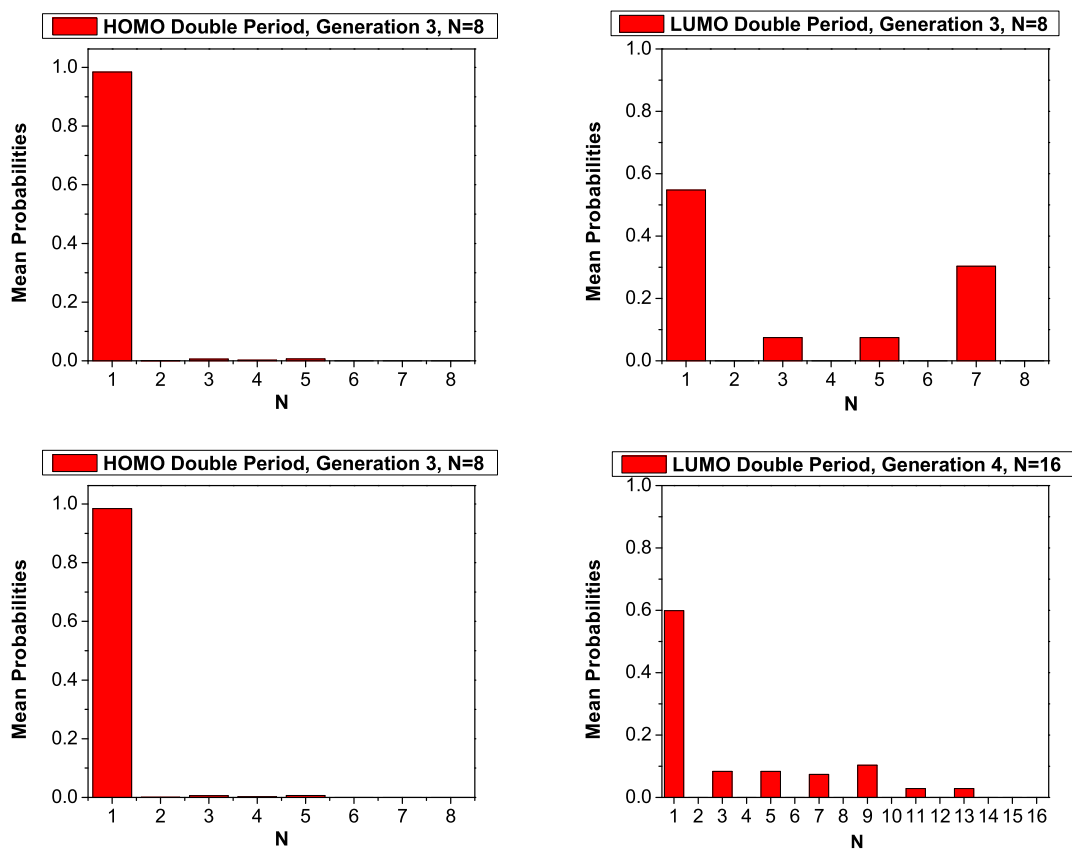
Double-Period Generation = 14 HOMO, $N = 16384$, windows: 399



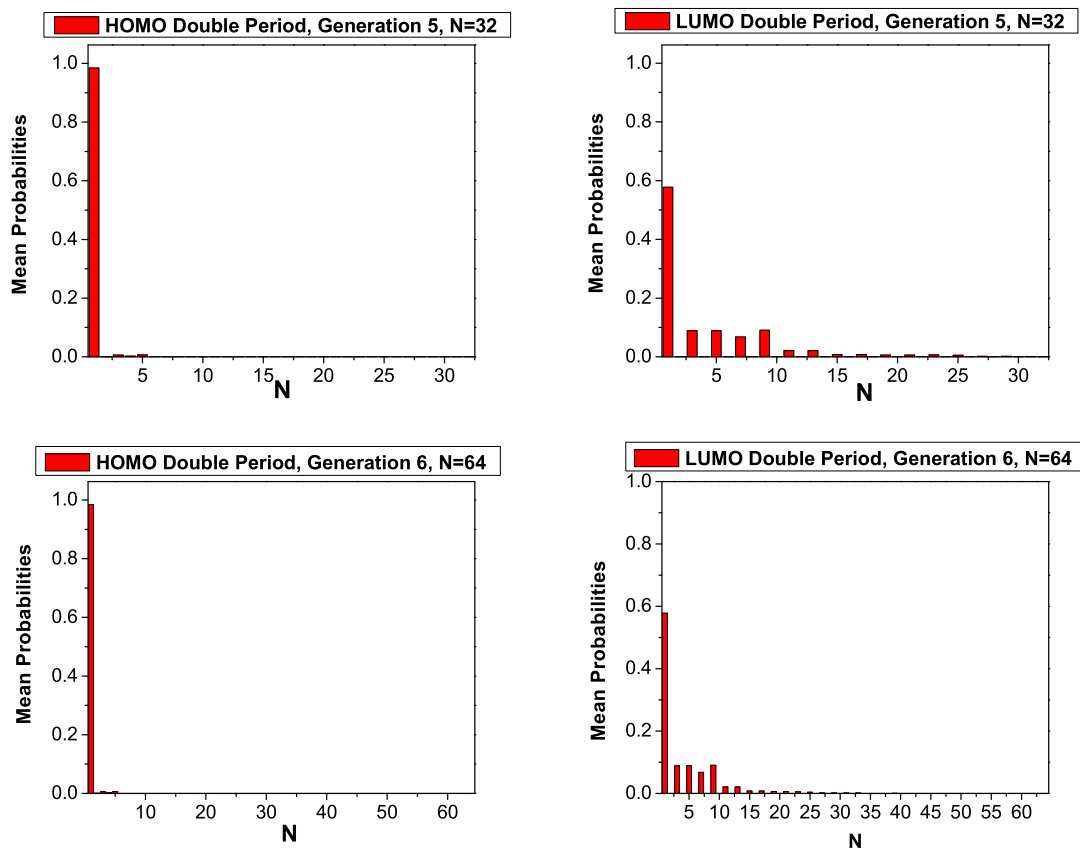
Σχήμα 2.10: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO/LUMO για πολυμερές με δομή ακολουθίας Double-Period που αποτελείται από $N=16384$ ζεύγη βάσεων με αρχικό το ζεύγος AG-TC. Οι ενέργειες δίνονται σε eV και οι πυκνότητες καταστάσεων σε eV^{-1} .

Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης επιπλέον φορέα σε μία θέση.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων πολυμερούς τμήματος B-DNA με δομή ακολουθίας Double-Period. Η πιθανότητα εύρεσης δίνεται από τη σχέση $\langle |C_j(t)|^2 \rangle = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2$. Παρατηρείται ότι η μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα ο οποίος έχει τοποθετηθεί στο πρώτο ζεύγος βάσεων, είναι αρκετά μεγαλύτερη στο ζεύγος εκείνο που έχει τοποθετηθεί αρχικά και μειώνεται όσο αυξάνεται το μήκος του πολυμερούς. Όσον αφορά τα ηλεκτρόνια υπάρχει πολύ μικρή πιθανότητα εύρεσης στα περιττά ζεύγη βάσεων, αλλά όσο αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές τμήμα, τόσο η πιθανότητα εξαφανίζεται (μηδενική). Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και για τις οπές. Παρακάτω στα σχήματα 2.11, 2.12 δίνονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας Double-Period 3ης γενεάς, 4ης και 6ης γενεάς.



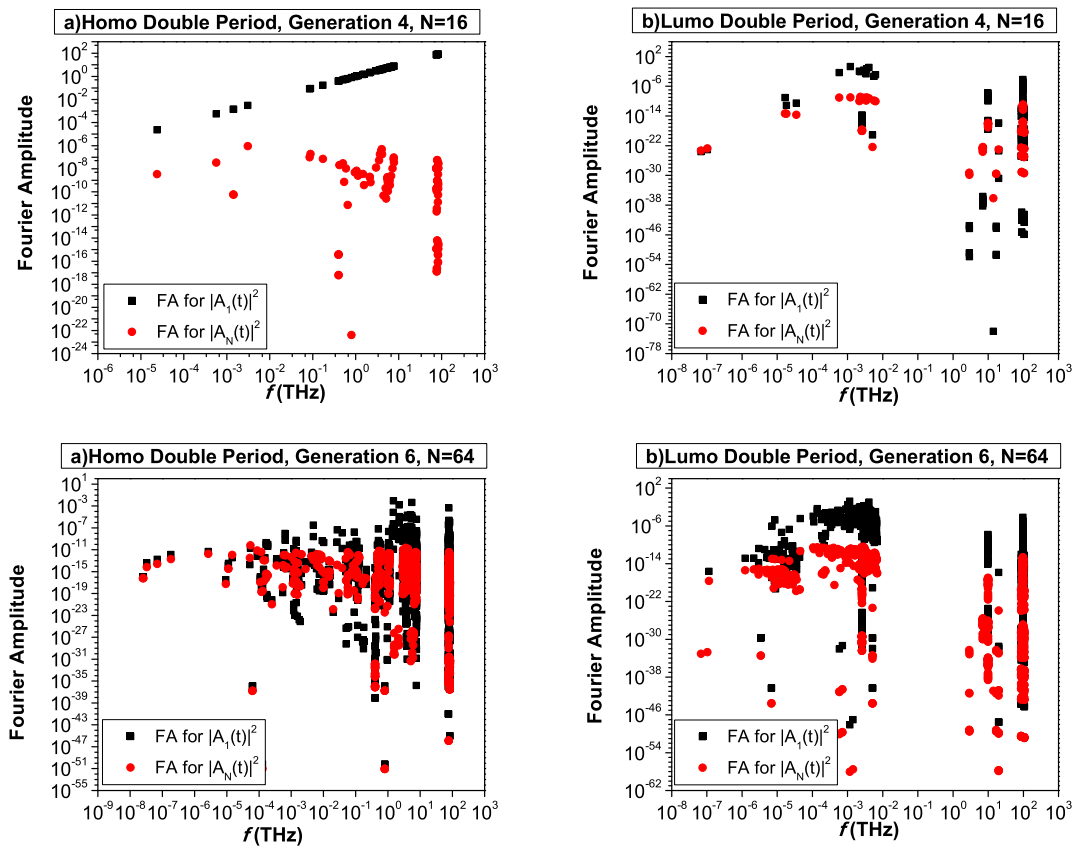
Σχήμα 2.11: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας *Double-Period 3ης* και *4ης* γενεάς.



Σχήμα 2.12: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας *Double-Period* 5ης και 6ης γενεάς.

Φάσματα Fourier

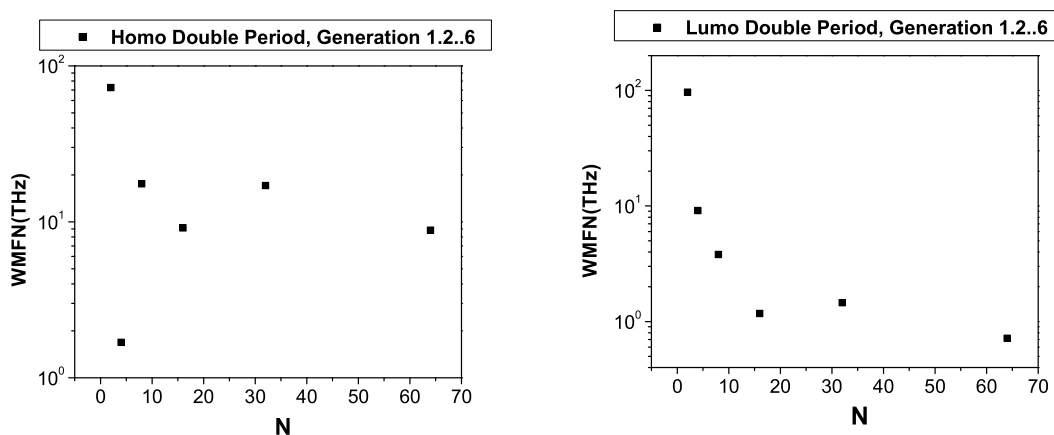
Τα φάσματα Fourier προκύπτουν από τη χρονική εξέλιξη της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές. Στο σχήμα απεικονίζονται τα φάσματα Fourier των HOMO και LUMO καταστάσεων του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς για πολυμερή με δομή ακολουθίας Double-Period 4ης και 6ης γενεάς. Το συχνοτικό περιεχόμενο μεταβιβάσεως οπής και ηλεκτρονίου μεταξύ του διαστήματος εκτείνεται στην περιοχή των THz. Παρατηρείται πως τα πλάτη Fourier στο τελευταίο μονομερές είναι μικρότερα σε σχέση με τα πλάτη στο πρώτο μονομερές, εφόσον η μεταβίβαση φορέα στο τελευταίο μονομερές είναι αμελητέα.



Σχήμα 2.13: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών με δομή ακολουθίας Double-Period 4ης και 6ης γενεάς.

WMF(N)

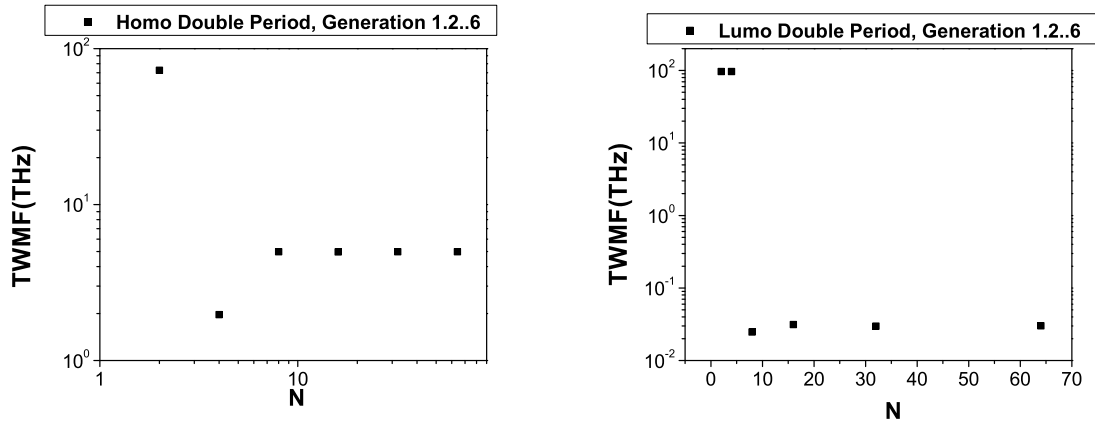
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της σταθμισμένης μέσης συχνότητας ταλάντωσης ενός φορέα για το τελευταίο μονομερές για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Double-Period 1ης - 6ης γενεάς. Για τις καταστάσεις HOMO/LUMO ο WMF μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών του πολυμερούς τμήματος B-DNA.



Σχήμα 2.14: Σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις a)HOMO και τις b)LUMO καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας Double-Period 1ης - 6ης γενεάς.

TWMF(N)

Παρουσιάζονται τα διαγράμματα TWMF(N) για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Double-Period 1ης - 6ης γενεάς. Δηλαδή τα διαγράμματα της συνολικής μέσης συχνότητας ταλάντωσης ενός φορέα. Παρατηρείται πως καθώς αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές, ο TWMF σταθεροποιείται πολύ γρήγορα για τις HOMO και τις LUMO καταστάσεις στην περιοχή των THz.



Σχήμα 2.15: Συνολική μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις a)HOMO και τις b)LUMO καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας Double-Period 1ης - 6ης γενεάς.

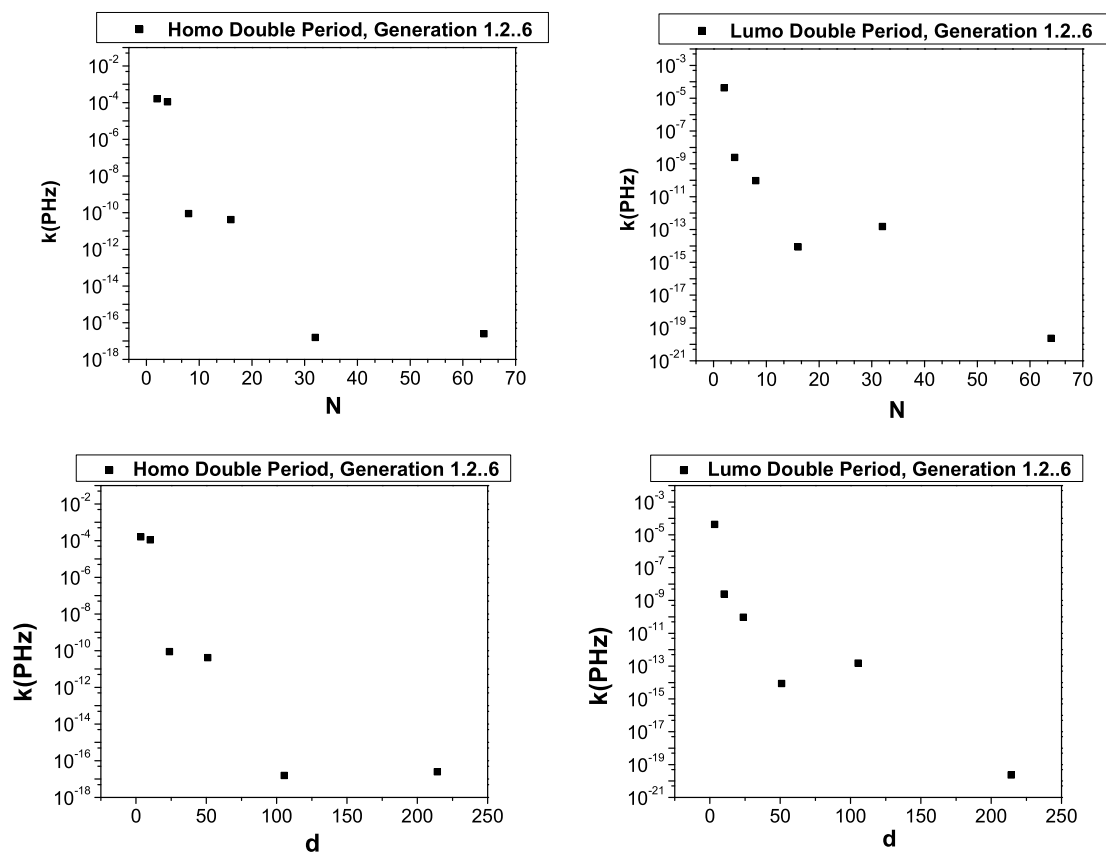
Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως

Ο μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως k μπορεί να γραφτεί ως εξάρτηση του αριθμού των μονομερών (N) και του μήκους d του πολυμερούς. Στη πρώτη περίπτωση η εξάρτηση είναι εκθετική. Συγκεκριμένα:

$k = k_0 N^{-n} \implies \ln k = \ln k_0 - n \ln N$. Στη δεύτερη περίπτωση με $d = (N - 1) 3.4 \text{ \AA}$ η εξάρτηση είναι επίσης εκθετική:

$k = k_0 e^{-\beta d} \implies \ln k = \ln k_0 - \beta d$.

Παρακάτω δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα $\ln k(N)$ και $\ln k(d)$ για τις HOMO και LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Double-Period 1ης - 6ης γενεάς. Παρατηρείται ραγδαία πτώση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβιβάσεως κατά πολλές τάξεις μεγέθους.



Σχήμα 2.16: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης lnk πολυμερούς με δομή ακολουθίας Double-Period 1ης - 6ης γενεάς συνάρτηση του αριθμού N των μονομερών από τα οποία αποτελείται, και από το μήκος d του πολυμερούς.

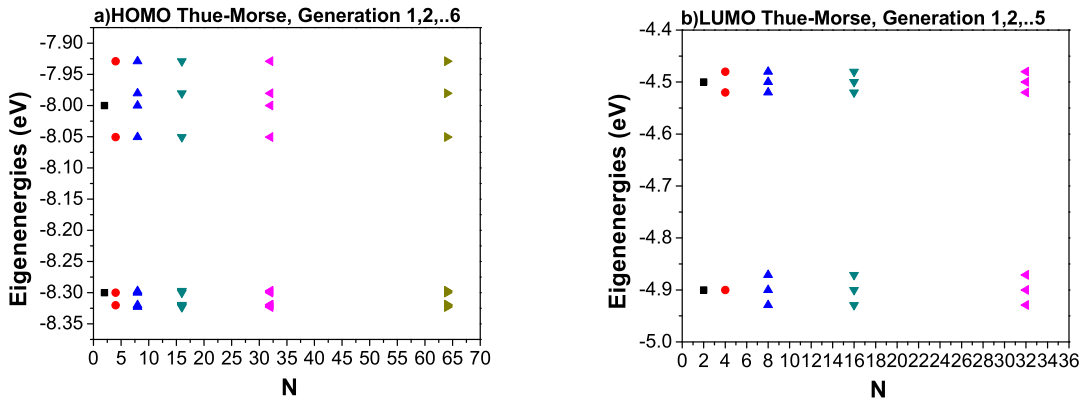
2.3 Ακολουθία Thue-Morse

Η ακολουθία Thue-Morse προέκυψε από αρχική συστηματική μελέτη απεριοδικών αλυσίδων από τον Thue, τα αποτελέσματα των οποίων επαληθεύτηκαν από τότε αρκετές φορές. Η σπουδαιότερη συμβολή στην ακολουθία έγινε από τον Morse μερικά χρόνια αργότερα. Η ακολουθία Thue-Morse γνωστή και ως ακολουθία δυαδικών ψηφίων, μπορεί να οριστεί αναδρομικά ως εξής: $T_n = T_{n-1}T_{n-1}^+$ και $T_n^+ = T_{n-1}^+T_{n-1}$ με $n \geq 1$ και $T_0=0$ και $T_0^+ = 1$. Έτσι προκύπτει η εξής ακολουθία, $T_0 = 0$, $T_1 = 01$, $T_2 = 0110$, $T_3 = 01101001$, κ.ο.κ.

Στη συγκεκριμένη εργασία θεωρούμε ως μηδενική γενεά $T_0 = A$. Έτσι στη πρώτη γενεά αντιστοιχίζεται το διμερές $T_1 = AG$, στη δεύτερη γενεά το $T_2 = AGGA...$

Ιδιοφάσματα

Παρουσιάζονται τα HOMO/LUMO φάσματα ιδιοτιμών μέσω της εύρεσης των ενεργειακών ιδιοτιμών ενός πολυμερούς τμήματος B-DNA ξεκινώντας από τη πρώτη γενεά ($T_1 = AG$) με $N=2$, έως την έκτη γενεά T_6 με $N=64$. Οι ιδιοτιμές όπως παρατηρούμε είναι διακριτές γύρω από τις δύο επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων του πολυμερούς της ακολουθίας Thue-Morse. Τα HOMO και LUMO ιδιοφάσματα χωρίζονται σε δύο επιμέρους ζώνες διαφορετικού εύρους γύρω από τις δύο επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων. Δηλαδή είναι συγκεντρωμένες γύρω από τις τιμές στη περιοχή HOMO, -8eV και -8.3eV και στη περιοχή LUMO, -4.5eV και -4.9eV , εφόσον οι επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων A-T είναι $E_H^{bp}=-8.3\text{eV}$, $E_L^{bp}=-4.9\text{eV}$ και των G-C είναι $E_H^{bp}=-8.0\text{eV}$, $E_L^{bp}=-4.5\text{eV}$.

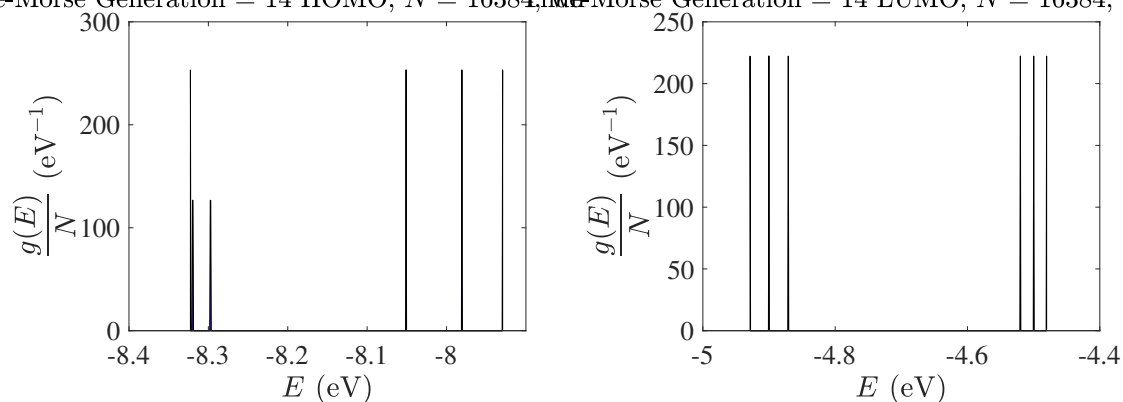


Σχήμα 2.17: Γενική γραφική παράσταση στα ιδιοφάσματα πολυμερών DNA a) HOMO και b) LUMO με δομή ακολουθίας Thue-Morse και $F_1 = GG$. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV

Πυκνότητες καταστάσεων

Για την απεικόνιση των DOS παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές αναπαραστάσεις που αντιστοιχούν σε πολυμερή με πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών. Οι ενέργειες είναι συγκεντρωμένες γύρω από τις δύο επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων που συγκροτούν το πολυμερές. Παρατηρούνται λεπτές, στενές ζώνες γύρω από τις τιμές των επιτόπιων ενεργειών των ζευγών βάσεων. Παρακάτω παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις πυκνότητας καταστάσεων για τις καταστάσεις HOMO/LUMO 14ης γενεάς της ακολουθίας Thue-Morse που αποτελείται από $N=16384$ ζεύγη βάσεων με αρχικό το ζεύγος GG-CC.

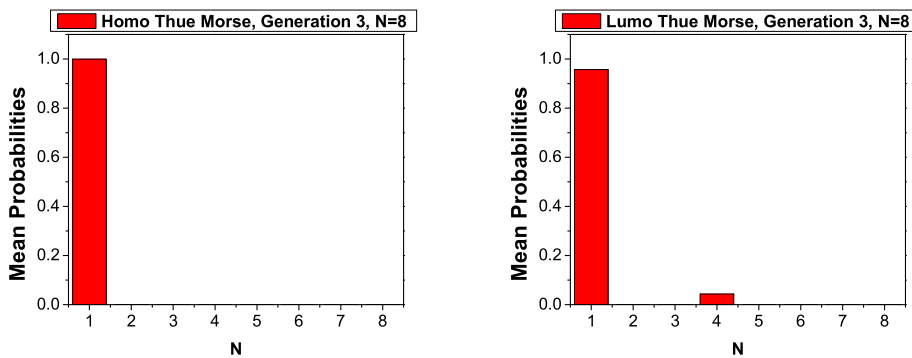
Thue-Morse Generation = 14 HOMO, $N = 16384$ Thue-Morse Generation = 14 LUMO, $N = 16384$, windows: 599



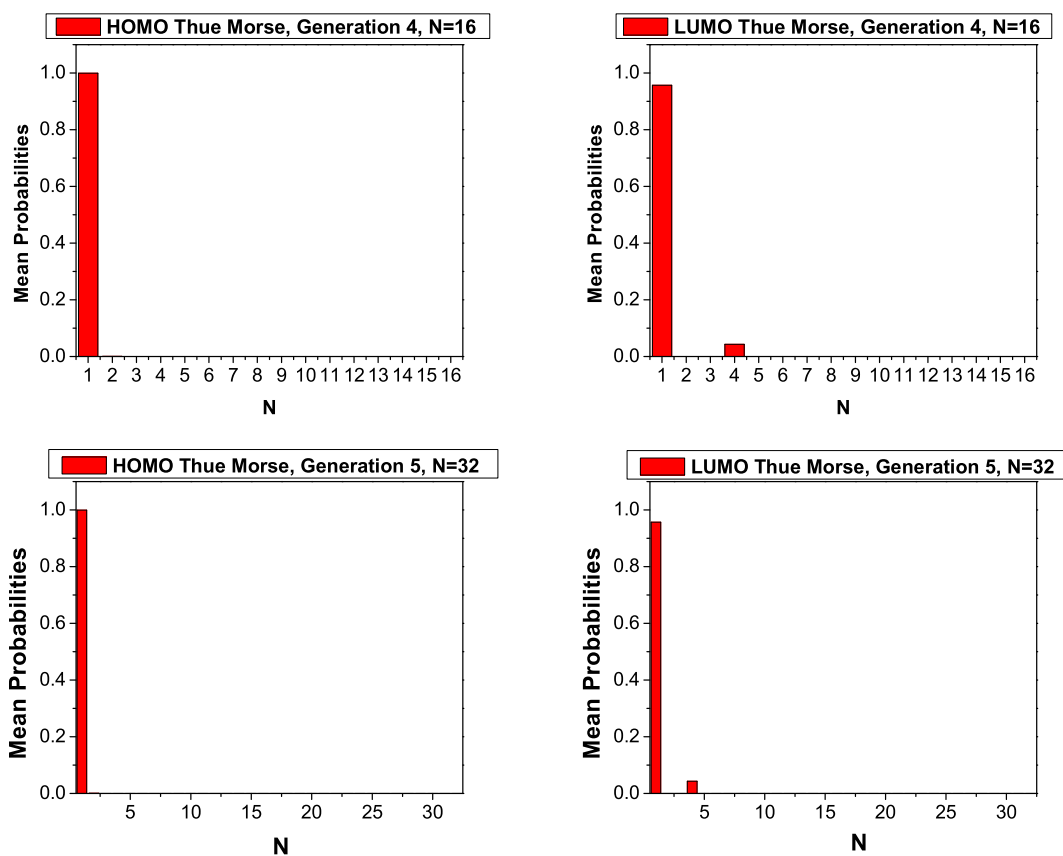
Σχήμα 2.18: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO/LUMO για πολυμερές με δομή ακολουθίας Thue-Morse που αποτελείται από $N=16384$ ζεύγη βάσεων με αρχικό το ζεύγος GG-CC. Οι ενέργειες δίνονται σε eV και οι πυκνότητες καταστάσεων σε eV⁻¹.

Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης επιπλέον φορέα σε μία θέση.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων πολυμερούς τμήματος B-DNA. Μία επιπλέον οπή μεταβιβάζεται μέσω των τροχιακών HOMO των ζευγών βάσεων, ενώ το ηλεκτρόνιο μέσω των τροχιακών LUMO των ζευγών βάσεων. Η πιθανότητα εύρεσης δίνεται από τη σχέση $\langle |C_j(t)|^2 \rangle = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2$. Αρχική συνθήκη, ο επιπλέον φορέας να τοποθετηθεί στο πρώτο μονομερές του πολυμερούς, δηλαδή $C_1(0) = 1$ και $C_i(0) = 0$, $i = 2, 3..N$. Μια γενική παρατήρηση είναι ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές, τόσο γίνεται αμελητέα η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα σε μονομερές μακριά από το πρώτο. Δηλαδή αναπαρίστανται οι χρονικά μέσες πιθανότητες εντοπισμού του φορέα σε κάθε μονομερές του πολυμερούς, αυξάνοντας το μήκος του πολυμερούς. Παρακάτω στο σχήμα 2.20 παρουσιάζονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων πολυμερούς τμήματος B-DNA με δομή ακολουθίας Thue-Morse 3ης, 4ης και 5ης γενεάς. Παρατηρείται υψηλή πιθανότητα εύρεσης φορέα στο πρώτο μονομερές που τοποθετήθηκε αρχικά και όσο αυξάνεται το μήκος του πολυμερούς η πιθανότητα μειώνεται πλήρως.



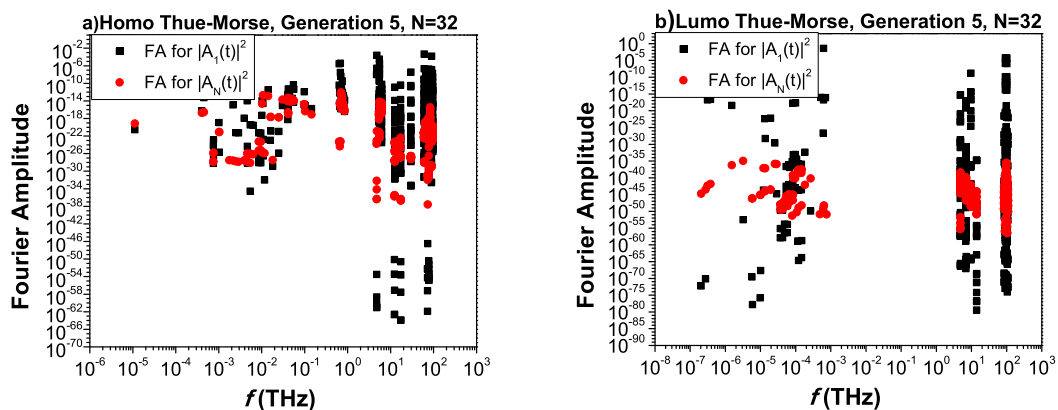
Σχήμα 2.19: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας Thue-Morse 3ης γενεάς.



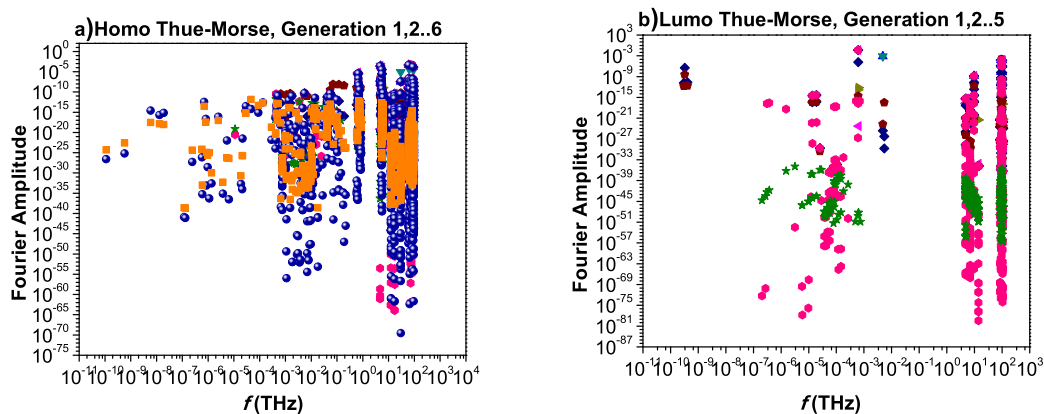
Σχήμα 2.20: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας Thue-Morse 4ης και 5ης γενεάς.

Φάσματα Fourier

Τα φάσματα Fourier προκύπτουν από τη χρονική εξέλιξη της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές. Στο σχήμα αναπαρίστανται τα φάσματα των HOMO και LUMO καταστάσεων του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς για πολυμερή με δομή ακολουθίας Thue-Morse 5ης γενεάς 2.21 και στο σχήμα 2.22 για όλες τις γενεές από τη πρώτη μέχρι τη πέμπτη και την έκτη. Το συχνοτικό περιεχόμενο μεταβίβασης μιας οπής και του ηλεκτρονίου εκτείνεται στην περιοχή των THz. Παρατηρείται πως τα πλάτη Fourier στο τελευταίο μονομερές είναι μικρότερα σε σχέση με τα πλάτη στο πρώτο μονομερές, εφόσον η μεταβίβαση φορέα στο τελευταίο μονομερές είναι αμελητέα.



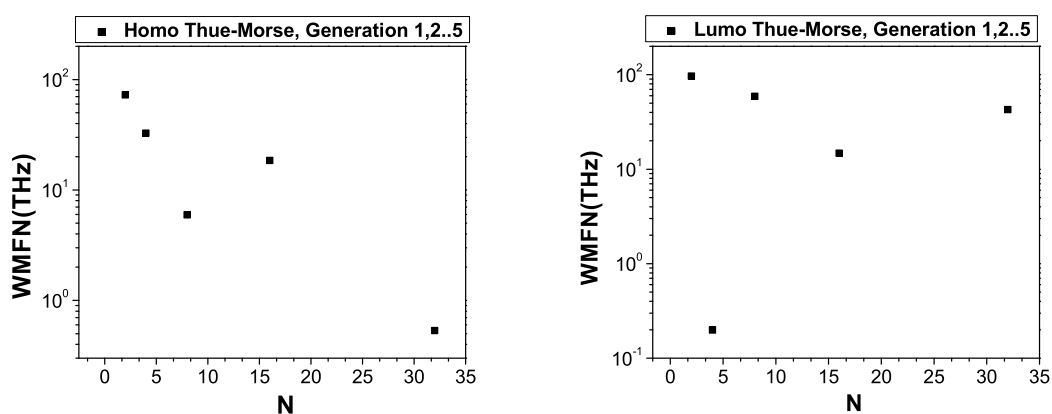
Σχήμα 2.21: Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μιας επιπλέον οπής (*HOMO*) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (*LUMO*) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών με δομή ακολουθίας *Thue-Morse* 5ης γενεάς.



Σχήμα 2.22: Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μιας επιπλέον οπής (*HOMO*) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (*LUMO*) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών με δομή ακολουθίας *Thue-Morse* από τη 1η μέχρι τη 6η γενεά (αριστερά), 1η μέχρι τη 5η γενεά (δεξιά).

WMF(N)

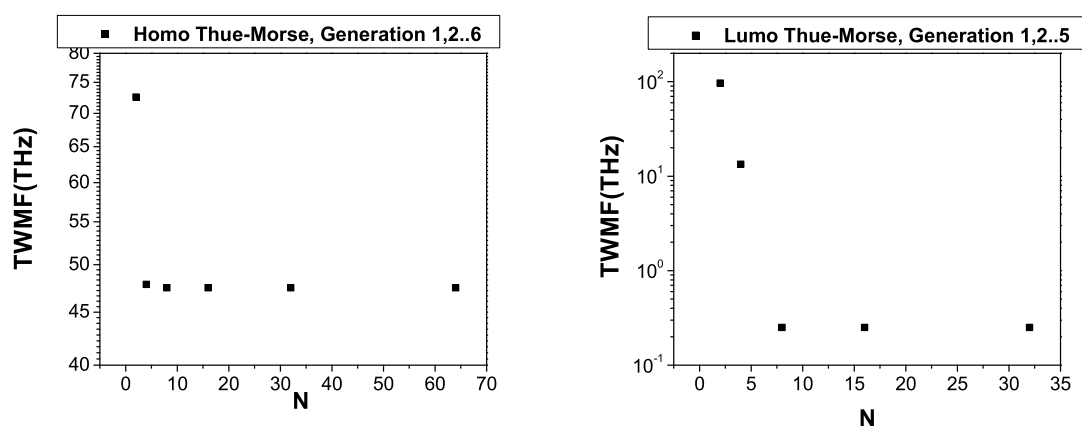
Παρακάτω αναπαρίστανται η μέση συχνότητα με την οποία ταλαντώνεται ο φορέας στο τελευταίο μονομερές, δηλαδή η σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης του φορέα στο τελευταίο μονομερές (WMF). Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα WMFN για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Thue-Morse 1ης - 6ης γενεάς. Παρατηρείται πτώση (HOMO καταστάσεις) και αύξηση (LUMO καταστάσεις) των τιμών της WMFN με την αύξηση του πολυμερούς.



Σχήμα 2.23: Σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις a)HOMO και τις b)LUMO καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας Thue-Morse 1ης - 6ης γενεάς.

TWMF(N)

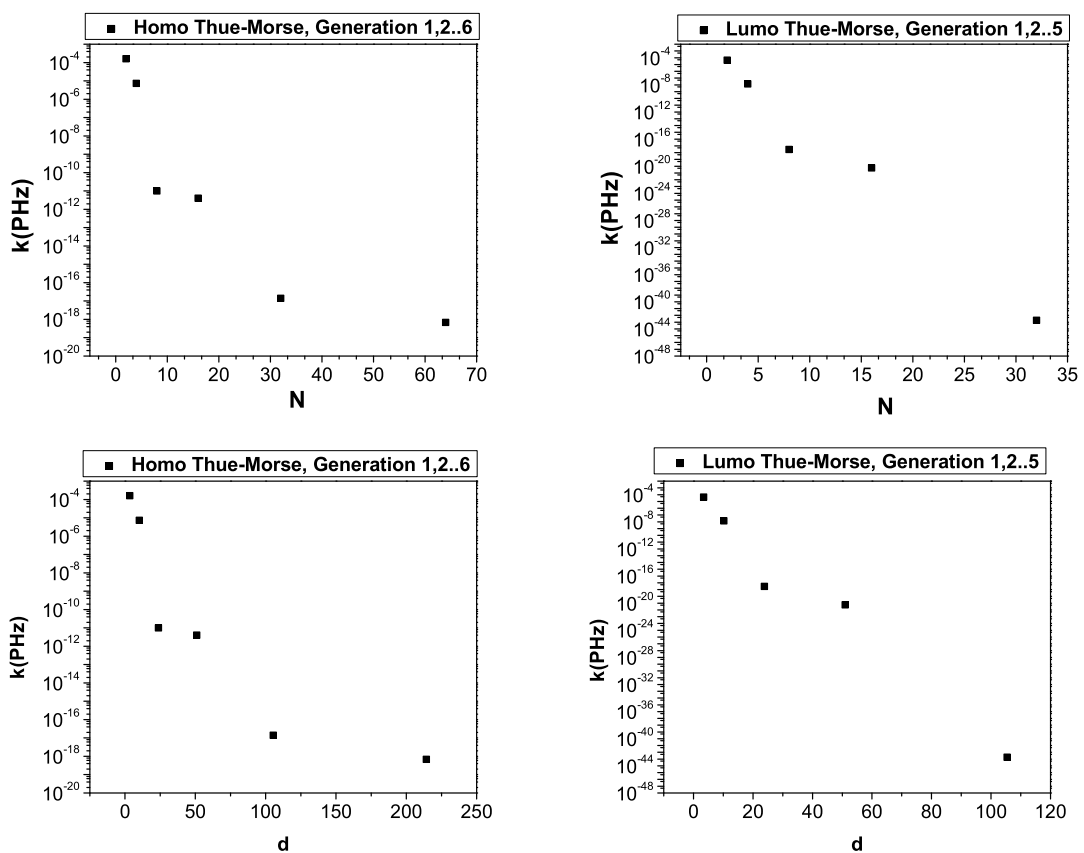
Παρουσιάζονται τα διαγράμματα TWMF(N) για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Thue-Morse 1ης - 6ης γενεάς. Δηλαδή τα διαγράμματα της συνολικής μέσης συχνότητας ταλάντωσης ενός φορέα. Παρατηρείται πως καθώς αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές, ο TWMF σταθεροποιείται πολύ γρήγορα για τις HOMO και τις LUMO καταστάσεις και βρίσκεται στην περιοχή των THz.



Σχήμα 2.24: Συνολική μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις a)HOMO και τις b)LUMO καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας Thue-Morse 1ης - 6ης γενεάς.

Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως

Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς που αφορά τη μεταφορά ενός επιπλέον φορέα (οπής, ηλεκτρονίου) από το πρώτο ως το τελευταίο μονομερές δίνεται από τη σχέση $k_{1,N} = \frac{\langle |A_N(t)|^2 \rangle}{t_{1,N}}$, όπου $\langle |A_N(t)|^2 \rangle$ είναι η μέση χρονικά πιθανότητα εύρεσης του φορέα στο τελευταίο μονομερές. Οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς φθίνουν από το πρώτο στο τελευταίο συναρτήσει του N . Παρακάτω δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα $\ln k(N)$ και $\ln k(d)$ για τις HOMO και LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Thue-Morse 1ης - 6ης γενεάς.



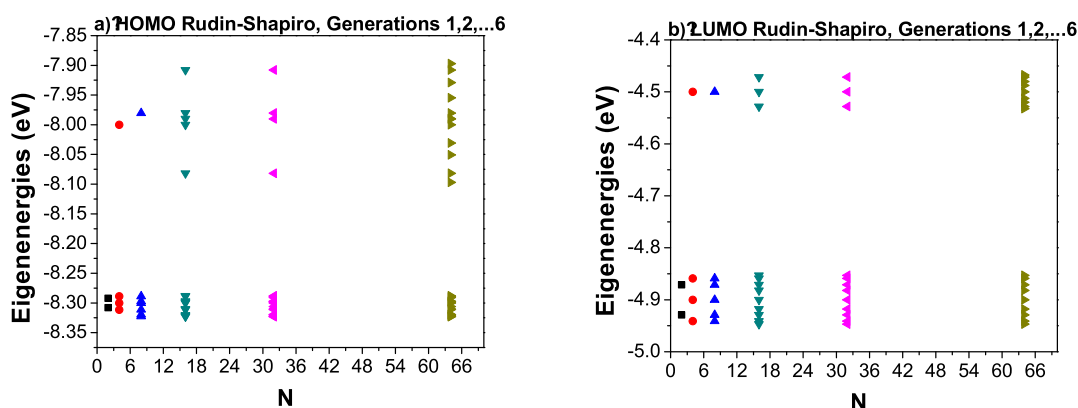
Σχήμα 2.25: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως $\ln k$ πολυμερούς με δομή ακολουθίας Thue-Morse 1ης - 6ης γενεάς (αριστερά), 1ης - 5ης γενεάς (δεξιά) συνάρτηση του αριθμού N των μονομερών από τα οποία αποτελείται, και από το μήκος d του πολυμερούς.

2.4 Ακολουθία Rudin-Shapiro

Η ακολουθία Rudin-Shapiro είναι μια άπειρη αυτόματη ακολουθία που πήρε το όνομα της από τους Marcel Golay, Walter Rudin, Harold S. Shapiro που ο καθένας τους διερεύνησε τις ιδιότητες της. Η ακολουθία μπορεί να περιγραφεί από τους κανόνες αντιστοίχισης με $AA \rightarrow AAAB$, $AB \rightarrow AABA$, $BA \rightarrow BBAB$, $BB \rightarrow BBBA$. Στη μηδενική γενεά έχουμε αντιστοιχίσει το ζεύγος βάσεων A-T. Στη πρώτη γενεά αντιστοιχίζεται το διμερές AA, η δεύτερη γενεά συμπεριλαμβάνει τα ζεύγη $F_2 = AAAG$ κ.ο.κ.

Ιδιοφάσματα

Παρουσιάζονται τα HOMO/LUMO φάσματα ιδιοτιμών μέσω της εύρεσης των ενεργειακών ιδιοτιμών ενός πολυμερούς τμήματος B-DNA ξεκινώντας από τη πρώτη γενεά ($F_1 = AA$) με $N=2$, έως την έκτη γενεά F_6 με $N=64$. Οι ιδιοτιμές όπως παρατηρούμε είναι διακριτές γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων του πολυμερούς που επιλέχθηκε της ακολουθίας Rudin-Shapiro. Τα HOMO και LUMO ιδιοφάσματα χωρίζονται σε δύο επιμέρους ζώνες διαφορετικού εύρους γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων.

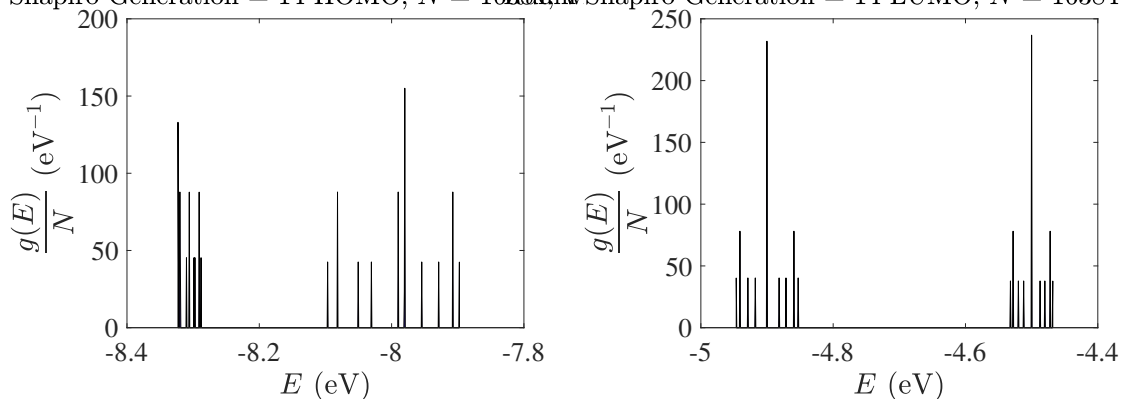


Σχήμα 2.26: Γενική γραφική παράσταση στα ιδιοφάσματα πολυμερών DNA a) HOMO και b) LUMO με δομή ακολουθίας Rudin-Shapiro και $F_1 = AA$. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

Πυκνότητες καταστάσεων

Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές αναπαραστάσεις που αντιστοιχούν σε πολυμερή με πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών και συγκεκριμένα $N=16384$ ζεύγη βάσεων. Απεικονίζεται η πυκνότητα καταστάσεων $g(E)$ κανονικοποιημένη με τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές τμήμα DNA, συναρτήσει της ενέργειας για τις καταστάσεις HOMO/LUMO με δομή ακολουθίας Rudin-Shapiro. Οι ενέργειες είναι συμμετρικές γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων του πολυμερούς.

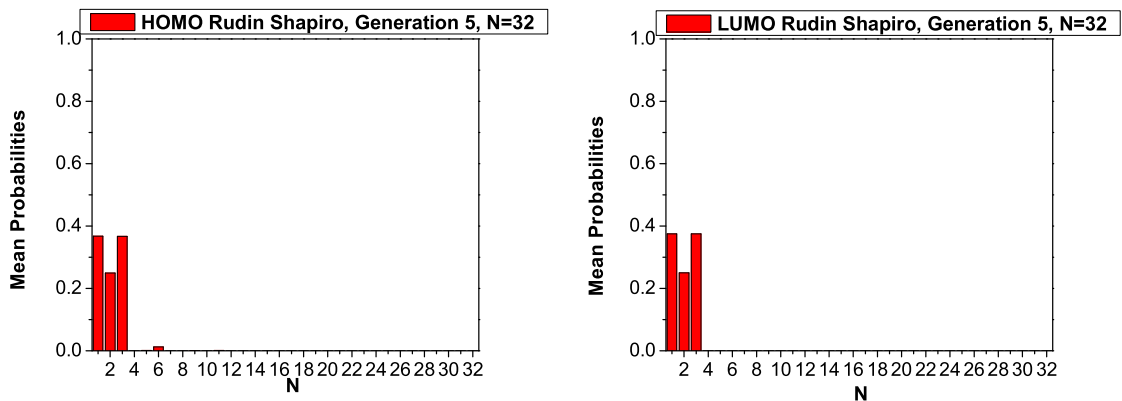
Rudin-Shapiro Generation = 14 HOMO, $N = 16384$ Rudin-Shapiro Generation = 14 LUMO, $N = 16384$, windows: 599



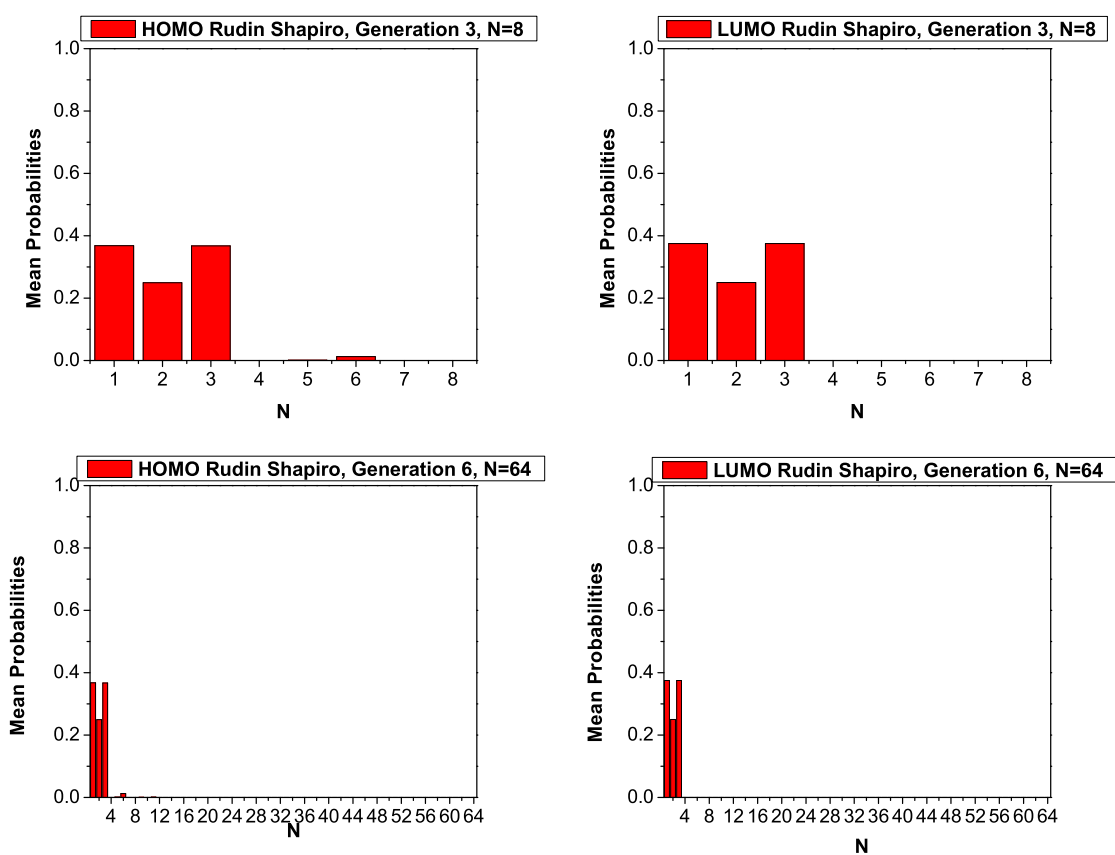
Σχήμα 2.27: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO/LUMO για πολυμερές με δομή ακολουθίας Rudin-Shapiro που αποτελείται από $N=16384$ ζεύγη βάσεων. Οι ενέργειες δίνονται σε eV και οι πυκνότητες καταστάσεων σε eV^{-1} .

Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης επιπλέον φορέα σε μία θέση.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων πολυμερούς τμήματος B-DNA. Μία επιπλέον οπή μεταβιβάζεται μέσω των τροχιακών HOMO των ζευγών βάσεων, ενώ το ηλεκτρόνιο μέσω των τροχιακών LUMO των ζευγών βάσεων. Η πιθανότητα εύρεσης δίνεται από τη σχέση $\langle |C_j(t)|^2 \rangle = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2$. Αρχική συνθήκη, ο επιπλέον φορέας να τοποθετηθεί στο πρώτο μονομερές του πολυμερούς, δηλαδή $C_1(0) = 1$ και $C_i(0) = 0$, $i = 2, 3, \dots, N$. Μια γενική παρατήρηση είναι ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές, τόσο μειώνεται η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα σε μονομερές μακριά από το πρώτο, με μηδενική πιθανότητα στο τελευταίο μονομερές.



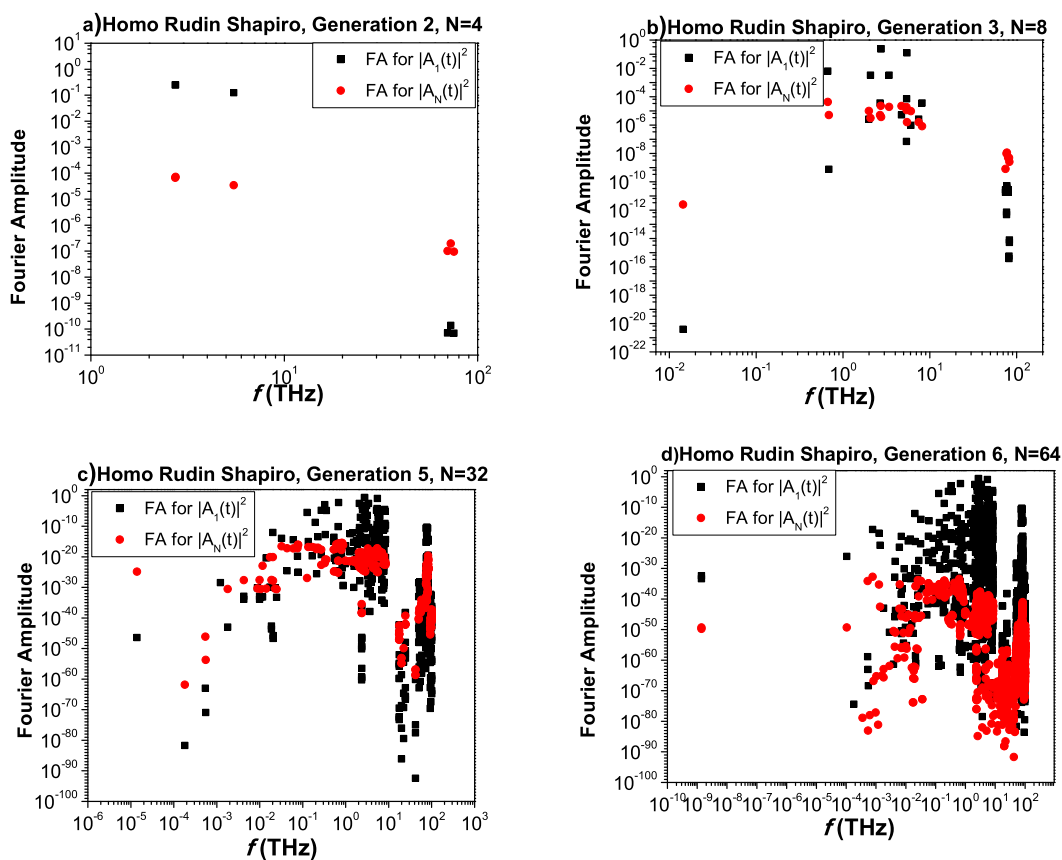
Σχήμα 2.28: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας Rudin-Shapiro 5ης γενιάς.



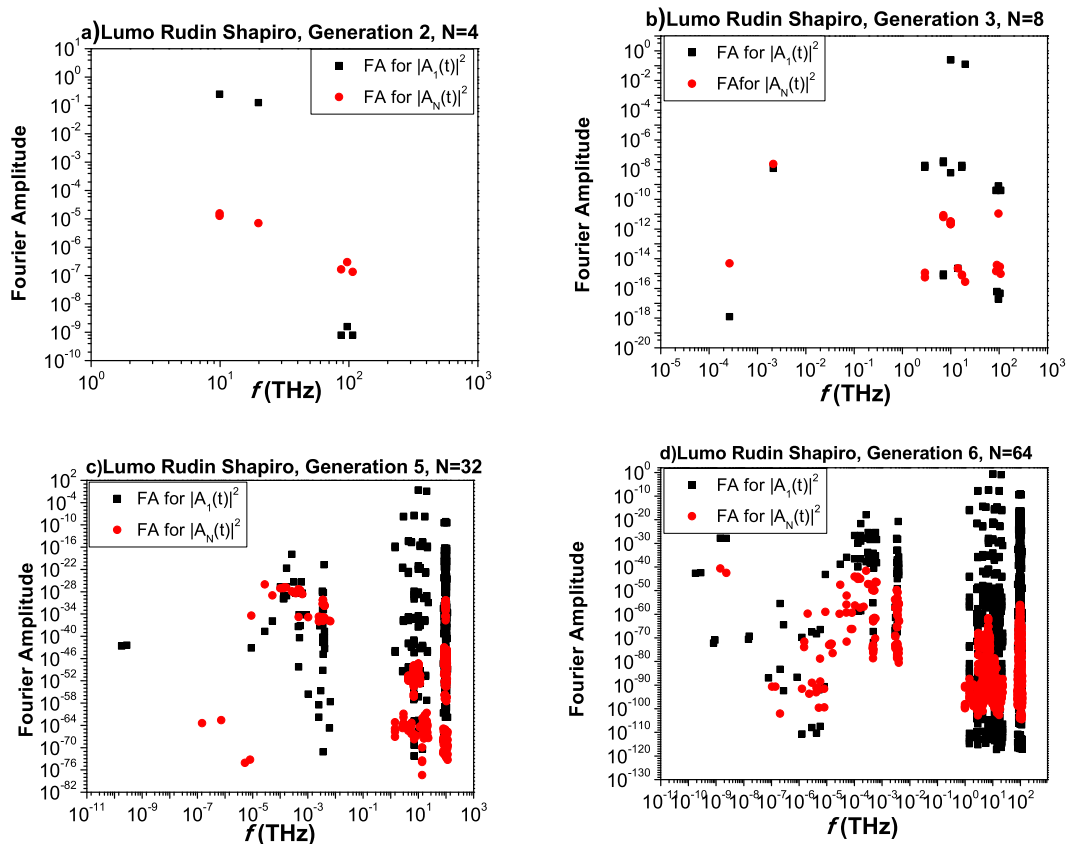
Σχήμα 2.29: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας Rudin-Shapiro 3ης και 6ης γενεάς.

Φάσματα Fourier

Τα φάσματα Fourier προκύπτουν από τη χρονική εξέλιξη της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές. Στο σχήμα αναπαρίστανται τα φάσματα των HOMO και LUMO καταστάσεων του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς για πολυμερή με δομή ακολουθίας Rudin-Shapiro 2ης, 3ης, 5ης και 6ης γενεάς.



Σχήμα 2.30: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών με δομή ακολουθίας Rudin-Shapiro 2ης, 3ης, 5ης και 6ης γενεάς.



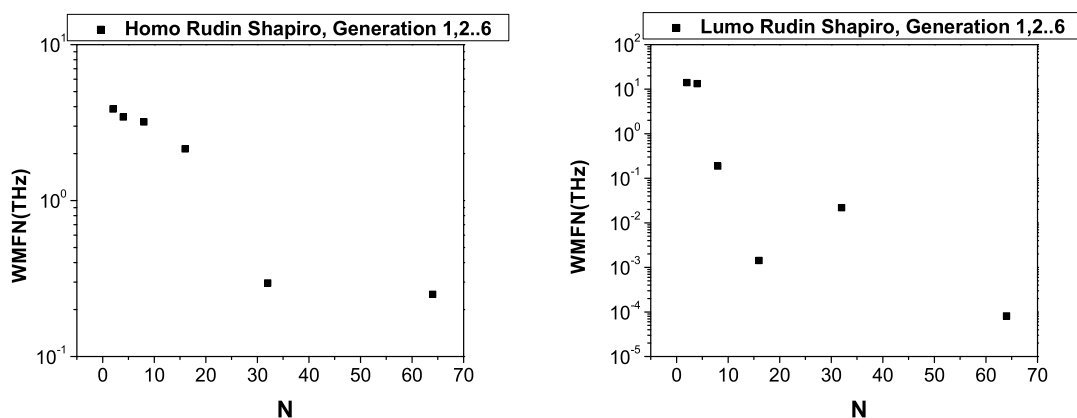
Σχήμα 2.31: Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών με δομή ακολουθίας *Rudin-Shapiro* 2ης, 3ης, 5ης και 6ης γενεάς.

WMF(N)

Ένα ακόμη χρήσιμο μέγεθος είναι μια μέση συχνότητα με την οποία ταλαντώνεται ο φορέας στο τελευταίο μονομερές, δηλαδή η σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα στο N-οστό μονομερές (WMF). Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα WMFN για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας *Rudin-Shapiro* 1ης - 6ης γενεάς.

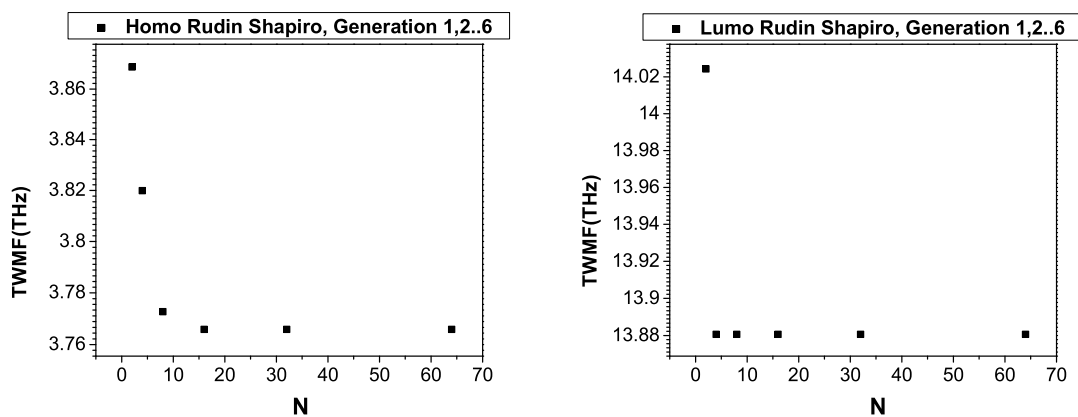
TWMF(N)

Παρουσιάζονται τα διαγράμματα TWMF(N) για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας *Rudin-Shapiro* 3ης - 11ης γενεάς. Δηλαδή τα διαγράμματα της συνολικής μέσης συχνότητας ταλάντωσης ενός φορέα. Παρατηρείται



Σχήμα 2.32: Σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις a)HOMO και τις b)LUMO καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας Rudin-Shapiro 1ης - 6ης γενεάς.

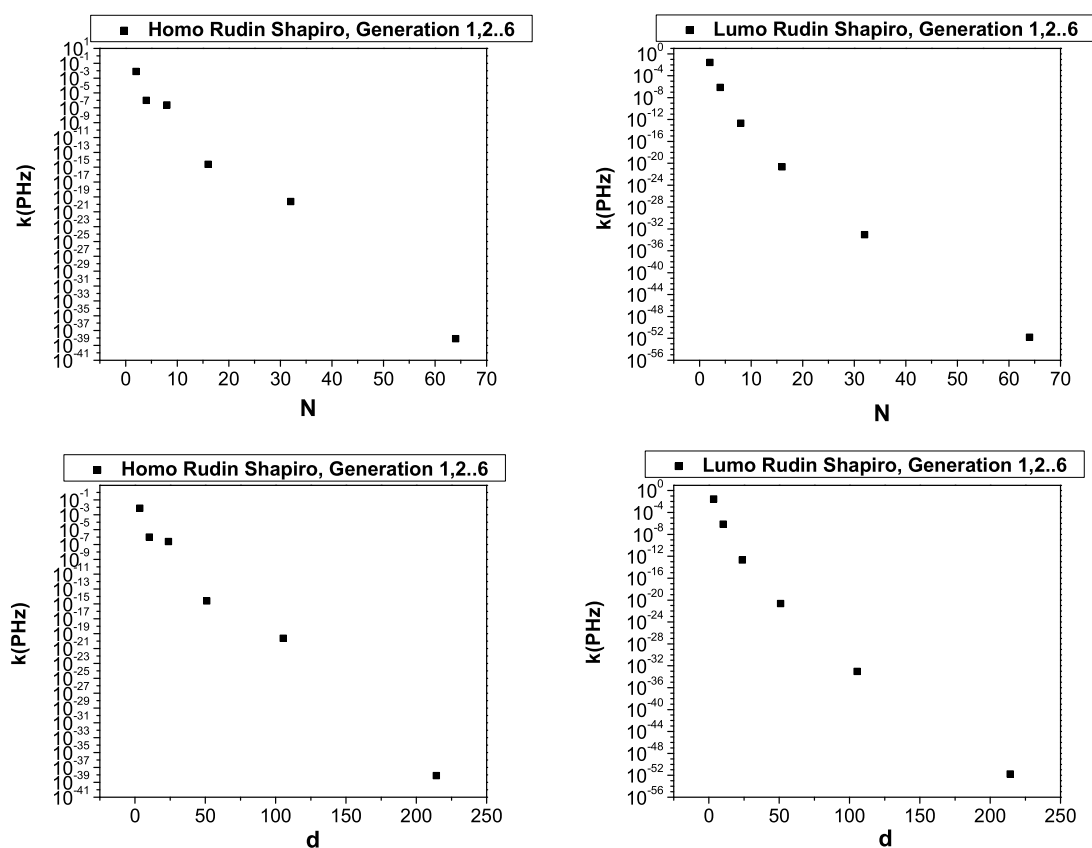
πως καθώς αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές, ο TWMF μειώνεται και σταθεροποιείται πολύ γρήγορα στην τιμή $\sim 3.77 THz$ για τις HOMO καταστάσεις, και στην τιμή $\sim 13.88 THz$ για τις LUMO καταστάσεις.



Σχήμα 2.33: Συνολική μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις a)HOMO και τις b)LUMO καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας Rudin-Shapiro 1ης - 6ης γενεάς.

Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως

Το μέγεθος αυτό εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο διαδίδεται ένας επιπλέον φορέας σε μία θέση του πολυμερούς όταν αρχικά έχει τοποθετηθεί σε μία άλλη θέση. Επιπλέον δίνει μια καλή προσέγγιση της ευκολίας με την οποία μεταβιβάζεται ο φορέας από το πρώτο στο τελευταίο μονομερές. Ο μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως k μπορεί να γραφτεί ως εξάρτηση του αριθμού των μονομερών (N) και του μήκους d του πολυμερούς. Παρακάτω δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα $\ln k(N)$ και $\ln k(d)$ για τις HOMO και LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Rudin-Shapiro 1ης - 6ης γενεάς. Παρατηρείται πτώση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβιβάσεως με την αύξηση του μήκους του πολυμερούς.



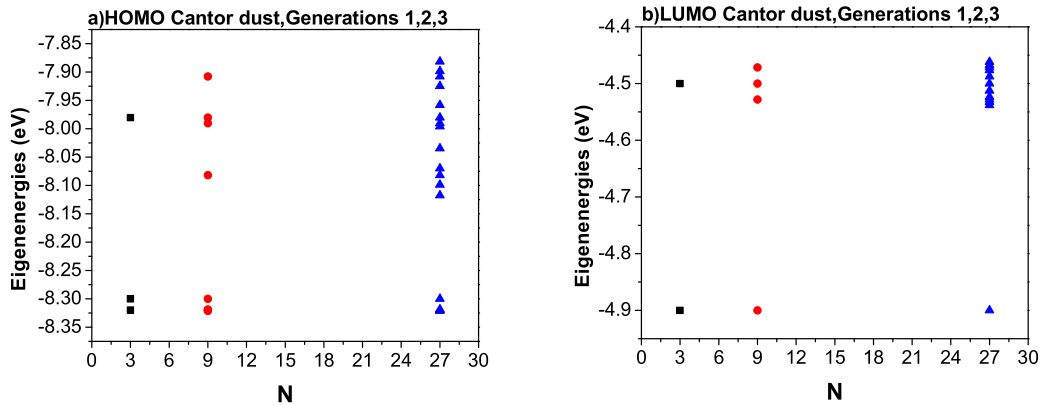
Σχήμα 2.34: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως $\ln k$ πολυμερούς με δομή ακολουθίας Rudin-Shapiro 1ης - 6ης γενεάς συνάρτηση του αριθμού N των μονομερών από τα οποία αποτελείται, και από το μήκος d του πολυμερούς.

2.5 Ακολουθία Cantor-Dust

Η ακολουθία Cantor-Dust είναι ένα μορφόκλασμα που μπορεί να περιγραφεί από την αντιστοιχία $A \rightarrow ABA$ και $B \rightarrow BBB$. Για μηδενική γενεά αντιστοιχίζουμε το ζεύγος βάσεων A-T, οπότε η πρώτη γενεά θα είναι το τριμερές AGA κ.ο.κ.

Ιδιοφάσματα

Τα HOMO και LUMO ιδιοφάσματα χωρίζονται σε δύο επιμέρους ζώνες διαφορετικού εύρους γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων του πολυμερούς. Στο σχήμα 2.35 παρουσιάζονται τα ιδιοφάσματα πολυμερών για τις HOMO/LUMO καταστάσεις με δομή ακολουθίας Cantor-Dust μέχρι την 3η γενεά.

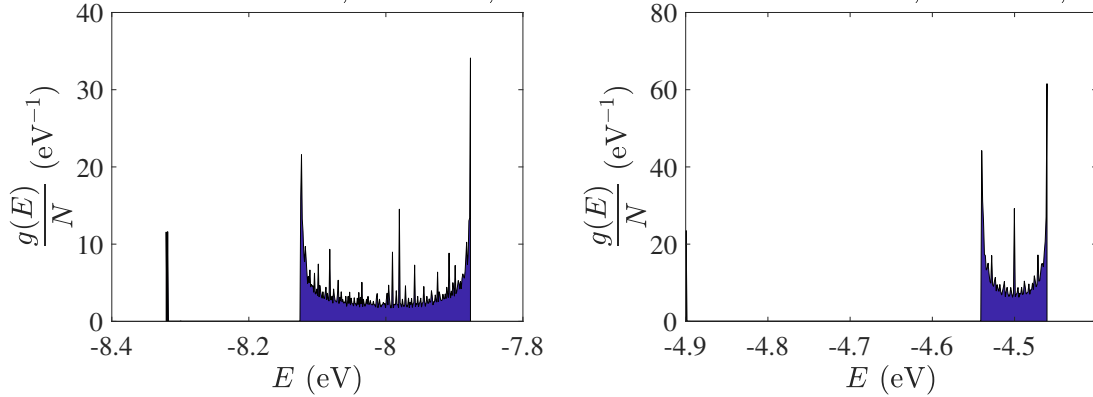


Σχήμα 2.35: Γενική γραφική παράσταση στα ιδιοφάσματα πολυμερών DNA a) HOMO και b) LUMO με δομή ακολουθίας Cantor-Dust και $F_1 = AGA$. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

Πυκνότητες καταστάσεων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα των πυκνοτήτων καταστάσεων που αντιστοιχούν σε μεγάλο αριθμό μονομερών και συγκεκριμένα από $N=19683$ ζεύγη βάσεων. Παρατηρείται ότι οι ενέργειες είναι συμμετρικές και διακριτές γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων του πολυμερούς. Οι ζώνες δεν είναι λεπτές όπως στις οιονεί περιοδικές ακολουθίες, αλλά μεγαλύτερου εύρους και αγκαθωτές (μορφοκλασματικές ακολουθίες).

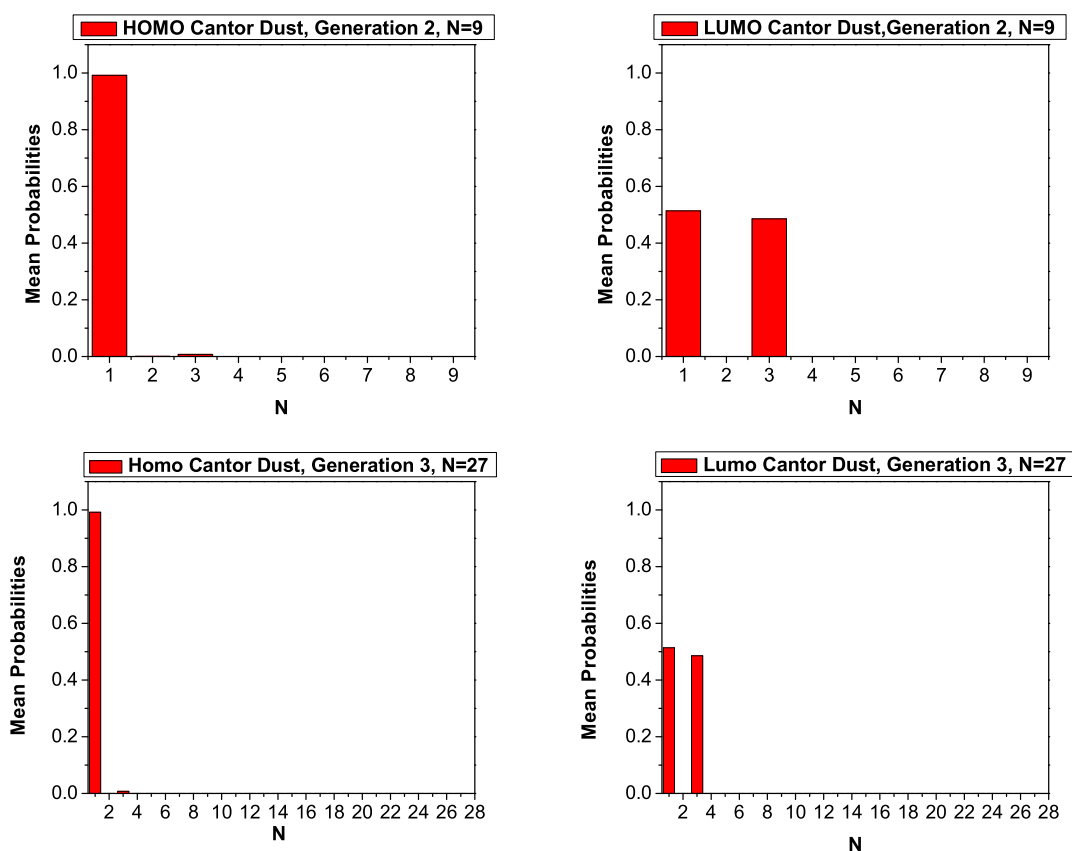
Cantor Generation = 9 HOMO, $N = 19683$, windows: 399



Σχήμα 2.36: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO/LUMO για πολυμερές με δομή ακολουθίας Cantor-Dust που αποτελείται από $N=19683$ ζεύγη βάσεων. Οι ενέργειες δίνονται σε eV και οι πυκνότητες καταστάσεων σε eV^{-1} .

Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης επιπλέον φορέα σε μία θέση.

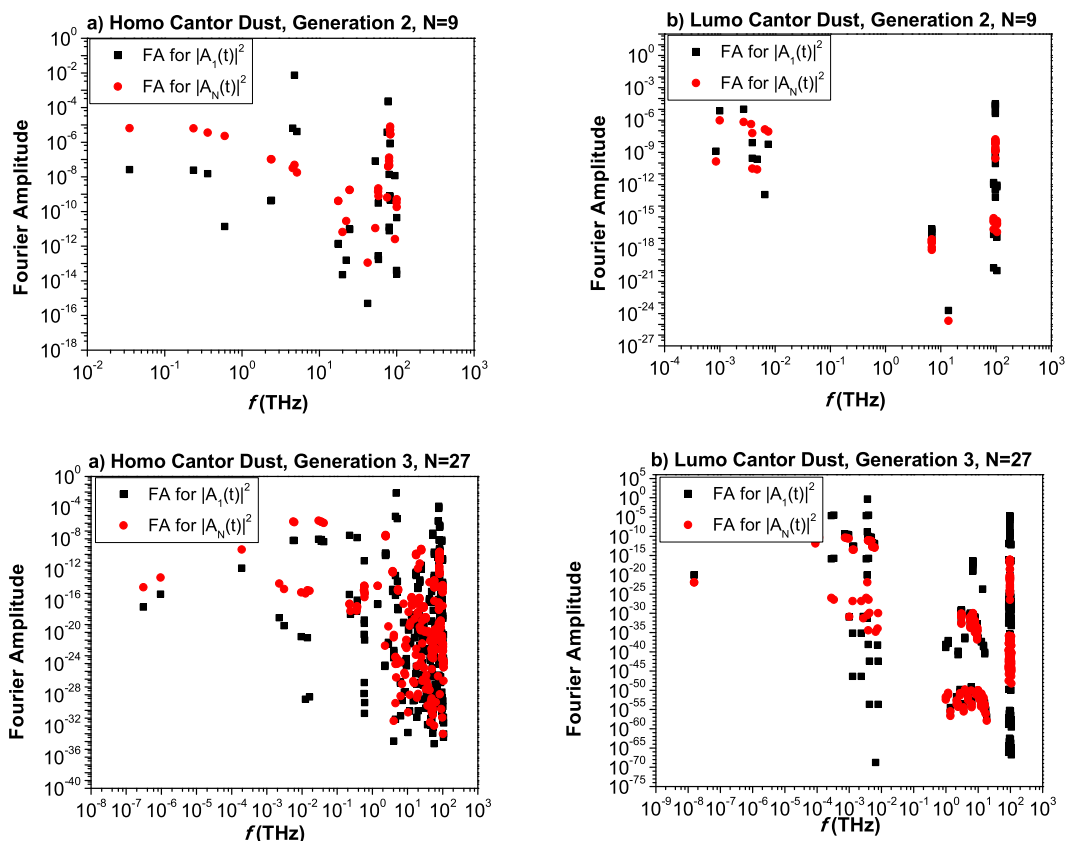
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα (οπής για τις καταστάσεις HOMO και ηλεκτρονίου για τις καταστάσεις LUMO). Στο σχήμα 2.37 παρουσιάζονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας Cantor-Dust 2ης και 3ης γενεάς. Μια γενική παρατήρηση είναι ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές, τόσο μειώνεται η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα σε μονομερές μακριά από το πρώτο, με μηδενική πιθανότητα στο τελευταίο μονομερές.



Σχήμα 2.37: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας Cantor-Dust 2ης και 3ης γενεάς.

Φάσματα Fourier

Τα φάσματα Fourier προκύπτουν από τη χρονική εξέλιξη της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές. Στο σχήμα αναπαρίστανται τα φάσματα των HOMO και LUMO καταστάσεων του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς για πολυμερή με δομή ακολουθίας Cantor-Dust 2ης και 3ης γενεάς.



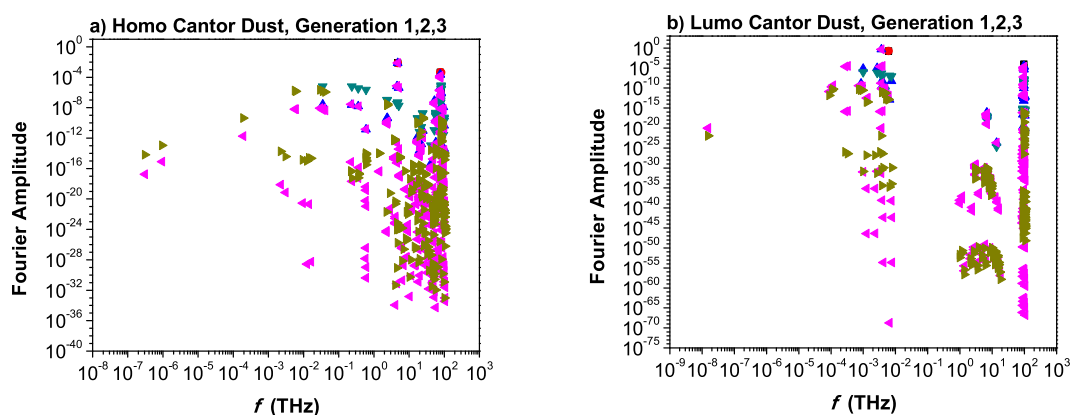
Σχήμα 2.38: Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (LUMO) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών με δομή ακολουθίας *Cantor-Dust* 2ης και 3ης γενεάς.

WMF(N)

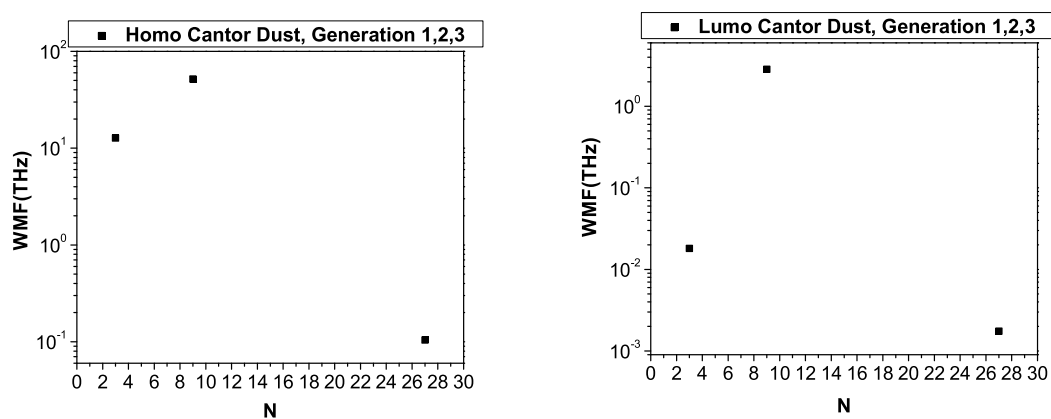
Ένα ακόμη χρήσιμο μέγεθος είναι μια μέση συχνότητα με την οποία ταλαντώνεται ο φορέας στο τελευταίο μονομερές, δηλαδή η σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα στο N-οστό μονομερές (WMF). Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα WMFN για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας *Cantor-Dust* 1ης - 3ης γενεάς.

TWMF(N)

Παρουσιάζονται τα διαγράμματα TWMF(N) για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας *Cantor-Dust* 1ης - 3ης γενεάς. Δηλαδή τα διαγράμματα της συνολικής μέσης συχνότητας ταλάντωσης ενός φορέα. Παρατηρείται πως καθώς

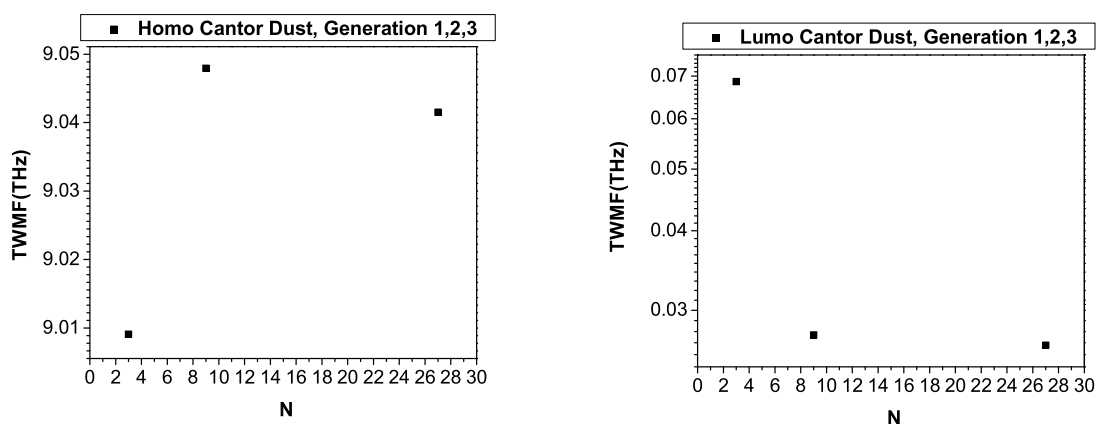


Σχήμα 2.39: Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης μιας επιπλέον οπής (*HOMO*) ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (*LUMO*) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών με δομή ακολουθίας *Cantor-Dust* για τα μονομερή της 1ης, 2ης και 3ης γενεάς.



Σχήμα 2.40: Σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις α) *HOMO* και τις β) *LUMO* καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας *Cantor-Dust* 1ης - 3ης γενεάς.

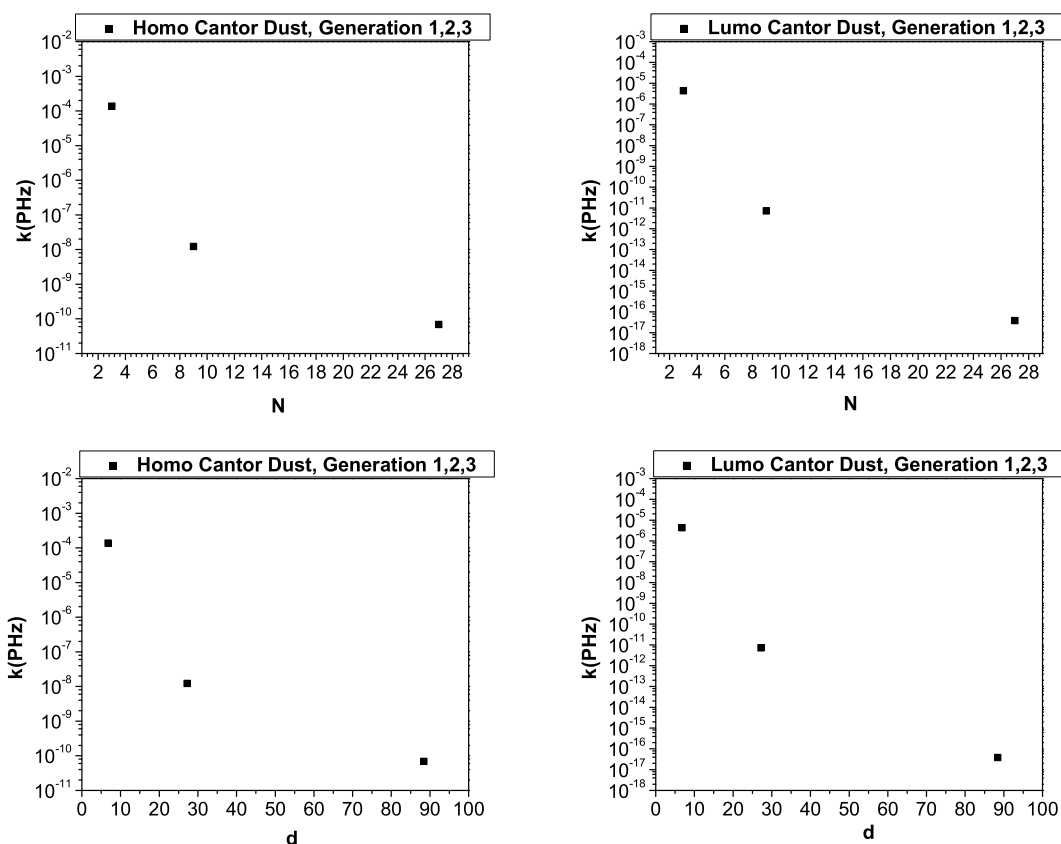
αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές, ο *TWMF* σταθεροποιείται πολύ γρήγορα στην τιμή $\sim 9.04 THz$ για τις *HOMO* καταστάσεις, και στην τιμή $\sim 0.02 THz$ για τις *LUMO* καταστάσεις.



Σχήμα 2.41: Συνολική μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις a)HOMO και τις b)LUMO καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας Cantor-Dust 1ης - 3ης γενεάς.

Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως

Το μέγεθος αυτό εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο διαδίδεται ένας επιπλέον φορέας σε μία θέση του πολυμερούς όταν αρχικά έχει τοποθετηθεί σε μία άλλη θέση. Παρακάτω δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα $\ln k(N)$ και $\ln k(d)$ για τις HOMO και LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Cantor-Dust 1ης - 3ης γενεάς.



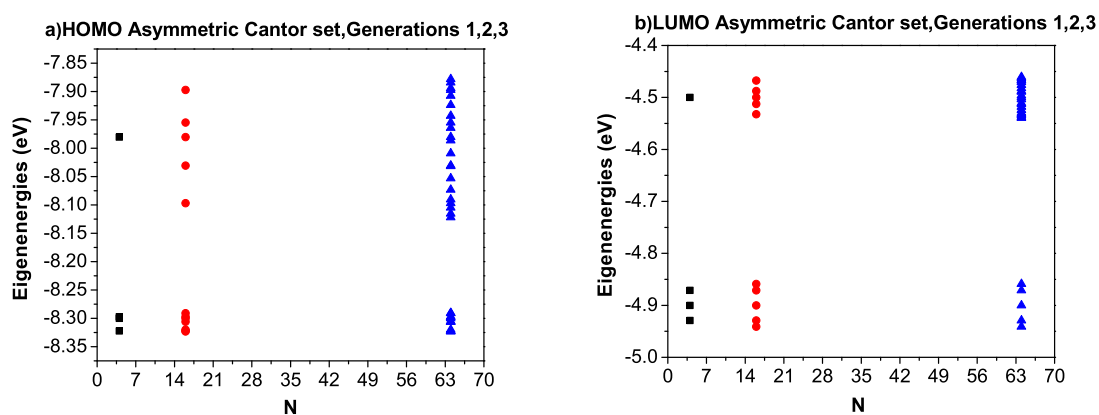
Σχήμα 2.42: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης lnk πολυμερούς με δομή ακολουθίας Cantor-Dust 1ης - 3ης γενεάς συνάρτηση του αριθμού N των μονομερών από τα οποία αποτελείται, και από το μήκος d του πολυμερούς.

2.6 Ακολουθία Asymmetric Cantor Set

Η ακολουθία Asymmetric Cantor Set είναι ένα μορφόκλασμα που ακολουθεί την αντιστοίχιση $A \rightarrow ABAA$ και $B \rightarrow BBBB$. Για μηδενική γενεά αντιστοιχίζουμε το ζεύγος βάσεων A-T, στη πρώτη γενεά αντιστοιχίζεται το τετραμερές AGAA κ.ο.κ.

Ιδιοφάσματα

Παρουσιάζονται τα HOMO, LUMO ιδιοφάσματα μέχρι τον αριθμό των 64 μονομερών. Οι ιδιοτιμές που απαρτίζουν το ενεργειακό φάσμα των πολυμερών είναι διακριτές γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων του πολυμερούς της ακολουθίας Asymmetric Cantor Set. Τα HOMO και LUMO ιδιοφάσματα χωρίζονται σε δύο επιμέρους ζώνες διαφορετικού εύρους γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες.

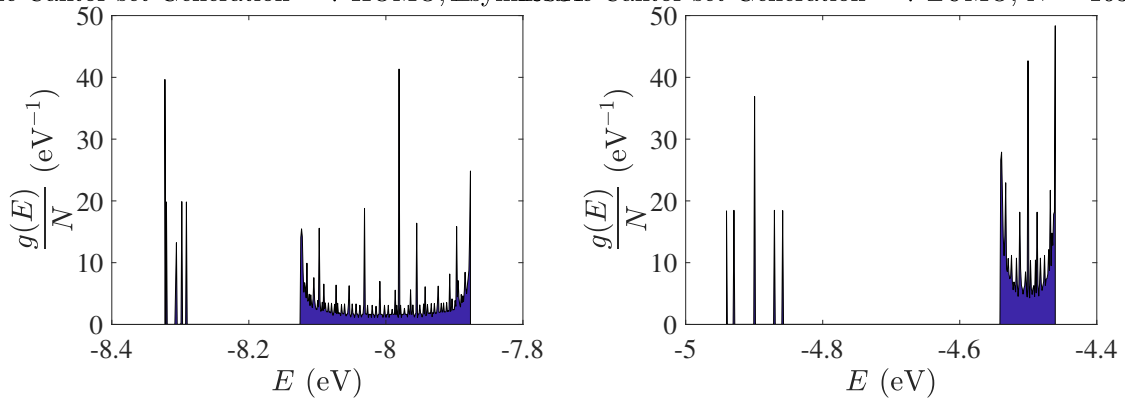


Σχήμα 2.43: Γενική γραφική παράσταση στα ιδιοφάσματα πολυμερών DNA a) HOMO και b) LUMO με δομή ακολουθίας Asymmetric Cantor Set και $F_1 = AGA$. Όλες οι ιδιοενέργειες δίνονται σε eV.

Πυκνότητες καταστάσεων

Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές αναπαραστάσεις των πυκνοτήτων καταστάσεων που αντιστοιχούν σε πολυμερή με πολύ μεγάλο αριθμό μονομερών. Στο σχήμα 2.44 απεικονίζεται η πυκνότητα καταστάσεων $g(E)$ κανονικοποιημένη με τον αριθμό των μονομερών που απαρτίζουν το πολυμερές N συναρτήσει της ενέργειας για τις καταστάσεις HOMO/LUMO για πολυμερές με δομή ακολουθίας Asymmetric Cantor Set που αποτελείται από $N=16384$ ζεύγη βάσεων.

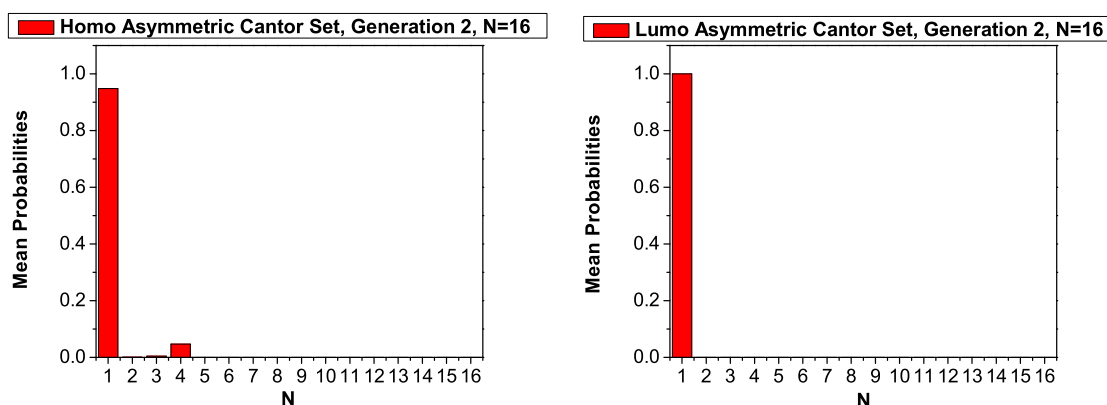
Asymmetric Cantor set Generation = 7 HOMO, $N = 16384$ Asymmetric Cantor set Generation = 7 LUMO, $N = 16384$, windows: 399



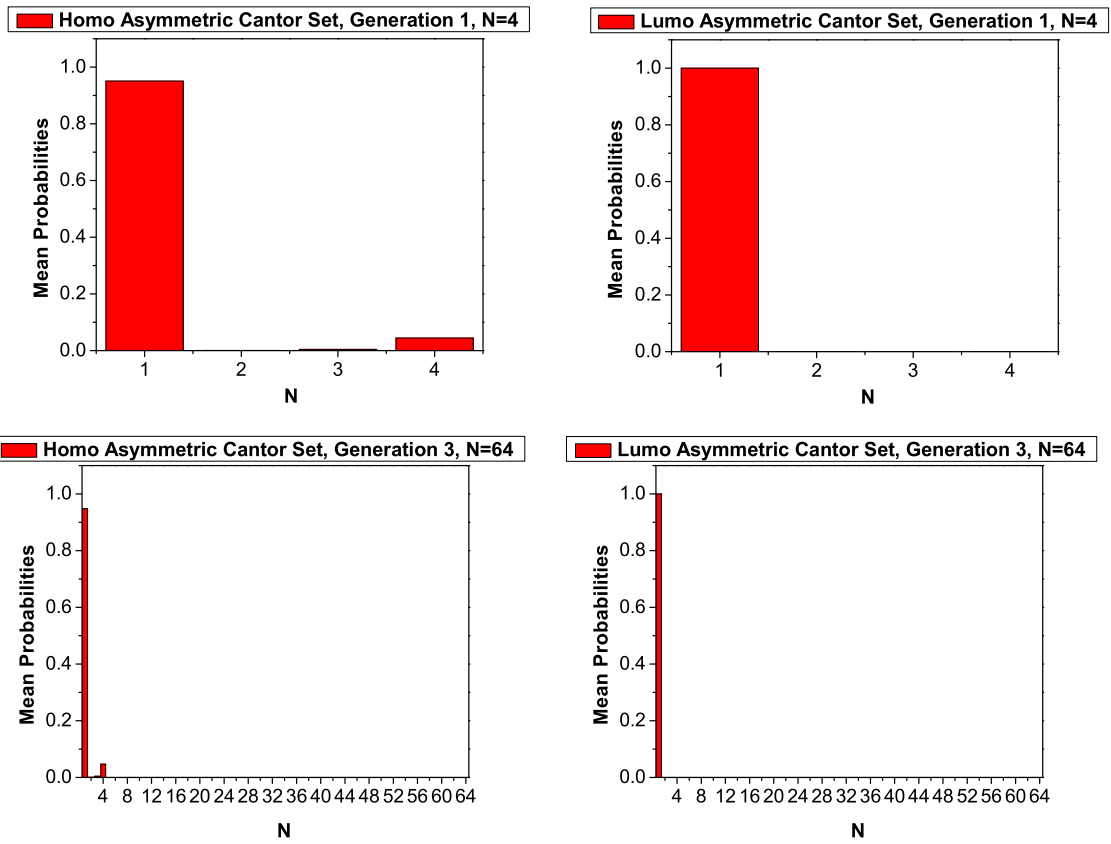
Σχήμα 2.44: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO/LUMO για πολυμερές με δομή ακολουθίας *Asymmetric Cantor Set* που αποτελείται από $N=16384$ ζεύγη βάσεων. Οι ενέργειες δίνονται σε eV και οι πυκνότητες καταστάσεων σε eV^{-1} .

Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης επιπλέον φορέα σε μία θέση.

Στα σχήματα 2.45 και 2.46 παρουσιάζονται οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης φορέα σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς για τις καταστάσεις HOMO/LUMO με αρχική τοποθέτηση στο πρώτο μονομερές με δομή ακολουθίας Asymmetric Cantor Set 1ης, 2ης, και 3ης γενεάς. Παρατηρείται πως για τις καταστάσεις LUMO δεν περνάει τίποτα στα υπόλοιπα ζεύγη βάσεων παρά μόνο στο πρώτο που έγινε η τοποθέτηση.



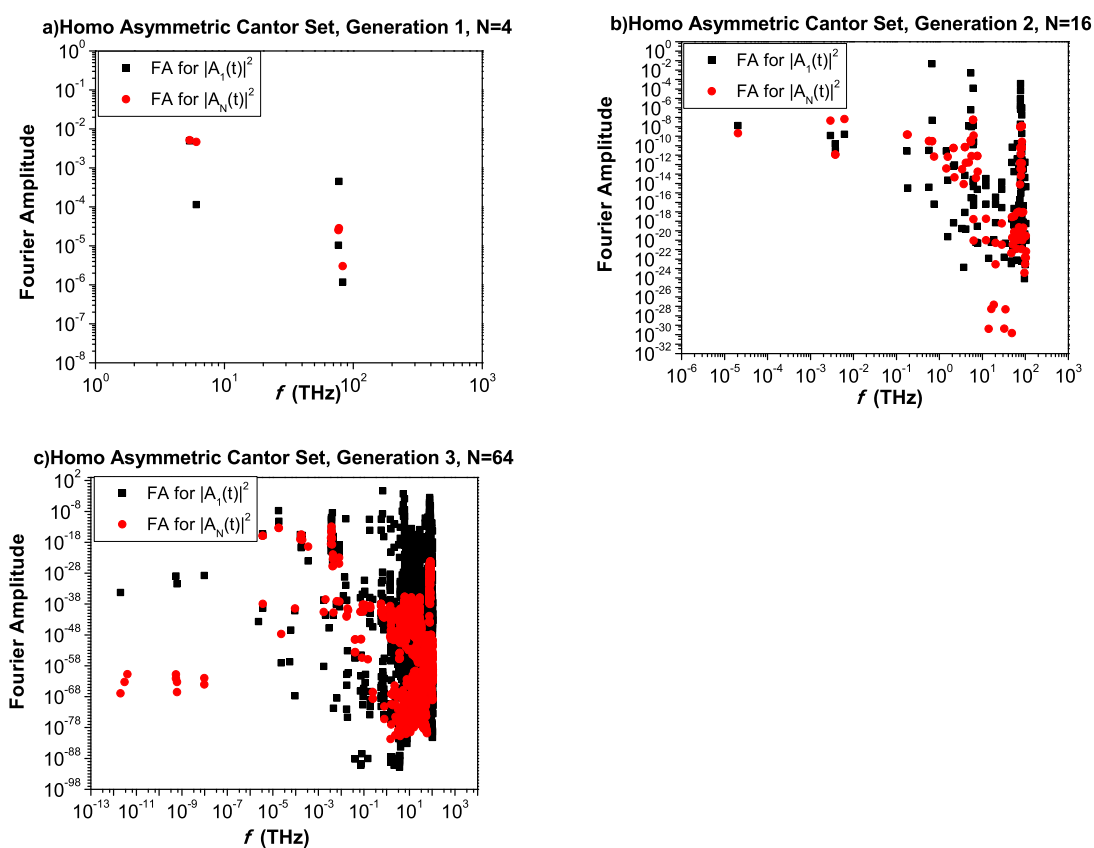
Σχήμα 2.45: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας Asymmetric Cantor Set 2ης γενεάς.



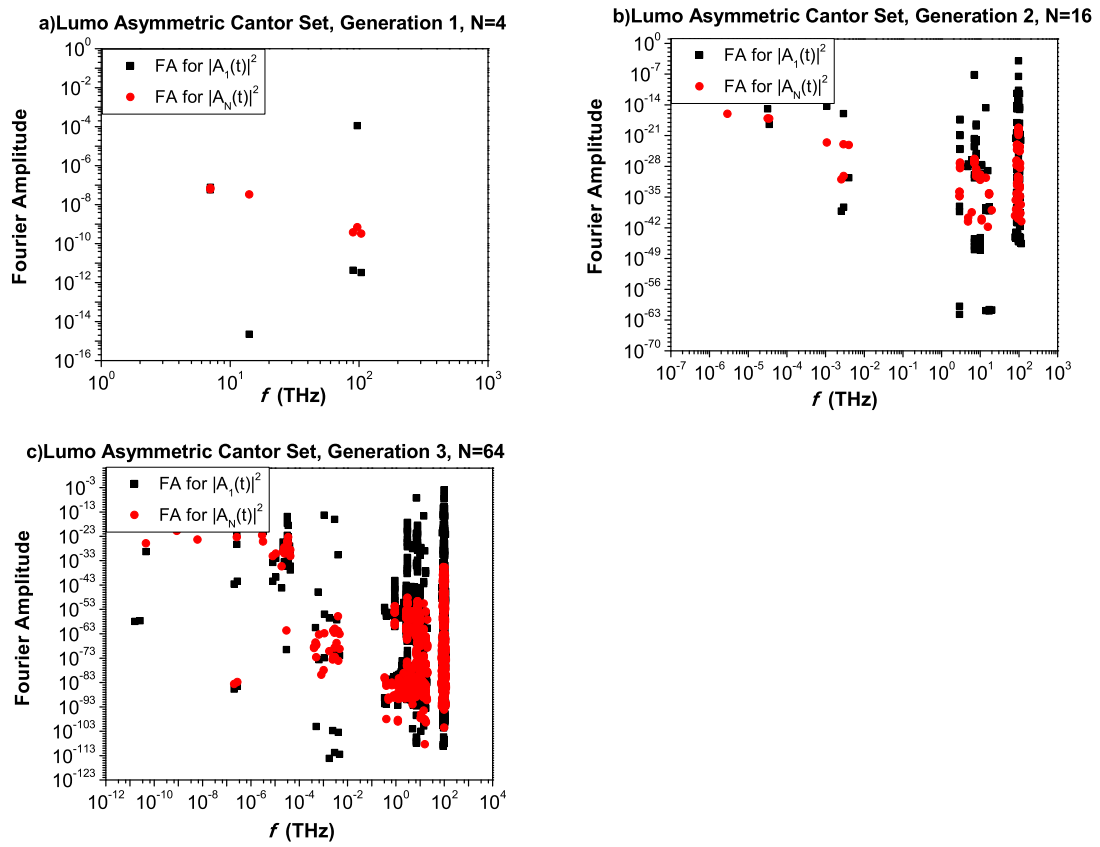
Σχήμα 2.46: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας *Asymmetric Cantor Set 1ης* και *3ης* γενεάς.

Φάσματα Fourier

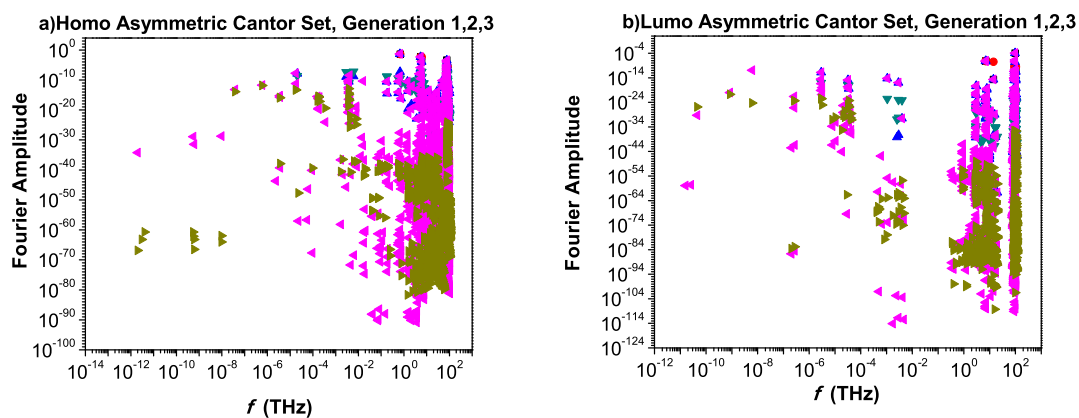
Τα φάσματα Fourier προκύπτουν από τη χρονική εξέλιξη της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στο πρώτο και στο τελευταίο μονομερές. Παρακάτω αναπαρίστανται τα φάσματα των HOMO και LUMO καταστάσεων του πρώτου και του τελευταίου μονομερούς για πολυμερή με δομή ακολουθίας Asymmetric Cantor Set 1ης, 2ης, 3ης γενεάς στα σχήματα 2.47 και 2.48 αντίστοιχα. Συνολικά το φάσμα Fourier και για τις τρεις γενεές φαίνονται στο σχήμα 2.49.



Σχήμα 2.47: Φάσματα Fourier των πιθανοτήτων εύρεσης μιας επιπλέον οπής (HOMO) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών με δομή ακολουθίας Asymmetric Cantor Set 1ης, 2ης, 3ης γενεάς.



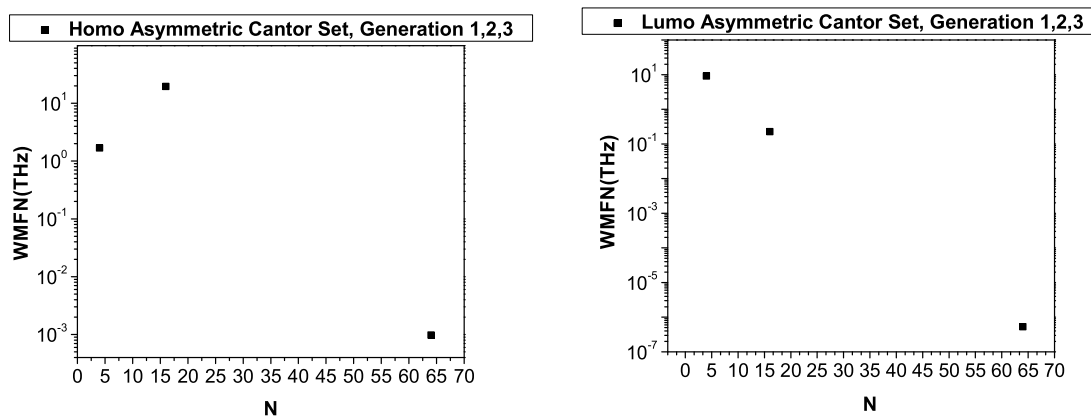
Σχήμα 2.48: Φάσματα *Fourier* των πιθανοτήτων εύρεσης ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (*LUMO*) στο πρώτο και το τελευταίο μονομερές των πολυμερών με δομή ακολουθίας *Asymmetric Cantor Set* 1ης, 2ης, 3ης γενιάς.



Σχήμα 2.49: Μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές ενός πολυμερούς με δομή ακολουθίας *Asymmetric Cantor Set* 1ης, 2ης και 3ης γενεάς.

WMF(N)

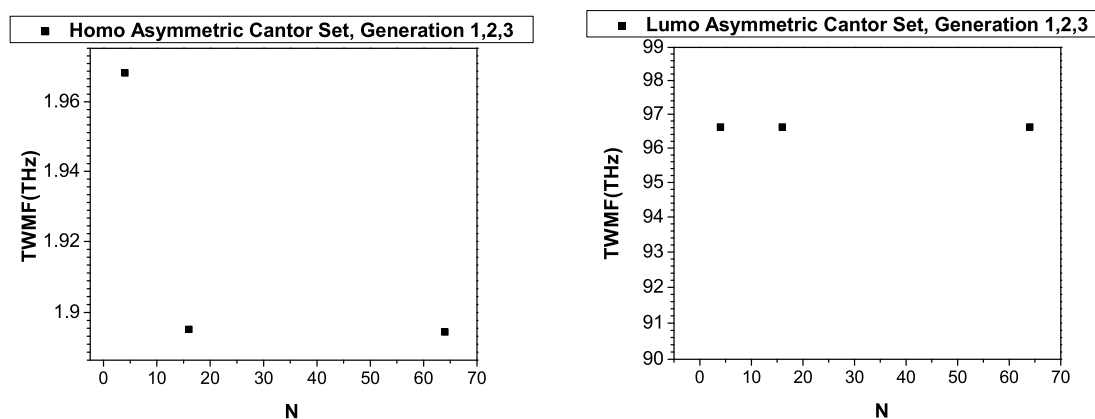
Ένα ακόμη χρήσιμο μέγεθος είναι μια μέση συχνότητα με την οποία ταλαντώνεται ο φορέας στο τελευταίο μονομερές, δηλαδή η σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα στο N-οστό μονομερές (WMF). Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα WMFN για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας *Asymmetric Cantor Set* 1ης - 3ης γενεάς.



Σχήμα 2.50: Σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις a) HOMO και τις b) LUMO καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας *Cantor-Dust* 1ης - 3ης γενεάς.

TWMF(N)

Παρουσιάζονται τα διαγράμματα TWMF(N) για τις HOMO/LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Asymmetric Cantor Set 1ης - 3ης γενεάς. Δηλαδή τα διαγράμματα της συνολικής μέσης συχνότητας ταλάντωσης ενός φορέα. Παρατηρείται πως καθώς αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών που συγκροτούν το πολυμερές, ο TWMF σταθεροποιείται πολύ γρήγορα στην τιμή $\sim 1.88THz$ για τις HOMO καταστάσεις, και στην τιμή $\sim 96.5THz$ για τις LUMO καταστάσεις.

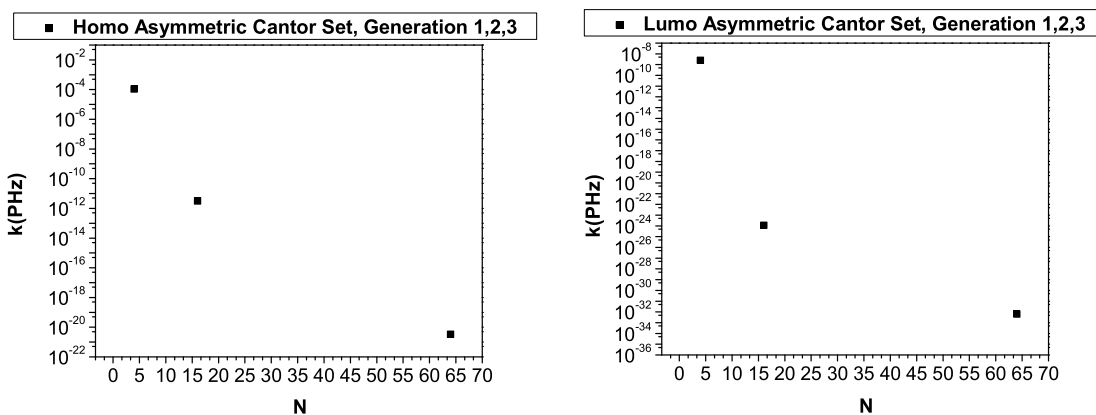


Σχήμα 2.51: Συνολική μέση συχνότητα ταλάντωσης ενός φορέα για τις a)HOMO και τις b)LUMO καταστάσεις στο τελευταίο μονομερές με δομή ακολουθίας Asymmetric Cantor Set 1ης - 3ης γενεάς.

Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως

Το μέγεθος αυτό εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο διαδίδεται ένας επιπλέον φορέας σε μία θέση του πολυμερούς όταν αρχικά έχει τοποθετηθεί σε μία άλλη θέση.

Παρακάτω δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα $\ln k(N)$ και $\ln k(d)$ για τις HOMO και LUMO καταστάσεις πολυμερών με δομή ακολουθίας Asymmetric Cantor Set 1ης - 3ης γενεάς.



Σχήμα 2.52: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως $\ln k$ πολυμερούς με δομή ακολουθίας Asymmetric Cantor Set 1ης - 3ης γενεάς συνάρτηση του αριθμού N των μονομερών από τα οποία αποτελείται.

2.7 Συμπεράσματα

Παρακάτω παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν για τα μεγέθη που περιγράφουν τη μεταβίβαση φορέα σύμφωνα με το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης. Για τα ιδιοφάσματα, οι ιδιοτιμές που απαρτίζουν το ενεργειακό φάσμα είναι διακριτές και συγκεντρωμένες γύρω από τις δύο επιτόπιες ενέργειες των βάσεων που συγκροτούν το πολυμερές. Παρόμοια και οι πυκνότητες καταστάσεων είναι συγκεντρωμένες γύρω από τις δύο επιτόπιες ενέργειες των βάσεων που συγκροτούν το πολυμερές, και εντοπίζονται λεπτότερες ζώνες για τις οιονεί περιοδικές ακολουθίες, ενώ στις μορφοκλασματικές, το ενεργειακό εύρος είναι μεγαλύτερο και παρατηρούνται έντονες κορυφές. Μία γενική παρατήρηση για τις μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε πολυμερές τμήμα DNA είναι πως με την αύξηση του μήκους του πολυμερούς DNA, όσο απομακρύνομαστε από το πρώτο μονομερές που έγινε η αρχική τοποθέτηση, οι πιθανότητες ελαττώνονται τόσο που γίνονται αμελητέες. Οι τιμές για τη σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης για το τελευταίο μονομερές ενός πολυμερούς, και για τη συνολική σταθμισμένη μέση συχνότητα ταλάντωσης, μειώνονται στις περισσότερες περιπτώσεις, με τη διαφορά ότι ο TWMF σταθεροποιείται πολύ γρήγορα. Τέλος μελετήθηκε ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως του φορέα συναρτήσει και του αριθμού των μονομερών N και του μήκους του πολυμερούς d , όπου οι τιμές του μειώνονταν κατά πολλές τάξεις μεγέθους.

Βιβλιογραφία

- [1] C. Dekker, M. Ratner, *Phys. World*, August 2001 issue, 29 (2001).
- [2] K. Keren, M. Krueger, R. Gilad, G. Ben-Yoseph, U. Sivian, E. Braun, *Science* 297, 72 (2002).
- [3] N.C. Seeman, *Nature* 421, 427 (2003).
- [4] R.G. Endres, D.L. Cox, R.R.P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* 76, 195 (2004).
- [5] C.J. Burrows, J.G. Muller, *Chem. Rev.* 98, 1109 (1998).
- [6] J. Cadet, in *DNA Adducts: Identification and Significance*, edited by K. Hemminki, A. Dipple, D.E.F. Shiker, F.F. Kadlubar, D. Segerback, H. Bartsch (IARC, Lyon, 1994).
- [7] P.J. Dandliker, R.E. Holmlin, J.K. Barton, *Science* 275, 1465 (1997).
- [8] S.R. Rajski, B.A. Jackson, J.K. Barton, *Mutation Res.* 447, 49 (2000).
- [9] L.G.D Hawke, G. Kalosakas and C. Simserides, *Eur. Phys. J. E* 32 (2010) 291. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2010-10650-y>; *ibid.* 34 (2011) 118. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2011-11118-4>
- [10] L.G.D Hawke, G. Kalosakas and C. Simserides, *Mol. Phys.* 107 (2009) 1755. <http://dx.doi.org/10.1080/00268970903049089>
- [11] K. Senthilkumar, F.C. Grozema, C.F. Guerra, F.M. Bickelhaupt, F.D. Lewis, Y.A. Berlin, M.A. Ratner and L.D.A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 14894. <https://doi.org/10.1021/ja054257e>
- [12] C. Simserides, *Chem. Phys.* 440 (2014) 31. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.05.024>

- [13] K. Lambropoulos, M. Chatzieftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, M. Theodorakou and C. Simserides, PRE 92 (2015) 032725. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.032725>
- [14] K. Lambropoulos, M. Chatzieftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, R. Lopp, M. Theodorakou, M. Tassi and C. Simserides, PRE 94 (2016) 062403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.062403>
- [15] wikipedia.org/wiki/Fibonacci
- [16] A.A. Voityuk, N. Rösch, M. Bixon, J. Jortner, J. Phys. Chem. B 104, 9740 (2000).
- [17] N.S. Hush, A.S. Cheung, Chem. Phys. Lett. 34, 11 (1975).
- [18] G. Lauer, W. Schafer, A. Schweig, Tetrahedron Lett. 45, 3939 (1975).
- [19] D. Dougherty, K. Wittel, J. Meeks, S.P. McGlynn, J. Am. Chem. Soc. 98, 3815 (1976).
- [20] J. Lin, C. Yu, S. Peng, I. Akiyama, K. Li, L.K. Lee, P.R. LeBreton, J. Am. Chem. Soc. 102, 4627 (1980).
- [21] J. Lin, C. Yu, S. Peng, I. Akiyama, K. Li, L.K. Lee, P.R. LeBreton, J. Phys. Chem. 84, 1006 (1980).
- [22] S. Urano, X. Yang, P. R. LeBreton, J. Mol. Struct. 214, 315 (1989).
- [23] D. Voet, W.B. Gratzer, R.A. Cox, P. Doty, Biopolymers 1, 193 (1963).
- [24] L.B. Clark, G.G. Peschel, I. Tinoco Jr., J. Phys. Chem. 69, 3615 (1965).
- [25] D.W. Miles, R.K. Robins, H. Eyring, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 57, 1139 (1967).
- [26] T. Yamada, H. Fukutome, Biopolymers 6, 43 (1968).
- [27] W. Voelter, R. Records, E. Bunnenberg, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. 90, 6163 (1968).
- [28] A.F. Fucaloro, L.S. Forster, J. Am. Chem. Soc. 93, 6443 (1971).
- [29] W.C. Brunner, M.F. Maestre, Biopolymers 14, 555 (1975).

- [30] C.A. Sprecher, W.C. Johnson, *Biopolymers* 16, 2243 (1977).
- [31] K. Raksanyi, I. Foldvary, J. Fidy, L. Kittler, *Biopolymers* 17, 887 (1978).
- [32] Y. Matsuoka, B. Norden, *J. Phys. Chem.* 86, 1378 (1982).
- [33] F. Zaloudek, J.S. Novros, L.B. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 7344 (1985).
- [34] L.B. Clark, *J. Phys. Chem.* 94, 2873 (1990).
- [35] A. Holmen, A. Broo, B. Albinsson, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 12240 (1997).
- [36] A.O. Colson, B. Besler, D.M. Close, M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem.* 96, 661 (1992).
- [37] H. Sugiyama, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 7063
- [38] M. Hutter, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 7574 (1996).
- [39] M.P. Fülcher, B.O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 2089 (1995).
- [40] J. Lorentzon, M.P. Fülcher, B.O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 9265 (1995).
- [41] M.P. Fülcher, L. Serrano-Andres, B.O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 6168 (1997).
- [42] M.K. Shukla, P.C. Mishra, *Chem. Phys.* 240, 319 (1999).
- [43] B. Mennucci, A. Toniolo, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A.* 105, 4749 (2001).
- [44] X. Li, Z. Cai, M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem. B* 105, 10115 (2001).
- [45] X. Li, Z. Cai, M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem. A* 106, 9345 (2002).
- [46] A.L. Sobolewski, W. Domcke, *Eur. Phys. J. D* 20, 369 (2002).
- [47] N. Ismail, L. Blancafort, M. Olivucci, B. Kohler, M.A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 6818 (2002).
- [48] M.K. Shukla, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A.* 106, 11338 (2002).
- [49] M.K. Shukla, J. Leszczynski, *J. Comput. Chem.* 25, 768 (2004).

- [50] D. Varsano, R. Di Felice, M.A.L. Marques, A. Rubio, *J. Phys. Chem. B* 110, 7129 (2006).
- [51] T. Fleig, S. Knecht, C. Hättig, *J. Phys. Chem. A* 111, 5482 (2007).
- [52] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, *Eur. Phys. J. E* 32, 291 (2010); 34, 118 (2011).
- [53] L. Blancafort, A.A. Voityuk, *J. Phys. Chem. A* 110, 6426 (2006).
- [54] R.G. Endres, D.L. Cox, R.R.P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* 76, 195 (2004).
- [55] H. Mehrez, M.P. Anantram, *Phys. Rev. B* 71, 115405 (2005).
- [56] A.A. Voityuk, N. Rösch, M. Bixon, J. Jortner, *J. Phys. Chem. B* 104, 9740 (2000).
- [57] K. Senthilkumar, F.C. Grozema, C.F. Guerra, F.M. Bickelhaupt, F.D. Lewis, Y.A. Berlin, M.A. Ratner, L.D.A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 14894 (2005).
- [58] T. Kubar, P.B. Woiczikowski, G. Cuniberti, M. Elstner, *J. Phys. Chem. B* 112, 7937 (2008).
- [59] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, 2nd edition (Dover, New York, 1989); *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, 1999).
- [60] J.C. Slater, G.F. Koster, *Phys. Rev.* 94, 1498 (1954).
- [61] R.G. Endres, D.L. Cox, R.R.P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* 76, 195 (2004).
- [62] M. Menon, R.E. Allen, *Phys. Rev. B* 38, 6196 (1988).
- [63] N. Lathiotakis, A.N. Andriotis, *Solid State Commun.* 87, 871 (1993).
- [64] M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis, A. Andriotis, *Phys. Rev. B* 50, 8903 (1994).
- [65] C. Simserides, *Chem. Phys.* 440, 31 (2014).
- [66] Κ. Λαμπρόπουλος, *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Μεταφορά φορτίου σε περιοδικά τμήματα DNA: Περιγραφή Ισχυρής Δέσμεισης σε επίπεδο ζευγών βάσεων και σε επίπεδο βάσεων. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Αθήνα (2016).*