



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Μεταβίβαση φορτίου σε πολυμερή τμήματα B-DNA
μεταξύ G και GGG με τη μεσολάβηση γέφυρας:
Περιγραφή Ισχυρής Δέσμευσης
σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Φαίδρα Αμαργιανού
Πτυχιακή Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2017



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

**Carrier transfer in polymer B-DNA segments between G
and GGG via a bridge:
Base-pair-level description
within the Tight-Binding Approach.**

Phaedra Amargianou
B.Sc. Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides

ATHENS 2017

Περίληψη

Ονομάζοντας μονομερές ένα ζεύγος βάσεων B-DNA, μελετάμε πολυμερή τμήματα B-DNA, των οποίων το αρχικό μονομερές είναι μια γουανίνη, τα τελικά μια τριπλέτα γουανίνων και τα ενδιάμεσα είναι κάποιο επαναλαμβανόμενο μονομερές ή διμερές. Το πείραμα του Giese et al. [1] το οποίο αφορά την ακολουθία 5'-G(T)_nGGG-3' όπου n=1,2,...,5,7,8,16 με προσθήκη της ουράς 5'-TATTATATTACGC-3' αποτελεί την έμπνευση για τη θεωρητική μελέτη σε επίπεδο ζεύγους βάσεων με χρήση του Μοντέλου Ισχυρής Δέσμησης της συμπεριφοράς των εξής ακολουθιών:

- (i) G(T)_nGGG με και χωρίς προσθήκη της ουράς TATTATATTACGC. Γίνεται ποιοτική σύγκριση μεταξύ του κύριου συμπεράσματος από το πείραμα του Giese et al. [1] και του αντίστοιχου θεωρητικού αποτελέσματος που παρουσιάζεται στην παρούσα πτυχιακή.
- (ii) G(A)_nGGG στην οποία μεταβιβάζεται αποτελεσματικότερα η οπή σε σχέση με την προηγούμενη ακολουθία ενώ το αντίθετο συμβαίνει με το ηλεκτρόνιο.
- (iii) G(C)_nGGG. Η αντικατάσταση των γεφυρών ζευγών βάσεων (T-A)_n και (A-T)_n με (C-G)_n αυξάνει την αποτελεσματικότητα μεταβίβασης φορτίου στο B-DNA.
- (iv) G(G)_nGGG. Οι μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης του φορτίου σε κάποιο συγκεκριμένο μονομερές (το οποίο σύμφωνα με τη θεωρητική μας προσέγγιση είναι το ζεύγος βάσεων) αυτού του πολυμερούς είναι παλινδρομικές. Αυτές οι ακολουθίες πολυμερών είναι οι πιο αποτελεσματικές στη μεταβίβαση φορτίου από τις αντίστοιχες ακολουθίες που αναφέραμε παραπάνω.

όπου n=1,2,...,16.

Ειδικότερα, η αλληλεπίδραση φορτίου (οπής αλλά και ηλεκτρονίου) με τις παραπάνω ακολουθίες μελετάται μέσω των ιδιοφασμάτων των HOMO και LUMO καταστάσεων, των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβίβασης του φορτίου, των μέσων χρονικά πιθανοτήτων και των πυκνοτήτων καταστάσεων. Τέλος, γίνεται μια αντίστοιχη ανάλυση αποτελεσμάτων που αφορά τις ακολουθίες με δέκτη φορτίου γουανίνη, αποδέκτη φορτίου μια τριπλέτα γουανίνων και ως γέφυρα μια ακολουθία με εναλλάσσουσες τη βάση 1 και τη βάση 2 όπου 'βάση1'βάση2' = TA,CG,TC,AC,AG,TG,AT,GC,CT,CA,GA,GT.

Abstract

We call *monomer* a B-DNA base pair and we study polymeric B-DNA segments, in which the first monomer is a guanine, the last monomers are three guanines and between them exists a repetitive monomer or dimer. The experiment of Giese et al. [1] which concerns the sequence 5'-G(T)_nGGG-3', n=1,2,...,5,7,8,16 extended with the segment 5'-TATTATATTACGC-3' is the inspiration of the theoretical examination in a Tight-Binding wire Model of the behaviour of the following sequences:

- (i) G(T)_nGGG with and without the extension TATTATATTACGC. A comparison is being held between the main conclusion of the Giese et al.'s experiment and the relevant theoretical result presented in this B.Sc. Thesis.
- (ii) G(A)_nGGG in which the hole is transferred more efficiently compared to the previous sequence and the opposite claim is applicable to the electron.
- (iii) G(C)_nGGG. The replacement of bridges (T-A)_n and (A-T)_n with (C-G)_n increases the efficiency of the charge transfer in B-DNA.
- (iv) G(G)_nGGG. The probabilities of finding the carrier in a specific monomer (=base pair) of this polymer are palindromic. These sequences are the most efficient in the charge transfer.

where n=1,2,...,16.

Specifically, the interaction between the sequence and the charge (hole or electron) is examined through the eigenenergies of the HOMO and LUMO states, the pure mean transfer rate and the density of states and mean probabilities. Finally, we examine appropriately the sequences with a guanine base as the charge donor, a triplet of guanines as the charge acceptor and an alternating 'base1'-'base2' sub-sequence where 'base1''base2' = TA, CG, TC, AC, AG, TG, AT, GC, CT, CA, GA, GT as the bridge between the donor and the acceptor.

Περιεχόμενα

Περίληψη	i
Λεξικό Όρων	vi
Πίνακας Συμβόλων και Σταθερών	viii
Εισαγωγή	ix
1 Το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης: Εφαρμογή του στην περιγραφή της μεταβίβασης φορτίου στο DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων	1
1.1 Ηλεκτρονική δομή των βάσεων και των ζευγών βάσεων του DNA . . .	1
1.2 Προσδιορισμός των παραμέτρων Ισχυρής Δέσμευσης για τη μεταβίβαση φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων	6
1.3 Γενική λύση του συστήματος των εξισώσεων Ισχυρής Δέσμευσης για τυχαία ακολουθία ζευγών βάσεων B-DNA	8
1.3.1 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα	8
1.3.2 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα	11
1.4 Ορισμός των φυσικών ποσοτήτων που περιγράφουν τη μεταβίβαση φορτίου σε τυχαία πολυμερή τμήματα B-DNA	12
1.4.1 Ιδιοφάσματα	12
1.4.1.1 Αναλυτική εύρεση ιδιοτιμών της τριπλέτας GGG . . .	12
1.4.1.2 Αναλυτική εύρεση ιδιοτιμών των ακολουθιών GT και GA	13
1.4.1.3 Εύρεση ιδιοτιμών των τετραμερών TGGG και AGGG	14
1.4.2 Πυκνότητες Καταστάσεων	15
1.4.3 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μια θέση	15
1.4.4 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως	17

2	Μελέτη πειραματικών αποτελεσμάτων με εφαρμογή του Προ- τύπου Ισχυρής Δέσμευσης	18
2.1	Πείραμα (B. Giese et al, Nature 412 (2001) 318.) [1]	18
3	Αποτελέσματα και Συμπεράσματα για ακολουθίες με γέφυρες ιδίων βάσεων	26
3.1	Ιδιοφάσματα	26
3.2	Πυκνότητες Καταστάσεων	31
3.3	Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως	35
3.4	Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μια θέση	41
4	Αποτελέσματα και Συμπεράσματα για ακολουθίες με γέφυρες δύο διαφορετικών βάσεων	45
4.1	Ιδιοφάσματα	45
4.2	Πυκνότητες Καταστάσεων	48
4.3	Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως	50
4.4	Μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής σε μια θέση	53

ΛΕΞΙΚΟ ΟΡΩΝ

Παρακάτω παρατίθενται κάποιοι όροι της διεθνούς ορολογίας - μαζί με τις συντομογραφίες τους - που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στην παρούσα εργασία:

Όρος	Συντομογραφία	Περιγραφή
αριθμός σύνταξης (coordination number)		ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων με τους οποίους συνδέεται ένα άτομο
Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals)	LCAO	η κβαντική υπέρθεση ατομικών τροχιακών ως μέθοδος για τον υπολογισμό των μοριακών τροχιακών
Γραμμικός Συνδυασμός Μοριακών Τροχιακών (Linear Combination of Molecular Orbitals)	LCAO	η κβαντική υπέρθεση μοριακών τροχιακών ως μέθοδος για τον υπολογισμό μεγαλύτερων μοριακών τροχιακών
δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (deoxyribonucleic acid)	DNA	νουκλεϊκό οξύ που περιέχει τις γενετικές πληροφορίες που καθορίζουν τη βιολογική ανάπτυξη όλων των κυτταρικών μορφών ζωής και των περισσότερων ιών
επιτόπια ενέργεια (on-site energy)		το ενεργειακό επίπεδο μιας ηλεκτρονικής κατάστασης ενός απομονωμένου ατόμου, μορίου κ.λ.π.

Όρος	Συντομογραφία	Περιγραφή
μεταβίβαση (transfer)		μετάβαση φορτίου από τη μία θέση στην άλλη χωρίς εφαρμογή τάσης
μεταφορά (transfer)		μετάβαση φορτίου από τη μία θέση στην άλλη υπό τάση
μετανάστευση (migration)		κλασσική ή κβαντική μετάβαση από τη μία θέση στην άλλη
μονομερές (monomere)		ένα ζεύγος βάσεων DNA
Μοντέλο Ισχυρής Δέσμευσης (Tight Binding Model)	TB Model	κβαντομηχανικό πρότυπο για την περιγραφή των ιδιοτήτων ισχυρά δεσμευμένων ηλεκτρονίων στα στερεά
Ολοκλήρωμα μεταπηδήσεως (Hopping integral)	TB Model	η παράμετρος μετάβασης του φορέα από τη μια θέση στην άλλη
Τοποθεσία/Θέση (Site)		ένα ζεύγος βάσεων ή μια βάση ή μια θέση στη ραχοκοκκαλιά κ.ο.κ. όπου εντοπίζεται ο φορέας, ο οποίος μεταπηδά από τη θέση σε γειτονικές της θέσεις. Στην παρούσα εργασία, θέση = ζεύγος βάσεων.
Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital)	HOMO	το υψηλότερο ενεργειακά μοριακό τροχιακό ενός συστήματος στη θεμελιώδη του κατάσταση το οποίο καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο
Χαμηλότερο μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)	LUMO	το χαμηλότερο ενεργειακά μοριακό τροχιακό ενός συστήματος στη θεμελιώδη του κατάσταση το οποίο δεν καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο

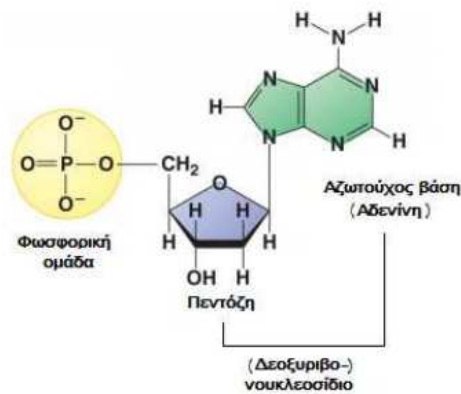
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΩΝ

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

\mathbb{N}	: το σύνολο των φυσικών αριθμών
\mathbb{R}	: το σύνολο των πραγματικών αριθμών
h	: η σταθερά του Planck
\hbar	: η ανηγμένη σταθερά του Planck
$h.c.$: το ερμιτιανό συζυγές (hermitian conjugate) ενός τελεστή
m	: η μάζα του ηλεκτρονίου
π	: η μαθηματική σταθερά που ορίζεται ως ο λόγος της περιφέρειας ενός κύκλου προς τη διάμετρό του
i	: η φανταστική μονάδα
p_z	: το τροχιακό των ηλεκτρονίων με τροχιακό κβαντικό αριθμό $l = 1$ ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός) και μαγνητικό κβαντικό αριθμό $m_l = 0$ ($m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$), το οποίο είναι κάθετο στο επίπεδο των μορίων
$pp\sigma$: ο δεσμός τύπου σ που σχηματίζουν δύο p τροχιακά
$pp\pi$: ο δεσμός τύπου π που σχηματίζουν δύο p τροχιακά
$\langle i, j \rangle$: συμβολισμός των ατόμων/μορίων i και j όταν αποτελούν πλησιέστερους γείτονες

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

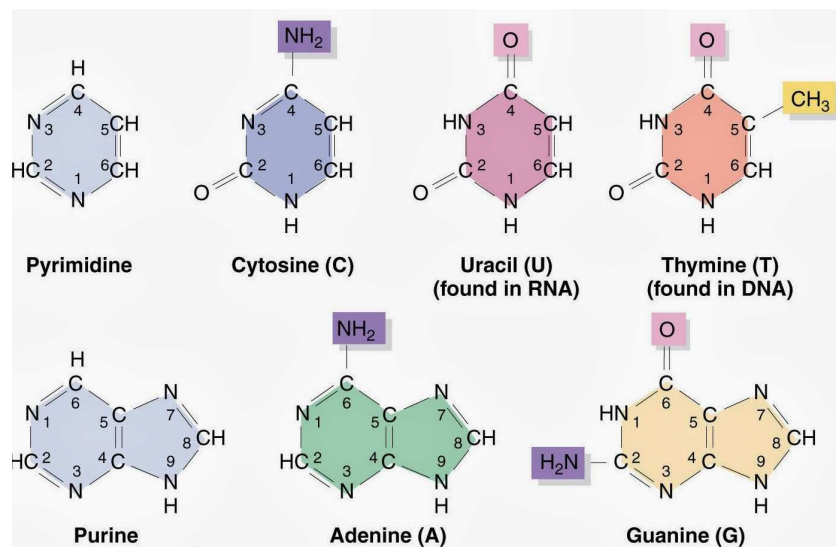
Η ταυτοποίηση του δεοξυριβονουκλεϊκού οξέος ή αλλιώς DNA μέσα στους πυρήνες των ανθρώπινων λευκών αιμοσφαιρίων από το φυσιολόγο χημικό Friedrich Miescher το 1869 ήταν η αρχή της ανακάλυψης στοιχείων για τη δομή και τη λειτουργία του DNA. Ο Ρώσος βιοχημικός Phoebus Levin το 1919 πρότεινε ότι τα νουκλεϊκά οξέα αποτελούνταν από μια σειρά νουκλεοτιδίων καθένα από τα οποία αποτελούνταν μόνο από μία από τις 4 αζωτούχες βάσεις, ένα σακχαρικό μόριο και μία φωσφορομάδα. Σήμερα, οι επιστήμονες αν και έχουν απορρίψει την τετρανουκλεοτιδική δομή του DNA αποδέχονται την εξής πολυνουκλεοτιδική δομή: το DNA αποτελείται από μια σειρά νουκλεοτιδίων καθένα από τα οποία έχει 3 συστατικά: την φωσφορομάδα (δεοξυριβόζη στην περίπτωση του DNA), ένα σάκχαρο και μία αζωτούχα βάση (Σχ.1).



Σχήμα 1: Η δομή ενός νουκλεοτιδίου. Διακρίνονται η αζωτούχος βάση και η πεντόζη (δεοξυριβόζη στην περίπτωση του DNA και ριβόζη σε αυτή του RNA), που μαζί αποτελούν ένα δεοξυριβονουκλεοσίδιο, και η φωσφορική ομάδα.

Επίσης, γνωρίζουμε ότι υπάρχουν δύο είδη αζωτούχων βάσεων: οι πουρίνες, ειδικότερα η αδενίνη(A) και η γουανίνη(G) καθεμία από τις οποίες με ένα συγχωνευμένο δακτύλιο και οι πυριμιδίνες, ειδικότερα κυτοσίνη(C), θυμίνη (T)(μόνο στο DNA) και

ουρακίλη (μόνο στο RNA), καθεμία με ένα μονό δακτύλιο (Σχ.2).



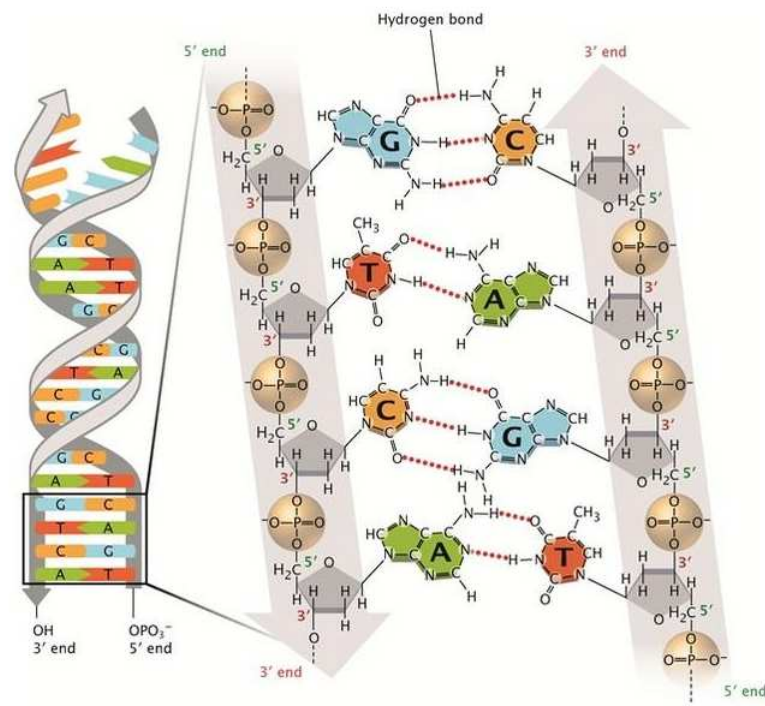
Σχήμα 2: Η δομή των αζωτούχων βάσεων του DNA και του RNA . Πηγή: [3]

Τρία χρόνια πριν την πρόταση των Watson και Crick για το γνωστό μοντέλο για τη δομή του DNA, ο Αυστριακός βιοχημικός Erwin Chargaff συμπέρανε ότι ο συνολικός αριθμός των πουρίνων είναι σχεδόν ίσος με αυτόν των πυριμιδίων χωρίς όμως να μπορεί να φανταστεί την εξήγηση αυτή της σχέσης. Σύμφωνα με τη δημοσίευσή τους στο περιοδικό Nature το 1953([4]), οι Watson και Crick πρότειναν τα εξής κύρια χαρακτηριστικά για τη δομή του DNA που παραμένουν ίδια μέχρι και σήμερα:

1. Το DNA έχει δύο ελικοειδείς αλυσίδες οι οποίες ελίσσονται γύρω από τον ίδιο άξονα. Θεωρώντας ότι οι αζωτούχες βάσεις βρίσκονται στο εσωτερικό της έλικας και τα φώσφορα από έξω, δύο ακόμη στοιχεία που αφορούν την κατευθυντικότητα του DNA είναι τα εξής: οι δύο αλυσίδες του είναι αντιπαράλληλες δηλαδή το άκρο 3' της μίας συζεύγεται με το άκρο 5' της συμπληρωματικής της (και αντίθετα) και τέλος τα νουκλεοτίδια συνδέονται μεταξύ τους μέσω των φωσφορομάδων που ενώνουν το άκρο 3' του ενός σακχάρου με το άκρο 5' του επόμενου.
2. Η έλικα του DNA που εξετάζεται στη δημοσίευση των Watson και Crick, αυτή του B-DNA, είναι δεξιόστροφη όπως άλλωστε και όλες οι έλικες εκτός από αυτή του Z-DNA που είναι αριστερόστροφη.
3. Οι αδενίνες συζεύγονται πάντα με τις θυμίνες μέσω διπλού δεσμού υδρογόνου ενώ οι κυτοσίνες πάντα με τις γουανίνες, το οποίο είναι συνεπές με τον κανόνα

του Chargaff. Σε κάθε βήμα της έλικας έχουμε 10 ζεύγη βάσεων, η γωνία στρέψης της έλικας είναι 36 μοίρες και το βήμα 34 Å. Άρα η αξονική απόσταση μεταξύ 2 ζευγών βάσεων 3,4 Å. Η απόσταση ενός φωσφορικού ατόμου από τον άξονα είναι 10Å.

4. Οι εξώτερες άκρες των αζωτούχων βάσεων είναι εκτεθειμένες και άρα διαθέσιμες για εν δυνάμει δεσμό υδρογόνου. Αυτοί οι δεσμοί παρέχουν εύκολη πρόσβαση του DNA για άλλα μόρια όπως πρωτεΐνες που παίζουν ζωτικό ρόλο στην αντιγραφή και έκφραση του DNA.



Σχήμα 3: Δύο δεσμοί υδρογόνου συνδέουν τη θυμίνη με την αδενίνη και τρεις δεσμούς υδρογόνου τη γουανίνη με την κυτοσίνη. Οι σακχαροφωσφορικές ραχοκοκαλίες που σημειώνονται με γκρι χρώμα διατρέχουν αντιπαράλληλα η μία την άλλη ώστε τα άκρα 3' και 5' των δύο στηλών να ευθυγραμμίζονται. Πηγή: [5]

Η μεταβίβαση φορτίου κατά μήκος της διπλής έλικας του B-DNA, που προσεγγίζεται από το Μοντέλο Ισχυρής Δέσμευσης (Tight-Binding Model, TB Model), ουσιαστικά περιγράφεται από μια απλή ισχυρή δέσμευση τροχιακών σε συγκεκριμένες θέσεις και την κατάλληλη παραμετροποιημένη μεταπήδηση σε γειτονικές θέσεις. Βέβαια, υπάρχουν διάφορες μορφές του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης (πρότυπο

σύρματος, πρότυπο κλίμακας, εκτεταμένο πρότυπο κλίμακας, πρότυπο ψαροκόκαλου κ.α.) ανάλογα με τη θέση στην οποία μπορεί να εντοπιστεί ο φορέας (ζεύγος βάσεων, μεμονωμένη βάση, πεντόζη κ.α.) στο DNA και τις μεταπηδήσεις που μπορεί να κάνει ώστε να βρεθεί σε μία άλλη τοποθεσία.

Οι απαραίτητες παράμετροι για την περιγραφή της μεταβίβασης φορτίου στο B-DNA εφαρμόζοντας το απλούστερο μονοδιάστατο μοντέλο ισχυρής δέσμευσης, το πρότυπο σύρματος, είναι: οι επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και οι παράμετροι μεταπήδησης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων. Αναλυτικότερα, ο φορέας εντοπίζεται σε κάποιο ζεύγος βάσεων και μπορεί να μεταπηδήσει από αυτό είτε στο επόμενο είτε στο προηγούμενό του. Υποθέτουμε ότι μια επιπλέον οπή μεταβιβάζεται μεταξύ των Υψηλότερων Κατειλημμένων Μοριακών Τροχιακών (Highest Occupied Molecular Orbitals, HOMO) των ζευγών βάσεων, ενώ ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο μεταξύ των Χαμηλότερων μη Κατειλημμένων Μοριακών Τροχιακών (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals, LUMO) των ζευγών βάσεων. Οι τιμές των απαιτούμενων για την περιγραφή παραμέτρων λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία [7] που είναι συμπεριφέρτερη για τις HOMO καταστάσεις και [6] για τις LUMO καταστάσεις και χρησιμοποιούνται για την επίλυση ενός συστήματος N συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων.

Στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται το Μοντέλο της Ισχυρής Δέσμευσης που θα εφαρμοστεί στις εξεταζόμενες ακολουθίες. Ορίζονται οι επιτόπιες ενέργειες και τα ολοκληρώματα μεταπήδησης τα οποία εισάγονται στο σύστημα εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης των ζευγών βάσεων του DNA. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος των N συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων βρίσκοντας τις ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις και γίνεται κατάλληλη εξειδίκευση που διευκολύνει την μετέπειτα ανάλυση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 2 και στο Κεφάλαιο 3. Τέλος, ορίζονται ορισμένες φυσικές ποσότητες όπως τα ιδιοφάσματα, οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης, οι μέσες πιθανότητες εύρεσης του φορέα και οι πυκνότητες καταστάσεων.

Στο κεφάλαιο 2, γίνεται μια σύντομη παρουσίαση του πειράματος Giese et al. [1] και παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις που αφορούν τη μεταβίβαση της οπής στο DNA για την ακολουθία $G(T)_nGGG$ με ουρά TATTATATTACGC, όπου $n=1,2,\dots,16$ και γίνεται μια ποιοτική σύγκριση των αποτελεσμάτων. Ορθότερα, μελετάμε τον καθαρό ρυθμό μεταβίβασης της οπής (k) από το πρώτο μονομερές (G) της ακολουθίας στην τριπλέτα GGG (5'-3') συναρτήσει της μεταξύ τους απόστασης (d). Παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα από τη γραφική παράσταση k από το πρώτο G στο δεύτερο μονομερές G της εν λόγω τριπλέτας γουανίνων συναρτήσει του σχετικού d είναι συναφή με αυτά του πειράματος.

Στο κεφάλαιο 3, εφαρμόζοντας όπως και προηγουμένως το Μοντέλο της Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων όπως και προηγουμένως παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα για διάφορες σχετικές ακολουθίες. Συγκεκριμένα, μελετάμε τη μεταπήδηση φορτίου - οπής και ηλεκτρονίου - από το πρώτο μονομερές G-C στην τριπλέτα

GGG με τη μεσολάβηση γέφυρας $(T-A)_n$ και γέφυρας $(A-T)_n$. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται κατάλληλα με αυτά των ακολουθιών $G(C)_nGGG$ και $G(G)_nGGG$.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 4, αντίστοιχη θεωρητική προσέγγιση εφαρμόζεται στις εξής ακολουθίες:

(i) $G(X)_iGGG$, όπου $X = TA, GC, TC, AG, GT, CA$

(ii) $G(Base)(Y)_iGGG$, όπου $Base = T, G, T, A, G, C$ και $Y = AT, CG, CT, GA, TG, AC$ αντίστοιχα οι οποίες γίνονται αποτελεσματικότερες στη μεταβίβαση φορτίου αν αλλάξουμε τη μονάδα επανάληψής τους από Y σε X κατά αντιστοιχία.

όπου $i = 1, 2, \dots, 10$.

Ορισμένες παρατηρήσεις και συμπεράσματα του κεφαλαίου 4 είναι τετριμμένες, άλλες αναμενόμενες και τέλος άλλες ενδιαφέρουσες για την κατανόηση των μηχανισμών μεταβίβασης φορτίου.

Κεφάλαιο 1

ΤΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΙΣΧΥΡΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΙΒΑΣΗΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΤΟ DNA ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟ ΖΕΥΓΩΝ ΒΑΣΕΩΝ

1.1 Ηλεκτρονική δομή των βάσεων και των ζευγών βάσεων του DNA

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται αρχικά η μέθοδος του Γραμμικού Συνδυασμού των Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO), η οποία θα χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της ηλεκτρονικής δομής των τεσσάρων αζωτούχων βάσεων του DNA (A, T, G, C) [8]. Οι βάσεις του DNA είναι επίπεδα οργανικά μόρια, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με sp^2 υβριδισμό, ενώ τα άτομά τους έχουν τα p_z ατομικά τροχιακά τους κάθετα στο μοριακό επίπεδο. Τα ηλεκτρόνια αυτών των ατομικών τροχιακών δημιουργούν τελικά την π μοριακή δομή. Η μέθοδος LCAO λοιπόν, παρέχει μια καλή προσέγγιση για τον προσδιορισμό της δομής των π μοριακών τροχιακών.

Η π μονοηλεκτρονική μοριακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να προσεγγιστεί από την Εξ.(1.1):

$$\psi^b(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N c_i p_{z,i}(\vec{r}), \quad (1.1)$$

όπου ο δείκτης i δηλώνει άθροιση πάνω σε όλα τα άτομα τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια σε μία δεδομένη βάση, $|c_i|^2$ είναι η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου που καταλαμβάνει το μοριακό τροχιακό $\psi^b(\vec{r})$ στο i -οστό άτομο, ενώ $p_{z,i}(\vec{r})$ είναι το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό. Η μοριακή κυματοσυνάρτηση ικανοποιεί τη χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

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

όπου E^b η ιδιοτιμή της ενέργειας της βάσης. Αντικαθιστώντας την (1.1) στην (4.1) προκύπτει:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N c_i \hat{H}^b p_{z,i}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N c_i E^b p_{z,i}(\vec{r}) \implies \\ \sum_{i=1}^N c_i p_{z,j}^*(\vec{r}) \hat{H}^b p_{z,i}(\vec{r}) &= E^b \sum_{i=1}^N c_i p_{z,j}^*(\vec{r}) p_{z,i}(\vec{r}) \implies \\ \sum_{i=1}^N c_i \int d^3\vec{r} p_{z,j}^*(\vec{r}) \hat{H}^b p_{z,i}(\vec{r}) &= E^b \sum_{i=1}^N c_i \int d^3\vec{r} p_{z,j}^*(\vec{r}) p_{z,i}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Υποθέτουμε ότι η επικάλυψη των p_z τροχιακών διαφορετικών ατόμων είναι αμελητέα, σε αντίθεση με την αλληλεπικάλυψη αυτών διαμέσου της Χαμιλτονιανής. Επομένως:

$$\sum_{i=1}^N c_i \int d^3\vec{r} p_{z,j}^*(\vec{r}) \hat{H}^b p_{z,i}(\vec{r}) = E^b \sum_{i=1}^N c_i \delta_{ji}. \quad (1.3)$$

Οπότε θέτοντας: $\int d^3\vec{r} p_{z,j}^*(\vec{r}) \hat{H}^b p_{z,i}(\vec{r}) = H_{ji}^b$, παίρνουμε:

$$\sum_{i=1}^N (H_{ji}^b - E^b \delta_{ji}) c_i = 0. \quad (1.4)$$

Η επίλυση του παραπάνω συστήματος N εξισώσεων ισοδυναμεί με τη διαγωνοποίηση του $N \times N$ πίνακα της Χαμιλτονιανής με στοιχεία μήτρας τα H_{ji} .

Σύμφωνα με τη μέθοδο που αναπτύσσεται στο άρθρο [6], τα διαγώνια στοιχεία μήτρας $H_{ii} = \epsilon_i$ προσδιορίζονται με εμπειρικές μεθόδους, με ϵ_i να είναι οι επιτόπιες ενέργειες των ατόμων της βάσης που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια. Προκύπτουν οι τιμές: $\epsilon_C = -6.7$ eV για τα άτομα άνθρακα, $\epsilon_{N_2} = -7.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν από ένα p_z ηλεκτρόνιο (με αριθμό σύνταξης 2), $\epsilon_{N_3} = -10.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν δύο p_z ηλεκτρόνια (με αριθμό σύνταξης 3) και $\epsilon_O = -11.8$ eV για τα άτομα οξυγόνου. Σε κάθε περίπτωση τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται εκτός δακτυλίων. Τα μη διαγώνια στοιχεία είναι μηδενικά στην περίπτωση που οι δείκτες i και j αναφέρονται σε άτομα που δεν συνδέονται άμεσα, ενώ για τα μη διαγώνια στοιχεία $H_{i,j}^b (i \neq j)$ που αναφέρονται σε γειτονικά άτομα λαμβάνεται η έκφραση που προτάθηκε από τον Harrison [9]:

$$H_{i,j}^b = V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2}, \quad (1.5)$$

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου και d η απόσταση μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων που συνδέονται με sp^2 υβριδισμό. Η διαγωνοποίηση της Χαμιλτονιανής οδηγεί στον προσδιορισμό των N μοριακών τροχιακών και των ιδιοενεργειών τους. Το κάθε μοριακό τροχιακό καταλαμβάνεται από δύο ηλεκτρόνια, ξεκινώντας από το χαμηλότερο ενεργειακά, έως ότου εξαντληθούν όλα τα p_z ηλεκτρόνια. Το ενεργειακά υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό $\psi_H^b(\vec{r})$ ονομάζεται π HOMO, ενώ το ενεργειακά χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό $\psi_L^b(\vec{r})$ ονομάζεται π LUMO.

Στη συνέχεια, θα εφαρμόσουμε την προσέγγιση Γραμμικού Συνδυασμού Μοριακών Τροχιακών (Linear Combination of Molecular Orbitals, LCMO) προκειμένου να προσδιορίσουμε τις HOMO και LUMO καταστάσεις των ζευγών βάσεων του B-DNA [6]. Η προσέγγιση αυτή είναι δυνατόν να γίνει, διότι το ζεύγος βάσεων δε θεωρείται ένα μόριο, αλλά δύο παρακαίμενα μόρια με ηλεκτρονική επικάλυψη, εξαιτίας των χαλαρών δεσμών υδρογόνου (δύο για το ζεύγος βάσεων $A - T$ και τρεις για το ζεύγος $G - C$) που αναπτύσσονται μεταξύ τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μήκος των δεσμών υδρογόνου είναι $\sim 3 \text{ \AA}$, δηλαδή μεγαλύτερο από το τυπικό μήκος ενός ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ δυο γειτονικών ατόμων μιας βάσης, το οποίο είναι περίπου $1.3 - 1.5 \text{ \AA}$. Ωστόσο, οι όροι HOMO και LUMO εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν 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 μια εισηγμένη οπή ή αντίστοιχα ηλεκτρόνιο στο ζεύγος βάσεων.

Έτσι λοιπόν, η HOMO/LUMO (H/L) κυματοσυναρτηση του ζεύγους βάσεων θα είναι:

$$\psi_{H/L}^{bp}(\vec{r}) = C_1 \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) + C_2 \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r}), \quad (1.6)$$

με $\psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r})$, $\psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r})$ τα αντίστοιχα HOMO/LUMO τροχιακά των βάσεων των κλώνων (1) και (2) που συγκροτούν το ζεύγος βάσεων. Η εξίσωση (1.6) ικανοποιεί την εξίσωση του Schrödinger:

$$\hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{bp}(\vec{r}) = E_{H/L}^{bp} \psi_{H/L}^{bp}(\vec{r}), \quad (1.7)$$

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

$$\hat{H}^{bp} [C_1 \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) + C_2 \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r})] = E_{H/L}^{bp} [C_1 \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) + C_2 \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r})]. \quad (1.8)$$

Πολλαπλασιάζοντας την (1.8) από αριστερά με $\psi_{H/L}^{b_1*}(\vec{r})$ παίρνουμε:

$$C_1 \psi_{H/L}^{b_1*}(\vec{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) + C_2 \psi_{H/L}^{b_1*}(\vec{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r}) =$$

$$E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_1 \psi_{H/L}^{b_1^*}(\vec{r}) \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) + E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_2 \psi_{H/L}^{b_1^*}(\vec{r}) \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r}) \implies$$

$$\mathcal{C}_1 \int d^3 \vec{r} \psi_{H/L}^{b_1^*}(\vec{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) + \mathcal{C}_2 \int d^3 \vec{r} \psi_{H/L}^{b_1^*}(\vec{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r}) =$$

$$E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_1 \int d^3 \vec{r} \psi_{H/L}^{b_1^*}(\vec{r}) \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) + E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_2 \int d^3 \vec{r} \psi_{H/L}^{b_1^*}(\vec{r}) \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r}). \quad (1.9)$$

Τα p_z τροχιακά διαφορετικών ατόμων είναι ορθογώνια λόγω ισχυρής δέσμησης, οπότε:

$$\int d^3 \vec{r} \psi_{H/L}^{b_1^*}(\vec{r}) \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{i=1}^{N_2} c_{j1}^{H/L^*} c_{i2}^{H/L} \int d^3 \vec{r} p_{z,j}^{b_1^*} p_{z,i}^{b_2} = 0. \quad (1.10)$$

Επίσης:

$$\int d^3 \vec{r} \psi_{H/L}^{b_1^*}(\vec{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) \simeq \int d^3 \vec{r} \psi_{H/L}^{b_1^*}(\vec{r}) \hat{H}^{b_1} \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) = E^{b_1}, \quad (1.11)$$

αφού ο όρος αναφέρεται σε φορείς που εντοπίζονται στην πρώτη βάση, και τέλος, ορίζουμε:

$$t_{H/L} = \int d^3 \vec{r} \psi_{H/L}^{b_1^*}(\vec{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r}). \quad (1.12)$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (1.10), (1.11) και (1.12) στην (1.9) καταλήγουμε στην Εξ.(1.13):

$$E_{H/L}^{b_1} \mathcal{C}_1 + t_{H/L} \mathcal{C}_2 = E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_1. \quad (1.13)$$

Πολλαπλασιάζοντας αντίστοιχα την Εξ.(1.8) από αριστερά με $\psi_{H/L}^{b_2^*}(\vec{r})$ και ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, παίρνουμε:

$$t_{H/L}^* \mathcal{C}_1 + E_{H/L}^{b_2} \mathcal{C}_2 = E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_2. \quad (1.14)$$

Όμως,

$$t_{H/L} = \int d^3 r \psi_{H/L}^{b_1^*}(\vec{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r}) \implies$$

$$t_{H/L} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} c_{j1}^{H/L^*} c_{i2}^{H/L} \int d^3 r p_{z,j}^{b_1^*}(\vec{r}) H^{bp} p_{z,i}^{b_2}(\vec{r}) \implies$$

$$t_{H/L} = \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{i=1}^{N_2} c_{j1}^{H/L*} c_{i2}^{H/L} V_{ij}, \quad (1.15)$$

με $t_{H/L}^* = t_{H/L}$.

Καταλήγουμε λοιπόν, στο σύστημα εξισώσεων (1.16):

$$\begin{aligned} E_{H/L}^{b_1} \mathcal{C}_1 + t_{H/L} \mathcal{C}_2 &= E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_1 \\ t_{H/L} \mathcal{C}_1 + E_{H/L}^{b_2} \mathcal{C}_2 &= E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_2. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Οπότε η επίλυση του συστήματος αυτού δίνει τις ιδιοενέργειες του ζεύγους βάσεων:

$$E_{H/L}^{bp} = \frac{E_{H/L}^{b_1} + E_{H/L}^{b_2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{H/L}^{b_1} - E_{H/L}^{b_2}}{2}\right)^2 + t_{H/L}^2}. \quad (1.17)$$

Άρα, το HOMO (LUMO) του ζεύγους βάσεων είναι η υψηλότερη (χαμηλότερη) ενεργειακά λύση του συστήματος (1.16).

Τα στοιχεία μήτρας V_{ij} μπορούν να εξαχθούν από την έκφραση Slater-Koster:

$$V_{ij} = V_{pp\sigma} \sin^2 \phi + V_{pp\pi} \cos^2 \phi, \quad (1.18)$$

όπου ϕ η γωνία που σχηματίζεται από τη γραμμή που ενώνει τα άτομα i και j και το επίπεδο που βρίσκεται κάθετα στα p_z τροχιακά (δηλαδή το επίπεδο των βάσεων). Για τα γειτονικά άτομα (όπου $\phi = 0$) που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, τα στοιχεία μήτρας $V_{ij} = V_{pp\pi}$ δίνονται από τον τύπο του Harrison (1.5), ο οποίος όμως ισχύει μόνο για διατομικές αποστάσεις της τάξης του ομοιοπολικού δεσμού. Για μεγαλύτερες διατομικές αποστάσεις, όπως για παράδειγμα οι αποστάσεις μεταξύ ατόμων που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, ο τύπος του Harrison αντικαθίσταται από την εκθετικά φθίνουσα έκφραση (1.19):

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

όπου d_0 το τυπικό μήκος του ομοιοπολικού δεσμού. Οι σταθερές A και β προσδιορίζονται από τις εξής απαιτήσεις για την απόσταση $d = d_0$:

$$\begin{aligned} V_{pp\pi}^{Harrison} \Big|_{d=d_0} = V_{pp\pi} \Big|_{d=d_0} &\implies A = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d_0^2}, \\ \frac{\partial V_{pp\pi}^{Harrison}}{\partial d} \Big|_{d=d_0} = \frac{\partial V_{pp\pi}}{\partial d} \Big|_{d=d_0} &\implies \beta = \frac{2}{d_0}, \end{aligned} \quad (1.20)$$

με $d_0 = 1.35\text{\AA}$.

Έχοντας πλέον προσδιορίσει τα στοιχεία μήτρας V_{ij} και τους συντελεστές $c_i^{H/L}$ των καταστάσεων HOMO/LUMO των βάσεων μπορούμε να υπολογίσουμε τα ολοκληρώματα μεταπήδησης $t_{H/L}$ από την Εξ. (1.15). Επομένως, μέσω της σχέσης (1.17) υπολογίζονται οι E_H^{bp} και E_L^{bp} , και από τους συντελεστές C_1, C_2 που προκύπτουν από το σύστημα (1.16), προσδιορίζονται οι HOMO (LUMO) κυματοσυναρτήσεις μέσω της (1.6).

1.2 Προσδιορισμός των παραμέτρων Ισχυρής Δέσμησης για τη μεταβίβαση φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Σε αυτή την ενότητα θα εξετάσουμε τις προαναφερθείσες παραμέτρους Ισχυρής Δέσμησης σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Η μέθοδος που περιγράφεται εδώ, βρίσκεται στο άρθρο [6]. Οφείλουμε να τονίσουμε ότι οι παράμετροι αυτές είναι έγκυρες για φορείς που είναι σχεδόν εντοπισμένοι σε μία θέση και μάλιστα για την περίπτωση της μεταβίβασης μιας μόνο οπής ή ενός μόνο ηλεκτρονίου. Αν θεωρήσουμε ότι η επιπλέον οπή μεταβιβάζεται κατά μήκος του DNA μέσω των HOMO καταστάσεων ενώ ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο μεταβιβάζεται μέσω των LUMO καταστάσεων, μπορούμε, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Ισχυρής Δέσμησης, να περιγράψουμε τη μεταβίβαση φορτίου στα διαδοχικά ζεύγη βάσεων ..., $\mu - 1, \mu, \mu + 1, \dots$ της διπλής έλικας του DNA (N το πλήθος).

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

$$\psi_{H/L}^{DNA}(\vec{r}, t) = \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \psi_{H/L}^{bp\mu}(\vec{r}), \quad (1.21)$$

όπου $\psi_{H/L}^{DNA}(\vec{r})$ είναι η HOMO/LUMO κυματοσυνάρτηση του μ -οστού ζεύγους βάσεων και $|A_{\mu}(t)|^2$ είναι η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα στο μ -οστο ζεύγος βάσεων. Η $\psi_{H/L}^{bp\mu}(\vec{r})$ ικανοποιεί τη χρονοεξαρτώμενη εξίσωση του Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{H/L}^{DNA}}{\partial t} = \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA}, \quad (1.22)$$

οπότε αντικαθιστώντας την (1.21) στην (1.22) παίρνουμε:

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

$$\begin{aligned}
& i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \int d^3\vec{r} \psi_{H/L}^{bp_{\mu}^*}(\vec{r}) \psi_{H/L}^{bp_{\mu}}(\vec{r}) = \\
& \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \int d^3\vec{r} \psi_{H/L}^{bp_{\mu}^*} \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp_{\mu}}(\vec{r}) \implies \\
& i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \delta_{\mu'\mu} = A_{\mu'}(t) \int d^3\vec{r} \psi_{H/L}^{bp_{\mu'}^*}(\vec{r}) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp_{\mu'}}(\vec{r}) + \\
& \sum_{\mu \neq \mu'} A_{\mu}(t) \int d^3\vec{r} \psi_{H/L}^{bp_{\mu}^*} \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp_{\mu}}(\vec{r}). \tag{1.23}
\end{aligned}$$

Στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης μπορούμε να υποθέσουμε ότι:

$$\int d^3\vec{r} \psi_{H/L}^{bp_{\mu'}^*}(\vec{r}) \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp_{\mu'}}(\vec{r}) \approx \int d^3\vec{r} \psi_{H/L}^{bp_{\mu'}^*}(\vec{r}) \hat{H}^{bp_{\mu'}} \psi_{H/L}^{bp_{\mu'}}(\vec{r}) = E_{H/L}^{bp_{\mu'}}, \tag{1.24}$$

με $E_{H/L}^{bp_{\mu'}}$ να είναι η επιτόπια ενέργεια του ζεύγους βάσεων μ' . Επίσης:

$$t_{H/L}^{bp_{\mu'},\mu} = \int d^3\vec{r} \psi_{H/L}^{bp_{\mu'}^*} \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp_{\mu}}(\vec{r}). \tag{1.25}$$

Αντικαθιστώντας τις (1.24) και (1.25) στην (1.23), καταλήγουμε:

$$i\hbar \frac{dA_{\mu}}{dt} = E_{H/L}^{bp_{\mu}} A_{\mu} + t_{H/L}^{bp_{\mu},\mu-1} A_{\mu-1} + t_{H/L}^{bp_{\mu},\mu+1} A_{\mu+1}. \tag{1.26}$$

Αν τώρα υποθέσουμε ότι η κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων (1.6) μπορεί επίσης να γραφτεί στη μορφή $\psi_{H/L}^{bp}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N c_i^{H/L} p_{z,i}(\vec{r})$, τότε:

$$\begin{aligned}
t_{H/L}^{bp_{\mu'},\mu} &= \int d^3\vec{r} \psi_{H/L}^{bp_{\mu'}^*} \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp_{\mu}}(\vec{r}) \implies \\
t_{H/L}^{bp_{\mu'},\mu} &= \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \sum_{j=1}^{N_{\mu'}} c_{j,\mu'}^{H/L*} c_{i,\mu}^{H/L} V_{ij}, \tag{1.27}
\end{aligned}$$

όπου μ, μ' τα ζεύγη βάσεων και $V_{ij} = \int d^3r p_z^{j,\mu'}(\vec{r}) \hat{H}^{DNA} p_z^{i,\mu}(\vec{r})$, ενώ οι δείκτες i και j εκτείνονται στο συνολικό αριθμό ατόμων N_{μ} και $N_{\mu'}$ που συνιστούν το κάθε ζεύγος βάσεων. Τα στοιχεία μήτρας V_{ij} δίνονται πάλι από τη έκφραση Slater-Koster (1.18)

με τη διαφορά ότι τώρα $\phi \neq 0$. Οπότε τα V_{pp} θα προκύψουν πάλι από την Εξ. (1.8). Για τα $V_{pp\sigma}$ εφαρμόζεται πάλι η ίδια εξίσωση με τη διαφορά ότι $A = 2.22 \hbar^2 / md_0^2$.

Με χρήση των συντελεστών $C_i^{H/L}$ από τις κυματοσυναρτήσεις των ζευγών βάσεων, και των στοιχείων μήτρας V_{ij} , ακολουθώντας τη διαδικασία που παρουσιάστηκε παραπάνω μπορούμε να υπολογίσουμε τα ολοκληρώματα μεταπήδησης $t_{H/L}^{bp\mu',\mu}$. Συνεπώς, γνωρίζοντας τα $E_{H/L}^{bp\mu}$ και $t_{H/L}^{bp\mu',\mu}$, μπορούμε να επιλύσουμε το σύστημα (1.26), και μέσω των συντελεστών $A_\mu(t)$ να προσδιορίσουμε τη χρονική εξέλιξη της μεταβίβασης φορτίου στο DNA.

Οι παράμετροι Ισχυρής Δέσμωσης (δηλαδή οι HOMO και LUMO επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και οι παράμετροι μεταβίβασης/μεταπήδησης μεταξύ δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων) έχουν υπολογιστεί από πολλούς συγγραφείς. Οι επιτόπιες ενέργειες $E_{H/L}^{bp}$ των ζευγών βάσεων A-T και G-C, έχουν υπολογιστεί στο άρθρο [6] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1. Για τις παραμέτρους μεταβίβασης

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

Πίνακας 1.1: Οι επιτόπιες ενέργειες των δύο δυνατών ζευγών βάσεων. Όλες οι τιμές είναι σε eV.

ως/μεταπήδησης μεταξύ δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων, έχουν ληφθεί τιμές από δύο πηγές [6], [7] και συνεπώς έχουμε δύο παραμετροποιήσεις, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 1.2. Κάθε φορά, θα αναφέρεται ποια από τις δύο χρησιμοποιείται.

1.3 Γενική λύση του συστήματος των εξισώσεων Ισχυρής Δέσμωσης για τυχαία ακολουθία ζευγών βάσεων B-DNA

1.3.1 Χρονοεξαρτώμενο πρόβλημα

Το γραμμικό σύστημα διαφορικών εξισώσεων (1.26) μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$\dot{\vec{x}}(t) = \tilde{\mathcal{A}}\vec{x}(t), \quad (1.28)$$

όπου $\tilde{\mathcal{A}}$ ένας $N \times N$ πίνακας, ανεξάρτητος του t .

Για να λύσουμε το παραπάνω σύστημα, αναζητούμε λύσεις της μορφής:

$$\vec{x}(t) = \vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} \implies \dot{\vec{x}}(t) = \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} \implies \tilde{\mathcal{A}}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} = \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} \implies$$

Ακολουθία ζευγών βάσεων B-DNA	Παραμετροποίηση 1 [6]		Παραμετροποίηση 2 [7]	
	t_H^{bp}	t_L^{bp}	t_H^{bp}	t_L^{bp}
AA, TT	-8	-29	-20	-29
AT	20	0.5	35	0.5
AG, CT	-5	3	-30	3
AC, GT	2	32	10	32
TA	47	2	50	2
TG, CA	-4	17	-10	17
TC, GA	-79	-1	-110	-1
GG, CC	-62	20	-100	20
GC	1	-10	10	-10
CG	-44	-8	-50	-8

Πίνακας 1.2: Οι παράμετροι μεταβίβασης μεταξύ δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων B-DNA. Όλες οι τιμές είναι σε meV.

$$\tilde{\mathcal{A}}\vec{v} = \tilde{\lambda}\vec{v} \quad (1.29)$$

Διακρίνονται τρεις κατηγορίες λύσεων:

1. Αν ο πίνακας $\tilde{\mathcal{A}}$ έχει N πραγματικές, διακριτές ιδιοτιμές με αντίστοιχα γραμμικά ανεξάρτητα ιδιοανύσματα \vec{v}_k , $k = 1, 2, \dots, N$, το πρόβλημα ανάγεται στην επίλυση N εξισώσεων της μορφής $(\tilde{\mathcal{A}} - \tilde{\lambda}_k I)\vec{v}_k = 0$, με γενική λύση:

$$\vec{x}(t) = \sum_{k=1}^N c_k \vec{v}_k e^{\tilde{\lambda}_k t}, \quad (1.30)$$

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

2. Αν ο πίνακας $\tilde{\mathcal{A}}$ έχει M πραγματικές, διακριτές ιδιοτιμές με $M < N$, τότε κάποιες εξ αυτών θα έχουν πολλαπλότητα μεγαλύτερη του 1. Έστω η ιδιοτιμή $\tilde{\lambda}_r$ με πολλαπλότητα r και p ο αριθμός των γραμμικώς ανεξάρτητων ιδιοανυσμάτων που σχετίζονται με την ιδιοτιμή αυτή. Αν το έλλειμμα της ιδιοτιμής $d = r - p$ είναι 0 το πρόβλημα ανάγεται στην περίπτωση (1.). Αν $d = r - 1$ και το ιδιοάνυσμα που αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή $\tilde{\lambda}_r$ είναι το \vec{v}_1 , το πρόβλημα ανάγεται στην επίλυση $r - 1$ εξισώσεων της μορφής $(\tilde{\mathcal{A}} - \tilde{\lambda}_r I)v_{k+1} = \vec{v}_k$, $k = 1, 2, \dots, r - 1$, με γενική λύση:

$$\vec{x}(t) = [c_1 \vec{v}_1 + c_2 (t\vec{v}_1 + \vec{v}_2) + c_3 (\frac{t^2}{2!} \vec{v}_1 t \vec{v}_2 + \vec{v}_3) + \dots] e^{\tilde{\lambda}_r t}. \quad (1.31)$$

3. Αν υπάρχουν και μιγαδικές ιδιοτιμές, τότε το πρόβλημα ανάγεται στις παραπάνω περιπτώσεις, με τη διαφορά ότι ορισμένα από τα $\tilde{\lambda}_k$ θα είναι μιγαδικά.

Στη συνέχεια, ορίζουμε τον ανυσματικό πίνακα:

$$\vec{x}(t) = \begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix}, \quad (1.32)$$

οπότε το σύστημα (1.26) παίρνει τη μορφή της (1.28), με $\tilde{\mathcal{A}} = -\frac{i}{\hbar} H$. Ο πίνακας H είναι ένας συμμετρικός πραγματικός πίνακας της μορφής:

Όπως δείξαμε και παραπάνω η (1.28) θα γίνει:

$$\tilde{\mathcal{A}}\vec{v} = \tilde{\lambda}\vec{v} \implies H\vec{v} = \lambda\vec{v}, \quad (1.34)$$

με $\tilde{\lambda} = -\frac{i}{\hbar}\lambda$. Βρίσκοντας λοιπόν, τις ιδιοτιμές του πίνακα (1.33) προσδιορίζουμε τη γενική λύση του συστήματος

$$\vec{x}(t) = \sum_{k=1}^N c_k \vec{v}_k e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda_k t}. \quad (1.35)$$

Οι αρχικές συνθήκες που θα χρησιμοποιηθούν σε όλη την παρακάτω ανάλυση είναι για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο πρώτο ζεύγος βάσεων, οπότε:

$$\vec{x}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (1.36)$$

Αν ορίσουμε τον πίνακα των ιδιοανυσμάτων

$$V = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1k} & \dots & v_{1N} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2k} & \dots & v_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ v_{j1} & v_{j2} & \dots & v_{jk} & \dots & v_{jN} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ v_{N1} & v_{N2} & \dots & v_{Nk} & \dots & v_{NN} \end{bmatrix}, \quad (1.37)$$

όπου v_{jk} το j -οστό στοιχείο του k -οστού ιδιοανύσματος, τότε ο πίνακας

$$c = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_k \\ \vdots \\ c_N \end{bmatrix}, \quad (1.38)$$

θα προσδιορίζεται από την εξίσωση $c = V^{-1}\vec{x}(0)$. Κάνοντας χρήση της ιδιότητας $V^{-1} = V^T$ των πινάκων και με βάση την αρχική συνθήκη (1.36) καταλήγουμε ότι οι

συντελεστές θα δίνονται από τον πίνακα:

$$c = \begin{bmatrix} v_{11} \\ v_{12} \\ \vdots \\ v_{1k} \\ \vdots \\ v_{1N} \end{bmatrix}. \quad (1.39)$$

Με την παραπάνω διαδικασία μπορούμε να προσδιορίσουμε χρήσιμα μεγέθη που περιγράφουν τη μεταβίβαση φορτίου, όπως η χρονική εξέλιξη της πιθανότητας εύρεσης του επιπλέον φορέα σε μια θέση, τη μέση (χρονικά) τιμή της πιθανότητας αυτής, τις περιόδους και τις συχνότητες μεταβιβάσεως φορτίου, τα φάσματα Fourier των συχνοτήτων, το σταθμισμένο μέσο των συχνοτήτων μεταβιβάσεως και τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβιβάσεως του επιπλέον φορέα από μια θέση σε μια άλλη.

1.3.2 Χρονοανεξάρτητο πρόβλημα

Η χρονοανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση ενός φορέα του DNA μπορεί να γραφεί σαν γραμμικός συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσης με χρονοανεξάρτητους συντελεστές, δηλαδή:

$$\psi_{H/L}^{DNA}(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^N \Gamma_{\mu} \psi_{H/L}^{bp_{\mu}}(\vec{r}).$$

Η χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger είναι:

$$\hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA}(\vec{r}) = \lambda \psi_{H/L}^{DNA}(\vec{r}). \quad (1.40)$$

Η λύση του παραπάνω προβλήματος ανάγεται, όπως και για το χρονοανεξάρτητο πρόβλημα, στη λύση του $H\Gamma = E\Gamma$, δηλαδή $A\vec{v} = \lambda\vec{v}$ (1.34) με

$$\vec{v} = \Gamma = \begin{bmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \vdots \\ \Gamma_{\mu} \\ \vdots \\ \Gamma_N \end{bmatrix}. \quad (1.41)$$

Με αυτή τη διαδικασία μπορούμε να υπολογίσουμε τις ενεργειακές ιδιοτιμές $E = \lambda$ (και συνεπώς τα ιδιοφάσματα) HOMO/LUMO ενός πολυμερούς τμήματος DNA καθώς και την πυκνότητα καταστάσεων του (Density of States, DOS).

1.4 Ορισμός των φυσικών ποσοτήτων που περιγράφουν τη μεταβίβαση φορτίου σε τυχαία πολυμερή τμήματα B-DNA

Τα παρακάτω υπάρχουν στα άρθρα [11] και [12].

1.4.1 Ιδιοφάσματα

Στην προηγούμενη ενότητα, είδαμε ότι η εύρεση των ενεργειακών ιδιοτιμών HOMO / LUMO ενός πολυμερούς DNA δίνεται από την εξίσωση $H\Gamma = E\Gamma$, όπου οι πίνακες H και Γ δίνονται από τις Εξ. (1.33) και (1.41), αντίστοιχα. Η παραπάνω εξίσωση επιλύεται αριθμητικά ή αναλυτικά αν είναι εφικτό. Στο Κεφάλαιο 2, προσδιορίζονται οι ενεργειακές ιδιοτιμές αperiοδικών ακολουθιών ζευγών βάσεων και παρουσιάζονται τα φάσματα ιδιοτιμών ή ιδιοφάσματά τους μέχρι κάποιον αριθμό μονομερών.

1.4.1.1 Αναλυτική εύρεση ιδιοτιμών της τριπλέτας GGG

Η περίπτωση του τριμερούς $GGG \equiv CCC$ είναι από τις απλούστερες καθώς αποτελείται από ταυτόσημα μονομερή με τις πουρίνες να βρίσκονται πάνω από πουρίνες και τις πυριμιδίνες πάνω από τις πυριμιδίνες.

$$\begin{array}{cc} 5' & 3' \\ G & - C \\ G & - C \\ G & - C \\ 3' & 5' \end{array}$$

Ο πίνακας A της σχέσης 1.33 παίρνει τη μορφή:

$$A = \begin{bmatrix} E_{G-C} & t_{GG} & 0 \\ t_{GG} & E_{G-C} & t_{GG} \\ 0 & t_{GG} & E_{G-C} \end{bmatrix}. \quad (1.42)$$

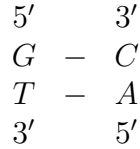
Οι ιδιοτιμές του σύμφωνα και με την παραμετροποίηση [7] είναι:

$$\lambda_2 = E_{G-C} = -8eV \quad (1.43)$$

$$\begin{aligned} \lambda_{1,3} &= E_{G-C} \pm t_{GG}\sqrt{2} = -8 \pm (-0.1)\sqrt{2} \implies \\ \lambda_1 &\approx -8.1414 eV, \quad \lambda_3 \approx -7.8586 eV \end{aligned} \quad (1.44)$$

1.4.1.2 Αναλυτική εύρεση ιδιοτιμών των ακολουθιών GT και GA

Τα διμερή $GT \equiv AC$ και $GA \equiv TC$ είναι προφανές ότι αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή. Ας βρούμε αρχικά τις ιδιοτιμές του $GT \equiv AC$.



Ο πίνακας A της σχέσης 1.33 παίρνει τη μορφή:

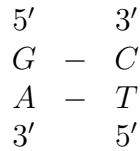
$$A = \begin{bmatrix} E_{G-C} & t_{GT} \\ t_{GT} & E_{T-A} \end{bmatrix}. \quad (1.45)$$

Οι ιδιοτιμές του σύμφωνα και με την παραμετροποίηση [7] είναι:

$$\lambda_{1,2} = \frac{E_{G-C} + E_{T-A}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{E_{G-C} - E_{T-A}}{2}\right)^2 + (t_{GT})^2} \Rightarrow$$

$$\lambda_1 \approx -8.3003 \text{ eV}, \quad \lambda_2 \approx -7.9997 \text{ eV} \quad (1.46)$$

Παρακάτω υπολογίζουμε τις ιδιοτιμές του $GA \equiv TC$.



Ο πίνακας A της σχέσης 1.33 παίρνει τη μορφή:

$$A = \begin{bmatrix} E_{G-C} & t_{GA} \\ t_{GA} & E_{A-T} \end{bmatrix}. \quad (1.47)$$

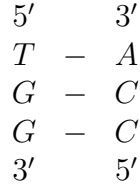
Οι ιδιοτιμές του σύμφωνα και με την παραμετροποίηση [7] είναι:

$$\lambda_{1,2} = \frac{E_{G-C} + E_{A-T}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{E_{G-C} - E_{A-T}}{2}\right)^2 + (t_{GA})^2} \Rightarrow$$

$$\lambda_1 \approx -8.3360 \text{ eV}, \quad \lambda_2 \approx -7.96399 \text{ eV} \quad (1.48)$$

1.4.1.3 Εύρεση ιδιοτιμών των τετραμερών TGGG και AGGG

Η περίπτωση των ακολουθιών TGG≡CCA AGG≡CCT πρόκειται για τετραμερή των οποίων τα μονομερή είναι ταυτόσημα εκτός από το πρώτο. Ας βρούμε αρχικά τις ιδιοτιμές του TGG≡CCA.



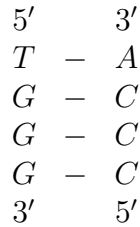
Ο πίνακας A της σχέσης 1.33 παίρνει τη μορφή:

$$A = \begin{bmatrix} E_{T-A} & t_{TG} & 0 & 0 \\ t_{TG} & E_{G-C} & t_{GG} & 0 \\ 0 & t_{GG} & E_{G-C} & t_{GG} \\ 0 & 0 & t_{GG} & E_{G-C} \end{bmatrix}. \quad (1.49)$$

Οι ιδιοτιμές του σύμφωνα και με την παραμετροποίηση [7] είναι:

$$\lambda_1 \approx -8.3004 \text{ eV}, \quad \lambda_2 \approx -8.0998 \text{ eV}, \quad \lambda_3 \approx -7.8999 \text{ eV}, \quad \lambda_4 \approx -7.8989 \text{ eV} \quad (1.50)$$

Ομοίως, υπολογίζουμε τις ιδιοτιμές του AGG≡CCT.



Ο πίνακας A της σχέσης 1.33 παίρνει τη μορφή:

$$A = \begin{bmatrix} E_{A-T} & t_{TG} & 0 & 0 \\ t_{TG} & E_{G-C} & t_{GG} & 0 \\ 0 & t_{GG} & E_{G-C} & t_{GG} \\ 0 & 0 & t_{GG} & E_{G-C} \end{bmatrix}. \quad (1.51)$$

Οι ιδιοτιμές του σύμφωνα και με την παραμετροποίηση [7] είναι:

$$\lambda_1 \approx -8.3004 \text{ eV}, \quad \lambda_2 \approx -8.1413 \text{ eV}, \quad \lambda_3 \approx -7.9998 \text{ eV}, \quad \lambda_4 \approx -7.8585 \text{ eV} \quad (1.52)$$

Οι ιδιοενέργειες δεν μπορούν να μας δώσουν άμεσα σαφή εικόνα για την αποτελεσματικότητα μεταβίβασης φορτίου των διαφόρων ακολουθιών. Για να συγκρίνουμε

Ακολουθία ζευγών βάσεων B-DNA	λ_1	λ_{N-1}
GT	-8.3003	-7.9997
GA	-8.3360	-7.96399
TGGG	-8.3004	-7.9998
AGGG	-8.3003	-7.9985

Πίνακας 1.3: Η χαμηλότερη και η δεύτερη υψηλότερη ιδιοενέργεια του συστήματος των δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων GT, GA και των τεσσάρων διαδοχικών ζευγών βάσεων TGGG, AGGG του B-DNA για την οπή. Όλες οι τιμές είναι σε eV.

ακολουθίες ως προς την αποτελεσματικότητα μεταβίβασης φορτίου χρησιμοποιούμε τα φυσικά μεγέθη της των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα στο μονομερές που μας ενδιαφέρει και κυρίως ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης ενώ τα διαγράμματα ιδιοενεργειών και πυκνοτήτων καταστάσεων μπορούν να μας τροφοδοτήσουν με ενδείξεις σχετικά με την αποτελεσματικότητα μεταβίβασης φορτίου και με άλλες χρήσιμες πληροφορίες.

1.4.2 Πυκνότητες Καταστάσεων

Ο προσδιορισμός του ενεργειακού φάσματος ενός τμήματος DNA για οποιοδήποτε N επιτρέπει τον προσδιορισμό της πυκνότητας καταστάσεων του. Μεγαλώνοντας το πολυμερές ($N \gg 1$), οι ενεργειακές του στάθμες εκφυλίζονται συνήθως σταδιακά σε ενεργειακές ζώνες. Η πυκνότητα καταστάσεων (DOS Δ ενσιτψ Οφ Σ τατες) ορίζεται ως ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων ενός φυσικού συστήματος στην ενεργειακή περιοχή ($E, E + dE$). Έχοντας βρει τα ιδιοφάσματα των υπό μελέτη πολυμερών μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα καταστάσεων, η οποία εν γένει δίνεται από την σχέση :

$$g(E) = \sum_k^N \delta(E - E_k) \quad (1.53)$$

όπου $k = 1, 2, \dots, N$.

Στο Κεφάλαιο 3 και 4 προσδιορίζονται αριθμητικά οι πυκνότητες καταστάσεων HOMO / LUMO των εξεταζόμενων πολυμερών τμημάτων B-DNA.

1.4.3 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μια θέση

Όπως προκύπτει από τη μέχρι τώρα ανάλυση, η πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μια θέση ενός πολυμερούς είναι $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, \dots, N$. Παρακάτω χρησιμοποιείται ο γενικευμένος συμβολισμός $C_i(t)$ αντί του $A_\mu(t)$, με $i = 1, 2, \dots, N$. Οπότε:

$$\vec{x}(t) = \begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_N(t) \end{bmatrix},$$

και η (1.35) γίνεται:

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_i(t) \\ \vdots \\ C_N(t) \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^N c_k e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_k t} \begin{bmatrix} v_{1k} \\ v_{2k} \\ \vdots \\ v_{ik} \\ \vdots \\ v_{Nk} \end{bmatrix}. \quad (1.54)$$

Η πιθανότητα εύρεσης του επιπλέον φορέα στην i -οστή θέση του πολυμερούς θα είναι:

$$|C_i(t)|^2 = \left| \sum_{k=1}^N c_k v_{ik} e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_k t} \right|^2 \implies$$

$$|C_i(t)|^2 = \sum_{k=1}^N \sum_{k'=1}^N c_k c_{k'} v_{ik} v_{ik'} e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_k t} e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_{k'} t} \implies$$

$$|C_i(t)|^2 = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{ik}^2 + 2 \sum_{k>k'=1}^N \sum_{k'=1}^N c_k c_{k'} v_{ik} v_{ik'} \cos\left(\frac{\lambda_k - \lambda_{k'}}{\hbar} t\right). \quad (1.55)$$

Η μέση τιμή της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στη θέση i σε χρονικό διάστημα \mathcal{T} είναι:

$$\langle |C_i(t)|^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} |C_i(t)|^2 dt. \quad (1.56)$$

Αντικαθιστώντας την (1.55) στην (1.56), προκύπτει:

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

$$\implies \langle |C_i(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{ik}^2 + 2 \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k>k'}}^N c_k c_{k'} v_{ik} v_{ik'} \frac{\sin\left(\frac{\lambda_k - \lambda_{k'}}{\hbar} \mathcal{T}\right)}{\frac{\lambda_k - \lambda_{k'}}{\hbar} \mathcal{T}}.$$

Στο όριο που $\mathcal{T} \rightarrow \infty$, ο δεύτερος όρος του δεξιού μέλους θα μηδενίζεται. Συνεπώς, η μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης ενός επιπλέον φορέα στη θέση i θα είναι:

$$\langle |C_i(t)|^2 \rangle = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{ik}^2 \quad (1.57)$$

1.4.4 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως

Ένα ακόμη μέγεθος το οποίο έχει ιδιαίτερη σημασία για τη μεταβίβαση φορτίου κατά μήκος του DNA είναι ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβιβάσεως, $k_{i',i}$, που δίνει μία καλή προσέγγιση του ρυθμού με τον οποίο ο φορέας (οπή ή ηλεκτρόνιο) μεταβιβάζεται στο ζεύγος βάσεων i , εάν αρχικά είχε τοποθετηθεί στο ζεύγος βάσεων i' . Ορίζεται ως

$$k_{i',i} = \frac{\langle |C_i(t)|^2 \rangle}{t_{i',i}}, \quad (1.58)$$

όπου $t_{i',i}$ ο χρόνος που απαιτείται για να γίνει η πιθανότητα εύρεσης του φορέα $|C_i(t)|^2$ ίση με τη μέση της (χρονικά) τιμή, $\langle |C_i(t)|^2 \rangle$, για πρώτη φορά, δεδομένου ότι αρχικά ο φορέας τοποθετήθηκε στη θέση i' [7], [11], [12]. Δηλαδή,

$$|C_i(t)|^2 = \langle |C_i(t)|^2 \rangle \quad (1.59)$$

$$\begin{aligned} &\xrightarrow{1.55, 1.57} \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{ik}^2 + 2 \sum_{k>k'=1}^N \sum_{k'=1}^N c_k c_{k'} v_{ik} v_{ik'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{ik}^2 \\ &\implies \sum_{k>k'=1}^N \sum_{k'=1}^N c_k c_{k'} v_{ik} v_{ik'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = 0. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Ο χρόνος $t = t_{i',i}$ αντιστοιχεί στον πρώτο μηδενισμό της (1.60) και στην περίπτωση μας προσδιορίζεται γραφικά από την αναπαράσταση της πιθανότητας $|C_i(t)|^2$ συναρτήσει του χρόνου.

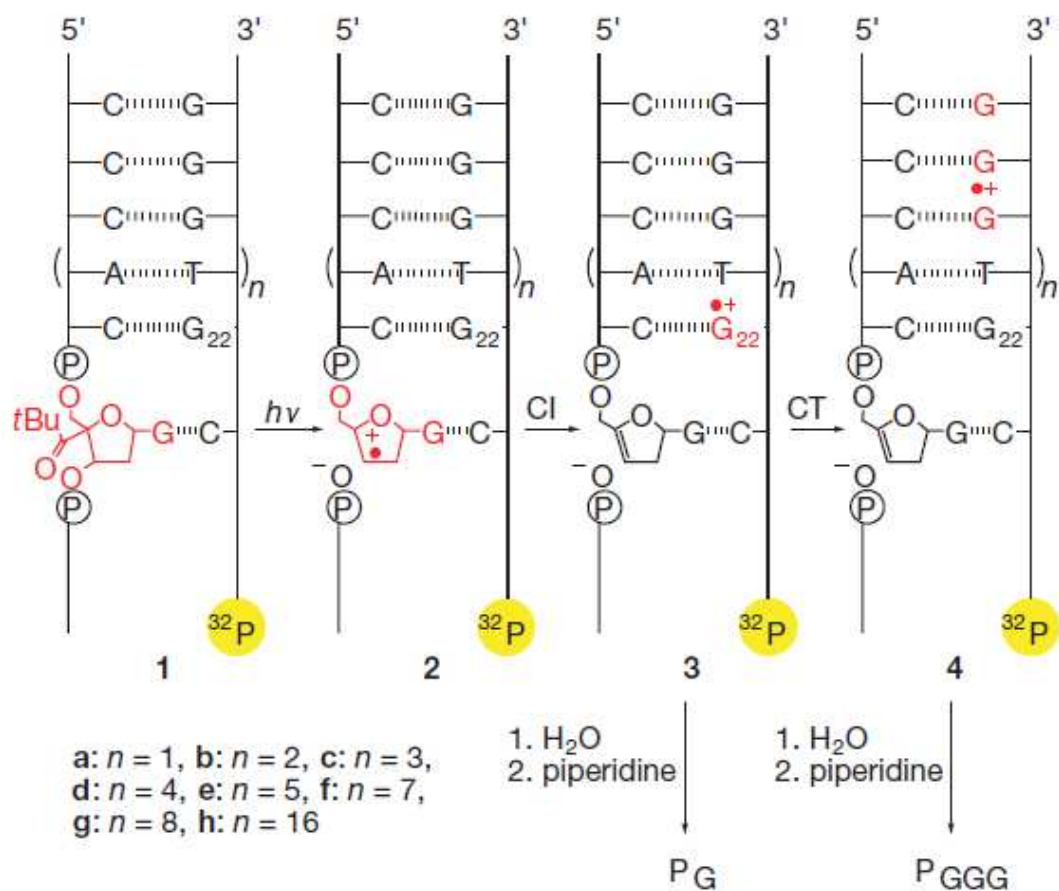
Κεφάλαιο 2

Μελέτη πειραματικών αποτελεσμάτων με εφαρμογή του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης

Στο Κεφάλαιο αυτό μελετάμε τα αποτελέσματα πειράματος με εφαρμογή του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης όπως αυτό έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 1.

2.1 Πείραμα (B. Giese et al, Nature 412 (2001) 318.) [1]

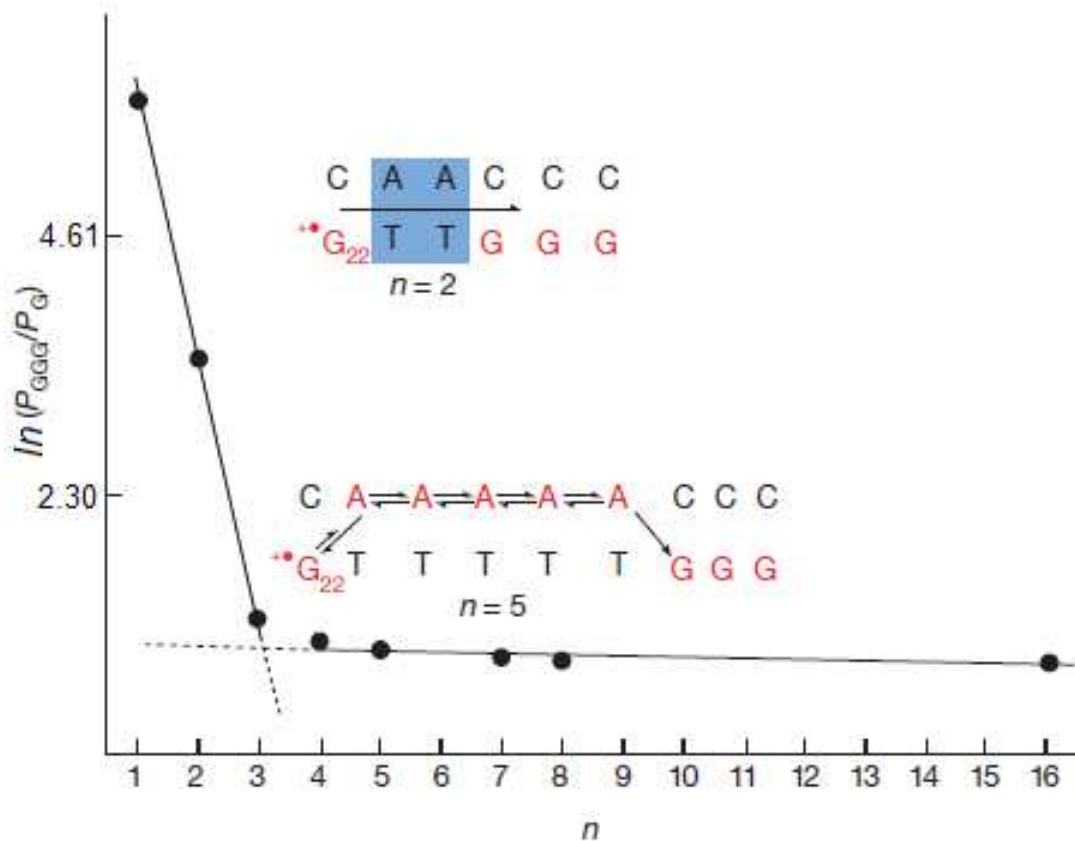
Στο πείραμα αυτό περιγράφεται η διαδικασία μεταβίβασης οπών κατά μήκος μιας ακολουθίας DNA που αποτελείται από ζεύγη βάσεων $T - A$ («γέφυρα») τα οποία παρεμβάλλονται μεταξύ ενός ζεύγους $G - C$ και ενός τριμερούς $G - C$, $G - C$, $G - C$. Στο τέλος της ακολουθίας $G(T)_nGGG$ υπάρχει μια «ουρά» ζευγών βάσεων, η $TATTATATTACGC$. Επίσης, στην αρχή της ακολουθίας υπάρχει η ακολουθία ζευγών βάσεων $ACGCACGTCGCATAATATTAC$ την οποία όμως από δω και πέρα θα αγνοούμε. Με τη διαδικασία της φωτόλυσης εισάγεται ένα θετικό φορτίο στη G_{22} του Σχήματος 2.1.



Σχήμα 2.1: Εισαγωγή και μεταβίβαση φορτίου στο DNA. Στα σχήματα 1, 2 και 3 απεικονίζεται η μέθοδος εισαγωγής ενός φορέα με φωτόλυση στη θέση G_{22} και η μεταβίβασή του στο τριμερές GGG (σχ. 3). Τα φορτία στα G_{22} και GGG παγιδεύονται από το νερό και μετά από κατάλληλη επεξεργασία με πιπεριδίνη αποδίδουν τα προϊόντα P_G και P_{GGG} . [1]

Το κατιόν G_{22}^+ είτε παγιδεύεται από το νερό αποδίδοντας, μετά από την κατάλληλη επεξεργασία με πιπεριδίνη, το προϊόν P_G , είτε προκαλεί μεταβίβαση ηλεκτρονίων (και συνεπώς οπών) κατά μήκος του DNA. Ως δότης ηλεκτρονίων (αποδέκτης οπών) χρησιμοποιείται το τριμερές GGG που οξειδώνεται πολύ ευκολότερα από το μονομερές G . Το θετικό φορτίο που φτάνει στο τριμερές GGG ποσοτικοποιείται από το παραγόμενο προϊόν P_{GGG} . Οι συγγραφείς του άρθρου παρατηρούν ότι ο λόγος $\frac{P_{GGG}}{P_G}$ μειώνεται στο $\frac{1}{8}$ για κάθε επιπλέον ζεύγος $T - A$ που παρεμβάλλεται, για μήκος «γέφυρας» $n = 1 - 3$ ζεύγη βάσεων. Για $n = 4 - 7$, ο λόγος $\frac{P_{GGG}}{P_G}$ μειώνεται ελάχιστα με κάθε επιπλέον ζεύγος $T - A$, ενώ για μεγαλύτερες «γέφυρες» η μείωση είναι αμελητέα. Παρατηρείται δηλαδή ότι ενώ ο μηχανισμός μεταβίβασης φορτίου, για

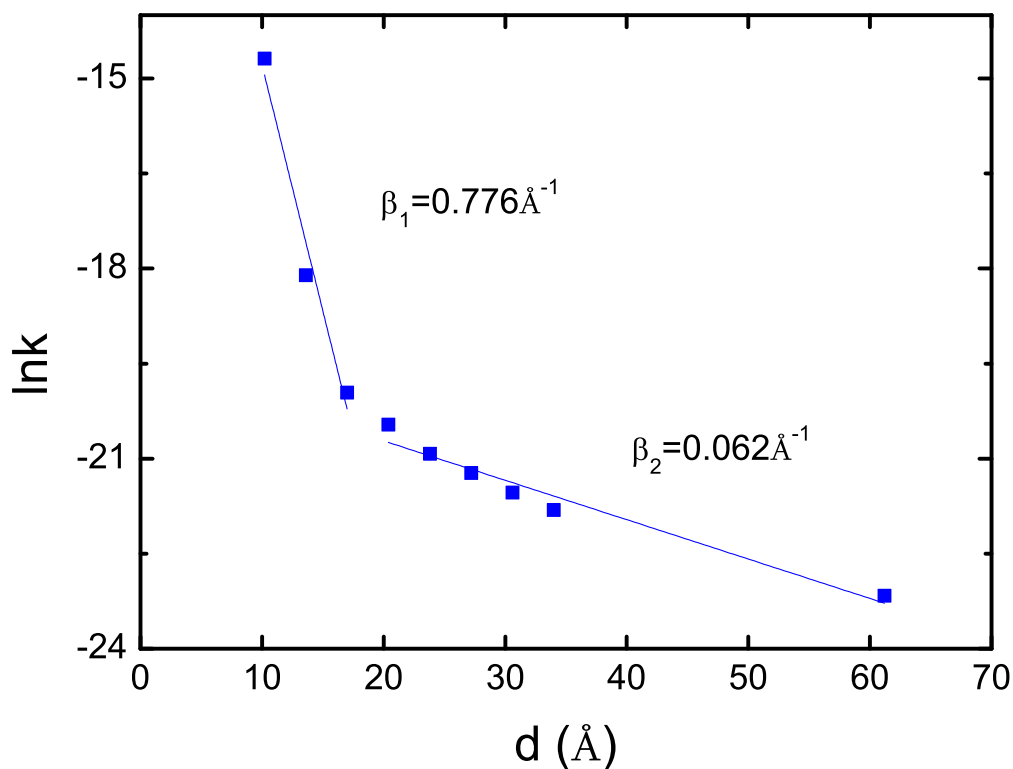
μικρές «γέφυρες» είναι ανάλογος του μήκους της «γέφυρας», για μεγαλύτερες χάνει εντελώς αυτή την εξάρτηση και γίνεται μια θερμικά επαγόμενη διαδικασία.



Σχήμα 2.2: Εισαγωγή και μεταβίβαση φορτίου στο DNA. Στα σχήματα 1, 2 και 3 απεικονίζεται η μέθοδος εισαγωγής ενός φορέα με φωτόλυση στη θέση G_{22} και η μεταβίβασή του στο τριμερές GGG (σχ. 3). Τα φορτία στα G_{22} και GGG παγιδεύονται από το νερό και μετά από κατάλληλη επεξεργασία με πιπεριδίνη αποδίδουν τα προϊόντα P_G και P_{GGG} . [1]

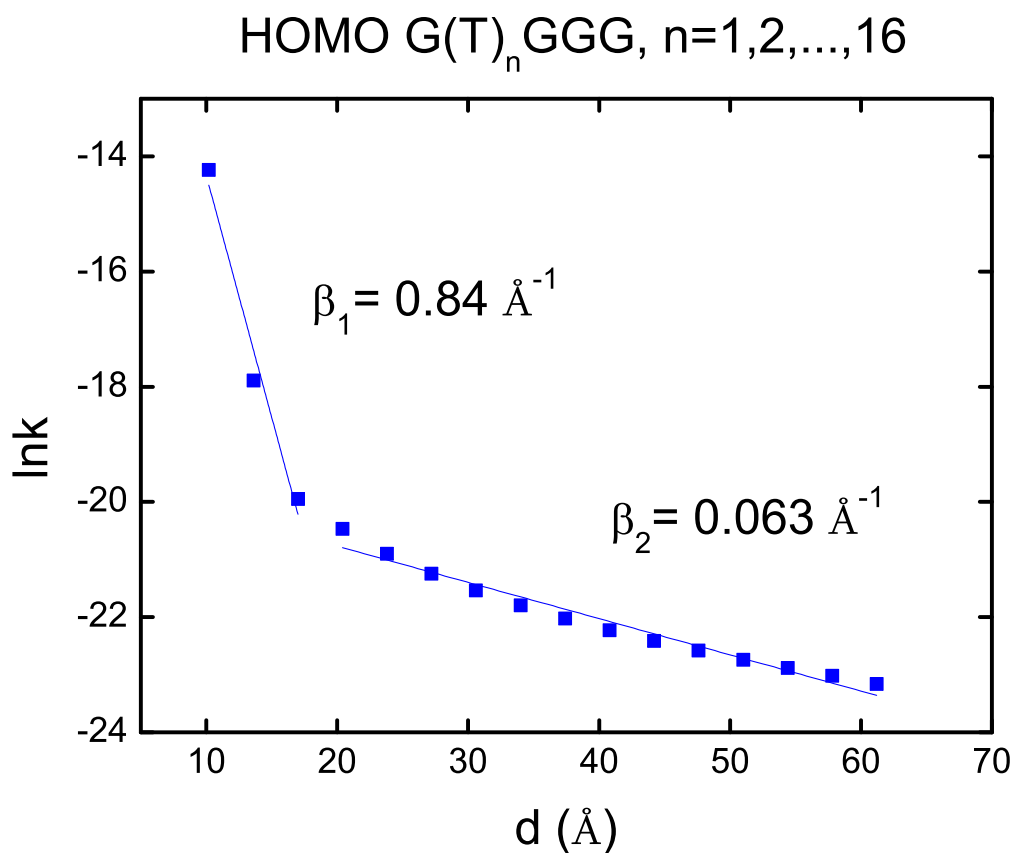
Το Σχήμα 2.2 απεικονίζει την παραπάνω μεταβολή του μηχανισμού μεταβίβασης φορτίου. Η κλίση της καμπύλης για τα τρία πρώτα σημεία της γραφικής παράστασης είναι $\beta = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ενώ για τα επόμενα είναι $\beta = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$. Όπως αναφέρεται στο άρθρο και σύμφωνα με παλαιότερη δημοσίευση [13], ο λόγος $\frac{P_{GGG}}{P_G}$ είναι ανάλογος προς το ρυθμό μεταβίβασης φορτίου, μέγεθος που αντιστοιχεί στον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβίβασης στη δική μας μελέτη.

HOMO G(T)_nGGGTATTATATTACGC, n=1,2,...,8,16



Σχήμα 2.3: Γραφική παράσταση του εκθετικού λογαρίθμου των καθαρών μέσωων ρυθμών μεταβιβάσεως από το πρώτο μονομερές της ακολουθίας G(T)_nGGGTATTATATTACGC στο δεύτερο μονομερές του τριμερούς GGG της ίδιας ακολουθίας, συναρτηθεί της μεταξύ τους απόστασης d .

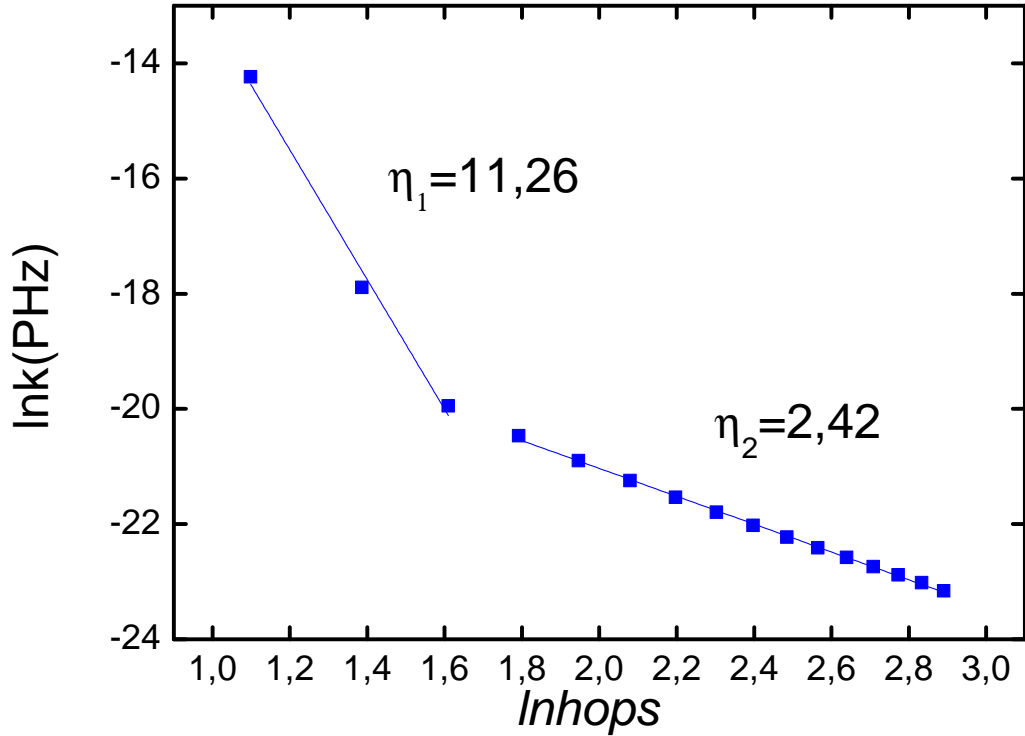
Στο Σχήμα 2.3 απεικονίζονται οι εκθετικοί λογάριθμοι των καθαρών μέσωων ρυθμών μεταβιβάσεως από το πρώτο μονομερές της ακολουθίας G(T)_nGGGTATTATATTACGC στο δεύτερο μονομερές του τριμερούς GGG της ίδιας ακολουθίας, συναρτηθεί της μεταξύ τους απόστασης d . Οι καθαροί μέσωι ρυθμοί μεταβιβάσεως υπακούν στον εκθετικό νόμο $k = k_0 e^{-\beta d} \implies \ln k = \ln k_0 - \beta d$. Οι συντελεστές που προκύπτουν από τη γραφική παράσταση είναι $\beta = 0.776 \text{ \AA}^{-1}$, $n = 1, 2, 3$ και $\beta = 0.062 \text{ \AA}^{-1}$, $n = 4, \dots, 8, 16$, δηλαδή είναι συγκρίσιμοι με τις τιμές του πειράματος (0.6 \AA^{-1} και 0.07 \AA^{-1} αντίστοιχα). Να σημειωθεί εδώ ότι στους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε η Παραμετροποίηση 2 [7].



Σχήμα 2.4: Γραφική παράσταση του εκθετικού λογαρίθμου των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβίβασης από το πρώτο μονομερές της ακολουθίας $G(T)_n GGG$ στο δεύτερο μονομερές του τριμερούς GGG της ίδιας ακολουθίας, συναρτήσει της μεταξύ τους απόστασης d .

Παρατηρούμε πως ακόμα και αν αφαιρέσουμε την ουρά TATTATATTACGC και μελετήσουμε την ακολουθία $G(T)_n GGG$ οι συντελεστές που προκύπτουν από την προσαρμογή της $\ln k = \ln k_0 - \beta d$ στη γραφική παράσταση του σχήματος 2.4 είναι συμβατοί με τις τιμές του πειράματος. Το κυριότερο βέβαια είναι ότι ακόμα παρατηρείται η απότομη κλίση για $n < 4$ και η αδύναμη εξάρτηση του k από την απόσταση για $n > 3$ τα οποία παραπέμπουν σε φαινόμενα που θα περιγράψουμε αναλυτικά στη συνέχεια. Επομένως, στην παρούσα εργασία θα παραλείψουμε την ουρά η οποία δεν κατέχει κυρίαρχη θέση στον τρόπο μεταβίβασης φορτίου στο κύριο μέρος των εξεταζόμενων ακολουθιών όπως άλλωστε μαρτυρούν και οι αμελητέες τιμές των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης φορτίου στα μονομερή της ουράς.

HOMO $G(T)_n GGG$, $n=1,2,\dots,16$



Σχήμα 2.5: Γραφική παράσταση του εκθετικού λογαρίθμου των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβίβασης από το πρώτο μονομερές της ακολουθίας $G(T)_n GGG$ στο δεύτερο μονομερές του τριμερούς GGG της ίδιας ακολουθίας, συναρτήσει του εκθετικού λογαρίθμου των N .

Για την ακολουθία του εν λόγω πειράματος, την $G(T)_n GGG$ δηλαδή, επεκτείνουμε τη μελέτη μας σε διαδικασίες μεταπηδήσεως hopping και τη σχέση που αυτές έχουν με τη δική μας θεωρητική προσέγγιση και τα αποτελέσματά μας. Συγκεκριμένα, η προσαρμογή της σχέσης $k = k_0 N^{-\eta}$ στη γραφική παράσταση του σχήματος 2.5 οι οποίες σε συνδυασμό με αντίστοιχα αποτελέσματα για τις ακολουθίες του κεφαλαίου 3 οδηγούν σε ορισμένα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν μόνο συνδυαστικά και άρα στα επόμενα μέρη αυτής της εργασίας.

Για αρχή μπορούμε να πούμε ότι από την παραπάνω ανάλυση υποδεικνύεται η ύπαρξη δύο διαφορετικών διαδικασιών για τη μεταβίβαση σπών διαμέσου των ζευγών βάσεων $G - C$ στο DNA:

1. Της μεταβίβασης μέσω φαινομένου σήραγγος (single-step tunnelling), όπου οι $T - A$ της γέφυρας επηρεάζουν έμμεσα το μηχανισμό μεταβίβασης μεσολα-

βώντας στην ηλεκτρονική σύζευξη των $G - C$ και

2. Μιας θερμικά επαγόμενης διαδικασίας μεταπηδήσεως (A-hopping mechanism), όπου ο χρόνος ζωής του κατιόντος G_{22}^+ είναι αρκετά μεγάλος ώστε να επάγει την οξειδωση των παρεμβαλλομένων $T - A$ και να τις συμπεριλάβει άμεσα στο μηχανισμό μεταβίβασης φορτίου.

Ο πρώτος μηχανισμός εξασθενεί γρήγορα με την παρεμβολή όλο και περισσότερων ζευγών $T - A$, ενώ ο δεύτερος επηρεάζεται ελάχιστα από το μήκος της «γέφυρας». Οπότε η διαφορετική επίδραση που έχει η απόσταση στη μεταβίβαση οπών κατά μήκος του DNA εξηγείται από την επικράτηση κάθε φορά ενός από τους δύο μηχανισμούς.

Χωρίς να αγνοούμε ότι η θεωρητική επεξεργασία σε αυτή την εργασία αφορά την αλληλεπίδραση μεταξύ των κοντινότερων γειτόνων, αξιοποιούμε την εικόνα των τελικών μας αποτελεσμάτων σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα διαφόρων σχετικών πειραμάτων και τη θεωρία των στοχαστικών διεργασιών [14] με τέτοιο τρόπο ώστε η μεταβίβαση οπής να μπορεί να προσεγγιστεί από τους εξής δύο μηχανισμούς:

1. την υπερανταλλαγή μεταξύ γειτονικών παγίδων φορτίου ανάμεσα στις οποίες παρεμβάλλονται μικρού μήκους γέφυρες που αποτελούνται από βάσεις υψηλού δυναμικού ιονισμού της οπής και
2. το φαινόμενο της μεταπηδήσεως μεταξύ ισαπεχουσών βάσεων με παρόμοια επιτόπια ενέργεια

Η μεθοδολογία λοιπόν που ακολουθούμε είναι η εξής: Δεν εστιάζουμε στο πως μεταβιβάζεται το φορτίο στις ακολουθίες του DNA με αυστηρά μαθηματικό τρόπο δηλαδή δεν χρησιμοποιούμε σχέσεις που περιγράφουν στοχαστικές διαδικασίες προσαρμοσμένες πλήρως στο θεωρητικό μοντέλο που χρησιμοποιούμε στην παρούσα διπλωματική. Επικεντρωνόμαστε στη σύγκριση ορισμένων σχέσεων που είτε μπορούν να προσεγγίσουν ικανοποιητικά το μηχανισμό μεταβίβασης σε ένα κομμάτι της ακολουθίας όπως αυτός περιγράφεται από τα δικά μας αποτελέσματα είτε μπορεί να αποκλίνουν τόσο πολύ που σε συνδυασμό με πειραματικά αποτελέσματα άλλων εργασιών που συμβαδίζουν με αυτές τις σχέσεις καθιστούν το μοντέλο μας ανίκανο να περιγράψει τη φυσική διεργασία μεταβίβασης φορτίου παραδείγματος χάριν μέσω του tight binding hopping και άρα αυτή η αναντιστοιχία προδίδει την ύπαρξη ενός άλλου μηχανισμού μεταβιβάσεως φορτίου.

Κεφάλαιο 3

Αποτελέσματα και Συμπεράσματα για ακολουθίες με γέφυρες ιδίων βάσεων

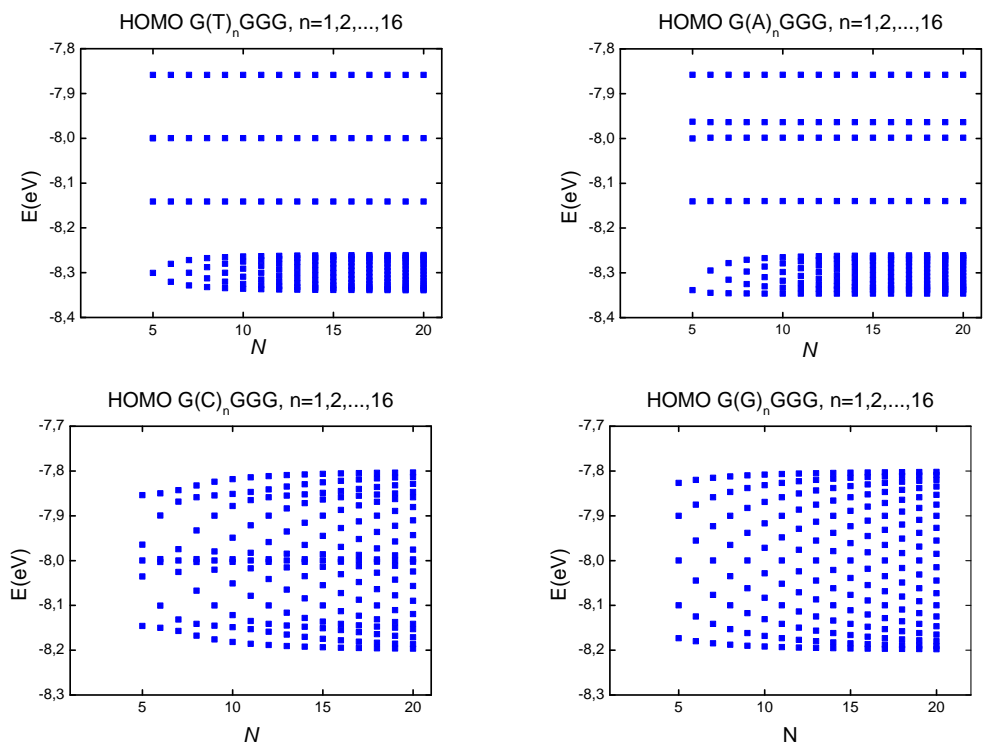
Σε αυτό το Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματά μας από την εφαρμογή του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων, για τα ιδιοφάσματα, τις πυκνότητες καταστάσεων, τους μέσους ρυθμούς μεταβιβάσεως και τις πιθανότητες εύρεσης του φορτίου(οπή και ηλεκτρόνιο) σε μια θέση-μονομερές των πολυμερών $G(\text{Bridge})_n\text{GGG}$ με $\text{Bridge}=\text{T,A,C,G}$.

3.1 Ιδιοφάσματα

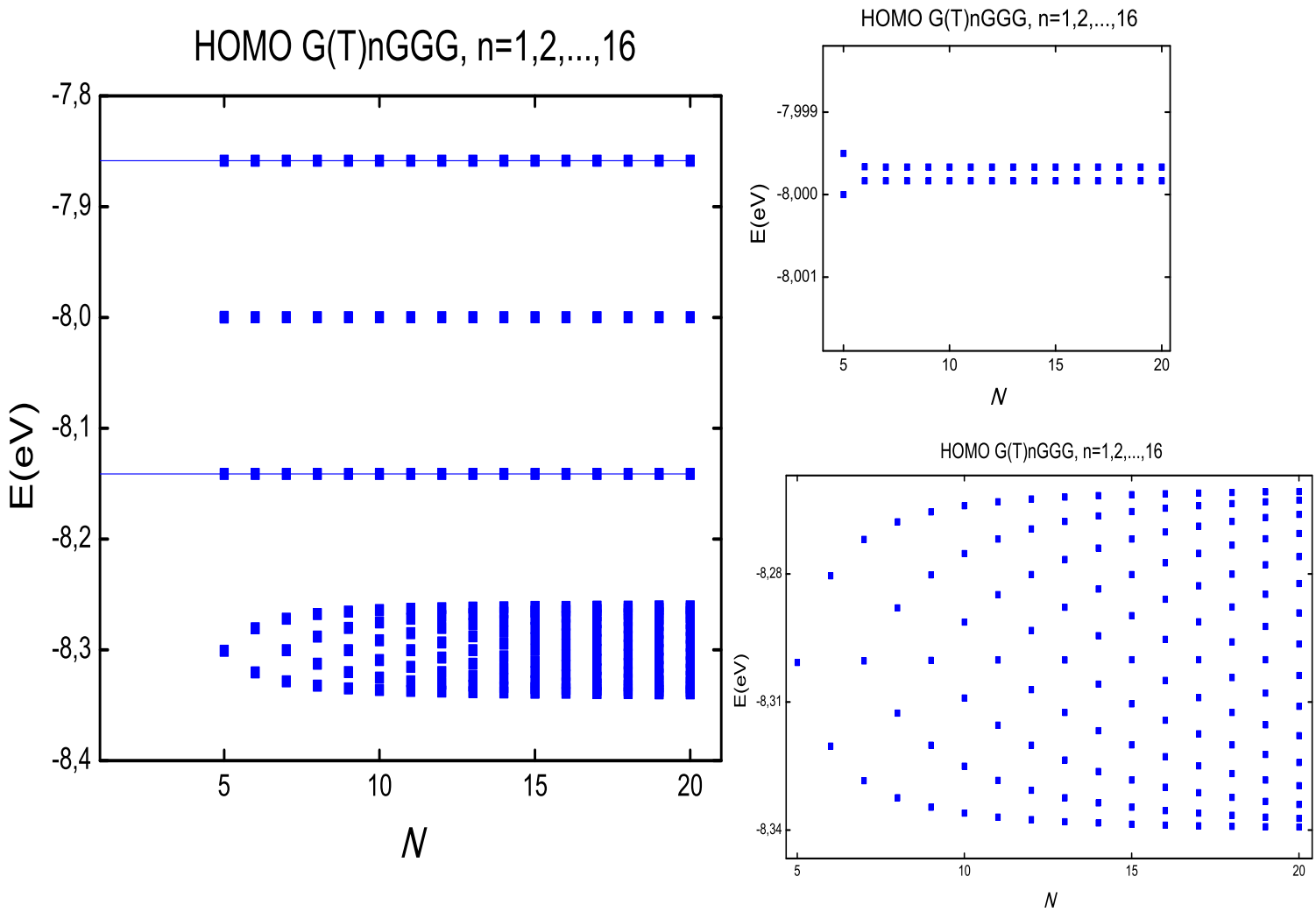
Μια πιο ακριβής σύγκριση των ενεργειακών λωρίδων του Σχήματος 3.1 μεταξύ της ακολουθίας $G(\text{T})_n\text{GGG}$ και $G(\text{A})_n\text{GGG}$ μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η υψηλότερη ενεργειακά είναι αυτή της δεύτερης ακολουθίας. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα που παρατίθενται στις ενότητες 3.3 και 3.4 για την αποτελεσματικότερη μεταβίβαση της οπής στην ακολουθία $G(\text{A})_n\text{GGG}$ αντί της $G(\text{T})_n\text{GGG}$.

Στο σχήμα 3.2 παρατηρούμε ότι για την ακολουθία $G(\text{T})_n\text{GGG}$ HOMO σχηματίζονται δύο λωρίδες ενέργειας που είναι πολύ κοντά η μία στη άλλη κοντά στην ενέργεια 8 eV. Κάτι παρόμοιο θα παρατηρούσαμε αν η αρχική γουανίνη G και η τελική τριπλέτα γουανίνων μελετώνταν ως δύο απομονωμένα συστήματα και τοποθετούνταν σε κοινό ενεργειακό διάγραμμα.

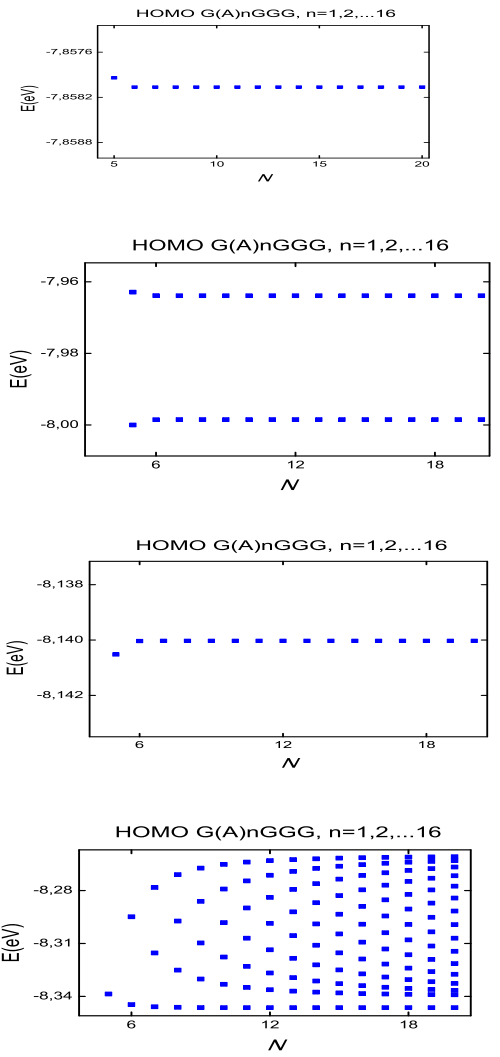
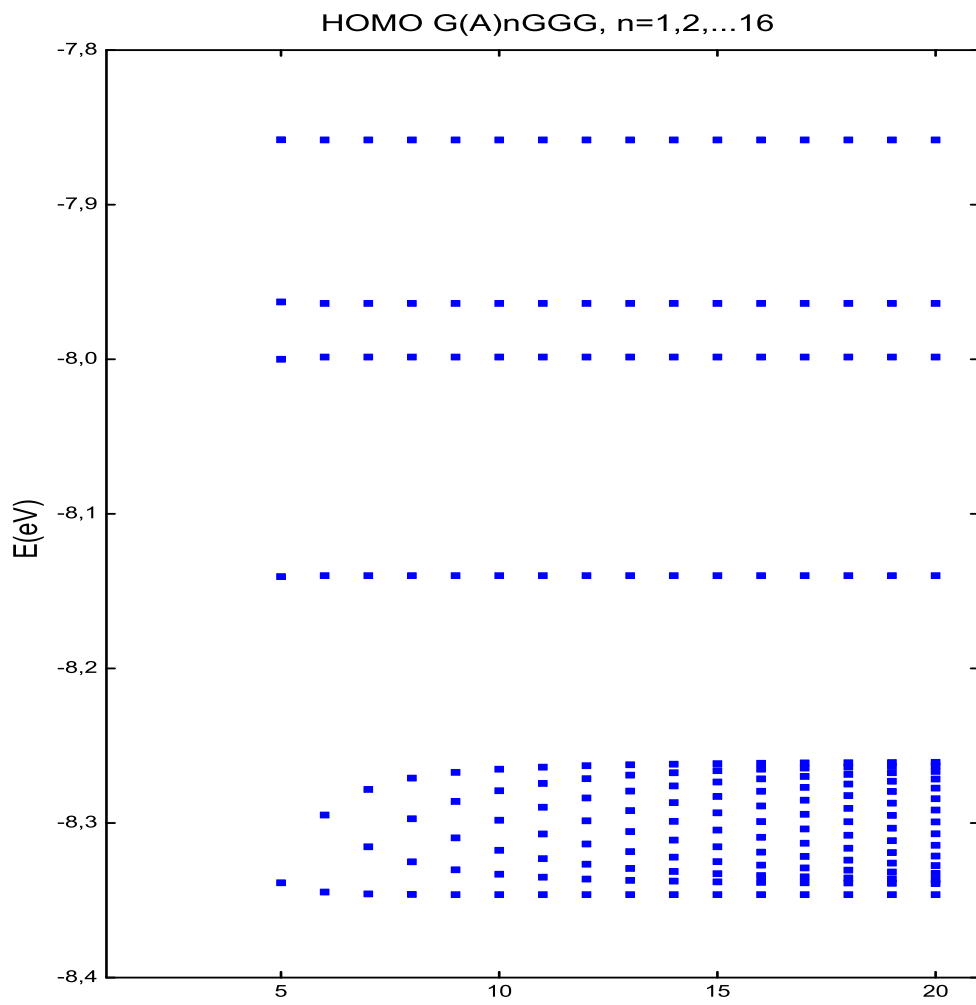
Στο Σχήμα 3.3 δεν παρατηρούνται «αλληλοεπικαλυπτόμενες» ιδιοτιμές καθώς η παρουσία των A γεφυρών επιδρά με τέτοιο τρόπο στη διαμόρφωση του ιδιοφάσματος που οι λωρίδες που σχηματίζονται είναι διακριτές. Συγκεκριμένα, η τιμή του ρυθμού



Σχήμα 3.1: Γραφική παράσταση της ενέργειας των HOMO περιοχών συναρτήσει του αριθμού N των ζευγών βάσεων που αποτελούν το καθένα από τα 16 πολυμερή που αναγράφονται.

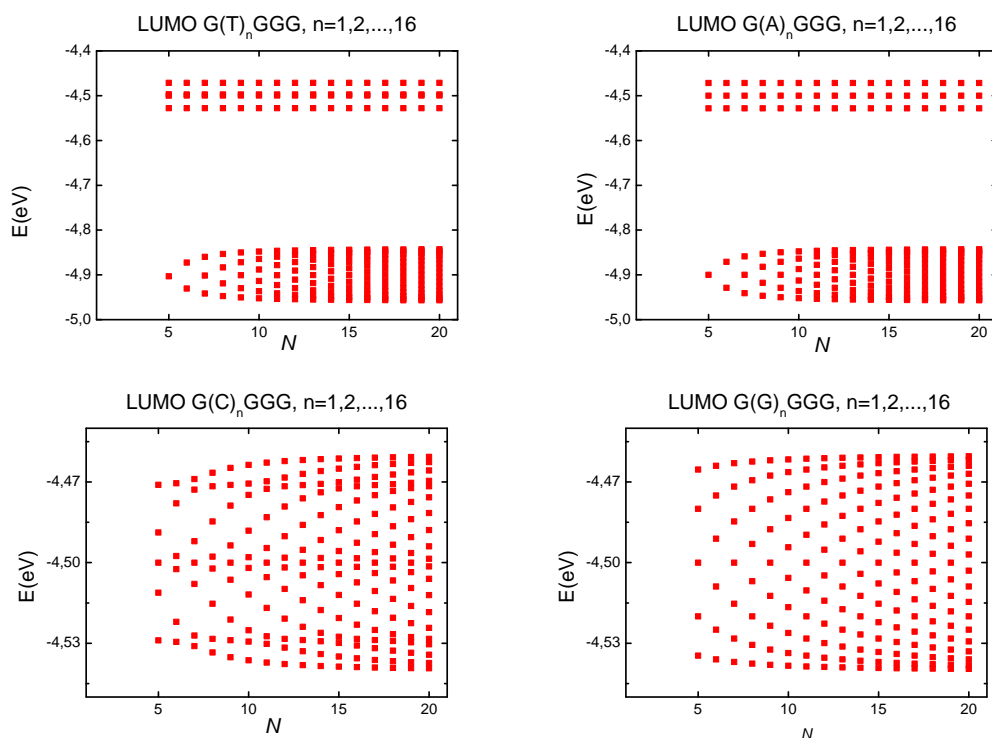


Σχήμα 3.2: Μεγέθυνση ορισμένων ενεργειακών λωρίδων στις T γέφυρες καθώς και των χαμηλότερων ενεργειακών ιδιοτιμών στις HOMO καταστάσεις.



Σχήμα 3.3: Μεγέθυνση ορισμένων ενεργειακών λωρίδων στις A γέφυρες καθώς και των χαμηλότερων ενεργειακών ιδιοτιμών στις HOMO καταστάσεις.

μεταφοράς από τη γουανίνη στην αδενίνη, t_{GA} , είναι δύο τάξεις μεγαλύτερη από τις τιμές των t_{AA} και t_{AG} . Αυτή η διαφορά είναι εμφανής και στις χαμηλότερες ιδιοτιμές που αν δεν υπήρχε, η μορφή των ιδιοτιμών με τιμή γύρω από την ενέργεια $-8,3$ eV θα ήταν παρόμοια με αυτή των ιδιοφασμάτων της ακολουθίας $G(T)_n GGG$.



Σχήμα 3.4: Γραφική παράσταση της ενέργειας LUMO συναρτήσει του αριθμού N των ζευγών βάσεων που αποτελούν το καθένα από τα 16 πολυμερή

Αν και οι ενέργειες ζευγών βάσεων για τις LUMO καταστάσεις είναι εντελώς διαφορετικές από αυτές των HOMO, τα ενεργειακά διαγράμματα τόσο για την ακολουθία $G(T)_n GGG$ όσο και για την $G(A)_n GGG$ για το ηλεκτρόνιο είναι οπτικά πανομοιότυπα με το ενεργειακό διάγραμμα της ακολουθίας $G(T)_n GGG$ για την οπή αφού έχουν ίδιας τάξης ρυθμούς μεταβίβασης. Τέλος, η σύγκριση των χαμηλότερων ενεργειών-λωρίδων μεταξύ της ακολουθίας $G(T)_n GGG$ και $G(A)_n GGG$ μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η χαμηλότερη ενεργειακά και άρα προτιμότερη για το ηλεκτρόνιο είναι αυτή της πρώτης ακολουθίας.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα αυτής της ενότητας συμφωνούν με εκείνα που παρατίθενται στις παρακάτω ενότητες του κεφαλαίου 3 σχετικά με την αποτελεσματικότερη μεταβίβαση της οπής στην ακολουθία $G(A)_n GGG$ αντί της $G(T)_n GGG$

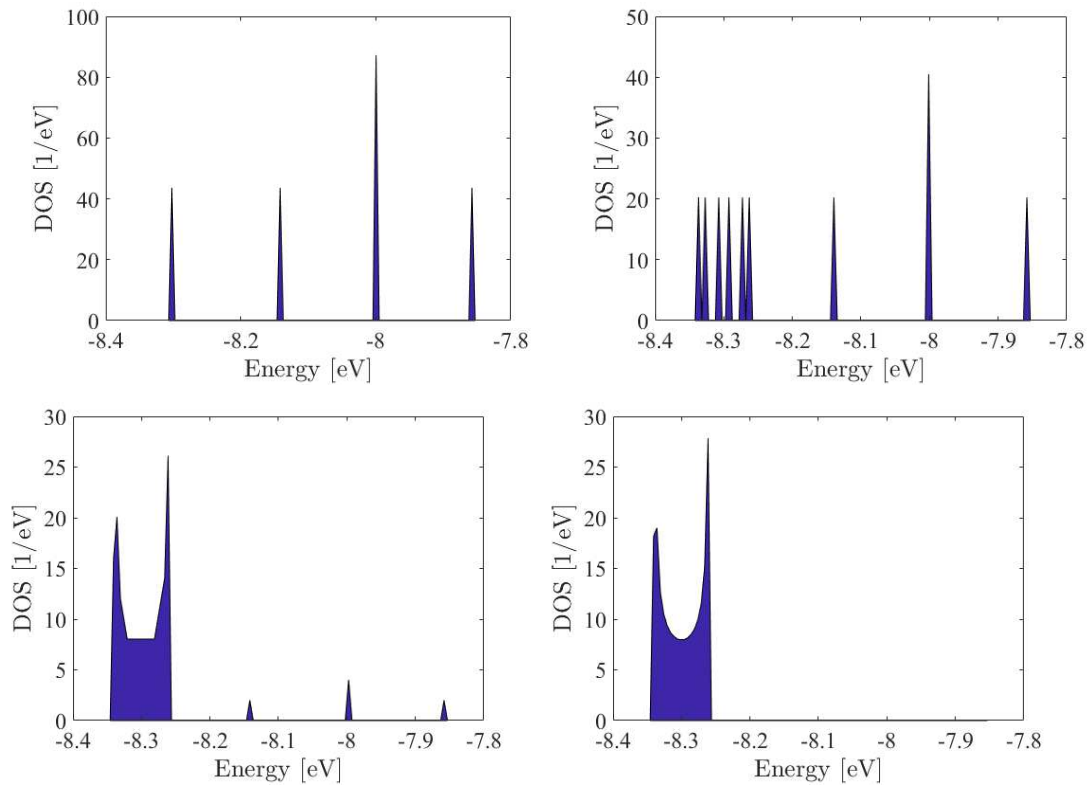
και του ηλεκτρονίου στην $G(T)_nGGG$ αντί της $G(A)_nGGG$. Βέβαια, η ενεργειακή διαφορά είναι τόσο μικρή που δεν μπορεί να αποτελέσει καθόλου κριτήριο σύγκρισης από μόνη της.

3.2 Πυκνότητες Καταστάσεων

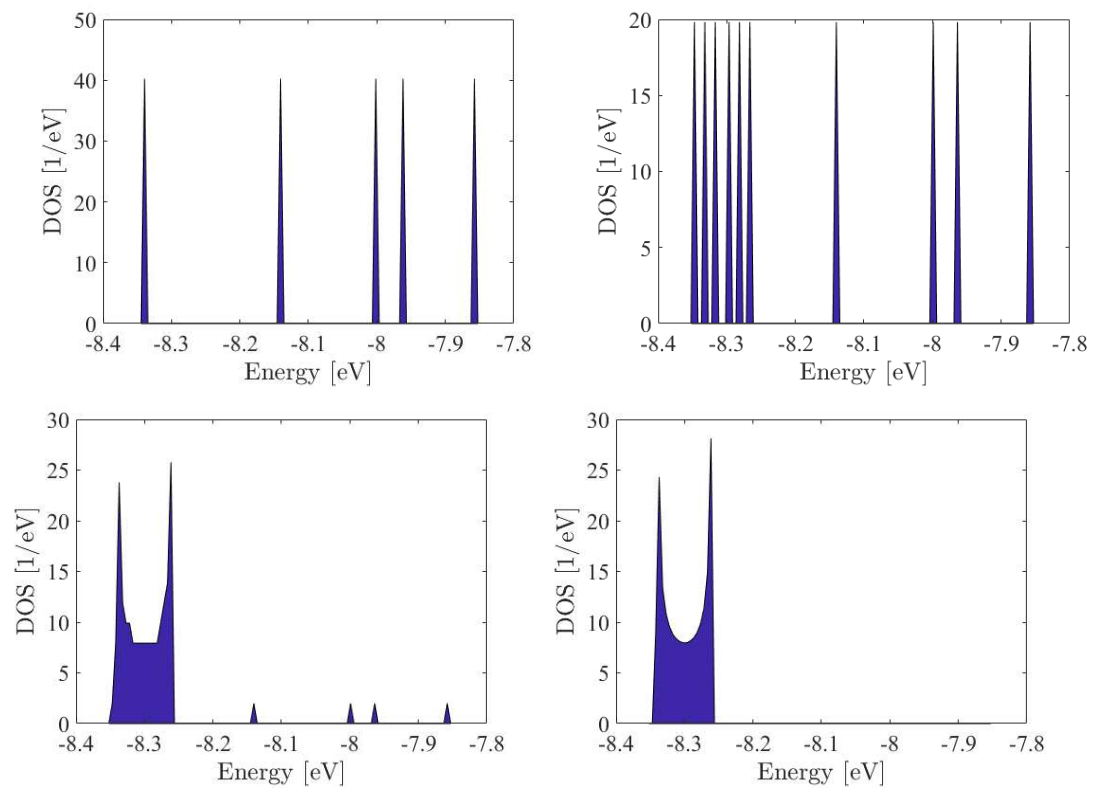
Το μέγεθος της πυκνότητας καταστάσεων θα μελετηθεί μέσω των διαγραμμάτων της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας. Τα διαγράμματα αυτά για μικρό αριθμό μονομερών N (παραδείγματος χάριν για $N=5, 10$) αποτελούνται από ενεργειακές στάθμες, ενώ αυξάνοντας το N (παραδείγματος χάριν $N=100, 10.000$) οι ενεργειακές στάθμες εκφυλίζονται σε μία (όπως στις ακολουθίες $G(T...)GGG$ και $G(A...)GGG$) ή σε περισσότερες υποζώνες (Κεφάλαιο 4). Παρακάτω παρουσιάζουμε τα διαγράμματα της DOS συναρτήσει της ενέργειας για μικρό αριθμό μονομερών ώστε να έχουμε διακριτές στάθμες και για πολύ μεγάλες ώστε οι καμπύλες που προκύπτουν να είναι συνεχείς. Οι ενεργειακές ζώνες που σχηματίζονται για μεγάλο N παρουσιάζουν στα όριά τους ασυνέχειες Van Hove.

Για N αρκετά μεγάλο σχηματίζεται ένα ενεργειακό φάσμα γύρω από την ενέργεια $E_{AT} = -8,3 \text{ eV}$ η ύπαρξη του οποίου οφείλεται στις γέφυρες A και T που βρίσκονται στις εξεταζόμενες ακολουθίες. Η συσσώρευση των οπών και των ηλεκτρονίων στα άκρα αυτού του ενεργειακού φάσματος είναι αναμενόμενη για ακολουθία πολυμερών με ταυτόσημα μονομερή και συνάδει με την παλινδρομικότητα που σχολιάσαμε στην Εισαγωγή. Στην περίπτωση όμως της οπής η πυκνότητα καταστάσεων για τις ακολουθίες των σχημάτων 3.5 και 3.6 είναι μεγαλύτερη στο όριο των υψηλότερων ενεργειών της παραπάνω ενεργειακής ζώνης από ότι στο όριο των χαμηλότερων ενεργειών. Αξίζει να σημειώσουμε ότι η ανισότητα των δύο κορυφών Van Hove οφείλεται και εξαρτάται από την αλληπίδραση των γεφυρών με τις γουανίνες.

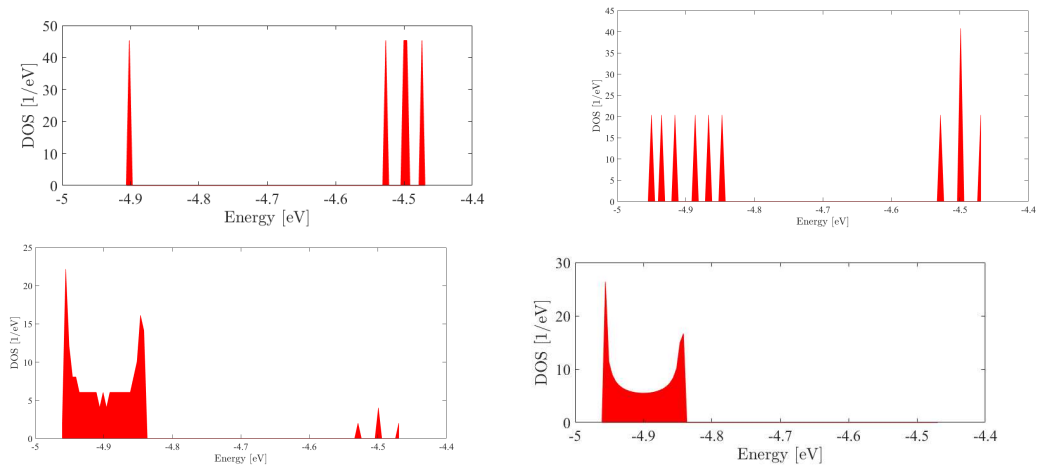
Στα σχήματα 3.7 και 3.8 της LUMO ενεργειακής περιοχής η πυκνότητα καταστάσεων του ηλεκτρονίου είναι μεγαλύτερη στο άκρο των χαμηλότερων ενεργειών της ενεργειακής ζώνης από ότι στο άκρο των υψηλότερων ενεργειών. Να σημειώσω πως αυτές οι ανισότητες στις τιμές των κορυφών πυκνοτήτων δεν είναι απαραίτητες για τις HOMO και LUMO καταστάσεις οποιονδήποτε ακολουθιών αλλά στις συγκεκριμένες ακολουθίες φανερώνουν την ιδιότητα της τριπλέτας γουανίνων ως παγίδα οπών και ως δότη ηλεκτρονίων.



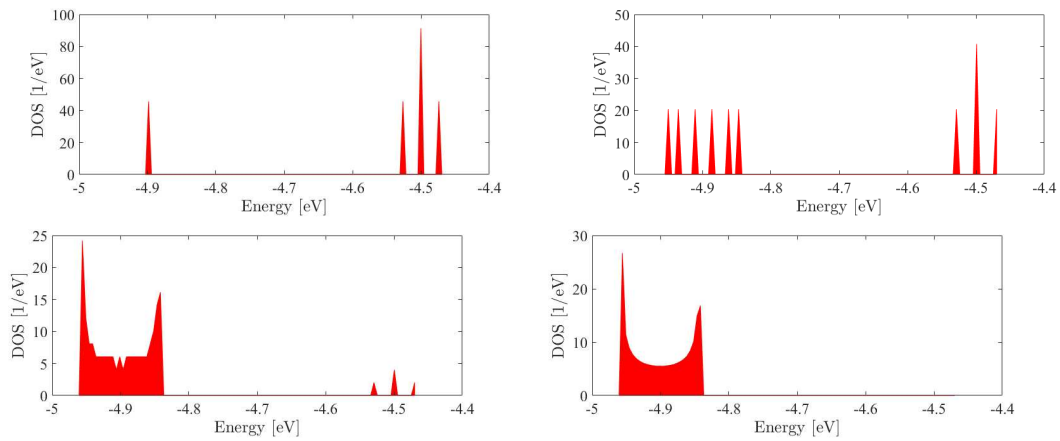
Σχήμα 3.5: Οι πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων για την οπή συναρτήσεως του αριθμού των μονομερών που αποτελούν τα 4 διαφορετικά πολυμερή $G(T)_N - 4GGG$ με $N=5,10,100$ και 10.000 .



Σχήμα 3.6: Οι πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων για την οπή συναρτήσεως του αριθμού των μονομερών που αποτελούν τα 4 διαφορετικά πολυμερή $G(A)_N - 4GGG$ με $N=5,10,100$ και 10.000 .



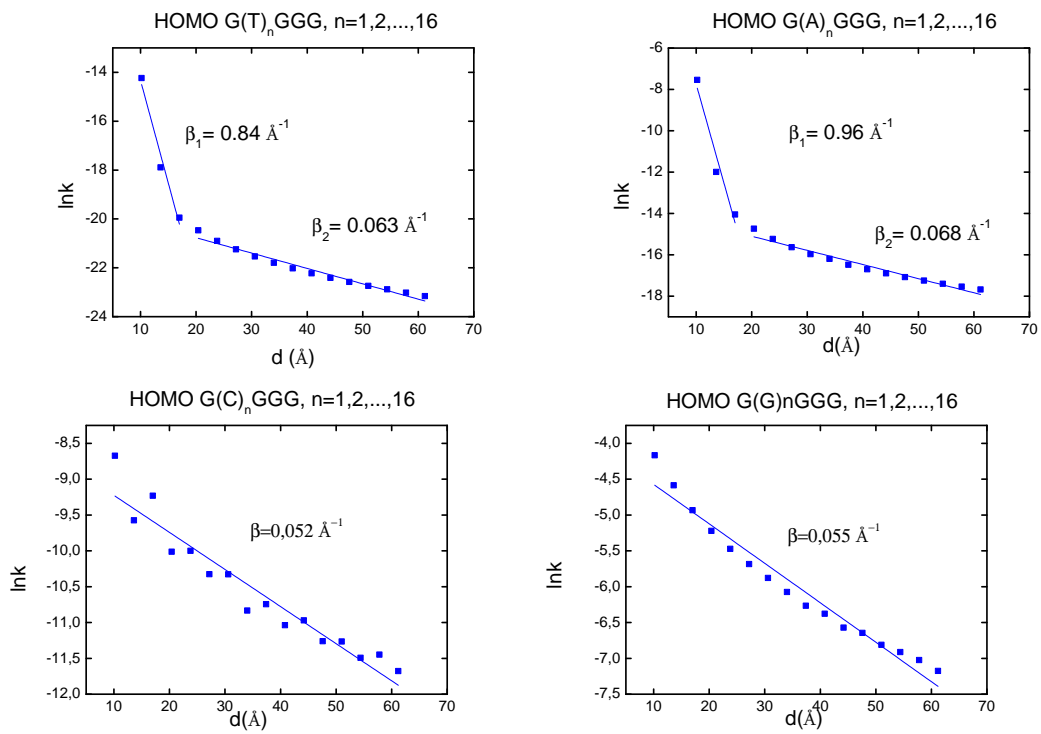
Σχήμα 3.7: Οι πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων για του ηλεκτρονίου συναρτήσει του αριθμού των μονομερών που αποτελούν τα 4 διαφορετικά πολυμερή $G(T)_N - 4GGG$ με $N=5,10,100$ και 10.000 .



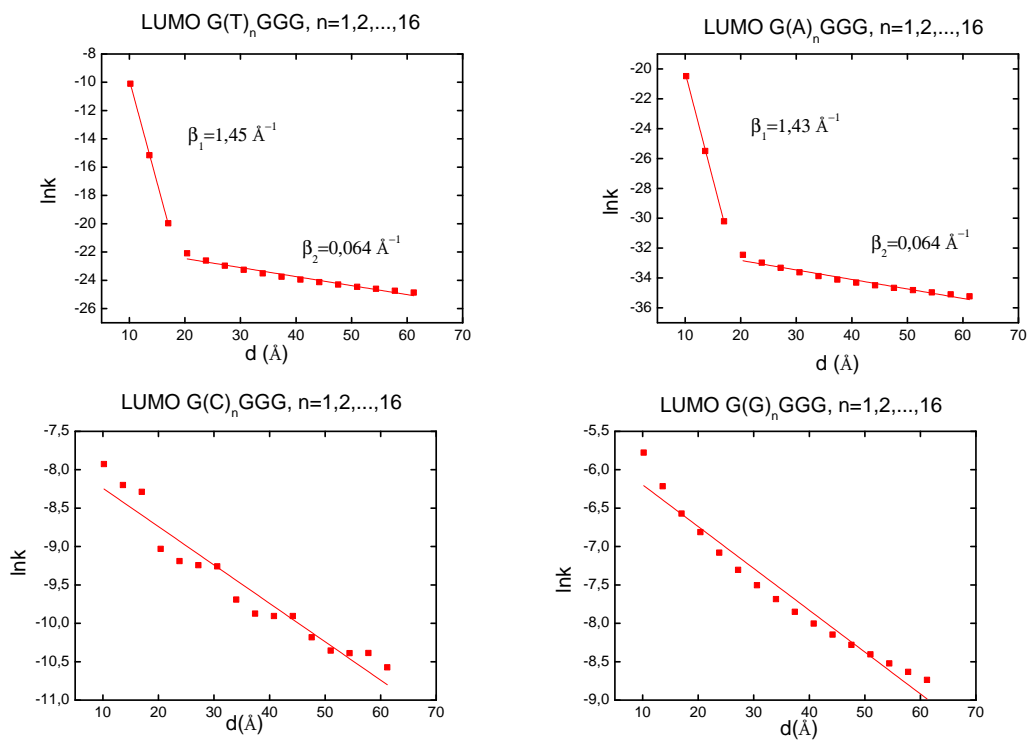
Σχήμα 3.8: Οι πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων για του ηλεκτρονίου συναρτήσει του αριθμού των μονομερών που αποτελούν τα 4 διαφορετικά πολυμερή $G(A)_N - 4GGG$ με $N=5,10,100$ και 10.000 .

3.3 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως

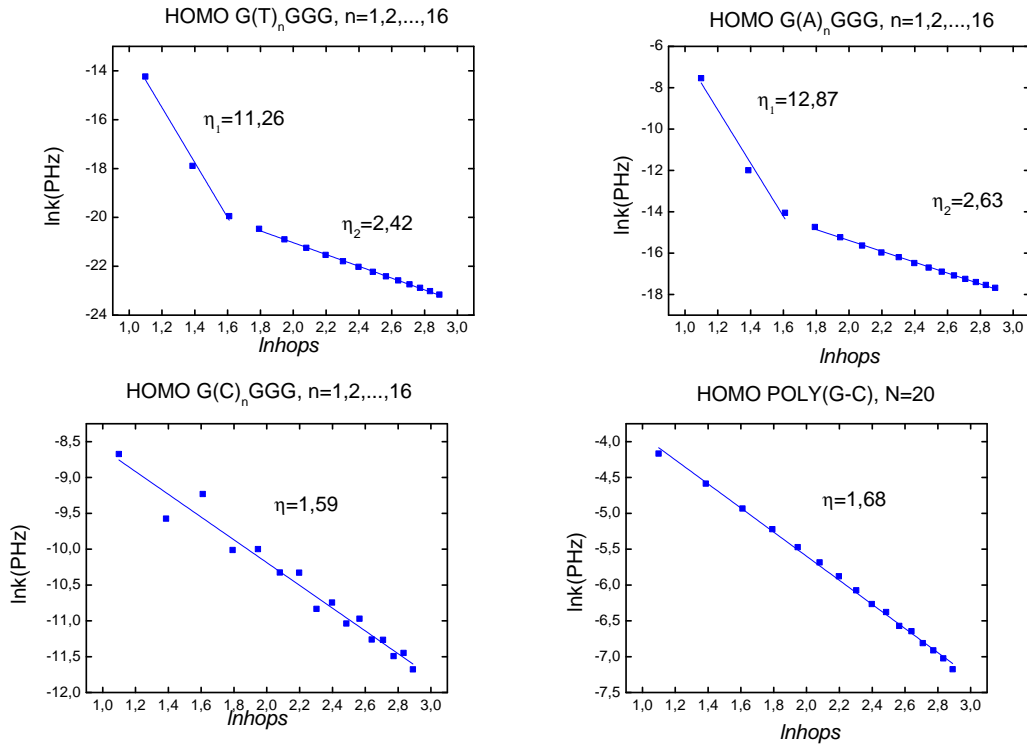
Σε αυτή την ενότητα απεικονίζονται οι εκθετικοί λογάριθμοι των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβιβάσεως από το πρώτο μονομερές της ακολουθίας $G(T)_nGGG$ και $G(A)_nGGG$ στο δεύτερο μονομερές του τριμερούς GGG της ίδιας ακολουθίας, συναρτήσεως της μεταξύ τους απόστασης d τόσο για το ηλεκτρόνιο όσο και για την οπή. Παρουσιάζονται αριθμητικά αποτελέσματα και σχολιάζονται αναλόγως. Οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως υπακούουν στον εκθετικό νόμο $k = k_0 e^{-\beta d} \implies \ln k = \ln k_0 - \beta d$ όπως προανέφερα στο κεφάλαιο 2. Οι συντελεστές που προκύπτουν από τη γραφική παράσταση 3.9 για την ακολουθία $G(A)_nGGG$ είναι $\beta = 0.96 \text{ \AA}^{-1}$, $n = 1, 2, 3$ και $\beta = 0.068 \text{ \AA}^{-1}$, $n = 4, \dots, 16$, δηλαδή είναι συγκρίσιμοι με τις τιμές του πειράματος και αυτές της ακολουθίας $G(T)_nGGG$. Η ταχύτητα καθώς και η αποτελεσματικότητα βέβαια μεταβίβασης οπής στην ακολουθία $G(A)_nGGG$ είναι μεγαλύτερη γεγονός το οποίο μπορεί να εξηγηθεί αναλυτικότερα λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα της προσαρμογής $k = k'_0 N^{-\eta}$ στις κατάλληλες γραφικές παραστάσεις (σχ. 3.11). Επίσης, όπως αναμέναμε φυσικά οι ακολουθίες $G(C)_nGGG$ και $G(G)_nGGG$ που παρουσιάζονται στη δεύτερη σειρά του διαγράμματος 3.9 δεν υπακούουν στον εκθετικό νόμο και αυτό γιατί ο φυσικός μηχανισμός του tunneling δεν αφορά αυτές τις ακολουθίες. Αντιθέτως, ένας άλλος φυσικός μηχανισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή μεταβίβασης φορτίου σε αυτές τις ακολουθίες. Παρά όλα αυτά η μικρή τιμή του $\beta = 0.055 \text{ \AA}^{-1}$, $n = 1, 2, \dots, 16$ που προκύπτει από την εκθετική προσαρμογή που έγινε στις γραφικές παραστάσεις του σχ. 3.9 για τις ακολουθίες $G(C)_nGGG$ και $G(G)_nGGG$ φανερώνει την ασθενή επίδραση της απόστασης στην μεταβίβαση φορτίου. Στις LUMO καταστάσεις οι συντελεστές που προκύπτουν από τη γραφική παράσταση 3.10 για την ακολουθία $G(T)_nGGG$ είναι $\beta = 1.45 \text{ \AA}^{-1}$, $n = 1, 2, 3$ ενώ για την ακολουθία $G(A)_nGGG$ είναι $\beta = 1.43 \text{ \AA}^{-1}$, $n = 1, 2, 3$ και περίπου $\beta = 0.064 \text{ \AA}^{-1}$, $n = 4, \dots, 16$ και για τις δύο. Επομένως, και στη μετανάστευση του ηλεκτρονίου στις ακολουθίες $G(T)_nGGG$ και $G(A)_nGGG$ έχουμε για μικρό αριθμό μονομερών ισχυρή εξάρτηση του k από την απόσταση όπως συμβαίνει και στις περιπτώσεις υπερανταλλαγής φορτίου ενώ για μεγαλύτερες ακολουθίες η εξάρτηση είναι ασθενής. Μπορούμε λοιπόν να ισχυριστούμε ότι η μεταβίβαση ηλεκτρονίου στις ακολουθίες της πρώτης σειράς του σχ. 3.10 περιγράφεται από την απευθείας υπερπήδηση του από την αρχική γουανίνη στον τελικό αποδέκτη γουανίνη για $n < 4$ αφού σε αυτή την περιοχή γίνεται η βέλτιστη εκθετική προσαρμογή και επιπλέον αυτή η υπερπήδηση είναι ταχύτερη από την αντίστοιχη της οπής. Φυσικά, στα αντίστοιχα διαγράμματα για τις ακολουθίες $G(C)_nGGG$ και $G(G)_nGGG$ η μεταβίβαση του ηλεκτρονίου σε αυτές δεν συναντά απότομες αλλαγές αφού δεν υπάρχει κάποιο εμπόδιο - φράχτης. Σε αντίθεση με την οπή, το ηλεκτρόνιο μεταβιβάζεται αποτελεσματικότερα στην ακολουθία $G(T)_nGGG$, $n = 1, 2, 3$ από ότι στην $G(A)_nGGG$, $n = 1, 2, 3$ αλλά η ταχύτητα μεταβίβασης του ηλεκτρονίου είναι



Σχήμα 3.9: Οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης για την οπή συναρτήσει της απόστασης από το αρχικό μονομερές G στο δεύτερο μονομερές της τριπλέτας γουανίνων για τις ακολουθίες $G(T)_n GGG$, της $G(A)_n GGG$, της $G(C)_n GGG$ και της $G(G)_n GGG$

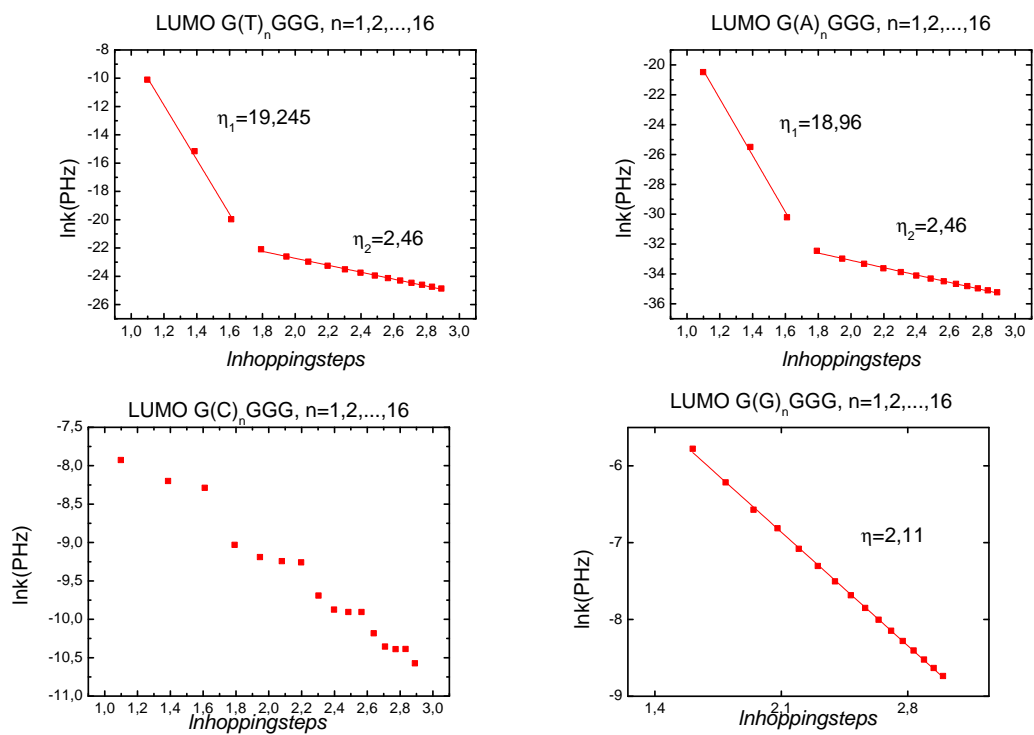


Σχήμα 3.10: Οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης για του ηλεκτρονίου συναρτήσει της απόστασης από το αρχικό μονομερές G στο δεύτερο μονομερές της τριπλέτας γουανίνων για τις ακολουθίες $G(T)_nGGG$, της $G(T)_nGGG$, της $G(A)_nGGG$, της $G(C)_nGGG$ και της $G(G)_nGGG$



Σχήμα 3.11: Οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως για την οπή συναρτήσει των $\mathcal{N}(\equiv \text{hops})$ για τις ακολουθίες $G(T)_n GGG$, $G(A)_n GGG$, $G(C)_n GGG$ και $G(G)_n GGG$

σχεδόν η ίδια για τις δύο αυτές ακολουθίες για αυτές τις τιμές του n . Τα διαγράμματα του σχήματος 3.11 καθιστούν προφανές ότι ο κρίσιμος αριθμός n_{cr} γεφυρών που παρατηρείται έντονη μεταβολή της μεταβίβασης φορτίου δεν υπερβαίνει το 4 τόσο για την ακολουθία $G(T)_n GGG$ όσο και για την $G(A)_n GGG$. Αν δεχτούμε ότι για την ακολουθία $G(T)_n GGG$, $n_{cr} = 3$, τότε η πιο απότομη κλίση της $G(A)_n GGG$ στις HOMO καταστάσεις τόσο για $n = 1 - 3$ όσο και για $n = 4 - 16$ υποδεικνύει ότι για αυτή την τελευταία η τιμή του n_{cr} αν και μικρότερη του 4 είναι μεγαλύτερη του 3. Ο ισχυρισμός ότι η $G(A)_n GGG$ έχει μεγαλύτερη τιμή του n_{cr} συγκριτικά με την $G(T)_n GGG$ επιβεβαιώνεται και από το άρθρο [16]. Παρά όλα αυτά, μια φυσική σκοπιά του παραπάνω ζητήματος μας πείθει να δεχτούμε ότι ο κρίσιμος αριθμός για την $G(A)_n GGG$ είναι ακριβώς $n_{cr} = 3$ αφού n_{cr} είναι φυσικός αριθμός ($n_{cr} \in \mathbb{N}$). Όσον αφορά τα διαγράμματα του σχ. 3.11 της δεύτερης σειράς η μεταβίβαση οπής στις ακολουθίες $G(C)_n GGG$ και $G(G)_n GGG$ είναι ομαλή και αποτελεσματικότερη όπως θα αναμέναμε άλλωστε από μια ακολουθία που αποτελείται μόνο από βάσεις με ίδιες επιτόπιες ενέργειες. Με όλα τα παραπάνω που αναφέραμε είναι πλέον ξεκάθαρο ότι από το σχήμα 3.12 συμπεραίνουμε ότι για $n > 4$ η μεταβίβαση του ηλεκτρονίου στις



Σχήμα 3.12: Οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης για του ηλεκτρονίου συναρτήσει των $\mathcal{N} (\equiv \text{hops})$ για τις ακολουθίες $G(T)_n GGG$, $G(A)_n GGG$, $G(C)_n GGG$ και $G(G)_n GGG$

ακολουθίες $G(T)_nGGG$ και $G(A)_nGGG$ προσεγγίζεται από το φυσικό μηχανισμό του A-hopping και στις $G(C)_nGGG$ και $G(G)_nGGG$ από το G-hopping.

Τα παραπάνω αποτελέσματα συνοψίζονται πιο λεπτομερώς στους παρακάτω πίνακες. Όπως αναμέναμε στα πολυμερή του πίνακα 3.1 η μεταβίβαση φορτίου γίνεται με

Πίνακας 3.1: Εκτιμώμενες τιμές του k'_0 και η κόνοντας προσαρμογή στην $k = k'_0\mathcal{N}^{-\eta}$ για τα πολυμερή με ταυτόσημα μονομερή και αποδέκτη φορτίου το μονομερές στη θέση $N - 1$

Ακολουθία DNA	k'_0 (PHz)	η	Συντελεστής συσχέτισης	H/L
$poly(dG) - poly(dC)$	$0,087 \pm 0,021$	$1,575 \pm 0,017$	0,999	H
$poly(dG) - poly(dC)$	0,018	$1,578 \pm 0,014$	0,999	L
$poly(dA) - poly(dT)$	0,018	$1,576 \pm 0,014$	0,999	H
$poly(dA) - poly(dT)$	0,026	$1,575 \pm 0,019$	0,998	L

σχεδόν ίδια ταχύτητα και επιπλέον οι τιμές του η είναι πολύ κοντά στα αποτελέσματα της αναμενόμενης θεωρητικής σχέσης

$$k = k'_0\mathcal{N}^{-\eta}, \quad (3.1)$$

όπου $1 \leq \eta \leq 2$.

Η σχέση 3.1 περιγράφει το μηχανισμό κατάληψης θέσεων με τον ίδιο ρυθμό άφιξης ανά μονάδα χρόνου και αποχώρησης από αυτές τις θέσεις επίσης με τον ίδιο ρυθμό αποχώρησης ανά μονάδα χρόνου. Αυτό το θεωρητικό μοντέλο είναι πιο συμβατό με τη μεταβίβαση φορτίου σε μια ακολουθία με ίδια μονομερή όπως στις περιπτώσεις του poly(dG)-poly(dC) και poly(dA)-poly(dT). Κόνοντας λοιπόν την παραδοχή ότι η μεταβίβαση φορτίου στις παραπάνω ακολουθίες περιγράφεται από το φυσικό μηχανισμό του hopping, τα αποτελέσματα του πίνακα 3.1 μπορούν να αποτελέσουν στοιχεία σύγκρισης με τα πολυμερή που εξετάζουμε στην παρούσα πτυχιακή. Επομένως, μπορούμε να περιγράψουμε τη μεταφορά φορτίου σε αυτές τις ακολουθίες με το «συνεκτικό» φαινόμενο σήραγγος πάνω από μία μικρή απόσταση ή με τη μη συνεκτική μεταπήδηση για μια μεγάλη απόσταση ή με ένα συνδυασμό και των δύο αυτών μηχανισμών. Οι τιμές του η του πίνακα 3.2 φανερώνουν την ύπαρξη δύο διαφορετικών μηχανισμών μετανάστευσης της οπής και του ηλεκτρονίου σε ακολουθίες με δότη την αρχική γουανίνη, αποδέκτη μια τριπλέτα γουανίνων και γέφυρες ίδιες βάσεις με μεγάλο ενεργειακό χάσμα σε σχέση με τον δότη και τον αποδέκτη. Συγκεκριμένα, για αριθμό γεφυρών μεγαλύτερο του τρία η τιμή του η είναι πιο κοντά στις τιμές του πίνακα 3.1 και άρα η μεταβίβαση φορτίου μπορεί να προσεγγιστεί από το A-hopping ενώ στις ακολουθίες με $n < 4$ η τιμή του η δεν μας επιτρέπει να περιγράψουμε τη μετανάστευση φορέα με διαδοχικές μεταπηδήσεις. Αντιθέτως για

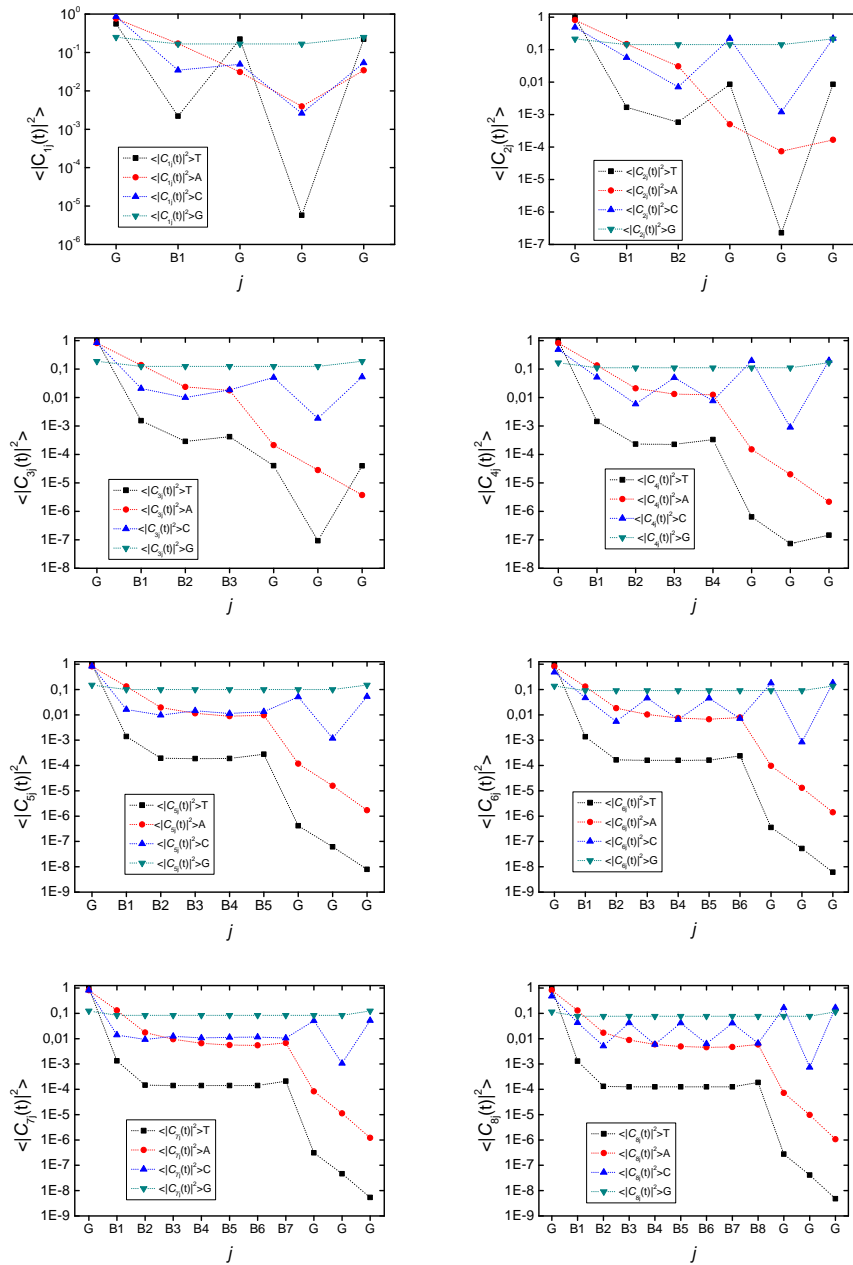
μικρές ακολουθίες τέτοιου τύπου λαμβάνοντας υπόψιν τα πειραματικά αποτελέσματα διαφόρων εργασιών χρησιμοποιούμε για την περιγραφή το φαινόμενο σήραγγος ή απευθείας υπερανταλλαγής φορτίου μεταξύ δότη και αποδέκτη.

Πίνακας 3.2: Εκτιμώμενες τιμές του $\ln k'_0$ και η κίνηση προσαρμογή στην $k = k'_0 \mathcal{N}^{-\eta}$ για τα πολυμερή A) $G(T)_n GGG$ για την οπή, B) $G(A)_n GGG$ για την οπή, Γ) $G(T)_n GGG$ για το ηλεκτρόνιο και Δ) $G(A)_n GGG$ για το ηλεκτρόνιο. Αποδέκτης φορτίου είναι το μονομερές στη θέση $N - 1$

Ακολουθία DNA	A	B	Γ	Δ
$(\ln k'_0)_1 (PHz)$	$-1,997 \pm 1,349$	$+6,376 \pm 2,441$	$11,185 \pm 1,547$	$0,479 \pm 1,434$
η_1	$11,256 \pm 0,997$	$12,874 \pm 1,768$	$19,245 \pm 1,120$	$18,96 \pm 1,038$
Συντελεστής συσχέτισης 1	0,975	0,998	0,949	0,998
$(\ln k'_0)_2 (PHz)$	$-16,2 \pm 0,057$	$-10,12 \pm 0,099$	$-17,817 \pm 0,099$	$-28,179 \pm 0,102$
η_2	$2,417 \pm 0,023$	$2,634 \pm 0,04$	$2,456 \pm 0,04$	$2,456 \pm 0,041$
Συντελεστής συσχέτισης 2	0,999	0,997	0,997	0,997

3.4 Μέσες (χρονικά) πιθανότητες εύρεσης ενός επιπλέον φορέα σε μια θέση

Τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για την μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης μιας επιπλέον οπής ή ηλεκτρονίου στο ζεύγος βάσεων j των ακολουθιών του κεφαλαίου 3 με $n = 1, 2, \dots, 8$ παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Η μέση πιθανότητα εύρεσης ενός φορτίου σε μια θέση ή σε ένα ζεύγος βάσης ενός πολυμερούς μαζί με τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταβίβασης είναι τα καταλληλότερα φυσικά μεγέθη για τη μελέτη της αποτελεσματικότητας μεταβίβασης φορτίου σε τμήματα DNA στην παρούσα διπλωματική. Στο σχήμα 3.13 παρατηρούμε μεγαλύτερη πιθανότητα εύρεσης της οπής στην γουανίνη-αποδέκτη στην $G(A)_n GGG$ από ότι στην $G(T)_n GGG$ τόσο για $n = 1, 2, 3$ όσο και για $n > 3$ και άρα αντιλαμβανόμαστε ότι η μεταβίβαση της οπής είναι προτιμότερη στην πρώτη ακολουθία από ότι στη δεύτερη. Η ακολουθία $G(C)_n GGG$ έχει μεγαλύτερες πιθανότητες εύρεσης φορέα στα μονομερή της και άρα είναι αποτελεσματικότερη στη μεταβίβαση φορτίου από τις δύο προηγούμενες ακολουθίες. Βέβαια, αν και συναγωνίζεται δεν ξεπερνά την poly(G)-poly(C) για την οποία εκτός από την εύκολη μεταβίβαση φορτίου παρατηρούμε ότι οι μέσες πιθανότητες

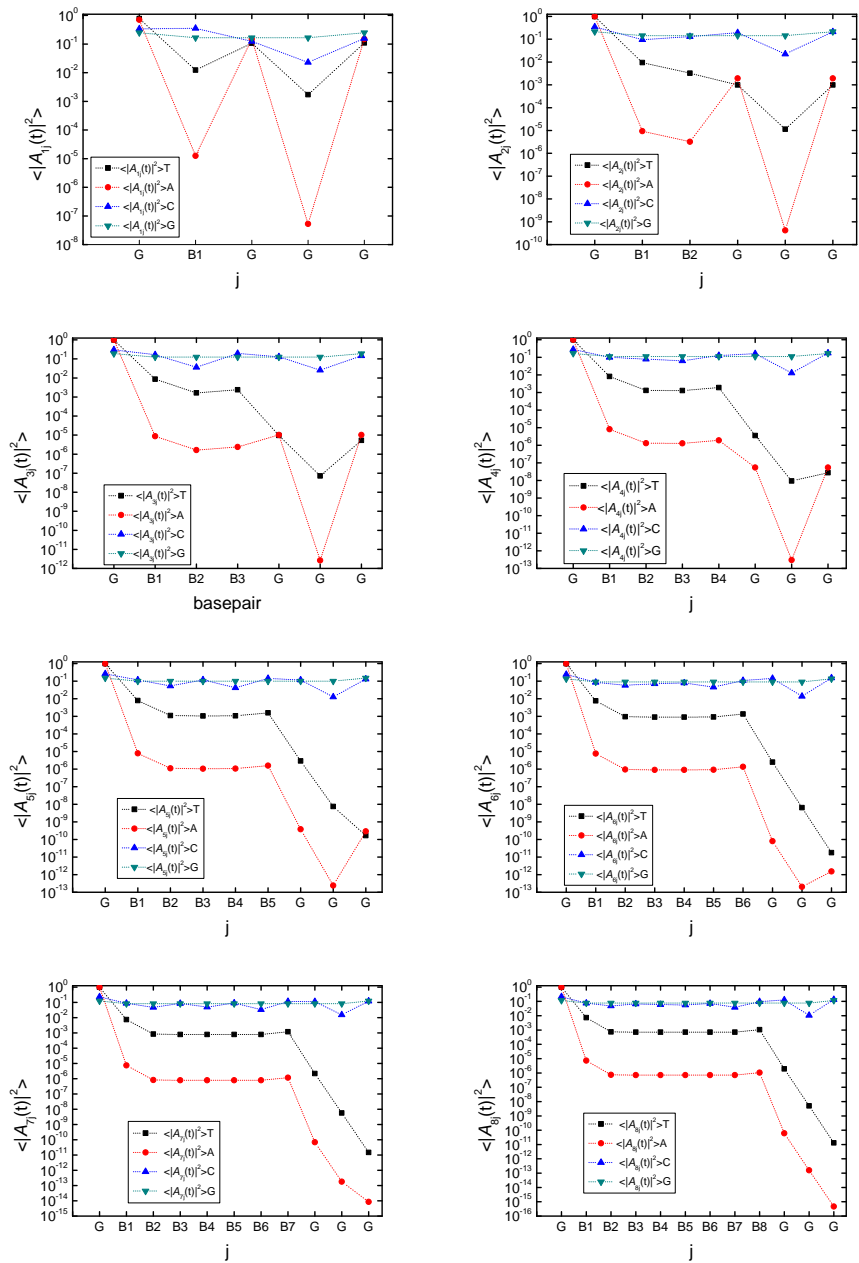


Σχήμα 3.13: Οι 8 γραφικές παραστάσεις των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης μιας οπής σε καθενα μονομερές για $G(B)_n GGG$, $n=1,2,\dots,8$ και $B=T,A,C,G$. Αποδέκτη οπής θεωρούμε τη δεύτερη γουανίνη της τριπλέτας γουανινών.

της είναι παλινδρομικές. Έχοντας θεωρήσει ως αρχική συνθήκη την τοποθέτηση του φορέα στην αρχική γουανίνη, οι μέσες πιθανότητες είναι ίσες μεταξύ των ακραίων θέσεων και ίσες μεταξύ των ενδιάμεσων θέσεων. Συγκεκριμένα, η συνολική πιθανότητα των ακραίων θέσεων είναι $\alpha(N) = \frac{3}{N+1}$ ενώ των ενδιάμεσων θέσεων $\mu = 1 - \alpha(N)$.

Σε αντίθεση με τις HOMO καταστάσεις, παρατηρούμε μεγαλύτερη πιθανότητα εύρεσης της οπής στην γουανίνη- αποδέκτη στην $G(T)_n GGG$ από ότι στην $G(A)_n GGG$ τόσο για $n = 1, 2, 3$ όσο και για $n > 3$ και άρα αντιλαμβανόμαστε ότι η μεταβίβαση της οπής είναι προτιμότερη στην πρώτη ακολουθία από ότι στη δεύτερη.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα διαγράμματα των μέσων χρονικά πιθανοτήτων είναι πλήρως συμβατά με αυτά των καθαρών μέσων ρυθμών και άρα η ανάλυση μας είναι συνεπής όσον αφορά το βαθμό αποτελεσματικότητας μεταβίβασης φορτίου.



Σχήμα 3.14: Οι 8 γραφικές παραστάσεις των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε καθένα μονομερές για $G(B)nGG$, $n=1,2,\dots,8$ και $B=T,A,C,G$. Αποδέκτη ηλεκτρονίου θεωρούμε τη δεύτερη γουανίνη της τριπλέτας γουανινών.

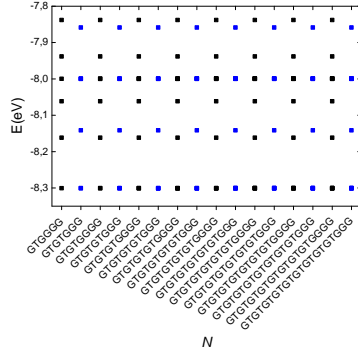
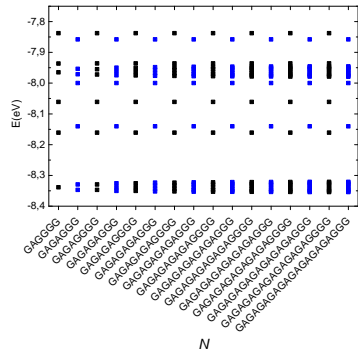
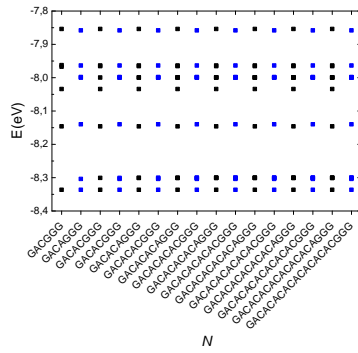
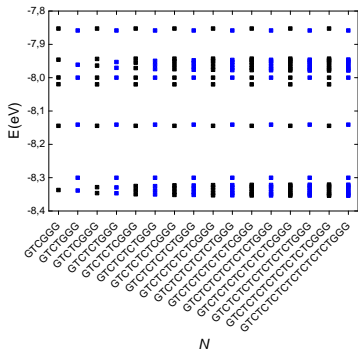
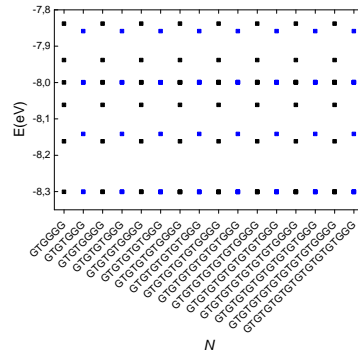
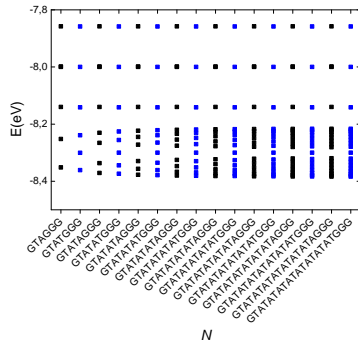
Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα και Συμπεράσματα για ακολουθίες με γέφυρες δύο διαφορετικών βάσεων

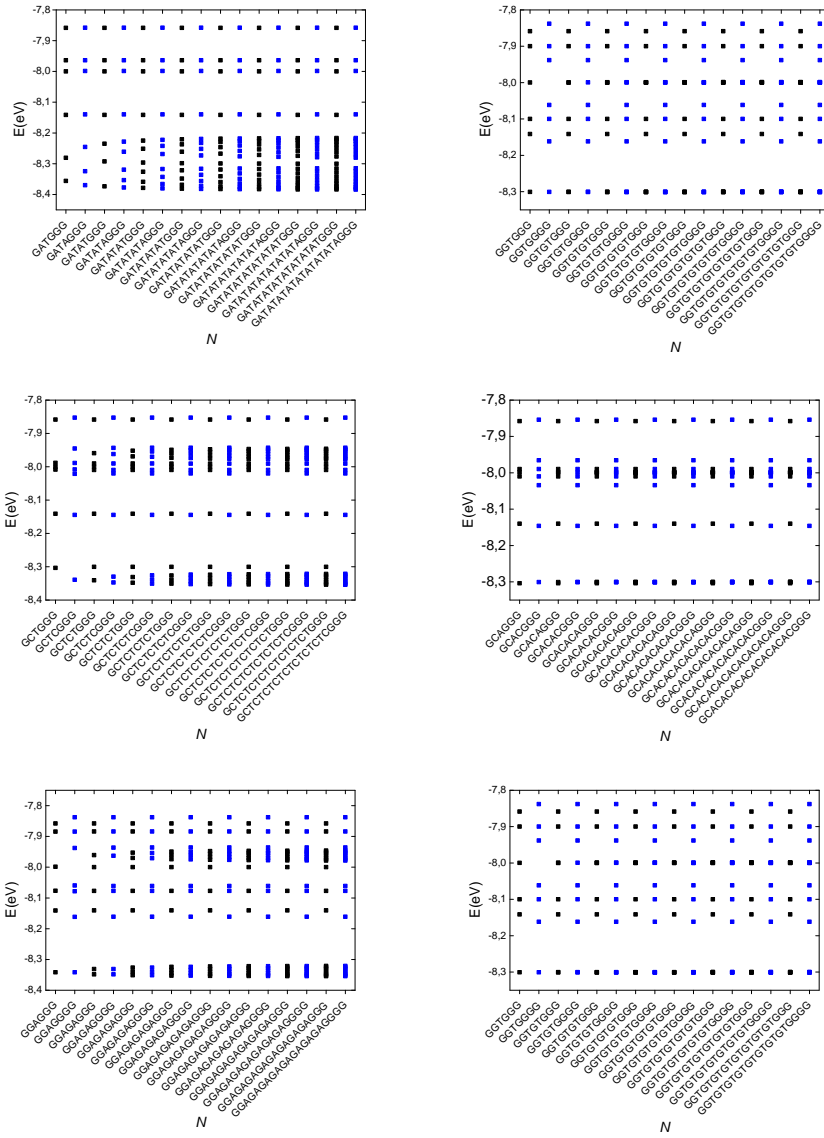
Σε αυτό το Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματά μας από την εφαρμογή του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων, για τα ιδιοφάσματα, τις πυκνότητες καταστάσεων, τους μέσους ρυθμούς μεταβιβάσεως και τις πιθανότητες εύρεσης του φορτίου(οπή και ηλεκτρόνιο) σε μια θέση-μονομερές των ακολουθιών με δέκτη φορτίου γουανίνη, αποδέκτη φορτίου μια τριπλέτα γουανίνων και ως γέφυρα μια ακολουθία με εναλλάσσουσες τη βάση 1 και τη βάση 2 όπου $\text{βάση1} \text{βάση2}' = \text{TA,CG,TC,AC,AG,TG,AT,GC,CT,CA,GA,GT}$.

4.1 Ιδιοφάσματα

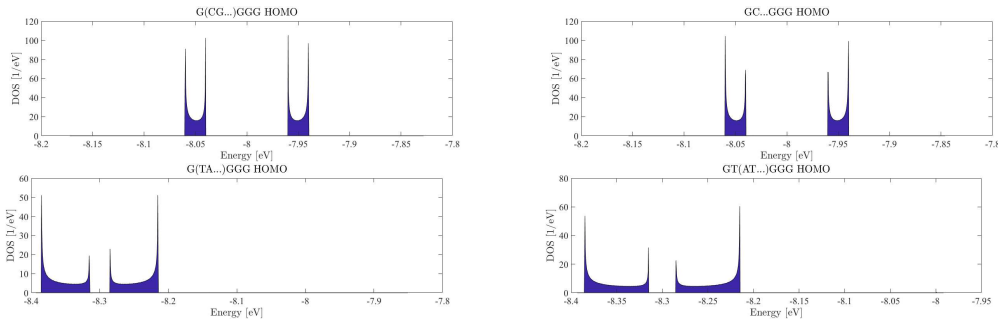
Όπως ήταν αναμενόμενο τα ενεργειακά διαγράμματα των πολυμερών α) i) $G(\text{TA})_i \text{GGG}$ με το $\text{GA}(\text{TA})_i \text{GGG}$ και ii) $G(\text{AT})_i \text{GGG}$ με το $\text{GT}(\text{AT})_i \text{GGG}$, β) i) $G(\text{CG})_i \text{GGG}$ με το $\text{GG}(\text{CG})_i \text{GGG}$ και ii) $G(\text{GC})_i \text{GGG}$ με το $\text{GC}(\text{GC})_i \text{GGG}$, γ) i) $G(\text{TC})_i \text{GGG}$ με το $\text{GC}(\text{TC})_i \text{GGG}$ και ii) $G(\text{CT})_i \text{GGG}$ με το $\text{GT}(\text{CT})_i \text{GGG}$, δ) i) $G(\text{AC})_i \text{GGG}$ με το $\text{GC}(\text{AC})_i \text{GGG}$ και ii) $G(\text{CA})_i \text{GGG}$ με το $\text{GA}(\text{CA})_i \text{GGG}$, ε) i) $G(\text{AG})_i \text{GGG}$ με το $\text{GG}(\text{AG})_i \text{GGG}$ και ii) $G(\text{GA})_i \text{GGG}$ με το $\text{GA}(\text{GA})_i \text{GGG}$, ζ) i) $G(\text{TG})_i \text{GGG}$ με το $\text{GG}(\text{TG})_i \text{GGG}$ και ii) $G(\text{GT})_i \text{GGG}$ με το $\text{GT}(\text{GT})_i \text{GGG}$, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά για i φυσικούς αριθμούς.



Σχήμα 4.1: Το ενεργειακό διάγραμμα για την οπή συναρτήσει του αριθμού των μονομερών που αποτελούν τα πολυμερή που αναγράφονται. Με μαύρα τετραγωνάκια συμβολίζονται οι ιδιοενέργειες που προκύπτουν από τα πολυμερή με ζυγό αριθμό μονομερών ενώ με μπλε τετραγωνάκια εκείνες που προκύπτουν από εκείνα με μονό αριθμό μονομερών.



Σχήμα 4.2: Το ενεργειακό διάγραμμα για την οπή συναρτήσε του αριθμού των μονομερών που αποτελούν τα πολυμερή που αναγράφονται. Η μορφή του συνολικού ενεργειακού διαγράμματος συμπίπτει με τα προηγούμενα ενεργειακά διαγράμματα κατά αντιστοιχία.

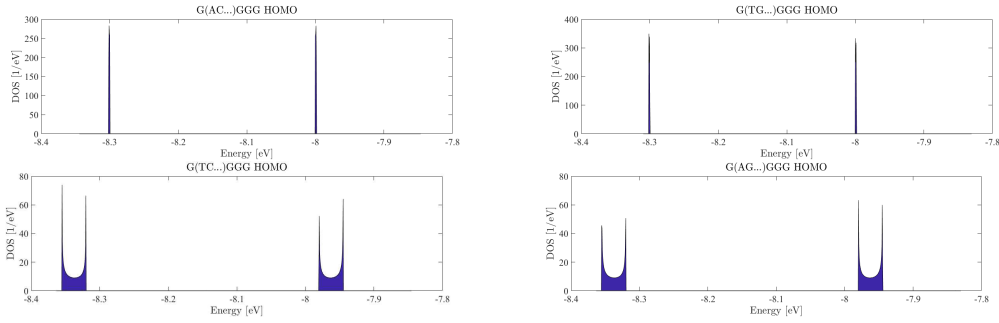


Σχήμα 4.3: Πυκνότητα καταστάσεων για τη HOMO περιοχή συναρτήσει της ενέργειας. Στην πρώτη σειρά, παρουσιάζονται τα πολυμερή $(G(CG))_i GGG$ το οποίο έχει παρόμοια συμπεριφορά με το $CG\dots$ και $GC(GC)_i GGG$ το οποίο έχει παρόμοια συμπεριφορά με το $GC\dots$ [20] για i πολύ μεγάλος φυσικός αριθμός. Στη δεύτερη σειρά, έχουμε τα πολυμερή $G(TA)_i GGG$ το οποίο έχει παρόμοια συμπεριφορά με το $TA\dots$ και $GT(AT)_i GGG$ το οποίο έχει παρόμοια συμπεριφορά με το $AT\dots$ όπου i πολύ μεγάλος φυσικός αριθμός.

4.2 Πυκνότητες Καταστάσεων

Όπως αναφέραμε και στην ενότητα 3.2 τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για μικρό αριθμό μονομερών N αποτελούνται από ενεργειακές στάθμες, ενώ αυξάνοντας το N οι ενεργειακές στάθμες εκφυλίζονται σε ένα σύνολο υποζωνών (συγκεκριμένα σε δύο για τις ακολουθίες της ενότητας 4.2). Παρακάτω παρουσιάζουμε τα διαγράμματα της DOS συναρτήσει της ενέργειας για μεγάλο αριθμό μονομερών ($N \equiv 10.000$) ώστε οι καμπύλες που προκύπτουν να είναι ομαλές. Παρατηρώντας τα διαγράμματα της πυκνότητας καταστάσεων βαίνουμε στα ίδια συμπεράσματα με αυτά που αναφέρθηκαν για τα ιδιοφάσματα. Δηλαδή, οι ενέργειες είναι συμμετρικές γύρω από την επιτόπια ενέργεια των μονομερών που απαρτίζουν το πολυμερές. Οι υποζώνες διαχωρίζονται από μικρά ενεργειακά χάσματα. Ακόμη, στα όρια των υποζωνών εμφανίζονται ασυνέχειες Van Hove.

Είναι φανερό ότι τα πολυμερή στο διάγραμμα 4.3 που βρίσκονται στην πρώτη στήλη είναι ακολουθίες με ζυγό ενώ στη δεύτερη στήλη με μονό αριθμό πολυμερών. Παρά όλα αυτά η μορφή του διαγράμματος δεν καθορίζεται από το ζυγό ή μονό αριθμό θέσεων για την οπή αλλά από τη **μονάδα επανάληψης** η οποία στην πρώτη στήλη είναι GC και TA (πάνω και κάτω αντίστοιχα) ενώ για τη δεύτερη στήλη είναι CG και AT (πάνω και κάτω αντίστοιχα). Αυτή η παρατήρηση βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα ιδιοφάσματα, επομένως αναμένουμε τα εξεταζόμενα πολυμερή για μεγάλο αριθμό μονομερών να περιγράφονται όσον αφορά τις πυκνότητες καταστάσεων από τις ακολουθίες TA..., AT..., TC..., CT..., AC..., CA..., AG..., GA..., TG..., GT....



Σχήμα 4.4: Πυκνότητα καταστάσεων για τη HOMO περιοχή συναρτήσει της ενέργειας για τα αναγραφόμενα πολυμερή.

Σύμφωνα με τα άρθρα [17], [18] και [19], για N περιπτώ για εναλλάσσουσες ισοενεργειακές αλλά διαφορετικές βάσεις που προκύπτουν οι ιδιοτιμές είναι:

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

Η παραπάνω εξίσωση για την ακολουθία GC... για παράδειγμα είναι η εξής:

$$\lambda_k = \begin{cases} E_{GC} \\ E_{GC} \pm \sqrt{t_{GC}^2 + t_{GC}^2 + 2t_{GC}t_{GC}\cos\frac{r\pi}{m+1}}, \end{cases} \quad \text{και} \quad m = \frac{N-1}{2}, r = 1, 2, \dots, m$$

Ομοίως για την ακολουθία TA....

Επομένως, για την GC... και για \cos τείνει στο 0 προκύπτει ότι οι ενεργειακές ζώνες που δημιουργούνται για μεγάλο αριθμό μονομερών βρίσκονται σε δύο περιοχές συμμετρικές της ενέργειας E_{GC} που απέχουν από αυτή περίπου 0,05 eV κατά μέσο όρο όπως προκύπτει από την παραπάνω σχέση. Αντίστοιχα, για την ακολουθία TA... και για \cos τείνει στο 0 προκύπτει ότι οι ενεργειακές ζώνες που δημιουργούνται για μεγάλο αριθμό μονομερών βρίσκονται σε δύο περιοχές συμμετρικές της ενέργειας E_{GC} που απέχουν από αυτή περίπου 0,06 eV κατά μέσο όρο χρησιμοποιώντας πάλι την παραπάνω σχέση. Αυτά τα συμπεράσματα επιβεβαιώνονται από τα διαγράμματα 4.3.

Τα διαγράμματα 4.4 των ακολουθιών της πρώτης σειράς αποτελούνται από δύο αιχμηρές κορυφές το καθένα ενώ τα 4.3 και 4.4 των ακολουθιών της δεύτερης σειράς σχηματίζουν ένα συνεχές ιδιοφάσμα. Αυτό σημαίνει ότι στις αρχικές ακολουθίες είναι αμελητέα η αλληλεπίδραση μεταξύ θέσεων με μεγάλο ενεργειακό χάσμα και άρα υποδεικνύεται ο μηχανισμός G-hopping στην ακολουθία G(AC...)GGG και στην G(TG...)GGG. Στις περιπτώσεις G(TC...)GGG και G(AG...)GGG αν και πάλι έχουμε εναλλάσσουσες επιτόπιες ενέργειες πολύ διαφορετικές η μεγάλη τιμή των

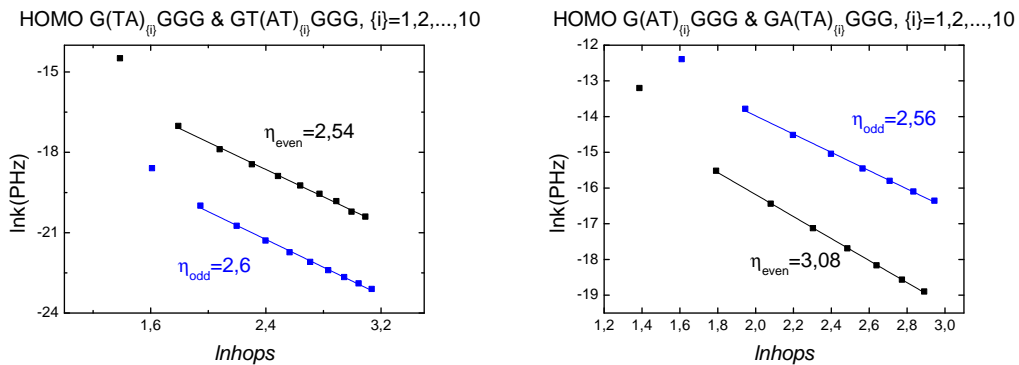
$t_{GA} = t_{TC}$ (δεκαπλάσια περίπου) οδηγεί σε αλληλεπίδραση των ετεροενεργειακών βάσεων και άρα συνεχές φάσμα στις HOMO καταστάσεις. Όσον αφορά τα διαγράμματα DOS των LUMO καταστάσεων αναμένουμε να έχουν όλα ένα συνεχές φάσμα σε ένα ευδιάκριτο διάστημα ενεργειών και άρα δεν παρουσιάζονται στο κύριο μέρος της εργασίας.

4.3 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης

Τα αριθμητικά αποτελέσματα για τον λογάριθμο του καθαρού μέσου ρυθμού μεταβίβασης $\ln k$ της οπής συναρτήσει του λογαρίθμου του αριθμού των μεταπηδήσεων $\ln hops$ από το δότη στον αποδέκτη όπου παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα αυτής ενότητας ;;. Όπως παρατηρούμε σε τέτοια διαγράμματα, ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταβίβασης ελαττώνεται με την αύξηση των μεταπηδήσεων και καθίστανται η μεταβίβαση ενός φορέα μέσω του πολυμερούς δυσκολότερη. Ορθότερα, χρησιμοποιούμε τη σχέση:

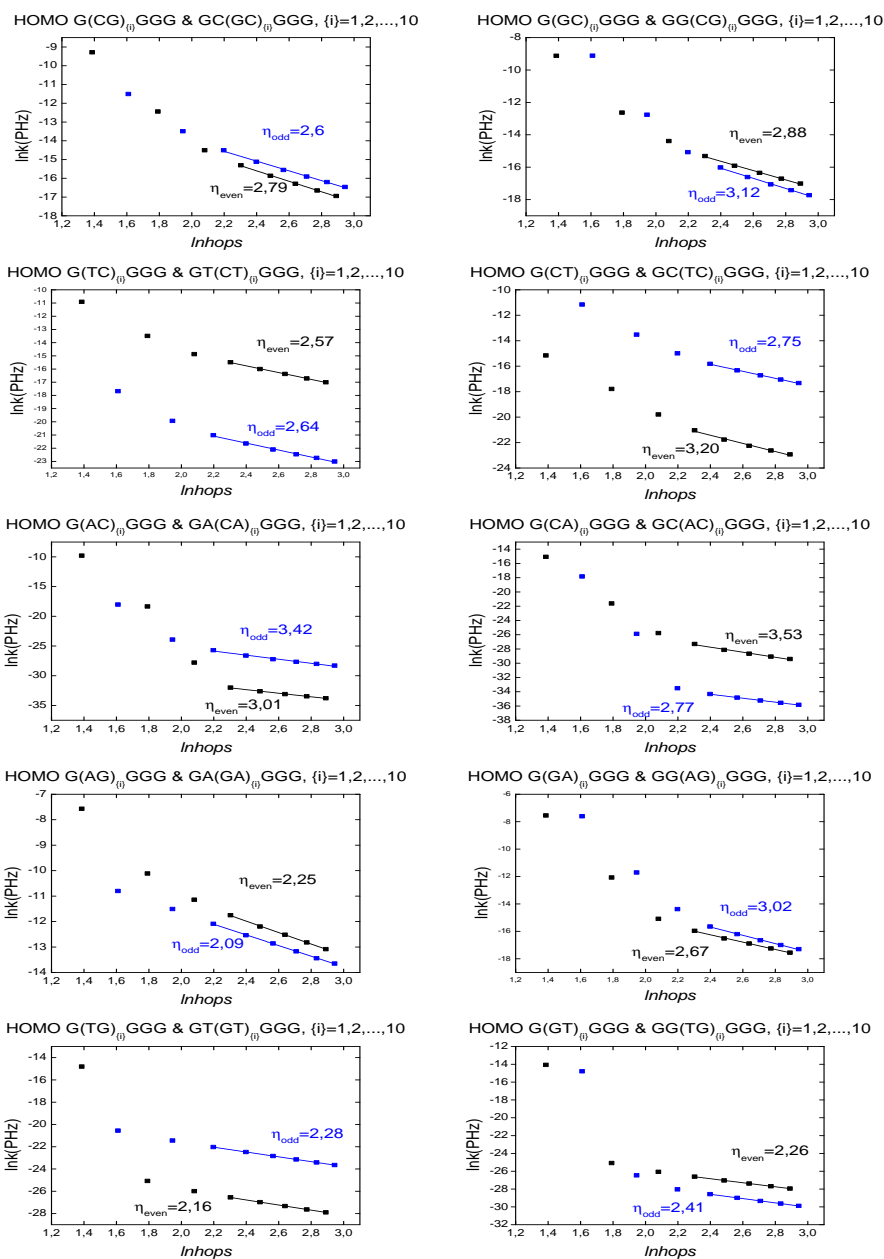
$$k_{1,N-1} = k'_0 hops^{-\eta} \implies \ln k = (\ln k'_0) - \eta \ln hops, \quad (4.1)$$

όπου $hops = j_d - j_a$ [14] με j_d η θέση τοψ δότη και j_a η θέση του αποδέκτη. Αξίζει να σημειώσουμε ότι στα παρακάτω διαγράμματα $j_d = 1$ γιατί ο δότης φορτίου είναι η αρχική γουανίνη και $j_d = N - 1$ γιατί ο αποδέκτης φορτίου είναι η μεσαία γουανίνη που βρίσκεται στην τριπλέτα γουανίνων. Συνεπώς, $hops = N - 2$ το οποίο στο κεφάλαιο 2 και στην ενότητα ;; συμβολίζεται και ως $\mathcal{N} = hops$. Στο διάγραμμα 4.5 παρατηρούμε ότι το πολυμερές $G(TA)_i GGG$ και το $GA(TA)_i GGG$, $i = 1, 2, \dots, 10$ δηλαδή εκείνα με μονάδα επανάληψης TA έχουν μεγαλύτερο ρυθμό μεταβίβασης οπής από τα $G(AT)_i GGG$ και το $GT(AT)_i GGG$, $i = 1, 2, \dots, 10$ δηλαδή εκείνα με μονάδα επανάληψης AT για την ίδια τιμή του hops. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με την παρατήρηση ότι η κορυφή Van Hove με την υψηλότερη ενέργεια στο διάγραμμα 4.3 για την ακολουθία $G(TA\dots)GGG$ είναι υψηλότερη (άρα μεγαλύτερη πυκνότητα καταστάσεων) από αυτή στο ίδιο διάγραμμα για την $GT(AT\dots)GGG$. Στο



Σχήμα 4.5: Ο λογάριθμος του μέσου ρυθμού μεταβίβασης οπής των αναγραφόμενων πολυμερών συναρτήσει του λογαρίθμου των hops. Με μαύρα τετραγωνάκια απεικονίζονται τα σημεία για τα πολυμερή με άρτιο ενώ με μπλε εκείνα με μονό αριθμό μονομερών. Το ποωερ φιττινγ γίνεται για ακολουθίες που περιέχουν περισσότερες από 3 βάσεις με επιτόπιες ενέργειες διαφορετικές από αυτή της αρχικής βάση-δότη.

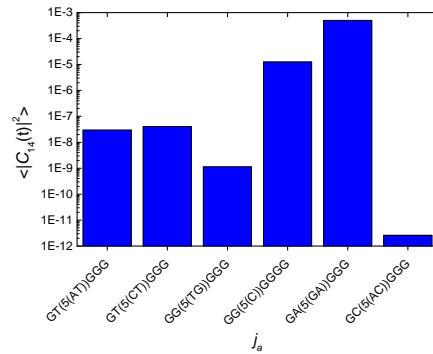
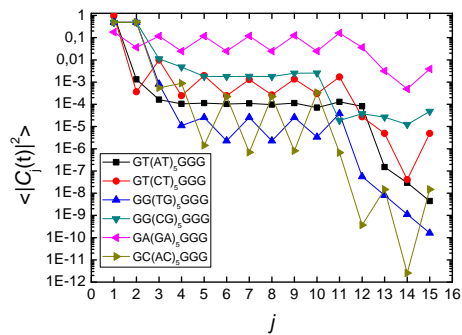
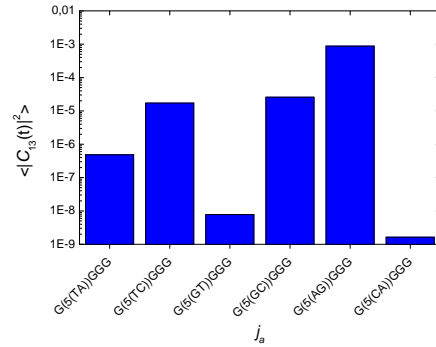
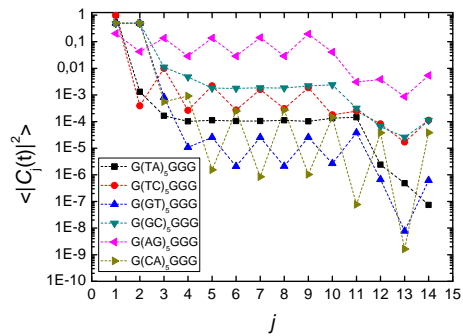
διάγραμμα 4.6 παρατηρούμε ότι το πολυμερές $G(GC)_i GGG$ και το $GC(GC)_i GGG$, $i = 1, 2, \dots, 10$ δηλαδή εκείνα με μονάδα επανάληψης GC έχουν μεγαλύτερο ρυθμό μεταβίβασης οπής από τα $G(CG)_i GGG$ και το $GG(CG)_i GGG$, $i = 1, 2, \dots, 10$ δηλαδή εκείνα με μονάδα επανάληψης CG για την ίδια τιμή του hops. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με την παρατήρηση ότι η κορυφή Van Hove με την υψηλότερη ενέργεια στο διάγραμμα 4.3 για την ακολουθία $G(GC\dots)GGG$ είναι υψηλότερη (άρα μεγαλύτερη πυκνότητα καταστάσεων) από αυτή στο ίδιο διάγραμμα για την $GC(GC\dots)GGG$. Επιπλέον παρατηρούμε ότι η μεταβίβαση φορτίου είναι αποτελεσματικότερη πολυμερή που έχουν γέφυρα με μονάδα επανάληψης TC, CA, AG, GT από ότι με CT, AC, GA, TG. Τα διαγράμματα 4.5 και 4.6 είναι ενδεικτικά των μηχανισμών μεταβίβασης φορτίου στις ακολουθίες στις οποίες αυτά αναφέρονται. Συγκεκριμένα, στις ακολουθίες του σχήματος 4.5 η απότομη κλίση των ακολουθιών GTAGGG/GTATGGG και αυτή των GATGGG/GATAGGG υποδεικνύει τη μεταβίβαση φορτίου μέσω της υπερανταλλαγής οπής μεταξύ δότη και αποδέκτη [1] ενώ σε μεγαλύτερες ακολουθίες αυτού του είδους η τιμή του η είναι τέτοια που επιτρέπει τη περιγραφή της μεταβίβασης οπής σε αυτή μέσω του hopping μεταξύ των διαδοχικών μονομερών της ακολουθίας δηλαδή από το 5'-T-A-3' στο 5'-A-T-3' και από το 5'-A-T-3' στο 5'-T-A-3' κ.ο.κ. Στις ακολουθίες όμως του σχήματος 4.6 όπου εναλλάσσονται βάσεις με μεγάλο ενεργειακό χάσμα η διαδικασία μεταβίβασης δεν μπορεί να περιγραφεί ούτε από το φαινόμενο σήραγγος αλλά και ούτε από hopping μεταξύ διαδοχικών βάσεων εντελώς διαφορετικής επιτόπιας ενέργειας. Λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις πηγές που αναφέραμε στην εργασία μας και ιδιαίτερα το άρθρο [21], ο μηχανισμός που θα περιέγραφε ιδανικότερα τη μεταβίβαση φορτίου στις ακολουθίες 4.6 είναι το hopping μεταξύ βάσεων με παρόμοια επιτόπια ενέργεια.



Σχήμα 4.6: Ο λογάριθμος του μέσου ρυθμού μεταβίβασης οπής των αναγραφόμενων πολυμερών συναρτήσει του λογαρίθμου των hops. Με μαύρα τετραγωνάκια απεικονίζονται τα σημεία για τα πολυμερή με άρτιο ενώ με μπλε εκείνα με μονό αριθμό μονομερών. Δύο διαφορετικές προσαρμογές δύναμης (power fits) γίνονται στα k -δεδομένα των ακολουθιών που αποτελούνται από λιγότερα (πρώτο power fit) και περισσότερα (δεύτερο power fit) από 3 μονομερή με επιτόπια ενέργεια διαφορετική από αυτή του δότη ή αποδέκτη.

4.4 Μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής σε μια θέση

Τα αριθμητικά μας αποτελέσματα για την μέση (χρονικά) πιθανότητα εύρεσης μιας επιπλέον οπής στο ζεύγος βάσεων θ παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Τα διαγράμματα αυτά δείχνουν τις μέσες (χρονικά) πιθανότητες των υπό μελέτη πολυμερών για μέγεθος του κάθε πολυμερούς ίσο με $N = 14, 15$ μια τιμή που επιτρέπει τη μελέτη της μεταβίβασης φορέα σε αυτά σε περιοχές που δεν συμβαίνουν απότομες μεταβάσεις. Επομένως, τα αποτελέσματα της μελέτης μας μπορούν να γενικευτούν και σε ακολουθίες - που δεν συμπεριλαμβάνονται στο κύριο μέρος της εργασίας - με $N > 11$. Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα της ενότητας ;; χωρίζουμε τα πολυμερή σε 2 ομάδες για να τα συγκρίνουμε. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από τα πολυμερή με δότη την αρχική γουανίνη, αποδέκτη τριπλέτα γουανίνων (ή ορθότερα τη μεσαία γουανίνη από την τριπλέτα γουανίνων) και γέφυρα υποακολουθία με μονάδα επανάληψης TA, TC, GT, GC, AG, CA ενώ η δεύτερη ομάδα αποτελείται από πολυμερή με ίδιο δότη και αποδέκτη που όμως είναι λιγότερο αποτελεσματικά στην μεταβίβαση φορτίου **κατά αντιστοιχία** αφού έχουν μονάδα επανάληψης στη γέφυρα AT, CT, TG, CG, GA, AC. Οι μέσες πιθανότητες των μεν απεικονίζονται στα γραφήματα της πρώτης σειράς και των δε σε εκείνα της δεύτερης σειράς του σχήματος 4.7. Παρατηρούμε ότι τα πολυμερή της πρώτης σειράς του σχ. 4.7 στα οποία γίνεται αποτελεσματικότερα η μεταβίβαση οπής στη j_a κατά φθίνουσα σειρά είναι τα G(AG...)GGG, G(GC...)GGG, G(TC...)GGG, G(TA...)GGG, G(GT...)GGG και G(CA...)GGG. Ομοίως για τη δεύτερη σειρά έχουμε GA(GA...)GGG, GG(CG...)GGG, GT(CT...)GGG, GT(AT...)GGG, GG(T)G...)GGG και GC(AC...)GGG. Εκ πρώτης παρατήρησης αυτή η διαπίστωση φαίνεται παράλογη. Θα περιμέναμε οι ακολουθίες όλα τα μονομερή των οποίων έχουν ίδια επιτόπια ενέργεια δηλαδή οι G(GC...)GGG για την πρώτη ομάδα και GG(CG...)GGG για τη δεύτερη ομάδα να είναι οι αποτελεσματικότερες στη μεταβίβαση οπής από όλα τα άλλα πολυμερή στην ομάδα που ανήκει η καθεμιά. Ενώ η G(TA...)GGG για την πρώτη ομάδα και η GT(AT...)GGG για τη δεύτερη ομάδα θα περιμέναμε να είναι οι λιγότερο αποτελεσματικές στη μεταβίβαση οπής γιατί η γέφυρα αποτελείται μόνο από βάσεις υψηλού δυναμικού ιονισμού για την οπή. Οποιαδήποτε ομαδοποίηση και αν ακολουθήσουμε στα συγκεκριμένα πολυμερή ποτέ η G(TA...)GGG δεν θα είναι η ακολουθία με τη χαμηλότερη μέση πιθανότητα εύρεσης οπής στη βάση j_a . Αυτά τα αποτελέσματα εξηγούνται αριθμητικά από τις μεγαλύτερες τιμές των $t_{GA} = t_{TC}$ και τις μικρότερες τιμές των $|t_{GA}| = |t_{TC}|$ σε σχέση με το t_{GG} αλλά έρχονται σε αντίθεση με πειραματικά αποτελέσματα. Το αδιέξοδο αίρεται αν στη θεωρητική μας προσέγγιση προσθέταμε την αλληλεπίδραση των βάσεων με τον επόμενο κοντινότερο γείτονα next nearest neighbor και έτσι υπερίσχυει ο μηχανισμός του G-hopping



Σχήμα 4.7: Οι μέσες πιθανότητες εύρεσης μιας οπής σε καθένα μονομερές για τα αναγραφόμενα πολυμερή (πρώτη στήλη). Η μέση πιθανότητα εύρεσης της οπής στη βάση- αποδέκτη δηλαδή στο πρότελευταίο μονομερές της ακολουθίας που είναι γουανίνη όπου j_a η προτελευταία θέση του πολυμερούς όπου βρίσκεται η γουανίνη- αποδέκτης οπής (δεύτερη στήλη).

με κάθε μεταπήδηση να γίνεται πάνω από μία βάση υψηλού δυναμικού ιονισμού οπής. Κάθε μεταπήδηση θα συμβαίνει από την γουανίνη στην πλησιέστερη γειτονική γουανίνη πάνω από ένα μονομερές με υψηλό δυναμικό ιονισμού για την οπή.

Βιβλιογραφία

- [1] B. Giese, J. Amaudrut, A-K Köhler, M. Spormann and S. Wessely, *Nature* **412** (2001) 318. <https://doi.org/10.1038/35085542>
- [2] <http://dnarnanews.blogspot.gr/2013/04/what-is-three-parts-of-nucleotide.html>
- [3] <http://biology-diagrams.blogspot.gr/2014/01/purine-and-pyrimidine.html>
- [4] Watson, J. D. and Crick, F. H. C. A structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature* 171, 737b•“738 (1953)
- [5] https://gbe.ius.edu.ba/sites/default/files/u796discovery_of_dna_structure_and_function.pdf
- [6] 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>
- [7] C. Simserides, *Chem. Phys.* **440** (2014) 31. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.05.024>
- [8] L.G.D Hawke, G. Kalosakas and C. Simserides, *Mol. Phys.* **107** (2009) 1755. <http://dx.doi.org/10.1080/00268970903049089>
- [9] (a) W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, 2nd ed. (Dover, New York, 1989); (b) W.A. Harrison, *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, River Edge, NJ, 1999).
- [10] 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>

- [11] 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>
- [12] 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>
- [13] E. Meggers, Maria E. Michel-Beyerle, B. Giese, J. Am. Chem. Soc. **1998**, *120*, 12950-12955
- [14] Bailey. N. T. J. *The Elements of Stochastic Processes*, John Wiley & Sons: New York, 1964; pp 157-160.
- [15] J.Phys. Chem. B **1998**, *102*, 1662-1664
- [16] M. Bixon, Joshua Jotner J.Phys. Chem. **2002**, *281*, 393-408
- [17] M.J.C. Gover, Linear Algebra and its Applications 197-198, 63 (1994).
- [18] S. Kouachi, Electronic Journal of Linear Algebra 15, 115 (2006).
- [19] R. A'lvarez-Nodarse, J. Petronilho, N.R. Quintero, Journal of Computational and Applied Mathematics 184, 518 (2005).
- [20] Ch. Vantaraki and C. Simserides, Diploma Thesis: *Carrier transfer in periodic polymer B-DNA segments based on the G-C monomer:Base-pair-level description within the Tight-Binding Approach*, **2017**; p.30
- [21] B. Giese, S. Wessely, M. Spormann, U. Lindemann, E. Meggers, Maria E. Michel-Beyerle Angew Chem. Int. Ed. **1999**, 38, No 7