



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 monomeres 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' subsequence 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 ραχοκοκαλιά 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

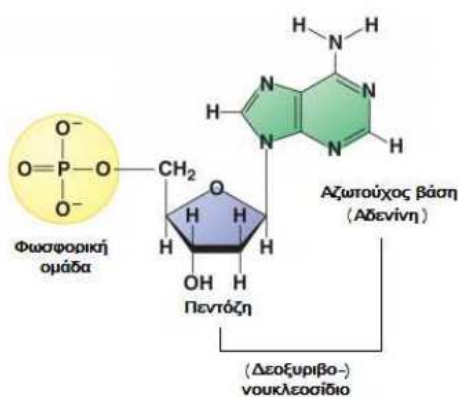
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΩΝ

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

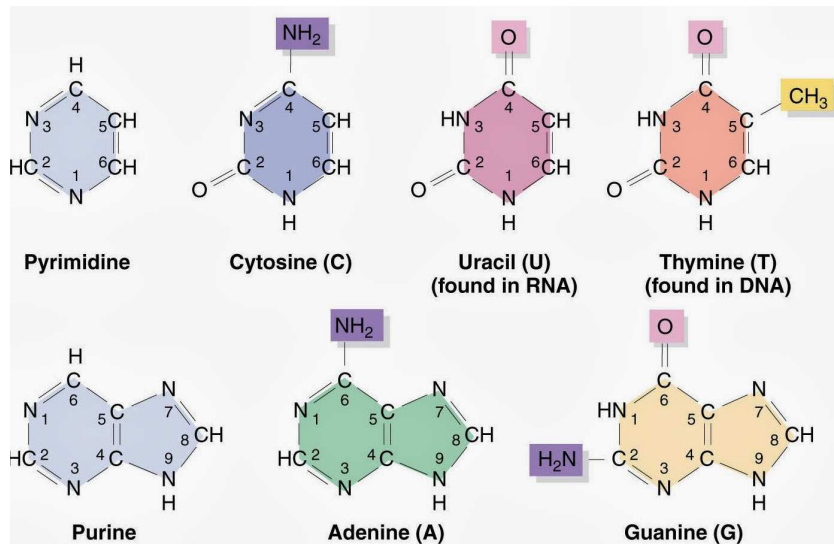
Η ταυτοποίηση του δεοξυριβονουκλεϊκού οξέος ή αλλιώς DNA μέσα στους πυρήνες των ανθρώπινων λευκών αιμοσφαιρίων από το φυσιολόγο χημικό Friedrich Miescher το 1869 ήταν η αρχή της ανακάλυψης στοιχείων για τη δομή και τη λειτουργία του DNA. Ο Ρώσος βιοχημικός Phoebe Levin το 1919 πρότεινε ότι τα νουκλεϊκά οξέα αποτελούνταν από μια σειρά νουκλεοτιδίων καθένα από τα οποία αποτελούνταν μόνο από μία από τις 4 αζωτούχες βάσεις, ένα σακχαρικό μόριο και μία φωσφορική ομάδα. 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 φωσφορική ομάδα (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).



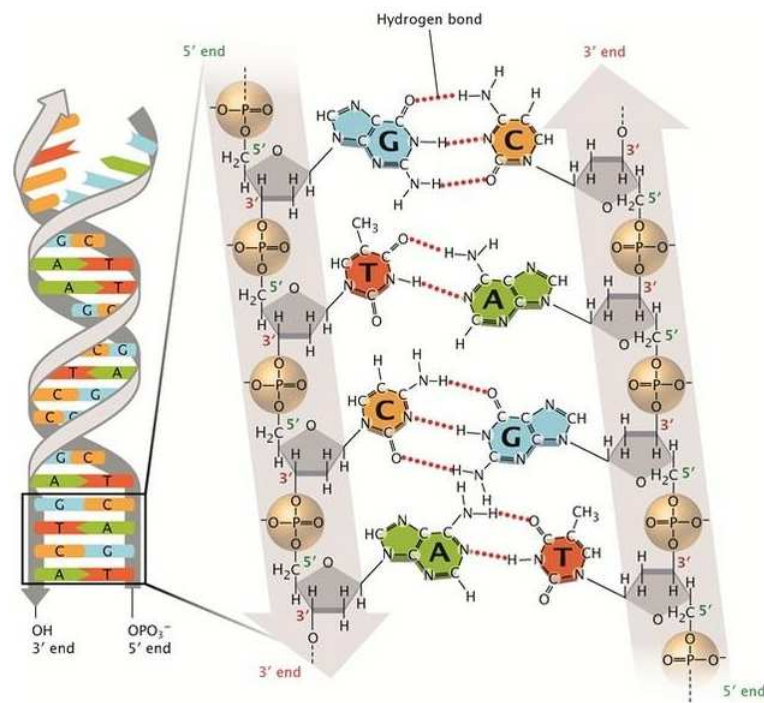
Σχήμα 2: Η δομή των αζωτούχων βάσεων του DNA και του RNA . Πηγή: [3]

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 δεσμοί υδρογόνου τη γουανίνη με την κυτοσίνη. Οι σακχαροφωσφορικές ραχοκοκαλιές 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 συμφερότερη 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 διαγωνιοποίηση 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) κυματοσυνάρτηση 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 δέσμευσης, 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,

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

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

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

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 $d = d_0$:

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

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 Δέσμευσης για τη μεταβίβαση φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Σε αυτή την ενότητα θα εξετάσουμε τις προαναφερθείσες παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης 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 Δέσμευσης, να περιγράψουμε τη μεταβίβαση φορτίου στα διαδοχικά ζεύγη βάσεων ..., $\mu - 1, \mu, \mu + 1$, ... της διπλής έλικας του DNA (N το πλήθος).

Στα πλαίσια της περιγραφής σε επίπεδο ζευγών βάσεων η κυματοσυναρτήση 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 κυματοσυναρτήση 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 $\psi_{H/L}^{bp}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \mathcal{C}_i^{H/L} p_{z,i}(\vec{r})$, τότε:

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

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 $E_{H/L}^{bp}$ 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 Δέσμευσης (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 Δέσμευσης 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 μεταβιβάσεως 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 πείσματικός 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.

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

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:

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

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

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 $GT \equiv AC$.

$$\begin{array}{cc} 5' & 3' \\ G & - C \\ T & - A \\ 3' & 5' \end{array}$$

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 $GA \equiv TC$.

$$\begin{array}{cc} 5' & 3' \\ G & - C \\ A & - T \\ 3' & 5' \end{array}$$

Ο πίνακας A της σχέσης 1.33 παίρνει τη μορφή:

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

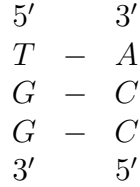
Οι ιδιοτιμές του σύμφωνα και με την παραμετροποίηση [7] είναι:

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

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

1.4.1.3 Εύρεση ιδιοτιμών των τετραμερών TGGG και AGGG

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



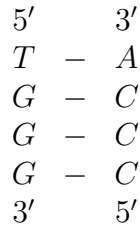
Ο πίνακας A της σχέσης 1.33 παίρνει τη μορφή:

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

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 $AGG \equiv CCT$.



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 $O\phi$ 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:

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

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:

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

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.

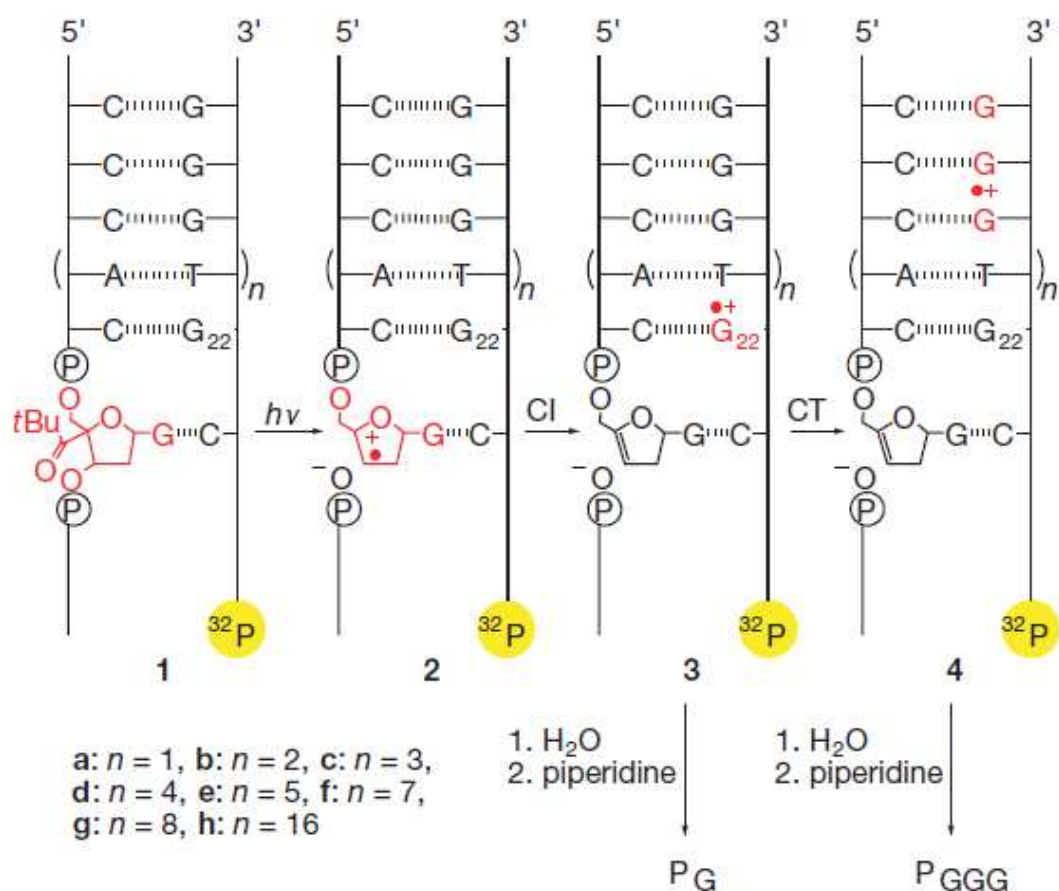
Κεφάλαιο 2

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]

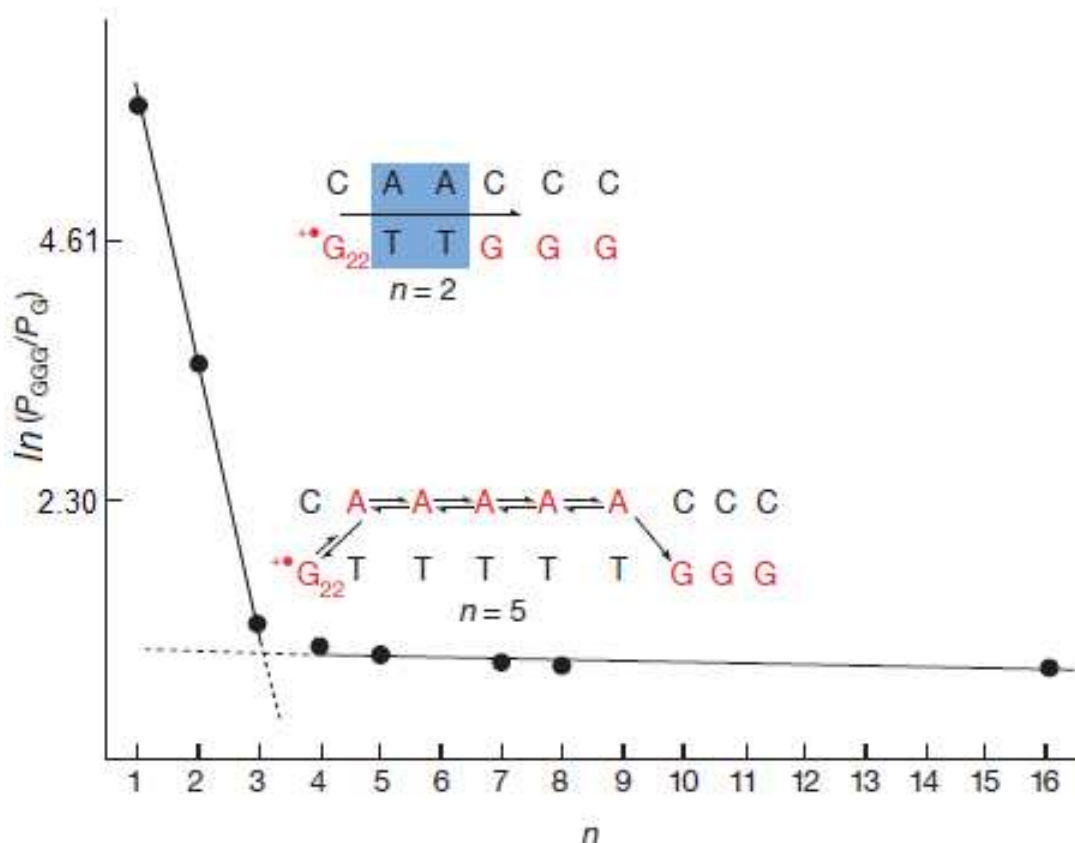
Στο πείραμα αυτό περιγράφεται η διαδικασία μεταβίβασης οπών κατά μήκος μιας ακολουθίας DNA που αποτελείται από ζεύγη βάσεων $T - A$ («γέφυρα») τα οποία παρεμβάλλονται μεταξύ ενός ζεύγους $G - C$ και ενός τριμερούς $G - C$, $G - C$, $G - C$. Στο τέλος της ακολουθίας $G(T)_nGGG$ υπάρχει μια «ουρά» ζευγών 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

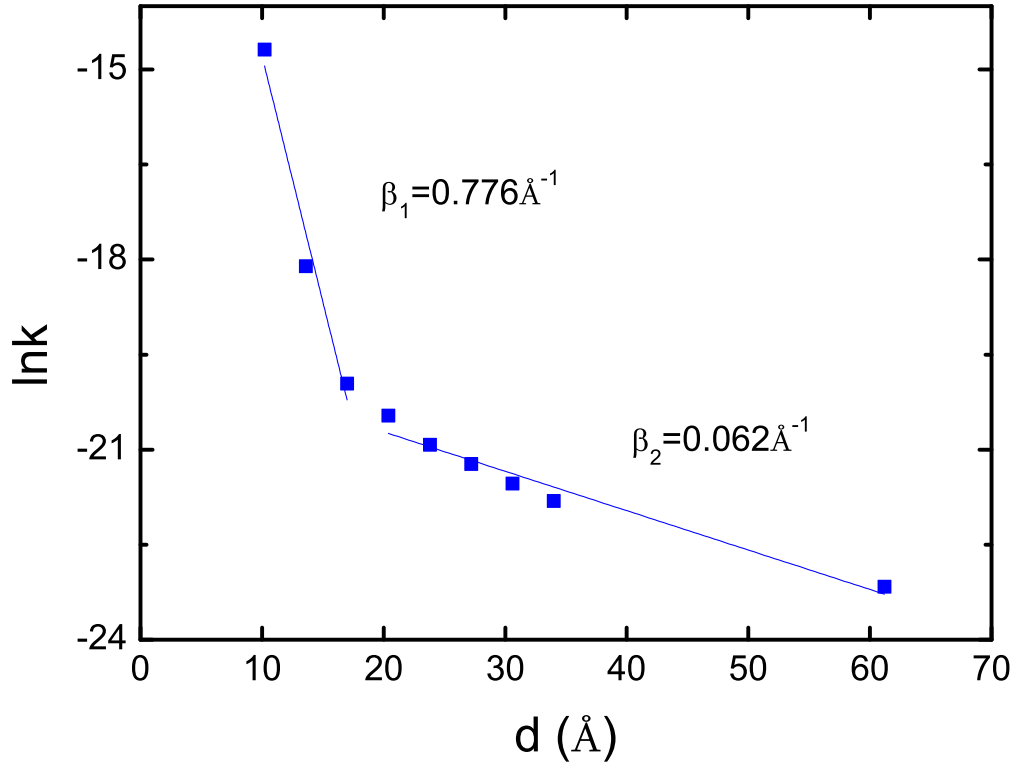
μικρές «γέφυρες» είναι ανάλογος του μήκους της «γέφυρας», για μεγαλύτερες χάνει εντελώς αυτή την εξάρτηση και γίνεται μια θερμικά επαγόμενη διαδικασία.



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]

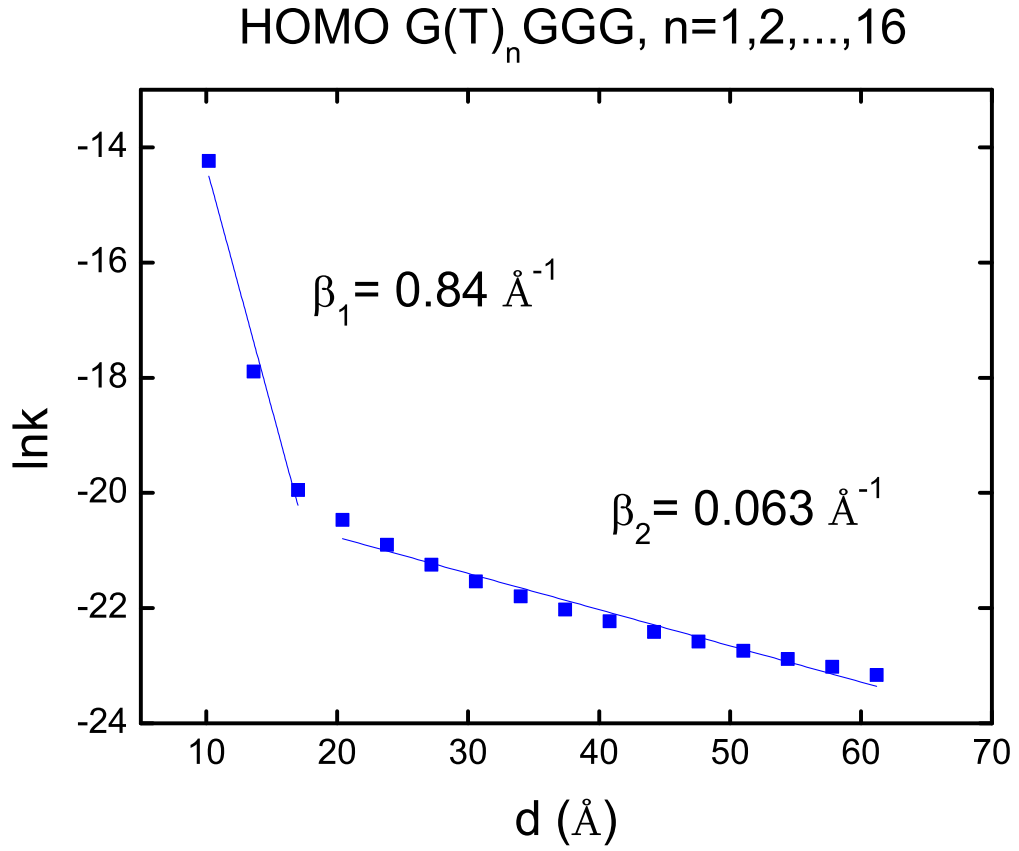
Το Σχήμα 2.2 απεικονίζει την παραπάνω μεταβολή του μηχανισμού μεταβίβασης φορτίου. Η κλίση της καμπύλης για τα τρία πρώτα σημεία της γραφικής παράστασης είναι $\beta = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ενώ για τα επόμενα είναι $\beta = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$. Όπως αναφέρεται στο άρθρο και σύμφωνα με παλαιότερη δημοσίευση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

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



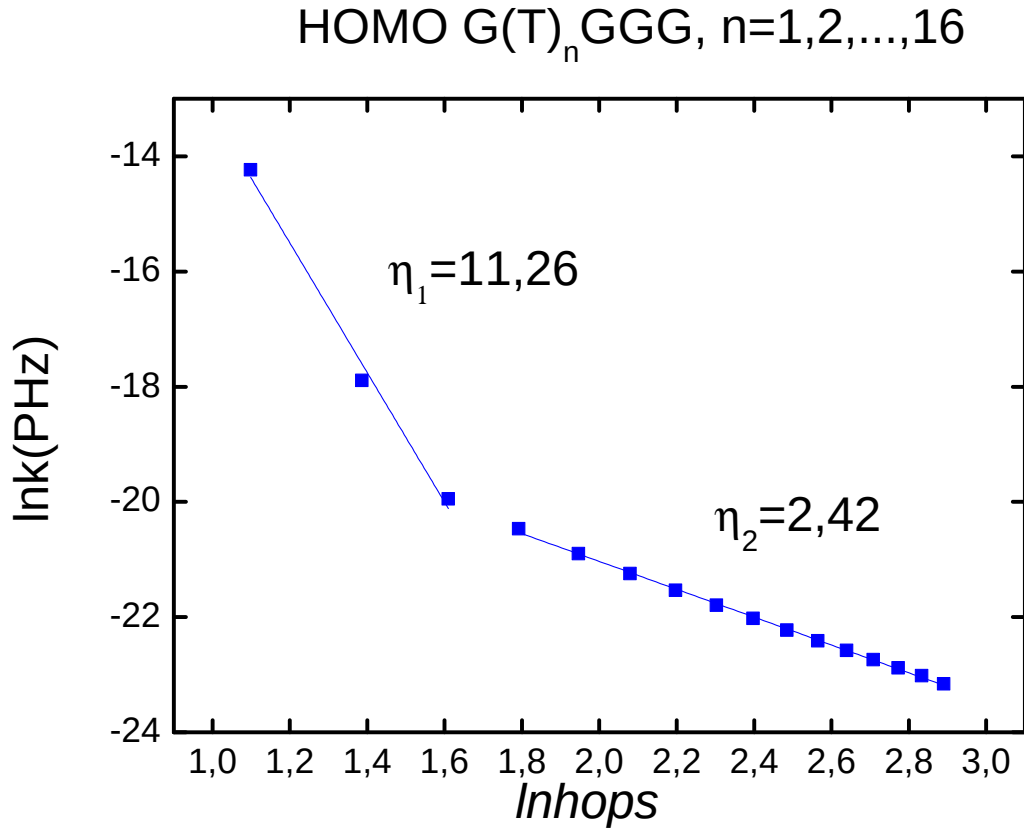
Σχήμα 2.3: Γραφική παράσταση του εκθετικού λογαρίθμου των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβιβάσεως από το πρώτο μονομερές της ακολουθίας G(T)_nGGGTATTATATTACGC στο δεύτερο μονομερές του τριμερούς GGG της ίδιας ακολουθίας, συναρτηθεί της μεταξύ τους απόστασης d .

Στο Σχήμα 2.3 απεικονίζονται οι εκθετικοί λογάριθμοι των καθαρών μέσων 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 μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως υπακούουν 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 ($0.6 \text{ \AA}^{-1}$ και $0.07 \text{ \AA}^{-1}$ 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.



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 οπών διαμέσου των ζευγών βάσεων $G - C$ στο DNA:

1. Της μεταβίβασης μέσω φαινομένου σήραγγας (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

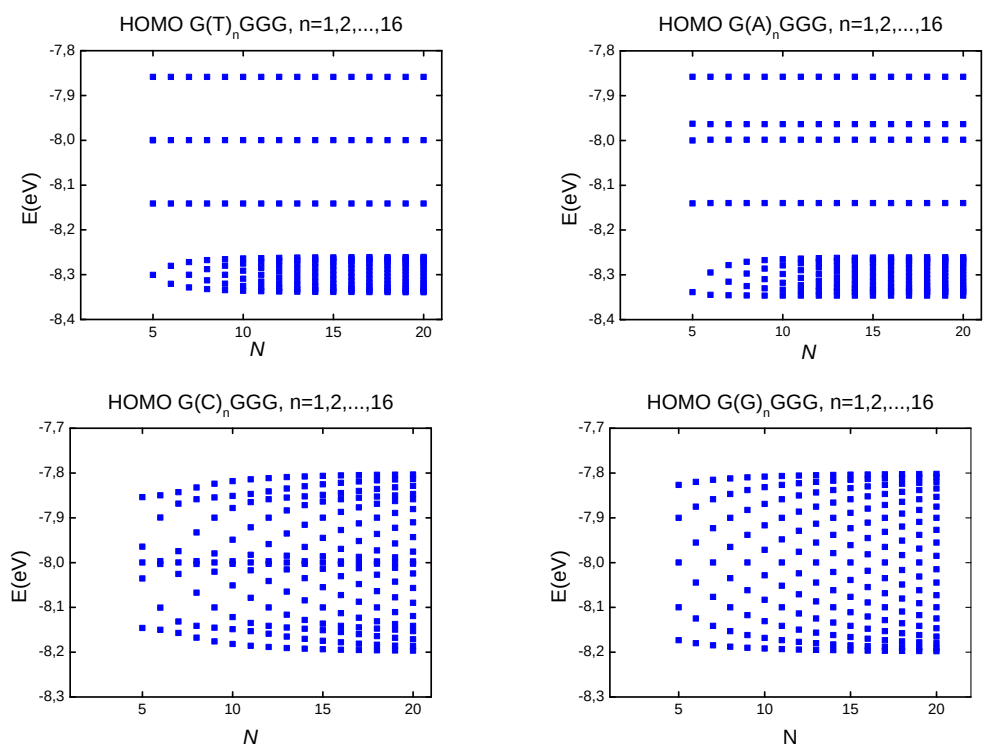
Σε αυτό το Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματά μας από την εφαρμογή του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων, για τα ιδιοφάσματα, τις πυκνότητες καταστάσεων, τους μέσους ρυθμούς μεταβιβάσεως και τις πιθανότητες εύρεσης του φορτίου(οπή και ηλεκτρόνιο) σε μια θέση-μονομερές των πολυμερών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

3.1 Ιδιοφάσματα

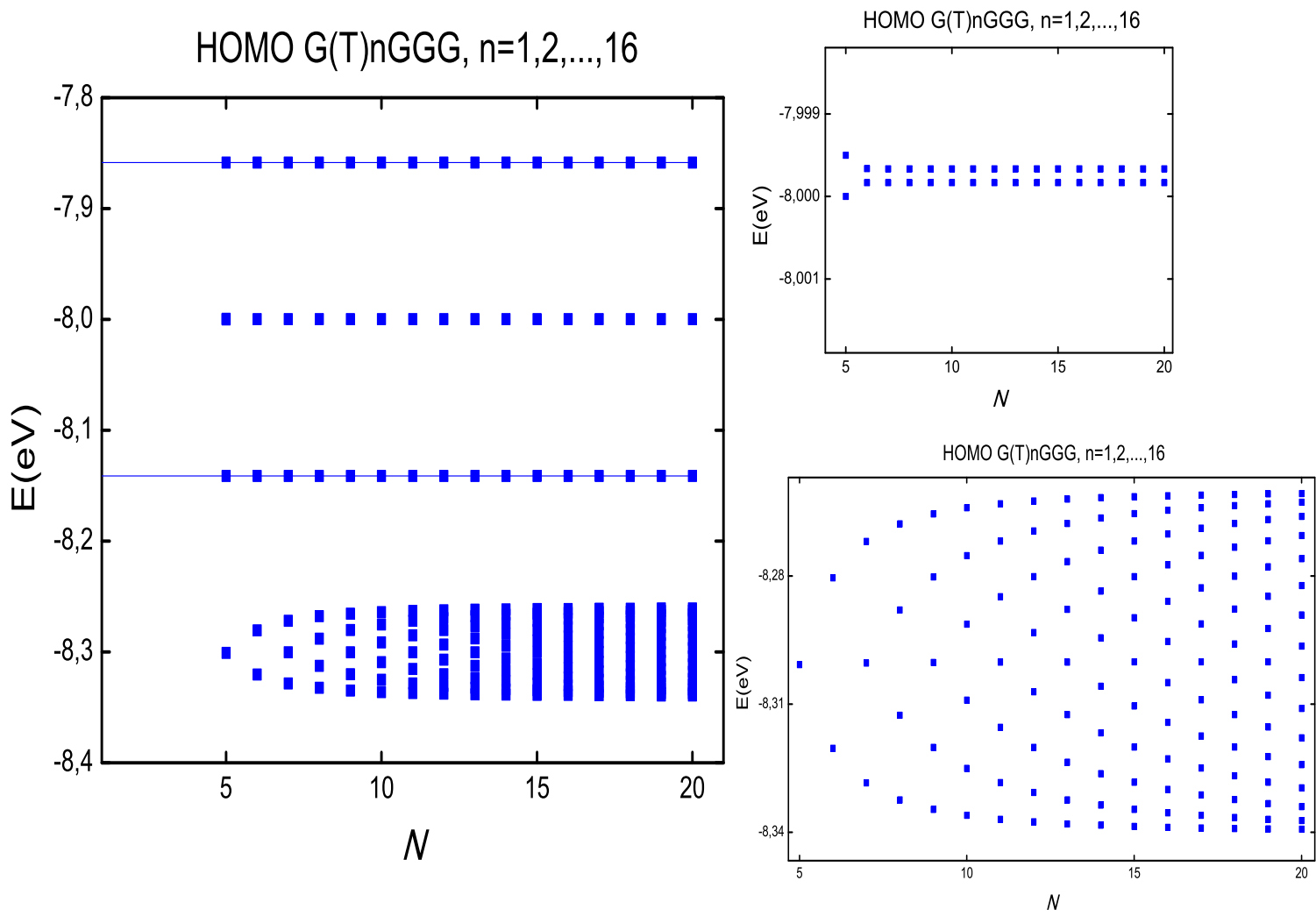
Μια πιο ακριβής σύγκριση των ενεργειακών λωρίδων του Σχήματος 3.1 μεταξύ της ακολουθίας $G(\text{T})_n\text{GGG}$ και $G(\text{A})_n\text{GGG}$ μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η υψηλότερη ενεργειακά είναι αυτή της δεύτερης ακολουθίας. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα που παρατίθενται στις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

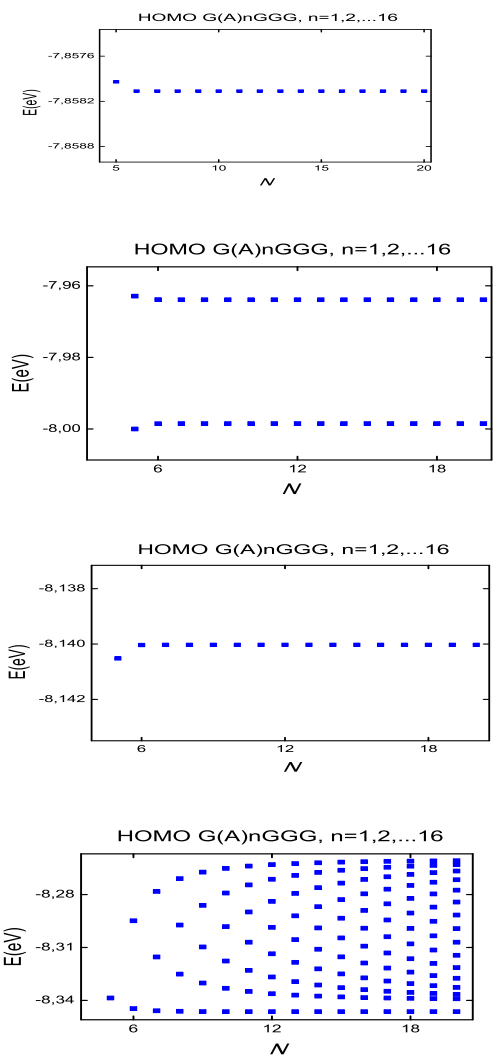
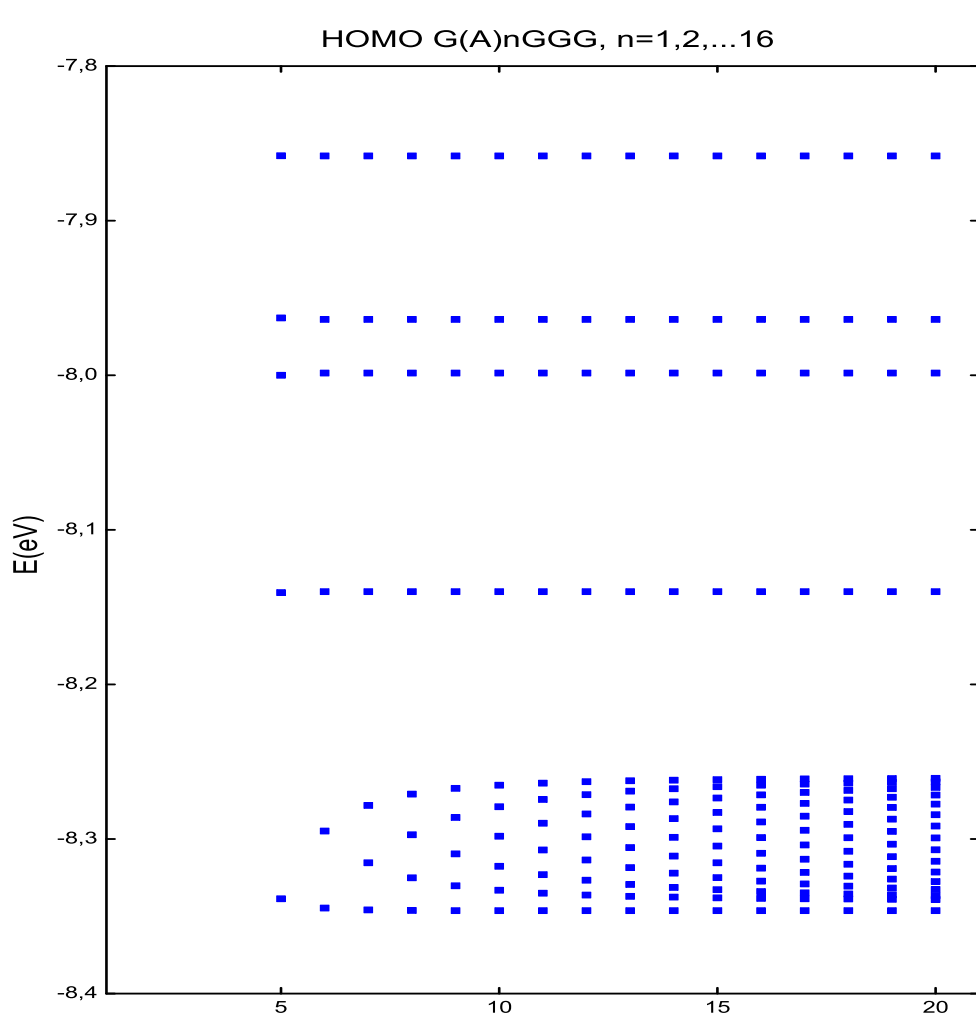
Στο Σχήμα 3.3 δεν παρατηρούνται «αλληλοεπικαλυπτόμενες» ιδιοτιμές καθώς η παρουσία των A γεφυρών επιδρά με τέτοιο τρόπο στη διαμόρφωση του ιδιοφάσματος που οι λωρίδες που σχηματίζονται είναι διακριτές. Συγκεκριμένα, η τιμή του ρυθμού



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.

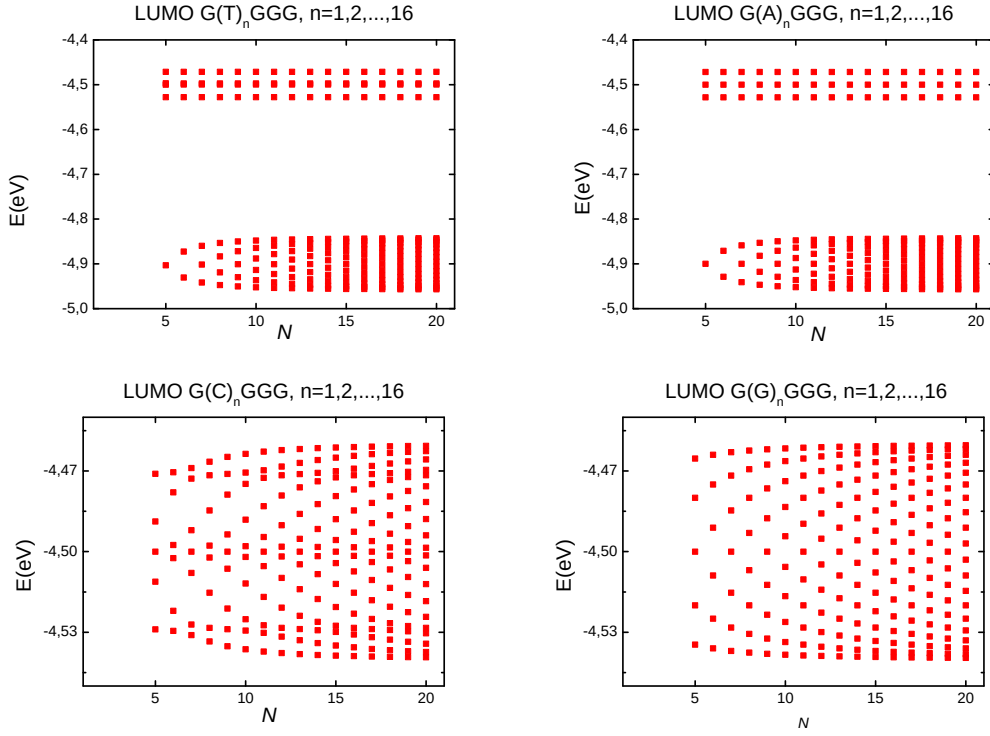


Σχήμα 3.2: Μεγέθυνση ορισμένων ενεργειακών λωρίδων στις T γέφυρες καθώς και των χαμηλότερων ενεργειακών ιδιοτιμών στις HOMO καταστάσεις.



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 $-8,3 \text{ eV}$ 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 $G(T)_n GGG$

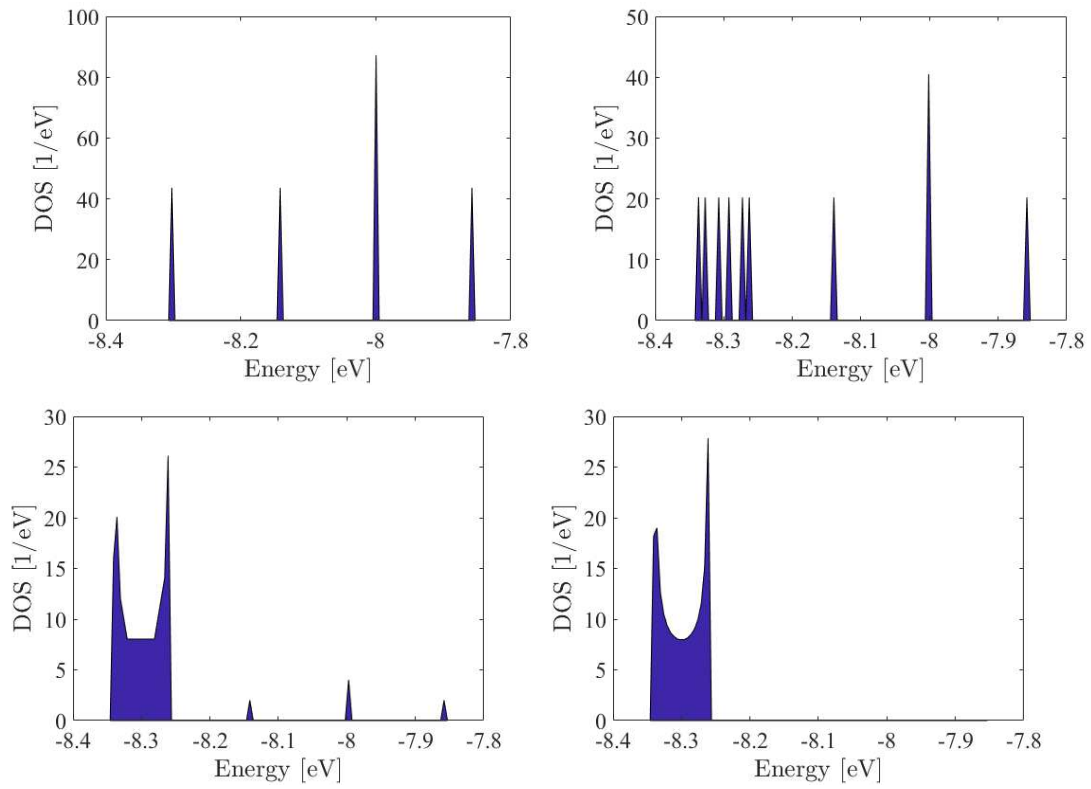
και του ηλεκτρονίου στην $G(T)_nGGG$ αντί της $G(A)_nGGG$. Βέβαια, η ενεργειακή διαφορά είναι τόσο μικρή που δεν μπορεί να αποτελέσει καθόλου κριτήριο σύγκρισης από μόνη της.

3.2 Πυκνότητες Καταστάσεων

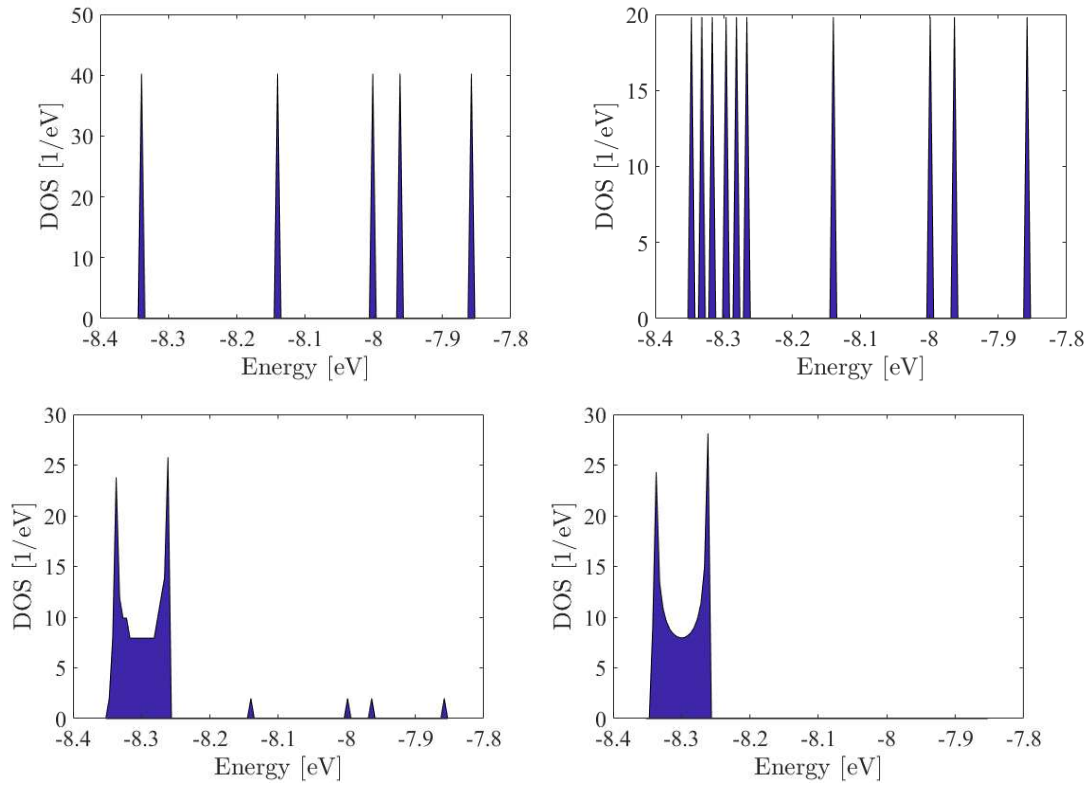
Το μέγεθος της πυκνότητας καταστάσεων θα μελετηθεί μέσω των διαγραμμάτων της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας. Τα διαγράμματα αυτά για μικρό αριθμό μονομερών N (παραδείγματος χάριν για $N=5, 10$) αποτελούνται από ενεργειακές στάθμες, ενώ αυξάνοντας το N (παραδείγματος χάριν $N=100, 10.000$) 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 $E_{AT} = -8,3$ 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.

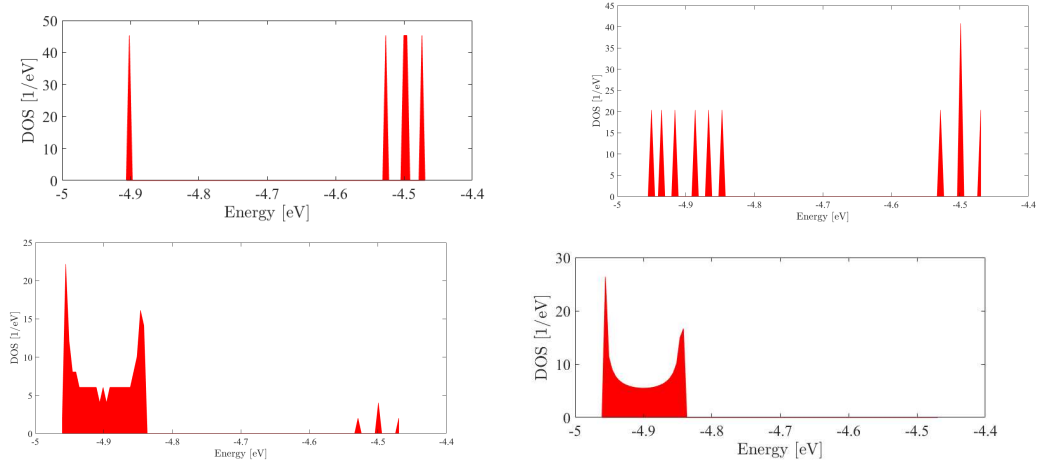
Στα σχήματα 3.7 και 3.8 της LUMO ενεργειακής περιοχής η πυκνότητα καταστάσεων του ηλεκτρονίου είναι μεγαλύτερη στο άκρο των χαμηλότερων ενεργειών της ενεργειακής ζώνης από ότι στο άκρο των υψηλότερων ενεργειών. Να σημειώσω πως αυτές οι ανισότητες στις τιμές των κορυφών πυκνοτήτων δεν είναι απαραίτητες 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.



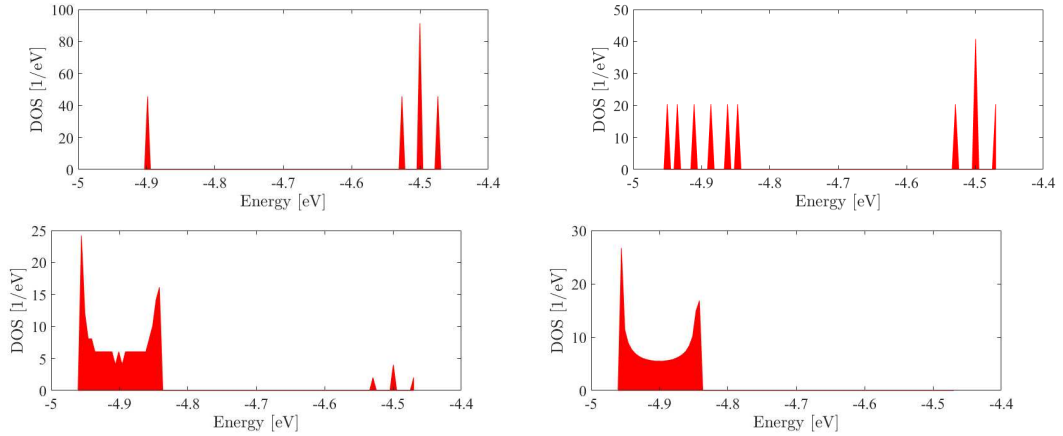
Σχήμα 3.5: Οι πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων για την οπή συναρτήσει του αριθμού των μονομερών που αποτελούν τα 4 διαφορετικά πολυμερή $G(T)_N - 4GGG$ με $N=5,10,100$ και 10.000 .



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



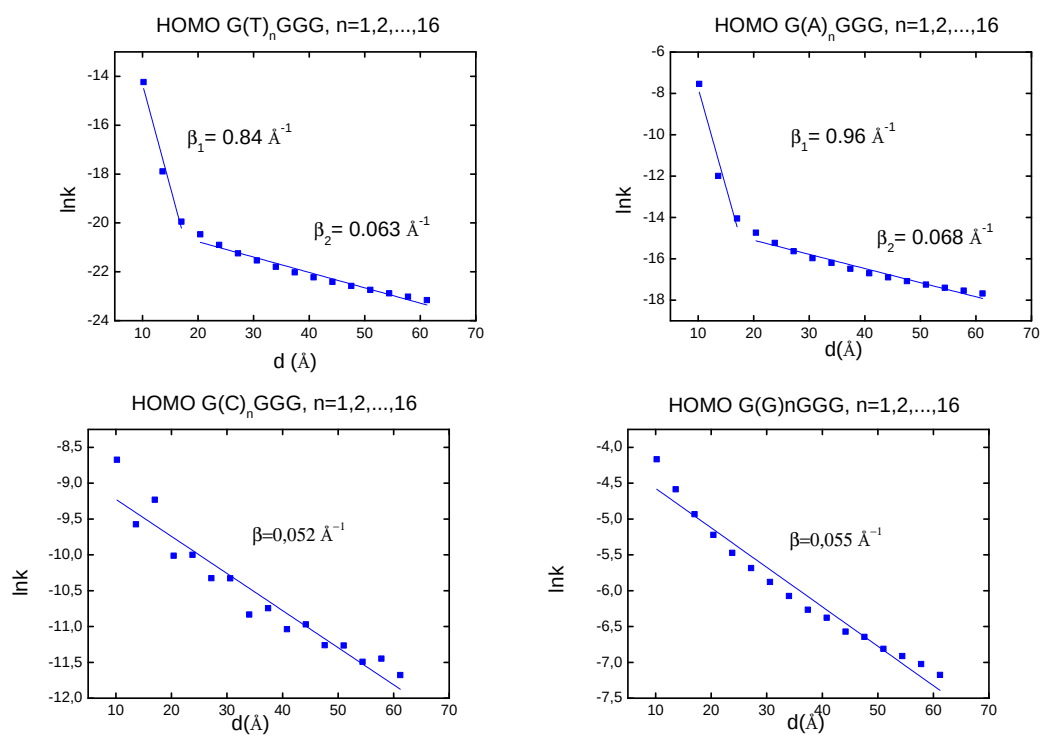
Σχήμα 3.7: Οι πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων για του ηλεκτρονίου συναρτήσει του αριθμού των μονομερών που αποτελούν τα 4 διαφορετικά πολυμερή $G(T)_N - 4GGG$ με $N=5,10,100$ και 10.000 .



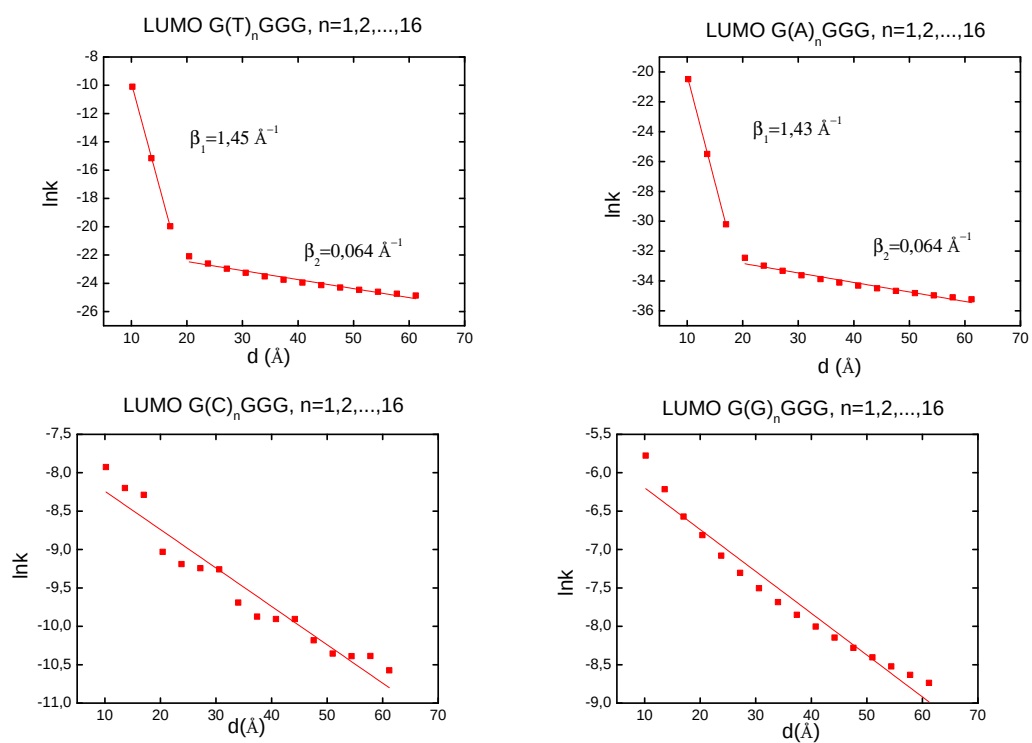
Σχήμα 3.8: Οι πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων για του ηλεκτρονίου συναρτήσει του αριθμού των μονομερών που αποτελούν τα 4 διαφορετικά πολυμερή $G(A)_N - 4GGG$ με $N=5,10,100$ και 10.000 .

3.3 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης

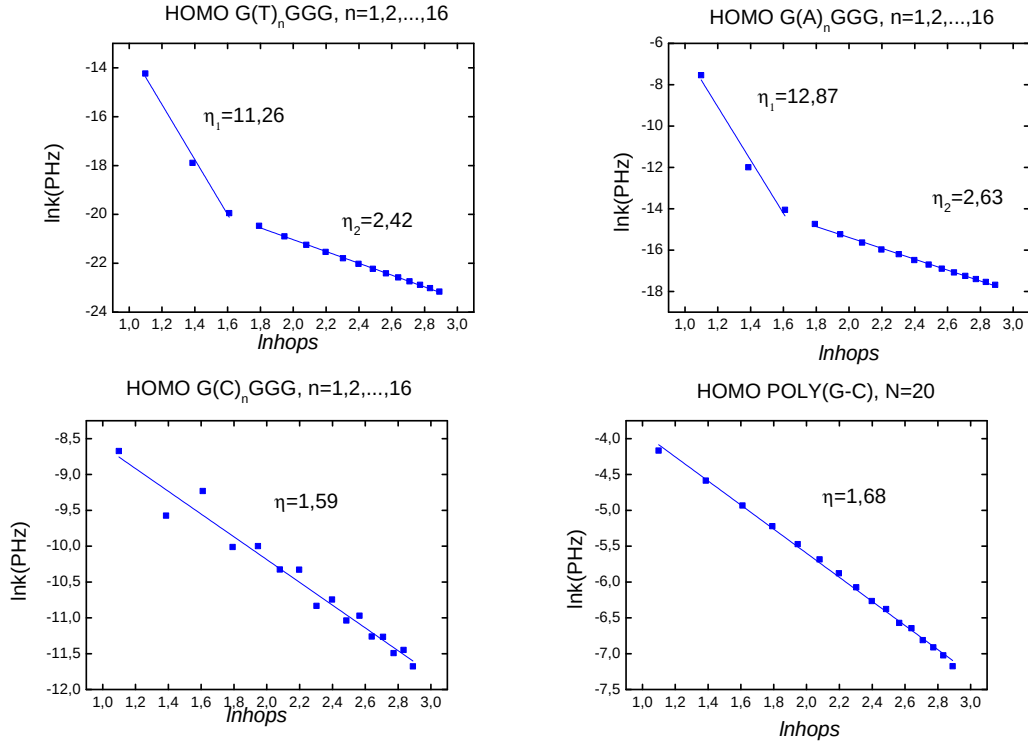
Σε αυτή την ενότητα απεικονίζονται οι εκθετικοί λογάριθμοι των καθαρών μέσων ρυθμών μεταβίβασης από το πρώτο μονομερές της ακολουθίας $G(T)_nGGG$ και $G(A)_nGGG$ στο δεύτερο μονομερές του τριμερούς GGG της ίδιας ακολουθίας, συναρτήσει της μεταξύ τους απόστασης d τόσο για το ηλεκτρόνιο όσο και για την οπή. Παρουσιάζονται αριθμητικά αποτελέσματα και σχολιάζονται αναλόγως. Οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης 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 μεταβιβάσεως 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 $G(G)_n GGG$

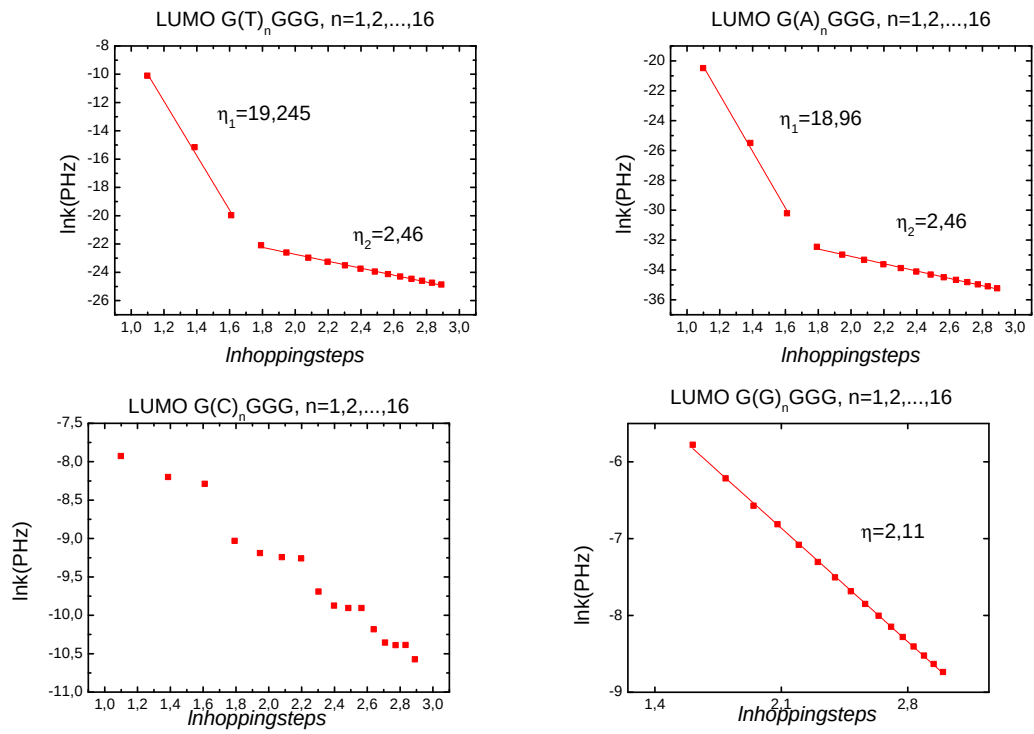


Σχήμα 3.10: Οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως για του ηλεκτρονίου συναρτήσει της απόστασης από το αρχικό μονομερές G στο δεύτερο μονομερές της τριπλέτας γουανίνων για τις ακολουθίες $G(T)_n GGG$, της $G(T)_n GGG$, της $G(A)_n GGG$, της $G(C)_n GGG$ και της $G(G)_n GGG$



Σχήμα 3.11: Οι καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβίβασης για την οπή συναρτήσει των $N (\equiv hops)$ 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 μεταβιβάσεως 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 κάνοντας 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 μέσο 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). Κάνοντας 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

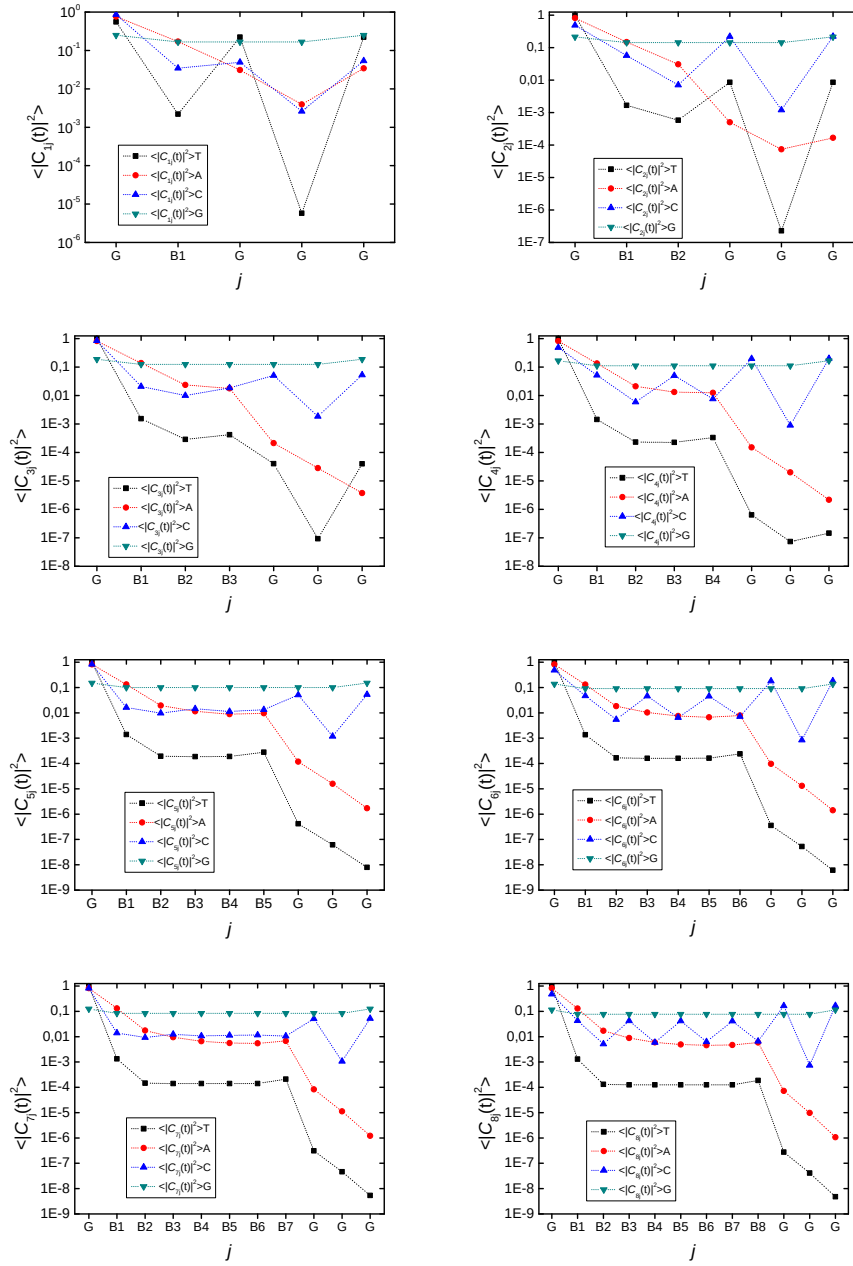
μικρές ακολουθίες τέτοιου τύπου λαμβάνοντας υπόψιν τα πειραματικά αποτελέσματα διαφόρων εργασιών χρησιμοποιούμε για την περιγραφή το φαινόμενο σήραγγος ή απευθείας υπερανταλλαγής φορτίου μεταξύ δότη και αποδέκτη.

Πίνακας 3.2: Εκτιμώμενες τιμές του $\ln k'_0$ και η κάνοντας 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

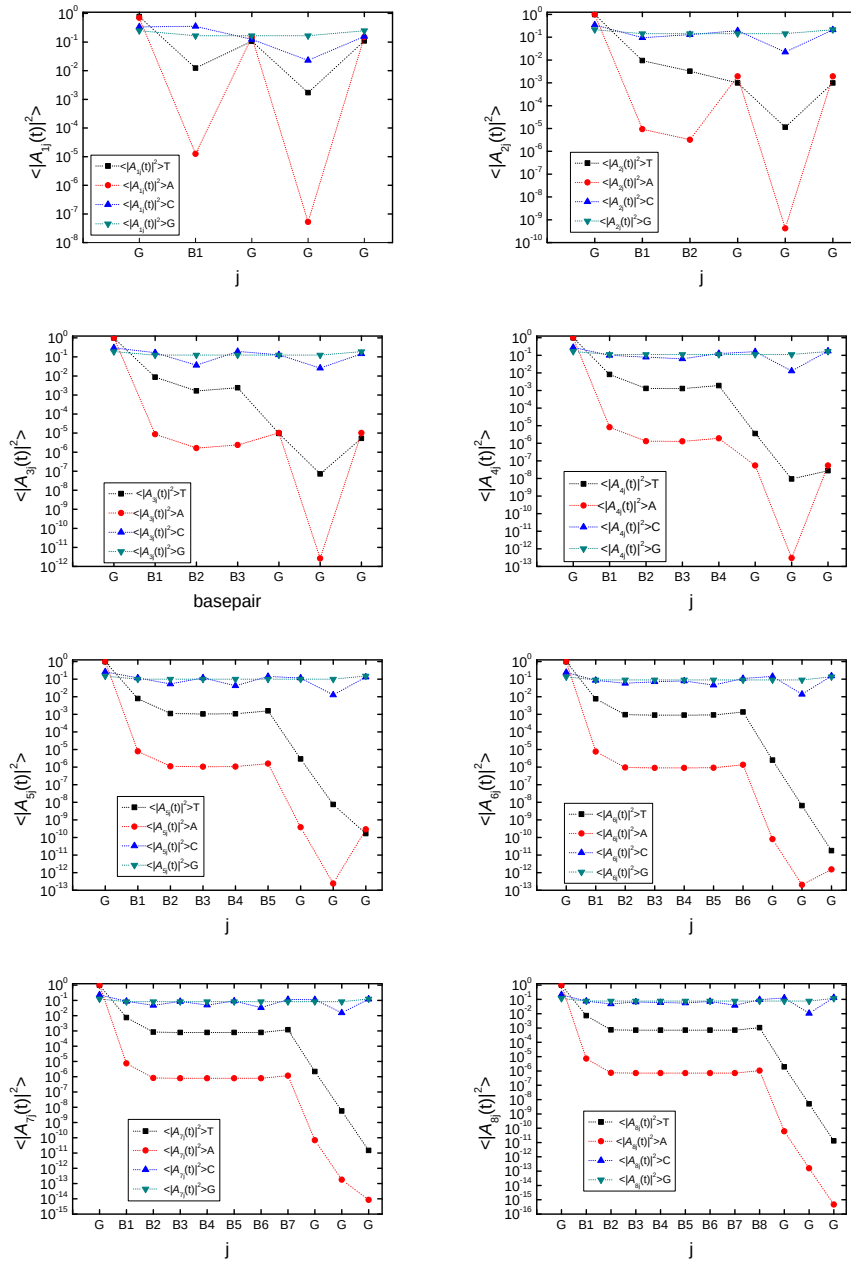


Σχήμα 3.13: Οι 8 γραφικές παραστάσεις των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης μιας οπής σε καθένα μονομερές για $G(B)_n GGG$, $n=1,2,\dots,8$ και $B=T,A,C,G$. Αποδέκτη οπής θεωρούμε τη δεύτερη γουανίνη της τριπλέτας γουανινών.

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 $G(B)nGGG$, $n=1,2,\dots,8$ και $B=T,A,C,G$. Αποδέκτη ηλεκτρονίου θεωρούμε τη δεύτερη γουανίνη της τριπλέτας γουανινών.

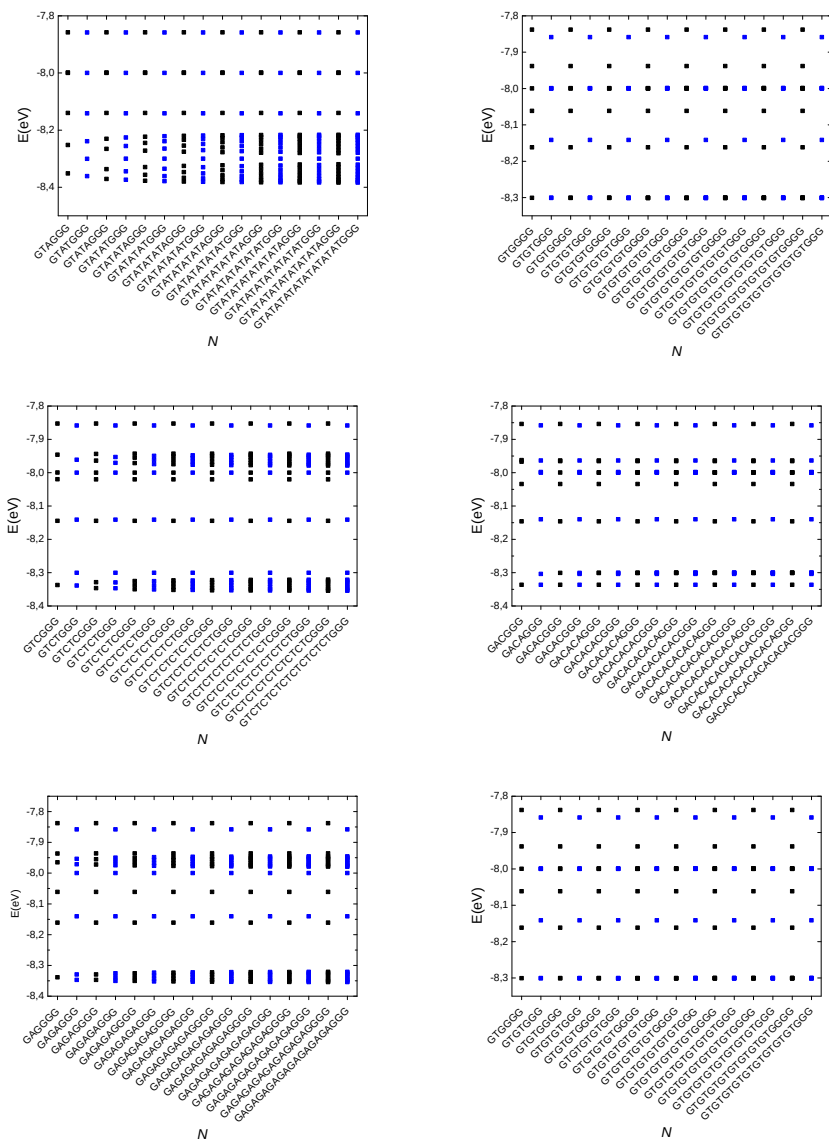
Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα και Συμπεράσματα για ακολουθίες με γέφυρες δύο διαφορετικών βάσεων

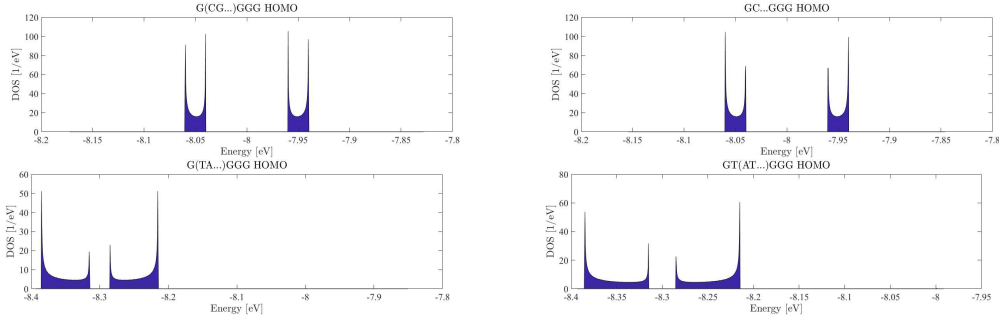
Σε αυτό το Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματά μας από την εφαρμογή του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων, για τα ιδιοφάσματα, τις πυκνότητες καταστάσεων, τους μέσους ρυθμούς μεταβιβάσεως και τις πιθανότητες εύρεσης του φορτίου(οπή και ηλεκτρόνιο) σε μια θέση-μονομερές των ακολουθιών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

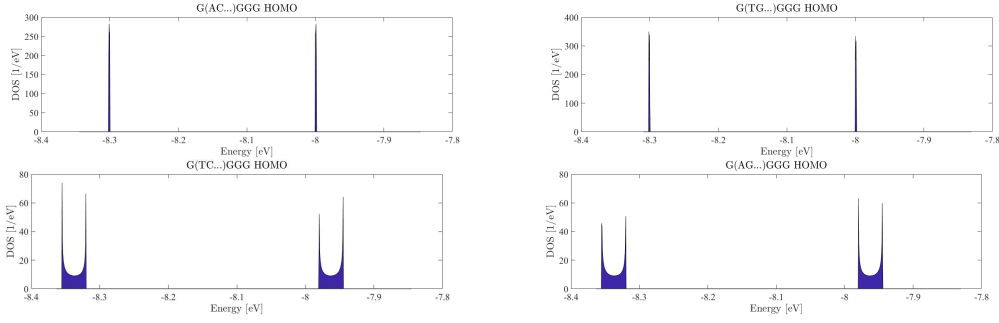


Σχήμα 4.3: Πυκνότητα καταστάσεων για τη HOMO περιοχή συναρτήσει της ενέργειας. Στην πρώτη σειρά, παρουσιάζονται τα πολυμερή $(G(CG)_iGGG$ το οποίο έχει παρόμοια συμπεριφορά με το $CG...$ και $GC(GC)_iGGG$ το οποίο έχει παρόμοια συμπεριφορά με το $GC...$ [20] για i πολύ μεγάλος φυσικός αριθμός. Στη δεύτερη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

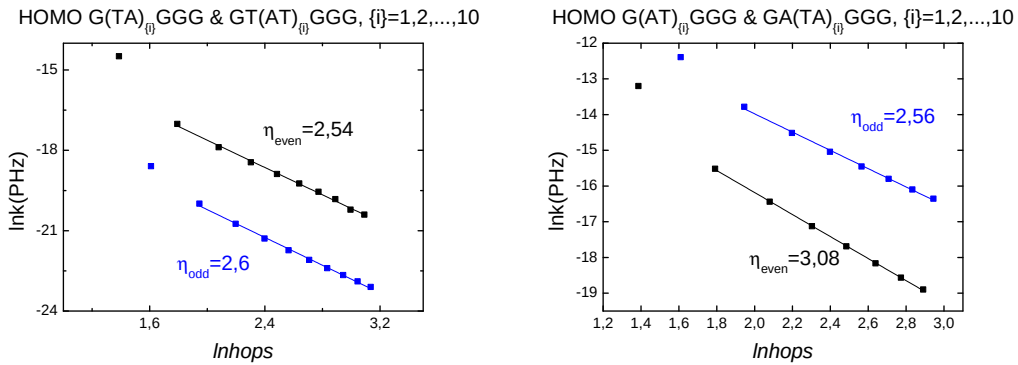
$t_{GA} = t_{TC}$ (δεκαπλάσια περίπου) οδηγεί σε αλληλεπίδραση των ετεροενεργειακών βάσεων και άρα συνεχές φάσμα στις HOMO καταστάσεις. Όσον αφορά τα διαγράμματα **DOS** των LUMO καταστάσεων αναμένουμε να έχουν όλα ένα συνεχές φάσμα σε ένα ευδιάκριτο διάστημα ενεργειών και άρα δεν παρουσιάζονται στο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

4.3 Καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταβιβάσεως

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, χρειαζόμαστε τη σχέση:

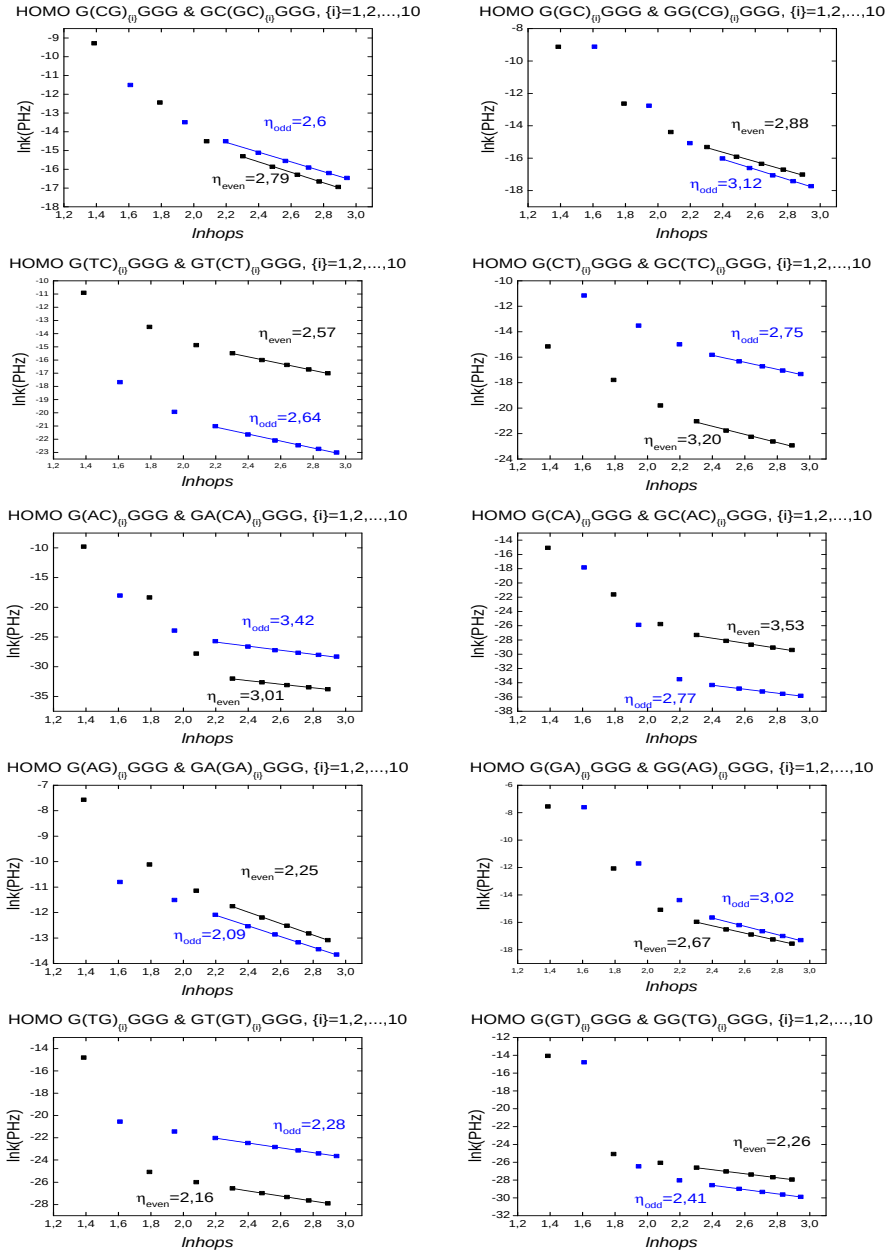
$$k_{1,N-1} = k'_0 hops^{-\eta} \implies \ln k = (\ln k'_0) - \eta \ln hops, \quad (4.1)$$

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 πο-
 ωερ φिटτινγ γίνεται για ακολουθίες που περιέχουν περισσότερες από 3 βάσεις με επιτόπιες
 ενέργειες διαφορετικές από αυτή της αρχικής βάση-δότη.

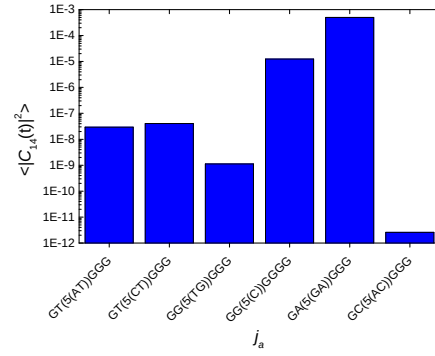
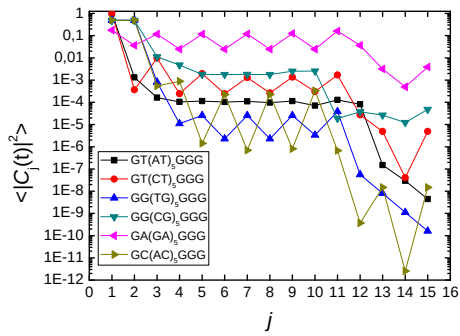
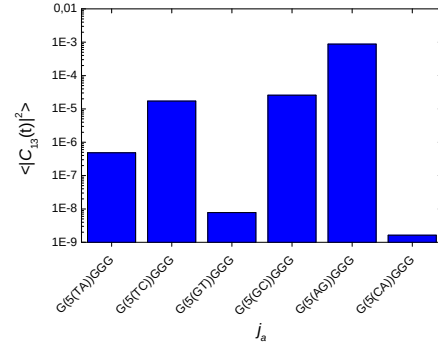
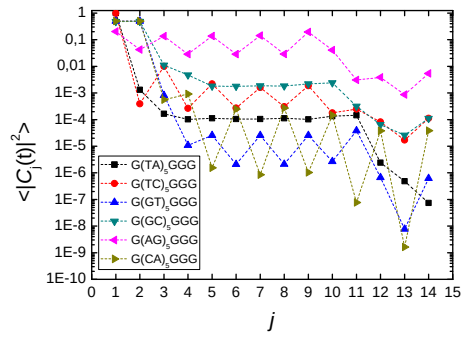
διάγραμμα 4.6 παρατηρούμε ότι το πολυμερές $G(GC)_i GGG$ και το $GC(GC)_i GGG$, $i = 1, 2, \dots, 10$ δηλαδή εκείνα με μονάδα επανάληψης GC έχουν μεγαλύτερο ρυθμό μεταβίβασης οπής από τα $G(CG)_i GGG$ και το $GG(CG)_i GGG$, $i = 1, 2, \dots, 10$ δηλαδή εκείνα με μονάδα επανάληψης CG για την ίδια τιμή 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 $G(GC...)GGG$ είναι υψηλότερη (άρα μεγαλύτερη πυκνότητα καταστάσεων) από αυτή στο ίδιο διάγραμμα για την $GC(GC...)GGG$. 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 επανάλληψης 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 επανάλληψης 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 παρατηρήσεως 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. Chatziefleftheriou, 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. Chatziefleftheriou, 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



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

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' subsequence where 'base1"base2' = TA, CG, TC, AC, AG, TG, AT, GC, CT, CA, GA, GT as the bridge between the donor and the acceptor.

Contents

Abstract	i
Introduction	iv
1 The Tight-Binding Model:Charge transfer in DNA (base pair approach)	1
1.1 Electronic structure of DNA's bases and base pairs	1
1.2 Specification of the tight-binding parameters for the charge transfer in B-DNA at base pair level	6
1.3 The general solution of the system of Tight-Binding equations for a random base pairs B-DNA sequence	8
1.3.1 The time-dependent problem	8
1.3.2 The time-independent problem	11
1.4 Definition of the physical quantities describing the charge transfer in random DNA polymere segments	12
1.4.1 Eigenspectra	12
1.4.1.1 Analytical finding of eigenvalues of triplet GGG . .	12
1.4.1.2 Analytical finding of the eigenvalues of the sequences GT and GA	13
1.4.1.3 Finding the eigenvalues of the tetramers TGGG and AGGG	14
1.4.2 Density of States	15
1.4.3 Mean possibilities of finding one extra carrier in one site . .	15
1.4.4 Pure mean transfer rate	16
2 Examination of the experimental results aplying the Tight-Binding Model	18

2.1	Experiment (B. Giese et al, Nature 412 (2001) 318.) [1]	18
3	Results and Conclusions for sequences with bridges consisting of identicals monomers	25
3.1	Eigenspectra	25
3.2	Densities of states	30
3.3	Pure mean transfer rate	34
3.4	Mean probabilities of finding an extra carrier at a site	42
4	Results and Conclusions for sequences consisting of bridges with two different types of monomers	45
4.1	Eigenspectra	45
4.2	Densities of States	48
4.3	Pure mean transfer rates	50
4.4	Mean possibilities of finding an extra carrier at a site	53

INTRODUCTION

The identification of deoxyribonucleic acid or DNA inside the nuclei of human white blood cells by the Swiss physiological chemist Friedrich Miescher in 1869 was the beginning of the discovery of elements related to the DNA's structure and function. In 1919 Russian biochemist Phoebus Levene proposed that nucleic acids were composed of a series of nucleotides, and that each nucleotide was in turn composed of just one of four nitrogen-containing bases, a sugar molecule and a phosphate group. Today, although scientists have rejected the tetranucleotide structure of DNA, they accept the above polynucleotide structure; DNA is composed of a series of nucleotides and each nucleotide has three components: a phosphate group; a deoxyribose sugar and a single nitrogen-containing base.

We also know that there are two basic categories of nitrogenous bases for DNA: the purines (adenine [A] and guanine [G]), each with two fused rings, and the pyrimidines (cytosine [C] and thymine [T]), each with a single ring (Figure 2).

Three years before the proposal of Watson and Crick for the well - known model for the structure of DNA, Austrian biochemist Erwin Chargaff concluded that the total amount of purines, A and G, and the total amount of pyrimidines, C and T, are usually nearly equal but he could not imagine the explanation of this relationship. According to their publication in the journal *Nature* in 1953 ([4]), Watson and Crick proposed the above main characteristics for the structure of DNA which remain the same until today:

1. DNA has two helical chains that are tilted around the same axon. Considering the fact that the nitrogen - containing bases are located to the inside of the helix and the phosphates to the outside, two additional elements that concern the directionality of DNA are the above: his two chains are anti-parallel, which means that the 3' end of one strand is paired with the 5' end of its complementary strand (and vice versa) and the nucleotides are paired with each other through the phosphate groups that connect the 3' end of one sugar with the 5' end of the next one.
2. The helix of DNA that is examined in the Watson's and Crick's publication,

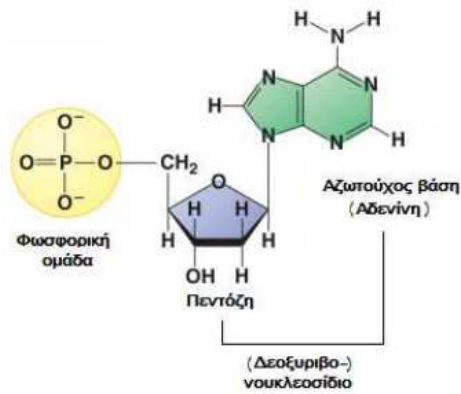


Figure 1: The structure of a nucleotide. We see the nitrogen-containing base and the pentose(a ribose in the case of RNA or a deoxyribose in the case of DNA sugar), which they are together a nucleoside, and the phosphate group.

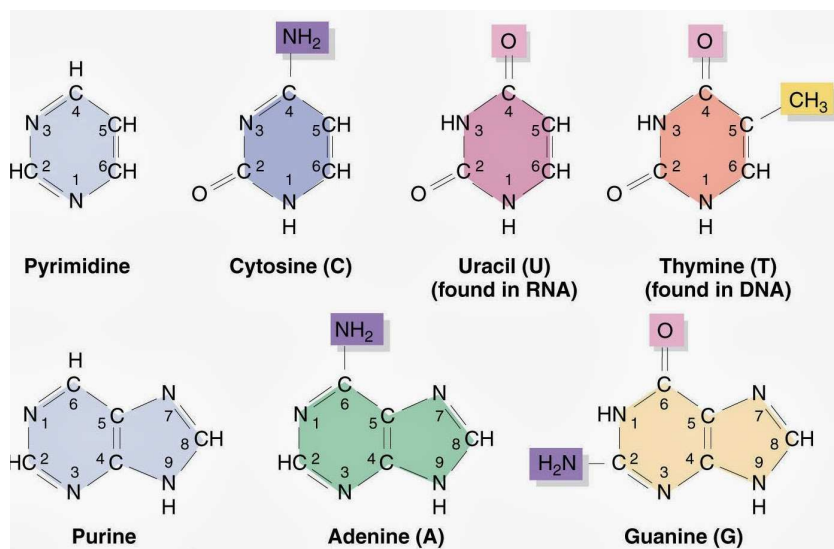


Figure 2: The structure of nitrogen - containing bases of DNA and RNA. Source: [3]

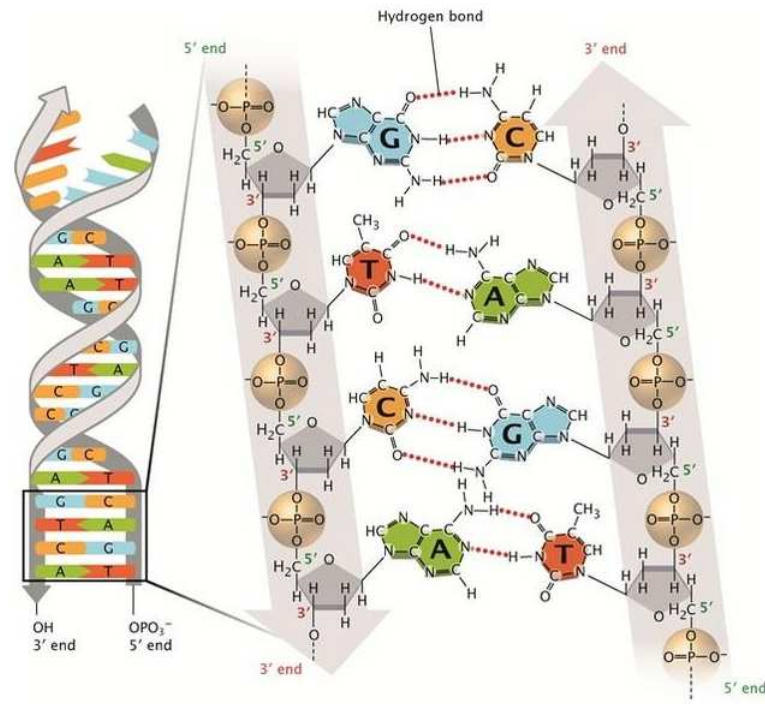


Figure 3: Two hydrogen bonds connect T to A; three hydrogen bonds connect G to C. The sugar-phosphate backbones (grey) run anti-parallel to each other, so that the 3' and 5' ends of the two strands are aligned. Source: [5]

that of B-DNA, is right-handed as all the helices except for that of Z-DNA that is left-handed.

3. The adenines are always connected with thymine by double hydrogen bond while cytosines always with guanines. This is consistent with and accounts for Chargaff's rule. In each step of the helix we have 10 base pairs, the helix's torsion angle is 36° and the step is $34 \text{ \AA}$. Consequently, the axial distance between 2 base pairs is $3.4 \text{ \AA}$. The distance between a phosphoric atom and the axis is $10 \text{ \AA}$.
4. The external ends of the nitrogen-containing bases are exposed and therefore available to possible hydrogen bond. These bonds provide easy access of DNA to other molecules like proteins which play a vital role in the copy and expression of DNA.

The charge transfer along the double-stranded helix of B-DNA, that is approached by the Tight-Binding Model (TB Model), can be described by a simple

tight binding orbitals on the sites and the suitably parameterized hopping onto the neighboring sites. There are also various approaches of the Tight- Binding Model (the wire model, the two-channel model, the fishbone model, the ladder model e.t.c.) the site in which a carrier (base pair, single base pentose e.t.c.) can be located in DNA and the hoppings that it can make in order to be in an other site.

The necessary parameters for the description of charge transfer in B-DNA which is applied to the simplest one-dimensional TB Model, *the wire model*, is: the on-site energies of base pair and the hopping parameters of adjacent base pairs. More analytically, the carrier is located to a base pair and can hop onto his next or his previous one. We assume that an additional hole is transferred through the Highest Occupied Molecular Orbitals (HOMO) of the base pair while an additional electron through the Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (LUMO). The values of the necessary parameters are sourced by the bibliography [7] which is preferred for the HOMO states and [6] for the LUMO states and are used for the resolution of a system of N coupled differential equations.

In chapter 1 we present the Tight-Binding Model applied to the examined sequences. We define the on-site energies and the hopping integrals that are inserted to the system of coupled differential equations of DNA's base pairs. The general method of solving the system of N coupled differential equations is presented by finding eigenvalues and eigenspectra and appropriate specialization facilitates the later analysis of the results presented in Chapter 2 and Chapter 3. Finally, certain physical quantities are defined, such as the eigenenergies, the pure mean transfer rates, the mean probability and the density of states.

In Section 2 a brief presentation of the experiment Giese et al. [1] is done and graphs concerning the transfer of the hole to DNA for the sequence $G(T)_n GGG$ with tail TATTATATTACGC, where $n = 1, 2, \dots, 16$ are presented with a qualitative comparison of their results. Beneficially, we study the pure mean transfer rate of the hole (k) from the first monomer (G) to the triplet of guanines GGG ($5'-3'$) as a function of the distance between them (d). We observe that the results from the graph k from the first G the second monomer G of triplet guanine as a function of the relative d are similar to those of experiment.

In Chapter 3, by applying the Tight-Binding Model, we present the results for several related sequences. In particular, we are studying the charge -hole and electron- transfer from the first monomer $G-C$ to the triplet GGG via the bridge $(T-A)_n$ and the bridge $(A-T)_n$. The results are suitably compared to those of the sequences $G(C)_n GGG$ and $G(G)_n GGG$.

Finally, in chapter 4, a similar theoretical approach is applied to the following sequences:

- (i) $G(X)_iGGG$, where $X = TA, GC, TC, AG, GT, CA$
- (ii) $G(Base)(Y)_iGGG$, where $Base = T, G, T, A, G, C$ and $Y = AT, CG, CT, GA, TG, AC$, respectively. The hole transfer becomes more efficient if we replace the iteration unit from Y to X , respectively.

where $i = 1, 2, \dots, 10$.

Some observation and results of the Chapter 4 are trivial, others expected and finally others are interesting for the understanding of the charge transfer mechanisms.

Chapter 1

THE TIGHT-BINDING MODEL: CHARGE TRANSFER IN DNA (BASE PAIR APPROACH)

1.1 Electronic structure of DNA's bases and base pairs

This section introduces the Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) method, which will be used to describe the electronic structure of the four DNA's nitrogen-containing bases (A, T, G, C) [8]. These bases are flat organic molecules, linked to each other by sp^2 hybridization, while their atoms have their atomic orbitals perpendicular to the molecular plane. The electrons of these atomic orbitals eventually create the molecular structure. Therefore, the LCAO method provides a good approach to determining the structure of π the molecular orbitals.

The π monoelectronic molecular wave function can be approached by the Eq.(1.1):

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

where index i denotes summation on all atoms that contribute p_z electrons on a particular base, $|c_i|^2$ is the probability of finding the electron occupying the molecular orbital. $\psi^b(\vec{r})$ in the i -th atom, while $p_{z,i}(\vec{r})$ is the corresponding atomic orbital. The molecular wave function satisfies the time-independent equation Schrödinger:

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

where E^b the base's eigenenergy. Replacing the (1.1) to (4.1) we have:

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

We assume that the overlapping of p_z orbitals of different atoms is negligible, opposed to their overlapping through the Hamiltonian. Therefore:

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

Replacing appropriately $\int d^3\vec{r} p_{z,j}^*(\vec{r}) \hat{H}^b p_{z,i}(\vec{r}) = H_{ji}^b$, we have:

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

Solving the above system N equations the quantification of the $N \times N$ table of Hamiltonian with matrix elements H_{ji} .

According to the method developed in [6], the diagonal matrix elements $H_{ii} = \epsilon_i$ are determined by empirical methods, with ϵ_i being the on-site energies of base atoms contributing p_z electrons. Here are the values: $\epsilon_C = -6.7$ eV for carbon atoms, $\epsilon_{N_2} = -7.9$ eV for nitrogen atoms contributing a p_z electron (with syntax number 2) each, $\epsilon_{N_3} = -10.9$ eV for nitrogen atoms contributing two p_z electrons (with syntax number 3) and $\epsilon_O = -11.8$ eV for the oxygen atoms. In each case the oxygen atoms are out of the rings. Non-diagonal elements are zero if the i and j indices refer to atoms that are not directly connected, while for non-diagonal elements $H_{i,j}^b (i \neq j)$ referring to neighboring atoms, the expression suggested by Harrison [9] is used:

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

where m the mass of the electron and d the distance between the corresponding atoms connected with sp^2 hybridization. Hamiltonian's transubstantiation leads

to the determination of the N molecular orbitals and their eigenenergies. Each molecular orbital is occupied by two electrons, starting from the lowest energy, until all p_z electrons are exhausted. The higher energy-occupied molecular orbital $\psi_H^b(\vec{r})$ is called π HOMO, while the lower unoccupied molecular orbital $\psi_L^b(\vec{r})$ is called π LUMO.

We will then apply the Linear Combination of Molecular Orbitals (LCMO) to determine the HOMO and LUMO base pair states of B-DNA [6]. This approach can be applied because the base pair is not considered a molecule but two adjacent electronically coated molecules due to loose hydrogen bonds (two for the AT base pair and three for the pair GC) between them. This is because the length of the hydrogen bonds is $\sim 3 \text{ \AA}$, that is, greater than the typical length of a covalent bond between two neighboring atoms of a base, which is about $1.3 - 1.5 \text{ \AA}$. However, the terms HOMO and LUMO are still used to describe the monoelectronic wave functions representing respectively the highest energy-occupied orbital and the lowest energy unoccupied orbital of the molecular cluster, considering that these wave functions describe an inserted hole or electron in a base pair.

Therefore, the HOMO/LUMO (H/L) wavefunction of the base pair is:

$$\psi_{H/L}^{bp}(\vec{r}) = \mathcal{C}_1 \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) + \mathcal{C}_2 \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r}), \quad (1.6)$$

where $\psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r})$, $\psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r})$ the corresponding HOMO/LUMO orbitals of the bases of the clones (1) and (2) that form the base pair. The equation (1.6) satisfies the Schrödinger's equation:

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

where $E_{H/L}^{bp}$ the on-site energy of HOMO/LUMO state of the base pair. Therefore:

$$\hat{H}^{bp} [\mathcal{C}_1 \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) + \mathcal{C}_2 \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r})] = E_{H/L}^{bp} [\mathcal{C}_1 \psi_{H/L}^{b_1}(\vec{r}) + \mathcal{C}_2 \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r})]. \quad (1.8)$$

Multiplying the (1.8) (left) with $\psi_{H/L}^{b_1*}(\vec{r})$ we have:

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

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

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

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

The p_z orbitals of different atoms are rectangular due to a tight binding. Consequently:

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

Also:

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

since the term refers to carriers found on the first base, and finally, we define:

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

Replacing the (1.9) expressions with the expressions (1.10), (1.11) and (1.12), we derive the Eq.(1.13):

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

Multiplying the Eq.(1.8) (left) by $\psi_{H/L}^{b_2*}(\vec{r})$ and following the same procedure as before, we have:

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

However,

$$\begin{aligned} t_{H/L} &= \int d^3 r \psi_{H/L}^{b_1*}(\vec{r}) \hat{H}^{bp} \psi_{H/L}^{b_2}(\vec{r}) \implies \\ t_{H/L} &= \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} c_{j1}^{H/L*} c_{i2}^{H/L} \int d^3 r p_{z,j}^{b_1*}(\vec{r}) H^{bp} p_{z,i}^{b_2}(\vec{r}) \implies \\ t_{H/L} &= \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{i=1}^{N_2} c_{j1}^{H/L*} c_{i2}^{H/L} V_{ij}, \end{aligned} \quad (1.15)$$

with $t_{H/L}^* = t_{H/L}$.

We finally derive the system of equations (1.16):

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

Therefore, we derive the eigenenergies of the base pair from the solution of the above system:

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

The HOMO (LUMO) of the base pair is the highest (lowest) eigenvalue of the system (1.16).

The matrix elements V_{ij} can be derived from the expression Slater-Koster:

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

where ϕ the angle formed by the line joining the atoms i and j and the plane perpendicular to the p_z orbitals (ie the base plane). For neighbouring atoms (where $\phi = 0$) linked to covalent bonds, matrix elements $V_{ij} = V_{pp\pi}$ are given by the formula of Harrison (1.5, that only applies to the diatomic distances of the order of the value of the covalent bond. For larger diatomic distances, such as the distance between atoms belonging to different molecules, the formula of Harrison is replaced by the exponentially decreasing expression (1.19):

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

where d_0 the typical length of the covalent bond. The constants A and β are determined by the following requirements for distance $d = d_0$:

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

with $d_0 = 1.35 \text{\AA}$.

We have already found the matrix elements V_{ij} and the coefficients $c_i^{H/L}$ of the HOMO/LUMO states of the bases can be computed from the hopping integrals $t_{H/L}$ by the Eq. (1.15). Therefore, using the formula (1.17) we find the value of the E_H^{bp} and E_L^{bp} , and using the coefficients $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2$ derived from the system (1.16), we can compute the HOMO (LUMO) wavefunctions using the (1.6).

1.2 Specification of the tight-binding parameters for the charge transfer in B-DNA at base pair level

In this section we will examine the above-mentioned parameters of the Tight-Binding Model at the base pair level. The method described here can be found in the article [6]. We must emphasize that these parameters are valid for carriers that are almost localized in one site and apply to the case of the transfer of a single hole or a single electron. If we consider that the extra hole is transferred along the DNA through the HOMO states while an additional electron is transferred through the LUMO states, we can use the Tight-Binding Model to describe the charge transfer in consecutive base pairs ..., $\mu - 1, \mu, \mu + 1$, ... of the double helix of DNA (N the amount).

In the context of the description at the base pair level, the wave function HOMO / LUMO of DNA can be analyzed into wavefunctions of the base pairs of DNA with time-dependent coefficients:

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

where $\psi_{H/L}^{DNA}(\vec{r})$ is the HOMO/LUMO wavefunction of the m -th base pair and $|A_{\mu}(t)|^2$ is the probability of locating the carrier in the m -th base pair. The $\psi_{H/L}^{bp_{\mu}}(\vec{r})$ satisfies the Schrödinger's time-dependent equation:

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

therefore replacing the (1.21) to the (1.22) we have:

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

$$i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \int d^3\vec{r} \psi_{H/L}^{bp_{\mu'}*}(\vec{r}) \psi_{H/L}^{bp_{\mu}}(\vec{r}) =$$

$$\sum_{\mu} A_{\mu}(t) \int d^3\vec{r} \psi_{H/L}^{bp_{\mu'}*} \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp_{\mu}}(\vec{r}) \implies$$

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

$$\sum_{\mu \neq \mu'} A_{\mu}(t) \int d^3\vec{r} \psi_{H/L}^{bp_{\mu'}*} \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{bp_{\mu}}(\vec{r}). \quad (1.23)$$

In the context of the tight binding approach we can assume that:

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

with $E_{H/L}^{bp_{\mu'}}$ the on-site energy of the base pair μ' . Also:

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

Replacing the (1.24) and (1.25) to the (1.23), we have:

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

If we assume that the wavefunction of the base pair (1.6) can also be written as $\psi_{H/L}^{bp}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N C_i^{H/L} p_{z,i}(\vec{r})$, then:

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

$$t_{H/L}^{bp_{\mu'},\mu} = \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \sum_{j=1}^{N_{\mu'}} C_{j,\mu'}^{H/L*} C_{i,\mu}^{H/L} V_{ij}, \quad (1.27)$$

where μ, μ' the base pairs and $V_{ij} = \int d^3r p_z^{j,\mu'}(\vec{r}) \hat{H}^{DNA} p_z^{i,\mu}(\vec{r})$, while the i and j indices extend to the total amount of atoms N_{μ} and $N_{\mu'}$ that exist in each base pair. The matrix elements V_{ij} are also given by the Slater-Koster (1.18) expression but now $\phi \neq 0$. The $V_{pp\pi}$ will also be derived from the Eq.(1.8). For the $V_{pp\sigma}$ the same formula is applied but now $A = 2.22 \hbar^2/md_0^2$.

Using the coefficients $C_i^{H/L}$ and the matrix elements V_{ij} and following the same procedure applied before we can calculate the hopping integrals $t_{H/L}^{bp_{\mu'},\mu}$. Consequently, given the $E_{H/L}^{bp_{\mu}}$ and $t_{H/L}^{bp_{\mu'},\mu}$, we can solve the system (1.26), and through the coefficients $A_{\mu}(t)$ we can define the time course of the charge transfer in DNA sequences.

The tight-binding parameters (HOMO and LUMO on-site energies of the base pair and the hopping parameters between two adjacent base pairs) have been estimated by several authors. The on-site energies $E_{H/L}^{bp}$ of the bases A-T and G-C, have been computed in the article [6] and are presented here (Table 1.1). Concerning the hopping parameters, we have taken into consideration two sources

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

Table 1.1: The on-site energies of the two possible base pairs. All values are given in eV.

[6], [7] and we have two parametrizations presented to the Table 1.2.

DNA sequence B-DNA bases	Parametrization 1 [6]		Parametrization 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

Table 1.2: The parameters of transfer between two adjacent B-DNA base pairs. All values are given in meV.

1.3 The general solution of the system of Tight-Binding equations for a random base pairs B-DNA sequence

1.3.1 The time-dependent problem

The linear system of differential equations (1.26) can be written as:

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

where $\tilde{\mathcal{A}}$ a $N \times N$ table, independent of t .

In order to solve the above system, we seek solutions of the form:

$$\begin{aligned}\vec{x}(t) = \vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} &\implies \dot{\vec{x}}(t) = \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} \implies \tilde{\mathcal{A}}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} = \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\tilde{\lambda}t} \implies \\ \tilde{\mathcal{A}}\vec{v} &= \tilde{\lambda}\vec{v}\end{aligned}\tag{1.29}$$

There are three categories of solutions:

1. If the matrix $\tilde{\mathcal{A}}$ has N real, discrete eigenvalues with linearly independent eigenvectors $\vec{v}_k$, $k = 1, 2, \dots, N$, the problem is reduced to the solution of N equations of the form of $(\tilde{\mathcal{A}} - \tilde{\lambda}_k I)\vec{v}_k = 0$, with general solution:

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

where c_k , $k = 1, 2, \dots, N$ constants, $\tilde{\lambda}_k$ the eigenvalues and $\vec{v}_k$ the eigenvectors.

2. If the matrix $\tilde{\mathcal{A}}$ has M real, discrete eigenvalues with $M < N$, some of them have multiplicity greater than 1. Let the eigenvalue $\tilde{\lambda}_r$ with multiplicity r and p the amount of linearly independent eigenvectors related to that eigenvalue. If the *variance* of the eigenvalue $d = r - p$ is 0 the problem is reduced to the case (1.). If $d = r - 1$ and the eigenvector related to the eigenvalue $\tilde{\lambda}_r$ is the $\vec{v}_1$, the problem is reduced to solving $r - 1$ equations of the form of $(\tilde{\mathcal{A}} - \tilde{\lambda}_r I)\vec{v}_{k+1} = \vec{v}_k$, $k = 1, 2, \dots, r - 1$, with general solution:

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

3. If complex eigenvalues exist, the problem is reduced to the above cases with the difference that some of the $\tilde{\lambda}_k$ will be complex.

Then, we define the vector matrix:

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

the system (1.26) takes the form of (1.28), with $\tilde{\mathcal{A}} = -\frac{i}{\hbar}H$. The matrix H is a symmetrical three-dimensional matrix of the form:

$$H = \begin{bmatrix} E_{H/L}^{bp_1} & t_{H/L}^{bp_{1,2}} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_{H/L}^{bp_{2,1}} & E_{H/L}^{bp_2} & t_{H/L}^{bp_{2,3}} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t_{H/L}^{bp_{N-1,N-2}} & E_{H/L}^{bp_{N-1}} & t_{H/L}^{bp_{N-1,N}} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t_{H/L}^{bp_{N,N-1}} & E_{H/L}^{bp_N} \end{bmatrix}. \quad (1.33)$$

The (1.28) is transformed to the:

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

with $\tilde{\lambda} = -\frac{i}{\hbar}\lambda$. Finding the eigenvalues of the matrix (1.33) we define the general solution o the system

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

The initial conditions to be used throughout the following analysis are for initial carrier injection in the first base pair, in which case:

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

If we define the eigenvector's matrix

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

where v_{jk} the j-th element of the k-th eigenvector, the matrix

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

is defined from the equation $c = V^{-1}\vec{x}(0)$. Using the matrix property $V^{-1} = V^T$ and considering the initial condition (1.36) we conclude that the coefficients will be given by the matrix:

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

With the above procedure, we can determine useful sizes describing the carrier transfer, such as the time course of the probability of finding the extra vector at a site, the mean value of this probability, the periods and frequencies of the charge transfer, the spectrum of Fourier frequencies, the weighted average of the transfer frequencies and the pure mean transfer rate of the extra carrier from one site to another.

1.3.2 The time-independent problem

The time-independent wavefunction of the DNA carrier can be written as a linear combination of wavefunctions of base pairs with time-independent coefficients, i.e.:

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

The time-independent Schrödinger's equation is:

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

The solution of the above problem is reduced to the solution of the $H\Gamma = E\Gamma$, $A\vec{v} = \lambda\vec{v}$ (1.34) with

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

With the above procedure we can calculate the HOMO/LUMO eigenvalues $E = \lambda$ of a DNA polymere segment and the Density of States (DOS).

1.4 Definition of the physical quantities describing the charge transfer in random DNA polymere segments

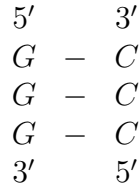
Some of the following theoretical elements exist in the articles [11] and [12].

1.4.1 Eigenspectra

In the previous section, we have seen that finding the HOMO / LUMO eigenvalues of a polymer is given by the equation $H\Gamma = E\Gamma$ where the H and Γ are given by Eq. (1.33) and (1.41), respectively. The above equation is solved numerically or analytically if feasible. In Chapter 2, the eigenvalues of aperiodic base pair sequences are determined and the eigenvectors or their eigenspectra are displayed up to a number of monomers.

1.4.1.1 Analytical finding of eigenvalues of triplet GGG

The case of the trimer $GGG \equiv CCC$ is one of the simplest because the trimer consists of identical monomers with purines being above purines and pyrimidines above pyrimidines.



The matrix A of the expression 1.33 can be written as:

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

Its eigenvalues according to the parametrization [7] are:

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

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

1.4.1.2 Analytical finding of the eigenvalues of the sequences GT and GA

It is obvious that the dimer $GT \equiv AC$ and $GA \equiv TC$ consist of different monomers. Firstly, we can find the eigenvalues of the $GT \equiv AC$.

$$\begin{array}{cc} 5' & 3' \\ G & - C \\ T & - A \\ 3' & 5' \end{array}$$

The matrix A of the expression 1.33 can be written as:

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

Its eigenvalues according to the parametrization [7] are:

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

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

Secondly, we can compute the eigenvalues of the $GA \equiv TC$.

$$\begin{array}{cc} 5' & 3' \\ G & - C \\ A & - T \\ 3' & 5' \end{array}$$

The matrix A of the expression 1.33 can be written as:

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

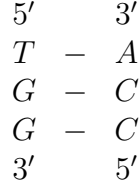
Its eigenvalues according to the parametrization [7] are:

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

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

1.4.1.3 Finding the eigenvalues of the tetramers TGGG and AGGG

The case of the sequences TGG $\equiv$ CCA and AGG $\equiv$ CCT is about the tetramers whose monomers are identical except for the first one. Let's find the eigenvalues of the TGG $\equiv$ CCA.



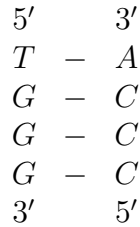
The matrix A of the expression 1.33 can be written as:

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

Its eigenvalues according to the parametrization [7] are:

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

Similarly, we calculate the eigenvalues of the AGG $\equiv$ CCT.



The matrix A of the expression 1.33 can be written as:

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

Its eigenvalues according to the parametrization [7] are:

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

The eigenenergies can't provide us an overall view of the efficiency of the charge transfer along various sequences. In order to compare sequences with the criterion

Sequence of DNA's base pairs	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

Table 1.3: The lowest and the second highest eigenenergy of the system of two adjacent base pairs GT, GA and of the four adjacent base pairs TGGG, AGGG of the B-DNA for the hole. All values are given in eV.

of the efficiency of charge transfer, we use the physical quantities of the mean possibilities of finding the carrier in the monomer that we examine and primarily the net mean transfer rate while the graphs of eigenenergies and density of states can give us some indications of the efficiency of charge transfer and other useful information.

1.4.2 Density of States

Defining the spectrum of eigenenergies of a DNA segment for any N , allows us to determine the density of states. Increasing the polymer's length ($N \gg 1$), the energy levels gradually degenerate into energy bands. The **Density Of States** (DOS) is defined as the amount of energy states of a physical system in the energy region $(E, E + dE)$. Having found the properties of the polymers we can calculate the density of states, which is generally given by the relation:

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

where $k = 1, 2, \dots, N$.

In chapter 3 and 4 we define the HOMO/LUMO density of states for the B-DNA sequences referred to the abstract.

1.4.3 Mean possibilities of finding one extra carrier in one site

As follows from the analysis so far, the probability of finding an additional carrier at a site of a polymer is $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, \dots, N$. Below is the generic notation $C_i(t)$ instead of $A_\mu(t)$, with $i = 1, 2, \dots, N$. So:

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

and the (1.35) can be written as:

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

The possibility of finding one extra carrier in the i -th site of the polymer is:

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

The mean possibility of finding one extra carrier in the i -th site in time $\mathcal{T}$ is:

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

Replacing the (1.55) to the (1.56), we have:

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

In the limit of $\mathcal{T} \rightarrow \infty$, the second term of the right scale becomes zero. Therefore, the mean possibility of finding one extra carrier in the i -th site is:

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

1.4.4 Pure mean transfer rate

An other quantity that is very important for the charge transfer along the DNA is the pure mean transfer rate, $k_{i',i}$, a good approach of the rate with which the

carrier(hole or electron) hops onto the i base pair, if it was initially located to the i' base pair. It is defined as:

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

where $t_{i',i}$ the time needed for the possibility of finding the carrier $|C_i(t)|^2$ to become equal to its average value, $\langle |C_i(t)|^2 \rangle$, for the first time, given that initially the carrier is located to the site i' [7], [11], [12]. That is,

$$\begin{aligned} |C_i(t)|^2 &= \langle |C_i(t)|^2 \rangle \quad (1.59) \\ &\stackrel{1.55, 1.57}{\implies} \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{ik}^2 + 2 \sum_{k>k'=1}^N \sum_{k'=1}^N c_k c_{k'} v_{ik} v_{ik'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = \sum_{k=1}^N c_k^2 v_{ik}^2 \\ &\implies \sum_{k>k'=1}^N \sum_{k'=1}^N c_k c_{k'} v_{ik} v_{ik'} \cos(2\pi f_{kk'} t) = 0. \quad (1.60) \end{aligned}$$

The time $t = t_{i',i}$ corresponds to the first node of the (1.60) and in our case it is defined from the graph of the $|C_i(t)|^2$ over time.

Chapter 2

Examination of the experimental results aplying the Tight-Binding Model

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

In this experiment the procedure of the hole transfer along the DNA sequence, that consists of T-A monomers bridge between a G-C monomer and a G-C, G-C, G-C trimer, is described. In the end of the sequence $G(T)_nGGG$ there is a tail of monomers, the TATTATATTACGC. Also, in the beginning of the sequence there is a sequence of monomers (base pairs) ACGCACGTCGCATAATATTAC but we will ignore it from now on. The photolysis process injects a positive charge in the G_{22} of the Figure 2.1.

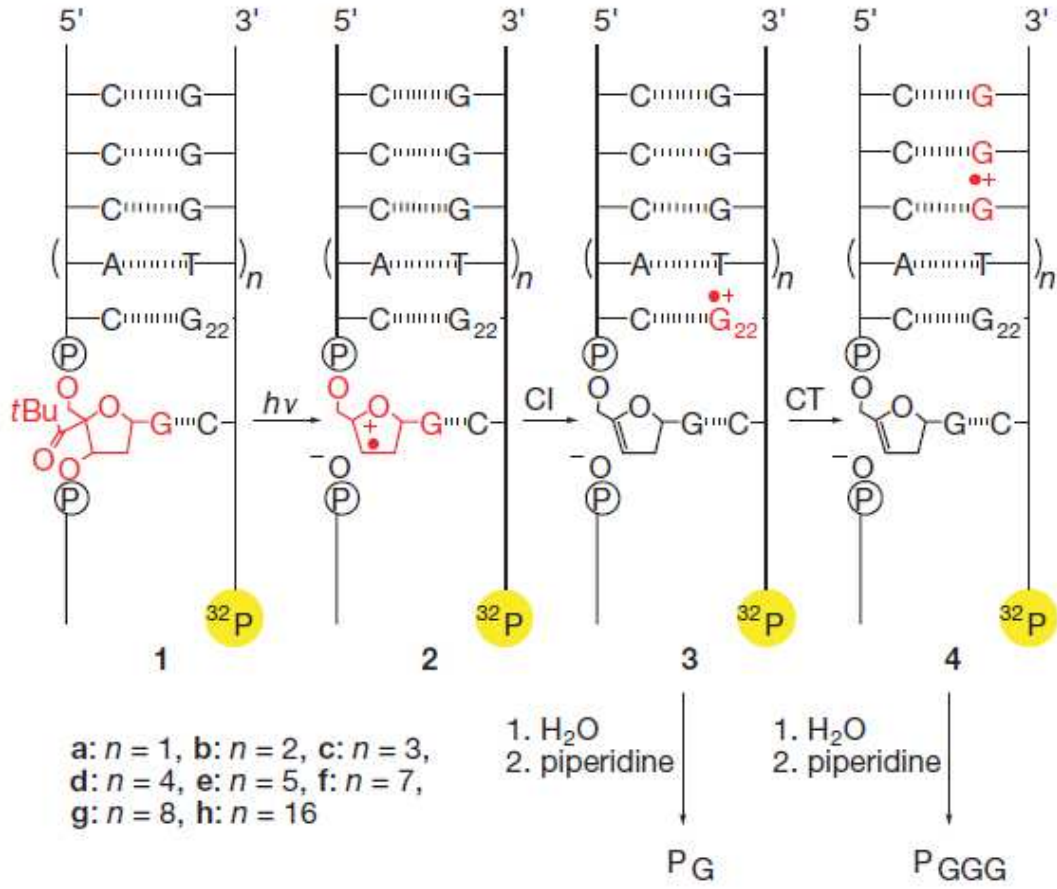


Figure 2.1: Charge injection and transfer in DNA. In the figures 1, 2 and 3, the method of charge injection with photolysis in the site G_{22} and its transfer in the trimer GGG (Fig. 3). The charge in the G_{22} and GGG trapped by water and after appropriate treatment with piperidine yield the products P_G and P_{GGG} . [1]

The cation G_{22}^+ is either trapped by water yielding the product P_G - after the proper treatment with piperidine or causes the electron transfer (and therefore hole transfer) along the DNA. The trimer GGG is used as electron donor (hole acceptor) very easily oxidized by the monomer G. The positive charge that reaches the trimer GGG is quantified by the generated product P_{GGG} .

The authors of this article observe that the fraction $\frac{P_{GGG}}{P_G}$ is reduced to $\frac{1}{8}$ each time an extra T-A base pair is inserted, for bridge's length $n=1-3$ base pairs. For $n=4-7$, the fraction $\frac{P_{GGG}}{P_G}$ is minimally reduced with each additional monomer T-A, while for longer bridges the reduction is negligible. It is observed that while the charge transfer mechanism for short bridges is proportional to the length of the

bridge, for longer ones there is not a distance dependence and the charge transfer becomes a thermally induced process.

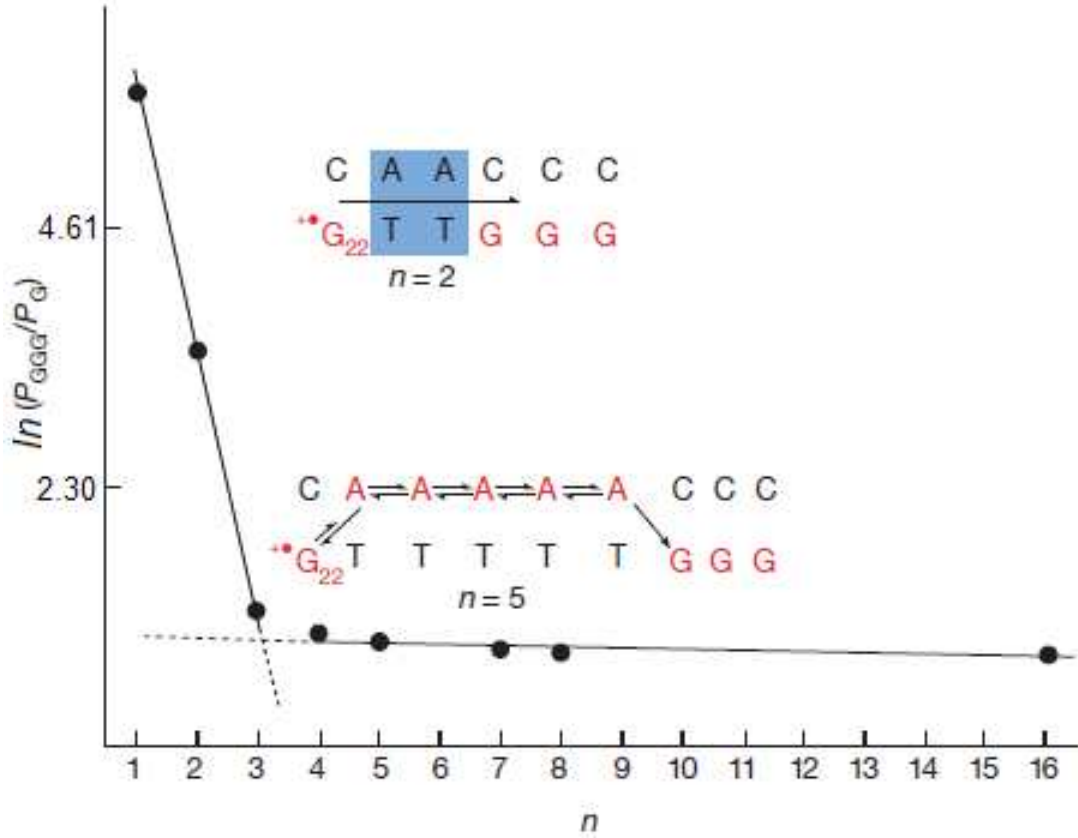


Figure 2.2: Charge injection and transfer in DNA. In the figures 1, 2 éé 3, the method of charge injection with photolysis in the site G_{22} and its transfer in the trimer GGG (Fig. 3). The charge in the G_{22} and GGG trapped by water and after appropriate treatment with piperidine yield the products P_G and P_{GGG} . [1]

The figure 2.2 illustrates the above shift in the charge transfer mechanism. The slope of the curve for the first three points of the graph is $\beta = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ and for the following ones is $\beta = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$. As mentioned in the article and according to an earlier publication [13], the fraction $\frac{P_{GGG}}{P_G}$ is proportional to the charge transfer rate, which corresponds to the pure mean transfer rate in our study.

HOMO $G(T)_nGGGTATTATATTACGC$, $n=1,2,\dots,8,16$

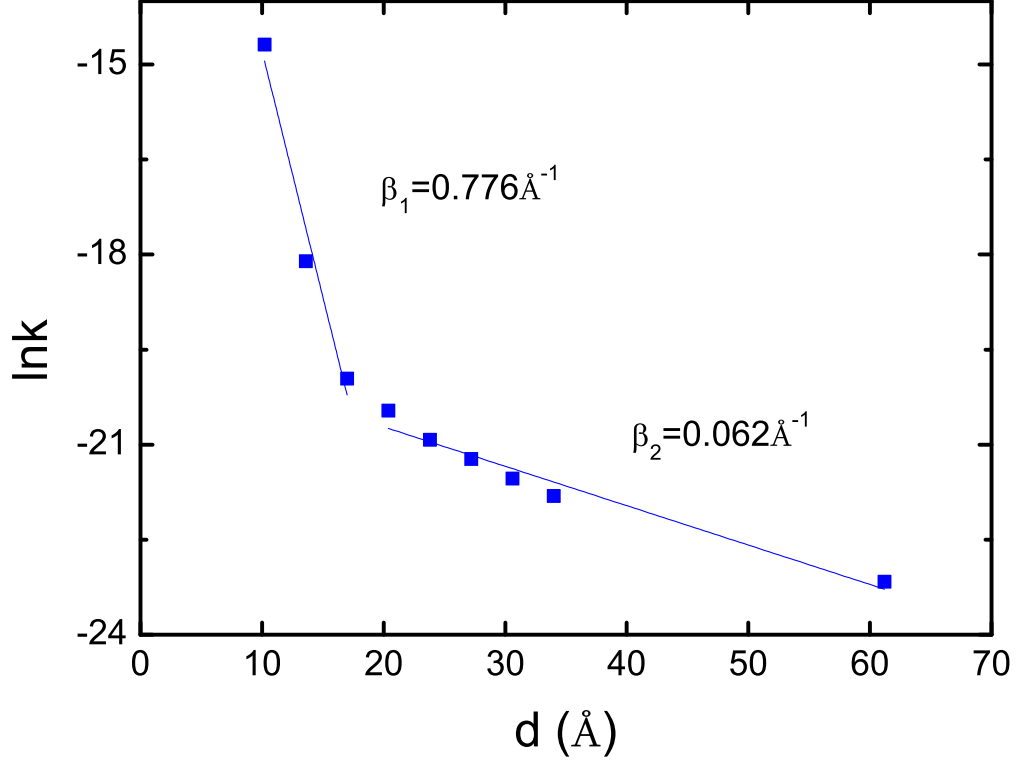


Figure 2.3: The graph of the exponential logarithm of the pure mean transfer rates from the first monomer of the sequence $G(T)_nGGGTATTATATTACGC$ to the second monomer of the trimer GGG of the same sequence, as a function of their distance d .

The figure 2.3 shows the exponential logarithms of the pure mean transfer rates from the first monomer of the sequence $G(T)_nGGGTATTATATTACGC$ to the second monomer of the trimer GGG of the same sequence. The pure mean transfer rates are subjected to exponential law $k = k_0 e^{-\beta d} \implies \ln k = \ln k_0 - \beta d$. The coefficients that derive from the graph are $\beta = \mathbf{0.776 \text{ \AA}^{-1}}$, $n = 1, 2, 3$ and $\beta = \mathbf{0.062 \text{ \AA}^{-1}}$, $n = 4, \dots, 8, 16$, that is, they are comparable to experimental values ($0.6 \text{ \AA}^{-1}$ and $0.07 \text{ \AA}^{-1}$ respectively). Note that the Parametrization 2 [7] was used to the calculations.

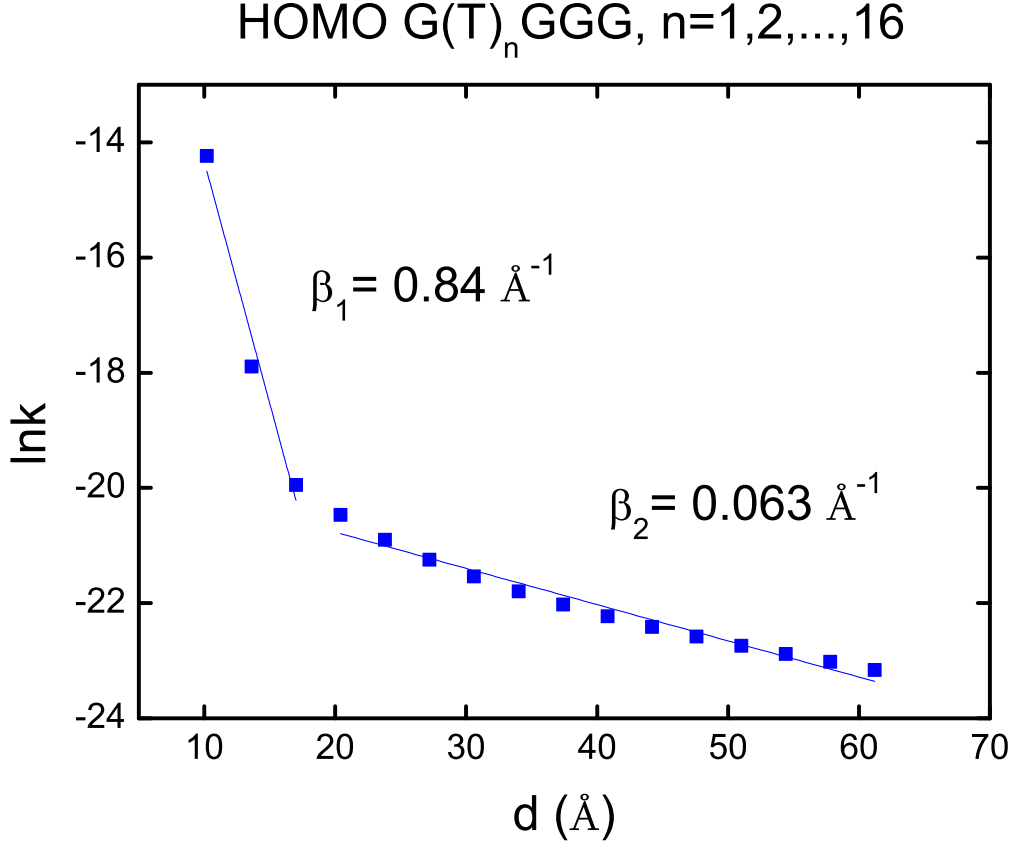


Figure 2.4: The graph of the exponential logarithm of the pure mean transfer rates from the first monomer of the sequence $G(T)_n GGG$ to the second monomer of the trimer GGG of the same sequence, as a function of their distance d .

Note that even if we deduct the tail TATTATATTACGC and examine the sequence $G(T)_n GGG$ the coefficients resulting from the fit of $\ln k = \ln k_0 - \beta d$ in the graph of the Figure 2.4 are consistent with the values of the experiment. The important thing is that a stiff slope is observed for $n < 4$ and also a weak distance dependence of k for $n > 3$ which point to phenomena that will be described in detail below. Therefore, in the present thesis we omit the queue that does not have a dominant position in the mode of carrier transfer along the main part of the examined sequences as evidenced by the negligible values of the mean probabilities of finding the charge in the tail monomers.

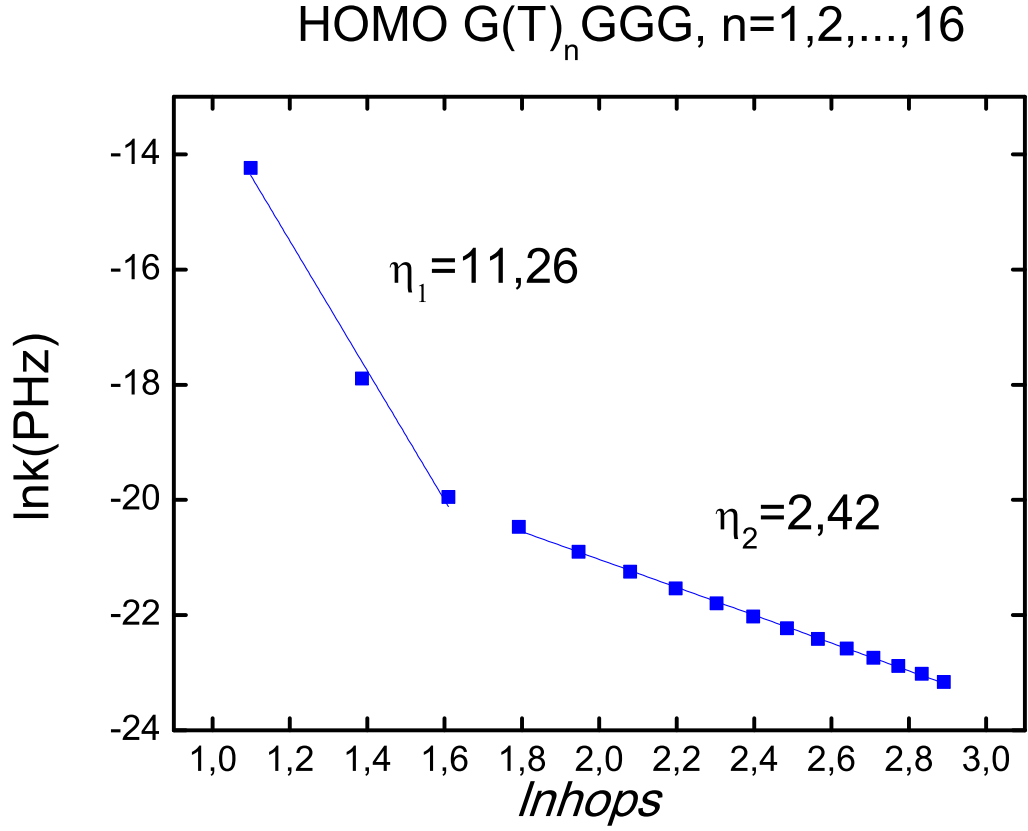


Figure 2.5: The graph of the exponential logarithm of the pure mean transfer rates from the first monomer of the sequence $G(T)_n GGG$ to the second monomer of the trimer GGG of the same sequence, as a function of the exponential logarithm of the $\mathcal{N}$.

For the sequence of this experiment, $G(T)_n GGG$, we extend our study to hopping processes and their relations with our theoretical approach and our results . In particular, the fitting of the expression $k = k'_0 \mathcal{N}^{-\eta}$ to the graph of the figure 2.5 combined with the proper results for the sequences of the chapter 3 lead to some conclusions that can be extracted only in combination with a further analysis and hence in the next parts of this work.

Initially, we claim that the above analysis suggests the existence of two different mechanisms of the hole transfer along the G-C base pairs in DNA:

1. The transfer through the single-step tunnelling, where the T-A monomers indirectly affect the transfer mechanism by mediating the electronic coupling of the G-C and

2. A thermally induced A-hopping mechanism, where the lifetime of the cation G_{22}^+ is large enough to induce the oxidation of the intervening T-A and include them directly in the charge transfer mechanism.

The first mechanism fades quickly with more and more pairs of T-A interfering, while the second one is minimally affected by the length of the bridge. Therefore, the different effect of the distance on the hole transfer along the DNA is explained by the prevalence of one of the two mechanisms.

Without ignoring that the theoretical processing in this thesis concerns the interaction between our nearest neighbours, we take advantage of the image of our final results in combination with the results of various related experiments and a theoretical approach of the Marcus theory [22] in such a way that the hole transfer can be approached by the following two mechanisms:

1. the superexchange charge transfer (tunneling) between the neighbouring hole traps between which is inserted a short bridge consisting of monomers with high hole ionization potentials.
2. the hopping mechanism between monomers with similar on-site energy.

The methodology we follow is: We do not focus on how the charge is transferred to the DNA sequences in a strictly mathematical way, ie we do not use expressions describing stochastic processes fully adapted to the theoretical model used in this thesis. We focus on comparing certain expressions that either can adequately approach the transfer mechanism to a segment of the sequence as described by our own results or may deviate so much that in combination with experimental results of other projects that are coherent with these relations make the model unable to describe the physical charge transfer process, for example through tight binding hopping, and thus this mismatch suggests the existence of another mechanism of charge transfer.

Chapter 3

Results and Conclusions for sequences with bridges consisting of identical monomers

In this Chapter we present the results of the application of the Tight-Binding Model at base pair level, for the eigenspectra, the densities of states, the pure mean transfer rates and the possibility of finding the charge (hole or electron) in one site (monomer) of the polymer $G(\text{Bridge})_n\text{GGG}$ with $\text{Bridge}=\text{T,A,C,G}$.

3.1 Eigenspectra

A more accurate comparison of the energy bands of the Figure 3.1 between the sequence $G(\text{T})_n\text{GGG}$ and the $G(\text{A})_n\text{GGG}$ leads us to the conclusion that the highest energy is that of the second sequence. This result is in line with the results presented in the sections 3.3 and 3.4 about the more efficient hole transfer in the sequence $G(\text{A})_n\text{GGG}$ instead of the $G(\text{T})_n\text{GGG}$.

We see in the figure 3.2 that for the sequence $G(\text{T})_n\text{GGG}$ HOMO two energy strips create a very small energy region around the energy 8 eV. We would make a similar observation if the initial guanine G and the final triplet of guanines were studied as two isolated systems and placed on a common energy chart.

There are not observed any overlapping eigenvalues in Figure 3.3 as the presence of the A bridges influences in such a way the formation of the eigenspectrum that the strips formed are distinct. In particular, the value of the transfer rate from guanine to adenine, t_{GA} , is two orders greater than the values of t_{AA} and t_{AG} . This difference is also evident in the lower eigenvalues. If it did not exist, the form

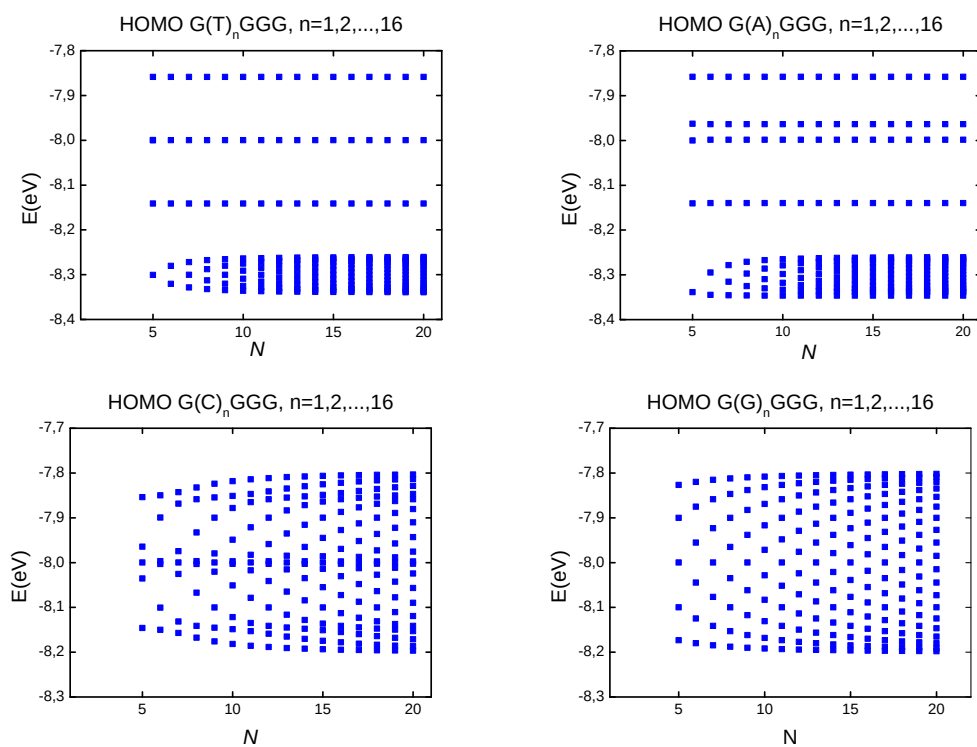


Figure 3.1: The graph of the HOMO energy as a function of the amount N of the base pairs that consist each of the 16 polymers listed.

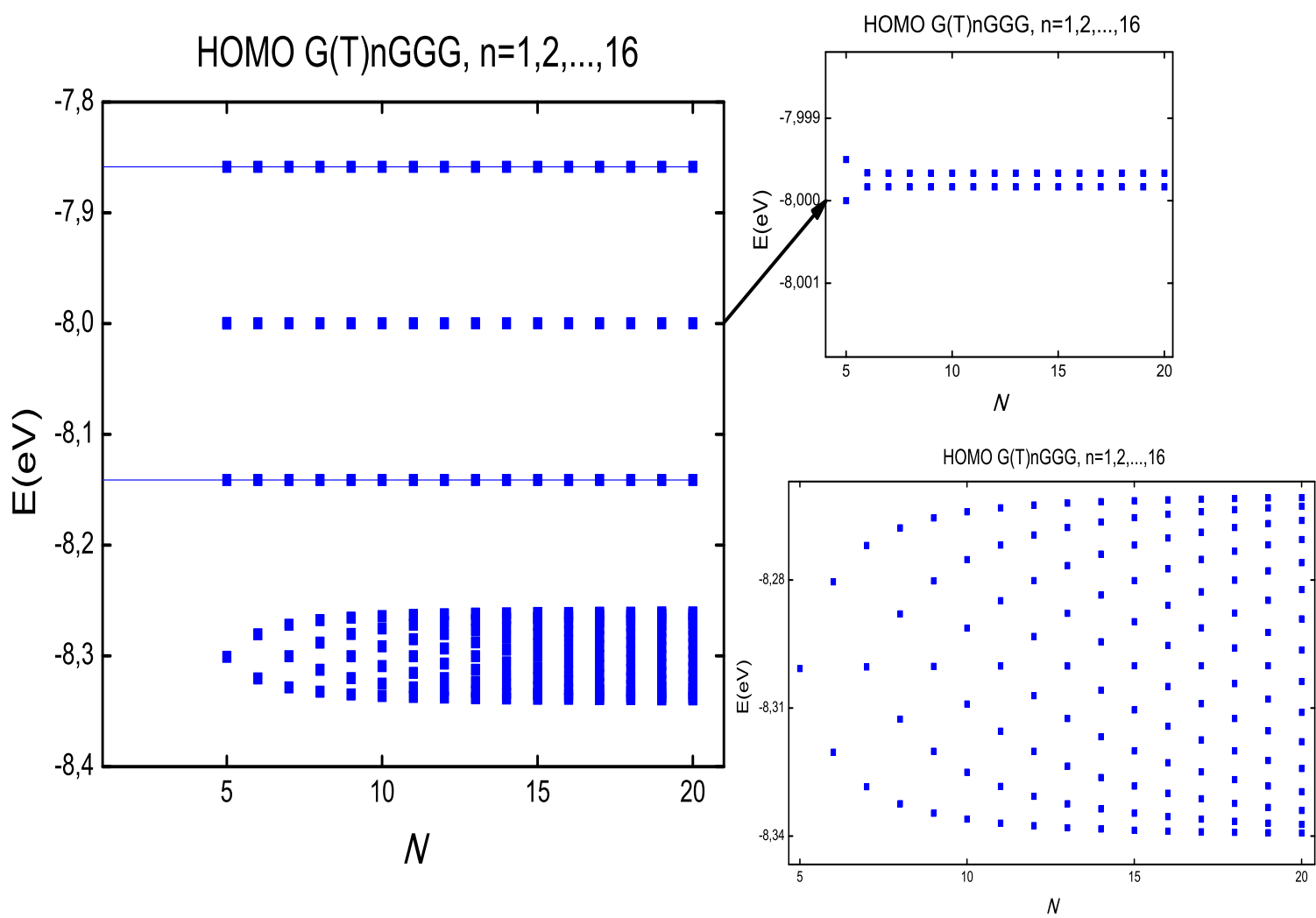


Figure 3.2: Zooming in the graph of some energy strips in the T bridges as well as them of lower HOMO eigenenergies.

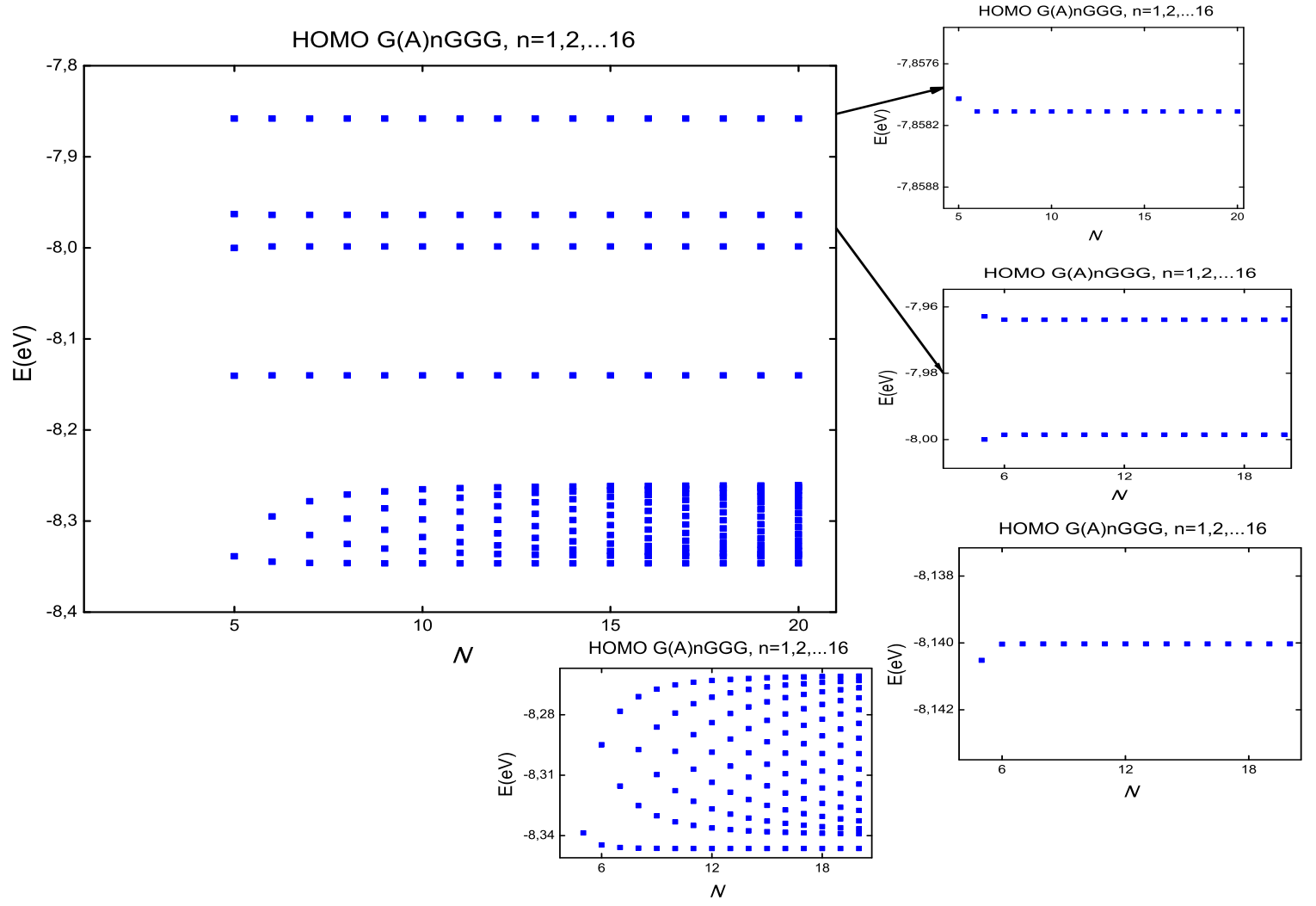


Figure 3.3: Zooming in the graph of some energy strips in the A bridges as well as them of lower HOMO eigenenergies.

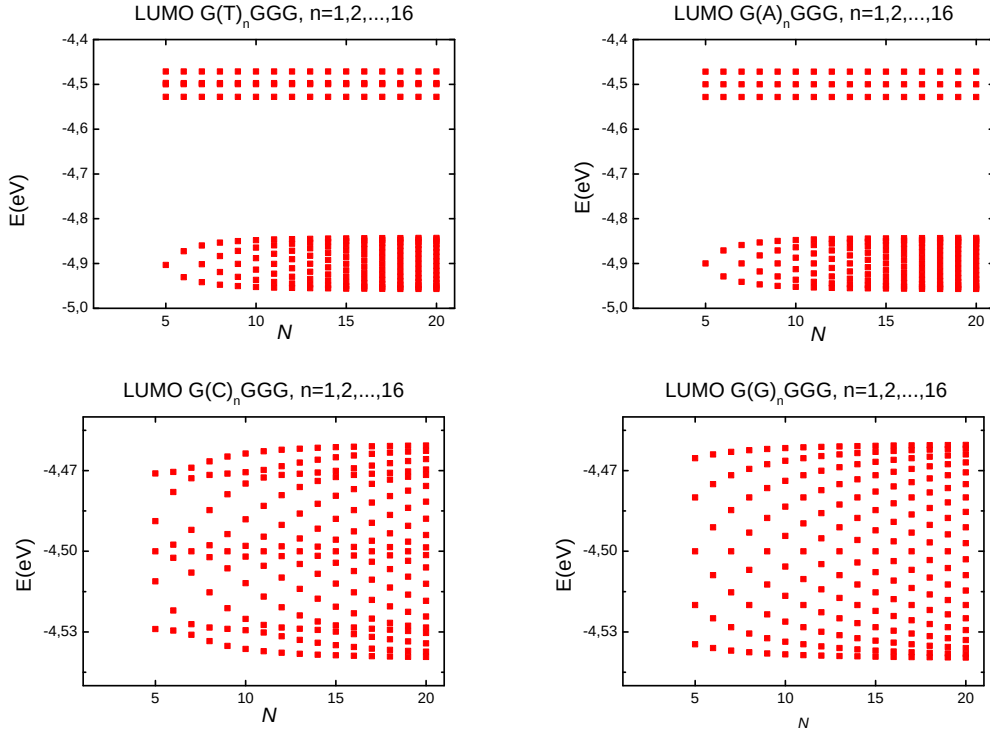


Figure 3.4: The graph of the LUMO energy as a function of the amount of base pairs that consist each of the 16 polymers listed.

of eigenvalues with a value around the energy $-8,3 \text{ eV}$ would have been similar to the eigenvalues of the sequence $G(T)_nGGG$.

Although the values of the base pair energies in the LUMO states are completely different from those of HOMO, the energy charts for both the sequence $G(T)_nGGG$ and for the $G(A)_nGGG$ for the electron are visually identical to the energy pattern of the sequence $G(T)_nGGG$ for the hole since they have the same order of transfer rates. Finally, comparing the lower energies strips between the sequence $G(T)_nGGG$ and $G(A)_nGGG$, we conclude that the lowest energy and therefore preferable for the electron is that of the first sequence.

In conclusion, the results of this section agree with those in the following sections of chapter 3 regarding the most efficient transfer of the hole in the sequence $G(A)_nGGG$ instead of the $G(T)_nGGG$ and of the electron in $G(T)_nGGG$ instead of the $G(A)_nGGG$. However, the energy gap is so small that it can not be a benchmark for itself.

3.2 Densities of states

The magnitude of the density of states will be studied through the charts of the densities of states as a function of the energy. These graphs consist of energy levels for a small number of N monomers (for example $N = 5, 10$), while increasing N (for example $N = 100, 10,000$) the energy levels degenerate into one (as in the sequences $G(T...)GGG$ and $G(A...)GGG$) or into more subbands (Chapter 4). Below we present the charts of DOS as a function of the energy of a small number of monomers in order to have discrete energy levels and for very long sequences so that the resulting curves are continuous. The energy bands formed for large N present Van Hove singularities at their boundaries.

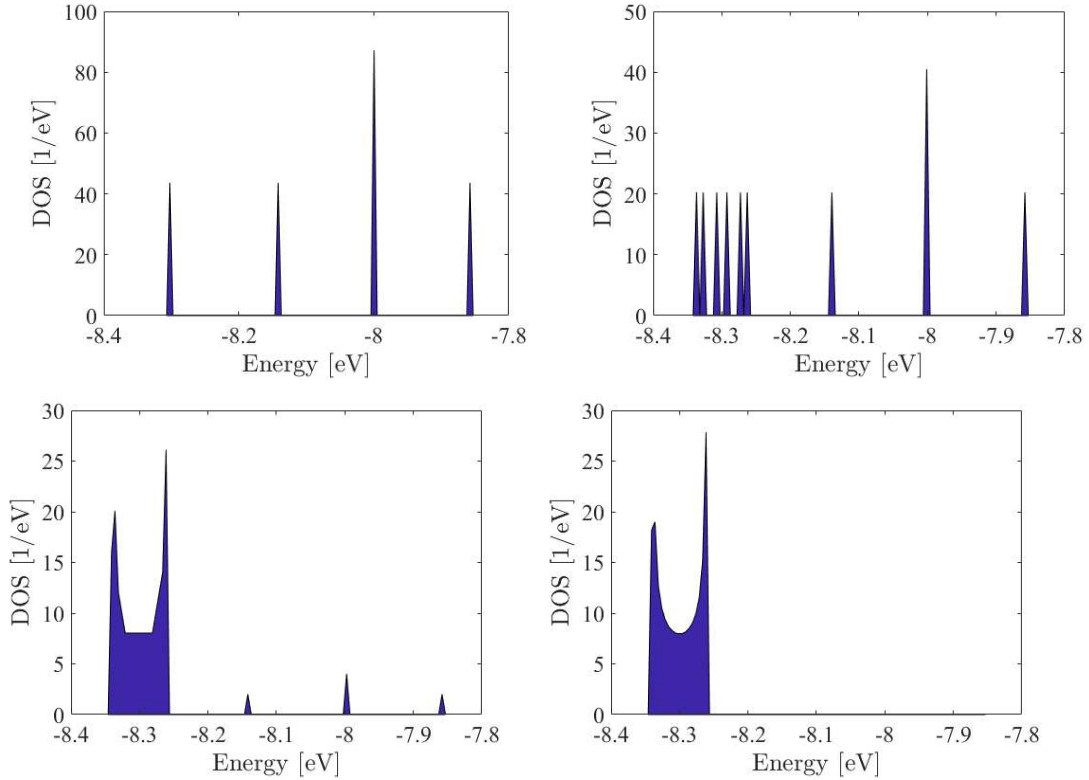


Figure 3.5: The densities of energy states for the hole as a function of the amount of monomers that form the 4 different polymer $G(T)_N - 4GGG$ with $N=5,10,100$ and 10.000 .

For N enough, an energy spectrum is formed around the energy $E_{AT} = -8,3 \text{ eV}$ whose existence is due to the bridges A and T in the examined sequences. The accumulation of holes and electrons at the boundaries of this energy spectrum is

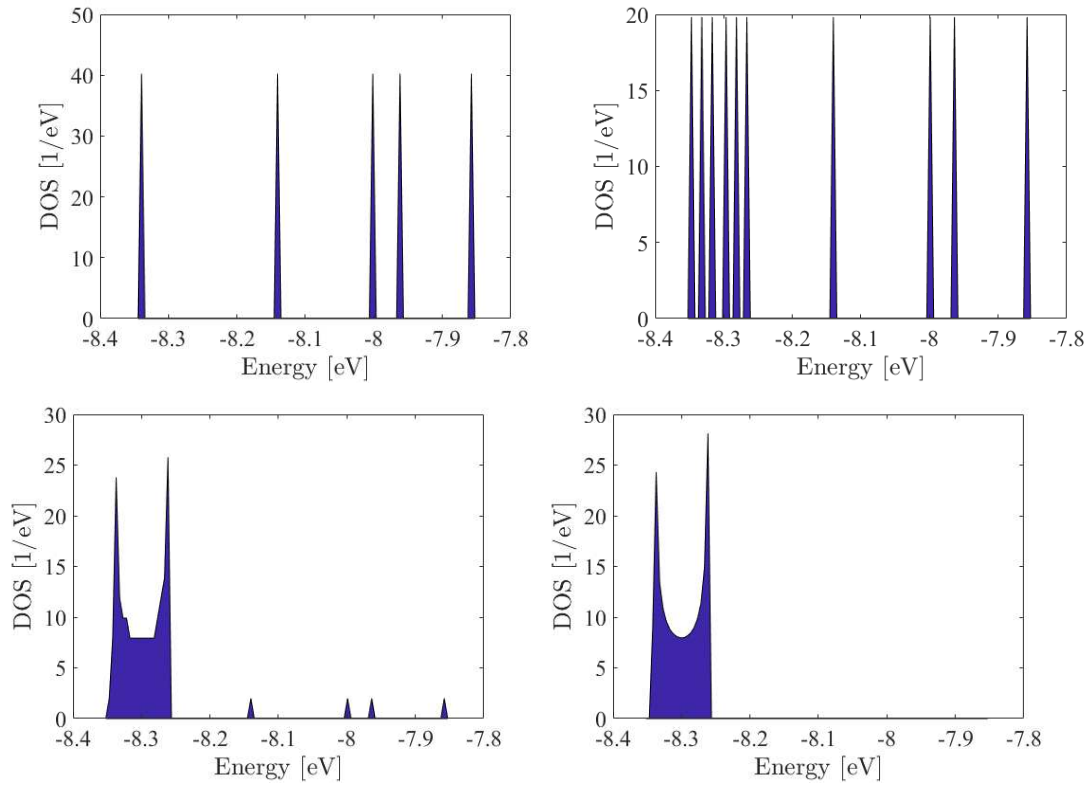


Figure 3.6: The densities of energy states for the hole as a function of the amount of monomers that form the 4 different polymer $G(A)_N - {}_4GGG$ with $N=5,10,100$ and 10.000.

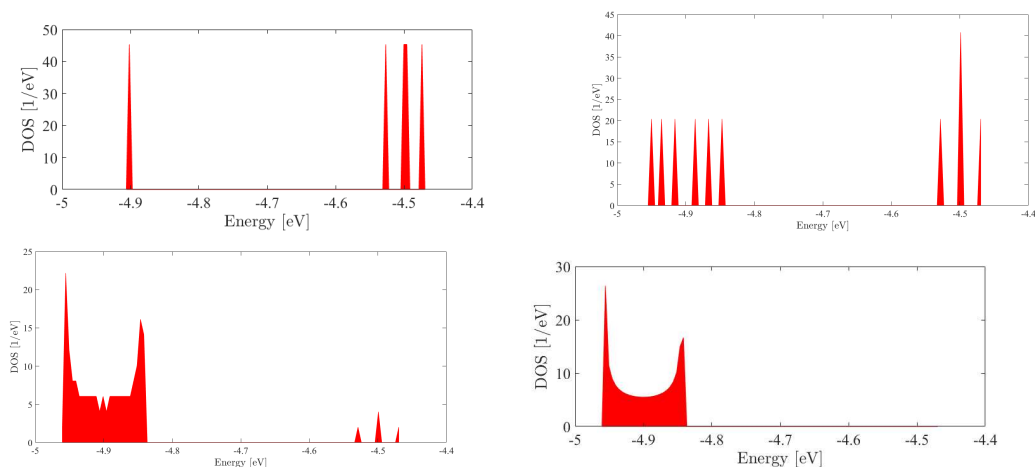


Figure 3.7: The densities of energy states for the electron as a function of the amount of monomers that form the 4 different polymer $G(T)_N - 4GGG$ with $N=5,10,100$ and 10.000.

expected for a sequence of polymers with identical monomers and is consistent with the palindrome that we commented on in the Introduction. In the case of the hole, however, the density of states for the sequences of the Figures 3.5 and 3.6 is greater at the limit of the higher energies of the above-mentioned energy band than at the limit of lower energies. It is noteworthy that the inequality of the two Van Hove peaks is due to and depends on the interaction of the bridges with the guanines.

In Figures 3.7 and 3.8 of the LUMO energy region, the density of the electron states is greater at the edge of the lower values of the energy band than at the edge of the higher energies. Note that these inequalities of the values of the density peaks are not necessary for the HOMO and LUMO states of any sequence but these sequences display the property of the guanine triplet as a hole trap and as an electron donor.

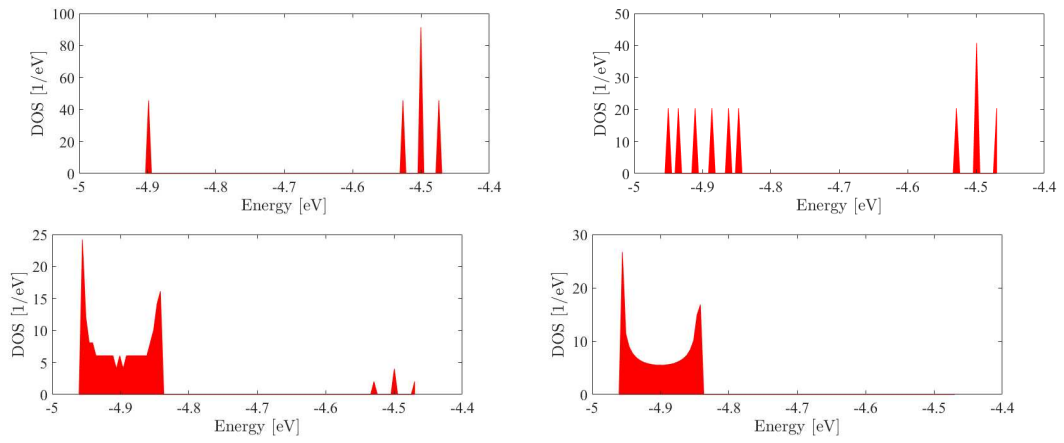


Figure 3.8: The densities of energy states for the electron as a function of the amount of monomers that form the 4 different polymer $G(A)_N - 4GGG$ with $N=5,10,100$ and 10.000.

3.3 Pure mean transfer rate

In this section, the exponential logarithms of the pure mean transfer rates from the first monomer of the sequence $G(T)_nGGG$ and $G(A)_nGGG$ to the second monomer of the trimer GGG of the same sequence, as a function of their distance d for the electron as well as for the hole. We present the numerical results and we discuss them accordingly. The pure mean transfer rates are subject to the exponential expression $k = k_0 e^{-\beta d} \implies \ln k = \ln k_0 - \beta d$ mentioned in chapter 2. The coefficients derived from the graph 3.9 for the sequence $G(A)_nGGG$ is $\beta = 0.96 \text{ \AA}^{-1}, n = 1, 2, 3$ and $\beta = 0.068 \text{ \AA}^{-1}, n = 4, \dots, 16$, that is, they are comparable to the experimental values and those of the sequence $G(T)_nGGG$. The speed and the efficiency of the hole transfer in the sequence $G(A)_nGGG$ are higher that can be explained in more detail by taking into account the results of the fit $k = k'_0 \mathcal{N}^{-\eta}$ in the proper graphs (Fig. 3.11). Additionally, as we expected the sequences $G(C)_nGGG$ and $G(G)_nGGG$ shown in the second row of the Figure 3.9 are not subject to the exponential law and suggests that the physical mechanism of tunnelling can not describe the charge transfer in these sequences. Instead, an other physical mechanism can be used to describe the charge transfer in these sequences. However, the small value of $\beta = 0.055 \text{ \AA}^{-1}, n = 1, 2, \dots, 16$ derived from the the exponential fit made to the charts of the Fig. 3.9 for the sequences $G(C)_nGGG$ and $G(G)_nGGG$ reveals the weak effect of the distance in the charge transfer.

The β for the LUMO states derived from the charts 3.10 for the sequence $G(T)_nGGG$ is $\beta = 1.45 \text{ \AA}^{-1}, n = 1, 2, 3$ while for the sequence $G(A)_nGGG$ is $\beta = 1.43 \text{ \AA}^{-1}, n = 1, 2, 3$ and about $\beta = 0.064 \text{ \AA}^{-1}, n = 4, \dots, 16$ for both of them. Therefore, in the case of electron migration in the sequences $G(T)_nGGG$ and $G(A)_nGGG$, the k value has strong dependence in the distance for short sequences while the dependence is weak for long ones. We can claim that the electron transfer in the sequences of the first row of the Fig. 3.10 is described by the superexchange from the first guanine(donor) to the final guanine (acceptor) for $n < 4$ because in this region the exponential fitting becomes optimum. Furthermore, we observe that the superexchange is faster than that of the hole. In the corresponding charts for the sequences $G(C)_nGGG$ and $G(G)_nGGG$ the electron transfer do not happen in an abrupt way since there is no obstacle(bridge). Unlike the hole, the electron is transferred more efficiently in the sequence $G(T)_nGGG, n = 1, 2, 3$ than in the $G(A)_nGGG, n = 1, 2, 3$ but the electron transfer speed is almost equivalent for both of the sequences for $n = 1, 2, 3$.

The charts of the Figure 3.11 make it evident that the critical number n_{cr} of the bridges at which the abrupt shift tends to happen does not exceed the number four both for the sequence $G(T)_nGGG$ and for the $G(A)_nGGG$. If we accept that

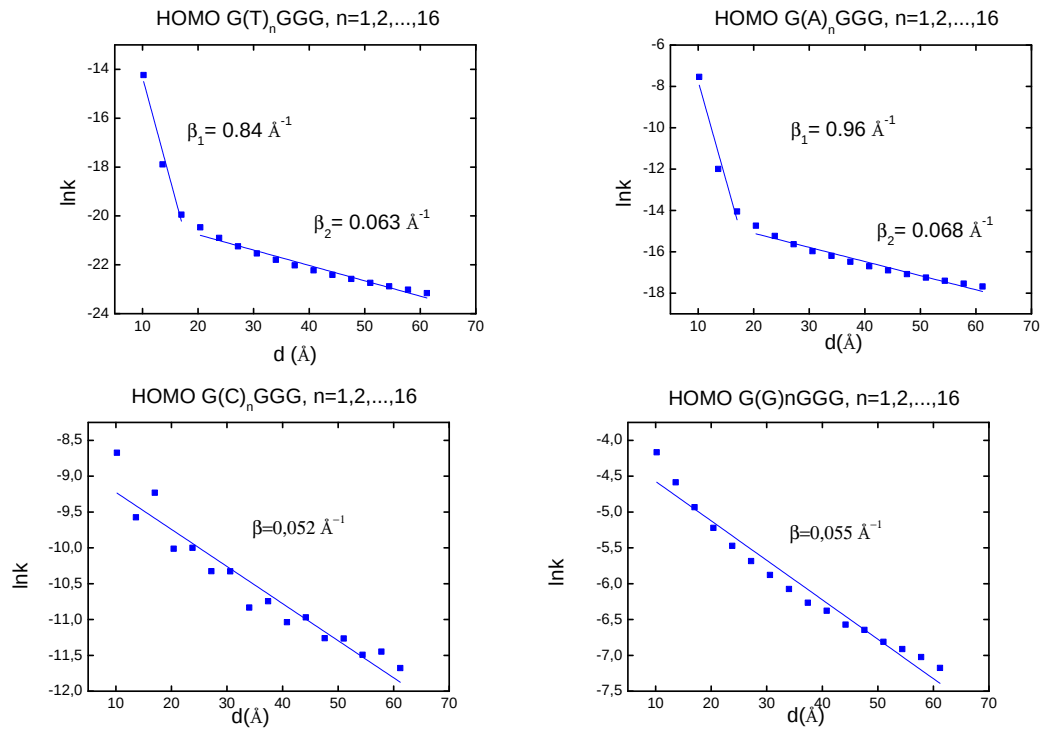


Figure 3.9: The pure mean transfer rates for the hole as a function of the distance from the first G to the second monomer of the guanine triplet for the sequences $G(T)_n GGG$, $G(A)_n GGG$, $G(C)_n GGG$ and $G(G)_n GGG$

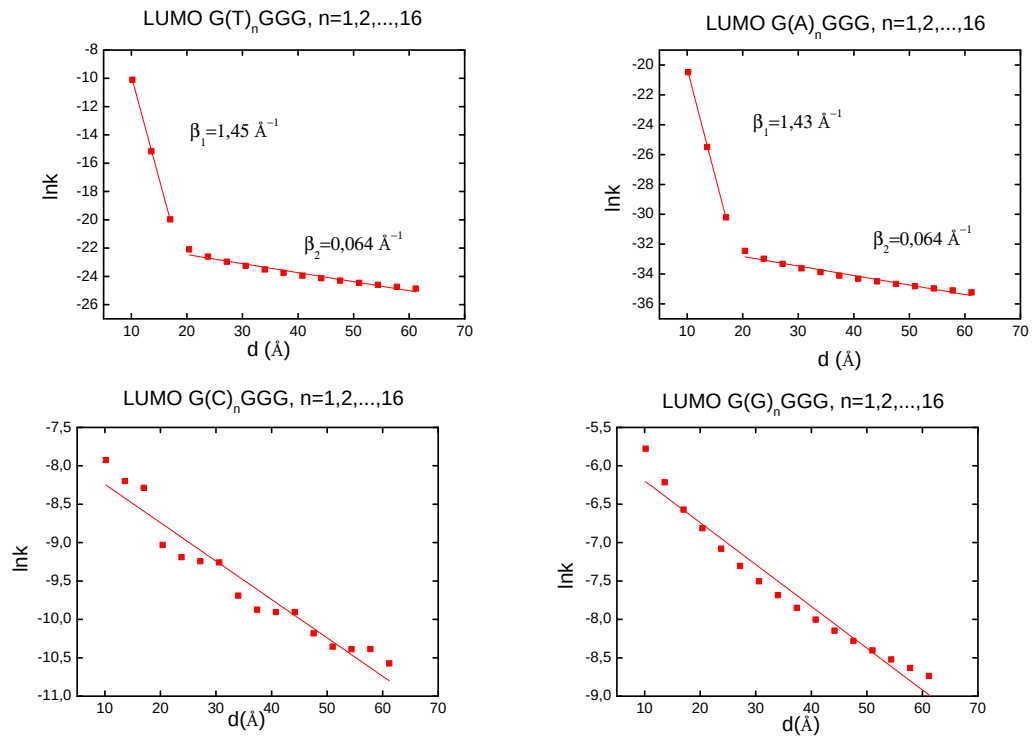


Figure 3.10: The pure mean transfer rates for the electron as a function of the distance from the first G to the second monomer of the guanine triplet for the sequences $G(T)_n GGG$, $G(A)_n GGG$, $G(C)_n GGG$ and $G(G)_n GGG$

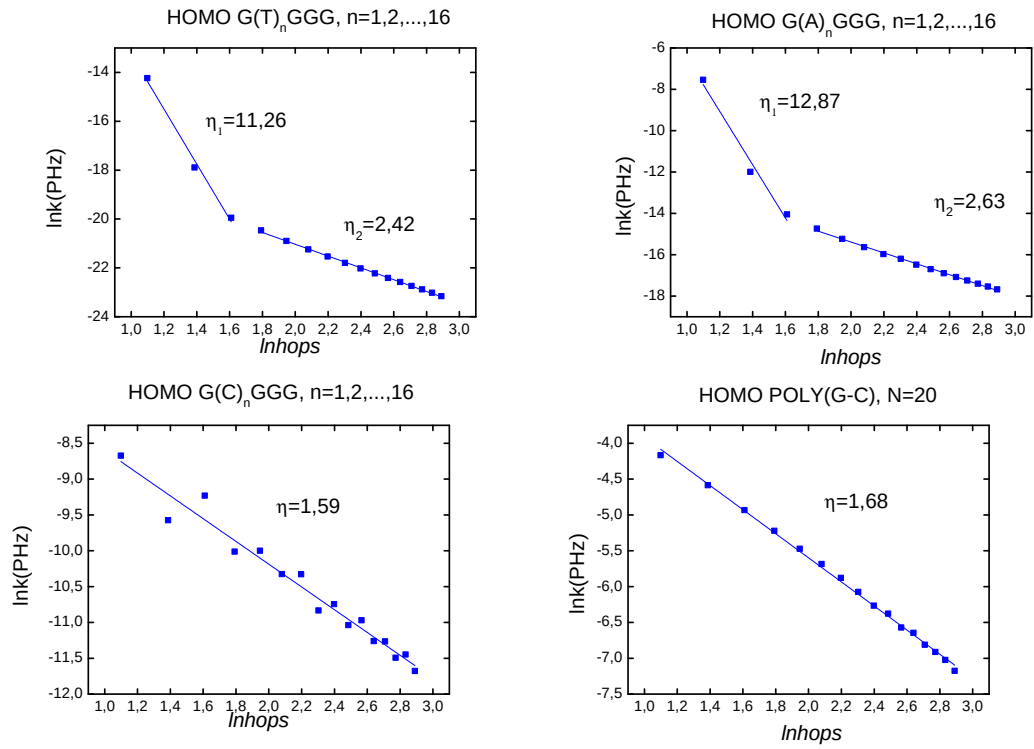


Figure 3.11: The pure mean hole transfer rates as a function of the $\mathcal{N}(\equiv \text{hops})$ for the sequences $G(T)_nGGG$, $G(A)_nGGG$, $G(C)_nGGG$ and $G(G)_nGGG$

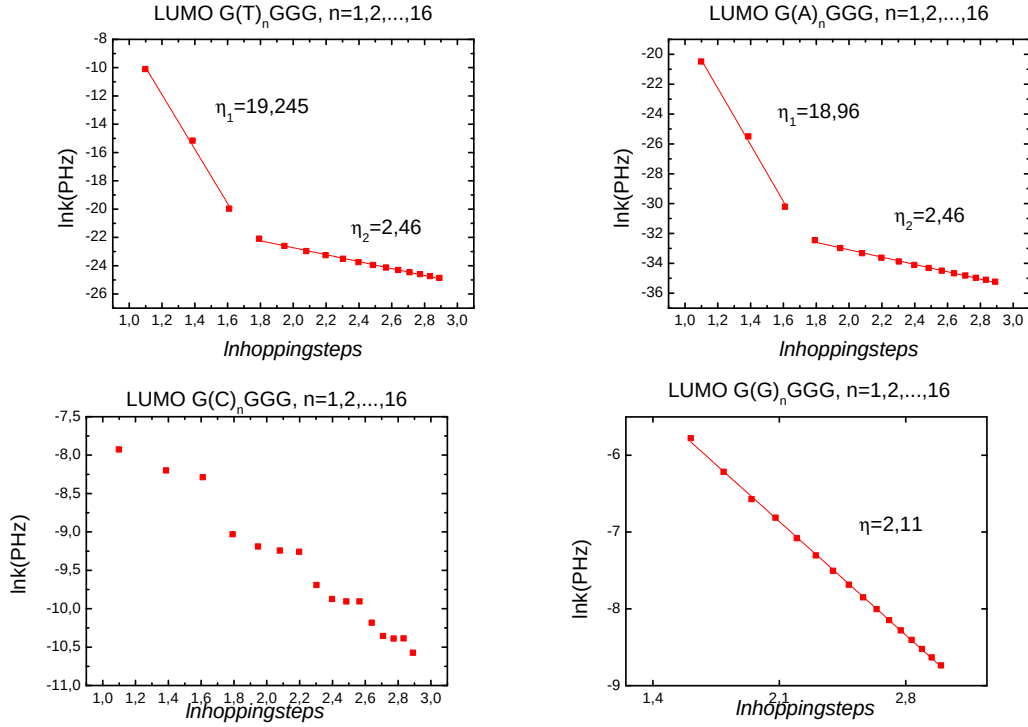


Figure 3.12: The pure mean electron transfer rates as a function of the $N(\equiv \text{hops})$ for the sequences $G(T)_nGGG$, $G(A)_nGGG$, $G(C)_nGGG$ and $G(G)_nGGG$

the critical number for the $G(T)_nGGG$ is exactly, $n_{cr} = 3$, then the steeper slope of $G(A)_nGGG$ in the HOMO states for both $n = 1 - 3$ and $n = 4 - 16$ indicates that for $G(A)_nGGG$ the n_{cr} is greater than three (but less than four). The claim that the $G(A)_nGGG$ has a greater value of n_{cr} compared to the $G(T)_nGGG$ is also confirmed by the article [16]. However, a physical view of the above issue persuades as to accept that the critical number for $G(A)_nGGG$ is exactly $n_{cr} = 3$ since n_{cr} should be a natural number ($n_{cr} \in \mathbb{N}$). Regarding the charts of the Fig. 3.11 of the second row the hole transfer in the sequences $G(C)_nGGG$ and $G(G)_nGGG$ is smooth and more efficient as we would expect from a sequence consisting of only monomers with the same on-site energies.

It is now clear that the results of the chart 3.12 indicate the A-hopping (or T-hopping) as the mechanism that describes the charge transfer in the sequences $G(T)_nGGG$ and $G(A)_nGGG$ for $n > 4$ and the G-hopping as the mechanism that describes the charge transfer in the sequences $G(C)_nGGG$ and $G(G)_nGGG$.

The above results are summarized in the following tables. As expected, the charge transfer in the polymers of the Table 3.1 is carried out at almost

Table 3.1: *Estimated values of k'_0 and η fitting the $k = k'_0 \mathcal{N}^{-\eta}$ for the polymers with identical monomers and charge acceptor located on the -1 site*

<i>DNA sequence</i>	$k'_0(PHz)$	η	Correlation Coefficients	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

the same speed and furthermore the η values are very close to the results of the theoretical relation

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

where $1 \leq \eta \leq 2$.

The relation 3.1 describes the mechanism of occupying sites with the same mean arrival rate per time, and departure from this sites and also with the same mean departure rate per time. This theoretical model is more compatible with the charge transfer in a sequence with identical monomers as the cases of the poly(dG)-poly(dC) and poly(dA)-poly(dT). Let us, therefore, make the assumption that the charge transfer in the above sequences is described by the mechanism of hopping. It follows that the results of the table 3.1 can be the element of comparison for the polymers examined in this thesis. Therefore we can describe the charge transfer in these sequences with the coherent tunnelling over a short distance or an incoherent hopping over a long distance or a coexistence of both two mechanisms.

The η values of the Table 3.2 show the existence of two different hole and electron migration mechanisms in sequences with the initial guanine as the donor, the guanine triplet as the acceptor and bridges with identical monomers and large band gaps between them and the donor or acceptor. In particular, for an amount of monomers greater than 3 the η value is closer to the values of the Table 3.1 and so the charge transfer can be approached by the A-hopping while for sequences with $n < 4$ the η value does not allow us to describe the charge migration by successive hoppings. In contrast, for these short sequences we should take into account the experimental results of various articles and use the tunnelling phenomenon or immediate superexchange between donor and acceptor.

Table 3.2: *Estimated values of $\ln k'_0$ and η fitting the $k = k'_0 \mathcal{N}^{-\eta}$ for the polymers A) $G(T)_n GGG$ for the hole, B) $G(A)_n GGG$ for the hole, C) $G(T)_n GGG$ for the electron and D) $G(A)_n GGG$ for the electron. The $N - 1$ monomer as the charge acceptor*

DNA sequence	A	B	C	D
$(\ln k'_0)_1 (PHz)$	$-1,997 \pm 1,349$	$+6,376 \pm 2,441$	$11,185 \pm 1,547$	$0,479 \pm 1,434$
η_1	$11,256 \pm 0,997$	$12,874 \pm 1,768$	$19,245 \pm 1,120$	$18,96 \pm 1,038$
Correlation coefficient 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	$2,417 \pm 0,023$	$2,634 \pm 0,04$	$2,456 \pm 0,04$	$2,456 \pm 0,041$
Correlation coefficient 2	0,999	0,997	0,997	0,997

3.4 Mean probabilities of finding an extra carrier at a site

Our numerical results for the mean probabilities to find an extra hole or electron at the j base pair of the sequences in Chapter 3 with $n = 1, 2, \dots, 8$ are presented to the following figure. The mean possibility of finding a charge at a site as well as the pure mean transfer rate are the most suitable physical quantities for studying the charge transfer efficiency through DNA segments in this thesis.

In Figure 3.13 we observe higher possibility of finding the hole at the guanine-acceptor for the $G(A)_nGGG$ than for the $G(T)_nGGG$ for both $n = 1, 2, 3$ and $n > 3$. We conclude that the hole transfer is more efficient in the first sequence than the second one. The sequence $G(C)_nGGG$ has higher possibilities of finding the carrier at its monomers than the two above sequences and therefore the efficiency of hole transfer is higher. Of course, the poly(G)-poly(C) sequence is the most efficient in the charge transfer of them all. Additionally, its mean possibilities are palindromic. Considering the first guanine as the initial hole site, the mean possibilities are equal between the first and the last monomer (*Edge Group*) and also between the rest of the monomers (*Middle Group*). In particular, the total possibility at the *Edge Group* is $\alpha(N) = \frac{3}{N+1}$ and at the *Middle Group*, $\mu = 1 - \alpha(N)$.

In contrast to the HOMO states, we observe that the mean possibility of finding the hole at the guanine-acceptor (the middle monomer of the guanine triplet) is higher for the $G(T)_nGGG$ than for the $G(A)_nGGG$ and therefore the hole transfer is more efficient in the first sequence than the second one.

The conclusions drawn from the charts for the mean possibilities are fully compatible with these of the pure mean transfer rate and so our analysis is consistent as far as it concerns the efficiency of the charge transfer.

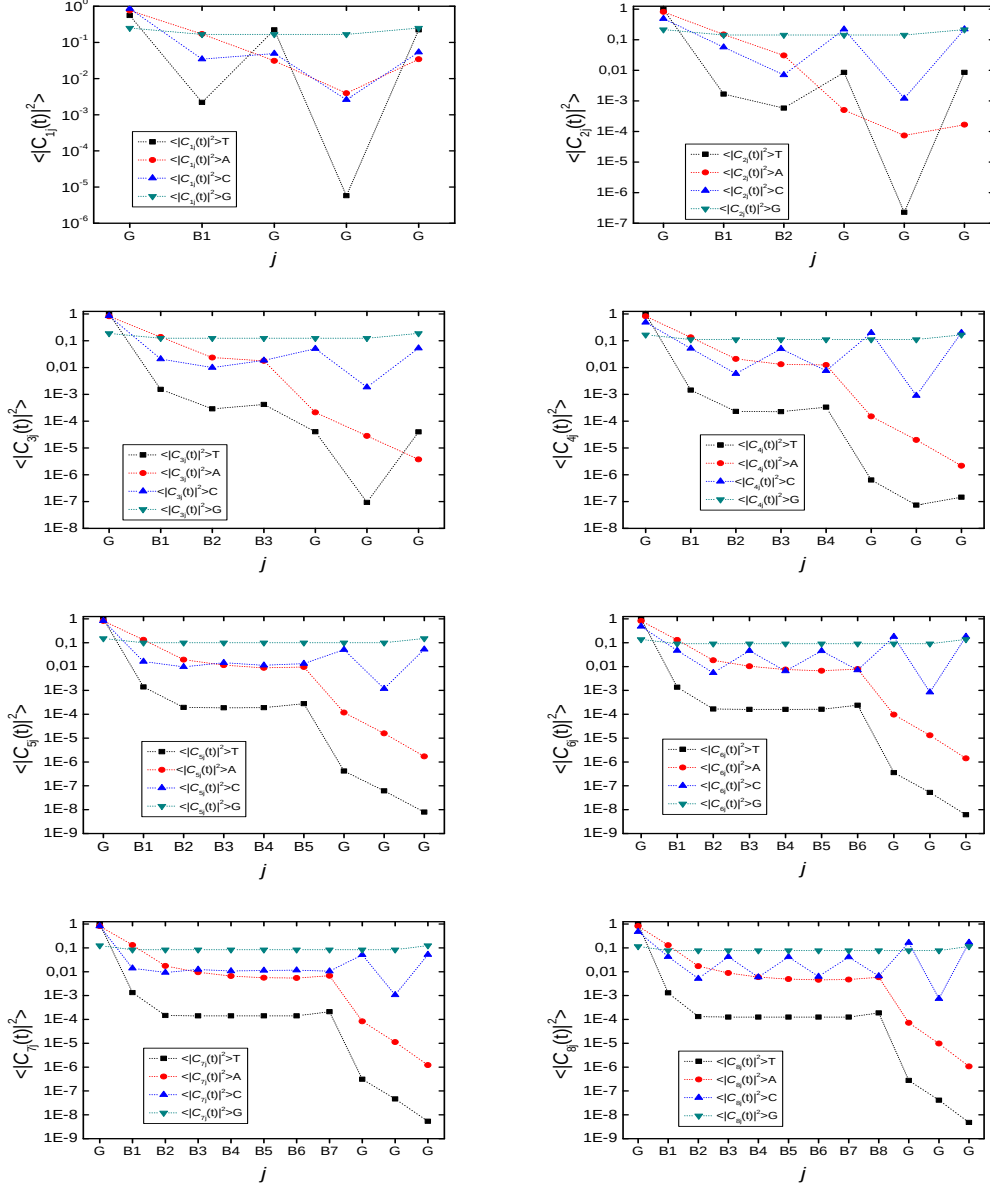


Figure 3.13: The 8 graphs of the mean possibilities of finding the hole at each monomer for the $G(B)_nGGG$, $n=1,2,\dots,8$ and $B=T,A,C,G$. The $N-1$ monomer as the charge acceptor.

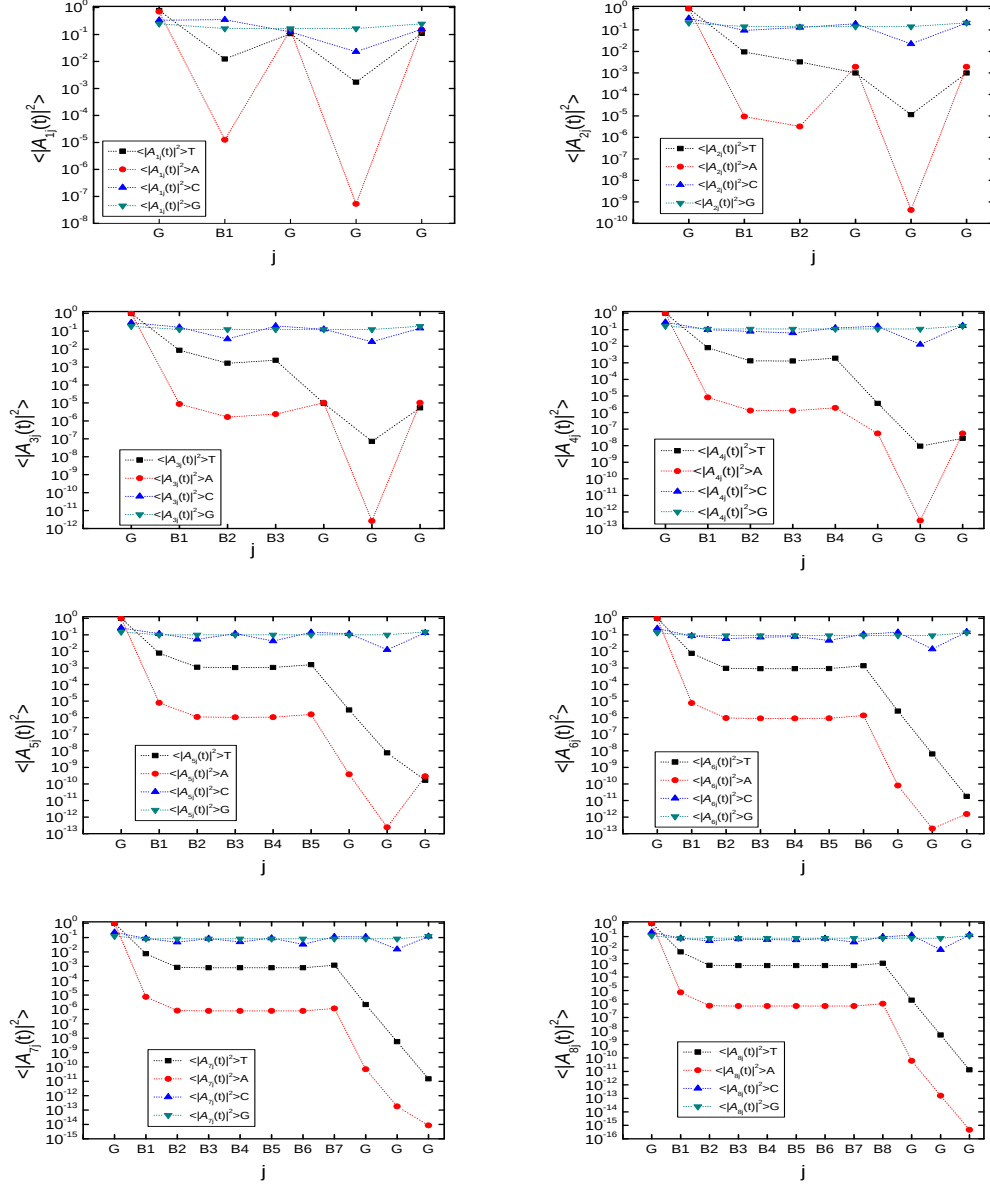


Figure 3.14: The 8 graphs of the mean possibilities of finding the electron at each monomer for the $G(B)_nGGG$, $n=1,2,\dots,8$ and $B=T,A,C,G$. The $N-1$ monomer as the charge acceptor.

Chapter 4

Results and Conclusions for sequences consisting of bridges with two different types of monomers

In this Chapter, we present the results of the Tight-Binding Wire Model at base pair level for the eigenspectra, the densities of states, the pure mean transfer rates and the possibilities of finding an extra charge(hole or electron) at a site-monomer of the sequences with a guanine base as the charge donor, a triplet of guanines as the charge acceptor and an alternating 'base1'-'base2' subsequence where 'base1''base2' = TA, CG, TC, AC, AG, TG, AT, GC, CT, CA, GA, GT as the bridge between the donor and the acceptor.

4.1 Eigenspectra

As expected, the energy charts of the polymers

1. (i) $G(TA)_iGGG$ with the $GA(TA)_iGGG$ and
(ii) $G(AT)_iGGG$ with the $GT(AT)_iGGG$,
2. (i) $G(CG)_iGGG$ with the $GG(CG)_iGGG$ and
(ii) $G(GC)_iGGG$ with the $GC(GC)_iGGG$,
3. (i) $G(TC)_iGGG$ with the $GC(TC)_iGGG$ and
(ii) $G(CT)_iGGG$ with the $GT(CT)_iGGG$,
4. (i) $G(AC)_iGGG$ with the $GC(AC)_iGGG$ and

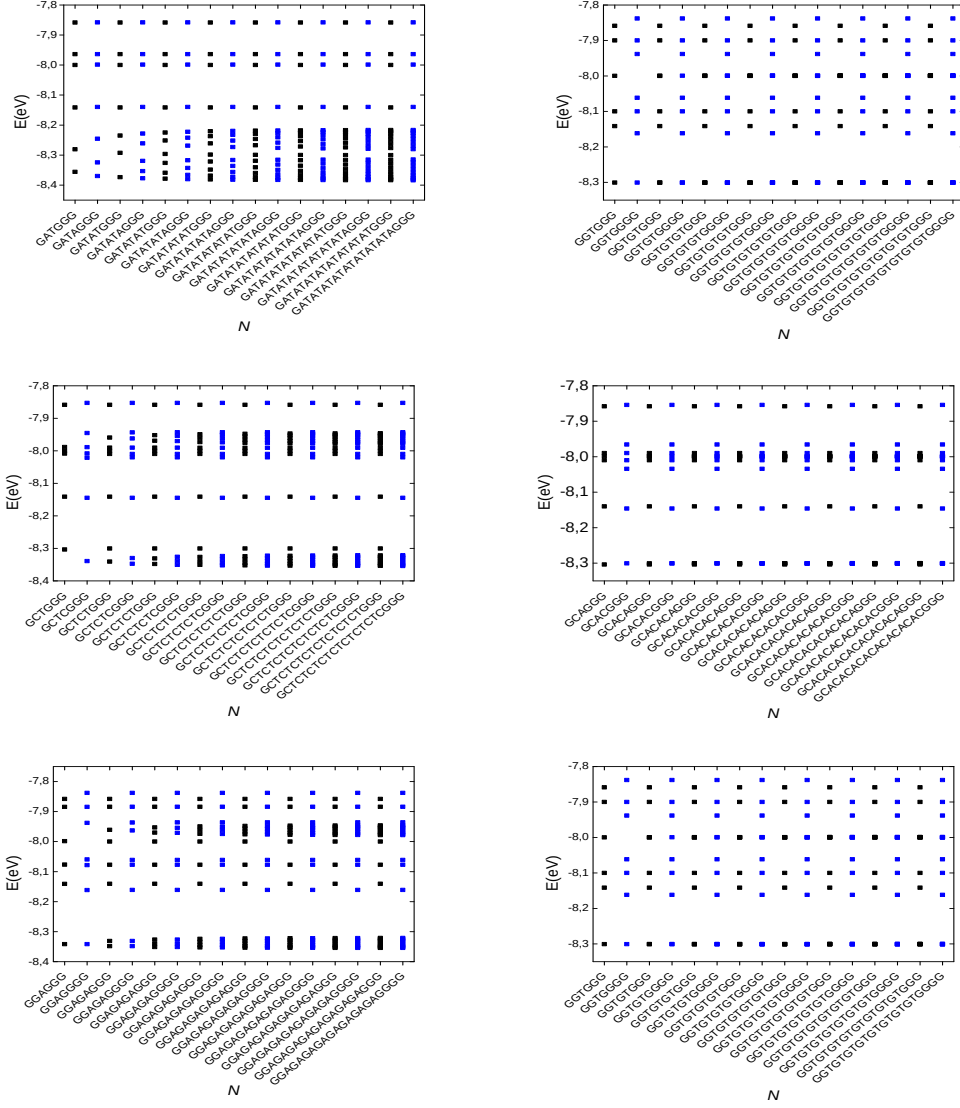


Figure 4.2: The energy chart for the hole as a function of the amount of monomers that make up the polymers listed.

- (ii) $G(CA)_iGGG$ with the $GA(CA)_iGGG$,
- 5. (i) $G(AG)_iGGG$ with the $GG(AG)_iGGG$ and
- (ii) $G(GA)_iGGG$ with the $GA(GA)_iGGG$,
- 6. (i) $G(TG)_iGGG$ with the $GG(TG)_iGGG$ and
- (ii) $G(GT)_iGGG$ with the $GT(GT)_iGGG$,

show similar behaviour for $i \in \mathbb{N}$. We discuss this pattern in the following sections.

4.2 Densities of States

As we mentioned in Section 3.2 the DOS charts for a small number of monomers (N) consist of discrete energy levels while increasing the N , the energy levels degenerate into energy subbands (into two energy bands for the sequences discussed in this Section 4.2). Below, we present the DOS charts for a large number of monomers ($N \equiv 10.000$) so that the resulting curves are smooth. By observing the density graphs, we draw the same conclusions as those reported for the eigenspectra. That is, the eigenenergies are symmetrical around the on-site energies of the monomers that make up the polymer. The subbands are separated by small energy gaps. Also, Van Hove singularities are presented at the subbands boundaries.

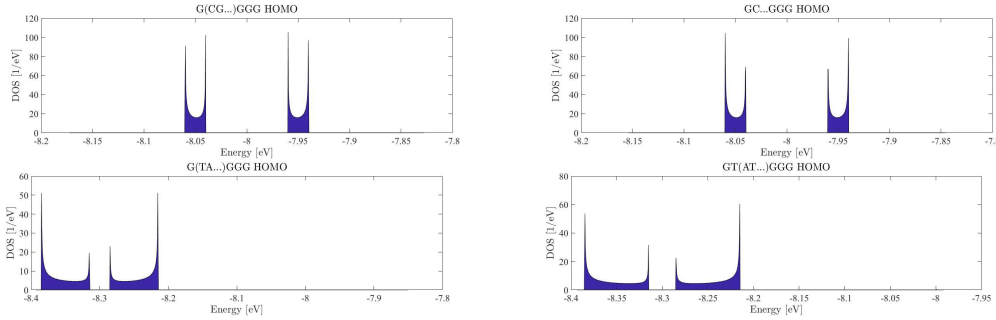


Figure 4.3: Density of States for the HOMO region as a function of the energy. In the first row, we present the polymers $G(CG)_iGGG$ that has similar behavior with the $CG...$ and $GC(GC)_iGGG$ that has similar behavior with the $GC...$ [20] for $i \in \mathbb{N}$ and . In the second row, we have the polymers $G(TA)_iGGG$ that has similar behaviour with the $TA...$ and $GT(AT)_iGGG$ that has similar behaviour with the $AT...$.

The polymers on the 4.3(1st row) are sequences with even number of monomers and these of the 2nd row with odd one. However, the pattern of the DOS chart

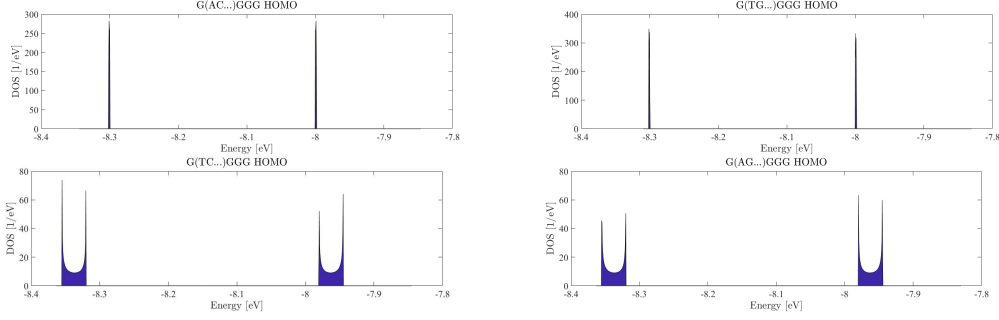


Figure 4.4: Density of States for the HOMO region as a function of the energy for the polymers listed.

(and the energy chart 4.1) is not determined by the even or odd number of sites but by the **iteration unit** which is GC and TA (1st column, above and below respectively) and, CG and AT (2nd column, above and below respectively). This observation is in full agreement with the eigenspectra, so we expect the discussed polymers to be described only by the sequences TA..., AT..., TC..., CT..., AC..., CA..., AG..., GA..., TG..., GT... for as far as it concerns the DOS.

According to the articles [17], [18] and [19], for N odd and alternating different monomers but with the same on-site energy, the eigenvalues are:

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

The above equation for the sequence GC... is:

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

Similarly, for the sequence TA....

Therefore, for the GC... and for $\cos$ tend to zero, we conclude that the energy bands created for a large number of monomers expand to two regions symmetrical around the energy E_{GC} and spaced from this energy about 0,05 eV on average as shown by the results of the above relation. Similarly, for the sequence TA... and for $\cos$ tend to zero, we conclude that the energy bands created for a large number of monomers expand to two regions symmetrical around the energy E_{TA} and spaced from this energy about 0,06 eV on average. These conclusions are confirmed by the graphs 4.3.

The panels 4.4 (1st row), *Energy Level sequences*, consist of two sharp peaks each, while the 4.3 and 4.4 (2nd row), *Energy Band sequences*, form a continuous

eigenspectrum. This means that for the *Energy Level sequences*, the interaction between the sites with big energy gap is negligible so that the G-hopping is indicated at the sequence G(AC...)GGG and G(TG...)GGG. In the cases of G(TC...)GGG and G(AG...)GGG, even if we also have alternating on-site energies with a very different energy value, the high value of $t_{GA} = t_{TC}$ (about ten times higher) leads to an interaction of monomers with very different on-site energies and a continuous eigenspectrum in the HOMO states. Regarding the DOS charts of the LUMO states, we expect all of them to have a continuous spectrum in a discrete energy region and that is why they are not presented in the main part of this project.

4.3 Pure mean transfer rates

The η value derived from the power fitting of the pure mean hole transfer rate $k_{1,N-1}$ as a function of the hops are presented in the following graphs of this Section 4.3. As expected, the pure mean transfer rate decreases with the increase of hops and the carrier transfer through the polymer becomes more difficult.

We use the expression:

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

where $hops = j_d - j_a$ [14] with j_d the donor site j_a the acceptor site. It is worth noting that in the following charts, we set $j_d = 1$ because the charge donor is the guanine at the first site and $j_a = N - 1$ because the charge acceptor is the middle guanine of the guanine triplet. Therefore, $hops = N - 2$ that in Chapter 2 and in Section 3.3 is also denoted as $\mathcal{N} = hops$.

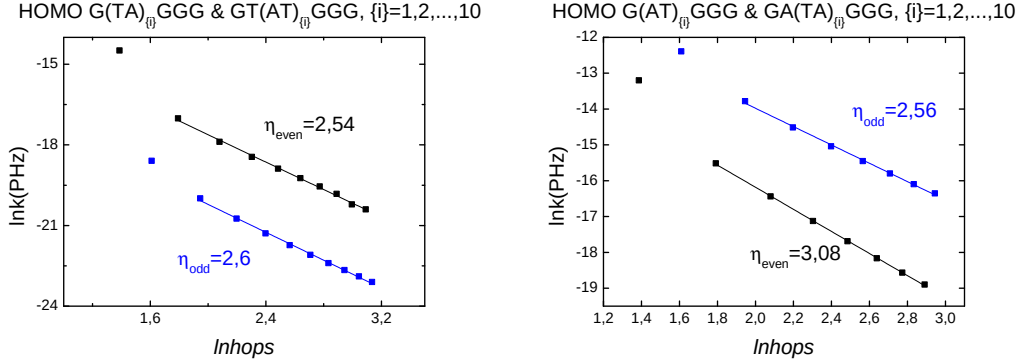


Figure 4.5: The logarithm of the pure mean hole transfer rate of the polymers listed as a function of the logarithm of the hops. Black squares indicate the points for the polymers with even number of monomers and the blue squares with the odd one. Two different power fits are made to the k -data of the sequences consisting of less (1st power fit) and more (second power fit) than 3 monomers with on-site energy different from that of the acceptor or donor monomer.

In the Figure 4.5, we observe that the polymer $G(TA)_i GGG$ and the $GA(TA)_i GGG$, $i = 1, 2, \dots, 10$ (i.e. those with iteration unit TA) have a higher hole transfer rate than the $G(AT)_i GGG$ and the $GT(AT)_i GGG$, $i = 1, 2, \dots, 10$ (i.e. those with iteration unit AT) for almost the same value of hops. This result is in agreement with the observation that the Van Hove peak with the highest energy in the chart 4.3 for the $G(TA\dots)GGG$ is higher (hence a higher density of states) than the that of the same chart for the $GT(AT\dots)GGG$.

In the diagram 4.6, we observe that the polymer $G(GC)_i GGG$ and the $GC(GC)_i GGG$, $i = 1, 2, \dots, 10$ (i.e. those with iteration unit GC) have a higher hole transfer rate than the $G(CG)_i GGG$ and the $GG(CG)_i GGG$, $i = 1, 2, \dots, 10$, (i.e. those with iteration unit CG) for almost the same value of hops. This result is in agreement with the observation that the Van Hove peak with the highest energy in the chart 4.3 for the $G(GC\dots)GGG$ is higher (hence a higher density of states) than the that of the same chart for the $GC(GC\dots)GGG$.

In addition, the charge transfer is more efficient in polymers consisting of a bridge with iteration unit TC, CA, AG, GT than CT, AC, GA, TG, respectively.

The Figures 4.5 and 4.6 are indicative of the charge transfer mechanisms in these sequences. In particular, in the Figure 4.5, the steep slope of the GTAGGG/GTATGGG and that of the GATGGG/GATAGGG indicate the hole *superexchange* between the donor and the acceptor [1], while for longer sequences of this type, the η value allows us to describe the charge transfer by the hop-

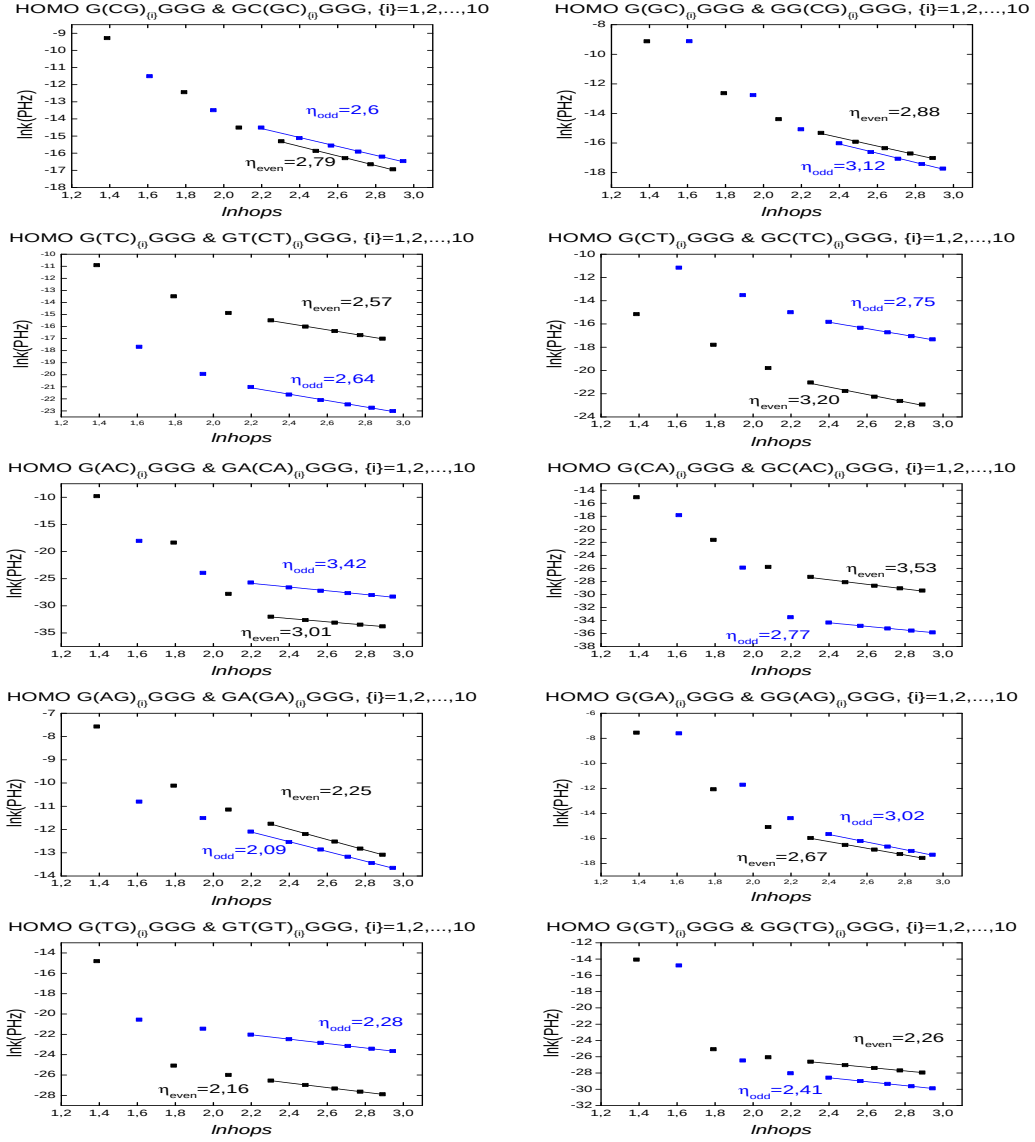


Figure 4.6: The logarithm of the pure mean hole transfer rate of the polymers listed as a function of the logarithm of the hops. Black squares indicate the points for the polymers with even number of monomers and the blue squares with the odd one. Two different power fits are made to the k -data of the sequences consisting of less (1st power fit) and more (second power fit) than 3 monomers with on-site energy different from that of the acceptor or donor monomer.

ping mechanism between neighbouring monomers of the sequence, that is from the 5'-T-A-3' to the 5'-A-T-3' and from the 5'-A-T-3' to the 5'-T-A-3' e.t.c. In the sequences of the Figure 4.6 whose monomers with large on-site gap alternate, the transfer cannot be described either by tunnelling or by hopping between adjacent monomers with completely different on-site energy. Taking into account all the sources mentioned in our paper and the article [21], the mechanism that would best describe the charge transfer to the sequences 4.6 is the *hopping between monomers with similar on-site energy*.

4.4 Mean possibilities of finding an extra carrier at a site

The numerical results of the mean possibility of finding an extra hole at the j -th monomer are presented in the following Figures. These charts show us the mean possibilities of the discussed polymers whose number of monomers is $N = 14, 15$, a value that allows the examination of the charge transfer in areas where abrupt shifts do not happen. Therefore, the results of this study can be generalized in sequences with $N > 11$. Taking into account the results of the Section 4.3, we divide the polymers into two groups in order to compare the sequences of each group. The first group, *Even Group*, consists of the polymers with the first monomer- guanine- as the hole donor, the middle monomer as the guanine triplet as the hole acceptor and a repetitive dimer TA, TC, GT, GC, AG or CA as the bridge between the donor and the acceptor. The second group, *Odd Group*, consists of the same donor and acceptor as before and a repetitive dimer AT, CT, TG, CG, GA or AC. The mean possibilities of the *Even Group* are shown in the panels of the first row and these of the *Odd Group* in the panels of the second row of the Figure 4.7.

We notice that for the polymers of the 1st row of the Fig. 4.7, the hole transfer to the j_a site becomes more efficient in ascending order for the G(CA...)GGG, G(GT...)GGG, G(TA...)GGG, G(TC...)GGG, G(GC...)GGG and G(AG...)GGG. At first sight, these results seem absurd. We would expect the sequences whose monomers have the same on-site energy, that is G(GC...)GGG for the *Even Group* and GG(CG...)GGG for the *Odd Group*, to be the most efficient in hole transfer than the other polymers. Also, we would expect the G(TA...)GGG and the GT(AT...)GGG to be the least efficient in hole transfer due to their bridge consisting of high potential hole ionization well. For every possible grouping of these polymers, the G(TA...)GGG is not -as expected- the sequence with the least mean possibility of finding a hole at the base j_a . These results can be explained numerically by the large values of $t_{GA} = t_{TC}$ and the small values of $|t_{GA}| = |t_{TC}|$

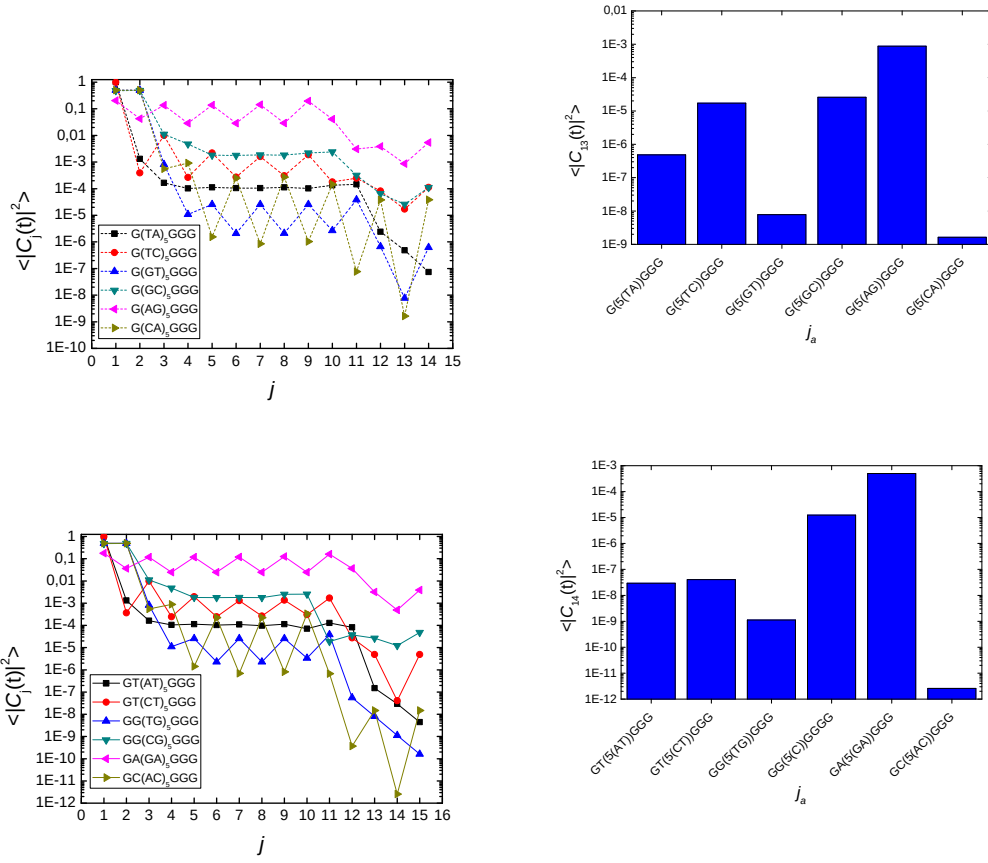


Figure 4.7: The mean possibilities of finding a hole at each monomer for the polymers of the 1st row(Even Group).The mean possibility of finding the hole at the j_a site for the polymers listed(2nd row)(Odd Group).

compared to the t_{GG} but contradict experimental results. This deadlock could be eliminated if in our theoretical approach we add the interaction of each base with the next nearest neighbour and so the mechanism of G-hopping prevails. Each hop would happen from the initial guanine to the adjacent guanine over a monomer with high hole ionization potential well.

Bibliography

- [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, 737–738 (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. Chatzieleftheriou, 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. Chatzieleftheriou, 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
- [22] R.A. Marcus, N.Sutin, Biophys. Acta 811 (1985) 265. and references therein