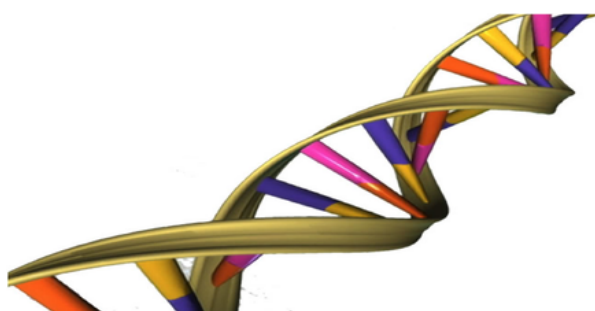




ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ



Μεταφορά φορτίου σε πολυμερή DNA:
περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων

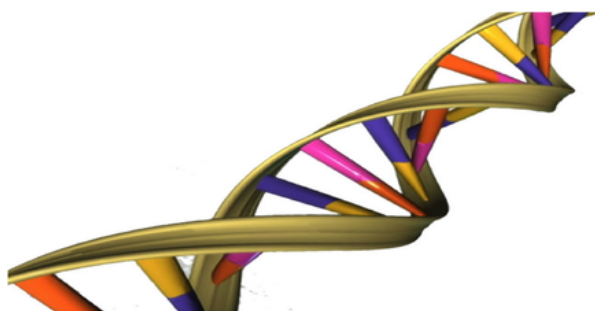
Μαρία Χατζηελευθερίου
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2015



NATIONAL AND KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF ATHENS
FACULTY OF PHYSICS
DEPARTMENT of SOLID STATE PHYSICS



**Charge transfer in DNA polymers:
description at the base-pair level**

Maria Chatzieftheriou
Diploma Thesis

Supervisor: Constantinos Simserides

ATHENS 2015

Ασχολούμαστε με το B-DNA και συγκεκριμένα με πολυμερή του τα οποία αποτελούνται από αλληλουχίες είτε μονομερών (ένα ζεύγος βάσης επαναλαμβάνεται σε όλη την 'αλυσίδα') είτε διμερών (δύο διαδοχικά ζεύγη βάσης επαναλαμβάνονται δημιουργώντας την 'αλυσίδα'). Εξετάζουμε τη συμπεριφορά ενός επιπλέον φορέα (ηλεκτρονίου ή οπής) όταν τοποθετηθεί σε ένα τέτοιο πολυμερές, με την Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμευσης. Θεωρούμε τα μονομερή, δηλαδή τα ζεύγη βάσεων, σαν τις δυνατές θέσεις του φορέα και μελετάμε τη μεταφορά του σε όλο το μήκος του πολυμερούς N μονομερών, χρησιμοποιώντας χαρακτηριστικά όπως οι επιτόπιες ενέργειες του φορέα σε κάθε ζεύγος βάσεων και οι παράμετροι μεταπήδησης του φορέα από ένα ζεύγος βάσεων στα αμέσως γειτονικά του. Διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις πολυμερών, ανάλογα με τον τρόπο που δομείται η αλληλουχία ζευγών βάσεων. Για την κάθε μία μελετάμε τα ιδιοφάσματα των HOMO και LUMO στάσιμων καταστάσεων καθώς και τις μέσες χρονικά πιθανότητες να βρεθεί ο φορέας σε κάποιο συγκεκριμένο μονομερές, οι οποίες προκύπτουν αντιμετωπίζοντας το χρονοεξαρτημένο πρόβλημα. Επιπλέον, υπολογίζουμε τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς k και την ταχύτητα μεταφοράς του φορέα u , χαρακτηριστικά μεγέθη που μας βοηθάνε να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά του φορέα στην αλυσίδα του DNA. Μελετάμε την εξάρτηση του k από το μήκος του πολυμερούς και τον αριθμό των μονομερών που το αποτελούν και κάνουμε προσαρμογές σε γνωστές συναρτήσεις, ώστε να αποφανθούμε ποια ταιριάζει καλύτερα. Συγκρίνουμε, έτσι, τα αποτελέσματα της μεταφοράς του φορέα σε κάθε τύπο πολυμερούς και γίνεται φανερό ότι, γενικά, όσο πιο περίπλοκη ενεργειακά είναι η δομή, τόσο πιο δύσκολη γίνεται η μεταφορά. Σε κάθε περίπτωση, όμως, υπάρχουν χαρακτηριστικά και ιδιότητες στην ταλάντωση φορτίου σε πολυμερή DNA που την καθιστούν ιδιαίτερα ενδιαφέρον αντικείμενο έρευνας. Επί παραδείγματι, τόσο στο χρονοανεξάρτητο όσο και στο χρονικά εξαρτημένο πρόβλημα, αναλύουμε την *παλινδρομικότητα* και το *βαθμό εξαρτήσεως από το ιδιοφάσμα των πιθανοτήτων να βρεθεί ο φορέας σε ένα συγκεκριμένο μονομερές*.

We deal with B-DNA, specifically with B-DNA polymers that consist of sequences of either monomers (a base-pair repeated creates the “chain”) or dimers (two consecutive base-pairs repeated create the “chain”). We examine the behavior of one extra carrier (electron or hole) when placed on such a polymer, with the Tight-Binding Approach. We consider the monomers, i.e. the base-pairs, to be the possible carrier sites. We study the carrier transfer along an N base-pair DNA polymer, using characteristics such as the on-site energies of the carrier at each base-pair and the carrier hopping parameters between the nearest neighboring base-pairs. We distinguish three types of polymers, depending on the way the sequence is structured. For each of them, we study the eigenspectra of the HOMO and the LUMO stationary states as well as the mean -over time- probability to find the carrier at a particular monomer. We obtain these probabilities after solving the time-dependent problem. Furthermore, we calculate the pure mean transfer rate k and the carrier transfer speed u , characteristic features that help us understand the behavior of a carrier on the DNA chain. We study the dependence of k on the polymer length and on the number of monomers that make it up and we use fits of known functions to find the one that describes better the dependence. We compare the results of the carrier transfer along each polymer type and we deduce that, generally, as the energy structure becomes more complicated, the transfer gets harder. In any case, though, the characteristics and features of the charge oscillations in DNA polymers sustain, scientifically, a very interesting area of study. For example, both for the time-independent and the time-dependent problem, we analyze the *palindromicity* and the *degree of eigenspectrum dependence* of the probabilities to find the carrier at a particular monomer.

Περιεχόμενα

Γλωσσάριο	iii
Συμβολοθήκη	iv
Εισαγωγή	v
1 Θεωρία - Εφαρμογή του Μοντέλου Ισχυρής Δέσμευσης (Tight-Binding Model) στη μεταφορά φορτίου στο DNA	1
1.1 π μοριακή δομή των βάσεων του DNA	1
1.2 HOMO και LUMO καταστάσεις των ζευγών βάσεων του B-DNA . .	3
1.3 Προσδιορισμός των παραμέτρων ισχυρής δέσμευσης για τη μεταφορά φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων	8
1.4 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης των ζευγών βάσεων του B-DNA	13
1.4.1 Χρονοεξαρτημένο Πρόβλημα	13
1.4.2 Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα	16
1.5 Περιοδικά πολυμερή με μονάδα επανάληψης αποτελούμενη από ένα ή δύο μονομερή	17
2 Πολυμερή τύπου α'	20
2.1 Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα - Στάσιμες Καταστάσεις	20
2.2 Χρονοεξαρτημένο Πρόβλημα - Μέσες Πιθανότητες	24
2.3 Κάποια Επιπλέον Χαρακτηριστικά	28
3 Πολυμερή τύπου β'	32
3.1 Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα - Στάσιμες Καταστάσεις	32
3.2 Χρονοεξαρτημένο Πρόβλημα - Μέσες Πιθανότητες	35
3.3 Κάποια Επιπλέον Χαρακτηριστικά	38

4	Πολυμερή τύπου γ'	44
4.1	Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα - Στάσιμες Καταστάσεις	44
4.2	Χρονοεξαρτημένο Πρόβλημα - Μέσες Πιθανότητες	47
4.3	Κάποια Επιπλέον Χαρακτηριστικά	50
5	Σύγκριση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς στους τρεις τύπους πολυμερών	56
5.1	Προσαρμογές του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς	56
6	Συμπεράσματα	61
	A' Πρόγραμμα	63
	Βιβλιογραφία	74

ΓΛΩΣΣΑΡΙΟ

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

Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών
Linear Combination of Molecular Orbitals, LCMO	Γραμμικός Συνδυασμός Μοριακών Τροχιακών
Tight-Binding Approach, TB Approach	Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμησης
coordination number	αριθμός σύνταξης, ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων με τους οποίους συνδέεται ένα άτομο.
Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO	Χαμηλότερο Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
on-site energy	επιτόπια ενέργεια, η ενέργεια του φορέα όταν αυτός βρίσκεται σε μια δεδομένη θέση (στην περίπτωση μας σε ένα ζεύγος βάσεων)
hopping integral	ολοκλήρωμα μεταπήδησης, η παράμετρος μετάβασης του φορέα από τη μια θέση στην άλλη

ΣΥΜΒΟΛΟΘΗΚΗ

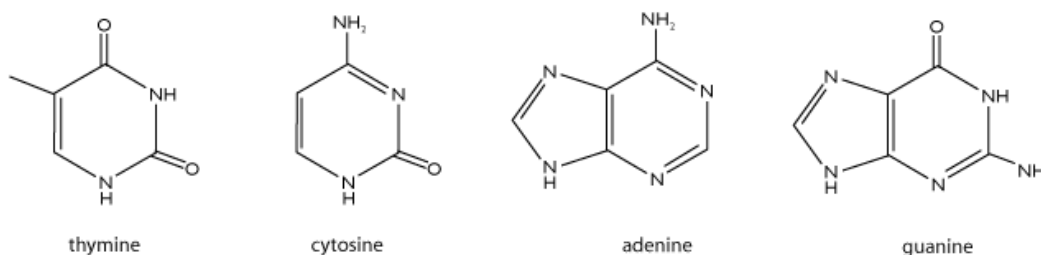
Οι παρακάτω συμβολισμοί χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία χωρίς να αναφέρεται κάθε φορά η σημασία τους.

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

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το DNA (δεσοξυριβονουκλεϊκό οξύ στα ελληνικά) περιέχει τις γενετικές πληροφορίες που χαρακτηρίζουν το κύτταρο και κατ' επέκταση τον έμβιο οργανισμό στον οποίο ανήκει και αυτό το καθιστά αντικείμενο μεγάλου ενδιαφέροντος για την επιστημονική κοινότητα. Λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων του, έρευνες γίνονται για τη χρήση του μορίου του DNA σε νανοδιατάξεις, στην κατασκευή νανοκυκλωμάτων, ακόμα και για τη χρήση του ως μοριακό καλώδιο [1]. Επιπλέον, μελετάται η μεταφορά φορτίου μέσω του μορίου του DNA για βιολογικές εφαρμογές, ενώ θεωρείται ότι είναι πιθανό να αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της καρκινογένεσης και της μεταλλαξιγένεσης [2, 3]. Με αυτήν ακριβώς τη μεταφορά φορτίου σε πολυμερή DNA θα ασχοληθούμε και σε αυτή την εργασία.

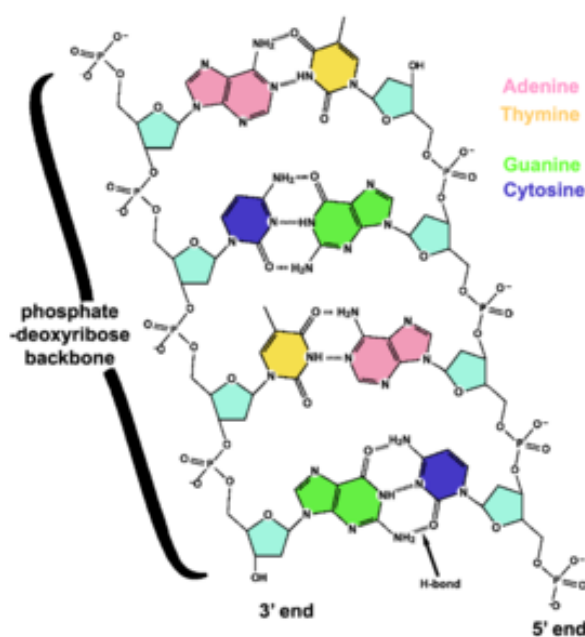
Το DNA είναι μία μεγαλομοριακή ένωση, ένα γραμμικό πολυμερές νουκλεοτιδίων. Η μορφή του μεγάλου αυτού μορίου του DNA διαμορφώνεται από δύο επιμήκεις πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες, οι οποίες καθώς συστρέφονται σχηματίζουν μία έλικα. Κάθε νουκλεοτίδιο συγκροτείται από μια οργανική αζωτούχο βάση, ένα πεντανθρακικό σάκχαρο (δεοξυριβόζη) κι ένα φωσφορικό οξύ. Οι τέσσερις οργανικές αζωτούχες βάσεις που εμφανίζονται είναι η αδενίνη (A), η γουανίνη (G), η θυμίνη (T) και η κυτοσίνη (C) (Σχήμα 1). Οι δύο πρώτες κατατάσσονται στις πουρίνες και οι δύο τελευταίες στις πυριμιδίνες. Η A(G) είναι συμπληρωματική της T(C), δηλαδή τα δυο



Σχήμα 1: Η ατομική δομή των αζωτούχων βάσεων του DNA.

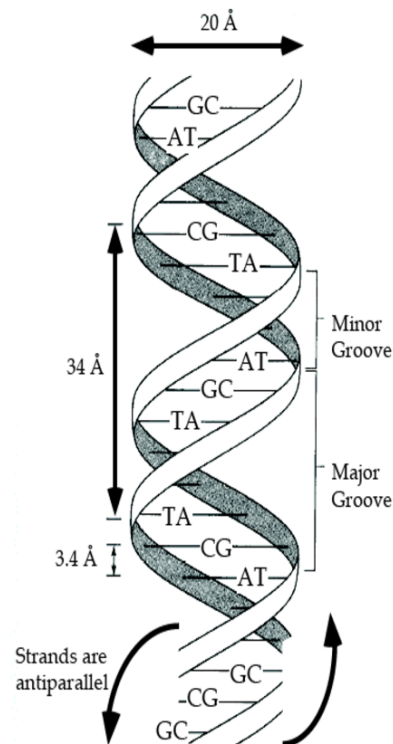
πιθανά ζεύγη βάσεων είναι τα A-T και G-C. Οι δυο βάσεις που συγκροτούν ένα ζεύγος βάσεων συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου (δυο για το ζεύγος A-T και τρεις για το ζεύγος G-C).

Η υδροξυλομάδα του άνθρακα-3 του σακχάρου αλληλεπιδρά με το οξυγόνο του φωσφορικού οξέος που βρίσκεται στον άνθρακα-5 του επόμενου νουκλεοτιδίου, σχηματίζοντας έναν φωσφοδιεστερικό δεσμό. Η ακολουθία των φωσφοδιεστερικών δεσμών συγκροτεί τον σκελετό του DNA. Για το λόγο αυτό, λέγεται ότι η αλυσίδα του DNA χαρακτηρίζεται από χημική κατευθυντικότητα 5'-3' (πέντε προς τρία) πράγμα που φαίνεται π.χ. στο Σχήμα 2.



Σχήμα 2: Η δομή του DNA. Η κατευθυντικότητα της αλυσίδας καθορίζεται από τις θέσεις όπου σχηματίζονται οι φωσφοδιεστερικοί δεσμοί [4].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθούμε με το B-DNA(Σχήμα 3). Πρόκειται για τη μορφή που παίρνει το DNA όταν αυτό είναι πλήρως ενυδατωμένο και είναι εκείνη που συναντάται πιο συχνά στη φύση. Από άποψη δομής πρόκειται για μια δεξιόστροφη ελικοειδή κλίμακα, με - κατά μέσο όρο - 10 ζεύγη βάσεων σε κάθε βήμα της έλικας. Η γωνία στρέψης της έλικας είναι περίπου 36°, ενώ το βήμα της έλικας είναι 34 Å. Συνεπώς, η αξονική απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων είναι 3.4 Å. Ο άξονας της έλικας διαπερνά το κέντρο κάθε ζεύγους βάσεων



Σχήμα 3: Το B-DNA.

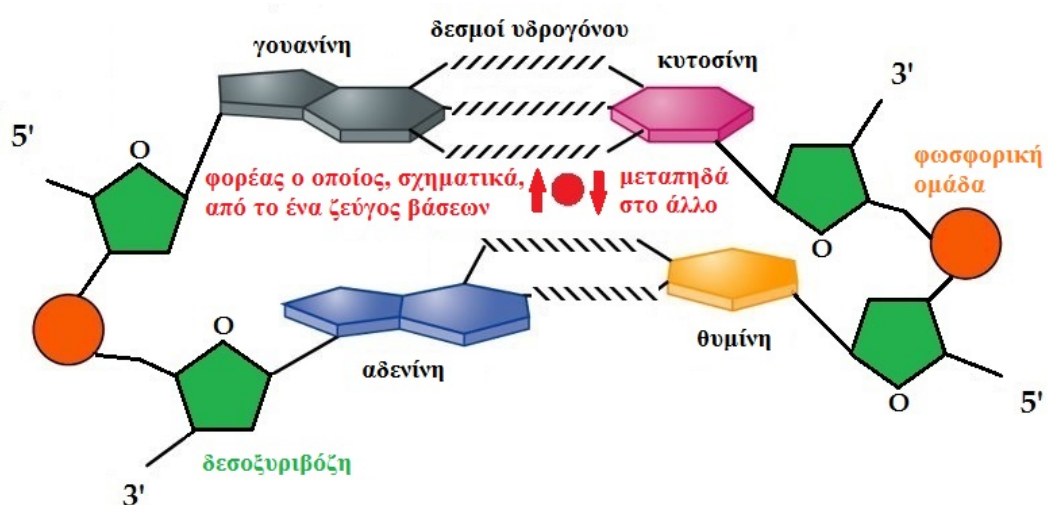
και τα ζεύγη βάσεων είναι στοιβαγμένα σχεδόν κάθετα προς αυτόν [5].

Δύο από τους τρόπους με τους οποίους μπορεί να περιγραφεί η μεταφορά φορτίου κατά μήκος της διπλής έλικας του B-DNA είναι οι εξής: Μπορούμε να θεωρήσουμε ως μεμονωμένες θέσεις της αλυσίδας είτε (1) τα ζεύγη βάσεων είτε (2) τις ξεχωριστές βάσεις [6] και να εφαρμόσουμε σε κάθε περίπτωση το μοντέλο ισχυρής δέσμευσης (βλ. Κεφάλαιο 1). Οι απαραίτητες παράμετροι γι' αυτού του είδους την περιγραφή είναι οι επιτόπιες ενέργειες είτε (1) των ζευγών βάσεων είτε (2) των μεμονωμένων βάσεων και οι παράμετροι μεταπήδησης μεταξύ είτε (1) των διαδοχικών ζευγών βάσεων είτε (2) των γειτονικών βάσεων [(2α) των διαδοχικών βάσεων τις ίδιες αλυσίδας, (2β) των συμπληρωματικών βάσεων ενός ζεύγους βάσεων και (2γ) των διαγώνιων βάσεων στις απέναντι αλυσίδες δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων]. Λαμβάνουμε τις τιμές αυτών των παραμέτρων από τη βιβλιογραφία, και τις χρησιμοποιούμε για τον προσδιορισμό της χωρικής και χρονικής εξέλιξης των ηλεκτρονίων και των οπών μέσα σε ένα τμήμα

DNA που αποτελείται από N ζεύγη βάσεων. Αυτό γίνεται μέσω της επίλυσης ενός συστήματος (1) N ή (2) $2N$ συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων, αντίστοιχα για κάθε περίπτωση.

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με την περίπτωση (1), δηλαδή με την περιγραφή της μεταφοράς φορτίου σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Η δομή της εργασίας έχει ως εξής: Στο Κεφάλαιο 1, θα παρουσιάσουμε το μοντέλο ισχυρής δέσμευσης για τον προσδιορισμό των ηλεκτρονικών παραμέτρων της μεταφοράς φορτίου στο B-DNA. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων έγινε στο άρθρο [6]. Οι παράμετροι αυτές θα εισαχθούν στο σύστημα εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης των ζευγών βάσεων του B-DNA. Στο άρθρο [7], οι παράμετροι ισχυρής δέσμευσης χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των διμερών, των τριμερών και ορισμένων πολυμερών. Στην παρούσα εργασία η μελέτη επεκτείνεται σε πολυμερή B-DNA, με έμφαση στις ταλαντώσεις οπών ή ηλεκτρονίων μεταξύ των μονομερών που απαρτίζουν τα πολυμερή. Μπορούμε να διακρίνουμε τρεις τύπους πολυμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή ή διμερή, με βάση τον τρόπο με τον οποίο δομείται η αλληλουχία των ζευγών βάσεων. Έτσι, στο Κεφάλαιο 2, θα ασχοληθούμε με τα πολυμερή τύπου α' , θα επιλύσουμε το σύστημα εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης, θα καταλήξουμε σε αναλυτικές εκφράσεις χρήσιμων μεγεθών και θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα των αριθμητικών μας υπολογισμών. Στο Κεφάλαιο 3, θα επαναλάβουμε τα παραπάνω βήματα για πολυμερή τύπου β' και στο Κεφάλαιο 4, ομοίως για τα πολυμερή τύπου γ' . Τέλος, στο Κεφάλαιο 5 θα παρουσιάσουμε κάποιες προσαρμογές των αποτελεσμάτων μας σε γνωστές συναρτήσεις και θα συγκρίνουμε τους τρεις τύπους πολυμερών βγάζοντας συμπεράσματα.

Κλείνοντας αυτή την εισαγωγή, αναφέρουμε ότι τμήμα της ανάλυσης και των συμπερασμάτων της παρούσας εργασίας περιλαμβάνεται στα άρθρα [7, 8] και κυρίως στο άρθρο [9]. Μια σχηματική αναπαράσταση ενός διμερούς DNA φαίνεται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση των ζευγών βάσεων DNA, Αδείνης - Θυμίνης (AT, κάτω) και Γουανίνης - Κυτοσίνης (GC, άνω), εντός ενός διμερούς. Δηλαδή εδώ απεικονίζονται δύο διαδοχικά και μάλιστα διαφορετικά ζεύγη βάσεων.

Κεφάλαιο 1

ΘΕΩΡΙΑ - ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΙΣΧΥΡΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ (Tight-Binding Model) ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΤΟ DNA

1.1 π μοριακή δομή των βάσεων του DNA

Για να περιγράψουμε την π ηλεκτρονική δομή των τεσσάρων αζωτούχων βάσεων του DNA, δηλαδή των G, C, A και T χρησιμοποιούμε τη μέθοδο του Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO), η οποία βρίσκεται κάπως συντομότερη στο άρθρο [10]. Οι βάσεις αυτές του DNA είναι επίπεδα οργανικά μόρια που συνδέονται μέσω υβριδισμού sp^2 , ενώ τα άτομα τους έχουν τα p_z τροχιακά τους κάθετα στο μοριακό επίπεδο. Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αυτά τα ατομικά τροχιακά δημιουργούν π μοριακά τροχιακά. Η μέθοδος LCAO μάς δίνει μια προσέγγιση για τον προσδιορισμό της π μοριακής δομής.

Θεωρούμε N το πλήθος άτομα τα οποία συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια σε μια δεδομένη βάση (για την A: $N = 10$, για την T: $N = 8$, για την G: $N = 11$ και για την C: $N = 8$). Στην απλούστερη μορφή της, η π μονοηλεκτρονική μοριακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να προσεγγιστεί ως εξής:

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

Ο δείκτης i δηλώνει την άθροιση πάνω σε όλα τα άτομα. Η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου που καταλαμβάνει το μοριακό τροχιακό $\Psi^b(\mathbf{r})$ στο i -στό άτομο είναι $|c_i|^2$, ενώ με $p_{z,i}(\mathbf{r})$ συμβολίζουμε το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό.

Η μοριακή κυματοσυνάρτηση ικανοποιεί την εξίσωση του Schrödinger:

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

όπου E^b : η ιδιοτιμή της ενέργειας της βάσης. Αντικαθιστούμε την (1.1) στην (1.2) και παίρνουμε:

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

Τα p_z τροχιακά είναι ισχυρά δεσμευμένα στα άτομα. Επομένως, για διαφορετικά άτομα τα p_z τροχιακά είναι αρκετά μακριά ώστε η επικάλυψή τους προσεγγιστικά να μηδενίζεται. Αντίθετα όμως, η επικάλυψη τους μέσω της χαμιλτονιανής δεν μηδενίζεται. Έτσι:

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

Θέτοντας $\int d\mathbf{r} p_{z,j}^*(\mathbf{r}) \hat{H}^b p_{z,i}(\mathbf{r}) = H_{ji}^b$, καταλήγουμε στη σχέση:

$$\sum_{i=1}^N (H_{ji}^b - E^b \delta_{ji}) c_i = 0 \quad (1.3)$$

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

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων μήτρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που αναφέρεται στο άρθρο [10]. Εκεί, τα διαγώνια στοιχεία μήτρας $H_{ii}^b \equiv \varepsilon_i$ προσδιορίζονται εμπειρικά, μετά από μια σειρά προσομοιώσεων της ηλεκτρονικής δομής ποικίλων οργανικών μορίων. Οι τιμές που προκύπτουν είναι $\varepsilon_C = -6.7$ eV για τα

άτομα άνθρακα, $\epsilon_{N_2} = -7.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν ένα p_z ηλεκτρόνιο (που έχουν, δηλαδή, αριθμό σύνταξης 2), $\epsilon_{N_3} = -10.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν δυο p_z ηλεκτρόνια (που έχουν, δηλαδή, αριθμό σύνταξης 3) και $\epsilon_O = -11.8$ eV για τα άτομα οξυγόνου. Να σημειωθεί ότι τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται εκτός δακτυλίων στις G, C και T, ενώ η A δεν έχει άτομο οξυγόνου. Όσον αφορά τα μη διαγώνια στοιχεία μήτρας, αυτά είναι μηδενικά στην περίπτωση που οι δείκτες i και j αναφέρονται σε άτομα που δεν συνδέονται άμεσα, ενώ σε αντίθετη περίπτωση χρησιμοποιείται ο τύπος του Harrison [11]:

$$H_{ij}^b = V_{pp\pi} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2}, \quad (1.4)$$

όπου d η απόσταση μεταξύ των αντίστοιχων πλησιέστερων γειτονικών ατόμων.

Η διαγωνιοποίηση της Χαμιλτονιανής δίνει τα N μοριακά τροχιακά και τις ιδιοεnergείες τους. Τα τροχιακά καταλαμβάνονται από δυο ηλεκτρόνια το καθένα, εκκινώντας από το χαμηλότερο ενεργειακά και προχωρώντας προς τα υψηλότερα, μέχρι να φτάσουμε στο σύνολο των διαθέσιμων p_z ηλεκτρονίων. Το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ονομάζεται π HOMO και είναι το $\Psi_H^b(\mathbf{r})$, ενώ το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) ονομάζεται π LUMO και είναι το $\Psi_L^b(\mathbf{r})$.

1.2 HOMO και LUMO καταστάσεις των ζευγών βάσεων του B-DNA

Σε αυτή την ενότητα, προκειμένου να προσδιορίσουμε τις HOMO και LUMO κυματοσυναρτήσεις των ζευγών βάσεων του B-DNA, θα ακολουθήσουμε μια διαφορετική διαδικασία (η μέθοδος που περιγράφεται εδώ βρίσκεται κάπως συντομότερη στο άρθρο [6]). Αυτό συμβαίνει διότι οι δυο βάσεις που συγκροτούν ένα ζεύγος βάσεων (G και C ή A και T) συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου (τρεις και δυο αντίστοιχα). Το μήκος των δεσμών υδρογόνου είναι περίπου 3 Å, δηλαδή μεγαλύτερο από το τυπικό μήκος ενός ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ δυο γειτονικών ατόμων μιας βάσης (περίπου 1.3 - 1.5 Å). Δηλαδή, βλέπουμε ότι το ζεύγος βάσεων δεν θεωρείται ως ένα μόριο αλλά ως δυο παρακείμενα μόρια με ηλεκτρονική επικάλυψη. Ωστόσο, εξακολουθούμε να χρησιμοποιούμε τους όρους HOMO και LUMO, εννοώντας τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα το υψηλότερο ενεργειακά κατειλημμένο τροχιακό και το χαμηλότερο ενεργειακά μη

κατειλημμένο τροχιακό του μοριακού συμπλέγματος. Υποθέτουμε ότι οι κυματοσυναρτήσεις αυτές περιγράφουν μια εισηγμένη οπή ή αντίστοιχα ηλεκτρόνιο στο ζεύγος βάσεων. Στη συνέχεια, θα ακολουθήσουμε μια προσέγγιση Γραμμικού Συνδυασμού Μοριακών Τροχιακών (Linear Combination of Molecular Orbitals, LCMO) για να προσδιορίσουμε τις HOMO και LUMO καταστάσεις των ζευγών βάσεων.

Συγκεκριμένα, η HOMO/LUMO (H/L) κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων θα είναι:

$$\Psi_{H/L}^{bp}(\mathbf{r}) = C_1 \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + C_2 \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

όπου $\Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r})$, $\Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r})$ τα αντίστοιχα HOMO/LUMO τροχιακά των βάσεων των κλώνων (1) και (2) που συγκροτούν το ζεύγος βάσεων, όπως δίνονται από την Εξίσωση (1.1).

Η εξίσωση (1.5) ικανοποιεί την εξίσωση του Schrödinger:

$$\hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{bp}(\mathbf{r}) = E_{H/L}^{bp} \Psi_{H/L}^{bp}(\mathbf{r}), \quad (1.6)$$

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

Αντικαθιστούμε την (1.5) στην (1.6):

$$\hat{H}^{bp} [C_1 \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + C_2 \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r})] = E_{H/L}^{bp} [C_1 \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + C_2 \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r})] \quad (1.7)$$

Αν πολλαπλασιάσουμε την (1.7) από αριστερά με $\Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r})$, θα γίνει:

$$\begin{aligned} & C_1 \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + C_2 \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}) = \\ & E_{H/L}^{bp} C_1 \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + E_{H/L}^{bp} C_2 \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}) \implies \\ & C_1 \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + C_2 \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}) = \\ & E_{H/L}^{bp} C_1 \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + E_{H/L}^{bp} C_2 \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}) \quad (1.8) \end{aligned}$$

Ο τελευταίος όρος της Εξίσωσης (1.8) μηδενίζεται λόγω ισχυρής δέσμευσης. Δηλαδή, έχουμε υποθέσει ότι τα p_z τροχιακά των διαφορετικών ατόμων είναι ορθογώνια:

$$\int d\mathbf{r} c_{j(1)}^{H/L*} p_{z,j}^{(1)*} c_{i(2)}^{H/L} p_{z,i}^{(2)} = 0. \quad (1.9)$$

Μπορούμε επίσης να υποθέσουμε ότι

$$\int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{b(1)*} \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{b(1)} \approx \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{b(1)*} \hat{H}^b \Psi_{H/L}^{b(1)} \equiv E^{b(1)}, \quad (1.10)$$

καθώς ο όρος αναφέρεται σε φορείς που είναι εντοπισμένοι στην ίδια βάση.

Τέλος, μπορούμε να θέσουμε

$$t_{H/L} = \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}). \quad (1.11)$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (1.10) και (1.11) στην (1.8), καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$E_{H/L}^{b(1)} \mathcal{C}_1 + t_{H/L} \mathcal{C}_2 = E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_1 \quad (1.12)$$

Αν πολλαπλασιάσουμε την (1.7) από αριστερά με $\Psi_{H/L}^{b(2)*}(\mathbf{r})$ και ακολουθήσουμε την ίδια ακριβώς διαδικασία, θα καταλήξουμε στην εξίσωση:

$$t_{H/L}^* \mathcal{C}_1 + E_{H/L}^{b(2)} \mathcal{C}_2 = E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_2 \quad (1.13)$$

Το ολοκλήρωμα επικάλυψης $t_{H/L} = \int d^3r \Psi_{H/L}^{b(1)*} \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{b(2)}$, το οποίο αποτελεί την παράμετρο μεταφοράς/μεταπήδησης ενός φορέα (οπής/ηλεκτρονίου) από τη μια συνιστώσα του ζεύγους βάσεων στην άλλη, ισούται με:

$$t_{H/L} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} c_{j(1)}^{H/L*} c_{i(2)}^{H/L} V_{ij}, \quad (1.14)$$

όπου

$$V_{ij} = \int d^3r p_{z,j}^{(1)*}(\mathbf{r}) H^{bp} p_{z,i}^{(2)}(\mathbf{r}). \quad (1.15)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις των βάσεων $\Psi^b(\mathbf{r})$ είναι πραγματικές, επομένως προκύπτει ότι και οι συντελεστές c_i της εξίσωσης (1.1) είναι πραγματικοί και, συνεπώς, από τις Εξισώσεις (1.14) και (1.15), βλέπουμε ότι το ίδιο ισχύει και για τα ολοκληρώματα επικάλυψης $t_{H/L}$, δηλαδή, $t_{H/L}^* = t_{H/L}$.

Οπότε, καταλήγουμε στο ακόλουθο σύστημα εξισώσεων:

$$\begin{aligned} E_{H/L}^{b(1)} \mathcal{C}_1 + t_{H/L} \mathcal{C}_2 &= E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_1 \\ t_{H/L} \mathcal{C}_1 + E_{H/L}^{b(2)} \mathcal{C}_2 &= E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_2. \end{aligned} \quad (1.16)$$

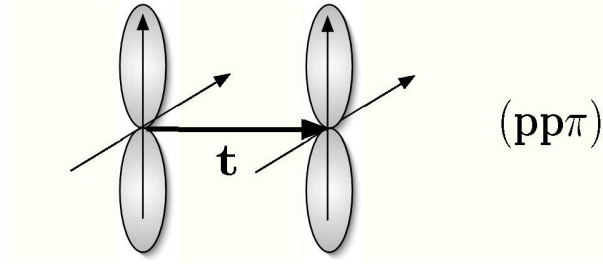
Τα στοιχεία μήτρας V_{ij} μπορούν να εξαχθούν από την έκφραση Slater-Koster [12,13]:

$$V_{ij} = V_{pp\sigma} \sin^2\phi + V_{pp\pi} \cos^2\phi, \quad (1.17)$$

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).

Σε αυτή την ενότητα μελετάται η περίπτωση όπου τα άτομα ανήκουν σε διαφορετικές βάσεις μέσα σε ένα ζεύγος βάσεων. Γι αυτή την περίπτωση ισχύει $\phi = 0$ (Σχήμα 1.1) και άρα

$$V_{ij} = V_{pp\pi} \quad (1.18)$$



Σχήμα 1.1: Απεικόνιση διάταξης δυο p_z τροχιακών που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και είναι προσανατολισμένα κάθετα σε αυτό ($\phi = 0$).

Για τα γειτονικά άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, τα στοιχεία μήτρας $V_{pp\pi}$ είναι αυτά που δίνονται από τον τύπο του Harrison [11] [βλ. Εξίσωση (1.4)]. Ωστόσο, ο τύπος του Harrison ισχύει μόνο για διατομικές αποστάσεις της τάξης του ομοιοπολικού δεσμού.

Για μεγαλύτερες διατομικές αποστάσεις, όπως για παράδειγμα οι αποστάσεις μεταξύ ατόμων που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, ο τύπος του Harrison ($\propto 1/d^2$) αντικαθίσταται από μια εκθετικά φθίνουσα έκφραση της μορφής [14,15]

$$V_{pp\pi} = Ae^{-\beta(d-d_0)}. \quad (1.19)$$

Υπάρχουν 3 απαιτήσεις, οι οποίες θα οδηγήσουν στον προσδιορισμό των σταθερών A και β :

(α) Η τυπική απόσταση ομοιοπολικού δεσμού d_0 της έκφρασης (1.19) πρέπει να συμπίπτει με αυτήν που προκύπτει από τον τύπο του Harrison [Εξίσωση (1.4)], δηλαδή:

$$A = -0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^2} \quad (1.20)$$

(β) Οι τιμές της έκφρασης (1.19) πρέπει να συμπίπτουν με αυτές που προκύπτουν από τον τύπο του Harrison [Εξίσωση (1.4)], δηλαδή:

$$Ae^{-\beta(d-d_0)} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2} \xrightarrow{(1.20)} -0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^2} e^{-\beta(d-d_0)} = -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2} \implies \left(\frac{d_0}{d}\right)^2 = e^{-\beta(d-d_0)} \quad (1.21)$$

(γ) Η παράγωγος της έκφρασης (1.19) ως προς d για την τιμή d_0 πρέπει να συμπίπτει με αυτήν που προκύπτει από τον τύπο του Harrison (σχέση 1.4), δηλαδή:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial d}(Ae^{-\beta(d-d_0)})|_{d=d_0} &= \frac{\partial}{\partial d}\left(-0.63 \frac{\hbar^2}{md^2}\right)|_{d=d_0} \implies \\ -\beta Ae^{-\beta(d-d_0)}|_{d=d_0} &= 2 \times 0.63 \frac{\hbar^2}{md^3}|_{d=d_0} \xrightarrow{(1.20)} \\ 0.63\beta \frac{\hbar^2}{md_0^2} e^{-\beta(d-d_0)}|_{d=d_0} &= 2 \times 0.63 \frac{\hbar^2}{md^3}|_{d=d_0} \implies \\ \beta &= \frac{2}{d_0} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Έχοντας πλέον προσδιορίσει τις σταθερές A και β , επιλέγουμε για την τιμή του d_0 μία τυπική απόσταση ομοιοπολικού δεσμού μέσα σε μια βάση $d_0 = 1.35 \text{ \AA}$.

Χρησιμοποιώντας τη σχέση (1.19) για τα στοιχεία μήτρας V_{ij} (καθώς για τα άτομα των διαφορετικών βάσεων μέσα στο ίδιο ζεύγος βάσεων ισχύει $V_{ij} = V_{pp}$, δηλαδή $\phi = 0$) και τους συντελεστές $c_i^{H/L}$ των καταστάσεων HOMO/LUMO των βάσεων (όπως προσδιορίστηκαν στην προηγούμενη ενότητα) καταλήγουμε, μέσω της εξίσωσης (1.14), στον προσδιορισμό των ολοκληρωμάτων $t_{H/L}$. Οι ποσότητες $E_{H/L}^{b(1)}$ και $E_{H/L}^{b(2)}$ του συστήματος εξισώσεων (1.16) είναι οι HOMO και LUMO ιδιοενέργειες των αντίστοιχων βάσεων. Συνεπώς για να προσδιοριστούν τα C_1 , C_2 , και $E_{H/L}^{bp}$ πρέπει να επιλυθεί αναλυτικά το 2×2 σύστημα των εξισώσεων (1.16). Ως HOMO (LUMO) του ζεύγους βάσεων θεωρούμε την υψηλότερη (χαμηλότερη) ενεργειακά λύση του 2×2 συστήματος των εξισώσεων (1.16). Η ποσότητα E_H^{bp} (E_L^{bp}) είναι η αντίστοιχη HOMO (LUMO) ιδιοενέργεια. Η HOMO (LUMO) κυματοσυνάρτηση προσδιορίζεται μέσω των συντελεστών C_1 και C_2 της σχέσης (1.5).

Κλείνοντας αυτήν την ενότητα, σημειώνουμε για μετέπειτα χρήση ότι, εκκινώντας από την Εξίσωση (1.1), η κυματοσυνάρτηση του ζεύγους βάσεων (1.5) μπορεί να γραφεί και με έναν άλλον, ισοδύναμο τρόπο. Από την (1.1) παίρνουμε:

$$\Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_1} c_i p_{z,i}(\mathbf{r}) \text{ για τη βάση του κλώνου 1, ενώ}$$

$$\Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_2} c_i p_{z,i}(\mathbf{r}) \text{ για τη βάση του κλώνου 2.}$$

Πολλαπλασιάζοντας τις $\Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r})$ και $\Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r})$ με C_1 και C_2 αντίστοιχα, παίρνουμε τις σχέσεις:

$$C_1 \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_1} C_1 c_i p_{z,i}(\mathbf{r}) \text{ και } C_2 \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_2} C_2 c_i p_{z,i}(\mathbf{r}).$$

Αθροίζουμε κατά μέλη και καταλήγουμε στη σχέση:

$$\Psi_{H/L}^{bp}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N C_i^{H/L} p_{z,i}(\mathbf{r}). \quad (1.23)$$

Το άθροισμα εκτείνεται σε όλα τα άτομα (N το πλήθος) του ζεύγους βάσεων που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στους π δεσμούς (Για το ζεύγος A-T $N = 18$, ενώ για το ζεύγος G-C $N = 19$).

1.3 Προσδιορισμός των παραμέτρων ισχυρής δέσμευσης για τη μεταφορά φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Στα μοντέλα ισχυρής δέσμευσης που περιγράφουν τη μεταφορά φορτίου κατά μήκος του DNA χρησιμοποιούνται παράμετροι, μια εκτίμηση των οποίων δόθηκε προηγουμένως με τις HOMO και LUMO ενέργειες των βάσεων (ή των ζευγών βάσεων), καθώς και τις παραμέτρους μεταφοράς $t_{H/L}$ μεταξύ των διαδοχικών βάσεων (ή ζευγών βάσεων) που προσδιορίστηκαν. Προσομοιώσεις μεγαλύτερης κλίμακας είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν μέσω φαινομενολογικών μοντέλων αυτού του τύπου. Στην ενότητα αυτή θα εξετάσουμε τις προαναφερθείσες παραμέτρους σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Η μέθοδος που περιγράφεται εδώ βρίσκεται στο άρθρο [6]. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση που οι φορείς του φορτίου είναι λίγο πολύ εντοπισμένοι σε μια

θέση, αυτή η περιγραφή και οι παράμετροι που προκύπτουν είναι έγκυρες. Σημειώνουμε επίσης ότι εξετάζεται η περίπτωση της μεταφοράς μιας μόνο οπής ή ενός μόνο ηλεκτρονίου και όχι πολυσωματιδιακά φαινόμενα.

Αν θεωρήσουμε ότι μια επιπλέον οπή μεταφέρεται κατά μήκος του DNA μέσω των HOMO καταστάσεων ενώ ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο μεταφέρεται μέσω των LUMO καταστάσεων, μπορούμε, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ισχυρής δέσμευσης, να παραγάγουμε μια περιγραφή της μεταφοράς φορτίου στα διαδοχικά ζεύγη βάσεων $\dots, \mu - 1, \mu, \mu + 1, \dots$ της διπλής έλικας του DNA (N το πλήθος).

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, στην περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων οι δυνατές θέσεις δεν είναι μεμονωμένα μόρια αλλά συνδυασμός δύο μορίων. Στην προσέγγιση αυτή, η χρονοεξαρτώμενη κυματοσυνάρτηση ενός φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου) σε ολόκληρο το μακρομόριο θεωρείται ως γραμμικός συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσεων με χρονοεξαρτώμενους συντελεστές:

$$\Psi_{H/L}^{DNA}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}), \quad (1.24)$$

όπου $\Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r})$ είναι η HOMO/LUMO κυματοσυνάρτηση του μ -οστού ζεύγους βάσεων. Το τετράγωνο του μέτρου των χρονοεξαρτώμενων συντελεστών, $|A_{\mu}(t)|^2$, είναι η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα στο μ -οστό ζεύγος βάσεων. Το άθροισμα εκτείνεται σε όλα τα ζεύγη βάσεων του εξεταζόμενου μορίου DNA.

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

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_{H/L}^{DNA}}{\partial t} = \hat{H}^{DNA} \Psi_{H/L}^{DNA} \quad (1.25)$$

Αντικαθιστούμε την (1.24) στην (1.25):

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \hat{H}^{DNA} \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) \implies \\ i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) &= \\ \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}). & \end{aligned} \quad (1.26)$$

Από την προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, προκύπτει ότι $\int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) =$

$\delta_{\mu'\mu}$. Συνεπώς:

$$i\hbar \sum_{\mu} \frac{dA_{\mu}(t)}{dt} \delta_{\mu'\mu} = A_{\mu'}(t) \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu \neq \mu'} A_{\mu}(t) \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) \quad (1.27)$$

Όμως, και πάλι στα πλαίσια της προσέγγισης ισχυρής δέσμησης, μπορούμε να κάνουμε την υπόθεση ότι

$$\int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')}(\mathbf{r}) \approx \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')}(\mathbf{r}) \equiv E_{H/L}^{bp(\mu')}, \quad (1.28)$$

(όπου $E_{H/L}^{bp(\mu')}$ η HOMO/LUMO ενέργεια του ζεύγους βάσεων, όπως προσδιορίστηκε στην προηγούμενη ενότητα), καθώς ο όρος αναφέρεται σε φορείς που είναι εντοπισμένοι στο ίδιο ζεύγος βάσεων.

Επίσης, θέτουμε

$$t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)} = \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}). \quad (1.29)$$

Αντικαθιστώντας τις (1.28) και (1.29) στην (1.26), καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$i\hbar \frac{dA_{\mu'}(t)}{dt} = A_{\mu'}(t) E_{H/L}^{bp(\mu')} + \sum_{\mu \neq \mu'} A_{\mu}(t) t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}. \quad (1.30)$$

Τέλος, θεωρώντας πως τα ολοκληρώματα επικάλυψης $t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}$ είναι μη μηδενικά μόνο για τα άμεσα γειτονικά ζεύγη βάσεων, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι χρονοεξααρτώμενοι συντελεστές $A_{\mu'}(t)$ υπακούουν στις εξισώσεις ισχυρής δέσμησης:

$$i\hbar \frac{dA_{\mu}}{dt} = E_{H/L}^{bp(\mu)} A_{\mu} + t_{H/L}^{bp(\mu,\mu-1)} A_{\mu-1} + t_{H/L}^{bp(\mu,\mu+1)} A_{\mu+1}. \quad (1.31)$$

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

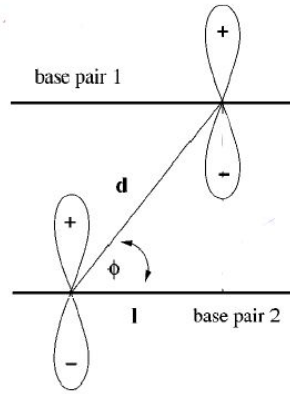
Όσον αφορά τις παραμέτρους μεταφοράς $t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}$, θα ισχύει:

$$t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)} = \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{bp(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}) \xrightarrow{(1.23)} \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \sum_{j=1}^{N_{\mu'}} C_{i(\mu')}^{H/L*} C_{j(\mu)}^{H/L} V_{ij}, \quad (1.32)$$

όπου μ, μ' τα γειτονικά ζεύγη βάσεων και

$$V_{ij} = \int d^3r p_z^{i(\mu')*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{DNA} p_z^{j(\mu)}(\mathbf{r}). \quad (1.33)$$

Οι δείκτες i και j εκτείνονται στον συνολικό αριθμό ατόμων N_μ και $N_{\mu'}$ αντίστοιχα, που συνιστούν το κάθε ζεύγος βάσεων. Αυτό είναι ένα σημείο διαφοροποίησης από την εξίσωση (1.14), καθώς σε εκείνη την περίπτωση το άθροισμα εκτεινόταν στον συνολικό αριθμό ατόμων που συνιστούν τις αντίστοιχες βάσεις. Τα στοιχεία μήτρας V_{ij} της εξίσωσης (1.32) δίνονται από την ημιεμπειρική έκφραση Slater-Koster της εξίσωσης (1.17). Όμως, τώρα θα είναι $\phi \neq 0$ (Σχήμα 1.2). Τα $V_{pp\pi}$ θα προκύψουν και πάλι από την εξίσωση (1.19). Όσον αφορά τα $V_{pp\sigma}$, θα προκύψουν και αυτά από την (1.19), με τη διαφορά ότι $A = 2.22\hbar^2/md_0^2$, όπως προκύπτει από τη σταθερά που εμφανίζεται στον αντίστοιχο τύπο του Harrison (βλ. σχέση 1.4) για τα $V_{pp\sigma}$ [11].

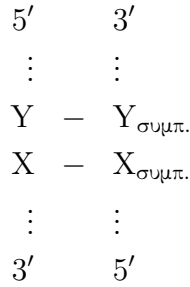


Σχήμα 1.2: Απεικόνιση της γενικής περίπτωσης κατά την οποία η γωνία ϕ της έκφρασης Slater-Koster είναι μη μηδενική. Με d συμβολίζεται η απόσταση μεταξύ των γειτονικών ζευγών βάσεων.

Στην Ενότητα 1.2 υπολογίσαμε τους συντελεστές $C_i^{H/L}$ από τις κυματοσυναρτήσεις των ζευγών βάσεων και τα στοιχεία μήτρας V_{ij} από τη γεωμετρική δομή του DNA και τη διαδικασία που παρουσιάστηκε παραπάνω και αυτά τώρα μας επιτρέπουν τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης $t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}$ [βλ. Εξίσωση (1.32)], τα οποία εμφανίζονται ως παράμετροι στις εξισώσεις ισχυρής δέσμωσης (1.31). Συνεπώς, μπορούμε τώρα να προσδιορίσουμε, μέσω των συντελεστών $A_\mu(t)$, τη χρονική εξέλιξη της μεταφοράς ενός φορτίου που διαδίδεται μέσω ενός οποιουδήποτε τμήματος

DNA, αφού επιλύσουμε αριθμητικά το σύστημα εξισώσεων (1.31) χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους ισχυρής δέσμευσης $E_{H/L}^{bp(\mu)}$ και $t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}$.

Για να αναπαραστήσουμε δυο διαδοχικά ζεύγη βάσεων, χρησιμοποιούμε τον συμβολισμό YX, σύμφωνα την ακόλουθη σύμβαση:



Οι παράμετροι ισχυρής δέσμευσης (δηλαδή οι HOMO και LUMO επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και οι παράμετροι μεταφοράς/μεταπήδησης μεταξύ δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων) έχουν υπολογιστεί από πολλούς συγγραφείς. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τις επιτόπιες ενέργειες $E_{H/L}^{bp}$ των δυο δυνατών ζευγών βάσεων, αυτές έχουν υπολογιστεί στα άρθρα [6, 16–22]. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές που υπολογίστηκαν στο άρθρο [6], όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1.

Όσον αφορά τις παραμέτρους μεταφοράς/μεταπήδησης μεταξύ δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων, αυτές έχουν υπολογιστεί στα άρθρα [6, 13, 23–26]. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι, για τη μεταφορά οπών, οι παράμετροι ισχυρής δέσμευσης E_H^{bp} και t_H^{bp} θα πρέπει να ληφθούν **με αντίθετο πρόσημο** από αυτό που υπάρχει στους Πίνακες 1.1 και 1.2 [27].

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

Πίνακας 1.1: Οι επιτόπιες ενέργειες $E_{H/L}^{bp}$ των δυο δυνατών ζευγών βάσεων A-T και G-C που θα χρησιμοποιηθούν σε αυτήν την εργασία για την επίλυση του συστήματος εξισώσεων (1.31). Οι E_H^{bp} θα πρέπει να ληφθούν με αντίθετο πρόσημο από αυτό που απεικονίζεται στον πίνακα. Όλες οι τιμές δίνονται σε eV.

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

Πίνακας 1.2: Οι παράμετροι μεταφοράς μεταξύ δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων που θα χρησιμοποιηθούν σε αυτήν την εργασία για την επίλυση του συστήματος εξισώσεων (1.31), σε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς. Τα t_H^{bp} (t_L^{bp}) αναφέρονται στις οπές (ηλεκτρόνια) που μεταφέρονται μέσω των HOMO (LUMO) καταστάσεων. Τα t_H^{bp} θα πρέπει να ληφθούν με αντίθετο πρόσημο από αυτό που απεικονίζεται στον πίνακα. Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

1.4 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης των ζευγών βάσεων του B-DNA

1.4.1 Χρονοεξαρτημένο Πρόβλημα

Το σύστημα εξισώσεων (1.31) είναι ένα γραμμικό σύστημα διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης, το οποίο μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$\dot{\vec{x}}(t) = \tilde{\mathcal{A}}\vec{x}(t), \quad (1.34)$$

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

Το σύστημα αυτό μπορεί να επιλυθεί με τη μέθοδο των ιδιοανυσμάτων. Αναζη-

τούμε λύσεις της μορφής:

$$\begin{aligned}\vec{x}(t) &= \vec{v}e^{\lambda t} \implies \\ \dot{\vec{x}}(t) &= \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\lambda t} \implies \\ \tilde{\mathcal{A}}\vec{v}e^{\lambda t} &= \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\lambda t} \implies \\ \tilde{\mathcal{A}}\vec{v} &= \tilde{\lambda}\vec{v}.\end{aligned}\tag{1.35}$$

Ο τρόπος επίλυσης του προβλήματος εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των ιδιοτιμών - ιδιοανυσμάτων του πίνακα $\tilde{\mathcal{A}}$ και υπάρχουν τρεις περιπτώσεις:

(α) Αν ο πίνακας $\tilde{\mathcal{A}}$ έχει N πραγματικές και διακριτές ιδιοτιμές με αντίστοιχα γραμμικώς ανεξάρτητα ιδιοανύσματα $\vec{v}_k, k = 1, 2, \dots, N$, τότε το πρόβλημα ανάγεται στην επίλυση N εξισώσεων της μορφής:

$$(\tilde{\mathcal{A}} - \tilde{\lambda}_k \mathbf{I})\vec{v}_k = 0.\tag{1.36}$$

Η γενική λύση του συστήματος είναι:

$$\vec{x}(t) = \sum_{k=1}^N c_k \vec{v}_k e^{\tilde{\lambda}_k t},\tag{1.37}$$

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

(β) Αν ο πίνακας $\tilde{\mathcal{A}}$ έχει M πραγματικές και διακριτές ιδιοτιμές με $M < N$, τότε κάποιες από αυτές θα έχουν πολλαπλότητα μεγαλύτερη του 1. Έστω ότι η ιδιοτιμή $\tilde{\lambda}_r$ έχει πολλαπλότητα r και έστω p ο αριθμός των γραμμικώς ανεξάρτητων ιδιοανυσμάτων που σχετίζονται με την ιδιοτιμή αυτή. Η ποσότητα $d = r - p$ ονομάζεται έλλειμμα της ιδιοτιμής $\tilde{\lambda}_r$. Αν $0 < d < r - 1$, η επίλυση του προβλήματος γίνεται αρκετά πολύπλοκη. Αν $d = 0$, το πρόβλημα ανάγεται στην περίπτωση (α). Αν $d = r - 1$ και το ιδιοανύσμα που αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή $\tilde{\lambda}_r$ είναι το \vec{v}_1 , τότε το πρόβλημα ανάγεται στην επίλυση $r - 1$ εξισώσεων της μορφής:

$$(\tilde{\mathcal{A}} - \tilde{\lambda}_r \mathbf{I})\vec{v}_{k+1} = \vec{v}_k,\tag{1.38}$$

με $k = 1, 2, \dots, r - 1$. Στην περίπτωση αυτή, η γενική λύση θα έχει τη μορφή:

$$\vec{x}(t) = [c_1 \vec{v}_1 + c_2 (t\vec{v}_1 + \vec{v}_2) + c_3 (\frac{t^2}{2!} \vec{v}_1 + t\vec{v}_2 + \vec{v}_3) + \dots] e^{\tilde{\lambda}_r t}.\tag{1.39}$$

γ) Αν έχουμε και μιγαδικές ιδιοτιμές, το πρόβλημα ανάγεται στις παραπάνω περιπτώσεις, με τη διαφορά ότι ορισμένα $\tilde{\lambda}_k$ θα είναι μιγαδικά.

Έχοντας παρουσιάσει τη γενική πορεία επίλυσης του γραμμικού συστήματος διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης (1.31), ορίζουμε τον ανυσματικό πίνακα:

$$\vec{x}(t) = \begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \end{bmatrix} \quad (1.40)$$

Συνεπώς, το σύστημα εξισώσεων (1.31) παίρνει τη μορφή:

$$\dot{\vec{x}}(t) = \tilde{\mathcal{A}}\vec{x}(t), \quad (1.41)$$

όπου

$$\tilde{\mathcal{A}} = -\frac{i}{\hbar}\mathbf{A} \quad (1.42)$$

και

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} E_{H/L}^{bp(1)} & t_{H/L}^{bp(1;2)} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ t_{H/L}^{bp(2;1)} & E_{H/L}^{bp(2)} & t_{H/L}^{bp(2;3)} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t_{H/L}^{bp(N-1;N-2)} & E_{H/L}^{bp(N-1)} & t_{H/L}^{bp(N-1;N)} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t_{H/L}^{bp(N;N-1)} & E_{H/L}^{bp(N)} \end{bmatrix} \quad (1.43)$$

Ο πίνακας \mathbf{A} είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος πίνακας. Θα επιλύσουμε την Εξίσωση (1.41) με τη μέθοδο των ιδιοανυσμάτων. Αναζητούμε λύσεις της μορφής $\vec{x}(t) = \vec{v}e^{\lambda t} \implies \dot{\vec{x}}(t) = \tilde{\lambda}\vec{v}e^{\lambda t}$. Άρα, η Εξίσωση (1.41) γίνεται:

$$\tilde{\mathcal{A}}\vec{v} = \tilde{\lambda}\vec{v}, \quad (1.44)$$

ή αλλιώς:

$$\mathbf{A}\vec{v} = \lambda\vec{v}, \quad (1.45)$$

με

$$\tilde{\lambda} = -\frac{i}{\hbar}\lambda. \quad (1.46)$$

Αν τοποθετήσουμε αρχικά τον φορέα στο πρώτο ζεύγος βάσης και θέλουμε να μελετήσουμε την εξέλιξή του με το χρόνο τότε η αρχική συνθήκη που πρέπει να θέσουμε είναι:

$$\vec{x}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (1.47)$$

Μία καλή προσέγγιση του ρυθμού μεταφοράς του φορτίου μπορεί να δοθεί μέσω του ορισμού του Καθαρού Μέσου Ρυθμού Μεταφοράς. Θεωρούμε ότι αρχικά, για $t = 0$, τοποθετούμε τον φορέα στο πρώτο μονομερές, τότε $|A_1(0)|^2 = 1$, ενώ για όλα τα υπόλοιπα $|A_j(0)|^2 = 0$, $j = 2, \dots, N$. Επομένως, για ένα πολυμερές που αποτελείται από N μονομερή, ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς μπορεί να οριστεί ως

$$k = \frac{\langle |A_N(t)|^2 \rangle}{t_{Nmean}}, \quad (1.48)$$

όπου t_{Nmean} είναι η χρονική στιγμή στην οποία η πιθανότητα $|A_N(t)|^2$ γίνεται για πρώτη φορά ίση με τη μέση τιμή της $\langle |A_N(t)|^2 \rangle$. Τέλος, η ταχύτητα της μεταφοράς του φορτίου μπορεί να οριστεί ως $u = kd$, όπου $d = (N-1) \times 3.4 \text{ \AA}$ είναι η απόσταση μεταφοράς φορτίου.

Σημειώνουμε ότι οι υπολογισμοί που ακολουθούν σε αυτό και στα επόμενα κεφάλαια αναφέρονται στους καθαρούς ρυθμούς μεταφοράς φορτίου, όπως αυτοί προκύπτουν από τις πιθανότητες εύρεσης του φορτίου σε ένα δεδομένο ζεύγος βάσεων, αν αρχικά (δηλαδή τη χρονική στιγμή $t = 0$) το τοποθετήσουμε σε κάποιο άλλο ζεύγος βάσεων. Δηλαδή, οι υπολογισμοί μας αναφέρονται στην επίλυση των Εξισώσεων (1.31). Η επίδραση άλλων παραγόντων όπως η πυκνότητα καταστάσεων, το περιβάλλον κ.λπ. δεν λαμβάνονται υπόψη.

1.4.2 Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα

Η χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}^{DNA} \Psi_{H/L}^{DNA}(\mathbf{r}) = \lambda \Psi_{H/L}^{DNA}(\mathbf{r}) \quad (1.49)$$

μπορεί να λυθεί αναπτύσσοντας την χρονοανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση ενός φορέα (οπή/ηλεκτρόνιο) του πολυμερούς DNA, $\Psi_{H/L}^{DNA}(\mathbf{r})$ σαν ένα γραμμικό συνδυασμό των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσης με χρονοανεξάρτητους συντελεστές,

$$\Psi_{H/L}^{DNA}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^N \Gamma_{\mu} \Psi_{H/L}^{bp(\mu)}(\mathbf{r}). \quad (1.50)$$

$|\Gamma_\mu|^2$ δίνει την πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας στο ζεύγος βάσης μ . Το πρόβλημα που παρουσιάζεται στις παραπάνω εξισώσεις είναι ισοδύναμο με το $A\vec{v} = \lambda\vec{v}$ (Εξ. 1.45), με

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \vdots \\ \Gamma_N \end{bmatrix}. \quad (1.51)$$

Με άλλα λόγια, οι ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα της Εξίσωσης 1.49 είναι λ_k και \vec{v}_k , αντίστοιχα· $v_{\mu k} = \Gamma_{\mu k}$.

1.5 Περιοδικά πολυμερή με μονάδα επανάληψης αποτελούμενη από ένα ή δύο μονομερή

Ας επικεντρωθούμε στα περιοδικά πολυμερή DNA με μονάδα επανάληψης αποτελούμενη από ένα μονομερές ή δύο μονομερή (διμερές). Έτσι, διακρίνουμε τρεις τύπους πολυμερών DNA:

- ↳ **τύπου α'** poly(dG)-poly(dC) and poly(dA)-poly(dT),
- ↳ **τύπου β'** GCGC..., CGCG..., ATAT..., TATA...,
- ↳ **τύπου γ'** TCTC... \equiv GAGA..., CTCT... \equiv AGAG..., ACAC... \equiv GTGT..., CACA... \equiv TGTC... .

Σε αυτό το σημείο είναι καλό να ορίσουμε το $\Delta = |E^{bp(o)} - E^{bp(e)}|$, όπου $E^{bp(o)}$ είναι η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα περιττά μονομερή ($\mu = 1, 3, 5, \dots$) και $E^{bp(e)}$ είναι η επιτόπια ενέργεια του φορέα στα άρτια μονομερή ($\mu = 2, 4, 6, \dots$). Καλό θα ήταν επίσης να ορίσουμε το $\Sigma = E^{bp(o)} + E^{bp(e)}$. Επιπλέον, ας ονομάσουμε t^{bp} την παράμετρο μεταπήδησης από τα περιττά στα άρτια μονομερή (από $\mu = 1$ σε $\mu = 2 \dots$) και $t^{bp'}$ την παράμετρο μεταπήδησης από τα άρτια στα περιττά μονομερή (από $\mu = 2$ σε $\mu = 3 \dots$) . Για απλούστευση έχουμε παραλείψει τους δείκτες H/L .

Παρατηρούμε ότι η πολυπλοκότητα της ενεργειακής δομής - δηλαδή ο αριθμός των διαφορετικών παραμέτρων που εμφανίζονται στην περιγραφή του Μοντέλου Ισχυρής Δέσμησης - αυξάνει από τον τύπο α' στον τύπο β' και περισσότερο στον τύπο γ' : Στον τύπο α' , $\Delta = 0$ και $t^{bp'} = t^{bp}$, επομένως, έχουμε μόνο μία μη-μηδενική παράμετρο Ισχυρής Δέσμησης. Στον τύπο β' , και πάλι $\Delta = 0$, όμως $t^{bp'} \neq t^{bp}$, άρα, έχουμε δύο μη-μηδενικές παραμέτρους Ισχυρής Δέσμησης. Τέλος, στον τύπο γ' , $\Delta \neq 0$ και $t^{bp'} \neq t^{bp}$, οπότε, έχουμε τρεις μη-μηδενικές παραμέτρους.

Τα ιδιοσυστήματα που έχουμε να λύσουμε αναφέρονται σε έναν τριδιαγώνιο πίνακα Toeplitz τάξης N για τύπου α' πολυμερή (βλ. Εξίσωση 2.1, η αναλυτική λύση είναι σχετικά απλή) και έναν τριδιαγώνιο πίνακα 2-Toeplitz τάξης N για τύπου β' (βλ. Εξίσωση 3.1) και γ' (βλ. Εξίσωση 4.1) πολυμερή. Τέτοια ιδιοσυστήματα έχουν μελετηθεί στο άρθρο [28] όπου το χαρακτηριστικό πολυώνυμο του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz εμφανίζεται να σχετίζεται με πολυώνυμο που ικανοποιούν τον αναδρομικό τύπο τριών σημείων του Chebyshev - μία επέκταση του ευρέως γνωστού αποτελέσματος για έναν τριδιαγώνιο πίνακα Toeplitz. Δύο θεωρήματα (2.3 και 2.4) περιγράφουν τις ιδιοτιμές για περιττά και άρτια N [28]. Όταν το N είναι περιττό οι ιδιοτιμές μπορούν να εκφραστούν αναλυτικά από τη σκοπιά των μηδενικών του Chebyshev [28]. Παρότι για τα άρτια N δεν υπάρχει συγκεκριμένος τύπος, μία μέθοδος για την παραγωγή των ιδιοτιμών δίνεται στο άρθρο [28]. Συγκεκριμένα, αυτά τα θεωρήματα αναφέρονται στον τριδιαγώνιο πίνακα 2-Toeplitz τάξης n , που δίνεται από την Εξίσωση (2.8) του άρθρου [28] (για εμάς $n = N$):

$$B_n = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & & & \mathbf{0} \\ \gamma_1 & \alpha_2 & \beta_2 & & \\ & \gamma_2 & \alpha_1 & \beta_1 & \\ & & \gamma_1 & \alpha_2 & \ddots \\ \mathbf{0} & & & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad (1.52)$$

Θεώρημα 2.3 του άρθρου [28]: Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz τάξης $2m + 1$ που δίνονται στην Εξίσωση (1.52) (Εξίσωση (2.8) του άρθρου [28]) είναι α_1 και οι λύσεις των τετραγωνικών εξισώσεων

$$(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda) - \left[\beta_1 \gamma_1 + \sqrt{\beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2} P_r + \beta_2 \gamma_2 \right] = 0, \quad (1.53)$$

όπου $P_r = 2 \cos \frac{r\pi}{m+1}$, $r = 1, 2, \dots, m$, είναι τα μηδενικά του $p'_m(\mu)$ που ορίζεται στις Εξισώσεις (1.55) και (1.57).

Θεώρημα 2.4 του άρθρου [28]: Οι ιδιοτιμές του τριδιαγώνιου πίνακα 2-Toeplitz τάξης $2m$ που δίνονται στην Εξίσωση (1.52) (Εξίσωση (2.8) του άρθρου [28]) είναι οι λύσεις των τετραγωνικών εξισώσεων

$$(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda) - \left[\beta_1 \gamma_1 + \sqrt{\beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2} Q_r + \beta_2 \gamma_2 \right] = 0, \quad (1.54)$$

όπου Q_r , $r = 1, 2, \dots, m$, είναι τα μηδενικά του $q'_m(\mu)$ που ορίζεται στις Εξισώσεις (1.56) και (1.58).

Οι Εξισώσεις (1.55)-(1.56) είναι οι αναδρομικοί τύποι τριών σημείων του Chebyshev.

$$p'_{m+1}(\mu) = \mu p'_m(\mu) - p'_{m-1}(\mu), \quad (1.55)$$

$$q'_{m+1}(\mu) = \mu q'_m(\mu) - q'_{m-1}(\mu). \quad (1.56)$$

Τα αρχικά πολυώνυμα είναι

$$p'_0(\mu) = 1 \quad p'_1(\mu) = \mu, \quad (1.57)$$

$$q'_0(\mu) = 1 \quad q'_1(\mu) = \mu + \beta. \quad (1.58)$$

Τελικά,

$$\beta^2 = \frac{\beta_2 \gamma_2}{\beta_1 \gamma_1}, \quad (1.59)$$

$$\mu = \frac{\nu - (1 + \beta^2)}{\beta}, \quad (1.60)$$

$$\nu = \frac{(\alpha_1 - \lambda)(\alpha_2 - \lambda)}{\beta_1 \gamma_1}. \quad (1.61)$$

Τα ιδιοανύσματα μπορούν να εκφραστούν με πολυώνυμα τα οποία ικανοποιούν την αναδρομική σχέση τριών σημείων του Chebyshev [28]. Για τους τριδιαγώνιους πίνακες 2-Toeplitz που μας ενδιαφέρουν, από όσο γνωρίζουμε, συγκεκριμένες αναλυτικές ιδιοτιμές έχουν βρεθεί μόνο για περιττά N [29, 30] οι οποίες συμπίπτουν με τα αποτελέσματα του άρθρου [28].

Στα επόμενα κεφάλαια λύνουμε υπολογιστικά τα προβλήματα των ιδιοσυστημάτων που μας απασχολούν για τους τρεις τύπους πολυμερών και, επιπλέον, τα συγκρίνουμε με τα αναλυτικά αποτελέσματα. Για απλότητα στα επόμενα κεφάλαια θα παραλείψουμε τους δείκτες και θα γράφουμε $E^{bp} = E$, $t^{bp} = t$ και $t^{bp'} = t'$.

Κεφάλαιο 2

ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΤΥΠΟΥ α'

Όπως αναφέραμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, υπάρχουν δύο περιπτώσεις πολυμερών DNA τύπου α' , το poly(dG)-poly(dC) και το poly(dA)-poly(dT), πρόκειται δηλαδή για πολυμερή που αποτελούνται από την αλληλουχία ενός συγκεκριμένου ζεύγους βάσεων με την κάθε βάση να βρίσκεται πάνω από την όμοιά της. Είδαμε, επιπλέον, ότι τα χαρακτηριστικά αυτού του τύπου πολυμερών είναι ότι $\Delta = 0$ και $t^{bp'} = t^{bp}$, επομένως, έχουμε μόνο μία μη-μηδενική παράμετρο Ισχυρής Δέσμευσης. Πρόκειται για την απλούστερη περίπτωση πολυμερών DNA και σε αυτό το κεφάλαιο θα εξερευνήσουμε πώς συμπεριφέρεται ένα φορέας όταν τον τοποθετήσουμε σε ένα τέτοιου τύπου πολυμερές.

2.1 Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα - Στάσιμες Καταστάσεις

Για τα τύπου α' πολυμερή [poly(dG)-poly(dC) και poly(dA)-poly(dT)], ο πίνακας A είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος ομοιόμορφος πίνακας

$$A = \begin{bmatrix} E & t & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ t & E & t & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t & E & t \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t & E \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

με ιδιοτιμές

$$\lambda_k = E + 2t \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right), \quad (2.2)$$

όπου $k = 1, 2, \dots, N$. Όλες οι ιδιοτιμές είναι πραγματικές και διακριτές (μη εκφυλισμένες) αφού ο πίνακας είναι συμμετρικός ($A = A^T$). Επίσης όλες οι ιδιοτιμές είναι συμμετρικές γύρω από το E . Επιπλέον, για περιττά N , στις ιδιοτιμές περιλαμβάνεται η ‘τετριμμένη’ ιδιοτιμή ($= E$). Όλες οι ιδιοτιμές βρίσκονται στο διάστημα $(E - 2t, E + 2t)$. Το ιδιοφάσμα των τύπου a' πολυμερών φαίνεται στο Σχ. 2.1. Το στοιχείο μ του ιδιοανύσματος k δίνεται από τη σχέση:

$$v_{\mu k} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{\mu k \pi}{N+1}\right), \quad (2.3)$$

όπου $k = 1, 2, \dots, N$ και $\mu = 1, 2, \dots, N$.

Εφόσον τα $v_{\mu k}$ δεν εξαρτώνται από το E ή το t , τότε, για κάθε k , η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε ένα συγκεκριμένο μονομερές μ , $|v_{\mu k}|^2$ επίσης δεν εξαρτάται από το E ή το t . Αυτή η ιδιότητα (ας την πούμε **φασματική ανεξαρτησία**) διατηρείται στην χρονοεξαρτημένη περίπτωση (βλ. Ενότητα 2.2). Αφού $\sin\left(\frac{(N-\mu+1)k\pi}{N+1}\right) = \pm \sin\left(\frac{\mu k \pi}{N+1}\right)$ είναι επακόλουθο ότι όλες οι ιδιοκαταστάσεις k , $|v_{\mu k}|^2$ είναι **παλινδρομικές**, δηλαδή η πιθανότητα κατάληψης του μ -οστού μονομερούς είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης του $(N - \mu + 1)$ -οστού μονομερούς. Αυτή η ιδιότητα (ας την ονομάσουμε **παλινδρομικότητα**) διατηρείται στην χρονοεξαρτώμενη περίπτωση (βλ. Ενότητα 2.2).

Επιπλέον, θα μπορούσε κανείς να φανταστεί τα **κυκλικά** πολυμερή με $A(1, N) = t_{H/L}^{bp(1;N)} = A(N, 1) = t_{H/L}^{bp(N;1)} \neq 0$. Για **κυκλικά** τύπου a' πολυμερή, ο πίνακας A είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος ομοιόμορφος πίνακας με δύο “διαταραγμένες γωνίες”

$$A = \begin{bmatrix} E & t & 0 & \dots & 0 & 0 & t \\ t & E & t & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t & E & t \\ t & 0 & 0 & \dots & 0 & t & E \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

του οποίου οι ιδιοτιμές είναι

$$\lambda_k = E + 2t \cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right), \quad (2.5)$$

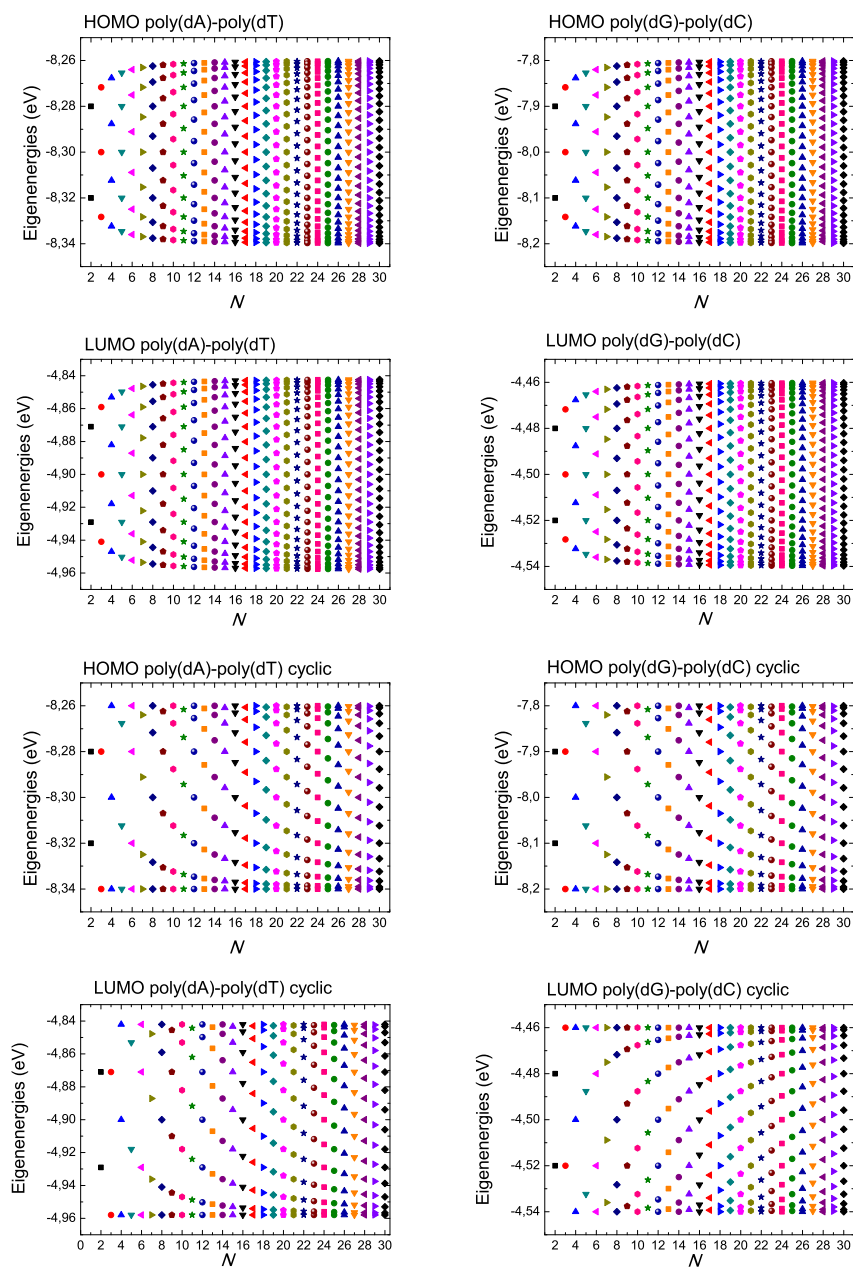
όπου $k = 1, 2, \dots, N$. Γενικά, δεν είναι όλες οι ιδιοτιμές διακριτές αλλά υπάρχουν εκφυλισμοί. Ο αριθμός των διακριτών ιδιοτιμών είναι $M = \frac{N+1}{2}$ για N περιττό και

$M = \frac{N+2}{2}$ για N άρτιο. Ιδιοτιμές αυτού αλλά και άλλων τριδιαγώνιων πινάκων Toeplitz με τέσσερις διαταραγμένες γωνίες μπορούν επίσης να βρεθούν στο άρθρο [31]. Ο όρος μ του k ιδιοανύσματος δίνεται από

$$v_{\mu k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left(\frac{i\mu 2k\pi}{N}\right), \quad (2.6)$$

όπου $\mu = 1, 2, \dots, N$. Εφόσον $|v_{\mu k}|^2 = \frac{1}{N}$, για κάθε ιδιοκατάσταση k , η πιθανότητα κατάληψης είναι ίδια για όλα τα μονομερή.

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες των τύπου α' πολυμερών και για τα δύο είδη τύπου α' για HOMO και LUMO καταστάσεις, αλλά και για τις κυκλικές περιπτώσεις, μέσω μίας γραφικής απεικόνισης του ιδιοφάσματός τους. (Σχ. 2.1).



Σχήμα 2.1: Ιδιοφάσματα τύπου α' πολυμερών (άνω) και τύπου α' κυκλικών πολυμερών (κάτω).

2.2 Χρονοεξαρτημένο Πρόβλημα - Μέσες Πιθανότητες

Για τα τύπου a' πολυμερή, οι μέσες πιθανότητες $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ είναι *παλινδρομικές* (παρατηρούμε ότι και τα $u_{\mu k}$ για τα τύπου a' πολυμερή είναι παλινδρομικά) και δεν εξαρτώνται από τις επιτόπιες ενέργειες και τις παραμέτρους μεταπήδησης, αλλά μόνο από το N . Με άλλα λόγια, η **φασματική ανεξαρτησία** και η **παλινδρομικότητα** του χρονοανεξάρτητου προβλήματος (βλ. Ενότητα 2.1) διατηρούνται στο χρονοεξαρτημένο πρόβλημα.

Αν τοποθετήσουμε αρχικά τον φορέα στο πρώτο μονομερές, τότε οι μέσες χρονικά πιθανότητες είναι:

$$\langle |A_1(t)|^2 \rangle = \langle |A_N(t)|^2 \rangle = \frac{3}{2(N+1)}, \forall N \geq 2, \quad (2.7)$$

$$\langle |A_2(t)|^2 \rangle = \dots = \langle |A_{N-1}(t)|^2 \rangle = \frac{1}{N+1}, \forall N \geq 3. \quad (2.8)$$

Γενικά, για τα τύπου a' πολυμερή, για αρχική τοποθέτηση του φορέα σε ένα συγκεκριμένο μονομερές, παίρνουμε $\frac{1}{2(N+1)}$ επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα στο μονομερές όπου έγινε η αρχική τοποθέτηση και στο συμμετρικό του μονομερές ως προς το κέντρο του πολυμερούς. Επομένως, για N περιττό, για αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό μονομερές, αυτό το κεντρικό μονομερές αποκτά $\frac{2}{2(N+1)}$ επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα. Με άλλα λόγια, αν ονομάσουμε ψ και χ τις μέσες χρονικά πιθανότητες για τα ευνοούμενα και τα υπόλοιπα μονομερή αντίστοιχα, τότε:

$$\psi = \chi + \frac{1}{2(N+1)} \quad (2.9)$$

ή

$$\psi = \chi + \frac{2}{2(N+1)} \quad (2.10)$$

για N περιττό και αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό μονομερές. Εφόσον το άθροισμα όλων των μέσων -στο χρόνο- πιθανοτήτων είναι 1, παίρνουμε:

$$\psi = \frac{3}{2(N+1)}, \quad \chi = \frac{1}{N+1}, \quad (2.11)$$

εκτός από την περίπτωση που έχουμε N περιττό και αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό μονομερές, οπότε και προκύπτει:

$$\psi = \frac{2}{N+1}, \quad \chi = \frac{1}{N+1} \quad (2.12)$$

Αντίθετα, αν αρχικά κατανείμουμε τον φορέα εξίσου σε όλα τα μονομερή, τότε θα πάρουμε τις μέσες χρονικά πιθανότητες (από τα ακραία προς τα κεντρικά μονομερή) ως $\frac{3}{N(N+1)}, \frac{7}{N(N+1)}, \dots$, ενώ για N περιττό η μέση χρονικά πιθανότητα για το κεντρικό μονομερές είναι $\frac{2N}{N(N+1)}$. Αν επιτρέψουμε τώρα στο πρώτο μονομερές να αλληλεπιδρά με το τελευταίο μονομερές με t^{bp} , θα έχουμε στην ουσία κυκλικά πολυμερή τύπου a' . Σε αυτή την περίπτωση, για αρχική τοποθέτηση του φορέα σε ένα συγκεκριμένο μονομερές, παίρνουμε $\frac{1}{N}$ επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα στο μονομερές όπου έγινε η αρχική τοποθέτηση και στο αντιδιαμετρικό μονομερές αν υπάρχει (δηλαδή για άρτια N). Με άλλα λόγια, αν ονομάσουμε ψ και χ τις μέσες χρονικά πιθανότητες για τα ευνοούμενα και τα υπόλοιπα μονομερή, αντίστοιχα, τότε:

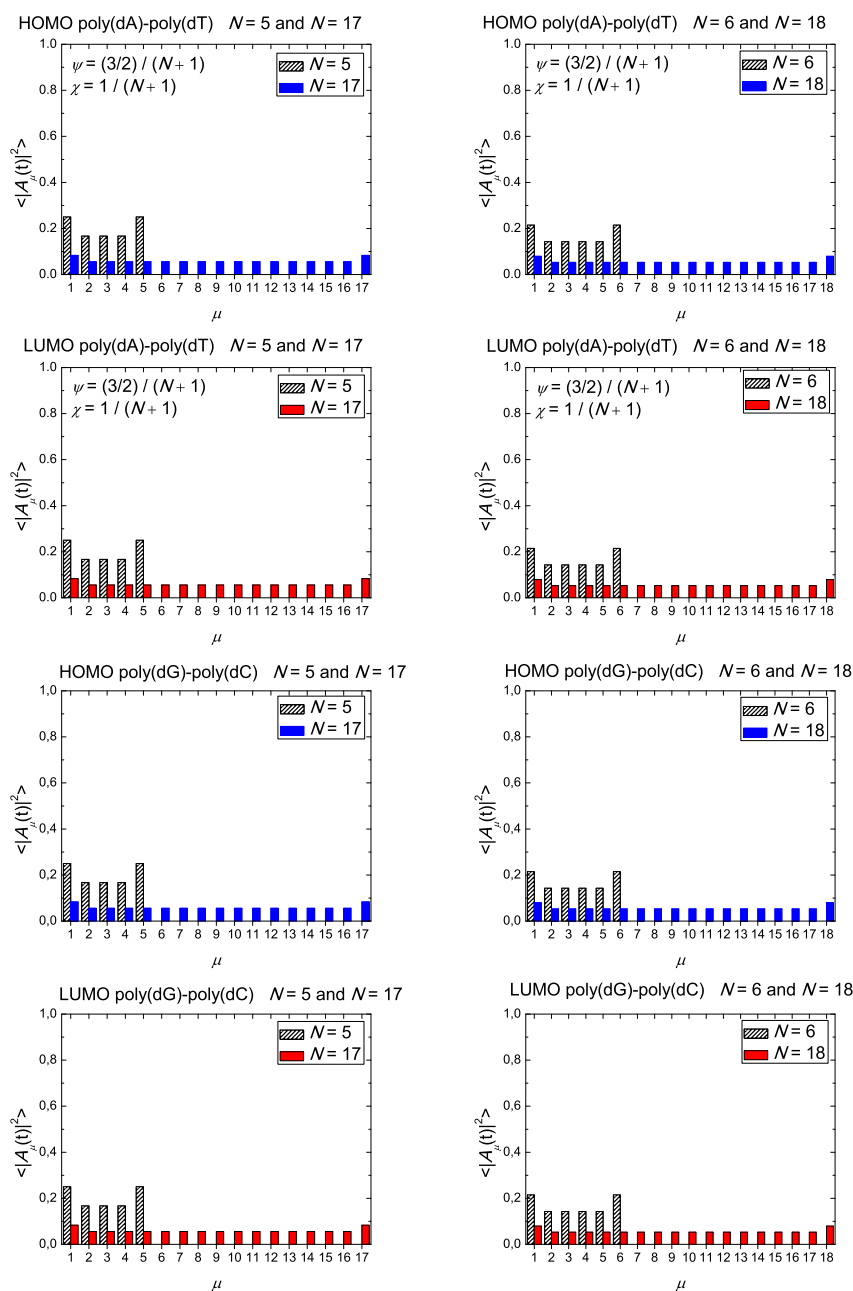
$$\psi = \chi + \frac{1}{N} \quad (2.13)$$

Εφόσον το άθροισμα όλων των μέσων χρονικά πιθανοτήτων είναι 1, παίρνουμε:

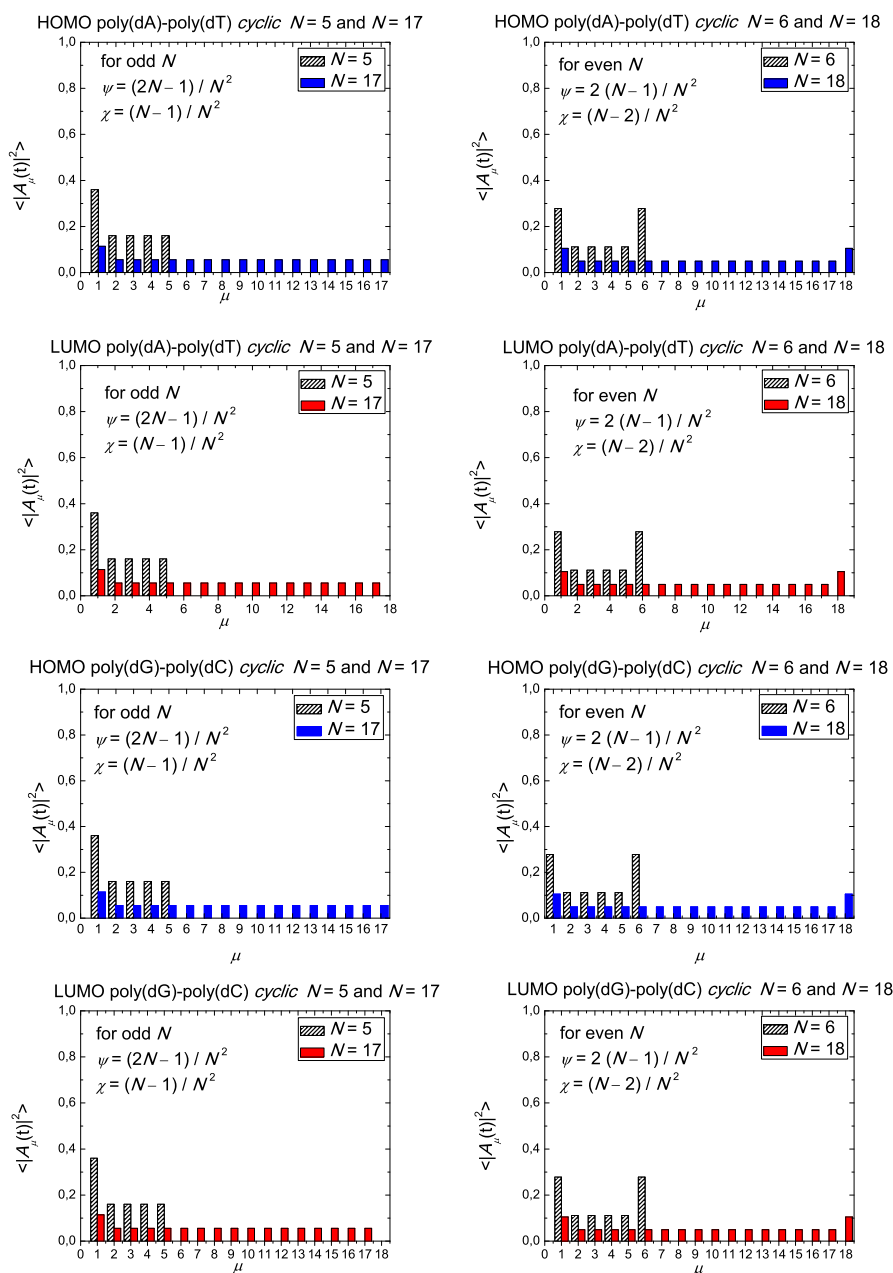
$$\psi = \frac{2(N-1)}{N^2}, \quad \chi = \frac{N-2}{N^2}, \quad \text{για άρτιο } N, \quad (2.14)$$

$$\psi = \frac{2N-1}{N^2}, \quad \chi = \frac{N-1}{N^2}, \quad \text{για περιττό } N. \quad (2.15)$$

Αντίθετα, αν αρχικά διανείμουμε το φορέα εξίσου σε όλα τα μονομερή, αυτή η αρχική ισοκατανομή ισορροπίας διατηρείται και δεν παρατηρείται καμία μέση μεταφορά φορέα. Στο Σχ. 2.2 φαίνονται τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ για HOMO και LUMO poly(dA)-poly(dT) καθώς και poly(dG)-poly(dC) αν τοποθετήσουμε αρχικά τον φορέα στο πρώτο μονομερές για τις εξής περιπτώσεις: στην αριστερή στήλη για $N = 5$ και $N = 17$ και στην δεξιά στήλη για $N = 6$ και $N = 18$. Αυτά ακολουθούν τις Εξισώσεις (2.7)-(2.8) και όπως φαίνεται εξαρτώνται μόνο από το N . Στη συνέχεια, στο Σχ. 2.3 αποτυπώνεται η κυκλική περίπτωση.



Σχήμα 2.2: Μέσες χρονικά πιθανότητες $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ για τύπου α' πολυμερή αν αρχικά τοποθετήσουμε τον φορέα στο πρώτο μονομερές. Τα ψ και χ υποδηλώνουν το $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ σε ένα από τα ευνοούμενα μονομερή και σε ένα από τα υπόλοιπα μονομερή, αντίστοιχα. [Αριστερή στήλη] $N = 5$ και $N = 17$. [Δεξιά στήλη] $N = 6$ και $N = 18$. Τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ ακολουθούν τις Εξισώσεις (2.7)-(2.8) δηλαδή είναι παλινδρομικά και εξαρτώνται μόνο από το N και όχι από τις επιτόπιες ενέργειες και τις παραμέτρους μεταπήδησης.



Σχήμα 2.3: Μέσες χρονικά πιθανότητες $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ για κυκλικά πολυμερή τύπου α' αν αρχικά τοποθετήσουμε τον φορέα στο πρώτο μονομερές. Τα ψ και χ υποδηλώνουν το $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ σε ένα από τα ευνοούμενα μονομερή και σε ένα από τα υπόλοιπα μονομερή, αντίστοιχα. [Αριστερή στήλη] $N = 5$ και $N = 17$. [Δεξιά στήλη] $N = 6$ και $N = 18$. Τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ ακολουθούν τις Εξισώσεις 2.14-2.15, δηλαδή είναι παλινδρομικά και εξαρτώνται μόνο από το N και όχι από τις επιτόπιες ενέργειες και τις παραμέτρους μεταπήδησης. Αν όμως αρχικά διανείμουμε το φορέα εξίσου σε όλα τα μονομερή, αυτή η αρχική κατανομή ισορροπίας διατηρείται και δεν παρατηρείται καμία μέση μεταφορά φορέα.

2.3 Κάποια Επιπλέον Χαρακτηριστικά

Σε αυτήν την ενότητα θα δώσουμε κάποια αποτελέσματα για ορισμένα επιπλέον χαρακτηριστικά μεγέθη, όπως ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς και η ταχύτητα μεταφοράς του φορέα. Ο ορισμός του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς υπάρχει στο άρθρο [7]. Έστω ότι η αρχική συνθήκη είναι ότι για $t = 0$ τοποθετούμε το φορέα στο πρώτο μονομερές ($|A_1(0)|^2 = 1$, $|A_i(0)|^2 = 0$, $\forall i = 2, \dots, N$). Τότε, μπορούμε να ορίσουμε τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς ως

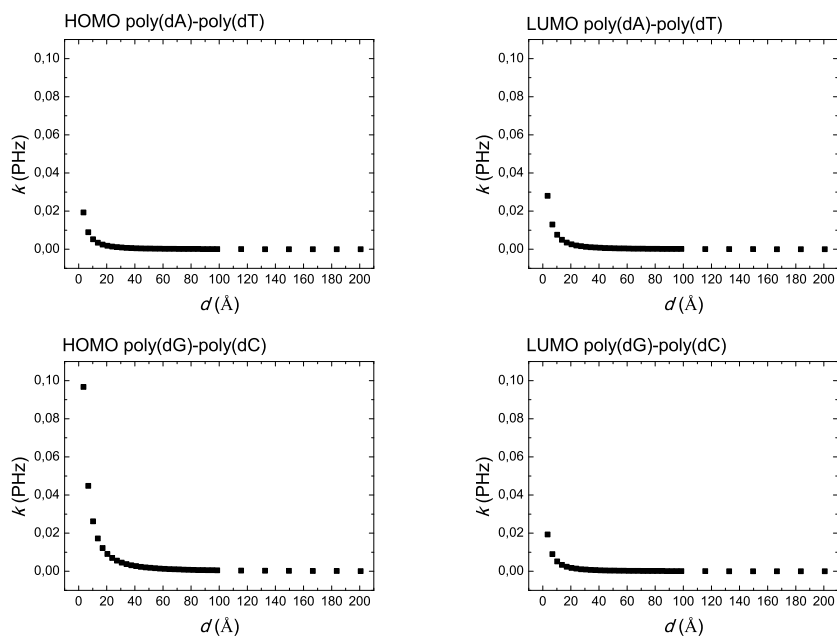
$$k = \frac{\langle |A_N(t)|^2 \rangle}{t_{Nmean}}, \quad (2.16)$$

όπου t_{Nmean} είναι η χρονική στιγμή στην οποία η πιθανότητα $|A_N(t)|^2$ γίνεται για πρώτη φορά ίση με τη μέση της τιμή, $\langle |A_N(t)|^2 \rangle$. Η ποσότητα αυτή δεν λαμβάνει υπόψη μόνο τον χρόνο μεταφοράς αλλά και το μέσο μέγεθος της μεταφοράς φορτίου, όπως αυτό εκφράζεται από την πιθανότητα $\langle |A_N(t)|^2 \rangle$. Όσον αφορά την ταχύτητα μεταφοράς u , την υπολογίζουμε πολλαπλασιάζοντας τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς με την διανυόμενη απόσταση, δηλαδή το μήκος του πολυμερούς, το οποίο προφανώς εξαρτάται από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N . Έτσι

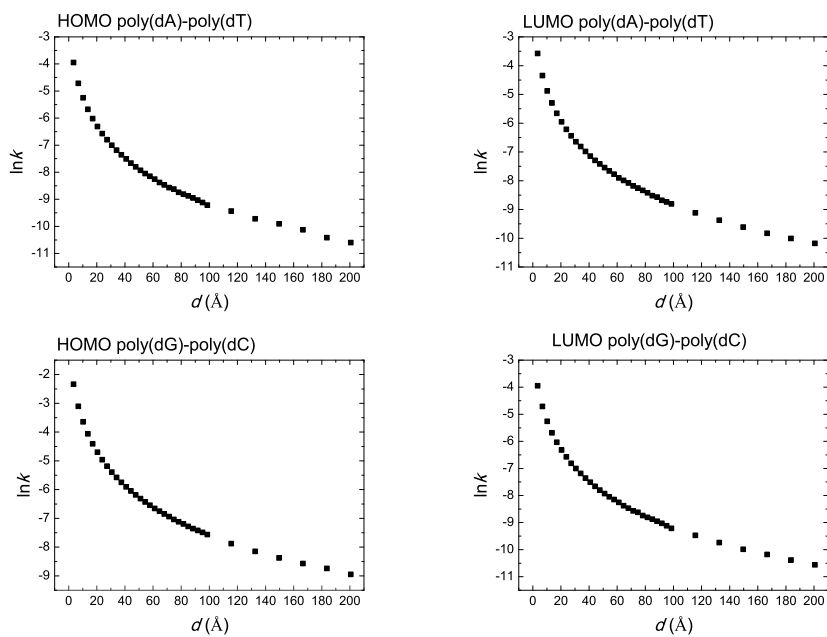
$$u = kd \quad (2.17)$$

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται:

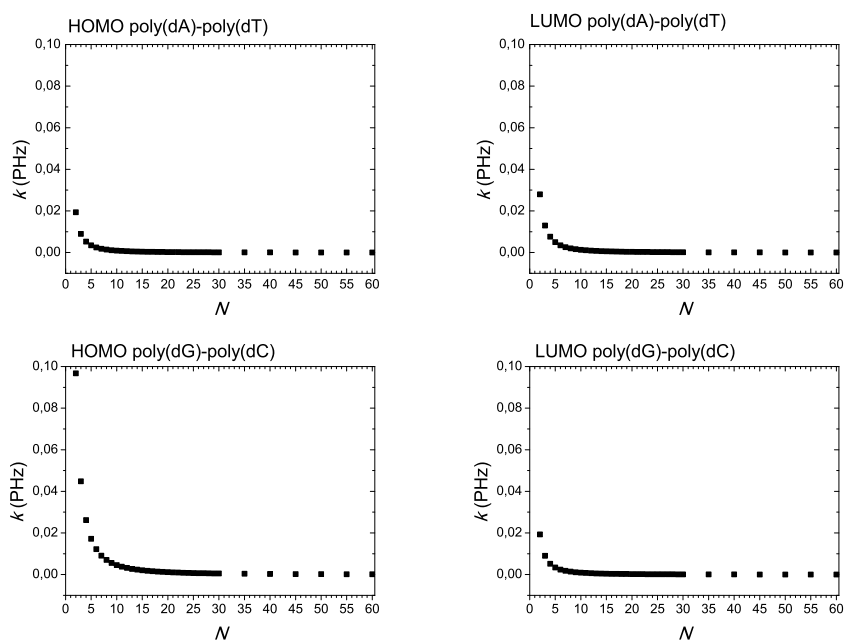
1. Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d (Σχ. 2.4).
2. Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το μήκος του πολυμερούς d (Σχ. 2.5).
3. Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N (Σχ. 2.6).
4. Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές $\ln N$ (Σχ. 2.7). Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι η μορφή της εξαρτήσεως θα πρέπει να είναι κοντά στο $k = k'_0 N^{-\eta} \Rightarrow \ln k = \ln k'_0 - \eta \ln N$.
5. Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς u από το μήκος του πολυμερούς d (Σχ. 2.8).



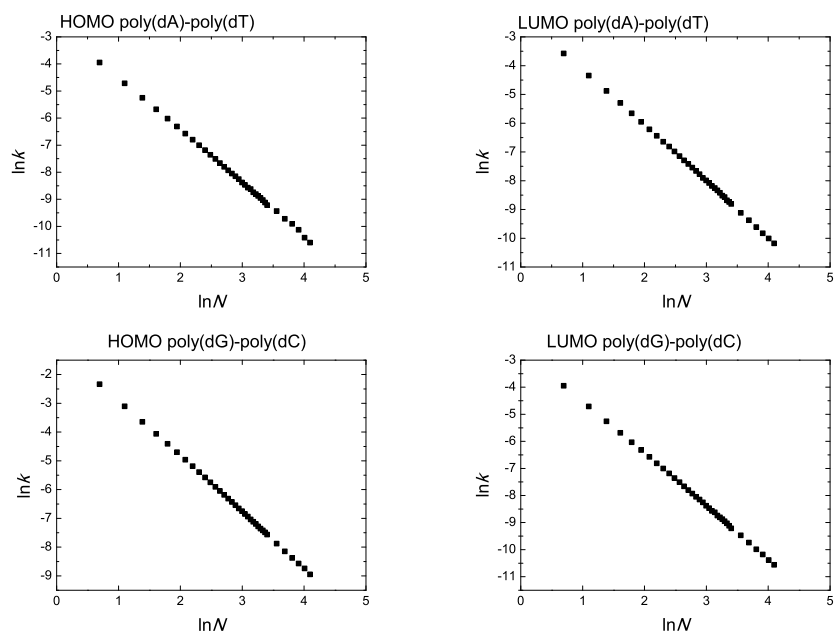
Σχήμα 2.4: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d .



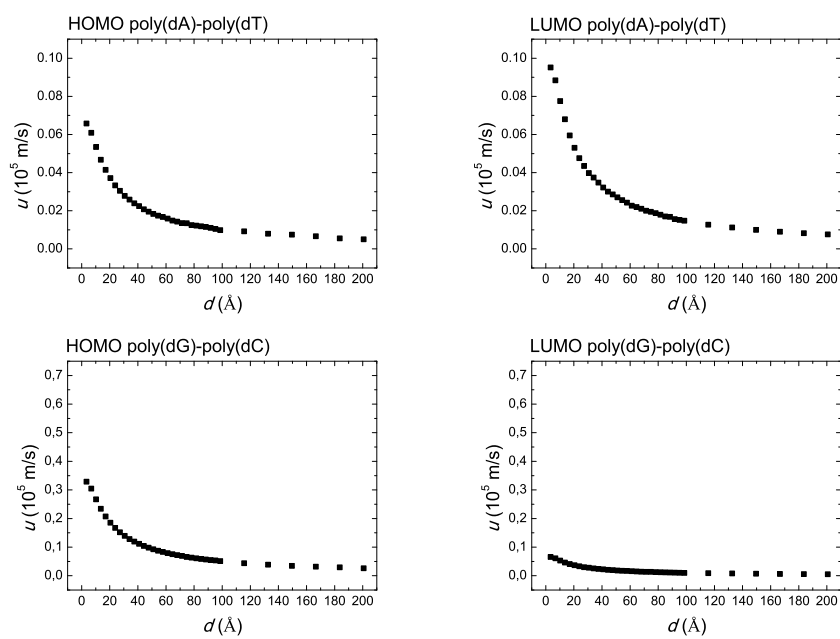
Σχήμα 2.5: Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το μήκος του πολυμερούς d .



Σχήμα 2.6: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N .



Σχήμα 2.7: Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές $\ln N$.



Σχήμα 2.8: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς u από το μήκος του πολυμερούς d .

Κεφάλαιο 3

ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΤΥΠΟΥ β'

Στο πρώτο κεφάλαιο είδαμε ότι τα πολυμερή τύπου β' είναι τα GCGC..., CGCG..., ATAT..., TATA..., δηλαδή πρόκειται για αλληλουχίες όμοιων μονομερών, πάνω από κάθε βάση των οποίων βρίσκεται η συμπληρωματική της. Το κοινό χαρακτηριστικό τους είναι ότι $\Delta = 0$ και $t^{b'} \neq t^{bp}$, άρα έχουμε δύο μη-μηδενικές παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης. Σε αυτό το κεφάλαιο θα εξερευνήσουμε πώς συμπεριφέρεται ένα φορέας όταν τον τοποθετήσουμε σε ένα τέτοιου τύπου πολυμερές.

3.1 Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα - Στάσιμες Καταστάσεις

Για τα τύπου β' πολυμερή, ο πίνακας A είναι

$$A = \begin{bmatrix} E & t & 0 & 0 & \dots \\ t & E & t' & 0 & \dots \\ 0 & t' & E & t & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

Για περιττά N , ο A έχει τον ίδιο αριθμό t και t' . Επομένως, για περιττά N , οι ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα του έχουν κάποιες αξιοσημείωτες ιδιότητες: Για περιττά N , για τις ίδιες παραμέτρους $\{E, t, t'\}$, το σύνολο των ιδιοτιμών $\{\lambda_k\}$ παραμένει το ίδιο αν αλλάξουμε την αλληλουχία των ζευγών βάσεων, δηλαδή $\{\lambda_k\}(XY\dots) = \{\lambda_k\}(YX\dots)$. Για παράδειγμα, το $\{\lambda_k\}$ είναι το ίδιο για HOMO GCGC... και HOMO CGCG.... Επιπλέον, για περιττά N , για τις ίδιες παραμέτρους $\{E, t, t'\}$, τα ιδιοανύσματα έχουν τις ιδιότητες $|u_{\mu k}(XY\dots)| = |u_{(N-\mu+1)k}(YX\dots)|$ και $|u_{\mu k}(XY\dots)| = |u_{\mu(N-k+1)}(XY\dots)|$.

Για περιττά N , οι ιδιοτιμές μπορούν να γραφούν [29] ως

$$\lambda_k = \begin{cases} E + \sqrt{t^2 + t'^2 + 2tt' \cos \theta_k}, & k = 1, \dots, m \\ E - \sqrt{t^2 + t'^2 + 2tt' \cos \theta_k}, & k = m + 1, \dots, 2m \\ E, & k = N \end{cases} \quad (3.2)$$

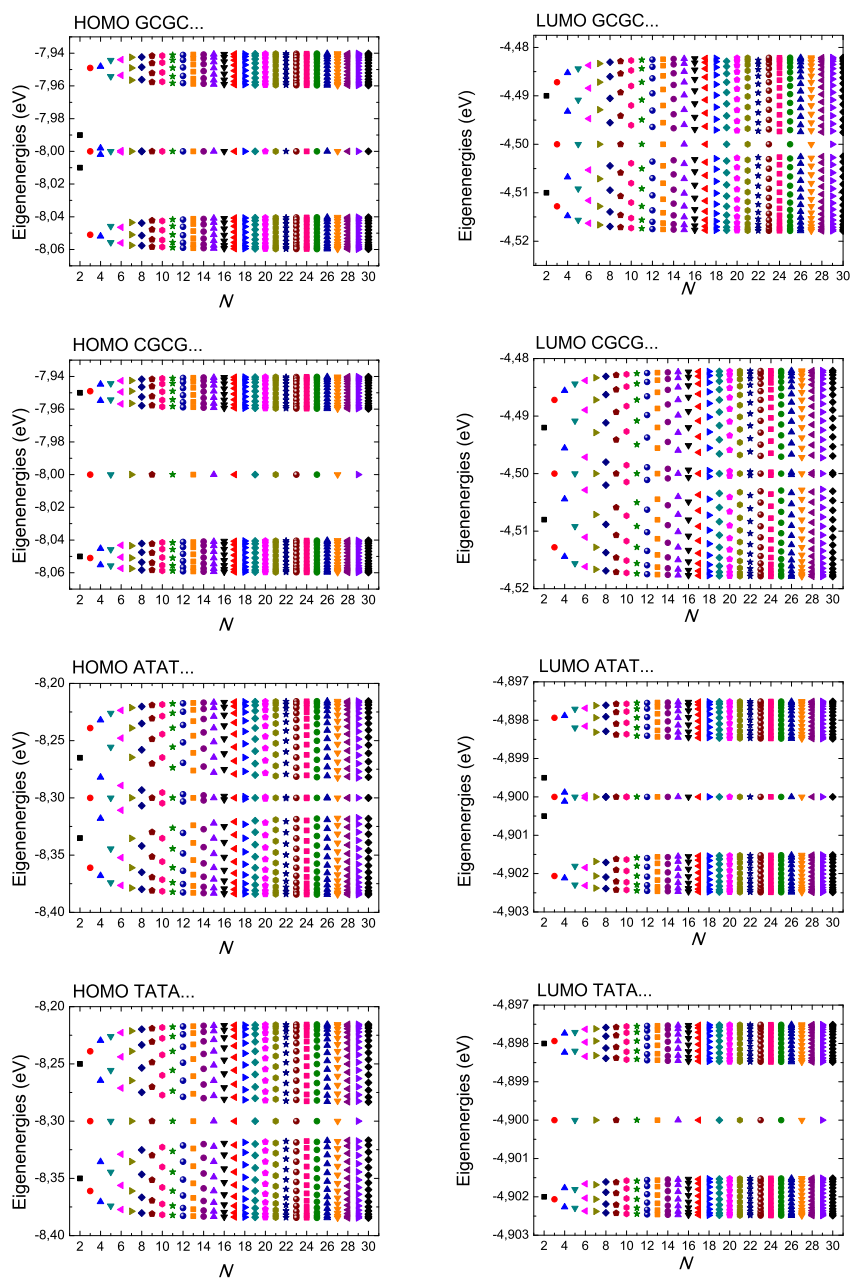
όπου

$$\theta_k = \begin{cases} \frac{2k\pi}{N+1} & k = 1, \dots, m \\ \frac{2(k-m)\pi}{N+1} & k = m + 1, \dots, 2m \end{cases} \quad (3.3)$$

Τα παραπάνω ταυτίζονται με τις ιδιοτιμές που προκύπτουν στο άρθρο [28]

$$\{\lambda_k\} = \begin{cases} E, & \text{και} \\ E \pm \sqrt{t^2 + t'^2 + 2tt' \cos \left(\frac{r\pi}{m+1}\right)} \end{cases} \quad (3.4)$$

όπου $m = \frac{N-1}{2}$ και $r = 1, 2, \dots, m$. Αναλυτικές εκφράσεις για τα ιδιοανύσματα, για τα περιττά N , βρίσκονται στο άρθρο [29]. Για περιττά N , αξίζει να αναφερθεί ότι τα ιδιοανύσματα $v_{\mu k}$ εξαρτώνται από το t και το t' , συνεπώς, για κάθε k , η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε κάποιο συγκεκριμένο μονομερές μ , $|v_{\mu k}|^2$, επίσης εξαρτάται από το t και το t' . Επομένως, σε αντίθεση με τα τύπου α' πολυμερή, τώρα έχουμε **μερική φασματική εξάρτηση**, δηλαδή εξάρτηση από τις παραμέτρους μεταπήδησης αλλά όχι από τις επιτόπιες ενέργειες. Για περιττά N , τα $|v_{\mu k}|^2$ είναι παλινδρομικά μόνο για τα άρτια μ . Αυτή η ιδιότητα διατηρείται και στην χρονοεξαρτημένη περίπτωση (βλ. Ενότητα 3.2). Για άρτια N , η κατάσταση είναι πολύ πιο περίπλοκη [28] και δεν έχουμε βρει κάποια αναλυτική λύση στη βιβλιογραφία ακόμη. Για άρτια N , ο πίνακας A δεν έχει τον ίδιο αριθμό t και t' . Τα $|v_{\mu k}|^2$ είναι παλινδρομικά για όλα τα μ και αυτή η ιδιότητα διατηρείται στην χρονοεξαρτημένη περίπτωση (βλ. Ενότητα 3.2). Συνεπώς, έχουμε **παλινδρομικότητα** για άρτια N , αλλά για περιττά N μόνο **μερική παλινδρομικότητα**. Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες των πολυμερών τύπου β' και για τα τέσσερα είδη τύπου β' για HOMO και LUMO καταστάσεις, μέσω μίας γραφικής απεικόνισης του ιδιοφάσματός τους (Σχ. 3.1).



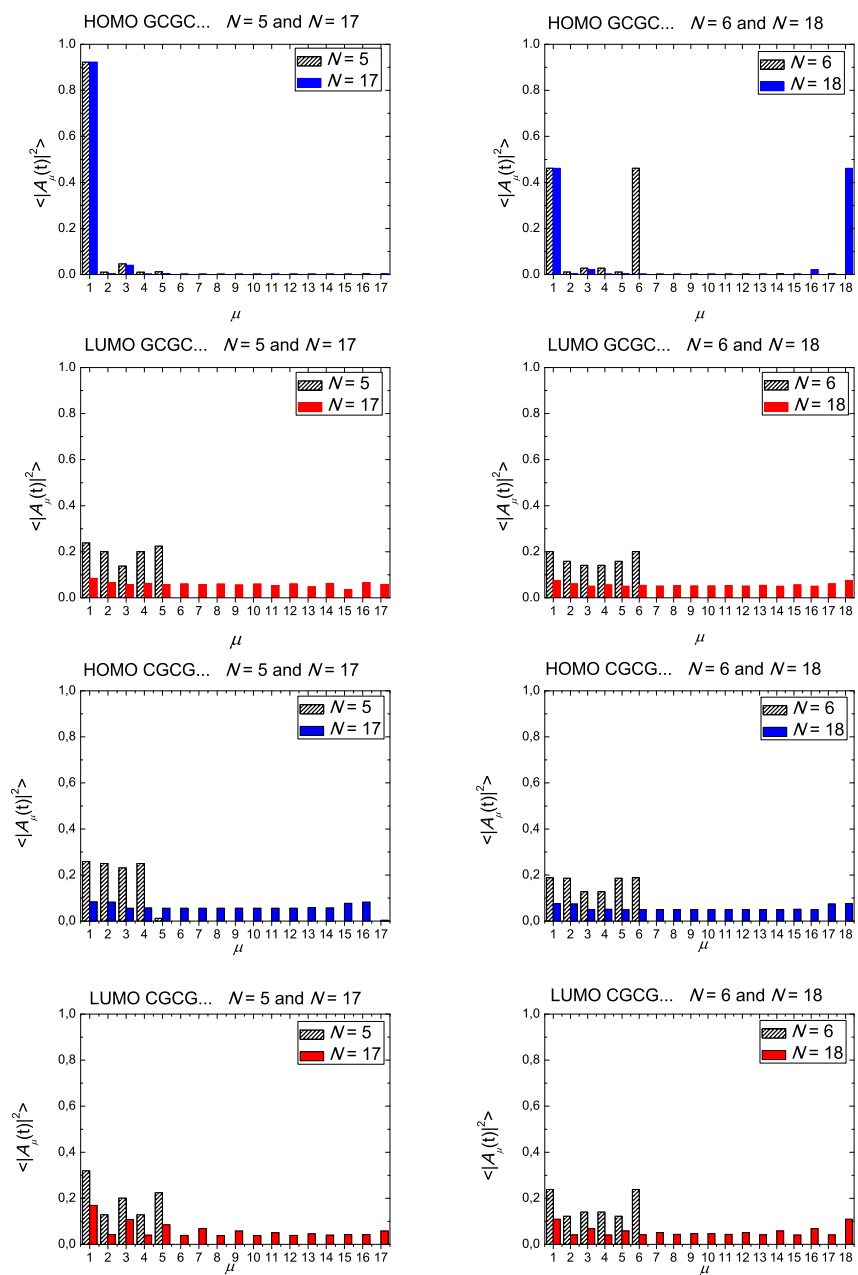
Σχήμα 3.1: Ιδιοφάσματα πολυμερών τύπου β' .

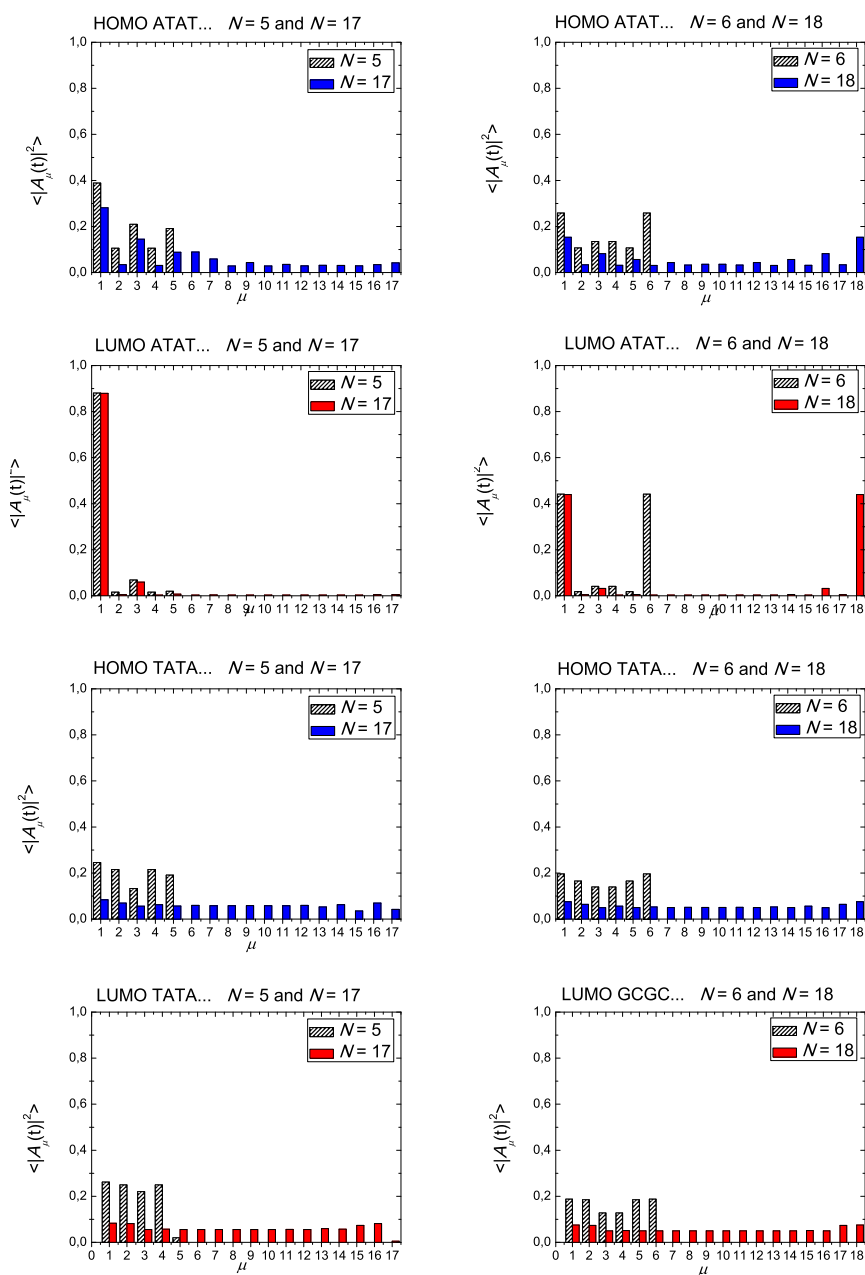
3.2 Χρονοεξαρτημένο Πρόβλημα - Μέσες Πιθανότητες

Ας τοποθετήσουμε αρχικά το φορέα στο πρώτο μονομερές. Για τα τύπου β' πολυμερή, τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ δεν εξαρτώνται μόνο από το N αντίθετα με τα τύπου α' , δηλαδή, για τύπου β' πολυμερή η φασματική ανεξαρτησία δεν ισχύει. Παρόλα αυτά, παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός ότι για άρτια N , τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ είναι παλινδρομικά, ενώ για περιττά N , αυτό ισχύει μόνο για τα άρτια μ . Με άλλα λόγια, έχουμε παλινδρομικότητα για άρτια N , αλλά μόνο μερική παλινδρομικότητα για περιττά N . Μπορούμε να συνοψίσουμε αυτές τις ιδιότητες συμμετρίας ως

$$\begin{aligned} \langle |A_{1+i}(t)|^2 \rangle &= \langle |A_{N-i}(t)|^2 \rangle, & (3.5) \\ N &= \text{άρτιο}, i = 0, 1, \dots, N-1, \quad \text{ή} \\ N &= \text{περιττό}, i = 1, 3, \dots, N-2. \end{aligned}$$

Στο Σχ. 3.2 παρουσιάζονται τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ για HOMO και LUMO GCGC..., CGCG..., ATAT... και TATA... στην αριστερή στήλη για $N = 5$ και $N = 17$ και στη δεξιά στήλη για $N = 6$ και $N = 18$. Στα σχήματα γίνονται φανερές οι ιδιότητες που περιγράψαμε παραπάνω για την κάθε περίπτωση.





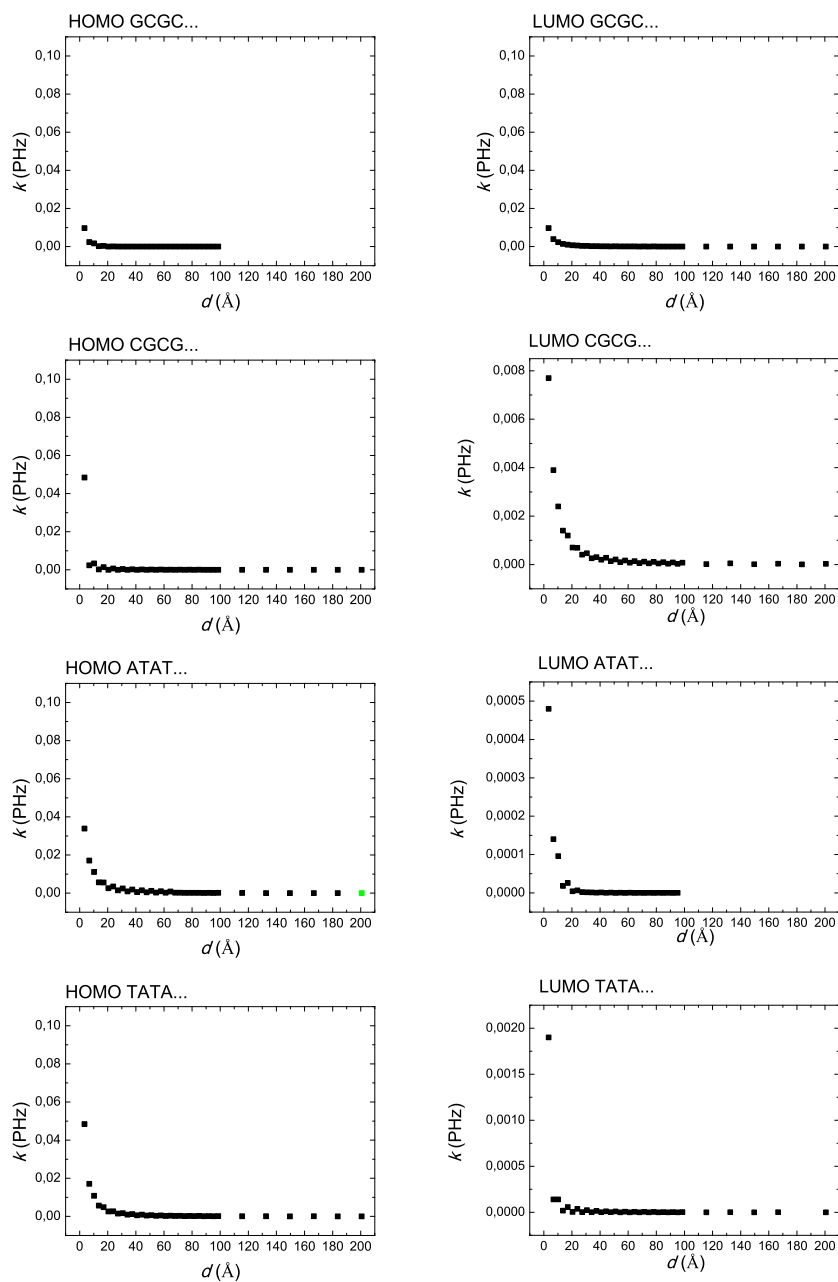
Σχήμα 3.2: Μέσες χρονικά πιθανότητες $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ για τύπου β' πολυμερή αν αρχικά τοποθετήσουμε το φορέα στο πρώτο μονομερές. [Αριστερή στήλη] $N = 5$ και $N = 17$. [Δεξιά στήλη] $N = 6$ και $N = 18$. Για άρτια N τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ είναι παλινδρομικά, για περιττά N , αυτό ισχύει μόνο για τα άρτια μ .

3.3 Κάποια Επιπλέον Χαρακτηριστικά

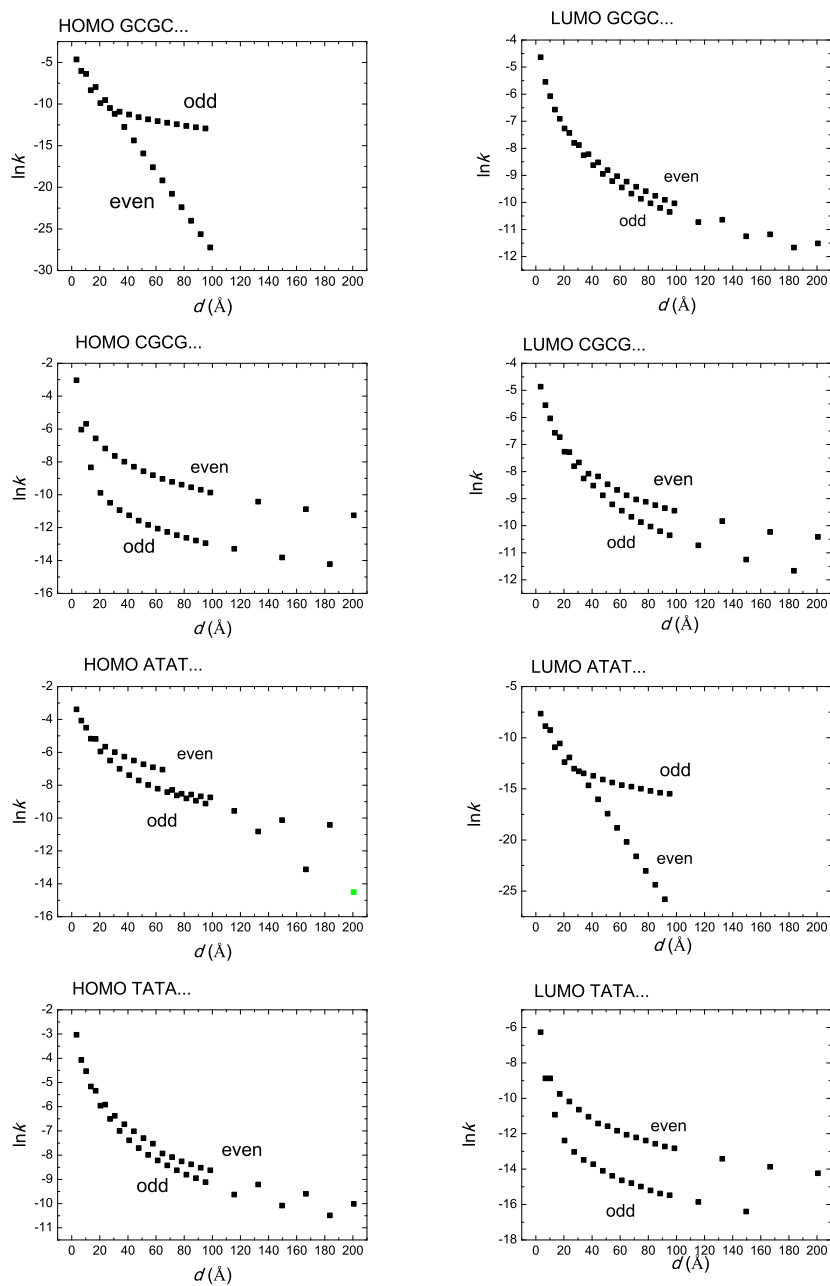
Σε αυτήν την ενότητα, όπως κάναμε και για τα πολυμερή τύπου a' , θα δώσουμε κάποια αποτελέσματα για ορισμένα επιπλέον χαρακτηριστικά μεγέθη, όπως ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς και η ταχύτητα μεταφοράς του φορέα.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται:

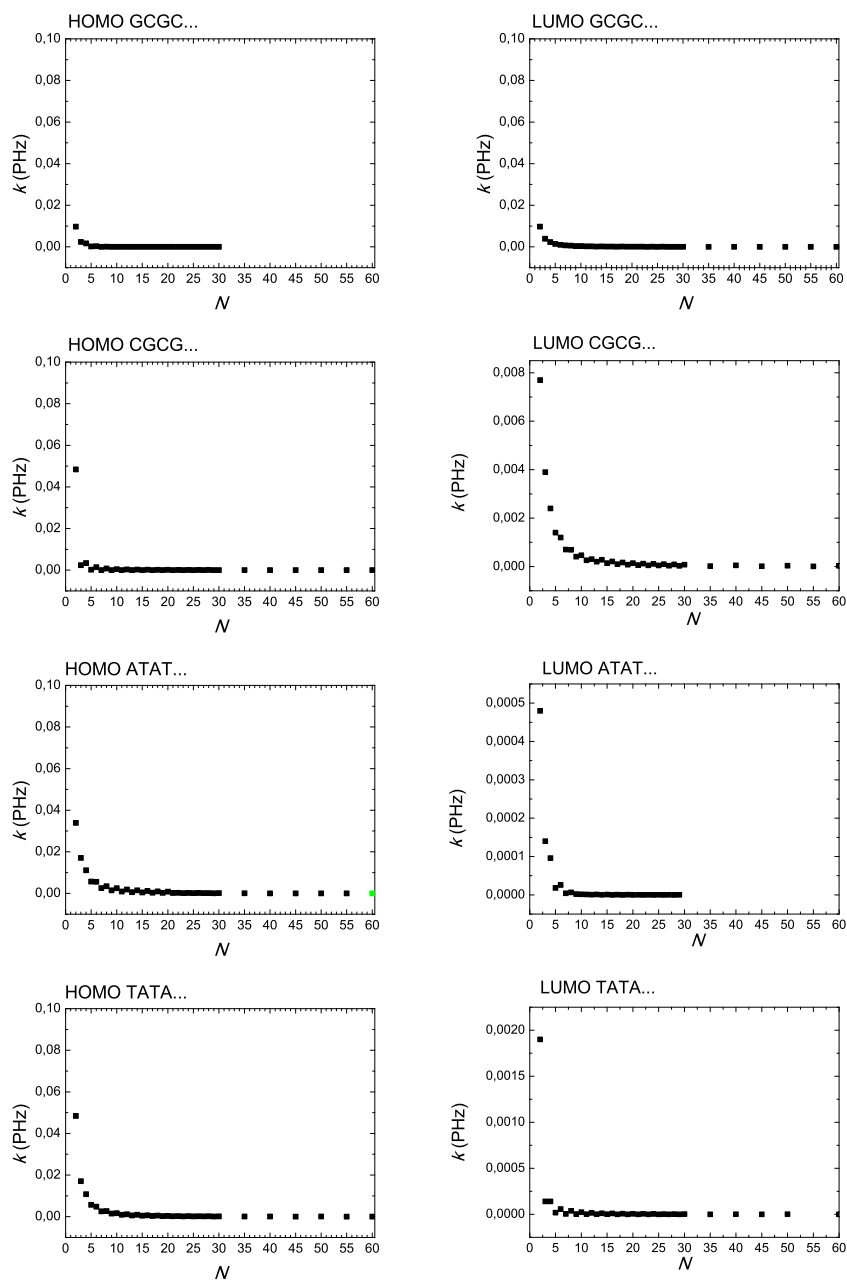
1. Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d (Σχ. 3.3).
2. Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το μήκος του πολυμερούς d (Σχ. 3.4).
3. Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N (Σχ. 3.5).
4. Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές $\ln N$ (Σχ. 3.6).
5. Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς u από το μήκος του πολυμερούς d (Σχ. 3.7).



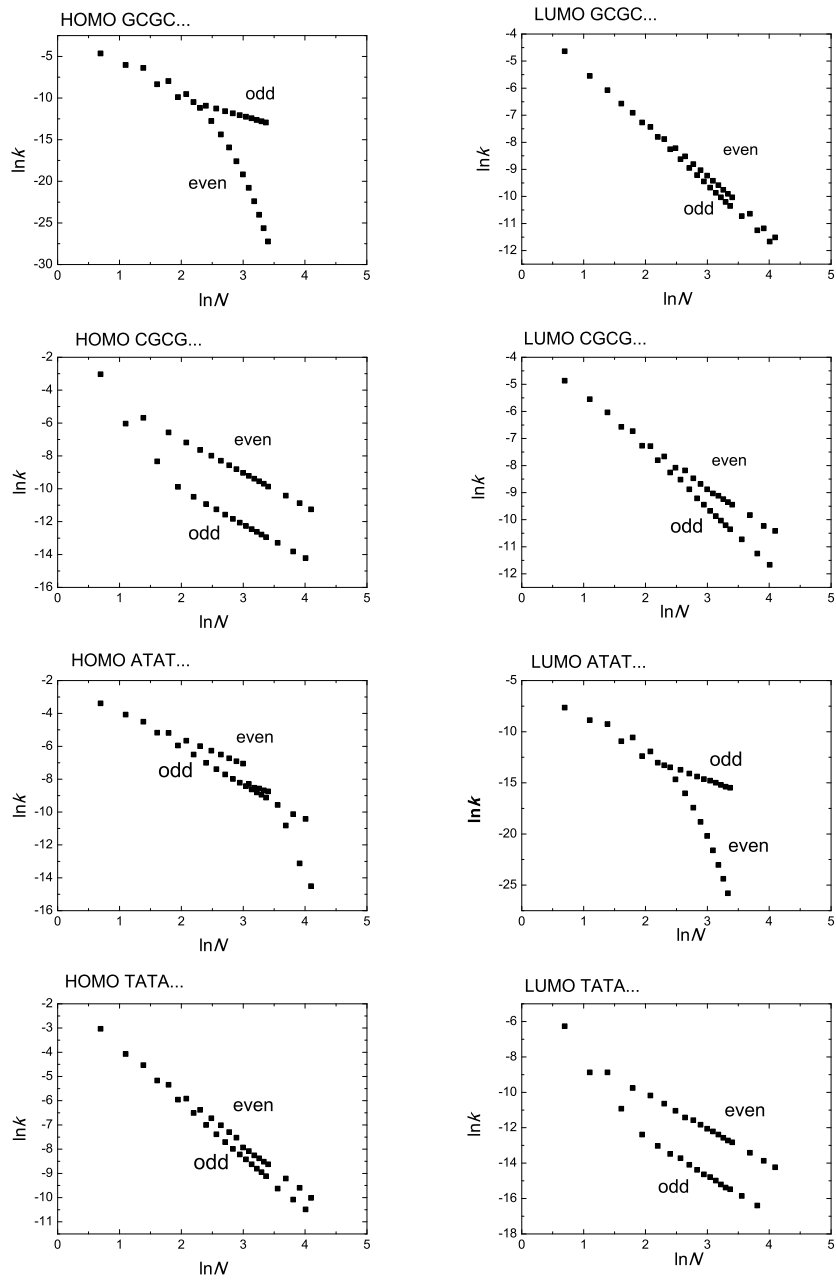
Σχήμα 3.3: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d .



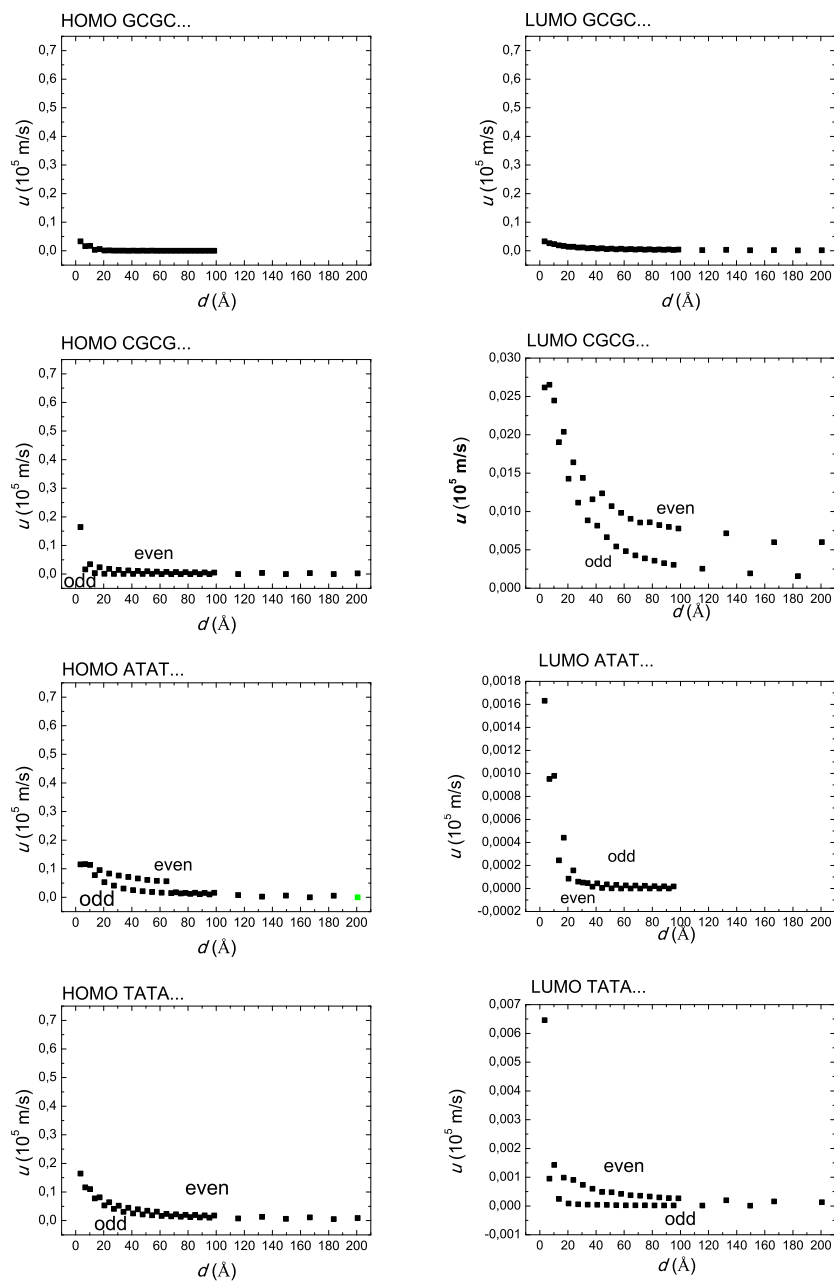
Σχήμα 3.4: Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το μήκος του πολυμερούς d .



Σχήμα 3.5: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N .



Σχήμα 3.6: Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές $\ln N$.



Σχήμα 3.7: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς u από το μήκος του πολυμερούς d .

Κεφάλαιο 4

ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΤΥΠΟΥ γ'

Στο πρώτο κεφάλαιο είδαμε ότι τα πολυμερή τύπου γ' είναι τα TCTC... \equiv GAGA..., CTCT... \equiv AGAG..., ACAC... \equiv GTGT..., CACA... \equiv TGTG..., δηλαδή πρόκειται για αλληλουχίες διαφορετικών μονομερών. Το κοινό χαρακτηριστικό τους είναι ότι $\Delta \neq 0$ και $t^{bp'} \neq t^{bp}$, οπότε έχουμε τρεις μη-μηδενικές παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης. Σε αυτό το κεφάλαιο θα εξερευνήσουμε πώς συμπεριφέρεται ένα φορέας όταν τον τοποθετήσουμε σε ένα τέτοιου τύπου πολυμερές.

4.1 Χρονοανεξάρτητο Πρόβλημα - Στάσιμες Καταστάσεις

Για τα τύπου γ' πολυμερή, ο πίνακας A είναι

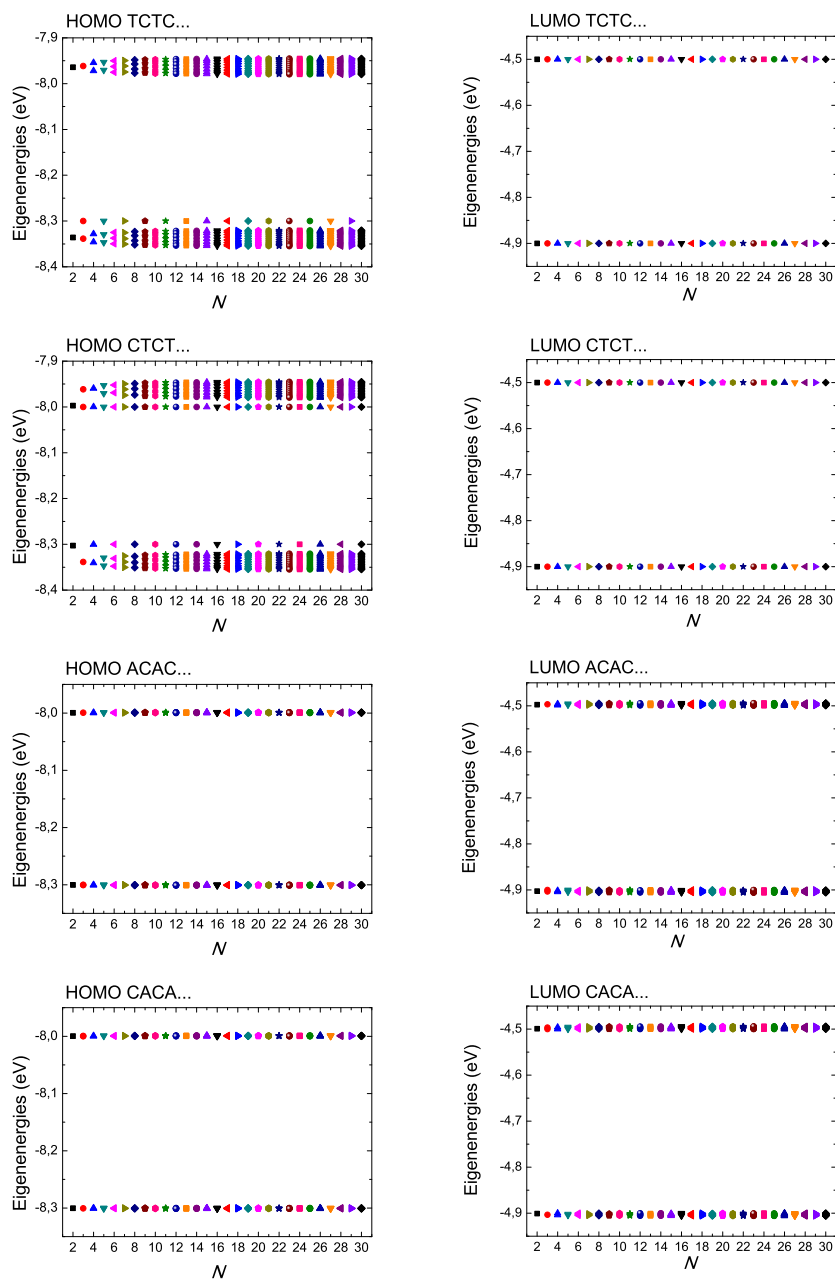
$$A = \begin{bmatrix} E^o & t & 0 & 0 & \dots \\ t & E^e & t' & 0 & \dots \\ 0 & t' & E^o & t & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

Για περιττά N , ο A έχει τον ίδιο αριθμό t και t' . Για περιττά N , οι ιδιοτιμές μπορούν να γραφούν [30] ως

$$\{\lambda_k\} = \left\{ \begin{array}{l} E^o, \text{ και} \\ \frac{\Sigma}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + t^2 + t'^2 + 2tt' \cos\left(\frac{r\pi}{m+1}\right)} \end{array} \right. \quad (4.2)$$

όπου $m = \frac{N-1}{2}$ και $r = 1, 2, \dots, m$. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με το άρθρο [28]. Για περιττά N , αναλυτικές εκφράσεις για τα ιδιοανύσματα μπορούν να

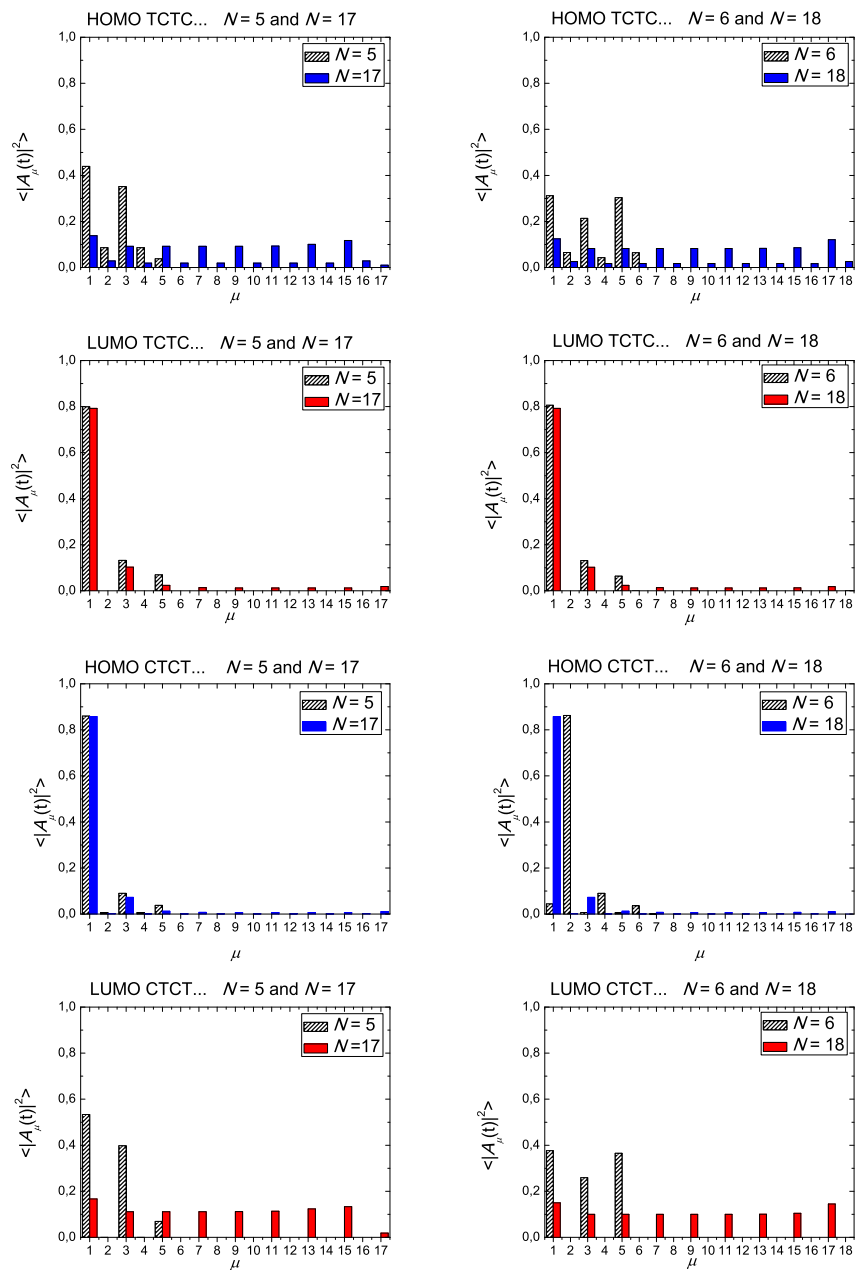
βρεθούν στο άρθρο [30]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ιδιοανύσματα $v_{\mu k}$ εξαρτώνται από τα E^o , E^e , t και t' , άρα για κάθε k , η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε κάποιο συγκεκριμένο μονομερές μ , $|v_{\mu k}|^2$ επίσης εξαρτάται από τα E^o , E^e , t και t' . Επομένως, σε αντίθεση με τα τύπου α' πολυμερή τώρα έχουμε **φασματική εξάρτηση**. Για άρτια N , η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη [28] και δεν έχουμε συναντήσει ακόμη αναλυτική λύση στη βιβλιογραφία. Για άρτια N , ο πίνακας A δεν έχει τον ίδιο αριθμό t και t' . Τα ιδιοφάσματα για τύπου γ' πολυμερή για περιττά και άρτια N παρουσιάζονται στο Σχ.4.1.

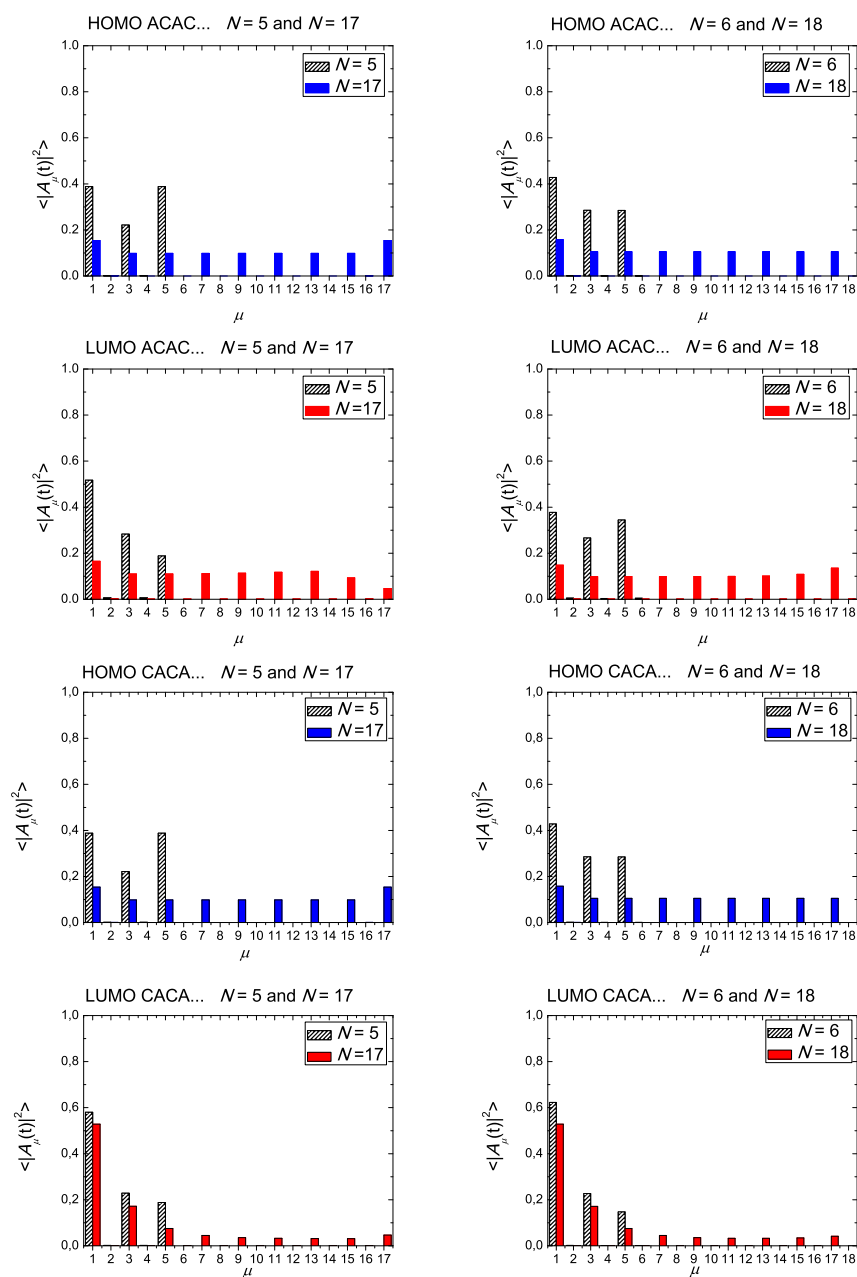


Σχήμα 4.1: Ιδιοφάσματα τύπου γ' πολυμερών.

4.2 Χρονοεξαρτημένο Πρόβλημα - Μέσες Πιθανότητες

Όπως κάναμε και για τους δύο άλλους τύπους πολυμερών, ας τοποθετήσουμε το φορέα αρχικά στο πρώτο μονομερές. Για τα τύπου γ' πολυμερή, τόσο για περιττά όσο και για άρτια N , οι μέσες πιθανότητες είναι γενικά αισθητά μεγαλύτερες στα περιττά μονομερή ($\mu = 1, 3, 5, \dots$). Μερικές φορές, όμως, αυτό δεν ισχύει για το τελευταίο περιττό μονομερές. Για τα τύπου γ' πολυμερή, τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ δεν εξαρτώνται μόνο από το N , σε αντίθεση με τα τύπου α' πολυμερή, δηλαδή για τύπου γ' πολυμερή **η φασματική ανεξαρτησία δεν ισχύει**. Στο Σχ. 4.2 εμφανίζονται τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ για HOMO και LUMO TCTC..., CTCT..., ACAC..., και CACA... στην αριστερή στήλη για $N = 5$ και $N = 17$ και στη δεξιά στήλη για $N = 6$ και $N = 18$. Βλέπουμε στις γραφικές παραστάσεις ότι οι μέσες πιθανότητες στα περιττά μονομερή είναι μεγαλύτερες από ότι στα περιττά, καθώς και ότι για τα άρτια N η πιθανότητα να φτάσει ο φορέας στο τελευταίο μονομερές του πολυμερούς είναι πολύ μικρή. Επίσης, παρατηρούμε ότι το αν θα είναι τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ παλινδρομικά εξαρτάται από τις παραμέτρους μεταπήδησης, γι αυτό για παράδειγμα στο HOMO ACAC... όπου τυχαίνει να ισχύει $|t^{bp}| = |t^{bp'}|$, για περιττό N , τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ είναι παλινδρομικά.





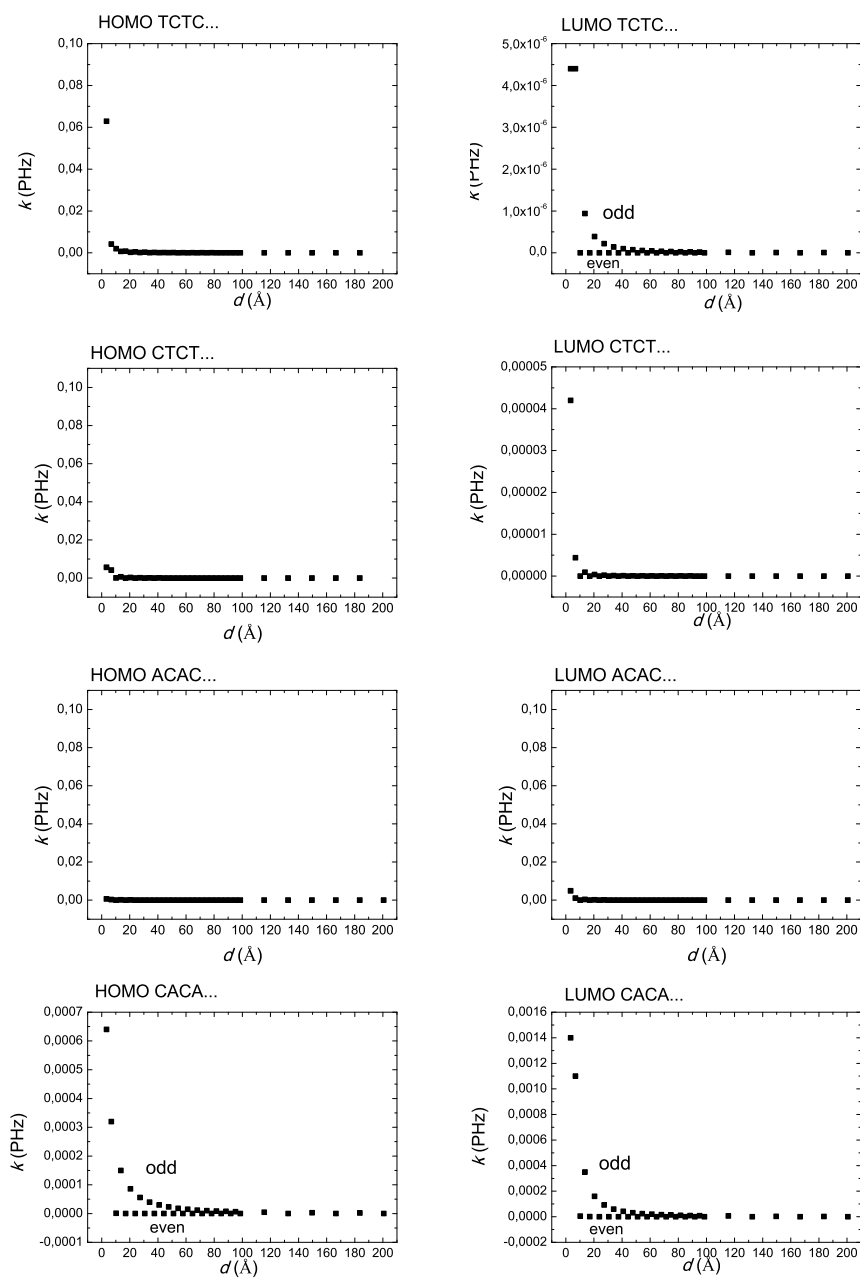
Σχήμα 4.2: Μέσες χρονικά πιθανότητες $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$ για τύπου γ' πολυμερή αν αρχικά τοποθετήσουμε τον φορέα στο πρώτο μονομερές. [Αριστερή στήλη] $N = 5$ και $N = 17$. [Δεξιά στήλη] $N = 6$ και $N = 18$.

4.3 Κάποια Επιπλέον Χαρακτηριστικά

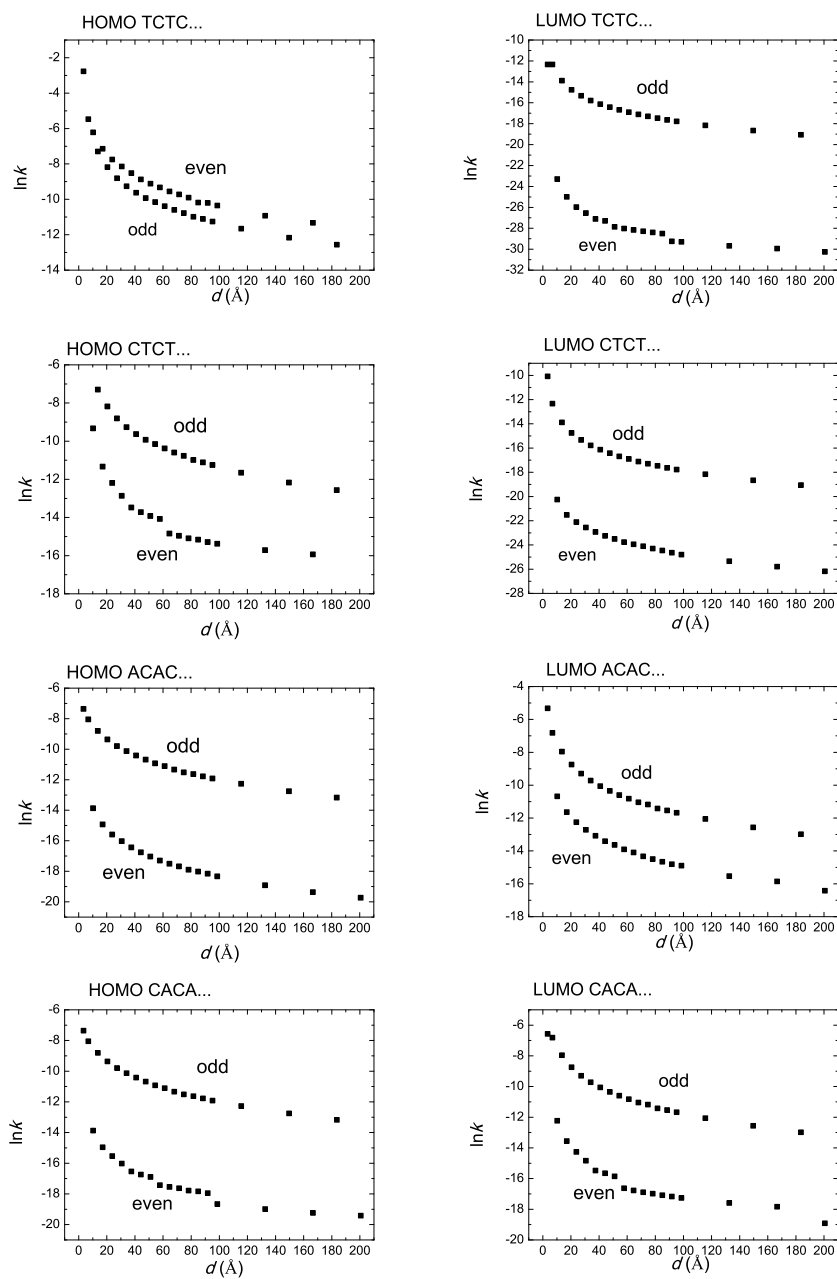
Σε αυτήν την ενότητα, όπως κάναμε και για τα πολυμερή τύπου α' και β' , θα δώσουμε κάποια αποτελέσματα για ορισμένα επιπλέον χαρακτηριστικά μεγέθη, όπως ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς και η ταχύτητα μεταφοράς του φορέα.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται:

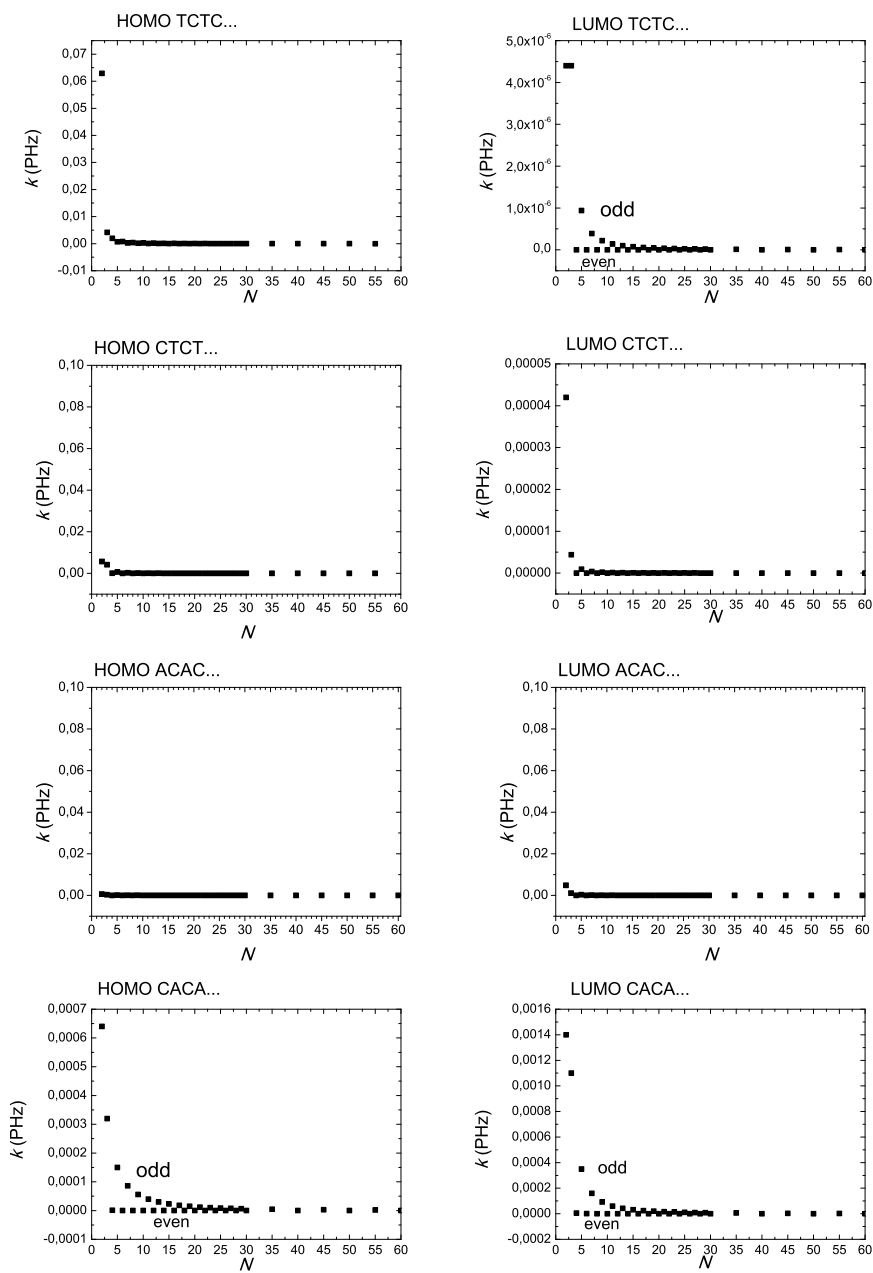
1. Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d (Σχ. 4.3).
2. Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το μήκος του πολυμερούς d (Σχ. 4.4).
3. Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N (Σχ. 4.5).
4. Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές $\ln N$ (Σχ. 4.6).
5. Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς u από το μήκος του πολυμερούς d (Σχ. 4.7).



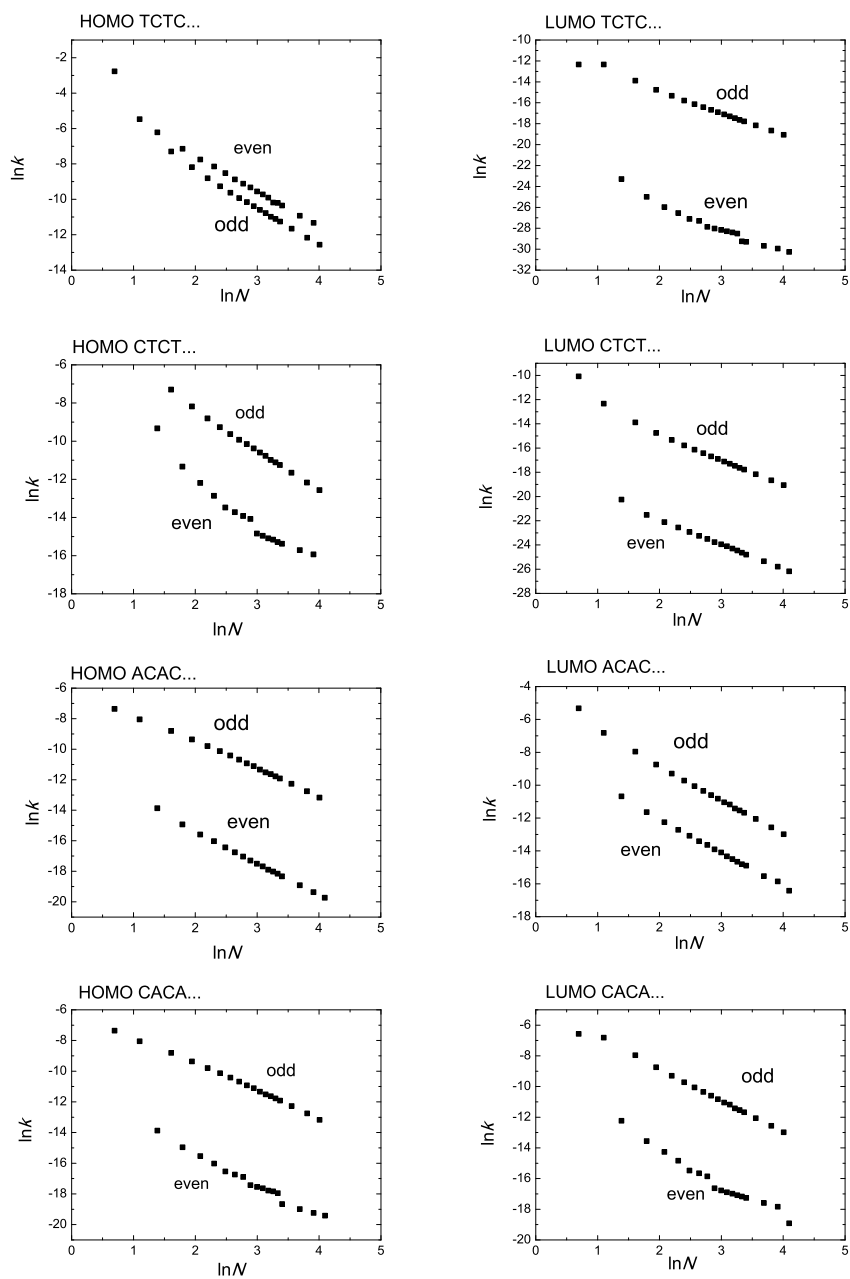
Σχήμα 4.3: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από το μήκος του πολυμερούς d .



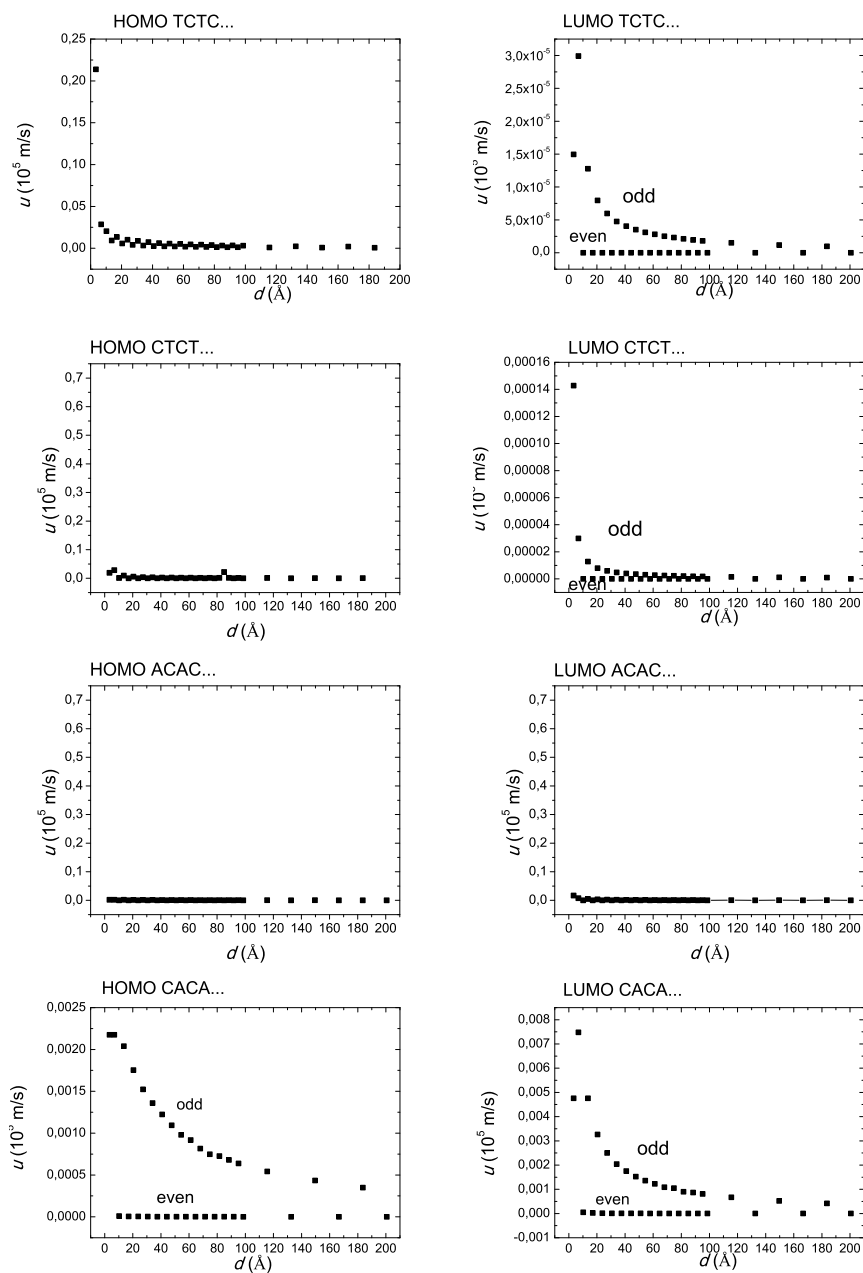
Σχήμα 4.4: Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το μήκος του πολυμερούς d .



Σχήμα 4.5: Η εξάρτηση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k από τον αριθμό των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές N .



Σχήμα 4.6: Η εξάρτηση του λογάριθμου του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς $\ln k$ από το λογάριθμο του αριθμού των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές $\ln N$.



Σχήμα 4.7: Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς u από το μήκος του πολυμερούς d .

Κεφάλαιο 5

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΟΥ ΚΑΘΑΡΟΥ ΜΕΣΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΤΟΥΣ ΤΡΕΙΣ ΤΥΠΟΥΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Σε αυτό το τελευταίο κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε κάποιες προσαρμογές του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς σε γνωστές συναρτήσεις και θα συγκρίνουμε τα αποτελέσματα για τα πολυμερή τύπου α' , β' , και γ' . Στη συνέχεια θα παραθέσουμε μία συμπερασματική ενότητα για την αποτίμηση όλων των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από αυτή την εργασία.

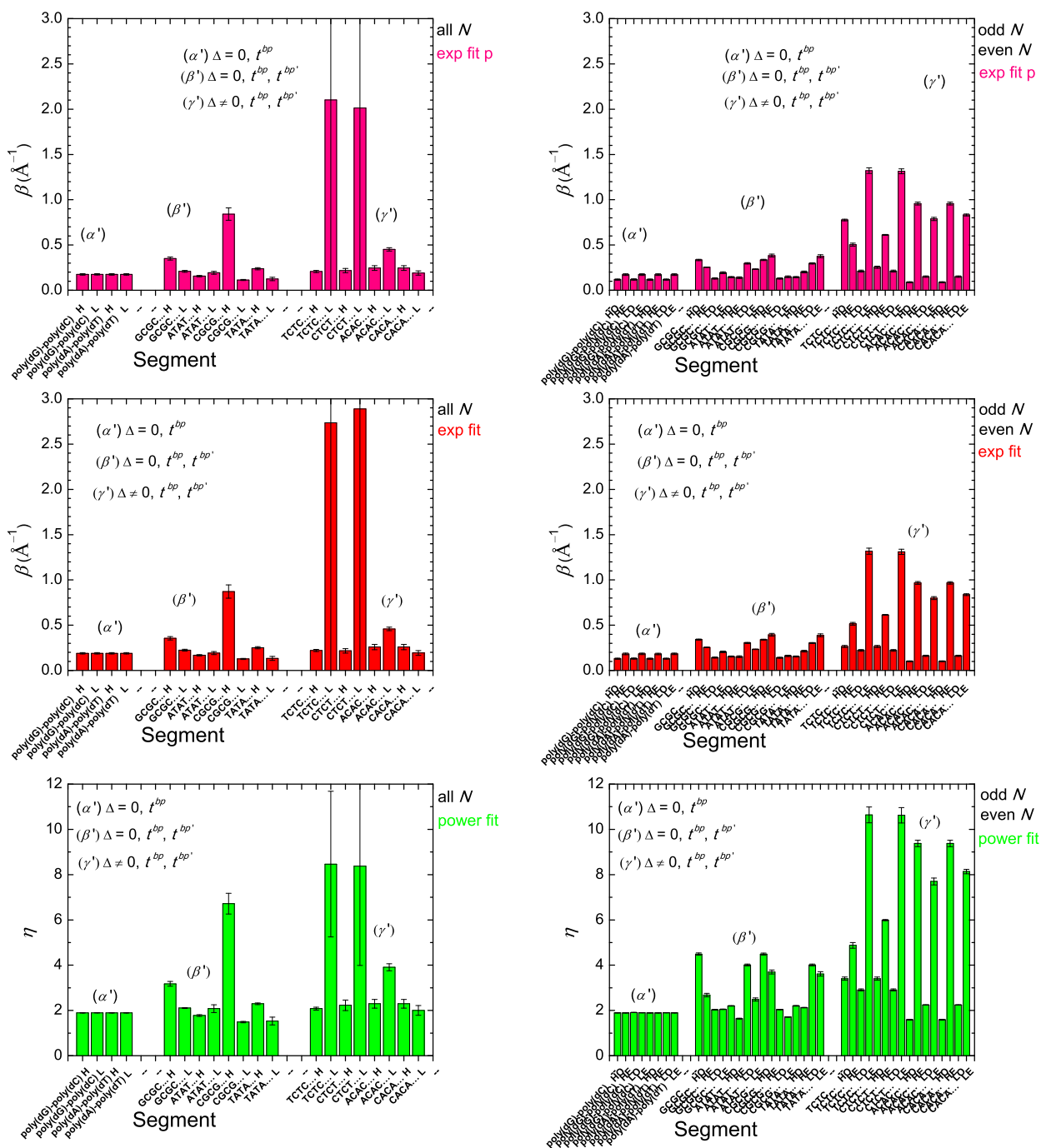
5.1 Προσαρμογές του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς

Τοποθετούμε το φορέα στο πρώτο μονομερές και εξετάζουμε τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς σε τρεις διαφορετικές προσαρμογές. Συγκεκριμένα: στα Σχ. 5.1 (συντελεστές συσχέτισης), Σχ. 5.2 (β και η), και Σχ. 5.3 (k_0 και k'_0) αντιπαραβάλλουμε την εκθετική προσαρμογή $k = k_0 e^{-\beta d}$ (1η γραμμή), την εκθετική προσαρμογή $k = A + k_0 e^{-\beta d}$ (2η γραμμή, το A συνήθως είναι μηδαιμινό), και την προσαρμογή δύναμης $k = k'_0 N^{-\eta}$ (3η γραμμή) για τα τύπου α' , β' και γ' πολυμερή. Αυτές οι προσαρμογές έχουν γίνει μέχρι και για $N = 60$, δηλαδή, για $d = 200.6 \text{ \AA}$, αφού είναι γνωστό [33–35] ότι ένας φορέας μπορεί να μεταφερθεί σε ένα πολυμερές DNA μήκους πάνω από 200 \AA . Η 1η στήλη αναφέρεται σε προσαρμογές που περιλαμβάνουν όλα τα N , ενώ στη 2η στήλη η προσαρμογή έχει γίνει ξεχωριστά για άρτια και περιττά N . Παρατηρούμε ότι, γενικά, οι προσαρμογές βελτιώνονται όταν διαχωρίσουμε τα άρτια από τα περιττά N . Επιπλέον, είναι εμφανές ότι οι προσαρμογές δύναμης είναι αισθητά καλύτερες. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με τον ισχυρισμό [36] ότι για μεγάλο

εύρους μεταφορά φορτίου, ο φορέας “ταξιδεύει” ανάμεσα στις βάσεις του DNA που έχουν παρόμοιο δυναμικό οξειδοαναγωγής και η μεγάλη εύρους μεταφορά φορτίου στο DNA αποτελείται από μια σειρά διαδικασιών μικρού εύρους μεταφοράς, η οποία μπορεί να περιγραφεί από έναν εκθετικό νόμο. Όμως, όταν το κάθε ένα βήμα μεταπήδησης πραγματοποιείται στην ίδια απόσταση, ο μηχανισμός αυτής της μεταπήδησης περιγράφεται καλύτερα από μία προσαρμογή δύναμης. Η παραπάνω εξήγηση φαίνεται να ισχύει για τα περιοδικά πολυμερή, τα οποία μελετάμε στην παρούσα εργασία. Για τα τύπου α' , αφού τα $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$, τόσο για περιττά όσο και για άρτια N , ακολουθούν τις ίδιες Εξισώσεις (2.7)-(2.8), μία προσαρμογή $k(N)$ στην πραγματικότητα δεν εξαρτάται από το ποιο N - άρτιο ή περιττό - θα συμπεριλάβουμε. Αυτό είναι προφανές αν μελετήσουμε τους συντελεστές συσχέτισης, η και k'_0 στην τελευταία γραμμή των Σχ. 5.1, 5.2, 5.3. Αυτό δεν ισχύει για τους τύπους β' και γ' όπου - αφού η μονάδα επανάληψης είναι ένα διμερές - πρέπει να διαχωρίσουμε τις προσαρμογές για περιττά και άρτια N .

Τέλος, είναι εμφανές ότι, σαν γενική τάση, η πτώση του k σα συνάρτηση του d ή του N γίνεται πιο απότομη όταν αυξάνεται η περιπλοκότητα της ενεργειακής δομής, δηλαδή από τα τύπου α' στα τύπου β' και ακόμη περισσότερο στα τύπου γ' πολυμερή. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι:

1. Για την πρώτη εκθετική προσαρμογή το β είναι $\approx 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ για τα τύπου α' πολυμερή (όταν διαχωρίσουμε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή 0.11 - 0.17), $\approx 0.11 - 0.84 \text{ \AA}^{-1}$ για τα τύπου β' (όταν διαχωρίσουμε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή 0.13 - 0.38) και $\approx 0.21 - 2.10 \text{ \AA}^{-1}$ για τα τύπου γ' (όταν διαχωρίσουμε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή 0.09 - 1.32).
2. Για τη δεύτερη εκθετική προσαρμογή το β είναι $\approx 0.19 \text{ \AA}^{-1}$ για τα τύπου α' πολυμερή (όταν διαχωρίσουμε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή 0.13 - 0.18), $\approx 0.12 - 0.87 \text{ \AA}^{-1}$ για τα τύπου β' (όταν διαχωρίσουμε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή 0.14 - 0.39) και $\approx 0.22 - 2.89 \text{ \AA}^{-1}$ για τα τύπου γ' (όταν διαχωρίσουμε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή 0.10 - 1.32).
3. Για την προσαρμογή δύναμης το η είναι $\approx 1.90 \text{ \AA}^{-1}$ για τα τύπου α' πολυμερή (όταν διαχωρίσουμε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή 1.89 - 1.91), $\approx 1.49 - 6.72 \text{ \AA}^{-1}$ για τα τύπου β' (όταν διαχωρίσουμε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή 1.64 - 4.49) και $\approx 2.00 - 8.47 \text{ \AA}^{-1}$ για τα τύπου γ' (όταν διαχωρίσουμε άρτια και περιττά βρίσκεται στην περιοχή 1.59 - 10.64).



Σχήμα 5.2: Τα β και η για τα τύπου α' , β' , και γ' πολυμερή για: την εκθετική προσαρμογή $k = k_0 e^{-\beta d}$ (1η γραμμή), την εκθετική προσαρμογή $k = A + k_0 e^{-\beta d}$ (2η γραμμή), και την προσαρμογή δύναμης $k = k'_0 N^{-\eta}$ (3η γραμμή). Στην 1η στήλη οι προσαρμογές περιλαμβάνουν όλα τα N , ενώ στη 2η στήλη έχουμε κάνει ξεχωριστή προσαρμογή για τα άρτια και περιττά N .

Κεφάλαιο 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήσαμε συστηματικά ταλαντώσεις ηλεκτρονίων ή οπών σε πολυμερή-μονομερών και πολυμερή-διμερών B-DNA, δηλαδή περιοδικές αλληλουχίες με μονάδα επανάληψης αποτελούμενη από ένα ή δύο μονομερή, όπου μονομερές είναι ένα ζεύγος βάσεων. Χρησιμοποιήσαμε μία προσέγγιση Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων για να καθορίσουμε τη χρονική και χωρική εξέλιξη ενός επιπλέον φορέα κατά μήκος ενός πολυμερούς DNA N ζευγών βάσεων. Μελετήσαμε τα HOMO και LUMO ιδιοφάσματα, καθώς και τις μέσες χρονικά πιθανότητες να βρούμε το φορέα σε κάποιο συγκεκριμένο μονομερές. Επιπλέον, χρησιμοποιήσαμε τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς k για να αξιολογήσουμε την ευκολία της μεταφοράς φορτίου και να εκτιμήσουμε το αντίστροφο μήκος πτώσης β για τις εκθετικές προσαρμογές $k(d)$, όπου $d = (N - 1) \times 3.4 \text{ \AA}$ είναι η απόσταση μεταφοράς του φορτίου, και τον εκθέτη η για τις προσαρμογές δύναμης $k(N)$. Φαίνεται ότι οι προσαρμογές δύναμης είναι σημαντικά καλύτερες. Δείξαμε, επίσης, ότι όσο αυξάνεται η πολυπλοκότητα της δομής ενεργειακά, δηλαδή ο αριθμός των διαφορετικών παραμέτρων που εμπλέκονται στην περιγραφή Ισχυρής Δέσμευσης (από τύπου α' σε β' και ακόμη περισσότερο σε γ'), τόσο πιο δύσκολη γίνεται η μεταφορά του φορέα σε όλο το μήκος του πολυμερούς και η πτώση του k σαν συνάρτηση του d ή του N γίνεται πιο απότομη. Δείξαμε, επιπλέον, και το εύρος που καλύπτουν τα β και η . Επίσης, για τα πολυμερή τύπου β' και γ' παρατηρούμε ότι για να πάρουμε καλές προσαρμογές πρέπει να διαχωρίσουμε τα άρτια από τα περιττά μονομερή, γεγονός που είναι λογικό και αναμενόμενο αφού η μονάδα επανάληψής τους είναι ένα διμερές. Όταν, όμως, κάνουμε αυτό το διαχωρισμό παίρνουμε μία πολύ καλή εικόνα. Τέλος, συνδυάσαμε αναλυτικές και αριθμητικές λύσεις για το χρονοανεξάρτητο και το χρονοεξαρτημένο πρόβλημα και αναλύσαμε την παλινδρομικότητα και το βαθμό της φασματικής ανεξαρτησίας των πιθανοτήτων να βρούμε το φορέα σε ένα συγκεκριμένο

μονομερές. Φασματική ανεξαρτησία σημαίνει ότι η πιθανότητα να βρούμε το φορέα σε ένα συγκεκριμένο μονομερές δεν εξαρτάται από τις επιτόπιες ενέργειες και τις παραμέτρους μεταπήδησης. Παλινδρομικότητα σημαίνει ότι η πιθανότητα κατάληψης για το μ -οστό μονομερές είναι ίση με την πιθανότητα κατάληψης του $(N - \mu + 1)$ -οστού μονομερούς. Τα τύπου α' πολυμερή επιδεικνύουν τόσο παλινδρομικότητα όσο και φασματική ανεξαρτησία των πιθανοτήτων. Τα τύπου β' πολυμερή επιδεικνύουν μερική φασματική εξάρτηση καθώς και παλινδρομικότητα για άρτια N αλλά μόνο μερική παλινδρομικότητα για περιττά N . Γενικά, τα τύπου γ' πολυμερή δεν επιδεικνύουν ούτε φασματική ανεξαρτησία ούτε παλινδρομικότητα των πιθανοτήτων. Παρόλο που κάποιοι από τους τύπους που αναφέραμε στα προηγούμενα κεφάλαια για τις μέσες χρονικά πιθανότητες έχουν προκύψει εμπειρικά, παρατηρούμε ότι συμφωνούν με τα αποτελέσματα, επομένως μένει για μελλοντική έρευνα να αποδειχτούν. Αποτιμώντας τα αποτελέσματα της εργασίας συνολικά, καταλήγουμε στο ότι και για τους τρεις τύπους οι ιδιότητες που προκύπτουν είναι πολύ ενδιαφέρουσες, καθώς φανερώνουν ότι μπορούμε να προβλέψουμε και άρα να ελέγξουμε με μεγάλη ακρίβεια τη συμπεριφορά ενός επιπλέον φορτίου σε πολυμερή DNA. Συνεπώς, όχι μόνο φαίνεται δυνατή η χρήση του DNA σε εφαρμογές, αλλά γίνεται εμφανές και ότι υπάρχουν πολλά περιθώρια για περαιτέρω έρευνα και εξερεύνηση των ιδιοτήτων του ως μέσο μεταφοράς φορτίου.

Παράρτημα Α'

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζεται το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για όλους τους αριθμητικούς υπολογισμούς που έγιναν στην παρούσα εργασία. Το πρόγραμμα δημιουργήθηκε από τον επιβλέποντα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί, εφ' όσον γίνεται αναφορά στο πρωτότυπο.

```
clear all
clc

%%% Determine the matrix to be diagonalized %%%
disp('number of base-pairs = matrix dimension')
N = 8 % matrix dimension
% N = 3 % matrix dimension
% A=[ 8.0 0.1 0.0; 0.1 8.0 0.1; 0.0 0.1 8.0] % HOMO GGG
% A=[ 8.0 0.1 0.1; 0.1 8.0 0.1; 0.1 0.1 8.0] % HOMO GGG cyclic
% A=[ 8.0 0.1 0.1; 0.1 8.0 0.1; 0.1 0.1 8.0] % running now

% HOMO or LUMO?
HL='L';
if HL=='H'
disp('HOMO calculations')
EGkC = 8.0 ; % HKS
EAkT = 8.3 ; % HKS
tAA = 0.02 ; % HKS, Endres, Voityuk, Migliore, Kubar, Ivanova
tTT = tAA ;
tAT = -0.035 ; % HKS, Voityuk, Kubar, Ivanova
```

```
tAG = 0.03 ; % HKS, Endres, Voityuk, Kubar, Ivanova
tCT = tAG ; %
tAC = -0.01 ; % HKS, Voityuk, Kubar, Ivanova
tGT = tAC ;
tTA = -0.05 ; % HKS, Voityuk, Kubar, Ivanova
tTG = 0.01 ; % HKS, Voityuk, Kubar, Ivanova
tCA = tTG ;
tGA = 0.11 ; % HKS, Endres, Voityuk, Kubar, Ivanova
tTC = tGA ;
tGG = 0.1 ; % HKS, Endres, Voityuk, Migliore, Kubar, Ivanova
tCC = tGG ;
tGC = -0.01 ; % HKS, Voityuk, Kubar, Ivanova
tCG = 0.05 ; % HKS, Voityuk, Kubar, Ivanova
elseif HL=='L'
disp('LUMO calculations')
EGkC = -4.5 ;
EAkT = -4.9 ;
tAA = -0.029 ; % HKS
tTT = tAA ;
tAT = 0.0005 ; % HKS
tAG = 0.003 ; % HKS
tCT = tAG ;
tAC = 0.032 ; % HKS
tGT = tAC ;
tTA = 0.002 ; % HKS
tTG = 0.017 ; % HKS
tCA = tTG ;
tGA = -0.001 ; % HKS
tTC = tGA ;
tGG = 0.020 ; % HKS
tCC = tGG ;
tGC = -0.010 ; % HKS
tCG = -0.008 ; % HKS
end

% START OF artificial all2all GG interaction
% for k1=1:N
```

```

% for k2=1:N
% if k1==k2
% A(k1,k2)= EGkC;
% else
% A(k1,k2)= tGG;
% end
% end
% end
% END OF artificial all2all GG interaction

% START OF poly(dG)-poly(dC) or poly(dA)-poly(dT)
for k1=1:N
for k2=1:N
if k1==k2
A(k1,k2)= EAkT; % EAkT;
elseif abs(k1-k2)==1
A(k1,k2)= tAA; % tAA;
else
A(k1,k2)= 0.0;
end
end
end

% Analytical solution for symmetric tridiagonal uniform matrix
for k=1:N % Eigenvalues
el(k) = EGkC + 2*tGG*cos((N+1-k)*pi/(N+1)); % k->N+1-k to obtain matlab
order
el(k) = EGkC + 2*tGG*cos(k*pi/(N+1));
end
for k=1:N % Eigenvectors
for kp=1:N
U(kp,k) = sin(kp*pi*(N+1-k)/(N+1)); % k->N+1-k to obtain matlab order
U(kp,k) = sin(kp*pi*k/(N+1));
end
end
% END OF poly(dG)-poly(dC) or poly(dA)-poly(dC)
% START OF GCGCGC... or CGCGCG... or ATATAT... or TATATA...

```

```

for k1=1:N
for k2=1:N
if k1==k2
A(k1,k2)= EAkT;
elseif abs(k1-k2)==1 & mod(k1+k2,4)==3
A(k1,k2)= tAT;
elseif abs(k1-k2)==1 & mod(k1+k2,4)==1
A(k1,k2)= tTA;
else
A(k1,k2)= 0.0;
end
end
end
% END OF GCGCGC... or CGCGCG... or ATATAT... or TATATA...

```

```

A(1,N) = tAA; % only if cyclic
A(N,1) = tAA; % only if cyclic
% Analytical solution for tridiagonal cyclic matrix (i.e. with corners)
for k=1:N % Eigenvalues
theta(k) = 2*k*pi/N;
el(k) = EAkT + 2*tAA*cos(theta(k));
end

```

```

% START OF ACAC...=GTGT..., TCTC...=GAGA..., CTCT...=AGAG..., CA-
CA...=TGTG...
for k1=1:N
for k2=1:N
if k1==k2
if mod(k1,2)==1 % CTCT...
A(k1,k2)=EAkT;
else
A(k1,k2)=EGkC;
end
end
if abs(k1-k2)==1 & mod(k1+k2,4)==3
A(k1,k2)= tTC;
elseif abs(k1-k2)==1 & mod(k1+k2,4)==1

```

```

A(k1,k2)= tCT;
end
end
end
% END OF TCTC...=GAGA..., CTCT...=AGAG..., ACAC...=GTGT..., CACA...=TGTG...
A

% Constants
h = 4.135667517; % eV fs
hbar=h/(2*pi); % eV fs
eVperhbar = (2*pi)/4.135667517; % 1/fs
% bps = 0.34; % nm
% time
% po2step = 2^8; % power of 2 used in step
% po2tt = 2^6; % power of 2 used in tt
% pipi=10*pi;
% step=pipi/po2step;
% tt = po2tt*pipi; % total time in fs
% L = po2step*po2tt+1; % length of signal
L=100*16385;
% t = 6(0,tt,L); % time of signal in fs
t = linspace(0,1000000,L); % time of signal in fs
% Fs=1/step; % sampling frequency % Eigenvalues and Left (and Right) Eigenve-
ctors

disp('Eigenvalues and Left (and Right) Eigenvectors')
d = eig(A)
[V, D] = eig(A)
[W, D] = eig(A.')
W = conj(W)
DLR=V-W
disp('Eigenvectors')
V
%# disp('Eigenvectors (analytical solution for tridiagonal matrix)')
%# U
disp('Eigenvalues')
D

```

```

%# disp('Eigenvalues (analytical solution for tridiagonal matrix)')
%# el
% disp('Eigenvalues (analytical solution for tridiagonal cyclic matrix)')
% el

% Here we deal with only Hermitian matrices
if conj(A.')==A % HMonly
for k=1:N
lambda(k)=-i*eVperhbar*D(k,k); % matrix  $\mathcal{A}$ 
end
lambda
if real(lambda)==zeros(N,1)'
disp('Sum of periodic functions.')
end

disp('The sum of periodic functions is NOT generally a periodic function.')

% Determine Initial Conditions
disp(' ')
disp('Determine Initial Conditions')
%x0=[1;0;0;0;0;0;0;0]
for k=1:N
x0(k)=0;
end
x0(1)=1;
x0=x0'

% Find the coefficients ci
ca = V x0;
cb =linsolve(V,x0);
cc =inv(V)*x0;

if (ca == cb & cb == cc) c = ca
disp('3 identical results for c')
elseif ca == cc
c = ca

```

```

disp('2 identical results for c')
elseif ca == cb
c = ca
disp('2 identical results for c')
elseif cb == cc
c = cb
disp('2 identical results for c')
else
c = cb
disp('3 different results for c')
end

% Check whether the eigenvectors are linearly independent
disp('Check whether the eigenvectors are linearly independent')
%Z = [0;0;0;0];
for k=1:N
Z(k)=0;
end
Z=Z';

Ma = V Z;
Mb = linsolve(V,Z);
Mc = inv(V)*Z;
if (Ma == Mb & Mb == Mc)
M = Ma
disp('3 identical results for M')
elseif Ma == Mc
M = Ma
disp('2 identical results for M')
elseif Ma == Mb
M = Ma
disp('2 identical results for M')
elseif Mb == Mc
M = Mb
disp('2 identical results for M')
else
M = Mb

```

70

```
disp('3 different results for M')  
end
```

```
if M == Z % *** LI ***  
disp('OK linearly independent')
```

```
for k1=1:N  
for k2=1:L  
x(k1,k2)=0;  
end  
end
```

```
for k=1:N  
x=x+c(k)*V(:,k)*exp(lambda(k)*t);  
end
```

```
% Figure with square norms
```

```
for k=1:N  
xsquare(k,:)=x(k,:).*conj(x(k,:));  
end
```

```
%clear x % SOS
```

```
sum=0*t;  
for k=1:N  
sum=sum+xsquare(k);  
end
```

```
maximumxsquareN=0.0d0;  
for k1=1:L  
if (xsquare(N,k1) - maximumxsquareN) > 1.0E-6  
maximumxsquareN = xsquare(N,k1);  
maximumindex = k1;  
end  
end
```



```

maximumindex
maximumxsquareN
disp('time for first maximum in base pair N')
tmaximumindex = t(maximumindex)
disp('fs')

%disp(' ')
%disp('speed of carrier transfer from base pair 1 to base pair N')
%speed=((N-1)*0.34)/tmaximumindex
%disp('Mm/s')
%disp('normalized speed of carrier transfer from base pair 1 to base pair N')
%normspeed=speed*maximumxsquareN
%disp('Mm/s')

else % *** LI ***
disp('SOS linearly dependent')
end % *** LI ***
else % HMonly
disp('A is not Hermitian')
end % HMonly

% test=real(A*V(:,1)-d(1)*V(:,1));
% test=imag(A*V(:,1)-d(1)*V(:,1));
%for k=1,N;
%testVr(:,k)=real(A*V(:,k)-d(k)*V(:,k));
%testVi(:,k)=imag(A*V(:,k)-d(k)*V(:,k));
%end

% test=real(W(:,2)'*A-W(:,2)*d(2));
% test=imag(W(:,2)'*A-W(:,2)*d(2));
%for k=1,N;
%testWr(:,k)=real(W(:,k)'*A-W(:,k)*d(k));
%testWi(:,k)=imag(W(:,k)'*A-W(:,k)*d(k));
%end

for ka=1:N
maxxsquare(ka)=max(xsquare(ka,:));

```

```

end
maxxsquare

%for ka=1:N
%for kb=1:L
%if abs(xsquare(ka,kb)-maxxsquare(ka))<1.9e-4
%[ka kb]
%end
%end
%end

frequencies=-imag(lambda)/(2*pi)
disp('PHz')
periods=1./frequencies
disp('fs')

%disp(' ')
%disp('speed/frequencies and base pair separation')
%speedperfrequencies = speed ./ frequencies
%disp('nm')
%bps
%disp('nm')

%disp('speedperfrequencies/(N*bps)')
%speedperfrequencies/(N*bps)

%disp('Let us make FFT and plot figures . . .')
%for ka=1:N % start of ka LOOP
%figure
%NFFT = 2^nextpow2(L); % next power of 2 from length of signal
%f = Fs / 2*linspace(0,1,NFFT / 2+1);
% Check yr=2*sin(t)+3*sin(2*t)+7*cos(3*t);
%yr = real(x(ka,:));
%YR = fft(yr,NFFT)/L;
%plot(f,2*abs(YR(1:NFFT/2+1)),'r-');
%hold on
%yi = imag(x(ka,:));

```

```

%YI = fft(yi,NFFT)/L;
%plot(f,2*abs(YI(1:NFFT/2+1)), 'g-')
%end % end of ka LOOP
% mean values of xisquare
suma=0.0;
for ka=1:N
meanxsquares(ka)=mean(xsquare(ka,:));
suma=suma+meanxsquares(ka);
end
meanxsquares
suma

% mean transfer rate
flag=1
for i=1:L
if flag>0
if abs(xsquare(N,i)-meanxsquares(N))<1.0e-1
tmeanN=t(i)
meantransferrate=meanxsquares(N)/(tmeanN)
flag=0
end
end
end

if mod(N, 2)==0
plot(t,xsquare(1,:),t,xsquare(N/2,:),t,xsquare(N,:)); figure(gcf);
else
plot(t,xsquare(1,:),t,xsquare((N+1)/2,:),t,xsquare(N,:)); figure(gcf);
end
plot(t,xsquare(N,:));figure(gcf);
cursorinfo.Position(2)/cursorinfo.Position(1)
for i=1:N
idio(i)=D(i,i);
end

```

Βιβλιογραφία

- [1] C. Dekker and M. Ratner, Phys. World, August 2001, 29 (2001).
- [2] C.-T. Shih, Y.-Y. Cheng, S.A. Wells, R.A. Römer, and C.-L. Hsu, Comput. Phys. Commun. **182**, 36 (2011).
- [3] C.J. Burrows and J.G. Muller, Chem. Rev. **98**, 1109 (1998).
- [4] Η Εικόνα DNA chemical structure.png is licenced under the GNU Free Documentation License v1.2 or later. Permission is granted to copy, distribute and/or modify this document under the terms of the GNU Free Documentation License, version 1.2 or any later version published by the Free Software Foundation; with no Invariant Sections, no Front-Cover Texts, and no Back-Cover Texts. Read the licence for full details.
- [5] C. Branden and J. Tooze, *Εισαγωγή στη δομή των πρωτεϊνών*, Ακαδημαϊκές Εκδόσεις Μπάσδρα και ΣΙΑ Ο.Ε., 2η έκδοση, Αλεξανδρούπολη 2006, Κεφάλαιο 7.
- [6] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Eur. Phys. J. E **32**, 291 (2010); στο ίδιο **34**, 118 (2011).
- [7] C. Simserides, Chem. Phys., (2014). DOI: 10.1016/j.chemphys.2014.05.024
- [8] K. Lambropoulos, K. Kaklamanis, G. Georgiadis, and C. Simserides, Ann. Phys. (Berlin), (2014). DOI: 10.1002/andp.201400067
- [9] K. Lambropoulos, M. Chatzieftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, M. Theodorakou, C. Simserides, Unbiased charge oscillations in DNA monomer-polymers and dimer-polymers arXiv:1504.02638.

- [10] L. G. D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, *Mol. Phys.* **107**, 1755 (2009).
- [11] W.A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids*, 2nd edition, Dover, New York (1989); *Elementary electronic structure*, World Scientific (1999).
- [12] J.C. Slater and G.F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- [13] R.G. Endres, D.L. Cox, and R.R.P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 195 (2004).
- [14] M. Menon and R.E. Allen, *Phys. Rev. B* **38**, 6196 (1988).
- [15] N. Lathiotakis and A.N. Andriotis, *Solid State Commun.* **87**, 871 (1993); M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis, and A. Andriotis, *Phys. Rev. B* **50**, 8903 (1994).
- [16] H. Sugiyama and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7063 (1996).
- [17] M. Hutter and T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7574 (1996).
- [18] H. Zhang, X.Q. Li, P. Ham, X.Y. Yu, and Y.J. Yan, *J. Chem. Phys.* **117**, 4578 (2002).
- [19] X. Li, Z. Cai, and M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10115 (2001).
- [20] X. Li, Z. Cai, and M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem. A* **106**, 9345 (2002).
- [21] M. K. Shukla and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **106**, 4709 (2002).
- [22] D. Varsano, R. Di Felice, M. A. L. Marques, and A. Rubio, *J. Phys. Chem. B* **110**, 7129 (2006).
- [23] A. A. Voityuk, J. Jortner, M. Bixon, and N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **114**, 5614 (2001).
- [24] A. Migliore, S. Corni, D. Varsano, M.L. Klein, and R. Di Felice, *J. Phys. Chem. B* **113**, 9402 (2009).
- [25] T. Kubař, P. B. Woiczikowski, G. Cuniberti, and M. Elstner, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7937 (2008).
- [26] A. Ivanova, P. Shushkov, and N. Rösch, *J. Phys. Chem. A* **112**, 7106 (2008).

- [27] 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**, 14894 (2005).
- [28] M.J.C. Gover, *Linear Algebra and its Applications* **197?198**, 63 (1994)
- [29] Said Kouachi, *Electronic Journal of Linear Algebra* **15**, 115 (2006).
- [30] R. Alvarez-Nodarse, J. Petronilho, N.R. Quintero, *Journal of Computational and Applied Mathematics* **184** (2005) 518.
- [31] Wen-Chyuan Yueh and Sui Sun Cheng, *the ANZIAM Journal* **49**, 361 (2008).
- [32] B. Giese, *Annu. Rev. Biochem.* **71**, 51 (2002).
- [33] E. Meggers, M.E. Michel-Beyerle, B. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12950 (1998).
- [34] P.T. Henderson, D. Jones, G. Hampikian, Y. Kan, and G.B. Schuster, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96**, 8353 (1999).
- [35] Kiyohiko Kawai and Tetsuro Majima, *Acc. Chem. Res.* **46**, 2616 (2013).
- [36] B. Giese, S. Wessely, M. Spormann, U. Lindemann, E. Meggers, and M.E. Michel-Beyerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 996 (1999).
- [37] Sourav Kundu and S.N. Karmakar, *Electronic Specific Heat of DNA : Effects of backbones and disorder. From Abstract: Investigation of the Electronic Specific Heat (C_v) and the Density of States (DOS) of DNA with tight-binding, dangling backbone ladder model. Four different DNA sequences: poly(dA)-poly(dT), poly(dG)-poly(dC), Random ATGC and a Fibonacci sequence, "where the first two are periodic, third one is random and the last one is a quasi-periodic sequence"*.
- [38] K. Lambropoulos, *Charge transfer in small DNA segments: description at the base-pair level. Diploma thesis. National and Kapodistrian University of Athens, Greece (2014).*
- [39] K. Lopata and N. Govind, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1344 (2011).
- [40] A.V.Malyshev, V.A.Malyshev, F.Domínguez-Adame, *Journal of Luminescence* **129** (2009) 1779.