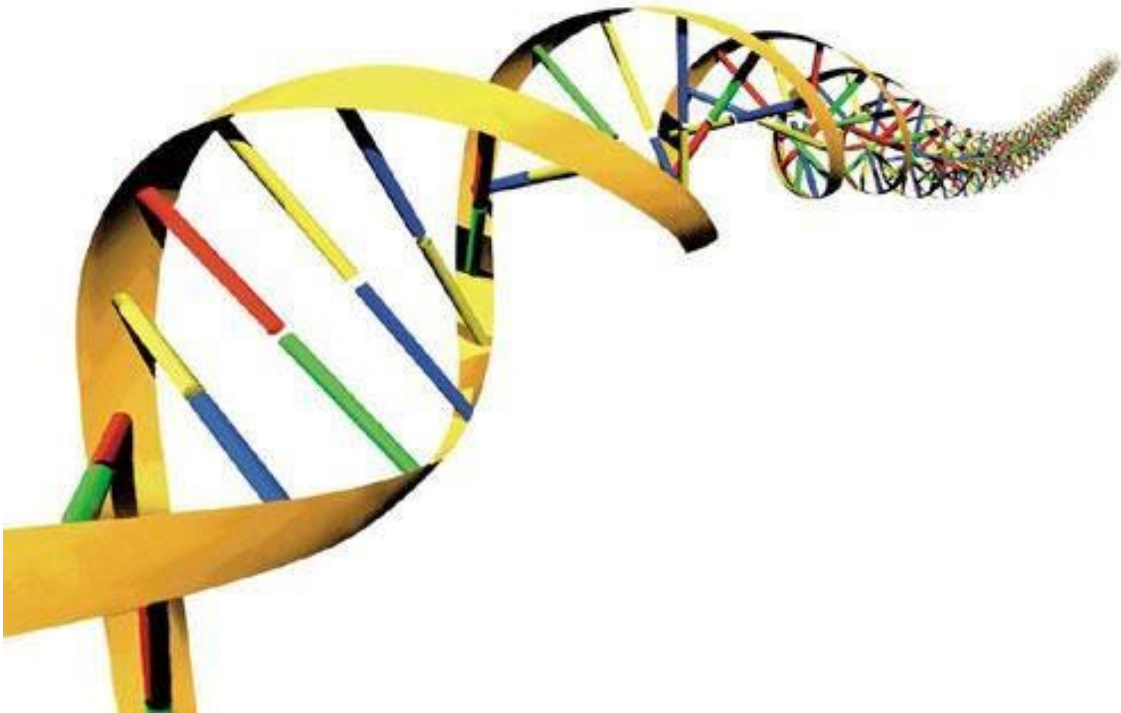


ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Διπλωματική Εργασία

Μεταφορά φορτίου σε μικρά τμήματα DNA: Περιγραφή σε επίπεδο βάσεων



Κωνσταντίνος Κακλαμάνης

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2015

Περιεχόμενα

Λεξικό όρων	iii
Συμβολοθήκη	v
Εισαγωγή	vi
1 Εφαρμογή του Προτύπου της Ισχυρής Δέσμευσης (Tight-Binding Model) για τη μεταφορά φορτίου στο DNA	1
1.1 Η π μοριακή δομή των αζωτούχων βάσεων του DNA	1
1.2 Προσδιορισμός των παραμέτρων Ισχυρής Δέσμευσης για τη μεταφορά φορτίου στο DNA σε επίπεδο βάσης	4
1.3 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος των εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τυχαίο τμήμα DNA	10
2 Μονομερή τμήματα DNA	18
2.1 Εφαρμογή και επίλυση των εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τα μονομερή	19
2.2 Οι πιθανότητες $ A_1(t) ^2$, $ B_1(t) ^2$, η περίοδος T και η συχνότητα f	22
2.3 Το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p και ο καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf	23
2.4 Ο μέσος ρυθμός μεταφοράς k	26
2.5 Αποτελέσματα και Συμπεράσματα	28
3 Διμερή τμήματα DNA	37
3.1 Εφαρμογή των εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τα διμερή . .	38
3.2 Η γενική μορφή των πιθανοτήτων $ A_\mu(t) ^2$ και $ B_\mu(t) ^2$	42
3.3 Ο Μέσος ρυθμός μεταφοράς k για τα διμερή τμήματα DNA . .	45
3.4 Αποτελέσματα και Συμπεράσματα	50

A' Προγράμματα	79
A'.1 Το πρόγραμμα DNALReigenN1sb.m	79
A'.1.0.1 Η συνάρτηση createfiguredna1N1sb.m	87
A'.2 Το πρόγραμμα DNALReigenN2sb.m	88
A'.2.0.1 Η συνάρτηση createfiguredna1N2sb.m	98
Βιβλιογραφία	99

Λεξικό όρων

Παρατίθενται κάποιοι όροι που χρησιμοποιούνται στη διεθνή ορολογία και αναφέρονται στην παρούσα εργασία:

adenine	αδενίνη
backbone	ραχοκοκαλιά
covalent bond	ομοιοπολικός δεσμός
cytosine	κυτοσίνη
deoxyribose	δεοξυριβόζη
electron	ηλεκτρόνιο
guanine	γουανίνη
hole	οπή
HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
hydrogen bond	δεσμός υδρογόνου
LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)	Χαμηλότερο Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
MIR (Mid Infra Red)	η μέση υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος
NIR (Near Infra Red)	η εγγύς υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος
nitrogenous base	αζωτούχος βάση
nucleic acid	νουκλεϊκό οξύ
nucleoside	νουκλεοσίδιο
nucleotide	νουκλεοτίδιο
on site energy	η επιτόπια ενέργεια ενός φορέα όταν αυτός βρίσκεται σε μια δεδομένη θέση (βάση)
phosphate group	φωσφορική ομάδα
phosphodiester bond	φωσφοδιεστερικός δεσμός
purine	πουρίνη
pyrimidine	πυριμιδίνη
thymine	θυμίνη
Tight Binding Model	Πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης
transfer/hopping integral	ολοκλήρωμα μεταφοράς/μεταπήδησης
π molecular structure	π μοριακή δομή

Συμβολοθήκη

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

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

Εισαγωγή

Την τελευταία δεκαετία, το DNA και οι ιδιότητές του όσον αφορά τη μεταφορά φορτίου στα τμήματά του, έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της διεπιστημονικής κοινότητας. Αυτό σχετίζεται με τη χρήση του σε νανοσυσκευές, είτε ως στοιχείο νανοκυκλωμάτων, είτε ως μοριακό καλώδιο [1–4]. Επιπροσθέτως, η μεταφορά φορτίου παίζει μείζονα ρόλο και στη βιολογία, αφού φαίνεται να σχετίζεται σημαντικά με την καρκινογένεση και τη μεταλλαξιγένεση [5,6], ενώ η μακράς εμβέλειας μεταφορά μέσω της π μοριακής δομής μπορεί να παίζει καθοριστικό ρόλο στην καταστροφή και δημιουργία του DNA [7,8].

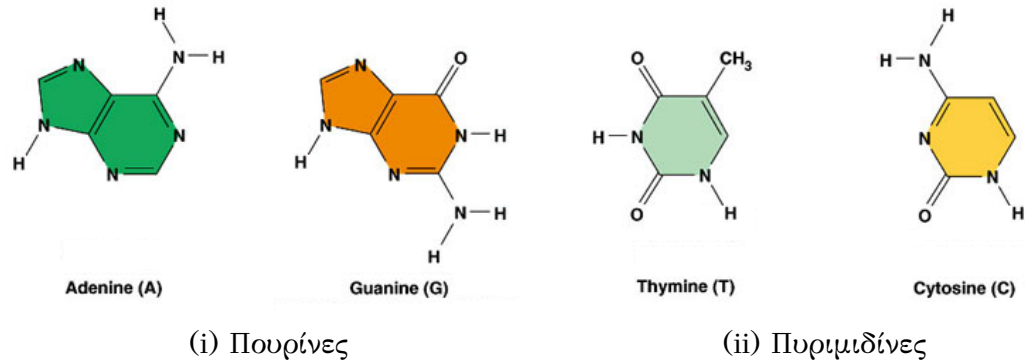
Το DNA (δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ) είναι το μόριο που φέρει την κωδικοποιημένη γενετική πληροφορία για την ανάπτυξη, τη λειτουργία και την αναπαραγωγή κάθε μορφής κυτταρικής ζωής, καθώς και ορισμένων ιών. Το DNA μαζί με το RNA συνιστούν μια κατηγορία μορίων που ονομάζονται νουκλεϊκά οξέα, τα οποία είναι σύνθετα βιολογικά μακρομόρια υπό μορφή πολυμερικών αλυσίδων νουκλεοτιδίων.

Κάθε νουκλεοτίδιο αποτελείται από 3 βασικά συστατικά:

- μία αζωτούχο βάση,
- ένα πεντανθρακικό σάκχαρο, δεοξυριβόζη (DNA),
- μια φωσφορική ομάδα, PO_4^{3-} .

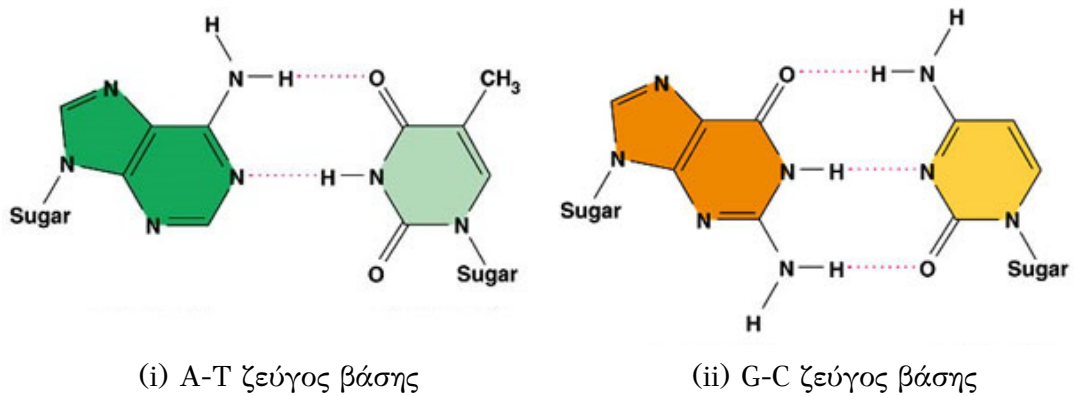
Οι αζωτούχες βάσεις είναι οργανικές, αρωματικές, ετεροκυκλικές ενώσεις, οι οποίες χωρίζονται σε πουρίνες και πυριμιδίνες ανάλογα με το αν σχηματίζουν δομή διπλού ή απλού δακτυλίου. Στο DNA συναντώνται οι πουρίνες, Αδενίνη (A) και Γουανίνη (G) και οι πυριμιδίνες, Θυμίνη (T) και Κυτοσίνη (C). Ο ρόλος τους στο DNA είναι εξαιρετικά σημαντικός, αφού οι αλληλουχίες που σχηματίζουν φέρουν κωδικοποιημένη τη γενετική πληροφορία για

την πραγματοποίηση όλων των βασικών λειτουργιών ενός έμβιου οργανισμού.



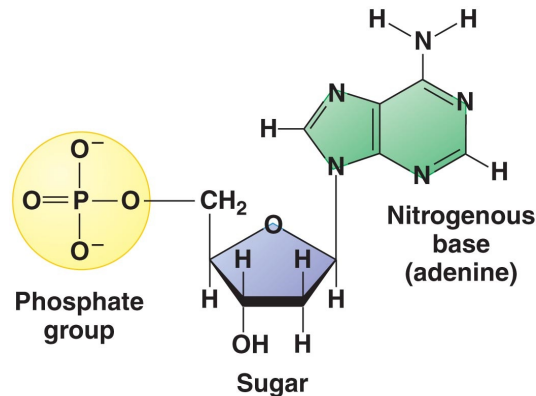
Σχήμα 1: Οι αζωτούχες βάσεις στο DNA. Πηγή: [9]

Η Αδενίνη συνδέεται πάντα με τη Θυμίνη μέσω ενός διπλού δεσμού υδρογόνου, ενώ η Γουανίνη με την Κυτοσίνη μέσω ενός τριπλού δεσμού υδρογόνου, σχηματίζοντας τα δύο πιθανά ζεύγη βάσεων, A-T και G-C. Για το λόγο αυτό τα παραπάνω ζεύγη πουρινών-πυριμιδινών χαρακτηρίζονται ως συμπληρωματικά.



Σχήμα 2: Τα δύο πιθανά ζεύγη βάσεων στο DNA. Πηγή: [9]

Κάθε βάση συνδέεται με την δεοξυριβόζη μέσω ενός ομοιοπολικού δεσμού, ο οποίος σχηματίζεται μεταξύ του πρώτου άνθρακα της δεοξυριβόζης και της N-9 θέσης των πουρινών ή της N-1 θέσης των πυριμιδινών. Η τελευταία ένωση αζωτούχου βάσης-δεοξυριβόζης ονομάζεται νουκλεοσίδιο. Τέλος, ο πέμπτος άνθρακας της δεοξυριβόζης κάθε νουκλεοσιδίου συνδέεται με μια φωσφορική ομάδα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός νουκλεοτιδίου.

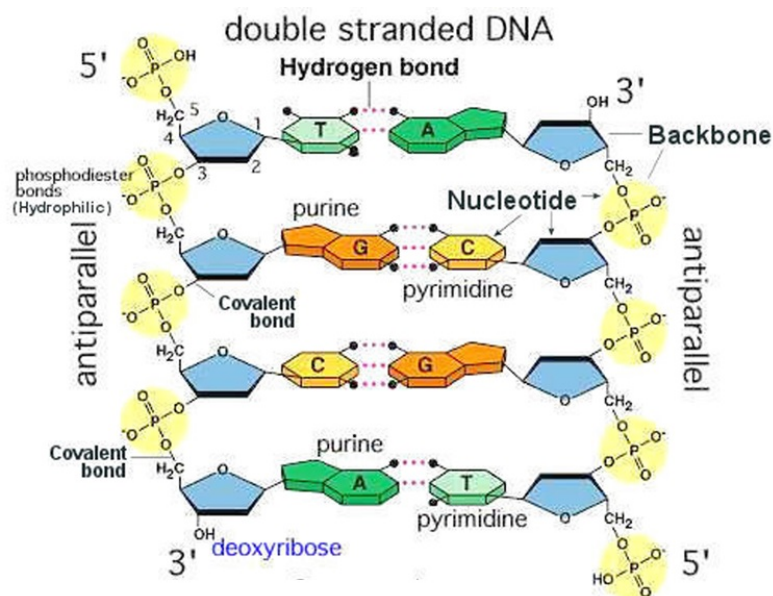


Σχήμα 3: Τα τρία μέρη ενός νουκλεοτιδίου. Διακρίνονται από δεξιά προς τα αριστερά, η αζωτούχος βάση και η δεοξυριβόζη (νουκλεοσίδιο) και η φωσφορική ομάδα. Πηγή: [10]

Τα νουκλεοτίδια συνδέονται μεταξύ τους με φωσφοδιεστερικούς δεσμούς, με αποτέλεσμα η εναλλαγή δεοξυριβόζης-φωσφορικής ομάδας να συγκροτεί τη ραχοκοκαλιά (backbone) του κλώνου του DNA.

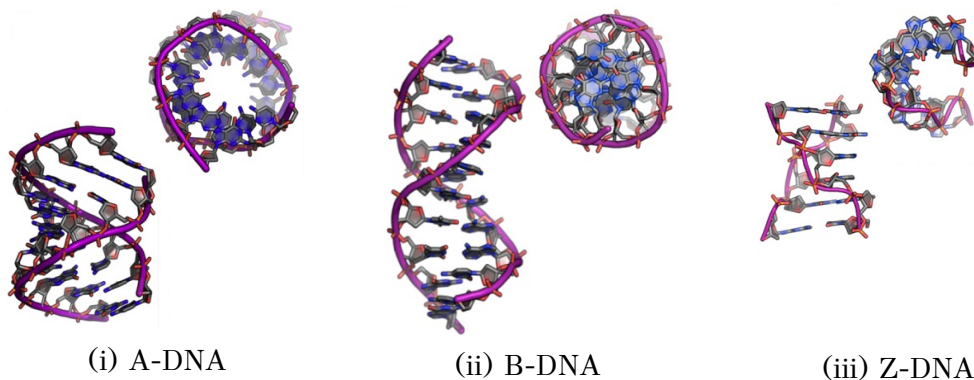
Κάθε νουκλεϊκό οξύ ξεκινά με μια φωσφορική ομάδα στον πέμπτο άνθρακα της δεοξυριβόζης του πρώτου νουκλεοτιδίου και τελειώνει με μια ελεύθερη υδροξυλομάδα στον τρίτο άνθρακα της δεοξυριβόζης του τελευταίου νουκλεοτιδίου. Για το λόγο αυτό, το DNA χαρακτηρίζεται συχνά με χημική κατευθυντικότητα 5'-3'. Σε μια διπλή έλικα τα νουκλεοτίδια του ενός κλώνου έχουν αντίθετη κατεύθυνση από τα νουκλεοτίδια του άλλου, δηλαδή οι δύο κλώνοι είναι αντιπαράλληλοι.

Η σταθερότητα του μακρομορίου οφείλεται τόσο στους φωσφοδιεστερικούς δεσμούς που συγκροτούν τη ραχοκοκαλιά του, όσο και στους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των συμπληρωματικών βάσεων που συνδέουν τους δύο κλώνους μεταξύ τους. Οι δύο κλώνοι περιελίσσονται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία της χαρακτηριστικής εικόνας του μοντέλου της διπλής έλικας (J. Watson and F. Crick, Βραβείο Nobel, 1962).



Σχήμα 4: Βασικά χαρακτηριστικά της διπλής έλικας του DNA. Πηγή: [11]

Το DNA εμφανίζεται σε διάφορες διαμορφώσεις που περιλαμβάνουν τις A-DNA, B-DNA και Z-DNA μορφές, μολονότι μόνο τα B-DNA και Z-DNA έχουν παρατηρηθεί σε λειτουργικούς οργανισμούς. Στην παρούσα εργασία μελετάται η περίπτωση του B-DNA, η οποία είναι η πιο κοινά εμφανιζόμενη μορφή DNA.



Σχήμα 5: Οι πιο κοινές διαμορφώσεις του DNA. Πηγή: [12]

Το B-DNA αποτελεί την πλήρως ενυδατωμένη δεξιόστροφη ελικοειδή διαμόρφωση του DNA, η οποία συναντάται στην πλειοψηφία των οργανισμών

στη φύση. Η διάμετρος του είναι περίπου 20 Å, ενώ το βήμα μιας πλήρους περιστροφής περιλαμβάνει κατά μέσο όρο 10 ζεύγη βάσεων και έχει έκταση περίπου 34 Å. Η γωνία στρέψης κάθε ζεύγους βάσης είναι περίπου 36°, ενώ η αξονική απόσταση δύο διαδοχικών ζευγών βάσεων περίπου 3.4 Å.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται το Πρότυπο της Ισχυρής Δέσμησης (Tight Binding Model) για την κβαντομηχανική περιγραφή της μεταφοράς φορτίου κατά μήκος της διπλής έλικας του DNA, δια μέσου μόνο του π-δρόμου, που δημιουργείται εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης των π μοριακών τροχιακών των στοιβαγμένων περί του άξονα αζωτούχων βάσεων, ενώ η ραχοκοκαλιά δεν λαμβάνεται υπ' όψιν [4, 7, 13, 14]. Η γεωμετρία θεωρείται αμετάβλητη με την πάροδο του χρόνου, επομένως οι ταλαντώσεις των ατόμων δεν λαμβάνονται υπ' όψιν. Ο εκάστοτε μελετούμενος φορέας δημιουργείται είτε φυσικά με ηλεκτρόδια, είτε βιοχημικά μέσω απορρόφησης, αναγωγής και οξείδωσης. Ο φορέας μπορεί να είναι είτε ηλεκτρόνιο είτε οπή, ενώ οι κυματοσυναρτήσεις/καταστάσεις που χρησιμοποιούνται είναι σε κάθε περίπτωση μονοσωματιδιακές. Η περιγραφή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε (I) σε επίπεδο ζεύγους βάσης [15–21] είτε (II) σε επίπεδο μεμονωμένης βάσης [20, 21].

Οι παράμετροι που απαιτούνται για αυτήν την περιγραφή είναι:

- i οι επιτόπιες ενέργειες είτε (I) των ζευγών βάσεων είτε (II) των μεμονωμένων βάσεων και
- ii οι παράμετροι μεταπήδησης είτε μεταξύ (I) των διαδοχικών ζευγών βάσεων είτε μεταξύ (II) των γειτονικών βάσεων. Οι τελευταίοι αφορούν την κατακόρυφη μεταπήδηση φορέων εντός του ίδιου κλώνου, την εντός ζεύγους βάσης μεταπήδηση μεταξύ συμπληρωματικών βάσεων και τη διαγώνια μεταφορά μεταξύ των βάσεων διαδοχικών ζευγών βάσης στους αντιπαράλληλους κλώνους.

Οι παράμετροι αυτοί έχουν παρθεί από τα άρθρα [21, 22] και χρησιμοποιούνται για την επίλυση ενός συστήματος (I) N ή (II) $2N$ συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων α' τάξης με N , το πλήθος των συμμετεχόντων ζευγών βάσης στα υπό εξέταση τμήματα DNA.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η περίπτωση (II), δηλαδή η περιγραφή της μεταφοράς φορτίου σε επίπεδο μεμονωμένης βάσης. Η δομή της εργασίας έχει ως εξής:

Στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται το Πρότυπο της Ισχυρής Δέσμησης για τον προσδιορισμό των ηλεκτρονικών παραμέτρων που απαιτούνται για τη μεταφορά φορτίου, δεδομένης της γεωμετρίας του B-DNA που λαμβάνε-

ται υπ'όψιν. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων πραγματοποιήθηκε στο άρθρο [21]. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος των $2N$ συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων με τη μέθοδο των ιδιοτιμών-ιδιοδιανυσμάτων.

Στο Κεφάλαιο 2 πραγματοποιείται εφαρμογή και επίλυση των εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τα μονομερή τμήματα DNA, δηλαδή τα δύο πιθανά ζεύγη βάσεων A-T και G-C. Οι υπολογισμοί γίνονται βάσει δύο παραμετροποιήσεων: (α) HKS [21] και (β) MA [22]. Η μεταφορά φορτίου σε κάθε περίπτωση είναι αυστηρά περιοδική. Υπολογίζονται οι πιθανότητες εύρεσης των φορέων σε κάθε μία από τις βάσεις που συγκροτούν τα μονομερή, $|A_\mu(t)|^2$ και $|B_\mu(t)|^2$. Στη συνέχεια υπολογίζονται η περίοδος T και η συχνότητα f , που αποτελούν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της περιοδικής κίνησης των φορέων στα μονομερή τμήματα. Ορίζεται το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p , ο μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf και ο μέσος ρυθμός μεταφοράς k . Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα από τη μελέτη της μεταφοράς φορτίου στα μονομερή τμήματα DNA και πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ των δύο διαφορετικών παραμετροποιήσεων που χρησιμοποιήθηκαν, HKS [21] και MA [22].

Στο Κεφάλαιο 3 πραγματοποιείται εφαρμογή των εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για όλα τα πιθανά διμερή τμήματα DNA. Στην περίπτωση αυτή, το πρόβλημα επιλύεται μόνο αριθμητικά. Γίνεται μια προσπάθεια εξαγωγής της γενικής μορφής των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$ και $|B_\mu(t)|^2$ για την περίπτωση των διμερών τμημάτων, ενώ η χρονική εξέλιξη των φορέων χάνει την αυστηρή περιοδικότητά της σε αντίθεση με την περίπτωση των μονομερών. Για το λόγο αυτό, μόνο ο μέσος ρυθμός μεταφοράς k ορίζεται για την περιγραφή της μεταφοράς φορτίου στα διμερή τμήματα. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα από τη μελέτη της μεταφοράς φορτίου στα διμερή τμήματα DNA.

Στο Παράρτημα Α' παρουσιάζονται τα προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για τους αριθμητικούς υπολογισμούς των Κεφαλαίων 2 και 3.

Καταληκτικά, σημειώνεται ότι μέρος των αποτελεσμάτων και των συμπερασμάτων της παρούσας εργασίας συμπεριλαμβάνεται στα πρακτικά [20].

Κεφάλαιο 1

Εφαρμογή του Προτύπου της Ισχυρής Δέσμευσης (Tight-Binding Model) για τη μεταφορά φορτίου στο DNA

1.1 Η π μοριακή δομή των αζωτούχων βάσεων του DNA

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η μέθοδος του γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO), η οποία χρησιμοποιείται για την περιγραφή της π ηλεκτρονικής δομής των τεσσάρων απομονωμένων βάσεων του DNA, δηλαδή την Αδενίνη (A), τη Γουανίνη (G), την Κυτοσίνη (C) και τη Θυμίνη (T). Οι βάσεις του DNA είναι επίπεδα οργανικά μόρια, τα άτομα των οποίων συνδέονται μεταξύ τους με sp^2 υβριδικά τροχιακά, ενώ τα p_z ατομικά τροχιακά τους βρίσκονται κάθετα στο μοριακό επίπεδο. Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αυτά τα τροχιακά είναι απεντοπισμένα, γεγονός που οδηγεί στη δημιουργία π μοριακών τροχιακών. Η μέθοδος LCAO παρέχει μια άμεση προσέγγιση της π μοριακής δομής. Στην πιο απλή της μορφή, όπως παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία, η π μοριακή μονοσωματιδιακή κατάσταση μπορεί να προσεγγιστεί από την έκφραση:

$$|\psi^b\rangle = \sum_{j=1}^N c_j |p_z^j\rangle \quad (1.1)$$

Ο δείκτης j υποδηλώνει άθροιση σε όλα τα άτομα (N στο σύνολο) που

συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια στη βάση του DNA. Ο συντελεστής $|c_j|^2$ δίνει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει το μοριακό τροχιακό $|\psi^b\rangle$ στο j -οστό άτομο, ενώ το $|p_z^j\rangle$ υποδηλώνει το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό.

Η μοριακή κατάσταση υπακούει στην εξίσωση ιδιοτιμών της Χαμιλτονιανής της βάσης:

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

όπου \hat{H}^b είναι η Χαμιλτονιανή και E^b η ιδιοενέργεια της βάσης. Αντικαθιστώντας την (1.1) στην (1.2) προκύπτει:

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

Στο σημείο αυτό, λόγω ισχυρής δέσμευσης, η αλληλεπικάλυψη των p_z ατομικών τροχιακών διαφορετικών ατόμων θεωρείται αμελητέα σε αντίθεση με την αλληλεπικάλυψη αυτών διαμέσου της Χαμιλτονιανής. Επομένως:

$$\sum_{j=1}^N c_j \langle p_z^i | \hat{H}^b | p_z^j \rangle = E^b \sum_{j=1}^N c_j \delta_{ij}$$

όπου $\langle p_z^i | \hat{H}^b | p_z^j \rangle = H_{ij}^b$, τα στοιχεία μήτρας της Χαμιλτονιανής του μορίου. Η παραπάνω σχέση αποτελεί ένα σύστημα N εξισώσεων για τον προσδιορισμό των ιδιοτιμών και των ιδιοκαταστάσεων της ενέργειας της βάσης. Σε μορφή πινάκων το παραπάνω πρόβλημα διατυπώνεται ως εξής:

$$(\hat{H}^b - \hat{I}_N E^b) |\psi^b\rangle = 0 \quad (1.3)$$

\hat{H}^b ο πίνακας της Χαμιλτονιανής:

$$\hat{H}^b = \begin{pmatrix} \langle p_z^1 | \hat{H}^b | p_z^1 \rangle & \langle p_z^1 | \hat{H}^b | p_z^2 \rangle & \dots \\ \langle p_z^2 | \hat{H}^b | p_z^1 \rangle & \ddots & \dots \\ \vdots & \dots & \langle p_z^N | \hat{H}^b | p_z^N \rangle \end{pmatrix}$$

\hat{I}_N ο $N \times N$ μοναδιαίος πίνακας:

$$\hat{\mathbf{I}}_N = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots \\ 0 & \ddots & \dots \\ \vdots & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

και $|\psi^b\rangle$ ο μονόστηλος $N \times 1$ πίνακας:

$$|\psi^b\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

Επομένως, η εξίσωση (1.3) αποτελεί το πρόβλημα διαγωνοποίησης της Χαμιλτονιανής. Μέσω αριθμητικής επίλυσης αυτού προσδιορίζονται οι συντελεστές c_j , άρα και τα ιδιοδιανύσματα $|\psi^b\rangle$, καθώς και οι αντίστοιχες ιδιοτιμές E^b .

Όσον αφορά τα στοιχεία μήτρας H_{ij}^b , μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που αναφέρεται στο άρθρο [21]:

Για τα διαγώνια στοιχεία $H_{ii}^b = \epsilon_i$ (με ϵ_i τις επιτόπιες ενέργειες των ατόμων της βάσης που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια) ισχύουν τα ακόλουθα: $\epsilon_C = -6.7$ eV για τα άτομα του άνθρακα, $\epsilon_{N_2} = -7.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν ένα p_z ηλεκτρόνιο (είναι αυτά με αριθμό σύνταξης 2), $\epsilon_{N_3} = -10.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν δύο p_z ηλεκτρόνια (είναι αυτά με αριθμό σύνταξης 1) και $\epsilon_O = -11.8$ eV για τα άτομα οξυγόνου.

Για τα μη διαγώνια στοιχεία $H_{ij}^b (i \neq j)$ που αναφέρονται σε γειτονικά άτομα λαμβάνεται η έκφραση που προτάθηκε από τον Harrison [23]:

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

όπου m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου και d_{ij} η απόσταση των ατόμων που συνδέονται με sp^2 υβριδικά τροχιακά.

Όλα τα μη διαγώνια στοιχεία του πίνακα που αναφέρονται σε μη γειτονικά άτομα θεωρούνται μηδέν, $H_{ij}^b = 0$ για $(i, j) \neq \langle i, j \rangle$.

Η Διαγωνοποίηση της Χαμιλτονιανής οδηγεί στον προσδιορισμό των N μοριακών τροχιακών και των ιδιοενεργειών τους. Τα ενεργειακά χαμηλότερα τροχιακά συμπληρώνονται με δύο ηλεκτρόνια το καθένα έως ότου εξαντληθούν όλα τα διαθέσιμα p_z ηλεκτρόνια. Το ενεργειακά υψηλότερο κατειλημμένο τροχιακό ονομάζεται π HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), $|\psi_H^b\rangle$ και το ενεργειακά χαμηλότερο μη κατειλημμένο είναι το π LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), $|\psi_L^b\rangle$.

1.2 Προσδιορισμός των παραμέτρων Ισχυρής Δέσμευσης για τη μεταφορά φορτίου στο DNA σε επίπεδο βάσης

Έχοντας προσδιορίσει τα μοριακά τροχιακά $|\psi_H^b\rangle$ και $|\psi_L^b\rangle$ καθίσταται δυνατή η περιγραφή της μεταφοράς φορτίου μεταξύ διαδοχικών βάσεων, αν θεωρηθεί ότι ένα επιπλέον εισαγόμενο ηλεκτρόνιο κινείται μέσω των LUMO, ενώ μία επιπλέον οπή κινείται μέσω των HOMO ιδιοκαταστάσεων των βάσεων. Σε αυτή την προσέγγιση η χρονοεξαρτώμενη μονοσωματιδιακή κατάσταση οποιουδήποτε εκ των προαναφερθέντων φορέων κατά μήκος ολόκληρου του μακρομορίου, μπορεί να θεωρηθεί σαν γραμμικός συνδυασμός των μοριακών τροχιακών των βάσεων με χρονικά εξαρτώμενους συντελεστές.

$$|\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle = \sum_{\mu=1}^N \left[A_{\mu}(t) |\psi_{H/L}^{b(\mu,1)}\rangle + B_{\mu}(t) |\psi_{H/L}^{b(\mu,2)}\rangle \right] \quad (1.5)$$

όπου $|\psi_{H/L}^{b(\mu,1)}\rangle$ και $|\psi_{H/L}^{b(\mu,2)}\rangle$ είναι οι HOMO/LUMO ιδιοκαταστάσεις των βάσεων στο μ -οστό ζεύγος βάσης, οι οποίες εντοπίζονται στην πρώτη ($s = 1$) και στη δεύτερη ($s = 2$) έλικα. Το άθροισμα εκτείνεται σε όλες τις βάσεις του υπό εξέταση τμήματος DNA, ενώ οι $|A_{\mu}(t)|^2$ και $|B_{\mu}(t)|^2$ δίνουν τις πιθανότητες να βρεθεί ο φορέας στις βάσεις του ενός ή του άλλου κλώνου. Η κατάσταση του μακρομορίου υπακούει στην εξίσωση Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle = \hat{H}^{DNA} |\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle \quad (1.6)$$

Εισάγοντας την (1.5) στην εξίσωση (1.6) προκύπτει:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mu=1}^N \left[A_{\mu}(t) |\psi_{H/L}^{b(\mu,1)}\rangle + B_{\mu}(t) |\psi_{H/L}^{b(\mu,2)}\rangle \right] &= \hat{H}^{DNA} \sum_{\mu=1}^N \left[A_{\mu}(t) |\psi_{H/L}^{b(\mu,1)}\rangle + B_{\mu}(t) |\psi_{H/L}^{b(\mu,2)}\rangle \right] \Rightarrow \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mu=1}^N \left[A_{\mu}(t) \langle \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)} | \psi_{H/L}^{b(\mu,1)} \rangle + B_{\mu}(t) \langle \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)} | \psi_{H/L}^{b(\mu,2)} \rangle \right] &= \\ = \sum_{\mu=1}^N \left[A_{\mu}(t) \langle \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{b(\mu,1)} \rangle + B_{\mu}(t) \langle \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{b(\mu,2)} \rangle \right] & \quad (1.7) \end{aligned}$$

Θεωρώντας ότι η αλληλεπικάλυψη των HOMO/LUMO καταστάσεων διαφορετικών βάσεων είναι μηδενική¹ για τα στοιχεία του α' μέλους της (1.7) ισχύουν τα εξής:

$$\left\langle \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)} \left| \psi_{H/L}^{b(\mu,1)} \right. \right\rangle = \delta_{\lambda,\mu} \delta_{s,1}$$

$$\left\langle \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)} \left| \psi_{H/L}^{b(\mu,2)} \right. \right\rangle = \delta_{\lambda,\mu} \delta_{s,2}$$

Λαμβάνοντας υπ'όψιν την προσέγγιση της ισχυρής δέσμευσης, τα στοιχεία μήτρας του β' μέλους της (1.7) είναι μη μηδενικά μόνο για πλησιέστερες γειτονικά βάσεις του υπό εξέταση τμήματος DNA. Με όλα τα παραπάνω προκύπτουν οι εξής εξισώσεις:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dA_\mu}{dt} = & E_{H/L}^{b(\mu,1)} A_\mu + t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu,2)} B_\mu + t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu-1,1)} A_{\mu-1} \\ & + t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu+1,1)} A_{\mu+1} + t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu-1,2)} B_{\mu-1} \\ & + t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu+1,2)} B_{\mu+1} \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dB_\mu}{dt} = & E_{H/L}^{b(\mu,2)} B_\mu + t_{H/L}^{b(\mu,2;\mu,1)} A_\mu + t_{H/L}^{b(\mu,2;\mu-1,2)} B_{\mu-1} \\ & + t_{H/L}^{b(\mu,2;\mu+1,2)} B_{\mu+1} + t_{H/L}^{b(\mu,2;\mu-1,1)} A_{\mu-1} \\ & + t_{H/L}^{b(\mu,2;\mu+1,1)} A_{\mu+1} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Στις εξισώσεις (1.8) και (1.9) έχει γίνει η υπόθεση ότι τα στοιχεία μήτρας:

$$\left\langle \psi_{H/L}^{b(\mu,s)} \left| \hat{H}^{DNA} \right| \psi_{H/L}^{b(\mu,s)} \right\rangle \approx \left\langle \psi_{H/L}^{b(\mu,s)} \left| \hat{H}^{b(\mu,s)} \right| \psi_{H/L}^{b(\mu,s)} \right\rangle = E_{H/L}^{b(\mu,s)} \quad \text{για } s = 1, 2$$

όπου $E_{H/L}^{b(\mu,1)}$ και $E_{H/L}^{b(\mu,2)}$ είναι οι επιτόπιες ενέργειες των βάσεων του ενός και του άλλου κλώνου που ανήκουν στο μ -οστό ζεύγος βάσης. Η παραπάνω υπόθεση τεκμηριώνεται για φορείς που είναι εντοπισμένοι σε συγκεκριμένες βάσεις. Σε αυτό το σημείο είναι χρήσιμο να οριστεί το ολοκλήρωμα μεταφοράς (transfer integral) που εκφράζει την παράμετρο μεταπήδησης για τη μεταφορά φορτίου (οπής ή ηλεκτρονίου), ώστε να κατανοηθούν οι υπόλοιποι όροι των (1.8) και (1.9):

$$t_{H/L}^{b(\mu,s;\lambda,s')} \equiv \left\langle \psi_{H/L}^{b(\mu,s)} \left| \hat{H}^{DNA} \right| \psi_{H/L}^{b(\lambda,s')} \right\rangle \quad (1.10)$$

¹Στη βιβλιογραφία συχνά οι απλές, χωρίς μεσολάβηση Χαμιλτονιανής επικαλύψεις, οι συνήθως συμβολιζόμενες με S (overlap integrals), θεωρούνται μηδενικές στα πλαίσια του Προτύπου της Ισχυρής Δέσμευσης.

Δεδομένου ότι $\left| \psi_{H/L}^{b(\mu,s)} \right\rangle = \sum_{i=1}^N c_{H/L}^{(i)b(\mu,s)} \left| p_z^i \right\rangle$, η (1.10) γίνεται:

$$t_{H/L}^{b(\mu,s;\lambda,s')} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} c_{H/L}^{(i)b(\mu,s)*} c_{H/L}^{(j)b(\lambda,s')} V_{ij}$$

όπου $V_{ij} = \left\langle p_z^{i(\mu,s)} \left| H^{\hat{D}NA} \right| p_z^{j(\lambda,s')} \right\rangle$. Τα παραπάνω αθροίσματα εκτείνονται σε όλα τα άτομα N_1 και N_2 των αλληλεπικαλυπτόμενων δια μέσου της Χαμιλτονιανής βάσεων που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια². Τα στοιχεία μήτρας V_{ij} υπολογίζονται από τη σχέση των Slater-Koster [24]:

$$V_{ij} = V_{pp\sigma} \sin^2(\phi) + V_{pp\pi} \cos^2(\phi) \quad (1.11)$$

Η γωνία ϕ σχηματίζεται από τη διεύθυνση που συνδέει τα άτομα i και j και το επίπεδο κάθετα στα p_z τροχιακά (το επίπεδο των βάσεων). Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τα στοιχεία μήτρας $V_{pp\pi}$ και $V_{pp\sigma}$ μπορούν να βρεθούν στο άρθρο [23].

Για άτομα που ανήκουν σε διαφορετικές βάσεις εντός ενός ζεύγους βάσης (τα μόρια των βάσεων που ανήκουν στο ίδιο ζεύγος βάσης θεωρείται ότι βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο), η γωνία $\phi = 0$, επομένως $V_{ij} = V_{pp\pi}$. Σε κάθε άλλη περίπτωση, δηλαδή όταν τα υπό εξέταση άτομα βρίσκονται σε διαφορετικά ζεύγη βάσης, η γωνία $\phi \neq 0$ και τα στοιχεία μήτρας V_{ij} δίνονται από τη σχέση (1.11) αναλυτικά.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι τα $V_{pp\pi}$ δεν δίνονται από τη σχέση του Harrison (1.4), αφού η τελευταία αναφέρεται σε αλληλεπικαλυπτόμενα τροχιακά ατόμων που συνδέονται με sp^2 υβριδικά τροχιακά ($d_{ij} \approx 1.3 - 1.5 \text{ \AA}$). Επομένως, οι εκφράσεις $\propto 1/d_{ij}^2$ πρέπει να αντικατασταθούν από άλλες που φθίνουν εκθετικά [25–27] και περιγράφουν καλύτερα αλληλοεπικαλύψεις τροχιακών μεταξύ ατόμων διαφορετικών μορίων, σε αποστάσεις δηλαδή τουλάχιστον της τάξης του δεσμού υδρογόνου ($\approx 3 \text{ \AA}$) ή και μεγαλύτερες:

$$V_{pp\pi} = A e^{-\beta(d-d_0)} \quad (1.12)$$

όπου οι σταθερές A και β προσδιορίζονται από την απαίτηση σε τυπικές αποστάσεις της τάξης του ομοιοπολικού δεσμού, d_0 , οι τιμές της (1.12)

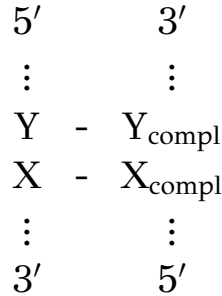
²Οι συντελεστές $c_{H/L}^{(i,j)b(\lambda,s')}$ καθώς και τα στοιχεία μήτρας V_{ij} είναι πραγματικά, με αποτέλεσμα τα ολοκληρώματα μεταφοράς να είναι πραγματικά, δηλαδή $t_{H/L}^{b(\mu,s;\lambda,s')} = t_{H/L}^{b(\mu,s;\lambda,s')*} = t_{H/L}^{b(\lambda,s';\mu,s)}$.

και της α' παραγώγου της να ταυτίζονται με τα αποτελέσματα που δίνει η (1.4) και η α' παράγωγός της για $d_{ij} = d_0$. Οι παραπάνω απαιτήσεις δίνουν $A = -0.63\hbar^2/md_0^2$ και $\beta = 2/d_0$ και επιλέγεται απόσταση $d_0 = 1.35 \text{ \AA}$ [21]. Επιπλέον, τα $V_{pp\sigma}$ δίνονται από την έκφραση (1.12) χρησιμοποιώντας διαφορετικό συντελεστή $A = 2.22\hbar^2/md_0^2$ όπως δίνεται από τη σχέση του Harrison, αλλά για επικαλύψεις τροχιακών τύπου $pp\sigma$ [23]. Περισσότερες πληροφορίες σε σχέση με τα παραπάνω μπορούν να βρεθούν στο άρθρο [21].

Με δεδομένα όλα τα παραπάνω μπορούν πλέον να κατανοηθούν οι ηλεκτρονικές παράμετροι που λαμβάνουν χώρα στη χωρική και χρονική εξέλιξη των ηλεκτρονίων και των οπών σε δεδομένο τμήμα DNA.

Στην εξίσωση (1.8) ο όρος $t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu,2)}$ εκφράζει τη μεταφορά του φορέα μεταξύ συμπληρωματικών βάσεων των δύο κλώνων του DNA, οι όροι $t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu\pm 1,1)}$ την κατακόρυφη μεταφορά του φορέα στις βάσεις του $\mu + 1$ -οστού και $\mu - 1$ -οστού ζεύγους βάσης εντός του κλώνου 1, ενώ οι όροι $t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu\pm 1,2)}$ τη μεταφορά του φορέα στις διαγώνιες βάσεις του $\mu + 1$ -οστού και $\mu - 1$ -οστού ζεύγους βάσης του κλώνου 2. Κατά τον ίδιο τρόπο μπορεί κανείς να περιγράψει τους όρους της εξίσωσης (1.9) με σημείο αναφοράς τη βάση που ανήκει στο μ -οστό ζεύγος βάσης του κλώνου 2.

Στο σημείο αυτό εισάγεται ο συμβολισμός YX που υποδηλώνει δύο διαδοχικά ζεύγη βάσης σύμφωνα με την ακόλουθη σύμβαση για τον προσανατολισμό των κλώνων του υπό εξέταση τμήματος DNA:



Σχήμα 1.1: Συμβολικό διάγραμμα διαδοχικών ζευγών βάσεων στο DNA.

Στο παραπάνω συμβολικό διάγραμμα τα $Y-Y_{\text{compl}}$ αποτελούν ένα ζεύγος βάσης, ενώ τα $X-X_{\text{compl}}$ το διαδοχικό ζεύγος βάσης. Επομένως, ο συμβολισμός YX υποδηλώνει ότι οι δύο βάσεις Y και X βρίσκονται στον ίδιο κλώνο με προσανατολισμό $5'-3'$. Συγκεκριμένα στην παρούσα εργασία το διμερές YX αποτελείται από το μονομερές $X-X_{\text{compl}}$, ενώ το διαδοχικό μονομερές $Y-Y_{\text{compl}}$ είναι υπερυψωμένο κατά 3.4 \AA και στραμμένο κατά 36° σε σχέση με το προηγούμενο. Έτσι για παράδειγμα το AG διμερές αποτελείται από τα μονομερή $A-T$ και $G-C$ με τις βάσεις A και G να βρίσκονται στον ένα κλώνο με προσανατολισμό $5'-3'$, ενώ οι βάσεις T και C βρίσκονται στον άλλο κλώνο με προσανατολισμό $3'-5'$ αντίστοιχα.

Οι παράμετροι που αφορούν τις επιτόπιες ενέργειες των φορέων στις βάσεις (A, T, G, C), $E_{H/L}^{b(\mu,s)}$, έχουν υπολογιστεί με μεθόδους από πρώτες αρχές (ab initio) από διάφορους συγγραφείς [28–38]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται οι παράμετροι που υπολογίστηκαν στο άρθρο [21] και παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Βάση στο B-DNA	Αδενίνη (A)	Θυμίνη (T)	Γουανίνη (G)	Κυτοσίνη (C)
E_H^b	−8.3	−9.0	−8.0	−8.8
E_L^b	−4.4	−4.9	−4.5	−4.3

Πίνακας 1.1: Οι επιτόπιες ενέργειες E_H^b και E_L^b των βάσεων Αδενίνη, Θυμίνη, Γουανίνη και Κυτοσίνη του B-DNA όπως υπολογίστηκαν στο άρθρο [21] και χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία για την επίλυση του συστήματος των εξισώσεων (1.8) και (1.9). Όλες οι τιμές δίνονται σε eV.

Όσον αφορά τα ολοκληρώματα μεταφοράς $t_{H/L}^{b(\mu,s;\lambda,s')}$, που συμβολίζουν τη μεταπήδηση ηλεκτρονίων ή οπών μεταξύ γειτονικών βάσεων (εντός ζεύγους βάσης, κατακόρυφα εντός του ίδιου κλώνου και διαγώνια μεταξύ βάσεων του κλώνου 1 και του κλώνου 2), έχουν υπολογιστεί από διάφορους συγγραφείς [4, 22, 39–42]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται οι παράμετροι που υπολογίστηκαν στο άρθρο [21] και παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες:

Ζεύγος Βάσης	t_H^b	t_L^b
A-T	-12	-9
G-C	-12	16

Πίνακας 1.2: Οι παράμετροι μεταπήδησης για οπές (t_H^b) και ηλεκτρόνια (t_L^b). Οι ποσότητες αυτές αναφέρονται στους όρους $t_{H/L}^{b(\mu,s;\mu,s')}$ με $s \neq s'$ των σχέσεων (1.8) και (1.9) και εκφράζουν την εντός ζεύγους βάσης μεταφορά φορέων. Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

Ακολουθία βάσεων	t_H^b	t_L^b
AA	-8	16
AT	68	7
AG	-5	1
AC	68	-3
TA	26	-7
TT	-117	-30
TG	28	-17
TC	-86	22
GA	-79	30
GT	73	-32
GG	-62	20
GC	80	43
CA	5	-12
CT	-107	63
CG	-1	15
CC	-66	-47

Πίνακας 1.3: Οι παράμετροι μεταπήδησης για οπές (t_H^b) και ηλεκτρόνια (t_L^b) στη 5'-3' διεύθυνση στο B-DNA για όλες τις πιθανές ακολουθίες διαδοχικών βάσεων. Οι ποσότητες αυτές αναφέρονται στους όρους $t_{H/L}^{b(\mu,s;\mu\pm 1,s)}$ των σχέσεων (1.8) και (1.9) και εκφράζουν την εντός του ίδιου κλώνου κατακόρυφη μεταφορά φορέων μεταξύ γειτονικών βάσεων. Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

Ακολουθία Βάσεων	t_H^b	t_L^b
AA	2	6
AT,TA	9	2
AG,GA	4	3
AC,CA	5	-2
TT	4	2
TG,GT	5	3
TC,CT	2	-2
GG	3	-2
GC,CG	4	-3
CC	1	2

(i)

Ακολουθία Βάσεων	t_H^b	t_L^b
AA	48	29
AT,TA	-3	3
AG,GA	-3	-6
AC,CA	-5	-3
TT	0.5	0.2
TG,GT	5	2
TC,CT	0.5	-0.2
GG	-44	-5
GC,CG	4	-4
CC	1	0.3

(ii)

Πίνακας 1.4: Οι παράμετροι μεταπήδησης για οπές (t_H^b) και ηλεκτρόνια (t_L^b) στη 5'-5' διεύθυνση (Σχήμα 1.4i) και στη 3'-3' διεύθυνση (Σχήμα 1.4ii) στο B-DNA για όλες τις πιθανές ακολουθίες διαδοχικών βάσεων. Οι ποσότητες αυτές αναφέρονται στους όρους $t_{H/L}^{b(\mu,s;\mu\pm 1,s')}$ ($s \neq s'$) των σχέσεων (1.8) και (1.9) και εκφράζουν τη διαγώνια μεταφορά φορέων μεταξύ των βάσεων του μ -οστού και $\mu \pm 1$ -οστού ζεύγους βάσης των κλώνων s και s' αντίστοιχα. Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται συνοπτικά η γενική μέθοδος επίλυσης των εξισώσεων ισχυρής δέσμησης³ με τη βοήθεια των παραμέτρων που παρουσιάστηκαν στους Πίνακες 1.1, 1.2, 1.3, 1.4. Η επίλυση των εξισώσεων αυτών οδηγεί στην εύρεση των συντελεστών $A_\mu(t)$ και $B_\mu(t)$, επομένως και στον προσδιορισμό της κατάστασης $|\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle$ του φορέα στο μακρομόριο.

1.3 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος των εξισώσεων ισχυρής δέσμησης για τυχαίο τμήμα DNA

Η μέθοδος επίλυσης του συστήματος των εξισώσεων ισχυρής δέσμησης περιγράφεται αναλυτικότερα στο άρθρο [17]. Οι εξισώσεις (1.8) και (1.9)

³Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη μαθηματική μέθοδο επίλυσης γραμμικών συστημάτων διαφορικών εξισώσεων α' τάξης μπορούν να βρεθούν στο [43]

αποτελούν ένα γραμμικό σύστημα $2N$ συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων α' τάξης με χρονικά εξαρτώμενους συντελεστές και N είναι το πλήθος των μονομερών που απαρτίζουν το υπό εξέταση τμήμα DNA. Η μονοσωματιδιακή κατάσταση του φορέα στο τμήμα του μακρομορίου υπακούει στην εξίσωση του Schrödinger:

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

Σύμφωνα με την (1.5) η $|\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle$ γράφεται σαν επαλληλία των ιδιοκαταστάσεων των αζωτούχων βάσεων που απαρτίζουν το DNA:

$$|\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle = \sum_{\mu=1}^N \left[A_{\mu}(t) |\psi_{H/L}^{b(\mu,1)}\rangle + B_{\mu}(t) |\psi_{H/L}^{b(\mu,2)}\rangle \right]$$

Το πρόβλημα με την παραπάνω έκφραση είναι ότι οι ιδιοκαταστάσεις των αζωτούχων βάσεων $|\psi_{H/L}^{b(\mu,s)}\rangle$ δεν είναι ιδιοκαταστάσεις της \hat{H}^{DNA} , αφού ο μεταθέτης $[\hat{H}^{b(\mu,s)}, \hat{H}^{DNA}] \neq 0$ ⁴. Επομένως, πρέπει να βρεθεί άλλη κατάλληλη βάση στην οποία η \hat{H}^{DNA} είναι διαγώνια. Αρκεί να γραφεί η $|\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle$ στη βάση των ιδιοκαταστάσεων της \hat{H}^{DNA} :

$$|\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle = \sum_{k=1}^{2N} c_k(t) |u_k\rangle \quad (1.13)$$

όπου $|u_k\rangle$ τα ιδιοδιανύσματα της \hat{H}^{DNA} και $c_k(t)$ τα πλάτη πιθανότητας να βρεθεί ο φορέας στην ενεργειακή κατάσταση $|u_k\rangle$ με ιδιοτιμή \mathcal{E}_k^{DNA} . Το άθροισμα εκτείνεται σε όλες τις $2N$ διαφορετικές ιδιοκαταστάσεις του συστήματος. Αντικαθιστώντας την (1.13) στην εξίσωση του Schrödinger προκύπτει:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^{2N} c_k(t) |u_k\rangle &= \hat{H}^{DNA} \sum_{k=1}^{2N} c_k(t) |u_k\rangle \Rightarrow \\ i\hbar \sum_{k=1}^{2N} \dot{c}_k(t) |u_k\rangle &= \sum_{k=1}^{2N} c_k(t) \mathcal{E}_k^{DNA} |u_k\rangle \Rightarrow \end{aligned}$$

⁴Όταν για δύο κβαντομηχανικά μεγέθη \hat{A}, \hat{B} με ιδιοκαταστάσεις $|a\rangle, |b\rangle$ ισχύει $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, τότε αυτά έχουν κοινό σύστημα ιδιοκαταστάσεων, το $|a\rangle |b\rangle = |a, b\rangle$ ή όπως συνηθίζεται να λέγεται στη γλώσσα των μητρών, διαγωνοποιούνται ταυτόχρονα.

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης α' τάξης για τον k -οστό συντελεστή του παραπάνω αθροίσματος είναι:

$$\int_{c_k(0)}^{c_k(t)} \frac{dc'_k(t)}{c'_k(t)} = \frac{-i\mathcal{E}_k^{DNA}}{\hbar} \int_0^t dt' \Rightarrow$$

$$\ln \left(\frac{c_k(t)}{c_k(0)} \right) = \frac{-i\mathcal{E}_k^{DNA}t}{\hbar} \Rightarrow$$

$$c_k(t) = c_k(0)e^{-i\mathcal{E}_k^{DNA}t/\hbar} \quad (1.14)$$

Επομένως, η (1.13) σύμφωνα με τη (1.14) γίνεται:

$$|\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle = \sum_{k=1}^{2N} c_k(0)e^{-i\mathcal{E}_k^{DNA}t/\hbar} |u_k\rangle \quad (1.15)$$

Οι συντελεστές $c_k(0)$ προσδιορίζονται από τις αρχικές συνθήκες. Η εξίσωση (1.15) αποτελεί τη γενική λύση για τη $|\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle$ στη βάση των ιδιοκαταστάσεων της \hat{H}^{DNA} . Η εξίσωση ιδιοτιμών-ιδιοδιανυσμάτων για τη \hat{H}^{DNA} είναι:

$$\hat{H}^{DNA} |u_k\rangle = \mathcal{E}_k^{DNA} |u_k\rangle \quad (1.16)$$

με ιδιοτιμές τις \mathcal{E}_k^{DNA} και ιδιοδιανύσματα τα $|u_k\rangle$. Η σχέση (1.16) αποτελεί χαρακτηριστικό πρόβλημα διαγωνοποίησης της \hat{H}^{DNA} και σε αναπαράσταση μητρών γράφεται:

$$\left(\hat{H}^{DNA} - \hat{I}_{2N} \mathcal{E}_k^{DNA} \right) |u_k\rangle = 0$$

όπου \hat{H}^{DNA} ο $2N \times 2N$ πίνακας της Χαμιλτονιανής στη βάση των $|\psi_{H/L}^{b(\mu,s)}\rangle$:

$$\hat{H}^{DNA} = \begin{pmatrix} \langle \psi_{H/L}^{b(1,1)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{b(1,1)} \rangle & \langle \psi_{H/L}^{b(1,1)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{b(1,2)} \rangle & \dots \\ \langle \psi_{H/L}^{b(2,1)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{b(1,1)} \rangle & \ddots & \dots \\ \vdots & \dots & \langle \psi_{H/L}^{b(N,2)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{b(N,2)} \rangle \end{pmatrix}$$

\hat{I}_{2N} ο μοναδιαίος $2N \times 2N$ τετραγωνικός πίνακας:

$$\hat{I}_{2N} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots \\ 0 & \ddots & \dots \\ \vdots & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

και $|u_k\rangle$ ο μονόστηλος $2N \times 1$ πίνακας:

$$|u_k\rangle = \begin{pmatrix} u_{1k} \\ u_{2k} \\ \vdots \\ u_{2Nk} \end{pmatrix}$$

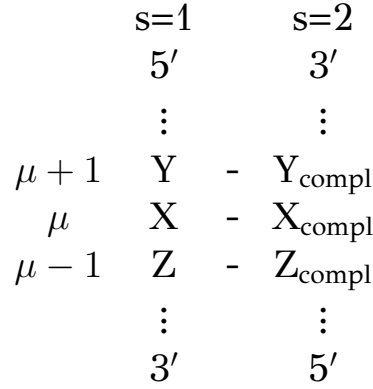
όπου $2N$ είναι το πλήθος των ιδιοτιμών \mathcal{E}_k^{DNA} το οποίο εξαρτάται από το πλήθος των αζωτούχων βάσεων που συμμετέχουν στο εν λόγω τμήμα DNA⁵. Από το παραπάνω πρόβλημα διαγωνοποίησης προσδιορίζονται οι ιδιοτιμές \mathcal{E}_k^{DNA} και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα $|u_k\rangle$. Ίσως είναι σημαντικό σε αυτό το σημείο να αναφερθούν ορισμένες ιδιότητες του πίνακα \hat{H}^{DNA} :

Ο πίνακας \hat{H}^{DNA} είναι $2N \times 2N$ τετραγωνικός πίνακας με διαγώνια στοιχεία μήτρας $H_{ii} = E^{b(\mu,s)}$ (επιτόπια ενέργεια της βάσης $b(\mu,s)$) και μη διαγώνια στοιχεία $H_{ij} = \langle \psi_{H/L}^{b(\mu,s)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{b(\lambda,s')} \rangle = t^{b(\mu,s;\lambda,s')}$ εφόσον $i \neq j$ και $(i,j) = \langle i,j \rangle$. Όπως έχει προαναφερθεί, τα $t^{b(\mu,s;\lambda,s')} \in \mathbb{R}$, αφού $(t^{b(\mu,s;\lambda,s')})^* = t^{b(\lambda,s';\mu,s)} = t^{b(\mu,s;\lambda,s')}$ με αποτέλεσμα να ισχύει $(\hat{H}^{DNA})^\dagger = \hat{H}^{DNA}$. Από το παραπάνω προκύπτει ότι ο πίνακας της Χαμιλτονιανής παρουσιάζει συμμετρία κατοπτρισμού ως προς την κύρια διαγώνιο η οποία περιέχει τα στοιχεία H_{ii} .

Στο σημείο αυτό, για να κατανοηθεί η διαδικασία με την οποία λαμβάνονται τα στοιχεία μήτρας $\langle \psi_{H/L}^{b(\mu,s)} | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{b(\lambda,s')} \rangle$, δεδομένου του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης που ακολουθείται, προς συμπλήρωση του πίνακα \hat{H}^{DNA} , εισάγεται η έννοια των "συντεταγμένων" των αζωτούχων βάσεων που απαρτίζουν το υπό εξέταση τμήμα DNA:

Έστω ένα τυχαίο τμήμα DNA το οποίο αναπαριστάται συμβολικά σύμφωνα με το Σχήμα 1.1 και ένα τυχαίο υποτμήμα του μακρομορίου YXZ όπως φαίνεται παρακάτω:

⁵Σύμφωνα με τη μέθοδο LCAO το πλήθος των ενεργειακών καταστάσεων των μοριακών τροχιακών που προκύπτουν εξαρτάται από το πλήθος των ενεργειακών καταστάσεων των ατόμων που συμμετέχουν. Αντίστοιχα, στο παρόν πρόβλημα, το πλήθος των ενεργειακών καταστάσεων του φορέα στο μακρομόριο εξαρτάται από το πλήθος των αζωτούχων βάσεων που το απαρτίζουν.



Σχήμα 1.2

Ορίζονται οι συντεταγμένες της τυχαίας βάσης X ως $b(\mu, s)$ με το δείκτη μ να υποδηλώνει τον αύξοντα αριθμό του μονομερούς και $s = 1$ τον αύξοντα αριθμό του κλώνου στον οποίο ανήκει. Οι δυνατές τιμές του $b(\mu, s)$ είναι:

$$b(\mu, s) = 1, 2, \dots, 2(\mu - 1) + s, \dots, 2N \quad (1.17)$$

Για την εξαγωγή της γενικής σχέσης $b(\mu, s) = 2(\mu - 1) + s$ μπορεί κανείς να εργαστεί επαγωγικά για πεπερασμένα τμήματα DNA εκκινώντας από το πρώτο μονομερές έως και το τελευταίο. Η σχέση προκύπτει παρατηρώντας τις τιμές που λαμβάνει το $b(\mu, s)$ για τις διάφορες τιμές των μ και s που λαμβάνουν οι δεδομένες βάσεις. Η μέγιστη τιμή του b για $\mu_{\max} = N$ και $s_{\max} = 2$ προκύπτει:

$$b(\mu, s)_{\max} = 2(N - 1) + 2 \Leftrightarrow b(\mu, s)_{\max} = 2N$$

Έτσι, οι αύξοντες αριθμοί b' των υπολοίπων βάσεων του Σχήματος 1.2 σε σχέση με την αρχική βάση b για τους δύο κλώνους του DNA προκύπτουν:

$2(\mu + 1 - 1) + s =$ $b' = b + 2$	$2(\mu + 1 - 1) + s + 1 =$ $b' = b + 3$
$2(\mu - 1) + s =$ b	$2(\mu - 1) + s + 1 =$ $b' = b + 1$
$2(\mu - 1 - 1) + s =$ $b' = b - 2$	$2(\mu - 1 - 1) + s + 1 =$ $b' = b - 1$

Πίνακας 1.5: Οι δυνατές τιμές του b' με σημείο αναφοράς τη βάση $b(\mu, s)$ του κλώνου $s = 1$

$2(\mu + 1 - 1) + s - 1 =$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b} + \mathbf{1}$	$2(\mu + 1 - 1) + s =$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b} + \mathbf{2}$
$2(\mu - 1) + s - 1 =$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b} - \mathbf{1}$	$2(\mu - 1) + s =$ \mathbf{b}
$2(\mu - 1 - 1) + s - 1 =$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b} - \mathbf{3}$	$2(\mu - 1 - 1) + s =$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b} - \mathbf{2}$

Πίνακας 1.6: Οι δυνατές τιμές του b' με σημείο αναφοράς τη βάση $b(\mu, s)$ του κλώνου $s = 2$

Στους παραπάνω πίνακες φαίνονται οι αύξοντες αριθμοί των άμεσα γειτονικών βάσεων σε τυχαίο τμήμα DNA με αφετηρία τη βάση X καθώς και τη συμπληρωματική της X_{compl} . Από αυτές τις δυνατές τιμές των b' είναι δυνατή η εξαγωγή, ανάλογα με το εκάστοτε b , εκείνων των στοιχείων μήτρας τα οποία είναι μη μηδενικά στα πλαίσια της προσέγγισης της ισχυρής δέσμησης.

Συγκεκριμένα:

$$H_{bb'}^{DNA} = \langle \psi_{H/L}^b | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{b'} \rangle = \begin{cases} E^b & , b' = b \\ t^{(b;b')} & , b' = b \pm 1, b \pm 2, b + 3 \\ 0 & , b' \text{ διαφορετικά} \end{cases} \quad (1.18)$$

Περιτό b , για $s = 1$

$$H_{bb'}^{DNA} = \langle \psi_{H/L}^b | \hat{H}^{DNA} | \psi_{H/L}^{b'} \rangle = \begin{cases} E^b & , b' = b \\ t^{(b;b')} & , b' = b \pm 1, b \pm 2, b - 3 \\ 0 & , b' \text{ διαφορετικά} \end{cases} \quad (1.19)$$

Άρτιο b , για $s = 2$

E^b η επιτόπια ενέργεια της βάσης και $t^{(b;b')}$ τα ολοκληρώματα μεταφοράς μεταξύ της βάσης b και b' . Σημειώνεται ότι με την εισαγωγή των δεικτών b και b' από αυτό το σημείο και έπειτα υιοθετείται ο περισσότερο κομψός συμβολισμός $t^{(b;b')}$ έναντι του $t^{b(\mu, s; \lambda, s')}$ για την περιγραφή των παραμέτρων μεταπήδησης.

Με όλα τα παραπάνω είναι δυνατή η εποπτική κατασκευή των πινάκων για οποιοδήποτε τμήμα DNA. Για παράδειγμα, παρουσιάζεται η διαδικασία κατασκευής ενός πίνακα τετραμερούς τμήματος DNA:

Αρχικά, από το γεγονός ότι πρόκειται για τετραμερές, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής είναι 8×8 με $\mu_{max} = 4$, $s = 1, 2$ και $b_{max} = 8$.

Σύμφωνα με τις εξισώσεις (1.18) και (1.19) με αφετηρία την τυχαία βάση $b = 1$ (περιττός αύξων αριθμός) με πλάτος πιθανότητας $A_1(t)$, προκύπτουν τα εξής μη μηδενικά στοιχεία μήτρας:

$$H_{11} = E^{b(1)}, H_{12} = t^{b(1;2)}, H_{13} = t^{b(1;3)}, H_{14} = t^{b(1;4)}$$

Για τη βάση με $b = 2$ (άρτιος αύξων αριθμός) με πλάτος πιθανότητας $B_1(t)$, προκύπτουν τα εξής μη μηδενικά στοιχεία μήτρας:

$$H_{21} = t^{b(2;1)}, H_{22} = E^{b(2)}, H_{23} = t^{b(2;3)}, H_{24} = t^{b(2;4)}$$

κ.ο.κ.

Οι εξισώσεις ισχυρής δέσμευσης για τους συντελεστές $A_\mu(t)$ και $B_\mu(t)$ είναι:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{A}_1 &= E^{b(1)}A_1 + t^{b(1;2)}B_1 + t^{b(1;3)}A_2 + t^{b(1;4)}B_2 \\ i\hbar\dot{B}_1 &= t^{b(2;1)}A_1 + E^{b(2)}B_1 + t^{b(2;3)}A_2 + t^{b(2;4)}B_2 \\ i\hbar\dot{A}_2 &= t^{b(3;1)}A_1 + t^{b(3;2)}B_1 + E^{b(3)}A_2 + t^{b(3;4)}B_2 + t^{b(3;5)}A_3 + t^{b(3;6)}B_3 \\ i\hbar\dot{B}_2 &= t^{b(4;1)}A_1 + t^{b(4;2)}B_1 + t^{b(4;3)}A_2 + E^{b(4)}B_2 + t^{b(4;5)}A_3 + t^{b(4;6)}B_3 + \\ i\hbar\dot{A}_3 &= t^{b(5;3)}A_2 + t^{b(5;4)}B_2 + E^{b(5)}A_3 + t^{b(5;6)}B_3 + t^{b(5;7)}A_4 + t^{b(5;8)}B_4 \\ i\hbar\dot{B}_3 &= t^{b(6;3)}A_2 + t^{b(6;4)}B_2 + t^{b(6;5)}A_3 + E^{b(6)}B_3 + t^{b(6;7)}A_4 + t^{b(6;8)}B_4 \\ i\hbar\dot{A}_4 &= t^{b(7;5)}A_3 + t^{b(7;6)}B_3 + E^{b(7)}A_4 + t^{b(7;8)}B_4 \\ i\hbar\dot{B}_4 &= t^{b(8;5)}A_3 + t^{b(8;6)}B_3 + t^{b(8;7)}A_4 + E^{b(8)}B_4 \end{aligned}$$

Επομένως, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής προκύπτει ως εξής:

$$\hat{H}^{tetramer} = \begin{pmatrix} E^{b(1)} & t^{b(1;2)} & t^{b(1;3)} & t^{b(1;4)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t^{b(2;1)} & E^{b(2)} & t^{b(2;3)} & t^{b(2;4)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t^{b(3;1)} & t^{b(3;2)} & E^{b(3)} & t^{b(3;4)} & t^{b(3;5)} & t^{b(3;6)} & 0 & 0 \\ t^{b(4;1)} & t^{b(4;2)} & t^{b(4;3)} & E^{b(4)} & t^{b(4;5)} & t^{b(4;6)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t^{b(5;3)} & t^{b(5;4)} & E^{b(5)} & t^{b(5;6)} & t^{b(5;7)} & t^{b(5;8)} \\ 0 & 0 & t^{b(6;3)} & t^{b(6;4)} & t^{b(6;5)} & E^{b(6)} & t^{b(6;7)} & t^{b(6;8)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t^{b(7;5)} & t^{b(7;6)} & E^{b(7)} & t^{b(7;8)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t^{b(8;5)} & t^{b(8;6)} & t^{b(8;7)} & E^{b(8)} \end{pmatrix}$$

Η διαγωνοποίηση πραγματοποιείται με αριθμητική μέθοδο και η γενική λύση του προβλήματος δεδομένης της σχέσης (1.15) γράφεται:

$$|\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle = \begin{pmatrix} A_1(t) \\ B_1(t) \\ \vdots \\ B_N(t) \end{pmatrix} = \sum_{k=1}^{2N} c_k(0) e^{-i\varepsilon_k^{DNA}t/\hbar} |u_k\rangle \quad (1.20)$$

Με τον προσδιορισμό του ενεργειακού φάσματος και των ιδιοδιανυσμάτων της \hat{H}^{DNA} αρκεί η εφαρμογή των αρχικών συνθηκών για τον πλήρη προσδιορισμό της $|\psi_{H/L}^{DNA}(t)\rangle$. Οι αρχικές συνθήκες εξαρτώνται από την επιλογή της βάσης στην οποία αρχικά τοποθετείται ο φορέας. Έτσι, εάν ο φορέας έχει τοποθετηθεί στη βάση με $b = 1$ του υπό εξέταση τμήματος DNA, θα ισχύει $A_1(0) = 1$, ενώ οποιοσδήποτε άλλος συντελεστής του αθροίσματος (1.5) θα είναι μηδενικός. Αντίστοιχα εάν ο φορέας τοποθετηθεί στη βάση με $b = 6$ του προηγούμενου παραδείγματος, ο συντελεστής $B_3(0) = 1$ και οποιοσδήποτε άλλος συντελεστής του παραπάνω αναπτύγματος θα είναι μηδενικός.

Οι αρχικές συνθήκες για την τοποθέτηση του φορέα π.χ. στη βάση με $b = 1$ αποτυπώνονται παρακάτω σε αναπαράσταση μητρών:

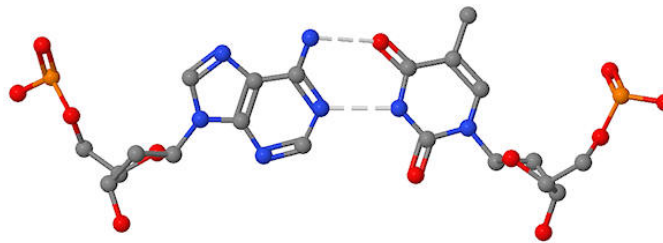
$$|\psi_{H/L}^{DNA}(0)\rangle = \begin{pmatrix} A_1(0) \\ B_1(0) \\ \vdots \\ B_N(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} = \sum_{k=1}^{2N} c_k(0) |u_k\rangle \quad (1.21)$$

Με τις παραπάνω αρχικές συνθήκες υπολογίζονται αριθμητικά οι συντελεστές $c_k(0)$ της σχέσης (1.20).

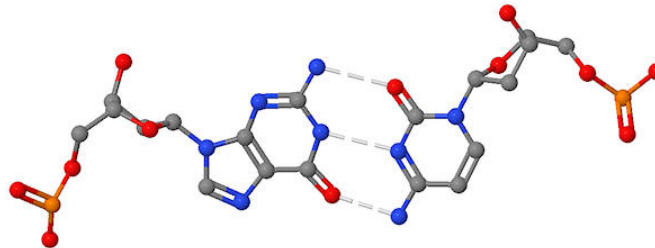
Στο σημείο αυτό ολοκληρώνεται η γενική μέθοδος επίλυσης των εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τη μεταφορά φορτίου στο DNA. Στα επόμενα κεφάλαια θα πραγματοποιηθεί εκτενής παρουσίαση της χρονικής εξέλιξης των φορέων σε μονομερή και διμερή τμήματα DNA.

Κεφάλαιο 2

Μονομερή τμήματα DNA



(i) A-T μονομερές



(ii) G-C μονομερές

Σχήμα 2.1: Προσομοιώσεις των δύο πιθανών μονομερών A-T (i) και G-C (ii).
Πηγή: [44]

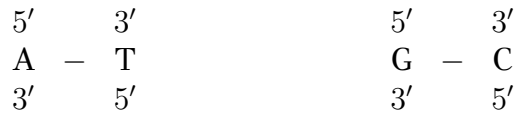
Τα παραπάνω μονομερή θεωρούνται απομονωμένα ώστε να μην αλληλεπιδρούν με οποιοδήποτε άλλο. Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζονται τα δύο μονομερή που συναντώνται στο DNA, δηλαδή το A-T και το G-C.

Σύμφωνα με το Πρότυπο της Ισχυρής Δέσμευσης που παρουσιάστηκε στο

Κεφάλαιο 1, ένα επιπλέον εισαγόμενο ηλεκτρόνιο (οπή) κινείται μέσω των LUMO ιδιοκαταστάσεων των βάσεων, $|\psi_L^b\rangle$ (HOMO ιδιοκαταστάσεων των βάσεων $|\psi_H^b\rangle$).

2.1 Εφαρμογή και επίλυση των εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τα μονομερή

Τα δύο πιθανά μονομερή τμήματα DNA σύμφωνα με το Σχήμα 1.1 είναι:



Η μονοσωματιδιακή κατάσταση των παραπάνω μονομερών σύμφωνα με την (1.5) γράφεται:

$$|\psi_{H/L}^{mono}(t)\rangle = A_1(t) |\psi_{H/L}^{b(1,1)}\rangle + B_1(t) |\psi_{H/L}^{b(1,2)}\rangle = \begin{pmatrix} A_1(t) \\ B_1(t) \end{pmatrix}$$

Η αντικατάσταση της παραπάνω σχέσης στην εξίσωση του Schrödinger δίνει:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_{H/L}^{mono}(t)\rangle = \hat{H}^{mono} |\psi_{H/L}^{mono}(t)\rangle \Rightarrow$$

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{A}_1(t) \\ \dot{B}_1(t) \end{pmatrix} = \hat{H}^{mono} \begin{pmatrix} A_1(t) \\ B_1(t) \end{pmatrix}$$

Αφού οι συμμετέχουσες βάσεις στα εν λόγω μονομερή είναι δύο, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής είναι 2×2 . Τα στοιχεία μήτρας περιλαμβάνουν τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων στην κύρια διαγώνιο και τα ολοκληρώματα μεταφοράς για την εντός ζεύγους βάσης μεταπήδηση του φορέα στην αντιδιαγώνιο. Σύμφωνα με τα παραπάνω ο πίνακας της Χαμιλτονιανής είναι:

$$\hat{H}^{mono} = \begin{pmatrix} E^{b(1)} & t^{b(1;2)} \\ t^{b(2;1)} & E^{b(2)} \end{pmatrix}$$

$E^{b(1)}$ και $E^{b(2)}$ είναι οι επιτόπιες ενέργειες του φορέα στις βάσεις του μονομερούς, ενώ $t^{b(1;2)} = t^{b(2;1)}$ τα ολοκληρώματα μεταφοράς για την εντός ζεύγους βάσης μεταφορά του φορέα μεταξύ των συμπληρωματικών βάσεων που απαρτίζουν το μονομερές.

Το πρόβλημα πλέον ανάγεται σε διαγωνοποίηση του πίνακα της Χαμιλτονιανής σύμφωνα με τη μέθοδο ιδιοτιμών-ιδιοδιανυσμάτων που αναπτύχθηκε στην Ενότητα 1.3. Έστω οι ιδιοκαταστάσεις της \hat{H}^{mono} , $|u_k\rangle$, με ιδιοτιμές τις \mathcal{E}_k^{mono} :

$$(\hat{H}^{mono} - \hat{I}_2 \mathcal{E}_k^{mono}) |u_k\rangle = 0$$

Οι ιδιοτιμές που προκύπτουν είναι οι:

$$\mathcal{E}_{1,2}^{mono} = \frac{(E^{b(1)} + E^{b(2)})}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{E^{b(1)} - E^{b(2)}}{2}\right)^2 + (t^{b(1;2)})^2} \quad (2.1)$$

Παραπάνω έχει γίνει η υπόθεση ότι η \mathcal{E}_1^{mono} είναι η ενεργειακά χαμηλότερη ιδιοτιμή, δηλαδή ισχύει $\mathcal{E}_1^{mono} < \mathcal{E}_2^{mono}$. Ορίζεται η διαφορά των ιδιοενεργειών των δύο βάσεων ως:

$$\Delta = E^{b(2)} - E^{b(1)}, \quad \text{με } \Delta > 0$$

Επομένως η (2.1) γίνεται:

$$\mathcal{E}_{1,2}^{mono} = \frac{(E^{b(1)} + E^{b(2)})}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + (t^{b(1;2)})^2} \quad (2.2)$$

Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται ότι εάν $t^{b(1;2)} \rightarrow 0$ οι ιδιοτιμές του συστήματος ταυτίζονται με τις ιδιοενέργειες των απομονωμένων βάσεων αφού η μεταπήδηση είναι αδύνατη. Δηλαδή:

$$\mathcal{E}_{1,2}^{mono} = \begin{cases} E^{b(1)} \\ E^{b(2)} \end{cases}$$

Τα κανονικοποιημένα ιδιοδιανύσματα¹ της \hat{H}^{mono} είναι:

$$|u_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \Gamma^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \Gamma \end{pmatrix}, \quad |u_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + M^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ M \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

με τα Γ και M να λαμβάνουν τις τιμές:

$$\Gamma = \frac{\mathcal{E}_1^{mono} - E^{b(1)}}{t^{b(1;2)}} = \frac{1}{t^{b(1;2)}} \left[\frac{\Delta}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + (t^{b(1;2)})^2} \right]$$

$$M = \frac{\mathcal{E}_2^{mono} - E^{b(1)}}{t^{b(1;2)}} = \frac{1}{t^{b(1;2)}} \left[\frac{\Delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + (t^{b(1;2)})^2} \right]$$

¹Ο ορθός φορμαλιστικά συμβολισμός των ιδιοδιανυσμάτων επιβάλλει πάντα την παρουσία μιας αυθαίρετης φάσης $e^{i\phi_k}$. Η επιλογή της φάσης μπορεί να γίνει κατάλληλα ώστε $e^{i\phi_k} = 1$ χωρίς η παραπάνω υπόθεση να αλλοιώνει το φυσικό νόημα του προβλήματος.

Η εφαρμογή των αρχικών συνθηκών σύμφωνα με την (1.21) όπως διατυπώθηκε στην Ενότητα 1.3 θα οδηγήσει στον προσδιορισμό των $c_1(0)$ και $c_2(0)$. Εάν ο φορέας τοποθετείται αρχικά στη βάση $b = 1$ ισχύει:

$$|\psi_{H/L}^{mono}(0)\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

και η σχέση προσδιορισμού των $c_1(0)$ και $c_2(0)$ είναι:

$$|\psi_{H/L}^{mono}(0)\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = c_1(0) |u_1\rangle + c_2(0) |u_2\rangle \quad (2.4)$$

Εάν στη γενική τους μορφή τα ιδιοδιανύσματα $|u_1\rangle$ και $|u_2\rangle$ γράφονται:

$$|u_1\rangle = \begin{pmatrix} u_{11} \\ u_{21} \end{pmatrix} \quad \text{και} \quad |u_2\rangle = \begin{pmatrix} u_{12} \\ u_{22} \end{pmatrix}$$

μπορεί να οριστεί ο πίνακας \hat{U} , ο οποίος περιλαμβάνει τις συντεταγμένες των ιδιοδιανυσμάτων $|u_1\rangle$ και $|u_2\rangle$ και ο πίνακας \hat{C} , έτσι ώστε οι συντελεστές $c_1(0)$ και $c_2(0)$ να υπολογίζονται ευκολότερα:

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} \\ u_{21} & u_{22} \end{pmatrix}, \quad \hat{C} = \begin{pmatrix} c_1(0) \\ c_2(0) \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες η (2.4) γράφεται:

$$\begin{aligned} |\psi_{H/L}^{mono}(0)\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = c_1(0) |u_1\rangle + c_2(0) |u_2\rangle \Rightarrow \\ &\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hat{U} \hat{C} \Rightarrow \\ &\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} \\ u_{21} & u_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(0) \\ c_2(0) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Η λύση του παραπάνω μη ομογενούς συστήματος εξισώσεων είναι:

$$c_1(0) = \frac{u_{22}}{u_{11}u_{22} - u_{12}u_{21}} \quad \text{και} \quad c_2(0) = -\frac{u_{21}}{u_{11}u_{22} - u_{12}u_{21}} \quad (2.7)$$

Δεδομένων των (2.1), (2.3) και (2.7) η γενική λύση για την $|\psi_{H/L}^{mono}(t)\rangle$ σύμφωνα με τη σχέση (1.20) είναι:

$$\begin{aligned} |\psi_{H/L}^{mono}(t)\rangle &= \begin{pmatrix} A_1(t) \\ B_1(t) \end{pmatrix} = c_1(0)e^{-i\varepsilon_1^{mono}t/\hbar}|u_1\rangle + c_2(0)e^{-i\varepsilon_2^{mono}t/\hbar}|u_2\rangle \\ \begin{pmatrix} A_1(t) \\ B_1(t) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} c_1(0)u_{11}e^{-i\varepsilon_1^{mono}t/\hbar} + c_2(0)u_{12}e^{-i\varepsilon_2^{mono}t/\hbar} \\ c_1(0)u_{21}e^{-i\varepsilon_1^{mono}t/\hbar} + c_2(0)u_{22}e^{-i\varepsilon_2^{mono}t/\hbar} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.8)$$

2.2 Οι πιθανότητες $|A_1(t)|^2$, $|B_1(t)|^2$, η περίοδος T και η συχνότητα f

Στην προηγούμενη ενότητα έγινε δυνατός ο πλήρης προσδιορισμός της $|\psi_{H/L}^{mono}(t)\rangle$ δεδομένων των αρχικών συνθηκών τοποθέτησης του φορέα στη βάση $b = 1$. Τα μεγέθη που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι οι πιθανότητες εύρεσης του φορέα σε οποιαδήποτε εκ των δύο βάσεων που απαρτίζουν το μονομερές. Σύμφωνα με την (2.8) τα πλάτη πιθανότητας $A_1(t)$ και $B_1(t)$ δίνονται από τις σχέσεις:

$$\begin{aligned} A_1(t) &= c_1(0)u_{11}e^{-i\varepsilon_1^{mono}t/\hbar} + c_2(0)u_{12}e^{-i\varepsilon_2^{mono}t/\hbar} \\ B_1(t) &= c_1(0)u_{21}e^{-i\varepsilon_1^{mono}t/\hbar} + c_2(0)u_{22}e^{-i\varepsilon_2^{mono}t/\hbar} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Εάν γίνει η υπόθεση ότι τα $c_1(0)$, $c_2(0)$, u_{1k} , $u_{2k} \in \mathbb{R}$ προς απλοποίηση του προβλήματος, η πιθανότητα εύρεσης του φορέα στη βάση $b = 1$ είναι:

$$\begin{aligned} |A_1(t)|^2 &= |c_1(0)u_{11}e^{-i\varepsilon_1^{mono}t/\hbar} + c_2(0)u_{12}e^{-i\varepsilon_2^{mono}t/\hbar}|^2 = \\ &= c_1(0)^2u_{11}^2 + c_2(0)^2u_{12}^2 + c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12}e^{-i(\varepsilon_2^{mono}-\varepsilon_1^{mono})t/\hbar} + \\ &\quad c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12}e^{i(\varepsilon_2^{mono}-\varepsilon_1^{mono})t/\hbar} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Δεδομένου ότι:

$$\begin{aligned} c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12}e^{-i(\varepsilon_2^{mono}-\varepsilon_1^{mono})t/\hbar} + c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12}e^{i(\varepsilon_2^{mono}-\varepsilon_1^{mono})t/\hbar} = \\ = 2c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \cos\left(\frac{\varepsilon_2^{mono} - \varepsilon_1^{mono}}{\hbar}t\right) \end{aligned}$$

η (2.10) γίνεται:

$$|A_1(t)|^2 = c_1(0)^2 u_{11}^2 + c_2(0)^2 u_{12}^2 + 2c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \cos\left(\frac{\mathcal{E}_2^{mono} - \mathcal{E}_1^{mono}}{\hbar}t\right)$$

Για την εξαγωγή της παραπάνω σχέσης χρησιμοποιήθηκε η ταυτότητα του Euler:

$$e^{i\theta} + e^{-i\theta} = 2\cos(\theta)$$

Από την παραπάνω σχέση είναι σαφές ότι η $|A_1(t)|^2$ είναι περιοδική με γωνιακή ταχύτητα, $\omega = \frac{\mathcal{E}_2^{mono} - \mathcal{E}_1^{mono}}{\hbar}$.

Ορίζεται η περίοδος T της ταλαντούμενης πιθανότητας ως:

$$T \equiv \frac{h}{|\mathcal{E}_2^{mono} - \mathcal{E}_1^{mono}|} \stackrel{(2.1)}{=} \frac{h}{\sqrt{(\Delta)^2 + (2t^{b(1;2)})^2}} \quad (2.11)$$

Η συχνότητα f δίνεται από τη σχέση:

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{h} \sqrt{(\Delta)^2 + (2t^{b(1;2)})^2} \quad (2.12)$$

Από την παραπάνω εξίσωση γίνεται φανερό ότι η περίοδος εξαρτάται τόσο από τη διαφορά των ιδιοενεργειών των δύο βάσεων όσο και από το ολοκλήρωμα μεταφοράς του φορέα στις βάσεις που συγκροτούν το μονομερές.

Δεδομένων των παραπάνω, οι πιθανότητες ως συναρτήσεις του χρόνου συνοψίζονται στις σχέσεις:

$$\begin{aligned} |A_1(t)|^2 &= c_1(0)^2 u_{11}^2 + c_2(0)^2 u_{12}^2 + 2c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \cos(\omega t) \\ |B_1(t)|^2 &= c_1(0)^2 u_{21}^2 + c_2(0)^2 u_{22}^2 + 2c_1(0)u_{21}c_2(0)u_{22} \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (2.13)$$

2.3 Το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p και ο καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf

Όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα η εφαρμογή των αρχικών συνθηκών οδηγεί στον πλήρη προσδιορισμό των πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα στη μία ή την άλλη βάση που συγκροτούν το μονομερές. Ορίζεται το

μέγιστο ποσοστό μεταφοράς ως η μέγιστη τιμή που λαμβάνει η $|B_1(t)|^2$ εάν ο φορέας έχει τοποθετηθεί αρχικά στη βάση με $b = 1$:

$$p \equiv |B_1(t)|_{max}^2 = 1 - |A_1(t)|_{min}^2 \quad (2.14)$$

Παραπάνω χρησιμοποιήθηκε η διατήρηση της πιθανότητας κάθε χρονική στιγμή:

$$\langle \psi_{H/L}^{mono}(t) | \psi_{H/L}^{mono}(t) \rangle = 1$$

$$|A_1(t)|^2 + |B_1(t)|^2 = 1$$

Αντίστοιχα για $|\psi_{H/L}^{mono}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle$, δηλαδή τοποθέτηση του φορέα στη βάση με $b = 2$, το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς δίνεται από τη σχέση:

$$p \equiv |A_1(t)|_{max}^2 = 1 - |B_1(t)|_{min}^2 \quad (2.15)$$

Στην ανάλυση που ακολουθεί θεωρείται ότι ο φορέας τοποθετείται στη βάση $b = 1$: Με εφαρμογή των κριτηρίων α' και β' παραγώγου της $|A_1(t)|^2$ παρέχονται τα σημεία ελαχίστων:

- $t |A_1(t)|^2 = 0 \Leftrightarrow -2\omega c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \sin(\omega t) = 0$
- $\frac{d^2}{dt^2} |A_1(t)|^2 > 0 \Leftrightarrow -2\omega^2 c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \cos(\omega t) > 0$

Τα ακρότατα παρέχονται από την απαίτηση η $\sin(\omega t) = 0$:

$$\omega t = m\pi \quad , m \in \mathbb{N}$$

$$t_m = \frac{m\pi}{\omega} \Leftrightarrow t_m = \frac{mT}{2}$$

Το κριτήριο της β' παραγώγου για τις θέσεις ακροτάτων της προηγούμενης σχέσης επιβάλλει:

$$-2\omega^2 c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \cos(\omega t)|_{t=t_m} > 0$$

όμως:

$$c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \stackrel{(2.3),(2.7)}{=} -\frac{M\Gamma}{(M-\Gamma)^2} = \frac{(t^{b(1;2)})^2}{(\Delta)^2 + (2t^{b(1;2)})^2} > 0 \quad (2.16)$$

επομένως:

$$-\cos(m\pi) > 0 \quad , m : \text{περιττός}$$

δηλαδή η $|A_1(t)|^2$ ελαχιστοποιείται για ημιακέραιες τιμές της περιόδου:

$$t_{min} = \frac{(2v+1)T}{2}, \quad v \in \mathbb{N} \quad (2.17)$$

Η ελάχιστη τιμή της πιθανότητας $|A_1(t)|^2$ δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} |A_1(t)|_{min}^2 &= c_1(0)^2 u_{11}^2 + c_2(0)^2 u_{12}^2 + 2c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \cos(\pi) \Rightarrow \\ |A_1(t)|_{min}^2 &= c_1(0)^2 u_{11}^2 + c_2(0)^2 u_{12}^2 - 2c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Δεδομένου ότι:

$$\begin{aligned} |A_1(0)|^2 &= c_1(0)^2 u_{11}^2 + c_2(0)^2 u_{12}^2 + 2c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} = 1 \Rightarrow \\ c_1(0)^2 u_{11}^2 + c_2(0)^2 u_{12}^2 &= 1 - 2c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \end{aligned}$$

η (2.18) γίνεται:

$$|A_1(t)|_{min}^2 = 1 - 4c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \quad (2.19)$$

Μετά από την παραπάνω ανάλυση είναι εύκολο να προσδιοριστεί το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς στη βάση $b = 2$:

$$\begin{aligned} |B_1(t)|_{max}^2 &= 1 - |A_1(t)|_{min}^2 \Rightarrow \\ |B_1(t)|_{max}^2 &= 4c_1(0)u_{11}c_2(0)u_{12} \end{aligned}$$

Εάν ληφθεί υπ'όψιν η σχέση (2.16) το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς προκύπτει:

$$p = \frac{(2t^{b(1;2)})^2}{(\Delta)^2 + (2t^{b(1;2)})^2} \quad (2.20)$$

Από την παραπάνω σχέση φαίνεται ότι $p < 1$ ενώ στην οριακή περίπτωση όπου $\Delta \rightarrow 0$, δηλαδή η διαφορά των ιδιοενεργειών των δύο βάσεων ελαχιστοποιείται, το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς λαμβάνει τη μέγιστη τιμή $p = 1$. Σύμφωνα με τα άρθρα [28–37] η διαφορά των ιδιοενεργειών $\Delta \neq 0$, επομένως $p < 1$ σε κάθε περίπτωση.

Τέλος, ορίζεται ο καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf ως:

$$pf \equiv p \cdot f \quad (2.21)$$

Σύμφωνα με τις σχέσεις (2.12) και (2.20), η (2.21) γίνεται:

$$pf = \frac{(2t^{b(1;2)})^2}{(\Delta)^2 + (2t^{b(1;2)})^2} \frac{1}{h} \sqrt{(\Delta)^2 + (2t^{b(1;2)})^2} \Rightarrow$$

$$pf = \frac{(2t^{b(1;2)})^2}{h\sqrt{(\Delta)^2 + (2t^{b(1;2)})^2}} \quad (2.22)$$

Στη σχέση υπολογισμού του καθαρού ρυθμού μεταφοράς λαμβάνεται υπ'όψιν τόσο η συχνότητα με την οποία γίνεται η μέγιστη μεταφορά όσο και το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς του φορέα από την αρχική βάση στη συμπληρωματική της.

2.4 Ο μέσος ρυθμός μεταφοράς k

Για την ολοκλήρωση της ανάλυσης της χρονικής εξέλιξης των φορέων στα μονομερή τμήματα DNA απαιτείται ένα μέτρο του ρυθμού διάδοσής τους στις βάσεις που απαρτίζουν το μονομερές.

Η μέση τιμή της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στη βάση $b = 2$, εάν αρχικά έχει τοποθετηθεί στη βάση $b = 1$, δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} \langle |B_1(t)|^2 \rangle &= \frac{1}{T} \int_0^T |B_1(t)|^2 dt = \\ &= \frac{1}{T} \left[c_1(0)^2 u_{21}^2 \int_0^T dt + c_2(0)^2 u_{22}^2 \int_0^T dt + 2c_1(0)u_{21}c_2(0)u_{22} \int_0^T \cos(\omega t) dt \right] \Rightarrow \\ \langle |B_1(t)|^2 \rangle &= c_1(0)^2 u_{21}^2 + c_2(0)^2 u_{22}^2 \stackrel{(2.3),(2.7)}{=} \frac{2(t^{b(1;2)})^2}{(\Delta)^2 + (2t^{b(1;2)})^2} \quad (2.23) \end{aligned}$$

Ο χρόνος στον οποίο η $|B_1(t)|^2$ λαμβάνει τιμή ίση με τη μέση τιμή της, προκύπτει από την επίλυση της παρακάτω εξίσωσης:

$$\langle |B_1(t)|^2 \rangle = |B_1(t_{mean})|^2$$

Συνεπώς:

$$\begin{aligned} c_1(0)^2 u_{21}^2 + c_2(0)^2 u_{22}^2 &= c_1(0)^2 u_{21}^2 + c_2(0)^2 u_{22}^2 + 2c_1(0)u_{21}c_2(0)u_{22} \cos(\omega t_{mean}) \Rightarrow \\ 2c_1(0)u_{21}c_2(0)u_{22} \cos(\omega t_{mean}) &= 0 \Rightarrow \\ \omega t_{mean} = \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) &\Leftrightarrow t_{mean} = T \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{4} \right) \quad , n \in \mathbb{N} \quad (2.24) \end{aligned}$$

Η πρώτη χρονική στιγμή στην οποία η $|B_1(t)|^2$ λαμβάνει τιμή ίση με τη μέση τιμή της είναι $t_{mean} = \frac{T}{4}$.

Ορίζεται ο μέσος ρυθμός μεταφοράς των φορέων από τη βάση $b = 1$ στη βάση $b = 2$ ως:

$$k_{12} \equiv \frac{\langle |B_1(t)|^2 \rangle}{t_{mean}} \quad (2.25)$$

Δεδομένων των σχέσεων (2.20) και (2.21) η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$k_{12} = \frac{4}{T} \left[\frac{2 (t^{b(1;2)})^2}{(\Delta)^2 + (2t^{b(1;2)})^2} \right] \stackrel{(2.22)}{\Rightarrow} \quad (2.26)$$

$$k_{12} = 2pf$$

Ο μέσος ρυθμός μεταφοράς παρέχει μια πρώτη εικόνα του μέσου ρυθμού με τον οποίο ο φορέας μεταπηδά στις βάσεις του μονομερούς. Στο επόμενο Κεφάλαιο θα αναδειχθεί η χρησιμότητά του ως μέγεθος για την περιγραφή της διάδοσης του φορτίου σε μεγαλύτερα τμήματα DNA, αφού στις περιπτώσεις αυτές χάνεται η αυστηρή περιοδικότητα των κινήσεων.

2.5 Αποτελέσματα και Συμπεράσματα

Στην ανάλυση που ακολουθεί παρουσιάζονται οι Πίνακες με τις επιτόπιες ενέργειες E_H^b, E_L^b καθώς και τις παραμέτρους $t_H^{b(1;2)}, t_L^{b(1;2)}$ για την εντός ζεύγους βάσης μεταπήδηση φορέων για τις δύο διαφορετικές παραμετροποιήσεις, HKS [21] και MA [22].

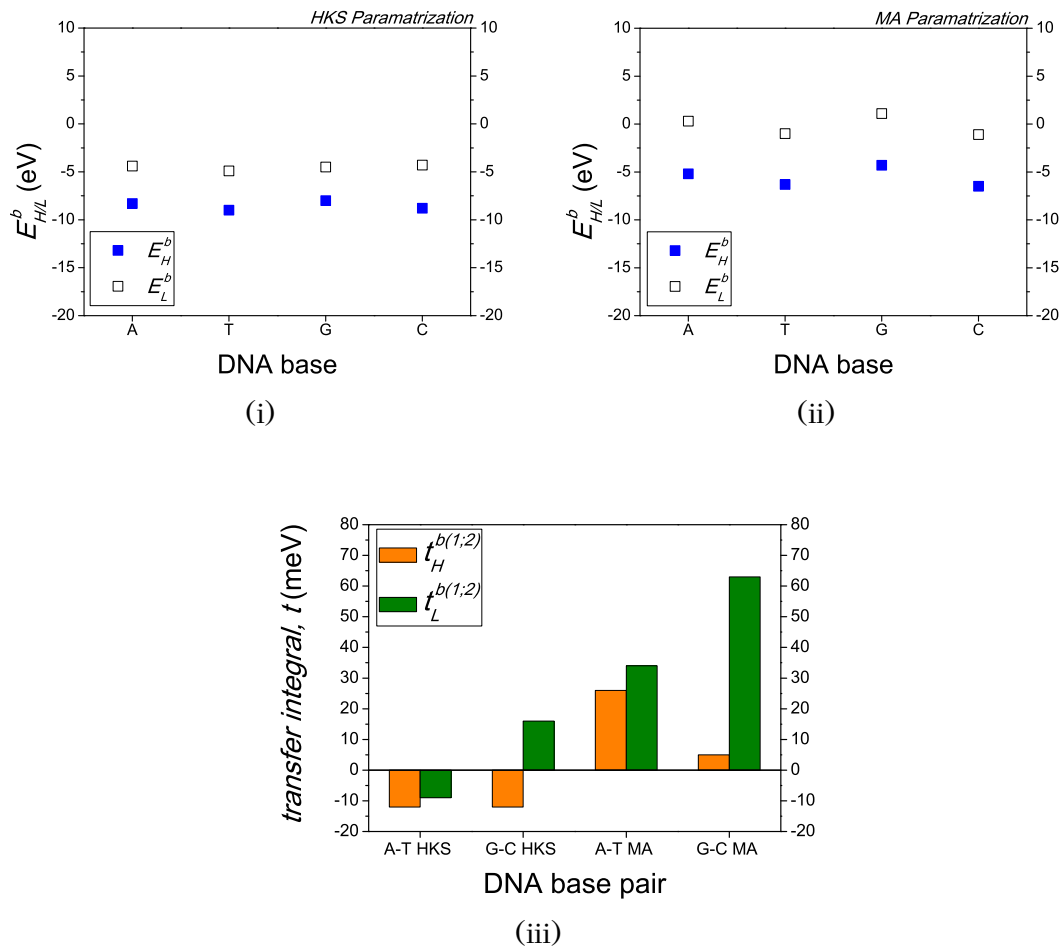
βάση στο B-DNA	HKS Παραμετροποίηση		MA Παραμετροποίηση	
	E_H^b	E_L^b	E_H^b	E_L^b
A	-8.3	-4.4	-5.2	0.3
T	-9.0	-4.9	-6.3	-1.0
G	-8.0	-4.5	-4.3	1.1
C	-8.8	-4.3	-6.5	-1.1

Πίνακας 2.1: Οι επιτόπιες ενέργειες των οπών (E_H^b) και των ηλεκτρονίων (E_L^b) στις βάσεις Αδενίνη (A), Θυμίνη (T), Γουανίνη (G) και Κυτοσίνη (C) του B-DNA. Στις δύο πρώτες κολόνες παρουσιάζονται οι τιμές των επιτόπιων ενεργειών όπως προκύπτουν από την HKS παραμετροποίηση, ενώ στην τρίτη και την τέταρτη οι τιμές των επιτόπιων ενεργειών όπως προκύπτουν από την MA παραμετροποίηση. Όλες οι τιμές δίνονται σε eV.

ζεύγος βάσης στο B-DNA	HKS Παραμετροποίηση		MA Παραμετροποίηση	
	$t_H^{b(1;2)}$	$t_L^{b(1;2)}$	$t_H^{b(1;2)}$	$t_L^{b(1;2)}$
A-T	-12	-9	26	34
G-C	-12	16	5	63

Πίνακας 2.2: Οι παράμετροι μεταπήδησης των οπών ($t_H^{b(1;2)}$) και των ηλεκτρονίων ($t_L^{b(1;2)}$) για την εντός ζεύγους βάσης μεταπήδηση φορέων στα δύο πιθανά ζεύγη βάσεων (A-T και G-C) του B-DNA. Στις δύο πρώτες κολόνες παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων μεταπήδησης όπως προκύπτουν από την HKS παραμετροποίηση, ενώ στην τρίτη και την τέταρτη οι τιμές των παραμέτρων μεταπήδησης όπως προκύπτουν από την MA παραμετροποίηση. Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

Στα Σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι επιτόπιες ενέργειες $E_{H/L}^b$ καθώς και οι παράμετροι μεταπήδησης $t_{H/L}^{b(1;2)}$ για τις οπές και τα ηλεκτρόνια των Πινάκων 2.1 και 2.2 αντίστοιχα:



Σχήμα 2.2: Στα Σχήματα 2.2i και 2.2ii παρουσιάζονται οι επιτόπιες ενέργειες ($E_{H/L}^b$) των φορέων στις βάσεις που απαρτίζουν τα υπό εξέταση μονομερή, ενώ στο Σχήμα 2.2iii οι παράμετροι μεταπήδησης των οπών ($t_H^{b(1;2)}$) και ηλεκτρονίων ($t_L^{b(1;2)}$) για την εντός ζεύγους βάσης μεταπήδηση φορέων. Οι παράμετροι παρουσιάζονται τόσο για την HKS όσο και την MA παραμετροποίηση.

Στους Πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων ισχυρής δέσμωσης για τα μεγέθη που ορίστηκαν στις Ενότητες 2.2, 2.3 και 2.4. Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν την περιοδική κίνηση των οπών και των ηλεκτρονίων για τις παραμετροποιήσεις HKS και MA αντίστοιχα.

Μονομερή	T (fs)	f (THz)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	t_{mean} (fs)	k (THz)	p	pf (THz)
G-C	5.17	193.53	0.99955	0.00045	1.29	0.35	0.00090	0.17
A-T	5.90	169.36	0.99941	0.00059	1.48	0.40	0.00117	0.20

(i) HKS Παραμετροποίηση

Μονομερή	T (fs)	f (THz)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	t_{mean} (fs)	k (THz)	p	pf (THz)
G-C	1.88	531.96	0.99999	0.00001	0.47	0.02	0.00002	0.01
A-T	3.76	266.28	0.99889	0.00111	0.94	1.20	0.00223	0.59

(ii) MA Παραμετροποίηση

Πίνακας 2.3: Περιοδική μεταφορά οπών για τις παραμέτρους HKS (Πίνακας 2.3i) [21] και MA (Πίνακας 2.3ii) [22]. Παρουσιάζονται οι τιμές της περιόδου T και της συχνότητας f για την περιοδική μεταφορά οπών, οι μέσες τιμές των πιθανοτήτων εύρεσης οπής στην πρώτη $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$ και τη δεύτερη βάση $\langle |B_1(t)|^2 \rangle$, ο μέσος χρόνος t_{mean} στον οποίο η πιθανότητα εύρεσης της οπής γίνεται για πρώτη φορά ίση με τη μέση τιμή της, ο μέσος ρυθμός μεταφοράς k , το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p και ο μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf .

Μονομερή	T (fs)	f (THz)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	t_{mean} (fs)	k (THz)	p	pf (THz)
G-C	20.42	48.97	0.98752	0.01248	5.10	2.40	0.02496	1.22
A-T	8.27	120.98	0.99935	0.00065	2.07	0.31	0.00129	0.16

(i) HKS Παραμετροποίηση

Μονομερή	T (fs)	f (THz)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	t_{mean} (fs)	k (THz)	p	pf (THz)
G-C	1.88	532.83	0.99837	0.00163	0.47	3.50	0.00327	1.74
A-T	3.18	314.77	0.99864	0.00136	0.79	1.70	0.00273	0.86

(ii) MA Παραμετροποίηση

Πίνακας 2.4: Περιοδική μεταφορά ηλεκτρονίων για τις παραμέτρους HKS (Πίνακας 2.4i) και MA (Πίνακας 2.4ii). Παρουσιάζονται οι τιμές της περιόδου T και της συχνότητας f για την περιοδική μεταφορά ηλεκτρονίων, οι μέσες τιμές των πιθανοτήτων εύρεσης ηλεκτρονίου στην πρώτη $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$ και τη δεύτερη βάση $\langle |B_1(t)|^2 \rangle$, ο μέσος χρόνος t_{mean} στον οποίο η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου γίνεται για πρώτη φορά ίση με τη μέση τιμή της, ο μέσος ρυθμός μεταφοράς k , το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p και ο μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf .

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να εξαχθούν ορισμένα συμπεράσματα για τη χωρική και χρονική εξέλιξη των φορέων στα μονομερή τμήματα DNA. Η εισαγωγή ενός επιπλέον φορέα, οπής ή ηλεκτρονίου, προκαλεί περιοδική μεταφορά φορτίου στις αζωτούχες βάσεις του μονομερούς, γεγονός που παρατηρείται και στις δύο παραμετροποιήσεις.

Σχετικά με τις παραμέτρους HKS:

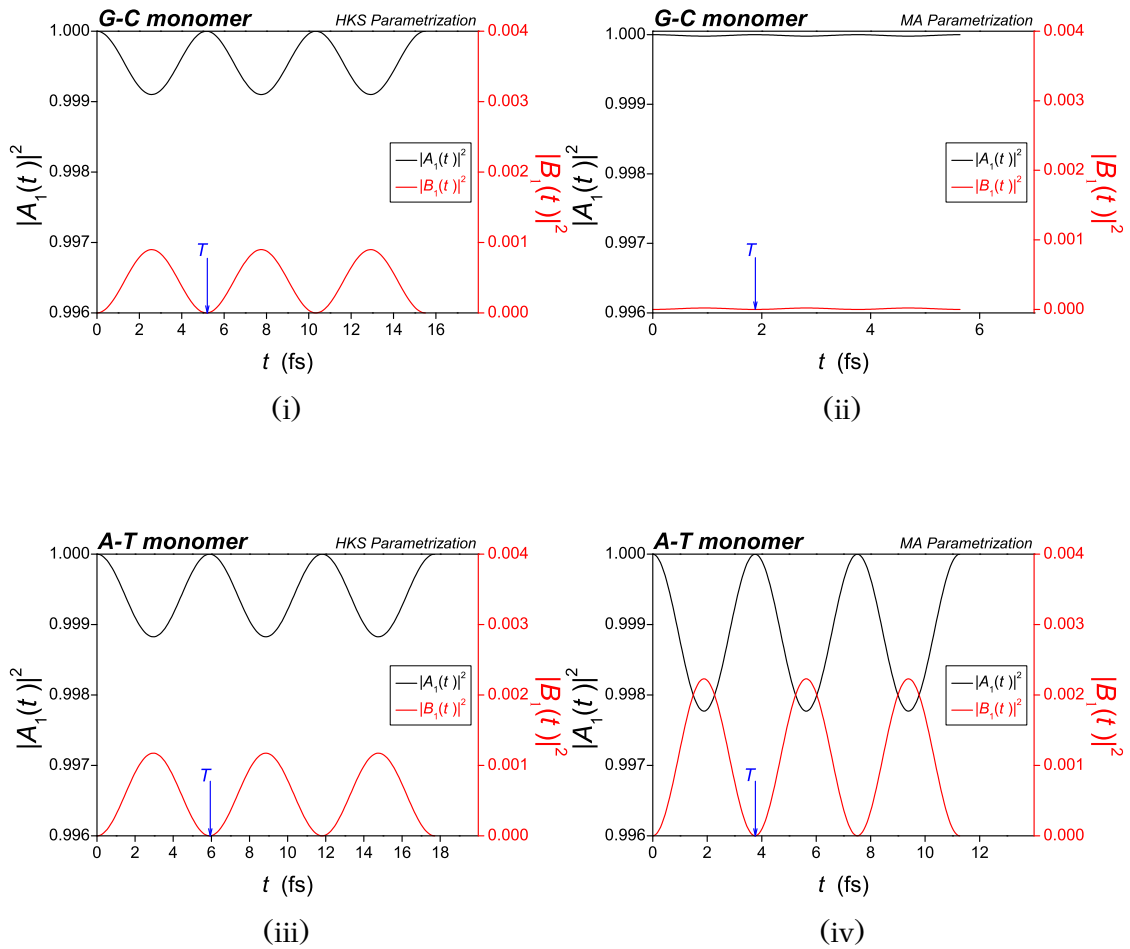
Οι συχνότητες των ταλαντούμενων πιθανοτήτων είναι της τάξης των $f \sim 50$ -200 THz, ενώ οι αντίστοιχες περίοδοι $T \sim 5$ -20 fs. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ενώ οι πιθανότητες εύρεσης των φορέων ακολουθούν περιοδική συμπεριφορά, το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς είναι εξαιρετικά μικρό, $p \approx 0.1$ -2.5%. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι οι φορείς παραμένουν σε εκείνη την αζωτούχο βάση που αρχικά τοποθετήθηκαν με εξαιρετικά μικρή πιθανότητα ($< 2.5\%$) εύρεσής τους στην άλλη βάση. Αυτό φαίνεται και από τις μέσες τιμές των πιθανοτήτων $\langle |A_1(t)|^2 \rangle \approx 98.75$ -99.96% και $\langle |B_1(t)|^2 \rangle \approx 0.04$ -1.25%. Οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς k είναι της τάξης $k \sim 0.35$ THz με εξαίρεση την περίπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου για το G-C μονομερές που εμφανίζει σημαντικά υψηλότερη τιμή, $k = 2.4$ THz. Τέλος, για την περίπτωση των ηλεκ-

τρονίων, τόσο τα μέγιστα ποσοστά μεταφοράς όσο και οι περίοδοι, είναι μεγαλύτερα από αυτά των οπών.

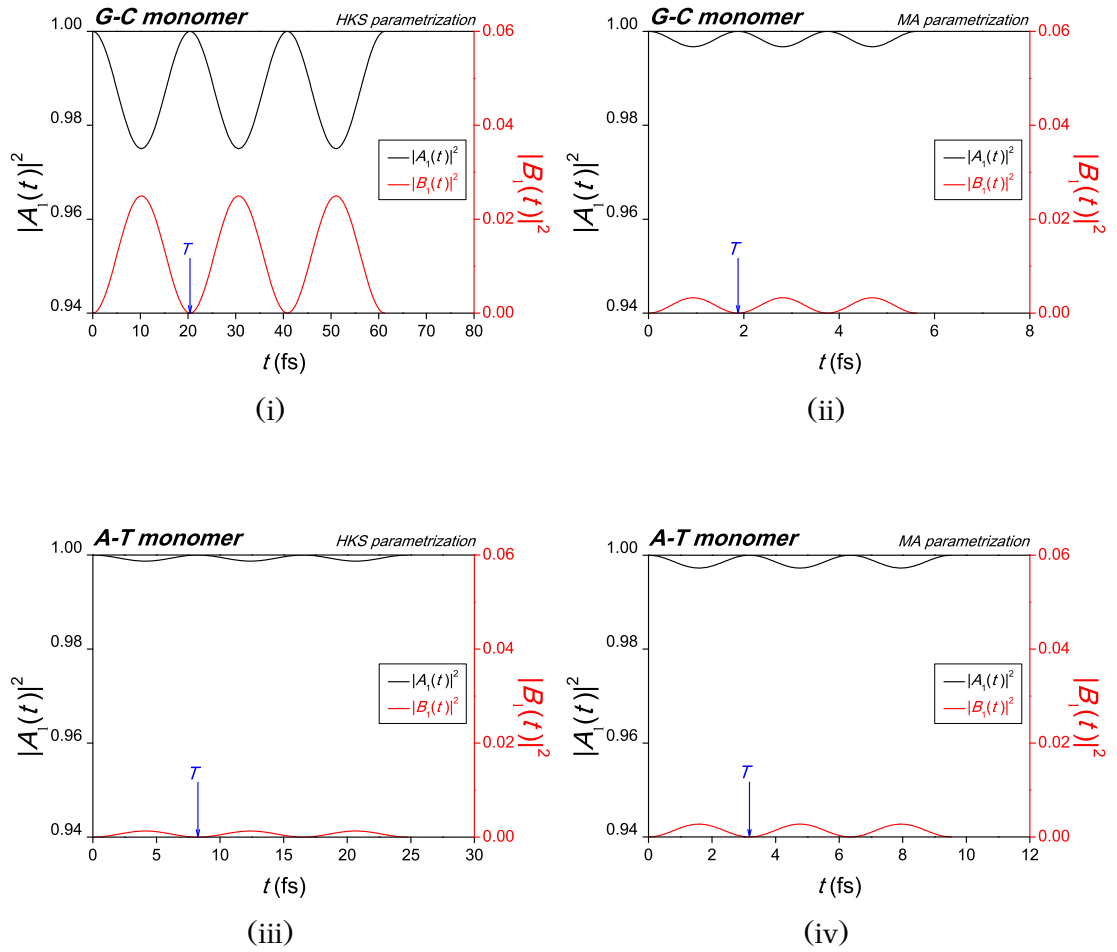
Σχετικά με τις παραμέτρους MA:

Οι περίοδοι των ταλαντούμενων πιθανοτήτων σε αυτήν την περίπτωση είναι αρκετά μικρότερες από τα αποτελέσματα με την HKS παραμετροποίηση, $T \sim 2-4$ fs και αντίστοιχα οι συχνότητες σημαντικά μεγαλύτερες, $f \sim 250-550$ THz. Τα μέγιστα ποσοστά μεταφοράς είναι και εδώ μικρά, γεγονός που επαληθεύει το συμπέρασμα ότι ο φορέας, είτε είναι οπή είτε ηλεκτρόνιο, εντοπίζεται κατά κύριο λόγο στην αρχική βάση τοποθέτησής του. Συγκεκριμένα, είναι κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερα από την περίπτωση των αποτελεσμάτων με την HKS παραμετροποίηση, $p \approx 0.002-0.3\%$. Το παραπάνω γίνεται φανερό και από τις μέσες τιμές των πιθανοτήτων $\langle |A_1(t)|^2 \rangle \approx 98.865-99.999\%$ και $\langle |B_1(t)|^2 \rangle \approx 0.001-1.135\%$. Οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς k είναι $k = 1.2, 1.7$ THz για την περίπτωση των οπών και των ηλεκτρονίων, ενώ παρουσιάζουν μεγάλο εύρος για την περίπτωση του G-C μονομερούς, $k = 0.02, 3.5$ THz, τόσο για τις οπές όσο και για τα ηλεκτρόνια αντίστοιχα. Τέλος, σε αντίθεση με την HKS παραμετροποίηση, οι περίοδοι και οι συχνότητες για το κάθε μονομερές παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές για τις οπές και τα ηλεκτρόνια.

Στα Σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι ταλαντώσεις των πιθανοτήτων $|A_1(t)|^2$ και $|B_1(t)|^2$ για τις οπές και τα ηλεκτρόνια στα μονομερή τμήματα G-C και A-T του B-DNA. Οι ταλαντώσεις αυτές παρουσιάζονται για τις παραμετροποιήσεις HKS και MA με αρχική συνθήκη τοποθέτησης του φορέα στη βάση $b = 1$ ($|\psi_{H/L}^{mono}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle$).

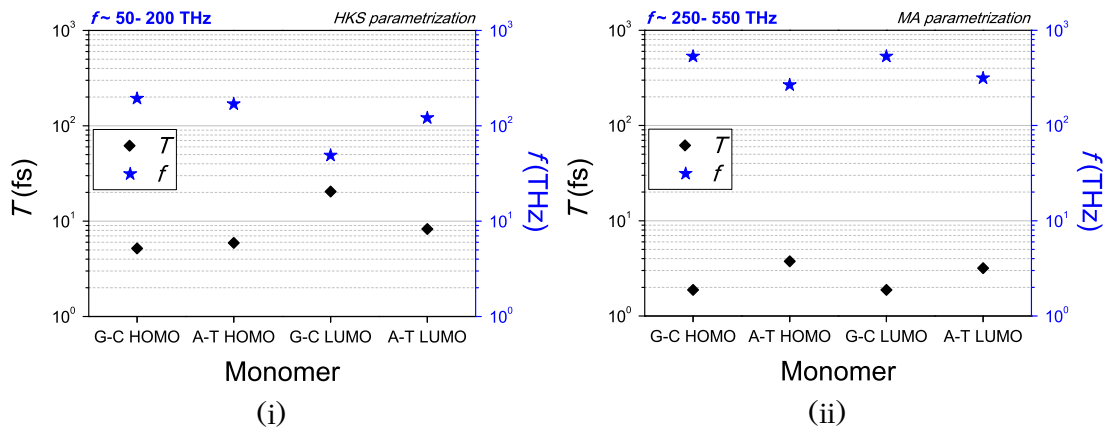


Σχήμα 2.3: Περιοδική μεταφορά οπών σε μονομερή τμήματα DNA. Στην αριστερή στήλη (Σχήματα 2.3i, 2.3iii) παρουσιάζεται η περιοδική εξέλιξη της πιθανότητας εύρεσης οπής στην πρώτη βάση, $|A_1(t)|^2$ (αριστερός άξονας) και τη δεύτερη βάση, $|B_1(t)|^2$ (δεξιός άξονας) που συγκροτούν το μονομερές. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτές που αναφέρονται στο άρθρο [21] και παρουσιάστηκαν στους Πίνακες 2.1 και 2.2. Στη δεξιά στήλη (Σχήματα 2.3ii και 2.3iv) παρουσιάζονται αντίστοιχα οι ταλαντώσεις πιθανοτήτων για τις παραμέτρους που αναφέρονται στο άρθρο [22] και παρουσιάστηκαν στους Πίνακες 2.1 και 2.2.

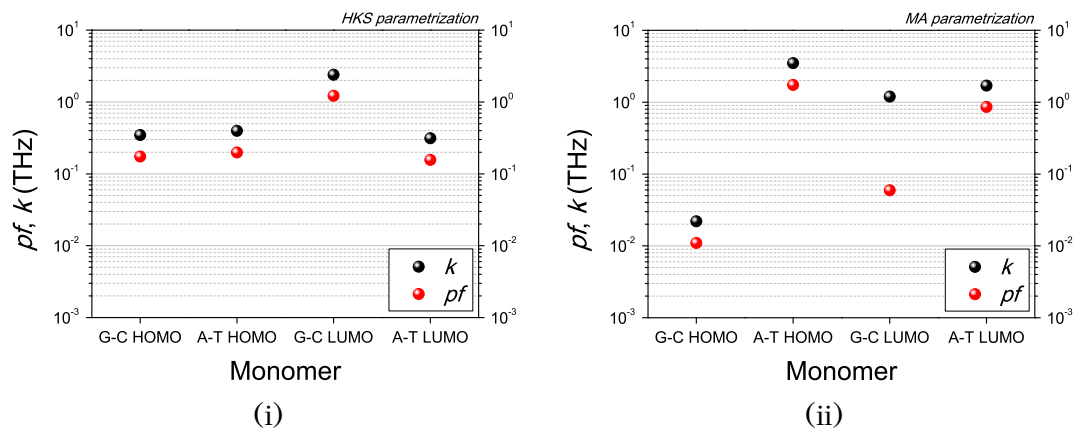


Σχήμα 2.4: Περιοδική μεταφορά ηλεκτρονίων σε μονομερή τμήματα DNA. Στην αριστερή στήλη (Σχήματα 2.4i, 2.4iii) παρουσιάζεται η περιοδική εξέλιξη της πιθανότητας εύρεσης ηλεκτρονίου στην πρώτη βάση, $|A_1(t)|^2$ (αριστερός άξονας) και τη δεύτερη βάση, $|B_1(t)|^2$ (δεξιός άξονας) που συγκροτούν το μονομερές. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτές που αναφέρονται στο άρθρο [21] και παρουσιάστηκαν στους Πίνακες 2.1 και 2.2. Στη δεξιά στήλη (Σχήματα 2.4ii και 2.4iv) παρουσιάζονται αντίστοιχα οι ταλαντώσεις πιθανοτήτων για τις παραμέτρους που αναφέρονται στο άρθρο [22] και παρουσιάστηκαν στους Πίνακες 2.1 και 2.2.

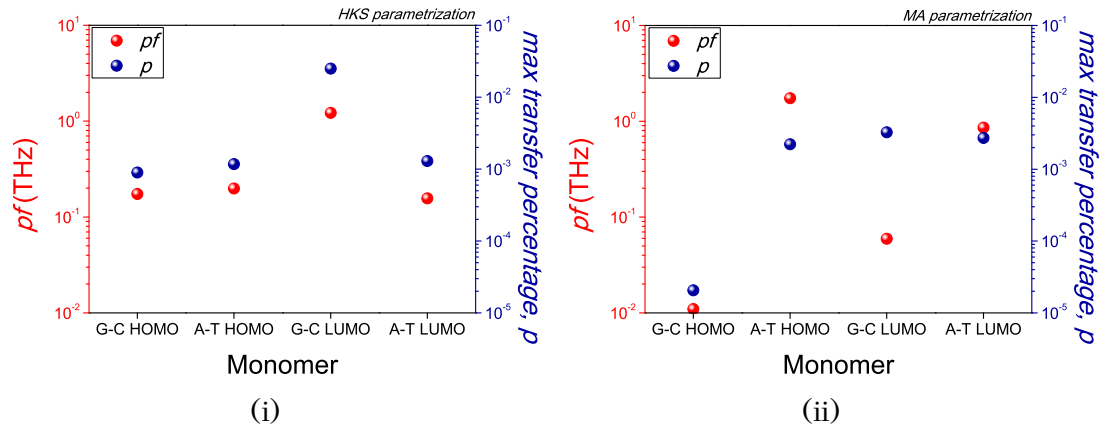
Στα Σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται τα μεγέθη των Πινάκων 2.3i, 2.3ii, 2.4i και 2.4ii για τις οπές και τα ηλεκτρόνια στις παραμετροποιήσεις HKS και MA.



Σχήμα 2.5: Περιοδική μεταφορά φορτίου σε μονομερή τμήματα DNA. Στα Σχήματα 2.5i και 2.5ii παρουσιάζονται οι τιμές της περιόδου T (αριστερός άξονας) και της συχνότητας f (δεξιός άξονας) για τις τιμές των παραμέτρων HKS και MA αντίστοιχα.



Σχήμα 2.6: Περιοδική μεταφορά φορτίου σε μονομερή τμήματα DNA. Στα Σχήματα 2.6i και 2.6ii παρουσιάζονται οι τιμές του μέσου ρυθμού μεταφοράς k (μαύρες σφαίρες) και του μέγιστου καθαρού ρυθμού μεταφοράς pf (κόκκινες σφαίρες) για τις τιμές των παραμέτρων HKS και MA αντίστοιχα.



Σχήμα 2.7: Περιοδική μεταφορά φορτίου σε μονομερή τμήματα DNA. Στα Σχήματα 2.7i και 2.7ii παρουσιάζονται οι τιμές του μέγιστου καθαρού ρυθμού μεταφοράς pf (αριστερός άξονας) και του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς p (δεξιός άξονας) για τις τιμές των παραμέτρων HKS και MA αντίστοιχα.

Συνοψίζοντας, η περιγραφή της χωρικής και χρονικής εξέλιξης μεταφοράς φορτίου σε μονομερή τμήματα DNA μέσω της εφαρμογής του Προτύπου της Ισχυρής Δέσμευσης (Tight Binding Model) καταλήγει σε αυστηρά περιοδικές κινήσεις.

Ο επιπλέον εισαγόμενος φορέας ταλαντώνεται μεταξύ των βάσεων που απαρτίζουν το μονομερές τμήμα με μικρές πιθανότητες εύρεσής του σε άλλη βάση από την αρχική στην οποία τοποθετήθηκε. Οι ταλαντώσεις αυτές, με συχνότητες (μήκη κύματος) $f \sim 50\text{-}200$ THz ($\lambda \sim 1.5\text{-}6$ μm) για την **HKS παραμετροποίηση** ανήκουν στο μέσο-εγγύς υπέρυθρο (MIR: Mid Infra Red-NIR: Near Infra Red) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ενώ για την **MA παραμετροποίηση** $f \sim 250\text{-}550$ THz ($\lambda \sim 1.2$ μm -600 nm) είναι μετατοπισμένες στο εγγύς υπέρυθρο-ορατό (NIR-visible) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Κεφάλαιο 3

Διμερή τμήματα DNA

Έστω ένα διμερές τμήμα DNA, δηλαδή δύο διαδοχικά μονομερή τμήματα τα οποία στη γεωμετρία που λαμβάνεται υπ' όψιν απέχουν μεταξύ τους $d \approx 3.4 \text{ \AA}$ κατά μήκος του άξονα ανάπτυξης της πολυνουκλεοτιδικής αλυσίδας και είναι στραμμένα κατά γωνία $\phi \approx 36^\circ$. Τα πιθανά διμερή προκύπτουν από τις μεταθέσεις με επανάληψη των τεσσάρων αζωτούχων βάσεων Αδενίνη (A), Θυμίνη (T), Γουανίνη (G) και Κυτοσίνη (C) ανά δύο, λαμβάνοντας επιπλέον υπ' όψιν ότι στη βάση που βρίσκεται στον κλώνο $s = 1$ αντιστοιχεί πάντα η συμπληρωματική της βάση στον κλώνο $s = 2$. Το πλήθος N των μεταθέσεων με επανάληψη των a (τέσσερις αζωτούχες βάσεις) στοιχείων ανά p (δύο) δίνεται από τη σχέση:

$$N = a^p \quad (3.1)$$

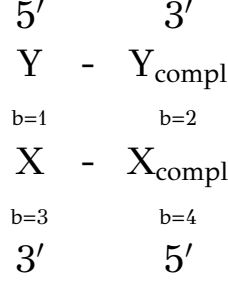
Τα προκύπτοντα διμερή θα ήταν δεκαέξι βάσει της σχέσης (3.1), αλλά εξαιτίας της συμπληρωματικότητας των βάσεων τα έξι από αυτά είναι ισοδύναμα, $GG \equiv CC$, $AA \equiv TT$, $AG \equiv CT$, $AC \equiv GT$, $TG \equiv CA$, $TC \equiv GA$, με αποτέλεσμα τα μοναδικά διμερή να είναι δέκα στο σύνολό τους¹. Από τα δέκα μοναδικά διμερή που υπάρχουν,

- τα έξι αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή και είναι τα $GG \equiv CC$, GC , CG , $AA \equiv TT$, AT και TA , ενώ
- τα τέσσερα αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή και είναι τα $AG \equiv CT$, $AC \equiv GT$, $TG \equiv CA$ και $TC \equiv GA$.

¹Κάθε ένα διμερές από τα ζεύγη ισοδύναμων διμερών προκύπτει από εναλλαγή της κάθε βάσης του πρώτου ως προς το σημείο τομής των διαγωνίων που συνδέουν τις βάσεις $b = 1$, $b = 3$ και $b = 2$, $b = 4$. Ο χαρακτηρισμός των διμερών αυτών ως ισοδύναμα προκύπτει από το γεγονός ότι οι Χαμιλτονιανές που περιγράφουν τα συστήματά τους συνδέονται μεταξύ τους με έναν μετασχηματισμό ομοιότητας, με αποτέλεσμα να έχουν τις ίδιες ιδιοτιμές.

3.1 Εφαρμογή των εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τα διμερή

Ένα τυχαίο διμερές τμήμα στο DNA συμβολίζεται:



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός διμερούς τμήματος DNA, YX. Το πρώτο μονομερές είναι το Y-Y_{compl}, ενώ το δεύτερο είναι το X-X_{compl}. Οι βάσεις Y και Y_{compl} έχουν αύξοντες δείκτες $b = 1$ και $b = 2$, ενώ οι βάσεις X και X_{compl}, $b = 3$ και $b = 4$ αντίστοιχα.

Το παραπάνω διμερές τμήμα θεωρείται απομονωμένο, ώστε να μην αλληλεπιδρά με οποιοδήποτε άλλο μονομερές τμήμα της πολυνουκλεοτιδικής αλυσίδας. Αυτό πρακτικά επιτυγχάνεται με παρεμβολή στα άκρα του διμερούς κατάλληλης αλληλουχίας βάσεων, η οποία καθιστά αδύνατη ή αμελητέα τη μεταπήδηση του φορέα πέρα από τις βάσεις του διμερούς τμήματος.

Ένας επιπλέον εισαγόμενος φορέας κινείται μέσω των HOMO (οπή) ή LUMO (ηλεκτρόνιο) ιδιοκαταστάσεων των βάσεων, $|\psi_{H/L}^b\rangle$. Η μονοσωματιδιακή κατάσταση για το διμερές τμήμα μπορεί να γραφεί σαν υπέρθεση σε όλες τις ιδιοκαταστάσεις των βάσεων που το απαρτίζουν. Η $|\psi_{H/L}^{dimer}(t)\rangle$ σύμφωνα με την (1.5) για το διμερές τμήμα είναι:

$$|\psi_{H/L}^{dimer}(t)\rangle = \sum_{\mu=1}^2 A_{\mu}(t) |\psi_{H/L}^{b(\mu,1)}\rangle + B_{\mu}(t) |\psi_{H/L}^{b(\mu,2)}\rangle \quad (3.2)$$

Σε αναπαράσταση μήτρας η παραπάνω εξίσωση γράφεται:

$$|\psi_{H/L}^{dimer}(t)\rangle = \begin{pmatrix} A_1(t) \\ B_1(t) \\ A_2(t) \\ B_2(t) \end{pmatrix}$$

Η εφαρμογή της εξίσωσης Schrödinger στην παραπάνω κατάσταση δίνει:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_{H/L}^{dimer}(t)\rangle = \hat{H}^{dimer} |\psi_{H/L}^{dimer}(t)\rangle \Rightarrow$$

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{A}_1(t) \\ \dot{B}_1(t) \\ \dot{A}_2(t) \\ \dot{B}_2(t) \end{pmatrix} = \hat{H}^{dimer} \begin{pmatrix} A_1(t) \\ B_1(t) \\ A_2(t) \\ B_2(t) \end{pmatrix}$$

Οι εξισώσεις ισχυρής δέσμησης για τα πλάτη πιθανότητας $A_\mu(t)$ και $B_\mu(t)$ σύμφωνα με τις σχέσεις (1.18) και (1.19) γράφονται:

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{A}_1 &= E^{b(1)} A_1 + t^{b(1;2)} B_1 + t^{b(1;3)} A_2 + t^{b(1;4)} B_2 \\ i\hbar \dot{B}_1 &= t^{b(2;1)} A_1 + E^{b(2)} B_1 + t^{b(2;3)} A_2 + t^{b(2;4)} B_2 \\ i\hbar \dot{A}_2 &= t^{b(3;1)} A_1 + t^{b(3;2)} B_1 + E^{b(3)} A_2 + t^{b(3;4)} B_2 \\ i\hbar \dot{B}_2 &= t^{b(4;1)} A_1 + t^{b(4;2)} B_1 + t^{b(4;3)} A_2 + E^{b(4)} B_2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Αφού οι βάσεις που συγκροτούν το διμερές είναι τέσσερις, ο πίνακας της Χαμιλτονιανής θα είναι 4×4 . Τα στοιχεία μήτρας θα περιλαμβάνουν τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων στην κύρια διαγώνιο και τα ολοκληρώματα μεταφοράς στις μη διαγώνιες θέσεις του πίνακα για την κατακόρυφη, την εντός ζεύγους βάσης και τη διαγώνια μεταπήδηση φορέων. Σύμφωνα με τα παραπάνω ο πίνακας της Χαμιλτονιανής γράφεται:

$$\hat{H}^{dimer} = \begin{pmatrix} E^{b(1)} & t^{b(1;2)} & t^{b(1;3)} & t^{b(1;4)} \\ t^{b(2;1)} & E^{b(2)} & t^{b(2;3)} & t^{b(2;4)} \\ t^{b(3;1)} & t^{b(3;2)} & E^{b(3)} & t^{b(3;4)} \\ t^{b(4;1)} & t^{b(4;2)} & t^{b(4;3)} & E^{b(4)} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.1 προκύπτουν τα εξής για τις παραμέτρους μεταπήδησης:

- i Τα $t^{b(1;2)} = t^{b(2;1)}$ συμβολίζουν την εντός ζεύγους βάσης μεταπήδηση φορέων μεταξύ της βάσης Y και Y_{compl} , ενώ τα $t^{b(3;4)} = t^{b(4;3)}$ την εντός ζεύγους βάσης μεταπήδηση φορέων μεταξύ της βάσης X και X_{compl} .
- ii Τα $t^{b(1;3)} = t^{b(3;1)}$ συμβολίζουν την κατακόρυφη μεταφορά φορέων στην 5'-3' (3'-5') διεύθυνση κατά μήκος της έλικας $s = 1$ μεταξύ των βάσεων Y και X, ενώ τα $t^{b(4;2)} = t^{b(2;4)}$ την κατακόρυφη μεταφορά φορέων στην 5'-3' (3'-5') διεύθυνση κατά μήκος της έλικας $s = 2$ μεταξύ των βάσεων Y_{compl} και X_{compl} .

- iii Τα $t^{b(1;4)} = t^{b(4;1)}$ συμβολίζουν τη διαγώνια μεταφορά φορέων στην 5'-5' διεύθυνση μεταξύ των βάσεων Y και X_{compl} , ενώ τα $t^{b(2;3)} = t^{b(3;2)}$ τη διαγώνια μεταφορά φορέων στην 3'-3' διεύθυνση μεταξύ των βάσεων Y_{compl} και X.

Το πρόβλημα και αυτή τη φορά ανάγεται σε διαγωνοποίηση της Χαμιλτονιανής \hat{H}^{dimer} σύμφωνα με τη μέθοδο ιδιοτιμών-ιδιοδιανυσμάτων που αναπτύχθηκε στην Ενότητα 1.3. Έστω οι ιδιοκαταστάσεις της \hat{H}^{dimer} $|u_k\rangle$ με ιδιοτιμές τις \mathcal{E}_k^{dimer} :

$$\left(\hat{H}^{dimer} - \hat{I}_4 \mathcal{E}_k^{dimer} \right) |u_k\rangle = 0 \quad (3.5)$$

Η παραπάνω εξίσωση παρέχει τις ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα της Χαμιλτονιανής. Η δυσκολία του παρόντος προβλήματος είναι ότι δεν επιδέχεται αναλυτικές λύσεις όπως το πρόβλημα διαγωνοποίησης της \hat{H}^{mono} του προηγούμενου κεφαλαίου. Παρόλα αυτά, θα γίνει μια προσπάθεια παρουσίασης της γενικής μορφής των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$ και $|B_\mu(t)|^2$, ($\mu = 1, 2$) συναρτήσει των στοιχείων μήτρας του πίνακα που διαγωνοποιεί την \hat{H}^{dimer} και των ιδιοτιμών της.

Έστω ο πίνακας \hat{U} ο οποίος ικανοποιεί τη σχέση:

$$\hat{U}^{-1} \hat{H}^{dimer} \hat{U} = \hat{H}_{diag}^{dimer} \quad (3.6)$$

\hat{U} είναι ο 4×4 τετραγωνικός πίνακας:

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} & u_{14} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} & u_{24} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} & u_{34} \\ u_{41} & u_{42} & u_{43} & u_{44} \end{pmatrix}$$

με κάθε στήλη να αντιστοιχεί στα ιδιοδιανύσματα $|u_k\rangle$ της Χαμιλτονιανής. Ισοδύναμα ο παραπάνω πίνακας γράφεται:

$$\hat{U} = (|u_1\rangle \quad |u_2\rangle \quad |u_3\rangle \quad |u_4\rangle) = \left(\begin{bmatrix} u_{11} \\ u_{21} \\ u_{31} \\ u_{41} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} u_{12} \\ u_{22} \\ u_{32} \\ u_{42} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} u_{13} \\ u_{23} \\ u_{33} \\ u_{43} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} u_{14} \\ u_{24} \\ u_{34} \\ u_{44} \end{bmatrix} \right)$$

\hat{U}^{-1} είναι ο αντίστροφος του πίνακα \hat{U} και είναι ο 4×4 τετραγωνικός πίνακας για τον οποίο ισχύει:

$$\hat{U}^{-1} = \frac{1}{\det \hat{U}} \text{adj}(\hat{U})$$

με $\text{adj}(\hat{U})$ το μιγαδικό ανάστροφο των αλγεβρικών συμπληρωμάτων² του πίνακα \hat{U} .

\hat{H}_{diag}^{dimer} είναι ο πίνακας της Χαμιλτονιανής σε διαγώνια μορφή:

$$\hat{H}_{diag}^{dimer} = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_1^{dimer} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{E}_2^{dimer} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{E}_3^{dimer} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_4^{dimer} \end{pmatrix}$$

Τέλος, ο προσδιορισμός των συντελεστών $c_k(0)$ με εφαρμογή των εκάστοτε αρχικών συνθηκών οδηγεί στον πλήρη προσδιορισμό της μονοσωματιδιακής κατάστασης του συστήματος, $|\psi_{H/L}^{dimer}(t)\rangle$. Οι αρχικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν στο παρόν πρόβλημα είναι η τοποθέτηση του φορέα σε κάθε μια διαφορετική βάση που συγκροτούν το διμερές και συνοψίζονται στα εξής:

$$|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = \begin{cases} |\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & \text{τοποθέτηση στη βάση } b = 1 \\ |\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & \text{τοποθέτηση στη βάση } b = 2 \\ |\psi_{H/L}^{b(3)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & \text{τοποθέτηση στη βάση } b = 3 \\ |\psi_{H/L}^{b(4)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, & \text{τοποθέτηση στη βάση } b = 4 \end{cases} \quad (3.7)$$

²Εστω \hat{W} ο πίνακας των αλγεβρικών συμπληρωμάτων του \hat{U} . Τα στοιχεία W_{jk} προκύπτουν από τη σχέση:

$$W_{jk} = (-1)^{j+k} \det(M(jk))$$

με $\det(M(jk))$ την ελάχισονα ορίζουσα του στοιχείου u_{jk} που προκύπτει με διαγραφή της j -γραμμής και k -στήλης του πίνακα \hat{U} . Σύμφωνα με τα παραπάνω ο $\text{adj}(\hat{U})$ δίνεται από τη σχέση:

$$\text{adj}(\hat{U}) = (\hat{W})^\dagger$$

Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τα παραπάνω μπορούν να βρεθούν στο [45].

Εάν οριστεί ο πίνακας των συντελεστών $c_k(0)$ ως:

$$\hat{\mathbf{C}} = \begin{pmatrix} c_1(0) \\ c_2(0) \\ c_3(0) \\ c_4(0) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

οι εξισώσεις προσδιορισμού των συντελεστών $c_k(0)$ γράφονται σε μορφή πίνακα ως εξής:

$$\begin{aligned} |\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle &= \hat{\mathbf{U}}\hat{\mathbf{C}} \Rightarrow \\ |\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle &= \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} & u_{14} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} & u_{24} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} & u_{34} \\ u_{41} & u_{42} & u_{43} & u_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(0) \\ c_2(0) \\ c_3(0) \\ c_4(0) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Το παραπάνω πρόβλημα επιλύεται σύμφωνα με τη μέθοδο Cramer:

$$c_k(0) = \frac{\det(\hat{\mathbf{U}}_k)}{\det(\hat{\mathbf{U}})}$$

$\hat{\mathbf{U}}_k$ είναι ο πίνακας που δημιουργείται από αντικατάσταση της k -οστής στήλης του πίνακα $\hat{\mathbf{U}}$ με τον πίνακα στήλη $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle$.

Η γενική λύση του προβλήματος όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 1 σύμφωνα με τη σχέση (1.15) είναι:

$$\begin{aligned} |\psi_{H/L}^{dimer}(t)\rangle &= \sum_{k=1}^4 c_k(0) e^{-i\varepsilon_k^{dimer}t/\hbar} |u_k\rangle \Rightarrow \\ \begin{pmatrix} A_1(t) \\ B_1(t) \\ A_2(t) \\ B_2(t) \end{pmatrix} &= \sum_{k=1}^4 c_k(0) e^{-i\varepsilon_k^{dimer}t/\hbar} \begin{pmatrix} u_{1k} \\ u_{2k} \\ u_{3k} \\ u_{4k} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.10)$$

3.2 Η γενική μορφή των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$ και $|B_\mu(t)|^2$

Στην προηγούμενη ενότητα έγινε δυνατός ο προσδιορισμός της μονοσωματιδιακής κατάστασης του φορέα στο διμερές, $|\psi_{H/L}^{dimer}(t)\rangle$, συναρτήσεως των

στοιχείων μήτρας του πίνακα \hat{U} , με τις αρχικές συνθήκες της σχέσης (3.7). Σύμφωνα με τη (3.10) τα πλάτη πιθανότητας $A_1(t)$, $B_1(t)$, $A_2(t)$ και $B_2(t)$ δίνονται από τις σχέσεις:

$$\begin{aligned} A_1(t) &= \sum_{k=1}^4 c_k(0) u_{1k} e^{-i\varepsilon_k^{\text{dimer}} t/\hbar} \\ B_1(t) &= \sum_{k=1}^4 c_k(0) u_{2k} e^{-i\varepsilon_k^{\text{dimer}} t/\hbar} \\ A_2(t) &= \sum_{k=1}^4 c_k(0) u_{3k} e^{-i\varepsilon_k^{\text{dimer}} t/\hbar} \\ B_2(t) &= \sum_{k=1}^4 c_k(0) u_{4k} e^{-i\varepsilon_k^{\text{dimer}} t/\hbar} \end{aligned}$$

Έτσι, η πιθανότητα εύρεσης του φορέα π.χ στη βάση $b = 1$ κάθε χρονική στιγμή δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} |A_1(t)|^2 &= \left| \sum_{k=1}^4 c_k(0) u_{1k} e^{-i\varepsilon_k^{\text{dimer}} t/\hbar} \right|^2 \Rightarrow \\ |A_1(t)|^2 &= \sum_{k=1}^4 \sum_{m=1}^4 c_m(0)^* c_k(0) u_{1m}^* u_{1k} e^{i\varepsilon_m^{\text{dimer}} t/\hbar} e^{-i\varepsilon_k^{\text{dimer}} t/\hbar} \end{aligned}$$

Τα στοιχεία μήτρας u_{jk} του πίνακα \hat{U} , καθώς και τα $c_k(0)$ θεωρούνται πραγματικά προς απλοποίηση του προβλήματος, επομένως:

$$|A_1(t)|^2 = \sum_{k=1}^4 \sum_{m=1}^4 c_m(0) c_k(0) u_{1m} u_{1k} e^{-i(\varepsilon_k^{\text{dimer}} - \varepsilon_m^{\text{dimer}}) t/\hbar} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} |A_1(t)|^2 &= c_1(0)^2 u_{11}^2 + c_1(0) u_{11} \left[c_2(0) u_{12} e^{-i(\varepsilon_2^{\text{dimer}} - \varepsilon_1^{\text{dimer}}) t/\hbar} \right. \\ &\quad \left. + c_3(0) u_{13} e^{-i(\varepsilon_3^{\text{dimer}} - \varepsilon_1^{\text{dimer}}) t/\hbar} + c_4(0) u_{14} e^{-i(\varepsilon_4^{\text{dimer}} - \varepsilon_1^{\text{dimer}}) t/\hbar} \right] \\ &\quad + c_2(0)^2 u_{12}^2 + c_2(0) u_{12} \left[c_1(0) u_{11} e^{-i(\varepsilon_1^{\text{dimer}} - \varepsilon_2^{\text{dimer}}) t/\hbar} \right. \\ &\quad \left. + c_3(0) u_{13} e^{-i(\varepsilon_3^{\text{dimer}} - \varepsilon_2^{\text{dimer}}) t/\hbar} + c_4(0) u_{14} e^{-i(\varepsilon_4^{\text{dimer}} - \varepsilon_2^{\text{dimer}}) t/\hbar} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + c_3(0)^2 u_{13}^2 + c_3(0) u_{13} \left[c_1(0) u_{11} e^{-i(\mathcal{E}_1^{dimer} - \mathcal{E}_3^{dimer})t/\hbar} \right. \\
& \quad \left. + c_2(0) u_{12} e^{-i(\mathcal{E}_2^{dimer} - \mathcal{E}_3^{dimer})t/\hbar} + c_4(0) u_{14} e^{-i(\mathcal{E}_4^{dimer} - \mathcal{E}_3^{dimer})t/\hbar} \right] \\
& + c_4(0)^2 u_{14}^2 + c_4(0) u_{14} \left[c_1(0) u_{11} e^{-i(\mathcal{E}_1^{dimer} - \mathcal{E}_4^{dimer})t/\hbar} \right. \\
& \quad \left. + c_2(0) u_{12} e^{-i(\mathcal{E}_2^{dimer} - \mathcal{E}_4^{dimer})t/\hbar} + c_3(0) u_{13} e^{-i(\mathcal{E}_3^{dimer} - \mathcal{E}_4^{dimer})t/\hbar} \right]
\end{aligned}$$

Εάν οριστεί η ενεργειακή διαφορά των ιδιοτιμών \mathcal{E}_k^{dimer} και \mathcal{E}_m^{dimer} της \hat{H}^{dimer} ως:

$$\mathcal{D}_{km} = (\mathcal{E}_k^{dimer} - \mathcal{E}_m^{dimer})$$

και οι γωνιακές ταχύτητες ω_{km} ως:

$$\omega_{km} = \frac{\mathcal{D}_{km}}{\hbar}$$

η σχέση για την $|A_1(t)|^2$ γίνεται³:

$$\begin{aligned}
|A_1(t)|^2 &= c_1(0)^2 u_{11}^2 + 2c_1(0) u_{11} \left[c_2(0) u_{12} \cos(\omega_{12}t) + c_3(0) u_{13} \cos(\omega_{13}t) \right. \\
& \quad \left. + c_4(0) u_{14} \cos(\omega_{14}t) \right] \\
& + c_2(0)^2 u_{12}^2 + 2c_2(0) u_{12} \left[c_3(0) u_{13} \cos(\omega_{23}t) + c_4(0) u_{14} \cos(\omega_{24}t) \right] \\
& + c_3(0)^2 u_{13}^2 + 2c_3(0) u_{13} c_4(0) u_{14} \cos(\omega_{34}t) \\
& + c_4(0)^2 u_{14}^2
\end{aligned}$$

Η παραπάνω σχέση γράφεται σε κλειστή μορφή ως εξής:

$$|A_1(t)|^2 = \sum_{k=1}^4 c_k(0)^2 u_{1k}^2 + 2 \sum_{k=1}^4 \sum_{\substack{m=1 \\ m>k}}^4 c_k(0) c_m(0) u_{1k} u_{1m} \cos(\omega_{km}t)$$

Με αφετηρία το παραπάνω αποτέλεσμα, η γενική μορφή των πιθανοτήτων $|A_1(t)|^2$, $|B_1(t)|^2$, $|A_2(t)|^2$ και $|B_2(t)|^2$ κάθε χρονική στιγμή για το διμερές τμήμα DNA δίνεται από την παρακάτω έκφραση σε μορφή πίνακα:

³Χρησιμοποιείται και σε αυτό το σημείο η ταυτότητα του Euler:

$$e^{-i(\omega_{km}t)} + e^{-i(\omega_{km}t)} = e^{i(\omega_{km}t)} + e^{-i(\omega_{km}t)} = 2 \cos(\omega_{km}t)$$

$$\begin{pmatrix} |A_1(t)|^2 \\ |B_1(t)|^2 \\ |A_2(t)|^2 \\ |B_2(t)|^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{k=1}^4 c_k(0)^2 u_{1k}^2 + 2 \sum_{k=1}^4 \sum_{\substack{m=1 \\ m>k}}^4 c_k(0)c_m(0)u_{1k}u_{1m} \cos(\omega_{kmt}) \\ \sum_{k=1}^4 c_k(0)^2 u_{2k}^2 + 2 \sum_{k=1}^4 \sum_{\substack{m=1 \\ m>k}}^4 c_k(0)c_m(0)u_{2k}u_{2m} \cos(\omega_{kmt}) \\ \sum_{k=1}^4 c_k(0)^2 u_{3k}^2 + 2 \sum_{k=1}^4 \sum_{\substack{m=1 \\ m>k}}^4 c_k(0)c_m(0)u_{3k}u_{3m} \cos(\omega_{kmt}) \\ \sum_{k=1}^4 c_k(0)^2 u_{4k}^2 + 2 \sum_{k=1}^4 \sum_{\substack{m=1 \\ m>k}}^4 c_k(0)c_m(0)u_{4k}u_{4m} \cos(\omega_{kmt}) \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Η παραπάνω μορφή των συναρτήσεων $|A_\mu(t)|^2$ και $|B_\mu(t)|^2$ δείχνει ότι χάνεται η αυστηρή περιοδικότητα των κινήσεων, επομένως είναι αδύνατο να οριστούν τα αντίστοιχα μεγέθη T, f και pf για τα διμερή, όπως έγινε για την περίπτωση των μονομερών στο προηγούμενο Κεφάλαιο. Στην ανάλυση που ακολουθεί λαμβάνεται υπ'όψιν μόνο ο μέσος ρυθμός μεταφοράς k για τη μεταφορά φορτίου στα διμερή τμήματα.

3.3 Ο Μέσος ρυθμός μεταφοράς k για τα διμερή τμήματα DNA

Η αδυναμία εξαγωγής αναλυτικής έκφρασης για τα ιδιοδιανύσματα $|u_k\rangle$ και τις ιδιοτιμές \mathcal{E}_k^{dimer} στην περίπτωση των διμερών, καθιστά αδύνατο και τον αναλυτικό προσδιορισμό του μέσου ρυθμού μεταφοράς k .

Όπως προαναφέρθηκε και στην περίπτωση των μονομερών, ο μέσος ρυθμός μεταφοράς εκφράζει το ρυθμό διάδοσης του φορτίου σε οποιαδήποτε βάση b' που απαρτίζει το διμερές, εάν αρχικά έχει τοποθετηθεί σε μια τυχαία βάση b .

Σύμφωνα με τη σχέση (2.25) του Κεφαλαίου 2 ο μέσος ρυθμός μεταφοράς ορίζεται:

$$k_{bb'} \equiv \frac{\langle |C_\mu(t)|^2 \rangle}{t_{b \rightarrow b'}^{mean}} \quad (3.12)$$

όπου το $\langle |C_\mu(t)|^2 \rangle$ μπορεί να είναι είτε $\langle |A_\mu(t)|^2 \rangle$, εάν η βάση ανήκει στον κλώνο $s = 1$, είτε $\langle |B_\mu(t)|^2 \rangle$ εάν η βάση ανήκει στον κλώνο $s = 2$ και $t_{b \rightarrow b'}^{mean}$

ο χρόνος⁴ που απαιτείται ώστε η τιμή της πιθανότητας $|C_\mu(t)|^2$ να γίνει για πρώτη φορά ίση με τη μέση τιμή της $\langle |C_\mu(t)|^2 \rangle$, δεδομένου ότι ο φορέας τοποθετήθηκε αρχικά στη βάση b . Η σχέση προσδιορισμού του μέσου ρυθμού μεταφοράς δεν λαμβάνει υπ'όψιν μόνο το χρόνο $t_{bb'}$, αλλά και τη μέση τιμή του φορτίου, όπως αυτή εκφράζεται από την πιθανότητα $\langle |C_\mu(t)|^2 \rangle$. Θα πραγματοποιηθεί και σε αυτό το σημείο μια προσπάθεια να δοθεί μια γενική έκφραση για το μέσο ρυθμό μεταφοράς, συναρτήσει πάντα των στοιχείων μήτρας του πίνακα \hat{U} και των ιδιοτιμών \mathcal{E}_k^{dimer} .

Οι συναρτήσεις $|A_\mu(t)|^2$ και $|B_\mu(t)|^2$ της σχέσης (3.11) είναι φραγμένες, αφού αποτελούν ένα άθροισμα συνημίτονων και μάλιστα $|A_\mu(t)|^2, |B_\mu(t)|^2 < 1$. Επομένως, η επιλογή ενός μεγάλου σχετικά χρονικού διαστήματος μπορεί να δώσει αρκετά καλή εικόνα των μέσων πιθανοτήτων.

Έστω ότι ο φορέας τοποθετείται αρχικά στη βάση $b = 1$. Ο μέσος ρυθμός μεταφοράς στη βάση $b = 2$ είναι:

$$k_{12} = \frac{\langle |B_1(t)|^2 \rangle}{t_{12}}$$

Η μέση τιμή της πιθανότητας εύρεσης του φορέα στη βάση $b = 2$ για το χρονικό διάστημα Δt δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} \langle |B_1(t)|^2 \rangle &= \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} |B_1(t)|^2 dt = \\ &= \frac{1}{\Delta t} \left[\sum_{k=1}^4 c_k(0)^2 u_{2k}^2 \int_0^{\Delta t} dt + 2 \sum_{k=1}^4 \sum_{\substack{m=1 \\ m>k}}^4 c_k(0) c_m(0) u_{2k} u_{2m} \int_0^{\Delta t} \cos(\omega_{km} t) dt \right] \Rightarrow \\ \langle |B_1(t)|^2 \rangle &= \sum_{k=1}^4 c_k(0)^2 u_{2k}^2 + \frac{2}{\Delta t} \sum_{k=1}^4 \sum_{\substack{m=1 \\ m>k}}^4 c_k(0) c_m(0) u_{2k} u_{2m} \frac{1}{\omega_{km}} \sin(\omega_{km} \Delta t) \quad (3.13) \end{aligned}$$

Ο χρόνος t_{12} προκύπτει από την επίλυση της παρακάτω εξίσωσης:

$$\langle |C_\mu(t)|^2 \rangle = |C_\mu(t_{12})|^2 \Leftrightarrow$$

⁴Χάρην απλότητας η ποσότητα $t_{mean}^{b \rightarrow b'}$ θα συμβολίζεται ως $t_{bb'}$ και είναι η ελάχιστη τιμή που προκύπτει από την εξίσωση:

$$|C_\mu(t_{bb'})|^2 = \langle |C_\mu(t)|^2 \rangle$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{k=1}^4 c_k(0)^2 u_{2k}^2 + 2 \sum_{k=1}^4 \sum_{\substack{m=1 \\ m>k}}^4 c_k(0) c_m(0) u_{2k} u_{2m} \cos(\omega_{km} t_{12}) = \\
& = \sum_{k=1}^4 c_k(0)^2 u_{2k}^2 + \frac{2}{\Delta t} \sum_{k=1}^4 \sum_{\substack{m=1 \\ m>k}}^4 c_k(0) c_m(0) u_{2k} u_{2m} \frac{1}{\omega_{km}} \sin(\omega_{km} \Delta t) \Leftrightarrow \\
& \sum_{k=1}^4 \sum_{\substack{m=1 \\ m>k}}^4 \left[\cos(\omega_{km} t_{12}) - \frac{1}{\Delta t \omega_{km}} \sin(\omega_{km} \Delta t) \right] = 0 \quad (3.14)
\end{aligned}$$

Η παραπάνω εξίσωση δεν επιδέχεται αναλυτικές λύσεις, επομένως πρέπει να αναζητηθούν αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης.

Για τους μέσους ρυθμούς μεταφοράς μπορούν να αναφερθούν κάποιες χρήσιμες ιδιότητες, οι οποίες προκύπτουν από τα γεωμετρικά στοιχεία και τη συμμετρία του συστήματος των αλληλεπιδρώντων μονομερών στα διμερή τμήματα DNA:

- Ο μέσος ρυθμός μεταφοράς εξαρτάται μόνο από τη γεωμετρία του συστήματος, όπως αυτή εκφράζεται στον πίνακα της Χαμιλτονιανής. Επομένως, η αρχική συνθήκη τοποθέτησης του φορέα μεταβάλλει μόνο τα πλάτη πιθανότητας $c_k(0)$ και όχι το ρυθμό με τον οποίο διαδίδεται το φορτίο στις επί μέρους βάσεις του διμερούς. Το παραπάνω εκφράζεται στην ισότητα:

$$k_{bb'} = k_{b'b} \quad (3.15)$$

Οι διαφορετικές τιμές που λαμβάνει ο k στην περίπτωση του μονομερούς YX για όλες τις αρχικές συνθήκες είναι:

$$i \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(1)} \right\rangle$$

$$k_{1b'} = \begin{cases} k_{12} \\ k_{13} \\ k_{14} \end{cases}$$

Η διάδοση του φορτίου πραγματοποιείται σε όλες τις βάσεις b' , εάν αρχικά ο φορέας τοποθετηθεί στη βάση $b = 1$.

$$\text{ii } \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(2)} \right\rangle$$

$$k_{2b'} = \begin{cases} k_{21} = k_{12} \\ k_{23} \\ k_{24} \end{cases}$$

Η διάδοση του φορτίου πραγματοποιείται σε όλες τις βάσεις b' , εάν αρχικά ο φορέας τοποθετηθεί στη βάση $b = 2$. Ο μέσος ρυθμός k_{21} έχει ληφθεί ήδη υπ'όψιν κατά την τοποθέτηση του φορέα στη βάση $b = 1$, σύμφωνα με την (3.15).

$$\text{iii } \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(3)} \right\rangle$$

$$k_{3b'} = \begin{cases} k_{31} = k_{13} \\ k_{32} = k_{23} \\ k_{34} \end{cases}$$

Η διάδοση του φορτίου πραγματοποιείται σε όλες τις βάσεις b' , εάν αρχικά ο φορέας τοποθετηθεί στη βάση $b = 3$. Οι μέσοι ρυθμοί k_{31} και k_{32} έχουν ληφθεί υπ'όψιν κατά την τοποθέτηση του φορέα στις βάσεις $b = 1$ και $b = 2$, σύμφωνα με την (3.15).

$$\text{iv } \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(4)} \right\rangle$$

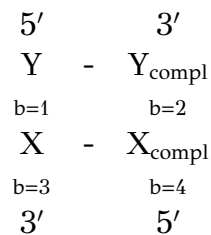
$$k_{4b'} = \begin{cases} k_{41} = k_{14} \\ k_{42} = k_{24} \\ k_{43} = k_{34} \end{cases}$$

Η διάδοση του φορτίου πραγματοποιείται σε όλες τις βάσεις b' , εάν αρχικά ο φορέας τοποθετηθεί στη βάση $b = 4$. Οι μέσοι ρυθμοί k_{41} , k_{42} και k_{43} έχουν ληφθεί υπ'όψιν κατά την τοποθέτηση του φορέα στις βάσεις $b = 1$, $b = 2$ και $b = 3$, σύμφωνα με την (3.15).

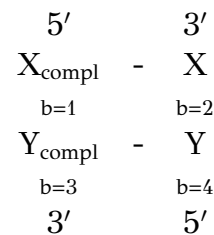
Συνοψίζοντας, οι διαφορετικές τιμές που λαμβάνει ο μέσος ρυθμός μεταφοράς $k_{bb'}$ για όλες τις αρχικές συνθήκες είναι:

$$k_{12}, k_{13}, k_{14}, k_{23}, k_{24}, k_{34}$$

- Έστω τα διμερή YX και $X_{\text{compl}}Y_{\text{compl}}$ από τους πιθανούς διαθέσιμους συνδυασμούς μονομερών στο DNA:



(i)

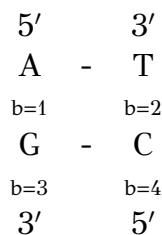


(ii)

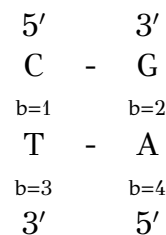
Τα παραπάνω διμερή, σύμφωνα με όσα ειπώθηκαν στην αρχή του Κεφαλαίου, ανήκουν στην κατηγορία των ισοδύναμων διμερών. Έστω $k_{bb'}$ οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς φορέων στις βάσεις του διμερούς YX και $k'_{bb'}$ οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς στις βάσεις του διμερούς $X_{\text{compl}}Y_{\text{compl}}$. Οι παραπάνω μέσοι ρυθμοί μεταφοράς συνδέονται μεταξύ τους μέσω της σχέσης:

$$k_{bb'} = k'_{(5-b)(5-b')} \quad (3.16)$$

Έστω για παράδειγμα το διμερές AG και το αντίστοιχο ισοδύναμό του, CT :



(i)



(ii)

Οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς για το AG (i) είναι:

$$k_{12}, k_{13}, k_{14}, k_{23}, k_{24}, k_{34}$$

ενώ για το CT (ii):

$$k'_{12} = k_{43}, \quad k'_{13} = k_{42}, \quad k'_{14} = k_{41}, \quad k'_{23} = k_{32}, \quad k'_{24} = k_{31}, \quad k'_{34} = k_{21}$$

τα οποία επαληθεύουν τους ισχυρισμούς της σχέσης (3.16).

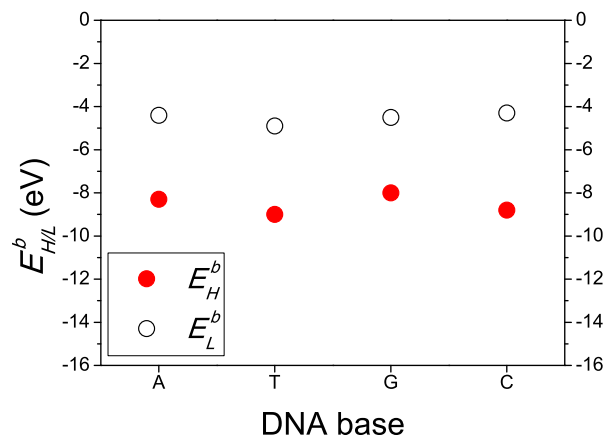
Καταληκτικά, ο μέσος ρυθμός μεταφοράς k είναι ένα μέγεθος κατάλληλο για την περιγραφή της διάδοσης του φορτίου σε τμήματα DNA, στα οποία χάνεται η αυστηρή περιοδικότητα των κινήσεων.

3.4 Αποτελέσματα και Συμπεράσματα

Αρχικά, παρουσιάζεται ο Πίνακας και το αντίστοιχο Σχήμα με τις τιμές των επιτόπιων ενεργειών των οπών (E_H^b) και των ηλεκτρονίων (E_L^b) στις τέσσερις αζωτούχες βάσεις (A, T, G, C) που συγκροτούν τα διμερή τμήματα.

Βάση στο B-DNA	E_H^b	E_L^b
A	-8.3	-4.4
T	-9.0	-4.9
G	-8.0	-4.5
C	-8.8	-4.3

Πίνακας 3.1: Οι επιτόπιες ενέργειες των οπών (E_H^b) και των ηλεκτρονίων (E_L^b) στις βάσεις Αδενίνη (A), Θυμίνη (T), Γουανίνη (G) και Κυτοσίνη (C) του B-DNA. Η πρώτη στήλη αναφέρεται στις οπές, ενώ η δεύτερη στα ηλεκτρόνια. Όλες οι τιμές δίνονται σε eV.



Σχήμα 3.2: Επιτόπιες ενέργειες των βάσεων Αδενίνη (A), Θυμίνη (T), Γουανίνη (G) και Κυτοσίνη (C). Με κόκκινους κύκλους απεικονίζονται οι επιτόπιες ενέργειες των οπών (E_H^b), ενώ με λευκούς οι επιτόπιες ενέργειες των ηλεκτρονίων (E_L^b).

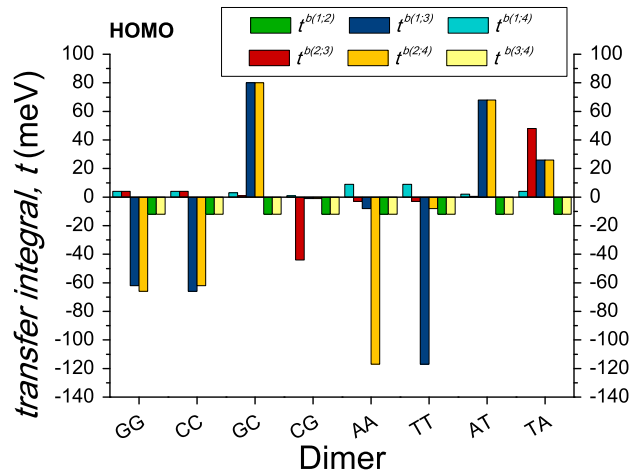
Διμερές	$t_H^{b(1;3)}$	$t_H^{b(2;4)}$	$t_H^{b(1;4)}$	$t_H^{b(2;3)}$	$t_H^{b(1;2)}$	$t_H^{b(3;4)}$
GG	-62	-66	4	4	-12	-12
CC	-66	-62	4	4	-12	-12
GC	80	80	3	1	-12	-12
CG	-1	-1	1	-44	-12	-12
AA	-8	-117	9	-3	-12	-12
TT	-117	-8	9	-3	-12	-12
AT	68	68	2	0.5	-12	-12
TA	26	26	4	48	-12	-12
AG	-5	-107	5	5	-12	-12
CT	-107	-5	5	5	-12	-12
AC	68	73	4	0.5	-12	-12
GT	73	68	4	0.5	-12	-12
TG	28	5	2	-3	-12	-12
CA	5	28	2	-3	-12	-12
TC	-86	-79	5	-5	-12	-12
GA	-79	-86	5	-5	-12	-12

Πίνακας 3.2: Τιμές των παραμέτρων μεταπήδησης για τη μεταφορά **οπών** στα διμερή τμήματα DNA. Οι δύο πρώτες στήλες του πίνακα αναφέρονται στην **κατακόρυφη μεταφορά** οπών στην 5'-3' διεύθυνση για τις έλικες $s = 1$ και $s = 2$ αντίστοιχα. Η τρίτη και η τέταρτη στήλη αναφέρονται στη **διαγώνια μεταφορά** οπών στην 5'-5' και 3'-3' διεύθυνση αντίστοιχα. Η πέμπτη και η έκτη στήλη αναφέρονται στην **εντός ζεύγους βάσης μεταφορά** οπών για τα μονομερή $\mu = 1$ και $\mu = 2$ αντίστοιχα. Όλες οι τιμές δίνονται σε meV.

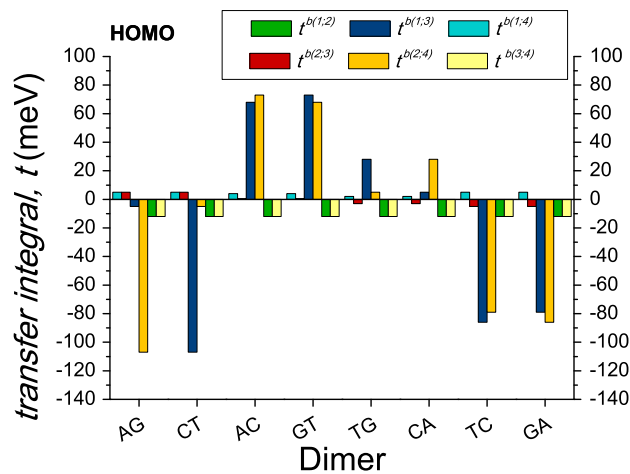
Διμερές	$t_L^{b(1;3)}$	$t_L^{b(2;4)}$	$t_L^{b(1;4)}$	$t_L^{b(2;3)}$	$t_L^{b(1;2)}$	$t_L^{b(3;4)}$
GG	20	-47	-3	-4	16	16
CC	-47	20	-3	-4	16	16
GC	43	43	-2	0.3	16	16
CG	15	15	2	-5	16	16
AA	16	-30	2	3	-9	-9
TT	-30	16	2	3	-9	-9
AT	7	7	6	0.2	-9	-9
TA	-7	-7	2	29	-9	-9
AG	1	63	-2	2	-9	16
CT	63	1	-2	2	16	-9
AC	-3	-32	3	-0.2	-9	16
GT	-32	-3	3	-0.2	16	-9
TG	-17	-12	-2	-6	-9	16
CA	-12	-17	-2	-6	16	-9
TC	22	30	3	-3	-9	16
GA	30	22	3	-3	16	-9

Πίνακας 3.3: Τιμές των παραμέτρων μεταπήδησης για τη μεταφορά ηλεκτρονίων στα διμερή τμήματα DNA. Οι δύο πρώτες στήλες του πίνακα αναφέρονται στην **κατακόρυφη μεταφορά** ηλεκτρονίων στην 5'-3' διεύθυνση για τις έλικες $s = 1$ και $s = 2$ αντίστοιχα. Η τρίτη και η τέταρτη στήλη αναφέρονται στη **διαγώνια μεταφορά** ηλεκτρονίων στην 5'-5' και 3'-3' διεύθυνση αντίστοιχα. Η πέμπτη και η έκτη στήλη αναφέρονται στην **εντός ζεύγους βάσης μεταφορά** ηλεκτρονίων για τα μονομερή $\mu = 1$ και $\mu = 2$ αντίστοιχα.

Ακολουθούν τα Σχήματα με τις τιμές των παραμέτρων που παρουσιάστηκαν στους Πίνακες (3.2) και (3.3):

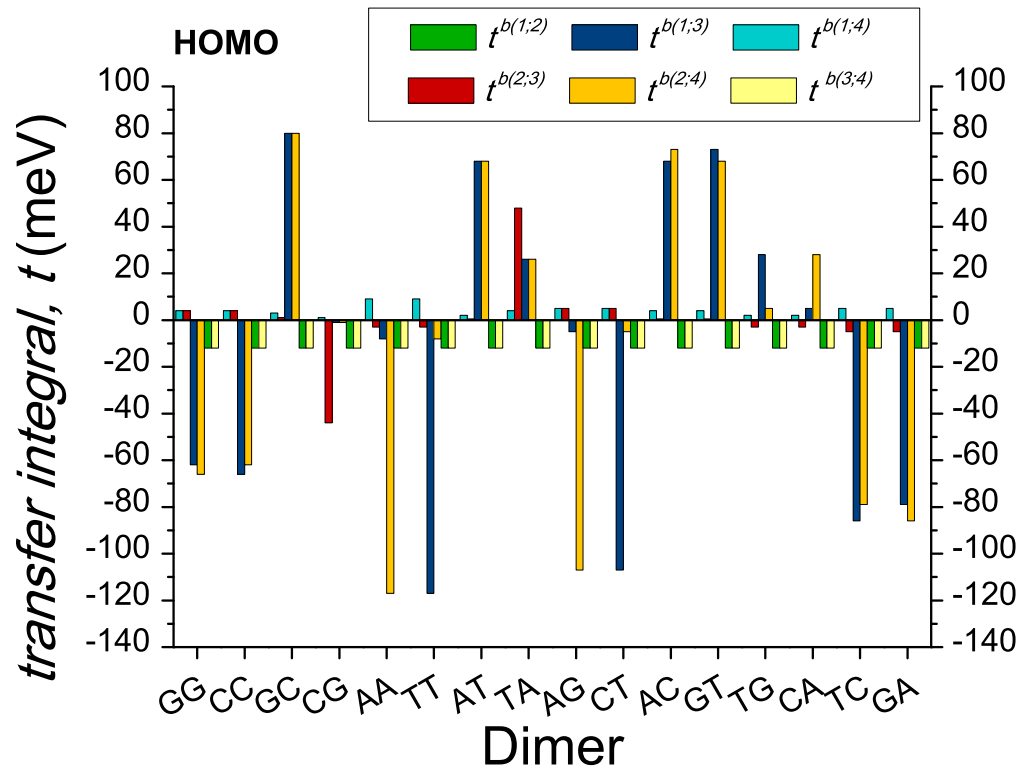


(i)

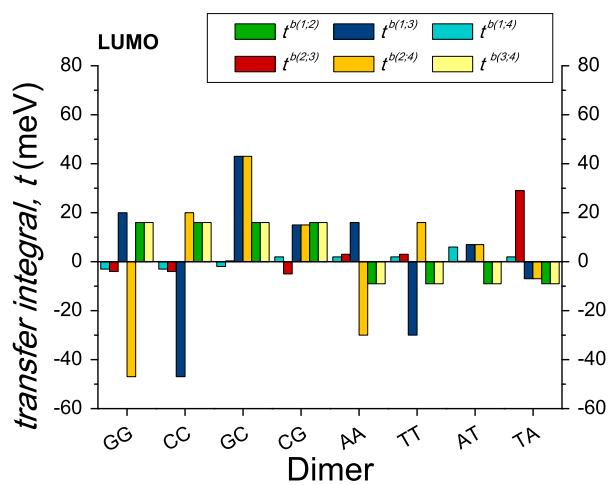


(ii)

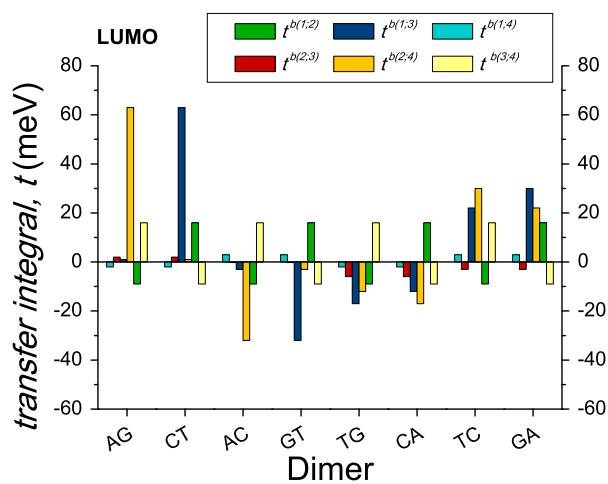
Σχήμα 3.3: Ολοκληρώματα μεταπήδησης για τη μεταφορά οπών στα διμερή τμήματα DNA. Στο Σχήμα 3.3i παρουσιάζονται οι παράμετροι μεταπήδησης για τα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή, GG, CC, GC, CG, AA, TT, AT και TA, ενώ στο Σχήμα 3.3ii οι παράμετροι μεταπήδησης για τα διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή, AG, CT, AC, GT, TG, CA, TC και GA.



Σχήμα 3.4: Ολοκληρώματα μεταπήδησης για τη μεταφορά **οπών** σε όλα τα πιθανά διμερή τμήματα. Συμπεριλαμβάνονται τα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή και τα διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή των Σχημάτων 3.3i και 3.3ii αντίστοιχα.

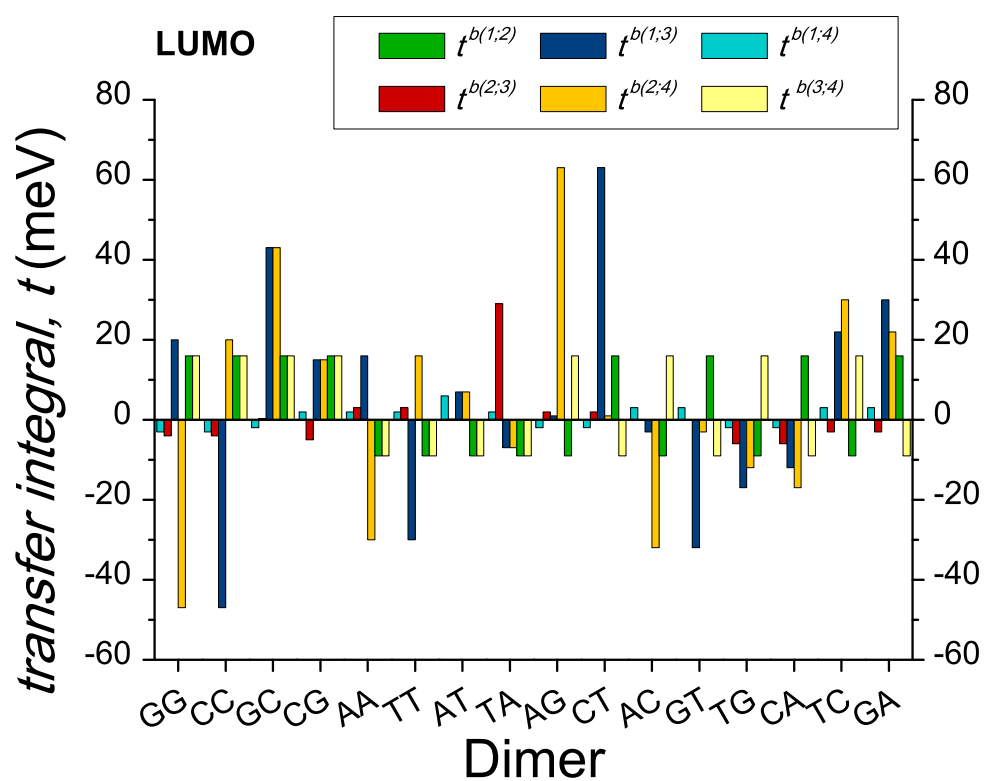


(i)



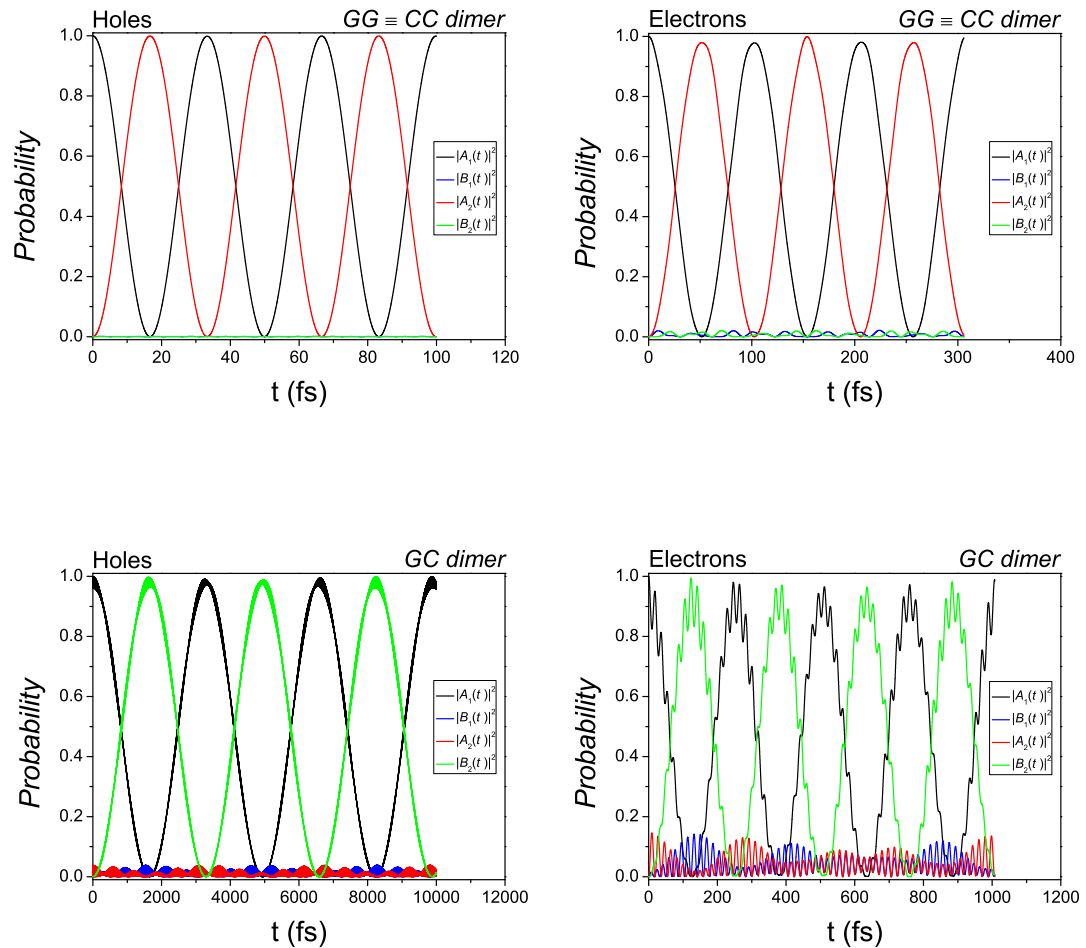
(ii)

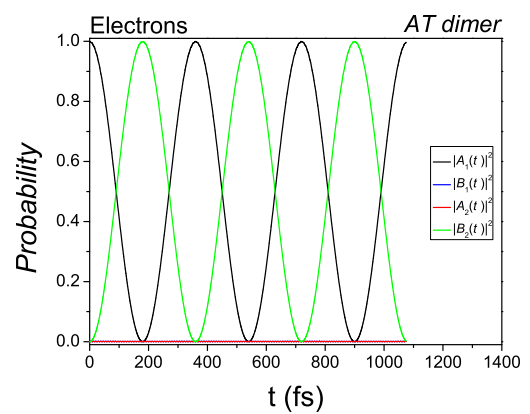
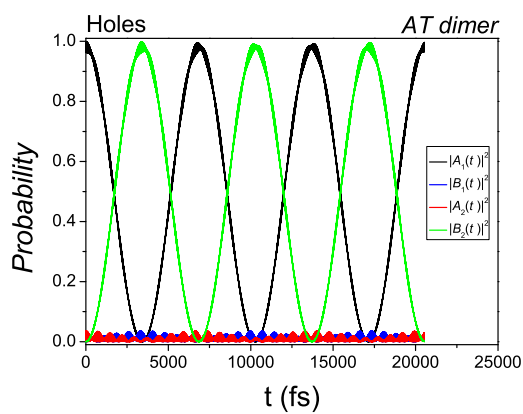
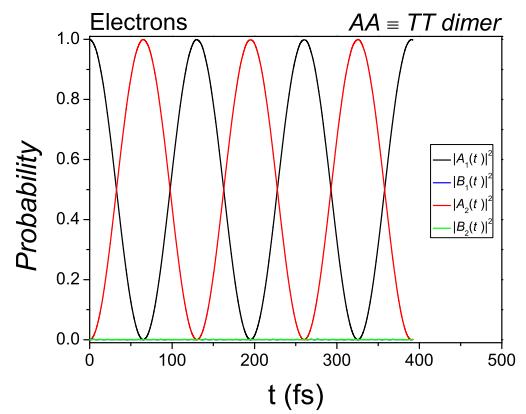
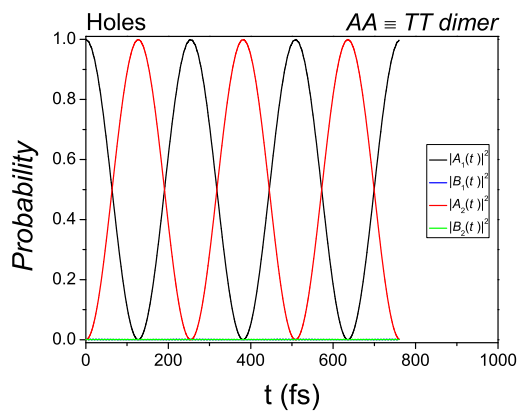
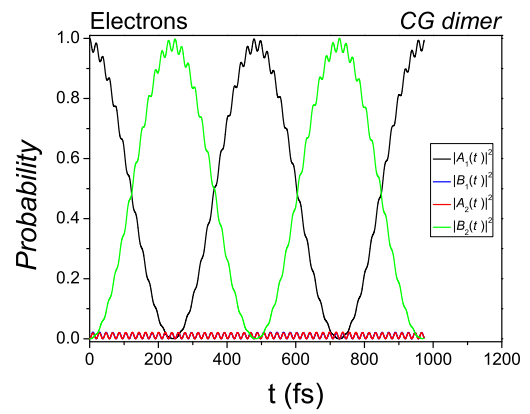
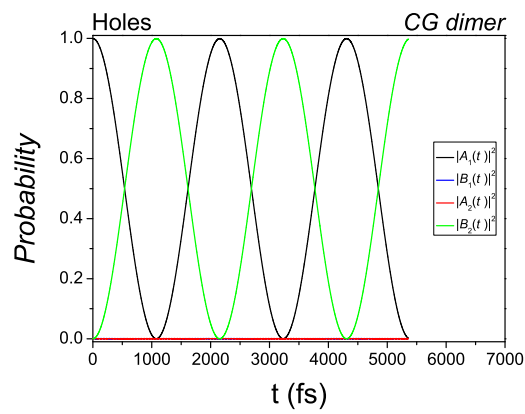
Σχήμα 3.5: Ολοκληρώματα μεταπήδησης για τη μεταφορά ηλεκτρονίων στα διμερή τμήματα DNA. Στο Σχήμα 3.5i παρουσιάζονται οι παράμετροι μεταπήδησης για τα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή, GG, CC, GC, CG, AA, TT, AT και TA, ενώ στο Σχήμα 3.5ii οι παράμετροι μεταπήδησης για τα διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή, AG, CT, AC, GT, TG, CA, TC και GA.

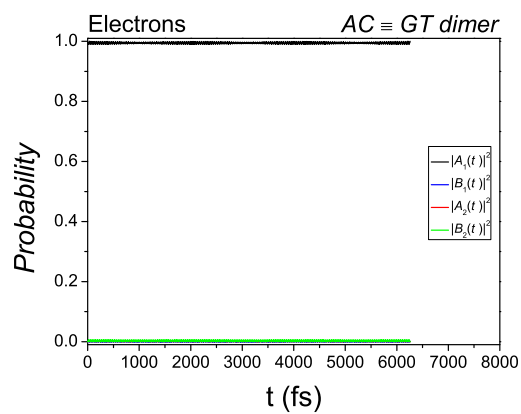
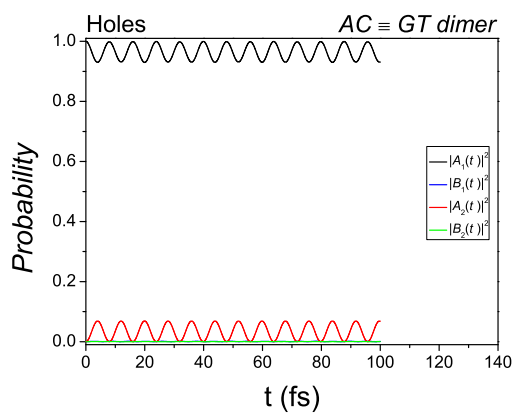
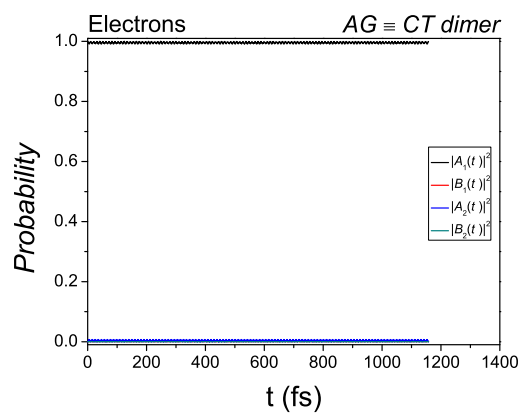
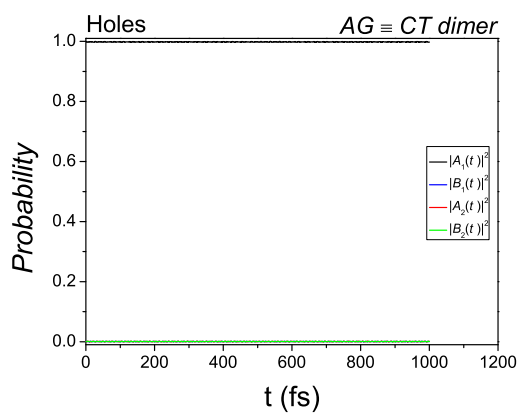
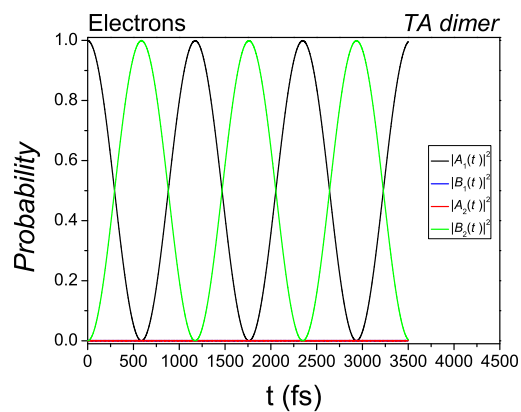
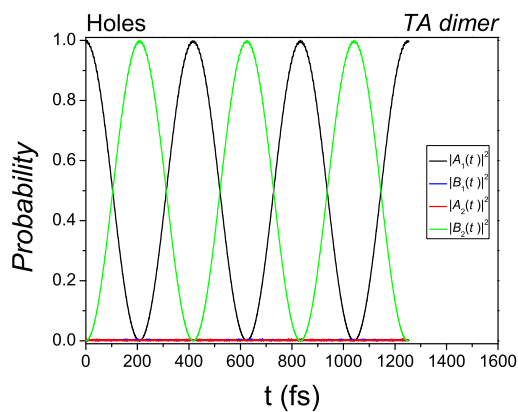


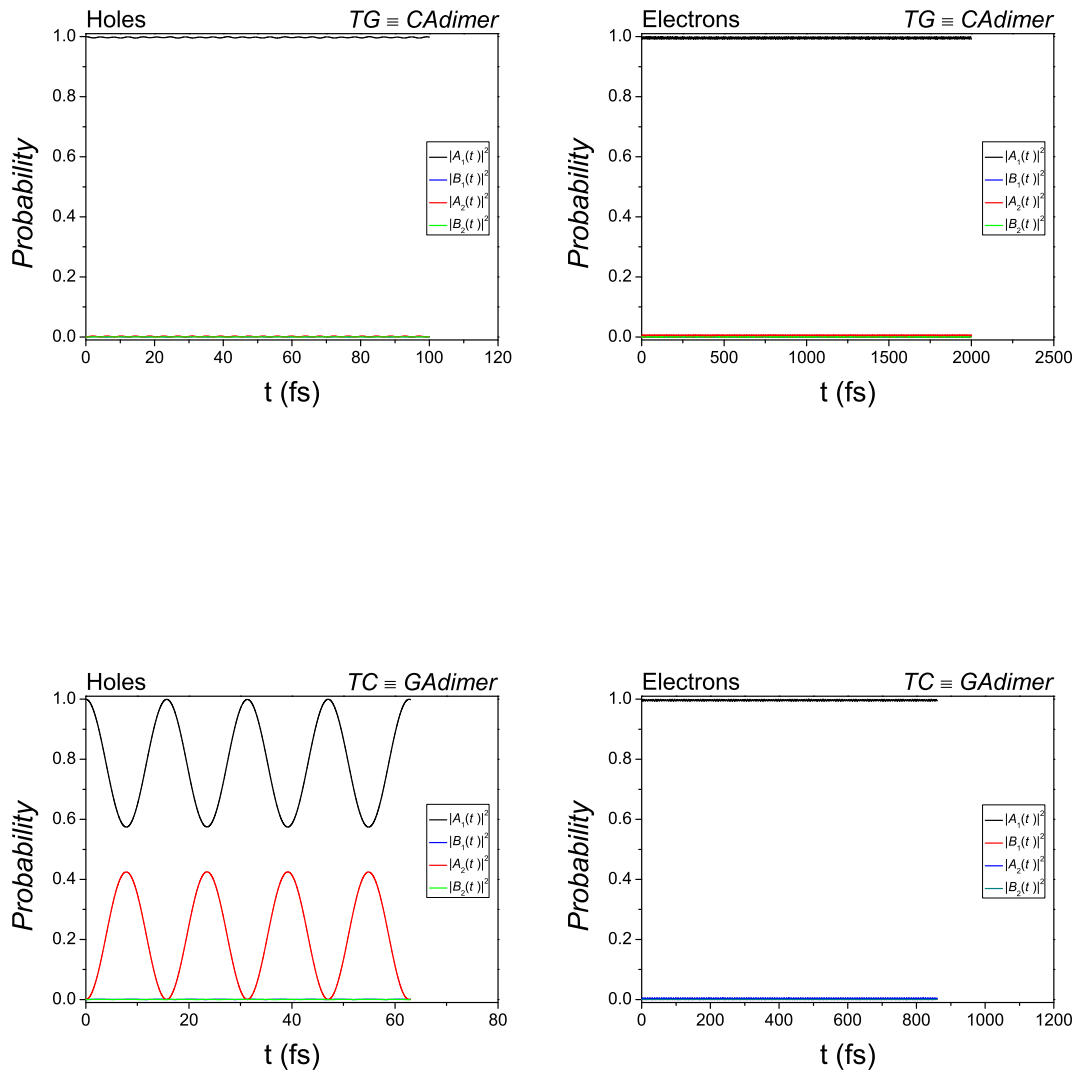
Σχήμα 3.6: Ολοκληρώματα μεταπήδησης για τη μεταφορά ηλεκτρονίων σε όλα τα πιθανά διμερή τμήματα. Συμπεριλαμβάνονται τα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή και τα διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή των Σχημάτων 3.5i και 3.5ii αντίστοιχα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται ενδεικτικά οι γραφικές παραστάσεις των πιθανοτήτων $|A_1(t)|^2$, $|B_1(t)|^2$, $|A_2(t)|^2$ και $|B_2(t)|^2$ για τα δέκα μοναδικά διμερή τμήματα DNA με αρχική συνθήκη τη $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle$:









Σχήμα 3.7: Χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων $|A_1(t)|^2$, $|B_1(t)|^2$, $|A_2(t)|^2$ και $|B_2(t)|^2$ για τις **οπές** (αριστερή στήλη) και τα **ηλεκτρόνια** (δεξιά στήλη) στα δέκα μοναδικά διμερή τμήματα DNA. Στα πρώτα έξι ζευγάρια Σχημάτων απεικονίζονται οι πιθανότητες για τα διμερή που αποτελούνται από **ταυτόσημα μονομερή**, ενώ στα επόμενα τέσσερα οι πιθανότητες για τα διμερή που αποτελούνται από **διαφορετικά μονομερή**.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι Πίνακες με τα αποτελέσματα για τις μέσες τιμές των πιθανοτήτων $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$, $\langle |B_1(t)|^2 \rangle$, $\langle |A_2(t)|^2 \rangle$ και $\langle |B_2(t)|^2 \rangle$ για όλες τις διαφορετικές αρχικές συνθήκες της σχέσης (3.7):

$$\bullet \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(1)} \right\rangle$$

Οπέξ				
Διμερές	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle B_2(t) ^2 \rangle$
GG	0.49975	0.00025	0.49975	0.00025
CC	0.49975	0.00025	0.49975	0.00025
GC	0.49018	0.00980	0.00980	0.49021
CG	0.49977	0.00023	0.00023	0.49976
AA	0.49941	0.00052	0.49948	0.00059
TT	0.49947	0.00040	0.49954	0.00059
AT	0.49067	0.00934	0.00934	0.49065
TA	0.49817	0.00183	0.00183	0.49817
AG	0.99828	0.00055	0.00060	0.00056
CT	0.73277	0.00050	0.26617	0.00056
AC	0.96495	0.00064	0.03435	0.00007
GT	0.98910	0.00039	0.01044	0.00007
TG	0.99756	0.00057	0.00157	0.00030
CA	0.99908	0.00043	0.00019	0.00030
TC	0.78686	0.00046	0.21256	0.00012
GA	0.89099	0.00045	0.10844	0.00012

Ηλεκτρόνια				
Διμερές	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle B_2(t) ^2 \rangle$
GG	0.49301	0.00694	0.49312	0.00693
CC	0.49312	0.00683	0.49312	0.00693
GC	0.45958	0.04041	0.04041	0.45959
CG	0.48970	0.01030	0.01030	0.48969
AA	0.49962	0.00039	0.49961	0.00038
TT	0.49962	0.00039	0.49961	0.00038
AT	0.49947	0.00053	0.00053	0.49947
TA	0.49953	0.00047	0.00047	0.49953
AG	0.99774	0.00051	0.00034	0.00141
CT	0.96578	0.01178	0.02103	0.00141
AC	0.99482	0.00073	0.00127	0.00317
GT	0.97190	0.01266	0.01226	0.00317
TG	0.99569	0.00063	0.00364	0.00004
CA	0.95848	0.01246	0.02903	0.00004
TC	0.99660	0.00057	0.00267	0.00016
GA	0.85832	0.01168	0.12984	0.00016

$$\bullet \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(2)} \right\rangle$$

Οπέξ				
Διμερές	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle B_2(t) ^2 \rangle$
GG	0.00025	0.49967	0.00025	0.49983
CC	0.00025	0.49975	0.00025	0.49975
GC	0.00980	0.49020	0.49020	0.00980
CG	0.00023	0.49977	0.49977	0.00023
AA	0.00052	0.49960	0.00034	0.49954
TT	0.00040	0.49978	0.00034	0.49948
AT	0.00934	0.49066	0.49066	0.00934
TA	0.00183	0.49817	0.49817	0.00183
AG	0.00055	0.73319	0.00009	0.26617
CT	0.00050	0.99880	0.00009	0.00060
AC	0.00064	0.98849	0.00043	0.01044
GT	0.00039	0.96483	0.00043	0.03435
TG	0.00057	0.99898	0.00027	0.00019
CA	0.00043	0.99772	0.00027	0.00157
TC	0.00046	0.89086	0.00024	0.10844
GA	0.00045	0.78675	0.00024	0.21256

Ηλεκτρόνια				
Διμερές	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle B_2(t) ^2 \rangle$
GG	0.00694	0.49311	0.00683	0.49312
CC	0.00683	0.49322	0.00683	0.49312
GC	0.04041	0.45959	0.45958	0.04041
CG	0.01030	0.48969	0.48970	0.01030
AA	0.00039	0.49960	0.00041	0.49960
TT	0.00039	0.49959	0.00041	0.49961
AT	0.00053	0.49948	0.49946	0.00053
TA	0.00047	0.49953	0.49953	0.00047
AG	0.00051	0.97834	0.00011	0.02103
CT	0.01178	0.98777	0.00011	0.00034
AC	0.00073	0.98695	0.00006	0.01226
GT	0.01266	0.98600	0.00006	0.00127
TG	0.00063	0.96676	0.00358	0.02903
CA	0.01246	0.98033	0.00358	0.00364
TC	0.00057	0.86896	0.00063	0.12984
GA	0.01168	0.98502	0.00063	0.00267

$$\bullet \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(3)} \right\rangle$$

Οπές				
Διμερές	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle B_2(t) ^2 \rangle$
GG	0.49975	0.00025	0.49975	0.00025
CC	0.49975	0.00025	0.49975	0.00025
GC	0.00980	0.49019	0.49020	0.00980
CG	0.00023	0.49977	0.49977	0.00023
AA	0.49948	0.00034	0.49978	0.00040
TT	0.49954	0.00034	0.49960	0.00052
AT	0.00934	0.49066	0.49066	0.00934
TA	0.00183	0.49817	0.49817	0.00183
AG	0.00060	0.00009	0.99880	0.00050
CT	0.26617	0.00009	0.73319	0.00055
AC	0.03435	0.00043	0.96483	0.00039
GT	0.01044	0.00043	0.98849	0.00064
TG	0.00157	0.00027	0.99772	0.00043
CA	0.00019	0.00027	0.99898	0.00057
TC	0.21256	0.00024	0.78675	0.00045
GA	0.10844	0.00024	0.89086	0.00046

Ηλεκτρόνια				
Διμερές	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle B_2(t) ^2 \rangle$
GG	0.49311	0.00683	0.49322	0.00683
CC	0.49312	0.00683	0.49311	0.00694
GC	0.04041	0.45959	0.45959	0.04041
CG	0.01030	0.48970	0.48969	0.01030
AA	0.49961	0.00041	0.49959	0.00039
TT	0.49961	0.00041	0.49960	0.00039
AT	0.00053	0.49946	0.49948	0.00053
TA	0.00047	0.49953	0.49953	0.00047
AG	0.00034	0.00011	0.98777	0.01178
CT	0.02103	0.00011	0.97834	0.00051
AC	0.00127	0.00006	0.98600	0.01266
GT	0.01226	0.00006	0.98695	0.00073
TG	0.00364	0.00358	0.98033	0.01246
CA	0.02903	0.00358	0.96676	0.00063
TC	0.00267	0.00063	0.98502	0.01169
GA	0.12984	0.00063	0.86896	0.00057

$$\bullet \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(4)} \right\rangle$$

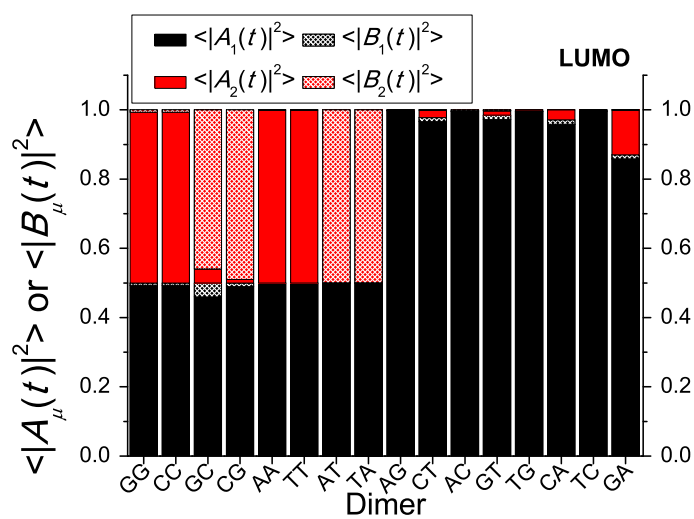
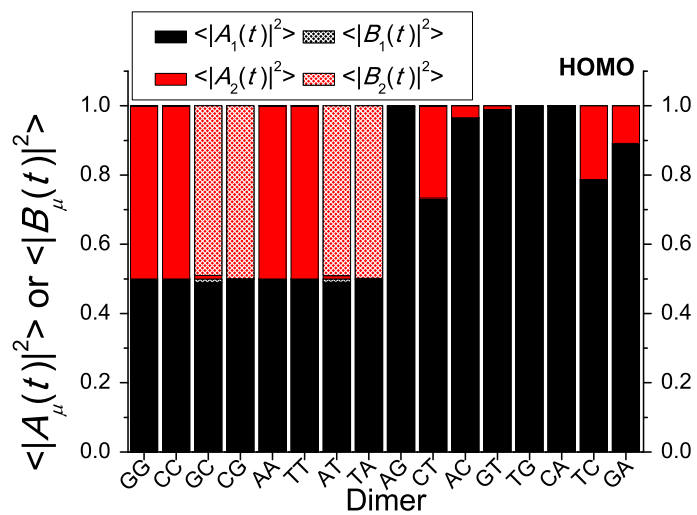
Οπές				
Διμερές	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle B_2(t) ^2 \rangle$
GG	0.00025	0.49975	0.00025	0.49975
CC	0.00025	0.49975	0.00025	0.49975
GC	0.49018	0.00980	0.00980	0.49022
CG	0.49977	0.00023	0.00023	0.49976
AA	0.00059	0.49954	0.00040	0.49947
TT	0.00059	0.49947	0.00052	0.49941
AT	0.49067	0.00934	0.00934	0.49065
TA	0.49817	0.00183	0.00183	0.49817
AG	0.00056	0.26617	0.00050	0.73277
CT	0.00056	0.00060	0.00055	0.99828
AC	0.00007	0.01044	0.00039	0.98910
GT	0.00007	0.03435	0.00064	0.96495
TG	0.00030	0.00019	0.00043	0.99908
CA	0.00030	0.00157	0.00057	0.99756
TC	0.00012	0.10844	0.00045	0.89099
GA	0.00012	0.21256	0.00046	0.78686

Ηλεκτρόνια				
Διμερές	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle B_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle B_2(t) ^2 \rangle$
GG	0.00693	0.49312	0.00683	0.49312
CC	0.00693	0.49312	0.00694	0.49301
GC	0.45958	0.04041	0.04041	0.45959
CG	0.48970	0.01030	0.01030	0.48969
AA	0.00038	0.49961	0.00039	0.49962
TT	0.00038	0.49961	0.00039	0.49962
AT	0.49947	0.00053	0.00053	0.49947
TA	0.49954	0.00047	0.00047	0.49952
AG	0.00141	0.02103	0.01178	0.96578
CT	0.00141	0.00034	0.00051	0.99774
AC	0.00317	0.01226	0.01266	0.97190
GT	0.00317	0.00127	0.00073	0.99482
TG	0.00004	0.02903	0.01246	0.95848
CA	0.00004	0.00364	0.00063	0.99569
TC	0.00016	0.12984	0.01169	0.85832
GA	0.00016	0.00267	0.00057	0.99660

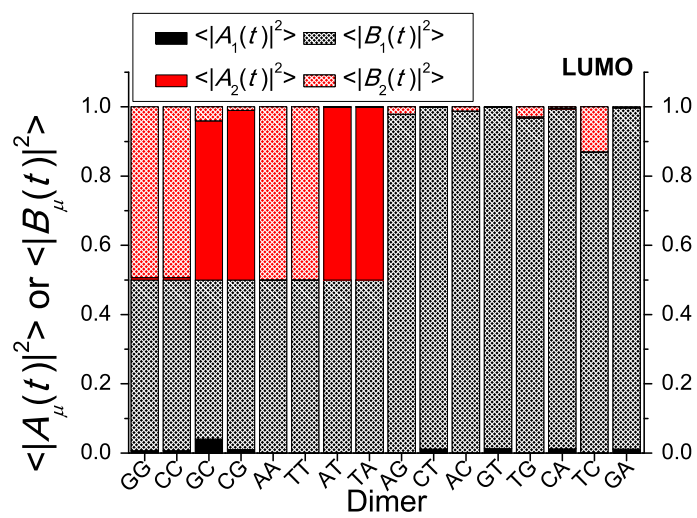
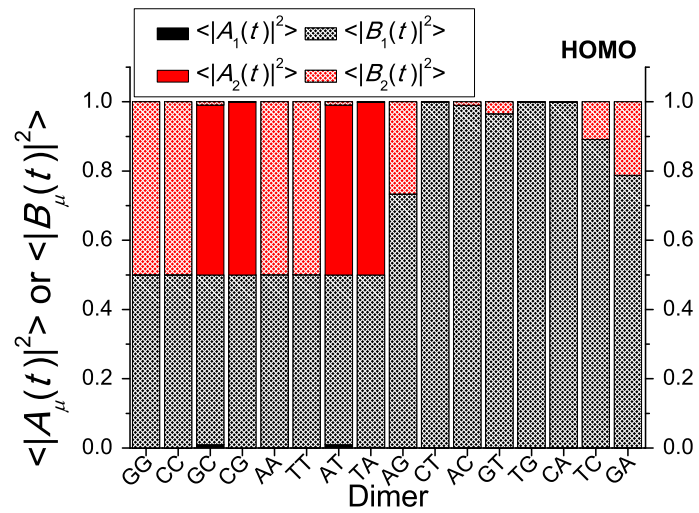
Πίνακας 3.7: Μέσες Πιθανότητες εύρεσης οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) σε κάθε ένα από τα πιθανά διμερή τμήματα DNA.

Ακολουθούν τα Σχήματα με τις τιμές των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης οπών και ηλεκτρονίων που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 3.7 για κάθε μία από τις διαφορετικές αρχικές συνθήκες της σχέσης (3.7)

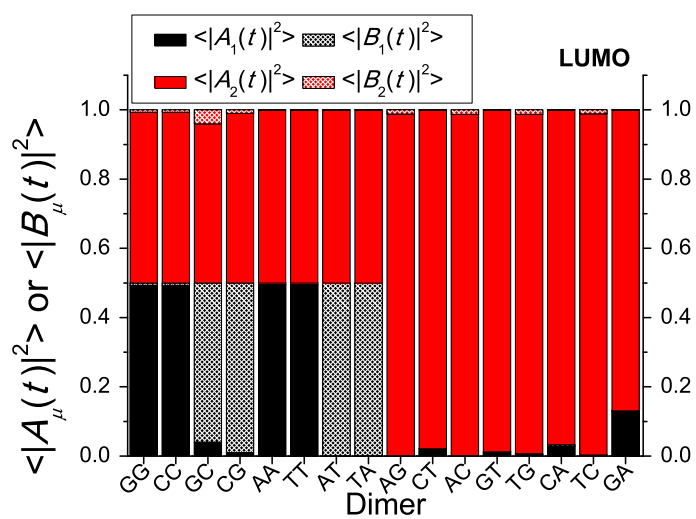
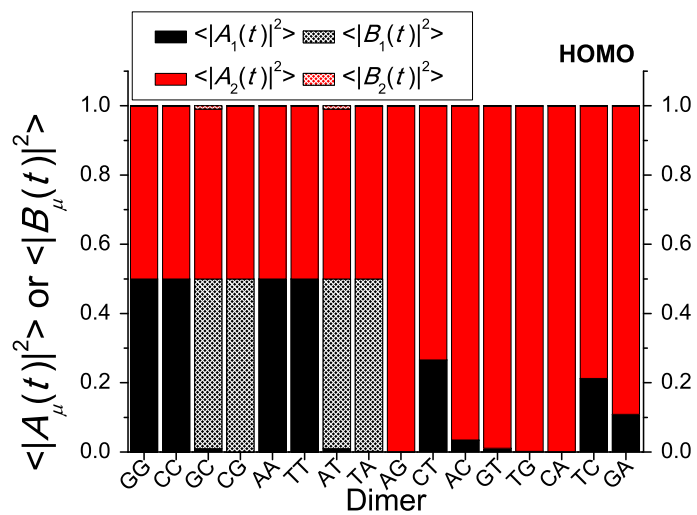
$$\bullet \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(1)} \right\rangle$$



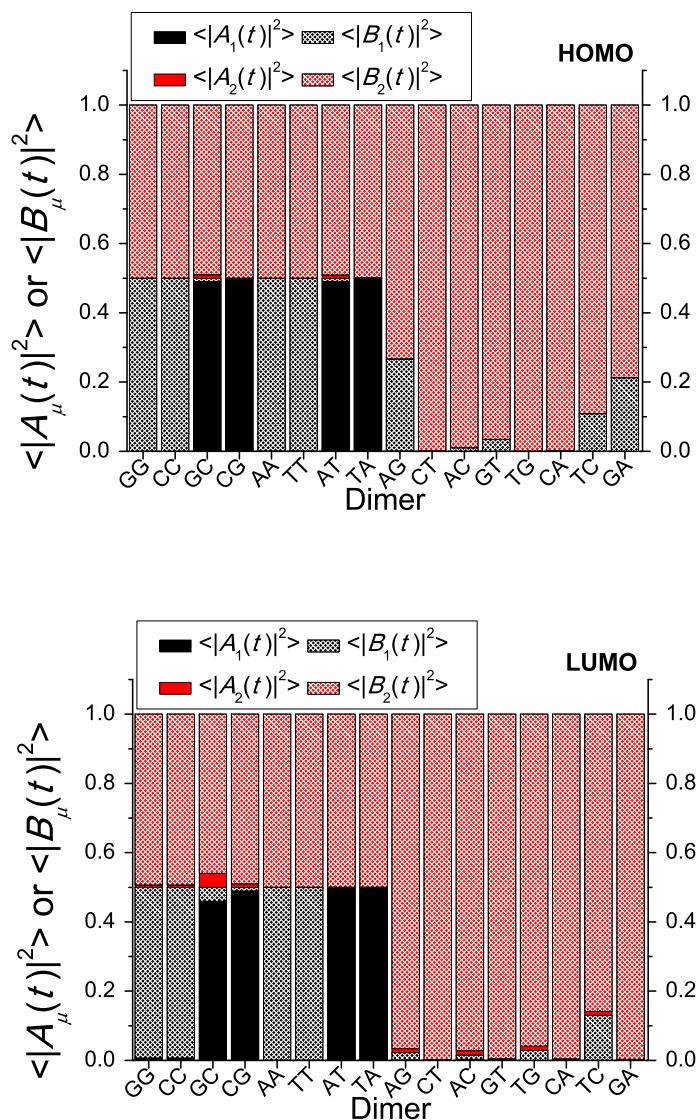
$$\bullet \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(2)} \right\rangle$$



$$\bullet \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(3)} \right\rangle$$



$$\bullet \left| \psi_{H/L}^{dimer}(0) \right\rangle = \left| \psi_{H/L}^{b(4)} \right\rangle$$



Σχήμα 3.8: Μέσες Πιθανότητες εύρεσης οπής και ηλεκτρονίου σε κάθε μία από τις αζωτούχες βάσεις του διμερούς για τις αρχικές συνθήκες της σχέσης (3.7). Με μαύρο χρώμα και μαύρες πυκνές γραμμές συμβολίζεται η μέση πιθανότητα εύρεσης του φορέα στις βάσεις $b = 1$ και $b = 2$ του πρώτου μονομερούς, ενώ με κόκκινο χρώμα και κόκκινες πυκνές γραμμές η μέση πιθανότητα εύρεσης του φορέα στις βάσεις $b = 3$ και $b = 4$ του δεύτερου μονομερούς αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω Σχήματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα για τις οπές και τα ηλεκτρόνια:

- **Οπές**

- i Διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή:

Η μέση πιθανότητα εύρεσης μοιράζεται μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου μονομερούς. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση που οι πουρίνες των διμερών δεν είναι χιαστί (GG, CC, AA, TT), οι πιθανότητες μοιράζονται μεταξύ των βάσεων $b = 1$ και $b = 3$ για τις αρχικές συνθήκες $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle$ και $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(3)}\rangle$, ενώ μεταξύ των βάσεων $b = 2$ και $b = 4$ για τις αρχικές συνθήκες $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle$ και $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(4)}\rangle$ αντίστοιχα. Η οπή βρίσκεται με μέση πιθανότητα $\approx 50\%$ στις πουρίνες του διμερούς, εάν αρχικά τοποθετήθηκε σε πουρίνη, είτε στις πυριμιδίνες του διμερούς, εάν αρχικά τοποθετήθηκε σε πυριμιδίνη. Στις περιπτώσεις των διμερών με χιαστί πουρίνες (GC, AT στην 5'-5' διεύθυνση και CG, TA στην 3'-3' διεύθυνση) παρατηρείται παρόμοια εικόνα. Εάν η αρχική βάση τοποθέτησης είναι πουρίνη, η οπή θα βρεθεί με μέση πιθανότητα $\approx 50\%$ στις πουρίνες του διμερούς, ενώ αν είναι πυριμιδίνη, με μέση πιθανότητα $\approx 50\%$ στις πυριμιδίνες του διμερούς αντίστοιχα. Σε κάθε άλλη περίπτωση η μέση πιθανότητα εύρεσης της οπής είναι πολύ μικρή $\leq 1\%$, όπως επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 3.7.

- ii Διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή:

Στην περίπτωση αυτή η εικόνα είναι διαφορετική. Η οπή εντοπίζεται κατά κύριο λόγο στη βάση στην οποία τοποθετήθηκε, ενώ ένα μικρό ποσοστό $\approx 0-25\%$ περνά στην άλλη βάση του ίδιου κλώνου.

- **Ηλεκτρόνια**

- i Διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή:

Παρόμοια εικόνα με αυτή των οπών παρουσιάζουν και τα ηλεκτρόνια για την περίπτωση των διμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή. Η μέση πιθανότητα μοιράζεται και σε αυτήν την περίπτωση μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου μονομερούς. Για τα διμερή χωρίς χιαστί πουρίνες οι πιθανότητες είναι και πάλι μοιρασμένες μεταξύ των πουρινών για τις αρχικές συνθήκες $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle$

και $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(3)}\rangle$, ενώ μεταξύ των πυριμιδινών για τις αρχικές συνθήκες $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle$ και $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(4)}\rangle$ αντιστοίχως. Η μέση πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε οποιαδήποτε άλλη βάση πέρα από τις προαναφερθείσες είναι σε αυτήν την περίπτωση $< 1,4\%$. Για τα διμερή με χιαστί πουρίνες, η εικόνα διαφοροποιείται ελαφρώς μόνο για την περίπτωση του GC διμερούς. Πιο συγκεκριμένα, η μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου μοιράζεται κατά $\approx 46\%$ μεταξύ των πουρινών για τις αρχικές συνθήκες $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(1)}\rangle$ και $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(3)}\rangle$, ενώ μεταξύ των πυριμιδινών για τις αρχικές συνθήκες $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(2)}\rangle$ και $|\psi_{H/L}^{dimer}(0)\rangle = |\psi_{H/L}^{b(4)}\rangle$. Σε κάθε περίπτωση το υπόλοιπο $\approx 8\%$ μοιράζεται στις υπόλοιπες βάσεις.

ii Διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή:

Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται μικρή πιθανότητα εύρεσης των ηλεκτρονίων σε άλλη βάση από αυτή της αρχικής τους τοποθέτησης, $0.2 - 4.2\%$, με εξαίρεση την περίπτωση του ισοδύναμου ζεύγους TC≡GA. Στην τελευταία περίπτωση, η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε άλλη βάση πέρα από αυτή που τοποθετήθηκε αρχικά είναι $\approx 14.2\%$, όπου και πάλι η πιθανότητα μοιράζεται κατά κύριο λόγο μεταξύ των βάσεων που ανήκουν στην ίδια έλικα για τις διάφορες αρχικές συνθήκες.

Τα παραπάνω συμπεράσματα, τόσο για τις οπές όσο και για τα ηλεκτρόνια, επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα των [15–17] για την περιγραφή της μεταφοράς φορτίου σε επίπεδο ζεύγους βάσης (I) (βλ. Εισαγωγή). Είτε η μεταφορά φορτίου περιγράφεται (I) σε επίπεδο ζεύγους βάσης, είτε (II) σε επίπεδο βάσης, η εικόνα είναι η ίδια. Ο φορέας εντοπίζεται με μέση πιθανότητα $\approx 50\%$ στα μονομερή $\mu = 1$ και $\mu = 2$ για τις περιπτώσεις των διμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή (GG≡CC, GC, CG, AA≡TT, AT, TA), ενώ για τα διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή (AG≡CT, AC≡GT, TG≡CA, TC≡GA) ο φορέας εντοπίζεται κατά κύριο λόγο στην αρχική βάση τοποθέτησής του, με μικρή πιθανότητα εύρεσής του σε άλλη βάση από την αρχική, $\approx 0 - 25\%$. Η πρόσθετη πληροφορία που παρέχει η περιγραφή σε επίπεδο βάσης, είναι ότι ο φορέας στην περίπτωση των διμερών GC, CG, AT και TA αλλάζει έλικα.

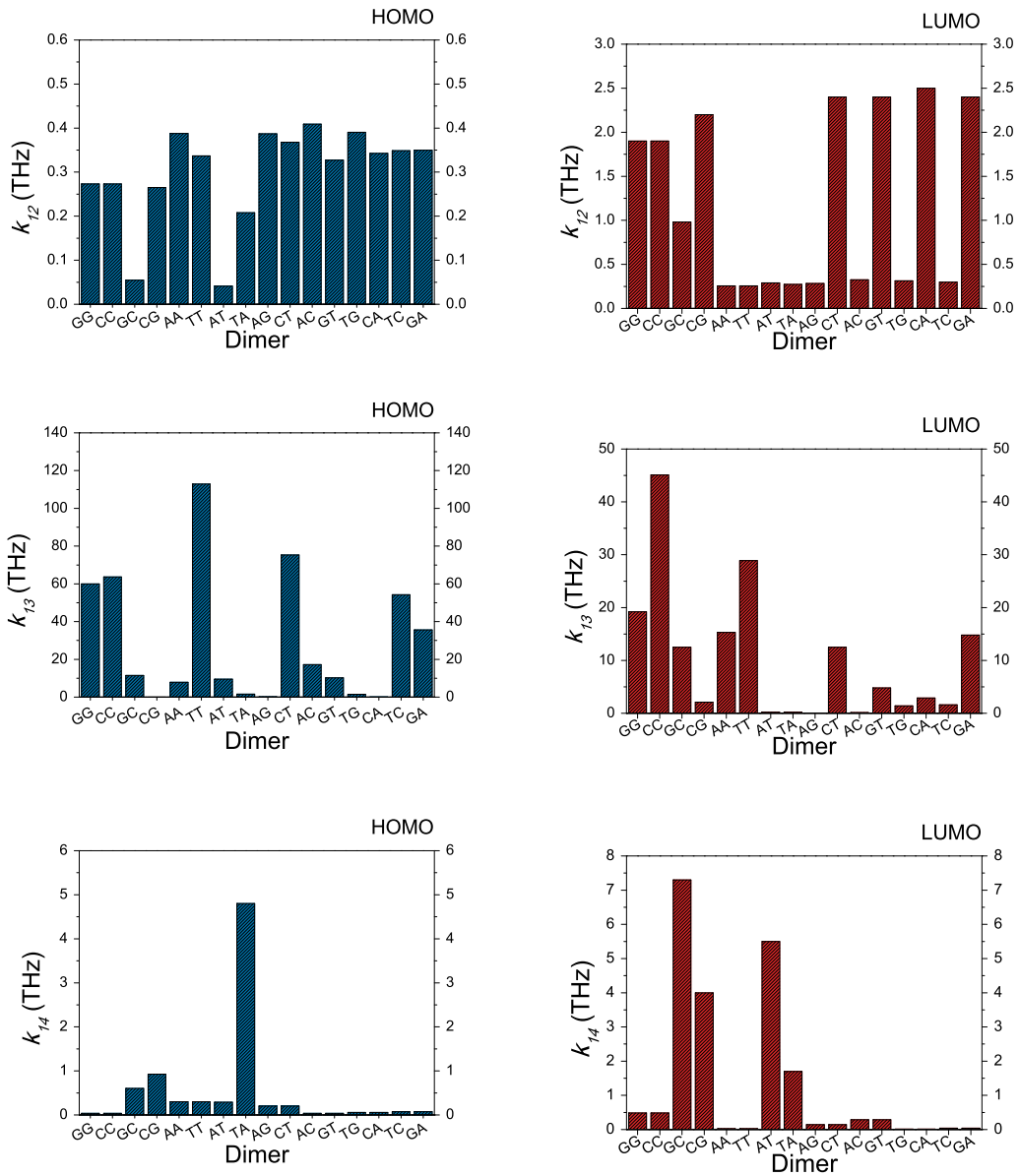
Στη συνέχεια ακολουθούν οι Πίνακες με τις τιμές των μέσων ρυθμών μεταφοράς k_{bb} για την περίπτωση των οπών και των ηλεκτρονίων σε όλες τις διαφορετικές διευθύνσεις για όλα τα πιθανά διμερή τμήματα DNA:

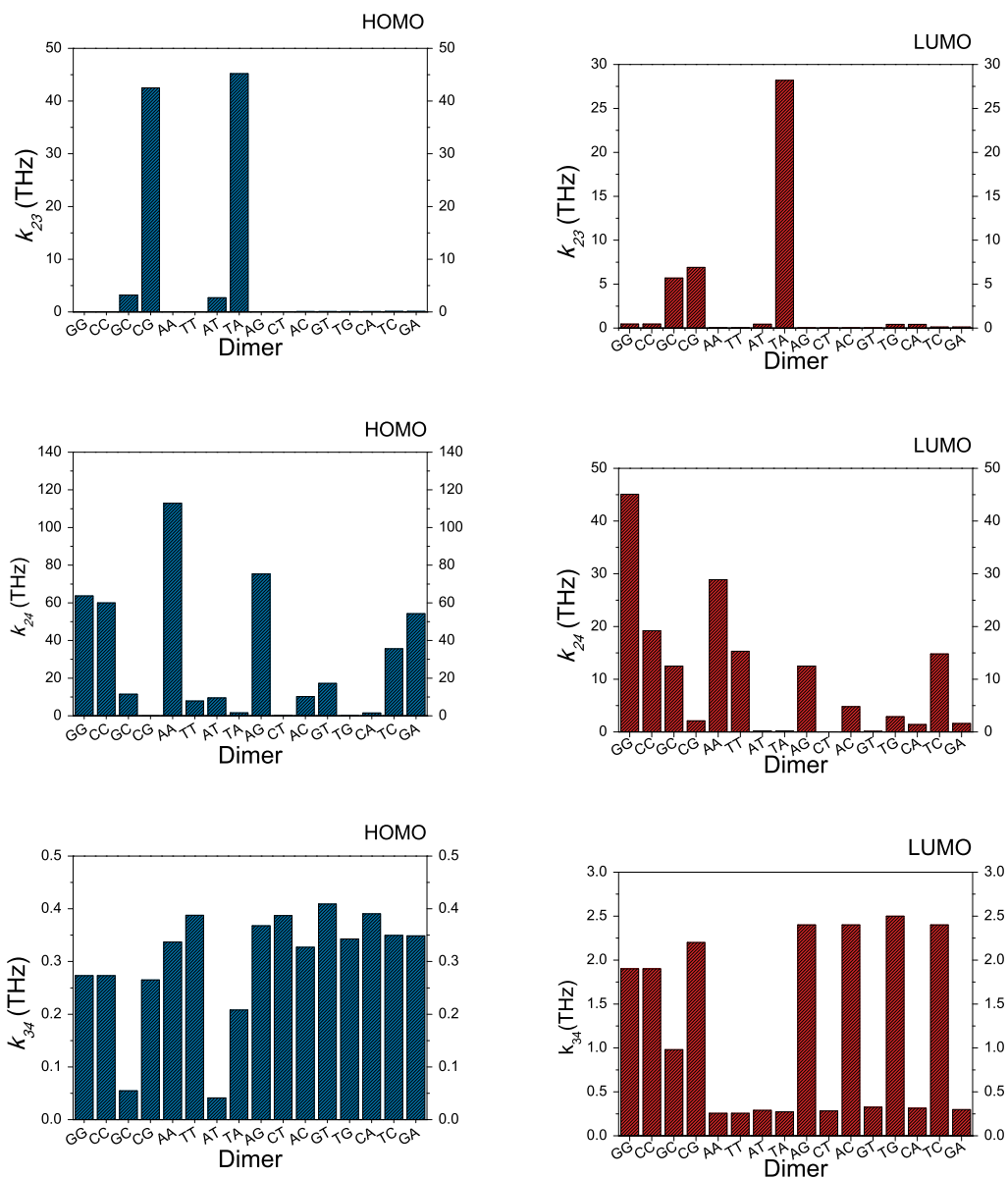
Οπές						
Διμερές	k_{12}	k_{13}	k_{14}	k_{23}	k_{24}	k_{34}
GG	0.273	60.000	0.037	0.037	63.700	0.273
CC	0.273	63.700	0.037	0.037	60.000	0.273
GC	0.055	11.500	0.603	3.200	11.500	0.055
CG	0.265	0.013	0.928	42.500	0.013	0.265
AA	0.388	7.900	0.300	0.045	112.900	0.337
TT	0.337	112.900	0.300	0.045	7.900	0.388
AT	0.041	9.500	0.289	2.700	9.500	0.041
TA	0.208	1.600	4.800	45.200	1.600	0.208
AG	0.387	0.175	0.201	0.066	75.300	0.368
CT	0.368	75.300	0.201	0.066	0.175	0.387
AC	0.409	17.200	0.038	0.091	10.200	0.327
GT	0.327	10.200	0.038	0.091	17.200	0.409
TG	0.391	1.500	0.058	0.082	0.093	0.343
CA	0.343	0.093	0.058	0.082	1.500	0.391
TC	0.349	54.200	0.073	0.120	35.600	0.350
GA	0.350	35.600	0.073	0.120	54.200	0.349

Ηλεκτρόνια						
Διμερές	k_{12}	k_{13}	k_{14}	k_{23}	k_{24}	k_{34}
GG	1.900	19.200	0.484	0.463	45.100	1.900
CC	1.900	45.100	0.484	0.463	19.200	1.900
GC	0.981	12.500	7.300	5.700	12.500	0.981
CG	2.200	2.100	4.000	6.900	2.100	2.200
AA	0.256	15.300	0.026	0.030	28.900	0.257
TT	0.257	28.900	0.026	0.030	15.300	0.256
AT	0.290	0.210	5.500	0.440	0.210	0.290
TA	0.274	0.196	1.700	28.200	0.196	0.274
AG	0.283	0.032	0.142	0.021	12.500	2.400
CT	2.400	12.500	0.142	0.021	0.032	0.283
AC	0.324	0.138	0.287	0.013	4.800	2.400
GT	2.400	4.800	0.287	0.013	0.138	0.324
TG	0.313	1.400	0.015	0.419	2.900	2.500
CA	2.500	2.900	0.015	0.419	1.400	0.313
TC	0.298	1.600	0.041	0.115	14.800	2.400
GA	2.400	14.800	0.041	0.115	1.600	0.298

Πίνακας 3.8: Μέσοι ρυθμοί μεταφοράς για οπές και ηλεκτρόνια σε όλες τις δυνατές διευθύνσεις για όλα τα πιθανά διμερή τμήματα DNA. Στον πρώτο πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές για τις οπές, ενώ στο δεύτερο οι τιμές για τα ηλεκτρόνια. Όλες οι τιμές δίνονται σε THz.

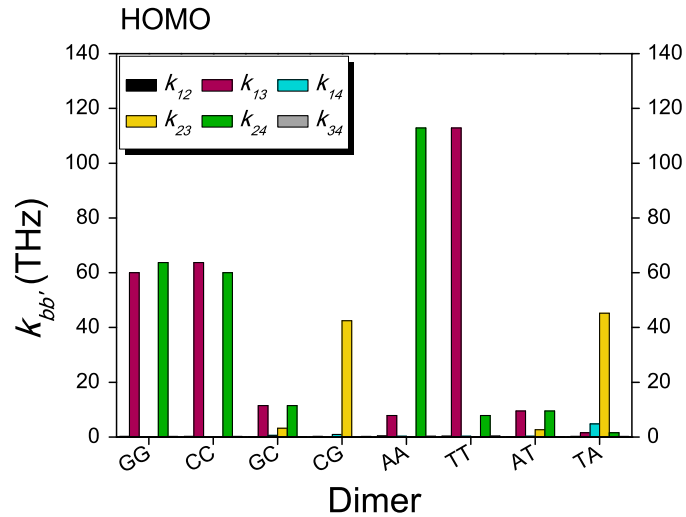
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.8 στις διάφορες διευθύνσεις διάδοσης φορτίου στο DNA για τις οπές και τα ηλεκτρόνια:



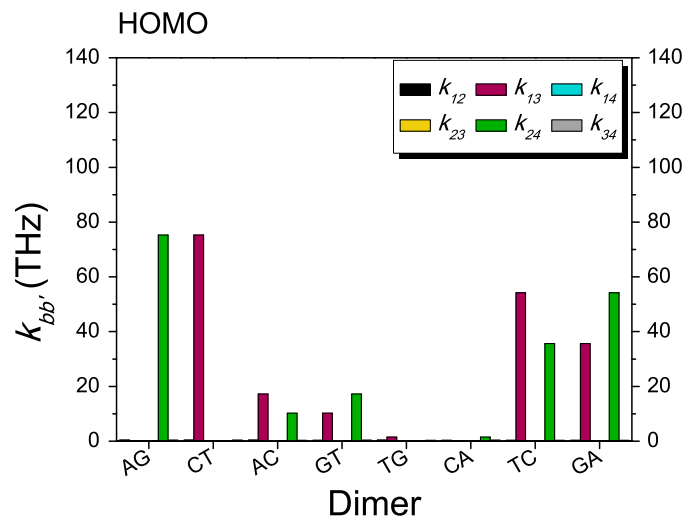


Σχήμα 3.9: Μέσοι ρυθμοί μεταφοράς για όλα τα πιθανά διμερή τμήματα σε κάθε μία από τις διαφορετικές διευθύνσεις στο DNA. Στην αριστερή στήλη παρουσιάζονται οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς για τις οπές, ενώ στη δεξιά στήλη για τα ηλεκτρόνια.

Στη συνέχεια απεικονίζονται τα παραπάνω Σχήματα σε κοινή τάξη μεγέθους, ώστε να είναι ευκολότερη η σύγκριση των μέσων ρυθμών μεταφοράς στις διάφορες διευθύνσεις, τόσο για τις οπές όσο και για τα ηλεκτρόνια:

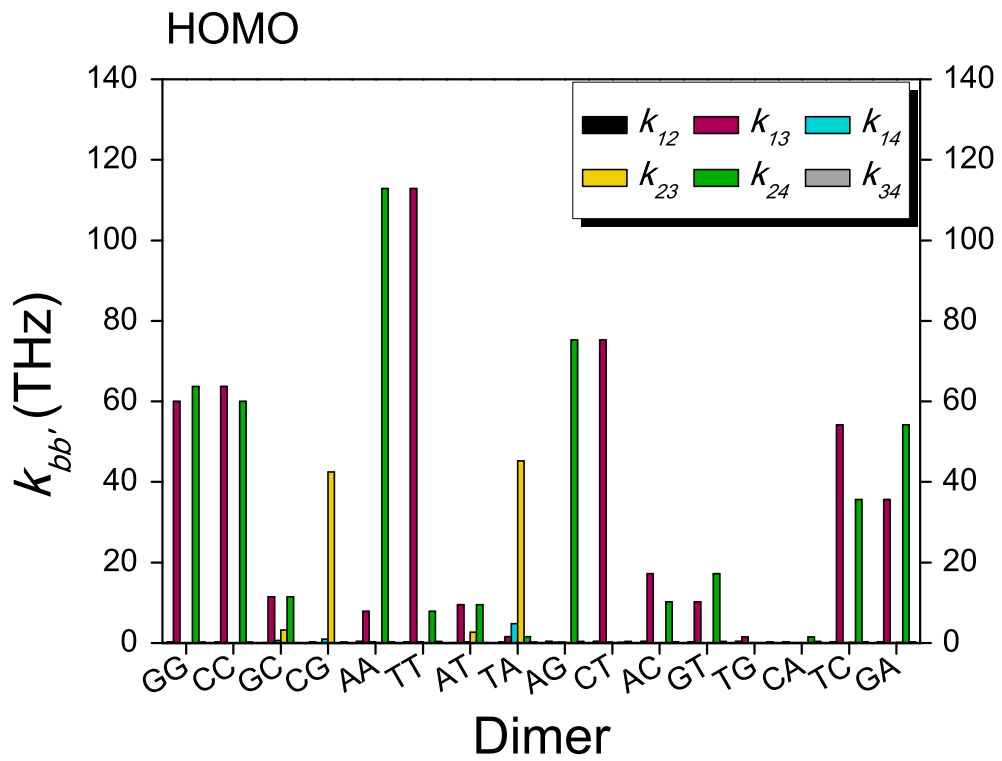


(i)

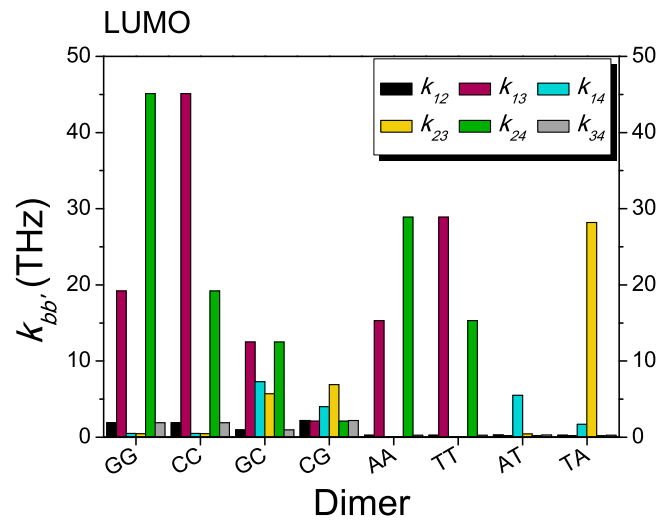


(ii)

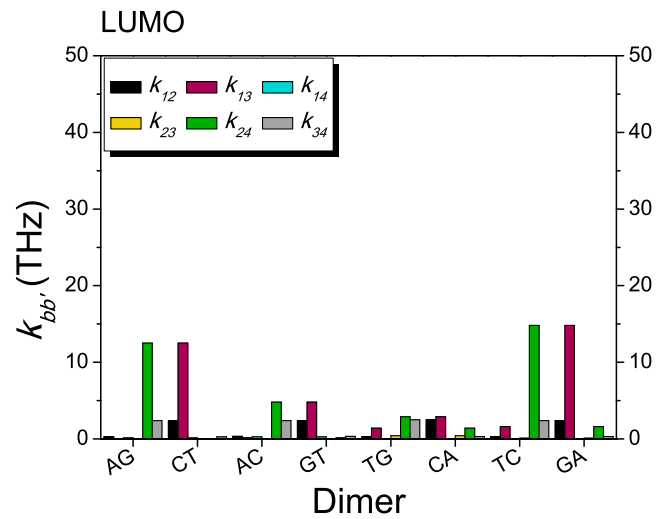
Σχήμα 3.10: Μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{bb'}$ για τη μεταφορά **οπών** στο DNA. Το Σχήμα 3.10i αναφέρεται στα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή, ενώ το Σχήμα 3.10ii στα διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή.



Σχήμα 3.11: Μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{bb'}$ για τη μεταφορά **οπών** σε οποιαδήποτε διεύθυνση για όλα τα πιθανά διμερή τμήματα DNA. Στο παραπάνω Σχήμα συνοψίζονται τα Σχήματα 3.10i και 3.10ii.

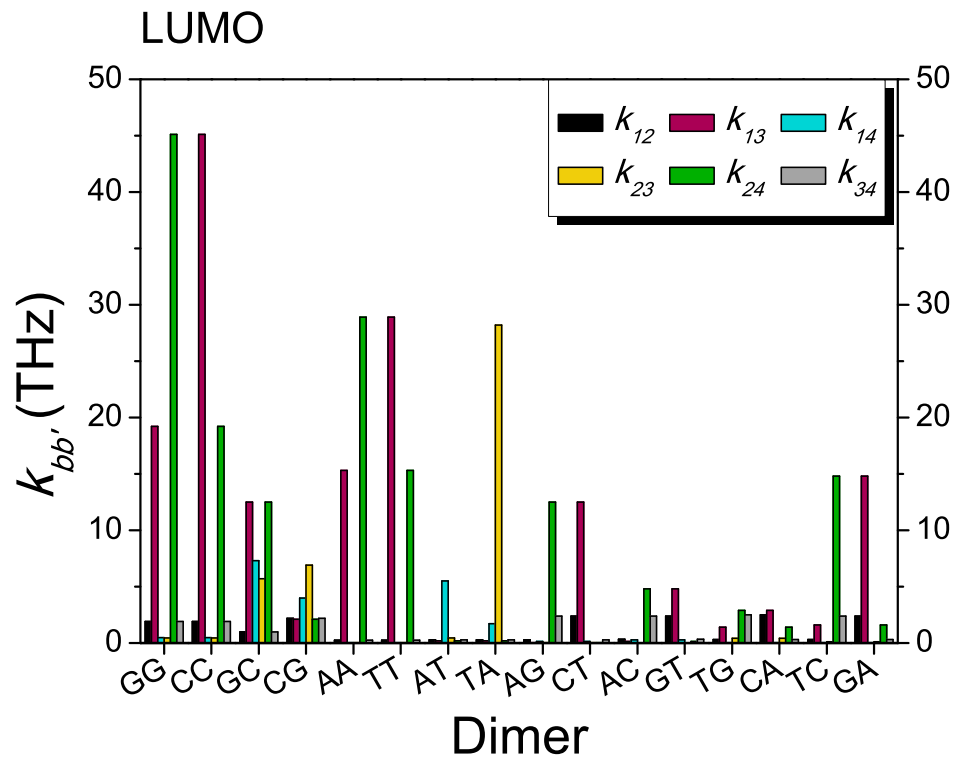


(i)



(ii)

Σχήμα 3.12: Μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{bb'}$ για τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο DNA. Το Σχήμα 3.12i αναφέρεται στα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή, ενώ το Σχήμα 3.12ii στα διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή.



Σχήμα 3.13: Μέσοι ρυθμοί μεταφοράς $k_{bb'}$ για τη μεταφορά ηλεκτρονίων σε οποιαδήποτε διεύθυνση για όλα τα πιθανά διμερή τμήματα DNA. Στο παραπάνω Σχήμα συνοψίζονται τα Σχήματα 3.12i και 3.12ii.

Σύμφωνα με τα παραπάνω Σχήματα προκύπτουν τα εξής για τους μέσους ρυθμούς μεταφοράς φορτίου στα διμερή τμήματα DNA:

- **Οπές**

- i Διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή:

Η διάδοση φορτίου, όπως αυτή εκφράζεται με το μέσο ρυθμό μεταφοράς $k_{bb'}$, πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο στην 5'-3' διεύθυνση των ελίκων $s = 1$ και $s = 2$ για τις περιπτώσεις των διμερών GG≡CC, GC, AA≡TT και AT. Οι μέσοι ρυθμοί λαμβάνουν τιμές $k_{13}, k_{24} = 7.9-112.9$ THz για τις περιπτώσεις των προαναφερθέντων διμερών. Εξαιρεση στα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή αποτελούν τα διμερή CG και TA στα οποία η διάδοση φορτίου πραγματοποιείται στη διεύθυνση 3'-3' και μάλιστα μεταξύ των πουρινών που απαρτίζουν τα διμερή. Οι τιμές που λαμβάνει ο μέσος ρυθμός μεταφοράς σε αυτήν την περίπτωση είναι $k_{23} = 42.5$ THz για την περίπτωση του CG και $k_{23} = 45.2$ THz για την περίπτωση του TA.

Όπως έχει προαναφερθεί στις Ενότητες 3.2 και 3.3, οι πιθανότητες $|A_1(t)|^2$, $|B_1(t)|^2$, $|A_2(t)|^2$ και $|B_2(t)|^2$, άρα και οι μέσες τιμές τους, είναι συναρτήσεις των παραμέτρων E_H^b και t_H^b που χρησιμοποιούνται στο Πρότυπο της Ισχυρής Δέσμευσης. Εάν πραγματοποιηθεί αντιπαραβολή των Σχημάτων 3.3i και 3.40i φαίνεται ότι υπάρχει σημαντική εξάρτηση των παραμέτρων μεταπήδησης και των μέσων ρυθμών μεταφοράς στις διευθύνσεις 5'-3' (GG≡CC, GC, AA≡TT, AT) και 3'-3' (CG, TA) για δεδομένες τιμές των επιτόπιων ενεργειών E_H^b .

Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι παρουσιάζεται μια συμμετρία στην εναλλαγή των χρωμάτων για τις περιπτώσεις των ισοδύναμων ζευγών διμερών GG≡CC και AA≡TT. Το παραπάνω οφείλεται στο γεγονός ότι οι μέσοι ρυθμοί k_{13} και k_{24} ικανοποιούν τη σχέση $k_{bb'} = k'_{(5-b)(5-b')}$ (3.16).

- ii Διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή:

Ακόμα πιο ξεκάθαρη εικόνα παρουσιάζουν οι περιπτώσεις των διμερών που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή, AG≡CT, AC≡GT, TG≡CA και TC≡GA τα οποία είναι όλα ζεύγη ισοδύναμων διμερών. Η διάδοση του φορτίου σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιείται αποκλειστικά στην 5'-3' διεύθυνση των ελίκων $s = 1$ και $s = 2$, ενώ οι τιμές που λαμβάνουν οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς στην περίπτωση αυτή είναι $k_{13}, k_{24} = 1.5-75.3$ THz.

Η αντιπαράβολή των Σχημάτων 3.3ii και 3.10ii αναδεικνύει και σε αυτήν την περίπτωση την άμεση σχέση των παραμέτρων μεταπήδησης με τους μέσους ρυθμούς μεταφοράς.

Επειδή όλα τα διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή συνδυάζονται ανά δύο σε 4 ζεύγη ισοδύναμων διμερών, το Σχήμα 3.10ii παρουσιάζει και αυτό συμμετρική εικόνα στην εναλλαγή των χρωμάτων για τα k_{13} και k_{24} , αφού ικανοποιείται και εδώ η σχέση $k_{bb'} = k'_{(5-b)(5-b')}$.

Τέλος, στην περίπτωση του ισοδύναμου ζεύγους TG≡CA οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς k_{13} και k_{24} , αν και λαμβάνουν τις μέγιστες τιμές μεταξύ των $k_{bb'}$ για όλες τις άλλες διευθύνσεις, είναι πολύ μικροί σε σχέση με όλες τις άλλες περιπτώσεις διμερών. Το παραπάνω σχετίζεται και εδώ με τον συνδυασμό των παραμέτρων μεταπήδησης, όπως φαίνεται με αντιπαράβολή του Σχήματος 3.3ii.

- **Ηλεκτρόνια**

- i Διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή:

Η εικόνα για την περίπτωση των ηλεκτρονίων είναι παρόμοια με αυτή των οπών για τα διμερή GG≡CC, AA≡TT, αλλά διαφοροποιείται αρκετά για τα διμερή GC, CG, AT και TA. Η διάδοση ηλεκτρονίων για τα δύο ισοδύναμα ζεύγη GG≡CC και AA≡TT πραγματοποιείται και εδώ στην 5'-3' διεύθυνση των ελίκων $s = 1$ και $s = 2$ με τους μέσους ρυθμούς μεταφοράς να λαμβάνουν τιμές $k_{13}, k_{24} = 15.3-45.1$ THz.

Από την άλλη πλευρά, στα διμερή GC και CG τα ηλεκτρόνια διαδίδονται και στις άλλες διευθύνσεις, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.12i. Το παραπάνω δικαιολογείται από το γεγονός ότι οι παράμετροι μεταπήδησης, σύμφωνα με το Σχήμα 3.5i, λαμβάνουν συγκρίσιμες τιμές σχεδόν σε όλες τις διευθύνσεις, με αποτέλεσμα ο συνδυασμός αυτών να εκφράζεται σε συγκρίσιμους μέσους ρυθμούς μεταφοράς αντιστοίχως.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα διμερή AT και TA. Στο πρώτο τα ηλεκτρόνια διαδίδονται στην 5'-5' διεύθυνση με μικρό όμως μέσο ρυθμό μεταφοράς $k_{14} = 5.5$ THz, ενώ στο δεύτερο η διάδοση των ηλεκτρονίων πραγματοποιείται κυρίως στην 3'-3' διεύθυνση με μέσο ρυθμό μεταφοράς $k_{23} = 28.2$ THz.

ii Διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή:

Η διάδοση των ηλεκτρονίων πραγματοποιείται και εδώ κατά κύριο λόγο στην 5'-3' διεύθυνση για τα ισοδύναμα ζεύγη $AG \equiv CT$ και $TC \equiv GA$ με τη διαφορά ότι εμφανίζεται και διάδοση εντός των ζευγών βάσεων των διμερών. Οι τιμές που λαμβάνουν οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς είναι $k_{13}, k_{24} = 12.5-14.8$ THz.

Σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με τις οπές εμφανίζουν οι περιπτώσεις των ισοδύναμων διμερών $AC \equiv GT$ και $TG \equiv CA$, στις οποίες οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς k_{13}, k_{24} και k_{12}, k_{34} λαμβάνουν συγκρίσιμες τιμές, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να καθοριστεί με ακρίβεια σαφής διεύθυνση διάδοσης των ηλεκτρονίων. Οι τιμές που λαμβάνουν οι μέσοι ρυθμοί μεταφοράς είναι σε αυτήν την περίπτωση, $k_{13}, k_{24} = 1.4-4.8$ THz και $k_{12}, k_{34} = 2.4-2.5$ THz. Το παραπάνω οφείλεται και εδώ στο συνδυασμό των παραμέτρων μεταπήδησης, οι οποίες λαμβάνουν συγκρίσιμες τιμές για τις προαναφερθείσες διευθύνσεις, όπως γίνεται εμφανές από το Σχήμα 3.5ii.

Για τους λόγους που περιγράφηκαν στην περίπτωση των οπών, τα Σχήματα για τις περιπτώσεις των ισοδύναμων διμερών παρουσιάζουν και εδώ συμμετρική εναλλαγή χρωμάτων.

Στο σημείο αυτό ολοκληρώνεται η παρουσίαση της μεταφοράς φορτίου σε μικρά τμήματα DNA με χρήση του Προτύπου Ισχυρής Δέσμευσης. Στο Παράρτημα που ακολουθεί παρατίθενται τα προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για την επίλυση των εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τα μονομερή και διμερή τμήματα DNA.

Παράρτημα Α΄

Προγράμματα

Παρατίθενται τα προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για την επίλυση των εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τα μονομερή και διμερή τμήματα DNA. Τα προγράμματα δημιουργήθηκαν από τον επιβλέποντα με τη βοήθεια του λογισμικού MATLAB και μπορεί να γίνει χρήση τους εφόσον γίνεται αναφορά στο πρωτότυπο.

Α΄.1 Το πρόγραμμα DNALReigenN1sb.m

Στην παρούσα μορφή το πρόγραμμα χρησιμοποιεί τις παραμέτρους που αναφέρονται στα άρθρα [21], [22] για την εκτέλεση των αριθμητικών υπολογισμών που αφορούν το G-C μονομερές για τη μεταφορά οπής (HOMO), με αρχική συνθήκη τη $|\psi_H^{mono}(0)\rangle = |\psi_H^{b(1)}\rangle$ (τοποθέτηση της οπής στη βάση $b = 1$). Σημειώνεται ότι οι τιμές των παραμέτρων που αφορούν τις οπές έχουν καταγραφεί με αντίθετο πρόσημο από αυτό που αναφέρονται στα άρθρα [21], [22].

```
% The notation Y - Ycompl is used here to denote one base-  
pair  
% according to the following convention for the DNA  
strands orientation:  
%           5'  3'  
%           Y - Ycompl  
%           3'  5'  
  
% Let us suppose that the system is:
```

```
%      5'  3'
%      G - C   \[Lambda] = 1
%      3'  5'

clear all
close all
clc

%%% Determine the matrix to be diagonalized %%%
disp('matrix dimension = 2 x (number of base-pairs)')
N = 1    % number of base-pairs
MD = 2*N % matrix dimension

%%% Determine which parameters are used

% if flag = 1 HKS parameterization is used
% if flag = 0 MA parameterization is used
%-----
flag_parameterization=1;
%-----

if flag_parameterization==1;
    disp('HKS parameterization is used')

    % HOMO or LUMO?
    HL='H';

    if HL=='H'
        disp('HOMO calculations')

        % On-site energies of the bases according to HKS
        parameterization
        EA = 8.3;
        ET = 9;
        EG = 8;
        EC = 8.8;
```

```
% Intra-base-pair hopping parameters according to
    HKS parameterization
tbpAT = 0.012;
tbpGC = 0.012;

elseif HL=='L'

    disp('LUMO calculations')
    % On-site energies of the bases according to HKS
    parameterization
    EA = -4.4;
    ET = -4.9;
    EG = -4.5;
    EC = -4.3;

    % Intra-base-pair hopping parameters according to
    HKS parameterization
    tbpAT = -0.009;
    tbpGC = 0.016;

end

elseif flag_parametarization==0;
    disp('MA parameterization is used')

    %HOMO or LUMO?
    HL='H';

    if HL=='H'
        disp('HOMO calculations')

        % On-site energies of the bases according to MA
        parameterization
        EA = -5.2;
        ET = -6.3;
        EG = -4.3;
        EC = -6.5;
```

```
% Intra-base-pair hopping parameters according to
    MA parameterization
tbpAT = 0.026;
tbpGC = 0.005;

elseif HL=='L'

    disp('LUMO calculations')
    % On-site energies of the bases according to MA
    parameterization
    EA = 0.3;
    ET = -1.0;
    EG = 1.1;
    EC = -1.1;

    % Intra-base-pair hopping parameters according to
    MA parameterization
    tbpAT = 0.034;
    tbpGC = 0.063;

end

end

A = [EG tbpGC; tbpGC EC] % G-C monomer
% A = [EA tbpAT; tbpAT ET] % A-T monomer

% Constants
h = 4.135667517;          % eV fs
hbar=h/(2*pi) ;         % eV fs
eVperhbar = (2*pi)/4.135667517; % 1/fs

% period, frequency of motion
period = h/sqrt((2*A(1,2))^2 + (A(1,1)-A(2,2))^2)
disp('fs')
frequency = 1/period
disp('PHz')

% time
```

```
L= 16385;
t = linspace(0,3*period,L); % time in fs
% t = linspace(0,16*pi,L); % time in fs
% exp(i*t)-exp(i.*t) check, it is identical

% Eigenvalues and Left (and Right) Eigenvectors
disp('Eigenvalues and Left (and Right) Eigenvectors')
d = eig(A);
[V,D] = eig(A);
[W,D] = eig(A. ');
W = conj(W);
DLR=V-W
v1=V(:,1)
v2=V(:,2)

%display diagonal matrix
D

% Here we deal with only Hermitian matrices
if conj(A.')==A % HMonly

    for k=1:MD
        lambda(k)=-i*eVperhbar*D(k,k); % matrix
    end
    lambda

% Determine Initial Conditions
disp('Determine Initial Conditions')
x0=[1;0] % carrier placed initially at ...

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

if (ca == cb & cb == cc)
    c = ca
elseif ca == cc
```

```
        c = ca
elseif ca == cb
        c = ca
elseif cb == cc
        c = cb
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];
Ma = V\Z;
Mb = linsolve(V,Z);
Mc = inv(V)*Z;
if (Ma == Mb & Mb == Mc)
        M = Ma
elseif Ma == Mc
        M = Ma
elseif Ma == Mb
        M = Ma
elseif Mb == Mc
        M = Mb
else
        M = Mb
        disp('3 different results for M')
end

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

        x=c(1)*v1*exp(lambda(1)*t)+c(2)*v2*exp(lambda(2)*t
        );

        A1=x(1,:);
        B1=x(2,:);
```

```

% Figure with square norms
A1square = x (1,:).*conj(x(1,:));
B1square = x (2,:).*conj(x(2,:));
YMatrixsquare=[A1square; B1square];
createfiguredna1N1sb(t, YMatrixsquare)

    else % *** LI ***
        disp('SOS linearly dependent')
    end % *** LI ***

else % HMonly
    disp('A is not Hermitian')
end % HMonly

% period, maximum transfer percentage, maximum transfer
rate
frequencies=abs(-imag(lambda)/(2*pi))
disp('PHz')
periods=1./frequencies
disp('fs')

% period
% period = (2*pi)/(i*(lambda(2)-lambda(1)))
% disp('fs')
% frequency
% frequency = 1/period
% disp('PHz')

% maximum transfer percentage equation with matrix
elements
p = (2*A(2,1))^2/((2*A(2,1))^2 +(A(1,1)-A(2,2))^2)

% max transfer rate
pf= p/period
disp('PHz')

```

```
% mean values of xisquare
meanA1square=mean(A1square)
meanB1square=mean(B1square)

% sumofmeans=mean(A1square)+mean(B1square);

% % carrier placed initially at base 1
% flag=1
% for i=1:L
%   if flag>0
%     if abs(B1square(i)-meanB1square) < meanB1square*1.0e
-5
%       tmean2=t(i)
%       meantransferrate=meanB1square/(tmean2)
%       flag=0
%     end
%   end
% end

% % carrier placed initially at base 2
% flag=1
% for i=1:L
%   if flag>0
%     if abs(A1square(i)-meanA1square) < meanA1square*1.0e
-5
%       tmean1=t(i)
%       meantransferrate=meanA1square/(tmean1)
%       flag=0
%     end
%   end
% end

maxA1square=max(A1square)
maxB1square=max(B1square)
```

A.1.0.1 Η συνάρτηση createfigure1N1sb.m

Η συνάρτηση αυτή καλείται από το DNALReigenN1sb.m για την κατασκευή της γραφικής παράστασης των πιθανοτήτων $|A_1(t)|^2$ και $|B_1(t)|^2$ συναρτήσει του χρόνου:

```
function createfigure1(t1, YMatrix1)

figure1 = figure;

% Create axes
axes1 = axes('Parent',figure1);
box(axes1, 'on');
hold(axes1, 'all');

% Create multiple lines using matrix input to plot
plot1 = plot(t1, YMatrix1, 'Parent', axes1);
set(plot1(1), 'Color', 'b', 'DisplayName', '|A_1(t)|^2');
set(plot1(2), 'Color', 'r', 'DisplayName', '|B_1(t)|^2');

% Create xlabel
xlabel('t (fs)');

% Create ylabel
ylabel('Probability');

% Create legend
legend1 = legend(axes1, 'show');
set(legend1, ...
    'Position', [0.789378720238095 0.540636609253631
    0.08671875 0.0893617021276596]);
```

A.2 Το πρόγραμμα DNALReigenN2sb.m

Στην παρούσα μορφή το πρόγραμμα χρησιμοποιεί τις παραμέτρους που αναφέρονται στο άρθρο [21] για την εκτέλεση των αριθμητικών υπολογισμών που αφορούν το CC διμερές για τη μεταφορά ηλεκτρονίου (LUMO), με αρχική συνθήκη τη $|\psi_L^{dimer}(0)\rangle = |\psi_L^{b(2)}\rangle$ (τοποθέτηση του ηλεκτρονίου στη βάση $b = 2$). Σημειώνεται ότι οι τιμές των παραμέτρων που αφορούν τις οπές έχουν καταγραφεί με αντίθετο πρόσημο από αυτό που αναφέρονται στο άρθρο [21].

```
% The notation YX is used here to denote two successive
  base-pairs
% according to the following convention for the DNA
  strands orientation:
%           5'  3'
% YX <=> Y - Ycompl
%           X - Xcompl
%           3'  5'

% Let us suppose that the system is:
%           5'  3'
% GG <=> G - C      = 1
%           G - C      = 2
%           3'  5'

clear all
clc

%%% Determine the matrix to be diagonalized %%%
disp('matrix dimension = 2 x (number of base-pairs)')
  N = 2;    % number of base-pairs
  MD = 2*N; % matrix dimension

%HOMO or LUMO?
HL='L';

if HL=='H'
  disp('HOMO calculations')
```

```
% On-site energies of the bases
EA = 8.3;
ET = 9;
EG = 8;
EC = 8.8;

% Intra-base-pair hopping parameters
tbpAT = 0.012;
tbpGC = 0.012;

% Intra-strand 5' to 3' hopping parameters
t53AA = 0.008;
t53AT = -0.068;
t53AG = 0.005;
t53AC = -0.068;

t53TA = -0.026;
t53TT = 0.117;
t53TG = -0.028;
t53TC = 0.086;

t53GA = 0.079;
t53GT = -0.073;
t53GG = 0.062;
t53GC = -0.080;

t53CA = -0.005;
t53CT = 0.107;
t53CG = 0.001;
t53CC = 0.066;

% Inter-strand 3' to 3' hopping parameters
t33AA = -0.048;
t33AT = 0.003;
t33AG = 0.003;
t33AC = 0.005;

t33TA = t33AT;
t33TT = -0.0005;
```

```
t33TG = -0.005;
t33TC = -0.0005;

t33GA = t33AG;
t33GT = t33TG;
t33GG = 0.044;
t33GC = -0.004;

t33CA = t33AC;
t33CT = t33TC;
t33CG = t33GC;
t33CC = -0.001;

% Inter-strand 5' to 5' hopping parameters
t55AA = -0.002;
t55AT = -0.009;
t55AG = -0.004;
t55AC = -0.005;

t55TA = t55AT;
t55TT = -0.004;
t55TG = -0.005;
t55TC = -0.002;

t55GA = t55AG;
t55GT = t55TG;
t55GG = -0.003;
t55GC = -0.004;

t55CA = t55AC;
t55CT = t55TC;
t55CG = t55GC;
t55CC = -0.001;

elseif HL=='L'
    disp('LUMO calculations')

% On-site energies of the bases
EA = -4.4;
```

```
ET = -4.9;
EG = -4.5;
EC = -4.3;

% Intra-base-pair hopping parameters
tbpAT = -0.009;
tbpGC = 0.016;

% Intra-strand 5' to 3' hopping parameters
t53AA = 0.016;
t53AT = 0.007;
t53AG = 0.001;
t53AC = -0.003;

t53TA = -0.007;
t53TT = -0.030;
t53TG = -0.017;
t53TC = 0.022;

t53GA = 0.030;
t53GT = -0.032;
t53GG = 0.020;
t53GC = 0.043;

t53CA = -0.012;
t53CT = 0.063;
t53CG = 0.015;
t53CC = -0.047;

% Inter-strand 3' to 3' hopping parameters
t33AA = 0.029;
t33AT = 0.003;
t33AG = -0.006;
t33AC = -0.003;

t33TA = t33AT;
t33TT = 0.0002;
t33TG = 0.002;
t33TC = -0.0002;
```

```
t33GA = t33AG;  
t33GT = t33TG;  
t33GG = -0.005;  
t33GC = -0.004;  
  
t33CA = t33AC;  
t33CT = t33TC;  
t33CG = t33GC;  
t33CC = 0.0003;
```

```
% Inter-strand 5' to 5' hopping parameters
```

```
t55AA = 0.006;  
t55AT = 0.002;  
t55AG = 0.003;  
t55AC = -0.002;
```

```
t55TA = t55AT;  
t55TT = 0.002;  
t55TG = 0.003;  
t55TC = -0.002;
```

```
t55GA = t55AG;  
t55GT = t55TG;  
t55GG = -0.002;  
t55GC = -0.003;
```

```
t55CA = t55AC;  
t55CT = t55TC;  
t55CG = t55GC;  
t55CC = 0.002;
```

```
end
```

```
% A = [EG tbpGC t53GG t55GC; tbpGC EC t33CG t53CC; t53GG  
t33GC EG tbpGC; t55CG t53CC tbpGC EC];
```

```
A = [EC tbpGC t53CC t55CG; tbpGC EG t33GC t53GG; t53CC  
t33CG EC tbpGC; t55GC t53GG tbpGC EG];
```

% A = [EG tbpGC t53GC t55GG; tbpGC EC t33CC t53GC; t53GC
t33CC EC tbpGC; t55GG t53GC tbpGC EG];

% A = [EC tbpGC t53CG t55CC; tbpGC EG t33GG t53CG; t53CG
t33GG EG tbpGC; t55CC t53CG tbpGC EC];

% A = [EA tbpAT t53AA t55AT; tbpAT ET t33TA t53TT; t53AA
t33AT EA tbpAT; t55TA t53TT tbpAT ET];

% A = [ET tbpAT t53TT t55TA; tbpAT EA t33AT t53AA; t53TT
t33TA ET tbpAT; t55AT t53AA tbpAT EA];

% A = [EA tbpAT t53AT t55AA; tbpAT ET t33TT t53AT; t53AT
t33TT ET tbpAT; t55AA t53AT tbpAT EA];

% A = [ET tbpAT t53TA t55TT; tbpAT EA t33AA t53TA; t53TA
t33AA EA tbpAT; t55TT t53TA tbpAT ET];

% A = [EA tbpAT t53AG t55AC; tbpAT ET t33TG t53CT; t53AG
t33GT EG tbpGC; t55CA t53CT tbpGC EC];

% A = [EC tbpGC t53CT t55CA; tbpGC EG t33GT t53AG; t53CT
t33TG ET tbpAT; t55AC t53AG tbpAT EA];

% A = [EA tbpAT t53AC t55AG; tbpAT ET t33TC t53GT; t53AC
t33CT EC tbpGC; t55GA t53GT tbpGC EG];

% A = [EG tbpGC t53GT t55GA; tbpGC EC t33CT t53AC; t53GT
t33TC ET tbpAT; t55AG t53AC tbpAT EA];

% A = [ET tbpAT t53TG t55TC; tbpAT EA t33AG t53CA; t53TG
t33GA EG tbpGC; t55CT t53CA tbpGC EC];

% A = [EC tbpGC t53CA t55CT; tbpGC EG t33AG t53TG; t53CA
t33AG EA tbpAT; t55TC t53TG tbpAT ET];

% A = [ET tbpAT t53TC t55TG; tbpAT EA t33AC t53GA; t53TC
t33CA EC tbpGC; t55GT t53GA tbpGC EG];

```
% A = [EG tbpGC t53GA t55GT; tbpGC EC t33CA t53TC; t53GA
      t33AC EA tbpAT; t55GT t53TC tbpAT ET];

% Constants
h = 4.135667517;           % eV fs
hbar=h/(2*pi) ;           % eV fs
eVperhbar = (2*pi)/4.135667517; % 1/fs

% time
L = 16385;
t = linspace(0,1000,L); % time in fs
% t = linspace(0,16*pi,L); % time in fs
% exp(i*t)-exp(i.*t) check, it is identical

% Eigenvalues and Left (and Right) Eigenvectors
disp('Eigenvalues and Left (and Right) Eigenvectors')
d = eig(A);
[V,D] = eig(A);
[W,D] = eig(A. ');
W = conj(W);
DLR=V-W
v1=V(:,1)
v2=V(:,2)
v3=V(:,3)
v4=V(:,4)
D

% Here we deal with only Hermitian matrices
if conj(A.')==A % HMonly

for k=1:MD
    lambda(k)=-i*eVperhbar*D(k,k); % matrix  $\mathcal{A}$ 
end
lambda
```

```
% Determine Initial Conditions
disp('Determine Initial Conditions')
x0=[0;1;0;0] % carrier placed initially at ...

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

if (ca == cb & cb == cc)
    c = ca
elseif ca == cc
    c = ca
elseif ca == cb
    c = ca
elseif cb == cc
    c = cb
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];
Ma = V\Z
Mb = linsolve(V,Z)
Mc = inv(V)*Z
if (Ma == Mb & Mb == Mc)
    M = Ma
elseif Ma == Mc
    M = Ma
elseif Ma == Mb
    M = Ma
elseif Mb == Mc
    M = Mb
else
    M = Mb
```

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

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

x=c(1)*v1*exp(lambda(1)*t)+c(2)*v2*exp(lambda(2)*t)+c(3)*
v3*exp(lambda(3)*t)+c(4)*v4*exp(lambda(4)*t);

A1=x(1,:);
B1=x(2,:);
A2=x(3,:);
B2=x(4,:);

% Figure with real and imaginary parts
% realA1=real(x(1,:));
% imagA1=imag(x(1,:));
% realB1=real(x(2,:));
% imagB1=imag(x(2,:));
% realA2=real(x(3,:));
% imagA2=imag(x(3,:));
% realB2=real(x(4,:));
% imagB2=imag(x(4,:));
% YMatrix=[realA1; imagA1; realB1; imagB1; realA2; imagA2;
realB2; imagB2];
% createfigureN2sbRI(t, YMatrix)

% Figure with square norms
A1square = x(1,:).*conj(x(1,:));
B1square = x(2,:).*conj(x(2,:));
A2square = x(3,:).*conj(x(3,:));
B2square = x(4,:).*conj(x(4,:));
YMatrixsquare=[A1square; B1square; A2square; B2square];
createfiguredna1N2sb(t, YMatrixsquare)

else % *** LI ***
disp('SOS linearly dependent')
end % *** LI ***
```

```
else % HMonly
    disp('A is not Hermitian')
end % HMonly

% period, maximum transfer percentage, maximum transfer
rate
frequencies=abs(-imag(lambda)/(2*pi))
disp('PHz')
periods=1./frequencies
disp('fs')

% mean values of xisquare
meanA1square=mean(A1square)
meanB1square=mean(B1square)
meanA2square=mean(A2square)
meanB2square=mean(B2square)
sumofmeans=mean(A1square)+mean(B1square)+mean(A2square)+
    mean(B2square)

maxA1square=max(A1square)
maxB1square=max(B1square)
maxA2square=max(A2square)
maxB2square=max(B2square)
```

A.2.0.1 Η συνάρτηση createfiguredna1N2sb.m

Η συνάρτηση αυτή καλείται από το DNALReigenN2sb.m για την κατασκευή της γραφικής παράστασης των πιθανοτήτων $|A_1(t)|^2$, $|B_1(t)|^2$, $|A_2(t)|^2$ και $|B_2(t)|^2$ συναρτήσει του χρόνου:

```
function createfigure2(t1, YMatrix1)

% Create figure
figure1 = figure;

% Create axes
axes1 = axes('Parent',figure1);
box(axes1,'on');
hold(axes1,'all');

% Create multiple lines using matrix input to plot
plot1 = plot(t1,YMatrix1,'Parent',axes1);
set(plot1(1),'Color',[0 0 0],'DisplayName','|A_1(t)|^2');
set(plot1(2),'Color',[1 0 0],'DisplayName','|B_1(t)|^2');
set(plot1(3),'Color',[0 1 0],'DisplayName','|A_2(t)|^2');
set(plot1(4),'Color',[0 0 1],'DisplayName','|B_2(t)|^2');

% Create xlabel
xlabel('t (fs)');

% Create ylabel
ylabel('Probability');

% Create legend
legend1 = legend(axes1,'show');
set(legend1,...
    'Position',[0.789378720238095 0.540636609253631
    0.08671875 0.0893617021276596]);
```


Βιβλιογραφία

- [1] C. Dekker, M. Ratner, *Phys. World*, August 2001 issue, **29** (2001).
- [2] K. Keren, M. Krueger, R. Gilad, G. Ben-Yoseph, U. Sivian, E. Braun, *Science* **297**, 72 (2002).
- [3] N.C. Seeman, *Mature* **421**, 427 (2003).
- [4] R.G. Endres, D.L. Cox, R.R.P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 195 (2004).
- [5] C.J. Burrows, J.G. Muller, *Chem. Rev.* **98**, 1109 (1998).
- [6] J. Cadet, in *DNA Adducts: Identification and Significance*, edited by K. Hemminki, A. Dipple, D.E.F. Shiker, F.F. Kadlubar, D. Segerback, H. Bartsch (IARC, Lyon, 1994).
- [7] P.J. Dandliker, R.E. Holmlin, J.K. Barton, *Science* **275**, 1465 (1997).
- [8] S.R. Rajski, B.A. Jackson, J.K. Barton, *Mutation Res.* **447**, 49 (2000).
- [9] Σχήματα 1, 2: *Web page*: www.quia.com/jg/2508659list.html
- [10] Σχήμα 3: *Web page*: dnarnanews.blogspot.gr/2013/04/what-is-three-parts-of-nucleotide.html
- [11] Σχήμα 4: *Web Page*: www.nclack.k12.or.us/Page/25330
- [12] Σχήμα 5: P. Shing Ho, M. Carter, *DNA Structure: Alphabet Soup for the Cellular Soul*, *Web page*: https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQ_IIUJLOHN_ze6rjVlkJd8Ka3729gC4p53MyAi9IAKbYHmnhE9oQ
- [13] M.R. Arkin, E.D.A. Stemp, R.E. Holmlin, J.K. Barton, A. Hörmann, E.J.C. Olson, P.F. Barbara, *Science* **273**, 475 (1996).

- [14] D.B. Hall, R.E. Holmlin, J.K. Barton, *Nature* **382**, 731 (1996).
- [15] K. Lambropoulos, K. Kaklamanis, G. Georgiadis, C. Simserides, *Annalen der Physik (Berlin)* **526**, 249 (2014).
- [16] K. Lambropoulos, Diploma Thesis, (2014).
- [17] C. Simserides, *Chem. Phys.* **440**, 31 (2014).
- [18] K. Lambropoulos, M. Chatzieftheriou, A. Morphis, K. Kaklamanis, M. Theodorakou, C. Simserides, *Phys. Rev. E* **92**, 032725 (2015).
- [19] K. Lambropoulos, K. Kaklamanis, G. Georgiadis and C. Simserides, “Charge oscillations in the mid-to-far infrared and charge transfer in DNA”, 9th Conference of the Hellenic Society for Computational Biology and Bioinformatics (HSCBB14), Agricultural University of Athens in 10-12 October 2014.
- [20] K. Lambropoulos, K. Kaklamanis, G. Georgiadis, M. Theodorakou, M. Chatzieftheriou, M. Tassi, A. Morphis and C. Simserides, “THz oscillations in DNA monomers, dimers and trimers”, PIERS (Progress In Electromagnetics Research Symposium) Proceedings, 6-9 July 2015, Prague, pp 879-833.
- [21] L.G.D Hawke, G. Kalosakas, C. Simserides, *Eur. Phys. J. E* **32**, 291 (2010); *ibid.* **34**, 118 (2011).
- [22] H. Mehrez, M.P. Anantram, *Phys. Rev. B* **71**, 115405 (2005).
- [23] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, 2nd edition (Dover, New York, 1989); *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, 1999).
- [24] J.C. Slater, G.F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- [25] M. Menon, R.E. Allen, *Phys. Rev. B* **38**, 6196 (1988).
- [26] N. Lathiotakis, A.N. Andriotis, *Solid State Commun.* **87**, 871 (1993).
- [27] M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis, A. Andriotis, *Phys. Rev. B* **50**, 8903 (1994).
- [28] M.P. Fülischer, B.O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2089 (1995).

-
- [29] J. Lorentzon, M.P. Fülcher, B.O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9265 (1995).
- [30] M.P. Fülcher, L. Serrano-Andres, B.O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6168 (1997).
- [31] M.K. Shukla, P.C. Mishra, *Chem. Phys.* **240**, 319 (1999).
- [32] B. Mennucci, A. Toniolo, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* **105**, 4749 (2001).
- [33] X. Li, Z. Cai, M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10115 (2001).
- [34] X. Li, Z. Cai, M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem. A* **106**, 9345 (2002).
- [35] L. Sobolewski, W. Domcke, *Eur. Phys. J. D* **20**, 369 (2002).
- [36] N. Ismail, L. Blancafort, M. Olivucci, B. Kohler, M.A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6818 (2002).
- [37] M.K. Shukla, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **106**, 11338 (2002).
- [38] M.K. Shukla, J. Leszczynski, *J. Comput. Chem.* **25**, 768 (2004).
- [39] L. Blancafort, A.A. Voityuk, *J. Phys. Chem. A* **110**, 6426 (2006).
- [40] A.A. Voityuk, N. Rösch, M. Bixon, J. Jortner, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9740 (2000).
- [41] K. Senthilkumar, F.C. Grozema, C.F. Guerra, F.M. Bickelhaupt, F.D. Lewis, Y.A. Berlin, M.A. Ratner, L.D.A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14894 (2005).
- [42] T. Kubar, P.B. Woiczikowski, G. Cuniberti, M. Elstner, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7937 (2008).
- [43] W.E. Boyce, R.C. Diprima, *Στοιχειώδεις Διαφορικές Εξισώσεις και Προβλήματα Συνοριακών τιμών*, (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1999).
- [44] **Σχήμα 2.1**: *Web page*: employees.csbsju.edu/hjakubowski/classies/ch125/IB3_IMF_Nucleic_Acids.html
- [45] G. Strang, *Γραμμική Άλγεβρα και Εφαρμογές*, (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2008).
- [46] Σ. Τραχανάς, *Κβαντομηχανική II*, (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2009).