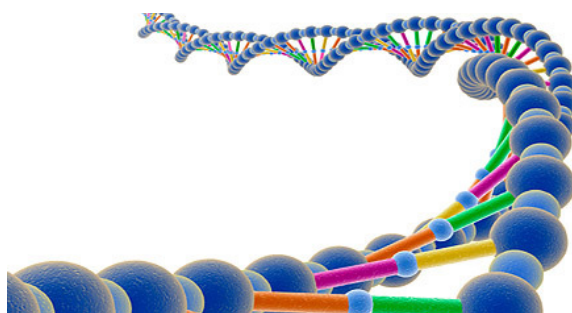




ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ



Μεταφορά φορτίου σε μικρά τμήματα DNA:
περιγραφή σε επίπεδο ζευγών βάσεων

Κωνσταντίνος Λαμπρόπουλος
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2014

Περιεχόμενα

Γλωσσάριο	iii
Συμβολοθήκη	iv
Εισαγωγή	v
1 Εφαρμογή του Μοντέλου Ισχυρής Δέσμευσης (Tight-Binding Model) στη μεταφορά φορτίου στο DNA	1
1.1 π μοριακή δομή των βάσεων του DNA	1
1.2 HOMO και LUMO καταστάσεις των ζευγών βάσεων του B-DNA . .	3
1.3 Προσδιορισμός των παραμέτρων ισχυρής δέσμευσης για τη μεταφορά φορτίου στο B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων	8
1.4 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης των ζευγών βάσεων του B-DNA	13
2 Διμερή	17
2.1 Επίλυση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τα διμερή DNA	18
2.1.1 Διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή	18
2.1.2 Διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή	20
2.2 Περίοδος, συχνότητα, μέγιστο ποσοστό μεταφοράς, μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς	20
2.3 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς	23
2.4 Αποτελέσματα και συμπεράσματα	24
3 Τριμερή	31
3.1 Επίλυση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τα τριμερή DNA	32

3.1.1	Τριμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή	33
3.1.2	Τριμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή	35
3.2	Περίοδος, συχνότητα, μέγιστο ποσοστό μεταφοράς, μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς	36
3.3	Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς	39
3.4	Αποτελέσματα και συμπεράσματα	39
4	Τετραμερή	54
4.1	Επίλυση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης για τα τετραμερή DNA και έλεγχος περιοδικότητας της μεταφοράς φορέων	56
A'	Παρουσίαση αποτελεσμάτων για διμερή και τριμερή με διαφορετική αρχική συνθήκη και συμπεράσματα	64
A'.1	Διμερή	64
A'.2	Τριμερή	67
B'	Προγράμματα	73
B'.1	Προγράμματα υπολογισμού των δυνατών διμερών, τριμερών και τετραμερών	73
B'.1.1	dimers.m	73
B'.1.2	trimers.m	77
B'.1.3	tetramers.m	80
B'.2	Προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για τους αριθμητικούς υπολογισμούς των Κεφαλαίων 2 και 3	84
B'.2.1	DNALReigenN2.m	84
B'.2.2	DNALReigenN3.m	90
	Βιβλιογραφία	99

ΓΛΩΣΣΑΡΙΟ

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

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

ΣΥΜΒΟΛΟΘΗΚΗ

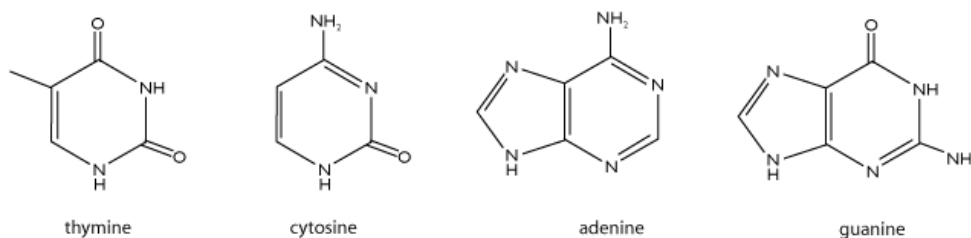
Οι παρακάτω συμβολισμοί χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία χωρίς να αναφέρεται κάθε φορά η σημασία τους.

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

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

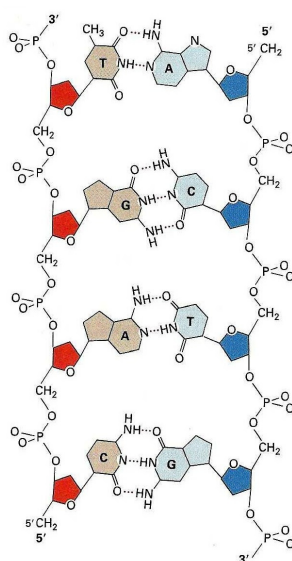
Το DNA παίζει θεμελιώδη ρόλο στη γενετική και τη μοριακή βιολογία, καθώς η αλληλουχία των τεσσάρων αζωτούχων βάσεων του φέρει τον γενετικό κώδικα των έμβιων οργανισμών. Τα τελευταία χρόνια, το DNA και οι ιδιότητές του όσον αφορά τη μεταφορά φορτίου έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον μιας μεγάλης διεπιστημονικής κοινότητας, λόγω της δυνητικής του χρήσης σε νανοδιατάξεις, είτε για την κατασκευή νανοκυκλωμάτων είτε ως μοριακό καλώδιο [1]. Επιπλέον, η μεταφορά φορτίου μέσω του DNA μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στη βιολογία. Ίσως να αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της καρκινογένεσης και της μεταλλαξιγένεσης [2,3].

Το DNA είναι ένα γραμμικό πολυμερές νουκλεοτιδίων. Κάθε νουκλεοτίδιο αποτελείται από μια οργανική αζωτούχο βάση, αδενίνη (A), γουανίνη (G), θυμίνη (T) ή κυτοσίνη (C) (Σχήμα 1), ένα πεντανθρακικό σάκχαρο (δεοξυριβόζη) κι ένα φωσφορικό οξύ.



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

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

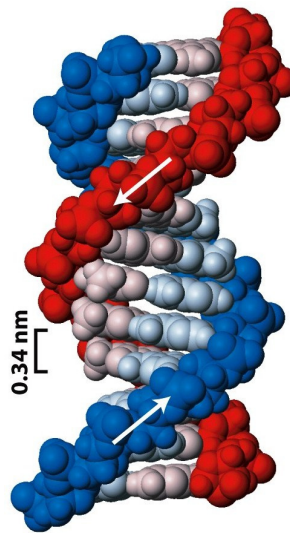


Σχήμα 2: Η δομή του DNA. Η κατευθυντικότητα της αλυσίδας καθορίζεται από τις θέσεις όπου σχηματίζονται οι φωσφοδιεστερικοί δεσμοί.

Η Α και η Γ κατατάσσονται στις πουρίνες, ενώ η Τ και η Σ κατατάσσονται στις πυριμιδίνες. Η Α(Γ) είναι συμπληρωματική της Τ(Σ), δηλαδή, τα δυο πιθανά ζεύγη βάσεων είναι τα Α-Τ και Γ-Σ. Οι δυο βάσεις που συγκροτούν ένα ζεύγος βάσεων συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου (δυο για το ζεύγος Α-Τ και τρεις για το ζεύγος Γ-Σ).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθούμε με το Β-DNA(Σχήμα 3). Το Β-DNA σχηματίζεται όταν το DNA είναι πλήρως ενυδατωμένο, όπως βρίσκεται στη φύση. Η μορφή του είναι αυτή μιας δεξιόστροφης ελικοειδούς κλίμακας. Σε κάθε στροφή της έλικας υπάρχουν κατά μέσο όρο 10 ζεύγη βάσεων. Η γωνία στρέψης της έλικας είναι περίπου 36° , ενώ το βήμα της έλικας είναι 34 \AA . Συνεπώς, η αξονική απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων είναι 3.4 \AA . Ο άξονας της έλικας διαπερνά το κέντρο κάθε ζεύγους βάσεων και τα ζεύγη βάσεων είναι στοιβαγμένα σχεδόν κάθετα προς αυτόν [4].

Η μεταφορά φορτίου κατά μήκος της διπλής έλικας του Β-DNA μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο ισχυρής δέσμευσης σαν μια αλυσίδα, οι μεμονωμένες θέσεις τις οποίας είναι είτε (1) τα ζεύγη βάσεων είτε (2) οι ξεχωριστές βάσεις [5]. Οι απαραίτητες παράμετροι γι' αυτού του είδους την περιγραφή είναι οι επιτόπιες ενέργειες είτε (1) των ζευγών βάσεων είτε (2) των μεμονωμένων βάσεων και οι παράμετροι



Σχήμα 3: Το B-DNA.

μεταπήδησης μεταξύ είτε (1) των διαδοχικών ζευγών βάσεων είτε (2) των γειτονικών βάσεων [(2α) των διαδοχικών βάσεων τις ίδιες αλυσίδας, (2β) των συμπληρωματικών βάσεων ενός ζεύγους βάσεων και (2γ) των διαγώνιων βάσεων στις απέναντι αλυσίδες δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων]. Οι παράμετροι αυτές, οι οποίες λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία, χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της χωρικής και χρονικής εξέλιξης των ηλεκτρονίων και των οπών μέσα σε ένα τμήμα DNA που αποτελείται από N ζεύγη βάσεων. Αυτό γίνεται μέσω της επίλυσης ενός συστήματος (1) N ή (2) $2N$ συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων.

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με την περίπτωση (1), δηλαδή με την περιγραφή της μεταφοράς φορτίου σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Η δομή της εργασίας έχει ως εξής: Στο Κεφάλαιο 1, θα παρουσιάσουμε το μοντέλο ισχυρής δέσμησης για τον προσδιορισμό των ηλεκτρονικών παραμέτρων της μεταφοράς φορτίου στο B-DNA. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων έγινε στο άρθρο [5]. Οι παράμετροι αυτές θα εισαχθούν στο σύστημα εξισώσεων ισχυρής δέσμησης των ζευγών βάσεων του B-DNA. Στο άρθρο [6], οι παράμετροι ισχυρής δέσμησης χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των διμερών, των τριμερών και ορισμένων πολυμερών. Στην παρούσα εργασία γίνεται μια αναλυτικότερη κι εκτενέστερη μελέτη διμερών και τριμερών DNA σε σχέση με το [6], με έμφαση στις ταλαντώσεις οπών ή ηλεκτρονίων μεταξύ των μονομερών που απαρτίζουν τα διμερή ή τα τριμερή. Έτσι, στο Κεφάλαιο 2, θα επιλύσουμε το σύστημα εξισώσεων ισχυρής δέσμησης για όλα τα δυνατά διμερή

B-DNA, θα ορίσουμε ορισμένα μεγέθη που περιγράφουν τη μεταφορά φορτίου (το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p , το καθαρό μέγιστο ποσοστό μεταφοράς pf και τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς k) και θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα των αριθμητικών μας υπολογισμών. Στο Κεφάλαιο 3, η ανάλυση αυτή θα επεκταθεί και σε όλα τα δυνατά τριμερή. Στο Κεφάλαιο 4, θα αναφερθούμε στην επίλυση του συστήματος ισχυρής δέσμευσης για όλα τα δυνατά τετραμερή και θα ελέγξουμε την περιοδικότητα των πιθανοτήτων εντοπισμού του φορέα στο ένα ή το άλλο ζεύγος βάσεων. Η περιοδικότητα φαίνεται ότι γίνεται δυσκολότερη όταν αυξάνεται ο αριθμός των μονομερών. Στο Παράρτημα Α', θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα των αριθμητικών μας υπολογισμών για τα διμερή και τα τριμερή, χρησιμοποιώντας διαφορετική αρχική συνθήκη για την επίλυση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης. Τέλος, στο Παράρτημα Β', θα παρουσιάσουμε τα προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των δυνατών διμερών, τριμερών και τετραμερών, καθώς κι εκείνα που χρησιμοποιήθηκαν για τους αριθμητικούς μας υπολογισμούς στα Κεφάλαια 2 και 3.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μεθοδολογία που θα παρουσιαστεί παρακάτω μπορεί να εφαρμοστεί και σε μεγαλύτερες αλυσίδες (πολυμερή) DNA [6]. Ωστόσο, κάτι τέτοιο ξεφεύγει από τους στόχους της παρούσας εργασίας και προγραμματίζεται να συμβεί μελλοντικά.

Κλείνοντας αυτήν την εισαγωγή, αναφέρουμε ότι τμήμα της ανάλυσης και των συμπερασμάτων της παρούσας εργασίας περιλαμβάνονται στο άρθρο [7].

Κεφάλαιο 1

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

1.1 π μοριακή δομή των βάσεων του DNA

Στην ενότητα αυτή θα παρουσιάσουμε τη μέθοδο του Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO), η οποία θα χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της π ηλεκτρονικής δομής των τεσσάρων αζωτούγων βάσεων του DNA, δηλαδή των G, C, A και T. Η μέθοδος που περιγράφεται εδώ βρίσκεται κάπως συντομότερη στο άρθρο [8]. Οι βάσεις του DNA είναι επίπεδα οργανικά μόρια που συνδέονται μέσω υβριδισμού sp^2 , ενώ τα άτομα τους έχουν τα p_z τροχιακά τους κάθετα στο μοριακό επίπεδο. Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αυτά τα ατομικά τροχιακά δημιουργούν π μοριακά τροχιακά. Η μέθοδος LCAO μάς δίνει μια προσέγγιση για τον προσδιορισμό της π μοριακής δομής.

Στην απλούστερη μορφή της, η π μονοηλεκτρονική μοριακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να προσεγγιστεί ως εξής:

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

Ο δείκτης i δηλώνει την άθροιση πάνω σε όλα τα άτομα (N το πλήθος) που συνεισφέρουν p_z ηλεκτρόνια σε μια δεδομένη βάση (για την A: $N = 10$, για την T: $N = 8$, για την G: $N = 11$ και για την C: $N = 8$). Η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου που καταλαμβάνει το μοριακό τροχιακό $\Psi^b(\mathbf{r})$ στο i -στό άτομο είναι $|c_i|^2$, ενώ με $p_{z,i}(\mathbf{r})$ συμβολίζουμε το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό.

Η μοριακή κυματοσυνάρτηση ικανοποιεί την εξίσωση του Schrödinger:

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

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

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

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

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

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

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

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

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων μήτρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που αναφέρεται στο άρθρο [8]. Εκεί, τα διαγώνια στοιχεία μήτρας $H_{ii}^b \equiv \epsilon_i$ προσδιορίζονται εμπειρικά, μετά από μια σειρά προσομοιώσεων της ηλεκτρονικής δομής ποικίλων οργανικών μορίων. Οι τιμές που προκύπτουν είναι $\epsilon_C = -6.7$ eV για τα

άτομα άνθρακα, $\varepsilon_{N_2} = -7.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν ένα p_z ηλεκτρόνιο (που έχουν, δηλαδή, αριθμό σύνταξης 2), $\varepsilon_{N_3} = -10.9$ eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν δυο p_z ηλεκτρόνια (που έχουν, δηλαδή, αριθμό σύνταξης 3) και $\varepsilon_O = -11.8$ eV για τα άτομα οξυγόνου. Να σημειωθεί ότι τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται εκτός δακτυλίων στις G, C και T, ενώ η A δεν έχει άτομο οξυγόνου. Όσον αφορά τα μη διαγώνια στοιχεία μήτρας, αυτά είναι μηδενικά στην περίπτωση που οι δείκτες i και j αναφέρονται σε άτομα που δεν συνδέονται άμεσα, ενώ σε αντίθετη περίπτωση χρησιμοποιείται ο τύπος του Harrison [9]:

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

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου και d η απόσταση μεταξύ των αντίστοιχων πλησιέστερων γειτονικών ατόμων.

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

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

Όσον αφορά τον προσδιορισμό των HOMO και LUMO κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσεων του B-DNA, θα ακολουθήσουμε μια διαφορετική διαδικασία (Η μέθοδος που περιγράφεται εδώ βρίσκεται κάπως συντομότερη στο άρθρο [5]). Αυτό συμβαίνει διότι οι δυο βάσεις που συγκροτούν ένα ζεύγος βάσεων (G και C ή A και T) συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου (τρεις και δυο αντίστοιχα). Το μήκος των δεσμών υδρογόνου είναι περίπου 3 Å, δηλαδή μεγαλύτερο από το τυπικό μήκος ενός ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ δυο γειτονικών ατόμων μιας βάσης (περίπου 1.3 - 1.5 Å). Με άλλα λόγια, το ζεύγος βάσεων δεν θεωρείται ως μόριο αλλά ως δυο παρακείμενα μόρια με ηλεκτρονική επικάλυψη. Ωστόσο, εξακολουθούμε να χρησιμοποιούμε τους όρους HOMO και LUMO, εννοώντας τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα το υψηλότερο ενεργειακά κα-

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

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

$$\Psi_{H/L}^{bp}(\mathbf{r}) = \mathcal{C}_1 \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + \mathcal{C}_2 \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

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

Η εξίσωση (1.5) ικανοποιεί την εξίσωση του Schrödinger:

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

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

Αντικαθιστούμε την (1.5) στην (1.6):

$$\hat{H}^{bp} [\mathcal{C}_1 \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + \mathcal{C}_2 \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r})] = E_{H/L}^{bp} [\mathcal{C}_1 \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + \mathcal{C}_2 \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r})] \quad (1.7)$$

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

$$\begin{aligned} & \mathcal{C}_1 \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + \mathcal{C}_2 \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}) = \\ & E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_1 \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_2 \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}) \implies \\ & \mathcal{C}_1 \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + \mathcal{C}_2 \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \hat{H}^{bp} \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}) = \\ & E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_1 \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \Psi_{H/L}^{b(1)}(\mathbf{r}) + E_{H/L}^{bp} \mathcal{C}_2 \int d\mathbf{r} \Psi_{H/L}^{b(1)*}(\mathbf{r}) \Psi_{H/L}^{b(2)}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.8)$$

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

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

Μπορούμε επίσης να υποθέσουμε ότι

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

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

Τέλος, μπορούμε να θέσουμε

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

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

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

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

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

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

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

όπου

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

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

Οπότε, καταλήγουμε στο ακόλουθο σύστημα εξισώσεων:

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

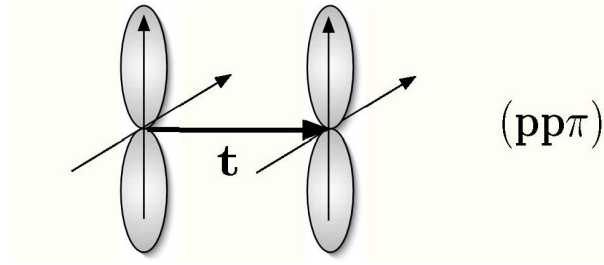
Τα στοιχεία μήτρας V_{ij} μπορούν να εξαχθούν από την έκφραση Slater-Koster [10,11]:

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

όπου ϕ η γωνία που σχηματίζεται από τη γραμμή που ενώνει τα άτομα i και j και το επίπεδο που βρίσκεται κάθετα στα p_z τροχιακά (δηλαδή το επίπεδο των βάσεων).

Για τα άτομα που ανήκουν σε διαφορετικές βάσεις μέσα σε ένα ζεύγος βάσεων, δηλαδή για την περίπτωση που μελετάται σε αυτήν την ενότητα, ισχύει $\phi = 0$ (Σχήμα 1.1) και άρα

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



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

Για τα γειτονικά άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, τα στοιχεία μήτρας $V_{pp\pi}$ είναι αυτά που δίνονται από τον τύπο του Harrison [9] [βλ. Εξίσωση (1.4)]. Ωστόσο, ο τύπος του Harrison ισχύει μόνο για διατομικές αποστάσεις της τάξης του ομοιοπολικού δεσμού.

Για μεγαλύτερες διατομικές αποστάσεις, όπως για παράδειγμα οι αποστάσεις μεταξύ ατόμων που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, ο τύπος του Harrison ($\propto 1/d^2$) αντικαθίσταται από μια εκθετικά φθίνουσα έκφραση της μορφής [12,13]

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

Οι σταθερές A και β θα προκύψουν από τις εξής απαιτήσεις:

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

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

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

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

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

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

Έχοντας πλέον προσδιορίσει τις σταθερές A και β , επιλέγουμε $d_0 = 1.35 \text{ \AA}$. Η απόσταση αυτή είναι μια τυπική απόσταση ομοιοπολικού δεσμού μέσα σε μια βάση.

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

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

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

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

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

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

Αθροίζουμε κατά μέλη και καταλήγουμε στη σχέση:

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

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

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

Οι HOMO και LUMO ενέργειες των βάσεων (ή των ζευγών βάσεων), καθώς και οι παράμετροι μεταφοράς $t_{H/L}$ μεταξύ των διαδοχικών βάσεων (ή ζευγών βάσεων), όπως προσδιορίστηκαν προηγουμένως, δίνουν μια εκτίμηση των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στα μοντέλα ισχυρής δέσμευσης που περιγράφουν τη μεταφορά φορτίου κατά μήκος του DNA. Τα φαινομενολογικά μοντέλα αυτού του τύπου καθιστούν δυνατές προσομοιώσεις μεγαλύτερης κλίμακας. Στην ενότητα αυτή θα εξετάσουμε τις προαναφερθείσες παραμέτρους σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Η μέθοδος που περιγράφεται εδώ βρίσκεται στο άρθρο [5]. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση που οι φορείς του φορτίου είναι λίγο πολύ εντοπισμένοι σε μια θέση, αυτή η περιγραφή

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

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

Στην προσέγγιση αυτή, η χρονοεξαρτώμενη κυματοσυνάρτηση ενός φορέα (οπής ή ηλεκτρονίου) σε ολόκληρο το μακρομόριο θεωρείται ως γραμμικός συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσεων με χρονοεξαρτώμενους συντελεστές:

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

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

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

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

Αντικαθιστούμε την (1.24) στην (1.25):

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

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

$\delta_{\mu'\mu}$. Συνεπώς:

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

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

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

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

Επίσης, θέτουμε

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

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

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

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

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

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

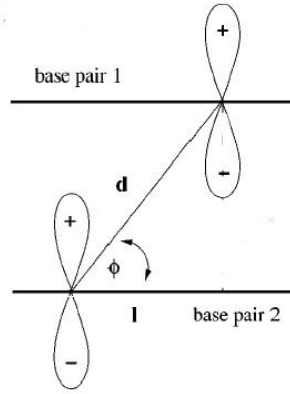
Όσον αφορά τις παραμέτρους μεταφοράς $t_{H/L}^{bp(\mu',\mu)}$, θα ισχύει:

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

όπου μ, μ' τα γειτονικά ζεύγη βάσεων και

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

Οι δείκτες i και j εκτείνονται στον συνολικό αριθμό ατόμων N_μ και $N_{\mu'}$ αντίστοιχα, που συνιστούν το κάθε ζεύγος βάσεων. Αυτό είναι ένα σημείο διαφοροποίησης από την εξίσωση (1.14), καθώς σε εκείνη την περίπτωση το άθροισμα εκτεινόταν στον συνολικό αριθμό ατόμων που συνιστούν τις αντίστοιχες βάσεις. Τα στοιχεία μήτρας V_{ij} της εξίσωσης (1.32) δίνονται από την ημιεμπειρική έκφραση Slater-Koster της εξίσωσης (1.17). Όμως, τώρα θα είναι $\phi \neq 0$ (Σχήμα 1.2). Τα $V_{pp\pi}$ θα προκύψουν και πάλι από την εξίσωση (1.19). Όσον αφορά τα $V_{pp\sigma}$, θα προκύψουν και αυτά από την (1.19), με τη διαφορά ότι $A = 2.22\hbar^2/md_0^2$, όπως προκύπτει από τη σταθερά που εμφανίζεται στον αντίστοιχο τύπο του Harrison (βλ. σχέση 1.4) για τα $V_{pp\sigma}$ [9].

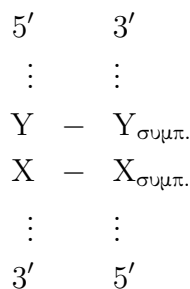


Σχήμα 1.2: Απεικόνιση της γενικής περίπτωσης κατά την οποία η γωνία ϕ της έκφρασης Slater-Koster είναι μη μηδενική. Με d συμβολίζεται η απόσταση μεταξύ των γειτονικών ζευγών βάσεων.

Η εξαγωγή των συντελεστών $C_i^{H/L}$ από τις κυματοσυναρτήσεις των ζευγών βάσεων στην Ενότητα 1.2 και των στοιχείων μήτρας V_{ij} από τη γεωμετρική δομή του DNA και τη διαδικασία που παρουσιάστηκε παραπάνω, επιτρέπει τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης $t_{H/L}^{bp(\mu'),\mu}$ [βλ. Εξίσωση (1.32)], τα οποία εμφανίζονται ως παράμετροι στις εξισώσεις ισχυρής δέσμησης (1.31). Συνεπώς, μπορούμε να υπολογίσουμε τις παραμέτρους ισχυρής δέσμησης $E_{H/L}^{bp(\mu)}$ και $t_{H/L}^{bp(\mu'),\mu}$ και να τις

χρησιμοποιήσουμε για να επιλύσουμε αριθμητικά το σύστημα εξισώσεων (1.31), προκειμένου να προσδιορίσουμε, μέσω των συντελεστών $A_\mu(t)$, τη χρονική εξέλιξη της μεταφοράς ενός φορτίου που διαδίδεται μέσω ενός οποιουδήποτε τμήματος DNA.

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



Οι παράμετροι ισχυρής δέσμευσης (δηλαδή οι HOMO και LUMO επιτόπιες ενέργειες των ζευγών βάσεων και οι παράμετροι μεταφοράς μεταξύ δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων) έχουν υπολογιστεί από πολλούς συγγραφείς. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τις επιτόπιες ενέργειες $E_{H/L}^{bp}$ των δυο δυνατών ζευγών βάσεων, αυτές έχουν υπολογιστεί στα άρθρα [5, 14–20]. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές που υπολογίστηκαν στο άρθρο [5], όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1.

Όσον αφορά τις παραμέτρους μεταφοράς μεταξύ δυο διαδοχικών ζευγών βάσεων, αυτές έχουν υπολογιστεί στα άρθρα [5, 11, 21–24]. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι, για τη μεταφορά οπών, οι παράμετροι ισχυρής δέσμευσης E_H^{bp} και t_H^{bp} θα πρέπει να ληφθούν **με αντίθετο πρόσημο** από αυτό που υπάρχει στους Πίνακες 1.1 και 1.2 [25].

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

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

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

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

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

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

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

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

Το σύστημα αυτό μπορεί να επιλυθεί με τη μέθοδο των ιδιοανυσμάτων. Αναζητούμε λύσεις της μορφής:

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

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

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

Η γενική λύση του συστήματος είναι:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

όπου

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

και

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

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

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

ή αλλιώς:

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

με

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

Για παράδειγμα, στην περίπτωση τμημάτων DNA poly(dG)-poly(dC) ή poly(dG)-poly(dC), ο πίνακας A είναι ένας συμμετρικός τριδιαγώνιος ομοιόμορφος πίνακας της μορφής:

$$A = \begin{bmatrix} E^{bp} & t^{bp} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ t^{bp} & E^{bp} & t^{bp} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t^{bp} & E^{bp} & t^{bp} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t^{bp} & E^{bp} \end{bmatrix} \quad (1.47)$$

Οι ιδιοτιμές αυτού του πίνακα είναι:

$$\lambda_k = E^{bp} + 2t^{bp}\cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right), \quad (1.48)$$

όπου $k = 1, 2, \dots, N$. Συνεπώς, όλες οι ιδιοτιμές είναι πραγματικές και διακριτές, καθώς ο πίνακας είναι συμμετρικός ($A = A^T$). Όλες οι ιδιοτιμές είναι συμμετρικές γύρω από την E^{bp} . Όλες οι ιδιοτιμές βρίσκονται στο διάστημα $(E^{bp} - 2t^{bp}, E^{bp} + 2t^{bp})$. Για περιττές τιμές του N παίρνουμε την τετριμμένη ιδιοτιμή ($= E^{bp}$).

Ο πίνακας των ιδιοανυσμάτων θα έχει στοιχεία $u_{k'k} \propto \sin(k'k \frac{\pi}{N+1})$, όπου οι δείκτες $k'k$ αντιπροσωπεύουν το k' -στό στοιχείο του k -στού ιδιοανύσματος ($k = 1, 2, \dots, N$ και $k' = 1, 2, \dots, N$).

Εφόσον τα κανονικοποιημένα ιδιοανύσματα \vec{v}_k που αντιστοιχούν στις ιδιοτιμές λ_k της Εξίσωσης (1.45) είναι γραμμικώς ανεξάρτητα, η λύση του προβλήματος θα είναι:

$$\vec{x}(t) = \sum_{k=1}^N c_k \vec{v}_k e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_k t}. \quad (1.49)$$

Οι αρχικές συνθήκες που θα χρησιμοποιήσουμε στην ανάλυσή μας είναι:

$$\vec{x}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (1.50)$$

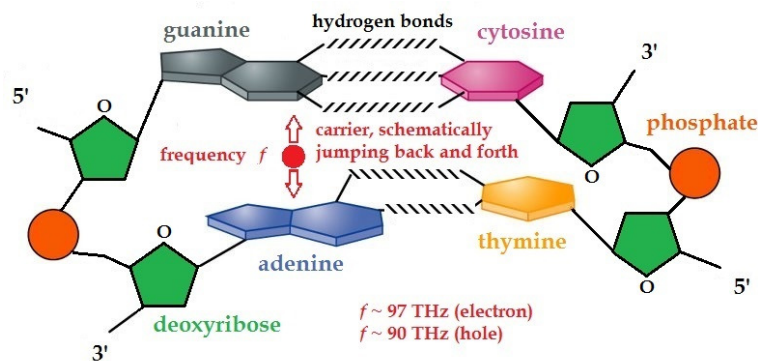
δηλαδή, τοποθετούμε αρχικά τον φορέα στο πρώτο ζεύγος βάσεων και μελετούμε τη χρονική του εξέλιξη. Από τις αρχικές συνθήκες προσδιορίζουμε τους συντελεστές c_k . Στο Παράρτημα Α' παρατίθενται και οι αριθμητικοί μας υπολογισμοί για την περίπτωση στην οποία ο φορέας τοποθετείται στο τελευταίο ζεύγος βάσεων, δηλαδή οι υπολογισμοί για αρχική συνθήκη:

$$\vec{x}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix} \quad (1.51)$$

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

Κεφάλαιο 2

ΔΙΜΕΡΗ



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός διμερούς DNA και ενός φορτίου που μεταπηδά από μονομερές σε μονομερές. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα (GA), οι αριθμητικοί μας υπολογισμοί δείχνουν ότι τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν με συχνότητα $f \approx 97$ THz και οι οπές με συχνότητα $f \approx 90$ THz (βλ. και άρθρο [7]).

Θεωρούμε ένα διμερές DNA, δηλαδή ένα σύστημα δυο αλληλεπιδρώντων ζευγών βάσεων ή μονομερών. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση ενός τέτοιου διμερούς. Υπάρχουν 10 μοναδικά διμερή, 6 από τα οποία αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή. Αυτά είναι τα $GG \equiv CC$, $AA \equiv TT$, GC , CG , AT και TA . Τα 4 διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή είναι τα $GA \equiv TC$, $GT \equiv AC$, $CA \equiv TG$ και $CT \equiv AG$. Παρέχουμε στο σύστημα ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο ή μια επιπλέον οπή που θα μεταφέρεται μεταξύ των LUMO ή HOMO καταστάσεων του μονομερούς αντίστοιχα.

2.1 Επίλυση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμησης για τα διμερή DNA

Στην περίπτωση των διμερών, το σύστημα των εξισώσεων ισχυρής δέσμησης (1.31) παίρνει τη μορφή:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dA_1}{dt} &= E_{H/L}^{bp(1)} A_1 + t_{H/L}^{bp(1;2)} A_2, \\ i\hbar \frac{dA_2}{dt} &= t_{H/L}^{bp(2;1)} A_1 + E_{H/L}^{bp(2)} A_2. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Σύμφωνα με τη μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στην Ενότητα 1.4, η γενική λύση του συστήματος εξισώσεων (2.1) δίνεται από την Εξίσωση (1.49) για $N = 2$, δηλαδή θα είναι:

$$\vec{x}(t) = \begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^2 c_k \vec{v}_k e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_k t}. \quad (2.2)$$

Υποθέτουμε ότι $\lambda_2 \geq \lambda_1$. Ενδιαφερόμαστε για τις ποσότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2$, καθώς μας δίνουν τις πιθανότητες εύρεσης του φορτίου στο μ -οστό ζεύγος βάσεων. Προσδιορίζοντας τις πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2$ μέσω της Εξίσωσης (2.2), βρίσκουμε την περίοδο και τη συχνότητά τους:

$$f = \frac{1}{T} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{h}. \quad (2.3)$$

2.1.1 Διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή

Η απλούστερη περίπτωση είναι αυτή των διμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή με τις πουρίνες να βρίσκονται πάνω από πουρίνες και τις πυριμιδίνες πάνω από πυριμιδίνες, δηλαδή η περίπτωση των διμερών $GG \equiv CC$ και $AA \equiv TT$. Τέτοιο, για παράδειγμα, είναι το διμερές:



Στην περίπτωση αυτή, ο πίνακας A της σχέσης (1.43) παίρνει τη μορφή (βλ. Πίνακες 1.1 και 1.2, στους οποίους παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων E^{bp} και t^{bp}):

$$A = \begin{bmatrix} E^{bp} & t^{bp} \\ t^{bp} & E^{bp} \end{bmatrix}. \quad (2.5)$$

Οι ιδιοτιμές του θα είναι:

$$\lambda_{1,2} = E^{bp} \mp t^{bp}, \quad (2.6)$$

ενώ τα αντίστοιχα κανονικοποιημένα ιδιοανύσματα του θα είναι:

$$\vec{v}_1 = \begin{bmatrix} -\sqrt{2}/2 \\ \sqrt{2}/2 \end{bmatrix}, \vec{v}_2 = \begin{bmatrix} \sqrt{2}/2 \\ \sqrt{2}/2 \end{bmatrix}. \quad (2.7)$$

Για αρχική συνθήκη:

$$\vec{x}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (2.8)$$

Η λύση του συστήματος θα είναι:

$$\vec{x}(t) = \begin{bmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda_1 t} + \frac{1}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda_2 t} \\ -\frac{1}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda_1 t} + \frac{1}{2}e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda_2 t} \end{bmatrix}. \quad (2.9)$$

Συνεπώς, οι ζητούμενες πιθανότητες εύρεσης του φορτίου στο στο μ -οστό μονομερές $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2$, θα είναι:

$$\begin{bmatrix} |A_1(t)|^2 \\ |A_2(t)|^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos\left[\frac{(\lambda_2 - \lambda_1)t}{\hbar}\right] \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos\left[\frac{(\lambda_2 - \lambda_1)t}{\hbar}\right] \end{bmatrix}. \quad (2.10)$$

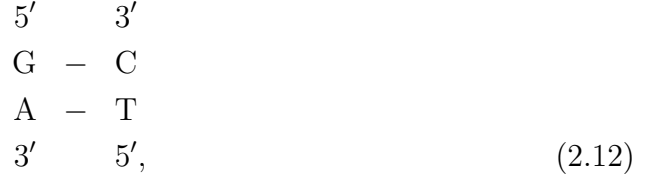
Η επόμενη περίπτωση είναι αυτή των διμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή **με τις πουρίνες να βρίσκονται πάνω από πυριμιδίνες και αντίστροφα**, δηλαδή η περίπτωση των διμερών GC, CG, AT και TA. Τέτοιο, για παράδειγμα, είναι το διμερές:



Και σε αυτήν την περίπτωση, ο πίνακας A δίνεται από την Εξίσωση (2.5). Δηλαδή, το πρόβλημα ταυτίζεται με αυτό της προηγούμενης περίπτωσης.

2.1.2 Διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή

Η τελευταία περίπτωση είναι αυτή των διμερών που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή, δηλαδή η περίπτωση των διμερών $GA \equiv TC$, $GT \equiv AC$, $CA \equiv TG$ και $CT \equiv AG$. Τέτοιο, για παράδειγμα, είναι το διμερές:



Στην περίπτωση αυτή, ο πίνακας A της σχέσης (1.43) παίρνει τη μορφή (βλ. Πίνακες 1.1 και 1.2, στους οποίους παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων E^{bp} και t^{bp}):

$$A = \begin{bmatrix} E^{bp1} & t^{bp} \\ t^{bp} & E^{bp2} \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Οι ιδιοτιμές του θα είναι:

$$\lambda_{1,2} = \frac{E^{bp1} + E^{bp2}}{2} \mp \sqrt{\frac{(E^{bp1} - E^{bp2})^2}{4} + t^{bp2}}. \quad (2.14)$$

Παρατηρούμε ότι η Εξίσωση (2.6) είναι μια ειδική περίπτωση της Εξίσωσης (2.14) για $E^{bp1} = E^{bp2}$.

2.2 Περίοδος, συχνότητα, μέγιστο ποσοστό μεταφοράς, μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς

Η ανάλυση που ακολουθεί σε αυτήν την ενότητα αναφέρεται, με μεγαλύτερη συντομία, στα άρθρα [6] και [7]. Όπως αναφέρθηκε στις Υποενότητες 2.1.1 και 2.1.2, για τα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή οι ιδιοτιμές δίνονται από την Εξίσωση (2.6), ενώ για εκείνα που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή οι ιδιοτιμές δίνονται από την Εξίσωση (2.14). Συμβολίζουμε $\Delta^{bp} = |E^{bp1} - E^{bp2}|$.

Για τα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή, από τις Εξισώσεις (2.6) και (2.3), προκύπτει:

$$f = \frac{1}{T} = \frac{2|t^{bp}|}{h}, \quad (2.15)$$

ενώ για τα διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή, από τις Εξισώσεις (2.14) και (2.3) προκύπτει:

$$f = \frac{1}{T} = \frac{\sqrt{(2t^{bp})^2 + (\Delta^{bp})^2}}{h}. \quad (2.16)$$

Παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίπτωση η συχνότητα εξαρτάται μόνο από την παράμετρο μεταφοράς μεταξύ των ζευγών βάσεων, ενώ στη δεύτερη περίπτωση εξαρτάται επιπλέον από το ενεργειακό χάσμα Δ^{bp} μεταξύ των επιτοπίων ενεργειών του φορέα στα διαφορετικά μονομερή.

Από την Εξίσωση (2.2) μπορούμε να προσδιορίσουμε το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p του φορτίου στο δεύτερο από το πρώτο ζεύγος βάσεων ακολουθώντας την παρακάτω μέθοδο:

Η Εξίσωση (2.2) δίνει ότι η πιθανότητα $|A_1(t)|^2$ θα είναι:

$$|A_1(t)|^2 = |c_1 v_{11} e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_1 t} + c_2 v_{12} e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_2 t}|^2, \quad (2.17)$$

όπου v_{ij} η i -στή συνιστώσα του j -στού ιδιοανύσματος. Εκτελώντας τις πράξεις:

$$\begin{aligned} |A_1(t)|^2 &= c_1^2 v_{11}^2 + c_2^2 v_{12}^2 + c_1 v_{11} c_2 v_{12} e^{-i\omega t} + c_1 v_{11} c_2 v_{12} e^{i\omega t} = \\ &= c_1^2 v_{11}^2 + c_2^2 v_{12}^2 + 2c_1 v_{11} c_2 v_{12} \cos(\omega t), \end{aligned} \quad (2.18)$$

όπου $\omega = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\hbar} = \frac{2\pi}{T}$. Όμως από την αρχική συνθήκη που χρησιμοποιούμε απαιτείται να είναι $|A_1(0)|^2 = 1$. Συνεπώς:

$$c_1^2 v_{11}^2 + c_2^2 v_{12}^2 = 1 - 2c_1 v_{11} c_2 v_{12}. \quad (2.19)$$

Αντικαθιστώντας την (2.19) στην (2.18) παίρνουμε:

$$|A_1(t)|^2 = 1 + 2c_1 v_{11} c_2 v_{12} [\cos(\omega t) - 1] \quad (2.20)$$

Η πρώτη παράγωγος της $|A_1(0)|^2$ είναι:

$$\frac{d}{dt} |A_1(t)|^2 = -2c_1 v_{11} c_2 v_{12} \omega \sin(\omega t), \quad (2.21)$$

ενώ η δεύτερη παράγωγος είναι:

$$\frac{d^2}{dt^2} |A_1(t)|^2 = -2c_1 v_{11} c_2 v_{12} \omega^2 \cos(\omega t). \quad (2.22)$$

Τα ακρότατα της $|A_1(0)|^2$ βρίσκονται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}|A_1(t)|^2 = 0 &\stackrel{(2.20)}{\implies} \sin(\omega t) = 0 \implies \omega t_{min} = n\pi \implies \\ t_{min} &= \frac{n\pi}{\omega} = \frac{nT}{2}, n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2.23)$$

Όπως φαίνεται και από τη δεύτερη παράγωγο, για $t = 0, T, 2T, \dots$, έχουμε μέγιστα, ενώ για $t = \frac{T}{2}, \frac{3T}{2}, \dots$ έχουμε ελάχιστα. Ειδικότερα, για να έχουμε ελάχιστο στο $t = \frac{\pi}{\omega} = \frac{T}{2}$ θα πρέπει να ικανοποιείται η συνθήκη:

$$\frac{d^2}{dt^2}|A_1(\frac{\pi}{\omega})|^2 > 0 \implies c_1 v_{11} c_2 v_{12} > 0. \quad (2.24)$$

Αντικαθιστώντας την τιμή $t = \frac{T}{2}$ στην (2.20), καταλήγουμε τελικά ότι:

$$|A_1(t)|_{min}^2 = 1 - 4c_1 v_{11} c_2 v_{12} \quad (2.25)$$

Όμως, η μέγιστη πιθανότητα να εντοπιστεί το φορτίο στο δεύτερο μονομερές, δηλαδή το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς του από το πρώτο ζεύγος βάσεων στο δεύτερο, θα είναι:

$$\begin{aligned} p \equiv |A_2(t)|_{max}^2 &= 1 - |A_1(t)|_{min}^2 \implies \\ p &= 4c_1 v_{11} c_2 v_{12}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Αποδεικνύεται ότι

$$p = \frac{(2t^{bp})^2}{(2t^{bp})^2 + (\Delta^{bp})^2}. \quad (2.27)$$

Συνεπώς, για τα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή ($E^{bp1} = E^{bp2}$) προκύπτει ότι $p = 1$, ενώ για τα διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή προκύπτει ότι $p < 1$.

Ο μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$pf = \frac{p}{T} = \frac{(2t^{bp})^2}{h\sqrt{(2t^{bp})^2 + (\Delta^{bp})^2}}. \quad (2.28)$$

Οπότε, για τα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή, θα ισχύει:

$$pf = \frac{2|t^{bp}|}{h}. \quad (2.29)$$

2.3 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς

Ο ορισμός του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς υπάρχει στο άρθρο [6]. Έστω ότι η αρχική συνθήκη είναι αυτή που δίνεται από την Εξίσωση (2.8), δηλαδή ότι αρχικά (για $t = 0$) τοποθετούμε το φορτίο στο πρώτο μονομερές ($|A_1(0)|^2 = 1$, $|A_2(0)|^2 = 0$). Τότε, μπορούμε να ορίσουμε τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς ως εξής:

$$k = \frac{\langle |A_2(t)|^2 \rangle}{t_{2mean}}, \quad (2.30)$$

όπου t_{2mean} είναι η χρονική στιγμή στην οποία η πιθανότητα $|A_2(t)|^2$ γίνεται για πρώτη φορά ίση με τη μέση της τιμή, $\langle |A_2(t)|^2 \rangle$. Ο ορισμός αυτός δεν λαμβάνει υπόψη μόνο τον χρόνο μεταφοράς αλλά και το μέσο μέγεθος της μεταφοράς φορτίου, όπως αυτό εκφράζεται από την πιθανότητα $\langle |A_2(t)|^2 \rangle$.

2.4 Αποτελέσματα και συμπεράσματα

Διμερές	t_H^{bp} (meV)	T (fs)	p	pf (PHZ)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	k (PHZ)	$k/(pf)$	f (THZ)
GG,CC	100	20.6783	1.0000	0.0484	0.5000	0.5000	0.0967	2.0000	48.35987
AA,TT	20	103.3917	1.0000	0.0097	0.5000	0.5000	0.0193	2.0000	9.67196
CG	50	41.3567	1.0000	0.0242	0.5000	0.5000	0.0484	2.0000	24.17988
TA	-50	41.3567	1.0000	0.0242	0.5000	0.5000	0.0484	2.0000	24.17988
AT	-35	59.0810	1.0000	0.0169	0.5000	0.5000	0.0339	2.0000	16.92592
GC	-10	206.7834	1.0000	0.0048	0.5000	0.5000	0.0097	2.0000	4.83598
TC,GA	110	11.1167	0.3497	0.0315	0.8251	0.1749	0.0629	2.0000	89.95475
AG,CT	30	13.5179	0.0385	0.0028	0.9808	0.0192	0.0057	2.0000	73.97599
AC,GT	-10	13.7550	0.0044	3.2168E-4	0.9978	0.0022	6.4337E-4	2.0000	72.70084
TG,CA	10	13.7550	0.0044	3.2168E-4	0.9978	0.0022	6.4337E-4	2.0000	72.70084

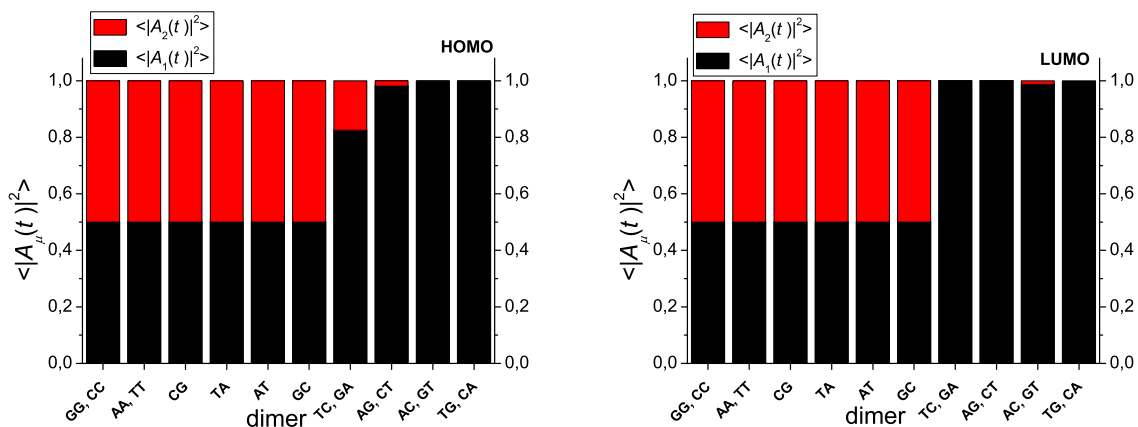
Πίνακας 2.1: Περιοδική μεταφορά **οπών** στα διμερή. Παρουσιάζονται οι τιμές των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης t_H^{bp} που χρησιμοποιήθηκαν, της περιόδου T μεταφοράς οπών μεταξύ των μονομερών, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς p , του καθαρού μέγιστου ρυθμού μεταφοράς pf , των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης της οπής σε κάθε μονομερές $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$ και $\langle |A_2(t)|^2 \rangle$, του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k , του λόγου $k/(pf)$ και των συχνοτήτων f της μεταφοράς οπών.

Διμερές	t_L^{bp} (meV)	T (fs)	p	pf (PHZ)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	k (PHZ)	$k/(pf)$	f (THZ)
GG,CC	20	103.3917	1.0000	0.0097	0.5000	0.5000	0.0193	2.0000	9.67196
AA,TT	-29	71.3046	1.0000	0.0140	0.5000	0.5000	0.0280	2.0000	14.02434
CG	-8	258.4792	1.0000	0.0039	0.5000	0.5000	0.0077	2.0000	3.86878
TA	2	1033.9168	1.0000	9.672E-4	0.5000	0.5000	0.0019	2.0000	0.9672
AT	0.5	4135.6675	1.0000	2.418E-4	0.5000	0.5000	4.836E-4	2.0000	0.2418
GC	-10	206.7834	1.0000	0.0048	0.5000	0.5000	0.0097	2.0000	4.83598
TC,GA	-1	10.3390	2.4999E-5	2.418E-6	0.9999875	0.0000125	4.8359E-6	2.0000	96.72078
AG,CT	3	10.3380	2.2495E-4	2.1759E-5	0.999888	0.000112	4.3519E-5	2.0000	96.73051
AC,GT	32	10.2093	0.0250	0.0024	0.9875	0.0125	0.0049	2.0000	97.94991
TG,CA	17	10.3020	0.0072	6.9629E-4	0.9964	0.0036	0.0014	2.0000	97.06853

Πίνακας 2.2: Περιοδική μεταφορά **ηλεκτρονίων** στα διμερή. Παρουσιάζονται οι τιμές των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης t_L^{bp} που χρησιμοποιήθηκαν, της περιόδου T μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των μονομερών, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς p , του καθαρού μέγιστου ρυθμού μεταφοράς pf , των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης του ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$ και $\langle |A_2(t)|^2 \rangle$, του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k , του λόγου $k/(pf)$ και των συχνοτήτων f της μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Στους Πίνακες 2.1 και 2.2 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αριθμητικών μας υπολογισμών. Οι έξι πρώτες σειρές κάθε πίνακα αναφέρονται στα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή, ενώ οι υπόλοιπες σε εκείνα που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή.

Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζονται οι μέσες πιθανότητες εύρεσης των φορέων σε καθένα από τα δυο ζεύγη βάσεων ενός διμερούς.



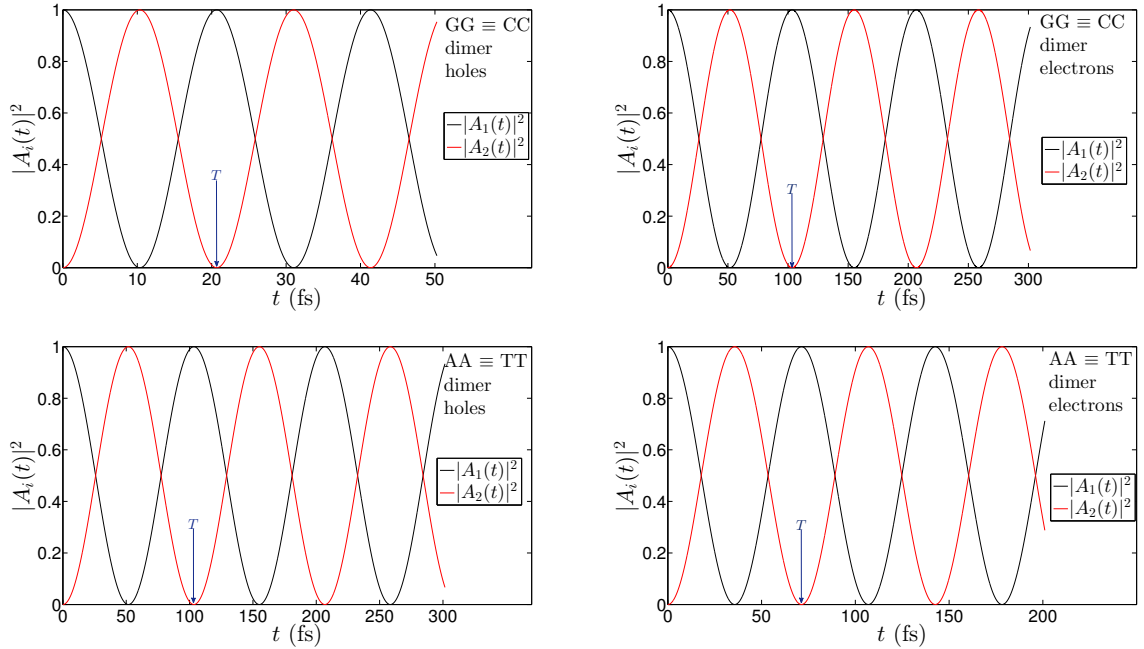
Σχήμα 2.2: Μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) σε κάθε ζεύγος βάσεων ενός διμερούς (βλ. και άρθρο [6]).

Για τα διμερή που αποτελούνται από δυο ταυτόσημα μονομερή με τις πουρίνες να βρίσκονται πάνω από πουρίνες και τις πυριμιδίνες πάνω από πυριμιδίνες, η περίοδος των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2$, δίνεται από την Εξίσωση (2.15) (η χρονική εξέλιξη των $|A_\mu(t)|^2$ απεικονίζεται στο Σχήμα 2.3). Σε αμφότερες τις περιπτώσεις, το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς είναι 100% ($p = 1$).

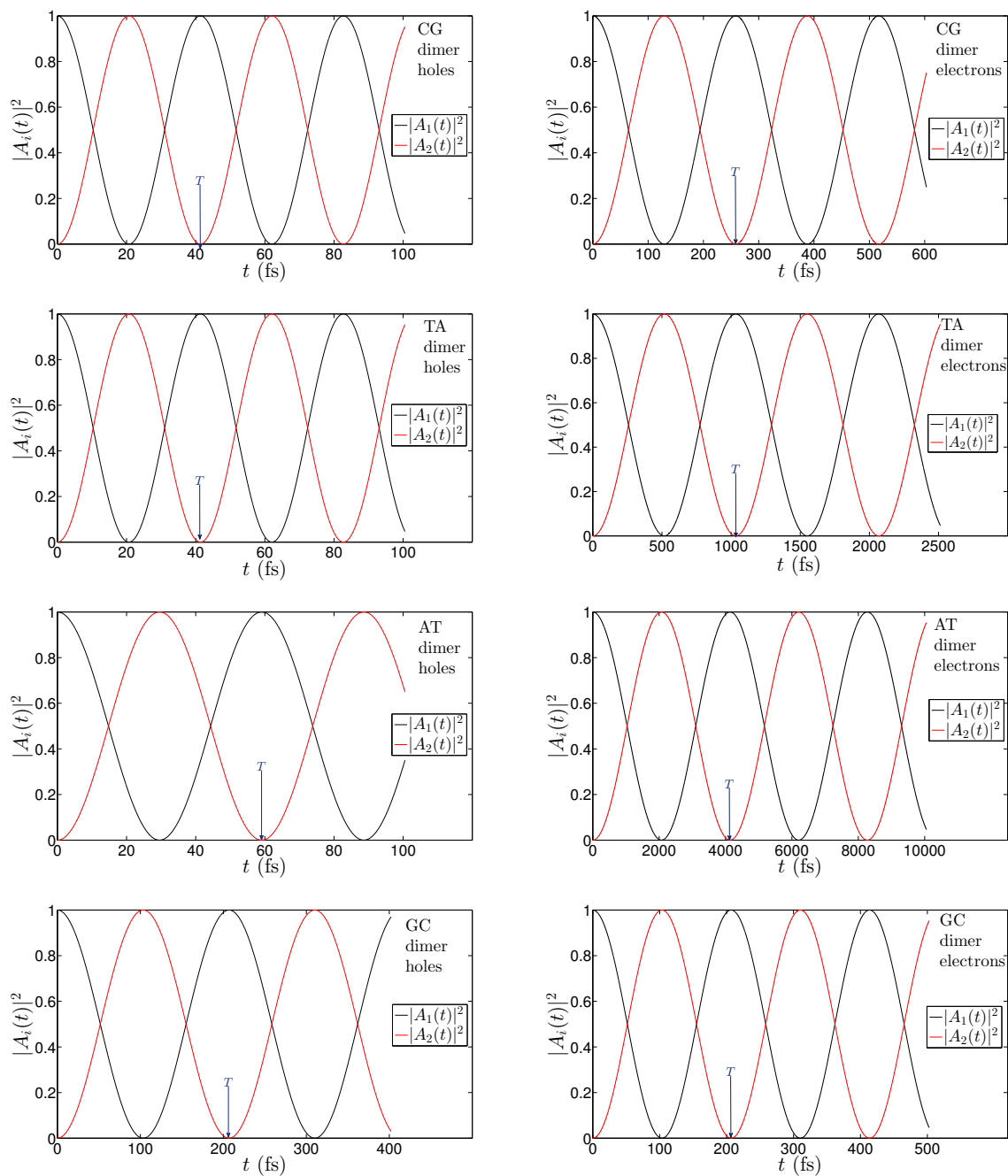
Τα ίδια ακριβώς ισχύουν και για τα διμερή που αποτελούνται από δυο ταυτόσημα μονομερή με τις πουρίνες να βρίσκονται πάνω από πυριμιδίνες και αντίστροφα (η χρονική εξέλιξη των $|A_\mu(t)|^2$ απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4). Συνεπώς, συμπερασματικά, για όλα τα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή, το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς είναι 100% ($p = 1$).

Στην περίπτωση των διμερών που αποτελούνται από δυο διαφορετικά μονομερή, η περίοδος των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2$, δίνεται από την Εξίσωση (2.16) (η χρονική εξέλιξη των $|A_\mu(t)|^2$ απεικονίζεται στο Σχήμα 2.5). Σε αντίθεση με την περίπτωση των ταυτόσημων μονομερών, το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς είναι μικρότερο από 100% ($p < 1$). Όσον αφορά τις οπές, όταν οι πουρίνες βρίσκονται

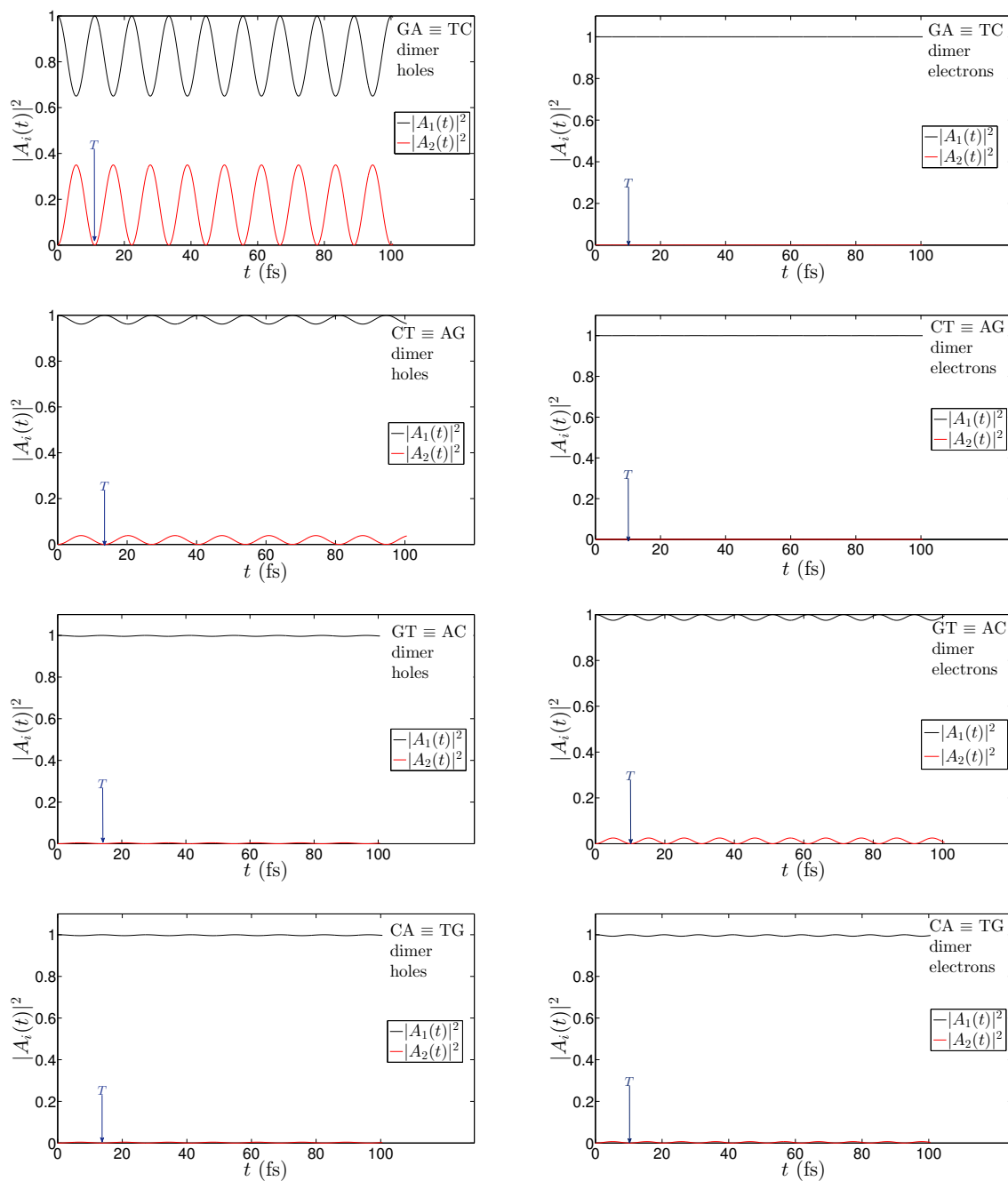
χιαστί προς τις πυριμιδίνες (δηλαδή στις περιπτώσεις των διμερών $GT \equiv AC$ και $CA \equiv TG$), το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς είναι αμελητέο. Επίσης, το διμερές $AG \equiv CT$ έχει πολύ μικρό p . Όσον αφορά τα ηλεκτρόνια, παρατηρούμε ότι το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς είναι εν γένει μικρότερο από αυτό των οπών. Ωστόσο, παρατηρούμε πως το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς εδώ είναι αμελητέο όταν οι πουρίνες δεν βρίσκονται χιαστί προς τις πυριμιδίνες (δηλαδή στις περιπτώσεις $GA \equiv TC$ και $CT \equiv AG$). Επιπλέον, παρατηρούμε ότι στην περίπτωση των διμερών που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή η περίοδος T είναι εν γένει μικρότερη απ' ό,τι στα διμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή.



Σχήμα 2.3: Εξέλιξη των πιθανοτήτων εντοπισμού οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) σε κάθε μονομερές των διμερών $GG \equiv CC$ και $AA \equiv TT$ (βλ. και άρθρο [7]).



Σχήμα 2.4: Εξέλιξη των πιθανοτήτων εντοπισμού οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) σε κάθε μονομερές των διμερών CG, TA, AT, και GC (βλ. και υποστηρικτικό υλικό του άρθρου [7]).



Σχήμα 2.5: Εξέλιξη των πιθανοτήτων εντοπισμού οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) σε κάθε μονομερές των διμερών $GA \equiv TC$, $CT \equiv AG$, $GT \equiv AC$, και $CA \equiv TG$ (βλ. και άρθρο [7] και υποστηρικτικό υλικό του άρθρου [7]).

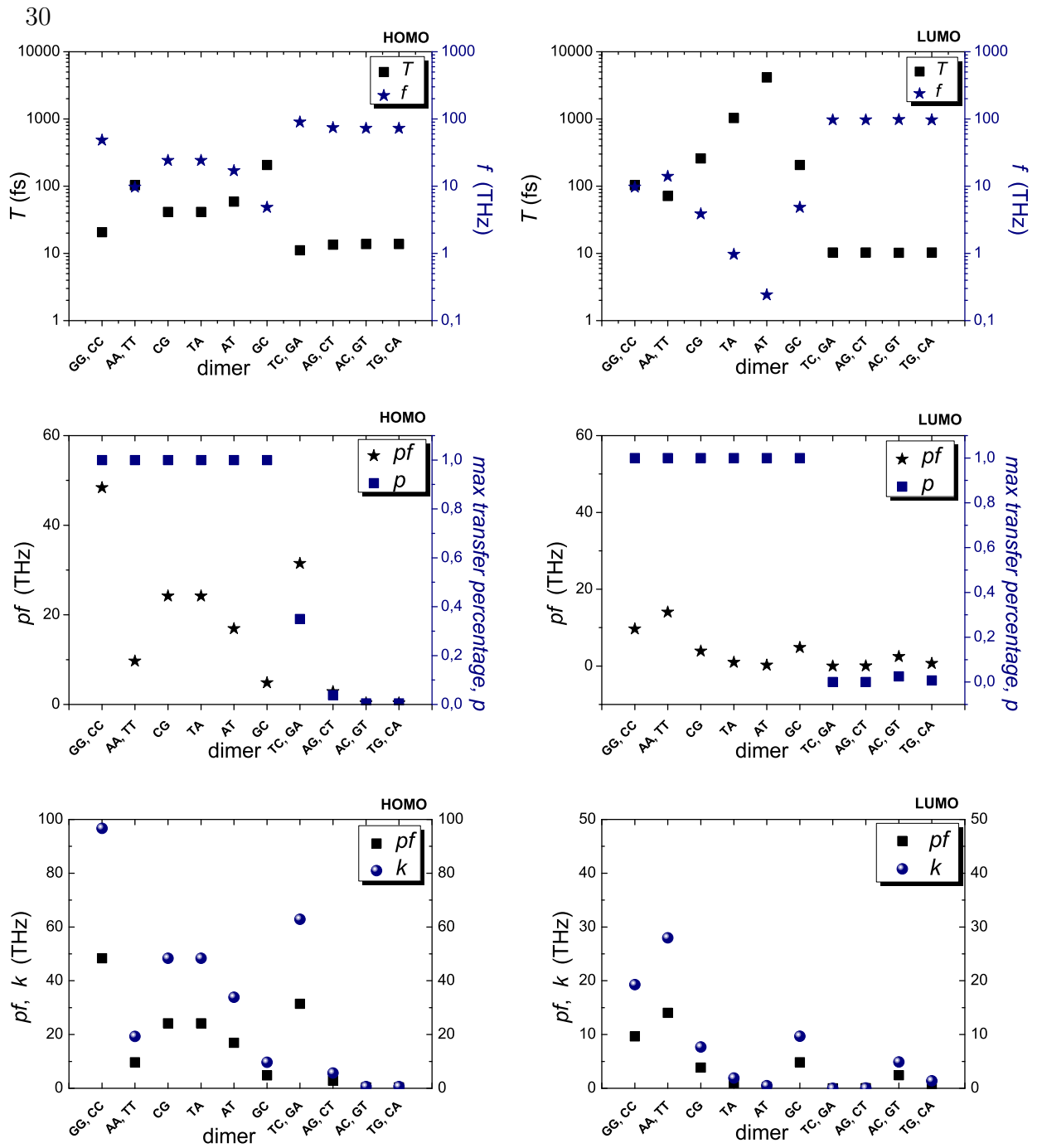
Όσον αφορά τον μέγιστο καθαρό ρυθμό μεταφοράς pf και τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς k , οι οποίοι περιγράφουν τον βαθμό διάδοσης του φορτίου στα μονομερή που συνιστούν το διμερές, προκύπτουν τα εξής: στην περίπτωση των διμερών που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή, οι ρυθμοί αυτοί είναι αμελητέοι για τη μεταφορά οπών σε διμερή όπου οι πουρίνες βρίσκονται χιαστί προς τις πυριμιδίνες (δηλαδή στις περιπτώσεις των διμερών $GT \equiv AC$ και $CA \equiv TG$). Το ίδιο ισχύει για τη μεταφορά ηλεκτρονίων σε διμερή όπου οι πουρίνες δεν βρίσκονται χιαστί προς τις πυριμιδίνες (δηλαδή στις περιπτώσεις $GA \equiv TC$ και $CT \equiv AG$). Επιπλέον, σε κάθε περίπτωση ισχύει η σχέση:

$$k = 2pf \quad (2.31)$$

Συνοψίζοντας, συμπεραίνουμε ότι η μεταφορά φορτίου είναι δυσκολότερη στα διμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή, παρά σε εκείνα που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή.

Ένα επιπλέον συμπέρασμα είναι ότι, με την εισαγωγή μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου, μπορούμε να προκαλέσουμε ταλαντώσεις φορτίων στα διμερή του DNA. Οι συχνότητες των ταλαντώσεων αυτών βρίσκονται κυρίως στο μέσο υπέρυθρο [mid-infrared, MIR ($\lambda \approx 2.5-25 \mu\text{m}$)] και το άπω υπέρυθρο [far-infrared, FIR ($\lambda \approx 25-1000 \mu\text{m}$)] του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Με άλλα λόγια, οι ταλαντώσεις αυτές έχουν συχνότητες τάξης THz, με $f \approx 0.25-100 \text{ THz}$ ($T \approx 10-4000 \text{ fs}$, $\lambda \approx 3-1200 \mu\text{m}$).

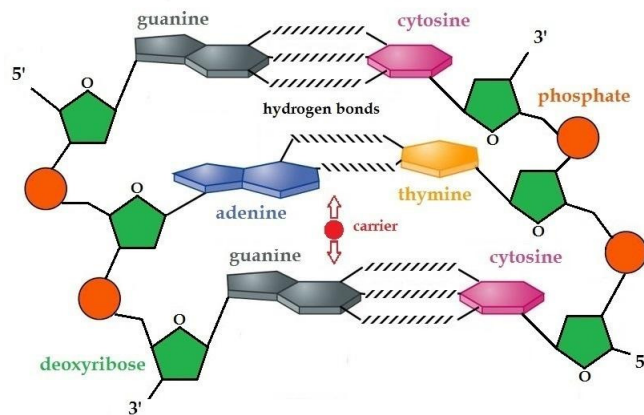
Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν σε αυτήν την ενότητα φαίνονται στο Σχήμα 2.6.



Σχήμα 2.6: Περιοδική μεταφορά φορτίου σε ένα διμερές ζευγών βάσεων για οπές (αριστερή στήλη) και ηλεκτρόνια (δεξιά στήλη). [1^η σειρά] Η περίοδος T σε fs (αριστερός άξονας, τετράγωνα) και η συχνότητα f σε THz (δεξιός άξονας, άστρα) της μεταφοράς φορτίου μεταξύ δυο μονομερών. [2^η σειρά] Ο μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf σε THz (αριστερός άξονας, άστρα) και το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p (δεξιός άξονας, τετράγωνα). [3^η σειρά] Ο μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf (τετράγωνα) και ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς k (σφαίρες) σε THz (βλ. και άρθρα [6] και [7]).

Κεφάλαιο 3

ΤΡΙΜΕΡΗ



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός τριμερούς DNA (στο συγκεκριμένο παράδειγμα GAG) κι ενός φορτίου που μεταπηδά από μονομέρες σε μονομέρες (βλ. και άρθρο [7]).

Θεωρούμε ένα τριμερές DNA, δηλαδή ένα σύστημα τριών αλληλεπιδρώντων ζευγών βάσεων ή μονομερών. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση ενός τέτοιου τριμερούς. Υπάρχουν 32 μοναδικά τριμερή, 8 από τα οποία αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή. Αυτά είναι τα $GGG \equiv CCC$, $AAA \equiv TTT$ (0 φορές χιαστί πουρίνες), $GGC \equiv GCC$, $CGG \equiv CCG$, $AAT \equiv ATT$, $TAA \equiv TTA$ (1 φορά χιαστί πουρίνες), $GCG \equiv CGC$, $ATA \equiv TAT$ (2 φορές χιαστί πουρίνες). Τα 24 τριμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή είναι τα $GGA \equiv TCC$, $GGT \equiv ACC$, $GCA \equiv TGC$, $GCT \equiv AGC$, $GAG \equiv CTC$, $GAC \equiv GTC$, GAA

\equiv TTC, GAT \equiv ATC, GTG \equiv CAC, GTA \equiv TAC, GTT \equiv AAC, CGA \equiv TCG, CGT \equiv ACG, CCA \equiv TGG, CCT \equiv AGG, CAG \equiv CTG, CAA \equiv TTG, CAT \equiv ATG, CTA \equiv TAG, CTT \equiv AAG, AGA \equiv TCT, AGT \equiv ACT, ACA \equiv TGT,, και TGA \equiv TCA. Παρέχουμε στο σύστημα ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο ή μια επιπλέον οπή που θα μεταφέρεται μεταξύ των LUMO ή HOMO καταστάσεων του μονομερούς αντίστοιχα.

3.1 Επίλυση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμωσης για τα τριμερή DNA

Στην περίπτωση των τριμερών, το σύστημα των εξισώσεων ισχυρής δέσμωσης (1.31) παίρνει τη μορφή:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dA_1}{dt} &= E_{H/L}^{bp(1)} A_1 + t_{H/L}^{bp(1;2)} A_2 \\ i\hbar \frac{dA_2}{dt} &= t_{H/L}^{bp(2;1)} A_1 + E_{H/L}^{bp(2)} A_2 + t_{H/L}^{bp(2;3)} A_3 \\ i\hbar \frac{dA_3}{dt} &= t_{H/L}^{bp(3;2)} A_2 + E_{H/L}^{bp(3)} A_3. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Σύμφωνα με τη μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στην Ενότητα 1.4, η γενική λύση του συστήματος εξισώσεων (3.1) δίνεται από την Εξίσωση (1.49) για $N = 3$, δηλαδή θα είναι:

$$\vec{x}(t) = \sum_{k=1}^3 c_k \vec{v}_k e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_k t}. \quad (3.2)$$

Υπενθυμίζουμε ότι οι συντελεστές c_k προσδιορίζονται από την αρχική συνθήκη, η οποία στην περίπτωσή μας είναι:

$$\vec{x}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ A_3(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

Υποθέτουμε ότι $\lambda_3 \geq \lambda_2 \geq \lambda_1$. Ενδιαφερόμαστε για τις ποσότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$, καθώς μάς δίνουν τις πιθανότητες εύρεσης του φορτίου στο μ -οστό ζεύγος βάσεων. Από την Εξίσωση (3.2) βλέπουμε ότι οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$,

δίνονται από αθροίσματα όρων που περιλαμβάνουν σταθερές και περιοδικές συναρτήσεις με περιόδους:

$$T_{21} = \frac{h}{\lambda_2 - \lambda_1}, T_{32} = \frac{h}{\lambda_3 - \lambda_2}, T_{31} = \frac{h}{\lambda_3 - \lambda_1}. \quad (3.4)$$

Σε περίπτωση που υπάρχει διπλός εκφυλισμός, για παράδειγμα αν $\lambda_2 = \lambda_1$, προκύπτει ότι $T_{21} \rightarrow \infty$. Δηλαδή οι όροι που περιλαμβάνουν την περίοδο T_{21} είναι σταθεροί και οι μόνη περίοδος που μένει είναι η $T_{32} = T_{31}$. Συνεπώς, οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$ είναι περιοδικές.

Σε περίπτωση που υπάρχει τριπλός εκφυλισμός, δηλαδή αν $\lambda_3 = \lambda_2 = \lambda_1$, προκύπτει ότι όλες οι περίοδοι απειρίζονται. Συνεπώς, οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$ είναι σταθερές.

3.1.1 Τριμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή

Η απλούστερη περίπτωση είναι αυτή των τριμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή με τις πουρίνες να βρίσκονται πάνω από πουρίνες και τις πυριμιδίνες πάνω από πυριμιδίνες (0 φορές χιαστί πουρίνες), δηλαδή η περίπτωση των τριμερών $G G G \equiv C C C$ και $A A A \equiv T T T$. Τέτοιο, για παράδειγμα, είναι το τριμερές:



Στην περίπτωση αυτή, ο πίνακας A της σχέσης (1.43) παίρνει τη μορφή (βλ. Πίνακες 1.1 και 1.2, στους οποίους παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων E^{bp} και t^{bp}):

$$A = \begin{bmatrix} E^{bp} & t^{bp} & 0 \\ t^{bp} & E^{bp} & t^{bp} \\ 0 & t^{bp} & E^{bp} \end{bmatrix}. \quad (3.6)$$

Οι ιδιοτιμές του θα είναι:

$$\lambda_2 = E^{bp} \quad (3.7)$$

$$\lambda_{1,3} = E^{bp} \mp t^{bp}\sqrt{2}. \quad (3.8)$$

Αντικαθιστώντας τις ιδιοτιμές αυτές στην Εξίσωση (3.4) παίρνουμε ότι:

$$T_M = \frac{h}{t^{bp}\sqrt{2}}, \quad T_E = \frac{h}{2t^{bp}\sqrt{2}}, \quad (3.9)$$

όπου $T_M = T_{M(21)} = T_{M(32)}$, $T_E = T_{E(31)}$. Δηλαδή, στη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$ εμπλέκονται μόνο δυο περίοδοι.

Παρατηρούμε ότι:

$$\frac{T_M}{T_E} = \frac{2}{1} \quad (3.10)$$

Εφόσον ο λόγος των εμπλεκόμενων περιόδων είναι ρητός αριθμός, οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$ είναι περιοδικές.

Η επόμενη περίπτωση είναι αυτή των τριμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή **με 1 ή 2 φορές χιαστί πουρίνες**, δηλαδή η περίπτωση των τριμερών $GGC \equiv GCC$, $CGG \equiv CCG$, $AAT \equiv ATT$, $TAA \equiv TTA$, $GCG \equiv CGC$ και $ATA \equiv TAT$.

Στην περίπτωση αυτή, ο πίνακας A της σχέσης (1.43) παίρνει τη μορφή (βλ. Πίνακες 1.1 και 1.2, στους οποίους παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων E^{bp} και t^{bp}):

$$A = \begin{bmatrix} E^{bp} & t^{bp} & 0 \\ t^{bp} & E^{bp} & t^{bp'} \\ 0 & t^{bp'} & E^{bp} \end{bmatrix}. \quad (3.11)$$

Οι ιδιοτιμές του θα είναι:

$$\lambda_2 = E^{bp} \\ \lambda_{1,3} = E^{bp} \mp \sqrt{t^{bp^2} + t^{bp'^2}}. \quad (3.12)$$

Αντικαθιστώντας τις ιδιοτιμές αυτές στην Εξίσωση (3.4) παίρνουμε ότι:

$$T_M = \frac{h}{\sqrt{t^{bp^2} + t^{bp'^2}}}, \quad T_E = \frac{h}{2\sqrt{t^{bp^2} + t^{bp'^2}}}. \quad (3.13)$$

Δηλαδή, στη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$ εμπλέκονται μόνο δυο περίοδοι.

Παρατηρούμε και πάλι ότι ισχύει:

$$\frac{T_M}{T_E} = \frac{2}{1} \quad (3.14)$$

Εφόσον ο λόγος των εμπλεκόμενων περιόδων είναι ρητός αριθμός, οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$ είναι περιοδικές.

Τελικά, συμπεραίνουμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις των τριμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$ είναι περιοδικές, με περίοδο T_M .

3.1.2 Τριμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή

Η τελευταία περίπτωση είναι αυτή των τριμερών που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή, δηλαδή η περίπτωση των τριμερών $GGA \equiv TCC$, $GGT \equiv ACC$, $GCA \equiv TGC$, $GCT \equiv AGC$, $GAG \equiv CTC$, $GAC \equiv GTC$, $GAA \equiv TTC$, $GAT \equiv ATC$, $GTG \equiv CAC$, $GTA \equiv TAC$, $GTT \equiv AAC$, $CGA \equiv TCG$, $CGT \equiv ACG$, $CCA \equiv TGG$, $CCT \equiv AGG$, $CAG \equiv CTG$, $CAA \equiv TTG$, $CAT \equiv ATG$, $CTA \equiv TAG$, $AGA \equiv TCT$, $AGT \equiv ACT$, $ACA \equiv TGT$, $TGA \equiv TCA$, και $CTT \equiv AAG$. Τα απλούστερα από αυτά είναι τα τριμερή των οποίων τα ακραία μονομερή είναι ταυτόσημα. Έστω, για παράδειγμα, ότι αναφερόμαστε στη μεταφορά οπών στο τριμερές $GAC \equiv GTC$.

Στην περίπτωση αυτή, ο πίνακας A της σχέσης (1.43) παίρνει τη μορφή (βλ. Πίνακες 1.1 και 1.2, στους οποίους παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων E^{bp} και t^{bp}):

$$A = \begin{bmatrix} E^{bp} & t^{bp} & 0 \\ t^{bp} & E^{bp''} & t^{bp'} \\ 0 & t^{bp'} & E^{bp} \end{bmatrix}, \quad (3.15)$$

με $E^{bp''} > E^{bp}$.

Οι ιδιοτιμές του θα είναι:

$$\lambda_{1,3} = \frac{E^{bp} + E^{bp''}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{E^{bp} - E^{bp''}}{2}\right)^2 + t^{bp^2} + t^{bp'^2}}, \quad \lambda_2 = E^{bp} \quad (3.16)$$

Αντικαθιστώντας τις ιδιοτιμές αυτές στην Εξίσωση (3.4) παίρνουμε ότι:

$$\begin{aligned}
 T_{M(32)} &= \frac{h}{\frac{\Delta_{bp}}{2} + \sqrt{\frac{\Delta_{bp}^2}{4} + t^{bp^2} + t^{bp'^2}}} \\
 T_{E(31)} &= \frac{h}{2\sqrt{\frac{\Delta_{bp}^2}{4} + t^{bp^2} + t^{bp'^2}}} \\
 T_{M(21)} &= \frac{h}{-\frac{\Delta_{bp}}{2} + \sqrt{\frac{\Delta_{bp}^2}{4} + t^{bp^2} + t^{bp'^2}}} \tag{3.17}
 \end{aligned}$$

Δηλαδή, στη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$, εμπλέκονται τρεις περίοδοι. Εφόσον οι λόγοι $\frac{T_{M(32)}}{T_{E(31)}}$ και $\frac{T_{M(21)}}{T_{E(31)}}$ μπορεί να είναι άρρητοι αριθμοί, οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$ μπορεί να μην είναι περιοδικές.

Στην περίπτωση που το τριμερές αποτελείται από δυο διαδοχικά ταυτόσημα μονομερή (όπως για παράδειγμα το CGA \equiv TCG), οι αναλυτικές λύσεις είναι ακόμη πιο πολύπλοκες. Συνεπώς, το γενικότερο συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι, όσον αφορά τα τριμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή, οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$ μπορεί να μην είναι περιοδικές.

3.2 Περίοδος, συχνότητα, μέγιστο ποσοστό μεταφοράς, μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς

Η ανάλυση που ακολουθεί σε αυτήν την ενότητα αναφέρεται, με μεγαλύτερη συντομία, στα άρθρα [6] και [7]. Όπως αποδείχθηκε στις υποενότητες 3.1.1 και 3.1.2, οι σίγουρα περιοδικές περιπτώσεις είναι μόνο αυτές των τριμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή. Συνεπώς, η ανάλυση που θα γίνει σε αυτήν την υποενότητα αφορά **αποκλειστικά** αυτά τα τριμερή.

Στην υποενότητα 3.1.1 είδαμε ότι οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$, είναι περιοδικές με περίοδο $T = T_M$ [βλ. Εξισώσεις (3.9) και (3.13)].

Στην περίπτωση που έχουμε τις πουρίνες πάνω από πουρίνες και τις πυριμιδίνες πάνω από πυριμιδίνες (0 φορές χιαστί πουρίνες), η συχνότητα θα δίνεται από τη σχέση:

$$f = \frac{1}{T} = \frac{t^{bp} \sqrt{2}}{h}, \tag{3.18}$$

ενώ στις περιπτώσεις που έχουμε 1 ή 2 φορές χιαστί πουρίνες, θα δίνεται από τη σχέση:

$$f = \frac{1}{T} = \frac{\sqrt{tbp^2 + t'p'^2}}{h}. \quad (3.19)$$

Από την Εξίσωση (3.2) μπορούμε να προσδιορίσουμε το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς $p_{31} = p$ του φορτίου στο τρίτο από το πρώτο ζεύγος βάσεων ακολουθώντας την παρακάτω μέθοδο:

Η Εξίσωση (3.2) δίνει ότι η πιθανότητα $|A_3(t)|^2$ θα είναι:

$$|A_3(t)|^2 = |c_1 v_{31} e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_1 t} + c_2 v_{32} e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_2 t} + c_3 v_{33} e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_3 t}|^2, \quad (3.20)$$

όπου v_{ij} η i -στή συνιστώσα του j -στού ιδιοανύσματος. Εκτελώντας τις πράξεις:

$$\begin{aligned} |A_3(t)|^2 &= c_1^2 v_{31}^2 + c_2^2 v_{32}^2 + c_3^2 v_{33}^2 + c_1 v_{31} c_2 v_{32} e^{i\omega_{21}t} + c_2 v_{32} c_1 v_{31} e^{-i\omega_{21}t} + \\ & c_1 v_{31} c_3 v_{33} e^{i\omega_{31}t} + c_3 v_{33} c_1 v_{31} e^{-i\omega_{31}t} + c_2 v_{32} c_3 v_{33} e^{i\omega_{32}t} + c_3 v_{33} c_2 v_{32} e^{-i\omega_{32}t} \implies \\ |A_3(t)|^2 &= c_1^2 v_{31}^2 + c_2^2 v_{32}^2 + c_3^2 v_{33}^2 + \\ & 2c_1 v_{31} c_2 v_{32} \cos(\omega_{21}t) + 2c_1 v_{31} c_3 v_{33} \cos(\omega_{31}t) + 2c_2 v_{32} c_3 v_{33} \cos(\omega_{32}t), \end{aligned} \quad (3.21)$$

όπου $\omega_{21} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\hbar} = \frac{2\pi}{T_M}$, $\omega_{31} = \frac{\lambda_3 - \lambda_1}{\hbar} = \frac{2\pi}{T_E}$ και $\omega_{32} = \frac{\lambda_3 - \lambda_2}{\hbar} = \frac{2\pi}{T_M}$.

Όμως, από την αρχική συνθήκη απαιτείται να είναι $|A_3(0)|^2 = 0$. Συνεπώς:

$$2c_1 v_{31} c_2 v_{32} + 2c_1 v_{31} c_3 v_{33} + 2c_2 v_{32} c_3 v_{33} = -c_1^2 v_{31}^2 - c_2^2 v_{32}^2 - c_3^2 v_{33}^2. \quad (3.22)$$

Αντικαθιστώντας την (3.22) στην (3.21) παίρνουμε:

$$\begin{aligned} |A_3(t)|^2 &= 2c_1 v_{31} c_2 v_{32} [\cos(\omega_{21}t) - 1] + \\ & 2c_1 v_{31} c_3 v_{33} [\cos(\omega_{31}t) - 1] + 2c_2 v_{32} c_3 v_{33} [\cos(\omega_{32}t) - 1] \end{aligned} \quad (3.23)$$

Όμως, όπως έχουμε δει, για τα τριμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή ισχύει ότι:

$$\begin{aligned} T &= T_M = 2T_E \implies \\ \omega_{31} &= 2\omega_{21} = 2\omega_{32} \equiv 2\omega \end{aligned} \quad (3.24)$$

Οπότε, η Εξίσωση (3.23) γίνεται:

$$\begin{aligned} |A_3(t)|^2 &= 2c_1 v_{31} c_2 v_{32} [\cos(\omega t) - 1] + \\ & 2c_1 v_{31} c_3 v_{33} [\cos(2\omega t) - 1] + 2c_2 v_{32} c_3 v_{33} [\cos(\omega t) - 1]. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Για να μεγιστοποιείται η πιθανότητα $|A_3(t)|^2$ θα πρέπει:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}|A_3(t)|^2 &= 0 \stackrel{(3.25)}{\implies} \\ 2\omega c_1 v_{31} c_2 v_{32} \sin(\omega t) + 4\omega c_1 v_{31} c_3 v_{33} \sin(2\omega t) + 2\omega c_2 v_{32} c_3 v_{33} \sin(\omega t) &= 0 \implies \\ (c_1 v_{31} c_2 v_{32} + c_2 v_{32} c_3 v_{33}) \sin(\omega t) + 4c_1 v_{31} c_3 v_{33} \sin(\omega t) \cos(\omega t) &= 0 \implies \\ \sin(\omega t)[c_1 v_{31} c_2 v_{32} + c_2 v_{32} c_3 v_{33} + 4c_1 v_{31} c_3 v_{33} \cos(\omega t)] &= 0 \end{aligned} \quad (3.26)$$

Συνεπώς, θα πρέπει είτε ο πρώτος είτε ο δεύτερος όρος του γινομένου να είναι μηδενικός.

α) Αν $\sin(\omega t) = 0$, τότε

$$\omega t_{max} = \pi \implies t_{max} = \frac{\pi}{\omega} = \frac{T}{2} \quad (3.27)$$

και επιπλέον θα πρέπει να ικανοποιείται η συνθήκη:

$$\frac{d^2}{dt^2}|A_3(\frac{\pi}{\omega})|^2 < 0 \implies c_1 v_{31} c_2 v_{32} + c_2 v_{32} c_3 v_{33} < 4c_1 v_{31} c_3 v_{33}. \quad (3.28)$$

β) Αν $c_1 v_{31} c_2 v_{32} + c_2 v_{32} c_3 v_{33} + 4c_1 v_{31} c_3 v_{33} \cos(\omega t) = 0$, τότε

$$t_{max} = \frac{1}{\omega} \arccos\left(-\frac{c_1 v_{31} c_2 v_{32} + c_2 v_{32} c_3 v_{33}}{4c_1 v_{31} c_3 v_{33}}\right) \quad (3.29)$$

και επιπλέον θα πρέπει να ικανοποιείται η συνθήκη:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}|A_3(t_{max})|^2 < 0 \implies \\ c_1 v_{31} c_2 v_{32} \cos(\omega t_{max}) + c_2 v_{32} c_3 v_{33} \cos(\omega t_{max}) + 4c_1 v_{31} c_3 v_{33} \cos(2\omega t_{max}) > 0 \end{aligned} \quad (3.30)$$

Από τους αριθμητικούς μας υπολογισμούς, προκύπτει ότι η συνθήκη (3.30) δεν ικανοποιείται σε καμία περίπτωση περιοδικού τριμερούς, ενώ η συνθήκη (3.28) ικανοποιείται σε όλες τις περιπτώσεις περιοδικών τριμερών. Συνεπώς, το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς στο τρίτο μονομερές από το πρώτο θα δίνεται από την Εξίσωση (3.25) για το χρόνο που δίνεται από την Εξίσωση (3.27):

$$p = |A_3(t_{max})|^2 = -2(2c_1 v_{31} c_2 v_{32} + 2c_2 v_{32} c_3 v_{33}) \quad (3.31)$$

Ακολουθώντας μια εντελώς αντίστοιχη διαδικασία, προκύπτει ότι το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς στο δεύτερο μονομερές από το πρώτο δίνεται από τη σχέση:

$$p_{21} = -4c_1 v_{21} c_3 v_{23} \quad (3.32)$$

Ο μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς θα δίνεται, όπως και στα διμερή, από τη σχέση:

$$pf = \frac{p}{T} \quad (3.33)$$

3.3 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς

Ο ορισμός του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς υπάρχει στο άρθρο [6]. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στις περιπτώσεις που τα τριμερή αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή, οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$ μπορεί να μην είναι περιοδικές. Έτσι, παρά το γεγονός ότι δεν μπορούμε να υπολογίσουμε την περίοδο, τη συχνότητα, το μέσο ποσοστό μεταφοράς και τον μέγιστο ρυθμό μεταφοράς για όλες τις περιπτώσεις τριμερών, ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς μπορεί να δώσει μια εικόνα του βαθμού διάδοσης του φορτίου στα μονομερή που συνιστούν το τριμερές.

Έστω ότι η αρχική συνθήκη είναι αυτή που δίνεται από την Εξίσωση (3.3), δηλαδή ότι αρχικά (για $t = 0$) τοποθετούμε το φορτίο στο πρώτο μονομερές ($|A_1(t)|^2 = 1$, $|A_2(t)|^2 = 0$, $|A_3(t)|^2 = 0$). Τότε, μπορούμε ορίσουμε τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς ως εξής:

$$k = \frac{\langle |A_3(t)|^2 \rangle}{t_{3mean}}, \quad (3.34)$$

όπου t_{3mean} η χρονική στιγμή στην οποία η πιθανότητα $|A_3(t)|^2$ γίνεται για πρώτη φορά ίση με τη μέση της τιμή, $\langle |A_3(t)|^2 \rangle$. Ο ορισμός αυτός δεν λαμβάνει υπόψη μόνο τον χρόνο μεταφοράς αλλά και το μέσο μέγεθος της μεταφοράς φορτίου, όπως αυτό εκφράζεται από την πιθανότητα $\langle |A_3(t)|^2 \rangle$.

3.4 Αποτελέσματα και συμπεράσματα

Στους Πίνακες 3.1 και 3.2 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αριθμητικών μας υπολογισμών. Οι οκτώ πρώτες γραμμές κάθε πίνακα αναφέρονται στα τριμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή (σίγουρα περιοδικές περιπτώσεις), ενώ οι υπόλοιπες σε εκείνα που αποτελούνται από διαφορετικά τριμερή.

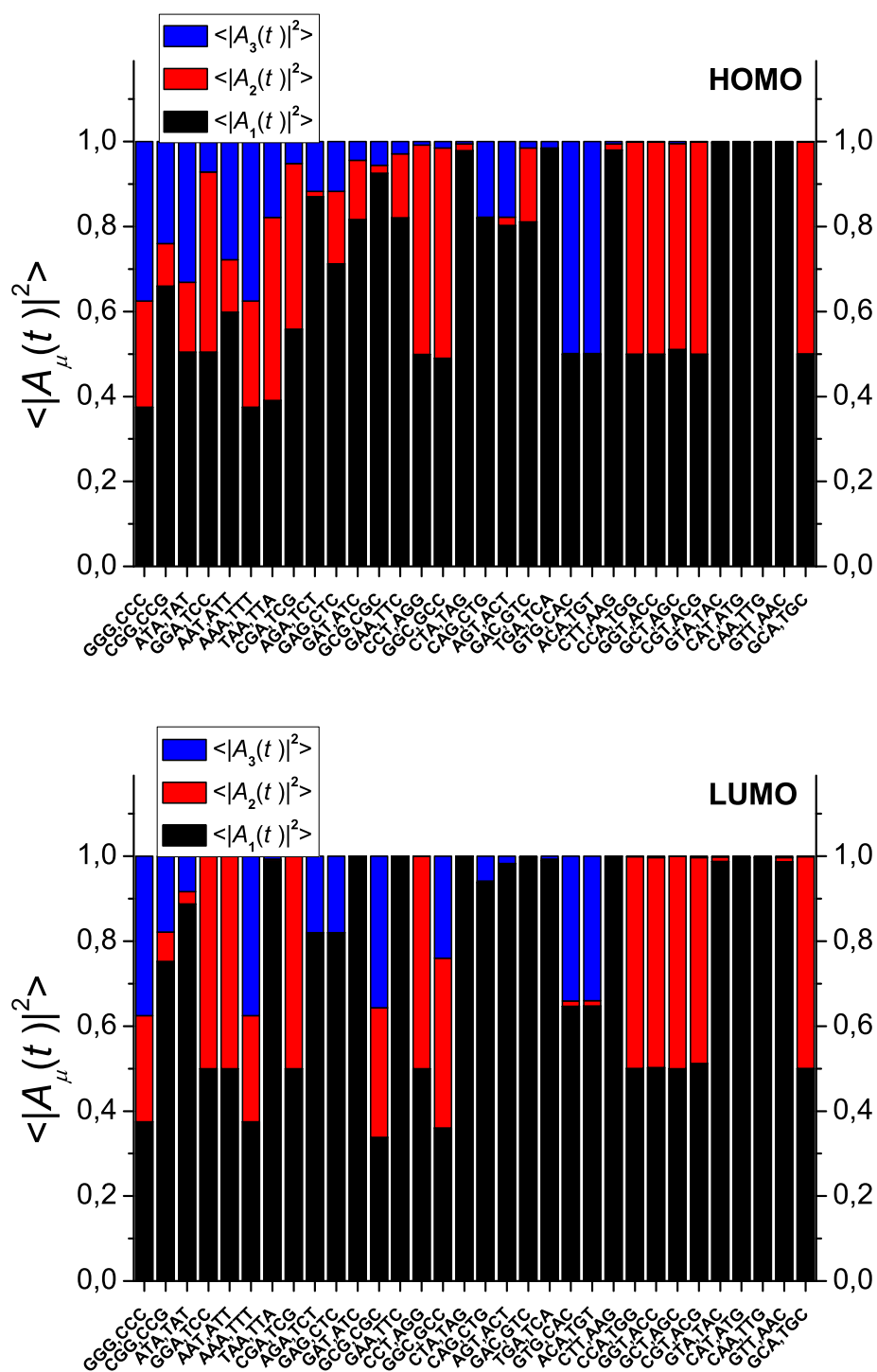
Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζονται οι μέσες πιθανότητες εύρεσης των φορέων σε καθένα από τα δυο ζεύγη βάσεων ενός τριμερούς.

Τριμερές	T_{21} (fs)	T_{31} (fs)	T_{32} (fs)	T (fs)	p	p_{21}	pf (PHZ)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle A_3(t) ^2 \rangle$	k (PHZ)	$k/(pf)$	f (THZ)
GCG,CCC	29.2436	14.6218	29.2436	29.2436	1.0000	0.5000	0.0342	0.3750	0.2500	0.3750	0.0448	1.3108	34.19552
AAA,TTT	146.2179	73.1090	146.2179	146.2179	1.0000	0.5000	0.0068	0.3750	0.2500	0.3750	0.0090	1.3108	6.83911
GCG,GCC	41.1514	20.5757	41.1514	41.1514	0.0392	0.9901	9.5E-4	0.4902	0.4950	0.0147	0.0012	1.3108	0.95258
GCG,CGC	81.1071	40.5536	81.1071	81.1071	0.1479	0.0385	0.0018	0.9253	0.0192	0.0555	0.0024	1.3108	1.82351
CGG,CCG	36.9905	18.4953	36.9905	36.9905	0.6400	0.2000	0.0173	0.6600	0.1000	0.2400	0.0227	1.3108	17.30174
AAT,ATT	102.5933	51.2966	102.5933	102.5933	0.7422	0.2462	0.0072	0.5986	0.1231	0.2783	0.0095	1.3108	9.74723
ATA,TAT	67.7614	33.8807	67.7614	67.7614	0.8828	0.3289	0.0130	0.5045	0.1644	0.3311	0.0171	1.3108	13.02807
TAA,TTA	76.7974	38.3987	76.7974	76.7974	0.4756	0.8621	0.0062	0.3906	0.4310	0.1784	0.0081	1.3108	6.19292
GGA,TCC	21.5245	9.0955	15.7515					0.5045	0.4236	0.0719	0.0135		
GGT,ACC	20.6912	10.3263	20.6140					0.4998	0.4992	9.3284E-4	1.5789E-4		
GCA,TGC	206.8695	13.3196	14.2362					0.5001	0.4993	5.5724E-4	1.1212E-5		
GCT,AGC	205.5240	13.1491	14.0478					0.5109	0.4843	0.0048	9.7952E-5		
GAG,CTC	107.6592	10.9749	12.2207					0.7125	0.1704	0.1171	0.0042		
GAC,GTC	113.9951	11.1007	12.2983					0.8108	0.1744	0.0148	5.1421E-4		
GAA,TTT	12.6068	10.8739	79.1069					0.8207	0.1503	0.0290	0.0016		
GAT,ATC	13.0535	10.5428	54.8131					0.8163	0.1399	0.0438	0.0028		
GTG,CAC	6217.2563	13.7247	13.7551					0.4989	0.0022	0.4989	3.2041E-4		
GTA,TAC	16.5069	11.7998	41.3800					0.9976	0.0018	6.3489E-4	7.6846E-5		
GTT,AAC	14.7433	12.9042	103.4457					0.9978	0.0017	5.6665E-4	2.4465E-5		
CGA,TCG	40.8315	10.1925	13.5831					0.5585	0.3898	0.0517	0.0065		
CGT,ACG	41.3800	11.7998	16.5069					0.5000	0.4994	6.3489E-4	7.6846E-5		
CCA,TGG	20.6912	10.3263	20.6140					0.4998	0.4992	9.3284E-4	1.5789E-4		
CCT,AGC	20.7898	10.2252	20.1220					0.4988	0.4932	0.0081	0.0014		
CAG,CTG	1254.3360	13.4891	13.6357					0.8198	0.0021	0.1781	5.6295E-4		
CAA,TTG	14.7433	12.9042	103.4457					0.9978	0.0017	5.6665E-4	2.4465E-5		
CAT,ATG	15.5754	12.3274	59.1135					0.9977	0.0017	5.9279E-4	3.2784E-5		
CTA,TAG	16.2305	11.6711	41.5470					0.9791	0.0153	0.0056	6.7697E-4		
CTT,AAG	14.5357	12.7474	103.6139					0.9805	0.0145	0.0050	2.1629E-4		
AGA,TCT	12.2207	10.9749	107.6592					0.8701	0.0127	0.1172	0.0042		
AGT,ACT	13.6357	13.4891	1254.3360					0.8028	0.0191	0.1781	5.6300E-4		
ACA,TGT	13.7551	13.7247	6217.2563					0.4989	0.0022	0.4989	3.2041E-4		
TGA,TCA	12.2983	11.1007	113.9951					0.9837	0.0014	0.0148	5.1317E-4		

Πίνακας 3.1: Ποσότητες που σχετίζονται με τη μεταφορά **οπών** στα τριμερή. Παρουσιάζονται οι τιμές των περιόδων T_{21} , T_{31} και T_{32} που εμπλέκονται στη γενική λύση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης, της περιόδου T μεταφοράς οπών μεταξύ των μονομερών, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς στο τρίτο μονομερές από το πρώτο $p = p_{31}$, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς στο δεύτερο μονομερές από το πρώτο p_{21} , του καθαρού μέγιστου ρυθμού μεταφοράς pf , των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης της οπής σε κάθε μονομερές $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$, $\langle |A_2(t)|^2 \rangle$ και $\langle |A_3(t)|^2 \rangle$, του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k , του λόγου $k/(pf)$ και των συχνοτήτων f της μεταφοράς οπών.

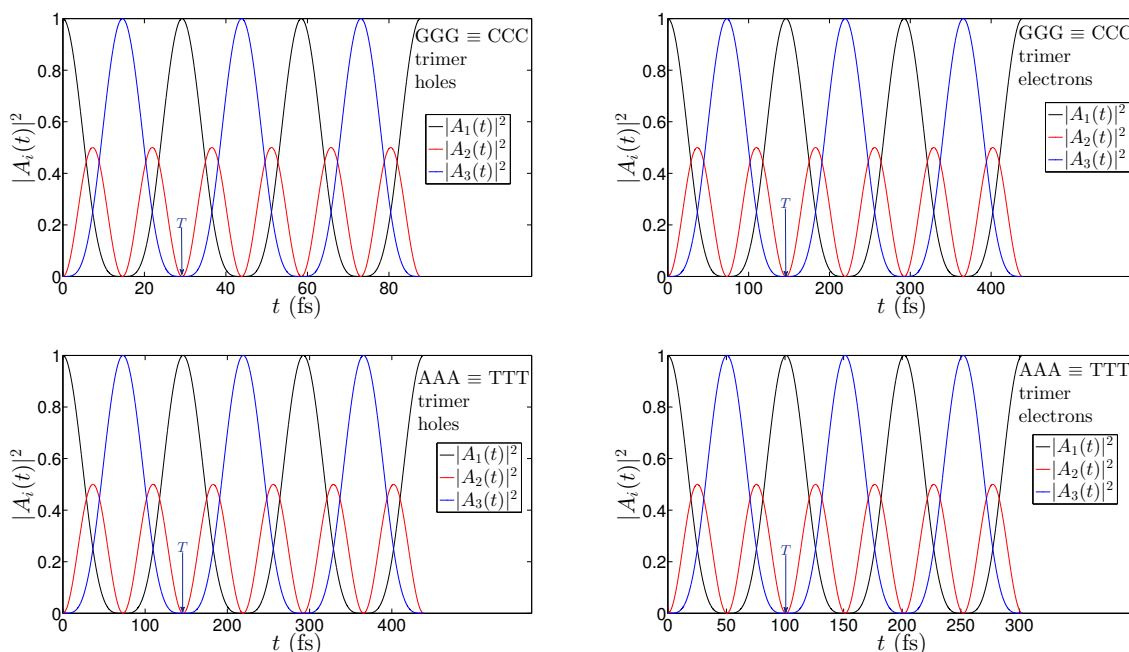
Τριμερές	T_{21} (fs)	T_{31} (fs)	T_{32} (fs)	T (fs)	p	p_{21}	pf (PHZ)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle A_3(t) ^2 \rangle$	k (PHZ)	$k/(pf)$	f (THZ)
GGG,CCC	146.2179	73.1090	146.2179	146.2179	1.0000	0.5000	0.0068	0.3750	0.2500	0.3750	0.0090	1.3108	6.83911
AAA,TTT	100.8399	50.4200	100.8399	100.8399	1.0000	0.5000	0.0099	0.3750	0.2500	0.3750	0.0130	1.3108	9.91671
GGC,GCC	184.9527	92.4763	184.9527	184.9527	0.6400	0.8000	0.0035	0.3600	0.4000	0.2400	0.0045	1.3108	5.40679
GCG,CGC	322.9414	161.4707	322.9414	322.9414	0.9518	0.6098	0.0029	0.3382	0.3049	0.3569	0.0039	1.3108	3.09654
CGG,CCG	191.9935	95.9968	191.9935	191.9935	0.4756	0.1379	0.0025	0.7527	0.0690	0.1784	0.0032	1.3108	5.20851
AAT,ATT	142.5880	71.2940	142.5880	142.5880	0.0012	0.9997	8.3E-6	0.4997	0.4999	4.5E-4	1.1E-5	1.3108	7.01321
ATA,TAT	2006.1	1003.0	2006.1	2006.1	0.2215	0.0588	1.1E-4	0.8875	0.0294	0.0830	1.4E-4	1.3108	0.49848
TAA,TTA	142.2713	71.1356	142.2713	142.2713	0.0188	0.0047	1.3E-4	0.9906	0.0024	0.0071	1.7E-4	1.3108	7.02882
GGA,TCC	10.8832	9.8467	103.3920					0.5000	0.5000	3.2E-6	1.2E-7		
GGT,ACC	10.7742	9.7585	103.5093					0.5023	0.4946	0.0032	1.2E-4		
GCA,TGC	10.5749	10.0605	206.8350					0.5007	0.4984	9.0E-4	1.8E-5		
GCT,AGC	10.6034	10.0862	206.7891					0.5000	0.5000	2.8E-5	5.7E-7		
GAG,CTC	10.3385	10.3379	165437.0					0.8200	1.2E-5	0.1800	4.4E-6		
GAC,GTC	10.2738	10.2092	1624.2					0.9980	1.2E-5	0.0019	4.7E-6		
GAA,TTT	71.3048	9.6402	11.1472					1.0000	9.5E-6	3.2E-6	1.9E-7		
GAT,ATC	4135.7	10.3262	10.3520					1.0000	9.4E-6	3.1E-6	3.0E-9		
GTG,CAC	10.2557	10.1735	1270.2					0.6470	0.0124	0.3406	0.0011		
GTA,TAC	874.4003	10.1818	10.3018					0.9875	0.0103	0.0022	1.0E-5		
GTT,AAC	71.4623	9.5562	11.0314					0.9873	0.0095	0.0032	2.0E-4		
CGA,TCG	10.5501	10.1363	258.4800					0.5000	0.5000	3.1E-6	4.7E-8		
CGT,ACG	10.4504	10.0406	256.0612					0.5123	0.4846	0.0031	4.7E-5		
CCA,TGG	10.8519	9.8218	103.4682					0.5002	0.4989	9.1E-4	3.5E-5		
CCT,AGG	10.8824	9.8460	103.3946					0.5000	0.5000	2.8E-5	1.1E-6		
CAG,CTG	10.3200	10.3009	5561.6					0.9379	0.0036	0.0585	4.2E-5		
CAA,TTG	71.3636	9.6164	11.1141					0.9964	0.0027	9.2E-4	5.6E-5		
CAT,ATG	3356.3	10.2955	10.3271					0.9964	0.0030	5.9E-4	7.0E-7		
CTA,TAG	1033.9	10.2869	10.3902					0.9999	8.4E-5	2.8E-5	1.1E-7		
CTT,AAG	71.3066	9.6395	11.1463					0.9999	8.5E-5	2.9E-5	1.8E-6		
AGA,TCT	165437.0	10.3379	10.3385					0.8199	1.1E-4	0.1800	4.4E-6		
AGT,ACT	1611.7	10.2082	10.2733					0.9827	1.1E-4	0.0172	4.3E-5		
ACA,TGT	1270.2	10.1735	10.2557					0.6475	0.0124	0.3401	0.0011		
TGA,TCA	5714.7	10.3019	10.3205					0.9896	0.0036	0.0069	4.8E-6		

Πίνακας 3.2: Ποσότητες που σχετίζονται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων στα τριμερή. Παρουσιάζονται οι τιμές των περιόδων T_{21} , T_{31} και T_{32} που εμπλέκονται στη γενική λύση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης, της περιόδου T μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των μονομερών, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς στο τρίτο μονομερές από το πρώτο $p = p_{31}$, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς στο δεύτερο μονομερές από πρώτο p_{21} , του καθαρού μέγιστου ρυθμού μεταφοράς pf , των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης του ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$, $\langle |A_2(t)|^2 \rangle$ και $\langle |A_3(t)|^2 \rangle$, του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k , του λόγου $k/(pf)$ και των συχνοτήτων f της μεταφοράς ηλεκτρονίων.



Σχήμα 3.2: Μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) σε κάθε ζεύγος βάσεων ενός τριμερούς (βλ. και άρθρο [6]).

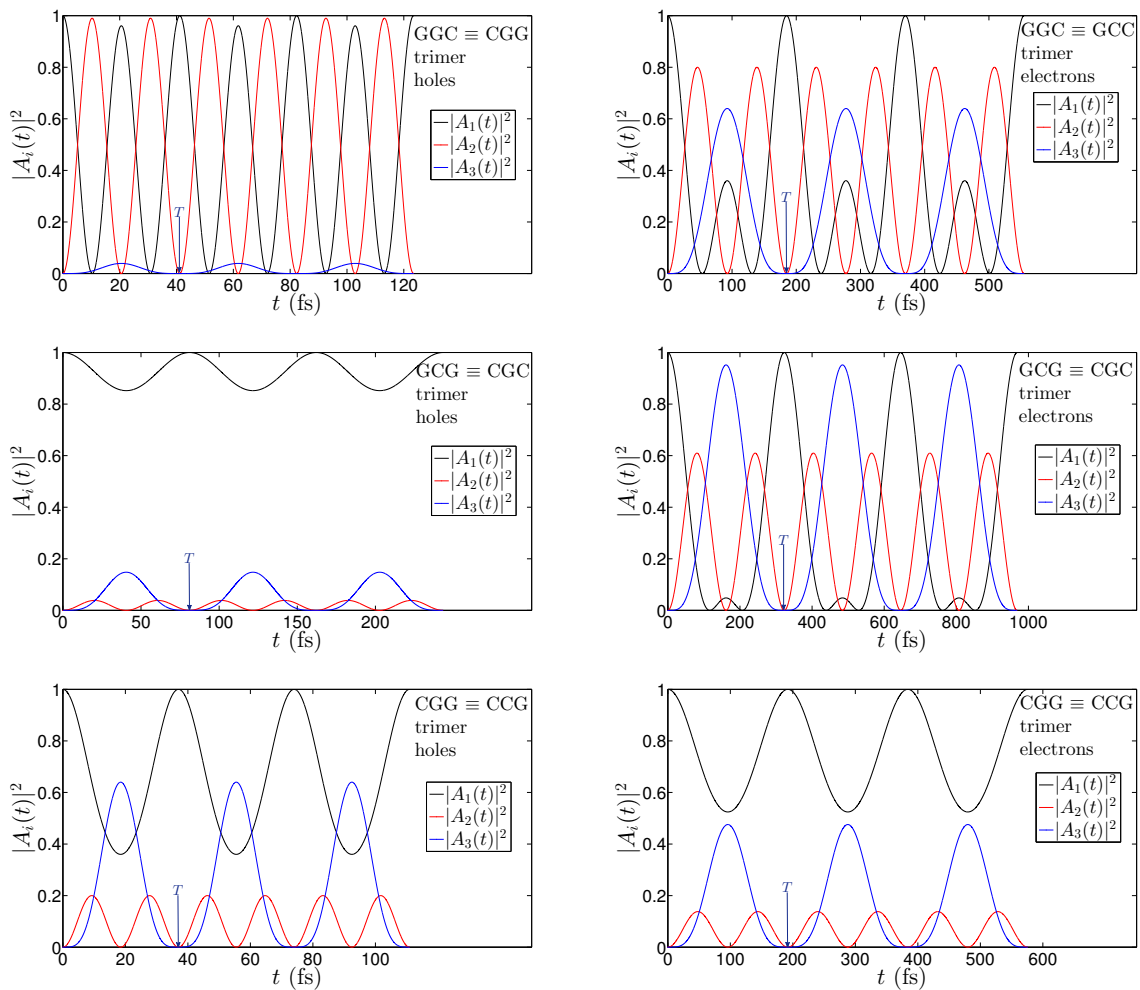
Για τα τριμερή που αποτελούνται από **ταυτόσημα μονομερή με τις πουρίνες να βρίσκονται πάνω από πουρίνες και τις πυριμιδίνες πάνω από πυριμιδίνες (0 πουρίνες χιαστί)**, η περίοδος των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$, δίνεται από την Εξίσωση (3.9) (η χρονική εξέλιξη των $|A_\mu(t)|^2$ απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3). Σε αμφότερες τις περιπτώσεις, το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς στο τρίτο μονομερές από το πρώτο είναι 100% ($p = 1$).

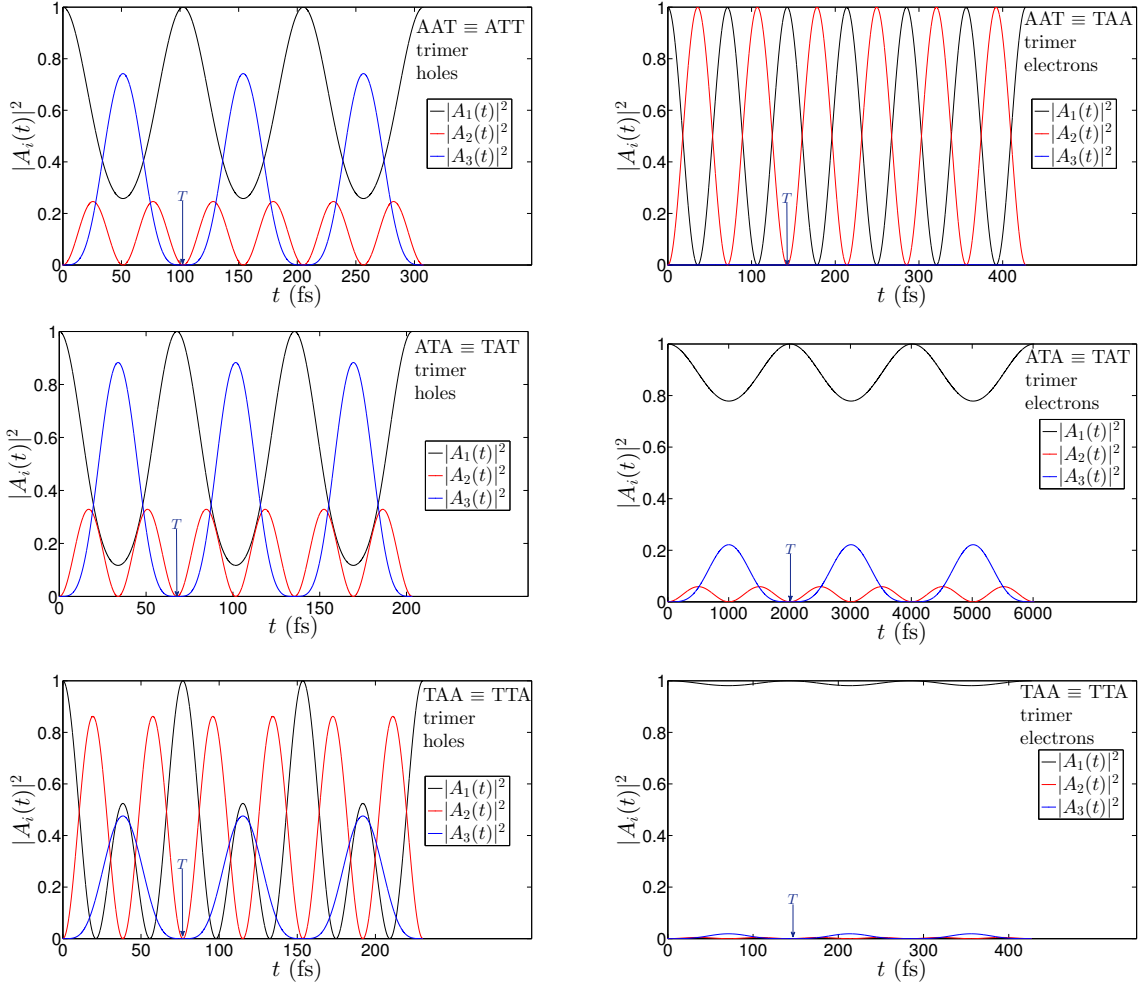


Σχήμα 3.3: Εξέλιξη των πιθανοτήτων εντοπισμού οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) σε κάθε μονομερές των τριμερών $GGG \equiv CCC$ και $AAA \equiv TTT$ (ταυτόσημα μονομερή με 0 φορές χιαστί πουρίνες)(βλ. και άρθρο [7]).

Όσον αφορά τα τριμερή που αποτελούνται από **ταυτόσημα μονομερή με 1 και 2 πουρίνες χιαστί**, η περίοδος των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$, δίνεται από την Εξίσωση (3.13) (η χρονική εξέλιξη των $|A_\mu(t)|^2$ απεικονίζεται στο Σχήμα 3.4). Σε όλες τις περιπτώσεις, το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς στο τρίτο από το πρώτο μονομερές είναι μικρότερο του 100% ($p < 1$).

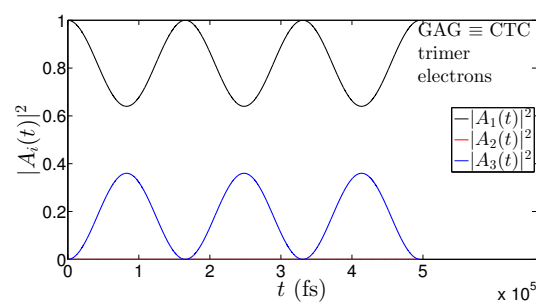
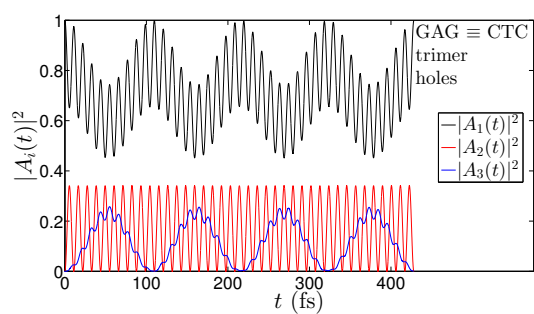
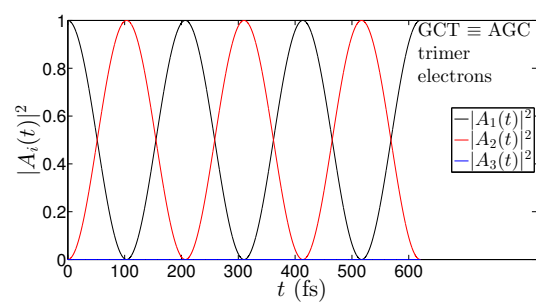
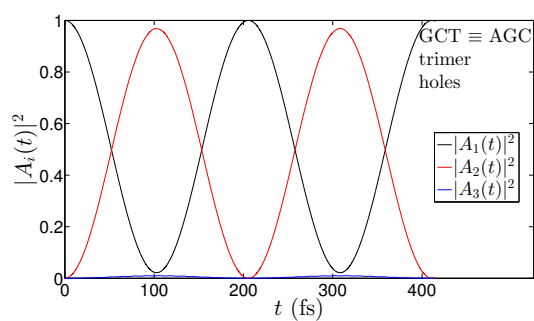
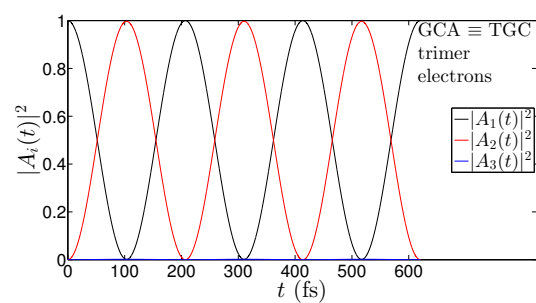
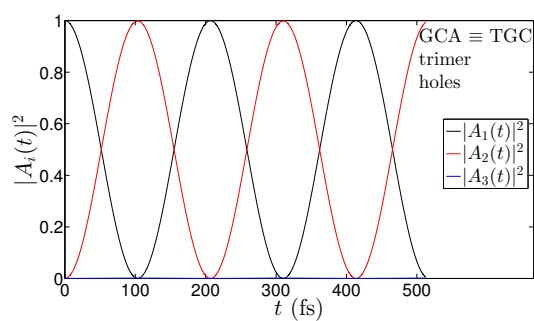
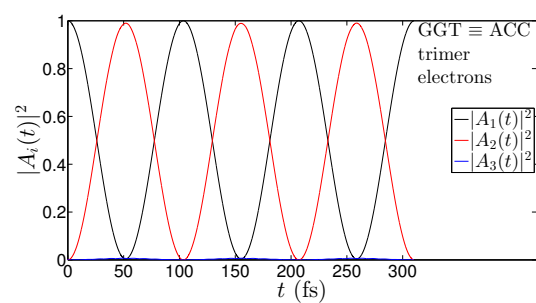
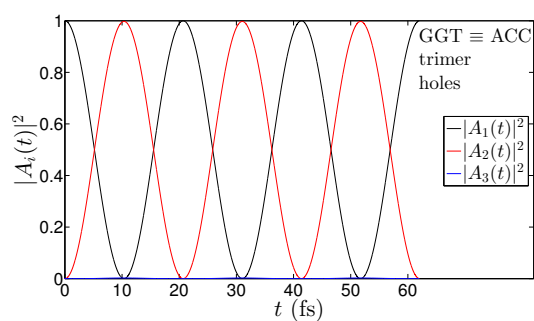
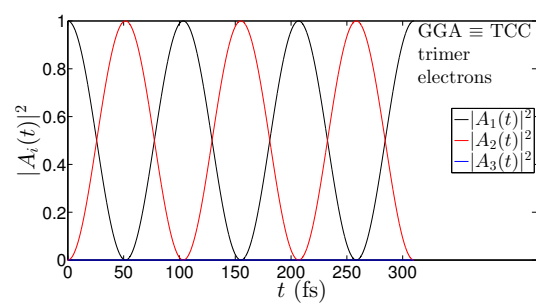
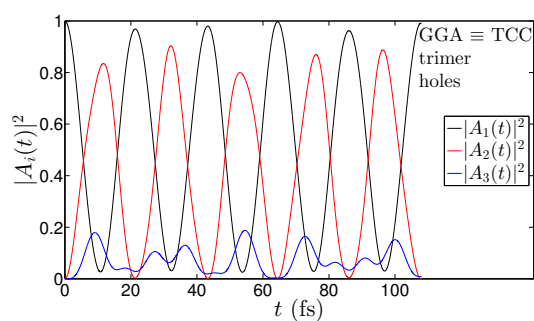
Ένα επιπλέον συμπέρασμα είναι ότι, με την εισαγωγή μιας επιπλέον οπής ή ενός επιπλέον ηλεκτρονίου, μπορούμε να προκαλέσουμε ταλαντώσεις φορτίων στα τριμερή του DNA που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή. Οι συχνότητες των ταλαντώσεων αυτών βρίσκονται κυρίως στο μέσο υπέρυθρο και το άπω υπέρυθρο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Συγκεκριμένα, οι ταλαντώσεις αυτές έχουν συχνότητες τάξης THz, με $f \approx 0.5\text{-}33\text{ THz}$ ($T \approx 30\text{-}2000\text{ fs}$). Παρατηρούμε ότι το εύρος των συχνοτήτων είναι μικρότερο από εκείνο στα διμερή.

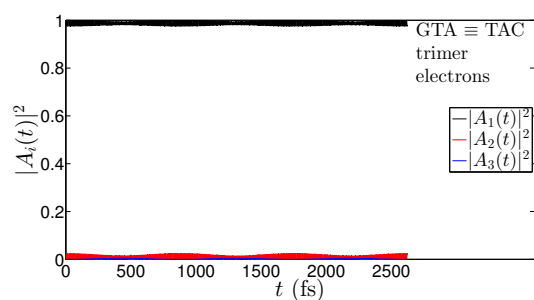
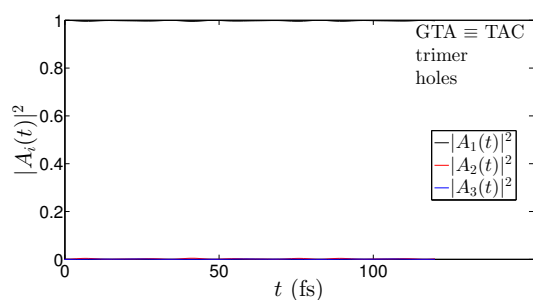
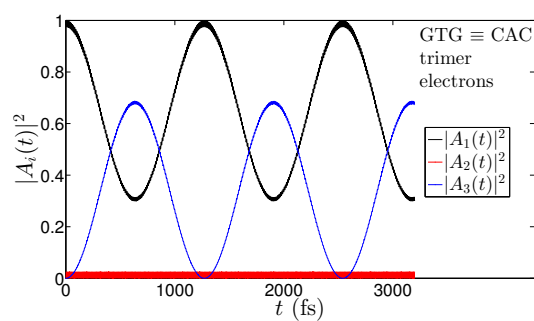
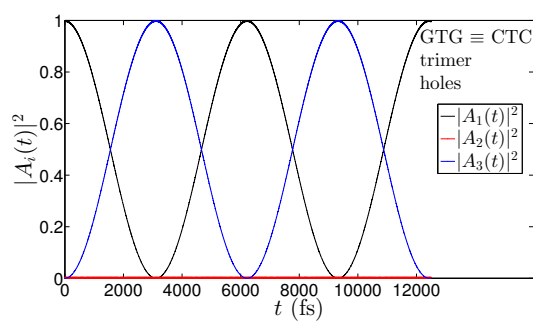
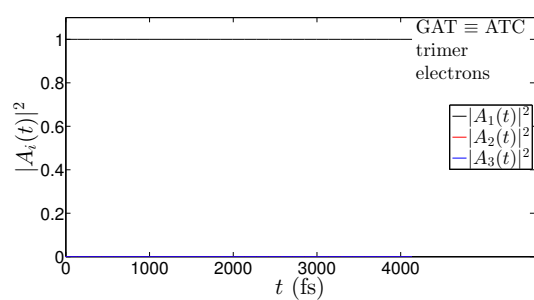
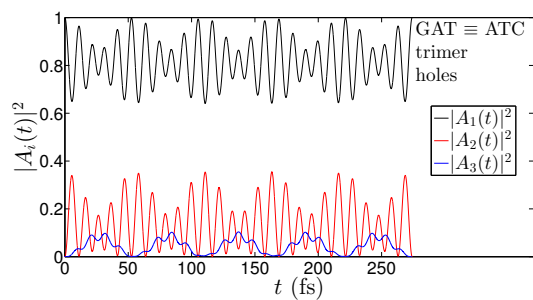
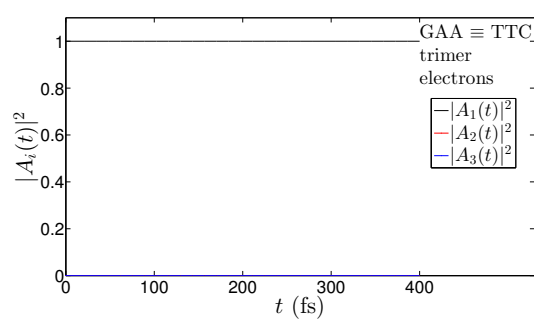
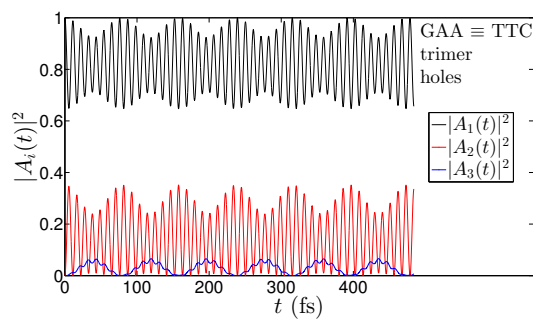
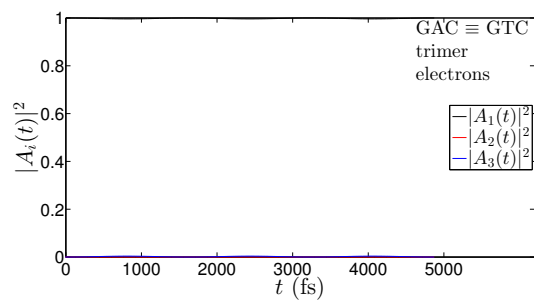
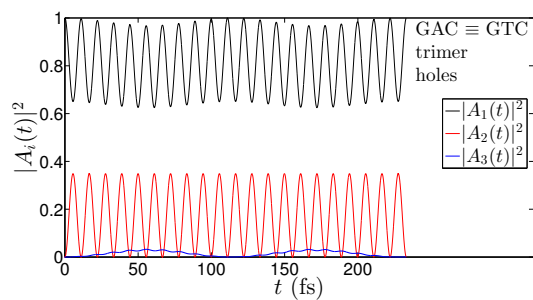


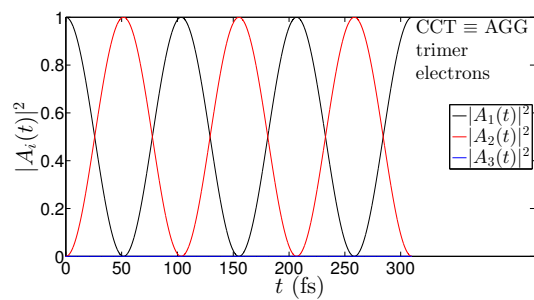
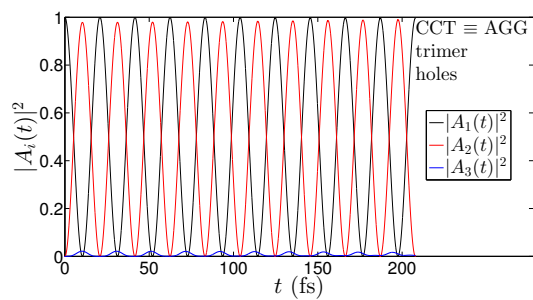
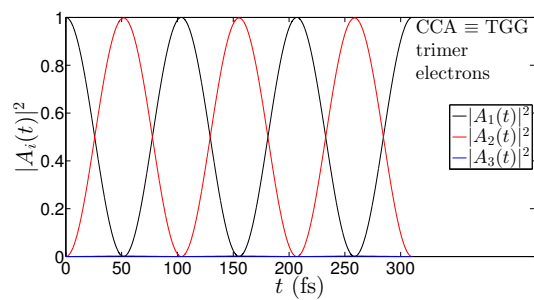
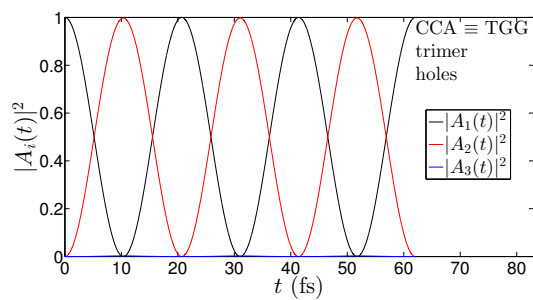
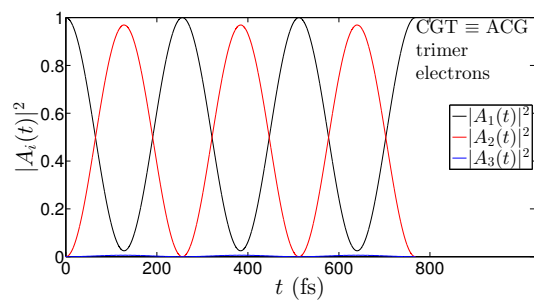
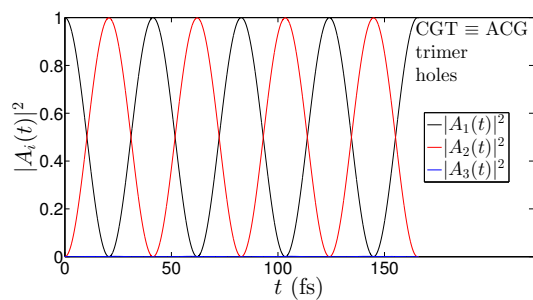
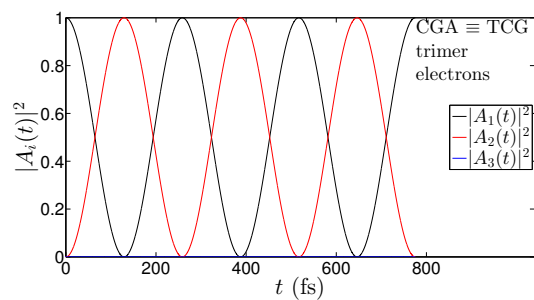
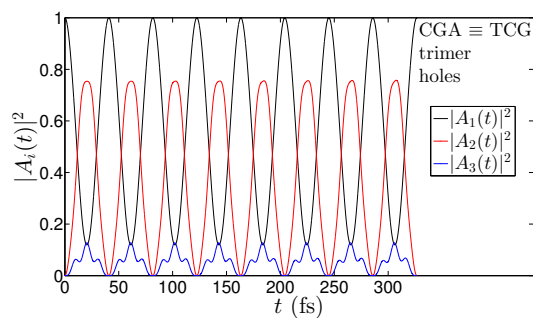
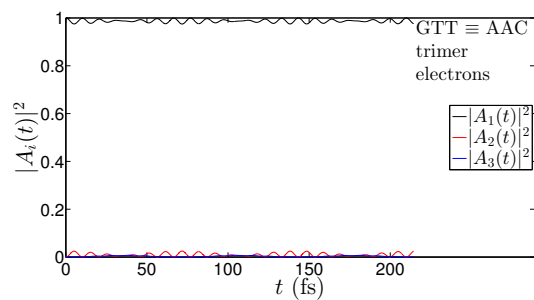
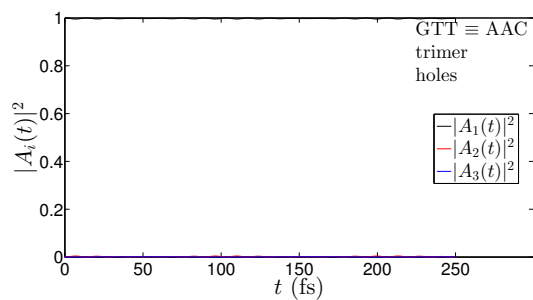


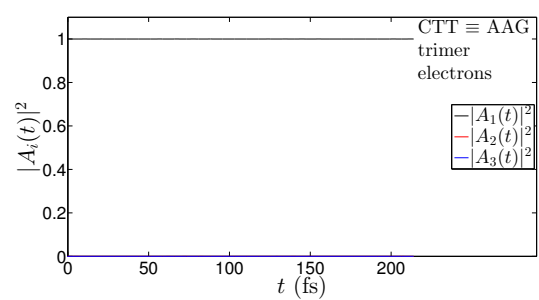
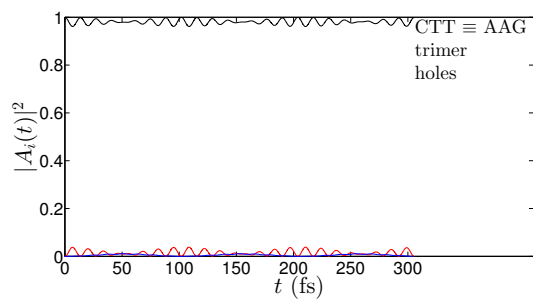
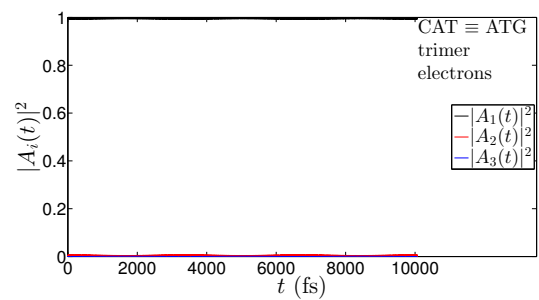
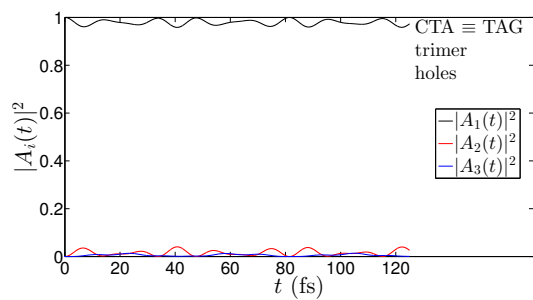
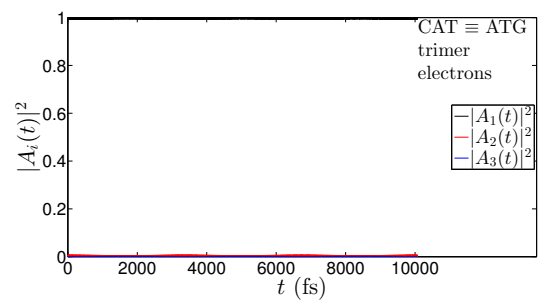
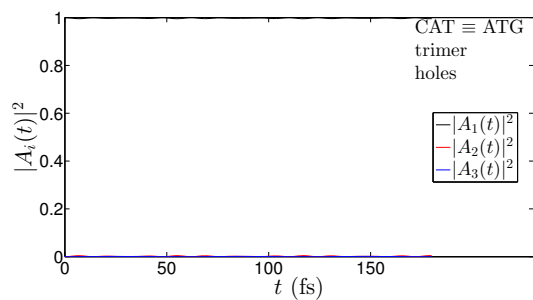
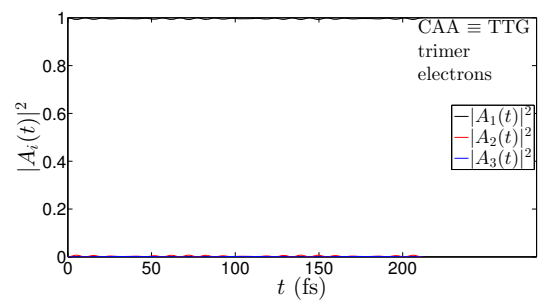
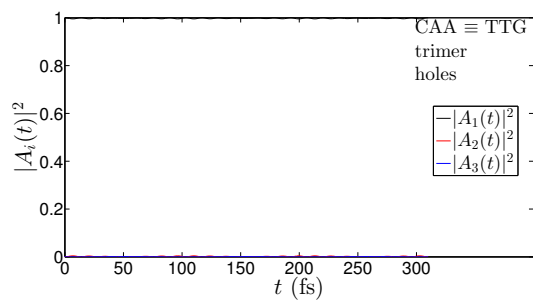
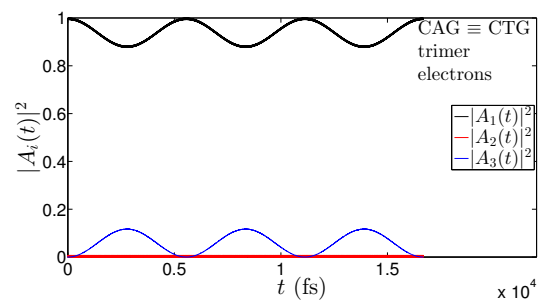
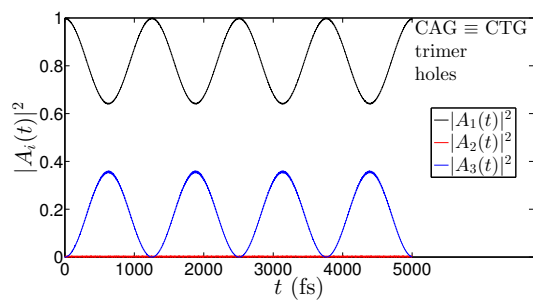
Σχήμα 3.4: Εξέλιξη των πιθανοτήτων εντοπισμού οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) σε κάθε μονομερές των τριμερών $GGC \equiv GCC$, $GCG \equiv CGC$, $CGG \equiv CCG$, $AAT \equiv ATT$, $ATA \equiv TAT$ και $TAA \equiv TTA$ (ταυτόσημα μονομερή με 1 και 2 φορές χιαστί πουρίνες) (βλ. και άρθρο [7] και υποστηρικτικό υλικό του άρθρου [7]).

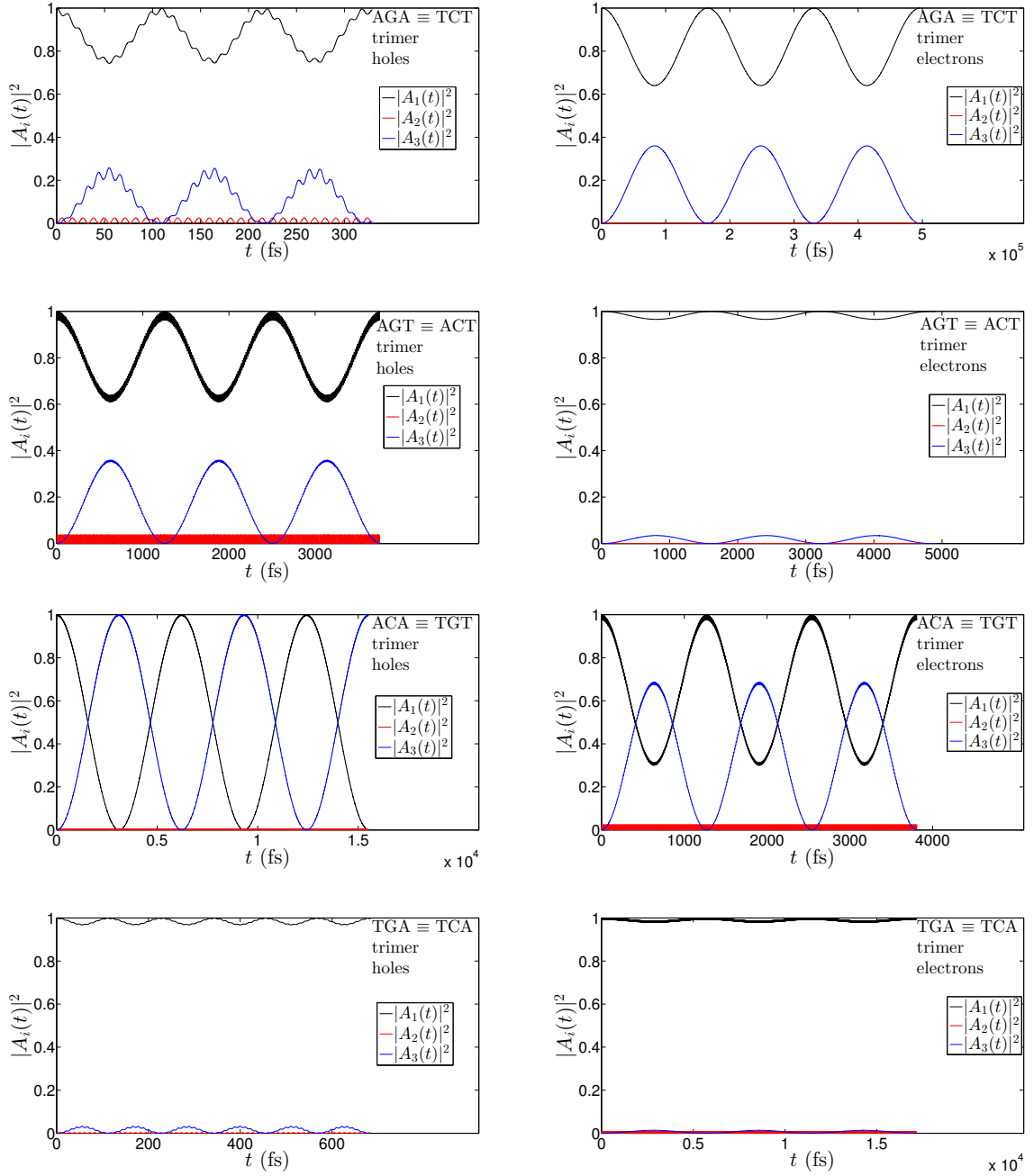
Στην περίπτωση των τριμερών που αποτελούνται από **διαφορετικά μονομερή**, οι λόγοι $\frac{T_{M(32)}}{T_{E(31)}}$ και $\frac{T_{M(21)}}{T_{E(31)}}$ μπορεί να είναι άρρητοι αριθμοί, συνεπώς οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$ μπορεί να μην είναι περιοδικές. Δηλαδή, η περιοδικότητα ή μη της μεταφοράς του φορέα εξαρτάται από τις συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήσαμε. Η χρονική εξέλιξη των $|A_\mu(t)|^2$ απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5.









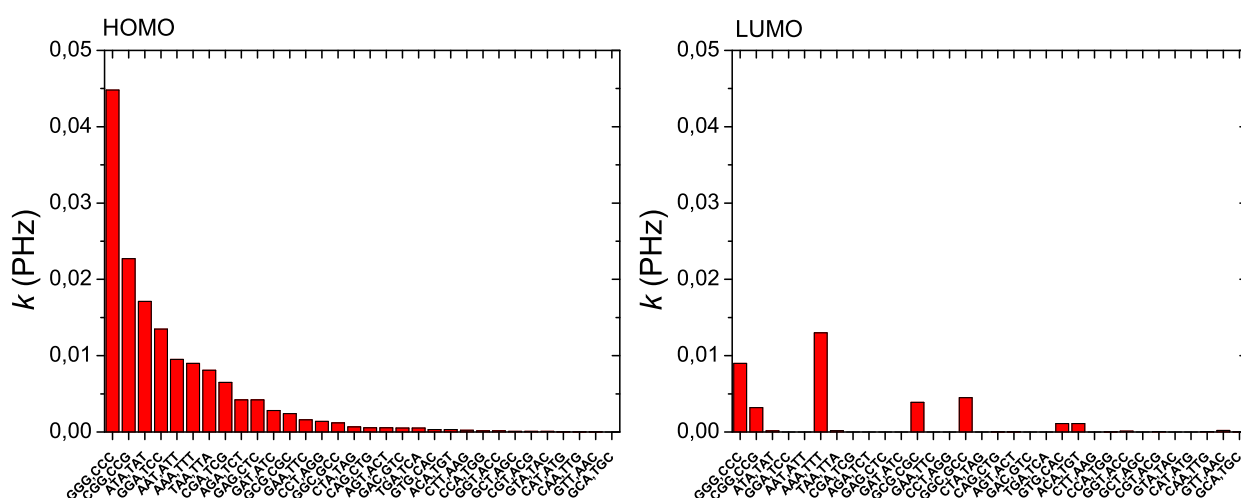


Σχήμα 3.5: Εξέλιξη των πιθανοτήτων εντοπισμού οπής (αριστερή στήλη) και ηλεκτρονίου (δεξιά στήλη) σε κάθε μονομερές των τριμερών GGA ≡ TCC, GGT ≡ ACC, GCA ≡ TGC, GCT ≡ AGC, GAG ≡ CTC, GAC ≡ GTC, GAA ≡ TTC, GAT ≡ ATC, GTG ≡ CAC, GTA ≡ TAC, GTT ≡ AAC, CGA ≡ TCG, CGT ≡ ACG, CCA ≡ TGG, CCT ≡ AGG, CAG ≡ CTG, CAA ≡ TTG, CAT ≡ ATG, CTA ≡ TAG, CTT ≡ AAG, AGA ≡ TCT, AGT ≡ ACT, ACA ≡ TGT και TGA ≡ TCA (διαφορετικά μονομερή) (βλ. και άρθρο [7] και υποστηρικτικό υλικό του άρθρου [7]).

Όσον αφορά τον μέγιστο καθαρό ρυθμό μεταφοράς pf και τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς k , οι οποίοι περιγράφουν τον βαθμό διάδοσης του φορτίου στα μονομερή που συνιστούν το τριμερές, προκύπτει ότι, στην περίπτωση των τριμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή (σίγουρα περιοδικές περιπτώσεις), δηλαδή στην περίπτωση που μπορεί να οριστεί ο καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf , ισχύει η σχέση:

$$k = 1.3108pf \quad (3.35)$$

Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς k οπών και ηλεκτρονίων σε όλα τα δυνατά τριμερή DNA παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.6:



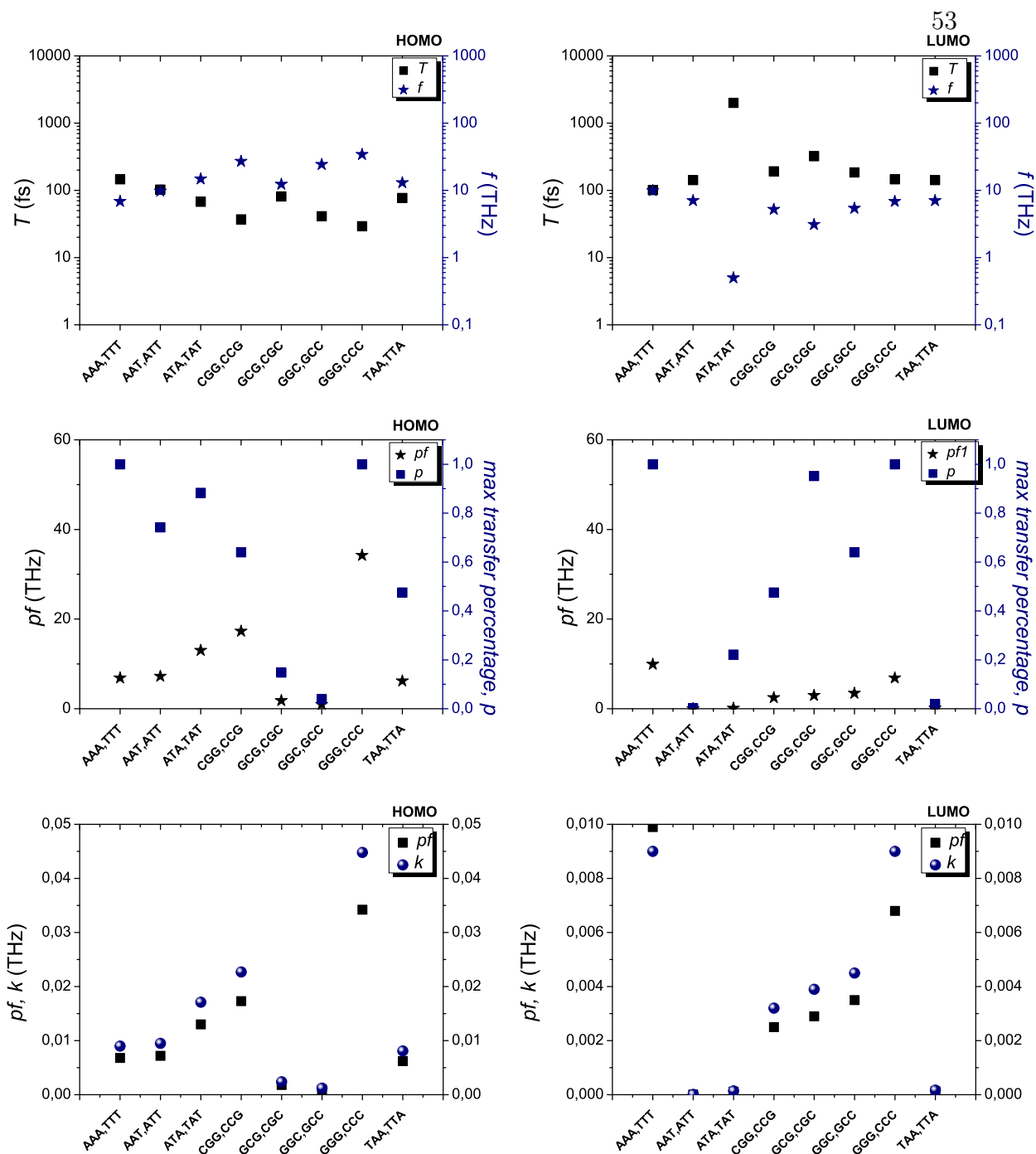
Σχήμα 3.6: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς οπής (δεξιά) και ηλεκτρονίου (αριστερά) σε καθένα από τα δυνατά τριμερή (βλ. και άρθρο [6]).

Όσον αφορά τις οπές, όπως αναμενόταν, ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς είναι πολύ μικρός στις περιπτώσεις τριμερών που περιλαμβάνουν διμερή με πολύ μικρό k , κυρίως όταν οι πουρίνες είναι χιαστί προς τις πυριμιδίνες (δηλαδή τα διμερή $GT \equiv AC$ και $CA \equiv TG$), δευτερευόντως στο $AG \equiv CT$ και τέλος στο GC . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις ο k είναι πολύ μικρός, παρά το γεγονός ότι ο φορέας τελικά μπορεί να καταλαμβάνει σε υπολογίσιμο ή ακόμη και αξιοσημείωτο βαθμό το τελευταίο μονομερές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στις περιπτώσεις αυτές η χρονική στιγμή στην οποία η πιθανότητα $|A_3(t)|^2$ γίνεται για πρώτη φορά ίση με τη μέση της τιμή, t_{3mean} , παίρνει πολύ μεγάλη τιμή. Για παράδειγμα, στα τριμερή

GTG \equiv CAC και ACA \equiv TGT, ισχύει ότι $\langle |A_3(t)|^2 \rangle = 0.4989$, ενώ ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς είναι μόλις 3.2×10^{-4} . Το γεγονός αυτό δεν θα πρέπει να παραμελείται στη σύγκριση με αποτελέσματα που προκύπτουν από διαφορετικές τεχνικές.

Τέλος, παρατηρούμε ότι ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς είναι εν γένει μεγαλύτερος για τις σπές σε σχέση με τα ηλεκτρόνια.

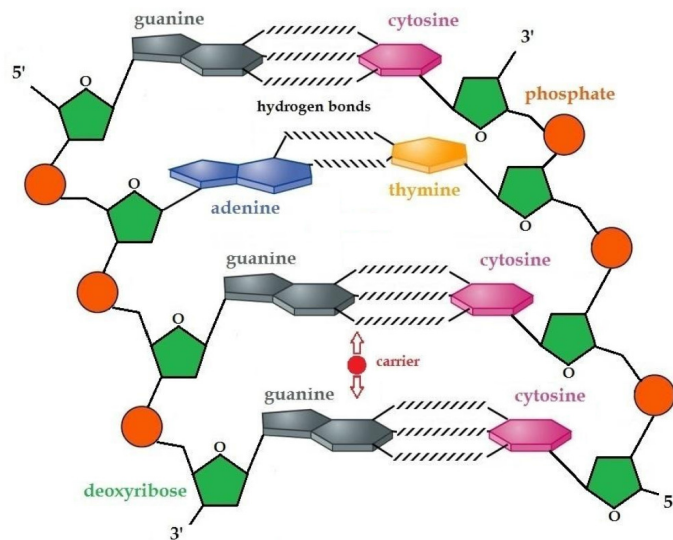
Κλείνοντας αυτό το κεφάλαιο, στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που συζητήθηκαν σε αυτήν την ενότητα για τις σίγουρα περιοδικές περιπτώσεις τριμερών.



Σχήμα 3.7: Περιοδική μεταφορά φορτίου σε ένα τριμερές ζευγών βάσεων που αποτελείται από ταυτόσημα μονομερή για οπές (αριστερή στήλη) και ηλεκτρόνια (δεξιά στήλη). [1^η σειρά] Η περίοδος T σε fs (αριστερός άξονας, τετράγωνα) και η συχνότητα f σε THz (δεξιός άξονας, άστρα) της μεταφοράς φορτίου μεταξύ δυο μονομερών. [2^η σειρά] Ο μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf σε THz (αριστερός άξονας, άστρα) και το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p (δεξιός άξονας, τετράγωνα). [3^η σειρά] Ο μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf (τετράγωνα) και ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς k (σφαίρες) σε THz (βλ. και άρθρο [7] και υποστηρικτικό υλικό του άρθρου [7]).

Κεφάλαιο 4

ΤΕΤΡΑΜΕΡΗ



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός τετραμερούς DNA (στο συγκεκριμένο παράδειγμα GAGG) κι ενός φορτίου που μεταπηδά από μονομερές σε μονομερές.

Θεωρούμε ένα τετραμερές DNA, δηλαδή ένα σύστημα τεσσάρων αλληλεπιδρώντων ζευγών βάσεων ή μονομερών. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση ενός τέτοιου τετραμερούς. Υπάρχουν 136 μοναδικά τετραμερή, 20 από τα οποία αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή. Αυτά είναι τα $GGGG \equiv CCCC$, $AAAA \equiv TTTT$, $GGGC \equiv GCCC$, $AAAT \equiv ATTT$, $CGGG \equiv CCCG$, $TAAA \equiv TTAA$, $GCGG \equiv CCGC$, $ATAA \equiv TTAT$, $GGCG \equiv CGCC$, $AATA \equiv TTAT$,

GCCG \equiv CGGC, ATTA \equiv TAAT, GGCC, CCGG, AATT, TTAA GCGC, CGCG, ATAT και TATA. Τα 116 τετραμερή που αποτελούνται από διαφορετικά μονομερή είναι τα GGGG \equiv TCCC, GGGT \equiv ACCC, GGCA \equiv TGCC, GGCT \equiv AGCC, GGAG \equiv CTCC, GGAC \equiv GTCC, GGAA \equiv TTCC, GGAT \equiv ATCC, GGTG \equiv CACC, GGTC \equiv GACC, GGTA \equiv ATCC, GGTT \equiv AACC, GCGA \equiv TCGC, GCGT \equiv ACGC, GCCA \equiv TGGC, GCCT \equiv AGGC, GCAG \equiv CTGC, GCAC \equiv GTGC, GCAA \equiv TTGC, GCAT \equiv ATGC, GCTG \equiv CAGC, GCTC \equiv GAGC, GCTA \equiv TAGC, GCTT \equiv AAGC, GAGG \equiv CCTC, GAGA \equiv TCTC, GAGT \equiv ACTC, GACG \equiv CGTC, GACA \equiv TGTC, GACT \equiv AGTC, GAAG \equiv CTTC, GAAC \equiv GTTC, GAAA \equiv TTTC, GAAT \equiv ATTC, GATG \equiv CATC, GATC, GATA \equiv TATC, GATT \equiv AATC, GTGG \equiv CCAC, GTGA \equiv TCAC, GTGT \equiv ACAC, GTCG \equiv CGAC, GTCA \equiv TGAC, GTCT \equiv AGAC, GTAG \equiv CTAC, GTAC, GTAA \equiv TTAC, GTAT \equiv ATAC, GTTG \equiv CAAC, GTTA \equiv TAAC, GTTT \equiv AAAC, CGGA \equiv TCCG, CGGT \equiv ACCG, CGCA \equiv TGCG, CGCT \equiv AGCG, CGAG \equiv CTCG, CGAA \equiv TTCG, CGAT \equiv ATCG, CGTG \equiv CACG, CGTA \equiv TACG, CGTT \equiv AACG, CCGA \equiv TCGG, CCGT \equiv ACGG, CCCA \equiv TGGG, CCCT \equiv AGGG, CCAG \equiv CTGG, CCAA \equiv TTGG, CCAT \equiv ATGG, CCTG \equiv CAGG, CCTA \equiv TAGG, CCTT \equiv AAGG, CAGA \equiv TCTG, CAGT \equiv ACTG, CACA \equiv TGTG, CACT \equiv AGTG, CAAG \equiv CTTG, CAAA \equiv TTTG, CAAT \equiv ATTG, CATG, CATA \equiv TATG, CATT \equiv AATG, CTGA \equiv TCAG, CTGT \equiv ACAG, CTCA \equiv TGAG, CTCT \equiv AGAG, CTAG, CTAA \equiv TTAG, CTAT \equiv ATAG, CTTA \equiv TAAG, CTTT \equiv AAAG, AGGA \equiv TCCT, AGGT \equiv ACCT, AGCA \equiv TGCT, AGCT, AGAA \equiv TTCT, AGAT \equiv ATCT, AGTA \equiv TACT, AGTT \equiv AACT, ACGA \equiv TCGT, ACGT, ACCA \equiv TGGT, ACAA \equiv TTGT, ACAT \equiv ATGT, ACTA \equiv TAGT, ACTT \equiv AAGT, AAGA \equiv TCTT, AACA \equiv TGTT, ATGA \equiv TCAT, ATCA \equiv TGAT, TGGA \equiv TCCA, TGCA, TGAA \equiv TTCA, TGTA \equiv TACA, TCGA, TCAA \equiv TTGA και TCTA \equiv TAGA. Παρέχουμε στο σύστημα ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο ή μια επιπλέον οπή που θα μεταφέρεται μεταξύ των LUMO ή HOMO καταστάσεων του μονομερούς αντίστοιχα.

4.1 Επίλυση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμησης για τα τετραμερή DNA και έλεγχος περιοδικότητας της μεταφοράς φορέων

Στην περίπτωση των τετραμερών, το σύστημα των εξισώσεων ισχυρής δέσμησης (1.31) παίρνει τη μορφή:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{dA_1}{dt} &= E_{H/L}^{bp(1)} A_1 + t_{H/L}^{bp(1;2)} A_2 \\
 i\hbar \frac{dA_2}{dt} &= t_{H/L}^{bp(2;1)} A_1 + E_{H/L}^{bp(2)} A_2 + t_{H/L}^{bp(2;3)} A_3 \\
 i\hbar \frac{dA_3}{dt} &= t_{H/L}^{bp(3;2)} A_2 + E_{H/L}^{bp(3)} A_3 + t_{H/L}^{bp(3;4)} A_4 \\
 i\hbar \frac{dA_4}{dt} &= t_{H/L}^{bp(4;3)} A_3 + E_{H/L}^{bp(4)} A_4.
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Σύμφωνα με τη μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στην Ενότητα 1.4, η γενική λύση του συστήματος εξισώσεων (4.1) δίνεται από την Εξίσωση (1.49) για $N = 4$, δηλαδή θα είναι:

$$\vec{x}(t) = \sum_{k=1}^4 c_k \vec{v}_k e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda_k t}. \tag{4.2}$$

Οι συντελεστές c_k προσδιορίζονται από την αρχική συνθήκη, η οποία, κατ' αντιστοιχία με τα προηγούμενα κεφάλαια, είναι:

$$\vec{x}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ A_3(0) \\ A_4(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{4.3}$$

Υποθέτουμε ότι $\lambda_4 \geq \lambda_3 \geq \lambda_2 \geq \lambda_1$. Ενδιαφερόμαστε για τις ποσότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3, 4$, καθώς μάς δίνουν τις πιθανότητες εύρεσης του φορτίου στο μ -οστό ζεύγος βάσεων. Από την Εξίσωση (4.2) βλέπουμε ότι οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3, 4$, δίνονται από αθροίσματα όρων που περιλαμβάνουν σταθερές και περιοδικές

συναρτήσεις με περιόδους:

$$\begin{aligned} T_{43} &= \frac{h}{\lambda_4 - \lambda_3}, & T_{42} &= \frac{h}{\lambda_4 - \lambda_2}, & T_{41} &= \frac{h}{\lambda_4 - \lambda_1}, \\ T_{32} &= \frac{h}{\lambda_3 - \lambda_2}, & T_{31} &= \frac{h}{\lambda_3 - \lambda_1}, & T_{21} &= \frac{h}{\lambda_2 - \lambda_1}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Σε περίπτωση που υπάρχει διπλός εκφυλισμός, για παράδειγμα αν $\lambda_2 = \lambda_1$, προκύπτει ότι $T_{21} \rightarrow \infty$. Δηλαδή οι όροι που περιλαμβάνουν την περίοδο T_{21} είναι σταθεροί και οι μόνες περίοδοι που μένουν είναι οι η T_{43} , η $T_{42} = T_{41}$ και η $T_{32} = T_{31}$. Συνεπώς, η περιοδικότητα ή μη των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3, 4$, θα εξαρτάται από τους λόγους των τριών αυτών περιόδων.

Σε περίπτωση που υπάρχει τριπλός εκφυλισμός, για παράδειγμα αν $\lambda_3 = \lambda_2 = \lambda_1$, προκύπτει ότι $T_{32}, T_{31}, T_{21} \rightarrow \infty$. Δηλαδή οι όροι που περιλαμβάνουν τις περιόδους T_{32}, T_{31} και T_{21} είναι σταθεροί και οι μόνη περίοδος που μένει είναι η $T_{43} = T_{42} = T_{41}$. Συνεπώς, οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3, 4$, είναι περιοδικές.

Σε περίπτωση που υπάρχει τετραπλός εκφυλισμός, δηλαδή αν $\lambda_4 = \lambda_3 = \lambda_2 = \lambda_1$, προκύπτει ότι όλες οι περίοδοι απειρίζονται. Συνεπώς, οι πιθανότητες $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3, 4$, είναι σταθερές.

Η απλούστερη περίπτωση τετραμερών είναι τα τετραμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή με τις πουρίνες να βρίσκονται πάνω από πουρίνες και τις πυριμιδίνες πάνω από πυριμιδίνες (0 χιαστί πουρίνες). Αυτά είναι τα τετραμερή $\text{GGGG} \equiv \text{CCCC}$ και $\text{AAAA} \equiv \text{TTTT}$. Θα χρησιμοποιήσουμε το παράδειγμα του $\text{GGGG} \equiv \text{CCCC}$:



Στην περίπτωση αυτή, ο πίνακας A της σχέσης (1.43) παίρνει τη μορφή (βλ. Πίνακες 1.1 και 1.2, στους οποίους παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων E^{bp} και

t^{bp}):

$$A = \begin{bmatrix} E^{bp} & t^{bp} & 0 & 0 \\ t^{bp} & E^{bp} & t^{bp} & 0 \\ 0 & t^{bp} & E^{bp} & t^{bp} \\ 0 & 0 & t^{bp} & E^{bp} \end{bmatrix}. \quad (4.6)$$

Οι ιδιοτιμές του θα είναι:

$$\begin{aligned} \lambda_{4,1} &= E^{bp} \pm \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}} t^{bp} \\ \lambda_{3,2} &= E^{bp} \pm \sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}} t^{bp} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Αντικαθιστώντας τις ιδιοτιμές αυτές στην Εξίσωση (4.4) βλέπουμε ότι στη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3, 4$, εμπλέκονται οι περίοδοι $T_{43} = T_{21}$, $T_{42} = T_{31}$, T_{32} και T_{41} . Οι λόγοι των περιόδων αυτών είναι:

$$\begin{aligned} \frac{T_{43}}{T_{41}} &= \sqrt{5} + 1 \\ \frac{T_{42}}{T_{41}} &= 1 + \frac{\sqrt{5}}{5} \\ \frac{T_{32}}{T_{41}} &= \frac{3 + \sqrt{5}}{5} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι ακόμη και στην απλούστερη περίπτωση τετραμερούς, οι λόγοι των περιόδων που εμπλέκονται στη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3, 4$, δίνουν άρρητους αριθμούς, συνεπώς οι πιθανότητες αυτές δεν είναι περιοδικές.

Η επόμενη περίπτωση είναι αυτή των τετραμερών που αποτελούνται από **ταυτόσημα μονομερή (α) με τις πουρίνες χιαστί και εναλλάξ με τις πυριμιδίνες (GCGC, CGCG, ATAT και TATA) και (β) με πουρίνες χιαστί με πυριμιδίνες μόνο στο κέντρο της αλυσίδας (GGCC, CCGG, AATT και TTAA)**. Στην περίπτωση αυτή, ο πίνακας A της σχέσης (1.43) παίρνει τη μορφή (βλ. Πίνακες 1.1 και 1.2, στους οποίους παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων E^{bp} και t^{bp}):

$$A = \begin{bmatrix} E^{bp} & t^{bp} & 0 & 0 \\ t^{bp} & E^{bp} & t^{bp'} & 0 \\ 0 & t^{bp'} & E^{bp} & t^{bp} \\ 0 & 0 & t^{bp} & E^{bp} \end{bmatrix}. \quad (4.9)$$

Οι ιδιοτιμές του θα είναι:

$$\begin{aligned}\lambda_{4,1} &= E^{bp} \pm \sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^4}} \\ \lambda_{3,2} &= E^{bp} \pm \sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^4}}\end{aligned}\quad (4.10)$$

Αντικαθιστώντας τις ιδιοτιμές αυτές στην Εξίσωση (4.4) βλέπουμε ότι στη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3, 4$, εμπλέκονται οι περίοδοι $T_{43} = T_{21}$, $T_{42} = T_{31}$, T_{32} και T_{41} . Οι λόγοι των περιόδων αυτών είναι:

$$\begin{aligned}\frac{T_{43}}{T_{41}} &= \frac{2\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^4}}}{\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^4}} - \sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^4}}} \\ \frac{T_{42}}{T_{41}} &= \frac{2\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^4}}}{\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^4}} + \sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^4}}} \\ \frac{T_{32}}{T_{41}} &= \frac{\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^4}}}{\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^4}}}\end{aligned}\quad (4.11)$$

Παρατηρούμε ότι το εάν οι λόγοι των περιόδων είναι ρητοί ή άρρητοι εξαρτάται από τις τιμές των παραμέτρων μεταφοράς t και t' . Ωστόσο, από τη μορφή των παραπάνω λόγων είναι φανερό πως είναι εξαιρετικά απίθανο να δίνουν ρητούς αριθμούς.

Η επόμενη περίπτωση είναι αυτή των τετραμερών που αποτελούνται από **ταυτόσημα μονομερή με πουρίνες χιαστί με πυριμιδίνες μόνο στο τέλος ή ισοδύναμα μόνο στην αρχή της αλυσίδας** ($GGGC \equiv GCCC$ και $AAAT \equiv ATTT$). Στην περίπτωση αυτή, ο πίνακας A της σχέσης (1.43) παίρνει τη μορφή (βλ. Πίνακες 1.1 και 1.2, στους οποίους παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων E^{bp} και t^{bp}):

$$A = \begin{bmatrix} E^{bp} & t^{bp} & 0 & 0 \\ t^{bp} & E^{bp} & t^{bp} & 0 \\ 0 & t^{bp} & E^{bp} & t^{bp'} \\ 0 & 0 & t^{bp'} & E^{bp} \end{bmatrix}. \quad (4.12)$$

Οι ιδιοτιμές του θα είναι:

$$\begin{aligned}\lambda_{4,1} &= E^{bp} \pm \sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^2t'^2}} \\ \lambda_{3,2} &= E^{bp} \pm \sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^2t'^2}}\end{aligned}\quad (4.13)$$

Αντικαθιστώντας τις ιδιοτιμές αυτές στην Εξίσωση (4.4) βλέπουμε ότι στη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3, 4$, εμπλέκονται οι περιόδοι $T_{43} = T_{21}$, $T_{42} = T_{31}$, T_{32} και T_{41} . Οι λόγοι των περιόδων αυτών είναι:

$$\begin{aligned}\frac{T_{43}}{T_{41}} &= \frac{2\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^2t'^2}}}{\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^2t'^2}} - \sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^2t'^2}}} \\ \frac{T_{42}}{T_{41}} &= \frac{2\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^2t'^2}}}{\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^2t'^2}} + \sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^2t'^2}}} \\ \frac{T_{32}}{T_{41}} &= \frac{\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^2t'^2}}}{\sqrt{\frac{2t^2+t'^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t^2+t'^2)^2}{4} - t^2t'^2}}}\end{aligned}\quad (4.14)$$

Παρατηρούμε ότι το εάν οι λόγοι των περιόδων είναι ρητοί ή άρρητοι εξαρτάται από τις τιμές των παραμέτρων μεταφοράς t και t' . Ωστόσο, και σε αυτήν την περίπτωση, από τη μορφή των παραπάνω λόγων είναι φανερό πως είναι εξαιρετικά απίθανο να δίνουν ρητούς αριθμούς.

Η επόμενη περίπτωση είναι αυτή των τετραμερών που αποτελούνται από **με πουρίνες χιαστί με πυριμιδίνες μόνο στην αρχή ή ισοδύναμα μόνο στο τέλος της αλυσίδας** (CGGG \equiv CCGG και TAAA \equiv TTTA). Στην περίπτωση αυτή, ο πίνακας A της σχέσης (1.43) παίρνει τη μορφή (βλ. Πίνακες 1.1 και 1.2, στους οποίους παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων E^{bp} και t^{bp}):

$$A = \begin{bmatrix} E^{bp} & t^{bp} & 0 & 0 \\ t^{bp} & E^{bp} & t^{bp'} & 0 \\ 0 & t^{bp'} & E^{bp} & t^{bp'} \\ 0 & 0 & t^{bp'} & E^{bp} \end{bmatrix}. \quad (4.15)$$

Οι ιδιοτιμές του θα είναι:

$$\begin{aligned}\lambda_{4,1} &= E^{bp} \pm \sqrt{\frac{2t'^2+t^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t'^2+t^2)^2}{4} - t^2t'^2}} \\ \lambda_{3,2} &= E^{bp} \pm \sqrt{\frac{2t'^2+t^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t'^2+t^2)^2}{4} - t^2t'^2}}\end{aligned}\quad (4.16)$$

Παρατηρούμε ότι αν κάνουμε την αλλαγή $t' \longleftrightarrow t$, η περίπτωση GGGC \equiv GCCC και AAAT \equiv ATTT ταυτίζεται με την περίπτωση CGGG \equiv CCGG και TAAA \equiv TTTA. Αντικαθιστώντας τις ιδιοτιμές αυτές στην Εξίσωση (4.4) βλέπουμε ότι στη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3, 4$, εμπλέκονται οι περιόδους $T_{43} = T_{21}$, $T_{42} = T_{31}$, T_{32} και T_{41} . Οι λόγοι των περιόδων αυτών είναι:

$$\begin{aligned}\frac{T_{43}}{T_{41}} &= \frac{2\sqrt{\frac{2t'^2+t^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t'^2+t^2)^2}{4} - t^2t'^2}}}{\sqrt{\frac{2t'^2+t^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t'^2+t^2)^2}{4} - t^2t'^2}} - \sqrt{\frac{2t'^2+t^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t'^2+t^2)^2}{4} - t^2t'^2}}} \\ \frac{T_{42}}{T_{41}} &= \frac{2\sqrt{\frac{2t'^2+t^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t'^2+t^2)^2}{4} - t^2t'^2}}}{\sqrt{\frac{2t'^2+t^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t'^2+t^2)^2}{4} - t^2t'^2}} + \sqrt{\frac{2t'^2+t^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t'^2+t^2)^2}{4} - t^2t'^2}}} \\ \frac{T_{32}}{T_{41}} &= \frac{\sqrt{\frac{2t'^2+t^2}{2} + \sqrt{\frac{(2t'^2+t^2)^2}{4} - t^2t'^2}}}{\sqrt{\frac{2t'^2+t^2}{2} - \sqrt{\frac{(2t'^2+t^2)^2}{4} - t^2t'^2}}}\end{aligned}\quad (4.17)$$

Όπως και στις δυο προηγούμενες περιπτώσεις, παρατηρούμε ότι το εάν οι λόγοι των περιόδων είναι ρητοί ή άρρητοι εξαρτάται από τις τιμές των παραμέτρων μεταφοράς t και t' . Ωστόσο, και εδώ, από τη μορφή των παραπάνω λόγων είναι φανερό πως είναι εξαιρετικά απίθανο να δίνουν ρητούς αριθμούς.

Η επόμενη περίπτωση είναι αυτή των τετραμερών που αποτελούνται από **ταυτόσημα μονομερή με (α) πουρίνες πάνω από πουρίνες μόνο στην αρχή ή ισοδύναμα μόνο στο τέλος της αλυσίδας** (GCGG \equiv CCGC, ATAA \equiv TTAT, GGCG \equiv CGCC και AATA \equiv TATT) και **(β) πουρίνες πάνω από πουρίνες μόνο στο κέντρο της αλυσίδας** (GCCG \equiv CGGC και ATTA \equiv TAAT). Στην περίπτωση αυτή, ο πίνακας A της σχέσης (1.43) παίρνει τη μορφή (βλ.

Πίνακες 1.1 και 1.2, στους οποίους παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων E^{bp} και t^{bp}):

$$A = \begin{bmatrix} E^{bp} & t^{bp} & 0 & 0 \\ t^{bp} & E^{bp} & t^{bp'} & 0 \\ 0 & t^{bp'} & E^{bp} & t^{bp''} \\ 0 & 0 & t^{bp''} & E^{bp} \end{bmatrix}. \quad (4.18)$$

Οι ιδιοτιμές του θα είναι:

$$\begin{aligned} \lambda_{4,1} &= E^{bp} \pm \sqrt{\frac{t^2+t'^2+t''^2}{2} + \sqrt{\frac{(t^2+t'^2+t''^2)^2}{4} - t^2t''^2}} \\ \lambda_{3,2} &= E^{bp} \pm \sqrt{\frac{t^2+t'^2+t''^2}{2} - \sqrt{\frac{(t^2+t'^2+t''^2)^2}{4} - t^2t''^2}} \end{aligned} \quad (4.19)$$

Αντικαθιστώντας τις ιδιοτιμές αυτές στην Εξίσωση (4.4) βλέπουμε ότι στη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3, 4$, εμπλέκονται οι περίοδοι $T_{43} = T_{21}$, $T_{42} = T_{31}$, T_{32} και T_{41} . Οι λόγοι των περιόδων αυτών είναι:

$$\begin{aligned} \frac{T_{43}}{T_{41}} &= \frac{2\sqrt{\frac{t^2+t'^2+t''^2}{2} + \sqrt{\frac{(t^2+t'^2+t''^2)^2}{4} - t^2t''^2}}}{\sqrt{\frac{t^2+t'^2+t''^2}{2} + \sqrt{\frac{(t^2+t'^2+t''^2)^2}{4} - t^2t''^2}} - \sqrt{\frac{t^2+t'^2+t''^2}{2} - \sqrt{\frac{(t^2+t'^2+t''^2)^2}{4} - t^2t''^2}}} \\ \frac{T_{42}}{T_{41}} &= \frac{2\sqrt{\frac{t^2+t'^2+t''^2}{2} + \sqrt{\frac{(t^2+t'^2+t''^2)^2}{4} - t^2t''^2}}}{\sqrt{\frac{t^2+t'^2+t''^2}{2} + \sqrt{\frac{(t^2+t'^2+t''^2)^2}{4} - t^2t''^2}} + \sqrt{\frac{t^2+t'^2+t''^2}{2} - \sqrt{\frac{(t^2+t'^2+t''^2)^2}{4} - t^2t''^2}}} \\ \frac{T_{32}}{T_{41}} &= \frac{\sqrt{\frac{t^2+t'^2+t''^2}{2} + \sqrt{\frac{(t^2+t'^2+t''^2)^2}{4} - t^2t''^2}}}{\sqrt{\frac{t^2+t'^2+t''^2}{2} - \sqrt{\frac{(t^2+t'^2+t''^2)^2}{4} - t^2t''^2}}} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Και σε αυτήν την τελευταία περίπτωση τετραμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή, παρατηρούμε ότι το εάν οι λόγοι των περιόδων είναι ρητοί ή άρρητοι εξαρτάται από τις τιμές των παραμέτρων μεταφοράς t , t' και t'' . Ωστόσο, από τη μορφή των παραπάνω λόγων είναι φανερό πως είναι εξαιρετικά απίθανο να δίνουν ρητούς

αριθμούς.

Όσον αφορά τα τετραμερή που αποτελούνται από **διαφορετικά μονομερή**, η κατάσταση είναι εν γένει ακόμη πιο πολύπλοκη όσον αφορά τη μορφή των ιδιοτιμών και συνεπώς των περιόδων και των λόγων τους. Συνεπώς, και σε αυτήν την περίπτωση, οι λόγοι των περιόδων είναι εξαιρετικά απίθανο να δίνουν ρητούς αριθμούς.

Συμπερασματικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι αυξάνοντας τον αριθμό των μονομερών πάνω από τρία, το σύστημα γίνεται πιο περίπλοκο και η περιοδικότητα εν γένει χάνεται.

Παράρτημα Α΄

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΔΙΜΕΡΗ ΚΑΙ ΤΡΙΜΕΡΗ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΝΘΗΚΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παραθέτουμε τους αριθμητικούς υπολογισμούς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την επίλυση του συστήματος των εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης [Εξίσωση (1.31)] για τα διμερή και τριμερή DNA, με χρήση της αρχικής συνθήκης που δίνεται από την Εξίσωση (1.51).

Α΄.1 Διμερή

Στην περίπτωση των διμερών, χρησιμοποιώντας την αρχική συνθήκη

$$\vec{x}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (\text{Α΄.1})$$

στη γενική λύση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης (2.1), η οποία δίνεται από την Εξίσωση (2.2), και κάνοντας την ίδια ανάλυση που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 2, καταλήγουμε στους Πίνακες Α΄.1 και Α΄.2, για οπές και ηλεκτρόνια αντίστοιχα:

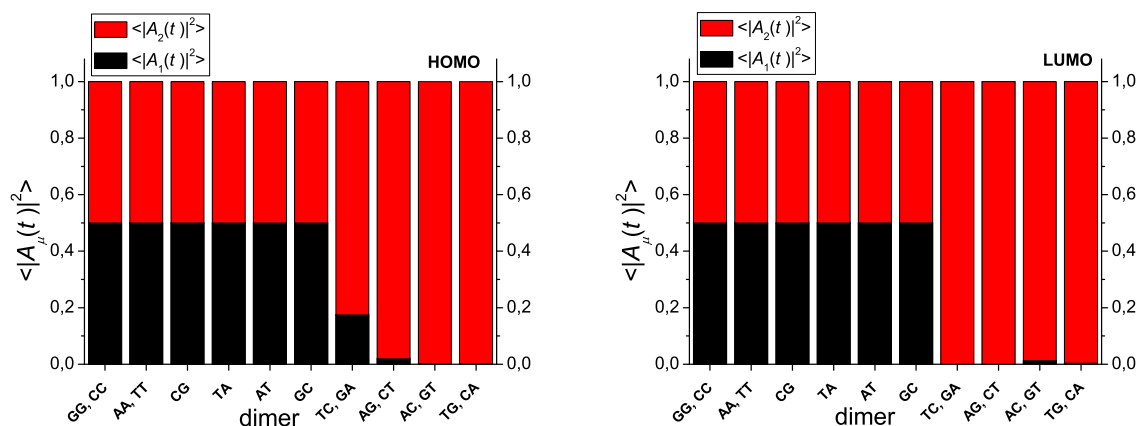
Διμερές	t_H^{bp} (meV)	T (fs)	p_{12}	pf (PHZ)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	k (PHZ)	$k/(pf)$	f (THZ)
GG,CC	100	20.6783	1.0000	0.0484	0.5000	0.5000	0.0967	2.0000	48.35987
AA,TT	20	103.3917	1.0000	0.0097	0.5000	0.5000	0.0193	2.0000	9.67196
CG	50	41.3567	1.0000	0.0242	0.5000	0.5000	0.0484	2.0000	24.17988
TA	-50	41.3567	1.0000	0.0242	0.5000	0.5000	0.0484	2.0000	24.17988
AT	-35	59.0810	1.0000	0.0169	0.5000	0.5000	0.0339	2.0000	16.92592
GC	-10	206.7834	1.0000	0.0048	0.5000	0.5000	0.0097	2.0000	4.83598
TC,GA	110	11.1167	0.3497	0.0315	0.1749	0.8251	0.0629	2.0000	89.95475
AG,CT	30	13.5179	0.0385	0.0028	0.0192	0.9808	0.0057	2.0000	73.97599
AC,GT	-10	13.7550	0.0044	3.2168E-4	0.0022	0.9978	6.4337E-4	2.0000	72.70084
TG,CA	10	13.7550	0.0044	3.2168E-4	0.0022	0.9978	6.4337E-4	2.0000	72.70084

Πίνακας Α'.1: Περιοδική μεταφορά **οπών** στα διμερή, αν αρχικά τοποθετήσουμε την οπή στο δεύτερο μονομερές. Παρουσιάζονται οι τιμές των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης t_H^{bp} που χρησιμοποιήθηκαν, της περιόδου T μεταφοράς οπών μεταξύ των μονομερών, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς p , του καθαρού μέγιστου ρυθμού μεταφοράς pf , των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης της οπής σε κάθε μονομερές $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$ και $\langle |A_2(t)|^2 \rangle$, του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k , του λόγου $k/(pf)$ και των συχνοτήτων f της μεταφοράς οπών.

Διμερές	t_L^{bp} (meV)	T (fs)	p_{12}	pf (PHZ)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	k (PHZ)	$k/(pf)$	f (THZ)
GG,CC	20	103.3917	1.0000	0.0097	0.5000	0.5000	0.0193	2.0000	9.67196
AA,TT	-29	71.3046	1.0000	0.0140	0.5000	0.5000	0.0280	2.0000	14.02434
CG	-8	258.4792	1.0000	0.0039	0.5000	0.5000	0.0077	2.0000	3.86878
TA	2	1033.9168	1.0000	9.672E-4	0.5000	0.5000	0.0019	2.0000	0.9672
AT	0.5	4135.6675	1.0000	2.418E-4	0.5000	0.5000	4.836E-4	2.0000	0.2418
GC	-10	206.7834	1.0000	0.0048	0.5000	0.5000	0.0097	2.0000	4.83598
TC,GA	-1	10.3390	2.4999E-5	2.418E-6	0.0000125	0.9999875	4.8359E-6	2.0000	96.72078
AG,CT	3	10.3380	2.2495E-4	2.1759E-5	0.000112	0.999888	4.3519E-5	2.0000	96.73051
AC,GT	32	10.2093	0.0250	0.0024	0.0125	0.9875	0.0049	2.0000	97.94991
TG,CA	17	10.3020	0.0072	6.9629E-4	0.0036	0.9964	0.0014	2.0000	97.06853

Πίνακας Α'.2: Περιοδική μεταφορά **ηλεκτρονίων** στα διμερή, αν αρχικά τοποθετήσουμε το ηλεκτρόνιο στο δεύτερο μονομερές. Παρουσιάζονται οι τιμές των ολοκληρωμάτων μεταπήδησης t_L^{bp} που χρησιμοποιήθηκαν, της περιόδου T μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των μονομερών, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς p , του καθαρού μέγιστου ρυθμού μεταφοράς pf , των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης του ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$ και $\langle |A_2(t)|^2 \rangle$, του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k , του λόγου $k/(pf)$ και των συχνοτήτων f της μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Στο Σχήμα Α'.1 παρουσιάζονται οι μέσες πιθανότητες εύρεσης των φορέων σε καθένα από τα δυο ζεύγη βάσεων ενός διμερούς, αν αυτοί αρχικά τοποθετηθούν στο δεύτερο ζεύγος βάσεων:



Σχήμα Α'.1: Μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) σε κάθε ζεύγος βάσεων ενός διμερούς, για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο δεύτερο ζεύγος βάσεων.

Συγκρίνοντας τους Πίνακες Α'.1 και Α'.2 με τους Πίνακες 2.1 και 2.2 αντίστοιχα, καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

(α) Όπως αναμενόταν, οι περίοδοι T (και άρα οι συχνότητες f) των ταλαντώσεων των πιθανοτήτων $|A_\mu(t)|^2$, $\mu = 1, 2$, θα είναι ίδιες με την περίπτωση που ο φορέας τοποθετείται στο πρώτο μονομερές.

(β) Το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p_{21} του φορέα στο δεύτερο μονομερές από το πρώτο, για φορτίο αρχικά τοποθετημένο στο πρώτο μονομερές, είναι ίδιο με το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς του φορέα στο πρώτο μονομερές από το δεύτερο, για φορτίο αρχικά τοποθετημένο στο δεύτερο μονομερές ($p_{21} = p_{12}$). Συνεπώς, ο μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf θα παραμένει επίσης ίδιος σε αμφότερες τις περιπτώσεις.

(γ) Παρατηρούμε ότι:

$$\langle |A_1(t)|^2 \rangle_{21} = \langle |A_2(t)|^2 \rangle_{12} \quad (\text{A'.2})$$

και

$$\langle |A_2(t)|^2 \rangle_{21} = \langle |A_1(t)|^2 \rangle_{12}. \quad (\text{A'.3})$$

Δηλαδή, η μέση πιθανότητα εντοπισμού του φορέα τόσο στο μονομερές όπου τοποθετήθηκε αρχικά όσο και στο άλλο μονομερές παραμένει ίδια σε αμφότερες τις περιπτώσεις.

(δ) Στην περίπτωση που ο φορέας τοποθετηθεί αρχικά στο δεύτερο μονομερές, ο μέσος καθαρός ρυθμός μεταφοράς k ορίζεται ως εξής:

$$k = \frac{\langle |A_1(t)|^2 \rangle}{t_{1mean}}, \quad (\text{A'.4})$$

όπου t_{1mean} η χρονική στιγμή στην οποία η πιθανότητα $|A_1(t)|^2$ γίνεται για πρώτη φορά ίση με τη μέση της τιμή, $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$. Δεδομένης της παρατήρησης (γ) και του γεγονότος ότι $t_{1mean} = t_{2mean}$, προκύπτει ότι $k_{21} = k_{12}$.

(ε) Δεδομένων των παρατηρήσεων (β) και (δ), ο λόγος $\frac{k}{pf}$ θα είναι ίδιος (και ίσος με 2) σε αμφότερες τις περιπτώσεις.

A'.2 Τριμερή

Στην περίπτωση των διμερών, χρησιμοποιώντας την αρχική συνθήκη

$$\vec{x}(0) = \begin{bmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ A_3(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (\text{A'.5})$$

στη γενική λύση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης (3.1), η οποία δίνεται από την Εξίσωση (3.2), και κάνοντας την ίδια ανάλυση που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 3, καταλήγουμε στους Πίνακες A'.3 και A'.4, για οπές και ηλεκτρόνια αντίστοιχα:

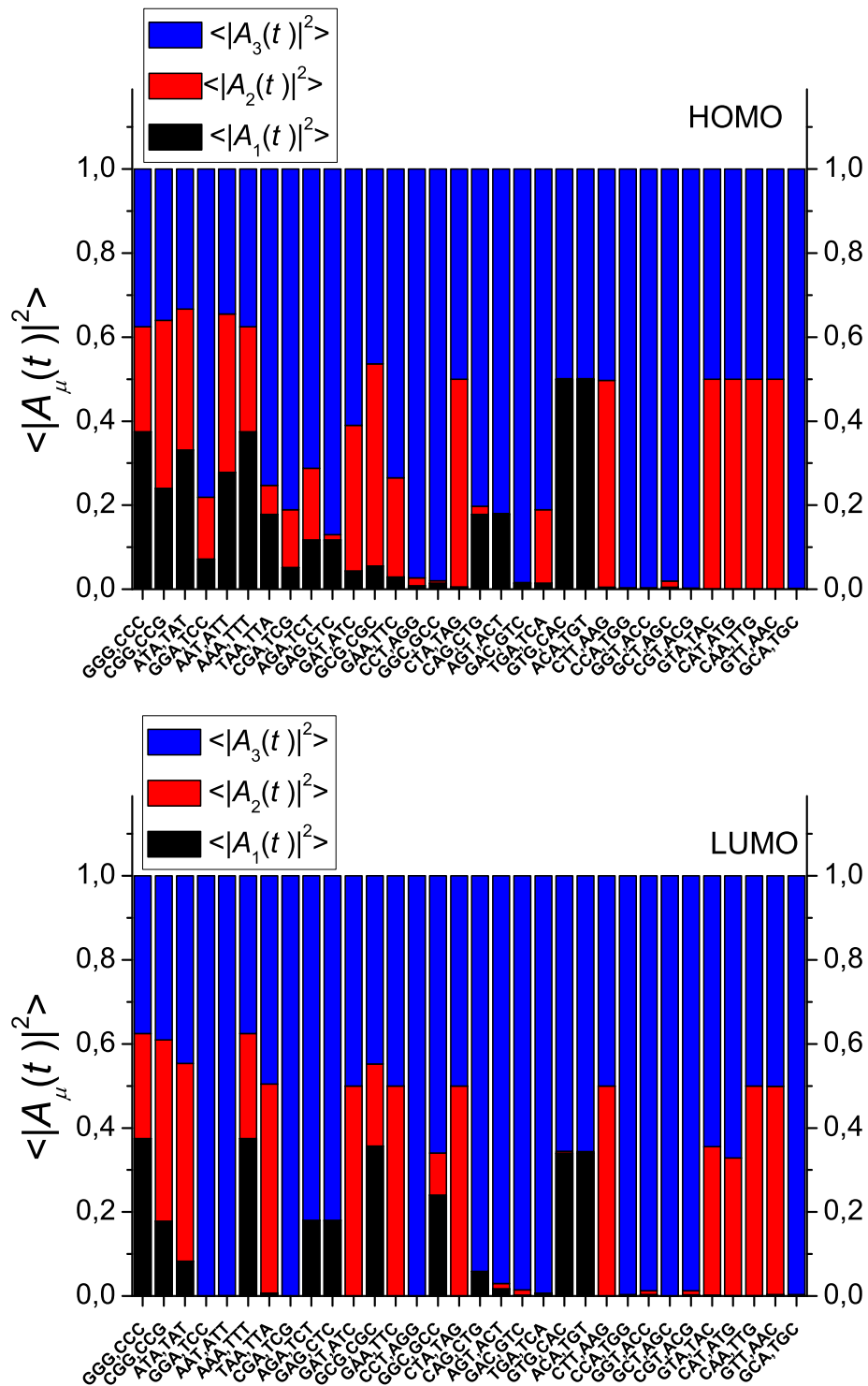
Τριμερές	T_{21} (fs)	T_{31} (fs)	T_{32} (fs)	T (fs)	p_{13}	p_{12}	pf (PHZ)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle A_3(t) ^2 \rangle$	k (PHZ)	$k/(pf)$	f (THZ)
GCG,CCC	29.2436	14.6218	29.2436	29.2436	1.0000	0.5000	0.0342	0.3750	0.2500	0.3750	0.0448	1.3108	34.19552
AAA,TTT	146.2179	73.1090	146.2179	146.2179	1.0000	0.5000	0.0068	0.3750	0.2500	0.3750	0.0090	1.3108	6.83911
GCG,GCC	41.1514	20.5757	41.1514	41.1514	0.0392	0.9901	9.5E-4	0.0147	0.0050	0.9803	0.0012	1.3108	0.95258
GCG,CGC	81.1071	40.5536	81.1071	81.1071	0.1479	0.0385	0.0018	0.0555	0.4808	0.4638	0.0024	1.3108	1.82351
CGG,CCG	36.9905	18.4953	36.9905	36.9905	0.6400	0.2000	0.0173	0.2400	0.4000	0.3600	0.0227	1.3108	17.30174
AAT,ATT	102.5933	51.2966	102.5933	102.5933	0.7422	0.2462	0.0072	0.2783	0.3769	0.3447	0.0095	1.3108	9.74723
ATA,TAT	67.7614	33.8807	67.7614	67.7614	0.8828	0.3289	0.0130	0.3311	0.3356	0.3334	0.0171	1.3108	13.02807
TAA,TTA	76.7974	38.3987	76.7974	76.7974	0.4756	0.8621	0.0062	0.1784	0.0690	0.7527	0.0081	1.3108	6.19292
GGA,TCC	21.5245	9.0955	15.7515					0.0719	0.1466	0.7815	0.0135		
GGT,ACC	20.6912	10.3263	20.6140					9.3284E-4	0.0022	0.9969	1.5789E-4		
GCA,TGC	206.8695	13.3196	14.2362					5.5724E-4	0.0017	0.9978	1.1212E-5		
GCT,AGC	205.5240	13.1491	14.0478					0.0048	0.0145	0.9807	9.7952E-5		
GAG,CTC	107.6592	10.9749	12.2207					0.1171	0.0127	0.8702	0.0042		
GAC,GTC	113.9951	11.1007	12.2983					0.0148	0.0014	0.9837	5.1421E-4		
GAA,TTT	12.6068	10.8739	79.1069					0.0290	0.2358	0.7352	0.0016		
GAT,ATC	13.0535	10.5428	54.8131					0.0438	0.3459	0.6103	0.0028		
GTG,CAC	6217.2563	13.7247	13.7551					0.4989	0.0022	0.4989	3.2041E-4		
GTA,TAC	16.5069	11.7998	41.3800					6.3489E-4	0.4994	0.5000	7.6846E-5		
GTT,AAC	14.7433	12.9042	103.4457					5.6665E-4	0.4994	0.5000	2.4465E-5		
CGA,TCG	40.8315	10.1925	13.5831					0.0517	0.1373	0.8110	0.0065		
CGT,ACG	41.3800	11.7998	16.5069					6.3489E-4	0.0018	0.9976	7.6846E-5		
CCA,TGG	20.6912	10.3263	20.6140					9.3284E-4	0.0022	0.9969	1.5789E-4		
CCT,AGC	20.7898	10.2252	20.1220					0.0081	0.0186	0.9734	0.0014		
CAG,CTG	1254.3360	13.4891	13.6357					0.1781	0.0191	0.8028	5.6295E-4		
CAA,TTG	14.7433	12.9042	103.4457					5.6665E-4	0.4994	0.5000	2.4465E-5		
CAT,ATG	15.5754	12.3274	59.1135					5.9279E-4	0.4994	0.5000	3.2784E-5		
CTA,TAG	16.2305	11.6711	41.5470					0.0056	0.4943	0.5001	6.7697E-4		
CTT,AAG	14.5357	12.7474	103.6139					0.0050	0.4923	0.5027	2.1629E-4		
AGA,TCT	12.2207	10.9749	107.6592					0.1172	0.1703	0.7125	0.0042		
AGT,ACT	13.6357	13.4891	1254.3360					0.1781	0.0021	0.8198	5.6300E-4		
ACA,TGT	13.7551	13.7247	6217.2563					0.4989	0.0022	0.4989	3.2041E-4		
TGA,TCA	12.2983	11.1007	113.9951					0.0148	0.1743	0.8109	5.1317E-4		

Πίνακας Α'3: Ποσότητες που σχετίζονται με τη μεταφορά **οπών** στα τριμερή, αν αρχικά τοποθετήσουμε την οπή στο τρίτο μονομερές. Παρουσιάζονται οι τιμές των περιόδων T_{21} , T_{31} και T_{32} που εμπλέκονται στη γενική λύση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμωσης, της περιόδου T μεταφοράς οπών μεταξύ των μονομερών, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς στο πρώτο μονομερές από το τρίτο $p = p_{13}$, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς στο πρώτο μονομερές από δεύτερο p_{12} , του καθαρού μέγιστου ρυθμού μεταφοράς pf , των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης της οπής σε κάθε μονομερές $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$, $\langle |A_2(t)|^2 \rangle$ και $\langle |A_3(t)|^2 \rangle$, του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k , του λόγου $k/(pf)$ και των συχνοτήτων f της μεταφοράς οπών.

Τριμερές	T_{21} (fs)	T_{31} (fs)	T_{32} (fs)	T (fs)	p_{13}	p_{12}	pf (PHZ)	$\langle A_1(t) ^2 \rangle$	$\langle A_2(t) ^2 \rangle$	$\langle A_3(t) ^2 \rangle$	k (PHZ)	$k/(pf)$	f (THZ)
GGG,CCC	146.2179	73.1090	146.2179	146.2179	1.0000	0.5000	0.0068	0.3750	0.2500	0.3750	0.0090	1.3108	6.83911
AAA,TTT	100.8399	50.4200	100.8399	100.8399	1.0000	0.5000	0.0099	0.3750	0.2500	0.3750	0.0130	1.3108	9.91671
GGC,GCC	184.9527	92.4763	184.9527	184.9527	0.6400	0.8000	0.0035	0.2400	0.1000	0.6600	0.0045	1.3108	5.40679
GCG,CGC	322.9414	161.4707	322.9414	322.9414	0.9518	0.6098	0.0029	0.3569	0.1951	0.4479	0.0039	1.3108	3.09654
CGG,CCG	191.9935	95.9968	191.9935	191.9935	0.4756	0.1379	0.0025	0.1784	0.4310	0.3906	0.0032	1.3108	5.20851
AAT,ATT	142.5880	71.2940	142.5880	142.5880	0.0012	0.9997	8.3E-6	4.5E-4	1.5E-4	0.9994	1.1E-5	1.3108	7.01321
ATA,TAT	2006.1	1003.0	2006.1	2006.1	0.2215	0.0588	1.1E-4	0.0830	0.4706	0.4464	1.4E-4	1.3108	0.49848
TAA,TTA	142.2713	71.1356	142.2713	142.2713	0.0188	0.0047	1.3E-4	0.0071	0.4976	0.4953	1.7E-4	1.3108	7.02882
GGA,TCC	10.8832	9.8467	103.3920					3.2E-6	9.4E-6	1.0000	1.2E-7		
GGT,ACC	10.7742	9.7585	103.5093					0.0032	0.0093	0.9875	1.2E-4		
GCA,TGC	10.5749	10.0605	206.8350					9.0E-4	0.0027	0.9964	1.8E-5		
GCT,AGC	10.6034	10.0862	206.7891					2.8E-5	8.5E-5	0.9999	5.7E-7		
GAG,CTC	10.3385	10.3379	165437.0					0.1800	1.2E-5	0.8200	4.4E-6		
GAC,GTC	10.2738	10.2092	1624.2					0.0019	0.0125	0.9856	4.7E-6		
GAA,TTT	71.3048	9.6402	11.1472					3.2E-6	0.5000	0.5000	1.9E-7		
GAT,ATC	4135.7	10.3262	10.3520					3.1E-6	0.5000	0.5000	3.0E-9		
GTG,CAC	10.2557	10.1735	1270.2					0.3406	0.0035	0.6559	0.0011		
GTA,TAC	874.4003	10.1818	10.3018					0.0022	0.3531	0.6446	1.0E-5		
GTT,AAC	71.4623	9.5562	11.0314					0.0032	0.4958	0.5009	2.0E-4		
CGA,TCG	10.5501	10.1363	258.4800					3.1E-6	9.4E-6	1.0000	4.7E-8		
CGT,ACG	10.4504	10.0406	256.0612					0.0031	0.0094	0.9875	4.7E-5		
CCA,TGG	10.8519	9.8218	103.4682					9.1E-4	0.0027	0.9964	3.5E-5		
CCT,AGG	10.8824	9.8460	103.3946					2.8E-5	8.5E-5	0.9999	1.1E-6		
CAG,CTG	10.3200	10.3009	5561.6					0.0585	1.1E-4	0.9414	4.2E-5		
CAA,TTG	71.3636	9.6164	11.1141					9.2E-4	0.4990	0.5001	5.6E-5		
CAT,ATG	3356.3	10.2955	10.3271					5.9E-4	0.3281	0.6713	7.0E-7		
CTA,TAG	1033.9	10.2869	10.3902					2.8E-5	0.5000	0.5000	1.1E-7		
CTT,AAG	71.3066	9.6395	11.1463					2.9E-5	0.5000	0.5000	1.8E-6		
AGA,TCT	165437.0	10.3379	10.3385					0.1800	1.2E-5	0.8200	4.4E-6		
AGT,ACT	1611.7	10.2082	10.2733					0.0172	0.0125	0.9703	4.3E-5		
ACA,TGT	1270.2	10.1735	10.2557					0.3401	0.0035	0.6564	0.0011		
TGA,TCA	5714.7	10.3019	10.3205					0.0069	1.2E-5	0.9931	4.8E-6		

Πίνακας Α'4: Ποσότητες που σχετίζονται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων στα τριμερή, αν αρχικά τοποθετήσουμε το ηλεκτρόνιο στο τρίτο μονομερές. Παρουσιάζονται οι τιμές των περιόδων T_{21} , T_{31} και T_{32} που εμπλέκονται στη γενική λύση του συστήματος εξισώσεων ισχυρής δέσμευσης, της περιόδου T μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των μονομερών, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς στο πρώτο από το τρίτο μονομερές $p = p_{13}$, του μέγιστου ποσοστού μεταφοράς στο πρώτο από το δεύτερο μονομερές p_{12} , του καθαρού μέγιστου ρυθμού μεταφοράς pf , των μέσων πιθανοτήτων εύρεσης του ηλεκτρονίου σε κάθε μονομερές $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$, $\langle |A_2(t)|^2 \rangle$ και $\langle |A_3(t)|^2 \rangle$, του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς k , του λόγου $k/(pf)$ και των συχνοτήτων f της μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Στο Σχήμα Α'2 παρουσιάζονται οι μέσες πιθανότητες εύρεσης των φορέων σε καθένα από τα τρία ζεύγη βάσεων ενός διμερούς, αν αυτοί αρχικά τοποθετηθούν στο τρίτο ζεύγος βάσεων:



Σχήμα Α'.2: Μέσες πιθανότητες εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) σε κάθε ζεύγος βάσεων ενός τριμερούς, για αρχική τοποθέτηση του φορέα στο τρίτο ζεύγος βάσεων.

Συγκρίνοντας τους Πίνακες Α'.3 και Α'.4 με τους Πίνακες 3.1 και 3.2 αντίστοιχα, καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

(α) Όπως αναμενόταν, οι περίοδοι T_{21} , T_{32} και T_{31} , που εμπλέκονται στη χρονική εξέλιξη των πιθανοτήτων $|A_{\mu}(t)|^2$, $\mu = 1, 2, 3$, είναι ίδιες με την περίπτωση που ο φορέας τοποθετείται στο πρώτο μονομερές. Συνεπώς, το ίδιο ισχύει και για τις περιόδους T (και άρα τις συχνότητες f) των ταλαντώσεων των πιθανοτήτων $|A_{\mu}(t)|^2$, $\mu = 1, 2$, στις περιπτώσεις τριμερών που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή.

(β) Για τις σίγουρα περιοδικές περιπτώσεις τριμερών, το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p_{31} του φορέα στο τρίτο μονομερές από το πρώτο, για φορτίο αρχικά τοποθετημένο στο πρώτο μονομερές, είναι ίδιο με το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p_{13} του φορέα στο πρώτο μονομερές από το τρίτο, για φορτίο αρχικά τοποθετημένο στο τρίτο μονομερές ($p_{31} = p_{13}$). Συνεπώς, ο μέγιστος καθαρός ρυθμός μεταφοράς pf θα παραμένει επίσης ίδιος σε αμφότερες τις περιπτώσεις.

(γ) Για τις σίγουρα περιοδικές περιπτώσεις τριμερών, το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p_{21} του φορέα στο δεύτερο μονομερές από το πρώτο, για φορτίο αρχικά τοποθετημένο στο πρώτο μονομερές, συνδέεται με το μέγιστο ποσοστό μεταφοράς p_{12} του φορέα στο πρώτο μονομερές από το δεύτερο, για φορτίο αρχικά τοποθετημένο στο τρίτο μονομερές, μέσω της σχέσης:

$$p_{21} = 1 - p_{12}. \quad (\text{Α'.6})$$

Με άλλα λόγια, το μέγιστο ποσοστό φορτίου που θα μεταφερθεί στο δεύτερο μονομερές από το πρώτο, αν αρχικά τοποθετήσουμε έναν φορέα στο πρώτο μονομερές, είναι ίσο με το μέγιστο ποσοστό φορτίου που δεν θα μεταφερόταν στο πρώτο μονομερές από το δεύτερο, αν αρχικά τοποθετούσαμε τον φορέα στο τρίτο μονομερές.

(δ) Παρατηρούμε ότι

$$\langle |A_3(t)|^2 \rangle_{31} = \langle |A_1(t)|^2 \rangle_{13}. \quad (\text{Α'.7})$$

Δηλαδή, αν αρχικά τοποθετήσουμε τον φορέα στο πρώτο μονομερές ενός τριμερούς, τότε η πιθανότητα εντοπισμού του στο τρίτο μονομερές θα είναι ίδια με την πιθανότητα εντοπισμού του στο πρώτο μονομερές, αν αρχικά το τοποθετούσαμε στο τρίτο. Με άλλα λόγια, αν αρχικά τοποθετήσουμε τον φορέα στο ένα άκρο του τριμερούς, τότε η μέση πιθανότητα εντοπισμού του στο άλλο άκρο του τριμερούς δεν εξαρτάται από το σε ποιο άκρο τοποθετήθηκε αρχικά.

(ε) Για τις σίγουρα περιοδικές περιπτώσεις τριμερών, ισχύει ότι:

$$\langle |A_2(t)|^2 \rangle_{31} = 0.5 - \langle |A_2(t)|^2 \rangle_{13}. \quad (\text{Α'.8})$$

(στ) Στην περίπτωση που ο φορέας τοποθετείται στο τρίτο μονομερές, ο μέσος καθαρός ρυθμός μεταφοράς k ορίζεται ως εξής:

$$k = \frac{\langle |A_1(t)|^2 \rangle}{t_{1mean}}, \quad (A'.9)$$

όπου t_{1mean} η χρονική στιγμή στην οποία η πιθανότητα $|A_1(t)|^2$ γίνεται για πρώτη φορά ίση με τη μέση της τιμή, $\langle |A_1(t)|^2 \rangle$. Δεδομένης της παρατήρησης (δ) και του γεγονότος ότι $t_{1mean} = t_{3mean}$, προκύπτει ότι $k_{31} = k_{13}$.

(στ) Για τα τριμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή, δεδομένων των παρατηρήσεων (β) και (στ), ο λόγος $\frac{k}{pf}$ θα είναι ίδιος (και ίσος με 1.3108) σε αμφότερες τις περιπτώσεις.

Παράρτημα Β΄

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Παρουσιάζονται τα προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των δυνατών διμερών, τριμερών και τετραμερών, καθώς κι εκείνα που χρησιμοποιήθηκαν για τους αριθμητικούς μας υπολογισμούς στα Κεφάλαια 2 και 3.

Β΄.1 Προγράμματα υπολογισμού των δυνατών διμερών, τριμερών και τετραμερών

Τα προγράμματα δημιουργήθηκαν από τον επιβλέποντα. Ο συγγραφέας έκανε προσθήκες ώστε να εμφανίζονται και τα διμερή, τριμερή και τετραμερή που αποτελούνται από ταυτόσημα μονομερή. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν εφόσον γίνεται αναφορά στο πρωτότυπο.

Β΄.1.1 dimers.m

```
clear all
clc

%%% Determine the number of base-pairs %%%
disp('Determine the number of base-pairs')
N = 2 % number of base-pairs

s=0;
% code G=1,C=2,A=3,T=4
for l1=1:4
```

74

```
for l2=1:4
l(1)=l1;
l(2)=l2;
left=vertcat(l(1),l(2))';

for i=1:N
if l(i)==1; r(i)=2; end
if l(i)==2; r(i)=1; end
if l(i)==3; r(i)=4; end
if l(i)==4; r(i)=3; end
end

right=vertcat(r(1),r(2))';
s=s+1;

help1 = vertcat(l, r)';
help2 = [s;0];
help=horzcat(help1,help2);
segment(:,s)=help;
end
end

for s=1:4^N
for sp=s+1:4^N
if segment(1,1,s)==segment(N,2,sp)
if segment(2,1,s)==segment(N-1,2,sp)
segment(N,3,sp)=s;
% s,sp
end
end
end
end

alldimers=4^N

same=0;
for s=1:4^N
```



```

if segment(N,3,s) ~=0
same=same+1;
end
end
same
uniquedimers=alldimers-same

i=0;
for s=1:4^N
if segment(N,3,s)==0
i=i+1;
dimerstabulanumbers(:,i)=segment(:,1,s);
end
end

dimerstabulanumbers;

%Dimers consisting of identical monomeres
im=0;
for i=1:uniquedimers
if ((dimerstabulanumbers(1,i)==1 | dimerstabulanumbers(1,i)==2) & (dimerstabulanumbers(2,i)==1 | dimerstabulanumbers(2,i)==2))
im=im+1;
imdimers(:,im)=dimerstabulanumbers(:,i);
elseif ((dimerstabulanumbers(1,i)==3 | dimerstabulanumbers(1,i)==4) & (dimerstabulanumbers(2,i)==3 | dimerstabulanumbers(2,i)==4))
im=im+1;
imdimers(:,im)=dimerstabulanumbers(:,i);
end
end

dimersconsistingofidenticalmonomeres=im

imdimers;

tabula = zeros(N,uniquedimers);

```

```

for i1=1:N
for i2=1:uniquedimers
if dimerstabulanumbers(i1,i2)==1
tabula(i1,i2)='G';
elseif dimerstabulanumbers(i1,i2)==2
tabula(i1,i2)='C';
elseif dimerstabulanumbers(i1,i2)==3
tabula(i1,i2)='A';
elseif dimerstabulanumbers(i1,i2)==4
tabula(i1,i2)='T';
end
end
end

dimerstabulaletters=char(tabula)

%Dimers consisting of identical monomeres
imtabula=zeros(N,im);

for i1=1:N
for i2=1:im
if imdimers(i1,i2)==1
imtabula(i1,i2)='G';
elseif imdimers(i1,i2)==2
imtabula(i1,i2)='C';
elseif imdimers(i1,i2)==3
imtabula(i1,i2)='A';
elseif imdimers(i1,i2)==4
imtabula(i1,i2)='T';
end
end
end

IMdimerstabulaletters=char(imtabula)

```

B'.1.2 trimers.m

```

clear all
clc

%%% Determine the number of base-pairs %%%
disp('Determine the number of base-pairs')
N = 3 % number of base-pairs

s=0;
% code G=1,C=2,A=3,T=4
for l1=1:4
for l2=1:4
for l3=1:4
l(1)=l1;
l(2)=l2;
l(3)=l3;
left=vertcat(l(1),l(2),l(3))';

for i=1:N
if l(i)==1; r(i)=2; end
if l(i)==2; r(i)=1; end
if l(i)==3; r(i)=4; end
if l(i)==4; r(i)=3; end
end

right=vertcat(r(1),r(2),r(3))';
s=s+1;

help1 = vertcat(l, r)';
help2 = [s;0;0];
help=horzcat(help1,help2);
segment(:,s)=help;
end
end
end

for s=1:4^N

```

78

```
for sp=s+1:4^N
if segment(1,1,s)==segment(N,2,sp)
if segment(2,1,s)==segment(N-1,2,sp)
if segment(3,1,s)==segment(N-2,2,sp)
segment(N,3,sp)=s;
% s,sp
end
end
end
end
end
```

```
alltrimers=4^N
same=0;
for s=1:4^N
if segment(N,3,s)~=0
same=same+1;
end
end
same
uniquetrimers=alltrimers-same
```

```
i=0;
for s=1:4^N
if segment(N,3,s)==0
i=i+1;
trimerstabulanumbers(:,i)=segment(:,1,s);
end
end
```

```
trimerstabulanumbers;
```

```
im=0;
for i=1:uniquetrimers
if ((trimerstabulanumbers(1,i)==1 | trimerstabulanumbers(1,i)==2) & (trimer-
stabulanumbers(2,i)==1 | trimerstabulanumbers(2,i)==2)) & (trimerstabulanum-
bers(3,i)==1 | trimerstabulanumbers(3,i)==2)
```

```

im=im+1;
imtrimers(:,im)=trimerstabulanumbers(:,i);
elseif ((trimerstabulanumbers(1,i)==3 | trimerstabulanumbers(1,i)==4) & (trimerstabulanumbers(2,i)==3 | trimerstabulanumbers(2,i)==4)) & (trimerstabulanumbers(3,i)==3 | trimerstabulanumbers(3,i)==4)
im=im+1;
imtrimers(:,im)=trimerstabulanumbers(:,i);
end
end

trimersconsistingofidenticalmonomeres=im

imtrimers;

tabula = zeros(N,uniquetrimers);

for i1=1:N
for i2=1:uniquetrimers
if trimerstabulanumbers(i1,i2)==1
tabula(i1,i2)='G';
elseif trimerstabulanumbers(i1,i2)==2
tabula(i1,i2)='C';
elseif trimerstabulanumbers(i1,i2)==3
tabula(i1,i2)='A';
elseif trimerstabulanumbers(i1,i2)==4
tabula(i1,i2)='T';
end
end
end

trimerstabulaletters=char(tabula)

imtabula=zeros(N,im);

for i1=1:N
for i2=1:im
if imtrimers(i1,i2)==1

```

```

imtabula(i1,i2) ='G';
elseif imtrimers(i1,i2)==2
imtabula(i1,i2)='C';
elseif imtrimers(i1,i2)==3
imtabula(i1,i2)='A';
elseif imtrimers(i1,i2)==4
imtabula(i1,i2)='T';
end
end
end

```

```

IMtrimerstabulaletters=char(imtabula)

```

B'.1.3 tetramers.m

```

clear all
clc

%%% Determine the number of base-pairs %%%
disp('Determine the number of base-pairs')
N = 4 % number of base-pairs

s=0;
% code G=1,C=2,A=3,T=4
for l1=1:4
for l2=1:4
for l3=1:4
for l4=1:4
l(1)=l1;
l(2)=l2;
l(3)=l3;
l(4)=l4;
left=vertcat(l(1),l(2),l(3),l(4));

for i=1:N
if l(i)==1; r(i)=2; end

```

```

if l(i)==2; r(i)=1; end
if l(i)==3; r(i)=4; end
if l(i)==4; r(i)=3; end
end

right=vertcat(r(1),r(2),r(3),r(4))';
s=s+1;

help1 = vertcat(l, r)';
help2 = [s;0;0;0];
help=horzcat(help1,help2);
segment(:,s)=help;
end
end
end

for s=1:4^N
for sp=s+1:4^N
if segment(1,1,s)==segment(N,2,sp)
if segment(2,1,s)==segment(N-1,2,sp)
if segment(3,1,s)==segment(N-2,2,sp)
if segment(4,1,s)==segment(N-3,2,sp)
segment(N,3,sp)=s;
end
end
end
end
end

alltetramers=4^N
same=0;
for s=1:4^N
if segment(N,3,s)~=0
same=same+1;
end

```

82

```
end
same
uniquetetramers=alltetramers-same

i=0;
for s=1:4^N
if segment(N,3,s)==0
i=i+1;
tetramerstabulanumbers(:,i)=segment(:,1,s);
end
end

tetramerstabulanumbers;

im=0;
for i=1:uniquetetramers
if ((tetramerstabulanumbers(1,i)==1 | tetramerstabulanumbers(1,i)==2) & (tetramerstabulanumbers(2,i)==1 | tetramerstabulanumbers(2,i)==2)) & (tetramerstabulanumbers(3,i)==1 | tetramerstabulanumbers(3,i)==2) & (tetramerstabulanumbers(4,i)==1 | tetramerstabulanumbers(4,i)==2)
im=im+1;
imtetramers(:,im)=tetramerstabulanumbers(:,i);
elseif ((tetramerstabulanumbers(1,i)==3 | tetramerstabulanumbers(1,i)==4) & (tetramerstabulanumbers(2,i)==3 | tetramerstabulanumbers(2,i)==4)) & (tetramerstabulanumbers(3,i)==3 | tetramerstabulanumbers(3,i)==4) & (tetramerstabulanumbers(4,i)==3 | tetramerstabulanumbers(4,i)==4)
im=im+1;
imtetramers(:,im)=tetramerstabulanumbers(:,i);
end
end

tetramersconsistingofidenticalmonomeres=im

imtetramers

tabula = zeros(N,uniquetetramers);
```



```

for i1=1:N
for i2=1:uniquetetramers
if tetramerstabulanumbers(i1,i2)==1
tabula(i1,i2)='G';
elseif tetramerstabulanumbers(i1,i2)==2
tabula(i1,i2)='C';
elseif tetramerstabulanumbers(i1,i2)==3
tabula(i1,i2)='A';
elseif tetramerstabulanumbers(i1,i2)==4
tabula(i1,i2)='T';
end
end
end

```

```
tetramerstabulaletters=char(tabula)
```

```

for i1=1:N
for i2=1:im
if imtetramers(i1,i2)==1
imtabula(i1,i2)='G';
elseif imtetramers(i1,i2)==2
imtabula(i1,i2)='C';
elseif imtetramers(i1,i2)==3
imtabula(i1,i2)='A';
elseif imtetramers(i1,i2)==4
imtabula(i1,i2)='T';
end
end
end

```

```
IMtetramerstabulaletters=char(imtabula)
```

B'.2 Προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για τους αριθμητικούς υπολογισμούς των Κεφαλαίων 2 και 3

Τα προγράμματα δημιουργήθηκαν από τον επιβλέποντα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν εφόσον γίνεται αναφορά στο πρωτότυπο.

B'.2.1 DNALReigenN2.m

Στη μορφή που παρουσιάζεται, το πρόγραμμα εκτελεί τους αριθμητικούς υπολογισμούς για τη HOMO κατάσταση του διμερούς GG, για φορέα (οπή) τοποθετημένο αρχικά στο πρώτο μονομερές.

```
clear all
clc
```

```
%%% Determine the matrix to be diagonalized %%%
disp('Determine the matrix to be diagonalized')
N = 2 % matrix dimension
```

```
%@ A = [-4.5 0.003; 0.003 -4.9] % LUMO CT, AG
%@ A = [-4.5 0.017; 0.017 -4.9] % LUMO CA, TG
%@ A = [-4.5 0.032; 0.032 -4.9] % LUMO GT, AC
%@ A = [-4.5 -0.001;-0.001 -4.9] % LUMO GA, TC
%@ A = [-4.9 0.002; 0.002 -4.9] % LUMO TA
%@ A = [-4.9 0.0005;0.0005 -4.9] % LUMO AT
%@ A = [-4.5 -0.008;-0.008 -4.5] % LUMO CG
%@ A = [-4.5 -0.010;-0.010 -4.5] % LUMO GC
%@ A = [-4.5 0.020; 0.020 -4.5] % LUMO GG, CC
%@ A = [-4.9 -0.029;-0.029 -4.9] % LUMO AA, TT
```

```
%@ A = [ 8.0 0.03; 0.03 8.3] % HOMO CT, AG
%@ A = [ 8.0 0.01; 0.01 8.3] % HOMO CA, TG
%@ A = [ 8.3 -0.01; -0.01 8.0] % HOMO GT, AC
%@ A = [ 8.0 0.11; 0.11 8.3] % HOMO GA, TC
%@ A = [ 8.3 -0.05; -0.05 8.3] % HOMO TA
```

```

%@ A = [ 8.3 -0.035; -0.035 8.3] % HOMO AT
%@ A = [ 8.0 0.05; 0.05 8.0] % HOMO CG
%@ A = [ 8.0 -0.01; -0.01 8.0] % HOMO GC
%@ A = [ 8.3 0.02; 0.02 8.3] % HOMO AA,TT
A = [ 8.0 0.1; 0.1 8.0] % HOMO GG,CC

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

% time
L=128*16385;
t = linspace(0,20.678337585000150,L); % time in fs

% 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)
D

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

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

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

```

```

% x0=[0;1] % carrier placed initially at monomer 2

% 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);
x1=x(1,:);
x2=x(2,:);

% Figure with square norms
x1square = x(1,:).*conj(x(1,:));
x2square = x(2,:).*conj(x(2,:));
YMatrixsquare=[x1square; x2square];
createfiguredna1N2(t, YMatrixsquare)1

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 = 1/period
disp('PHz')

```

88

```
% maximum transfer percentage
p = 4*c(1)*v1(1)*c(2)*v2(1) % carrier placed initially at monomer 1
% p = 4*c(1)*v1(2)*c(2)*v2(2) % carrier placed initially at monomer 2

% maximum transfer rate
maxtransferrate= p/period

% mean values of xisquare
meanx1square=mean(x1square)
meanx2square=mean(x2square)
sumofmeans=mean(x1square)+mean(x2square)

% carrier placed initially at monomer 1
flag=1
for i=1:L
if flag>0
if abs(x2square(i)-meanx2square)<1.0e-6
tmean2=t(i)
meantransferrate=meanx2square/(tmean2)
flag=0
end
end
end

% carrier placed initially at monomer 2
%flag=1
%for i=1:L
% if flag>0
% if abs(x1square(i)-meanx1square)<1.0e-10
% tmean1=t(i)
% meantransferrate=meanx1square/(tmean1)
% flag=0
% end
% end
%end

maxx1square=max(x1square)
```

```
maxx2square=max(x2square)
```

```
meantransferratePERmaxtransferrate=meantransferrate/maxtransferrate
```

```
1: Η συνάρτηση createfiguredna1N2.m:
```

```
function createfigure2(t1, YMatrix1)
```

```
%CREATEFIGURE2(T1,YMATRIX1)
```

```
% T1: vector of x data
```

```
% YMATRIX1: matrix of y data
```

```
% 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),'DisplayName','x1square','Color',[0 0 0]);
```

```
set(plot1(2),'Color',[1 0 0],'DisplayName','x2square');
```

```
% Create xlabel
```

```
xlabel('time (fs)');
```

```
% Create ylabel
```

```
ylabel('norm');
```

```
% Create legend
```

```
legend1 = legend(axes1,'show');
```

```
set(legend1,...
```

```
'Position',[0.789378720238095 0.540636609253631 0.08671875 0.0893617021276596]);
```

B'.2.2 DNALReigenN3.m

Στη μορφή που παρουσιάζεται, το πρόγραμμα εκτελεί τους αριθμητικούς υπολογισμούς για τη HOMO κατάσταση του τριμερούς GGG, για φορέα (οπή) τοποθετημένο αρχικά στο πρώτο μονομερές.

```
clear all
clc

%%% Determine the matrix to be diagonalized %%%
disp('Determine the matrix to be diagonalized')
N = 3 % matrix dimension

% HOMO or LUMO?
HL='H';
if HL=='H'
disp('HOMO calculations')
EGkC = 8.0 ;
EAkT = 8.3 ;
tAA = 0.02 ;
tTT = tAA ;
tAT = -0.035 ;
tAG = 0.03 ;
tCT = tAG ;
tAC = -0.01 ;
tGT = tAC ;
tTA = -0.05 ;
tTG = 0.01 ;
tCA = tTG ;
tGA = 0.11 ;
tTC = tGA ;
tGG = 0.1 ;
tCC = tGG ;
tGC = -0.01 ;
tCG = 0.05 ;
```



```

elseif HL=='L'
disp('LUMO calculations')
EGkC =-4.5 ;
EAkT =-4.9 ;
tAA =-0.029 ;
tTT = tAA ;
tAT = 0.0005;
tAG = 0.003 ;
tCT = tAG ;
tAC = 0.032 ;
tGT = tAC ;
tTA = 0.002 ;
tTG = 0.017 ;
tCA = tTG ;
tGA =-0.001 ;
tTC = tGA ;
tGG = 0.020 ;
tCC = tGG ;
tGC =-0.010 ;
tCG =-0.008 ;
end

%@ A=[ EGkC tCT 0.0; tCT EAkT tTT ; 0.0 tTT EAkT ] % LUMO CTT,AAG
%@ A=[ EAkT tTG 0.0; tTG EGkC tGA ; 0.0 tGA EAkT ] % LUMO TGA,TCA
%@ A=[ EAkT tAC 0.0; tAC EGkC tCA ; 0.0 tCA EAkT ] % LUMO ACA,TGT
%@ A=[ EAkT tAG 0.0; tAG EGkC tGT ; 0.0 tGT EAkT ] % LUMO AGT,ACT
%@ A=[ EAkT tAG 0.0; tAG EGkC tGA ; 0.0 tGA EAkT ] % LUMO AGA,TCT
%@ A=[ EGkC tCT 0.0; tCT EAkT tTA ; 0.0 tTA EAkT ] % LUMO CTA,TAG
%@ A=[ EGkC tCA 0.0; tCA EAkT tAT ; 0.0 tAT EAkT ] % LUMO CAT,ATG
%@ A=[ EGkC tCA 0.0; tCA EAkT tAA ; 0.0 tAA EAkT ] % LUMO CAA,TTG
%@ A=[ EGkC tCA 0.0; tCA EAkT tAG ; 0.0 tAG EGkC ] % LUMO CAG,CTG
%@ A=[ EGkC tCC 0.0; tCC EGkC tCT ; 0.0 tCT EAkT ] % LUMO CCT,AGG
%@ A=[ EGkC tCC 0.0; tCC EGkC tCA ; 0.0 tCA EAkT ] % LUMO CCA,TGG
%@ A=[ EGkC tCG 0.0; tCG EGkC tGT ; 0.0 tGT EAkT ] % LUMO CGT,ACG
%@ A=[ EGkC tCG 0.0; tCG EGkC tGA ; 0.0 tGA EAkT ] % LUMO CGA,TCG
%@ A=[ EGkC tGT 0.0; tGT EAkT tTT ; 0.0 tTT EAkT ] % LUMO GTT,AAC

```

%@ A=[EGkC tGT 0.0; tGT EAkT tTA ; 0.0 tTA EAkT] % LUMO GTA,TAC
 %@ A=[EGkC tGT 0.0; tGT EAkT tTG ; 0.0 tTG EGkC] % LUMO GTG,CAC
 %@ A=[EGkC tGA 0.0; tGA EAkT tAT ; 0.0 tAT EAkT] % LUMO GAT,ATC
 %@ A=[EGkC tGA 0.0; tGA EAkT tAA ; 0.0 tAA EAkT] % LUMO GAA,TTC
 %@ A=[EGkC tGA 0.0; tGA EAkT tAC ; 0.0 tAC EGkC] % LUMO GAC,GTC
 %@ A=[EGkC tGA 0.0; tGA EAkT tAG ; 0.0 tAG EGkC] % LUMO GAG,CTC
 %@ A=[EGkC tGC 0.0; tGC EGkC tCT ; 0.0 tCT EAkT] % LUMO GCT,AGC
 %@ A=[EGkC tGC 0.0; tGC EGkC tCA ; 0.0 tCA EAkT] % LUMO GCA,TGC
 %@ A=[EGkC tGG 0.0; tGG EGkC tGT ; 0.0 tGT EAkT] % LUMO GGT,ACC
 %@ A=[EGkC tGG 0.0; tGG EGkC tGA ; 0.0 tGA EAkT] % LUMO GGA,TCC
 %@ A=[EAkT tTA 0.0; tTA EAkT tAA ; 0.0 tAA EAkT] % LUMO TAA,TTA
 %@ A=[EAkT tAT 0.0; tAT EAkT tTA ; 0.0 tTA EAkT] % LUMO ATA,TAT
 %@ A=[EAkT tAA 0.0; tAA EAkT tAT ; 0.0 tAT EAkT] % LUMO AAT,ATT
 %@ A=[EGkC tCG 0.0; tCG EGkC tGG ; 0.0 tGG EGkC] % LUMO CGG,CCG
 %@ A=[EGkC tGC 0.0; tGC EGkC tCG ; 0.0 tCG EGkC] % LUMO GCG,CGC
 %@ A=[EGkC tGG 0.0; tGG EGkC tGC ; 0.0 tGC EGkC] % LUMO GGC,GCC
 %@ A=[EAkT tAA 0.0; tAA EAkT tAA ; 0.0 tAA EAkT] % LUMO AAA,TTT
 %@ A=[EGkC tGG 0.0; tGG EGkC tGG ; 0.0 tGG EGkC] % LUMO GGG,CCC

%@ A=[8.0 0.03 0.0; 0.03 8.3 0.02 ; 0.0 0.02 8.3] % HOMO CTT,AAG
 %@ A=[8.3 0.01 0.0; 0.01 8.0 0.11 ; 0.0 0.11 8.3] % HOMO TGA,TCA
 %@ A=[8.3 -0.01 0.0; -0.01 8.0 0.01 ; 0.0 0.01 8.3] % HOMO ACA,TGT
 %@ A=[8.3 0.03 0.0; 0.03 8.0 -0.01 ; 0.0 -0.01 8.3] % HOMO AGT,ACT
 %@ A=[8.3 0.03 0.0; 0.03 8.0 0.11 ; 0.0 0.11 8.3] % HOMO AGA,TCT
 %@ A=[8.0 0.03 0.0; 0.03 8.3 -0.05 ; 0.0 -0.05 8.3] % HOMO CTA,TAG
 %@ A=[8.0 0.01 0.0; 0.01 8.3 -0.035; 0.0 -0.035 8.3] % HOMO CAT,ATG
 %@ A=[8.0 0.01 0.0; 0.01 8.3 0.02 ; 0.0 0.02 8.3] % HOMO CAA,TTG
 %@ A=[8.0 0.01 0.0; 0.01 8.3 0.03 ; 0.0 0.03 8.0] % HOMO CAG,CTG
 %@ A=[8.0 0.1 0.0; 0.1 8.0 0.03 ; 0.0 0.03 8.3] % HOMO CCT,AGG
 %@ A=[8.0 0.1 0.0; 0.1 8.0 0.01 ; 0.0 0.01 8.3] % HOMO CCA,TGG
 %@ A=[8.0 0.05 0.0; 0.05 8.0 -0.01 ; 0.0 -0.01 8.3] % HOMO CGT,ACG
 %@ A=[8.0 0.05 0.0; 0.05 8.0 0.11 ; 0.0 0.11 8.3] % HOMO CGA,TCG
 %@ A=[8.0 -0.01 0.0; -0.01 8.3 0.02 ; 0.0 0.02 8.3] % HOMO GTT,AAC
 %@ A=[8.0 -0.01 0.0; -0.01 8.3 -0.05 ; 0.0 -0.05 8.3] % HOMO GTA,TAC
 %@ A=[8.0 -0.01 0.0; -0.01 8.3 0.01 ; 0.0 0.01 8.0] % HOMO GTG,CAC
 %@ A=[8.0 0.11 0.0; 0.11 8.3 -0.035; 0.0 -0.035 8.3] % HOMO GAT,ATC
 %@ A=[8.0 0.11 0.0; 0.11 8.3 0.02 ; 0.0 0.02 8.3] % HOMO GAA,TTC

```

%@ A=[ 8.0 0.11 0.0; 0.11 8.3 -0.01 ; 0.0 -0.01 8.0 ] % HOMO GAC,GTC
%@ A=[ 8.0 0.11 0.0; 0.11 8.3 0.03 ; 0.0 0.03 8.0 ] % HOMO GAG,CTC
%@ A=[ 8.0 -0.01 0.0; -0.01 8.0 0.03 ; 0.0 0.03 8.3 ] % HOMO GCT,AGC
%@ A=[ 8.0 -0.01 0.0; -0.01 8.0 0.01 ; 0.0 0.01 8.3 ] % HOMO GCA,TGC
%@ A=[ 8.0 0.1 0.0; 0.1 8.0 -0.01 ; 0.0 -0.01 8.3 ] % HOMO GGT,ACC
%@ A=[ 8.0 0.1 0.0; 0.1 8.0 0.11 ; 0.0 0.11 8.3 ] % HOMO GGA,TCC
%@ A=[ 8.3 -0.05 0.0; -0.05 8.3 0.02 ; 0.0 0.02 8.3 ] % HOMO TAA,TTA
%@ A=[ 8.3 -0.035 0.0; -0.035 8.3 -0.05 ; 0.0 -0.05 8.3 ] % HOMO ATA,TAT
%@ A=[ 8.3 0.02 0.0; 0.02 8.3 -0.035; 0.0 -0.035 8.3 ] % HOMO AAT,ATT
%@ A=[ 8.0 0.05 0.0; 0.05 8.0 0.1 ; 0.0 0.1 8.0 ] % HOMO CGG,CCG
%@ A=[ 8.0 -0.01 0.0; -0.01 8.0 0.05 ; 0.0 0.05 8.0 ] % HOMO GCG,CGC
%@ A=[ 8.0 0.1 0.0; 0.1 8.0 -0.01 ; 0.0 -0.01 8.0 ] % HOMO GGC,GCC
%@ A=[ 8.3 0.02 0.0; 0.02 8.3 0.02 ; 0.0 0.02 8.3 ] % HOMO AAA,TTT
A=[ 8.0 0.1 0.0; 0.1 8.0 0.1 ; 0.0 0.1 8.0 ] % HOMO GGG,CCC

```

```

% Constants

```

```

h = 4.135667517; % eV fs

```

```

hbar=h/(2*pi) % eV fs

```

```

eVperhbar = (2*pi)/4.135667517; % 1/fs

```

```

% time

```

```

L=128*16385;

```

```

t = linspace(0,29.243585460036712,L); % time in fs

```

```

% 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)

```

```

D

```

```

% Here we deal with only Hermitian Matrices

```

```

if conj(A.')==A % HMonly

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

% Determine Initial Conditions
disp('Determine Initial Conditions')
x0=[1;0;0] % carrier placed initially at monomer 1
% x0=[0;0;1] % carrier placed initially at monomer 3

% 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];
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);
x1=x(1,:);
x2=x(2,:);
x3=x(3,:);

% Figure with square norms
x1square = x(1,:).*conj(x(1,:));
x2square = x(2,:).*conj(x(2,:));
x3square = x(3,:).*conj(x(3,:));

sum = x1square + x2square + x3square;

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

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

% periods, frequencies

```

```

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

```

```

period21 = (2*pi)/(i*(lambda(2)-lambda(1)))
period31 = (2*pi)/(i*(lambda(3)-lambda(1)))
period32 = (2*pi)/(i*(lambda(3)-lambda(2)))
disp('fs')

```

```

frequency21 = 1/period21
frequency31 = 1/period31
frequency32 = 1/period32
disp('PHz')

```

```

period21OVERperiod31 = period21/period31
period32OVERperiod31 = period32/period31
period32OVERperiod21 = period32/period21

```

```

% mean values of xisquare
meanx1square=mean(x1square)
meanx2square=mean(x2square)
meanx3square=mean(x3square)
sumofmeans=mean(x1square)+mean(x2square)+mean(x3square)

```

```

% mean transfer rate
% carrier placed initially at monomer 1
flag=1
for i=1:L
if flag>0
if abs(x3square(i)-meanx3square)<1.0e-5
tmean3=t(i)
meantransferrate=meanx3square/(tmean3)
flag=0
end
end
end
end

```

```

% carrier placed initially at monomer 3
% flag=1
% for i=1:L
% if flag>0
% if abs(x1square(i)-meanx1square)>1.0e-6
% tmean1=t(i)
% meantransferrate=meanx1square/(tmean1)
% flag=0
% end
% end
% end

%period
if abs(period21-period32)<1.0e-7
period = period21

% carrier placed initially at monomer 1
% maximum transfer percentages
disp('maximum transfer percentages')
p31=(-2)*(2*c(1)*v1(3)*c(2)*v2(3)+2*c(2)*v2(3)*c(3)*v3(3))
negative = (2*c(1)*v1(3)*c(2)*v2(3)+2*c(2)*v2(3)*c(3)*v3(3))-4*(2*c(1)*v1(3)*c(3)*v3(3))
p21=(-2)*(2*c(1)*v1(2)*c(3)*v3(2))
% maximumtransfer percentage
disp('maximum transfer percentage')
p=p31

% carrier placed initially at monomer 3
% maximum transfer percentages
% disp('maximum transfer percentages')
% p13=(-2)*(2*c(1)*v1(1)*c(2)*v2(1)+2*c(2)*v2(1)*c(3)*v3(1))
% negative = (2*c(1)*v1(1)*c(2)*v2(1)+2*c(2)*v2(1)*c(3)*v3(1))-4*(2*c(1)*v1(1)*c(3)*v3(1))
% p12=(-2)*(2*c(1)*v1(2)*c(3)*v3(2))
% maximumtransfer percentage
% disp('maximum transfer percentage')
% p=p13

```

98

```
% maximum transfer rate  
maxtransferrate = p/period
```

```
meantransferratePERmaxtransferrate=meantransferrate/maxtransferrate
```

```
end
```

```
plot(t,x1square);hold all;plot(t,x2square);plot(t,x3square);hold off;figure(gcf);
```

```
% max values of xisquare  
maxx1square=max(x1square)  
maxx2square=max(x2square)  
maxx3square=max(x3square)
```


Βιβλιογραφία

- [1] C. Dekker and M. Ratner, Phys. World, August 2001, 29 (2001).
- [2] C.-T. Shih, Y.-Y. Cheng, S.A. Wells, R.A. Römer, and C.-L. Hsu, Comput. Phys. Commun. **182**, 36 (2011).
- [3] C.J. Burrows and J.G. Muller, Chem. Rev. **98**, 1109 (1998).
- [4] C. Branden and J. Tooze, *Εισαγωγή στη δομή των πρωτεϊνών*, Ακαδημαϊκές Εκδόσεις Μπάσδρα και ΣΙΑ Ο.Ε., 2η έκδοση, Αλεξανδρούπολη 2006, Κεφάλαιο 7.
- [5] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Eur. Phys. J. E **32**, 291 (2010); στο ίδιο **34**, 118 (2011).
- [6] C. Simserides, Chem. Phys., (2014). DOI: 10.1016/j.chemphys.2014.05.024
- [7] K. Lambropoulos, K. Kaklamanis, G. Georgiadis, and C. Simserides, Ann. Phys. (Berlin), (2014). DOI: 10.1002/andp.201400067
- [8] L. G. D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, Mol. Phys. **107**, 1755 (2009).
- [9] W.A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids*, 2nd edition, Dover, New York (1989); *Elementary electronic structure*, World Scientific (1999).
- [10] J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [11] R.G. Endres, D.L. Cox, and R.R.P. Singh, Rev. Mod. Phys. **76**, 195 (2004).
- [12] M. Menon and R.E. Allen, Phys. Rev. B **38**, 6196 (1988).

- [13] N. Lathiotakis and A.N. Andriotis, *Solid State Commun.* **87**, 871 (1993); M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis, and A. Andriotis, *Phys. Rev. B* **50**, 8903 (1994).
- [14] H. Sugiyama and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7063 (1996).
- [15] M. Hutter and T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7574 (1996).
- [16] H. Zhang, X.Q. Li, P. Ham, X.Y. Yu, and Y.J. Yan, *J. Chem. Phys.* **117**, 4578 (2002).
- [17] X. Li, Z. Cai, and M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10115 (2001).
- [18] X. Li, Z. Cai, and M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem. A* **106**, 9345 (2002).
- [19] M. K. Shukla and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **106**, 4709 (2002).
- [20] D. Varsano, R. Di Felice, M. A. L. Marques, and A. Rubio, *J. Phys. Chem. B* **110**, 7129 (2006).
- [21] A. A. Voityuk, J. Jortner, M. Bixon, and N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **114**, 5614 (2001).
- [22] A. Migliore, S. Corni, D. Varsano, M.L. Klein, and R. Di Felice, *J. Phys. Chem. B* **113**, 9402 (2009).
- [23] T. Kubař, P. B. Woiczikowski, G. Cuniberti, and M. Elstner, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7937 (2008).
- [24] A. Ivanova, P. Shushkov, and N. Rösch, *J. Phys. Chem. A* **112**, 7106 (2008).
- [25] K. Senthilkumar, F.C. Grozema, C.F. Guerra, F.M. Bickelhaupt, F.D. Lewis, Y.A. Berlin, M.A. Ratner, and L.D.A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14894 (2005).