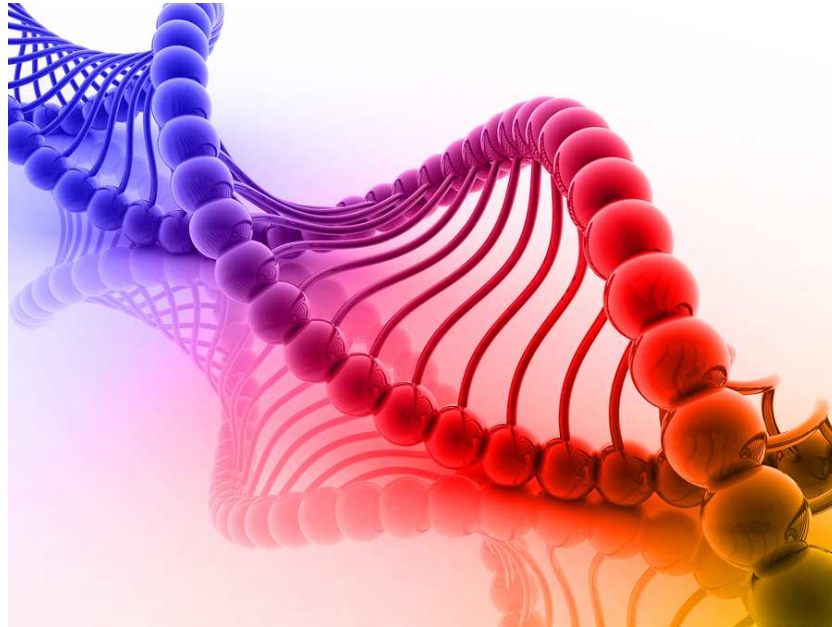


ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ



Μεταφορά φορτίου σε ομοπολυμερή τμήματα B-DNA:  
περιγραφή σε επίπεδο βάσεως

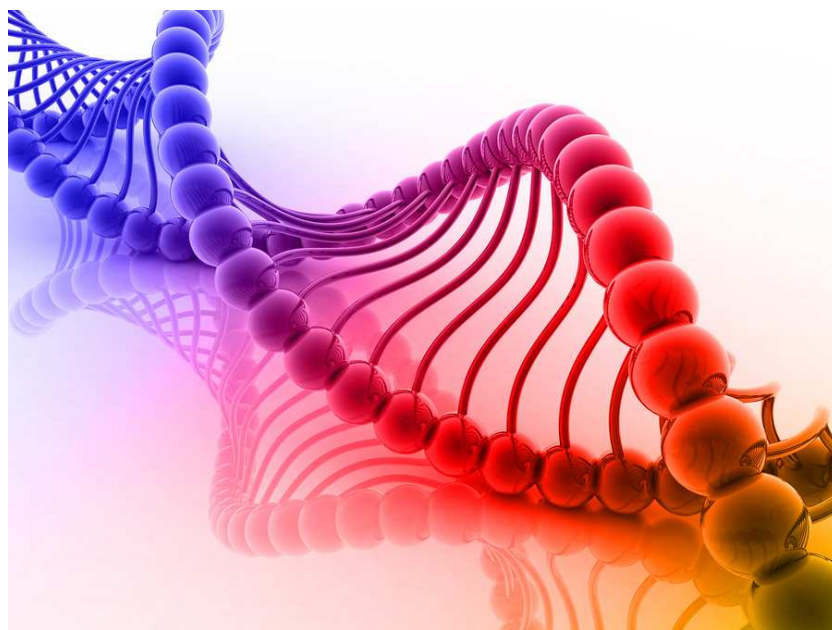
Μαρίνα Θεοδωράκου  
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Σιμσερίδης

ΑΘΗΝΑ 2016



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



**Charge transfer in B-DNA homopolymers:  
description at the single-base level**

**Marina Theodorakou**  
Diploma Thesis

Supervisor: **Constantinos Simserides**

ATHENS 2016





## Περίληψη

Ονομάζουμε μονομερές ένα ζεύγος βάσεων B-DNA και μελετάμε ομοπολυμερή τα οποία αποτελούνται από  $N$  επαναλήψεις του ίδιου μονομερούς έτσι ώστε οι πουρίνες να βρίσκονται πάνω από τις πουρίνες και οι πυριμιδίνες πάνω από τις πυριμιδίνες. Μελετάμε το πως συμπεριφέρεται ένας φορέας (ηλεκτρόνιο ή οπή), όταν τοποθετηθεί σε ένα τέτοιο πολυμερές, με τη μέθοδο Ισχυρής Δέσμευσης (Tight-Binding) σε επίπεδο βάσεων δηλαδή με ένα πρότυπο εκτεταμένης κλίμακας (extended ladder model). Συγκεκριμένα περιγράφουμε τη μεταφορά φορτίου στα ομοπολυμερή αυτά αφού ο φορέας τοποθετηθεί σε μία βάση, χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες παραμέτρους Ισχυρής Δέσμευσης. Οι παράμετροι αυτές είναι οι επιτόπιες ενέργειες των βάσεων και τα ολοκληρώματα μεταπήδησης μεταξύ των βάσεων, οι τιμές των οποίων λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία. Λαμβάνουμε υπ' όψιν ολοκληρώματα μεταπήδησης μεταξύ:

- α) διαδοχικών βάσεων του ίδιου κλώνου,
- β) συμπληρωματικών βάσεων που ορίζουν ένα ζεύγος βάσεων και
- γ) διαγώνια τοποθετημένων βάσεων είτε στην κατεύθυνση  $5' - 5'$  είτε στην κατεύθυνση  $3' - 3'$ .

Μελετάμε τα ιδιοφάσματα HOMO/LUMO, τις HOMO/LUMO πυκνότητες καταστάσεων (density of states, DOS), τις μέσες χρονικά πιθανότητες να βρεθεί ο φορέας σε κάθε βάση, το μέσο καθαρό ρυθμό μεταφοράς του φορέα από μία βάση σε μια άλλη και το συχνотικό περιεχόμενο της μεταφοράς όπως προκύπτει από μετασχηματισμό Fourier, αναλυτικά ή με Fast Fourier Transform (FFT). Αξίζει να σημειωθεί ότι η οπή μεταφέρεται μέσω των τροχιακών HOMO των βάσεων και το ηλεκτρόνιο μέσω των τροχιακών LUMO των βάσεων.





## Abstract

We call monomer a B-DNA base pair and study homopolymers made up of  $N$  repetitions of the same monomer in such a way that purines are always positioned over purines and pyrimidines over pyrimidines. We study how a carrier (electron or hole) behaves, when placed in such a homopolymer, with the Tight-Binding method at a single-base level, i.e., employing an extended ladder model. Specifically, we describe charge transfer in these homopolymers after the carrier is placed on a base, using the relevant Tight-Binding parameters. These parameters are the on-site energies of the bases and the transfer integrals between bases, whose values are taken from the literature. We take into account transfer integrals between:

$\alpha'$ ) consecutive bases of the same strand,

$\beta'$ ) complementary bases that define a base pair and

$\gamma'$ ) diagonally located bases either in the  $5' - 5'$  or in the  $3' - 3'$  direction.

We study the HOMO/LUMO eigenspectra, the HOMO/LUMO density of states (DOS), the mean over time probabilities to find a carrier at each base, the pure mean transfer rate from one base to another and the charge transfer frequency content using Fourier transform either analytically or with Fast Fourier Transform (FFT). It is important to mention that the hole is transferred through the HOMO orbitals of the bases and the electron through the LUMO orbitals of the bases.





# Περιεχόμενα

<b>Προεισαγωγικά</b>	<b>ii</b>
0.1 Γλωσσάριο . . . . .	ii
0.2 Συμβολοθήκη . . . . .	iv
<b>1 Θεωρία</b>	<b>1</b>
1.1 Εισαγωγή . . . . .	1
1.2 Παράμετροι για την περιγραφή Ισχυρής Δέσμησης σε επίπεδο βάσεων και συμβολισμοί . . . . .	9
1.3 Η π μοριακή δομή των βάσεων του DNA . . . . .	12
1.4 Περιγραφή Ισχυρής Δέσμησης σε επίπεδο βάσης . . . . .	14
1.5 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων Ισχυρής Δέσμησης . . . . .	19
<b>2 Ομοπολυμερή</b>	<b>25</b>
2.1 Εξειδίκευση στα πολυμερή . . . . .	25
2.2 Πιθανότητα εύρεσης φορέα σε μία θέση . . . . .	28
2.3 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς . . . . .	39
2.4 Ιδιοφάσματα . . . . .	51
2.5 Πυκνότητα καταστάσεων . . . . .	53
2.6 Συχνοτικό περιεχόμενο . . . . .	58
<b>Α΄ Παρουσίαση αποτελεσμάτων και διαγράμματα για τις μέσες πιθανότητες εντοπισμού του φορέα, για το καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς και τις συχνότητες</b>	<b>69</b>
A.1 Μέσοι ρυθμοί μεταφοράς . . . . .	69
A.2 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς . . . . .	123
A.3 Συχνότητα . . . . .	131
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>147</b>

# Προεισαγωγικά

## 0.1 Γλωσσάριο

Πίνακας 1: Λεξικό όρων

A adenine	αδενίνη
C cytosine	κυτοσίνη
G guanine	γουανίνη
T thymine	θυμίνη
purine	πουρίνη
pyrimidine	πυριμιδίνη
TB Model Tight Binding Model	πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης
on-site energy	επιτόπια ενέργεια φορέα σε κάποια θέση

Πίνακας 1: Λεξικό όρων

transfer/hopping integral	ολοκλήρωμα μεταφοράς/μεταπήδησης δηλαδή παράμετρος μεταπήδησης φορέα από μία θέση σε μία άλλη
LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals	Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών
HOMO Highest Occupied Molecular Orbital	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό Καταλαμβάνεται από οπή
LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Χαμηλότερο Μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό Καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο
electron, hole	ηλεκτρόνιο, οπή
DNA deoxyribonucleic acid	δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ
DOS Density of States	πυκνότητα καταστάσεων δηλαδή ο αριθμός ενεργειακών καταστάσεων ενός φυσικού συστήματος σε στοιχειώδη περιοχή ενεργειών
TB I	πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο ζεύγους βάσεων
TB II	πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο βάσεων

## 0.2 Συμβολοθήκη

Πίνακας 2: Σύμβολα

$h$	σταθερά του Planck
$\hbar$	ανηγμένη σταθερά του Planck
$m$	μάζα του ηλεκτρονίου
$i$	φανταστική μονάδα
$\pi$	μαθηματική σταθερά που ορίζεται ως ο λόγος της περιφέρειας ενός κύκλου δια τη διάμετρό του
$pp\sigma$	δεσμός τύπου $\sigma$ που σχηματίζουν δύο $\pi$ ατομικά τροχιακά
$pp\pi$	δεσμός τύπου $\pi$ που σχηματίζουν δύο $\pi$ ατομικά τροχιακά

# Κεφάλαιο 1

## Θεωρία

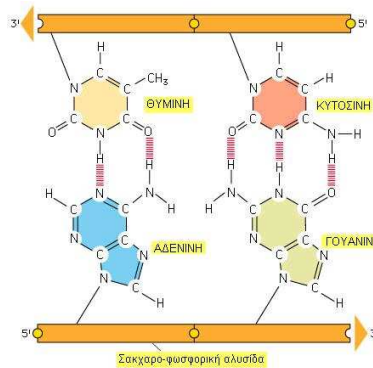
### 1.1 Εισαγωγή

Πρόκειται για ένα μακρομόριο που συνίστανται από μονομερή τα οποία ονομάζονται δεοξυριβονουκλεοτίδια ή DNA νουκλεοτίδια. Το DNA ή αλλιώς δεοξυριβονουκλεικό οξύ είναι νουκλεικό οξύ που περιέχει τις γενετικές πληροφορίες που καθορίζουν τη βιολογική ανάπτυξη, τη λειτουργία και την αναπαραγωγή όλων των κυτταρικών μορφών ζωής και των περισσότερων ιών. Κάθε DNA νουκλεοτίδιο αποτελείται από μία πεντόζη, τη δεοξυριβόζη, στην οποία συνδέονται μία φωσφορική ομάδα και μία αζωτούχος βάση που τοποθετείται κάθετα σε σχέση με το επίπεδο της δεοξυριβόζης και της φωσφορικής ομάδας. Στα ευκαρυωτικά κύτταρα ανιχνεύεται κυρίως μέσα στον πυρήνα του κυττάρου αλλά και σε μερικά άλλα οργανίδια, όπως τα μιτοχόνδρια και τα πλασμίδια, επιτρέποντάς τους να αναπαράγονται αυτόνομα. Το σύνολο των μορίων DNA που υπάρχουν σε ένα κύτταρο αποτελούν το γενετικό υλικό του.

Το DNA είναι ο φορέας των γενετικών πληροφοριών του κυττάρου, όχι μόνον με την έννοια της μεταβίβασης χαρακτηριστικών, αναλλοίωτων από γενιά σε γενιά, αλλά και της ρύθμισης της φυσιολογικής εξειδίκευσης κάθε κυττάρου για την επιτέλεση των ιδιαίτερων λειτουργιών του. Οι ιδιότητες του έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της διεπιστημονικής κοινότητας. Συγκεκριμένα εντοπίζεται η χρήση του σε νανοσυσκευές είτε ως στοιχείο νανοκυκλωμάτων, είτε ως μοριακό καλώδιο [1–4], σχετίζεται άμεσα με την καρκινογένεση και τη μεταλλαξιγένεση [5, 6] και η μακράς εμβέλειας μεταφορά μέσω της π μοριακής δομής παίζει καθοριστικό παράγοντα στην καταστροφή και δημιουργία του DNA [7, 8].

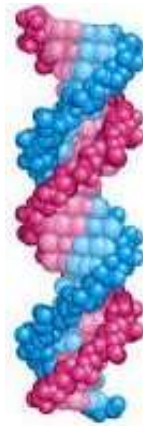
Υπάρχουν τέσσερα DNA νουκλεοτίδια τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την αζωτούχο βάση τους που μπορεί να είναι μία από τις: κυτοσίνη C, γουανίνη G, θυμίνη

T, αδενίνη A. Στο DNA συναντώνται οι πουρίνες αδενίνη A και γουανίνη G και οι πυριμιδίνες θυμίνη T και κυτοσίνη C. Παρακάτω στο σχήμα 1.1 αναπαρίστανται οι τέσσερις αζωτούχες βάσεις του.



Σχήμα 1.1: Τέσσερις αζωτούχες βάσεις του DNA

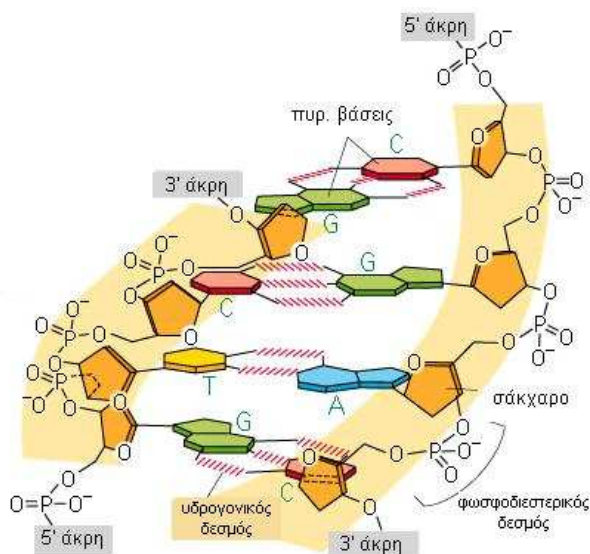
Το DNA απαντά συνήθως ως δίκλωνο μόριο αποτελούμενο από δύο πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες που περιελίσσονται η μια γύρω από την άλλη, ώστε να σχηματίζουν μία δεξιόστροφη διπλή έλικα όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2



Σχήμα 1.2: B-DNA

Οι δύο αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω των απέναντι βάσεων, σύμφωνα με τον κανόνα της συμπληρωματικότητας. Σε κάθε νουκλεοτίδιο η αζωτούχος βάση είναι ενωμένη με τον πρώτο άνθρακα της πεντόζης (θέση 1') ενώ η φωσφορική ομάδα με τον πέμπτο (θέση 5'). Στη θέση 3' βρίσκεται ένα υδροξύλιο. Οι βάσεις μπορούν να

συνδέονται ανά δύο με δεσμούς υδρογόνου σύμφωνα με τον κανόνα της συμπληρωματικότητας των βάσεων που προβλέπει πως η αδενίνη ζευγαρώνει πάντα με τη θυμίνη ενώ η γουανίνη πάντα με τη κυτοσίνη. Για το λόγο αυτό λέμε ότι η Α με τη Τ και η G με τη C είναι μεταξύ τους συμπληρωματικές. Ανάμεσα στις Α και Τ αναπτύσσονται δύο δεσμοί υδρογόνου ενώ ανάμεσα στις G και C τρεις. Η συμπληρωματικότητα των αλυσίδων υποδηλώνει ότι η νουκλεοτιδική αλληλουχία της μιας αλυσίδας καθορίζει την νουκλεοτιδική αλληλουχία της άλλης. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό για την αντιγραφή του DNA διότι κάθε αλυσίδα μπορεί να χρησιμεύσει ως καλούπι για την σύνθεση μιας συμπληρωματικής αλυσίδας έτσι ώστε να παραχθούν δύο δίκλιωνα DNA ίδια με το μητρικό.



Σχήμα 1.3: Δομή του DNA

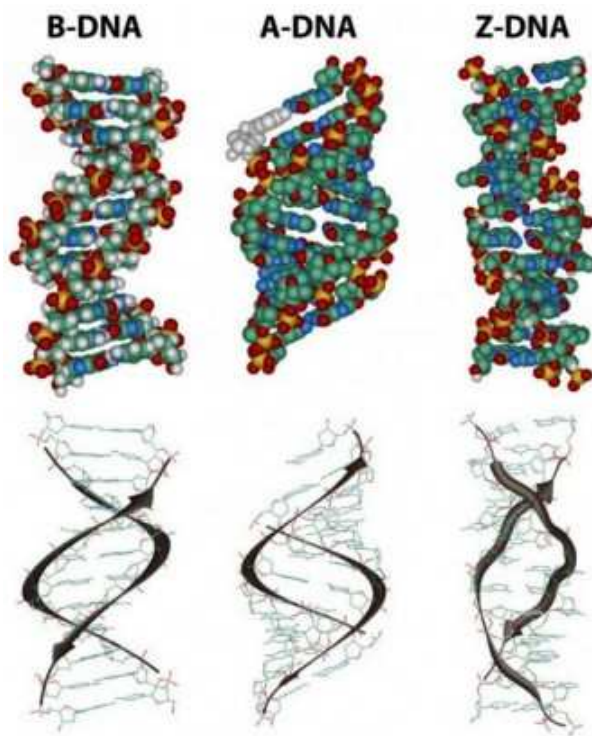
Οι Watson και Crick εισήγαγαν το μοντέλο της διπλής έλικας (J.Watson and F. Crick, Βραβείο Nobel, 1962.), οι βασικές αρχές αυτού είναι οι ακόλουθες:

1. Το DNA αποτελείται από δύο αντιπαράλληλες 5' - 3' πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες που σχηματίζουν στο χώρο μία διπλή δεξιόστροφη έλικα. (Με τον όρο αντιπαράλληλες εννοούμε ότι το 3' άκρο της μίας βρίσκεται στο 5' άκρο της άλλης).
2. Στο εξωτερικό της διπλής έλικας βρίσκεται ένας υδρόφιλος σταθερός σκελετός επαναλαμβανόμενων μονάδων που συνδέονται με 3' - 5' φωσφοδιεστερικό δεσμό. Στο εσωτερικό της έλικας απαντούν οι αζωτούχες βάσεις των νουκλεοτιδίων οι οποίες είναι υδρόφοβες.
3. Η δευτεροταγής δομή μορίου του DNA (δηλαδή η διπλή έλικα) σταθεροποιείται

χάρη στους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται ανάμεσα στις βάσεις των δύο αλυσίδων. Ανακεφαλαιώνοντας κάθε νουκλεοτίδιο του DNA αποτελείται από:

1. μία πεντόζη, τη δεοξυριβόζη,
2. μία φωσφορική ομάδα ενωμένη με την πεντόζη και τον 5' άνθρακα,
3. μία αζωτούχα βάση που μπορεί να είναι αδενίνη (adenine, A), θυμίνη (thymine, T), κυτοσίνη (cytosine, C), γουανίνη (guanine, G), η οποία συνδέεται με την πεντόζη με τον 1' άνθρακα.

Το δίκλωνο DNA μπορεί να εμφανιστεί σε διάφορες διαμορφώσεις οι οποίες περιλαμβάνουν το A-DNA, το B-DNA και το Z-DNA. Οι δύο τελευταίες είναι οι μόνες που έχουν παρατηρηθεί σε λειτουργικούς οργανισμούς και η πιο συνηθισμένη με την οποία θα ασχοληθούμε στην εργασία μας το B-DNA. Το B-DNA αποτελεί την πλήρως ενυδατωμένη δεξιόστροφη ελικοειδή διαμόρφωση του DNA όπου εμφανίζεται στην πλειοψηφία των οργανισμών στη φύση.



Σχήμα 1.4: Διαμορφώσεις του DNA

Η κατεύθυνση των αλυσίδων όπως αναφέρθηκε είναι αντιπαράλληλη, το 3' άκρο της μιας είναι ζευγαρωμένο με το 5' άκρο της άλλης. Η διάμετρος του είναι περίπου 20

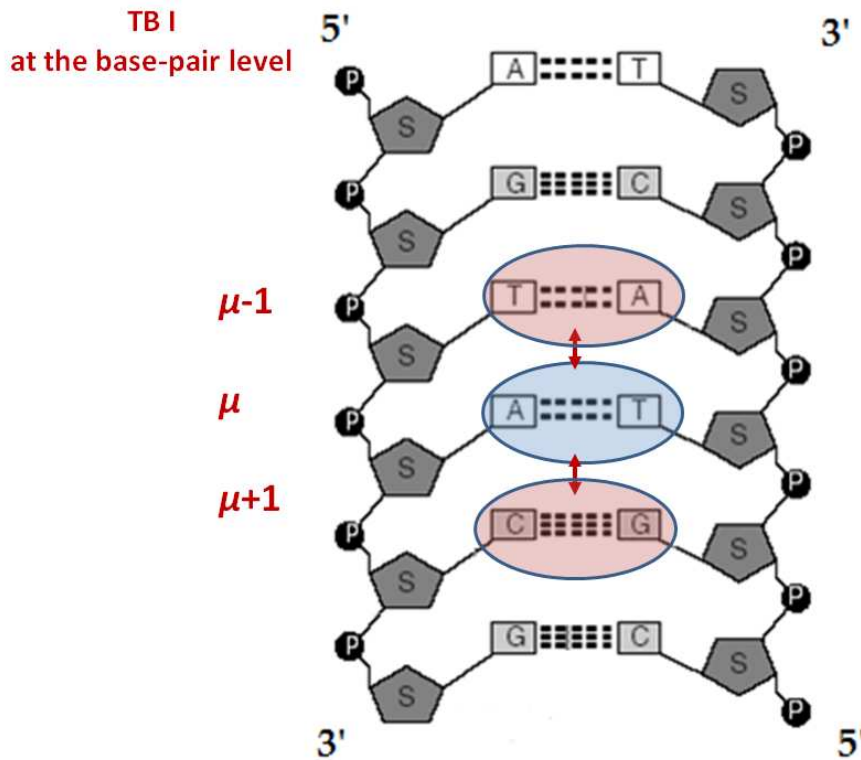


Å. Σε κάθε στροφή της έλικας αντιστοιχούν δέκα ζευγάρια βάσεων. Η κατακόρυφη απόσταση ανάμεσα στα δύο διαδοχικά ζευγάρια βάσεων είναι 0.34 nm και το βήμα της έλικας είναι 3.4 nm. Η διπλή έλικα είναι δεξιόστροφη και έχει δευτεροταγή δομή στο χώρο.

Στη συγκεκριμένη εργασία για την κβαντομηχανική περιγραφή της μεταφοράς φορτίου κατά μήκος της διπλής έλικας του DNA, αποτελεί το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης. Θα ασχοληθούμε με τη μεταφορά φορτίου διαμέσου περιοδικών τμημάτων DNA. Ως φορέας ηλεκτρικού φορτίου θεωρείται είτε το ηλεκτρόνιο, είτε η οπή, τον οποίο τοποθετούμε σε μία βάση (στην προκειμένη εργασία στην πρώτη, την δεύτερη, την προτελευταία και την τελευταία βάση). Η οπή μεταφέρεται μέσω των τροχιακών HOMO των βάσεων δηλαδή των Υψηλότερων Κατειλημμένων Μοριακών Τροχιακών, ενώ ένα ηλεκτρόνιο μεταξύ των LUMO των βάσεων, δηλαδή των Χαμηλότερων Μη Κατειλημμένων Μοριακών Τροχιακών. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι τα τροχιακά HOMO / LUMO διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στη μεταφορά φορέα. Η μεταφορά φορτίου οφείλεται στην αλληλεπικάλυψη των π μοριακών τροχιακών των βάσεων ενώ η ραχοκοκαλιά καθώς και η ταλάντωση της αλυσίδας δε λαμβάνονται υπ' όψιν. Οι κυματοσυναρτήσεις που χαρακτηρίζουν το φορέα δηλαδή οι κυματοσυναρτήσεις HOMO / LUMO των βάσεων είναι μονοσωματιδιακές. Οι μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις είναι ορθοκανονικές μεταξύ τους και οι αλληλεπιδράσεις πραγματοποιούνται μεταξύ των γειτονικών βάσεων. Έτσι για την περιγραφή σε επίπεδο μεμονωμένης βάσης απαιτούνται οι HOMO / LUMO επιτόπιες ενέργειες των μεμονωμένων βάσεων και οι HOMO / LUMO παράμετροι μεταπήδησης ενός φορέα είτε μεταξύ γειτονικών βάσεων του ίδιου κλώνου είτε μεταξύ βάσεων που βρίσκονται διαγώνια από τον ένα κλώνο στον άλλον είτε μεταξύ συμπληρωματικών βάσεων που αποτελούν ένα ζεύγος βάσεων.

Η δομή της εργασίας έχει ως εξής: Στο κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται το Πρότυπο Ισχυρής Δέσμησης που θα εφαρμοστεί στα υπο μελέτη πολυμερή τμήματα DNA και προσδιορίζονται οι ηλεκτρονικοί παράμετροι που απαιτούνται για τη μεταφορά φορτίου. Παρουσιάζεται η γενική μέθοδος επίλυσης συστήματος  $2N$  διαφορικών εξισώσεων με τη μέθοδο ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων. Στο κεφάλαιο 2 ορίζονται οι παρακάτω φυσικές ποσότητες: ιδιοφάσματα, πυκνότητες καταστάσεων, μέσες χρονικά πιθανότητες εύρεσης φορέα, φάσματα Fourier και FFT, καθαροί μέσοι ρυθμοί μεταφοράς, όπως και τα αριθμητικά αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της εφαρμογής της προσέγγισης Ισχυρής Δέσμησης σε επίπεδο βάσεων. Παρακάτω θα παρουσιάσουμε συνοπτικά τις δύο περιγραφές του Προτύπου Ισχυρής Δέσμησης ( σε επίπεδο ζεύγους βάσεων και σε επίπεδο μεμονωμένων βάσεων) και τις αντίστοιχες εξισώσεις τις οποίες θα αποδείξουμε αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια.

Αρχικά αναπαρίστανται η προσέγγιση Ισχυρής Δέσμησης για την περιγραφή της μεταφοράς ενός επιπλέον φορτίου (οπής ή ηλεκτρονίου) σε ορισμένα τμήματα του B-DNA σε επίπεδο ζευγών βάσεων. Συγκεκριμένα αν ο φορέας βρίσκεται στο  $\mu$ -οστό ζεύγος βάσης δηλαδή στο παράδειγμά μας στο τέταρτο ζεύγος βάσης A-T μπορεί να μεταφερθεί στο προηγούμενο ζεύγος βάσεων  $\mu - 1$  το οποίο είναι το T-A και στο επόμενο ζεύγος βάσεων  $\mu + 1$  που είναι το C-G.



Σχήμα 1.5: Σχηματική περιγραφή Ισχυρής Δέσμησης σε επίπεδο ζευγών βάσεων TB I.

Η χρονοεξαρτώμενη κυματοσυνάρτηση ενός φορέα θεωρείται ως γραμμικός συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων των ζευγών βάσεων με χρονοεξαρτώμενους συντελεστές:

$$\psi_{H/L}^{DNA}(r, t) = \sum_{\mu} A_{\mu}(t) \psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r) \quad (1.1)$$

όπου η  $\psi_{H/L}^{bp(\mu)}(r)$  είναι η HOMO/LUMO κυματοσυνάρτηση του  $\mu$ -οστού ζεύγους βάσεων και  $|A_{\mu}(t)|^2$  η πιθανότητα εντοπισμού του φορέα στο  $\mu$ -οστό ζεύγος βάσεων.

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

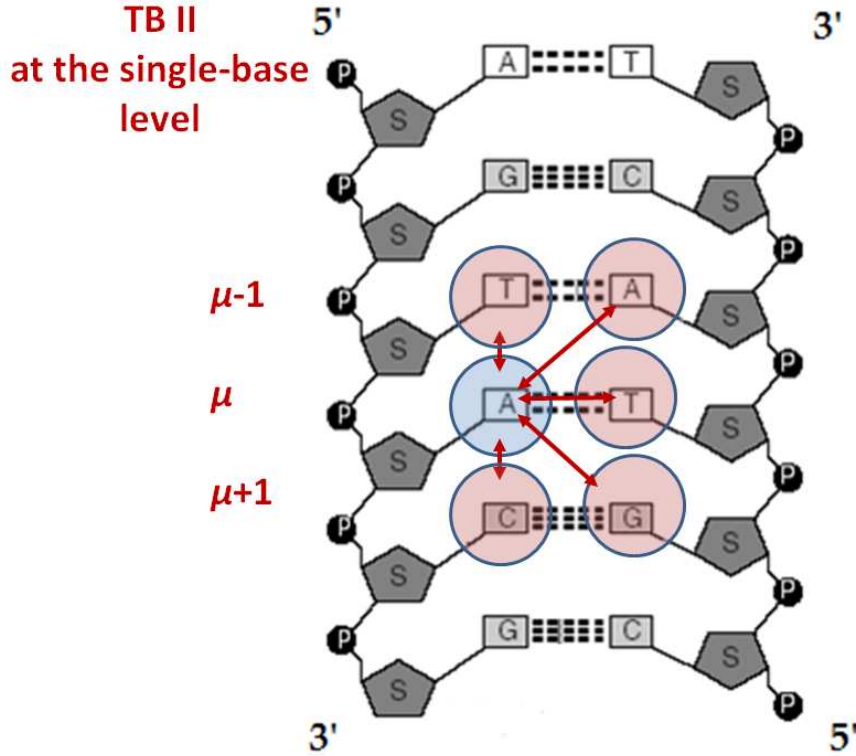
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{H/L}^{DNA}(t) = \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA}(t) \quad (1.2)$$

Εκτελώντας μια σειρά υπολογισμών καταλήγουμε στο σύστημα πεπλεγμένων διαφορικών εξισώσεων Ισχυρής Δέσμευσης πρώτης τάξης στο οποίο υπακούουν οι χρονοεξαρτώμενοι συντελεστές  $A_\mu(t)$ :

$$i\hbar \frac{dA_\mu}{dt} = E_{H/L}^{bp(\mu)} A_\mu + t_{H/L}^{bp(\mu, \mu-1)} A_{\mu-1} + t_{H/L}^{bp(\mu, \mu+1)} A_{\mu+1} \quad (1.3)$$

με  $E_{H/L}^{bp(\mu)}$  η HOMO/LUMO επιτόπια ενέργεια του ζεύγους βάσεων και  $t_{H/L}^{bp}$  τα ολοκληρώματα μεταφοράς μεταπήδησης μεταξύ των διαδοχικών ζευγών βάσεων.

Στη συνέχεια θα περιγράψουμε το πρότυπο Ισχυρής Δέσμευσης για τη μεταφορά ενός επιπλέον φορτίου (οπής ή ηλεκτρονίου) σε ορισμένα τμήματα του B-DNA σε επίπεδο μεμονωμένων βάσεων. Αν για παράδειγμα ο φορέας βρίσκεται σε μία βάση της πρώτης έλικας και στο παράδειγμα που ακολουθεί στην αδενίνη A του  $\mu$ -οστού ζεύγους βάσεων, μπορεί να μεταφερθεί εντός του  $\mu$ -οστού ζεύγους βάσεων στη θυμίνη T ή να έχουμε διαγώνια μεταφορά στη βάση της δεύτερης έλικας είτε του προηγούμενου ζεύγους  $\mu - 1$  που είναι η αδενίνη A είτε του επόμενου ζεύγους  $\mu + 1$  που είναι η γουανίνη G ή να μεταφερθεί κατά μήκος της ίδιας έλικας είτε στο προηγούμενο ζεύγος βάσεων  $\mu - 1$  στη θυμίνη T είτε στο επόμενο ζεύγος βάσεων  $\mu + 1$  στη κυτοσίνη C.



Σχήμα 1.6: Σχηματική περιγραφή Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο μεμονωμένων βάσεων TB II.

Στην περιγραφή αυτή έχουμε τις παρακάτω σχέσεις:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{H/L}^{DNA} = \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA} \quad (1.4)$$

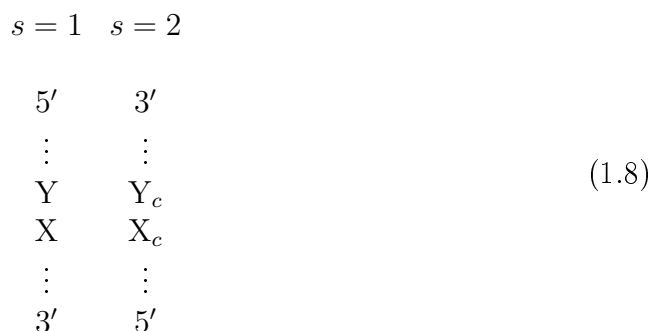
$$\psi_{H/L}^{DNA}(r, t) = \sum_{\mu} [A_{\mu}(t) \psi_{H/L}^{b(\mu,1)}(r) + B_{\mu}(t) \psi_{H/L}^{b(\mu,2)}(r)] \quad (1.5)$$

$$i\hbar \frac{dA_{\mu}}{dt} = E_{H/L}^{b(\mu,1)} A_{\mu} + t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu,2)} B_{\mu} + t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu-1,1)} A_{\mu-1} + t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu+1,1)} A_{\mu+1} + t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu-1,2)} B_{\mu-1} + t_{H/L}^{b(\mu,1;\mu+1,2)} B_{\mu+1} \quad (1.6)$$

$$i\hbar \frac{dB_{\mu}}{dt} = E_{H/L}^{b(\mu,2)} B_{\mu} + t_{H/L}^{b(\mu,2;\mu,1)} A_{\mu} + t_{H/L}^{b(\mu,2;\mu-1,2)} B_{\mu-1} + t_{H/L}^{b(\mu,2;\mu+1,2)} B_{\mu+1} + t_{H/L}^{b(\mu,2;\mu-1,1)} A_{\mu-1} + t_{H/L}^{b(\mu,2;\mu+1,1)} A_{\mu+1} \quad (1.7)$$

## 1.2 Παράμετροι για την περιγραφή Ισχυρής Δέσμευσης σε επίπεδο βάσεων και συμβολισμοί

Για να αναπαραστήσουμε δύο διαδοχικά ζεύγη βάσεων DNA ακολουθούμε την παρακάτω σύμβαση



Μπορούμε να συμβολίσουμε τα διαδοχικά ζεύγη βάσεων στο DNA με  $YX$  και τις συμπληρωματικές βάσεις τους με  $Y_c$  και  $X_c$ . Το πρώτο ζεύγος υποδηλώνει ότι οι βάσεις  $Y$  και  $X$  βρίσκονται στον ίδιο κλώνο στην κατεύθυνση  $5' - 3'$ , ενώ το  $Y_c$  και το  $X_c$  στην αντίθετη κατεύθυνση  $3' - 5'$ . Στο παραπάνω διάγραμμα ένας ζεύγος βάσης αποτελούν τα  $Y - Y_c$  και το διαδοχικό αυτού  $X - X_c$ . Η απόσταση του πρώτου από το δεύτερο ζεύγος είναι  $3.4 \text{ \AA}$  και είναι στραμμένο σε σύγκριση με το πρώτο κατά  $36^\circ$ . Οι βάσεις  $Y$  και  $X$  μπορούν να είναι  $A, T, C, G$ . Αν για παράδειγμα έχω το διμερές  $CA$  σημαίνει ότι οι βάσεις  $C$  και  $A$  βρίσκονται στον ένα κλώνο στην κατεύθυνση  $5' - 3'$  και στον δεύτερο συμπληρωματικό κλώνο βρίσκονται οι βάσεις  $G$  και  $T$  στην  $3' - 5'$  κατεύθυνση.

Στην συγκεκριμένη εργασία θα ασχοληθούμε με τα ομοπολυμερή (πολυμερή τύπου  $\alpha'$ ) δηλαδή πολυμερή που έχουν ως μονάδα επανάληψης ένα μονομερές. Συγκεκριμένα με τα  $\text{poly(dA)} - \text{poly(dT)}$  και τα  $\text{poly(dG)} - \text{poly(dC)}$  που θα αποτελούνται από  $N$  ζεύγη βάσεων. Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή είναι οι HOMO και LUMO επιτόπιες ενέργειες φορέων στις βάσεις ( βλέπουμε στο υποκεφάλαιο 1.3) και τα ολοκληρώματα μεταφοράς, μεταπήδησης ( στο υποκεφάλαιο 1.4). Οι παράμετροι ισχυρής δέσμευσης λαμβάνονται από την βιβλιογραφία και έχουν υπολογιστεί με μεθόδους από διάφορους συγγραφείς. Θα πρέπει να τονίσουμε ότι οι παράμετροι  $E_H^{bp}$  και  $t_H^{bp}$  για την μεταφορά οπών πρέπει να ληφθούν με αντίθετο πρόσημο. Συγκεκριμένα οι παράμετροι που αφορούν τις επιτόπιες ενέργειες HOMO / LUMO  $E_H^b, E_L^b$  των βάσεων ( $A, T, G, C$ ) έχουν υπολογιστεί και μετρηθεί από διάφορους συγγραφείς [9–45]. Οι τιμές που χρησιμο-

ποιούμε [45] φαίνονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Οι επιτόπιες ενέργειες των τεσσάρων βάσεων του B-DNA, οι τιμές των οποίων δίνονται σε eV.

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

Οι παράμετροι που αφορούν τα ολοκληρώματα μεταπήδησης  $t_{H/L}^{b(\lambda,s;\mu,s')}$  του φορέα μεταξύ γειτονικών βάσεων έχουν υπολογιστεί από διάφορους συγγραφείς [46–51]. Οι τιμές που χρησιμοποιούμε [45] φαίνονται στους παρακάτω πίνακες 1.2, 1.3, 1.4, 1.5.

Πίνακας 1.2: Παράμετροι μεταπήδησης για οπές,  $t_H^b$  και για ηλεκτρόνια  $t_L^b$ , για τη μεταφορά εντός του ζεύγους βάσεων. Δίνονται σε meV.

Ακολουθία βάσεων	$t_H^b$	$t_L^b$
A-T	-12	-9
G-C	-12	16

Πίνακας 1.3: Παράμετροι μεταπήδησης για οπές,  $t_H^b$  και για ηλεκτρόνια  $t_L^b$ , για τη διαγώνια μεταφορά φορέων στη 5' - 5' διεύθυνση. Οι τιμές δίνονται σε meV.

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

Πίνακας 1.4: Παράμετροι μεταπήδησης για σπές,  $t_H^b$  και για ηλεκτρόνια  $t_L^b$ , για τη διαγώνια μεταφορά φορέων στη  $3' - 3'$  διεύθυνση. Οι τιμές δίνονται σε  $meV$ .

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

Πίνακας 1.5: Παράμετροι μεταπήδησης για σπές,  $t_H^b$  και για ηλεκτρόνια  $t_L^b$ , για τη μεταφορά εντός του κλώνου μεταξύ διαδοχικών βάσεων. Οι τιμές δίνονται σε  $meV$ .

Ζεύγος βάσης	$t_H^b$	$t_L^b$
AA	-8	16
AT	68	7
AG	-5	1
AC	68	-3
TA	25	-7
TT	-117	-30
TG	28	-17
TC	-86	22
GA	-79	30
GT	73	-32
GG	-62	20
GC	80	43
TA	5	-12
TT	-107	63
TG	-1	15
TC	-66	-47

### 1.3 Η $\pi$ μοριακή δομή των βάσεων του DNA

Για την περιγραφή της  $\pi$  ηλεκτρονικής δομής των τεσσάρων αζωτούχων βάσεων του DNA, των A, T, C, G χρησιμοποιείται η μέθοδος LCAO δηλαδή Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών. Οι βάσεις αυτές είναι επίπεδα οργανικά μόρια που συνδέονται μέσω  $sp^2$  υβριδισμού και τα  $p_z$  ατομικά τροχιακά τους βρίσκονται κάθετα στο μοριακό επίπεδο. Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αυτά τα τροχιακά δημιουργούν  $\pi$  μοριακά τροχιακά. Η μέθοδος LCAO παρέχει μία άμεση προσέγγιση της  $\pi$ -μοριακής δομής. Η  $\pi$  μοριακή μονοσωματιδιακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να προσεγγιστεί ως εξής

$$\psi^b(r) = \sum_{j=1}^N c_j p_{z,j}(r) \quad (1.9)$$

Ο δείκτης  $j$  δηλώνει την άθροιση σε όλα τα άτομα (από ένα έως  $N$ ) που συνεισφέρουν  $p_z$  ηλεκτρόνια στη δεδομένη βάση του DNA. Ο συντελεστής ο οποίος δίνει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου που καταλαμβάνει το μοριακό τροχιακό  $\psi^b(r)$  στο  $j$ -οστό άτομο είναι ο  $|C_j|^2$  ενώ το  $p_{z,j}(r)$  υποδηλώνει το αντίστοιχο ατομικό τροχιακό. Η  $\psi^b(r)$  υπακούει στην εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}^b \psi^b(r) = E^b \psi^b(r) \quad (1.10)$$

όπου  $\hat{H}^b$  είναι η Χαμιλτονιανή και  $E^b$  η ιδιοτιμή της ενέργειας της βάσης. Αντικαθιστώντας στην 1.10 την 1.9 παίρνουμε

$$\hat{H}^b \sum_{j=1}^N c_j p_{z,j}(r) = E^b \sum_{j=1}^N c_j p_{z,j}(r) \quad (1.11)$$

$$\sum_{j=1}^N c_j \hat{H}^b p_{z,j}(r) = E^b \sum_{j=1}^N c_j p_{z,j}(r) \quad (1.12)$$

$$\sum_{j=1}^N c_j p_{z,i}^*(r) \hat{H}^b p_{z,j}(r) = E^b \sum_{j=1}^N c_j p_{z,i}^*(r) p_{z,j}(r) \quad (1.13)$$

$$\sum_{j=1}^N c_j \int dr p_{z,i}^*(r) \hat{H}^b p_{z,j}(r) = E^b \sum_{j=1}^N c_j \int dr p_{z,i}^*(r) p_{z,j}(r) \quad (1.14)$$

Λόγω ισχυρής δέσμευσης των  $p_z$  τροχιακών στα άτομα, η αλληλεπικάλυψη των  $p_z$  τροχιακών διαφορετικών ατόμων θεωρείται αμελητέα, ενώ η αλληλεπικάλυψη τους



μέσω της Χαμιλτονιανής δεν μηδενίζεται. Δηλαδή

$$\sum_{j=1}^N c_j \int dr p_{z,i}^*(r) \hat{H}^b p_{z,j}(r) = E^b \sum_{j=1}^N c_j \delta_{ij} \quad (1.15)$$

θέτοντας

$$\int dr p_{z,i}^*(r) \hat{H}^b p_{z,j}(r) = H_{ij}^b \quad (1.16)$$

καταλήγουμε στη σχέση

$$\sum_{j=1}^N (H_{ij}^b - E^b \delta_{ij}) c_j = 0 \quad (1.17)$$

Δηλαδή το σύστημα  $N$  εξισώσεων για τον προσδιορισμό των ιδιοτιμών και των ιδιοκαταστάσεων της ενέργειας της βάσης ισοδυναμεί με την διαγωνοποίηση του  $N \times N$  πίνακα της Χαμιλτονιανής. Μέσω της αριθμητικής επίλυσης αυτού προσδιορίζονται οι συντελεστές  $c_j$  και τα ιδιοανύσματα  $\psi^b(r)$  καθώς και οι αντίστοιχες ιδιοτιμές  $E^b$ . Για να προσδιορίσουμε τα στοιχεία μήτρας  $H_{ij}^b$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που αναφέρεται στο άρθρο [45]. Για τα διαγώνια στοιχεία μήτρας  $H_{ij}^b = E_j$  προκύπτουν οι τιμές

- ◊  $E_C = -6.7$  eV για τα άτομα άνθρακα
- ◊  $E_{N_2} = -7.9$  eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν ένα  $p_z$  ηλεκτρόνιο.
- ◊  $E_{N_3} = -10.9$  eV για τα άτομα αζώτου που συνεισφέρουν δύο  $p_z$  ηλεκτρόνια.
- ◊  $E_O = -11.8$  eV για τα άτομα οξυγόνου

Για τα μη διαγώνια στοιχεία  $H_{ij}^b$  υπάρχουν οι εξής δύο περιπτώσεις:

Αν  $i \neq j$  δηλαδή όταν οι δείκτες  $i$  και  $j$  αναφέρονται σε γειτονικά άτομα χρησιμοποιείται ο τύπος του Harrison [52]

$$V_{\rho\rho\pi} = H_{ij}^b = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d_{ij}^2} \quad (1.18)$$

με  $m$  να είναι η μάζα του και  $d_{ij}$  η απόσταση μεταξύ των αντίστοιχων πλησιέστερων γειτονικών ατόμων.

Η δεύτερη περίπτωση αφορά τα μη διαγώνια στοιχεία μήτρας και αναφέρονται σε άτομα που δε συνδέονται άμεσα. Ισχύει  $H_{ij}^b = 0$ .

Για τον προσδιορισμό των  $N$  μοριακών τροχιακών και των ιδιοενεργειών χρειάζεται η διαγωνοποίηση της Χαμιλτονιανής. Έτσι ξεκινώντας από τα χαμηλότερα ενεργειακά τροχιακά τα οποία συμπληρώνονται με δύο ηλεκτρόνια το καθένα, ολοκληρώνονται με τα υψηλότερα τροχιακά έως ότου εξαντληθούν όλα τα διαθέσιμα  $p_z$  ηλεκτρόνια. Το ενεργειακά υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό ονομάζεται  $\pi$  HOMO (Highest

Occupied Molecular Orbital, HOMO) και είναι το  $\psi_H^b(r)$ , ενώ το ενεργειακά χαμηλότερο μη κατειλημμένο είναι το  $\pi^*$  LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) και είναι το  $\psi_L^b(r)$ .

## 1.4 Περιγραφή Ισχυρής Δέσμμευσης σε επίπεδο βάσης

Για να περιγράψουμε τη μεταφορά φορτίου μεταξύ των βάσεων, θα πρέπει να γνωρίζουμε ότι οι όροι HOMO και LUMO αφορούν τις μονοηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις που αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα το υψηλότερο ενεργειακά κατειλημμένο τροχιακό και το χαμηλότερο ενεργειακά μη κατειλημμένο τροχιακό του μοριακού συμπλέγματος. Έχοντας προσδιορίσει τα μοριακά τροχιακά  $\psi_H^b(r)$  και  $\psi_L^b(r)$  θα μπορέσουμε να προσδιορίσουμε τη χρονοεξαρτώμενη κυματοσυνάρτηση ολόκληρου του πολυμερούς DNA και οποιουδήποτε φορέα. Δηλαδή είτε ηλεκτρονίου που κινείται μέσω των LUMO ιδιοκαταστάσεων των βάσεων, είτε οπής που κινείται μέσω των HOMO. Συγκεκριμένα

$$\psi_{H/L}^{DNA}(t) = \sum_{\lambda=1}^N [A_{\lambda}(t)\psi_{H/L}^{b(\lambda,1)} + B_{\lambda}(t)\psi_{H/L}^{b(\lambda,2)}] \quad (1.19)$$

Δείκτης  $\lambda$  : αύξοντας αριθμός των ζευγών βάσεων. Δηλαδή  $\lambda=1,2,\dots,N$ .

Δείκτης  $s$  : αύξοντας αριθμός των κλώνων. Δηλαδή  $s = 1$  ή  $s = 2$ .

Ο κλώνος με  $s = 1$  έχει κατεύθυνση 5'-3'

Ο κλώνος με  $s = 2$  έχει κατεύθυνση 3'-5'

Έτσι με βάση τα παραπάνω ορίζεται και ο δείκτης  $b = b(\lambda, s)$  των βάσεων. Δηλαδή :

$b = b(\lambda, s) = 2(\lambda-1) + s$ , με  $b = 1,2,3,\dots,2N$

Σχηματικά

$\lambda$	$s$	$b$
1	1	1
1	2	2
2	1	3
2	2	4
3	1	5
3	2	6

Η παραπάνω κυματοσυνάρτηση γράφεται ως ανάπτυγμα των κυματοσυναρτήσεων των βάσεων με χρονοεξαρτώμενους συντελεστές. Οι συντελεστές  $A_\lambda(t)$  και  $B_\lambda(t)$  αντιστοιχούν στις βάσεις του κλώνου 1 και 2 του  $\lambda$ -οστού μονομερούς αντίστοιχα. Οι  $\psi_{H/L}^{b(\lambda,1)}$  και  $\psi_{H/L}^{b(\lambda,2)}$  είναι οι HOMO / LUMO κυματοσυναρτήσεις των βάσεων του  $\lambda$ -οστού ζεύγους βάσεων που εντοπίζονται είτε στην πρώτη έλικα  $s=1$  είτε στη δεύτερη  $s=2$ . Το τετράγωνο του μέτρου των χρονοεξαρτώμενων συντελεστών,  $|A_\lambda(t)|^2$  και  $|B_\lambda(t)|^2$  είναι οι πιθανότητες ο φορέας να βρεθεί στις βάσεις του ενός ή του άλλου κλώνου. Το άθροισμα επεκτείνεται σε όλες τις βάσεις του εξεταζόμενου μορίου DNA. Η κατάσταση  $\psi_{H/L}^{DNA}(t)$  υπακούει στην χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{H/L}^{DNA}(t) = \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA}(t) \quad (1.20)$$

Αντικαθίστω την 1.19 στην 1.20

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\lambda=1}^N [A_\lambda(t) \psi_{H/L}^{b(\lambda,1)} + B_\lambda(t) \psi_{H/L}^{b(\lambda,2)}] = \hat{H}^{DNA} \sum_{\lambda=1}^N [A_\lambda(t) \psi_{H/L}^{b(\lambda,1)} + B_\lambda(t) \psi_{H/L}^{b(\lambda,2)}] \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\lambda=1}^N [A_\lambda(t) \psi_{H/L}^{b(\mu,s)*} \psi_{H/L}^{b(\lambda,1)} + B_\lambda(t) \psi_{H/L}^{b(\mu,s)*} \psi_{H/L}^{b(\lambda,2)}] = \\ \sum_{\lambda=1}^N [A_\lambda(t) \psi_{H/L}^{b(\mu,s)*} \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{b(\lambda,1)} + B_\lambda(t) \psi_{H/L}^{b(\mu,s)*} \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{b(\lambda,2)}] \end{aligned} \quad (1.22)$$

Για τα στοιχεία του πρώτου μέλους ισχύουν

$$\psi_{H/L}^{b(\mu,s)*} \psi_{H/L}^{b(\lambda,1)} = \delta_{\mu\lambda} \delta_{s1} \quad (1.23)$$

$$\psi_{H/L}^{b(\mu,s)*} \psi_{H/L}^{b(\lambda,2)} = \delta_{\mu\lambda} \delta_{s2} \quad (1.24)$$

Προκύπτουν από τις 1.19 και 1.20 οι σχέσεις

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dA_\lambda}{dt} = E_{H/L}^{b(\lambda,1)} A_\lambda + t_{H/L}^{b(\lambda,1;\lambda,2)} B_\lambda + t_{H/L}^{b(\lambda,1;\lambda-1,1)} A_{\lambda-1} + t_{H/L}^{b(\lambda,1;\lambda+1,1)} \\ A_{\lambda+1} + t_{H/L}^{b(\lambda,1;\lambda-1,2)} B_{\lambda-1} + t_{H/L}^{b(\lambda,1;\lambda+1,2)} B_{\lambda+1} \end{aligned} \quad (1.25)$$

και η παρακάτω

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dB_\lambda}{dt} = E_{H/L}^{b(\lambda,2)} B_\lambda + t_{H/L}^{b(\lambda,2;\lambda,1)} A_\lambda + t_{H/L}^{b(\lambda,2;\lambda-1,2)} B_{\lambda-1} + t_{H/L}^{b(\lambda,2;\lambda+1,2)} \\ B_{\lambda+1} + t_{H/L}^{b(\lambda,2;\lambda-1,1)} A_{\lambda-1} + t_{H/L}^{b(\lambda,2;\lambda+1,1)} A_{\lambda+1} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Περιγραφή των παραπάνω όρων της εξίσωσης 1.25

Πίνακας 1.6: Αναλυτικά οι όροι της εξίσωσης

$t_{H/L}^{b(\lambda,1;\lambda,2)}$ :	εκφράζει τη μεταφορά φορέα εντός του ζεύγους βάσεων.
$t_{H/L}^{b(\lambda,1;\lambda-1,1)}$ :	εκφράζει τη μεταφορά με το προηγούμενο ζεύγος βάσεων διαελιξιακάς.
$t_{H/L}^{b(\lambda,1;\lambda+1,1)}$ :	εκφράζει τη μεταφορά με το επόμενο ζεύγος βάσεων διαελιξιακάς.
$t_{H/L}^{b(\lambda,1;\lambda-1,2)}$ :	εκφράζει τη μεταφορά με το προηγούμενο ζεύγος βάσεων διαγώνια.
$t_{H/L}^{b(\lambda,1;\lambda+1,2)}$ :	εκφράζει τη μεταφορά με το επόμενο ζεύγος βάσεων διαγώνια.

Ομοίως περιγράφονται και οι όροι της δεύτερης εξίσωσης έχοντας σημείο αναφοράς τη βάση που ανήκει στο  $\lambda$ -οστό ζεύγος βάσης του δευτερου κλώνου.

Μπορούμε επίσης να υποθέσουμε ότι

$$\int dr \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)*} \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)} \simeq \int dr \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)*} \hat{H}^{b(\lambda,s)} \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)} = E_{H/L}^{b(\lambda,s)} \quad (1.27)$$

για  $s = 1,2$ .

Για  $E_{H/L}^{b(\lambda,s)}$  οι επιτόπιες ενέργειες των βάσεων του ενός και του άλλου κλώνου που ανήκουν στο  $\lambda$ -οστό ζεύγος βάσης. Τέλος μπορούμε να θέσουμε ότι:

$$t_{H/L}^{b(\lambda,s;\mu,s')} = \int dr \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)*} \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{b(\mu,s')} \quad (1.28)$$

Δηλαδή το ολοκλήρωμα μεταφοράς που εκφράζει την παράμετρο μεταπήδησης για τη μεταφορά οπής ή ηλεκτρονίου. Αντικαθιστώντας στην παραπάνω σχέση όπου

$$\psi_{H/L}^{b(\lambda,s)} = \sum_{i=1}^N C_{iH/L}^{b(\lambda,s)} p_z^i \quad (1.29)$$

προκύπτει

$$t_{H/L}^{b(\lambda,s;\mu,s')} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} C_{iH/L}^{b(\lambda,s)*} C_{jH/L}^{b(\mu,s')} V_{ij} \quad (1.30)$$

με

$$V_{ij} = \int d^3r p_{z,i}^{(\lambda,s)} \hat{H}^{DNA} p_{z,j}^{(\mu,s')} \quad (1.31)$$

Τα στοιχεία μήτρας  $V_{ij}$  μπορούν να εξαχθούν από την έκφραση Slater - Koster [53,54]

$$V_{ij} = V_{pp\sigma} \sin^2 \varphi + V_{pp\pi} \cos^2 \varphi \quad (1.32)$$

όπου η γωνία  $\varphi$  σχηματίζεται από τη διεύθυνση που ενώνει τα άτομα  $i$  και  $j$  και το επίπεδο που βρίσκεται κάθετα στα  $p_z$  τροχιακά (δηλαδή το επίπεδο των βάσεων). Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τα στοιχεία μήτρας  $V_{pp\sigma}$  και  $V_{pp\pi}$  βρίσκονται στο άρθρο [52]. Έτσι υπάρχουν δύο περιπτώσεις. Όταν η γωνία είναι μηδέν,  $\varphi = 0$ , θα ισχύει

$$V_{ij} = V_{pp\pi} \quad (1.33)$$

Αυτή η περίπτωση αφορά τα άτομα που ανήκουν σε διαφορετικές βάσεις εντός του ζεύγους βάσεων. Ενώ για οποιαδήποτε άλλη περίπτωση, δηλαδή για  $\varphi \neq 0$ , τα στοιχεία μήτρας θα δίνονται από τη παραπάνω σχέση και αφορούν τα άτομα που βρίσκονται σε διαφορετικά ζεύγη βάσεων. Ο τύπος του Harrison ισχύει για αποστάσεις της τάξης ομοιοπολικού δεσμού. Για μεγαλύτερες διατομικές αποστάσεις ο τύπος του Harrison ( $\propto \frac{1}{d^2}$ ) δεν ισχύει. Αντικαθίστανται από άλλον που φθίνει εκθετικά [55,57] περιγράφει καλύτερα τις αλληλοεπικαλύψεις τροχιακών μεταξύ ατόμων διαφορετικών μορίων σε αποστάσεις τουλάχιστον της τάξης του δεσμού υδρογόνου ή και μεγαλύτερες ( $\simeq 3 \text{ \AA}$ ).

$$V_{pp\pi} = A e^{-\beta(d-d_0)} \quad (1.34)$$

Οι σταθερές  $A$  και  $\beta$  προσδιορίζονται από τις εξής απαιτήσεις

◊ Για τυπικές αποστάσεις της τάξης ομοιοπολικού δεσμού  $d_0$  τα  $V_{pp\pi}$  συμπίπτουν με εκείνη που προκύπτει από τον τύπο Harrison:

$$A = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d_0^2} \quad (1.35)$$

Δηλαδή

$$A e^{-\beta(d-d_0)} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d^2} \quad (1.36)$$

$$-0.63 \frac{\hbar^2}{m d_0^2} e^{-\beta(d-d_0)} = -0.63 \frac{\hbar^2}{m d^2} \quad (1.37)$$

$$\left(\frac{d_0}{d_{ij}}\right)^2 = e^{-\beta(d-d_0)} \quad (1.38)$$

◊ Η παράγωγος της  $V_{pp\pi}$  ως προς  $d$  για  $d_{ij} = d_0$  συμπίπτει με την παράγωγο ως προς  $d$  της σχέσης από τον τύπο του Harrison

$$\left. \frac{\partial}{\partial d} (Ae^{-\beta(d-d_0)}) \right|_{d=d_0} = \left. \frac{\partial}{\partial d} \left( -0.63 \frac{\hbar^2}{md^2} \right) \right|_{d=d_0} \quad (1.39)$$

$$-\beta Ae^{-\beta(d-d_0)} \Big|_{d=d_0} = 2 \cdot 0.63 \frac{\hbar^2}{md^3} \Big|_{d=d_0} \quad (1.40)$$

$$-\beta A = 2 \cdot 0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^3} \quad (1.41)$$

όπου

$$A = -0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^2} \quad (1.42)$$

$$\beta \cdot 0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^2} = 2 \cdot 0.63 \frac{\hbar^2}{md_0^3} \quad (1.43)$$

$$\beta = \frac{2}{d_0} \quad (1.44)$$

και επιλέγεται απόσταση  $d_0 = 1,35 \text{ \AA}$  [45]. Για επικαλύψεις τροχιακών τύπου  $pp\sigma$ , τα  $V_{pp\sigma}$  δίνονται από την έκφραση  $V_{pp\sigma} = Ae^{-\beta(d-d_0)}$  έχοντας διαφορετικό συντελεστή

$$A = 2.22 \frac{\hbar^2}{md_0^2}. \quad (1.45)$$

## 1.5 Γενική μέθοδος επίλυσης του συστήματος εξισώσεων Ισχυρής Δέσμησης

Το σύστημα εξισώσεων είναι ένα γραμμικό σύστημα  $2N$  διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης με συντελεστές χρονικά εξαρτημένους και  $N$  το πλήθος των μονομερών που απαρτίζουν το εξεταζόμενο τμήμα DNA [58]. Η κυματοσυνάρτηση HOMO / LUMO του πολυμερούς DNA,  $\psi_{H/L}^{DNA}(t)$  υπακούει στη χρονοεξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{H/L}^{DNA}(t) = \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{DNA}(t) \quad (1.46)$$

Η  $\psi_{H/L}^{DNA}(t)$  γράφεται ως ανάπτυγμα των κυματοσυναρτήσεων των βάσεων του DNA με χρονοεξαρτώμενους συντελεστές.

$$\psi_{H/L}^{DNA}(t) = \sum_{\lambda=1}^N [A_{\lambda}(t) \psi_{H/L}^{b(\lambda,1)} + B_{\lambda}(t) \psi_{H/L}^{b(\lambda,2)}] \quad (1.47)$$

όπου  $|A_{\lambda}(t)|^2$  και  $|B_{\lambda}(t)|^2$  πιθανότητες εύρεσης μιας επιπλέον όπης ή ηλεκτρονίου στις  $\lambda$ -οστές βάσεις του πρώτου και δεύτερου κλώνου τη χρονική στιγμή  $t$ . Θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο μεταθέτης  $[\hat{H}^{b(\lambda,s)}, \hat{H}^{DNA}] \neq 0$ , δηλαδή δεν έχουν κοινό σύστημα ιδιοκαταστάσεων. Οπότε οι ιδιοκαταστάσεις των αζωτούχων βάσεων  $\psi_{H/L}^{b(\lambda,s)}$  δεν είναι ιδιοκαταστάσεις της  $\hat{H}^{DNA}$ . Έτσι η  $\psi_{H/L}^{DNA}(t)$  στη βάση των ιδιοκαταστάσεων της  $\hat{H}^{DNA}$  γράφεται:

$$\psi_{H/L}^{DNA}(t) = \sum_{\mu=1}^{2N} c_{\mu}(t) \vec{u}_{\mu} \quad (1.48)$$

όπου  $\vec{u}_{\mu}$ : ιδιοανύσματα της  $\hat{H}^{DNA}$  και  $c_{\mu}(t)$ : πλάτη πιθανότητας. Αντικαθιστώντας την 1.48 στην εξίσωση Schrödinger έχουμε

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mu=1}^{2N} c_{\mu}(t) \vec{u}_{\mu} = \hat{H}^{DNA} \sum_{\mu=1}^{2N} c_{\mu}(t) \vec{u}_{\mu} \quad (1.49)$$

$$i\hbar \sum_{\mu=1}^{2N} \dot{c}_{\mu}(t) \vec{u}_{\mu} = \sum_{\mu=1}^{2N} c_{\mu}(t) E_{\mu}^{DNA} \vec{u}_{\mu} \quad (1.50)$$

όπου  $E_{\mu}^{DNA}$  ιδιοτιμή της κατάστασης  $\vec{u}_{\mu}$ .

$$\int_{c_{\mu}(0)}^{c_{\mu}(t)} \frac{dc'_{\mu}(t)}{c_{\mu}(t)} = -i \frac{E_{\mu}^{DNA}}{\hbar} \int_0^t dt' \quad (1.51)$$

Τελικά προκύπτει  $c_\mu(t) = c_\mu(0)e^{-iE_\mu^{DNA}t/\hbar}$ . Άρα η γενική λύση της  $\psi_{H/L}^{DNA}(t)$  είναι

$$\psi_{H/L}^{DNA}(t) = \sum_{\mu=1}^{2N} c_\mu(0)e^{-iE_\mu^{DNA}t/\hbar}\vec{u}_\mu \quad (1.52)$$

Για την εύρεση ιδιοτιμών και ιδιοκαταστάσεων για τη  $\hat{H}^{DNA}$  }  $\rightarrow$

$$\hat{H}^{DNA}\vec{u}_\mu = E_\mu^{DNA}\vec{u}_\mu \quad (1.53)$$

Διαφορετικά το πρόβλημα ανάγεται στην επίλυση του παρακάτω

$$(\hat{H}^{DNA} - \hat{I}E_\mu^{DNA})\vec{u}_\mu = 0$$

όπου  $I$  ο μοναδιαίος  $2N \times 2N$  πίνακας  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \ddots & \dots \\ \vdots & \dots & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix}$

και ο μονόστηλος  $\vec{u}_\mu$  πίνακας  $\begin{pmatrix} u_{1\mu} \\ u_{2\mu} \\ \vdots \\ u_{2N\mu} \end{pmatrix}$

και ο  $2N \times 2N$  πίνακας της Χαμιλτονιανής στη βάση των  $\psi_{H/L}^{b(\lambda,s)}$  είναι ο εξής:

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



Αντικαθιστώντας τα διαγώνια στοιχεία μήτρας με  $H_{ii} = E^{b(\lambda,s)}$  και τα μη διαγώνια στοιχεία με  $H_{ij} = \psi_{H/L}^{b(\lambda,s)*} \hat{H}^{DNA} \psi_{H/L}^{b(\mu,s')} = t^{b(\lambda,s;\mu,s')}$  ο πίνακας γράφεται ως εξής:

$$\begin{pmatrix} E^{b(1,1)} & t^{b(1,1;1,2)} & \dots & \\ t^{b(1,2;1,1)} & E^{b(1,2)} & \dots & \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ t^{b(N,N;1,1)} & \dots & \dots & E^{b(N,N)} \end{pmatrix}$$

Οι δυνατές τιμές του  $b(\lambda, s)$  είναι:  $b(\lambda, s) = 1, 2, \dots, 2(\lambda-1) + s, \dots, 2N$ .

Για τις μέγιστες τιμές  $\lambda_{max} = N, s_{max} = 2 \} \rightarrow b_{max} = 2(N-1) + 2 \Rightarrow 2N$

• π.χ για  $N=2 \Rightarrow \beta_{max} = 4$ . Άρα

$$H_{dimers} = \begin{pmatrix} E^{b(1,1)} & t^{b(1,1;1,2)} & t^{b(1,1;2,1)} & t^{b(1,1;2,2)} \\ t^{b(1,2;1,1)} & E^{b(1,2)} & t^{b(1,2;2,1)} & t^{b(1,2;2,2)} \\ t^{b(2,1;1,1)} & t^{b(2,1;1,2)} & E^{b(2,1)} & t^{b(2,1;2,2)} \\ t^{b(2,2;1,1)} & t^{b(2,2;1,2)} & t^{b(2,2;2,1)} & E^{b(2,2)} \end{pmatrix}$$

Μια σχηματική αναπαράσταση τυχαίου υποτιμήματος του DNA

$s = 1 \quad s = 2$

$$\begin{array}{ccc} 5' & 3' & \\ \vdots & \vdots & \\ Y & Y_c & \lambda + 1 \\ X & X_c & \lambda \\ Z & Z_c & \lambda - 1 \\ \vdots & \vdots & \\ 3' & 5' & \end{array}$$

Οι δυνατές τιμές του  $b$  για τους δύο κλώνους του DNA φαίνονται στους πίνακες 1.7 και 1.8.

Πίνακας 1.7: Δυνατές τιμές του  $b$  του κλώνου  $s=1$ 

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

Πίνακας 1.8: Δυνατές τιμές του  $b$  του κλώνου  $s=2$ 

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

Από την πρώτη έλικα, από περιττό δηλαδή  $b$  έχουμε:

$$b+3$$

$$b+2$$

$$b \leftrightarrow b+1$$

$$b-1$$

$$b-2$$

Από την δεύτερη έλικα, από άρτιο δηλαδή  $b$  έχουμε:

$$b+2$$

$$b+1$$

$$b \leftrightarrow b-1$$

$$b-2$$

$$b-3$$

Οπότε για να περιγράψουμε τις παραμέτρους μεταπήδησης χρησιμοποιούμε το  $t^{(b;b')}$  έναντι του  $t^{b(\lambda,s;\mu,s')}$  και για τις επιτόπιες ενέργειες  $E^{(b)}$ . Συγκεκριμένα  $(\lambda, s) \rightarrow b$

$$(1,1) \rightarrow 1$$

$$(1,2) \rightarrow 2$$

$$(2,1) \rightarrow 3$$

$$(2,2) \rightarrow 4$$

Αντίστοιχα του  $b'$ .

- Για παράδειγμα όταν  $N=3 \implies b_{max} = 6$

$$H_{trimers} = \begin{pmatrix} E^{(1)} & t^{b(1,2)} & t^{b(1,3)} & t^{b(1,4)} & 0 & 0 \\ t^{b(2,1)} & E^{(2)} & t^{b(2,3)} & t^{b(2,4)} & 0 & 0 \\ t^{b(3,1)} & t^{b(3,2)} & E^{(3)} & t^{b(3,4)} & t^{b(3,5)} & t^{b(3,6)} \\ t^{b(4,1)} & t^{b(4,2)} & t^{b(4,3)} & E^{(4)} & t^{b(4,5)} & t^{b(4,6)} \\ 0 & 0 & t^{b(5,3)} & t^{b(5,4)} & E^{(5)} & t^{b(5,6)} \\ 0 & 0 & t^{b(6,3)} & t^{b(6,4)} & t^{b(6,5)} & E^{(6)} \end{pmatrix}$$

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

$$i\hbar\dot{A}_1 = E^{b(1)} A_1 + t^{b(1,2)} B_1 + t^{b(1,3)} A_2 + t^{b(1,4)} B_2 \quad (1.54)$$

$$i\hbar\dot{B}_1 = t^{b(2,1)} A_1 + E^{b(2)} B_1 + t^{b(2,3)} A_2 + t^{b(2,4)} B_2 \quad (1.55)$$

$$i\hbar\dot{A}_2 = t^{b(3,1)} A_1 + t^{b(3,2)} B_1 + E^{b(3)} A_2 + t^{b(3,4)} B_2 + t^{b(3,5)} A_3 + t^{b(3,6)} B_3 \quad (1.56)$$

$$i\hbar\dot{B}_2 = t^{b(4,1)} A_1 + t^{b(4,2)} B_1 + t^{b(4,3)} A_2 + E^{b(4)} B_2 + t^{b(4,5)} A_3 + t^{b(4,6)} B_3 \quad (1.57)$$

$$i\hbar\dot{A}_3 = t^{b(5,3)} A_2 + t^{b(5,4)} B_2 + E^{b(5)} A_3 + t^{b(5,6)} B_3 \quad (1.58)$$

$$i\hbar\dot{B}_3 = t^{b(6,3)} A_2 + t^{b(6,4)} B_2 + t^{b(6,5)} A_3 + E^{b(6)} B_3 \quad (1.59)$$

Συνοψίζοντας ισχύουν τα παρακάτω

- Για  $b$ : περιττό, δηλαδή  $s=1$

$$H_{bb'} = E^b \text{ για } b = b'$$

$$H_{bb'} = t^{(b;b')} \text{ για } b' = b \pm 1, b \pm 2, b + 3$$

$$H_{bb'} = 0 \text{ για άλλο } b'$$

- Για  $b$ : άρτιο, δηλαδή  $s=2$

$$H_{bb'} = E^b \text{ για } b = b'$$

$$H_{bb'} = t^{(b;b')} \text{ για } b' = b \pm 1, b \pm 2, b - 3$$

$$H_{bb'} = 0 \text{ για άλλο } b'$$

Οπότε η γενική λύση του προβλήματος έχει τη μορφή

$$\psi_{H/L}^{DNA}(t) = \begin{pmatrix} A_1(t) \\ B_1(t) \\ A_2(t) \\ B_2(t) \\ \vdots \\ A_N(t) \\ B_N(t) \end{pmatrix} = \sum_{\mu=1}^{2N} c_\mu(0) e^{-iE_\mu^{DNA}t/\hbar} \vec{u}_\mu \quad (1.60)$$

Θα χρειαστούν αρχικές συνθήκες για τον πλήρη προσδιορισμό της  $\psi_{H/L}^{DNA}(t)$ , δηλαδή για τον υπολογισμό των συντελεστών  $c_\mu(0)$ . Οι αρχικές συνθήκες εξαρτώνται από τη βάση που θα τοποθετηθεί ο φορέας. Δηλαδή εάν ο φορέας τοποθετηθεί στη βάση  $b = 2$  του εξεταζόμενου τμήματος DNA, θα ισχύει  $B_1(0) = 1$ , ενώ οι υπόλοιποι συντελεστές του αθροίσματος της σχέσης

$$\psi_{H/L}^{DNA}(t) = \sum_{\lambda=1}^N [A_\lambda(t)\psi_{H/L}^{b(\lambda,1)} + B_\lambda(t)\psi_{H/L}^{b(\lambda,2)}] \quad (1.61)$$

θα είναι μηδέν. Δηλαδή

$$\psi_{H/L}^{DNA}(0) = \begin{pmatrix} A_1(0) \\ B_1(0) \\ A_2(0) \\ B_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \\ B_N(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \sum_{\mu=1}^{2N} c_\mu(0)\vec{u}_\mu \quad (1.62)$$

# Κεφάλαιο 2

## Ομοπολυμερή

### 2.1 Εξειδίκευση στα πολυμερή

Πολυμερή τύπου α, δηλαδή πολυμερή που αποτελούνται από την αλληλουχία ενός συγκεκριμένου ζεύγους βάσεων με την κάθε βάση να βρίσκεται πάνω από την όμοιά της όπως τα poly(dA) - poly(dT) και τα poly(dG) - poly(dC). Θα ασχοληθούμε με το πως συμπεριφέρεται ένας φορέας όταν τον τοποθετήσουμε σε ένα τέτοιου τύπου πολυμερές. Π.χ.

$s = 1$     $s = 2$

5'	3'
G	C
G	C
G	C
⋮	⋮
⋮	⋮
3'	5'

Η κυματοσυνάρτηση ολόκληρου του πολυμερούς γράφεται ως εξής

$$\psi_{H/L}^{polymers}(t) = \sum_{\lambda=1}^N [A_{\lambda}(t)\psi_{H/L}^{b(\lambda,1)} + B_{\lambda}(t)\psi_{H/L}^{b(\lambda,2)}] \quad (2.1)$$



ή απλούστερα

$$H_{pol.} = \begin{pmatrix} E^{b(1)} & t^{b(1,2)} & t^{b(1,3)} & t^{b(1,4)} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t^{b(2,1)} & E^{b(2)} & t^{b(2,3)} & t^{b(2,4)} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ t^{b(3,1)} & t^{b(3,2)} & E^{b(3)} & t^{b(3,4)} & t^{b(3,5)} & t^{b(3,6)} & 0 & 0 & \dots \\ t^{b(4,1)} & t^{b(4,2)} & t^{b(4,3)} & E^{b(4)} & t^{b(4,5)} & t^{b(4,6)} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & t^{b(5,3)} & t^{b(5,4)} & E^{b(5)} & t^{b(5,6)} & t^{b(5,7)} & t^{b(5,8)} & \dots \\ 0 & 0 & t^{b(6,3)} & t^{b(6,4)} & t^{b(6,5)} & E^{b(6)} & t^{b(6,7)} & t^{b(6,8)} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t^{b(7,5)} & t^{b(7,6)} & E^{b(7)} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \dots \end{pmatrix}$$

$t^{b(1,2)} = t^{b(2,1)}$  : εντός ζεύγους βάσης μεταπήδηση φορέων.

$t^{b(2N-1,2N)} = t^{b(2N,2N-1)}$  : εντός ζεύγους βάσης μεταπήδηση φορέων μεταξύ της προτελευταίας και τελευταίας βάσης.

$t^{b(1,2N-1)} = t^{b(2N-1,1)}$  : κατακόρυφη μεταφορά φορέων στην κατεύθυνση  $5' - 3'(3' - 5')$  στην πρώτη έλικα.

$t^{b(2,2N)} = t^{b(2N,2)}$  : κατακόρυφη μεταφορά φορέων στην κατεύθυνση  $5' - 3'(3' - 5')$  στην δεύτερη έλικα.

$t^{b(1,2N)} = t^{b(2N,1)}$  : διαγώνια μεταφορά φορέων στην  $5' - 5'$  κατεύθυνση.

$t^{b(2,2N-1)} = t^{b(2N-1,2)}$  : διαγώνια μεταφορά φορέων στην  $3' - 3'$  κατεύθυνση.

Το πρόβλημα ανάγεται στο πρόβλημα ιδιοτιμών-ιδιοανυσμάτων της Χαμιλτονιανής

$$(\hat{H}^{pol.} - \hat{I}E_{\mu})\vec{u}_{\mu} = 0$$

όπου οι πίνακες έχουν αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Οι πίνακες  $H$  είναι πραγματικοί και συμμετρικοί, συνεπώς όλες οι ιδιοτιμές  $E$  είναι πραγματικές και όλα τα ιδιοανύσματα  $\vec{u}_{\mu}$  είναι ορθογώνια μεταξύ τους και μπορούν να επιλεγούν να είναι πραγματικά. Προσδιορίζοντας τις ιδιοτιμές και τα ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής του πολυμερούς καταλήγουμε στη γενική λύση

$$\psi_{H/L}(t) = \sum_{\mu=1}^{2N} c_{\mu}(0) e^{-iE_{\mu}t/\hbar} \vec{u}_{\mu} \quad (2.7)$$

όπου  $E_\mu$  :  $\mu$ -οστή ενεργειακή ιδιοτιμή της Χαμιλτονιανής  $E_1 < E_2 < \dots < E_{2N}$ .

$\vec{u}_\mu$  : ιδιοάνυσμα.

$c_\mu(0)$  : συντελεστές που προσδιορίζονται από αρχικές συνθήκες.

Θα τοποθετήσουμε το φορέα στην πρώτη, δεύτερη, προτελευταία και τελευταία βάση.

$$\psi_{H/L}^{DNA}(0) = \begin{pmatrix} A_1(0) \\ B_1(0) \\ A_2(0) \\ B_2(0) \\ \vdots \\ A_N(0) \\ B_N(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

## 2.2 Πιθανότητα εύρεσης φορέα σε μία θέση

Η πιθανότητα να βρεθεί ο φορέας σε μία θέση ενός πολυμερούς είναι  $|A_\lambda(t)|^2$  ή  $|B_\lambda(t)|^2$  με  $\lambda=1,2,\dots,N$ . Θα χρησιμοποιήσουμε τον γενικευμένο συμβολισμό  $|C_j(t)|^2$  αντί των  $|A_\lambda(t)|^2$  και  $|B_\lambda(t)|^2$  με  $j = 1,2,\dots,2N$ . Δηλαδή

$$\psi_{H/L}(t) = \begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_{2N}(t) \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Άρα η 2.7 γράφεται

$$\begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_{2N}(t) \end{pmatrix} = \sum_{\mu=1}^{2N} c_\mu(0) e^{-iE_\mu t/\hbar} \begin{pmatrix} u_{1\mu} \\ u_{2\mu} \\ \vdots \\ u_{2N\mu} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$



Συνεπώς η πιθανότητα εύρεσης του επιπλέον φορέα στην  $j$ -οστή θέση του πολυμερούς θα είναι

$$|C_j(t)|^2 = \left| \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}(0) e^{-iE_{\mu}t/\hbar} u_{j\mu} \right|^2 \Rightarrow \quad (2.11)$$

$$|C_j(t)|^2 = \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_{\mu}(0) C_{\mu'}(0) u_{j\mu} u_{j\mu'} e^{iE_{\mu}t/\hbar} e^{-iE_{\mu'}t/\hbar} \Rightarrow \quad (2.12)$$

$$|C_j(t)|^2 = \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2 + 2 \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_{\mu} C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} \cos\left(\frac{E_{\mu} - E_{\mu'}}{\hbar} t\right) \quad (2.13)$$

Η μέση τιμή της πιθανότητας να βρεθεί ο φορέας στη  $j$ -οστή θέση σε χρόνο  $T$ , δίνεται από τη σχέση

$$\langle |C_j(t)|^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T |C_j(t)|^2 dt \quad (2.14)$$

Στο όριο  $T \rightarrow \infty$ , υπολογίζεται

$$\langle |C_j(t)|^2 \rangle = \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2 \quad (2.15)$$

Για τα πολυμερή που μελετάμε οι μέσες πιθανότητες είναι παλινδρομικές, δεν εξαρτώνται από τις επιτόπιες ενέργειες και τις παραμέτρους μεταπήδησης, αλλά μόνο από το  $N$ . Αν τοποθετήσουμε τον φορέα στο αρχικό μονομερές, τότε οι μέσες χρονικά πιθανότητες είναι

$$\langle |A_1(t)|^2 \rangle = \langle |A_N(t)|^2 \rangle = \frac{3}{2(N+1)}, \forall N \geq 2 \quad (2.16)$$

Τα υπόλοιπα

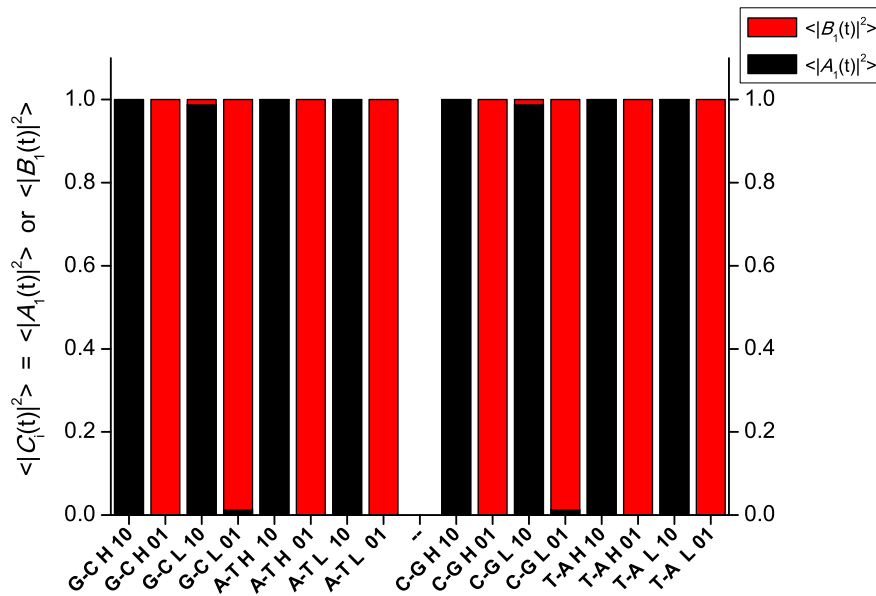
$$\langle |B_2(t)|^2 \rangle = \dots = \langle |B_{N-1}(t)|^2 \rangle = \frac{1}{(N+1)}, \forall N \geq 3 \quad (2.17)$$

Δηλαδή για τα πολυμερή τύπου  $\alpha$  για τοποθέτηση στο πρώτο μονομερές παίρνουμε  $\frac{1}{2(N+1)}$  επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα στο μονομερές όπου έγινε η αρχική τοποθέτηση και στο συμμετρικό του μονομερές ως προς το κέντρο του πολυμερούς. Για  $N$  περιπτώσεις για αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό μονομερές, αυτό αποκτά  $\frac{2}{2(N+1)}$  επιπλέον μέση χρονικά πιθανότητα. Αν ονομάσουμε  $y$  και  $x$  τις μέσες χρονικά πιθανότητες για τα ευνοούμενα και τα υπόλοιπα μονομερή αντίστοιχα, τότε

$$y = x + \frac{1}{2(N+1)} \quad (2.18)$$

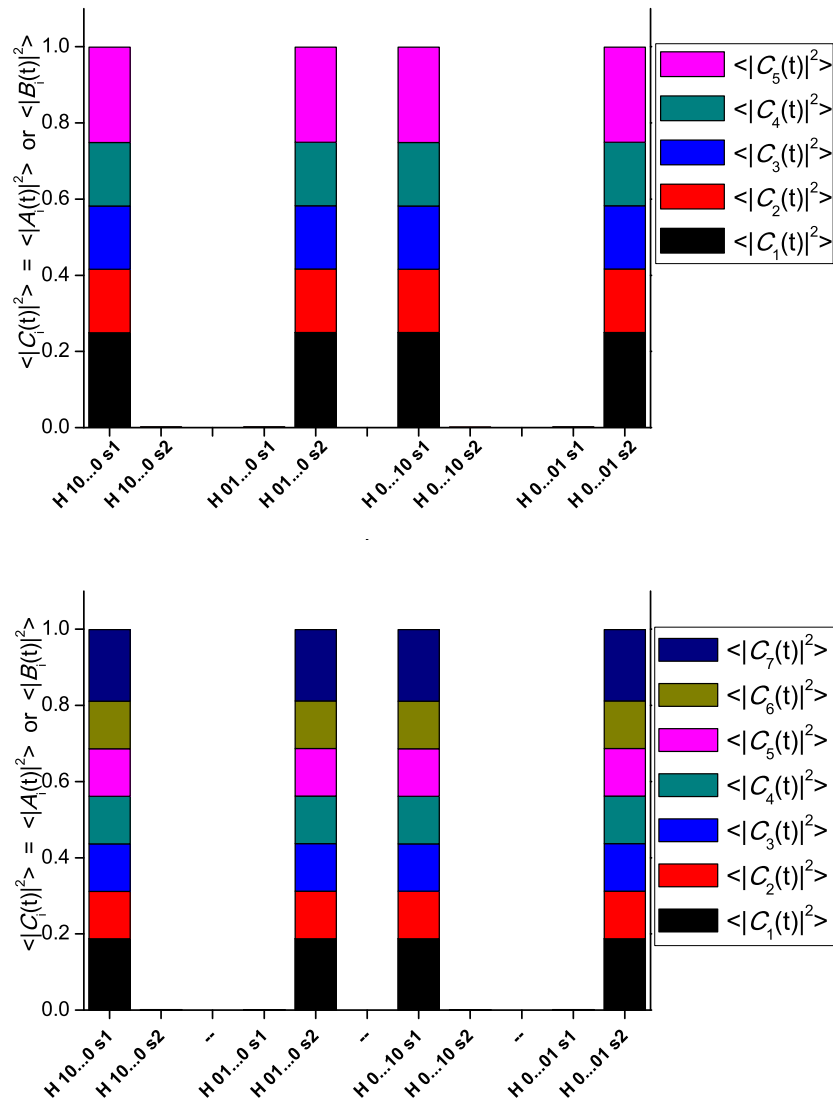
$$y = x + \frac{2}{2(N+1)} \quad (2.19)$$

Για  $N$  περιπτώσεις και αρχική τοποθέτηση στο κεντρικό μονομερές εφόσον το άθροισμα όλων των πιθανοτήτων είναι ένα προκύπτει:  $y = \frac{3}{2(N+1)}$  και  $x = \frac{1}{N+1}$ . Στα διαγράμματα που θα ακολουθήσουν παρουσιάζεται η μέση πιθανότητα εύρεσης φορέων σε σχέση με τον αριθμό  $N$  των ζευγών βάσεων. Αρχικά παρουσιάζεται μονομερές για όλες τις δυνατές περιπτώσεις στον πίνακα 2.1.

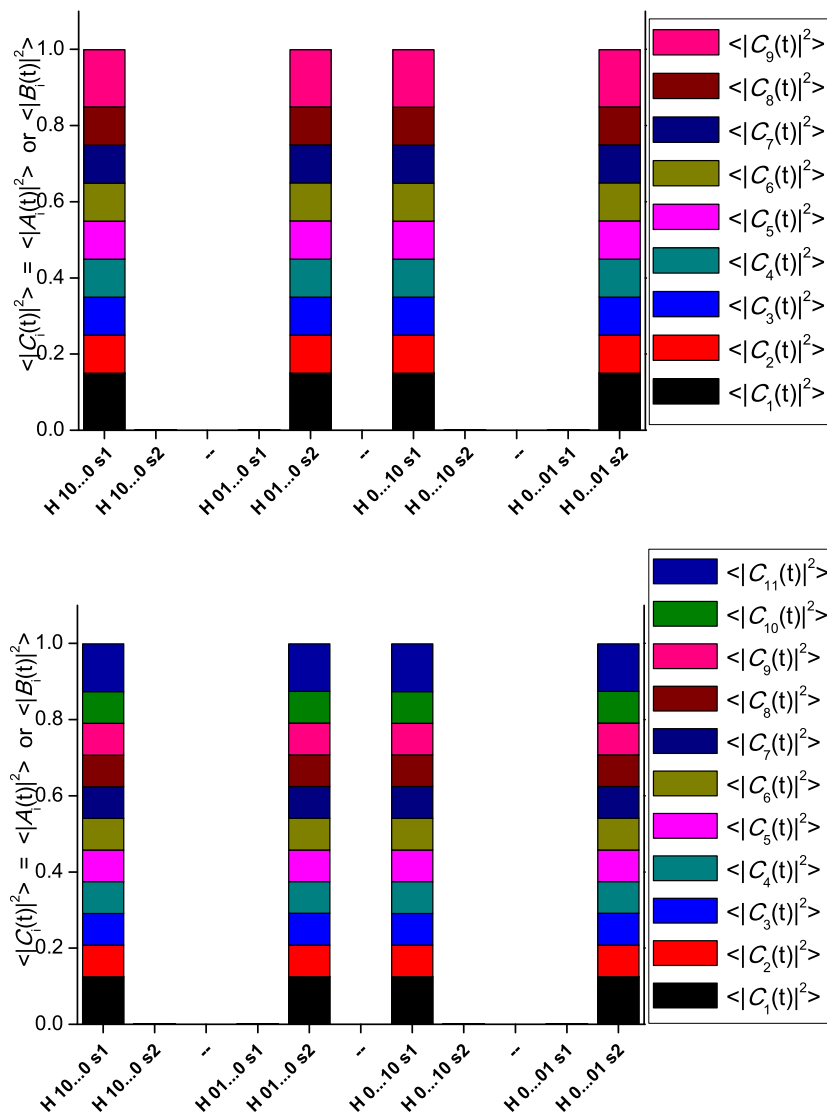


Σχήμα 2.1: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής και ηλεκτρονίου σε κάθε ένα από τα πιθανά μονομερή τμήματα DNA. ( $N=1$ )

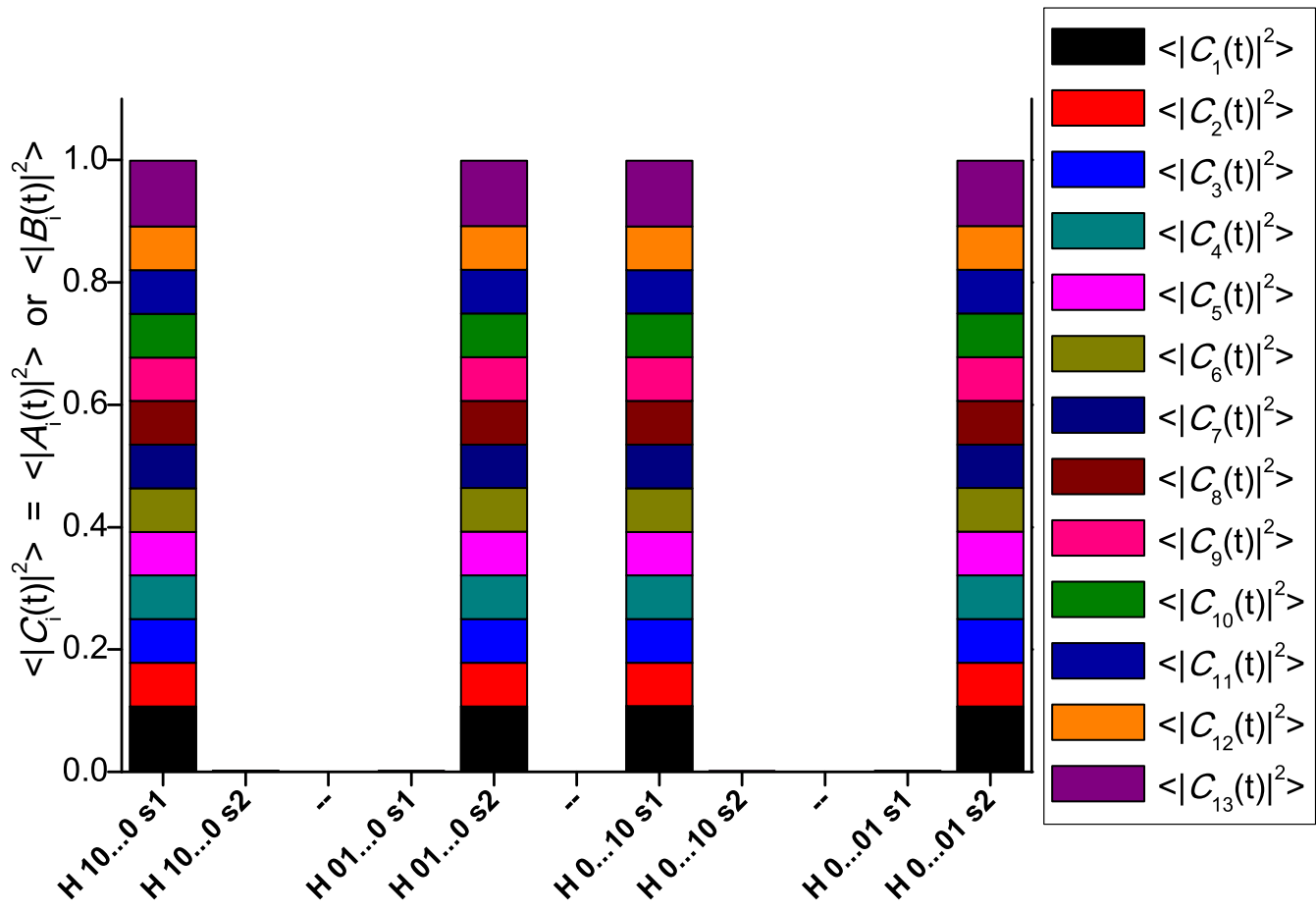
Στον πίνακα 2.2 βλέπουμε την περίπτωση που ο φορέας τοποθετείται σε μία βάση ενός κλώνου, μοιράζεται μόνο στον ίδιο κλώνο χωρίς να περνάει τίποτα στον άλλο. Ενδεικτικά παραδείγματα poly(dA)-poly(dT) HOMO.



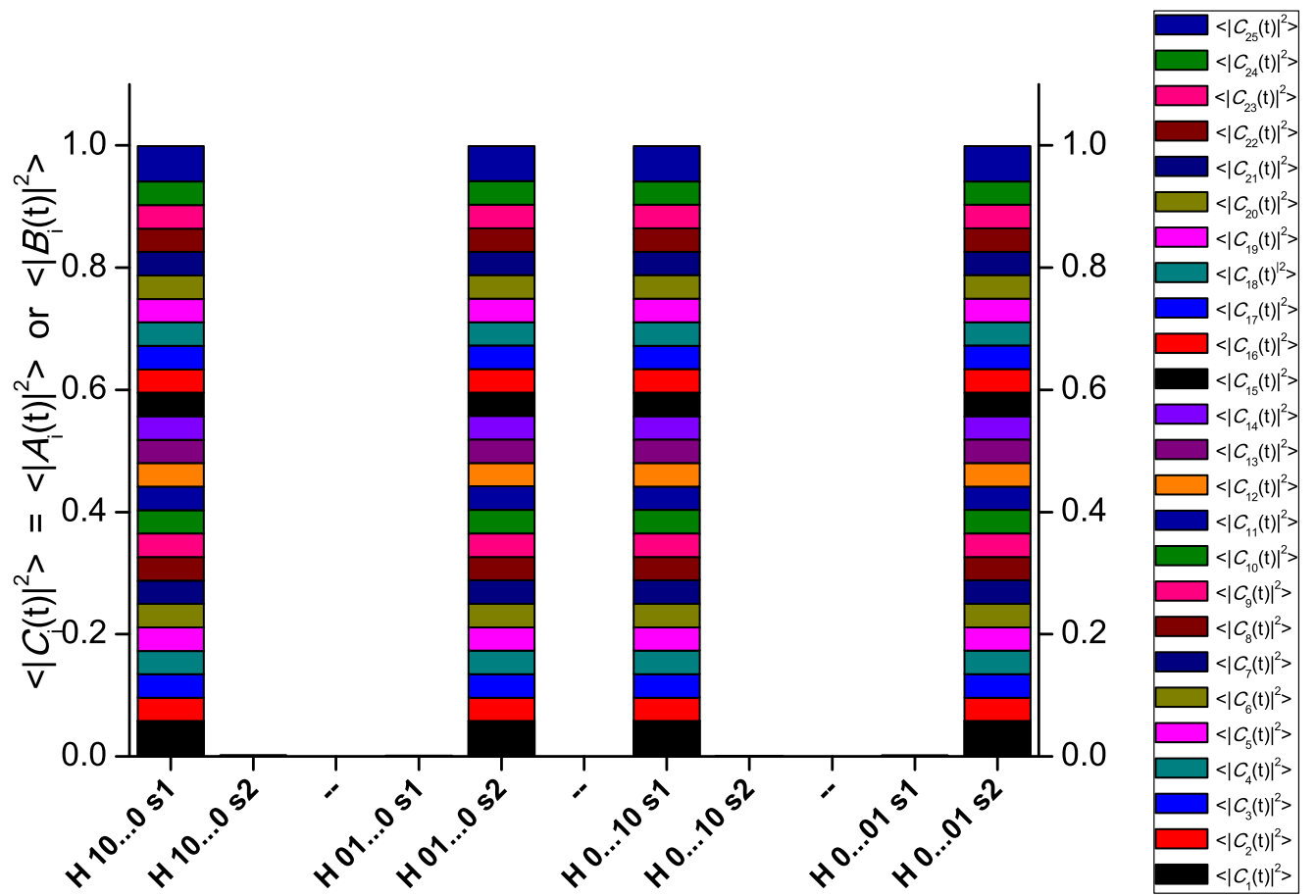
Σχήμα 2.2: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής για  $N=5$  (πάνω) και  $N=7$  (κάτω) poly(dA) - poly(dT) (HOMO).



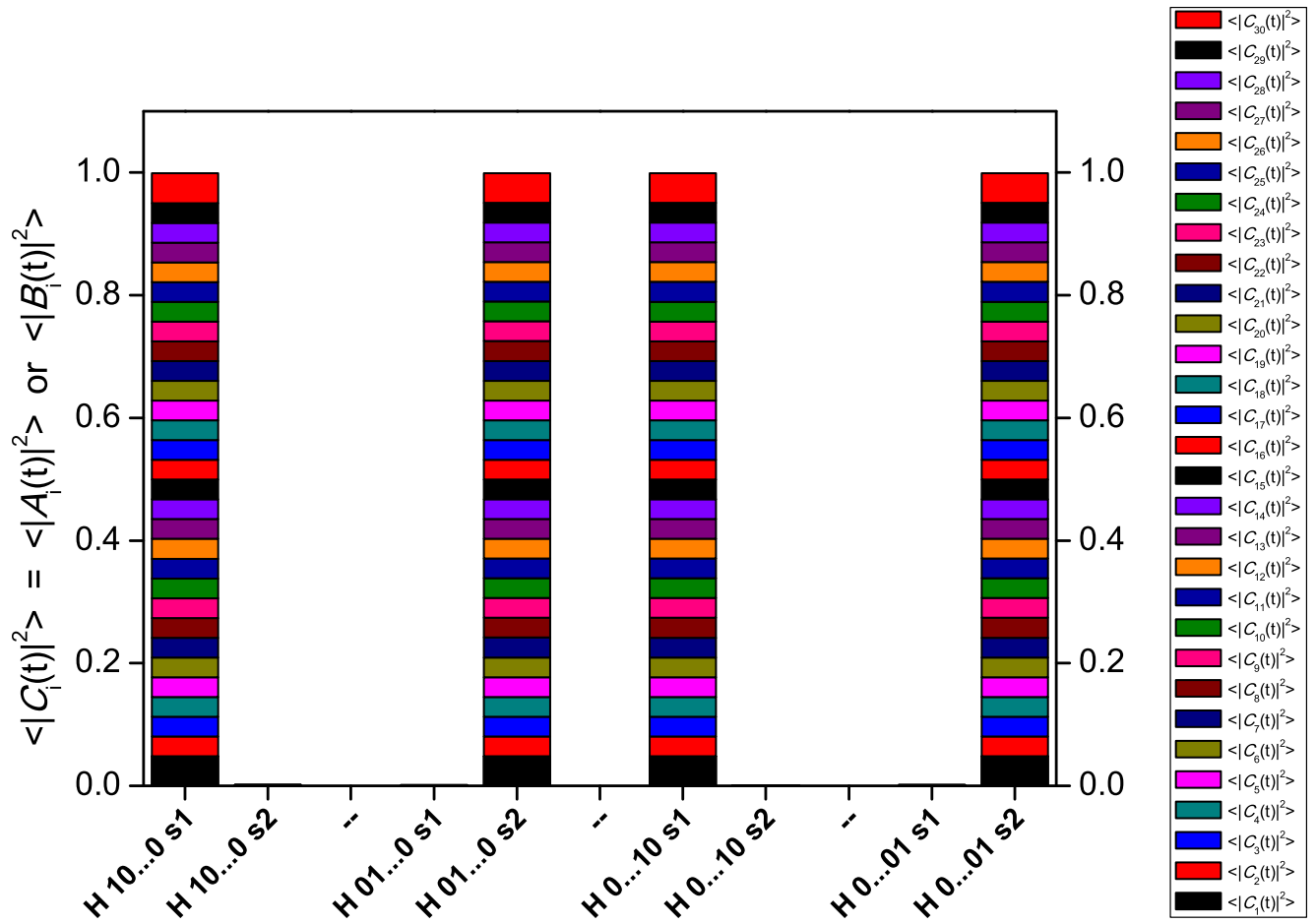
Σχήμα 2.3: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής για  $N=9$  (πάνω) και  $N=11$  (κάτω)  $poly(dA) - poly(dT)$  (HOMO).



Σχήμα 2.4: Μέση πιθανότητα εύρεσης σπής για  $N=13$  poly(dA) - poly(dT) (HOMO).

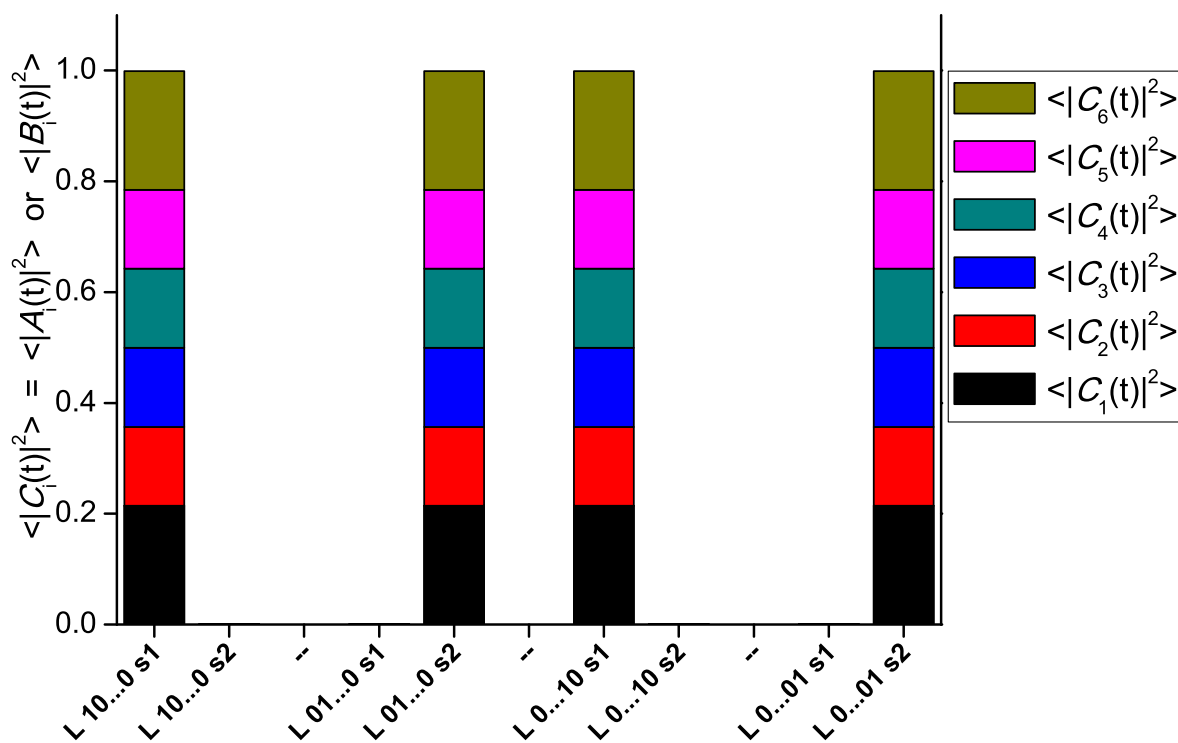


Σχήμα 2.5: Μέση πιθανότητα εύρεσης σπής για  $N=25$  poly(dA) - poly(dT) (HOMO).



Σχήμα 2.6: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής για  $N=30$  poly(dA) - poly(dT) (HOMO).

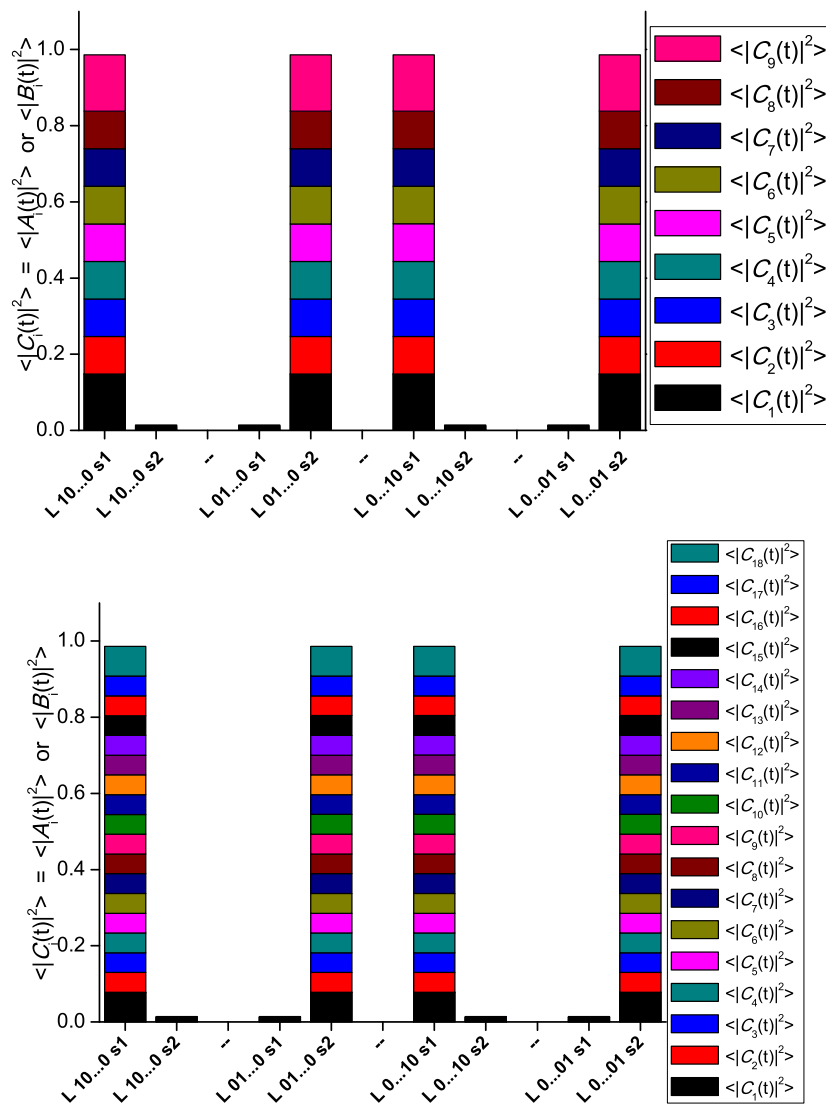
Ανάλογη συμπεριφορά ακολουθούν τα poly(dA) - poly(dT) LUMO, poly(dT) - poly(dA) HOMO και LUMO, poly(dG) - poly(dC) HOMO και poly(dC) - poly(dG) HOMO. Ωστόσο υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες περνάει μικρό ποσοστό και στον δίπλα κλώνο από εκείνον που έχει τοποθετηθεί στην αρχή ο φορέας. Εντοπίσαμε σε κάποιον αριθμό ζευγών βάσεων στα poly(dA) - poly(dT) LUMO, poly(dT) - poly(dA) HOMO και LUMO και στα τριμερή, τετραμερή, εξαμερή και δεκαμερή για τα poly(dA) - poly(dT) HOMO. Κάποιο παράδειγμα φαίνεται στον πίνακα 2.7.



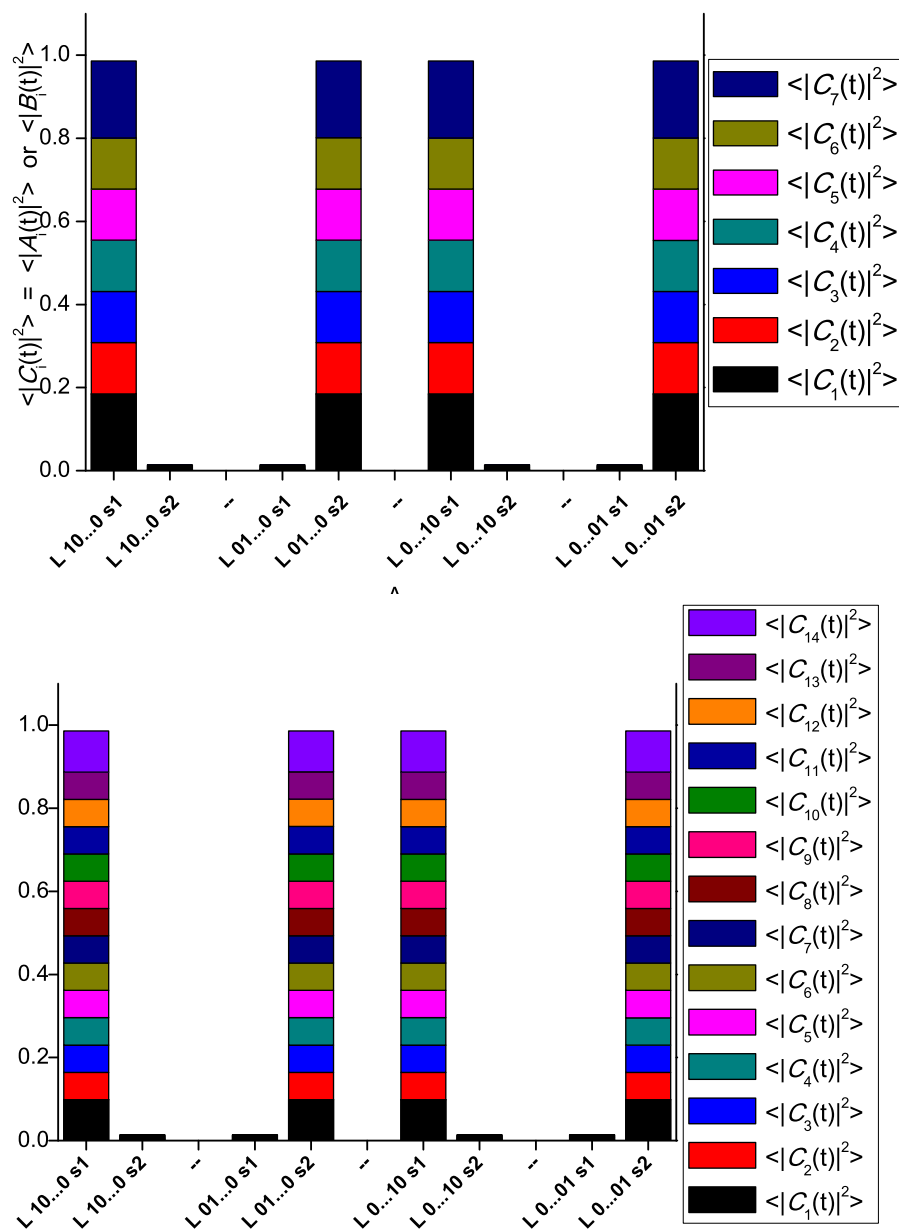
Σχήμα 2.7: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής για  $N=6$  poly(dT) - poly(dA) LUMO.



Σε όλα τα poly(dG)-poly(dC) LUMO και poly(dC)-poly(dG) LUMO περνάει και στον άλλον κλώνο από εκείνον που αρχικά έχει τοποθετηθεί. Εμείς στην εργασία το εντοπίσαμε μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών. Παραδείγματα ακολουθούν στα διαγράμματα 2.8 , 2.9.



Σχήμα 2.8: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου για  $N=9$  (πάνω) και  $N=18$  (κάτω) στα poly(dG) - poly(dC) LUMO.



Σχήμα 2.9: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου για  $N=7$  (πάνω) και  $N=14$  (κάτω) στα *poly(dC) - poly(dG) LUMO*.

## 2.3 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς

Είναι ένα μέγεθος που αφορά το ρυθμό με τον οποίο διαδίδεται ένας φορέας (οπή για τις καταστάσεις HOMO, ηλεκτρονίου για τις καταστάσεις LUMO) όταν τοποθετηθεί σε οποιαδήποτε θέση  $j'$  ενός πολυμερούς φτάνοντας σε μία άλλη θέση  $j$ .

Ο καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς ορίζεται ως

$$k_{j'j} = \frac{\langle |C_j(t)|^2 \rangle}{t_{j'j}} \quad (2.20)$$

·  $t_{j'j}$  ο χρόνος για να γίνει  $\langle |C_j(t)|^2 \rangle = |C_j(t)|^2$  για πρώτη φορά, εφόσον ο φορέας έχει τοποθετηθεί στη θέση  $j'$ .

·  $\langle |C_j(t)|^2 \rangle$  με  $\theta=1,2,\dots,2N$ , η μέση τιμή της πιθανότητας να βρεθεί ο φορέας στη θέση  $j$ .

Στην προκειμένη εργασία θα υπολογιστούν οι ρυθμοί  $k_{1,2}, k_{1,2N-1}, k_{1,2N}, k_{2,2N-1}, k_{2,2N}, k_{2N-1,2N}$  μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών ( $N=30$ ). Έστω ότι ο φορέας μεταφέρεται από μία βάση  $b'$  σε μία άλλη  $b$  ενός πολυμερούς. Ο ρυθμός  $k_{b'b}$  δίνεται παρακάτω

$$k_{b'b} = \frac{|A_\lambda(t)|^2}{t_{b'b}} \quad \text{για } b = 1, 3, \dots, 2N-1 \quad (2.21)$$

$$k_{b'b} = \frac{|B_\lambda(t)|^2}{t_{b'b}} \quad \text{για } b = 2, 4, \dots, 2N. \quad (2.22)$$

Οι δείκτες  $b$  και  $\lambda$  συνδέονται με τη σχέση:  $b=2(\lambda-1)+s$ .

$t_{b'b}$ : ο χρόνος που απαιτείται για να γίνει η πιθανότητα εύρεσης του φορέα ίση με τη μέση της τιμή για πρώτη φορά, δεδομένου ότι ο φορέας έχει τοποθετηθεί στη βάση  $b'$ .

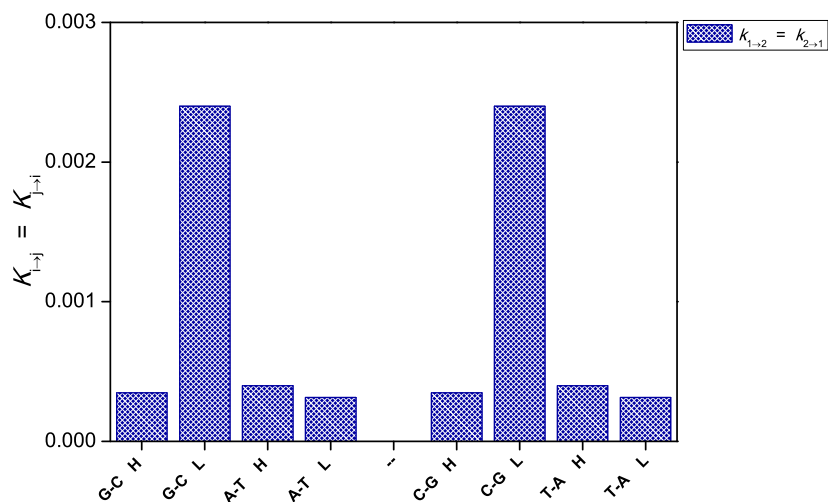
$k_{b'b}$ : μέσοι ρυθμοί μεταφοράς φορέων στις βάσεις  $b$  και  $b'$  του ίδιου κλώνου της πρώτης έλικας.

$k'_{b'b}$ : μέσοι ρυθμοί μεταφοράς φορέων στις συμπληρωματικές των παραπάνω βάσεων  $b$  και  $b'$  της δεύτερης έλικας.

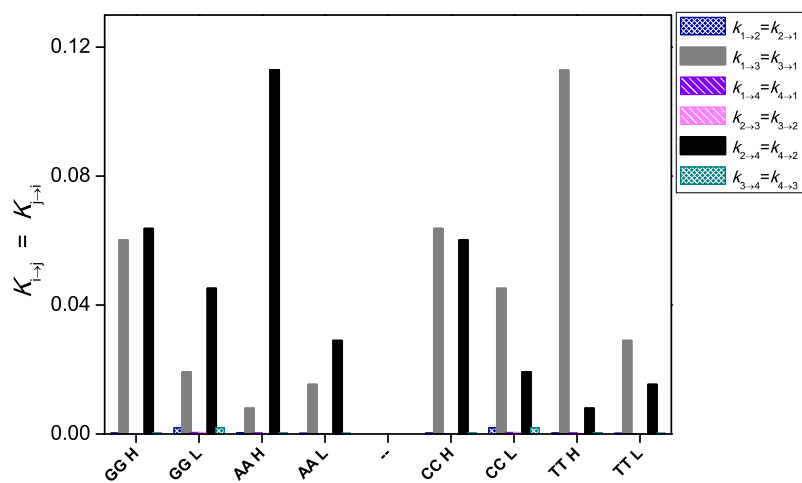
Η σχέση που τα συνδέει είναι:

$$k_{b'b} = k'_{(N+1-b')(N+1-b)} \quad (2.23)$$

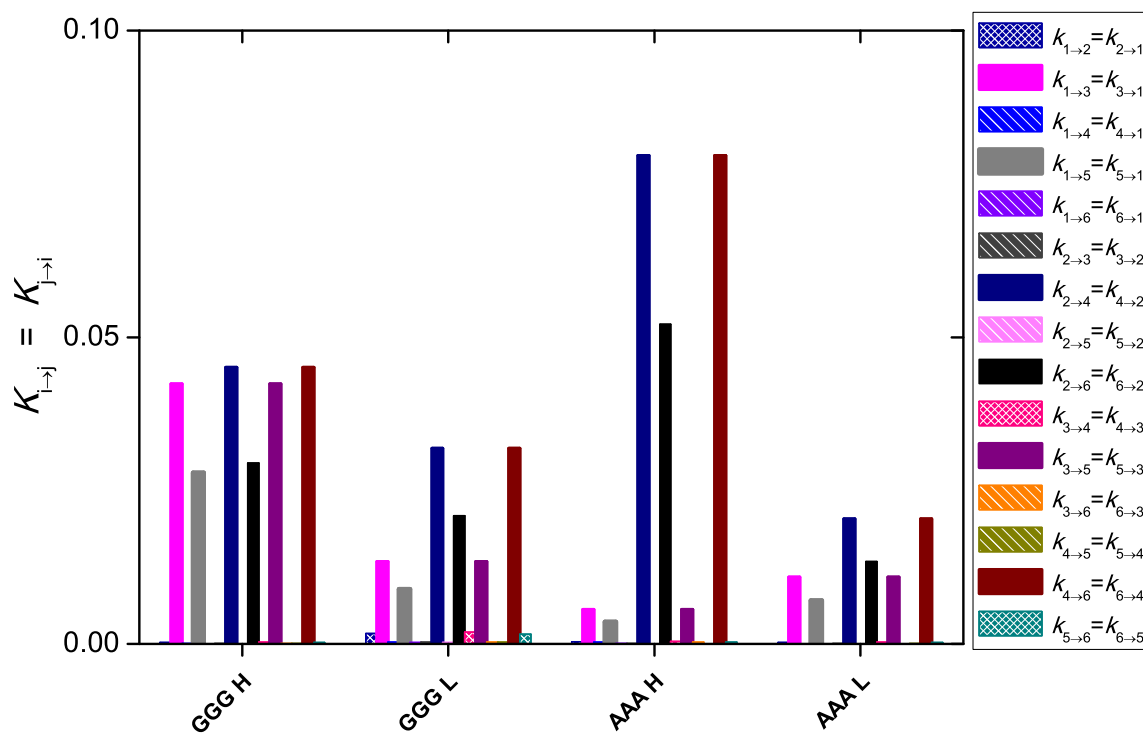
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η εξάρτηση του καθαρού μέσου μεταφοράς  $k$  από τον αριθμό  $N$  που αποτελούν το πολυμερές. Με συνεχές χρώμα μαύρο και γκρι αναπαρίστανται η μεταφορά κατά μήκος στην ίδια έλικα. Για τη μεταφορά μεταξύ των βάσεων στο ίδιο ζεύγος βάσεων είναι το 'πλέγμα' και τέλος για διαγώνια μεταφορά χρησιμοποιήσαμε παράλληλες πλάγιες γραμμές.



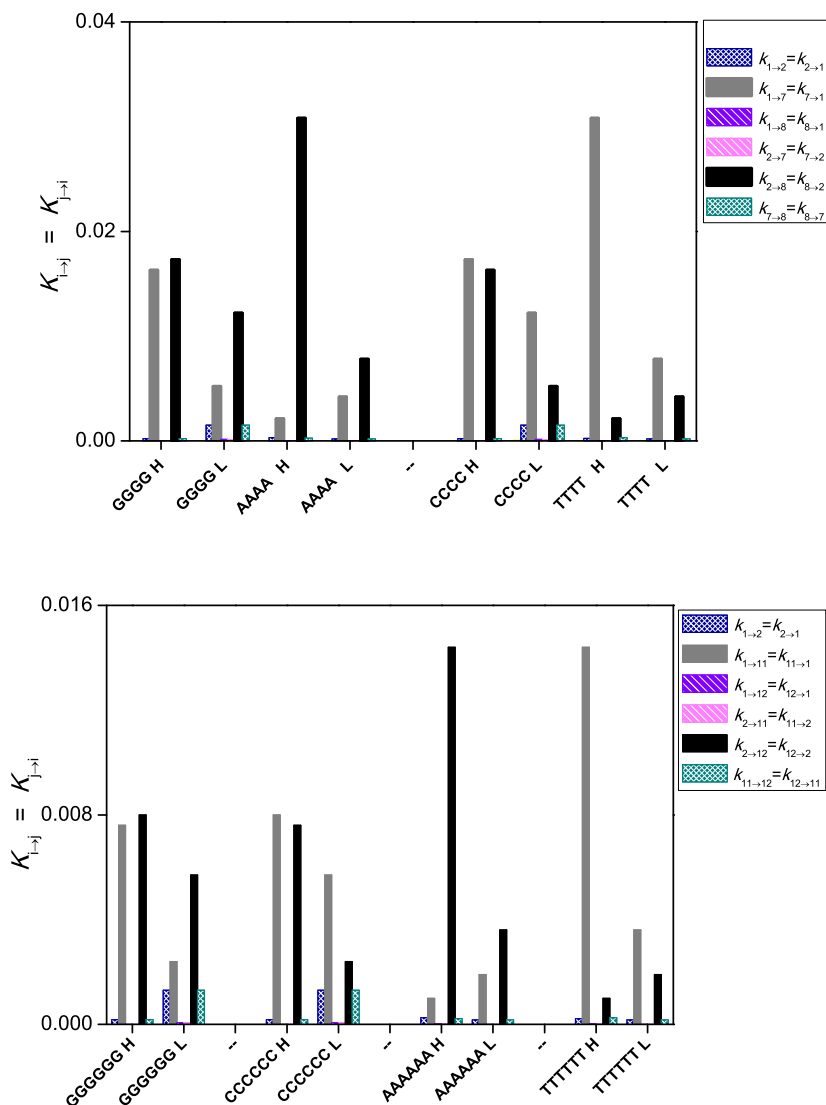
Σχήμα 2.10: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για τα μονομερή  $N=1$  για όλες τις πιθανές διευθύνσεις.



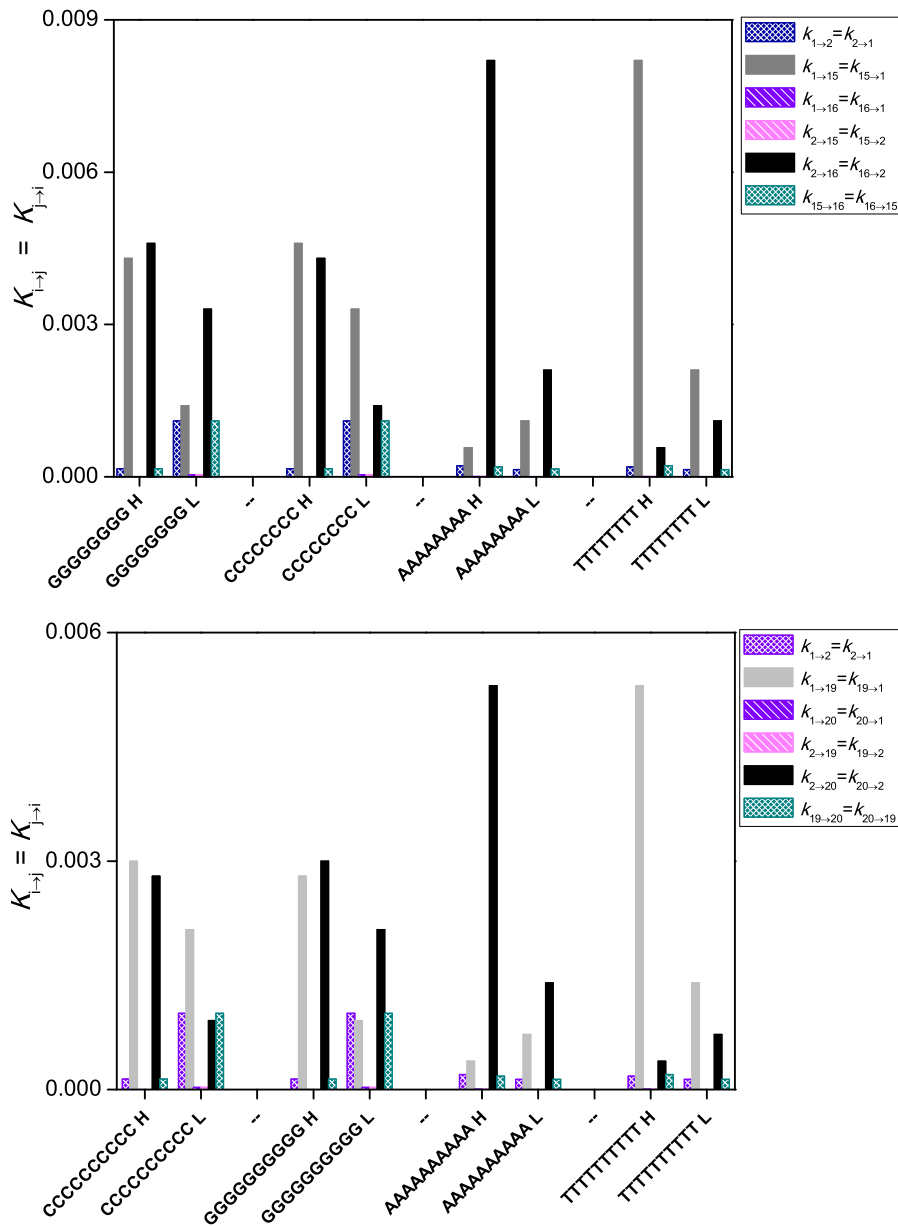
Σχήμα 2.11: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για τα διμερή  $N=2$  για όλες τις πιθανές διευθύνσεις.



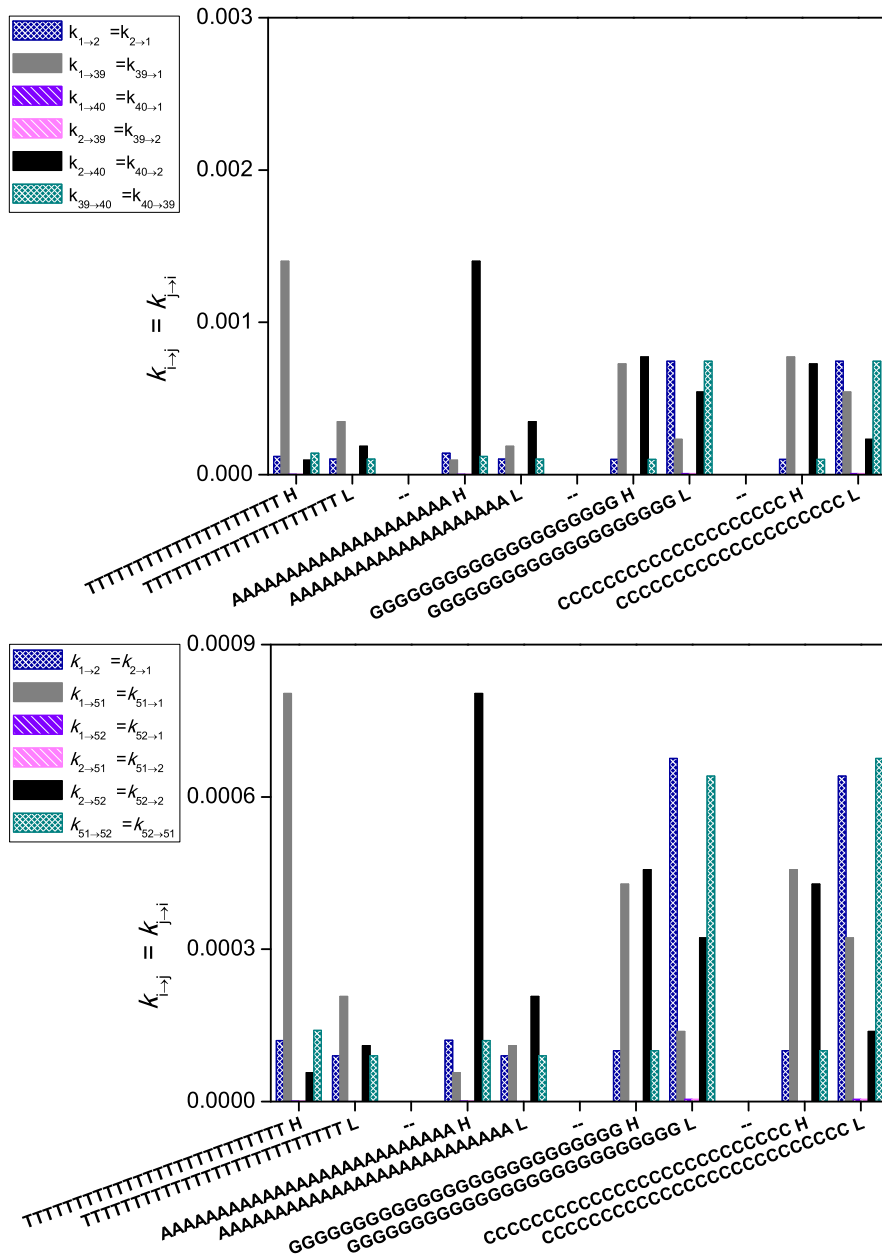
Σχήμα 2.12: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς οπής και ηλεκτρονίου στα τριμερή για όλες τις πιθανές διευθύνσεις στα *poly(dG) - poly(dC) HOMO - LUMO* και *poly(dA) - poly(dT) HOMO - LUMO*.



Σχήμα 2.13: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για τα τετραμερή και τα εξαμερή  $N=4$  και  $N=6$  στις τρεις πιθανές διευθύνσεις που μελετήσαμε μέχρι τον αριθμό των 30 ζευγών βάσεων οι οποίες είναι η εντός ζεύγους μεταφορά, η διαγώνια μεταφορά από τον πρώτο στον τελευταίο και από τον δεύτερο στον προτελευταίο και η μεταφορά κατά μήκος του ίδιου κλώνου από την πρώτη βάση στην προτελευταία και από την δεύτερη στην τελευταία.



Σχήμα 2.14: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για  $N=8$  και  $N=10$  στην εντός ζεύγους μεταφορά, τη διαγώνια μεταφορά από τον πρώτο στον τελευταίο και από τον δεύτερο στον προτελευταίο και τη μεταφορά κατά μήκος του ίδιου κλώνου από την πρώτη βάση στην προτελευταία και από την δεύτερη στην τελευταία.

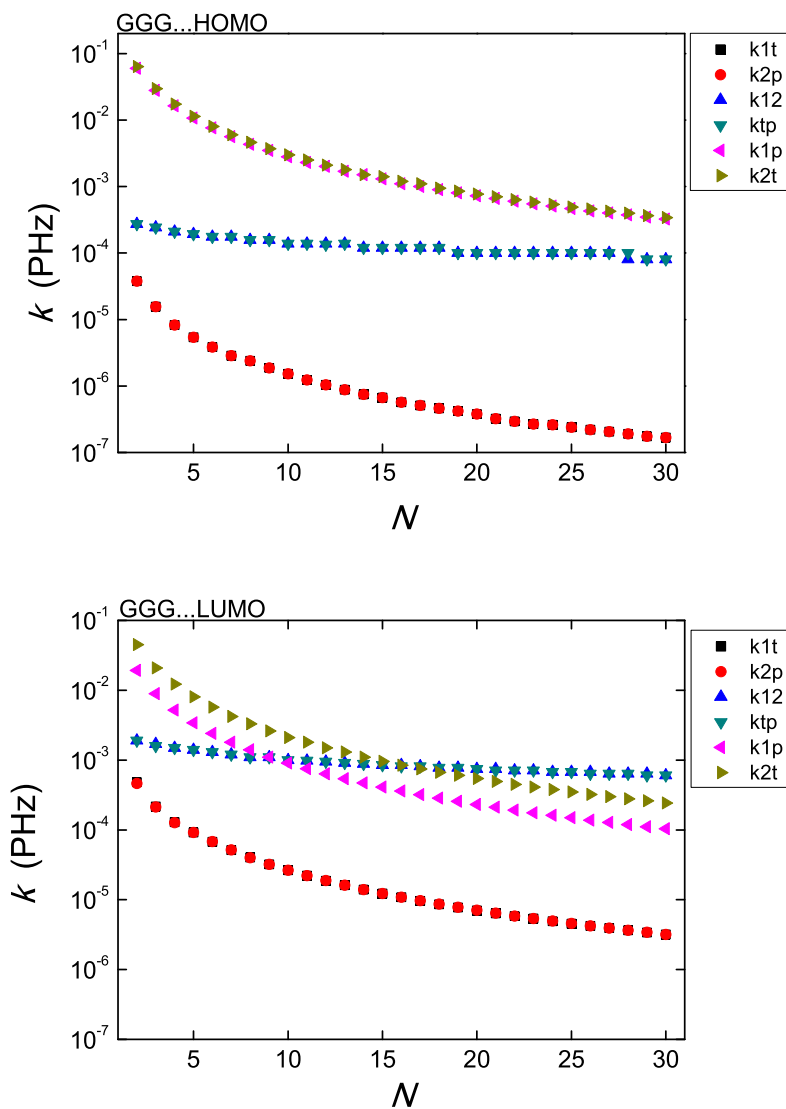


Σχήμα 2.15: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για  $N = 20$  και  $N = 26$  για την εντός ζεύγους μεταφορά, τη διαγώνια μεταφορά από τον πρώτο στον τελευταίο και από τον δεύτερο στον προτελευταίο και τη μεταφορά κατά μήκος του ίδιου κλώνου από την πρώτη βάση στην προτελευταία και από την δεύτερη στην τελευταία.

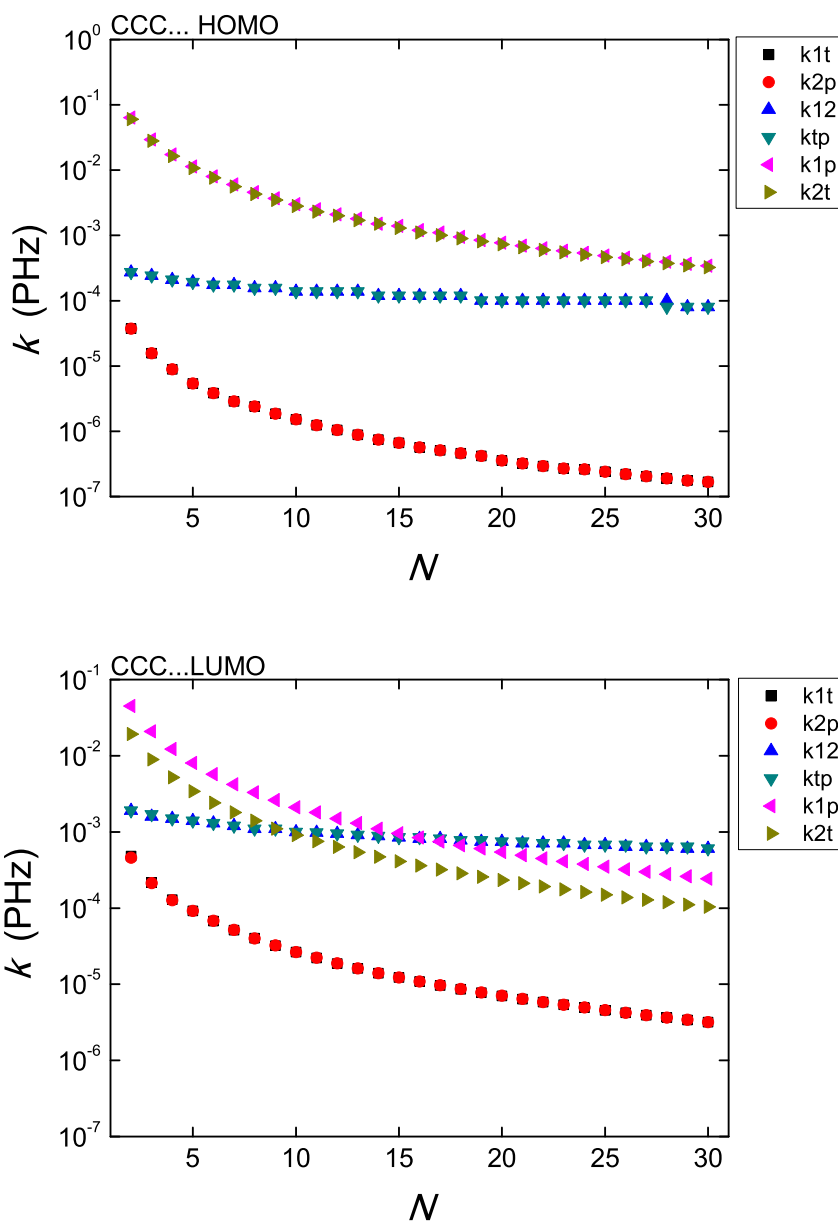




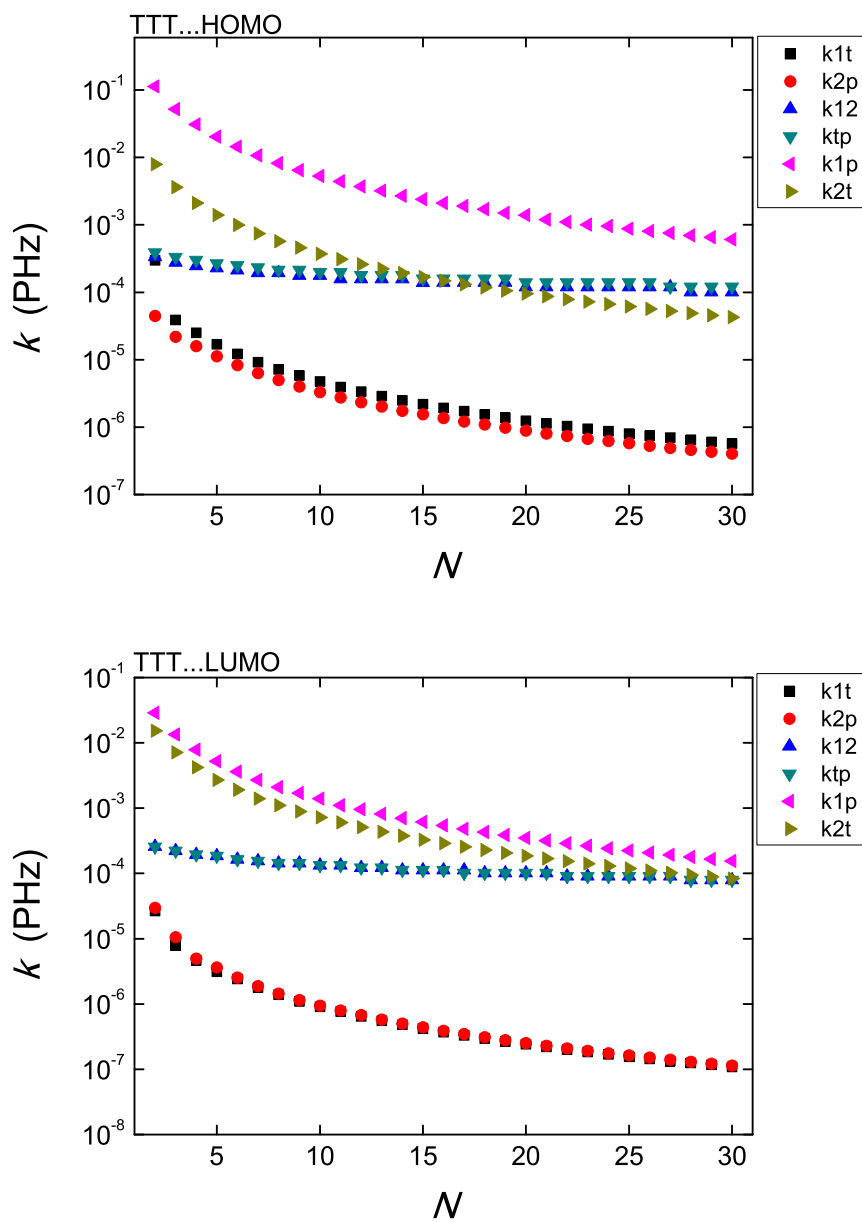
Για καλύτερη κατανόηση των παραπάνω, παρουσιάζεται στους πίνακες 2.17, 2.18, 2.19, 2.20 η μεταβολή του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς για τα poly(dG) - poly(dC) HOMO - LUMO και poly(dA) - poly(dT) HOMO - LUMO.



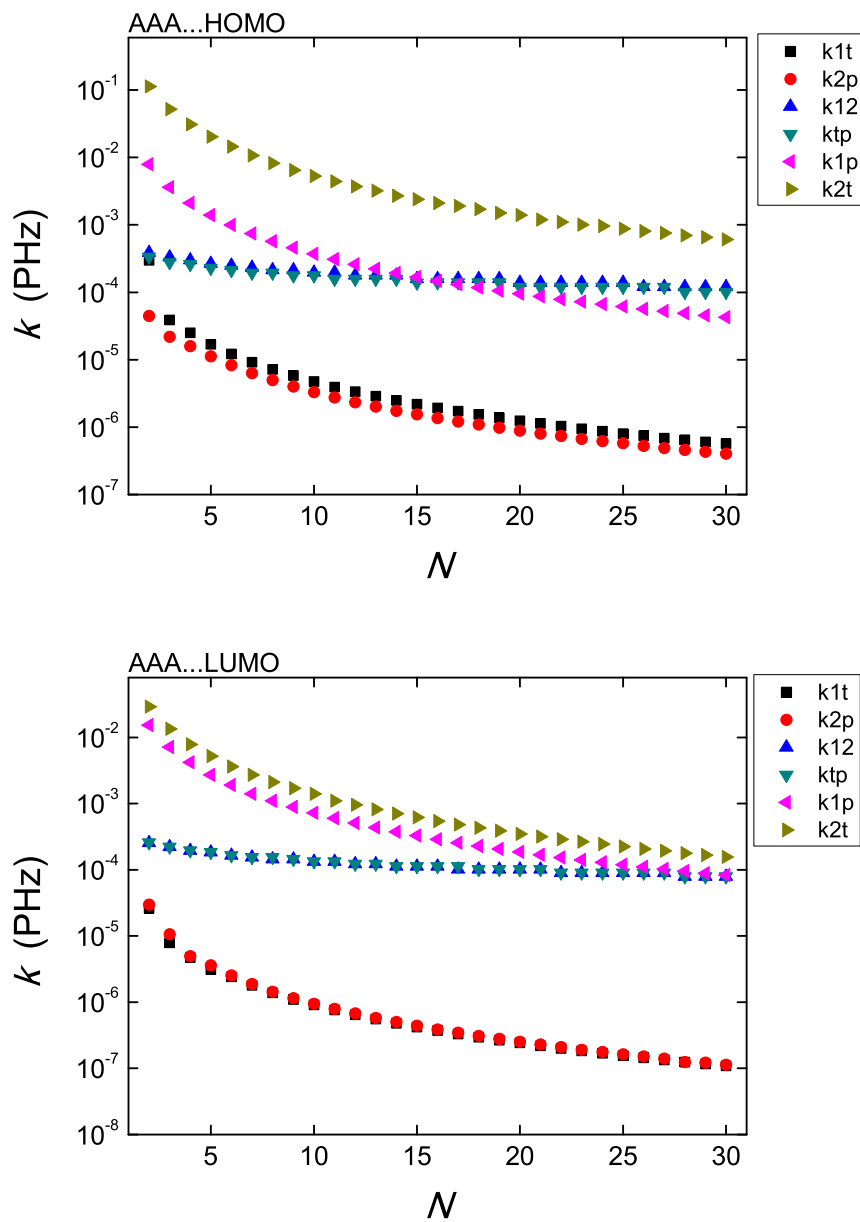
Σχήμα 2.17: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) σε σχέση με τον αριθμό  $N$  των ζευγών βάσεων, από  $N=1$  έως  $N=30$  για τα GGG...GG.



Σχήμα 2.18: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) σε σχέση με τον αριθμό  $N$  των ζευγών βάσεων, από  $N=1$  έως  $N=30$  για τα CCC...CC.



Σχήμα 2.19: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) σε σχέση με τον αριθμό  $N$  των ζευγών βάσεων, από  $N=1$  έως  $N=30$  για τα TTT...TT.



Σχήμα 2.20: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) σε σχέση με τον αριθμό  $N$  των ζευγών βάσεων, από  $N=1$  έως  $N=30$  για τα AAA...AA.

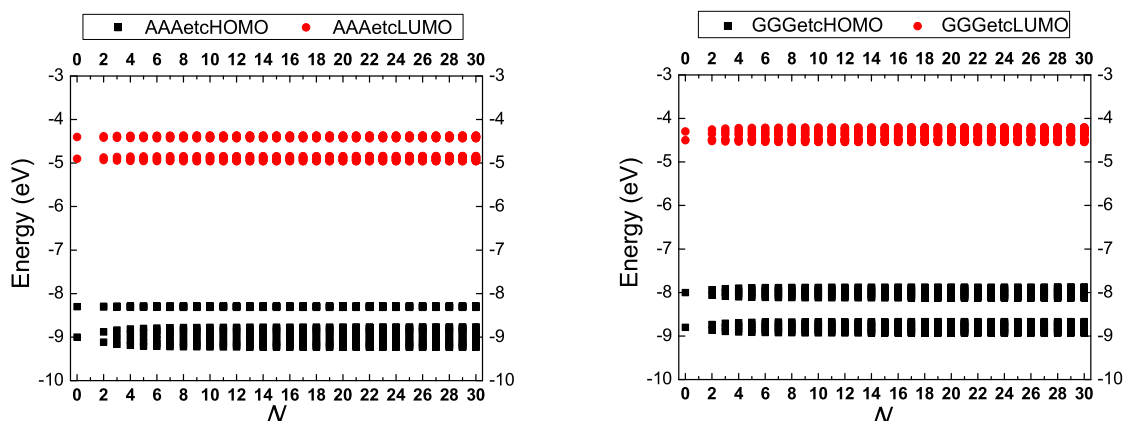
Σε όλα τα διαγράμματα οι τιμές των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς  $k_{12}$  (μεταφορά εντός του πρώτου ζεύγους βάσεων από την πρώτη βάση στη δεύτερη και αντίστροφα) και  $k_{tp}$  (μεταφορά εντός του τελευταίου ζεύγους βάσεων από την προτελευταία βάση στη τελευταία και αντίστροφα) είναι σχεδόν ίσες. Επιπλέον σχεδόν συμπίπτουν και οι τιμές των  $k_{1t}$  (διαγώνια μεταφορά από την πρώτη βάση στην τελευταία και αντίστροφα) και  $k_{2p}$  (διαγώνια μεταφορά από την δεύτερη βάση στην προτελευταία και αντίστροφα). Για τις τιμές των  $k$  όσον αφορά τη μεταφορά εντός της ίδιας έλικας  $k_{1p}$  (μεταφορά από την πρώτη βάση στην προτελευταία και αντίστροφα) και  $k_{2t}$  (μεταφορά από την δεύτερη βάση στην τελευταία και αντίστροφα) έχουν κάποια απόκλιση αλλά παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά, δηλαδή φθίνουν όσο μεγαλώνει ο αριθμός των ζευγών βάσεων.

Για τα poly(dG) - poly(dC) HOMO - LUMO και poly(dA) - poly(dT) HOMO - LUMO διακρίνουμε ελάττωση του καθαρού μέσου ρυθμού μεταφοράς εντός της ίδιας έλικας, όπως και για τη διαγώνια μεταφορά, ενώ για την μεταφορά εντός του ζεύγους βάσεων δεν παρατηρείται σχεδόν καμία αλλαγή. Για τα GGG...GG HOMO/LUMO και τα CCC...CC HOMO/LUMO παρουσιάζεται ακριβώς η ίδια συμπεριφορά όπως και για τα TTT...TT HOMO/LUMO και τα AAA...AA HOMO/LUMO. Για τα GGG...GG LUMO και τα CCC...CC LUMO από τα δεκαεφταμερή  $N = 17$  και μετά ο καθαρός μέσος ρυθμός για την εντός ζεύγους βάσης μεταφορά γίνεται μεγαλύτερος από εκείνον που αφορά τη μεταφορά κατά μήκος της ίδιας έλικας. Για τα TTT...TT HOMO και τα AAA...AA HOMO από τα δεκαεφταμερή και μετά επίσης το  $k$  από την δεύτερη στη προτελευταία βάση γίνεται μικρότερος από το  $k$  για την εντός ζεύγους βάσης μεταφορά. Επίσης παρατηρούμε:

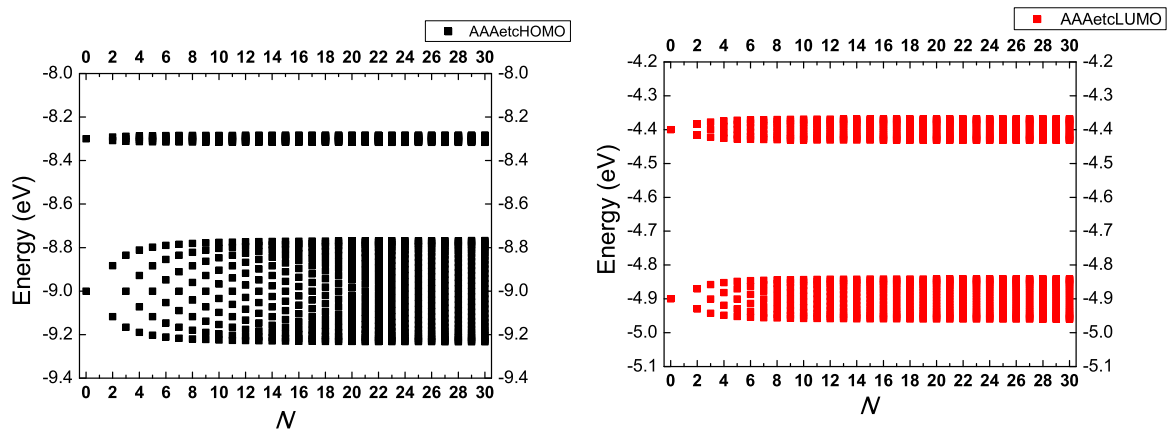
- Συμμετρία στην εναλλαγή των χρωμάτων αφού ικανοποιούνται οι σχέσεις 2.21-2.22.
- Ο επιπλέον φορέας μεταφέρεται σχεδόν στον κλώνο στον οποίο τοποθετήθηκε αρχικά.
- Διακρίνεται πτώση αυτών των καθαρών μέσων ρυθμών μεταφοράς συναρτήσει του συνολικού αριθμού των ζευγών βάσεων  $N$  των πολυμερών.

## 2.4 Ιδιοφάσματα

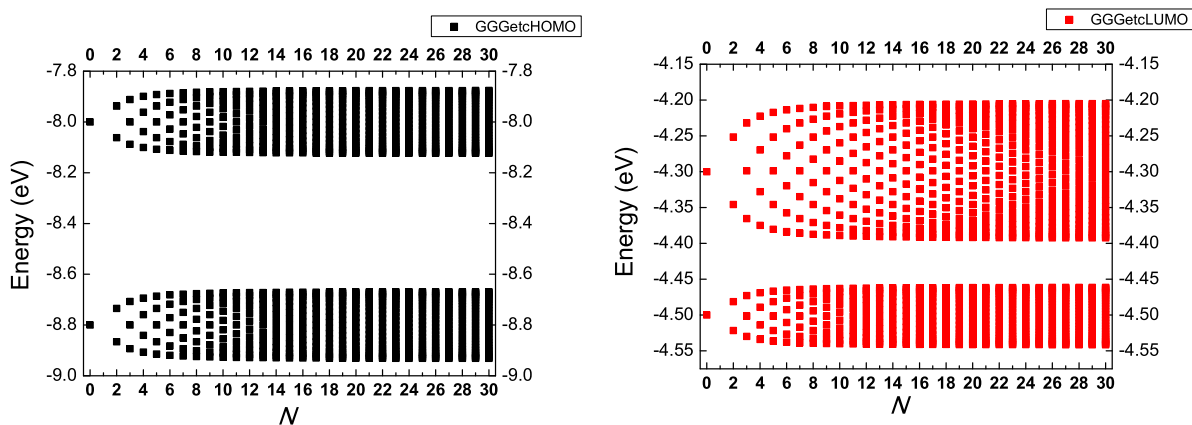
Τα ιδιοφάσματα HOMO και LUMO των πολυμερών τύπου  $\alpha$  παρουσιάζονται μέχρι τον αριθμό των 30 μονομερών. Οι ιδιοτιμές όπως παρατηρούμε είναι διακριτές γύρω από την επιτόπια ενέργεια  $E$  του μονομερούς. Συγκεκριμένα τα HOMO και LUMO ιδιοφάσματα, χωρίζονται σε δύο επιμέρους ζώνες διαφορετικού εύρους γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων. Το ενεργειακό χάσμα HOMO / LUMO των πολυμερών καθορίζεται από τη μέγιστη ιδιοτιμή της ζώνης HOMO και την ελάχιστη ιδιοτιμή της ζώνης LUMO. Παρατηρούμε ότι για τις βάσεις του πρώτου κλώνου ισχύει  $|u_{\beta\mu}| \approx |u_{(2N-\beta)\mu}|$  και για τις βάσεις του δεύτερου κλώνου ισχύει  $|u_{\beta\mu}| \approx |u_{(2N-\beta+2)\mu}|$ . Δηλαδή οι πιθανότητες κατάληψης των ιδιοκαταστάσεων του πολυμερούς είναι περίπου παλινδρομικές ανά κλώνο. Παρακάτω παρουσιάζονται διαγράμματα HOMO και LUMO poly(dA)-poly(dT) και poly(dG)-poly(dC).



Σχήμα 2.21: Γενική γραφική παράσταση στα ιδιοφάσματα πολυμερών DNA HOMO και LUMO στην αριστερή πλευρά poly(dA) - poly(dT) και στην δεξιά πλευρά poly(dG) - poly(dC).



Σχήμα 2.22: Ιδιοφάσματα πολυμερών DNA HOMO (αριστερά) και LUMO (δεξιά)  $poly(dA)-poly(dT)$ . Οι ιδιοτιμές δίνονται σε eV.

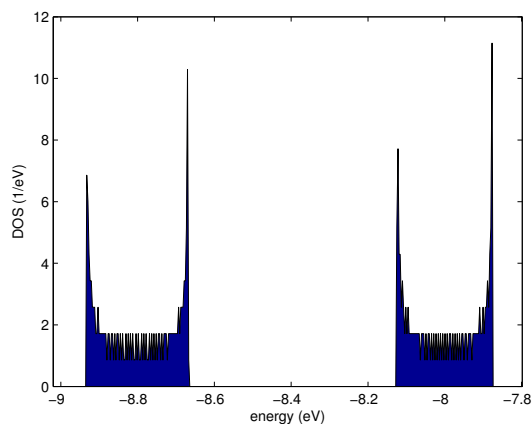


Σχήμα 2.23: Ιδιοφάσματα πολυμερών DNA HOMO (αριστερά) και LUMO (δεξιά)  $poly(dG)-poly(dC)$ . Οι ιδιοτιμές δίνονται σε eV.

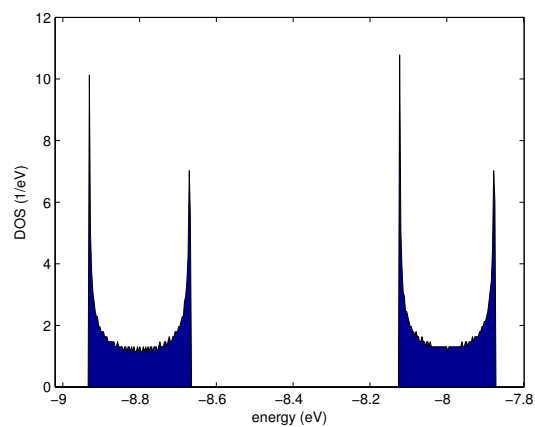


## 2.5 Πυκνότητα καταστάσεων

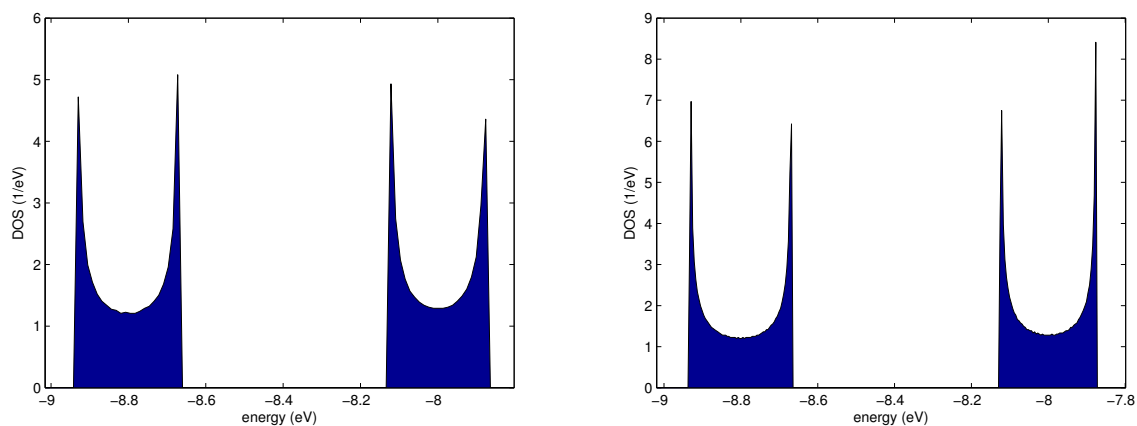
Ο προσδιορισμός του ενεργειακού φάσματος ενός τμήματος DNA για οποιοδήποτε  $N$  επιτρέπει τον προσδιορισμό της πυκνότητας καταστάσεων. Όσο μεγαλύτερος γίνεται ο αριθμός των μονομερών που αποτελούν το πολυμερές, δηλαδή για ( $N \gg$  πολύ μεγάλο) οι ενεργειακές στάθμες εκφυλίζονται σταδιακά σε ενεργειακές ζώνες. Η πυκνότητα καταστάσεων ορίζεται ως ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων που μπορούν να καταληφθούν ανά στοιχειώδη ενεργειακή περιοχή πλάτους  $dE$ . Θα προσδιοριστούν οι πυκνότητες καταστάσεων HOMO / LUMO των πολυμερών τύπου  $\alpha$  σε επίπεδο βάσεως. Για την απεικόνιση των DOS (density of states) παρουσιάζονται ενδεικτικές γραφικές παραστάσεις που αντιστοιχούν σε πολυμερή από μικρό μέχρι μεγάλο αριθμό μονομερών  $N \gg$  ώστε οι καμπύλες που προκύπτουν να είναι αντιληπτές και να δίνουν αίσθηση της γενικότερης εικόνας. Οι ζώνες HOMO / LUMO διαχωρίζονται σε δύο υποζώνες γύρω από τις επιτόπιες ενέργειες των βάσεων. Στα άκρα κάθε υποζώνης HOMO / LUMO οι DOS αποκλίνουν. Οι γραφικές παραστάσεις των DOS παρουσιάζονται παρακάτω:



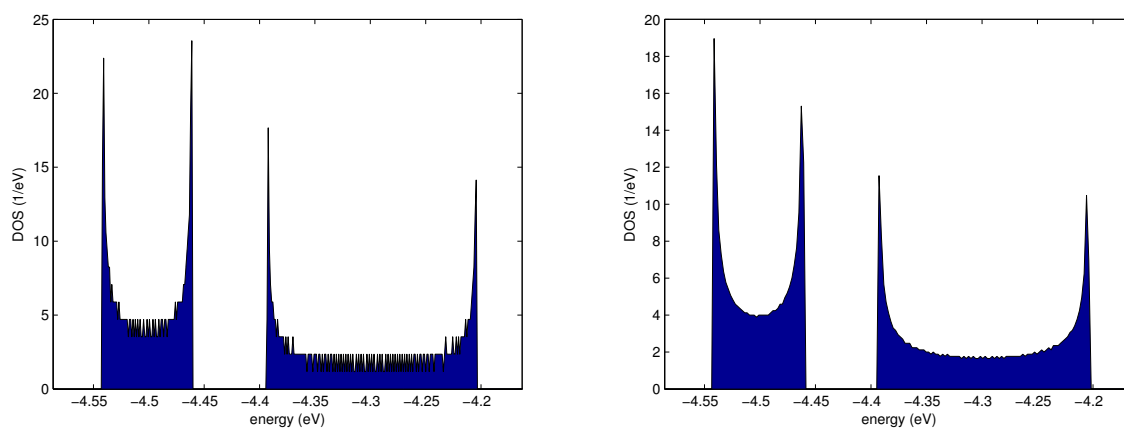
Σχήμα 2.24: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO για πολυμερή με αριθμό μονομερών  $N=200$  *poly(dG)-poly(dC)*.



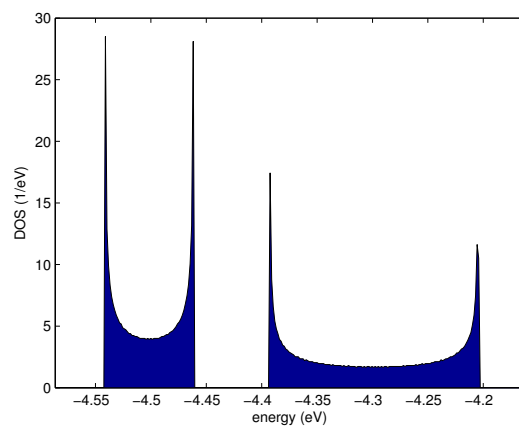
Σχήμα 2.25: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO για πολυμερή με αριθμό μονομερών  $N=1000$  *poly(dG)-poly(dC)*.



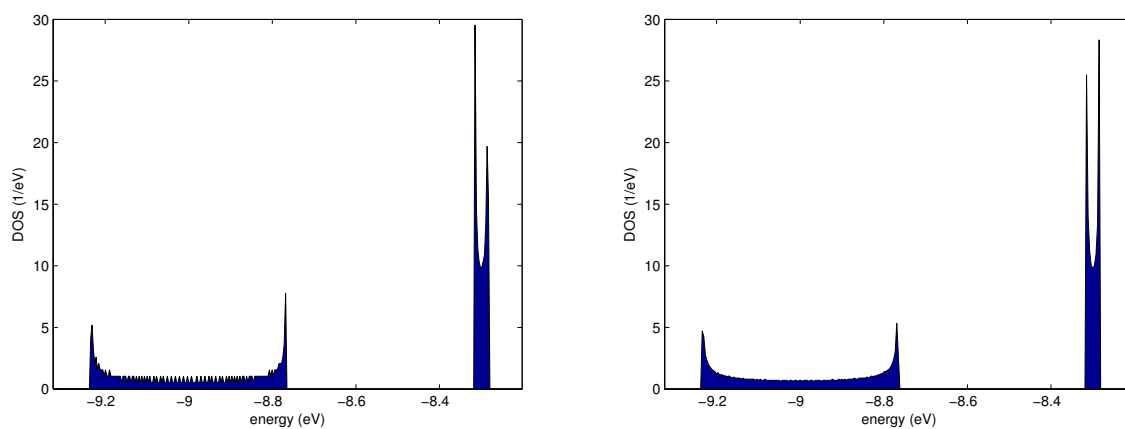
Σχήμα 2.26: Πυκνότητες καταστάσεων HOMO για πολυμερή με αριθμό μονομερών  $N=2500$  (αριστερά) και  $N=4500$  (δεξιά) *poly(dG)-poly(dC)*.



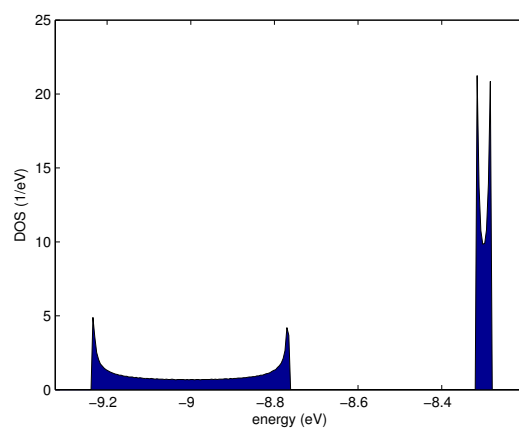
Σχήμα 2.27: Πυκνότητες καταστάσεων για πολυμερή με αριθμό μονομερών  $N=400$  (αριστερά) και  $N=2000$  (δεξιά) για τα *poly(dG)-poly(dC)* LUMO.



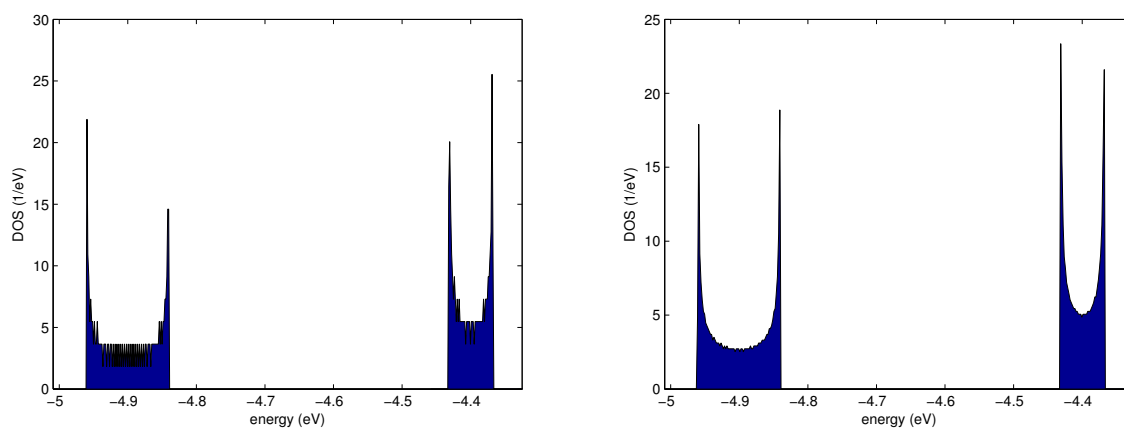
Σχήμα 2.28: Πυκνότητες καταστάσεων για πολυμερή με αριθμό μονομερών  $N=4500$  για τα *poly(dG)-poly(dC)* LUMO.



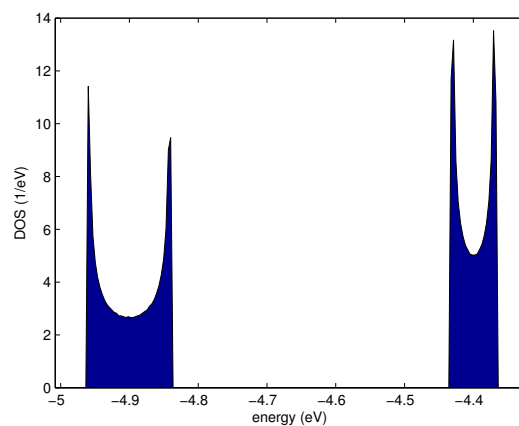
Σχήμα 2.29: Πυκνότητες καταστάσεων για πολυμερή με αριθμό μονομερών  $N=300$  (αριστερά) και  $N=1500$  (δεξιά)  $poly(dA)-poly(dT)$  HOMO.



Σχήμα 2.30: Πυκνότητες καταστάσεων για πολυμερή με αριθμό μονομερών  $N=4500$   $poly(dA)-poly(dT)$  HOMO.



Σχήμα 2.31: Πυκνότητες καταστάσεων για πολυμερή με αριθμό μονομερών  $N=200$  (αριστερά) και  $N=1500$  (δεξιά) *poly(dA)-poly(dT)* LUMO.



Σχήμα 2.32: Πυκνότητες καταστάσεων για πολυμερή με αριθμό μονομερών  $N=4500$  *poly(dA)-poly(dT)* LUMO.

## 2.6 Συχνοτικό περιεχόμενο

Για ένα πολυμερές, οι συχνότητες μεταφοράς φορτίου κατά μήκους αυτού δίνονται από τη σχέση

$$f_{\mu\mu'} = \frac{E_{\mu} - E_{\mu'}}{h} \quad (2.24)$$

με  $\mu > \mu'$ , όπου  $E_{\mu}, E_{\mu'}$  η  $\mu, \mu'$ -οστή ενεργειακή ιδιοτιμή της Χαμιλτονιανής. ( $E_1 < E_2 < \dots < E_{2N}$ ). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για τις HOMO καταστάσεις οι ιδιοτιμές  $E_{\mu}$  και  $E_{\mu'}$  έχουν αντίθετο πρόσημο από αυτό που παρουσιάζεται στα ι-διογράμματα. Άλλη μέθοδος προσδιορισμού της συχνότητας μεταφοράς φορτίου είναι μέσω του μετασχηματισμού Fourier των συναρτήσεων χρονικής εξέλιξης των πιθανοτήτων εύρεσης του φορέα σε μία θέση  $|C_j(t)|^2$  με  $j=1,2,\dots,2N$ . Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζονται τα πλάτη που αντιστοιχούν σε κάθε συχνότητα κατά τη μεταφορά του φορέα. Οι συναρτήσεις  $|C_j(t)|^2$  με  $j=1,2,\dots,2N$  θεωρούμε πως είναι μη περιοδικές. Από την σχέση

$$|C_j(t)|^2 = \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2 + 2 \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_{\mu} C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} \cos\left(\frac{E_{\mu} - E_{\mu'}}{\hbar} t\right) \quad (2.25)$$

βλέπουμε ότι είναι άθροισμα περιοδικών συναρτήσεων χωρίς όμως να σημαίνει ότι είναι αναγκαστικά περιοδικές συναρτήσεις. Η διαδικασία μετασχηματισμού Fourier των συναρτήσεων  $|C_j(t)|^2$  είναι η ακόλουθη:

Ορίζουμε περιοδική συνάρτηση  $\tilde{x}(t)$  με πεδίο ορισμού  $|t| < T/2$  ώστε

$$\tilde{x}(t) = \begin{cases} x(t), \forall |t| < T/2 \\ \tilde{x}(t) = \tilde{x}(t + T) \end{cases} \quad \mu\epsilon$$

$x(t)$  μη περιοδική συνάρτηση και

$\tilde{x}(t)$  περιοδική με περίοδο  $T$  και γράφεται ως ανάπτυγμα Fourier:

$$\tilde{x}(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n e^{in\omega_0 t} \quad (2.26)$$

με

$$\omega_0 = \frac{2\pi}{T} \quad (2.27)$$

και

$$a_n = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \tilde{x}(t) e^{-in\omega_0 t} dt \quad (2.28)$$

Ορίζουμε τη συνάρτηση

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2.29)$$

Άρα η 2.28 γράφεται:

$$a_n = \frac{1}{T} F(n\omega_0) \quad (2.30)$$

Αντικαθιστώ την 2.30 στη 2.26

$$\tilde{x}(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{T} F(n\omega_0) e^{in\omega_0 t} \quad (2.31)$$

⇒

$$\tilde{x}(t) = \frac{\omega_0}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} F(n\omega_0) e^{in\omega_0 t} \quad (2.32)$$

Για  $T \rightarrow \infty$  ή  $\omega_0 \rightarrow 0$  ισχύει  $\tilde{x}(t) \rightarrow x(t)$  και αντικαθιστώντας  $n\omega_0 = \omega$

$$\lim_{\omega_0 \rightarrow 0} \frac{\omega_0}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} F(n\omega_0) e^{in\omega_0 t} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.33)$$

Άρα

$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.34)$$

Οι παραπάνω σχέσεις μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των συχνοτήτων  $f$  με  $\omega = 2\pi f$

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(2\pi f) e^{i2\pi f t} df \quad (2.35)$$

και

$$F(f) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i2\pi f t} dt \quad (2.36)$$

Αντικαθιστώντας την τελευταία εξίσωση στις συναρτήσεις  $|C_j(t)|^2$  με  $j=1,2,\dots,2N$  θα υπολογίσουμε τους συντελεστές Fourier  $F_j(f)$ , που προσδιορίζουν το πλάτος σε κάθε συχνότητα

$$F_j(f) = \int_{-\infty}^{\infty} |C_j(t)|^2 e^{-i2\pi f t} dt \Rightarrow \quad (2.37)$$

$$F_j(f) = \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} dt + 2 \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_{\mu} C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} \cos(2\pi f_{\mu\mu'} t) h dt \Rightarrow \quad (2.38)$$

$$F_j(f) = \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} dt + 2 \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_{\mu} C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} \frac{e^{i2\pi f_{\mu\mu'} t} + e^{-i2\pi f_{\mu\mu'} t}}{2} dt \quad (2.39)$$

Χρησιμοποιώντας τις ιδιότητες

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(x-x_0)t} dt \quad (2.40)$$

και τη ιδιότητα

$$\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|} \forall a \quad (2.41)$$

καταλήγουμε στη

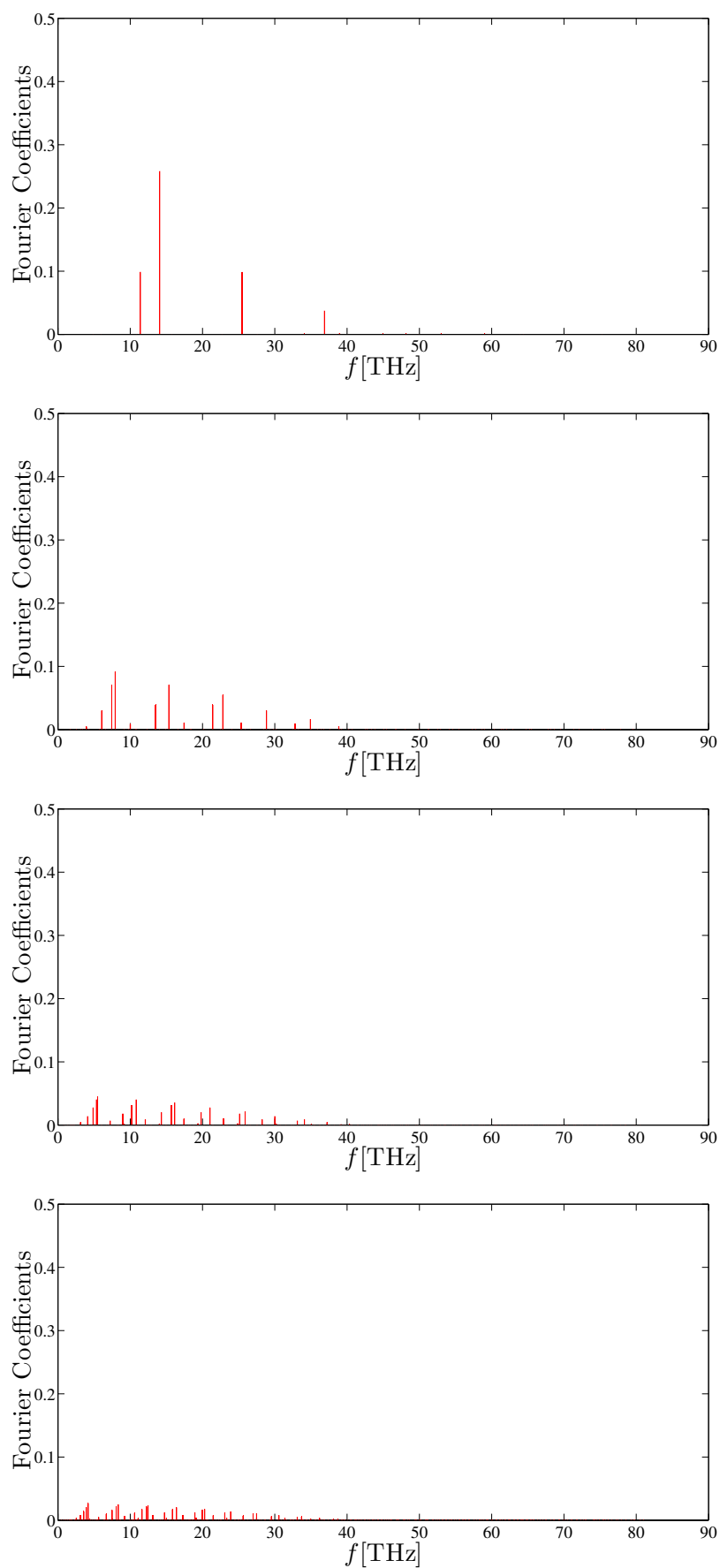
$$F_j(f) = \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2 \delta(f) + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_{\mu} C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} [\delta(f - f_{\mu\mu'}) + \delta(f + f_{\mu\mu'})]. \quad (2.42)$$

αγνοώντας το τελευταίο όρο  $\delta(f + f_{\mu\mu'})$  (αφού δεν έχει φυσικό περιεχόμενο) και διπλασιάζοντας τους όρους που αντιστοιχούν σε  $f > 0$  έχουμε

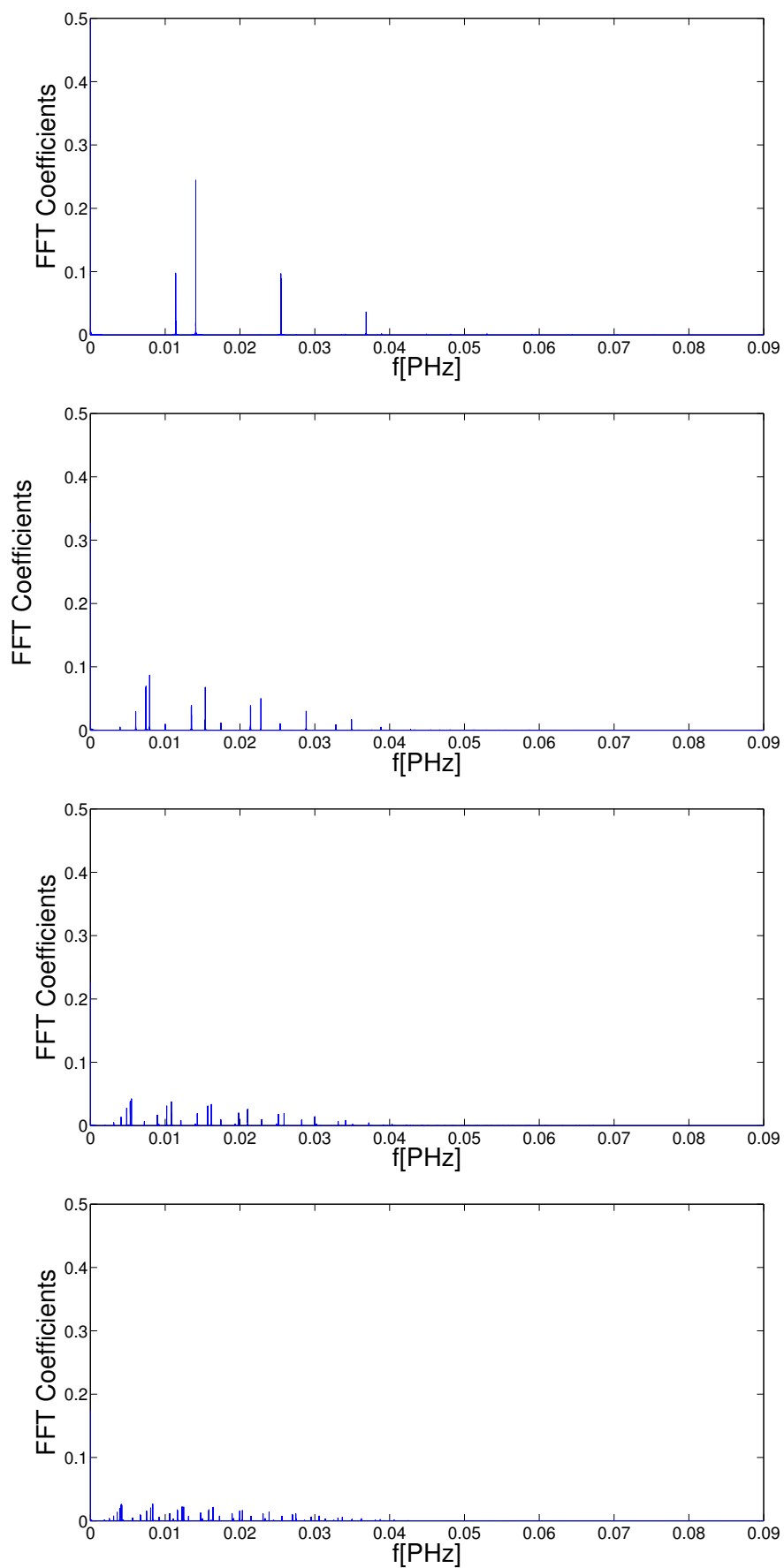
$$F_j(f) = \sum_{\mu=1}^{2N} C_{\mu}^2 u_{j\mu}^2 \delta(f) + 2 \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\mu'=1}^{2N} C_{\mu} C_{\mu'} u_{j\mu} u_{j\mu'} [\delta(f - f_{\mu\mu'})] \quad (2.43)$$

Από την παραπάνω σχέση φαίνεται ότι οι συντελεστές Fourier εξαρτώνται από τα ιδιοανύσματα της Χαμιλτονιανής  $u_{j\mu}$  και απο τους συντελεστές. Τα αποτελέσματα Fourier συμπίπτουν με τα αντίστοιχα που προκύπτουν από αλγόριθμο FFT (Fast Fourier Transform) όπως φαίνεται στα διαγράμματα 2.33, 2.34, 2.35, 2.36, 2.37, 2.38, 2.39 και 2.40.

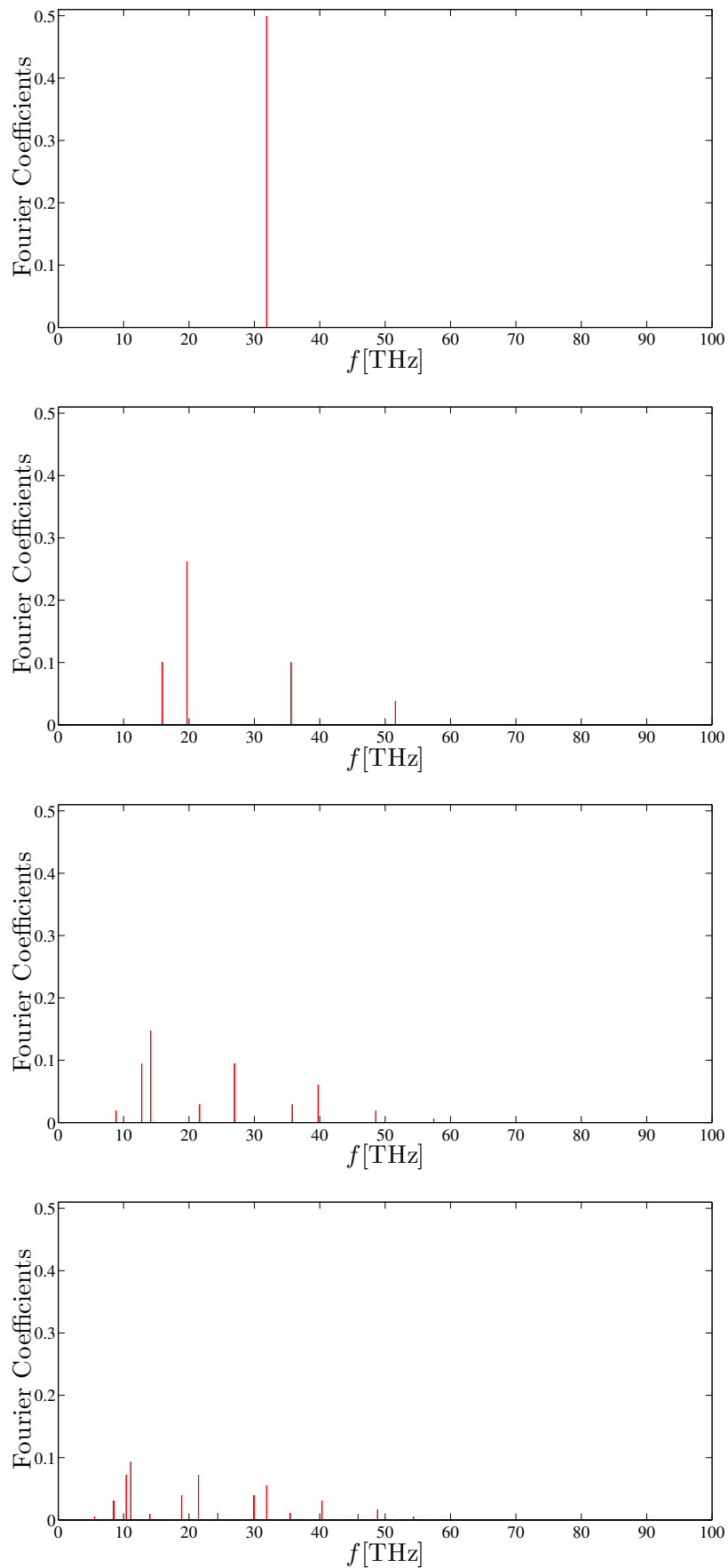




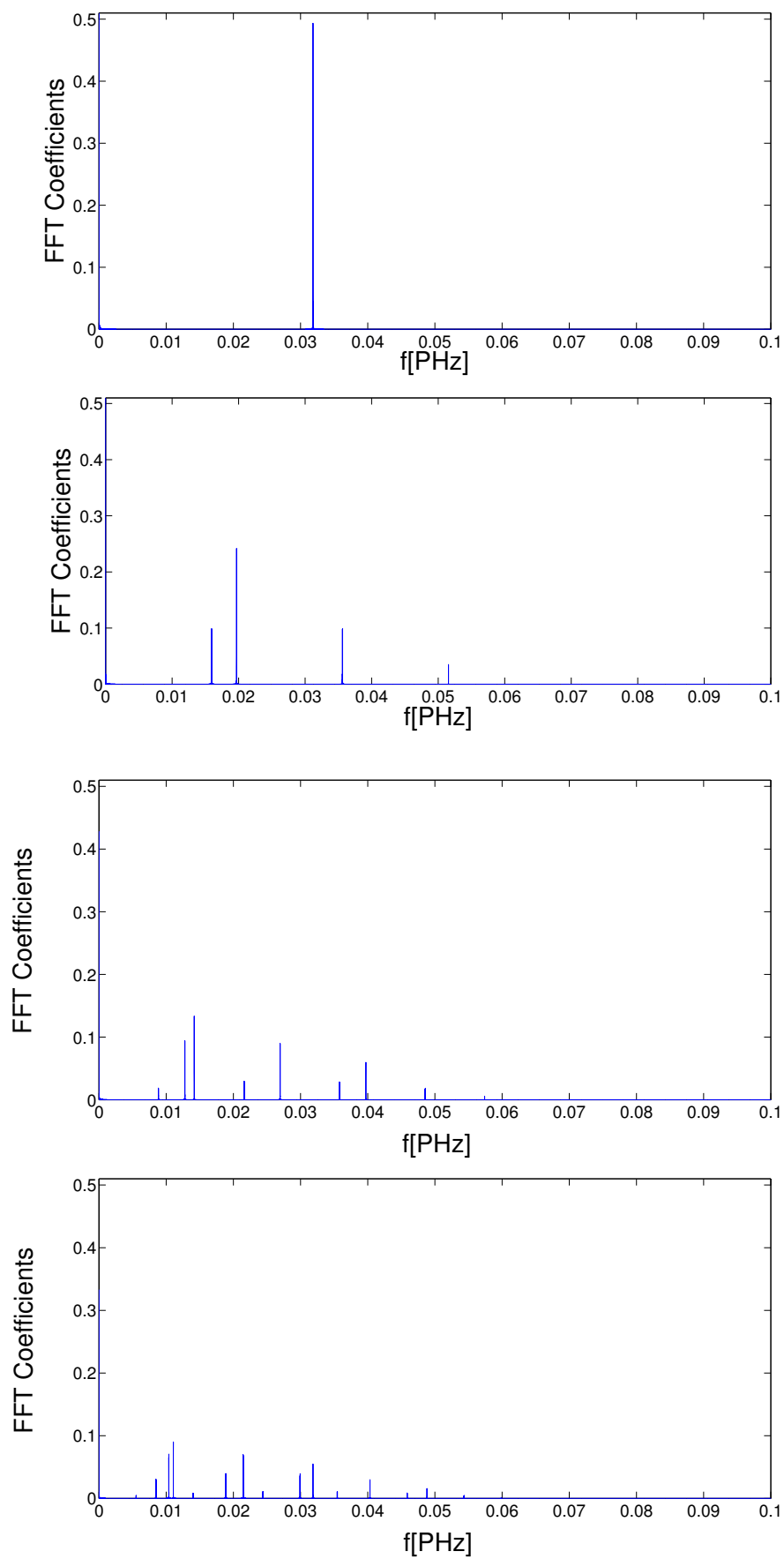
Σχήμα 2.33: Συχνότητες  $C...C$  LUMO Fourier για  $N=4$ ,  $N=8$ ,  $N=12$  και  $N=16$  από πάνω προς τα κάτω αντίστοιχα.



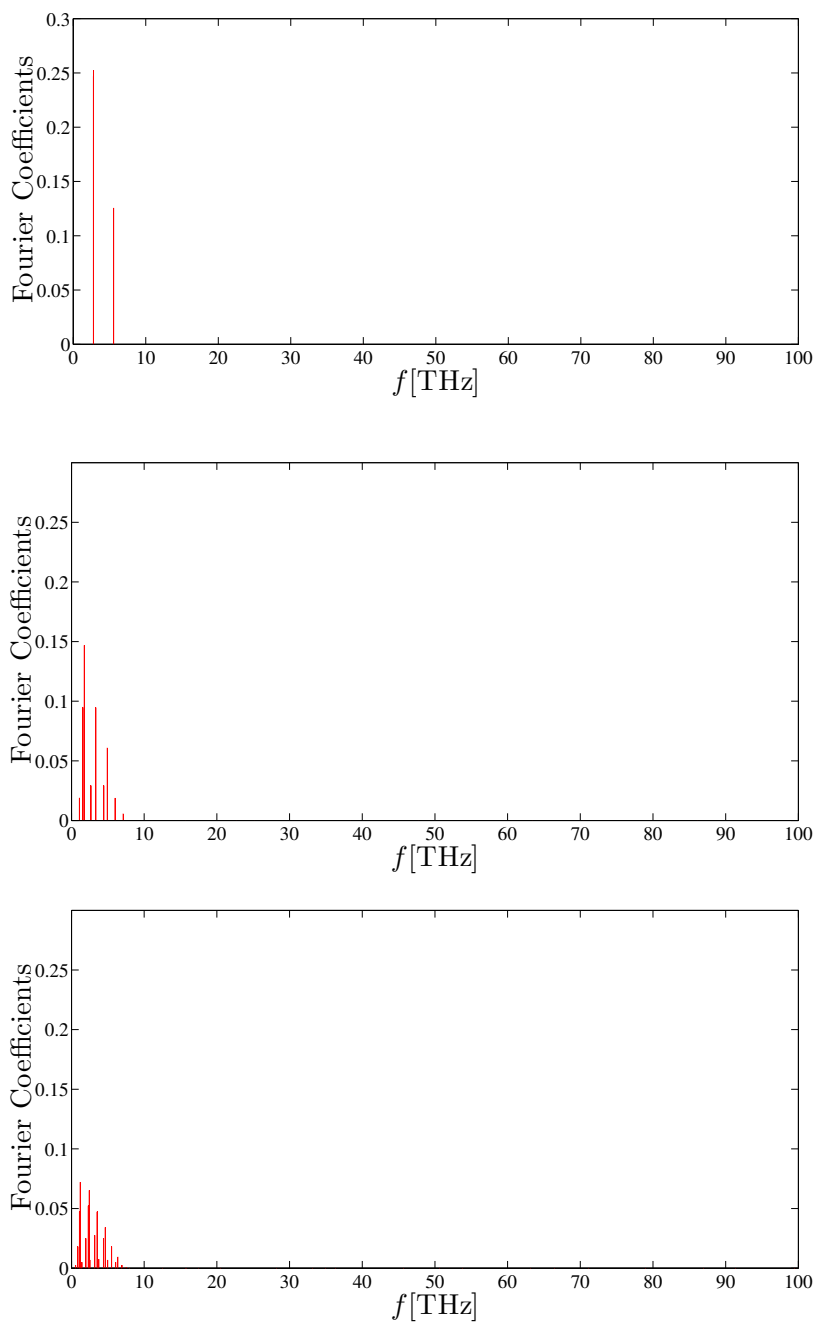
Σχήμα 2.34: Συχνότητες  $C...C$  LUMO FFT για  $N=4$ ,  $N=8$ ,  $N=12$  και  $N=16$  από πάνω προς τα κάτω αντίστοιχα.



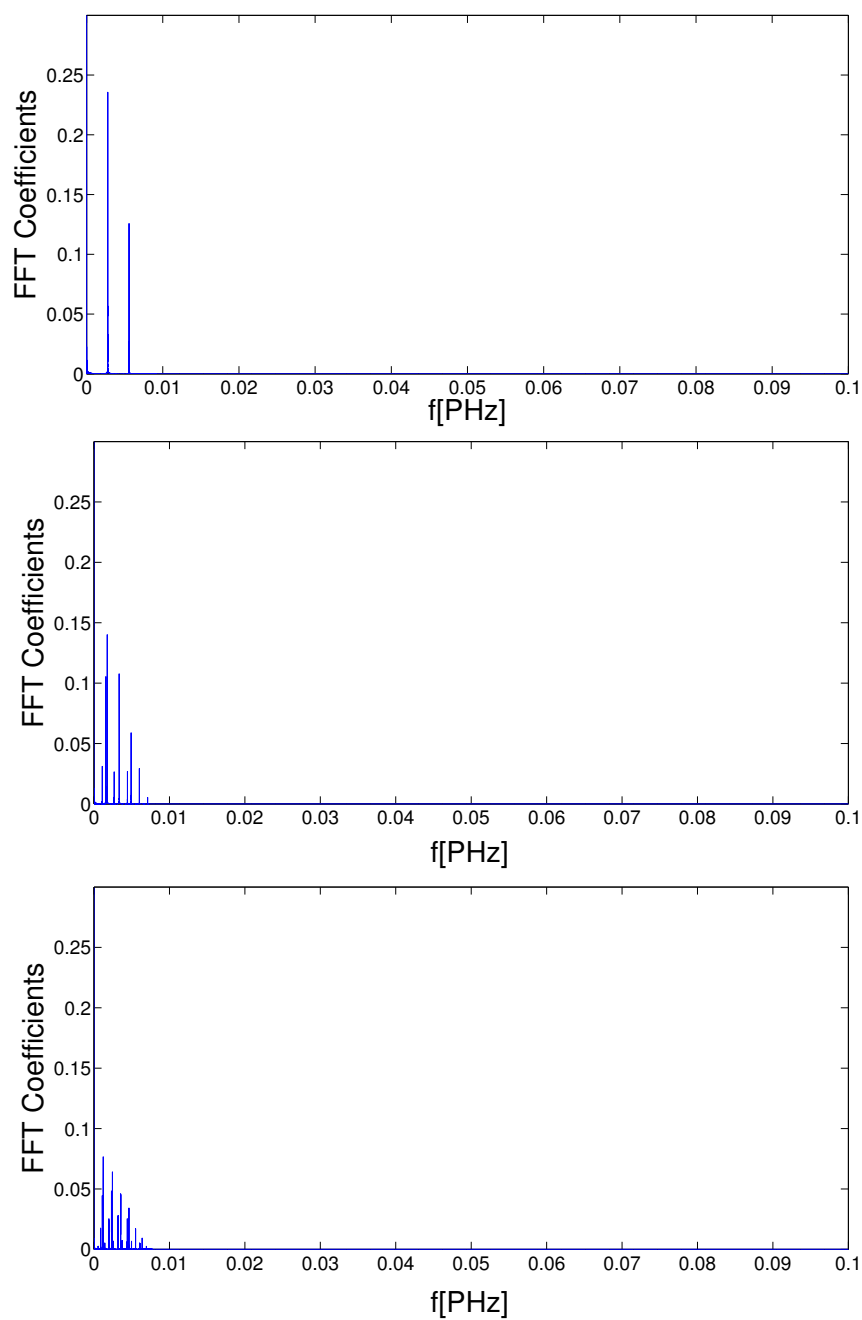
Σχήμα 2.35: Συχνότητες  $C...C$  HOMO Fourier για  $N=2$ ,  $N=4$ ,  $N=6$  και  $N=8$  από πάνω προς τα κάτω.



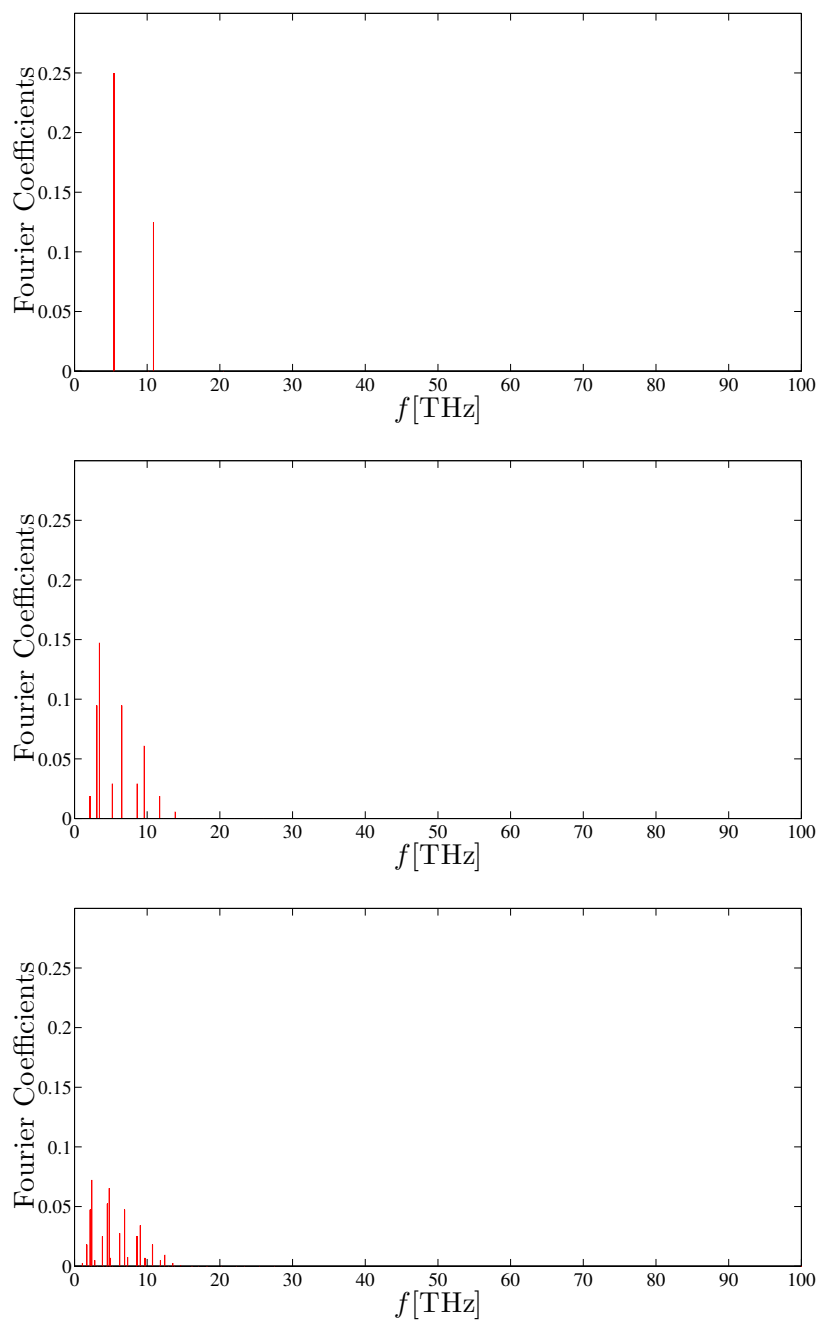
Σχήμα 2.36: Συχνότητες  $C...C$  HOMO FFT για  $N=2$ ,  $N=4$ ,  $N=6$  και  $N=8$  από πάνω προς τα κάτω.



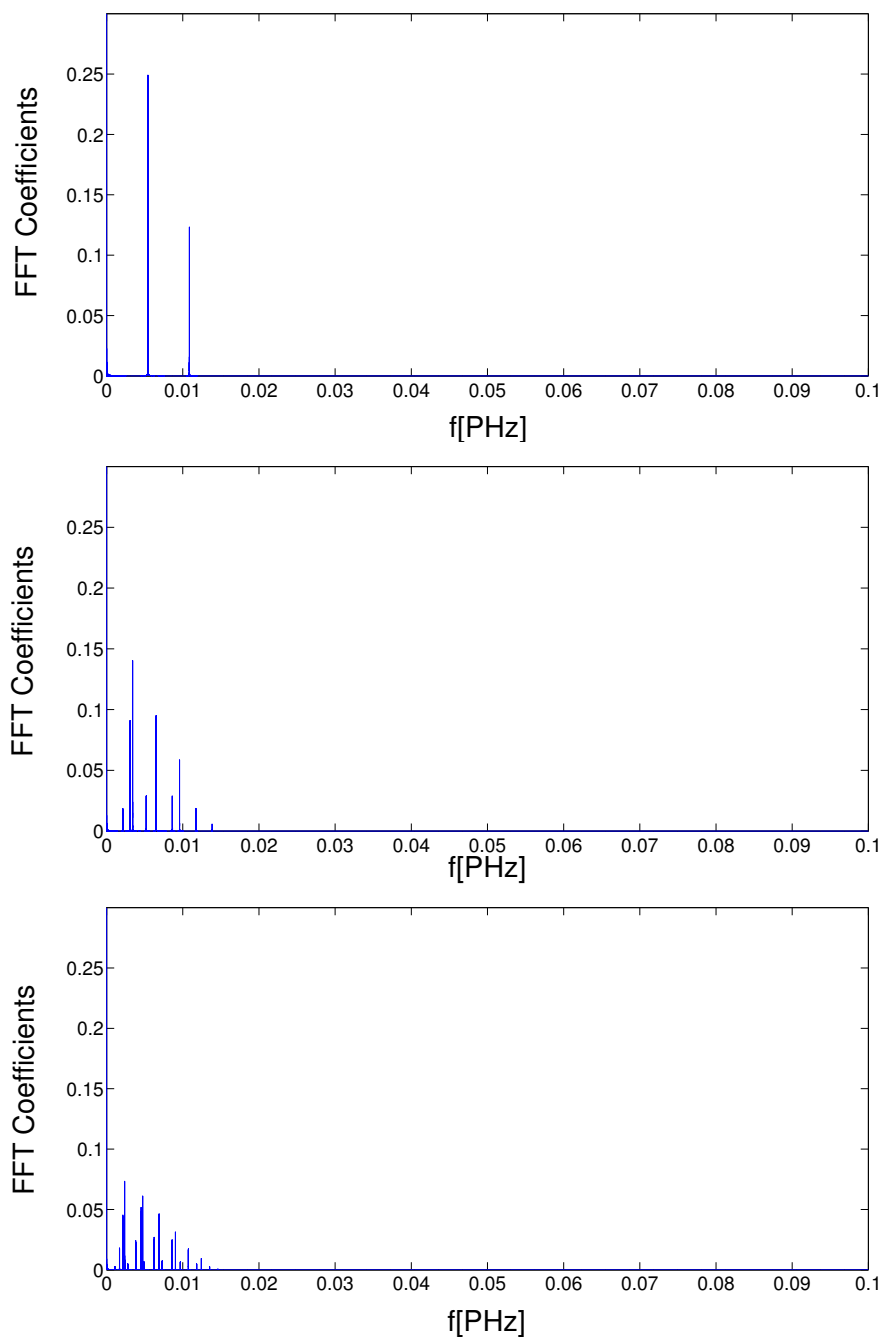
Σχήμα 2.37: A...A HOMO Fourier αντίστοιχα για τιμές  $N=3$ ,  $N=6$  και  $N=9$  από πάνω προς τα κάτω αντίστοιχα.



Σχήμα 2.38: Α...Α HOMO FFT αντίστοιχα για τιμές  $N=3$ ,  $N=6$  και  $N=9$  από πάνω προς τα κάτω αντίστοιχα.



Σχήμα 2.39: Α...Α LUMO Fourier αντίστοιχα για τιμές  $N=3$ ,  $N=6$  και  $N=9$  από πάνω προς τα κάτω αντίστοιχα.



Σχήμα 2.40: Α...Α LUMO FFT αντίστοιχα για τιμές  $N=3$ ,  $N=6$  και  $N=9$  από πάνω προς τα κάτω αντίστοιχα.

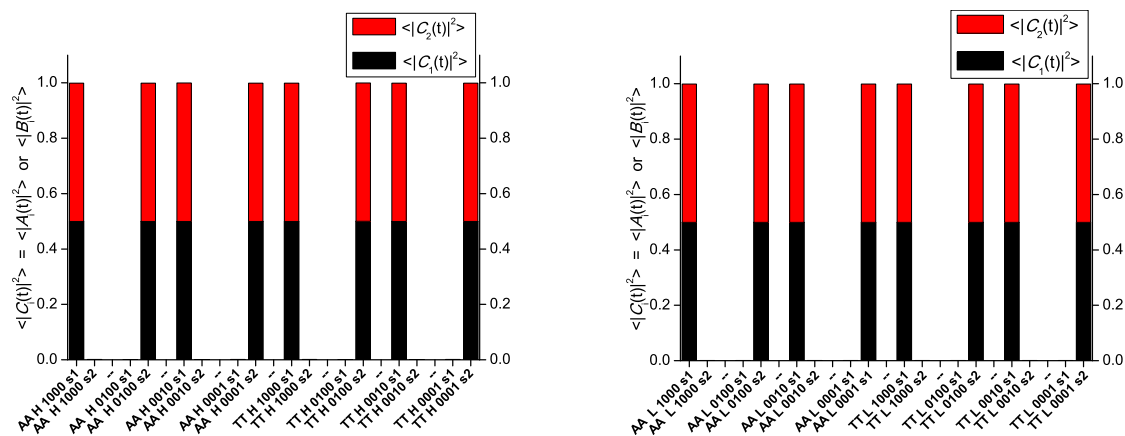


## Παράρτημα Α΄

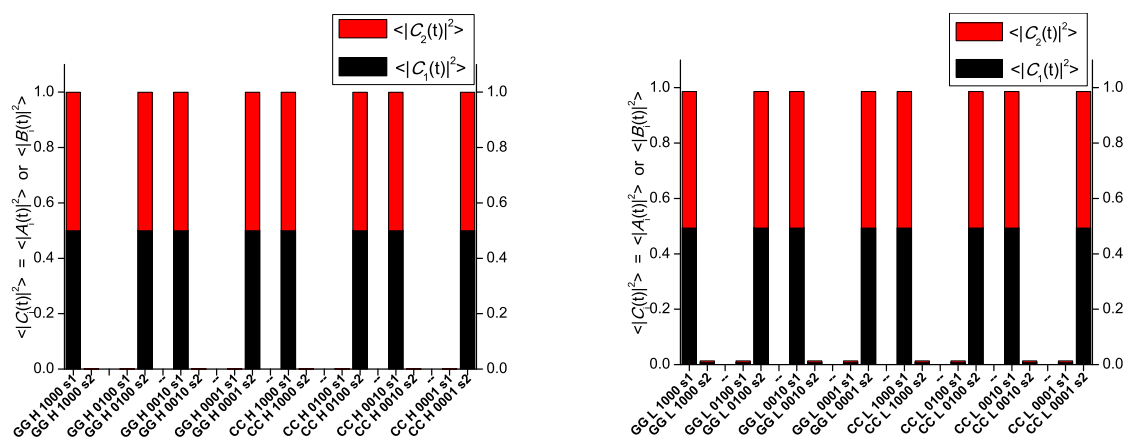
Παρουσίαση αποτελεσμάτων και  
διαγράμματα για τις μέσες  
πιθανότητες εντοπισμού του  
φορέα, για το καθαρό μέσο  
ρυθμό μεταφοράς και τις  
συχνότητες

### Α΄.1 Μέσοι ρυθμοί μεταφοράς

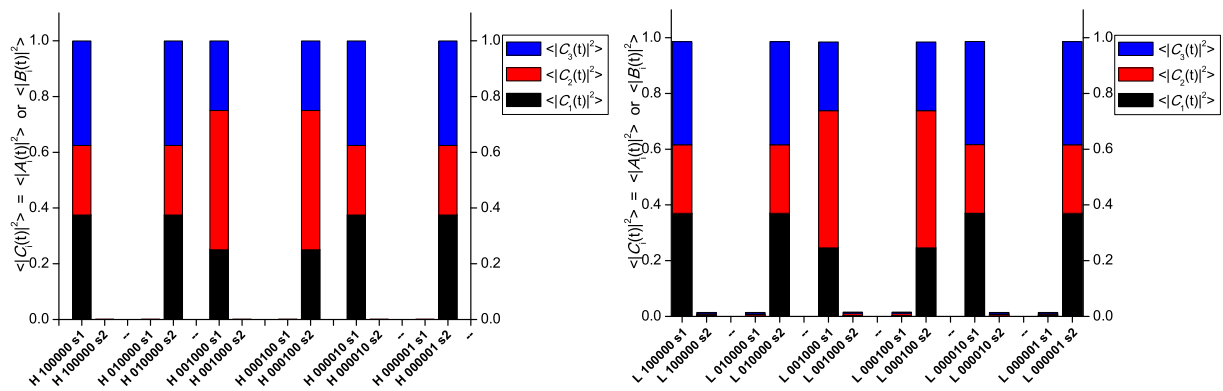
Θα παρουσιάσω κάποια από τα διαγράμματα που έχω κάνει μέχρι των αριθμό των τριάντα ζευγών βάσεων τοποθετώντας τον φορέα (ηλεκτρόνιο/οπή) στην πρώτη βάση, την δεύτερη, την προτελευταία και την τελευταία στα poly(dA) - poly(dT) και τα poly(dG) - poly(dC). Ακολουθούν κάποια για τα διμερή, τριμερή, τετραμερή, μέχρι τα τριάντα ζεύγη βάσεων  $N=30$ , δηλαδή για εξήντα βάσεις. Έχουμε:



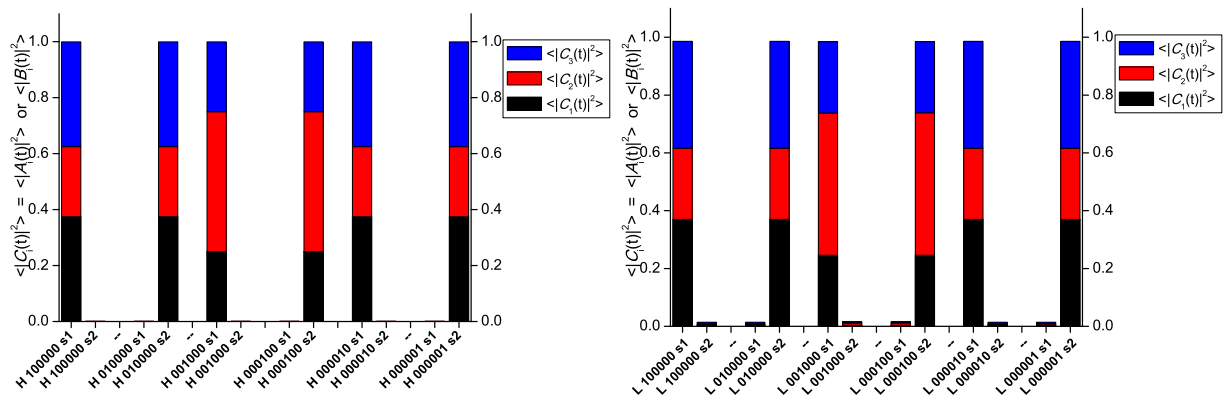
Σχήμα Α'1: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dA) - poly(dT)$  και τα  $poly(dT) - poly(dA)$  για δύο ζεύγη βάσεων.



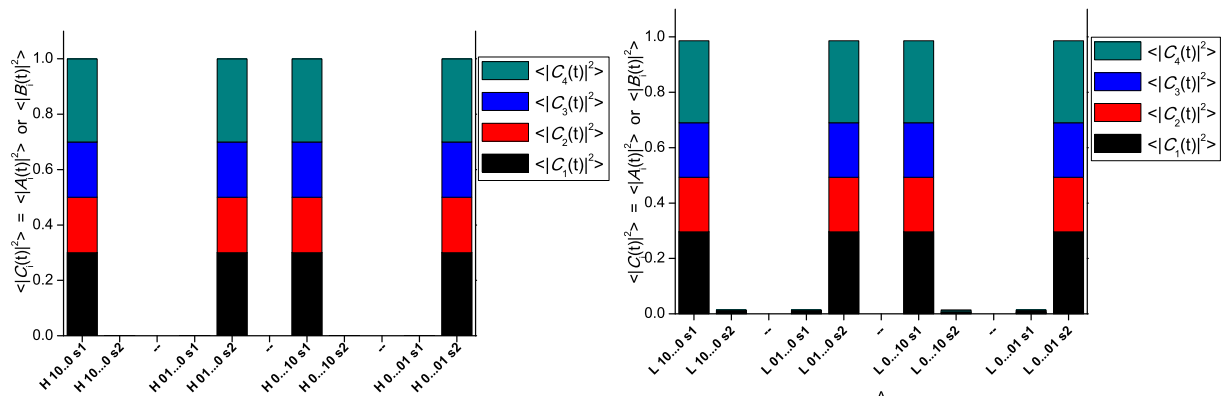
Σχήμα Α'2: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dG) - poly(dC)$  και τα  $poly(dT) - poly(dA)$  για δύο ζεύγη βάσεων.



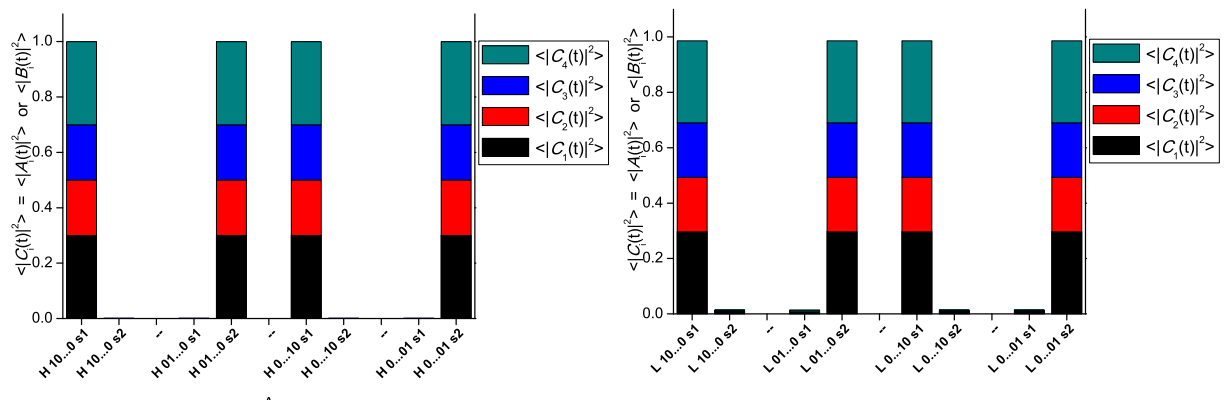
Σχήμα Α'3: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dG) - poly(dC)$  για τρία ζεύγη βάσεων.



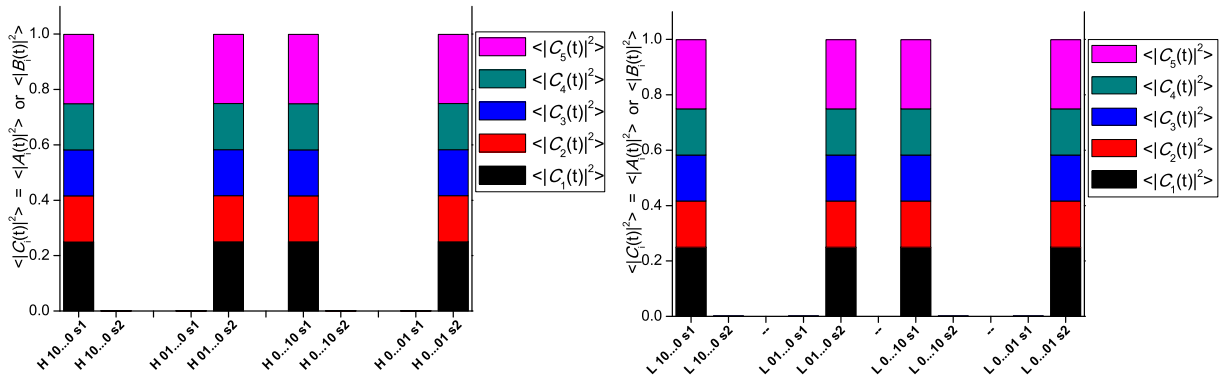
Σχήμα Α'4: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για τρία ζεύγη βάσεων.



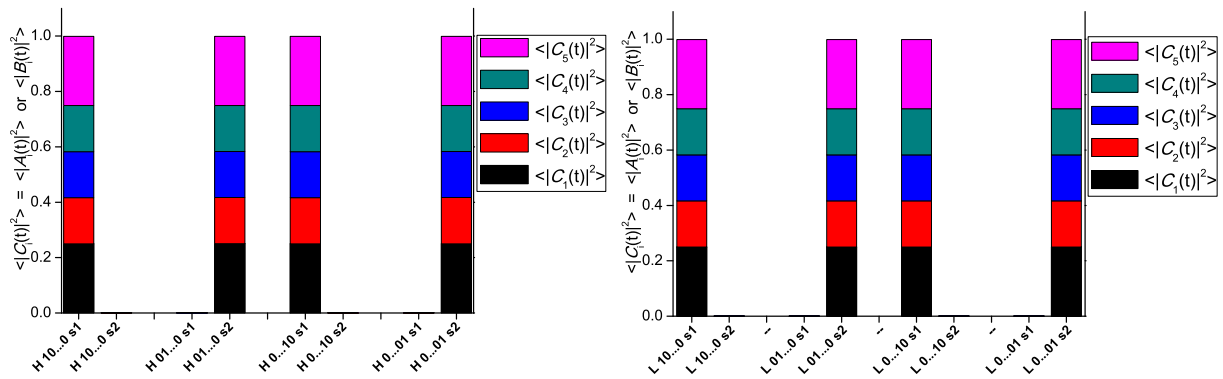
Σχήμα Α'5: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dG) - poly(dC) για τέσσερα ζεύγη βάσεων.



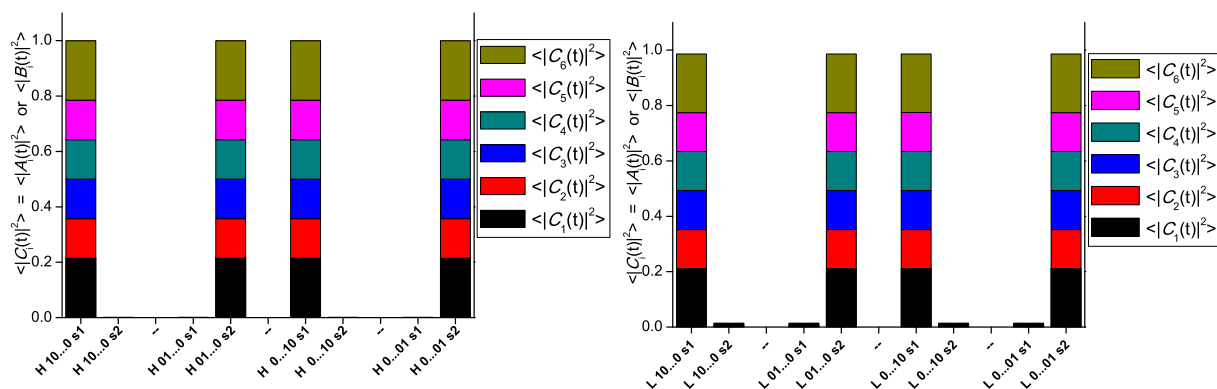
Σχήμα Α'6: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dC) - poly(dG) για τέσσερα ζεύγη βάσεων.



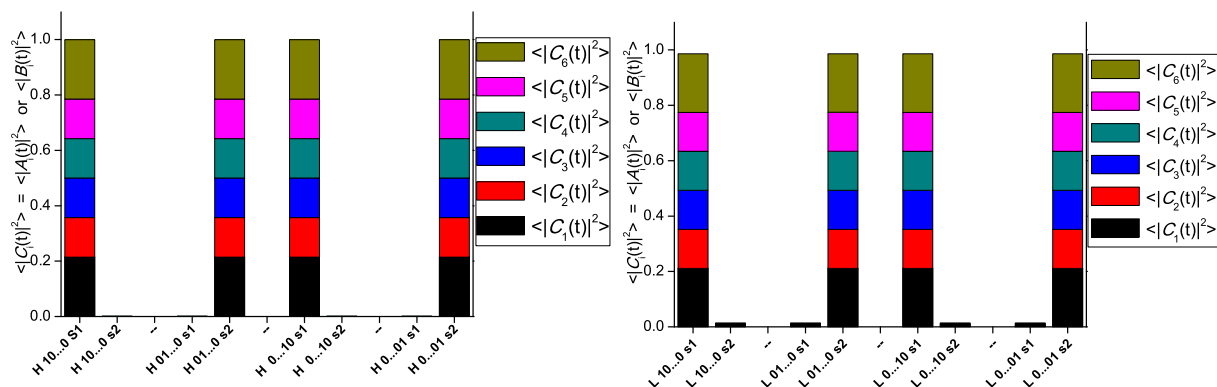
Σχήμα Α'7: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dA) - poly(dT) για πέντε ζεύγη βάσεων.



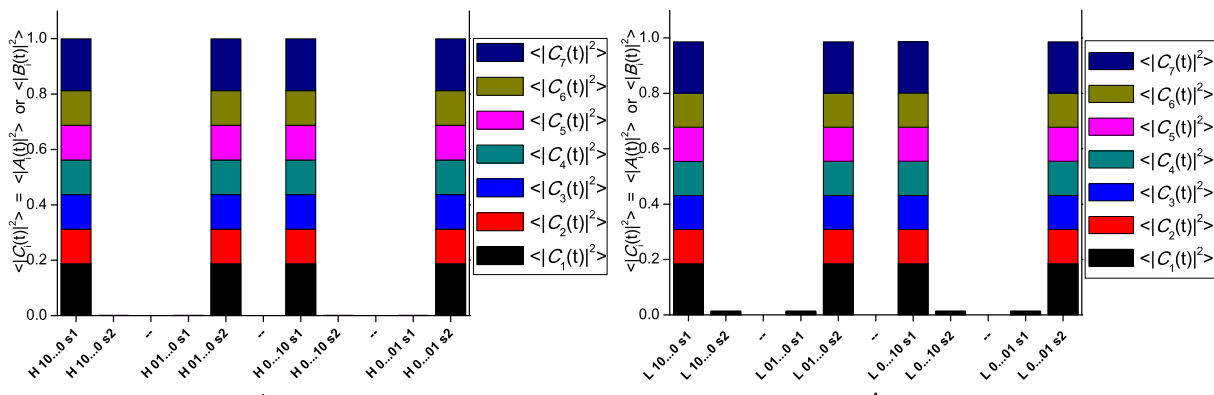
Σχήμα Α'8: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dT) - poly(dA) για πέντε ζεύγη βάσεων.



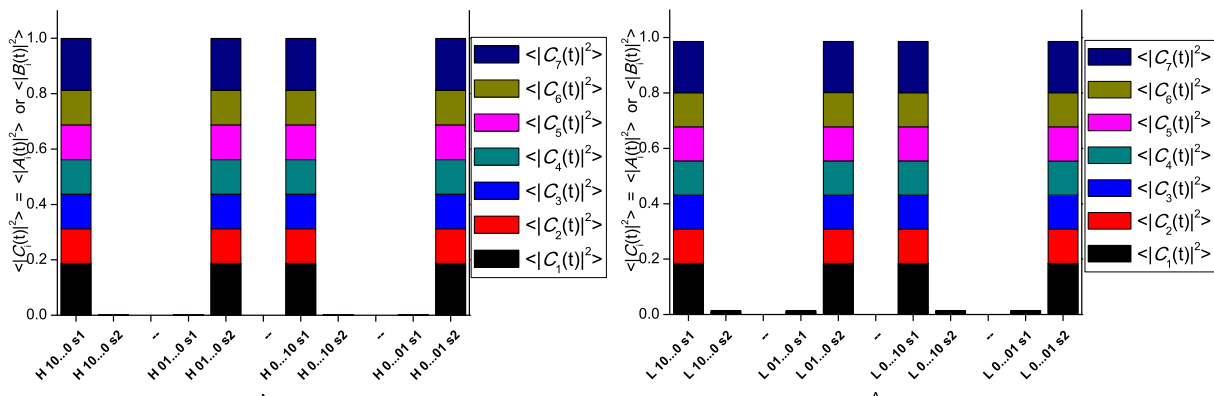
Σχήμα Α.9: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dG) - poly(dC)$  για έξι ζεύγη βάσεων.



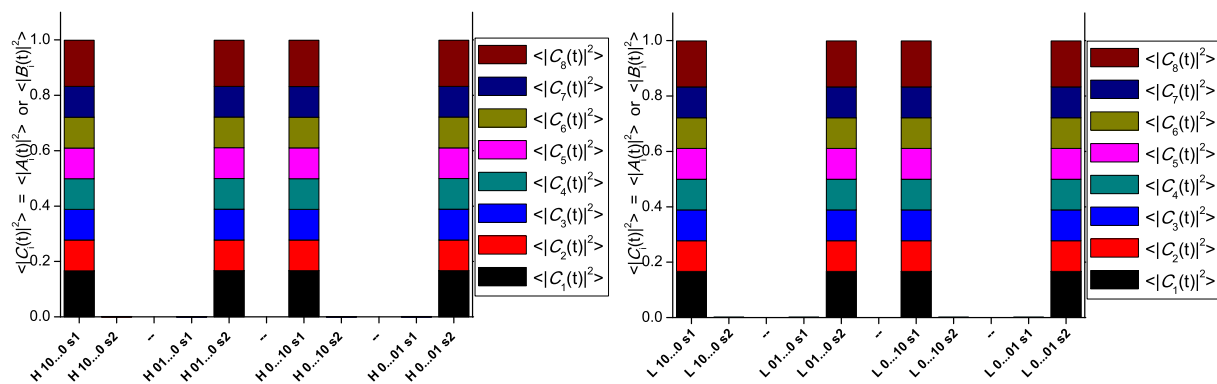
Σχήμα Α.10: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για έξι ζεύγη βάσεων.



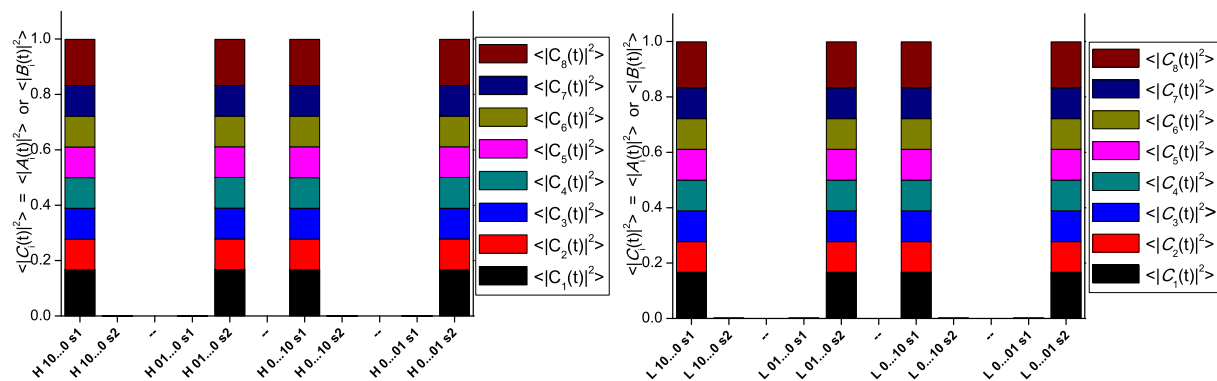
Σχήμα Α'.11: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dG) - poly(dC)$  για επτά ζεύγη βάσεων.



Σχήμα Α'.12: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για επτά ζεύγη βάσεων.

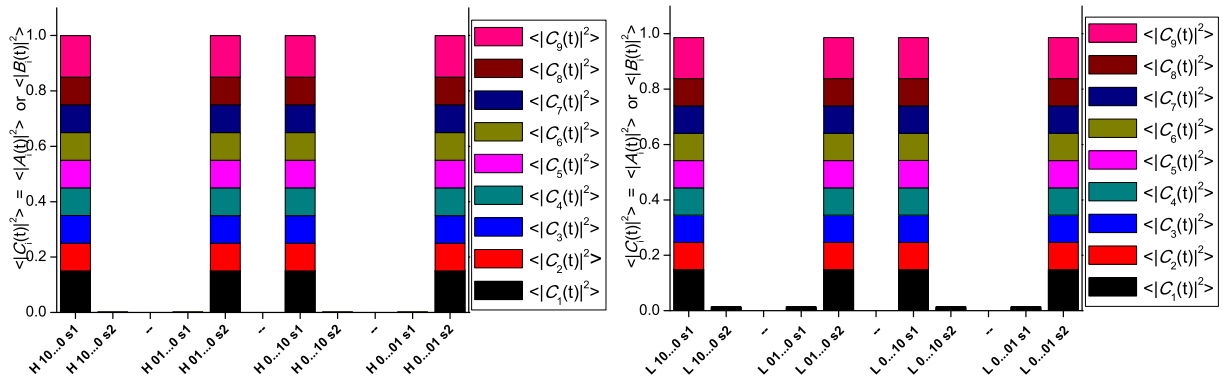


Σχήμα Α'.13: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dA) - poly(dT) για οκτώ ζεύγη βάσεων.

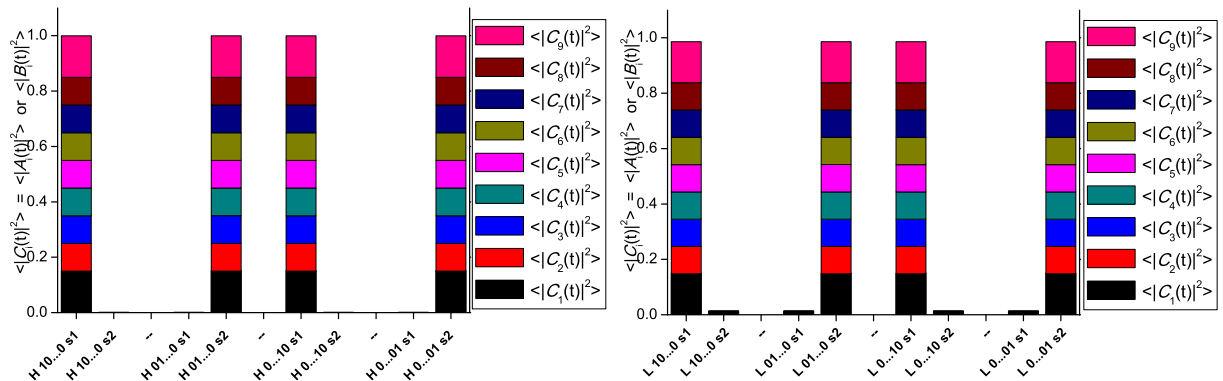


Σχήμα Α'.14: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dT) - poly(dA) για οκτώ ζεύγη βάσεων.

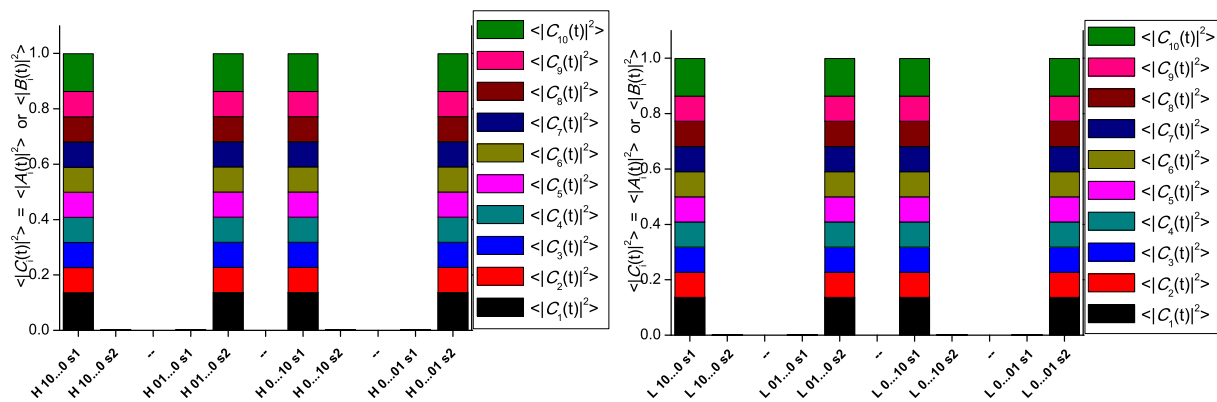




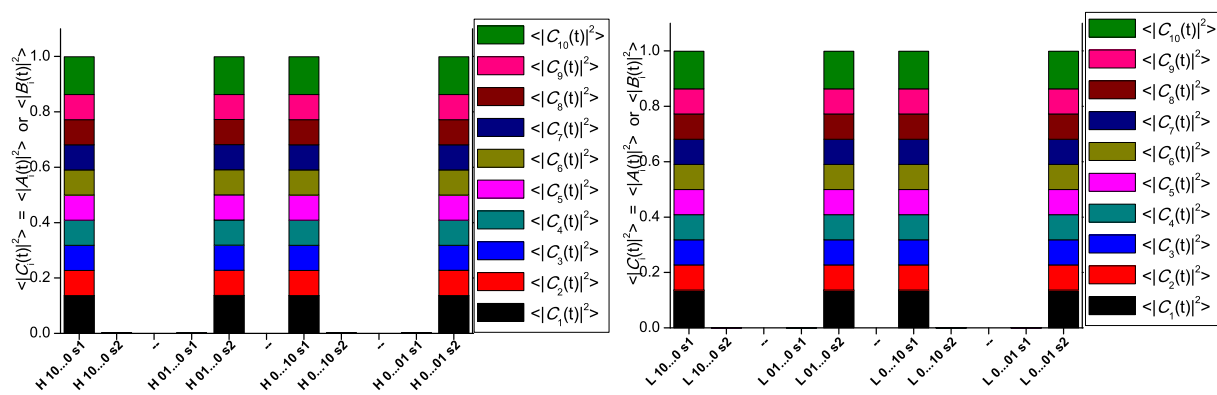
Σχήμα Α'.15: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dG) - poly(dC)$  για εννέα ζεύγη βάσεων.



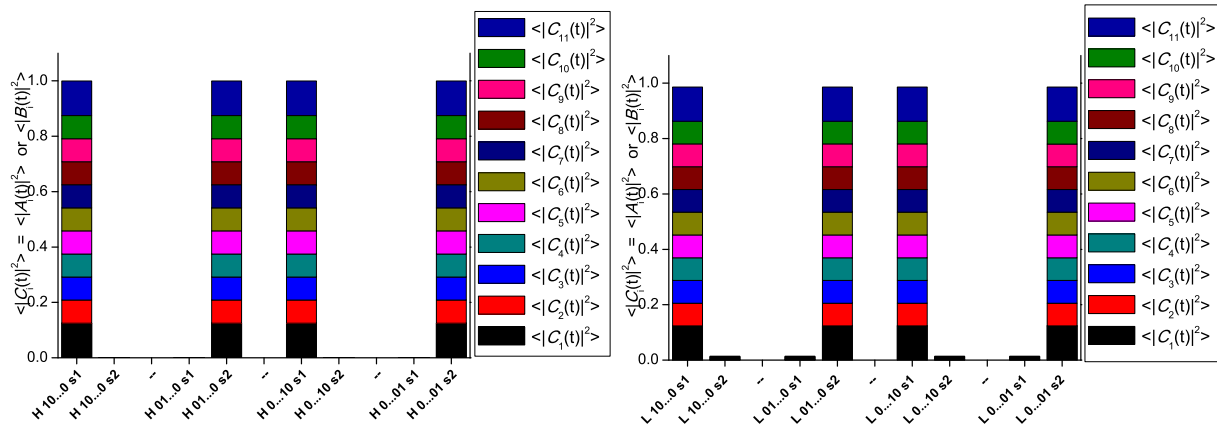
Σχήμα Α'.16: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για εννέα ζεύγη βάσεων.



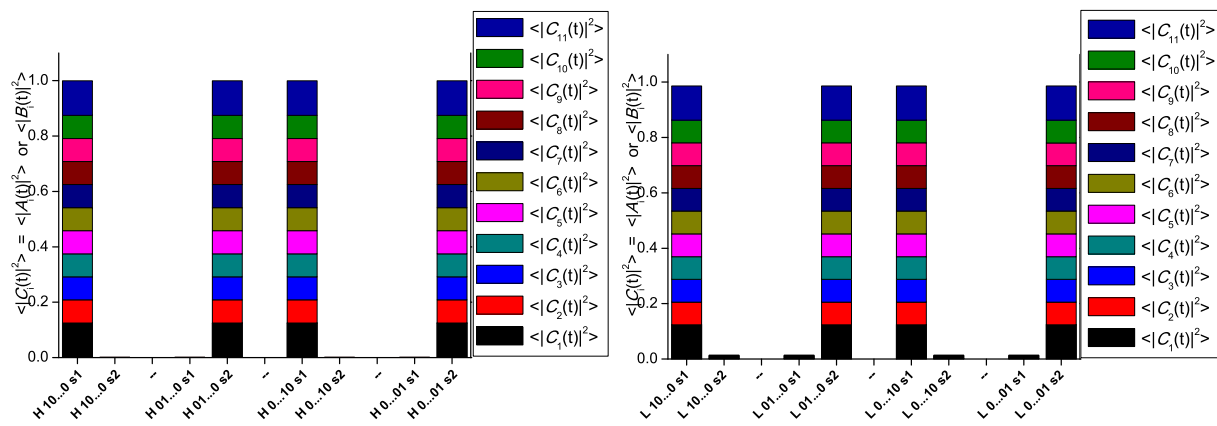
Σχήμα Α'.17: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dA) - poly(dT) για δέκα ζεύγη βάσεων.



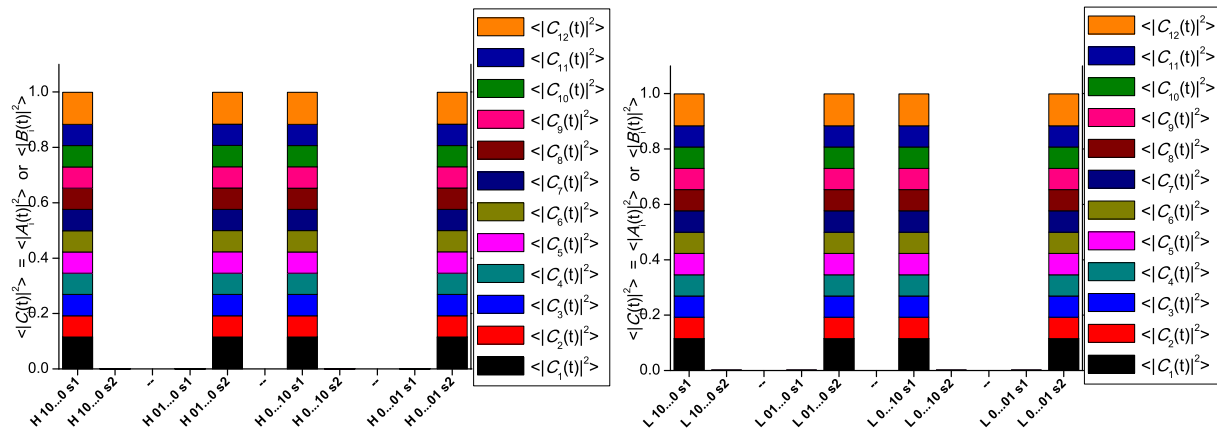
Σχήμα Α'.18: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dT) - poly(dA) για δέκα ζεύγη βάσεων.



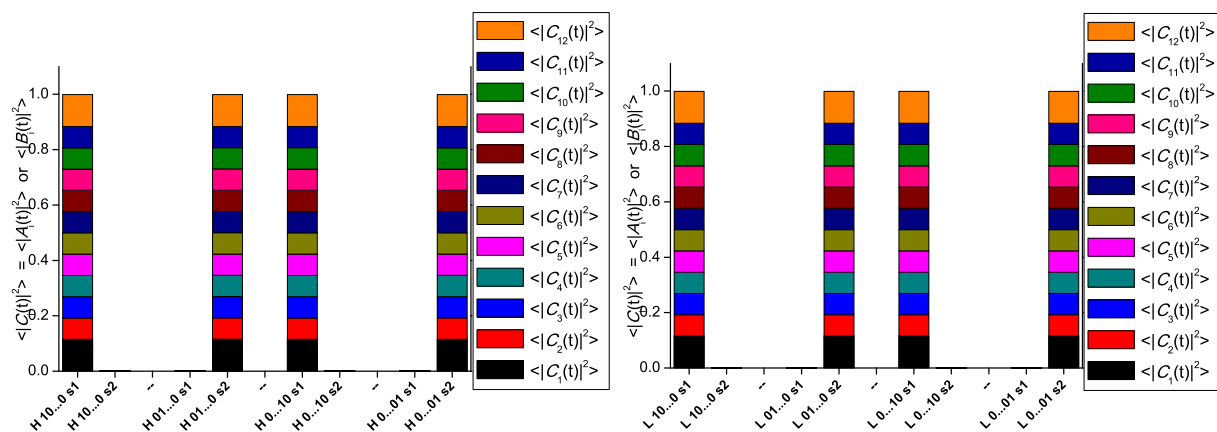
Σχήμα Α'.19: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dG) - poly(dC)$  για έντεκα ζεύγη βάσεων.



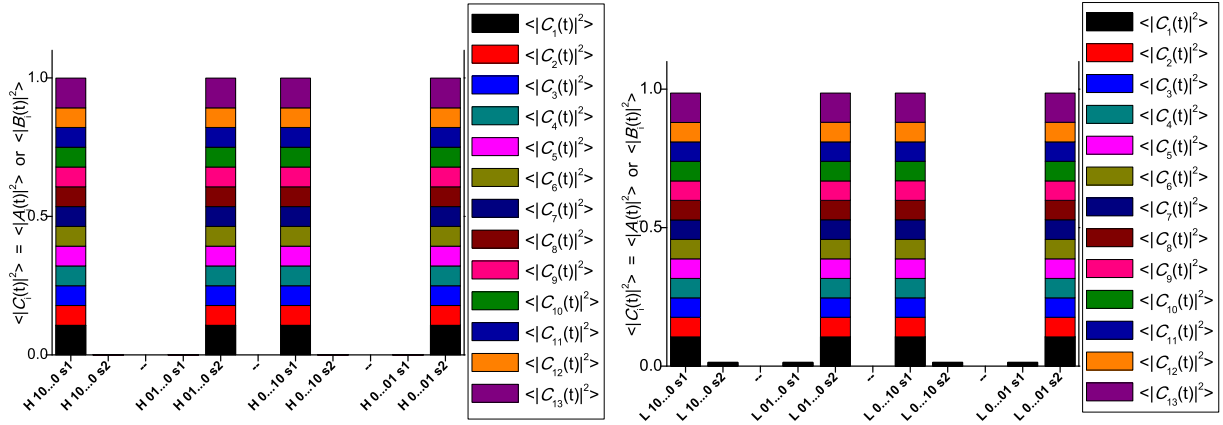
Σχήμα Α'.20: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για έντεκα ζεύγη βάσεων.



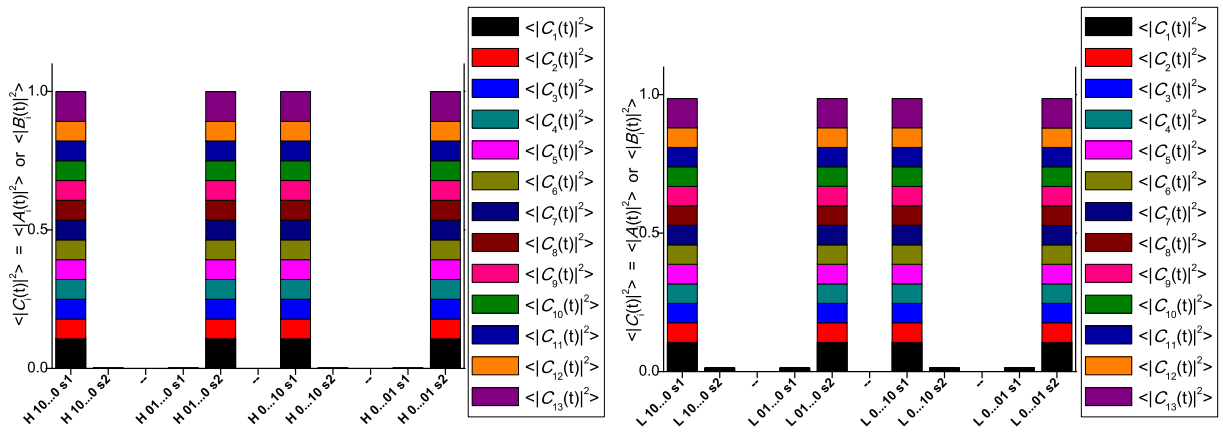
Σχήμα Α'.21: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα *poly(dA) - poly(dT)* για δώδεκα ζεύγη βάσεων.



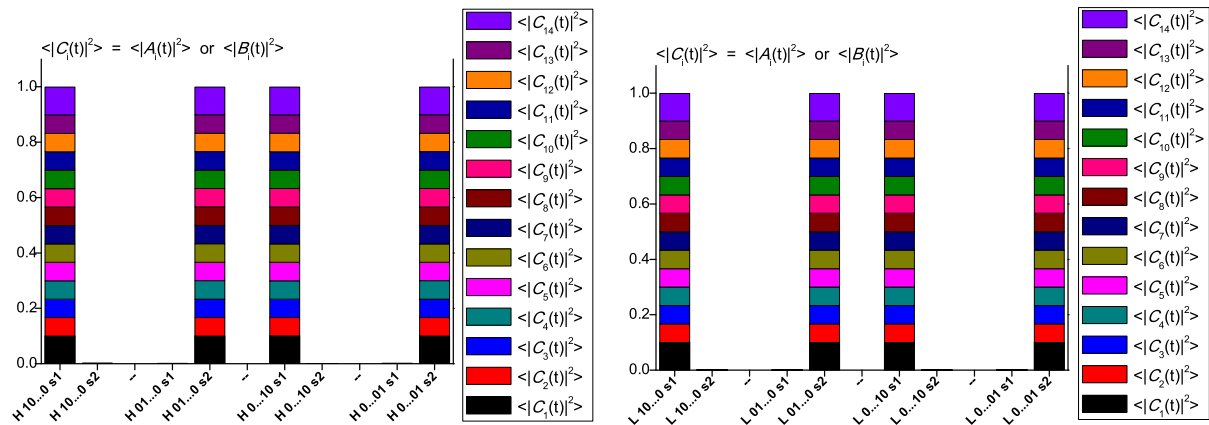
Σχήμα Α'.22: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα *poly(dT) - poly(dA)* για δώδεκα ζεύγη βάσεων.



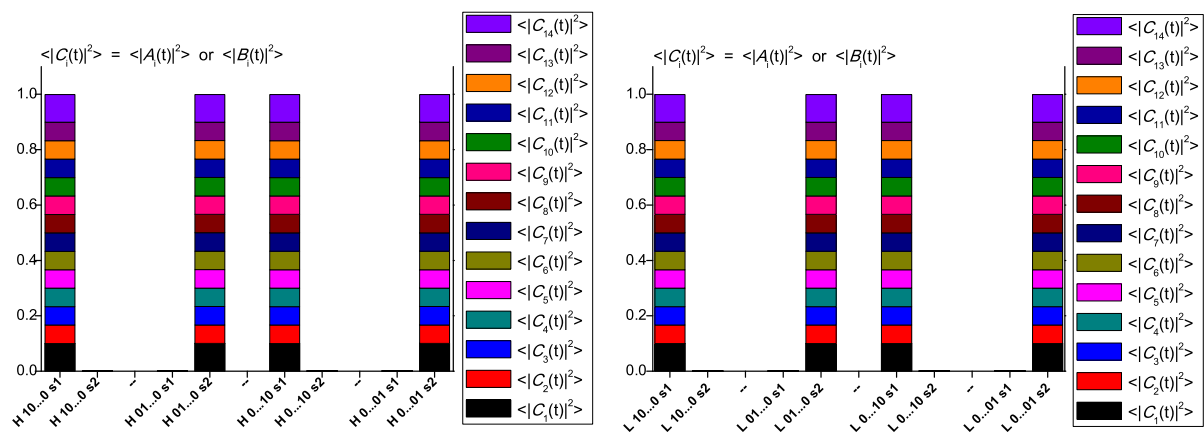
Σχήμα Α'.23: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dG) - poly(dC)$  για δεκατρία ζεύγη βάσεων.



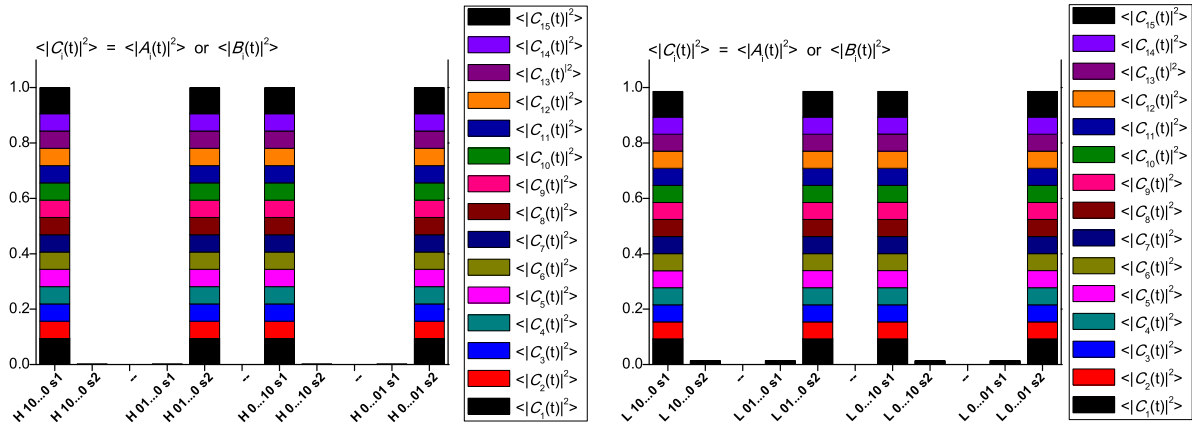
Σχήμα Α'.24: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για δεκατρία ζεύγη βάσεων.



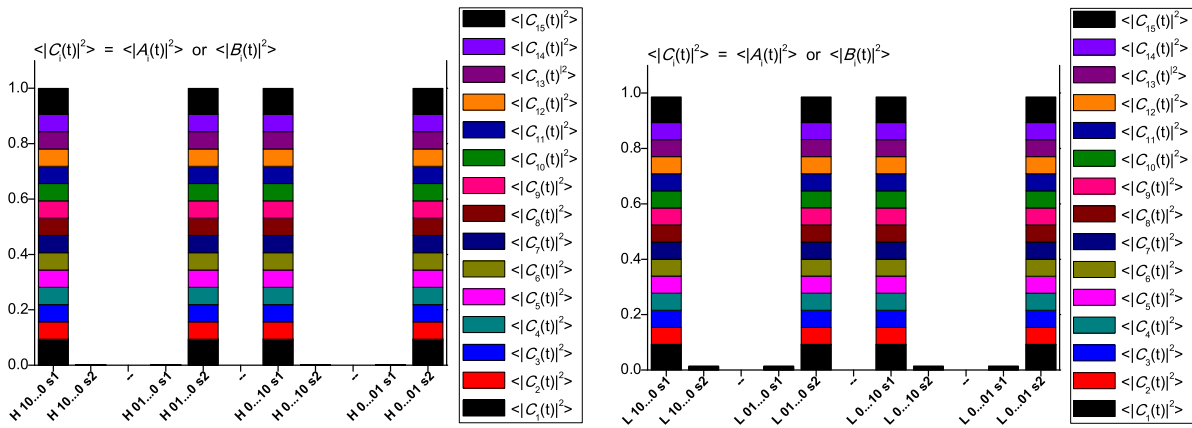
Σχήμα Α'.25: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dA) - poly(dT) για δεκατέσσερα ζεύγη βάσεων.



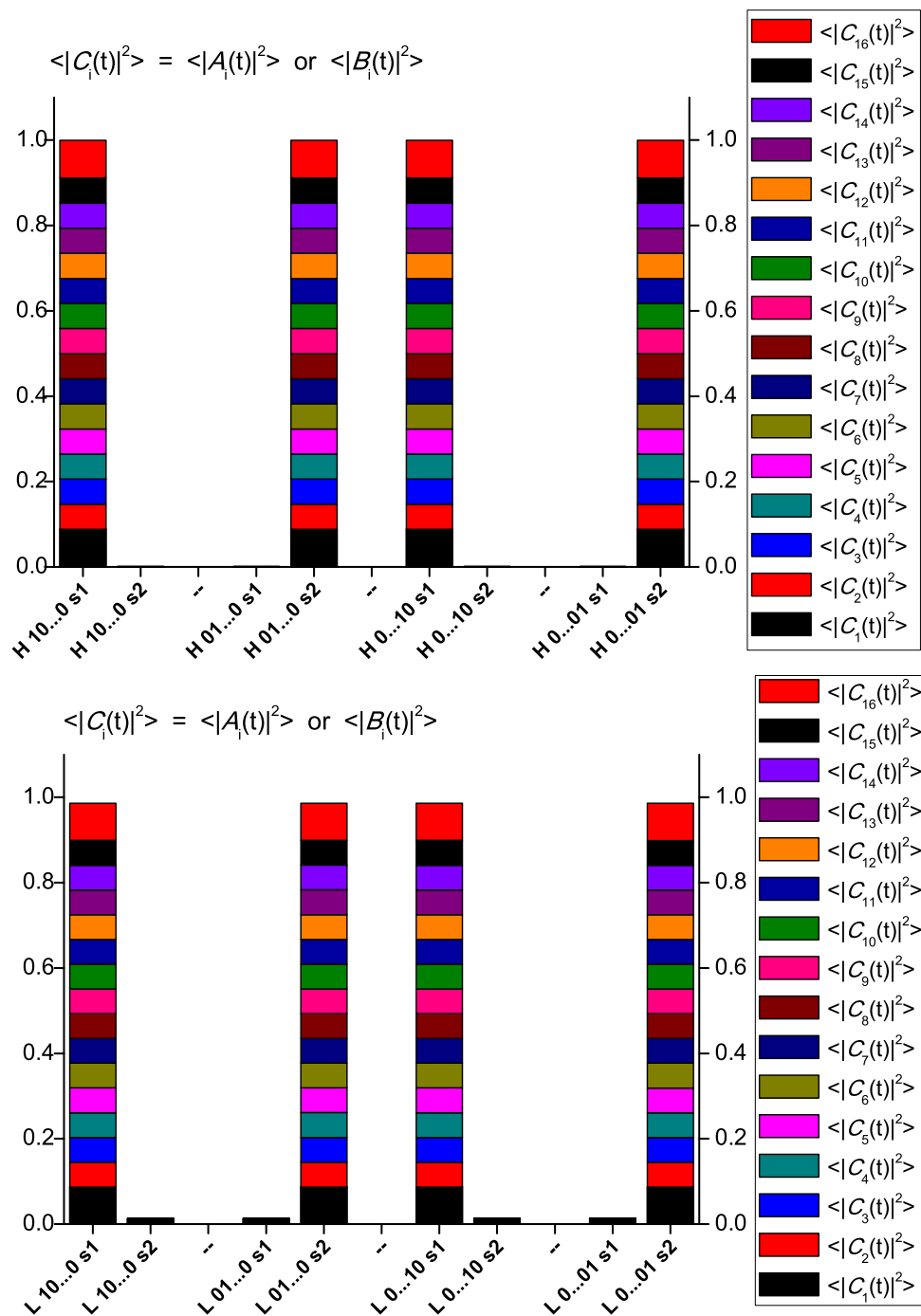
Σχήμα Α'.26: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dT) - poly(dA) για δεκατέσσερα ζεύγη βάσεων.



Σχήμα Α'27: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dG) - poly(dC) για δεκαπέντε ζεύγη βάσεων.

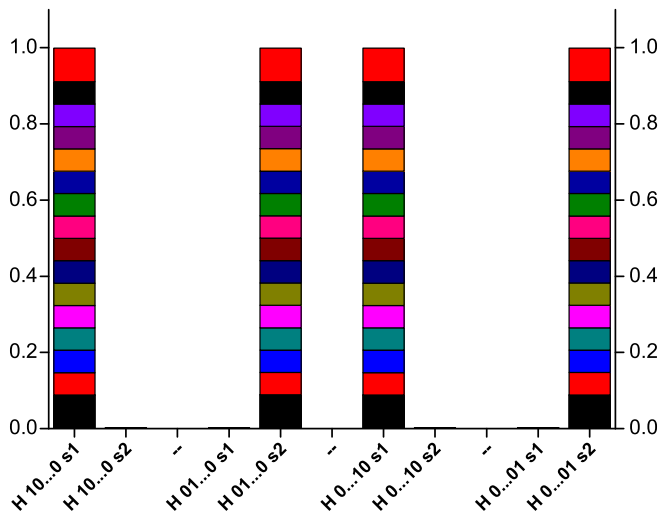
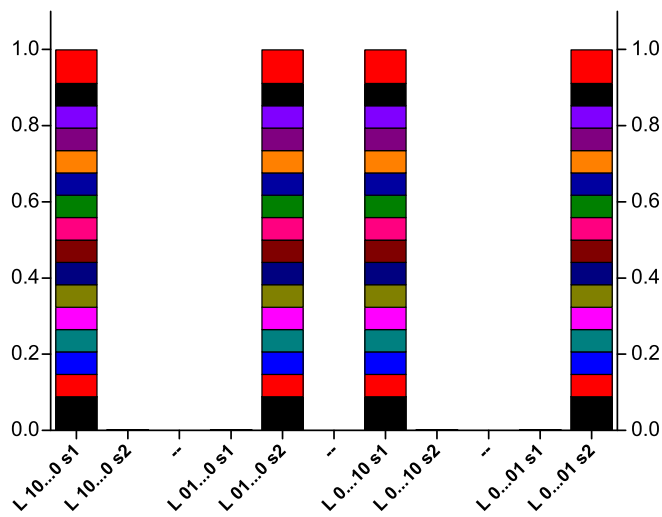
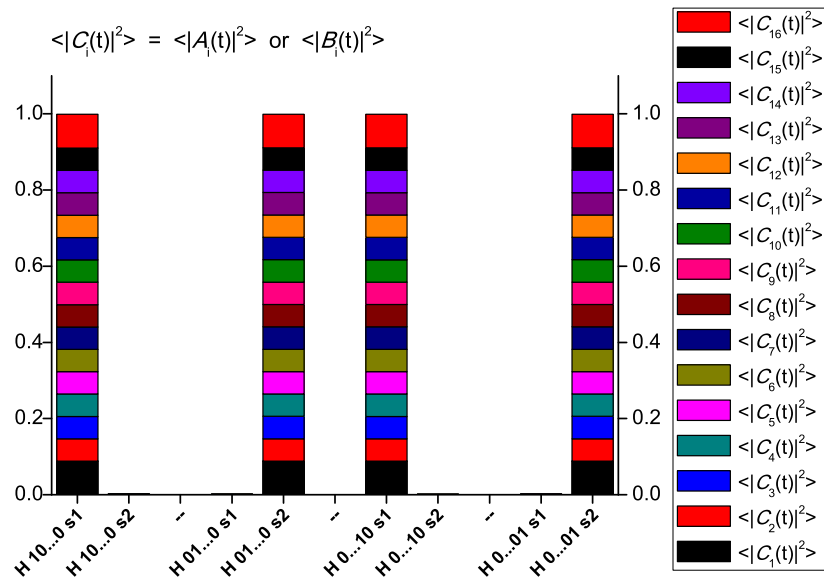


Σχήμα Α'28: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (αριστερά) και ηλεκτρονίου (δεξιά) για τα poly(dC) - poly(dG) για δεκαπέντε ζεύγη βάσεων.

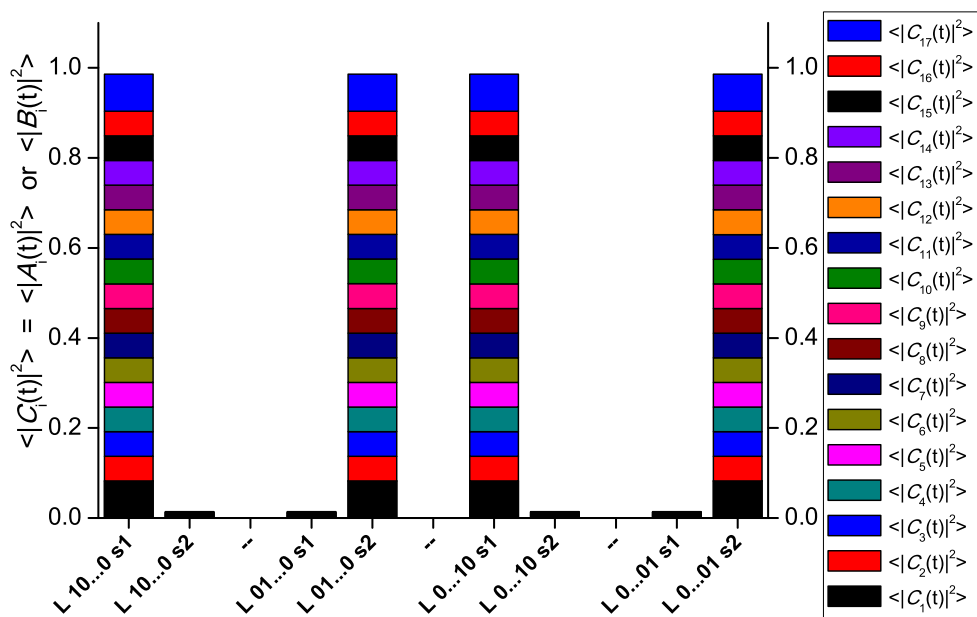
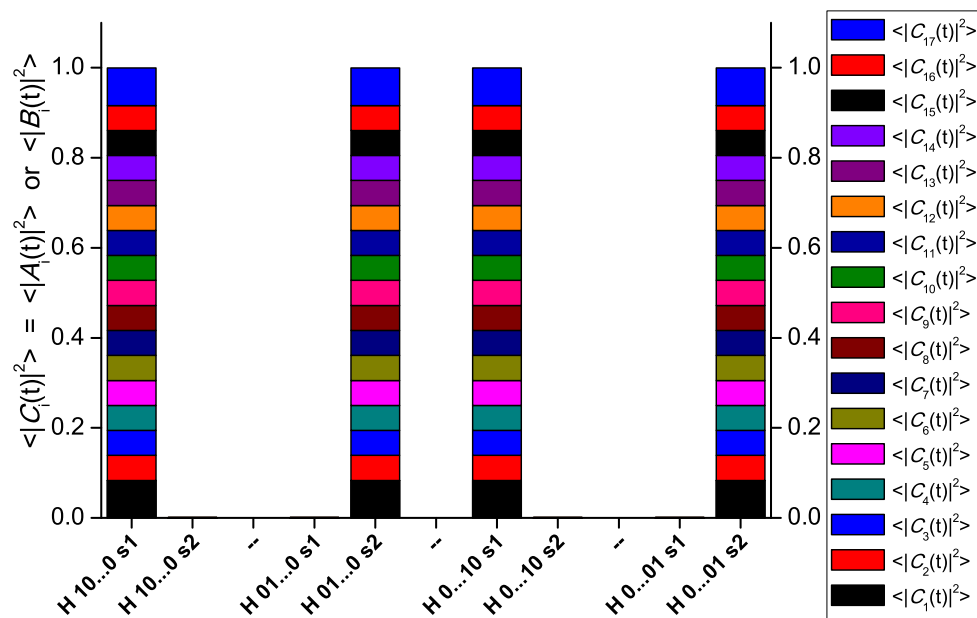


Σχήμα Α'.29: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για δεκαέξι ζεύγη βάσεων.

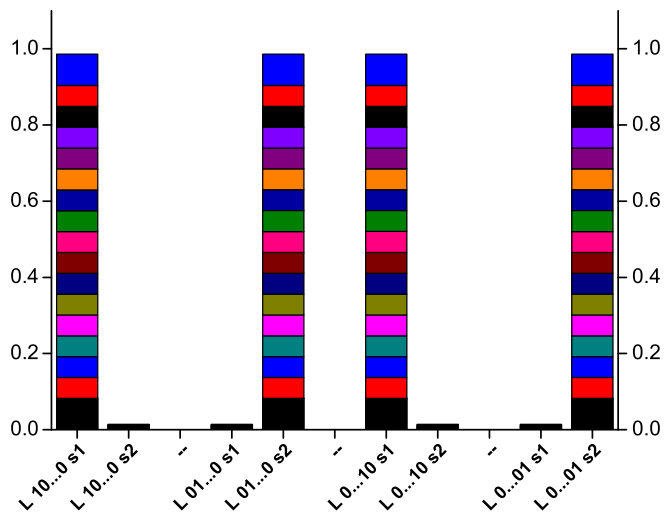
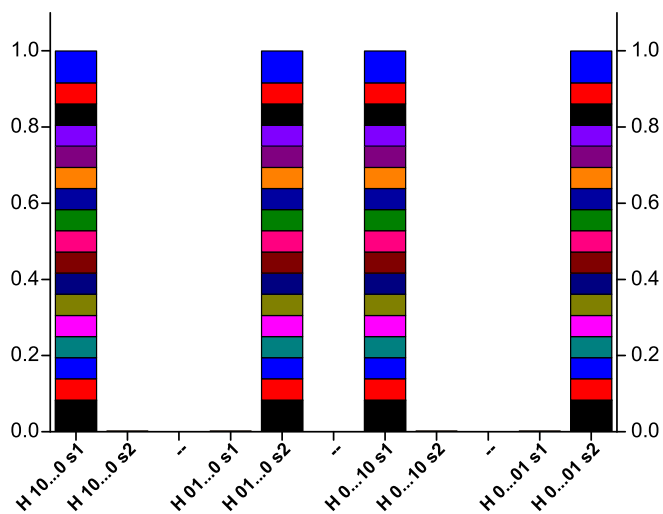
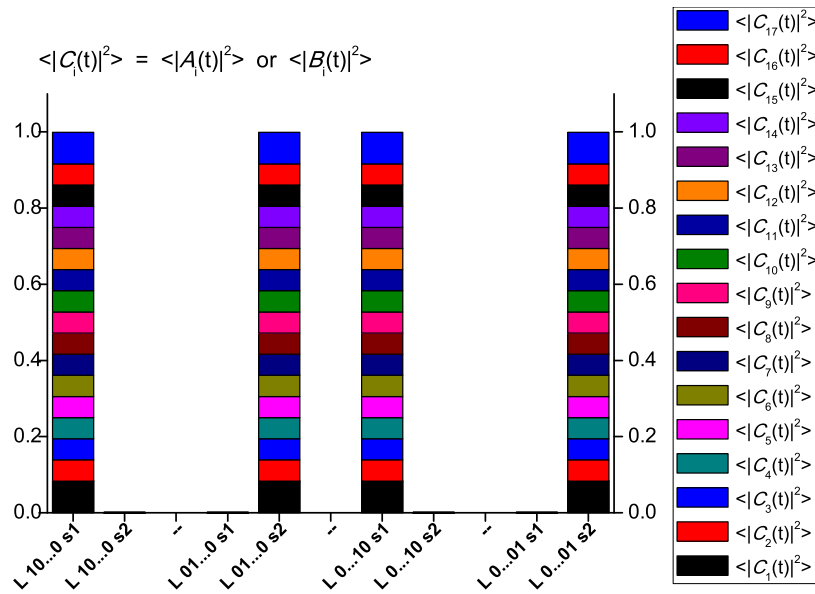




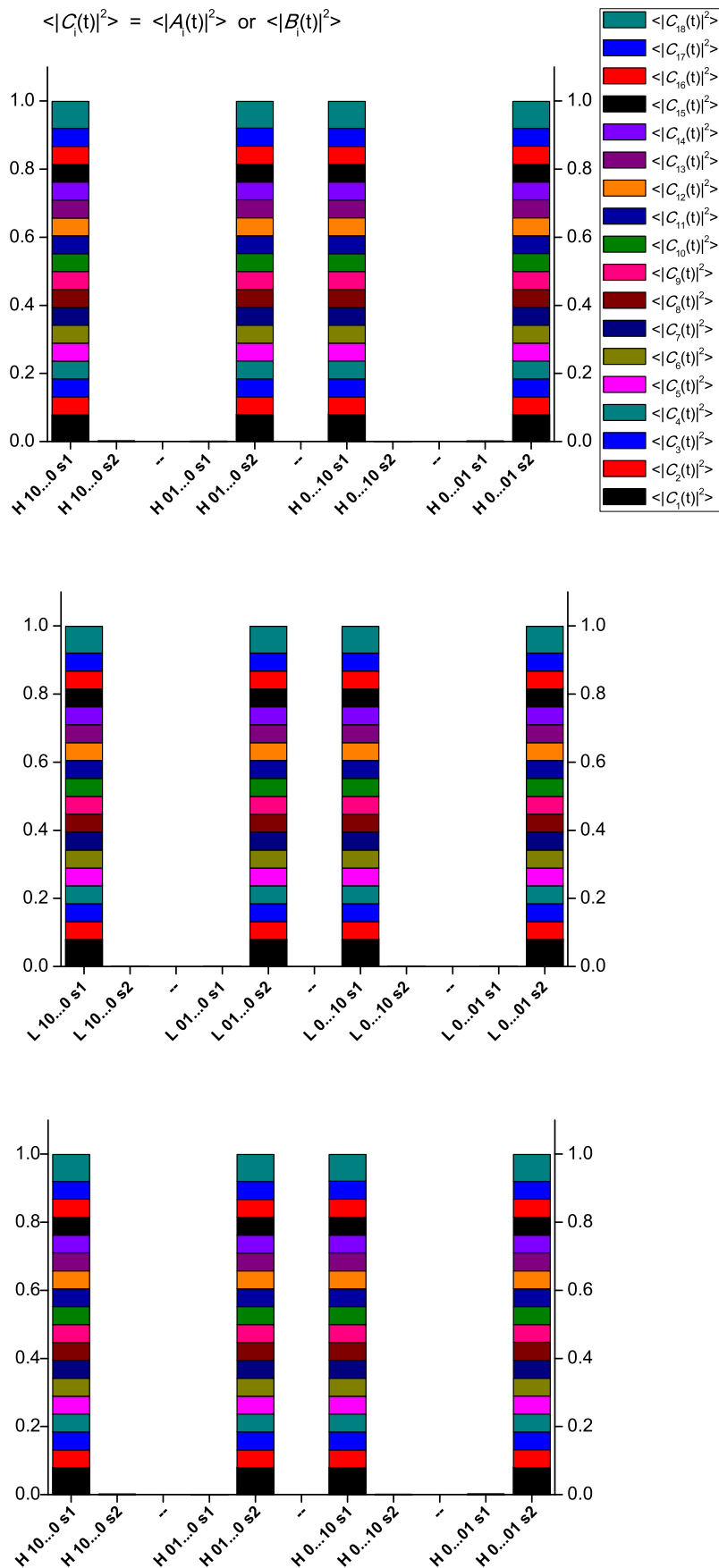
Σχήμα Α'30: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πρώτο διάγραμμα), ηλεκτρονίου (δεύτερο διάγραμμα) για τα *poly(dA)* - *poly(dT)* και οπής (τελευταίο διάγραμμα) για τα *poly(dT)* - *poly(dA)* για δεκαέξι ζεύγη βάσεων.



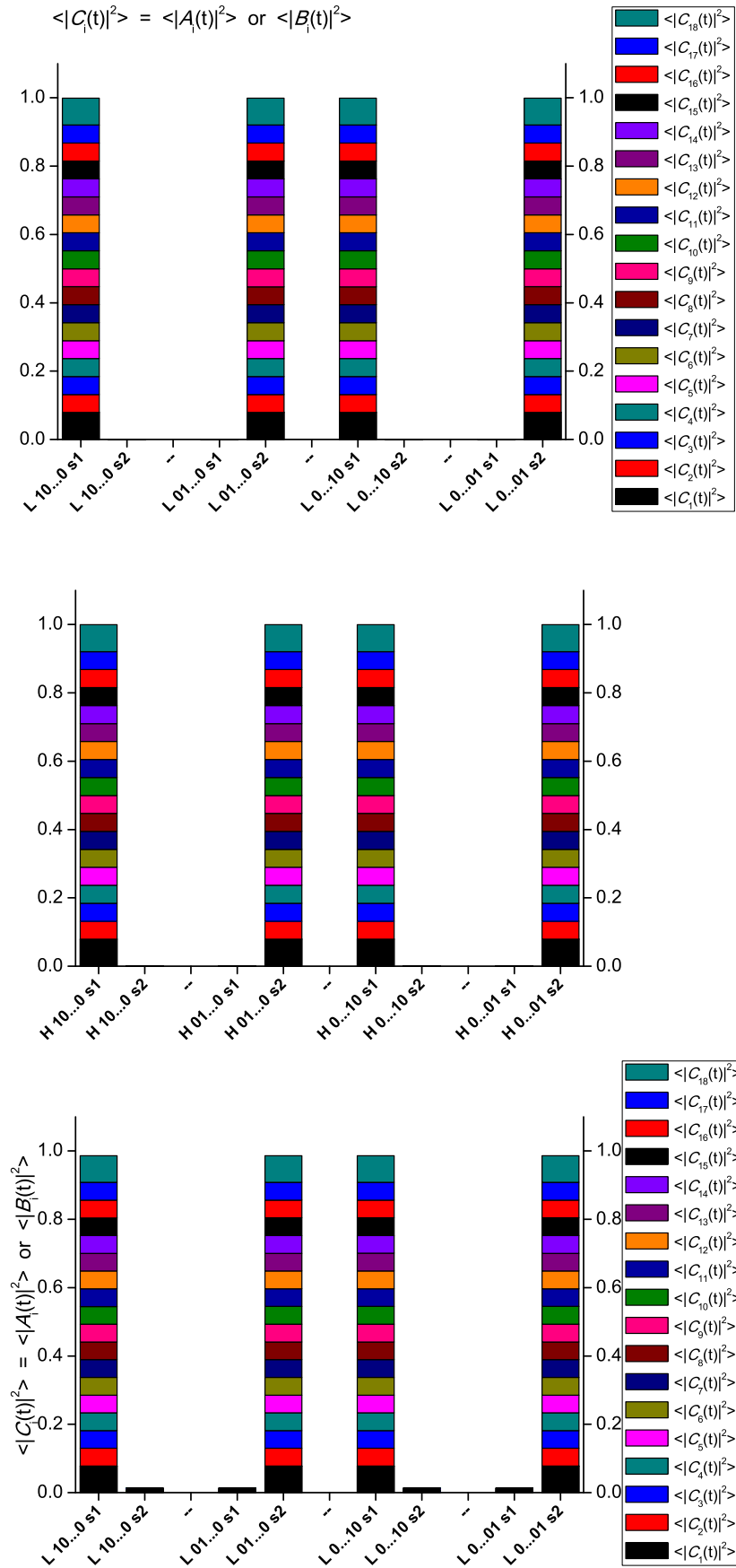
Σχήμα Α'.31: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα poly(dC) - poly(dG) για δεκαεφτά ζεύγη βάσεων.



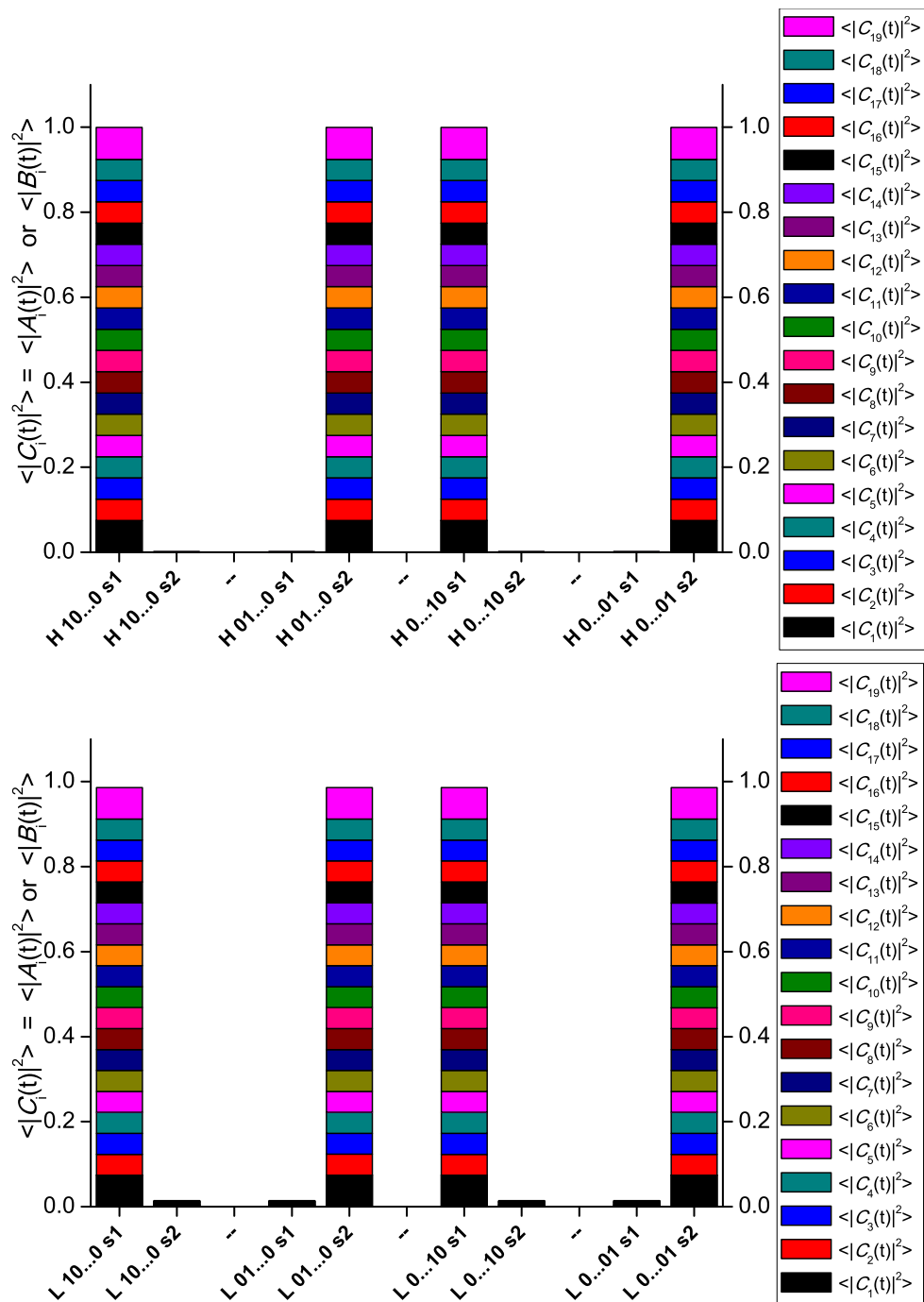
Σχήμα Α'.32: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου (πρώτο διάγραμμα) για τα poly(dT) - poly(dA), σπής (δεύτερο διάγραμμα) και ηλεκτρονίου (τελευταίο διάγραμμα) για τα poly(dG) - poly(dC) για δεκαεφτά ζεύγη βάσεων.



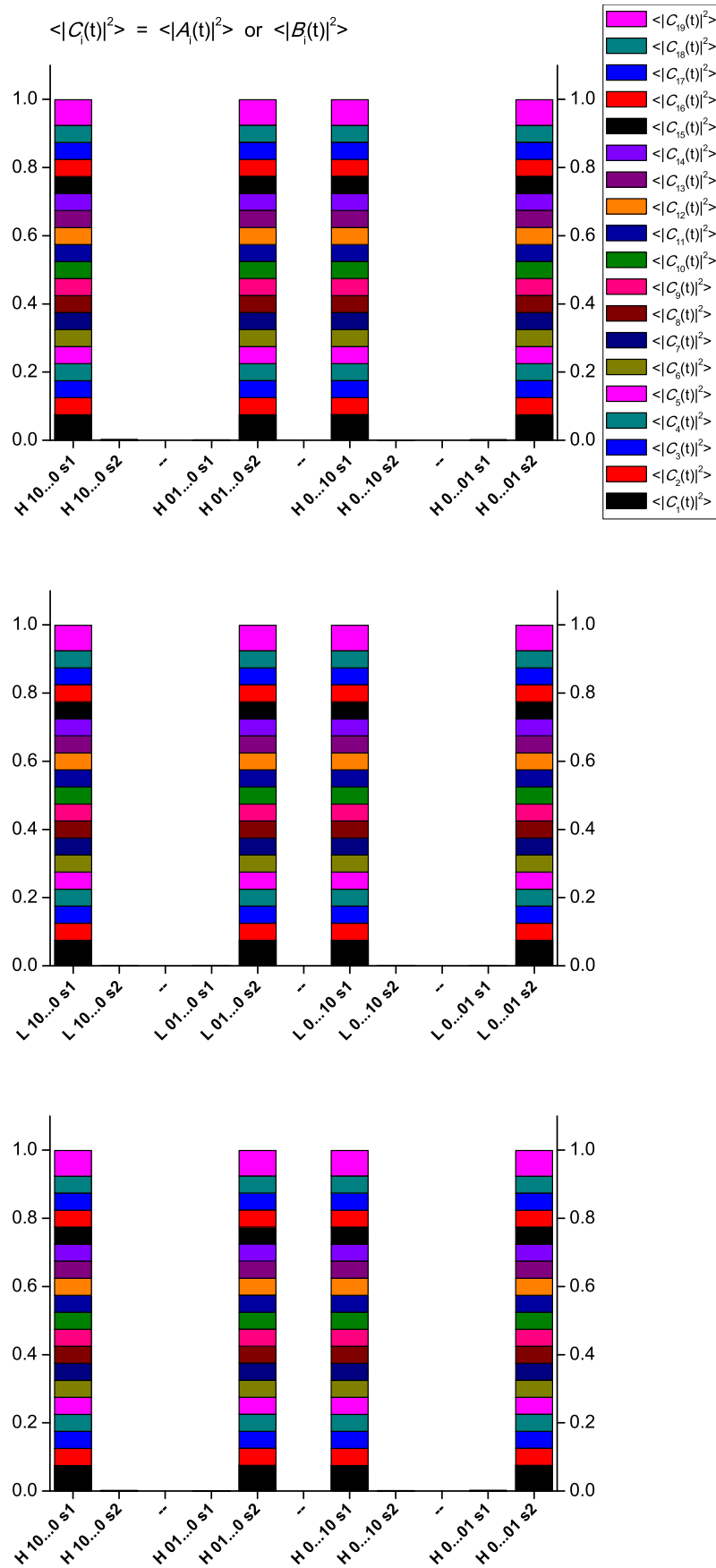
Σχήμα Α'.33: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πρώτο διάγραμμα), ηλεκτρονίου (δεύτερο διάγραμμα) για τα poly(dA) - poly(dT) και οπής (τελευταίο διάγραμμα) για τα poly(dT) - poly(dA) για δεκαοκτώ ζεύγη βάσεων.



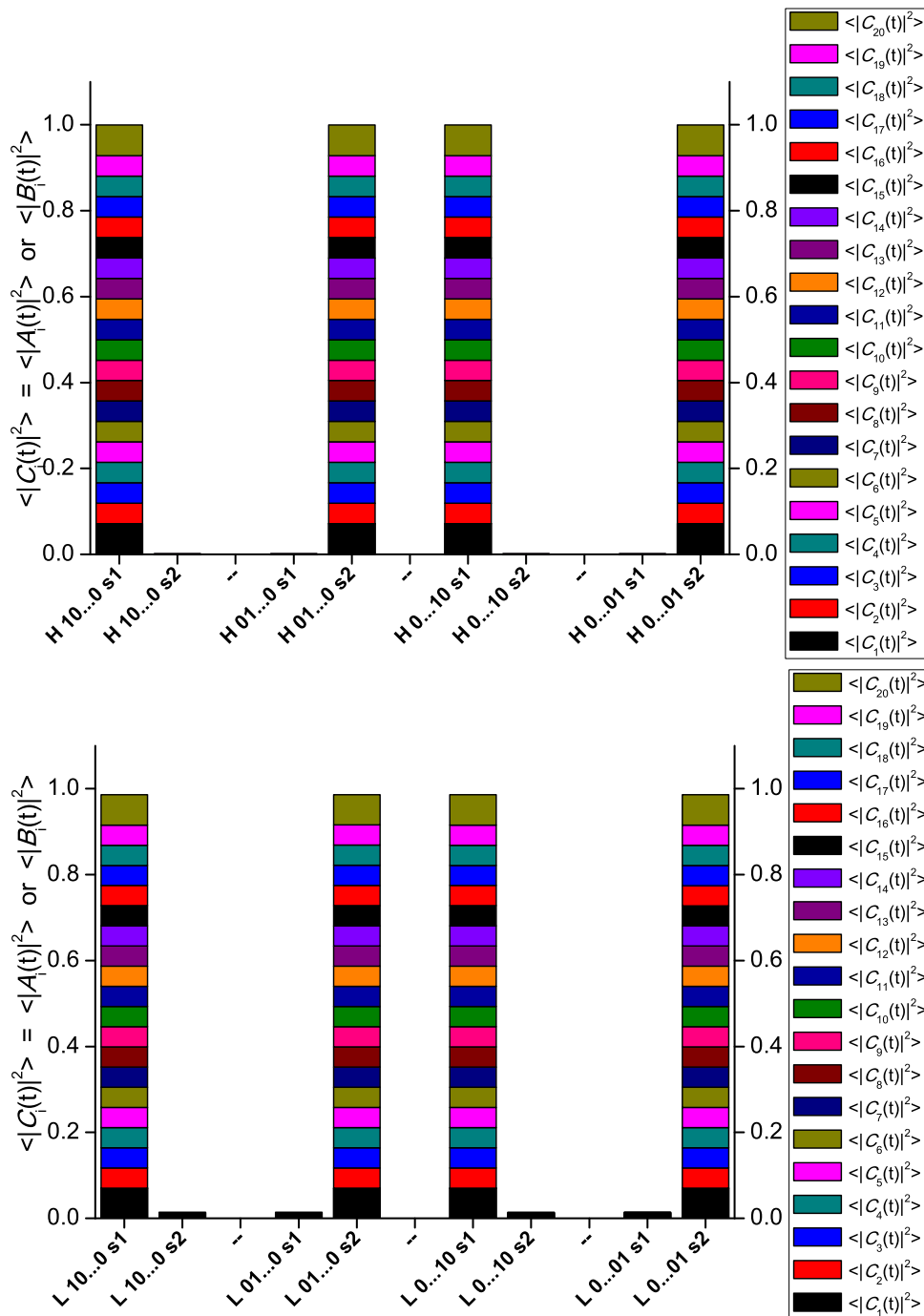
Σχήμα Α'.34: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου (πρώτο διάγραμμα) για τα poly(dT) - poly(dA), σπής (δεύτερο διάγραμμα) και ηλεκτρονίου (τελευταίο διάγραμμα) για τα poly(dG) - poly(dC) για δεκαοκτώ ζεύγη βάσεων.



Σχήμα Α.35: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπίς (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dC)$  -  $poly(dG)$  για δεκαεννέα ζεύγη βάσεων.

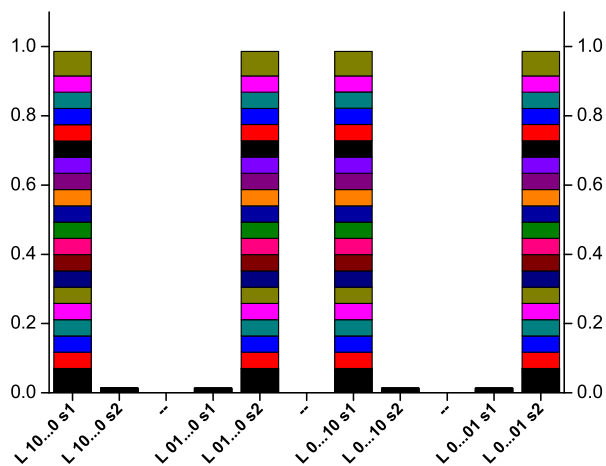
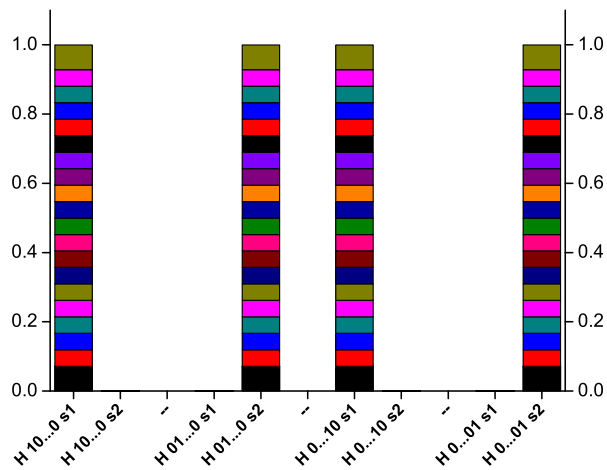
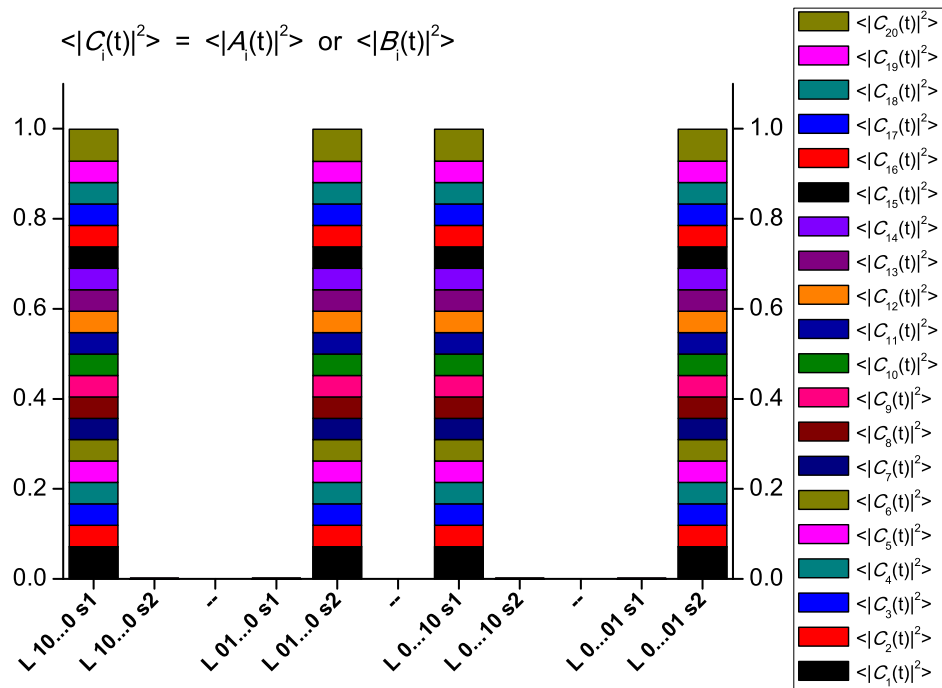


Σχήμα Α'36: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πρώτο διάγραμμα), ηλεκτρονίου (δεύτερο διάγραμμα) για τα poly(dA) - poly(dT) και οπής (τελευταίο διάγραμμα) για τα poly(dT) - poly(dA) για δεκαεννέα ζεύγη βάσεων.

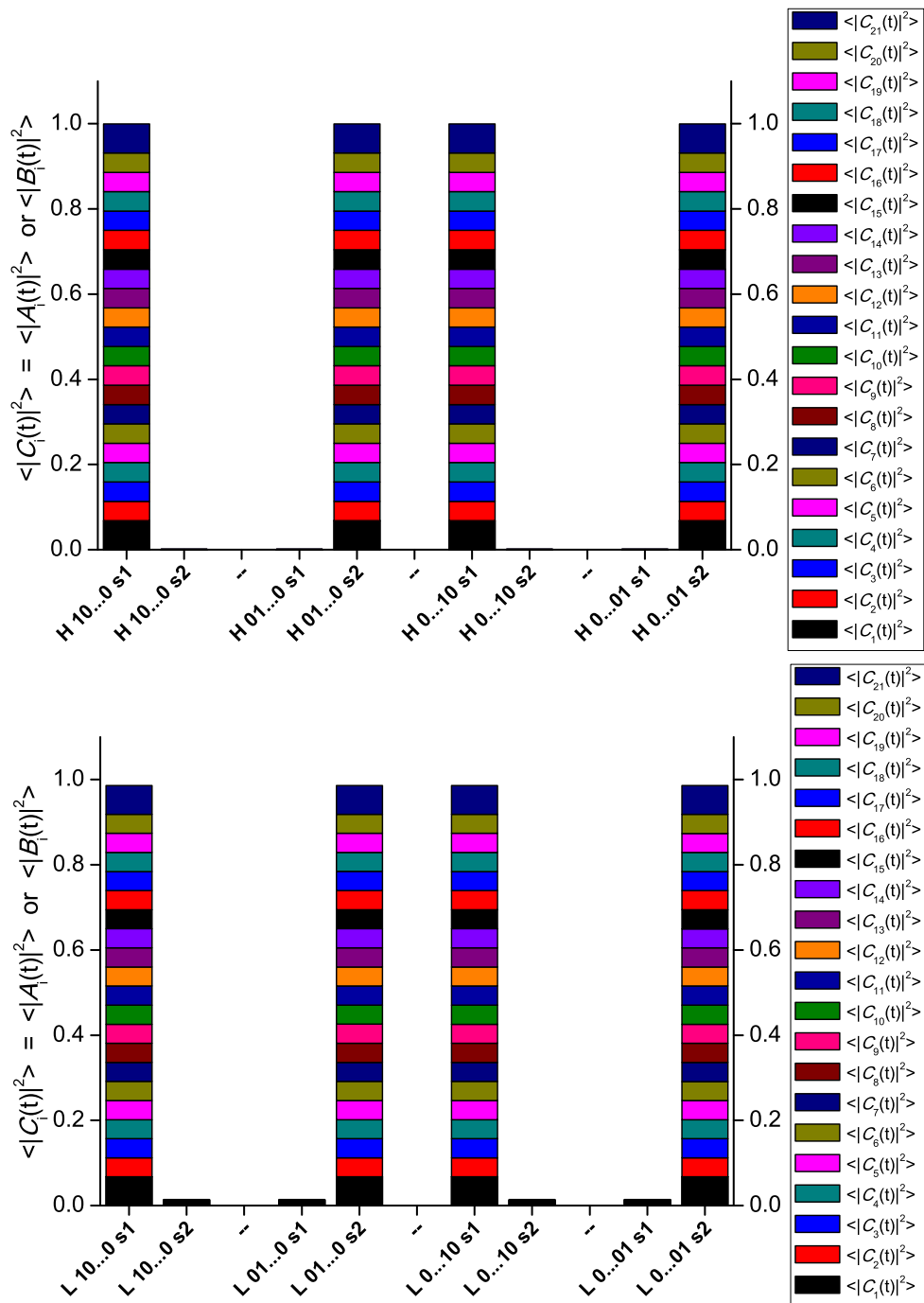


Σχήμα Α.37: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dC)$  -  $poly(dG)$  για είκοσι ζεύγη βάσεων.

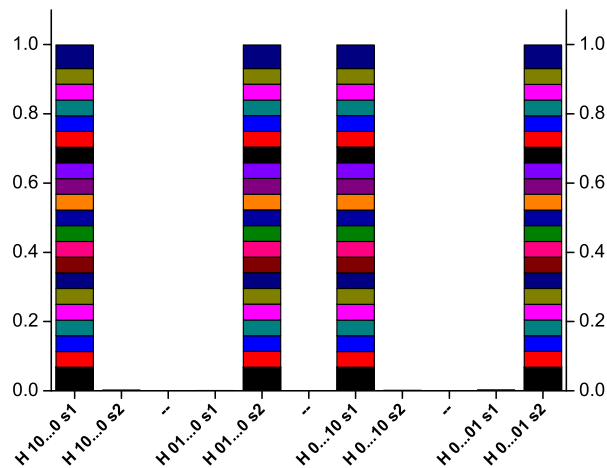
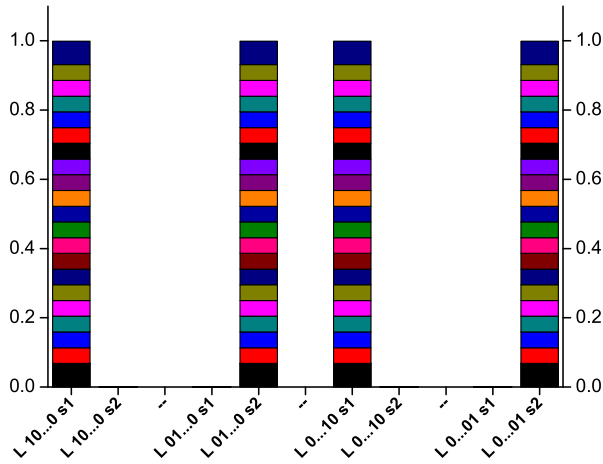
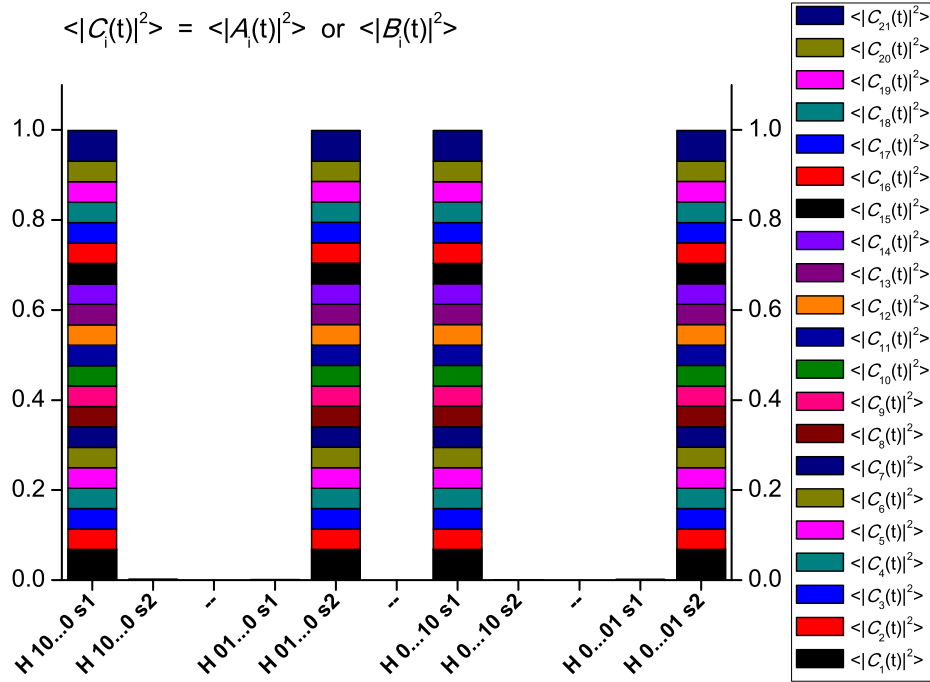




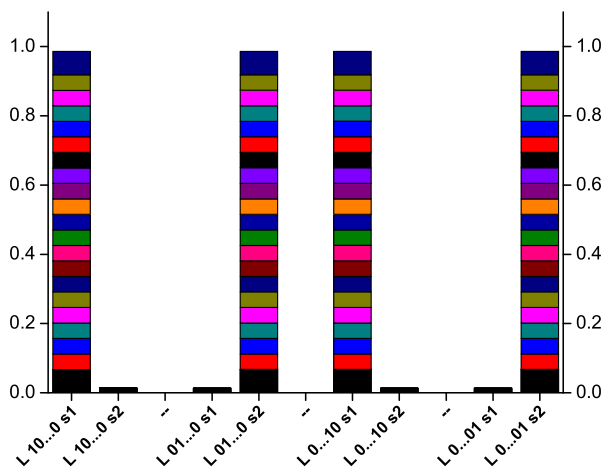
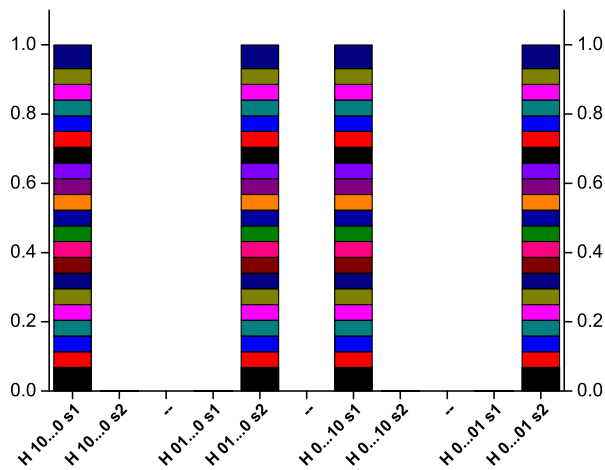
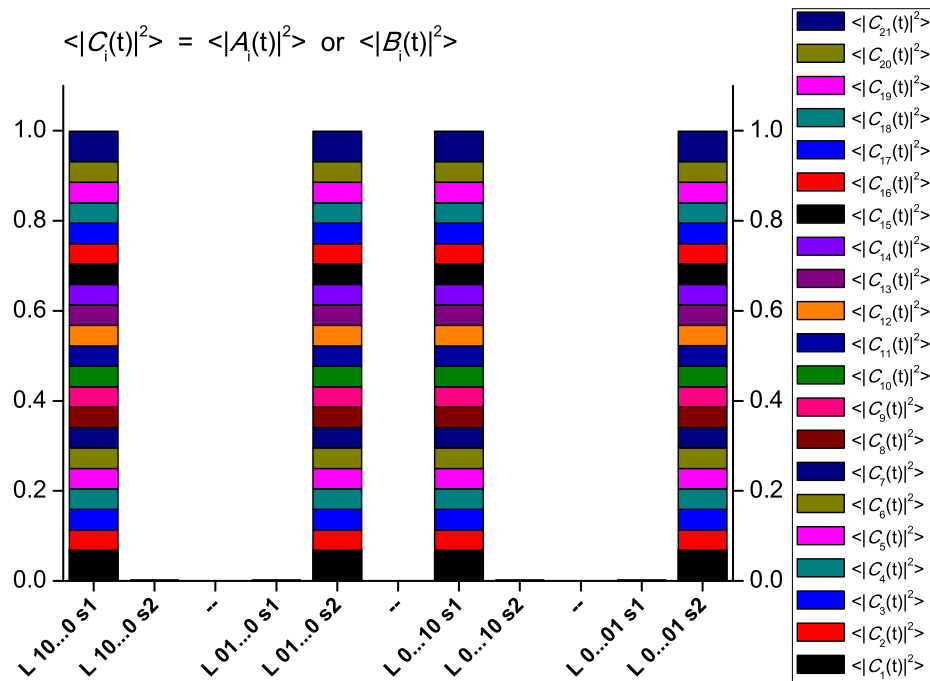
Σχήμα Α'.38: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου (πρώτο διάγραμμα) για τα poly(dT) - poly(dA), σπής (δεύτερο διάγραμμα) και ηλεκτρονίου (τελευταίο διάγραμμα) για τα poly(dG) - poly(dC) για είκοσι ζεύγη βάσεων.



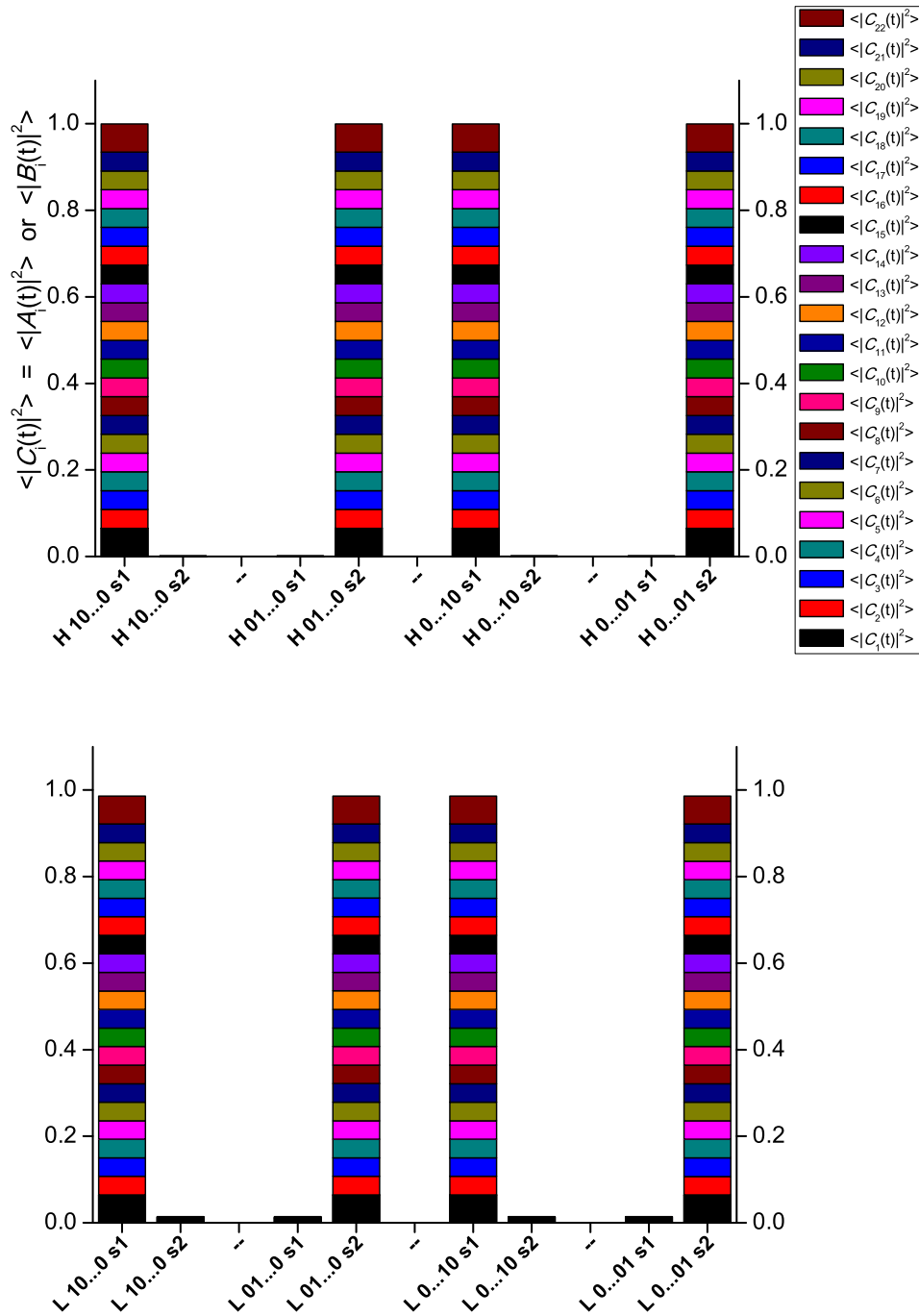
Σχήμα Α.39: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπίης (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για  $N=21$ .



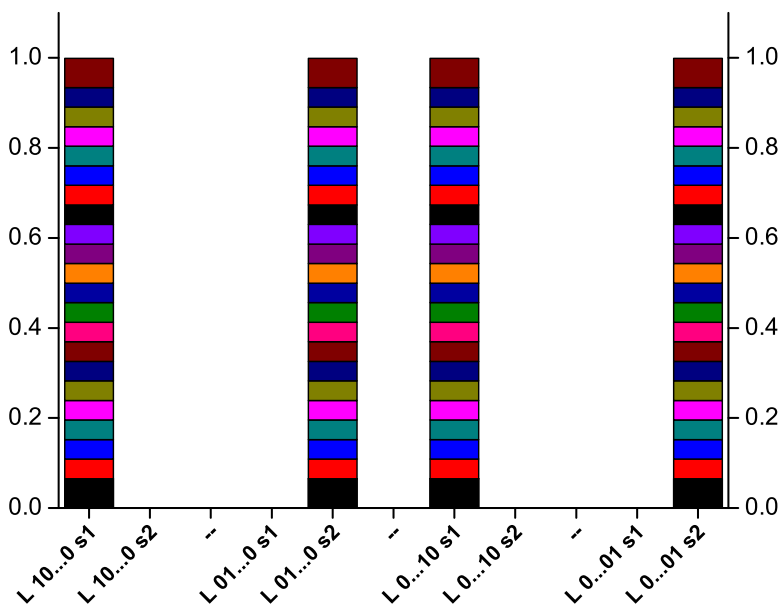
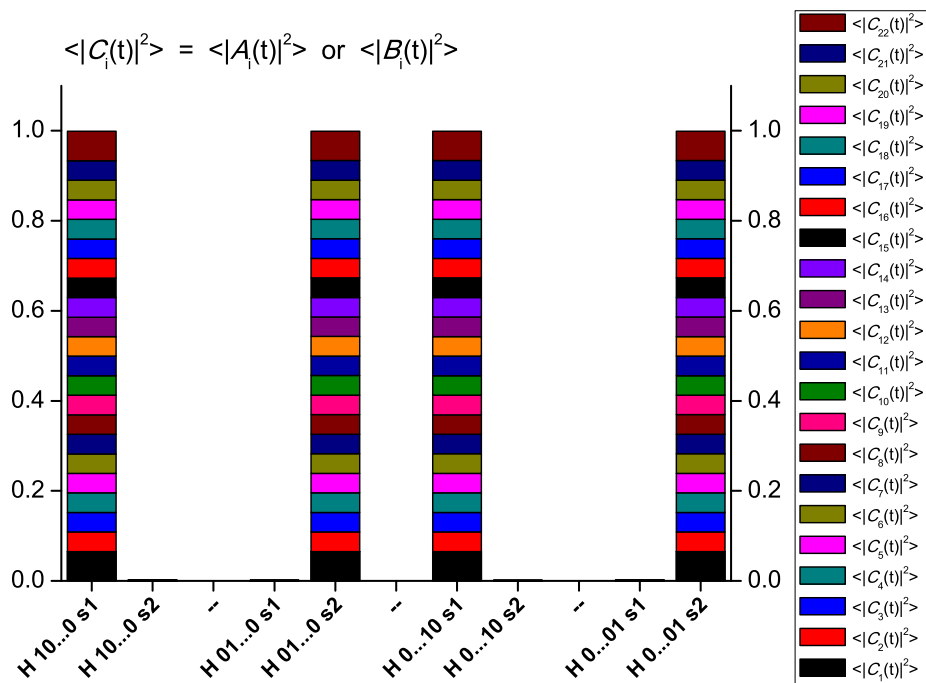
Σχήμα Α'.40: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πρώτο διάγραμμα), ηλεκτρονίου (δεύτερο διάγραμμα) για τα  $poly(dA) - poly(dT)$  και οπής (τελευταίο διάγραμμα) για τα  $poly(dT) - poly(dA)$  για  $N=21$ .



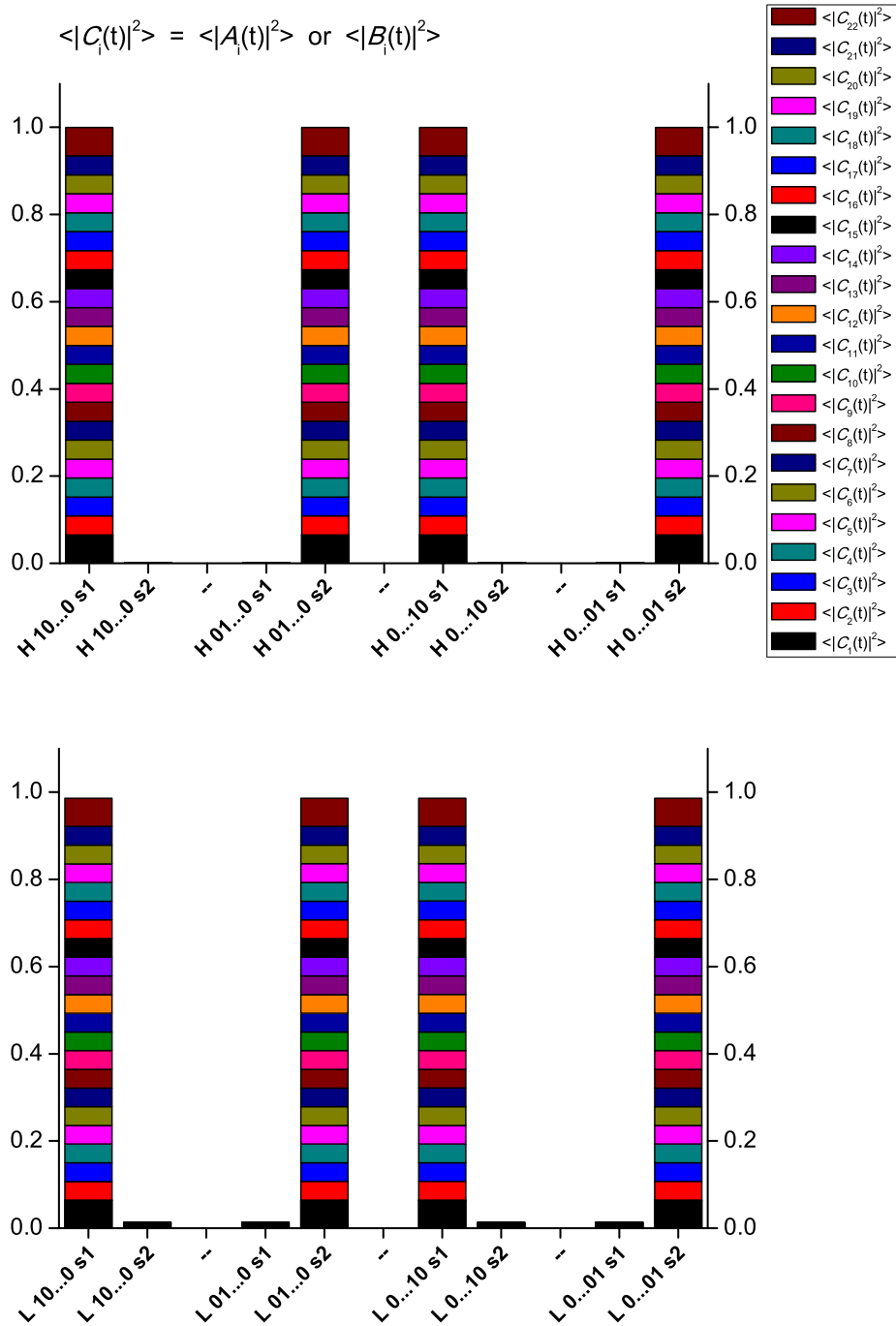
Σχήμα Α'.41: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου (πρώτο διάγραμμα) για τα  $poly(dT)$  -  $poly(dA)$ , σπής (δεύτερο διάγραμμα) και ηλεκτρονίου (τελευταίο διάγραμμα) για τα  $poly(dG)$  -  $poly(dC)$  για  $N=21$ .



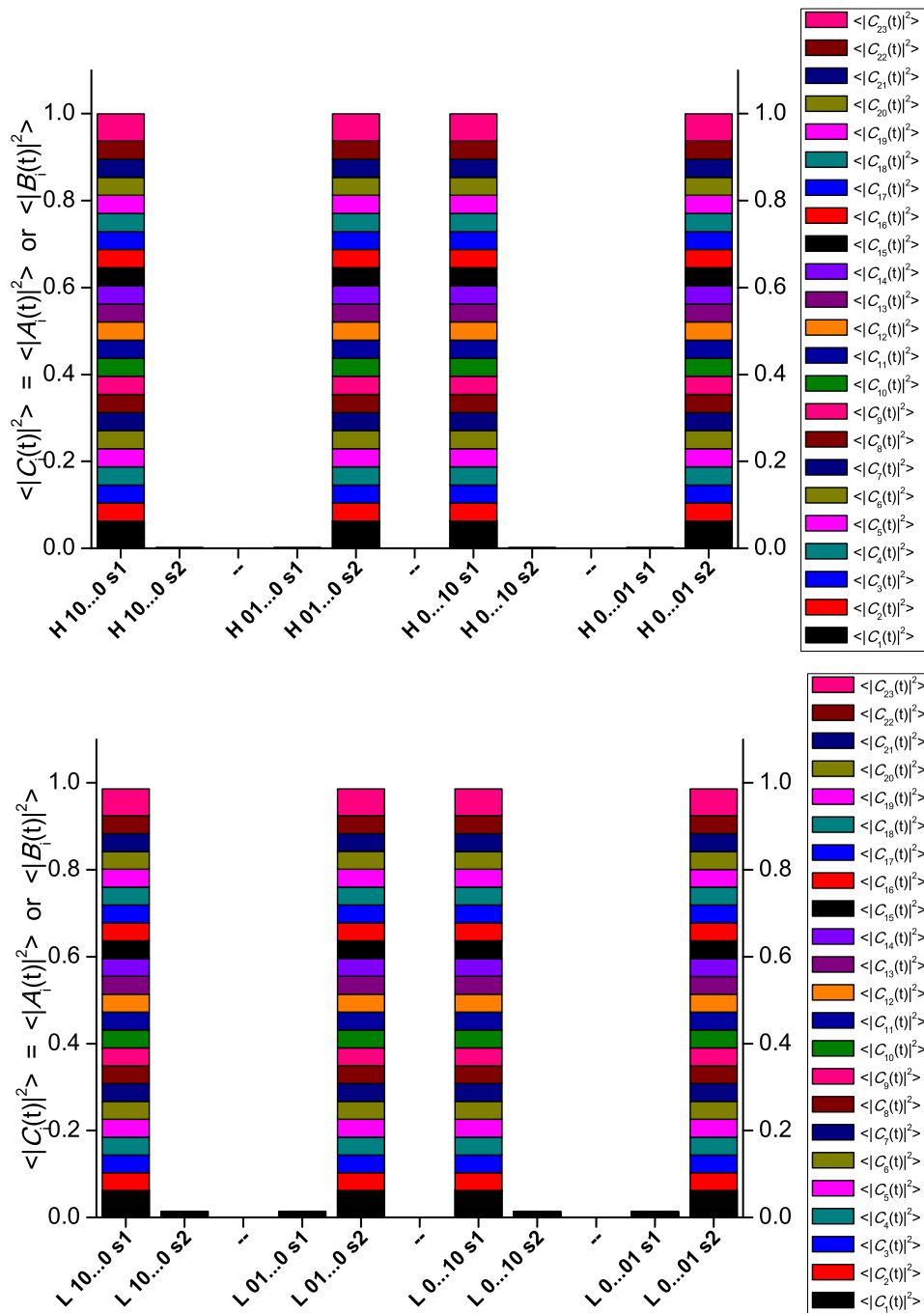
Σχήμα Α'42: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για  $N=22$ .



Σχήμα Α'43: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω), ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dA)$  -  $poly(dT)$   $N=22$ .

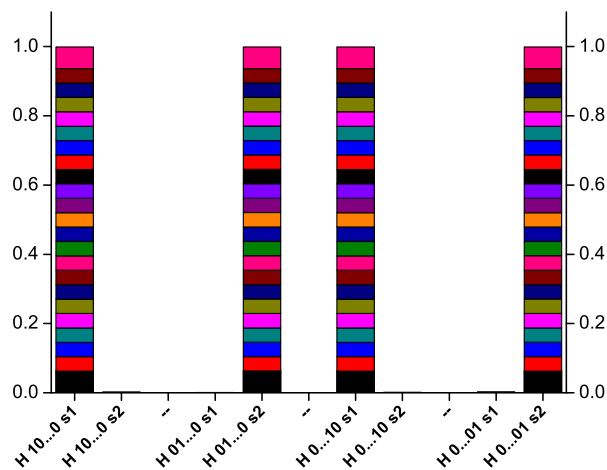
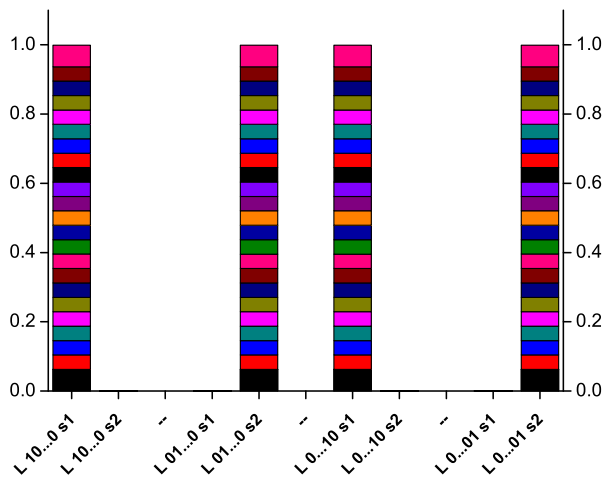
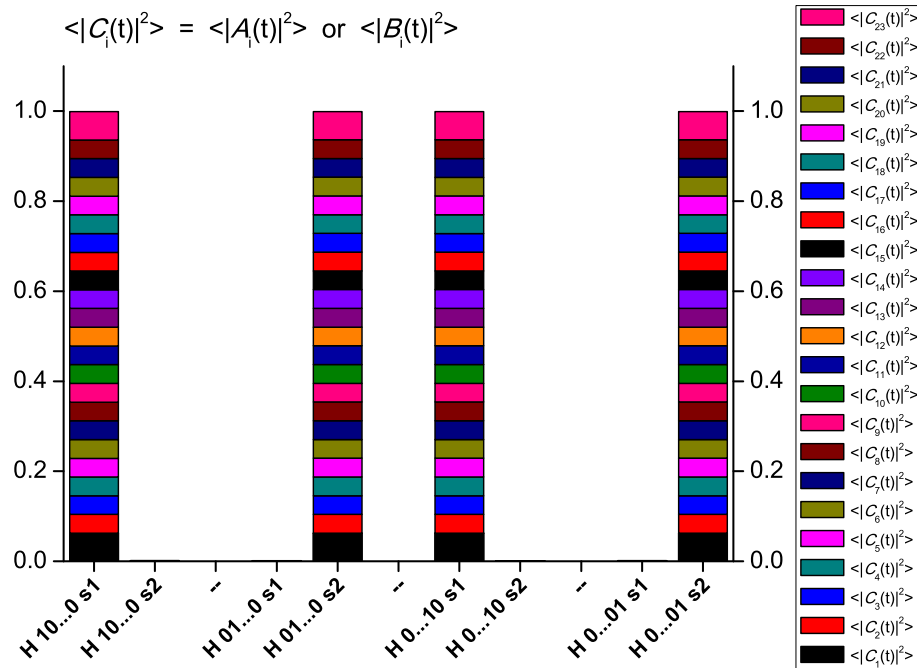


Σχήμα Α.44: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dG) - poly(dC)$  για  $N=22$ .

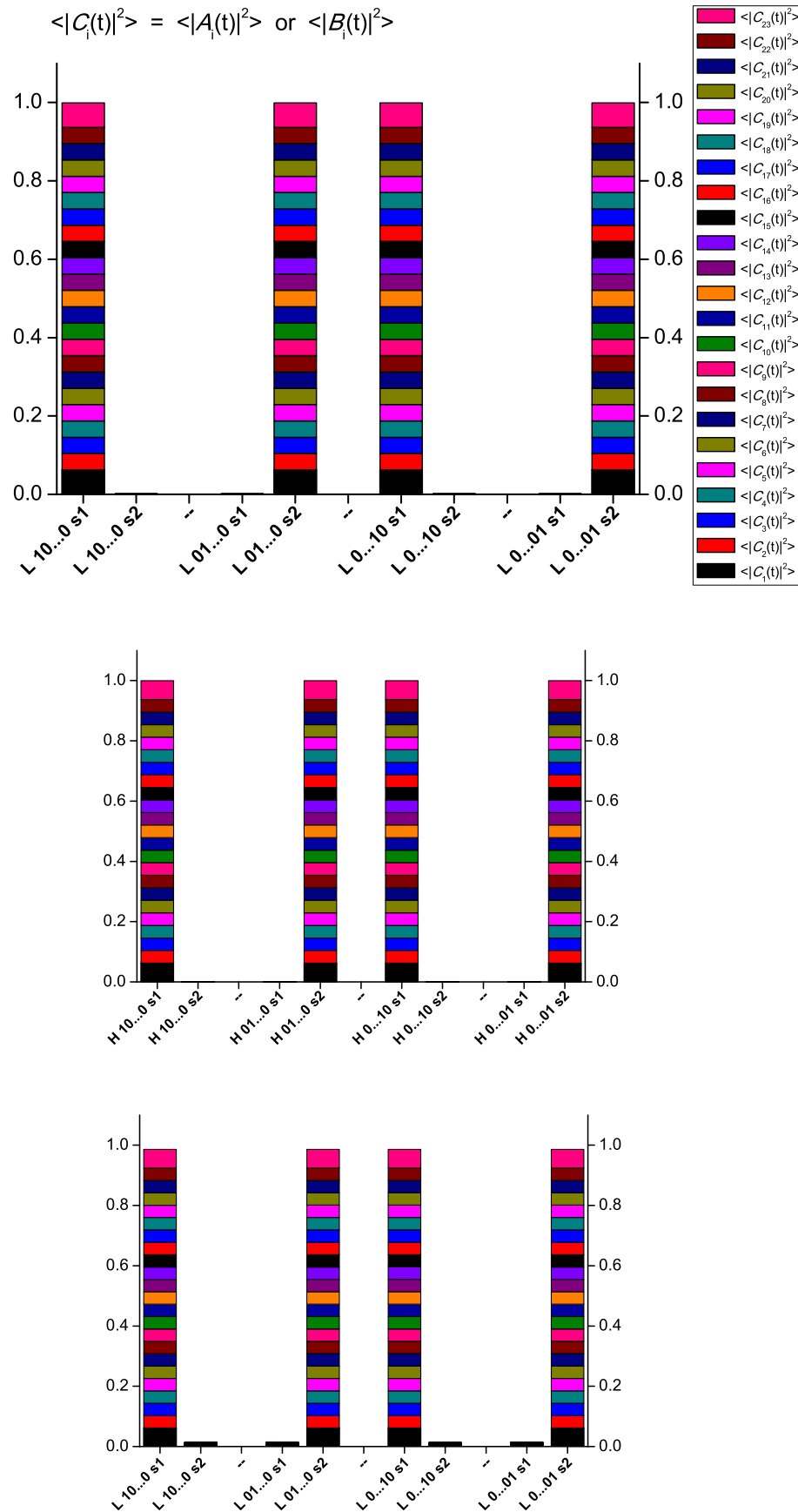


Σχήμα Α.45: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για  $N=23$ .

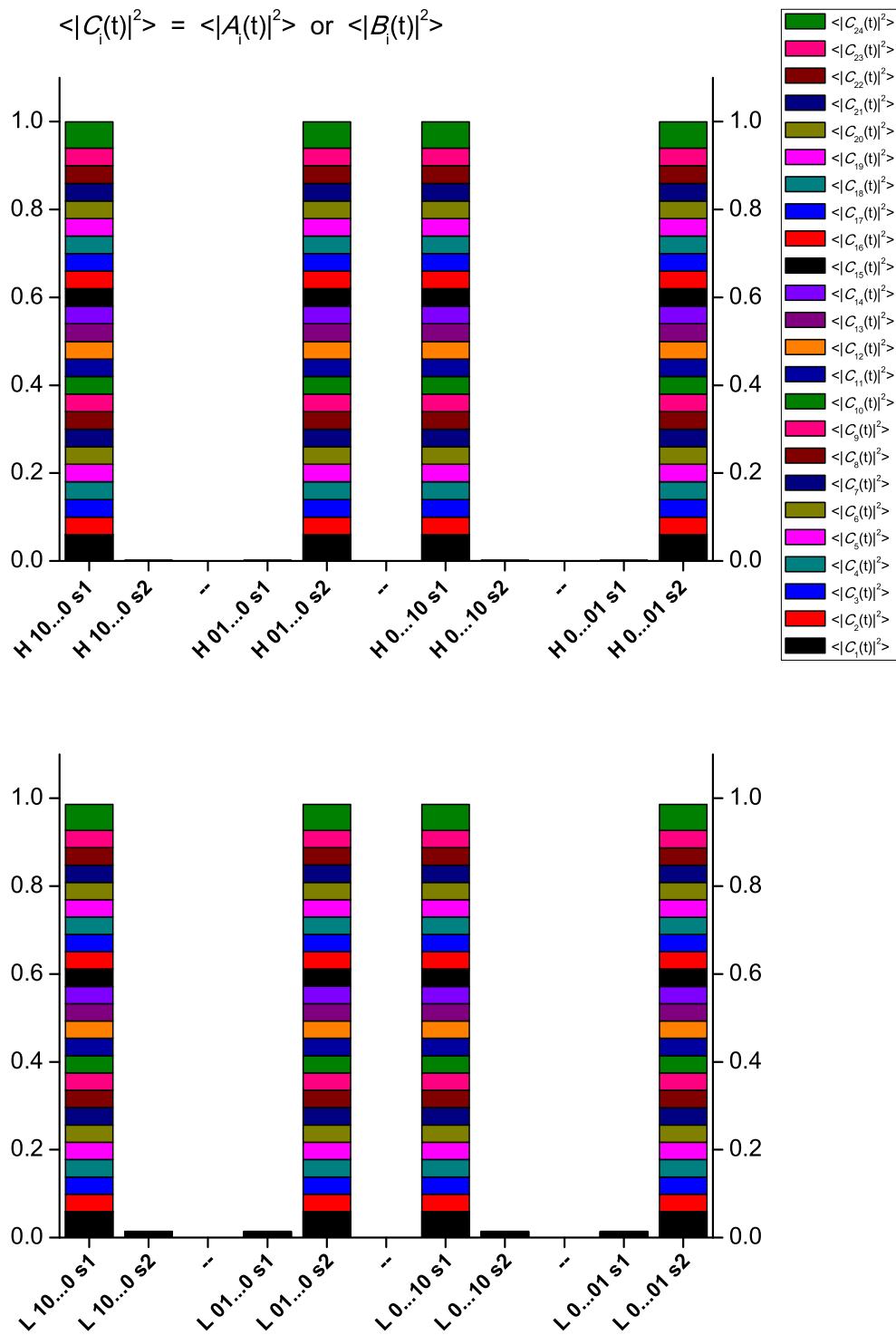




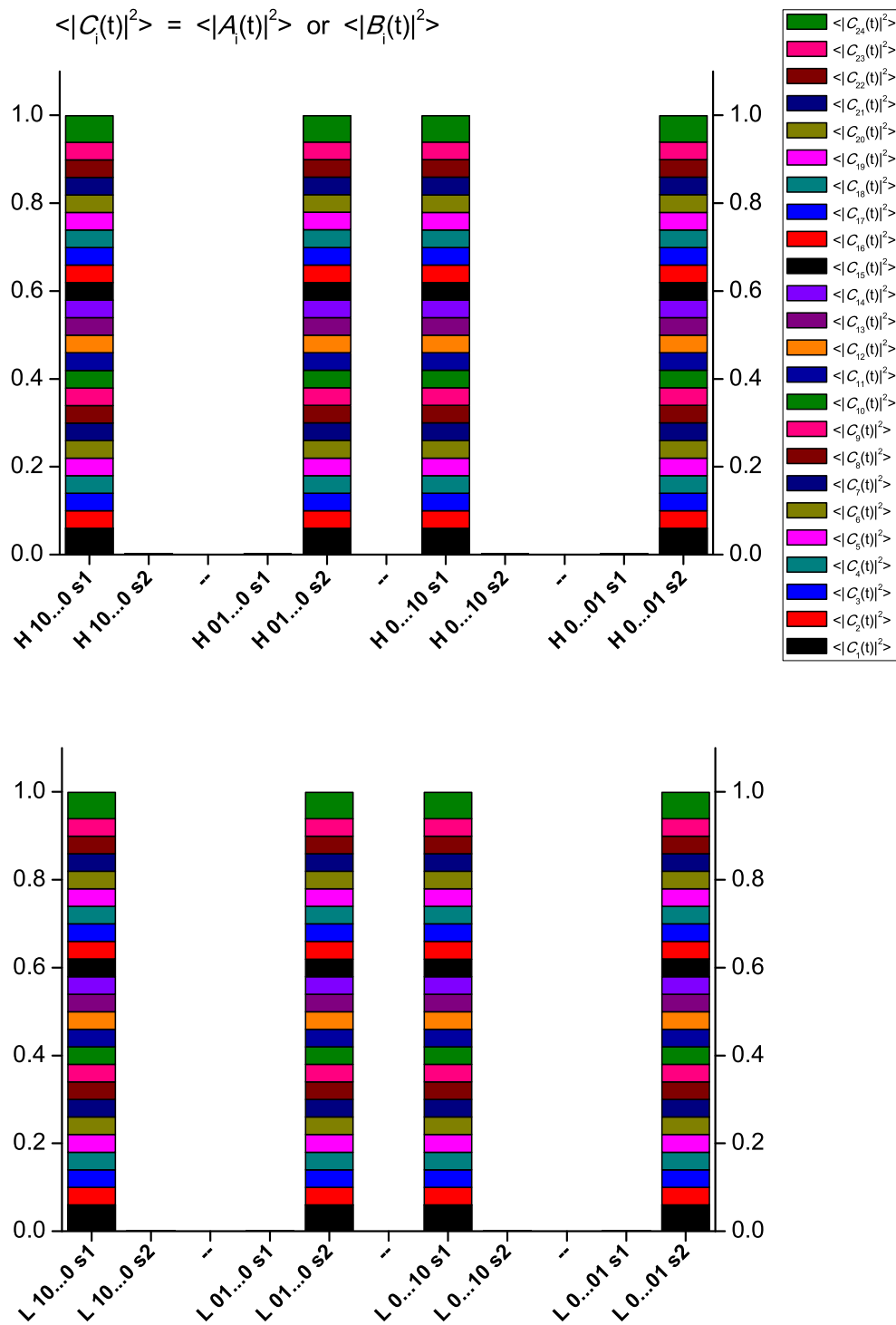
Σχήμα Α'.46: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πρώτο διάγραμμα), ηλεκτρονίου (δεύτερο διάγραμμα) για τα  $poly(dA) - poly(dT)$  και οπής (τελευταίο διάγραμμα) για τα  $poly(dT) - poly(dA)$  για  $N=23$ .



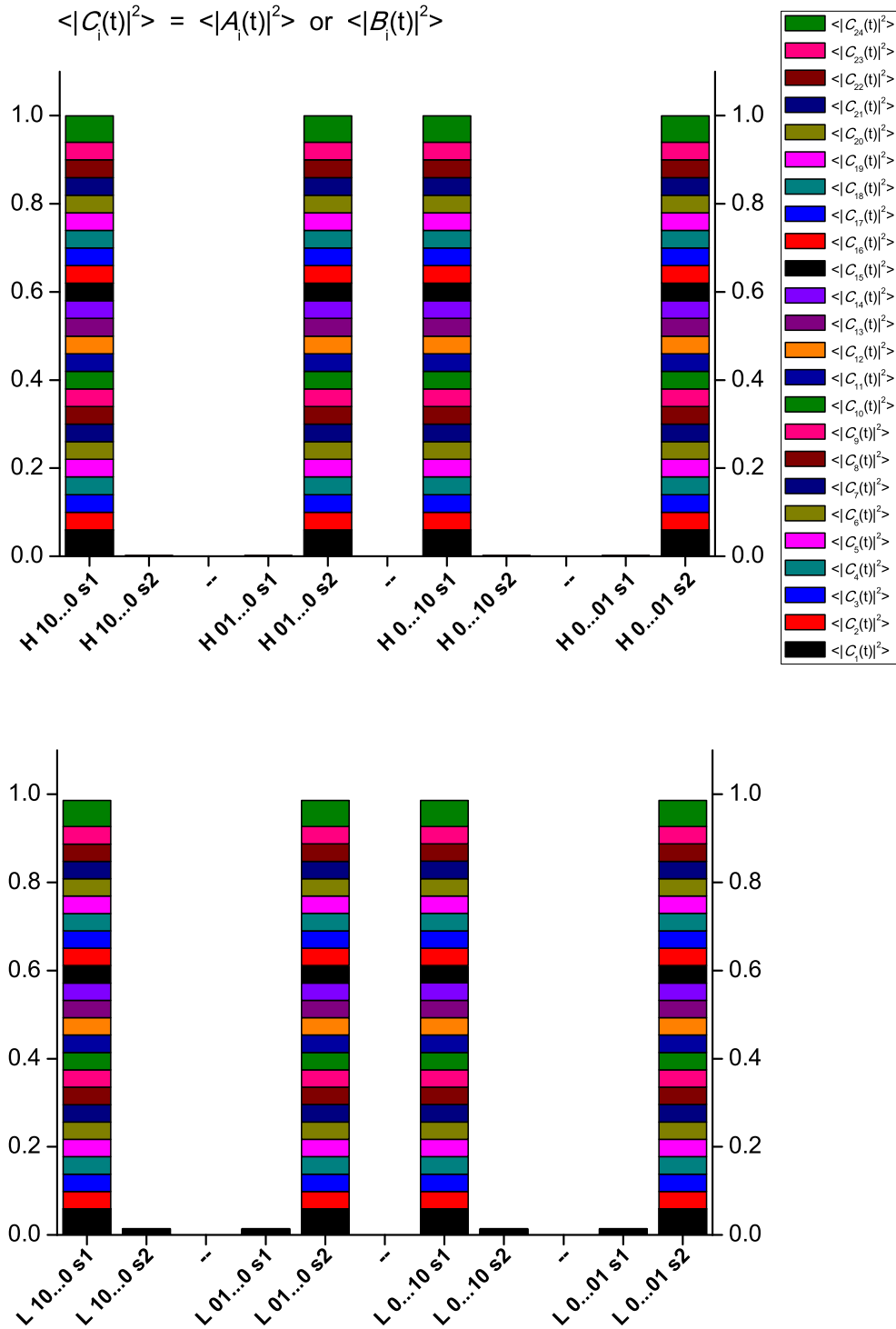
Σχήμα Α'.47: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου (πρώτο διάγραμμα) για τα poly(dT) - poly(dA), σπής (δεύτερο διάγραμμα) και ηλεκτρονίου (τελευταίο διάγραμμα) για τα poly(dG) - poly(dC) για  $N=23$ .



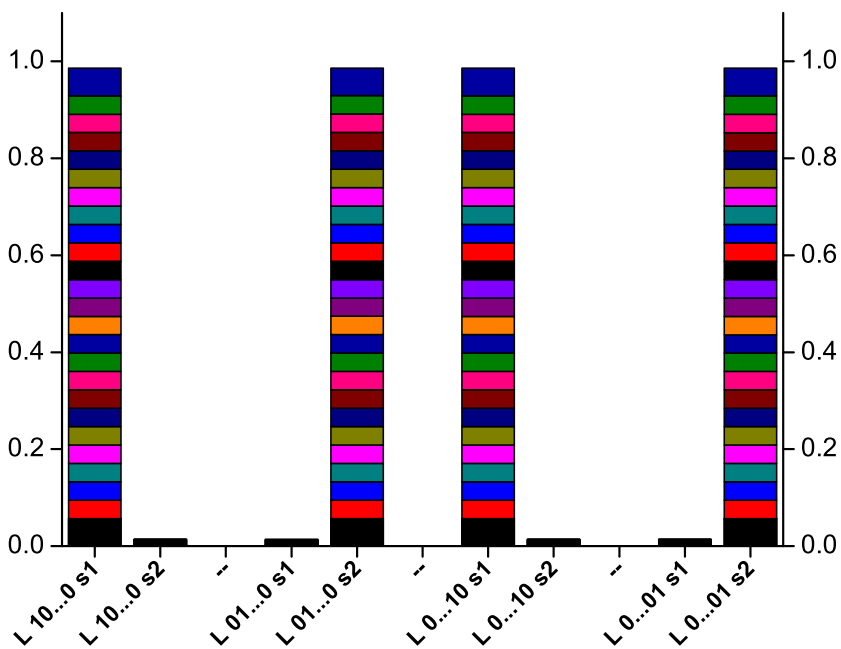
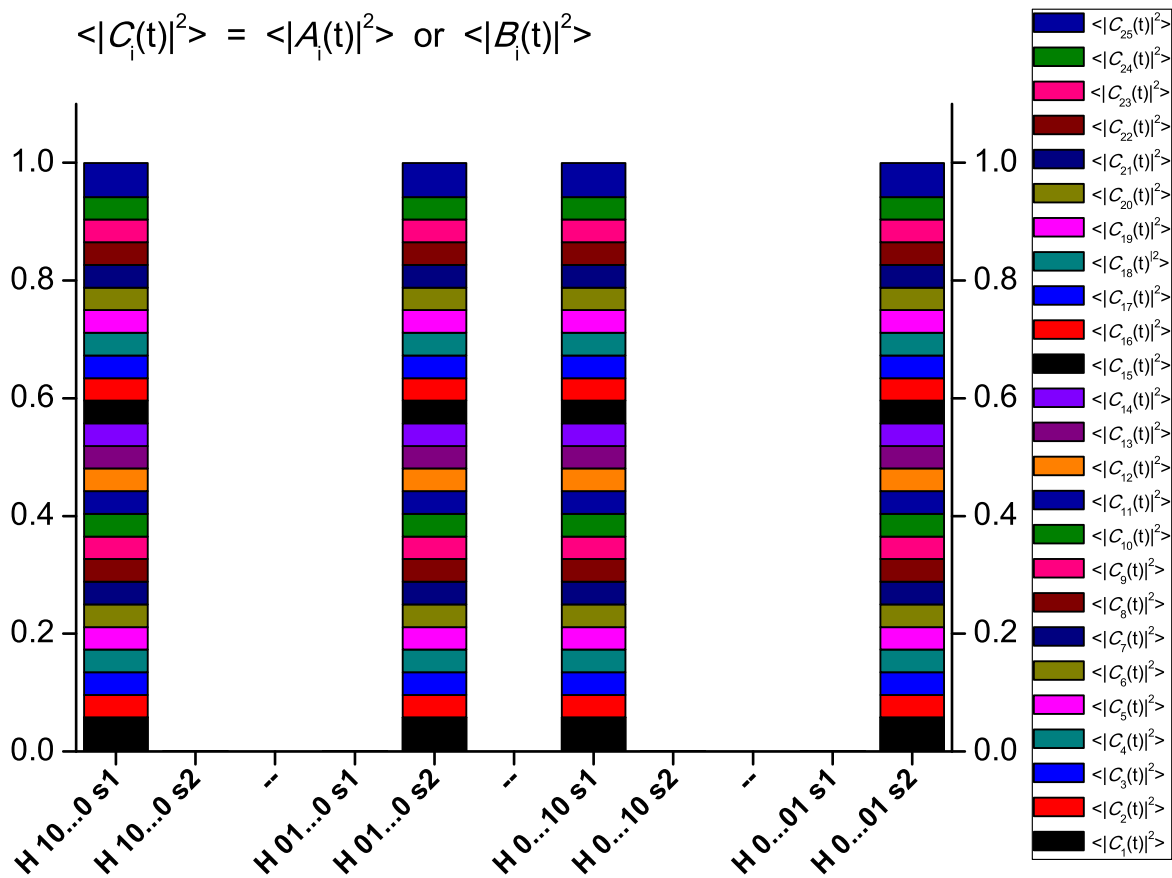
Σχήμα Α.48: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για  $N=24$ .



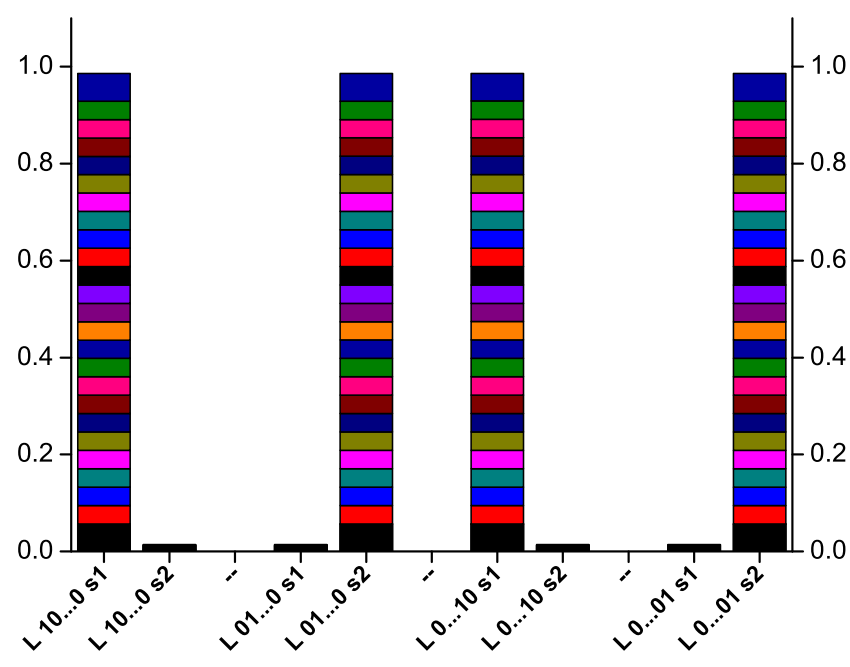
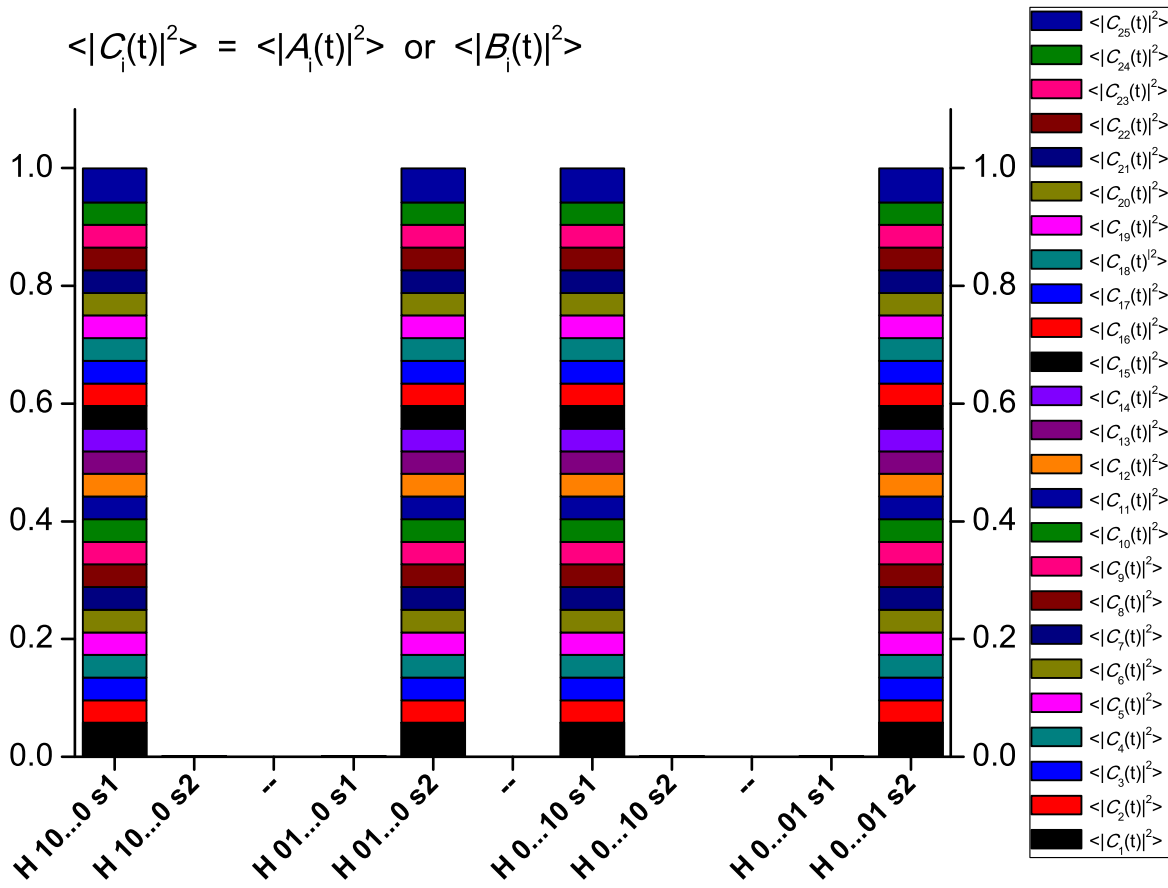
Σχήμα Α'49: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dA) - poly(dT)$  για  $N=24$ .



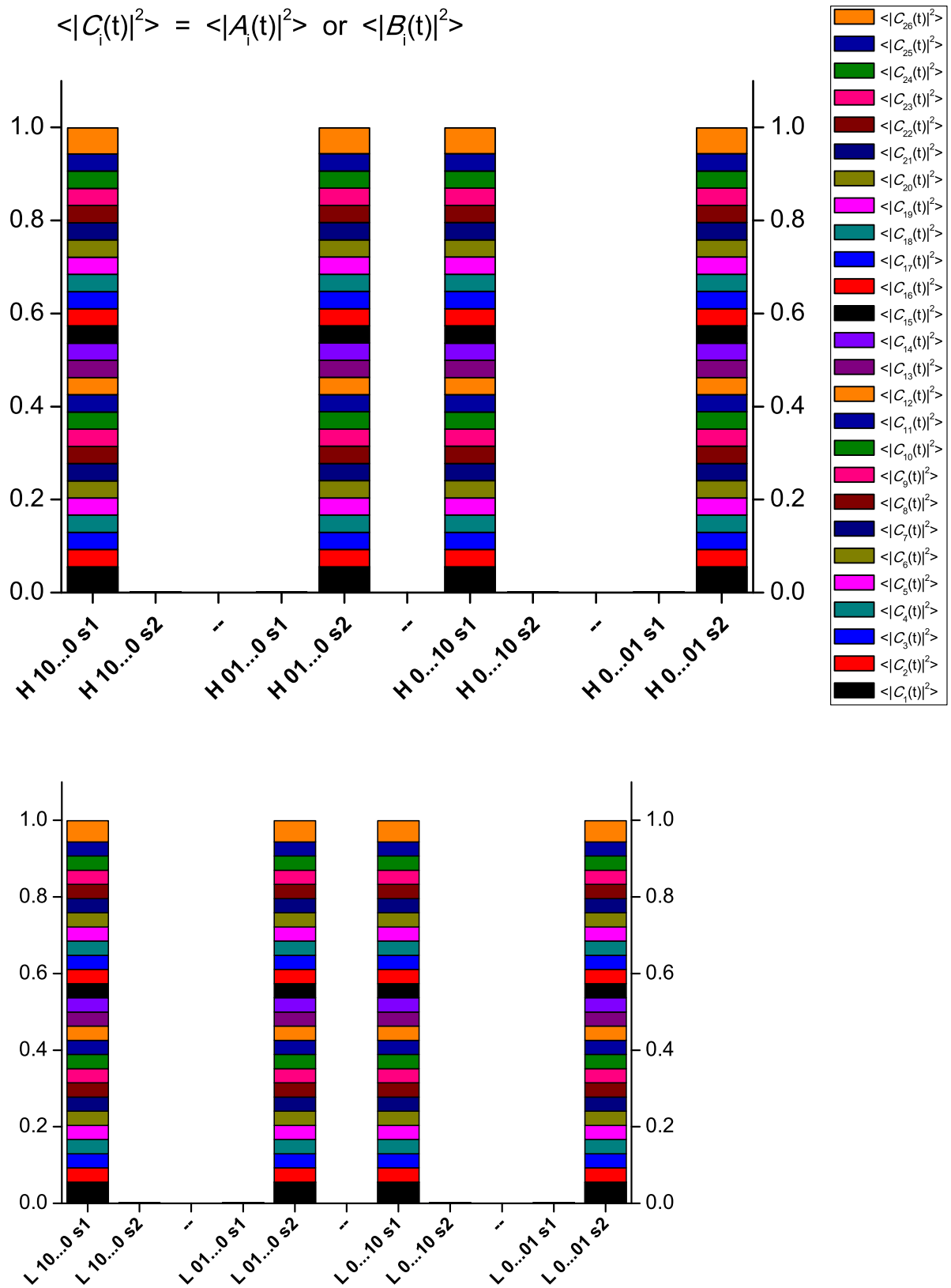
Σχήμα Α'50: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dG) - poly(dC)$  για  $N=24$ .



Σχήμα Α'51: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για  $N=25$ .

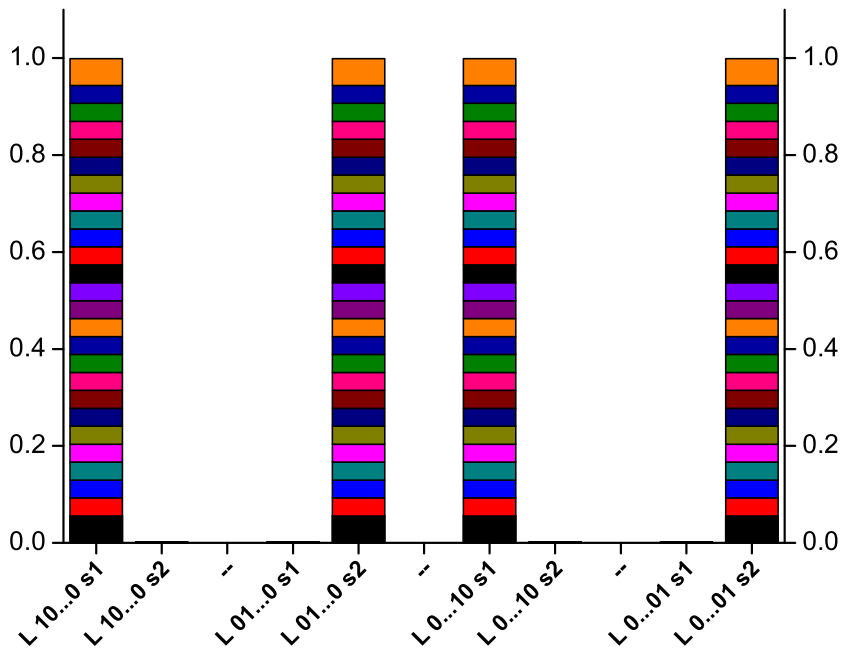
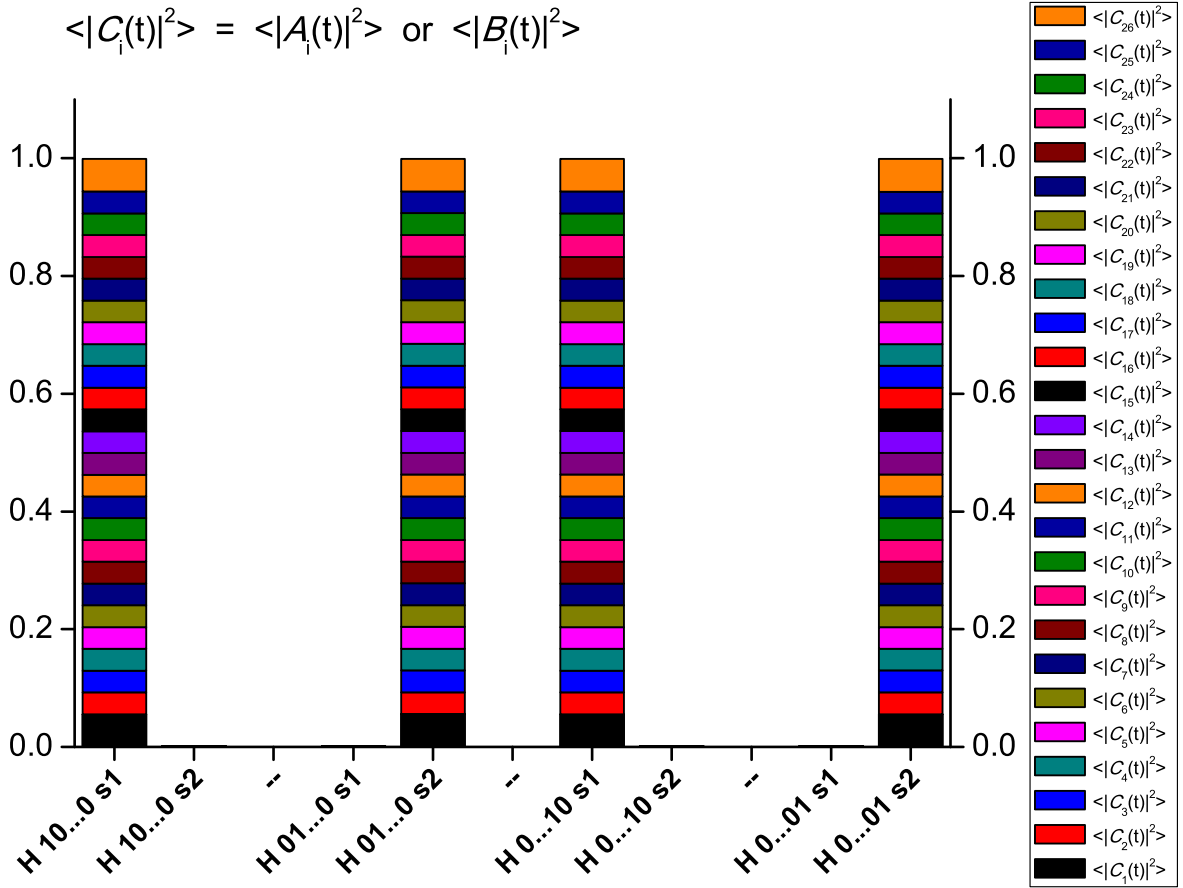


Σχήμα Α'52: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα poly(dG) - poly(dC) για N=25.

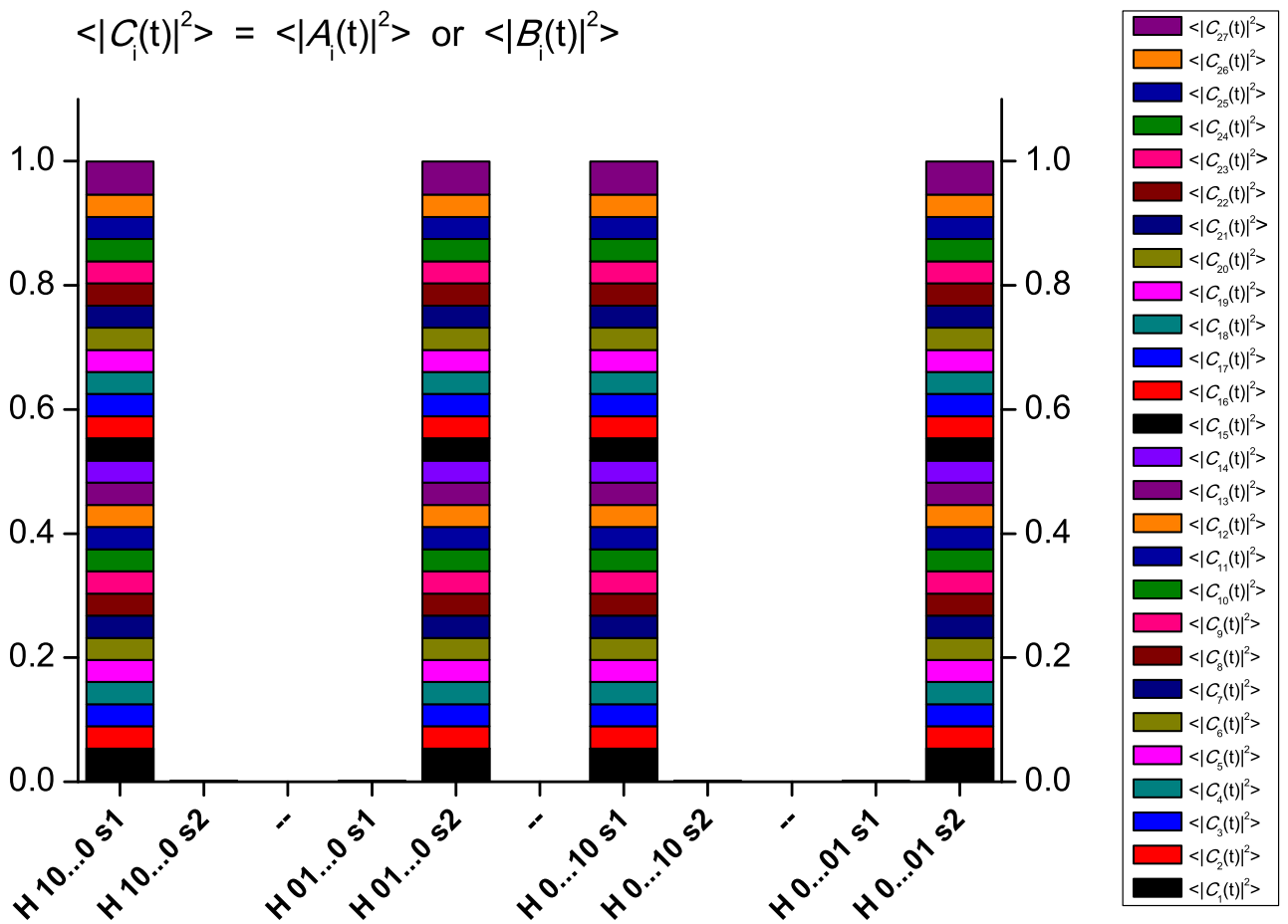


Σχήμα Α'53: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dA) - poly(dT)$  για  $N=26$ .

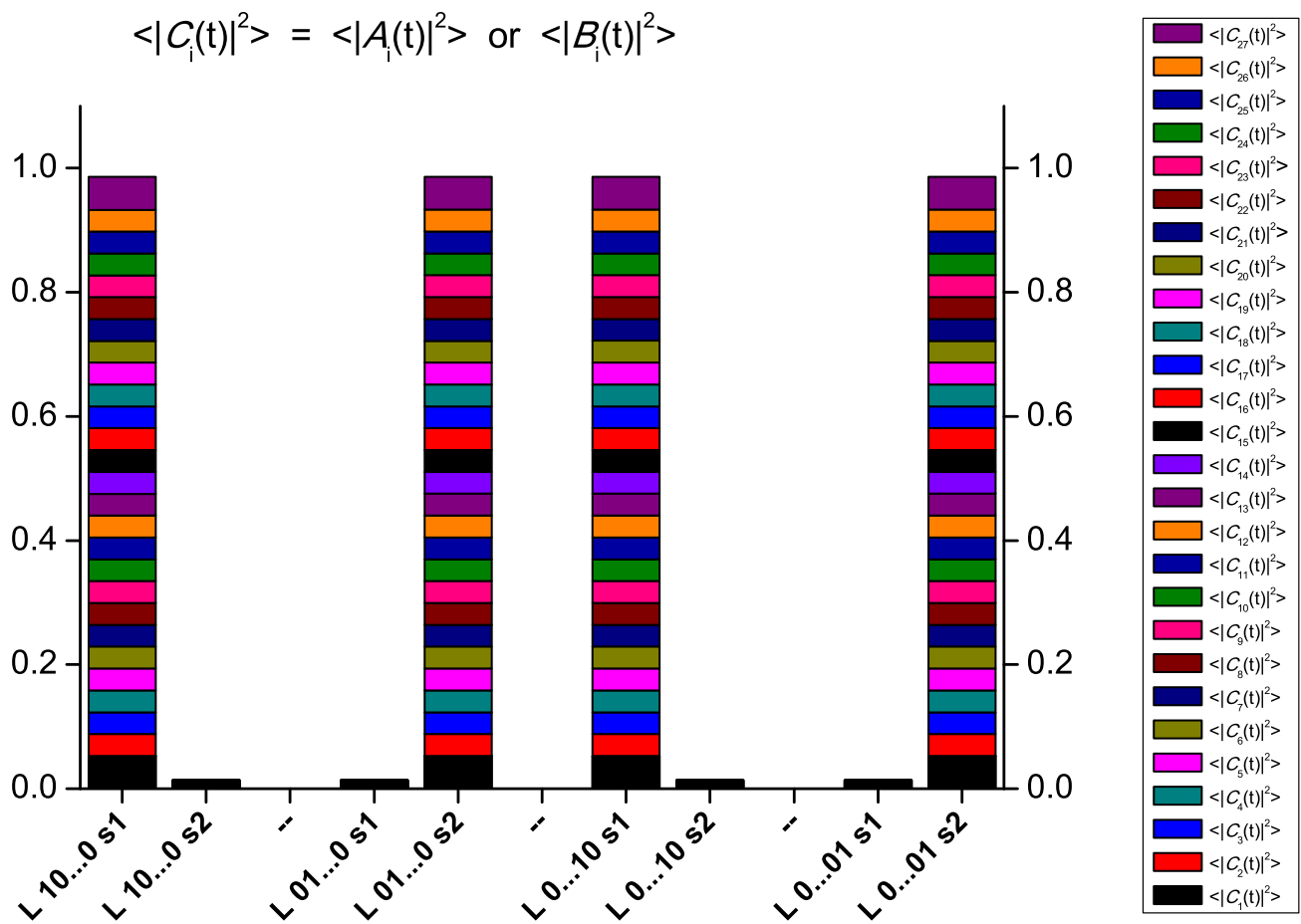




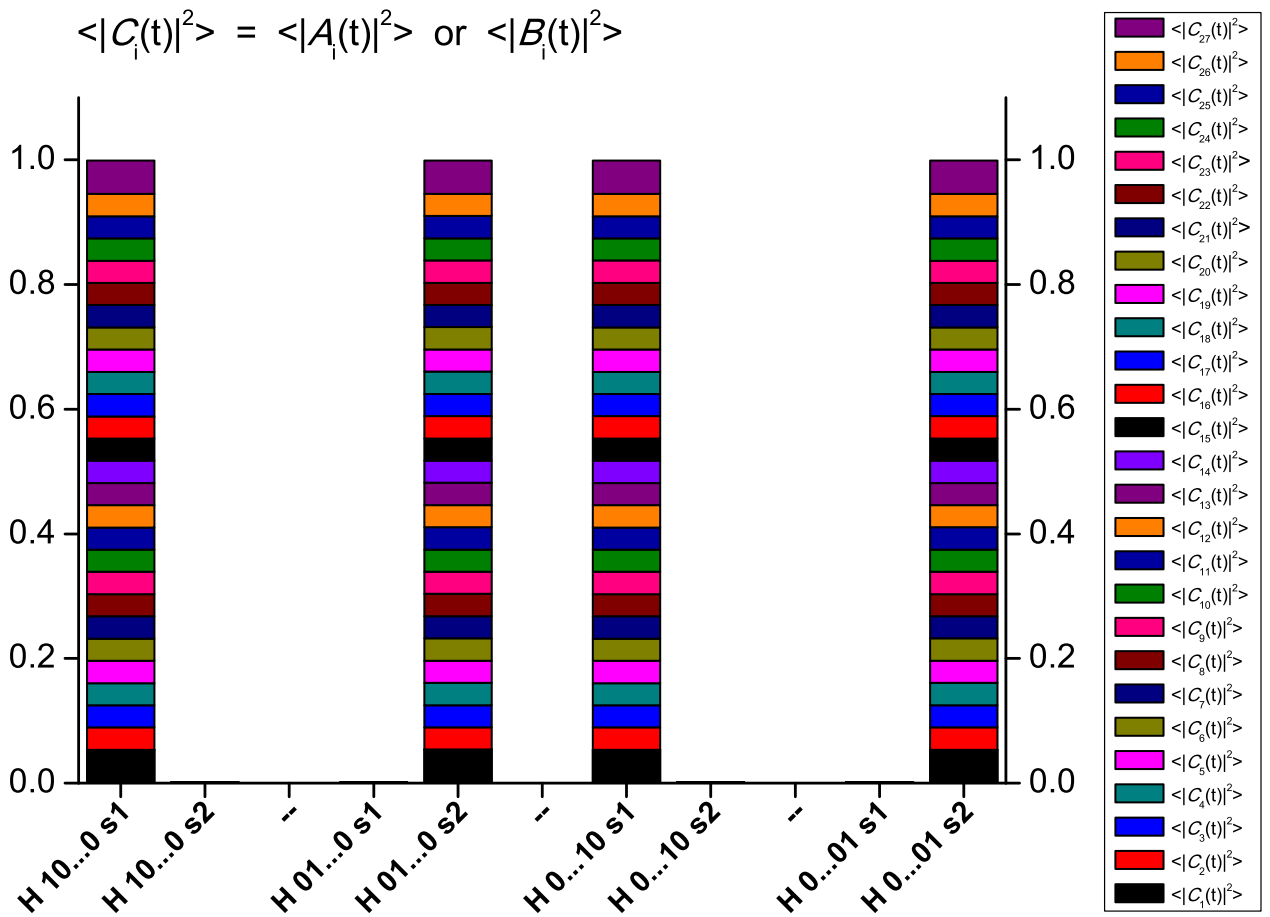
Σχήμα Α.54: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής (πάνω) και ηλεκτρονίου (κάτω) για τα  $poly(dT) - poly(dA)$  για  $N=26$ .



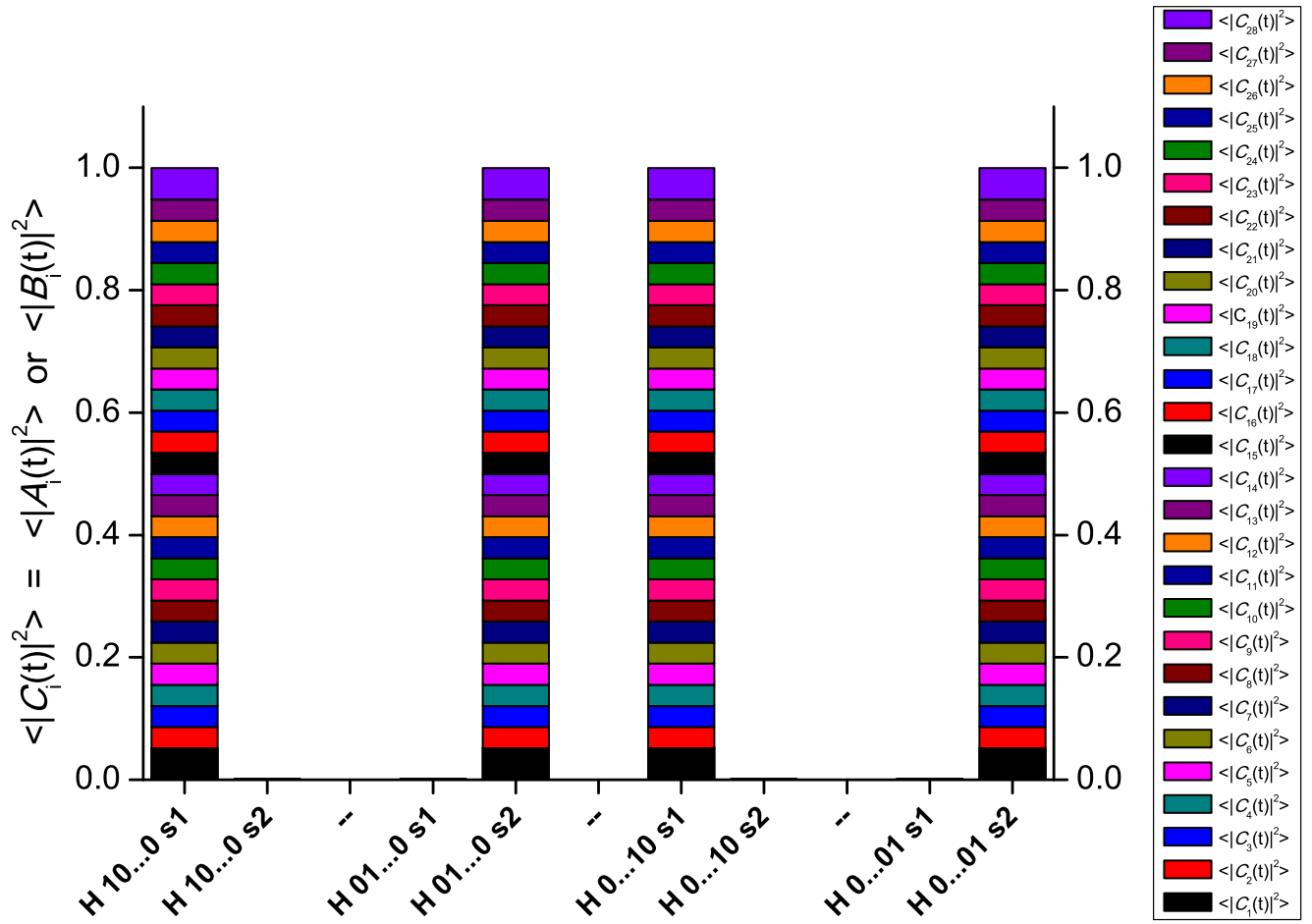
Σχήμα Α'.55: Μέση πιθανότητα εύρεσης σπής για τα  $poly(dG) - poly(dC)$  για  $N=27$ .



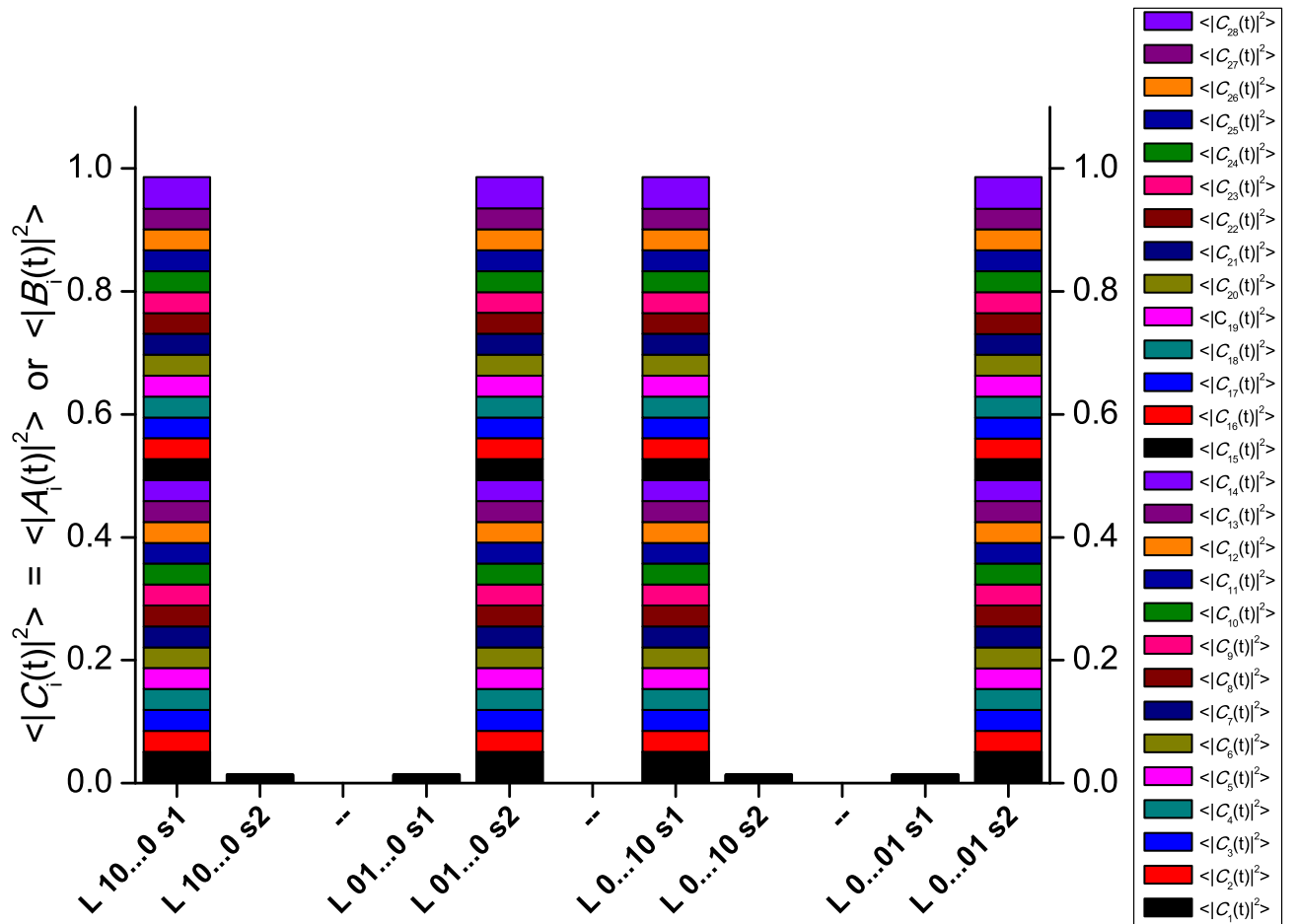
Σχήμα Α'56: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου για τα poly(dG) - poly(dC) για N=27.



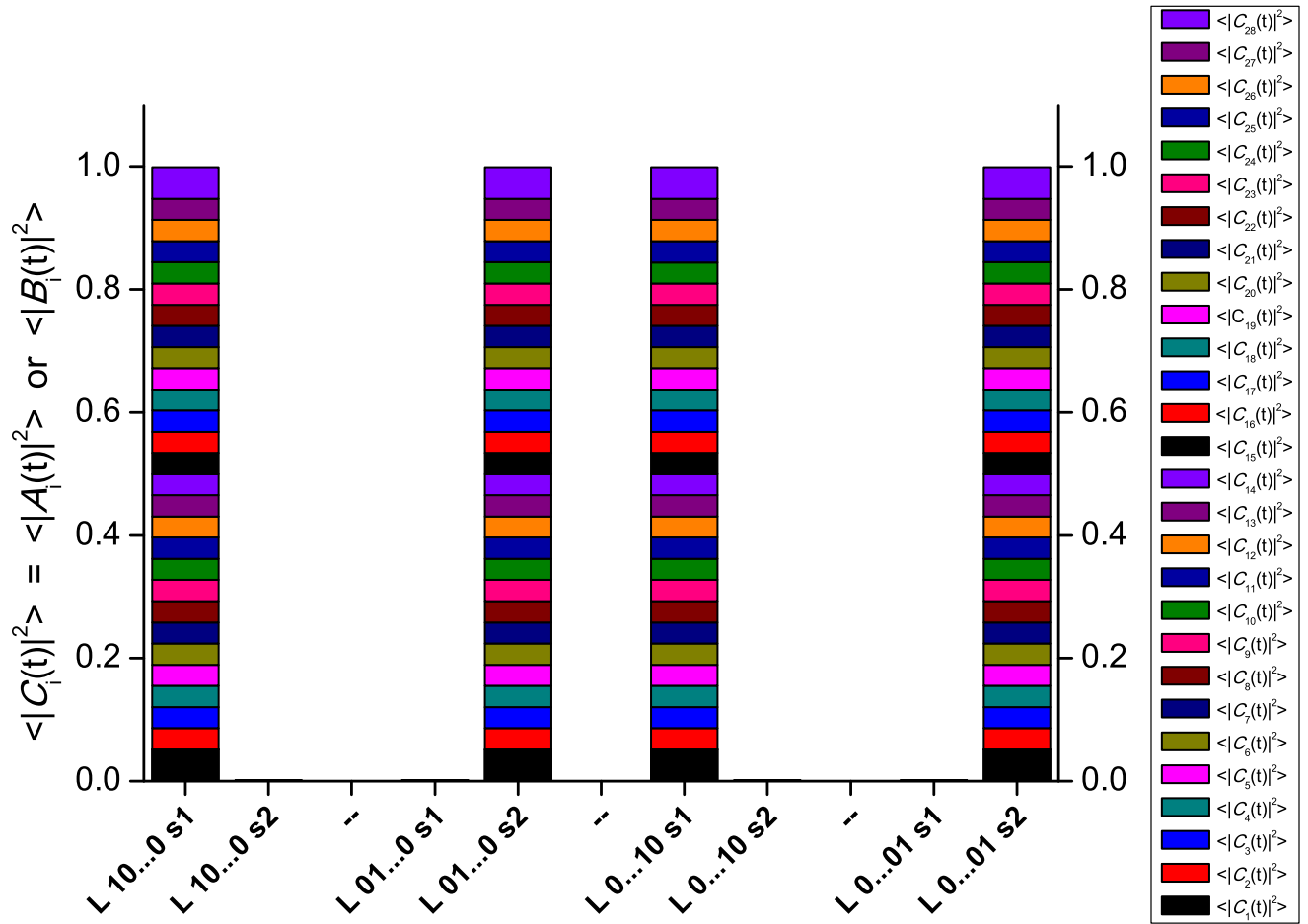
Σχήμα Α'.57: Μέση πιθανότητα εύρεσης σήψ για τα poly(dT) - poly(dA) για  $N=27$ .



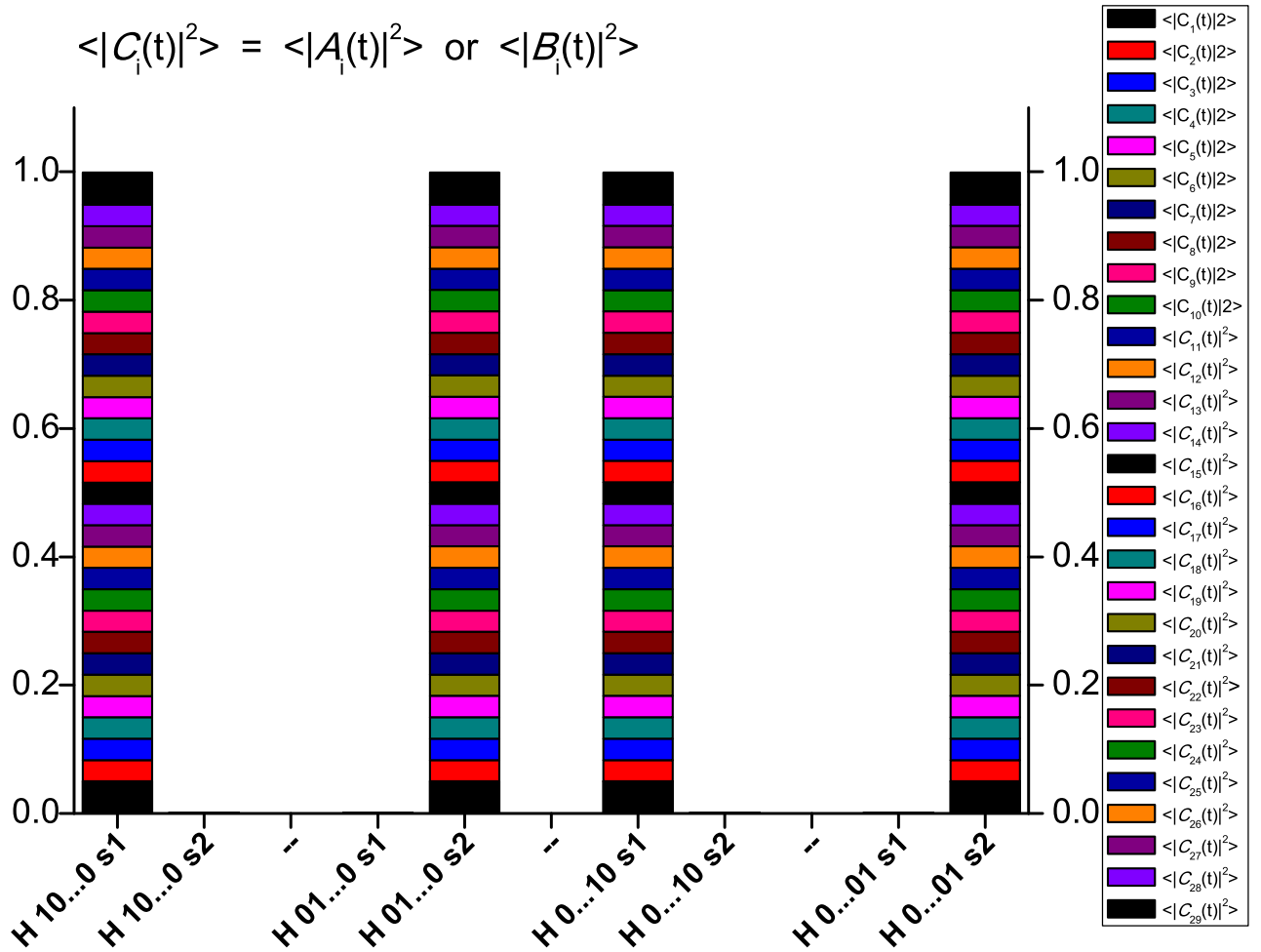
Σχήμα Α'.58: Μέση πιθανότητα εύρεσης σπής για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για  $N=28$ .



Σχήμα Α'.59: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου για τα poly(dC) - poly(dG) για N=28.

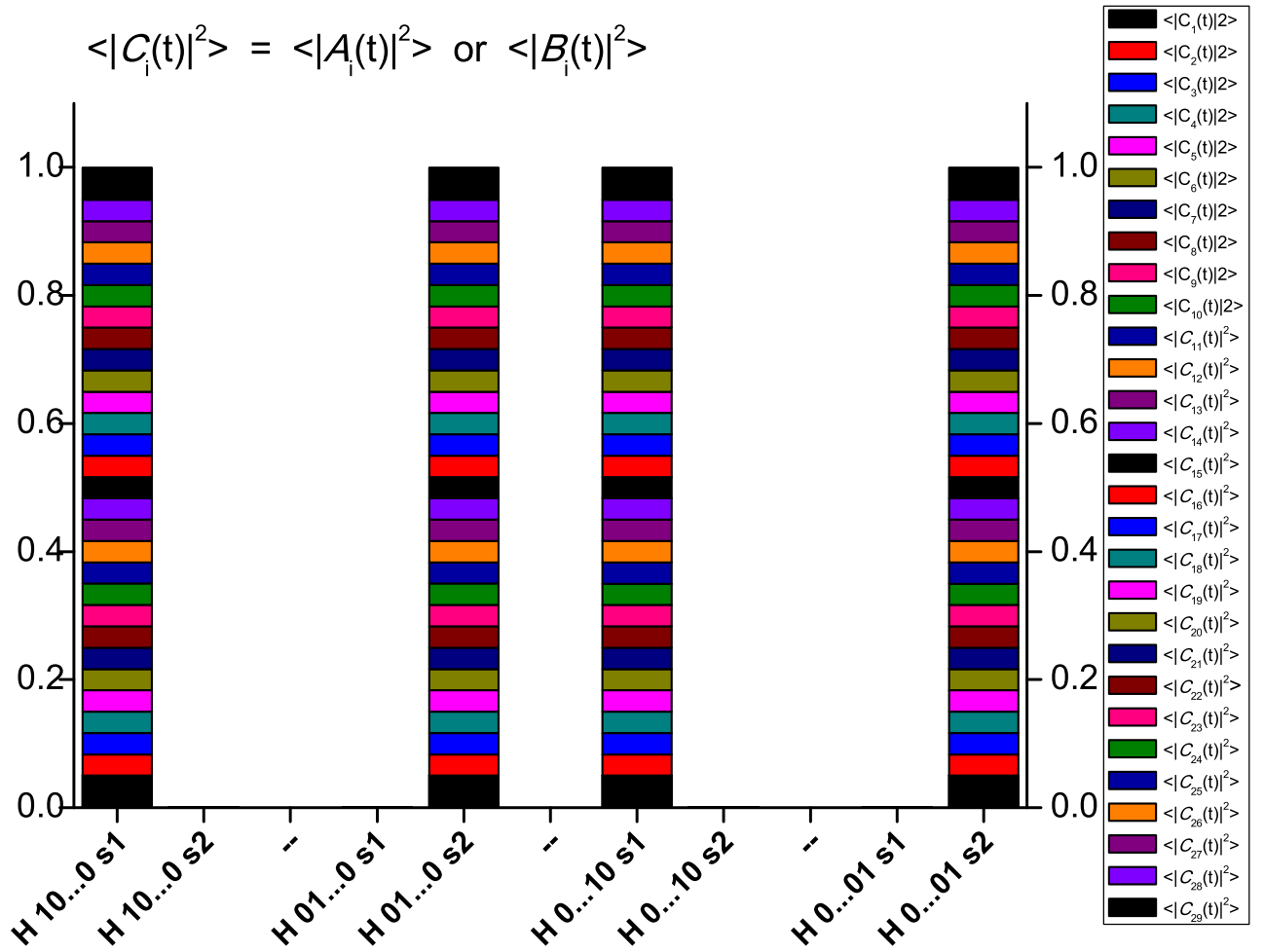


Σχήμα Α'.60: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου για τα *poly(dA)* - *poly(dT)* για  $N=28$ .

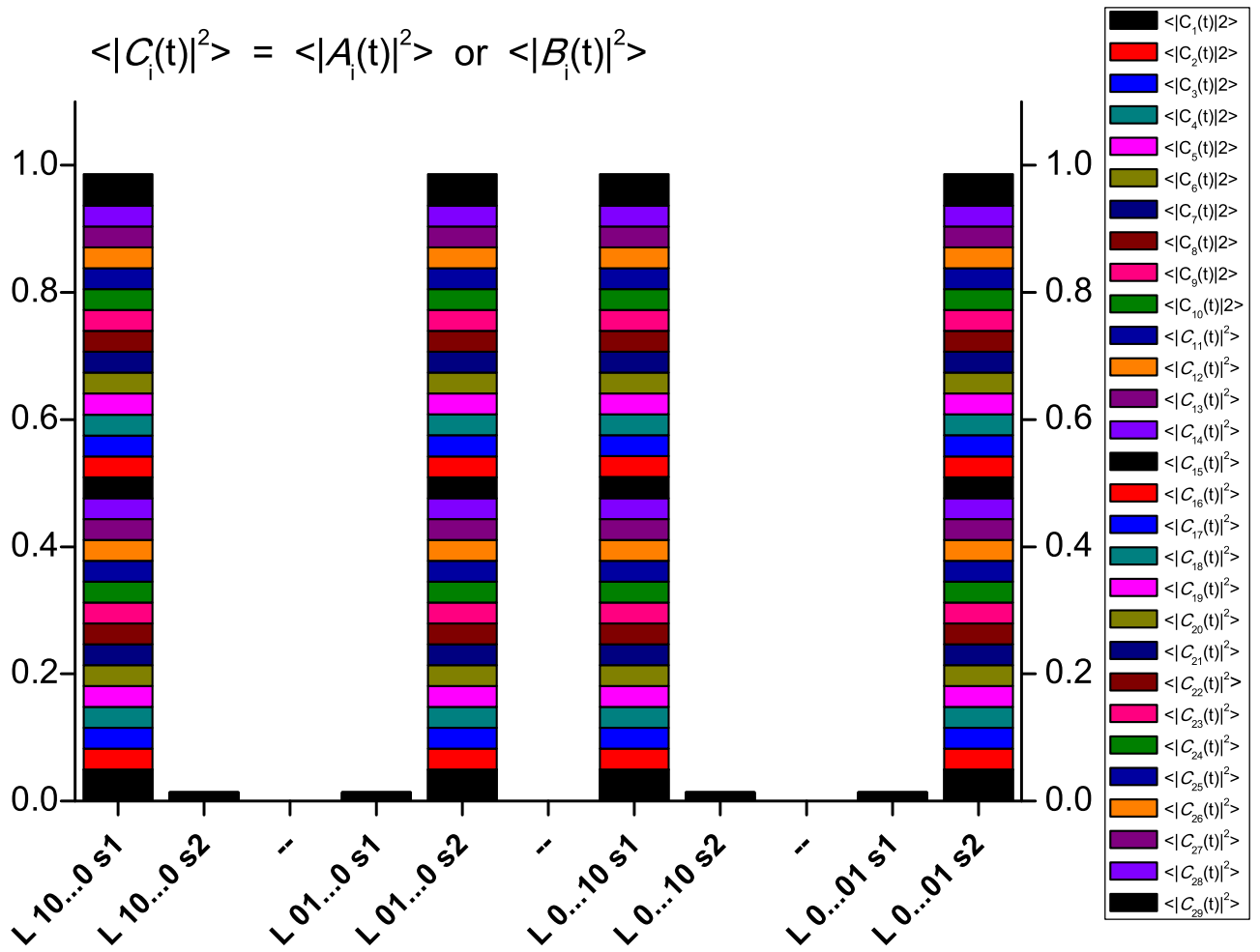


Σχήμα Α'.61: Μέση πιθανότητα εύρεσης σπής για τα poly(dA) - poly(dT) για  $N=29$ .

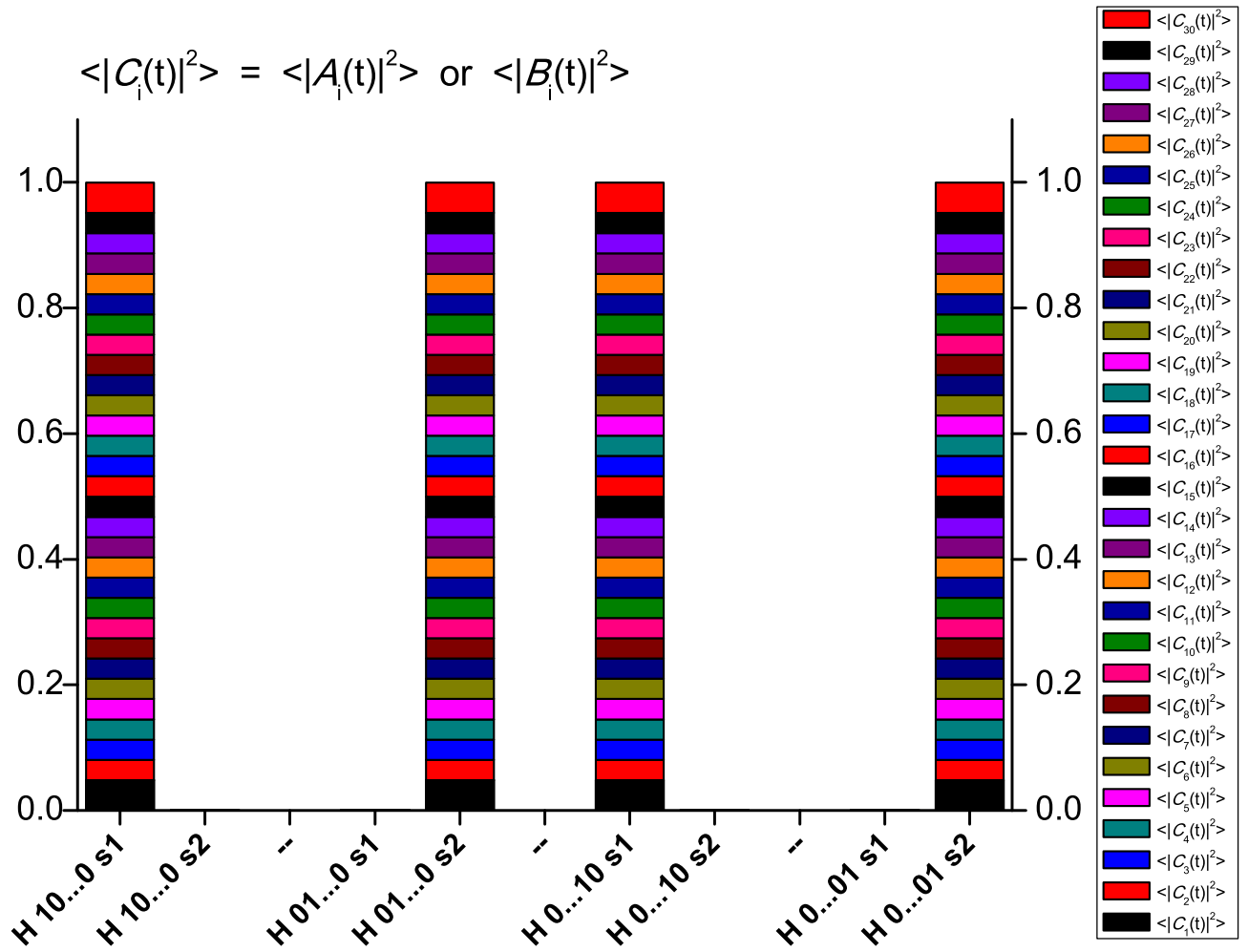




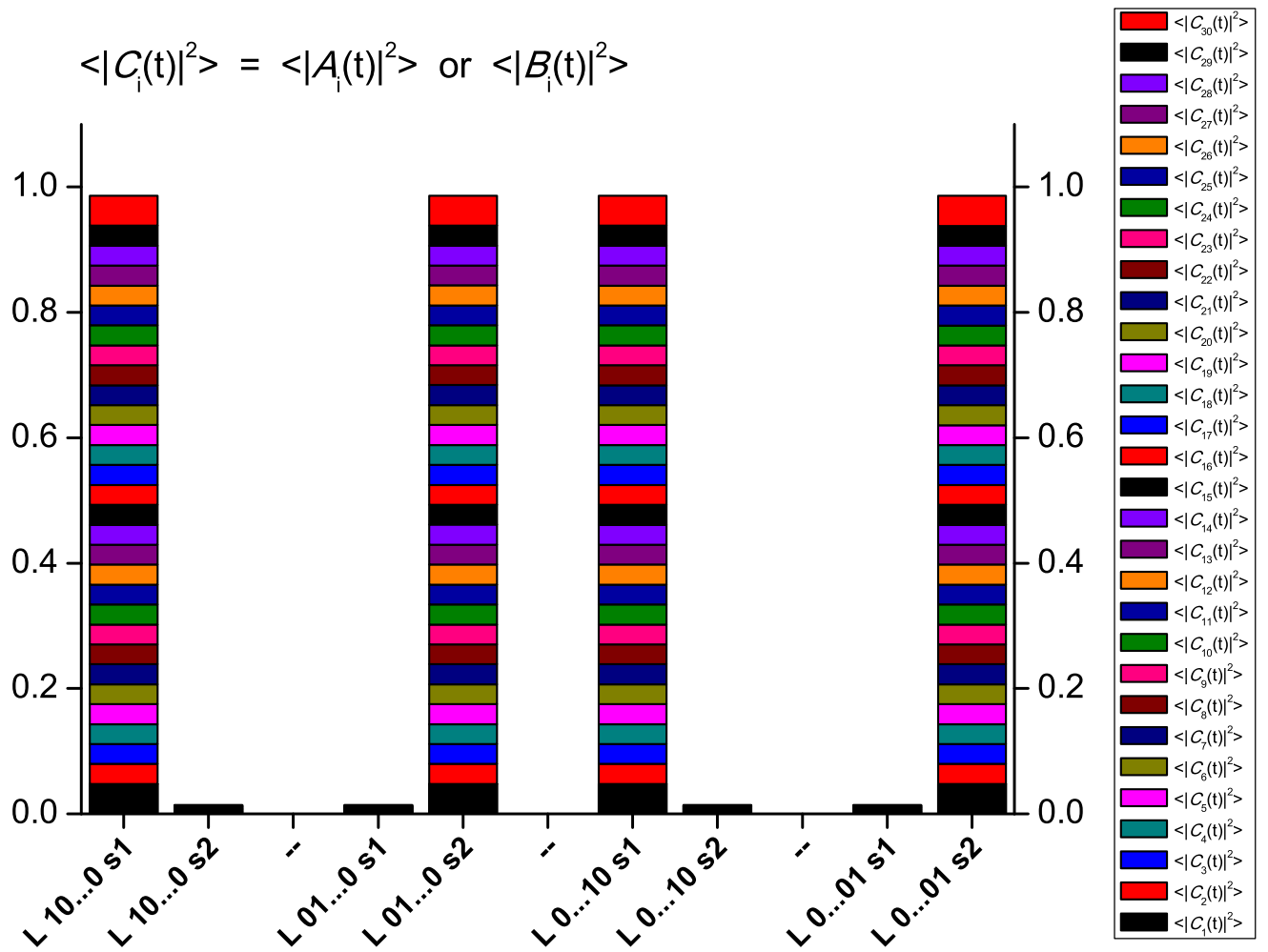
Σχήμα Α.62: Μέση πιθανότητα εύρεσης οπής για τα poly(dG) - poly(dC) για  $N=29$ .



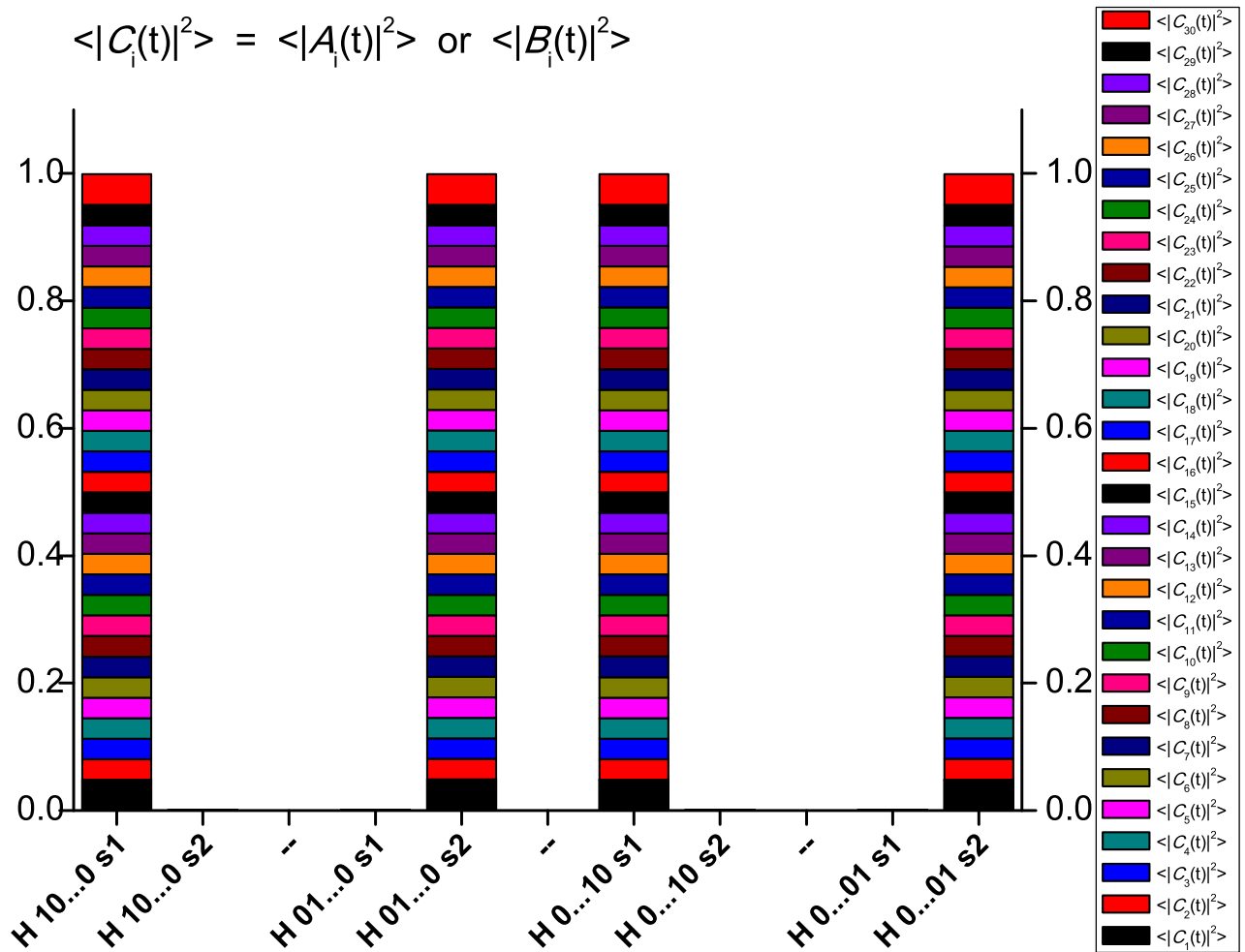
Σχήμα Α'.63: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου για τα  $poly(dG) - poly(dC)$  για  $N=29$ .



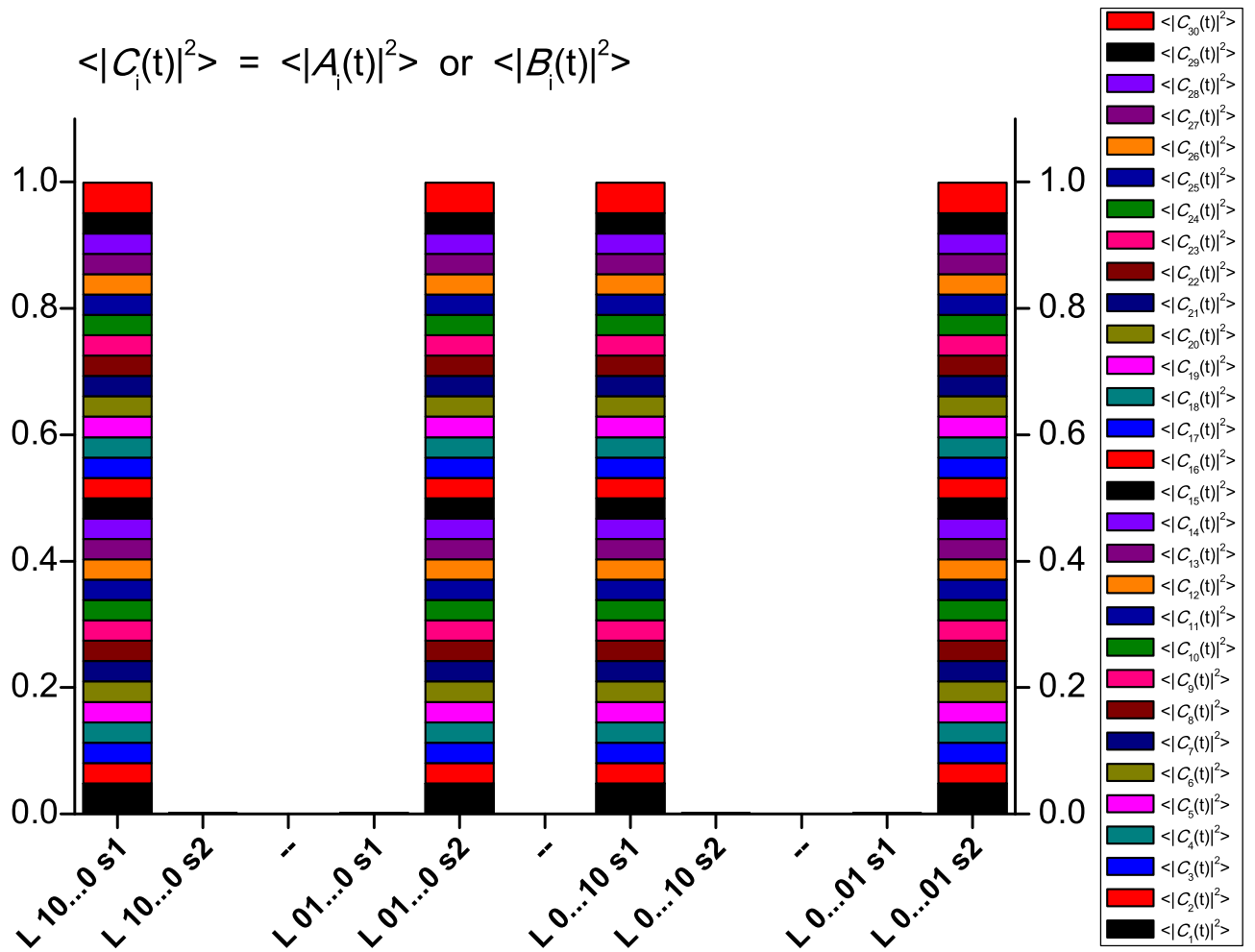
Σχήμα Α'.64: Μέση πιθανότητα εύρεσης σπής για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για  $N=30$ .



Σχήμα Α'.65: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου για τα  $poly(dC) - poly(dG)$  για  $N=30$ .



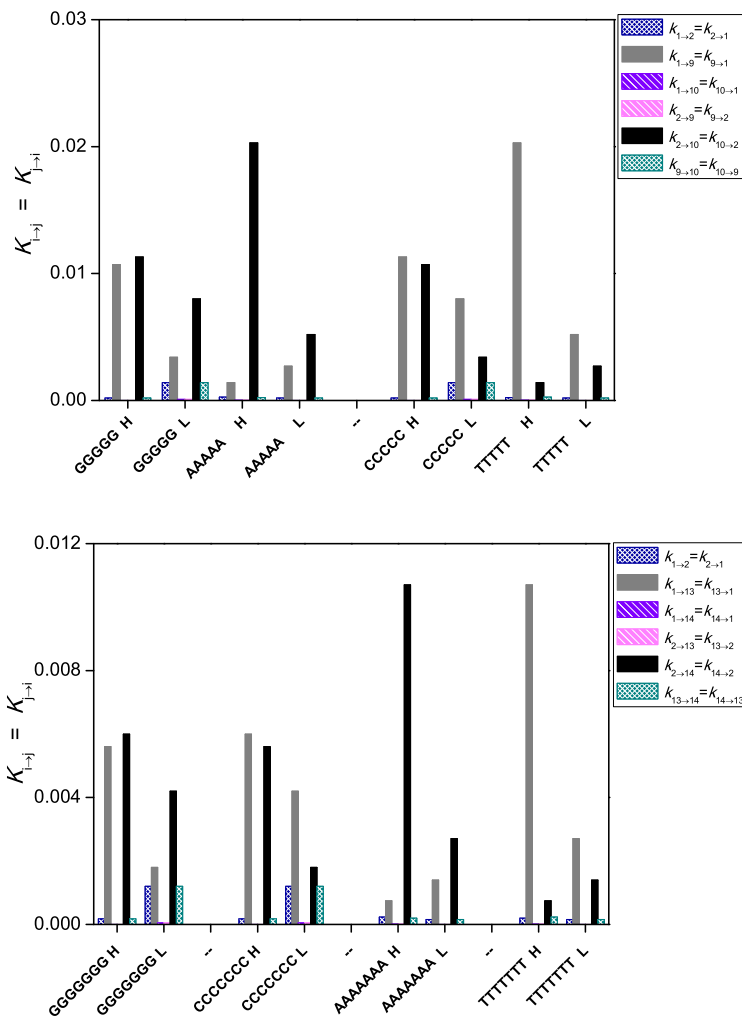
Σχήμα Α'.66: Μέση πιθανότητα εύρεσης σήψ για τα *poly(dT)* - *poly(dA)* για  $N=30$ .



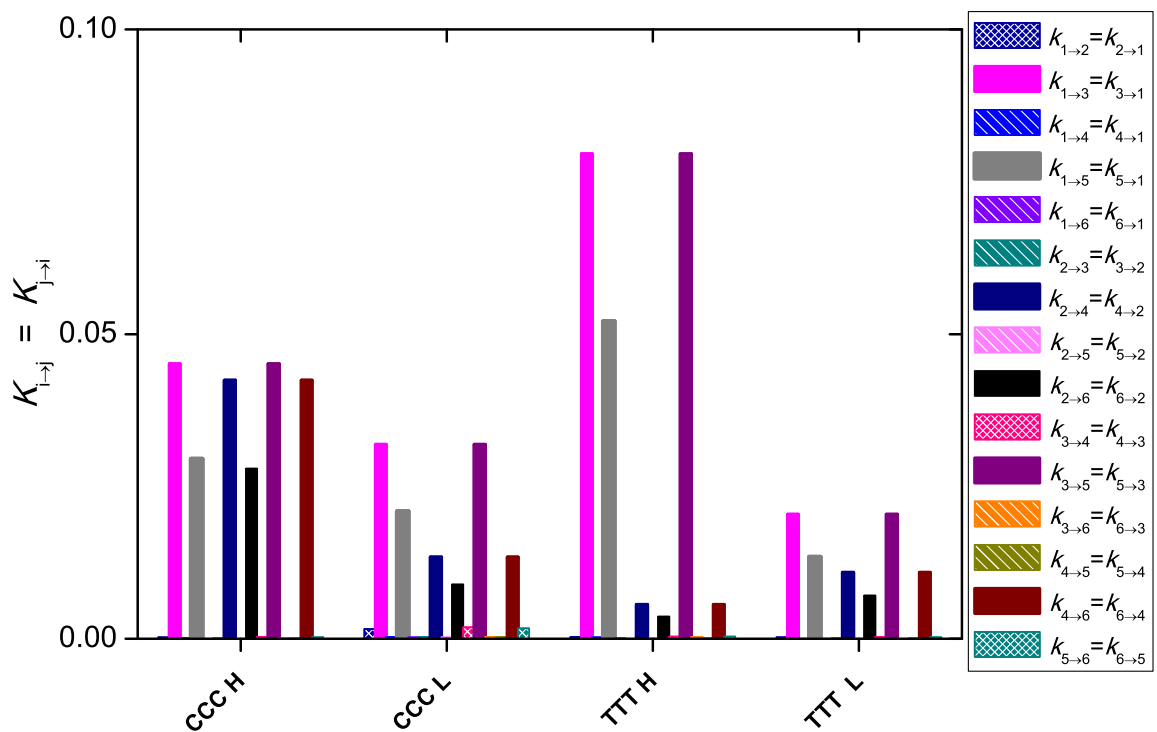
Σχήμα Α'.67: Μέση πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου για τα  $poly(dT)$  -  $poly(dA)$  για  $N=30$ .

## A'.2 Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς

Παρακάτω ακολουθούν διαγράμματα για τον καθαρό μέσο ρυθμό μεταφοράς με τον οποίο διαδίδεται ο φορέας.

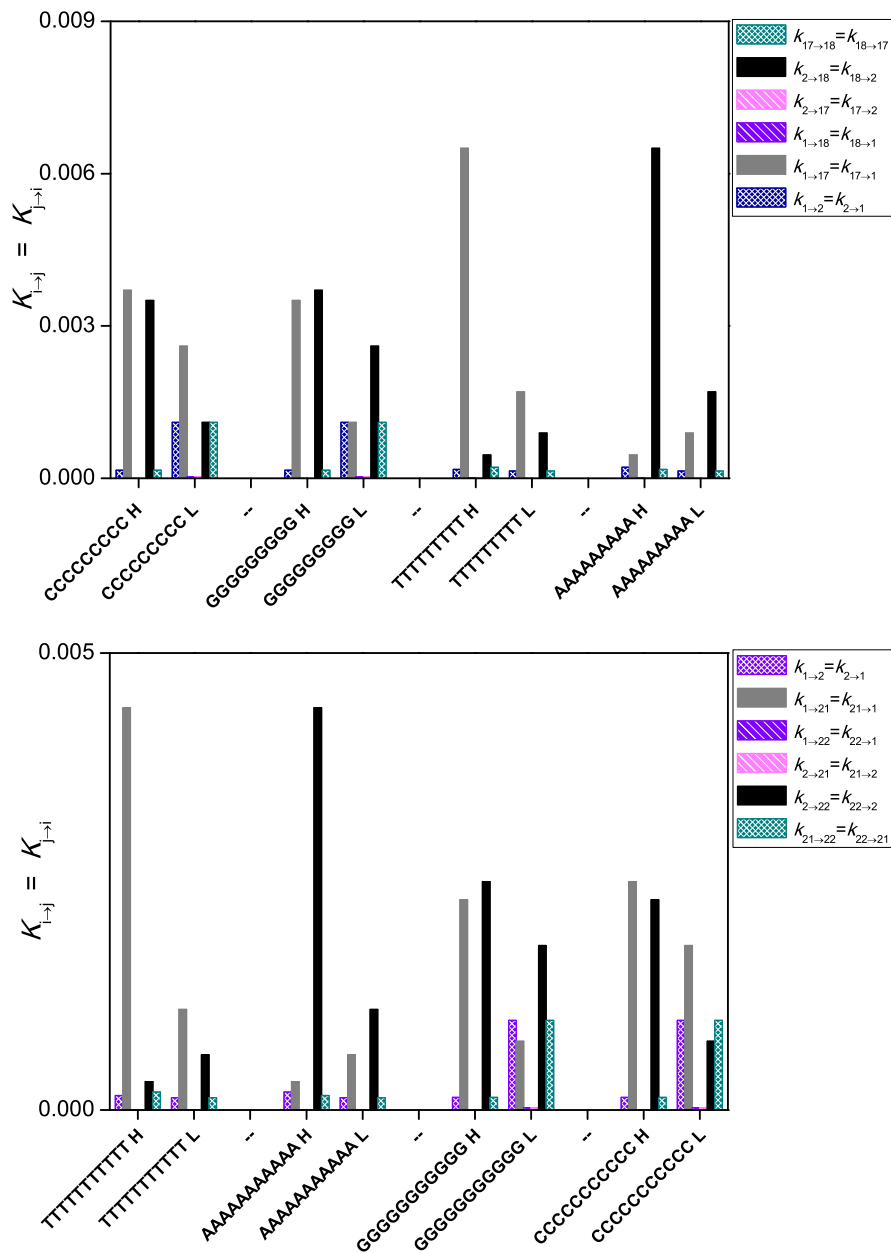


Σχήμα A'.68: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για τα πενταμερή και τα εφταμερή  $N=5$  και  $N=7$  στις τρεις πιθανές διευθύνσεις που μελετήσαμε οι οποίες είναι η εντός ζεύγους μεταφορά, η διαγώνια μεταφορά από τον πρώτο στον τελευταίο και από τον δεύτερο στον προτελευταίο και η μεταφορά κατά μήκος του ίδιου κλώνου από την πρώτη βάση στην προτελευταία και από την δεύτερη στην τελευταία.

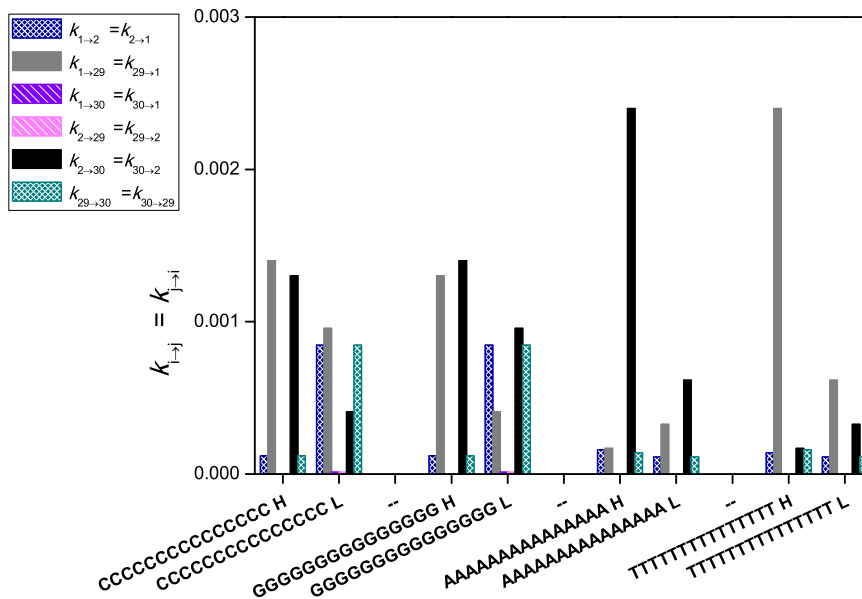
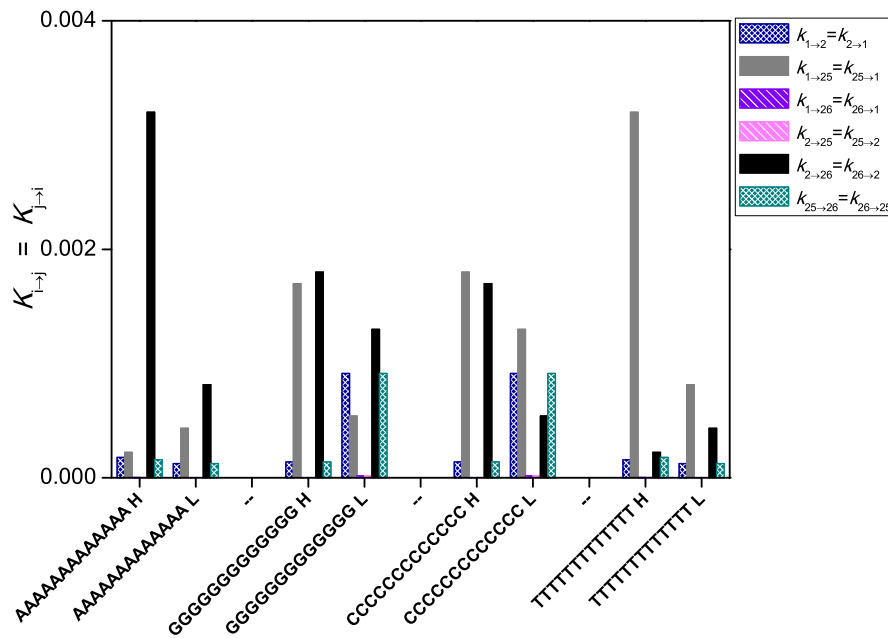


Σχήμα Α'.69: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς οπής και ηλεκτρονίου στα τριμερή για όλες τις πιθανές διευθύνσεις στα *poly(dC) - poly(dG) HOMO - LUMO* και *poly(dT) - poly(dA) HOMO - LUMO*.

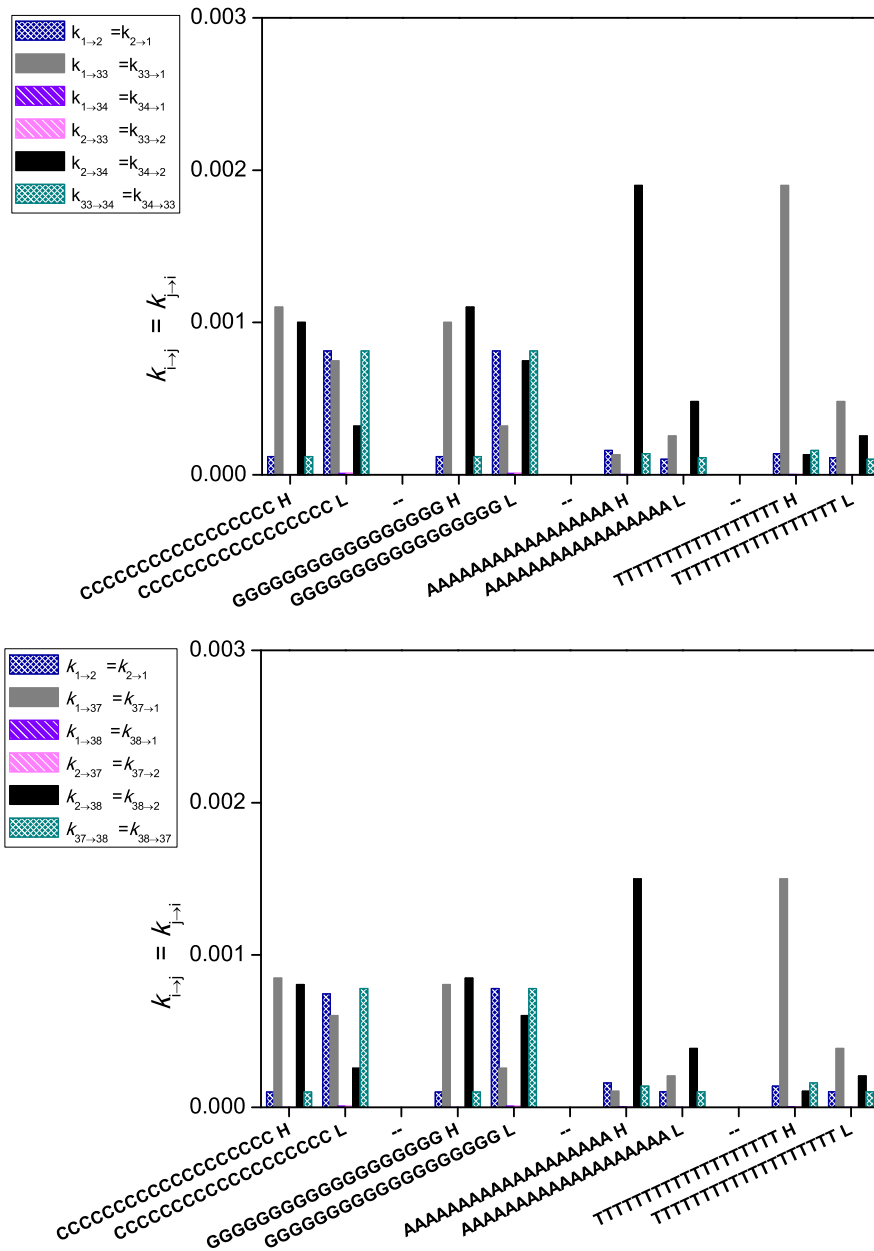




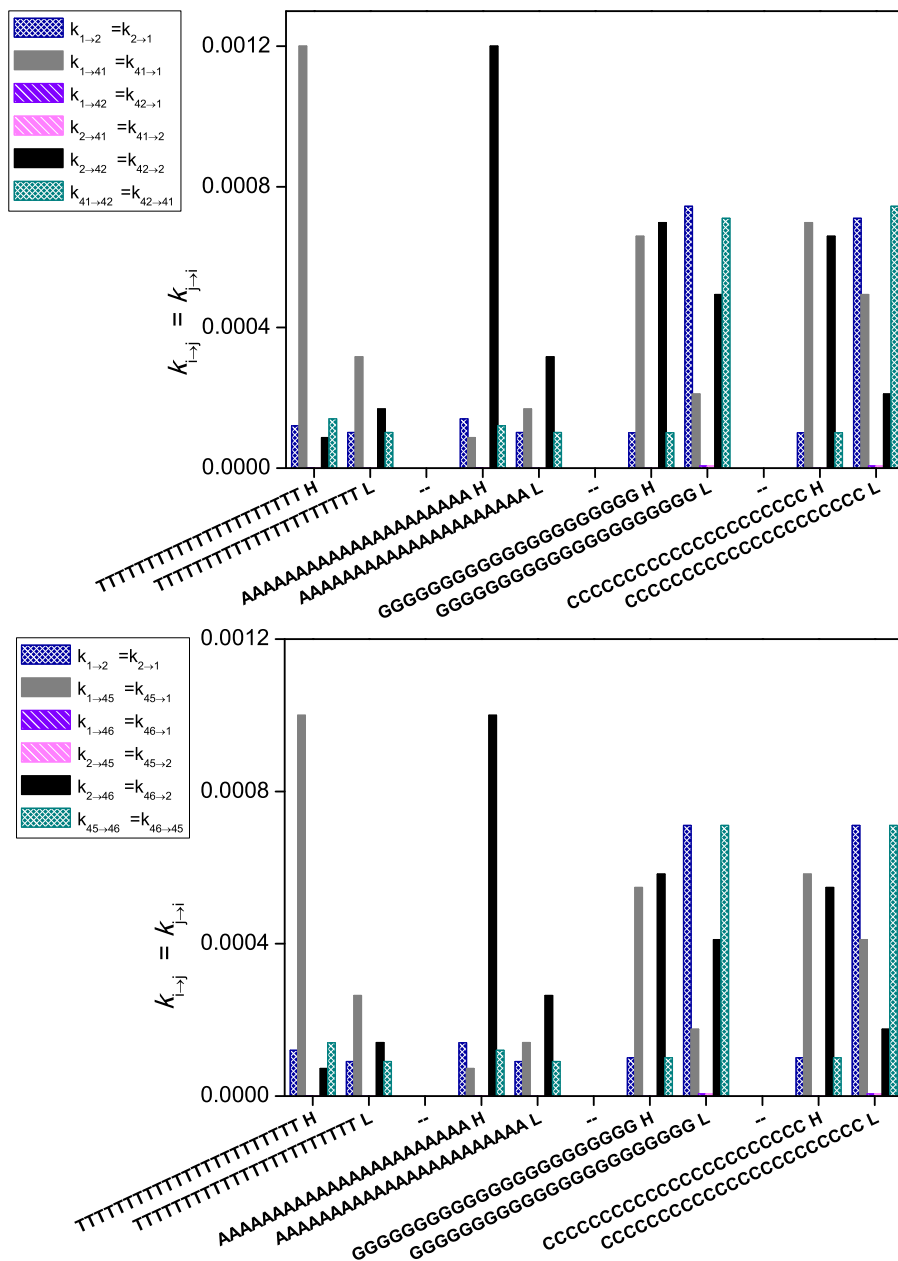
Σχήμα Α'.70: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για  $N = 9$  και  $N = 11$  στην εντός ζεύγους μεταφορά, τη διαγώνια μεταφορά από τον πρώτο στον τελευταίο και από τον δεύτερο στον προτελευταίο και τη μεταφορά κατά μήκος του ίδιου κλώνου από την πρώτη βάση στην προτελευταία και από την δεύτερη στην τελευταία.



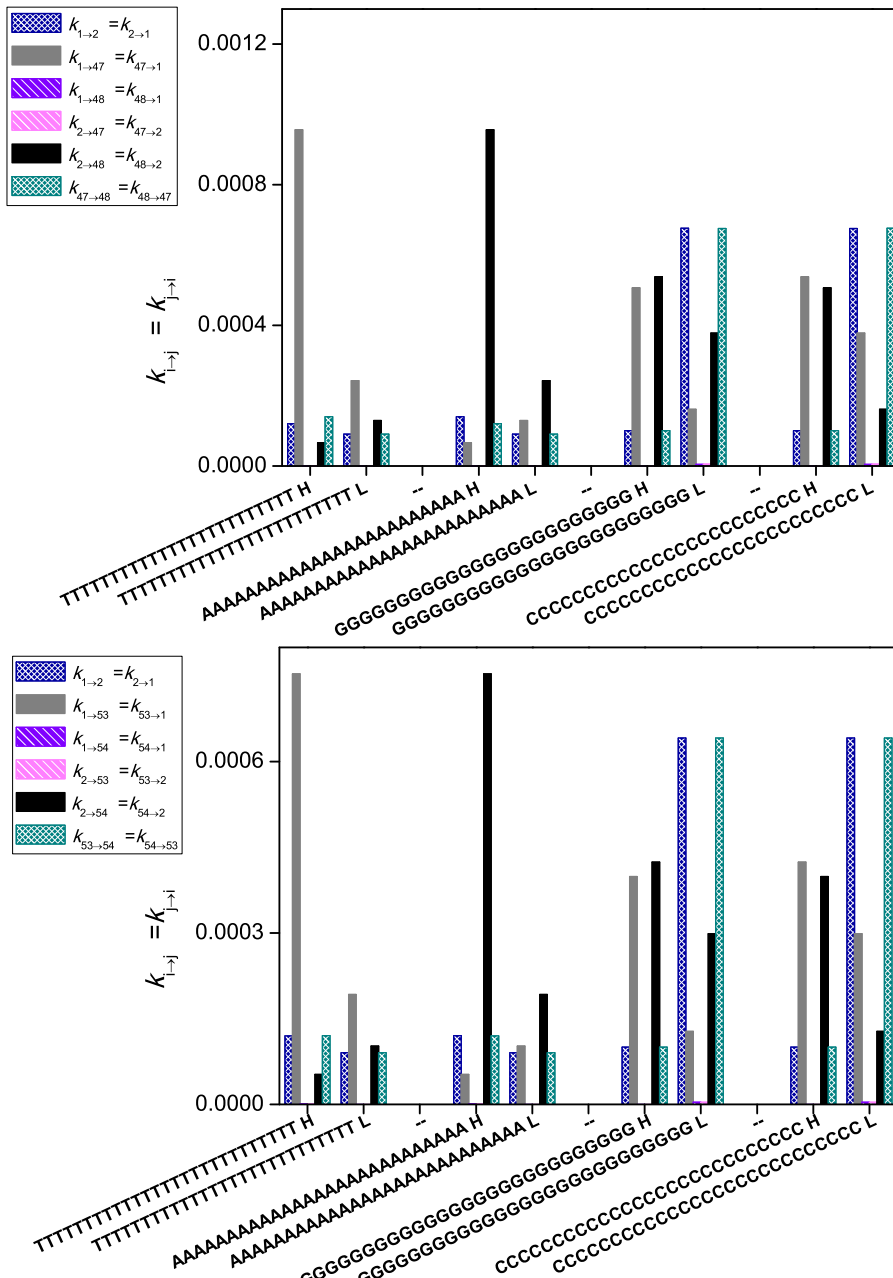
Σχήμα Α'.71: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για  $N = 13$  και  $N = 15$  στην εντός ζεύγους μεταφορά, τη διαγώνια μεταφορά από τον πρώτο στον τελευταίο και από τον δεύτερο στον προτελευταίο και τη μεταφορά κατά μήκος του ίδιου κλώνου από την πρώτη βάση στην προτελευταία και από την δεύτερη στην τελευταία.



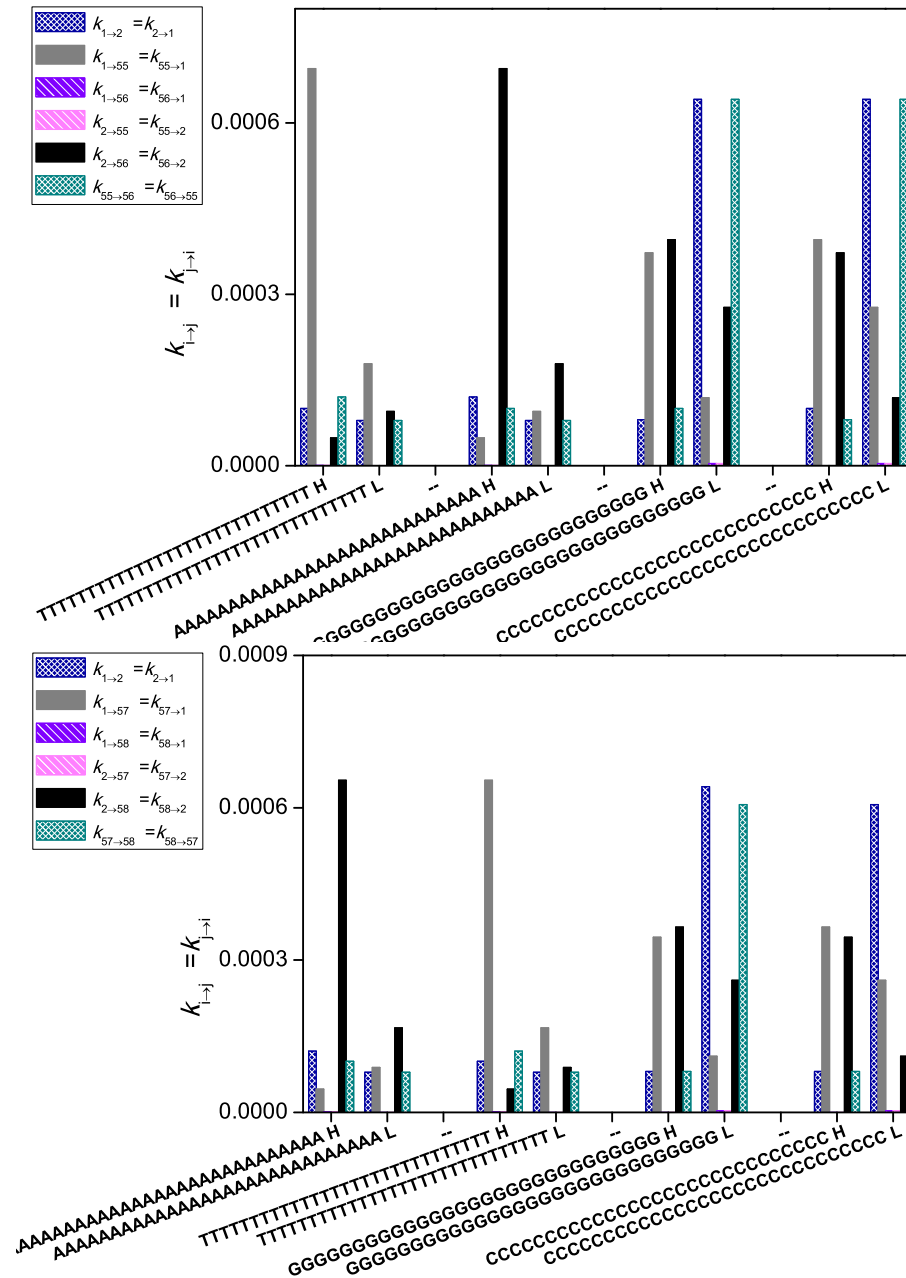
Σχήμα Α'.72: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για  $N = 17$  και  $N = 19$  στην εντός ζεύγους μεταφορά, τη διαγώνια μεταφορά από τον πρώτο στον τελευταίο και από τον δεύτερο στον προτελευταίο και τη μεταφορά κατά μήκος του ίδιου κλώνου από την πρώτη βάση στην προτελευταία και από την δεύτερη στην τελευταία.



Σχήμα Α'.73: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για  $N = 21$  και  $N = 23$  στην εντός ζεύγους μεταφορά, τη διαγώνια μεταφορά από τον πρώτο στον τελευταίο και από τον δεύτερο στον προτελευταίο και τη μεταφορά κατά μήκος του ίδιου κλώνου από την πρώτη βάση στην προτελευταία και από την δεύτερη στην τελευταία.



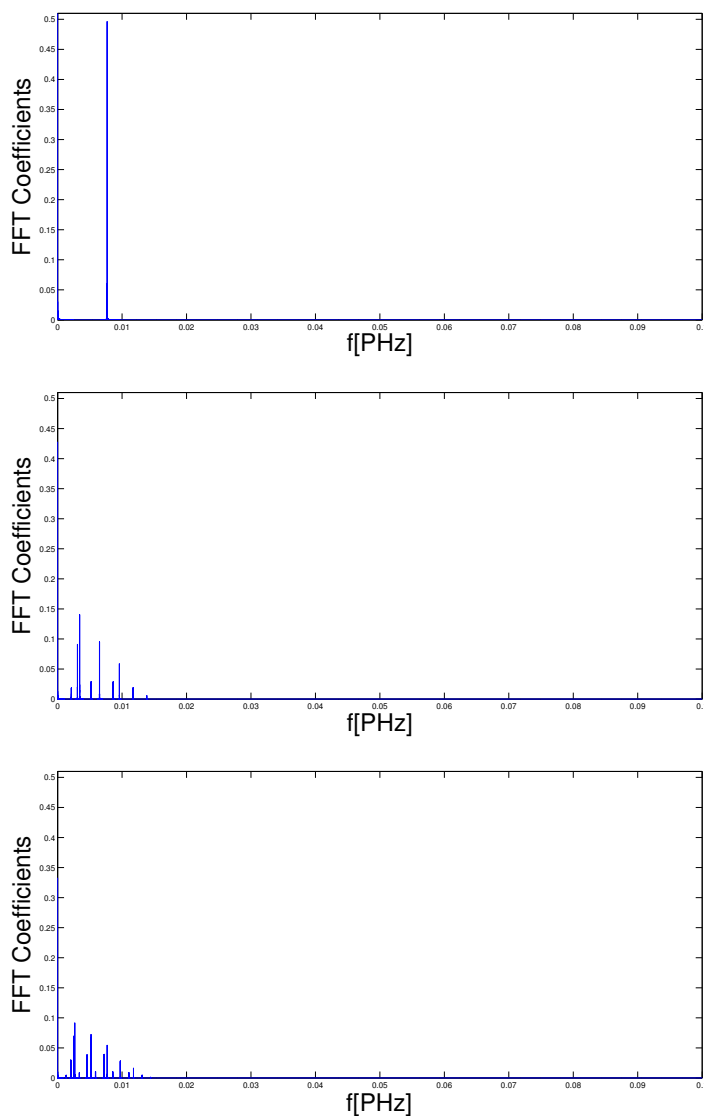
Σχήμα Α'.74: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για  $N = 24$  και  $N = 27$  στην εντός ζεύγους μεταφορά, τη διαγώνια μεταφορά από τον πρώτο στον τελευταίο και από τον δεύτερο στον προτελευταίο και τη μεταφορά κατά μήκος του ίδιου κλώνου από την πρώτη βάση στην προτελευταία και από την δεύτερη στην τελευταία.



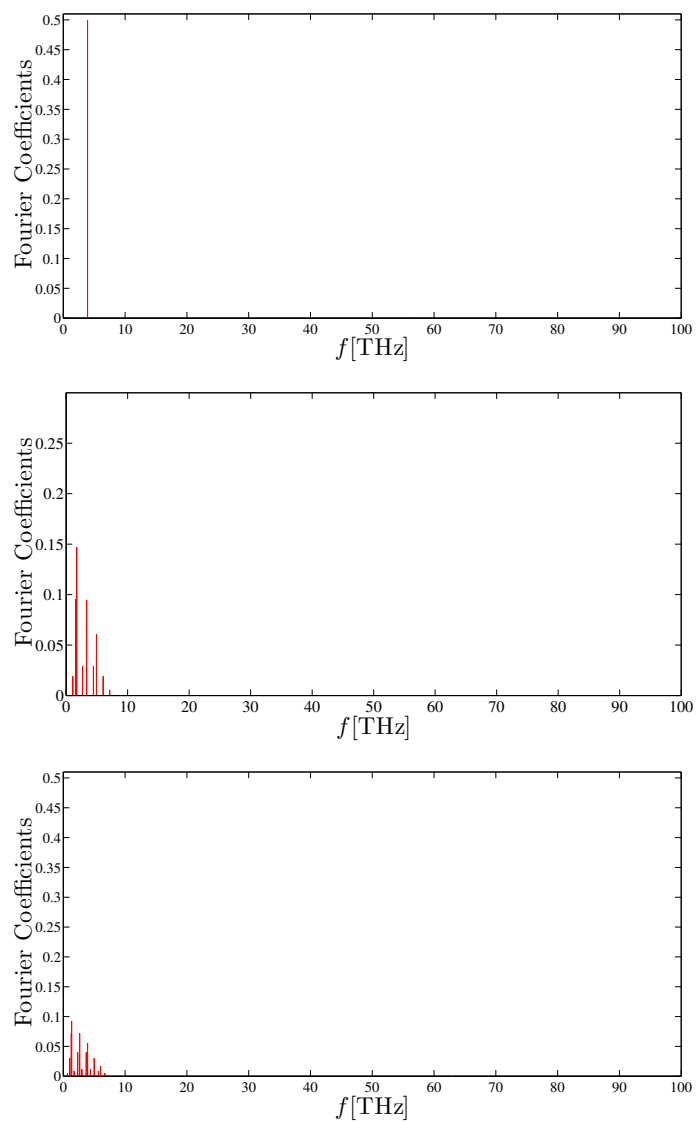
Σχήμα Α'.75: Καθαρός μέσος ρυθμός μεταφοράς για  $N = 28$  και  $N = 29$  στην εντός ζεύγους μεταφορά, τη διαγώνια μεταφορά από τον πρώτο στον τελευταίο και από τον δεύτερο στον προτελευταίο και τη μεταφορά κατά μήκος του ίδιου κλώνου από την πρώτη βάση στην προτελευταία και από την δεύτερη στην τελευταία.

### A'.3 Συχνότητα

Τα αποτελέσματα Fourier συμπίπτουν με τα αντίστοιχα που προκύπτουν από αλγόριθμο FFT. Παραδείγματα τα ακόλουθα:

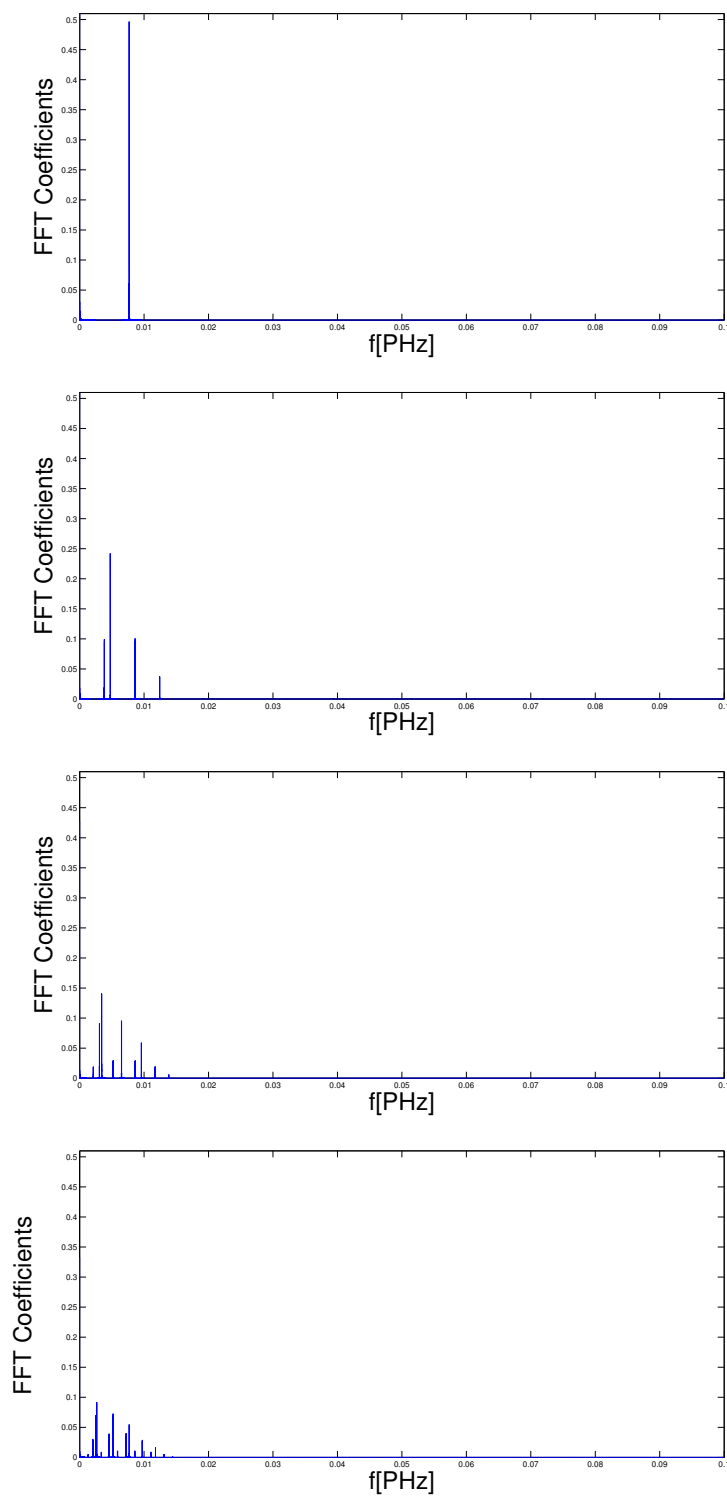


Σχήμα A'.76: Συχνότητες A...A HOMO FFT αντίστοιχα για άρτιο αριθμό ζευγών βάσεων  $N=2$ ,  $N=6$ ,  $N=8$  από πάνω προς τα κάτω.

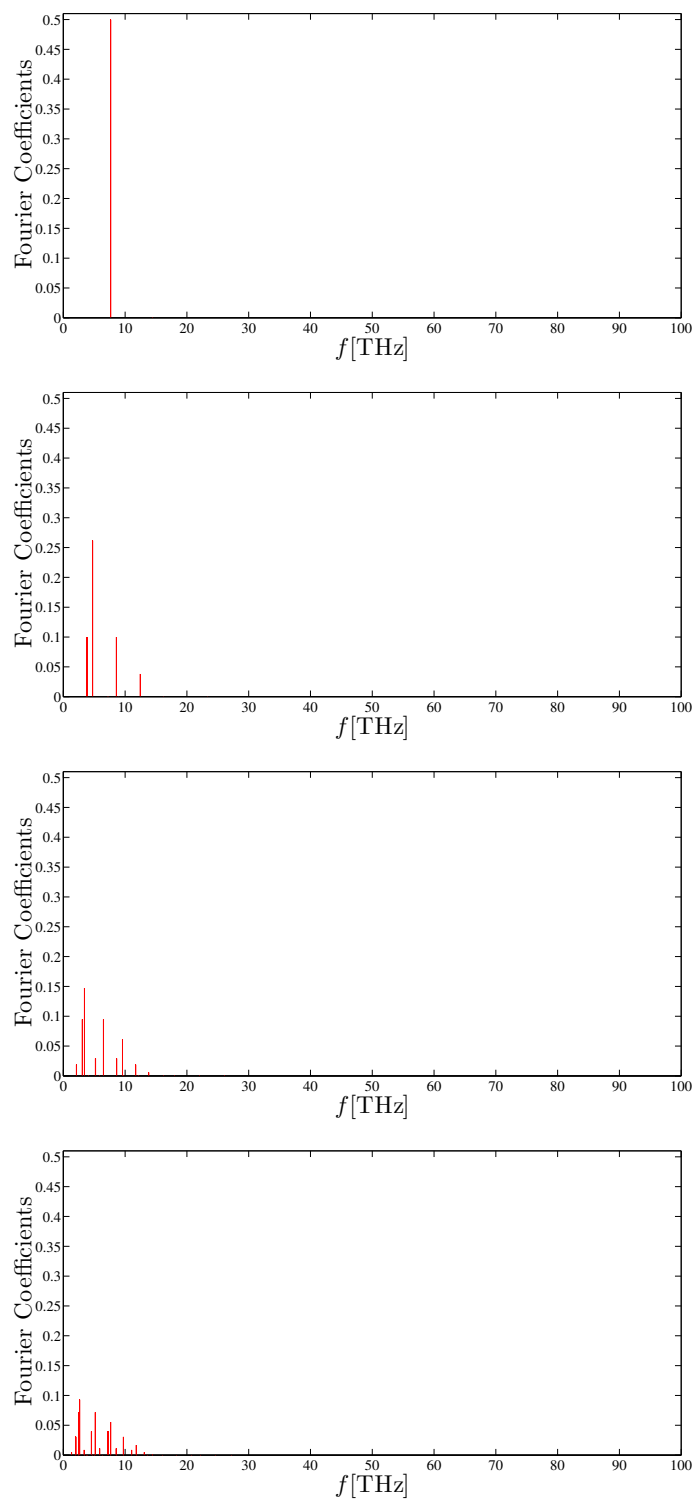


Σχήμα Α'.77: Συχνότητες  $A \dots A$  HOMO Fourier αντίστοιχα για άρτιο αριθμό ζευγών βάσεων  $N=2$ ,  $N=6$ ,  $N=8$  από πάνω προς τα κάτω.

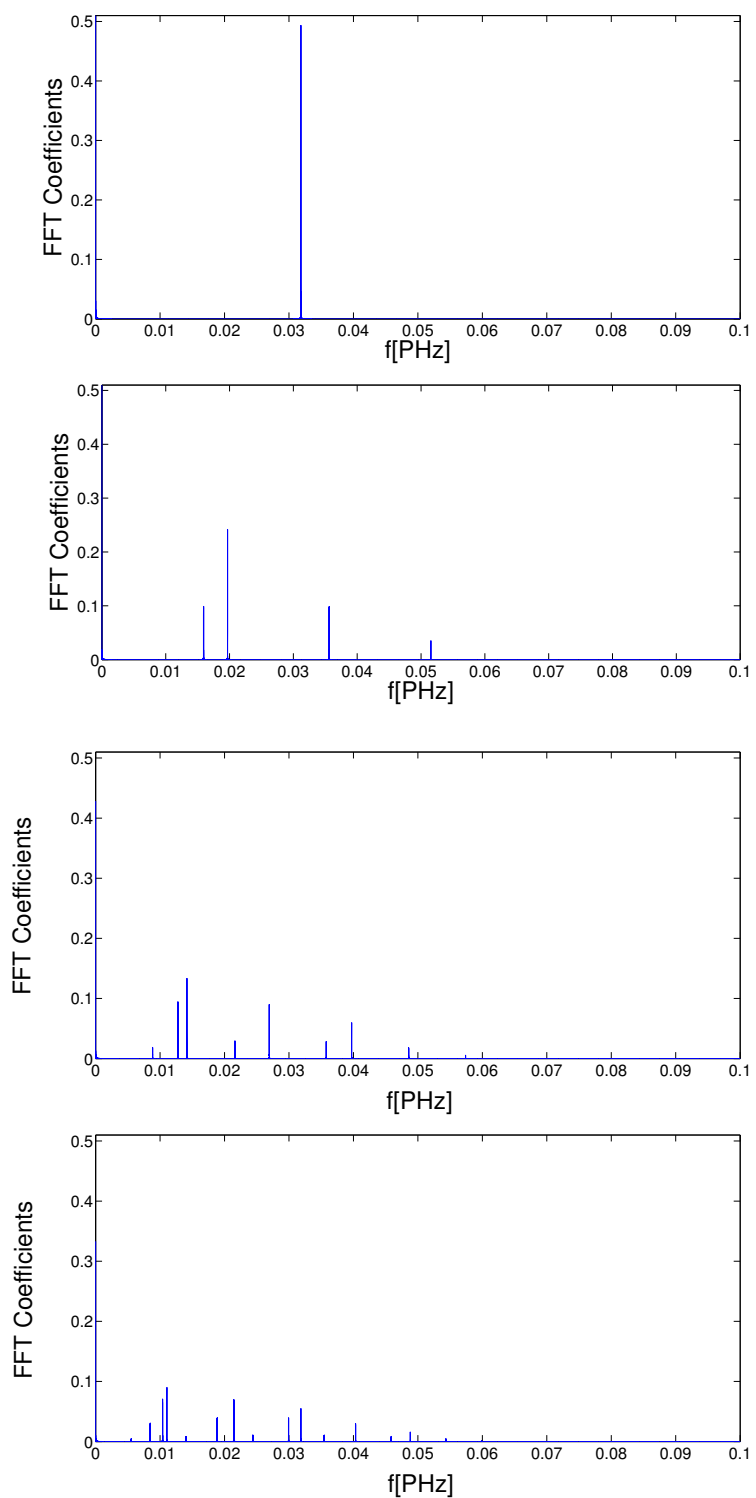




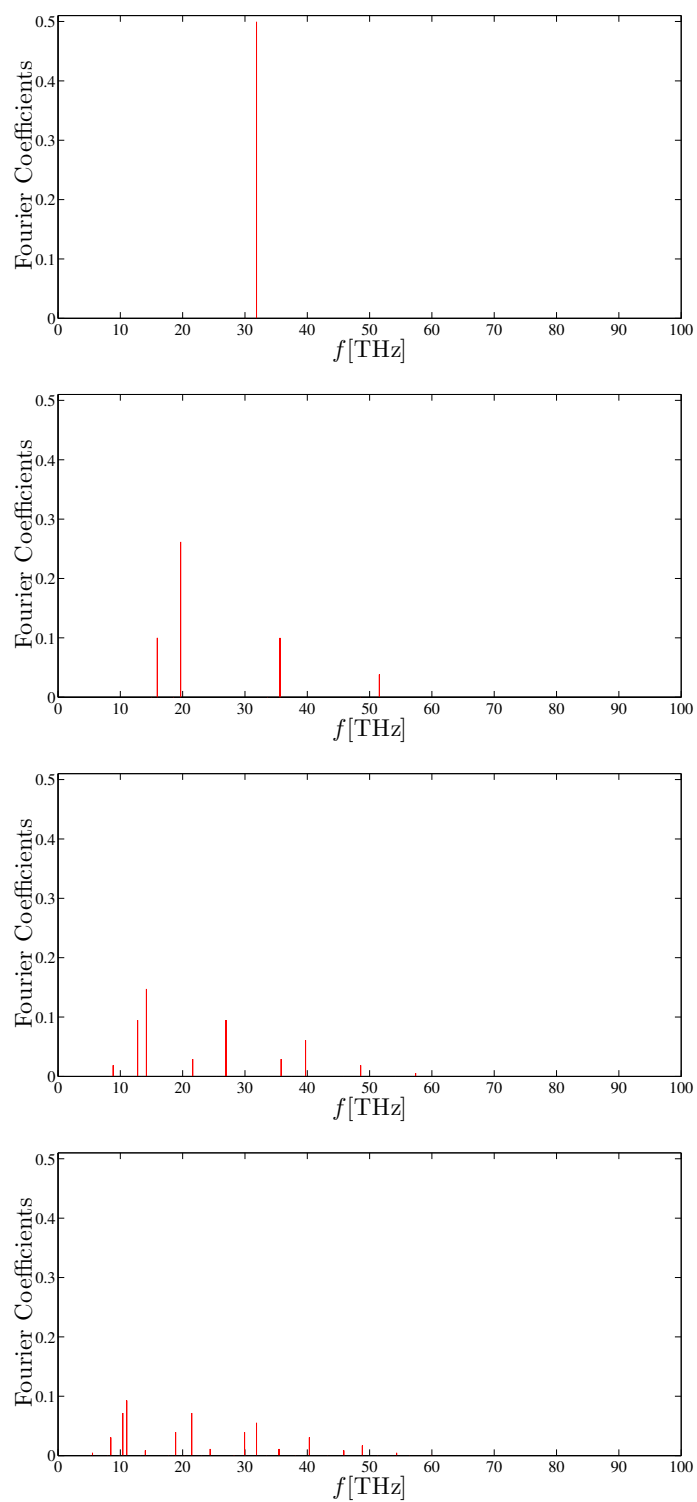
Σχήμα Α'.78: Συχνότητες  $A \dots A$  LUMO FFT αντίστοιχα για άρτιο αριθμό ζευγών βάσεων  $N=2$  έως  $N=8$  από πάνω προς τα κάτω.



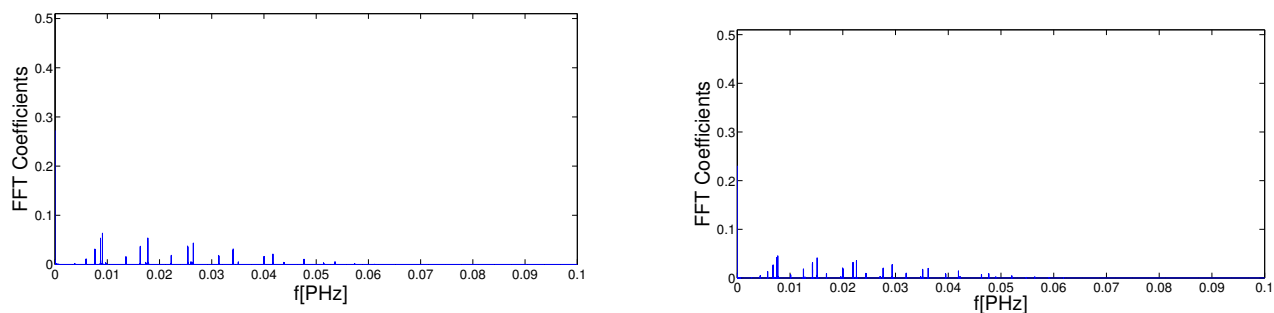
Σχήμα Α΄.79: Συχνότητες  $A \dots A$  LUMO Fourier αντίστοιχα για άρτιο αριθμό ζευγών βάσεων  $N=2$  έως  $N=8$  από πάνω προς τα κάτω.



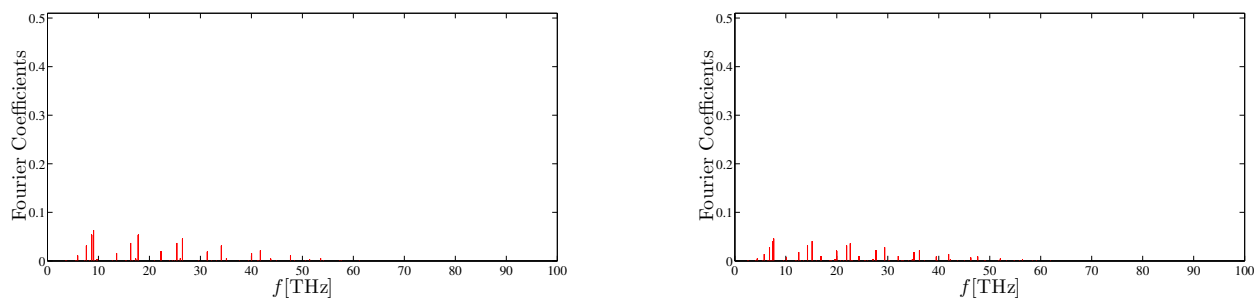
Σχήμα Α'80: Συχνότητες  $C...C$  HOMO FFT για άρτιο αριθμό ζευγών βάσεων  $N=2$  έως  $N=8$  από πάνω προς τα κάτω.



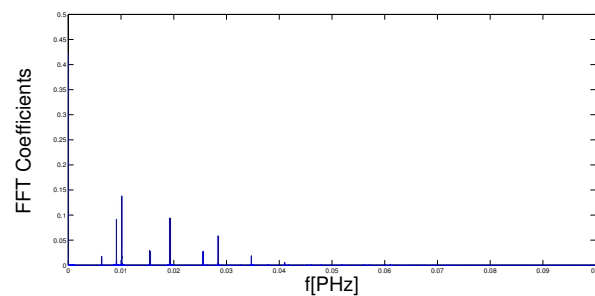
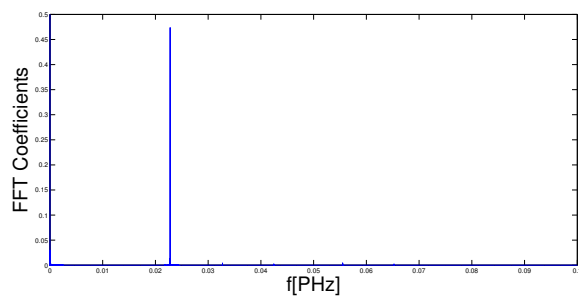
Σχήμα Α'81: Συχνότητες  $C...C$  HOMO Fourier για άρτιο αριθμό ζευγών βάσεων  $N=2$  έως  $N=8$  από πάνω προς τα κάτω.



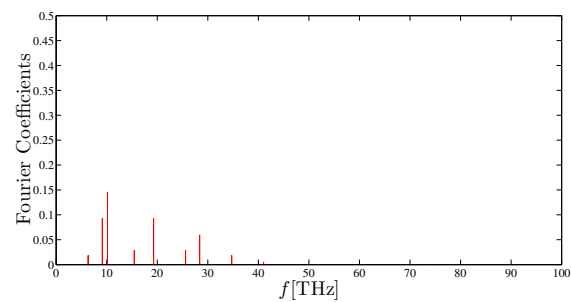
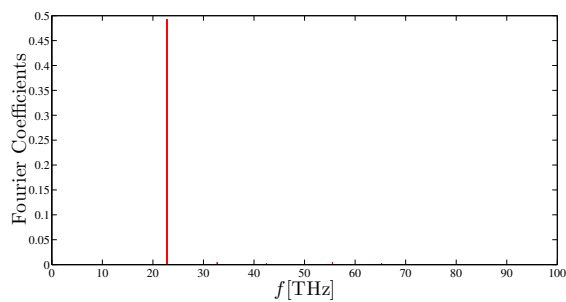
Σχήμα Α'.82: Συχνότητες C...C HOMO FFT αντίστοιχα για  $N=10$  (αριστερά),  $N =12$  (δεξιά).



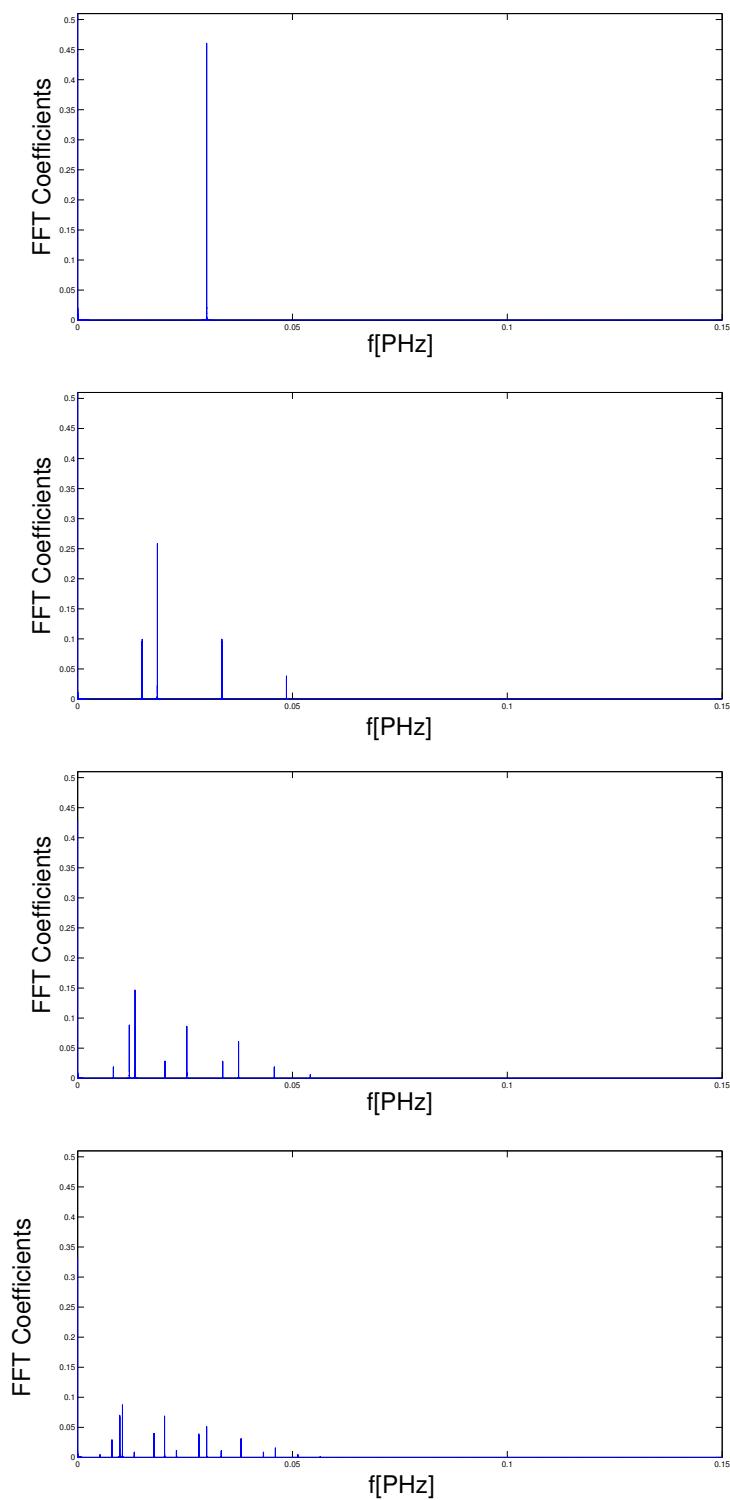
Σχήμα Α'.83: Συχνότητες C...C HOMO Fourier αντίστοιχα για  $N=10$  (αριστερά),  $N =12$  (δεξιά).



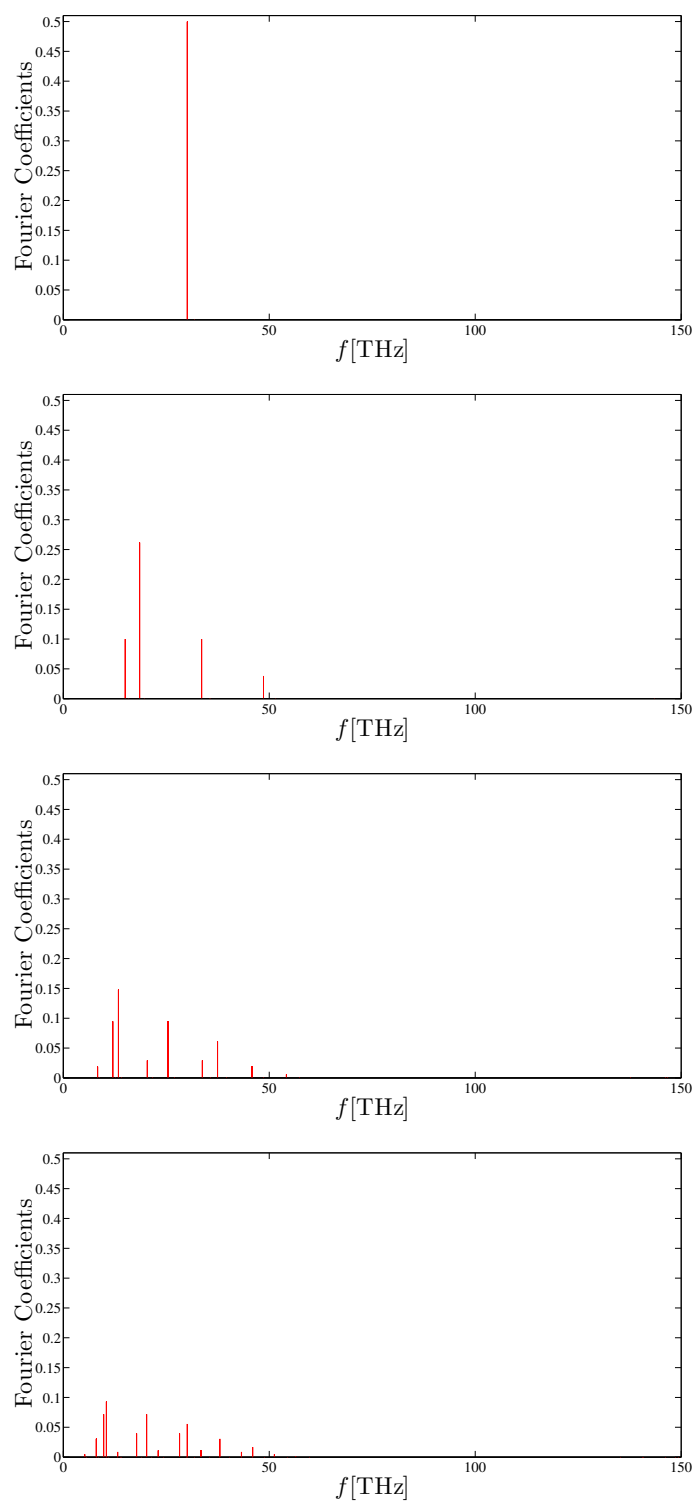
Σχήμα Α'.84: Συχνότητες  $C...C$  LUMO FFT αντίστοιχα για άρτιο αριθμό ζευγών βάσεων  $N=2$  (αριστερά) και  $N=6$  (δεξιά).



Σχήμα Α'.85: Συχνότητες  $C...C$  LUMO Fourier αντίστοιχα για άρτιο αριθμό ζευγών βάσεων  $N=2$  (αριστερά) και  $N=6$  (δεξιά).

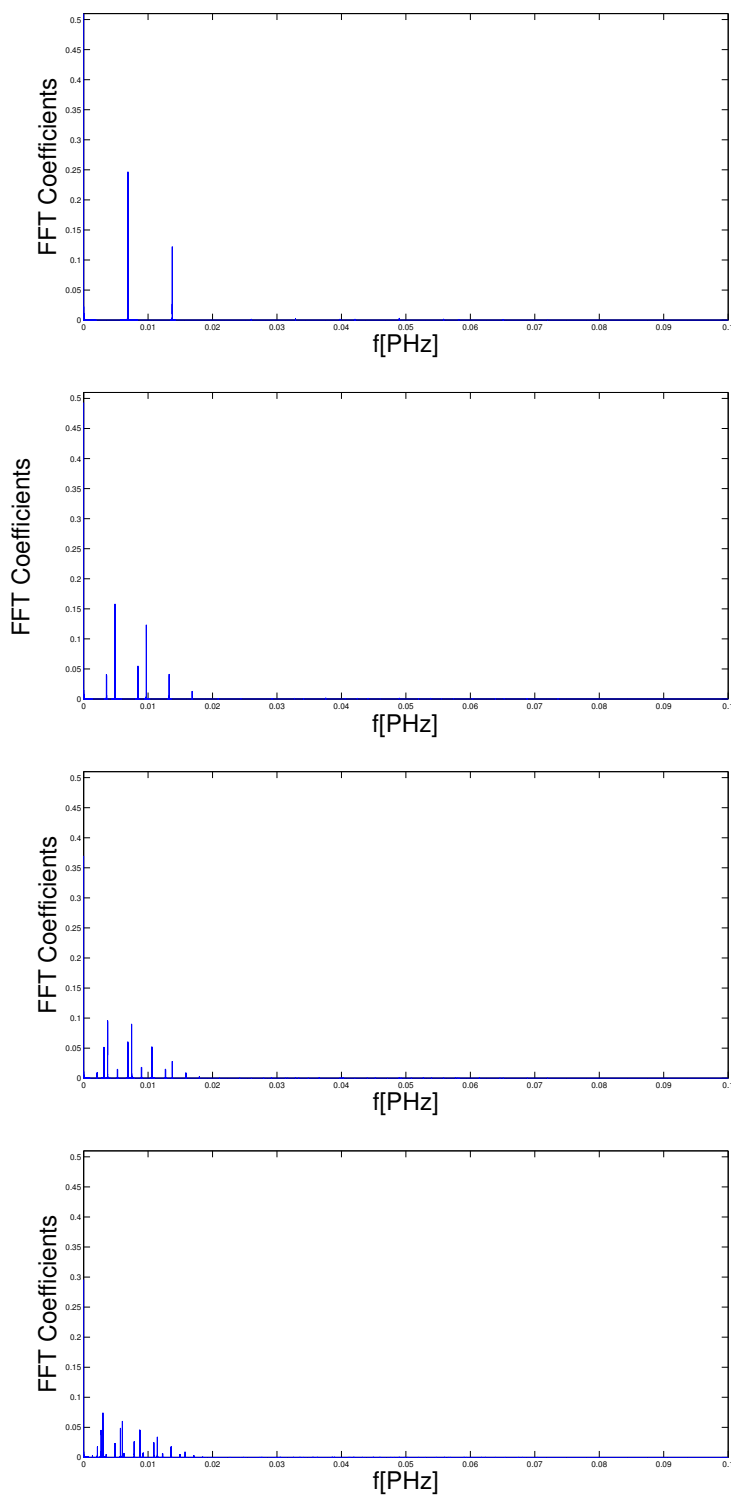


Σχήμα Α'.86: Συχνότητες  $G...G$  HOMO FFT αντίστοιχα για άρτιο αριθμό ζευγών βάσεων  $N=2$  έως  $N=8$  από πάνω προς τα κάτω.

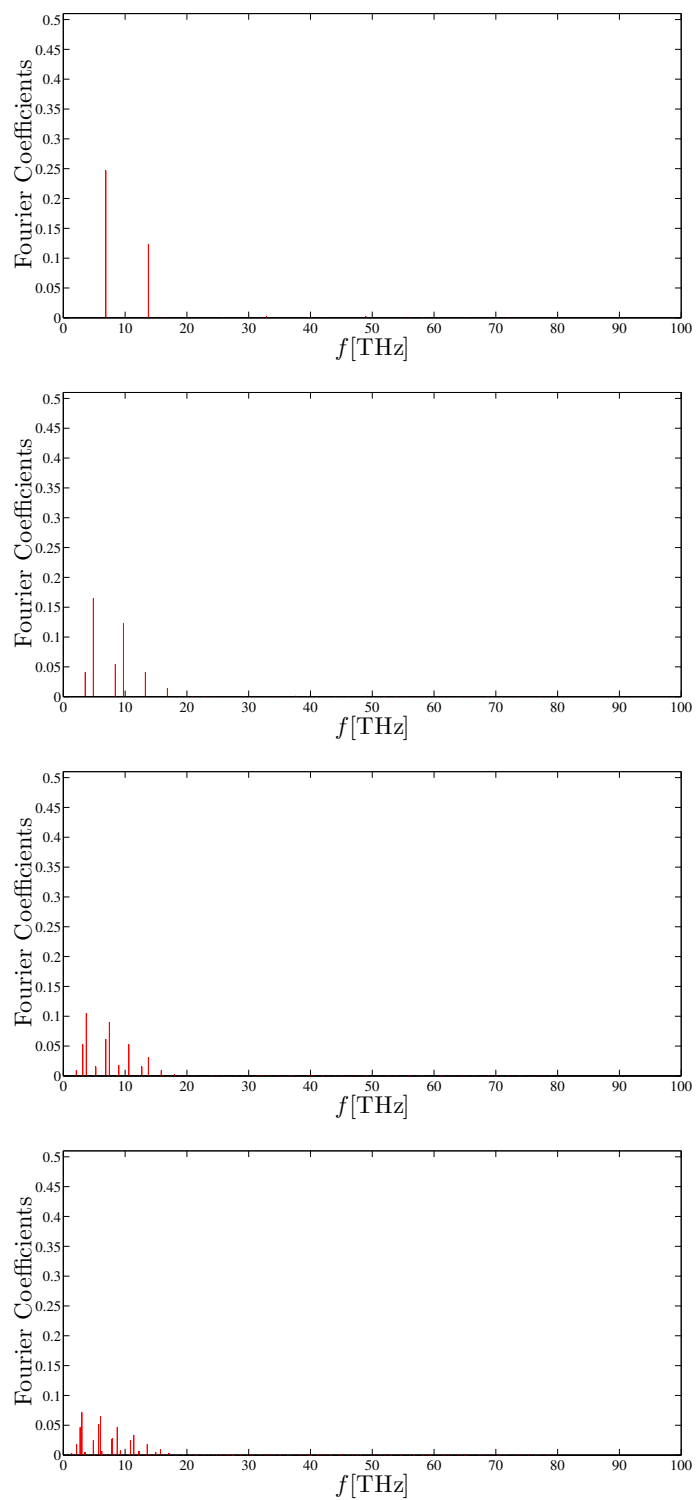


Σχήμα Α'87: Συχνότητες  $G...G$  HOMO Fourier αντίστοιχα για άρτιο αριθμό ζευγών βάσεων  $N=2$  έως  $N=8$  από πάνω προς τα κάτω.

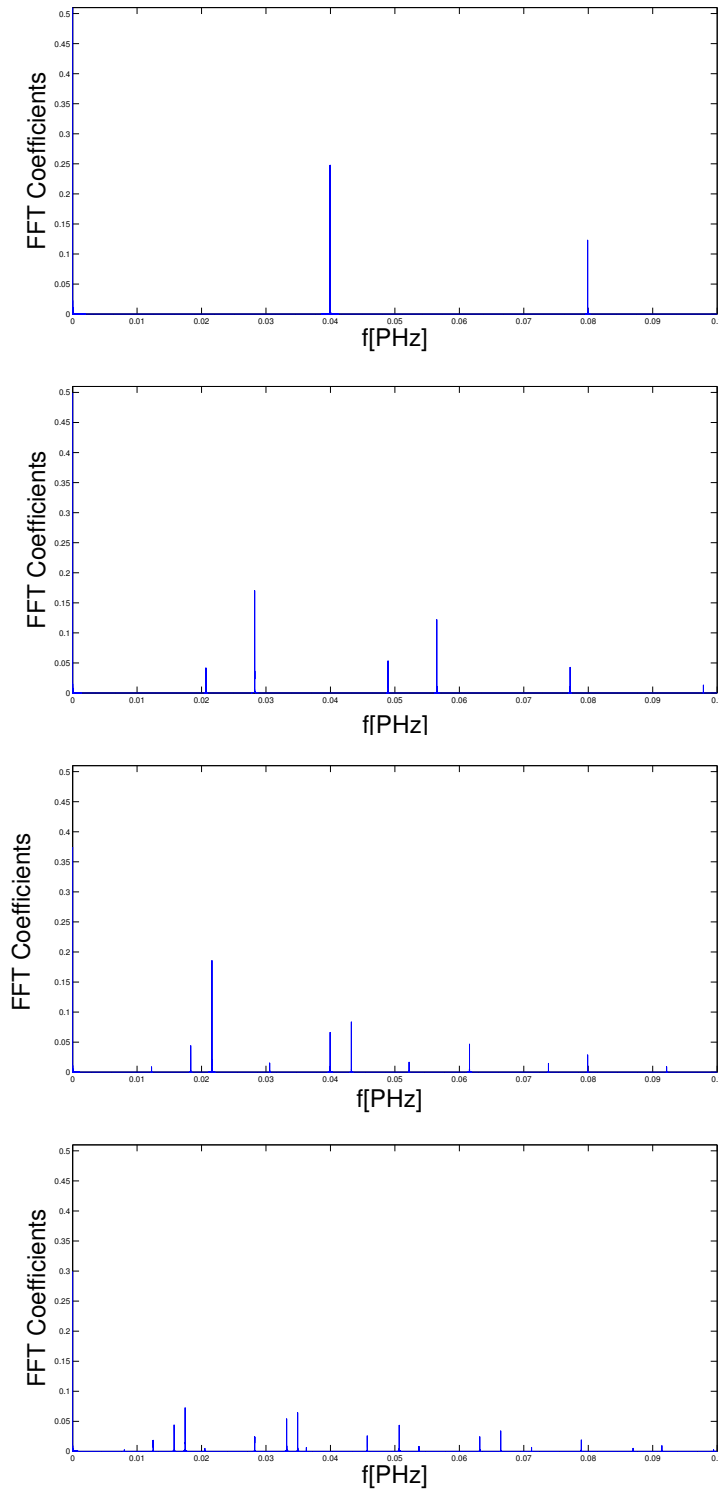




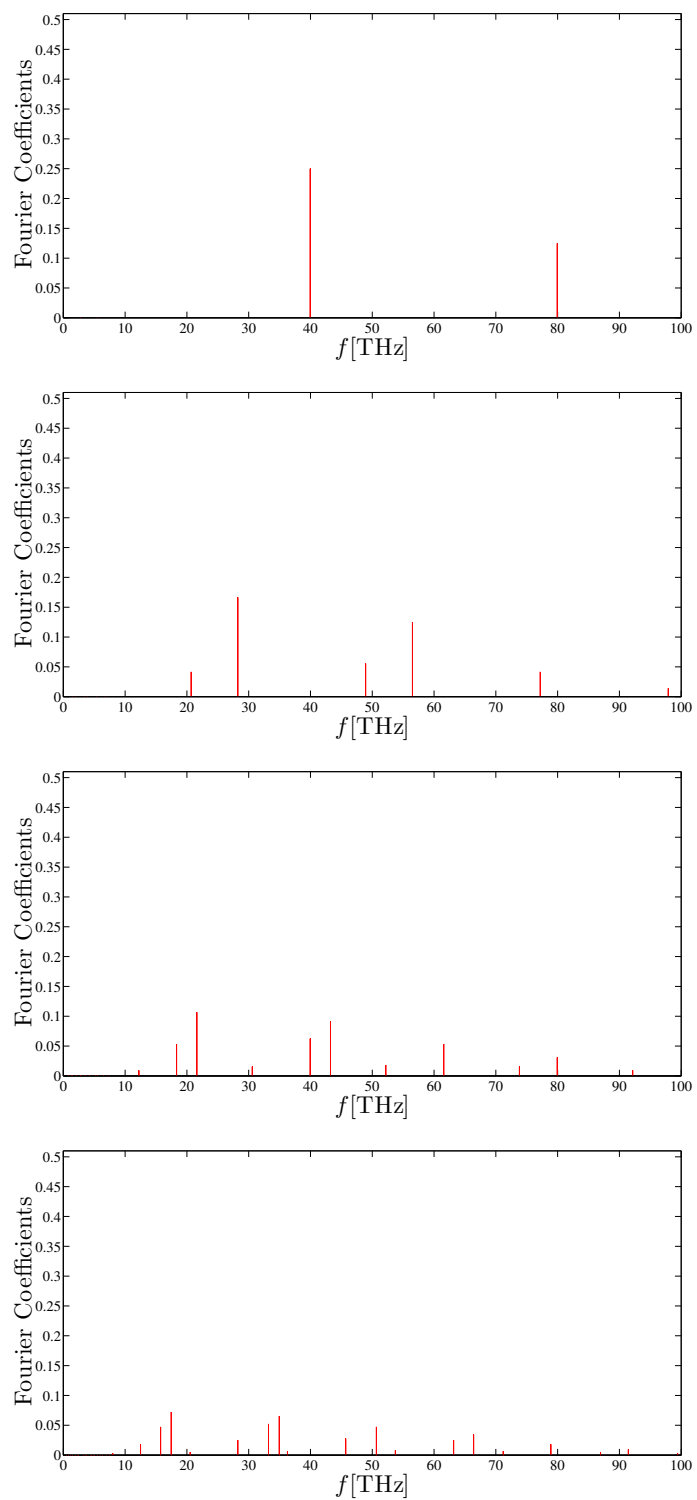
Σχήμα Α'88: Συχνότητες  $G...G$  LUMO FFT αντίστοιχα για περιττό αριθμό ζευγών βάσεων  $N=3$  έως  $N=9$  από πάνω προς τα κάτω.



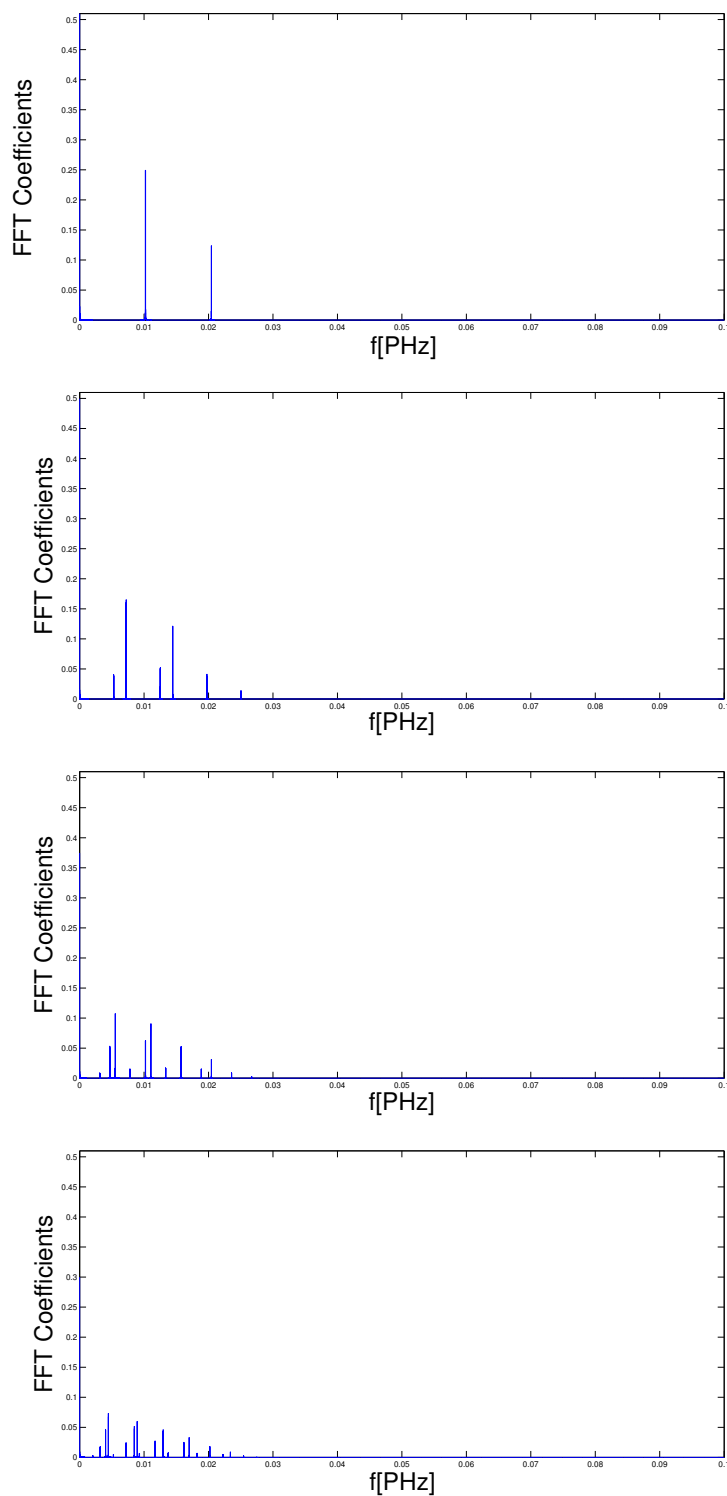
Σχήμα Α'89: Συχνότητες  $G...G$  LUMO Fourier αντίστοιχα για περιττό αριθμό ζευγών βάσεων  $N=3$  έως  $N=9$  από πάνω προς τα κάτω.



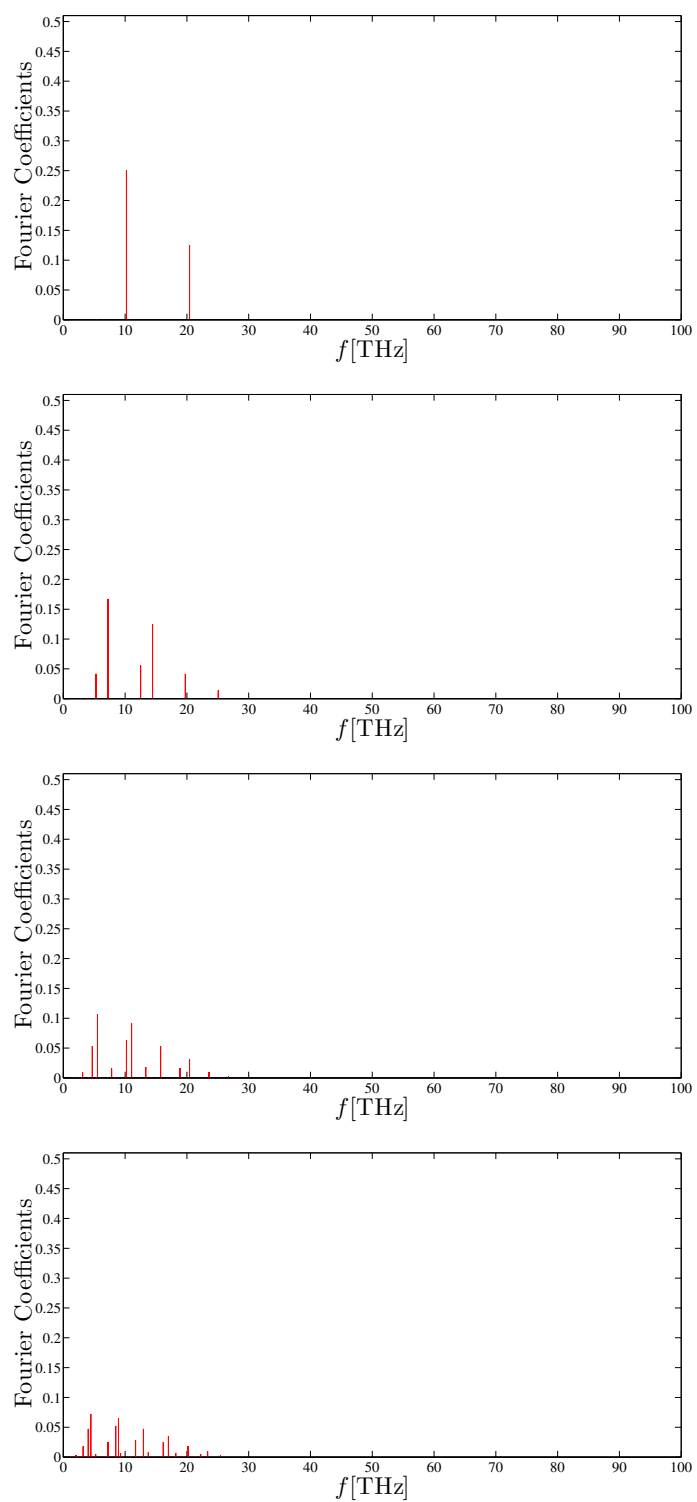
Σχήμα Α'.90: Συχνότητες  $T \dots T$  HOMO FFT αντίστοιχα για περιττό αριθμό ζευγών βάσεων  $N=3$  έως  $N=9$  από πάνω προς τα κάτω.



Σχήμα Α΄91: Συχνότητες  $T...T$  HOMO Fourier αντίστοιχα για περιττό αριθμό ζευγών βάσεων  $N=3$  έως  $N=9$  από πάνω προς τα κάτω.



Σχήμα Α'.92: Συχνότητες  $T...T$  LUMO FFT αντίστοιχα για περιττό αριθμό ζευγών βάσεων  $N=3$  έως  $N=9$  από πάνω προς τα κάτω.



Σχήμα Α'.93: Συχνότητες  $T \dots T$  LUMO Fourier αντίστοιχα για περιττό αριθμό ζευγών βάσεων  $N=3$  έως  $N=9$  από πάνω προς τα κάτω.

# Βιβλιογραφία

- [1] C. Dekker, M. Ratner, *Phys. World*, August 2001 issue, 29 (2001).
- [2] K. Keren, M. Krueger, R. Gilad, G. Ben-Yoseph, U. Sivian, E. Braun, *Science* 297, 72 (2002).
- [3] N.C. Seeman, *Nature* 421, 427 (2003).
- [4] R.G. Endres, D.L. Cox, R.R.P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* 76, 195 (2004).
- [5] C.J. Burrows, J.G. Muller, *Chem. Rev.* 98, 1109 (1998).
- [6] J. Cadet, in *DNA Adducts: Identification and Significance*, edited by K. Hemminki, A. Dipple, D.E.F. Shiker, F.F. Kadlubar, D. Segerback, H. Bartsch (IARC, Lyon, 1994).
- [7] P.J. Dandliker, R.E. Holmlin, J.K. Barton, *Science* 275, 1465 (1997).
- [8] S.R. Rajski, B.A. Jackson, J.K. Barton, *Mutation Res.* 447, 49 (2000).
- [9] A.A. Voityuk, N. Rösch, M. Bixon, J. Jortner, *J. Phys. Chem. B* 104, 9740 (2000).
- [10] N.S. Hush, A.S. Cheung, *Chem. Phys. Lett.* 34, 11 (1975).
- [11] G. Lauer, W. Schafer, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* 45, 3939 (1975).
- [12] D. Dougherty, K. Wittel, J. Meeks, S.P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3815 (1976).
- [13] J. Lin, C. Yu, S. Peng, I. Akiyama, K. Li, L.K. Lee, P.R. LeBreton, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4627 (1980).

- [14] J. Lin, C. Yu, S. Peng, I. Akiyama, K. Li, L.K. Lee, P.R. LeBreton, *J. Phys. Chem.* 84, 1006 (1980).
- [15] S. Urano, X. Yang, P. R. LeBreton, *J. Mol. Struct.* 214, 315 (1989).
- [16] D. Voet, W.B. Gratzer, R.A. Cox, P. Doty, *Biopolymers* 1, 193 (1963).
- [17] L.B. Clark, G.G. Peschel, I. Tinoco Jr., *J. Phys. Chem.* 69, 3615 (1965).
- [18] D.W. Miles, R.K. Robins, H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 57, 1139 (1967).
- [19] T. Yamada, H. Fukutome, *Biopolymers* 6, 43 (1968).
- [20] W. Voelter, R. Records, E. Bunnenberg, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6163 (1968).
- [21] A.F. Fucaloro, L.S. Forster, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6443 (1971).
- [22] W.C. Brunner, M.F. Maestre, *Biopolymers* 14, 555 (1975).
- [23] C.A. Sprecher, W.C. Johnson, *Biopolymers* 16, 2243 (1977).
- [24] K. Raksanyi, I. Foldvary, J. Fidy, L. Kittler, *Biopolymers* 17, 887 (1978).
- [25] Y. Matsuoka, B. Norden, *J. Phys. Chem.* 86, 1378 (1982).
- [26] F. Zaloudek, J.S. Novros, L.B. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 7344 (1985).
- [27] L.B. Clark, *J. Phys. Chem.* 94, 2873 (1990).
- [28] A. Holmen, A. Broo, B. Albinsson, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 12240 (1997).
- [29] A.O. Colson, B. Besler, D.M. Close, M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem.* 96, 661 (1992).
- [30] H. Sugiyama, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 7063
- [31] M. Hutter, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 7574 (1996).
- [32] M.P. Fülcher, B.O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 2089 (1995).
- [33] J. Lorentzon, M.P. Fülcher, B.O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 9265 (1995).



- [34] M.P. Fülischer, L. Serrano-Andres, B.O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 6168 (1997).
- [35] M.K. Shukla, P.C. Mishra, *Chem. Phys.* 240, 319 (1999).
- [36] B. Mennucci, A. Toniolo, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* 105, 4749 (2001).
- [37] X. Li, Z. Cai, M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem. B* 105, 10115 (2001).
- [38] X. Li, Z. Cai, M.D. Sevilla, *J. Phys. Chem. A* 106, 9345 (2002).
- [39] A.L. Sobolewski, W. Domcke, *Eur. Phys. J. D* 20, 369 (2002).
- [40] N. Ismail, L. Blancafort, M. Olivucci, B. Kohler, M.A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 6818 (2002).
- [41] M.K. Shukla, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* 106, 11338 (2002).
- [42] M.K. Shukla, J. Leszczynski, *J. Comput. Chem.* 25, 768 (2004).
- [43] D. Varsano, R. Di Felice, M.A.L. Marques, A. Rubio, *J. Phys. Chem. B* 110, 7129 (2006).
- [44] T. Fleig, S. Knecht, C. Hättig, *J. Phys. Chem. A* 111, 5482 (2007).
- [45] L.G.D. Hawke, G. Kalosakas, and C. Simserides, *Eur. Phys. J. E* 32, 291 (2010); 34, 118 (2011).
- [46] L. Blancafort, A.A. Voityuk, *J. Phys. Chem. A* 110, 6426 (2006).
- [47] R.G. Endres, D.L. Cox, R.R.P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* 76, 195 (2004).
- [48] H. Mehrez, M.P. Anantram, *Phys. Rev. B* 71, 115405 (2005).
- [49] A.A. Voityuk, N. Rösch, M. Bixon, J. Jortner, *J. Phys. Chem. B* 104, 9740 (2000).
- [50] K. Senthilkumar, F.C. Grozema, C.F. Guerra, F.M. Bickelhaupt, F.D. Lewis, Y.A. Berlin, M.A. Ratner, L.D.A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 14894 (2005).
- [51] T. Kubar, P.B. Woiczikowski, G. Cuniberti, M. Elstner, *J. Phys. Chem. B* 112, 7937 (2008).

- [52] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, 2nd edition (Dover, New York, 1989); *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, 1999).
- [53] J.C. Slater, G.F. Koster, *Phys. Rev.* 94, 1498 (1954).
- [54] R.G. Endres, D.L. Cox, R.R.P. Singh, *Rev. Mod. Phys.* 76, 195 (2004).
- [55] M. Menon, R.E. Allen, *Phys. Rev. B* 38, 6196 (1988).
- [56] N. Lathiotakis, A.N. Andriotis, *Solid State Commun.* 87, 871 (1993).
- [57] M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis, A. Andriotis, *Phys. Rev. B* 50, 8903 (1994).
- [58] C. Simserides, *Chem. Phys.* 440, 31 (2014).
- [59] Κ. Λαμπρόπουλος, *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Μεταφορά φορτίου σε περιοδικά τμήματα DNA: Περιγραφή Ισχυρής Δέσμμευσης σε επίπεδο ζευγών βάσεων και σε επίπεδο βάσεων. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Αθήνα (2016).*