

LOCALIZAÇÃO DE MODOS VIBRACIONAIS EM SISTEMAS DE
BAIXA DIMENSIONALIDADE: UMA APLICAÇÃO AO DNA

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Física:

CARLOS JOSÉ PÁEZ GONZÁLEZ

Este exemplar corresponde à redação final
da dissertação de mestrado defendida pelo
aluno Carlos José Páez González e aprovada
pela comissão julgadora.

6/5/09

Orientador:

Peter A. B. Schulz

P.A.B.S.



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA

2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

P139L	Páez González, Carlos José Localização de modos vibracionais em sistemas de baixa dimensionalidade : uma aplicação ao DNA / Carlos José Páez González. -- Campinas, SP : [s.n.], 2009. Orientador: Peter Alexander Bleinroth Schulz. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 1. Modos vibracionais. 2. DNA. 3. Estados localizados. I. Schulz, Peter Alexander Bleinroth. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título. 4 (vsv/ifgw)
-------	--

- **Título em inglês:** Localization of vibrational modes in low dimensional systems: an application to DNA

- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**

1. Vibrational modes
2. DNA
3. Localized states

- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada

- **Titulação:** Mestre em Física

- **Banca examinadora:**

Prof. Peter Alexander Bleinroth Schulz
Prof. Francisco A. B. Fidélis de Moura
Prof. Maurice de Koning

- **Data da Defesa:** 23/03/2009

- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **CARLOS JOSE PAEZ GONZALEZ** – RA 069820 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 23 / 03 / 2009.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz -
Orientador do Candidato
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Francisco Anacleto Barros Fidélis de Moura – IF/UFAL

Prof. Dr. Maurice de Koning - DFMC/IFGW/UNICAMP

Com grão orgulho dedico a presente Dissertação:

A meus pais

Líliá González, José Páez,

A meus irmãos

Juan e Teresa e

A minha tia Gloria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao meu orientador Prof. Dr. Peter Alexander. Bleinroth. Schulz , pela ajuda, a dedicação, o apoio, a paciência e o valioso conhecimento compartilhado na elaboração desta dissertação.

A toda a comunidade do IFGW, em especial aos professores que me deram aulas, aos colegas da pós, aos funcionários da biblioteca, do centro de computação e da secretaria de pós-graduação, por contribuírem para tornar minha experiência, ao longo desses dois anos na Unicamp valiosa.

Ao meus amigos da Física: Rickson, Zenner, Angela, Augusto, Daniel, Jhon, Victor, Sandra, miguel e especialmente a Harley, Hamilton, Dario e Andrea pelo o apoio, a ajuda e a amizade.

Finalmente, ao CNPQ pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste projeto.

RESUMO

Neste trabalho estudamos a localização dos modos vibracionais de três modelos simples do DNA: cadeia unidimensional, dupla cadeia e o modelo de quatro cadeias; nestes modelos substituímos os grupos atômicos por massas efetivas ligadas entre si com molas. Para cada modelo calculamos e diagonalizamos a matriz dinâmica obtendo os modos vibracionais e suas frequências. Cada componente de um modo vibracional representa a amplitude da oscilação nesse sítio, permitindo calcular a razão de participação e a flutuação relativa desse modo. A partir destas grandezas se mostrou que nos sistemas quasi-unidimensionais (dupla cadeia e quatro cadeias) existe um intervalo a baixas frequências onde todos os modos vibracionais são estendidos independentemente da sequência e as possíveis constantes de mola.

ABSTRACT

In this work we studied the localization of vibrational modes of three simple models of DNA: unidimensional chain, double chain and the model of four chains. In these models, atomic groups were replaced by effective masses linked to each other by springs. For each model, the dynamic matrix was calculated and diagonalized obtaining the vibrational modes with their frequencies. Each component of a vibrational mode represents the amplitude of the oscillation in that site, allowing the calculation of the participation ratio and the relative fluctuation of that mode. From these quantities we showed that there is a range at low frequencies in quasi-one-dimensional systems (double chain and four chains) where all vibrational modes are extended regardless the sequence and spring constants.

ÍNDICE GENERAL

Introdução	xxi
1. Estrutura e Dinâmica do DNA	1
1.1. Estrutura	2
1.1.1. Composição química e estrutura do DNA	2
1.1.2. Dimensões do DNA	5
1.1.3. Configurações estruturais do DNA	7
1.2. Dinâmica do DNA	8
1.2.1. Forças intercadeias: Interações das bases	9
1.2.2. Força intracadeias nos açúcares e nos fosfatos: Empilhamento entre as bases	12
1.2.3. Dinâmica das bases	16

1.2.4. Dinâmica da cadeia de fosfatos e açúcares	19
2. Modelos aproximados do DNA	21
2.1. Algumas generalidades	21
2.2. Tipos de modelos estruturais	23
2.2.1. O DNA como um sistema unidimensional.	23
2.2.2. O DNA como uma dupla cadeia	24
2.2.3. Modelo de Rede: O DNA como um sistema de quatro cadeias	27
2.3. Parâmetros nos modelos estruturais	28
2.3.1. massas	28
2.3.2. Constantes de mola	30
2.4. Leitura do código genético	33
3. Equações de movimento para os modelos do DNA	37
3.1. Cadeia unidimensional	39
3.1.1. Cadeia unidimensional desordenada	39
3.1.2. Cadeia unidimensional ordenada	41
3.2. Dupla cadeia	49

3.2.1. Dupla cadeia desordenada	49
3.2.2. Dupla cadeia ordenada	50
3.3. O DNA como 4 cadeias	55
3.3.1. Caso desordenado	55
3.3.2. Caso ordenado	57
3.4. Densidade de estados	58
4. Localização e Deslocalização	63
4.1. Localização-Deslocalização em sistemas Desordenados	63
4.1.1. Razão de Participação	64
4.1.2. Flutuação Relativa	65
5. Resultados: Localização de modos normais de vibração no DNA	69
5.1. Cadeia Unidimensional	69
5.1.1. Cadeia Unidimensional Ordenada	69
5.1.2. Cadeia Unidimensional Desordenada	71
5.1.3. Cadeia unidimensional desordenada com correlação	78
5.2. Dupla Cadeia	84

5.2.1. Dupla Cadeia ordenada	84
5.2.2. Dupla Cadeia desordenada para o caso do DNA	85
5.2.3. Dupla cadeia desordenada no caso de ter massas muito diferentes	91
5.3. Modelo de 4 cadeias	92
5.3.1. Modelo 4 cadeias ordenado	92
5.3.2. Modelo 4 cadeias desordenado para o caso do DNA	94
5.3.3. Modelo de 4 cadeias com massas muito diferentes	100
5.4. Buracos	101
Conclusões	105
REFERENCIAS	109

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. A estrutura de dupla hélice do DNA	2
1.2. Exemplo de um nucleotídeo	3
1.3. O DNA como dupla hélice	4
1.4. Estrutura molecular das nucleobases	4
1.5. Diferentes Tipos de pares de base	5
1.6. Dimensões	6
1.7. Tipos do DNA	8
1.8. Pares de bases a) A-T e b) C-G	10
1.9. a) Ligações de Hidrogênio	11
1.10. comportamento do DNA baixo a força longitudinal	14
1.11. Curva força-extensão	15

1.12. Estrutura optima das bases	16
1.13. Purina e Piridimina como duas placas retangulares	17
1.14. Movimentos rotacionais das bases	17
1.15. Movimentos Translacionais das bases	18
1.16. Outros possíveis movimentos rotacionais	18
1.17. Outros possíveis movimentos translacionais	19
1.18. Ângulos de rotação para a cadeia de fosfatos e açúcares com a timina atada	20
2.1. O DNA como um filamento elástico	23
2.2. Modelo unidimensional	24
2.3. Modelo Dinâmico no lineal	25
2.4. O DNA como uma dupla hélice	26
2.5. Modelo simples da dupla cadeia	27
2.6. Modelo de rede do DNA como 4 cadeias	27
2.7. Massas no modelo unidimensional	29
2.8. Massas no modelo de dupla cadeia	29
2.9. Massas no modelo de rede de 4 cadeias	30

2.10. Aproximação harmônica do Potencial de Morse	32
2.11. Processo de Replicação e transcrição	34
2.12. Buracos	35
3.1. Cadeia unidimensional desordenada	40
3.2. O DNA como uma cadeia unidimensional monoatômica	42
3.3. ν vs k para o DNA como uma rede monoatômica linear	44
3.4. Cadeia unidimensional formada por duas massas ocupando lugares alternados . . .	44
3.5. Relação de dispersão para a propagação de uma onda longitudinal em uma cadeia linear diatômica	46
3.6. Relação de dispersão para o caso do DNA como uma cadeia diatômica ordenada . .	48
3.7. Dupla cadeia desordenada	49
3.8. O DNA como uma Dupla cadeia ordenada formada por um só tipo de massa de base e duas constantes de mola, intracadeia k_1 e intercadeia k_2	51
3.9. Relação de dispersão para a propagação de uma onda longitudinal no DNA como numa dupla cadeia	54
3.10. Relação de dispersão para a propagação de uma onda longitudinal no DNA como numa dupla cadeia. Aproximação Harmônica do modelo de Peyrard	54
3.11. O DNA como 4 cadeias, sistema desordenado	55

3.12. O DNA como 4 cadeias: sistema ordenado	57
3.13. Relação de dispersão para a propagação de uma onda longitudinal no DNA como um sistema de 4 cadeias.	58
3.14. Densidade de estados para o caso de uma cadeia unidimensional monoatômica . . .	60
3.15. Densidade de estados para o caso de uma cadeia unidimensional diatômica formada por duas massas $m_a = 2m_b$ e uma constante de mola	61
3.16. Densidade de estados para o caso de 4 cadeias ordenadas	61
4.1. Em diferentes configurações da desordem u_i representa o deslocamento do i-ésimo sítio	64
4.2. modo vibracional localizado	65
4.3. modo vibracional estendido	65
4.4. Modo estendido	67
4.5. Modo localizado	67
5.1. Razão de Participação: cadeia unidimensional monoatômica	70
5.2. Razão de Participação cadeia unidimensional diatômica ordenada	70
5.3. Razão de Participação para o DNA como cadeia unidimensional diatômica ordenada	71
5.4. Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas	72

5.5. Densidade de estados para uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas	73
5.6. Razão de participação e flutuação relativa para uma Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas	74
5.7. Modos normais de vibração associados às frequências $\nu = 1,379$ THz e $\nu = 3,211$ THz Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas	74
5.8. Densidade de estados para o Modelo do DNA como uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas	76
5.9. Razão de participação e flutuação relativa para o Modelo do DNA como uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas	77
5.10. Modos normais de vibração associados às frequências $\nu = 1,69$ THz e $\nu = 4,391$ THz para o Modelo do DNA como uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas	77
5.11. Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance	79
5.12. Razão de participação para uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance	79
5.13. Densidade de estados e flutuação relativa para uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance	80
5.14. O DNA como uma Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance	81

5.15. Cadeia unidimensional formada por três massas	82
5.16. Razão de participação para o DNA como uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance	83
5.17. Densidade de estados e flutuação relativa para o DNA como uma cadeia unidimen- sional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance . . .	83
5.18. Razão de participação para o caso da dupla cadeia ordenada formada por um só tipo de massa $m_b = 617,422$ u.m.a e duas molas $K_2 = 19,5$ N/m e $K_1 = 195$ N/m . . .	84
5.19. Modo vibracional estendido para uma dupla cadeia ordenada, o gráfico de encima mostra o deslocamento dos elementos da primeira cadeia e o gráfico embaixo o deslo- camento dos elementos da segunda cadeia	85
5.20. Modelo dupla cadeia formado por 4 massas e 3 constantes de mola: uma intracadeia e duas itercadeias. Todos os elementos se deslocam só na direção x	86
5.21. Densidade de estados para o modelo de dupla cadeia desordenado	86
5.22. Razão de participação e Flutuação relativa para uma dupla cadeia desordenada . .	87
5.23. Modos normais de vibração para a dupla cadeia	88
5.24. Razão de participação e flutuação relativa para três configurações da dupla cadeia: a) Formada só por massas A-T, b) formada só por massas C-G e c) formada pelos quatro tipos de massa, para uma constante de mola intracadeia $k_1 = 195$ N/m . . .	89
5.25. Razão de participação e flutuação relativa para três configurações da dupla cadeia: a) Formada só por massas A-T, b) formada só por massas C-G e c) formada pelos quatro tipos de massa, para uma constante de mola intracadeia $k_1 = 0,96$ N/m . .	90

5.26. Razão de participação e flutuação relativa para uma dupla cadeia formada por 4 massas muito diferentes y três constante de mola: $m_4 = 4m_1$, $m_3 = 3m_1$, $m_2 = 2m_1$, $m_1, k_{4-3} = 36,5$ N/m e $k_{1-2} = 19,5$ N/m	92
5.27. Modelo ordenado de 4 cadeias para o caso do DNA	93
5.28. Deslocamento dos elementos no Modelo de 4 cadeias	93
5.29. Modelo de 4 cadeias desordenado para o caso do DNA	94
5.30. Densidade de estados para o modelo de 4 cadeias desordenado	95
5.31. Razão de participação para o modelo de 4 cadeias desordenado	95
5.32. Flutuação relativa da razão de participação para o modelo de 4 cadeias desordenado	96
5.33. modos normais de vibração para diferentes frequências no modelo de 4 cadeias desordenado: a) $\nu = 1,1828$ THz, b) $\nu = 3,2199$ THz, c) $\nu = 7,91219$ THz e d) $\nu = 9,3235$ THz	97
5.34. Razão de participação e flutuação Relativa para varias configurações de desordem nas cadeias interiores no modelo de 4 cadeias desordenado com constante de mola $k_1 = 195N/m$: a)Modelo desordenado formado só por massas A-T, b) Formado só por massas C-G e c) por as 4 possíveis massas	98
5.35. Razão de participação e flutuação Relativa para diferentes configurações de desordem nas cadeias interiores no modelo de 4 cadeias desordenado com constante de mola $k_1 = 0,96N/m$: a) Modelo desordenado formado só por massas A-T,b)Formado só por massas C-G e c) por as 4 possíveis massas	99

5.36. Flutuação relativa para o modelo de 4 cadeias desordenado, onde se tem 4 massas muito diferentes nas cadeias interiores: $m_4 = 4m_1, m_3 = 3m_1, m_2 = 2m_1$ e $m_1 = 131$ u.m.a	100
5.37. Rede de quatro cadeias com buracos	101
5.38. Densidade de estados para uma Rede de quatro cadeias com uma concentração de buracos do 50 %	102
5.39. Densidade de estados para uma Rede de quatro cadeias com uma concentração de buracos de 50 %	103

ÍNDICE DE TABLAS

1.1. <i>Parâmetros do Potencial de morse para os pontes de Hidrogênio</i>	11
2.1. <i>Massas dos elementos do DNA</i>	28
2.2. <i>Constante de mola usadas</i>	33

Introdução

As análises das propriedades de sistemas ordenados são relativamente simples, já que as suas duas fundamentais características - a regularidade espacial dos elementos (Ordem translacional) e a regularidade na distribuição dos tipos de elementos (ordem composicional) - originam uma invariância translacional que permite descrever os objetos quânticos, tais como elétrons, fônons, pólarons, etc., através da Teoria de Bloch que tem como uma de suas consequências a deslocalização dos objetos citados, isto é, eles são livres para se movimentar dentro do sistema.

Os sistemas reais não são ordenados. Eles apresentam algum tipo de distorção na ordem, contendo impurezas, deslocações, vacâncias e outros defeitos. Exemplos destes tipos de sistemas reais podem ser: materiais que apresentam estruturas baseadas em polímeros como DNA, materiais como os semicondutores amorfos, vidros, ligas intermetálicas, metais líquidos, etc., os quais têm um grau forte de distorção e não invariância translacional que justificam o desenvolvimento de novos modelos para análises das propriedades destes sistemas, chamados sistemas desordenados.

Hoje existe uma enorme quantidade de literatura que estabelece uma teoria semi-empírica ou fenomenológica sobre os sistemas desordenados, e que tenta explicar as propriedades eletrônicas, vibracionais entre outras coisas. Como resultado, é possível mostrar que um sistema desordenado com dimensão menor que dois deve apresen-

tar todos estados tanto eletrônicos como vibracionais localizados [1],[2]. No entanto, quando alguns ingredientes extras são adicionados, como a interação elétron-elétron, acoplamento spin-órbita, acoplamento elétron-fônon e correlação na desordem, os resultados podem não ser mais válidos tanto para o caso eletrônico [5]-[8] como no caso vibracional[10].

Um sistema real que mostra a complexidade do problema de ter só estados localizados para sistemas com dimensão menor que dois é o DNA. Caetano e Schulz [11] mostram que uma correlação natural do DNA como é o emparelhamento das bases aumenta significativamente o comprimento de localização da função de onda eletrônica. Esta característica junto com a influência dos modos normais de vibração, abre a possibilidade de ter o DNA como um isolante, um condutor ou um semi-condutor [12]-[14].

Devido à influência dos modos normais de vibração sobre o transporte eletrônico no DNA, e o interesse na eletrônica molecular (que hoje em dia é considerada uma área interdisciplinar, baseada principalmente no uso de biomoléculas, e em geral de dispositivos moleculares para desempenhar as mesmas tarefas dos dispositivos de silício), o estudo da dinâmica molecular do DNA tem se destacado cada vez mais [15]-[25]. Estes estudos têm desenvolvido modelos tão detalhados que requerem o uso de simulações [19]-[25] para a representação das soluções clássicas exatas. Desafortunadamente, o custo computacional é tão grande que só tem sido simulado fragmentos do DNA [23], o qual está muito longe de caracterizar processos físicos e biológicos como a replicação, a transcrição e a desnaturalização [26]. Assim, é útil desenvolver modelos simples do DNA [68]-[47], [27]-[30] (como o modelo de Peyrard [68] que descreve o DNA como um sistema desordenado não linear) para analisar de forma global as propriedades dinâmicas e estruturais deste sistema complexo.

Este trabalho analisa as propriedades vibracionais do DNA, considerando-o como um

sistema de massas e molas em três modelos dinâmicos: uma cadeia unidimensional, uma dupla cadeia e um sistema de quatro cadeias. Para isto, analisaremos a localização dos modos normais de vibração a traves da razão de participação e a flutuação relativa.

Estrutura e Dinâmica do DNA

O DNA é conhecido como uma das mais interessantes e misteriosas moléculas biológicas. Ele pertence a uma classe de biopolímeros e tem um papel muito importante na função biológica que consiste em uma capacidade de conservar e transferir a informação genética. Nesta dissertação, vamos olhar para a molécula do DNA a partir do ponto de vista físico, ou seja, iremos considerá-la como um sistema dinâmico complexo constituído por 6 tipos de elementos numa estrutura quase-unidimensional com uma distribuição de forças internas.

Neste capítulo vamos descrever brevemente as principais características da estrutura e da dinâmica dos elementos do DNA.

1.1 Estrutura

1.1.1. Composição química e estrutura do DNA

O DNA é a molécula encarregada de armazenar a informação genética dos seres vivos e constitui junto com o RNAt e RNAm o mecanismo da herança. A estrutura molecular do DNA foi elucidada por James Watson e Francis Crick em 1953[31] a partir de imagens de dispersão de raios X de amostras de ácido nucléico cristalizado. A partir disto, mostrou-se que o ácido desoxirribonucléico ou DNA é um polímero ou, mais precisamente, um conjunto de dois polímeros entrelaçados. Esta estrutura é apresentada em detalhe nos livros de Saenger[32], Calladine[33] e mostrado na Fig1.1.

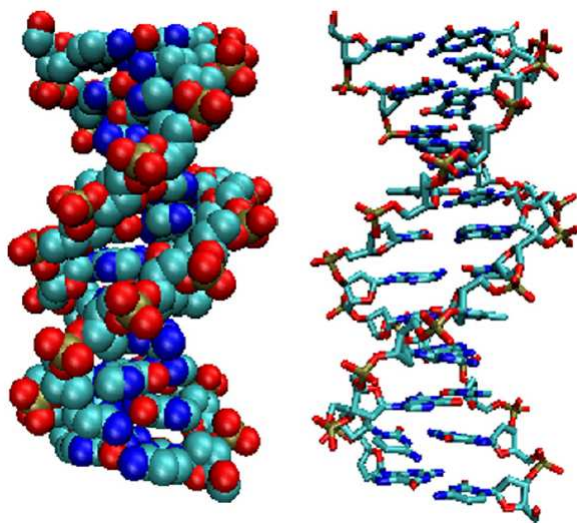


Figura 1.1: A estrutura de dupla hélice do DNA, representação atômica (esquerda) e esquemática (direita)

A fórmula básica de cada um dos polímeros já está bem estabelecida. Estes são constituídos por unidades monoméricas chamadas nucleotídeos Fig.1.2. Cada nucleotídeo é composto por três tipos de elementos: um anel de açúcar, uma base que representa um complexo grupo orgânico com um ou dois ciclos, e um grupo Fosfato (PO_4).

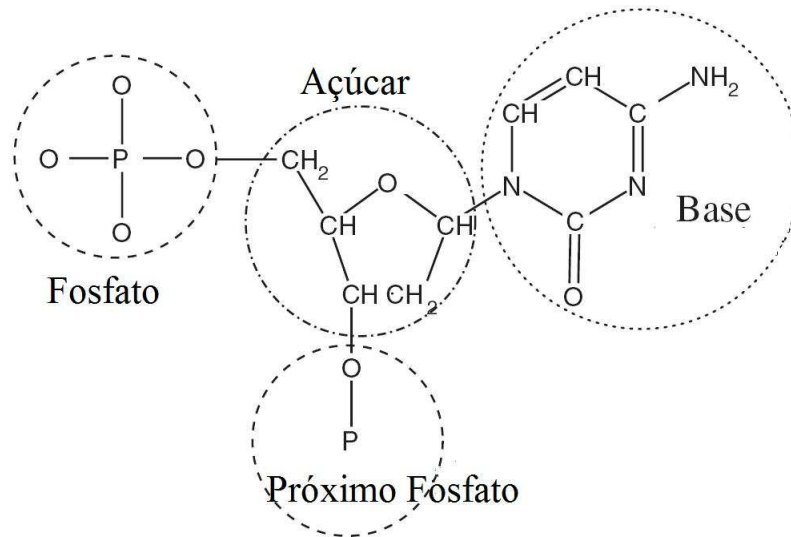


Figura 1.2: Exemplo de um nucleotídeo

Assim, a molécula do DNA tem uma estrutura química quase-periódica. A parte regular, que é coluna vertebral, é formada por uma sequência de grupos de fosfatos e açúcares Fig.1.3. Neste ordenamento, ao lado de cada açúcar se tem um grupo de fosfatos; um dos fosfatos está ligado a um carbono que não pertence ao açúcar, enquanto o outro está ligado a um carbono que faz parte do açúcar. Cada um dos polímeros descritos acima que conformam o DNA (que são muitas vezes chamados de 'cadeias') é caracterizado pela polaridade: existe uma 3'-end e uma 5'-end.

A parte irregular (grupos laterais) é formada pelas bases que estão ligadas ao açúcar, criando uma sequência ao longo da cadeia. A sequência de bases nas cadeias é única para cada organismo, e as alterações na sequência pode levar a mudanças cruciais nas propriedades dos organismos e no seu funcionamento.

Os açúcares e os fosfatos de todos os nucleotídeos são sempre os mesmos, mas estes diferem porque podem estar formados por 4 tipos diferentes de bases pertencentes a duas categorias: purinas e pirimidinas. As purinas se caracterizam por ter dois anéis: um hexagonal e outro pentagonal, que no DNA são a Adenina (A) e Guanina

(G). Por sua vez, as pirimidinas apresentam um só anel aromático, como no caso da Citosina (C) e Timina (T) no DNA ou a Uracila, que substitui a Timina no RNA. Uma base nitrogenada ligada a um açúcar forma um dos quatro nucleosídeos naturais (Fig.4): deoxiguanosina (dG), deoxiadenosina (dA), deoxycitidina (dC), deoxithymidina (dT) Fig.1.4.

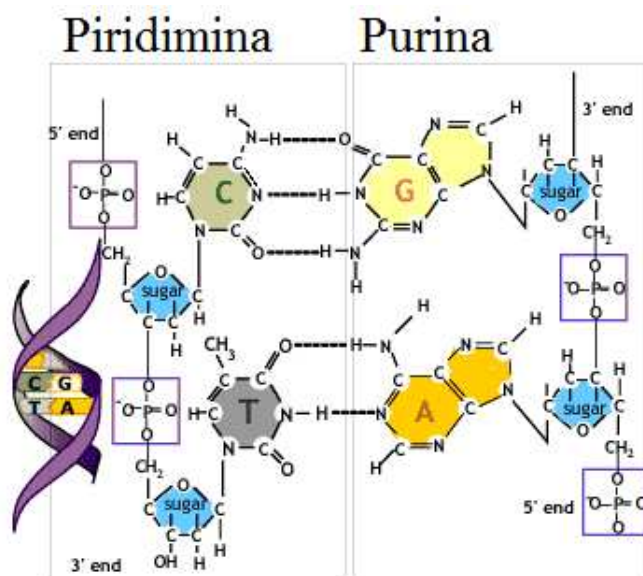


Figura 1.3: O DNA como dupla hélice

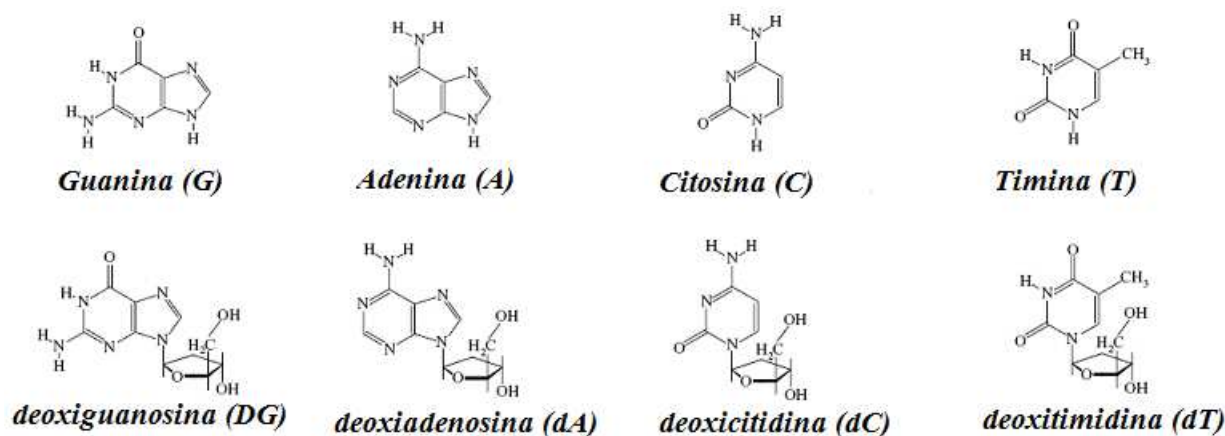


Figura 1.4: Estrutura molecular das nucleobases guanina (G), adenina (A), citosina (C) and timina (T), e dos nucleosídeos dG, dA, dC e dT.

No DNA o emparelhamento entre as bases ocorre sempre entre purinas e pirimidinas de maneira seletiva. A configuração estrutural do par de bases enlaçado é conhecida como configuração de Watson-Crick, mas em geral as bases podem formar pares ou incluso triadas com estruturas diferentes à canônica do Watson-Crick [31], A Fig.1.5 mostra a classificação dos diferentes pares de bases nitrogenadas possíveis.

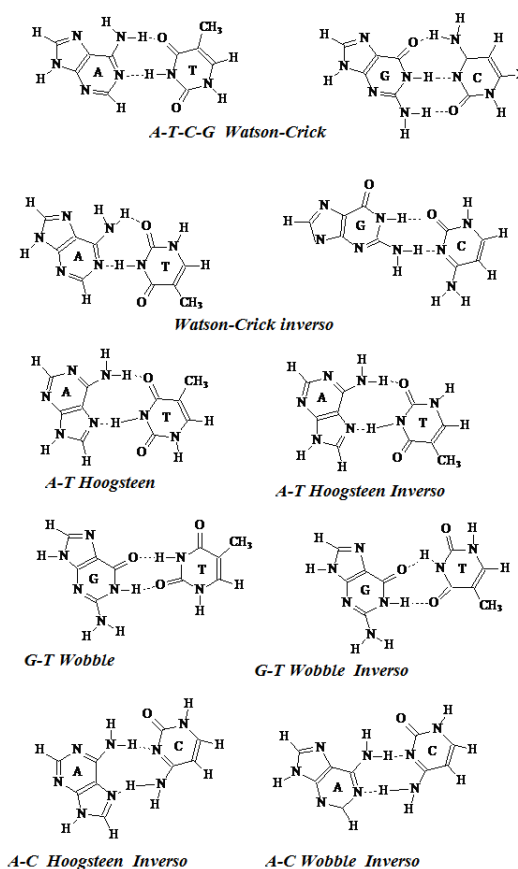


Figura 1.5: Diferentes Tipos de pares de base

1.1.2. Dimensões do DNA

A maneira pela qual as duas cadeias de polímeros são mantidas juntas, ou seja, os princípios de formação da estrutura da molécula de DNA, foi descoberta por Watson e

Crick [34], Franklin e Gosling [35], e Wilkins et al. [36]; Eles descreveram o DNA como:

- Duas cadeias de polímeros que são enroladas em torno de um eixo comum para produzir uma dupla hélice Fig.1.7.
- O diâmetro da hélice é de 20 Å. As bases adjacentes distam 3,4 Å. Temos 10 nucleotídeos em cada volta completa da hélice, o que corresponde a um comprimento de 34 Å.
- As bases estão localizadas dentro da dupla hélice, enquanto os fosfatos e açúcares ficam do lado de fora.
- As duas cadeias de polímeros são mantidas juntas por pontes de hidrogênio entre as bases, conforme mostrado na Fig. 3.
- Apenas alguns pares de bases são possíveis: um membro do par deve ser uma purina e o outro uma pirimidina. Devido ao emparelhamento específico, as cadeias de polímeros são mutuamente complementares.

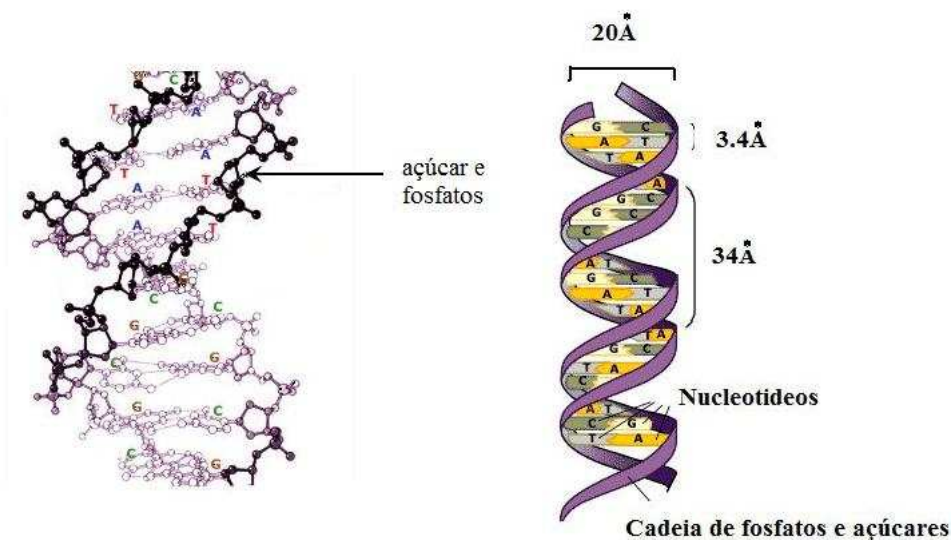


Figura 1.6: a) O DNA enrolado em torno de um eixo e b) Dimensões do DNA

Esta clássica descrição da estrutura do DNA foi mais tarde melhorada[37],[38]. Além disso, várias estruturas alternativas de DNA têm sido amplamente discutidas e propostas [39],[40].

O comprimento da molécula de DNA de diferentes organismos varia de um micrômetro a vários centímetros. Ele pode ser localizado em vírus, em células procarióticas e no núcleo das células eucarióticas. Tamanhos diferentes de algumas moléculas de DNA são apresentados na literatura[41]. Em células humanas, há 46 cromossomos e cada um deles contém uma molécula de DNA de cadeia dupla, com comprimento de aproximadamente 4 cm. Se conectarmos todas estas moléculas de DNA, umas com as outras, poderíamos obter uma dupla cadeia com um comprimento de cerca de 2 m.

1.1.3. Configurações estruturais do DNA

Os parâmetros da dupla-hélice acima descritos não são constantes, tal como foi demonstrado pelos dados de raios-X [42],[43]. Dependem do ambiente (como a umidade relativa), as espécies de cátion (um catión é um íon, seja átomo ou molécula, com carga elétrica positiva) presentes e da quantidade de sal retida. Portanto, pode-se esperar que muitos tipos diferentes (ou formas) da dupla hélice de DNA (como estruturas estáveis) sejam possíveis. Eles foram classificados em três grandes famílias, chamadas B-DNA, A-DNA e Z-DNA. A família B-DNA, com pares de bases quase perpendicular ao eixo da hélice, se apresenta em condições de umidade e concentração de sais próprias da célula e é a mais comum das três; Em condições diferentes, em particular num ambiente desidratado, a molécula adquire a configuração tipo A-DNA onde os pares de base não são perpendiculares ao eixo da hélice; de outro modo, num ambiente com alta concentração de sal, a molécula pega a configuração menos usual Z-DNA, caracterizada porque a dupla hélice cresce no sentido da mão esquerda.

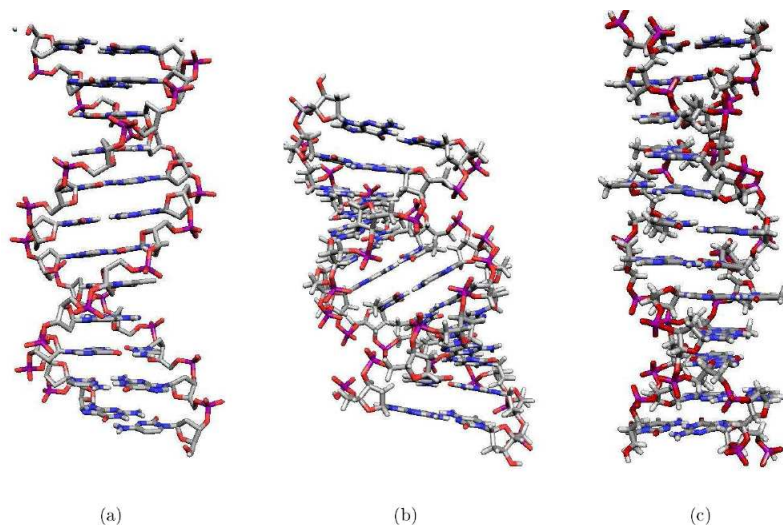


Figura 1.7: Tipos do DNA. a)B-DNA, b)A-DNA e c) Z-DNA

A estrutura da dupla hélice do DNA descrito na seção anterior tem a forma B-DNA cujo crescimento é no sentido da mão direita. Exemplos destes tipos são mostrados na Figura 6; os parâmetros estruturais de todas estas formas são descritos em detalhes em [32]. É de notar que a existência de diferentes formas do DNA e habilidade da molécula para se transformar de um tipo para outro quando os parâmetros ambientais são alterados contribuem como algumas das mais importantes provas da elevada mobilidade interna da molécula do DNA.

1.2 Dinâmica do DNA

Para compreender as propriedades físicas da molécula de DNA é muito importante ter uma idéia clara sobre a distribuição das interações entre os principais grupos atômicos. As mais importantes delas são aquelas que estabilizam a estrutura do DNA: forças intercadeias devidas às interações entre os pares de bases, e forças Intracadeias que produzem um empilhamento e uma distância bem definida entre as bases do DNA ao

longo do eixo.

1.2.1. Forças intercadeias: Interações das bases

Em geral as interações têm a forma

$$X - H \dots Y, \quad (1.1)$$

onde o átomo de hidrogênio H está ligado com dois átomos eletronegativos X e Y. A força de ligação, e conseqüentemente, a sua separação, depende da carga dos átomos X, H, e Y.

No plano principal de um par de base do DNA são trocados prótons entre o grupo doador NH de uma das bases e um N ou H aceitantes da outra. Portanto, no DNA as pontes de hidrogênio são de dois tipos:

$$N - H \dots N, \quad (1.2)$$

e

$$N - H \dots O \quad (1.3)$$

O par A-T contém duas pontes hidrogênio e o par G-C contém três pontes de hidrogênio Fig.1.8. Embora estas pontes hidrogênio sejam fracas e altamente não-direcionais [44], contribuem para a estabilidade do emparelhamento tipo Watson-Crick e, por conseguinte, têm um papel fundamental para a codificação da informação genética, a sua transcrição e replicação.

A natureza dos pontes de hidrogênio é principalmente eletrostática, mas tem contribuições devidas a outros dois tipos de forças: dispersão e polarização. Cálculos de química quântica [45],[46] mostram que as ligações de hidrogênio no DNA podem ser modelados por um potencial de Morse eq.1.4 como se mostra na Fig.1.9.

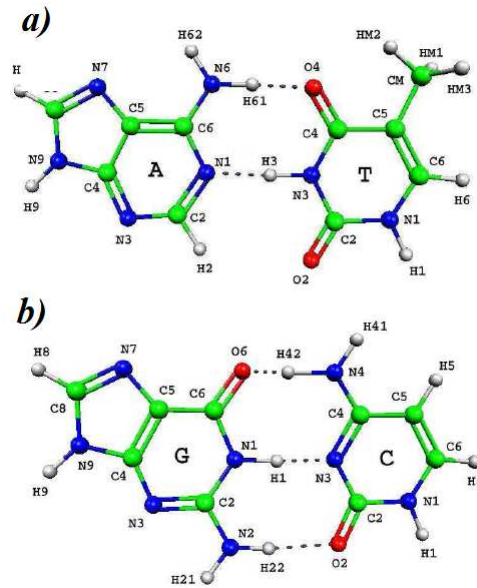


Figura 1.8: Pares de bases a) A-T e b) C-G

$$V(r) = D(e^{-a(r-r_0)} - 1)^2 - D \quad (1.4)$$

Onde D representa a dissociação da energia do par e a é um parâmetro associado ao inverso da longitude e estabelece a escala espacial do potencial. Esta expressão tem sido elegida porque é um modelo padrão para as ligações químicas, e por outra parte, tem uma apropriada forma qualitativa:

- Este inclui uma força repulsiva para $r < r_0$
- Tem um mínimo na posição de equilíbrio $r = r_0$
- é uma constante para valores grandes de r , pelo tanto a força entre as bases tende a desaparecer, como se espera quando bases estão muito longe, isto permite uma dissociação completa do par de base.

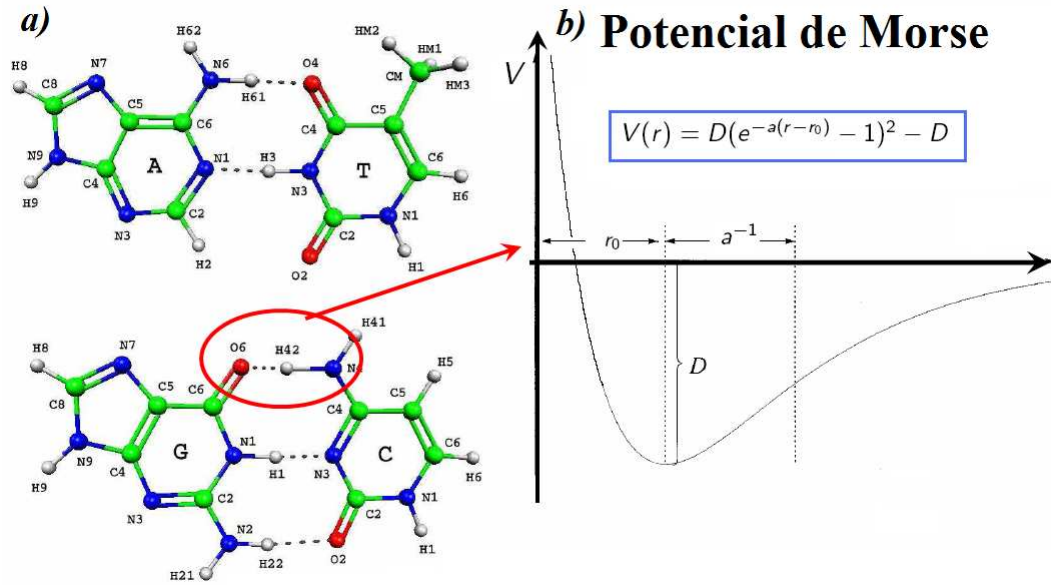


Figura 1.9: a) Enlaces de Hidrogênio e b) Potencial de Morse que descreve as ligações

r_{max} corresponde à máxima amplitude do enlace de hidrogênio e r_0 é a distância de equilíbrio.

Para cada um dos pontes de hidrogênio, as constantes D e a foram calculadas[47],[48],[49], obtendo-se os seguintes resultados:

Tabla 1.1: *Parâmetros do Potencial de morse para os pontes de Hidrogênio*

Sistema	Ponte	$a(\text{\AA})^{-1}$	$r_0(\text{\AA})$	D	r_{max}
Par AT	N(6)-H-O(4)	1.961	2.738	3.543	3.191
	N(1)-H-O(3)	1.909	2.789	3.269	3.119
Par CG	N(4)-H-O(6)	2.884	2.693	3.701	3.124
	N(3)-H-O(1)	2.349	2.805	3.650	3.048
	N(2)-H-O(2)	2.784	2.706	3.586	3.049

Os cálculos da energia total das ligações de hidrogênio dão os seguintes resultados para

um par A-T [50]

$$EA - T = 0,304eV$$

E para o par C-G,

$$E_{C-G} = 0,73.eV$$

A energia das ligações de hidrogênio é 20 ou 30 vezes mais fraca do que a energia dos enlaces covalentes, de modo que estes últimos são muito mais rígidos. Um típico enlace covalente, como o C-C (Carbono- Carbono) ou C-H (Carbono-Hidrogênio) tem uma energia de [51]

$$Ec - c = 3,6eV;$$

e

$$EC - H = 4,2eV;$$

Para o caso C-C o comprimento da ligação é 1,54Å com uma energia de ligação de 3,6 eV, e pode ser alongado por 0,1Å, perdendo uma energia de 0,14 eV. Um típica ligação de hidrogênio, numa ponte tipo O-H-O, tem um comprimento de 2,75Å e uma energia de 0,13 - 0,26 eV, e pode-se alongá-la por 0.1Å gastando aproximadamente 0,004 eV.

Por outro lado, estas ligações de hidrogênio entre as bases são facilmente perturbadas a temperaturas fisiológicas por uma variedade de agentes químicos e físicos em diferentes concentrações. Os valores dos parâmetros descritos aqui são comumente encontrados em sistemas vivos.

1.2.2. Força intracadeias nos açúcares e nos fosfatos: Empilhamento entre as bases

As interações de empilhamento são outro tipo de forças que estabilizam a estrutura do DNA [52],[53]. Elas sujeitam uma base em cima da outra para formar uma pilha

de bases. Segundo uma análise químico quântica, estas interações são constituídas por interações dipolo-dipolo, sistemas de elétrons π , forças de dispersão de London e em soluções aquosas por forças hidrofóbicas. Estas forças resultam num complexo padrão de interações entre os pares de bases sobrepostos, estabelecendo um mínimo de energia entre os pares e uma distância perto de 3,4Å na dupla hélice do DNA.

Tal como nas ligações de hidrogénio, o empilhamento dos pares de bases depende da temperatura, o estado de protonação das bases e a constante dielétrica local, assim como de outros parâmetros externos do DNA, resumidos como parâmetros ambientais. As interações de empilhamento dependem da sequência de bases [54]-[58].

Determinação experimental da força intracadeia entre os fosfatos e os açúcares

Normalmente métodos físicos operam em um número enorme de moléculas e, portanto, só podem medir propriedades médias do DNA. Nos últimos anos, uma nova classe de investigações apareceu. Elas são realizadas em uma única molécula. Tais experimentos são possíveis por três razões:

- Como já mencionado, DNA é uma molécula muito longa, o que possibilita a sua manipulação.
- Os Físicos podem utilizar métodos desenvolvidos por biólogos. Por exemplo, é possível utilizar enzimas naturais para realizar reações em um site específico do DNA, permitindo, por exemplo, manipular quimicamente um determinado ponto da molécula de DNA.
- De acordo com os métodos desenvolvidos pela microscopia, o progresso técnico permite micro manipulações e observações de objetos muito pequenos.

A Fig.1.11 mostra o resultado de uma de essas experiências, a curva força-extensão de uma única molécula de DNA, obtida pela primeira vez em 1992 [59] e repetida, com um maior rigor por vários grupos alguns anos mais tarde [60],[61]. Essa curva é extremamente rica em informação sobre a molécula. Três regiões diferentes aparecem no diagrama Fig.1.11a:

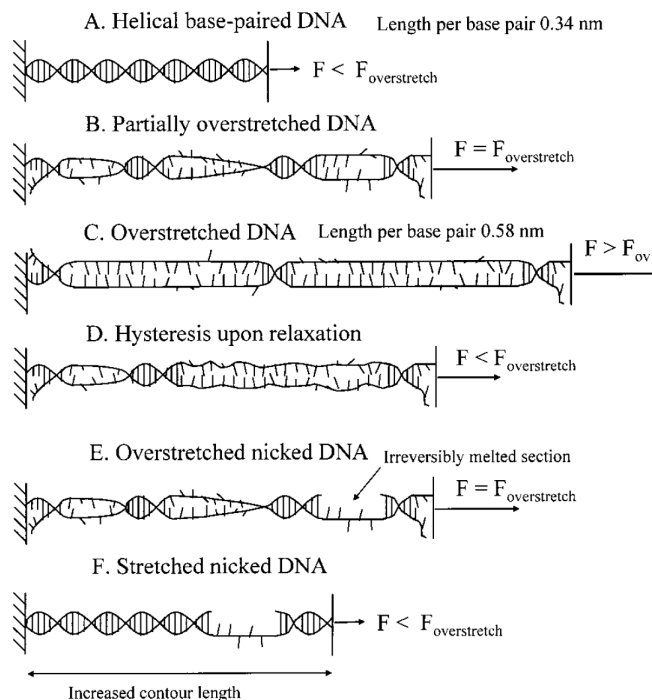


Figura 1.10: comportamento do DNA baixo a força longitudinal

- Forças fracas ($f < 5$ pN): neste domínio, a força intracadeia é essencialmente devida às flutuações da molécula e sua elasticidade a efeitos de entropia. Este comportamento pode ser analisado utilizando um modelo simples, conhecido como cadeia de worm [62],[63].
- Forças Intermediárias ($5 \text{ pN} < f < 60 \text{ pN}$): quando a força for superior a 5 pN se observa um desvio do modelo de worm, que é devido à contribuição puramente

elástica associada com a tensão da dupla hélice ao longo do próprio eixo. Esta parte da curva permite a determinação do módulo de Young da molécula.

- Grandes forças ($f > 65\text{pN}$): quando o esforço se torna muito grande estica-se de 85 a 110% do seu comprimento normal. Isto está associado a mudanças estruturais induzidas pelo estresse mecânico. Experimentos de Modelagem molecular têm sido construídos para a determinação da estrutura da fase estendida [64], mas esta é ainda uma questão em aberto.

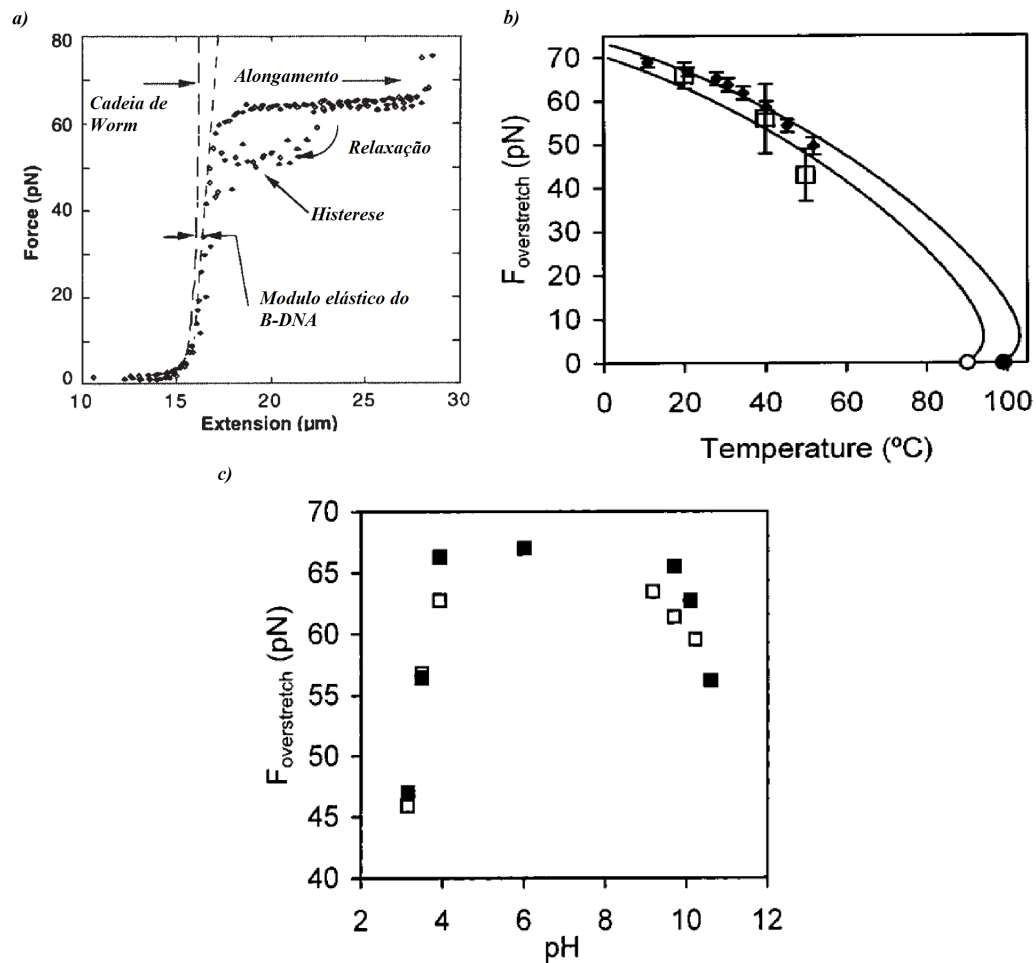


Figura 1.11: a) curva força-extensão de uma única molécula de DNA, b) Força sobre comprimento em função da temperatura e c) Força sobre comprimento em função da pH

1.2.3. Dinâmica das bases

Para descrever a dinâmica das bases, é conveniente começar com uma breve descrição das bases no estado de equilíbrio e, em seguida, descrever os possíveis movimentos destas como deslocamentos da sua posição de equilíbrio.

Estado de equilíbrio

A estrutura das quatro bases do DNA (adenina, timina, guanina e citosina), são mostradas na Fig.1.12. Devido ao fato de que os desvios dos átomos das bases com respeito ao plano que estes formam são pequenos ($0.1\text{-}0.3\text{\AA}$) e não regulares, a estrutura das bases pode ser considerada como planar. Então, por simplicidade, as bases podem ser consideradas como placas retangulares e os pares de bases como pares de placas Fig.1.13. No caso geral, as posições das placas relativas ao eixo da hélice do DNA são diferentes para as diferentes formas do DNA. Mas na primeira aproximação, podemos supor que para o B-DNA as placas são perpendiculares ao eixo da hélice.

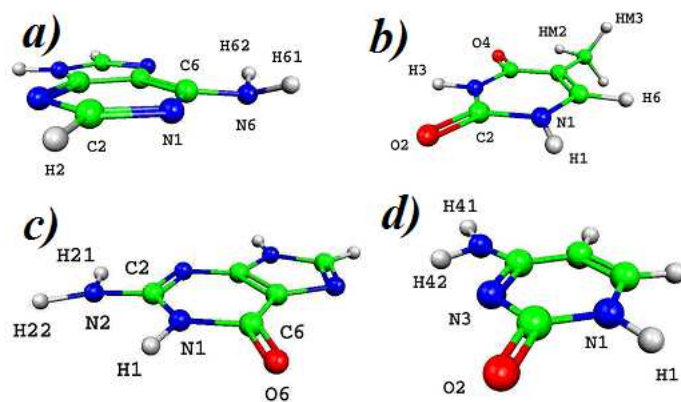


Figura 1.12: Estrutura ótima da a) Adenina, b) timina, c) guanina e d) citosina

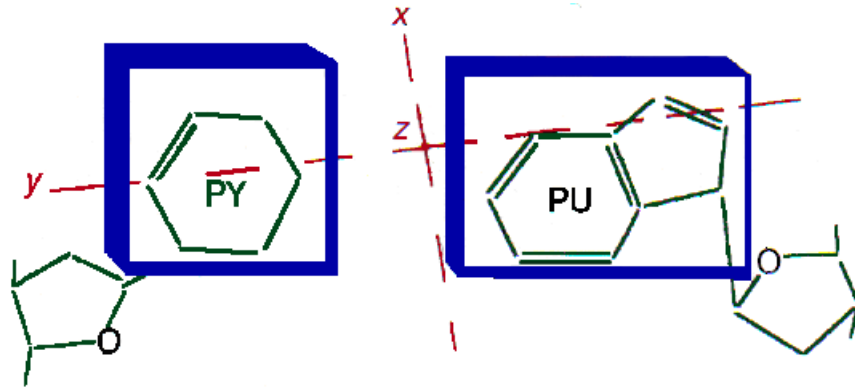


Figura 1.13: Purina e Piridimina como duas placas retangulares

Possíveis movimentos das bases

Podemos considerar um par de bases num conjunto ortogonal de eixos xyz . A flexibilidade dos enlaces de hidrogênio permite graus de liberdade rotacionais entre as bases (placas) do par, que não são, necessariamente coplanares. Na Fig.1.14 três possíveis movimentos rotacionais chamados abertura (opening), giro-hélice (propeller twist) e fivela (buckle) são mostrados. As amplitudes dos movimentos são caracterizados pelos ângulos entre os planos individuais de bases.

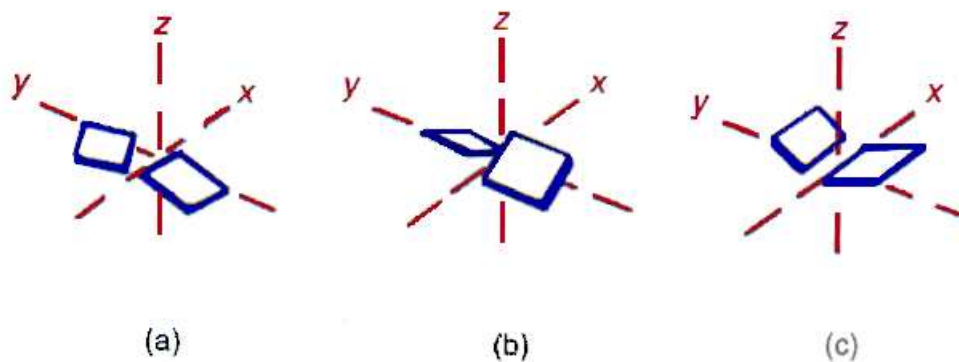


Figura 1.14: três possíveis movimentos rotacionais chamados a)abertura, b)Dupla-hélice e c) fivela

Outro grupo de três movimentos intra-par inclui movimentos de translação das bases (placas). Eles são chamados vacilar (stagger), esticar (stretch) e cisalhamento (shear) Fig.1.15. Suas amplitudes são caracterizadas pelos deslocamentos dos planos desde suas posições de equilíbrio.

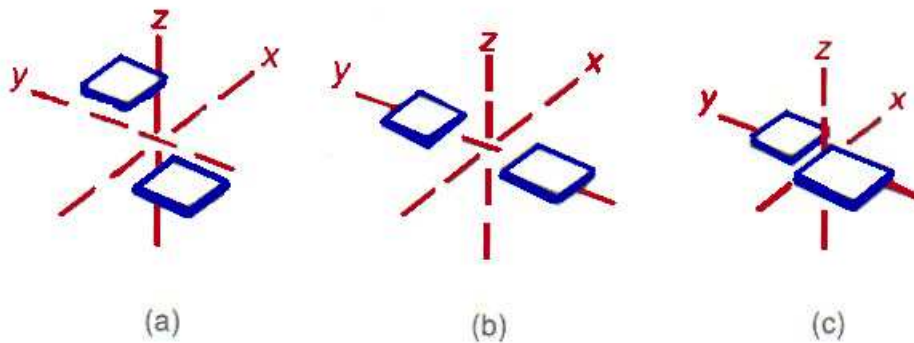


Figura 1.15: três possíveis movimentos translacionais chamados a) vacilar, b) esticar e c) cisalhamento

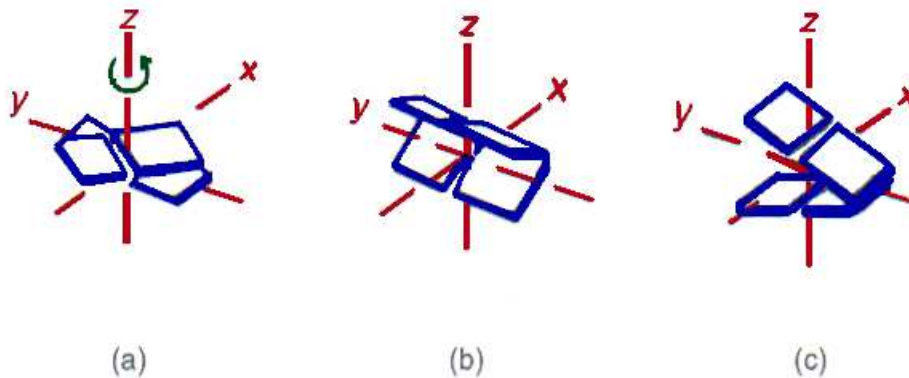


Figura 1.16: três possíveis movimentos rotacionais do par de bases chamados a) giro, b) rolamento e c) inclinação

Além disso, o par de base como um todo tem graus de liberdade de rotação e translação. Podemos considerar três rotações do par de bases em torno dos eixos z , y , e x Fig.1.16;

eles são chamados giro(twist), rolamento(roll) e inclinação(tilt), respectivamente. Os três movimentos de translação ao longo dos eixos são chamados ascensão(rise), slide(slides) e turnos(sliift), respectivamente Fig.1.17.

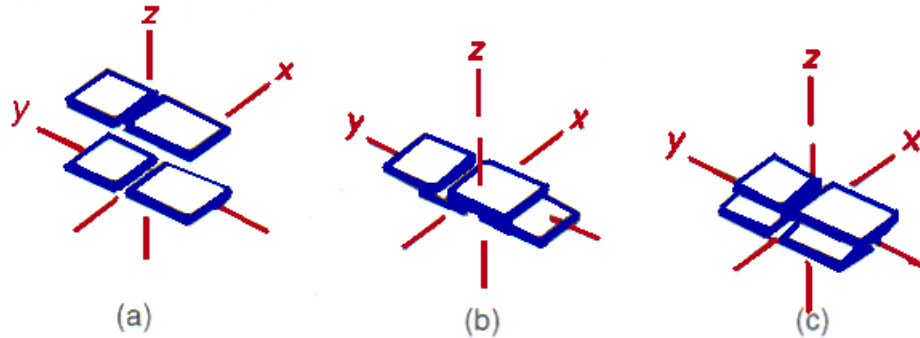


Figura 1.17: Três possíveis movimentos translacionais do par de bases chamados a) ascensão, b) slide e c) turno

É necessário notar, contudo, que a base ou par de bases não são livres para rodar ou para se transladar de acordo com os graus acima descritos, já que estes movimentos podem ser obstaculizados. Dois obstáculos são predominantes: o primeiro resulta da presença dos pares de bases (vizinhos) mais próximos, em ambos lados do par de bases considerado. O segundo obstáculo é imposto pelo vínculo que liga a base com o açúcar. Esta ligação é covalente, e, portanto, muito forte.

1.2.4. Dinâmica da cadeia de fosfatos e açúcares

Estado de equilíbrio

O estado de equilíbrio da estrutura formada pelos açúcares e fosfatos (coluna vertebral do DNA) é descrito por seis ângulos torçionais $\alpha, \beta, \varphi, \gamma, \delta, \zeta$, e ξ . A conformação do açúcar caracteriza-se por mais quatro ângulos torçionais: $\nu_0, \nu_1 > \nu_2, \nu_3$ (que é idêntico a δ),

e ν_4 . Além disso, um parâmetro estrutural mais importante é o ângulo torcional χ da ligação de glicosídicas Fig.1.18.

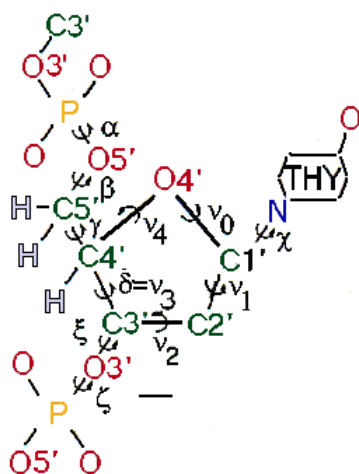


Figura 1.18: Ângulos de rotação para a cadeia de fosfatos e açúcares com a timina atada

Modelos aproximados do DNA

Como se mostra nas seções anteriores, a estrutura da molécula de DNA é bastante complexa. Mas, em muitos casos, é suficiente e mais conveniente usar algumas versões simplificadas (aproximadas) da estrutura. Vamos considerar, neste capítulo, o problema da construção de modelos estruturais aproximados do DNA.

2.1 Algumas generalidades

Ao construir modelos aproximados, é normalmente assumido que eles não devem incluir todos os detalhes da estrutura do DNA, mas apenas as mais importantes (ou dominantes) propriedades estruturais do DNA. Quais são essas propriedades?

- Há duas características gerais da estrutura do DNA: a primeira é que a molécula de DNA consiste de longas cadeias de átomos; a segunda é que essas cadeias têm uma estrutura quase regular, isto é, a molécula de DNA tem um esqueleto (cadeia de açúcar-fosfatos) com um padrão repetido ao longo da cadeia de átomos. Devido a estas propriedades o DNA é de certa forma semelhante a uma estrutura periódica

unidimensional que é conhecida em física como um cristal quase unidimensional. Esta é a razão pela qual Charles Bunn deu para tal tipo de biomoléculas o nome poético: 'cristais de cadeias de vida '[66].

- Porém, em alguns aspectos, a molécula de DNA é mais semelhante a um polímero do que a um cristal, pois além das propriedades acima mencionadas o DNA não é um sistema rígido, mas sim um sistema flexível. Portanto, se queremos construir um modelo mais preciso, temos de levar em conta a natureza flexível do DNA, que dá a sua capacidade de dobrar-se, de girar para formar as superestruturas e assim por diante.
- Além de um esqueleto com uma estrutura regular de átomos ou grupos atômicos, o DNA tem elementos com uma estrutura irregular. Portanto, se quisermos melhorar o modelo, é preciso levar em conta a irregularidade da seqüências de base. Portanto, podemos considerar isto como um subsistema ou estrutura desordenada.

A lista de propriedades pode ser continuada, inserindo mais e mais detalhes da estrutura interna. Quando construímos um modelo simples, podemos limitar-nos apenas à primeira propriedade na lista, ou às duas primeiras propriedades, e assim por diante. Assim, diversos modelos aproximados descrevendo o DNA podem ser construídos com diferentes graus de precisão. A escolha da aproximação depende das condições e do objetivo da pesquisa. Por exemplo, neste caso estamos interessados nas propriedades vibracionais da molécula do DNA como um sistema desordenado. Assim, nosso modelo vai usar as três condições citadas acima, com particular interesse na não homogeneidade devido à seqüência de bases.

2.2 Tipos de modelos estruturais

Para descrever diferentes modelos estruturais da molécula de DNA é conveniente usar uma outra abordagem. Nesta abordagem, os modelos estruturais do DNA estão dispostos em ordem crescente de complexidade. Vamos descrever os principais níveis da hierarquia.

2.2.1. O DNA como um sistema unidimensional.

O modelo mais simples da estrutura do DNA é proposto pelas microfotografias da molécula, quando o DNA se parece com um fino filamento elástico Fig.2.1. Portanto, tem-se considerado que uma uniforme vara elástica com seção circular [67] Fig.2.2a pode ser considerada como o modelo estrutural mais simples de um fragmento do DNA.

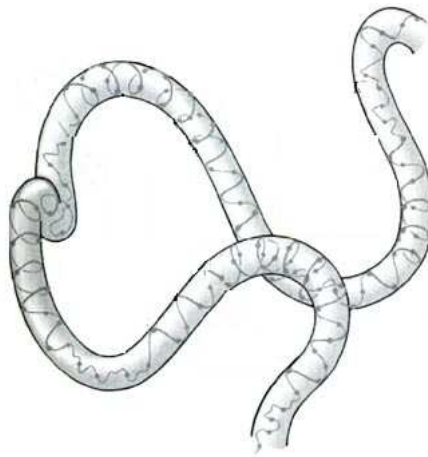


Figura 2.1: O DNA como um filamento elástico

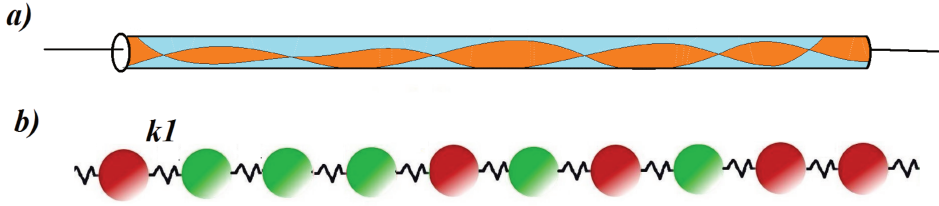


Figura 2.2: Modelo da vara elástica e b) Modelo discreto

O análogo discreto do modelo do DNA como uma vara elástica consiste de uma cadeia de massas acopladas Fig.2.2b, cada massa representa um pedaço muito pequeno da molécula de DNA, que contém uma base par, dois açúcares e dois fosfatos.

2.2.2. O DNA como uma dupla cadeia

Modelo de Peyrard

Neste modelo [68], se considera que cada base tem um só grau de liberdade, ou seja, seu deslocamento queda completamente descrito por uma variável real que neste caso vai ser chamada y , assim y_n corresponde ao deslocamento do n -simo par de bases. O valor $Y_n = 0$ corresponde a um par de bases numa posição de equilíbrio. y_n pode aumentar continuamente até o infinito o que é equivalente a ter as duas bases separadas completamente como no DNA desnaturalizado. A variável y_n pode assumir também valores negativos, os quais corresponderiam a uma compressão das bases com respeito a sua posição de equilíbrio. Grandes valores negativos são proibidos por o obstáculo de ‘steric’, o qual é introduzido no modelo através de um potencial de ligação entre as bases. O modelo é mostrado na Fig.2.3 e é definido pela Hamiltoniana eq.2.2

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + W(y_n - Y_{n-1}) + V(y_n) \quad (2.1)$$

onde m é a massa reduzida das bases. O potencial $V(y_n)$ descreve a interação entre as duas bases num par, este é descrito por um potencial de Morse

$$V(y_n) = D(e^{-ay} - 1)^2 \quad (2.2)$$

O potencial $W(y_n - y_{n-1})$ descreve a interação das bases adjacentes ao longo da molécula do DNA.

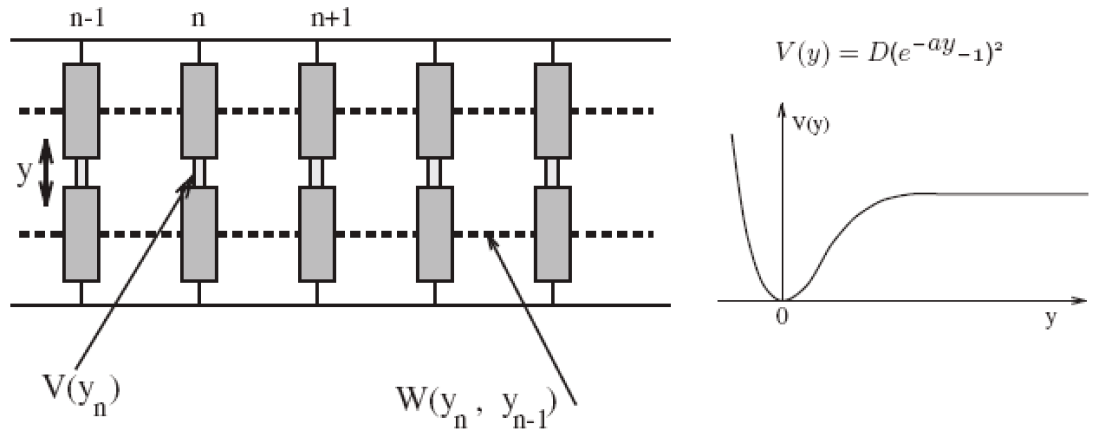


Figura 2.3: Modelo Dinâmico no lineal

Os parâmetros que Peyrard usa, tem sido calibrados por comparação com os experimentos. Os parâmetros para o potencial $v(y)$ são $D = 0,03eV$ o qual é aproximadamente a energia $k_B T$ onde T é a temperatura do laboratório e $a = 4,5\text{\AA}^{-1}$, para um estiramento do par de bases uma distancia de $0,1\text{\AA}$, estes parâmetros dão uma variação da energia de $0,006eV$, o qual é consistente com os valores listados para as pontes de hidrogênio. O valor elegido para k é $k = 0,06eV\text{\AA}^2$ o qual corresponde a um acoplamento fraco entre as bases, como o demonstram os resultados experimentais onde o intercâmbio de protons-deuteron pode acontecer sobre um par de bases sem afetar seus vizinhos próximos, a media da massa dos nucleotides é 300amu .

Outros modelos da dupla cadeia

Alguns modelos mais complexos da estrutura da molécula de DNA levam em conta que a molécula é constituída por duas cadeias polinucleotídicas interagindo uma com outra através de pontes de hidrogênio, e enrolando-se em torno de si para produzir a dupla hélice. Nesta aproximação, a estrutura interna das cadeias é desprezada, e cada uma das cadeias é simulada por uma vara elástica uniforme (no caso contínuo) ou por uma cadeia de massas acopladas (no caso discreto). Portanto, o modelo completo consiste de duas varas elásticas (ou de duas cadeias de massas acopladas) fracamente interagentes uma com outra, sendo enroladas em torno de si, conforme apresentado na Fig.2.4. No caso discreto, cada uma das massas representa uma base nitrogenada, um açúcar e um fosfato.

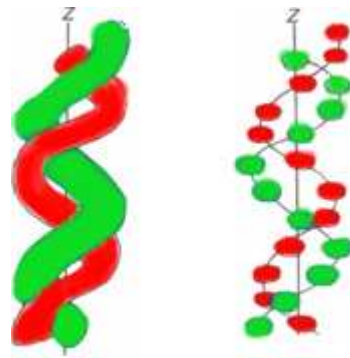


Figura 2.4: O DNA como uma dupla hélice a) vara elástica e b) modelo discreto

Para simplificar os cálculos, uma versão mais simples dos modelos descritos acima, é amplamente utilizada. Esta é constituída por duas varas fracamente elásticas retas e uniformes interagindo uma com outra Fig.2.5. No análogo discreto, o modelo tem a forma de duas cadeias retas com massas ligadas entre si por molas transversais e longitudinais [69].

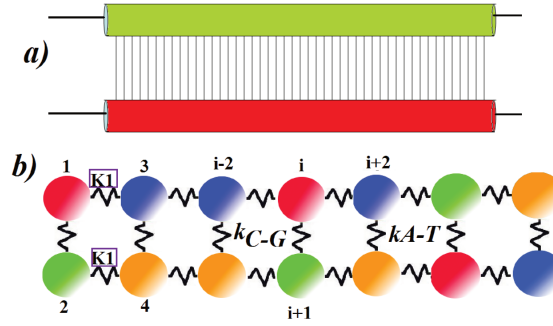


Figura 2.5: Modelo simples da dupla cadeia a) vara elástica e b) modelo discreto

2.2.3. Modelo de Rede: O DNA como um sistema de quatro cadeias

Nos modelos estruturais deste grupo detalhes adicionais da estrutura interna do DNA são levados em conta. Aqui, cada nucleotídeo é constituído por subgrupos atômicos (as bases, os anéis de açúcar e as peças de carbono-fosfato) que são representados por corpos rígidos com uma massa efectiva. Estes corpos rígidos são conectados entre si através de ligações representadas por molas constantes. Uma simples versão do modelo é apresentado na Fig.2.6.

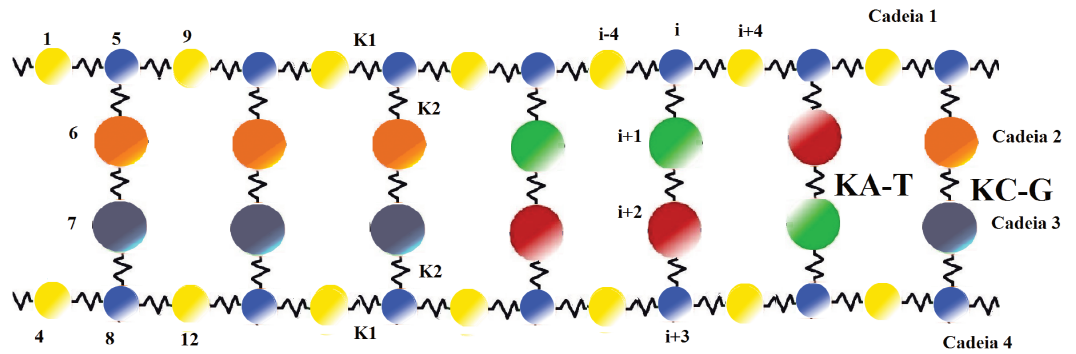


Figura 2.6: Modelo de rede do DNA como 4 cadeias

2.3 Parâmetros nos modelos estruturais

2.3.1. massas

Tendo em conta o número e tipo de átomos que conformam a base, os fosfatos e os açúcares, foram calculadas as massas para a Adenine (A), Timina (T), Guanine (G) e Cytosine (C) como se mostra na tabela 2.1: Para o caso do modelo unidimensional

Base ou unidade	O	N	C	P	H	Massa Total (u.m.a)
Adenine	0	5	5	0	4	134.1226
Timina	2	2	5	0	5	125.1104
Cytosine	1	3	4	0	4	110.0977
Guanine	1	5	5	0	4	150.1226
Açúcar	1	0	5	0	7	83.1128
Fosfato	4	0	0	1	1	95.9817

Tabla 2.1: *Massas dos elementos do DNA*

discreto, consideramos que o sistema esta formado por duas massas: uma das massas representa o par de bases C-G mais dois açúcares e dois fosfatos outra massa do mesmo modo representa o par de bases A-T junto com dois açúcares e dois fosfatos como se mostra na Fig.2.7

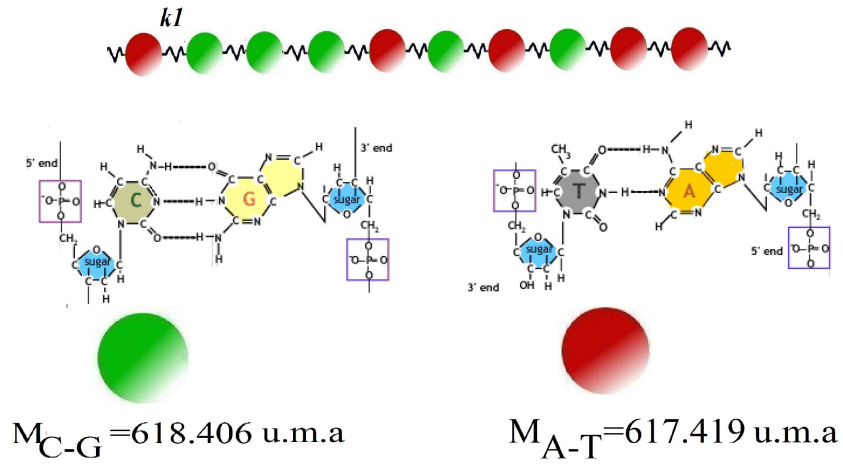


Figura 2.7: Massas no modelo unidimensional

As massas usadas na dupla cadeia representam a massas de uma bases mais a massas de um fosfato e um açúcar, isto é representado na Fig.2.8

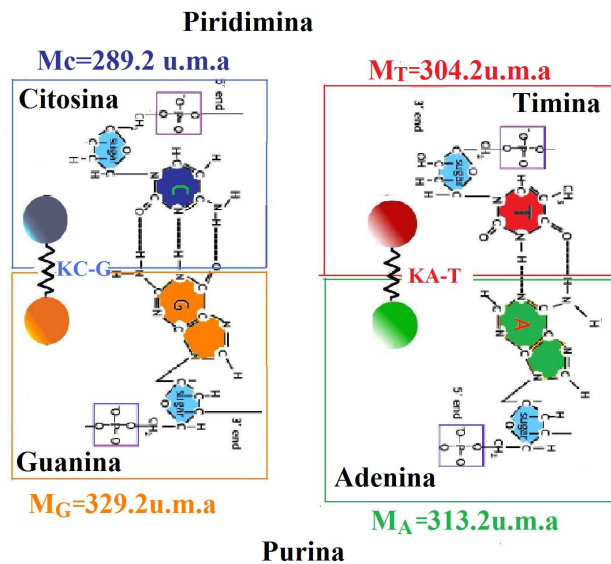


Figura 2.8: Massas no modelo de dupla cadeia

No caso do DNA como uma rede de 4 cadeias, cada massas representa ou um fosfato, ou um açúcar ou uma base, como se mostra na Fig.2.9

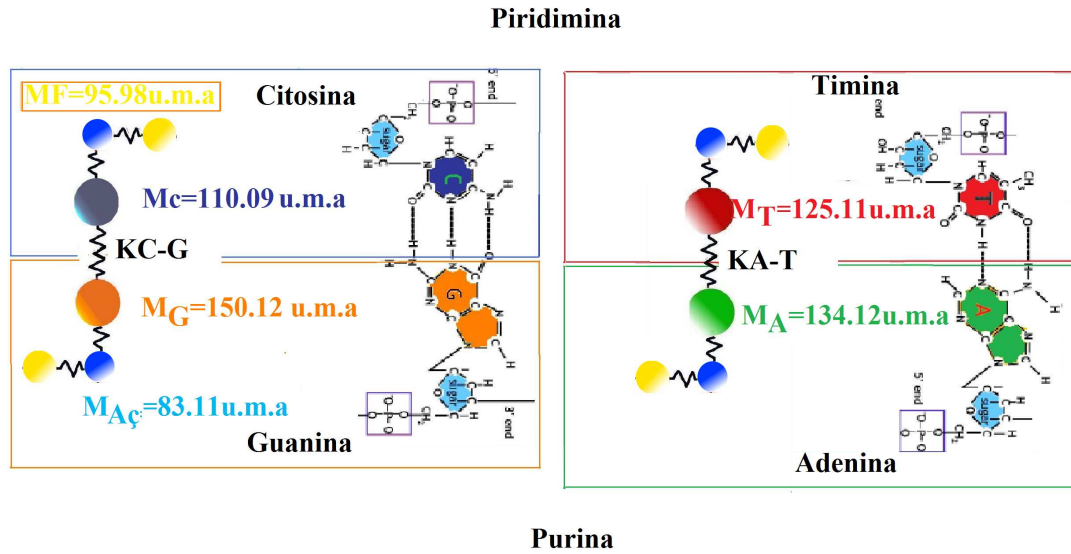


Figura 2.9: Massas no modelo de rede de 4 cadeias

2.3.2. Constantes de mola

Nos três modelos estamos considerando pequenos deslocamentos dos elementos com respeito a sua posição de equilíbrio, portanto podemos assumir que todos os potenciais efetivos (potenciais de duas partículas) são em primeira aproximação potenciais harmônicos.

Constantes de mola intercadeia: Aproximação Harmônica do potencial de Morse

Tendo em conta que os deslocamentos das bases os açúcares e os fosfatos são pequenos com respeito a sua posição de equilíbrio, o potencial de Morse que descreve a interação entre duas base e uma base com o açúcar pode ser expandido como uma série de Taylor

sobre a configuração de equilíbrio:

$$V(r) = D(e^{(-a(r-r_0))} - 1)^2 - D \quad (2.3)$$

$$V(r) = V_0 + V_1 + V_2 + \dots \quad (2.4)$$

$$V(r) = D + a^2 D(r - r_0)^2 - a^3 D(r - r_0)^3 + \dots \quad (2.5)$$

A dinâmica do sistema não sofre influência da constante V_0 , que podemos, assim, eliminar. O termo dominante na expansão, então, é efetivamente V_2 . Se mantivermos este termo quadrático e desprezarmos todos os outros, estamos com o potencial de Morse na aproximação harmônica.

$$V(r) = a^2 D(r - r_0)^2 = \frac{1}{2} K(r - r_0)^2 \quad (2.6)$$

Nesta aproximação, o potencial que descreve a interação a traves de pontes de hidrogênio pode ser visto como um potencial harmônico, cuja constante esta dada pelos parâmetros D e a Fig.2.10.

Para os casos das bases, Fig.2.9, Fig.2.8, as constantes de mola K_{A-T} e K_{C-G} , representam as constante de mola efetivas da interação, isto é a soma de dois e três constantes (respectivamente) resultantes da aproximação Harmônica. Os resultados se mostram na tabela 2.2.

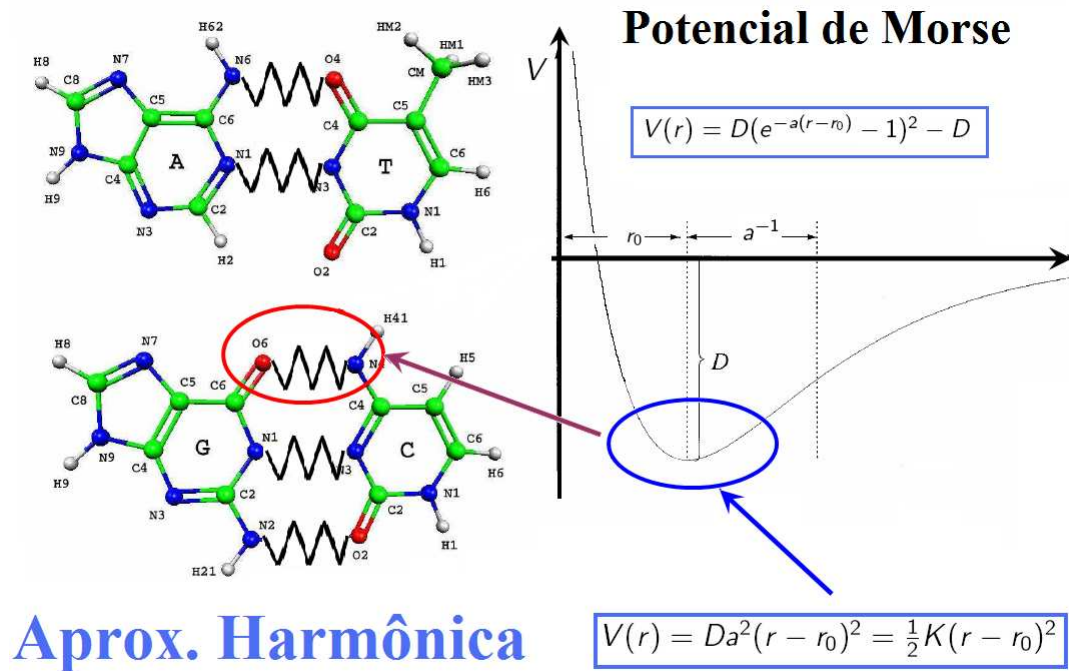


Figura 2.10: Aproximação harmônica do Potencial de Morse

Constante de mola intracadeia

Dos resultados experimentais Fig.1.11 temos que quando a força for superior a 5 pN e menor a 60 pN o potencial que descreve as interações entre os açúcares e os fosfatos pode-se tomar em primeira aproximação como um potencial harmônico $W(r)$, o qual é devido à contribuição puramente elástica associada com a tensão da dupla hélice ao longo do próprio eixo.

$$W(r) = \frac{1}{2}K_1(r - r_0)^2 \quad (2.7)$$

A escolha dos possíveis parâmetros K_1 vai depender de condições ambientais como a temperatura e o PH, os possíveis valores para esta constante são mostrados na tabela 2.2.

Constante de Mola	Valor	Sistema	Referencias
		unidimensional	
K_1	1N/m a 300N/m	Dupla cadeia 4 cadeias	[59],[60],[61]
K_{A-T}	19.5N/m a 36.9N/m	Dupla cadeia 4 cadeias	[68],[49],[48]
K_{C-G}	31.2N/m a 110.6N/m	Dupla cadeia 4 cadeias	[68],[49],[48]
K_2	70N/m	4 cadeias	[70]

Tabla 2.2: *Constante de mola usadas*

2.4 Leitura do código genético

A seqüência dos pares de bases no DNA codifica a informação para a síntese de proteínas, que são polímeros compostos de 20 diferentes amino-ácidos. Devido a que existem apenas quatro possíveis bases no DNA e uma base não pode codificar um amino-ácido, o código usa três consecutivas letras para indicar um determinado amino-ácido sobre a fita do DNA. Por exemplo, a série CTT codifica o amino-ácido leucina. Com três letras por amino-ácidos o código é redundante e, por exemplo, CTC também codifica a leucina. Além disso algumas seqüências específicas não são usadas para codificar um amino-ácidos, como por exemplo TAA que marca o final de um gene que codifica uma determinada proteína.

Além, os genes do DNA contém regiões que não codificam informação e cujo papel ainda não é totalmente compreendido. Alguns deles poderiam ser simplesmente reminiscência da evolução dos organismos.

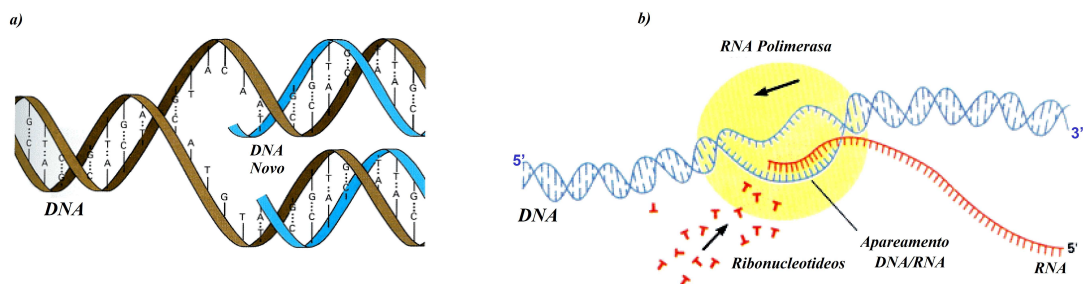


Figura 2.11: a) Processo de replicação e b) Processo de transcrição

Ler o código genético é uma operação complexa, porque, como é mostrado na Fig.2.11, as bases, que contêm a informação, estão escondidas no interior da dupla hélice, e não são facilmente disponíveis para a reação química. Por conseguinte, o acesso ao código exige grandes distorções da estrutura do DNA. Durante a replicação do DNA Fig.2.11a, que ocorre durante a divisão celular, por exemplo, o total da molécula é copiado, abrindo-a como um zíper.

A transcrição do DNA é a leitura de um único gene para sintetizar uma proteína e que ocorre muitas vezes mais que a replicação. É realizada sobre o controle de uma enzima, a RNA-polimerasa, que busca ao longo da molécula do DNA o início do gene. Então, depois de encontrado, a dupla hélice é desenrolada num comprimento de cerca de 20 pares como se mostra na Fig.2.11b.

As bases, que estão expostas são copiadas numa molécula do RNA, que será o modelo para a síntese da proteína, e ‘bolha de transcrição’, se movimenta ao longo do DNA, fechando pares de base que foram lidas e abrindo novas até o final do gene é atingido.

A desnaturação térmica do DNA (A proteína perde a sua estrutura tridimensional e sofre a quebra de algumas ligações entre os pares de base), tem algumas semelhanças com a transcrição, e pode ser descrita numa primeira aproximação, a partir de nossos modelos como a introdução de buracos na estrutura como se motra na Fig.2.12. Estes estudos podem ser vistos como um primeiro passo para a modelagem transcrição.

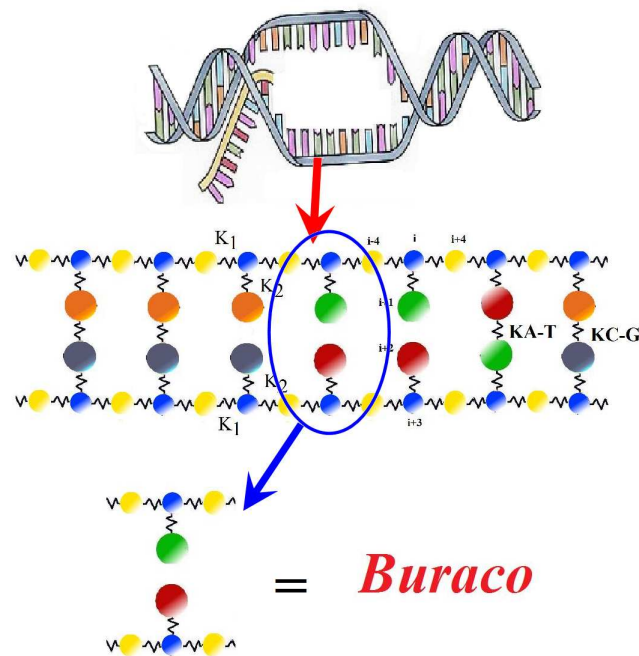


Figura 2.12: Buracos que representam a quebra da ligação entre as bases de um par

Equações de movimento para os modelos do DNA

Todas as energias de ligação entre os diferentes elementos dos diferentes modelos são descritos por potenciais harmônicos da forma:

$$V_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\alpha,\beta} V_{i,j,\alpha,\beta} x_{i,\alpha} x_{j,\beta} \quad (3.1)$$

onde $x_{i\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$) são as componentes cartesianas em três dimensões do deslocamento do átomo i . Podemos escrever o hamiltoniano (cinética + potencial) do sistema como:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} m_i \dot{x}_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij\alpha\beta} V_{i,j,\alpha,\beta} x_{i,\alpha} x_{j,\beta} \quad (3.2)$$

onde m_i é a massa do elemento i . É conveniente transformar as coordenadas e coeficientes como elementos dependentes da massa:

$$s_{i\alpha} = m_i^{1/2} x_{i\alpha} \quad (3.3a)$$

$$W_{i\alpha,j\beta} = (m_i m_j)^{-1/2} V_{i\alpha,j\beta} \quad (3.3b)$$

de modo que o hamiltoniano torna-se

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \dot{s}_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij\alpha\beta} W_{ij\alpha\beta} s_{i,\alpha} s_{j,\beta} \quad (3.4)$$

A Equação anterior leva às equações clássicas de movimento

$$\ddot{s}_{i\alpha} + \sum_{j\beta} W_{i\alpha j\beta} s_{j\beta} = 0 \quad (3.5)$$

Para vibrações normais do sistema, a equação anterior tem $3N$ soluções da forma

$$s_{i\alpha} = u_{i\alpha,l} \cos(\omega_l t + \epsilon_l) \quad (3.6)$$

onde os u 's são soluções da equação matricial de autovalores

$$\sum_{j\beta} W_{i\alpha j\beta} u_{j\beta,l} = \omega_l^2 u_{i\alpha,l} \quad (3.7)$$

Os quais são normalizados

$$\sum_{i\alpha j\beta} u_{i\alpha,l} u_{i\alpha,l'} = \delta_{ll'} \quad (3.8)$$

Os vetores $u_{i\alpha}$ formam uma matriz unitária, e fornecem a base para uma transformação de coordenadas cartesianas $s_{i\alpha}$ para coordenadas normais q_l :

$$\begin{cases} s_{i\alpha} = \sum_l u_{i\alpha,l} q_l \\ q_l = \sum_{i\alpha} u_{i\alpha,l} s_{i\alpha} \end{cases} \quad (3.9)$$

Na representação q a equação de movimento e a energia têm a forma

$$\ddot{q}_l + \omega_l^2 q_l = 0 \quad (3.10)$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_l \dot{q}_l^2 + \omega_l^2 q_l^2 \quad (3.11)$$

Aqui os autovalores da matriz W representam as frequências normais de vibração e os autovetores representam os modos normais de vibração; estes últimos formam um conjunto completo, ou seja, eles fornecem uma base para representar qualquer movimento arbitrário do sistema (ou seja, qualquer movimento sujeito às mesmas condições

de fronteira satisfeitas pelas vibrações normais próprias). Se o sistema é um conjunto de osciladores harmônicos livres com energia distribuída de modo particular entre os diferentes modos, esta distribuição persiste, isto é, não há troca de energia entre os modos.

Como o DNA é um sistema tão complexo, não existe um modelo completo para a descrição da sua dinâmica, o grau de aproximação dos modelos vai depender, como já se falou, das características dinâmicas que se querem descrever. Neste trabalho queremos estudar a localização dos modos vibracionais do DNA como um sistema desordenado; para tratar o grau de localização num sistema com tantos parâmetros é razoável considerar que os elementos do DNA (Bases, açúcares e fosfatos) só tem deslocamentos na direção x . Assim, para cada elemento nos três modelos tratados temos uma só equação de movimento que envolve a matriz dinâmica, esta equação de movimento tem a forma:

$$\ddot{s}_i + \sum_j W_{ij} s_j = 0 \quad (3.12)$$

Esta equação mostrou-se adequada em outros contextos [28], [78].

3.1 Cadeia unidimensional

3.1.1. Cadeia unidimensional desordenada

Nós vamos estudar uma cadeia unidimensional desordenada introduzindo desordem só nas massas.

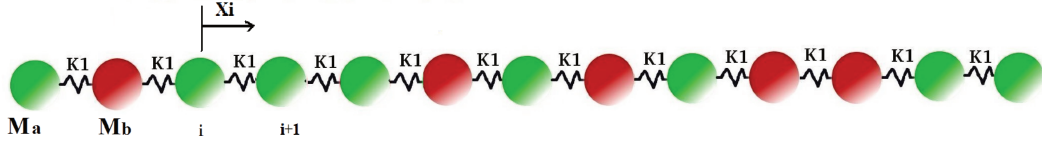


Figura 3.1: Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas e uma mola

A equação de movimento para cada elemento é

$$m_i \ddot{x}_i = k_1(x_{i-1} - x_i) + k_1(x_{i+1} - x_i) \quad (3.13)$$

Fazendo a mudança de variável entre s e x eq.3.3a obtemos,

$$\ddot{s}_i + \sum_j W_{ij} s_j = 0 \quad (3.14)$$

onde

$$W_{ij} = \begin{cases} 2K_1/m_i, & \text{se } i = j; \\ -K_1/\sqrt{m_i m_j}, & \text{se } j = i \pm 1; \\ 0, & \text{outro caso.} \end{cases} \quad (3.15)$$

É conveniente introduzir condições periódicas de fronteira. Assumimos que para uma cadeia de N átomos ($i = 1, \dots, N$) o átomo 1 está diretamente ligado ao átomo N .

$$\begin{aligned} S_{N+1} &= S_1, & S_0 &= S_N \\ m_{N+1} &= m_1, & m_0 &= m_N \end{aligned} \quad (3.16)$$

A matriz dinâmica é portanto:

$$\begin{pmatrix} 2K_1/m_1 & -K_1/\sqrt{m_1 m_2} & 0 & \dots & 0 & -K_1/\sqrt{m_1 m_N} \\ -K_1/\sqrt{m_2 m_1} & 2K_1/m_2 & -K_1/\sqrt{m_2 m_3} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & -K_1/\sqrt{m_i m_{i-1}} & 2K_1/m_i & -K_1/\sqrt{m_i m_{i+1}} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & -K_1/\sqrt{m_{N-1} m_{N-2}} & 2K_1/m_{N-1} & -K_1/\sqrt{m_{N-1} m_N} \\ -K_1/\sqrt{m_N m_1} & 0 & \dots & 0 & -K_1/\sqrt{m_N m_{N-1}} & 2K_1/m_N \end{pmatrix}$$

Diagonalizando esta matriz, podemos encontrar as N frequências normais de vibração do sistema.

Caso do DNA

No caso do DNA, a cadeia unidimensional desordenada seria formada só por dois tipos de elementos, como se mostra na Fig.2.7: Um primeiro tipo m_{C-G} representa a massa do par de bases C e G mais dois fosfatos e dois açúcares e um segundo dado por m_{A-T} que representa o par de bases A e T mais dois fosfatos e dois açúcares. Encontrar as frequências normais de vibração deste sistema que representa o DNA, equivale a diagonalizar a matriz anterior com o fato de ter só dois tipos de massas m_{C-G} e m_{A-T} com uma constante de mola k_1 . O valor da constante pode ser obtido indiretamente através de experimentos como os descritos anteriormente; estes resultados mostram um intervalo de validades entre [1 a 300 N/m], o valor desta constante vai depender principalmente das condições ambientais.

3.1.2. Cadeia unidimensional ordenada

O DNA como uma Cadeia monoatômica

Nós consideramos o DNA como uma cadeia unidimensional formada por um só tipo de massa, Fig.3.2, esta massa média é igual:

$$m = (m_{C-G} + m_{A-T})/2 + 2m_f + 2m_a \quad (3.17)$$

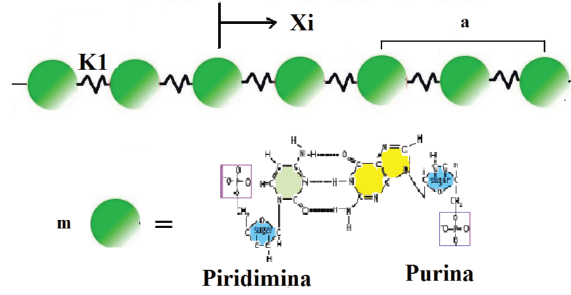


Figura 3.2: O DNA como uma cadeia unidimensional monoatômica. A massa m é a massa média dos dois pares de bases mais duas vezes a massa do açúcar e duas vezes a massa do fosfato.

A matriz dinâmica tem a forma

$$W = \begin{pmatrix} 2K_1/m & -K_1/m & 0 & \dots & 0 & -K_1/m \\ -K_1/m & 2K_1/m & -K_1/m & 0 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & -K_1/m & 2K_1/m & -K_1/m & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \dots & 0 & -K_1/m & 2K_1/m & -K_1/m \\ -K_1/m & 0 & \dots & 0 & -K_1/m & 2K_1/m \end{pmatrix}$$

Os autovalores desta matriz correspondem ao quadrado das frequências normais de vibração. Para diagonalizar este tipo de matriz de blocos usamos o teorema de Friedman [71], que estabelece que os autovalores de uma matriz de blocos tipo:

$$W = \begin{pmatrix} W_0 & W_1 & W_2 & \dots & W_{n-1} \\ W_{n-1} & W_0 & W_1 & \dots & W_{n-2} \\ W_{n-2} & W_{n-1} & W_0 & \dots & W_{n-3} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ W_1 & W_2 & W_3 & \dots & W_0 \end{pmatrix}$$

São os autovalores das N matrizes reduzidas:

$$W^R(k_s) = \sum_{t=0}^{n-1} W_t \text{Exp}(2ik_s t) \quad s = 0, 1, \dots, n-1$$

$$k_s = \pi s/n \quad (3.18)$$

Um autovetor $u^R(k_s)$ de $W^R(k_s)$, com autovalor $\omega^2(k_s)$, corresponde a um autovetor

$u(k_s)$ de W , também correspondente ao autovalor $\omega^2(k_s)$.

$$u(k_s) = \begin{pmatrix} u^R(k_s) \exp(2ik_s) \\ u^R(k_s) \exp(4ik_s) \\ \vdots \\ u^R(k_s) \exp(2(n-1)ik_s) \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Para o caso do DNA como uma cadeia unidimensional monoatômica, teríamos que

$$W_t = \begin{cases} 2k_1/m, & (= W_{ii}) & t = 0 \\ -k_1/m & (= W_{i,i\pm 1}) & t = 1, N-1 \\ 0 & \text{outro} & \text{caso} \end{cases} \quad (3.20)$$

E as frequências quadráticas de vibração seriam portanto,

$$\begin{aligned} \omega^2(s) &= \frac{4k_1}{m} (2 - \exp(2ik_s) - \exp(2(N-1)ik_s)) \\ \omega^2(s) &= \frac{4K_1}{m} \sin^2(s\pi/N) \quad (s = 0, 1, 2, \dots, N-1) \end{aligned}$$

Temos que o tamanho da cadeia é $L = Na/2$, assim,

$$s\pi/N = s\pi a/2L = K_n a/2 \quad (3.21)$$

como

$$\nu = 2\pi\omega \quad (3.22)$$

temos que

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{K_1}{m}} |\sin(k_n a/2)| \quad (3.23)$$

A Fig.3.3 mostra a curva de ν vs k , descrita pela eq.3.23, para o DNA como uma cadeia monoatômica, a massa média é $617,91 u.m.a$ e a constante de mola $k_1 = 195 N/m$

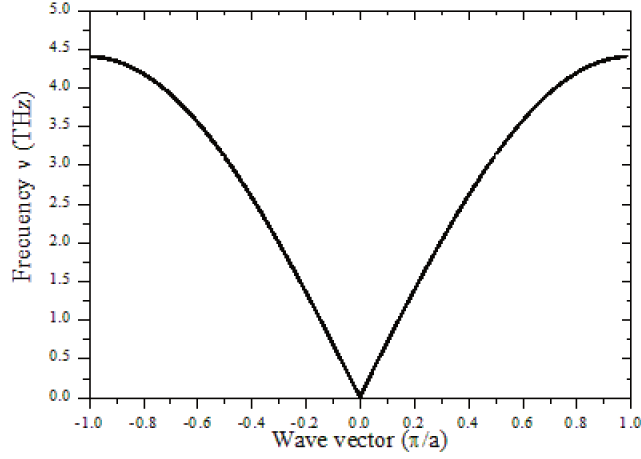


Figura 3.3: ν vs k o DNA como uma rede monoatômica linear, considerando interações somente entre primeiros vizinhos (eq.3.23). A faixa para a qual é $k \leq \pi/a$ chamada de primeira zona de Brillouin.

Cadeia Diatômica

Vamos agora considerar a cadeia formada por duas massas, ocupando lugares alternados Fig.3.4.

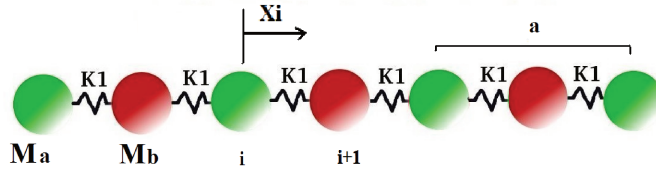


Figura 3.4: Cadeia unidimensional formada por duas massas ocupando lugares alternados

Neste caso, a matriz dinâmica é dada por;

$$W = \begin{pmatrix} 2K_1/m_1 & -K_1/\sqrt{m_1 m_2} & 0 & 0 & \dots \\ -K_1/\sqrt{m_2 m_1} & 2K_1/m_2 & -K_1/\sqrt{m_2 m_1} & 0 & \dots \\ 0 & -K_1/\sqrt{m_2 m_1} & 2K_1/m_1 & -K_1/\sqrt{m_1 m_2} & \dots \\ 0 & 0 & -K_1/\sqrt{m_2 m_1} & 2K_1/m_2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Ao diagonalizar esta matriz através do método de Friedman obtemos a matriz reduzida

$$W^R(k_s) = \begin{pmatrix} 2K_1/m_1 & -K_1/\sqrt{m_1 m_2}(1 + \exp(-2ik_s)) \\ -K_1/\sqrt{m_1 m_2}(1 + \exp(2ik_s)) & 2K_1/m_2 \end{pmatrix}$$

Cujos autovalores

$$\omega^2 = k_1\left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}\right) \pm k_1\left(\left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}\right)^2 - \frac{4\sin^2(s\pi/N)}{M_a M_b}\right)^{1/2} \quad (3.24)$$

correspondem às frequências quadráticas normais de vibração da cadeia diatômica ordenada. Temos que o comprimento da cadeia é $L = Na/2$, assim,

$$s\pi/N = s\pi a/2L = K_n a/2 \quad (3.25)$$

Como

$$\nu = 2\pi\omega \quad (3.26)$$

temos finalmente

$$\nu^2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k_1\left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}\right) \pm k_1\left(\left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}\right)^2 - \frac{4\sin^2(ka/2)}{M_a M_b}\right)^{1/2}} \quad (3.27)$$

A curva de dispersão da rede diatômica dada pela eq.3.27 é mostrada na Fig.3.5 para o caso de $m_a = 2m_b$, $m_b = 617u.m.a$ com constante de mola $k_1 = 195N/m$. Obtém-se dois ramos possíveis: o ramo de baixo, determinado pelo sinal negativo da eq.3.27, é chamado de ramo acústico, enquanto o de cima, determinado pelo sinal positivo da equação, é conhecido por ramo ótico. Entre os dois ramos se encontra uma faixa de frequências que não tem solução para k real. Esta faixa é conhecida como gap de banda.

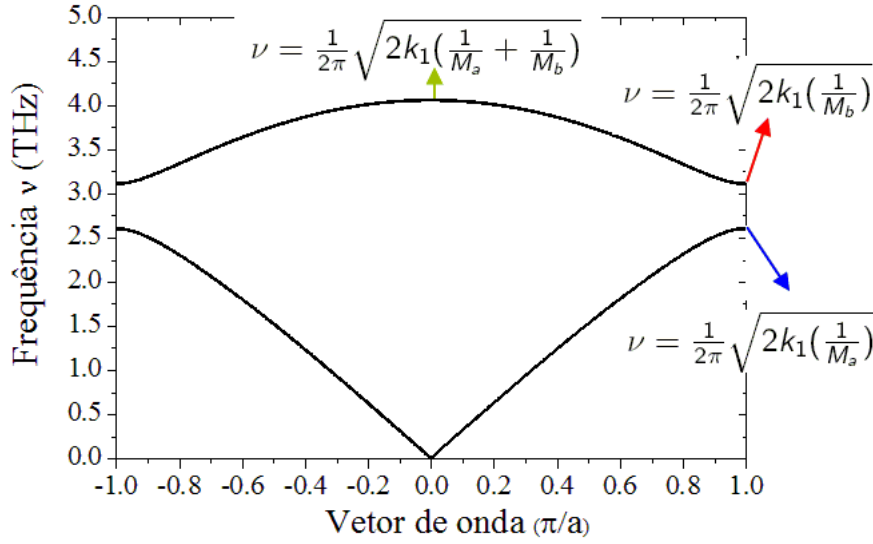


Figura 3.5: Relação de dispersão para a propagação de uma onda longitudinal em uma cadeia linear diatômica, para $ma = 2mb, m_b = 617u.m.a$ e $k_1 = 195N/m$. O ramo de baixo é o ramo acústico, e o ramo superior é chamado de ramo ótico

Ramo acústico

O ramo acústico de uma rede diatômica é qualitativamente igual à relação de dispersão de uma rede monoatômica. A velocidade de grupo é nula nos limites da zona, e ν é lineal em relação com k para grandes comprimentos de onda:

$$k \ll \frac{\pi}{a} \quad \nu \ll \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k_1}{m_a}} \quad (3.28)$$

Da equação de autovalores e autovetores de W^R

$$W^R \mathbf{U} = \omega^2 \mathbf{U} \quad (3.29)$$

$$\begin{pmatrix} 2k_1 - m_a \omega^2 & -k_1(1 + \exp(-ika)) \\ -k_1(1 + \exp(ika)) & 2k_1 - m_b \omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

Temos que a razão entre as amplitudes de vibração dos átomos vizinhos, (u/v) , é função da frequência,

$$\frac{u}{v} = \frac{2k_1 - m_b\omega^2}{2k_1 \cos(ka/2)} = \frac{2k_1 \cos(ka/2)}{2k_1 - m_a\omega^2} \quad (3.31)$$

Para grandes comprimentos de onda, no limite contínuo, A razão (u/v) se torna unitária, o que indica que todos os átomos vibram em fase e com a mesma amplitude. No limite da zona de Brillouin:

$$k = \frac{\pi}{a} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k_1}{m_a}} \quad (3.32)$$

A razão $(u/v) \rightarrow \infty$. Isto significa que v é praticamente nulo comparando com u , ou seja, no limite da zona somente os átomos de massa m_a , os mais pesados, vibram, justificando o fato de somente m_a aparecer na expressão da frequência no limite da banda, $\omega\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k_1}{m_a}}$.

Ramo ótico

O ramo ótico de vibração da rede é assim chamado porque os modos deste ramo podem ser excitados em sólidos que possuem partículas iônicas utilizando-se luz. Por exemplo, podemos excitar modos óticos em sólidos onde os vizinhos possuem cargas elétricas de sinais opostos, utilizando o campo elétrico de uma luz com certa frequência. Neste caso, os primeiros vizinhos oscilam fora de fase, i.e., a razão entre as amplitudes de vibração entre eles (u/v) é negativa. Isto é uma característica de todo o ramo ótico. Voltemos a considerar a razão entre as amplitudes de vibração, (u/v) , agora no limite de grandes comprimentos de onda. Para os modos do ramo ótico, os quais satisfazem:

$$k \rightarrow 0 \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{2k_1 \left(\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right)} \quad (3.33)$$

temos:

$$(u/v) = -\frac{m_a}{m_b} \quad (3.34)$$

Portanto, para grandes comprimentos de onda os primeiros vizinhos vibram fora de fase; contudo, os centros de massa entre cada par de vizinhos se mantém imóvel. Percebe-se que a velocidade de grupo no centro da zona ($k = 0$) é nula, e portanto a onda é estacionária. No limite da zona, $\frac{\pi}{a}$ a frequência é dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k_1}{m_b}} \quad (3.35)$$

Se analisarmos a razão (u/v), vemos que no limite da zona, vemos que (u/v) = 0, mostrando que os átomos de massa m_a ficam imóveis. Também temos, neste caso, que a velocidade de grupo é nula, ou seja, as ondas neste limite são estacionárias.

Caso do DNA como uma cadeia diatômica ordenada

Para o caso em que temos duas massas que representam os dois possíveis conjuntos de elementos no DNA Fig.2.7 temos a relação de dispersão mostrada na fig.3.6

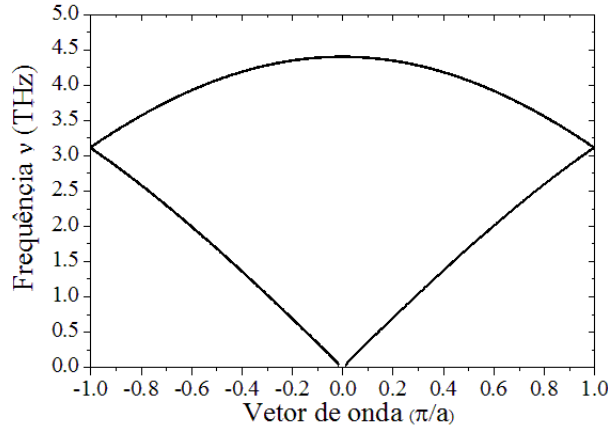


Figura 3.6: Relação de dispersão para o caso do DNA como uma cadeia diatômica ordenada $m_b = 617,422u.m.a$ e $m_a = 618,406$ com constante de mola $K_1 = 195N/m$

Como a diferença entre as massas é da ordem de 0.013 u.m.a., tem-se um gap da ordem de 0.217 THz. A máxima frequência é 4.37 THz e o gap acontece na frequência 3.123 THz.

Esses dois exemplos são casos do livro texto e discutidos aqui apenas como uma forma de introdução aos conceitos utilizados.

3.2 Dupla cadeia

3.2.1. Dupla cadeia desordenada

Vamos a considerar um sistema formado por massas diferentes acopladas entre si por constantes de mola intracadeia k_1 e constantes de mola intercadeia k_2 , como se mostra na Fig.3.7. O deslocamento dos elementos ocorre somente na direção x , ou seja, só são considerados modos longitudinais.

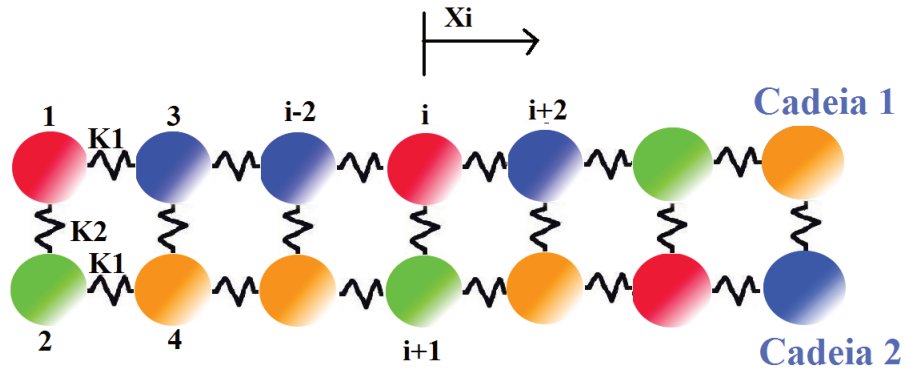


Figura 3.7: Dupla cadeia desordenada formada por diferentes tipos de massas e duas constantes de mola, intracadeia k_1 e intercadeia k_2

Baseados na configuração mostrada na Fig.3.7, temos que a equação de movimento para o elemento i , por exemplo, é dada por:

$$m_i \ddot{x}_i = \begin{cases} k_1(x_{i-2} - x_i) + k_1(x_{i+2} - x_i) + k_2(x_{i+1} - x_i), & \text{Se } i \text{ esta na cadeia 1} \\ k_1(x_{i-2} - x_i) + k_1(x_{i+2} - x_i) + k_2(x_{i-1} - x_i), & \text{Se } i \text{ esta na cadeia 2} \end{cases} \quad (3.36)$$

Fazendo a mudança de variável entre s e x eq.3.3a obtemos,

$$\ddot{s}_i + \sum_j W_{ij} s_j = 0 \quad (3.37)$$

Onde a matriz dinâmica W_{ij} é dada por:

$$W_{ij} = \begin{cases} (2K_1 + K_2)/m_i, & j = i; \\ -K_1/\sqrt{m_i m_j}, & \text{se } j = i \pm 2; \\ -K_2/\sqrt{m_i m_j}, & \text{se } i \text{ é ímpar e } j = i + 1; \\ -K_2/\sqrt{m_i m_j}, & \text{se } i \text{ é par e } j = i - 1; \\ 0, & \text{outro caso.} \end{cases} \quad (3.38)$$

As condições de fronteira são as seguintes:

$$\begin{aligned} s_{N+1} &= s_1 & s_{-1} &= s_{N-1}; \\ s_{N+2} &= s_2 & s_0 &= s_N; \\ m_{N+1} &= m_1 & m_{-1} &= m_{N-1}; \\ m_{N+2} &= m_2 & m_0 &= m_N. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Diagonalizando esta matriz, encontramos as frequências (quadráticas) normais de vibração. Para o caso do DNA, a constante de mola k_2 pode ter dois valores dependendo do tipo de par de base que acopla: k_{A-T} e k_{C-G} .

3.2.2. Dupla cadeia ordenada

Vamos a considerar que a dupla cadeia esta formada só por um tipo de massa m e duas constantes de mola como se mostra na Fig.3.8, como ponto de partida para entender o caso geral.

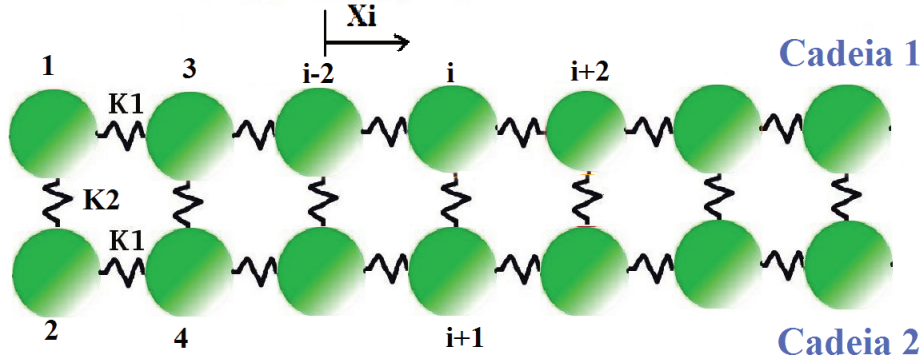


Figura 3.8: O DNA como uma Dupla cadeia ordenada formada por um só tipo de massa de base e duas constantes de mola, intracadeia k_1 e intercadeia k_2

Para este caso a matriz dinâmica reduzida é:

$$W^R(k_s) = \begin{pmatrix} \frac{2k_1+k_2}{m_1} & -\frac{k_2}{m_1} & -\frac{k_1}{m_1}(1+e^{-2ik_s}) & 0 \\ -\frac{k_2}{m_1} & \frac{2k_1+k_2}{m_1} & 0 & -\frac{k_1}{m_1}(1+e^{-2ik_s}) \\ -\frac{k_1}{m_1}(1+e^{2ik_s}) & 0 & \frac{2k_1+k_2}{m_1} & -\frac{k_2}{m_1} \\ 0 & -\frac{k_1}{m_1}(1+e^{2ik_s}) & -\frac{k_2}{m_1} & \frac{2k_1+k_2}{m_1} \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

onde,

$$K_s = \pi s/N \quad s = 1, 2, 3, \dots, N-1 \quad (3.41)$$

Só existe um tipo de célula unitária formada por 4 elementos: dois da primeira cadeia e dois da segunda (por exemplo, a massa 1, 2, 3 e 4 formam uma célula unidade), assim, existe só um modo acústico e três óticos.

Ramo acústico

Resolvendo os autovalores de $w^R(k_s)$ temos que o ramo acústico está descrito por

$$\omega_A^2 = \frac{2k_1}{m}(1 - \cos(ka/2)) \quad (3.42)$$

No limite de grandes comprimentos de onda temos que a frequência angular w_A é linear com k , tal que

$$k \rightarrow 0; \quad \omega_A \rightarrow 0. \quad (3.43)$$

Nos limite da Zona de Brillouin

$$k = \pm\pi/a; \quad \omega_A = \sqrt{\frac{2K_1}{m}}. \quad (3.44)$$

Tanto para o caso acústico como no caso ótico, para todas as frequências possíveis todos os elementos do sistema participam do modo normal de vibração.

Ramo ótico

Existem três ramos acústicos dados por:

$$\omega_{O1}^2 = \frac{2k_1}{m}(1 - \cos(ka/2)) + \frac{2K_2}{m} \quad (3.45)$$

$$\omega_{O2}^2 = \frac{2k_1}{m}(1 + \cos(ka/2)) \quad (3.46)$$

$$\omega_{O3}^2 = \frac{2k_1}{m}(1 + \cos(ka/2)) + \frac{2K_2}{m} \quad (3.47)$$

No limite de grandes comprimentos de onda temos que:

$$\left\{ \begin{array}{l} k \rightarrow 0 \\ \omega_{O1} = \sqrt{\frac{2k_2}{m}}; \\ \omega_{O2} = \sqrt{\frac{4k_1}{m}}; \\ \omega_{O3} = \sqrt{\frac{4k_1+2k_2}{m}} \end{array} \right. \quad (3.48)$$

Nos limite da zona de Brillouin

$$\left\{ \begin{array}{l} k = \pm\pi/a; \\ \omega_{O1} = \sqrt{\frac{2k_1+2k_2}{m}}; \\ \omega_{O2} = \sqrt{\frac{2k_1}{m}}; \\ \omega_{O3} = \sqrt{\frac{2k_1+2k_2}{m}}. \end{array} \right. \quad (3.49)$$

Estes ramos óticos possuem uma velocidade de grupo $\frac{dw}{dk}$ não nula no limite da zona de Brillouin, portanto não são ondas estacionárias.

O DNA como uma dupla cadeia ordenada

Para o caso do DNA como uma dupla cadeia ordenada, a massa m é as constantes de mola intracadeia e intercadeia estão dadas por:

$$m = (m_A + m_T + m_C + m_G)/4 + m_f + m_a = 308,957u.m.a \quad (3.50)$$

$$K_1 = 195N/m$$

$$k_2 = 19,5N/m \quad (3.51)$$

A massa m é a massa média dos quatro tipos de bases possíveis mais a massa de um fosfato e a massa de um açúcar. Tomamos o valor da constante de mola K_1 como um dos valores possíveis obtidos experimentalmente, e a constante de mola k_2 como um dos possíveis valores para a constante de mola entre as bases.

baseados neste, e considerando a frequência como $\nu = \frac{1}{2\pi}\omega$ obtemos a Fig.3.9 que mostra um esquema do comportamento dos ramos em função do vetor de onda k para um sistema aproximado do DNA como uma dupla cadeia.

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k_1}{m} (1 - \cos(ka/2))} \\ \nu_2 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k_1}{m} (1 - \cos(ka/2)) + \frac{2K_2}{m}} \\ \nu_3 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k_1}{m} (1 + \cos(ka/2))} \\ \nu_4 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k_1}{m} (1 + \cos(ka/2)) + \frac{2K_2}{m}} \end{aligned} \quad (3.52)$$

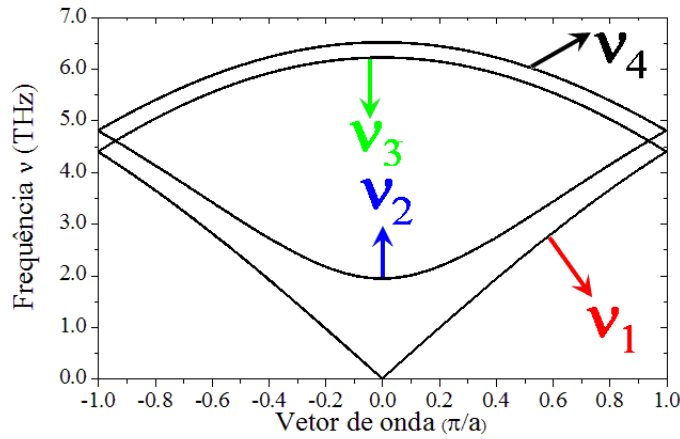


Figura 3.9: Relação de dispersão para a propagação de uma onda longitudinal no DNA como numa dupla cadeia. O ramo de baixo é o ramo acústico, e os ramos superiores são chamados de ramos óticos. Aqui $m=308.957$ u.m.a, $K_1 = 195N/m$ e $K_2 = 19,5N/m$

A aproximação harmônica do modelo de Peyrard, reduz-se neste caso: a uma massa media $m=308.957$ u.m.a e duas constante de mola $k_1 = 0,96N/m$ e $K_2 = 19,5N/m$. Temos a presença de um gap. Este gap depende só das constante de acoplamento, quanto maior a diferença entre as constantes intracadeia e intercadeia maior o gap. A Fig.3.10 mostra a relação de dispersão para este caso.

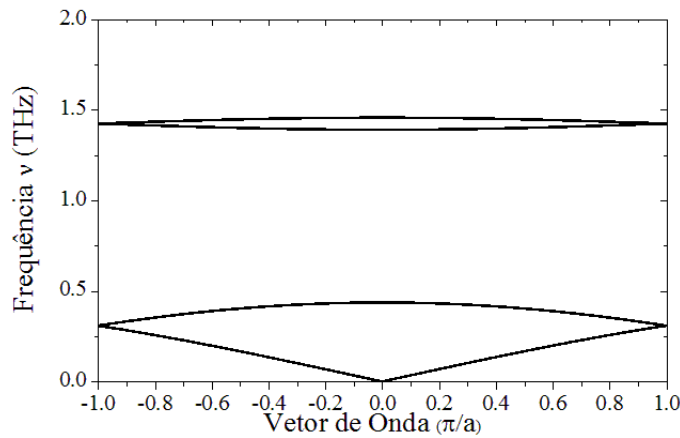


Figura 3.10: Relação de dispersão para a propagação de uma onda longitudinal no DNA como numa dupla cadeia. Aproximação Harmônica do modelo de Peyrard

3.3 O DNA como 4 cadeias

3.3.1. Caso desordenado

Vamos a considerar um sistema como o mostrado na Fig.3.11, este está formado por duas cadeias ordenadas e duas cadeias desordenadas: As cadeias ordenadas representam os açúcares (azuis) e os fosfatos (amarelos) e as cadeias desordenadas estão formadas por 4 tipos diferentes de massas que representa os 4 tipos de bases presentes no DNA.

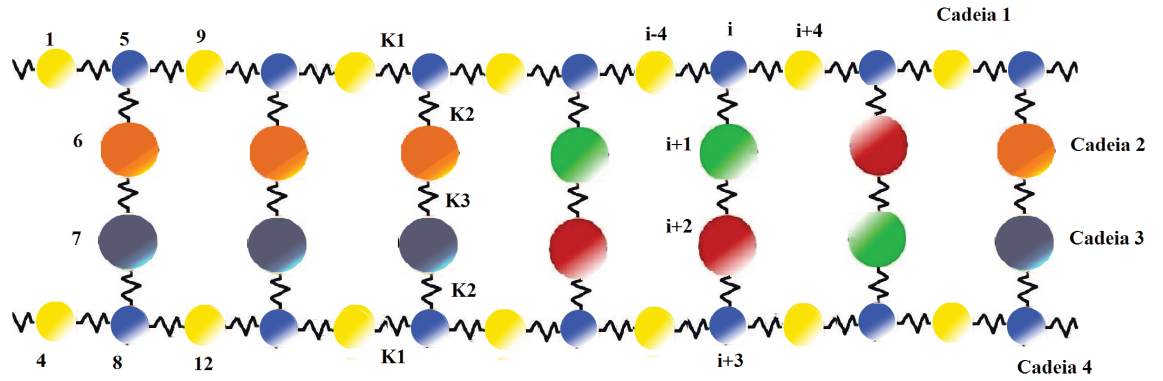


Figura 3.11: O DNA como 4 cadeias, sistema desordenado

Baseados na configuração mostrada na Fig.3.11, temos que a equação de movimento para o elemento i , por exemplo, está dada por:

$$m_i \ddot{x}_i = \begin{cases} k_1(x_{i-4} - x_i) + k_1(x_{i+4} - x_i) + k_2(x_{i+1} - x_i), & \text{Se } i \text{ esta na cadeia 1} \\ k_2(x_{i-1} - x_i) + k_3(x_{i+1} - x_i), & \text{Se } i \text{ esta na cadeia 2} \\ k_2(x_{i+1} - x_i) + k_3(x_{i-1} - x_i), & \text{Se } i \text{ esta na cadeia 3} \\ k_1(x_{i-4} - x_i) + k_1(x_{i+4} - x_i) + k_2(x_{i-1} - x_i). & \text{Se } i \text{ esta na cadeia 4} \end{cases} \quad (3.53)$$

Fazendo a mudança de variável entre s e x eq.3.3a obtemos,

$$\ddot{s}_i + \sum_j W_{ij} s_j = 0 \quad (3.54)$$

Onde os elementos da matriz dinâmica W_{ij} são:

$$W_{ij} = \begin{cases} \frac{2k_1}{m_i}, & j=i \text{ e } i=1,9,17,\dots; \\ \frac{2k_1}{m_i}, & j=i \text{ e } i=4,12,19,\dots; \\ -\frac{k_1}{\sqrt{m_i m_j}}, & j = i \pm 4 \text{ e } i=1,9,17,\dots; \\ -\frac{k_1}{\sqrt{m_i m_j}}, & j = i \pm 4 \text{ e } i=4,12,19,\dots; \\ \frac{2k_1+k_2}{m_i}, & j=i \text{ e } i=5,13,21,\dots; \\ \frac{2k_1+k_2}{m_i}, & j=i \text{ e } i=8,16,24,\dots; \\ -\frac{k_1}{\sqrt{m_i m_j}}, & j = i \pm 4 \text{ e } i=5,13,21,\dots; \\ -\frac{k_1}{\sqrt{m_i m_j}}, & j = i \pm 4 \text{ e } i=8,16,24,\dots; \\ -\frac{k_2}{\sqrt{m_i m_j}}, & j=i+1 \text{ e } i=5,13,21,\dots; \\ -\frac{k_2}{\sqrt{m_i m_j}}, & j=i-1 \text{ e } i=8,16,24,\dots; \\ -\frac{k_2+k_3}{m_i}, & j=i \text{ e } i=6,14,22,\dots; \\ -\frac{k_2+k_3}{m_i}, & j=i \text{ e } i=7,15,23,\dots; \\ -\frac{k_2}{\sqrt{m_i m_j}}, & j=i-1 \text{ e } i=6,14,22,\dots; \\ -\frac{k_2}{\sqrt{m_i m_j}}, & j=i+1 \text{ e } i=7,15,23,\dots; \\ -\frac{k_3}{\sqrt{m_i m_j}}, & j=i+1 \text{ e } i=6,14,22,\dots; \\ -\frac{k_3}{\sqrt{m_i m_j}}, & j=i-1 \text{ e } i=7,15,23,\dots \end{cases} \quad (3.55)$$

Diagonalizando esta matriz encontramos as frequências normais de vibração. Ainda que as cadeias interiores sejam desordenadas, elas mantêm uma correlação de curto alcance através da constante k_3 a qual dependendo do tipo de par de base pode-se tornar: K_{A-T} para o caso A-T ou k_{C-G} para o caso C-G.

3.3.2. Caso ordenado

Vamos a considerar uma só base, a qual é representada pela massa média dos quatro tipos de bases possíveis, como se mostra na Fig.3.12

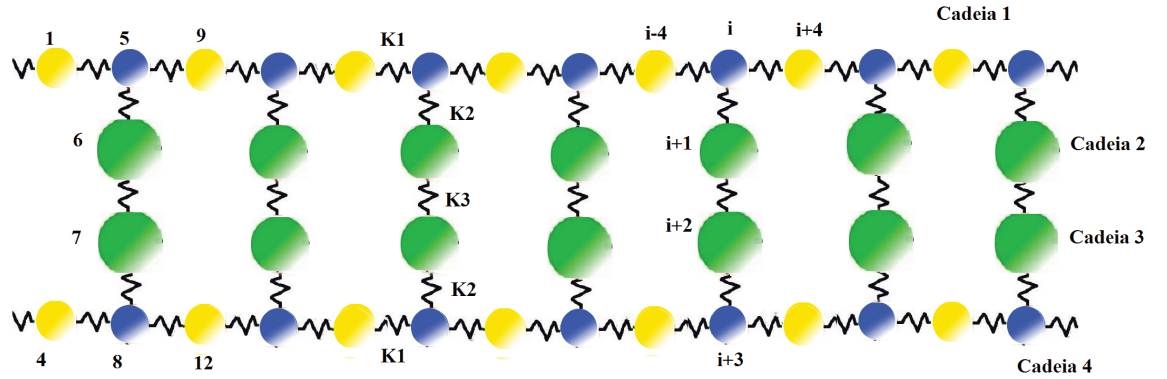


Figura 3.12: O DNA como 4 cadeias: sistema ordenado

Tendo em conta a configuração do sistema mostrado na Fig.3.12, e usando como massa média $m=129.863$ u.m.a e como constantes de mola $k_1 = 195$ N/m, $k_2 = 70$ N/m e $k_3 = 19,5$ N/m construímos a matriz dinâmica através das relações dadas por w_{ij} . Diagonalizando a matriz resultante através do uso da rotina zheev -Lapack (como fazemos para todos os casos desordenados) obtivemos 6 ramos, um acústico e 5 óticos. O ramo óptico mais alto é duplamente degenerado. Isto é mostrado na Fig.3.13

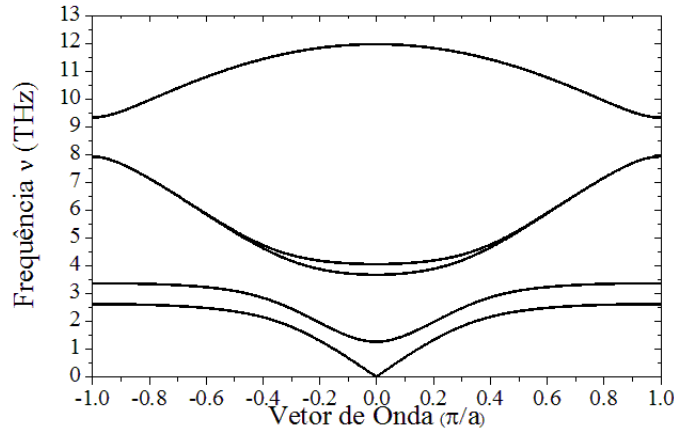


Figura 3.13: Relação de dispersão para a propagação de uma onda longitudinal no DNA como um sistema de 4 cadeias.

3.4 Densidade de estados

Tal como a relação de dispersão, é interessante averiguar a densidade de estados $g(\omega)$; aqui $g(\omega)d\omega$ dá a proporção de frequências do sistema entre ω e $\omega + d\omega$

Para calcular a densidade de estados nos casos considerados anteriormente, usamos o método das funções de Green, que consiste no seguinte:

A equação secular para a matriz dinâmica W está dada por:

$$(W - \omega^2 I)\mathbf{U} = 0 \quad (3.56)$$

Onde ω^2 são os autovalores e U os correspondentes autovetores normalizados, o operador de Green satisfaz:

$$(W - \omega^2 I)G(\omega^2) = I \quad (3.57)$$

$G(\omega^2)$ é a matriz com elementos $G_{nl}(\omega^2)$, a solução formal da eq.3.57 (o operador de

Green) é:

$$G(\omega^2) = (W - \omega^2 I)^{-1} = \sum_{\mu} \frac{U_{\mu} U_{\mu}^T}{(\omega_{\mu}^2 - \omega^2)} \quad (3.58)$$

Os elementos da função de Green G_{nl} são:

$$G_{nl}(\omega^2) = \sum_{\mu} \frac{U_{\mu}^n U_{\mu}^{lT}}{\omega_{\mu}^2 - \omega^2} \quad (3.59)$$

Somado sobre n, e usando a condição de normalização do autovetor U obtemos

$$Tr G(\omega^2) = \sum_n G_{nn}(\omega^2) = \sum_{\mu} \frac{1}{(\omega_{\mu}^2 - \omega^2)} \quad (3.60)$$

O determinante secular $|S(\omega^2)|$ pode ser fatorizado como

$$|S(\omega^2)| = \prod_{\mu=1}^N (\omega_{\mu}^2 - \omega^2) \quad (3.61)$$

Onde N é o numero total de autovalores, se nós introduzimos a função característica definida como

$$\begin{aligned} \Gamma(\omega^2 - t) &= \frac{1}{N} \lim_{N \rightarrow \infty} \text{Log} |S(\omega^2 - t)|, \\ \Gamma(\omega^2 - t) &= \frac{1}{N} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \text{Log}(\omega_{\mu}^2 - \omega^2 + t), \\ \Gamma(\omega^2 - t) &= \int \text{Log}(\mu - \omega^2 + t) g(\mu) d\mu. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Diferenciando com relação a t

$$\Gamma_t(\omega^2 - t) = \int \frac{1}{(\mu - \omega^2 + t)} g(\mu) d\mu \quad (3.63)$$

Usando a fórmula

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \text{Im}(1/(x - i\varepsilon)) \quad (3.64)$$

Obtemos que

$$\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \text{Im}(\Gamma_t(\omega^2 + i\varepsilon)) = \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \text{Im}\left(\int \frac{1}{(\mu - \omega^2 - i\varepsilon)} g(\mu) d\mu\right) = \int \delta(\mu - \omega^2) g(\mu) d\mu = g(\omega^2) \quad (3.65)$$

Definindo:

$$\Gamma_t(\omega^2 + i\varepsilon) = \frac{1}{N} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N G_{nn}(\omega^2 + i\varepsilon) \quad (3.66)$$

Obtemos que o espectro de densidade para as frequências normais do sistema descrito pela matriz dinâmica W é

$$g(\omega^2) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_n G_{nn}(\omega^2 + i\varepsilon) \quad (3.67)$$

Sem perda de generalidade tendo que $\omega = 2\pi\nu$ já que ω é sempre positivo

$$g(\nu) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_n G_{nn}(\nu + i\varepsilon) \quad (3.68)$$

No caso de uma cadeia monoatômica unidimensional a densidade de estados está dada por:

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi} \left(\frac{d\omega}{dk} \right)^{-1/2} = \frac{2}{\pi} (\omega_m^2 - \omega^2)^{-1/2} \quad (3.69)$$

Onde $\omega_m^2 = 2K_1/m$ é a máxima frequência quadrática do sistema unidimensional monoatômico. Os gráficos mostrado nas Fig.3.14-Fig.3.16 mostra o comportamento da densidade de estados para os sistemas ordenados analisados anteriormente.

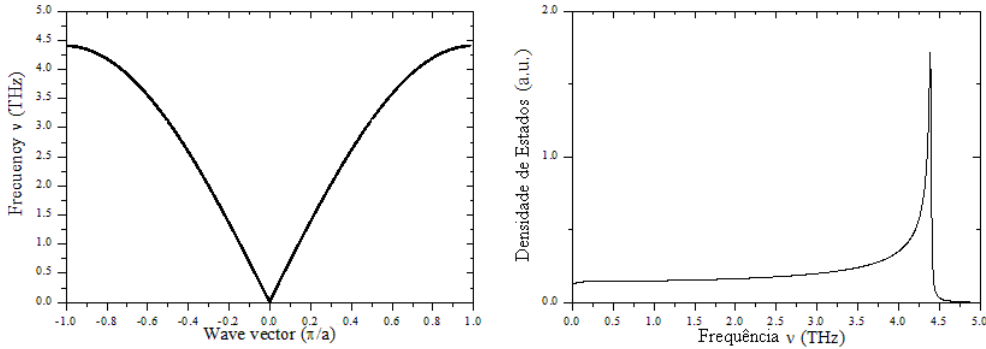


Figura 3.14: Densidade de estados para o caso de uma cadeia unidimensional monoatômica

Tanto para o caso unidimensional como para os outros dois casos, a densidade de estados para os sistemas ordenados apresenta uma região a baixas frequências na qual é constante. Assim, neste intervalo de baixas frequências, as frequências acústicas são diretamente proporcionais ao vetor de onda.

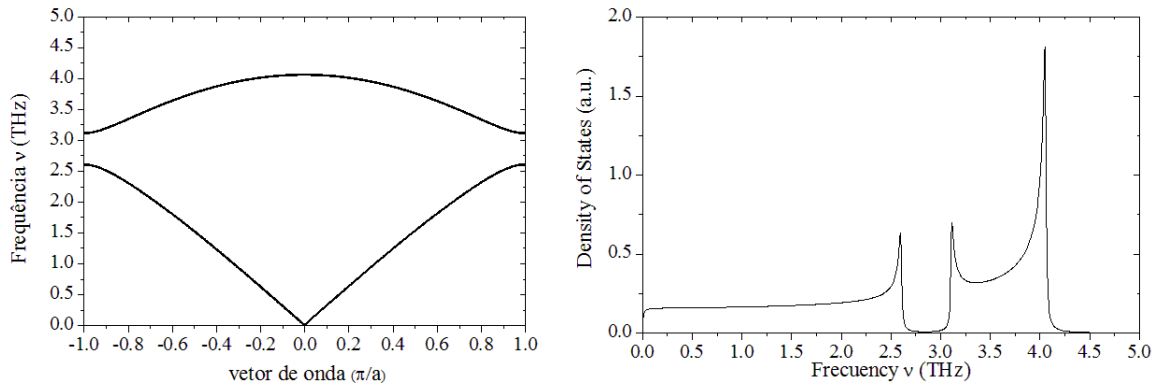


Figura 3.15: Densidade de estados para o caso de uma cadeia unidimensional diatômica formada por duas massas $m_a = 2m_b$ e uma constante de mola

No caso unidimensional, como no caso da dupla cadeia a densidade de estados apresenta picos nas frequências correspondentes ao vetor de onda de magnitude π/a , isto acontece porque no limite da zona de Brillouin a derivada das curvas que representa a relação ν vs k são zero.

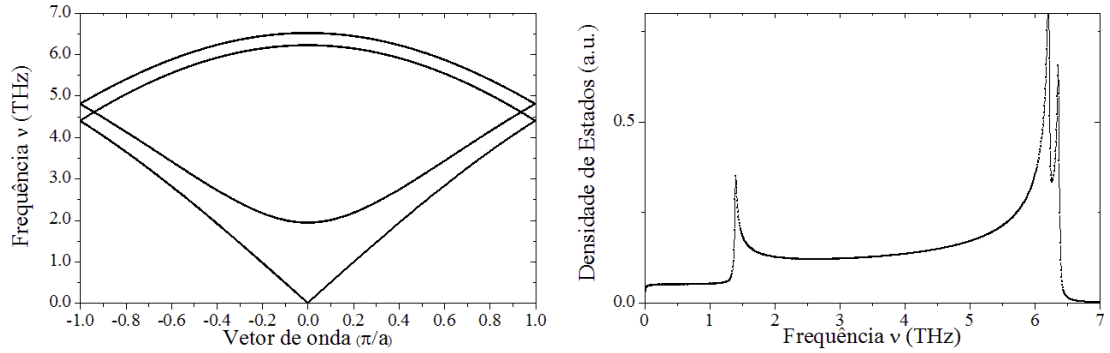


Figura 3.16: Densidade de estados para o caso de 4 cadeias ordenadas

Localização e Deslocalização

4.1 Localização-Deslocalização em sistemas Desordenados

O estudo da localização ou deslocalização de funções de onda se originou inicialmente na análise das funções de onda de sistemas eletrônicos, que está intimamente ligada à análise da condutividade do sistema. Neste caso, por exemplo, se a função de onda eletrônica é estendida pelo sistema, o sistema é capaz de transportar carga, mas se a função é modulada por uma função com decaimento exponencial que a localiza numa região do sistema, não é possível transportar carga, já que a partícula (neste caso o elétron) fica confinada numa parte do sistema.

No caso vibracional, podemos associar uma função a cada modo normal de vibração, que representará a amplitude do deslocamento dos elementos do sistema e permite determinar como se distribui o modo normal de vibração.

O conceito de localização, então, pode ser intuído se tivermos em mente que uma função localizada ocupa apenas parte do sistema, e uma função estendida ocupa o sistema todo. Porém, nos será útil definir grandezas que quantifiquem o grau de localização da função

que representa o modo vibracional; para isto, definimos a razão de participação e a flutuação relativa.

4.1.1. Razão de Participação

Podemos medir o grau de localização do modo vibracional por uma grandeza chamada Razão de Participação (RP), que é definida para um função dos elementos do autovetor normalizado de W , como [72]:

$$RP = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N |u_i|^4 \right)^{-1} \quad (4.1)$$

Onde u_i é o valor da função de amplitudes no i -ésimo sítio e N é o número de sítios do sistema Fig.4.3

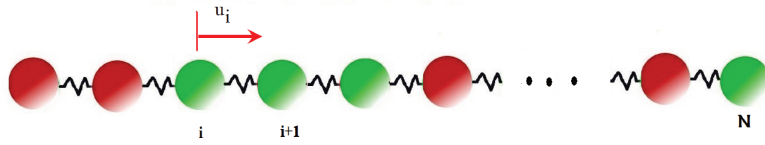


Figura 4.1: Em diferentes configurações da desordem u_i representa o deslocamento do i -ésimo sítio

Para compreender melhor o significado da RP, vamos analisar o comportamento da razão de participação nos extremos: Se a função de amplitudes for completamente localizada, ela vale zero em todos os sítios, exceto em um único sítio no qual vale um, dessa forma a soma em eq.4.1 vale um e RP vale $1/N$. No limite de termodinâmico, N tendendo a infinito, a RP se anula.

$$RP = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} = 0 \quad (4.2)$$

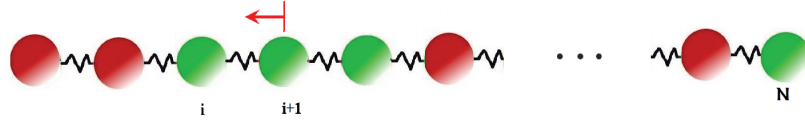


Figura 4.2: modo vibracional localizado

Por outro lado, se a função de onda é completamente deslocalizada, isto é, sua amplitude em cada um dos sítios é $1/\sqrt{N}$, a soma em eq.4.1 vale N e a RP é constante e igual a 1. Se levarmos em conta uma modulação senoidal da função de amplitudes, o máximo valor da Razão de participação, pra um sistema unidimensional, é $2/3$ [77]

$$RP = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N | (1/\sqrt{N}) |^4 \right)^{-1} = 1 \quad (4.3)$$

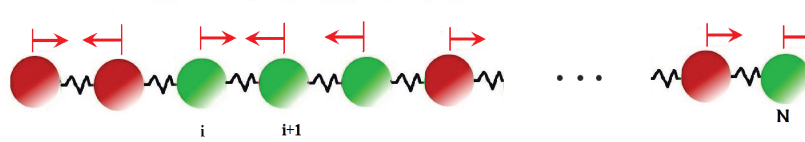


Figura 4.3: modo vibracional estendido

Nos vamos definir aqui um modo vibracional estendido como um modo no qual a razão de participação é independente do tamanho do sistema, portanto uma das grandes limitações desta grandeza é que para ter certeza que o modo vibracional é estendido, a RP deve ser calculada para muitos sistemas de diferentes tamanhos com um número grande de elementos, assim, o custo computacional é grande.

4.1.2. Flutuação Relativa

Pode definir-se a partir da razão de participação uma grandeza denominada a flutuação relativa da razão de participação $\eta(\nu)$, a qual, quando se tem estados estendidos (tanto no caso vibracional como no caso eletrônico) se anula continuamente com o incremento

do tamanho do sistema, e no regime oposto dos estados localizados, a flutuação relativa começa a crescer quando o tamanho do sistema é incrementado, convergindo a um valor finito.

Definimos a flutuação da razão de participação para o sistema vibracional a partir da definição dada por Moura e colaboradores para um sistema eletrônico [73]:

$$\Delta RP(\nu) = \sqrt{\langle RP(\nu)^2 \rangle - \langle RP(\nu) \rangle^2} \quad (4.4)$$

Onde $\langle RP(\nu) \rangle$ é a média da razão de participação obtida para diferentes sistemas desordenados do mesmo tamanho. Aqui $\langle RP(\nu)^2 \rangle$ é calculado do mesmo jeito.

A flutuação relativa da razão de participação é dada por:

$$\eta(\nu) = \frac{\sqrt{\langle RP(\nu)^2 \rangle - \langle RP(\nu) \rangle^2}}{\langle RP(\nu) \rangle} \quad (4.5)$$

Se temos um modo normal de vibração estendido num sistema infinito desordenado, esse modo vibracional num sistema finito desordenado é descrito por uma função (que representa as amplitudes de deslocamento) periódica na posição e cuja máxima amplitude não muda ao longo do sistema, pelo tanto para diferentes sistemas finitos e com diferentes desordens, dita função vai ter a mesma razão de participação para a mesma frequência normal, então a flutuação relativa da razão de participação é nula Fig.4.4.

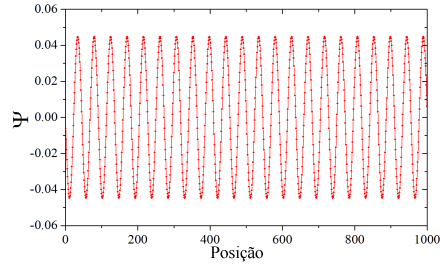
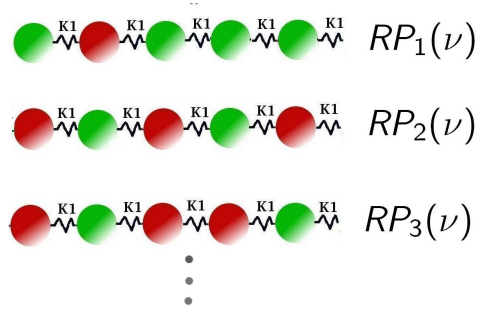


Figura 4.4: Modo estendido

$$RP_1(\nu) = RP_2(\nu) = RP_3(\nu) = \dots$$

$$\eta(\nu) = 0$$

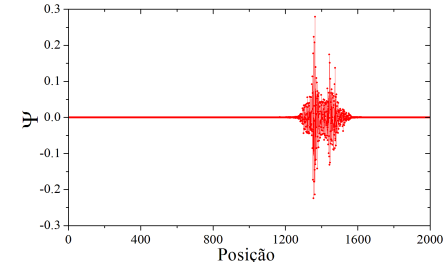
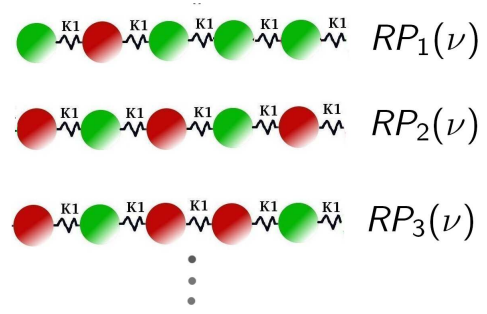


Figura 4.5: Modo localizado

$$RP_1(\nu) \neq RP_2(\nu) \neq RP_3(\nu) \neq \dots$$

$$\eta(\nu) \neq 0$$

Para o caso de um modo normal de vibração localizado num sistema infinito desordenado, a função de amplitudes que representa o modo num sistema finito desordenado vai se localizar em diferentes regiões do sistema dependendo do tipo de desordem que se encontre, portanto, diferentes sistemas finitos desordenados vão ter diferentes valores de razão de participação para a mesma frequência normal associada ao modo vibracional localizado. Assim a flutuação relativa é diferente de zero Fig.4.5.

A vantagem que se tem ao trabalhar com a flutuação relativa, é que ela para estado estendido vai rapidamente a zero quando o tamanho do sistema se incrementa. Então, a partir das análises da flutuação relativa e da razão de participação para sistemas pequenos é possível prever se um modo vibracional é estendido no limite termodinâmico; se para uma determinada frequência a razão de participação toma o máximo valor possível e a flutuação relativa vai para zero o modo vibracional pode ser estendido.

Resultados: Localização e deslocalização dos modos normais de vibração do DNA como um sistema de baixa dimensionalidade

5.1 Cadeia Unidimensional

5.1.1. Cadeia Unidimensional Ordenada

O espectro da razão de participação para uma cadeia unidimensional monoatômica Fig.3.2 é uma constante igual a $2/3$ como é mostrado na Fig.5.1, portanto, todos os modos vibracionais são estendidos.

No caso de que a cadeia unidimensional esteja formada por duas massas ordenadas e uma constante de mola Fig.3.4 a razão de participação diminui até a metade para as frequências limites no gap, devido a que modo vibracional apresenta deslocamentos

somente nas massas mais pesadas no final do ramo acústico e só nas massas mais leves no final do ramo óptico como é mostrado na Fig.5.3.

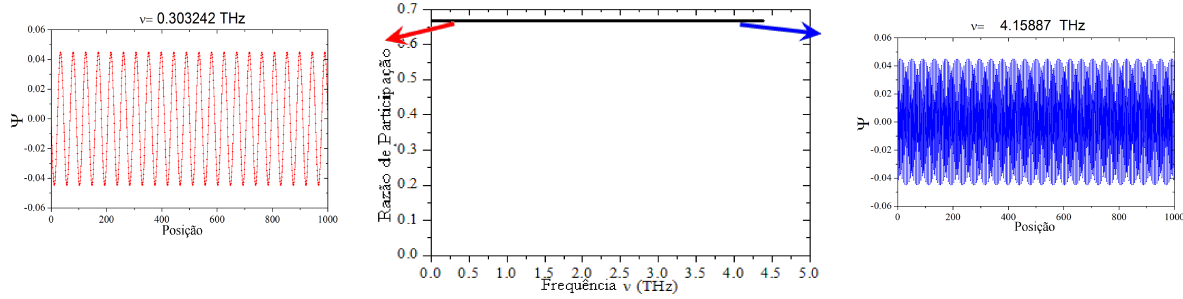


Figura 5.1: Razão de Participação: cadeia unidimensional monoatômica

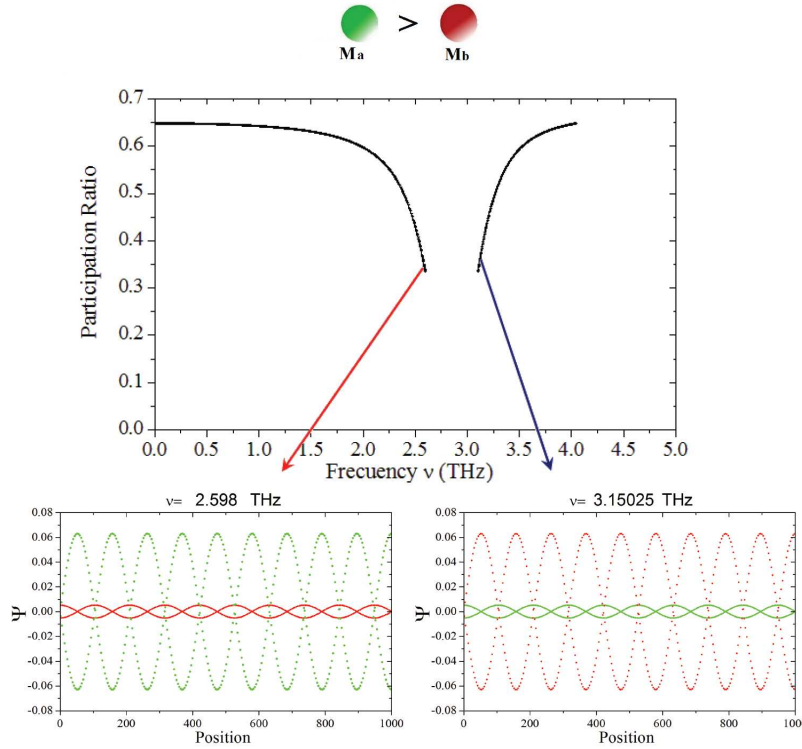


Figura 5.2: Razão de Participação cadeia unidimensional diatômica ordenada

Para o caso ordenado do DNA, nos limites do gap o modo vibracional tende a localizar-se num determinado tipo de massa: massas pesadas ou massas leves dependendo da frequência, mas como estas diferem por uma quantidade mínima (1 u.m.a) a amplitude do gap também; 0.01THz aproximadamente.

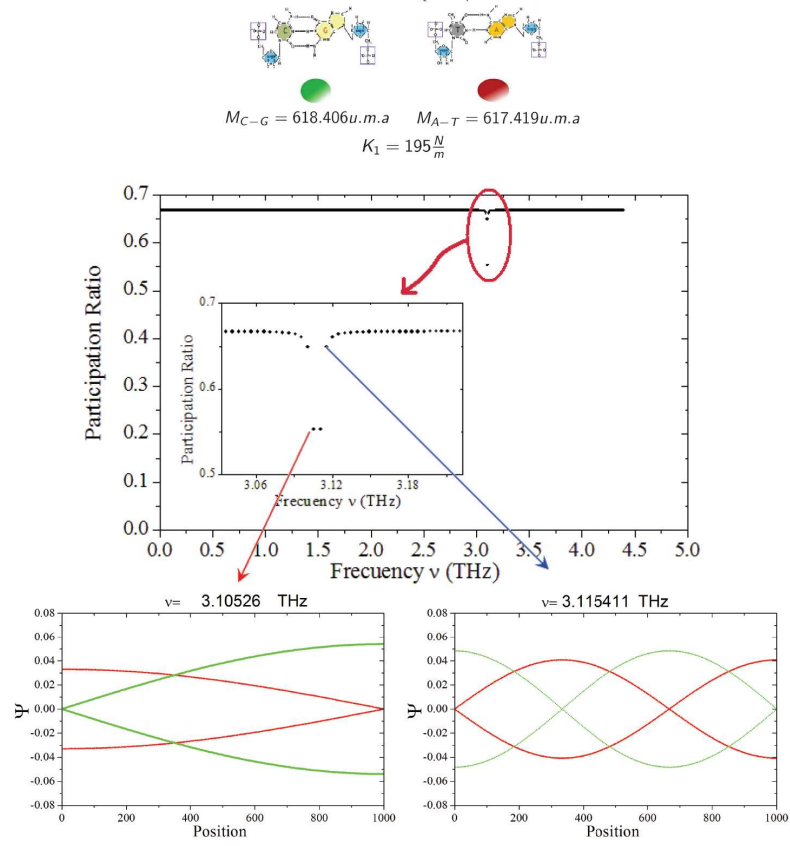


Figura 5.3: Razão de Participação para o DNA como cadeia unidimensional diatômica ordenada

5.1.2. Cadeia Unidimensional Desordenada

Consideramos uma cadeia desordenada de 2000 elementos, esta está formada por dois tipos de massas $m_b = 617,422 \text{ u.m.a}$ e $m_a = 2m_b$, as quais estão ligadas por uma mola cuja constante é de $K_1 = 195 \text{ N/m}$ como se observa na Fig.5.4.

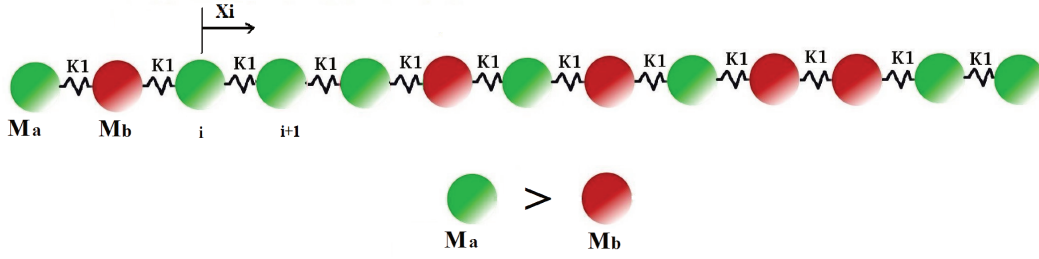


Figura 5.4: Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas: $m_b = 617,422$ u.m.a e $m_a = 2m_b$ com constante de mola $K_1 = 195$ N/m

A Fig.5.5 mostra a densidade de estados para diferentes concentrações da massa m_b , $C_b = N_b/N$, o efeito da desordem sobre o sistema é produzir uma distribuição de frequências bastante difusa, com pouca ou nenhuma estrutura detalhada.

Quando a concentração de átomos leves é pequena $C_b < 0,05$, o espectro é semelhante ao de uma cadeia monoatômica de massas m_a dada por Fig.3.14, as diferenças são o aparecimento singularidades no topo da banda de frequências, isto é existem um número de picos fora da banda. Quando a concentração C_b aumenta, o principal pico começa a diminuir de tamanho, enquanto os outros picos continuam a crescer.

A estrutura de picos persiste em na região de altas frequências para concentrações com valores bastantes elevados $C_b = 0,84$. Finalmente, com $C_b = 1$, o espectro toma a forma correspondente a um sistema monoatômico formado por massas m_b .

Uma rede monoatômica desordenada pode ser considerada como uma rede de elementos pesados (m_a) contendo muitas ilhas compostas por impurezas formadas por alguns elementos mais leves m_b dispostas aleatoriamente. Dean [2] encontrou numericamente que há uma notável correspondência entre as frequências dos picos a altas frequências e várias de tais ilhas de elementos leves. Por exemplo, os picos 1, 2, 3, e 4, na Fig5.5a correspondem respectivamente às ilhas LLL, L, LLL ou LPL, e LL. (Aqui as letras L e P significam elementos leves e pesados, respectivamente.)

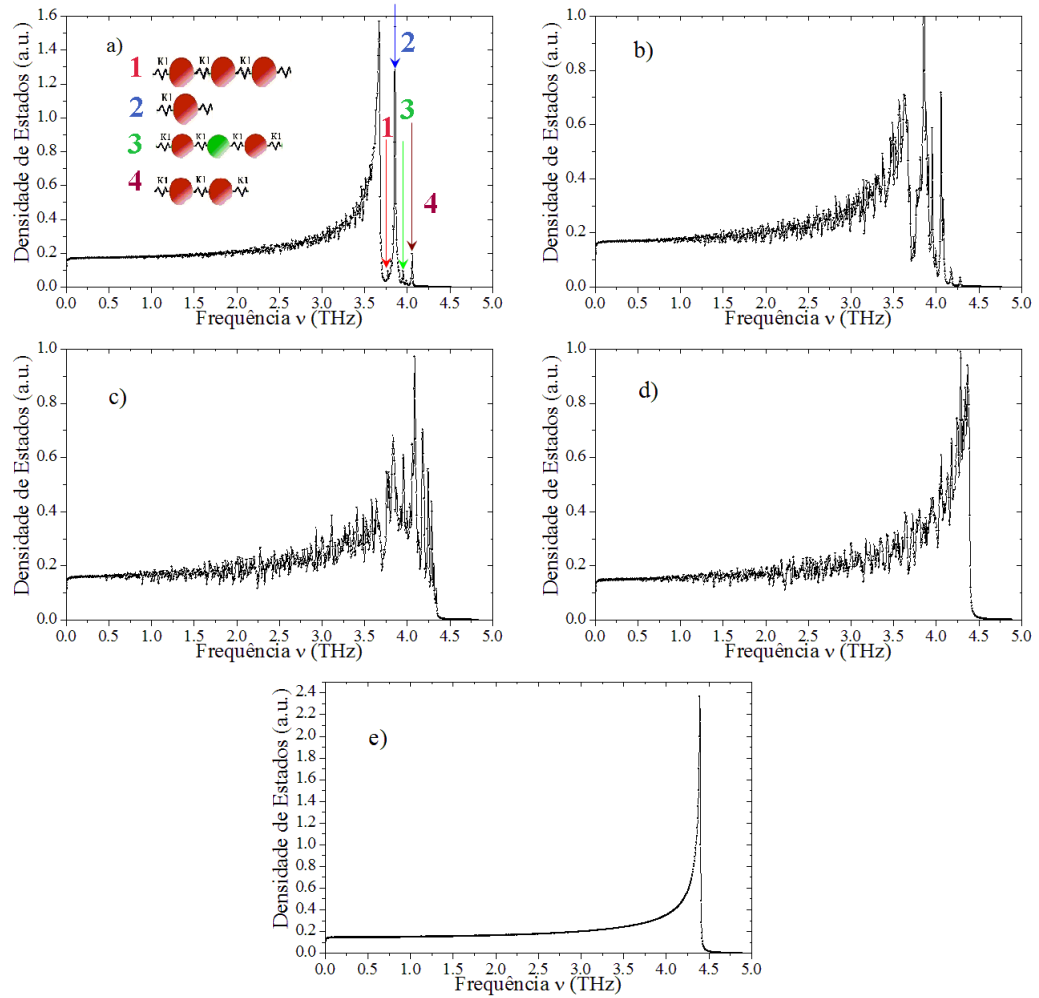


Figura 5.5: Densidade de estados para uma Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas: $m_b = 617,422$ u.m.a e $m_a = 2m_b$ com constante de mola $K_1 = 195$ N/m, para diferentes concentrações a) $C_b = 0,05$, b) $C_b = 0,16$, c) $C_b = 0,5$, d) $C_b = 0,84$ e e) $C_b = 0,1$

Essa correspondência sugere que numa cadeia desordenada cada ilha contribui com sua própria frequência de impureza no espectro de frequência de todo o sistema, sem notar a presença permanente de outras ilhas. O fato de tal independência de cada ilha é preservada até que a concentração de elementos leves atinge cerca de 0,6.

Dean mostrou ainda que a altura de cada pico é aproximadamente proporcional à probabilidade de ocorrência das correspondentes ilhas na rede desordenada, e a dependência

do espectro da concentração pode ser explicado pela alteração da relação das diferentes probabilidades das ilhas.

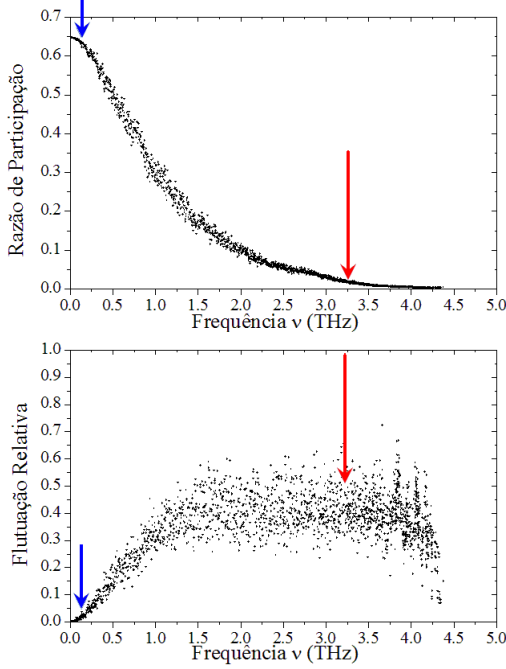


Figura 5.6: Razão de participação e flutuação relativa para uma Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas: $m_b = 617,422$ u.m.a e $m_a = 2m_b$ com constante de mola $K_1 = 195N/m$, para uma concentração de $C_b = 0,5$

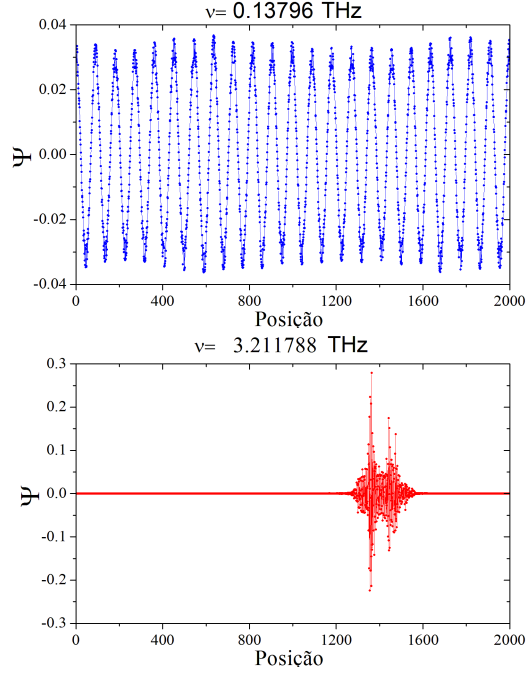


Figura 5.7: Modos normais de vibração associados às frequências $\nu = 1,379$ THz e $\nu = 3,211$ THz Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas O azul representa um modo vibracional fracamente deslocalizado e o vermelho um modo localizado

Painter [4], utilizando o formalismo do comprimento de localização, mostrou que os modos vibracionais da cadeia harmônica desordenada com frequência não nula ($\nu > 0$) são localizados. Isto é intuitivo visto que para baixas frequências temos grandes comprimentos de onda, fazendo com que os modos vibracionais com ($\nu \approx 0$) tenham um comprimentos de onda muito grande, não enxergado assim a aleatoriedade estrutural da cadeia.

A função razão participação representa o número de massas que participam de um

dado modo vibracional de frequência ν . A fig.5.6 representa a razão de participação e a flutuação relativa para a cadeia unidimensional desordenada formada pelas massas $m_a = 2m_b$ e m_b com uma concentração de C_b igual a $C_b = 0,5$. Observe que a razão de participação para $\nu = 0$ permanece finita e igual a $2/3$ o máximo valor que a razão de participação pode tomar quando se tem um sistema unidimensional, fazendo que o modo vibracional correspondente seja estendido. Isto é refletido em que para este mesmo valor de frequência a flutuação relativa da razão de participação é nula.

Entretanto, para qualquer frequência não nula os modos vibracionais se tornam localizados, com uma razão de participação que tende a zero e uma flutuação relativa da razão de participação não nula a medida que a frequência aumenta.

O DNA modelado como uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas

Neste caso vamos a considerar o DNA como uma cadeia harmonica unidimensional desordenada formada só por duas massas, as quais representam: a massa do par de base C-G (Citosina- Guanina) mais dois açúcares e dois fosfatos e a massa do par de base A-T junto com dois açúcares e dois fosfatos como se mostra na Fig.2.7. As massas estão dadas por: $m_{A-T} = m_A + m_T + 2m_a + 2m_{fosf} = 617,422$ u.m.a e $m_{C-G} = m_C + m_G + 2m_a + 2m_{fosf} = 618,406$ u.m.a ligadas pela constante de mola $k_1 = 195$ N/m.

A densidade de estados para este caso é mostrada na Fig.5.8, devido a que as massas diferem em só um 0.15 % a densidade de estados praticamente não apresenta flutuações, e tem o comportamento de uma cadeia monoatômica unidimensional.

Para frequências menores que 4 THz os modos vibracionais apresentam uma razão de participação igual a $2/3$ Fig.5.9, como a flutuação relativa da razão de participação é

nula, estes modos vibracionais são todos estendidos.

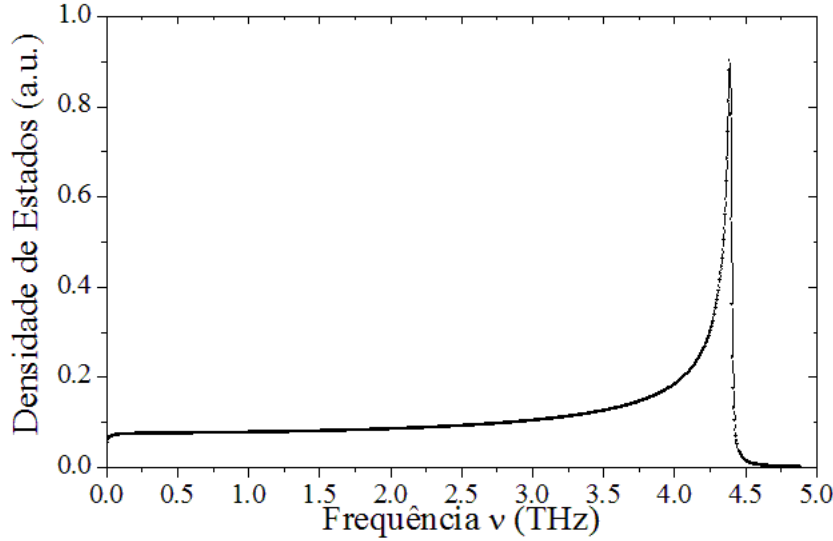


Figura 5.8: Densidade de estados para o Modelo do DNA como uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas: $m_{A-T} = 617,422$ u.m.a e $m_{C-G} = 618,406$ u.m.a com constante de mola $K_1 = 195$ N/m com uma concentração $C_{m_{A-T}} = 0,5$

Devido a ter uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas, acontece que para frequências maiores que 4 THz a razão de participação dos modos vibracionais diminui e a flutuação relativa da razão de participação cresce conforme a frequência aumenta, portanto, estes modos vibracionais são localizados.

A Fig.5.10 mostra o comportamento de dois modos vibracionais ao longo da cadeia: para a frequência $\nu = 1,69$ THz (azul) o modo normal é estendido, a função que representa as amplitudes do modo vibracional é periódica ao longo do sistema. O comportamento desta função de amplitudes é independente da desordem, é dizer, para outra cadeia do mesmo tamanho com outra configuração de desordem, a função de onda que representa o modo vibracional associado à frequência $\nu = 1,69$ THz teria exatamente o mesmo comportamento.

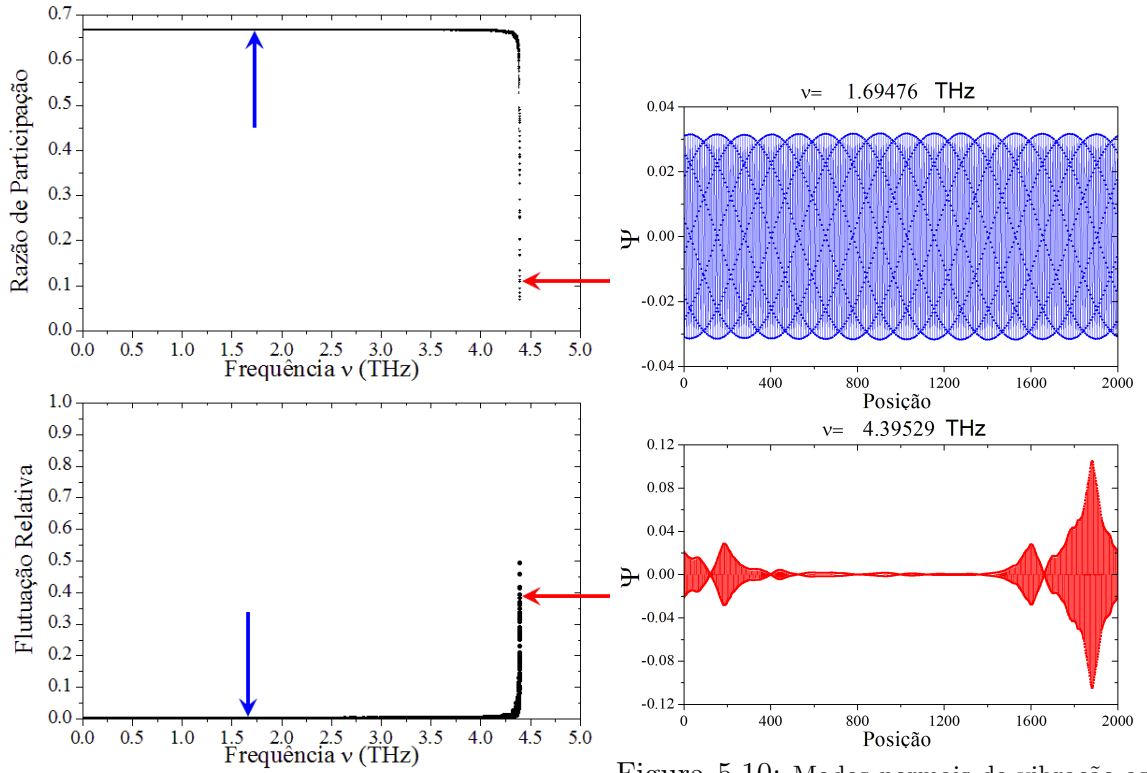


Figura 5.9: Razão de participação e flutuação relativa para o Modelo do DNA como uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas: $m_{A-T} = 617,422$ u.m.a e $m_{C-G} = 618,406$ u.m.a com constante de mola $K_1 = 195$ N/m com uma concentração $C_{m_{A-T}} = 50\%$

Figura 5.10: Modos normais de vibração associados às frequências $\nu = 1,69$ THz e $\nu = 4,391$ THz para o Modelo do DNA como uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas. O azul representa um estado estendido e o vermelho um estado localizado

A Fig.5.10 mostra o comportamento do modo vibracional localizado associado à frequência normal $\nu = 4,391$ THz (vermelha). O comportamento da função de amplitudes que representa este modo vibracional depende do tipo de desordem, portanto, cadeias do mesmo tamanho mas com diferentes configurações de desordem terão diferentes valores da razão de participação para uma mesma frequência. Esta função é localizada em certas regiões da cadeia unidimensional onde tem um decaimento exponencial a partir de uma determinada posição.

Deve-se observar que este sistema está num limite de de muito baixa desordem, e assim, alguns dos modos vibracionais localizados de frequência finita, ilustrados nas figuras Fig.5.6, Fig.5.7 mudam para estados estendidos.

5.1.3. Cadeia unidimensional desordenada com correlação

Grande parte dos sistemas naturais, e até os produzidos em laboratório, possuem defeitos, e a não consideração desses defeitos em alguns modelos teóricos resulta em previsões errôneas de algumas propriedades físicas. Portanto, incluir nos modelos teóricos a presença dos defeitos se torna importante.

Uma forma de adequar os modelos teóricos a situações mais próximas da realidade, é a inclusão da desordem. Para o caso de cadeias harmonicas unidimensionais desordenadas diversos estudos foram realizados utilizando-se modelos com desordem não correlacionada: Dean [2], e Bell [3] estudaram numericamente a dinâmica rede, Painter [4] estudou a localização dos modos vibracionais usando como ferramenta o comprimento de localização da função de amplitude que representa o modo normal.

No caso de sistemas eletrônicos unidimensionais a presença de correlações espaciais afeta a localização dos estados eletrônicos e induz a existência de fases metálicas [73],[74],[75],[76], alguns trabalhos mostram que correlações de longo alcance são responsáveis pelo transporte eletrônico no DNA[75]. por outro lado, Adame [10] perguntou-se sobre o efeito das correlações nos modos vibracionais de cadeias harmonicas desordenadas, seu trabalho estuda a correlação considerando um sistema unidimensional monoatômico com duas constante de mola, uma das quais não pode aparecer em pares, Aqui neste trabalho nós consideramos o mesmo tipo de correlação mas sobre as massas num sistema harmônico unidimensional desordenado formado diatômica e duas constantes de mola.

Nesta secção analisaremos os efeitos de desordem correlacionada em uma cadeia harmônica introduzindo um tipo de correlação de curto alcance Fig.5.11. Aqui massas diferentes estão ligadas pela constante de mola $K_1 = 97,5$ N/m e massas iguais estão ligadas pela constantes $K_2 = 195$ N/m e não é permitido ter o caso de duas massas leves tipo m_b uma ao lado da outra.

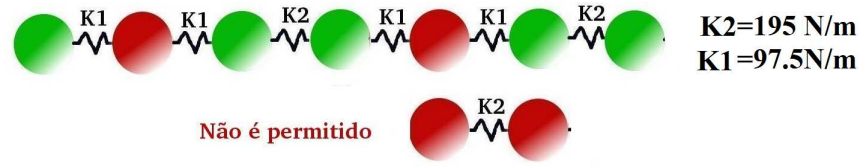


Figura 5.11: Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance: $m_b = 617,422$ u.m.a e $m_a = 2m_b$ com constante de mola $K_2 = 195$ N/m e $K_1 = 97,5$ N/m

A Fig.5.12 mostra a razão de participação de uma cadeia unidimensional desordenada com correlação para diferentes concentrações da massa m_b . Quando a concentração da massa m_b tem um valor no intervalo $0 < C_{m_b} < 0,5$ existe um valor crítico de frequência, diferente de $\nu = 0$ para o qual as vibrações são mais deslocalizadas, neste caso a frequência crítica é $\nu = 2,35$ THz.

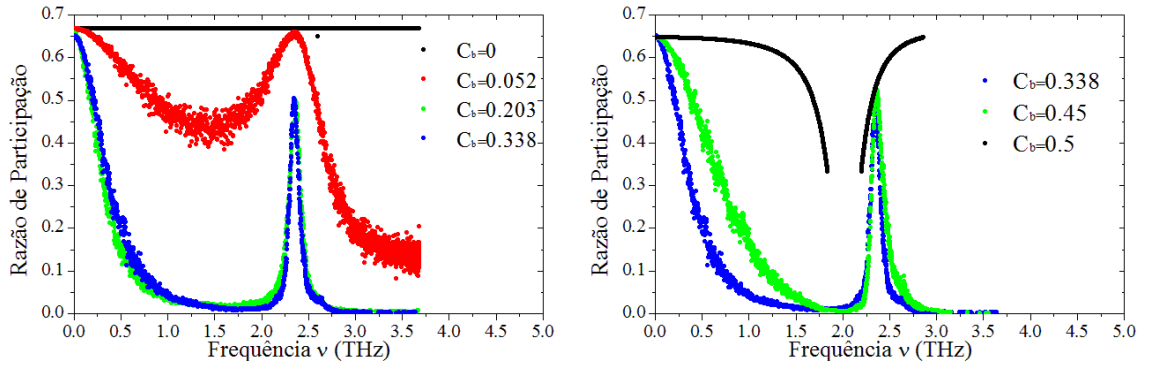


Figura 5.12: Razão de participação para uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance para diferentes concentrações da massa menor m_b : a) $C_b = 0$ (Preta), $C_b = 0,05$ (vermelha), $C_b = 0,203$ (verde), $C_b = 0,338$ (azul), $C_b = 0,45$ (verde) e b) $C_b = 0,5$ (Preta2) com massas e constantes de mola $m_b = 617,422$ u.m.a, $m_a = 2m_b$, $K_2 = 195$ N/m e $K_1 = 97,5$ N/m

A simples inspeção da razão de participação funciona bem para discernir se o estado é claramente localizado, porém, não basta conhecer apenas a razão de participação para discutir o caráter estendido de uma vibração qualquer, é preciso então olhar para a flutuação relativa. Quando um modo normal é estendido a flutuação relativa vai para zero com o incremento do sistema. Para o caso tratado, com uma concentração da massa menor m_b igual a $C_b = 0,338$ a flutuação relativa Fig.5.13b correspondente à ressonância no espectro da razão de participação tende a zero quando o tamanho do sistema é incrementado. Portanto, no limite termodinâmico este modo vibracional deve ser estendido.

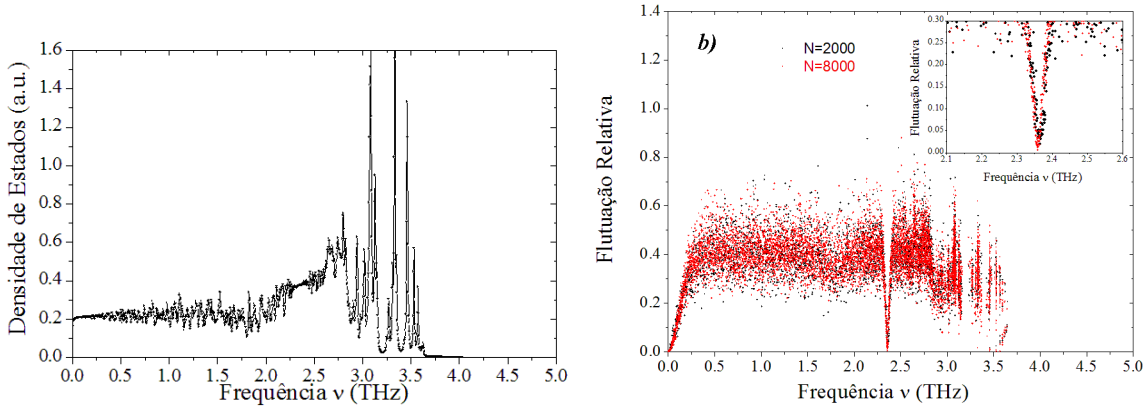


Figura 5.13: a) Densidade de estados e b) flutuação relativa para uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance para uma concentração da massa menor igual a $C_b = 0,338$ com massas e constantes de mola $m_b = 617,422$ u.m.a, $m_a = 2m_b$, $K_2 = 195$ N/m e $K_1 = 97,5$ N/m

Devido à exclusão da configuração $m_b - m_b$ o espectro da razão de participação e a densidade de estados para uma concentração da massa $C_b = 0,338$ apresentam gaps a altas frequências como se mostra nas figuras Fig.5.12 e Fig.5.13a. As grandes flutuações da densidade de estados são consequência do sistema desordenado e por termos massas muito diferentes $m_a/m_b = 2$.

O DNA modelado como uma cadeia unidimensional desordenada com correlação formada por duas massas

Consideramos que o DNA está formado por duas massas m_{A-T} e m_{C-G} (as quais representam o par de bases junto com dois açúcares e dois fosfatos) e duas constantes de mola $K_2 = 195 \text{ N/m}$ e $K_1 = 97,5 \text{ N/m}$ Fig.5.14. Ao colocar uma correlação de curto alcance no sistema tal que não existam duas massa m_{A-T} juntas, aparece uma ressonância no espectro da razão de participação como é mostrado na Fig.5.16. A frequência de ressonância, como no caso anterior, é independente da concentração das massas; para este caso acontece para $\nu = 2,183 \text{ THz}$.

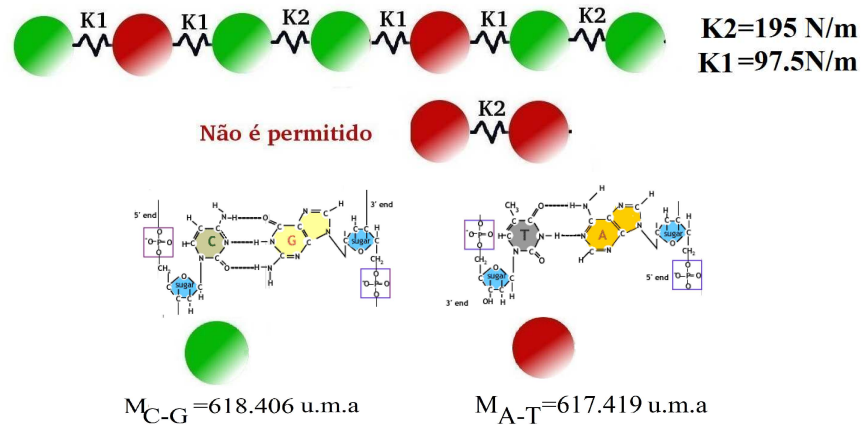


Figura 5.14: O DNA como uma Cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance: $m_{A-T} = 617,422 \text{ u.m.a}$ e $m_{C-G} = 618,406 \text{ u.m.a}$ com constante de mola $K_2 = 195 \text{ N/m}$ e $K_1 = 97,5 \text{ N/m}$

Ter duas massas diferentes no sistema modifica somente a posição da ressonância, portanto, ter duas constante de mola distintas distribuídas aleatoriamente é uma condição que produz uma ressonância no espectro da razão de participação para uma cadeia unidimensional harmonica.

Se calcularmos a frequências normais de vibração de um sistema de três massas como

o mostrado na Fig.5.15 que representaria uma impureza na cadeia desordenada, encontramos uma frequência específica para a qual o coeficiente de reflexão no defeito se anula $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2K_1}{m_{A-T}}}$. Se pegamos a massa m_{A-T} e a constante de mola $k_1 = 97,5$ N/m obtemos uma frequência normal igual a $\nu = 2,1883$ THz a qual corresponde à frequência de ressonância apresentada no espectro da razão de participação Fig.5.16 para o caso do DNA.

O comportamento do modo normal é mostrado na Fig.5.15b, neste as duas massas leves m_{A-T} se deslocam em sentidos opostos enquanto a massa m_{C-G} fica parada.

A densidade de estados para uma concentração da massa menor m_{A-T} igual a $C_b = 0,338$ Fig.5.17a apresenta menos flutuações porque temos uma desordem mais fraca já que as massas diferem num 0.15 %. A flutuação relativa para esta mesma concentração sugere que o modo vibracional correspondente à frequência $\nu = 2,188$ THz no limite termodinâmico é estendido.

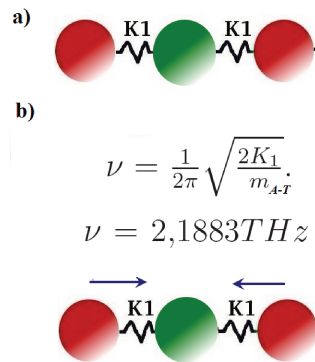


Figura 5.15: a) Cadeia unidimensional formada por três massas iguais e b) primeiro modo normal de vibração

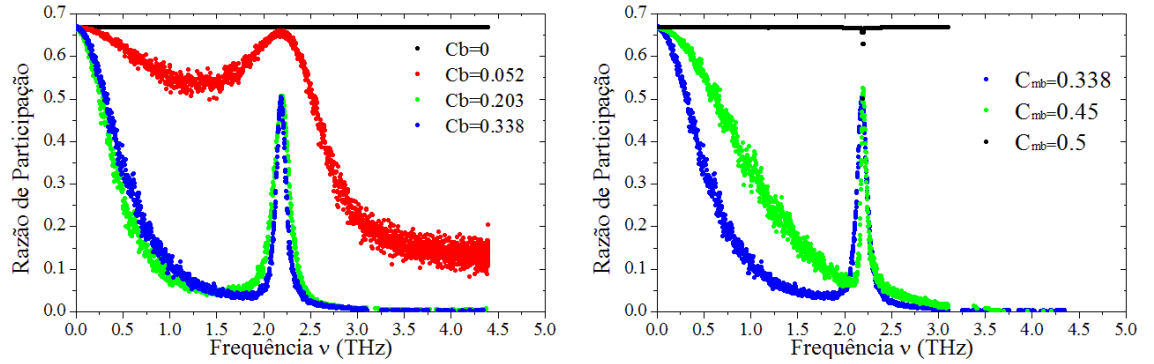


Figura 5.16: Razão de participação para o DNA como uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance para diferentes concentrações da massa menor m_b : a) $C_b = 0$ (Preta), $C_b = 0,05$ (vermelha), $C_b = 0,203$ (verde) e $C_b = 0,338$ (azul) e b) $C_b = 0,5$ (Preta), $C_b = 0,45$ (verde) e $C_b = 0,338$ (azul). com massas e constantes de mola $m_{A-T} = 617,422$ u.m.a e $m_{C-G} = 618,406$ u.m.a com constante de mola $K_2 = 195$ N/m e $K_1 = 97,5$ N/m

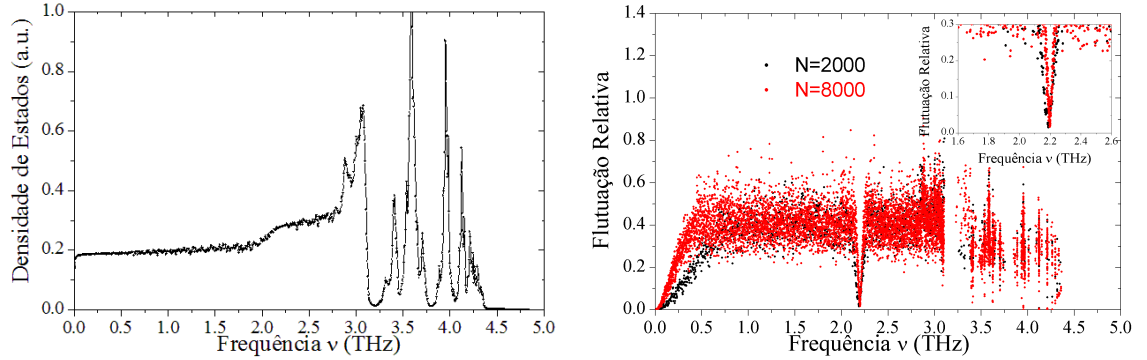


Figura 5.17: a) Densidade de estados e b) flutuação relativa para o DNA como uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas com correlação de curto alcance para uma concentração da massa menor igual a $C_b = 0,338$ com massas e constantes de mola $m_{A-T} = 617,422$ u.m.a e $m_{C-G} = 618,406$ u.m.a com constante de mola $K_2 = 195$ N/m e $K_1 = 97,5$ N/m

5.2 Dupla Cadeia

5.2.1. Dupla Cadeia ordenada

Neste caso, a dupla cadeia está formada por um só tipo de massa $m = 308,957$ u.m.a que representa a massa media dos 4 nucleotídeos e por duas constantes de mola: uma intracadeia $k_1 = 195$ N/m e outra intercadeia $k_2 = 19,5$ N/m como se mostra na Fig.3.8.

A razão de participação em função da frequência, Fig.5.18, para este caso é uma constante, portanto, todos os modos vibracionais associados a estas frequências são estendidos.

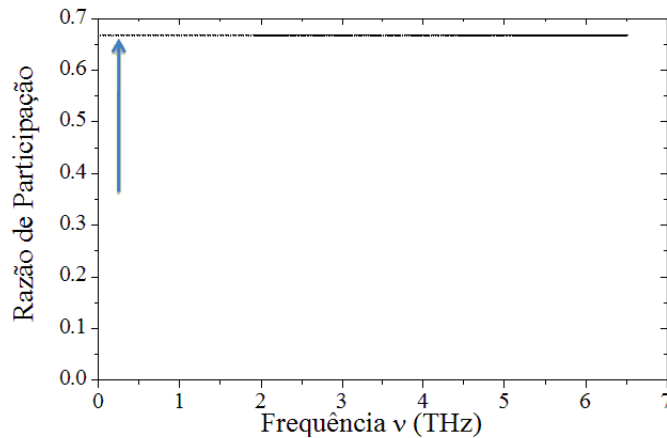


Figura 5.18: Razão de participação para o caso da dupla cadeia ordenada formada por um só tipo de massa $m_b = 617,422$ u.m.a e duas molas $K_2 = 19,5$ N/m e $K_1 = 195$ N/m

A Fig.5.19 mostra o deslocamento dos elementos da dupla cadeia para uma frequência de $\nu = 0,3875$ THz. O deslocamento dos elementos da cadeia 1 é o gráfico azul (acima) e o deslocamento dos elementos da cadeia 2 é o gráfico azul (embaixo). Qualquer modo vibracional para este sistema apresenta uma periodicidade ao longo do sistema mantendo a mesma amplitude.

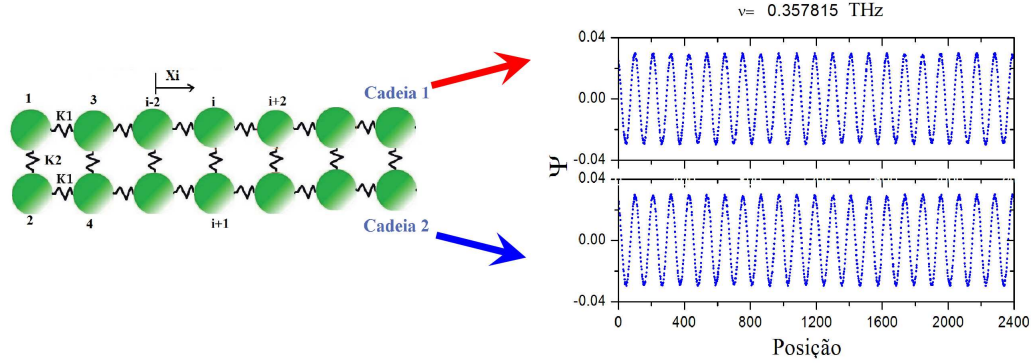


Figura 5.19: Modo vibracional estendido para uma dupla cadeia ordenada, o gráfico de encima mostra o deslocamento dos elementos da primeira cadeia e o gráfico embaixo o deslocamento dos elementos da segunda cadeia

5.2.2. Dupla Cadeia desordenada para o caso do DNA

Neste caso vamos considerar o DNA como uma dupla cadeia desordenada, onde os elementos na primeira cadeia foram distribuídos aleatoriamente e os elementos na segunda de forma que se na primeira cadeia se tem A ou C ou T ou G na segunda se tem T ou G ou A ou C respectivamente.

Existem dois tipos de constante de mola intracadeia: no primeiro caso trabalharemos com $k_1 = 195$ N/m que corresponde a um valor central do intervalo encontrado no capítulo 2 e no segundo com uma constante tirada dos parâmetros estabelecidos por Peyrard[68].

As constantes de mola efetivas k_{A-T} e k_{C-G} , correspondem a um valor central do intervalo estimado a partir da aproximação harmônica do potencial de morse que descreve os pontes de hidrogênio, os valores são $k_{A-T} = 19,5$ N/m e $k_{C-G} = 36,5$ N/m

A Fig.5.20 mostra o esquema do modelo, cada massa representa uma das bases mais um fosfato e um açúcar como é mostrado na Fig.2.8.

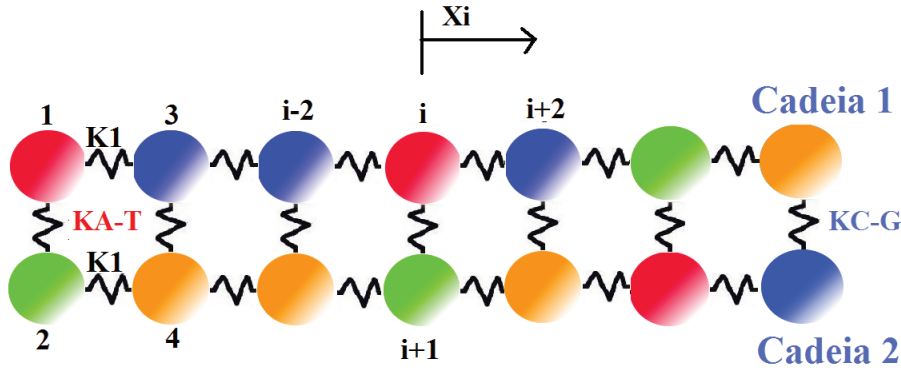


Figura 5.20: Modelo dupla cadeia formado por 4 massas e 3 constantes de mola: uma intracadeia e duas itercadeias. Todos os elementos se deslocam só na direção x

Introduzir duas constantes de mola intercadeia faz que a desordem seja mais forte, o que se manifesta numa maior flutuação da densidade de estados Fig.5.21. Como no caso ordenado existe um intervalo a baixas frequências associado ao ramo acústico no qual a densidade de estados permanece constante.

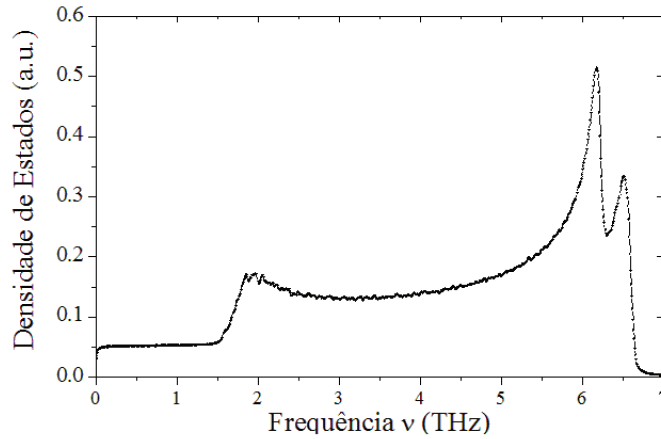


Figura 5.21: Densidade de estados para o modelo de dupla cadeia desordenado

No intervalo de baixas frequências no qual a densidade de estados é constante a razão de participação toma seu máximo valor Fig.5.22a. Existe uma frequência crítica na qual a razão de participação desce a um valor 0.05, a partir desta frequência crítica a razão de

participação cresce para logo, a partir de uma frequência de aproximadamente 4 THz decrescer.

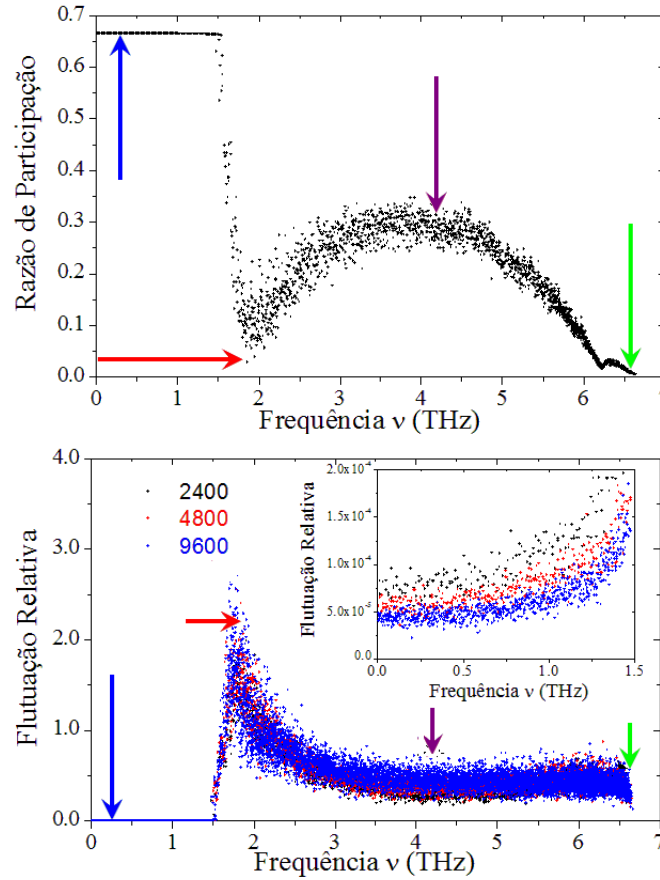


Figura 5.22: Razão de participação e Flutuação relativa para uma dupla cadeia desordenada

A flutuação relativa tende a zero quando o tamanho do sistema aumenta para o intervalo de frequência onde a razão de participação é máxima e acontecem só modos acústicos Fig.5.22b, portanto todos os modos vibracionais associados a estas frequências parecem ser estendidos no limite termodinâmico. A partir da frequência crítica que separa os estados estendidos dos estados localizados até um valor de 4 THz o comportamento da flutuação relativa é decrescente, portanto os modos vibracionais tendem a ser menos localizados, a partir de esta última frequência se tem um pequeno aumento da flutuação relativa que reflete o fato de ter os modos vibracionais mais localizados.

A Fig.5.23 mostra a distribuição do modo vibracional no sistema para diferentes frequências. o primeiro modo(azul) corresponde a um estados estendido cuja frequência se encontra no intervalo onde a flutuação relativa tende a zero no limite termodinâmico, pode-se ver uma distribuição periódica das amplitudes de deslocamento dos elementos, portanto um modo vibracional estendido tem uma distribuição independente da desordem da cadeia.

Os outros três modos mostrados corresponde a modos vibracionais localizados, a distribuição das amplitudes de deslocamento depende do tipo de desordem. Quanto maior seja a flutuação relativa da razão de participação menor sera o numero de elementos que se desloquem, isto é, o modo sera mais localizado.

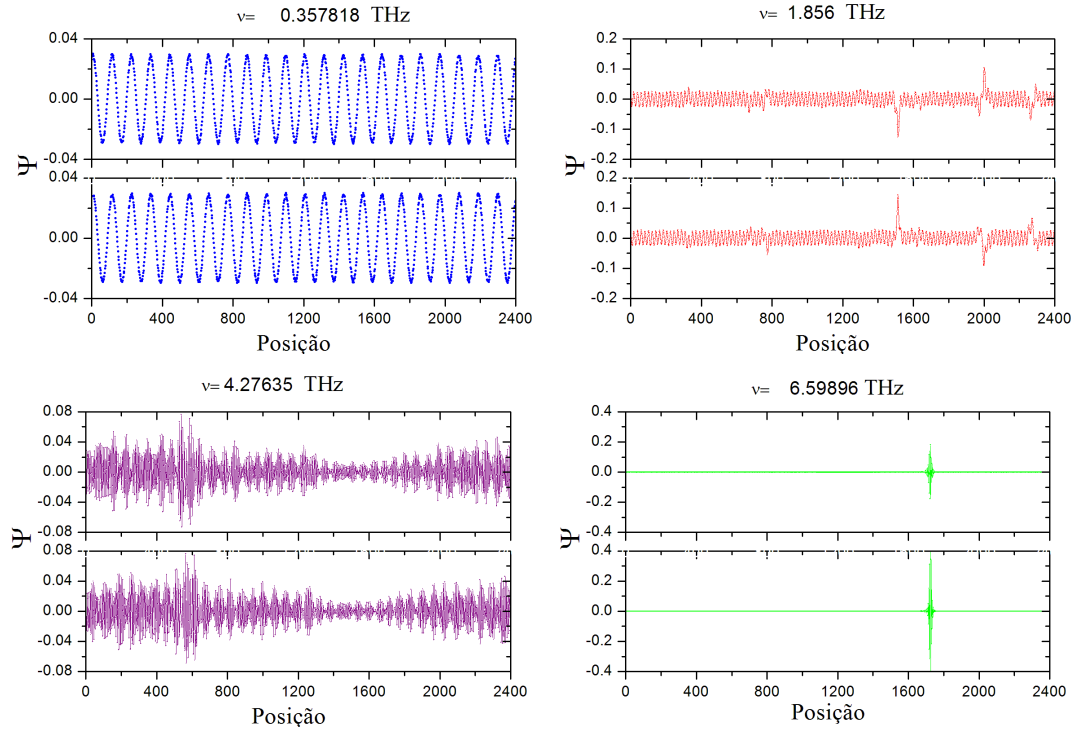


Figura 5.23: Modos normais de vibração para a dupla cadeia

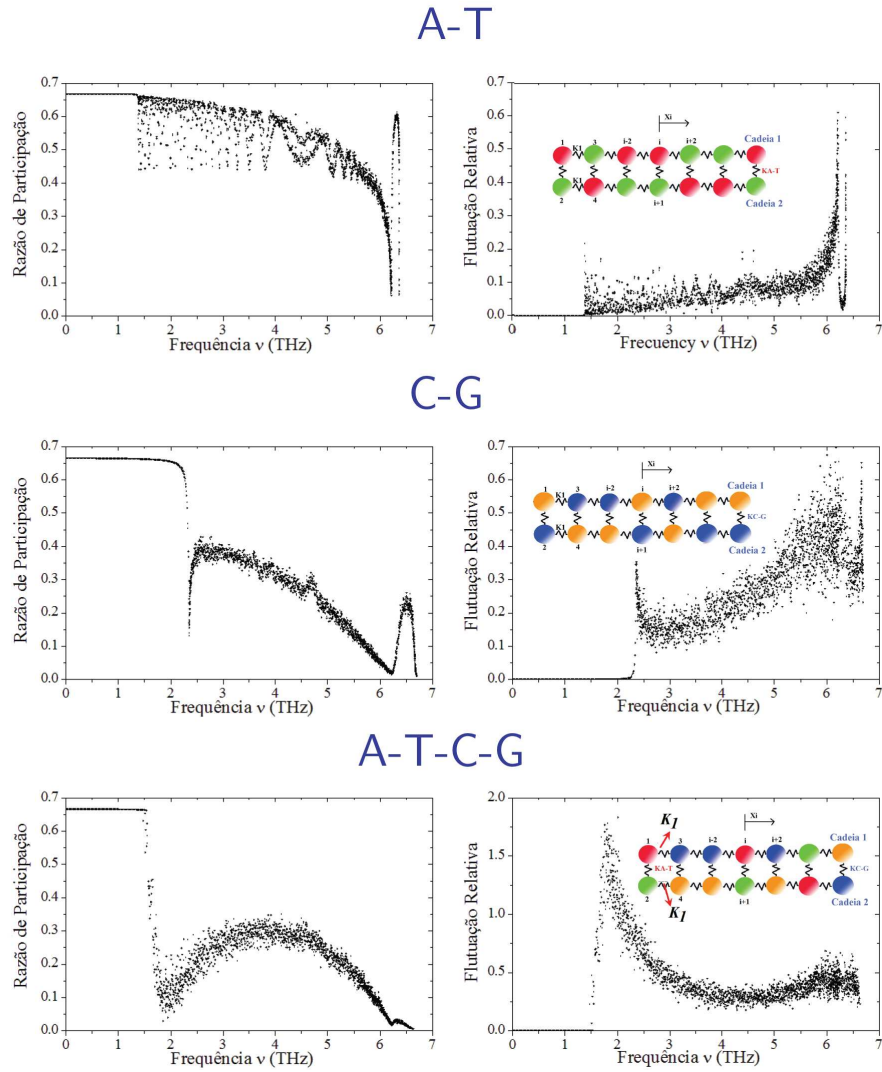


Figura 5.24: Razão de participação e flutuação relativa para três configurações da dupla cadeia: a) Formada só por massas A-T, b) formada só por massas C-G e c) formada pelos quatro tipos de massa, para uma constante de mola intracadeia $k_1 = 195$ N/m

A Fig.5.24 mostra o comportamento da razão de participação e a flutuação relativa para 3 configurações da dupla cadeia quando a constante de mola intracadeia é $k_1 = 195$ N/m. A primeira configuração esta formada só por duas tipos de massas A e T, na segunda só por C-G e na terceira pelas 4 possíveis massas presentes no DNA; todas as configurações apresentam um intervalo a baixas frequências onde a razão de participação

obtem seu máximo valor e a flutuação relativa tende a zero no limite termodinâmico. Assim, podemos afirmar, que independentemente do tipo de configuração, os modos vibracionais para a dupla cadeia num intervalo de baixas frequências são estendidos.

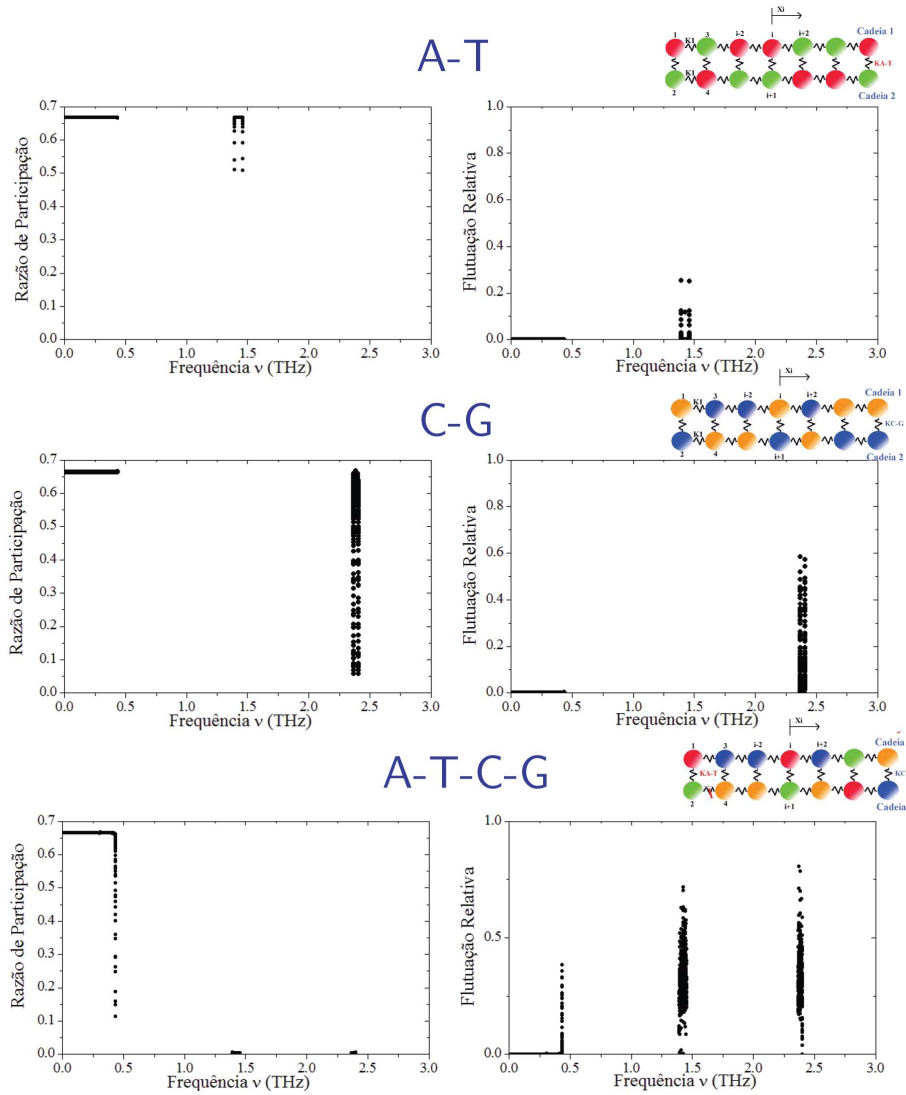


Figura 5.25: Razão de participação e flutuação relativa para três configurações da dupla cadeia: a) Formada só por massas A-T, b) formada só por massas C-G e c) formada pelos quatro tipos de massa, para uma constante de mola intracadeia $k_1 = 0,96$ N/m

Para o caso de ter $k_1 = 0,96$ N/m o intervalo de frequências se reduz a um intervalo a baixas frequências e dependendo da configuração a um o dois intervalos de altas frequências. Para o caso em que a cadeia esta formada por um só tipo de par de base, como no caso a e b da Fig.5.25 todos os modos vibracionais associados ao intervalo de baixas frequências são estendidos, os modos vibracionais correspondentes às frequências altas neste intervalo são localizados.

Portanto, ter modos vibracionais estendidos num intervalo de baixas frequências é um efeito robusto que se apresenta para qualquer configuração de massas e molas.

É também interessante que todos os modos vibracionais correspondente aos intervalos de altas frequências são localizados, estes intervalos identificam a presença de um determinado par de bases, por exemplo, quando o sistema é formado por os quatro tipos de massas, se apresentam dois gaps, os quais estão associados à ter elementos A-T e elementos C-G.

5.2.3. Dupla cadeia desordenada no caso de ter massas muito diferentes

Vamos considerar um sistema formado por 4 massas as quais são muito diferentes y três constantes de mola: uma intracadeia $k_1 = 195$ N/m e duas intercadeia que dependem dos tipos de massas que estão acopladas, por exemplo, acoplando as massas $m_4 = 4m_1$ e $m_3 = 3m_1$ o valor da constante de mola é $k_{4-3} = 36,5$ N/m se as massas são $m_2 = 2m_1$ e m_1 a constante de mola é $k_{1-2} = 19,5$ N/m.

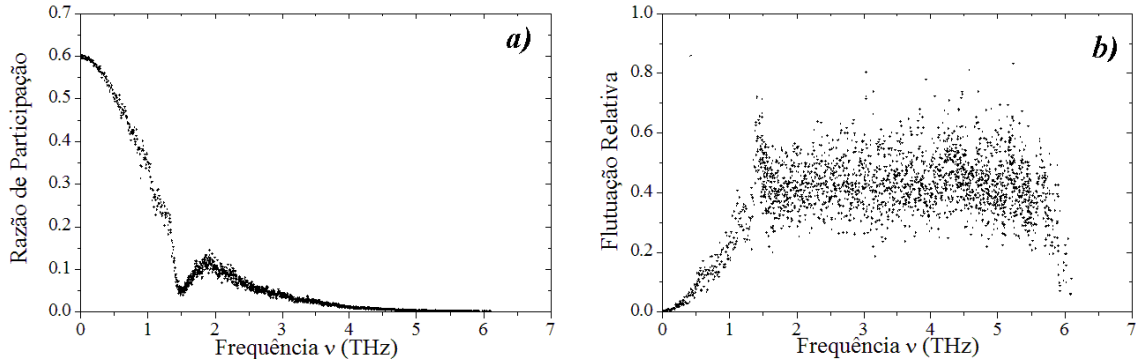


Figura 5.26: Razão de participação e flutuação relativa para uma dupla cadeia formada por 4 massas muito diferentes y três constante de mola: $m_4 = 4m_1$, $m_3 = 3m_1$, $m_2 = 2m_1$, $m_1, k_{4-3} = 36,5$ N/m e $k_{1-2} = 19,5$ N/m

A Fig.5.26 mostra a razão de participação e flutuação relativa para o sistema descrito anteriormente, neste caso não há modo estendido além do caso trivial $\nu = 0$. Se comparamos com o caso em que temos todas as massas praticamente iguais como ocorre no DNA, notamos que desaparece o intervalo a baixas frequências onde todos os modos vibracionais são estendidos no limite termodinâmico. A pouca variação das massas leva a uma deslocalização dos modos vibracionais de baixa frequência no DNA.

5.3 Modelo de 4 cadeias

5.3.1. Modelo 4 cadeias ordenado

Para o modelo mostrado na Fig.3.12, num intervalo médio de frequências [1.5, 6.5THz], a razão de participação apresentam dois valores diferentes para uma mesma frequência, mostrando que os dois modos vibracionais associados tem diferentes graus de localização. A altas frequências os dois modos vibracionais tem o mesmo grau de localização.

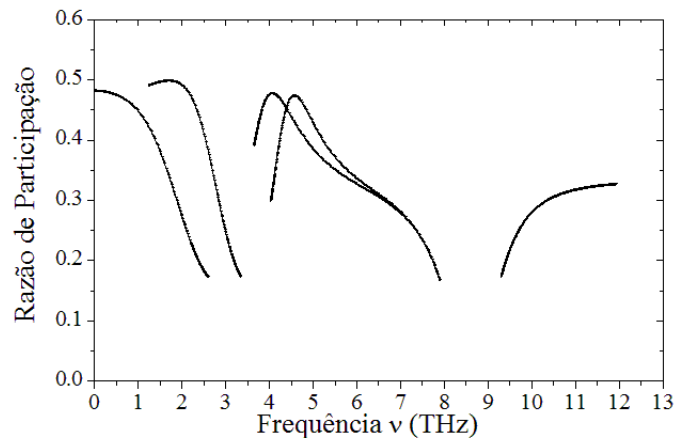


Figura 5.27: Modelo ordenado de 4 cadeias para o caso do DNA

A Fig.5.28 mostra o deslocamento dos elementos da rede de 4 elementos. O Deslocamento dos elementos da primeira cadeia são representados no primeiro gráfico: a curva vermelha representa o deslocamento dos fosfatos e a curva preta o deslocamento dos açúcares. As curvas azuis representam o deslocamento das cadeias interiores formadas pelas bases e no último gráfico a curva vermelha representa o deslocamento dos fosfatos e a curva preta o deslocamento dos açúcares da ultima cadeia exterior.

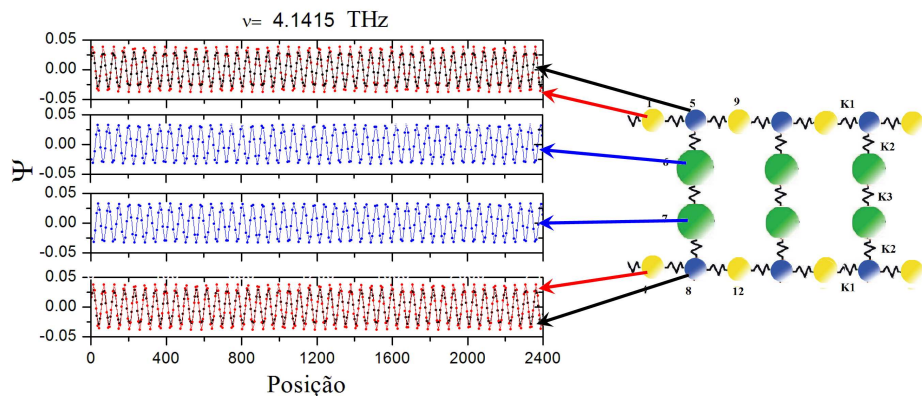


Figura 5.28: Deslocamento dos elementos no Modelo de 4 cadeias

5.3.2. Modelo 4 cadeias desordenado para o caso do DNA

Neste modelo as duas cadeias interiores estão formadas por 4 tipos de massas que representam as massas dos 4 possíveis tipos de bases Fig.5.29, estas 4 massas são distribuídas aleatoriamente no sistema tendo em conta que a massa que representa a Adenina (A) está ligada através da mola de constante k_{A-T} à massa que representa a Timina (T) e a massa que representa a Guanina (G) está ligada através da mola de constante k_{C-G} à massa que representa a Citosina (C).

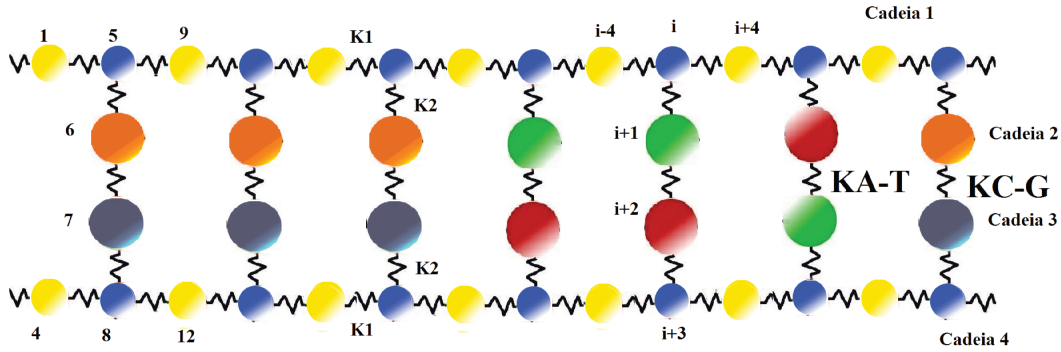


Figura 5.29: Modelo de 4 cadeias desordenado para o caso do DNA

A densidade de estados Fig.5.30 apresenta um intervalo a baixas frequências no qual é uma constante, um intervalo médio de frequências que tem mais flutuações que o caso ordenado devido à desordem e um intervalo a altas frequências cujo comportamento é parecido ao caso de ter uma cadeia unidimensional ordenada formada por duas massas, como na Fig.3.4, portanto, o comportamento a altas frequências é determinado pela dinâmica das cadeias exteriores formadas pelos açúcares e os fosfatos.

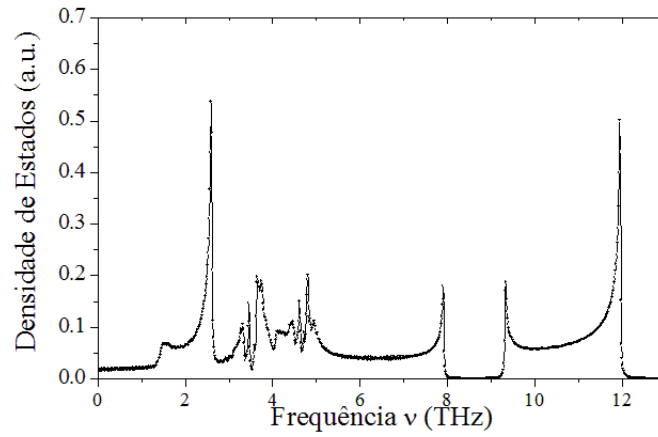


Figura 5.30: Densidade de estados para o modelo de 4 cadeias desordenado

No intervalo de frequências onde a densidade de estados é uma constante, a razão de participação, Fig.5.31, exibe um comportamento contínuo e decrescente, nesse mesmo intervalo a flutuação relativa tende a zero quando o tamanho do sistema aumenta, Fig.5.32, portanto, os modos vibracionais associados às frequências nesse intervalo são modos vibracionais estendidos, Fig.5.33a.

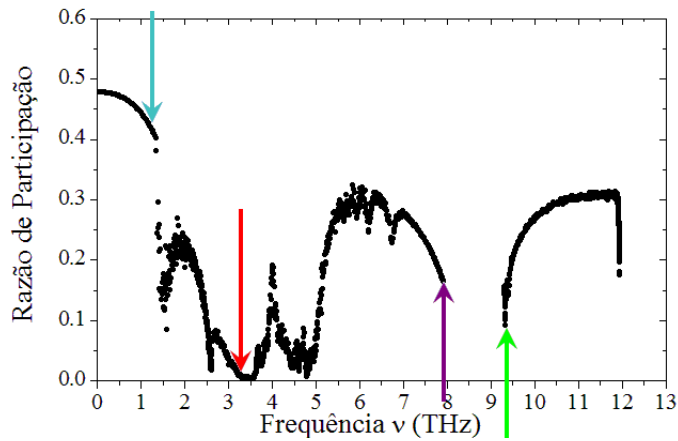


Figura 5.31: Razão de participação para o modelo de 4 cadeias desordenado

Fora do intervalo de baixas frequências, os modos vibracionais associados são localizados. Num intervalo médio de frequências [2-7 THz] o grau da localização varia depen-

dendo da frequência e o modo vibracional vai se localizar dependendo da configuração da desordem Fig.5.33b. Neste mesmo intervalo se apreciam ressonâncias no espectro da Razão de participação Fig.5.31, estas ressonâncias são frequências próprias de vários subsistemas presentes (um subsistema é uma rede de 4 cadeias com um número muito menor de elementos, cada subsistema tem uma desordem característica dada pela organização das massas nas cadeias interiores).

A altas frequências os modos vibracionais localizam-se nas cadeias exteriores formadas pelos fosfatos e os açúcares e para frequências perto do gap esses modos distribuem as amplitudes só nos fosfatos ou só nos açúcares, dependendo se as frequências estão antes o depois do gap como se mostra nas Fig.5.33b-c.

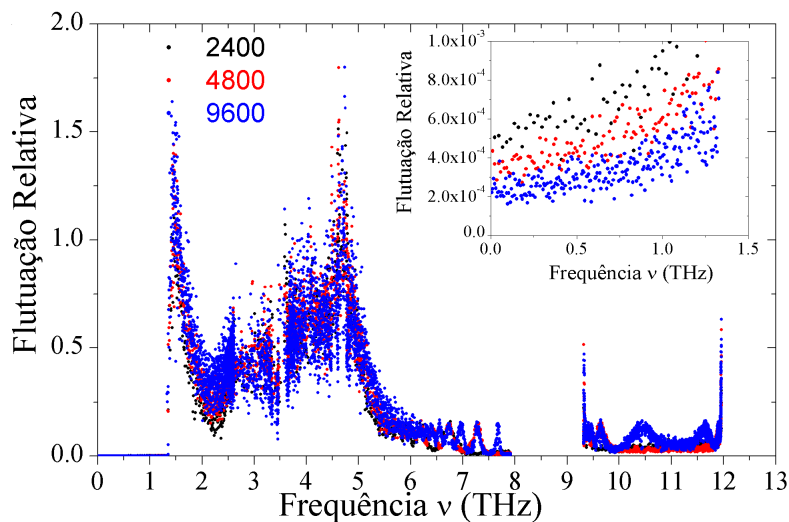


Figura 5.32: Flutuação relativa da razão de participação para o modelo de 4 cadeias desordenado

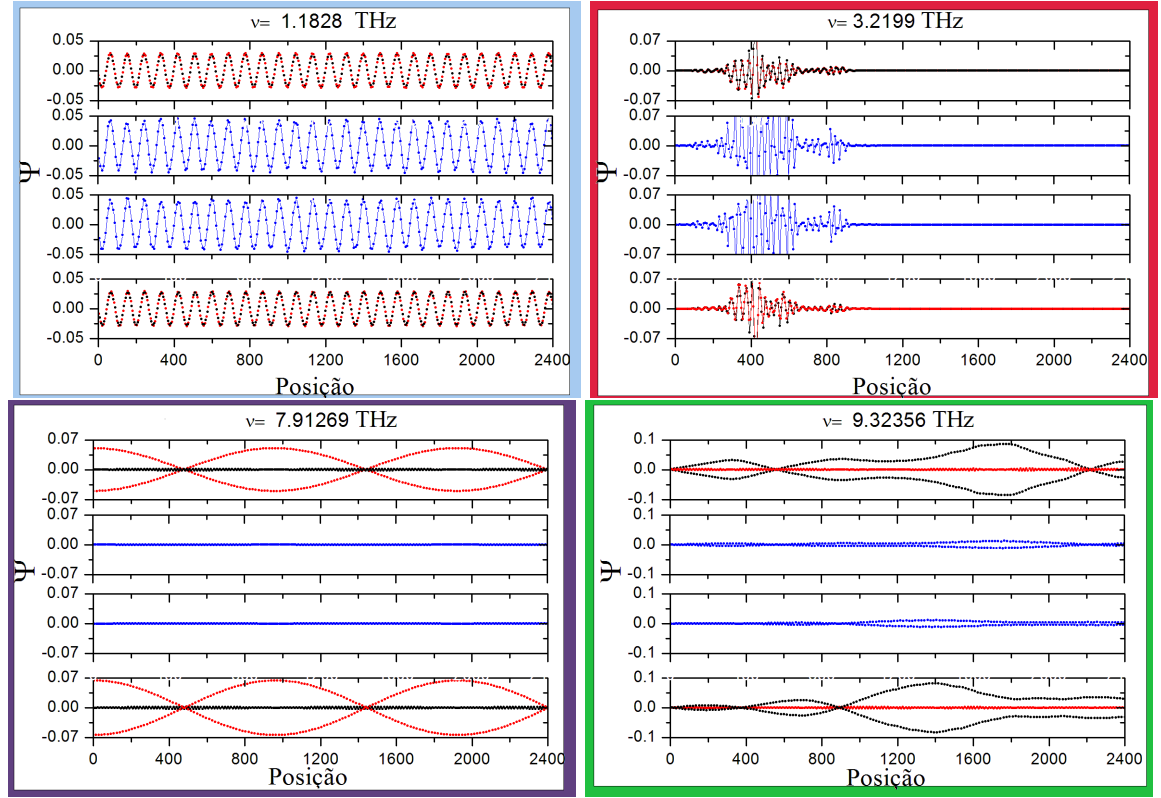


Figura 5.33: modos normais de vibração para diferentes frequências no modelo de 4 cadeias desordenado: a) $\nu = 1,1828$ THz, b) $\nu = 3,2199$ THz, c) $\nu = 7,91219$ THz e d) $\nu = 9,3235$ THz

Independentemente da concentração das 4 possíveis massas nas cadeias interiores, sempre existe um intervalo a baixas frequências no qual a densidade de estados é uma constante, a Razão de participação decai continuamente e a Flutuação relativa tende a zero a medida que o sistema aumenta de tamanho Fig.5.34. Assim, os modos vibracionais correspondentes às frequências nestes intervalos são estendidos.

Este efeito de ter sempre a baixas frequências modos vibracionais estendidos é um efeito robusto independente das constantes de mola usadas no sistema; por exemplo, se diminuirmos a constante de mola K_1 a um valor muito menor continuamos encontrando como é mostrado na Fig.5.35 um intervalo a baixas frequências onde os modos vibracionais são estendidos.

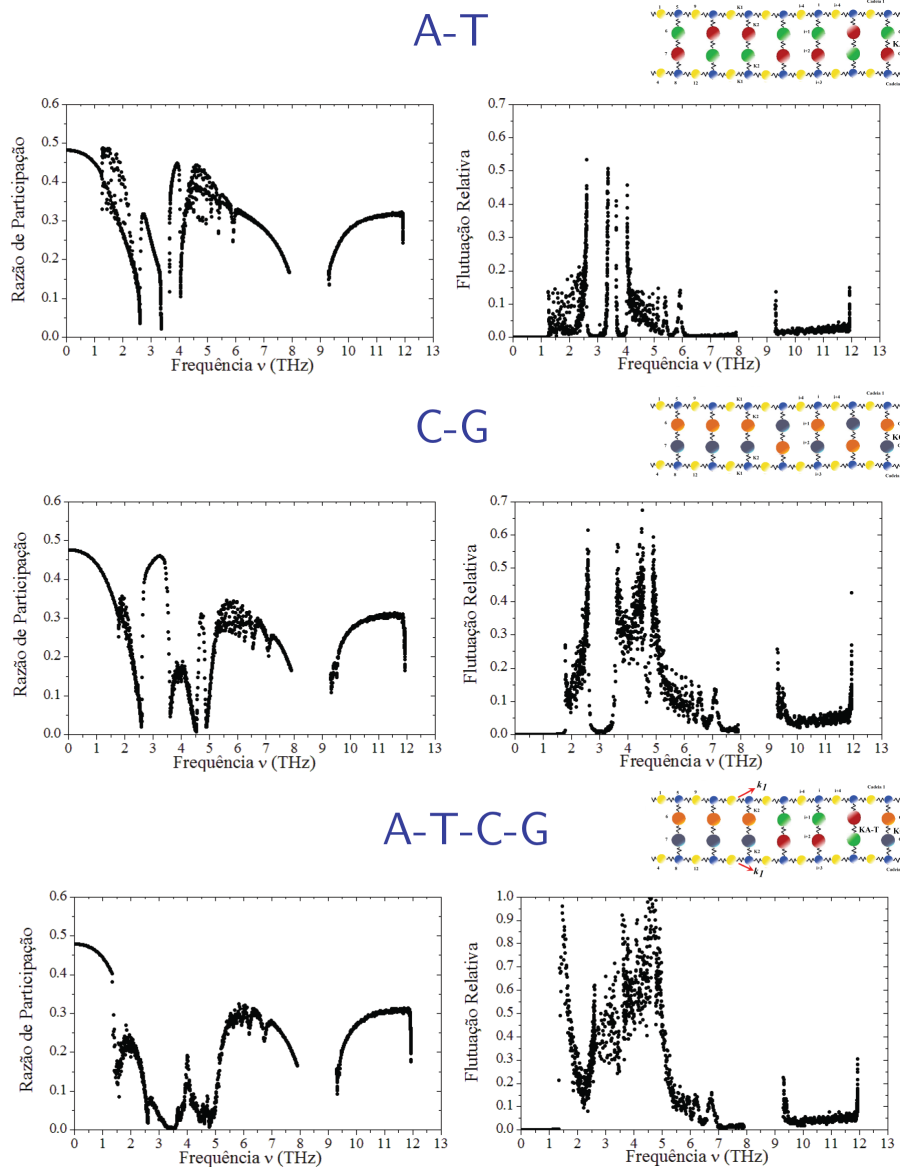


Figura 5.34: Razão de participação e flutuação Relativa para varias configurações de desordem nas cadeias interiores no modelo de 4 cadeias desordenado com constante de mola $k_1 = 195N/m$: a) Modelo desordenado formado só por massas A-T, b) Formado só por massas C-G e c) por as 4 possíveis massas

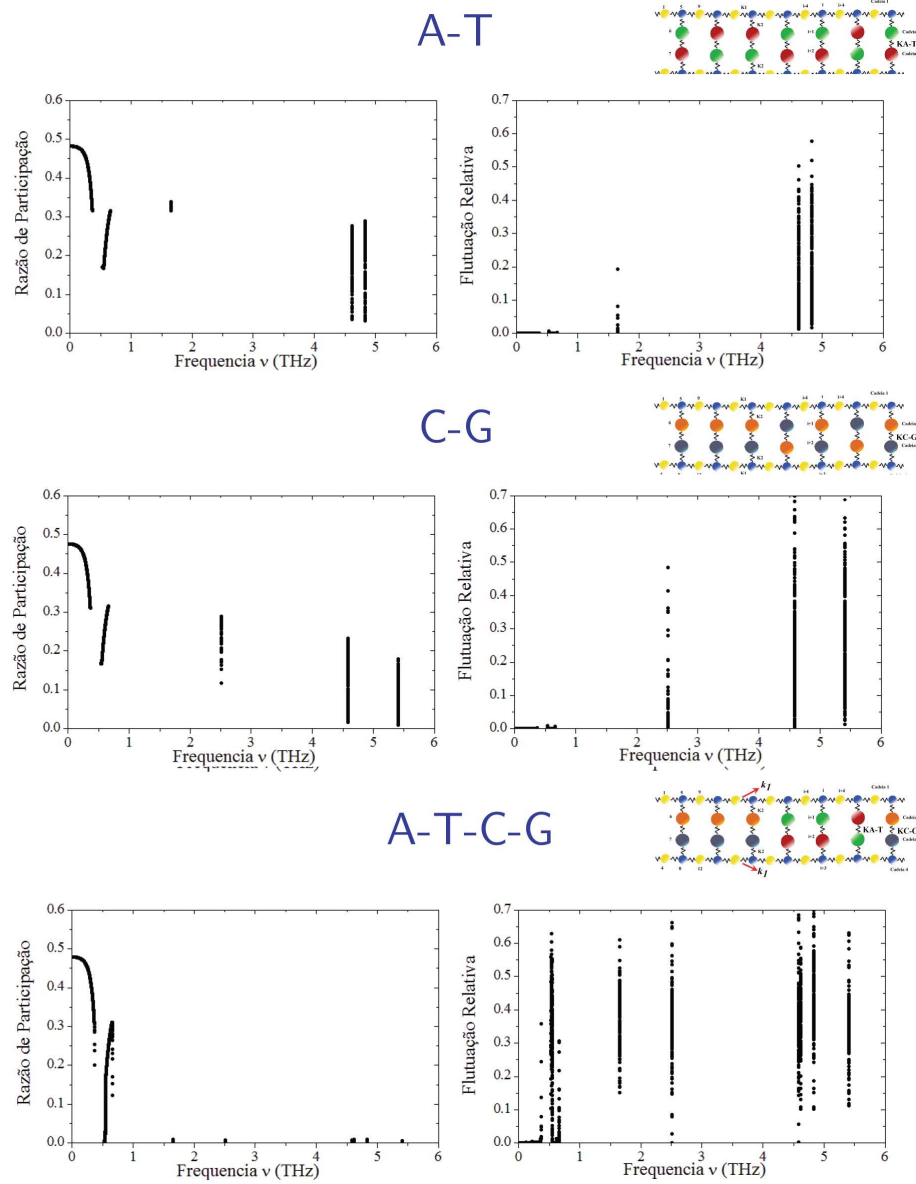


Figura 5.35: Razão de participação e flutuação Relativa para diferentes configurações de desordem nas cadeias interiores no modelo de 4 cadeias desordenado com constante de mola $k_1 = 0,96N/m$: a) Modelo desordenado formado só por massas A-T, b) Formado só por massas C-G e c) por as 4 possíveis massas

Devido a que a constante de mola $k_1 = 0,96 N/m$ é duas ordens de grandeza menor que as constantes de mola intercadeia, a altas frequências existem frequências isoladas que

são varias vezes degeneradas; estas frequências são frequências próprias de subsistemas (um subsistema é uma rede de 4 cadeias com um numero muito menor de elementos) formados por um determinado tipo de par de bases. No caso de ter as 4 possíveis bases no sistema acontecem todas as possíveis frequências isoladas como uma marca que caracteriza a presença dos diferentes subsistemas formados só por A-T ou só por c-G. Acontece também, que nestas frequências isoladas todos os modos vibracionais associados a estas são localizados.

5.3.3. Modelo de 4 cadeias com massas muito diferentes

Se consideramos agora que as 4 possíveis massas nas cadeias interiores são muito diferentes $m_4 = 4m_1, m_3 = 3m_1, m_2 = 2m_1$ e $m_1 = 131$ u.m.a e sempre se tem ligada a massa m_4 à massa m_3 e a massa m_2 à massa m_1 por médio da constante de mola K_{C-G} e K_{A-T} respectivamente, a flutuação relativa (Fig.5.36) mostra somente o caso trivial como estendido. Comparado com o caso anterior vemos que a causa para ter um intervalo a baixas frequências onde todos os modos vibracionais são deslocalizados é que as massas que representam as basses do DNA são muito parecidas.

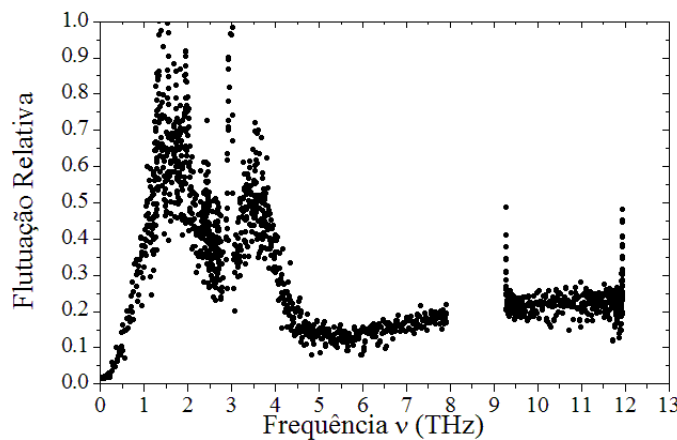


Figura 5.36: Flutuação relativa para o modelo de 4 cadeias desordenado, onde se tem 4 massas muito diferentes nas cadeias interiores: $m_4 = 4m_1, m_3 = 3m_1, m_2 = 2m_1$ e $m_1 = 131$ u.m.a

5.4 Buracos

Como se falou anteriormente e como é mostrado na Fig.2.12, um buraco representa a quebra da ligação de um par de bases. Os buracos no DNA podem acontecer em diferentes regiões da estrutura do DNA dependendo do tipo de processo que se esteja realizando. Nós modelamos com boa aproximação estes efeitos distribuindo os buracos aleatoriamente no sistema como se mostra na Fig.5.37

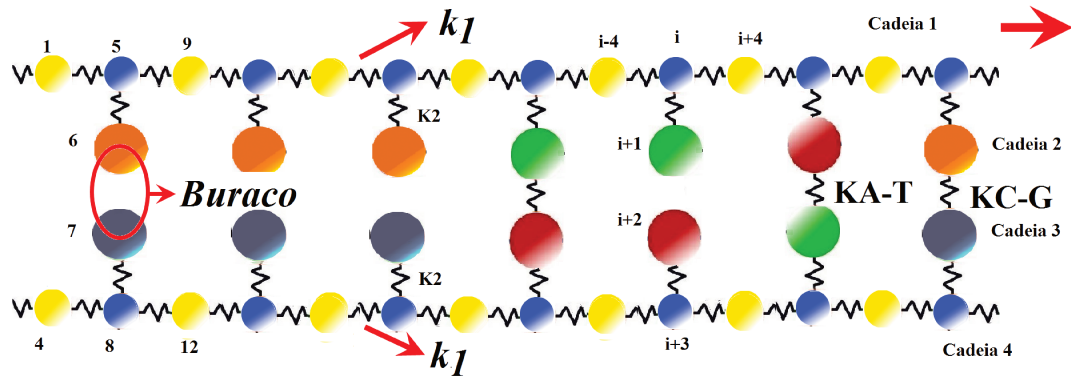


Figura 5.37: Rede de quatro cadeias com buracos

Quando a concentração de buracos no sistema aumenta a densidade de estados muda: o intervalo a baixas frequências onde esta é uma constante diminui, se introduzem mais flutuações a frequências intermédias e o comportamento para altas frequências não muda com respeito ao caso sem buracos como se mostra na Fig.5.39.

Como o intervalo de frequências onde a densidade de estados é uma constante diminui, o intervalo onde a Razão de participação decresce continuamente e a flutuação relativa se anula continuamente com o aumento do tamanho do sistema também diminui, Fig.5.39, mostrando assim que o número de modos vibracionais também decresce até o ponto de ter só o caso trial estendido para 100 % de buracos.

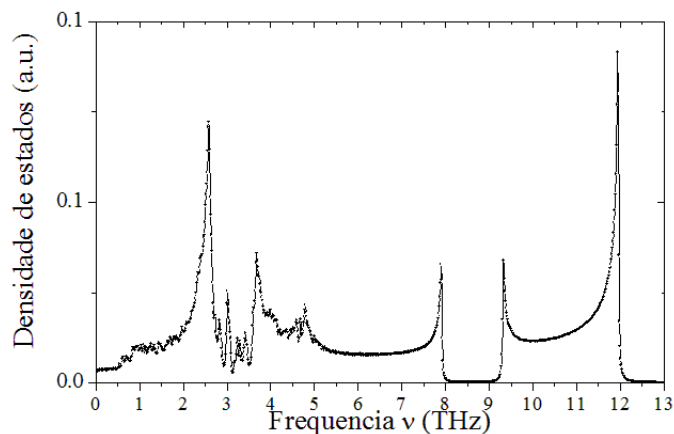


Figura 5.38: Densidade de estados para uma Rede de quatro cadeias com uma concentração de buracos do 50 %

Este ultimo exemplo, mostra que as duas cadeias de polímeros que se entrelaçam para formar a molécula do DNA são muito mais rígidos quando estão separado que quando ficam juntos. O qual tem bastante sentido já que a cadeia de polímeros separada precisa maior estabilidade para permitir os processos de leitura do código genético, fundamental na replicação e produção de proteínas.

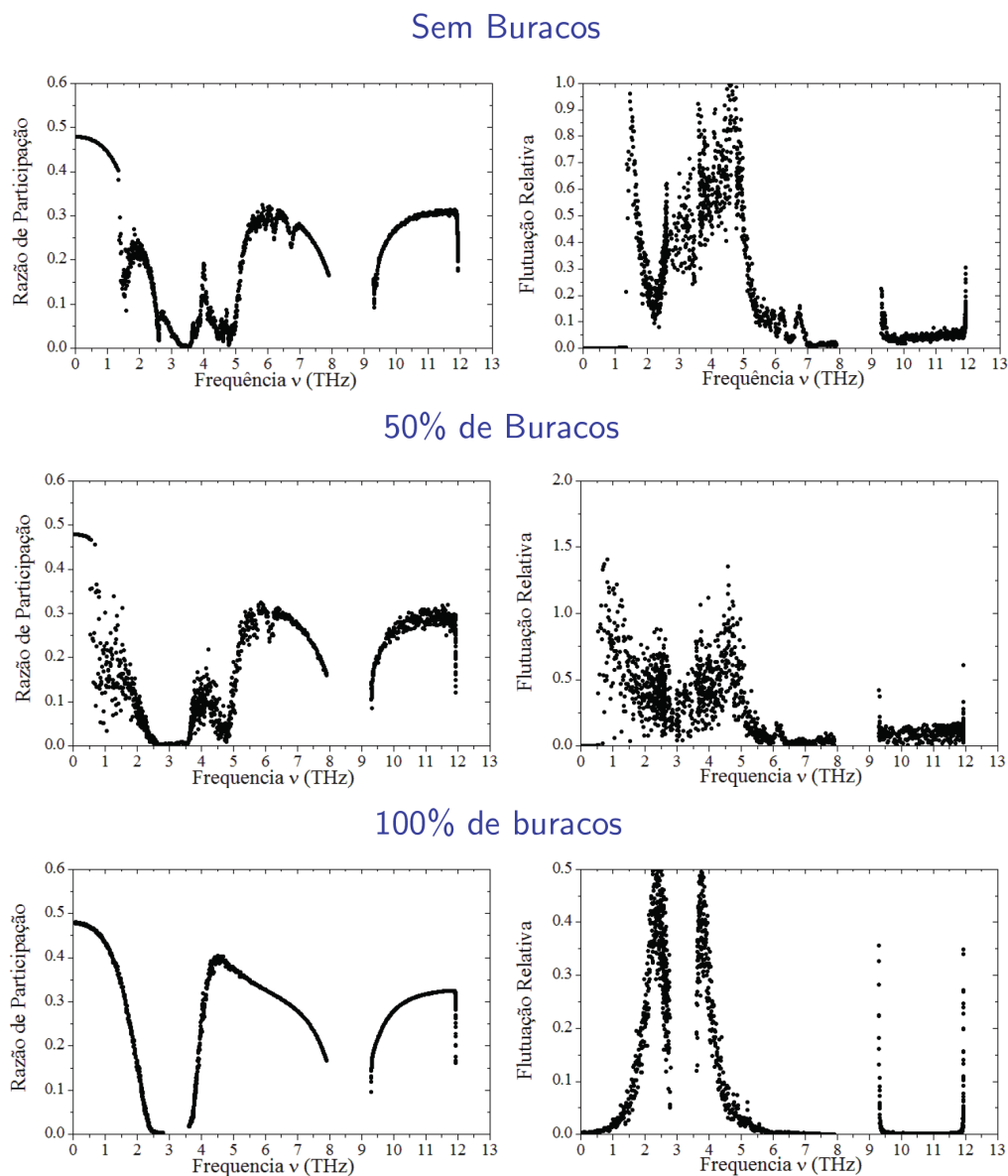


Figura 5.39: Densidade de estados para uma Rede de quatro cadeias com uma concentração de buracos de 50 %

Conclusões

- Neste trabalho consideramos três modelos heurísticos para o DNA nos quais introduzimos desordem distribuindo aleatoriamente as massas que representam as bases nitrogenadas. Diagonalizando a matriz dinâmica para cada sistema estudamos a razão de participação e a flutuação relativa ao longo da banda de frequências. No caso de uma cadeia unidimensional desordenada formada por dois tipos de massas, todos os modos vibracionais associados a uma frequência diferente de zero são estados localizado e o grau de localização aumenta com a frequência. Este resultado já tinha sido relatado na literatura [4] olhando para o comprimento de localização em sistemas muito menores.
- Quando uma cadeia unidimensional desordenada formada por duas massas e duas constantes de mola apresenta uma correlação de curto alcance, na qual não é possível ter duas massas tipo b juntas, acontece uma ressonância no espectro da razão de participação; a flutuação relativa nesta frequência de ressonância tende a zero quando o tamanho do sistema aumenta, portanto o modo vibracional correspondente é estendido. Adame [10] mostrou que também acontece uma ressonância no espectro da razão de participação para uma cadeia unidimensional monoatômica ligada por duas possíveis molas quando a correlação de curto alcance é estabelecida sobre uma das molas.

- No caso dos modelos quasi-unidimensionais (Dupla cadeia e o modelo de 4 cadeias) para o DNA, encontramos que sempre existe (independentemente da concentração das massas que representam as bases) um intervalo a baixas frequências onde a flutuação relativa da razão de participação decresce com o aumento do tamanho do sistema, isto mostra que os modos vibracionais associados a essas frequências são estendidos. Este é um resultado interessante dentro do contexto de transporte térmico em baixa dimensionalidade uma vez que os modos vibracionais são fundamentais para o controle do transporte de energia, e portanto, da condutividade térmica na molécula.
- Os modelos quasi-unidimensionais (Dupla cadeia e o modelo de 4 cadeias) do DNA, mostram que existe uma frequência ‘crítica’ que separa os modos vibracionais estendidos dos modos vibracionais localizados. O valor da frequência ‘crítica’ vai depender das massas, das molas e da concentração das massas que representam as bases. Essa frequência ‘crítica’ é o valor mínimo do ramo óptico mais baixo.
- Se as massas que representam as bases são muito diferentes, o efeito de ter um intervalo de frequências cujos modos vibracionais são estendidos desaparece. O interessante aqui é que a semelhança entre as massas dos nucleotídeos faz que a dinâmica dos sistemas quasi-unidimensionais (dupla cadeia e 4 cadeias) seja muito diferente comparada com a dinâmica de uma cadeia simples. Os comprimentos de localização dos sistemas quasi-unidimensionais chegam a ser macroscópicos.
- A medida que o número de buracos no modelo de 4 cadeias para o DNA aumenta, o intervalo a baixas frequências onde os modos vibracionais são estendidos diminui. Fisicamente, isto representa que as duas cadeias (os dois polímeros entrelaçados) que formam o DNA são muito mais rígidas quando são desligadas do que quando permanecem juntas, já que estas cadeias separadas precisam de maior estabilidade

ao realizar os processos de replicação e transcrição.

REFERENCIAS

- [1] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 673, (1979).
- [2] P.Dean. *Proc.Phys. Soc.* **84**, 727, (1964).
- [3] R J BELL, The dynamics of disordered lattices, *Rep. Prog. Phys.* **35**, 1315-1409, (1972).
- [4] R.D. Painter, localization of vibrational states of binary disordered linear chain. *Physical Review B*, **13**, 479, (1976).
- [5] D.H. Dunlap, H. L. Wu and P.W.Phillips, *Phys. Rev Lett*, **65** 88 (1990).
- [6] H.L. Wu and P.Phillips, *Phys Rev Lett*, **66**, 1366, (1991).
- [7] P.Phillips and H.L Wu, *science*, **252**, 1805, (1991).
- [8] H.L. Wu, W. Goff and P.Phillips, *Phys Rev B*, **45**, 1623, (1992).
- [9] Manoel Pereira da Silva Junior, *Trabalho de conclusão de curso: Cadeias com Desordem Correlacionada nas Constantes de Força Harmônica*. Universidade Federal de Alagoas, Departamento de Física. (2006)
- [10] F.Dominguez-Adame and E. Maciá Delocalized vibrations in classical random chains, *Phys Rev B*, **48**, 6054, (1993).

- [11] R. Caetano and P.A. Schulz, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 126601, (2005).
- [12] E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, and G. Ben-Yoseph, *Nature*, **391**, 775, (1998).
- [13] H.-W. Fink and C. Schönenberger, *Nature*, **398**, 407 (1999).
- [14] D. Porath, A. Bezryadin, S.D. Vries, and C. Dekker, *Nature*, **403**, 635, (2000).
- [15] M. Peyrard and A.R. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2755 (1989).
- [16] T. Dauxois, M. Peyrard, and A.R Bishop, *Phys.Rev. E*, **47**, 684 (1993).
- [17] V. Muto, P.S. Lomdahl, and P.L. Christiansen, *Phys. Rev. A*, **42**, 7452, (1990).
- [18] P.L. Christiansen and V. Muto, *Physica D*, **68**, 93, (1993).
- [19] J.A. McCammon and S. C. Harvey, *Dynamic of Protein and Nucleic Acid*, Cambridge University Press, Cambridge, (1987).
- [20] U.C. Singh, S. J. Weiner, and P. Kollman, *Proc. Nat.Acad. Sci. U.S.A.* **82**, 755, (1985).
- [21] W.F. van Gunsteren, H.J.C. Berendsen, R.G. Geurtsen, and H.R.J. Zwinderman, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **482**, 287(1986).
- [22] S.N. Rao and P. Kollman, *Biopolymers* **29**, 517, (1990).
- [23] S. Falsafi and N.O. Reich, *Biopolymers* **33**, 459, (1993).
- [24] C. Prevost, S. Louise-May, G. Ravishanker, R. Lavery, and D.L. Beveridge, *Biopolymers* **33**, 335, (1993).
- [25] F. Briki and D. Genest, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **11**, 43,(1993).
- [26] C.R. Cantor and P.R. Schimmel, *Biophysical Chemistry* (Freeman, San Francisco, 1980), p. 1224; R.M. Wartell and A.S. Benight, *Phys. Rep.* **126**, 67, (1985).

-
- [27] K. Drukker, G. Wu, and G. C. Schatz J. Chem. Phys., Vol. 114, No. 1, 1 (2001).
- [28] K. Forinash, A.R. Bishop and P.S. Lomdahl . Phys Rev. B 43, 10 743, (1991).
- [29] F. Zhang and M. A. Collins Phys Rev. E 52, 4 4217, (1995).
- [30] R.J. Bell and P. Dean, Discuss. Faraday Soc., 50, 55, (1970).
- [31] Watson S.D. and Crick F.H.C. Molecular structure of nucleic acids. A structure of deoxyribose nucleic acid. *Nature* **171**, 737-738, (1953).
- [32] Saenger W *Principles of Nucleic Acid Structure*, (Berlin: Springer), 1984.
- [33] Calladine C R and Drew H R, *Understanding DNA* (London: Academic), 1992.
- [34] Crick F.H.C., Watson S.D. The complementary structure of deoxyribonucleic acid. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A-223**, 80-96, (1954).
- [35] Franklin R.E. and Gosling R.G. Molecular structure of nucleic acids. Molecular configuration in sodium thymonucleate. *Nature* **171**, 740-741, (1953).
- [36] Wilkins M.H.F., Seeds W.E., Stokes A.R. and Wilson H.R. Helical structure of crystalline deoxypentose nucleic acid. *Nature* **172**, 759-762, (1953).
- [37] Sasisekharan V., Pattabiraman N. and Gupta Goutam. Some implications of an alternative structure for DNA. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75, 4092-4096, (1978).
- [38] Rodley G.A., Bates R.H.T. and Arnott S. *Trends Biochem. Sci.* **5**, 231-234, (1980).
- [39] Crick F.H.C., Wang i.C. and Bauer W.R. Is DNA really a double helix? *J. Mol. Biol.* **129**, 449-57, (1979).
- [40] Crick F.H.C. and Klug A. 'Kinky helix'. *Nature* **255**, 530-553 (1975).
- [41] Ludmila Vladimirovna Yakushevich, *NonLinearar physics of DNA*, John wiley sons, 1998.

-
- [42] Wilkins M.H.F. Molecular configuration of nucleic acids. *Science*, **140**,941-950, (1963).
- [43] Leslie A.G.W. Arnott S. Chandrasekaran R. And Ratliff R.L. Polimorphism of DNA double helice *J. Mol. Biol*, **43** 49-72, (1980).
- [44] Vinogradov S.V. and Linnell R. H. *Hydrogen Bonding*. Van Nostrand Reinhold, New York (1971).
- [45] W. Zhuang, Y. Feng and E.W. Prohofsky, *Physical Review A*, vol **41**, Number 12 7033 (1990).
- [46] James P. Lewis and Otto F Sankey, *Biophysical Journal*, Vol. **6**, 1068-1076,(1996).
- [47] Mario Techera, L. Daemen and E.W. Prohofsky *Physical Review A*, vol. **42** Number 8 5033 (1990).
- [48] Y.Z. Chen and E.W. Prohofsky, *Biophysical Journal*, Vol.**66**, 820-826, (1994).
- [49] Y.Z. Chen and E.W. Prohofsky, *Physical Review E*, vol **47**, Number 3, (1993).
- [50] E. Clementi and R.H. Sarma. *Structure and Dynamics: Nucleic Acids and Proteins*. (eds) Adenine Press, New York (1983).
- [51] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bonds*. Cornell Univ. Press, Ithaca, NewYork (1978).
- [52] Hanlon S.The importance of London dispersión torces in the maintenance of the deoxyribonucleic acid double helix. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **23**, 861-867, (1966).
- [53] DeVoe H. and Tinoco I., Jr. The Stability of helical polynucleotides: Base contribution'. *J. Mol. Biol*, **4**, 500-517, (1962).

-
- [54] Gratzer W. 'Association of nucleic-acid bases in aqueous solution: A solvent partition study'. *Eur. J. Biochem.* **10**, 184-187, (1969).
- [55] Solie T.N. and Schellman J.A. The interaction of nucleosides in aqueous solution. *J. Mol. Biol.* **33**, 61-77, (1968).
- [56] Mitchell P.R. and Sigel H. A proton nucleic magnetic resonance study of selfstacking in purine and pyrimidine nucleosides. *Eur. J. Biochem.* **88**, 149-154 (1978).
- [57] Topal M.D. and Warshaw M.M. Dinucleoside monophosphates. II. Nearest neighbor interactions. *Biopolymers*, **15**, 1775-1793, (1976).
- [58] Davies D.B. Cooperative conformational properties of nucleosides, nucleotides and nucleotidyl units in solution. *Jerus. Sympos. Quant. Chem. Biochem.* Vol. 11,(1978).
- [59] Smith S B, Finzi L and Bustamante C, Direct mechanical measurements of the elasticity of single DNA molecules by using magnetic beads, *Science*, **258** 1122-6,(1992).
- [60] Smith S B, Cui Y and Bustamante C, Overstretching B-DNA: the elastic response of individual doublestranded and single stranded DNA molecules, *Science*, **271**, 795-9,(1996).
- [61] Cluzel P, Lebrun A, Heller C, Lavery R, Viovy J-L, Chatenay D and Caron F, DNA: an extensible molecule, *Science*, **271**, 792-4,(1996).
- [62] Bustamante C, Marko J, Siggia E and Smith B, Entropic elasticity of λ -phage DNA *Science*, **265**, 1599-600,(1994).
- [63] Bouchiat C, Wang M D, Allemand J F, Strick T, Block S M and Croquette V, Estimation of the persistence length of a worm-like chain molecule from force-extension measurements, *Biophys. J.* **76**, 409-13,(1999).

-
- [64] Lavery R, Lebrun A, Allemand J F, Bensimon D and Croquette V, Structure and mechanics of single biomolecules: *experiments and simulation J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, R383,(2002).
- [65] Fedyanin V.K., Gochev I. and Lisy V. Nonlinear dynamics of bases in continual model of DNA double hélices. *Stud. biophys.* **116**, 59-64, (1986).
- [66] Bunn Ch. Crystals. *Their Role in Nature and in Science*. Academic Press, New York and London (1964).
- [67] Barkley M.D. and Zimm B.H. Theory of twisting and bending of chain macromolecules; analysis of the fluorescence depolarization of DNA. *J. Chem. Phys.* **70**,2991-3007, (1979).
- [68] Michel Peyrard,Nonlinear dynamics and statistical physics of DNA, *Nonlinearity*, **17**, R1 a R40, (2004).
- [69] Yakushevich L.V. nonlinear DNA dynamics: *anew model phys. lett.* **A-136**, 413-417, (1989)
- [70] Karen Drukker, Guosheng Wu, and George C. Schatz,Model simulations of DNA denaturation dynamics,*J. Chem. Phys.*, Vol. **114**, No. 1, (2001).
- [71] Friedman B. Proc. Camb. Phil. Soc. **57**, 37-49, (1961).
- [72] R.J. Bell and P. Dean Disc. *Faraday Soc.* **50**, 55, (1970).
- [73] I F dos Santos, F A B F de Moura, M L Lyra and M D Coutinho-Filho. Critical behavior of the two-dimensional Anderson model with long-range correlated disorder, *J. Phys.Condens. Matter*, **19**, (2007).
- [74] F. M. IZrailev e A. A. Krokhin, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4062 (1999); F. M. IZrailev, A. A. Krokhin e S. E. Ulloa, *Phys. Rev. B* **63**, 41102 (2001).

-
- [75] P. Carpena, P. Bernaola-Gal´an, P. Ch. Ivanov e H. E. Stanley, *Nature* **418**, 955 (2002).
- [76] U. Kuhl, F. M. Izrailev, A. Krokhin e H. J. Stöckmann, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 663 (2000).
- [77] P.J. Dandliker, M. Kociak, S. Guéron, B. Reulet, V. Volkov, D. Klinov and H. Bouchiat, *Science*, **291**, 280, (2001).
- [78] F.A.B.F. de Moura, and F. Domínguez-Adame, Extended modes and energy dynamics in two-dimensional lattices with correlated disorder, *Eur. Phys. J. B*, **66**, 165, (2008).