



UNICAMP

Carlos Jose Paez Gonzalez

Efeitos dinâmicos no transporte eletrônico em sistemas moleculares baseados em DNA

Campinas-São Paulo

2012



UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Departamento de Física da Matéria Condensada

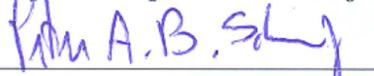
Carlos Jose Paez Gonzalez

**Efeitos dinâmicos no transporte eletrônico em sistemas
moleculares baseados em DNA**

Orientador: Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”
da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.

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


Prof.Dr. Peter A. B. Schulz

Campinas-São Paulo

2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
MARIA GRACIELE TREVISAN – CRB8/7450 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

P139e Paez Gonzalez, Carlos Jose, 1984-
Efeitos dinâmicos no transporte eletrônico em sistemas
moleculares baseados em DNA / Carlos Jose Paez Gonzalez.
-- Campinas, SP : [s.n.], 2012.

Orientador: Peter Alexander Bleinroth Schulz.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. DNA. 2. Localização eletrônica. 3. Grafeno.
4. Transporte eletrônico. 5. Interação elétron-fônon.
6. Auto-arranjos de DNA. I. Schulz, Peter Alexander Bleinroth,
1961- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Dynamic effects on electronic transport in molecular systems based on DNA

Palavras-chave em inglês:

DNA
Electronic localization
Grafephe
Electronic transport
Electron-phonon interaction
Self-assembly of DNA

Área de Concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Peter Alexander Bleinroth Schulz [Orientador]
Andrea Brito Latge
Caio Henrique Lewenkopf
Eduardo Miranda
Maurice de Koning

Data da Defesa: 06-11-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CARLOS JOSE PAEZ GONZALEZ – RA 069820** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 06 / 11 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Profa. Dra. Andrea Brito Latgé – IF/UFF

Prof. Dr. Caio Henrique Lewenkopf – IF/UFF

Prof. Dr. Eduardo Miranda – DFMC/IFGW/UNICAMP

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

*Para Poliana,
obrigado por sempre estar ao meu lado.*

Agradecimentos

Agradeço ao professor Peter pela valiosa orientação, pela paciência, pelo respeito, pelo incentivo e por sua amizade. Suas conversas e sua percepção da física, ajudou-me a amadurecer pessoal e profissionalmente.

Ao professor Rudolf Roemer da universidade de Warwick por sua colaboração e sua hospitalidade.

Agradeço a minha família: meus pais José e Lilia, meus irmãos Juancho e Tere, minha tia Gloria e minha noiva Poliana pelo apoio incondicional e as orações.

Agradeço a Vanessa, Dario e Victor por sua amizade e a todos os colegas que direta ou indiretamente prestaram-me ajuda.

Aos funcionários da CPG do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), que merecem uma menção especial pela disposição e eficiência com que realizam seu trabalho.

Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho analisamos as propriedades eletrônicas e de transporte de estruturas finitas de DNA por meio de métodos heurísticos. Examinamos inicialmente o comprimento de localização e número de participação como uma função do tamanho do sistema, da dependência da energia, da concentração dos nucleotídeos e do acoplamento entre os contatos e a molécula de DNA. Para tal finalidade usamos uma aproximação tight-binding efetiva que inclui a estrutura molecular. Nós também calculamos numericamente a corrente eléctrica através de três tipos de sequências de DNA (telomérica, λ -DNA e p53-DNA), bem como através de padrões rede quadrada (auto-arranjo) construídos a partir de diferentes sequências de DNA. O cálculo da corrente é realizado através da integração da função de transmissão ao longo da gama de energias permitidas pelos potenciais químicos. O transporte de elétrons através de fios curtos de DNA de cadeia dupla, em que os elétrons estão fortemente acoplados aos modos vibracionais específicos do DNA foi também investigado. Dentro os principais resultados, mostramos que uma estrutura de DNA telomérico, quando tratada no regime totalmente coerente e a baixa temperatura, funciona como um excelente semiconductor. Platôs são claramente identificados nas curvas de corrente-Voltagem de estruturas teloméricas e estão presentes independentemente de tamanhos e da inicialização na sequência nos contatos. Nós também descobrimos que o acoplamento eletrodo-molécula pode influenciar drasticamente a magnitude da corrente. O conjunto de resultados permitem uma avaliação comparativa para investigações experimentais no sentido de possíveis aplicações na nanoeletrônica, bem como no escrutínio da grande diversidade de descobertas experimentais anteriores sobre propriedades de transporte em fitas de DNA.

Abstract

This work is concerned with the electronic and transport properties of finite structures of DNA investigated by means of heuristic methods. We initially examined the localization length and participation number as a function of system size, energy dependence, concentration of nucleotides and the contact coupling between the leads and the DNA molecule. For such purpose we use an effective tight-binding approach including the molecular backbone. We also numerically calculated the electric current through three kinds of DNA sequences (telomeric, λ -DNA, and p53-DNA), as well as through two dimensional square lattice patterns (self-assembly) build from different DNA sequences. The calculation of current is performed by integrating the transmission function over the range of energies allowed by the chemical potentials. The electron transport through short double-stranded DNA wires, in which the electrons are strongly coupled to the specific vibrational modes of the DNA was also investigated. Within the main findings, we show that a telomeric DNA structure, when treated in the fully coherent low-temperature regime, works as an excellent semiconductor. Clear steps are apparent in the current-voltage curves of telomeric structures and are present independent of sizes and sequence initialisation at the contacts. We also find that the molecule-electrode coupling can drastically influence the magnitude of the current. The set of results enable a benchmarking for experimental investigations towards possible nanoelectronic applications, as well as scrutiny of the large diversity in previous experimental findings concerning transport properties of DNA strands.

Sumário

1	Introdução e motivação	1
1.1	Transporte eletrônico no DNA	1
2	Generalidades	5
2.1	Composição química e estrutura do DNA	5
2.2	Dimensões do DNA	8
2.3	Sequências de DNA	9
3	Localização de elétrons em escalas de comprimento mesoscópicas	11
3.1	Introdução	12
3.2	Formulação teórica	13
3.2.1	Modelo <i>Tight-binding</i> para o DNA	14
3.2.2	Probabilidade de transmissão e densidade de estados	16
3.3	Comprimento de localização e número de participação	18

3.4	Resultados e Discussão	19
3.5	Conclusões	25
4	I-V de moléculas de DNA orientadas entre dois eletrodos de grafeno	27
4.1	Introdução	28
4.2	Formulação teórica	30
4.2.1	Os modelos hamiltonianos	30
4.3	Características Corrente-voltagem para diferentes sistemas de DNA	31
4.3.1	Seleção das sequências de DNA	31
4.4	Variando a voltagem gate	33
4.5	Modelando os contatos de grafeno	33
4.5.1	Dependência da característica corrente-voltagem do modelo	35
4.5.2	Dependência das características corrente-voltagem do comprimento	37
4.6	Características de transporte em DNA telomérico	39
4.6.1	Iniciando o telômero	39
4.6.2	Ligando a sequência telomérica nas terminações 3', 5' ou ambos	41
4.6.3	Mais do que um telômero único em paralelo	43
4.7	Conclusões	44
5	Influência dos modos de vibração no DNA	47

5.1	Introdução	47
5.2	Modelo teórico	49
5.2.1	Hamiltoniano da dupla cadeia	49
5.2.2	Função de Green fora do equilíbrio	51
5.2.3	Interação elétron-Fônon	55
5.2.4	Tratamento numérico	58
5.3	Resultados	60
5.3.1	Acoplamento elétron-fônon em DNA Telomérico	60
5.3.2	Acoplamento elétron-fônon no Random-DNA	64
5.4	Conclusões	68
6	Novas perspectivas: Auto-arranjos de DNA	69
6.1	Introdução	69
6.2	Modelo Teórico: Auto-arranjos de telha	71
6.3	Transporte de carga através de auto-arranjos de DNA	72
6.4	Conclusões	80
A	Formalismo das funções de Green	83
A.1	Funções de Green da rede	83
A.1.1	Funções de Green para os modelos de escada do DNA	84

A.2	Auto-energias e a eliminação dos contatos	85
A.3	Método recursivo das funções de Green da rede	88
A.3.1	Funções de Green da esquerda	88
A.3.2	Funções de Green da direita	90
A.3.3	Função de Green total	91
B	Função de Green dos contatos	93
B.1	Rede quadrada	93
B.1.1	solução analítica	93
B.1.2	Solução numérica	95
B.2	Grafeno	97
B.2.1	Contatos de grafeno com bordas zigzag	98
B.2.2	Contatos de grafeno com bordas armchair	100
C	Publicações conferências, prêmios e outros	103
C.1	Publicações	103
C.2	Participação em eventos	103
C.3	Prêmios	104
C.4	Estágio	104

Referências Bibliográficas

105

Capítulo **1**

Introdução e motivação

1.1 Transporte eletrônico no DNA

O desenvolvimento de técnicas de fabricação na escala nanométrica tem estimulado o interesse nas propriedades eletrônicas e de transporte em sistemas mesoscópicos [1]. Sistemas caracterizados por ter dimensões da ordem do comprimento de onda do elétron. Como resultado, tem surgido um grande interesse na possibilidade de fabricação de dispositivos eletrônicos onde a natureza quântica dos portadores de carga tem que ser levada em conta. Assim, novas alternativas tem sido exploradas, como é o caso da eletrônica molecular [2, 3], considerada com uma área inter-disciplinar na qual as moléculas isoladas ou grupos de moléculas desempenham as mesmas tarefas que os dispositivos a base de silício. Alguns dos candidatos para dispositivos eletrônicos a base de moléculas são: polímeros orgânicos [4, 5], nano-tubos, fullerenos [6, 7], e as bio-moléculas [8]. Entre a classe de bio-moléculas, o DNA encontra-se numa posição privilegiada; suas duas principais propriedades, auto-reconhecimento e auto-arranjo devido a sua função de portador do código genético, fazem dele uma molécula especialmente atrativa para aplicações na eletrônica molecular [9, 10].

Nos últimos anos uma grande variedade de experimentos vem sendo feitos com o objetivo de medir as características I - V do DNA. Em contradição, os experimentos de transporte eletrônico revelam que o DNA como molécula tem mais de um possível comportamento. O

DNA foi caracterizado como isolante [8, 11], semicondutor [3] ou como material Ôhmico [12, 13]. Estes resultados mostram a sensibilidade do transporte ao longo do DNA, e indicam que isso é devido a fatores intrínsecos (i.e. da sequência de pares de base) e extrínsecos (contatos metal-molécula, meios aquosos).

A primeira medida direta de transporte de carga em uma cadeia de DNA foi feita em 1998 por Braun *et al.* [8], onde o DNA foi conectado a dois eletrodos metálicos; as correntes só foram observadas acima dos 10V. No ano seguinte, 1999, Fink e Schönenberger [12] reportaram um comportamento ôhmico do DNA com resistências na ordem dos $M\Omega$. O comprimento da molécula foi aproximadamente de 600nm, e a resistência foi derivada do comportamento linear das curvas $I-V$ no intervalo de $\pm 20mV$. Em um outro experimento, publicado no ano 2000 por Porath *et al.* [14], transporte de carga foi observado através de uma cadeia homogênea poly(dG)-poly(dC) de só 30 pares de base ou 10nm de comprimento. O experimento mostrou claramente que cadeias curtas homogêneas de DNA são capazes de transportar carga. Paralelamente, experimentos diferentes, de Pablo *et al.* [15], Storm *et al.* [11] entre outros, sugeriram que para moléculas de DNA com comprimento maior que 40nm e/ou 70nm, respectivamente, não há transporte de carga. Nos anos seguintes grande quantidade de medidas, contraditórias, foram feitas em diferentes experimentos por diferentes grupos, que junto com os resultados anteriormente citados, levaram a questões, como: qual é o modelamento adequado do DNA?, quais propriedades apresenta o DNA: um isolante, um semicondutor, um material ôhmico ou até um supercondutor?. Ainda todas essas questões são matéria de debate.

Apartir do ponto de vista teórico alguns fatores intrínsecos e extrínsecos tem sido identificados como importantes nos experimentos de transporte de carga no DNA: o emparelhamento dos pares de bases no DNA (como uma correlação de curto alcance), a aleatoriedade dos pares de base e o grau de localização da função de onda eletrônica. Aqui vale a pena lembrar que com desordem não correlacionado, todos os estados eletrônicos são localizados. Sem embargo, em um sistema desordenado ou correlacionado podem existir estados deslocalizados.

Um estudo bastante detalhado das propriedades de localização de estados eletrônicos foi

apresentado por Klotsa *et. al* [16], onde usando um modelo *tight-binding* para diferentes sequências do DNA (poly(GC), DNA telomérico e λ -DNA) é levado em conta os efeitos do backbone, foi encontrado um aumento da localização da função de onda. Por outro lado, Caetano e Schulz [17] estudando o modelo da dupla cadeia com o efeito do emparelhamento de bases, sugeriram que o emparelhamento de bases leva a estados efetivamente deslocalizados. Esta afirmação trouxe críticas e motivou a que em outros estudos foram estudadas a mesma propriedades [18].

Sem dúvida, além de toda essa discussão —que ainda é aberta para novas trocas de ideias—, as propriedades de localização e de transporte de carga no DNA continuam sendo ambíguas. Porém, nosso objetivo nesta tese é aportar um estudo para ajudar a entender a discussão dos últimos anos.

Capítulo **2**

Generalidades

2.1 Composição química e estrutura 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: a capacidade de conservar e transferir a informação genética. Nesta tese, vamos olhar para a molécula do DNA a partir do ponto de vista físico, ou seja, iremos considerá-la como um sistema eletrônico complexo, constituído por 6 tipos de elementos em uma estrutura quase uni ou bidimensional. Neste capítulo vamos descrever brevemente as principais características da estrutura e da dinâmica eletrônica dos elementos 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 desenvolvida por James Watson e Francis Crick em 1953[19] a partir de imagens de espalhamento de raios X por amostras de ácido nucleico cristalizado. A partir disto, mostrou-se que o ácido desoxirribonucleico ou DNA é um polímero ou, mais precisamente, um conjunto de dois polímeros entrelaçados. Esta estrutura é apresentada em detalhe no livro de Saenger[20] e mostrada na Figura 2.1.

A fórmula básica de cada um dos polímeros já está bem estabelecida. Estes são constituídos

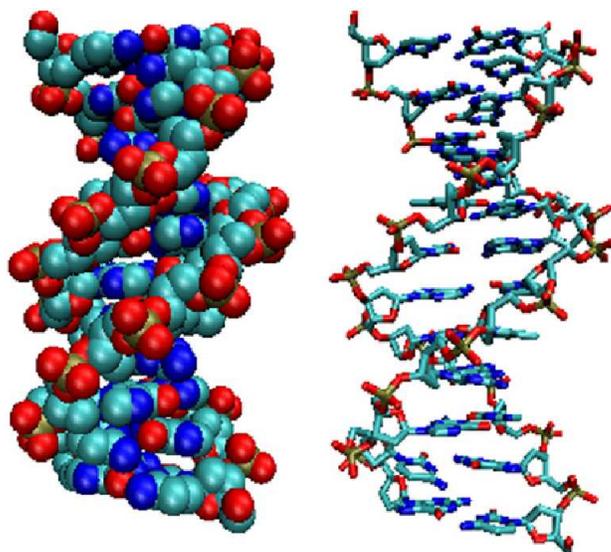


Figura 2.1: A estrutura de dupla hélice do DNA, representação atômica (esquerda) e esquemática (direita)[20].

por unidades monoméricas chamadas nucleotídeos, Figura.2.2. Cada nucleotídeo é composto por três tipos de elementos: um anel de açúcar, ou seja, um grupo cíclico de 5 átomos, uma base que representa um grupo orgânico complexo com um ou dois ciclos, e um grupo Fosfato (PO_4).

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, Figura 2.3. 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.

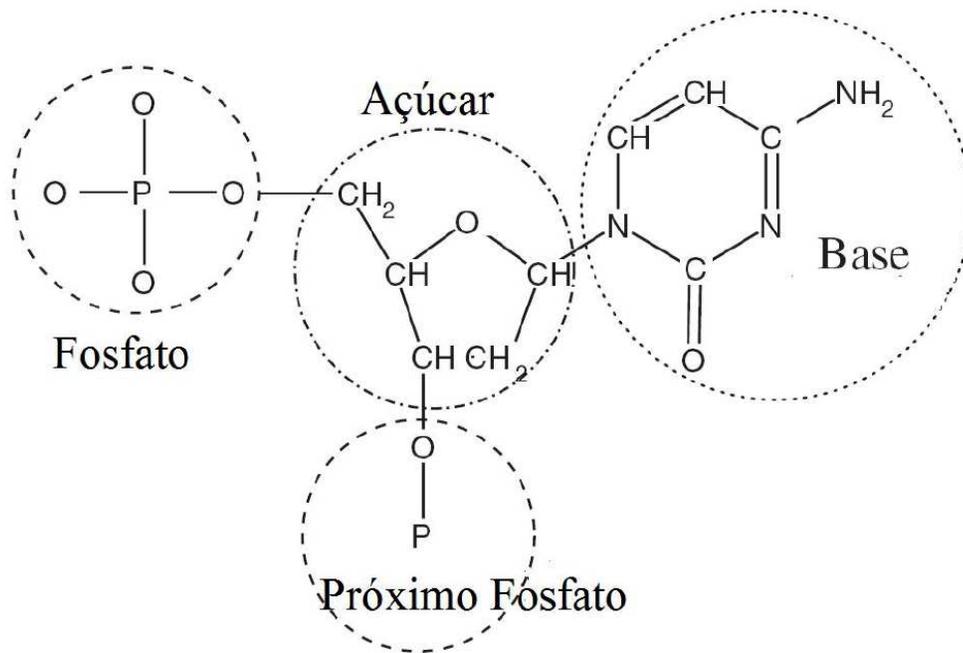


Figura 2.2: Exemplo de um nucleotídeo formado por uma base, um açúcar e um fosfato.

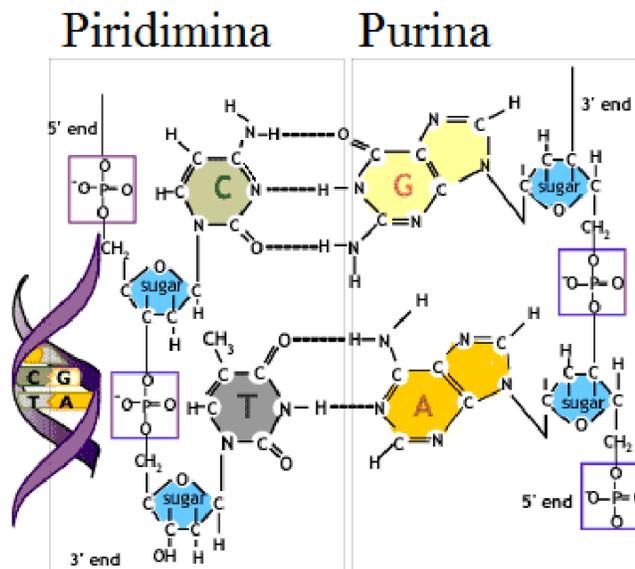


Figura 2.3: O DNA como dupla hélice.

Os açúcares e os fosfatos de todos os nucleotídeos são sempre os mesmos, mas estes diferem porque podem estar formados por 4 quatro tipos diferentes de bases pertencentes a duas

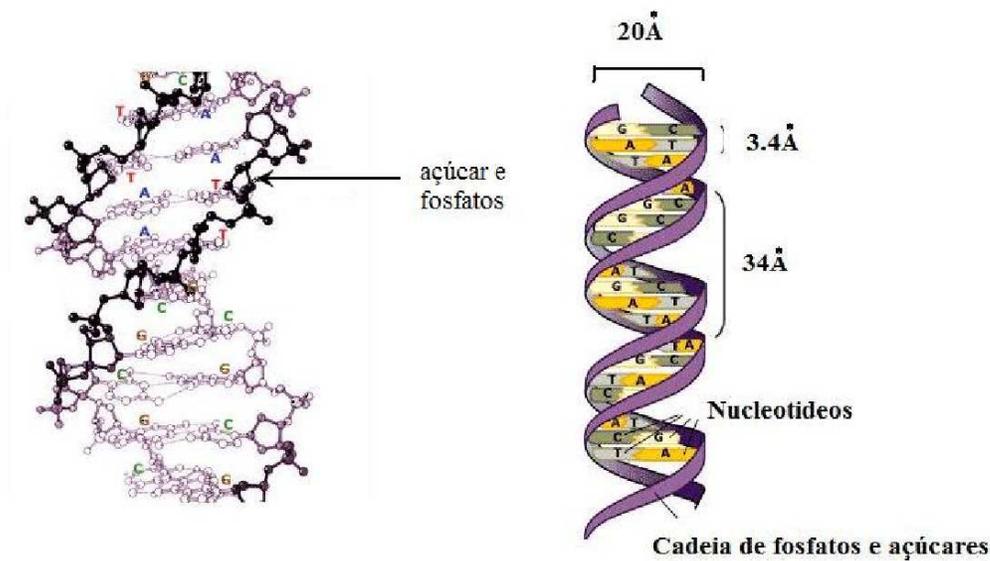


Figura 2.4: a) O DNA enrolado em torno de um eixo e b) Dimensões do DNA

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 nucleotídeos naturais: deoxiguanosina (dG), deoxiadenosina (dA), deoxycytidina (dC), deoxithymidina (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 [19].

2.2 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 é descrita como:

- Duas cadeias de polímeros que são enroladas em torno de um eixo comum para produzir uma dupla hélice Figura 2.4.
- 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.

O comprimento da molécula de DNA de diferentes organismos varia de um micrômetros a vários centímetros. Ele pode ser localizado em vírus, em células procarióticas e no núcleo das células eucarióticas. 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 2m.

2.3 Sequências de DNA

Na biologia há milhões de sequências de DNA identificadas; nas quais existem partes que são provavelmente essenciais para a manutenção e função da molécula inteira. Além disso, pode-se também gerar sequências aleatórias ou numericamente correlacionadas em um computador. Neste estudo de propriedades eletrônicas e de transporte do DNA utilizamos cinco sequências específicas de DNA: poly(dG)-poly(dC), telomérica, random-DNA, λ -DNA e p53-DNA que facilitam a comparação com os resultados experimentais e estudos teóricos anteriores. Nesta secção, explicamos por que as sequências anteriores foram utilizadas.

Poly(dG)-poly(dC), é um arranjo gerado por computador ao longo do comprimento total do sistema a estudar. Sequências que contêm apenas bases G e C têm sido amplamente utilizadas em estudos experimentais e teóricos sobre transferência eletrônica [21]. A razão é que bases consecutivas de Guanina mostram uma maior sobreposição dos orbitais π e, assim, servem como melhor mecanismo para a transferência eletrônica [3]. Embora esta sequência não se encontre na natureza, ela é facilmente sintetizada no laboratório.

Um exemplo de uma sequência rica em guanina é o DNA telomérico, que é um fragmento biológico encontrado nas extremidades dos cromossomos humanos. Consiste de uma sequência de bases padrão (TTAGGG) repetida várias vezes até vários milhares de pares de bases. O DNA telomérico contém todas as quatro bases, portanto, é esperado que seja importante para o transporte de carga pelo fato de ter três bases de guanina agrupadas. A sequência de uma cadeia de DNA telomérico é assim: TTAGGGTTAGGGTTAGGG...

λ -DNA é também uma forma biológica do DNA, é um vírus que infecta bactérias, e é uma sequência comumente utilizada em experiências e teoria porque a maior parte dos 48.502 pares de bases que ele contém são bem compreendidos pelos biólogos.

O p53-DNA é chamado o gene protetor do genoma, uma vez que suprime o desenvolvimento de tumores através da ativação dos mecanismos de reparação do DNA. Mais de 50% dos cânceres humanos estão relacionados com as mutações do gene p53. A maioria das mutações cancerosas são simplesmente um par de base substituído por outro. As posições em que as mutações ocorrem mais frequentemente são chamados os pontos "quentes", encontra-se que os pontos mais quentes do p53 estão localizados no exons 5, 6, 7, e 8, no intervalo de 13055 a 14588 pares de base.

Finalmente, introduzimos uma sequência aleatória gerada por computador, que chamamos de Random-DNA. Contém as quatro bases A, T, G, C, em quantidades iguais, dispostos de forma aleatória. Em um comprimento de 10000 sítios há 4^{10000} maneiras de arranjar uma sequência com quatro bases diferentes.

Capítulo **3**

Localização de elétrons em escalas de comprimento mesoscópicas: diferentes definições de localização e efeitos dos contatos em um modelo heurístico de DNA.

Neste capítulo investigamos o transporte eletrônico ao longo de moléculas de DNA, utilizando uma abordagem *tight-binding* que inclui as energias de sítio sobre o backbone. O comprimento de localização (LL) e número de participação (NP) são examinados como uma função: do tamanho do sistema, a dependência de energia, e a constante de acoplamento entre os contatos e a molécula de DNA. Por um lado, a transição de um regime difusivo a um regime localizado para sistemas curtos é identificado, o que sugere a necessidade de uma escala de comprimento adicional, revelando a sensibilidade do sistema às fronteiras. Por outro lado, mostra-se que o comprimento de localização e número de participação não dependem do tamanho do sistema e do acoplamento nos contatos no limite termodinâmico. Finalmente, discutimos as possíveis origens da dependência de comprimento nas grandes discrepâncias entre os resultados experimentais para o transporte eletrônico em amostras de DNA.

3.1 Introdução

A localização de todos os estados eletrônicos em sistemas desordenados de baixa dimensionalidade se tornou um paradigma com a teoria de escala de localização há mais de trinta anos [22]. No entanto, esta visão geral de localização eletrônica tem sido desafiada principalmente por dois desenvolvimentos. Por um lado, as correlações na desordem pode conduzir a deslocalização, proposta inicialmente feita para correlações específicas de curto alcance [23]. Tem sido demonstrado que uma variedade de correlações, incluindo as de longo alcance [24], também promove deslocalização eletrônica. Por outro lado, o encolhimento contínuo de dispositivos de estado sólido que transformou o tamanho do sistema em uma importante escala de comprimento. Assim, para os estados eletrônicos normalmente localizados no limite termodinâmico, encontra-se uma situação em que o LL é da ordem de, ou mesmo maior do que, o comprimento do sistema [25]. Recentemente a possibilidade de sistemas macromoleculares como um delinamento da nanoeletrônica, chamou a atenção para as propriedades eletrônicas dos filamentos de DNA sob uma ampla gama de condições.

Os resultados iniciais de pesquisas para desvendar as propriedades de transporte eletrônico no DNA [26, 27] causaram surpresa devido à variedade de descobertas, pois o DNA parece ser tanto um isolante [28, 29, 15], um semicondutor [30, 31, 32, 33] ou um metal [12, 34]. Eventualmente estes resultados controversos sugerem um cenário complexo, ainda não completamente entendido. As propriedades de transporte do DNA podem ser afetadas por uma lista bastante longa de efeitos ambientais: interações com os substratos, ressecamento da amostra, efeitos dos “*counterions*”; ou intrínsecos como o sequenciamento dos nucleotídeos [35, 36, 37, 38]. A fim de lidar com esta variedade de resultados experimentais, inúmeros trabalhos teóricos de transporte eletrônico através do DNA têm sido extensivamente estudados, variando de investigações de dinâmica molecular com abordagens *ab initio* [39, 40] até modelos heurísticos como o *tight-binding* [41, 18, 42]; bem como métodos híbridos [43] a diferentes escalas de comprimento.

Estes esforços de investigação, por sua vez, revelaram um cenário de pesquisa interessante,

onde a localização eletrônica no limite termodinâmico é estudada numericamente por meio de modelos heurísticos. Aqui, são incluídos diferentes tipos de desordem (com e sem correlações), e são simulados sistemas de tamanhos variáveis na escala mesoscópica. Mencionando apenas um dos resultados deste cenário, grandes LL (anômalos) são encontrados para estados eletrônicos em modelos de fita dupla (escada) na presença de correlações de antissimetria nas energias de sítio [44].

Diferentes tipos de desordem em estruturas projetadas em dimensões mesoscópicas podem desafiar a própria definição de LL. De fato, as diferentes definições de localização de estados eletrônicos encontradas na literatura, definidas no limite termodinâmico, podem mostrar comportamentos distintos em sistemas de tamanhos mesoscópicos, neste trabalho uma escala de comprimento relevante.

No presente capítulo, estudamos as propriedades eletrônicas do DNA e suas relações com as propriedades de transporte. Inicialmente generalizamos resultados anteriores [45], que sugerindo uma extensão da função de onda sobre uma ordem de magnitude maior que o LL. Comparamos as definições de LL e a razão de participação levando em conta a sensibilidade às condições de contorno [46]. Concentramo-nos sobre o papel do acoplamento eletrodo-DNA como um parâmetro importante para estudar o transporte eletrônico através do DNA em função do tamanho dos sistemas. Uma estimativa não ambígua do limite de um comprimento termodinâmico pode ser definida para um modelo de escada geral na aproximação *tight-binding* [47].

3.2 Formulação teórica

O modelo geral escolhido para o estudo da localização eletrônica, é um um modelo heurístico *tight-binding* incluindo sítios efetivos para as bases nitrogenadas, bem como para as unidades de *backbone* (açúcar-fosfato), mostrando um acoplamento relevante entre segundos vizinhos para as bases nitrogenadas [48, 49].

3.2.1 Modelo *Tight-binding* para o DNA

Na Figura 3.1 mostramos uma representação esquemática do modelo de escada usado. O modelo contém os parâmetros do backbone, bem como dos termos do acoplamento longitudinal, transversal e diagonal entre as bases. Note-se que há uma diferença de tamanho entre as pirimidinas (C, T) e purinas (A, G). O Hamiltoniano para este modelo de escada com backbone pode ser escrito como

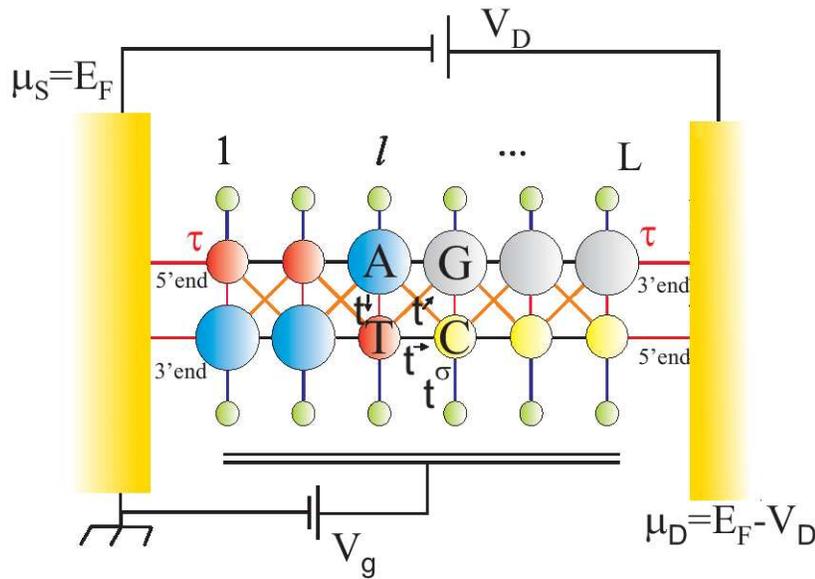


Figura 3.1: Representação esquemática do modelo de escada do DNA ligado a dois eletrodos semi-infinitos à esquerda (fonte) e direita (dreno). Os pares de bases são representados como círculos vermelhos, azuis, cinzas e amarelos, representando os quatro possíveis nucleotídeos eficazes: T A, G e C respectivamente. Os sítios efetivos do açúcar-fosfato (backbone) são representados como círculos verdes e o acoplamento entre os sítios é mostrados como linhas. Ao longo deste capítulo, vamos considerar o caso limite de uma sequência completamente aleatória nas cadeias centrais, mantendo apenas o emparelhamento de base entre cadeia (A-T e C-G).

$$\begin{aligned}
H_{\text{DNA}} = & \sum_{l=1}^L \left[\sum_{\alpha=1}^2 (\epsilon_{l\alpha} |l, \alpha\rangle \langle l, \alpha| - t_{l,\alpha}^{\rightarrow} |l, \alpha\rangle \langle l+1, \alpha|) \right. \\
& - t_l^{1 \searrow 2} |l, 1\rangle \langle l+1, 2| - t_l^{2 \nearrow 1} |l, 2\rangle \langle l+1, 1| - t_l^{\downarrow} |l, 1\rangle \langle l, 2| \\
& \left. + \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} (\epsilon_l^{[\sigma]} |l, \sigma\rangle \langle l, \sigma| - t_l^{[\sigma]} |l, \alpha(\sigma)\rangle \langle l, \sigma|) \right] + \text{h.c.}, \tag{3.1}
\end{aligned}$$

onde $t_{l,j}^{\rightarrow}$ é o acoplamento do par de base l ao longo da cadeia a partir dos terminais 5' ($j = 1$) e 3' ($j = 2$); $t_l^{1 \searrow 2}$ e $t_l^{2 \nearrow 1}$ denotam o acoplamento diagonal e t_l^{\downarrow} o acoplamento perpendicular de 5' a 3' em l . A soma sobre σ na equação (4.1) marca a conexão ao backbone como na Figura 3.1. Por último, o conjugado hermitiano indica os termos de acoplamento associados com $t_{l,j}^{\leftarrow} = t_{l-1,j}^{\rightarrow}$, $t_l^{1 \swarrow 2} = t_{l-1}^{2 \nearrow 1}$, $t_l^{2 \swarrow 1} = t_{l-1}^{1 \searrow 2}$, $t_l^{\uparrow} = t_l^{\downarrow}$ e $t_l^{[\sigma]}$. Em adição, $\alpha(\sigma) = 1$ (2) para $\sigma = \uparrow$ (\downarrow) e $\epsilon_{l\alpha}$ e $\epsilon_l^{[\sigma]}$ denotam as energias de sítio sobre as 2 cadeias interiores do DNA e sobre os backbones acima e abaixo, respectivamente. Os diferentes termos são melhor compreendidos referindo-se à Figura 3.1. As energias de sítio $\epsilon_{l\alpha}$ são tomadas como a primeira energia de ionização dos nucleotídeos [50], isto é, $\epsilon_A = 8.24$ eV, $\epsilon_T = 9.14$ eV, $\epsilon_C = 8.87$ eV e $\epsilon_G = 7.75$ eV. Neste trabalho, consideramos que a energia dos sítios que representam o backbone pode ser dadas como a média das energias dos nucleotídeos de base, ou seja, $\epsilon_l^{\uparrow(\downarrow)} = 8.5$ eV para todos os l .

Ambas cadeias de nucleotídeos e backbone são modelados explicitamente. Os acoplamentos intra-cadeia são $t_{l,\alpha}^{\rightarrow(\leftarrow)} = 0.35$ eV (entre bases idênticas) e $t_{l,\alpha}^{\rightarrow(\leftarrow)} = 0.17$ eV (entre bases diferentes). As diferentes sobreposições diagonais das purinas (de maiores dimensões) e as pirimidinas são levadas em conta pelo adequado acoplamentos diagonal [51, 52]. Os acoplamentos diagonais inter-cadeia são $t_l^{1 \swarrow 2} = t_{l-1}^{2 \nearrow 1} = t_l^{2 \swarrow 1} = t_{l-1}^{1 \searrow 2} = 0.1$ eV para purina-purina, 0.01 eV para purina-pirimidina e 0.001 eV para pirimidina-pirimidina. Os acoplamentos perpendiculares aos sítios do backbone são $t_l^{[\sigma]} = 0.7$ eV, e o acoplamento perpendicular que representa a ligação de hidrogênio de uma base para outra no par de base é dado por $t_l^{\downarrow} = 0.005$ eV. Discussões prévias que conduzem à escolha destes parâmetros têm como principal fator a influência do ambiente sobre as propriedades de migração de carga [53, 54, 16, 48].

Embora usamos um hamiltoniano bastante simples para descrever a molécula, acreditamos que a física qualitativa do transporte de carga é capturada. Isto porque os níveis de energia

moleculares e as funções de onda se assemelham às aquelas calculadas a partir de teorias mais sofisticadas como a teoria *ab initio* [53]. No entanto, enfatizamos que a escolha dos parâmetros *tight-binding* está longe de ser unicamente determinada, sendo uma questão bastante controversa, e vários conjuntos de parâmetros têm sido propostos na literatura [55].

3.2.2 Probabilidade de transmissão e densidade de estados

A probabilidade de transmissão $T(E)$ entre os eletrodos (Apêndice A) pode ser obtida por

$$T(E) = \text{Tr} [\Gamma_S G^r \Gamma_D (G^r)^\dagger], \quad (3.2)$$

onde G^r é a função de Green retardada do sistema, que pode ser encontrada a partir de [1]

$$G^r(E) = [EI - H_{\text{DNA}} - U - \Sigma_S - \Sigma_D]^{-1}, \quad (3.3)$$

onde I é a matriz identidade, U é o potencial gate e Σ_S, Σ_D são as auto-energias dos contatos fonte (esquerda) e dreno (direita), respectivamente (Figura 3.1). Estas auto-energias são calculadas a partir da função de Green do eletrodo g [1] e o acoplamento τ entre a molécula de DNA e o eletrodo (Figura 3.1). Portanto, $\Sigma_{S,D} = \tau_{S,D}^\dagger g_{S,D} \tau_{S,D}$ (apêndice A.2).

A função de Green G^r é calculada usando uma técnica recursiva descrita em detalhe no (apêndice A.1), enquanto g é obtida a partir de um resultado analítico para uma rede quadrada semi-infinita (apêndice B.1.1). O acoplamento eletrodo-molécula τ é determinado pela geometria da ligação química [56]. Nós variamos a constante de acoplamento τ de 0,35 eV a 1,5 eV, de magnitude semelhante ao acoplamento inter-cadeia do DNA [30]. Modelamos neste caso os contatos como contatos de ouro, usando um orbital tipo P_z em cada sítio. O elemento da matriz do acoplamento entre orbitais vizinhos é considerado igual a 1.275 eV [57], e energia de sítio para cada orbital é considerado como 8.74 eV, a fim de obter o correto nível de Fermi de 5.1 eV do ouro.

A parte anti-Hermitiana da auto-energia $\Gamma_{S,D} = i \left(\Sigma_{S,D} - \Sigma_{S,D}^\dagger \right)$ está relacionada com o tempo de vida de um elétron num auto estado molecular. A abordagem de Hückel [58] prevê

que a energia de Fermi E_F é mais próxima ao mais alto orbital molecular ocupado (HOMO). Neste trabalho, a energia de Fermi dos contatos de ouro está alinhada com a metade do *gap* (~ 5.1 eV) do modelo de DNA mostrado na Figura 3.1 [59]. Consequentemente, os níveis de Fermi dos contatos fonte e dreno são $\mu_S = E_F$ e $\mu_D = E_F - V_D$, respectivamente.

O potencial U que permite modelar os efeitos de carga na presença de uma voltagem [60] pode ser expressado como $U = \beta eV_g + \frac{1-\beta}{\beta} eV_D$ [61], assumindo que não há uma redistribuição de cargas através da aplicação de uma voltagem entre os eletrodos. O parâmetro ($0 < \beta < 1$) é uma medida de controle da voltagem gate. Na situação ideal, que assumimos aqui, temos $\beta = 1$ e U é essencialmente ligado à voltagem gate, $U = eV_g$.

Dado o hamiltoniano H , as auto-energias $\sum_{S,D}$, os potenciais químicos $\mu_{S,D}$ nos eletrodos e o potencial gate U , obtemos a densidade de estados (DOS) a partir de $G = G^r$ (descrita no Apêndice A.3.3) como

$$DOS(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr}\{\text{Im}[G(i, j, E)]\}. \quad (3.4)$$

Os elementos da diagonal da $\text{Im}[G(i, j, E)]$ nos dão a densidade local de estados $\rho(i, E)$ (LDOS),

$$\rho(i, E) = -\frac{1}{2\pi} \text{Im}[G(i, i, E + i\gamma)], \quad (3.5)$$

uma quantidade importante para investigar as propriedades de localização.

Considerando o sistema estudado como um sistema aberto e no limite de $\gamma \rightarrow 0$, pode-se estabelecer uma relação entre as LDOS e a densidade de probabilidade eletrônica como

$$\rho(i, E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \varepsilon_{\alpha}) |\psi(i)|^2, \quad (3.6)$$

onde $\psi(i)$ é definida como o auto estado correspondente à ε_{α} do hamiltoniano efetivo $H = H_{DNA} + \sum_S + \sum_D$.

3.3 Comprimento de localização e número de participação

Um passo adicional e fundamental realizado aqui é a análise da localização dos estados eletrônicos. O conceito de localização tem sido originalmente definido para o limite termodinâmico, mas o surgimento de sistemas mesoscópicos trouxe aspectos novos para a compreensão das propriedades de localização. Considerando um grau crescente da desordem em um sistema mesoscópico, o transporte pode variar de balístico até um regime localizado, com uma janela de transporte difusivo entre os dois limites. O LL é uma escala de comprimento relevante para estes regimes [25], em particular, tem-se um regime localizado quando L , o comprimento do sistema, é muito maior do que LL ($L \gg LL$). Os regimes difusivos e balístico são parcialmente caracterizados por $L \ll LL$. Por outro lado, a faixa de transição do transporte localizado ao transporte difusivo é bastante larga no cruzamento $L \approx LL$. Assim, o grau de localização para sistemas mesoscópicos tem que ser cuidadosamente investigado. Uma abordagem possível consiste em calcular o LL no limite termodinâmico e depois comparar o resultado com o comprimento característico do sistema mesoscópico. Essa abordagem, embora capaz de definir se o sistema está longe do cruzamento em torno de $L \approx LL$ seja no regime localizado ou no difusão, é inconclusiva sobre a transição entre os dois regimes. Portanto analisamos aqui a evolução de diferentes definições do grau de localização em função do tamanho do sistema, a fim de identificar a transição do regime localizado ao regime difusivo em diferentes modelos heurísticos de DNA. As quantidades descritas na seção anterior, $T(E)$ e $\rho(i, j, E)$, são relevante para definir a localização de um estado eletrônico no modelo de escada desordenada do DNA. LL é calculado a partir da diminuição exponencial da probabilidade de transmissão com o comprimento [62, 63] dada por

$$LL^{-1}(E) = -\frac{1}{2L} \langle \ln T(E) \rangle, \quad (3.7)$$

onde $\langle \dots \rangle$ significa uma média sobre 1000 configurações diferentes de cadeias desordenadas. Isto é feito para evitar os efeitos de ressonâncias espúrias devido a uma configuração particular. O termo L é o comprimento do sistema dado em número de pares de bases. Assim,

para ser exato, o número total de sítios efetivos no sistema é $4L$.

Alternativamente, uma outra maneira de definir o grau de localização de um estado eletrônico é obtida diretamente da função de onda, a chamada razão de participação, definida inicialmente para sistemas finitos [64, 65]. A seguir, definimos uma razão de participação com as fronteiras abertas RP_{OB} , contando as contribuições de cada sítio à densidade de estados para uma dada energia:

$$RP_{OB}(E) = \frac{1}{4L \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^4 |\rho_{ij}(E)|^2}. \quad (3.8)$$

Nos estados localizados, $RP_{OB} \rightarrow 0$ no limite de $L \rightarrow \infty$, enquanto os estados completamente deslocalizados levam a $RP_{OB} \rightarrow 1$. A quantidade relacionada com o RP_{OB} é o número de participação (NP), $NP = 4L \cdot RP_{OB}$. Onde RP_{OB} é simplesmente uma fração, NP seria uma medida do número real de sítios com amplitudes da função de onda consideráveis a uma dada energia.

O passo final é a investigação dos efeitos na mudança do acoplamento DNA-eletrodos. Tal investigação é, por um lado, uma abordagem heurística simples dos efeitos do acoplamento DNA-eletrodos sobre as propriedades de transporte [1]. Por outro lado, a evolução das diferentes definições do grau de localização, como função do tamanho do sistema, e a sensibilidade às condições de contorno (mudanças no acoplamento) levam a um caminho adicional para definir a localização eletrônica [64]. Isto mostraria uma imagem mais abrangente das propriedades dos estados eletrônicos em escalas de comprimento mesoscópicas.

3.4 Resultados e Discussão

Um panorama geral da questão suscitada no presente capítulo é dada por uma primeira comparação entre LL e NP em função da energia, considerando dois comprimentos diferentes do

sistema desordenado: 30 pares de base (bps) e 300 bps (correspondente a 10,4 nm e 104 nm, respectivamente), como mostra a Figura 3.2. Os resultados apresentados, com exceção da Figura 3.3, são obtidos como uma média sobre 1000 de configurações desordenadas. Uma primeira característica é o *gap* no espectro de localização, assemelhando-se ao *gap* semicondutor introduzido pela adição do backbone no modelo de escada, como relatado em trabalhos anteriores [16, 66] e ausente em modelos simples de cadeia dupla [67]. Além disso, considerando o caso 300 bps de comprimento, todos os estados são localizados, mostrando LL com uma ordem de grandeza menor do que o comprimento do sistema.

Uma questão central refere-se às diferenças entre o LL obtidos a partir da probabilidade de transmissão por meio da equação (3.7), e os NP obtidos como descrito acima, a partir da razão de participação (equação (3.8)). Considerando que NP é um quantidade bem definida independente do tamanho do sistema, enquanto LL pode ser mal definido abaixo do limite termodinâmico, pode ser observado no painel superior da Figura 3.2, um acordo qualitativo entre ambas quantidades no caso 30 bps. Entretanto, do ponto de vista quantitativo, as divergências são significativas. Um melhor acordo, tanto qualitativo e quantitativo, é obtido para o sistema 300 bps de comprimento.

Dois aspectos importantes devem ser discutidos. (i) O dimensionamento entre LL e NP, considerando que NP engloba não só o comprimento do sistema, mas também o número de cadeias, e que nem todos os elementos estão acoplados aos contatos e participam da transmissão eletrônica. (ii) O acordo quantitativo não é uniformemente alcançado ao longo da faixa de energia, Em particular, nos dois grandes picos de LL e NP introduzidos pelos backbones. Estes dois picos também estão presentes em outros sistemas de DNA, como por exemplo no G4-DNA [68].

Uma melhor compreensão sobre estes aspectos e as definições de localização são obtidas por meio da inspeção das LDOS para configurações de desordem única em valores escolhidos da energia. Na Figura 3.3 pode-se observar as LDOS de realizações de desordem única em três energias, $E - E_F = -1,05$ eV, $E - E_F = -0,74$ eV e $E - E_F = -0,58$ eV, que correspondem aos valores de energia dos três picos mais elevados do LL na banda de valência no painel

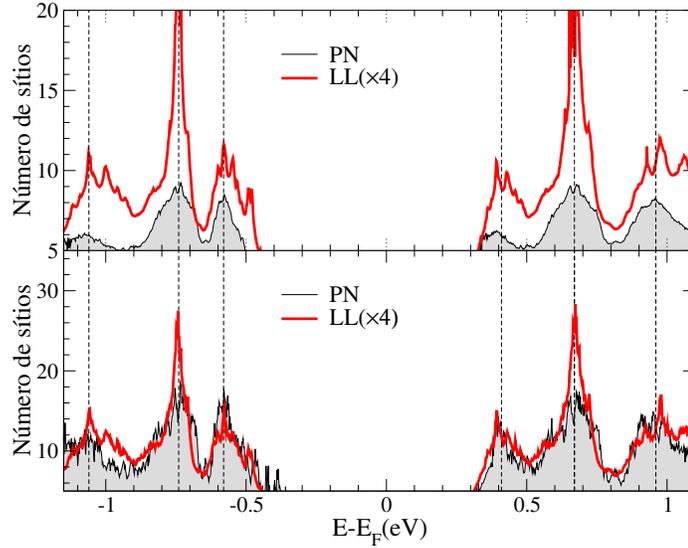


Figura 3.2: Comprimento de localização (LL) e número de participação (NP) como uma função da energia para o modelo de escada DNA com backbone, $L = 30$ (em cima) bps e $L = 300$ bps (inferior) de comprimento. As linhas verticais são orientações que identificam estruturas robustas associadas às ressonâncias nas probabilidades de transmissão.

inferior da Figura 3.2. Isto é, cadeias de DNA de 300 bps de comprimento. Os painéis mostram as LDOS ao longo do sistema, discriminando a contribuição de cada uma das 4 cadeias: duas cadeias para as espinhas dorsais e duas constituídas pelos nucleotídeos.

Todos os três casos mostram LDOS com ressonâncias que podem aparecer em qualquer posição, por vezes profundamente dentro do sistema, longe dos contatos. A partir das figuras inseridas, é possível captar que tais ressonâncias são realmente acentuadas, envolvendo um pequeno número de sítios efetivos. Também podemos observar estados exponencialmente decrescentes desde contatos até a cadeia de DNA, como podem ser vistos nas figuras inseridas que mostram os primeiros pares de bases de cada caso. A sintonia destas ressonâncias pode aumentar dramaticamente a probabilidade da transmissão em certas energias para uma configuração de desordem em particular, mas, em média, tais efeitos devem ser pequenos. No entanto, a inspeção de diferentes configurações de uma simples desordem revela que a presença de ressonâncias é bastante comum, o que significa que a função de onda eletrônica incidente pode acoplar estados localizados no interior do sistema, a distâncias muito maiores do que a escala dada por LL. Estes resultados são qualitativamente diferentes dos resulta-

dos para em escadas nuas (ausência de backbones) [45], sistemas nos quais LLs maiores são observados como estados ressonantes espalhados por um grande número de sítios. Apesar destas diferenças, a presença de ressonâncias (as ressonâncias são mais estreitas pela presença

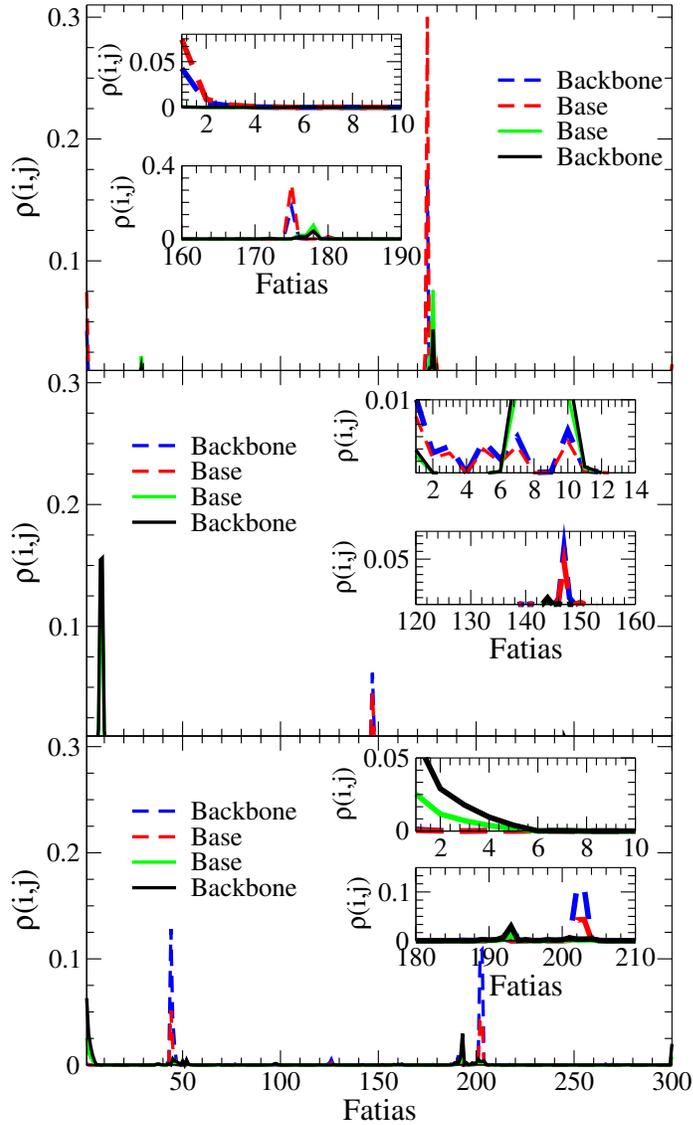


Figura 3.3: Densidade local de estados $\rho(i, j)$ ao longo de todas as fatias de pares de bases de uma dupla cadeia de 300 bps nas energias $E - E_F = -1,05$ eV (superior), $E - E_F = -0,74$ eV (meio) e $E - E_F = -0,58$ eV (inferior), no espectro mostrado no painel inferior da Figura 3.2. As contribuições para $\rho(i, j)$ das quatro cadeias do sistema são discriminadas em cadeias de backbone externas (azul e preto) e os pares de base internos (vermelho e verde). As subfiguras inseridas em cada painel são ampliações no início das cadeias perto dos contatos de origem (inserções de topo) e com uma região de ressonância escolhida (inserções inferiores).

do backbone), levanta a questão da definição de uma nova escala de comprimento, dada por $L_{wf} > LL$, a qual pode elucidar o efeito do acoplamento das ressonâncias sobre a localização efetiva de estados.

O acordo mais quantitativo entre NP e LL para sistemas maiores sugere que o efeito de tais ressonâncias torna-se progressivamente menos importante com o incremento do comprimento do sistema. Portanto, a transição de sistemas curtos para sistemas longos, em relação ao grau de localização precisa ser cuidadosamente investigada. a Figura 3.4 mostra LL (painel da esquerda) e NP (painel da direita), como uma função do comprimento do sistema para a energia $E - E_F = -0.74$ eV, energia do pico mais alto em LL na banda de valência na Figura 3.2.

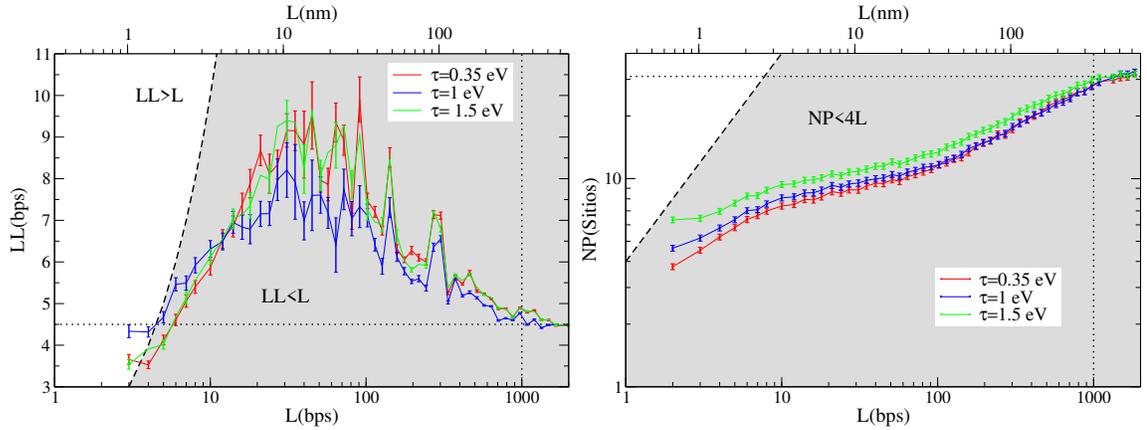


Figura 3.4: Comprimento de localização (LL) (painel esquerdo) e número de participação (NP) (painel direito) como uma função do comprimento da dupla cadeia (L) para diferentes acoplamentos τ entre os eletrodos e o DNA, a uma $E - E_F = -0,74$ eV que corresponde ao maior LL na banda de valência da Figura 3.2. Os comprimentos de cadeia (L) são dados em unidades de bps, bem como em nanômetros, e as constantes de acoplamento consideradas são: $\tau = 0,35$ eV (vermelho), $\tau = 1$ eV (azul) e $\tau = 1.5$ eV (verde). As áreas sombreadas ($LL < L$ e $NP < 4L$) correspondem ao regime localizado, enquanto a efetiva deslocalização ocorrer nas áreas brancas.

As diferentes curvas são para diferentes intensidades de acoplamento aos contatos, introduzindo sensibilidade às condições de contorno na análise. Vários aspectos chamam a atenção nestes resultados. Em primeiro lugar, de modo diferente do que para outros modelos heurísticos [45] não há uma janela de deslocalização efetiva, como pode ser observado nos resultados

numéricos onde o grau de localização para $L > 10$ bps nunca atinge a região branca no qual LL seria maior do que o tamanho do sistema. Por outro lado, os resultados para LL e NP tornam-se independentes do comprimento para comprimentos além de 1000 bps. Dois aspectos podem chamar a atenção aqui: primeiro, o LL inicialmente aumenta com o comprimento do sistema, atingindo um máximo e saturando a um valor inferior no limite termodinâmico, que para o presente caso é atingido a 300 nm (escala superior do painel da esquerda na Figura 3.4). Em segundo lugar, NP mostra um aumento constante com o comprimento do sistema, mas nunca atinge a inclinação necessária (linha tracejada no painel da direita da Figura 3.4) que representaria deslocalização efetiva. Além disso, também é visível que a sensibilidade ao acoplamento com contato é relevante até comprimentos de centenas de bps, tornando os resultados insensíveis à intensidade do acoplamento para comprimentos maiores 1000 bps.

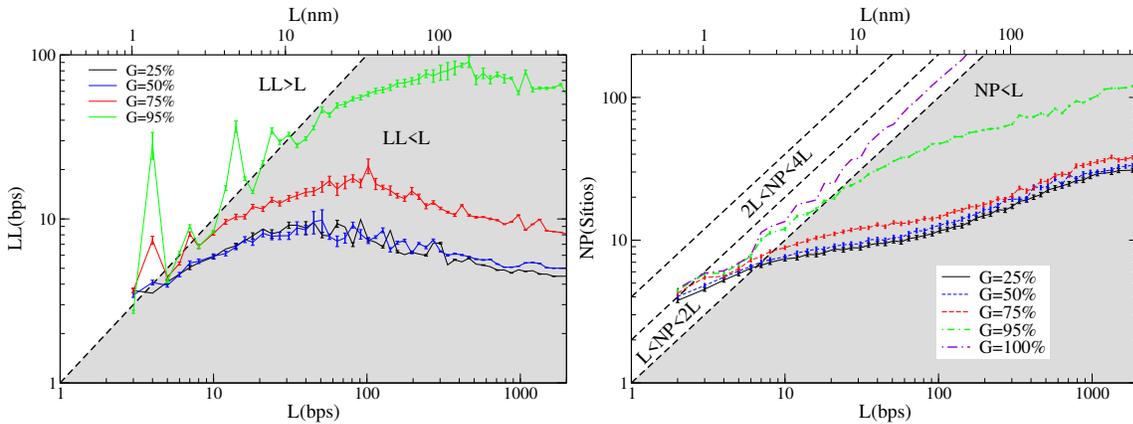


Figura 3.5: Comprimento de localização (LL) (painel à esquerda) e número de participação (NP) (painel direito) como uma função do comprimento da dupla cadeia, em $E - E_F = -0,74$ eV, para diferentes concentrações do nucleotídeo G: 25% (preto), 50% (azul), 75% (vermelho), 95% (verde) e 100% (violeta); portanto, variando de desordem forte (25% e 50%) a completamente ordenado (100%). As áreas sombreadas (LL < L e NP < L) correspondem ao regime localizado, enquanto a deslocalização ocorre nas áreas em branco.

Do ponto de vista das medições de transporte em sistemas de DNA, a sensibilidade de LL ao acoplamento dos contatos é relevante dentro de uma variedade de outras variáveis ambientais. Esta afirmação aparentemente óbvia torna-se mais importante quando observamos também a forte dependência do NP ao acoplamento de contato, uma vez que variações no NP sugerem modificações na distribuição de LDOS, portanto na distribuição de carga no sistema. Os resultados mostrados na Figura 3.4 sugerem que as três curvas LL (correspondentes às

3 constantes de acoplamento aos contatos) são insensíveis a τ , a partir de aproximadamente o mesmo comprimento, definindo o limite termodinâmico neste contexto como 300 nm. A transição do regime localizado ao regime de transporte difusivo implicaria em um cruzamento de LL do cinza para a área branca, ou NP mostrando uma inclinação igual à inclinação da linha de borda tracejada na Figura 3.4 para um determinado intervalo de comprimento. Evidências desse tipo de comportamento aparecem em outros modelos [45] caracterizados por LL muito maiores, mas claramente ausentes aqui. A desordem considerada é a escolha completamente aleatória de nucleotídeos, unicamente limitado por emparelhamento de bases, e por consequência temos uma concentração média de 25% de cada uma das bases A, T, C e G. Ao aumentar a concentração de G, por exemplo, o grau de desordem pode ser reduzido, atingindo finalmente um sistema ordenado no limite de concentração de 100% de G. Esta dependência com o grau de desordem é mostrado na Figura 3.5 onde LL e NP são representadas como uma função do tamanho do sistema, para vários tipos de concentração do nucleotídeo G nas cadeias centrais. Tanto NP e LL aumentam com a concentração de G, isto é, diminuindo o grau de desordem. Com efeito, para o caso de baixa desordem de G correspondente a 95% dos sítios, um regime difusivo pode ser observado para o presente modelo. Um sistema completamente ordenado implica em probabilidades de transmissão próximas à unidade, levando a instabilidades numéricas na definição do LL por meio da equação 3.7. No entanto, NP pode ser facilmente definido para o sistema ordenado e neste caso está apenas incluído na Figura 3.5. É importante notar que ele segue a inclinação esperada na faixa de $L < NP < 2L$, indicando que a LDOS não está uniformemente distribuída entre os $4L$ sítios do sistema.

3.5 Conclusões

O presente capítulo aborda a questão de caracterizar o grau de localização em sistemas finitos desordenados, considerando o modelo mais realístico, embora heurístico, para sistemas finitos de DNA. O grau de localização de estados eletrônicos em pequenos sistemas é relevante no sentido de que ele pode mostrar uma transição de um regime localizado no limite termodinâmico

a um regime difusivo quando temos cadeias mais curtas. Este é certamente o caso de outros modelos e parametrizações dentro da mesma classe, para o qual LL aparece muito maior [45]. Um cruzamento com $LL > L$ só é alcançado através da redução do grau de desordem e para sistemas com comprimento $L < 10$ bps. A partir dessa possibilidade potencialmente interessante de sistemas mesoscópicos, aqui representada por cadeias de DNA, um problema de caráter mais fundamental foi abordado: o comportamento de várias definições de localização em comprimentos abaixo do limite termodinâmico. Os resultados sugerem um roteiro para definir o limite termodinâmico e elucidar as discrepâncias entre as diferentes definições de localização em sistemas pequenos. Esta discrepância pode ser atribuída às ressonâncias no sistema, que decrescem com o aumento do comprimento do sistema. Do ponto de vista das propriedades de localização, o limite termodinâmico apresenta um limiar no intervalo mesoscópico, cerca de algumas centenas de nanômetros. Finalmente, tendo em vista a conexão de tais modelos heurísticos para sistemas de DNA reais, os resultados apresentados fornecem um marco de referência para a discrepância entre os primeiros resultados experimentais sobre propriedades de transporte no DNA [26] realizado na escalas de comprimento estudadas aqui. Alterações muito pequenas no grau de desordem, grau de acoplamento e parâmetros da estrutura eletrônica podem alterar significativamente as propriedades de transporte de um dispositivo modelado.

Capítulo 4

Características corrente-voltagem de moléculas de DNA orientadas entre dois eletrodos de grafeno

Neste capítulo calculamos numericamente a corrente elétrica através de três tipos de sequências de DNA (telomérica, λ -DNA, e p53-DNA) descritas por diferentes modelos heurísticos. Uma voltagem é aplicada entre duas nanofitas *zig-zag* de grafeno que atuam como contatos ligados aos segmentos de DNA, enquanto uma voltagem gate modula a condutância da molécula. O cálculo da corrente é realizado por integração da função de transmissão (calculada através da função de Green da rede sobre o gama de energias permitidas pelos potenciais químicos). Nós mostramos que uma sequência telomérica de DNA, quando é tratada como um fio quântico no regime totalmente coerente a baixa temperatura, funciona como um excelente semicondutor. Platôs evidentes nas curvas I-V de sequências teloméricas estão presentes independentemente dos comprimentos e a inicialização da sequência nos contatos. Nós também encontramos que o acoplamento molécula-eletrodo pode influenciar drasticamente a magnitude da corrente. A diferença entre o DNA telomérico e outro DNA, como λ -DNA e p53-DNA (proteína supressor de tumores), é particularmente visível na dependência da corrente com o comprimento.

4.1 Introdução

Após a publicação do trabalho seminal de Fink e Schönenberger sobre a condução elétrica em filamentos de DNA [69] e, pouco depois, um trabalho de Porath, Bezryapor tantodin, Vries e Dekker [30] sobre uma única molécula, as possibilidades de transporte eletrônico em DNA têm estimulado uma grande quantidade de trabalhos por mais de uma década [70]. Isto é naturalmente impulsionado pelas características fundamentais do DNA como uma estrutura biológica com propriedades de auto-reconhecimento e auto-montagem. No entanto, mesmo depois de todo esse trabalho, ainda estamos longe de uma compreensão adequada do transporte de carga no DNA. O trabalho experimental continua a ser muito exigente e as publicações — ao reportar sugestões intrigantes de correntes surpreendentemente grandes — só recentemente começaram a investigar as propriedades de transporte no DNA além da magnitude da corrente suportada [71, 72, 73]. Da mesma forma, a multiplicidade de estudos teóricos ainda não concorda sobre qual mecanismo de condução e modelo deve ser escolhido para uma descrição adequada das propriedades de transporte em DNA, ou quais deveriam ser os meios de atacar a grande complexidade das cadeias de DNA via métodos *ab initio*.

Alguns dos problemas derivam do fato de que o DNA não é apenas uma única molécula, e torna-se difícil caracterizar todo o conjunto de cadeias de DNA. Consequentemente, é difícil comparar os resultados de publicações quando as sequências de DNA utilizadas são diferentes, ou, como por vezes acontece, não completamente especificadas. Além disso, as sequências de DNA utilizadas variam de simples poly(dG)-poly(dC) — e claro, os análogos AT — ao DNA virais além de sequências geradas artificialmente.

Pretendemos contribuir à discussão, apresentando uma sequência de DNA —que ocorre naturalmente— como uma plataforma de teste particularmente bem adequada para experimentos de DNA, bem como estudos teóricos: DNA telomérico. Em mamíferos, é uma sequência rica em Guanina em que o padrão TTAGGG é repetido ao longo de milhares de bases. O seu comprimento é conhecido por variar amplamente entre espécies e indivíduos; e têm essencialmente uma função de tampão no início e no final de cadeias de DNA das

células eucarióticas [74]. Por conseguinte, combina as vantagens de uma estrutura simples e periódica com a riqueza e função biológica de uma sequência DNA real. Além disso, estudamos não um único, mas sim 5 diferentes modelos *tight-binding* de DNA. Desta forma, e na ausência de um modelo preferido, como discutido acima, nós não estaremos mais interessados com a causa das diferenças quantitativas entre os modelos, mas sim em elucidar seus acordos qualitativos.

Algumas das soluções mais interessantes para o problema bem estabelecido de contato em nano-dispositivos baseia-se na utilização de alótropos de carbono tais como nanotubos de carbono (NTC) [71, 72]. Ainda mais simples deve ser o uso de flocos de grafeno ou nanofitas como potencial material de contato. Na verdade, o bloco de construção básica de um dispositivo de DNA pode muito bem ser uma única folha de grafeno em que lacunas são fabricadas por técnicas litográficas. São estes dispositivos que vamos tomar como ponto de partida (Figura 4.1).

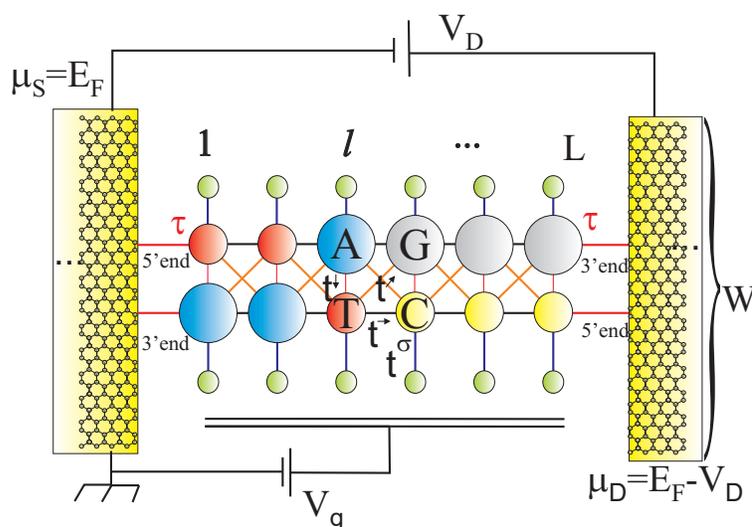


Figura 4.1: Representação esquemática de um modelo tipo escada para o transporte eletrônico ao longo do DNA entre duas nano fitas semi-infinitas de grafeno: contatos fontes (S) e dreno (D) como é indicado. Um terceiro terminal (gate) modula a condutância da molécula. Os nucleotídeos da sequência de pares de base são indicados por pequenos círculos (pirimidinas, vermelho, amarelo) e grande (purinas, azul e cinzento) representando os quatro possíveis nucleotídeos, T, C, A e G, respectivamente. A estrutura açúcar-fosfato é dada por círculos verdes e possíveis trajetórias eletrônicas são mostradas como linhas.

4.2 Formulação teórica

4.2.1 Os modelos hamiltonianos

O estudo de nano dispositivos baseados em moléculas como blocos de construção é um compromisso entre a complexidade do modelo e a escala de comprimento que o modelo escolhido pode manipular. Portanto, a interesse na utilização de modelos heurísticos como o *tight-binding* têm crescido na última década [47]. Apesar da estrutura eletrônica simplificada, os sistemas de grande comprimento podem ser estudados com estes modelos em contraste com as abordagens *ab initio*. Assim, estudamos as propriedades de transporte do DNA de acordo com 5 modelos heurísticos. Primeiro vamos abordar uma cadeia de fita única, com 2 sítios diferentes, representando os nucleotídeos (1L) [75]. Este modelo mais simples é seguido por um único fio de bases ligadas aos sítios emulando as espinhas dorsais (Backbone) de açúcar-fosfato (1L + BB ou modelo "espinha de peixe") [76]. Seguente em complexidade aparece uma cadeia de fita dupla de nucleotídeos (2L) [44], e um modelo no qual essas duplas cadeias de pares de bases estão ligadas aos backbones (2L + BB) [16] e, finalmente, uma dupla cadeia de pares de bases com backbones e acoplamentos diagonais entre os pares de bases (2L + BB + D) [51], como já utilizado no capítulo anterior.

Em vez de repetir as definições matemáticas dos hamiltonianos correspondentes, tal como consta na literatura acima citada, vamos focar no modelo de 2L + BB + D. Os outros 4 modelos podem ser reconstruídos a partir dele por escolha adequada dos parâmetros. Na Figura 4.1, mostramos uma representação esquemática do modelo 2L + BB + D acoplado aos eletrodos de grafeno. Esta estrutura é descrita pelo Hamiltoniano

$$\begin{aligned}
 H_{\text{DNA}} = & \sum_{l=1}^L \left[\sum_{\alpha=1}^2 (\varepsilon_{l\alpha} |l, \alpha\rangle \langle l, \alpha| - t_{l,\alpha}^{\rightarrow} |l, \alpha\rangle \langle l+1, \alpha|) \right. \\
 & - t_l^{1 \setminus 2} |l, 1\rangle \langle l+1, 2| - t_l^{2 \setminus 1} |l, 2\rangle \langle l+1, 1| - t_l^{\downarrow} |l, 1\rangle \langle l, 2| \\
 & \left. + \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} (\varepsilon_l^{[\sigma]} |l, \sigma\rangle \langle l, \sigma| - t_l^{[\sigma]} |l, \alpha(\sigma)\rangle \langle l, \sigma|) \right] + \text{h.c.}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Os diferentes termos são melhor apreciados referindo-se à secção 3.2.1. Os eletrodos de grafeno (fonte e dreno) são levados em conta através das funções de auto-energia (apêndice A.2) [1]. Estas auto-energias são calculadas a partir da função de Green do eletrodo de grafeno, g (apêndice B.2) e o acoplamento τ entre a molécula de DNA e o eletrodo (Figura 4.1), portanto, $\sum_{S,D} = \tau_{S,D}^\dagger g_{S,D} \tau_{S,D}$.

Dado o hamiltoniano H , as auto-energias $\sum_{S,D}$, os potenciais químicos $\mu_{S,D}$ nos eletrodos e o potencial gate U (secção 4.4), o transporte coerente é estudado através do cálculo de G^r — a função de Green retardada entre fonte e dreno — por meio da técnica recursiva das funções de Green (apêndice 6.4) [77]. Estes são os ingredientes necessários que nos permitem calcular a densidade de estados (DOS) e a probabilidade de transmissão (T). A corrente é obtida através de $I = -\frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) [f_S(E) - f_D(E)] dE$. No limite de baixa temperatura tal que $|e|V_D = \mu_S - \mu_D \gg k_B T$, nós temos $|e|V_D = \mu_S - \mu_D \gg k_B T$, onde Θ é a função degrau. Assim, a corrente eletrônica a baixa T pode ser expressa como [1]

$$I = -\frac{2e}{h} \int_{\mu_S}^{\mu_D} T(E) dE. \quad (4.2)$$

4.3 Características Corrente-voltagem para diferentes sistemas de DNA

4.3.1 Seleção das sequências de DNA

A Figura 4.2 mostra as características I-V para três diferentes tipos de sequências de DNA de comprimento $L = 30$ bps. As sequências consideradas são: (i) uma sequência telômerica eucariótica onde a sequência TTAGGG é repetida como discutido na secção em 4.1 [74, 78], (ii) uma subsequência aleatória bacteriófago λ -DNA [79, 80] e (iii) uma subsequência aleatória da cadeia de DNA do gene p53 [81, 38]. A sequência λ -DNA têm sido estudada como um exemplo típico de uma sequência biológica de DNA. Ela contém 48.502 pares de bases, com 25% de A, 24% do C, 28% da G, e 23% de T em uma sequência não periódica. Do mesmo

modo, p53-DNA têm 20.303 pares de bases e é parte de um importante mecanismo regulatório em humanos [82, 83, 84].

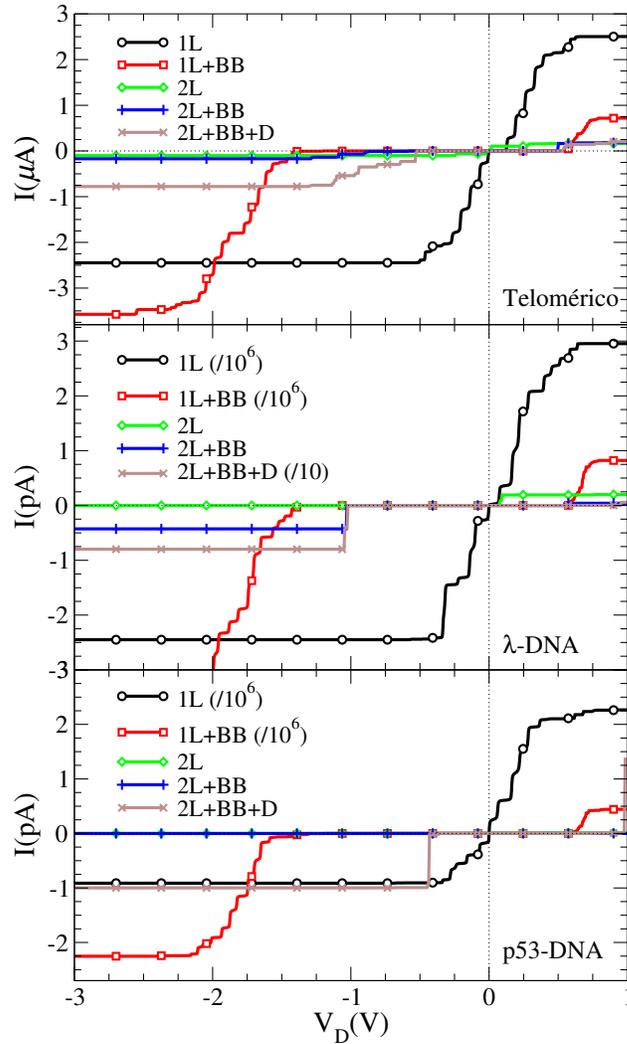


Figura 4.2: Característica I-V para o DNA telomérico (em cima), o λ -DNA (centro), e o p53-DNA (inferior) em 5 diferentes modelos heurísticos com $L = 30$ bps: (i) 1D, (ii) 1D com espinha dorsal (BB), (iii) e (iv) dois canais sem e com backbone e (v) dois canais com espinha dorsal e acoplamento diagonal. Apenas 100 símbolos são mostrados para maior clareza. No caso unidimensional os acoplamentos $t_{i,i+1}$ são considerados como de nucleotídeo independente, com $t_{i,i+1} = 0, 4$ eV. As linhas horizontais e verticais pontilhadas indicam a $I = 0$ e $V = 0$ constantes.

4.4 Variando a voltagem gate

Algumas das características no espectro I-V depende da voltagem gate V_g aplicado ao sistema, e serão brevemente discutidas. A voltagem gate muda a DOS modificando drasticamente as características de transporte. Tendo em mente que os principais resultados apresentados no presente trabalho são para $V_g = 9,8$ eV (painel inferior da Figura 4.3 inserida, onde é mostrado as bandas de probabilidade de transmissão sobrepostas à densidade de estados), uma situação em que o energia de Fermi está mais perto do HOMO (parte superior da banda de valência em terminologia de semicondutores), e observa-se que V_g negativo mostram correntes mais elevados do que V_g positivo, Figura refgate. Esta assimetria é devido à baixa probabilidade de transmissão para os orbitais moleculares ocupados, em comparação com os orbitais moleculares desocupados. Pode-se também apreciar o modo como as correntes de saturação nas características I-V estão relacionados com os intervalos de energia entre as bandas de transmissão. Diminuindo a voltagem gate, tal como é mostrado na Figura 4.3 inserida: $V_g = 8$ eV (centro do painel) e $V_g = 6$ eV (painel superior), é possível chegar a uma situação de nenhuma corrente negativa, como pode ser visto para as correspondentes características I-V na Figura 4.3.

4.5 Modelando os contatos de grafeno

Os contatos são nanofitas semi-infinitas de grafeno, conforme ilustrado na figura 4.1. Grafeno é uma camada única de átomos de carbono embalados em uma estrutura de favo de mel, constituído por dois sub-redes. Peças finitas de grafeno são limitadas por dois tipos diferentes de bordas (ou, mais geralmente, uma mistura de ambos os tipos): armchair, em que os átomos nas bordas, pertencem alternadamente a ambas sub-redes e borda em zig-zag, em que todos os átomos de borda pertencem à mesma sub-rede. Os contatos de grafeno considerados são nanofitas semi-infinitas ao longo da direção em zig-zag, portanto, as cadeias de DNA estão ligadas às bordas armchair (perpendicular à direção de zig-zag) de largura W . As nanofitas mais finas consideradas tem uma largura de $W = 50$ (em unidades de comprimento da ligação

de átomos de carbono C-C : 0,142 nm). Tendo em mente que as cadeias de DNA existem em conformações diferentes, com uma largura média entre 2,2 nm a 2,6 nm; a ligação de um número crescente de filamentos de DNA telomérico conduz ao uso de uma largura maior nos contatos, no caso de 10 filamentos de DNA telomérico em paralelo a largura dos contatos usados foi de $W = 500$.

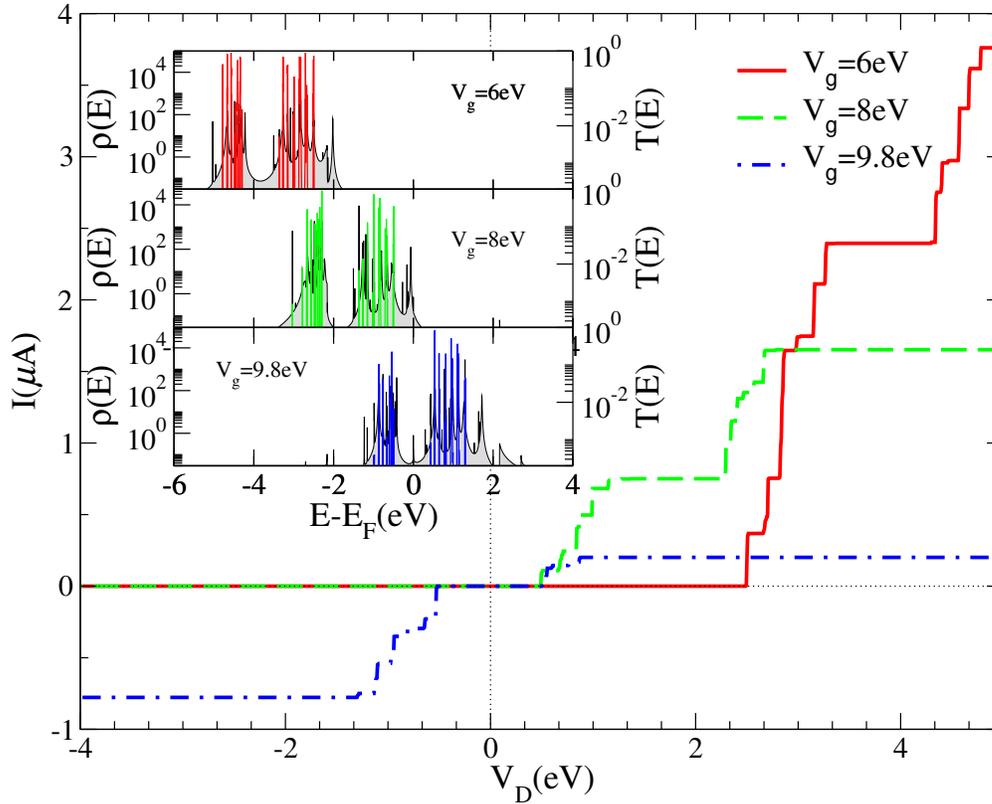


Figura 4.3: Características I-V para o DNA telomérico, usando uma voltagem gate como controle ideal ($\beta = 1$). São mostrados três diferentes valores $V_g = 6$ eV (vermelho), $V_g = 8$ eV (verde) and $V_g = 9.8$ eV (azul). Inserida: Densidade de estados ρ (cinza) e probabilidade de transmissão $T(E)$, mesmas cores que o painel principal para os diferentes voltagens gate.

A Figura 4.4 mostra as bandas de energia de nanofitas grafeno ao longo da direção em *zig-zag* para duas larguras diferentes, $W = 25$ e $W = 50$. Como se pode ver, a partir do ponto de vista das propriedades eletrônicas, nanofitas *zig-zag* são metálicas com a banda de valência e a banda de condução se tocando em dois pontos como é esperado (nanofitas com bordas armchair podem ser semicondutores ou metálicos, dependendo da largura) [59, 85]. As

bandas planas na energia de Fermi são estados localizados nas de bordas *zig-zag* semi-infinitas, dando origem ao pico $E = E_F$ na DOS, Figura inserida na Figura 4.7, mas sem mostrar influência sobre as propriedades de transporte nas cadeias de DNA ligadas. Note também que temos obtido resultados qualitativamente semelhantes — em termos das diferentes sequências: telômeros λ -DNA e p53-DNA, bem como na dependência da magnitude da corrente e a robustez dos platôs na característica I-V com o comprimentos do sistema — quando usando uma simples rede quadrada nos contatos.

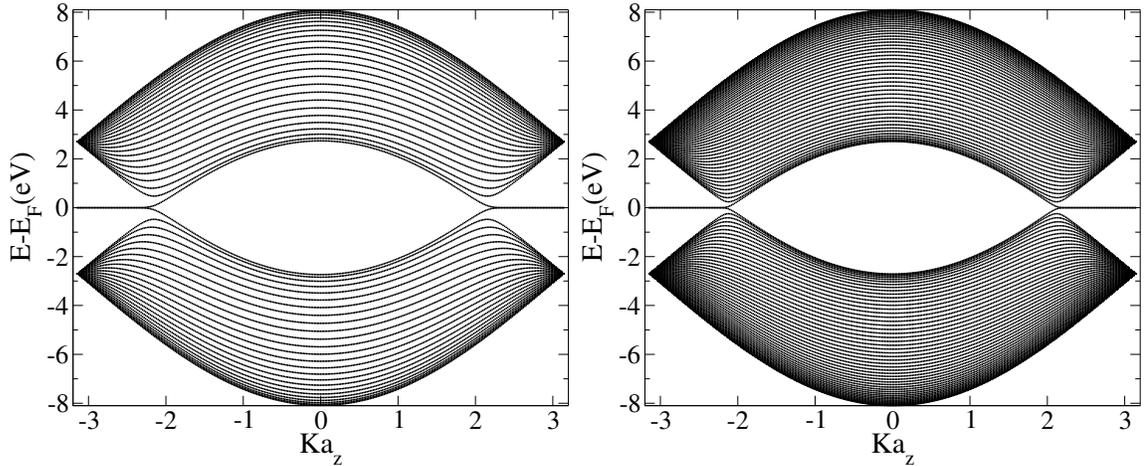


Figura 4.4: Bandas de energia para os eletrodos de grafeno com larguras $W = 25$ (esquerda) e 50 (direita).

4.5.1 Dependência da característica corrente-voltagem do modelo

Os principais resultados para as características I-V apresentadas na Figura 4.2 podem ser resumida em algumas tendências gerais. Em primeiro lugar, a inclusão do backbone abre um gap entre o HOMO e o menor orbital molecular desocupado (LUMO), claramente revelada nas correspondentes curvas I-V mostrando uma voltagem limiar [67]. Vale lembrar que assumimos uma energia de Fermi perto da metade do gap, ajustando uma voltagem gate $V_g = 9,8$ eV para todos os modelos (secção 4.4). Para voltagens aplicadas suficientemente altas se obtêm uma corrente de saturação, como pode ser observado em todos os modelos para a faixa de tensão apresentada na Figura 4.2. Em seguida, uma sequência não-periódica de pares de

bases, tal como λ -DNA e p53-DNA, pode suprimir drasticamente as correntes, mesmo para um sistema curto $L = 30$ bps, como se vê comparando as sequências desordenadas λ -DNA e p53-DNA com a sequência telomérica Figura 4.2. Esta supressão forte depende do modelo: cadeias simples não mostram uma supressão grande em tais comprimentos curtos, enquanto os modelos de cadeias duplas apresentam uma queda na corrente de seis ordens de magnitude comparado com o caso de cadeias simples.

Por último, e importante no que se segue, é o fato da existência de platôs que aparecem nas curvas I-V devidos às ressonâncias na probabilidade de transmissão. Tais ressonâncias são mais relevantes e robustas nas sequências teloméricas, devido à separação de cada banda em várias sub-bandas [16]. Efeitos de ressonâncias ainda estão presentes em alguns casos de pequenas sequências desordenadas, mas elas não permanecem para sistemas maiores, como pode ser apreciado sistematicamente na Figura 4.5.

Consequentemente vimos que o modelo de DNA proposto na equação (4.1) parece interpolar entre os casos extremos dos modelos simples 1D, retendo o gap devido ao backbone, mas com menores valores de corrente, que estão em melhor acordo com os resultados experimentais. Assim, no que se segue neste capítulo, todos os resultados são indicados para a equação do modelo (4.1), ou seja, $2L + BB + D$.

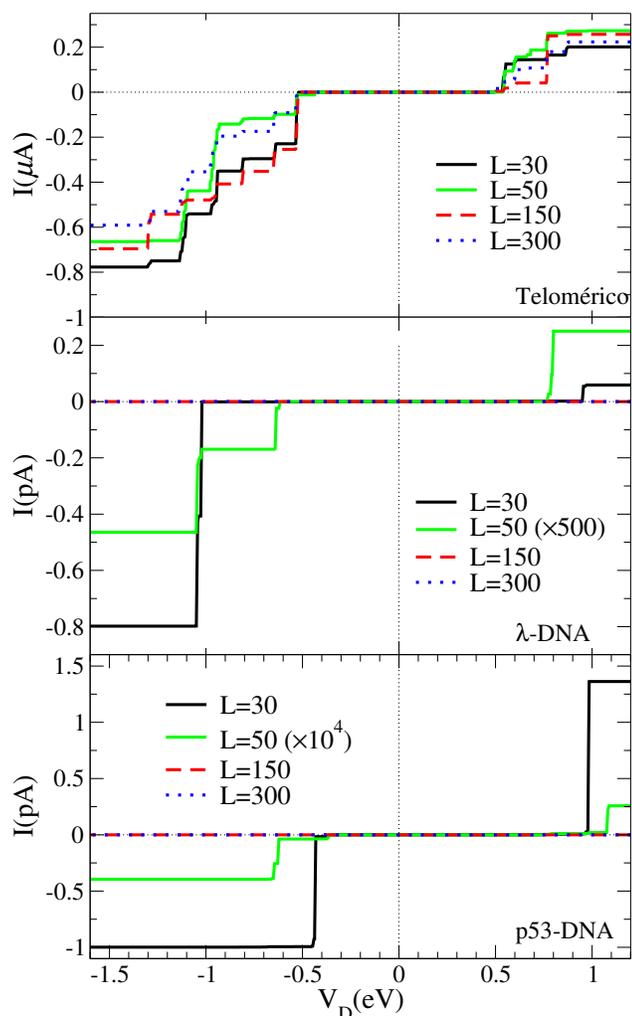


Figura 4.5: Característica I-V de segmentos de DNA com $L = 30, 50, 150$ e 300 bps para as seqüências (acima) telomérica, (centro) λ e (em baixo) p53-DNA. As linhas finas pontilhadas horizontais e verticais indicam $i = 0$ e $V = 0$ constantes.

4.5.2 Dependência das características corrente-voltagem do comprimento

Uma das diferenças mais surpreendentes entre as seqüências telomérica e as desordenadas é revelada pela comparação de seqüências curtas e longas. A Figura 4.5 mostra a característica I-V para as três cadeias de DNA, considerando em cada caso, quatro comprimentos de fita diferentes. O grau de não periodicidade nas seqüências afeta severamente as características

I-V: há uma diminuição da corrente, isto é esperado devido à não periodicidade (agindo como uma desordem efetiva). Além disso, observa-se a robustez dos platôs nas curvas de I-V das fitas teloméricas para qualquer L . O mais proeminente, contudo, é a rápida queda na corrente quando se aumenta L para as sequências desordenadas. Para 300 bps (104 nm), λ -DNA e p53-DNA, que são não-periódicas, suportam praticamente nenhuma corrente, mesmo na escala pA , enquanto que a sequência telomérica retém uma saturação máxima corrente de cerca de $0,6 \mu A$.

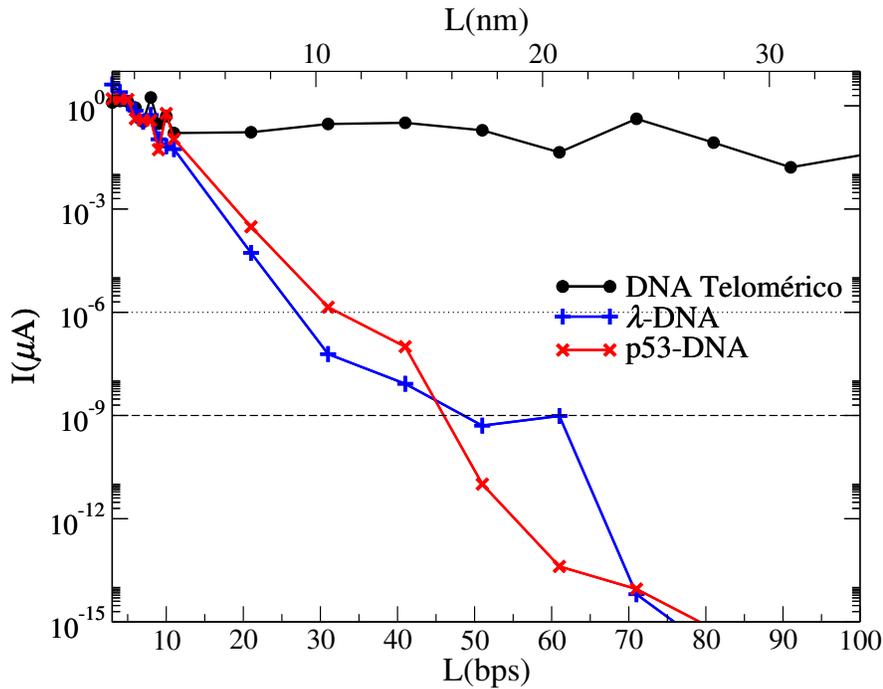


Figura 4.6: Corrente I como uma função do comprimento L para as sequências telomérica (\bullet), λ -DNA ($+$) e p53 DNA- (\times) a $V_D = 1,5$ eV. A linha horizontal pontilhada fina corresponde a um nível de corrente de $10^{-12} A$, que pode ser medido de forma relativamente fácil, enquanto que a linha tracejada em $10^{-15} A$ indica os limites de técnicas convencionais de medição de corrente.

A Figura 4.6 mostra a corrente das três sequências como uma função do comprimento a uma voltagem de saturação fixa $V_D = 1,5$ eV. Para comprimentos muito curtos até $L \approx 10$ bps, os três casos não podem ser diferenciados. No entanto, para filamentos mais longos, a sequência telomérica mostra uma corrente de saturação da ordem de várias centenas de nA quase constante com L , enquanto que para λ -DNA e p53-DNA a corrente diminui exponencialmente à medida que os estados eletrônicos são fortemente localizados.

Deve-se notar que este resultado é robusto e independente do modelo heurístico $2L + BB + D$, ou seja, os platôs, por exemplo, acontecem em todos os modelos considerados. Por conseguinte, deve ser vantajoso considerar sequências teloméricas como os principais candidatas quando se procura boa condutividade em uma fita de DNA —em aplicações em nanotecnologia, mas também em DNA relacionado em processos in-vivo— onde a migração de carga pode ser importante [54].

4.6 Características de transporte em DNA telomérico

A fim de estabelecer as características de transporte eletrônico que são intrínsecas à sequência telomérica, o papel das possíveis variações de acoplamento com os contatos de grafeno têm de ser estudado. Três aspectos principais são considerados: (i) a dependência sobre qual par de bases da sequência telomérica é ligada ao grafeno, (ii) se o contato de uma fita de DNA com o grafeno é apenas efetuada através de uma das extremidades 3' e 5', ends ou através de ambos, e (iii) o que acontece quando mais de um filamento telomérico único é ligado em paralelo. Lembremos que, para os resultados apresentados até agora, temos sempre assumido que o transporte começa no T da sequência TTAGGG, que o acoplamento τ é válido para as extremidades tanto 3' e 5' ends e que apenas um único telômero tem sido conectado.

4.6.1 Iniciando o telômero

Na Figura 4.7, mostramos as curvas I-V para sequências teloméricas que começam em diferentes pares de bases, isto é, para além da repetição periódica de TTAGGG, temos também TAGGGT, AGGGTT, ..., GTTAGG. Desta forma, esperamos capturar as possibilidades que possam surgir quando os contatos são feitos simplesmente por colocar telômeros em cima

de folhas de grafeno¹.

A DOS do sistema TTAGGG, bem como $T(E)$, são mostrados na Figura 4.7. Os resultados são para $L = 300$ bps em todos os casos.

A DOS mostra um pico em E_F relacionado com o estado localizado da nanofita de grafeno nesta energia. O envelope global da DOS é moldada pela estrutura de bandas do grafeno e a separação de bandas do sistema DNA. Os picos agudos sobrepostos são as ressonâncias em $T(E)$, que mostram uma grande variação na intensidade. Portanto, alguns picos na DOS estão relacionados com os picos da transmissão que se encontram abaixo da escala da Figura. A estrutura irregular de degraus nas características I-V reflete a estrutura fragmentada da $T(E)$. A diferença aparente entre as características I-V não corresponde necessariamente ao gap na DOS. A razão é que muitos dos estados perto do gap têm probabilidades de transmissão muito baixas (relacionado com ressonâncias altamente localizadas em diferentes partes das sequências bastante longas), portanto, eles não contribuem para o transporte.

Ao inspecionar as características I-V para as diferentes posições de partida, nota-se que cada um mostra platôs na *mesma* energia, embora os platôs mostrem amplitudes variáveis. Por conseguinte, descobrimos que, alterar o início da sequência no contato pode alterar a altura da probabilidade de transmissão para uma dada energia, mas, não alterar a posição dos platôs nas curvas de I-V. Como foi argumentado na seção 4.3, é justamente a existência desses platôs pronunciados, o que torna que a sequência telomérica em destaque sobre outras sequências de DNA. Nossos resultados mostram que o efeito robusto dos platôs na característica I-V continua independente a qual par base é escolhido para entrar em contato com as folhas de grafeno.

¹Mais sofisticados métodos químicos podem ser usados para assegurar as bases selecionadas nos contatos[71, 86, 72]

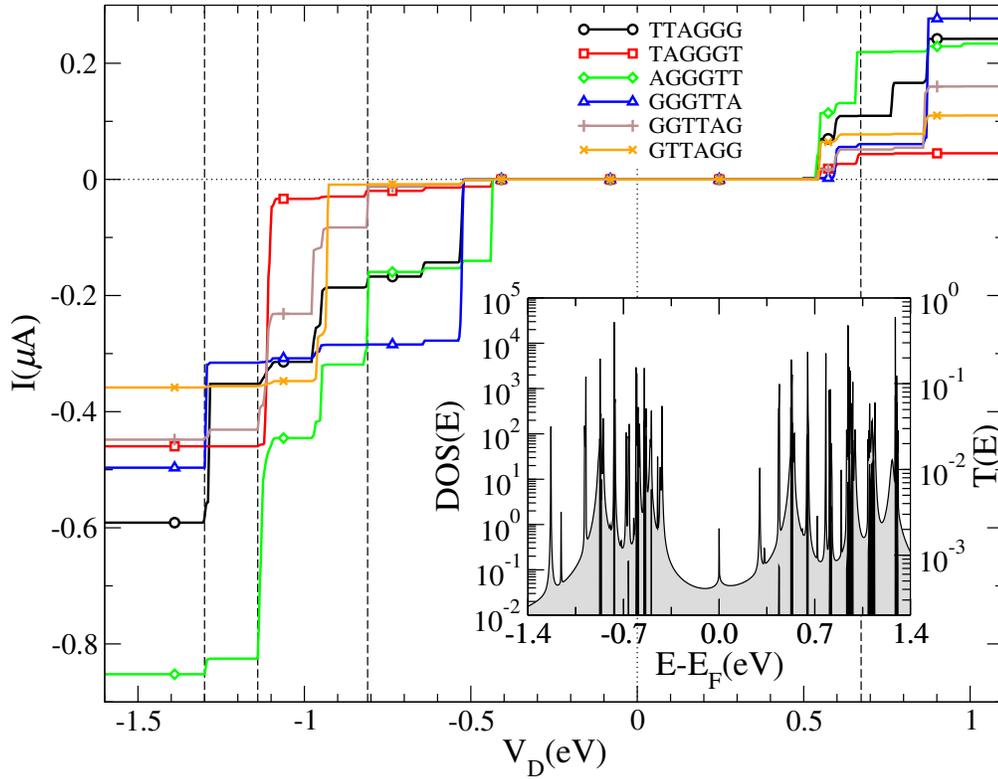


Figura 4.7: Característica I-V para seqüências teloméricas ($L = 300$ bps de comprimento) ligadas de forma diferente aos contatos. A legenda inserida mostra como a seqüência começa no contato de esquerda, em cada caso, com a primeira letra ligada à borda de grafeno. As linhas verticais tracejadas marcam, por exemplo, quatro posições dos platôs mais robusto (ver texto). As constantes $I = 0$ e $V = 0$ também são indicados como na Figura 4.6. Inserido: DOS (linha cinza sombreado preto) e $T(E)$ (linha preta) para o telômero TTAGGG anexado aos contatos de grafeno.

4.6.2 Ligando a seqüência telomérica nas terminações 3', 5' ou ambos

Na literatura [71, 72], sabe-se que a escolha de um único extremo 3' e 5' ou ambas terminações 3' e 5' pode alterar a curva I-V. Isto também é observado em nosso modelo $BB + 2L + D$ — as classes de modelos 1D não podem capturar naturalmente esse comportamento — como mostramos na Figura 4.8.

Na figura nós temos ligados os eletrodos de grafeno através de (i) apenas os extremos 3'-para-

5' ou 5'-para-3' (na fonte-para-dreno), (ii) apenas a acoplamento 3'-a-3' ou 5'-a-5' (iii), tanto 3' e 5'. Além do efeito trivial de deixar cair a corrente através da redução do número de canais, como facilmente é observado através da comparação da curva de preto para as outras, observa-se que todos os casos mostram uma modificação significativa das intensidades de sub-banda de transmissão na gama de energia de interesse em torno da energia de Fermi.

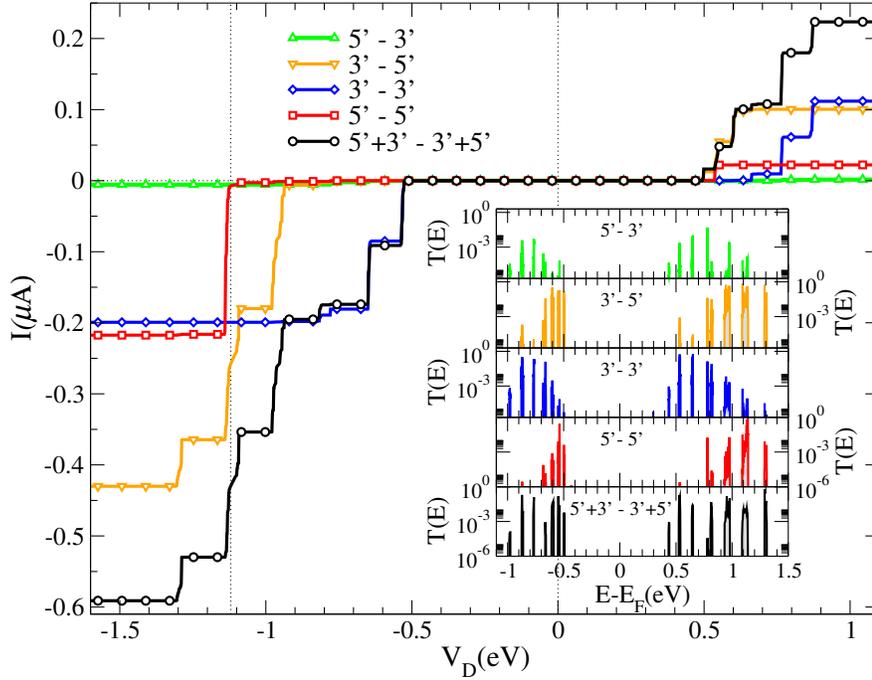


Figura 4.8: Características I-V para a escada de DNA finita, 300 bps de comprimento, ligada a eletrodos de cinco maneiras diferentes (Figura 4.1): fonte 5' para dreno 3' (verde Δ), fonte 3' para dreno 5' (laranja ∇), fonte 3' para dreno 3' (azul \diamond), fonte de 5' para dreno 5' (vermelho \square) e por último, de fonte 5' e 3' para o dreno 3' e 5' (preto \circ). A linha vertical pontilhada indica um Platô robusto nas curvas I-V para todas as geometrias de contato. $I = 0$ e $V = 0$ constantes também são indicados como nas Figuras anteriores. Inserido: $T(E)$ para as cinco diferentes situações de contato com as mesmas cores na Figura principal.

Nós interpretamos a diferença entre os resultados 5' e 3' na Figura 4.8 como uma consequência da sequência de bases nitrogenadas. Na fonte em 5' end, a energia de sitio para as timinas (9.14 eV) é maior do que a energia de sitio para a adenina (8.24 eV) em 3' end. Assim, um contato através de A em 3' é preferível. Além disso, a transmissão direita como no 3'-a-5' pode fazer uso dos acoplamentos longitudinais que são muito maiores em comparação com

os acoplamentos diagonais ou perpendiculares. Notamos, entretanto, que isso não explica totalmente a sequência de fortes correntes, por exemplo, não é imediatamente claro por que a corrente de 5' na fonte para 5' no dreno é maior do que a corrente de 5' na fonte para 3' no dreno. No entanto, os presentes resultados sugerem fortemente que a estrutura de platôs nas características I-V, embora intrínseca à DOS da sequência telomérica, são filtrados e selecionado pela escolha de como os fios são acoplados aos contatos. Observamos que a posição (voltagem) dos platôs que continuam a ser bastante robustos.

4.6.3 Mais do que um telômero único em paralelo

A vantagem do dispositivo de DNA descrito na seção 4.1 e mostrado na Figura 4.1 é o tamanho macroscópico dos contatos de grafeno, que permitem fabricar pequenas nano-aberturas na folha de grafeno. É claro que, em seguida, será difícil de garantir que apenas um único filamento de DNA exista através da abertura. Assim, esperamos que alguém poderia ocasionalmente encontrar uma situação onde mais de uma cadeia de DNA está sendo ligada. Como veremos, isso parece de fato benéfico, isto é, descobrimos que a situação de cadeias de DNA teloméricas ligados em paralelo aumenta o valor da corrente. Na Figura 4.7, podemos ver que a estrutura de platôs é realmente melhorada e não é apagada pela adição de muitos fios, mesmo que a sua montagem em uma experiência real não seja exatamente com os mesmos pares de base. Também deve ser notado que as correntes não são uma simples adição linear do caso $N = 1$, uma vez que aparecem efeitos de interferência, devido às diferentes sequências acopladas aos mesmos contatos. Além disso, a posição dos platôs permanece novamente muito robusta.

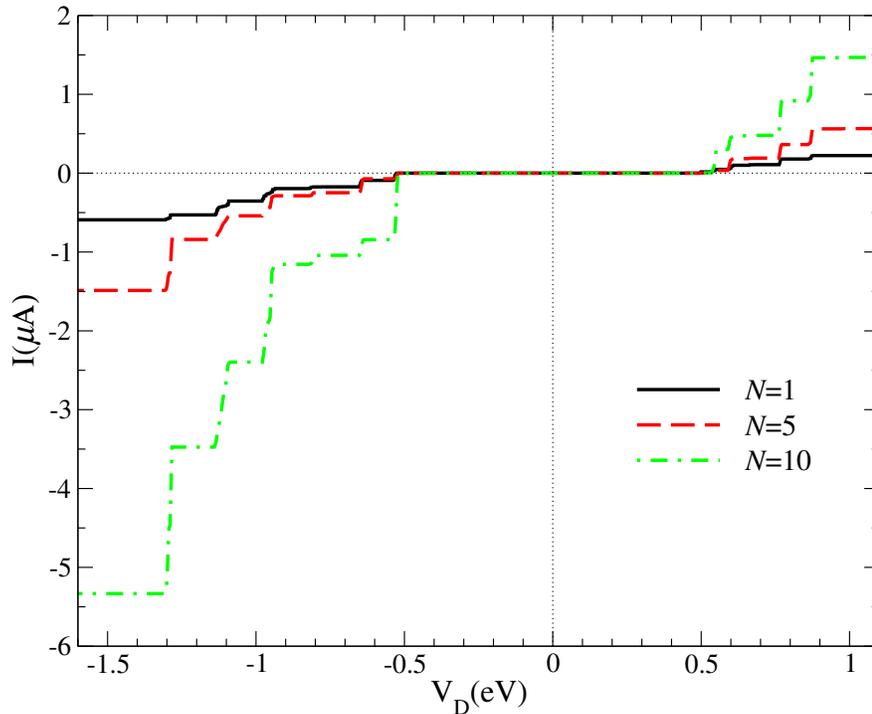


Figura 4.9: Característica I-V para o DNA telomérico dispostos como $N = 1, 5$ e 10 fios paralelos, cada um dos quais têm 301 bps de comprimento.

4.7 Conclusões

A complexidade do sistema de DNA não permite ainda uma conclusão definitiva sobre o mecanismo(s), encarregado(s) do transporte de carga em sequências teloméricas ou outras. No entanto, a consistência entre os resultados encontrados para diferentes modelos heurísticos, amplamente discutido na literatura, sugere que os aspectos físicos e químicos qualitativamente importantes têm sido capturados na presente abordagem. Sequências teloméricas ligadas a folhas de grafeno podem mostrar altas correntes, bem como estruturas de platôs robustos nas características I-V. Esta estrutura de platôs é reforçada e não apagada por adição de cadeias teloméricas paralelas, independentemente dos pontos de partida definidos na interface de cada sequência com o contato. Mais importante ainda, a diferença drástica na dependência da corrente com o comprimento para o DNA telomérico, em comparação com outras cadeias de DNA, tais como o λ - e p53-DNA mostrados na Figura 4.6 irá permitir uma melhor

comparação e interpretação de dados experimentais. Enfatizamos que a inclusão de alguma desordem externa, seja na fidelidade da sequência ou nas condições ambientes, não altera drasticamente essas diferenças [16]. Um importante comportamento de retificação corrente também pode ser visto devido às diferenças nas probabilidades de transmissão de níveis ocupados e desocupados. Um dispositivo incluindo um eletrodo gate pode ainda ajustar as possibilidades de retificação abordadas aqui.

Os dispositivos investigados no presente trabalho —com base na natural e físico-quimicamente estável sequência telomérica— deve fornecer uma referência ideal para investigações sistemáticas de transporte eletrônico em DNA, bem como para o desenvolvimento de aplicações de dispositivos moleculares nanoeletrônicos com base no DNA, usando o grafeno como contato. Em particular, as características I-V apresentadas mostram a promessa para uma ampla gama de nano circuitos interessantes sobre padrões complexos de folhas de grafeno furadas onde é possível formar uma ponte de sequências de DNA telomérico.

Capítulo **5**

Influência dos modos de vibração sobre as propriedades de transporte de carga no DNA

Nós investigamos o transporte de carga no qual os elétrons são acoplados a modos vibracionais de duas sequências de DNA: sequência telomérica e sequência desordenada. Analisamos o problema a partir de um modelo *tight-binding* de fita dupla, com parâmetros derivados de cálculos *ab initio*, usando o método das funções de Green fora do equilíbrio. Para a sequência telomérica, encontramos que o transporte elástico, dominante na característica I-V, é diminuído pelo acoplamento elétron-fônon (e-f). Em contrapartida, para sequências desordenadas, onde quase todos os estados são fortemente localizados e o transporte é dominado por processos inelásticos, o acoplamento de elétrons às vibrações incrementa a corrente a medida que o acoplamento é mais forte.

5.1 Introdução

Medidas de transporte de carga no DNA exibem uma ampla gama de comportamentos, dependendo da configuração de medição, do ambiente e da molécula específica[29, 30, 13]. A variedade de resultados experimentais bem como o número de cálculos *ab initio*[87], sugerem que o meio ambiente e sua influência através dos modos de vibração (fônons) são fatores importantes para as propriedades de transporte eletrônico em fios de DNA. É necessário um

bom entendimento do papel das vibrações mecânicas em processos de transporte eletrônico no DNA, não só para encontrar uma maneira de contornar os inconvenientes devido às vibrações no desempenho de dispositivos, mas também para o desenvolvimento de novos dispositivos.

Nos últimos anos, vários estudos teóricos têm sido relatados em uma tentativa de compreender os resultados experimentais que mostram a interação entre a carga e a vibração de sistemas moleculares [88, 89, 90, 91, 92, 93]. Neste capítulo queremos resaltar a importância do meio ambiente através do efeito dos modos vibracionais sobre o transporte de carga nos dois tipos de sequência mencionados. Focamos nosso interesse, em um modo de vibração acústico do DNA, com frequência $\nu_q = 1.23\text{THz}$ e energia $\hbar\omega_q = 0.05\text{ eV}$, já que recentes estudos [94] mostram que os modos de vibração acústicos do DNA são deslocalizados.

O modelo que consideramos é um modelo de dupla cadeia acoplada ao um só modo de vibração. Não há critérios universais [95] sobre qual é o melhor modelo para descrever o transporte de carga no DNA, mas este modelo simples permite entender como um fônon incrementa os processos de transporte inelásticos em um sistema com correlação de curto alcance.

O estudo das propriedades de transporte sob a influência da interação elétron-fônon foi realizado no contexto da teoria das funções de Green fora do equilíbrio (NEGF), que combinado com o formalismo de *Landauer-Buttiker*, forma uma poderosa ferramenta para o cálculo das propriedades de transporte a $T > 0^\circ\text{K}$ [1]. Os espectros calculados com NEGF podem esclarecer o mecanismo de condução e os níveis energéticos que participam no transporte de carga. Estados deslocalizados são caracterizados por picos altos no espectro de transmissão, enquanto os estados localizados são caracterizado por picos baixos. Por outro lado, os picos no espectro de transmissão também podem fornecer informação sobre o tipo de transporte de carga: elástico ou inelástico. O cálculo autoconsistente da função de Green do sistema permite o cálculo da corrente através da molécula. A corrente calculada para diferentes voltagens aplicadas, a densidade de estados (DOS) e transmissão (T) nos permite obter as propriedades eletrônicas sob a influência do acoplamento elétron-fônon.

5.2 Modelo teórico

5.2.1 Hamiltoniano da dupla cadeia

O ponto de partida para analisar o efeito do acoplamento elétron-fônon sobre as propriedades eletrônicas do DNA é considerar um modelo eficaz de dupla cadeia, que consiste de duas cadeias paralelas de $L = 30$ pbs (60 sítios) de comprimento, ligadas em ambas extremidades a dois contatos ideais, semi-infinitos não desordenados e caracterizados por uma rede quadrada. Os pares de bases são introduzidos por meio de quatro diferentes energias de sítio, representando os 4 polinucleotídeos (A, T, C, G), que tem propriedades de ligação específicas sendo apenas os pares de A-T e C-G possíveis, Figura 5.1. Duas sequências são consideradas neste capítulo: a sequência telomérica TTAGGGTTAGGG... e a sequência desordenada (Random-DNA), onde os pares de base foram distribuídos randomicamente.

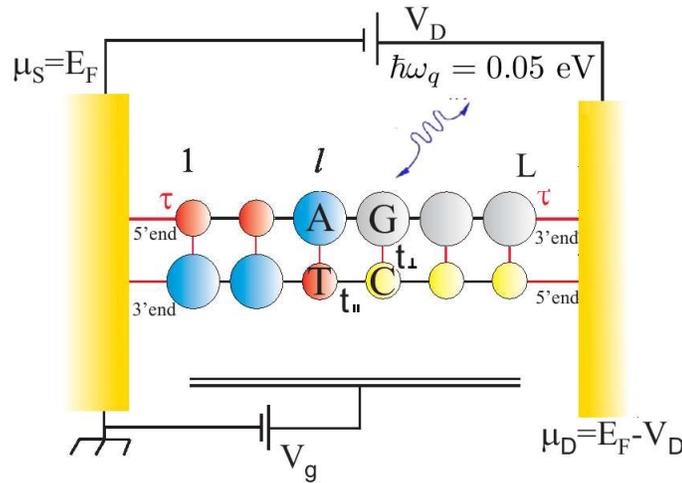


Figura 5.1: Representação esquemática do DNA de fita dupla usado para imitar a estrutura de DNA. μ_S e μ_D referem-se aos potenciais químicos dos eletrodos de esquerda e direita, respectivamente, que permitem aplicar uma voltagem de queda V_D . V_g é a voltagem gate aplicada. O termo de acoplamento entre os eletrodos e a molécula é τ . Neste caso, a energia do fônon acoplado é $\hbar\omega_q = 0.05$ eV.

O DNA de dupla cadeia é descrito por um modelo *tight-binding* de dois canais onde há interações apenas com o vizinhos mais próximos. Nesta aproximação, o Hamiltoniano é escrito como

$$H_{DNA} = \sum_{j=1}^L \sum_{i=1}^2 \{ \epsilon_j^i c_{j,i}^\dagger c_{j,i} + t_\perp (c_{j,i}^\dagger c_{j,i+1} + c_{j,i+1}^\dagger c_{j,i}) \} + \sum_{j=1}^{N-1} t_\parallel (c_{j,i}^\dagger c_{j+1,i} + c_{j+1,i}^\dagger c_{j,i}), \quad (5.1)$$

onde $c_{j,i}^\dagger$ ($C_{j,i}$) é o operador de criação (aniquilação) de elétrons sobre o sítio j e a cadeia i ; e o termo ϵ_j^i é a energia local neste sítio da cadeia. De acordo com os valores sugeridos na literatura, usamos os seguintes parâmetros: $\epsilon_A = 8.24$ eV, $\epsilon_T = 9.14$ eV, $\epsilon_C = 8.87$ eV, e $\epsilon_G = 7.75$ eV [96]. O valor dessas energias são calculadas a partir da energia de ionização de cada polinucleotídeo. No segundo termo, $t_\perp = 0.1$ eV é o acoplamento perpendicular intercadeia, e no último termo, $t_\parallel = 0.5$ eV representada o acoplamento intracadeia.

Como nos capítulos anteriores, para calcular as propriedades de transporte introduzimos um potencial gate $U = 4.6$ eV (que neste caso será o mesmo para todos os cálculos), e as auto-energias dos contatos (Σ_S , Σ_D), fonte e dreno respectivamente (vide Figura 5.1). Estas auto-energias são calculadas a partir da função de Green do eletrodo g (apêndice B.1.1) [1], e o acoplamento τ entre a molécula de DNA e o eletrodo, portanto,

$$\Sigma_{S,D} = \tau_{S,D}^\dagger g_{S,D} \tau_{S,D}. \quad (5.2)$$

Neste estudo assumimos que o acoplamento elétron-fônon não ocorre nos contatos. Vamos considerar que um fônon interage localmente com um elétron introduzindo estados de *polaron*. Este termo é representado pelo Hamiltoniano

$$H_{e-f} = \sum_q \left\{ \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^2 U_q c_{j,i}^\dagger c_{j,i} (a_q + a_q^\dagger) + \omega_q a_q^\dagger a_q \right\}, \quad (5.3)$$

onde a_q e a_q^\dagger são os operadores de criação e aniquilação do fônon no modo q , respectivamente. O primeiro termo da equa 5.3 é a interação local entre o elétron e o fônon; U_q (subsecção

5.2.3) mede a magnitude da interação. O último termo é a energia do fônon no modo q . Dessa forma o Hamiltoniano total do sistema pode ser escrito como

$$H = H_{DNA} + H_{e-f}. \quad (5.4)$$

5.2.2 Função de Green fora do equilíbrio

Nós descreveremos o efeito do acoplamento elétron-fônon através do formalismo das funções de Green fora do equilíbrio, formalismo que proporciona uma teoria para o transporte quântico incluindo interações. Uma descrição detalhada das (NEGF) é realizada em [1]. Aqui o formalismo das NEGF é relacionado ao formalismo de *Landauer-Buttiker*, o qual tem sido usado para descrever o transporte de carga em sistemas mesoscópicos como o DNA. Esta descrição heurística não pretende substituir a rigorosa descrição encontrada na literatura [97]. Seu objetivo é dar uma aproximação geral para descrever os problemas de transporte quântico na presença de interações, baseado na imagem de uma partícula que se move em um potencial efetivo devido às interações com o ambiente.

A função de Green retardada para o dispositivo da Figura 5.1, usando o modelo das NEGF é dada por [1]:

$$G(E) = [(E + i\eta^+)I - H_{DNA} - \Sigma(E)]^{-1}, \quad (5.5)$$

onde η^+ é um valor positivo infinitesimal, I é a matriz identidade, H_{DNA} é o Hamiltoniano do dispositivo (equação 5.1) e

$$\Sigma(E) = \Sigma_S(E) + \Sigma_D(E) + \Sigma_\varphi(E) \quad (5.6)$$

representa a auto-energia de espalhamento que contém as contribuições dos eletrodos (fonte e dreno) e do acoplamento e-f. Aqui, Σ_φ representa o espalhamento devido ao acoplamento e-f. Se $\Sigma_\varphi = 0$, obtemos a aproximação balística. Uma especificação detalhada de Σ_φ é apresentada na seção 5.2.3. Para calcular $\Sigma_{S,D}$ (equação 5.2) nós usamos uma constante de acoplamento $\tau = 0.5$ eV de magnitude semelhante ao acoplamento intercadeia do DNA [30]. Ressaltamos que os resultados permanecem qualitativamente constantes para pequenas mudanças neste parâmetro.

A parte anti-Hermitiana da auto-energia é definida como

$$\Gamma = i (\Sigma - \Sigma^\dagger). \quad (5.7)$$

Esta é relacionada com o tempo de vida de um elétron em um auto-estado molecular. As mesmas relações podem ser aplicadas separadamente a cada mecanismo de espalhamento:

$$\Gamma_{S,D} = i (\Sigma_{S,D} - \Sigma_{S,D}^\dagger). \quad (5.8)$$

Tendo definido a função Γ , calculamos a funções de espalhamento devidas ao acoplamento aos contatos semi-infinitos:

$$\Sigma_p^{in}(i, j; E) = f_p(E) \Gamma_p(i, j; E), \quad (5.9)$$

$$\Sigma_p^{out}(i, j; E) = (1 - f_p(E)) \Gamma_p(i, j; E). \quad (5.10)$$

$\Sigma_{S,D}^{in}$ representam a taxa de espalhamento dos elétrons a partir dos contatos semi-infinitos à molécula de DNA, e $\Sigma_{S,D}^{out}$ a taxa espalhamento dos elétrons a partir da molécula de DNA aos contatos semi-infinitos. Para obter estas auto-energias assumimos que cada contato ($p = S, D$) é mantido em equilíbrio com distribuição de Fermi $f_p(E)$.

Uma segunda fonte de espalhando é o acoplamento elétron-fônon. Definimos agora as funções de espalhamento total $\Sigma^{in,out}$, que são obtidas pela soma de funções de espalhamento devido aos contatos $\Sigma_p^{in,out}$ e a as funções de espalhamento devido ao acoplamento elétron-fônon $\Sigma_\varphi^{in,out}$. Dessa forma,

$$\Sigma^{in} = \Sigma_\varphi^{in} + \sum_{p=S,D} \Sigma_p^{in}, \quad (5.11)$$

$$\Sigma^{out} = \Sigma_\varphi^{out} + \sum_{p=S,D} \Sigma_p^{out}. \quad (5.12)$$

Dada a função de Green G , sua adjunta hermitiana G^\dagger e as funções de espalhamento de $\Sigma^{in,out}$, calculamos as funções de correlação

$$G^n = G \Sigma^{in} G^\dagger, \quad (5.13)$$

$$G^p = G \Sigma^{out} G^\dagger, \quad (5.14)$$

onde os elementos diagonais permitem calcular a densidade de elétrons ($n(r)$) e buracos ($p(r)$) respectivamente:

$$n(r) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int G^n(r, E) dE, \quad (5.15)$$

$$p(r) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int G^p(r, E) dE. \quad (5.16)$$

Depois de ter obtido uma solução convergente para as funções de correlação, podemos usá-las para o cálculo de qualquer quantidade de interesse; por exemplo, a densidade total de estados (DOS) e a densidade local de estados $\rho(r, E)$:

$$DOS(E) = \frac{1}{2\pi} Tr((G^n(r, E) + G^p(r, E))), \quad (5.17)$$

$$\rho(r, E) = \frac{1}{2\pi} ((G^n(r, E) + G^p(r, E))). \quad (5.18)$$

Nos estamos interessados na corrente em um dos terminais: fonte (S) ou dreno (D), que é dada por[1]

$$I = 2 \cdot \int i_p(E) dE, \quad (5.19)$$

onde i_p é

$$i_p = \frac{e}{h} Tr [\Sigma_p^{in} G^p - \Sigma_p^{out} G^m]. \quad (5.20)$$

Podemos separar a corrente total em seus componentes coerente (sem perda de fase) e incoerente, como segue:

$$i_p = [i_p]_{coerente} + [i_p]_{incoerente}, \quad (5.21)$$

$$[i_p]_{coerente} = \frac{e}{h} Tr [\Sigma_p^{in} G \Gamma_q G^\dagger - \Gamma_p G \Sigma_q^{in} G^\dagger], \quad (5.22)$$

$$[i_p]_{incoerente} = \frac{e}{h} Tr [\Sigma_p^{in} G \Gamma_\varphi G^\dagger - \Gamma_p G \Sigma_\varphi^{in} G^\dagger], \quad (5.23)$$

onde $\Gamma_\varphi = \Sigma_\varphi^{in} + \Sigma_\varphi^{out}$. Se as funções de espalhamento Σ_φ^{in} e Σ_φ^{out} são nulas, então o componente incoerente da corrente é nula. O transporte inelástico afeta as propriedades dinâmicas dos elétrons através da função de auto-energia $\Sigma_\varphi^{in,out}$. É possível a partir das equações 5.21 definir o termo de transmissão elástica

$$[i_p]_{coerente} = \frac{e}{\hbar} Tr [\Gamma_p G \Gamma_q G^\dagger] (f_p - f_q), \quad (5.24)$$

$$T_{elastica} = Tr [\Gamma_p G \Gamma_q G^\dagger], \quad (5.25)$$

bem como a probabilidade de transmissão inelástica

$$[i_p]_{incoerente} = \frac{e}{\hbar} Tr [\Gamma_p G \Gamma_\varphi G^\dagger] (f_p - f_\varphi), \quad (5.26)$$

$$T_{inelastica} = Tr [\Gamma_p G \Gamma_\varphi G^\dagger]. \quad (5.27)$$

5.2.3 Interação elétron-Fônon

Os fônons representam as vibrações da estrutura dos átomos, como os fótons representam vibrações eletromagnéticas. No caso do DNA, por ser uma nanoestrutura, pouco trabalho tem sido feito sobre o efeito dos fônons no transporte eletrônico. Assim, nesta primeira aproximação, assumimos os fônons como ondas planas longitudinais dadas por

$$S = q \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_q}} \text{Sin}(q \cdot r - \omega_q t), \quad (5.28)$$

onde $q \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_q}}$ é amplitude de vibração para um fônon de momento q e frequência ω_q [61]. Aqui, ρ é a densidade de massa e Ω é o volume da dupla cadeia.

O potencial de interação e-f é dado por

$$U_q = qD \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_q}}. \quad (5.29)$$

A quantidade D é o potencial de deformação e representa a variação da energia eletrônica por unidade de deslocamento.

Se consideramos um só fônon de momento q podemos definir as funções de espalhamento devidas ao acoplamento elétron-fônon como

$$\Sigma_{\varphi}^{in}(r, r'; E) = |U_q|^2 [N_q G^n(r, r'; E - \hbar\omega_q) + (N_q + 1)G^n(r, r'; E + \hbar\omega_q)] \quad (5.30)$$

e

$$\Sigma_{\varphi}^{out}(r, r'; E) = |U_q|^2 [(N_q + 1)G^p(r, r'; E - \hbar\omega_q) + (N_q)G^p(r, r'; E + \hbar\omega_q)]. \quad (5.31)$$

Temos dois termos que correspondem ao espalhamento de elétrons a partir $(r, r'; E + \hbar\omega_q)$ e $(r, r'; E - \hbar\omega_q)$ para $(r, r'; E)$, como é mostrado na Figura 5.2. Aqui N_q é o número de fônons que tem uma energia $\hbar\omega_q = 0.05eV$. Supondo que o banho de fônons é sempre mantido em equilíbrio térmico a temperatura $T = 300^\circ K$, o número de fônons (N_q) é dado pela distribuição de Bose-Einstein

$$N_q = \frac{1}{\exp[\hbar\omega_q/k_B T] - 1}. \quad (5.32)$$

Na equação 5.30 o primeiro e segundo termo representam o espalhamento dos elétrons desde $E - \hbar\omega_q$ (absorção de fônons) e $E + \hbar\omega_q$ (emissão de fônons) até E , respectivamente. O traço de $G^n(r, r'; E - \hbar\omega_q)$ representa a densidade eletrônica na energia $E - \hbar\omega_q$.

Na equação 5.31 o primeiro e segundo termo representam o espalhamento dos elétrons desde E a $E - \hbar\omega_q$ (emissão de fônons) e E a $E + \hbar\omega_q$ (absorção de fônons), Figura 5.3. O traço de $G^p(r, r'; E - \hbar\omega_q)$ e $G^p(r, r'; E + \hbar\omega_q)$ são as densidades dos estados desocupados em $(r, E + \hbar\omega_q)$ e $(r, E - \hbar\omega_q)$ respectivamente.

Nós discutimos as equações 5.30 e 5.31 como uma primeira aproximação. A partir destas, podemos definir a auto-energia devida à interação elétron-fônon como:

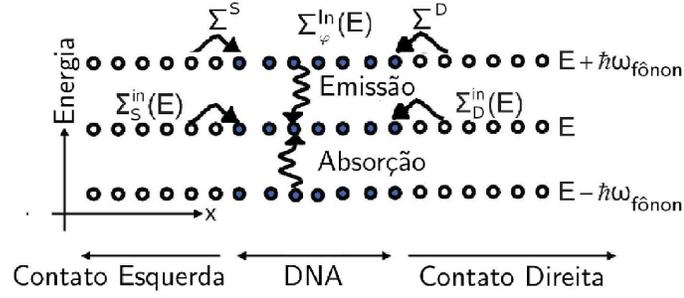


Figura 5.2: Representação esquemática dos dois termos de espalhamento. $\Sigma_{S,D}^{in}$ são as auto-energias de espalhamento dos contatos ao DNA. Σ_{φ}^{in} é a auto-energia devido à acoplamento elétron-fônon.

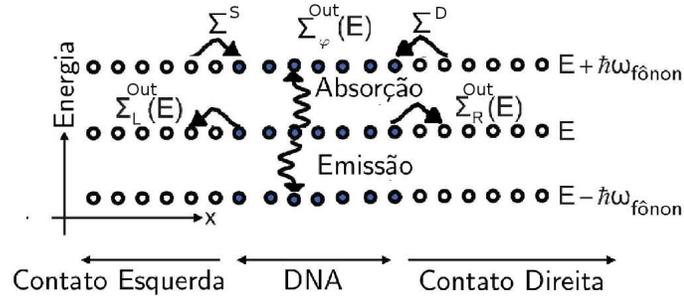


Figura 5.3: Representação esquemática dos dois termos de espalhamento. $\Sigma_{S,D}^{out}$ são as auto-energias de espalhamento do DNA aos contatos. Σ_{φ}^{out} é a auto-energia devido à interação elétron-fônon.

$$\Sigma(E)_{\varphi} = -\Gamma_{\varphi}^H(E) + \frac{i}{2}\Gamma_{\varphi}(E) \quad (5.33)$$

onde

$$\Gamma_{\varphi}(E) = \Sigma_{\varphi}^{in} + \Sigma_{\varphi}^{out} \quad (5.34)$$

e

$$\Gamma_{\varphi}^H(E) = P \int \frac{\Gamma_{\varphi}(E')}{E - E'} dE'. \quad (5.35)$$

A parte real da auto-energia é manifestada como uma mudança nos níveis de energia e pode ser computada fazendo uma transformação ao espaço de Hilbert. Neste trabalho, desprezamos a parte real do acoplamento elétron-fônon na auto-energia equação 5.33 já que influencia é pequena comparada à parte imaginária.

5.2.4 Tratamento numérico

O objetivo desta seção é resumir o procedimento geral da simulação utilizada neste estudo, e colocar juntas as peças individuais, apresentando um processo global para o tratamento do acoplamento e-f. Utilizamos uma aproximação autoconsistente baseada no modelo *tight-binding*, que permite incorporar o efeito dos contatos de maneira simples e direta. Primeiramente, precisamos tratar independentemente a função de Green do dispositivo (equação 5.5), e as auto-energias de espalhamento (equação 5.33). Deve notar-se que a precisão global do processo de convergência é confirmada através da conservação da integral da densidade de estados. Existe uma necessidade para inversão repetitiva de uma grande matriz (equação 5.5), que pode ser uma tarefa computacionalmente dispendiosa. No modelo *tight-binding*, inicialmente escolhemos uma rede discreta, denominada de dupla cadeia, que representa o DNA na Figura 5.1. Existem $N = 2 \times L$ pontos na rede, desse modo, cada uma das quantidades de interesse (como G^m , G , Σ , etc) serão matrizes de dimensões $(N \times N)$ para cada energia.

O procedimento autoconsistente pode ser descrito em 6 passos (os passos estão resumidos na figura 5.4) :

Passo 1 - Primeiro calculamos as funções de auto-energia devido aos contatos, usando os resultados obtidos nas equações 5.2. Em seguida, calculamos $\Gamma_{S,D}$ e as funções de espalhamento devidas aos contatos (equações 5.9). Para obter estas funções, assumimos que cada contato é mantido em equilíbrio com a distribuição de Fermi $f_p(E)$.

Passo 2 - Calculamos a função de Green em uma primeira aproximação

$$G = [EI - H_{DNA} - \Sigma_S - \Sigma_D]^{-1}. \quad (5.36)$$

Passo 3 - Calculamos as funções de correlação (equações 5.13). Note que as funções do espalhamento são obtidas somando o efeito de espalhamento devido aos eletrodos.

Passo 4 - Calculamos as auto-energias de espalhamento resultantes do acoplamento eletrôn-

fônon usando as expressões 5.30-5.31.

Passo 5 - Assim que o passo 4 foi concluído, calculamos a função de Green tendo em conta o efeito e-f (equação 5.5). Verificamos se a função de Green, as auto-energias e as funções de espalhamento devido às interações foram alteradas desde a última iteração. Se nesse caso repetimos os passos 2, 3 e 4 até que estas converjam. A cada iteração, são invertidas as matrizes para cada canal de energia.

Passo 6 - Depois de ter obtido uma solução convergente para a função de Green e as funções de correlação, podemos calcular qualquer quantidade de interesse: densidade de estados, probabilidade de transmissão e corrente.

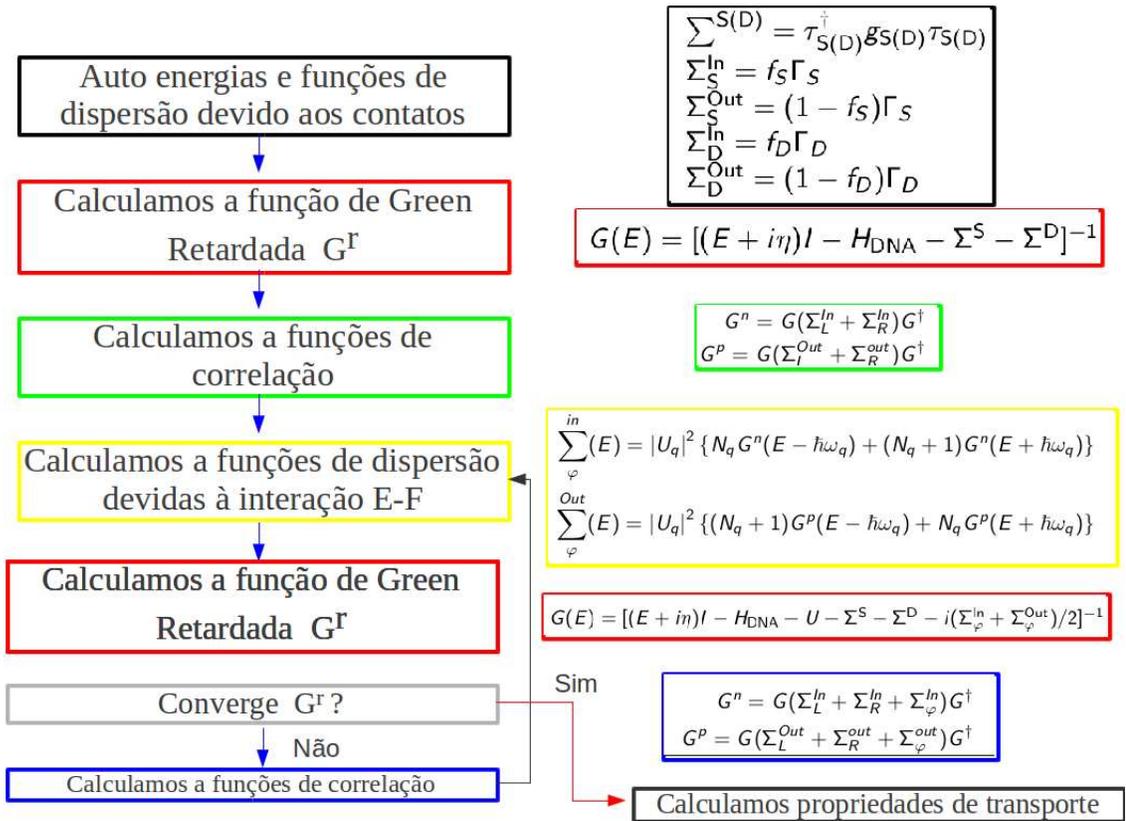


Figura 5.4: Diagrama de blocos mostrando o processo iterativo para a aplicação do formalismo das funções de Green fora do equilíbrio. A iteração não é necessária se desprezamos o acoplamento elétron-fônon.

5.3 Resultados

O efeito da temperatura sem considerar o acoplamento elétron-fônon é apenas suavizar a corrente, tal como é esperado. Neste ponto que o valor absoluto da corrente pode ser drasticamente modificado pela maneira como a molécula e os contatos são acoplados. A estrutura irregular de degraus na característica I-V da Figura 5.5 é uma consequência do conjunto de ressonâncias na transmissão da Figura 5.6 (c). Os estados que tem uma probabilidade de transmissão muito baixa são altamente localizados de modo que eles não contribuem para o transporte.

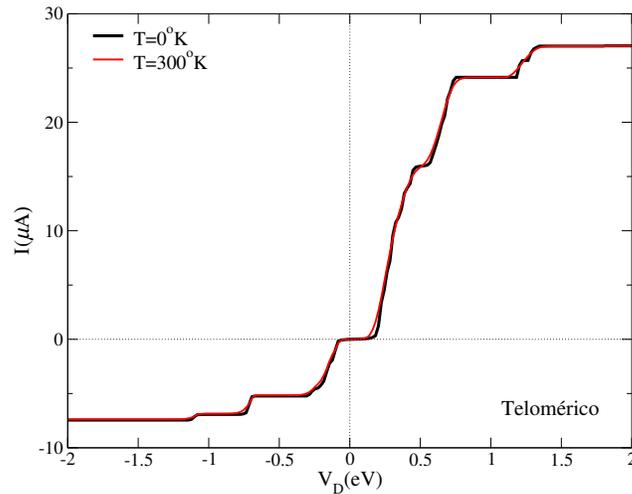


Figura 5.5: Característica I-V da sequência telomérica com 30 pares de bases para duas temperaturas: $T=0^{\circ}\text{K}$ e $T=300^{\circ}\text{K}$ sem considerar acoplamento elétron-fônon. O efeito da temperatura é apenas suavizar a corrente.

5.3.1 Acoplamento elétron-fônon em DNA Telomérico

Os resultados mostrados na Figura 5.6 servem para ilustrar o método usado. Estes correspondem a um sistema telomérico sem considerar acoplamento elétron-fônon a uma temperatura de 300°K . Na Figura 5.6 estão representadas as funções de Fermi para os contatos de esquerda e direita (onde μ_S e μ_D são os respectivos potenciais químicos), a densidade de estados

ocupados $DOS_e = \frac{1}{2\pi}G^n$ (vermelha), desocupados $DOS_p = \frac{1}{2\pi}G^p$ (azul) e a probabilidade de transmissão $T(E)$ no intervalo de energias permitido pelos potenciais químicos junto com DOS.

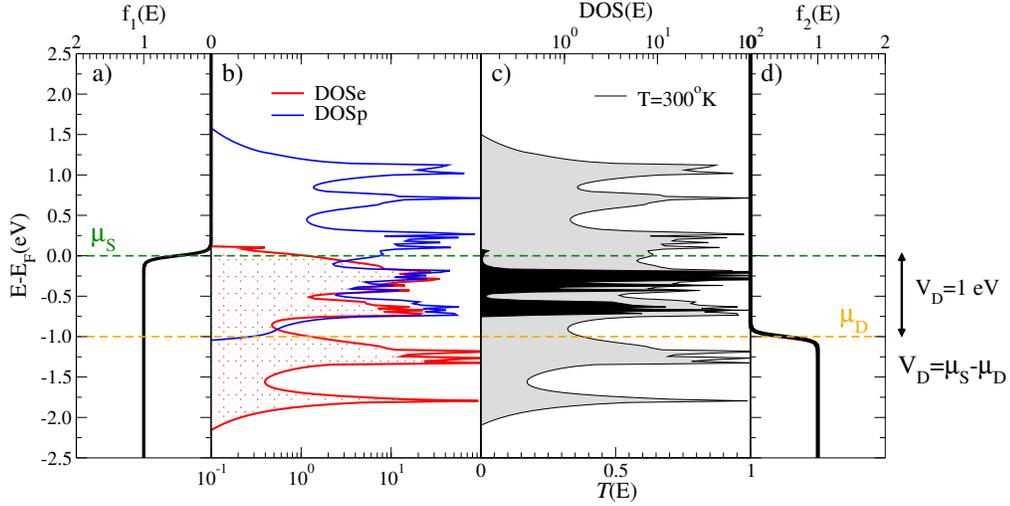


Figura 5.6: Densidade de estados (DOS) e probabilidade de transmissão (T) para um sistema telomérico com 30 pares de base sem considerar o acoplamento elétron-fônon a uma temperatura de 300 K . a) e d) representam as funções de Fermi dos contatos, onde μ_S e μ_D são os respectivos potenciais químicos. A voltagem de queda está dada por $V_D = \mu_S - \mu_D$. b) representa a densidade de estados ocupados (vermelho) e a densidade de estados desocupados $DOS_p = \frac{1}{2\pi}G^p$ (azul); e c) a densidade total de estados DOS (equação 5.17)(cinza). A probabilidade de transmissão $T(E)$ (preto) é mostrada para o intervalo de energia permitido pelos potenciais químicos dos contatos.

Consideramos o acoplamento dos graus de liberdade vibracionais. Introduzimos a constante de acoplamento $U_q = 0,04\text{ eV}$ (equação 5.3) e realizamos um processo iterativo — como foi descrito anteriormente até a convergência da função de Green e as funções de espalhamento (equações 5.5, 5.30 e 5.31). Como resultado a $DOS(E)$ na Figura 5.7 (cinza) consiste de uma série de picos elásticos e uma série de picos inelásticos (picos satélites). Se a separação entre auto-estados moleculares é da ordem da energia do fônon $\hbar\omega_q = 0.05\text{ eV}$, os picos satélites não serão claramente identificados dos picos elásticos, mas a coincidência conduz a um eficaz alargamento do espectro e possivelmente a efeitos complexos de interferência. Os estados satélites que aparecem diminuem o peso espectral das ressonâncias eletrônicas iniciais, de acordo com a regra da soma espectral. A Figura 5.7(direita) mostra de perto a borda da

banda inferior da DOS(E) na Figura 5.7(esquerda). Note-se que os picos satélites exibidos tem uma diferença em relação ao pico inicial (vermelho) igual a $\hbar\omega_q=0.05$ eV, sendo a energia do fônon emitido ou absorvido.

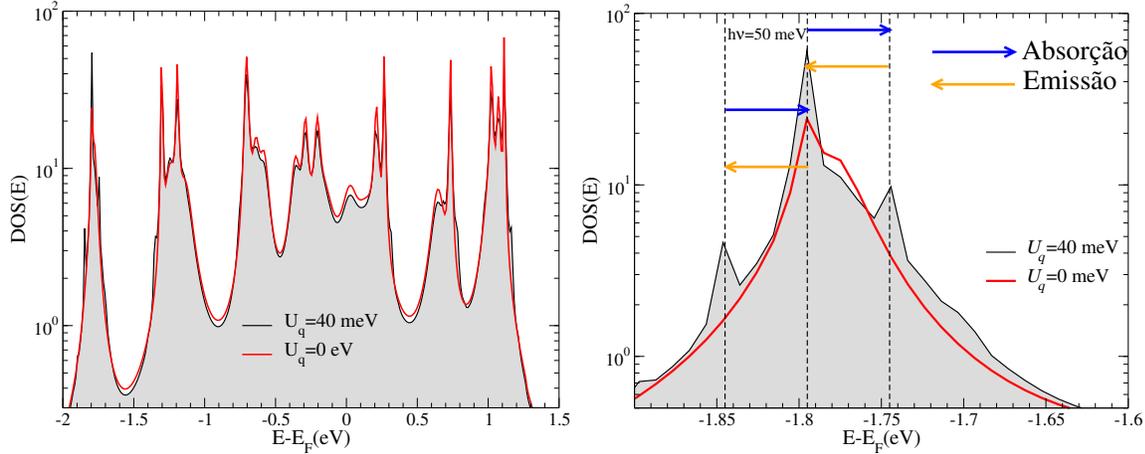


Figura 5.7: DOS para o DNA telomérico com 30 pares de bases com (curva preta) e sem (curva vermelha) acoplamento elétron-fônon. O cálculo foi feito com os seguintes parâmetros: acoplamento elétron-fônon $U_q=0,04$ eV, energia do fônon $\hbar\omega_q=0,05$ eV e temperatura ambiente $K_B T=0,025$ eV.

A probabilidade de abertura de canais de transporte inelásticos para emissão ou absorção de N_q fônons torna-se maior com o aumento da energia térmica $K_B T$ e/ou acoplamento elétron-fônon U_q . A Figura 5.8 mostra a característica I-V no caso do sistema telomérico a $T=300^\circ K$ quando a constante de acoplamento U_q é incrementada. Aqui, a transmissão elástica e por consequência a corrente coerente diminuem (os processos elásticos são processos coerentes onde o elétron dispersado não perde a fase), Figura 5.8(a).

A baixos acoplamentos elétron-fônon ($\ll 40$ meV) o transporte permanece elástico, ou seja, os elétrons entram e saem do DNA na mesma energia, primeira contribuição da equação 5.21. Entretanto, a acoplamentos altos, o espalhamento de elétrons devido aos fônons reduz a transmissão elástica e incrementa a corrente incoerente como pode ser visto na Figura 5.8(b), em comparação com a situação sem acoplamento elétron-fônon. A transmissão incoerente sofre um aumento devido à ampliação do número de ressonâncias “satélite” como é mostrado na Figura 5.7. Para a sequência telomérica, o resultado final é uma diminuição da corrente total com o aumento do acoplamento elétron-fônon U_q (Figura 5.8(c)). Na característica

I-V existe uma transição entre um comportamento quase-semicondutor e um comportamento metálico com o aumento do U_q . O tamanho do gap na transmissão é determinado pela distância energética da energia Fermi à borda da banda mais próxima. Após de atravessar o limiar, a corrente aumenta linearmente com a voltagem até começar a apresentar um conjunto de platôs característicos da sequência telomérica. Com $U_q \ll 40$ meV a corrente é dominada pela transmissão elástica, tal como esperado para um sistema homogêneo.

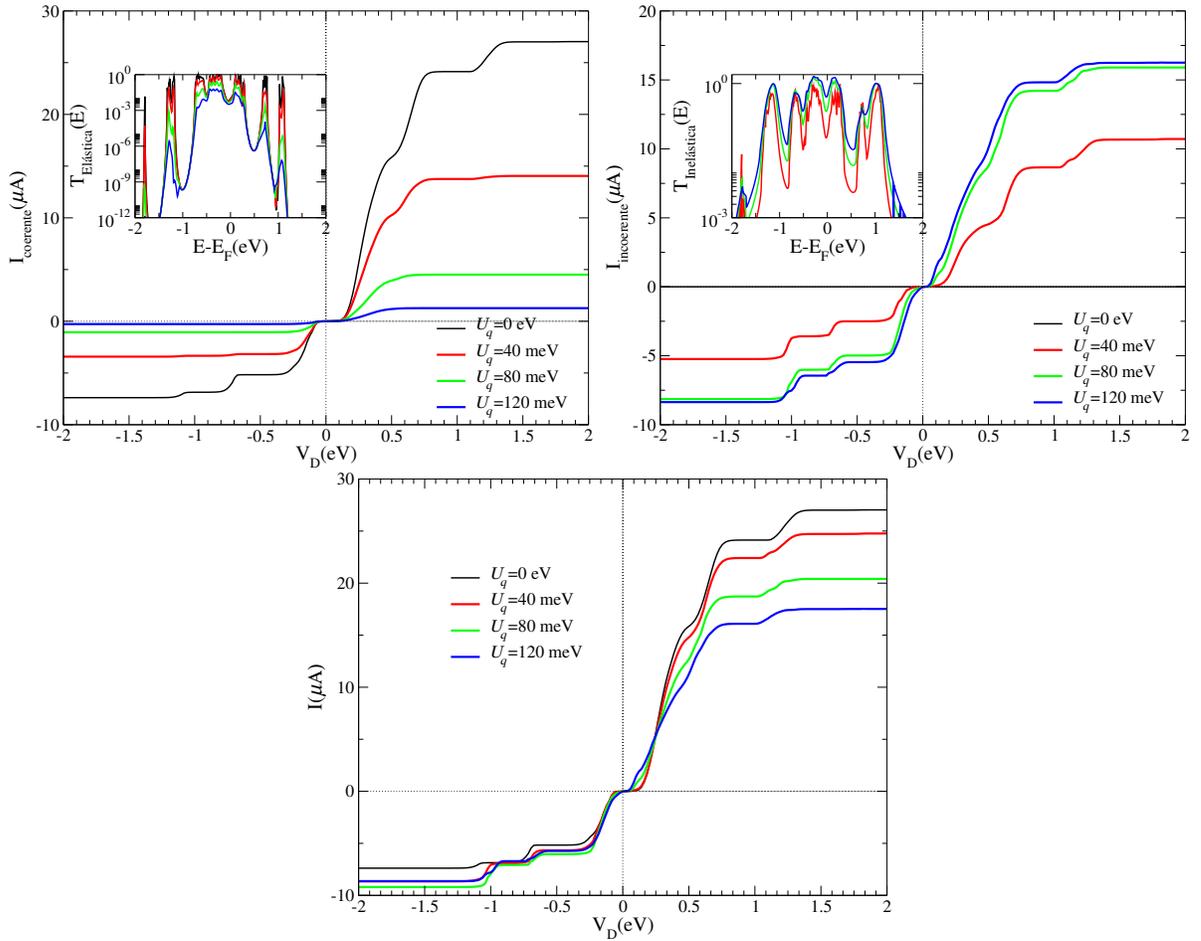


Figura 5.8: A figura mostra a característica I-V de um sistema telomérico de 30 pares de base para várias constante de acoplamento elétron-fônon: $U_q = 0$ eV (curva preta), $U_q = 40$ meV (curva vermelha), $U_q = 80$ meV (curva verde) e $U_q = 120$ meV (curva azul). Em a) é mostrado a corrente coerente correspondente ao primeiro termo da equação 5.21 e em b) é mostrado a corrente incoerente correspondente ao segundo termo em equação 5.21. Em c) é mostrado a corrente total que é soma do termo coerente e o termo incoerente. As figuras inseridas em a) e b) correspondem à transmissão elástica e inelástica respectivamente.

5.3.2 Acoplamento elétron-fônon no Random-DNA

As sequências de DNA desordenadas mostram um comportamento de transporte que difere significativamente da sequência homogênea telomérica. Como um exemplo específico, analisamos a sequência Random-DNA. A DOS é apresentada na Figura 5.9. Os estados fortemente localizados (picos) são devidos à desordem na sequência e estão presentes tanto com e sem acoplamento elétron-fônon. Todos os estados estão fortemente localizados, estendendo-se sobre alguns pares de base (ver capítulo 3). Para o caso de $U_q = 40$ meV, note-se a presença de picos satélites ao redor de cada estado discreto, o que indica que no caso desordenado o acoplamento elétron-fônon produz um incremento maior do espalhamento inelástico do que no caso telomérico.

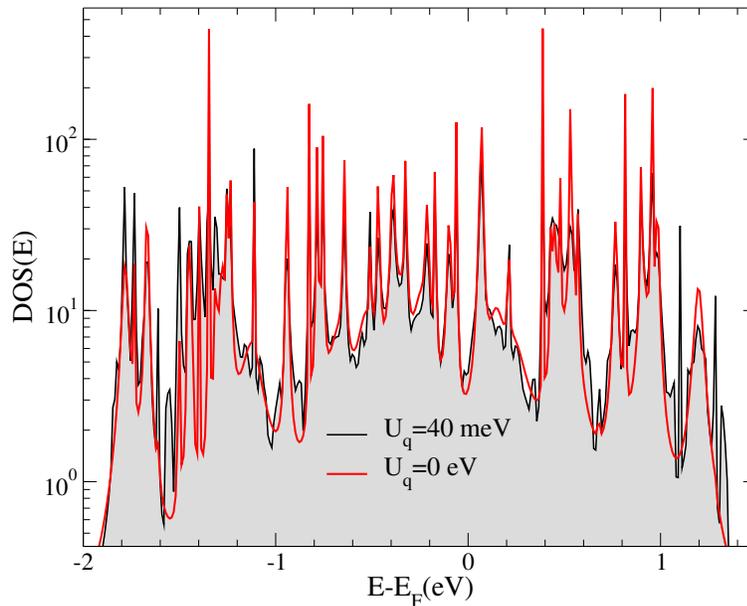


Figura 5.9: DOS para o random-DNA com 30 pares de bases. A curva preta e curva vermelha representam os casos com e sem acoplamento elétron-fônon. O cálculo com acoplamento elétron-fônon foi feito com os seguintes parâmetros: acoplamento elétron-fônon $U_q = 0,04$ eV, energia do fônon $\hbar\omega_q = 0,05$ eV e temperatura ambiente $K_B T = 0,025$ eV.

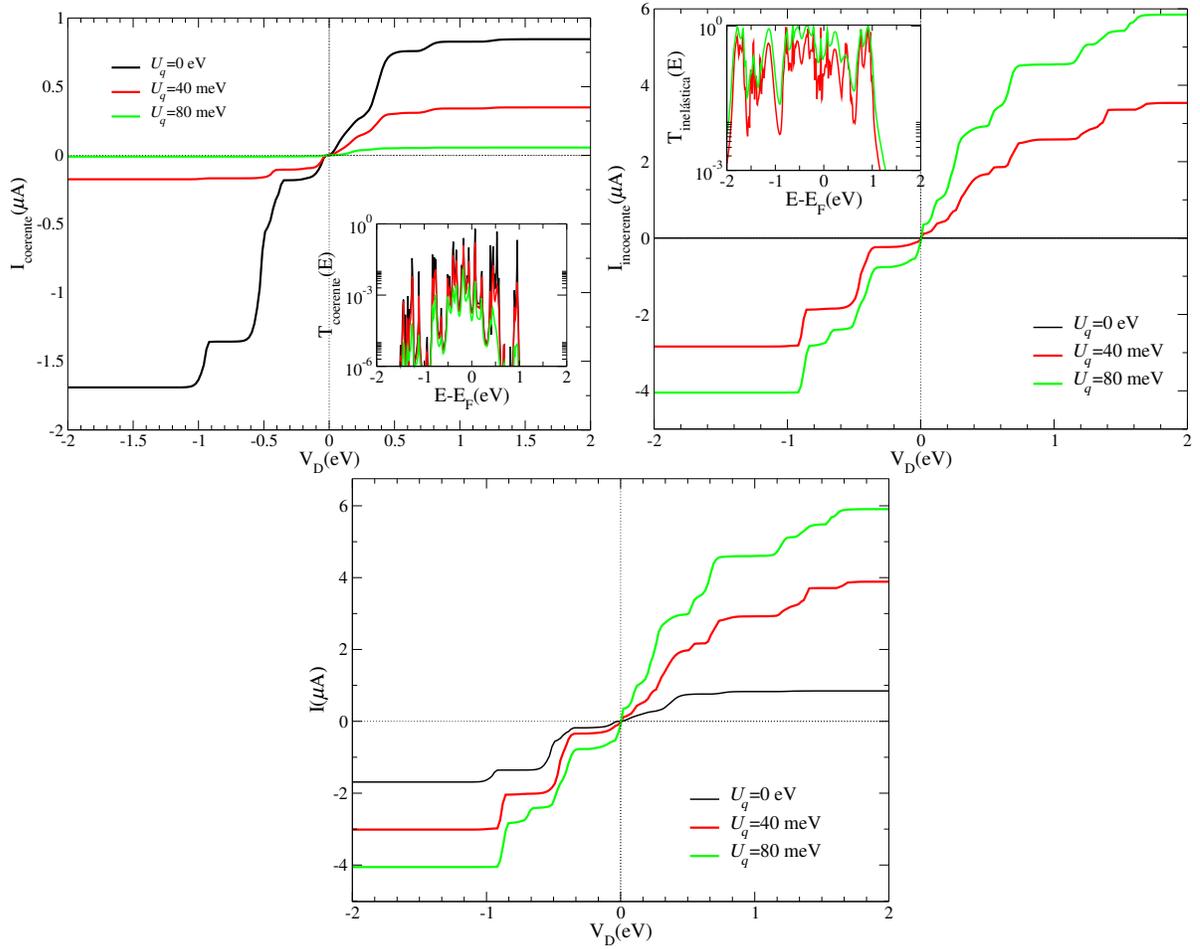


Figura 5.10: A figura mostra a característica I-V de um sistema random-DNA de 30 pares de base para várias constante de acoplamento elétron-fônon igual ao caso telomérico (Figura 5.8). Nesta figura $U_q = 0$ eV (curva preta), $U_q = 40$ meV (curva vermelha), $U_q = 80$ meV (curva verde) e $U_q = 120$ meV (curva azul). Em a) é mostrado a corrente coerente e em b) é mostrado a corrente incoerente. Em c) é mostrado a corrente total que é a soma do termo coerente e o termo incoerente. As figuras inseridas em a) e b) correspondem à transmissão coerente e incoerente, respectivamente.

Apesar da localização dos estados eletrônicos, uma corrente bastante significativa pode ser obtida para diferentes acoplamentos U_q , como é exibido na Figura 5.10(c). O aumento na corrente é devido às contribuições inelásticas ao transporte, onde os elétrons dissipam ou absorvem energia através do DNA. Os elétrons transportados podem excitar a rede (emissão de um fônon) que, por sua vez, também pode dissipar sua energia para o ambiente e promover outros elétrons a estados energéticos separados por $\hbar\omega_q = 0.05$ eV (absorção de fônons). A

Figura inserida na Figura 5.10(b) mostra a transmissão inelástica. Aqui se observa um incremento da probabilidade de transmissão em contraste com a transmissão elástica da Figura inserida na Figura 5.10a). Como consequência das ressonâncias na probabilidade de transmissão, um comportamento de degraus para a corrente é exibido nas Figuras 5.10 (a) e (c). Na Figura 5.10(c), o acoplamento elétron-fônon U_q leva a uma alteração qualitativa das características I-V. Dependendo da natureza dos estados e, por conseguinte, explicitamente da sequência de DNA, a transmissão inelástica dos estados é ligeiramente aumentada com U_q , levando a um aumento da corrente nos platôs em relação ao caso sem acoplamento elétron-fônon.

As mudanças nas características I-V para o sistema telomérico e o sistema desordenado, devido ao acoplamento elétron-fônon, sugerem que outras sequências podem exibir efeitos maiores. Também heterogeneidades no acoplamento elétron-fônon, não abrangidos no pre-

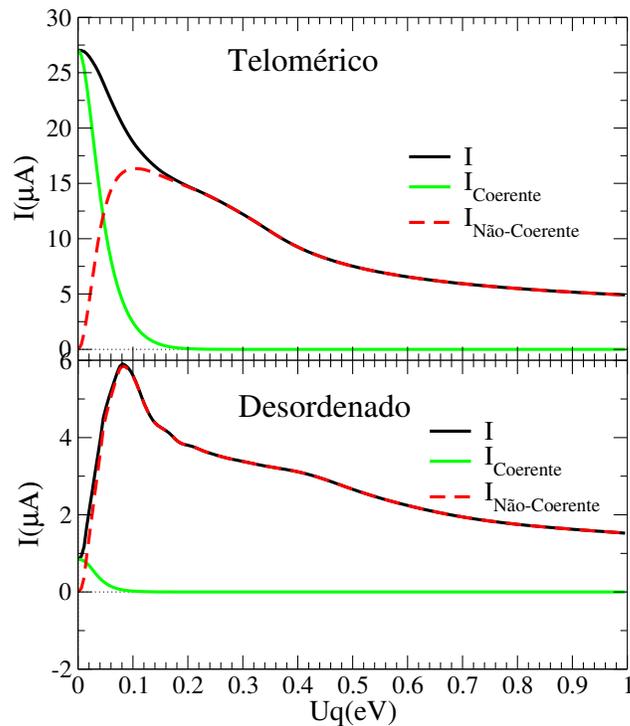


Figura 5.11: Corrente total (curva preta), corrente coerente (curva verde) e corrente incoerente (curva vermelha) em função do acoplamento elétron-fônon U_q para uma voltagem aplicada de $V_D = 2$ eV a uma temperatura $T = 300^\circ K$. Para o caso telomérico (superior) e para o caso desordenado (inferior).

sente cálculo podem ter um impacto importante. No entanto, observamos um comportamento aproximadamente semicondutor na característica I-V para a sequência telomérica e um comportamento ôhmico para a sequência desordenada. Ambas com algumas estruturas de platôs. A escolha da posição da energia de Fermi, para o caso telomérico, define o tamanho da abertura do gap semicondutor. O gap poderia ser ajustado para se adequar a um resultado experimental. Afirmções mais genéricas exigem uma investigação microscópica detalhada da topologia do contato metal-DNA e das energias das bases, o que vai além deste estudo.

A Figura 5.8c) e a Figura 5.10c) mostram a influência do acoplamento elétron-fônon sobre a magnitude da corrente. Quando $V_D \approx 0$ eV, a inclinação das curvas I-V é consideravelmente incrementada com o aumento do acoplamento U_q , tanto para caso telomérico como para o caso desordenado. O incremento é devido ao surgimento de um número crescente de picos satélites correspondentes a canais inelásticos.

A Figura 5.11 mostra de forma sistemática a influência de U_q sobre os componentes coerente e incoerente da corrente total a uma voltagem $V_D = 2eV$, tanto para o caso ordenado (telomérico) como para o caso desordenado (random-DNA). Como resultado, a corrente devida a transmissão elástica começa no valor de I_{total} quando o acoplamento $U_q = 0eV$. Essa depois diminui rapidamente quando aumenta o acoplamento, porque a probabilidade de emissão ou absorção de fônons aumenta os processos inelásticos. A componente inelástica, por outro lado, primeiro aumenta com um acoplamento (U_q) moderado e após isso, decresce sendo a única a contribuir de forma dominante à corrente total. O valor para o qual $I_{coerente} = I_{incoerente}$ dependerá da temperatura, da energia do fônon e também do tipo de sequência. Para $U_q \gg 1$ eV, a corrente incoerente vai a zero e a corrente total vai finalmente ser suprimida, já que há uma tendência crescente para localização da carga com o aumento do acoplamento elétron-fônon.

5.4 Conclusões

A técnica apresentada permite o cálculo do transporte de elétrons através de sequências curtas de DNA, incluindo acoplamento das vibrações e um ambiente de dissipação. Usando uma equação de movimento aproximada, identificamos contribuições elásticas e inelásticas à corrente. Para a sequência ordenada telomérica, o transporte é dominado por contribuições elásticas para acoplamentos fracos, e os processos são quase balísticos (Figura 5.8). Para as sequências de DNA desordenadas, o transporte com acoplamentos elétron-fônon $U_q \gg 0,1$ eV é quase inteiramente devido a processos inelásticos.

Capítulo **6**

Novas perspectivas: Auto-arranjos de DNA

Neste capítulo apresentamos um estudo inédito das propriedades de transporte em auto-arranjos de DNA, estruturas simples, mas que permitem capturar a essência do transporte de carga em possíveis dispositivos bidimensionais baseados nesta biomolécula. A densidade de estados, a transmissão e a corrente foram calculadas usando o método das funções de Green. As propriedades coletivas, tais como o transporte de carga, dependerá do seu ordenamento, assim como de suas dimensões. O controle destas características pode impactar grandemente a nanoeletrônica.

6.1 Introdução

Notáveis propriedades de reconhecimento molecular e características estruturais únicas, fazem dos auto-arranjos de DNA promissores materiais em nanoeletrônica, criando a possibilidade de torná-los um padrão para a construção de dispositivos com precisão nanométrica. O campo emergente da nanotecnologia baseada no DNA, explora o código genético para gerar nanoestruturas endereçáveis em uma, duas e três dimensões, trazendo a promessa de afetar substancialmente a ciência de materiais e a Biologia.

O campo da nanotecnologia estrutural do DNA visa gerar materiais nanopadrões para a construção de dispositivos eletrônicos. O desafio inicial é converter a molécula de DNA (1D)

em estruturas 2D e 3D. *Seeman* e seu grupo de pesquisa [99] procurou estruturas ramificadas para enfrentar este desafio. Ao montar quatro cadeias de DNA em um cruzamento estável de quatro vias e ao incorporar cadeias simples na periferia para permitir a hibridização, desenvolveu um auto-arranjo de DNA artificial ramificado (Figura 6.1), denominado de telha. Estas telhas têm sido usadas para construir reticulados bem definidos em 2D [98].

Ao montar diferentes auto-arranjos de DNA baseados na construção de telha, cada um com uma determinada molécula, teremos uma identificação própria característica de cada auto-arranjo. Assim, Yan desenvolveu uma plataforma que permite a detecção simultânea de múltiplas sequências de DNA [100]. Mao empregou auto-arranjos de DNA como uma “máscara” reutilizável para criar nanopadrões de ouro em 2D através da deposição de vapor dentro das cavidades do auto-arranjo [101]. Este método é promissor para controlar a topografia no regime de nanoescala com uma resolução muito mais elevada do que a litografia convencional. Estes modelos bidimensionais de DNA se convertem em promissores componentes de dispositivos funcionais em nanoeletrônica. Assim, estudar como as propriedades eletrônicas destes e outros dispositivos, que dependem da suas propriedades estruturais, pode incentivar a utilização dos auto-arranjos como possíveis dispositivos nano-eletrônicos. Realizamos um

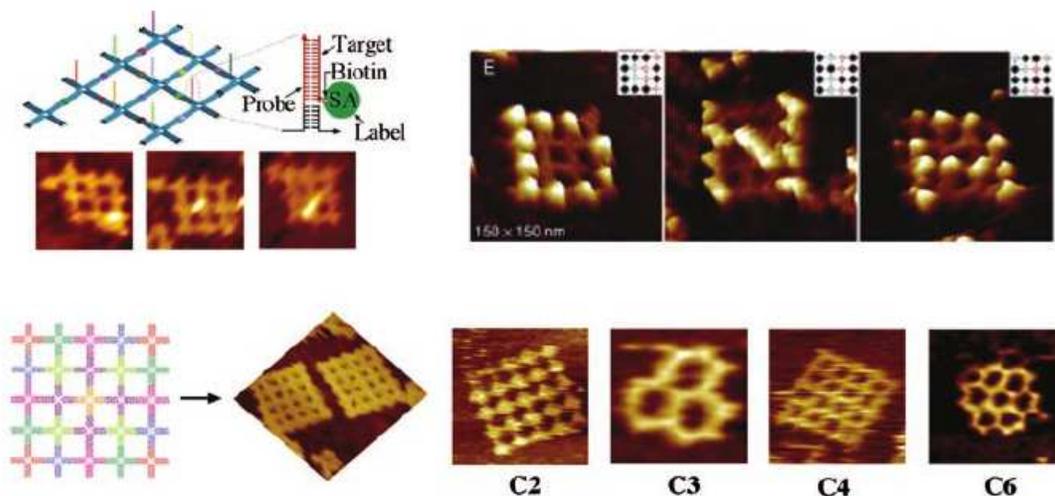


Figura 6.1: Exemplos de auto-arranjos de DNA com maior complexidade. Sistemas em forma de telha para criar padrões complexos (adaptado de ref.[98]). Possíveis simetrias dos auto-arranjos de DNA (simetria C2,C3, C4 e C6).

primeiro estudo focado em compreender os efeitos da rede e do tipo de sequência sobre as propriedades de transporte em sistemas como de telha.

6.2 Modelo Teórico: Auto-arranjos de telha

O modelo teórico usado para descrever as propriedades de transporte nestes auto-arranjos é a aproximação *tight-binding* (equação (6.1)). O auto-arranjo é representado por uma rede de sítios construída a partir do modelo de dupla cadeia sem o *backbone* (Figura 6.2). Os parâmetros do modelo na equação (6.1) são: as energias de sítios ($\epsilon_A = 8.24$ eV, $\epsilon_T = 9.14$ eV, $\epsilon_C = 8.87$ eV e $\epsilon_G = 7.75$ eV) que representam os nucleotídeos junto com o fosfato e um açúcar e as constantes de acoplamento intracadeia e intercadeia ($t_{\parallel} = 0.5$ eV e $t_{\perp} = 0.1$ eV respectivamente). O sistema é sensível à interação com os contatos. Para maximizar a injeção de cargas nós escolhemos um parâmetro de acoplamento entre os contatos e o sistema de $\tau = 0.5$ eV. Os contatos são uma rede quadrada, semi-infinita, com energia de sítios $\epsilon_m = 8.74$ eV e parâmetro de acoplamento $t_m = 1.275$ eV (Figura 6.2).

Dado o hamiltoniano $H_{arranjo}$,

$$H_{arranjo} = \begin{cases} \epsilon_i, & \text{cada sítios,} \\ t_{\parallel} = 0.5eV & \text{intercadeia,} \\ t_{\perp} = 0.1eV & \text{intracadeia.} \end{cases} \quad (6.1)$$

as auto-energias $\Sigma_{S,D} = \tau_{S,D}^{\dagger} g_{S,D} \tau_{S,D}$ (onde $g[1]$ representa a função de Green do eletrodo que neste caso é uma rede quadrada) e o potencial gate $U = eV_g$, obtemos a função de Green do sistema

$$G = [EI - H_{arranjo} - U - \Sigma_S - \Sigma_D]^{-1}. \quad (6.2)$$

A partir de G calculamos a densidade de estados $DOS(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr}\{\text{Im}[G^r(r, E)]\}$, a proba-

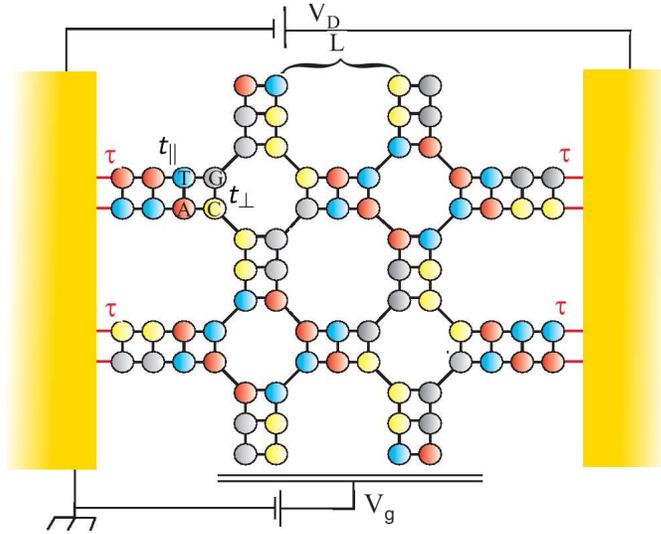


Figura 6.2: Desenho esquemático do auto-arranjo de tela. Diferentes cores indicam diferentes polinucleotídeos : A (Vermelho), T(azul), C,(amarelo) e G(cinza). Estes são representados pelas energias de sítio $\epsilon_A = 8.24$ eV, $\epsilon_T = 9.14$ eV, $\epsilon_C = 8.87$ eV e $\epsilon_G = 7.75$ eV. Os sítios estão acoplados por constantes intracadeia $t_{\parallel} = 0.5$ eV e intercadeia $t_{\perp} = 0.1$ eV. Aqui $\tau = 0.5$ eV representa o acoplamento do sistema aos contatos. Nesta Figura especificamente, cada contato está conectado a 2 cadeias permitindo 4 canais de transmissão.

bilidade de transmissão $T(E) = \text{Tr} [\Gamma_S G^r \Gamma_D (G^r)^\dagger]$ e a corrente $I = -\frac{2e}{h} \int_{\mu_S}^{\mu_D} T(E) dE$ para todos os auto-arranjos a considerar. $\mu_S = E_F$ e $\mu_D = \mu_S - V_D$ representam os potenciais químicos de esquerda e direita respectivamente. Essa é basicamente a mesma abordagem descrita em detalhes nos capítulos anteriores.

6.3 Transporte de carga através de auto-arranjos de DNA

O transporte de elétrons através de auto-arranjos de moléculas de DNA ocorre por tunelamento. Assim, a desordem na estrutura tem um papel relevante na caracterização destes dispositivos. Com base nos estudos anteriores de transporte em moléculas simples, estudamos o transporte de carga através de um auto-arranjo ordenado (telomérico) e um auto-arranjo desordenado (Random-DNA que neste caso é uma distribuição randômica dos pares de base).

A Figura 6.3 mostra a característica I-V de três possíveis estruturas dos auto-arranjos: i) um

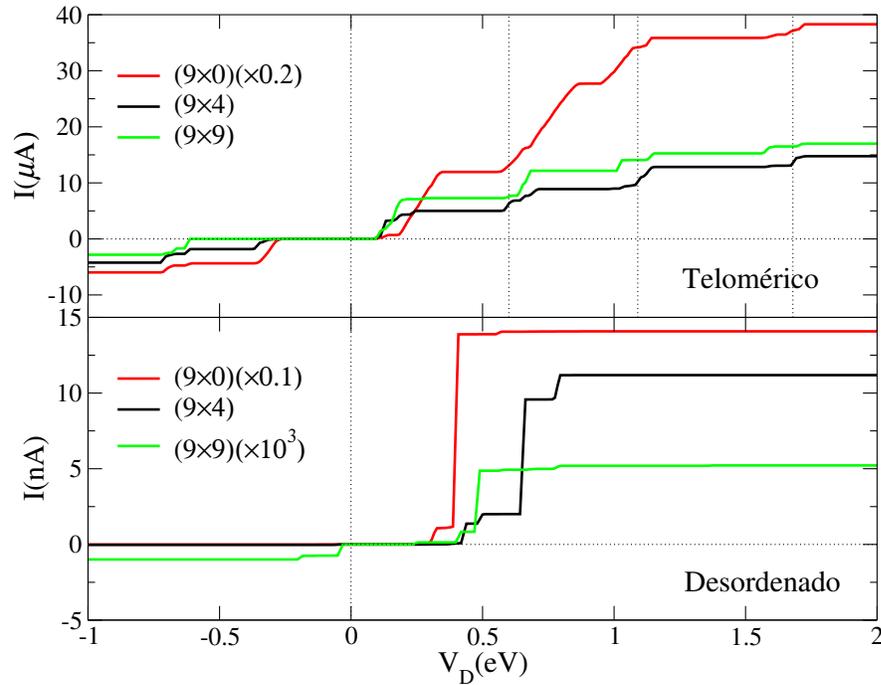


Figura 6.3: A Figura mostra a característica I-V para auto-arranjos de 9×0 (curva vermelha), 9×4 (curva preta) e 9×9 (curva verde), no caso em que o auto-arranjo é construído a partir da sequência telomérica (superior) ou o auto-arranjo seja completamente desordenado (inferior). Para todas as configurações usadas neste capítulo, temos usado uma voltagem gate de $V_g = 4.6$ eV.

sistema (9×0) que consiste de 9 cadeias horizontais separadas por 10 pbs (curva vermelha), ii) uma estrutura (9×4) formada por 9 cadeias horizontais acopladas por 4 cadeias verticais separadas por 25 pbs (curva preta) e iii) um auto-arranjo (9×9) quase bidimensional formado por 9 cadeias horizontais e 9 cadeias verticais (curva verde). Os três tipos de sistema são representados na parte inferior da Figura 6.4. A parte superior da Figura 6.3, por um lado, mostra que independente do tipo de estrutura —i), ii) ou iii)— o efeito robusto dos platôs na característica I-V, próprio da sequência telomérica, é conservado. No entanto, se houver desordem, (parte inferior da Figura 6.3), ao incrementar o número de cadeias verticais diminui-se drasticamente a corrente como consequência de uma maior localização dos estados eletrônicos. A diferença do caso telomérico, no caso desordenado, não existe um padrão na característica I-V. Isto é uma consequência do conjunto de ressonâncias no espectro transmissão, características de cada auto-arranjo desordenado.

Os platôs nas características I-V da Figura 6.3 estão associados à existência de *gaps* no espectro de transmissão, tanto para o caso telomérico (Figura 6.4(superior)) como para o caso desordenado (Figura 6.6(inferior)). Nota-se, que em ambos casos há uma diminuição do valor da corrente de saturação a $V_D = 2\text{eV}$ quando o auto-arranjo passa de ter 9 cadeias horizontais a 9 cadeias horizontais acopladas por cadeias verticais. Uma importante característica é ressaltada para o caso de (9×4) e (9×9) : no auto-arranjo telomérico ao aumentar a bidi-

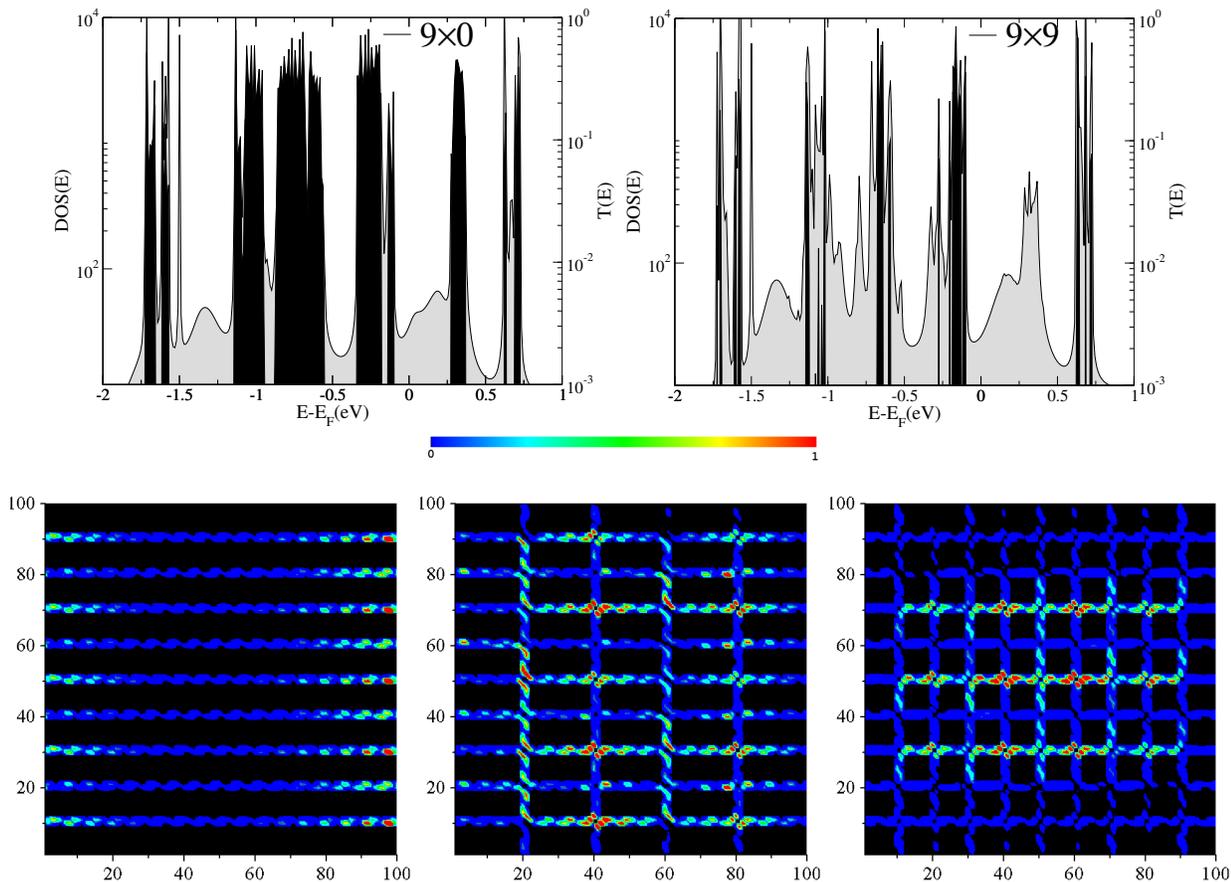


Figura 6.4: A Figura(superior) mostra a densidade de estados (DOS) e a probabilidade de transmissão ($T(E)$) para dos auto-arranjos de DNA baseados na sequência telomérica: (esquerda) um sistema de 9 cadeias horizontais (9×0) , cada uma com 100 pbs comprimento separadas por 10 bps; e (direita) para um sistema com 9 cadeias horizontais e 9 cadeias verticais (9×9) , com 100 pares de bases em ambas direções. Este tipos de sistemas podem ser melhor entendidos na figura (inferior), onde é mostrada a densidade local de estados (LDOS) correspondente a uma energia E , tal que $E - E_F = -1.1 \text{ eV}$, em três auto-arranjos baseados na sequência telomérica: um sistema de 9×0 (esquerda), um sistema de 9×4 (centro) e um sistema de 9×9 (direita).

mensionalidade, isto é, o número de cadeias verticais, a corrente de saturação é incrementa. Caso contrário acontece com o auto-arranjo desordenado, onde a corrente de saturação decresce exponencialmente com o incremento do número de cadeias verticais. Nossa principal

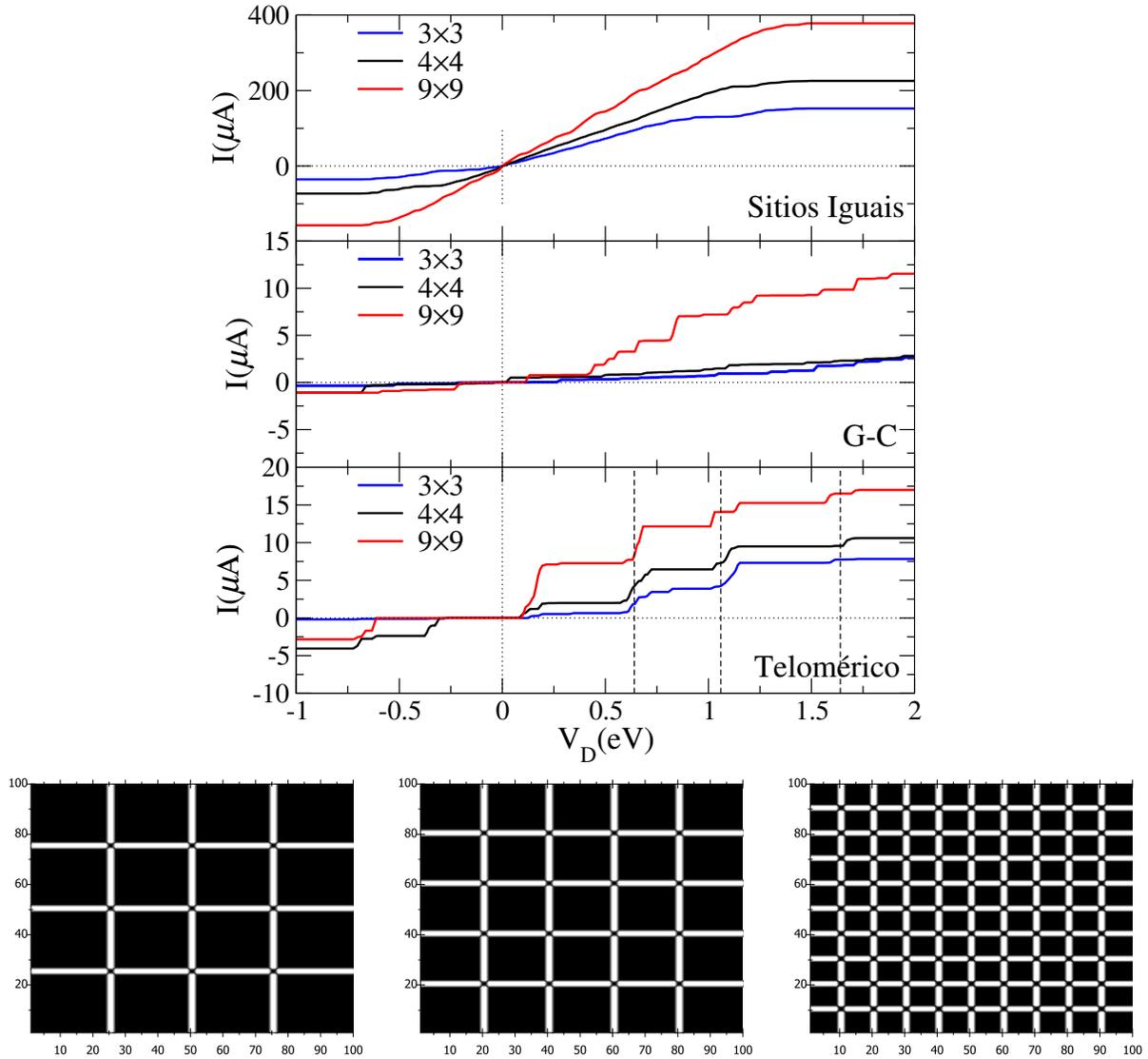


Figura 6.5: Características I-V para três auto-arranjos ordenados (superior): onde só se tem um tipo de base (acima), onde só se tem um par de base (meio), e onde a distribuição dos sítios respeita a sequência telomérica (abaixo). Em cada figura as curvas representa-se um determinado sistema: Um sistema de 3 cadeias horizontais acopladas por 3 cadeias verticais 3×3 (curva azul), um sistema 4×4 (curva preta) e um sistema 9×9 . Em todos os casos o auto-arranjo tem dimensões de 100 pares de base em cada direção. A Figura (inferior) mostra os tipos de auto-arranjo usados para calcular as curvas I-V nos sistemas ordenados descritos.

contribuição consiste em identificar os auto-arranjos baseados na sequência telomérica como candidatos para a construção de nanodispositivos em 2D, já que é possível fazer auto-arranjos mais estruturados sem ter uma drástica diminuição da corrente.

Na Figura 6.4(superior), a DOS e a probabilidade de transmissão são mostrados para dois tipos de auto-arranjos (9×0) e (9×9) baseados na sequência telomérica. O aumento da bidimensionalidade (de 9 cadeias em paralelo Figura 6.4(superior-esquerda)) a uma rede simétrica de 9×9 cadeias na Figura 6.4(superior-direita) tem como consequência modificações nas bandas de transmissão dos estados eletrônicos. A amplitude das ressonâncias no espectro de transmissão são diminuídas e surgem novos *gaps* de energia, suprimindo bandas inteiras. Devido à periodicidade da sequência telomérica e ao número constante de canais ($NC = 18$), a DOS se mantém sem alterações drásticas ao compararmos o caso i) e iii), com a predominância das estruturas de picos da sequência telomérica.

Na Figura 6.4(inferior) é mostrada a densidade local de estados para três auto-arranjos teloméricos com diferente número de cadeias verticais e um número constante de cadeias horizontais (9 neste caso). Para uma energia E , tal que $E - E_F = -1.1$ eV, a função de onda começa a localiza-se no centro do sistema a medida que o número de cadeias verticais é incrementado. Como consequência, para esta específica energia, a probabilidade de transmissão diminui. O cenário é complexo devido à mudança de dimensionalidade do sistema.

No caso desordenado, por outro lado, aumentar a bidimensionalidade da rede tem como consequência um em um maior grau localização dos estados eletrônicos. A Figura 6.6(inferior) mostra a LDOS para uma energia de $E - E_F = 0.4$ eV nos três auto-arranjos descritos anteriormente: i),ii) e iii). Não há uma região específica no auto-arranjo onde a função de onda se localiza. Isto é devido à inhomogeneidade na distribuição dos pares de base e aos efeitos do tamanho da rede.

A Figura 6.6(superior) mostra uma drástica modificação da densidade de estados como consequência da desordem na rede e das dimensões do auto-arranjo. Há uma diminuição da probabilidade de transmissão devido aos efeitos de interferência destrutiva e a localização

dos estados eletrônicos. De um modo geral, a super-rede imposta pelo auto-arranjo não deixa assinaturas claras nas propriedades eletrônicas quando o DNA utilizado é desordenado.

A Figura 6.5 (inferior) mostra três possíveis arranjos simétricos usados para estudar o efeito da rede sobre a característica I-V em sistemas ordenados: auto-arranjos de (3×3) , (4×4) e (9×9) cadeias. Os três casos mostrados na Figura 6.5(superior) são: 1) todos os sítios têm a mesma energia ($\epsilon_i = 8.5$ eV); 2) o auto-arranjo é apenas formado por pares de base G-C e 3) auto-arranjo baseado na sequência telomérica. Aumentar o número de cadeias horizontais e

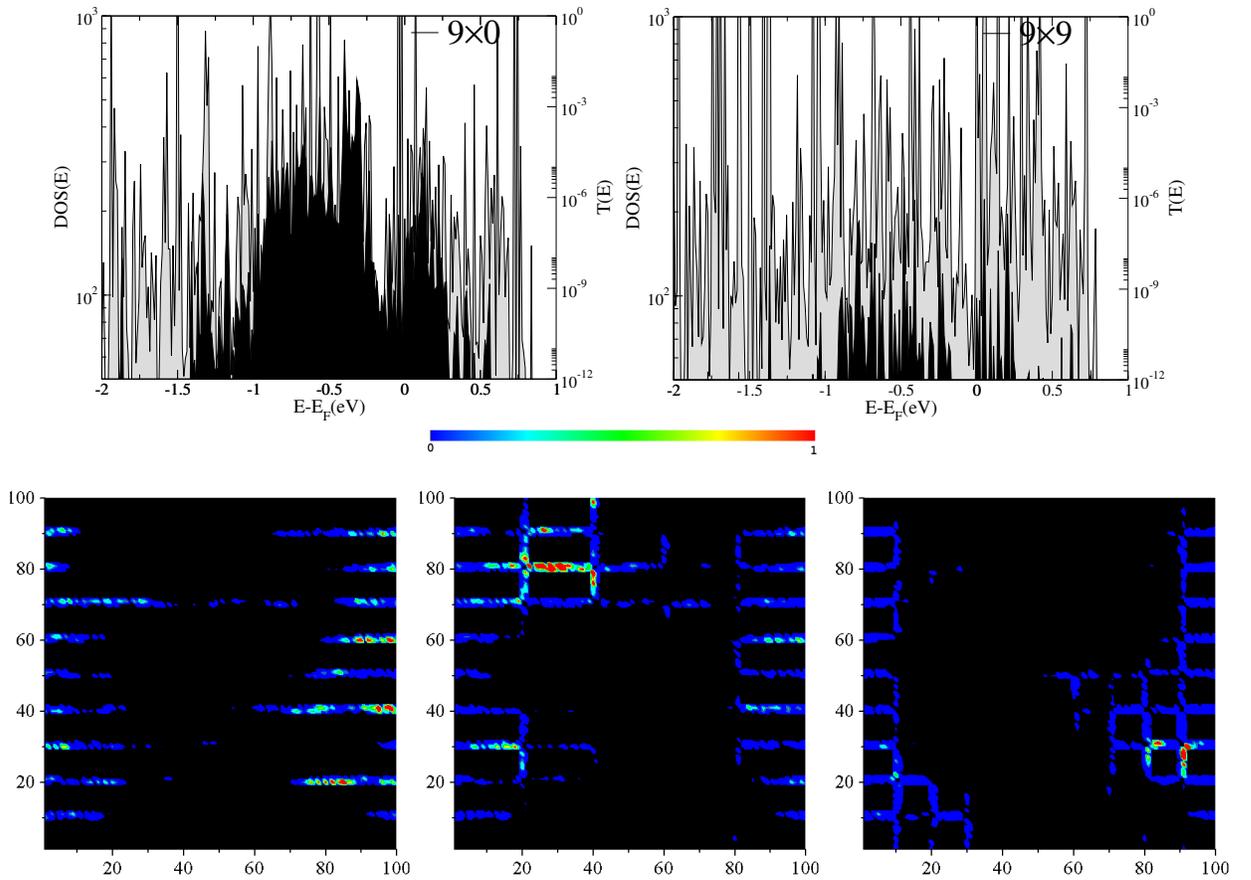


Figura 6.6: A Figura (superior) mostra a DOS e $T(E)$ para dos auto-arranjos nos quais os pares de base têm sido distribuídos aleatoriamente: um sistema 9×0 e um sistema 9×9 . Como no caso da Figura 6.4(superior), no sistema 9×0 cada cadeia tem um comprimento de 100 pares de bases e as cadeias são separadas por 10 pbs. No caso 9×9 , o sistema bidimensional tem 100 pares de bases em ambas direções. Na Figura (inferior) é mostrado LDOS para uma energia E , tal que $E - E_F = -0.4$ eV num sistema de 9×0 (esquerda), 9×4 (centro) e 9×9 (direita).

verticais incrementa a corrente para qualquer voltagem nos três casos. Este efeito é causado pelo incremento do número de canais de transmissão que depende do número de cadeias horizontais ligadas aos contatos. No caso em que todos os sítios iguais, (caso 1), temos um incremento linear da corrente com o número de canais. Neste caso não existe um *gap* de energia como acontece nos outros dois casos.

Incrementar a bidimensionalidade da rede, de (3×3) a (9×9) , modifica a estrutura de platôs nas características I-V. O efeito é mais relevante no caso onde só há pares de base

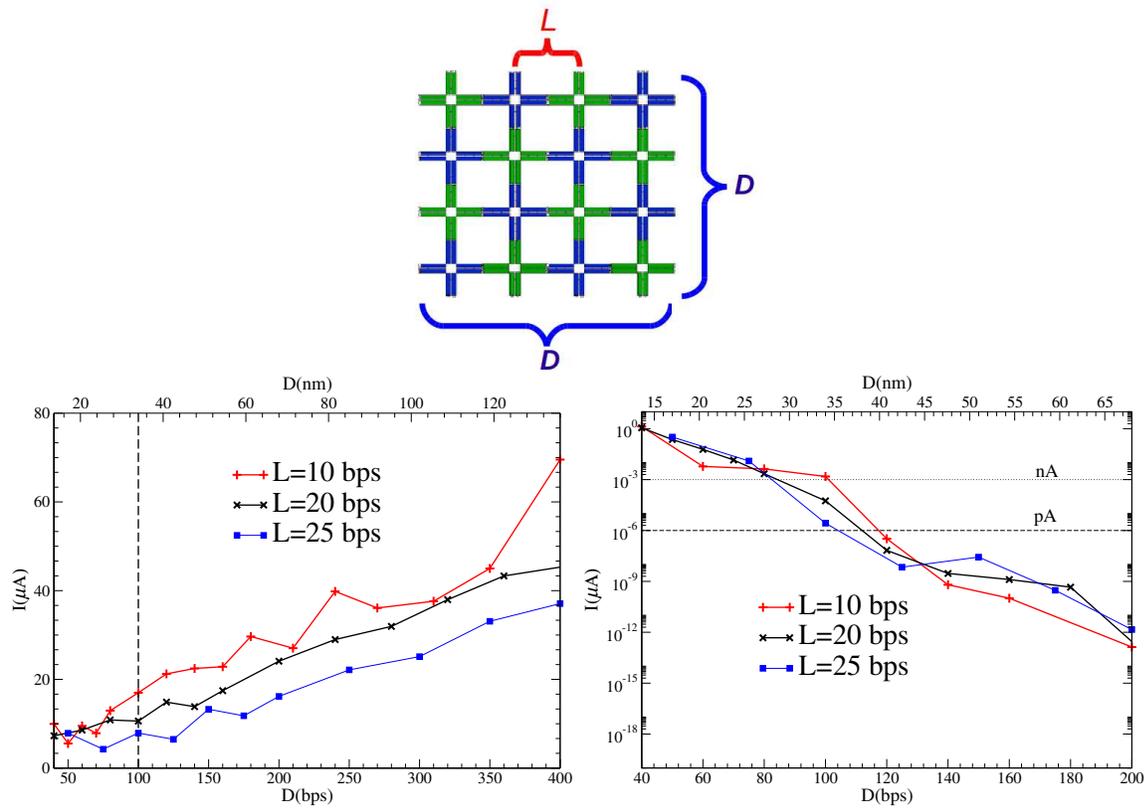


Figura 6.7: A Figura (superior) mostra um auto-arranjo simétrico de DNA de tamanho D^2 onde D é medido em pares de base. O auto-arranjo é formado por 4 cadeias horizontais ligadas a 4 cadeias verticais (4×4), todas separadas por uma distância L , também medida em pares de bases. A Figura (inferior) mostra a corrente em função da dimensão do sistema para uma voltagem aplicada de $V_D = 2$ eV, Tanto para o caso telomérico (esquerda) quanto para o caso desordenado (direita). A curva vermelha representa um sistema com $L = 10$ pbs de separação entre as cadeias, a curva preta um sistema com $L = 20$ pbs e a curva azul um sistema com $L = 25$ pbs.

G-C (caso 2). Para o caso telomérico (caso 3), a estrutura de platôs própria da sequência telomérica se mantém qualitativamente constante. São introduzidos pequenos platôs no início (linhas tracejadas) como resultado do aumento da bidimensionalidade. Embora as estruturas aqui mostradas sejam simples, é importante notar que seu estudo é o primeiro passo para caracterizar dispositivos mais complexos de DNA. Dispositivos que poderiam ser utilizados em uma ampla variedade de circuitos.

Modelos bidimensionais de DNA oferecem a oportunidade de construir materiais com precisão nanométrica, permitindo considerá-los como possíveis componentes de dispositivos funcionais.

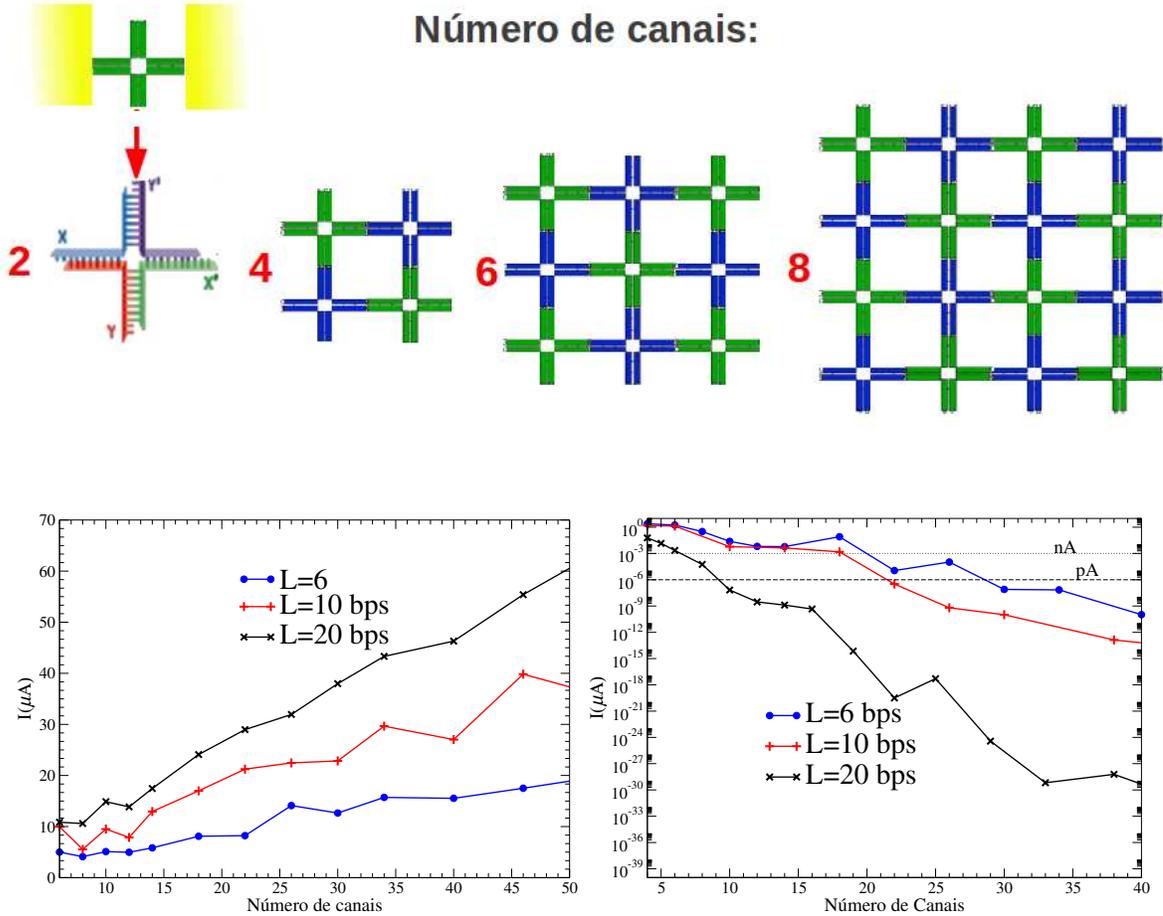


Figura 6.8: A Figura (superior) representa dois contatos descritos por uma rede quadrada (capítulo 5.36) ligados por um auto-arranjo que pode ter (de esquerda a direita): 2, 4, 6 e 8 canais. Aqui o número de canais corresponde ao número de terminações 3' e 5' que são acopladas aos contatos.

No entanto, a principal dificuldade é sua caracterização. As suas propriedades coletivas, tais como o transporte de carga, dependerá do seu ordenamento, assim como das suas dimensões. A Figura 6.7(inferior) mostra o efeito da tamanho (D) do auto-arranjo (rede quadrada) e a separação (L) entre as cadeias que compõem o auto-arranjo. Para o caso telomérico (Figura 6.7(inferior-esquerda)) independentemente das separação L , a uma voltagem $V_D = 2$ eV, a corrente incrementa-se com o aumento do tamanho D . Já para o caso desordenado (Figura 6.7(inferior-direita)) para qualquer L a corrente decresce exponencialmente com o tamanho D . Para tamanhos maiores que $D = 120$ pares de base (≈ 40 nm), a corrente esta abaixo de pA que experimentalmente é de difícil medição. No caso telomérico, para qualquer tamanho D , diminuir a separação L incrementa a corrente, consequência de um aumento do grau de deslocalização dos estados eletrônicos.

A possibilidade de usar auto-arranjos de DNA como nanodispositivos depende, em grande medida, do modo como o dispositivo é acoplado aos contatos. Como tem sido analisado nos capítulos anteriores, para o caso telomérico, a forma como é acoplado o sistema pode influenciar a característica I-V, fornecendo uma espectroscopia do tipo do auto-arranjo usado. Na Figura 6.8 estamos supondo que todas as cadeias horizontais são acopladas aos contatos por meio das terminações 3' e 5'. Para o caso telomérico, dado um determinado número de canais, se a separação entre as cadeias (L) aumenta, a corrente é incrementada. No caso desordenado, aumentar o número de canais diminui a corrente independentemente da separação das cadeias. Para o caso de $L = 6$ pbs e $L = 10$ pbs, auto-arranjos com 20 canais apresentam correntes da ordem de nA . O comprimento de localização de uma dupla cadeia desordenada da Figura 3.2 é da ordem de 10 pbs. Assim, no sistema desordenado uma maior deslocalização da função de onda para todas a energias é apresenta.

6.4 Conclusões

O DNA surge como um material versátil para a automontagem de estruturas moleculares, devido às suas características intrínsecas, como a programabilidade, a auto-organização e o auto

reconhecimento molecular. Várias estruturas regulares de duas dimensões de automontagem de DNA têm sido relatadas na literatura [99, 98]. No entanto, as propriedades eletrônicas e de transporte de tais sistemas continuam inexploradas, apesar da tradição de investigar as propriedades de transporte de cadeias de DNA. Assim, apresentamos resultados preliminares inéditos sobre as propriedades de transporte em auto-arranjos de DNA, mostrando-os como candidatos a dispositivos eletrônicos. Os dispositivos investigados no presente trabalho fornecem uma referência para a investigação sistemática de possíveis aplicações do DNA em nanoeletrônicos. As estruturas de platôs nos sistemas teloméricos permitem um exame minucioso do acoplamento do DNA-contato, bem como os efeitos de interferência. Para o caso de sequenciação desordenada, mecanismos de percolação que dependem da competição entre o comprimento de localização e a distância entre os cruzamentos das auto-montagem são observados.

Este último capítulo serve como um indicador de perspectivas futuras de pesquisa a curto e médio prazos, baseadas nos resultados das propriedades eletrônicas e de transporte de sistemas de biomoléculas.

Apêndice A

Formalismo das funções de Green

A.1 Funções de Green da rede

O operador G (função de Green) pode ser definido a partir de [1, 77, 102]

$$[E - H]G = 1, \tag{A.1}$$

onde $G = [E - H]^{-1}$ está definido para todos os valores de energia E , exceto para as autoenergias do Hamiltoniano H . A fim de superar esse inconveniente, o operador da função de Green é definido através do limite

$$G^\pm = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{E - H \pm i\eta} \right], \tag{A.2}$$

onde η está definido como um número infinitesimal inteiro positivo. Os sinais positivos e negativos representam escolhas diferentes para evitar os pólos da equação $G = [E - H]^{-1}$ e levam a soluções de causalidades diferentes. $G^+ = G^r$ é conhecida como a solução retardada e corresponde à solução causal. $G^- = G^a$ é conhecida como a solução avançada e corresponde à solução anticausal.

Os valores da transmissão $T(E)$ podem ser escritos como a soma das probabilidades de transmissão $T_{pq} = \sum_{m,n} |t_{mn}^{pq}|^2$, onde $|t_{mn}^{pq}|^2$ é a probabilidade de que um elétron que entrou no dispositivo pelo contato q no canal n saia do dispositivo pelo contato p e no canal m . Para definir os fluxos de ondas transmitidas e refletidas é importante que se tenha coerência de fase, motivo pelo qual os contatos semi-infinitos têm que ser invariantes na direção do fluxo de elétrons.

Na aproximação de Landauer-Büttiker o transporte eletrônico em sistemas mesoscópicos se reduz a calcular a transmissão do dispositivo, para esse fim pode-se usar a equação de Caroli [1, 103]:

$$T_{pq} = Tr [\Gamma_p G_{pq}^r \Gamma_q G_{qp}^a] \quad (\text{A.3})$$

Onde Tr é o traço de uma matriz, $G_{pq}^{r(a)}$ é a função de Green retardada (avanzada) entre os contatos $p(q)$ e $q(p)$, $\Gamma_{p(q)} = i [\Sigma p(q) - \Sigma^\dagger p(q)]$, sendo $\Sigma p(q)$ a autoenergia do contato $p(q)$.

A.1.1 Funções de Green para os modelos de escada do DNA

Em vez de repetir as definições matemáticas dos modelos de escada descritos nos capítulos anteriores (vide por exemplo secção 4.2), vamos focar num modelo de rede quadrada. A funções de Green dos 5 modelos de escada para o DNA, podem ser reconstruídos a partir deste modelo geral pela escolha adequada dos parâmetros. Na Figura A.1a), mostramos uma representação esquemática do modelo geral para o DNA (modelo de rede quadrada) acoplado aos eléctrodos. Esta estrutura é descrita no formalismo tight-binding (com interação entre primeiros vizinhos, usando um orbital por sítio) pelo Hamiltoniano

$$H = \sum_{m,n} E_{m,n} \{|m, n\rangle \langle m', n'| - \sum_{m,n} t_{m,n;m',n'} |m, n\rangle \langle m', n'|\}, \quad (\text{A.4})$$

onde m é o índice de sítio na direção longitudinal e n é o índice de sítio na direção transversal. O contato da esquerda está definido para $-\infty \leq m \leq 0$, o dispositivo se encontra entre

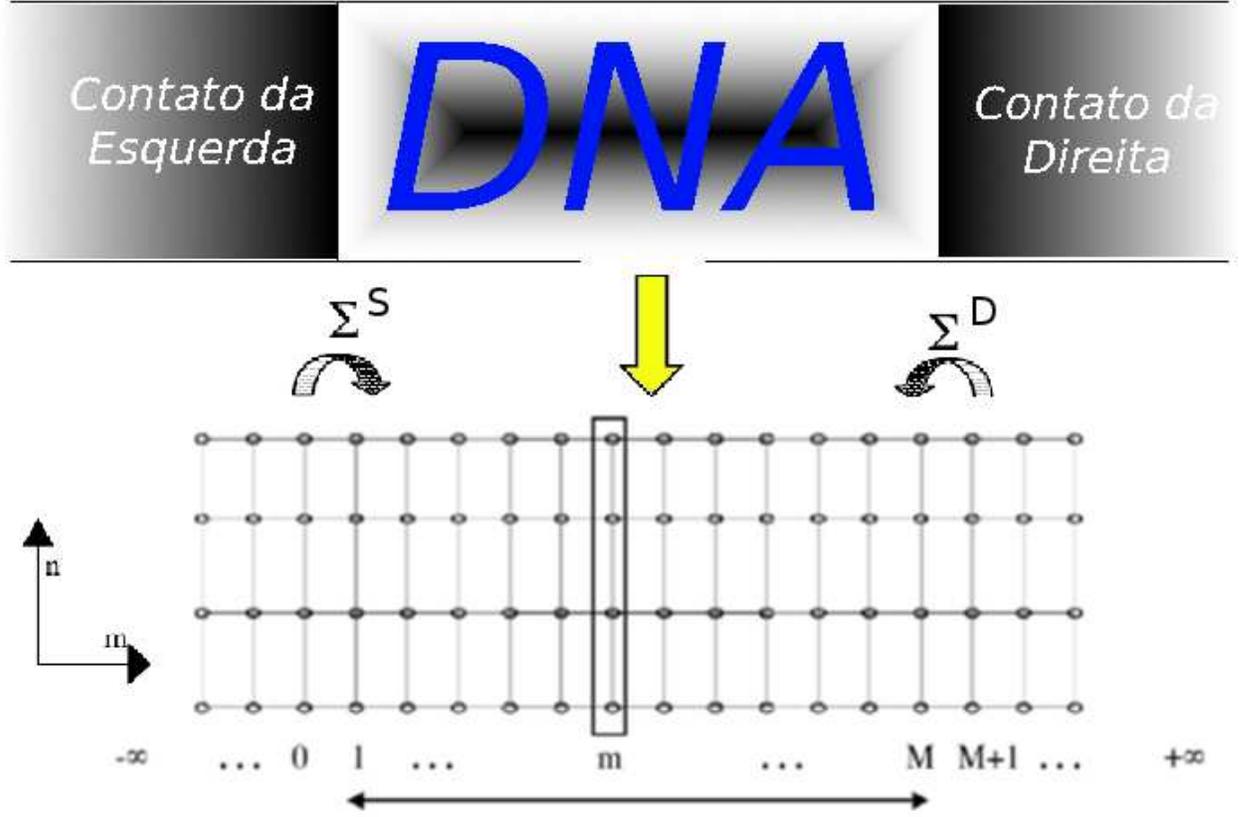


Figura A.1: (a) Representação (2D) do dispositivo (Região de espalhamento:DNA) unido com os contatos semi-infinitos. (b) Sistema dispositivo-contatos discretizado

$1 \leq m \leq M$ e o contato da direita para $m \geq M+1$. O número de sítios na direção transversal é N e por simplicidade vamos usar o mesmo valor para os contatos e o dispositivo. Defina-se então, $\langle m, n | G | m', n' \rangle = \langle m | G(n, n') | m' \rangle = G_{mm'}$ como a função de Green entre a fatia (coluna) m' e a fatia (coluna) m .

A.2 Auto-energias e a eliminação dos contatos

O Hamiltoniano A.4 reescreve-se como:

$$H = H_D + H_L + V_{LD} + V_{DL} + H_R + V_{DR} + V_{RD} \quad (\text{A.5})$$

H_D é o Hamiltoniano do dispositivo, H_L é o Hamiltoniano do contato da esquerda, H_R é o Hamiltoniano do contato da direita, V_{LD} é o acoplamento entre o contato da esquerda

e o dispositivo e V_{DL} é seu conjugado hermítico, V_{DR} é o acoplamento entre o dispositivo e o contato da direita e V_{RD} é seu conjugado hermítico. Usando esta representação do Hamiltoniano podemos substituir na equação A.1 para obter:

$$\begin{pmatrix} E - H_L & -V_{LD} & 0 \\ -V_{DL} & E - H_D & -V_{DR} \\ 0 & -V_{RD} & E - H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_L & G_{LD} & G_{LR} \\ G_{DL} & G_D & G_{DR} \\ G_{RL} & G_{RD} & G_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

Multiplicando a segunda fila pela segunda coluna obtemos três equações:

$$(E - H_L)G_{LD} - V_{LD}G_D = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$-V_{DL}G_{LD} - (E - H_D)G_D - V_{DR}G_{RD} = I \quad (\text{A.8})$$

$$-V_{RD}G_D + (E - H_R)G_{RD} = 0 \quad (\text{A.9})$$

Obtendo $G_{LD} = (E - H_L)^{-1}V_{LD}G_D$ que usando a definição das funções de Green se reescreve como $G_{LD} = G_L V_{LD} G_D$, $G_{RD} = G_R V_{RD} G_D$ e $G_D = [E - H_D - V_{DL}G_L V_{LD} - V_{DR}G_R V_{RD}]^{-1}$. Definimos então a auto-energia de esquerda como:

$$\Sigma^L = V_{DL}G_L V_{LD} \quad (\text{A.10})$$

e a auto-energia de direita como:

$$\Sigma^R = V_{DR}G_R V_{RD} \quad (\text{A.11})$$

O que permite facilmente obter o valor da função de Green do dispositivo como [1]:

$$G_D = [E - H_D - \Sigma^L - \Sigma^R]^{-1} \quad (\text{A.12})$$

Aparentemente não foi feito um grande avanço, pois para calcular as auto-energias precisamos das funções de Green dos contatos e para isso temos que inverter uma matriz infinita, mas esse é um problema que vamos estudar no apêndice A.3.3. Por enquanto vamos supor que conhecemos G_L e G_R . Usando o Hamiltoniano tight-binding a primeiros vizinhos da Equação A.4 numa rede quadrada como a mostrada na Figura A.1b onde $M = 12$ e $N = 4$, a função

de Green é calculada como:

$$G(E) = \begin{pmatrix} E - \tilde{h}_1 & -V & 0 & \dots & 0 \\ -V^\dagger & E - h_2 & -V & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & -V^\dagger & E - h_{11} & -V \\ 0 & \dots & 0 & -V^\dagger & E - \tilde{h}_{12} \end{pmatrix}^{-1} \quad (\text{A.13})$$

onde cada bloco é uma matriz de dimensão $N \times N$ (4×4 neste caso), V é a matriz dos parâmetros de hopping horizontais, liga as diferentes fatias do dispositivo. Assumindo que os parâmetros de hopping horizontais t_x são diferentes dos parâmetros de hopping verticais t_y podemos escrever V como:

$$V = \begin{pmatrix} -t_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t_x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t_x \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

Se pode definir também a matriz h_m que é o Hamiltoniano das fatias individuais do dispositivo como:

$$h_m = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & -t_y & 0 & 0 \\ -t_y & \epsilon_2 & -t_y & 0 \\ 0 & -t_y & \epsilon_3 & -t_y \\ 0 & 0 & -t_y & \epsilon_4 \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

No caso de incluir desordem, nos sítios e nas ligações, as diferentes matrizes h_m vão ser diferentes já que os valores ϵ_i e $t_{m,n,m',n'}$ vão mudar entre as diferentes fatias. A primeira e última fatia do dispositivo vão ser diferentes das outras já que incluem os efeitos dos contatos através das auto-energias, pelo que definimos:

$$\tilde{h}_1 = h_1 + \Sigma^L \quad (\text{A.16})$$

$$\tilde{h}_M = h_M + \Sigma^R \quad (\text{A.17})$$

Se conhecêssemos G_L e G_R poderíamos calcular as auto-energias e então calcular a função de Green do dispositivo usando A.12 para obter a transmissão. No entanto, a inversão de uma

matriz é numericamente custosa e limita as dimensões dos dispositivos a estudar. Além disso, para calcular a condutância não precisamos da função de Green completa, por exemplo, para o dispositivo da Figura A.1 a transmissão entre a fatia $m = 1$ e a fatia $m = M$ se obtém como $T_{M1} = Tr \left[\Gamma_M G_{M1}^r \Gamma_1 G_{M1}^\dagger \right]$ e só precisaríamos de G_{M1}^r que é um bloco da função total.

A.3 Método recursivo das funções de Green da rede

O Método recursivo das funções de Green da rede [77, 104, 105], é muito útil para calcular a função de Green de sistemas grandes, compostos da união de seções individuais para as quais se conhece a função de Green g . A função de Green total pode ser obtida recursivamente, usando a equação de Dyson:

$$G = g + gVG \quad (\text{A.18})$$

Para o sistema da Figura A.1, vemos que as diferentes fatias m correspondem às seções individuais com $g_m = [E - h_m]^{-1}$, assim a cada etapa uma nova fatia é adicionada, usando equação de Dyson, até completar as M fatias do dispositivo original. Para calcular G_{M1}^r , que é nosso objetivo, podemos usar recursivamente a equação de Dyson, percorrendo o dispositivo da esquerda para a direita $G_{11}^r \rightarrow G_{21}^r \dots G_{(M-1)1}^r \rightarrow G_{M1}^r$, gerando a família de funções de Green da esquerda ou $G_{M1}^{r(L)}$. Mas nada nos impede de percorrer o dispositivo da direita para a esquerda $G_{MM}^r \rightarrow G_{M(M-1)}^r \dots G_{M2}^r \rightarrow G_{M1}^r$ gerando a família de funções de Green da direita $G_{M1}^{r(R)}$.

A.3.1 Funções de Green da esquerda

Para percorrer o dispositivo pela esquerda, primeiro precisamos conhecer G_{11}^r que é facilmente obtida usando as equações A.2 e A.16

$$G_{11}^r = \frac{1}{[E + i\eta - h_1 - \Sigma^L]} \quad (\text{A.19})$$

Todos os cálculos vão ser feitos com funções retardadas, assim que por simplicidade o supe-

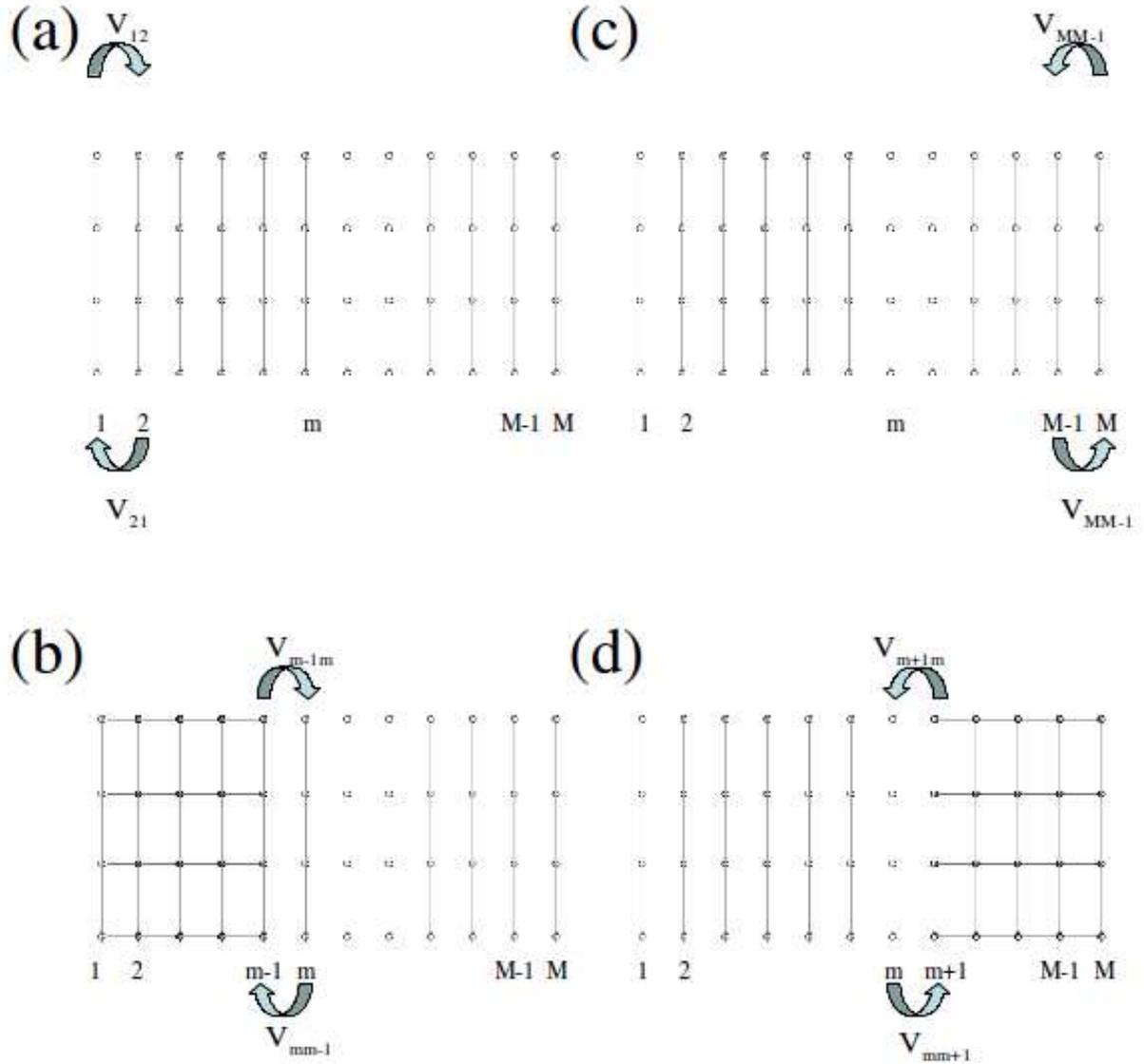


Figura A.2: (a)(c) Dispositivo discretizado sem as ligações longitudinais. (b) percorrendo o dispositivo pela esquerda. (d) percorrendo o dispositivo pela direita.

ríndice r vai-se omitir nos cálculos. A fatia $m = 2$ tem que ser adicionada, como se mostra na Figura A.2a, para isso vamos usar a equação de Dyson (A.18)

$$\langle 2|G|1 \rangle = \langle 2|g|1 \rangle + \sum_{\alpha, \beta} \langle 2|g|\alpha \rangle \langle \alpha|V|\beta \rangle \langle \beta|G|1 \rangle \quad (\text{A.20})$$

Como não existem um propagador livre $\langle 2|g|1 \rangle$, e o hopping existe apenas entre a fatia 1 e a

fatia 2

$$\begin{aligned}\langle 2|G|1\rangle &= \langle 2|g|2\rangle\langle 2|V|1\rangle\langle 1|G|1\rangle \\ G_{21} &= G_{22}V_{21}G_{11}\end{aligned}\tag{A.21}$$

Onde $G_{22} \neq g_{22}$, já que $g_{22} = [E + i\eta - h_2]^{-1}$ é a função da fatia 2 isolada.

$$\begin{aligned}\langle 2|G|2\rangle &= \langle 2|g|2\rangle + \sum_{\alpha,\beta} \langle 2|g|\alpha\rangle\langle \alpha|V|\beta\rangle\langle \beta|G|2\rangle \\ G_{22} &= g_{22} + g_{22}V_{21}G_{12}\end{aligned}\tag{A.22}$$

Seguindo o mesmo procedimento obtemos $G_{12} = G_{11}V_{12}G_{22}$ que é substituído na equação A.22 para obter

$$\begin{aligned}G_{22} &= g_{22} + g_{22}V_{21}G_{11}V_{12}G_{22} \\ G_{22} &= \frac{g_{22}}{I - g_{22}V_{21}G_{11}V_{12}} \\ G_{22} &= \frac{1}{[E + i\eta - h_2 - V_{21}G_{11}V_{12}]}\end{aligned}\tag{A.23}$$

G_{22} é facilmente calculado e substituído na equação A.21 para obter a função de Green G_{21} , que permite continuar, seguindo o mesmo procedimento, com $G_{31} \dots \rightarrow \dots G_{m-1,1}$. Na Figura A.2b se adiciona a fatia m obtendo-se

$$G_{mm} = [E + i\eta - h_m - V_{mm-1}G_{m-1m-1}V_{m-1m}]^{-1}\tag{A.24}$$

$$G_{m1} = G_{mm}V_{mm-1}G_{m-1,1}\tag{A.25}$$

Na última iteração, temos que lembrar a equação A.17 que leva a:

$$G_{MM} = [E + i\eta - h_M - \Sigma^R - V_{MM-1}G_{M-1M-1}V_{M-1M}]^{-1}\tag{A.26}$$

$$G_{M1} = G_{MM}V_{MM-1}G_{M-1,1}\tag{A.27}$$

Com isso finalizaria o cálculo da função de Green G_{M1} , que foi obtida invertendo M vezes uma matriz de $N \times N$.

A.3.2 Funções de Green da direita

Para obter a família de funções de Green da direita, o dispositivo se percorre da direita para a esquerda. Começando na fatia M que é a primeira iteração, como se vê na Figura A.2c

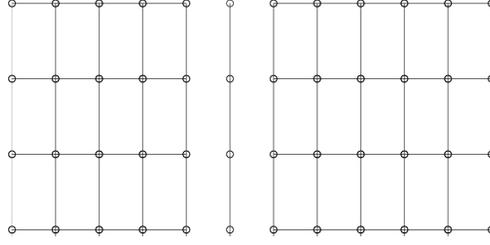


Figura A.3: União da fatia m pela esquerda e pela direita para obter a função de Green total.

calculamos:

$$G_{MM} = \frac{1}{[E + i\eta - h_M - \Sigma^R]} \quad (\text{A.28})$$

usando a equação de Dyson (A.18), como foi feito para as funções de Green da esquerda, vamos colando as fatias vizinhas. Depois de $M - m$ iterações a fatia m é adicionada, como se vê na Figura A.2d

$$G_{mm} = [E + i\eta - h_m - V_{mm+1}G_{m+1m+1}V_{m+1m}]^{-1} \quad (\text{A.29})$$

$$G_{Mm} = G_{Mm+1}V_{m+1m}G_{mm} \quad (\text{A.30})$$

e finalmente para a fatia 1 que é a ultima iteração

$$G_{11} = [E + i\eta - h_1 - \Sigma^L - V_{12}G_{22}V_{21}]^{-1} \quad (\text{A.31})$$

$$G_{M1} = G_{M2}V_{21}G_{11} \quad (\text{A.32})$$

A.3.3 Função de Green total

Embora o dispositivo seja percorrido pela direita ou pela esquerda vamos obter a função de Green G_{M1}^r , no entanto quando se calcula $G_{mm}^{r(L)}$ ou $G_{mm}^{r(R)}$ não se tem a função de Green total da fatia m , já que como se vê nas Figuras A.2b e A.2d a fatia só está ligada pela esquerda ou pela direita faltando a informação do outro lado do dispositivo. A função de Green total se calcula usando, mais uma vez a equação de Dyson A.18 e a Figura A.3:

$$\begin{aligned}
G_{mm} &= g_{mm} + g_{mm}V_{mm-1}G_{m-1m} + g_{mm}V_{mm+1}G_{m+1m} \\
G_{m-1m} &= G_{m-1m-1}V_{m-1m}G_{mm} \\
G_{m+1m} &= G_{m+1m+1}V_{m+1m}G_{mm}
\end{aligned} \tag{A.33}$$

que leva a função de Green total definida como:

$$G_{mm} = \left[E + i\eta + V^\dagger G_{m-1m-1}^{(L)} V + V G_{m+1m+1}^{(R)} V^\dagger \right]^{-1} \tag{A.34}$$

Conhecer a função de Green total é importante no caso que se quer calcular a densidade de estados [1]:

$$DOS(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} (\text{Tr} [G_{mm}(E)]) \tag{A.35}$$

A densidade de estados se calcula usando a função de Green do dispositivo, a qual não conhecemos, mas podemos calcular a partir do traço de G_{mm} para cada fatia, obtendo-lhe depois de M iterações.

Apêndice **B**

Função de Green dos contatos

B.1 Rede quadrada

B.1.1 solução analítica

Um contato semi-infinito pode ser considerado como um plano bidimensional de $N_L \times M$ sítios, onde N_L é o número de cadeias horizontais e M o numero de cadeias transversais, ver figura B.1. O hamiltoniano do tipo tight-binding com interação entre primeiros vizinhos

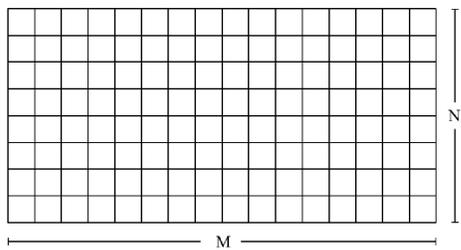


Figura B.1: Exemplo de Rede 2D com $M \times N_L$ igualmente espaçados nas duas direções

pode ser descrito, de forma geral por

$$H^{semi} = \sum_{i=M+1}^{\infty} \sum_{j=1}^{N_L} (\varepsilon_h |i, j\rangle \langle i, j| + t_h |i, j\rangle \langle i+1, j| + t_h |i, j\rangle \langle i-1, j| + t_v |i, j\rangle \langle i, j+1| + t_v |i, j\rangle \langle i, j-1|), \quad (\text{B.1})$$

onde $M \rightarrow \infty$, t_h é o hopping na direção longitudinal, t_v na direção transversal e ε_h é a energia de cada sítio. As funções de Green para esse tipo de hamiltonianos não podem ser achadas por uma simples inversão matricial devido ao tamanho infinito da rede. Mas, algumas expressões analíticas para as funções de Green de contatos semi-infinitos de rede quadrada são conhecidas [77]:

$$G_N^{semi}(j, j') = \sum_{\nu=1}^{N_L} \chi_{\nu}^*(j) \tilde{G}^{semi}(\nu) \chi_{\nu}(j'), \quad (\text{B.2})$$

onde

$$\tilde{G}^{semi}(\nu) = \frac{2p}{q^2} \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{q}{p}\right)^2} \right]. \quad (\text{B.3})$$

A equação (B.2) define a transformação unitária que converte a função de Green $\tilde{G}^{semi}(\nu)$ na representação de modos, à função de Green $G_N^{semi}(j, j')$ na representação de sítios. Considerando as condições de contorno como sendo as de um poço infinito nas bordas transversais, a função de onda do elétron é quantizada na direção transversal,

$$\chi_{\nu}(j) = \sqrt{\frac{2}{N_L + 1}} \sin\left(\frac{\pi \nu j}{N_L + 1}\right), \quad (\text{B.4})$$

onde ν define o modo. Os termos p e q que dependem do modo ν e da energia, podem ser calculados mediante as expressões [77]:

$$p(\nu) = E - \varepsilon_h - 2t_v \cos\left(\frac{\pi \nu}{N_L + 1}\right) \quad e \quad q = -2t_h. \quad (\text{B.5})$$

Assim, a função de Green dos contatos, definida como g é dada por $g = G_N^{semi}(j, j')$.

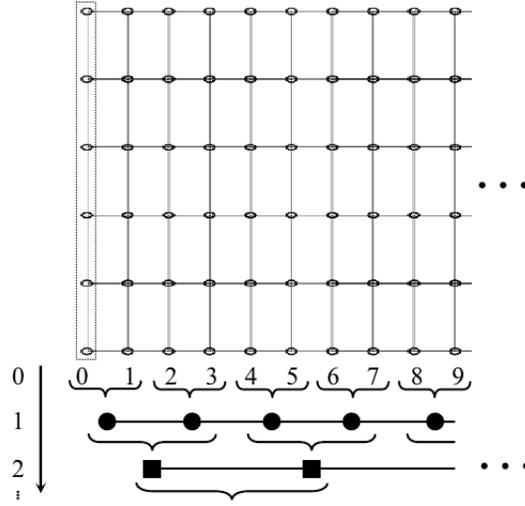


Figura B.2: Contato semi-infinito de direita.

B.1.2 Solução numérica

Embora exista para a rede quadrada uma expressão analítica para as funções de Green dos contatos [77], nesta seção vamos mostrar um método numérico [106] onde as fatias do contato original semi-infinito são substituídas a cada iteração por uma nova fatia efetiva, produto da interação com sua vizinha mais próxima. A substituição é repetida j vezes até que a interação residual entre as fatias efetivas seja pequena.

Para o contato da figura B.2 onde a numeração das fatias começa em $m = 0$ para facilitar os cálculos, vamos escrever a função de Green como:

$$\begin{pmatrix} (E - h) & -V & 0 & \dots \\ -V^\dagger & (E - h) & -V & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{00} & G_{01} & \dots \\ G_{10} & G_{11} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = I \quad (\text{B.6})$$

Multiplicando a primeira fila pela primeira coluna temos:

$$\begin{aligned}
(E - h)G_{00} &= I + VG_{10} \\
(E - h)G_{10} &= V^\dagger G_{00} + VG_{20} \\
&\vdots \\
(E - h)G_{n0} &= V^\dagger G_{n-1,0} + VG_{n+1,0}
\end{aligned} \tag{B.7}$$

Vamos obter o valor de G_{10} e das fatias impares:

$$\begin{aligned}
G_{10} &= (E - h)^{-1}V^\dagger G_{00} + (E - h)^{-1}VG_{20} \\
&\vdots \\
G_{n-1,0} &= (E - h)^{-1}V^\dagger G_{n-2,0} + (E - h)^{-1}VG_{n0} \\
G_{n+1,0} &= (E - h)^{-1}V^\dagger G_{n0} + (E - h)^{-1}VG_{n+2,0}
\end{aligned} \tag{B.8}$$

e substituindo o valor nas equações B.7 obtemos:

$$\begin{aligned}
(E - \epsilon_1^s)G_{00} &= I + \alpha_1 G_{20} \\
(E - \epsilon_1)G_{20} &= \beta_1 G_{00} + \alpha_1 G_{40} \\
&\vdots \\
(E - \epsilon_1)G_{n0} &= \beta_1 G_{n-2,0} + \alpha_1 G_{n+2,0}
\end{aligned} \tag{B.9}$$

onde se define:

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= V(E - h)^{-1}V \\
\beta_1 &= V^\dagger(E - h)^{-1}V^\dagger \\
\epsilon_1^s &= h + V(E - h)^{-1}V^\dagger \\
\epsilon_1 &= h + V^\dagger(E - h)^{-1}V + V(E - h)^{-1}V^\dagger
\end{aligned} \tag{B.10}$$

Assim as fatias impares foram substituídas por uma interação efetiva, vemos também que as equações B.9 são isomórficas às equações B.7 pelo que o processo de substituindo pode-se

repetir k vezes, nesse caso o contato só teria fatias múltiplo de 2^k :

$$\begin{aligned}
(E - \epsilon_k^s)G_{00} &= I + \alpha_k G_{2^k 0} \\
(E - \epsilon_k)G_{2^k 0} &= \beta_k G_{00} + \alpha_k G_{2^{k+1} 0} \\
&\vdots \\
(E - \epsilon_k)G_{2^k n, 0} &= \beta_k G_{2^k(n-1), 0} + \alpha_k G_{2^k(n+1), 0}
\end{aligned} \tag{B.11}$$

com:

$$\begin{aligned}
\alpha_k &= \alpha_{k-1}(E - \epsilon_{k-1})^{-1}\alpha_{k-1} \\
\beta_k &= \beta_{k-1}(E - \epsilon_{k-1})^{-1}\beta_{k-1} \\
\epsilon_k^s &= \epsilon_{k-1}^s + \alpha_{k-1}(E - \epsilon_{k-1})^{-1}\beta_{k-1} \\
\epsilon_k &= \epsilon_{k-1} + \beta_{k-1}(E - \epsilon_{k-1})^{-1}\alpha_{k-1} + \alpha_{k-1}(E - \epsilon_{k-1})^{-1}\beta_{k-1}
\end{aligned} \tag{B.12}$$

Assim cada fatia na k interação tem o efeito das $k - 1$ fatias vizinhas que foram eliminadas e o processo pararia quando α_k e β_k são muito pequenas obtendo assim:

$$G_{00} = [E - \epsilon_k^s]^{-1} \tag{B.13}$$

Olhando para a Figura B.2 vemos que a função de Green dos contatos é $g = G_{00}$. O mesmo procedimento pode ser usado para achar a função de Green do contato de esquerda, e assim poder calcular as auto-energias que era a parte faltante para calcular a condutância.

B.2 Grafeno

Usando o método recursivo das funções de Green da rede tal como foi mostrado para a rede quadrada, vamos apresentar uma generalização para a rede hexagonal com seus dois tipos de bordas. As nano-fitas infinitas com bordas zigzag o armchair. Ao igual que a rede quadrada o efeito dos contatos semi-infinitos vai estar nas auto-energias. Sem perda de generalidade chamamos G_R e G_L às funções de Green dos contatos de esquerda e de direita que no texto chamamos g .

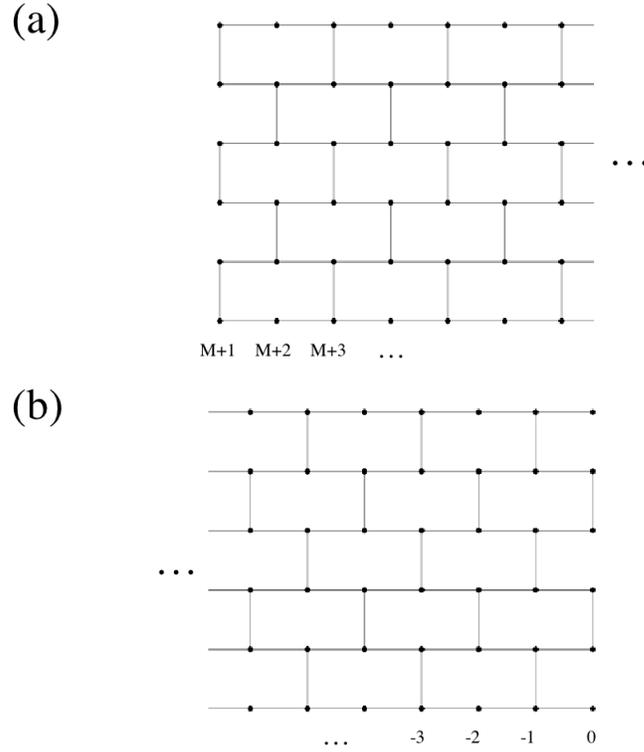


Figura B.3: (a) Contato semi-infinito com bordas zigzag da direita. (b) Contato semi-infinito com bordas zigzag da esquerda

B.2.1 Contatos de grafeno com bordas zigzag

Da figura B.3a define-se facilmente a função de Green do contato da direita como:

$$\begin{pmatrix} (E - h_i) & -V & 0 & \dots \\ -V^\dagger & (E - h_p) & -V & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{M+1,M+1} & G_{M+1,M+2} & \dots \\ G_{M+2,M+1} & G_{M+2,M+2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = I \quad (\text{B.14})$$

segundo o procedimento das equações B.7, B.8 e B.9 podemos escrever

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= V(E - h_p)^{-1}V \\ \beta_1 &= V^\dagger(E - h_p)^{-1}V^\dagger \\ \epsilon_1^s &= h_i + V(E - h_p)^{-1}V^\dagger \\ \epsilon_1 &= h_i + V^\dagger(E - h_p)^{-1}V + V(E - h_p)^{-1}V^\dagger \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Aqui, o dispositivo está composto de dois tipos de fatias, como se vê na Figura B.4b: as fatias com m par, representadas por h_p e as fatias com m ímpar, representadas por h_i . Por exemplo, para a rede mostrada os hamiltonianos das fatias são:

$$h_i = \begin{pmatrix} \epsilon & -t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & \epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon & -t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t & \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon & -t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & \epsilon \end{pmatrix} \quad h_p = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & -t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & \epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon & -t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \quad (\text{B.16})$$

As matriz de ligação entre fatias é igual a matriz de ligação na rede quadrada.

$$V = \begin{pmatrix} -t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t \end{pmatrix} \quad (\text{B.17})$$

Assim o valor de G_R é obtido iterativamente, igual à rede quadrada usando as equações B.12 e B.13.

Para achar G_L seguimos o mesmo procedimento, só temos que achar os valores iniciais isso é feito baseados na figura B.3b onde permite escrever a função de Green do contato da esquerda.

$$\begin{pmatrix} (E - h_p) & -V^\dagger & 0 & \dots \\ -V & (E - h_i) & -V^\dagger & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{0,0} & G_{0,-1} & \dots \\ G_{-1,0} & G_{-1,-1} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = I \quad (\text{B.18})$$

o que leva a definir

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= V^\dagger(E - h_i)^{-1}V^\dagger \\
 \beta_1 &= V(E - h_i)^{-1}V \\
 \epsilon_1^s &= h_p + V^\dagger(E - h_i)^{-1}V \\
 \epsilon_1 &= h_p + V(E - h_i)^{-1}V^\dagger + V^\dagger(E - h_i)^{-1}V
 \end{aligned}
 \tag{B.19}$$

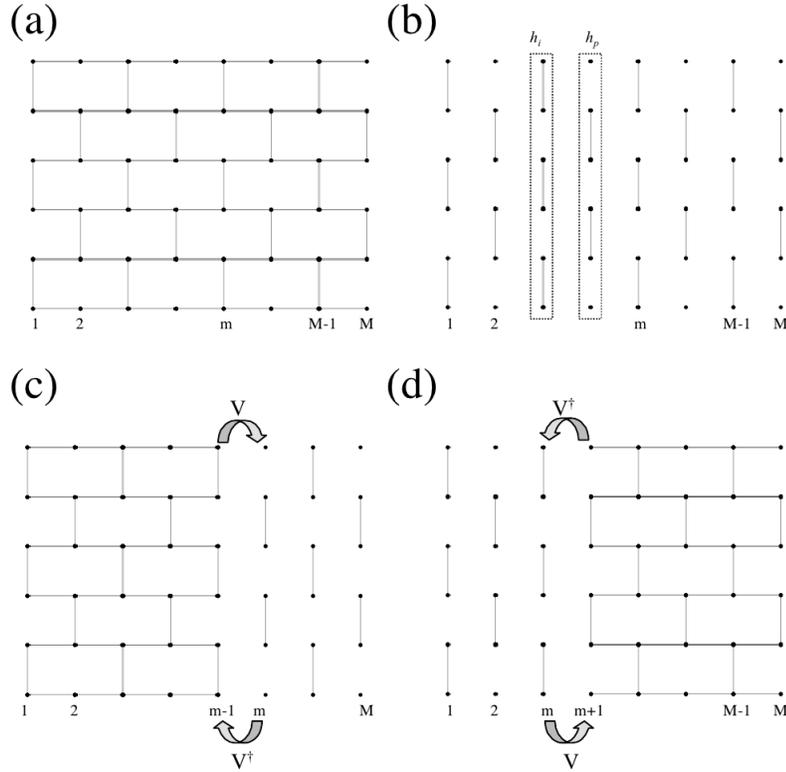


Figura B.4: (a) Dispositivo com bordas zigzag na representação da rede tijolo à vista. (b) Dispositivo sem as ligações longitudinais. (c) Percorrendo o dispositivo pela esquerda. (d) Percorrendo o dispositivo pela direita.

B.2.2 Contatos de grafeno com bordas armchair

Para encontrar as funções de Green dos contatos com bordas armchair, fazemos o mesmo procedimento feito para a rede quadrada e a rede zigzag, isso é olhando para a figura B.5a,

para o contato da direita ou figura B.5b para o contato da esquerda escrevemos a função de Green, de aí seguindo o procedimento das equações B.7, B.8 e B.9 podemos escrever os valores iniciais α_1 , β_1 , ϵ_1^s e ϵ_1 do processo iterativo das equações B.12 até que as matrizes α e β sejam pequenas.

Para o contato da direita os valores iniciais são:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= V_1(E - h)^{-1}V_2 \\
 \beta_1 &= V_2^\dagger(E - h)^{-1}V_1^\dagger \\
 \epsilon_1^s &= h + V_1(E - h_i)^{-1}V_1^\dagger \\
 \epsilon_1 &= h + V_2^\dagger(E - h)^{-1}V_2 + V_1(E - h_i)^{-1}V_1^\dagger
 \end{aligned}
 \tag{B.20}$$

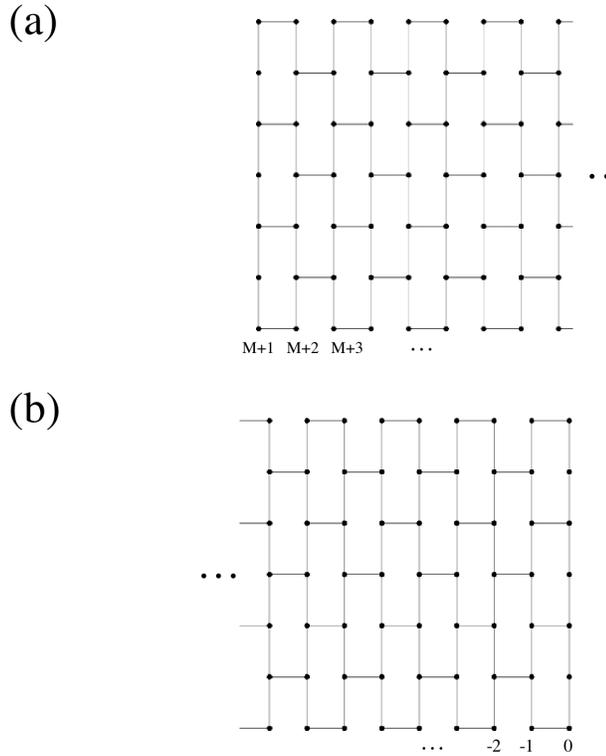


Figura B.5: (a) Contato semi-infinito com bordas armchair da direita. (b) Contato semi-infinito com bordas armchair da esquerda

E para o contato da esquerda os valores iniciais são:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= V_1^\dagger (E - h)^{-1} V_2^\dagger \\
 \beta_1 &= V_2 (E - h)^{-1} V_1 \\
 \epsilon_1^s &= h + V_1^\dagger (E - h)^{-1} V_1 \\
 \epsilon_1 &= h + V_2 (E - h)^{-1} V_2^\dagger + V_1^\dagger (E - h)^{-1} V_1
 \end{aligned}
 \tag{B.21}$$

As funções de Green dos contatos para a rede zigzag e armchair, como foram achadas, correspondem à configuração nas figuras B.3 e B.5

Apêndice **C**

Publicações conferências, premios e outros

C.1 Publicações

- C.J. Páez, P.A. Schulz, N. Wilson and R.A. Römer, *Robust signatures in the current-voltage characteristics of DNA molecules oriented between two graphene nanoribbon electrodes*, accepted for publication in New Journal of Physics, 14, (2012) 000000 (17pp) <http://arxiv.org/abs/1206.0301>
- C.J. Paez and P.A. Schulz, *Electronic localization at mesoscopic length scales: different definitions of localization and contact effects in a heuristic DNA model*, submitted for publication in Eur. Phys. J. (2012). <http://arxiv.org/abs/1209.1639>
- C.J. Páez, R. Rey-González and P.A. Schulz, *Macroscopic localization lengths of vibrational normal modes in a heuristic DNA model*, Physical Review B, 81 (2), 0242031 2010.

C.2 Participação em eventos

- C.J. Paez and P.A. Schulz, (Poster) *Delocalization of vibrational normal modes in double chains: Applications to DNA systems*, XXXII encontro nacional de física da matéria

condensada, águas de lindoia, Brazil 2009.

- C.J. Paez and P.A. Schulz (poster) (Poster) *Influence of backbone on the electronic Transport in DNA.*, Encontro de física, Foz de iguaçu (Brazil),2011.
- C.J. Paez and P.A. Schulz (poster) *System length and contact effects on the localization in DNA ladder models* Condensed Matter and Materials Physics Division (CMMP11), Manchester, (Inglaterra), 2011.
- C.J. Paez, P.A Schulz, N. Wilson and R.A. Roemer *Current-Voltage Characteristics of DNA molecules between two electrodes of graphene.*, XXXV encontro nacional de física da matéria condensada, Águas de lindoia (Brazil), 2012.
- C.J. Paez and P.A. Schulz *Electrical transport through self-assembled DNA*, 8th International Workshop on disordered systems, Benasque (Espanha),2012.

C.3 Prêmios

- Premio Melhor poster na 8th internacional Workshop on Disordered Systems.- Benasque (Espanha), 2012

C.4 Estágio

University of Warwick-UK, De 03/10/2011 até 11/02/2012.

Supervisor Prof. Rudolf Roemer

Trabalho: Robust signatures in the current-voltage characteristics of DNA molecules oriented between two graphene nanoribbon electrodes.

Referências Bibliográficas

- [1] Supriyo Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [2] Christian Joachim and Mark A. Ratner. Molecular electronics: Some views on transport junctions and beyond. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(25):8801–8808, 2005.
- [3] D. Porath, G. Cuniberti, and R. Di Felice. Charge transport in DNA-based devices. *Topics in Current Chemistry*, 237:183, 2004.
- [4] Yongqiang Xue and Mark A. Ratner. Theoretical principles of single-molecule electronics: A chemical and mesoscopic view. *Int. J. Quantum Chem.*, 102:911–924, 2005.
- [5] R. M. Metzger. The unimolecular rectifier: unimolecular electronic devices are coming. *Acc. Chem. Res.*, 9:2027, 1999.
- [6] W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, and H. Park. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature*, 417:725, 2002.
- [7] M. Thorwart, M. Grifoni, G. Cuniberti, H. W. Ch. Postma, and C. Dekker. Correlated tunneling in intramolecular nanotubes quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 89:196402, 2002.
- [8] E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, and G. Ben-Yoseph. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire. *Nature*, 391:775, 1998.
- [9] E. Di Mauro and C. P. Hollenberg. DNA technology in chip construction. *Adv. Mat.*, 5:384, 1993.

-
- [10] C. M. Niemeyer. Self-assembled nanostructures based on DNA: towards the development of nanobiotechnology. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 4:609–618, 2000.
- [11] A. J. Storm, J. van Noort, S. De Vries, and C. Dekker. Insulating behavior for DNA molecules between nanoelectrodes at the 100 nm length scale. *Appl. Phys. Lett.*, 79:3881, 2001.
- [12] H.-W. Fink and C. Schonberger. Electrical conduction through DNA molecules. *Nature*, 398:407, 1999.
- [13] B. Xu, P. Zhang, X. Li, and N. Tao. Direct conductance measurement of single DNA molecules in aqueous solution. *Nano Lett.*, 4:1105, 2004.
- [14] Danny Porath, Alexey Bezryadin, Simon de Vries, and Cees Dekker. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules. *Nature*, 403:635–638, 2000.
- [15] P. J. Pablo, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gomez Herrero, P. Hererro, P. Baro, A. M. an Ordejon, J. M. Soler, and E. Artacho. Absence of dc-conductivity in λ -DNA. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4992–4995, 2000.
- [16] D. K. Klotsa, R. A. Römer, and M. S. Turner. Electronic transport in DNA. *Biophys. J.*, 89:2187–2198, 2005.
- [17] R. A. Caetano and P. A. Schulz. Sequencing-independent delocalization in a DNA-like double chain with base pairing. *Phys. Rev. Lett.*, 95:126601–4, 2005.
- [18] V. M. K. Bagci and A. A. Krokhnin. Electron localization in a two-channel tight-binding model with correlated disorder. *Phys. Rev. B*, 76:134202, Oct 2007.
- [19] J. D. Watson and F. H. C. Crick. A structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature*, 171:737, 1953.
- [20] W. Saenger. *Principles of nucleic acid structure*. Springer-Verlag, 1995.
- [21] H. Yamada, E. B. Starikov, D. Hennig, and J. F. R. Archilla. Localization properties of electronic states in polaron model for poly(dG)-poly(dC) and poly(dA)-poly(dT) DNA polymers. *Eur. Phys. J. E*, 2004. ArXiv: cond-mat/0407148v1.

- [22] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan. Scaling theory of localization: absence of quantum diffusion in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 42:673–676, 1979.
- [23] David H. Dunlap, H-L. Wu, and Philip W. Phillips. Absence of localization in a random-dimer model. *Phys. Rev. Lett.*, 65:88–91, Jul 1990.
- [24] F. A. B. F. de Moura, M. D. Coutinho-Filho, M. L. Lyra, and E. P. Raposo. Delocalization and ballistic dynamics in the two-dimensional anderson model with long-range correlated disorder. *EPL*, 66(4):585, 2004.
- [25] T. Guhr, A. Müller-Groeling, and H. A. Weidenmüller. Random matrix theories in quantum physics: Common concepts. *Phys. Rep.*, 299:189–425, 1998.
- [26] R. G. Endres, D. L. Cox, and R. P. Singh. The quest for high-conductance DNA. *Rev. Mod. Phys.*, 76:195–214, 2004.
- [27] D. N. Beratan, S. Priyadarshy, and S. M . Risser. DNA: insulator or wire? *Chemistry and Biology*, 4:3, 1997.
- [28] M. Bockrath, N. Markovic, A. Shepard, M. Tinkham, L. Gurevich, L. P. Kouwenhoven, M. S. W. Wu, and L. L. Sohn. Scanned conductance microscopy of carbon nanotubes and λ DNA. *Nano Lett.*, 2:187–190, 2002.
- [29] E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, and G. Ben-Yoseph. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire. *Nature*, 391:775–778, 1998.
- [30] D. Porath, A. Bezryadin, S. Vries, and C. Dekker. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules. *Nature*, 403:635–638, 2000.
- [31] G. Cuniberti, L. Craco, D. Porath, and C. Dekker. Backbone-induced semiconducting behavior in short DNA wires. *Phys. Rev. B*, 65:241314(R)–4, 2002.
- [32] K.-H. Yoo, D. H. Ha, J.-O. Lee, J. W. Park, J. Kim, J. J. Kim, H.-Y. Lee, T. Kawai, and H. Y. Choi. Electrical conduction through poly(dA)-poly(dT) and poly(dG)-poly(dC) DNA molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 87:198102, 2001.

- [33] J.-F. Feng and S.-J. Xiong. Large-bandgap behavior in transport of electrons through individual DNA molecules caused by coupling with a two-level system. *Phys. Rev. E*, 66:021908, 2002.
- [34] A. Rakitin, P. Aich, C. Papadopoulos, Y. Kobzar, A. S. Vedeneev, J. S. Lee, and J. M. Xu. Metallic conduction through engineered DNA: DNA nanoelectronic building blocks. *Phys. Rev. Lett.*, 86:3670, 2001.
- [35] M. Waleed Shinwari, M. Jamal Deen, Evgeni B. Starikov, and Gianarelio Cuniberti. Electrical conductance in biological molecules. *Advanced Functional Materials*, 20(12):1865–1883, 2010.
- [36] Xuefeng Guo, Alon A. Gorodetsky, James Hone, Jacqueline K. Barton, and Colin Nuckolls. Conductivity of a single DNA duplex bridging a carbon nanotube gap. *Nat Nano*, 3(3):163–167, 2008.
- [37] R. Gutierrez, D. Porath, and G. Cuniberti. DNA conduction: the issue of static disorder, dynamic fluctuations and environmental effects. *ed. by S. Baranovski*, 2005. forthcoming.
- [38] Chi-Tin Shih, Stephan Roche, and Rudolf A. Römer. Point-mutation effects on charge-transport properties of the tumor-suppressor gene p53. *Phys. Rev. Lett.*, 100:018105, 2008.
- [39] C. D. Pemmaraju, I. Rungger, X. Chen, A. R. Rocha, and S. Sanvito. *Ab initio* study of electron transport in dry poly(g)-poly(c) a-dna strands. *Phys. Rev. B*, 82:125426, Sep 2010.
- [40] Sairam S. Mallajosyula, J. C. Lin, D. L. Cox, S. K. Pati, and R. R. P. Singh. Sequence dependent electron transport in wet dna: *Ab initio* and molecular dynamics studies. *Phys. Rev. Lett.*, 101:176805, Oct 2008.
- [41] H. Mehrez and M. P. Anantram. Interbase electronic coupling for transport through DNA. *Phys. Rev. B*, 71:115405, 2005.

- [42] Enrique Maciá. Electrical conductance in duplex dna: Helical effects and low-frequency vibrational coupling. *Phys. Rev. B*, 76:245123, Dec 2007.
- [43] R. Gutiérrez, R. A. Caetano, B. P. Woiczikowski, T. Kubar, M. Elstner, and G. Cuniberti. Charge transport through biomolecular wires in a solvent: Bridging molecular dynamics and model hamiltonian approaches. *Phys. Rev. Lett.*, 102:208102, May 2009.
- [44] R C P Carvalho, M L Lyra, F A B F de Moura, and F Domínguez-Adame. Localization on a two-channel model with cross-correlated disorder. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(17):175304, 2011.
- [45] H. Carrillo-Nuñez and Peter A. Schulz. Localization of electronic states in finite ladder models: Participation ratio and localization length as measures of the wave-function extension. *Phys. Rev. B*, 78:235404, Dec 2008.
- [46] B. Kramer and A. MacKinnon. Localization: theory and experiment. *Rep. Prog. Phys.*, 56:1469–1564, 1993.
- [47] G. Cuniberti, E. Macia, A. Rodriguez, and R. A. Römer. *Charge migration in DNA: perspectives from Physics, Chemistry & Biology*, chapter Tight-binding modeling of charge migration in DNA devices, pages 1–21. Springer, Berlin, 2007.
- [48] Chi-Tin Shih, S. A. Wells, C-L Hsu, Y-Y Cheng, and R. A. Römer. The interplay of mutations and electronic properties in disease-related genes. *Scientific Reports*, 2(272):1–9, 2012.
- [49] N. R. Wilson C. J. Paez, P. A. Schulz and R. A. Römer. Robust signatures in the current-voltage characteristics of dna molecules oriented between two graphene nanoribbon electrodes. *ArXiv: cond-mat/1206.0301*, 06/2012.
- [50] G. Kalosakas L.G.D. Hawke and C. Simserides. Electronic parameters for charge transfer along dna. *Eur. Phys. J. E*, 32:291–305, 2010.
- [51] S. A. Wells, C.-T. Shih, and R. A. Römer. Modelling charge transport in DNA using transfer matrices with diagonal terms. *Int. J. Mod. Phys. B*, 23:4138–4149, 2009.

- [52] J. Rak, A.A. Voityuk, A. Marquez, and N. Rösch. The effect of pyrimidine bases on the hole-transfer coupling in DNA. *J. Phys. Chem. B*, 106(32):7919–7926, 2002.
- [53] Tapash Chakraborty, editor. *Charge Migration in DNA: Perspectives from Physics, Chemistry and Biology*. Springer Verlag, Berlin, 2007.
- [54] J.A. Berashevich and T. Chakraborty. Mutational hot spots in DNA: where biology meets physics. *Physics in Canada*, 63(3):103–107, 2007.
- [55] S. Roche. Sequence dependent DNA-mediated conduction. *Phys. Rev. Lett.*, 91:108101–4, 2003.
- [56] N. B. Larsen, H. Biebuyck, E. Delamarche, and B. Michel. Order in microcontact printed self-assembled monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, 119(13):3017–3026, 1997.
- [57] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*. New York, Plenum, 1986.
- [58] Jeremy K. and Burdett. From bonds to bands and molecules to solids. *Progress in Solid State Chemistry*, 15(3):173 – 255, 1984.
- [59] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81(1):109, 2009.
- [60] P. Damle, T. Rakshit, M. Paulsson, and S. Datta. Current-voltage characteristics of molecular conductors: two versus three terminal. *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, 1(3):145 – 153, sep 2002.
- [61] Supriyo Datta. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press, 2005.
- [62] G. J. Kissel. Localization factor for multichannel disordered systems. *Phys. Rev. A*, 44:1008–1014, Jul 1991.
- [63] R Johnston and H Kunz. The conductance of a disordered wire. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16(20):3895, 1983.

- [64] J. T. Edwards and D. J. Thouless. Numerical studies of localization in disordered systems. *J. Phys. C*, 5:807–820, 1972.
- [65] E. Hofstetter and M. Schreiber. Statistical properties of the eigenvalue spectrum of the three-dimensional Anderson Hamiltonian. *Phys. Rev. B*, 48:16979–16985, 1993.
- [66] E. Maciá and S. Roche. Backbone-induced effects in the charge transport efficiency of synthetic DNA molecules. *Nanotechnology*, 17:3002, 2006.
- [67] G. Cuniberti, L. Craco, D. Porath, and C. Dekker. Backbone-induced semiconducting behavior in short DNA wires. *Phys. Rev. B*, 65:241314(R), 2002.
- [68] Ai-Min Guo and Shi-Jie Xiong. Effects of contact and efficient charge transport in g4-dna molecules. *Phys. Rev. B*, 80:035115, Jul 2009.
- [69] Hans-Werner Fink and Christian Schonenberger. Electrical conduction through DNA molecules. *Nature*, 398:407–410, 1999.
- [70] J.C. Genereux and J.K. Barton. Mechanisms for DNA charge transport. *Chem. Rev.*, 110:1642–1662, 2010.
- [71] Alina K. Feldman, Michael L. Steigerwald, Xuefeng Guo, and Colin Nuckolls. Molecular electronic devices based on single-walled carbon nanotube electrodes. *Accounts of Chemical Research*, 41(12):1731–1741, 2008.
- [72] Xuefeng Guo, Alon A. Gorodetsky, James Hone, Jacqueline K. Barton, and Colin Nuckolls. Conductivity of a single DNA duplex bridging a carbon nanotube gap. *Nature Nanotechnology*, 3:163, 2008.
- [73] Jason D. Slinker, Natalie B. Muren, Sara E. Renfrew, and Jacqueline K. Barton. Dna charge transport over 34 nm. *Nature Chemistry*, 3:228–233, January 2011.
- [74] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, and J. Watson. *Molecular Biology of the Cell*. Garland, New York, 1994.
- [75] Xin-Qi Li and YiJing Yan. Electrical transport through individual DNA molecules. *Appl. Phys. Lett.*, 79(14):2190–2192, 2001.

- [76] Yong S. Joe, Sun H. Lee, and Eric R. Hedin. Electron transport through asymmetric dna molecules. *Physics Letters A*, 374(23):2367 – 2373, 2010.
- [77] David K. Ferry and Stephen Marshall Goodnick. *Transport in Nanostructures*, volume 6 of *Cambridge Studies in Semiconductor Physics & Microelectronic Engineering*. Cambridge University Press, 1999.
- [78] Virginia A. Zakian. Telomeres: Beginning to understand the end. *Science*, 270(5242):1601–1607, 1995.
- [79] Paul C. M. Fogg, Heather E. Allison, Jon R. Saunders, and Alan J. McCarthy. Bacteriophage lambda: a paradigm revisited. *Journal of Virology*, 84(13):6876–6879, July 1, 2010.
- [80] P. J. de Pablo, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gómez Herrero, P. Herrero, A. M. Baró, Pablo Ordejón, José M. Soler, and Emilio Artacho. Absence of DC-conductivity in λ -DNA. *Phys. Rev. Lett.*, 85(23):4992–4995, 2000.
- [81] P. Tran, B. Alavi, and G. Grüner. Charge transport along the λ -DNA double helix. *Phys. Rev. Lett.*, 85(7):1564–1567, 2000.
- [82] C. J. Sherr. *Cell*, 116:235, 2004.
- [83] Julie L Tubbs and John A and Tainer. P53 conformational switching for selectivity may reveal a general solution for specific dna binding. *EMBO J*, 30:299–2100, 2011.
- [84] Malka Kitayner, Haim Rozenberg, Remo Rohs, Oded Suad, Dov Rabinovich, Barry Honig, and Zippora Shakked. Diversity in dna recognition by p53 revealed by crystal structures with hoogsteen base pairs. *Nature Publishing Group*, 17(4):423–429, 2010.
- [85] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, 54:17954–17961, Dec 1996.
- [86] Somenath Roy, Harindra Vedala, Aparna Datta Roy, Do-hyun Kim, Melissa Doud, Kalai Mathee, Hoon-kyu Shin, Nobuo Shimamoto, Viswanath Prasad, and Wonbong

- Choi. Direct electrical measurements on single-molecule genomic DNA using single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 8(1):26–30, 2008.
- [87] E. B. Starikov *. Electron–phonon coupling in dna: a systematic study. *Philosophical Magazine*, 85(29):3435–3462, 2005.
- [88] A. Mitra, I. Aleiner, and A. J. Millis. Phonon effects in molecular transistors: quantal and classical treatment. *Phys. Rev. B*, 69:245302, Jun 2004.
- [89] Benjamin B. Schmidt, Matthias H. Hettler, and Gerd Schön. Influence of vibrational modes on the electronic properties of dna. *Phys. Rev. B*, 75:115125, Mar 2007.
- [90] Bing Dong, H. L. Cui, X. L. Lei, and Norman J. M. Horing. Shot noise of inelastic tunneling through quantum dot systems. *Phys. Rev. B*, 71:045331, Jan 2005.
- [91] Bing Dong, X. L. Lei, and N. J. M. Horing. Elimination of negative differential conductance in an asymmetric molecular transistor by an ac voltage. *Applied Physics Letters*, 90(24):242101, 2007.
- [92] D. Boese and H. Schoeller. Influence of nanomechanical properties on single-electron tunneling: A vibrating single-electron transistor. *EPL (Europhysics Letters)*, 54(5):668, 2001.
- [93] Jens Koch, Matthias Semmelhack, Felix von Oppen, and Abraham Nitzan. Current-induced nonequilibrium vibrations in single-molecule devices. *Phys. Rev. B*, 73:155306, Apr 2006.
- [94] C. J. Páez, R. Rey-González, and P. A. Schulz. Macroscopic localization lengths of vibrational normal modes in a heuristic dna model. *Phys. Rev. B*, 81:024203, Jan 2010.
- [95] R. Gutierrez, S. Mohapatra, H. Cohen, D. Porath, and G. Cuniberti. Inelastic quantum transport in a ladder model: application to DNA conduction. *Phys. Rev. B*, 74:235105, 2006.
- [96] Stephan Roche and Enrique Maciá. Electronic transport and thermopower in aperiodic DNA sequences. *Mod. Phys. Lett. B*, 18:847–871, 2004.

-
- [97] P Danielewicz. Quantum theory of nonequilibrium processes, i. *Annals of Physics*, 152(2):239 – 304, 1984.
- [98] Chenxiang Lin, Yan Liu, Sherri Rinker, and Hao Yan. Dna tile based self-assembly: Building complex nanoarchitectures. *ChemPhysChem*, 7(8):1641–1647, 2006.
- [99] Nadrian C Seeman. Dna in a material world. *Nature*, 421:427, 2003.
- [100] Chenxiang Lin, Yan Liu, and Hao Yan. Self-assembled combinatorial encoding nanoarrays for multiplexed biosensing. *Nano Letters*, 7(2):507–512, 2007.
- [101] Zhaoxiang Deng and Chengde Mao. Molecular lithography with dna nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(31):4068–4070, 2004.
- [102] E. N. Economou. *Green's Functions in Quantum Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [103] C Caroli, R Combescot, P Nozieres, and D Saint-James. Direct calculation of the tunneling current. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4(8):916, 1971.
- [104] D. S. Fisher and P. A. Lee. Relation between conductivity and transmission matrix. *Phys. Rev. B*, 23:6851–6854, 1981.
- [105] Harold U. Baranger, David P. DiVincenzo, Rodolfo A. Jalabert, and A. Douglas Stone. Classical and quantum ballistic-transport anomalies in microjunctions. *Phys. Rev. B*, 44:10637–10675, Nov 1991.
- [106] M P Lopez Sancho, J M Lopez Sancho, J M L Sancho, and J Rubio. Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface green functions. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 15:851, 1985.