

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA, LA HIDRATACIÓN, LA
LONGITUD Y EL DESORDEN DE LA SECUENCIA SOBRE EL GAP DE
ENERGÍA DEL ADN**

LUIS GABRIEL MESA SUÁREZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2021

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA, LA HIDRATACIÓN, LA
LONGITUD Y EL DESORDEN DE LA SECUENCIA SOBRE EL GAP DE
ENERGÍA DEL ADN**

LUIS GABRIEL MESA SUÁREZ

Trabajo de Grado para optar al título de
Físico

Director:
Ph.D. Carlos José Páez González

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2021

DEDICATORIA

A mi madre.
Te amo, por ti y para ti.

“Mas lo cierto es que todo puede hacerse, aunque cueste infinito cuidado.”

Pablo Neruda. Confieso que he vivido.

AGRADECIMIENTOS

Un reconocimiento y agradecimiento especial lo realizo a mi director de trabajo de grado Carlos Jose Paéz González, por motivarme y dedicar su tiempo, experiencia y conocimiento en la guía de mi proyecto. Agradezco al profesor Hernan Asorey, por su excelente labor como docente, enseñándome la pasión por la física.

Agradezco a mis colegas y amigos Jhon Pabon, Sebastian Gelvez, Jhonatan Macalister y Alejandro Pinto, por las incontables tardes compartiendo café, aquellas tardes donde surgían interesantes y fructíferas discusiones de física, fuente de inspiración para ser un mejor investigador. También agradezco a mi amigo Duvan Barrios por el apoyo y animo incondicional, por las largas charlas llenas de filosofía y política, siempre soñando en grande. Agradezco a Lucia Oliveros, por creer en mi siempre.

Agradezco a mi madre Claudia Patricia Suárez Rosas por todo el apoyo, el amor y su dedicación, motivándome cada día a ser un mejor ser humano. A mis hermanas Nathalie Suárez y Carol Suárez por brindarme la compañía a lo largo de mi carrera. Agradezco a Patricia Gonzalez por aventurarse a acompañar a este joven y naciente investigador.

Finalmente agradezco a Dios y a todos aquellos que aportaron con grandes o pequeñas acciones a este logro.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. MARCO TEÓRICO	21
1.1. MODELO TIGHT-BINDING PARA EL ADN	21
1.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS PARÁMETROS DE HOP-PING	23
1.3. LOCALIZACIÓN	28
1.3.1. RAZÓN DE PARTICIPACIÓN	29
1.3.2. NÚMERO DE PARTICIPACIÓN	31
1.3.3. DENSIDAD DE ESTADOS	33
2. METODOLOGÍA	35
3. RESULTADOS	37
3.1. EL PAPEL DEL <i>backbone</i> EN EL COMPORTAMIENTO CONDUCTOR DEL ADN	37
3.2. EXTENSIÓN DE LA FUNCIÓN DE ONDA A ESCALAS MESOSCÓPICAS	40
3.3. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA, LONGITUD DEL SISTEMA Y LA SECUENCIA EN EL GAP DE ENERGÍA	42
3.4. TRANSICIÓN DE FASE TIPO SEMICONDUCTOR A CONDUCTOR INDUCIDA POR HIDRATACIÓN	45
4. CONCLUSIONES	48
4.1. MATERIAL PUBLICADO Y EVENTOS	49

BIBLIOGRAFÍA

51

ANEXOS

59

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Bases nitrogenadas del ADN.	15
Figura 2. Variación del gap de voltaje en función de la temperatura para tres diferentes muestras	17
Figura 3. Corriente en función del voltaje característicos para una cadena doble de ADN en ambiente (azul) y vacío (rojo). Fuente: [4]	17
Figura 4. Conductividad de λ -DNA seco y λ -DNA en solución, en función del inverso de la temperatura medido a 12 y 100 GHz, con muestras obtenidas de diferentes laboratorios. Fuente: [5]	18
Figura 5. Variación de la resistencia en función de la longitud de la cadena de ADN para dos configuraciones, poli(G)-poli(C) y poli(dA)-poli(dT). Fuente: [6]	19
Figura 6. (a)Cambio de la resistencia de ADN 1, ADN 2 y ADN 3 con temperaturas de 1K a temperatura ambiente. (b) Resistencia de ADN 1, ADN 2 y ADN 3 en función de la temperatura con de campos magnéticos 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1T. Fuente: [8]	19
Figura 7. Modelo de cuatro canales para el transporte electrónico en ADN. Los sitios <i>backbone</i> (fosfato-azúcar) están dados como círculos rojos, mientras que, los círculos de diferentes colores representan cada una de las bases nitrogenadas (A, T, G y C). Los caminos electrónicos son mostrados como líneas continuas representados por un par de parámetros de hopping t_{ij}^{\perp} y t_{ij}^{\parallel} asociado a cada interacción orbital en dirección perpendicular y paralela al eje de la hélice, respectivamente.	22

- Figura 8. (a) Orbitales atómicos p_z los cuales forman enlaces tipo π (π^*). (b) Doble hélice de ADN. Algunos orbitales atómicos p_z (lóbulos verticales) perpendiculares a los pares de bases son mostrados. Fuente: [18] 24
- Figura 9. Representación de las interacciones entre sitios moleculares en el modelo de cuatro canales bajo la aproximación armónica, caracterizada por constantes elásticas k_{ij} las cuales dependen del tipo de enlace molecular. 26
- Figura 10. Superior: Diagrama esquemático de la fuerza inducida sobre el ADN. Inferior: Curva de estiramiento del ADN con alto contenido de sal (Δ). Fuente: [26] 28
- Figura 11. Representación gráfica del ADN. Los puntos rojos son los átomos representativos de cada dominio, mientras que los enlaces Van der Waals, de hidrógeno y covalentes son representados mediante línea de diferentes colores. Fuente: [29] 29
- Figura 12. Representación de la densidad de probabilidad (líneas continuas verdes) sobre un sistema de cuatro cadenas para dos casos ideales: (a) localizado y (b) deslocalizado. 31
- Figura 13. Representación de una banda de energía parabólica (izquierda) y la densidad de estados correspondiente (derecha). 34
- Figura 14. Promedio de la razón de participación y densidad de estados en función de la energía para: (a) cadena de doble hebra de ADN (sin *backbone*) y (b) para el modelo de *cuatro canales*, en ambos casos se tomó con 100 pares de bases de longitud a temperatura $T=300$ K. 37
- Figura 15. Función de onda electrónica a lo largo de las cuatro cadenas del sistema *four-channel*, a temperatura $T=300$ K para los estados energéticos: (a) 0.57 eV y (b) -1.05 eV. 40

Figura 16. Número de participación en el máximo valor de RP en función de la longitud de la cadena para diferentes temperaturas. Ambos ejes están expresados en escala logarítmica.	41
Figura 17. Promedio de la razón de participación en función de la energía para cuatro temperaturas diferentes. En la figura insertada se muestra RP en el rango -0.75 eV a 0.75 eV de energía.	42
Figura 18. Gap semiconductor en función de la temperatura, en el rango de 0 K - 400 K, para diferentes concentraciones de pares de bases y la secuencia telomérica.	43
Figura 19. Gap de energía para diferentes temperaturas en el rango de 0 pb hasta 300 pb de longitud en un sistema desordenado de ADN.	45
Figura 20. Gap de energía en función del desorden en la energía de sitio, en el rango de 0.0 eV hasta 4.0 eV. La figura insertada muestra el promedio de la RP como función de la energía para tres valores de desorden de sitio a $T = 200$ K.	46
Figura 21. Modelo <i>wire</i> o uni-dimensional. Cada base nitrogenada (A,T,G y C) se representa mediante un sitio molecular (círculos de diferente color) y la integral de hopping es representada mediante una línea continua.	59
Figura 22. Razón de participación (azul) y densidad de estados (gris) en función de la energía para una cadena simple desordenada de 100 bases nitrogenadas de longitud.	60
Figura 23. Modelo <i>ladder</i> , variación del modelo <i>wire</i> donde se incluye la correlación a corto alcance A-T y G-C. Se incluye un parámetro de hopping adicional entre bases nitrogenadas t_{bby}	60
Figura 24. Razón de participación (azul) y densidad de estados (gris) en función de la energía para una cadena doble de 100 pb de longitud.	61

Figura 25. Modelo *Backbone Ladder*. Los círculos rojos representan los fosfatos-azúcares (backbone) con energía de ionización ε_B . Los backbone interactúan con las bases nitrogenadas mediante el parámetro de hopping t_{pb}^0

62

Figura 26. Razón de participación, RP (azul) y densidad de estados (gris) cadena doble con backbone, en función de la energía para cadena de 100 pb de longitud.

63

ANEXOS

	pág.
Anexo A. Localización electrónica en modelos tight-binding del ADN	59

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA, LA HIDRATACIÓN, LA LONGITUD Y EL DESORDEN DE LA SECUENCIA SOBRE EL GAP DE ENERGÍA DEL ADN *

AUTOR: LUIS GABRIEL MESA SUÁREZ **

PALABRAS CLAVE: ADN, GAP DE ENERGÍA, TIGHT-BINDING, LOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se realiza el estudio de los efectos de diferentes variables del sistema sobre el gap de energía del ADN. Particularmente se estudian los efectos de la temperatura, la hidratación, la longitud y el tipo de secuencia. Para esto se emplea el modelo tight-binding (TB) de cuatro canales, el cuál es un modelo heurístico que captura la esencia de las propiedades eléctricas y de transporte de sistemas mesoscópicos. A partir de este modelo se calcula la densidad de estados (DOS), la razón de participación (PR), el número de participación (NP) y la distribución de la función de onda sobre la red, cantidades físicas que miden el grado de localización de la función de onda electrónica en la red. Se introduce el efecto del desorden estructural variando la concentración en la distribución de los pares de bases, el efecto de la temperatura a través de la disminución en la amplitud del parámetro de hopping entre los sitios moleculares del modelo, la localización de carga sobre el sistema en función de la longitud de la secuencia, y la hidratación mediante la modificación en la energía de los sitios moleculares. En los resultados se evidencia la apertura de un gap de energía para $T > 0$ y el aumento del mismo con la temperatura, donde además, las variaciones de longitud y de secuencia no presenta cambios drásticos en la amplitud del gap. Por otro lado, la hidratación refleja importantes efectos sobre la localización electrónica, mostrando una transición de fase tipo semiconductor-conductor, con el aumento del desorden en la energía de sitio. El trabajo complementario incluye el cálculo de la RP y la DOS para diferentes modelos tight-binding del ADN.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE EFFECT OF TEMPERATURE, HYDRATION, LENGTH, AND SEQUENCE DISORDER ON THE ENERGY GAP OF DNA *

AUTHOR: LUIS GABRIEL MESA SUÁREZ **

KEYWORDS: DNA, ENERGY GAP, TIGHT-BINDING, ELECTRONIC LOCALIZATION

DESCRIPTION:

The present work studied the effects of the system variables on the bandgap of DNA. The effects of temperature, hydration, length, and type of sequence are mainly studied. For this, the tight-binding (TB) four-channel model is used, a heuristic model that captures the essence of electrical and transport properties of mesoscopic systems. From this model, the density of states (DOS), the participation ratio (PR), the participation number (NP) and the distribution of the electronic wave function on the system are calculated, physical quantities that measure the degree of localization of the function. Electronic wave on the network. The effect of structural disorder is introduced by varying the concentration in the distribution of base pairs, the effect of temperature through the decrease in the amplitude of the hopping parameter between the molecular sites of the model, the location of charge on the system as a function of the length of the sequence, and the hydration through the random shift in the energy of the molecular sites. The results show an opening of a gap for $T > 0$ and the increase with temperature, where, in addition, the variations in length and sequence do not show notable changes in the width of the energy gap. On the other hand, hydration reflects significant effects on electronic location, showing a semiconductor-conductor phase transition with the increasing site energy. The complementary work includes the calculation of the PR and the DOS for different tight-binding models of DNA.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

INTRODUCCIÓN

El ácido desoxirribonucleico (ADN) es un polímero de nucleótidos, que lleva la información genética de los organismos vivos y algunos virus¹. En 1953, a partir de las observaciones realizadas con difracción de rayos X, James D. Watson y Francis Crick propusieron su modelo de la doble hélice formado por un puente de hidrógeno entre pares de bases². Este está constituido por cuatro bases nitrogenadas: adenina(A), timina(T), citosina(C) y guanina(G) (figura 1), unidas a una columna vertebral de fosfato y azúcares (*backbone*). El emparejamiento de los pares de bases se forman siguiendo una correlación de corto alcance: adenina con timina (A-T) y guanina con citosina (G-C), de esta manera el criterio permite uniformidad en la doble cadena ya que las purinas (adenina y guanina), son de mayor tamaño que las pirimidinas (timina y citosina).

Durante las últimas décadas el ADN ha sido sistema de investigación debido a sus propiedades electrónicas y de auto-ensamblaje, que lo hacen un material prometededor para aplicaciones en dispositivos electrónicos. Los resultados experimentales, que investigan las propiedades electrónicas del ADN, han mostrado diferentes pro-

¹ DAVID BALTIMORE. *Expression of Animal Virus Genomes*. Inf. téc. 3. 1971, págs. 235-241.

² JAMES D. WATSON. *The double helix : a personal account of the discovery of the structure of DNA*. Atheneum, 1980, pág. 226.

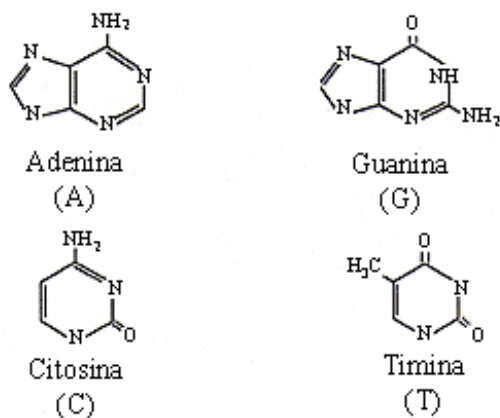


Figura 1. Bases nitrogenadas del ADN.

propiedades de conducción; aislante^{3 4}, semiconductor^{4 5 6 7} y conductor⁸; comportamientos eléctricos que dependen de características físicas como la longitud de la cadena, la temperatura, el medio donde se encuentra el ADN y la secuencia de pares de bases. Entre las secuencias más usadas en los experimentos tenemos las cadenas compuestas por un solo tipo de pares de bases (ya sea A-T o bien G-C) y el λ -ADN, una secuencia de ADN de 48502 pares de bases, proveniente del virus

-
- ³ D. PORATH, A. BEZRYADIN y S. et al DE VRIES. "Direct measurement of electrical transport through DNA molecules". En: *Nature* 403.6770 (2000), págs. 635-638. DOI: 10.1038/35001029.
- ⁴ SOMENATH ROY y col. "Direct Electrical Measurements on Single-Molecule Genomic DNA Using Single-Walled Carbon Nanotubes". En: *Nano Letters* 8.1 (2008), págs. 26-30. DOI: 10.1021/nl10716451.
- ⁵ P. TRAN, B. ALAVI y G. GRUNER. *Charge Transport along the λ -DNA Double Helix*. Inf. téc. 2000.
- ⁶ LINTAO CAI, HITOSHI TABATA y TOMOJI KAWAI. "Self-assembled DNA networks and their electrical conductivity". En: *Applied Physics Letters* 77.19 (2000), págs. 3105-3106. DOI: 10.1063/1.1323546.
- ⁷ K.-H. YOO y col. "Electrical Conduction through Poly(dA)-Poly(dT) and Poly(dG)-Poly(dC) DNA Molecules". En: (2001). DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.198102.
- ⁸ B. REULET. *Proximity-Induced*.

bacteriófago lambda, que se hospeda en la bacteria *Escherichia Coli*⁹.

El comportamiento aislante fue reportado en el año 2000, en un experimento realizado para clarificar el mecanismo de transporte de carga en una doble cadena poli(G)-poli(C), con 10.4 nm de longitud ó 30 pares de bases entre dos electrodos. Aquí se midió la conducción eléctrica del ADN en dos entornos distintos, a presión de 1 atm y en el vacío (10^{-6} torr)³. El resultado mostró un gap de voltaje de aproximadamente 2V, con una dependencia con la temperatura como se muestra en la figura 2. En un nuevo experimento realizado en 2008, se observaron propiedades aislantes en una cadena simple de ADN con 80 pares de bases, las cuales fueron depositadas en medio de dos nanotubos de carbono como electrodos⁴. Bajo estas condiciones determinaron que la resistencia de una cadena simple de ADN puede ser del orden de $10^{12}\Omega$.

En el 2000, también se reportaron resultados de propiedades semiconductoras en una doble cadena de ADN con 80 pares de bases de poli(G)-poli(C), colocada entre dos nanotubos de carbono que actúan como electrodos. El gap de voltaje fue de aproximadamente 1 V. La corriente en función del voltaje mostrada en la figura 3, indica resistencias que se encuentran en el rango de 25-40 G Ω en condiciones ambientales y entre 50-65 G Ω al vacío (10^{-5} torr). Otro experimento publicado en el año 2000, también reporto comportamiento semiconductor en una cadena de λ -DNA⁵. El experimento fue hecho en dos condiciones ambientales diferentes, uno con λ -DNA en una solución acuosa y otro con λ -ADN seco. Los resultados pueden observarse en la figura 4, donde a bajas temperaturas se observó un gap de energía de 0.3 eV y a temperatura ambiente una conductividad de 1.2×10^3 1/ Ω cm en

⁹ DETLEV GANTEN y KLAUS RUCKPAUL. "Bacteriophage Lambda". En: *Encyclopedic Reference of Genomics and Proteomics in Molecular Medicine*. Springer Berlin Heidelberg, 2006, págs. 126-126. DOI: 10.1007/3-540-29623-9_6267.

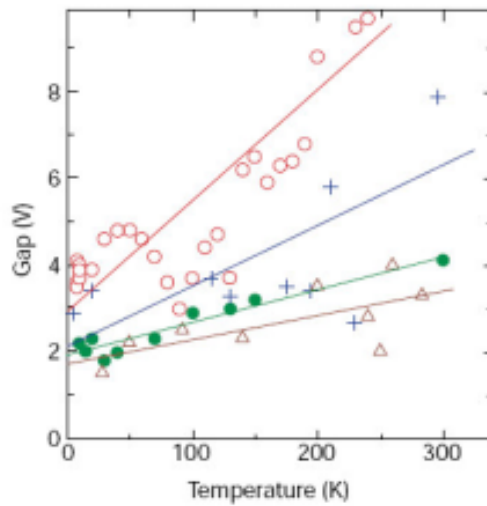


Figura 2. Variación del gap de voltaje en función de la temperatura para tres diferentes muestras. Fuente: [3].

solución y $1.9 \times 10^2 \text{ } 1/\Omega \text{ cm}$ para el ADN seco.

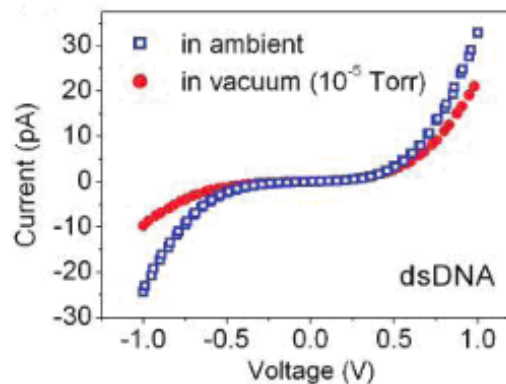


Figura 3. Corriente en función del voltaje característicos para una cadena doble de ADN en ambiente (azul) y vacío (rojo). Fuente: [4]

Durante el mismo año (2000) se reportaron propiedades conductoras en cadenas homogéneas poli(G)-poli(C) y poli(dA)-poli(dT); aquí uno de los extremos de la molécula de ADN fue recubierto con una capa de oro que actúa como electrodo, mientras que del otro extremo se ubicó en una punta recubierta de oro del microscopio de

fuerza atómica (por sus singlas en ingles AFM). Se aplicó una diferencia de voltaje entre el electrodo y la punta del AFM y se midió la corriente con un amperímetro. La figura 5 muestra el cambio de la resistencia para diferentes longitudes de las cadenas; La secuencia poli(dA)-poli(dT) presento resistencias mas altas comparadas con la configuración poli(G)-poli(C).

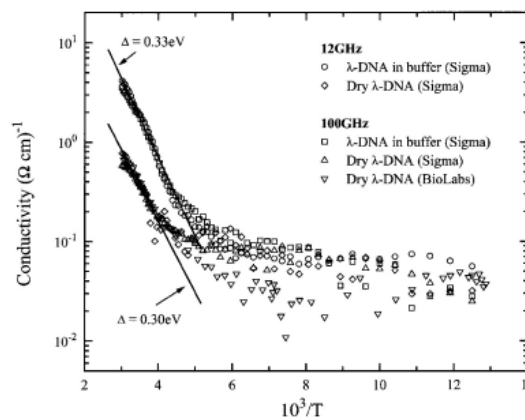
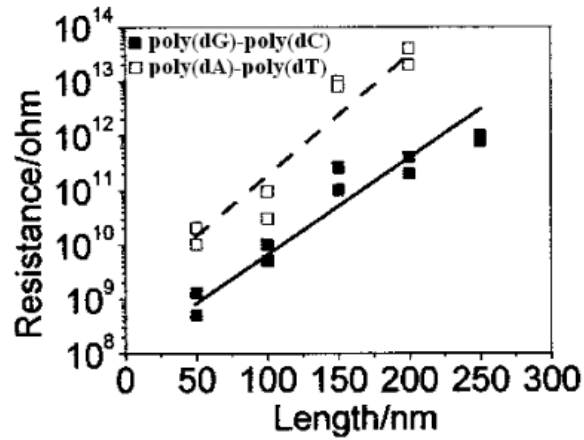


Figura 4. Conductividad de λ -DNA seco y λ -DNA en solución, en función del inverso de la temperatura medido a 12 y 100 GHz, con muestras obtenidas de diferentes laboratorios. Fuente: [5]

Un año mas tarde, en 2001, se reportó alta conductividad en una doble cadena λ -DNA con $16\mu\text{m}$ (aproximadamente 50000 pares de bases) de longitud entre dos electrodos metálicos⁸. Bajo una temperatura menor que 1K, la doble cadena de λ -ADN muestra comportamiento de superconductividad inducida. La figura 6(a) muestra la variación de la resistencia de tres moléculas de ADN con temperaturas en el rango de temperatura 1K a 300K . La resistencia del ADN 1, 2 y 3 a temperatura ambiente fue de 17 ,11 y 40 $\text{k}\Omega$, respectivamente. Además la resistencia el ADN 1, ADN 2 y ADN 3 incrementa con el decrecimiento de la temperatura como se muestra en la figura 6(b) con la aplicación de un campo magnético.



(b)

Figura 5. Variación de la resistencia en función de la longitud de la cadena de ADN para dos configuraciones, poli(G)-poli(C) y poli(dA)-poli(dT). Fuente: [6]

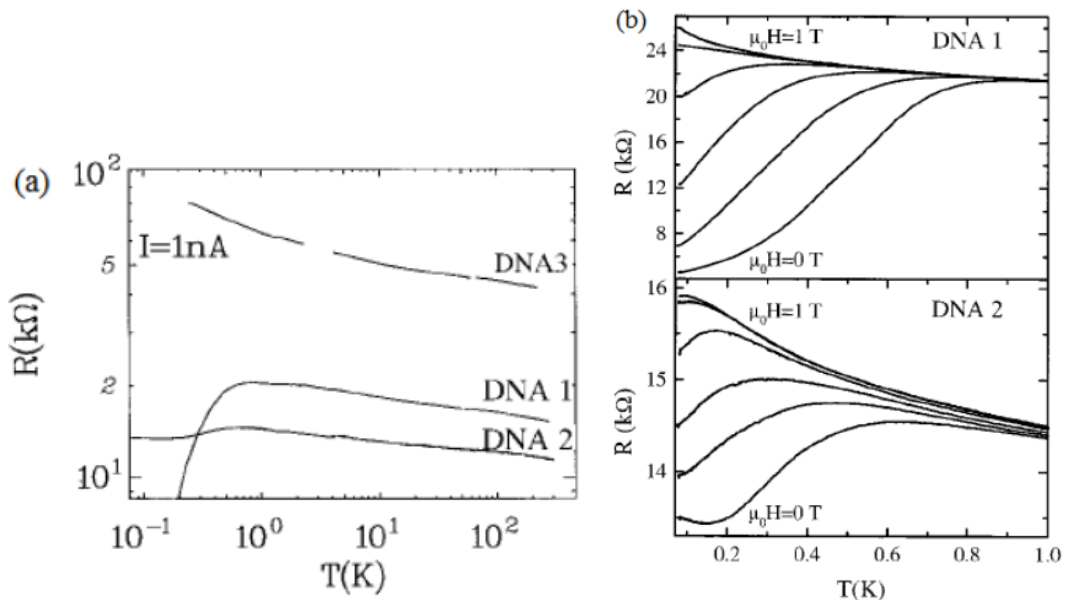


Figura 6. (a) Cambio de la resistencia de ADN 1, ADN 2 y ADN 3 con temperaturas de 1K a temperatura ambiente. (b) Resistencia de ADN 1, ADN 2 y ADN 3 en función de la temperatura con de campos magnéticos 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1T. Fuente: [8]

La caracterización de estos distintos comportamientos eléctricos no es posible con métodos como *ab-initio*, los cuales requieren recursos computacionales muy grandes para sistemas con muchos sitios atómicos; para el estudio pertinente y desde una perspectiva física, la aproximación tight-binding (TB), captura las propiedades esenciales del transporte de carga y permite trabajar con sistemas extensos con costos computacionales relativamente bajos.

Este trabajo responde a la necesidad de caracterizar el efecto de distintas variables presentes cuyo papel es fundamental en el entendimiento y caracterización del comportamiento eléctrico. En primer lugar se presentan los fundamentos teóricos (capítulo 1), donde se propone un modelo para el cambio en el parámetro de hopping debido a la temperatura. Luego se presentan los resultados del trabajo (capítulo 3) divididos en cuatro partes correspondientes al (i) estudio del efecto del backbone sobre la localización de carga sobre el sistema, (ii) la extensión de la función de onda en función de la longitud del sistema, (iii) el efecto desorden estructural (diferentes tipos de secuencia), la longitud de la cadena y la temperatura sobre el gap de energía del ADN, y por último (iv) el efecto de la hidratación sobre el sistema.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. MODELO TIGHT-BINDING PARA EL ADN

El alto costo computacional de las aproximaciones *ab-initio*, incluso en sistemas de tamaño mediano (es decir, cientos de átomos), limita su uso para los estudios de las propiedades de localización en macromoléculas de ADN¹⁰. Por lo tanto, el uso de modelos heurísticos como el tight-binding (TB) ha aumentado en los últimos años¹¹. Este método consiste en aproximar la función de onda electrónica como una superposición de funciones de onda atómicas, ortogonales entre sí y localizadas sobre cada sitio¹². En el presente trabajo, consideramos el modelo denominado: modelo de cuatro canales¹³, donde una cadena de pares de bases se une a sitios moleculares llamados *backbone* (azúcar-fosfato) como se muestra en la figura 7. Aquí, los círculos rojos superiores e inferiores representan los *backbone* y los círculos individuales más grandes de diferentes colores representan las cuatro bases nitrogenadas: A, T, G y C que tienen propiedades de correlación de corto alcance, esto es, solo los pares A-T (T-A) y G-C (C-G) son posibles a lo largo de la cadena.

¹⁰ FERNAND SPIEGELMAN y col. "Density-functional tight-binding: basic concepts and applications to molecules and clusters". En: *Advances in Physics: X* 5.1 (2020). PMID: 33154977, pág. 1710252. DOI: 10.1080/23746149.2019.1710252.

¹¹ HIROAKI YAMADA y KAZUMOTO IGUCHI. "Some effective tight-binding models for electrons in DNA conduction: A review". En: *Advances in Condensed Matter Physics* 2010 (2010). DOI: 10.1155/2010/380710.

¹² EFTHIMIOS KAXIRAS. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 2003. DOI: 10.1017/CB09780511755545.

¹³ YONG S. JOE y col. "Temperature and magnetic field effects on electron transport through DNA molecules in a two-dimensional four-channel system". En: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13.6 (2013), págs. 3889-3896. DOI: 10.1166/jnn.2013.7206.

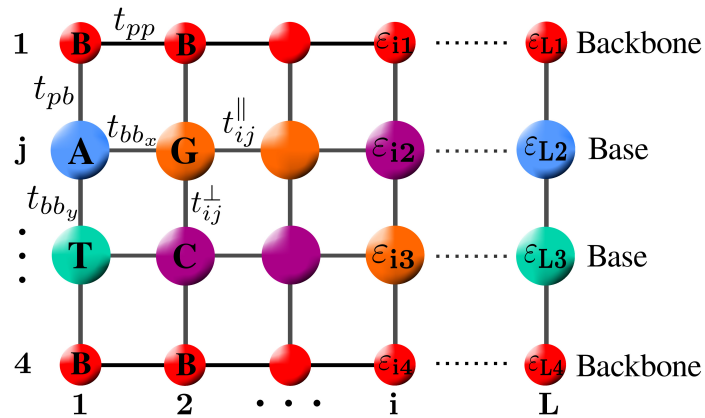


Figura 7. Modelo de cuatro canales para el transporte electrónico en ADN. Los sitios *backbone* (fosfato-azúcar) están dados como círculos rojos, mientras que, los círculos de diferentes colores representan cada una de las bases nitrogenadas (A, T, G y C). Los caminos electrónicos son mostrados como líneas continuas representados por un par de parámetros de hopping t_{ij}^{\perp} y t_{ij}^{\parallel} asociado a cada interacción orbital en dirección perpendicular y paralela al eje de la hélice, respectivamente.

Consideramos diferentes tipos de secuencias utilizadas experimentalmente, con diferentes concentraciones de pares de bases distribuidas aleatoriamente y finalmente cadenas ordenadas: ADN telomérico¹⁴ y sistemas compuestos por un único tipo de par de base. El telomérico es un tipo de secuencia presente en los extremos de los cromosomas de las células eucariotas y que varía dependiendo de la especie en la que se encuentra presente. Los telómeros juegan un importante papel ya que son los responsables de la estabilidad, la división y el tiempo de vida de la célula. En nuestro caso, hemos utilizado el telómero presente en los vertebrados como los humanos o los ratones, en el cual el patrón TTAGGG se repite sobre miles de bases.

El hamiltoniano del *modelo de cuatro canales* se puede escribir como:

¹⁴ DANIELA PRUŠÁKOVÁ y col. “Telomeric DNA sequences in beetle taxa vary with species richness”. En: *Scientific Reports* 11.1 (2021), pág. 13319.

$$H_{4C} = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^4 \varepsilon_{ij} |i, j\rangle \langle i, j| - \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^3 t_{ij}^{\perp} |i, j\rangle \langle i, j+1| - \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^4 t_{ij}^{\parallel} |i, j\rangle \langle i+1, j| + h.c \quad (1)$$

donde ε_{ij} son las energías de sitio efectivas de los sitios moleculares, t_{ij}^{\perp} el parámetro de hopping entre los sitios perpendiculares a la dirección de la cadena ($|i, j\rangle$ y $|i, j+1\rangle$), y t_{ij}^{\parallel} es el parámetro de hopping entre los sitios a lo largo de la cadena ($|i, j\rangle$ y $|i+1, j\rangle$) como se muestra en la figura 7. Aquí tomamos $\varepsilon_A = 8.24$ eV, $\varepsilon_T = 9.24$ eV, $\varepsilon_C = 8.87$ eV, $\varepsilon_G = 7.75$ eV, y $\varepsilon_B = 8.5$ eV como los potencial de ionización de las bases nitrogenadas ¹⁵ A, T, C y G, y el *backbone*, respectivamente.

1.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS PARÁMETROS DE HOPPING

Las bases nitrogenadas y el *backbone* son compuestos orgánicos planos, insaturados, tipo anillo de benceno ¹⁶. Por medio de cálculos del funcional de la densidad ¹⁷, se ha demostrado que las bases nitrogenadas y el *backbone* (fosfato-azúcar) son ricas en orbitales moleculares tipo π y π^* (ver figura 8(a)), los cuales están formados por la superposición de los orbitales atómicos p_z de los átomos de C, N y O. Los orbitales π (π^*) son perpendiculares a los pares de bases y apuntan a lo largo del eje

¹⁵ VICTOR MOSHCHALOV, HIROAKI YAMADA y KAZUMOTO IGUCHI. "Some Effective Tight-Binding Models for Electrons in DNA Conduction: A Review". En: *Advances in Condensed Matter Physics* 2010 (2010), pág. 380710.

¹⁶ R G ENDRES, D L COX y R R P SINGH. *Colloquium: The quest for high-conductance DNA*. Inf. téc.

¹⁷ P. J. DE PABLO y col. "Absence of dc-Conductivity in λ -DNA". En: *Phys. Rev. Lett.* 85 (23 2000), págs. 4992-4995. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.4992.

helicoidal(ver figura 8(b)). Cada interacción orbital entre sitios (es decir, diferentes grupos moleculares) es representada por un parámetro de hopping t_{ij} (ver figura 7).

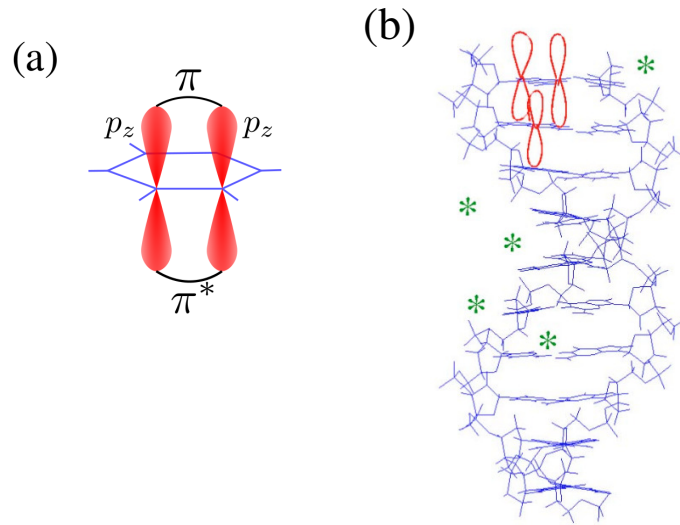


Figura 8. (a) Orbitales atómicos p_z los cuales forman enlaces tipo π (π^*). (b) Doble hélice de ADN. Algunos orbitales atómicos p_z (lóbulos verticales) perpendiculares a los pares de bases son mostrados. Fuente: [18]

En el esquema de Slater-Koster ^{18 19}, los parámetros de hopping t_{ij} dependen de la distancia inter-orbital d_{ij} (ver figura 9), por lo tanto, una suposición razonable es que el parámetro de hopping tenga un decaimiento exponencial con la distancia entre los sitios y sea dado por;

$$t_{ij} = t_{ij}^0 e^{-\left(\frac{d_{ij}}{d_{ij}^0} - 1\right)} = t_{ij}^0 e^{-\left(\frac{\langle \Delta R_{ij} \rangle}{d_{ij}^0}\right)} \quad (2)$$

donde $\langle \Delta R_{ij} \rangle = \langle d_{ij} - d_{ij}^0 \rangle$ es la amplitud de vibración del grupo molecular. A muy

¹⁸ J. C. SLATER y G. F. KOSTER. "Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem". En: *Phys. Rev.* 94 (6 1954), págs. 1498-1524. DOI: 10.1103/PhysRev.94.1498.

¹⁹ D A PAPACONSTANTOPOULOS y M J MEHL. "The Slater Koster tight-binding method: a computationally efficient and accurate approach". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15.10 (2003), R413-R440. DOI: 10.1088/0953-8984/15/10/201.

bajas temperaturas los grupos moleculares permanecen muy cerca a la posición de equilibrio d_{ij}^0 , y por lo tanto, $t_{ij} \approx t_{ij}^0$, donde t_{ij}^0 corresponde al parámetro de hopping entre sitios moleculares calculado a $T = 0$ K. A temperatura $T = 0$ K, el parámetro de hopping entre bases nitrogenadas del mismo par de bases, la cuál representa los enlaces de hidrógeno que las vincula entre sí, es dado por $t_{ij}^\perp = t_{bb_y}^0 = 0.5$ eV. Como las bases nitrogenadas están acopladas a los sitios *backbone* mediante enlaces covalentes, a $T = 0$ K tenemos el parámetro de hopping $t_{ij}^\perp = t_{pb}^0 = 3$ eV. Por otro lado, el enlace Van der Waals entre las bases nitrogenadas de distinto par a lo largo de la cadena es representado por el parámetro de hopping $t^\parallel = t_{bb_x}^0 = 1$ eV, mientras que el enlace covalente entre los sitios *backbone* esta dado por el parámetro de hopping $t^\parallel = t_{pp}^0 = 2$ eV²⁰. En la literatura se han propuesto varios conjuntos de parámetros tight-binding^{13 21}; cabe resaltar, que la elección de parámetros tight-binding esa lejos de estar determinados de forma única. Las distancias de equilibrio típicas para moléculas de ADN han sido obtenidas por medio de cálculos de química cuántica^{22 23 24}. Un esquema de los parámetros geométricos en equilibrio son mostrados en la figura 9. Aquí, usamos $d_{pp}^0 = 0.33$ nm para la distancia de equilibrio entre los sitios *backbone*, $d_{bb_x}^0 = 0.33$ nm entre pares de bases vecinos en la dirección del eje de la hélice, $d_{bb_y}^0 = 1.09$ nm como la distancia entre

²⁰ G. CUNIBERTI y col. “Tight-Binding Modeling of Charge Migration in DNA Devices”. En: 2007, págs. 1-20. DOI: 10.1007/978-3-540-72494-0_1. arXiv: 0707.3224.

²¹ K. A. RAHMI y E. YUDIARSAH. “I-V characteristics of a four-chain DNA model in environment disorder”. En: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2023. 1. American Institute of Physics Inc., 2018, pág. 020045. DOI: 10.1063/1.5064042.

²² MARCO ZOLI. “End-to-end distance and contour length distribution functions of DNA helices”. En: *Journal of Chemical Physics* 148.21 (2018), pág. 214902. DOI: 10.1063/1.5021639.

²³ J.D. WATSON. *Molecular Biology of the Gene*. Pearson Education, 2004.

²⁴ MASATERU TANIGUCHI y TOMOJI KAWAI. “Electronic structures of A- and B-type DNA crystals”. En: *Phys. Rev. E* 70 (1 2004), pág. 011913. DOI: 10.1103/PhysRevE.70.011913.

bases nitrogenadas y $d_{pb}^0 = 0.63$ nm para la distancia entre bases nitrogenadas y *backbone*. Por otro lado, a altas temperaturas, el cambio en la longitud del enlace conduce a diferentes hopping entre sitios vecinos.

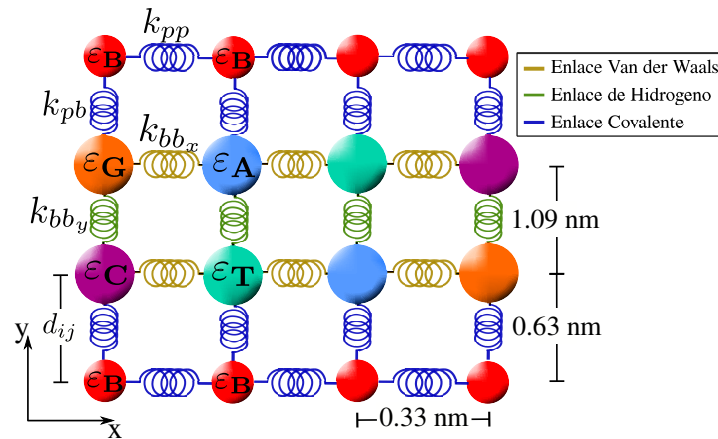


Figura 9. Representación de las interacciones entre sitios moleculares en el modelo de cuatro canales bajo la aproximación armónica, caracterizada por constantes elásticas k_{ij} las cuales dependen del tipo de enlace molecular.

La temperatura es uno de los factores más importantes en los experimentos con ADN ²⁵, ya que la variación de la temperatura induce movimientos macroscópicos de flexión, estiramiento y torsión. Partiendo del teorema de equipartición, el cual establece que cada grado de libertad cuadrático introduce una energía promedio igual a $\frac{1}{2}k_B T$, y tomando la aproximación armónica de los potenciales de interacción entre los sitios moleculares cerca de la posición de equilibrio, podemos estimar la amplitud y vibración como función de la temperatura T

$$\frac{1}{2}k_{ij} \langle (\Delta R_{ij})^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$$

²⁵ ROMAN ZHURAVEL y col. "Backbone charge transport in double-stranded DNA". En: *Nature Nanotechnology* 15.10 (2020), págs. 836-840.

$$\langle \Delta R_{ij} \rangle = \sqrt{\frac{k_B T}{k_{ij}}}, \quad (3)$$

donde k_B la constante de Boltzmann y k_{ij} es la constante elástica entre dos sitios vecinos, necesaria en la aproximación armónica. De esta forma el parámetro de hopping es dado por:

$$t_{ij} = t_{ij}^0 e^{-\left(\frac{1}{d_{ij}^0} \sqrt{\frac{k_B T}{k_{ij}}}\right)} \quad (4)$$

Experimentalmente se ha mostrado la relación entre la fuerza y la extensión en moléculas de ADN²⁶, donde los resultados arrojaron diferentes variaciones de la curva dependientes de la fuerza ejercida sobre el sistema como se puede observar en la figura 10; sin embargo, un estudio más reciente basado en el estudio dinámico de las macromoléculas, mediante la aplicación de un modelo elástico de red en conjunto con espectroscopia Raman, ha determinado las constantes elásticas asociadas a los enlaces covalentes²⁷. Y que la relación entre los enlaces covalentes, de hidrógeno y Van der Waals es 1:10:100²⁸, como se ilustra en la figura 9. De esta forma usamos un conjunto de cuatro constantes de resorte: k_{pp} , k_{pb} , k_{bbx} y k_{bby} que representan el acoplamiento entre *backbone-backbone*, *backbone-base* y la base-base en x y y , respectivamente, basados en los enlaces mostrados en el modelo de la figura

²⁶ MARK C. WILLIAMS, IOULIA ROUZINA y VICTOR A. BLOOMFIELD. "Thermodynamics of DNA interactions from single molecule stretching experiments". En: *Accounts of Chemical Research* 35.3 (2002), págs. 159-166. DOI: 10.1021/ar010045k.

²⁷ MINGWEN HU y col. "Precise spring constant assignment in elastic network model for identification of vibration frequency and modeshape". En: *Journal of Mechanical Science and Technology* 24.9 (2010), págs. 1771-1780.

²⁸ MIN HYEOK KIM y col. "A mass weighted chemical elastic network model elucidates closed form domain motions in proteins". En: *Protein Science* 22.5 (2013), págs. 605-613. DOI: <https://doi.org/10.1002/pro.2244>.

11. En el cálculo, hemos utilizado $k_{pp} = 43.75 \text{ eV/nm}^2$ y $k_{pb} = 43.75 \text{ eV/nm}^2$, que están asociadas con enlaces covalentes entre las macromoléculas. Mientras que, $k_{bby} = 4.375 \text{ eV/nm}^2$ representa la aproximación de potenciales que describen el enlace de hidrógeno entre las dos bases en un par dado y $k_{bbx} = 0.4375 \text{ eV/nm}^2$ un enlace de van der Waals entre pares de bases vecinos en la dirección de la hélice²⁸

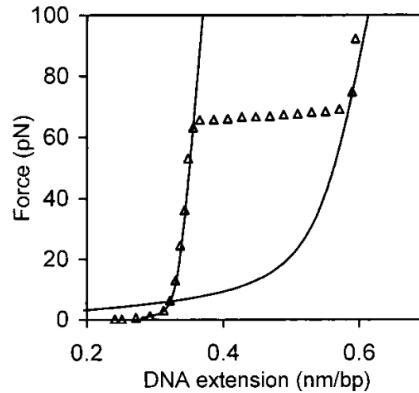


Figura 10. Superior: Diagrama esquemático de la fuerza inducida sobre el ADN. Inferior: Curva de estiramiento del ADN con alto contenido de sal (Δ). Fuente: [26]

1.3. LOCALIZACIÓN

La localización es una medida de la extensión espacial de la función de onda en un sistema. Esta medida está relacionada con la probabilidad de encontrar un electrón sobre una región del sistema. La localización está fuertemente influenciada por el grado de desorden, el cuál físicamente se asocia con la presencia de impurezas,

²⁹ SOOJIN JO y col. "Vibrational characteristics of DNA nanostructures obtained through a mass-weighted chemical elastic network model †". En: (2017). DOI: 10.1039/c7ra06125k.

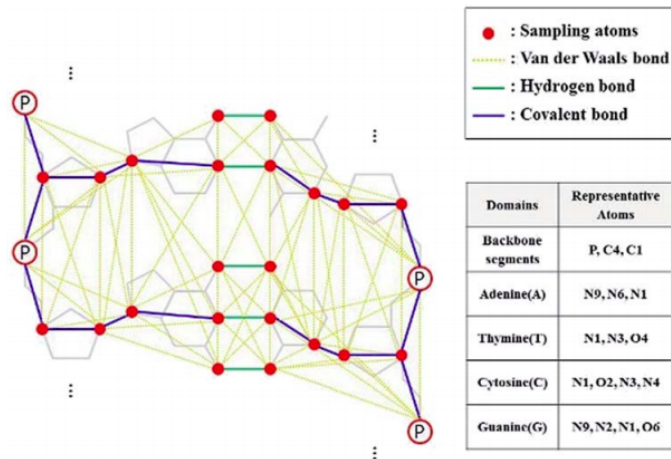


Figura 11. Representación gráfica del ADN. Los puntos rojos son los átomos representativos de cada dominio, mientras que los enlaces Van der Waals, de hidrógeno y covalentes son representados mediante línea de diferentes colores. Fuente: [29]

vacancias y dislocaciones en el sistema en estudio. En un sistema periódico es bien conocido que cualquier tipo de desorden introducido en el sistema debe producir transiciones entre estados de diferente energía, de modo que la interferencia destructiva o constructiva de las ondas determinará si la función de onda electrónica se confina en una parte del sistema (se localiza) o si por el contrario se extiende sobre el sistema (se deslocaliza)^{30 31}.

1.3.1. RAZÓN DE PARTICIPACIÓN

Para definir el grado de localización de un estado electrónico en función de la energía, para sistemas finitos con límites abier-

³⁰ B KRAMER y A MACKINNON. "Localization: theory and experiment". En: *Reports on Progress in Physics* 56.12 (1993), págs. 1469-1564. DOI: 10.1088/0034-4885/56/12/001.

³¹ D.J. THOULESS. "Electrons in disordered systems and the theory of localization". En: *Physics Reports* 13.3 (1974), págs. 93 -142. DOI: [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(74\)90029-5](https://doi.org/10.1016/0370-1573(74)90029-5).

tos, usamos la razón de participación (RP)^{30 32 33 34}. La razón de participación se define bajo la aproximación tight-binding como:

$$RP(E) = \frac{1}{4L \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^4 |\psi_{ij}(E)|^4} \quad (5)$$

donde $\psi_{ij}(E)$, es la función de onda (vector propio) en el sitio ij -th asociado al valor propio E . Por tanto, la probabilidad de encontrar la partícula en el sitio ij viene dada por $|\psi_{ij}(E)|^2$. Para estados localizados, esto es, donde la función de onda se sitúa sobre una porción del sistema (ver figura 12(a)), la RP tiende a cero ($RP(E) \rightarrow 0$) en el límite termodinámico $L \rightarrow \infty$; mientras que en un estado deslocalizado (ver figura 12(b)), la función de onda es uniformemente distribuida, ($|\psi_{ij}(E)|^2 = \frac{1}{4L}$) y conducirá a valores de $RP(E) \rightarrow 1$. En el caso particular de un estado deslocalizado efectivamente, la función de onda ocupa una fracción del sistema y $RP(E)$ convergerá a un valor finito ($2/3$)³⁰.

Aquí el hamiltoniano del sistema H_{4C} , puede ser descrito en forma matricial (ecuación 7), lo que nos permite determinar el conjunto de $4L$ autovalores E y sus correspondientes autovectores $|\psi_{ij}\rangle$ al solucionar la ecuación secular:

$$(E\mathbf{I} - \mathbf{H}_{4C}) |\psi_{ij}(E)\rangle = \mathbf{0} \quad (6)$$

³² R. J. BELL y P. DEAN. "Atomic vibrations in vitreous silica". En: *Discussions of the Faraday Society* 50.0 (1970), págs. 55-61. DOI: 10.1039/DF9705000055.

³³ J T EDWARDS y D J THOULESS. "Numerical studies of localization in disordered systems". En: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5.8 (1972), págs. 807-820. DOI: 10.1088/0022-3719/5/8/007.

³⁴ ANDRE M C SOUZA, GUILHERME M A ALMEIDA y EDUARDO R MUCCIOLO. "Localization properties of a two-channel 3D Anderson model". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 32.28 (2020), pág. 285504. DOI: 10.1088/1361-648x/ab8155.

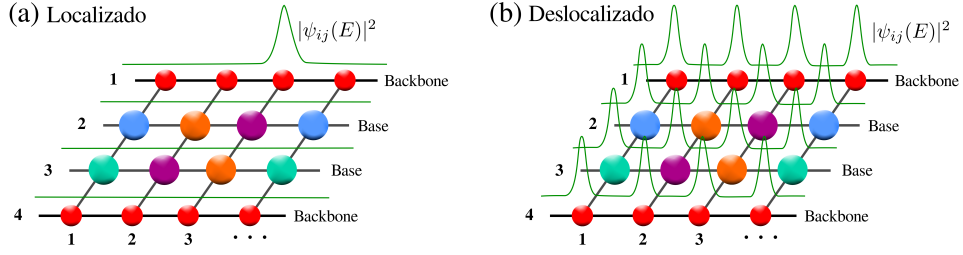


Figura 12. Representación de la densidad de probabilidad (líneas continuas verdes) sobre un sistema de cuatro cadenas para dos casos ideales: (a) localizado y (b) deslocalizado.

donde I es conocida como la matriz identidad.

$$\mathbf{H}_{4C} = \begin{array}{c}
 \begin{array}{cccccccccc}
 & |1, 1\rangle & |1, 2\rangle & |1, 3\rangle & |1, 4\rangle & |2, 1\rangle & \cdots & |L, 2\rangle & |L, 3\rangle & |L, 4\rangle \\
 \langle 1, 1| & \varepsilon_{11} & -t_{pb} & 0 & 0 & -t_{pp} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 1, 2| & -t_{pb} & \varepsilon_{12} & -t_{bb_y} & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 1, 3| & 0 & -t_{bb_y} & \varepsilon_{13} & -t_{pb} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 1, 4| & 0 & 0 & -t_{pb} & \varepsilon_{14} & 0 & \ddots & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 2, 1| & -t_{pp} & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{21} & \ddots & 0 & 0 & 0 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & -t_{pb} & 0 & 0 \\
 \langle L, 2| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t_{pb} & \varepsilon_{L2} & -t_{bb_y} & 0 \\
 \langle L, 3| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t_{bb_y} & \varepsilon_{L3} & -t_{pb} \\
 \langle L, 4| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t_{pb} & \varepsilon_{L4}
 \end{array}
 \end{array} \quad (7)$$

La diagonalización de la matriz \mathbf{H}_{4C} (ecuación 7) es realizada mediante la librería *numpy* del lenguaje de programación *Python3*.

1.3.2. NÚMERO DE PARTICIPACIÓN Una cantidad que permite verificar la transición de localización-deslocalización en función de la longitud de la cadena L es el

número de participación (NP)^{35 36} definido por

$$NP(E) = 4L \times RP = \frac{1}{\sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^4 |\psi_{ij}(E)|^4} \quad (8)$$

En el caso idealmente localizado(ver figura 12(a)), donde la función de onda electrónica se localiza sobre un único sitio del sistema, tenemos que la probabilidad de encontrar la partícula en dicho sitio es $|\psi_{31}(E)|^2 = 1$, mientras que la probabilidad en los demás sitios del sistema es nula, es decir, $|\psi_{ij}(E)|^2 = 0$. La suma de las densidades de probabilidad al cuadrado de todo el sistema es

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^4 (|\psi_{ij}(E)|^2)^2 &= \left[(|\psi_{11}(E)|^2)^2 + (|\psi_{21}(E)|^2)^2 + (|\psi_{31}(E)|^2)^2 + \dots + (|\psi_{L1}(E)|^2)^2 \right] + \\ &\quad \left[(|\psi_{12}(E)|^2)^2 + \dots + (|\psi_{L2}(E)|^2)^2 \right] + \dots + \left[(|\psi_{14}(E)|^2)^2 + \dots + (|\psi_{L4}(E)|^2)^2 \right] \\ &= \left[\cancel{(|\psi_{11}(E)|^2)^2}^0 + \cancel{(|\psi_{21}(E)|^2)^2}^0 + \cancel{(|\psi_{31}(E)|^2)^2}^1 + \dots + \cancel{(|\psi_{L1}(E)|^2)^2}^0 \right] + \\ &\quad \cancel{\left[(|\psi_{12}(E)|^2)^2 + \dots + (|\psi_{L2}(E)|^2)^2 \right]}^0 + \dots + \cancel{\left[(|\psi_{14}(E)|^2)^2 + \dots + (|\psi_{L4}(E)|^2)^2 \right]}^0 \\ &\implies \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^4 (|\psi_{ij}(E)|^2)^2 = 1 \end{aligned}$$

³⁵ D. A. PARSHIN y H. R. SCHOBBER. "Distribution of Fractal Dimensions at the Anderson Transition". En: *Phys. Rev. Lett.* 83 (22 1999), págs. 4590-4593. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.4590.

³⁶ F. EVERS y A. D. MIRLIN. "Fluctuations of the Inverse Participation Ratio at the Anderson Transition". En: *Phys. Rev. Lett.* 84 (16 2000), págs. 3690-3693. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.3690.

de tal forma que el resultado para el número de participación es

$$NP = \frac{1}{1} = 1$$

En el caso completamente deslocalizado, la función de onda se localiza uniformemente sobre todo el sistema (ver figura 12(b)) y la probabilidad de encontrar la partícula en cualquier sitio del sistema es constante $|\psi_{ij}(E)|^2 = \frac{1}{4L}$, de modo que la suma de la contribución de las probabilidades sobre todo el sistema es

$$\sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^4 \left(\frac{1}{4L} \right)^2 = \frac{1}{16L^2} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^4 1 = \frac{4L}{16L^2} = \frac{1}{4L}$$

Entonces, el número de participación es

$$NP = \frac{1}{1/4L} = 4L$$

En resumen, mientras que RP representa simplemente una fracción, NP sería una medida del número real de sitios que tienen una amplitud de función de onda apreciable a una energía dada.

1.3.3. DENSIDAD DE ESTADOS La densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés, Density Of States), en un sistema físico se define como el número de estados por energía $\frac{dN}{dE}$, esto quiere decir la cantidad de estados accesibles y/u ocupados en un intervalo de energía. Así la densidad de estados nos permite obtener una descripción de la ocupación de los niveles de energía de un sistema ya sea finito o infinito, y con este determinar el comportamiento electrónico del material: aislante, semiconductor o conductor. La DOS como función de E se puede calcular haciendo una suma todos los niveles de energía sobre el intervalo unitario de energía, usando

la siguiente ecuación

$$\text{DOS}(E) = \frac{1}{N} \sum_k \delta(E - E_k), \quad (9)$$

donde N es el número total de estados. Aquí, E_k corresponde a valores propios obtenidos de la diagonalización de H_{4C} . Con el fin de ejemplificar el cálculo de la densidad de estados, en la figura 13, se ilustra una estructura de bandas arbitraria en función del número de onda k (izquierda) y la DOS calculada a groso modo para dicha estructura de bandas (derecha).

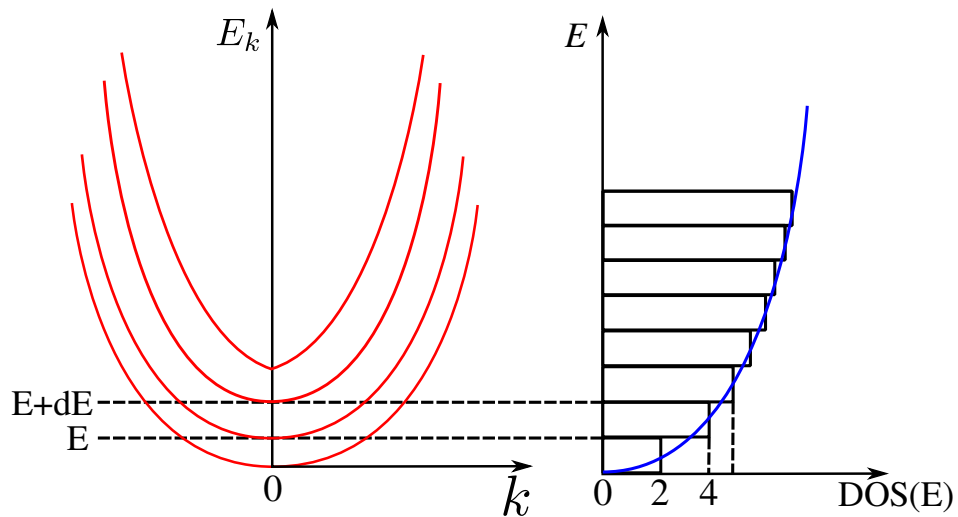


Figura 13. Representación de una banda de energía parabólica (izquierda) y la densidad de estados correspondiente(derecha).

La DOS se puede interpretar como la densidad de líneas de la estructura de bandas en el rango $[E, E + dE]$. Entonces, por ejemplo, para el rango mostrado en la figura 13 la cantidad de líneas presentes de la estructura de bandas es 4, lo que indica que hay cuatro estados dentro del rango de energía $E_k \in [E, E + dE]$. Cuando el ancho dE tiende a cero ($dE \rightarrow 0$), la $\text{DOS}(E)$ se convierte en un función uniforme de E ilustrada por la línea continua azul.

2. METODOLOGÍA

Basándonos en la aproximación TB y en el modelo de cuatro canales del ADN expuesto anteriormente, se construyó el hamiltoniano TB (1) que describe el sistema dentro del lenguaje de programación *Python3*. En segundo lugar, se realizó la diagonalización dicho Hamiltoniano mediante la librería *numpy*, y así determinar las energías E y los estados electrónicos del sistema ψ ; con esta información se obtuvo la densidad de estados, la razón de participación. Estos resultados son comparados con la densidad de estados y la razón de participación calculada del modelo de una cadena de dos canales o modelo *ladder* para el ADN descrito en el anexo 1. Seguidamente se gráfico la función de onda electrónica del sistema para dos estados cercanos al gap de energía para evidenciar la localización de los estados electrónicos sobre el sistema.

Una vez construido el Hamiltoniano para el modelo de cuatro canales del ADN, se varió la longitud sistema desde 4 pb hasta 5000 pb para diferentes temperatura. Se determinó estado de mayor RP sobre la banda de valencia de cada uno de estos sistemas y se calculó el número de participación para dichos estados. Por otro lado, se estudió el grado de desorden estructural, variando la concentración de pares de bases distribuidos aleatoriamente, de modo que se empezó con cadenas totalmente homogéneas, es decir, con un solo tipo pares de bases nitrogenadas (A-T) y disminuyendo la concentración de estas, hasta terminar en un estado totalmente desordenado (50 % A-T y 50 % G-C). Para cada uno de los casos se midió el gap de energía obtenido de la curva descrita por la razón de participación (RP). A continuación, también se midió el gap de energía, esta vez variando la longitud del sistema.

Luego, se implementó otro tipo de desorden debido a la presencia de impurezas en

el sistema. Para esto se varió aleatoriamente la energía de cada uno de los sitios del sistema dentro de un rango determinado por el desorden añadido W , de modo, que la energía podría mantenerse igual, o tomar cualquiera de los valores permitidos por el desorden. Aquí, se midió el gap de energía como función del desorden para diferentes temperaturas, y la RP a temperatura $T = 200$ K para diferentes valores de desorden.

El proyecto realizado es un trabajo de cálculo numérico, basado en modelos bien establecidos y fundamentados en la literatura. Los integrantes tienen experiencia en propiedades ópticas y electrónicas abordadas por métodos de funciones de Green y modelos heurísticos para estructuras electrónicas, que son los marcos teóricos del proyecto.

3. RESULTADOS

3.1. EL PAPEL DEL *backbone* EN EL COMPORTAMIENTO CONDUCTOR DEL ADN

Para revelar el efecto del *backbone* en el comportamiento conductor del ADN, en la figura 14 comparamos la DOS y el promedio de RP en función de la energía para una cadena de ADN modelada como un sistema de dos canales (Figura 14(a)) y para una cadena de ADN modelada como un sistema de cuatro canales, donde el *backbone* es explícito (Figura 14(b)). Se tomó en ambos casos, una temperatura finita de $T = 300$ K, considerando una longitud de sistema de 100 pares de bases (correspondientes a 30 nm). Los resultados representados son promedios sobre 10000 configuraciones de desorden para cada energía, donde cada par de base tiene la misma concentración $\eta_{A-T} = 50\%$ y $\eta_{G-C} = 50\%$.

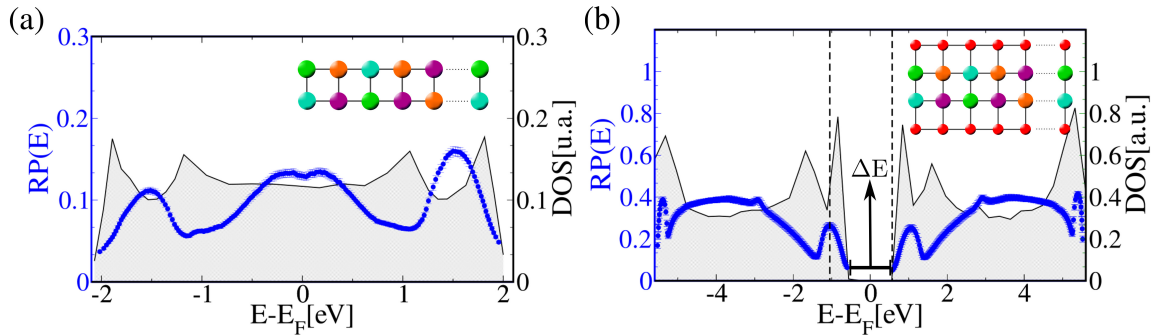


Figura 14. Promedio de la razón de participación y densidad de estados en función de la energía para: (a) cadena de doble hebra de ADN (sin *backbone*) y (b) para el modelo de *cuatro canales*, en ambos casos se tomo con 100 pares de bases de longitud a temperatura $T=300$ K.

La figura 14(a) muestra la RP para una cadena doble de ADN, esta es una función continua respecto a la energía E , y muestra tres picos (a una energía de -1.5 eV, 0 eV y 1.5 eV) que alcanzan un valor máximo de $RP = 0.13$. En el caso ideal, para

una cadena doble de ADN(sin *backbone*) ordenada y no correlacionada, a $T = 0$ K, estos valores son muy cercanos a $PR = 0.6$ ³¹. Cabe resaltar, que en caso de una cadena doble de ADN sin *backbone*, y sin correlación entre los pares de bases A-T y G-C, la PR tiene un valor promedio significativamente más bajo que en el caso que se incluye la correlación entre las bases ^{37 38}; esto indica que la correlación de bases de corto alcance y la temperatura aumentan y disminuyen la RP, respectivamente. Estos resultados sugieren que para los sistemas basados en ADN, la extensión de la función de onda nos permite caracterizar las propiedades electrónicas. En particular, si los estados electrónicos son des-localizados, y el ADN tiene comportamiento conductor.

La figura 14(b) muestra la RP para una cadena doble de ADN con *backbone* (modelo de cuatro canales). Aquí, mostramos que la adición de los *backbone* abre un gap de energía de aproximadamente $\Delta E = 1.2$ eV cuando $T = 300$ K. Esto significa que los *backbone* afectan la localización de la función de onda, y por lo tanto, las propiedades de transporte como la conductancia, la corriente y la distribución de carga a temperatura ambiente. Un artículo reciente presenta evidencia experimental de que el *backbone* crea un gap en el ADN ²⁵. La DOS de ambos sistemas (Figura 14) muestra que las singularidades de van Hove ³⁹ no son destruidas por el des-

³⁷ H. CARRILLO-NUÑEZ y PETER A. SCHULZ. "Localization of electronic states in finite ladder models: Participation ratio and localization length as measures of the wave-function extension". En: *Physical Review B* 78.23 (2008), pág. 235404. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.235404.

³⁸ R. A. CAETANO y P. A. SCHULZ. "Sequencing-Independent Delocalization in a DNA-Like Double Chain with Base Pairing". En: *Phys. Rev. Lett.* 95 (12 2005), pág. 126601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.126601.

³⁹ VADIM I. PULLER y SLAVA V. ROTKIN. "Characterization of DNA-carbon nanotube hybrids by their van Hove singularities". En: *Nanomodeling II*. Ed. por Akhlesh Lakhtakia y Sergey A. Maksimenko. Vol. 6328. International Society for Optics y Photonics. SPIE, 2006, págs. 85 -87. DOI: 10.1117/12.681050.

orden de la cadena. Dos picos son más pronunciados para la cadena de ADN de doble hebra con *backbone*, en la parte superior e inferior de la banda de valencia y conducción, respectivamente. Por lo tanto, el *backbone* introduce un cambio dramático en el grado de localización de la función de onda, generando bandas planas⁴⁰ donde los estados son completamente localizados (como lo indica la línea punteada en 0.57 eV en la figura 14(b)). Nuestros resultados muestran que los *backbone* juegan un papel importante en la localización del orbital molecular ocupado más alto (HOMO por sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) y la localización del orbital molecular no ocupado de más energía (LUMO de sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), esto permite un mejor entendimiento de los resultados contradictorios que muestran el ADN como un aislante⁴¹, semiconductor⁶ y comportamiento metálico⁴².

La figura 15 muestra el grado de localización mediante la extensión de la función de onda de dos estados electrónicos de una cadena doble de ADN, con 100 pares de bases de largo y sitios *backbone* a $T = 300$ K. En la figura 15(a) tomamos un estado como una única configuración de desorden a $E - E_F = 0.57$ eV (ver Figura 14(b)). Por otro lado, en la figura 15(b), mostramos la extensión de la función de onda para un estado electrónico a $E - E_F = -1.05$ eV. En ambos casos la extensión de la función de onda se localiza de forma diferente en los sitios de *backbone* y en los sitios de los pares de bases; la contribución de los sitios *backbone* es claramente más significativa que de los pares de bases. Para $E - E_F = 0.57$ eV la función de onda

⁴⁰ R DI FELICE, A CALZOLARI y H ZHANG. "Towards M/metalated DNA-based structures". En: *Nanotechnology* 15.9 (2004), págs. 1256-1263. DOI: 10.1088/0957-4484/15/9/025.

⁴¹ GIDEON I. LIVSHITS y col. "Long-range charge transport in single G-quadruplex DNA molecules". En: *Nature Nanotechnology* 9.12 (2014), págs. 1040-1046.

⁴² HANS-WERNER FINK y Christian Schönberger. "Electrical conduction through DNA molecules". En: *Nature* 398.6726 (1999), págs. 407-410.

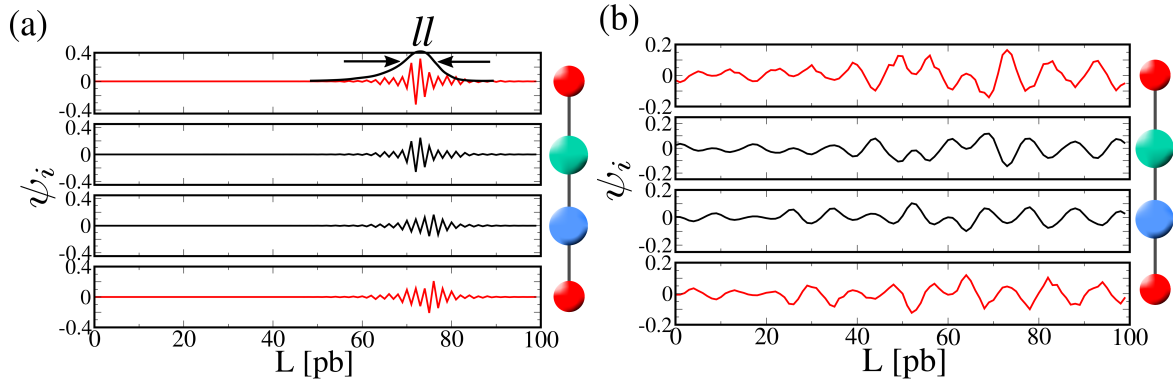


Figura 15. Función de onda electrónica a lo largo de las cuatro cadenas del sistema *four-channel*, a temperatura $T=300$ K para los estados energéticos:(a) 0.57 eV y (b) -1.05 eV.

tiene una envolvente exponencial caracterizada por una longitud de localización⁴³ de 20 pares de bases ($l = 20$ pb), menor que el tamaño del sistema ($L = 100$ pb). Por lo tanto, el estado electrónico está en el régimen localizado $L \gg l$ ⁴⁴. Para el estado $E - E_F = -1.05$ eV, La función de onda se extiende por todo el sistema, con una longitud de localización del orden del sistema ($l \approx L$), lo que sugiere que para sistemas finitos la extensión de la función de onda para energías lejanas del gap puede ser importante para usar el ADN como un excelente conductor.

3.2. EXTENSIÓN DE LA FUNCIÓN DE ONDA A ESCALAS MESOSCÓPICAS

En la figura 16 investigamos la extensión de la función de onda como función de la longitud L del sistema. Para esto, calculamos el NP (ecuación 8) como una fun-

⁴³ V. M. K. BAGCI y A. A. KROKHIN. "Electron localization in a two-channel tight-binding model with correlated disorder". En: *Phys. Rev. B* 76 (13 2007), pág. 134202. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.134202.

⁴⁴ THOMAS GUHR, AXEL MÜLLER-GROELING y HANS A. WEIDENMÜLLER. "Random-matrix theories in quantum physics: common concepts". En: *Physics Reports* 299.4 (1998), págs. 189-425. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(97\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(97)00088-4).

ción de la longitud de la cadena L , siempre en la resonancia de PR que aparece en la banda de valencia (figura 14(b)). Las diferentes curvas corresponden a diferentes temperaturas, introduciendo la sensibilidad a las condiciones ambientales. Aquí, una transición del régimen localizado ($NP \ll 4L$) al deslocalizado ($NP > 4L$) implicaría un cruce de NP del área blanca al área gris; la línea discontinua separa el régimen localizado y deslocalizado, y muestra los estados efectivamente deslocalizados ($NP \approx 4L$).

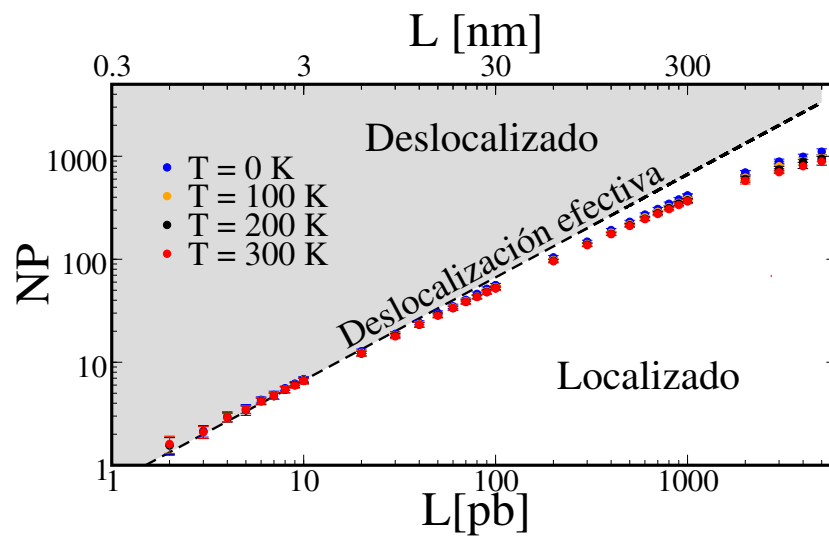


Figura 16. Número de participación en el máximo valor de RP en función de la longitud de la cadena para diferentes temperaturas. Ambos ejes están expresados en escala logarítmica.

Se puede observar que el NP muestra un aumento lineal con la longitud de la cadena pero nunca es mayor a la longitud del sistema (no sobrepasa la línea discontinua); para longitudes por debajo de 1000 pb (300 nm), el NP muestra la misma pendiente de la curva discontinua, representando una delocalización efectiva, esto es $NP \approx 4L$ pb. Por otro lado, para a longitudes sobre 1000 pb, el NP es menor que la longitud de la cadena $NP \ll 4L$ pb representando un régimen localizado; además, para a longitudes sobre 5000 pb (límite termodinámico) se vuelve independiente de la longitud alcanzando una saturación de alrededor de miles de pares de bases. Note que

el incremento en la temperatura disminuye el NP a la misma longitud dentro de la escala de longitud mesoscópica (a longitudes superiores a 1000 pb). Esto muestra una fuerte dependencia del NP a la condición ambiental, ya que las variaciones en el NP sugieren modificaciones en la distribución de carga en el ADN.

3.3. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA, LONGITUD DEL SISTEMA Y LA SECUENCIA EN EL GAP DE ENERGÍA

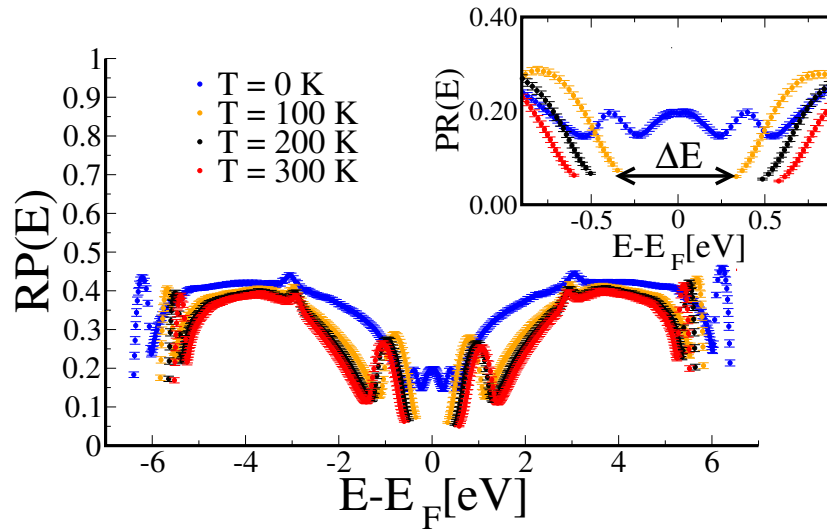


Figura 17. Promedio de la razón de participación en función de la energía para cuatro temperaturas diferentes. En la figura insertada se muestra RP en el rango -0.75 eV a 0.75 eV de energía.

La Figura 17 muestra el promedio de RP en función de la energía para cuatro temperaturas diferentes: $T = 0$ K (puntos azules), $T = 100$ K (puntos naranjas), $T = 200$ K (puntos negros) y $T = 300$ K (puntos rojos). Esto sobre un sistema desordenado, donde usamos una distribución aleatoria de los pares de bases, con una longitud de $L = 100$ pb. Dado que la RP promedio muestra una disminución en función de la temperatura, las funciones de onda para cada energía están cada vez más localizadas. Por consiguiente, las fluctuaciones térmicas que se manifiestan en las amplitudes aleatorias de los parámetros de hopping, destruyendo la coherencia de fase de los

electrones³⁶. Por lo tanto, el transporte de electrones debe ser incoherente^{13 45}. Las curvas en el recuadro de la figura 17 revelan que la doble cadena de ADN con backbone exhiben un comportamiento semiconductor para $T > 0$ con un gap de energía ΔE que aumenta con la temperatura. Esto sugiere que los estados alrededor del gap son localizados, y su función de onda se localiza en los sitios *backbone* (ver figura 14(b) y 15(a)), y se ve perturbada sustancialmente por las fluctuaciones térmicas. Esta tendencia es consistente con los resultados experimentales donde la curva característica $I - V$ exhibe un comportamiento semiconductor en una secuencia aleatoria²⁵. Según nuestros resultados, una cadena doble desordenada de ADN con sitios *backbone*, a $T = 0$ K, no tiene gap de energía. Este comportamiento metálico desaparecerá cuando aumente la temperatura y la longitud L de la cadena.

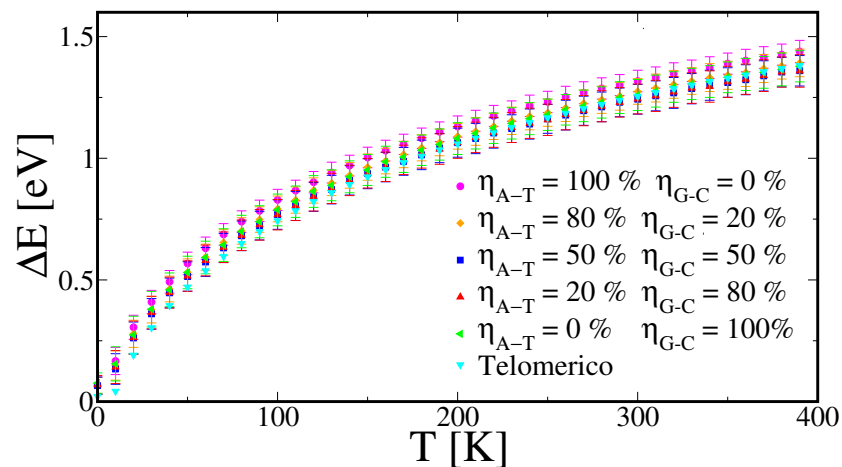


Figura 18. Gap semiconductor en función de la temperatura, en el rango de 0 K - 400 K, para diferentes concentraciones de pares de bases y la secuencia telomérica.

La figura 18 muestra el gap de energía ΔE en función de la temperatura T para

⁴⁵ YAO YAO y col. "Charge transport in organic semiconductors: From incoherent to coherent". En: *Chinese Science Bulletin* 58.22 (2013), págs. 2669-2676.

la secuencia telomérica ⁴⁶ y varias secuencias desordenadas donde variamos las concentraciones de pares de bases: desde $\eta_{A-T} = 0\%$ a $\eta_{A-T} = 100\%$ pasando por $\eta_{A-T} = \eta_{C-G} = 50\%$. Contrario a la dependencia con temperatura del gap de energía de algunos semiconductores típicos ^{47 48 49}, nuestro resultado numérico indica que ΔE se incrementa con la temperatura para cualquier concentración de pares de bases; esto es una consecuencia del aumento en la posición relativa de los grupos moleculares debido a la temperatura y un *backbone* ordenado. ΔE tiene un crecimiento lineal con la temperatura, para temperaturas altas ($T > 200$ K) como se muestra en la figura 18. En esta región, hay una variación del gap de energía con la concentración de pares de bases, en un sistema ordenado ($\eta_{G-C} = 0$) o el telomérico el gap es mayor. Para bajas temperaturas, ΔE tiene una dependencia logarítmica con temperatura.

La figura 19 muestra el gap de energía en función de la longitud del sistema para un sistema desordenado con $\eta_{G-C} = 50\%$ y $\eta_{A-T} = 50\%$. Las diferentes curvas corresponden a diferentes temperaturas, introduciendo la sensibilidad a las condiciones ambientales y al tamaño del sistema. Los resultados para ΔE se vuelven independientes de la longitud para sistemas superiores a 100 pb, ΔE inicialmente decrece con la longitud del sistema alcanzando un mínimo y saturando a un valor bajo en el

⁴⁶ VIRGINIA A. ZAKIAN. "Telomeres: Beginning to Understand the End". En: *Science* 270.5242 (1995), págs. 1601-1607. DOI: 10.1126/science.270.5242.1601.

⁴⁷ X. Z. DU y col. "Temperature dependence of the energy bandgap of multi-layer hexagonal boron nitride". En: *Applied Physics Letters* 111.13 (2017), pág. 132106. DOI: 10.1063/1.4994070. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4994070>.

⁴⁸ C. RINCON y col. "Temperature dependence of the optical energy band gap in CuIn3Se5 and Cu-Ga3Se5". En: *Journal of Applied Physics* 93.1 (2003), págs. 780-782. DOI: 10.1063/1.1528305. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1528305>.

⁴⁹ J. WU y col. "Temperature dependence of the fundamental band gap of InN". En: *Journal of Applied Physics* 94.7 (2003), págs. 4457-4460. DOI: 10.1063/1.1605815. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1605815>.

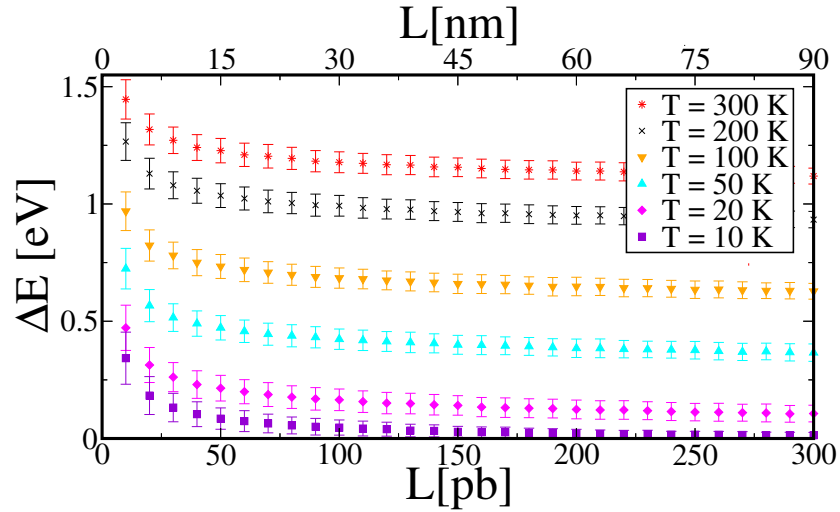


Figura 19. Gap de energía para diferentes temperaturas en el rango de 0 pb hasta 300 pb de longitud en un sistema desordenado de ADN.

límite termodinámico, que para el presente caso se alcanza a 300 pb. La saturación del gap de energía aumenta con la temperatura. Además, es notable que la sensibilidad del gap de energía a la longitud del sistema es relevante hasta longitudes de 150 pb, los resultados se vuelven insensibles para longitudes superiores a 150 pb, es decir, no presenta cambios significativos.

3.4. TRANSICIÓN DE FASE TIPO SEMICONDUCTOR A CONDUCTOR INDUCIDA POR HIDRATACIÓN

En las secciones previas, incorporamos en nuestro modelo un tipo de desorden donde los pares de bases (A-T y G-C) están distribuidos aleatoriamente a lo largo del sistema. En esta sección, consideramos que moléculas de agua hidratan el ADN; la hidratación cambia la energía del sitio ε_{ij} en la ecuación (1) y, por lo tanto, introduce un tipo de desorden llamado ruido blanco. El efecto del desorden inherente de la hidratación se introduce mediante la clasificación aleatoria de la energía de cada sitio en un rango de ancho $\varepsilon'_{i,j} - W < \varepsilon_{ij} < \varepsilon'_{i,j} + W$. Aquí, ε'_{ij} son la energía de sitio seco y W los cambios de energía en el sitio debido a la hidratación. En la figura

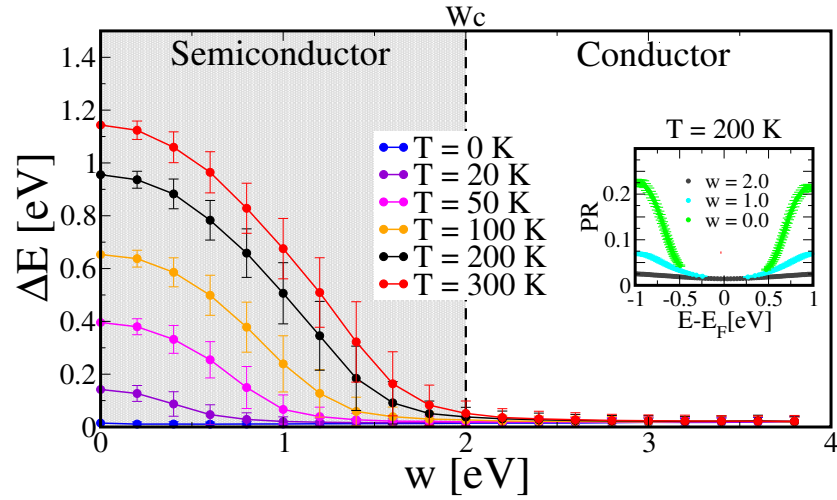


Figura 20. Gap de energía en función del desorden en la energía de sitio, en el rango de 0.0 eV hasta 4.0 eV. La figura insertada muestra el promedio de la RP como función de la energía para tres valores de desorden de sitio a $T = 200$ K.

20, mostramos el gap de energía como función de W para diferentes temperaturas T , lo que nos permitió construir un diagrama de fase que muestra una transición de semiconductor a conductor. Tomamos un sistema de 150 pb con una secuencia única en la que cada par de bases tiene una concentración de 50%. Hemos realizado un promedio sobre más de 10000 configuraciones desordenadas en la energía en el sitio ($\varepsilon_{ij} \in [-W/2, W/2]$). En ausencia de temperatura ($T = 0$ K) recuperamos el comportamiento del conductor donde $\Delta E = 0$ eV. El diagrama de fase muestra un desorden crítico $W_c = 2.0$ eV, donde independiente de la temperatura, hay un cambio dramático en las propiedades electrónicas del ADN: para $W < W_c$ el sistema es un semiconductor (área gris) y para $W > W_c$ el sistema es un conductor (área blanca). En la fase semiconductor, el ADN exhibe un gap de energía que aumenta con la temperatura y disminuye con el desorden, es decir, con la hidratación. El ADN hidratado tiene una PR mas baja que el ADN seco como muestra la figura 20. El gap de energía se puede modular mediante un ajuste cuidadoso de la hidratación. Por otro lado, en la fase conductora, la correlación entre A-T y C-G desaparece y el sistema se comporta como un modelo típico de cuatro bandas. En el recuadro de la

figura 20, mostramos que la hidratación destruye las resonancias en el espectro PR y por encima de W_c los sistemas son fuertemente localizados especialmente para energías alrededor de la energía de Fermi (8.5 eV).

4. CONCLUSIONES

En este trabajo estudiamos el efecto del *backbone*, el desorden de la secuencia, la hidratación y la longitud del sistema a diferentes temperaturas sobre el gap de energía de una cadena de ADN. Mediante el cálculo de la RP y la DOS a diferentes temperaturas, se mostró que la presencia de los *backbone* aumenta el grado de localización y abre un gap de energía como se ha reportado previamente en la literatura⁵⁰. Se mostró que existen estados efectivamente deslocalizados ($NP \approx 4L$) que se vuelven localizados para longitudes por encima de 1000 pb, independientemente de la temperatura.

Por otro lado, para la temperatura $T = 0$ el sistema no presenta gap de energía, lo que implica un comportamiento metálico. Con el incremento en la temperatura aparece un gap de energía el cual aumenta hasta aproximadamente de 1.2 eV, cuyo valor es comparable con el gap de energía presente en el silicio a temperatura ambiente⁵¹. Este aumento en el gap de energía con la temperatura es independiente del tipo de secuencia; Encontramos que para secuencias ordenadas ($\eta_{A-T} = 100\%$, $\eta_{G-C} = 100\%$ y secuencia telómerica) el gap de energía es mayor en comparación con secuencias totalmente desordenadas. Mostramos que para longitudes por encima de los 150 pb el gap de energía converge a un valor independiente de la temperatura.

⁵⁰ GIANAURELIO CUNIBERTI y col. "Backbone-induced semiconducting behavior in short <span class="". En: *Physical Review B* 65.24 (2002), pág. 241314. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.241314.

⁵¹ PETER J. COLLINGS. "Simple measurement of the band gap in silicon and germanium". En: *American Journal of Physics* 48.3 (1998), pág. 197. DOI: 10.1119/1.12172.

Finalmente ante la presencia de hidratación (impurezas) el sistema mostró una transición de fase de un sistema semiconductor a uno conductor. Este resultado sugiere que el sustrato juega un papel importante en el comportamiento electrónico del ADN, ya que impurezas presentes en la cadena pueden modificar considerablemente sus propiedades⁵². Adicionalmente en el anexo 1 se estudio la localización de carga por medio de la RP y la DOS en otros modelos tight-binding para el ADN reportados en la literatura, aquí se hace evidente que en comparación con el modelo de *cuatro canales*, dichos modelos pierden información importante para describir el comportamiento eléctrico del ADN.

4.1. MATERIAL PUBLICADO Y EVENTOS

Como resultado de esta investigación, se realizaron las siguientes publicaciones en revistas internacionales indexadas:

- Mesa, L. G. et al (2020). Journal of Physics: Conference Series, 1541(1), 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1541/1/012001>
- Mesa, L. et al (2020). Journal of Physics: Conference Series, 1541(1), 012011. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1541/1/012011>

Y se presentaron los resultados en la modalidad de póster en los siguientes eventos internacionales:

- *IX Simposio de Química Aplicada y I congreso Internacional de Nanoquímica, Nanofísica y Nanomedicina* (Armenia, Colombia-2019)
- *Primera Reunión del Capítulo Estudiantil SMMater-UAZ* (México-2021)

⁵² A. RAKITIN y col. "Metallic Conduction through Engineered DNA: DNA Nanoelectronic Building Blocks". En: *Physical Review Letters* 86.16 (2001), pág. 3670. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.3670.

Adicionalmente, la presente investigación será llevada al *The 2021 International Conference on Electronic Materials and the XIX Brazilian Materials Research Society Meeting* realizados desde el 30 de Agosto hasta el 3 de Septiembre, en la modalidad de póster y los resultados están siendo sintetizados en un artículo para posteriormente ser publicados en una revista internacional indexada por parte del autor de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

BAGCI, V. M. K. y A. A. KROKHIN. "Electron localization in a two-channel tight-binding model with correlated disorder". En: *Phys. Rev. B* 76 (13 2007), pág. 134202. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.134202 (vid. pág. 40).

BALTIMORE, DAVID. *Expression of Animal Virus Genomes*. Inf. téc. 3. 1971, págs. 235-241 (vid. pág. 14).

BELL, R. J. y P. DEAN. "Atomic vibrations in vitreous silica". En: *Discussions of the Faraday Society* 50.0 (1970), págs. 55-61. DOI: 10.1039/DF9705000055 (vid. pág. 30).

CAETANO, R. A. y P. A. SCHULZ. "Sequencing-Independent Delocalization in a DNA-Like Double Chain with Base Pairing". En: *Phys. Rev. Lett.* 95 (12 2005), pág. 126601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.126601 (vid. pág. 38).

CAI, LINTAO, HITOSHI TABATA y TOMOJI KAWAI. "Self-assembled DNA networks and their electrical conductivity". En: *Applied Physics Letters* 77.19 (2000), págs. 3105-3106. DOI: 10.1063/1.1323546 (vid. págs. 15, 39).

CARRILLO-NUÑEZ, H. y PETER A. SCHULZ. "Localization of electronic states in finite ladder models: Participation ratio and localization length as measures of the wave-function extension". En: *Physical Review B* 78.23 (2008), pág. 235404. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.235404 (vid. pág. 38).

- COLLINGS, PETER J. "Simple measurement of the band gap in silicon and germanium". En: *American Journal of Physics* 48.3 (1998), pág. 197. DOI: 10.1119/1.12172 (vid. pág. 48).
- CUNIBERTI, G. y col. "Tight-Binding Modeling of Charge Migration in DNA Devices". En: 2007, págs. 1-20. DOI: 10.1007/978-3-540-72494-0_1. arXiv: 0707.3224 (vid. pág. 25).
- CUNIBERTI, GIANAURELIO y col. "Backbone-induced semiconducting behavior in short λ -DNA". En: *Physical Review B* 65.24 (2002), pág. 241314. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.241314 (vid. pág. 48).
- DE PABLO, P. J. y col. "Absence of dc-Conductivity in λ -DNA". En: *Phys. Rev. Lett.* 85 (23 2000), págs. 4992-4995. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.4992 (vid. pág. 23).
- DU, X. Z. y col. "Temperature dependence of the energy bandgap of multi-layer hexagonal boron nitride". En: *Applied Physics Letters* 111.13 (2017), pág. 132106. DOI: 10.1063/1.4994070. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4994070> (vid. pág. 44).
- EDWARDS, J T y D J THOULESS. "Numerical studies of localization in disordered systems". En: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5.8 (1972), págs. 807-820. DOI: 10.1088/0022-3719/5/8/007 (vid. pág. 30).
- ENDRES, R G, D L COX y R R P SINGH. *Colloquium: The quest for high-conductance DNA*. Inf. téc. (vid. pág. 23).
- EVERS, F. y A. D. MIRLIN. "Fluctuations of the Inverse Participation Ratio at the Anderson Transition". En: *Phys. Rev. Lett.* 84 (16 2000), págs. 3690-3693. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.3690 (vid. págs. 32, 43).

- FELICE, R DI, A CALZOLARI y H ZHANG. "Towards M/metalated DNA-based structures". En: *Nanotechnology* 15.9 (2004), págs. 1256-1263. DOI: 10.1088/0957-4484/15/9/025 (vid. pág. 39).
- FINK, HANS-WERNER y Christian Schönenberger. "Electrical conduction through DNA molecules". En: *Nature* 398.6726 (1999), págs. 407-410 (vid. pág. 39).
- GANTEN, DETLEV y KLAUS RUCKPAUL. "Bacteriophage Lambda". En: *Encyclopedic Reference of Genomics and Proteomics in Molecular Medicine*. Springer Berlin Heidelberg, 2006, págs. 126-126. DOI: 10.1007/3-540-29623-9_6267 (vid. pág. 16).
- GUHR, THOMAS, AXEL MÜLLER-GROELING y HANS A. WEIDENMÜLLER. "Random-matrix theories in quantum physics: common concepts". En: *Physics Reports* 299.4 (1998), págs. 189-425. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(97\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(97)00088-4) (vid. pág. 40).
- HU, MINGWEN y col. "Precise spring constant assignment in elastic network model for identification of vibration frequency and modeshape". En: *Journal of Mechanical Science and Technology* 24.9 (2010), págs. 1771-1780 (vid. pág. 27).
- JO, SOOJIN y col. "Vibrational characteristics of DNA nanostructures obtained through a mass-weighted chemical elastic network model †". En: (2017). DOI: 10.1039/c7ra06125k (vid. pág. 28).
- JOE, YONG S. y col. "Temperature and magnetic field effects on electron transport through DNA molecules in a two-dimensional four-channel system". En: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13.6 (2013), págs. 3889-3896. DOI: 10.1166/jnn.2013.7206 (vid. págs. 21, 25, 43).

- KAXIRAS, EFTHIMIOS. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 2003. DOI: 10.1017/CB09780511755545 (vid. pág. 21).
- KIM, MIN HYEOK y col. “A mass weighted chemical elastic network model elucidates closed form domain motions in proteins”. En: *Protein Science* 22.5 (2013), págs. 605-613. DOI: <https://doi.org/10.1002/pro.2244> (vid. págs. 27, 28).
- KRAMER, B y A MACKINNON. “Localization: theory and experiment”. En: *Reports on Progress in Physics* 56.12 (1993), págs. 1469-1564. DOI: 10.1088/0034-4885/56/12/001 (vid. págs. 29, 30).
- LIVSHITS, GIDEON I. y col. “Long-range charge transport in single G-quadruplex DNA molecules”. En: *Nature Nanotechnology* 9.12 (2014), págs. 1040-1046 (vid. pág. 39).
- MOSHCHALCOV, VICTOR, HIROAKI YAMADA y KAZUMOTO IGUCHI. “Some Effective Tight-Binding Models for Electrons in DNA Conduction: A Review”. En: *Advances in Condensed Matter Physics* 2010 (2010), pág. 380710 (vid. pág. 23).
- PAPACONSTANTOPOULOS, D A y M J MEHL. “The Slater Koster tight-binding method: a computationally efficient and accurate approach”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15.10 (2003), R413-R440. DOI: 10.1088/0953-8984/15/10/201 (vid. pág. 24).
- PARSHIN, D. A. y H. R. SCHOBER. “Distribution of Fractal Dimensions at the Anderson Transition”. En: *Phys. Rev. Lett.* 83 (22 1999), págs. 4590-4593. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.4590 (vid. pág. 32).

- PORATH, D., A. BEZRYADIN y S. et al DE VRIES. "Direct measurement of electrical transport through DNA molecules". En: *Nature* 403.6770 (2000), págs. 635-638. DOI: 10.1038/35001029 (vid. págs. 15, 16).
- PRUŠÁKOVÁ, DANIELA y col. "Telomeric DNA sequences in beetle taxa vary with species richness". En: *Scientific Reports* 11.1 (2021), pág. 13319 (vid. pág. 22).
- PULLER, VADIM I. y SLAVA V. ROTKIN. "Characterization of DNA-carbon nanotube hybrids by their van Hove singularities". En: *Nanomodeling II*. Ed. por Akhlesh Lakhtakia y Sergey A. Maksimenko. Vol. 6328. International Society for Optics y Photonics. SPIE, 2006, págs. 85 -87. DOI: 10.1117/12.681050 (vid. pág. 38).
- RAHMI, K. A. y E. YUDIARSAH. "I-V characteristics of a four-chain DNA model in environment disorder". En: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2023. 1. American Institute of Physics Inc., 2018, pág. 020045. DOI: 10.1063/1.5064042 (vid. pág. 25).
- RAKITIN, A. y col. "Metallic Conduction through Engineered DNA: DNA Nanoelectronic Building Blocks". En: *Physical Review Letters* 86.16 (2001), pág. 3670. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.3670 (vid. pág. 49).
- REULET, B. *Proximity-Induced* (vid. págs. 15, 18).
- RINCON, C. y col. "Temperature dependence of the optical energy band gap in CuIn_3Se_5 and CuGa_3Se_5 ". En: *Journal of Applied Physics* 93.1 (2003), págs. 780-782. DOI: 10.1063/1.1528305. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1528305> (vid. pág. 44).

- ROY, SOMENATH y col. "Direct Electrical Measurements on Single-Molecule Genomic DNA Using Single-Walled Carbon Nanotubes". En: *Nano Letters* 8.1 (2008), págs. 26-30. DOI: 10.1021/nl0716451 (vid. págs. 15, 16).
- SLATER, J. C. y G. F. KOSTER. "Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem". En: *Phys. Rev.* 94 (6 1954), págs. 1498-1524. DOI: 10.1103/PhysRev.94.1498 (vid. pág. 24).
- SOUZA, ANDRE M C, GUILHERME M A ALMEIDA y EDUARDO R MUCCILO. "Localization properties of a two-channel 3D Anderson model". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 32.28 (2020), pág. 285504. DOI: 10.1088/1361-648x/ab8155 (vid. pág. 30).
- SPIEGELMAN, FERNAND y col. "Density-functional tight-binding: basic concepts and applications to molecules and clusters". En: *Advances in Physics: X* 5.1 (2020). PMID: 33154977, pág. 1710252. DOI: 10.1080/23746149.2019.1710252 (vid. pág. 21).
- TANIGUCHI, MASATERU y TOMOJI KAWAI. "Electronic structures of *A*- and *B*-type DNA crystals". En: *Phys. Rev. E* 70 (1 2004), pág. 011913. DOI: 10.1103/PhysRevE.70.011913 (vid. pág. 25).
- THOULESS, D.J. "Electrons in disordered systems and the theory of localization". En: *Physics Reports* 13.3 (1974), págs. 93 -142. DOI: [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(74\)90029-5](https://doi.org/10.1016/0370-1573(74)90029-5) (vid. págs. 29, 38).
- TRAN, P, B ALAVI y G GRUNER. *Charge Transport along the I-DNA Double Helix*. Inf. téc. 2000 (vid. págs. 15, 16).

- WATSON, JAMES D. *The double helix : a personal account of the discovery of the structure of DNA*. Atheneum, 1980, pág. 226 (vid. pág. 14).
- WATSON, J.D. *Molecular Biology of the Gene*. Pearson Education, 2004 (vid. pág. 25).
- WILLIAMS, MARK C., IOULIA ROUZINA y VICTOR A. BLOOMFIELD. “Thermodynamics of DNA interactions from single molecule stretching experiments”. En: *Accounts of Chemical Research* 35.3 (2002), págs. 159-166. DOI: 10 . 1021 / ar010045k (vid. pág. 27).
- WU, J. y col. “Temperature dependence of the fundamental band gap of InN”. En: *Journal of Applied Physics* 94.7 (2003), págs. 4457-4460. DOI: 10 . 1063 / 1 . 1605815. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1605815> (vid. pág. 44).
- YAMADA, HIROAKI y KAZUMOTO IGUCHI. “Some effective tight-binding models for electrons in DNA conduction: A review”. En: *Advances in Condensed Matter Physics* 2010 (2010). DOI: 10 . 1155/2010/380710 (vid. pág. 21).
- YAO, YAO y col. “Charge transport in organic semiconductors: From incoherent to coherent”. En: *Chinese Science Bulletin* 58.22 (2013), págs. 2669-2676 (vid. pág. 43).
- YOO, K.-H y col. “Electrical Conduction through Poly(dA)-Poly(dT) and Poly(dG)-Poly(dC) DNA Molecules”. En: (2001). DOI: 10 . 1103/PhysRevLett . 87 . 198102 (vid. pág. 15).
- ZAKIAN, VIRGINIA A. “Telomeres: Beginning to Understand the End”. En: *Science* 270.5242 (1995), págs. 1601-1607. DOI: 10 . 1126/science . 270 . 5242 . 1601 (vid. pág. 44).

ZHURAVEL, ROMAN y col. "Backbone charge transport in double-stranded DNA".

En: *Nature Nanotechnology* 15.10 (2020), págs. 836-840 (vid. págs. 26, 38, 43).

ZOLI, MARCO. "End-to-end distance and contour length distribution functions of

DNA helices". En: *Journal of Chemical Physics* 148.21 (2018), pág. 214902. DOI:

10.1063/1.5021639 (vid. pág. 25).

ANEXOS

Anexo A. Localización electrónica en modelos tight-binding del ADN

Modelo *Wire*

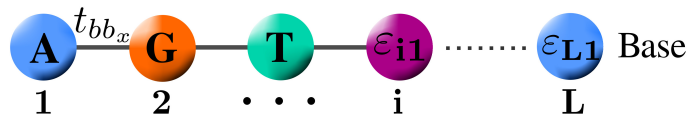


Figura 21. Modelo *wire* o uni-dimensional. Cada base nitrogenada (A,T,G y C) se representa mediante un sitio molecular (círculos de diferente color) y la integral de hopping es representada mediante una línea continua.

Un modelo TB simple de ADN apilado puede ser construido como un arreglo unidimensional (1D) como se muestra en la figura 21. Este modelo consiste de un canal de conducción en el cual cada sitio individual representa un grupo molecular con energía ε_i . Los grupos moleculares están acoplados a través de la presencia de un parámetro de hopping t_{bb_x} . El hamiltoniano H_{1D} para este modelo está dado por:

$$H_{1D} = \sum_{i=1}^L \varepsilon_i |i\rangle \langle i| - t_{bb_x} |i\rangle \langle i+1| + h.c. \quad (10)$$

La RP y la DOS para una cadena uni-dimensional desordenada de $L = 100$ bases nitrogenadas es mostrada en la figura 22. Las bases nitrogenadas son distribuidas aleatoriamente, donde cada una de ellas tiene la misma concentración $\eta = 25\%$ sobre el sistema. La RP es un promedio sobre 1000 configuraciones sistema y la DOS es determinada por medio de la ecuación (9). El comportamiento de la RP se muestra continuo sobre el todo el espectro de energía E , con un máximo global justo en el nivel Fermi de aproximadamente 0.3, lo cuál implica que la función de onda electrónica se extiende sobre una porción del sistema. La DOS presenta dos

máximos locales en los extremos del espectro (en la banda de valencia y banda de conducción).

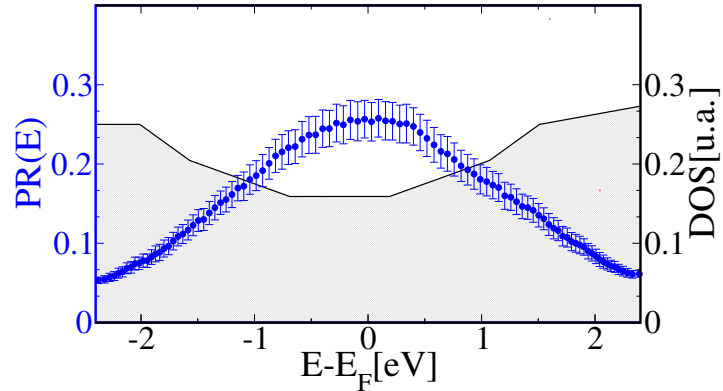


Figura 22. Razón de participación (azul) y densidad de estados (gris) en función de la energía para una cadena simple desordenada de 100 bases nitrogenadas de longitud.

Modelo *Ladder*

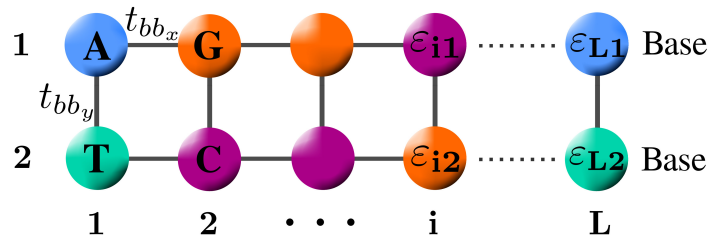


Figura 23. Modelo *ladder*, variación del modelo *wire* donde se incluye la correlación a corto alcance A-T y G-C. Se incluye un parámetro de hopping adicional entre bases nitrogenadas $t_{bb,y}$

El modelo uni-dimensional, es claramente una simplificación del ADN, puesto que se pierde la distinción entre pares de bases y se pierde detalle sobre los estados electrónicos del ADN y su localización. Esta deficiencia es corregida en el modelo *ladder* o modelo bidimensional, modelando cada base nitrogenada como un sitio

independiente, donde se mantiene la correlación a corto alcance (A-T y G-C). El enlace de hidrógeno entre bases nitrogenadas es descrito mediante un parámetro de hopping adicional t_{bb_y} perpendicular a el apilamiento de ADN como se muestra en la figura 23.

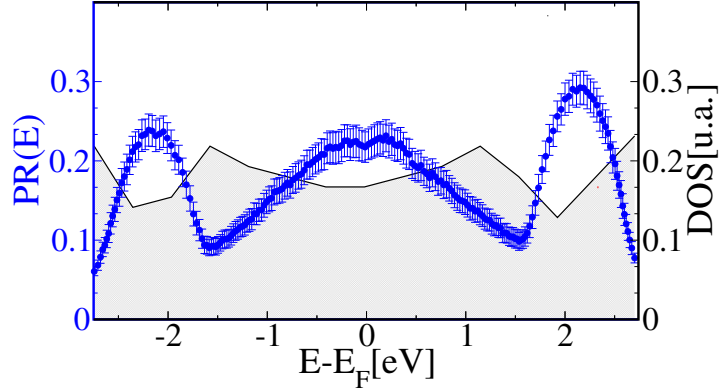


Figura 24. Razón de participación (azul) y densidad de estados (gris) en función de la energía para una cadena doble de 100 pb de longitud.

Este modelo es una proyección plana de la estructura del ADN con doble hélice conocido. El Hamiltoniano H_{2D} ahora se escribe:

$$H_{2D} = \sum_{i=1}^L \left[\sum_{j=1}^2 (\varepsilon_{ij} |i, j\rangle \langle i, j| - t_{bb_x} |i, j\rangle \langle i+1, j|) - t_{bb_y} |i, 1\rangle \langle i, 2| \right] + h.c. \quad (11)$$

En la figura 24 se muestra el promedio de la RP y DOS para el modelo de una cadena doble de ADN con 100 pb. la región central comprendida entre los valores de energía de -1.5 eV y 1.5 eV aproximadamente, posee el mismo comportamiento que el modelo de una cadena simple; por tanto el efecto de la doble cadena se puede observar para energías menores a -1.5 eV y mayores a 1.5 eV, en los cuales se observa un aumento de la razón de participación y nuevamente una tendencia a cero en los extremos. La aparición de un nuevo pico en la densidad de estados, nos indica la presencia de una mayor cantidad de estados posibles para este valor de energía

y la existencia de una nueva banda de valencia y de conducción. El aumento en los máximos indica que los estados posibles para estos valores de energía interfieren de manera constructiva, tal que la función de onda electrónica para dichos estados esta distribuida sobre una porción del sistema un poco mas grande comparado con los estados cerca al nivel de Fermi.

Modelo *Backbone Ladder*

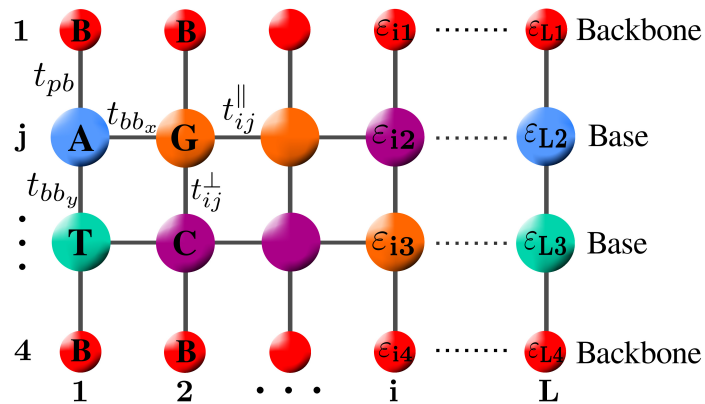


Figura 25. Modelo *Backbone Ladder*. Los círculos rojos representan los fosfatos-azucars (backbone) con energía de ionización ε_B . Los backbone interactúan con las bases nitrogenadas mediante el parámetro de hopping t_{pb}^0

El modelo *Backbone Ladder* mostrado en la figura 25, es una modificación del modelo *Ladder*. A este nuevo modelo se le incorporan los sitios correspondientes al backbone con energía ε_B , los cuales se encuentran ligados en la parte superior e inferior por un parámetro de hopping t_{bp} . Los sitios backbone no están interconectados entre ellos, de modo que el hamiltoniano H_B esta dado por la expresión:

$$H_B = \sum_{i=1}^L \left[\sum_{j=1}^4 (\varepsilon_{ij} |i, j\rangle \langle i, j| - t_{bb_x} |i, 2\rangle \langle i+1, 2| - t_{bb_x} |i, 3\rangle \langle i+1, 3|) + \sum_{j=1}^3 (t_{ij}^{\parallel} |i, j\rangle \langle i, j+1|) \right] + h.c. \quad (12)$$

Donde $t_{ij}^{\parallel} = t_{\perp}$ para $j = 2$ y $t_{ij}^{\parallel} = t_B$ para $j = 1, 3$. Los resultados para la RP y DOS se pueden observar en la figura 26, donde se puede evidenciar cómo la presencia de los sitios del backbone abre una brecha de energía de aproximadamente 4.0 eV.

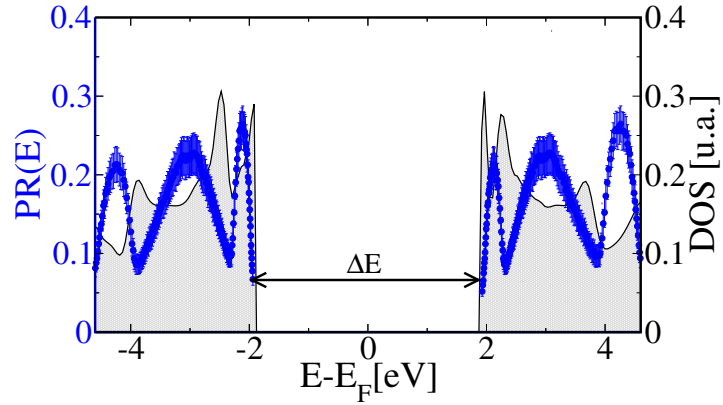


Figura 26. Razón de participación, RP (azul) y densidad de estados (gris) cadena doble con backbone, en función de la energía para cadena de 100 pb de longitud.