

Probabilidad de transmisión en cadenas desordenadas de ADN

C. A. Plazas, K. M. Fonseca-Romero y R. R. Rey-González
*Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia,
Ciudad Universitaria, 11321, Bogotá D.C., Colombia.*

Received 14 March 2014; accepted 4 August 2014

En los últimos años ha crecido el interés de utilizar los ácidos nucleídos y proteínas en nanodispositivos. Sin embargo, algunas de sus propiedades electrónicas aún no se entienden claramente. Abordamos el problema de la transmisión electrónica a través de un segmento finito de ADN, usando un modelo de cadena lineal dentro del formalismo de enlace fuerte con interacción a primeros vecinos y un orbital por sitio para representar el ADN. Los efectos de hidratación se incluyen como variaciones aleatorias de las autoenergías. La probabilidad de transmisión se calcula a partir del concepto de matriz de transferencia.

Descriptores: ADN; probabilidad de transmisión; desorden.

In the last years have grown the interest to use nucleic acids and proteins in nanodevices. However, some their electronic properties remain unclear and there is still much more to be done. We address the problem of charge transport across a finite segment of DNA, using a linear chain model into tight binding framework with nearest neighbors interaction and one orbital per site to represent the DNA. Hydrations effects are taken into account as random variations of the self-energy. Transmission probability is calculated from transfer matrix concept.

Keywords: DNA; transmission probability; disorder.

PACS: 73.22.Pr; 87.14.gk; 73.63.-b; 71.23.An

1. Introducción

En los últimos años el desarrollo de la industria electrónica, se ha basado en la disminución progresiva del tamaño de los dispositivos y en la construcción de circuitos integrados cada vez más densos [1,2]. Estos avances en materia de crecimiento de cristales han permitido la construcción de sistemas de dimensionalidad reducida que presentan propiedades físicas completamente nuevas y las cuales están siendo incorporadas a la tecnología. Así, efectos como interfaces, superficies o el desorden intrínseco de los materiales, que en un comienzo no presentaban importancia, hoy en día son altamente relevantes. A escala molecular se busca desarrollar dispositivos eficientes que tengan la habilidad de elaborar las tareas que actualmente son realizadas por los transistores de silicio. En este campo, conocido como electrónica molecular, el objetivo es usar moléculas individuales como alambres, interruptores, rectificadores o memorias, entre otros [3].

En el caso particular del Acido Desoxirribonucleico, ADN, sus propiedades de reconocimiento, auto-ensamble y auto-reparación [4] han atraído la atención de la comunidad científica y se han estudiado las posibles aplicaciones que podría brindar esta molécula en ciencias como la biología, química, física, ingeniería y últimamente en el área de la electrónica molecular [5-11]. En el caso de la física teórica y experimental se encuentra que el ADN puede ser utilizado para dirigir la construcción de nanodispositivos, a partir de sus bloques elementales: las moléculas [12]. Dentro de las mediciones experimentales, son de particular importancia las mediciones directas de transporte de carga a través de segmentos de ADN. Manojos de moléculas inmersas en solución (muestras hidratadas) o moléculas individuales son conectados a electrodos, obteniéndose curvas de corriente vs el vol-

taje aplicado. Sin embargo, los resultados experimentales reportados son diversos y contradictorios, señalando comportamientos del ADN tipo conductor [13,14], semiconductor [15] o aislante [16].

El ADN es un sistema altamente complejo. Sin embargo, esta estructura de doble hélice se puede interpretar como un sistema en una dimensión. Desde un punto de vista teórico el transporte electrónico en segmentos finitos de ADN ha sido estudiado, usando modelos semi-empíricos [17-20], analíticos [11] o de primeros principios [21,22]. Algunos de estos modelos tienen en cuenta el efecto de los contactos durante los experimentos, pero no incluyen los efectos de hidratación [17] y los cuales parecen jugar un rol importante [18]. Otros modelos teóricos proponen un modelo de escalera para el ADN pero requieren de una energía de Coulomb extremadamente grande en comparación con la energía térmica [19]. Algunas revisiones del estado de arte en la parte experimental y teórica se pueden consultar por ejemplo en [5,23].

Esta variedad de resultados experimentales sobre la conductividad eléctrica, a través de un alambre finito de ADN, hace necesario plantear modelos teóricos sencillos que permitan entender los fenómenos físicos básicos que ocurren en estos sistemas, y por ende, lograr manipular sus propiedades electrónicas. En el caso particular del ADN, es de gran importancia analizar los efectos del desorden: i) inherente a este sistema y ii) de la hidratación de las muestras y su relación con los diferentes comportamientos del transporte electrónico observados.

Las propiedades electrónicas en este sistema están dominadas por interacciones entre orbitales tipo π y portadores de carga positivos (huecos) en forma similar a la mayoría de compuestos orgánicos eléctricamente activos. Considerando un hamiltoniano tipo enlace fuerte con un orbital por sitio e

interacción a primeros vecinos, que modela el orbital molecular más alto ocupado (HOMO), se obtiene un sistema físico sencillo pero en el cual se puede observar los efectos más relevantes. En el presente modelo solo se estudian interacciones estáticas.

Los efectos del desorden e hidratación son incluidos como variaciones aleatorias de las auto-energías. La probabilidad de transmisión se calcula mediante el formalismo de la matriz de transferencia [24,25]. Este modelo, no obstante su sencillez, permite obtener resultados consistentes con los reportes experimentales publicados y por tanto puede ser un paso en la comprensión de los procesos o mecanismos del transporte electrónico a través del ADN. El manuscrito está organizado así: En la siguiente sección se presenta el modelo, en la tercera parte se desarrolla el método, mientras en la cuarta sección se muestran los principales resultados. En la Sec. 5 se presentan las conclusiones.

2. Modelo

El modelo de Watson-Crick muestra que la molécula de ADN está compuesta de una secuencia ordenada de azúcares (S), fosfatos (P) y una base nitrogenada (Adenina, Timina, Guanina o Citosina) formando un nucleótido [26,27]. El grupo de fosfatos y azúcares forman el esqueleto de la molécula. Las bases nitrogenadas se enlazan entre si mediante uniones tipo puente de hidrógeno dando origen a los peldaños de la escalera que se observa en la Fig.1(a). De acuerdo con las reglas

de Chargaff [28] los apareamientos entre pares de base solo se pueden dar entre Adenina (A) con Timina (T) o Guanina (G) con Citosina (C).

La estructura del ADN es una escalera helicoidal tal que un paso completo de la hélice está formado por la secuencia de 10 pares de bases (pb) y la cual presenta dos sub-pasos o ranuras diferentes y consecutivas en altura, como se observa en la Fig. 1(a). Estos pasos son denominados ranura mayor y ranura menor. Usando un proceso de reducción o decimación se puede modelar un segmento finito de ADN como una cadena unidimensional. Este consiste en concentrar dos grupos de nucleótidos en un sitio tipo A o B dentro de la cadena. El par A-T es representado por un sitio tipo B mientras el par G-C corresponde al sitio tipo A. Usando este procedimiento en forma recursiva se puede mapear un segmento de ADN en una cadena lineal de sitios A y B, como se observa en la Fig. 1(b). En general el ADN en su estado natural, se encuentra hidratado. Con el fin de identificar el efecto de las moléculas de agua según su ubicación, se clasifica la hidratación en tres tipos básicos: en el esqueleto (Esq), ranura menor (Rm) y ranura mayor (RM). La hidratación real será una combinación de estos tres tipos. Con esto en mente, la cadena lineal se puede representar como una secuencia aleatoria de sitios A y B, los cuales adicionalmente tiene efectos estocásticos de incremento o disminución de las auto-energías debido a la hidratación.

El desorden inherente en el ADN, *i.e.* el desorden de los pares A-T y G-C, o secuenciación de las bases, y que es el fundamento del código genético, se modela con la llamada aleación binaria repulsiva [30-33]. En este modelo las cadenas se generan en forma aleatoria e introduciendo una correlación de corto alcance a fin de inhibir la formación de dímeros de una especie química determinada. En particular, dado un sitio j este tiene una probabilidad $P_B = 1 - P_A$ de ser tipo B, donde P_A es la probabilidad de obtener un sitio A. Las probabilidades P_i forman una distribución uniforme. En ausencia de correlaciones el desorden se denomina no correlacionado, ver Fig. 1(b), donde los sitios tipo A (tipo B), con energías de sitio ϵ_A (ϵ_B), son representados por círculos blancos (negros), respectivamente y los diferentes tipos de hidratación están representados por un triángulo (Esq), cuadrado (RM), elipse (Rm) o hexágono (posibles combinaciones entre las anteriores). En sistemas no correlacionados se encuentra que la densidad efectiva de sitios tipo A es igual a la densidad efectiva de sitios tipo B, cuando $P_B = 0.5$. En el caso correlacionado esta densidad efectiva disminuye a $\approx 35\%$ para $P_B = 1.0$. Sistemas sin correlación y $P_B \equiv 0.0$ o $P_B \equiv 1.0$ son monoatómicos.

En el cálculo de las propiedades de transporte, en particular de la probabilidad de transmisión de un electrón a través de un segmento de ADN, y dado que se está trabajando con sistemas desordenados es necesario realizar una estadística sobre un conjunto o ensamble de cadenas a fin de evitar resultados espurios propios de una configuración específica. En el presente estudio este ensamble está formado por al menos 250 realizaciones por cadena.

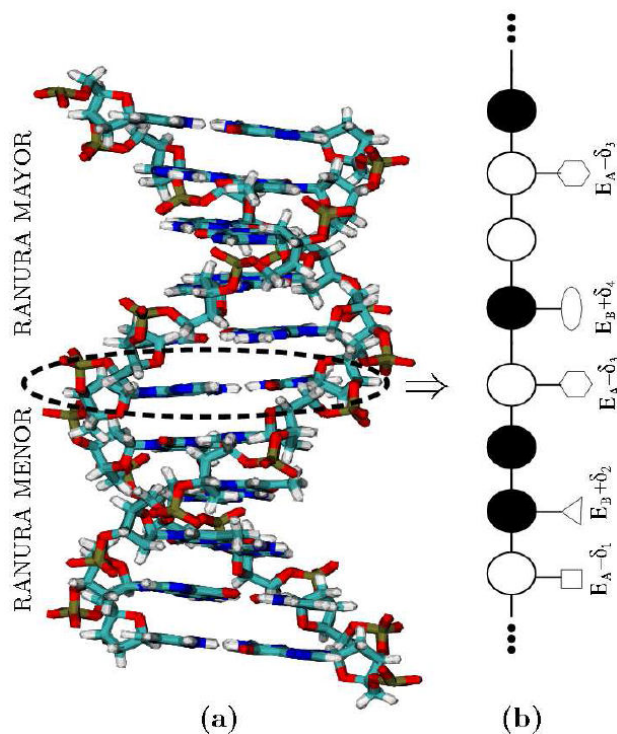


FIGURA 1. (a) Representación de una hebra de ADN con el proceso de decimación y (b) cadena lineal desordenada. La representación del ADN fue hecha usando el programa VMD [29].

3. Método

El hamiltoniano del sistema puede ser representado dentro del modelo de enlace fuerte con interacciones a primeros vecinos y con un orbital por sitio, como:

$$H = \sum_n \{(\epsilon_n \pm \delta)|n\rangle\langle n| + V_{n,n+1}|n\rangle\langle n+1| + hc\}, \quad (1)$$

donde $\epsilon_n = \epsilon_A, \epsilon_B$ es la autoenergía del orbital en el sitio n , δ es la variación en la auto-energía debido a la hidratación y $V_{n,n+1}$ es el parámetro de acoplamiento entre los sitios n y $n + 1$. Los efectos del desorden son introducidos aleatoriamente en cada sitio, es decir que la probabilidad de ocupación de un átomo tipo B en un determinado sitio es P_B ($P_B \leq 1$), mientras que los efectos de hidratación producen variaciones aleatorias en las auto-energías con probabilidad de hidratación $P_h \leq 1.0$. Los valores usados en este trabajo para estas probabilidades son $P_B = 25\%$, 50% o 75% y $P_h = 0\%$ o 30% .

El problema del calculo de la probabilidad de transmisión a través de las cadenas se puede resolver exactamente en forma numérica en el presente modelo. Proyectando el hamiltoniano dado por la Ec. (1) sobre la función de onda total se obtiene, en principio, un conjunto infinito de ecuaciones relacionando la proyección local (de la función de onda) del sitio j con sus primeros vecinos.

Definiendo a_n como la amplitud de probabilidad de encontrar el portador de carga en el orbital del sitio n , este conjunto de ecuaciones permite obtener una relación directa, equivalentemente, entre la amplitud de probabilidad en el sitio N y la amplitud de probabilidad en el sitio 0 de la cadena, dada por [24,33,34]:

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \end{pmatrix} = M_1 M_2 \dots M_N \begin{pmatrix} a_N \\ a_{N+1} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

donde

$$M_n = \begin{pmatrix} [V]_{n,n-1}^{-1}[\mathcal{E} - (\epsilon_n \pm \delta)] & -[V]_{n,n-1}^{-1}V_{n,n+1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

es la matriz de transferencia y \mathcal{E} es la energía del electrón en la cadena, tal que se usa en forma recursiva para los N sitios, la relación

$$\begin{pmatrix} a_{n-1} \\ a_n \end{pmatrix} = M_n \begin{pmatrix} a_n \\ a_{n+1} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Este conjunto de ecuaciones infinitas se reduce a un conjunto finito dado que la probabilidad de transmisión de un electrón a través de un segmento de ADN, implica que este se encuentra inmerso entre dos contactos metálicos. En estas condiciones la amplitud a_n está dada para $n \leq -1$ por

$$a_n = e^{ikn} + Re^{-ikn}, \quad (5)$$

y para $n \geq N + 1$

$$a_n = Te^{ikn}, \quad (6)$$

donde T y R son las amplitudes de transmisión y reflexión respectivamente. Los contactos semi-infinitos e iguales, están descritos dentro del modelo de enlace fuerte por los parámetros ϵ_C y V_C para la auto energía y el acoplamiento inter-sitio, respectivamente, y por tanto con una banda de energía dada por $\mathcal{E} = \epsilon_C + 2V_C \cos(ka)$ [32,35,36,37].

Sea τ la probabilidad de transmisión, $\tau = TT^*$, y ρ la probabilidad de reflexión, $\rho = RR^*$, entonces τ y ρ se relacionan mediante la ecuación de conservación:

$$\tau + \rho = 1. \quad (7)$$

El calculo de la matriz de transferencia total implica el producto de N matrices de orden 2. El error debido al procedimiento numérico se minimiza dado el promedio que se realiza sobre 250 configuraciones.

En el caso de una sola impureza tipo B en una cadena de sitios tipo A, se obtiene que la probabilidad de transmisión esta dada por [37]:

$$\tau = \frac{C^2}{D^2 + C^2 F^2} \quad (8)$$

donde

$$C = \frac{2V_{AA}(\mathcal{E} - \epsilon_B) \sin(ka)}{(V_{AB})^2}, \quad (9)$$

$$D = \frac{(\mathcal{E} - \epsilon_B)(\mathcal{E} - \epsilon_A)}{(V_{AB})^2} - \frac{(\mathcal{E} - \epsilon_B)^2 (V_{AA})^2 (\cos^2(ka) - \sin^2(ka))}{(V_{AB})^4}, \quad (10)$$

y

$$F = \frac{(\mathcal{E} - \epsilon_B)(\mathcal{E} - \epsilon_A)}{2(V_{AB})^2} - 1. \quad (11)$$

En segmentos finitos y con más de un sitio tipo B inmersos en una red huésped de sitios A, una solución analítica es casi imposible. En el modelo de Anderson, los valores de las autoenergías ϵ_n se escogen aleatoriamente dentro de un ancho de banda W determinados por una función de distribución $P(\theta)$. La teoría de localización de Anderson [38] establece que para sistemas unidimensionales infinitos con desorden sin correlación existe un valor W_c , tal que si $W > W_c$, todos los estados son localizados. La localización es exponencial, esto significa que la función de onda Ψ decae exponencialmente con la distancia r a partir de un punto de referencia, $\Psi \sim e^{-r/\lambda}$, donde λ es la longitud de localización, que da información sobre la distancia para la cual la amplitud de la función de onda tiende a cero. Anderson introduce así un primer análisis sobre la magnitud del potencial aleatorio para la ausencia de difusión en determinadas redes aleatorias. Cuando $W = W_c$ para la cual la existencia de estados delocalizados o extendidos desaparece se denomina Transición de Anderson. Es evidente que la existencia de estados extendidos o estados localizados afecta notablemente

las propiedades de transporte electrónico a través de los sistemas. La longitud de localización normalizada λ' da cuenta de la existencia o no de estados efectivamente delocalizados o extendidos. Un estado es efectivamente extendido si $\lambda' > 1$, de lo contrario se obtienen estados localizados. La ecuación que determina esta característica es:

$$\lambda' = \frac{\lambda}{L} = -\frac{2L}{\ln(\tau(\mathcal{E}))} \quad (12)$$

donde L es la longitud de la cadena, $\tau(\mathcal{E})$ es la probabilidad de transmisión a través del sistema.

La longitud de localización permite caracterizar los estados del sistema: para $\lambda' \rightarrow \infty$ son extendidos, efectivamente delocalizados si λ' finita y $\lambda' > 1$ o localizados cuando $\lambda' < 1$.

4. Resultados

Para la determinación de la probabilidad de transmisión a través de las diferentes hebras de ADN, se usan los valores de las energías de sitio: $\epsilon_A = -1.012$ eV y $\epsilon_B = -1.933$ eV, reportados por C. Espejo *et al* [39,40]. Los valores usados para los parámetros de acoplamiento entre sitios AA, BB y AB son ($V_{AA, BB, AB} = -0.5$ eV).

De otra parte, estudios teóricos usando cálculos de primeros principios determinan los valores propios de energía de los orbitales moleculares LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) y HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) para cadenas cortas de ADN en ausencia y presencia de moléculas de agua [18]. En algunos caso se encuentran variaciones hasta de 36 % de la autoenergía. En la Tabla I se relacionan las variaciones porcentuales de las autoenergías según el lugar de hidratación.

TABLA I. Variación porcentual de las energías según el tipo de hidratación.

HIDRATACIÓN EN:	LUMO(%)	HOMO(%)
Esqueleto	24.0	-36.7
Esqueleto y ranura menor	13.0	-47.2
Esqueleto, ranura menor y mayor	8.50	-73.3
Ranura menor	-10.3	-10.5
Ranura mayor	-5.07	-26.0
Ranura menor y mayor	-15.4	-36.5
Esqueleto y ranura mayor	18.9	-62.7

4.1. Cadenas de ADN con desorden correlacionado

El presente modelo del ADN se puede considerar como una adaptación del introducido por D. H. Dunlap *et al* [35,36] como el modelo de aleación binaria repulsiva y el cual ha sido usado en reportes anteriores [33,41]. Este modelo tiene dos sistemas ordenados límites y los cuales tiene solución analí-

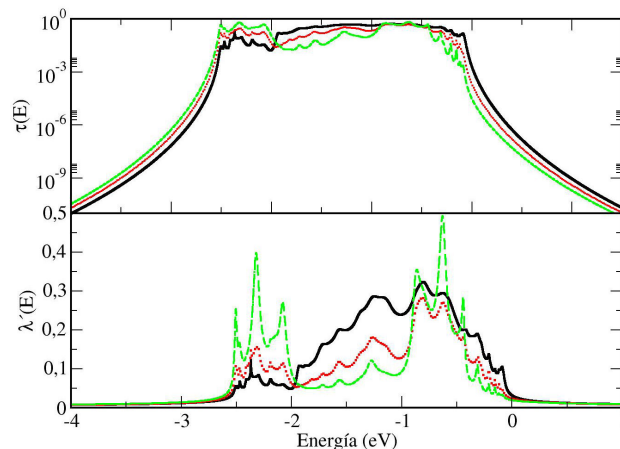


FIGURA 2. Probabilidad de transmisión (Panel superior) y longitud de localización normalizada (Panel inferior) para cadenas con desorden correlacionado y $N = 10$ pb. PB = 25 % línea continua negra; PB = 50 % línea punteada roja y PB = 75 % línea de trazos verde.

tica. El primero de ellos es una cadena lineal unidimensional monoatómica y mono-orbital. En este caso el espectro de energías forma una sola banda, mientras en el segundo caso, correspondiente a una cadena formada por dos tipos de sitios alternados en forma ordenada ABAB... se forman dos bandas tal que el ancho de la región de energías prohibidas depende de la intensidad de acoplamiento entre sitios próximos vecinos. Es necesario resaltar que para cadenas con desorden correlacionado y una concentración nominal de sitios tipo B ($P_B = 50\%$) la concentración efectiva de estos, es del orden de un 36 % [33].

Con esto en mente, se calcula la probabilidad de transmisión y la longitud de localización normalizada en función de la energía para cadenas con diferente longitud, considerando correlaciones de corto alcance en el desorden, diferentes valores de P_B y en ausencia de hidratación, *i.e.* $P_h = 0\%$. En cadenas cortas, $N = 10$ pb, en la probabilidad de transmisión se observa rastros de la formación de una única banda para concentraciones bajas de sitios tipo B, $P_B = 25\%$. Ver la línea negra continua en la Fig. 2. Sin embargo, para altas concentraciones nominales de sitios B, $P_B = 75\%$, y por tanto concentraciones efectivas cercanas al 50 % [33], en la longitud de localización normalizada se observa claramente la formación de un brecha de energía prohibida y por tanto de dos bandas. Es de anotar, que en los casos analizados la longitud de localización normalizada siempre es inferior a la unidad indicando un comportamiento de estados localizados. Ver Fig. 2.

Al aumentar la concentración de pares de bases A-T para las cadenas de 10 pb, aparece una brecha de energía prohibida entre -2 eV y -1 eV coincidiendo con la brecha de un sistema ordenado tipo AB (...AT-GC-AT-GC...) y corroborando lo mencionado sobre la formación de agregados AB en este caso. Ver Fig. 2.

Incrementar la longitud de la cadena implica una disminución drástica en la probabilidad de transmisión, de hasta 5 ordenes de magnitud, mientras la disminución en la longitud

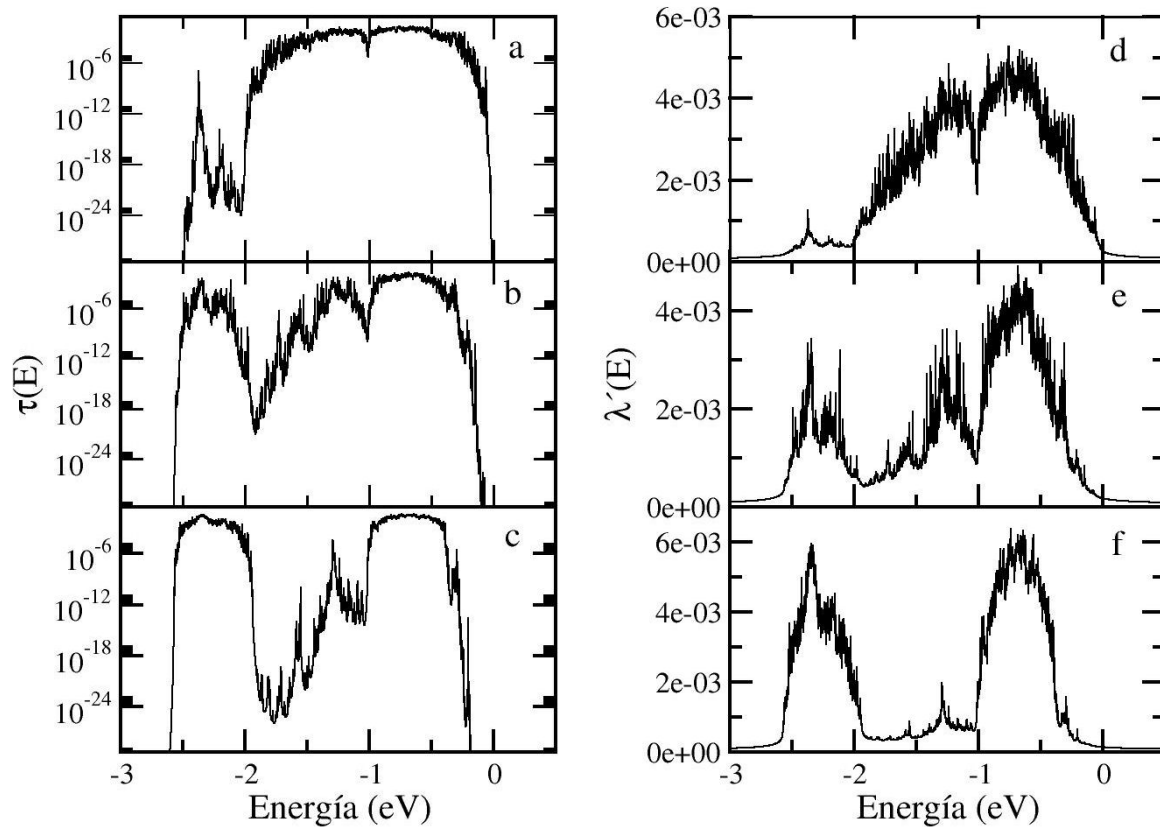


FIGURA 3. Probabilidad de transmisión (Panel izquierdo) y longitud de localización normalizada (Panel derecho) con desorden correlacionado $P_B = 25\%$ (a y d), 50% (b y e) y 75% (c y f) para cadenas de 100 pares de bases.

de localización alcanza dos órdenes de magnitud. Sin embargo y a pesar de esto, las cadenas cortas con desorden correlacionado y alta concentración de pares de bases tipo A-T ($P_B = 75\%$), presentan la formación de dos bandas de energías que corresponden a un sistema ordenado tipo AB (...GC-AT-GC-AT...), ver Fig. 2 (panel inferior). Este comportamiento también se evidencia en la longitud de localización, ver Fig. 3.

Para bajas concentraciones de pares de bases tipo A-T, $P_B = 25\%$, líneas continuas negras en las Figs. 2, se observa la formación de una banda de energía entre 0 eV y -2 eV que corresponde al caso de cadenas ordenadas tipo A (G-C) y una segunda banda entre -2.5 eV y -2 eV que representa los rasgos de la formación de sistemas n -arios de la forma A...AB. Como era de esperar para cadenas con $P_B = 50\%$, existe una competencia entre la formación de agregados binarios AB y agregados n -arios.

4.2. Cadenas con desorden no correlacionado

Eliminar las correlaciones de corto alcance, y por tanto, la formación de trimeros de la forma ABA induce una mayor localización de los estados. En particular, se calcula la probabilidad de transmisión y la longitud de localización normalizada en función de la energía, para cadenas de 10 y 100 pares de bases con desorden no correlacionado.

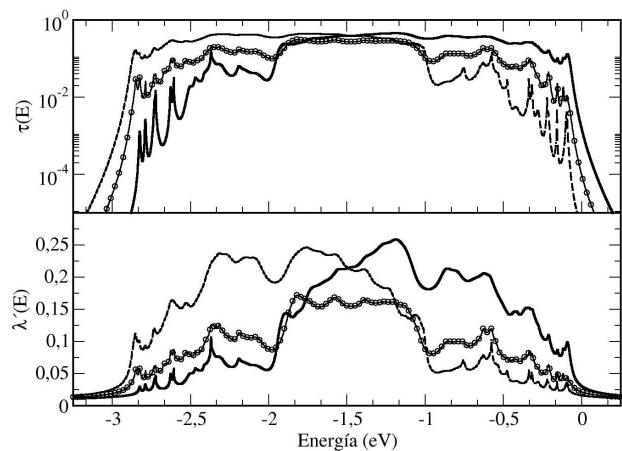


FIGURA 4. Probabilidad de transmisión (Panel superior) y longitud de localización normalizada (Panel inferior) para cadenas de 10 pares de bases con desorden no correlacionado $P_B = 25\%$ (línea continua), 50% (línea de círculos) y 75% (línea de trazos).

Para cadenas cortas de 10 pb de ADN y baja concentración de pares de bases A-T ($P_B = 25\%$), se observa claramente la formación de una banda de energía entre 0 eV y -2 eV, que coincide perfectamente con la banda de energía de un sistema ordenado tipo G-C, Ver Fig 4. Por otro lado, para altas concentraciones de pares de bases A-T, se observa la formación de una banda de energía entre -1 eV y -3 eV, que

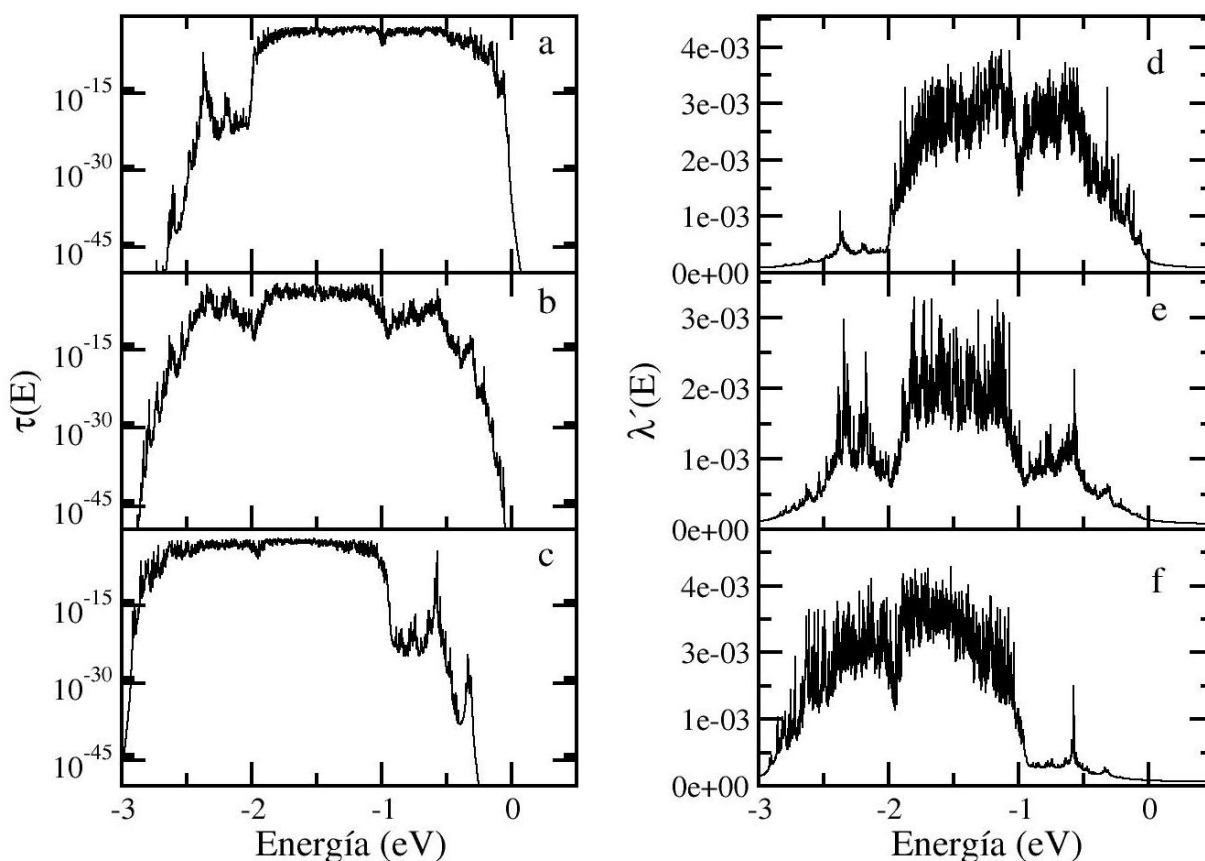


FIGURA 5. Probabilidad de transmisión (Panel izquierdo) y longitud de localización normalizada (Panel derecho) con desorden no correlacionado $P_B = 25\%$ (a y d), 50% (b y e) y 75% (c y f) para cadenas de 100 pares de bases.

corresponde a un sistema ordenado A-T. Por el contrario para concentraciones intermedias, $P_B = 50\%$, el sistema no recuerda las bandas de energía con respecto a los sistemas ordenados, debido a la no formación de agregados AA ... AB, Ver Fig. 4.

Estas características permanecen al aumentar considerablemente la longitud de las cadenas, sin embargo los valores de la probabilidad de transmisión y de la longitud de localización decrecen en 15 ordenes en y 2 ordenes de magnitud, respectivamente, como se puede apreciar al comparar las Figs. 4 y 5. Estos resultados en general confirman la localización de estados por efectos del desorden ya sea incluyendo o no correlaciones de corto alcance.

4.3. Cadenas ordenadas e hidratadas

Recordando que la molécula de ADN presenta una gran variedad en su comportamiento electrónico, esta sensibilidad del transporte de los portadores de carga podría atribuirse a influencias extrínsecas (interacciones molécula-contacto, molécula-sustrato y molécula-medio acuoso) e influencias intrínsecas (secuencias pares de bases, tamaño de las cadenas y la dinámica de la estructura).

El desorden previamente estudiado corresponde a efectos intrínsecos. Con el fin de entender la influencia de factores

externos se analiza la probabilidad de transmisión y la longitud de localización de cadenas ordenadas incluyendo hidratación, la cual puede darse en tres sitios de la espiral del ADN o variedades: esqueleto (Esq), ranura menor (Rm) y ranura mayor (RM); para varios tamaños, 100 y 5000 pb, de las cadenas ordenadas tipo G-C y un porcentaje $P_h = 30\%$ de hidratación.

La probabilidad de transmisión depende fuertemente de la variedad de la hidratación. La mayor disminución en la transmisión de los portadores de carga se observa cuando se hidrata el esqueleto de la molécula de ADN, independientemente de la longitud del segmento estudiado como se puede apreciar en la Fig. 6.

Por el contrario cuando se hidrata en la ranura mayor se observa que la transmisión es aproximadamente igual que en sistemas ordenados sin hidratación. No obstante, la longitud de localización depende del tamaño del sistema. En cadenas cortas este efecto es más notorio, mientras en segmentos largos la localización de las cargas es evidente, como se observa al comparar las respectivas curvas de los paneles inferiores en la Fig. 6. En cadenas hidratadas en la ranura menor o en la ranura mayor la transmisión es mayor respecto a sistemas con hidratación en el esqueleto.

Una característica particular que presentan los sistemas ordenados con hidratación es el efecto de memoria de la ban-

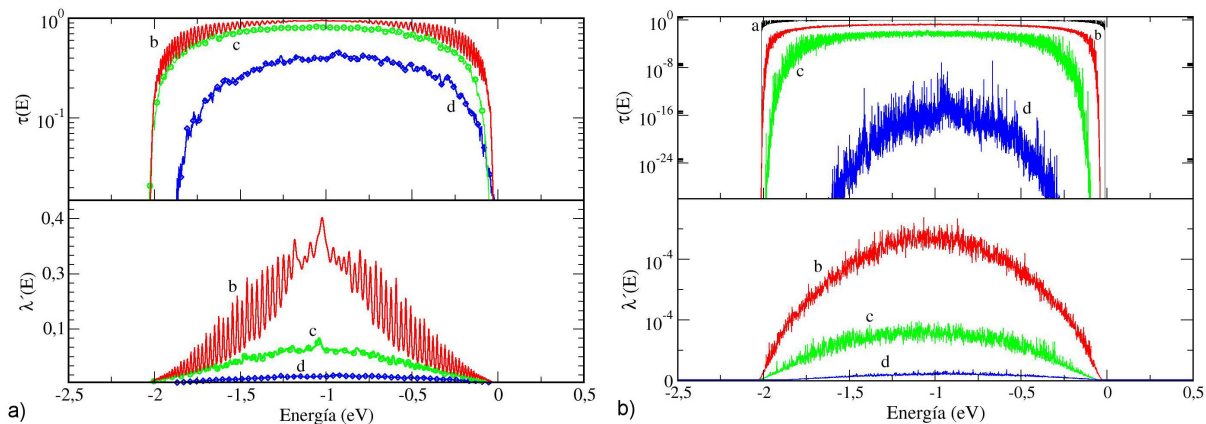


FIGURA 6. Probabilidad de transmisión (paneles superiores) y longitud de localización normalizada (paneles inferiores) para cadenas de ADN tipo G-C ordenadas, $N=100$ pb (paneles izquierdos) y $N=5000$ pb (paneles derechos), sin hidratación: a) e incluyendo hidratación en: b) ranura mayor, c) ranura menor y d) esqueleto.

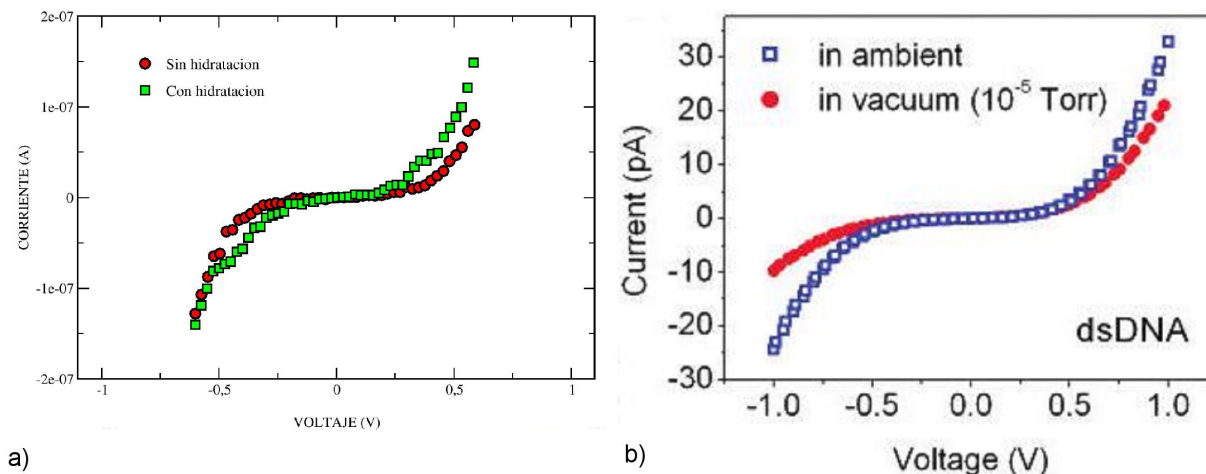


FIGURA 7. Corriente contra voltaje a través de cadenas desordenadas sin correlación con y sin hidratación. a) Resultado teórico con 50 pares de bases y $Ph = 25\%$. b) Datos experimentales para 80 pares de base y 43% de humedad relativa. Reproducida con permisos desde la referencia [46]. Copyright 2008, American Chemical Society.

da electrónica que tendría como sistema perfectamente ordenado. En este caso, una banda centrada alrededor de -1 eV. Llama también la atención que los efectos de hidratación, si bien inducen una fuerte localización, no se observan rastros de brechas de energías prohibidas en la probabilidad de transmisión o en la longitud de localización normalizada.

5. Conclusiones

El mecanismo del transporte electrónico a través de segmentos finitos de ADN aún permanece incomprendido hasta la fecha [42]. La controversia incluso se ha planteado sobre el camino de los portadores de carga. Algunos autores consideran que las cargas se mueven verticalmente entre las bases nitrogenadas [43-45] en lugar de hacerlo a través del esqueleto.

El presente modelo, sencillo pero claro, permite proponer que el transporte de carga en el ADN se da fundamentalmente

a través del esqueleto. La superposición de los estados electrónicos atómicos en los fosfatos y azúcares podrían estar generando un estado molecular extendido a lo largo de la estructura del ADN. El hidratar en esta zona induciría una transición aislante-metal tipo Anderson. Resultados del estudio de la corriente en función del voltaje aplicado usando este modelo muestran comportamientos aislante, semiconductores y conductores en concordancia con los resultados experimentales [46-48] que reafirman esta hipótesis, tal como se observa en la Fig. 7. El panel izquierdo corresponde al modelo teórico mientras el panel derecho son los resultados experimentales para cadenas equivalentes. Los datos experimentales son reproducidos con permiso desde la referencia [46]. En ambos casos se analiza la corriente eléctrica en función del voltaje aplicado a través de cadenas desordenadas sin correlación y tanto en ausencia como en presencia de moléculas de agua. Obsérvese que el modelo teórico reproduce cualitativamente muy bien los datos experimentales encontrados, donde *In vacuum* corresponde a un sistema no hidratado.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación COL-

CIENCIAS, Colombia, Proyecto 110156933525 y a la División de Investigación Sede Bogotá, Universidad Nacional de Colombia, Proyectos 19023 y 19028.

1. T. Ando, Y. Arakawa, K. Furuya, S. Komiyama, and H. Nakashina, *Mesoscopic physics and electronics* (Springer, 1998).
2. D. Porath, G. Cuniberti, and R. D. Felice, *Top. Cur. Chem.* **237** (2004) 183.
3. M. Shinwari, M. Deen, E. Starikov, and G. Cuniberti, *Adv. Funct. Mater.* **20** (2010) 1.
4. P. J. Dandliker, R. E. Holmlin, and J. K. Barton, *Science* **257** (1997) 1465.
5. M. D. Ventra and M. Zwolak, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **2** (2004) 475.
6. N. C. Seeman, *TRENDS in Biochemical Sciences* **30** (2005) 119.
7. T. Liedl, T. L. Sobey, and F. C. Simmel, *Nano Today* **2** (2007) 36.
8. C. M. Niemeyer, *Nano Today* **2** (2007) 42.
9. T. H. LaBean and H. Li, *Nano Today* **2** (2007) 26.
10. F. C. Simmel and B. Yurke, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **2** (2004) 495.
11. J. H. Ojeda and P. A. Orellana, *J. Supercond. Nov. Magn.* **26** (2012) 2227.
12. B. Yurke, A. Turberfield, A. Mills, Jr, F. Simmel, and J. Neumann, *Nature* **406** (2000) 605.
13. A. J. Storm, J. van Noort, S. de Vries, and C. Dekker, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3881.
14. H.-W. Fink and C. Schönberger, *Nature* **398** (1999) 407.
15. D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, and C. Dekker, *Nature* **403** (2000) 635.
16. P. J. D. Pablo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 4992.
17. Y. Zhu, C.-C. Kaun, and H. Guo, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 245112.
18. R. N. Barnett, C. L. Cleveland, U. Landman, E. Boone, S. Kanvah, and G. B. Schuster, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 3535.
19. J. Yi, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 193103.
20. D. Hennig, E. B. Starikov, J. F. R. Archilla, and F. Palmer, *J. Bio. Phys.* **30** (2004) 227.
21. R. G. Endres, D. L. Cox, and R. R. P. Singh, arXiv/Condmat:0201404 (2002).
22. I. Komura, Y. Ishikawa, T. Tsukamoto, T. Natsume, and N. Kurita, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **862** (2008) 122.
23. M. W. Shinwari, M. J. Deen, E. B. Starikov, and G. Cunibert, *Adv. Funct. Mater.* **20** (2010) 1.
24. S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, 1995).
25. C. A. Plazas Riaño, *Transporte electrónico a través de alambres moleculares: Una aplicación al ADN*, Master's thesis, (Universidad Nacional de Colombia 2011).
26. J. D. Watson and F. H. C. Crick, *Nature* **171** (1953) 737.
27. R. Sinden, C. Pearson, V. Potaman, and D. Ussery, *Advances in Genome Biology* **5** (1998) 1.
28. S. Zamenhof, G. Brawerman, and E. Chargaff, *Biochim et Biophys Acta* **9** (1952) 402.
29. W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, *Journal of Molecular Graphics* **14** (1996) 33.
30. D. H. Dunlap, K. Kundu, and P. Phillips, *Phys. Rev. B* **40** (1988) 10999.
31. H. L. Wu and P. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1366.
32. H. L. Wu and P. W. Phillips, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 7369.
33. R. Rey-González and P. A. Schulz, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 7103.
34. D. K. Ferry and S. M. Goodnick, *Transport in nanostructures* (Cambridge University press, 1997).
35. D. H. Dunlap, H. L. Wu, and P. W. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 88.
36. H. L. Wu, W. Goff, and P. Phillips, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 1623.
37. R. R. Rey González, *Efeitos da desordem em sistemas de baixa dimensionalidade*, Ph.D. thesis, (Insituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas 1998).
38. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109** (1958) 1492.
39. C. A. Espejo Pabón, *Cálculo de la energía de enlace de las bases nitrogenadas Guanina-Citosina y Adenina-Timina*, (Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia 2006).
40. C. Espejo and R. R. Rey-González, *Rev. Mex. Fis.* **53** (2007) 212.
41. R. Rey-González and P. A. Schulz, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 14766.
42. D. Porath, G. Cuniberti, and R. D. Felice, in *Top. Cur. Chem.*, Vol. 237, edited by G. Schuster (Springer- Verlag, 2004) p. 183.
43. B. Giese, J. Amaudrut, A.-K. Köhler, M. Spormann, and S. Wessely, *Nature* **412** (2001) 318.
44. M. Bixon, B. Giese, S. Wessely, T. Langenbacher, M. E. Michel-Beyerle, and J. Jortner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96** (1999) 11713.
45. G. Cuniberti and E. Macía, A. Rodriguez, and R. A. Römer, arXiv/q-bio.GN0707.3224v1 (2007).
46. S. Roy *et al.*, *Nano Lett.* **8** (2008) 26.
47. H. Xu and G. Chen, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 5478.
48. C. A. Plazas, K. M. Fonseca-Romero, and R. R. Rey-González, To be published.