UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA E EXPERIMENTAL PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Propriedades Termo-Eletrônicas da Molécula do DNA

Darlan Araújo Moreira

Orientador: Prof. Dr. Eudenilson Lins de Albuquerque

Tese apresentada ao Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito parcial à obtenção do grau de **DOUTOR** em **CIÊNCIAS**.

Natal, Setembro de 2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria de Fátima e Dorian Moreira, por sempre acreditarem em mim e por sempre me incentivarem a estudar.

A minha querida Juliana por sempre me apoiar em meus projetos e sonhos, e por seu companheirismo ao longo destes últimos quatro anos.

Ao meu avô, Sinésio Basílio, por me ensinar que com honestidade e perseverança se vence qualquer desafio.

À minha avó, a bioquímica Maria Luíza Moreira, cujos livros de ciência e laboratório de análises clínicas mexeram com minha imaginação por toda infância e adolescência, e por seu apoio quando decidi fazer um curso na área científica.

Ao meu orientador, Prof. Eudenilson, pela confiança em mim depositada, pelo excelente preparo que me proporcionou para encarar a vida científica, e pela compreensão e o respeito que sempre demonstra por seus orientandos.

Aos amigos Antônio Soares, Breno Pessoa, Isaías Coelho e Sharon Dantas.

Aos colegas de pós-graduação Carlos Amaral, Carlos Barbosa, Edcarlos, Fábio Ferreira, Jefferson Saturnino, Paulo Cavalcante, Paulo Sesion, Leonardo Mafra, Macedo e Miranda.

Aos professores do DFTE que colaboraram com minha formação acadêmica.

Aos colaboradores Prof. Claudionor Gomes Bezerra, Prof. Dory Hélio Anselmo, Prof. Douglas Soares Galvão, Prof. Luciano Rodrigues da Silva, Prof. Manoel Silva Vasconselos e Prof. Paulo Mauriz.

Aos funcionários do DFTE, em especial a Celina, que é uma funcionária bastante dedicada e atenciosa com todos os estudantes do PPGF.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Esta tese apresenta um abrangente e atualizado estudo de algumas propriedades físicas da molécula do DNA, tais como seus aspectos termodinâmicos (calor específico) e eletrônicos (transmissividade eletrônica, fator de localização, entre outros). A molécula do DNA pode ser considerada uma sequência simbólica de quatro letras: guanina (G), adenina (A), citosina (C) e timina (T). Ela é usualmente descrita como uma cadeia bidimensional aleatória com correlação de curto-alcance, mas não há impedimentos para que a cadeia seja crescida seguindo sequências quasi-periódicas, como por exemplo, as sequências de Fibonacci e Rudin-Shapiro. Com o intuito de investigar a relevância das correlações subjacentes nas distribuições dos nucleotídeos, comparamos os resultados para a sequência genômica do DNA (Ch22) com as duas sequências artificiais citadas acima, que possuem correlação de longo alcance. A análise do calor específico é feita considerandose formalismos apropriados; o clássico, utilizando a distribuição de Maxwell-Boltzmann; a descrição quântica, utilizando a distribuição de Fermi-Dirac; e o formalismo da nãoextensividade, usando a entropia de Tsallis. Os espectros de energias são calculados utilizando-se a equação de Schrodinger unidimensional na aproximação de ligação forte. Nós calculamos também a transmissividade eletrônica, o comprimento de localização, bem como I (corrente) vs V (potencial), curva que caracteriza as propriedades elétricas de uma molécula de DNA dupla fita. O modelo teórico considerado faz uso de um Hamiltoniano efetivo com aproximação de ligação-forte descrevendo um elétron movendo-se em uma cadeia com um simples orbital por sítio e interações entre vizinhos mais próximos, juntamente com a equação de Schrodinger, e a muito conveniente técnica da matriz de transferência.

Palavras-Chaves: DNA, calor-específico, transmissividade, ligação-forte.

ABSTRACT

This thesis presents a comprehensive and up-to-date account of some physical properties of the DNA molecule, such as its thermodynamics (specific heat) and electronic (electronic transmissivity and localization factor, among others) aspects. The DNA molecule can be considered as a symbolic sequence of a four letter alphabet, namely guarance (G), adenine (A), cytosine (C) and thymine (T). It is usually described as a two-dimensional short-ranged correlated random chain, but nothing prevents that the DNA chain can be grown following quasi-periodic sequences as, for instance, the Fibonacci and Rudin-Shapiro ones. In order to reveal the relevance of the underlying correlations in the nucleotides distribution, we have compared the results for the genomic DNA sequence (Ch22) with those of the two artificial sequences cited above, which has long-range correlations, the Fibonacci sequence, and the Rudin-Shapiro one. The analysis of the specific heat is made considering the following suitable formalisms: the classic one, using a Maxwell-Boltzmann distribution; the quantum description, using a Fermi-Dirac distribution; and the recent discussed formalism of nonextensivity, using Tsallis entropy. The energy spectra are calculated using the one dimensional Schrödinger equation in a tight-binding approximation. We have calculated also the electronic transmissivity, the localization length, as well as a I (current) vs V (potential) curve to characterize the electronic properties of a double-strand DNA molecule. The theoretical model considered here makes use of an effective tight-binding Hamiltonian describing one electron moving in a chain with a single orbital per site and nearest-neighbor interactions, together with the Schrödinger equation and the very convenient transfer matrix technique.

Keywords: DNA, specific-heat, transmissivity, tight-binding.

Sumário

1	IN	TRODUÇÃO	7
2	\mathbf{C}	ALOR ESPECÍFICO - Fita Simples	19
	2.1	O Modelo	19
	2.2	O Método da Ligação Forte	20
	2.3	As Sequências	24
	2.4	O Espectro de Energia	27
	2.5	O Calor Específico	31
	2.6	Conclusões	38
3	\mathbf{C}	ALOR ESPECÍFICO - Fita Dupla	40
	3.1	O Modelo	40
	3.2	As Sequências	45
	3.3	O Espectro de Energia	46
	3.4	Conclusões	53
4	\mathbf{C}	ALOR ESPECÍFICO - Estatística	
	Nâ	ão-Extensiva	56
	4.1	Introdução	56
	4.2	O Modelo	58
	4.3	O Calor Específico	60
	4.4	Conclusões	63

5	$\mathbf{C}A$	ALOR ESPECÍFICO QUÂNTICO	65	
	5.1	O Modelo	65	
	5.2	O Calor Específico	65	
	5.3	Conclusões	73	
6	3 TRANSMITÂNCIA			
	6.1	Condução Elétrica e o DNA	74	
	6.2	O Modelo	77	
	6.3	Teoria de Anderson e Transmitância	82	
	6.4	Resultados	83	
	6.5	Conclusões	94	
7	CC	ONCLUSÕES	96	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 101				
A	Apêndice 1			

1

INTRODUÇÃO

Aparentemente nenhuma outra descoberta dos tempos modernos permitiu a tantos pesquisadores de tantas áreas diferentes se dedicarem a um mesmo assunto quanto a descoberta da estrutura tridimensional da molécula do Ácido Desoxirribonucléico (ADN ou DNA em inglês)[1]. Desde esta descoberta, inúmeras aplicações *in vivo* e *in vitro* foram desenvolvidas. A terapia genética é um exemplo de aplicação *in vivo* e promete muitos benefícios aos seres vivos: a possibilidade de prevenir e curar doenças de caráter genético. Recentemente foi relatado progresso em um caso de terapia genética em uma doença degenerativa da retina em humanos[2]. Os testes de parentescos e determinação de presença de indivíduos em cenas de crimes são duas importantes aplicações *in vitro* do DNA.

A História do DNA

A história da descoberta do DNA inicia-se na segunda metade do século 19, quando o foco da Biologia estava migrando de estudos de organismos e órgãos para o estudo das células. O recém-formado médico suíço **Johan Friedrich Miescher** (1844-1895) tinha um forte interesse nos "fundamentos teóricos da vida" quando chegou em 1868 a Tübingen, Alemanha, para estudar a química celular[3]. Em 1871, ele criou novas técnicas para determinação dos compostos químicos que compunham a célula e observou a existência de um certo precipitado ácido, que não era proteína, e cuja origem era o núcleo das células. Ele denominou esta substância de **Nucleína**[4]. Em 1881, o botânico alemão Eduard Zacharias (1852-1911) mostrou que a Nucleína era uma parte integrante do cromossomo (existe também no cromossomo uma proteína chamada histona). É atribuída ao patologista alemão Richard Altmann(1852-1900) a mudança de nome de Nucleína para Ácido Nucléico em 1899.

No ano de 1928, Frederick Griffith (1881-1941), um médico militar britânico, especialista em microbiologia, observa que certa versão pouco agressiva da bactéria *Streptococcus pneumoniae* torna-se mortal ao entrar em contato com os restos de uma variante agressiva. Este fenômeno passa a ser conhecido por *Princípio Genético da Transformação*. Em 1929, Phoebus Aaron Theodore Levene (1869-1940), um bioquímico russo radicado nos Estados Unidos, identifica os blocos constituintes do DNA: as quatro bases adenina, citosina, guanina e timina, um grupo fosfato e a desoxiribosse[5].

Em 1944, **Oswald T. Avery** (1877-1955) e grupo mostraram de uma maneira inequívoca que o agente responsável pelo *Princípio Genético da Transformação* de Griffith era o DNA, e não uma proteína, como se acreditava, ou qualquer outro componente presente na célula.

Até o início dos anos 1950, acreditava-se que o DNA fosse uma molécula composta por proporções iguais de adenina, timina, citosina e guanina. As flutuações dos resultados experimentais em torno dos valores que se supunham verdadeiros, era creditadas às imprecisões nas medidas. Então, em 1950, o cientista austríaco **Erwin Chargaff** (1905-2002) (também naturalizado americano) observou, com medidas mais precisas, que a quantidade de adeninas e timinas na molécula do DNA eram sempre iguais e que o mesmo era verdade em relação ao par guanina e citosina[9].

Apesar do conhecimento que se havia acumulado até então, o exato mecanismo pelo qual a informação genética era armazenada naquela molécula era desconhecido. Ainda havia bastante resistência na aceitação de que uma molécula tão simples quanto a molécula do ácido nucléico fosse a responsável por este fenômeno (apesar da experiência reveladora de Oswald Avery). Na tentativa de responder a esta pergunta, um grupo de pesquisadores em Londres liderados pelo físico neozelandês **Maurice Wilkins**(1916-2004) e a físico-química inglesa **Rosalind Franklin** (1920-1958) iniciaram os estudos da geometria da molécula do DNA através do raio X. Eles estavam acumulando várias fotografias com padrões de interferência produzidos pelo DNA cristalizado. Os padrões de interferência apenas forneciam pistas de como seria a real geometria da molécula. Dois outros pesquisadores se juntaram ao grupo, o físico britânico Francis Harry Compton Crick (1916-2004) e o biólogo americano **James Dewey Watson**(1928). Ambos se dedicaram a tarefa de, utilizando-se das imagens de Wilkins e Franklin, e através da obtenção de novas imagens, tentar descobrir qual a estrutura molecular do DNA. O primeiro modelo proposto por ambos e apresentado aos líderes do grupo contrariava noções básicas de química. Franklin foi bastante incisiva no desencorajamento de novas tentativas de "adivinhação". Ela preferia que os dois se dedicassem a obter melhores imagens através do raio-x de tal forma que em um determinado momento a estrutura molecular fosse indubitavelmente definida^[6]. Outros cientistas pelo mundo continuavam propondo em revistas científicas modelos para a molécula do DNA. Um destes cientistas foi o renomado (já naquela época) químico americano Linus Pauling(1901-1994). Ele havia proposto que a molécula do DNA seria composta por três cadeias. O norueguês Sven Furberg(1920-1983) havia proposto uma estrutura para o DNA na qual havia apenas uma cadeia. Apesar de considerar o DNA como possuindo uma cadeia, o então estudante de pós-graduação acertou na maneira como as bases nitrogenadas se conectavam a esta cadeia[1]. No dia 25 de Abril de 1953, foi publicado na revista *Nature* o modelo proposto por Watson e Crick. Segundo este modelo, a molécula do DNA seria composta por duas cadeias. Por ter sido uma descoberta sem ensaios laboratoriais, ou sem utilizar matemática, muitas pessoas não perceberam seu valor, e permaneceram céticas. No ano de 1958, Franklin William Stahl (1929), um biólogo molecular, juntamente com Matthew Meselson também biólogo molecular, criaram um experimento que mostra que a replicação do DNA é feita por um mecanismo semiconservativo, o que significa que cada fita do DNA serve como uma amostra para a fita replicada. Isso corroborou a tese de Crick e Watson de que o DNA era uma dupla fita e que ela deveria se abrir, como um zíper, para que acontecesse a cópia.



Figura 1.1: Ilustração diagramática da molécula do DNA contida no artigo onde o modelo foi primeiramente proposto.

A Molécula do DNA

Como visto na Seção anterior, o desvendamento da estrutura do DNA foi um processo que levou aproximadamente um século. Muitas pessoas colaboraram de diversas formas. O ápice da busca pela resposta pode ser considerado a proposta da estrutura molecular feita por Watson e Crick. O artigo através do qual a proposta foi divulgada foi publicado na revista *Nature*. Contendo apenas uma página, era de uma simplicidade espantosa, dada a importância científica da descoberta. Ele continha uma ilustração diagramática da molécula (ver Figura 1.1) e sob esta o seguinte comentário: *"Ilustração puramente diagramática. As duas fitas simbolizam as duas cadeias de açúcar-fosfato, e os bastões horizontais simbolizam as bases que mantêm as duas cadeias unidas. A linha vertical indica o eixo da fibra".* O esqueleto de açúcar-fosfato referido pelo texto é composto pela ligação de fosfato (PO_4^{3-}) com um tipo de açúcar, a desoxirribose $(C_5H_{10}O_4)$.

As fórmulas estruturais dos componentes que dão origem à cadeia molecular do DNA estão ilustradas na Figura 1.2. O elemento básico do esqueleto de açúcar-fosfato surge como produto da reação entre o ácido fosfórico (H_3PO_4) , também conhecido como ácido ortofosfórico, e a ribose (ambos representados na figura citada). Na mesma figura é possível ver ainda as fórmulas estruturais das bases nitrogenadas e, mais embaixo, é possível observar de que forma a reação química entre a ribose, o ácido fosfórico e uma base nitrogenada produz água e o nucleotídeo (fosfato + desoxirribose + base nitrogenada). O nucleotídeo é o monômero que compõe o longo polímero que é a molécula do DNA.

Na Figura 1.3 podemos observar como os nucleotídeos se interligam. O fosfato de um nucleotídeo interliga-se com a desoxirribose do próximo nucleotídeo para constituírem uma cadeia da molécula do DNA. Na figura são mostradas duas cadeias que foram desenhadas de forma plana para facilitar a discussão. Estas duas cadeias se unem por pontes de hidrogênio que se formam entre suas bases nitrogenadas. A geometria molecular de cada base nitrogenada é tal que permite apenas a realização das seguintes ligações: adenina com timina (e vice-versa) e guanina com citosina (e vice-versa). A ligação entre adenina e timina é realizada por duas pontes de hidrogênio e a ligação entre guanina e citosina é feita por três pontes de hidrogênio. Esta restrição em relação às conexões que se formam entre bases é chamada *relação de complementaridade*. Esta relação é a responsável pelo fato do mecanismo de duplicação ser semiconservativo, conforme foi demonstrado pelo experimento proposto por Meselson e Stahl.

Uma cadeia da molécula do DNA é composta pela ligação entre nucleotídeos, conforme já explicado. Para a composição de uma cadeia não importa qual a base nitrogenada que compõe o nucleotídeo, isto é, se em um nucleotídeo houver uma timina, o nucleotídeo vizinho dentro desta mesma cadeia pode muito bem conter uma citosina, uma guanina, ou mesmo uma outra timina. Não há vínculos entre vizinhos de mesma cadeia, apenas entre vizinhos de cadeias distintas e que ocupam posições similares: para este caso o vínculo consiste na *relação de complementaridade*. Observe que na Figura 1.3, a cadeia à esquerda possui a seguinte sequência de bases nitrogenadas: TGAC. A cadeia da direita possui ACTG. Nestas sequências, o A está para adenina, G para guanina, C para citosina e T para timina. A informação genética relevante para o ser vivo está escrita no DNA com o auxílio de um código formado por estas quatro letras: A,T,G e C. Uma única alteração de uma base nitrogenada pode corresponder a uma alteração importante no funcionamento do ser vivo portador de tal alteração.

A ligação da base nitrogenada com o esqueleto de açúcar-fosfato é muito mais forte

Componentes do Esqueleto do DNA



Bases Nitrogenadas



Processo de formação de um nucleotídeo



Figura 1.2: Estrutura química dos componentes do DNA. Na parte superior temos as fórmulas estruturais de dois elementos que comporão o esqueleto de açúcar-fosfato. No centro: as bases nitrogenadas. Na parte inferior: reação que produz um nucleotídeo.



Figura 1.3: Estrutura química de um trecho da molécula do DNA. Estão ilustradas as pontes de hidrogênio, algumas bases nitrogenadas e o esqueleto de açúcar-fosfato.

que a ligação entre as duas fitas do DNA, que é realizada via ponte de hidrogênio, assim sendo, quando se aumenta a temperatura da região onde se encontra a molécula, as pontes de hidrogênio vão se desfazendo muito antes da estrutura molecular começar a se desfazer. Assim, existirá uma temperatura crítica para a qual todas as pontes de hidrogênio deixarão de existir, e a molécula de DNA será decomposta em duas partes. A temperatura para a qual metade das pontes de hidrogênio de uma moléculas do DNA estão desfeitas é chamada *temperatura de desnaturação*.

Tipos de DNA

A molécula do DNA é um polímero longo cujos monômeros são os nucleotídeos. Em ambiente aquoso, a molécula possui espessura entre 2.2 e 2.6 nm, e o comprimento de cada nucleotídeo ao longo do maior eixo da molécula é de aproximadamente 0.33 nm[7]. O número de pares de nucleotídeos em uma molécula não tem limite superior definido, sendo encontrado no cromossomo humano moléculas do DNA com aproximadamente 220 milhões de pares de bases. Esta descrição é válida para o DNA tipo B, que foi o tipo descrito por Crick e Watson (ver ilustração na Figura 1.1). Ele consiste em dois esqueletos de açúcar-fosfato dobrados helicoidalmente e preenchidos com pares de bases de dois tipos: AT e GC. A cada revolução completa da hélice, existem 10 pares de bases[8]. Na Figura 1.4 temos uma outra ilustração do DNA tipo B. O volume ocupado por cada nucleotídeo independe do tipo de sequência, o que garante uma uniformidade à molécula para qualquer combinação possível de bases nitrogenadas. Observe que o DNA tipo B não tem a superfície cilíndrica. Se observado atentamente é possível notar que há dois tipos de ranhuras na superfície daquela molécula, uma maior do que a outra. Tais ranhuras estão presentes também no DNA tipo A (ver Figura 1.5) e no DNA tipo Z (ver Figura 1.6), apesar de terem dimensões distintas: Em alguns tipos de DNA elas são mais largas e profundas, e alguns tipos são estreitas e rasas. A ranhura é uma característica importante do DNA, além de permitir a diferenciação entre os diversos tipos de moléculas existentes, elas identificam o local adequado de atuação de certas proteínas, sendo assim um componente vital no mecanismo de expressão de genes codificados no DNA[16]. Outras características relevantes que diferenciam os tipos de DNA são: número de bases por revolução da molécula, o sentido do espiralamento e o comprimento de uma revolução. Nem todos os tipos de moléculas do DNA podem ser encontrados *in vivo*. Alguns são encontrados sob certas circunstâncias, mas seus papéis permanecem um mistério.

Este Trabalho

Nos capítulos que se seguem iremos apresentar novos resultados a respeito de certas propriedades físicas da molécula do DNA (calor específico e transmissividade). Estes resultados foram obtidos a partir de estudos com modelos representativos da molécula do DNA. Os modelos levaram em consideração quais características poderiam ser mais relevantes para o tipo de estudo em questão.

No capítulo 1 discutiremos e apresentaremos os resultados para o cálculo do calor específico eletrônico clássico de uma fita do DNA em baixas temperaturas. Foram utilizadas três tipos de sequências para compor o DNA: a sequência de Fibonacci, a sequência de



Figura 1.4: Representação de um DNA tipo B. Em vermelho: o backbone de açúcar-fosfato. Em azul: as bases nitrogenadas. Em uma volta completa do DNA tipo B existem 10 pares de bases, o comprimento de cada base é de aproximandamente 0.33 nm e o angulo de rotação entre as bases é de 36.0° .



Figura 1.5: Representação de um DNA tipo A. Em vermelho: o backbone de açúcar-fosfato. Em azul: as bases nitrogenadas. Em uma volta completa do DNA tipo A existem 11 pares de bases, o comprimento de cada base é de aproximandamente 0.25 nm e o angulo de rotação entre as bases é de 32.7° .



Figura 1.6: Estrutura molecular do DNA tipo Z. Em vermelho: o backbone de açúcar-fosfato. Em azul: as bases nitrogenadas. Em uma volta completa do DNA tipo Z existem 12 pares de bases, o comprimento de cada base é de aproximandamente 0.37 nm e o angulo de rotação entre as bases é de 30.0° .

Rudin-Shapiro e trechos do cromossomo humano 22 (Ch22). Uma importante questão que surge é: é possível realizar experimentos para determinar as predições a respeito do calor específico para o DNA fita simples, uma vez que o DNA é encontrado nos seres vivos apenas como dupla fita? A resposta para esta questão é sim. Há algumas técnicas que permitem a separação irreversível das fitas que compõem a molécula do DNA. A correta escolha da acidez do ambiente, ou concentração salina, a utilização de certas substâncias químicas, como uréia, são exemplos de maneiras de se separar as duas fitas do DNA e mantê-las separadas, garantindo assim a plausibilidade da idéia de verificação experimental do calor específico eletrônico de uma fita da molécula de DNA[24]. O resultados desta pesquisa resultaram no artigo referido em [17].

No capítulo 2 discutiremos o cálculo e os resultados para o calor específico eletrônico para o DNA dupla fita. A influência no calor específico eletrônico exercida pela presença da segunda fita será investigada. O formalismo matemático torna-se mais complexo, bem como as rotinas numéricas para obtenção das energias acessíveis aos elétrons. Este capítulo apresenta a investigação que resultou no artigo referido em [18].

Os cálculos que serão expostos no capítulo 1 e 2 levam em consideração a estatística clássica, isto é, a estatística de Boltzmann. Sob certas condições, que serão discutidas nos capítulos, ela é válida. No capítulo 3 será discutido o cálculo considerando-se uma estatística que vem recebendo atenção nos últimos anos: A estatística não-extensiva, ou estatística de Tsallis. Consideraremos que a probabilidade de ocupação dos estados disponíveis aos elétrons seguem esta estatística. Os resultados do uso desta estatística produziram o artigo referido em [19].

No capítulo 4, apresentaremos o cálculo para o DNA fita simples considerando-se a estatística de Fermi-Dirac. O resultados apresentados neste capítulo foram relatados no artigo referido em [20].

No capítulo 5, será apresentado o cálculo da corrente elétrica *versus* a diferença de potencial através de uma molécula de DNA dupla fita. Este trabalho consiste numa tentativa de esclarecer os pontos polêmicos existentes a respeito do DNA quando o assunto é condução. Afinal de contas, será o DNA uma condutor, isolante, semi-condutor, ou supercondutor? Será apresentado inicialmente um cálculo da transmitância através da molécula do DNA. Deste cálculo serão obtidos informações importantes sobre localização eletrônica e corrente elétrica através do DNA.

2

CALOR ESPECÍFICO - Fita Simples

Neste capítulo discutiremos o cálculo teórico do calor específico para uma fita simples do DNA. Os resultados que serão apresentados a seguir resultaram na publicação do artigo referido em [17].

2.1 O Modelo

A molécula do DNA é composta pela união entre duas cadeias moleculares interligadas por pontes de hidrogênio. Estas duas cadeias se entrelaçam tornando o DNA uma molécula com uma geometria tridimensional relativamente complexa. Esta complexidade é razão da dificuldade inicial encontrada pelos cientistas quando tentaram descrever a geometria da molécula do DNA, mesmo contando-se com o auxílio de imagens obtidas a partir de raio X. Na Figura 2.1 vemos a representação plana do DNA fita dupla. Na mesma figura, mais embaixo, é possível observar apenas uma das fitas. Esta fita será modelada conforme descrição no próximo parágrafo.

A fita do DNA em estudo é modelada como sendo uma cadeia unidimensional composta por N elementos. Cada elemento tem associado a si um orbital quântico e, portanto, uma energia. Utilizaremos como elementos da cadeia os potenciais de ionização associados com as bases nitrogenadas que fazem parte da composição do DNA. São eles: $\varepsilon_A = 8.24$ eV para a Adenina, $\varepsilon_T = 9.14$ eV para a Timina, $\varepsilon_C = 8.87$ eV para a Citosina e $\varepsilon_G = 7.75$ eV para a Guanina [10]. Assim, quando dissermos que um determinado elemento da cadeia é um A, estamos dizendo que o potencial associado aquele sítio é o $\varepsilon_A = 8.24$. A Figura



Figura 2.1: Representação diagramática plana da molécula do DNA com as duas cadeias (figura superior) e com apenas uma cadeia (mais em baixo).

2.2 ilustra o modelo.

Para efetuarmos o cálculo do calor específico eletrônico, precisamos calcular os estados energéticos acessíveis aos elétrons existentes na região em estudo. Tais estados podem ser calculados com o auxílio do método de ligação forte (tight-binding) da Mecânica Quântica.

2.2 O Método da Ligação Forte

Este método consiste em uma aproximação[11]. Vamos descrever tal aproximação no contexto do modelo de DNA em questão. O Hamiltoniano da molécula do DNA em um certo ponto da cadeia pode ser aproximado pelo Hamiltoniano \mathcal{H}_{nuc} do nucleotídeo naquele ponto, adicionado de uma correção devido a presença dos orbitais vizinhos. Considera-se



Figura 2.2: Cadeia unidimensional representando um fita simples do DNA. A, T, G e C são as bases que compõem o DNA.

que as funções de onda ψ_n dos nucleotídeos são bem localizadas (são fortemente ligadas ao nucleotídeo), isto é, se ψ_n é uma função de onda tal que

$$\mathcal{H}_{nuc}\psi_n = \varepsilon_n\psi_n,\tag{2.1}$$

então $\psi_n(\vec{r})$ deve tender a zero quando $|\vec{r}|$ for da ordem da distância entre os nucleotídeos (Se ao invés de uma molécula, estivéssemos lidando com um sólido cristalino, tal distância seria chamada de *Parâmetro de Rede*[13]). O Hamiltoniano se escreve

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{nuc} + U, \tag{2.2}$$

onde U é a referida correção ao Hamiltoniano devido aos orbitais dos nucleotídeos vizinhos. O orbital molecular do DNA pode ser escrito como combinação linear dos orbitais dos nucleotídeos, ou seja, das autofunções de \mathcal{H}_{nuc}

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{n=1}^{N} c_{in} |\psi_n\rangle \tag{2.3}$$

Utilizando esta função de onda na equação de Schrödinger nós obtemos:

$$\mathcal{H}\left|\varphi_{i}\right\rangle = E_{i}\left|\varphi_{i}\right\rangle \tag{2.4}$$

$$\sum_{n=1}^{N} c_{in} \mathcal{H} |\psi_n\rangle = E_i \sum_{n=1}^{N} c_{in} |\psi_n\rangle$$
(2.5)

Aplicando $\langle \psi_m |$ à equação acima:

$$\sum_{n=1}^{N} c_{in} \langle \psi_m | \mathcal{H} | \psi_n \rangle = E_i \sum_{n=1}^{N} c_{in} \langle \psi_m | \psi_n \rangle$$
(2.6)

Fazendo $\mathcal{H}_{mn} = \langle \psi_m | \mathcal{H} | \psi_n \rangle$ e $\mathcal{S}_{mn} = \langle \psi_m | \psi_n \rangle$ podemos escrever

$$\sum_{n=1}^{N} c_{in} \left(\mathcal{H}_{mn} - E_i \mathcal{S}_{mn} \right) = 0$$
(2.7)

Podemos resolver a equação acima, o que exigirá um certo esforço computacional, pois a solução não trivial desta equação é encontrada através do cálculo do determinante de uma matriz de ordem igual ao número de nucleotídeos presentes na molécula do DNA. Estas dificuldades podem ser contornadas através da utilização da técnica de matriz de transferência. Para tanto, é preciso escrever o Hamiltoniano do sistema:

$$\mathcal{H}_{mn} = \langle \psi_m | \mathcal{H}_{nuc} | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | \mathcal{U} | \psi_n \rangle = \varepsilon_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle + t_{mn}.$$
(2.8)

O termo $\langle \psi_m | \psi_n \rangle$ é chamado de *integral de superposição* e o termo t_{mn} é chamado de *integral de hopping* ou *termo de hopping*. Como aproximação, se adota a ortogonalidade da integral de superposição, i.e, $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$. O Hamiltoniano para o modelo em questão pode ainda ser escrito como:

$$H = \sum_{n} \varepsilon_{n} |\psi_{n}\rangle \langle\psi_{n}| + \sum_{m \neq n} t_{mn} |\psi_{m}\rangle \langle\psi_{n}|$$
(2.9)

Considerando-se que os orbitais influenciam significativamente apenas nos primeiros vizinhos, e utilizando o fato de que $\psi_n = \langle \vec{r} | \psi_n \rangle$, podemos escrever a equação de Schrodinger como:

$$t[\psi_{n+1} + \psi_{n-1}] - \epsilon_n \psi_n = E\psi_n, \qquad (2.10)$$

onde ϵ_n é o valor da energia associada com o orbital ψ_n do sítio n, t é o termo de hopping e E é o valor de uma energia acessível ao sistema. Temos que encontrar todos os valores de E. Para isto vamos utilizar o formalismo das matrizes de transferência. Neste contexto, a equação de Schrödinger pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} \psi_{n+1} \\ \psi_n \end{pmatrix} = M(n) \begin{pmatrix} \psi_n \\ \psi_{n-1} \end{pmatrix}, \qquad (2.11)$$

onde M(n) é a matriz de transferência

$$M(n) = \begin{pmatrix} (E - \epsilon_n)/t & -1\\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$
 (2.12)

Depois de sucessivas aplicações da matriz de transferência, uma aplicação para cada elemento que compõe a cadeia, nós teremos

$$\begin{pmatrix} \psi_{N+1} \\ \psi_N \end{pmatrix} = M(N)M(N-1)\cdots M(2)M(1) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_0 \end{pmatrix}.$$
 (2.13)

Denominando por \mathcal{P} o produto M(N)M(N-1)...M(2)M(1), as energias permitidas ao sistema são aquelas que tornam a relação $|Tr(\mathcal{P})| < 2$ verdadeira, onde Tr é o traço da matriz. A razão para a existência de tal regra é dada a seguir.

A cadeia unidimensional em questão (com N elementos), no contexto do modelo de ligação forte, é uma célula unitária de um sistema periódico. Assim sendo, o teorema de Bloch se aplica e pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} \psi_{N+1} \\ \psi_N \end{pmatrix} = e^{IkL} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_0 \end{pmatrix}, \qquad (2.14)$$

onde a função de onda ψ_{N+1} é igual a função de onda ψ_0 da célula unitária imediatamente seguinte, k é número de onda de Bloch e L é a distância periódica da rede (parâmetro de rede vezes N). O Teorema de Bloch ainda se aplica considerando-se duas outras situações, além do caso em que o DNA é considerado uma célula unitária. São elas: a situação em que $N \to \infty$, e a situação em que o DNA possui topologia circular[8], isto é, seu último elemento está ligado ao seu primeiro elemento. Utilizando as Equações 2.13 e 2.14 é possível escrever a seguinte equação:

$$\mathcal{P}\left(\begin{array}{c}\psi_1\\\psi_0\end{array}\right) = e^{IkL}\left(\begin{array}{c}\psi_1\\\psi_0\end{array}\right),\tag{2.15}$$

Esta equação mostra que e^{IkL} é um autovalor de \mathcal{P} . Também é fácil mostrar que e^{-IkL} é um autovalor de \mathcal{P}^{-1} . Podemos então escrever

$$\left(\mathcal{P} + \mathcal{P}^{-1}\right) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_0 \end{pmatrix} = \left(e^{IkL} + e^{-IkL}\right) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_0 \end{pmatrix}, \qquad (2.16)$$

e em seguida:

$$Tr(\mathcal{P})I_{2\times 2} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_0 \end{pmatrix} = 2\cos{(kL)}I_{2\times 2} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_0 \end{pmatrix}, \qquad (2.17)$$

onde Tr é o traço da matriz e $I_{2\times 2}$ é a matriz identidade de ordem 2. Conclui-se então que as energias acessíveis ao sistema são aquelas para quais $|Tr(\mathcal{P})| \leq 2$.

A conversão da equação 2.16 na equação 2.17 foi possível graças ao fato de que são simpléticas as matrizes do tipo expresso pela equação 2.12, isto é, são sempre simpléticas matrizes da forma[15]:

$$\left(\begin{array}{cc}
a & -1\\
1 & 0
\end{array}\right)$$
(2.18)

onde a é um número real ou complexo. Dizemos que uma matriz \mathcal{B} é simplética quando ela tem ordem 2n (n = 1, 2, 3, ...) e satisfaz a seguinte condição: $\mathcal{B}^T \Omega \mathcal{B} = \Omega$, com

$$\Omega = \begin{pmatrix} \mathcal{O}_{n \times n} & I_{n \times n} \\ -I_{n \times n} & \mathcal{O}_{n \times n} \end{pmatrix}, \qquad (2.19)$$

onde $I_{n\times n}$ é uma matriz identidade de ordem $n \in \mathcal{O}_{n\times n}$ é uma matriz nula de ordem n. Para uma matriz simplética \mathcal{B} de ordem 2 é possível mostrar que $\mathcal{B} + \mathcal{B}^{-1} = Tr(\mathcal{B})I_{2\times 2}$. Como o produto de matrizes simpléticas também é uma matriz simplética (por isso elas formam o Grupo Simplético), a matriz \mathcal{P} , que é dado pela relação $\mathcal{P} = M(N)M(N-1)...M(2)M(1)$ também é simplética e também é verdade:

$$\mathcal{P} + \mathcal{P}^{-1} = Tr(\mathcal{P})I_{2\times 2} \tag{2.20}$$

2.3 As Sequências

Faz parte do modelo descrito na seção anterior (Seção 2.1) uma cadeia unidimensional com N elementos, cada um dos quais podendo assumir o potencial de ionização de uma das quatro bases do DNA. Assim sendo, temos 4^N possibilidades de sequências para utilizar. Para uma cadeia com 256 elementos existem 4^{256} ou 2^{1024} possibilidades. É uma tarefa inexequível lidar com todas as sequências. Assim, decidimos estudar sequências que tivessem características em comum. Escolhemos duas sequências artificiais quasi-periódicas (que apresentam correlação de longo-alcance) e um trecho do primeiro cromossomo humano a ser mapeado, o cromossomo 22 (Ch22).



Figura 2.3: Cinco gerações da sequência de Fibonacci

A sequência natural foi obtida do mapeamento de um DNA humano pelo Projeto Genoma Humano. As sequências artificiais são as sequências de Fibonacci e Rudin-Shapiro. Estas duas sequências foram escolhidas porque quando utilizadas em uma série de outros sistemas físicos foram as responsáveis por apresentar espectros de energia altamente fragmentados exibindo um padrão autosimilar próprio de estruturas fractais[90][12].

As sequências de Fibonacci e Rudin-Shapiro são crescidas através de um processo intitulado Inflação por Substituição em Palavras (em inglês ele é conhecido por String Rewrite System). Esse processo foi explorado pelo biólogo húngaro Aristid Lindermayer (1925-1989) para tentar compreender qual a forma final de um organismo composto por células[14]. As técnicas desenvolvidas por Lindermayer ainda hoje são empregadas no crescimento de fractais em computadores. O processo é composto por duas partes: as regras e a semente. Para a sequência de Fibonacci a regra é: o G deve ser substituído por GC e o C deve ser substituído por um G. A semente que utilizamos foi a letra G, isto é, a primeira geração corresponde ao elemento G. Já para a sequência de Rudin-Shapiro a regra é: $G \to GC, C \to GA, A \to TC, e T \to TA$. A semente utilizada também foi o G. As Figuras 2.3 e 2.5 ilustram o processo de inflação das palavras para as sequências de Fibonacci e Rudin-Shapiro, respectivamente, até a quinta geração.

A Figura 2.3 exibe um trecho do cromossomo 22 de uma pessoa. Estes dados foram obtidos através do projeto Genoma Humano e foram extraídos da página na internet do National Center of Biotechnology Information, um orgão de pesquisa do Governo dos Estados Unidos.



Figura 2.4: Cinco gerações da sequência de Rudin-Shapiro

GATCCTCCTGCCTCAGGCTCCCAAAGTACTAGGAT TACAGGCCTGAGCCACCATACCTGGCCTGATCCCA GTTTTAGAAAAACTCTGTAACTAAATTTAGATGAA AATATATGAATCTGTCCAGTGATTGCTTTCCCATT TTCTAAACTGTGCTTTTTTTATATCATCGAGAATC TTCCATAAATGTACTTTGGTTTGAAATATTTTCTT GAAGTCAGACATATTTAGCTGTGACGTGGAACAGT TCTTCTCACAGCATCCCCTCCCTGCAAACTGCAGG TCCTGAGGTCAGTGGCCCTTGACTCTATGGACTCT

Figura 2.5: Trecho da sequência do Ch22 obtida da internet



Figura 2.6: Traço da matriz de transferência para a quinta geração de Fibonacci (8 elementos).

2.4 O Espectro de Energia

Como afirmamos anteriormente, as energias permitidas ao sistema são aquelas que tornam a relação $|Tr(\mathcal{P})| < 2$ verdadeira. Na Figura 2.6 ilustramos o comportamento da função $Tr(\mathcal{P})$ para a sequência fornecida pela quinta geração de Fibonacci: GCGGCGCGC. Para este caso em particular a matriz de \mathcal{P} é oriunda do produto M(8)M(7)M(6)M(5)M(4)M(3)M(2)M(1), com M(n) sendo expresso pela equação 2.12. O traço de \mathcal{P} será dado por

$$Tr(\mathcal{P}) = E^8 - 65.36 E^7 + 1859.7932 E^6 - 30089.36873 E^5 + 302727.3321 E^4 - 1939375.259 E^3 + 7725577.628 E^2 - 17495805.70 E + 17245904.25.$$
(2.21)

Um *software* de computação simbólica, como o Maple[®] ou Mathematica[®], calcula as raízes deste polinômio muito rapidamente (menos de um segundo em um PC com 1 GHz de clock. Como trabalhamos com sequências com mais de 100 elementos, os polinômios possuem ordem superior a 100, o que impossibilita o uso de tais *softwares* para encontrar as raízes. Utilizamos então, métodos numéricos, os quais serão descritos a seguir.

As energias que satisfazem à equação $|Tr(\mathcal{P})| < 2$ formam bandas contínuas. A Figura 2.6 ilustra bem isso. Então, procuramos as raízes das seguintes equações:

$$Tr(\mathcal{P}) = 2 \tag{2.22}$$

$$Tr(\mathcal{P}) = -2, \tag{2.23}$$

pois estas raízes delimitam o ínicio e o fim das bandas. Após a obtenção das raízes iniciamos a montagem das bandas de energia. Ordenamos todas as raízes e as emparelhamos. Em cada par, o início da banda é indicado pelo menor valor e o fim pelo maior valor. Para a quinta geração de Fibonacci, cujo gráfico da função $Tr(\mathcal{P})$ é exibida na Figura 2.6, as bandas encontradas, após ordenamento e emparelhamento das raízes foram:

$$B_{1} = \{6.077665 , 6.176107\}$$

$$B_{2} = \{6.271288 , 6.515357\}$$

$$B_{3} = \{6.788948 , 7.082025\}$$

$$B_{4} = \{7.623815 , 8.014991\}$$

$$B_{5} = \{8.235266 , 8.581474\}$$

$$B_{6} = \{9.363932 , 9.619378\}$$

$$B_{7} = \{9.831053 , 10.076148\}$$

$$B_{8} = \{10.185215 , 10.277346\}$$

A técnica empregada para a obtenção das raízes das equações 2.22 está resumida a seguir: Seja $P_i = Tr(\mathcal{P}) - 2$ o polinômio que estamos investigando.

- 1. Realizamos uma busca aleatória em P_i por dois valores de energias E_1 e E_2 tal que $P_i(E_1)P_i(E_2) < 0.$
- 2. Empregamos o método da biseção para encontrarmos uma raíz E_i no intervalo $[E_1, E_2]$. Neste intervalo pode haver outras raízes, mas encontrar uma é suficiente.
- 3. Calculamos o polinômio:

$$P_{i+1} = \frac{P_i}{(E - E_i)}$$
(2.25)

4. Repetimos todos os passos utilizando agora o polinômio P_{i+1} em busca da raiz E_{i+1} .



Figura 2.7: Espectro de energias para sequência de Fibonacci.

5. Seguimos estes passos até que P_{i+1} seja igual a 1.

A divisão do polinômio por um monômio $(E - E_i)$, monômio este que foi criado com uma das raízes, é conhecida por Técnica da Deflação[22]. Ela se basea no fato de que todo polinômio com n raízes $\lambda_1, \lambda_2 \cdots \lambda_n$ pode ser rescrito como o produto $(x - \lambda_1)(x - \lambda_1) \cdots (x - \lambda_n)$. As Figuras 2.7, 2.8 e 2.9 exibem a aparência das bandas de energias que calculamos para algumas sequências. A Figura 2.7 exibe o espectro de energias para as primeiras seis gerações de Fibonacci. A Figura 2.8 exibe o espectro de energias para as primeiras cinco gerações de Rudin-Shapiro. Note que as duas primeiras gerações de ambos fornecem bandas de energias idênticas. Isto acontece porque as duas primeiras gerações de Rudin-Shapiro e Fibonacci são idênticas: $G \in GC$. O espectro de bandas formado é semelhante ao conjunto de Cantor.

É possível a realização de uma análise multifractal no espectro. Utilizamos o método desenvolvido por Chhabra [91] para calcular a função $f(\alpha)$. Os passos foram os seguintes: Primeiro calculamos os valores $\zeta_i = \Delta_i / \sum_i \Delta_i$, onde *i* varia de 1 a *n* (número de bandas de energia para uma da sequência). Construímos então uma família de medidas normalizadas



Figura 2.8: Espectro de energias para sequência de Rudin-Shapiro.



Figura 2.9: Espectro de energias para um trecho do cromossomo humano 22 (Ch 22).

definidas por $\mu_i = \zeta_i^q / \sum_i \zeta_i^q$, que representam uma generalização da medida original Ξ_i . A função $f(\alpha)$ é encontrada variando-se o parâmetro q e calculando-se as seguintes expressões:

$$f(\alpha_q) = \lim_{B \to \infty} \left[-\sum_i \mu_i \ln \mu_i / \ln B \right]$$
(2.26)

$$\alpha_q = \lim_{B \to \infty} \left[-\sum_i \mu_i \ln \zeta_i / \ln B \right]$$
(2.27)

onde B é o número de caixas (bandas). Aqui nós calculamos α_{min} e α_{max} , que são os valores dos expoentes para o qual a função $f(\alpha)$ é zero (ou tende a zero). Estes expoentes caracterizam as propriedades de escala do mais concentrado (α_{min}) e menos concentrado(α_{max}) da intensidade da medida. O valor de $\Delta \alpha = \alpha_{max} - \alpha_{min}$ pode ser utilizado como um parâmetro da medida do grau de aleatoriedade da distribuição de comprimentos das bandas.

Os valores de α_{min} and α_{max} para o espectro de energia do cromossomo 22, assim como os das estruturas quasi-periódicas (Fibonacci and Rudin-Shapiro) utilizadas para modelar o DNA podem ser encontrados abaixo

- (a) Para o cromossomo 22 (Ch22), com um número de nucleotídeos n = 64, nós obtivermos $\alpha_{min} = 0.39656$ e $\alpha_{max} = 2.78862$ ($\Delta \alpha = 2.3920$).
- (b) Para a sequência quasi-periódica de Rudin Shapiro, com o número de nucleotídeos iguais a n = 64, nós temos $\alpha_{min} = 0.57357$ and $\alpha_{max} = 3.61395$ ($\Delta \alpha = 3.04038$).
- (c) Para a sequência quasi-periódica de Fibonacci, com o número de nucleotídeos iguai a n = 377, nós temos $\alpha_{min} = 0.82577$ and $\alpha_{max} = 1.65676$ ($\Delta \alpha = 0.83099$).

Portanto, dos valores de $\Delta \alpha$ mostrados acima, a estrutura de Fibonacci é menos aleatória quando comparadas com a estrutura de Rudin-Shapiro e do Ch22.

2.5 O Calor Específico

Os espectros de energia para os sistemas em estudo possuem formas como aquelas das Figuras 2.7, 2.8 e 2.9. Note que para cada sequência existe um conjunto de bandas



Figura 2.10: Ilustração dos índices das bandas de energia. Define-se a banda inferior como sendo a primeira banda.

(com exceção do caso em que o número de elementos da sequência é igual a um, para o qual existe apenas uma banda). Vamos chamar de ϵ_i o valor da energia associada às extremidades das bandas. Assim sendo, $\epsilon_1 e \epsilon_2$ são os valores de energia da parte inferior e superior, respectivamente, da primeira banda de energia (a primeira banda na extremidade inferior do gráfico), $\epsilon_3 e \epsilon_4$ são os valores de energia da parte inferior e superior da segunda banda. E assim por diante (ver Figura 2.10). Nós consideramos a densidade de níveis energéticos dentro de cada banda com sendo constante e igual a um. Observe, ainda nas Figuras 2.7, 2.8 e 2.9, como o número de bandas é igual ao número de nucleotídeos.

Nós normalizamos as bandas para que durante o processo que se segue elas possuam o seguinte limites na energia [0, 1].

A função de partição de Boltzmann é dada por:

$$\mathcal{Z} = \int_0^\infty \rho(\epsilon) \exp(-\beta\epsilon) d\epsilon, \qquad (2.28)$$

Consideramos a constante de Boltzmann igual a unidade, o que implica em $\beta = 1/T$. A densidade de estados ρ , conforme já dito, é igual a 1. O uso da estatística clássica de

Boltzmann se justifica porque, como explicado na referência [73], os elétrons comportamse como partículas clássicas (i.e: obedecem a estatística de Boltzmann) sempre que a distância entre duas bandas de energia é menor que a temperatura de Fermi T_F (que é o nosso caso quando $n \to \infty$). Para se calcular o calor específico é necessário reescrever a função de partição (equação 2.28) para que ela se adeque ao tipo de espectro de energias que os sistemas em estudos exibem:

$$\mathcal{Z} = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \exp(-\beta\epsilon) d\epsilon + \int_{\epsilon_3}^{\epsilon_4} \exp(-\beta\epsilon) d\epsilon + \cdots .$$
 (2.29)

Resolvendo-se todas as integrais, obtém-se a seguinte expressão

$$\mathcal{Z} = \left[\frac{\exp(-\beta\epsilon)}{-\beta}\right]\Big|_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} + \left[\frac{\exp(-\beta\epsilon)}{-\beta}\right]\Big|_{\epsilon_3}^{\epsilon_4} + \cdots, \qquad (2.30)$$

que pode ainda ser escrita como

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{\beta} \sum_{i=1,3,\dots}^{2N-1} \left(\exp(-\beta\epsilon_i) - \exp(-\beta\epsilon_{i+1}) \right).$$
(2.31)

Observe que quando n for par, ϵ_n refere-se ao início de uma banda de energia, quando for ímpar, ϵ_n refere-se ao fim de uma banda de energia. Para facilitarmos as contas, definimos

$$h(\beta) = \sum_{i=1,3,\dots}^{2N-1} \left(\exp(-\beta\epsilon_i) - \exp(-\beta\epsilon_{i+1}) \right).$$
(2.32)

Então reescrevemos a função de partição da seguinte forma

$$\mathcal{Z} = \beta^{-1} h(\beta) \tag{2.33}$$

O calor específico é dado por:

$$C = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \tag{2.34}$$

Inicia-se por calcular a primeira derivada:

$$\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \left[-\beta^{-2} h(\beta) + \beta^{-1} \frac{\partial h(\beta)}{\partial \beta} \right]$$
(2.35)

e segue-se calculando a segunda derivada:

$$\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} = \left[\frac{\partial \mathcal{Z}^{-1}}{\partial \beta}\right] \left[-\beta^{-2}h(\beta) + \beta^{-1}\frac{\partial h(\beta)}{\partial \beta}\right] + \mathcal{Z}^{-1}\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\beta^{-2}h(\beta) + \beta^{-1}\frac{\partial h(\beta)}{\partial \beta}\right] \quad (2.36)$$

Para os sistemas em questão, o calor específico é dado por

$$\mathcal{C} = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} = -\beta^2 \mathcal{Z}^{-2} \left(\beta^{-2} \mathcal{Z}^2 + \beta^{-2} g^2 - 2\beta^{-2} \mathcal{Z} g \right) + \beta^2 \mathcal{Z}^{-1} \left(2\beta^{-2} \mathcal{Z} - \beta^2 g + \beta^{-1} f - \beta^{-2} g \right)$$
(2.37)

com

$$f = \frac{\partial^2 h(\beta)}{\partial \beta^2} \tag{2.38}$$

е

$$g = \frac{\partial h(\beta)}{\partial \beta} \tag{2.39}$$

Após alguns cálculos chega-se a seguinte expressão:

$$\mathcal{C} = 1 + \beta \frac{f}{\mathcal{Z}} - \frac{g^2}{\mathcal{Z}} \tag{2.40}$$

Esta expressão é utilizada diretamente numa rotina numérica para o cálculo do calor específico. \mathcal{Z} é computado através da expressão 2.31 e as funções $f \in g$ são dadas, respectivamente, por:

$$f = \sum_{i=1,3,\dots}^{2N-1} [\epsilon_i^2 e^{-\beta\epsilon_i} - \epsilon_{i+1}^2 e^{-\beta\epsilon_{i+1}}]$$
(2.41)

e

$$g = \sum_{i=1,3,\dots}^{2N-1} [\epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} - \epsilon_{i+1} e^{-\beta \epsilon_{i+1}}], \qquad (2.42)$$

com N sendo o número de bandas de energias.

A Figura 2.11 mostra o calor específico eletrônico C(T) como uma função da temperatura T para a estrutura do DNA Fibonacci Poly GC. É possível notar que estes espectros são quase independentes do número da geração de Fibonacci N. Uma análise mais profunda permite a observação da existência de um comportamento oscilatório do calor específico na região de baixas temperaturas, com duas classes de oscilações, uma para o número de geração de sequência *ímpar* e outra para o *par*, a amplitude das oscilações pares sendo ligeiramente maior que a amplitude das ímpares. O número de vezes que o calor específico oscila para um dado número de geração $N \in (N - 2)/2$ para N par, and (N - 1)/2 for N ímpar. Este comportamento oscilatório é ilustrado nas Figuras 2.13 e 2.12 onde foram traçados gráficos log \times log do calor específico vs temperatura, correspondendo às sequências de Fibonacci com números de gerações pares e ímpares, respectivamente.



Figura 2.11: Calor específico para Fibonacci

Este comportamento peculiar é uma espécie de assinatura da sequência de Fibonacci, não sendo encontrado em qualquer outra estrutura quasi-periódica, apenas em outros tipos de sistemas que utilizem a referida sequência[90]. O comportamento logarítmico periódico do calor específico possui um valor médio \overline{d} em torno do qual C(T) oscila logarítmicaperiodicamente, embora este valor não se relacione com a dimensão fractal da estrutura quasi-periódica porque o calor específico não é estritamente invariante sobre mudanças de escalas. Ao invés disto, este valor médio d pode ser dado aproximadamente pela dimensão espectral (o expoente da lei de potência obtido da integração da densidade de estados), o qual, neste caso é aproximadamente igual a 0.8. Ele também está associado a um expoente mínimo de singularidade α no espectro multifractal $f(\alpha)$. Além do mais, a auto-similaridade do espectro do calor específico é maior para sequências com uma diferença de dois no processo de geração. Observe que as propriedades do calor específico na escala logarítmica são controladas basicamente pelo comportamento da região de baixa energia na escala considerada (i.e., cada oscilação pode ser considerada como uma mudança de escala no espectro). Neste sentido, na alta escala F_N a região de baixa


Figura 2.12: Calor específico para as gerações ímpares de Fibonacci

energia seria controlada por F_{N-2} , em uma escala menor, a região de baixa energia seria controlada por $F_{(N-2)-2} = F_{N-4}$ e assim por diante.

A Figura 2.14 mostra o espectro do calor específico *versus* temperatura para uma molécula do DNA modelada segundo sequência de Rudin-Shapiro. Neste caso as oscilações possuem amplitude muito maior que aquelas encontradas no caso Fibonacci. Além do mais, o número de oscilações não é diretamente proporcional ao número da geração, e não há comportamento de paridade bem definido, como no caso Fibonacci. A figura menor dentro da Figura 2.14 ilustra claramente este fato. Um espectro similar foi encontrado para a estrutura do Ch22, como é mostrado na Figura 2.15, onde podem ser vistas oscilações aleatórias com amplitudes ligeiramente maiores que aquelas obtidas para a cadeia de Rudin-Shapiro.

Em todas as situações estudadas aqui, para altas temperaturas $(T \to \infty)$, o calor específico para todos as gerações N converge e decai com T^{-2} . Este comportamento assintótico é devido, principalmente ao fato de que o sistema é limitado. Por outro lado, quando $(T \to 0)$, o calor específico exibe um perfil oscilante, não importa qual o modelo



Figura 2.13: Calor específico para as gerações ímpares de Fibonacci



Figura 2.14: Calor específico para algumas sequências de Rudin-Shapiro



Figura 2.15: Calor específico para alguns trechos do cromossomo humano 22.

em consideração.

2.6 Conclusões

Neste capítulo nós apresentamos um modelo teórico para estudar o espectro do calor específico eletrônico de uma molécula do DNA fita simples, composto pelos nucleotídeos G, A, C, and T arranjados artificialmente através das sequências de Fibonacci e Rudin-Shapiro, ambos com correlação de longo alcance. Nós consideramos também um trecho do cromossomo humano 22. Para todas estas estruturas estudadas, na região de baixa temperatura, um perfil oscilante apareceu. Estes perfis dependem também do tipo e tamanho da sequência utilizada para modelar a molécula do DNA. Observe também que as propriedades do calor específico numa escala logarítmica foram basicamente controladas pelo comportamento da região de baixa energia na escala considerada, i.e, cada oscilação pode ser pensada como uma mudança de escala no espectro. Mostramos uma expressão que relaciona o tamanho do sistema ao número de oscilações, quando a sequência utilizada foi a de Fibonacci.

O fato de que há várias técnicas para separar e manter separadas as duas cadeias que compõem a molécula do DNA, tornando assim disponível o DNA fita simples referido neste capítulo, juntamente com o fato de que hoje é possível se encomendar via internet moléculas do DNA com qualquer sequência desejada[103], leva-nos a crer que as predições teóricas aqui demonstradas podem ser testadas experimentalmente.

3

CALOR ESPECÍFICO - Fita Dupla

Discutiremos agora um modelo que leva em consideração a dupla fita da molécula do DNA. No capítulo anterior (ver seção 2.1) discutimos um modelo que considerava uma fita da molécula do DNA. Vejamos que alterações no comportamento do calor específico a presença da segunda fita provoca. Os resultados que serão apresentados neste capítulo foram publicados no artigo referido em [18].

3.1 O Modelo

A dupla cadeia da molécula do DNA é representada de uma forma plana na Figura 3.1. Cada nucleotídeo será representado por sua base nitrogenada no modelo em questão. O modelo consiste em duas cadeias de elementos dispostas paralelamente entre si. De forma semelhante ao capítulo anterior, vamos utilizar a aproximação de ligação forte. Assim, cada elemento da cadeia representa um orbital atômico fortemente ligado. Estes orbitais possuem distribuição espacial tal que as *integrais de hopping* (ver seção2.2) para orbitais vizinhos não são nulas, apesar destes orbitais serem fortemente ligados aos seus centros. O resultado da *integral de hopping* entre orbitais de sítios vizinhos pertencentes a uma mesma cadeia é representado por t, quando os orbitais pertencem a cadeias distintas ele é representado por w. Representando-se graficamente a interação entre elementos vizinhos por um segmento de reta, o desenho resultante lembra uma escada. Esta é a razão pela qual algumas vezes este modelo é referenciado como modelo escada (*ladder model*). A Figura 3.2 ilustra isso. O Hamiltoniano para o sistema é aquele fornecido



Figura 3.1: Representação diagramática plana da molécula do DNA com as duas cadeias. Esta representação tem por intuito facilitar a visualização do modelo que está sendo descrito.



Figura 3.2: Ilustração do modelo da dupla cadeia do DNA.

pela aproximação de ligação forte:

$$\mathcal{H} = \epsilon_n^{\alpha} |\psi_n^{\alpha}\rangle \langle\psi_n^{\alpha}| + \epsilon_n^{\beta} |\psi_n^{\beta}\rangle \langle\psi_n^{\beta}| + \tag{3.1}$$

$$w|\psi_n^{\alpha}\rangle\langle\psi_n^{\beta}| + w|\psi_n^{\beta}\rangle\langle\psi_n^{\alpha}| +$$
(3.2)

$$\sum_{\delta=\pm 1} t\left(|\psi_n^{\alpha}\rangle \langle \psi_{n+\delta}^{\alpha}| + |\psi_n^{\beta}\rangle \langle \psi_{n+\delta}^{\beta}| \right), \qquad (3.3)$$

onde ϵ_n^{α} é a autoenergia do *n*-éssimo autovetor da cadeia α (A primeira cadeia é referenciada como α e a segunda cadeia como β). No formalismo da aproximação de ligação forte a equação de Schrödinger pode ser escrita da seguinte forma

$$t(\psi_{n+1}^{\alpha} + \psi_{n-1}^{\alpha}) + w\psi_n^{\beta} = (E - \epsilon_n^{\alpha})\psi_n^{\alpha},$$

$$t(\psi_{n+1}^{\beta} + \psi_{n-1}^{\beta}) + w\psi_n^{\alpha} = (E - \epsilon_n^{\beta})\psi_n^{\beta}.$$
(3.4)

Onde ϵ_n^{α} é o potencial associado com o orbital ψ_n^{α} (o índice superior refere-se ao número da cadeia, enquanto o inferior refere-se à posição do sítio na cadeia), $t \in w$ são os termos de hopping conforme já explicado anteriormente e ilustrado na Figura 3.2. Neste contexto a equação de Schrödinger pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} \psi_{n+1}^{\alpha} \\ \psi_{n+1}^{\beta} \\ \psi_{n}^{\alpha} \\ \psi_{n}^{\beta} \end{pmatrix} = M(n) \begin{pmatrix} \psi_{n}^{\alpha} \\ \psi_{n}^{\beta} \\ \psi_{n-1}^{\alpha} \\ \psi_{n-1}^{\beta} \end{pmatrix}.$$
(3.5)

onde M(n) é a matriz de transferência

$$M(n) = \begin{pmatrix} (E - \epsilon_n^{\alpha})/t & -w/t & -1 & 0\\ -w/t & (E - \epsilon_n^{\beta})/t & 0 & -1\\ 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$
 (3.6)

Após sucessivas aplicações da matriz de transferência M(n), uma para cada elemento que compõe a cadeia, nós obteremos:

$$\begin{pmatrix} \psi_{N+1}^{\alpha} \\ \psi_{N+1}^{\beta} \\ \psi_{N}^{\alpha} \\ \psi_{N}^{\beta} \end{pmatrix} = M(N)M(N-1)\cdots M(2)M(1) \begin{pmatrix} \psi_{1}^{\alpha} \\ \psi_{1}^{\beta} \\ \psi_{0}^{\alpha} \\ \psi_{0}^{\beta} \\ \psi_{0}^{\beta} \end{pmatrix}, \qquad (3.7)$$

onde N é número de elementos em uma fita. Chamando o produto $M(N)M(N - 1) \cdots M(2)M(1)$ de \mathcal{P} reescrevemos a equação acima como

$$\begin{pmatrix} \psi_{N+1}^{\alpha} \\ \psi_{N+1}^{\beta} \\ \psi_{N}^{\alpha} \\ \psi_{N}^{\beta} \end{pmatrix} = \mathcal{P} \begin{pmatrix} \psi_{1}^{\alpha} \\ \psi_{1}^{\beta} \\ \psi_{0}^{\beta} \\ \psi_{0}^{\alpha} \\ \psi_{0}^{\beta} \end{pmatrix}, \qquad (3.8)$$

Encontrar as energias acessíveis ao sistema, desta vez, não significa encontrar as energias que satisfaçam a relação $|Tr(\mathcal{P})| < 2$. Esta relação é válida apenas para o caso de uma fita simples, no qual as matrizes envolvidas são de ordem 2. Para matrizes de ordem 4 devemos seguir o procedimento descrito adiante. Iniciamos reconhecendo nosso DNA como uma célula unitária de um sistema periódico, ou como tendo $N \to \infty$, ou ainda como sendo uma molécula circular. Assim podemos aplicar o teorema de Bloch, que para o modelo em questão pode ser escrito como:

$$\begin{pmatrix} \psi_{N+1}^{\alpha} \\ \psi_{N+1}^{\beta} \\ \psi_{N}^{\alpha} \\ \psi_{N}^{\beta} \end{pmatrix} = e^{ikL} \begin{pmatrix} \psi_{1}^{\alpha} \\ \psi_{1}^{\beta} \\ \psi_{0}^{\beta} \\ \psi_{0}^{\alpha} \\ \psi_{0}^{\beta} \end{pmatrix}$$
(3.9)

Substituindo-se a expressão 3.9 na equação 3.8 obtêm-se

$$e^{ikL} \begin{pmatrix} \psi_1^{\alpha} \\ \psi_1^{\beta} \\ \psi_0^{\alpha} \\ \psi_0^{\beta} \end{pmatrix} = \mathcal{P} \begin{pmatrix} \psi_1^{\alpha} \\ \psi_1^{\beta} \\ \psi_0^{\alpha} \\ \psi_0^{\alpha} \\ \psi_0^{\beta} \end{pmatrix}$$
(3.10)

Observe que e^{ikL} é um autovalor da equação acima. Com o intuito de saber quais valores de kL satisfazem à equação acima, vamos substituir e^{ikL} por λ :

$$\left(\mathcal{P} - \lambda I_{4\times 4}\right) \begin{pmatrix} \psi_1^{\alpha} \\ \psi_1^{\beta} \\ \psi_0^{\alpha} \\ \psi_0^{\beta} \end{pmatrix} = 0 \tag{3.11}$$

Para que a equação acima tenha solução não-trivial é necessário que

$$Det(\mathcal{P} - \lambda I_{4 \times 4}) = 0 \tag{3.12}$$

$$\begin{vmatrix} P_{11} - \lambda & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{21} & P_{22} - \lambda & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} - \lambda & P_{34} \\ P_{41} & P_{42} & P_{43} & P_{44} - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

$$(3.13)$$

O que nos fornece uma equação característica da forma:

$$\lambda^4 + \Gamma \lambda^3 + \Theta \lambda^2 + \Gamma \lambda + 1 = 0. \tag{3.14}$$

 Com

$$\Gamma = -\mathrm{Tr}(\mathcal{P}),\tag{3.15}$$

е

$$\Theta = P_{11}P_{22} + P_{33}P_{44} + (P_{11} + P_{22})(P_{33} + P_{44}) - P_{24}P_{42} -P_{34}P_{43} - P_{23}P_{32} - P_{12}P_{21} - P_{13}P_{31} - P_{14}P_{41}$$
(3.16)

Dividindo a equação 3.14 por λ^2 nós obteremos

$$\lambda^2 + \Gamma\lambda + \Theta + \Gamma\lambda^{-1} + \lambda^{-2} = 0. \tag{3.17}$$

Esta pode ser reescrita da seguinte forma:

$$(\lambda^{-1} + \lambda^{1})^{2} + \Gamma(\lambda^{-1} + \lambda^{1}) + \Theta - 2 = 0.$$
(3.18)

Fazendo $(\lambda^{-1}+\lambda^1)=\Xi$ podemos escrever ainda

$$\Xi^2 + \Gamma \Xi + \Theta - 2 = 0. \tag{3.19}$$

Esta equação admite duas soluções:

$$\Xi_1 = \frac{-\Gamma + \sqrt{\Gamma^2 - 4(\Theta - 2)}}{2}$$
(3.20)

е

$$\Xi_2 = \frac{-\Gamma - \sqrt{\Gamma^2 - 4(\Theta - 2)}}{2} \tag{3.21}$$

Dada a equação 3.10, também é verdade:

$$\mathcal{P}^{-1} \begin{pmatrix} \psi_1^{\alpha} \\ \psi_1^{\beta} \\ \psi_0^{\alpha} \\ \psi_0^{\beta} \end{pmatrix} = e^{-ikL} \begin{pmatrix} \psi_1^{\alpha} \\ \psi_1^{\beta} \\ \psi_1^{\beta} \\ \psi_0^{\alpha} \\ \psi_0^{\beta} \end{pmatrix}.$$
(3.22)

Somando as equações 3.10 e 3.22 obtêm-se

$$\left(\mathcal{P} + \mathcal{P}^{-1}\right) \begin{pmatrix} \psi_1^{\alpha} \\ \psi_1^{\beta} \\ \psi_0^{\alpha} \\ \psi_0^{\beta} \end{pmatrix} = \left(e^{-ikL} + e^{ikL}\right) \begin{pmatrix} \psi_1^{\alpha} \\ \psi_1^{\beta} \\ \psi_0^{\alpha} \\ \psi_0^{\beta} \end{pmatrix}.$$
 (3.23)

Como λ é um autovalor de \mathcal{P} , partindo da equação acima podemos escrever:

$$\left(\lambda + \lambda^{-1}\right) = \left(e^{-ikL} + e^{ikL}\right) \tag{3.24}$$

ou ainda

$$\left(\lambda + \lambda^{-1}\right) = 2\cos(kL). \tag{3.25}$$

Como $(\lambda + \lambda^{-1}) = \Xi$ temos

$$\Xi = 2\cos(kL). \tag{3.26}$$

Isso implica que as energias acessíveis aos elétrons presentes no sistema são aquelas para as quais

$$\left|\frac{\Xi_1}{2}\right| \le 1 \quad \oplus \quad \left|\frac{\Xi_2}{2}\right| \le 1 \tag{3.27}$$

onde Ξ_1 e Ξ_2 são dados, respectivamente, pelas equações 3.20 e 3.21 e o símbolo \oplus significa a operação lógica "ou."

3.2 As Sequências

Este modelo do DNA consiste em duas cadeias paralelas preenchidas com nucleotídeos. Uma das cadeias é livre para possuir qualquer configuração (i.e: arranjo de nucleotídeos) dentro do enorme conjunto de possibilidades, a exemplo do que acontece no modelo da fita simples. Já a segunda cadeia adota uma configuração que é denominada "configuração complementar". Complementar porque há uma relação de complementaridade entre os nucleotídeos emparelhados da dupla fita do DNA que deve ser incorporada ao modelo para que este torne-se o mais realista possível. Esta relação consiste no seguinte: se numa determinada posição da primeira cadeia existe uma Adenina, necessariamente na posição equivalente na segunda cadeia existirá uma Timina. O inverso também é verdade. Dizemos que a Adenina e a Timina formam um par complementar. O mesmo pode-se dizer em relação a Guanina e a Citosina. A consequência biológica dessa complementaridade é que o maquinário celular pode replicar informações contidas em cada fita através de um processo semi-conservativo, levando à produções de células filhas com o mesmo código genético, como observou bem Nadrian C. Seeman [51].

As sequências utilizadas para o preenchimento da primeira fita do DNA são aquelas descritas na seção 2.3, i.e., Fibonacci, Rudin-Shapiro e um trecho do cromossomo humano 22.

3.3 O Espectro de Energia

O espectro de energia é obtido de acordo com o que está descrito na seção 3.1. O processo numérico consiste no seguinte procedimento. Deve-se delimitar a região de estudo, i.e, deve-se escolher o valor da energia mínima e a energia máxima entre as quais deverão ser encontradas as bandas de energia. Determinado estes limites, inicia-se uma busca linear por aquelas energias que satisfazem a condição expressa na equação 3.27. A medida que as energias vão sendo encontradas, as extremidades das bandas vão sendo registradas em arquivo para posterior uso. Na Figura 3.3 podemos observar os gráficos de $\frac{\Xi_1}{2}$ e $\frac{\Xi_2}{2}$ como função da energia para uma sequência em particular. Observe que a função não é contínua no conjunto dos números reais (\mathcal{R}). Os trechos das curvas exibidos foram aqueles para os quais a função pertence apenas ao conjunto dos números reais. A figura foi desenhada considerando-se uma dupla cadeia com 5 pares de bases. Uma das cadeias possui configuração GCGGC, portanto a outra cadeia possui a configuração CGCCG.



Figura 3.3: Gráficos das funções Ξ_1 e Ξ_2 para cinco pares de bases (ver texto).

As bandas encontradas foram:

$$B_{1} = \{6.069789 , 6.334672\}$$

$$B_{2} = \{6.353804 , 6.517946\}$$

$$B_{3} = \{6.688551 , 7.334672\}$$

$$B_{4} = \{7.824806 , 8.795194\}$$

$$B_{5} = \{9.285328 , 9.931449\}$$

$$B_{6} = \{10.102054 , 10.266196\}$$

$$B_{7} = \{10.285328 , 10.550211\}$$

Nas Figuras 3.4, 3.5 e 3.6 podemos observar os espectros eletrônicos para as sequências de Fibonacci, Rudin-Shapiro e Cromossomo 22, respectivamente. Observe que tais aspectos formam conjuntos de Cantor. Estes espectros foram obtidos utilizando-se os seguintes potenciais de ionização $\varepsilon_A = 8.24 \text{ eV}, \varepsilon_T = 9.14 \text{ eV}, \varepsilon_C = 8.87 \text{ eV}$ e $\varepsilon_G = 7.75 \text{ eV}$. Os termos de hopping para elementos vizinhos dentro de uma mesma cadeia foram consideradas como sendo iguais a 1 eV, uma vez que cálculos teóricos através de métodos *ab initio* fornecem valores entre 0.4 e 1.0 eV [35] [36]. Os termos de hopping para elementos



Figura 3.4: Espectro de bandas de energia para algumas sequências de Fibonacci.

de cadeias distintas foram considerados como sendo iguais a 0.1 eV. A multifractalidade destes espectros é constatada através do cálculo da função $f(\alpha)$, também conhecida como espectro multifractal. Usualmente $f(\alpha)$ possui forma parabólica distribuída entre uma faixa finita $[\alpha_{min}, \alpha_{max}]$. Esses valores correspondem aos expoentes que governam a lei de escala nas regiões mais densas ou menos densas do atrator (multifractalidade é uma propriedade em geral associada com atratores estranhos em sistemas não-lineares [28]. O valor de $\Delta \alpha = \alpha_{max} - \alpha_{min}$ pode ser utilizado como um parâmetro para medir o grau de aleatoriedade dos componentes das bandas. Para a sequência de Fibonacci, nós temos $\alpha_{min} = 0.835$ e $\alpha_{max} = 1.858$ ($\Delta \alpha = 1.023$). Para a sequência de Rudin-Shapiro, nós obtivemos $\alpha_{min} = 0.743$ e $\alpha_{min} = 3.821$ ($\Delta \alpha = 3.078$). Para o ch22 nós temos $\alpha_{min} = 0.414$ e $\alpha_{max} = 3.612$ ($\Delta \alpha = 3.198$). Destes valores podemos concluir quanto a aleatoriedade que as bandas de energia da sequência de Rudin-Shapiro se aproximam mais das bandas de energia do ch22, do que o fazem as bandas da sequência de Fibonacci.

O calor específico eletrônico para este sistema é calculado de forma semelhante quando o sistema é composto por apenas uma fita (ver seção 2.5). Consideram-se as bandas de energia obtidas através dos procedimentos descritos nas seções anteriores. Utiliza-se,



Figura 3.5: Espectro de bandas de energia para algumas sequências de Rudin-Shapiro.



Figura 3.6: Espectro de bandas de energia para algumas sequências de Ch22.

então, a estatística de Maxwell-Boltzmann, a função de partição é dada por

$$\mathcal{Z} = \int_0^\infty \rho(\epsilon) \exp(-\beta\epsilon) d\epsilon, \qquad (3.29)$$

onde $\rho(\epsilon)$ é considerado igual a 1 e a constante de Boltzmann foi feita igual a 1. Para o formato das bandas de energia envolvidas nos problemas a função de partição se escreve:

$$\mathcal{Z} = \left[\frac{\exp(-\beta\epsilon)}{-\beta}\right]\Big|_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} + \left[\frac{\exp(-\beta\epsilon)}{-\beta}\right]\Big|_{\epsilon_3}^{\epsilon_4} + \cdots, \qquad (3.30)$$

Após alguns cálculos, obtêm-se

$$\mathcal{C} = 1 + \beta \frac{f}{\mathcal{Z}} - \frac{g^2}{\mathcal{Z}} \tag{3.31}$$

com

$$f = \sum_{i=1,3,\dots}^{2N-1} [\epsilon_i^2 e^{-\beta\epsilon_i} - \epsilon_{i+1}^2 e^{-\beta\epsilon_{i+1}}]$$
(3.32)

е

$$g = \sum_{i=1,3,\dots}^{2N-1} [\epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} - \epsilon_{i+1} e^{-\beta \epsilon_{i+1}}], \qquad (3.33)$$

A Figura 3.7 mostra o espectro do calor específico para a dupla cadeia do DNA modelada segundo algumas gerações da sequência de Fibonacci. São mostrados as gerações 10, 11, 12 e 13. A décima geração da sequência de Fibonacci possui 89 pares de nucleotídeos, a décima primeira possui 144, a décima segunda possui 233 e a décima terceira possui 377 pares. No limite em que $T \to \infty$ o calor específico converge e decai com $T^{-2}.$ Isto é consequência do fato de que o espectro de energia é limitado, isto é, existe um valor máximo para a energia que o elétron pode ocupar. Quando a temperatura diminui, o calor específico aumenta até um valor máximo. A temperatura correspondente a este valor máximo depende do número de pares de bases, embora seja possível identificar uma convergência no valor desta temperatura quando o número de pares de base aumenta. Depois do valor máximo do calor específico, quando a temperatura está indo para uma região de baixos valores, o sistema passa a exibir um comportamento oscilatório (não harmônico), como exibido no quadro menor na Figura 3.7. O perfil dessas oscilações define claramente duas classes de oscilações. Oscilações para gerações pares e oscilações para gerações ímpares. As oscilações pares apresentam amplitude maiores que as apresentadas pelas oscilações ímpares. Estas oscilações são exibidas em gráficos semi-log nas Figuras 3.9



Figura 3.7: Gráfico do calor específico para algumas gerações da sequência de Fibonacci.

(oscilações ímpares) e 3.8 (oscilações pares). Fica evidente nas figuras o comportamento log periódico, isto é, $C_n(T) = AC_n(aT)$, onde A é uma constante, e a é um número qualquer. O valor médio de \bar{d} , em torno do qual C(T) oscila log-periodicamente pode ser representado aproximadamente pela dimensão espectral (o expoente da lei de potência da densidade de estados integrada), associada ao α_{min} discutido anteriormente ($\alpha_{min} =$ 0.835). O número de oscilações observadas se relaciona com o número de pares de base, e este, por sua vez, depende da geração da sequência utilizada: quanto maior a geração, mais pares de base, mais oscilações.

A análise do calor específico para o sistema quando utilizada outra sequência quasiperiódica, a sequência de Rudin-Shapiro, revela um outro cenário. Similarmente ao caso de Fibonacci, quando $T \to \infty$, o calor específico tende a zero com T^{-2} para todos os tamanhos de sequências utilizados. Também existem oscilações quando $T \to 0$. Essas oscilações são exibidas no quadro interno na Figura 3.10. Estas oscilações não se classificam de acordo com um esquema de paridade, como acontece quando a sequência é a de Fibonacci. As oscilações possuem amplitude muito maiores que as do caso Fibonacci, não se encontrando as log-periodicidades. Ao invés disto, as oscilações apresentam um



Figura 3.8: Gráfico semi-log do calor específico para **gerações pares** (N = 6, 8 ,10 e 12) da sequência de Fibonacci.



Figura 3.9: Gráfico semi-log do calor específico para **gerações ímpares** (N = 5, 7, 9, 11 e 13) da sequência de Fibonacci.



Figura 3.10: Gráfico do calor específico para algumas gerações da sequência de Rudin-Shapiro.

caráter aleatório que podem ser atribuídos ao fato de que a sequência de Rudin-Shapiro é mais desordenada. Assim, além do comportamento assintótico comum quando $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$, não há outras conexão entre as cadeias do DNA que seguem as sequências de Fibonacci e Rudin-Shapiro quanto ao calor específico eletrônico.

O calor específico eletrônico resultante da utilização do modelo da dupla-fita apresentado neste capítulo com trecho do cromossomo 22 é mostrado na figura 3.11. Observe que ele assemelha-se àquele exibido pelo caso Rudin-Shapiro e, como este, possui poucas semelhanças com o caso Fibonacci. Assim como o caso Rudin-Shapiro, quando $T \to \infty$, o calor específico tende a zero com T^{-2} , há oscilações aleatórias quando a curva é observada através de um gráfico semi-log, e não há o comportamento log-periódico exibido pelo caso Fibonacci.

3.4 Conclusões

Nós estudamos o calor específico eletrônico da molécula do DNA (dupla fita) quando esta é modelada de acordo com alguma sequências quasi-periódicas e comparamos os resul-



Figura 3.11: Gráfico do calor específico para alguns trechos do cromossomo 22.

tados com aquele encontrado para uma trecho real do DNA (o cromossomo humano 22). As sequências quasi-periódicas utilizadas foram a sequência de Fibonacci e a de Rudin-Shapiro. Nossos resultados numéricos mostram que, para todos os casos, quando $T \to \infty$, o calor específico tende a zero com T^{-2} (uma vez que o espectro é limitado). Mostram também que quando $T \to 0$ todos os casos exibem um comportamento oscilatório. Este comportamento oscilatório depende fortemente do tipo de sequência empregada para a construção da molécula do DNA. Para uma molécula construída de acordo com a sequência de Fibonacci, o calor específico exibe comportamento log-periódico. Tal comportamento pode ser reunido em dois grupos: o grupo das oscilações produzidas por gerações pares, que possuem maiores amplitudes, e o grupo da oscilações produzidas por gerações ímpares, que possuem menores amplitudes.

Nossos resultados mostram ainda que o calor específico para um trecho do DNA real (um trecho do cromossomo 22) é similar ao calor específico para a sequência de Rudin-Shapiro.

A adição de um fita não altera de forma significativa o comportamento do calor es-



Figura 3.12: Imagem de plasmídeos produzida por um microscópio por força atômica[23]. O plasmídeo é uma molécula do DNA com forma circular presente principalmente em bactérias.

pecífico. Isto fica bem evidente para o caso Fibonacci em que o comportamento logperiódico presente para o sistema com uma fita (ver capítulo anterior) também foi encontrado para o sistema com duas fitas. Inclusive o padrão de oscilações pares e ímpares também foram encontrados. As diferenças entres as oscilações para o caso de uma fita e o caso apresentado neste capítulo são mínimas.

As predições teóricas aqui demonstradas podem ser certamente verificadas experimentalmente. Em um ensaio experimental, conforme descrito no texto, devem ser utilizados um dos três tipos de DNA: uma sequência muito grande $(N \to \infty)$, uma longa molécula composta por várias repetições da sequência básica (a sequência básica é um espécie de célula unitária do sistema) ou uma molécula com forma circular. Na natureza, as moléculas são encontradas na forma circular em estruturas chamadas plasmídeos (ver Figura 3.12). Elas são encontradas principalmente em bactérias.

E possível ainda se estabelecer uma conexão entre este trabalho e aqueles apresentados por Mrevlishvili e colaboradores[49][50]. Seus resultados experimentais mostram oscilações do calor específico em baixas temperaturas, os quais podem ser qualitativamente similares aos nossos resultados teóricos apresentados. Eles atribuem seus resultados a ordem não cristalina das amostras de DNA, as quais podem ser modeladas, como mostrados neste capítulo, por sistemas quasi-periódicos.

4

CALOR ESPECÍFICO - Estatística Não-Extensiva

Neste capítulo discutiremos o cálculo teórico do calor específico para uma dupla fita do DNA, considerando que a probabilidade de ocupação dos estados energéticos eletrônicos seja dada pela distribuição de Tsallis. Os métodos e resultados que serão expostos ao longo deste capítulo foram alvo da publicação referida em [19].

4.1 Introdução

E um fato bem estabelecido que a Mecânica Estatística de Boltzmann-Gibbs e a Termodinâmica associada a ela são válidas quando certas condições são satisfeitas. Uma situação típica na qual tais condições são satisfeitas é encontrada em sistemas com dinâmica microscópica que exibem forte caos, i.e, possuem o maior expoente de Lyapunov positivo e, consistententemente, a usual extensividade termodinâmica. Este é o cenário usualmente encontrado nos estudos de sistemas de muitos corpos, quando as interações relevantes ao sistema são de curto alcance.

Por outro lado, é possível se encontrar uma grande quantidade de sistemas naturais e artificiais, para os quais o maior expoente de Lyapunov vai a zero, situação que é associada a um caos fraco. Caos fraco é tipicamente associado com leis de potência, ao invés de leis exponenciais, sensibilidade às condições iniciais e relaxamento, ocupação fractal ou multifractal do espaço de fase e não-extensividade termodinâmica, i.e, fenômenos envolvendo interações de longo alcance [21][25][31].

Levando-se em consideração os requerimentos acima, uma possível generalização da

Mecânica Estatística de Boltzmann-Gibbs foi proposta alguns anos atrás por Tsallis[26], baseado na seguinte distribuição:

$$p_q(E) = \left[1 - (1 - q)\beta E\right]^{1/(q-1)},\tag{4.1}$$

onde p_q é a probabilidade do sistema ter energia E, $\beta = 1/k_BT$, e q, o índice entrópico (intimamente relacionado a e determinado pela dinâmica microscópica), caracteriza o grau de não extensividade, um número que se acredita possuir relação com características intrínsecas do sistema. Quando $q \rightarrow 1$ aquela expressão fornece a bem conhecida distribuição de Boltzman-Gibss. A entropia do sistema é dada por

$$S_q(E) = k_B \sum_{i=1}^W \frac{p_i^q}{1-q}$$
(4.2)

onde W é o número total de possibilidades microscópicas do sistema. Observe que para o caso q < 0, deve-se ter o cuidado de excluir todas as possibilidades para a qual a distribuição de probabilidade é negativa, caso contrário $S_q(E)$ deverá divergir. Tal cuidado não é necessário para q > 0. Refere-se a esta generalização da Mecânica Estatística usualmente por Mecânica Estatística não-Extensiva. A denominação de não-extensividade vem da seguinte propriedade: Para dois sistemas probabilisticamente independentes A e B, i.e, $p_{ij}(A + B) = p_i(A)p_j(B)$, se verifica diretamente que

$$S_q(A+B) = S_q(A) + S_q(B) + (1-q)S_q(A)S_q(B).$$
(4.3)

Nesta expressão, quando q = 1, obtêm-se a entropia de Boltzmann-Gibbs, quando q < 1diz-se que o sistema para o qual o q está associado apresenta superextensividade (deve-se levar em consideração a não-negatividade do parâmetro q). Quando o q > 1 dizemos que o sistema apresenta subextensividade.

Considerando a Mecânica Estatística não-Extensiva, muitos dos sistemas anômalos citados acima encontraram um embasamento teórico onde se encaixavam. Em particular, alguns autores reportaram investigações de propriedades termodinâmicas associadas com sistemas que exibem estruturas que apresentam correlação de longo-alcance, com estruturas hierárquicas ou fractais. O primeiro resultado[27] mostrou que o calor específico de cadeias de spin quasi-periódicas apresentam oscilações log-periódicas em uma região de baixa temperatura. Resultados similares foram encontrados em propriedades do calor específico associado com estruturas hierárquicas[29] ou ao calor específico correspondente ao modelo de Heisenberg com acoplamentos de troca quasi-periódicos em algumas circunstâncias[30]. Todos esses exemplos compartilham em comum o fato de que seus espectros de energia apresentam propriedades fractais.

O espectro de energia com propriedades fractais apresentam um interesse adicional: sequências quasi-periódicas, frequentemente utilizadas para modelar quasi-cristais, são conhecidas por terem um espectro de energia com propriedades fractais, parecendo-se com um conjunto de Cantor [88]. Esta é a razão pela qual os resultados obtidos dos estudos realizados considerando-se um espectro de energia do tipo Cantor foram utilizados para explicar as propriedades do calor específico da sequência de Fibonacci quando este é utilizado para modelar tanto sistemas unidimensionais com Hamiltoniano do tipo ligação-forte (*tight-binding*), quanto super-redes[70]. Também, as propriedades do calor específico associadas ao espectro fractal apresentam propriedades similares quando as estatísticas quânticas fermiônicas e bosônicas são consideradas [37]. Embora a maioria dos registros acima se concentrem no estudo do calor específico associado com partículas e quasi-partículas em estruturas periódicas, essas correlações de longo alcance podem ser facilmente encontradas em outros sistemas, como moléculas biológicas específicas tais quais o DNA e proteínas [38]. Além do mais, a natureza desta correlação de longo alcance tem sido assunto de intensa investigação, e suas possíveis aplicações em deslocalização eletrônica no modelo de Anderson unidimensional foram discutidas recentemente[39][40].

4.2 O Modelo

O Modelo é aquele descrito na seção 3.1. O DNA é modelado como uma dupla cadeia com interações entre primeiros vizinhos. Considera-se, para a obtenção das bandas de energia, um elétron movendo-se em orbitais atômicos possuindo as condições para a aplicação da aproximação de ligação-forte (descrita na seção 2.2)

Obtidas as bandas de energias, vamos em busca do calor específico. Para isto é necessário computar a energia total. Utilizamos então a seguinte definição de energia,

dentre outras que são comumentemente associadas com a Estatística não-Extensiva[43]:

$$U \equiv \sum_{i}^{W} p_i^q \epsilon_i \tag{4.4}$$

a otimização de $S_q = k l n_q W$ fornece:

$$p_i = \frac{e_q(-\beta\epsilon_i)}{Z_q},\tag{4.5}$$

com a função de partição sendo escrita como

$$Z_q \equiv \sum_{j=1}^W e_q(-\beta\epsilon_j). \tag{4.6}$$

Nas expressões acima,

$$\ln_q(x) \equiv \frac{x^{1-q} - 1}{1-q}$$
(4.7)

е

$$e_q(x) \equiv [1 + (1 - q)x]^{1/(1 - q)}.$$
 (4.8)

Observe que para q = 1 temos $\ln_1 x = \ln x$ e $e_1^x = e^x$.

Os espectros de energia utilizados apresentam-se em formas de bandas contínuas como aquelas das Figuras 3.4, 3.5 e 3.6. Neste caso, a função de partição se calcula da seguinte forma:

$$Z_q \equiv \int_0^\infty \rho(\epsilon) e_q(-\beta\epsilon) d\epsilon, \qquad (4.9)$$

onde $\beta = 1/T$ (A constante de Boltzmann foi feita igual a unidade), e a densidade de estados $\rho(\epsilon) = 1$. Depois de algum cálculo é possível escrever Z_q como

$$Z_q = \frac{1}{\beta(2-q)} \sum_{i=1,3,\dots}^{2n-1} \left[e_q (-\beta \epsilon_i)^{2-q} - e_q (-\beta \epsilon_{i+1})^{2-q} \right]$$
(4.10)

onde o índice i com valores pares, se referem aos inícios das bandas e com valores ímpares se referem ao fim das bandas. Como descrito na Figura 2.10. O calor específico é dado por

$$C_q(T) = \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial \ln Z_n}{\partial T} \right], \qquad (4.11)$$

o qual pode ser escrito:

$$C_q(T) = 1 + \frac{\beta f_q}{Z_q} - \frac{g_q^2}{Z_q^2}.$$
(4.12)

com

$$g_q = \sum_{i=1,3,\dots}^{2m+1} \left[-\epsilon_i e_q(-\beta \epsilon_i) + \epsilon_{i+1} e_q(-\beta \epsilon_{i+1}) \right]$$
(4.13)

е

$$f_q = \sum_{i=1,3,\dots}^{2m+1} \left[\epsilon_i^2 e_q (-\beta \epsilon_i)^q - \epsilon_{i+1}^2 e_q (-\beta \epsilon_{i+1})^q \right].$$
(4.14)

4.3 O Calor Específico

Discutiremos agora os calores específicos obtidos do modelo teórico descrito neste capítulo. Na Figura 4.1 , são mostradas as curvas dos calores específicos ${\cal C}_q(T)$ para o DNA modelado de acordo com algumas gerações da sequência quasi-periódica de Fibonacci para alguns valores de q. Nós focalizamos a atenção em uma região de baixa-temperatura, onde o calor específico começa a apresentar um comportamento oscilatório. Isto pode ser interpretado como a superposição de anomalias Schottky correspondendo à escala do espectro de energia [18]. Embora o número de oscilações observadas no espectro se relaciona com o número de nucleotídeos n, uma vez que n depende da geração da sequência de Fibonacci (mais oscilações aparecem quando n aumenta), nós consideramos o espectro de energia correspondente a 13 geração, o que significa um número de nucleotídeos $n_{FB} = 377$. Em geral, nós vemos que quando q diminui, as oscilações tornam-se mais pronunciadas, como esperado. Pode-se observar que diferentes valores de q podem corresponder a diferentes estruturas (multi) fractais. Uma ilustração de tal comportamento pode ser visto em mapas unimodal não-lineares, onde uma conexão analítica existe entre o índice entrópico q e a multifractalidade [45] [46]. Uma discussão dos efeitos das propriedades fractais do espectro é a amplitude das oscilações do calor específico C(T) pode ser encontrado na referência[44]. Vamos definir a separação entre consecutivos máximos locais (or mínimos) do calor específico para um dado $q \operatorname{como}[47]$:

$$\Delta_q = \log_{10} T_{i+1} - \log_{10} T_i \tag{4.15}$$

onde T_i é o valor da temperatura para o qual C(T) alcança seu *i*-éssimo máximo local ou mínimo local. Para $q \neq 1$ (o caso não-extensivo), o período é constante. Quando q torna-se mais e mais diferente da unidade, mais amplo e bem comportado torna-se a



Figura 4.1: Curvas do calor específico calculadas utilizando-se a sequência de Fibonacci para modelar a molécula do DNA. Foram utilizados três diferentes valores para o q.

distribuição das escalas apresentas no espectro de oscilações, e portanto, se poderia esperar uma regularidade no calor específico correspondente. Quando q = 1 (o sistema reduz-se a Boltzmann-Gibbs), o período não é um valor constante e depende particularmente das oscilações consideradas. Além do mais, ele leva a uma vasta distribuição de períodos por causa da presença de uma larga diversidade de escalas. Similarmente, deixe-nos definir a amplitude de oscilações como[47]:

$$A_{\pm} = \pm C(T_{\pm}) \mp \langle C(T) \rangle, \qquad (4.16)$$

onde $C(T_{\pm})$ é o valor do máximo local (ou mínimo local) de C(T), e $\langle C(T) \rangle$ é o valor médio em torno do qual C(T) oscila log-periodicamente. O valor médio $\langle C(T) \rangle$ pode ser dado aproximadamente pela chamada dimensão espectral (o expoente de uma lei de potência que se ajusta a densidade de estado integrada), associada ao expoente α na curva multifractal $f(\alpha)$, no caso $\alpha_{min} = 0.835$ [18]. Além disso, quando espectros fractais determinísticos são considerados (como o caso Fibonacci), as oscilações do calor específico, embora perfeitamente regulares e periódicas, são não-harmônicas. Esta ausência de har-



Figura 4.2: Curvas do calor específico obtidas quando se modela a molécula do DNA de acordo com a sequência quasi-periódica de Rudin-Shapiro. Foram utilizados três diferentes valores para o q.

monia é refletida nas amplitudes. Para um q menor ainda, a amplitude começa a ser não constante e depende em particular da oscilação considerada. Estes resultados sugerem que quando $q \neq 1$, ao invés dos valores únicos de períodos e amplitudes, nós temos distribuições desses valores. Por outro lado, quando q = 1 (o caso Boltzmann-Gibbs), embora o espectro apresente um comportamento não-periódico, a amplitude são quase constantes, e independentes das oscilações consideradas. Um cenário diferente aparece quando consideramos a outra estrutura quasi-periódica estudada aqui (i.e., modelando a molécula do DNA por uma sequência de Rudin-Shapiro), a qual é mostrada na Figura 4.2. Similarmente ao caso Fibonacci, há oscilações na região $T \rightarrow 0$ (que são melhores mostradas pelo quadro menor na figura). Embora essas anomalias possam ser interpretadas como anomalias Schottky, como no caso Fibonacci, a curva C(T) versus T num gráfico com escala logarítmica no quadro menor não exibe o comportamento log-periódico. Ao invés disto, ela exibe um perfil errático, o qual pode ser atribuído ao fato de que a estrutura Rudin-Shapiro é mais desordenada que a estrutura Fibonacci. Para efeitos de comparação, apresentamos na Figura 4.3 o comportamento do cromossomo 22. Como nos



Figura 4.3: Curvas do calor específico obtidas quando se modela a molécula do DNA de acordo com um trecho do cromossomo humano 22 (Ch22). Foram utilizados três diferentes valores para o q.

dois casos anteriores, o espectro do calor específico exibe oscilações na região de baixa temperatura devido a anomalias Schottky (melhor mostrado no quadro da figura), com um comportamento errático numa escala logarítmica, ao invés do comportamento log periódico exibido encontrado no caso Fibonacci. Em um trabalho recente, Carpena e colaboradores[48] mostraram que cromossomos humanos apresentam uma estrutura composicional comum com duas escalas características, a larga correspondendo a segmentos de DNA homogêneos e longos, e a outra com pequena e média escala correspondendo aos elementos genômicos.

4.4 Conclusões

Neste capítulo apresentamos os métodos e resultados de um estudo teórico das propriedades eletrônicas da cadeia de DNA modeladas pelas sequências quasi-periódicas de Fibonacci e Rudin-Shapiro, através da otimização da função entrópica generalizada baseada em uma distribuição dos índices q entrópico. O calor específico exibe propriedades fractais que se manifestam em oscilações log-periódicas (estrutura Fibonacci) tanto quanto em oscilações erráticas desordenadas (estrutura Rudin-Shapiro). Além do mais, o número de oscilações que podem ser observadas nestes estruturas, se relacionam com número da geração do espectro fractal. Com o intuito de se evitar ambiguidades, é preciso esclarecer que o formalismo aqui presente não se focaliza em sistemas de muitos corpos não interagentes ou com interações de curto-alcance (os quais, como obedecem as usuais leis da mecânica, certamente pertencem ao caso q = 1). Este capítulo se foca em sistemas cujos Hamiltonianos são longamente correlacionados, o que, de uma maneira ou outra, exibe anomalias não triviais em sua ergodicidade e outras propriedades.

5

CALOR ESPECÍFICO QUÂNTICO

Neste capítulo discutiremos o cálculo teórico do calor específico eletrônico para o DNA dupla fita considerando-se a estatística de Fermi-Dirac. Os métodos e resultados que serão apresentados a seguir foram publicados no artigo referido em [20].

5.1 O Modelo

Vamos considerar o modelo do DNA descrito no capítulo 2: Uma dupla cadeia composta por bases nitrogenadas que interagem entre primeiros vizinhos. No limite em que o número de pares de bases tende ao infinito, as bandas de energia tornam-se pontos bem definidos no espectro de energia (as figuras relativas às bandas de energias daquele capítulo revelam isto).

5.2 O Calor Específico

De acordo com a estatística de Fermi-Dirac o número médio de ocupação para cada estado é dado por

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)]} \tag{5.1}$$

onde $\beta = 1/k_B T$ (nós estamos usando unidades de $k_B = 1$) e μ é o potencial químico, que pode ser calculado como função da temperatura e do preenchimento das bandas através da seguinte expressão

$$N_e = \sum_{i=1}^{N} \langle n_i \rangle \tag{5.2}$$

do qual $\mu(N_e/N, T)$ pode ser obtido por métodos numéricos. A energia interna média é obtida de

$$U(N_e/N,T) = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \langle n_i \rangle$$
(5.3)

onde a dependência com a temperatura do potencial químico é explicitamente levado em consideração.

Nós calculamos o calor específico em um volume constante através da diferenciação da energia interna U em relação a temperatura T:

$$C_v = \frac{dU(N_e/N, T)}{dT}.$$
(5.4)

É possível mostrar que o calor específico fermiônico é dado por

$$C_V = (1/2T)^2 \left(\sum_i \varepsilon_i^2 \cosh^{-2} [(\varepsilon_i - \mu)/2T] - \frac{\left[\sum_i \varepsilon_i \cosh^{-2} [(\varepsilon_i - \mu)/2T]\right]^2}{\sum_i \cosh^{-2} [(\varepsilon_i - \mu)/2T]} \right)$$
(5.5)

A Figura 5.1 mostra um gráfico log-log do espectro do calor específico em um volume constante (em unidades de N_e) contra a temperatura T para a 14^a geração de Fibonacci, correspondendo a n = 610 nucleotídeos. Alguns valores de ocupação das bandas foram considerados, e indicados na figura. Para o limite de altas temperaturas $(T \rightarrow \infty)$, o calor específico para todos os casos convergem e decaem com T^{-2} . Com a diminuição da temperatura, o calor específico aumenta a um valor máximo, a temperatura correspondente para este valor máximo depende do número de bandas preenchidas: N_e/N , embora se possa ver claramente uma tendência para valores comuns de temperatura quando a razão N_e/N aumenta. Depois de um valor máximo, o calor específico cai numa região de baixa temperatura e inicia, devido a fractalidade do espectro de energia, um padrão complexo de oscilações log-periódicas que sinalizam uma discreta invariância de escala do espectro nas vizinhanças da energia de Fermi. Essas oscilações ocorrem em torno de uma tendência linear (em escala log-log), cujo comportamento em lei de potência é expresso por $C_V \propto T^{\phi_{FB}}$, com $\phi_{FB} = 0.7385$, durando até que a temperatura alcance um valor em torno de 10^{-13} . Neste ponto, uma transição de fase (no sentido de um regime oscilatório) acontece, e o calor específico cai novamente linearmente com T. O quadro menor



Figura 5.1: Calor específico fermiônico para uma sequência de Fibonacci com 610 pares de bases (14^{a} geração). Há curvas correspondentes a quatro números de ocupação: 1/3, 2/5, 4/9 e 1/2. No quadro menor: o mesmo para uma sequência com 987 pares de bases (15^{a} geração).

dentro desta Figura 5.1 mostra a 15^a geração de Fibonacci, correspondendo a n = 987nucleotídeos. Nela podemos observar um grande número de oscilações do calor específico para baixo valor de T (em geral o número de oscilações do calor específico para o espectro fractal aumenta com ordem de geração do fractal). Em seguida, o regime oscilatório desaparece na região de baixa temperatura, quando comparado com a 14^a geração de Fibonacci. Na Figura 5.2, o perfil do potencial químico $\mu(T, N_e/N)$ contra a temperatura T é apresentado, para uma cadeia de Fibonacci, considerando um razão de ocupação $N_e/N = 1/2, 4/9, 2/5$ e 1/3. Para baixos valores de T, há sempre um período transiente, no qual o potencial químico alcança seu valor máximo, e então, começa a diminuir linearmente quando a razão N_e/N diminui (em todos os casos, menos $N_e/N = 0.5$). Para $N_e/N = 0.5$, o potencial químico tem um valor constante. Esta é uma característica esperada, uma vez que o potencial químico é uma medida da energia por partícula, para



Figura 5.2: Potencial químico para uma sequência de Fibonacci com 610 pares de base (14^{a} geração). Foram considerados quatro diferentes valores de ocupação: 1/3, 2/5, 4/9 e 1/2.

uma dada entropia. Um cenário similar aparece quando se modela a molécula do DNA pela outra sequência quase-periódica estudada: a sequência de Rudin-Shapiro. A Figura 5.3 mostra o comportamento do calor específico à volume constante (em unidades de N_e) considerando a 10^a geração (que correspondem a 512 pares de bases). Seu perfil é muito similar àquele mostrado na Figura 5.1 quando se considera as mesmas ocupações de bandas: N_e/N . Há uma região transiente onde C_V oscila não harmonicamente em torno de uma linha inclinada, $C_V \propto T^{\phi_{RS}}$, com $\phi_{RS} = 1.01$, e então rapidamente ele cai a zero, linearmente com T. Todavia, agora esta diminuição depende mais fortemente das ocupações das bandas N_e/N consideradas. O quadro menor dentro da figura mostra o caso para a 11^a geração de Rudin-Shapiro, correspondendo a 1024 pares de bases. O potencial químico para estas sequências é mostrado na Figura 5.4, com comportamento qualitativo similar ao caso Fibonacci, mas agora apresentando um deslocamento para os valores de μ . Em outras palavras, a energia por partícula é maior quando se considera a molécula do DNA modelada de acordo com a sequência de Rudin-Shapiro. As sequências estudadas acima dá-nos uma razoável dica de como a distribuição de energia para molécula real do



Figura 5.3: Calor específico fermiônico para a sequência de Rudin-Shapiro com 512 pares de bases (10^a geração). Há curvas correspondentes a quatro números de ocupação: 1/3, 2/5, 4/9 e 1/2. No quadro menor: o mesmo para uma sequência com 1024 pares de elementos (11^a geração).



Figura 5.4: Potencial químico para a sequência de Rudin-Shapiro com 512 pares de base (10^a geração). Foram considerados quatro diferentes valores de ocupação: 1/3, 2/5, 4/9 e 1/2.

DNA se comportaria. Na verdade, esforços puramente teóricos[70] [71] foram feitos para entender a termodinâmica subjacente do espectro fractal e sistemas quase-periódicos. Todavia, devemos comparar os resultados obtidos até o momento com resultados obtidos do DNA real. Com esse intuito, exibimos na Figura 5.5 o gráfico log-log do calor específico (em unidades de N_e) para um trecho do cromossomo 22 (Ch22), considerando n = 512pares de bases, analisados através da estatística de Fermi-Dirac. Novamente, o calor específico vai a zero quando $T \to \infty$, mas agora com uma suave taxa superior. Também, depois que o valor máximo de C_V é alcançado, na região de baixa temperatura o calor específico cai de forma aproximadamente linear com T, e em $T = 0.5 \times 10^{-2}$, ele cai mais rapidamente com T. Observe que no caso há menos oscilações quando $T \to 0$ quando comporados com as estruturas quase-periódicas. Provavelmente isto deve-se ao fato de que, em contraste com o fractal real, cromossomos humanos apresentam uma estrutura composicional com duas escalas características, a larga correspondendo aos segmentos longos e homogêneos, e a menor correspondendo aos elementos genômicos [72]. O quadro menor dentro da Figura 5.5 mostra o calor específico quando se considera um trecho maior



Figura 5.5: Calor específico fermiônico para a um trecho do Ch22 com 512 pares de bases. Há curvas correspondentes a quatro números de ocupação: 1/3, 2/5, 4/9 e 1/2. No quadro menor: o mesmo para uma sequência com 1024 pares de elementos.


Figura 5.6: Potencial químico para um trecho do Ch22 com 512 pares de base. Foram considerados quatro diferentes valores de ocupação: 1/3, 2/5, 4/9 e 1/2.

(com 1024 pares de bases) do cromossomo humano 22. O potencial químico, mostrado na Figura 5.6, se assemelha bastante com o mostrado para o caso Rudin-Shapiro, o que significa que a distribuição de energia por partícula é muito similar nesses dois casos. Esta semelhança qualititativa é uma indicação de que o DNA real, pode, ao menos em princípio, ser modelado por sequências substitucionais, como Fibonacci e Rudin-Shapiro. Também, a ausência de um comportamento oscilatório em torno de um valor médio (a dimensão espectral ou fractal do sistema), uma característica comum apresentada nos sistemas analisados nos capítulos anteriores, indica claramente que a estatística considerada (a de Fermi-Dirac), que proíbe mais que uma partícula por estados (desconsiderando-se o spin), exercer um papel decisivo no comportamento coletivo dos elétrons se propagando em uma molécula do DNA modelada e real.

5.3 Conclusões

Nós apresentamos neste capítulo um modelo teórico para estudar o espectro do calor específico eletrônico e o potencial químico de uma molécula do DNA, composta pelas bases nitrogenadas $G, C, A \in T$, arranjadas na forma de duas sequências artificiais, as sequências de Fibonacci e Rudin-Shapiro, ambos com correlação de longo alcance. Nós consideramos também um segmento finito de um DNA natural (parte do cromossomo 22). Uma abordagem mais realista foi levada em consideração. Em oposição aos resultados apresentados pelos capítulos anteriores, nenhum perfil oscilatório harmônico foi encontrado nas regiões de temperatura consideradas. Também, a forma qualitativa do calor específico e do potencial químico não depende do tipo e tamanho da sequência utilizada para modelar a molécula de DNA. Em particular, a inclinação do potencial químico para altas temperaturas depende do número de ocupação das bandas N_e/N independentemente da sequência quasi-periódica (ver Figuras 5.2, 5.4 e 5.6)

6

TRANSMITÂNCIA

Neste capítulo discutiremos o cálculo da transmitância e da corrente como função da diferença de potencial para a molécula do DNA.

6.1 Condução Elétrica e o DNA

Condução elétrica através da molécula de ácido-desoxirribonucléico tem atraído bastante a atenção da comunidade científica nos últimos anos. Isto deve-se à expectativa em torno dos benefícios às diversas áreas do conhecimento que a compreensão de tal fenômeno poderá proporcionar. Na Biologia, por exemplo, espera-se compreender qual o exato papel da carga elétrica e seu deslocamento através da molécula nas mutações que ocorrem após a reprodução de uma célula. Há muito se especula a respeito desta relação: Anos antes da descoberta da estrutura tridimensional do DNA por Watson e Crick [1], Albert Szent-Györgyi discutiu a relação entre níveis energéticos eletrônicos e o câncer[34]. Espera-se também utilizar a condução através da molécula do DNA para identificar mutações no código genético. Primeiros resultados já sugerem a plausabilidade desta idéia [57][58]. Em engenharia, os benefícios estariam ligados à confecção de nanodispositivos: nanomecanismos [74][52] e biochips [59] (a idéia de se utilizar moléculas orgânicas para a construção de dispositivos eletrônicos foi divulgada em 1974[75]).

Vários experimentos foram realizados para se estudar o caráter da condução eletrônica por parte da molécula do DNA. Ao contrário do que se possa imaginar, a maior parte dos experimentos nessa área não é feita utilizando-se a molécula do DNA como um fio e interligando-a entre dois eletrodos. Este tipo de aparato é relativamente complexo diante das alternativas.

Uma das maneiras pela qual se estuda a transferência de cargas através de uma molécula do DNA é através do acompanhamento dos danos provocados por oxidação (perda de elétrons) nesta molécula. O dano consiste basicamente na ionização de uma das bases nitrogenadas que compõem a molécula. A ionização por si só consiste em um dano porque ela pode impedir o correto funcionamento do mecanismo no qual a molécula do DNA está envolvida. Como exemplo deste mal funcionamento podemos citar o fato de que um nucleotídeo ionizado pode atrair um radical livre $(OH^-,\ O_2^-)$ com reconhecida capacidade mutagênica [63]. Danos oxidativos são observados principalmente em nucleotídeos cuja base nitrogenada é a guanina. Isto deve-se ao fato de que o potencial de ionização da guanina é o mais baixo entre as bases nitrogenadas que compõem o DNA. Um experimento que utiliza o dano por princípio é descrito a seguir. Insere-se um grupo molecular facilmente ionizável (intercalador) em uma das extremidades da molécula do DNA. A molécula do DNA em questão deverá conter algumas guaninas. Ioniza-se o grupo molecular (em geral, mas não sempre, através de fotoexcitação). As cargas provenientes da excitação se propagarão através do DNA causando danos nas guaninas presentes ao longo do caminho. Estes danos podem ser observados através de alguma técnica de identificação das bases do DNA, tal como a clássica envolvendo eletroforese em gel, que foi proposta por F. Sanger[62]. Entre outros resultados, este tipo de experiência comprova que de fato a carga percorre a molécula do DNA e quais as distâncias que elas podem atingir[60].

Uma das mais úteis ferramentas empregada no estudo do transporte de cargas através da molécula do DNA é a espectroscopia. Um experimento típico utilizando a espectroscopia é feito como descrito a seguir. A uma molécula do DNA se agregam, em posições distintas, dois grupos moleculares. Sendo um grupo doador de carga (em geral lacuna) e o outro grupo receptor de carga. O grupo doador é excitado por luz quase visível. Isto criará um estado excitado que tem energia suficiente para oxidar o grupo receptor que está posicionado em outro ponto da molécula do DNA. O exame do tempo de vida do estado excitado permite, por exemplo, a determinação da escala de tempo típica para eventos que envolvem transferência de carga[61].

Medidas diretas de condutividade através da molécula do DNA envolvem uma série de dificuldades: como conectar a molécula a cada um dos dois eletrodos? Qual a influência que o tipo de ligação irá ocasionar na medida? Como se certificar que apenas uma molécula está ligada de um lado a outro e não por exemplo, um enovelamento de moléculas? A primeira medida direta foi realizada por Fink e Schönemberger [65] em 1999 e utilizava, basicamente, uma fina folha de carbono revestida de ouro e ocupada por uma matriz de buracos de aproximadamente 2 μ m de diâmetro, uma solução contendo moléculas do DNA, um microscópio eletrônico de baixa energia, uma ponta de prova ligada a um amperímetro. Ao se jogar a solução sobre a folha de carbono, muitas moléculas do DNA irão formar "teias" sobre os buracos. Utiliza-se o microscópio eletrônico para se tentar encontrar um buraco no qual apenas uma molécula do DNA atravesse de um lado a outro. Então, dirige-se a ponta de prova para aquele buraco. Ela é utilizada para romper o DNA no certo trecho, fazendo com que a molécula do DNA fique com uma extremidade presa na ponta de prova, e outra na folha de carbono (Figura 6.1). As medidas de corrente como função da diferença de potencial levaram os autores a concluirem que e o DNA conduz tão bem quanto polímeros condutores, ou quanto um bom semicondutor. Experimentos divulgados por outros grupos mostraram que, dependendo de como são realizados estes experimentos e do meio no qual o DNA está inserido[86][87], a molécula do DNA pode ser considerada um isolante[64][76][77], um semicondutor[65][66][67][68], um condutor[65], e até mesmo um supercondutor[69].

Além das pontes de hidrogênio que se formam para manter as duas fitas que compõem a molécula do DNA unidas, as interações entre os orbitais π das bases nitrogenadas ajudam a estabilizar a ligação entre as fitas. A configuração eletrônica das bases que compõem o DNA estão descritas em detalhes na referência [56]. Dentre os vários modelos utilizados para se estudar a condução de cargas de um ponto de vista teórico, o que parece ser mais bem sucedido é o que considera a proposta feita em 1960 por Ladik de que os orbitais do tipo π presentes nas bases podem fornecer um caminho para as cargas[53]. O transporte das cargas pode ser resultado de tunelamento coerente (*superexchange*) [79][80][81] ou de saltos incorentes (envolvendo fônons)[82][83].



Figura 6.1: Imagens obtidas por microscopia eletrônica da primeira medida direta de condução elétrica através do DNA[65]: a) a superfície com buracos de 2 μ m de diâmetro antes de entrar em contato com a solução de DNA, b) "teia" de DNA surgida em um dos buracos após superfície ter entrado em contato com a solução e c) imagem da ponta de prova após esta ter rompido uma molécula do DNA que ocupava um dos buracos.



Figura 6.2: Modelo

6.2 O Modelo

O modelo adotado para estudar a transmitância considera uma molécula do DNA plana representada segundo o modelo escada apresentado na seção 3.1. A intrincada geometria tridimensional é desconsiderada, juntamente com uma possível condução através do esqueleto de açúcar-fosfato. Considera-se, portanto, a condução apenas através das bases (conforme sugestão original de Ladik). Considera-se que cada base nitrogenada possui um orbital tipo π e que este orbital interage apenas com os orbitais vizinhos. Considera-se ainda que a integral de *hopping* não dependa do tipo de base, apenas da posição da base. Se duas bases são vizinhas dentro de uma mesma cadeia, o termo de *hopping* é dado por t, se são vizinhas em cadeias distintas ele é dado por w. A Figura 3.2 ilustra o modelo em consideração. O Hamiltoniano para o sistema é aquele fornecido pela aproximação de ligação forte:

$$\mathcal{H} = \epsilon_n^{\alpha} |\psi_n^{\alpha}\rangle \langle\psi_n^{\alpha}| + \epsilon_n^{\beta} |\psi_n^{\beta}\rangle \langle\psi_n^{\beta}| + \tag{6.1}$$

$$w|\psi_n^{\alpha}\rangle\langle\psi_n^{\beta}| + w|\psi_n^{\beta}\rangle\langle\psi_n^{\alpha}| +$$
 (6.2)

$$\sum_{\delta=\pm 1} t\left(|\psi_n^{\alpha}\rangle \langle \psi_{n+\delta}^{\alpha}| + |\psi_n^{\beta}\rangle \langle \psi_{n+\delta}^{\beta}| \right), \tag{6.3}$$

onde ϵ_n^{α} é a autoenergia do *n*-éssimo autovetor da cadeia α (A primeira cadeia é referenciada como α e a segunda cadeia como β). No formalismo da aproximação de ligação forte a equação de Schrödinger pode ser escrita da seguinte forma

$$t(\psi_{n+1}^{\alpha} + \psi_{n-1}^{\alpha}) + w\psi_n^{\beta} = (E - \epsilon_n^{\alpha})\psi_n^{\alpha},$$

$$t(\psi_{n+1}^{\beta} + \psi_{n-1}^{\beta}) + w\psi_n^{\alpha} = (E - \epsilon_n^{\beta})\psi_n^{\beta}.$$
(6.4)

onde ϵ_n^{α} é a potencial associado com o orbital ψ_n^{α} (o índice superior refere-se ao número da cadeia, enquanto o inferior refere-se à posição do sítio na cadeia), $t \in w$ são os termos de hopping conforme já explicado anteriormente e ilustrado na Figura 3.2 e $|n, \alpha\rangle$ é o autoestado associado com o *n*-éssimo sítio da cadeia α . Neste contexto, a equação de Schrödinger pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} \psi_{n+1}^{\alpha} \\ \psi_{n+1}^{\beta} \\ \psi_{n}^{\alpha} \\ \psi_{n}^{\beta} \end{pmatrix} = M(n) \begin{pmatrix} \psi_{n}^{\alpha} \\ \psi_{n}^{\beta} \\ \psi_{n-1}^{\alpha} \\ \psi_{n-1}^{\beta} \end{pmatrix}.$$
(6.5)

onde M(n) é a matriz de transferência

$$M(n) = \begin{pmatrix} (E - \epsilon_n^{\alpha})/t & -w/t & -1 & 0\\ -w/t & (E - \epsilon_n^{\beta})/t & 0 & -1\\ 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$
 (6.6)

e ψ_n^{α} é o orbital associado com o *n*-éssimo sítio da cadeia α . Após sucessivas aplicações da matriz de transferência M(n), uma para cada elemento que compõe a cadeia, nós

obteremos:

$$\begin{pmatrix} \psi_{N+1}^{\alpha} \\ \psi_{N+1}^{\beta} \\ \psi_{N}^{\alpha} \\ \psi_{N}^{\beta} \end{pmatrix} = M(N)M(N-1)\cdots M(2)M(1) \begin{pmatrix} \psi_{1}^{\alpha} \\ \psi_{1}^{\beta} \\ \psi_{0}^{\alpha} \\ \psi_{0}^{\alpha} \\ \psi_{0}^{\beta} \end{pmatrix},$$
(6.7)

onde N é número de elementos em uma fita. Chamando o produto $M(N)M(N - 1) \cdots M(2)M(1)$ de \mathcal{P} reescrevemos a equação acima como

$$\begin{pmatrix} \psi_{N+1}^{\alpha} \\ \psi_{N+1}^{\beta} \\ \psi_{N}^{\alpha} \\ \psi_{N}^{\beta} \end{pmatrix} = \mathcal{P} \begin{pmatrix} \psi_{1}^{\alpha} \\ \psi_{1}^{\beta} \\ \psi_{0}^{\alpha} \\ \psi_{0}^{\alpha} \\ \psi_{0}^{\beta} \end{pmatrix}, \qquad (6.8)$$

A rede em questão possui N pares de elementos, numerados de 1 a N. Consideramos ainda dois pares extras: O par 0 e o par N + 1. Estes dois novos pares pertencem ao metal ao qual estão ligados as extremidades da molécula do DNA. Por uma questão de simplificação, fazemos o termo de *hopping* entre o metal e o DNA igual ao termo de *hopping t* (seria necessário reescrever o Hamiltoniano, e consequentemente a equação de Schrodinger, caso esses valores fossem considerados diferentes entre o DNA e o metal). Para o estudo da transmissividade, precisamos obter a partir da matriz de transferência \mathcal{P} , que relaciona as funções de ondas das extremidades do sistema, a matriz de transmissividade, que relaciona os coeficientes das ondas que representam os elétrons livres que se dirigem à cadeia e que saem dela. Vamos impor as seguintes condições de contornos na equação 6.8:

$$\begin{split} \psi_n^{\alpha} &= A^{\alpha} e^{ikdn} + B^{\alpha} e^{-ikdn}, \qquad -\infty < n \le 1 \\ \psi_n^{\alpha} &= C^{\alpha} e^{ikdn} + D^{\alpha} e^{-ikdn}, \qquad n \ge N \\ \psi_n^{\beta} &= A^{\beta} e^{ikdn} + B^{\beta} e^{-ikdn}, \qquad -\infty < n \le 1 \\ \psi_n^{\beta} &= C^{\beta} e^{ikdn} + D^{\beta} e^{-ikdn}, \qquad n \ge N \end{split}$$

$$(6.9)$$

Para um dos extremos do sistema, temos:

$$\psi_0^{\alpha} = A^{\alpha} + B^{\alpha}$$

$$\psi_1^{\alpha} = A^{\alpha} e^{ikd} + B^{\alpha} e^{-ikd}$$

$$\psi_0^{\beta} = A^{\beta} + B^{\beta}$$

$$\psi_1^{\beta} = A^{\beta} e^{ikd} + B^{\beta} e^{-ikd},$$
(6.10)

que podem ainda serem reescritas como:

$$\begin{pmatrix} \psi_{1}^{\alpha} \\ \psi_{1}^{\beta} \\ \psi_{0}^{\alpha} \\ \psi_{0}^{\beta} \end{pmatrix} = \mathcal{S} \begin{pmatrix} B^{\alpha} \\ B^{\beta} \\ A^{\alpha} \\ A^{\beta} \end{pmatrix}, \qquad (6.11)$$

onde

$$S = \begin{pmatrix} e^{-ikd} & 0 & e^{ikd} & 0 \\ 0 & e^{-ikd} & 0 & e^{ikd} \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$
 (6.12)

Para a outra extremidade do sistema, temos:

$$\begin{split} \psi_N^{\alpha} &= C^{\alpha} e^{ikdN} + D^{\alpha} e^{-ikdN} \\ \psi_{N+1}^{\alpha} &= C^{\alpha} e^{ikd(N+1)} + D^{\alpha} e^{-ikd(N+1)} \\ \psi_N^{\beta} &= C^{\beta} e^{ikdN} + D^{\beta} e^{-ikdN} \\ \psi_{N+1}^{\beta} &= C^{\beta} e^{ikd(N+1)} + D^{\beta} e^{-ikd(N+1)}, \end{split}$$

$$(6.13)$$

que pode ser rescrita como

$$\begin{pmatrix} \psi_{N+1}^{\alpha} \\ \psi_{N+1}^{\beta} \\ \psi_{N}^{\alpha} \\ \psi_{N}^{\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-ikd(N+1)} & 0 & e^{ikd(N+1)} & 0 \\ 0 & e^{-ikd(N+1)} & 0 & e^{ikd(N+1)} \\ e^{-ikd(N)} & 0 & e^{ikd(N)} & 0 \\ 0 & e^{-ikd(N)} & 0 & e^{ikd(N)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D^{\alpha} \\ D^{\beta} \\ C^{\alpha} \\ C^{\beta} \end{pmatrix}, \quad (6.14)$$

que pode ainda ser reescrita como

$$\begin{pmatrix} \psi_{N+1}^{\alpha} \\ \psi_{N+1}^{\beta} \\ \psi_{N}^{\alpha} \\ \psi_{N}^{\beta} \end{pmatrix} = \mathcal{S}\Theta^{-1} \begin{pmatrix} D^{\alpha} \\ D^{\beta} \\ C^{\alpha} \\ C^{\beta} \end{pmatrix}, \qquad (6.15)$$

onde ${\mathcal S}$ é matriz dada pela equação 6.12
e Θ^{-1} é dada por

$$\Theta^{-1} = \begin{pmatrix} e^{-ikNd} & 0 & 0 & 0\\ 0 & e^{-ikNd} & 0 & 0\\ 0 & 0 & e^{-ikNd} & 0\\ 0 & 0 & 0 & e^{-ikdNd} \end{pmatrix}.$$
(6.16)

Chegamos agora num ponto importante. Estamos buscando escrever a matriz de transferência \mathcal{T} , que é definida como sendo a matriz que relaciona a amplitude das ondas que entram e saem da dupla cadeia:

$$\begin{pmatrix} D^{\alpha} \\ D^{\beta} \\ C^{\alpha} \\ C^{\beta} \end{pmatrix} = \mathcal{T} \begin{pmatrix} B^{\alpha} \\ B^{\beta} \\ A^{\alpha} \\ A^{\beta} \end{pmatrix}, \qquad (6.17)$$

A partir das equações 6.8, 6.11, 6.15 e 6.17 é possível mostrar que

$$\mathcal{T} = \Theta \mathcal{S}^{-1} \mathcal{P} \mathcal{S}. \tag{6.18}$$

A partir das condições de contorno 6.10 e 6.13 é possível extrair as expressões para reflectividade R e transmissividade T:

$$R^{\alpha} = \left|\frac{A^{\alpha}}{B^{\alpha}}\right|^{2} \qquad T^{\alpha} = \left|\frac{A^{\alpha}}{B^{\alpha}}\right|^{2} \tag{6.19}$$

$$R^{\beta} = \left|\frac{A^{\beta}}{B^{\beta}}\right|^{2} \qquad T^{\beta} = \left|\frac{A^{\beta}}{B^{\beta}}\right|^{2} \tag{6.20}$$

(6.21)

só obdecerão a este vínculo caso as ondas iniciais tenham coeficiente 1 e 1. Estes valores obedecem a seguinte condição de contorno:

$$R^{\alpha} + R^{\beta} + T^{\alpha} + T^{\beta} = 2 \tag{6.22}$$

$$\begin{pmatrix} D^{\alpha} \\ D^{\beta} \\ C^{\alpha} \\ C^{\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} & T_{14} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} & T_{24} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} & T_{34} \\ T_{41} & T_{42} & T_{43} & T_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B^{\alpha} \\ B^{\beta} \\ A^{\alpha} \\ A^{\beta} \end{pmatrix},$$
(6.23)

$$D^{\alpha} = T_{11}B^{\alpha} + T_{12}B^{\beta} + T_{13}A^{\alpha} + T_{14}A^{\beta}D^{\beta} = T_{21}B^{\beta} + T_{22}B^{\beta} + T_{23}A^{\alpha} + T_{24}A^{\beta} \quad (6.24)$$

Fazendo $B^{\alpha} = 1$ e $B^{\beta} = 1$, obtemos as seguintes expressões:

$$D^{\alpha} = T_{11} + T_{12} + T_{13}A^{\alpha} + T_{14}A^{\beta}$$
(6.25)

$$D^{\beta} = T_{21} + T_{22} + T_{23}A^{\alpha} + T_{24}A^{\beta}$$
(6.26)

Precisamos encontrar os coefientes $A^{\alpha} \in A^{\beta}$. Para isto, vamos utilizar as seguintes equações:

$$C^{\alpha} = T_{31}B^{\alpha} + T_{32}B^{\beta} + T_{33}A^{\alpha} + T_{34}A^{\beta}$$
(6.27)

$$C^{\beta} = T_{41}B^{\beta} + T_{42}B^{\beta} + T_{43}A^{\alpha} + T_{44}A^{\beta}$$
(6.28)

vamos aplicar as escolhas anteriores $B^{\alpha} = 1 e B^{\beta} = 1 e$, observando que não há reflexão na outra extremidade da molécula, uma vez que a onda só é lançada por uma lado, fazemos $C^{\alpha} = 0 e C^{\beta} = 0$:

$$0 = T_{31}B^{\alpha} + T_{32}B^{\beta} + T_{33}A^{\alpha} + T_{34}A^{\beta}$$
(6.29)

$$0 = T_{41}B^{\beta} + T_{42}B^{\beta} + T_{43}A^{\alpha} + T_{44}A^{\beta}$$
(6.30)

Os coeficientes A^{α} e A^{β} são então encontrados:

$$A^{\alpha} = \frac{-T_{41}T_{34} - T_{42}T_{34} + T_{44}T_{31} + T_{44}T_{32}}{T_{34}T_{34} - T_{33}T_{44}}$$
(6.31)

$$A^{\beta} = \frac{-T_{43}T_{31} - T_{43}T_{32} + T_{33}T_{41} + T_{33}T_{42}}{T_{43}T_{34} - T_{33}T_{44}}$$
(6.32)

(6.33)

6.3 Teoria de Anderson e Transmitância

Em 1958, Anderson[32] mostrou que a função de onda eletrônica em um potencial aleatório poderia ser profundamente alterada se a aleatoriedade fosse suficientemente forte. Até então, se acreditava que, diante de um potencial aleatório, a função de onda permaneceria a mesma, apenas havendo uma perda na coerência desta. O comportamento de uma função de onda localizada é dado por $|\psi(\mathbf{r})| \sim \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{r}_o|/\lambda)$, onde λ é o comprimento de localização da onda, i.e., a extensão espacial do orbital em questão[33]. Este comprimento é importante no processo de transmitância. Se não houver um orbital que se estenda por todo o material, um elétron que se move através deste irá precisar mudar de orbital. O salto de um orbital para outro leva um tempo. Quanto maior o tempo, menor será a transmitância através do material. O tempo médio τ_m de duração de um salto pode ser calculado através do princípio da incerteza de Heisenberg:

$$\tau_m = \frac{\hbar}{J_{ij}},\tag{6.34}$$

onde J_{ij} é a integral de *hopping* entre os orbitais em questão, e \hbar é a constante de Planck divida por 2π . A integral de *hopping* é proporcional a superposição entre os orbitais, assim sendo, quanto maior forem os orbitais, maior será a integral de *hopping* e menor será o tempo de duração de um salto. Disto pode-se concluir que para uma alta condutividade as funções de ondas deverão ter longos comprimentos de localização.

Para calcularmos o comprimento de localização λ de um sistema com N pares de bases é necessário antes calcularmos os coeficientes de Lyapunov γ para o sistema, dado que a relação[78] entre eles é:

$$\lambda = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{\gamma}.$$
(6.35)

Os coeficientes de Lyapunov representam a taxa de decaimento exponencial da função de onda[84] (por isto a existência da relação acima) e são calculados através da expressão[85]:

$$\gamma(E) = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{2N} \ln \operatorname{Tr}(M_N M_N^+), \qquad (6.36)$$

onde M_N é matriz de transferência para um sistema de tamanho N. A matriz M_N é uma função da energia E, por isso o coeficiente de Lyapunov γ também o é.

6.4 Resultados

Na Figura 6.3 temos gráficos que comparam os resultados da transmitância para quatro diferentes tamanhos de sistemas modelados segundo a sequência de Fibonacci. Os sistemas possuem os seguintes números de pares de bases: 144, 233, 377 e 610, correspondendo, respectivamente, às seguintes gerações da sequência de Fibonacci: 11^a , 12^a , 13^a e 14^a . Não há diferenças significativas entre os gráficos. Eles apresentam vários picos indicando que transmissividade é alta por quase todo o espectro de energia. De acordo com a teoria de Anderson para localização eletrônica, sistemas que apresentam pouco grau de aleatoriedade, apresentam também pouca localização eletrônica. Nas Figuras 6.4 e 6.5 estão traçados, respectivamente, os coeficientes de Lyapunov e o comprimento de localização da função de onda eletrônica para o caso Fibonacci. Observe que os comprimentos de localização possuem valores significativos em relação ao tamanho do sistema (610 pares de bases) e, observe também, a existência de um comprimento de correlação que é aproximadamente igual ao tamanho do sistema.

As transmitâncias obtidas para o caso Rudin-Shapiro são exibidas na Figura 6.6. Existem quatro curvas de transmitâncias na Figura em questão, correspondendo ao seguintes números de pares de bases: 64, 128, 256 e 512. Estes números estão associados, respectivamente, as 7^a, 8^a, 9^a e 10^a gerações da sequência de Rudin-Shapiro. Pode-se observar que a transmitância torna-se mais e mais fragmentada com o incremento do tamanho do sistema. Ela já não é mais invariante sob mudança de escala como a transmitância para o caso Fibonacci. Isto deve-se ao fato de que a sequência de Rudin-Shapiro possui um grau de aleatoriedade maior do que a de Fibonacci ocasionando funções de ondas mais localizadas. E, para o caso Rudin-Shapiro, quanto maior o sistema, maior o grau de aleatoriedade, menor seu comprimento de localização. Na Figura 6.7 é mostrado o resultado para o cálculo dos expoentes de Lyapunov para um sistema com 512 pares de bases. Os comprimentos de localização são exibidos na Figura 6.8. Eles revelam que o maior comprimento de localização é pouco maior que 10% do tamanho do sistema (o pico no gráfico). Esta é a razão da baixa transmitância para um sistema com 512 pares de bases. Se o sistema fosse completamente aleatório, não haveria tal pico(ver Figura 6.12). Ele existe devido a uma leve correlação de longo alcance apresentada pela sequência de Rudin-Shapiro.

Os cálculos das transmitâncias para o caso Ch22 fornecem os resultados que estão traçados na Figura 6.9). Existem quatro curvas de transmitâncias na figura em questão, correspondendo ao seguintes números de pares de bases: 64, 128, 256 e 512. Estes tamanhos foram escolhidos para permitir a comparação entre estes resultados e os do caso



Figura 6.3: Transmissividade T(E) como função da energia E, em unidade de eV, para moléculas modeladas de acordo com as 11^a , 12^a , 13^a e 14^a gerações da sequência de Fibonacci. O número de pares de bases são, respectivamente, 144, 233, 377 e 610. Não há mudança significativa entre os gráficos, apesar do aumento do número de pares de bases. Isto deve-se ao baixo grau de aleatoriedade apresentado pela sequência de Fibonacci.



Figura 6.4: Coeficientes de Lyapunov encontrados quando a molécula é modelada segundo sequência de Fibonacci. O número de pares de bases utilizado foi 610.



Figura 6.5: Comprimento de localização eletrônica para o caso Fibonacci. A distância é medida em números de pares de bases. Observe que existe uma energia para a qual a função de onda possui comprimento aproximadamente igual ao tamanho do sistema (610 pares de bases) e há vários com comprimentos relavantes.



Figura 6.6: Transmissividade T(E) como função da energia E, em unidade de eV, para moléculas modeladas de acordo com as 7^a , 8^a , 9^a e 10^a gerações da sequência de Rudin-Shapiro. O número de pares de bases são, respectivamente, 64, 128, 256 e 512. A medida que o sistema aumenta de tamanho, o número de energias ressonantes diminui, o que reflete o maior grau de aleatoriedade do sistema. Apesar desta maior aleatoriedade, a presença de uma leve correlação de longo alcance é responsável pela existência de picos ressonantes mesmo em um sistema com 512 pares de bases.



Figura 6.7: Coeficientes de Lyapunov encontrados quando a molécula é modelada segundo sequência de Rudin-Shapiro. Foram utilizados 512 pares de base para efetuar o cálculo.



Figura 6.8: Comprimento de localização eletrônica para o caso Rudin-Shapiro. A ausência de estados cuja localização seja de aproximadamente o tamanho do sistema (512 pares de bases), explica porque a transmissividade apresenta poucos picos quando o sistema possui este tamanho.

Rudin-Shapiro, uma vez que as duas sequências são compostas por quatro tipo de elementos e apresentam correlação de longo alcance. Na Figura 6.10 é mostrado o resultado para o cálculo dos expoentes de Lyapunov para um sistema com 512 pares de bases. Os comprimentos de localização são exibidos na Figura 6.11. Eles revelam que o maior comprimento de localização (o pico no gráfico) corresponde a aproximadamente 3.5% do tamanho do sistema. Isto significa que as funções de ondas são muito localizadas. Este pico é menor do que para o caso Rudin-Shapiro. A razão para isto é o fato de o Ch22 apresentar maior aleatoriedade que a sequência de Rudin-Shapiro[89]. Apesar desta maior aleatoriedade, o Ch22, assim como a sequência de Rudin-Shapiro, apresenta uma leve correlação de longo alcance explicando a existência de picos ressonantes na transmitância, mesmo para um sistema com 512 pares de bases.

O cálculo da corrente elétrica como função da diferença de potencial aplicada através da molécula do DNA modelada conforme sequências apresentadas foi realizado de acordo com a expressão[92]:

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} t(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE,$$
 (6.37)

onde e (a carga do elétron) e h (a constante de Planck) foram igualadas a unidade e $f_{L(R)} = (\exp[(E - \mu_{L(R)})/k_BT] + 1)^{-1}$. Fazendo $|\mu_L - \mu_R| = eV$ podemos obter, para cada valor de diferença de potencial V, os valores de μ_R e μ_L a serem utilizados. É importante ressaltar que a transmitância t(E) que faz parte da expressão deverá ser calculada também para valores negativos de energia. Os resultados encontrados para o caso Fibonacci são mostrados na Figura 6.13. Observe como há pouca dependência da corrente em relação ao tamanho do sistema. Na Figura 6.14 vemos os resultados para corrente elétrica como função da diferença de potencial para algumas gerações de sequências de Rudin-Shapiro. Observe que há forte dependência da corrente em relação ao tamanho do sistema; quanto maior o sistema, menor será a corrente que o atravessa. O mesmo pode ser constatado quando as sequências utilizadas para modelar o DNA são alguns trechos do cromossomo humano 22 (Ch22). Na Figura 6.15 podemos observar tal comportamento.



Figura 6.9: Transmissividade T(E) como função da energia E, em unidade de eV, para moléculas modeladas de acordo com trechos do cromossomo humano 22 (Ch22). O número de pares de bases são, respectivamente, 64, 128, 256 e 512. Semelhantemente ao que acontece para os resultados do caso Rudin-Shapiro e pelos mesmos motivos, a medida que o sistema aumenta de tamanho, o número de energias ressonantes diminui. Apesar de apresentar um maior grau de aleatoriedade que o caso Rudin-Shapiro, o Ch22, assim como o Rudin-Shapiro, apresenta uma leve correlação de longo alcance, o que explica a persistência de alguns picos ressonantes, mesmo para um sistema tão grande quanto um com 512 pares de bases



Figura 6.10: Coeficientes de Lyapunov encontrados quando a molécula é modelada segundo sequência do cromossomo humano 22 (Ch22). Foram utilizados 512 pares de base para efetuar o cálculo.



Figura 6.11: Comprimento de localização eletrônica para o caso Ch22. A ausência de estados cuja localização seja de aproximadamente o tamanho do sistema (512 pares de bases), explica porque a transmissividade apresenta poucos picos quando o sistema possui este tamanho.



Figura 6.12: Transmissividade T(E) como função da energia E, em unidade de eV, para moléculas modeladas de acordo com uma sequência aleatória. O número de pares de bases são, respectivamente, 64, 128, 256 e 512. Semelhantemente ao que acontece para os resultados do caso Rudin-Shapiro e pelos mesmos motivos, a medida que o sistema aumenta de tamanho, o número de energias ressonantes diminui. Como não há qualquer correlação de longo alcance, os picos caem mais rapidamente, com o aumento de tamanho do sistema, do que para os casos Ch22 e Rudin-Shapiro (que apresentam correlação de longo alcance).



Figura 6.13: Corrente elétrica como função da diferença de potencial para vários tamanhos de sequências de Fibonacci. Note não haver relevante dependência da corrente em relação ao tamanho do sistema.



Figura 6.14: Corrente elétrica como função da diferença de potencial para vários tamanhos de sequências de Rudin-Shapiro. Note a forte dependência da corrente em relação ao tamanho do sistema.



Figura 6.15: Corrente elétrica como função da diferença de potencial para vários tamanhos de sequências de Ch22. Note a forte dependência da corrente em relação ao tamanho do sistema, semelhantemente ao que acontece com o caso Rudin-Shapiro.

6.5 Conclusões

Baseando-se na hipótese de que os orbitais do tipo π presentes nas bases nitrogenadas que compõem a molécula do DNA formam um caminho possível para a condução eletrônica, foi proposto a utilização do modelo escada para representar o DNA dupla fita e, através da aplicação da aproximação de ligação forte, calculou-se a transmitância para algumas gerações das sequências de Fibonacci e Rudin-Shapiro Este mesmo cálculo foi realizado para trechos do cromossomo humano 22 (Ch22). A análise das curvas de transmitância revelam que elas se comportam conforme previsão da teoria de Anderson: Quano maior a aleatoriedade do potencial, maior a localização e consequentemente menor a transmissividade. A sequência de Fibonacci, por possuir baixa aleatoriedade, apresenta altos valores de transmissividade e invariância desta quanto a mudanças no tamanho do sistema. A sequência de Rudin-Shapiro apresenta menor quantidades de picos, e menor altura destes, quando comparada com a sequência de Fibonacci. A tribui-se isso a uma maior aleatoriedade desta sequência em relação a de Fibonacci. A análise do Ch22 revela



Figura 6.16: Medida da corrente elétrica realizada utilizando-se a molécula do DNA como um fio[66]. A linha continua é a medida da corrente através do DNA. A linha tracejada é medida da corrente que foi obtida após o uso de uma enzima que destrói a molécula DNA: Não há corrente. Observe como a curva contínua se assemelha às curvas para corrente obtidas neste trabalho.

resultados semelhantes àqueles encontrados para o Rudin-Shapiro. O fato de a aleatoriedade destas duas sequências não serem totais, isto é, o fato delas apresentarem uma leve correlação de longo alcance, explica o porque da existência de alguns picos na transmitância quando o sistema possui tamanho tão grande quanto 512 pares de bases.

Para certificar-se de que as conclusões relativas à transmitância baseadas na a teoria de Anderson estavam corretas, calculou-se o comprimento de localização das funções de ondas eletrônicas. Para o cálculo destas, foi realizado o cálculo dos expoentes de Lyapunov. A análise das localizações corroboram as conclusões apresentadas no parágrafo anterior estavam corretas: quanto maior a aleatoriedade, maior a localização, i.e, menores os comprimentos de localização do sistema.

O cálculo da corrente elétrica como função da diferença de potencial revelam curvas similares às encontradas em medidas diretas de condutividade através da molécula do DNA e relatadas na referência [66]. Na Figura 6.16 temos uma das figuras (editada) relatada no trabalho citado.

7

CONCLUSÕES

Atribui-se o pioneirismo sobre as idéias a respeito de nanotecnologia ao físico americano Richard Feynman (1918-1988). Em 1959, ele proferiu uma palestra intitulada "There's plenty of room at bottom" (Há muito espaço lá embaixo). Nesta palestra ele discutiu a microtecnologia (o termo nanotecnologia ainda não existia) como uma fronteira a ser explorada exatamente como o eram as fronteiras da alta pressão, baixa temperatura e alto vácuo. Ele sugeriu que máquinas comuns poderiam construir máquinas menores e estas, por sua vez, poderiam construir outras máquinas menores ainda. Este processo deveria se repetir até se atingir o nível molecular. Ele sugeriu também que feixes de partículas fossem utilizados para definir padrões bi-dimensionais. Provavelmente, a expectativa de Feynman em se utilizar as escalas microscópicas e moleculares para fins de tecnologia foi também motivada pelo anúncio da fabricação do primeiro circuito integrado, fato que ocorreu no ano anterior, pelo também americano **Jack Kilby** (1923-2005) (agraciado com o Prêmio Nobel no ano 2000 por essa realização). O primeiro circuito integrado (CI) continha um único transistor e alguns resistores. Nos anos 1980, já existiam CI's com milhares de transistores. Atualmente, um CI pode conter bilhões de transistores. Estas mudanças aconteceram graças a miniaturização do componentes, fazendo com que o volume ocupado por um CI diminuísse enquanto a quantidade de componentes internos aumentasse. De um modo indireto, a idéia de Feynman tem se realizado. Cada nova geração de CI's é utilizada, através de seu emprego em computadores, para a realização de estudos que permitem a compreensão e aperfeiçoamento de teorias e técnicas necessárias para a confecção de circuitos integrados com mais transistores e menor volume total.

O primeiro a utilizar a expressão *nanotecnologia* foi o cientista japonês **Norio Taniguchi** (1912-1999) em um artigo no ano de 1974 intitulado: "On the Basic Concept of Nano-Technology" [93]. No artigo, Taniguchi afirma que "Nano-tecnologia consiste principalmente nos processos de separação, consolidação e deformação dos materiais por um átomo ou uma molécula".

Fazer nanotecnologia como proposto por Feynman é aplicar uma abordagem "de cima para baixo". Em 1981, o americano Eric Drexler (1955) lançou um artigo[94] no qual propunha a oposta abordagem: "de baixo para cima". No artigo, ele discute um possível caminho em direção ao universo das máquinas nanoscópicas. Ele afirma que sistemas bioquímicos exibem uma "microtecnologia" completamente diferente daquela conhecida até então: eles não eram construídos do nível macroscópico para o atômico, mas o contrário. Assim, a microtecnologia bioquímica (o termo nanotecnologia ainda não era usualmente utilizado, apesar de já ter sido criado) seria a base, em nível molecular, para a confecção de novos sistemas moleculares através do fornecimento de uma variedade de "ferramentas" e "dispositivos" para usar e copiar. Ele então cita, como exemplo do que pode ser feito com estas ferramentas, a utilização do mecanismo ribossômico das bactérias para a confecção de novas proteínas que serviriam como componentes de uma nova estrutura molecular. Dextler conclui que a habilidade de desenhar moléculas iria tornar possível a construção de máquinas moleculares e que estas máquinas poderiam então construir uma segunda geração de máquinas capazes de realizar a síntese de proteínas mais complexas, dando origem a máquinas cada vez menores e mais sofisticadas, até se atingir o ponto em que fosse possível reconstruir tecidos vivos.

Enquanto Drexler imaginava a criação de máquinas capazes de regenerar tecidos vivos, outros cientistas vinham paralelamente aprendendo a lidar com o nanomecanismo com o qual natureza dotou todos os seres vivos. O intuito deles era também a regeneração de tecidos. Em 1978, foi anunciada a síntese da insulina humana[95], componente importante do tecido sanguíneo de mamíferos e que, por diversos fatores, deixa de ser produzido pelo organismo destes. Esta síntese foi realizada inserindo-se em plasmídeos contidos dentro da bactéria *Escherichia coli* o trecho do DNA codificador das proteínas que compõem a insulina . Esta passa, então, a produzir a insulina humana. É possível se classificar este feito como um progresso em nanotecnologia, uma vez que foram manipuladas estruturas moleculares (o maquinário de síntese proteíca de uma bactéria) para que elas produzissem outras estruturas moleculares (a insulina).

As propriedades de reconhecimento molecular das moléculas do DNA combinadas com suas propriedades mecânicas distintas, tanto para DNA fita dupla como para DNA fita simples, mais o fato de que as ligações entre fitas só acontecem de um jeito bem específico (as fitas precisam ser complementares), juntamente com as propriedades de replicação e a capacidade de ser sintetizada com qualquer sequência desejada, tornam a molécula do DNA uma excelente candidata para utilização como dispositivo nanotecnológico e para uso na fabricação de outros. Com a ajuda do DNA é possível construir dispositivos semelhantes a máquinas e que são capazes de movimentos rotacionais, e até mesmo de movimento unidirecional[52]. É possível ainda a criação de nanodispositivos autônomos, para aprisionar e liberar moléculas ($drug \ delivery[100]$), e para realizar tarefas simples de processamento de informações[101][102].

Um emprego bastante específico e benéfico da nanotecnologia ao dia-a-dia que podemos citar, dentre muitos exemplos que existem, é o que está em desenvolvimento por um grupo da Universidade Federal de Pernambuco. Eles desenvolveram um teste baseado no uso de nanopartículas fluorescentes para indicar a presença de material genético associado com os vírus da dengue no sangue de pacientes doentes[104]. O teste identifica, inclusive, o tipo de dengue em questão. Pode ser realizado em três minutos e a principal dificuldade associada está no uso de microscópio para detectar a fluorescência. O teste está sendo avaliado pela ANVISA.

Neste trabalho, no capítulo 1, discutimos o comportamento do calor específico eletrônico para o DNA fita simples para regiões de baixa temperatura. Vimos que o comportamento do calor específico é fortemente dependente do tipo de sequência utilizada para modelar a cadeia do DNA em questão. Para a sequência quasi-periódica de Fibonacci, um comportamento log-oscilatório surgiu, com padrões que se agrupavam de acordo com a paridade da geração da sequência. Vimos também que a sequência quasi-periódica de Rudin-Shapiro fornece resultados qualitativamente semelhantes (não numericamente) aos fornecidos por uma sequência real do DNA, um trecho do cromossomo humano 22 (Ch22). Para o planejamento de certos nanodispositivos que utilizem o DNA, é importante conhecer o calor específico eletrônico. De um modo indireto, isto ajudará a entender como a temperatura poderá influenciar no comportamento do dispositivo. De um modo direto, o comportamento do calor específico poderá ser utilizado como princípio para um nanodispositivo. As possibilidades só dependem de imaginação. Do ponto de vista biológico, os resultados levantam uma questão interessante: Uma cadeia do DNA tem um certo valor de calor específico. A cadeia complementar daquela, tem outro valor, uma vez que o calor específico é dependente da sequência. Qual será o grau de influência do comportamento eletrônico no processo de renaturação? Se o grau for elevado, o processo de renaturação é fortemente dependente das sequências das cadeias.

No capítulo 2, discutimos o comportamento do calor específico eletrônico para o DNA fita dupla. Para o caso Fibonacci, encontramos o comportamento log-periódico encontrado para o caso Fibonacci da fita simples. Os resultados para os casos Rudin-Shapiro e Ch22 também se assemelharam qualitativamente. Foi ainda possível o estabelecimento de um conexão entre os resultados apresentados com resultado experimentais para medidas de calor específico para baixas temperaturas[49][50]. O conhecimento do comportamento do calor específico e do fato de que ele depende da sequência é importante, por exemplo, para o estabelecimento da temperatura de desagregação de materiais compostos por nanopartículas e DNA[99].

No capítulo 3, apresentamos o comportamento do calor específico eletrônico para o caso em que o nível de ocupação das bandas de energias fossem regidas pela estatística nãoextensiva de Tsallis. Os resultados são similares para o caso clássico: log-periodicidade para sequência de Fibonacci, comportamento oscilatório errático para Rudin-Shapiro e o Ch22 (os resultados destes dois últimos se assemelham qualitativamente). As curvas apresentam dependência com o valor do índice entrópico q e quando $q \rightarrow 1$, os resultados clássicos são recuperados.

No capítulo 4, estudamos o calor específico eletrônico considerando-se a estatística de Fermi-Dirac. Vimos que os calores específicos, quando traçados em gráficos com escalas log-log, mostram oscilações não harmônicas em torno de retas. Estas retas revelam leis de potências. Para a sequência de Fibonacci, o expoente associado com tal lei de potência foi de aproximadamente 0.73. As sequências de Rudin-Shapiro e Ch22 revelaram que a lei de potência tinha expoente próximo a unidade, o que demonstra, no caso em questão, um decaimento aproximadamente linear do calor específico. Os potenciais químicos mostraram-se independentes do tipo de sequência utilizada. Eles sofrem forte influência do percentual de ocupação das bandas de energia.

No capítulo 5 apresentamos os resultados do estudo da transmissividade através da molécula de DNA. Foram apresentados resultados dos cálculos de transmitâncias, coeficientes de Lyapunov, comprimentos de localização e corrente versus potencial para as três sequências: Fibonacci, Rudin-Shapiro e Ch22. Os resultado apresentados estão em concordância com medidas relatadas à comunidade científica a respeito da dependência do transporte de cargas através do DNA em relação à sequência [96][97][98].

Como continuação do trabalho aqui apresentado, pretendemos estudar a influência das vibrações moleculares do DNA para o calor específico eletrônico. Estas vibrações alteram os valores dos termos de *hopping* uma vez que elas alteram a superposição entre orbitais vizinhos. Pretendemos também investigar os efeitos de tais vibrações na condutividade através do DNA.

Para um melhor entendimento de como o processo de condução participa de fenômenos in vivo é necessário considerar-se a molécula do DNA em seu estado natural, isto é, em solução aquosa, cercada por íons positivos e com o esqueleto de açúcar-fosfato possuindo carga negativa (quando em solução aquosa ele se ioniza negativamente). Deve-se investigar até que pontos os efeitos dos íons na solução afetam o comportamento dos elétrons das bases nitrogenadas.

Referências Bibliográficas

- [1] J.D. Watson e F.H.C. Crick, Nature 171 (1953) 737.
- [2] Joan W. Miller, The New England Journal of Medicine, 358 (2008) 2282.
- [3] Ralf Dahm, Developmental Biology, 278 (2005) 274.
- [4] Friedrich Miescher, Med. Chem. Unters. 4 (1871) 441.
- [5] P.A. Levene, J. Biol. Chem. 40 (1919) 415.
- [6] J.D. Watson, DNA O Segredo da Vida. Ed. Companhia das Letras (2003)
- [7] Marshal Mandelkern, John G. Elias, Don Eden e Donald M. Crothers Journal of Molecular Biology, 152 (1981) 153.
- [8] D.M. Frank-Kamenetskii, Phys. Rep. 288 (1997) 13.
- [9] Donald R. Forsdyke, James R. Mortimer, Gene 261 (2000) 127.
- [10] H. Sugiyama e I. Saito, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 7063.
- [11] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, Solid State Physics. Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [12] Eudenilson L. Albuquerque, Michael G. Cottam, Polaritons in Periodic and Quasiperiodic Structures, Elsevier, 2004.
- [13] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley, 2004.
- [14] A. Lindenmayer, Journal of Theoretical Biology 18 (1968) 280.

- [15] Herbert Goldstein, *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, 1980.
- [16] Susan Jones, et al., J. Mol. Biol. 287 (1999) 877.
- [17] D.A. Moreira, E.L. Albuquerque, P.W. Mauriz e M.S. Vasconcelos, Physica A 371 (2006) 441.
- [18] D.A. Moreira, E.L. Albuquerque e C.G. Bezerra, Eur. Phys. J. B 54 (2006) 393.
- [19] D.A. Moreira, E.L. Albuquerque, L.R. da Silva e D.S. Galvão, Physica A 387 (2008) 5477.
- [20] D.A. Moreira, E.L. Albuquerque D.H.A.L. Anselmo, Physics Letters A 372 (2008) 5233.
- [21] M. Gell-Mann, C. Tsallis (Eds), Nonextensive entropy Interdisciplinary applications. Oxford University Press, 2004.
- [22] William H. Press et al., Numerical Recipies in C. Cambridge, 1992.
- [23] Dario Anselmetti et al., Single Mol. 1 (2000) 53.
- [24] D. W. Ussery, Encyclopedia of Genetics (2003) 550.
- [25] C. Tsallis, em: C. Beck, A. Rapisarda, C. Tsallis (Eds.), Complexity, metastability and nonextensivity. World Scientific, Singapore, (2005)
- [26] C. Tsallis, J. Stat. Phys. 52 (1988) 479.
- [27] J.M. Luck e Th.M. Nieuwenhuizen, Europhys. Lett. 2 (1987) 257.
- [28] I. Procaccia, Proceedings of Nobel Symposium on Chaos and Related Problems, Phys. Scr. T9 (1985) 40.
- [29] A. Petri e G. Ruocco, Phys. Rev. B 51 (1995) 11399.
- [30] D. Badalian, et al., Physica B 226 (1996) 385.

- [31] H. Herrmann, M. Barbosa, E. Curado (Eds.). Proceedings of the international workshop on trends and perceptions in extensive or non-extensive statistical dynamics. Physica A 344 (2004), (special issue).
- [32] P.W. Anderson, Phys. Rev. 109 (1958) 1492.
- [33] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan, Reviews of Modern Physics, 57 (1985) 287.
- [34] A. Szent-Györgyi, Science 93 (1941) 609.
- [35] A. A. Voityuk et al., J. Chem. Phys. 114, (2001) 5614.
- [36] H. Zhang et al, J. Chem. Phys. 117 (2002) 4578.
- [37] I.N. de Oliveira, M.L. Lyra e E.L. Albuquerque, Physica A 343 (2004) 424. I.N. de Oliveira, M.L. Lyra, E.L. Albuquerque e L.R. da Silva, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 3499.
- [38] R.G. Endres, D.L. Cox e R.R.P. Singh, Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 195.
- [39] F.A.B.F. de Moura e M.L. Lyra, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3735.
- [40] Carpena, P.B. Galván, P.Ch. Ivanov e H.E. Stanley, Nature 418 (2002), 955. Nature 421 (2003) 764.
- [41] M. Kohmoto, L.P. Kadanoff e C. Tang, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1870.
- [42] D. Porath, A. Bezryadin, S. deVries e C. Dekker, Nature (London) 403 (2000) 635.
- [43] C. Tsallis, R.S. Mendes e A.R. Plastino, Physica A 261 (1998) 534.
- [44] A.V. Coronado e P. Carpena, Physica A 358 (2005) 299.
- [45] M.L. Lyra e C. Tsallis, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 53.
- [46] F. Baldovin e A. Robledo, Phys. Rev. E 69 (2004) 045202.
- [47] A.V. Coronado and Carpena, Phys. Rev. E 73 (2006) 016124.

- [48] P. Carpena, P.B. Galván, A.V. Coronado, M. Hackenberg e J.L. Oliver, Phys. Rev. E 75 (2007) 032903.
- [49] G.M. Mrevlishvili, L.L. Buishvili, G. Sh. Japaridze, G.R. Kakabadze, Thermochimica Acta 290, (1996) 65.
- [50] G.M. Mrevlishvili, Thermochimica Acta 308, (1998) 49.
- [51] N.C. Seeman, Q. Rev. Biophys. 38 (2005) 363.
- [52] N.C. Seeman, Nanoletters 4 (2004) 1203.
- [53] J. Ladik, Acta Phys. Acad. Sci. Hung 11 (1960) 239.
- [54] J. Ladik e K. Appel, J. Chem. Phys, 40 (1964) 2470.
- [55] J. Ladik e G. Biczó, J. Chem. Phys, 42 (1965) 2658.
- [56] K. Iguchi, Int. J. Mod. Phys. B, 18 (2004) 1845.
- [57] Joshua Hihath et al, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102 (2005) 16979.
- [58] Xuefeng Guo et al. Nature 3 (2008) 163.
- [59] Bruce H. Robinson e Nadrian C. Seeman, Protein Engineering 1 (1987) 295.
- [60] Bernd Giese, Curr. Opin. Chem. Biology 6 (2002) 612.
- [61] Christopher R. Treadway, Michael G. Hill e Jacqueline K. Barton, Chemical Physics 281 (2002) 409.
- [62] F. Sanger, A. R. Coulson, Journal of Molecular Biology 94 (1975) 441.
- [63] M. D. Evans, M. Dizdaroglu e M. S. Cooke, Mutation Research 567 (2004) 1.
- [64] A.J. Storm, J. van Noort, S. de Vries, e C. Dekker, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3881.
- [65] Hans-Werner Fink e Christian Schönenberger, Nature 398 (1999) 407.
- [66] D. Porath, A. Bezryadin, S. De Vries e C. Dekker, Nature 403 (2000) 635.

- [67] L.T. Cai, H. Tabata e T. Kawai, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3105.
- [68] A. Rakitin et al., Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 3670.
- [69] A.Y. Kasumov, et al., Science 291 (2001) 280.
- [70] P. Carpena, A. V. Coronado e P. Bernaola-Galván, Phys. Rev. E 61 (2000) 2281.
- [71] Ana V. Coronado e Pedro Carpena, Phys. Rev. E 73 (2006) 016124.
- [72] P. Carpena, et al., Phys. Rev. E 75 (2007) 032903.
- [73] R.O. Vallejos e C. Anteneodo, Phys. Rev. E 58 (1998) 4134.
- [74] E. Winfree, F. Liu, L.A. Wenzler e N.C. Seeman, Nature 394 (1998) 539.
- [75] A. Aviram e M.A. Ratner, Chem. Phys. Lett. 29 (1974) 277.
- [76] E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan e G. Ben-Yoseph, Nature 391 (1998) 775.
- [77] P.J. De Pablo, et al., Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 4992.
- [78] S. Roche, D. Bicout, E. Maciá e E. Kats, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 228101.
- [79] S. Roche, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 108101.
- [80] X. F. Wang e T. Chakraborty, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 106602.
- [81] Y. Zhu, C. C. Kaun, e H. Guo, Phys. Rev. B 69 (2004) 245112.
- [82] R. Gutierrez, S. Mandal e G. Cuniberti, Nano Lett. 5 (2005) 1093.
- [83] R. Gutierrez, S. Mandal e G. Cuniberti, Phys. Rev. B 71 (2005) 235116.
- [84] Mahito Kohmoto, Phys. Rev. 34 (1986) 5043.
- [85] Tigran Sedrakyan e Alexander Ossipov, Phys. Rev. B 70 (2004) 214206.
- [86] K.W. Hipps, Science 294 (2001) 536.
- [87] C. Dekker e M.A. Ratner, Phys. World 14 (2001) 29.

- [88] E.L. Albuquerque e M.G. Cottam, Phys. Rep. 376 (2003) 225.
- [89] E.L. Albuquerque, M.S. Vasconcelos, M.L. Lyra e F.A.B.F. de Moura, Phys. Rev. E 71 (2005) 021910.
- [90] P.W. Mauriz, E.L. Albuquerque e M.S. Vasconcelos, Physica A 294 (2001) 403.
- [91] A.B. Chhabra, R.V. Jensen, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 1327.
- [92] Juyeon Yi, Phys. Rev. B 68 (2003) 193103.
- [93] N. Taniguchi, Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II, British Society of Precision Engineering (1974).
- [94] K. Eric Drexler, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78 (1981) 5275.
- [95] Roberto Crea, Adam Kraszewski, Tadaaki Hirose e Keiichi Itakura. Proc Natl Acad Sci USA 75 (1978) 5765.
- [96] C. Nogues, et al., J. Phys. Chem. B 110 (2006) 8910.
- [97] F. Shao, K. Augustyn e J. K. Barton, J. Am. Chem. Soc. 127 (2007) 17445.
- [98] E. M. Conwell e S. M. Bloch, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 5801.
- [99] James J. Storhoff e Chad A. Mirkin, Chem. Rev. 99 (1999) 1849.
- [100] Robert Langer, Science 293 (2001) 58.
- [101] L. Adleman, Science 266 (1994) 1021.
- [102] C. Mao, T. H. LaBean, J. H. Reif e N. C. Seeman, Nature 407, (2000) 493.
- [103] http://alphadna.com, http://www.biosyn.com, http://www.genemedsyn.com
- [104] http://www.ufpe.br/new/visualizar.php?id=7997

Apêndice


Available online at www.sciencedirect.com





Physica A 371 (2006) 441-448

www.elsevier.com/locate/physa

Specific heat spectra of long-range correlated DNA molecules

D.A. Moreira^a, E.L. Albuquerque^{a,*}, P.W. Mauriz^b, M.S. Vasconcelos^b

^aDepartamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal-RN, Brazil ^bDepartamento de Ciências Exatas, Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, 65025-001 São Luís-MA, Brazil

> Received 27 December 2005 Available online 22 May 2006

Abstract

The specific heat spectra of long-range correlated DNA molecules is theoretically analyzed for a stacked array of singlestranded DNA made up from the nucleotides guanine G, adenine A, cytosine C and thymine T arranged in the Fibonacci and Rudin–Shapiro quasiperiodic sequences, with the aim to compare them with those related with a genomic DNA sequence. The energy spectra are calculated using the one-dimensional Schrödinger equation in a tight-binding approximation with the on-site energy exhibiting long-range disorder and nonrandom hopping amplitudes. © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: DNA molecule; Specific heat; Tight-binding model; Long-range correlations; Quasiperiodic structures

1. Introduction

In recent years, the discovery that DNA can conduct an electrical current has made it an interesting candidate for nanoelectronic devices, which could help to overcome the limitations that classical silicon-based electronics is facing presently. Indeed, individual DNA molecules are very suitable for producing a new range of devices that are much smaller, faster and more energy efficient that the present semiconductor-based one. In fact, DNA offers a solution to many of the hurdles that need to be overcome. It is the best nanowire in existence, and has the important properties to self-assemble and to self-replicate, making possible to produce nanostructures with a precision that is not achievable with the classical silicon-based technologies [1].

Biological molecules have all the basic properties necessary for the assembly of nanoscale electronic devices. They conduct current, transfer molecules from one location to another, are capable of major color changes and can produce cascades that can be used for amplification of an optical or electronic signal. All of these properties can be applied to electronic switches, gates, storage devices, biosensors and biological transistors, to name just a few.

The idea of using organic molecules for building electronic components dates back to 1974 [2], but the study of the electric properties of the DNA stumbled across many technical problems. To bind a single DNA molecule to an electrode is a tough job, and difficulties also arise in validating whether the two are actually connected. But the effort pays off, because DNA has been shown to act as an insulator [3,4], a semiconductor

^{*}Corresponding author. Tel.: +55842153793; fax: +55842153791. *E-mail address:* eudenilson@dfte.ufrn.br (E.L. Albuquerque).

^{0378-4371/\$ -}see front matter $\textcircled{}{}$ 2006 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.physa.2006.04.068

Eur. Phys. J. B **54**, 393–398 (2006) DOI: 10.1140/epjb/e2007-00001-3

THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B

Specific heat spectra for quasiperiodic ladder sequences

D.A. Moreira¹, E.L. Albuquerque^{1,2,a}, and C.G. Bezerra¹

¹ Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte 59072-970, Natal-RN, Brazil
² Center for Polymer Studies and Department of Physics, Boston University 02215-2521, Boston-MA, USA

Received 23 May 2006 / Received in final form 4 September 2006 Published online 5 January 2007 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2007

Abstract. We performed a theoretical study of the specific heat C(T) as a function of the temperature for double-strand quasiperiodic sequences. To mimic DNA molecules, the sequences are made up from the nucleotides guanine G, adenine A, cytosine C and thymine T, arranged according to the Fibonacci and Rudin-Shapiro quasiperiodic sequences. The energy spectra are calculated using the two-dimensional Schrödinger equation, in a tight-binding approximation, with the on-site energy exhibiting long-range disorder and non-random hopping amplitudes. We compare the specific heat features of these quasiperiodic artificial sequences to the spectra considering a segment of the first sequenced human chromosome 22 (Ch22), a real genomic DNA sequence.

PACS. 82.60.Qr Thermodynamics of nanoparticles – 87.14.Gg DNA, RNA – 87.15.Aa Theory and modeling; computer simulation – 89.75.Da Systems obeying scaling laws

1 Introduction

Recently, we have proposed a single-strand DNA sequence modelling its long and short-range electronic correlations by a quasiperiodic Rudin-Shapiro sequence [1]. An appealing motivation for studying these kind of structures is that they exhibit a highly fragmented energy spectrum displaying a self-similar pattern. From a strictly mathematical perspective, it has been proven that their spectra are *Cantor sets* in the thermodynamic limit [2]. Furthermore, localization of electronic states, one of the most active fields in condensed matter physics, could occur not only in disordered systems but also in the deterministic quasiperiodic systems [3,4]. Another important issue worthy of attention and so far little explored in quasiperiodic structures, is the connection between the scale invariance of their energy spectra and their thermodynamic properties.

The DNA molecule is often described as a onedimensional random chain, being defined as a sequence of four possible nucleotides which shapes the structure of the amino acids to form proteins. Its sequence can be considered as a symbolic arrangement of a four letter alphabet, namely guanine (G), adenine (A), cytosine (C) and thymine (T), and nothing prevents that the DNA chain can be grown following quasiperiodic sequences as, for instance, the Fibonacci and Rudin-Shapiro ones. Unlike proteins, a π -stacked array of DNA base pairs made up from these nucleotides can provide the way to promote long range charge migration, which in turn gives important clues to mechanisms and biological functions of transport [5].

Simplified fractals based in the Cantor [6,7], as well as the critical attractor of the logistic and circle maps at the onset of chaos [8–10], have been used recently to model the energy spectrum of quasiperiodic systems. The thermodynamic behavior derived from such self-similar spectra display some anomalous features, with the most prominent one being related to the emergence of log-periodic oscillations in the low-temperature behavior of the specific heat. A series of recent works looking for connections with the quasiperiodic aspects of these spectra (scaling laws, fractal dimension, etc.), as well as for some kind of common behavior in the specific heat spectra, have shown, among other things, that the average low-temperature specific heat is intimately connected with some underlying fractal dimension characterizing the energy spectrum [11].

The unique structure of DNA also allows various alterations of its material properties, which could modify its electrical, optical, and thermodynamic properties, revealing additional features. Early theoretical and experimental works on the low-temperature heat capacity of DNA primarily took into account the phonon contributions, specifically the redundant low-energy density of the vibrational states, concluding that the low-energy of the DNA is not unique among biopolymers, and that its specific heat possesses a combination of the properties similar to those of glasses and other disordered materials (see Refs. [12–14] among them). Another important issue concerns the relationship between the low-temperature thermodynamic properties and the multi-fractal character of

^a e-mail: eudenilson@dfte.ufrn.br

Physics Letters A 372 (2008) 5233-5238



Specific heat spectra of non-interacting fermions in a quasiperiodic ladder sequence

D.A. Moreira, E.L. Albuquerque*, D.H.A.L. Anselmo

Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal-RN, Brazil

A R T I C L E I N F O

ABSTRACT

Article history: Received 17 March 2008 Received in revised form 19 May 2008 Accepted 6 June 2008 Available online 11 June 2008 Communicated by R. Wu

PACS: 05.30.Fk 05.45.Df 61.43.Hv 65.60.+a

Keywords: Specific heat Quasi-crystals Fractal behavior Non-interacting fermions DNA molecule model We compute the specific heat spectra of non-interacting fermions whose energy spectrum was obtained from a quasiperiodic ladder sequence (Fibonacci and Rudin–Shapiro type), mimicking a DNA molecule model. The specific heat is calculated from their underlying multi-fractal energy spectrum, considering several values of energy densities. Comparisons are made with a real DNA sequence, namely the human chromosome 22 (Ch22).

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

The DNA molecule is often described as a one-dimensional random chain, being defined as a sequence of four possible nucleotides which shapes the structure of the amino acids to form proteins. Its sequence can be considered as a symbolic arrangement of a four Letter alphabet, namely guanine (G), adenine (A), cytosine (C) and thymine (T), and nothing prevents that the DNA chain can be grown following quasiperiodic sequences.

One of the most studied models of a one-dimensional quasiperiodic structure is the Fibonacci lattice, which exhibits a critical behavior of localization of the eigenstates independent of the two values taken by the substitution potential. The criticality of the localization is revealed by a singular continuous energy spectrum consisting of a Cantor set of zero Lebesgue measure for the Fibonacci Hamiltonian. Another one is the Rudin–Shapiro sequence, which holds a unique position inasmuch as its correlation measure is absolutely continuous, such as for random sequences. Based on this feature one would expect the Rudin–Shapiro lattice to have properties close to that of a random system, especially since its correlation measure has a uniform density. Besides, the former (Fibonacci) shows many robust transmission energies in the spec-

* Corresponding author. Tel.: +55 84 32153793; fax: +55 84 32153791. E-mail address: eudenilson@dfte.ufrn.br (E.L. Albuquerque). trum, whereas the latter (Rudin–Shapiro) shows weak transmission ability with increasing sequence length (for a review of the physical properties of these quasiperiodic structures, see [1,2]).

Unlike proteins, a π -stacked array of DNA base pairs made up from these nucleotides can provide the way to promote long range charge migration, which in turn gives important clues to mechanisms and biological functions of transport [3,4]. Furthermore, the characterization of the long-range correlations in DNA sequences have proved to be a difficult task, mainly due to its mosaic-like structure consisted of patches with distinct nucleotide compositions [5], giving rise to local biasing (trends) in their composition, and in turn to spurious effects when analyzed through numerical methods [6]. Besides, the charge transfer efficiency varies for different substitutional sequences, with many of them presenting electronic delocalization [7]. Nevertheless, the mechanistic description of charge transfer in DNA is not comprehensive yet and a complete and clear description of the electronic properties inside the DNA base stack is still lacking. There are many mechanistic details which are being addressed currently or need to be explored in the future. The basic problems of the formation of a complete mechanistic picture are the significant structural difference of the investigated DNA systems as well as the different ways of interpretation. Hence, DNA represents a very special medium in terms of energy and charge transfer processes [8].

^{0375-9601/\$ -} see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.physleta.2008.06.007

Physica A 387 (2008) 5477-5482



Low-temperature specific heat spectra considering nonextensive long-range correlated quasiperiodic DNA molecules

D.A. Moreira^a, E.L. Albuquerque^{a,*}, L.R. da Silva^a, D.S. Galvão^b

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072–970 Natal-RN, Brazil ^b Instituto de de Física, Universidade Estadual de Campinas, 13083–970 Campinas-SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history: Received 19 March 2008 Received in revised form 13 May 2008 Available online 12 June 2008

PACS: 82.60.Qr 87.14.Gg 87.15.Aa 89.75.Da

Keywords: DNA molecule Specific heat Long-range correlations Quasiperiodic structures

1. Introduction

ABSTRACT

We consider the low-temperature specific heat spectra of long-range correlated quasiperiodic DNA molecules using a *q*-gaussian distribution, and compare them with those considering the Boltzmann-Gibbs distribution. The energy spectra are calculated using the one-dimensional Schrödinger equation in a tight-binding approximation with the on-site energy exhibiting long-range disorder and non-random hopping amplitudes. We focus our attention at the low temperature region, where the specific heat spectra presents a logarithmic-periodic oscillations as a function of the temperature *T* around a mean value given by a characteristic dimension of the energy spectrum.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

It is by now well established that the powerful standard Boltzmann-Gibbs (BG) statistical mechanics and the associated thermodynamics are valid when certain conditions are satisfied. The typical situation occurs for microscopic dynamics exhibiting strong chaos, i.e., positive largest Lyapunov exponent and, consistently, the usual thermodynamic extensivity. This is the scenario which typically occurs for short-range-interacting many-body Hamiltonian systems.

On the other hand, a vast class of natural and artificial systems exists for which the largest Lyapunov exponent vanishes, situation which is referred to as weak chaos. Weak chaos is typically associated with power law, instead of exponential, sensitivity to the initial conditions and relaxations, fractal or multifractal occupation of phase space and thermodynamic nonextensivity, i.e., phenomena involving long range interactions (see Ref. [1–3] for recent reviews).

Taking into account the above requirements, a possible generalization of BG statistical mechanics was proposed many years ago by Tsallis [4], on the basis of the following distribution

$$p_{q}(E) = [1 - (1 - q)\beta E]^{1/(q-1)},$$

(1)

where p_q is the probability of the system has energy E, $\beta = 1/k_BT$, and q, the entropic index (intimately related to and determined by the microscopic dynamics), characterizes the degree of nonextensivity, a number which is believed to have

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 84 32153793; fax: +55 84 32153791. *E-mail address:* eudenilson@dfte.ufrn.br (E.L. Albuquerque).

^{0378-4371/\$ -} see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.physa.2008.06.004

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Campus Universitário, 59072-970, Natal-RN, BRASIL

DECLARAÇÃO

Declaramos para os devidos fins que o aluno Darlan Araújo Moreira defendeu sua Tese de Doutorado intitulada: "Propriedades Termo-Eletrônicas da Molécula de DNA", em 29 de setembro de 2008, no Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido <u>Aprico a do</u> com conceito <u>A</u>.

Natal, 29 de setembro de 2008.

Millen.1. Prof. Dr. Eudenilson Lins de Albuquerque (Orientador - UFRN)

North availables about

Valder Nogueira Freire (Examinador Externo - UFC)

Prof. Dr. Gil Aquino de Farias (Examinador Externo - UFC)

Prof. Dr. Ananias Monterro Mariz (Examinador Interno - UFRN)

Prof. Dr. Luciano Rodrigues da Silva (Examinador Interno - UFRN)

VISTO: Prof. Dr. José Renan de Medeiros Vice-Coordenador do PPGF Prof. José Renan de Medeires

Mat. 4656-6

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo