



Universidad Autónoma de Baja California  
Facultad de Ciencias

**Transporte electrónico en cadenas moleculares**

Tesis profesional  
para obtener el título de

**Físico**

presenta:

**Daniel García Flores**

---

Director de Tesis:  
Dr. Rubén César Villarreal Sánchez  
FIAD-UABC

---

Codirector de Tesis:  
Dra. Priscilla Elizabeth Iglesias Vázquez  
FC-UABC

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

**TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN CADENAS MOLECULARES**

TESIS PROFESIONAL  
QUE PRESENTA

**DANIEL GARCÍA FLORES**

APROBADO POR:



DR. RUBÉN CÉSAR VILLARREAL SÁNCHEZ  
PRESIDENTE DEL JURADO



DRA. PRISCILLA ELIZABETH IGLESIAS VÁZQUEZ  
SECRETARIO



DR. RAMÓN CARILLO BASTOS  
PRIMER VOCAL



DR. PRISCY ALFREDO LUQUE MORALES  
SEGUNDO VOCAL

**Resumen** de la tesis de **Daniel García Flores** presentada como requisito parcial para la obtención de la **Licenciatura en Física**. Ensenada, Baja California, México, febrero del 2021.

## **Transporte electrónico en cadenas moleculares**

Resumen aprobado:



Dr. Rubén César Villarreal Sánchez

Los avances en la nanotecnología han hecho posible la utilización de moléculas orgánicas para fabricar estructuras que logran emular en la escala mesoscópica componentes de la electrónica cotidiana. Un componente común es el nanocable, que se usa para transporte de información y de carga; ellos pueden estar compuestos a partir de moléculas de benceno, donde se aprovecha su estructura simple, o moléculas más complicadas como ADN. Para modelar este sistema para estudiar sus propiedades de transporte electrónico se utilizan métodos numéricos y software especializado que requieren mucho poder de cómputo.

En este trabajo se utiliza el método de decimación y renormalización para parametrizar cadenas de benceno y de ADN a dímeros efectivos, para obtener resultados analíticos de la función de transmisión del sistema, con la cual se infieren características del transporte electrónico y se calcula corriente eléctrica con el formalismo de Landauer-Büttiker, además de incluir un parámetro de deformación con el fin de optimizar el funcionamiento de los cables. Los resultados muestran las propiedades fundamentales del transporte de carga en las moléculas y las curvas de corriente eléctrica se aproximan a resultados experimentales reportados.

Palabras clave: **benceno, ADN, transporte electrónico, corriente eléctrica**

# Agradecimientos

A mis directores de tesis, el Dr. Rubén Cesár Villarreal Sánchez y la Dra. Priscilla Elizabeth Iglesias Vázquez, por la guía, las oportunidades, las horas de discusión y el constante apoyo a lo largo del proyecto.

A Diego Osvaldo Ochoa de la Cruz, por las tardes de trabajo en equipo y el apoyo mutuo que permitió el desarrollo del trabajo, y ya que sin él los programas del proyecto habrían tardado mucho más en funcionar.

Y por último, a mis padres, quienes siempre me han apoyado en mis proyectos y por permitirme realizar mi carrera profesional en donde he hallado vocación. Padre, madre, los amo.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>10</b>
2.1. Transporte electrónico en nanoestructuras . . . . .	10
2.1.1. Formalismo de Landauer-Büttiker . . . . .	10
2.1.2. Funciones de Green para transporte electrónico . . . . .	11
2.1.3. Ecuación de Lippmann-Schwinger . . . . .	13
2.2. La molécula de benceno . . . . .	14
2.3. La molécula de ADN . . . . .	15
<b>3. Metodología</b>	<b>20</b>
3.1. Renormalización de sistemas moleculares . . . . .	20
3.1.1. Cadenas de benceno . . . . .	23
3.1.2. Cadenas de ADN . . . . .	26
3.2. Coeficiente de transmisión . . . . .	28
3.3. Cálculo de corriente eléctrica . . . . .	30
<b>4. Resultados y discusiones</b>	<b>31</b>

4.1. Benceno . . . . .	31
4.2. ADN . . . . .	40
4.2.1. Modelo fishbone . . . . .	40
4.2.2. Modelo escalera . . . . .	41
<b>5. Conclusiones</b>	<b>49</b>

# Índice de figuras

2.1. Configuraciones electrónicas del carbono: (a) estado base, (b) estado excitado, (c) hibridación $sp^3$ , que da lugar a la estructura del diamante, y (d) hibridación $sp^2$ , que da lugar a moléculas aromáticas como el benceno, y (e) hibridación $sp$ , que da lugar a cadenas lineales de carbono. Figura extraída de Torres et al. (2020). . . . .	15
2.2. Representación de los orbitales (a) $\sigma$ , (b) $\pi$ atómicos y (c) $\pi$ moleculares. Figura extraída de Coulson (1947). . . . .	16
2.3. (a) Composición de la molécula de ADN con sus cuatro bases: citosina, guanina, timina y adenina; y (b) Pares de Watson-Crick. Figuras extraídas de Wolter (2013) y van Holde et al. (1998). . . . .	17
2.4. Formas. Figura extraída de van Holde et al. (1998) . . . . .	18
2.5. (a) Modelo y (b) fotografía de la difracción de fibra del ADN-B. Figuras extraídas de Watson y Crick (1953). . . . .	19
2.6. (a) Ensemble, resultados y fotografía del experimento y (b) su contraparte teórico. Figuras extraídas de Porath et al. (2000) y Li y Yan (2001). . . . .	19
3.1. Decimación del sitio atómico 2 del trímero, resultando en un dímero renormalizado. . . . .	22
3.2. Resonancias del benceno, definidas dada la posición de las terminales. . . . .	23
3.3. Sustitución de parámetros efectivos de tres moléculas de parabenceno para formar una cadena de seis sitios. . . . .	25
3.4. Sistemas de (a) cuatro y (b) seis sitios, se dividen en pares para después sustituir los parámetros de las resonancias del benceno. . . . .	26

3.5. Modelo fishbone para la molécula de ADN . . . . .	27
3.6. Modelo escalera para la molécula de ADN. . . . .	28
3.7. Proceso de renormalización: (a) se reduce un par de bases a un sitio efectivo, (b) se sustituye esta energía de sitio en una cadena de cuatro puntos y (c) ésta se reduce a un dímero efectivo. . . . .	29
3.8. Cable monoatómico con un dímero con impurezas. . . . .	30
4.1. Transmisión a través de una molécula de parabenceno (línea sólida), metaben- ceno (línea discontinua) y ortobenceno (raya-punto). . . . .	34
4.2. Transmisión a través de dos moléculas de parabenceno (línea sólida), meta- benceno (línea discontinua) y ortobenceno (raya-punto). . . . .	34
4.3. Transmisión a través de tres moléculas de parabenceno (línea sólida), meta- benceno (línea discontinua) y ortobenceno (raya-punto). . . . .	35
4.4. Transmisión a través del dímero de pm-benceno (línea sólida), po-benceno (línea discontinua) y om-benceno (raya-punto). . . . .	35
4.5. Transmisión a través de los trímeros (a) pmp y pop; (b) mpm y mom; (c) opo y omo; y (d) pmo, mpo y mop, con línea sólida, discontinua y raya-punto, respectivamente. . . . .	36
4.6. Transmisión a través de la cadena de cinco parabencenos con el perfil de de- formación (a) $P1$ y $P2$ ; (b) $P3$ y $P4$ ; (c) $P5$ y $P6$ ; (d) $P7$ y $P8$ , con línea discontinua y punto-rama, respectivamente, en comparación con el caso sin deformar (línea sólida). . . . .	37
4.7. Transmisión a través de la cadena ppmpp-benceno con el perfil de deformación (a) $P1$ y $P2$ ; (b) $P3$ y $P4$ ; (c) $P5$ y $P6$ ; (d) $P7$ y $P8$ , con línea discontinua y punto-rama, respectivamente, en comparación con el caso sin deformar (línea sólida). . . . .	38
4.8. Transmisión a través de la cadena ppopp-benceno con el perfil de deformación (a) $P1$ y $P2$ ; (b) $P3$ y $P4$ ; (c) $P5$ y $P6$ ; (d) $P7$ y $P8$ , con línea discontinua y punto-rama, respectivamente, en comparación con el caso sin deformar (línea sólida). . . . .	39
4.9. Transmisión a través de (a) dos, (b) tres, (c) cuatro y (d) cinco pares de base en el modelo fishbone. . . . .	42

4.10. Transmisión a través de cinco pares de base en el modelo fishbone aplicando los perfiles de deformación (a) $P1$ y $P2$ ; (b) $P3$ y $P4$ ; (c) $P5$ y $P6$ ; (d) $P8$ y $P9$ , con línea discontinua y punto-rayada, respectivamente, en comparación con el caso sin deformar (línea sólida). . . . .	43
4.11. Corriente a través de la cadena de 30 pares en el modelo fishbone (a) sin derfomar, (b) con $P9$ y (c) $P10$ , en comparación con los datos experimentales de Porath et al. (2000). . . . .	44
4.12. Transmisión a través de una cadena de cuatro pares (a) GC-, (b) CG-, (c) AT- y (d) TA-ADN. . . . .	45
4.13. Comparación entre las curvas de transmisión de cuatro GC- (línea sólida) y CG-ADN (línea rayada). . . . .	46
4.14. Transmisión a través de una cadena de cuatro pares GC con los perfiles (a) $P1$ y $P2$ ; (b) $P3$ y $P4$ ; (c) $P5$ y $P6$ ; y (d) $P7$ y $P8$ (línea rayada y raya-punto, respectivamente), en comparación con el caso sin perturbar con una deformación (línea sólida). . . . .	47
4.15. Corriente eléctrica a través de una cadena de 30 pares de base GC (a) sin deformar, (b) con el perfil $P9$ y (c) con el perfil $P10$ , junto a su respectiva curva de transmisión, en comparación con los datos experimentales de Porath et al. (2000). . . . .	48

# Capítulo 1

## Introducción

El enfoque de la tecnología actual se basa en desarrollar nuevos materiales y dispositivos de estado sólido con propiedades que puedan utilizarse para la creación de nuevos dispositivos electrónicos, además de miniaturizar o buscar un equivalente en la escala de nanómetros componentes que conforman la electrónica cotidiana. El fin de miniaturizar la electrónica cumple con una de las demandas de la tecnología de la información (Darau et al., 2009) y mejores componentes para futuros sistemas computacionales (Tour et al., 1998). Las estructuras de estos dispositivos pueden basarse en el uso de moléculas orgánicas para adoptar sus propiedades electrónicas, a esta práctica se le conoce como electrónica molecular.

La electrónica molecular (o moletrónica) es el campo de investigación que trabaja en el diseño y la implementación de dispositivos electrónicos a base de moléculas (Bâldea, 2016). Primeramente idealizados por Feynman en su conferencia "*There's Plenty of Room at the Bottom*" en 1959, donde describe que las limitaciones para fabricarlos no son leyes físicas que nos impidan manipular átomos o moléculas, sino los métodos y la tecnología para hacerlo (Petty, 2008). 15 años después se publicó el primer trabajo en el cual se discute de forma teórica como una molécula puede tomar el papel de un dispositivo electrónico, por Aviram y Ratner (1974), llamado "*Molecular Rectifiers*". Allí construyen el modelo de un rectificador haciendo uso de las propiedades electrónicas de una molécula orgánica y dicen que la verdadera limitante es la recreación en el laboratorio.

Con el tiempo, esta barrera tecnológica se fue disipando a la par que se idearon nuevas técnicas y modelos teóricos que permitieron hacer cálculos sobre estas estructuras. Hoy, los avances tecnológicos recientes han hecho posible fabricar estructuras cuyas dimensiones abarcan el régimen mesoscópico (Datta, 1997), es decir, a escala pequeña comparada con micrómetros, pero grande comparada con nanómetros. Uno de los dispositivos más comunes

que se sintetiza es el nanocable, que es utilizado para transportar carga eléctrica entre dispositivos y procesar información. Estos cables pueden estar compuestos a partir de moléculas de benceno, donde se aprovecha su estructura simple, o moléculas más complejas como ADN.

Un problema crucial para la electrónica molecular es el entendimiento de las características de transporte a través de moléculas (Darau et al., 2009). Para realizar cálculos de transporte electrónico sobre ellas se utilizan modelos de amarre fuerte, métodos numéricos que pueden utilizar bastante poder de cómputo y hasta software especializado (Darau et al., 2009; Klotsa et al., 2005; Wolter, 2013). En este trabajo se ataca el problema de calcular transporte electrónico a base de la función de transmisión del sistema,  $T(E)$ , obtenida analíticamente a través del método de decimación y renormalización, la teoría de Lippmann-Schwinger y los modelos propuestos por Sulston y Davison (2015), para el caso de cables de benceno, y por Klotsa et al. (2005), para el caso de cables de ADN.

Por otro lado, se sabe que los fenómenos de transporte en sistemas pequeños muestran un amplio número de efectos cuando se varía un parámetro externo, siendo la coherencia uno de los más importantes (D'Amato & Pastawski, 1990), y pueden provocar diversos perfiles  $T(E)$ . Con el fin de proveer optimización para los cables moleculares, se introduce un parámetro de deformación al modelo. Con él se podrá predecir a que energías la transmitancia sigue siendo máxima y también la posibilidad de tratar al cable como un sensor, conociendo el comportamiento de la función de transmisión con respecto a la deformación.

Con la función  $T(E)$  también se pueden obtener curvas de Corriente-Voltaje,  $I(V)$ , que nos servirán para hacer comparaciones directas con resultados experimentales y validar el modelo teórico. La estructura de la tesis es como sigue: en Marco Teórico se dará una revisión de conceptos que permitan desarrollar la metodología, y propiedades de las moléculas orgánicas de interés; en Metodología se desarrollará la renormalización de los sistemas moleculares y se introduce el parámetro de deformación; en Resultados y Discusión se presentan gráficas de las funciones de transmisión para las moléculas y su descripción; y en Conclusiones se recapitulan las ideas propuestas y el contraste con los resultados.

## Hipótesis

Una deformación en el cable molecular puede ser modelada como un incremento (decremento) de la energía de enlace entre las moléculas, facilitando (dificultando) el transporte de electrones en el sistema.

## Objetivos

**Objetivo general:** Modelar el transporte electrónico y la corriente eléctrica a través de cables moleculares utilizando el método de decimación y renormalización.

### Objetivos particulares:

1. Calcular el coeficiente de transmisión  $T(E)$  mediante el formalismo de Landauer-Büttiker para obtener corriente eléctrica en el cable molecular.
2. Generalizar los modelos para incluir un parámetro de deformación.
3. Mediante los perfiles  $T(E)$  obtenidos, hallar intervalos de energía que optimicen el funcionamiento de los cables.
4. Obtener gráficas para la corriente eléctrica y comparar con resultados experimentales.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

### 2.1. Transporte electrónico en nanoestructuras

#### 2.1.1. Formalismo de Landauer-Büttiker

Cuando se calcula transporte a través de un conductor macroscópico, es posible utilizar la ley de Ohm, donde la corriente eléctrica  $I$  está relacionada con la diferencia de potencial  $V$  mediante

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.1)$$

donde  $R$  es la resistencia del conductor, caracterizada por la geometría y el material que constituyen a éste. Se puede reescribir esta ley en términos de su conductancia de la siguiente forma

$$I = GV \quad (2.2)$$

con  $G = 1/R$ . La conductancia se ve relacionada con la geometría y el material del conductor mediante una ley de escalamiento óhmico, por ejemplo, para un conductor rectangular se tiene:  $G = \sigma W/L$ , donde  $W$  y  $L$  son el grosor y el largo del conductor, respectivamente, y  $\sigma$  es una propiedad intrínseca del material e independiente de sus dimensiones. Sin embargo, conforme se va a escalas más pequeñas, los efectos de esta ley dejan de verse, es decir, la conductancia no crece indefinidamente al reducir el largo del conductor ni tampoco decrece linealmente con su grosor. En efecto, cuando las dimensiones del conductor son más pequeñas que longitudes características de: la longitud de onda de De Broglie, que se relaciona

con la energía cinética de los electrones; el camino libre promedio, que es la distancia que recorre un electrón antes de cambiar su momento debido a alguna colisión; y la longitud de relajación de fase, que es la distancia que un electrón viaja antes de que su fase inicial sea destruida, el transporte en el conductor no estará dado por (2.1) (Imry, 1997) sino por otro enfoque que acopla las correcciones necesarias para llevar a la ley de Ohm al contexto de dimensiones pequeñas, este enfoque es convenientemente llamado como transporte electrónico en nanoestructuras. Las nanoestructuras son el sistema por elección para el estudio de transporte (Ferry & Goodnick, 1999), y provee de las consideraciones físicas que se necesitan para comprender estos fenómenos a escalas pequeñas. Se requiere en particular obtener corriente a través de una función de transmisión  $T$ , y por ello se utiliza el formalismo de Landauer-Büttiker.

El formalismo de Landauer-Büttiker provee un acercamiento riguroso para la descripción del transporte electrónico en sistemas mesoscópicos siempre y cuando el transporte a lo largo del conductor sea coherente; también para transporte no coherente mientras éste no presente flujos verticales de electrones (Datta, 1997). Como en este trabajo se presentarán modelos unidimensionales de transporte, la última condición no presenta un problema. Bajo este formalismo, la corriente a través de un conductor puede ser expresada en términos de la probabilidad de que un electrón pueda transmitirse a través de él:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E)[f_L(E) - f_R(E)]dE \quad (2.3)$$

Aquí,  $T(E)$  es la función de transmisión del sistema,  $f_{L(R)}(E) = \{\exp[(E - \mu_{L(R)})/k_B T] + 1\}^{-1}$  es la función de Fermi de la terminal izquierda (derecha),  $\mu_{L(R)}$  su potencial electroquímico,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura del sistema y  $e$  y  $h$  son la carga del electrón y la constante de Planck, respectivamente. La función de transmisión puede ser calculada haciendo un acercamiento fenomenológico (Datta, 1997), de forma numérica (Wolter, 2013) o, en nuestro caso, de forma analítica.

### 2.1.2. Funciones de Green para transporte electrónico

Acercarse a calcular transporte a sistemas complejos como las moléculas orgánicas que se tienen intención de estudiar con la ecuación de Schrödinger no es imposible, ya que existen acercamientos numéricos y técnicas como el método de diferencias finitas que permiten preparar el sistema para la ecuación. Sin embargo, se escogió el acercamiento de las funciones de Green por ventajas que se discutirán a continuación. Las funciones de Green permiten saber la respuesta del medio en cualquier punto (dentro o fuera él) dada una excitación en otro. El conocimiento de la función de Green permite el cálculo de amplitudes de transmisión y

reflexión, lo que nos lleva a otros objetos como la matriz de dispersión  $S$  del sistema (Ferry & Goodnick, 1999); el enfoque tomado no se concentrará en calcularla explícitamente, ya que la metodología no lo requiere. Por otro lado, se tomará en cuenta sólo excitaciones debidas a ondas incidentes al sistema.

Siguiendo a Datta (1997), cuando una respuesta  $R$  está relacionada con una excitación  $S$  mediante un operador diferencial  $D$  de la forma

$$DR = S \quad (2.4)$$

es posible definir una función de Green  $G$  y expresar la respuesta  $R$  de la siguiente forma:

$$R = D^{-1}S = GS \quad (2.5)$$

donde  $G = D^{-1}$ . El problema puede ser expresado como

$$[E - H]\Psi = S \quad (2.6)$$

donde  $\Psi$  es la función de onda y  $S$  es el término de excitación debido a la onda que incide en una de las terminales. La función de Green correspondiente es

$$G = [E - H]^{-1} \quad (2.7)$$

con  $H$  siendo el operador Hamiltoniano:

$$H = \frac{(i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Se considera ahora el caso de un cable unidimensional con energía pontencial constante  $V_0$  y vector potencial  $A = 0$ . La ecuación (2.7) es entonces:

$$G = \left[ E - V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right]^{-1} \quad (2.9)$$

y también se ve que

$$\left( E - V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) G(x, x') = \delta(x - x') \quad (2.10)$$

que es similar a la ecuación de Schrödinger

$$\left(E - V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right) \Psi(x) = 0 \quad (2.11)$$

salvo por el término de fuente  $\delta(x - x')$  a la derecha. La función de Green  $G(x, x')$  puede verse como la función de onda en  $x$  resultante de una excitación unitaria aplicada en  $x'$ . Este sistema se puede discretizar en el espacio para dar lugar a una expresión matricial:

$$(E - H)G(i, j) = \delta(i, j) \quad (2.12)$$

donde por simplicidad no se ha ido más a detalle. Esto se conoce como la aproximación de amarre fuerte (*tight binding*) del sistema e introduce un grado de simplificación y versatilidad cuando se trata de calcular propiedades electrónicas en estructuras complejas (Sulston & Davison, 2015). En la sección de Metodología se planteará las funciones de Green de los sistemas moleculares para obtener expresiones que servirán para calcular la transmitancia del sistema.

### 2.1.3. Ecuación de Lippmann-Schwinger

La ecuación de Lippmann-Schwinger (Lippmann & Schwinger, 1950; Mello & Kumar, 2004) describe la dispersión de partículas en mecánica cuántica. Para su derivación, se comienza con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula sin espín sujeta a un potencial unidimensional  $V(x)$ , que es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.13)$$

aquí,  $V(x)$  es tomado positivo para que no admita estados ligados. En la región fuera del rango del potencial la función de onda  $\psi(x)$  es una combinación lineal de ondas planas. Sus amplitudes se encuentran en términos del potencial. La renormalización se escoge como

$$\phi_s(E; x) = \frac{e^{iskx}}{\sqrt{2\pi\hbar^2k/m}} \quad (2.14)$$

con  $E = \hbar^2k^2/2m$  siendo la energía,  $k$  es positiva y la dirección de propagación es especificada por  $s = \pm 1$ . Denotando el operador de la energía cinética como  $H_0$ , las ondas planas son

solución de la ecuación sin perturbar

$$(E - H_0)\phi_s(E; x) = 0 \quad (2.15)$$

mientras que la ecuación de Schrödinger (2.13) se puede escribir como

$$(E - H_0)\psi(x) = V\psi(x). \quad (2.16)$$

Se define ahora la función de Green sin perturbar  $G_0(x, x')$  con

$$(E - H_0)G_0^{(\pm)}(x, x') = \delta(x - x') \quad (2.17)$$

Siguiendo a Mello y Kumar (2004), se considera el lado derecho de la ecuación (2.16) como la parte inhomogénea de la ecuación (2.15), es posible utilizar la función de Green sin perturbar  $G_0(x, x')$  para escribir, para la función de onda perturbada  $\psi_s^\pm(E; x)$ , la ecuación integral

$$\psi_s^{(\pm)}(x) = \phi_s(E; x) + \int_{-\infty}^{+\infty} G_0^{(\pm)}(x, x')V(x')\psi_s^{(\pm)}(E; x')dx' \quad (2.18)$$

La ecuación (2.18) se le conoce como la ecuación de Lippmann-Schwinger. La función de onda  $\psi_s(E; x)$  consiste en ondas incidentes  $\phi_s$  más ondas salientes en infinito. Se utilizará esta ecuación para obtener las funciones de onda después de atravesar el potencial descrito por las moléculas.

## 2.2. La molécula de benceno

La molécula de benceno está constituida por seis átomos de carbono acomodados en un arreglo hexagonal. El carbono es un elemento fundamental de la química orgánica en términos del número de compuestos que puede crear, y el benceno es una de las moléculas orgánicas más comunes, debido a su estructura simple y su aparición en compuestos más grandes (Qiu & Sulston, 2016). Dado esto, un entendimiento detallado de sus propiedades electrónicas es clave para profundizar en las propiedades de compuestos más complicados (Sulston & Davison, 2016).

La configuración electrónica del carbono,  $1s^2 2s^2 2p^2$  en su estado base, le permite formar hibridaciones, vistas en la figura 2.1, que lo hacen capaz de formar hasta cuatro enlaces. Una de estas hibridaciones es la  $sp^2$ . Esta hibridación consiste en mezclar tres orbitales (un

orbital  $2s$  y dos orbitales  $2p$ ) de los cuatro, para generar tres orbitales híbridos  $sp^2$  con un electrón en cada uno (Figura 2.1d). Estos orbitales se acomodan de tal forma que están lo más lejos posible los unos a los otros, causando un arreglo trigonal en el plano con un ángulo de  $120^\circ$  entre ellos y enlaces  $\sigma$  con los vecinos más cercanos. El orbital  $p$  restante queda perpendicular al plano y forma enlaces  $\pi$  con otros átomos de carbono (Figura 2.2), dando lugar, por ejemplo, al enlace doble carbono-carbono (Torres et al., 2020). La hibridación  $sp^2$  da lugar a moléculas aromáticas como el benceno.

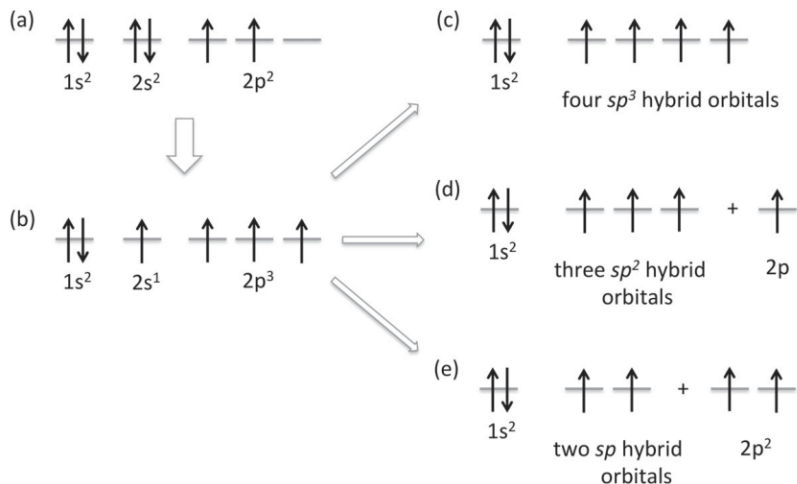


Figura 2.1: Configuraciones electrónicas del carbono: (a) estado base, (b) estado excitado, (c) hibridación  $sp^3$ , que da lugar a la estructura del diamante, y (d) hibridación  $sp^2$ , que da lugar a moléculas aromáticas como el benceno, y (e) hibridación  $sp$ , que da lugar a cadenas lineales de carbono. Figura extraída de Torres et al. (2020).

Por sí mismo, el benceno es un bloque de construcción flexible al presentar resonancias que dependen de cómo esté conectada la molécula a las terminales o a otras moléculas. Estas resonancias se deben a un electrón deslocalizado en los orbitales  $\pi$  de la molécula (Figura 2.2c). Cada resonancia presenta propiedades electrónicas distintas, ya que modifican los caminos tomados por los electrones al transportarse en ella y, con esto, distintos efectos de interferencia (Sulston & Davison, 2015).

## 2.3. La molécula de ADN

Desde su descubrimiento por Watson y Crick (1953), la molécula de ácido desoxirribonucleico (ADN) ha dado mucho de que hablar, es la molécula en donde se almacena la

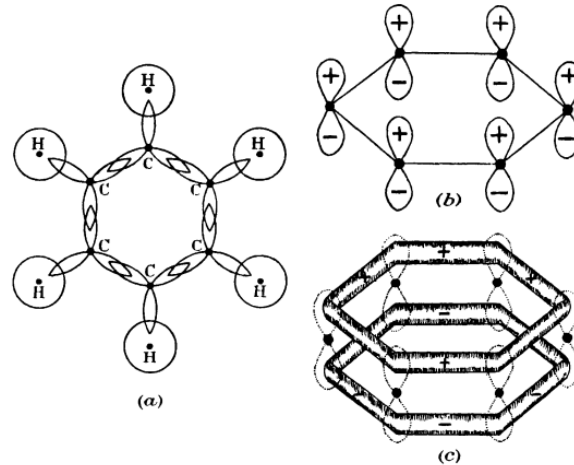


Figura 2.2: Representación de los orbitales (a)  $\sigma$ , (b)  $\pi$  atómicos y (c)  $\pi$  moleculares. Figura extraída de Coulson (1947).

información genética en forma de secuencias, donde la vida es codificada. Ha emergido como uno de los materiales más importantes para la nanociencia y nanotecnología, y como un campo de estudio interdisciplinario entre química, biología, física, computación y materiales (Lund et al., 2006).

El ADN se caracteriza por su estructura de doble hélice, constuidas por cadenas de polinucleótidos unidas por enlaces de hidrógeno para formar pares de base, tripletes de base y hasta cuadrupletes de base, estas bases son: guanina (G), adenina (A), citosina (C) y timina (T), vistas en la figura 2.3a. En términos de secuencias, los más importantes son los pares de base encontrados en ADN genómico en la mayoría de las células. En ellas, la molécula existe usualmente como dos hebras unidas para formar un *dúplex*. En un dúplex de ADN, la base dG se empajera con dC, y dA se empareja con dT, formando los pares de base de *Watson-Crick*, vistos en la figura 2.3b, con esta restricción de emparejamiento, la secuencia de una hebra define la secuencia de la otra. Aun conformada por dos polímeros, el ADN de doble hebra se comporta como una molécula singular, con su lognitud definida por el número de pares de base en el genoma (van Holde et al., 1998).

Existen tres tipos de estructuras, vistas en la figura 2.4, para el ADN de doble hélice: A, B y Z. El tipo de estructura que adpota la molécula depende fuertemente de su hidratación, alta humedad favorece a la estructura B mientras bajas humedades, alcoholes y sales favorecen a las estrucutas A y Z. Éstas últimas se diferencian por su estabilidad favorecida a secuencias no alternantes y alternantes de pares dG-dC, respectivamente. El hecho de que el ambiente natural del ADN sea acuoso (o líquido persé) (Klotsa et al., 2005), hacen del ADN-B el estándar.

El modelo del ADN-B fue diseñado por Watson y Crick (1953) (Figura 2.5a), con ayu-

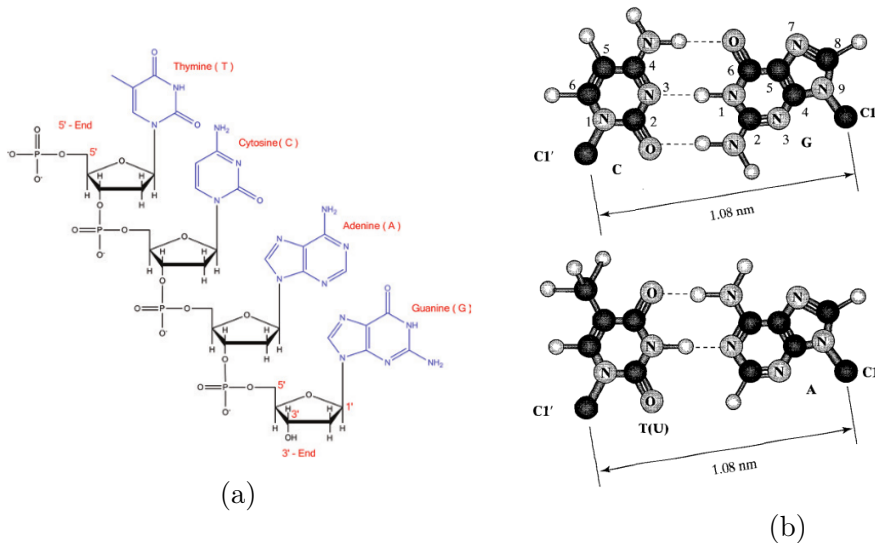


Figura 2.3: (a) Composición de la molécula de ADN con sus cuatro bases: citosina, guanina, timina y adenina; y (b) Pares de Watson-Crick. Figuras extraídas de Wolter (2013) y van Holde et al. (1998).

da de las fotografías de difracción de fibra de Rosalind Franklin (Fig 2.5b). La molécula de ADN puede ser separada en dos cadenas: una interna formada por los pares de base, y una externa formada por los azúcares fosforilados, unidas por enlaces de hidrógeno y covalentes, respectivamente. La distinción de estas cadenas es importante al querer investigar el transporte de carga dentro de la molécula, ya que, a pesar de que no se tiene una clara imagen de como ocurre, se sugiere que juega un papel importante en procesos biológicos (Barton et al., 2011) y con daño oxidativo del ADN (Xu et al., 2004), este último está relacionado a varias enfermedades. Se han propuesto modelos donde se dice que el transporte de carga ocurre en la cadena exterior (Walet & Zakrzewski, 2005) y en la cadena interior debido a traslape de orbitales  $\pi$  entre bases consecutivas (Treadway et al., 2002). A partir del transporte de carga, se pueden también resaltar las propiedades electrónicas de la molécula.

Aunque su función biológica principal involucra el almacenamiento de la información genética y su transducción, sus propiedades electrónicas son de interés para la construcción de nanoestructuras y biosensores (Voituk et al., 2001). Los experimentos indican que el ADN se puede comportar como un conductor metálico, un semiconductor o un aislante, dependiendo de los contactos de las terminales, la longitud de la molécula y las condiciones del arreglo experimental y del ambiente (Zwolak & Di Ventra, 2002).

Uno de los experimentos que muestra el comportamiento semiconductor de la molécula es el de Porath et al. (2000). Ellos utilizaron oligómeros de ADN de 10.4nm de largo (30 pares de base) de poly(G)-poly(C) para obtener una curva de corriente-voltaje. Sus resultados se muestran en la figura 2.6a, donde se observan el ensamble experimental, las curvas de corriente

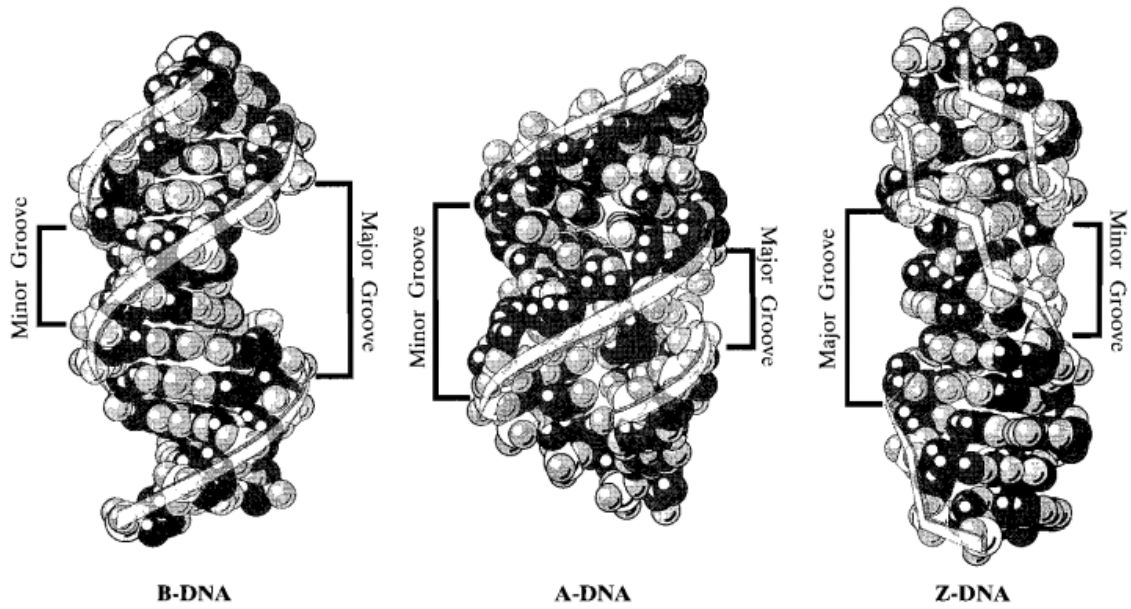


Figura 2.4: Formas. Figura extraída de van Holde et al. (1998)

y una fotografía de las terminales metálicas. Este experimento inspiró modelos teóricos de transporte para describir las características no-lineales de la curva de corriente utilizando el modelo de amarre fuerte de una banda y donde hacen la inclusión de reservorios desfasadores para introducir decoherencia en el sistema, siguiendo el enfoque de que el transporte es a través de la cadena interna de pares de base (Li & Yan, 2001; Zwolak & Di Ventra, 2002). En la figura 2.6b se pueden observar los resultados teóricos por Li y Yan (2001) comparados con los experimentales y el modelo utilizado para visualizar el transporte.

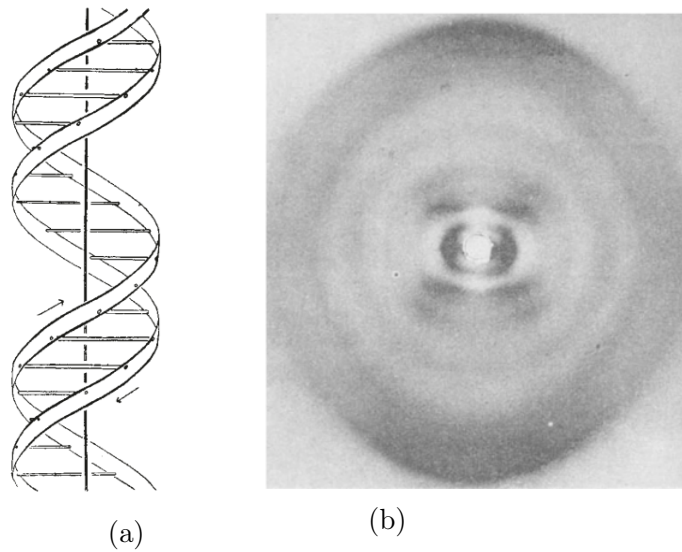


Figura 2.5: (a) Modelo y (b) fotografía de la difracción de fibra del ADN-B. Figuras extraídas de Watson y Crick (1953).

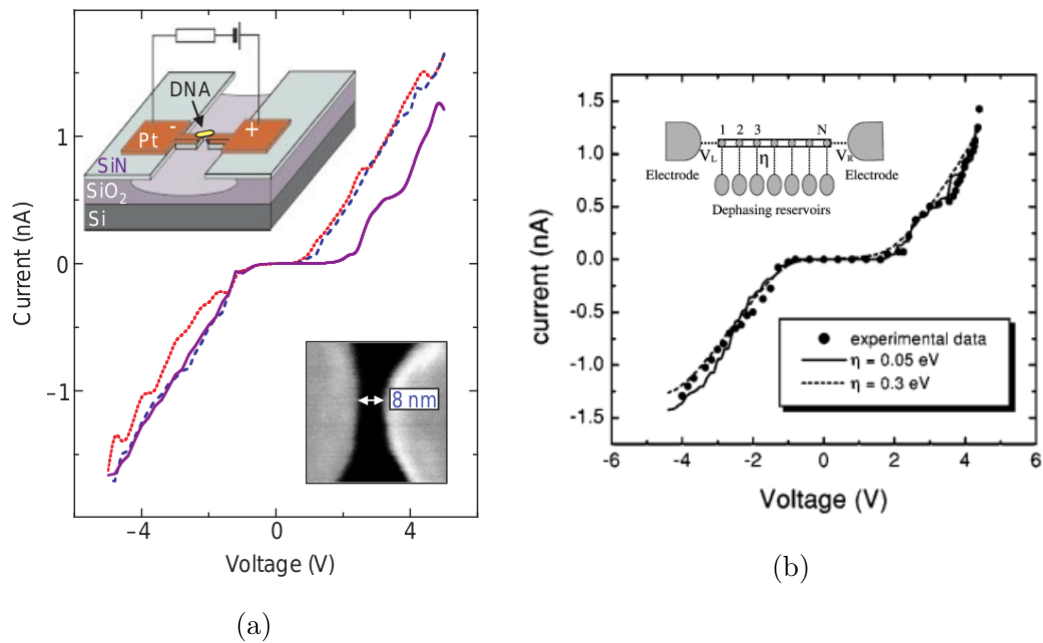


Figura 2.6: (a) Ensemble, resultados y fotografía del experimento y (b) su contraparte teórica. Figuras extraídas de Porath et al. (2000) y Li y Yan (2001).

# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1. Renormalización de sistemas moleculares

Los sistemas moleculares suelen ser bastante complejos para tratar de resolver de forma analítica; normalmente se utilizan métodos numéricos o software especializado para realizar cálculos sobre ellos (Darau et al., 2009; Wolter, 2013). Aquí se optará por un método que provee resultados analíticos mediante la simplificación de la molécula: la decimación y renormalización del sistema a un dímero efectivo, en el cual se puede obtener una ecuación para su transmitancia y con él realizar cálculos de corriente eléctrica mediante un perfil de transmisión-energía  $T(E)$  (Sulston & Davison, 2015).

El método se centra en utilizar la ecuación de Schrödinger discreta en términos de la función de Green ( $G_{mn}$ ) de forma matricial:

$$(E - \alpha_m)G_{mn} = \delta_{mn} + \sum_k \beta_{mk}G_{kn} \quad (3.1)$$

para generar un sistema de ecuaciones dado el punto de interés en el sistema, aquí  $\alpha_m$  denota la energía atómica del sitio  $m$ ,  $\beta_{mk}$  la energía de enlace entre los sitios  $m$  y  $k$ . Para ilustrar el desarrollo del método, se supone el trímero de la figura 3.1a. En este caso los subíndices  $m$ ,  $n$  y  $k$  van de 1 a 3. Al expandir (3.1) para este sistema, se tiene:

$$(E - \alpha_1)G_{11} = 1 + \beta_{12}G_{21} \quad m = n = 1 \quad (3.2)$$

$$(E - \alpha_2)G_{22} = 1 + \beta_{21}G_{12} + \beta_{23}G_{32} \quad m = n = 2 \quad (3.3)$$

$$(E - \alpha_3)G_{33} = 1 + \beta_{32}G_{23} \quad m = n = 3 \quad (3.4)$$

$$(E - \alpha_1)G_{12} = \beta_{12}G_{22} \quad m = 1, n = 2 \quad (3.5)$$

$$(E - \alpha_1)G_{13} = \beta_{12}G_{23} \quad m = 1, n = 3 \quad (3.6)$$

$$(E - \alpha_2)G_{21} = \beta_{21}G_{11} + \beta_{23}G_{31} \quad m = 2, n = 1 \quad (3.7)$$

$$(E - \alpha_2)G_{23} = \beta_{21}G_{13} + \beta_{23}G_{33} \quad m = 2, n = 3 \quad (3.8)$$

$$(E - \alpha_3)G_{31} = \beta_{31}G_{21} \quad m = 3, n = 1 \quad (3.9)$$

$$(E - \alpha_3)G_{32} = \beta_{32}G_{22} \quad m = 3, n = 2 \quad (3.10)$$

donde se ha restringido el transporte a primeros vecinos, de modo que  $\beta_{13} = \beta_{31} = 0$ . Se puede despejar  $G_{21}$  de (3.7) y sustituirla en (3.2)

$$(E - \alpha_1)G_{11} = 1 + (\beta_{12}\beta_{21}G_{11} + \beta_{12}\beta_{23}G_{31})(E - \alpha_2)^{-1} \quad (3.11)$$

reescribirla como

$$(E - \alpha_1 - \frac{\beta_{12}\beta_{21}}{E - \alpha_2})G_{11} = 1 + \frac{\beta_{12}\beta_{23}}{E - \alpha_2}G_{31} \quad (3.12)$$

y definir

$$\tilde{\alpha}_1 = \alpha_1 + \frac{\beta_{12}^2}{E - \alpha_2}, \quad (3.13)$$

$$\tilde{\beta}_{13} = \frac{\beta_{12}\beta_{23}}{E - \alpha_2} \quad (3.14)$$

donde se supone  $\beta_{12} = \beta_{21}$ , la ecuación (3.12) queda escrita como

$$(E - \tilde{\alpha}_1)G_{11} = 1 + \tilde{\beta}_{13}G_{31}. \quad (3.15)$$

Analogamente, se puede sustituir  $G_{23}$  de (3.8) en (3.4) para obtener

$$(E - \tilde{\alpha}_3)G_{33} = 1 + \tilde{\beta}_{31}G_{13} \quad (3.16)$$

con

$$\tilde{\alpha}_3 = \alpha_3 + \frac{\beta_{23}^2}{E - \alpha_2}, \quad (3.17)$$

$$\tilde{\beta}_{31} = \frac{\beta_{32}\beta_{21}}{E - \alpha_2} \quad (3.18)$$

Las ecuaciones (3.15) y (3.16) representan el dímero efectivo (Figura 3.1c) con los parámetros reescalados definidos en las ecuaciones (3.13), (3.14), (3.17) y (3.18). Con este procedimiento

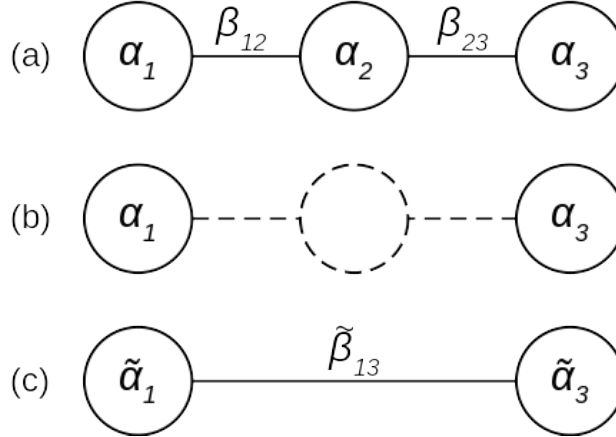


Figura 3.1: Decimación del sitio atómico 2 del trímero, resultando en un dímero renormalizado.

se puede renormalizar las moléculas de benceno y ADN a dímeros efectivos, obtener expresiones de su potencial a partir de los parámetros reescalados y calcular la función de transmisión.

### Coefficiente de deformación

Se puede extender el modelo agregando un parámetro que represente un incremento o decremento en una específica energía de enlace, de la siguiente forma:

$$\chi_n = \kappa_n \beta$$

con  $\kappa_n > 0$  siendo un coeficiente que parametrize alguna deformación en la molécula dadas las condiciones del arreglo experimental o del ambiente. Un acercamiento similar fue hecho por Chakrabarti (2010) cuando calculó transporte en cadenas cuánticas plegadas con un

parámetro  $\lambda$  que simbolizaba la unión de sitios debidos al pliegue. Se incluirá este coeficiente cuando se traten de energías de enlace que unan moléculas, es decir, enlaces inter-moleculares.

### 3.1.1. Cadenas de benceno

Para estudiar el transporte electrónico en la molécula de benceno se debe tomar en cuenta la configuración en que pueden conectarse las terminales a la molécula. Se toman en cuenta terminales moleculares, utilizadas ampliamente en experimentos (Xiao et al., 2003). Estas configuraciones pueden ser para, meta u orto, tal como se muestra en la figura 3.2. Una

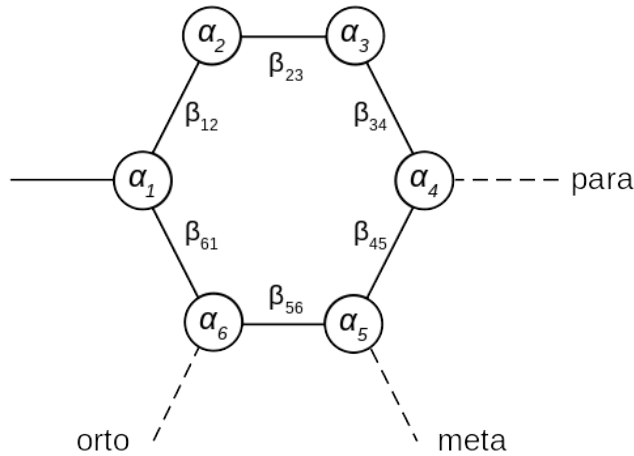


Figura 3.2: Resonancias del benceno, definidas dada la posición de las terminales.

vez definida la posición de las terminales es posible utilizar el procedimiento descrito para renormalizar cada configuración a un dímero efectivo.

### Parabenceno

Para la molécula de benceno con terminales en la configuración para, se deciman los sitios en el siguiente orden: 6, 5, 2 y 3. Las energías del dímero efectivo resultan ser

$$\tilde{\beta}_{para} = 2\beta(X^2 - 1)^{-1} \quad (3.19)$$

$$\tilde{\alpha}_{para} = \alpha + \tilde{\beta}_{para}X \quad (3.20)$$

con  $\alpha$  y  $\beta$  siendo la energía de sitio atómica y energía de enlace intra-molecular, respectivamente, y  $X = (E - \alpha)/\beta$ .

## Metabenceno

Para la molécula de benceno con terminales en la configuración meta, se sigue el siguiente orden: 2, 3, 4 y 6, para obtener

$$\tilde{\beta}_{meta} = \beta X^{-1}(X^2 - 1)(X^2 - 2)^{-1} \quad (3.21)$$

$$\tilde{\alpha}_{meta} = \alpha + \beta X^{-1} + \tilde{\beta}_{meta}. \quad (3.22)$$

## Ortobenceno

Por último, se sigue el siguiente orden para la molécula de benceno con terminales en la configuración orto: 2, 5, 3, y 4, donde se obtiene

$$\tilde{\beta}_{orto} = \beta(X^2 - 1)(X^2 - 2)[(X^2 - 1)^2 - X^2]^{-1} \quad (3.23)$$

$$\tilde{\alpha}_{orto} = \alpha + \beta(X^2 - 2)(X^2 - X - 1)^{-1} - \tilde{\beta}_{orto} \quad (3.24)$$

## Construcción de cadenas de benceno

Con los parámetros efectivos obtenidos es posible construir circuitos en serie de benceno. Para ello se sustituyen los parámetros en una cadena de sitios para volver a renormalizar a un dímero efectivo, como se ve en la figura 3.3. Nótese que en la figura se ha considerado que los enlaces inter-moleculares contienen el coeficiente de deformación  $\kappa$ .

Se considera ahora un sistema de seis y de cuatro sitios (Figura 3.4): se dividen los sitios por pares, se renormaliza cada uno a un dímero efectivo y dentro de sus parámetros se sustituyen las energías de sitio y de enlace de la resonancia de benceno deseada (orto, para o meta), resultando en un dímero que contiene la información de tres moléculas de benceno y otro con la información de dos. Este proceso de sustitución y renormalización permite construir circuitos en serie de benceno de longitud arbitraria. Los parámetros para la cadena de cuatro sitios son

$$\tilde{\beta}_{14} = \chi_1 \eta_1 \eta_2 X_1^{-1} \zeta_1^{-1} = \kappa_1 \beta \eta_1 \eta_2 X^{-1} \zeta_1^{-1} \quad (3.25)$$

$$\tilde{\alpha}_1 = \alpha_1 + \beta \eta_1^2 X_1^{-1} (1 + \kappa^2 X_1^{-1} \zeta_1^{-1}) \quad (3.26)$$

$$\tilde{\alpha}_4 = \alpha_2 + \beta \eta_2^2 \zeta_1^{-1} \quad (3.27)$$

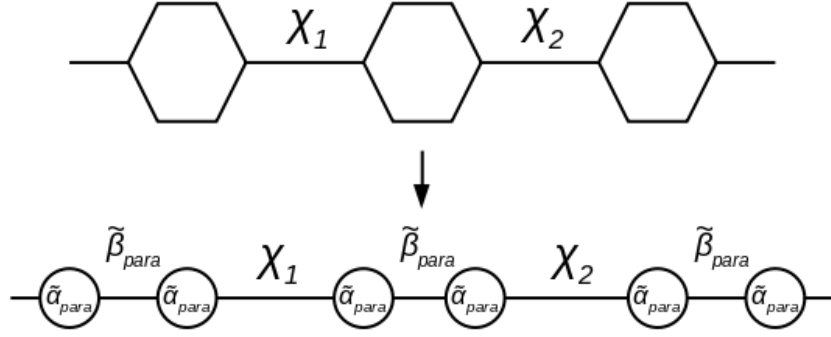


Figura 3.3: Sustitución de parámetros efectivos de tres moléculas de parabenceno para formar una cadena de seis sitios.

y para la de seis sitios

$$\tilde{\beta}_{16} = \beta \eta_1 \eta_2 \eta_3 (\kappa_1 \kappa_2) X_1^{-1} X_3^{-1} \Gamma^{-1} \quad (3.28)$$

$$\tilde{\alpha}_1 = \alpha_1 + \beta \eta_1^2 X_1^{-1} (1 + \kappa_1^2 \zeta_3 X_1^{-1} \Gamma^{-1}) \quad (3.29)$$

$$\tilde{\alpha}_6 = \alpha_3 + \beta \eta_3^2 X_3^{-1} (1 + \kappa_2^2 \zeta_1 X_3^{-1} \Gamma^{-1}) \quad (3.30)$$

donde  $X_n = (E - \alpha_n)/\beta$ ,  $\eta_n = \beta_n/n$  y

$$\begin{aligned} \zeta_1 &= X_2 - \kappa_1^2 X_1^{-1} \\ \zeta_3 &= X_2 - \kappa_2^2 X_3^{-1} \\ \Gamma &= \zeta_1 \zeta_3 - \eta_2^2. \end{aligned}$$

Las cantidades  $\alpha_n$  y  $\beta_n$  se sustituyen inicialmente por los parámetros de para, meta u orto-benceno.

Se hará primero el enfoque de recuperar los resultados para el caso sin deformaciones,  $\kappa_n = 1$ , y después aplicando deformaciones. Para una cadena de tres bencenos, se escogieron las combinaciones pmp (para-meta-para), pop (para-orto-para), mpm, mom, omo, opo y todas las combinaciones que incluyen todas las resonancias: mop, pmo y mpo.

Se formarán también tres cadenas de cinco moléculas de benceno a las que le se aplicarán

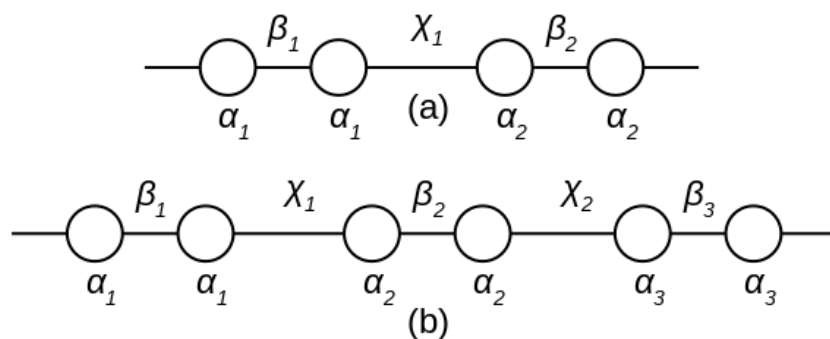


Figura 3.4: Sistemas de (a) cuatro y (b) seis sitios, se dividen en pares para después sustituir los parámetros de las resonancias del benceno.

deformaciones y se compararán cada una con el caso no deformado, para estas cadenas se tienen cuatro coeficientes libres  $\kappa$ . Las cadenas que se construirán son: cinco parabenceno, ppmpp-benceno y ppopp-benceno.

### 3.1.2. Cadenas de ADN

Para la molécula de ADN se utilizarán dos modelos de amarre fuerte: el modelo *fishbone* (Figura 3.5) y el modelo escalera (Figura 3.6). Los modelos se diferencian en la representación de la cadena interna de pares de base, mientras el modelo *fishbone* reduce el par a un sitio efectivo, el modelo escalera los toma de forma explícita. Estos modelos han sido utilizados anteriormente para experimentos teóricos de localización de electrones con y sin desorden (Klotsa et al., 2005). También han demostrado reproducir resultados experimentales (Cuniberti et al., 2002). Una característica principal del modelo es la presencia de sitios que representan la cadena exterior de azúcares fosforilados donde a lo largo de los cuales no ocurre el transporte de carga; éste se efectúa a lo largo de la cadena interna de pares de base.

El procedimiento para renormalizar la molécula de ADN se lleva a cabo en cuatro etapas: primera, se toma un par de bases con sus respectivas azúcares y se renormaliza a un punto; segunda, se sustituye la energía de sitio del par renormalizado a una cadena de cuatro puntos; tercera, esta cadena se renormaliza a un dímero efectivo y sus valores de energía de sitio y enlace renormalizados se sustituyen en la cadena a renormalizar; cuarta, se siguen los dos pasos anteriores recursivamente hasta obtener un dímero efectivo de la cadena renormalizada. Este procedimiento se puede ver en la figura 3.7.

## Modelo fishbone

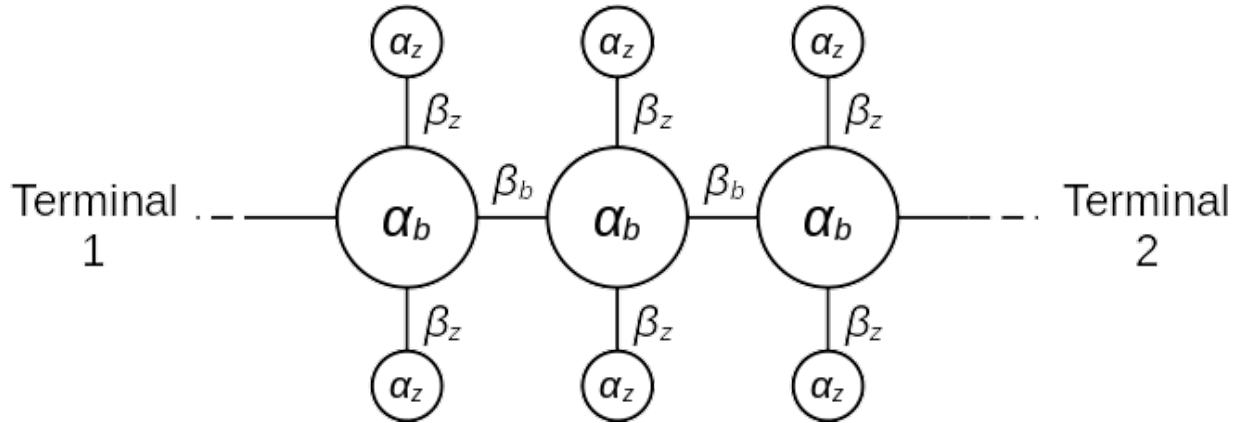


Figura 3.5: Modelo fishbone para la molécula de ADN

Como se mencionó anteriormente, se renormaliza un par de bases a un sitio con una energía efectiva. La ecuación para la energía de sitio efectiva resulta ser

$$\tilde{\alpha}_b = \alpha_b + 2\beta_z X_z^{-1} \quad (3.31)$$

donde  $\alpha_b$  y  $\alpha_z$  son la energías de sitio del par de bases y del azúcar, respectivamente,  $\beta_z$  es la energía de enlace entre el par de bases y el azúcar, y  $X_z = (E - \alpha_z)\beta_z$

## Modelo escalera

Realizando el mismo procedimiento para el modelo escalera, la energía de sitio efectiva de un par de bases es

$$\tilde{\alpha}_b = \alpha_b + \beta_z X_z^{-1} + \beta_b^2 (E - \alpha_b - \beta_z^2 X_z^{-1})^{-1} \quad (3.32)$$

donde  $\beta_b$  es la energía de enlace entre bases.

## Construcción de cadenas de ADN

Es posible utilizar también las ecuaciones (3.25-3.30) para formar cadenas de ADN de cualquier longitud; el problema es que dichas ecuaciones nos restringen a manejar los pares de base de dos en dos de un solo tipo, lo que nos impide formar secuencias arbitrarias. Se

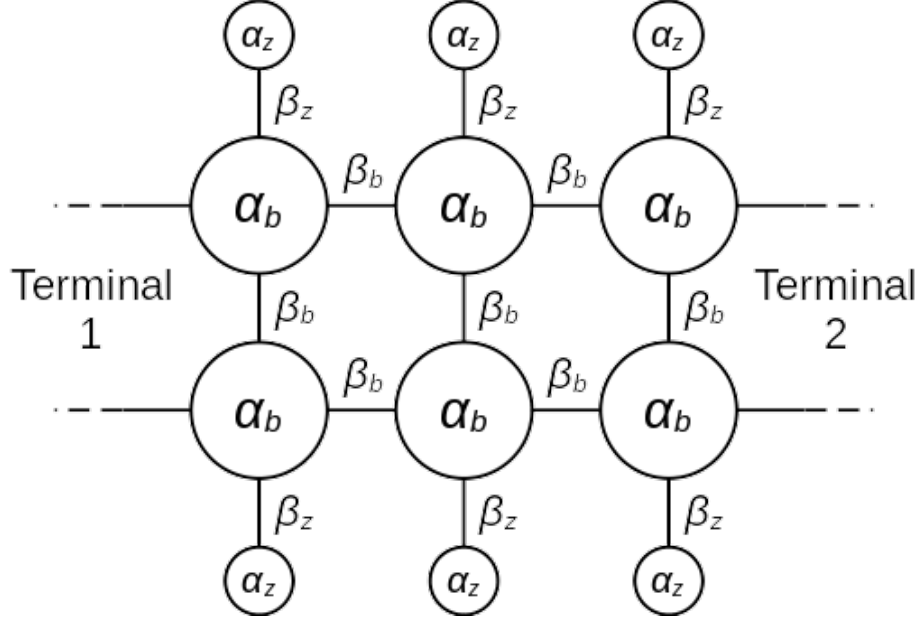


Figura 3.6: Modelo escalera para la molécula de ADN.

vuelve a reducir una cadena de cuatro sitios, pero sin considerar esta paridad. Los parámetros resultantes son:

$$\tilde{\beta}_{14} = \kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 \eta_1 \eta_2 \eta_3 \beta_b (X_2 X_3 - \kappa_2 \eta_2)^2)^{-1} \quad (3.33)$$

$$\tilde{\alpha}_1 = \alpha_1 + (\kappa_1 \eta_1)^2 \beta_b X_2^{-1} \left( 1 + \frac{(\kappa_2 \eta_2)^2}{X_2 X_3 - (\eta_2 \kappa_2)^2} \right) \quad (3.34)$$

$$\tilde{\alpha}_4 = \alpha_4 + (\kappa_3 \eta_3)^2 X_2 \beta_b (X_2 X_3 - (\kappa_2 \eta_2)^2) \quad (3.35)$$

donde  $\eta_n = \beta_n / \beta_b$  y  $X_n = (E - \alpha_n) / \beta_b$ .

### 3.2. Coeficiente de transmisión

El cálculo del coeficiente de transmisión  $\tau$  del dímero efectivo se basa en utilizar la ecuación de Lippmann-Schwinger para calcular la transmisión electrónica en una cadena monoatómica con dos impurezas (3.36) (Mišković et al., 1996). Estas impurezas atómicas son representadas por las energías de sitio y de enlace efectivas que se obtienen de cada modelo.

$$\psi_n(x) = \psi_n^0(x) + \sum_{l,m} G_0(n,l) V(l,m) \psi_m(x) \quad (3.36)$$

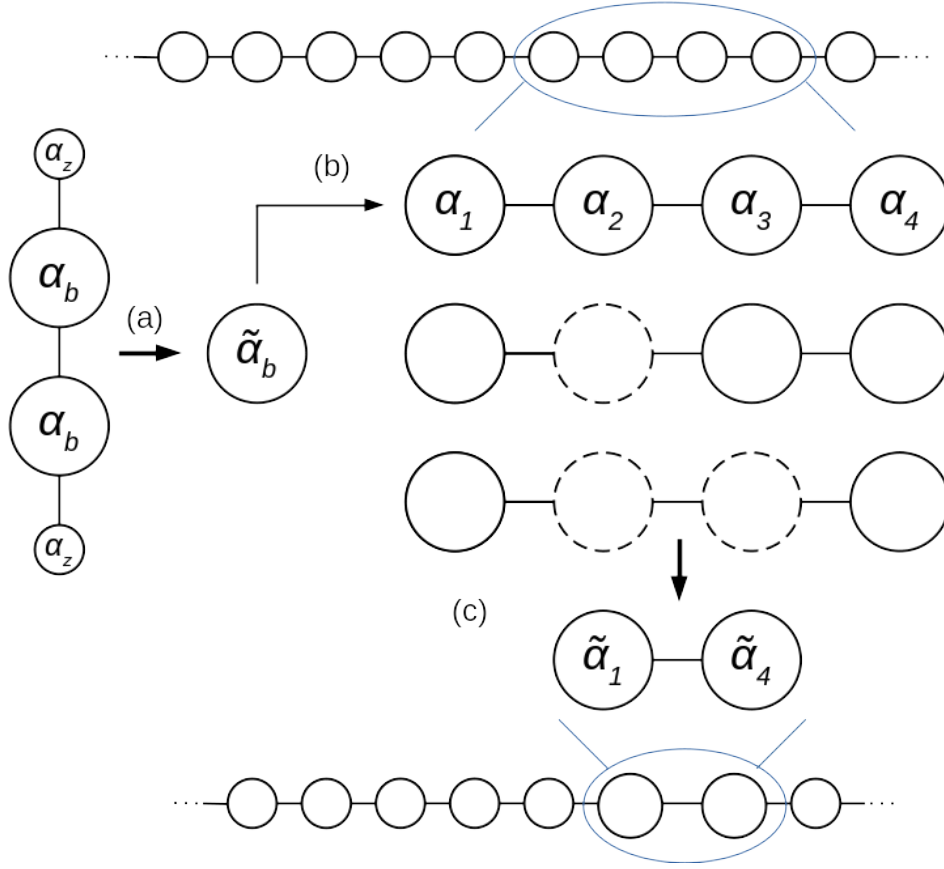


Figura 3.7: Proceso de renormalización: (a) se reduce un par de bases a un sitio efectivo, (b) se sustituye esta energía de sitio en una cadena de cuatro puntos y (c) ésta se reduce a un dímero efectivo.

Aquí,  $n$  representa el sitio en la cadena monoatómica y los subíndices  $l$  y  $m$  corren sobre los sitios con impurezas, como se ve en la figura 3.8.  $\psi_n^0(x)$  es la función de onda incidente sin perturbar y

$$G_0(n, m) = \langle n | G_0 | m \rangle = \frac{ie^{i|n-m|x}}{2\beta \sin x} \quad (3.37)$$

es la función de Green del cable unidimensional sin perturbar (Davison & Stešlicka, 1992). El potencial  $V$  está dado por

$$V = 2\beta[z_0 |0\rangle \langle 0| + z_1 |1\rangle \langle 1| + \gamma(|0\rangle \langle 1| + |1\rangle \langle 0|)] \quad (3.38)$$

donde

$$z_{0,1} = (\alpha_{0,1} - \alpha)/2\beta, \quad \gamma = (\beta_{01})/2\beta \quad (3.39)$$

son las energías de sitio del dímero reducido y el acomplamiento intra-dímero, respectivamente. Las cantidades  $\alpha_0$  y  $\alpha_1$  son las energías de sitio con impurezas y  $\beta_{01}$  la energía de enlace. Los objetos  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  representan el vector de estado en los sitios 0 y 1.

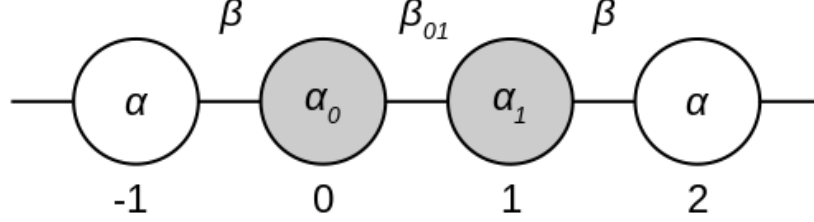


Figura 3.8: Cable monoatómico con un dímero con impurezas.

La transmisión en el sistema está dado por (Mišković et al., 1996; Sulston & Davison, 2015)

$$T = \frac{(1 + 2\gamma)^2(4 - X^2)}{(1 - 2Q)^2(4 - X^2) + 4(P - QX)^2} \quad (3.40)$$

con  $P = z_0 + z_1$ ,  $Q = z_0z_1 - \gamma - \gamma^2$  y  $X = (E - \alpha)/\beta$ .

### 3.3. Cálculo de corriente eléctrica

La corriente eléctrica a través del sistema se obtiene con (Datta, 1997):

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E)[f_L(E) - f_R(E)]dE \quad (3.41)$$

donde  $T(E)$  es el perfil de transmisión del sistema,  $f_{L(R)}(E) = \{\exp[(E - \mu_{L(R)})/k_B T] + 1\}^{-1}$  es la función de Fermi de la terminal izquierda (derecha),  $\mu_{L(R)}$  su potencial electroquímico,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura del sistema y  $e$  y  $h$  son la carga del electrón y la constante de Planck, respectivamente. Se calculará corriente solo en cadenas de ADN para comparar con los resultados experimentales obtenidos por Porath et al. (2000). Siguiendo a Datta et al. (1997) en el contexto de corriente a través de sistemas moleculares, se tiene que  $\mu_L = E_f + (1 - k)e\mathcal{V}$  y  $\mu_R = E_f - ke\mathcal{V}$ , donde  $E_f$  es la energía de Fermi,  $\mathcal{V}$  es el voltaje aplicado y  $k$  es un parámetro que caracteriza como  $\mathcal{V}$  se reparte a lo largo de la molécula.

# Capítulo 4

## Resultados y discusiones

Utilizando el formalismo teórico descrito en el capítulo 3, se calcula el transporte electrónico a través de moléculas de benceno y de ADN de tamaños. Además de calcular corriente eléctrica para el caso de ADN.

### 4.1. Benceno

Se utilizan los parámetros teóricos de Sulston y Davison (2015) para formar las cadenas de benceno. Éstos son que la energía atómica de sitio  $\alpha$  sea igual a cero, la energía de enlace intra e inter molecular  $\beta$  sea  $-0,5$  y un rango de energía de  $E = [-1, 1]$ . En la tabla 4.1 se pueden observar los valores para cada  $\kappa_n$  en los perfiles de deformación que se utilizarán sobre las cadenas.

En las figura 4.1, 4.2 y 4.3 se muestra la curva de Transmisión-Energía ( $T(E)$ ) a través de una molécula cuyas terminales se encuentran conectadas en posición para (p), meta (m) y orto (o). De la misma forma, se muestra la Transmisión a través de una alambre de dos y tres moléculas conectadas en posición para, meta y orto. Para refersise a un alambre compuesto de diferentes configuraciones de benceno se utilizará la siguiente nomenclatura: un alambre de dos moléculas de benceno, la primera conectada en posición para y la segunda en posición meta, se escribirá de la forma abreviada pm-benceno. El orden de las configuraciones en el alambre va de acuerdo a como se escribe en su forma abreviada. En la figura 4.4 se muestra la curva  $T(E)$  para un dímero de pm-benceno, po-benceno y om-benceno. Para el caso de un trímero compuesto de diferentes configuraciones, la figura 4.5 muestra varias curvas  $T(E)$ .

Perfil	$\kappa_1$	$\kappa_2$	$\kappa_3$	$\kappa_4$
$P1$	1	0.75	0.75	1
$P2$	1	1.25	1.25	1
$P3$	1	0.5	0.5	1
$P4$	1	1.5	1.5	1
$P5$	0.75	1	1	0.75
$P6$	1.25	1	1	1.25
$P7$	0.5	1	1	0.5
$P8$	1.5	1	1	1.5

Tabla 4.1: Perfiles de deformación

Estas configuraciones son: en la figura 4.5a, pmp-benceno y pop-benceno; en 4.5b, mpm-benceno y mom-benceno; en 4.5c, opo-benceno y omo-benceno; y en 4.5d, pmo-benceno, mpo-benceno y mop-benceno. Por otra parte, la figura 4.6 muestra la curva  $T(E)$  de un alambre de cinco moléculas de benceno conectadas en posición para siendo modificadas por los perfiles de deformación de la tabla 4.1. Aplicando estos perfiles de la misma forma a un alambre de ppmpp-benceno y ppopp-benceno se obtienen las gráficas de la figura 4.7 y de la figura 4.8, respectivamente.

De las figuras 4.1, 4.2, 4.3, se puede apreciar como al aumentar la longitud del alambre de para-benceno por una y dos moléculas de para-benceno, aparecen una y dos resonancias ( $T = 1$ ), respectivamente; mientras se va formando una brecha energética (*gap*) alrededor del intervalo  $E = (-0,25, 0,25)$ . En el caso del alambre de meta-benceno, se hallan antiresonancias ( $T = 0$ ) en los puntos  $E = \pm 0,50$  y una brecha corta alrededor de  $E = 0$  cuando se trata de una sola molécula. Cuando se trata de un alambre de dos y tres moléculas en posición meta, las antiresonancias mencionadas evolucionan a brechas energéticas alrededor de los puntos  $E = \pm 0,50$  y la brecha a lo largo del centro,  $E = 0$ , ahora cubre el intervalo  $E = (-0,25, 0,25)$ . De forma similar, para el caso del alambre de ortobenceno cuando se trata de una molécula, existen antiresonancias en los puntos  $E = \pm 0,75$  y  $E = 0,50$ ; cuando son dos y tres moléculas éstas evolucionan a pequeñas brechas mientras se va formando una más alrededor del intervalo  $E = (-0,25, 0,25)$ .

En la figura 4.4 se pueden observar como las combinaciones de configuraciones afectan la transmisión en el dímero, el único caso donde existen resonancias es pm-benceno, junto con una brecha energética bien definida; los otros casos, po y mo, no presentan resonancias, pero sus antiresonancias se mantienen. Por otra parte, en los casos de combinaciones en el trímero, la figura 4.5a nos muestra las dos resonancias dadas por los dos parabenceno junto con las antiresonancias del meta y ortobenceno. En la figura 4.5b se ve la resonancia que tienen en común las moléculas singulares de para y metabenceno, junto con una brecha energética alrededor de  $E = \pm 0,5$ . La figura 4.5c nos muestra que la curva de omo-benceno presenta tres resonancias, como en el caso de tres para-benceno, muy finas: dos cerca del

punto  $E = \pm 0,375$  y una cerca de los extremos, así como tres brechas energéticas; la curva de opo-benceno sólo presenta dos resonancias finas, una cerca de los extremos y la otra alrededor del punto  $E = \pm 0,3$  y una sola brecha energética entre los puntos  $E = \pm 0,75$  y  $E = \pm 0,5$ . En el último caso de trímeros de benceno, la figura 4.5d nos muestra que ninguna combinación presenta alguna resonancia, pero sí la brechas en  $E = \pm 0,25$  y alrededor del punto  $E = \pm 0,5$ , y la antiresonancia en  $E = \pm 0,75$ .

En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se pueden observar los efectos que tienen los perfiles de deformación al introducir un incremento o decremento en la energía de enlace entre diferentes sitios del alambre. En el caso de cinco parabencenos, se ve como introducir deformaciones en la parte central de la cadena (4.6a y 4.6b) hacen desaparecer resonancias y definen mejor la brecha. Y con los perfiles  $P2$  y  $P4$ , que hacen un incremento en la energía de enlace, aparece una antiresonancia. Al aplicar deformaciones en los extremos (4.6c y 4.6d), el número de resonancias se mantiene y la brecha energética disminuye si se trata de un incremento en la energía de enlace, y lo contrario si ésta disminuye. Estos efectos se pueden apreciar también con las otras dos cadenas, con la única diferencia siendo la forma original del perfil de transmisión.

Las descripciones de las brechas energéticas nos permiten caracterizar las propiedades semiconductoras de las cadenas de benceno; se resalta su importancia al querer llevar estos experimentos al laboratorio y empezar a fabricarlos para que formen partes de componentes electrónicos de escala nanoscópica. Estos perfiles de transmisión nos permiten inferir sus propiedades electrónicas y catalogar que combinación podría servir para algún caso arbitrario.

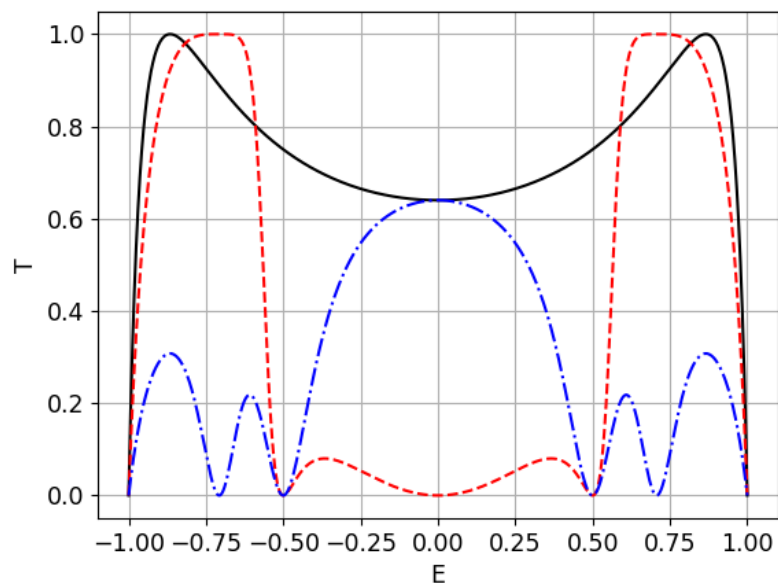


Figura 4.1: Transmisión a través de una molécula de parabenceno (línea sólida), metabenceno (línea discontinua) y ortobenceno (raya-punto).

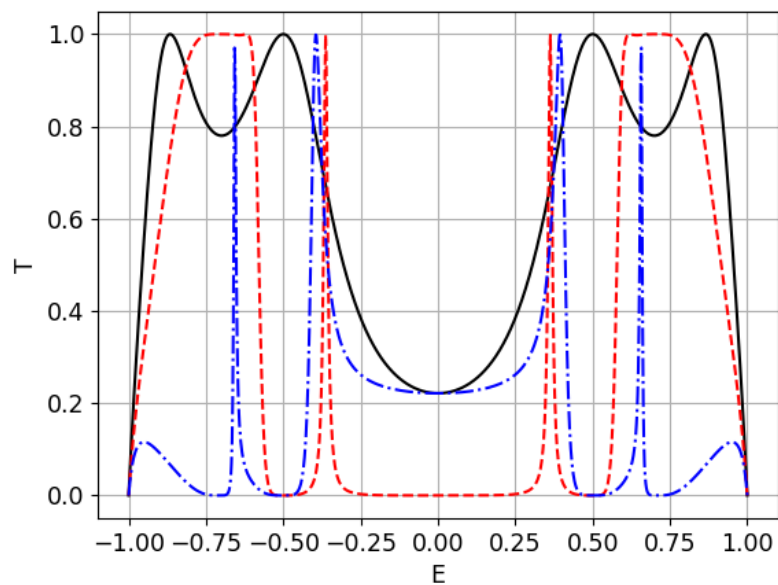


Figura 4.2: Transmisión a través de dos moléculas de parabenceno (línea sólida), metabenceno (línea discontinua) y ortobenceno (raya-punto).

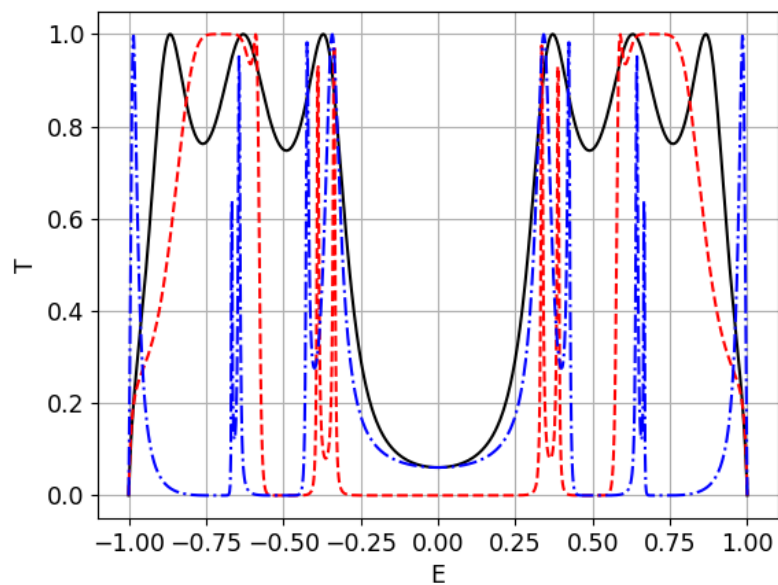


Figura 4.3: Transmisión a través de tres moléculas de parabenceno (línea sólida), metabenceno (línea discontinua) y ortobenceno (raya-punto).

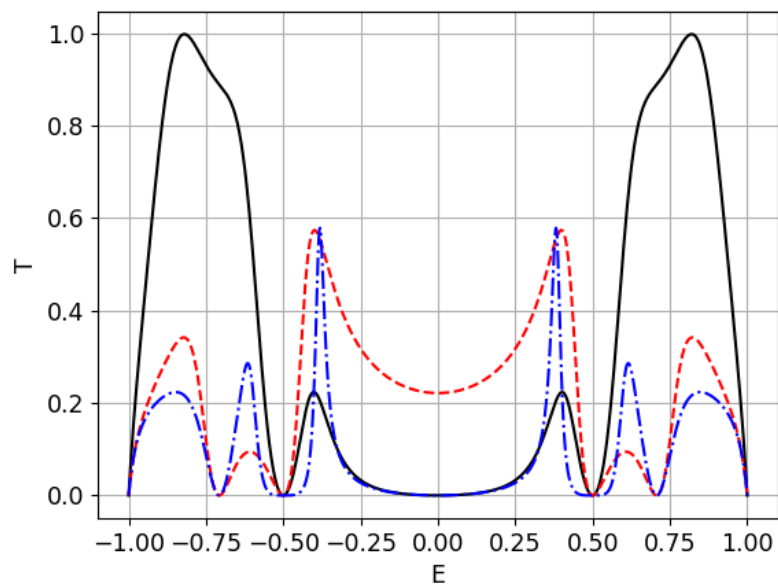


Figura 4.4: Transmisión a través del dímero de pm-benceno (línea sólida), po-benceno (línea discontinua) y om-benceno (raya-punto).

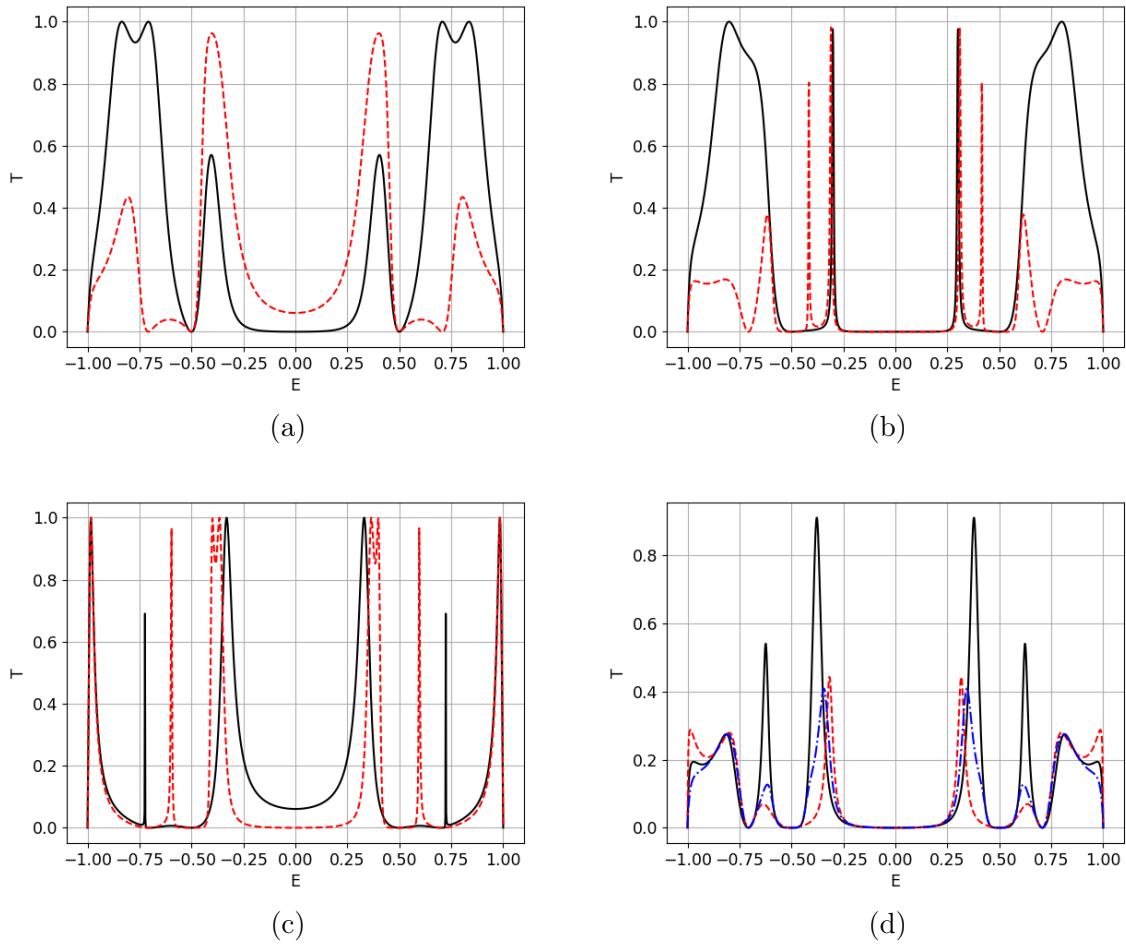


Figura 4.5: Transmisión a través de los trímeros (a) pmp y pop; (b) mpm y mom; (c) opo y omo; y (d) pmo, mpo y mop, con línea sólida, discontinua y raya-punto, respectivamente.

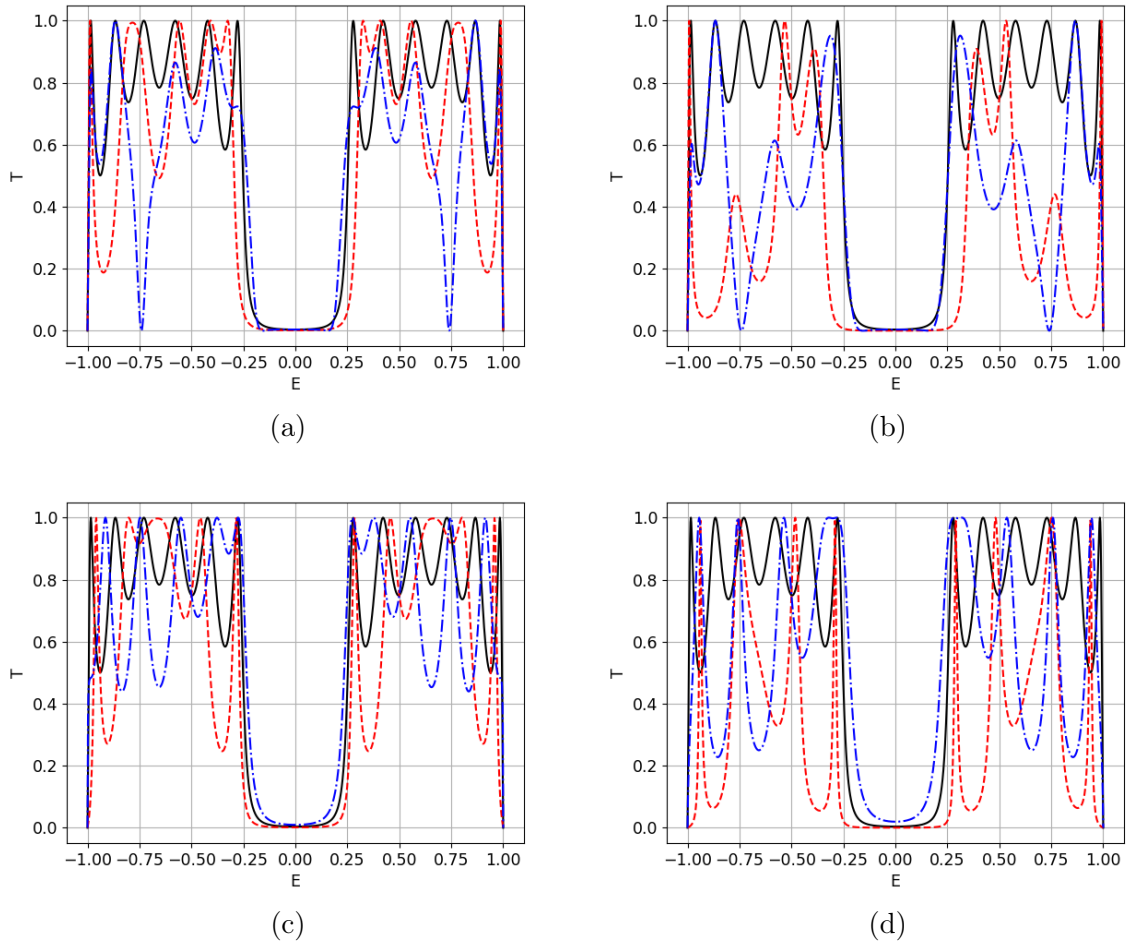


Figura 4.6: Transmisión a través de la cadena de cinco parabencenos con el perfil de deformación (a)  $P1$  y  $P2$ ; (b)  $P3$  y  $P4$ ; (c)  $P5$  y  $P6$ ; (d)  $P7$  y  $P8$ , con línea discontinua y punto- raya, respectivamente, en comparación con el caso sin deformar (línea sólida).

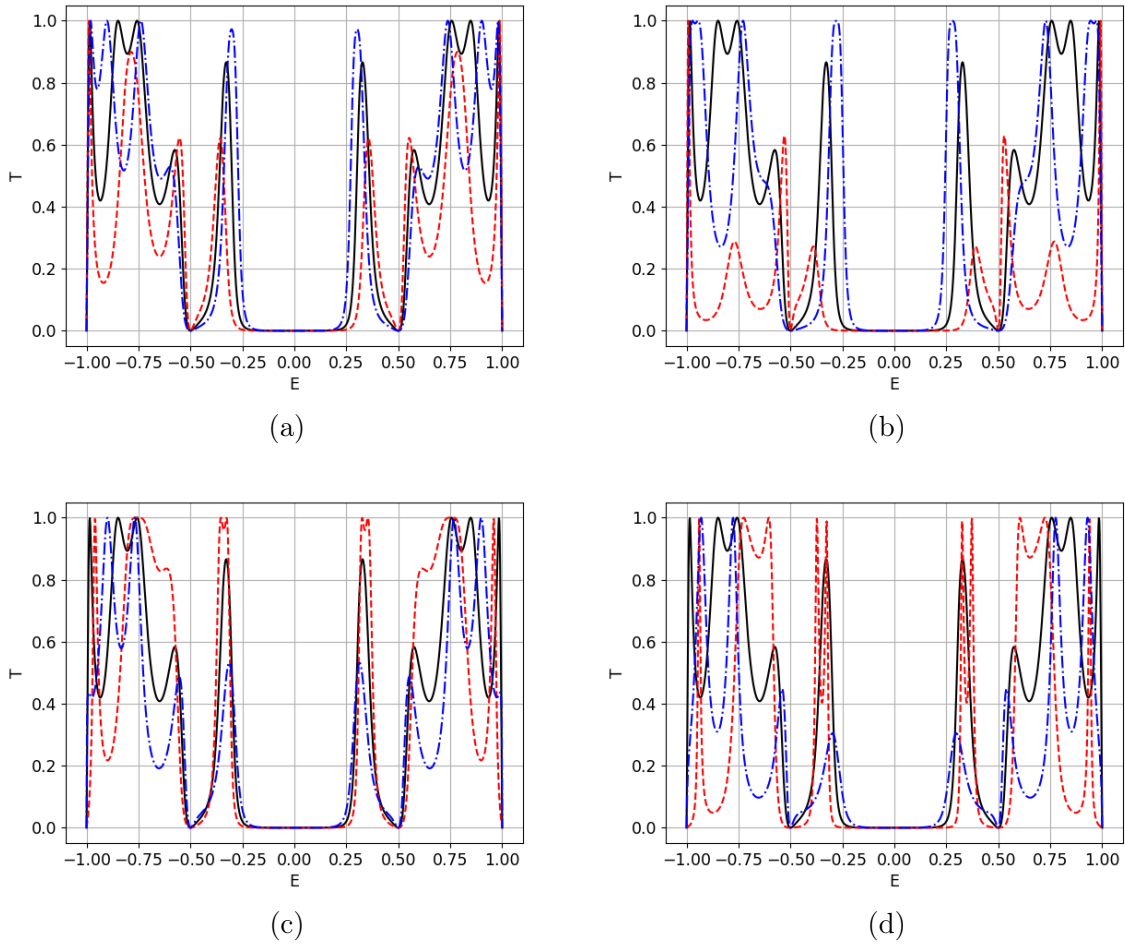


Figura 4.7: Transmisión a través de la cadena ppmpp-benceno con el perfil de deformación (a)  $P1$  y  $P2$ ; (b)  $P3$  y  $P4$ ; (c)  $P5$  y  $P6$ ; (d)  $P7$  y  $P8$ , con línea discontinua y punto-rama, respectivamente, en comparación con el caso sin deformar (línea sólida).

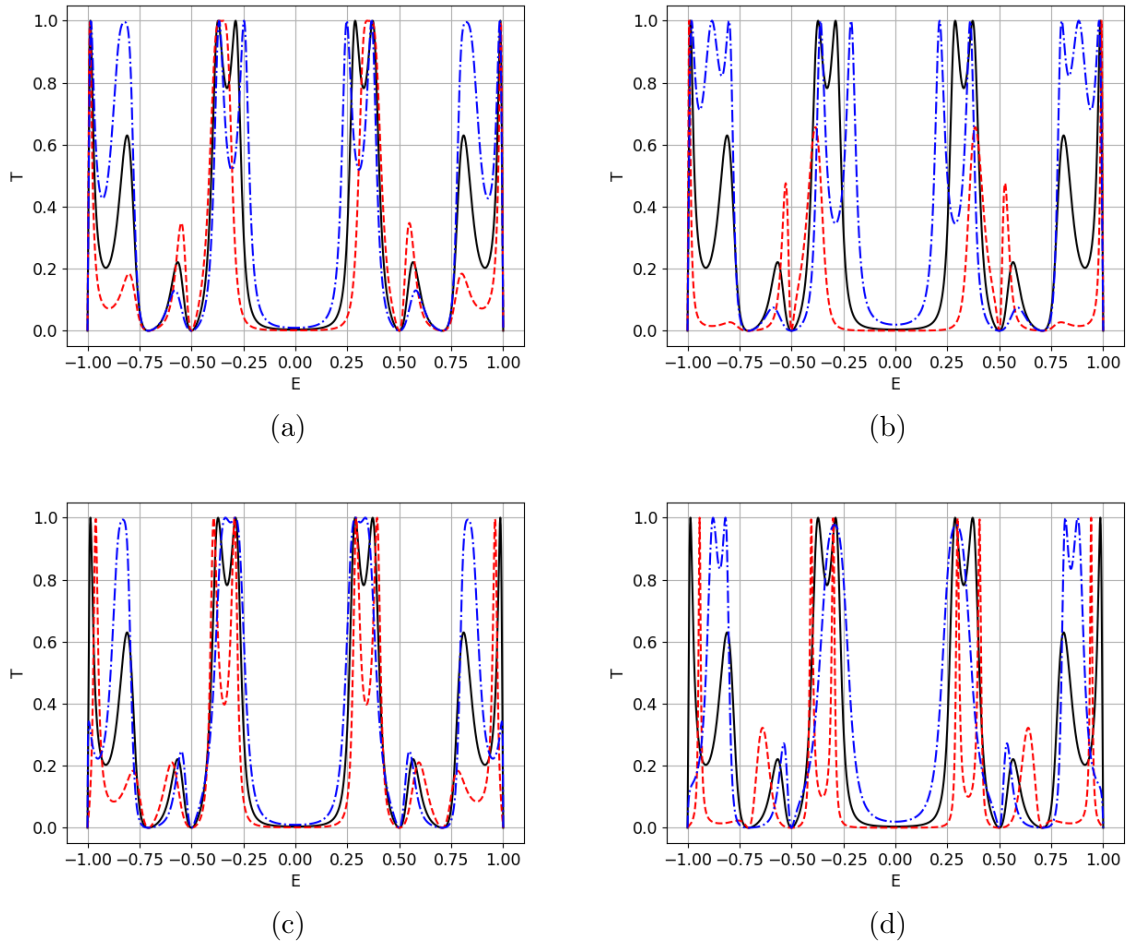


Figura 4.8: Transmisión a través de la cadena ppopp-benceno con el perfil de deformación (a)  $P1$  y  $P2$ ; (b)  $P3$  y  $P4$ ; (c)  $P5$  y  $P6$ ; (d)  $P7$  y  $P8$ , con línea discontinua y punto- raya, respectivamente, en comparación con el caso sin deformar (línea sólida).

## 4.2. ADN

### 4.2.1. Modelo fishbone

Se utilizan los parámetros reportados por Klotsa et al. (2005) para construir cadenas de ADN. Para el caso del modelo *fishbone*, la energía de sitio del par de bases y de los azúcares,  $\alpha_b$  y  $\alpha_z$  son iguales a 0, mientras que para el modelo escalera, al tener las bases de forma explícita, se utilizan los valores de sus afinidades electrónicas (Wesolowski et al., 2001):  $0,07eV$  para Guanina,  $-0,02eV$  para Citosina,  $0,16eV$  para Timina y  $-0,17eV$  para Adenina. Las energías de enlace par-azúcar  $\beta_z$  y par-par  $\beta_b$  en ambos modelos son  $-0,37eV$  y  $-0,74eV$ , respectivamente; la energía de sitio de los azúcares sigue siendo 0 para el modelo escalera. Se formarán cadenas de varias longitudes, incluyendo una de cinco pares de base para utilizar los perfiles de deformación de la tabla 4.1, y al final una de 30 pares para comparar con el experimento de Porath et al. (2000). La banda de energía para ambos modelos es  $E = (-4|\beta_b|, 4|\beta_b|)$  (Li & Yan, 2001).

Para la obtención de corriente, se fija la temperatura a temperatura ambiente  $k_B T = 0,026eV$ , la energía de Fermi a  $2,12eV$  y se escoge  $k = 2/5$ , a diferencia de otros trabajos con  $k = 1/2$  o  $1/3$  (Datta et al., 1997; Li & Yan, 2001). También, el modelo requirió la inclusión de un factor de  $1 \times 10^{14}$  en la ecuación (3.41), se utilizó para escalar la curva obtenida a los datos experimentales; sin éste, la magnitud del cociente  $2e/h$  en la ecuación hace que la curva se pierda.

Se proponen dos perfiles de deformación para aplicar a la cadena de 30 pares para observar como influye en la curva de corriente. Los valores de los coeficientes para estos perfiles son: para el primero (*P9*),  $\kappa_1 = \kappa_5 = \kappa_{24} = \kappa_{29} = 0,9$ ,  $\kappa_2 = \kappa_4 = \kappa_{25} = \kappa_{28} = 0,85$ ,  $\kappa_3 = \kappa_{26} = 0,8$ ; y para el segundo (*P10*),  $\kappa_{10} = \kappa_{14} = \kappa_{16} = \kappa_{20} = 0,9$ ,  $\kappa_{11} = \kappa_{13} = \kappa_{17} = \kappa_{19} = 0,85$ ,  $\kappa_{12} = \kappa_{18} = 0,8$ . Los coeficientes no mencionados para cada caso tienen valor igual a 1. Se puede notar que ambos perfiles tienen la misma cantidad de coeficientes con mismos valores, pero distribuidos de forma distinta a lo largo de la cadena.

En la figura 4.9 se muestran las curvas  $T(E)$  de dos, tres, cuatro y cinco pares de base. Se ve que el número de resonancias es igual para los casos de dos y tres pares, con la diferencia de que en el último, éstas son más angostas y la brecha energética está más definida. Esta brecha se mantiene aproximadamente en el intervalo  $E = (-0,75, 0,75)$  para cuatro y cinco pares de base. En estos casos, el número de resonancias aumentan por uno y dos, respectivamente. En la figura 4.10 se muestra la curva  $T(E)$  de cinco pares de base bajo el efecto de los perfiles de deformación. Se observa un efecto similar al que se vio con las cadenas de benceno: un incremento en la energía de enlace reduce la brecha energética, mientras un decremento la define más y forma otras más pequeñas. En el caso de deformaciones en el centro de la cadena

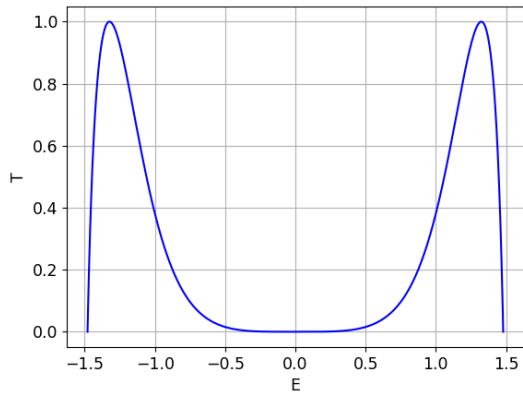
(4.10a y 4.10b), las brechas adicionales aparecen en los extremos del intervalo de energía; y para deformaciones en los extremos de la cadena (4.10c y 4.10d), éstas aparecen entre las resonancias. Este punto es importante, ya que al tener ubicada una resonancia entre dos brechas al aplicar una deformación, la cadena puede fungir como un sensor con la capacidad de detectar alguna perturbación en el ambiente.

La curva de corriente para una cadena de 30 pares de base, junto con su curva de transmisión y su comparación con los datos experimentales se muestra en la figura 4.11. En el caso sin aplicar deformaciones (4.11a) se observa que el modelo coincide con el experimento en el rango de la brecha energética y se satura para los voltajes  $V = -2,5V$  y  $V = 3$ . Un decremento en la energía de enlace en la parte central de la cadena genera menos corriente (4.11b) y un decremento en los extremos no se aleja del caso sin deformar. Se debe tomar en cuenta que estos perfiles ( $P9$  y  $P10$ ) tienen coeficientes iguales distribuidos de manera distinta en la cadena. El modelo fishbone, aún aproximando el par de bases a un sólo sitio, logra obtener las propiedades electrónicas fundamentales de la molécula, que son el rango de la brecha energética y el comportamiento de la corriente a voltajes pequeños.

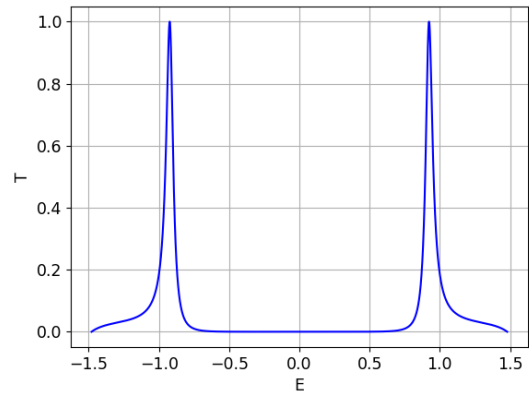
#### 4.2.2. Modelo escalera

En la figura 4.12 se muestran las curvas  $T(E)$  para una cadena de cuatro pares GC, CG, AT y TA. Las cadenas GC y CG de las figuras 4.12a y 4.12b son casi idénticas; la figura 4.13 muestra una comparación directa. Se ven en las figuras 4.12c y 4.12d que las curvas de los pares AT y TA son simétricas alrededor de  $E = 0$ . Todas las curvas presentan una pequeña brecha energética alrededor de los valores  $E = \pm 0,75$ . El efecto de las deformaciones es similar al del modelo fishbone, con la diferencia de que aquí ninguna resonancia desaparece.

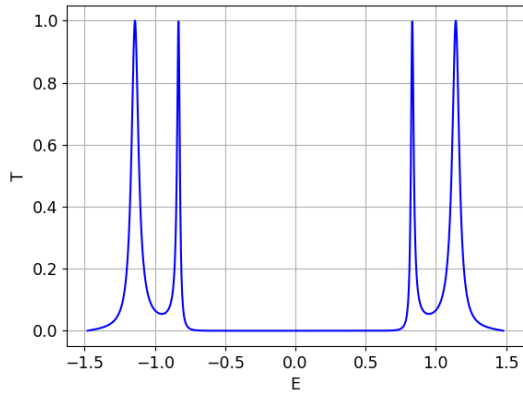
Por último, la figura 4.15 muestra la curva de corriente para una cadena de 30 pares GC, junto con su perfil de transmisión y sin deformar (4.15a), aplicando los perfiles  $P9$  y  $P10$  ((4.15b) y 4.15c, respectivamente). El tomar las bases como sitios distintos permite a la curva de corriente acoplarse más a los resultados experimentales, donde antes se saturaba en el modelo fishbone se tiene ahora en vez un crecimiento en los valores de la corriente, para luego saturarse a valores más altos de voltaje. El intervalo de la brecha energética sigue coincidiendo con el valor experimental. Se obtiene menor corriente al aplicar el perfil  $P9$ , y con  $P10$  se asemeja más que al caso sin deformar en el intervalo  $V = (2, 4)$ , lo que sugiere que, en el experimento, el acomplamiento de la cadena de ADN a las terminales tuvieron un efecto como el que se trata de modelar.



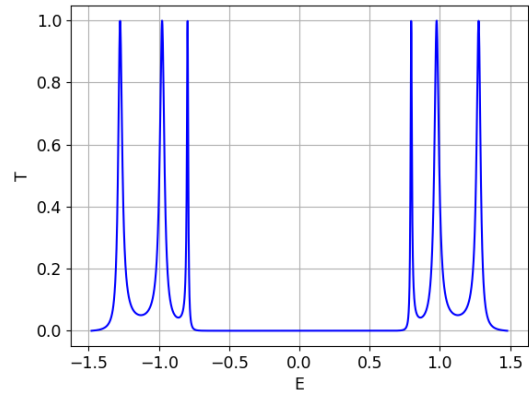
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.9: Transmisión a través de (a) dos, (b) tres, (c) cuatro y (d) cinco pares de base en el modelo fishbone.

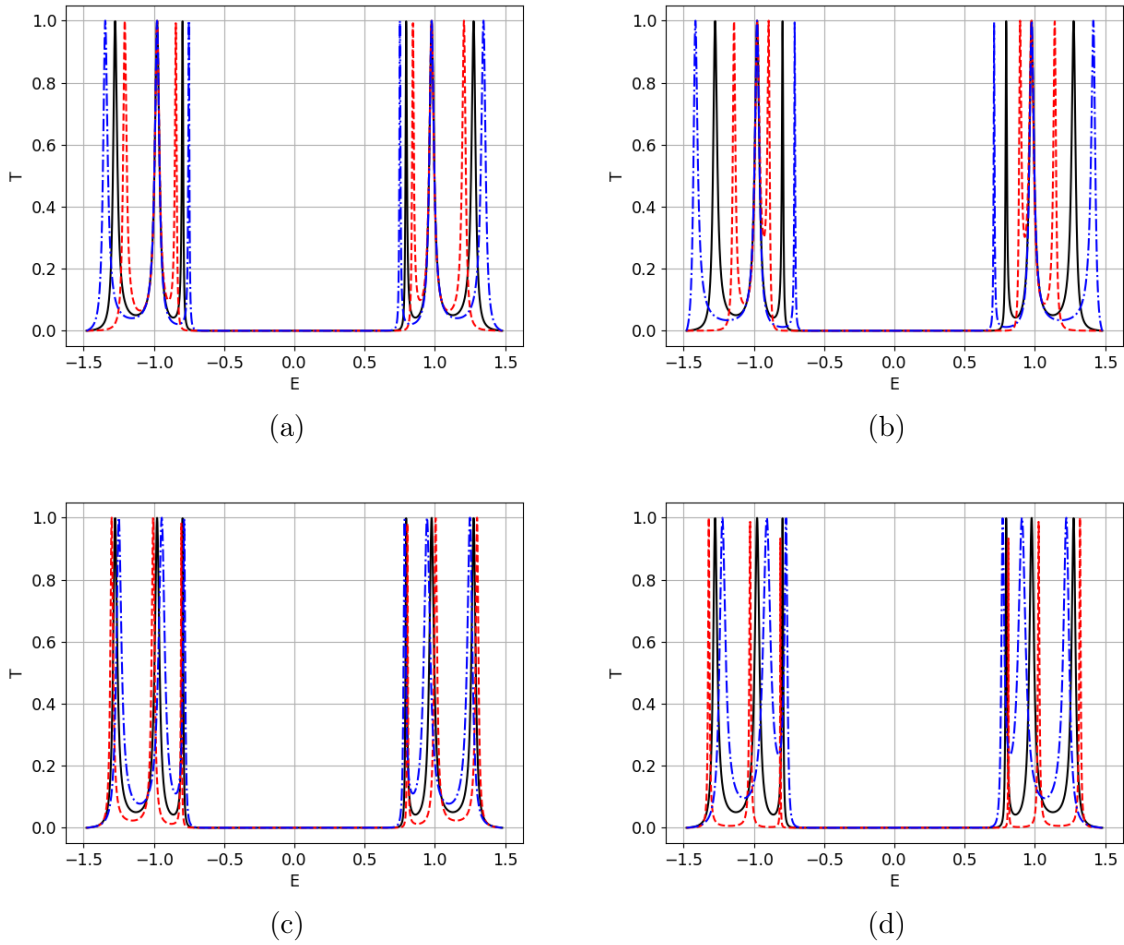


Figura 4.10: Transmisión a través de cinco pares de base en el modelo fishbone aplicando los perfiles de deformación (a)  $P1$  y  $P2$ ; (b)  $P3$  y  $P4$ ; (c)  $P5$  y  $P6$ ; (d)  $P8$  y  $P9$ , con línea discontinua y punto- raya, respectivamente, en comparación con el caso sin deformar (línea sólida).

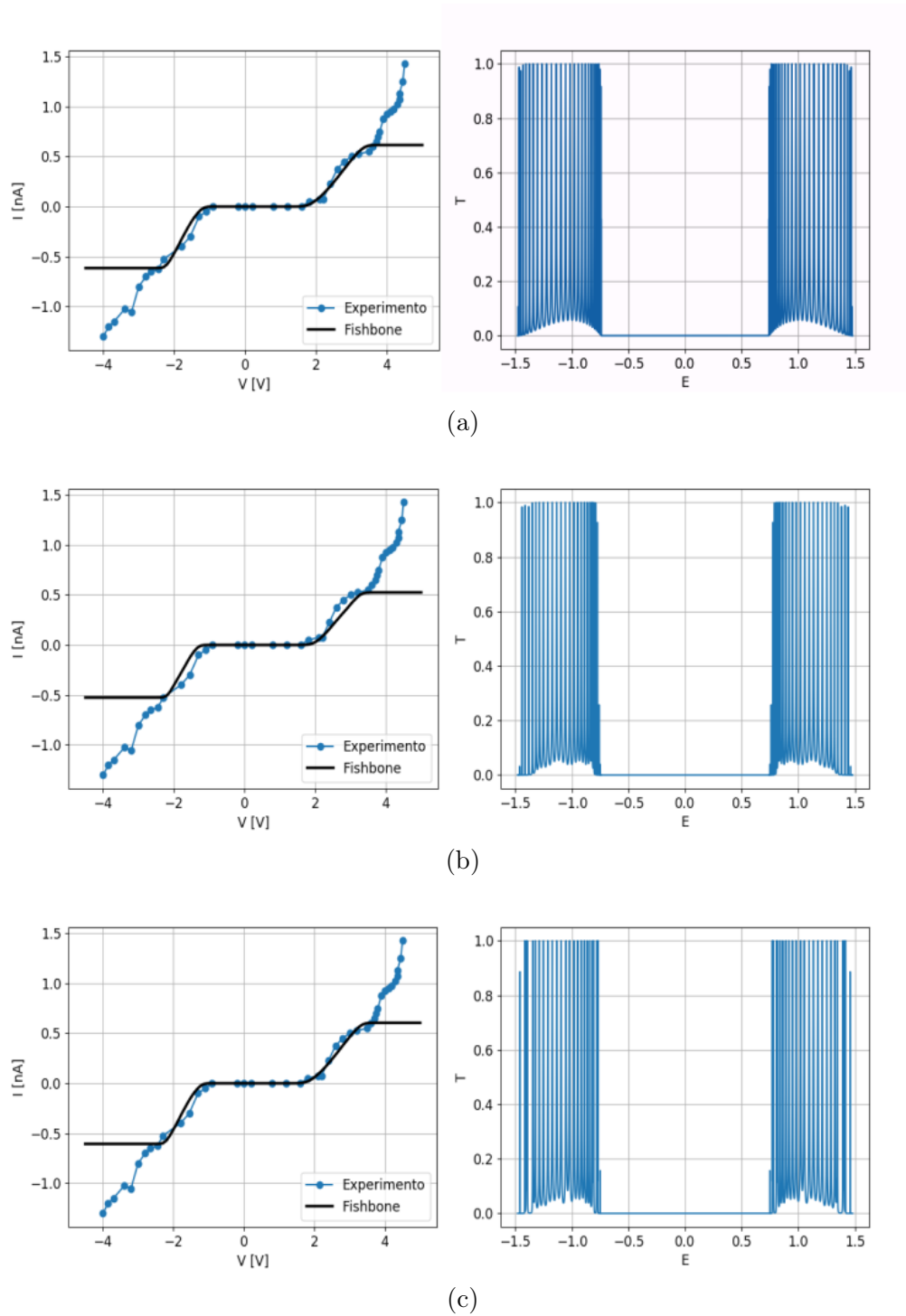
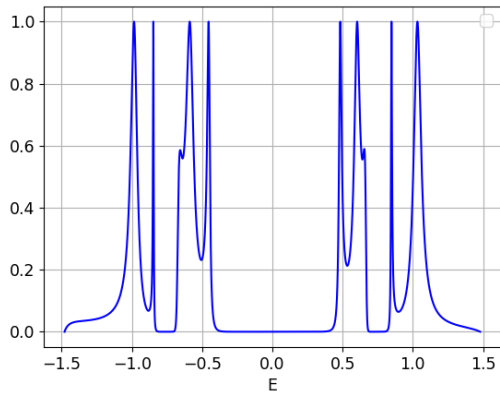
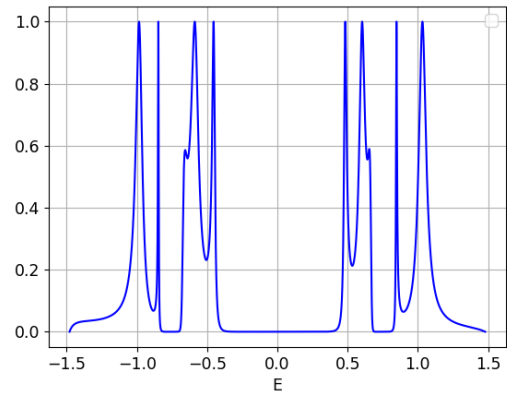


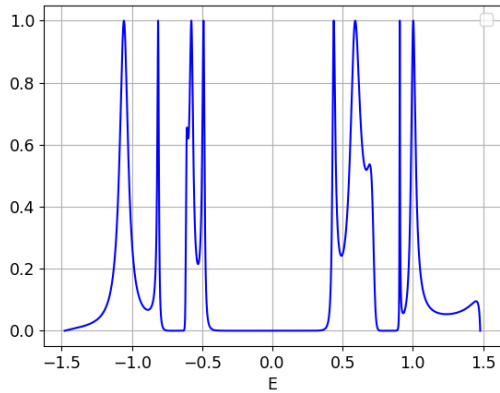
Figura 4.11: Corriente a través de la cadena de 30 pares en el modelo fishbone (a) sin derfomar, (b) con  $P9$  y (c)  $P10$ , en comparación con los datos experimentales de Porath et al. (2000).



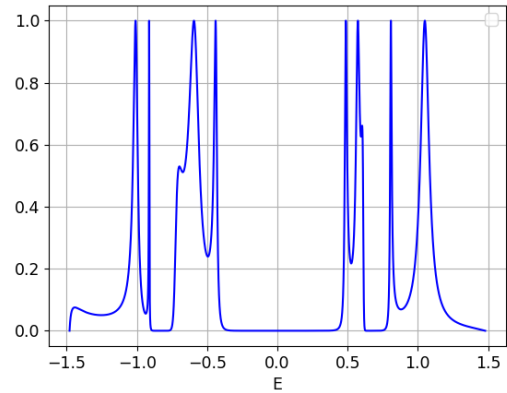
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.12: Transmisión a través de una cadena de cuatro pares (a) GC-, (b) CG-, (c) AT- y (d) TA-ADN.

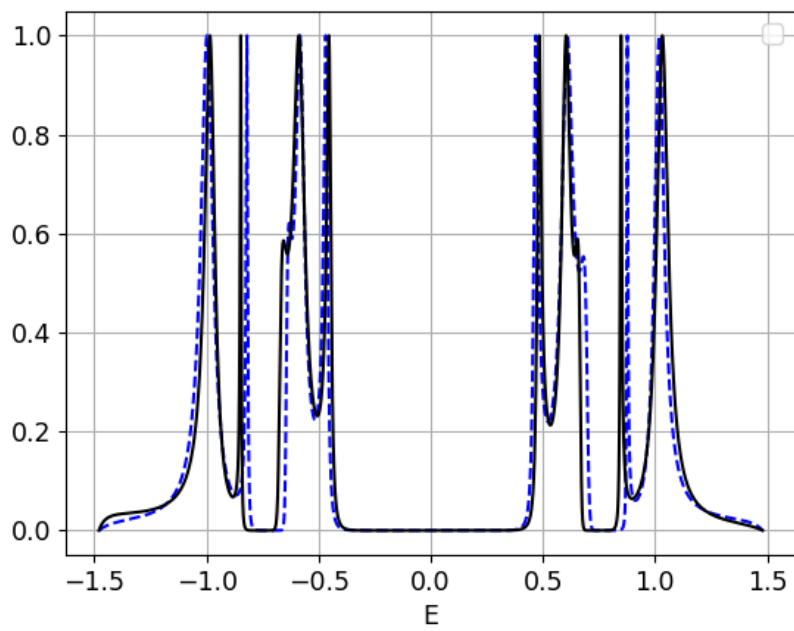
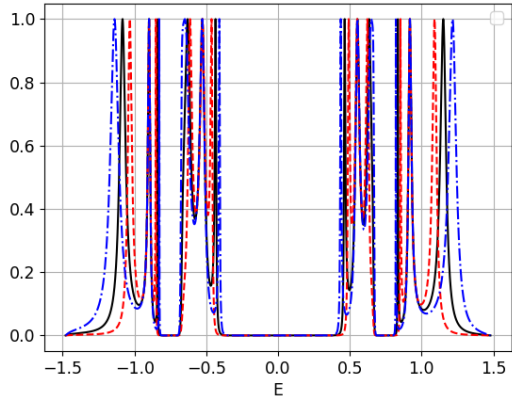
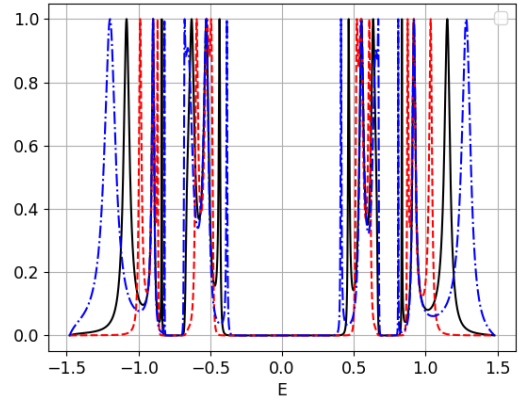


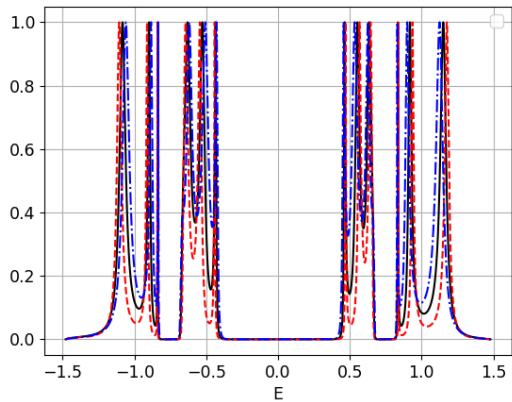
Figura 4.13: Comparación entre las curvas de transmisión de cuatro GC- (línea sólida) y CG-ADN (línea rayada).



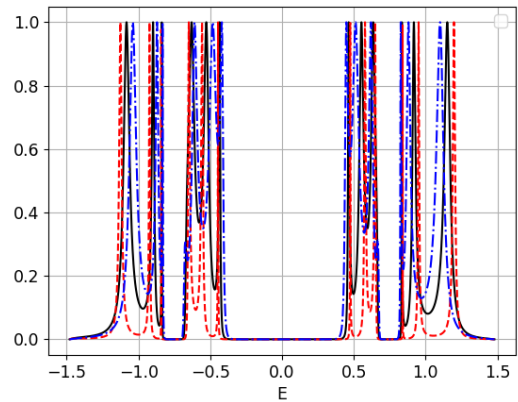
(a)



(b)

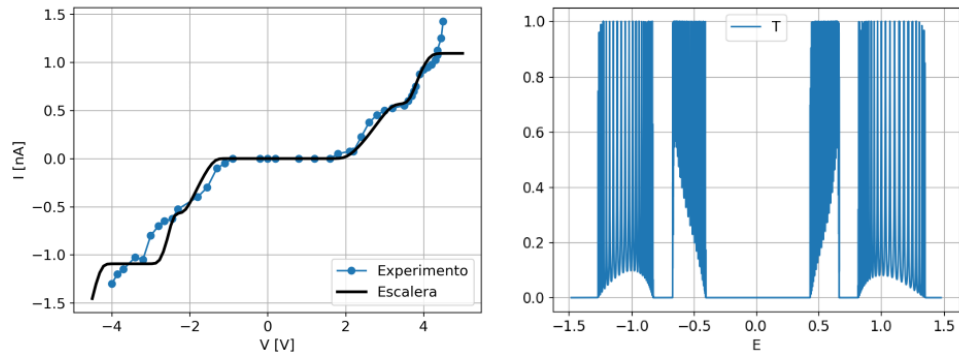


(c)

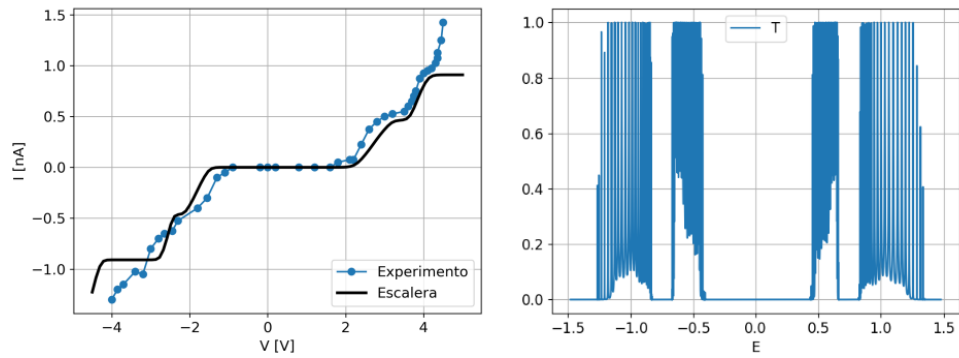


(d)

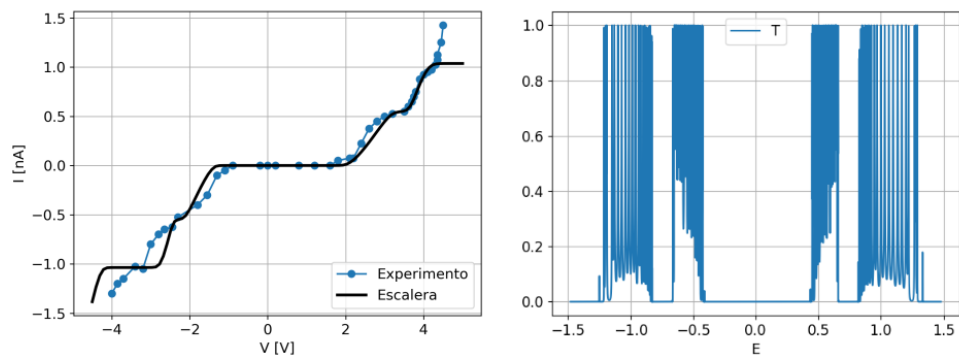
Figura 4.14: Transmisión a través de una cadena de cuatro pares GC con los perfiles (a)  $P1$  y  $P2$ ; (b)  $P3$  y  $P4$ ; (c)  $P5$  y  $P6$ ; y (d)  $P7$  y  $P8$  (línea rayada y raya-punto, respectivamente), en comparación con el caso sin perturbar con una deformación (línea sólida).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.15: Corriente eléctrica a través de una cadena de 30 pares de base GC (a) sin deformar, (b) con el perfil  $P9$  y (c) con el perfil  $P10$ , junto a su respectiva curva de transmisión, en comparación con los datos experimentales de Porath et al. (2000).

# Capítulo 5

## Conclusiones

Los métodos para calcular transporte en sistemas moleculares son diversos y varios requieren de un alto poder de cómputo. En este trabajo se utilizó un modelo que simplifica estos sistemas con la premisa de poder rescatar las propiedades electrónicas y fundamentales de éstos a partir de perfiles de transmisión. Los modelos han demostrado el carácter semiconductor de las moléculas de benceno y de ADN, y como mediante parámetros de sustitución se pueden crear cadenas específicas para cada trabajo. Cabe resaltar también como el aplicar el formalismo de Landauer-Büttiker, con los perfiles de transmisión obtenidos por el modelo, se logran replicar resultados experimentales para la molécula de ADN, lo que le añade validez al método y abre las puertas para intentar replicar otros experimentos con otras moléculas.

Mediante esta metodología, se pueden hacer estudios de transporte sin requerimiento de cálculos numéricos avanzados con un alto costo de tiempo de cómputo o software especializado, permitiendo descubrir o corroborar resultados de otras moléculas con propiedades electrónicas interesantes, haciendo crecer la tendencia de la electrónica molecular como alternativa para miniaturizar la tecnología.

# Bibliografía

- Aviram, A. & Ratner, M. (1974). Molecular Rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29(2), 277-283.
- Bâldea, I. (2016). *Molecular Electronics: An Experimental and Theoretical Approach*. Pan Stanford Publishing.
- Barton, J. K., Olmon, E. D. & Sontz, P. A. (2011). Metal complexes for DNA-mediated charge transport. *Coordination chemistry reviews*, 255(7-8), 619-634.
- Chakrabarti, A. (2010). Electronic transmission in bent quantum wires. *Physica E*, 42(7), 1963-1967.
- Coulson, C. A. (1947). Representation of simple molecules by molecular orbitals. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 1(2), 144-178.
- Cuniberti, G., Craco, L., Porath, D. & Dekker, C. (2002). Backbone-induced semiconducting behavior in short DNA wires. *Physical Review B*, 65(24), 241314.
- D'Amato, J. & Pastawski, H. (1990). Conductance of a disordered linear chain including scattering events. *Physical Review B*, 41(11), 7411-7420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7411>
- Darau, D., Donarini, B. & Grifoni, M. (2009). Interference effects on the transport characteristic of a benzene single-electron transistor. *Physical Review B*, 79(235404), 235404-1 - 235404-15. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79235404>
- Datta, S. (1997). *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press.

- Datta, S., Tian, W., Hong, S., Reifenberger, R., Henderson, J. I. & Kubiak, P., Clifford. (1997). Current-Voltage Characteristics of Self-Assembled Monolayers by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 79(13), 2530-2533.
- Davison, S. & Stešlicka, M. (1992). *Basic Theory of Surface States*. Clarendon Press.
- Ferry, D. K. & Goodnick, S. M. (1999). *Transport in Nanostructures*. Cambridge University Press.
- Imry, Y. (1997). *Introduction to Mesoscopic Physics*. Oxford University Press.
- Klotsa, D., Römer, R. & Turner, M. (2005). Electronic Transport in DNA. *Biophysical Journal*, 89(4), 2187-2198. <https://doi.org/10.1529/biophysj.105.064014>
- Li, X. & Yan, Y. (2001). Electrical transport through individual DNA molecules. *Applied Physics Letters*, 79(14), 2190-2192. <https://doi.org/10.1063/1.1407860>
- Lippmann, B. & Schwinger, J. (1950). Variational Principles for Scattering Processes. I. *Physical Review*, 79(3), 469-480.
- Lund, K., Williams, B., Ke, Y., Liu, Y. & Yan, H. (2006). DNA nanotechnology: a rapidly evolving field. *Current Nanoscience*, 2(2), 113-122.
- Mello, P. A. & Kumar, N. (2004). *Quantum Transport in Mesoscopic Systems: Complexity and Statistical Fluctuations: A Maximum-Entropy Viewpoint*. Oxford University Press.
- Mišković, Z., English, R., Davison, S. & Goodman, F. (1996). Transmission of double-impurity atomic switches. *Physical Review B*, 54(1), 255.
- Petty, M. C. (2008). *Molecular electronics: from principles to practice*. John Wiley & Sons.
- Porath, D., Bezryadin, A., de Vries, S. & Dekker, C. (2000). Direct measurement of electrical transport through DNA molecules. *Nature*, 403, 635-638. <https://doi.org/10.1038/35001029>
- Qiu, D. & Sulston, K. W. (2016). Electron Transmission through Modified Benzene. *arXiv preprint arXiv:1607.02072v1*.
- Sulston, K. W. & Davison, S. G. (2015). Transmission of Renormalized Benzene Circuits. *arXiv preprint arXiv:1505.038082*.

- Sulston, K. W. & Davison, S. G. (2016). Analytical Treatment of Benzene Transmittivity. *arXiv preprint arXiv:1607.05945v1*.
- Torres, L. E. F., Roche, S. & Charlier, J.-C. (2020). *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. Cambridge University Press.
- Tour, J., Reinerth, W., Jones II, L., Burgin, T., Zhou, C., Muller, C., Deshpande, M. & Reed, M. (1998). Recent Advances in Molecular Scale Electronics. *Annals of the New York Academy*, 852(none), 197-204.
- Treadway, C. R., Hill, M. G. & Barton, J. K. (2002). Charge transport through a molecular  $\pi$ .stack: double helical DNA. *Chemical Physics*, 281(2-3), 409-428.
- van Holde, K., Jhonson, W. & Shing Ho, P. (1998). *Principles of Physical Biochemistry*. Prentice-Hall, Inc.
- Voituk, A. A., Jortner, J., Bixon, M. & Rösch, N. (2001). Electronic coupling between Watson-Crick pairs for hole transfer and transport in desoxyribonucleic acid. *Journal of Chemical Physics*, 114(13), 5614-5620. <https://doi.org/10.1063/1.1352035>
- Walet, N. R. & Zakrzewski, W. J. (2005). A simple model of the charge transfer in DNA-like substances. *Nonlinearity*, 18(6), 2615.
- Watson, J. D. & Crick, F. H. (1953). Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature*, 171(4356), 737-738.
- Wesolowski, S. S., Leininger, M. L., Pentchev, P. N. & Schaefer, H. F. (2001). Electron Affinities of the DNA and RNA Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 123(17), 4023-4028.
- Wolter, M. (2013). *Charge Transport in DNA - Insights from Simulations*. KIT Scientific Publishing.
- Xiao, X., Xu, B. & Tao, N. (2003). Measurement of Single Molecule Conductance: Benzenedithiol and Benzenedimethanethiol. *Nano Letters*, 4(2), 267-271.
- Xu, B., Zhang, P., Li, X. & Tao, N. (2004). Direct conductance measurement of single DNA molecules in aqueous solution. *Nano Letters*, 4(6), 1105-1108.

Zwolak, M. & Di Ventra, M. (2002). DNA spintronics. *Applied Physics Letters*, 81(5), 925-927.  
<https://doi.org/10.1063/1.1496504>