

# 碱基对组分、电极位能及界面耦合 对 DNA 分子 $I$ - $V$ 特性的影响\*

马松山<sup>†</sup> 朱佳 徐慧 郭锐

(中南大学物理科学与技术学院,长沙 410083)

(2010 年 3 月 31 日收到;2010 年 5 月 4 日收到修改稿)

在紧束缚近似下,利用传输矩阵方法,计算研究了碱基对组分、金属电极位能及 DNA 分子与电极耦合强度对 DNA 分子  $I$ - $V$  特征的影响. 计算结果表明:由单一碱基对构成的 DNA 分子的饱和电流强度远大于由两种碱基对按一定组分随机分布的 DNA 分子的饱和电流强度,且当 DNA 分子中两种碱基对的含量相等时,其饱和电流强度最小. 同时,富含 C-G 碱基对的 DNA 分子比富含 A-T 碱基对的 DNA 分子的电子输运能力大. 金属电极位能对 DNA 分子电子输运的影响体现在两方面,当偏压较小时,电极位能具有阻碍电荷注入的效果,当偏压较大时,电极位能有增强电荷注入的效果. 当耦合强度与 DNA 分子碱基对间交互作用相等时,发生共振电子注入,体系饱和电流强度最大. 当耦合强度大于 DNA 分子碱基对间交互作用时,随着耦合强度的增大,电荷注入能力减小,其饱和电流强度亦相应减小.

**关键词:** DNA 分子, 伏安特性, 碱基对组分, 电极位能

**PACC:** 8715, 7210

## 1. 引 言

随着电子科技的发展,电子器件向小型化、集成化方向发展. 然而,在传统的硅基电子元件中,其信息的传递是通过半导体能带结构中某些特定带中载流子实现的,当元件的尺度降低到纳米数量级时,由于量子关联效应的出现,能带结构理论已失效. 为了进一步追求集成电路小型化,必然寻求一种在纳米尺度下量子效应得到充分体现的新技术. 因此,分子电子学应运而生,其基本思想是以单个分子作为导线、开关及记忆单元<sup>[1-3]</sup>,同时,基本单元通过自我整合和自组装实现体系的功能.

目前,对各种可用于构建分子器件的材料研究已成为各学科研究的热点,如有机聚合物、大型生物分子、纳米管和富勒烯等<sup>[4-7]</sup>. DNA 具有独特的纳米尺度效应、分子线性结构、自我识别能力和自组装的优势,在分子电子学的各个领域具有广阔的应用前景,有望成为制作纳米尺度分子器件的理想材料<sup>[8,9]</sup>. 然而,尽管目前在操控 DNA 分子自组

装<sup>[10,11]</sup>及实现 DNA 分子与金属电极的有效耦合<sup>[12,13]</sup>方面已经取得了很大的成就,但对 DNA 分子的电子输运特性依然存在争议. 实验方面,关于 DNA 分子材料呈现出绝缘体<sup>[14]</sup>、半导体<sup>[15,16]</sup>、导体<sup>[17]</sup>甚至超导电性<sup>[18]</sup>的研究工作都有报道. 而理论上,对于 DNA 分子材料的电学性质研究主要有两类方法,一种是基于第一性原理计算,如 Myeong 和 Sankey<sup>[19]</sup>采用第一性原理方法研究了 DNA 碱基对的隧穿电流, Mallajosyula 等<sup>[20]</sup>结合分子动力学模拟与密度泛函理论,计算研究了处于正常生理环境下四种不同 DNA 序列的电子结构及透射几率谱,发现这些 DNA 序列的电导主要由鸟嘌呤低能轨道间的链内、链间耦合决定. 另一种是基于 Hamilton 量模型的计算. 如 Liu 等<sup>[21]</sup>运用 Holstein 极化模型研究了干 DNA 的电荷输运,发现其电荷输运具有非线性特点. Guo 等<sup>[22]</sup>利用传输矩阵方法结合 Landauer 公式研究了磷酸骨架上的无序因素对 DNA 分子输运能力的影响,计算结果显示,无序的引入增强了 DNA 分子电子输运能力. Benjanim 等<sup>[23]</sup>在紧束缚模型基础上,考虑电子与振动模式的耦合,利用

\* 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20070533075)和湖南省科技计划(批准号:2009FJ3004)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: songshan.ma@yahoo.com.cn

Green 函数方法研究了短 DNA 分子序列中电子输运特性. 研究发现, 在考虑电子与振动模式的耦合后, 在低温区线性电导大大提高, 但当超过“半导体带隙”阈值后, 耦合对 DNA 分子输运特性的影响大大降低. 孟宪兰等<sup>[24]</sup>研究了界面耦合对 DNA 分子电荷输运的影响, 并发现在界面耦合理想时, DNA 分子呈现出良好的导电性.

我们曾把 DNA 分子视为一维二元体系, 通过考虑电子的跳跃输运研究了 DNA 分子的交流电导特性<sup>[25]</sup>. 在本文中, 我们在单电子紧束缚近似下, 利用传输矩阵方法, 进一步计算探讨碱基对组分、金属电极位能及 DNA 分子与电极耦合强度对 DNA 分子  $I$ - $V$  特征的影响.

## 2. 模型与方法

DNA 分子链由 4 种核苷酸, 即鸟嘌呤(G)、腺嘌呤(A)、胞嘧啶(C)和胸腺嘧啶(T)为基本单元按一定的序列构成双螺旋链状结构, 其中 A-T, C-G 相互成对构成碱基对. 因此, DNA 双螺旋结构链可以认为是由两种基本碱基对所构成的一维二元体系, 其中每个碱基对可视为一个格点. 假设 DNA 分子是连接在两个半无限大的金属电极之间, 在单电子紧束缚近似下, 其 Hamilton 量为

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i=1}^N \varepsilon_i |i\rangle \langle i| - \sum_{i=1}^{N-1} t_d |i\rangle \langle i+1| \\
 & - t_{dm} (|0\rangle \langle 1| + |N\rangle \langle N+1|) \\
 & + \sum_{j=0}^{-\infty} \varepsilon_m |j\rangle \langle j| - t_m |j-1\rangle \langle j| \\
 & + \sum_{k=N+1}^{\infty} \varepsilon_m |k\rangle \langle k| - t_m |k\rangle \langle k+1|, \quad (1)
 \end{aligned}$$

其中,  $\varepsilon_i$  为 DNA 分子链中第  $i$  格点位置处碱基对的位能,  $\varepsilon_i$  有两种可能取值,  $\varepsilon_{AT} = 0.38$  eV 和  $\varepsilon_{CG} = 0$  eV, 分别对应碱基对 A-T 和 C-G 的位能<sup>[22]</sup>.  $t_d$  描述电子在相邻两碱基对间转移的跃迁矩阵元, 取  $t_d = 0.35$  eV.  $t_{dm}$  为 DNA 分子与金属电极之间的耦合相互作用.  $\varepsilon_m$  和  $t_m$  分别为金属电极的位能和格点间的跃迁矩阵元,  $t_m = 4t_d$ <sup>[26]</sup>. 若  $E$  为 Hamilton 量的能量本征值,  $|\varphi\rangle = \sum_i \phi_i |i\rangle$  为与能量本征值  $E$  相对应的本征态, 其中  $|\phi_i|^2$  代表在 DNA 序列中格点  $i$  处发现电子的几率, 则 Schrödinger 方程可表示为

$$E\phi_i = t_{i-1,i}\phi_{i-1} + \varepsilon_i\phi_i + t_{i,i+1}\phi_{i+1}. \quad (2)$$

利用传输矩阵方法, (2) 式可写为

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} \phi_{i+1} \\ \phi_i \end{pmatrix} &= M_i \begin{pmatrix} \phi_i \\ \phi_{i-1} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} (E - \varepsilon_i)/t_{i,i+1} & -t_{i-1,i}/t_{i,i+1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\
 &\quad \times \begin{pmatrix} \phi_i \\ \phi_{i-1} \end{pmatrix}, \quad (3)
 \end{aligned}$$

因此, 对一由含  $N$  个碱基对的 DNA 分子和两金属电极构成的体系, 其传输矩阵可表示为

$$M(E) = \prod_{i=0}^{N+1} M_i = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

其中

$$\begin{aligned}
 M_0 &= \begin{pmatrix} (E - \varepsilon_m)/t_d & -t_{dm}/t_d \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\
 M_{N+1} &= \begin{pmatrix} (E - \varepsilon_m)t_d & -t_d/t_{dm} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

假设金属电极内的电子波函数为平面波, 则电子在两金属电极间的 DNA 分子材料的透射系数为<sup>[27]</sup>

$$T(E) = \frac{[4 - (E - \varepsilon_m)^2/t_m^2]}{\left[2 + \sum_{i,j=1,2} p_{ij}^2 + (E - \varepsilon_m)/t_m (M_{11} - M_{22})(M_{12} - M_{21}) - (E - \varepsilon_m)^2/t_m^2 (M_{12}M_{21} + 1)\right]}, \quad (5)$$

其中  $M_{ij}$  为传输矩阵  $M(E)$  的矩阵元. 根据 Landau-Buttiker 公式, 其电流可表示为<sup>[28]</sup>

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE, \quad (6)$$

其中  $f_{L/R}(E) = \{1 + \exp[(E \mp eV/2 - E_F)/k_B T]\}^{-1}$  为 Fermi 分布函数,  $E_F$  为 Fermi 能级, 取  $E_F = \varepsilon_{CG} = 0$  eV<sup>[26]</sup>,  $V$  为加在两金属电极间的电压,  $T$  为温度.

## 3. 计算结果分析

### 3.1. 碱基对组分对 DNA 分子 $I$ - $V$ 特性的影响

DNA 分子由两种碱基组成, 为此我们首先考虑在 DNA 分子中两种碱基对的组分对其  $I$ - $V$  特征的

影响. 如图 1 所示, 我们计算了碱基对数量为  $N = 100$ , 电极位能为  $\varepsilon_m = \varepsilon_{CC} = 0$  eV, DNA 分子与金属电极之间的耦合相互作用  $t_{dm} = 0.35$  eV 的 DNA 分子的  $I-V$  特征曲线, 其中温度  $T = 300$  K, 碱基对的位能  $\varepsilon_i$  分别以  $p$  和  $1 - p$  的几率取  $\varepsilon_{AT}$  和  $\varepsilon_{CC}$ , 因而  $p$  表示 DNA 分子链中碱基对 A-T 的含量, 从而可描述链中两种碱基对的组分.

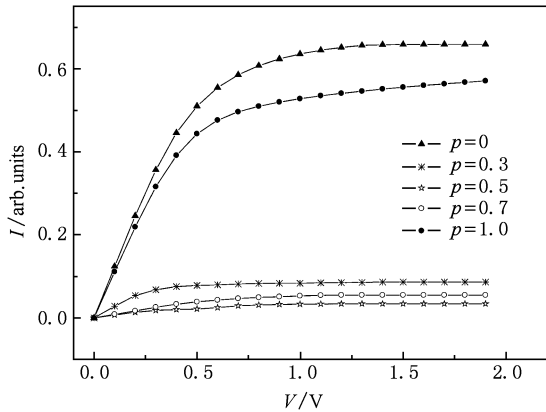


图 1 碱基对组分对 DNA 分子  $I-V$  特征的影响

从图 1 可知, 随着外加偏压的增大, 通过 DNA 分子的电流强度逐渐增大, 并增大到某一饱和电流强度时逐渐稳定下来. 同时, 还可以发现, 当 DNA 分子由单一碱基对构成时 (如  $p = 0$  及  $p = 1.0$  的情况), 其饱和电流强度远大于由两种碱基对按一定的组分随机分布的 DNA 分子的饱和电流强度, 且当  $p = 0.5$  时, 即 DNA 分子中两种碱基对的含量相等时, 其饱和电流强度最小. 我们认为这是因为, DNA 分子的两种碱基对的组分反映了其成分无序地存在, 当 DNA 分子由单一的碱基对构成时, 体系对称性好, 电子波函数呈现扩展态, 因而有较强的电子输运能力. 但当 DNA 分子中的 A-T 碱基对的含量由  $p = 0$  逐渐增大时, 其成分无序随之逐渐增大, 电子波函数向局域化方向发展, 电子输运能力减弱. 在  $p = 0.5$  时, 其成分无序程度最大, 随后随着  $p$  的增大其成分无序逐渐减小, 电子输运能力相应增大. 因此, 在  $p = 0.5$  时, 即 DNA 分子中两种碱基对的含量相等时, 其饱和电流强度最小. 此外, 对比  $p = 0$  与  $p = 1.0$  情况及  $p = 0.3$  与  $p = 0.7$  情况, 我们可以发现, 富含 C-G 碱基对的 DNA 分子比富含 A-T 的 DNA 分子的电子输运能力大.

### 3.2. 金属电极的位能对 DNA 分子 $I-V$ 特性的影响

如图 2 所示, 我们计算了金属电极的位能对

DNA 分子  $I-V$  特征的影响, 其中碱基对数量为  $N = 100$ , DNA 分子中 A-T 碱基对的含量为  $p = 0.5$ , DNA 分子与金属电极之间的耦合相互作用  $t_{dm} = 0.35$  eV, 温度  $T = 300$  K.

由图 2 可知, 金属电极的位能对 DNA 分子的电子输运影响很大, 当电极位能较低时, 其饱和电流强度较小, 随着电极位能的增大, DNA 分子的饱和电流亦相应增大. 同时, 我们还可以发现, 随着电极位能的增大, DNA 分子呈现出半导体  $I-V$  特征曲线, 即当外加偏压较小时, 通过 DNA 分子的电流几乎为零, 而当偏压增大到某一阈值时, 电流随偏压的增大而急剧增大. 我们认为, 金属电极的位能相当于一个势垒, 当外加偏压较低时, 势垒阻碍电荷的注入, 但当偏压增大到一定程度时, 势垒对电子注入的阻碍被消除, DNA 分子中的电流随偏压的增大而急剧增大, 从而呈现出半导体  $I-V$  特征曲线. 同时也正是由于电极势垒的存在, 使电荷在电极聚集形成附加电场, 因此当外加偏压达到阈值, 势垒被隧穿时, 通过 DNA 分子的电流也会相应增大. 所以, 金属电极位能对 DNA 分子电子输运的影响体现在两方面, 当偏压较小时, 电极位能具有阻碍电荷注入的效果, 而当偏压较大时, 电极位能有增强电荷注入的效果.

### 3.3. 电极与 DNA 耦合对 DNA 分子 $I-V$ 特性的影响

通常情况下, 我们可能会认为 DNA 分子与金属电极的耦合强度越大, 其电子输运能力越大, 但事实并非如此. 如图 3 所示, 我们计算了不同耦合强度下 DNA 分子的  $I-V$  特征曲线, 其中 DNA 分子碱基对数为  $N = 100$ , A-T 碱基对含量取为  $p = 0.5$ , 电极位能取定值  $\varepsilon_m = 0.3$  eV, 温度  $T = 300$  K.

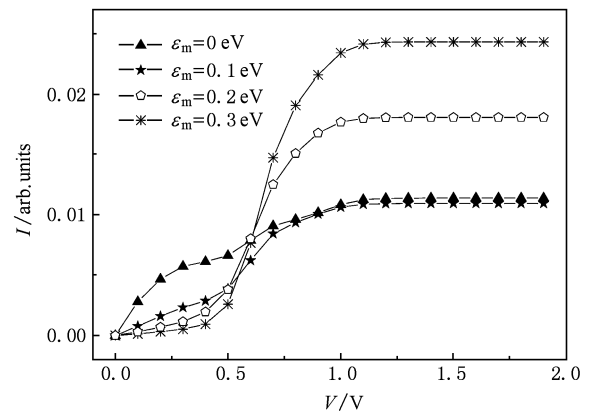


图 2 金属电极的位能对 DNA 分子  $I-V$  特征的影响

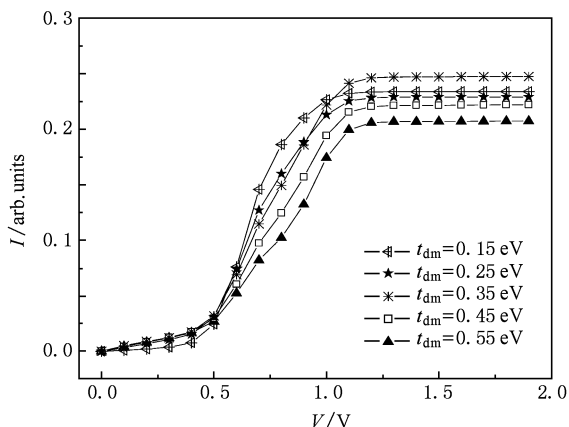


图3 电极与 DNA 分子耦合对 DNA 分子  $I$ - $V$  特性的影响

由图3可知,当  $t_{dm} < t_d = 0.35$  eV 时,随着 DNA 分子与金属电极耦合强度的增大,电荷注入能力增强,表现为其饱和电流强度随耦合强度的增大而增大.当耦合强度与 DNA 分子碱基对间交互作用相等,即  $t_{dm} = t_d = 0.35$  eV 时,饱和电流强度达最大值,此时,金属电极与 DNA 分子之间发生共振电子注入,从而使其电子输运能力最强.但当  $t_{dm} > t_d =$

0.35 eV 时,随着 DNA 分子与金属电极耦合强度的增大,电荷注入能力减小,其饱和电流强度亦相应减小.

## 4. 结 论

1) 由单一碱基对构成的 DNA 分子的饱和电流强度远大于由两种碱基对按一定的组分随机分布的 DNA 分子的饱和电流强度,且当 DNA 分子中两种碱基对的含量相等时,其饱和电流强度最小.同时,富含 C-G 碱基对的 DNA 分子比富含 A-T 的 DNA 分子的电子输运能力大.

2) 金属电极位能对 DNA 分子电子输运的影响体现在两方面:一方面,当偏压较小时,电极位能具有阻碍电荷注入的效果;另一方面,当偏压较大时,电极位能有增强电荷注入的效果.

3) 当耦合强度与 DNA 分子碱基对间交互作用相等,发生共振电子注入,体系饱和电流强度最大.当耦合强度大于 DNA 分子碱基对间交互作用时,随着耦合强度的增大,电荷注入能力减小,其饱和电流强度亦相应减小.

- [1] Joachim C, Gimzewski J K, Aviram A 2000 *Nature* **408** 541
- [2] Weiss P S, Bumm L A, Dunbar T D, Burgin T P, Tour J M, Allara D L 1998 *Molecular Electronics: Science and Technology* (New York: New York Academy of Sciences) p14
- [3] Chen J, Wang W, Klemic J, Reed M A, Axelrod B W, Kaschak D M 2002 *Molecular Electronics II* (New York: New York Academy of Sciences) p69
- [4] Deng X Q, Zhang Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2714 (in Chinese) [邓小青、张振华 2010 物理学报 **59** 2714]
- [5] Chen L N, Ma S S, Ouyang F P, Wu X Z, Xiao J, Xu H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097301
- [6] Li Z L, Li H Z, Ma Y, Zhang G P, Wang C K 2010 *Chin. Phys. B* **19** 067305
- [7] Huo X X, Wang C, Zhang X M, Wang L G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4955 (in Chinese) [霍新霞、王 畅、张秀梅、王利光 2010 物理学报 **59** 4955]
- [8] Mauro D E, Hollenberg C P 1993 *Adv. Mat.* **5** 384
- [9] Niemeyer C M 2001 *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** 4128
- [10] Bean L T, Yan H, Kopatsch J, Liu F, Winfree E, Reif J H, Seeman N C 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 1848
- [11] Seeman N C 2001 *Nano Lett.* **1** 22
- [12] Braun E, Eichen Y, Sivan U, Ben-Yoseph G 1998 *Nature* **391** 775
- [13] Zhang Y, Austin R H, Kraeft J, Cox E C, Ong N P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 198102
- [14] de Pablo P J, Moreno-Herrero F, Colchero J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4992
- [15] Porath D, Bezryadin A, de Vries S, Dekker C 2000 *Nature* **403** 635
- [16] Li K, Dong R X, Ban G, Han H W, Su W, Yan X L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6477 (in Chinese) [李 珂、董瑞新、班 戈、韩洪文、苏 伟、闫循领 2009 物理学报 **58** 6477]
- [17] Fink H W, Schonenberger C 1999 *Nature* **398** 407
- [18] Kasumov A Y, Kociak M, Gueron S, Reulet B, Volkov V T, Klinov D V, Bouchiat H 2001 *Science* **291** 280
- [19] Myeong H L, Sankey O F 2009 *Phys. Rev. E* **79** 051911
- [20] Mallajosyula S S, Lin J C, Cox D L, Pati S K, Singh R R P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 176805
- [21] Liu T, Wang Y, Wang K L 2007 *Chin. Phys.* **16** 272
- [22] Guo A M, Xiong S J, Yang Z, Zhu H J 2008 *Phys. Rev. E* **78** 061922
- [23] Benjamin B, Schmidt, Matthias H H, Gerd S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 115125
- [24] Meng X L, Gao X T, Qu Z, Kang D W, Liu D S, Xie S J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5316 (in Chinese) [孟宪兰、高绪团、渠 朕、康大伟、刘德胜、解士杰 2008 物理学报 **57** 5316]
- [25] Ma S S, Xu H, Wang H Y, Guo R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3591
- [26] Malyshev A V 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 096801

[27] Stephan R 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 108101

65 241314

[28] Gianaurelio C, Luis C, Danny P, Dekker C 2002 *Phys. Rev. B*

## Base pairs composition, on-site energies of electrode and DNA-metal coupling effects on current-voltage characteristic of DNA molecule\*

Ma Song-Shan<sup>†</sup> Zhu Jia Xu Hui Guo Rui

(College of Physical Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 31 March 2010; revised manuscript received 4 May 2010)

### Abstract

Based on a tight-binding approximation and transfer matrix method, we investigated the effects of the composition of nucleotide base pairs, on-site energies of the electrode and DNA-metal coupling strength on the current-voltage characteristic. The results indicate that the saturation current of DNA molecule which is composed of one single kind of nucleotide base pair is much higher than that composed of two kinds of nucleotide base pair. Meanwhile, the DNA molecule which is rich in G-C base pairs has higher electronic transport ability. When the bias is low, the on-site energies of the electrode have the effect of impeding charge injection. On the other hand, when the bias is high, the on-site energies of the electrode have the effect of enhancing charge injection. In addition, we can find that a stronger DNA-metal coupling does not always result in a larger saturation current. When  $t_{dm} = t_d$ , there is a resonance injection, which is optimized for electron transport. When  $t_{dm}$  departs from  $t_d$ , the resonance injection is reduced, which lead to the stronger of DNA-metal coupling at the range of  $t_{dm} > t_d$  and the lower of saturation current of DNA.

**Keywords:** DNA molecule, current-voltage characteristic, base pairs composition, on-site energies of the electrode

**PACC:** 8715, 7210

---

\* Project supported by the Doctoral Program Foundation of Institutions of Higher Education, China(Grant No. 20070533075) and the Science and Technology Project of Hunan Province, China (Grant No. 2009FJ3004).

<sup>†</sup> E-mail: songshan.ma@yahoo.com.cn