

Investigación

¿El ADN es un hilo conductor de tamaño nanométrico?

Is DNA a nanometric conductor wire?

Recibido: agosto de 2011
Arbitrado: octubre de 2011

Carlos Andrés Plazas Riaño*, Ramón Rafael Rey González**

Resumen

En los últimos años ha crecido el interés de utilizar los ácidos nucleicos y proteínas en nanodispositivos. Sin embargo, los resultados experimentales de sus propiedades electrónicas son contradictorios, siendo necesario mejorar los modelos teóricos que permitan comprender el comportamiento del ADN como conductor, semiconductor o aislante. Abordamos el problema del transporte electrónico a través de un segmento finito de ADN, usando un modelo de cadena lineal dentro del formalismo de enlace fuerte con interacción a primeros vecinos y un orbital por sitio para representar el ADN. Los efectos de hidratación se incluyen como variaciones aleatorias de las auto-energías. La corriente eléctrica se calcula a partir de la formulación de Landauer como función del voltaje aplicado, del tamaño de las cadenas, del desorden o la concentración de la hidratación. Encontramos un comportamiento aislante para cadenas largas o con un alto grado de desorden no correlacionado mientras para cadenas cortas o de bajo desorden el comportamiento es equivalente al de un material óhmico.

Palabras clave

ADN, Transporte electrónico, formalismo de Landauer.

Abstract

In the last years have grown the interest to use nucleic acids and proteins in nanodevices. However, the experimental results of its electronic properties are contradictory, being necessary to improve the theoretical models that permit to understand the behavior of the DNA as conductor, semiconductor or insulator. We addressed the problem of electronic transport across a finite segment of DNA, using a linear chain model into tight binding framework with nearest neighbor interaction and one orbital per site to represent the DNA. Hydrations effects are taken into account as random variations of the self-energy. The electronic current is calculated starting from the Landauer's formulation as function of applied bias, chain length, disorder, or hydration concentration. We find insulator behavior for long chains or high uncorrelated disordered cases while short or low disordered chains are ohmic-like materials.

* Licenciado en Física de la Universidad Distrital "Francisco José de Caldas", Especialista en Ciencias Físicas y Maestría (pendiente por sustentar) en ciencias Físicas de la Universidad Nacional sede Bogotá. E-mail: caplazasr@unal.edu.co

** Físico de la Universidad Nacional de Colombia, Doctor de la Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Brasil. Profesor Asociado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Investigador del Grupo de Óptica e Información Cuántica, GOIC, de la universidad Nacional de Colombia. e-mail: rreyg@unal.edu.co

Keywords

DNA, Electronics transport, Landauer Formalism.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el desarrollo de la industria electrónica, se ha basado en la disminución progresiva del tamaño de los dispositivos y en la construcción de circuitos integrados, cada vez más densos [1,2]. Estos desarrollos en materia de crecimiento de cristales han permitido la construcción de sistemas de dimensionalidad reducida que presentan propiedades físicas completamente nuevas y las cuales están siendo incorporadas a la tecnología. Así efectos como interfaces, superficies o el desorden intrínseco de los materiales, que en un comienzo no presentaban importancia, hoy en día son altamente relevantes.

A escala molecular se busca desarrollar dispositivos eficientes que tengan la habilidad de elaborar las tareas que actualmente son realizadas por los transistores de silicio. En este campo, conocido como electrónica molecular, el objetivo es usar moléculas individuales como alambres, interruptores, rectificadores o memorias, entre otros.

En el caso particular del Acido Desoxirribonucleico, ADN, sus propiedades de reconocimiento, auto-ensamble y auto-reparación [3] han atraído la atención de los investigadores en el área de la electrónica. A partir de estos comportamientos los científicos han estudiado las posibles aplicaciones que podría brindar la molécula de ADN en ciencias como la biología, química, física y últimamente en ingeniería. En el caso de la física teórica y experimental se encuentra que el ADN pueden ser utilizado para dirigir la construcción de nanodispositivos, a partir de sus bloques elementales: las moléculas. Dentro de las mediciones experimentales, son de particular importancia las mediciones directas de transporte eléctrico en ADN. Manojos de moléculas inmersas en solución (muestras hidratadas) o moléculas individuales son conectados a electrodos, se aplica un voltaje y se mide la corriente que aparece a través del sistema. Sin embargo, los resultados experimentales reportados son diversos y contradictorios, señalando comportamientos del ADN tipo conductor, semiconductor o aislante [4-6].

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

Con este propósito, en el presente trabajo se modela el ADN como una cadena lineal dentro del modelo de enlace fuerte con un orbital por sitio e interacciones a primeros vecinos. Los efectos del desorden e hidratación son incluidos como variaciones aleatorias de las auto-energías. La probabilidad de transmisión se calcula mediante el formalismo de la matriz de transferencia y para la corriente electrónica como función del voltaje aplicado se usa la ecuación de Landauer.

II. MODELO

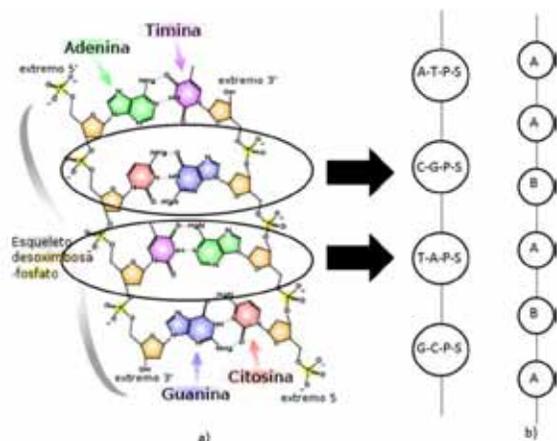


Figura 1. (a) Representación de una hebra de ADN con el proceso de decimación y (b) cadena lineal desordenada.

El modelo de Watson-Crick muestra que la molécula de ADN está compuesta de una secuencia de azúcar (S), fosfatos (P) y una base nitrogenada (Adenina, Timina, Guanina o Citosina) formando un nucleótido [7]. El grupo de fosfatos y azúcar forman el esqueleto de la molécula. Las bases nitrogenadas se enlazan entre sí mediante uniones tipo puente de hidrógeno dando origen a los peldaños de la escalera que se observa en la figura 1(a). De acuerdo con las reglas de Chargaff [8] los apareamientos entre pares de base solo se pueden dar entre Adenina (A) con Timina (T) o Guanina (G) con Citosina (C). La estructura del ADN es una escalera helicoidal la cual presenta dos diferentes pasos o ranuras que son consecutivas. Estos pasos son denominados como ranura mayor y ranura menor. Usando un proceso de reducción o decimación se modela un segmento finito de ADN como una cadena unidimensional.

Este consiste en concentrar dos grupos de nucleótidos en un sitio tipo A o B dentro de la cadena, como se observa en la figura 1(b). El par A-T es representado por un sitio tipo B mientras el par G-C corresponde al sitio tipo A. En general la molécula del ADN, y en su estado natural, se encuentra hidratada. Con el fin de identificar el efecto de las moléculas de agua según su ubicación se clasifica la hidratación en tres tipos básicos: en el esqueleto, ranura menor, ranura mayor. La hidratación real será una combinación de estos tres tipos.

Con esto en mente, la cadena lineal se puede representar como una secuencia aleatoria de sitios A y B, los cuales adicionalmente tiene efectos aleatorios de incremento o disminución de las auto-energías debido a la hidratación. En la figura 2, los sitios tipo A (tipo B) son representados por círculos blancos (negros) y con energías de sitio E_A o E_B respectivamente. Los diferentes tipos de hidratación están representados por un círculo (esqueleto), cuadrado (ranura mayor), elipse (ranura mayor), trapecioide (esqueleto más ranura menor) o hexágono (ranura menor más mayor).

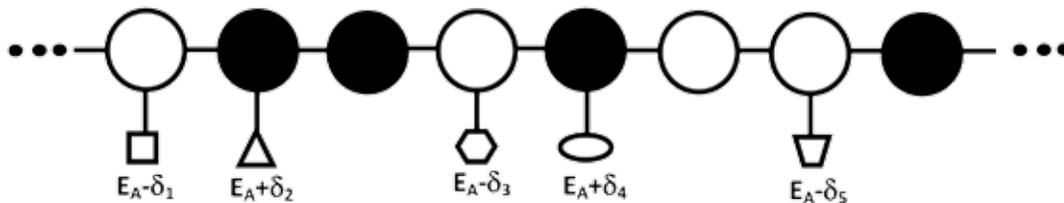


Figura 2. Cadena lineal desordenada con cinco tipos de hidratación

III. MÉTODO

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

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

donde δ es la variación en la auto-energía debido a la hidratación y $V_{n,n+1}$ es el parámetro de acoplamiento entre los sitios n y $n+1$. Los efectos del desorden son introducidos

aleatoriamente en cada sitio, es decir que la probabilidad de ocupación de un átomo tipo B en un determinado sitio es P_B , mientras que los efectos de hidratación producen variaciones aleatorias en las auto-energías con probabilidad P_h . El anterior Hamiltoniano se proyecta en cada uno de los sitios generando un conjunto infinito de ecuaciones relacionando las proyecciones locales entre sí. Este conjunto de ecuaciones permite construir la matriz de transferencia para cada sitio de la forma [9]:

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \end{pmatrix} = M_n \begin{pmatrix} a_n \\ a_{n+1} \end{pmatrix} \quad (2)$$

En esta ecuación a_n representa la amplitud de probabilidad de encontrar un electrón en el orbital del sitio n y donde

$$Q_n = \prod_{n=L}^1 M_n \quad (3)$$

La amplitud a_n esta dada para $n > 1$, por

$$a_n = e^{ikn} + R e^{-ikn}, \quad (4)$$

Y para $n > 1$,

$$a_n = T e^{ikn}, \quad (5)$$

donde T y R son las amplitudes de transmisión y reflexión respectivamente [10]. La corriente en función del voltaje aplicado se calculada directamente desde la probabilidad de transmisión vía la ecuación de Landauer [11], así:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) [F_1(E) - F_2(E)] dE \quad (6)$$

Donde h es la constante de planck, e es la carga del electrón, $T(E)$ es la probabilidad de transmisión, y $F_{1,2}(E)$ es la función de distribución de Fermi de los contactos, definida así:

$$F_{1,2}(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - \mu_{1,2})/K_B T}} \quad (7)$$

Donde $\mu_{1,2}$ es el potencial químico de los contactos, T es la temperatura y K_B es la constante de Boltzmann.

3.1 Validación del método

Con el propósito de validar el presente modelo se simulan secuencias ordenadas A-T, G-C, A-T:G-C y se comparan los resultados numéricos de la probabilidad de transmisión y de la densidad de estados, para cadenas de 100 pares de bases, contra la relación de dispersión exacta para la última secuencia, ver figura 3. Los resultados de las dos primeras secuencias no se muestran aquí por brevedad. Las valores de autoenergías de sitio usadas a lo largo de este trabajo son $E_A = -1.012$ eV y $E_B = -1.933$ eV [12]. El acoplamiento entre los sitios A y B están representados por el parámetro $V_{AB} = -0.5$ eV. El parámetro entre sitios A es $V_{AA} = -0.5$ eV y finalmente el parámetro entre sitios B es $V_{BB} = -0.5$ eV.

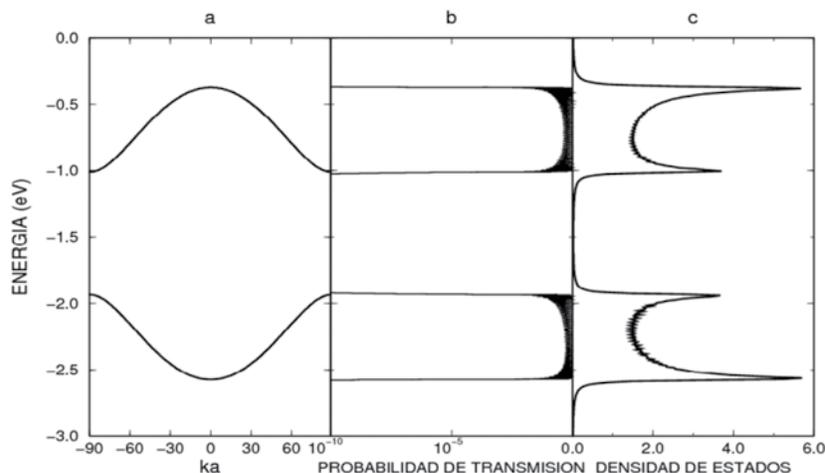


Figura 3. a) Relación de dispersión para una cadena ordenada tipo AB infinita, b) probabilidad de transmisión y c) densidad de estados para una cadena ordenada tipo AB con 100 sitios.

El acuerdo entre la relación de dispersión, figura 3(a) con la probabilidad de transmisión, figura 3(b) y la densidad de estados, figura 3(c) es evidente. En todos los casos se observa la formación de dos bandas y una zona prohibida o gap de energía. Los valores de los bordes en todos los casos coinciden perfectamente. Igualmente, la densidad de estados presenta las clásicas singularidades de Van Hove propias de sistemas unidimensionales. En el caso de secuencias ordenadas más sencillas el acuerdo entre los resultados numéricos y los exactos es perfecto. En general las gráficas de la probabilidad de transmisión

y la densidad de estados reproducen satisfactoriamente los resultados analíticos de la relación de dispersión esto significa que el método numérico es confiable y acertado.

3.2 Determinación de la corriente a través de segmentos de ADN

Estudios teóricos que usan cálculos de primeros principios [13] determinan los valores propios de energía de los orbitales moleculares LUMO (orbital molecular desocupado de menor energía) y HOMO (orbital molecular de mayor energía) para cadenas cortas de ADN en ausencia y presencia de moléculas de agua. Las variaciones porcentuales de las auto-energías se presentan en la tabla 1.

TABLA 1. Variación porcentual de las energías según el tipo de hidratación

ORBITAL	Esqueleto	Esqueleto y ranura menor	Esqueleto, ranura menor y mayor	Ranura menor	Ranura mayor	Ranura menor y mayor	Esqueleto y ranura mayor
LUMO (%)	0.240	0.130	0.085	-0.103	-0.0507	-0.154	0.189
HOMO (%)	-0.472	-0.472	-0.733	-0.105	-0.26	-0.365	-0.627

Usando la ecuación (6) se calcula la corriente electrónica en función del voltaje aplicado, para cadenas tipo A y AB de varios tamaños, así como variando la concentración de la hidratación. En la figura 4(a) se observa un comportamiento óhmico para las cadenas ordenadas tipo A y el cual no varía

al aumentar el tamaño del sistema. En las cadenas AB de 10 o 100 sitios se observa la aparición de una brecha de energía o gap para valores del voltaje aplicado alrededor de cero. La existencia de esta brecha es un comportamiento típico de un material semiconductor, si la brecha es de unos pocos electrón-voltios, ver figuras 4(b) y 4(c).

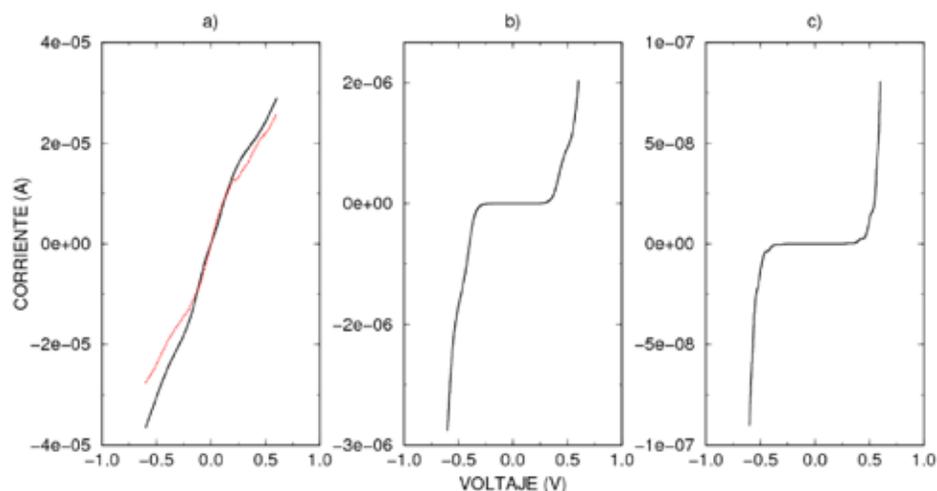


Figura 4. Curva de corriente contra voltaje para: a) cadenas ordenadas tipo A con 10 (línea negra) y 100 (línea punteada roja) pares de bases, b) cadenas ordenadas tipo AB con 10 pares de base y c) cadenas ordenadas tipo AB con 100 pares de bases.

Como se mencionó la hidratación se presenta como una combinación de tres tipos básicos. Teniendo en cuenta esto y para el caso de cadenas ordenadas tipo A en presencia de hidratación y para tres longitudes diferentes la corriente

electrónica en función del voltaje retiene su comportamiento óhmico, como se aprecia en las figuras 5.

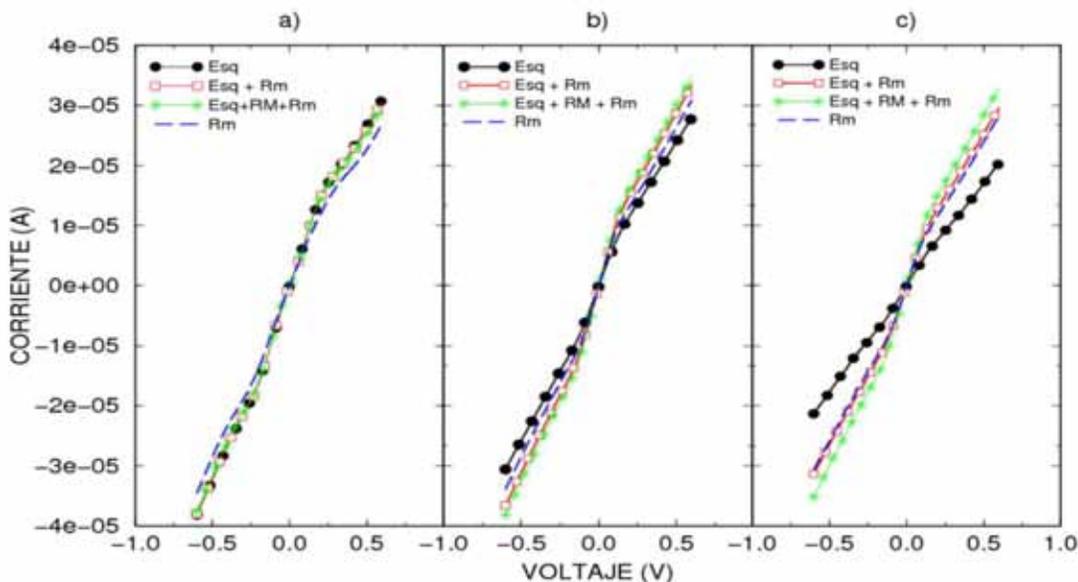


Figura 5. Curvas de corriente contra voltaje con hidratación ubicada en el esqueleto (Esq), esqueleto + ranura menor (Esq + Rm), esqueleto + ranura menor + ranura mayor (Esq + Rm + RM) y ranura menor (Rm) para cadenas ordenadas de ADN tipo A con a) 10, b) 50 y c) 100 pares de bases

Es necesario resaltar este comportamiento singular de las cadenas ordenadas al persistir el comportamiento óh-

mico independientemente de la hidratación o longitud de la cadena.

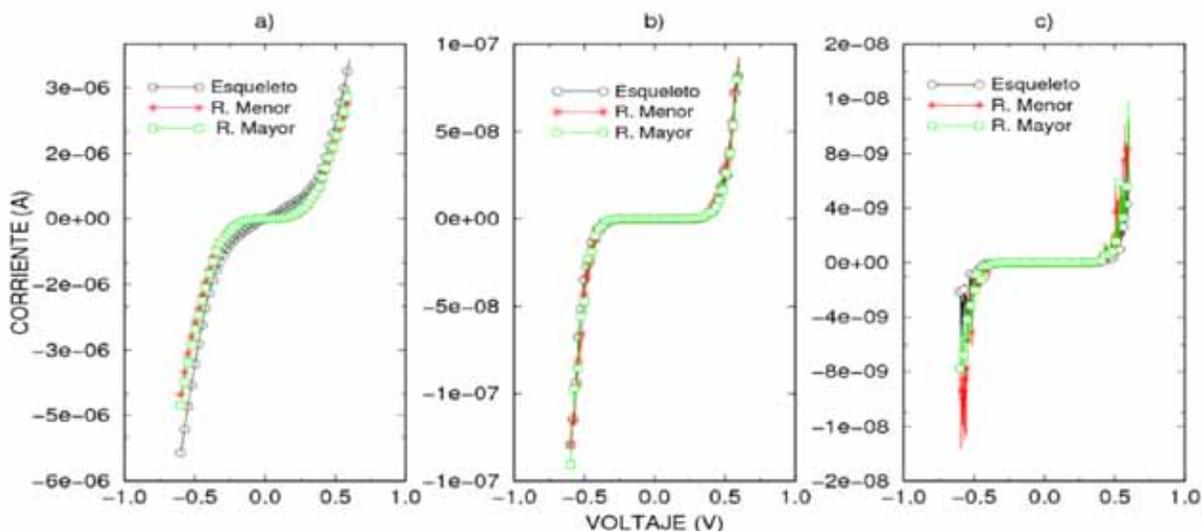


Figura 6. Curvas de corriente contra voltaje con hidratación ubicada en el esqueleto (Esq), ranura menor (Rm) y ranura mayor (RM) para cadenas ordenadas de ADN tipo AB con a) 10, b) 50 y c) 100 pares de bases.

Para la contraparte ordenada, cadenas AB, la figura 6 muestra las curvas de corriente en función del voltaje aplicado para incluyendo hidratación en el esqueleto, la ranura menor y la ranura mayor. Se observa que para cadenas cortas, 10 pares de bases, existe una tendencia óhmica cuando

se hidrata el esqueleto y la ranura menor. Por el contrario cuando se hidrata en la ranura mayor existe una tendencia semiconductor. En las figuras 6b y 6c se observa, en general y sin importar el tipo de hidratación ni el tamaño del sistema, un comportamiento semiconductor. En estos casos la corriente disminuye en un orden de magnitud de un tamaño al otro.

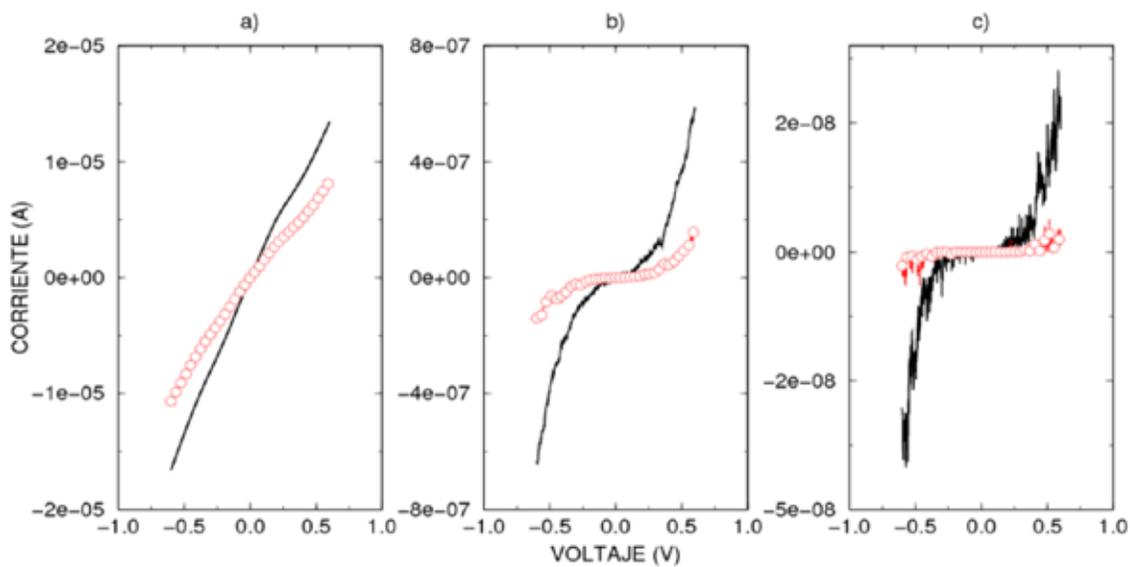


Figura 7. Curvas de corriente contra voltaje para cadenas hidratadas en el esqueleto con $P_B = 25\%$, desorden correlacionado (línea continua) y no correlacionado (línea de círculos) para a) 10, b) 50 y c) 100 pares de bases.

Finalmente, el caso desordenado con una probabilidad de concentración de sitios B, $P_B = 25\%$ y con una probabilidad de hidratación $P_h = 20\%$ en el esqueleto se calcula la corriente eléctrica en función del voltaje para cadenas de tres longitudes diferentes, ver figura 7. En este caso, se puede incluir un efecto adicional y el cual es una correlación de corto alcance al inhibir o permitir la formación de pares B-B en el sistema desordenado. Llamaremos sistema correlacionado cuando está presente la prohibición de este tipo de agregados. Se observa un comportamiento óhmico para cadenas de 10 pares de bases sin importar el tipo de desorden. Al aumentar el tamaño del sistema en presencia de hidratación y desorden no correlacionado se ve un comportamiento aislante, figura 7(c). Por el contrario para el

caso de cadenas hidratadas con desorden correlacionado se observa que el sistema cuando aumenta el tamaño su comportamiento es semiconductor.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se analizan las propiedades electrónicas de segmentos finitos de ADN representados como cadenas lineales, con secuencias ordenadas y desordenadas de las bases nitrogenadas. El principal resultado es que para cadenas cortas el comportamiento es óhmico independientemente del tipo de desorden y de las correlaciones, en cadenas puras. Este comportamiento es dependiente de los valores de las auto-energías y de los parámetros de acoplamiento. Un comportamiento semiconductor o aislante se observa en función del tamaño de la cadena, tipo de cadena y la introducción de correlaciones de corto alcance. Estos resultados están en concordancia cualitativa con observaciones experimentales recientes [14,16].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Ando, Y. Arakawa, K. Furuya, S. Komillama, and H. Nakashima. *Mesoscopic Physics and Electronics*. Springer, 1998.
- [2] D. Porath, G. Cuniberti, and R. Di Felice. *Top. Curr. Chem.*, 237, 2004.
- [3] P. Dandliker, R. Holmlin, and J. Barton. *Science*, 275:1465, 1997.
- [4] D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, and C. Dekker. *Nature*, 403:635, 2000.
- [5] Hans-Werner Fink and Christian Schonenberger. *Nature*, 398:407, 1999.
- [6] A. Storm, L. Van Noort, S. de Vries, and C. Dekker. *Applied Physics Letters*, 79:23, 2001.
- [7] J. Watson and F. Crick. *Nature*, 171:737, 1953.
- [8] S. Zamenhof, G. Brawerman, and E. Chargaff. *Boichim et Biophys. Acta* 9:402, 1952.
- [9] D. Ferry, and S. Goodnick. *Transport in nanostructures*. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [10] R. Rey-Gonzalez and P. A. Schulz. *Phys. Rev. B.*, 54:7103, 1996.
- [11] S. Datta. *Electronic transport in mesoscopic system*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [12] C. Espejo. *Cálculo de la energía de enlace de las bases nitrogenadas Guanina-Citosina y Adenina-Timina*. Bogotá, 2006. Tesis maestría.
- [13] R. Barnett, L. Cleveland, U. Landman, E. Boone, S. Kanvah, and G. Schuster. *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 3525-3537.
- [14] B. Xu, P. Zhang, X. Li, and N. Tao. *Nano Letters*, 4:1105-8, 2004.
- [15] N. Kang, A. Erbe, and E. Scheer. *New Journal of Physics*, 10:1-9, 2008.
- [16] S. Roy, H. Vedala, A. Datta, D. Kim, M. Doud, K. Mathee, H. Shin, N. Shimamoto, V. Prasad, and W. Choi. *Nano Letters*, 8:26-30, 2008.



UNIVERSIDAD DE SAN BUENAVENTURA
SEDE BOGOTÁ

Calidad humana y profesional

Ingeniería Mecatrónica



CÓDIGO SNIES	6647
TÍTULO QUE OTORGA	Ingeniero(a) Mecatrónico(a)
METODOLOGÍA	Presencial
DURACIÓN	10 semestres

Objetivo del programa

Formar ingenieros que respondan a las necesidades del entorno, capaces de realizar procesos de la investigación, diseño, desarrollo y aplicación de sistemas mecatrónicos en la industria, en la protección del medio ambiente, a través de la aplicación de los conocimientos adquiridos en las áreas de mecánica, electrónica, teoría del control y de la automatización.

•Competencias del ingeniero mecatrónico, bonaaventuriano

- Planeación, diseño y manejo de proyecto de manufactura, orientados a la industria.
- Adaptación, rediseño e implementación de maquinarias para aplicaciones industriales.
- Asesoramiento en la adquisición, implementación y mantenimiento de equipos de alta tecnología.
- Competencias para la investigación de tecnologías para el control digital y secuencial de procesos de manufactura industrial, aplicables a la agroindustria, la aeronáutica y la medicina.
- Formación interdisciplinaria para el trabajo exitoso en equipo, en cuanto a la investigación y diseños de naturaleza mecatrónica.

UNIVERSIDAD DE SAN BUENAVENTURA, SEDE BOGOTÁ • Carrera 6 • n.º 172-20 • PBX 657 1000 • Línea gratuita nacional: 01 8000 125 131
 Correo electrónico: informacion@usbog.edu.co • www.usbog.edu.co
 FACULTAD DE INGENIERÍA • Edificio Frey Diego Barrabio, planta 201 • PBX: 657 1030 extensiones 275 - 258