

DNA 分子能带结构与电子态研究^{*}

宋 骏 陈 雷 刘德胜 解士杰[†]

(山东大学物理与微电子学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2003 年 10 月 17 日收到, 2003 年 12 月 9 日收到修改稿)

DNA 分子链内的巡游电子数与其结构和位形密切相关, 可变的电子数会导致这类软物质费米面处能带结构的变化. 在紧束缚近似下, 计入电子-晶格的相互作用, 计算了 DNA 分子不同巡游电子数下的能带结构及态密度, 对碱基对不同排列情况下 DNA 分子可能的电属性进行了讨论.

关键词: DNA, 态密度, 电晶相互作用

PACC: 8715, 7120H, 6320K

1. 引 言

近年来, DNA 分子的物理特性尤其是电性质成为物理学和生物学交叉领域的研究热点^[1]. 特别是 DNA 独有的双螺旋结构, 其碱基对相互排列, 使其可能成为一维导电分子线^[2], 已经引起人们极大的兴趣. 从 20 世纪 60 年代 Elley 等^[3]提出 DNA 可能成为一维导体起, 人们对 DNA 的电性质开始关注. 在实验方面, 20 世纪 90 年代初期 Barton 和 Turro 等^[4,5]认为光诱导超快电荷在双链 DNA 分子中能传递很长的距离. 到 20 世纪 90 年代中后期, Dunlap 等^[6]使用隧道扫描显微镜技术, 研究后认为 DNA 是绝缘体. Kasumov 等^[7]测量了少数目的分子, 观察到了邻近碱基对的激发超导. 同时他们提出在干燥的环境中, DNA 分子一样能导电, 证明其导电性质与溶液无关. Porath 等^[8]则直接测量单个 DNA 分子的电子跃迁, 指出 DNA 可能成为一个半导体. 之所以得到这些不同的结论, 我们认为这是由于 DNA 分子的复杂性和特殊性决定的. DNA 分子是“软分子”, 任何掺杂或外界作用都有可能改变其分子结构和电子结构, 因而呈现不同的状态. 从理论上, 有人尝试用 Hückel 模型^[9]或密度泛函理论^[10]来解释这些实验结果. 然而, 他们的工作并没有考虑不同巡游电子(π 电子)数目对 DNA 构型可能带来的影响. 另外, 一些实验中发现 DNA 分子导电性质与碱基对的排序有

关^[11], 但是也有一些实验的结果是相反的^[12]. 所以, 为弄清 DNA 分子的导电机理, 研究同一 DNA 分子链中不同巡游电子数目对 DNA 分子导电性质的影响及其不同 DNA 分子链(即碱基对排列不同)的导电机理是十分必要的. 本文假定, 不同的 DNA 分子可能具有不同的巡游电子数目, 由于这类软分子内在的强电子-晶格相互作用, 费米面处的能带结构将会随巡游电子数目的不同发生根本性的变化, 从而反映出它的导电属性.

2. 模型和公式

DNA 分子由 A/T, C/G, G/C, T/A 四个基对以一定序列构成所谓的双螺旋链状结构, 每个基对可以看作一个格点, 巡游电子在基对之间跃迁. 人们也可以合成由单基 A, C, G, T 组成的单链分子, 此时每个单基作为一个格点. 在紧束缚近似下^[13,14], 人们可以对这种链状分子进行研究^[15,16], 哈密顿量为

$$H = H_{el} + H_{lat}, \quad (1)$$

$$H_{el} = \sum_{n,s} \hat{n}_{n,s} \Delta_n - [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] \times (c_{n,s}^+ c_{n+1,s} + c_{n+1,s}^+ c_{n,s}), \quad (2)$$

$$H_{lat} = \sum_n K(u_{n+1} - u_n)^2 / 2 + Mu_n^2 / 2, \quad (3)$$

式中 $c_{n,s}^+$ ($c_{n,s}$) 是自旋 s 的电子在格点 n 的产生(湮没)算符, $\hat{n}_{n,s} = c_{n,s}^+ c_{n,s}$, Δ_n 是格点的位能, u_n 是第 n

^{*} 国家自然科学基金(批准号 90103034)和山东省自然科学基金(批准号: Y2001A05)资助的课题.

[†] E-mail: xsj@sdu.edu.cn

个基对离开其格点平衡位置的位移, K 是弹性常数, M 是基对的质量, t_0 为格点平衡位置时的跃迁积分, α 是电子-晶格耦合常数.

本征值为 ϵ_μ 的电子波函数 $\phi_\mu = \sum_n \psi_{\mu,n} |n\rangle$ 满足如下本征方程 (略去自旋指标):

$$\begin{aligned} \epsilon_\mu \psi_{\mu,n} = & \Delta_n \psi_{\mu,n} - [t_0 - \alpha y_{n-1}] \psi_{\mu,n-1} \\ & - [t_0 - \alpha y_n] \psi_{\mu,n+1}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中晶格位形 $y_n = u_{n+1} - u_n$, 且满足平衡条件

$$y_n = -\frac{2\alpha}{K} \sum_\mu \psi_{\mu,n} \psi_{\mu,n+1} + \frac{2\alpha}{NK} \sum_n \sum_\mu \psi_{\mu,n} \psi_{\mu,n+1}. \quad (5)$$

参考 Hückel 计算结果^[10], 选取参数 $t_0 = 0.3 \text{ eV}$, $\alpha = 0.6 \text{ eV}$. 因为基对通过氢键连接, 可以选取 M 为一个基对的质量, 不同基对之间的质量相差 0.5%, 均取为 $M = 4.35 \times 10^{-25} \text{ kg}$. 弹性常数可以通过公式 $K = Mv_s^2/a^2$ 得到, 声速 v_s 由实验测得为 1.9 km/s , a 是晶格常数, 从而给出 $K = 85 \text{ eV/nm}^2$.

为了便于分析费米面附近的电子态, 通过高斯展开计算体系的态密度^[17,18],

$$\rho(\epsilon) = \sum_\mu \frac{n_\mu}{(2\pi\sigma)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\epsilon - \epsilon_\mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (6)$$

式中 ϵ_μ 为电子本征能级, n_μ 为该能级简并度, σ 是展宽参数.

3. 结果及讨论

由 N 个基对组成的 DNA 分子链, 采用周期性边界条件, 将巡游电子数目 N_e 作为改变量, 对系统的能带结构进行计算, 结果与分析如下.

最简单的 DNA 分子链为只包含一种碱基对, 例如由 T/A 构成的 DNA 分子链, 但实际情况中不可能出现. 稍微复杂的是 DNA 分子链包括两种碱基对的情况, 例如由 G/C, A/T 周期性排列构成的一条 DNA 分子链, 选取 $\Delta_{G/C} = 0.65 \text{ eV}$, $\Delta_{A/T} = 0.0 \text{ eV}$ 进行计算, 少电子情况如 $N_e/N = 6/100$ 时的能带结构如图 1 所示. 整个能谱分成两部分, 存在一个禁带. 如果定义能隙 Δ 为最低非占据能级与最高占据能级之差, 会发现能隙并不是中间的禁带. 电子占据的最高能级为 -0.356 eV , 处于连续带内. 从图 2 给出的态密度可以更清楚地看到这一点. 因此, 若从能谱结构上判断, 此时 DNA 应倾向于导体行为.

巡游电子数较多如 $N_e/N = 160/100$ 时的态密度

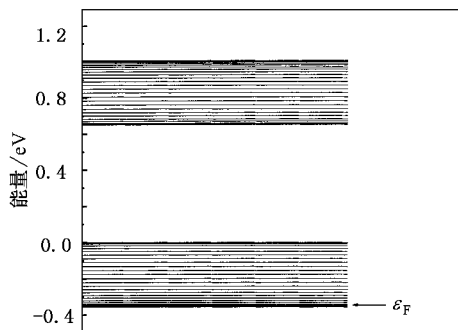


图 1 两碱基对 $N_e/N = 6/100$ 时的能带结构

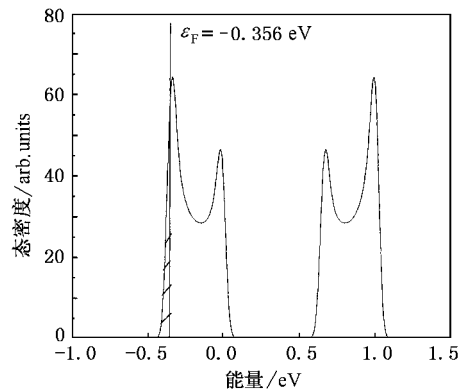


图 2 两碱基对 $N_e/N = 6/100$ 时的态密度 (阴影部分为电子占据态)

如图 3 所示, 能谱劈裂为 4 个子带, 此时费米能级处于禁带中, 存在一个宽度约为 0.1 eV 的能隙, DNA 分子应倾向于半导体特征.

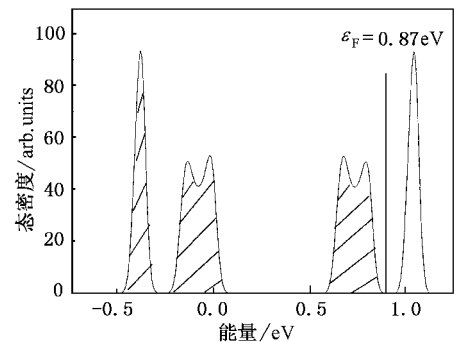


图 3 两碱基对 $N_e/N = 160/100$ 时的态密度

图 4 给出了 DNA 分子的能隙随巡游电子数目的变化情况. 可以看到, 由于 DNA 分子的软性, 费米能级处的能隙大小与电子数目密切相关. 在 $0.6 < N_e/N < 1.4$ 区域, DNA 分子存在一个明显的能隙, 特别是在半满带情况即 $N_e/N = 1$, 能隙达到最大 Δ

= 1.37 eV, 因此在该区域内系统倾向于半导体或绝缘体. 在区域 $N_e/N < 0.6$ 或 $N_e/N > 1.4$, 能隙大小随 $N_e/2$ 的奇偶性振荡, 存在能隙 $\Delta = 0$ 的情况, 因此在该区域内系统应倾向于半导体或导体.

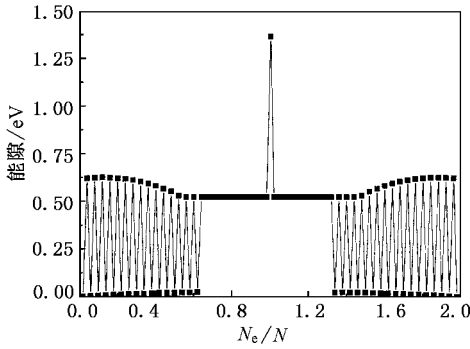


图 4 能隙随巡游电子数目的变化

对于其他碱基对的组合, 例如 G/C-C/G 周期性链, 可以得到类似的结果.

改变 DNA 分子链的碱基对排列情况, 例如采用碱基对 G/C, C/G, T/A, A/T 周期排列的一条 DNA 分子链, 选取 $\Delta_{GC} = 0.65$ eV, $\Delta_{AT} = 0.0$ eV, $\Delta_{CG} = 0.35$ eV, $\Delta_{TA} = 0.15$ eV, 可得到下述结果. 对于少电子情况, 如 $N_e/N = 6/100$, 能带结构如图 5 所示.

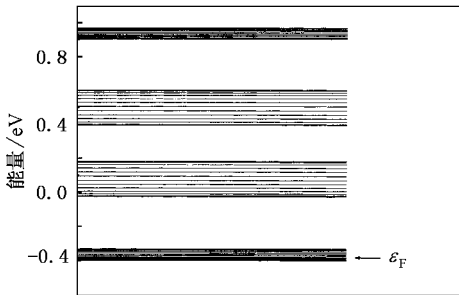


图 5 四碱基对 $N_e/N = 6/100$ 时的能带结构

从图 5 可看出, 当 $N_e/N = 6/100$ 时, 能谱劈裂为四个子带, 但费米能级处无能隙. 相应的电子态密度如图 6 所示, 费米能级处的态密度最大, 系统应倾向于导电态.

巡游电子数较多如 $N_e/N = 160/100$ 时的态密度如图 7 所示. 能谱劈裂为多个子带, 此时费米能级处于禁带中, 存在一个宽度约为 0.75 eV 的能隙, DNA 分子应倾向半导体特征.

连续改变巡游电子数目, 我们得到 DNA 分子 [G/C-C/G-T/A-A/T] 的能隙随 N_e/N 的变化, 如图 8

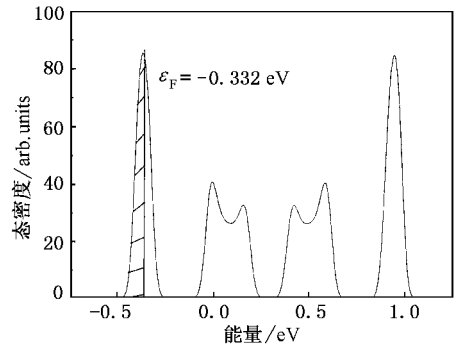


图 6 四碱基对 $N_e/N = 6/100$ 时的态密度

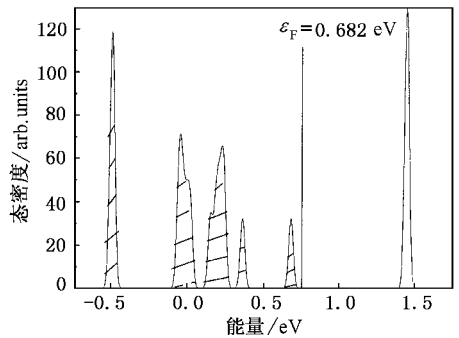


图 7 四碱基对 $N_e/N = 160/100$ 时的态密度

所示. 与只有两种基对时(图 4)的情况又不同, 此时 DNA 分子在更宽的范围内 ($0.06 < N_e/N < 1.94$) 存在能隙. 对于四种基对的其他组合排列, 结果是类似的.

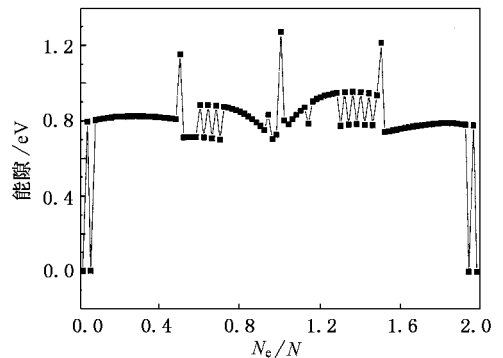


图 8 π 电子数目变化时体系能隙的变化情况

4. 总 结

DNA 分子的序结构决定了其丰富的功能特性. 其可能的根源之一是分子内部巡游电子数目的可变

性.由于 DNA 分子的“软性”特点,电子数目的改变将会明显影响其功能特性.我们对不同基对排列的能带结构计算表明,DNA 分子的能隙可以在很宽的

范围内变化,从而可呈现绝缘态、半导体态或金属态.因此,准确把握 DNA 分子内的巡游电子状态,对于理解 DNA 分子丰富的功能特性非常重要.

- [1] Wu S L ,Zhang Y ,Lei X L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1887 (in Chinese) [吴世英、张 益、雷晓玲等 2002 物理学报 **51** 1887]
- [2] Meggers E ,Michel-Beyerle M E *et al* 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 12950
- [3] Elley D D ,Spivey D I 1962 *Trans. Faraday. Soc.* **58** 411
- [4] Murphy C J ,Arkin M R ,Ghatlia N D *et al* 1993 *Science* **262** 1025
- [5] Murphy C J ,Arkin M R ,Ghatlia N D *et al* 1994 *PNAS* **91** 5315
- [6] Dunlap D ,Garcia R ,Schabtach R *et al* 1993 *PNAS* **90** 7652
- [7] Kasumov A Y ,Kociak M ,Guéron S *et al* 2001 *Science* **291** 280
- [8] Porath D ,Ghosh A W ,Datta S 2000 *Nature* **403** 635
- [9] Mujica V ,Kemp M ,Ratner M A 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6849
- [10] Hjort M ,Stafström S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 228101
- [11] Turro N J ,Barton J K 1998 *J. Biol. Inorg. Chem.* **3** 201
- [12] Ly D ,Schuster G B 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 9400
- [13] Su W P ,Schriffer J R ,Hegger A J *et al* 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1698
- [14] Fu R L ,Ye H J ,Li L *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 94 (in Chinese) [傅柔励、叶红娟、李 蕾等 1998 物理学报 **47** 94]
- [15] Rakhmanova S V ,Conwell E M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1518
- [16] Conwell E M ,Rakhmanova S V 2000 *PNAS* **97** 4556
- [17] Chen Y ,Wang C Y ,Liu F S 1988 *Phys. Rev. B* **37** 10510
- [18] Piaggi A ,Tubino R ,Colombo L 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1624

Study on the energy levels and electronic states of DNA molecules^{*}

Song Jun Chen Lei Liu De-Sheng Xie Shi-Jie

(School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(State Key Laboratory of Crystal Materials , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 17 October 2003 ; revised manuscript received 9 December 2003)

Abstract

The itinerancy of π electrons included in DNA molecules is related to their structures and configurations. The variation of the itinerant electrons will affect the band structure of this kind of soft material to some extent. In the frame work of the tight binding model , we calculated the band structure and the electronic density of states of a DNA chain. It was found that the band gap at the Fermi level depends sensitively upon the number of the itinerant electrons. The conductance of the DNA molecule in different orders of duplex pairs with possible combinations was discussed.

Keywords : DNA , density of state , electron-phonon interaction

PACC : 8715 , 7120H , 6320K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90103034) and the Natural Science Foundation of Shandong Province , China (Grant No. Y2001A05).