

# 位置涨落对 DNA 分子电子结构的影响<sup>\*</sup>

高绪团<sup>1,2)</sup> 傅 雪<sup>1)</sup> 宋 骏<sup>1)</sup> 刘德胜<sup>1)</sup> 解士杰<sup>1)†</sup>

1) 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)

2) 山东理工大学物理学院, 淄博 255049)

(2005 年 2 月 4 日收到, 2005 年 7 月 11 日收到修改稿)

在紧束缚模型基础上, 研究了位置涨落对碱基对周期排列的有序 DNA 分子的能带结构和电子态的影响, 并分析了 DNA 分子的导电性. 计算发现, 随涨落的增强, 带隙变小, 同时, 电子态倾向于局域化. 室温下 DNA 分子的导带底电子态将呈现出较强的局域行为, 因此, 即使对有序排列的 DNA 分子, 带输理论在室温下也可能不再适用.

关键词: DNA, 涨落, 带隙, 电子态

PACC: 8715, 6320, 7320A, 7100

## 1. 引 言

随着纳米科技和分子电子学的发展, DNA 的功能特性进一步被发现, DNA 分子的电子结构和电荷转移机理也成为目前多学科交叉领域的研究热点. DNA 分子是由 G, C, A, T 四个具有六角杂环结构的碱基, 按 G/C, A/T 互补配对形成的双螺旋结构(以下用 G 代表 G/C 对, C 代表 C/G 对, A 代表 A/T 对, T 代表 T/A 对). 碱基对间  $\pi$  电子的相互作用形成扩展的大  $\pi$  电子轨道, 为电荷的输运提供了通道<sup>[1]</sup>. 目前关于 DNA 分子导电性的研究结果并不一致, 甚至存在较大争议. 实验方面, 关于 DNA 呈现导体<sup>[2-4]</sup>、半导体<sup>[5]</sup>、绝缘体<sup>[6-9]</sup>甚至超导体<sup>[10]</sup>的工作均有报道. 湿度、温度等外部条件对 DNA 导电性的影响备受重视, Armitage 等人研究了湿度对 DNA 分子导电性的影响, 指出在溶液中电导率比干燥环境中大一个数量级<sup>[11]</sup>. Tran 等<sup>[12]</sup>和 Yoo 等<sup>[13]</sup>分别研究了温度对 DNA 导电性的影响, 发现随温度的升高电导率增大. 理论上主要从两个方面来解释实验结果的多样性. 一方面从 DNA 分子的自身结构, 碱基对排序, 巡游电子占据等进行研究<sup>[14-16]</sup>. 我们曾利用紧束缚模型, 研究了巡游电子数变化、碱基对排序对 DNA 分子的能带结构和电子态密度的影响, 发现二者对 DNA 分子的电子结构均有重要影响, DNA 分子可能

具有导体、半导体、绝缘体等丰富的电学特性<sup>[17]</sup>. 另一方面, 考虑温度、溶液、掺杂等外部因素, 研究其对 DNA 分子导电性的影响<sup>[18-24]</sup>. 例如, Yu 等人将温度的影响归结为基对之间电子转移积分的涨落, 从而研究了温度对 DNA 导电性的影响, 得到与实验基本一致的结论<sup>[18]</sup>. 但 Yu 等人的工作是以碱基对无序排列的 DNA 分子链为研究对象, 利用跃迁机制和变程跃迁机制解释了碱基对无序排列的 DNA 分子链的电导率随温度的变化规律<sup>[18]</sup>. 而 Porath 等提出在碱基对周期排列的一维有序 DNA 分子链中载流子是以带输运机制传输的<sup>[5]</sup>. Hjort 等 *ab initio* 计算的结果也证明在周期排列的有序 DNA 分子中电子态是扩展的, 载流子是以带输运机制传输的<sup>[25]</sup>. 温度、湿度和掺杂等外界的影响可归结为 DNA 分子基团相对于其平衡位置的涨落, 因此研究涨落对有序排列的 DNA 分子链的导电性的影响是很有意义的.

考虑到 DNA 分子是软分子, 温度、湿度的变化, 分子中存在的杂质离子, 基因变异等, 都会引起 DNA 分子结构和电子结构的变化, 进而影响 DNA 分子的导电性, 反之亦然. 而基于完好晶格位形的模型<sup>[5, 14-17, 25]</sup>都未考虑这些因素, 而 Yu 等人仅对碱基对无序排列的 DNA 分子进行了研究. 鉴于 DNA 分子的复杂性, 不可能对以上因素逐一进行研究. 为使问题简化, 本文拟采用模型化的方法, 将各种因素的影响归结为碱基对相对其平衡位置的涨落, 在紧束

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 10474056, 90403110, 50323006)和山东省自然科学基金(批准号: Z2005A01)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: xsj@sdu.edu.cn

缚模型的框架下研究位置涨落对碱基对周期排列的一维有序 DNA 分子链的能带和电子态的影响,根据带输运理论分析 DNA 分子的导电性随涨落的变化.

## 2. 模型与公式

基于 DNA 分子的双螺旋结构,Conwell 等人提出了一个简单的紧束缚模型<sup>[14]</sup>.该模型将碱基对作为格点,巡游电子在碱基对之间转移.由于充分考虑了分子的软结构特征,该模型被有效地用来研究 DNA 分子的电子结构、载流子行为等<sup>[14,16,17,20]</sup>.具体的哈密顿为

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

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

$$H_{lat} = \sum_{n=1}^N \frac{K}{2} (u_{n+1} - u_n)^2 + \sum_{n=1}^N \frac{M}{2} \dot{u}_n^2, \quad (3)$$

这里  $c_{n,s}^+$  ( $c_{n,s}$ ) 是自旋为  $s$  的电子在格点  $n$  的产生(湮灭)算符,  $\Delta_n$  是格点位能,  $u_n$  是第  $n$  个基对离开其格点平衡位置的位移,  $K$  是弹性常数,  $M$  是碱基对的质量,  $t_0$  为格点在平衡位置时的跃迁积分,  $\alpha$  是电子-晶格耦合常数.

本征值为  $\epsilon_\mu$  的本征函数  $\phi_\mu = \sum_n Z_{\mu,n} |n\rangle$  满足如下本征方程(略去自旋指标):

$$\epsilon_\mu Z_{\mu,n} = \Delta_n Z_{\mu,n} - [t_0 - \alpha y_{n-1}] Z_{\mu,n-1} - [t_0 - \alpha y_n] Z_{\mu,n+1}, \quad (4)$$

其中晶格位形  $y_n = u_{n+1} - u_n$  满足平衡条件

$$y_n = -\frac{2\alpha}{K} \sum'_m Z_{\mu,n} Z_{\mu,m+1} + \frac{2\alpha}{KN} \sum'_m \sum'_m Z_{\mu,m} Z_{\mu,m+1}. \quad (5)$$

计算过程如下,首先,联合求解方程(4)和(5),得到理想状况下的晶格结构  $\{u_n\}$ ,然后引入位置涨落  $\delta u_n$ ,

$$u'_n = u_n + \delta u_n = u_n + (2R_n - 1)\sigma u_0, \quad (6)$$

采用方形随机分布模拟晶格原子的位置涨落,  $R_n$  是加在第  $n$  个格点上的在  $[0,1]$  间均匀分布的随机数,

$u_0 = \frac{1}{N} \sum_n |u_n|$  为基对的平均偏离,  $\sigma$  为涨落强度<sup>[26,27]</sup>.

## 3. 计算结果与分析

$0.35\text{eV}$ ,  $\Delta_{TA} = 0.15\text{eV}$ ,  $\Delta_{AT} = 0.0\text{eV}$ ,  $t_0 = 0.36\text{eV}$ ,  $K = 85\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2}$ ,  $\alpha = 3.8\text{eV}/\text{nm}$ . 分别研究了碱基对位置涨落对 DNA 分子能带和电子态的影响.

以碱基对周期排列的(GCAT)<sub>x</sub> 分子链为例,巡游电子半满填充.无涨落时,我们得到分子能带由四个子带组成,带隙(导带底对应的最低空轨道 LUMO 与价带顶对应的最高占据轨道 HOMO 的能量差)等于  $0.56\text{eV}$ . 碱基对发生二聚化,大小  $u_0 = 3.8 \times 10^{-3}\text{nm}$ . 引入位置涨落,选取 1000 组随机数抽样,进行计算并取统计平均.发现随涨落的增强,带隙减小,最大位置涨落达到晶格常数的  $\frac{1}{8}$  ( $\sigma = 13$ ) 以后,带隙趋近于零(如图 1).这是因为位置涨落削弱或抵消了 DNA 分子中的二聚化,使格点趋于均匀排列,从而引起上述的变化.

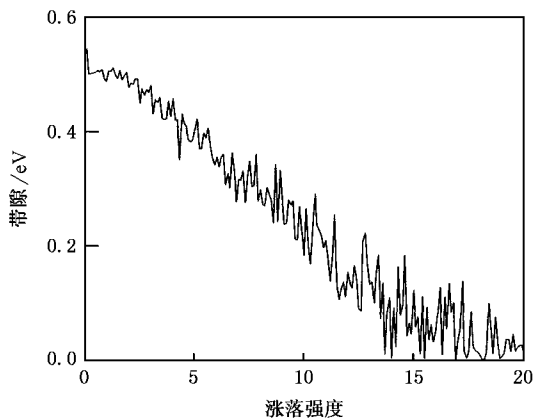


图 1 带隙随涨落强度的变化

根据 Anderson 模型,对一维系统,涨落会破坏体系电子态的扩展性,形成定域态.所以不能单凭能带结构的变化,断言涨落对 DNA 分子导电性的影响,为此我们进一步分析涨落对费米面附近的波函数和电子态定域度的影响.定义本征态  $\mu$  的电子定域度  $\xi_\mu = \sum_m |Z_{\mu,m}|^4$ ,整个分子的平均定域度则为  $\xi = \sum_\mu \frac{\xi_\mu}{N}$ .  $\xi_\mu$  的大小反映了电子态的定域性强弱,对于完全定域态(定域在一个格点上的电子态),  $\xi_\mu = 1$  而对于完全扩展态(每个格点上概率相同),  $\xi_\mu = 1/N$ . 图 2 给出了无涨落时导带底的三条波函数和电子态定域度.可见无涨落时导带底的电子态是扩展的,电子态定域度很小,载流子将以带输运的方式在 DNA 分子链中传输.图 3 给出了涨落约为晶格常数的  $1/10$  ( $\sigma = 1$ ) 时导带底的波函数和电子定域度.

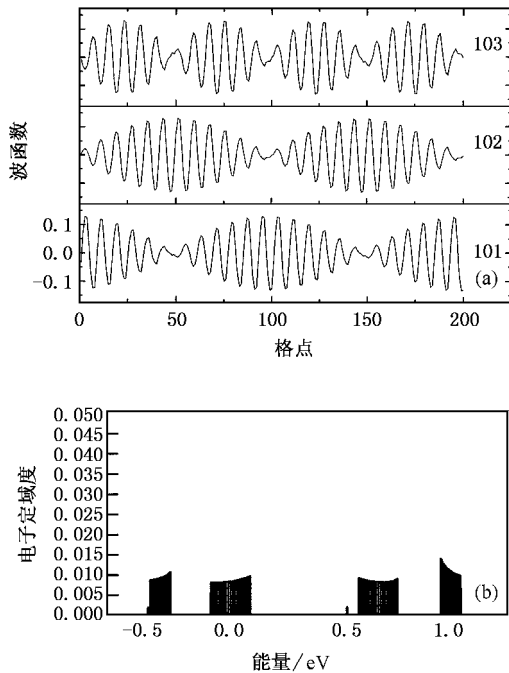
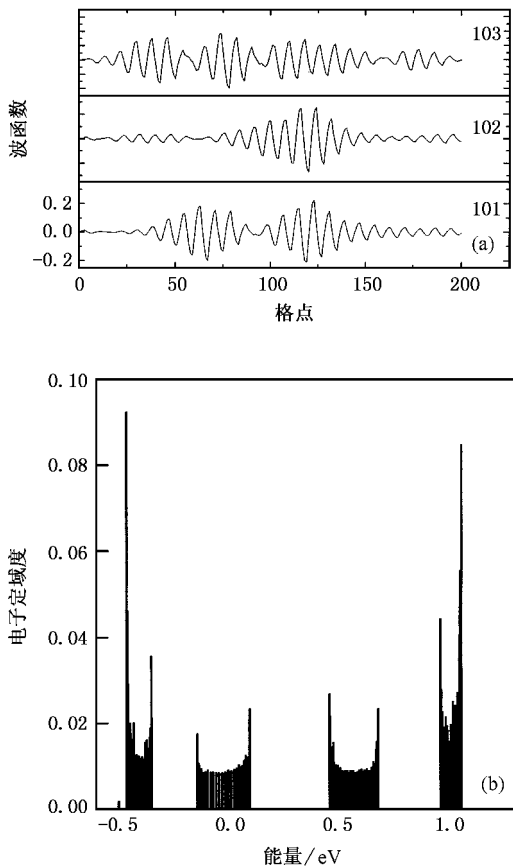
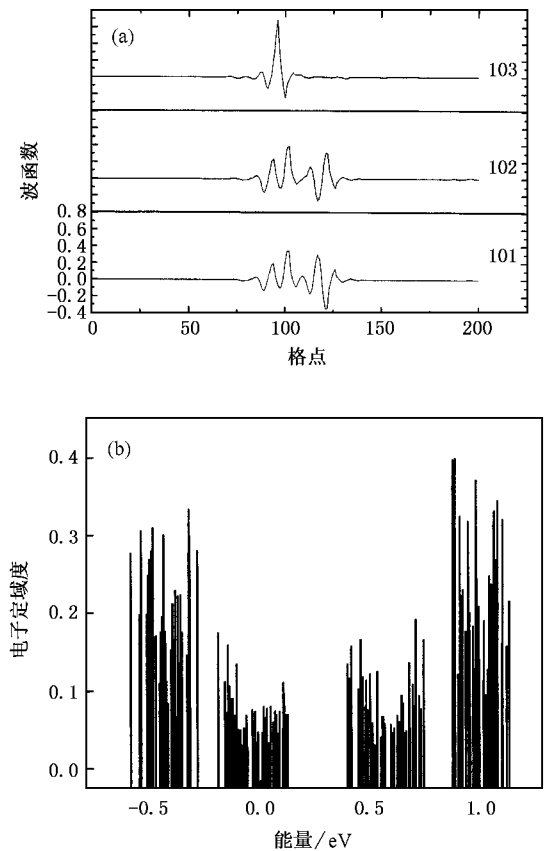


图2 无涨落时费米面附近的波函数(a)和电子定域度(b)

图3 涨落强度  $\sigma = 1$  时的波函数(a)和电子定域度(b)

发现带边电子态已出现一定程度的定域性,定域度增大,但带内电子态的定域度基本保持不变,费米面附近的电子态的定域度小于 0.03,仍具有扩展性.此时载流子在 DNA 分子的输运方式应倾向于带输运机制.涨落增大,电子态的定域性逐渐加强,当涨落达到晶格常数的  $\frac{1}{12}$  ( $\sigma = 8$ ) 时,所有电子态几乎都变成定域态,定域度增加了一个量级,如图 4 所示.此时带输运理论已经不再适用于 DNA 分子.图 5 给出了系统的电子定域度随涨落强度的变化,与 Yu 等得到的无序排列 DNA 分子链的电子态定域度随温度的变化规律一致<sup>[18]</sup>.按照热力学公式  $\frac{1}{2} K \overline{(u_{n+1} - u_n)^2} = \frac{1}{2} k_B T$  室温下热扰动引起的位置涨落约为晶格常数的  $\frac{1}{10}$ ,带输运机制不再适用.因此,对于 DNA 这类软分子,即使碱基对周期排列,温度效应也会造成电子态的明显定域性,从而影响分子的导电行为.

图4 涨落强度  $\sigma = 8$  时的波函数(a)和电子定域度(b)

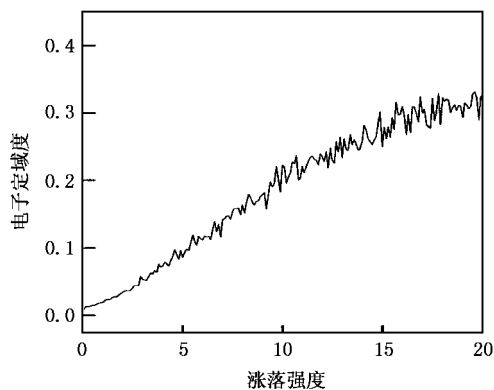


图 5 电子定域度随涨落强度的变化

## 4. 结 论

缺陷、掺杂、温度等因素对 DNA 分子的能带结构有重要影响,将这些因素归结为碱基对相对于其平衡位置的偏离,利用方形随机分布进行模拟,研究

了 DNA 分子能带结构、电子态随位置涨落的变化。计算发现,随涨落的增强,带隙变小。同时,电子态倾向于局域化。综合考虑,随涨落的增强,带隙变小将有利于载流子的输运,但电子态局域化又不利于载流子的输运。二因素相互制约、相互竞争,决定 DNA 分子的导电性能。较弱的涨落使带隙变小,电子态仍具有扩展性,有利于载流子的输运,这与文献[12, 13, 18]的结论一致。这是因为位置涨落可削弱或抵消了 DNA 分子中晶格二聚化的影响,同时使载流子获得能量,容易摆脱格点的束缚。较强的涨落虽然使带隙进一步变小,但电子态呈现出强的局域行为,带输运机制不再适用于 DNA 分子。室温下 DNA 分子的导带底的电子态将呈现出较强的局域行为,这对 DNA 的室温导电行为有重要影响。本文只是通过研究位置涨落对 DNA 分子的能带和电子态的影响,间接地分析了其对 DNA 分子导电性的影响,要定量地给出涨落对 DNA 分子导电性的影响,需计算其电导率。

- [1] Eley D D, Spivey D I 1962 *Trans. Faraday Soc.* **58** 411
- [2] Fink H W, Schönenberger C 1999 *Nature (London)* **398** 407
- [3] Cai L T, Tabata H, T Kawai 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3105
- [4] Hwang J S, Kong K J, Ahn D, Lee G S, Ahn D J, Hwang S W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1134
- [5] Porath D, Ghosh A W, Datta S 2000 *Nature (London)* **403** 635
- [6] Braun E, Eichen Y, Sivan U, Ben-Yoseph G 1998 *Nature (London)* **391** 775
- [7] Zhang Y, Austin R H, Kraeft J *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 198102
- [8] Pablo P J D, Moreno-Herrero F, Colchero J *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4992
- [9] Storm A J, Noort J V, Vries S D, Dekker C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3881
- [10] Kasumov A Y, Kociak M, Gueron S *et al* 2001 *Science* **291** 280
- [11] Armitage N P, Briman M, Grüner G 2004 *Phys. Stat. Sol.* **241** 69
- [12] Tran P, Alavi B, Gruner G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1564
- [13] Yoo K H, Ha D H, Lee J O *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 198102
- [14] Conwell E M, Rakhmanova S V 2000 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97** 4556
- [15] Hennig D, Archilla J F R, Agarwal J 2003 *Physica D* **180** 256
- [16] Roche S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 108101
- [17] Song J, Chen L, Liu D S, Xie S J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2792 (in Chinese) [宋 骏、陈 雷、刘德胜、解士杰 2004 物理学报 **53** 2792]
- [18] Yu Z G, Song X Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 6018
- [19] Adessi C, Walch S, Anantram M P 2003 *Phys. Rev. B* **67** 081405
- [20] Zhang W, Sergio E U 2004 *J. Microelectron.* **35** 23
- [21] Cizek J, Martinez A, Ladik J 2003 *J. Molecular Structure (Theochem)* **626** 77
- [22] Berlin Y A, Burin A L, Ratner M A 2002 *Chem. Phys.* **275** 61
- [23] Rakhmanova S V, Conwell E M 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 2056
- [24] Dong R X, Yan X L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4414 (in Chinese) [董瑞新、闫循领 2004 物理学报 **53** 4414]
- [25] Hjort M, Stafström S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 228101
- [26] Wang L X, Liu D S, Xie S J 2001 *Acta Phys. Sin.* **51** 362 (in Chinese) [王鹿霞、刘德胜、解士杰 2002 物理学报 **51** 0362]
- [27] Zhang D C, Wang L X, Liu D S, Han S H, Xie S J 2003 *Acta Phys. Sin.* **53** 3191 (in Chinese) [张大成、王鹿霞、刘德胜、韩圣浩、解士杰 2003 物理学报 **53** 3191]

# Effect of lattice site position fluctuation on the electronic structure of DNA<sup>\*</sup>

Gao Xu-Tuan<sup>1,2)</sup> Fu Xue<sup>1)</sup> Song Jun<sup>1)</sup> Liu De-Sheng<sup>1)</sup> Xie Shi-Jie<sup>1)†</sup>

1) *School of Physics and Microelectronics, Shandong University and State Key Laboratory of Crystal Materials, Jinan 250100, China*

2) *School of Physics, Shandong technology University, Zibo 255049, China*

( Received 4 February 2005 ; revised manuscript received 11 July 2005 )

## Abstract

In the framework of a tight binding model, effect of the lattice site position fluctuation on the energy band and the electronic states of DNA is studied by means of stimulation with the square distribution. Effect of the position fluctuation on the conductivity of DNA is also analyzed. It is found that with the enhancement of the fluctuation the band gap becomes smaller and the electronic states become localized. The electronic states around the bottom of conductance band appear apparently localized with a room temperature fluctuation. Therefore, even if these base pairs were arranged orderly, the band resonant charge transport mechanism might not be suitable for DNA at room temperature.

**Keywords** : DNA, position fluctuation, band gap, electronic state

**PACC** : 8715, 6320, 7320A, 7100

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10474056, 90403110, 50323006 ) and Science Foundation of Shandong Province of China ( Grant No. Z2005A01 ).

<sup>†</sup> E-mail : xsj@sdu.edu.cn