

DNA 分子链电子结构特性研究^{*}

马松山[†] 徐 慧 刘小良 郭爱敏

(中南大学物理科学与技术学院,长沙 410083)

(2005 年 10 月 8 日收到,2005 年 11 月 9 日收到修改稿)

在单电子紧束缚近似下,建立了一维无序二元 DNA 分子链模型,计算了链长为 2×10^4 个碱基对的 DNA 分子链的电子态密度、局域化特性,并探讨了碱基对的不同组分、格点能量无序度对电子局域态的影响.结果表明:由于 DNA 分子链中格点能量无序及碱基对的不同组分的存在,其电子波函数呈现出局域化的特性,而局域长度作为衡量电子局域化程度的一个尺度,受碱基对的组分及格点能量无序度的影响.

关键词:DNA 分子链,电子结构,电子局域态,局域长度

PACC:8715,7125V,7155J

1. 引 言

近年来,DNA 分子链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.其原因在于 DNA 分子链独特的双螺旋结构使其呈现出独特的电学性能,为其在生物领域的应用,如放射损伤后的修复、生物合成等带来了潜在的应用前景^[1,2].同时,最近有实验结果表明,在 DNA 分子链中具有长程电子迁移特性,使其成为制备生物纳米材料的非常合适的选择对象^[3,4].而且,正是由于 DNA 分子链具有独特的电子输运性能,从而使其成为国内外普遍关注的一个重要课题^[5-11].

对于 DNA 分子链的电学特性的研究,最先始于 20 世纪 60 年代,Eley 等人^[12]认为 DNA 分子链可以看成一维系统.但由于 DNA 分子的复杂性及外界环境的影响,实验上对 DNA 电学特性的研究目前依然是一个颇有争议的问题^[5,13].而理论上,通常认为 DNA 分子链是一维体系,其电子波函数呈现局域化特性^[14],电子在不同局域态之间跳跃输运而形成跳跃电导^[15],因而 DNA 分子链中的电子波函数的局域化特性必然会对其导电特性产生重大的影响.最近,宋骏等人^[16]研究了 DNA 分子链的能带结构及电子态,高绪团等^[17]研究了位置涨落对 DNA 分子电子结构的影响,他们对 DNA 分子链的电属性进行

了有益的探讨,但对其电子波函数局域化特性及影响其电子波函数局域化程度的因素未曾讨论.Albuquerque 等^[10]考虑了 DNA 分子链中程关联对电子局域化特性及电子输运的影响,得出了有益的结论,但对 DNA 分子链中碱基对组分对其电学特性的影响也未曾讨论.由于电子波函数的局域化程度直接影响电子在声子激发下的跳跃几率及跳跃距离,而反映电子局域化程度的一个主要尺度是电子波函数的局域长度,因此为弄清 DNA 分子链的导电机理,研究 DNA 分子链中的电子局域态特性,探讨 DNA 分子链中电子波函数局域长度及其影响因素,对探讨其电导特性无疑是非常有意义的.

对于电子局域化特性的研究,通常采用单电子紧束缚近,而 Liu 等^[18]进一步考虑了多电子情况,研究了具有库仑相互作用的布洛赫电子波函数的局域化行为.为简化问题的研究,本文从一维 DNA 分子链无序模型出发,忽略电子间的相互作用及关联的影响,在单电子紧束缚近似下,考虑近邻、次近邻相互作用,计算了链长为 2×10^4 个碱基对的 DNA 分子链的电子态密度及局域化特性,并探讨了格点能量无序度、碱基对的不同组分对电子波函数局域长度的影响.

2. 模型与方法

DNA 分子链由 4 种核苷酸,即鸟嘌呤(G)、腺嘌

^{*} 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20020533001)和湖南省自然科学基金(批准号:05JJ40135)资助的课题.

[†] E-mail: masongshan1126@yahoo.com.cn

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 相互配对构成碱基对,因此, DNA 双螺旋结构链可以认为是由两种基本碱基对随机分布所构成的一维无序二元体系^[15],其中每个碱基对可视为一个格点.为了研究 DNA 分子链的电学性能,我们构建了二元无序模型,其中碱基对 A-T 具有格点能量 ϵ_A ,而碱基对 C-G 具有格点能量 ϵ_B .在单电子紧束缚近似下,其哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^N \epsilon_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq 1}^N t_{ij} |i\rangle \langle j|, \quad (1)$$

其中 ϵ_i 为 DNA 分子链中第 i 格点位置处碱基对的位能,且 ϵ_i 分别以 P 和 $1-P$ 的概率取 ϵ_A, ϵ_B ,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, N 为 DNA 分子链的长度,即其所含碱基对的数量.显然, $|\epsilon_A - \epsilon_B|$ 代表格点能量的变化范围,即体系的格点能量无序度 W , t_{ij} 描述电子在 i 与 j 格点之间转移的跃迁矩阵元,若只计及近邻和次近邻原子的相互作用,则

$$t_{ij} = -2/(|i-j|+1), \quad |i-j| \leq 2. \quad (2)$$

若 E_i 为哈密顿量的能量本征值, $|\varphi =$

$\sum_i \phi_i |i\rangle$ 为与能量本征值 E_i 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,则薛定谔方程可表示为

$$E_i \phi_i = t_{i-2,i} \phi_{i-2} + t_{i-1,i} \phi_{i-1} + \epsilon_i \phi_i + t_{i,i+1} \phi_{i+1} + t_{i,i+2} \phi_{i+2}, \quad (3)$$

利用负本征值理论^[19]和无限阶微扰理论^[20],可以求解 DNA 分子链的本征方程.由于无序导致电子波函数呈现局域化特性,局域态的中心位置亦可确定^[21].同时电子波函数局域化程度可用局域长度来描述,且电子波函数局域长度 $\lambda(E_i)$ 可表述为

$$\frac{1}{\lambda(E_i)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left| \frac{\phi_N}{\phi_1} \right|. \quad (4)$$

3. 结果与分析

3.1. DNA 分子链的电子态密度

为了研究 DNA 序列的电学特性,我们计算了不同参数情况下的电子态密度.如图 1 所示,对应的参数均标在图上.

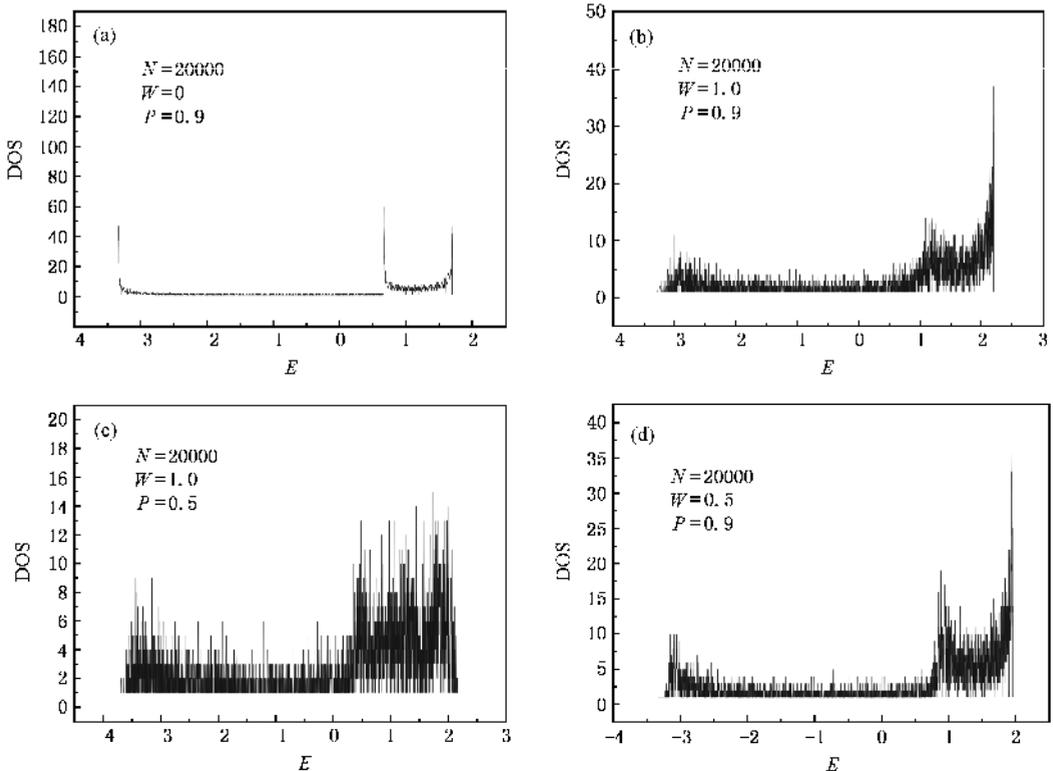


图 1 DNA 分子链电子态密度

由图 1 可知, DNA 分子链中电子态密度在低能区较小, 而在高能区较大, 且受体系无序度、碱基对的组分影响很大. 当无序度 W 为零时, 如图 1(a) 所示, 此时可认为 DNA 分子链只包含一种碱基对, 如由 A-T 构成的最简单的理想 DNA 分子链, 因而是一种周期排列, 很明显它的能量本征值主要集中在 3 个峰值上, 说明电子态的简并大, 系统的对称性好. 当无序度增大时, 电子态密度的峰值下降, 整个能带展宽, 体现出无序系统的特征. 同时对比图 1(b), (c)(d) 可以发现 DNA 分子链中两种碱基对组分的变化对电子态密度的影响很大. 当 DNA 分子链中碱基对 A-T 的成份由 90% 下降到 50% 时, 体系的电子结构发生了较大的变化, 图 1(c) 显示了更多的峰值, 可以认为, 由于 DNA 分子链中碱基对组分的变化, 当某种碱基对的含量由占主体地位向与另一种

碱基对含量均等的过程中, 体系的成份无序特征表现得更加明显, 电子态简并情况进一步减小, 因而出现更多的峰值, 且峰值减小. 此外比较图 1(c) 与 (b)(d) 还可以发现, 碱基对组分的变化对 DNA 分子链的电子态密度的影响较格点能量无序度的变化对电子态的影响更大.

3.2. DNA 分子链的电子局域态

由于 DNA 分子链中格点能量无序及碱基对组分的变化所表现出来的成份无序的存在, DNA 分子链中电子波函数呈现在出局域化特性. 为此我们通过数值计算研究了链长为 $N = 2 \times 10^4$, 且碱基对 A-T, C-G 的含量各占 50%, 即 $P = 0.5$ 的 DNA 分子链的电子波函数.

图 2(a) 为无序度 $W = 0$ 的理想 DNA 分子链中

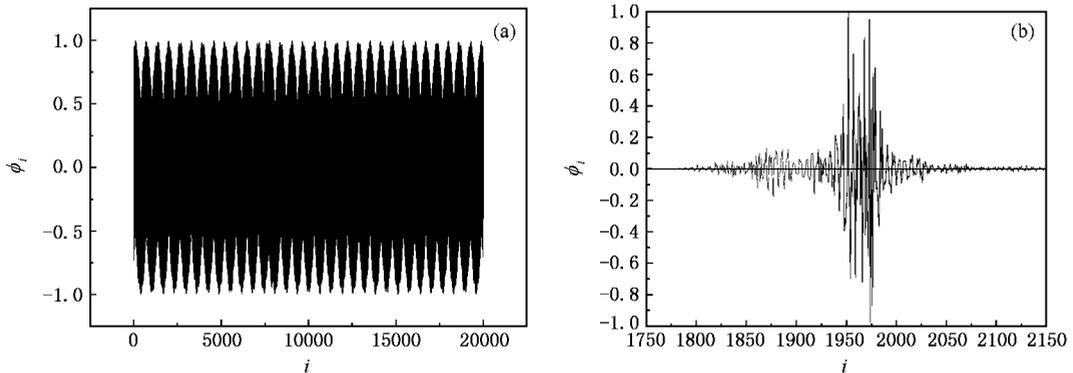


图 2 DNA 分子链的电子波函数

能量为 $E = 0.201$ 的电子波函数, 可见, 电子波函数在整个分子链中扩展, 波函数的分布呈现出周期性的特征, 亦即此时电子波函数处于扩展态. 图 2(b) 为无序度 $W = 1.0$, 能量本征值为 $E = 0.20991$ 的电子波函数, 很明显此时电子波函数是局域化的, 电子波函数局域在一个较小的范围内, 其局域态的中心位置在第 1960 个碱基对附近, 并且由 (4) 式可得其电子波函数的局域长度为 41.682, 即电子波函数的衰减长度相当于 41.682 个碱基对之间的距离, 而且在局域态的中心位置电子波函数的本征矢分量较大. 显然, 对于不同的能量本征值, 其电子波函数的局域中心位置是不同的, 这与文献 [21] 所得结论是一致的. 并且电子局域态的能量本征值相差很小, 但其局域位置却可能相距很远, 因此电子在声子及外场等因素的激发下, 可以跳跃很远, 从而为实现 DNA 分子链中的电子长程跳跃运输提供了可能.

3.3. DNA 分子链的电子波函数局域长度

因为在 DNA 分子链中电子的运输是通过电子在不同局域态间跳跃而实现的, 而电子波函数的局域化程度直接影响电子在声子激发下的跳跃概率及跳跃距离, 因此研究 DNA 分子链中电子波函数局域长度及其影响因素, 对探讨其电子运输特性无疑是非常有意义的.

为此, 我们计算了不同参数下的 DNA 分子链中间能带 $[-2, 2]$ 的电子波函数的局域长度. 图 3 为包含 2×10^4 个碱基对的 DNA 分子链中电子局域态局域长度与能量本征值的关系. 可见 DNA 分子链中存在大量的电子局域态, 其电子波函数扩展范围远小于链长, 同时在能带中间部位, 电子局域态的局域长度大, 而在远离中心的部分, 局域长度小, 说明在能带的中心附近, 电子波函数的局域化程度要弱, 这一

结论和莫特的关于迁移率边的理论是相一致的,在莫特的理论中,系统中的扩展态总是率先出现在能带的中心,而局域态则往往出现在带尾处.同时 DNA 分子链中的碱基对的组分对其电子局域态局域长度影响很大.图 3(a)(b)(c)中碱基对 A-T 成分分别为 50%,10% 和 5%,而其体系大小都相同,格点能量无序度都为 $W = 1.0$,可见当 DNA 分子链中某种碱基对的含量由与另一种碱基对的含量相等向某种碱基对含量逐渐减小的方向发展时,能带中

间部位的电子局域态的局域长度大大增长,这也正是由于当 DNA 分子链中某一碱基对减少时,体系的成份无序随之逐渐减少,体系逐渐向有序发展,从而电子波函数局域化程度逐渐减弱,电子波函数扩展长度增长.另一方面 DNA 分子链中格点能量无序度对其电子局域态的局域长度影响也很大.比较图 3(a)(d)可见当格点能量无序度的减小时,电子波函数的局域长度增大了,表明随着格点能量无序度的减小,电子波函数局域化程度降低.

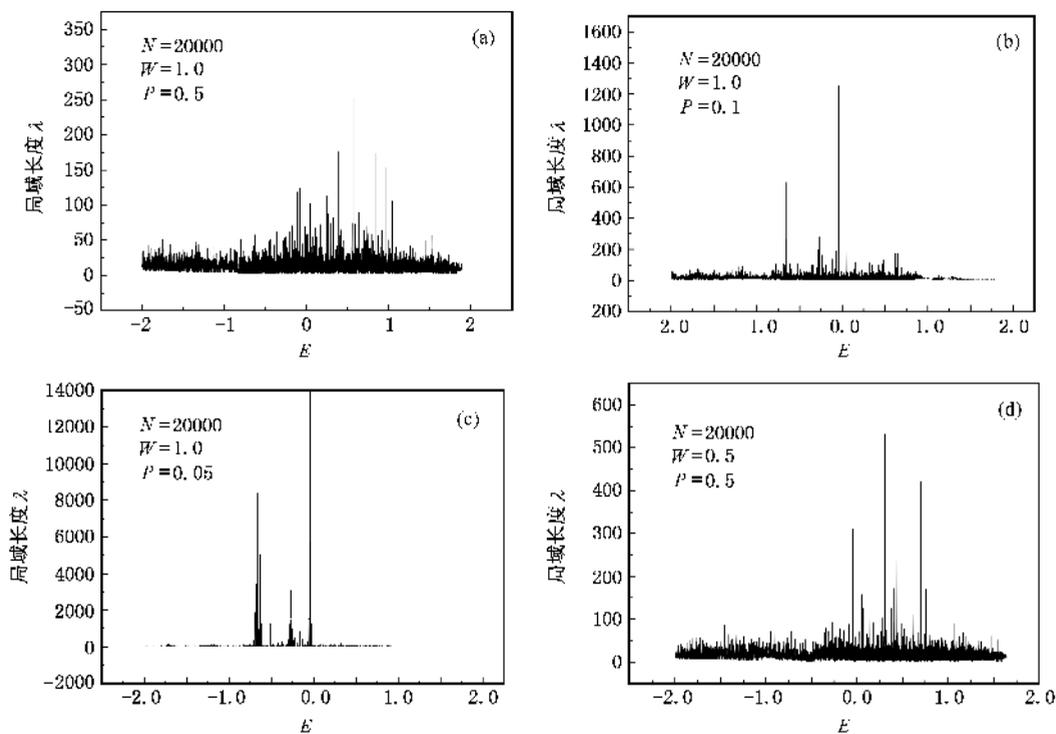


图 3 电子波函数局域长度与能量的关系

4. 结 论

1) DNA 分子链中由于格点能量无序和不同的碱基对存在,其电子态密度分布呈现出无序体系的特征,即电子态的简并小,整个能带展宽,较周期体系出现更多的电子态密度峰值,且峰值随无序度的增大而减小.同时电子态密度受碱基对组分变化的影响,当某种碱基对的含量由占主体地位向与另一种碱基对含量均等的变化过程中, DNA 分子链中成份无序的特征表现得更明显,电子态密度的峰值也

随之减小.

2) 由于格点能量无序和碱基对的不同所表现出来的成份无序的存在, DNA 分子链中电子波函数呈现出局域化特性,且对不同的能量本征值,其电子波函数的局域位置不同.

3) 电子局域态的局域长度受 DNA 分子链中碱基对的组分和格点能量无序度的影响.当 DNA 分子链中某种碱基对的含量由与另一种碱基对的含量相等向某种碱基对含量逐渐减小的方向发展时,其电子局域态的局域长度相应减小,同时当格点能量无序增大时,其电子局域态的局域长度亦随之减小.

- [1] Arkin M R , Stemp E D A , Holmin R E *et al* 1996 *Science* **273** 475
- [2] Murphy C J , Arkin M R , Jenkins Y *et al* 1993 *Science* **262** 1015
- [3] Lewis F D , Wu T , Zhang Y *et al* 1997 *Science* **277** 673
- [4] Dondliker P J , Holmlin R E , Barton J K 1997 *Science* **257** 1465
- [5] Porath D , Bezryadin A , Vries S de *et al* 2000 *Nature(London)* **403** 635
- [6] Rakin A , Aich P , Papadopoulos C *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3670
- [7] Kasumov A Y , Kociak M , Gueron S *et al* 2001 *Science* **291** 280
- [8] Braun E , Eichen Y , Sivan U *et al* 1999 *Nature(London)* **391** 775
- [9] Richter J , Mertig M , Pompe W *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 536
- [10] Albuquerque E L , Vasconcelos M S , Lyra M L *et al* 2005 *Phys. Rev. E* **71** 021910
- [11] Cuniberti G , Craco L , Porath D *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **65** 241314
- [12] Eley D D , Spivery D I 1962 *Trans. Faraday Soc.* **58** 411
- [13] Kasumov A Y , Kociak M , Gueron S *et al* 2001 *Science* **291** 280
- [14] Pedro C , Pedro B G , Plamen C I *et al* 2002 *Nature(London)* **418** 955
- [15] Yu Z G and Song X Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 6018
- [16] Song J , Chen L , Liu D S , Xie S J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2792 (in Chinese) [宋 骏、陈 雷、刘德胜等 2004 物理学报 **53** 2792]
- [17] Gao X T , Fu X , Song J *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 952 (in Chinese) [高绪团、傅 雪、宋 骏等 2006 物理学报 **55** 952]
- [18] Liu W M , Liang J Q , Chui S T 2001 *Phys. Rev. B* **65** 033102
- [19] Dean P , Martin J L 1960 *Proc. Roy. Soc. A* **259** 409
- [20] Wu S Y , Zheng Z B 1981 *Phys. Rev. B* **24** 4787
- [21] Xu H , Zeng H T 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 1666 (in Chinese) [徐 慧、曾红涛 1992 物理学报 **41** 1666]

Characteristics of the electronic structure of DNA sequence *

Ma Song-Shan[†] Xu Hui Liu Xiao-Liang Guo Ai-Min

(College of Physics , Central South University , Changsha 410083 , China)

(Received 8 October 2005 ; revised manuscript received 9 November 2005)

Abstract

Based on a tight-binding disordered model describing a single electron band , we establish a one-dimensional disordered binary DNA model , and calculate the density of electronic states , the localization property of electronic wave-function and the localization length of a DNA sequence with 2×10^4 nucleotide base pairs . We also investigate the effect of composition of nucleotide base pairs , the degree of disorder of the energy base pairs on the localization length . The results indicate that the electronic states of DNA sequence are localized due to the compositional disorder of nucleotide base pairs and the energy disorder of the lattices , and the localization length is dependent on the composition of nucleotide base pairs and the disorder degree of lattices energy .

Keywords : DNA sequence , electronic structure , electronic localization , localization length

PACC : 8715 , 7125V , 7155J

* Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20020533001) and the Natural Science Foundation of Human Province of China (Grant No. 05JJ40135).

[†] E-mail : masongshan1126@yahoo.com.cn