

DNA 电子结构和磁性研究

王永娟 李华* 董建敏 张昌文 潘凤春

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100. * 联系人, E-mail: huali@sdu.edu.cn)

摘要 用自旋极化的MS-X α 方法研究了DNA碱基中折叠构型的六环N₂C₄原子簇的电子态密度、自旋能级劈裂及原子磁矩。研究发现, 在系统的基态(-7.01635×10^3 eV)附近, 至少还存在着4个亚稳态: -7.01626×10^3 , -7.01616×10^3 , -7.01606×10^3 和 -7.01597×10^3 eV。它们的电子结构不尽相同, 呈现出不同的物理性质。结果表明, 该原子簇在基态时呈现出具有弱反铁磁性的金属性质, 而在第一亚稳态时, 该原子簇呈现出具有亚铁磁性的半金属性质。在费米面附近, 折叠构型的六环N₂C₄原子簇的电子态密度分布与某些磁性半导体的电子态密度分布非常相似。

关键词 DNA 电子结构 自旋极化 磁性性质 半金属

分子器件是电子技术微型化的最终目标。近年来, 利用DNA具有的自组装和分子识别特性来制作分子器件引起人们极大的兴趣^[1-4]。实验证实, 电子输运在DNA的辐照损伤和修复等生命进程中扮演着重要的角色^[5-7]。因此, 研究DNA的电子结构对于从微观角度进一步了解DNA分子的运行机理有重要意义。近年来, 对于DNA的电荷输运特性, 人们在理论和实验方面都做了大量的研究, 并观测到DNA所表现出的丰富多样的物理性质, 如绝缘体特性^[1,8-10]、宽带隙半导体性质^[2,11]、一般导体的性质^[3,12-16], 以及低温下金属超导体性质^[17]。然而这些性质的微观机理, 迄今为止尚不清楚。因此, 人们提出了多种理论模型, 如带传输机制^[11,18,19]、极化子传输机制^[3,20,21] (polaronic transport)、多级跃迁^[22,23] (multistep hopping) 机制以及电荷迁移涨落机制^[24] (fluctuation facilitated charge migration) 等。我们用自旋极化的MS-X α 方法研究了DNA碱基中折叠构型的六环N₂C₄原子簇的电子结构, 发现六环的基态附近存在着多个亚稳态, 基态和这些亚稳态具有不同的电性质和磁特性。本文的研究结果可以帮助我们进一步理解DNA丰富多样的物理性质。

1 研究模型

DNA序列由4种核苷酸排列组成, 遗传信息就存在于其中。通过分析这4种碱基的结构不难看出, 由N和C原子构成的六环N₂C₄原子簇是这4种碱基共同的基本结构单元。对这一基本结构单元的电子结构进行研究, 将有助于理解DNA的基本物理性质及其遗传信息的基本组成与传递过程的微观机制。我

们取N₂C₄原子簇优化结构, 六环中各原子的坐标分别为(单位: nm): 两个N原子分别占据(0, -0.06962 , -0.11938)和(0, -0.06962 , 0.11938)位置; 4个C原子分别占据(-0.002365 , -0.13071 , 0), (0, 0.06065 , 0.12124), (0.002365 , 0.13367 , 0)和(0, 0.06065 , -0.12124)位置, 该原子簇具有Cs空间群对称性。在N₂C₄原子簇中, 两个N原子属于同一类等价原子; 4个C原子分别属于3个不同的等价类: 占据位置(-0.002365 , -0.13071 , 0)和(0.002365 , 0.13367 , 0)的两个C原子各自属于一个等价类, 本文分别记做C2和C5; 占据位置(0, 0.06065 , 0.12124)和(0, 0.06065 , -0.12124)的两个C原子共同属于另一个等价类, 记做C4。原子簇N₂C₄处在DNA分子中时, 其中的C原子上不存在悬挂键(断键), 而是由 σ 键与其他原子或原子团相连。如果物理系统中出现悬挂键, 则在悬挂键上存在未配对的孤立电子, 这种电子对系统的物理性质(磁性质和电性质等)会产生很大影响。在计算原子簇N₂C₄时, 为防止N₂C₄原子簇表面出现悬挂键, 我们用H原子使之饱和, 理论模拟真实系统的情况。这就避免了悬挂键上未配对的孤立电子给系统的物理性质带来额外的误差。这种用H原子饱和来补偿未配对的孤立电子给系统带来额外影响的手段, 是人们处理这类问题时比较通用的一种方法。这种C—H键是 σ 键, 它是一种电子配对的饱和键, 它使原子簇N₂C₄所处的理论环境与真实情况非常相似。 σ 键上的电子是局域的束缚电子, 其行为类似于配对的轨道电子, 它对原子簇系统物理性质的影响很小。对原子簇系统物理性质的影响, 主要来自C—C和C—N之间的 π 键电子, π 键是一种未饱和键, 其电子行为类似于价电子。本文给出的理论

结果主要是 π 电子和其他价电子的贡献. 根据在计算中所取的收敛参数, 估计出该计算所产生的误差小于 0.01 eV. σ 电子及其他轨道电子的贡献更是远小于这个值, 一般不需要考虑. 在计算中把N和C原子的 $1s^2$ 电子作为芯电子处理, 其余电子, $N(2s^22p^3)$ 和 $C(2s^22p^2)$ 均作为价电子处理. 对于原子半径, 考虑到DNA主要呈现有机共价化合物特征, 所以原子半径取其共价半径. N原子半径取为 0.065 nm, C原子半径取为 0.077 nm, H原子半径取为 0.028 nm. 关于最大分波数 $L_{\max}$, 对于N和C, $L_{\max}=2$; H的 $L_{\max}=1$; 外球的 $L_{\max}=4$. N, C和H的交换参数 α 采用Schwarz给出的值[25].

2 计算结果与分析

在计算过程中, 能量用Rydberg单位, 单电子能量阈值取为 10^{-8} , 势能自洽(收敛)阈值取为 10^{-4} . 结果发现, 在系统的基态(-7.01635×10^3 eV)附近至少还存在着 4 个亚稳态: -7.01626×10^3 , -7.01616×10^3 , -7.01606×10^3 和 -7.01597×10^3 eV. 我们对其均做了研究, 发现它们的电子结构不尽相同, 呈现出不同的物理性质. 本文只介绍基态和第一亚稳态(-7.01626×10^3 eV)的研究结果. 计算结果表明, 系统的基态呈现很弱的反铁磁性(约 $\pm0.002\ \mu_B$), 不呈现任何宏观磁矩; 第一亚稳态呈现亚铁磁性, 团簇净磁矩为 $0.201\ \mu_B$. 表 1 和 2 分别列出了DNA分子中六环原子簇的基态与第一亚稳态的价电子数、定域电荷、原子价态和原子磁矩. 可以发现, N_2C_4 原子簇中各原子价态均显正价, 显示出DNA具有一定的金属特性.

图 1 是 N_2C_4 六环原子簇基态时的电子态密度(DOS)曲线. 它被位于 -20 , -17 和 -7 eV附近的、宽约 $1\sim2$ eV的 3 个能隙分开, 表明在费米面以下电子分别位于 4 个相对独立的能带中. 位于 -20 和 -17 eV处的两个能隙将总DOS分为属性明显不同的 3 部分, 在 -20 eV以下, DOS的主要成分是由s电子提供; 在 -20 和 -17 eV之间, s和p电子对DOS成分的贡献几乎大小相当; 在 -17 eV以上, DOS的主要成分是p电子贡献的, 只有少量的s电子成分. 特别在费米面处, DOS表现出 100%的p电子特征, 费米面 E_F 就位于该DOS峰的波峰处(-5.324 eV), 这表明系统的基态具有一般金属性质. 由图 1 和表 1 不难发现, 在系统的基态, N原子提供磁矩 $0.001\ \mu_B$, C2 原子提供磁矩 $-0.001\ \mu_B$, C5 原子提供磁矩 $-0.001\ \mu_B$. 因此, 原子簇

表 1 N_2C_4 原子簇基态价电子数、定域电荷、原子价态和原子磁矩

原子	自旋	s	p	定域电荷	价态	磁矩/ μ_B
N	$\uparrow$	0.493	1.112	5.209	+1.791	0.001
	$\downarrow$	0.493	1.111			
C2	$\uparrow$	0.461	1.046	5.015	+0.985	-0.001
	$\downarrow$	0.461	1.047			
C5	$\uparrow$	0.482	0.914	4.793	+1.207	-0.001
	$\downarrow$	0.482	0.915			
C4	$\uparrow$	0.472	1.068	5.080	+0.920	0.000
	$\downarrow$	0.472	1.068			
原子间区						0.000
N_2C_4 原子簇	$\uparrow$					0.002
正负磁矩	$\downarrow$					-0.002
N_2C_4 原子簇						0.000
总净磁矩						

表 2 N_2C_4 原子簇第一亚稳态价电子数、定域电荷、原子价态和原子磁矩

原子	自旋	s	p	定域电荷	价态	磁矩/ μ_B
N	$\uparrow$	0.494	1.117	5.207	+1.793	0.015
	$\downarrow$	0.494	1.102			
C2	$\uparrow$	0.460	1.043	5.011	+0.989	-0.005
	$\downarrow$	0.460	1.048			
C5	$\uparrow$	0.482	0.912	4.793	+1.207	-0.005
	$\downarrow$	0.483	0.916			
C4	$\uparrow$	0.473	1.073	5.074	+0.926	0.018
	$\downarrow$	0.473	1.055			
原子间区						0.145
N_2C_4 原子簇	$\uparrow$					0.211
正负磁矩	$\downarrow$					-0.010
N_2C_4 原子簇						0.201
总净磁矩						

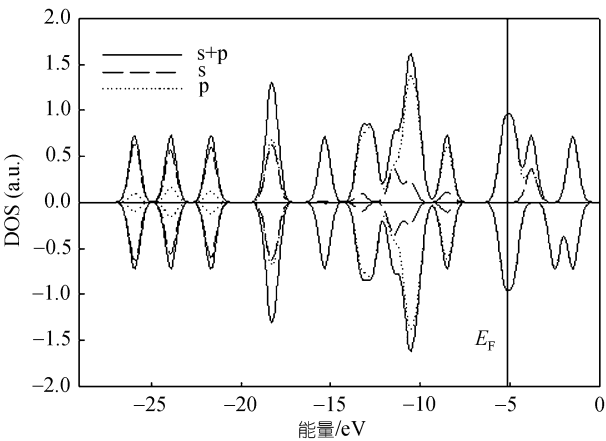


图 1 基态 N_2C_4 原子簇DOS曲线

N_2C_4 总磁矩为: 两个N原子提供磁矩 $0.002\ \mu_B$, C2 和 C5 原子提供磁矩 $-0.002\ \mu_B$; 另外两个C4 原子对磁矩无贡献. 由于两种方向的自旋磁矩相同, 因此系统并

不呈现出任何宏观磁矩。显然,该系统的基态呈现弱反铁磁磁性序。根据一维聚合物理论,由C、N和H等原子构成的共轭双键大分子链上的 p_z 电子形成 π 或 π^* 键,是半满能带。这种半满能带的存在,会导致系统呈现一定导电特性。根据Peierls理论,这种分子链上的原子等距离排列是不稳定结构,必然出现多聚化现象,从而导致能带劈裂,产生能隙 ΔE 。图1中,费米面以下的多个能隙,可能与 N_2C_4 六环原子簇中的这种多聚化有关。

图2是 N_2C_4 六环原子簇第一亚稳态的电子态密度曲线。与图1对比可以发现,该亚稳态的费米面位置发生了明显变化, E_F 由前者的 -5.324 eV上升到 -3.867 eV处,升高了 1.457 eV。根据图2的DOS分布特征和表2数据可以看出,在系统的第一亚稳态,N原子提供磁矩 $0.015 \mu_B$,C2原子提供磁矩 $-0.005 \mu_B$,C5原子提供磁矩 $-0.005 \mu_B$,C4原子提供磁矩 $0.018 \mu_B$ 。因此,原子簇 N_2C_4 的总磁矩为:两个N原子提供磁矩 $0.030 \mu_B$,C2和C5原子提供 $-0.010 \mu_B$,两个C4原子提供磁矩 $0.036 \mu_B$,由各原子提供的游离分子磁矩为 $0.145 \mu_B$,所以系统总净磁矩为 $0.201 \mu_B$ 。显然,该系统呈现出的宏观磁性属于亚铁磁磁性序。由于形成 π 或 π^* 键的 p_z 电子具有较强的扩展性,其行为非常类似于窄带3d电子。因此,在一定条件下, p_z 电子会具有自旋能级劈裂现象,并导致某种磁有序。由表1和2中数据不难发现,在 N_2C_4 六环原子簇中,磁性的贡献几乎全部来自系统中的p电子。分析第一亚稳态的费米面附近的电子结构特征可以发现, E_F 能级位于自旋向上单一自旋电子的DOS峰的波峰处,而同时位于另一自旋向下电子的DOS能隙中,所以该系统呈现出半金属磁性特点。这种系统中的电子输运性质主要取决于单一自旋方向的电子,另一自旋方向的电子不参与系统的导电行为,其电导率是自旋极化的。由于系统具有完全的自旋极化,因此可能具有零磁化率等特殊的自旋电子学物理特性。图2表明,在费米面附近主要是p电子对DOS作贡献,但在 E_F 处,p与s电子的贡献大小基本相当。

另外,在费米面附近,基态以及第一亚稳态的DOS的分布特征与磁性半导体的DOS特征也十分相似^[26]。可以预期,在某些较高亚稳态,系统很可能呈现磁性半导体性质。这是一个值得进一步研究的很有趣的问题。

图3是 N_2C_4 原子簇基态时各组分原子的DOS曲

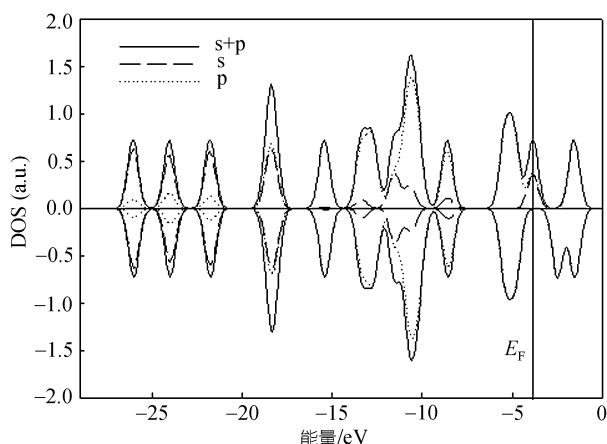


图2 N_2C_4 原子簇第一亚稳态DOS曲线

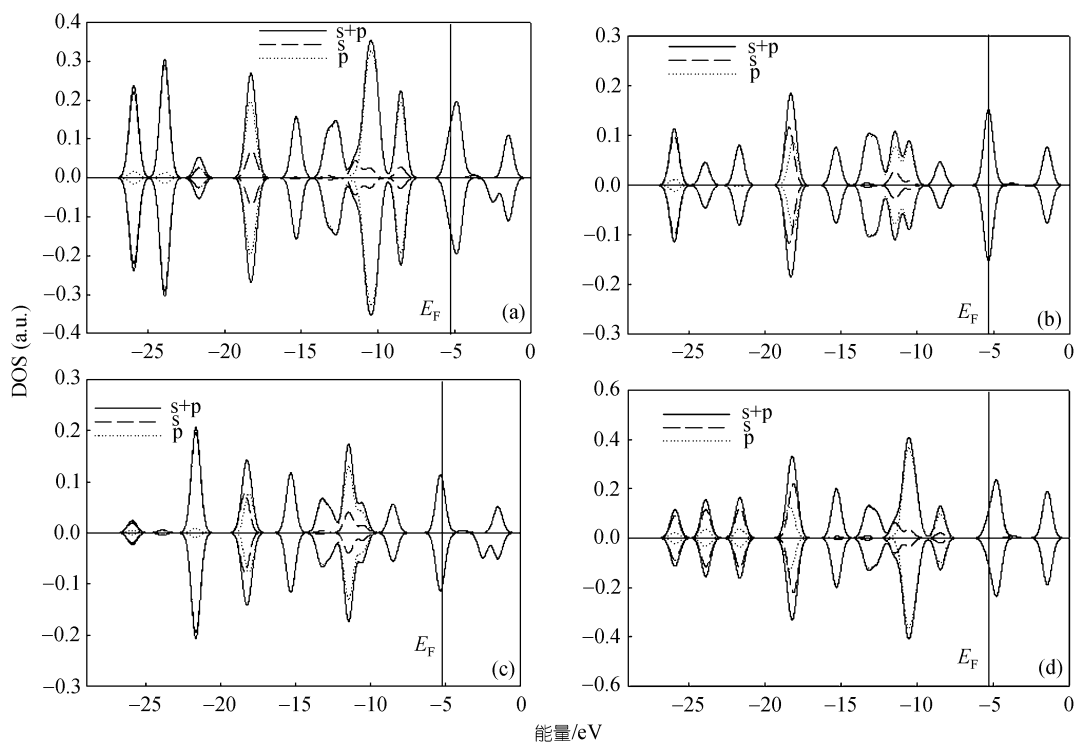
线。显然,这4类组分原子的电子态密度分布十分相似,其基本结构是10或11个DOS峰。在费米面附近,系统的总态密度成分表现出100%的p电子特征,显然它们完全来自这4类组分原子的贡献。由图3可以看出,这4类组分原子对总DOS的贡献是基本相同的。

图4是 N_2C_4 原子簇第一亚稳态各组分原子的DOS曲线。与它们在基态时的情况相比较,DOS曲线的结构几乎相同,只是由于第一亚稳态的费米面升高了 1.457 eV,所以,4类组分原子费米面附近的态密度很小。不难发现,在费米面附近,系统总态密度中的s成分,主要来自N和C4原子,C2和C5原子的贡献很小;4类组分原子对系统总态密度p成分的贡献基本相同。

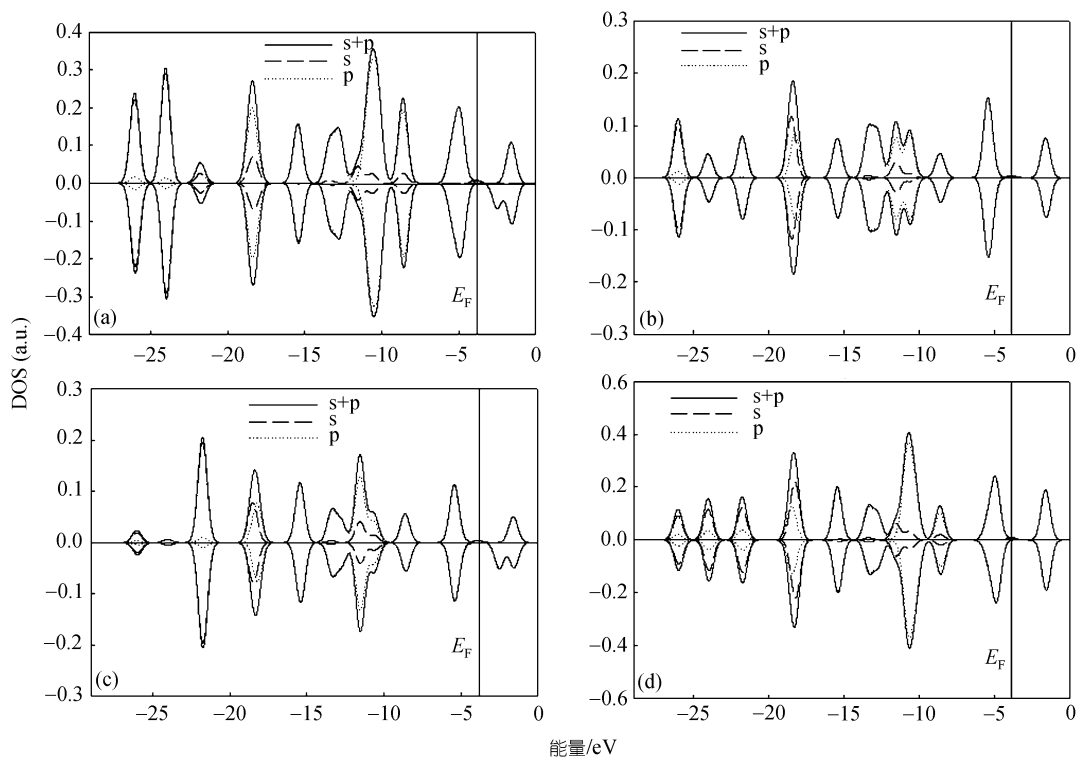
图5是 N_2C_4 原子簇第一亚稳态自旋能级劈裂图,可以看出,电子自旋能级的交换劈裂,即 $\Delta E = [E_i(\downarrow) - E_i(\uparrow)] > 0$,主要发生在费米面附近的不可约表示 A' 和 A'' 的4个能级上;能级越下降,交换劈裂越小。

3 讨论与结论

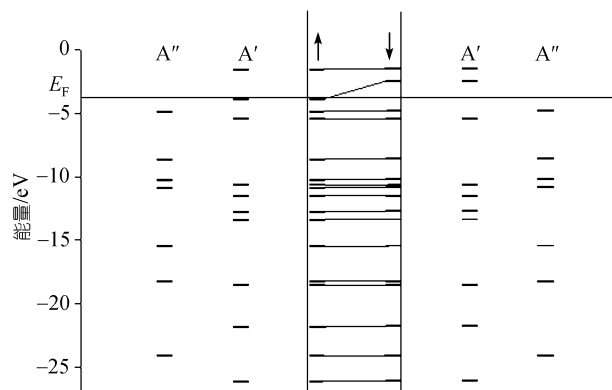
过去,一般认为生物体是由抗磁性和顺磁性物质构成,最近的实验研究发现,在一定条件下,生物体中的许多部位具有复杂多样的铁磁性、亚铁磁性、反铁磁性或自旋玻璃磁性等磁性序^[27],这反映了生物磁性生物功能等方面的联系。实验研究还发现,DNA分子结构不但随着外部条件和环境的变化而变化,而且DNA分子本身一直处于一种固有的不断运动状态。本文的计算结果表明,在系统的基态(-7.01635×10^3 eV)附近至少还存在着4个亚稳态:

图 3 N_2C_4 原子簇基态时各组分原子的 DOS 曲线

(a) N 原子 DOS 曲线; (b) C2 原子 DOS 曲线; (c) C5 原子 DOS 曲线; (d) C4 原子 DOS 曲线

图 4 N_2C_4 原子簇第一亚稳态各组分原子的 DOS 曲线

(a) N 原子 DOS 曲线; (b) C2 原子 DOS 曲线; (c) C5 原子 DOS 曲线; (d) C4 原子 DOS 曲线

图5 N_2C_4 原子簇第一亚稳态自旋能级劈裂图

↑和↓代表两种不同的自旋取向

-7.01626×10^3 , -7.01616×10^3 , -7.01606×10^3 和 -7.01597×10^3 eV. 研究发现, 它们的电子结构不尽相同, 并因此呈现出不同的物理性质. 这些亚稳态与基态相隔很近, 由于DNA分子本身一直处于一种固有的不断运动状态, 在实验研究中, 如果实验条件不同, 则实验样品可能处在不同的亚稳态, 导致研究人员观察到各不相同的结果, 从而表现出DNA丰富多彩的物理性质.

Claudia等人^[28]研究了把双链DNA分子拆开分为单链分子时所需的能量, 并模拟计算了破坏不同碱基对时所需能量的差别, 由此得出结论认为, 在DNA分子中存在着多个亚稳态. 这与我们的关于存在多个亚稳态的理论结果是一致的. 他们模拟得到的DNA分子的各种状态(包括基态和亚稳态)分布在 $0 \sim 1.7234$ eV之间. 如果我们把基态取作参考点, 即把能级(-7.01635×10^3 eV)取作零点, 可得到4个亚稳态的能量分别为0.09, 0.19, 0.29和0.38 eV. 这些能量的量级与Claudia等人所得结果符合地很好.

通过上述分析, 我们得到的结论是: 在关于DNA的实验中^[1-3,8-16], 人们所观测到的丰富多样的实验结果, 其原因可能与DNA系统的基态附近存在着多个亚稳态有密切关系.

致谢 本工作为国家高技术研究发展计划(编号: 2002AA324050)及山东省自然科学基金(批准号: Y2002D9和Y2004A10)资助项目.

参 考 文 献

- Braun E, Eichen Y, Sivan U, et al. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire. *Nature*, 1998, 391: 775—778[DOI]
- Rakitin A, Aich P, Papadopoulos C, et al. Metallic conduction through engineered DNA: DNA nanoelectronic building blocks. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(16): 3670—3673[DOI]
- Yoo K H, Ha D H, Lee J O, et al. Electrical conduction through poly(dA)-poly(dT) and poly(dG)-poly(dC) DNA molecules. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(19): 198102-1—198102-4
- Endres R G, Cox D L, Singh R R P. Colloquium: The quest for high-conductance DNA. *Rev Mod Phys*, 2004, 76: 195—214[DOI]
- Beratan D N, Priyadarshy S, Risser S M. DNA: Insulator or wire? *Chem Biol*, 1997, 4(1): 3—8[DOI]
- Kelley S O, Barton J K. Electron transfer between bases in double helical DNA. *Science*, 1999, 283: 375—381[DOI]
- Rajski S R, Jackson B A, Barton J K. DNA repair: Models for damage and mismatch recognition. *Mutat Res*, 2000, 447: 49—72
- de Pablo P J, Moreno-Herrero F, Colchero J, et al. Absence of dc-conductivity in λ -DNA. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(23): 4992—4995[DOI]
- Storm A J, van Noort J, de Vries S, et al. Insulating behavior for DNA molecules between nanoelectrodes at the 100 nm length scale. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(23): 3881—3883[DOI]
- Zhang Y, Austin R H, Kraeft J, et al. Insulating behavior of λ -DNA on the micron scale. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(19): 198102-1—198102-4
- Porath D, Bezryadin A, de Vries S, et al. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules. *Nature*, 2000, 403: 635—638[DOI]
- Fink H W, Schönenberger C. Electrical conduction through DNA molecules. *Nature*, 1999, 398: 407—410[DOI]
- Cai L, Tabata H, Kawai T. Self-assembled DNA networks and their electrical conductivity. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(19): 3105—3106[DOI]
- Tran P, Alavi B, Grüner G. Charge transport along the λ -DNA. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(7): 1564—1567[DOI]
- Hartzell B, McCord B, Asare D, et al. Comparative current-voltage characteristics of nicked and repaired λ -DNA. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(26): 4800—4802[DOI]
- Hartzell B, McCord B, Asare D, et al. Current-voltage characteristics of diversely disulfide terminated λ -deoxyribonucleic acid molecules. *J Appl Phys*, 2003, 94(4): 2764—2766[DOI]
- Kasumov A Y, Kociak M, Gueron S, et al. Proximity-induced superconductivity in DNA. *Science*, 2001, 291: 280—282[DOI]
- Adessi Ch, Walch S, Anantram M P. Environment and structure influence on DNA conduction. *Phys Rev B*, 2003, 67: 081405-1—081405-4
- Adessi Ch, Walch S, Anantram M P. Influence of counter-ion-induced disorder in DNA conduction. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(14): 2353—2355[DOI]
- Conwell E M, Rakhmanova S V. Polarons in DNA. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2000, 97(9): 4556—4560[DOI]
- Henning D, Archilla J F R, Agarwal J. Nonlinear charge transport mechanism in periodic and disordered DNA. *Physica D*, 2003, 180: 256—272
- Berlin Y A, Burin A L, Ratner M A. On the long-range charge transfer in DNA. *J Phys Chem A*, 2000, 104(3): 443—445[DOI]
- Voityuk A A, Rösch N, Bixon M, et al. Electronic coupling for charge transfer and transport in DNA. *J Phys Chem B*, 2000, 104(41): 9740—9745[DOI]
- Bruinsma R, Grüner G, D'Orsogna M R, et al. Fluctuation-facilitated charge migration along DNA. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(20): 4393—4396[DOI]
- Schwarz K. Optimization of the statistical exchange parameter α for the free atoms H through Nb. *Phys Rev B*, 1972, 5(7): 2466—2468
- Sato K, Katayama-Yoshida H. First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semicond Sci Technol*, 2002, 17: 367—376[DOI]
- 李国栋. 当代磁学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999. 321—325
- Claudia D, Vincent W C, Cedric B, et al. DNA unzipped under a constant force exhibits multiple metastable intermediates. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100: 1694—1699[DOI]

(2005-10-07 收稿, 2006-01-23 接受)