



## امکان‌سنجی تئوری استفاده از نانوحلقه کربنی آرمچیر و زیگزاگ برای توالی‌یابی مولکول زیستی دی‌ان‌ای به روش نظریه تابعی چگالی

اسحاق خداپرست سیاهمزیگی، محمد قاسم نژند و فرح مرصوصی\*

گروه فیزیک، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

پست الکترونیکی: marsusi@aut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۲/۱۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۰۸/۱۴)

### چکیده

در این پژوهش برهمکنش بازهای دی‌ان‌ای با نانوحلقه‌های آرمچیر (Armchair) و زیگزاگ (Zigzag) بررسی شدند. مطالعات بر پایه نظریه تابعی چگالی براساس تابعی هیبریدی B<sup>3</sup>LYP است. برای بالا بردن دقت مطالعه از تصحیح انرژی و اندروالسی ناشی از برهمکنش دوقطبی استفاده شده است. انتقال بار الکتریکی خالص بین پایه‌های دی‌ان‌ای با نانوحلقه مشاهده نشد. این موضوع نشان از جذب فیزیکی بین نانوحلقه و پایه‌های دی‌ان‌ای است. مقدار برهمکنش بین نانوحلقه کربنی آرمچیر (۹/۹) و نانوحلقه زیگزاگ (۱۵/۰) به ترتیب به صورت گوانین < آدنین < سیتوزین < تیمین و آدنین ≈ گوانین < سیتوزین < تیمین است. بنابراین احتمالاً نانوحلقه آرمچیر (۹/۹) توانایی توالی‌یابی مولکول دی‌ان‌ای را دارد.

واژه‌های کلیدی: توالی‌یابی دی‌ان‌ای، نانوحلقه کربنی، نظریه تابعی چگالی، انرژی اتصال، تصحیح و اندروالسی

### ۱. مقدمه

بیماری‌ها به نسل‌های آینده نیز جلوگیری کرد [۱ و ۲]. مولکول دی‌ان‌ای از چهار باز آدنین<sup>۲</sup> (A)، گوانین<sup>۳</sup> (G) که جزء دسته پورین<sup>۴</sup> هستند، تیمین<sup>۵</sup> (T) و سیتوزین<sup>۶</sup> (C)، که عضو دسته پیریمیدین<sup>۷</sup> هستند، تشکیل شده است. یکی از روش‌های مرسوم در زمینه توالی‌یابی دی‌ان‌ای استفاده از نانوحفره‌ها است [۳ و ۴].

پس از شناسایی مولکول دی‌ان‌ای<sup>۱</sup> به عنوان حامل اصلی کدهای ژنتیکی بدن انسان محققان بر آن شدند تا بتوانند نحوه توالی ژنوم انسان را بیابند. برای همین پروژه ژنوم را در طی سال‌های ۱۹۹۰-۲۰۰۳ انجام داده و ژنوم انسان را به طور کامل شناسایی کردند. با شناخت نحوه توالی ژن می‌توان به تغییرات (جهش) در سلول‌ها و همچنین عوامل بروز بیماری‌های نوظهور پی برد. در ادامه می‌توان با پیشگیری و یافتن راه حل از انتقال برخی

۲. Adenine

۳. Guanine

۴. Purine

۵. Thymine

۶. Cytosine

۷. Pyrimidine

۱. DNA

های دی‌ان‌ای در حالت بدون محلول با ترتیب:  $A > T > C > G$  و در حضور محلول به صورت:  $A > C > T > G$  نتیجه گرفتند [۱۳]. آزمایش‌های تجربی متعددی نیز انرژی‌های اتصال مختلفی را برای بازهای دی‌ان‌ای در برهمکنش با نانولوله کربنی تک دیواره و کریستال گرافیتی به دست آوردند که این تفاوت‌ها به دلیل شرایط آزمایشگاهی مختلفی بود که هر یک داشتند [۱۴ و ۱۵]. در میان کارهای آزمایشگاهی صورت گرفته در این زمینه، لی و همکاران با استفاده از ایجاد نانوحفره‌هایی<sup>۲</sup> از جنس نانولوله کربنی تک دیواره‌ای بر روی ویفر سیلیکونی<sup>۳</sup> و اندازه‌گیری نحوه تغییر جریان یونی گذرنده از میان نانولوله‌ها در دو حالت حضور و عدم حضور تک رشته دی‌ان‌ای، توانستند توالی‌یابی را انجام دهند. در این کار آنها نانوحلقه‌هایی با قطر ۱ تا ۲ نانومتر تولید کرده بودند. همچنین آزمایش دیگری با استفاده از نانوحلقه تک دیواره‌ای با قطر دهانه ۲ نانومتر انجام شد و در آن نیز تغییر در جریان یونی گذرنده از نانولوله بر اثر عبور تک رشته دی‌ان‌ای را گزارش کردند، اما تحلیل مناسب برای مشاهدات خود را منوط به انجام آزمایش‌های بیشتر و شبیه‌سازی‌های مناسب دانستند [۱۶ و ۱۷].

در این مقاله با توجه به نیاز پیش آمده برای تحلیل دقیق از نحوه برهمکنش بازهای دی‌ان‌ای در حین عبور از داخل نانولوله با دیواره داخلی آن و تأثیر بر جریان یونی عبوری از نانوحلقه، ما بر آن شدیم که برهمکنش بازهای دی‌ان‌ای در حضور نانولوله‌های تک دیواره‌ای<sup>۴</sup> آرمچیر و همچنین زیگزاگ را به کمک نظریه تابعی چگالی، بررسی کنیم. در این مطالعه در ابتدا میزان تفکیک بازهای دی‌ان‌ای از یکدیگر توسط نانوحلقه‌ها با بررسی شدت پیوند و اندروالسی انجام می‌شود. در ادامه با تغییر در فاصله بین بازهای دی‌ان‌ای و مرکز نانوحلقه تأثیر فاصله در انرژی اتصال را برای سه مقدار ۰/۵، ۱/۰ و ۱/۵ آنگستروم، نسبت به حالت بهینه شده مطالعه می‌کنیم. نتایج ما نشان می‌دهد که از میان چهار نانوحلقه آرمچیر اولیه با قطرهای مختلف، نانوحلقه (۹،۹) بهتر از سایر نانوحلقه‌های تحت مطالعه در این

روش کار در این دستگاه‌ها به این صورت است که تک رشته<sup>۱</sup> دی‌ان‌ای را به کمک میدان اعمالی از میان نانوحفره عبور می‌دهند و با اندازه‌گیری جریان عرضی، تفاوت بین بازهای دی‌ان‌ای را مشاهده می‌کنند. در این بخش با عامل‌دار کردن لوله نانوحفره می‌توان میزان حساسیت آن را تغییر داد [۵]. نانولوله‌های کربن از مجموعه‌ای از خواص الکترونی، مکانیکی، شیمیایی و دارویی برخوردارند [۶]. علاوه بر این نانولوله‌های کربنی می‌توانند به عنوان جابه‌جا کننده بیومولکول‌ها به کار روند. این مواد توانایی بالایی در جابه‌جایی بیومولکول‌های مختلف به داخل سلول‌ها دارند، بنابراین می‌توانند نقشی کلیدی در ایجاد روش‌های نوین در کاربردهای پزشکی ایفا کنند [۷]. تعیین نحوه برهمکنش نانومواد با بیومولکول‌ها مانند اسیدهای نوکلئیک در بازهای دی‌ان‌ای، پروتئین‌ها و آمینواسیدها از اهمیت بالایی برخوردار است؛ زیرا این مطالعات می‌تواند به طراحی و درمان بر پایه ویژگی‌های فردی منجر شود. در این زمینه محاسبات و آزمایش‌های زیادی برای تخمین میزان قدرت برهمکنش بین بازهای دی‌ان‌ای و نانوذرات صورت گرفته است. نانو مواد به دلیل دارا بودن ابعاد کوچک، این امکان را به ما می‌دهند که برهمکنش‌های صورت گرفته با تک مولکول را نیز بررسی کنیم. توالی انرژی اتصال بازهای دی‌ان‌ای با نانو مواد در اغلب موارد از ترتیب  $G > A > T > C$  پیروی می‌کنند [۸-۱۰]. محاسبات تئوری نانولوله (۵،۵) و (۱۰،۰) در فاز گازی [۱۱] توالی مشابهی را نشان داده‌اند ولی در حالت محلول در آب نتیجه  $A > G > T > C$  در توالی انرژی اتصال گزارش شده است. در پژوهشی اومادوی و همکاران [۱۲] تفکیک میان بازهای دی‌ان‌ای با گرافن و همچنین با نانولوله کربنی را با نظریه تابعی چگالی با تابعی M06-2X بررسی کردند و چنین نتیجه گرفتند که بزرگی انرژی برهمکنش نانولوله با بازهای دی‌ان‌ای از ترتیب مقابل پیروی می‌کند:  $G > T \approx A > C$  و برهمکنش گرافن با این بازها از ترتیب  $G > A > T > C$  پیروی می‌کند. اسلامی و همکاران بر پایه تئوری تابعی چگالی، بزرگی انرژی برهمکنش نانوصفحه گرافن گونه بورون-کربن را با باز-

۲. Nanopore

۳. Silicon wafer

۴. Single Walled Carbon Nano Tube's – SWCNT's

۱. Single strand

مشکل از تصحیح واندروالسی DFT-D<sup>3</sup> نیز استفاده کردیم تا تغییر در دنباله برهمکنش را اصلاح و دقت نتایج را افزایش دهیم. برای این کار لازم است که در نوار دستور جمله<sup>۳</sup> مربوط<sup>۴</sup> به تصحیح پراکندگی گریم<sup>۴</sup> d<sup>3</sup> را اضافه کنیم. ما برای ترسیم مدل ابرالکترونی ساختارهای مورد بررسی و انجام محاسبات از مجموعه توابع پایه<sup>۵</sup> ۳۱G(d,p) برای بسط تابع موج متناظر استفاده کردیم. قطر نانوحلقه‌های آرمچیر در این مطالعه از کوچک‌ترین ۹/۴۹ تا ۱۳/۵۷ آنگستروم انتخاب شد که با میانگین قطر بازهای دی‌ان‌ای در تناسب باشند. قطر نانوحلقه‌ها از رابطه زیر طبق مرجع محاسبه شدند:

$$d = \frac{3na_c - c}{\pi}$$

که در آن  $a_c$  طول پیوند کربن-کربن، و  $n$  نوع نانوحلقه آرمچیر  $(n, n)$  است.

قطر نانوحلقه‌های زیگزاگ هم از کوچک‌ترین ۹/۴۵ تا ۱۱/۷۳ آنگستروم متغیر است. طول نانوحلقه آرمچیر ۵/۵۵ و نانوحلقه زیگزاگ ۴/۹۹ آنگستروم است. یادآور می‌شویم که طول کوچک‌ترین نانولوله آرمچیر مربوط به سیکلویپارافینیلین<sup>۵</sup> است که در سال ۲۰۰۸ سنتز شده و به اندازه پهنای یک حلقه بنزن است [۲۳]. کوچک‌ترین نانولوله از نظر قطر مربوط به آرمچیر (۲,۲) است که قطر ۰/۴۳ نانومتر دارد [۲۴]. در ادامه با افزایش تعداد حلقه‌های شش گوشه (بنزن) قطر نانوحلقه افزایش می‌یابد. همه ساختارها در ابتدا به ساختاری با کمترین انرژی بهینه شدند، به گونه‌ای که نیروی بین اتمی به کمتر از ۰/۰۲۰ eV/Å برسد.

انرژی اتصال از اختلاف بین انرژی کل سامانه (باز دی‌ان‌ای-ای-نانوحلقه) و مجموع انرژی‌های نانوحلقه و بازهای دی‌ان‌ای در حالت منزوی برهمکنشی محاسبه شده است.

پژوهش تفکیک بین بازها را انجام می‌دهد. ترتیب بزرگی انرژی اتصال به دست آمده در این مطالعه با نتایج قبلی تطابق دارد؛ هر چند جای C و T عوض شده است [۱۸ و ۱۹]. این تفاوت می‌تواند ناشی از استفاده از نانوحلقه به جای نانوتیوپ، در قطر متفاوت و یا تابعی به کار رفته در محاسبات باشد. در بین نانوحلقه‌های زیگزاگ، نانوحلقه<sup>۶</sup> (۱۵,۰) از بقیه بهتر عمل کرد و ترتیب بزرگی انرژی اتصال در آن به صورت  $G > A > T > C$  به دست آمد.

## ۲. روش شبیه‌سازی

مهم‌ترین عاملی که در این پژوهش مورد نظر است تفکیک انرژی اتصال بازها به وسیله نانوحلقه از یکدیگر است. هندسه فضایی هر پیوند نسبت به نانوحلقه و اهمیت پیوند واندروالسی مورد توجه قرار گرفته است. تفکیک مناسب انرژی اتصال بازهای دی‌ان‌ای یک چالش بزرگ برای تجربی کارها و تئوری کارها است. برای محاسبه انرژی اتصال نیاز به روش محاسباتی است که در هم تنیدگی الکترون‌ها را با دقت خوبی شرح دهد. روش هارتری-فوک قدرت پیوند هیدروژنی را کمتر از آنچه هست تخمین می‌زند [۲۰]. از جمله تقریب‌های مورد استفاده برای سامانه‌های بس‌ذره‌ای نظریه تابعی چگالی است. در محاسبات با نظریه تابعی چگالی، تابعی LDA قدرت پیوند هیدروژنی را زیاد محاسبه می‌کند. تقریب GGA به نسبت LDA دقت بهتری دارد اما باز هم کافی نیست. تابعی هیبریدی B3LYP شامل جمله  $b_k^1$  با سه پارامتر در بخش تبدالی است و شامل تابعی همبستگی با تابعی LYP<sup>۲</sup> است [۲۱ و ۲۲]. این تابعی با کاهش خطای خود-انرژی علی‌رغم هزینه بالای محاسباتی، از دقت بالاتری در تعیین انرژی پیوند نسبت به سایر تابعی‌ها برخوردار است، ولی با این همه مانند سایر تابعی‌های متداول، انرژی اتصال پیوند هیدروژنی را کمتر از مقدار واقعی پیش‌بینی می‌کند. ما برای رفع این

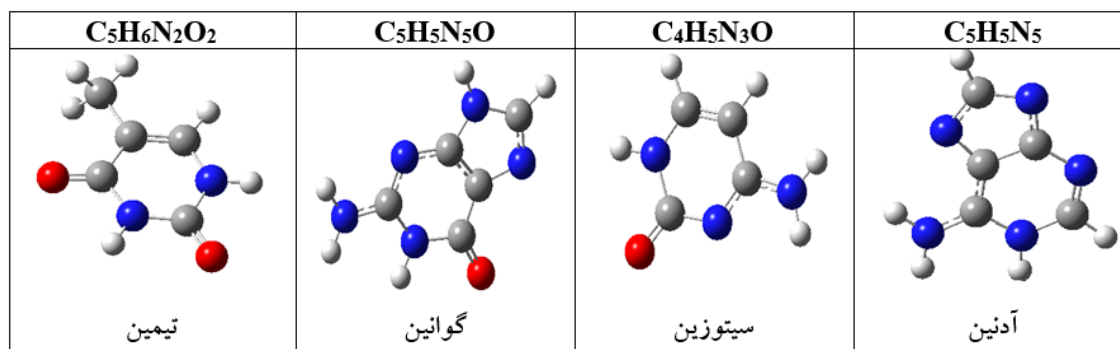
۳. Empirical dispersion = g-d3

۴. Grimme's dispersion correction

۵. Cycloparaphenylene

۱. Becke

۲. Lee-Yang-Paar



شکل ۱. تصویر مربوط به مؤلفه‌های بازهای دی‌ان‌ای.

نظریه تابعی چگالی خروجی مناسب در تطابق با نظریه کوپمن برای تعیین الکترون خواهی و پتانسیل یونش دارد که با استفاده از روابط (۲) و (۳) به صورت زیر تخمین زده می‌شوند [۳۱-۳۲]:

$$EA = -LUMO, \quad (2)$$

$$IP = -HOMO, \quad (3)$$

مقادیر مربوط به ترازهای هومو، لومو و گاف متناظر برای بازهای پایه دی‌ان‌ای به طور خلاصه در جدول ۱ آمده‌است. دقت محاسبات برای بهینه‌سازی ساختارهای پایه‌های دی‌ان‌ای با محاسبات مربوط به نانوحلقه‌های آرمچیر و زیگزاک یکسان است و محاسبات توسط تابعی B3LYP و مجموعه توابع پایه ۶-۳۱G انجام شده است [۳۲].

نتایج کار حاضر در مقایسه با نتایج مراجع دیگر متفاوت است. این به دلیل تفاوت در طول نانوحلقه و مجموعه پایه به کار رفته در محاسبات، و همچنین دوره‌ای بودن برخی از ساختارهای مربوط به مراجع اشاره شده است. نتایج مربوط به محاسبات ما در جدول ۲ و ۳ برای نانوحلقه‌های آرمچیر و زیگزاک آمده است.

تصاویر مربوط به ساختارهای نانوحلقه‌ها، که ساختار هریک از نانولوله‌های آرمچیر و زیگزاک گرفته شده‌است، در دو نمای بالا و جانبی به همراه اندازه قطر نانوحلقه‌های کربنی آرمچیر و زیگزاک به ترتیب در جدول ۴ و ۵ آورده شده‌است. در تمام نانوحلقه‌های مورد مطالعه

$$\Delta_{BE} = E_t - E_r - E_{Nuc} \quad (1)$$

که در آن  $E_t$  مربوط به انرژی کل سامانه نانوحلقه-باز دی‌ان‌ای،  $E_r$  مربوط به انرژی کل نانوحلقه و  $E_{Nuc}$  مربوط به انرژی کل بازهای دی‌ان‌ای است [۲۵-۲۸]. مقدار انرژی محاسبه شده توسط محاسبات نظریه تابعی چگالی با توجه به دو پاراگراف قبلی کمترین مقدار نیروی بین اتمی را دارند که این خود تأیید کننده درست بودن محاسبات مربوط به ساختارها است. البته این شیوه از محاسبات در مقالات مرجع آمده است [۲۹]. برای تأیید درستی ساختار کمپلکس نیز در بخش "تغییر انرژی اتصال نسبت به فاصله" با تغییر فاصله بین نانوحلقه و باز دی‌ان‌ای نشان داده می‌شود که محاسبات برای آن نیز به درستی صورت گرفته‌است. این نوع اثبات درستی محاسبات پیش‌تر در مقاله مرجع [۳۰] استفاده شده‌است. محاسبات با بسته نرم‌افزاری گوسین اجرا شده‌است.

### ۳. بحث و نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده در چهار بخش مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد که در ادامه در بخش‌های جداگانه ارائه خواهند شد.

#### ۳.۱. بازهای دی‌ان‌ای، نانوحلقه آرمچیر و زیگزاک

مطابق شکل ۱ تمامی بازهای دی‌ان‌ای از نظر هندسی تخت<sup>۱</sup> هستند. این اتفاق به دلیل خاصیت آروماتیک بودن این مولکول‌ها است.

۱. Planar

جدول ۱. مقادیر ترازهای هومو، لومو و گاف برای بازهای دی‌ان‌ای با تابعی B3LYP در توابع پایه 6-31G(d,p)+vdw و 6-31G(d,p).

DNA	Method	HOMO	LUMO	H-L Gap
آدنین	6-31G(d,p)	-۵/۸۶	-۰/۷۷	۵/۱۰
	+ vdw	-۵/۸۶	-۰/۷۷	۵/۱۰
تیمین	6-31G(d,p)	-۶/۵۷	-۱/۰۳	۵/۵۴
	+ vdw	-۶/۵۷	-۱/۰۳	۵/۵۴
سیتوزین	6-31G(d,p)	-۶/۲۱	-۰/۷۹	۵/۴۲
	+ vdw	-۶/۱۴	-۰/۷۹	۵/۳۶
گوانین	6-31G(d,p)	-۵/۵۲	-۰/۰۴	۵/۴۸
	+ vdw	-۵/۵۲	-۰/۰۴	۵/۴۸

جدول ۲. مقادیر ترازهای هومو، لومو و گاف برای نانوحلقه‌های آرمچیر با تابعی B3LYP و تابع پایه 6-31G(d,p).

نانوحلقه‌ها	CNT(n,n)	HOMO	LUMO	H-L Gap
C56H28	CNT(7,7)	-۵/۱۰	-۱/۷۴	۳/۳۶
C140H28	CNT(7,7)	-۴/۴۹	-۲/۵۸	۱/۹۱
C168H28	CNT(7,7)	-۴/۰۷	-۳/۰۷	۱/۰۰
C64H32	CNT(8,8)	-۵/۱۷	-۱/۷۴	۳/۴۳
C160H32	CNT(8,8)	-۷/۳۵	-۲/۴۶	۴/۸۹
C72H36	CNT(9,9)	-۵/۲۳	-۱/۷۳	۳/۵۰
C80H40	CNT(10,10)	-۵/۲۷	-۱/۷۲	۳/۵۵

جدول ۳. مقادیر ترازهای هومو، لومو و گاف برای نانوحلقه‌های زیگزاگ با تابعی B3LYP و تابع پایه 6-31G(d,p).

نانوحلقه‌ها	CNT(n,n)	HOMO	LUMO	H-L Gap
C48H24	CNT(12,0)	-۳/۹۴	-۳/۰۴	۰/۹۰
C52H26	CNT(13,0)	-۳/۸۹	-۳/۱۱	۰/۷۱
C56H28	CNT(14,0)	-۳/۹۴	-۳/۱۱	۰/۷۷
C60H30	CNT(15,0)	-۳/۸۹	-۳/۱۸	۰/۶۷


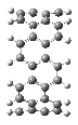

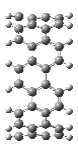



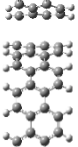
پیوندهای آویزان<sup>۱</sup> توسط اتم‌های هیدروژن پر شده‌است.

به انرژی اتصال سامانه‌های نانوحلقه آرمچیر-بازهای دی‌ان‌ای، دیده می‌شود که هرچه قطر نانوحلقه بزرگ‌تر می‌شود اندازه و تفاوت در میزان حساسیت کاهش پیدا می‌کند (منظور از حساسیت میزان انرژی اتصال بازهای دی‌ان‌ای به نانوحلقه‌ها است). یعنی در ساختار (10.10) دو باز A و G که از گروه‌های پیریمیدین هستند و در ساختار خود حلقه‌های 6 و 5


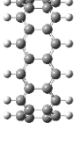

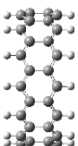
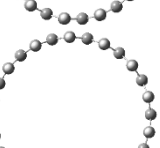
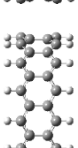
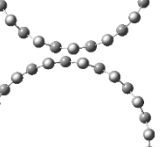
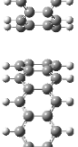
انرژی‌های اتصال بین بازهای دی‌ان‌ای و نانوحلقه‌های آرمچیر و زیگزاگ به ترتیب در جدول 6 و 7 آورده شده‌است. تعریف انرژی اتصال به صورت معادله (1) بیان شده‌است. همانگونه که در ابتدا گفته شد نخست بهینه‌سازی‌های ساختارها با مجموعه پایه 6-31G انجام شد. با توجه به جدول 6 مربوط

1. Dangling bond

جدول ۴. تصاویر بهینه شده نانو حلقه‌های آرمچیر (۷.۷)، (۸.۸)، (۹.۹) و (۱۰.۱۰)؛ به همراه مقدار قطر هر کدام بر حسب آنگستروم.

CNT(n,n)	قطر	نمای بالا	نمای جانبی
CNT(۸,۸)	۹/۷۰		
CNT(۸,۸)	۱۱/۱۴		
CNT(۹,۹)	۱۲/۶۴		
CNT(۱۰,۱۰)	۱۳/۸۷		

جدول ۵. تصاویر بهینه شده نانو حلقه‌های زیگزاگ (۱۲.۰)، (۱۳.۰)، (۱۴.۰) و (۱۵.۰)؛ به همراه مقدار قطر هر کدام بر حسب آنگستروم.

CNT(n,n)	قطر	نمای بالا	نمای جانبی
CNT(۱۲,۰)	۹/۴۷		
CNT(۱۳,۰)	۱۰/۲۰		
CNT(۱۴,۰)	۱۱/۰۴		
CNT(۱۵,۰)	۱۱/۸۶		

تایی دارند (در نتیجه قطر بیشتری نسبت به دو باز دیگر دارند) با انرژی اتصال به نسبت بهتری شناسایی می‌شوند. با توجه به نوع مولکول دی‌ان‌ای و شکل آن (A، B یا Z-DNA)، قطر

مولکول دو رشته‌ای<sup>۱</sup> آن در مدل واتسون-کریک بین ۱۸ تا ۲۳ آنگستروم است. برای حالت تک رشته‌ای بین ۹ تا ۱۱/۵

۱. Double-strand

جدول ۶. انرژی اتصال محاسبه شده با تابعی B3LYP در توابع پایه ۳۱G(d,p)-۶ برای سامانه‌های باز دی‌ان‌ای-نانوحلقه آرمچیر.

بازهای DNA	CNT (۷,۷)	CNT (۸,۸)	CNT (۹,۹)	CNT (۱۰,۱۰)
آدنین	-۰/۴۹	-۰/۴۳	-۰/۲۳	-۰/۳۲
تیمین	-۰/۲۴	-۰/۲۱	-۰/۳۱	-۰/۰۸
سیتوزین	-۰/۳۶	-۰/۱۸	-۰/۲۹	-۰/۰۸
گوانین	-۰/۱۲	-۰/۴۲	-۰/۴۱	-۰/۲۴

جدول ۷. انرژی اتصال محاسبه شده با تابعی B3LYP در توابع پایه ۳۱G(d,p)-۶ برای سامانه‌های باز دی‌ان‌ای-نانوحلقه زیگزاک.

بازهای DNA	CNT (۱۲,۰)	CNT (۱۳,۰)	CNT (۱۴,۰)	CNT (۱۵,۰)
آدنین	-۰/۵۰	-۰/۱۷	-۰/۰۳	-۰/۳۳
تیمین	-۰/۲۶	-۰/۲۵	-۰/۲۲	-۰/۳۰
سیتوزین	-۰/۱۰	-۰/۳۹	-۰/۲۵	-۰/۲۶
گوانین	-۰/۳۸	-۰/۳۹	-۰/۴۴	-۰/۴۴

مناسب‌تری برای استفاده به عنوان توالی‌یاب مولکول دی‌ان‌ای است. اما نانوحلقه‌های (۱۳.۰) و (۱۴.۰) توان تفکیک بازهای دی‌ان‌ای را ندارند. از نظر ویژگی سختی شیمیایی مطابق با نمودار شکل ۳، نانوحلقه زیگزاک (۱۲.۰) از نانوحلقه (۱۵.۰) بهتر است، از آنجا که در روش‌های تجربی بازهای دی‌ان‌ای به گروه قند و فسفات متصل می‌شوند، امکان عبور تک رشته‌ی دی‌ان‌ای از نانوحلقه (۱۲.۰) به دلیل قطر کم میسر نیست. لذا در میان نانوحلقه‌های زیگزاک، نانوحلقه (۱۵.۰) را انتخاب کردیم.

در ادامه به بیان سایر ویژگی‌های دیده‌شده بین نانوحلقه (۹.۹) بازهای دی‌ان‌ای، نانوحلقه (۱۵.۰) بازهای دی‌ان‌ای و بیان دلایل آنها می‌پردازیم. برای افزایش در دقت محاسبات سیستم‌های انتخاب شده، محاسبات در پایه‌های 6-31G(d,p)+vdw و در نهایت 6-31G(d,p)+vdw انجام گرفته است. نتایج مربوط به این محاسبات در جدول ۸ و جدول ۹ آمده است. قدرت پیوند هیدروژنی را می‌توان برحسب میزان انرژی اتصال به سه گروه دسته‌بندی کرد. پیوند قوی برای انرژی اتصال بیشتر از ۰/۶۵ الکترون ولت، پیوند متوسط برای انرژی‌های بین ۰/۱۷ تا ۰/۶۵ الکترون ولت و پیوند ضعیف برای انرژی‌های اتصال کمتر از ۰/۱۷ الکترون ولت است [۳۳]. برای محاسبات

آنگستروم است. این ابعاد با در نظر گرفتن گروه‌های فسفات<sup>۱</sup> و قند<sup>۲</sup> متصل به هر باز دی‌ان‌ای محاسبه شده است. پس می‌توان نتیجه گرفت که قطر کوچک‌ترین نانوحلقه با توجه به دی‌ان‌ای مورد استفاده باید از حدود ۱۲ آنگستروم بیشتر بوده و همچنین از ۱۷ آنگستروم کوچک‌تر باشد. با این توضیحات می‌توان نتیجه گرفت که ساختارهای (۹.۹) و (۸.۸) و (۷.۷) در نانوحلقه آرمچیر گزینه مناسبی برای توالی‌یابی مولکول دی‌ان‌ای باشند؛ زیرا هر سه توانایی ایجاد تمایز بین چهار باز دی‌ان‌ای را دارند. از آنجا که هدف امکان‌سنجی استفاده از نانوحلقه به عنوان حسگر جهت توالی‌یابی رشته دی‌ان‌ای است پس باید این ماده پایدار باشد. برای تعیین این پارامتر از شاخص سختی شیمیایی استفاده شده است [۳۳]، که برابر با نصف گاف هومو-لوموی یک ساختار است:

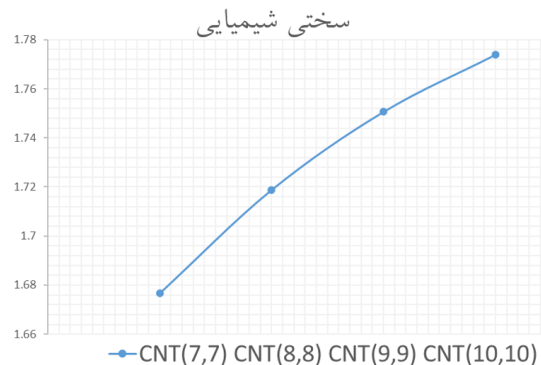
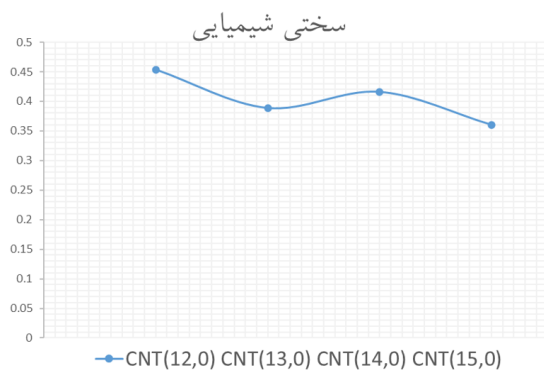
$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (4)$$

نتایج مربوط به این محاسبات هم در نمودار شکل ۲ آورده شده است.

پس نانوحلقه (۹.۹) به دلیل حساسیت بیشتر نسبت به (۱۰.۱۰) و سختی شیمیایی بالاتر نسبت به (۷.۷) و (۸.۸) گزینه

۱. Phosphate

۲. Sugar



شکل ۲. تغییرات سختی شیمیایی بر حسب الکترون ولت (eV) برای نانوحلقه‌های کربنی آرمچیر نشان داده شده است. شکل ۳. تغییرات سختی شیمیایی بر حسب الکترون ولت (eV) برای نانوحلقه‌های کربنی زیگزاگ نشان داده شده است.

جدول ۸. محاسبه انرژی جاذبه بین نانوحلقه آرمچیر (۹.۹) و بازهای دی‌ان‌ای با استفاده از سه تابع پایه ۶-۳۱G (d,p)، ۶-۳۱G(d,p)+vdw (واحد انرژی بر حسب الکترون ولت است).

بازهای DNA	۶-۳۱G	۶-۳۱G (d,p)	۶-۳۱G (d,p)+vdw
آدنین	-۰/۲۳	-۰/۴۱	-۱/۱۱
تیمین	-۰/۳۱	-۰/۲۹	-۰/۸۸
سیتوزین	-۰/۲۹	-۰/۳۲	-۱/۰۶
گوانین	-۰/۴۱	-۰/۰۴۰	-۱/۲۰

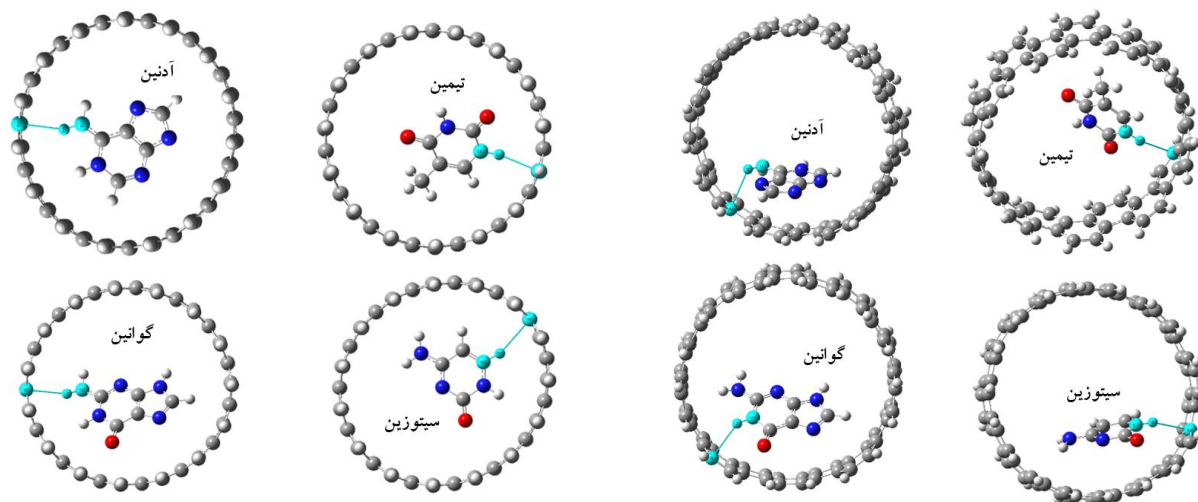
جدول ۹. محاسبه انرژی جاذبه بین نانوحلقه زیگزاگ (۱۵.۰) و بازهای دی‌ان‌ای با استفاده از سه تابع پایه ۶-۳۱G (d,p)، ۶-۳۱G(d,p)+vdw (واحد انرژی بر حسب الکترون ولت است).

بازهای DNA	۶-۳۱G	۶-۳۱G (d,p)	۶-۳۱G (d,p)+vdw
آدنین	-۰/۳۳	-۰/۴۲	-۱/۲۶
تیمین	-۰/۳۰	-۰/۲۸	-۰/۹۴
سیتوزین	-۰/۲۶	-۰/۲۴	-۱/۰۲
گوانین	-۰/۴۴	-۰/۴۳	-۱/۲۶

با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که برای نانوحلقه آرمچیر (۹.۹) در دسته پورین، اتم نیتروژنی که در تشکیل پیوند هیدروژنی برای شکل دو رشته‌ای دی‌ان‌ای نقش داشت در اینجا نیز همان نقش را ایفا می‌کند. ولی برای دسته پیریمیدین، اتم نیتروژن تشکیل دهنده پیوند هیدروژنی با گروه قند در این سامانه نقش تشکیل دهنده پیوند هیدروژنی را برعهده داشت. برای نانوحلقه زیگزاگ (۱۵.۰)، آدنین و گوانین مشابه قبل از طریق نیتروژنی که در پیوند هیدروژنی شرکت می‌کرد با نانوحلقه زیگزاگ پیوند ایجاد کرده‌است. برای تیمین هم مشابه

انجام شده توسط مجموعه پایه ۶-۳۱G(d,p)+vdw برای همه سامانه‌ها با اضافه کردن تصحیح واندروالسی این پیوند در محدوده قوی قرار دارد. برای محاسبات بدون تصحیح واندروالسی، مقادیر انرژی اتصال در محدوده متوسط قرار دارد. همانطور که پیش‌تر هم اشاره شد برای بازهای دی‌ان‌ای دو دسته‌بندی وجود دارد که آدنین و گوانین در دسته پورین و سیتوزین و تیمین در دسته پیریمیدین قرار دارند. شکل ۴ تصویر مربوط به زاویه و فاصله بهینه بازهای دی‌ان‌ای با نانوحلقه (۹.۹) را نشان می‌دهد.





شکل ۴. تصویر مربوط به موقعیت بهینه بازهای دی‌ان‌ای با نانوحلقه آرمچیر (۹.۹) که با توابع پایه  $6-31G(d,p)+vdw$  به دست آمده است. زیگزاگ (۱۵.۰) که با توابع پایه  $6-31G(d,p)+vdw$  به دست آمده است. شکل ۵. تصویر مربوط به موقعیت بهینه بازهای دی‌ان‌ای با نانوحلقه

جدول ۱۰. محاسبه اندازه فاصله و زاویه بین نانوحلقه آرمچیر (۹.۹) و بازهای دی‌ان‌ای در حالت بهینه، با استفاده از سه تابع پایه  $6-31G(d,p)$  و  $6-31G(d,p)+vdw$  (واحد طول و زاویه به ترتیب بر حسب آنگستروم و درجه است).

DNA بازهای	$6-31G$	$6-31G(d,p)$	$6-31G(d,p)+vdw$	موقعیت بهینه
آدنین	۲/۶۶	۲/۲.۶۳۶۳	۲/۶۸	فاصله
	۱۶۰/۸۱	۱۵۰/۵۵	۱۵۰/۵۵	زاویه
تیمین	۲/۴۶	۲/۴۷	۲/۵۲	فاصله
	۱۶۵/۶۱	۱۵۹/۵۴	۱۵۶/۵۱	زاویه
سیتوزین	۲/۵۸	۲/۴۹	۲/۵۰	فاصله
	۱۶۵/۱۵	۱۵۱/۴۲	۱۵۱/۴۲	زاویه
گوانین	۲/۶۸	۲/۵۸	۲/۵۸	فاصله
	۱۵۵/۹۶	۱۵۳/۶۷	۱۵۳/۶۷	زاویه

پیوند هم بین ۱۱۳/۱ تا ۱۵۸/۳۹ درجه به دست آمد. برای سامانه‌های نانوحلقه (۱۵.۰) بازهای دی‌ان‌ای با همان مجموعه پایه بین ۲/۳۸ تا ۲/۶۴ آنگستروم و زاویه پیوند نیز بین ۱۵۵ تا ۱۶۷ درجه به دست آمد. به طور معمول زاویه پیوند هیدروژنی بین ۱۴۰ تا ۱۸۰ درجه است. از میان دو مولکول شرکت کننده در تشکیل پیوند هیدروژنی یکی نقش دهنده<sup>۱</sup> الکترون و دیگری نقش پذیرنده<sup>۲</sup> الکترون را به عهده دارند. در سامانه‌های مورد

قبل می‌باشد. البته سیتوزین از طریق کربن پیوند را ایجاد کرده است. تصاویر این پیوندها در شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب، برای نانوحلقه‌های آرمچیر و زیگزاگ آمده است. همچنین دیده می‌شود که دو باز دسته پورین انرژی اتصال بیشتری در مقابل با دو باز دسته پیریمیدین دارند.

در جدول‌های ۱۰ و ۱۱ داده‌های مربوط به طول پیوند و زاویه پیوند هیدروژنی به طور خلاصه آورده شده است. پیوند هیدروژنی در سامانه‌های نانوحلقه (۹.۹) بازهای دی‌ان‌ای با توابع پایه  $6-31G(d,p)+vdw$  بین ۲/۳۷ تا ۲/۶۸ آنگستروم و زاویه

۱. Donor

۲. Acceptor

جدول ۱۱. محاسبه اندازه فاصله و زاویه بین نانوحلقه زیگزاگ (۱۵.۰) و بازهای دی‌ان‌ای در حالت بهینه، با استفاده از سه تابع پایه ۳۱G-۶، ۳۱G(d,p) و ۳۱G(d,p)+vdw (واحد طول و زاویه به ترتیب بر حسب آنگستروم و درجه است).

موقعیت بهینه	۳۱G(d,p)+vdw	۳۱G(d,p)	۳۱G	بازهای DNA
فاصله	۲/۴۱	۲/۶۶	۲/۵۴	
زاویه	۱۵۵/۴۳	۱۶۷/۲۳	۱۳۸/۰۲	آذنین
فاصله	۲/۳۷	۲/۵۲	۲/۴۹	
زاویه	۱۶۷/۱۹	۱۶۲/۳۷	۱۶۷/۴۴	تیمین
فاصله	۲/۶۴	۲/۹۶	۳/۰۳	
زاویه	۱۵۸/۸۲	۱۳۴/۶۵	۱۵۷/۱۸	سیتوزین
فاصله	۲/۴۴	۲/۶۲	۲/۶۱	
زاویه	۱۵۸/۴۴	۱۵۷/۹۸	۱۵۲/۹۷	گوانین

نتایج مربوط به محاسبات برای نانوحلقه آر‌مچیر و زیگزاگ به ترتیب در نمودارهای شکل ۶ و ۷ آورده شده است.

نتایج نشان می‌دهد که برای بازهای دی‌ان‌ای مشابه، فواصل مربوط به ساختارهای بهینه شده توسط نظریه تابعی چگالی کمترین مقدار انرژی اتصال را داشتند. از طرفی با تغییر در فاصله در سامانه حاوی نانوحلقه آر‌مچیر، بیشترین تغییر در انرژی اتصال برای گوانین یعنی حدود ۰/۳۳- الکترون ولت به وجود آمد. در رابطه با این تغییر در بخش مربوط به اوربیتال‌های لایه بیرونی توضیح داده خواهد شد.

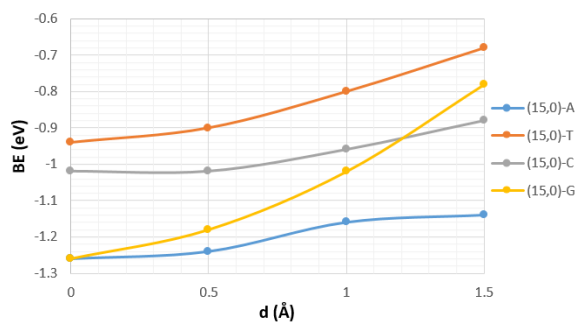
در سامانه حاوی نانوحلقه زیگزاگ، بیشترین تغییر انرژی اتصال مربوط به گوانین بود. باید یادآور شد که بررسی‌ها صرفاً بر روی قوی‌ترین پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده بین بازهای دی‌ان‌ای و نانوحلقه انجام شده است؛ زیرا پیش بینی می‌شود که این پیوند بتواند به عنوان عبور دهنده جریان تونل‌زنی در دستگاه‌های شناسایی توالی دی‌ان‌ای به کار برود.

فراموش نشود که به غیر از این پیوند، پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تری نیز مشاهده شد که میزان انرژی اتصال در آنها کمتر از مقدار به دست آمده از ساختارهای بهینه شده بود. لذا طول عمر این پیوندهای ضعیف به قدری کم است که نمی‌تواند برای شناسایی به کار برود و مورد استفاده کار حاضر نیست.

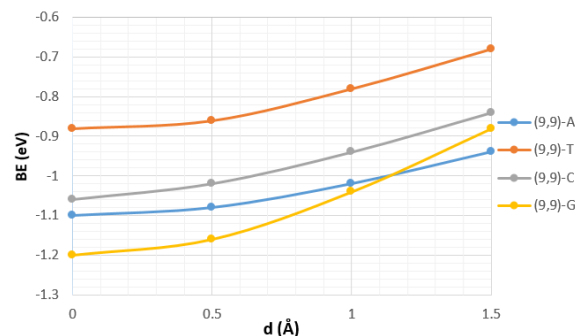
مطالعه، همواره نانوحلقه‌های کربنی نسبت به بازهای دی‌ان‌ای الکترون‌خواهی بالاتری نشان داده‌اند. در بخش دهنده که مربوط به بازهای دی‌ان‌ای می‌شود اتم نیتروژن به عنوان عنصر الکترون‌گاتیوتر از هیدروژن متصل به آن، سبب مثبت شدن بار هیدروژن شده و در طرف دیگر هم کربن نانوحلقه با داشتن بار منفی نقش گیرنده بار الکتریکی را ایفا کرده است. لازم به ذکر است که پیوندهای هیدروژنی بررسی شده تنها پیوندهای هیدروژنی موجود در سامانه‌های نامبرده نیستند.

### ۳.۲. تغییر انرژی اتصال نسبت به فاصله

از شاخص‌های مهم در تعیین قدرت پیوند هیدروژنی، تغییرات آن نسبت به هندسه بهینه است [۲۹]. هندسه بهینه به عنوان مرجعی برای مقایسه در نظر گرفته می‌شود؛ چرا که در فضای حقیقی این امکان وجود دارد که بازهای دی‌ان‌ای و نانوحلقه‌ها در فواصلی غیر از آنچه که نظریه تابعی چگالی پیش بینی می‌کند، قرار بگیرند. پس در این بخش فاصله بازهای دی‌ان‌ای را با توجه به مرکز نانوحلقه و نسبت به ساختار بهینه شده تغییر دادیم. ساختار بهینه شده مرجع را به عنوان نقطه صفر در نظر گرفته و تا ۱/۵ آنگستروم میان بازهای دی‌ان‌ای و نانوحلقه فاصله را افزایش دادیم.



شکل ۷. نمودار بالا روند تغییرات انرژی جاذبه بین نانوحلقه زیگزاگ (۱۵،۰) و بازهای دی‌ان‌ای نسبت به فاصله بین آنها را نشان می‌دهد.



شکل ۶. نمودار بالا روند تغییرات انرژی جاذبه بین نانوحلقه آرمچیر (۹،۹) و بازهای دی‌ان‌ای نسبت به فاصله بین آنها را نشان می‌دهد.

جدول ۱۲. نسبت بار الکتریکی بر الکترون مربوط به اتم‌های حاضر در تشکیل پیوند هیدروژنی برای نانوحلقه‌ی آرمچیر (۹،۹) و بازهای دی‌ان‌ای با استفاده تابعی B3LYP و پایه ۳۱G(d,p)+vdw.

کربن مرکزی	کربن لبه	هیدروژن	نیترژن	بازهای DNA به همراه نانوتیوب
-	-	+۰/۴۵	-۰/۸۳	آدنین
-	-	+۰/۲۹	-۰/۶۰	تیمین
-	-	+۰/۴۴	-۰/۶۳	سیتوزین
-	-	+۰/۴۴	-۰/۶۶	گوانین
-۰،۰۳	-۰/۲۱	-	-	CNT
-	-۰/۲۳	+۰/۴۵	-۰/۸۲	آدنین+ CNT
-	-۰/۲۴	+۰/۴۶	-۰/۶۴	تیمین+ CNT
-	-۰/۲۳	+۰/۴۵	-۰/۶۲	سیتوزین+ CNT
-	-۰/۲۴	+۰/۴۲	-۰/۸۵	گوانین+ CNT

دی‌ان‌ای با تابعی و مجموعه توابع پایه B3LYP/6-31G(d,p)+vdw را مشاهده می‌کنید. در این دو شکل آن پیوند هیدروژنی که بیشترین میزان انرژی اتصال را بین نانوحلقه و بازهای دی‌ان‌ای برقرار می‌کند با رنگ آبی نمایش داده شده است. میزان بار الکتریکی اتم‌هایی که در تشکیل این پیوند نقش داشته‌است، در حالت منزوی و ترکیبی بررسی شد. نتایج مربوط به این محاسبات در جدول ۱۲ و جدول ۱۳ به طور خلاصه آورده شده‌است. محاسبات این بخش توسط DFT-NBO انجام شده است.

در نانوحلقه کربنی آرمچیر توزیع بار در حالت منزوی تقارن دارد؛ بدین صورت که با توجه به شکل ۸، اتم‌های

### ۳.۳. ممان دو قطبی الکتریکی

یکی از خصوصیات تعیین کننده نوع برهمکنش بین دو مولکول، میزان الکترون‌گاتیویته<sup>۱</sup> مولکول‌ها است. به طور معمول میزان الکترون‌گاتیویته در مولکول‌های چند اتمی براساس شکل هندسی و نیز آرایش جفت الکترون‌های غیر پیوندی<sup>۲</sup> آنها تعیین می‌شود. در اینجا برای تعیین این ویژگی از داده‌های به دست آمده از محاسبات استفاده شد.

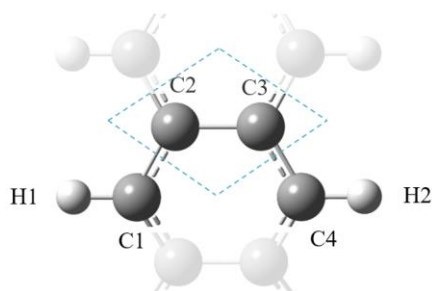
در شکل ۴ و شکل ۵ به ترتیب ساختار بهینه شده نانوحلقه (۹،۹) همراه بازهای دی‌ان‌ای و نانوحلقه (۱۵،۰) همراه بازهای

۱. Electronegativity

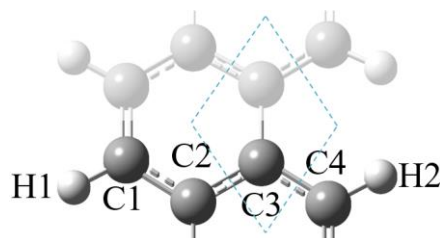
۲. Lone pair electron

جدول ۱۳. نسبت بار الکتریکی بر الکترون مربوط به اتم‌های حاضر در تشکیل پیوند هیدروژنی برای نانوحلقه زیگزاگ (۱۵.۰) و بازهای دی‌ان‌ای با استفاده تابعی B3LYP و تابع پایه ۶-۳۱G(d,p)+vdw

کربن مرکزی	کربن لبه	کربن سیتوزین	هیدروژن	نیتروژن	بازهای DNA به همراه نانوتیوب
-	-	-	+۰/۴۲	-۰/۸۳	آدنین
-	-	-	+۰/۴۵	-۰/۶۴	تیمین
-	-	+۰/۰۶	+۰/۲۴	-	سیتوزین
-	-	-	+۰/۴۲	-۰/۸۵	گوانین
-۰/۰۶	-۰/۱۸	-	-	-	CNT
-۰/۶۱	-	-	+۰/۴۳	-۰/۸۲	آدنین+ CNT
-۰/۲۲	-	-	+۰/۴۶	-۰/۶۳	تیمین+ CNT
-	-۰/۰۷	+۰/۱۰	+۰/۲۴	-	سیتوزین+ CNT
-۰/۲۴	-	-	+۰/۴۲	-۰/۸۴	گوانین+ CNT



شکل ۹. تصویری از دیواره نانوحلقه زیگزاگ (۱۵.۰)؛ C۱ و C۴ کربن‌های لبه و C۲ و C۳ کربن‌های مرکزی نامگذاری شده‌اند.



شکل ۸. تصویری از دیواره نانوحلقه آرمچیر (۹.۹)؛ C۱ و C۴ کربن‌های لبه و C۲ و C۳ کربن‌های مرکزی نامگذاری شده‌اند.

حالت‌های منزوی و ترکیب شده به طور خلاصه در جدول‌های ۱۴ و ۱۵ آمده است.

در نانوحلقه (۹.۹) و (۱۵.۰) ممان دوقطبی به دلیل تقارن موجود در ساختار صفر شده است. البته برای نانوحلقه (۱۵.۰) ممان دوقطبی مقداری بسیار ناچیز است که می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد. ممان دوقطبی الکتریکی در بازهای دی‌ان‌ای به ترتیب بزرگی آدنین < گوانین < سیتوزین < تیمین است. آدنین و گوانین جزء دسته پورین هستند و به دلیل داشتن تعداد اتم‌های با الکترونگاتیوی بیشتر، عدم تقارن و در نتیجه ممان دوقطبی بیشتری دارند. نوع چینش اتم‌های الکترونگاتیوی در آدنین به گونه‌ای است که سبب ایجاد ممان دوقطبی بیشتری در این مولکول نسبت به گوانین می‌شود.

هیدروژن H۱ و H۲ بار ۰.۲۴e، اتم‌های C۲ و C۳ بار ۰.۰۳e- و اتم‌های C۱ و C۴ بار ۰.۲۱e- دارند.

نانوحلقه زیگزاگ نیز توزیع بار متقارن دارد. در شکل ۹ اتم‌های کربن C۱ و C۴ بار ۰/۱۸- و کربن‌های مرکزی C۲ و C۳ بار ۰/۰۶- داشتند. اتم‌های هیدروژن H۱ و H۲ نیز بار ۰/۲۴+ دارند.

آنچه از محاسبات NBO<sup>۱</sup> نتیجه شد این بود که، تغییرات در نحوه توزیع بار الکتریکی در نانوحلقه و بازهای دی‌ان‌ای صورت گرفت اما انتقال بار رخ نداد. در واقع تنها چگالی بار الکتریکی و در نتیجه ممان دوقطبی الکتریکی هر کدام در حالت ترکیب شده نسبت به حالت منزوی دچار تغییر شد. در ادامه، تغییر در اندازه بردار ممان دوقطبی برای اجزای سامانه در

۱. Natural bond orbital

جدول ۱۴. مقادیر ممان دوقطبی الکتریکی با واحد دبای (D) برای نانوحلقه‌ی (۹.۹)، بازهای دی‌ان‌ای و سامانه نانوحلقه و بازهای دی‌ان‌ای با استفاده از دو تابع پایه  $۶-۳۱G(d,p)$  و  $۶-۳۱G(d,p)+vdw$ .

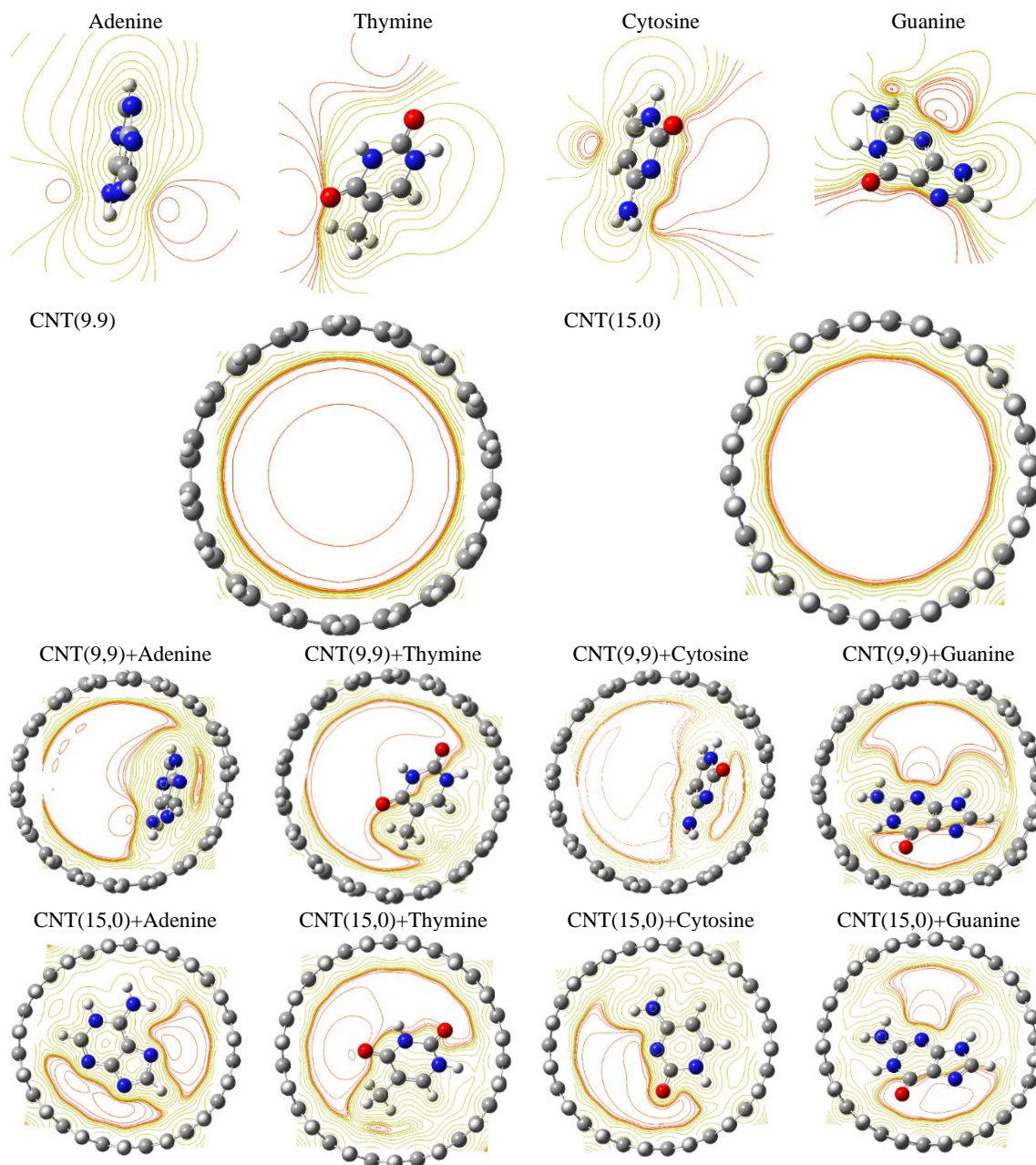
بازهای DNA به همراه نانوتیوب	$۶-۳۱G(d,p)$	$۶-۳۱G(d,p)+vdw$
آدنین	۹/۰۲	۹/۰۱
تیمین	۴/۱۳	۴/۱۲
سیتوزین	۶/۳۶	۶/۳۶
گوانین	۶/۸۲	۶/۸۳
CNT	۰/۰۰	۰/۰۰
آدنین+ CNT	۶/۵۶	۵/۸۹
تیمین+ CNT	۴/۵۴	۳/۲۷
سیتوزین+ CNT	۵/۹۱	۴/۷۵
گوانین+ CNT	۶/۸۰	۵/۴۸

جدول ۱۵. مقادیر ممان دوقطبی الکتریکی با واحد دبای (D) برای نانوحلقه‌ی (۱۵.۰)، بازهای دی‌ان‌ای و سامانه نانوحلقه و بازهای دی‌ان‌ای با استفاده از دو تابع پایه  $۶-۳۱G(d,p)+vdw$  و  $۶-۳۱G(d,p)$ .

بازهای DNA به همراه نانوتیوب	$۶-۳۱G(d,p)$	$۶-۳۱G(d,p)+vdw$
آدنین	۹/۰۲	۹/۰۱
تیمین	۴/۱۳	۴/۱۲
سیتوزین	۶/۳۶	۶/۳۶
گوانین	۶/۸۲	۶/۸۳
CNT	۰/۰۰	۰/۰۰
آدنین+ CNT	۳/۶۶	۰/۸۴
تیمین+ CNT	۳/۲۴	۳/۳۷
سیتوزین+ CNT	۰/۶۳	۰/۵۱
گوانین+ CNT	۴/۵۲	۴/۷۱

دست آمد. برای نانوحلقه (۱۵.۰) ممان دوقطبی مشابه سامانه نانوحلقه (۹.۹) بازهای دی‌ان‌ای حاصل شد. می‌توان نتیجه گرفت که با نزدیک شدن بازهای دی‌ان‌ای به نانوحلقه، بازها به دلیل داشتن ممان دوقطبی غیر صفر میدانی را در اطراف خود ایجاد کرده که سبب تغییر توزیع بار یکنواخت نانوحلقه می‌شوند. شکل ۱۰ پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی را به صورت پربند به ترتیب برای نانوحلقه آرمچیر و زیگزگاک به همراه بازهای دی‌ان‌ای به صورت جداگانه و در حالتی که کنار هم بهینه شده‌اند، نشان می‌دهد.

این اتفاق برای بازهای عضو پیریمیدین یعنی سیتوزین و تیمین هم رخ داده‌است. در ادامه ممان دو قطبی سامانه متشکل از بازهای دی‌ان‌ای با نانوحلقه (۹.۹) و (۱۵.۰) بررسی شد. برای نانوحلقه (۹.۹) ممان دوقطبی به صورت (نانوحلقه+آدنین < نانوحلقه+گوانین < نانوحلقه+سیتوزین < نانوحلقه+تیمین) به دست آمد. البته از نظر میزان تغییر ممان دوقطبی، قبل و بعد از تشکیل پیوند هیدروژنی برای هر دو حالت بدون تصحیح و اندروالسی و با تصحیح به صورت (نانوحلقه+آدنین < نانوحلقه+سیتوزین < نانوحلقه+گوانین < نانوحلقه+تیمین) به

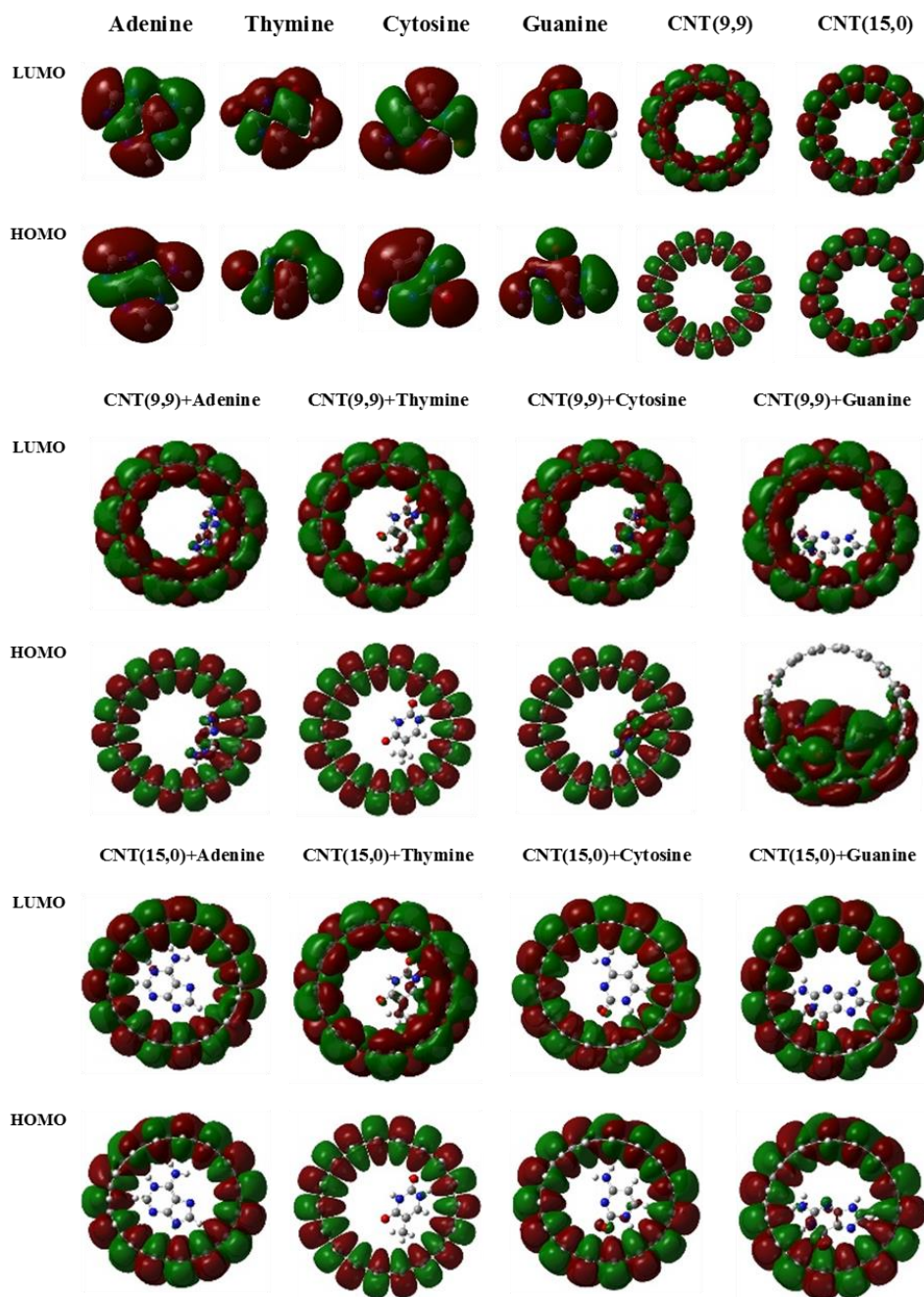


شکل ۱۰. تصویر مربوط به پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی در حالت منزوی و ترکیب شده برای پایه‌های دی‌ان‌ای و نانوحلقه آر‌مچیر (۹،۹) و زیگزاگ (۱۵،۰).

نانوحلقه (۹،۹) دیده می‌شود که برای گوانین و تیمین تغییرات مربوط به این ناحیه در حالت منزوی و ترکیب شده به مراتب کمتر از آدین و سیتوزین است. یکی از دلایل زاویه قرارگیری بازهای دی‌ان‌ای نسبت به دیواره داخلی نانوحلقه و دیگری هم فاصله بازهای دی‌ان‌ای تا مرکز نانوحلقه است. در گوانین و تیمین زاویه صفحه‌ای که این دو در حالت منزوی

خطوط قرمز رنگ مربوط به ناحیه‌ای است که پتانسیل الکتریکی منفی وجود دارد و خطوط سبز رنگ مربوط به ناحیه با پتانسیل الکتریکی مثبت است. برای مقایسه درست در این بخش، صفحه عبوری از سطح مقطع نانوحلقه را به عنوان مرجع قرار داده و آن را برای بازهای دی‌ان‌ای در حالت منزوی و سامانه تشکیل شده توسط نانوحلقه-بازهای دی‌ان‌ای بررسی کردیم. در





شکل ۱۱. اوربیتال‌های هومو و لومو پایه‌های بازهای دی‌ان‌ای و نانوحلقه آرمچیر (۹،۹) و زیگزاگ (۱۵،۰) در حالت ایزوله و ترکیب شده.

### ۳.۴. اوربیتال‌های لایه بیرونی و ساختار الکترونی

مهم‌ترین اوربیتال‌ها در مولکول‌ها، اوربیتال‌های مولکولی لایه بیرونی هستند. این اوربیتال‌ها نحوه برهمکنش مولکول با سایر مواد را تعیین می‌کنند. گاف بین اوربیتال‌های بیرونی نقش مهمی در تعیین خواص الکترونی دارد. در گام آخر تغییرات الکترونی سامانه نانوحلقه-بازی دی‌ان‌ای را بررسی خواهیم کرد. برای این

قرار داشتند نسبت به دیواره داخلی نانوحلقه نزدیک به عمود است. و همین‌طور از نظر فاصله نیز گوانین و تیمین به مرکز نانوحلقه نزدیک‌تر هستند. این درحالی است که در نانوحلقه (۱۵،۰) تغییرات قابل توجهی رخ نداده و بازهای دی‌ان‌ای قبل و بعد از ترکیب شدن با نانوحلقه (۱۵،۰) تقریباً به طور کامل توزیع بار اولیه خود را حفظ کرده‌اند.

کار بر روی بالاترین اوربیتال مولکولی پرشده (هومو)<sup>۱</sup>، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پرشده (لومو)<sup>۲</sup>، گاف انرژی بین آنها<sup>۳</sup> متمرکز شده و همانند قبل نتایج با ساختار بهینه شده به عنوان مرجع مقایسه شد.

در نانوحلقه<sup>۹</sup> (۹.۹) برای چهار ساختار باز دی‌ان‌ای دیده‌شد که بیشتر اوربیتال‌های هومو و لومو بر روی نانوحلقه قرار گرفته‌است. برای این که بتوان بهتر مقایسه کرد شکل ۱۱ مربوط به حالت منزوی و ترکیب شده برای نانوحلقه<sup>۹</sup> آرمچیر (۹.۹) همراه باز دی‌ان‌ای مورد بررسی قرار گرفت. برای بیشتر سامانه‌ها بازهای دی‌ان‌ای نقش بسیار کمی در هومو و لوموی سامانه ترکیبی داشته‌اند. این چنین می‌توان گفت که هومو و لوموی نانوحلقه در حالت منزوی با هومو و لوموی سامانه<sup>۹</sup> تشکیل شده با نسبت بالایی برابر هستند. اما در سامانه<sup>۹</sup> نانوحلقه-گوانین، این گوانین است که نقش بیشتری در هوموی سامانه داشت. در این مورد دو عامل دافعه<sup>۹</sup> بین تراز هوموی نانوحلقه با تراز هوموی گوانین و جاذبه<sup>۹</sup> بین لوموی نانوحلقه با هوموی گوانین سبب پایداری در سامانه شده‌اند.

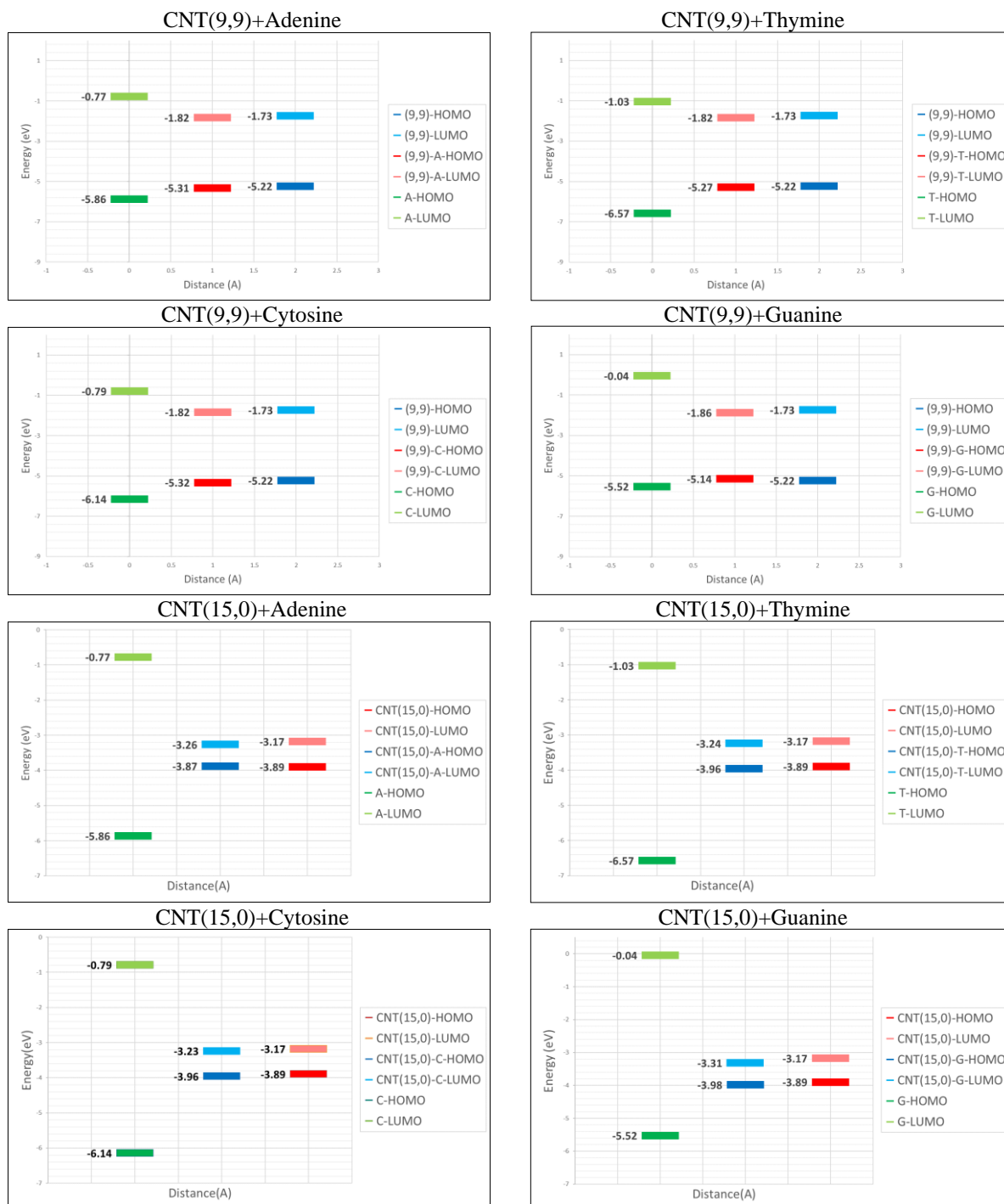
در بخش قبل برای نانوحلقه-گوانین تغییر زیاد در انرژی اتصال به دلیل افزایش فاصله میان دو مولکول را مشاهده کردیم. دلیل این اتفاق تراز شدن تعامل جاذبه و دافعه<sup>۹</sup> مابین اوربیتال‌های مرزی و نزدیک‌تر بودن زوایای پیوند هیدروژنی برای نانوحلقه-گوانین در مقایسه با دیگر سامانه‌ها، به سطح است. به همین دلیل است که با افزایش فاصله، دافعه<sup>۹</sup> اوربیتال-های مرزی کاهش می‌یابد. در مابقی سامانه‌ها همانطور که دیده شد، بیشتر هومو و لومو بر روی نانوحلقه<sup>۹</sup> (۹.۹) قرار گرفته-است. یک تفسیر مناسب برای این اتفاق می‌تواند تغییر چیدمان بارهای الکتریکی بر روی نانوحلقه و بازهای دی‌ان‌ای باشد، که سطح هوموی نانوحلقه را به سمت انرژی‌های پایین‌تر سوق می‌دهد.

با توجه به شکل ۱۲ در نانوحلقه<sup>۹</sup> (۱۵.۰) نیز دیده می‌شود که مشابه (۹.۹) بیشتر سهم مربوط به هومو و لومو در حالت ترکیبی

بر روی نانوحلقه قرار دارد. تنها در گوانین اندکی بیشتر از سایر بازها در هومو و سیتوزین در بخش لومو سهم دارند. در این نانوحلقه گاف های انرژی به دست آمده از محاسبات ما برای سامانه<sup>۹</sup> نانوحلقه-آدنین، نانوحلقه-تیمین، نانوحلقه-سیتوزین و نانوحلقه-گوانین به ترتیب برابر ۵/۰۹، ۵/۵۴، ۵/۵۳ و ۵/۴۸ الکترون ولت است. بررسی تغییرات گاف انرژی نشان می‌دهد که بخشی از گاف انرژی بازهای دی‌ان‌ای توسط نانوحلقه پر شده-است. تغییرات ایجاد شده در بازهای دی‌ان‌ای بدین صورت است که بین ۰/۳۸ تا ۱/۳۰ الکترون ولت افزایش سطح هومو و حدود ۰/۷۹ تا ۱/۸۲ الکترون ولت کاهش در سطح لومو به وجود آمده‌است. بیشترین کاهش گاف انرژی نیز مربوط به گوانین با مقدار ۲/۲۰ الکترون ولت است. گاف انرژی هومو-لومو در نانوحلقه<sup>۹</sup> (۱۵.۰) و در سامانه‌های نانوحلقه-آدنین، نانوحلقه-تیمین، نانوحلقه-سیتوزین و نانوحلقه-گوانین به ترتیب برابر ۰/۶۱، ۰/۷۲، ۰/۷۳ و ۰/۶۷ الکترون ولت است. تغییرات ایجاد شده در گاف انرژی بازهای دی‌ان‌ای بعد از ترکیب با نانوحلقه<sup>۹</sup> (۱۵.۰) نسبت به حالت منزوی بین ۴/۴۸ تا ۴/۸۲ الکترون ولت دیده‌شد که بیشترین تغییر در گاف انرژی به ترتیب مربوط به تیمین و گوانین است. تغییرات ایجاد شده در ترازهای انرژی هر یک از سامانه‌ها مورد بررسی در نمودارهای شکل ۱۲ به طور خلاصه آمده‌است. از آنجا که در دستگاه‌های حسگر زیستی پتانسیلی، از نانوحلقه به عنوان کائنده<sup>۴</sup> استفاده خواهد شد، ما نیز تغییرات در انرژی‌ها را نسبت به نانوحلقه بررسی خواهیم کرد. البته ما از مشکلات نظریه<sup>۴</sup> تابعی چگالی در محاسبه<sup>۴</sup> دقیق گاف انرژی الکترونی آگاه هستیم. به همین خاطر در اینجا به جای اتکا به مقادیر مطلق به دست آمده برای گاف انرژی به تفسیر تفاوت میان آنها می‌پردازیم. یکی از مهم‌ترین نتایج به دست آمده امکان توالی‌یابی مولکول دی‌ان‌ای توسط نانوحلقه<sup>۹</sup> (۹.۹) با قابلیت تفکیک بالا است. این درحالی است که برای نانوحلقه<sup>۹</sup> (۱۵.۰) این قابلیت دیده نشد. در همین رابطه، لازم به ذکر است که در دستگاه‌های حسگر زیستی که به صورت نانوحفره است محلولی از نمک نیز وجود دارد که حضور دیگر عناصر

۱. HOMO  
۲. LUMO  
۳. H-L Gap





شکل ۱۲. تصویر نمودارهای مربوط به تغییرات تراز اوربیتال‌های هومو و لومو مربوط به پایه‌های دی‌ان‌ای و نانوحلقه آرمچیر (۹،۹) و زیگزاگ (۱۵،۰) در حالت منزوی و ترکیب شده.

که نانوحلقه‌های مورد بررسی شامل الکترون‌های ناجایگزیده هستند؛ چرا که محاسبات NBO برای ساختارهای نانوحلقه‌های مورد بررسی در این تحقیق نشان می‌دهد که هیبریداسیون اوربیتالی غالب نزدیک به حالت  $sp^2$  است [۳۴]. این نوع

نرخ سیگنال به نوفه را کاهش داده و تفاوت‌های انرژی به دست آمده در محاسبات بالا را کاهش می‌دهد. برای حل این مشکل می‌توان با اضافه کردن ترکیبات دیگری به نانوحلقه‌ها خاصیت انتقال الکتریکی آنها را افزایش داد. به طور کلی می‌توان گفت

گوانین <آدنین> سیتوزین < تیمین > است. این میزان از انرژی اتصال بیانگر جذب فیزیکی قوی بین نانوحلقه (۹.۹) همراه بازهای دی‌ان‌ای بوده و توانایی نانوحلقه آرمچیر مطالعه شده برای تولید دارو و توالی‌یابی دی‌ان‌ای را بیان می‌دارد. یکی از مشخصه‌های مهم برای ما پیوند هیدروژنی بین نانوحلقه‌ها و بازهای دی‌ان‌ای بود. برای نانوحلقه آرمچیر داده‌های به دست آمده نشان داد که در هر چهار سامانه تشکیل شده، پیوند هیدروژنی ایجاد شده از نوع قوی بود. همچنین زاویه پیوندهای تشکیل شده بین ۱۱۴ تا ۱۵۸ درجه بود. پیوند هیدروژنی به گونه‌ای تشکیل شده بود که همواره بازهای دی‌ان‌ای نقش دهنده الکترون را ایفا می‌کردند و نانوحلقه نقش گیرنده الکترون، که این سبب انتقال بار از بازهای دی‌ان‌ای به نانوحلقه می‌شد. همچنین تغییر توزیع بار الکتریکی در حالت منزوی و ترکیب شده را بررسی کردیم و دیدیم که جهت بردار ممان دوقطبی الکتریکی تقریباً از بازهای دی‌ان‌ای به سمت نانوحلقه آرمچیر است و بار الکتریکی همانطور که گفته شد از بازهای دی‌ان‌ای به سمت نانوحلقه آرمچیر حرکت کرده است. در آخر هم تغییرات هومو و لومو را بررسی کردیم. در همه سامانه‌های مورد بررسی تراز انرژی هومو مربوط به بازهای دی‌ان‌ای افزایش و تراز انرژی لومو آنها کاهش می‌یابد. در نتیجه کاهش سطح لومو نیز تغییر چیدمان بار در دو جزء تشکیل دهنده سامانه رخ می‌دهد.

به طور مشابه برای نانوحلقه‌های زیگزاگ هم بررسی‌های بالا را انجام دادیم. انرژی اتصال سامانه‌های تشکیل شده از نانوحلقه‌های زیگزاگ (۱۲.۰)، (۱۳.۰)، (۱۴.۰) و (۱۵.۰) با بازهای دی‌ان‌ای را با هم مقایسه کردیم. علی‌رغم این که نانوحلقه زیگزاگ (۱۵.۰) سختی شیمیایی کمتری از سایر نانوحلقه‌های زیگزاگ داشت اما قدرت تفکیک به مراتب بهتری را در شناسایی بازهای دی‌ان‌ای از خود نشان داد. به همین دلیل از نانوحلقه (۱۵.۰) محاسبات را ادامه دادیم. برای افزایش دقت محاسبات با افزودن تصحیح واندروالسی، افزایش انرژی اتصال را مشاهده کردیم و نتایج به صورت آدنین  $\sim$  گوانین < سیتوزین > تیمین به دست آمد.

هیبریداسیون حاکی از وجود الکترون‌های رزونانسی در ساختار است که به میدان‌های الکتریکی از جانب مولکول‌هایی با الکترونخواهی بالا پاسخ اختلالی می‌دهند [۳۵]. که این این پاسخ باعث می‌شود این چنین ساختارهایی کاندیدای مناسبی برای استفاده در نانوحسگرها مطرح شوند.

محاسبات ما نشان می‌دهد که مؤلفه‌های دی‌ان‌ای زمانی که به دیواره نانوحلقه نزدیک می‌شوند چگالی الکترونی در اطراف آن ناحیه افزایش می‌یابد و حتی به طور جزئی در هیبریداسیون اوربیتالی تغییراتی ایجاد می‌کنند. اختلال ایجاد شده در نانوحلقه‌ها را نیز می‌توان یا با تغییر تراورد الکترونی ایجاد شده یا پاسخ نوری آشکار کرد [۳۶-۳۹].

#### ۴. نتیجه گیری

هدف از این پژوهش امکان‌سنجی استفاده از نانوحلقه کربن به عنوان یک حسگر برای شناسایی بازهای دی‌ان‌ای از یکدیگر بود. برای این کار به دنبال شاخص‌هایی بودیم تا بتوانیم تمایز کافی را بین این چهار باز قائل شویم. بدین منظور از نانوحلقه‌های با قطرهای مختلف استفاده کردیم تا بتوانیم نانوحلقه‌ای بهینه را برای کار خود پیدا کنیم. اولین شاخص برای انتخاب نانوحلقه مناسب داشتن تمایز مناسب بین بازهای دی‌ان‌ای بود. ابتدا محاسبات را برای نانوحلقه آرمچیر انجام دادیم و مشاهده کردیم که نانوحلقه‌های (۹.۹) و (۸.۸) و (۷.۷) تمایز قابل تشخیصی قائل می‌شوند. سپس پایداری آنها را در نظر گرفتیم که از نتایج به دست آمده دریافتیم نانوحلقه (۹.۹) پایداری بهتری نسبت به سایر نانوحلقه‌های آرمچیر داشت. پس برای تصدیق این یافته پارامترهای مختلف را برای سامانه نانوحلقه (۹.۹) همراه بازهای دی‌ان‌ای بررسی کردیم. به علاوه از تصحیح واندروالسی هم برای ساختار نانوحلقه (۹.۹) استفاده شد. انرژی اتصال‌های محاسبه شده با اضافه کردن تصحیح واندروالسی  $B3LYP+vdw$  مقادیر بزرگ‌تری را نسبت به حالت  $B3LYP$  پیش بینی کردند. انرژی اتصال برای آدنین، تیمین، سیتوزین و گوانین به ترتیب ۱.۱۱، ۰.۸۸، ۱.۰، ۱.۲۰ الکترون ولت و از نظر بزرگی

در مقایسه بین نانوحلقه آرمچیر و زیگزاگ، نانوحلقه آرمچیر توان تفکیک بهتر و همین‌طور سختی شیمیایی بالاتری از نانوحلقه زیگزاگ دارد و به نظر بهترین گزینه برای به کارگیری جهت توالی‌یابی مولکول دی‌ان‌ای است.

در انتها از همکاری همراه با صبر و حوصله سرکارخانم مهندس زینلی بابت در اختیار قرار دادن سرور دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک جهت پیشبرد محاسبات پژوهش حاضر کمال تشکر را داریم.

سپاس‌گزاری

## مراجع

1. J D Ligt, *et al.*, *New England Journal of Medicine* **367** (2012) 1921.
2. C Bettgowda, *et al.*, *Science translational medicine* **6** (2014) 224ra24.
3. A Zou, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B* **124** (2020) 9490.
4. Y Goto, *et al.*, *Journal of human genetics* **65**(2020) 69.
5. Y Cai, *et al.*, *Plant communications* **2** (2021) 100106.
6. A R Yadav, S K Mohite, *Research Journal of Pharmaceutical Dosage Forms and Technology* **12** (2020) 301.
7. M Qasemnazhand, F Khoeini, F Marsusi, *Research Square* (2021).
8. M.Kumar, N Thakur, and M Sharma. *AIP Conference Proceedings* **2265** (2020) 030352.
9. A S Kordbacheh, A Kia, and E Nadimi, *Iranian Conference on Electrical Engineering-ICEE* (2017) 498.
10. R L Kumawat, *et al.*, *ACS applied materials & interfaces* **11** (2018) 219.
11. Y Wang, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 14297.
12. D Umadevi, G N Sastry, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2** (2011) 1572.
13. M Eslami, A A Peyghan. *Thin Solid Films* **589** (2015) 52.
14. A Das, *et al.*, *Chemical Physics Letters* **453** (2008) 266.
15. S J Sowerby, *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences* **98** (2001) 820.
16. H Liu, *et al.*, *Science* **327** (2010) 64.
17. J He, *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22** (2010) 454112.
18. N Varghese, *et al.*, *ChemPhysChem* **10** (2009) 206.
19. S Grimme, *et al.*, *The Journal of chemical physics* **132** (2010) 154104.
20. J Ireta, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry A* **108** (2004) 5692.
21. A D Becke, *J. Chem. Phys* **98** (1993) 5648.
22. M Qasemnazhand, F Khoeini, and F Marsusi, *Results in Physics* (2022) 106066.
23. R Jasti, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 17646.
24. T Hayashi, *et al.*, *Nano letters* **3** (2003) 887.
25. M Qasemnazhand, F Khoeini, F Marsusi, *Scientific reports* **11** (2021) 1.
26. F Marsusi, M Qasemnazhand, *Nanotechnology* **27** (2016) 275704.
27. M Qasemnazhand, F Khoeini, and S Shekarforoush, *New Journal of Chemistry* **43** (2019) 16515.
28. M Qasemnazhand, F Marsusi, *Journal of Research on Many-body Systems* **7** (2017) 77.
29. R Habibpour Gharacheh and R Vaziri, *Journal of Research on Many-body Systems Special Issue* **2** (2016) 11.
30. G Sivaraman, M Fyta, *Nanoscale* **6** (2014) 4225.
31. S Monavari, *et al.*, *Research Square* (2022).
32. M Qasemnazhand and F Khoeini, F Marsusi, *arXiv* **2003** (2020) 09835.
33. M Qasemnazhand and F Khoeini, *Nanoscale* **8** (2021) 32.
34. L Mahdavian, *Organic Chemistry Research* **2** (2016) 102.
35. T Steiner, *Angewandte Chemie International Edition* **41** (2002) 48.
36. M Qasemnazhand, F. Khoeini, and M. Badakhshan, *Iran. J. Phys. Res.* **21** (2021) 441.
37. M Qasemnazhand, F Khoeini, and F Marsusi, *Frontiers in Physics* **9** (2021) 69103.
38. S M Monavari, *et al.*, *Scientific Reports* **13**, (2023) 3118.
39. M Qasemnazhand, F Khoeini, and M Badakhshan, *Materials Today Chemistry* **28** (2023) 101383.