دانشکده :علوم زیستی

رساله دکتری رشته: بیوفیزیک

گرایش: بیوفیزیک

عنوان رساله:

مطالعه و بررسی هدایت پذیری فرم های A، B و Z-DNA با روش تابع نمای دانسیته

نام دانشجو:

امیرحسین تقوی

استاد راهنما:

دکتر بیژن رنجبر

خرداد ۱۳۹۰

بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده :علوم زیستی

رساله دکتری رشته: بیوفیزیک

گرایش: بیوفیزیک

عنوان رساله:

مطالعه و بررسی هدایت پذیری فرم های A، B و Z-DNA با روش تابع نمای دانسیته

نام دانشجو:

امیرحسین تقوی

استاد راهنما:

دکتر بیژن رنجبر

استاد مشاور:

دکتر حسین نادری منش

این رساله را به مادر و پدر بزرگوار

و

خواهر و برادر عزیزم تقدیم می کنم.

به یاد پدر بزرگ عزیزم دکتر قاسم محتاط

(استاد دانشکده داروسازی دانشگاه تهران)

تقدیر و تشکر

از استاد بسیار عزیز و بزرگوارم، جناب آقای دکتر بیژن رنجبر که طی سال های تحصیلم با حمایت های بی دریغ شان امکان تحقیق در زمینه مورد علاقه ام را فراهم کردند بسیار سپاسگزارم.

چکیده

در این رساله ساختار الکترونی ایزوفورم های متفاوت دی ان ای با استفاده از تئوری تابع نمای دانسیته مطالعه شده است. با به کار گیری سه تابع نمای متفاوت که هر یک دارای ترم انرژی کوریلاسیون متفاوتی هستند در ابتدا فرم مناسب تابع نما انتخاب گشته و سپس با استفاده از آن و مجموعه پایه که در برگیرنده جز دیفیوز تابع موج می باشد چگونگی توزیع اربیتال های مولکولی و سطح انرژی آنها محاسبه گشت.

مطالعات صورت گرفته نشان دادند که چگونگی توزیع اربیتال ها در دو دی نوکلئوتید مورد مطالعه که به صورت گوانین-سیتوزین و آدنین-تیمین می باشند در سه فرم دا ان ای متفاوت بوده و بخش های مختلفی از جمله باز ها و ستون قند-فسفات را در بر می گیرد.در این بررسی همچنین اهمیت در نظر گرفتن ستون قند-فسفات با حذف این بخش و سپس مقایسه با زمانی که ستون لحاظ شده است مطالعه گردید.

مطالعات نشان دادند که توزیع اربیتال های مولکولی در دی نوکلئوتید های گوانین-سیتوزین و آدنین-تیمین متفاوت بوده و جایگزیدگی شان در فرم های مختلف متفاوت می باشد. اربیتال ها در فرم ب بر روی باز های گوانین و سیتوزین جایگزیده شده اند که به ترتیب اولین اربیتال اشغال شده و پائین ترین اربیتال مولکولی را شامل می شوند. این اربیتال ها در فرم زی دارای جایگزیدگی متفاوتی بوده و بیشتر ستون قند-فسفات را شامل می شود.

چگونگی توزیع اربیتال ها در فرم آ کم و بیش شبیه فرم بی می باشد با این تفاوت که ستون را نیز در گیر کرده و سطوح انرژی اش متفاوت می باشد. بررسی های صورت گرفته بر روی سطوح انرژی اربیتال ها و فاصله انرژی مابین بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده و پائین ترین اربیتال مولکولی خالی در این سه فرم نشان میدهد که فرم بی دارای وضعیت پایداری میانه بوده و به نوعی حد واسط دو فرم زی و ای می باشد. محاسبات انجام شده نشان دادند که فاصله انرژی در فرم زی از همه بیشتر بوده و وضعیت صلب تری را نشان می دهد. جایگزیدگی اربیتال ها در این ساختار به نحوی است که بیشتر ستون قند-فسفات را درگیر می کند. فاصله انرژی در فرم ای مابین اربیتال ها کمترین مقدار بوده و احتمال جدا شدن الکترون و حرکت آن در این ساختار به نظر می رسد که با سهولت بیشتری انجام شود که می تواند این ساختار را به کاندیدای مناسبی جهت مطالعات هدایت سنجی تبدیل کند.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول : مقدمه ۱

۱-۱) ویژگی‌های منحصر به فرد DNA در الکترونیک مولکولی ۲

۱-۲) آزمایش هدایت پذیری در حالت جامد ۴

۱-۳) اندازه‌گیری مستقیم جریان در DNA ۶

۱-۴) آزمایش روی تک مولکول‌ها ۸

۱-۵) مطالعات بر روی دسته‌ها و شبکه‌ها ۱۲

۱-۶) نتیجه‌گیری آزمایش ها ۱۳

۱-۷) افق‌های پیش روی ۱۴

۱-۸) مطالعات تئوری جابه‌جایی بار در DNA ۱۵

۱-۹) روش‌های مطالعهٔ جابه‌جایی کوانتومی در مقیاس مولکولی ۱۵

۱-۱۰) بررسی ساختار الکترونی با محاسبات بنیادی اساسی (first principles) ۱۶

۱-۱۱) جا به جایی کوانتومی ۱۷

۱-۱۲) DFT ۱۸

۱-۱۳) بازهای کومه‌ای مدل ۱۹

۱-۱۳) نانو سیم‌های واقعی بر پایهٔ DNA ۲۰

۱-۱۴) تأثیر ضدیون‌ها و آبپوشانی ۲۳

۱-۱۵) مطالعه جابه‌جایی الکترون در DNA توسط مدل همیلتونین (H) ۲۵

۱-۱۶) کاربردها برای پلی‌گوانین- سیتوزین ۲۶

۲) نگاهی عمیق‌تر به تئوری DFT ۲۷

۲-۳) تئوری تابع موج ۴۶

۲-۳-۶) تعریف Density Functional (DF) ۳۳

۲-۳-۶-۱) مقدمه‌ای بر DF ها ۳۳

۲-۳-۸-۱) انرژی Ex و انرژی Corr ۳۵
۲-۲-۹) مزیت‌ها و کمبودهای روش DFT در مقایسه با تئوری MO ۳۶
۲-۳-۹-۱) دانسیته و تابع موج ۳۷
۲-۳-۱۰) کارآیی محاسباتی ۳۹

فصل دوم: روش ها

۲) محاسبات کوانتوم مکانیکی ۴۳
۲-۱) روش LP ۴۳
۲-۲) روش DFT ۴۴
۲-۳) مدل سازی DNA ۴۵
۲-۴) Cut Off ۴۷
۲-۴) بهینه سازی هندسی ساختار ۴۹
۲-۴-۱) Steepest descent یا Conjugate descent ۴۹
۲-۴-۲) روش Conjugate gradient ۵۰
۲-۴-۲-۱) توصیف ریاضی روش ۵۰
۲-۵) اهمیت کئوردیناسیون در محاسبات شیمی کوانتوم ۵۲
۲-۷) محاسبات DFT ۵۴
۲-۷-۱) انرژی برهم‌کنش ۵۵
۲-۷-۲) انرژی همبستگی ۵۶
۲-۸) محاسبات DFT ۵۷
۲-۸-۱) تابع نماهای انرژی ex-corr ۵۷
۲-۸-۱-۱) تقریب‌های LD و LSD ۵۷
۲-۸-۲) نتایج به دست آمده از محاسبات LD و LSD ۵۸
۲-۸-۲-۱) تغییرات تقریب LSD : توابع جفت – همبسته ۵۸

۲-۹) Basis Sets ۵۹
۲-۹-۱) اربیتال‌های گواسین و اسلیتر (Slater) ۶۰
۳) Set Up محاسبات DFT ۶۲
۳-۱) تابع نمای Becke 97 ..... ۶۳
۳-۲) انتگرال دو الکترونی ۶۴
۳-۳) شروع SCF ۶۷
۳-۴) Core Hamilonian ۷۰

بخش سوم: نتایج

۳-۵) نتایج آزمون تابع پایهٔ هیبرید Becke 97 ..... ۷۳
۳-۵-۱) نتایج محاسبهٔ مقدماتی با تابع پایهٔ Becke 97 ..... ۷۴
۳-۵-۱-۱) B-DNA ۷۴
۳-۵-۱-۱-۱) دی نو کلئوتید GC ۷۴
۳-۵-۱-۱-۲) LUMO های دی نوکلئوتید GC در B-DNA ۷۶
۳-۵-۱-۱-۳) دی نوکلئوتید GC در فرم Z-DNA ۷۹
۳-۵-۲-۲) نتایج دی نوکلئوتید AT در فرم B (Becke 97) ۸۳
۳-۵-۲-۲-۱) اربیتال های اشغال شده (HOMO) ۸۴
۳-۵-۲-۲-۲) اربیتال‌های اشغال نشدهٔ AT در فرم B ۸۵
۳-۵-۲-۳) دی نوکلئوتید AT در فرم Z ۸۷
۳-۵-۲-۳-۱) اربیتال های اشغال شده در AT به فرم Z (HOMO) ۸۸
۳-۵-۳) نتایج تابع هیبرید B3LYP ۹۰
۳-۵-۳-۱) دی نوکلئوتید GC در فرم B ۹۱
۳-۵-۳-۲) دی نوکلئوتید AT در فرم B ۹۳
۳-۵-۳-۳) LUMO های دی نوکلئوتید GC فرم B ۹۵
۳-۵-۳-۴) LUMO در دی نوکلئوتید AT در فرم B ۹۷

۳-۵-۴) نتایج دی نوکلئوتید GC و AT در فرم Z با B3LYP ۹۹
۳-۵-۴-۱) دی نوکلئوتید GC ۹۹
۳-۵-۴-۱-۱) اربیتال‌های اشغال شده (HOMO) ۹۹
۳-۵-۴-۱-۲) دی نوکلئوتید AT (اربیتال‌های اشغال شده) ۱۰۲
۳-۵-۴-۱-۳) اربیتال‌های اشغال نشده (LUMO) ۱۰۴
۳-۵-۴-۱-۴) اربیتال‌های اشغال نشده در دی نوکلئوتید AT فرم Z ۱۰۶
۳-۵-۵) نتایج تابع هیبرید B3 PW 91 ..... ۱۰۸
۳-۵-۵-۱) دی نوکلئوتید GC در فرم B ۱۰۹
۳-۵-۵-۲) اربیتال‌های اشغال نشده در GC فرم B (LUMO) ۱۱۲
۳-۵-۵-۳) نتایج تابع B3 PW91 برای دی نوکلئوتید AT در فرم B ۱۱۴
۳-۵-۵-۴) اربیتال‌های اشغال نشده در AT فرم B ۱۱۶
۳-۵-۵-۵) نتایج دی نوکلئوتیدهای فرم Z با تابع B3 PW91 ..... ۱۱۸
۳-۵-۵-۶) اربیتال‌های خالی دی نوکلئوتید GC (LUMO) ۱۱۸
۳-۵-۵-۷) نتایج دی نوکلئوتید AT در فرم Z با تابع B3 PW91 ..... ۱۲۰
۵-۳-۵-۸) اربیتال‌های خالی دی نوکلئوتید AT (LUMO) ۱۲۲
۳-۵-۶) اهمیت در نظر گرفتن ستون قند- فسفات ۱۲۴
۳-۵-۶-۱) تابع نمای B3 PW91 ..... ۱۲۶
۳-۵-۶-۲) اربیتال‌های اشغال نشده (LUMO) ۱۲۹
۳-۵-۶-۳) دی نوکلئوتید GC به فرم Z بدون ستون ۱۳۱
۳-۵-۶-۴) اربیتال‌های خالی در ساختار GC به فرم Z ۱۳۳
۳-۶) نتایج محاسبات با مجموعهٔ پایه $6\text{-}31{+}{+}G^{**}$ در تابع پایهٔ B3 PW91 ..... ۱۳۵
۳-۶-۱) نتایج مربوط به دی نوکلئوتید GC در B-DNA ($B3\ PW91/6\text{-}31{+}{+}G^{**}$) ۱۳۷
۳-۶-۲) دیاگرام سطوح انرژی اربیتال‌های دی‌نوکلئوتید GC به فرم B ۱۴۱
۳-۶-۳) دی‌نوکلئوتید AT به فرم B ۱۴۲

۳-۶-۴) دیاگرام سطوح انرژی اربیتال‌های دی‌نوکلئوتید AT (فرم B) ۱۴۵
۳-۶-۵) نتایج مربوط به Z-DNA همراه مجموعهٔ پایه $6\text{-}31{+}{+}G^{**}$ ۱۴۸
۳-۶-۶) دیاگرام انرژی GC به فرم Z ۱۵۲
۳-۶-۷) نتایج مربوط به دی‌نوکلئوتید AT به فرم Z در سطح $6\text{-}31{+}{+}G^{**}$ ۱۵۳
۳-۶-۸) نتایج مربوط به فرم A-DNA در سطح $6\text{-}31{+}{+}G^{**}$ ۱۵۷
۳-۶-۹) دیاگرام انرژی دی‌نوکلئوتید GC به فرم A ۱۶۱
۳-۶-۱۰) نتایج مربوط به دی‌نوکلئوتید AT به فرم A ۱۶۲
۳-۶-۱۱) دیاگرام انرژی دی‌نوکلئوتید AT به فرم A ۱۶۷
فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری ۱۶۹
۴-۱) کاربرد DNAبه عنوان واحد سازنده در الکترونیک مولکولی ۱۷۲
۴-۲) آیا DNA هادی است؟ ۱۷۵
۴-۳) مطالعات تئوری ۱۷۹
۴-۴) اهمیت انتخاب صحیح تابع نمای پایه (BF) ۱۸۲
۴-۴-۱) نیروهای پایدار کننده DNA ۱۸۲
۴-۴-۲) مختصری در مورد کوریلاسیون الکترونی ۱۸۴
۴-۵) مشکل برهم کنش های بلند برد – مساله اساسی ۱۸۹
۴-۶) اهمیت در نظر گرفتن ستون قند – فسفات ۱۹۰
۴-۷) مجموعه پایه و لزوم به کارگیری سطوح بالای آن ۱۹۱
۴-۸) ساختار الکترونی B–DNA ۱۹۳
۴-۹) فاصله انرژی (energy gap) ۱۹۵
۴-۱۰) تفسیر نتایج Z-DNA ۱۹۷
۴-۱۱) فرم A-DNA ۲۰۱
منابع ۲۰۲

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱)DNA به طول ۱۶ میکرومتر ۹

شکل ۱-۲) میکروسکوپ LEEPS که برای بررسی هدایت پذیری DNA ۱۰

شکل ۱-۳) اندازه گیری منحنی جریان-ولتاژ DNA ۱۱

شکل ۲-۱) مکان قرار گرفتن ۵ اربیتال اول اشغال شده ۷۵

شکل ۲-۲) دی نوکلئوتید GC در B-DNA به صورت 6-31G**/Becke97 ..... ۷۸

شکل ۲-۳) اربیتال اول اشغال شده در GC به فرم Z ۸۰

شکل ۲-۴) چگونگی توزیع اربیتال های اشغال نشده (LUMO) در GC به فرم Z ۸۲

شکل ۲-۵) دی نوکلئوتید AT در B-DNA به صورت Becke 97/6-31G** ۸۵

شکل ۲-۶) جایگزیدگی LUMO ها در دی نوکلئوتید AT در فرم B ۸۶

شکل ۲-۷) ۵ اربیتال اول اشغال شده در AT به فرم Z ۸۹

شکل ۲-۸) دی نوکلئوتید GC در فرم B به صورت B3LYP/6-31G** ۹۲

شکل ۲-۹) دی نوکلئوتید AT در فرم B-DNA در سطح B3LYP/6-31G** ۹۴

شکل ۲-۱۰) دی نوکلئوتید GC در فرم B به صورت B3LYP/6-31G** ۹۶

شکل ۲-۱۱) دی نوکلئوتید AT در فرم B به صورت B3LYP/6-31G** ۹۸

شکل ۲-۱۲) اربیتال اول اشغال شده در دی نوکلئوتید GC در فرم Z ۱۰۱

شکل ۲-۱۳) دی نوکلئوتید AT در فرم Z به صورت B3LYP/6-3/G** ۱۰۳

شکل ۲-۱۴) دی نوکلئوتید GC در فرم Z به صورت B3LYP/6-31G** ۱۰۵

شکل ۲-۱۵) دی نوکلئوتید AT در فرم Z به صورت B3LYP/6-31G** ۱۰۷

شکل ۲-۱۶) نوکلئوتید GC در فرم B به صورت B3 PW91/6-31G** ۱۱۱

شکل ۲-۱۷) دی نوکلئوتید GC به فرم B به صورت B3 P 91/6-3G** ۱۱۳

شکل ۲-۱۸) دی نوکلئوتید AT به فرم B به صورت B3 PW91/6-31G** ۱۱۵

شکل ۲-۱۹) ۵ اربیتال اول اشغال نشده در دی نوکلئوتید AT به فرم B ۱۱۷

شکل ۲-۲۰) اربیتال اول اشغال شده در دی نوکلئوتید GC در فرم Z..... ۱۱۹
شکل ۲-۲۱) دی نوکلئوتید GC در فرم Z به صورت B3 PW91/6-31G** ۱۲۱
شکل ۲-۲۲) دی نوکلئوتید AT در فرم Z به صورت B3 PW91/6-31G** ۱۲۳
شکل ۲-۲۳) دی نوکلئوتید AT در فرم Z به صورت B3 PW91/6-31G** ۱۲۵
شکل ۲-۲۴) ۵ اربیتال اول اشغال شده در دی نوکلئوتید GC در فرم B بدون ستون قند-فسفات..... ۱۲۸
شکل ۲-۲۵) دی نوکلئوتید GC در فرم B به صورت B3PW91/6-31G** ۱۳۰
شکل ۲-۲۶) دی نوکلئوتید GC در فرم Z به صورت B3PW91/6-31G** ۱۳۲
شکل ۲-۲۷) دی نوکلئوتید GC به فرم B به صورت 6-31++G**/B3 PW91 ..... ۱۳۴
شکل ۲-۲۸) دی‌نوکلئوتید GC به فرم B به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۳۸
شکل ۲-۲۹) ۲۹ دیاگرام سطوح انرژی فرم B در GC..... ۱۴۰
شکل ۲-۳۰) دی‌نوکلئوتید AT به فرم B به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۴۲
شکل ۲-۳۱) دیاگرام سطوح انرژی اربیتال‌های دی‌نوکلئوتید AT (فرم B)..... ۱۴۴
شکل ۲-۳۲) دی‌نوکلئوتید AT به فرم B به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۴۵
شکل ۲-۳۳) دی‌نوکلئوتید GC به صورت 6-31++G**/B3PW91..... ۱۴۷
شکل ۲-۳۴) دی‌نوکلئوتید GC به فرم به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۴۹
شکل ۲-۳۵) دیاگرام انرژی GC به فرم Z..... ۱۵۱
شکل ۲-۳۶) دی‌نوکلئوتید AT به فرم Z به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۵۲
شکل ۲-۳۷) دی‌نوکلئوتید AT به فرم Z به صورت 6-31++G**/B3PW91..... ۱۵۴
شکل ۲-۳۸) دی‌نوکلئوتید GC به فرم A به صورت 6-31++G**/B3PW91..... ۱۵۶
شکل ۲-۳۹) دی‌نوکلئوتید GC به فرم A به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۵۸
شکل ۲-۴۰) دیاگرام انرژی دی‌نوکلئوتید GC به فرم A..... ۱۶۰
شکل ۲-۴۱) دی‌نوکلئوتید AT به فرم A به صورت 6-31++G**/B3PW91..... ۱۶۲
شکل ۲-۴۲) دی‌نوکلئوتید AT به فرم A به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۶۴

شکل ۲-۴۳) دیاگرام انرژی دی‌نوکلئوتید AT به فرم A ۱۶۶

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱) رفتار اسکالن روش های متفاوت محاسبه ساختار الکترونی ۷۵

جدول ۱-۲) زوایای تنشی مورد استفاده برای ساخت ایزوفرم‌های DNA ۸۱

جدول ۲-۱) انرژی ۱۰ اربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) در دی نوکلئوتید GC در B-DNA ۷۶

جدول ۲-۲) جایگاه قرار گرفتن LUMO ها و سطح انرژی آنها در دی نوکلئوتید GC در B-DNA ۷۷

جدول ۲-۳) انرژی ۱۰ اربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و اشغال نشده (LUMO) در دی نوکلئوتید GC در Z-DNA به صورت **Becke 97/6-31G و مکان جایگزیدگی‌شان ۸۱

جدول ۲-۴) انرژی ۱۰ اربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) در دی نوکلئوتیدAT ۸۴

جدول۲-۵) سطح انرژی و چگونگی جایگزیدگی LUMO ها در دی نوکلئوتید AT در فرم B ۸۶

جدول ۲-۶) ۵ اربیتال اول اشغال شده در AT به فرم Z ۸۸

جدول ۲-۷) دی نوکلئوتید GC در فرم B به صورت B3LYP/6-31G** ۹۳

جدول ۲-۸) دی نوکلئوتید AT در فرم B-DNA در سطح B3LYP/6-31G** ۹۶

جدول ۲-۹) دی نوکلئوتید GC در فرم B به صورت B3LYP/6-31G** ۹۸

جدول ۲-۱۰) دی نوکلئوتید AT در فرم B به صورت **B3LYP/6-31G ۱۰۰

جدول ۲-۱۱) اربیتال اول اشغال شده در دی نوکلئوتید GC در فرم Z ۱۰۲

جدول ۲-۱۲) دی نوکلئوتید AT در فرم Z به صورت **B3LYP/6-3/G ۱۰۴

جدول ۲-۱۳) دی نوکلئوتید GC در فرم Z به صورت **B3LYP/6-31G ۱۰۶

جدول ۲-۱۴) دی نوکلئوتید AT در فرم Z به صورت **B3LYP/6-31G ۱۱۰

جدول ۲-۱۵) نوکلئوتید GC (HOMO)در فرم B به صورت **B3 PW91/6-31G ۱۱۲

جدول ۲-۱۶) دی نوکلئوتید GC(LUMO) به فرم B به صورت **B3 P 91/6-3G ۱۱۴

جدول ۲-۱۷) دی نوکلئوتید AT به فرم B به صورت **B3 PW91/6-31G ۱۱۶

جدول ۲-۱۸) ۵ اربیتال اول اشغال نشده در دی نوکلئوتید AT به فرم B..... ۱۱۸
جدول ۲-۱۹) اربیتال اول اشغال شده در دی نوکلئوتید GC در فرم Z..... ۱۲۰
جدول ۲-۲۰) دی نوکلئوتید GC در فرم Z به صورت B3 PW91/6-31G** ۱۲۲
جدول ۲-۲۱) دی نوکلئوتید AT (HOMO) در فرم Z به صورت B3 PW91/6-31G** ۱۲۵
جدول ۲-۲۲) دی نوکلئوتید AT (LUMO) در فرم Z به صورت B3 PW91/6-31G** ۱۲۷
جدول ۲-۲۳) ۵ اربیتال اول اشغال شده در دی نوکلئوتید GC در فرم B بدون ستون قند-فسفات..... ۱۲۹
جدول ۲-۲۴) دی نوکلئوتید GC در فرم B به صورت B3PW91/6-31G** ۱۳۱
جدول ۲-۲۵) دی نوکلئوتید GC در فرم Z به صورت B3PW91/6-31G** ۱۳۳
جدول ۲-۲۶) دی نوکلئوتید GC(HOMO) به فرم B به صورت 6-31++G**/B3 PW91 ..... ۱۳۸
جدول ۲-۲۷) دی‌نوکلئوتید GC (LUMO) به فرم B به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۴۰
جدول ۲-۲۸) دی‌نوکلئوتید AT به فرم B به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۴۳
جدول ۲-۲۹) سطوح انرژی اربیتال‌های دی‌نوکلئوتید AT (فرم B)..... ۱۴۶
جدول ۲-۳۰) دی‌نوکلئوتید AT به فرم B به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۴۸
جدول ۲-۳۱) دی‌نوکلئوتید GC (HOMO) به صورت 6-31++G**/B3PW91..... ۱۵۰
جدول ۲-۳۲) دی‌نوکلئوتید GC (LUMO) به فرم به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۵۳
جدول ۲-۳۳) انرژی GC به فرم Z..... ۱۵۵
جدول ۲-۳۴) دی‌نوکلئوتید AT (HOMO) به فرم Z به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۵۷
جدول ۲-۳۵) دی‌نوکلئوتید AT(LUMO) به فرم Z به صورت 6-31++G**/B3PW91..... ۱۶۰
جدول ۲-۳۶) دی‌نوکلئوتید GC (HOMO) به فرم A به صورت 6-31++G**/B3PW91..... ۱۶۳
جدول ۲-۳۷) دی‌نوکلئوتید GC (LUMO) به فرم A به صورت 6-31++G**/B3 PW91..... ۱۶۵
جدول ۲-۳۸) انرژی دی‌نوکلئوتید GC به فرم A..... ۱۶۶
جدول ۴-۱) نتایج حاصل از بررسی هدایت پذیری DNA..... ۲۱۲

مقدمه

مقدمه

قریب به نیم قرن از کشف ساختار DNA توسط واتسون و کریک می‌گذرد، ولی در طول این مدت عمده توجه دانشمندان به اهمیت این مولکول در حمل اطلاعات ژنتیکی معطوف بوده است. با این وجود در چند سال اخیر جنبه‌های دیگری از این مولکول نیز مورد توجه قرار گرفته و تحقیقات روی آن آغاز گردیده است. یکی از مهمترین این تحقیقات، بررسی ویژگی‌های الکترونیکی DNA می‌باشد که از دو نقطه نظر بیولوژیکی و تکنیکی حائز اهمیت می باشد. ویژگی‌هایی از DNA از قبیل؛ اتصال به شدت اختصاصی ما بین تک رشته‌های DNA ، توانایی سنتز DNA با هر توالی مورد نظر و خصوصیت خود- سرهم شدگی، این مولکول را تبدیل به کاندیدای مناسبی جهت استفاده در الکترونیک مولکولی کرده است.

در واقع پیشرفت صنعت الکترونیک در چند دهۀ گذشته به هر چه بیشتر کوچک کردن قطعات و ابداع مدارهای مجتمع فشرده‌تر وابسته بوده است تا به واسطۀ آنها کامپیوترهای هر چه قویتر ساخته شوند. البته در این رابطه محدودیت‌های ذاتی وجود دارد که مانع از پیشرفت سریع دلخواه در این زمینه شده است. مهمترین مسئله در این رابطه این است که کوچک سازی مقیاس قطعات در محدودۀ نانومتر با قوانین اساسی فیزیک تداخل پیدا می‌کند. در واقع در وسایل الکترونیکی امروزی که بر اساس تکنولوژی سیلیکون هستند اطلاعات توسط الکترون‌های متحرک در باند مجاز انرژی حمل می‌شود که براساس ساختار باند نیمه هادی می‌باشد. با این وجود، زمانی که ابعاد تا حد نانومتر کوچک می‌شوند و باندهای انرژی تبدیل به سطوح انرژی مجزا (discrete energy levels) می‌گردند، اثر همبستگی کوانتومی سبب القاء جایگزیدگی می‌گردد.

بنابراین ادامۀ روند کوچک سازی مدارات مجتمع و دیگر قطعات به در نظر گرفتن آثار کوانتومی که در مقیاس نانومتری اهمیت پیدا می‌کنند وابسته است. در واقع ایدۀ اساسی الکترونیک مولکولی، که DNA در آن مطرح می‌شود، توانائی استفاده از تک مولکول‌ها به عنوان سیم، سوئیچ، همسوساز و حافظه است [۵-۱].

ایدهٔ مهم دیگری که در الکترونیک مولکولی مطرح است تغییر رهیافت ساخت قطعات از استراتژی بالا به پائین به استراتژی پائین به بالا (bottom-up)است که در آن، کل سیستم از واحدهای سازندهٔ پایه‌ای کوچکی با ویژگی‌های تشخیص (recognition)، ساختار پذیری و خود سرهم شدگی، ایجاد می‌شود. در این رابطه کاندیداهای متفاوتی وجود دارند که بر روی هر یک تحقیقات وسیعی انجام می‌شود؛ از قبیل پلی‌مرهای آلی کوچک، مولکول‌های بیولوژیکی بزرگ، نانوتیوب‌ها و فولورن‌ها.

درمیان تحقیقات بی‌شماری که در این موضوع صورت می‌گیرد، موضوع جابه‌جایی بار در DNA و ایدهٔ امکان ساخت ابزارهایی براساس DNA باعث بحث‌های بی‌شماری در جامعهٔ علمی شده است [۶-۹].

۱-۱) ویژگی‌های منحصر به فرد DNA در الکترونیک مولکولی

از نقطه نظر الکترونیک مولکولی DNA دارای دو ویژگی منحصر به فرد و جالب توجه است : قابلیت شناسایی یا تشخیص (recognition) و خود سرهم شدگی (self assembly). قابلیت شناسایی مولکولی عبارت است از توانائی یک مولکول در تشکیل پیوندهای انتخابی با مولکول‌های دیگر یا با سوبستراها. این ویژگی براساس اطلاعات ذخیره شده در خصوصیات ساختاری مولکول‌های برهم کنش کننده می‌باشد. فرایند شناسایی مولکولی به چند دلیل نقش بسیار مهمی در ابزار مولکولی ایفا می‌کند : (۱) پیشبرد ساخت ابزار مورد نظر و مدارات مجتمع از واحدهای سازندهٔ ابتدائی، (۲) قابلیت قراردادن زیرواحدها در آرایه‌های ابر مولکولی و (۳) کنترل پاسخ به تحریکات خارجی. خودسرهم شدگی که عبارت است از توانائی مولکول‌ها در خودسازماندهی خودبه خودی از عوامل ساخت و طراحی سیستم‌های بهینه ساختار می‌باشد. خود سرهم شدگی می‌تواند هم در حالت مایع و هم در حالت جامد، به واسطهٔ پیوندهای هیدروژنی، و اندروالس و بر هم کنش‌های دوقطبی، و یا به واسطه کئوردیناسیون فلزی انجام شود. به نظر می‌رسد که DNA با

توجه به دارا بودن دو ویژگی قابلیت تشخیص و خود سرهم شدگی کاندیدای مناسبی برای ابزار الکترونیکی در مقیاس نانو می‌باشد[۱۲-۱۰]. البته، به رغم پیشرفت‌های چشمگیری که در کنترل خودسرهم شدگی DNA و جفت کردن این مولکول با فلزات صورت گرفته[۱۷-۱۳]، هنوز اختلاف نظر عمیقی پیرامون فهم رفتار الکتریکی و مکانیزم‌های کنترل کنندهٔ حرکت بار در ساختار DNA وجود دارد[۱۸].

اولین بار در سال ۱۹۶۲ بود که پیشنهاد شد DNA می‌تواند به صورت یک هادی برای انتقال سریع الکترون، در راستای محور جفت بازهای کومه شده، در نظر گرفته شود[۱۹]. چندی بعد آزمایش‌هایی در دمای پائین صورت گرفت که نشان داد هدایت پذیری القاء شده در DNA توسط اشعه در واقع به علت حرکت حامل‌های بار به شدت متحرک در لایهٔ آب یخزدهٔ اطراف DNA می‌باشد تا مربوط به جفت بازها[۲۰]. در حقیقت علاقهٔ جامعهٔ پرتوشناسی به مشکل جابه‌جایی بار در DNA مربوط می‌شود به پدیدهٔ آسیب اکسیداتیو DNA که هدف اصلی آن باز گوانین می‌باشد[۲۱].

امروزه علاقه به موضوع جابه‌جایی بار به حوزه‌های متفاوتی تسری یافته که اغلب رده‌هایی بین رشته‌ای می‌باشند. مثلاً با توجه به آزمایش‌های صورت گرفته در جابه‌جایی الکترون یا hole (بار مثبت) در اثر القاء پرتو و گزارش‌های منتشر شده مبنی بر انتقالِ با سرعت بالای الکترون با سرعتی که تقریباً مستقل از فاصله است- بین یک دهندهٔ الکترون و یک پذیرنده در طول DNA- توجه بسیاری از شیمی دانها به این موضوع جلب شده است [۲۵-۲۲].

شواهد به دست آمده از این دست نشان دادند که DNA ممکن است رفتاری 'wire like' از خودش نشان دهد[۲۶]. با توجه به آزمایش‌های صورت گرفته که در دههٔ گذشته صورت گرفته و گزارش‌های در دست، مکانیزم‌های متعددی برای جابه‌جایی بار در طول DNA مطرح شده است که به وضعیت انرژتیک توالی بازها و ویژگی‌های ساختاری کلی سیستم تحت بررسی وابسته هستند[۲۸-۲۷]. این مکانیزم‌ها عبارتند از : (۱) Single Step superexchange (۲) Multi