

УДК 541.64

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ НАНОПРОВОДА НА МАКРОМОЛЕКУЛАХ ДНК

П.В. Комаров*, П.С. Кутилин*, Л.В. Жеренкова**, Н.Ю. Сдобняков*, Д.Н. Соколов*

Тверской государственной университет

170002, Тверь, Садовый пер., 35

**кафедра теоретической физики, **кафедра общей физики*

nsdobnyakov@mail.ru

Аннотация: Методом Монте-Карло исследуются условия самосборки нанопровода на матрице ДНК в водном растворе. Металлическое покрытие формируется в результате электростатического взаимодействия отрицательно заряженных групп молекулы-матрицы и положительно заряженных функционализированных наночастиц золота. Оцениваются параметры, при которых в результате самосборки получается непрерывное металлическое покрытие.

Ключевые слова: потенциал Гупта, метод Монте-Карло, самосборка нанопровода, ДНК.

Современные методы наращивания производительности полупроводниковых устройств основаны на минимизации размеров используемой элементной базы. Главным препятствием дальнейшего повышения степени интеграции микросхем являются так называемые размерные эффекты. В настоящее время активно развивается концепция построения элементной базы из блоков нанометрового масштаба. Это направление получило название молекулярной электроники, поскольку ее методы и подходы основаны на явлениях самоорганизации органических и неорганических молекул. Биологические макромолекулы являются хорошей конструктивной основой для построения наноразмерных комплектов [1]. Большой практический интерес, в частности, вызывает молекула дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) в силу таких важных свойств как механическая жесткость, высокая стабильность, программируемость, дешевизна получения и удобство в манипулировании [2]. В частности, компанией IBM уже разработана технология, предполагающая объединение традиционной литографии и метода самосборки структур на основе дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). В данном случае ДНК играет роль своеобразных «строительных лесов», обеспечивающих возможность точного позиционирования микроскопических элементов чипа — углеродных нанотрубок, нанопроводников и наночастиц. Способность структур ДНК к самоорганизации является ключевым фактором, необходимым для получения миниатюрных микросхем с высокой плотностью компоновки элементов. Как ожидается, новая технология позволит повысить быстродействие чипов, одновременно снизив их энергопотребление и затраты на производство.

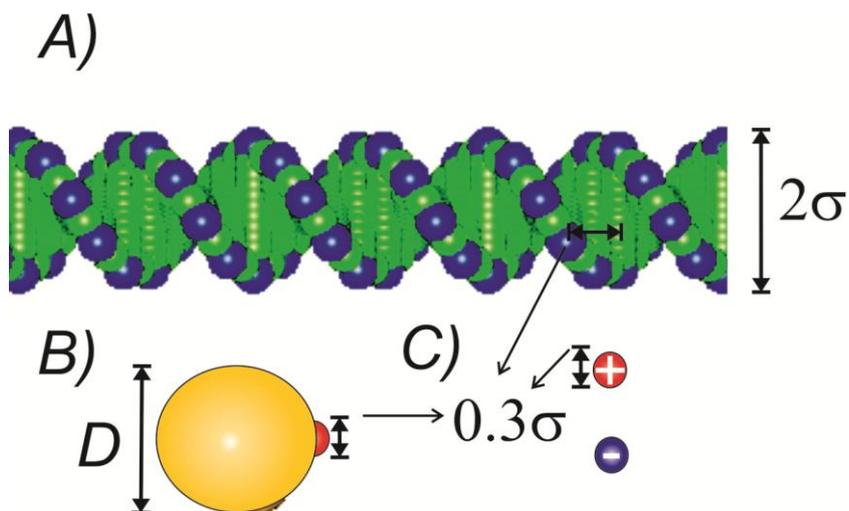


Рис. 1. Схематическое представление модели раствора, содержащего фрагмент ДНК (A), наночастицы золота (B) и одновалентные контрионы (C)

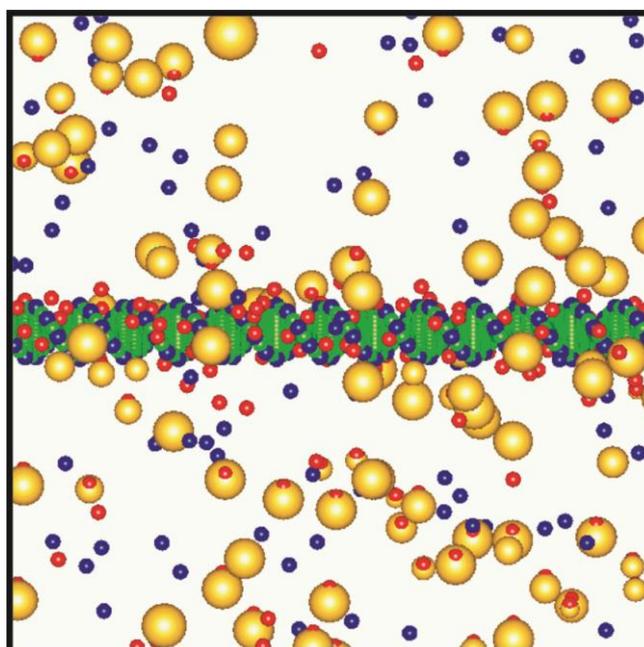


Рис. 2. Мгновенный снимок ячейки моделирования в начальном состоянии

В качестве метода получения проводящего металлического покрытия на матрице ДНК мы рассматриваем электростатический метод. В его основе лежит использование электростатического взаимодействия противоположно заряженных фосфатных групп ДНК и функционализированных наночастиц золота (НЧ) [3], для самосборки ультратонкого металлического слоя. Стабильность формирующемуся покрытию придает металлическое взаимодействие между соседними НЧ.

Сформулируем модель, использованную для описания данного процесса. Поскольку ДНК является жесткоцепной макромолекулой (персистентная длина ~ 150 пар оснований), ее модель была построена в

виде линейной последовательности оснований. Отрицательно заряженные силовые центры диаметра $0,3\sigma$ располагаются на расстоянии 2σ (σ – единица длины равная 10 \AA) на отрезках перпендикулярных оси макромолекулы. Расстояние между отрезками вдоль главной оси равно $0,34\sigma$.

При переходе от одной пары зарядов (моделирующих основания) к соседней, отрезок поворачивается на угол $2\pi/10$. Предполагается, что молекула полностью диссоциирована. Расстояние между парой зарядов заполнено перекрывающимися сферами диаметра $0,4\sigma$ с шагом $0,2\sigma$. Такое построение позволяет, в первом приближении, моделировать особенности двуспиральной структуры ДНК (см. рис. 1). Полное число пар оснований в модели предполагается равным 100, т.е. общая длина рассматриваемого фрагмента ДНК равна 34σ . Предполагается, что все наночастицы являются функционализированными, т.е. они несут на поверхности положительную заряженную группу. В данной работе используется бесструктурная модель НЧ, поскольку их внутренняя энергия при рассматриваемых условиях практически не изменяется. Средний диаметр наночастиц задавался параметром D . В модели предполагалось наличие полидисперсности в распределении диаметров НЧ, которое контролировалось значением дисперсии d (использовалось нормальное распределение для D). Для моделирования функциональных групп к поверхности НЧ дополнительно были присоединены сферические силовые центры диаметра $0,3\sigma$, заряд которых контролировался параметром q .

Одновалентные ионы, образующиеся при диссоциации ДНК и функциональных групп наночастиц, моделируются сферами диаметра $0,3\sigma$. Число положительных контрионов равно числу единичных зарядов на матрице ДНК. Количество отрицательных контрионов соответствует суммарному числу элементарных зарядов всех наночастиц. Таким образом, в системе соблюдается условие электронейтральности. Растворитель рассматривается как непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 80$. Пример начального состояния ячейки моделирования показан на рис. 2.

На основе атомистического, многочастичного потенциала Гупта [4,5] нами получено простое приближение для описания взаимодействия НЧ – НЧ. Для этого рассмотрим систему, состоящую из A атомов золота. Значение потенциальной энергии i -го атома металла как функция межатомного расстояния r_{ij} определяется посредством потенциала Гупта следующим образом:

$$U_i = \sum_{j=1, i \neq j}^A g \exp(-C_1(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1)) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^A \zeta^2 \exp(-2C_2(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1))}. \quad (1)$$

Для золота параметры потенциала имеют следующие значения: $\vartheta = 0,2061 eV$, $C_1 = 10,229$, $\zeta = 1,79 eV$, $C_2 = 4,036$, $D_{Au} = 2,88 \text{ \AA}$ [6]. Известно, что потенциал Гупта является короткодействующим. Легко убедиться, что для различных конфигураций атомов золота потенциальная энергия одного атома в зависимости от радиуса обрезки потенциала R выходит на насыщение уже при $R \approx 6 \text{ \AA}$ [7]. Это означает, что существенное влияние на отдельный атом металла оказывают соседи из его ближайшего окружения. Следовательно, при сближении двух НЧ их взаимодействие будет определяться не всеми атомами, а только теми, которые расположены в зоне контакта. К зоне контакта принадлежат атомы, расположенные на поверхностях НЧ, и расстояние между которыми не превышает радиуса насыщения металлического потенциала. Тогда потенциальная энергия взаимодействия двух наночастиц золота в первом приближении может быть представлена в виде простой формулы, куда входит среднее число атомов N в зоне контакта и расстояние между поверхностями НЧ $\Delta r_{\alpha\beta}$:

$$U_{\alpha\beta}^{NN}(\Delta r_{\alpha\beta}) = N(N-1)\vartheta \exp(-C_1 \frac{\Delta r_{\alpha\beta}}{D_{Au}}) - N \sqrt{(N-1)\zeta^2 \exp(-C_2 \frac{\Delta r_{\alpha\beta}}{D_{Au}})}. \quad (2)$$

Число N устанавливается из отношения площадей, приходящихся на зону соприкосновения наночастиц; $\Delta r_{\alpha\beta}$ определяется как расстояние между поверхностями наночастиц α и β вдоль оси, соединяющей их центры. Достаточно высокую точность формулы (2) подтверждают численные расчеты энергии взаимодействия двух наночастиц на основе их атомистической модели с использованием потенциала (1) [7]. Таким образом, нами получена простая аппроксимация потенциала, описывающего взаимодействие наночастиц золота без учета их атомистической структуры. Использование парного потенциала (2) позволяет существенно экономить время в задачах численного моделирования коллоидных дисперсий НЧ переходных металлов.

Полная потенциальная энергия системы определяется как:

$$U = \sum_{\alpha=1, \alpha < \beta}^{N_{total}} (U_{\alpha\beta}^{excl} + U_{\alpha\beta}^Q + U_{\alpha\beta}^{NN}), \quad (3)$$

где N_{total} - общее число силовых центров в системе. Выражения для первых двух потенциалов, исключенного объема и экранированного кулоновского, имеют вид:

$$U_{\alpha\beta}^{excl} = \begin{cases} 4\varepsilon_{LJ} \left(\left(\frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2r_{\alpha\beta}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right), & r_{\alpha\beta} \leq r_0; \\ 0, & r_{\alpha\beta} > r_0; \end{cases} \quad r_0 = 2^{1/6} \frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2}, \quad (4)$$

$$U_{\alpha\beta}^Q = \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{\alpha\beta}} e^{-\kappa r_{\alpha\beta}}, \quad \kappa = \sqrt{4\pi\rho\Gamma/\sigma}. \quad (5)$$

Γ/σ - длина Бьеррума, равная $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon kT$, k - постоянная Больцмана, ρ - плотность подвижных контрионов в растворе (с единичным зарядом). Потенциал взаимодействия двух НЧ $U_{\alpha\beta}^{NN}$ описывается формулой (2).

Эволюция системы разыгрывается методом Монте-Карло. Компоненты раствора помещены в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Размер ребра ячейки равен длине фрагмента ДНК, т.е. 34σ . Последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировалась методом существенной выборки [8]. Каждая новая конфигурация строилась на основе предыдущей путем перемещения и вращения случайно выбранной наночастицы или смещения одновалентного контриона (с равной вероятностью). Величина смещения частиц не превышала $0,288\sigma$. Силовые центры, образующие полианион, являлись неподвижными. Начальные координаты наночастиц выбирались случайным образом. Вероятность возникновения новой конфигурации оценивается на основе известного соотношения $\mathcal{P}(\Delta U) = \min\{1, \exp(-\Delta U/k_B T)\}$, где ΔU есть разность полной энергии системы в старом и новом состоянии. Подразумевается, что ДНК и наночастицы погружены в водный раствор с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 80$ и $T = 298\text{K}$.

На рис. 3 представлена зависимость агрегационного числа N_{agg} от диаметра наночастиц. При вычислении N_{agg} суммируются НЧ, как непосредственно, так и опосредованно через соседей, контактирующие с поверхностью матрицы. Из рисунка видно, что увеличение заряда наночастиц происходит постепенное падение числа НЧ, агрегирующих на поверхности полианиона, что может приводить к нарушению целостности проводящего слоя.

На рис. 4 показана зависимость агрегационного числа N_{agg} от диаметра наночастиц с целью изучения наличия полидисперсности в распределении диаметров НЧ путем изменения значением дисперсии $d = 0,2 - 0,4$. Поскольку, агрегационное число не может характеризовать качество металлического покрытия с точки зрения проводимости, сравнительную качественную оценку проводимости можно получить на основе расчета среднего числа прямых контактов N_{cont} наночастиц с их ближайшими соседями.

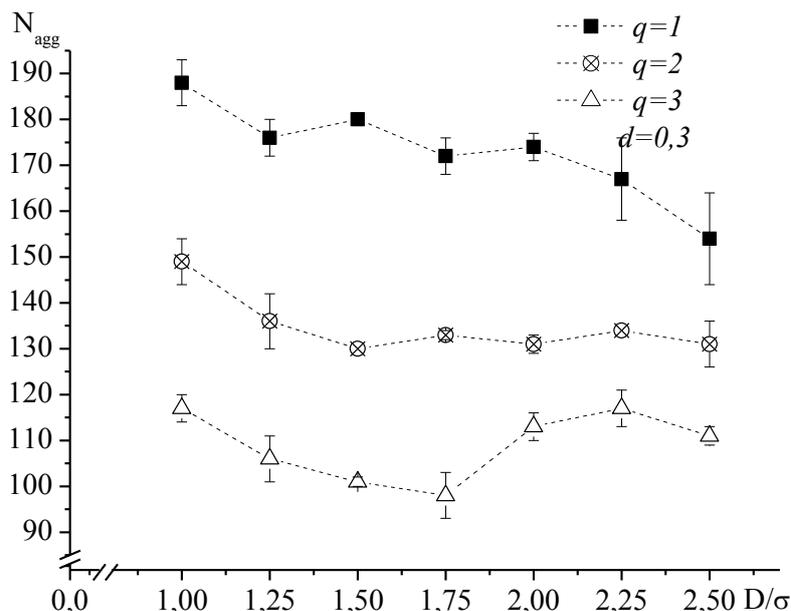


Рис. 3. Зависимость агрегационного числа N_{agg} от диаметра наночастиц при различных значениях заряда q

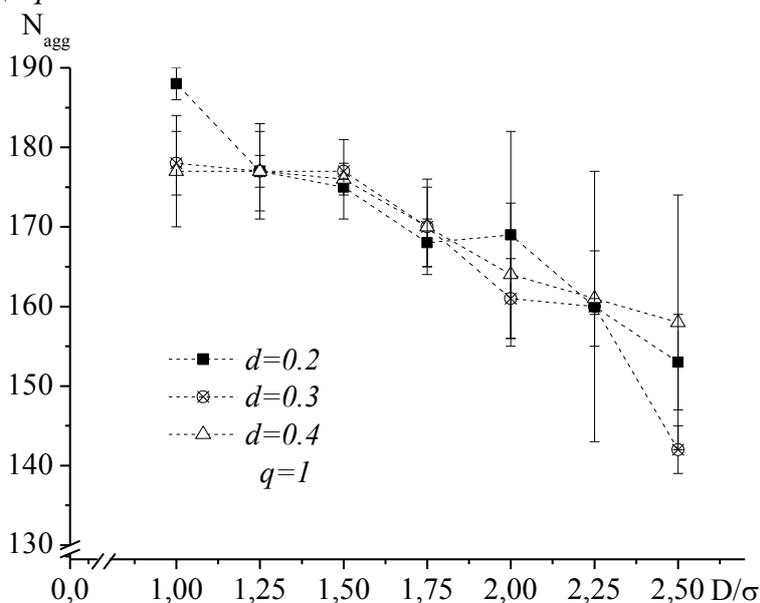


Рис. 4. Зависимость агрегационного числа N_{agg} от диаметра наночастиц при различных значениях дисперсии d

На рис. 5 приводится зависимость N_{cont} от диаметра наночастиц и заряда на их поверхности. Вертикальная линия указывает границу, слева от которой в металлическом слое существуют разрывы. Т.е. нельзя найти ни одной непрерывной цепи контактирующих НЧ, вдоль которой возможна свободная миграция электронов.

На рис. 6 представлена зависимость среднего числа прямых контактов N_{cont} наночастиц при наличии полидисперсности в распределении диаметров НЧ. При использовании электростатического

метода, квази-непрерывное металлическое покрытие формируется при всех $D > \sigma$ рассматриваемого диапазона. Кроме того, в Таблице 1 и 2 представлена визуализация контактов между наночастицами образующихся при изменении параметров моделирования.

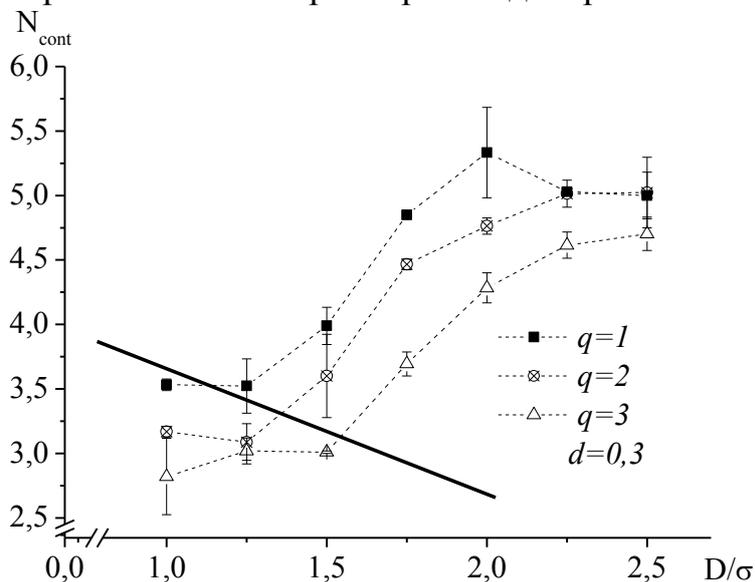


Рис. 5. Среднее число непосредственных контактов N_{cont} наночастицы агрегата с соседними наночастицами как функция диаметра НЧ при различных значениях заряда q . Для значений N_{cont} , лежащих левее сплошной линии, в металлическом слое существует, по крайней мере, один разрыв

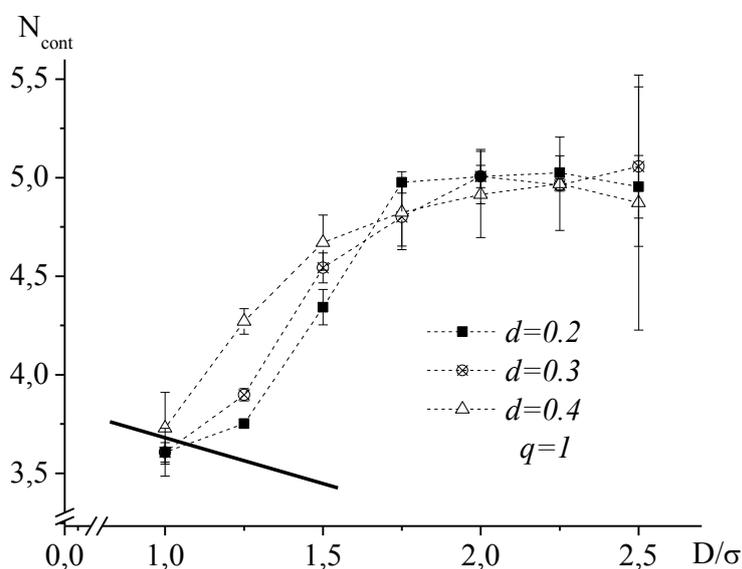


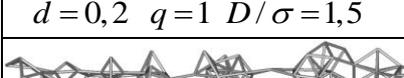
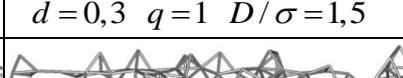
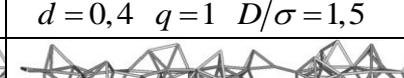
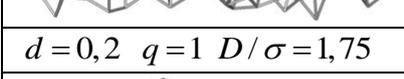
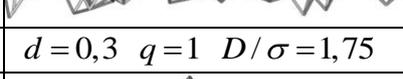
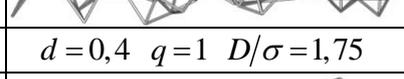
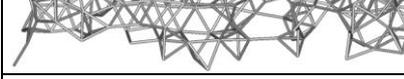
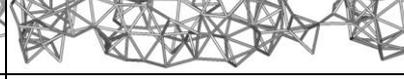
Рис. 6. Среднее число непосредственных контактов N_{cont} наночастицы агрегата с соседними наночастицами как функция диаметра НЧ при различных значениях дисперсии d . Для значений N_{cont} , лежащих левее сплошной линии, в металлическом слое существует, по крайней мере, один разрыв

Таблица 1. Схематическое изображение контактов между наночастицами получаемых при изменении заряда функциональной группы НЧ

$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,0$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=1,0$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=1,0$
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,25$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=1,25$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=1,25$
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,5$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=1,5$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=1,5$
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,75$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=1,75$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=1,75$
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,0$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=2,0$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=2,0$
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,25$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=2,25$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=2,25$
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,5$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=2,5$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=2,5$

Таким образом, в работе исследованы особенности самосборки нанопровода на основе электростатического взаимодействия матрицы ДНК с противоположно заряженными НЧ золота в условиях водного раствора. Показана принципиальная возможность получения непрерывных металлических покрытий из функционализированных наночастиц на матрице ДНК. Полученные результаты могут служить ориентиром при выборе оптимальных условий для процесса самосборки, при котором формируется непрерывное проводящее покрытие.

Таблица 2. Схематическое изображение контактов между наночастицами, получаемых при изменении дисперсности системы

		
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,0$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,0$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,0$
		
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,25$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,25$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,25$
		
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,5$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,5$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,5$
		
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,75$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,75$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,75$
		
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,0$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,0$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,0$
		
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,25$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,25$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,25$
		
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,5$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,5$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,5$

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, а также проекта РФФИ № 09-03-00671-а.

Библиографический список:

1. **Niemeyer, С.М.** Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science / С.М. Niemeyer // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – V. 40. – P. 4128-4158.
2. **Bittner, А.М.** Biomolecular rods and tubes in nanotechnology / А.М. Bittner // *Naturwissenschaften*. – 2005. – V. 92. – P. 51-64.

3. **Жеренкова, Л.В.** Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезорибонуклеиновой кислоты наночастицами золота / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // Коллоидный журнал. – 2007. – Т.69. – № 5. – С. 753-765.
4. **Gupta, R.P.** Lattice-Relaxation at Metal-Surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – P. 6265-6270.
5. **Wilson, N.T.** A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters / N.T. Wilson, R.L. Johnson // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
6. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V.48. – P. 22-33.
7. **Комаров, П.В.** Самосборка металлоорганического наноагрегата на основе электростатического взаимодействия молекулы ДНК и поляризованных в ее поле наночастиц золота / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г. Халатур, А.В. Хохлов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – Вып. 7-8. – С. 92-98.
8. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis et al // Journal of Materials Chemistry. – 1953. – V. 21. – P. 1087-1095.