

УДК 541.64

## ИЗУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЫ ДНК ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫМИ КОЛЛОИДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

П.В. Комаров<sup>1</sup>, Л.В. Жеренкова<sup>2</sup>

Тверской государственной университет,

<sup>1</sup>кафедра теоретической физики

<sup>2</sup>кафедра физической химии

На основе метода Монте-Карло разработана компьютерная модель для исследования процесса формирования металлического покрытия молекулы ДНК, состоящего из наночастиц золота.

Традиционные технологии, применяемые в микроэлектронике, практически исчерпали возможности дальнейшей миниатюризации электронных устройств. Разработку элементной базы нового поколения предполагается осуществить на основе нанометровых технологий. В основе этого подхода лежит самоорганизация органических и неорганических молекул и их соединений. Для создания упорядоченных наноструктур предполагается использовать биологические макромолекулы [1]. Экспериментальные исследования последних лет показали, что одной из оптимальных матриц для сборки токопроводящих агрегатов – нанопроводов является ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) [2]. Концепция самосборки нанопровода на основе ДНК и благородных металлов была реализована в ряде экспериментальных работ [2–5]. На предварительной стадии металлизации в макромолекулу ДНК внедряют нейтральные атомы металла (процесс функционализации). Благодаря этому становится возможной фиксация металлических наночастиц (НЧ) на биополимере. Чтобы ускорить процесс агрегации НЧ, они также подвергаются модификации. Как правило, к их поверхности присоединяют заряженные молекулярные группы. В результате процесса агрегации НЧ на ДНК образуется металлическое покрытие. При этом размер наночастиц и величина добавочного заряда, присоединенного к их поверхности, оказывает влияние на качество металлического слоя.

Между тем теоретические работы по изучению процесса самоорганизации практически отсутствуют. В данной работе мы используем компьютерное моделирование на основе метода Монте-Карло для изучения самосборки наночастиц золота на матрице ДНК в водном растворе с целью определения оптимальных условий формирования качественного токопроводящего слоя. Качество металлического покрытия будет определяться числом контактов между ближайшими соседями, приходящихся на одну частицу.

Для изучения поставленного вопроса нами была использована модель раствора (рис. 1), учитывающая размерные свойства молекул ДНК (подсистема *A*) и наночастиц (подсистема *B*). Процесс самосборки нанопровода моделировался на базе метода Монте-Карло. Поскольку ДНК является жесткоцепной макромолекулой (персистентная длина  $\sim 150$  пар оснований), ее фрагмент был представлен в виде стержнеобразной последовательности из  $N_{\text{DNA}}=100$  перекрывающихся сферических звеньев диаметра  $2\sigma$ . Расстояние между центрами сфер  $0.34\sigma$ , где  $\sigma$  – единица длины равная  $10 \text{ \AA}$ . На каждом звене следующим образом расположены четыре силовых центра. Впишем в сечение квадрат наибольшей площади. В вершинах квадрата чередуясь образом расположены отрицательные единичные заряды (сферы диаметра  $0.3\sigma$ ) и нейтральные атомы золота (сферы диаметра  $0.288\sigma$ ). При переходе от одного звена к соседнему дополнительные силовые центры поворачиваются на угол  $2\pi/10$ , моделируя тем самым спиральную структуру ДНК. Размер ребра ячейки (с периодическими граничными условиями) равен длине полианиона, т.е.  $34\sigma$ .

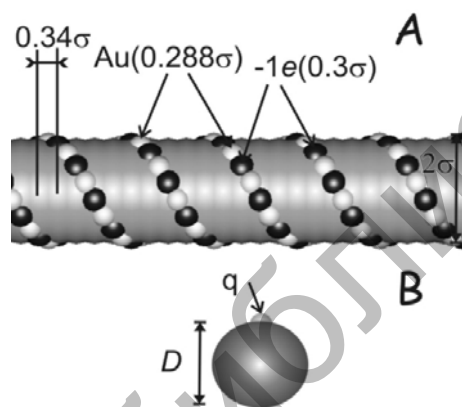


Рис. 1. Модельное представление компонентов изучаемого раствора: *A* – подсистема жесткоцепного полианиона, *B* – наночастицы с функциональной заряженной группой

Подсистема *B* представляет собой  $N_{\text{NP}}=200$  сферических частиц, моделирующих золь. Наночастицы несут на своей поверхности положительный заряд  $q=Ze$ , что подразумевает наличие у них функциональной группы. Дополнительный заряд на поверхности моделируется сферой диаметра  $0.3\sigma$ , центр которой расположен на поверхности наночастицы. Рассмотрены два случая: (*a*) все наночастицы имеют одинаковый диаметр, (*b*) диаметр наночастиц принадлежит интервалу значений  $D/\sigma \in [0.5\sigma, 3\sigma]$  и имеет гауссово распределение с максимум на  $2\sigma$ .

Растворитель в данной модели рассматривается как непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon=80$ . Дополнительно предполагается, что растворитель содержит равномерно распределенные в объеме подвижные ионы, образующиеся при

диссоциации ДНК и функциональных групп наночастиц. Соответственно, взаимодействие между заряженными силовыми центрами описывается стандартным экранированным кулоновским потенциалом. Таким образом, общее число силовых центров в системе равно  $5N_{\text{DNA}}+2N_{\text{NP}}$ , а полная потенциальная энергия определяется суммой трех вкладов:

$$U = \sum_{i=1, i < j}^{5N_{\text{DNA}}+2N_{\text{NP}}} (U_{ij}^{\text{excl}} + U_{ij}^{\text{Q}} + U_{ij}^{\text{met}}). \quad (1)$$

Выражения для исключенного объема и кулоновского потенциала имеют вид:

$$U_{ij}^{\text{excl}} = \begin{cases} \varepsilon \left( \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^6 + 1/4 \right), & r_{ij} \leq 2^{1/6} \\ 0, & r_{ij} > \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \end{cases}, \quad (2)$$

$$U_{ij}^{\text{Q}} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r_{ij}} e^{-\kappa r_{ij}}, \quad \kappa = \sqrt{4\pi\Gamma / \sigma \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} Z_{\alpha}^2}. \quad (3)$$

Здесь  $\Gamma$  – длина Бьеррума,  $\rho_{\alpha}$  – плотность подвижных контрионов в растворе, при этом штрих в сумме для полной энергии означает, что не учитываются взаимодействия между силовыми центрами, принадлежащими одной подсистеме.

Поскольку в нашей работе наночастицы рассматриваются как бесструктурные, для воспроизведения металлического потенциала НЧ-НЧ и НЧ-атом золота, мы используем аппроксимацию металлического потенциала вида:

$$U_{ij}^{\text{met}} = A(A-1) \cdot 0.2061 e^{-10.229\Delta r} - A \sqrt{(A-1) \cdot 1.79^2 e^{-0.072\Delta r}} \text{ (eV)}, \quad (4)$$

где  $A$  – среднее число взаимодействующих атомов на поверхностях наночастиц в зоне контакта,  $\Delta r$  – расстояние между поверхностями НЧ (Å). Эта аппроксимация была получена в работе [6] на основе рассмотрения задачи о взаимодействии двух кластеров, состоящих из атомов золота, взаимодействующих посредством коллективного потенциала Гупта [7].

Последовательность микросостояний изучаемой модели, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировалась методом существенной выборки [8]. При этом каждую новую конфигурацию мы строим на основе предыдущей путем перемещения и поворота случайно выбранной наночастицы (с равной вероятностью). Силовые центры, образующие полианион, являются неподвижными. Начальные координаты наночастиц выбирались случайным образом. Длительность расчетов составляла в среднем  $N_{\text{MC}} = 500,000$  шагов

вычислительной схемы до стадии наступления равновесного состояния, которое определялось из анализа потенциальной энергии системы. Чтобы исключить влияние начального состояния на конечный результат для каждого набора параметров проводилась серия из 10 расчетов с последующим усреднением результатов. Все расчеты проводились для случая комнатной температуры 298 К, при которой длина Бьеррума в формуле (1) имеет значение 7,14 А.

Дополнительно предполагается, что пока наночастицы находятся вдали от ДНК, металлический потенциал между ними выключен. Это позволяет исключить из рассмотрения взаимную агрегацию НЧ (золь стабилизированный). При сближении НЧ металлический потенциал включается с вероятностью 0.01, а при сближении наночастицы и нейтрального атома золота на поверхности ДНК с вероятностью 0.99. Основанием для подобного рассмотрения послужили результаты работы [6], где была рассмотрена эволюция двух близкорасположенных наночастиц (на расстоянии меньше диаметра атома золота) и эволюция наночастицы и близкорасположенного атома золота.

Рассмотрим основные результаты расчетов. Как следует из рис. 2, при  $D/\sigma \leq 2$  размер наночастиц практически не влияет на число частиц агрегированных на полианионе. За 500,000 шагов на матрице ДНК агрегирует в среднем  $\langle N_C \rangle = 182.3 \pm 2.0$  НЧ. Однако поведение системы сильно изменяется в случае  $D/\sigma > 2$ . В этом случае наночастицы начинают "мешать" друг другу, закрывая доступ к поверхности полианиона. При этом, если наночастицы имеют разброс диаметра ( $\langle D \rangle = 2$ ), среднее число осевших на поверхности частиц близко к значению  $\langle N_C \rangle$ , полученному в случае  $D/\sigma \leq 2$ .

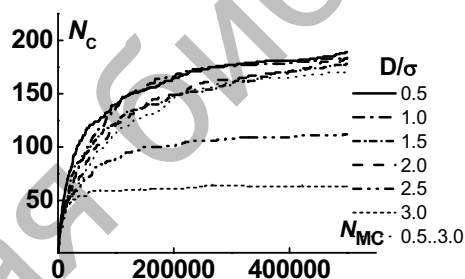


Рис. 2. Число агрегированных на молекуле ДНК наночастиц,  $N_C$ , с различными диаметрами  $D$  как функция числа шагов моделирования,  $N_{MC}$ . Полученные кривые относятся к одной серии расчетов,  $Z=1$ ,  $N_{DNA}=100$

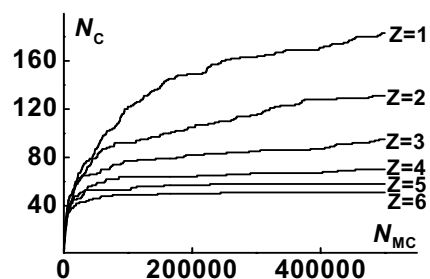


Рис. 3. Число агрегированных на молекуле ДНК наночастиц,  $N_C$ , при различных зарядах на их поверхности как функция числа шагов моделирования,  $N_{MC}$ . Полученные кривые относятся к одной серии расчетов,  $D/\sigma=1$ ,  $N_{DNA}=100$

С увеличением функционального заряда наночастицы (рис. 3)  $N_c$  в агрегате быстрее достигает насыщения, но при этом полное число агрегированных НЧ падает. Это связано, очевидно, с тем, что осажденные наночастицы большего заряда сильнее экранируют поверхностный заряд полианиона. Как видно из рис. 3, суммарный заряд агрегированных наночастиц может быть больше полного отрицательного заряда на поверхности фрагмента ДНК. Это объясняется наличием экранирования в кулоновском потенциале в силу учета в системе подвижных контрионов.

На рис. 4 представлены мгновенные снимки конечного металлического покрытия ДНК, полученные в ходе моделирования. В случае  $D/\sigma = 3$  в распределении наночастиц много пустот, в то время как в системе с разбросом размера НЧ конечное покрытие является более равномерным.

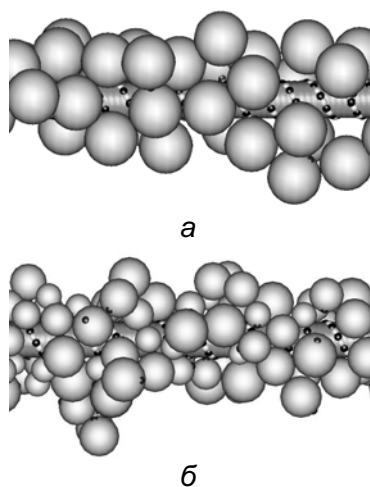


Рис. 4. Мгновенные снимки конечных распределений осажденных функционализированных наночастиц на матрице ДНК: *a* – с фиксированным диаметром  $3\sigma$ , *b* – с дисперсией диаметра

Для оценки качества металлического покрытия мы проанализировали число контактов с ближайшими соседями,  $N_{\text{contacts}}$ , приходящихся на одну наночастицу. Этот параметр прямо связан с проводимостью сформировавшегося нанопровода и, как следствие, с его качеством. Как видно из рис. 5, максимальное значение числа контактов достигается при  $D/\sigma = 2$ . При этом наличие разброса размера НЧ практически не сказывается на значении  $N_{\text{contacts}}$ .

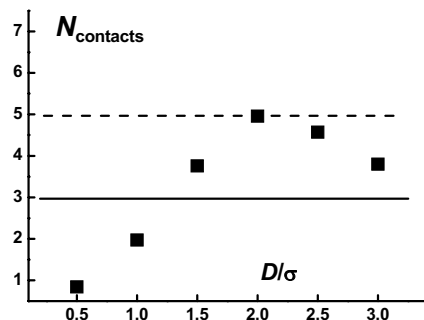


Рис. 5. Число контактов,  $N_{\text{Contacts}}$ , приходящихся на одну наночастицу в металлическом слое, как функция размера наночастицы. Пунктирная линия обозначает  $N_{\text{Contacts}}$  в системе, имеющей разброс наночастиц по диаметру. Сплошная линия обозначает предел, ниже которого в металлическом слое появляются разрывы. Каждая точка получена путем усреднения серии из 10 расчетов,  $Z=1$ ,  $N_{\text{DNA}}=100$

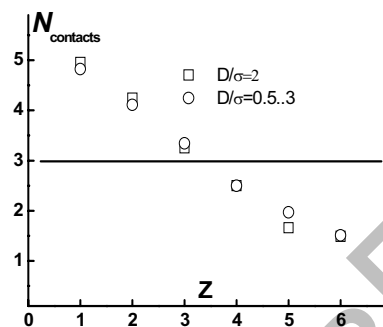


Рис. 6. Число контактов,  $N_{\text{Contacts}}$ , приходящихся на одну наночастицу в металлическом слое, как функция заряда наночастицы. Сплошная линия обозначает предел, ниже которого в металлическом слое появляются разрывы. Каждая точка получена путем усреднения серии из 10 расчетов  $N_{\text{DNA}}=100$

Рис. 6 показывает, как изменяется качество металлического слоя в зависимости от заряда наночастиц. С ростом  $Z$  качество металлического покрытия падает, а при  $Z > 3$  в металлическом покрытии появляются разрывы. Этот факт схематически отображен на рис. 7, где наночастицы представлены точками, а контакты между ними показаны в виде связей.

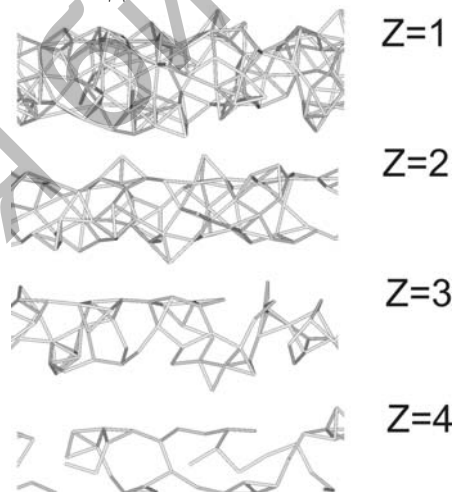


Рис. 7. Мгновенные снимки, изображающие контакты между наночастицами в виде связей

Таким образом, в результате проведенного исследования можно сделать следующий вывод. Для получения качественного проводящего слоя на поверхности ДНК наиболее оптимальным является использование функционализированных наночастиц диаметра  $\approx 20 \text{ \AA}$  с зарядом  $+1e$ . При этом небольшой разброс их диаметра не должен оказывать сильного влияния на конечные свойства нанопроводника.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №05-03-32952).

#### Список литературы

1. Niemeyer C.M. //Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V.40. P.4128–4158.
2. Bittner A. //Naturwissenschaften. 2005. V.92. P.51–64.
3. Braun E., Eichen Y., Sivan U., Ben-Yoseph G. //Nature. 1998. V.391. P.775–778.
4. Richter J. et al. //Appl. Phys. Lett. 2001. V.78. P.536–538.
5. Fendler J.H. //Chem. Mater. 2001. V.13. P.3196–3210.
6. Комаров П.В., Жеренкова Л.В. /Вестник ТвГУ. Серия: Химия, 2006. № 25(8). С.57–62.
7. Gupta R.P. //J. Mater. Chem. 2002. V.12. P.2913–2922.
8. Metropolis N. et al. //J. Chem. Phys. 1953. V.21. P.1087–1092.