

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИФЕНИЛЕНВИНИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ОДНОСЛОЙНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ

Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Наноструктуры, представляющие собой углеродные нанотрубки, покрытые полимерными цепями, в ряде работ предлагается использовать в качестве различных сенсоров, элементов устройств нанoeлектроники, контейнеров для доставки лекарственных препаратов, а также для создания нанокомпозитных материалов [1-7]. Нанотрубки могут покрываться как биополимерами, так и другими органическими макромолекулами, например, полифениленвинилена (PPV), который является электропроводящим полимером.

Ранее в работах [8-11] было показано, что уже на данном этапе развития технологий возможно создание и применение функциональных наносистем, в которых полимерные цепи адсорбированы на поверхности наночастицы или размещены внутри полости пористой среды. Было показано, что двустадийные фотореакции с участием электронно-возбужденных молекул в приповерхностных областях таких структур обладают специфической кинетикой, которая определяется характером размещения одного из реагентов в структуре полимера [8-11].

Согласно статистической теории распределения плотности звеньев полимерной цепи на поверхностях адсорбентов [12], в поле $V(\mathbf{r})$ поверхности пространственное распределение звеньев макромолекулы описывается уравнением:

$$(a^2/6)\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = [(V(\mathbf{r}) - \lambda)/kT]\psi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где a – размер мономера, λ – свободная энергия, приходящаяся на одну частицу, ∇^2 – оператор Лапласа, $\mathbf{r}$ – радиус-вектор точки над поверхностью. Плотность звеньев макроцепи $n(\mathbf{r})$ определяется функцией $\psi(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \text{const } \psi^2(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Для нахождения радиального распределения плотности звеньев макромолекулы, размещенной на поверхности углеродной нанотрубки, запишем уравнение (1) в цилиндрической системе координат [13]:

$$\frac{a^2}{6} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \psi(r) = \frac{(V(r) - \lambda)}{k_B T} \psi(r) \quad (3)$$

$$\lambda = -\frac{a^2}{6} q^2 kT, \quad (4)$$

где параметр q определен ниже.

В работах [8-9, 13], были определены радиальные зависимости концентрации звеньев внутри нанополостей и на поверхности наночастиц различной формы с δ - функциональной ямой, моделирующей притяжение звеньев полимерной молекулы к непроницаемым стенкам поры или поверхности наночастицы:

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha\delta(r-r_0), & r > R \\ \infty, & r = R \end{cases} \quad (5)$$

Для цилиндрической наночастицы с потенциалом (5) решение уравнения (3) имеет вид:

$$\begin{cases} \psi_I = A \left(I_0(qr) - K_0(qr) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right), & R < r < r_0 \\ \psi_{II} = AK_0(qr) \left(\frac{I_0(qr_0)}{K_0(qr_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right) & r_0 < r < \infty \end{cases}, \quad (6)$$

где I_0 и K_0 функции Бесселя мнимого аргумента нулевого порядка первого и второго рода, а параметр q находится из уравнения:

$$K_0(qr_0)I_0(qr_0) = \frac{a^2 k_B T}{6\alpha r_0} + K_0^2(qr_0) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \quad (7)$$

Для определения характера размещения звеньев макромолекулы PPV было произведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование на поверхности однослойной углеродной нанотрубки.

В стартовой конфигурации макромолекула полифениленвинилена располагалась на небольшом расстоянии от поверхности углеродной нанотрубки. Макромолекула PPV состояла из 100 звеньев и формировалась либо в линейной конформации (в вакууме), либо была предварительно свернута в неравновесную клубковую структуру (в вакууме и в воде). Использовалась однослойная углеродная нанотрубка длиной 15 нм, диаметром 4.05 нм, хиральность - $n=30$ и $m=30$.

МД-моделирование производилось в вакууме и в воде с использованием программного комплекса NAMD 2.11 [14] при постоянной температуре с шагом по времени 0.001 пс, все атомы нанотрубки при этом фиксировались. Температура моделирования задавалась равной 300 К, а также 600 и 900 К с дальнейшим понижением температуры до 300 К. Для поддержания температуры использовался термостат Берендсена (коэффициент сцепления 1). В вакууме МД-моделирование производилось до 2 нс, в воде - до 15 нс.

Для полифениленвинилена использовалось силовое поле CHARMM General Force Field (CGenFF) [15-16]. Параметры для атомов углерода нанотрубки задавались такими же, как и для атомов типа CA силового поля CHARMM22 [17], которые используются для описания молекул бензола [18].

В случае моделирования в вакууме рассматривалась изолированная система, электростатический и Ван-дер-Ваальса потенциалы обрезались на расстоянии 3 нм.

При моделировании в воде молекулярная система помещалась в ячейку с периодическими граничными условиями (размер ячейки по оси x - 24 нм, по осям y и z - 16 нм). Электростатический и Ван-дер-Ваальса потенциалы обрезались на расстоянии 2 нм. Для расчета далекодействующих электростатических взаимодействий использовался метод частица-сетка Эвальда (PME).

По результатам МД-моделирования рассчитывалось радиальное распределение средней концентрации атомов макромолекулы на поверхности углеродной нанотрубки по 5-ти произведенным модельным расчетам $\langle n(r) \rangle$. После этого проводилась аппроксимация полученной радиальной концентрации формулами (2, 6, 7).

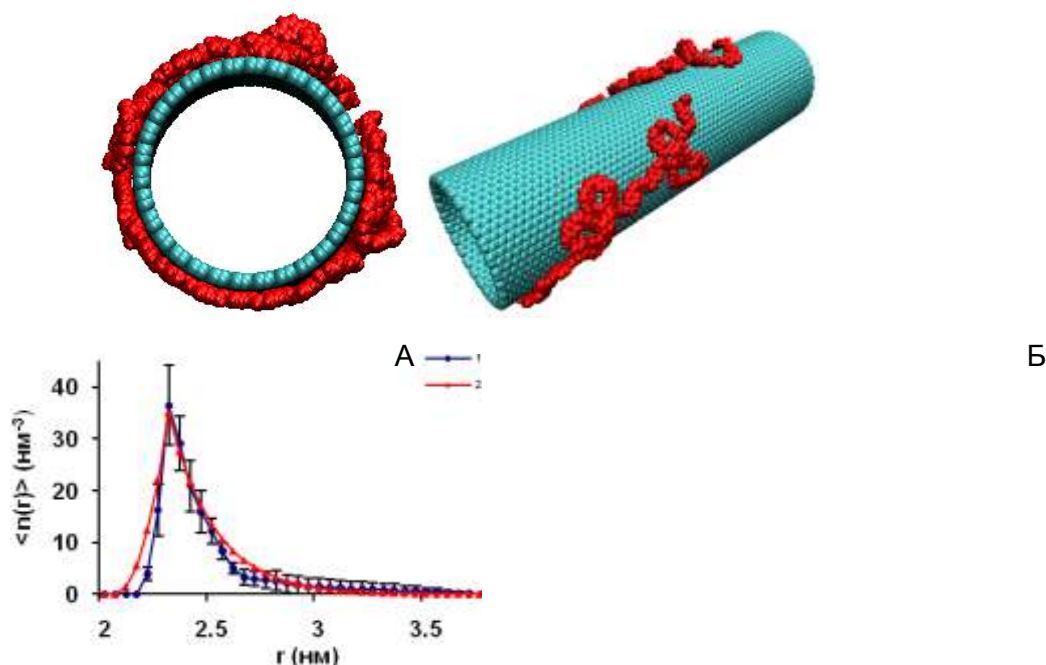


Рис. 1. Макромолекула PPV на поверхности углеродной нанотрубки (А) и радиальная зависимость средней концентрации атомов макромолекулы через 15 нс после МД-моделирования при 300 К (Б, 1). Выделенные вертикальные интервалы на кривой - оценка среднеквадратичного отклонения, аппроксимирующая кривая (Б, 2).

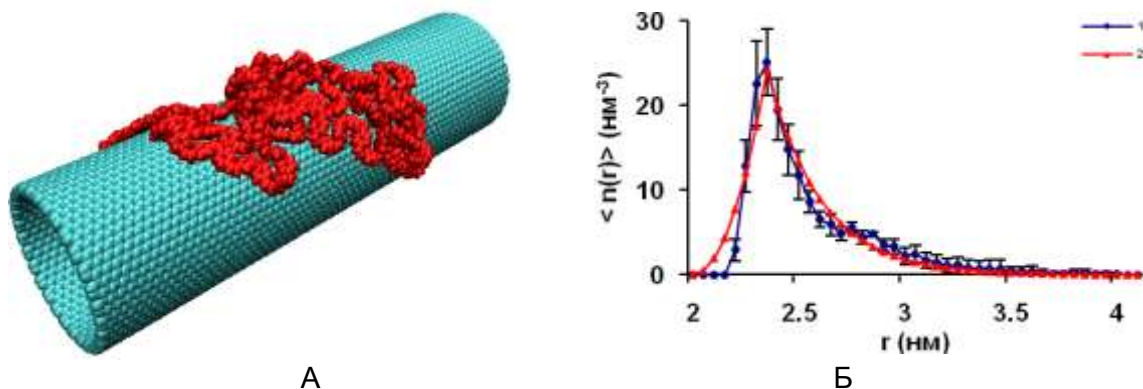


Рис. 2. Макромолекула PPV на поверхности углеродной нанотрубки (А) и радиальная зависимость средней концентрации атомов макромолекулы через 2 нс после моделирования в вакууме при температуре 300 К (Б, 1), аппроксимирующая кривая (Б, 2), начальная конфигурация линейная.

На рисунке 1А изображена макромолекула PPV из 100 звеньев спустя 15 нс после МД-моделирования в воде на поверхности углеродной нанотрубки, стартовая конфигурация – неравновесный клубок. МД- моделирование было произведено 5 раз с разными начальными неравновесными клубковыми конфигурациями PPV. На рисунке 1Б изображено распределение средней радиальной концентрации атомов PPV на поверхности углеродной нанотрубки и аппроксимирующая кривая к ней. Максимум радиальной концентрации равен 2.3 нм, параметр α равен 0.0063 эВ·нм, параметр q равен 2.1 нм⁻¹.

На рисунке 2А изображена макромолекула PPV спустя 2 нс после МД-моделирования в вакууме при 300 К на поверхности углеродной нанотрубки, стартовая конфигурация – линейная. На рисунке 2Б изображено распределение средней радиальной концентрации атомов PPV на поверхности углеродной нанотрубки и аппроксимирующая кривая к ней. Максимум радиальной концентрации равен 2.35 нм, параметр α равен 0.0054 эВ·нм, параметр q - 1.8 нм⁻¹.

В результате МД-моделирования в вакууме и воде макромолекулы PPV из 100 звеньев и углеродной нанотрубки обнаружена адсорбция макромолекулы поверхностью углеродной нанотрубки. Было показано, что средние радиальные зависимости концентрации атомов макромолекул хорошо аппроксимируются формулами (2, 6, 7), полученными методами статистической теории макромолекул с δ -функциональной потенциальной ямой адсорбционного потенциала. Данные результаты могут быть использованы для корректного описания кинетики двустадийных фотореакций в приповерхностных слоях таких наносистем. Такая информация может быть востребована при создании активного элемента прецизионного люминесцентно-оптического измерителя концентрации молекулярного кислорода или сенсора синглетного кислорода для биомедицинских применений. Другая область возможного использования – синтез эффективных сенсibilizаторов генерации синглетного кислорода для фотодинамической терапии.

Конформационная структура исследованной наносистемы важна и для изучения особенностей экситон-плазмонного взаимодействия в композитах «проводник-полимерная цепь», поскольку известно, что в макромолекулах PPV эффективно активируются френкелевские экситонные состояния.

Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований и правительством Оренбургской области (проект № 16-42-560671).

Список литературы

1. Baibarac, M. *Nanocomposites Based on Conducting Polymers and Carbon Nanotubes from Fancy Materials to Functional Applications*/ M. Baibarac, P. Gómez-Romero // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. - Vol. 6.- 1–14. - 2006.
2. Deria, P. *Single-Handed Helical Wrapping of Single-Walled Carbon Nanotubes by Chiral, Ionic, Semiconducting Polymers* / P. Deria, C. D. Von Bargen, J. Olivier, A. S. Kumbhar, J. G. Saven, M. J. Therien // *Am. Chem. Soc.* – 2013. - 135 (43).- pp 16220–16234.
3. Drouvalakis, K. A. *Peptide-coated nanotube-based biosensor for the detection of disease-specific autoantibodies in human serum* / K. A. Drouvalakis, S. Bangsaruntip, W. Hueber, L.G. Kozar, P. J. Utz, H. Dai // *Biosensors and Bioelectronics*. - 2008. – V. 23. – pp. 1413–1421.
4. Fujigaya, T. *Non-covalent polymer wrapping of carbon nanotubes and the role of wrapped polymers as functional dispersants* / T. Fujigay, N. Nakashima // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2015. -16. – 024802 (21pp).
5. Münzer, A. M. *Carbon Nanotubes for the Label-Free Detection of Biomarkers* / A. M. Münzer, Z. P. Michael, A. Star // *ACS Nano*. – 2013.- 7 (9).- pp. 7448-7453.
6. Yarotski, D.A. *Scanning Tunneling Microscopy of DNA-Wrapped Carbon Nanotubes* / D.A. Yarotski, S.V. Kilina, A.A. Talin, S. Tretiak, O.V. Prezhdo, A.V. Balatsky, A.J. Taylor // *NANO LETTERS*. - 2009. - V. 9. - N. 1. – pp. 12-17.
7. Wang, H. *Molecular Dynamics Study of Dipalmitoylphosphatidylcholine Lipid Layer Self-Assembly onto a Single-Walled Carbon Nanotub* / H. Wang, S. Michielssens, S. L. C. Moors, A. Ceulemans // *Nano. Res.*- 2009. – V. 2 (12). –pp. 945-954.
8. Кучеренко, М.Г. *Кинетика диффузионно-контролируемых фотореакций в приповерхностном слое фуллерен-тубуленовой наночастицы с адсорбированной полимерной цепью* / М. Г. Кучеренко, Т. М. Чмерева, Н. Ю. Кручинин, С. В. Измоденова, Н. С. Подрезова // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2013. - №9. – С. 100-109.
9. Кучеренко, М.Г.. *Кинетика бимолекулярных диффузионно-контролируемых фотореакций в приповерхностном слое наночастиц с адсорбированными макроцепями* / М. Г. Кучеренко, С. В. Измоденова, Н. Ю. Кручинин // *Матер. международ. конфер. Фотоника молекулярных наноструктур, Оренбург, ОГУ*. 2009. С. 29-31.

10. Kucherenko, M. G. Izmodenova S. V., Kruchinin N. Yu., Chmereva T. M. *Change in the Kinetics of Delayed Annihilation Fluorescence During Rearrangement of Polymer-Chain Structure in a Nanocavity of a Solid Adsorbent* / M. G. Kucherenko, S. V. Izmodenova, N. Yu. Kruchinin, T. M. Chmereva // *High Energy Chemistry*. 2009. - V. 43.- N. 7. – P. 592-598.

11. Кучеренко, М.Г. *Кинетика фотореакций в регулярной пористой наноструктуре с цилиндрическими ячейками, заполненными активаторсодержащими макромолекулами* / М. Г. Кучеренко, А. П. Русинов, Т. М. Чмерева, А. А. Игнатьев, Д. А. Кислов, Н. Ю. Кручинин // *Оптика и спектроскопия*. 2009. - Т. 107. - № 3. с. 510-516.

12. Гросберг, А. Ю. *Статистическая физика макромолекул* / А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов // М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. - 1989. - 344 с.

13. Кучеренко, М.Г. *Размещение звеньев полимерной цепи в поле гладкой твердой поверхности и в нанополостях пористого сорбента* / М. Г. Кучеренко, Т. М. Чмерева // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2008. - №9. – С. 177-184.

14. Phillips, J.C. *Scalable molecular dynamics with NAMD* / J.C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R.D. Skeel, L. Kale, K. Schulten // *Journal of Computational Chemistry*. 2005. – V. 26. – pp. 1781-1802.

15. Vanommeslaeghe, K. *CHARMM General Force Field: A Force field for Drug-Like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Field* / K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench, P. Lopes, I. Vorobyov, A. D. MacKerell Jr. // *J. Comput. Chem*. 2010. – 31. – pp. 671-690.

16. Yu, W. *Extension of the CHARMM General Force Field to Sulfonyl-Containing Compounds and Its Utility in Biomolecular Simulations* / W. Yu, X. He, K. Vanommeslaeghe, A. D. MacKerell Jr. // *J. Comput. Chem*. 2012, 33, 2451-2468.

17. MacKerell Jr., A. D. *All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins* / A. D. MacKerell Jr., D. Bashford, M. Bellott, R. L. Dunbrack Jr., J. D. Evanseck, M. J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F. T. K. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D. T. Nguyen, B. Prodhom, W.E. Reiher III, B. Roux, M. Schlenkrich, J. C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiorkiewicz-Kuczera, D. Yin, M. Karplus // *Journal of Physical Chemistry B*. 1998. – V. 102. – P. 3586-3616.

18. Zhu, F. *Water and Proton Conduction through Carbon Nanotubes as Models for Biological Channels* / F. Zhu, K. Schulten // *Biophysical Journal* Volume. - 2003. – V. 85. – pp. 236-244.

