

КОНФОРМАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛИФЕНИЛЕНВИНИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ

Кручинин Н. Ю., канд. физ.-мат. наук,
Кучеренко М. Г., д-р физ.-мат. наук, профессор
Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет

При установлении закономерностей экситон-плазмонного взаимодействия в наносистемах, представляющих собой наночастицы и нанотрубки с макромолекулярной оболочкой, важным является изучение характера расположения и конформационной структуры макромолекулярной цепи. Одной из таких систем является углеродная нанотрубка с адсорбированной макромолекулой полифениленвинилена [1-3].

Согласно статистической теории распределения плотности звеньев полимерной цепи на поверхностях адсорбентов [4], плотность звеньев макроцепи $n(\mathbf{r})$ определяется функцией $\psi(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \text{const } \psi^2(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Ранее была определена радиальная зависимость концентрации звеньев на поверхности цилиндрической наночастицы с δ -функциональной ямой, моделирующей притяжение звеньев полимерной молекулы к поверхности наночастицы [5]:

$$\begin{cases} \psi_I = A \left(I_0(qr) - K_0(qr) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right), & R < r < r_0 \\ \psi_{II} = AK_0(qr) \left(\frac{I_0(qr_0)}{K_0(qr_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right) & r_0 < r < \infty \end{cases}, \quad (2)$$

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

$$K_0(qr_0)I_0(qr_0) = \frac{a^2 k_B T}{6\alpha r_0} + K_0^2(qr_0) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)}, \quad (3)$$

где a – размер мономера, α – глубина потенциальной ямы.

В работе [3] для определения характера размещения звеньев макромолекулы полифениленвинилена размером 100 звеньев на поверхности углеродной нанотрубки было проведено молекулярно-динамическое моделирование (МД-моделирование) в вакууме и в воде при постоянной температуре. Однако, углеродные нанотрубки и полифениленвинилен плохо растворяются в воде, поэтому часто их растворяют в толуоле [2].

В данной работе было проведено МД-моделирование в воде и в толуоле макромолекулы полифениленвинилена размером 250 звеньев на поверхности

однослойной углеродной нанотрубки длиной 15 нм, диаметром 4.05 нм, хиральностью $n=30$ и $m=30$. В стартовой конфигурации макромолекула полифениленвинилена располагалась на небольшом расстоянии от поверхности углеродной нанотрубки и была предварительно свернута в неравновесную клубковую структуру.

МД-моделирование производилось с использованием программного комплекса NAMD 2.12 [6] при постоянной температуре 300 К. Шаг моделирования составлял 0.001 пс, атомы нанотрубки фиксировались. Для поддержания температуры использовался термостат Берендсена. В воде МД-моделирование производилось до 15 нс, в толуоле - до 30 нс. Для полифениленвинилена и толуола использовалось силовое поле CHARMM General Force Field (CGenFF) [7-8]. Параметры для атомов углерода нанотрубки задавались такими же, как и для атомов типа CA силового поля CHARMM22 [9], которые используются для описания молекул бензола [10]. При моделировании в воде молекулярная система помещалась в ячейку с периодическими граничными условиями (размер ячейки по оси x - 26 нм, по осям y и z - 20 нм). Электростатический и Ван-дер-Ваальса потенциалы обрезались на расстоянии 2 нм. Для расчета дальнедействующих электростатических взаимодействий использовался метод частица-сетка Эвальда (PME) [11].

По результатам МД-моделирования рассчитывалось радиальное распределение средней концентрации атомов макромолекулы на поверхности углеродной нанотрубки по трем произведенным модельным расчетам $\langle n(r) \rangle$. Далее проводилась аппроксимация полученной радиальной концентрации формулами (1-3).

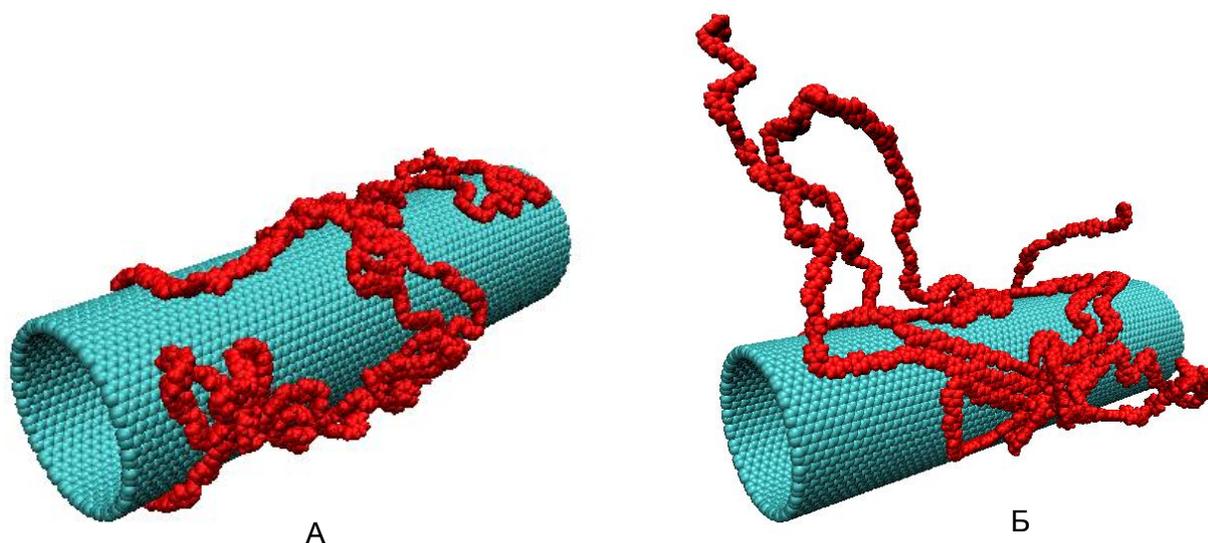


Рис. 1. Макромолекула полифениленвинилена размером 250 звеньев на поверхности углеродной нанотрубки после МД-моделирования в воде (А) и в толуоле (Б)

На рисунке 1 изображена макромолекула полифениленвинилена из 250 звеньев после МД-моделирования на поверхности углеродной нанотрубки в воде спустя 15 нс (рисунок 1А) и в толуоле спустя 30 нс (рисунок 1Б) из одной стартовой конфигурации. Видно, что при МД-моделировании в воде макромо-

лекула полифениленвинилена полностью адсорбировалась на поверхности нанотрубки, а при МД-моделировании в толуоле наблюдается появление значительных по размеру петель макроцепи, которые не адсорбировались на поверхности. Это согласуется с плохой растворимостью полифениленвинилена в воде и хорошей в толуоле.

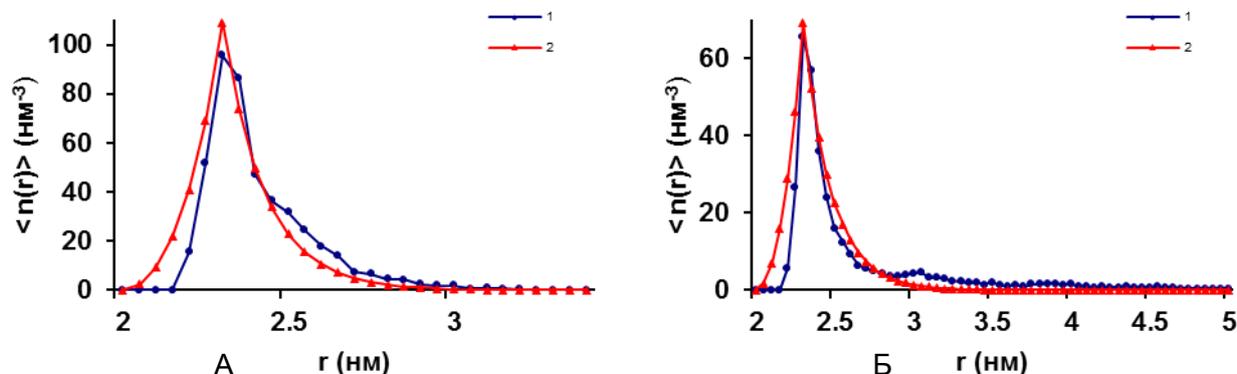


Рис. 2. Радиальная зависимость средней концентрации атомов полифениленвинилена после МД-моделирования в воде (А, 1) и в толуоле (Б, 1), аппроксимирующие кривые (А, 2) и (Б, 2).

На рисунке 2 изображены распределения средней радиальной концентрации атомов полифениленвинилена на поверхности углеродной нанотрубки после МД-моделирования в воде (рисунок 2А) и в толуоле (рисунок 2Б), а также аппроксимирующие кривые к ним согласно формулам (1-3). При МД-моделировании в воде атомы макроцепи удалены от оси нанотрубки максимум на 3.4 нм, максимум радиальной концентрации находится на расстоянии 2.3 нм, а радиальная концентрация при этом достигает значения 95.7 нм^{-3} . Параметры аппроксимирующей кривой: α равен $0.009 \text{ эВ}\cdot\text{нм}$, а параметр q равен 3.7 нм^{-1} .

При МД-моделировании в толуоле атомы полифениленвинилена удалены от оси нанотрубки максимум на 10.7 нм (на рисунке 2Б профиль радиальной концентрации ограничен на расстоянии 5 нм), максимум радиальной концентрации находится на расстоянии 2.3 нм, радиальная концентрация при этом достигает значения 65.8 нм^{-3} . Параметры аппроксимирующей кривой: параметр α равен $0.007 \text{ эВ}\cdot\text{нм}$, а параметр q равен 2.6 нм^{-1} .

Таким образом, конформационные структуры полифениленвинилена на поверхности углеродной нанотрубки при МД-моделировании в воде и толуоле значительно отличаются, что связано с взаимодействием макромолекулы с молекулами толуола.

Данные результаты могут быть использованы для описания особенностей экситон-плазмонного взаимодействия в таких наносистемах, а также при создании разнообразных сенсоров на основе подобных наноструктур.

Список литературы

1. Кучеренко, М.Г. Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии в кластерах с плазмонными наночастицами / М. Г. Кучеренко, В.Н.

Степанов, Н. Ю. Кручинин // *Оптика и спектроскопия. МАИК.* – 2015. – Т. 115, № 1. – С. 86-93.

2. Степанов, В.Н. Влияние углеродных нанотрубок на собственную люминесценцию растворов полифениленвинилена / В.Н. Степанов // *Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: материалы Всероссийской научно-методической конференции.* – Оренбург. – 2017. – С. 1848-1853.

3. Кручинин, Н.Ю. Молекулярно-динамическое моделирование макромолекулы полифениленвинилена на поверхности однослойной углеродной нанотрубки / Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко // *Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: материалы Всероссийской научно-методической конференции.* – Оренбург. – 2017. – С. 1767-1772.

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

5. Кучеренко, М.Г. Кинетика диффузионно-контролируемых фотореакций в приповерхностном слое фуллерен-тубуленовой наночастицы с адсорбированной полимерной цепью / М.Г. Кучеренко, С.В. Измоденова, Т.М. Чмерева, Н.Ю. Кручинин, Н.С. Подрезова // *Вестник ОГУ.* – 2013. – № 9.-С. 100-109.

6. 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. – P. 1781-1802.

7. 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. – P. 671-690.

8. 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. – V. 33. – P. 2451-2468.

9. 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.

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

11. Darden, T. *Particle mesh ewald: An $n \log(n)$ method for ewald sums in large systems* / T. Darden, D. York, L. Pedersen // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98, – P. 10089-10092.