

УДК 541.6:547.12

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ХИТОЗАНА
НА УГЛЕРОДНУЮ НАНОТРУБКУ****Дж. Азимов, Ш. Маматкулов, Н. Тураева, Б.Л. Оксенгендлер, С.Ш. Рашидова***Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан, e-mail: azimov_jt@mail.ru**Статья поступила 30 мая 2011 г.**С доработки — 2 марта 2012 г.*

Предлагаются результаты моделирования процесса адсорбции олигомера хитозана на углеродной нанотрубке (УНТ). Приводятся результаты расчета структурных свойств мономера и димера хитозана с помощью метода функционала плотности для получения оптимальных геометрических параметров и зарядового распределения хитозана. Затем с помощью классической молекулярной динамики рассчитывается энергия связи молекулы хитозана и УНТ. Установлено, что характер взаимодействия между молекулой хитозана и УНТ носит неспецифический характер.

Ключевые слова: углеродная нанотрубка, хитозан, адсорбция, молекулярная динамика.

ВВЕДЕНИЕ

Свойства полимерных растворов и их взаимодействие углеродными нанотрубками (УНТ) интенсивно исследуются последнее десятилетие [1—3]. Это обусловлено тем, что полимеры (особенно заряженные) являются хорошими стабилизаторами микроэмульсий и суспензий и поэтому широко используются в практике. Например, для приготовления и водных, и органических растворов УНТ стали широко использовать нековалентную функционализацию УНТ с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ) или биоактивными полимерами [2, 3]. Среди таких биополимеров особый интерес представляет хитозан, так как он является разновидностью полисахаридов и обладает комплексом свойств уникально подходящих для нанотехнологии [4]. С другой стороны, полимеры — строительный материал для живых организмов и поэтому являются важным объектом биологии и биофизики. Большинство протеинов и нуклеиновых кислот заряжены, и их электростатическое поле влияет на свойства мембран. Из-за присутствия дальнедействующих кулоновских сил свойства заряженных полимеров и их взаимодействие с другими объектами по сравнению с нейтральными полимерами мало изучены. Более того, конденсация противоположно заряженных полимеров и эффект экранирования затрудняют теоретическое рассмотрение таких систем. В данном случае представляется целесообразным использование метода молекулярной динамики, так как он дает возможность изучить и проанализировать структуру и динамику молекул полимеров при различных условиях.

Таким образом, целью данной работы является исследование структурных и энергетических свойств комплексов углеродных нанотрубок при взаимодействии их с молекулой хитозана методом молекулярной динамики.

Параметры взаимодействия атомов для потенциала Леннард-Джонса

Атом	σ , Å	ϵ , кДж/моль	Атом	σ , Å	ϵ , кДж/моль
O (вода)	3,166	0,6502	O (хитозан)	2,7099	0,5858
H (вода)	0,000	0,000	C (хитозан)	3,5999	0,3180
Cl	4,4	0,54	H (хитозан)	2,4200	0,1255
N (хитозан)	3,04	0,29	C (УНТ)	3,85	0,44

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЯ

Взаимодействие полимера с нанотрубками осуществляется различными способами — путем физической (процессы, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса, дипольными взаимодействиями или слабыми водородными связями) или химической адсорбции. Нековалентное взаимодействие нанотрубки с макромолекулой весьма слабо; в случае хемосорбции эффективность такого взаимодействия определяется числом полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности независимо от формы макромолекул. При этом важно не только присутствие в полимере определенных функциональных групп, но и их интенсивное взаимодействие с поверхностными атомами нанотрубки, например, в качестве доноров электронов. В настоящей работе исследована физическая адсорбция молекулы хитозана на нанотрубку. Структура молекулы хитозана и плотность электронного распределения ее атомов были определены квантово-химическим методом с помощью программного пакета GAUSSIAN03 [5]. Структура молекулы была оптимизирована методом B3LYP [6] в различных комбинациях базисных волновых функций 6-31G**, 6-31++G**. Параметры взаимодействия и парциальные заряды, использованные в работе, приведены на рис. 4 и в таблице. Взаимодействия между молекулами воды, молекулой хитозана и УНТ рассчитаны парным потенциалом V_{ij} , который был представлен как сумма потенциалов Леннард-Джонса и кулоновских:

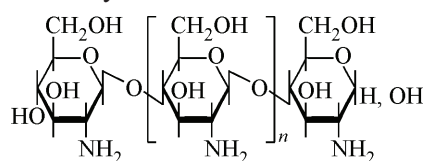
$$V_{ij}(r_{ij}) = V_{ij}^{el}(r_{ij}) + V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где q_i и q_j — заряды атомов i и j ; r_{ij} — расстояние между атомами. Параметры σ — ван-дер-ваальсовы диаметр и ϵ — глубина потенциальной ямы V^{LJ} определяются из экспериментальных данных по рассеянию нейтронов или по энергии сольватации. Для парных взаимодействий атомов параметры определялись правилом Лоренца—Бертелота:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}. \quad (2)$$

Химическая структура хитозана показана на рис. 1. Большое количество аминогрупп в молекуле хитозана определяет его свойство связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд, поэтому хитозан является прекрасным катионитом.

Структурные и энергетические свойства молекулы хитозана и нанотрубки были изучены с помощью классической молекулярной динамики с помощью программы GROMACS 4.0 [6]. В качестве молекул хитозана выбраны 6 олигомеров хитозана, состоящих из 8 мономеров. Для изучения влияния молекул хитозана на энергетический спектр УНТ рассмотрена нанотрубка с хиральностью (11,0). Углеродная нанотрубка длиной 16,78 Å и диаметром 8,5 Å была размещена в центре кубического бокса размером 30×30×30 Å, и молекулы хитозана расположены рядом с нанотрубкой на расстоянии 8—10 Å от линии, проходящей по центру нанотрубки. После этого кубический бокс был заполнен молекулами воды, предварительно отрелаксированными



до равновесного состояния. Так как молекула хитозана протонирована и имеет положительный заряд, для нейтрализа-

Рис. 1. Химическая структура хитозана

Рис. 2. Комплекс УНТ и хитозана

ции в систему добавлены отрицательные ионы Cl^- . В расчетах энергии растворяемых молекул для воды использована усовершенствованная простая точно-заряженная (SPC/E) модель, которая хорошо описывает структурные и термодинамические свойства чистой воды в широких пределах температур и давлений. Длина ковалентной связи атомов кислорода и водорода фиксирована на $1,0 \text{ \AA}$, и угол связи составляет $109,47^\circ$, так что геометрия SPC/E модели воды представлена как жесткая структура с парциальными зарядами у атома кислорода $-0,8476e$ и водорода $+0,4238e$. Параметры взаимодействия Леннард-Джонса определялись правилом Лоренца—Бертелота. Расчеты проводились при постоянном давлении и температуре с алгоритмом баростатирования и термостатирования Берендсена в кубическом боксе, заполненном 3000 молекулами воды.

Из-за цилиндрической симметрии и эффекта экранизации внешних электрических полей нанотрубок парциальный заряд атомов углерода в нанотрубке близок к нулю [7, 8]. Поэтому в работах, где исследуются свойства нанотрубок и взаимодействие их с другими веществами методом классической молекулярной динамики, углеродные атомы в нанотрубках моделируются как нейтральные частицы, взаимодействующие с другими атомами через потенциал Леннард-Джонса, и электростатические взаимодействия не учитываются. Действительно, квантово-химические расчеты показали, что только углеродные нанотрубки с открытыми концами имеют дипольный момент, и, соответственно, парциальные заряды имеют только первые два атома углерода на концах (начало) трубки, и далее, начиная с третьего атома нанотрубки к середине нанотрубки, наблюдается экспоненциальный спад зарядового распределения [9]. Однослойная нанотрубка может приобретать дипольный момент только в результате деформации, химической адсорбции других атомов (таких как водород или фтор) на атомах углерода и на ее открытых концах. Некоторые модели включают электростатическое взаимодействие между парциальными зарядами молекул воды и квадрупольным моментом атомов углерода в нанотрубке. Однако, как было показано в работе [10], вклад электростатического взаимодействия благодаря квадрупольному моменту к энергии системы и эффектам адсорбции молекул на поверхностях нанотрубок незначителен и, как правило, его значением можно пренебречь.

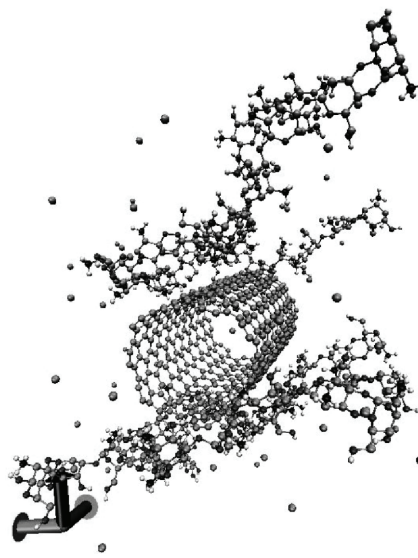
Таким образом, атомы углерода в нанотрубке были моделированы как нейтральные частицы, и параметры взаимодействия для атомов УНТ в потенциале Леннард-Джонса мы брали из работы [11] (см. таблицу).

Уравнения движения решали по алгоритму Верлета с временным шагом 1 фс. Дальнедействующие кулоновские силы рассчитаны с использованием метода Эвальда (PME) с точностью $1 \cdot 10^{-6}$, и все межмолекулярные взаимодействия внутри бокса были рассчитаны внутри сферы с радиусом $R_{\text{cutoff}} = 9 \text{ \AA}$. Равновесное состояние системы достигалось за 50 пс, и эту процедуру повторяли для каждой системы перед расчетом термодинамических параметров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами были получены равновесные конфигурации мономера и димера молекулы хитозана. Достоверность полученных результатов были проверены расчетом колебательных спектров (рис. 3) молекул хитозана и сравнением их с экспериментальными данными [4].

Как видно из рис. 3, интенсивность колебаний имеет максимум при 1100 см^{-1} , что хорошо совпадает с экспериментальным значением колебательной частоты связи C—O—C (1070 см^{-1}) и максимумом интенсивности. Остальные характерные колебательные частоты (см^{-1}) при 1366 (1390), 1453 (1430), 1674 (1600), 2960 (2950), 3542 (3490) тоже удовлетворительно описывают



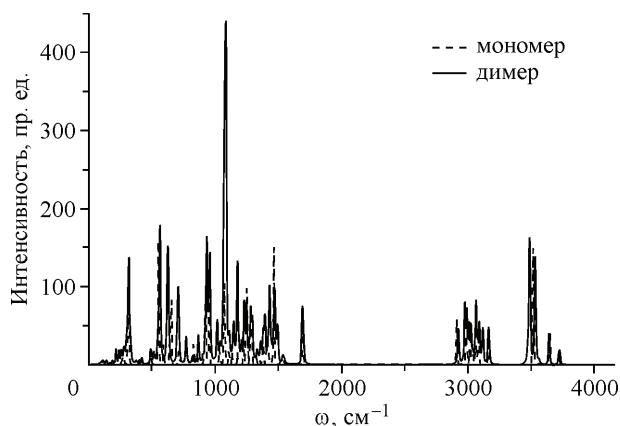


Рис. 3. Колебательные спектры молекулы хитозана для мономера и димера

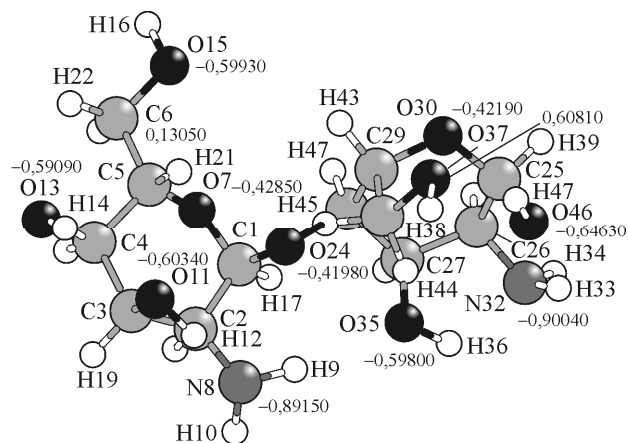
картину колебательных уровней молекулы хитозана (в скобках приведены экспериментальные значения).

Результаты по вычислению зарядового распределения молекулы хитозана представлены на рис. 4. Видно, что амидные группы N ($-0,89150e$) имеют сравнительно большой отрицательный заряд по сравнению с группой OH.

На рис. 5 представлены радиальные функции распределения атома O из группы CH_2OH (а) и атома N аминокруппы хитозана (б) с УНТ. Результаты показывают, что УНТ в основном взаимодействует с двумя группами хитозана — кислородом из группы CH_2OH и азотом аминокруппы. Причем равновесное расстояние между УНТ и кислородом порядка 5 \AA , а между УНТ и азотом — 6 \AA . При изменении температуры радиальное распределение изменяется заметно для случая взаимодействия УНТ с азотом, а именно: при понижении температуры появляются два равновесных расстояния — 6 и 10 \AA . Как известно, углеродные нанотрубки являются гидрофобными, и с ростом температуры наблюдается усиление гидрофобного эффекта, в результате чего полимерная молекула притягивается к нанотрубке. С понижением температуры молекуле хитозана выгоднее находиться в водном окружении, чем на поверхности нанотрубки. На самом деле, притяжение, которое носит ион-индуцированный дипольный характер, всегда обратно пропорционально относительной диэлектрической проницаемости среды (в нашем случае водная среда). Как известно, диэлектрическая проницаемость воды, обусловленная ориентационной поляризуемостью, выражается через функцию Ланжевена $L(x)$ следующим образом:

$$\varepsilon = 1 + \frac{Np}{\varepsilon_0 E} L(x), \quad (3)$$

где p — дипольный момент одной молекулы воды; N — число молекул воды в единице объема; E — внешнее поле (в нашем случае это поле между ионом хитозана и индуцированным диполем УНТ); $x = pE/kT$ [12]. Как видно из этого выражения, диэлектрическая проницаемость среды возрастает с уменьшением температуры. Физически это означает, что с уменьшением температуры происходит упорядочение диполей среды, что может быть выражено как уменьшение энтропии системы диполей. Некоторые авторы об этом говорят (Мотт и Герни) как об изменении энтропийного барьера с температурой. Рост диэлектрической проницаемости среды с понижением температуры ослабляет притяжение между хитозаном и УНТ.



С помощью результатов моделирования по энергетическим параметрам была вычислена энергия связи УНТ с молекулой хитозана. Для этого был использован следующий алгоритм вычисления. Полная энергия всей системы определяется как сумма всех полных энергий отдельных компонент (хитозан, УНТ, вода, ионы) и парных взаимодействий между этими компонентами, т.е.

Рис. 4. Димер молекулы хитозана с зарядовым распределением на атомах (значения зарядов представлены в единицах элементарного заряда)

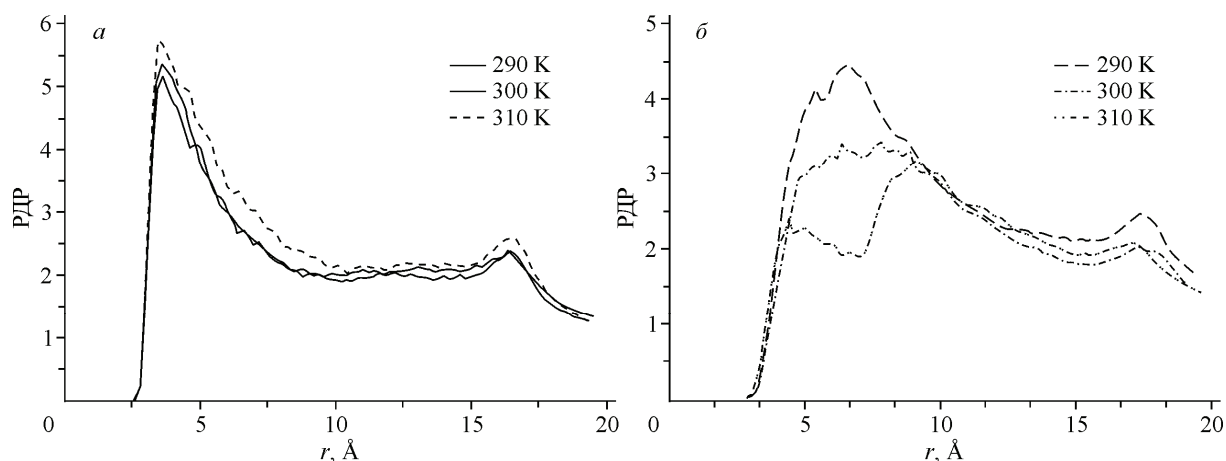


Рис. 5. Радиальные функции распределения атома кислорода из группы CH_2OH (а) и атома N хитозана (б) при взаимодействии с УНТ

$$E_{\text{tot}} = E^{\text{хит}} + E^{\text{УНТ}} + E^{\text{вода}} + E^{\text{ион}} + E^{\text{хит/УНТ}} + E^{\text{хит/вода}} + E^{\text{хит/ион}} + E^{\text{УНТ/вода}} + E^{\text{УНТ/ион}} + E^{\text{вода/ион}} \quad (4)$$

Энергию связи УНТ и хитозана можно посчитать исключением из системы воды и ионов. Соответствующий ансамбль "УНТ+хитозан" создается исключением из глобальной системы ионов хлора и молекул воды оптимизированной конформации, и соответствующая энергия из полной энергии $E^{\text{УНТ/хит}}$ вычисляется без дальнейшей минимизации. Затем из этого ансамбля удаляется хитозан, и соответствующая энергия $E^{\text{УНТ}}$ изолированной УНТ вычисляется. Затем из ансамбля "УНТ+хитозан" удаляется УНТ, и соответствующая энергия хитозана $E^{\text{хит}}$ вычисляется. Следовательно, энергия связи между полимерной матрицей и УНТ может быть вычислена согласно следующему выражению:

$$E_{\text{bind}}^{\text{УНТ/хит}} = -E^{\text{хит/УНТ}} = E^{\text{хит}} + E^{\text{УНТ}} - E^{\text{УНТ/хит}} \quad (5)$$

Значения полных энергий хитозана, УНТ и комплекса УНТ+хитозан и энергии связи хитозана с УНТ, вычисленной на основе уравнения (5), приведены ниже.

$E^{\text{УНТ/хит}}$, кДж/моль	$E^{\text{УНТ}}$, кДж/моль	$E^{\text{хит}}$, кДж/моль	$E_{\text{bind}}^{\text{УНТ/хит}}$, кДж/моль
$2,23996 \cdot 10^4$	$2,09742 \cdot 10^3$	$2,08216 \cdot 10^4$	500

Средняя энергия связи одной молекулы хитозана с УНТ равна $500 \text{ кДж/моль} : 6 \approx 83 \text{ эВ} : 6 \approx 13,8 \text{ эВ}$. Учитывая то, что в мономере хитозана две группы (гидроксильная и амина) взаимодействуют с УНТ, то по значению энергии связи можно сказать, что межмолекулярное взаимодействие между хитозаном и УНТ носит неспецифический характер.

Таким образом, в данной работе процесс адсорбции молекул хитозана на УНТ промоделирован с помощью классической молекулярной динамики в программе GROMACS. На основе полных энергий системы "раствор+хитозан+УНТ" была рассчитана энергия связи мономера хитозана и УНТ методом постепенного исключения из глобальной системы отдельных компонент, которая, как оказалось, численно равна $0,83 \text{ эВ}$. Как показывают результаты по температурной зависимости радиальной функции распределения молекулы хитозана, при низких температурах притяжение хитозана к нанотрубке ослабляется. С понижением температуры молекуле хитозана выгоднее находиться в водном окружении, чем на поверхности нанотрубки. Это указывает на энтропийный характер адсорбции полимерной молекулы на поверхности нанотрубки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003.
2. Vaisman L. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2006. – **128-130**. – P. 37.
3. Ozaki T. // Phys. Rev. B. – 2003. – **67**. – P. 155108.
4. Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю. Хитин и хитозан Bombyx mori. – Ташкент: Фан, 2009.
5. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel et al. GAUSSIAN 03, Rev. A.7. – Pittsburg: Gaussian, Inc., 2003.
6. Van der Spoel D., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Hess B., Feenstra K.A., van Drunen R., Lindahl E., Berendsen H.J.C. Gromacs User Manual, version 3.1.1. – University of Groningen: Groningen, The Netherlands, 2002; www.gromacs.org.
7. Hansong Cheng, Alan C. Cooper, Guido P. Pez, Milen K. Kostov, Pamela Piotrowski, Steven J. Stuart // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 3780 – 3786.
8. Werder T., Walther J.H., Jaffe R.L., Halicioglu T., Koumoutsakos P. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**. – P. 1345 – 1352.
9. Deyu Lu, Yan Li, Umberto Ravaioli, Klaus Schulten // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 11461 – 11467.
10. Walther J.H., Jaffe R., Halicioglu T., Koumoutsakos P. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**. – P. 9980 – 9987.
11. Rapp A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard III W.A., Skiff W.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – **114**, N 25. – P. 10024 – 10035.
12. Куттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Мир, 1978.