

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра математической теории
упругости и биомеханики

**Численное исследование механических свойств монослоёв с
вкраплениями методом молекулярной механики**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 237 группы

направления 01.04.03 – Механика и математическое моделирование

механико-математического факультета

Павленко Дмитрия Олеговича

Научный руководитель
доцент, к.ф.-м.н.

подпись, дата

Р.А. Сафонов

Зав. кафедрой
д.ф.-м.н., профессор

подпись, дата

Л.Ю. Коссович

Саратов 2019

Введение

Развитие нанoeлектроники возродило и интенсивно стимулирует интерес к технологии и пленкам Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) [1]. Прежде всего привлекают возможности технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), которые могут обеспечить контролируемое поштучное нанесение мономолекулярных слоев (монослоев, МС), а также перспективы практического применения ПЛБ в элементах микро- и нанoeлектроники [2].

Технология ЛБ основана на самоорганизации молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела вода-воздух в двумерно упорядоченный ленгмюровский монослой, который может быть перенесен на твердые подложки с сохранением своей структуры. По мнению авторов [3] технология ЛБ до настоящего времени является основной, и, по-видимому, единственной, с помощью которой на твердые подложки можно наносить сплошные ориентированные органические пленки известной и контролируемой толщины (до единиц ангстрем).

Вследствие особенностей строения молекул органических веществ эти слои имеют большое многообразие свойств как с химической точки зрения (химического строения, конформационного разнообразия), так и физической (разнообразие вариантов кристаллической структуры для одного и того же вещества, оптических и электрических свойств и т. д.).

Уже сейчас ПЛБ находят разнообразное практическое применение в различных областях науки и техники, таких как электроника, оптика, прикладная химия, микромеханика, биосенсоры и датчики, что говорит об **актуальности ПЛБ**.

Классическими веществами, применяемыми в технологии ЛБ, являются жирные кислоты и их соли. Специфика строения молекул жирных кислот определяет их способность образовывать стабильные МС на водной поверхности и способность к самоорганизации.

В данной работе рассматривается численное моделирование монослоев с применением методов молекулярной механики (ММ) [4] и метода ЛБ.

Целью данной работы является исследование механических свойств монослоёв с вкраплениями методом молекулярной механики.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Построение силового потенциала для исследуемых молекул
2. Создание начального положения молекулярной модели
3. Разработка приложения для симуляции
4. Проведение вычислительных экспериментов по монослою
5. Исследование сборки монослоёв с вкраплениями

Объектами исследования являются биологические макро- и нанообъекты, такие как клеточная мембрана и гликокаликс, которые представляют собой ансамбль одинаково ориентированных молекул, расположенных в одной плоскости. Такая структура называется монослоем. Свойства монослоев определяют ход таких процессов, как проникновение веществ внутрь клеток, взаимодействие кровяных телец с клетками стенки сосуда и т.п.

Научная новизна.

1. Получены монослои с вкраплениями нафталина в монослой арахидоновой кислоты;
2. Выявлено фазовое поведение монослоя, которое определяется физическими и химическими свойствами амфифильных молекул;
3. Исследования показали, что при уменьшении площади занятой молекулами движущимся барьером молекулы арахидоновой кислоты начинают выталкивать молекулы нафталина.

Научная значимость состоит в создании математических моделей монослоев и исследования их свойств, что является актуальной и значимой проблемой для понимания механизмов фильтрации и отложения липопротеидов низкой плотности в сосудистой стенке.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников, включающего 41 наименование. Работа изложена на 58 листах машинописного

текста, содержит 22 рисунка.

Данная магистерская работа включает в себя следующие главы:

1. Методы моделирования молекулярной механики;
2. Методы моделирования молекулярной динамики;
3. Инструменты обработки данных;
4. Метод Ленгмюра-Блоджетт;
5. Создания молекулярно-механических моделей.

Основное содержание

Во введении обосновывается важность компьютерного моделирования и актуальность применения технологии и пленок ЛБ.

Первая глава посвящена методам моделирования молекулярной механики, она состоит из трех разделов.

В первом разделе первой главы дана основная идея молекулярной механики. Согласно этой идее, все атомы в системе связаны механическими пружинами, которые контролируют длину ковалентных связей, углы, образуемые ковалентными связями, вращения вокруг связей и т.д. Атомы взаимодействуют между собой согласно классическим невалентным потенциалам, которые определяют невалентные атомарные силы. Математически, это описание требует составления потенциальной функции, которая включает в себя исключительно классические величины.

Про функцию потенциальной энергии, которую называют силовым полем, рассказывается во втором разделе первой главы. Эта функция используется для того, чтобы вычислить энергию системы, а также определить силы взаимодействия между входящими в неё атомами.

В третьем разделе первой главы описывается процесс минимизации энергии и нагрев системы. Полученная в результате минимизации энергии конформация, таким образом, должна быть «нагрета» до физиологической или экспериментальной температуры.

Вторая глава посвящена методам моделирования молекулярной динамики (МД), которая состоит из пяти разделов.

В первом разделе второй главы описывается идея МД. В методе МД для описания движения атомов применяется классическая механика, силы межатомного взаимодействия представляются в форме потенциальных сил.

Моделирование методом МД требует подбора силового поля, корректно описывающего все типы взаимодействий в исследуемых системах, поскольку различия в наборах потенциальных функций и их параметров между различными силовыми полями могут влиять на абсолютные значения макроскопических характеристик систем, определяемых по результатам компьютерного моделирования. В данной магистерской работе используется силовое поле Amber, описание которого приводится во втором разделе второй главы, где дается формула полной энергии системы.

Метод МД используется для моделирования статистических свойств реальной системы. Система, используемая для генерации статистических свойств, называется статистическим ансамблем, про который рассказывается в третьем разделе второй главы.

В четвертом разделе второй главы описываются начальные и граничные условия.

В пятом разделе второй главы приводятся численные схемы.

Третья глава посвящена инструментам обработки данных, состоит из 3 разделов.

Для того чтобы начать работу с молекулой, необходимо получить её трёхмерную структуру. Один из самых популярных источников – база данных белковых структур. Наиболее популярным форматом файла координат атомов молекулярной системы является формат .pdb, о котором рассказывается в первом разделе третьей главы.

Во втором разделе третьей главы рассказывается о программном пакете Packmol, описывается математическая модель и метод оптимизации.

В третьем разделе третьей главы описывается инструмент для молекулярного моделирования OpenMM, который нужен для запуска

симуляции.

Четвертая глава посвящена методу Ленгмюра-Блоджетт.

В пятой главе описывается создание молекулярно-механических моделей. Данная глава состоит из четырех разделов.

В первом разделе пятой главы дается описание амфифильных молекул. По критерию взаимодействия с водой молекулы можно разделить на гидрофильные, которые испытывают притяжение к водному слою, и гидрофобные (отталкиваются от воды). Для образования монослоя требуется, чтобы базовые молекулы обладали амфифильными свойствами, т. е. имели как гидрофильную, так и гидрофобную часть. Как правило, в качестве гидрофильной части выступает, так называемая, «головка» молекулы, обладающая электрическим дипольным моментом, а гидрофобными является один (рисунок 1,а) или несколько «хвостов» (рисунок 1,б), представляющие собой углеводородные цепочки. При образовании монослоя гидрофильные части молекул частично погружаются в воду, а гидрофобные хвосты располагаются над водой в виде упорядоченной структуры (рисунок 2).



а)



б)

Рисунок 1 – Базовая молекула: а) с

одним хвостом; б) с несколькими
хвостами

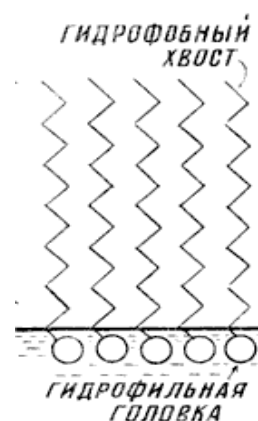


Рисунок 2 – Схема монослоя

Во втором разделе пятой главы рассказывается про схему метода Ленгмюра-Блоджетт.

Одним из методов экспериментального получения монослоев является метод Ленгмюра-Блоджетт [5]. Пример установки, используемой для

реализации этого метода, приведен на рисунке 3. В соответствии с этим методом на водную основу (ванна) наносится слой базовых молекул. По обе стороны от этого слоя расположены барьеры. Подвижным может быть как один из барьеров, так и оба. Подвижный барьер (подвижные барьеры) приводится в движение, сжимая распределенные по поверхности воды базовые молекулы. По мере уменьшения занятой веществом площади взаимное расположение молекул становится более упорядоченным. Сила, необходимая для дальнейшего сжатия вещества, увеличивается.

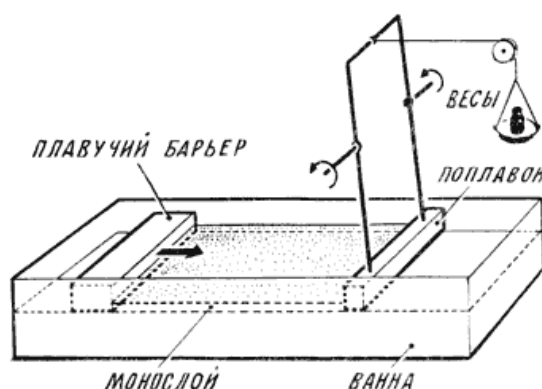


Рисунок 3 – Пример установки Ленгмюра-Блоджетт

В результате описанного процесса изначально хаотично распределенные по поверхности воды молекулы оказываются организованными в упорядоченную структуру монослоя.

В третьем разделе пятой главы описывается создание начальной молекулярной модели.

В качестве базовой молекулы была выбрана арахидоновая кислота, как одно из наиболее простых веществ с амфифильными свойствами. Построенная модель молекулы арахидоновой кислоты в силовом поле Amber представлена на рисунке 4. В качестве вкраплений выбрана молекула нафталина, молекулярно-механическая модель которой представлена на рисунке 5.

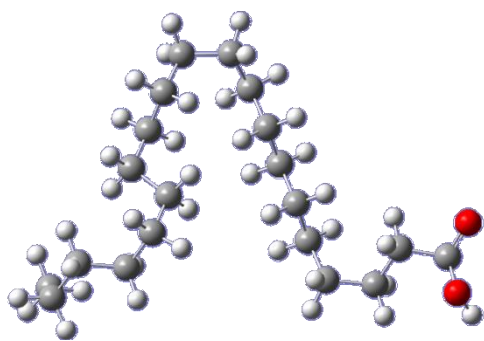


Рисунок 4 – Модель арахидиновой кислоты

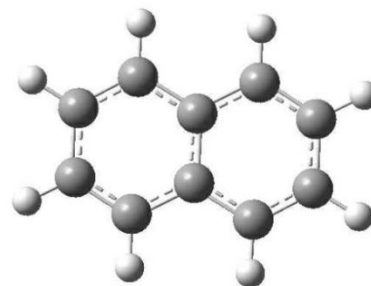


Рисунок 5 – Модель нафталина

Оптимизация геометрии и вычисление распределения частичных зарядов по атомам было проведено с использованием программного пакета Gaussian. Построенная модель была импортирована в программный пакет для молекулярно-динамических вычислений OpenMM.

С использованием программного пакета Packmol была построена молекулярная модель, соответствующая технологии Ленгмюра-Блоджетт. Водная подложка и слой хаотично распределенных над ней молекул арахидиновой кислоты, которые изображены на рисунке 6, были помещены в контейнер, имеющий вид прямоугольного параллелепипеда без верхней стенки, представленный на рисунке 7. Часть боковой стенки контейнера, расположенная выше уровня воды, выделена в отдельный объект для использования в качестве подвижного барьера. Стенки контейнера сформированы из планарных гексагональных элементов, в узлах которых расположены искусственно утяжеленные атомы инертного газа (гелий).

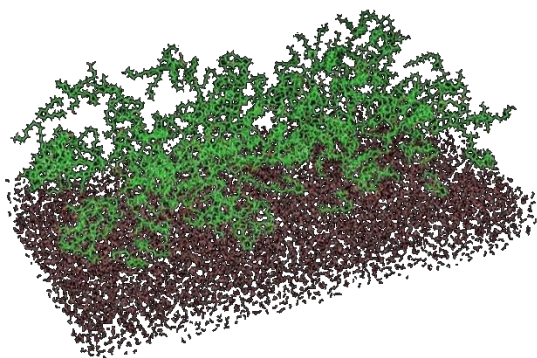


Рисунок 6 – Слой молекул арахидиновой кислоты и водная подложка

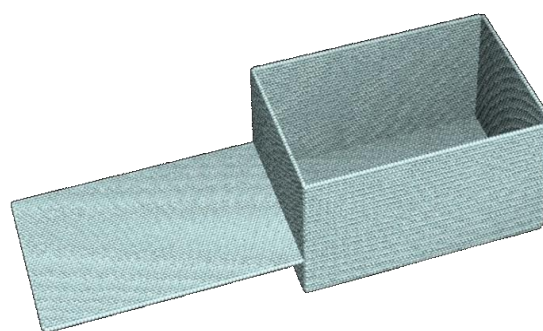


Рисунок 7 – Модель контейнера

В четвертом разделе пятой главы описана схема симуляции и результаты.

Движение системы, помимо сил внутреннего взаимодействия между частицами, задавалось полем силы тяжести. Кроме этого, на каждый атом контейнера действует силовое поле, потенциал которого имеет вид:

$$\varphi_i(x, y, z) = C \left[(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2 \right], \quad (1)$$

где C – весовой коэффициент;

(x, y, z) – точка, в которой вычисляется значение потенциала;

(x_i, y_i, z_i) – начальная позиция атома.

Очевидно, что если атом находится в своей начальной позиции, действующая на него сила равна нулю. При удалении от этого положения сила возрастает.

Для реализации движения подвижного барьера использовался потенциал схожего вида:

$$\psi_i(x, y, z) = C \left[(x - x_i)^2 + (y - y_i - Y)^2 + (z - z_i)^2 \right], \quad (2)$$

где Y – величина смещения барьера.

Моделирование проводилось при температуре 300 К. На начальном этапе проводилась минимизация энергии системы, и в течение t некоторого периода времени (до установления стационарного состояния) моделирование велось без движения барьера. Критерием установления стационарного состояния было снижение средней температуры системы до 300 К.

После установления системы проводится постепенное пошаговое изменение параметра Y , вызывающее сдвиг подвижного барьера. После каждого смещения температура системы увеличивается в ответ на увеличение давления. Следующий шаг перемещения барьера проводится после возврата температуры к нормальному состоянию.

В результате описанной процедуры, изначально хаотично расположенные над поверхностью воды молекулы составили строго упорядоченную структуру, что видно на рисунке 8. Стоит отметить, что на крае, противоположном подвижному барьеру, структура слоя несколько нарушена, поскольку там

влияние давления, создаваемое барьером, минимально. Вследствие этого, молекулам энергетически более выгодно горизонтальное расположение, минимизирующее потенциальную энергию силы тяжести.

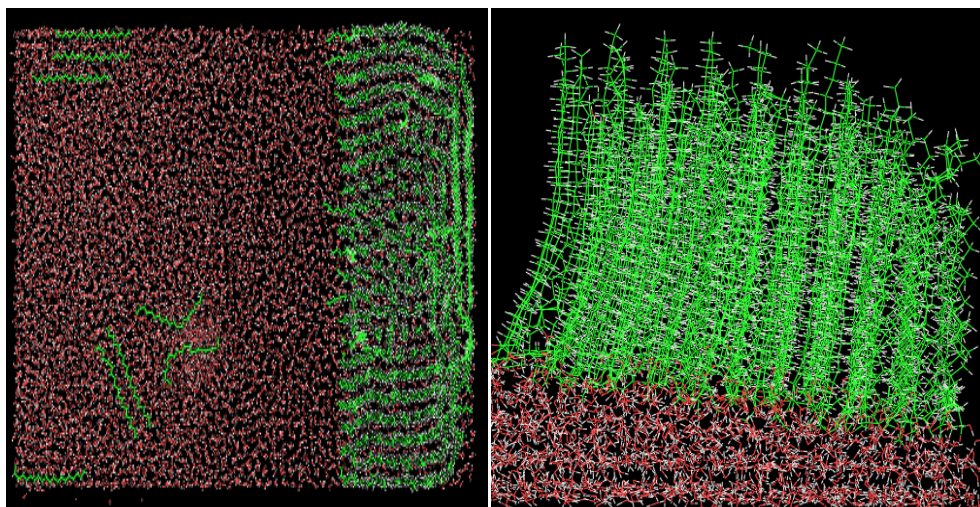


Рисунок 8 – Образовавшийся монослой

Для исследования механических свойств монослоёв помимо базовой молекулы арахидиновой кислоты была добавлена молекула нафталина. Водная подложка и слой хаотично распределенных над ней молекул арахидиновой кислоты и нафталина были помещены в контейнер, как показано на рисунке 9.

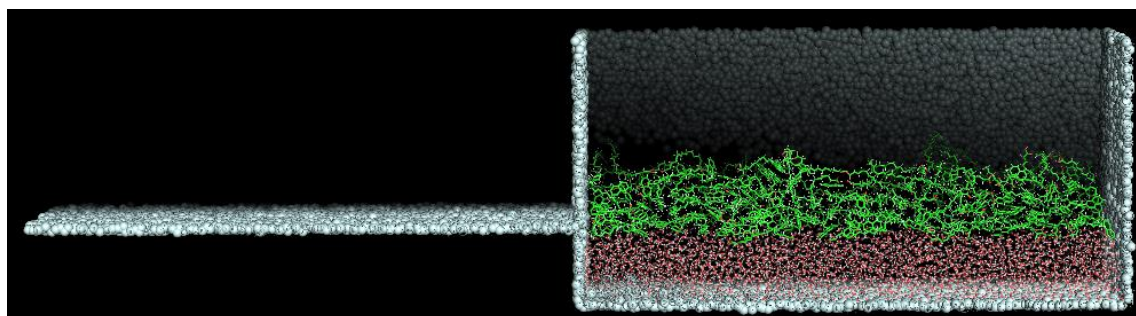


Рисунок 9 – Модель контейнера, включающая в себя водную подложку и распределенных над ней молекул арахидиновой кислоты и нафталина

На начальном этапе проводилась минимизация энергии системы и в течение некоторого периода времени (до установления стационарного состояния) моделирование велось без движения барьера. После установления системы, проводится постепенное пошаговое изменение параметра, вызывающее сдвиг подвижного барьера. В результате описанной процедуры, изначально хаотично расположенные над поверхностью воды молекулы

арахиновой кислоты образовали монослой (рисунок 10). Поскольку силовые поля молекулярной динамики содержат отталкивающие составляющие, которые резко возрастают при малых расстояниях между атомами, при сдвиге подвижного барьера базовые молекулы арахидоновой кислоты выталкивали молекулы нафталина. Отталкивание других молекул является одним из механических свойств монослоев.

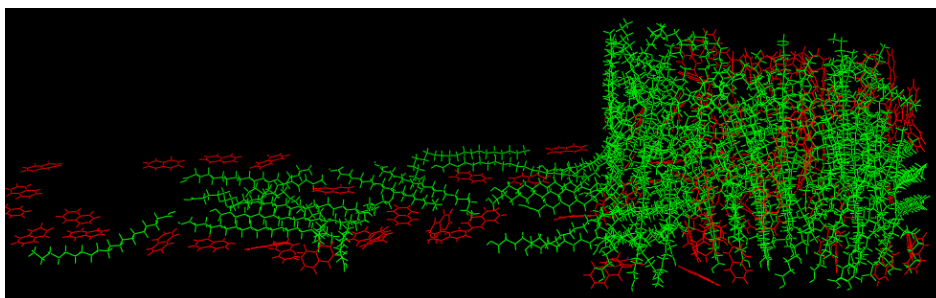


Рисунок 10 – Образовавшийся монослой с нафталином

Заключение

В данной работе получены и исследованы монослои с вкраплениями методом молекулярной механики. В результате проведенных вычислительных экспериментов можно сделать вывод о применимости предложенной методики для создания математических молекулярных моделей монослоев. Результаты исследования достоверны и согласуются с экспериментальными работами [1].

Выявлено фазовое поведение монослоя, которое определяется физическими и химическими свойствами амфифильных молекул. При небольшом количестве вещества на поверхности жидкости мономолекулярный слой не является сплошным, его молекулы практически не взаимодействуют друг с другом, их хвосты над поверхностью воды ориентированы произвольно. Такую фазу можно считать двумерным газом. По мере уменьшения занятой площади амфифильными молекулами, они сначала сближаются и начинают взаимодействовать, оставаясь хаотически ориентированными. Такую фазу можно назвать двумерной жидкостью. При дальнейшем сжатии монослоя жидкая фаза переходит жидкокристаллическую, а затем в твердую фазу.

Исследования вкраплений молекул нафталина в монослой арахидоновой кислоты показали, что при уменьшении площади занятой молекулами

движущимся барьером молекулы арахидоновой кислоты начинают выталкивать молекулы нафталина. Поскольку силовые поля молекулярной динамики содержат отталкивающие составляющие, которые резко возрастают при малых расстояниях между атомами, при сдвиге подвижного барьера.

Методика не ограничена использованием в качестве базовой молекулы арахидоновой кислоты и может применяться для моделирования слоев различной конфигурации, в том числе основанных на нескольких базовых молекулах.

Список использованных источников

- 1 Ковальчук, М. В. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт / М. В. Ковальчук, В. В. Ключковская, Л. А. Фейгин // Природа, 2003. – №11. – С. 11-19.
- 2 Binks, B. Insoluble monolayers of weakly ionising low molar mass materials and their deposition to form Langmuir-Blodgett multilayers / B. Binks // *Advanced in Colloid and Interfaces Science*. – 1991. – Vol. 34. – P. 343-432.
- 3 Львов, Ю. М. Ленгмюровские пленки - получение, структура, некоторые применения / Ю. М. Львов, Л. А. Фейгин // *Кристаллография*. – 1987. – Т. 32, № 3. – С. 800-815.
- 4 Schlick, T. *Molecular Modeling and Simulation. An Interdisciplinary Guide* / T. Schlick – N.Y. : Springer, 2006. – 635 p.
- 5 Langmuir–Blodgett film [Электронный ресурс]: свободная энциклопедия / текст доступен по лицензии Creative Commons Attribution-ShareAlike; Wikimedia Foundation, Inc, некоммерческой организации. – Wikipedia®, 2001- . URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Langmuir%E2%80%93Blodgett_film (дата обращения: 25.02.2019). – Загл. с экрана. – Последнее изменение страницы: 09:16, 10 апреля 2019 года. – Яз. рус.