



УДК 539.2.21  
ББК 30.6

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ РЕТИНОЛА И МОЛЕКУЛ ВОДЫ В НАНОПРОСТРАНСТВЕ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ

О.Е. Глухова, И.Н. Салий, В.В. Нечаев, М.М. Слепченко

В данной работе представлены результаты моделирования позиционирования и поведения молекулы ретинола *in vitro* в нанопространстве углеродной нанотрубки, а также результаты моделирования динамики молекулы воды в нанопространстве углеродной нанотрубки. Установлено, что оптимальными по энергии гибридными соединениями являются комплекс ретинол@трубка (16, 0) и ретинол- $C_{60}$ @трубка (11, 11). Выявлено, что молекула ретинол- $C_{60}$  будет вращаться в трубке (11, 11) с наибольшей вероятностью. Индивидуальная молекула ретинола вращаться не будет по причине наличия сильного ван-дер-ваальсового притяжения стенок трубки (16, 0). С помощью метода молекулярной механики обнаружена способность нанотрубок втягивать молекулы воды и удерживать их внутри себя за счет ван-дер-ваальсового притяжения.

**Ключевые слова:** ретинол@трубка, ретинол- $C_{60}$ @трубка, нанопространство, взаимодействие Ван-дер-Ваальса, углеродная нанотрубка.

### 1. Математическая модель ретинола в нанопространстве

Ретинол моделировался *in vitro* в нанотрубках различной хиральности и различных размеров с целью определения трубки оптимального строения, которая обеспечила бы минимальное значение энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия молекулы ретинола со стенками трубок. Были рассмотрены трубки типа *кресло* (9, 9), (10, 10), (11, 11), (12, 12) и типа *зигзаг* (15, 0), (16, 0), (17, 0), (18, 0), (19, 0), (20, 0) одинаковой длины  $\sim 3,69$  нм.

Атомная структура молекулы ретинола была рассчитана методом функционала плотности с использованием хорошо зарекомендовавшего себя приближения для обменно-корреляционного взаимодействия V3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr). Были применены валентно-расщепленный базис гауссовых функций трехэкспоненциального качества

6-311G ( $d, p$ ) с добавлением поляризационных функций ( $d$ ) на тяжелых атомах и ( $p$ ) на водороде, процедура самосогласования с повышенными критериями сходимости (scf=tight), наиболее частая сетка для трехмерного численного интегрирования (grid=ultrafine). Использована программа Gaussian 03. Полученная атомная структура ретинола представлена на рисунке 1. На рисунке хорошо видно неплоское кольцо из атомов углерода, что подтверждается экспериментальными данными.

Энергетическая поверхность ван-дер-ваальсового взаимодействия молекулы ретинола со стенками трубками рассчитывается с помощью потенциала Леннарда-Джонса:

$$U_{ij} = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}$$

где  $r$  – расстояние между взаимодействующими атомами  $i$  и  $j$ ,  $C_{12}$  и  $C_6$  – постоянные, характеризующие взаимодействующие атомы. Используются константы, применяющиеся в программе AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) для описания силовых полей биоструктур.

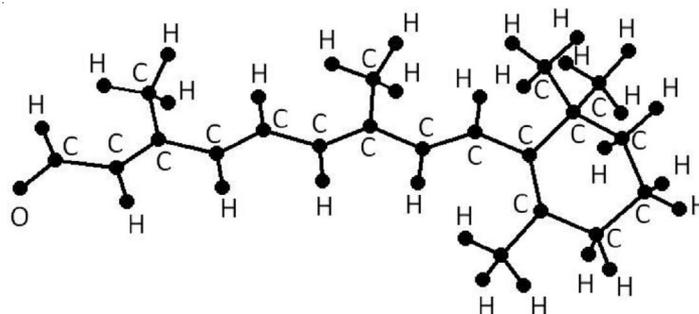


Рис. 1. Молекула ретинола

Рассмотрены индивидуальная молекула ретинола и комплекс ретинол- $C_{60}$ . В таблице 1 приведены значения глубокого минимума энергетической поверхности энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия нанообъектов с различными нанотрубками, а также указано расстояние, на котором находится потенциальная яма от оси симметрии трубки. Оптимальными с энергетической точки зрения гибридными соединениями являются комплекс ретинол@трубка (16, 0) и ретинол- $C_{60}$ @трубка (11, 11). Конфигурации комплексов представлены на рисунке 2а и 2в. Энергетическая поверхность взаимодействия ретинола с нанотрубкой и при смещении ретинола от оси тубуса (ось  $Z$ ) и одновременным вращением вокруг оси  $Z$  представлены на рисунке 2б, 2г.

Для свободного вращения молекулы в нанополюсти трубки необходимо, чтобы величина вращательного барьера не превышала нескольких сотых долей электрон-вольта. Рассмотрено вращение молекулы ретинола в трубке (16, 0) и комплекса ретинол- $C_{60}$  в трубке (11, 11) вокруг оси симметрии трубки (ось  $Z$ ). Графики изменения энергии взаимодействия молекул со стен-

ками трубок показаны на рисунке 3: вращательный барьер для ретинола в трубке (16, 0) составляет  $\sim 16$  эВ. Такая большая высота барьера дает основание утверждать, что вращение ретинола в трубке (16, 0) исключено даже при высоких значениях температуры.

Таким образом, наиболее вероятным является вращение молекулы ретинол- $C_{60}$  в трубке (11, 11), так как для нее вращательный барьер заметно меньше и составляет только  $\sim 0,06$  эВ. Это объясняется тем, что с присоединением фуллерена молекула ретинола позиционируется непосредственно на оси трубки, удаляясь от ее стенок, что снижает «трение» при вращении.

Математическое моделирование конфигурации ретинола в углеродных нанотрубках, в том числе в комплексе с фуллереном  $C_{60}$ , показало, что свободное вращение ретинола, наблюдаемое экспериментально, возможно только в случае его соединения с фуллереном. Индивидуальная молекула ретинола вращаться, скорее всего, не будет, поскольку удерживается сильным ван-дер-ваальсовым притяжением стенок трубки (16, 0).

Таблица 1

Энергетические и геометрические параметры комплексов ретинол-нанотрубка

Киральность трубки	Ретинол		Ретинол- $C_{60}$	
	минимум энергии, эВ	расстояние, Е	минимум энергии, эВ	расстояние, Е
(9, 9)	-30,057	0,19	978,237	0,36
(10, 10)	-26,752	0,74	4,192	0,00
(11, 11)	-20,808	1,68	-28,736	0,00
(12, 12)	-16,060	1,99	-16,810	0,82
(15, 0)	-15,853	0,22	7117,591	0,00
(16, 0)	-32,066	0,23	805,859	0,00
(17, 0)	-28,330	0,52	75,924	0,00
(18, 0)	-23,891	1,15	-21,965	0,00
(19, 0)	-20,865	1,64	-28,715	0,00
(20, 0)	-18,680	1,99	-25,388	0,18

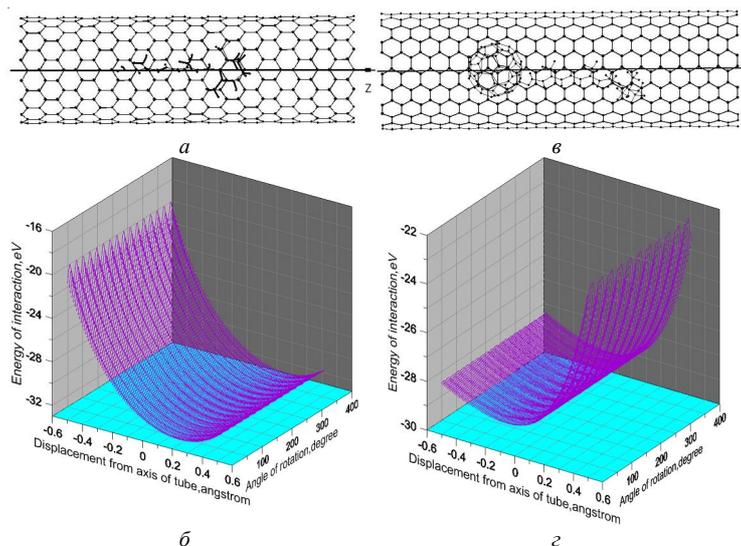


Рис. 2. Комплексы с ретинолом и поверхность энергии взаимодействия при поворотах вокруг оси Z и смещении от оси трубки:

a, б – молекула ретинола в трубке (16, 0); в, г – молекула ретинол-С<sub>60</sub> в трубке (11, 11)

Разветвленная конфигурация ретинола препятствует повороту молекулы, находящейся в глубокой потенциальной яме. Возможно, трансформация ретинола под действием света с образованием *trans*-изомера, имеющего вытянутую и менее разветвленную форму, будет свободно вращаться в поле удерживающего потенциала в нанотрубке.

### 3. Однослойные нанотрубки в воде: теоретическое исследование

Нами приводятся результаты моделирования поведения ОУНТ в воде, которые получены методом молекулярной механики.

Рассмотрим подробно систему из нанотрубки (5, 5) и 562 молекул H<sub>2</sub>O (рис. 4а, 4б).

Система ограничена по осям X, Y, Z и имеет размеры 3 × 3 × 4,6 нм; на всех гранях заданы периодические граничные условия, что позволяет моделировать нанотрубки, растворенные в воде; длина нанотрубки – 2,31 нм, диаметр – 0,7 нм; молекулы H<sub>2</sub>O равномерно распределены по объему на расстоянии от атомов трубки ~0,30 нм. В начальный момент (0 псек) в трубке наблюдалось три молекулы воды (рис. 5а). Далее с помощью компьютерного моделирования система и поведение ее компонентов изучались в режиме реального време-

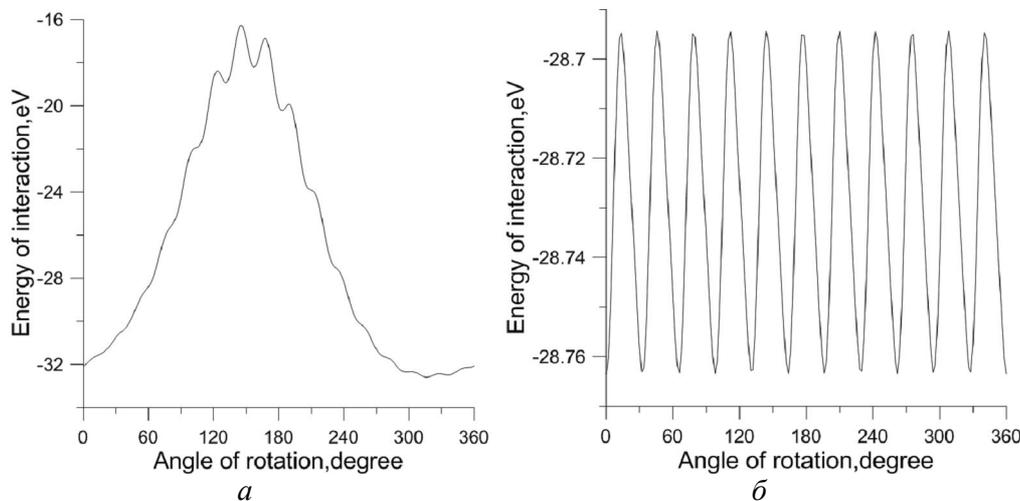


Рис. 3. Изменение энергии взаимодействия при вращении:

a – молекулы ретинола в трубке (16, 0); б – молекулы ретинол-С<sub>60</sub> в трубке (11, 11)

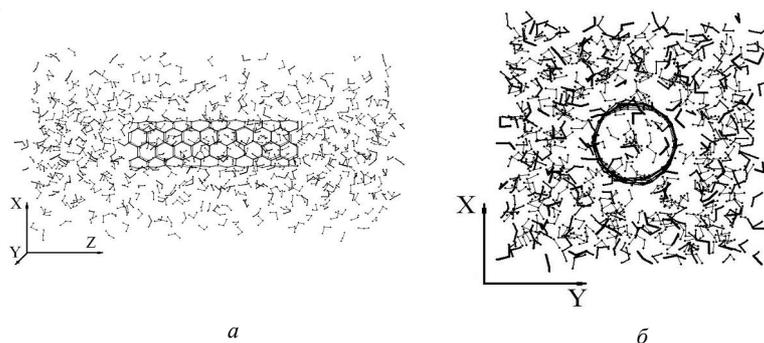


Рис. 4. Система «нанотрубка – вода»:

*a* – вид ячейки системы вдоль оси *Z* симметрии трубки; *б* – вид ячейки в поперечной плоскости *XY*

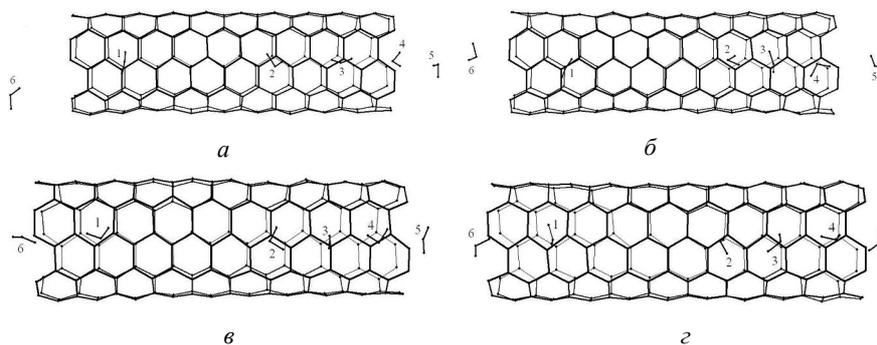


Рис. 5. Нанотрубка с молекулами воды:

*a* – в начальный момент (0 псек); *б* – через 0,5 псек; *в* – через 1,35 псек; *г* – через 1,4 псек

ни в течение нескольких пикосекунд при температуре 300 К. На рисунке 5 приведены фрагменты системы (нанотрубки, молекулы  $H_2O$  в полости трубки и ближайшие к концам трубки молекулы  $H_2O$ ). В течение 1,4 псек ближайшие к краям трубки молекулы воды были втянуты в ее полость. Обнаруженная способность нанотрубок втягивать молекулы воды объясняется ван-дер-ваальсовым притяжением между краевыми атомами углерода трубки и молекулами воды. При этом, как видно из расчетов, молекулы воды, находящиеся внутри, не покидают полость трубки. По-видимому, трубка будет затягивать молекулы воды до ее полной герметизации ими. Positionирование молекул  $H_2O$  внутри трубки (5, 5) – исключительно вдоль оси симметрии УНТ, что объяснимо малым диаметром. В трубках большего диаметра (6, 6)  $\sim 0,83$  нм и (7, 7) 0,96 нм, рассмотренных нами, молекулы воды выстраиваются в трубке в виде спиралевидной структуры.

Таким образом, ОУНТ субнанометрового диаметра могут не только затягивать,

как нанокапилляры, воду, но и выступать в качестве ее хранителей, поскольку элиминированию молекул воды из полости трубки препятствует ван-дер-ваальсово притяжение краевых атомов углерода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глухова, О. Е. Теоретическое исследование строения наночастицы  $C_{60}@C_{450}$  и относительного движения инкапсулированной молекулы  $C_{60}$  / О. Е. Глухова // Журн. структур. химии. Прил. – 2007. – Т. 48. – С. 149–154.
2. Evidence of a new quantum state of nanoconfined water / G. F. Reiter, A. I. Kolesnikov, S. J. Paddison, P. M. Platzman, A. P. Moravsky, M. A. Adams, J. Mayers. – Mode of access: arXiv:1101.4994v1 [cond-mat.mes-hall].
3. Hiromichi Kataura and Sumio Iijima. Imaging the dynamic behaviour of individual retinal chromophores confined inside carbon nanotubes / Zheng Liu, Kazuhiro Yanagi, Kazu Suenaga, Hiromichi Kataura and Sumio Iijima // Nature. Nanotechnology. – 2007. – July. – Vol. 2. – P. 422–425.
4. In vivo reaction between [60] fullerene and vitamin A in mouse liver / Fathi Moussa, Stephane

Roux, Monique Pressac, Eric Genin, Michelle  
Hadchouel, FrancOois Trivin, Andre Rassat, Rene

Ceolin and Henri Szwarc // New J. Chem. – 1998. –  
P. 989–992.

## THE MODELING OF THE BEHAVIOR OF THE RETINOL MOLECULE AND THE WATER MOLECULE IN NANOSPACE OF CARBON NANOTUBE

*O.E. Glukhova, I.N. Saliy, V.V. Nechaev, M.M. Slepchenkov*

The results of the modeling of the positioning and behavior of the retinol molecule *in vitro* in nanospace of carbon nanotube and also the results of the modeling of dynamics of the water molecule in nanospace of carbon nanotube are presented in this work. It is established that the complexes retinol@tube (16, 0) and retinol- $C_{60}$ @tube (11, 11) are the most optimal hybrid on energy. It is revealed, that the retinol- $C_{60}$  molecule will rotate in a tube (11, 11) with the greatest probability. The individual retinol molecule will not rotate because of the presence strong Van-der-Waals attraction of the tube (16, 0) walls. The ability of the nanotubes to take the water molecule and retain them inside itself by the Van-der-Waals attraction is found.

**Key words:** *retinol@tube, retinol- $C_{60}$ @tube, nanospace, Van der Waals interaction, carbon nanotube.*