

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра математической теории упругости и биомеханики

Влияние фосфолипидов на стабильность колонного графена

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы
направления 01.03.03 - Механика и математическое моделирование
механико-математического факультета

Иванова Евгения Александровича

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

подпись, дата

Колесников А.С.

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

подпись, дата

Коссович Л.Ю.

Саратов 2019

Введение. Актуальной задачей в области усовершенствования работы устройств наноэлектроники является создание композитного материала с уникальными свойствами, который будет использоваться в качестве элементной базы этих наноустройств. Новый виток в области развития таких материалов связан с синтезом и исследованием свойств композитных углеродных наноструктур – колонный графен. Выбор колонного графена в качестве объекта исследования обусловлен его уникальными механическими свойствами [1-3], большой удельной поверхностью, а также его перспективами использования в качестве фильтров [4-5]. Для реализации работы фильтров в водной фазе необходима возможность растворения углеродного композита в воде. Это необходимо для того, чтобы избежать возможность агрегирования атомов углерода или углеродных структур, присутствующих в примесях. Известно, что реализовать процесс растворения углеродной наноструктуры в воде можно за счет их взаимодействия с фосфолипидами. Для преодоления этого недостатка есть три основных способа: механические, физико-химические, радиационные [6]. Физико-химический способ более распространён по сравнению с другими. Данный метод заключается в добавлении к поверхности структуры новых компонент, повышающих их растворимость. Связь между модифицирующими компонентами и наноструктурой может осуществляться как химическими связями (ковалентные связи), так физическими силами (силы Ван-дер-Ваальса). Существует ряд работ [6-7] по успешному преодолению данной проблемы путем использования поверхностно-активных веществ при взаимодействии с углеродными нанотрубками.

В связи с этим **целью данной работы** является исследование влияния концентрации фосфолипидов на энергетическую устойчивость колонного графена. Исследование проводилось в рамках метода молекулярной механики [8], с использованием силового поля AMBER [9].

Для достижения цели данной работы поставлены следующие **задачи**:

1. Анализ литературы по исследованию наноматериалов.

2. Выбор метода исследования.
3. Моделирование объекта исследования.
4. Численное моделирование зависимости энергетической устойчивости системы, фосфолипид-колонный графен, от концентрации фосфолипидов.
5. Анализ полученных результатов.

Объект исследования: колонный графен с различными длинами углеродных нанотрубок, взаимодействующий с разным количеством фосфолипидов.

Научная новизна.

1. Впервые получена зависимость энергетической устойчивости колонного графена от концентрации фосфолипида в водной среде.
2. Выявлено, что данные структуры являются энергетически устойчивыми.
3. Установлено, что при увеличении концентрации фосфолипидов на поверхности колонного графена наблюдается снижение устойчивости композита.

Научная значимость. Колонный графен с различными длинами углеродных нанотрубок, взаимодействующий с разным количеством фосфолипидов, является энергетически устойчивым материалом и можно применять в нанофильтрах, работающих с водной средой, в качестве элементной базы.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников, включающего 35 наименований. Работа изложена на 40 листах машинописного текста, содержит 37 рисунков.

Во введении обоснована актуальность выбора объекта и направления исследований, сформулированы цели и задачи, а также представлена научная новизна.

В первой главе проведена оценка современного состояния области теоретического и экспериментального исследования свойства колонного графена, сферы его применения.

Во второй главе представлено описание объекта исследования и его построение. Объектом исследования является элементарная ячейка колонного графена с фосфолипидом. Модель ячейки колонного графена сформирована углеродной нанотрубкой и двумя графеновыми листами между которыми располагается углеродная нанотрубка. Углеродная нанотрубка в ячейке колонного графена является вертикально ориентированной относительно двух графеновых листов и связана с графеновыми листами ковалентными связями. При образовании композита края УНТ остаются открытыми, а в графеновых листах, к которым присоединяются УНТ, образуется отверстие, форма и размер которого соответствуют диаметру присоединенной нанотрубки. Элементарная ячейка представлена на рисунке 1.

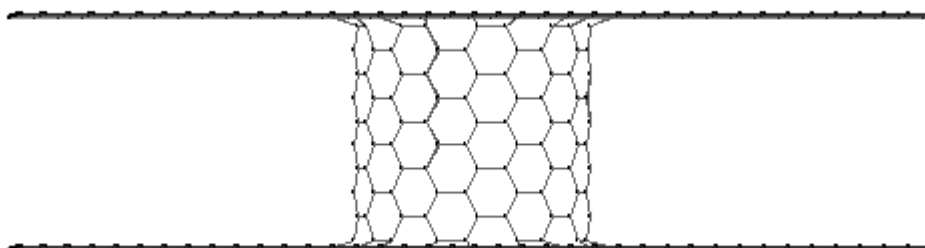


Рисунок 1 – Элементарная ячейка, длина нанотрубки – 12 Å

В результате построения получены три модели элементарных ячеек колонного графена со следующими геометрическими характеристиками: длина края zigzag (ширина листа) – 46.74 Å и длина края armchair (длина листа) – 59.96 Å, диаметр трубки – 12.12 Å, длины трубок 12 Å, 14.5 Å, 20.5 Å, соответственно.

В процессе синтеза колонного графена формирование колонного графена осуществляется на многослойном графене [10]. Моделирование многослойного графена осуществляется путем создания жестко закрепленного

однослойного графена в качестве подложки, поэтому элементарная ячейка помещается на однослойный графен, располагаемый на расстоянии 3.2 Å, рисунок 2. Для моделирования физической адсорбции к модели добавляется молекула фосфолипида, рисунок 3.

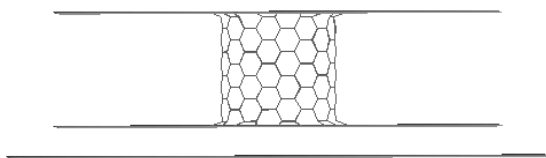


Рисунок 2 – Элементарная ячейка на графене

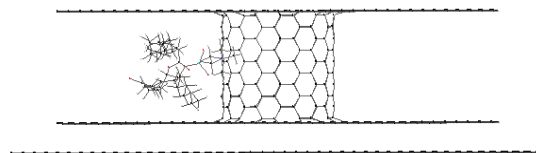


Рисунок 3 – Элементарная ячейка на графене и с фосфолипидом

Моделирование водной фазы осуществляется добавлением к созданной системе молекул воды, рисунок 4. За счет периодичных условий, представленных на рисунке 4 в качестве зеленого куба, осуществляется моделирование колонного графена, который взаимодействует с фосфолипидами и водой, на основе элементарной ячейки.

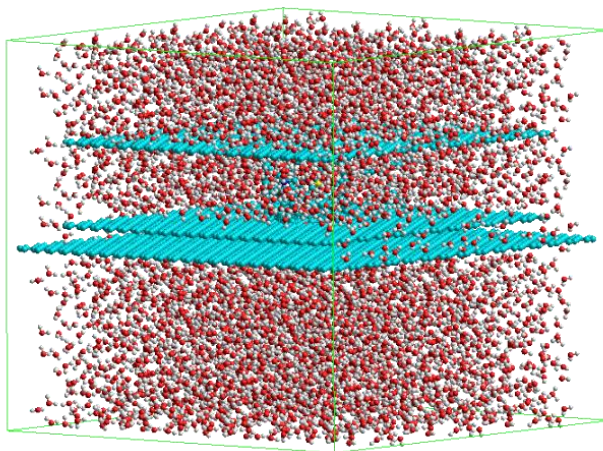


Рисунок 4 – Элементарная ячейка на графене, фосфолипидом и молекулами воды

Аналогичные системы строятся для элементарных ячеек с нанотрубками длиной 14.5 Å и 20.5 Å и различным количеством фосфолипидов.

В третьей главе описаны основанные методы исследования наноструктур. Рассмотрен метод молекулярной механики, который применяется в работе, и силовое поле AMBER, в рамках которого происходит расчет полной энергии атомной структуры:

$$\begin{aligned}
E = & \sum_{bonds} k_l(d - d_0)^2 + \sum_{angles} k_\theta(\theta - \theta_0)^2 + \\
& + \sum_{dihedrals} \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\omega - \gamma)] + \\
& + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} + \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right],
\end{aligned} \tag{1}$$

где $k_l, k_\theta, V_n, A_{ij}, B_{ij}$ – силовые константы, определяемые силовым полем, d – расстояние между атомами, которые связаны химическим способом взаимодействия, d_0 – равновесное расстояние между атомами, θ – валентный угол, θ_0 – равновесное значение валентного угла, ω – торсионный угол, γ – равновесное значение торсионного угла, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, R_{ij} – расстояние между i -ым и j -ым атомом, q_i, q_j – заряды.

В данной главе также представлены основные алгоритмы нахождения равновесного состояния геометрии атомной структуры, путем минимизации полной энергии по координатам атомов структуры. Минимизация полной энергии осуществляется методом сопряжённых градиентов, а именно методом Полака-Райбера.

В первом разделе четвертой главы приводится описание численного моделирования исследуемой системы. Энергетическая устойчивость колонного графена характеризуется значением разности полной энергии всей системы и суммой полных энергий составных частей:

$$V = E_0 - (E_c + E_g + N_{ph}E_{ph} + N_wE_w), \tag{2}$$

где E_0 – полная энергия всей системы, E_c – полная энергия элементарной ячейки, E_g – полная энергия подложки, N_{ph} – количество фосфолипидов, E_{ph} – полная энергия одной молекулы фосфолипида, N_w – количество молекул воды, E_w – полная энергия одной молекулы воды.

Численное моделирование проводится методом молекулярной динамики при постоянной температуре 300 К. Учёт температуры осуществляется применением термостата Брендсена [11].

Во втором разделе четвертой главы приводятся результаты численного моделирования. На рисунке 5 представлены результаты зависимости значений энергетической устойчивости композита от концентрации фосфолипидов.

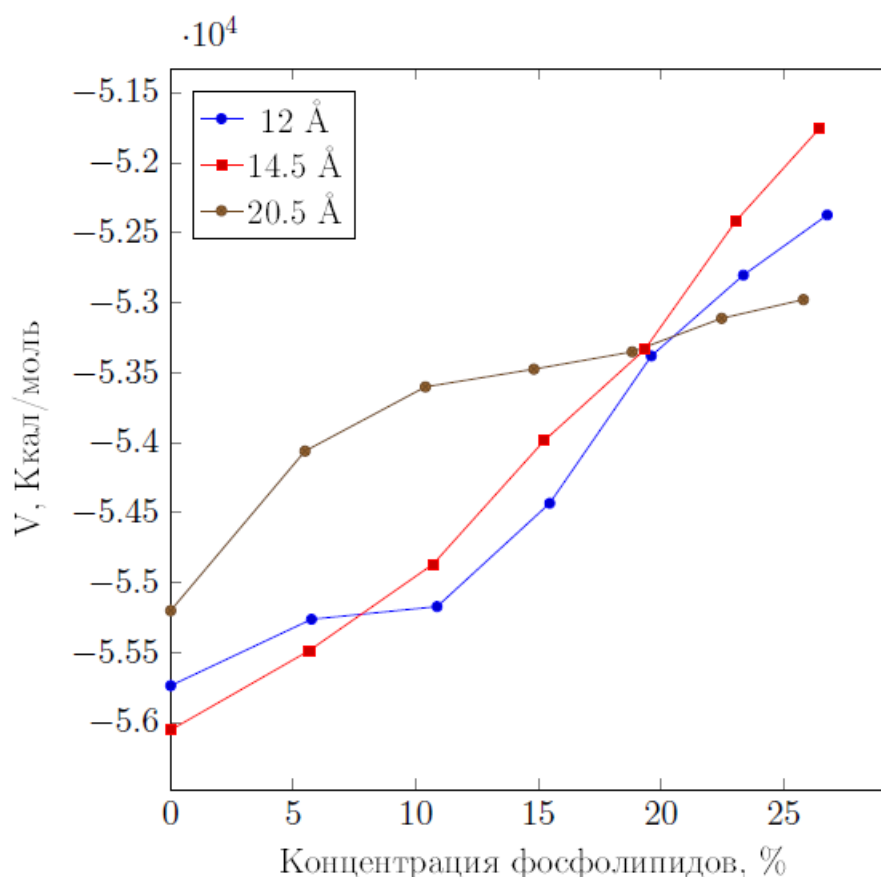


Рисунок 5 – График зависимости значения энергетической устойчивости от концентрации фосфолипидов

Синий график соответствует модели с длиной нанотрубки 12 Å, красный график – модели с длиной трубки 14.5 Å, коричневый цвет – модели с длиной трубки 20.5 Å. Согласно графику, исследуемая система остается устойчивой при концентрации фосфолипидов от 0% до 25%, т.к. значение энергетической устойчивости остается отрицательным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние концентрации фосфолипидов на энергетическую устойчивость колонного графена. Для этого исследования построены модели элементарных ячеек колонного графена с различными длинами углеродных нанотрубок. Исследуемая система состоит из: графена, элементарной ячейки колонного графена, фосфолипида(ов), молекул воды. Длины нанотрубок в композите составляли 12 Å, 14.5 Å и 20.5 Å. Концентрация фосфолипидов изменялась в пределах от 0% до 25%. Численное моделирование осуществлялось на основе метода молекулярной механики с использованием силового поля AMBER.

Установлено, что устойчивость колонного графена снижается при увеличении концентрации фосфолипидов. Снижение энергетической устойчивости происходит на 6%, 7% и 4% для моделей с длиной трубки 12 Å, 14.5 Å и 20.5 Å, соответственно. Однако, система остается устойчивой, т.к. значение энергетическая устойчивость при изменении концентрации фосфолипидов принимают отрицательные значения.

При концентрации фосфолипидов от 20% наиболее устойчивой системой является система с колонным графеном содержащим нанотрубку длиной 20.5 Å.

Таким образом, возможно использование в водной среде колонного графена с длинами нанотрубок 12 Å, 14.5 Å, 20.5 Å на поверхности которого адсорбированы молекулы фосфолипида.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Sihn, S. Prediction of 3D elastic moduli and Poisson's ratios of pillared graphene nanostructures / S. Sihn [et al.] // Carbon. – 2012. – Т. 50. – №. 2. – С. 603-611.
- 2 Елецкий, А. В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2007 – Т. 177. – №. 3. – С. 233-274.

- 3 Wang, C. H. Mechanical properties of pillared-graphene nanostructures using molecular dynamics simulations / C. H. Wang [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – Т. 47. – №. 40. – С. 405302.
- 4 Sayyed, J.M. Seawater desalination using pillared graphene as a novel nano-membrane in reverse osmosis process: nonequilibrium MD simulation study / J.M. Sayyed [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Т. 20. – №. 34. – С. 22241-22248.
- 5 Wesołowski, R. P. Pillared graphene as a gas separation membrane / R. P. Wesołowski [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Т. 13. – №. 38. – С. 17027-17029.
- 6 Sang, W.K., Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers / W.K. Sang // Carbon. – 2012. – Т. 50. – №. 1. – С. 3-33.
- 7 Sato Y. Dispersing single-walled carbon nanotubes using common phospholipids with a small amount of polyethylene glycol-phospholipid additives / Y. Sato // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Т. 441. – С. 427-432.
- 8 Иванов, А. С. Основы вычислительной химии для медико-биологов / А. С. Иванов // Биомедицинская химия. - 2005. - Т. 51 - №. 2 - С. - 152-169.
- 9 Wang, J. How well does a restrained electrostatic potential (RESP) model perform in calculating conformational energies of organic and biological molecules? / J. Wang [et al.] // Journal of computational chemistry. – 2000. – Т. 21. – №. 12. – С. 1049-1074.
- 10 Dong, P. Vertically aligned carbon nanotubes/graphene hybrid electrode as a TCO-and Pt-Free flexible cathode for application in solar cells / P. Dong [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Т. 2. – №. 48. – С. 20902-20907.
- 11 Подрыга, В. О. Моделирование процесса установления термодинамического равновесия нагретого металла / В. О. Подрыга // Математическое моделирование. – 2011. – Т. 23. – №. 9. – С. 105-119.