

# Поляризационная компонента энергии когезии в комплексах однослойных углеродных нанотрубок и ДНК

С. Е. Снайдер<sup>†</sup>, С. В. Роткин<sup>†\*1)</sup>

<sup>†</sup>Department of Physics, Lehigh University, Bethlehem, PA 18015, USA

\*Center for Advanced Materials and Nanotechnology, Bethlehem, PA 18015, USA

Поступила в редакцию 9 августа 2006 г.

В рамках квантовомеханической модели нами вычислена поляризационная компонента энергии когезии ионизированной молекулы ДНК к поверхности нанотрубки. В пренебрежении поляризацией ДНК и в отсутствие внешнего экранирования энергия связи составляет  $\sim 0.47$  эВ на элементарный заряд. Эффективный параметр экранирования нанотрубки составляет  $\sim 2$  и не сводится к классическим выражениям для металлического или диэлектрического экранирования.

PACS: 63.20.Kr, 81.05.Tr

**1. Введение.** Наше исследование затрагивает вопрос о природе связи между углеродной однослойной нанотрубкой (далее НТ) и ДНК, которая образует периодическую спиральную намотку вокруг поверхности цилиндра НТ. Экспериментальные данные, подтверждающие образование таких комплексов, могут быть найдены в ряде работ [1–3]. На сегодня считается, что связь в комплексе является нековалентной. Установленным является факт наличия ван-дер-ваальсовской компоненты в энергии связи комплекса. Также был изучен конформационный (энтропийный) вклад в свободную энергию. Учет гидрофобной природы макромолекулы ДНК также существенен для понимания физики образования комплекса. Есть, однако, еще одна важная компонента энергии когезии, нековалентная по природе, но не сводящаяся ни к одной из вышеперечисленных, – это энергия поляризационного взаимодействия (ПВ).

ПВ возникает в комплексах ДНК с легко поляризуемыми подложками, так как скелет молекулы ДНК в растворе обладает существенным линейным зарядом [4]. Ионизация фосфоритных групп основаниями одиночной спирали ДНК приводит к тому, что в пренебрежении компенсацией за счет противоионов в растворе, ДНК обладает линейным погонным зарядом  $\sim e/7 \text{ \AA}$ . При учете вклада противоионов или поляризации растворителя этот заряд уменьшается, что может быть учтено феноменологически заменой элементарного заряда на меньший, эффективный заряд  $e \rightarrow e^*$ .

Расчет ПВ является гораздо более сложной задачей, чем расчет любой из вышеперечисленных компонент энергии когезии, которые не требуют знания микроскопической электронной структуры комплекса. В принципе, расчет ПВ должен учитывать самосогласованно изменение гамильтониана системы в процессе образования комплекса. В данной работе мы представляем простейший подход к решению проблемы, а именно, мы используем геометрию комплекса, полученную методом молекулярной динамики с силовыми постоянными, откалиброванными без учета специфики ПВ, и строим гамильтониан системы с “замороженными” координатами атомов. Более того, мы считаем, что поляризация электронной подсистемы молекулы ДНК гораздо слабее, чем электронной подсистемы НТ, и пренебрегаем первой по сравнению со второй. Данное приближение оправдано, поскольку все валентные электроны однослойной НТ делятся на две категории: сигма-электронную подсистему и пи-электронную подсистему, образующие жесткие ковалентные связи каркаса НТ и легко поляризуемую электронную оболочку вокруг него, соответственно. В графитовых структурах пи-электронная подсистема обладает одной из наиболее высоких молекулярных поляризуемостей, приближающейся к металлу с плотностью состояний  $4/\pi\hbar V_F$ , где  $V_F \simeq 10^8$  см/с – скорость Ферми в НТ.

ПВ связано с перестройкой электронной плотности НТ в ответ на возмущающий электростатический потенциал спиральной “обертки” ДНК вокруг нее. Классическая картина электростатического взаимодействия точечных зарядов с их изображениями в металлическом или диэлектрическом цилиндрах была использована для оценки ПВ в работе [5]. Основ-

<sup>1)</sup>e-mail: rotkin@lehigh.edu

ной проблемой является учет существенной анизотропии диэлектрической функции НТ и ее нелокальности. Анизотропия проявляется на макроскопическом уровне как наличие существенно различных продольной и поперечной диэлектрических постоянных в тензоре отклика, особенно для металлической НТ, в которой продольная диэлектрическая постоянная расходится как длина фрагмента НТ. Еще более сложной задачей является учет нелокальности отклика НТ. На сегодня не существует общего решения задачи о диэлектрической функции НТ. Диэлектрическая функция изменяет характер экранирования с одномерного (в длинноволновом пределе) на двумерный (в коротковолновом пределе) [6–9].

В данной работе мы точно рассчитываем отклик НТ в рамках полуэмпирической модели для каждого конкретного выбора возмущающего потенциала. Данная работа использует квантомеханический метод для анализа поляризационного отклика НТ на возмущение спиральной симметрии.

С высокой точностью электронная подсистема изолированной НТ может быть рассчитана методом сильной связи. Этот полуэмпирический подход, являющийся разновидностью метода линейной комбинации атомных орбиталей, представляется компромиссным для численного счета, поскольку, как будет показано ниже, возмущающий потенциал является достаточно гладкой функцией координат на поверхности НТ, а его численное значение мало по сравнению с атомным масштабом. В этом случае изменением атомных орбиталей за счет возмущения оказывается возможным пренебречь, а огибающие волновых функций позволяют оценить матрицу плотности и вычислить все основные характеристики электронной подсистемы.

**2. Описание модели.** Конкретный выбор гамильтониана сильной связи и его параметризация следуют ранее опубликованным работам [10]:

$$\hat{H}_0 = \sum_{ij} \gamma a_i^\dagger a_j, \quad (1)$$

где  $\gamma \simeq 2.9$  эВ – прыжковый интеграл (характерный масштаб энергий модели), а сумма берется по всем ближайшим соседям в решетке НТ. Гамильтониан сильной связи в приближении ближайших соседей является простейшей квантомеханической моделью, воспроизводящей электронный спектр НТ и позволяющей аналитические решения в определенных случаях (симметричный качественный анализ геликоидального возмущения электронной подсистемы НТ типа армчейр в рамках теории возмущений приведен

в работе [11]). В данной работе оператор возмущения выбран в виде

$$\hat{V} = \sum_i V(i) a_i^\dagger a_i = \sum_i e\varphi^{\text{act}}(i) a_i^\dagger a_i, \quad (2)$$

где сумма по  $i$  пробегает все атомы элементарной ячейки комплекса, а действующий электростатический потенциал на узле решетки,  $\varphi^{\text{act}}$ , должен быть рассчитан самосогласованно. Выбор элементарной ячейки комплекса является нетривиальной задачей: не для всякого потенциала ДНК (геликоидальной симметрии) и заданной симметрии НТ существует соизмеримая одномерная периодическая структура комплекса. Сама по себе решетка НТ может обладать спиральной симметрией, несоизмеримой с ДНК. Все эти вопросы требуют специального рассмотрения и не вошли в данную работу, где мы ограничили себя соизмеримой структурой комплекса, в которой НТ неспиральна, а угол обертки ДНК выбран так, чтобы один виток (или более витков) покрывал целое число постоянных решетки НТ. В частности, результаты, представленные ниже, были получены для комплекса ДНК с НТ типа зигзаг [7,0], имеющей постоянную решетки (вдоль оси цилиндра НТ)  $a = 4.31 \text{ \AA}$  и длину элементарной ячейки комплекса  $6a = 25.88 \text{ \AA}$  (1 виток ДНК покрывает одну ячейку длиной 6 постоянных решетки НТ, см. рис.1).

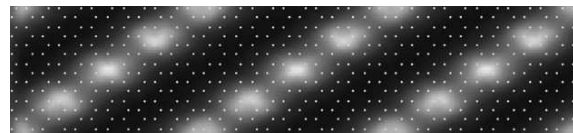


Рис.1. Плотность заряда, индуцированная на поверхности НТ типа зигзаг [7,0] под действием потенциала фосфатных групп ДНК, обернутой вокруг НТ (градация от серого к белому/черному соответствует возрастанию положительного/отрицательного заряда). Показаны три элементарных ячейки в развертке на плоскость

Мы рассматривали и другие комплексы, показывающие аналогичный отклик на внешнее возмущение. Потенциал возмущения рассчитан так, как если бы он был создан неподвижными точечными зарядами, расположенными в равновесных положениях атомов фосфора между основаниями макромолекулы ДНК. Мы идеализируем истинное распределение заряда на ДНК, используя эффективный потенциал  $\varphi^{xt}$ , созданный цепочкой точечных зарядов  $e^*$ . Все заряды эквидистантно размещены на цилиндрической спирали (на одинаковом расстоянии  $\delta \simeq 4.35 \text{ \AA}$  от поверхности НТ). Такое распределение заряда создает

электростатический потенциал правильной симметрии, гладкий на поверхности НТ так как цепочка ионов удалена от поверхности на значительное расстояние. Мы используем периодические граничные условия, таким образом, НТ и ДНК считаются бесконечными. В данной работе мы полностью пренебрегаем как возможными смещениями фосфатных групп из выбранных нами положений, так и возможным вкладом остальных, частично поляризуемых атомов ДНК в потенциал возмущения. Поэтому гамильтониан подсистемы ДНК выпадает из рассмотрения в рамках модели (уточнение результата данной модели является нашей текущей задачей [12]).

**3. Расчет самосогласованной потенциальной энергии возмущения.** Гамильтониан (1)–(2) параметрически зависит от самосогласованного электростатического потенциала на поверхности НТ,  $\varphi^{\text{act}}$ . Расчет этой величины является самой сложной частью задачи, поскольку он, в принципе, включает полный учет поляризации самой НТ, а также ДНК и среды, окружающей комплекс. В рамках модели мы учитываем только поляризацию самой НТ или вклад потенциала, индуцированного поляризационным зарядом на НТ. Вклад поляризации ДНК и среды учтен лишь феноменологически, посредством использования эффективного заряда фосфатных групп  $e^*$ .

НТ откликается на внешний потенциал, создаваемый геликоидальной цепочкой точечных зарядов, перераспределяя электронную плотность так, чтобы максимально заэкранировать внешний потенциал. В результате, полный (действующий) потенциал оказывается существенно меньше внешнего (затраченного) потенциала, что может быть описано через макроскопическую диэлектрическую проницаемость НТ. Мы подчеркиваем различие в описании процесса деполяризации внешнего потенциала спиральной обертки ДНК и классического формализма диэлектрической проницаемости среды: “диэлектрическая проницаемость” комплекса является зависящей от типа НТ, симметрии обертки ДНК и даже от свойств окружающей среды, поскольку поляризационный заряд НТ чувствителен ко всем этим параметрам. Тем не менее, для комплекса фиксированной симметрии в вакууме мы можем с точностью рассчитать поляризационный заряд на каждом из атомов и вычислить фактор экранирования.

Интересным является тот факт, что (в рамках нашей модели) мы обнаружили очень слабую зависимость фактора экранирования (локальной диэлектрической проницаемости) от положения атома в пределах элементарной ячейки. Ниже будет показано, что распределение поляризационного заряда следует за-

висимости внешнего потенциала и является весьма неоднородным по периметру и вдоль оси НТ. В то же самое время, отношение внешнего потенциала к полному потенциалу практически постоянно и составляет  $2.2 \pm 0.5$ , что означает, что внешний потенциал ослабляется примерно в два раза.

Схема расчета заряда поляризации такова: если бы нам был известен точный самосогласованный потенциал  $\varphi$ , то плотность заряда определялась бы как шпур матрицы плотности, рассчитываемой из гамильтониана с возмущением, пропорциональным  $\varphi$ , минус шпур матрицы плотности, полученной из гамильтониана с нулевым возмущением. При нулевой (низкой) температуре следует учитывать только заполненные электронные состояния, то есть состояния ниже уровня Ферми:

$$\delta\rho(\mathbf{x}) = \delta\langle ea^\dagger a \rangle = e \sum_{\lambda \leq \lambda_F} (|\psi_\lambda(\mathbf{x})\rangle_\varphi^2 - |\psi_\lambda(\mathbf{x})\rangle_0^2), \quad (3)$$

где  $\rho = e\langle a^\dagger a \rangle$  – квантовомеханическая плотность заряда,  $\lambda$  обозначает все квантовые числа, а  $\lambda_F$  обозначает последнее заполненное состояние с наибольшей энергией. Зная плотность заряда, мы можем рассчитать индуцированный (экранирующий) потенциал через уравнение Пуассона:

$$\varphi^{\text{ind}}(\mathbf{x}) = \int \frac{\delta\rho(\boldsymbol{\xi})}{|\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}|} d\boldsymbol{\xi}. \quad (4)$$

Тогда полный потенциал равен сумме двух компонент:

$$V = e\varphi^{\text{act}} = e(\varphi^{\text{xt}} + \varphi^{\text{ind}}) \quad (5)$$

где  $\varphi^{\text{xt}}$  – “голый” потенциал зарядов на ДНК.

На практике уравнения (3)–(5) решаются методом итераций. Мы используем значение плотности заряда, вычисленное на предыдущем шаге, для уточнения полного экранированного потенциала, который используется для диагонализации гамильтониана сильной связи. Подробности метода счета приведены в другой работе [12], однако мы указываем, что в силу значительной сингулярности кулоновского ядра в одномерном уравнении Пуассона метод требует использования адаптивной сетки и дополнительного параметра демпинга для улучшения сходимости (типичный расчет занимает 10–20 шагов итерации). Кроме того, нами используется длинноволновая отсечка и расширенная свёрхячейка для более точного учета дальнедействующей компоненты кулоновского потенциала. Мы сравнивали результаты расчетов при различном выборе этих параметров счета и убедились в том, что конечный самосогласованный

результат не зависит от конкретного выбора параметров, начиная с какого-то критического значения. Так, например, мы использовали параметр длинноволновой отсечки для численного интегрирования кулоновского ядра  $\sim 40\text{--}50 \text{ \AA}$  и утроенную сверхячейку для расчета  $\varphi^{\text{ind}}$ . Начальный параметр демпинга был выбран  $\sim 2 - 10$  и адаптивно изменялся в процессе итераций.

Результат расчета для типичного случая НТ [7,0], обернутой полностью ионизированной ДНК с зарядом фосфатной группы  $e = e^*$ , показан на рис.1. В данном комплексе ДНК содержит 4 основания на элементарную ячейку. Положения фосфатных групп хорошо различимы на рис.1 как максимумы положительной плотности заряда, показанные белым цветом.

**4. Обсуждение результата и выводы.** Зная электронную плотность, индуцированную на поверхности НТ зарядами ДНК, мы вычислили компоненту энергии когезии за счет ПВ. Приведенная энергия когезии (в пересчете на одно основание ДНК) равна

$$\delta\mathcal{E} = \frac{l}{\mathcal{L}} \sum_{DNA} \int \frac{e_{DNA}^* \delta\rho(\xi)}{|\mathbf{x}_{DNA} - \xi|} d\xi. \quad (6)$$

где  $\mathcal{L}$  – длина ДНК на период одной элементарной ячейки, а  $l$  – расстояние между основаниями (таким образом, их отношение есть число зарядов ДНК в элементарной ячейке, в нашем случае 4). Нами получено значение  $\delta\mathcal{E} \simeq 0.47$  эВ для комплекса, представленного в статье. Обсуждаемый ранее эффективный коэффициент экранирования НТ примерно равен 2 в нашем случае. Соответственно поляризационная компонента энергии когезии уменьшается вдвое по сравнению с несамосогласованным значением  $\simeq 0.96$  эВ на первом шаге итерации (рис.2).

Если сравнить энергию ПВ когезии с классической энергией притяжения элементарного заряда к металлической поверхности

$$\delta\mathcal{E}_{cl} \sim e^2/2\delta, \quad (7)$$

где расстояние  $\delta \simeq 4.35 \text{ \AA}$  соответствует расстоянию между фосфатной группой и поверхностью НТ, мы получим величину почти в 4 раза превышающую правильное значение. Таким образом, оценка ПВ через взаимодействие с металлической поверхностью дает существенно завышенное значение. С другой стороны, поперечная проницаемость НТ имеет характерное значение  $\epsilon \simeq 5$ , и для взаимодействия элементарного заряда с зарядом изображения в диэлектрике  $e \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}$  мы получаем величину, более чем вдвое превышающую истинную.

**5. Заключение.** Нами квантовомеханически вычислена энергия взаимодействия углеродной однослойной нанотрубки с молекулой ДНК, обусловленная возникновением поляризационных зарядов на поверхности НТ. Наша оценка поляризационной энергии связи для выбранного комплекса НТ–ДНК составляет  $\sim 0.47$  эВ на основание ДНК, что для комплексов с использованием олигомеров длиной 30 оснований (как в экспериментальных работах [1, 3]) составит  $\sim 14$  эВ. Этот теоретический результат подтверждает высокую стабильность комплексов НТ–ДНК.

Поляризационные заряды, индуцированные ионизированными фосфатными группами, были найдены численно, в рамках метода сильной связи в приближении ближайших соседей. Расчет включает самосогласование электростатического потенциала, который существенно заэкранирован зарядом на НТ по сравнению с потенциалом ДНК в вакууме. Нами получена константа, характеризующая эффективный коэффициент экранирования для выбранного комплекса. С точностью до небольших флуктуаций от атома к атому, действующий потенциал на поверхности НТ примерно вдвое меньше затравочного (исходного) потенциала.

Мы показали, что оценка энергии поляризационного взаимодействия путем использования модели зарядов изображения в металлической или диэлектрической поверхности НТ является существенно завышенной по сравнению с точным ответом. Мы считаем, что это расхождение связано, в основном, с нелокальным характером поляризации НТ.

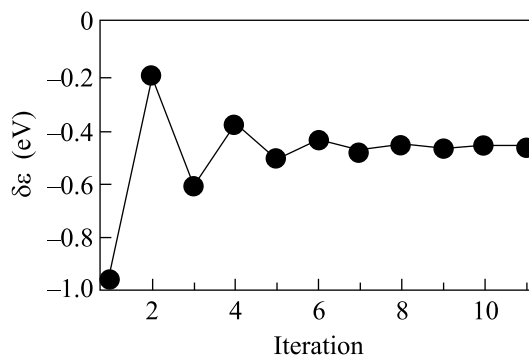


Рис.2. Сходимость поляризационной компоненты энергии когезии для комплекса НТ–ДНК. Показано 11 шагов итерации, включая несамосогласованное значение для первого шага

Авторы выражают благодарность В. Пуллеру за обсуждения, стимулировавшие работу, а также за поддержку в рамках проекта NSF 0609050, и Центру

Оптических Технологий университета Лихай (COT, Lehigh University).

1. M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano et al., *Science* **302**, 1545 (2003).
2. M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke et al., *Nature Materials* **2**, 338 (2003).
3. A. Jagota, M. Zheng et al., *Applied physics of carbon nanotubes*, Eds. S. V. Rotkin, S. Subramoney, Springer, 2005.
4. B. R. Brooks, R. E. Brucoleri, B. D. Olafson et al., *CHARMM, J. Comp. Chem.* **4**, 187 (1983).
5. S. R. Lustig, A. Jagota, C. Khripin, and M. Zheng, *J. Phys. Chem. B* **109**, 2559 (2005).
6. K. A. Bulashevich and S. V. Rotkin, *JETP Letters* **75**, 205 (2002).
7. F. Leonard and J. Tersoff, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4835 (2002).
8. C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 197402, (2004).
9. S. V. Rotkin, in *Nanomodeling, Proc. of the SPIE*, 5509, 145 (2004).
10. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, 1998.
11. V. Puller and S. V. Rotkin, submitted (2006).
12. S. E. Snyder and S. V. Rotkin, submitted (2006).