

01;05.3

## Кристаллическая структура молекулярно-тонкого слоя

© К.А. Беклемишев, Д.Б. Берг

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург  
Международный институт А. Богданова, Екатеринбург  
E-mail: konstantine@k66.ru

Поступило в Редакцию 16 октября 2006 г.

Рассчитаны структуры при кристаллизации молекулярно-тонкого липидного слоя по имитационной модели роста зерен, использующей термодинамические характеристики реальных фосфолипидов. Проведен анализ расчетных данных согласно теории Колмогорова–Аврами.

PACS: 68.08.De

Данная работа посвящена проблеме изучения зеренных структур при кристаллизации в молекулярно-тонких пленках, имеющих перспективы использования в вычислительных устройствах молекулярной электроники [1]. В частности, к ним относятся клеточные мембраны и их модели, фазовый переход в которых влияет на ряд биологических процессов (проницаемость мембран, подвижность мембранных белков и т.д.) [2], что имеет большое физиологическое значение и представляет технический интерес. Анализ закономерностей возникновения ансамбля зародышей, их роста при фазовом переходе и формирование окончательной зеренной структуры необходимы для предсказания свойств образца. В связи с тем, что прямое экспериментальное наблюдение процесса фазового перехода в такой мембране (монослой липидного бислоя) крайне затруднено, целесообразно проводить расчеты с использованием компьютерных моделей, допускающих экспериментальную верификацию.

Как правило, в компьютерных моделях процесса кристаллизации используют подход Колмогорова–Аврами (КМДА) [3] (неограниченность объема, пуассоновский закон зарождения центров, принцип геометрического подобия зародышей, единство скорости их роста). Многие из существующих моделей роста позволяют получить лишь качественное

представление об образующихся структурах, так как не учитываются индивидуальные характеристики веществ (например, [4]).

Целью настоящей работы является расчет структуры при кристаллизации молекулярно-тонкого липидного слоя по имитационной модели роста зерен, использующей термодинамические характеристики реальных фосфолипидов.

В работе [5], согласно полуэмпирической теории Френкеля, рассчитана вероятность  $P$  того, что данная молекула станет центром критического зародыша за один акт роста твердой фазы (т.е. за время присоединения к зародышу  $S$  пограничной молекулы  $L$ ), которая составляет

$$P = \frac{1}{2} \sqrt{4\pi n_{\text{crit}}} \exp\left(-\frac{\mu_{\text{crit}}}{RT}\right), \quad (1)$$

$$n_{\text{crit}} = \delta_L \pi \left( \frac{\gamma N_A T_{\text{pt}}}{\Delta H (T - T_{\text{pt}})} \right)^2, \quad \mu_{\text{crit}} = \delta_L \pi \frac{(\gamma N_A)^2 T_{\text{pt}}}{\Delta H (T - T_{\text{pt}})},$$

где  $\mu_{\text{crit}}$  — химический потенциал критического зародыша,  $n_{\text{crit}}$  — число молекул в критическом зародыше,  $\sqrt{4\pi n_{\text{crit}}}$  — число пограничных молекул в критическом зародыше,  $\Delta H$  — молекулярная энтальпия фазового перехода (ФП),  $T$  — температура системы,  $T_{\text{pt}}$  — температура ФП,  $(T - T_{\text{pt}})$  — глубина переохлаждения системы,  $\gamma$  — коэффициент межфазного линейного натяжения. Единственным фосфолипидом, для которого определено значение  $\gamma$ , является дипальмитоилфосфатидилхолин (DPPC) [6]:

$$\gamma = 5.5 \cdot 10^{-14} \text{ J/cm}, \quad T_{\text{pt}} = 41.3^\circ\text{C}, \quad \Delta H = -2 \cdot 3.6 \text{ kJ/mol}.$$

Длительность одного акта роста твердой фазы для DPPC составляет 25 ns [6].

Компьютерная модель [7] выполнена в вычислительной среде точных автоматов (КА) [8] на квадратной решетке (матрице) с периодическими граничными условиями (матрица замкнута в тор), благодаря которым обеспечивается условие „неограниченности объема“ подхода Колмогорова–Аврами. В каждой клетке матрицы находится по одной молекуле в одном из двух различных состояний  $X$ : „твердом“  $X = S$  и „жидком“  $X = L$ ;  $X_{i,j}(t)$  и  $X_{i,j}(t+1)$  — состояния  $i, j$ -клетки матрицы в два последовательных момента времени  $t$  и  $t+1$ .

Макроскопический рост зерен сводится к рассмотрению микроскопического присоединения отдельных молекул согласно следующему

правилу КА, определяющему закон движения границы фаз (перехода молекул из состояния  $L$  в состояние  $S$ ):

$$X_{i,j}(t) \in L \rightarrow X_{i,j}(t+1) \in S, \quad \text{если} \quad \{N_{i,j}(t) \cap S\} \neq \emptyset, \quad (2)$$

где

$$N_{i,j}(t) = \{X_{i+1,j-1}(t), X_{i+1,j}(t), X_{i+1,j+1}(t), X_{i,j-1}(t), X_{i,j+1}(t), \\ X_{i-1,j-1}(t), X_{i-1,j}(t), X_{i-1,j+1}(t)\}$$

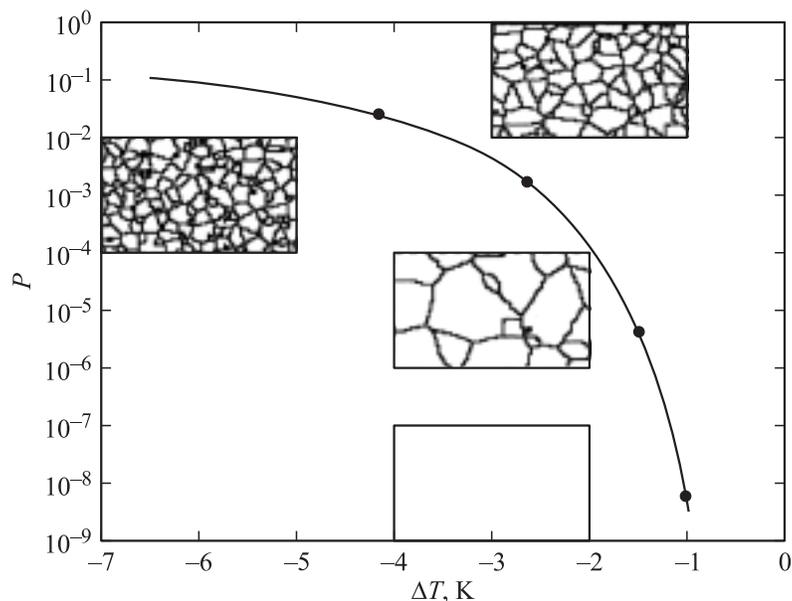
— окрестность фон Неймана клетки  $X_{i,j}$  (8 соседних с ней клеток). Единица времени соответствует одному акту роста твердой фазы (одной итерации).

Первые критические зародыши появляются на первом шаге путем задания центра кристаллизации (клетки в состоянии  $S$ ). Положение новых центров задается случайно при каждой последующей итерации, а их количество определяется значением вероятности  $P$  (см. формулу (1)). Состояния клеток изменяются в соответствии с правилом (2). Рост зародышей идет с постоянной нормальной скоростью  $v = 1$  (за одну итерацию зародыш обрастает слоем толщиной в одну клетку). Значение вероятности  $P$  определяется по термодинамическим характеристикам исследуемого фосфолипидного бислоя, полученным из экспериментальных данных [5,6] (рис. 1).

Расчеты проводились для молекулярно-тонкой фосфолипидной пленки (монослоя). При расчетах использовалась матрица размером  $600 \times 600$ , что в точности соответствует везикуле (модель мембраны биологической клетки) диаметром 200 nm.

Результатом расчета является изображение закристаллизовавшегося слоя с измеренными морфопараметрами и кинетикой кристаллизации. Графическое изображение структуры формируется динамически, в процессе роста. На основании результатов расчета по модели и анализа уравнения (1) выделяются три диапазона (рис. 1):

Диапазон переохладений	Количество зерен	Доля границ от общей площади	Тип структуры
-3.3 до -6 К	$\sim 10^4$	40–45%	Ультрадисперсная
-1.3 до -3.2 К	$\sim 10^3$	15–30%	Поликристаллическая
0 до -1.2 К	$\sim 1$	0–3%	Монокристаллическая



**Рис. 1.** Зависимость вероятности  $P$  появления критического зародыша в монослой бислойа дипальмитойлфосфатидилхолина (в расчете на одну молекулу) от переохлаждения  $\Delta T$ . На вставках показаны различные типы доменной структуры: монокристаллическая ( $\Delta T = -1$  К); полидоменная ( $\Delta T = -1.6$  К;  $\Delta T = -2.6$  К), ультрадисперсная, полученные в результате расчета.

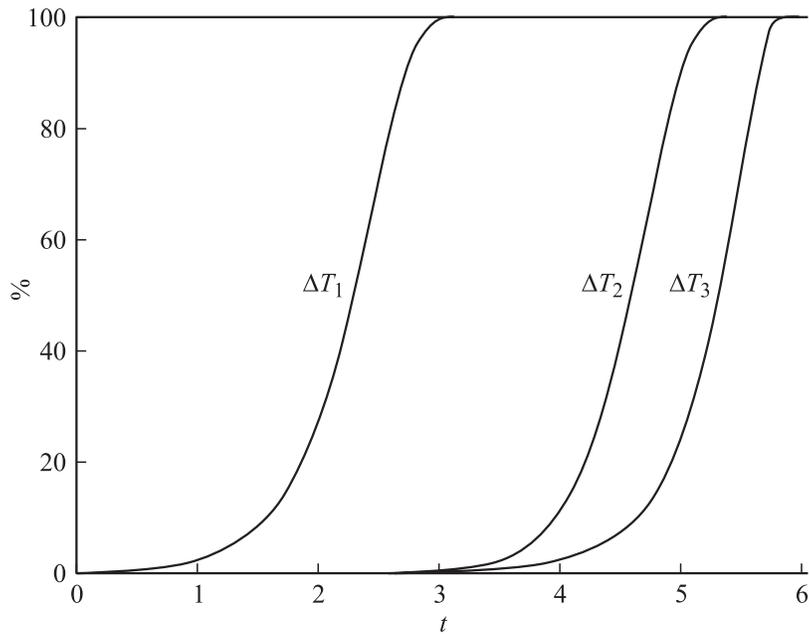
Кинетика кристаллизации приведена на рис. 2. Значения размерного коэффициента  $k$  кинетических кривых определялись по формуле (3)

$$S(t) = \exp(-c\beta v^k t^k), \quad (3)$$

где  $k$  — размерный коэффициент,  $c$  — константа формы,  $\beta$  — плотность центров на единицу объема,  $v$  — скорость кристаллизации.

Оказалось, что для всех исследуемых переохлаждений значение  $k$  близко к 2, что подтверждает соответствие данной модели условиям теории КМДА (рис. 2).

Расчетные эксперименты дают возможность верификации модели, в частности, по реальным экспериментальным данным о кинетике



**Рис. 2.** Расчетная кинетика кристаллизации для различных значений переохлаждений и значения размерного коэффициента  $k$ :  $\Delta T_1 = -2.5$  К ( $k = 1.7 \pm 0.3$ ),  $\Delta T_2 = -1.4$  К ( $k = 2.2 \pm 0.1$ ),  $\Delta T_3 = -1.2$  К ( $k = 2.05 \pm 0.05$ ) соответственно. Усреднение произведено по 10 независимым расчетным экспериментам.

фазового перехода первого рода в DPPC. Поскольку экспериментально кинетика измеряется на ансамбле везикул (сотни тысяч) [5,6], то для предсказания значения времени кристаллизации необходимо провести соответствующее статистическое суммирование по ансамблю. Согласие расчетных и экспериментальных зависимостей позволит верифицировать модель и использовать ее для расчетов заранее заданных кристаллических структур монослоя.

В частности, в расчетном эксперименте возможно изменение степени переохлаждения в процессе фазового перехода. Это позволяет управлять ростом зерен [9], что приводит к образованию гетерогенных двумерных структур, состоящих из больших зерен и ультрадисперсной фазы.

## Список литературы

- [1] *Попова Г.В., Коригодский А.Р.* // Нанотехника. 2004. № 1. С. 41–43.
- [2] *Sevc G., Marsh D.* Phospholipid Bilayers. New York: J. Willey–Interscience, 1987.
- [3] *Беленький В.З.* // Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. М.: Наука, 1980. 88 с.
- [4] *Gadomski A., Luczka J., Kriechbaum M., Laggner P.* // Phys. Lett. A. 1995. V. 203. P. 367–372.
- [5] *Харакоз Д.П.* // Биофизика. 1995. Т. 40. В. 6. С. 1354–1356.
- [6] *Kharakoz D.P., Colotto A., Lohner C., Laggner P.J.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 9844–9851.
- [7] *Беклемишев К.А., Берг Д.Б.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2001. В. 1. С. 53–59.
- [8] *Тоффоли Т., Марголус Н.* Машины клеточных автоматов. М.: Мир, 1991. 280 с.
- [9] *Берг Д.Б., Беклемишев К.А.* // Сб. тр. IV Всероссийской научной интернет-конференции „Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках“ / Ред. А.А. Арзамасцев. Тамбов: Изд-во ТГУ, 2002. В. 15. С. 45–50.