

Фотоэлектронные свойства дифенилаланиновых пептидных нанотрубок

Быстров В.С.¹, Парамонова Е.В.¹, Зеленовский П.С.², Фридкин В.М.³,
Tie Lin⁴, Hong Shen⁴, Xiangjian Meng⁴

¹*Институт математических проблем биологии РАН – филиал ФИЦ Институт
прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, 142290 Пушкино, Россия*

²*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
620000 Екатеринбург, Россия*

³*ФНИЦ Кристаллографии и фотоники РАН; Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова РАН, 119333, Москва, Россия*

⁴*Шанхайский институт технической физики, Академия наук Китая, 200083, Шанхай,
Китай*

vsbys@mail.ru bystrov@impb.ru

В работе проведено молекулярное моделирование и компьютерный анализ фотоэлектронных эффектов в дифенилаланиновых (FF) пептидных нанотрубках (PNT) «левой» (L-FF) и «правой» (D-FF) хиральности, собранными в спиральную структуру, с использованием квантово-химических полуэмпирических методов из программных пакетов HyperChem (AM1, RM1) и MOPAC (PM3, PM7, PM6-D3H4) в разных приближениях Хартри – Фока. Результаты расчетов фотоэлектронных характеристик FF PNT (значения E_{HOMO} , E_{LUMO} и ширины запрещенной зоны $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), и их изменения под влиянием электрического поля, анализируются также в сравнении со значениями внутреннего электрического поля, создаваемого собственной поляризацией вдоль оси нанотрубок суммарным дипольным моментом дипептидов FF. Полученные значения ширины запрещенной зоны $E_g \sim 3.5\text{--}4.9$ эВ лежат в области солнечно-слепого ультрафиолета (ССУФ) и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, также как, и оценки эффектов фотолюминесценции. Создание электрического поля и его изменения возможно здесь также влиянием внедренных слоев полимерного сегнетоэлектрика ПВДФ/П(ВДФ-ТрФЭ). Благодаря объемному фотовольтаическому эффекту, эти композитные гетероструктуры могут быть использованы для автономного гибкого солнечно-слепого ультрафиолетового (ССУВ) фотоприемника.

Ключевые слова: молекулярная моделирование, пептидные нанотрубки, дифенилаланин, квантовые полу-эмпирические методы, фотоэлектронные свойства, зонная структура.

Photoelectronic properties of diphenylalanine peptide nanotubes

Bystrov V.S.¹, Paramonova E.V.¹, Zelenovsky P.S.², Fridkin V.M.³, Tie Lin⁴,
Hong Shen⁴, Xiangjian Meng⁴

¹*Institute of Mathematical Problems of Biology – Keldysh Institute of Applied Mathematics RAS, Pushchino, Russia*

²*Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Yekaterinburg, 620000 Russia*

³*FSRC of Crystallography and Photonics RAS; Shubnikov Institute of Crystallography RAS, Moscow, Russia*

⁴*Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, Shanghai 200083, China*

In this work, molecular modeling and computer analysis of the photoelectronic effects in diphenylalanine (FF) peptide nanotubes (PNT) of "left-handed" (L-FF) and "right-handed" (D-FF) chirality, assembled into a helical structure, were carried out using quantum-chemical semi-empirical methods from the HyperChem (AM1, RM1) and MOPAC (PM3, PM7, PM6-D3H4) software packages in various Hartree-Fock approximations. The results of calculations of the photoelectronic characteristics of FF PNT (the values of E_{HOMO} , E_{LUMO} and the band gap $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), and their changes under the influence of an electric field, are also analyzed in comparison with the values of the internal electric field created by self-polarization along the nanotube axis by the total dipole moment of dipeptides FF. The band gap values obtained, $E_g \sim 3.5\text{--}4.9$ eV, lie in the solar-blind ultraviolet (SBUV) region and are in good agreement with the experimental data, as well as the estimates of photoluminescence effects. The creation of an electric field and its change is also possible here by the influence of embedded layers of the polymer ferroelectric PVDF/P(VDF-TrFE). Due to the

volume photovoltaic effect, these composite heterostructures can be used for a self-powered flexible solar-blind ultraviolet (SBUV) photodetector.

Key words: molecular modeling, peptide nanotubes, diphenylalanine, quantum semi-empirical methods, photoelectronic properties, band structure.

1. Введение

Пептидные нанотрубки (PNT) на основе дифенилаланина (FF) ранее изучались разными авторами, в том числе и нами, с использованием различных методов моделирования и численных методов расчетов, а также экспериментально. В нашей недавней работе по моделированию и численному исследованию FF PNT структур мы опирались на экспериментальные кристаллографические данные, полученные рентгеновскими методами [1–3]. Построенные и изученные нами на этой основе модели показали свою высокую эффективность при описании и расчете полярных и пьезоэлектрических свойств материалов на основе FF PNT [1–5]. Однако фотоэлектронные свойства FF PNT изучены были еще недостаточно и не систематически. Хотя здесь есть интересные экспериментальные работы [6–11], а также ряд теоретических расчетов [8, 9]. Например, в работе [11] рассматривались даже фотогнетоэлектрические эффекты в FF PNT, но использованная там модель была основана на конформации β -листа аминокислоты фенилаланина (F), а последние экспериментальные рентгеновские данные убедительно показали, что исходная конформация аминокислот F в структуре FF PNT представляет собой α -спираль и сама структура всех нанотрубок FF PNT является спиральной или helix-like [1]. Поэтому ниже в данной работе мы проводим все расчеты фотоэлектронных свойств FF PNT на основе этих последних моделей в конформации α -спирали (с учетом также и их хиральности «левой» L-FF и «правой» D-FF), построенных на основе экспериментальных рентгенокристаллографических данных [1, 2, 14], с последующей трансформацией их структур в соответствующие компьютерные рабочие пространства для моделирования и расчета их свойств программными средствами HyperChem [12], МОРАС [13] и др.).

2. Методика проведения расчетов

2.1 Основные программные средства

Для проведения моделирования и расчетов исходных и оптимизированных молекулярных структур с применением методов теории функционала плотности (DFT) в различных приближениях нами были использованы пакеты программ VASP [15] и Quantum ESPRESSO [16]; для квантовых расчетов полу-эмпирическими методами применялись HyperChem [12] и МОРАС [13]; для преобразования и визуализации

исследуемых структур FF PNT использовались программы Jmol, OpenBabel и др.

2.2 Основные модели и начальные данные

На основе экспериментальных рентгеновских данных Cambridge Crystallographic Data Centre [17]: CCDC 1853771 для D-FF; CCDC 16340 для L-FF (рис. 1a, c) построены модели FF PNT структур в рабочем пространстве HyperChem (рис. 1b, d),

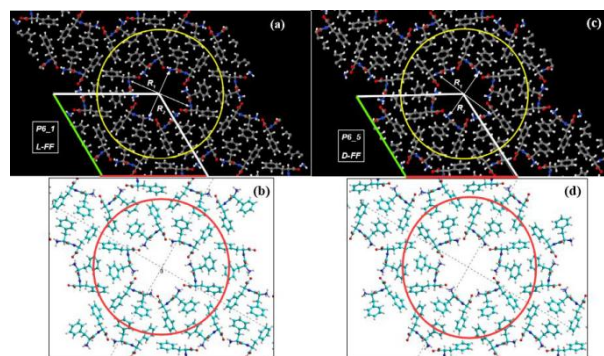


Рис. 1. Исходные рентгеновские структуры (a), (c) и преобразованные модели в HyperChem (b), (d).

Используя эти модели, были исследованы процессы самосборки дипептидов и сложение дипольных моментов D_i отдельных дипептидов и их сумм для витков спиралей разной хиральности (рис 2).

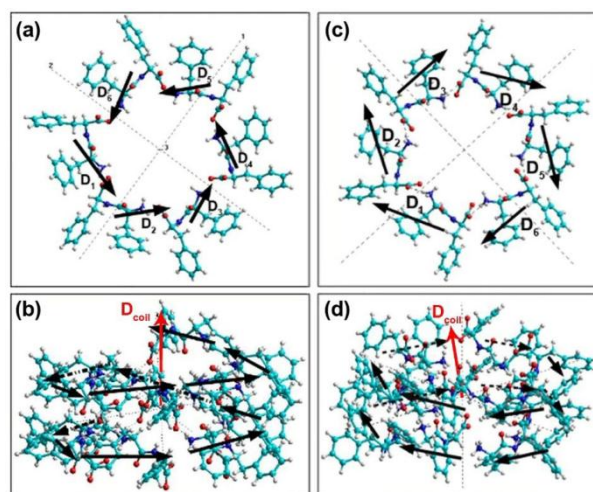


Рис. 2. Самособранные витки спиралей, дипольные моменты отдельных дипептидов D_i и дипольные моменты витка D_{coil} для витков правой хиральности D-FF (a), (b) и левой хиральности L-FF (c), (d).

На основе этих построенных нами спиральных моделей нанотрубок FF PNT (хиральностей D-FF и

L-FF) были рассчитаны и их электронные и оптические свойства с применением квантовых полуэмпирических методов из программных пакетов HyperChem (AM1, PM3, RM1) [12] и МОРАС (PM3, PM7, PM6-D3H4) [13].

2.3 Основные полученные результаты

В результате расчетов были получены энергии электронных состояний (молекулярных орбиталей) в основном состоянии (HOMO) и в возбужденном состоянии (LUMO), а также и соответствующая ширина запрещенной зоны $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$. Примеры состояний для хиральностей разных типов (при значении внешнего электрического поля $E = 0$) приведены на рис. 3.

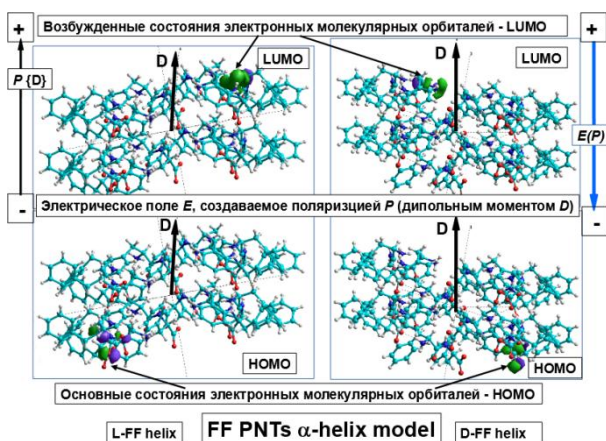


Рис. 3. Электронные состояния (молекулярные орбитали) нанотрубок FF PNT в основном (HOMO) и в возбужденном (LUMO) состояниях, для структур разной хиральности L-FF & D-FF (HyperChem [12]).

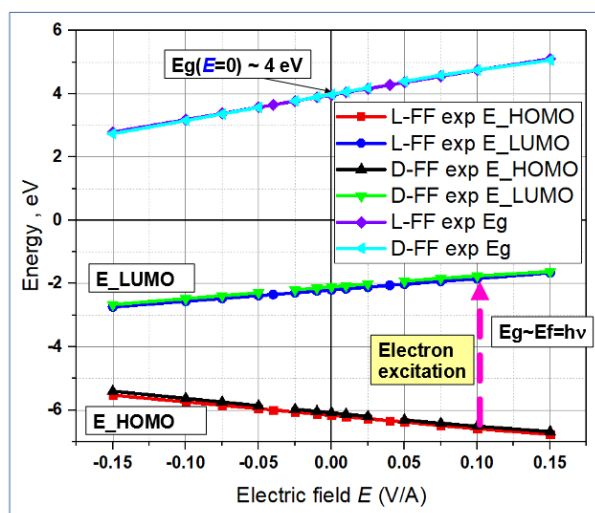


Рис. 4. Зависимость энергий электронных уровней и ширины запрещенной зоны E_g нанотрубок FF PNT разной хиральности L-FF & D-FF от напряженности электрического поля E (метод PM7 - МОРАС [13]).

Также были проведены подробные расчеты зависимости уровней энергии электронных состояний и ширины запрещенной зоны E_g от изменения величины электрического поля E (рис. 4). Полученная зависимость показывает значительные изменения ширины запрещенной зоны $E_g(E)$, вокруг значения $E_g(E = 0) = 4$ эВ, что является важным результатом, характерным для нанотрубок FF PNT и перспективным для их различных применений в области фотоэлектронных детекторов / излучателей.

В табл. 1 приведены результаты расчетов разными методами энергий электронных уровней и E_g при электрическом поле $E = 0$ и соответствующая длина волны оптического излучения.

Таблица 1. Энергии электронных уровней и E_g для FF PNT (D-FF & L-FF) в электрическом поле $E = 0$

Type/ Method	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	E_g , eV	λ , nm (UV: $\lambda < 400$ nm)
МОРАС				
PM7/ D-FF	-6.085	-2.104	3.981	312
PM7/ L-FF	-6.167	-2.201	3.966	313
PM6-D3H4/ D-FF	-6.351	-2.731	3.620	343
PM6-D3H4/ L-FF	-6.407	-2.835	3.572	348
HyperChem				
AM1(PM3)/D-FF	-5.924	-2.349	3.575	347
AM1(PM3)/ L-FF	-5.941	-2.4996	3.441	360

Полученные энергии ширины запрещенной зоны E_g FF PNT при электрическом поле $E = 0$ лежат на границе оптического и ультрафиолетового (UV) диапазонов, в области UVA ($315 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$; $3.94 \text{ эВ} < E_g < 3.1 \text{ эВ}$). Изменением электрического поля E можно смещать уровни энергии и изменять ширину запрещенной зоны, тем самым регулировать диапазон излучения/поглощения структуры FF PNT. Это важно для фотоэлектронных устройств, которые работают в этом диапазоне. Сильное поглощение солнечного света озоновым слоем атмосферы с длиной волны $200\text{--}300 \text{ nm}$ ($6.2\text{--}4.1 \text{ эВ}$) затрудняет его достижения поверхности земли, создает так называемый “черный фон”. Известно, что фотоприемник, работающий в таком UV диапазоне $200\text{--}400 \text{ nm}$ ($6.2\text{--}3.1 \text{ эВ}$), называется солнечно-слепым ультра-фиолетовым фотоприемником (solar-blind ultraviolet - SBUV). Такой фотоприемник может быть изготовлен на основе FF PNT структур. Он может использоваться для мониторинга озоновых дыр, контроля линий высоковольтной передачи, мониторинга пожаров и в других областях.

3. Заключение

Таким образом, проведенное моделирование и расчеты, представленные в данной работе, прямо показывают, что на ширину запрещенной зоны E_g в FF PNT сильно влияет внешнее электрическое поле (аналогично тому, как и в слоях дихалькогенидов типа MoS₂ [18]), такие PNT на основе дифенилаланина FF имеют запрещенную зону E_g в диапазоне от 3.1 до 4.9 эВ, которая изменяется электрическим полем; (при $E = 0$ значение $E_g \sim 4$ эВ ($\lambda \sim 312$ нм)).

Эти изменения E_g в FF PNT могут регулироваться электрическим полем E , создаваемым поляризацией в слоях сегнетоэлектрического полимера, такого как PVDF и P(VDF-TrFE). Диапазон 3.1–4.9 эВ соответствует ультрафиолетовому диапазону ~ 400 –253 нм и оказывается в диапазоне солнечно-слепого ультрафиолета, поглощаемого озоновым слоем. Поэтому возможно применение FF PNTs для обнаружения солнечно-слепого ультрафиолета (solar-blind ultraviolet – SBUV) – это новое направление в создании таких фотоприемников.

Благодаря объемному фотогальваническому эффекту в нанотрубках FF PNTs новые композитные гетероструктуры на основе FF PNT/PVDF/P(VDF-TrFE) могут быть использованы при создании автономных (self-powered) и гибких ультрафиолетовых фотоприемников области солнечно-слепого диапазона (SBUV).

Эти новые фотоприемники на основе FF PNT, аналогичны фотоприемникам на основе дихалькогенидов, типа MoS₂ [18], с управляющими слоями PVDF/P(VDF-TrFE), которые разработаны учеными из SITP CAS (Шанхай, Китай).

Наноразмерные устройства, созданные на основе таких гибридных наноструктур FF PNT, PVDF/P(VDF-TrFE) и также графена, могут стать прототипами фотоприемников и других фоточувствительных элементов для многих новых практических применений.

Дальнейшие исследования на базе программного обеспечения DFT (VASP, Quantum ESPRESSO и др.) [15, 16] в сочетании с MOPAC (PM7, PM6-D3H4 и др.) [13] открывают тут много новых возможностей для получения фундаментальных знаний и их практического использования.

4. Список литературы

1. Bystrov V., Coutinho J., Zelenovskiy P., et al. Structures and properties of the self-assembling diphenylalanine peptide nanotubes containing water molecules: modeling and data analysis. *Nanomaterials*. 2020. V. 10. No. 10. P. 1999. doi: [10.3390/nano10101999](https://doi.org/10.3390/nano10101999)
2. Zelenovskiy P.S., Nuraeva A.S., Kopyl S., et al. Chirality-dependent growth of self-assembled diphenylalanine microtubes. *Crystal Growth & Design*. 2019. V. 19. No. 11. P. 6414–6421. doi: [10.1021/acs.cgd.9b00884](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00884)
3. Bystrov V.S., Filippov S.V. Molecular modelling and computational studies of peptide diphenylalanine nanotubes, containing waters: structural and interactions analysis. *J. Mol. Mod.* 2022. V. 28. P. 81. doi: [10.1007/s00894-022-05074-2](https://doi.org/10.1007/s00894-022-05074-2)
4. Bystrov V.S., Paramonova E., et al. BioFerroelectricity: Diphenylalanine Peptide Nanotubes Computational Modeling and Ferroelectric Properties at the Nanoscale (Review paper). *Ferroelectrics*. 2012. V. 440. No. 01. P. 3–24. doi: [10.1080/00150193.2012.741923](https://doi.org/10.1080/00150193.2012.741923)
5. Bystrov V.S., Coutinho J., et al. Modeling and physical properties of diphenylalanine peptide nanotubes containing water molecules. *Ferroelectrics*. 2021. V. 574. No. 1. P. 78–91. doi: [10.1080/00150193.2021.1888051](https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888051)
6. Amdursky N., Molotskii M., Aronov D., et al. Blue luminescence based on quantum confinement at peptide nanotubes. *Nano Lett.* 2009. V. 9. No. 9. P. 3111–3115. doi: [10.1016/j.bbagen.2014.05.019](https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2014.05.019)
7. Zhixing Gan, Xinglong Wu, Xiaobin Zhu, and Jiancang Shen. Light-induced ferroelectricity in bioinspired self-assembled diphenylalanine nanotubes/microtubes. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. V. 52. No. 7. P. 2055–2059. doi: [10.1002/anie.201207992](https://doi.org/10.1002/anie.201207992)
8. Nikitin T., Kopyl S., Shur V.Ya., et al. Low-temperature photoluminescence in self-assembled diphenylalanine microtubes. *Physics Letters A*. 2016. V. 380. No. 18. P. 1658–1662. doi: [10.1016/j.physleta.2016.02.043](https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.02.043)
9. Akdim B., Pachter R., Naik R.R. Self-assembled peptide nanotubes as electronic materials: An evaluation from first-principles calculations. *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. P. 183707. doi: [10.1063/1.4921012](https://doi.org/10.1063/1.4921012)
10. Zhixing Gan, Xinglong Wu, Jinlei Zhang, Xiaobin Zhu, Paul K. Chu. In Situ Thermal Imaging and Absolute Temperature Monitoring by Luminescent Diphenylalanine Nanotubes. *Biomacromolecules*. 2013. V. 14. P. 2112–2116. doi: [10.1021/bm400562c](https://doi.org/10.1021/bm400562c)
11. Bystrov V.S. Photo-Ferroelectricity in diphenylalanine peptide nanotube. *Computational Condensed Matter*. 2018. V. 14. P. 94–100. doi: [10.1016/j.cocom.2017.11.007](https://doi.org/10.1016/j.cocom.2017.11.007)
12. *HyperChem. Tools for Molecular Modeling* (Release 8.0/01 USB). Hypercube, Inc., Gainesville, FL, 2011.
13. Stewart J.J.P. *Stewart Computational Chemistry. MOPAC2016*. Colorado Springs, 2016. URL: <http://openmopac.net/MOPAC2016.html> (accessed 23.09.2022).
14. Gorbitz C.H. Nanotube formation by hydrophobic dipeptides. *Chem. Eur. J.* 2001. V. 7. P. 5153. doi: [10.1002/1521-3765\(20011203\)7:23<5153::aid-chem5153>3.0.co;2-n](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20011203)7:23<5153::aid-chem5153>3.0.co;2-n)

15. VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). URL: <https://www.vasp.at/> (accessed 23.09.2022).
16. Quantum Espresso. URL: <https://www.quantum-espresso.org/> (accessed 23.09.2022).
17. Cambridge Crystallographic Data Centre. URL: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/> (accessed 23.09.2022).
18. Xudong Wang, et al. Ultrasensitive and Broadband MoS₂ Photodetector Driven by Ferroelectrics. *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 6575–6581. doi: [10.1002/adma.201503340](https://doi.org/10.1002/adma.201503340)