

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018
© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 544.77.051

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОЗРЕВАНИЯ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОГО РАСТВОРА

М.Д. Малышев¹, П.О. Бабуркин¹, А.Н. Адамян¹, П.М. Пахомов¹, П.В. Комаров^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Тверь, Садовый пер., 35

²ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН»

119991, Москва, Вавилова, 28

bggf@bk.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.453

Аннотация: В данной работе исследуется процесс созревания водного раствора *L*–цистеина и нитрата серебра с помощью метода атомистической молекулярной динамики. Для изучения процесса созревания разработана атомистическая модель раствора. Выполненное исследование позволило получить новые данные о строении кластеров меркаптида серебра и роли их структурных особенностей в процессе дальнейшей самоорганизации.

Ключевые слова: гидрогель, супрамономер, компьютерное моделирование, атомистическая модель.

1. Введение

Гидрогели (ГГ) являются интересными объектами изучения, поскольку на сегодняшний день они широко используются в различных отраслях промышленности (изготовление красок, эмульсий, косметических и моющих средств, а также медицинских препаратов), о чем свидетельствует обилие продуктов повседневного пользования [1-8].

С фундаментальной точки зрения, изучение процессов гелеобразования ГГ может помочь выявить общие закономерности процессов самосборки отдельных молекул, что является одной из важных проблем коллоидной и супрамолекулярной химии, решение которой может качественно повлиять на разработку способов конструирования низкомолекулярных желаторов и «умных» композитов, которые могут быть использованы в качестве матриц для создания новых материалов.

Относительно простой супрамолекулярной системой является водный раствор *L*–цистеина и нитрата серебра (ЦСР), которая способна к самоорганизации при добавлении различных солей металлов (инициатора гелеобразования). Необходимо добавить, что уникальность ЦСР заключается в способности к желированию при достаточно низком содержании дисперсной фазы (~0,01%) [9-11]. Помимо этого, ГГ на основе ЦСР проявляет тиксотропные свойства (т.е. являются физическими гелями), а также являются биосовместимыми.

Экспериментальные результаты по изучению ЦСР показывают, что при сливании водных растворов *L*–цистеина и нитрата серебра, в результате замещения атома водорода в тиольной группе серебром, формируются цвиттер-ионы меркаптида серебра (МС). Далее, при

«созревании» ЦСР, происходит формирование стабилизированных кластеров из МС, что подтверждается результатами динамического светорассеяния и потенциометрии [10,12]. Предполагается, что кластеры МС выступают в качестве супрамономеров, которые при введении соли в раствор приобретают возможность для образования пространственных структур [13].

Несмотря на большой объем данных по свойствам ЦСР и гелей на его основе, остается ряд вопросов, требующих углубленного исследования, а именно: как устроены кластеры МС, каким образом они самоорганизуются и образуют надмолекулярные структуры? Прямое компьютерное моделирование может помочь нам отчасти ответить на эти вопросы на молекулярном уровне.

2. Методика моделирования и модель

В данной работе мы ставим своей целью рассмотреть процессы созревания ЦСР с помощью метода атомистической молекулярной динамики. Для изучения процесса созревания ЦСР мы разработали атомистическую модель ЦСР. Т.к. нас интересовал только процесс созревания, соль инициатор не учитывалась. Для реализации процесса моделирования использовался пакет LAMMPS [14]. В качестве валентно-силового поля выбрано поле PCFF [15].

При построении модели ЦСР мы исходили из того, что процесс формирования цвиттер-ионов МС уже завершен. На основе имеющейся информации о химических превращениях, протекающих в ЦСР, в модель были введены следующие компоненты: цвиттер-ионы МС, ионы Ag^+ , H_3O^+ , NO_3^- и молекулы воды. Длина ребра ячейки моделирования – 20 нм. Исходя из химического состава ЦСР в ячейку моделирования было помещено 1920 цвиттер-ионов МС, 640 ионов Ag^+ , 5760 ионов H_3O^+ , 2560 ионов NO_3^- и 320000 молекул воды. При этом плотность модели раствора была равна $1,07 \text{ г/см}^3$.

Распределение всех компонентов системы в начальном состоянии генерировалось случайным образом, после чего выполнялась процедура геометрической оптимизации системы, для устранения перекрытий атомов. Дальнейшее моделирование производилось в условиях *NVT* ансамбля с шагом 1 фс.

3. Результаты исследования

На рис. 1 а и 1 б продемонстрированы мгновенные снимки состояния ячейки моделирования в различные моменты времени. Как видно из конечного состояния системы, которому соответствует рис. 1 б, в ячейке моделирования сформировался один волокноподобный агрегат. Из рис. 1 в

видно, что неполярные части МС формируют «ядро» агрегата, а полярные (карбоксильная и амино-) группы располагаются преимущественно на его поверхности. В «ядре» агрегата также присутствуют ионы Ag^+ и NO_3^- . Благодаря избыточному содержанию ионов NO_3^- , агрегаты МС приобретают отрицательный заряд.

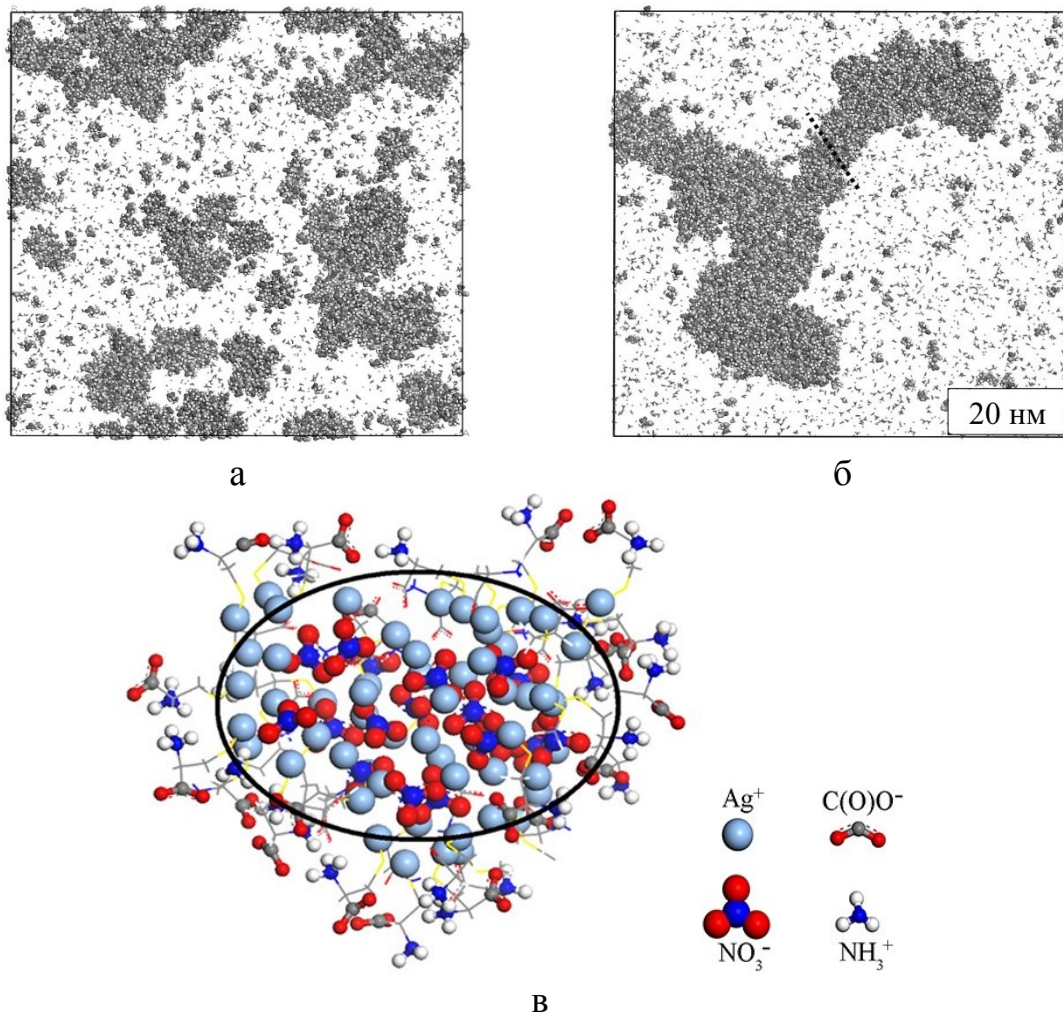


Рис. 1. Мгновенные снимки модели водного раствора цистеина и $AgNO_3$ на разных временных промежутках моделирования: а – 28 нс, б – 220 нс, в – структура агрегата в разрезе. Молекулы воды удалены для облегчения визуализации.

Подтверждением факта наличия в ЦСР связанных нитрат-ионов служат данные ИК спектроскопии (см. рис. 2). Это проявляется в том, что в спектре ЦСР сохраняются полосы поглощения валентных ассиметричных колебаний группы NO_2 ($\approx 1385\text{ см}^{-1}$) и полоса колебания переменной интенсивности группы NO ($\approx 845\text{ см}^{-1}$), которые содержатся в спектре нитрата серебра.

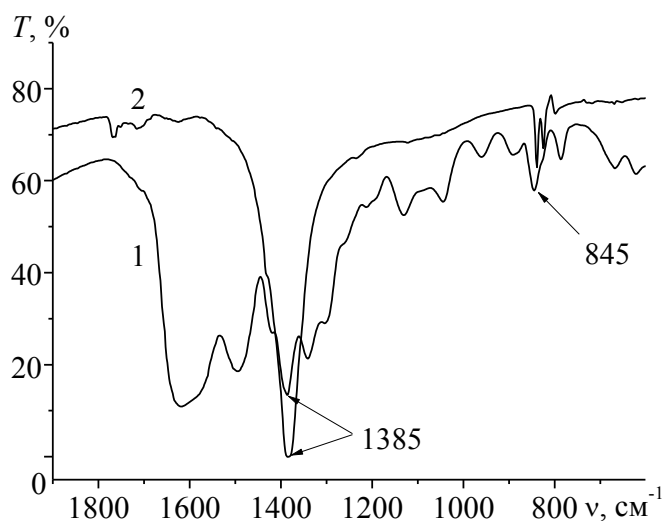


Рис. 2. ИК спектры пропускания высушенных образцов: 1 – ЦСП, 2 – $AgNO_3$.
 T – коэффициент пропускания, ν – волновое число.

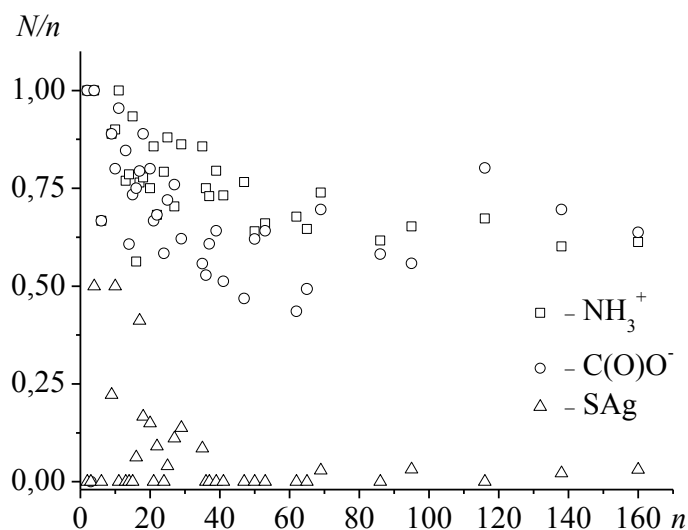


Рис. 3. Приведенная функция числа свободных функциональных групп NH_3^+ , $C(O)O^-$, SAg на поверхности к числу молекул n меркаптида серебра в составе агрегатов. N/n – отношение числа свободных функциональных групп к числу молекул МС.

Посредством выделения агрегатов МС из ячейки моделирования, формирующихся на различных этапах, был выполнен подсчет свободных функциональных групп (AgS , NH_3^+ и $C(O)O^-$), контактирующих с растворителем (см. рис. 3). Из рис. 3 видно, что с ростом размера агрегата МС число функциональных групп на его поверхности стабилизируется. Таким образом, на поверхности агрегатов МС присутствует достаточно большое число свободных комплементарных функциональных групп, способных обеспечить дальнейшую самосборку агрегатов МС в более крупные структуры (см. рис. 1 б), в частности волокна гель-сетки, за счет

формирования связей $NH_3^+ - C(O)O^-$. Следует отметить, что «ядро» агрегатов формируется не только за счет тиол-серебряных олигомерных цепочек, как утверждалось ранее [16], но и за счет ионов Ag^+ и NO_3^- .

4. Заключение

Таким образом, в результате выполненного молекулярно-динамического моделирования мы получили подтверждение нашего предположения о возможности формирования комплексов $MC-NO_3^-$. Тем самым, данная работа позволила получить новые данные о строении кластеров MC и роли их структурных особенностей в процессе дальнейшей самоорганизации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00146 мол а) с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Авторы также выражают благодарность МСЦ РАН – филиал ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера $MBC-100k$ и С.Д. Хижняк за обсуждение результатов данной публикации.

Библиографический список:

1. **Brunsveld, L.** Supramolecular polymers / L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, E.W. Meijer, R.P. Sijbesma // Chemical Reviews. – 2001. – V. 101. – I. 12. – P. 4071-4098.
2. **Estroff, L.A.** Water gelation by small organic molecules / L.A. Estroff, A.D. Hamilton // Chemical Reviews. – 2004. – V. 104. – I. 3. – P. 1201-1218.
3. **Sangeetha, N.M.** Supramolecular gels: Functions and uses / N.M. Sangeetha, U. Maitra // Chemical Society Reviews. – 2005. – V. 34. – I. 10. – P. 821-836.
4. **Peppas, N.A.** Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology / N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer // Advanced Materials. – 2006. – V. 18. – I. 11. – P. 1345-1360.
5. **Serpe, M.J.** Physical organic chemistry of supramolecular polymers / M.J. Serpe, S.L. Craig // Langmuir. – 2007. – V. 23. – I. 4. – P. 1626-1634.
6. **Maity, G.C.** Low molecular mass gelators of organic liquids / G.C. Maity // Journal of Physical Science. – 2007. – V. 11. – P. 156-171.
7. **Loos, M.** Design and application of self- assembled low molecular weight hydrogels / M. Loos, B.L. Feringa, J.H. Esch // European Journal of Organic Chemistry. – 2005. – V. 2005. – I. 17. – P. 3615-3631.
8. **Liu, K.** 25th anniversary article: reversible and adaptive functional supramolecular materials: «noncovalent interaction» matters / K. Liu, Y. Kang, Z. Wang, X. Zhang // Advanced Materials. – 2013. – V. 25. – I. 39. – P. 5530-5548.
9. **Пахомов, П.М.** Изучение процесса гелеобразования в водных растворах цистеина и нитрата серебра / П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк и др. // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66. – №. 1. – С. 75-79.
10. **Пахомов, П.М.** Супрамолекулярный гидрогель медицинского назначения на основе L -цистеина и ионов серебра / П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк и др. //

Высокомолекулярные соединения А. – 2011. – Т. 53. – №. 9. – С. 1574-1581.

11. **Баранова, О.А.** Гидрогели медицинского назначения на основе биоактивных веществ. Их синтез, свойства и возможности применения при получении бактерицидных материалов / О.А. Баранова, Н.И. Кузьмин, Т.И. Самсонова и др. // Химические волокна. – 2011. – № 1. – С. 74-86.

12. **Алексеев, В.Г.** Комплексообразование ионов Ag^+ с L-цистеином / В.Г. Алексеев, А.Н. Семенов, П.М. Пахомов // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – № 7. – С. 1115-1118.

13. **Бабуркин, П.О.** Компьютерное моделирование структурообразования в водных растворах L-цистеина и нитрата серебра под влиянием соли-инициатора / П.О. Бабуркин, П.В. Комаров, М.Д. Малышев и др. // Коллоидный журнал. – 2017. – Т. 79. – № 5. – С. 577.

14. LAMMPS molecular dynamics simulator. – Режим доступа: www.url:https://lammps.sandia.gov. – 1.11.2018.

15. **Sun, H.** Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes / H. Sun // Macromolecules. – 1995. – V. 28. – I. 3. – P. 701-712.

16. **Малышев, М.Д.** Моделирование структуры кластеров меркаптида серебра / М.Д. Малышев, П.В. Комаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2017. – № 1. – С. 103-113.

References:

1. **Brunsveld, L.** Supramolecular polymers / L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, E.W. Meijer, R.P. Sijbesma // Chemical Reviews. – 2001. – V. 101. – I. 12. – P. 4071-4098.

2. **Estroff, L.A.** Water gelation by small organic molecules / L.A. Estroff, A.D. Hamilton // Chemical Reviews. – 2004. – V. 104. – I. 3. – P. 1201-1218.

3. **Sangeetha, N.M.** Supramolecular gels: Functions and uses / N.M. Sangeetha, U. Maitra // Chemical Society Reviews. – 2005. – V. 34. – I. 10. – P. 821-836.

4. **Peppas, N.A.** Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology / N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer // Advanced Materials. – 2006. – V. 18. – I. 11. – P. 1345-1360.

5. **Serpe, M.J.** Physical organic chemistry of supramolecular polymers / M.J. Serpe, S.L. Craig // Langmuir. – 2007. – V. 23. – I. 4. – P. 1626-1634.

6. **Maity, G.C.** Low molecular mass gelators of organic liquids / G.C. Maity // Journal of Physical Science. – 2007. – V. 11. – P. 156-171.

7. **Loos, M.** Design and application of self- assembled low molecular weight hydrogels / M. Loos, B.L. Feringa, J.H. Esch // European Journal of Organic Chemistry. – 2005. – V. 2005. – I. 17. – P. 3615-3631.

8. **Liu, K.** 25th anniversary article: reversible and adaptive functional supramolecular materials: «noncovalent interaction» matters / K. Liu, Y. Kang, Z. Wang, X. Zhang // Advanced Materials. – 2013. – V. 25. – I. 39. – P. 5530-5548.

9. **Pakhomov, P.M.** Izuchenie processa geleobrazovaniya v vodnyh rastvorah cisteina i nitrata serebra / P.M. Pakhomov, M.M. Ovchinnikov, S.D. Khizhnyak i dr. // Kolloidnyj zhurnal. – 2004. – V. 66. – no. 1. – P. 75-79.

10. **Pakhomov, P.M.** Supramolekulyarnyj gidrogel' medicinskogo naznacheniya na osnove L- cisteina i ionov serebra / P.M. Pakhomov, M.M. Ovchinnikov, S.D. Khizhnyak i dr. // Vysokomolekulyarnye soedineniya A. – 2011. – V. 53. – no. 9. – P. 1574-1581.

11. **Baranova, O.A.** Hidrogeli medicinskogo naznacheniya na osnove bioaktivnyh veshchestv. Ikh sintez, svoystva i vozmozhnosti primeneniya pri poluchenii baktericidnyh materialov / O.A. Baranova, N.I. Kuz'min, T.I. Samsonova i dr. // Himicheskie volokna. – 2011. – no. 1. – P. 74-86.
12. **Alekseev, V.G.** Kompleksoobrazovanie ionov Ag^+ s *L*-cisteinom / V.G. Alekseev, A.N. Semenov, P.M. Pahomov // ZHurnal neorganicheskoy himii. – 2012. – V. 57. – no. 7. – P. 1115-1118.
13. **Baburkin, P.O.** Komp'yuternoe modelirovanie strukturoobrazovaniya v vodnyh rastvorah *L*-cisteina i nitrata serebra pod vliyaniem soli-iniciatora / P.O. Baburkin, P.V. Komarov, M.D. Malyshev i dr. // Kolloidnyj zhurnal. – 2017. – V. 79. – no. 5. – P. 577.
14. LAMMPS molecular dynamics simulator. – Режим доступа: www.url:https://lammmps.sandia.gov. – 1.11.2018.
15. **Sun, H.** Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes / H. Sun // Macromolecules. – 1995. – V. 28. – I. 3. – P. 701-712.
16. **Malyshev, M.D.** Modelirovanie struktury klasterov merkaptida serebra / M.D. Malyshev, P.V. Komarov, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // Vestnik TvGU. Seriya «Himiya». – 2017. – no. 1. – P. 103-113.

SIMULATION OF THE MATURATION PROCESS CYSTEIN-SILVER SOLUTION

M.D. Malyshev¹, P.O. Baburkin¹, A.N. Adamyan¹, P.M. Pakhomov¹, P.V. Komarov^{1,2}

¹*Tver State University*

²*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.453

Abstract: In this paper, the process of maturation of an aqueous solution of *L*-cysteine and silver nitrate using the method of atomistic molecular dynamics is investigated. To study the maturation process, an atomistic model of the solution was developed. The study allowed to obtain new data on the structure of silver mercaptide clusters and the role of their structural features in the process of further self-organization.

Keywords: hydrogel, supramonomer, computer simulation, atomistic model.

Мальшев Максим Дмитриевич – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Бабуркин Павел Олегович – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Адамян Анна Нориковна – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Пахомов Павел Михайлович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Комаров Павел Вячеславович – д.ф.-м.н., доцент, кафедра общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», старший научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН»

Maxim D. Malyshev – Postgraduate Student, Department of Physical Chemistry, Tver State University

Pavel O. Baburkin – Postgraduate Student, Department of Physical Chemistry, Tver State University

Anna N. Adamyan – Postgraduate Student, Department of Physical Chemistry, Tver State University

Pavel M. Pakhomov – Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Tver State University

Pavel V. Komarov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University, Senior Researcher Laboratory of Physical Chemistry of Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences