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**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ ЛИПКИХ СФЕР ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ОСНОВНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОГО РАСТВОРА

М.Д. Малышев¹, П.М. Пахомов¹, П.В. Комаров^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

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

119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28

bggf@bk.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.252

Аннотация: В настоящей работе сформулированная ранее мезоскопическая модель цистеин-серебряного раствора, в которой кластеры меркаптида серебра рассматриваются как жесткие «липкие» сферы, реализована на базе программного пакета LAMMPS. Ключевым параметром, оказывающим непосредственное влияние на морфологию формирующихся агрегатов и поведение системы в целом, является концентрация соли. Выполненные тестовые расчеты показывают, что построенная модель может воспроизводить этап созревания, образование волокон геля сетки и коагуляции цистеин-серебряного раствора на мезомасштабном уровне.

Ключевые слова: меркаптимид серебра, гидрогель, супрамолекулярная система, супрамономер, мезоскопическое моделирование, крупнозернистая модель.

1. Введение

Целью наших исследований является разработка теоретической модели способной прогнозировать морфологию супрамолекулярных гидрогелей на основе серосодержащих аминокислот, что является важной фундаментальной задачей, имеющей тесную взаимосвязь с широким практическим применением [1-7]. В качестве реперной системы мы используем водный раствор *L*-цистеина и нитрата серебра (ЦСР) способный к желированию при низких концентрациях дисперсной фазы после добавления солей. Простота данной системы и накопленный большой объем экспериментальных данных делает ее удобной для теоретического рассмотрения с точки зрения изучения механизмов самосборки супрамолекулярных систем [8-10].

Согласно экспериментальным данным, процесс гелеобразования в ЦСР протекает в ходе следующих стадий: 1 – образование цвиттер-ионов меркаптида серебра (МС), 2 – образование положительно заряженных кластеров МС, 3 – формирование крупномасштабных агрегатов за счет связывания кластеров МС посредством водородных связей между функциональными группами на их поверхности («созревание раствора») и 4 – объединение образовавшихся агрегатов в пространственно-разветвленные волокна геля сетки при добавлении солей инициаторов, диссоциирующих с образованием как однозарядных, так и двухзарядных анионов, и катионов металлов [11].

В работе [12] на основе метода молекулярной динамики (МД), наблюдалось формирование агрегата меркаптида серебра (3 стадия), размер которого сопоставим с масштабами реальных систем на основе ЦСР. Переход к 4 стадии гелеобразования предполагает рассмотрение больших пространственных масштабов, и, следовательно, увеличение времени моделирования. Для уменьшения вычислительных затрат нам удалось сформулировать простую мезоскопическую модель ЦСР на основе данных атомистического моделирования полученных в работе [13]. В настоящей работе эта модель была реализована на базе программного пакета LAMMPS [14], предназначенного для крупномасштабного и массивно-параллельного моделирования методом молекулярной динамики.

2. Методика моделирования и модель

Эволюция системы определялась из решения системы уравнений Ланжевена [15]. Разработанная крупнозернистая модель подразумевает, что в ЦСР завершилась стадия образования меркаптида серебра и кластеров на их основе. Согласно выводам [13] средний размер кластера МС равен 1,4 нм (~12 молекул МС), который в нашей модели используется в качестве единицы масштаба. Поскольку кластеры имеют положительный заряд $q = 3e$ (e – элементарный заряд), а их поверхность покрыта функциональными группами $-C(O)O^-$, $-NH_3^+$ и $-SAg$ они могут рассматриваться как супрамолекулы («липкие сферы») из которых могут возникать агрегаты более высокого уровня. При этом функциональные группы на поверхности обеспечивают «слипание» кластеров, а кулоновское отталкивание отвечает за формирование вытянутой морфологии образующихся агрегатов.

Таким образом, исследуемый образец системы может быть представлен в виде кубической ячейки с длиной ребра L содержащей N кластеров МС с одинаковым зарядом q , одинакового диаметра $\sigma = 1$ и массы $m = 1$. Молекулы воды учитываются неявно в виде непрерывной среды с коэффициентом трения γ и диэлектрической проницаемостью $\epsilon_B = 80$. Также предполагается, что приведенная температура системы $T = 1(300K)$, а энергия системы выражается в единицах $k_B T = 1$ (k_B – постоянная Больцмана). Это определяет масштаб единицы времени $\tau = \sqrt{m\sigma^2 / k_B T}$. Поддержание температуры системы вблизи заданного значения осуществляется с использованием термостата Ланжевена.

Взаимодействие между крупнозернистыми частицами задается суммой короткодействующего потенциала Леннарда-Джонса $U^{(LJ)}$ и экранированного кулоновского потенциала $U^{(q)}$

$$\beta U_{\alpha\beta}(r) = U^{(LJ)}(r) + U^{(q)}(r), \quad (1)$$

$$\beta U^{(LJ)}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right], & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (2)$$

$$\beta U^{(q)}(r) = \frac{L_B q_\alpha q_\beta}{r} e^{-\kappa r}, \quad (3)$$

где r – расстояние между центрами кластеров, r_c – радиус обрезки ($r_c = 3\sigma$), ε – глубина потенциальной ямы ($48,2k_B T$ [13]), q_i – заряды кластеров; L_B – длина Бьеррума; κ – константа Дебая-Хюккеля. Длина Бьеррума задается как $L_B = e^2 / (4\pi\varepsilon_0\varepsilon_B\sigma k_B T)$; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума и среды. Значение параметра κ связано с концентрацией C_i ионов NO_3^- , Ag^+ , H_3O^+ , Na^+ , SO_4^{2-} (имеющих заряд z_i) в растворе и определяется (а) концентрациями реагентов раствора C_R (L – цистеин; $AgNO_3$) и (б) концентрацией соли C_S

$$\kappa^2 = 4\pi L_B \sum_i \frac{C_i z_i^2}{(L/\sigma)^3}. \quad (4)$$

Тем самым, в качестве главных параметров разработанной модели ЦСР мы можем использовать концентрации C_R и C_S или C_R и κ .

3. Результаты исследования

Моделирование было выполнено с использованием кубической ячейки с длиной ребра $L=15\sigma$ (с включенными периодическими граничными условиями) в которую были помещены $N=147$ кластеров МС. Это значение было задано исходя из анализа строения крупномасштабного агрегата (~ 1770 молекул МС) полученного в работе [12]. В начальном состоянии распределение кластеров МС задавалось случайным образом. Значение параметра γ было установлено равным 1.

На рис. 1 представлены мгновенные снимки конечных состояний моделируемой системы в зависимости от значений параметра κ . Отметим, что $\kappa=0,33$ отвечает концентрациям реагентов C_R используемых для приготовления стабилизированного ЦСР. Общее время моделирования в каждом случае составило 200000τ . В ходе расчетов было установлено, что увеличение κ способствует росту среднего числа частиц в составе агрегатов, и, следовательно, их укрупнению. При $0,33 \leq \kappa < 0,83$ систему можно охарактеризовать как стабилизированное состояние (см. рис. 1 а, б). В образцах с $0,83 \leq \kappa < 0,90$ наблюдается «созревание раствора», т.е. формирование вытянутых крупномасштабных агрегатов (см. рис. 1 в). Наиболее интересным является поведение системы в узком диапазоне концентраций $0,90 \leq \kappa < 1$, где нам удалось зафиксировать формирование

волокноподобной структуры ($\kappa = 0,95$), замкнутой через периодические граничные условия (см. рис. 1 д). Когда $\kappa \geq 1$, то в системе наблюдается тенденция к «слипанию» всех частиц в один агрегат неупорядоченной формы (см. рис. 1 е). Согласно экспериментальным данным, определенное соотношение компонентов приводит к выпадению осадка в ЦСР [11]. Наблюдаемое поведение системы при $\kappa \geq 1$ мы связываем именно с этим явлением.

Рис. 1. Мгновенные снимки состояния ЦСР по завершению 200000τ в зависимости от параметра κ : а – 0,33, б – 0,50, в – 0,83, г – 0,90, д – 0,95, е – 1,0.

Рис. 2. Диаграмма состояния ЦСР в координатах C_R и κ : I – стабилизированное состояние, II – формирование крупномасштабных агрегатов, III – объединение агрегатов в волокноподобные структуры (гель), IV – выпадение осадка в ЦСР.

Таким образом, моделирование на мезомасштабном уровне

позволило нам воспроизвести поведение ЦСР, качественно согласующееся с экспериментальными данными [8-11], а также построить диаграмму состояния ЦСР (см. рис. 2).

3. Заключение

В данной работе исследовалась система на основе ЦСР с использованием мезомасштабной модели, в которой кластеры МС представлены в виде твердых сферических частиц. Ключевым параметром, оказывающим непосредственное влияние на морфологию формирующихся агрегатов и поведение системы в целом, являлась концентрация соли κ . Варьируя значения параметра κ нам удалось воспроизвести основные особенности процесса созревания, гелеобразования и коагуляции ЦСР. В заключение отметим, что в развитие работы планируется изучить эффект масштабируемости разработанной модели с целью оценки полученных концентрационных диапазонов для фазовых переходов в цистеин-серебряном растворе и других системах на основе серосодержащих аминокислот.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90096), и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (субсидия Минобрнауки, идентификатор работ RFMEFI62117X0016), <http://ckp.nrcki.ru/>. Авторы также выражают благодарность МСЦ РАН – филиал ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС - 100k.

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. DOI: 10.1021/cr990125q.
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. DOI: 10.1021/cr0302049.
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. DOI: 10.1039/b417081b.
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. DOI: 10.1002/ADMA.200501612.
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. DOI: 10.1021/la0621416.
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. DOI: 10.1002/ejoc.200590034.

8. **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. 73-79.
9. **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.
10. **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.
11. **Khizhnyak, S.D.** Mechanism of gelation in low-concentration aqueous solutions of silver nitrate with L-cysteine and its derivatives / S.D. Khizhnyak, P.V. Komarov, M.M. Ovchinnikov, L.V. Zherenkova, P.M. Pakhomov // Soft Matter. – 2017. – V. 13. – I. 30. – P. 5168-5184. DOI: 10.1039/c7sm00772h.
12. **Малышев, М.Д.** Молекулярно-динамическое моделирование процесса созревания цистеин-серебряного раствора / М.Д. Малышев, П.О. Бабуркин, А.Н. Адамян и др. // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60. – №. 8. – С. 1396-1403. DOI: 10.26902/JSC_id44204.
13. **Малышев, М.Д.** К вопросу о базовых принципах построения мезоскопической модели цистеин-серебряного раствора / М.Д. Малышев, П.О. Бабуркин, Л.В. Жеренкова и др. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2020. – № 1 (39). – С. 7-17. DOI: 10.26456/vtchem2020.1.1.
14. LAMMPS molecular dynamics simulator. – Режим доступа: www.url:https://lammps.sandia.gov. – 21.08.2020.
15. **Grønbech-Jensen, N.** Constant pressure and temperature discrete-time Langevin molecular dynamics / N. Grønbech-Jensen, O. Farago // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – V. 141. – I. 19. – P. 194108-1-194108-12. DOI: 10.1063/1.4901303.

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. DOI: 10.1021/cr990125q.
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. DOI: 10.1021/cr0302049.
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. DOI: 10.1039/b417081b.
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. DOI: 10.1002/ADMA.200501612.
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. DOI: 10.1021/la0621416.
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. DOI: 10.1002/ejoc.200590034.

8. **Pakhomov, P.M.** Study of gelation in aqueous solutions of cysteine and silver nitrate P.M. Pakhomov, S.D. Khizhnyak, M.V. Lavrienko, et al. // Colloid Journal. – 2004. – V. 66. – I. 1. – P. 65-70. DOI: 10.1023/B:COLL.0000015059.50285.e9.
9. **Pakhomov, P.M.** A supramolecular medical hydrogel based on L – cysteine and silver ions /Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., et al // Polymer Science. Series A. – 2011. – V. 53. – I. 9. – P. 820-826. DOI: 10.1134/S0965545X11090094 .
10. **Baranova, O.A.** Gidrogeli meditsinskogo naznacheniya na osnove bioaktivnykh veshchestv. Ikh sintez, svoystva i vozmozhnosti primeneniya pri poluchenii bakteritsidnykh materialov [Medical hydrogels based on bioactive substances. Their synthesis, properties and possibilities of application in the preparation of bactericidal materials] / O.A. Baranova, N.I. Kuz'min, T.I. Samsonova i dr. // Khimicheskie volokna. – 2011. – № 1. – P. 74-86. (In Russian).
11. **Khizhnyak, S.D.** Mechanism of gelation in low-concentration aqueous solutions of silver nitrate with L-cysteine and its derivatives / S.D. Khizhnyak, P.V. Komarov, M.M. Ovchinnikov, L.V. Zherenkova, P.M. Pakhomov // Soft Matter. – 2017. – V. 13. – I. 30. – P. 5168-5184. DOI: 10.1039/c7sm00772h.
12. **Malyshev, M.D.** Molecular dynamics simulation of the aging process of the cysteine-silver solution / M.D. Malyshev, P.O. Baburkin, A.N. Adamyan, et al. // Journal of Structural Chemistry. – 2019. – V. 60. – I. 8. – P. 1344-1351. DOI: 10.1134/S0022476619080158.
13. **Malyshev, M.D.** K voprosu o bazovykh printsipakh postroeniya mezoskopicheskoi modeli tsistein-serebryanogo rastvora [On the question of the basic principles of constructing a mesoscopic model of a cysteine-silver solution] / M.D. Malyshev, P.O. Baburkin, L.V. Zherenkova i dr. // Vestnik TvGU. Seriya «Khimiya». – 2020. – № 1 (39). – P. 7-17. DOI: 10.26456/vtchem2020.1.1. (In Russian).
14. LAMMPS molecular dynamics simulator. – Access mode: www.url:https://lammps.sandia.gov. – 21.08.2020.
15. **Grønbech-Jensen, N.** Constant pressure and temperature discrete-time Langevin molecular dynamics / N. Grønbech-Jensen, O. Farago // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – V. 141. – I. 19. – P. 194108-1-194108-12. DOI: 10.1063/1.4901303.

Original paper

USING OF STICKY SPHERE MODEL FOR QUALITATIVE REPRODUCTION OF BASIC PHASE TRANSITIONS OF CYSTEINE-SILVER SOLUTION

M.D. Malyshev¹, 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/2020.12.252

Abstract: In this work, the previously formulated mesoscopic model of a cysteine-silver solution, in which silver mercaptide clusters are considered as hard «sticky» spheres, is implemented on the basis of the LAMMPS software package. The key parameter that has a direct impact on the morphology of the forming aggregates and the behavior of the system depends on the salt concentration. The test calculations show that the constructed model can reproduce the stage of the maturation, the formation of the fibers of the gel-network and the coagulation of the cysteine-silver solution at the mesoscale level.

Keywords: *silver mercaptide, hydrogel, supramolecular system, supramonomer, mesoscopic modeling, coarse-grained model.*

Мальшев Максим Дмитриевич – 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 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

Поступила в редакцию/received: 20.09.2020; после рецензирования/reviced: 15.10.2020; принята/accepted 18.10.2020.