

Бурханова Нулуфар Жалоллидиновна

DFT ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ Cu/Ag, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ

Руководитель: д.ф.-м.н. И.Н. Нургалиев

Институт химии и физики полимеров АН РУз

Введение. Возможность модуляции свойств биметаллических кластеров, в частности полимерметаллокомплексов (ПМК), например, бионаноконструктов на основе полисахаридов и наночастиц металлов (БНК) привело к исследованиям с теоретической и экспериментальной точки зрения для медицинских целей. Установлено, что антибактериальный эффект является размерно-зависимым свойством наночастиц (НЧ). БНК на основе хитозана (ХЗ) широко используются во многих медицинских и биологических приложениях, например, заживление ран, биосенсоры, лечение ожогов и рака.

Однако компьютерных исследований связывания наночастиц металла с ХЗ мало. Размер и химия поверхности в основном определяют биологический отклик НЧ [1]. Целью данной работы явилось квантово-химические расчеты взаимодействия мономерной формы ХЗ с нанокластерами металлов, а также стабильности биметаллических структур Cu/Ag.

Результаты и обсуждение.

В первой части исследования проведено моделирование взаимодействия ХЗ с наночастицами серебра (Ag). Оптимизированные геометрии в газовой и водной фазах ХЗ, ХЗ-Ag и ХЗ-Ag-(H₂O)₃ представлены на рис. 1 (а, б, в) соответственно. Чтобы определить наиболее вероятное место на ХЗ для адсорбции Ag изучались различные виды комплексообразования. На рис. 1 (б) показан наиболее стабильный газофазный комплекс ХЗ и Ag. Амино- и гидроксильная группы ответственны за стабилизацию и комплексообразование НЧ Ag с ХЗ. Анализ длин связей Ag-N (2,49 Å) и Ag-O (2,66 Å) показывают, что более сильное взаимодействие с Ag с аминогруппами ХЗ.

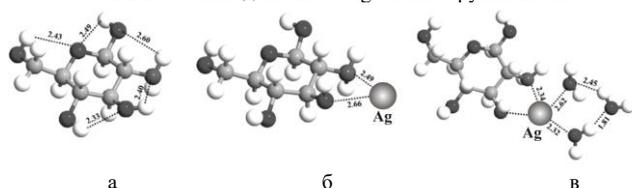


Рис. 1. Оптимизированные геометрии в газовой и водной фазах глюкозамина - мономера ХЗ, ХЗ-Ag и ХЗ-Ag-(H₂O)₃, цифрами обозначены расстояния между атомами в Å

Далее проводили моделирование биметаллических НЧ. Структуры биметаллических кластеров Cu₃Ag_m были сгенерированы через плоскую структуру с фиксированной композицией Cu₃, в которую было добавлено от 3 до 20 атомов Ag с образованием изначальной структуры ядра-оболочки. Лучшая геометрия для каждой композиции была выбрана как структура, которая имела минимум энергии. Таким образом, мы можем сделать вывод, что это лучшие геометрии, которые соответствуют наиболее стабильным структурам для каждой биметаллической кластерной композиции, которые показаны на рис. 2. Максимальную устойчивость показали составы Cu₃Ag₁₀, Cu₃Ag₁₆ и Cu₃Ag₂₀, а наиболее стабильные монометаллические кластеры Ag (Ag₁₃, Ag₁₉ и Ag₂₀).

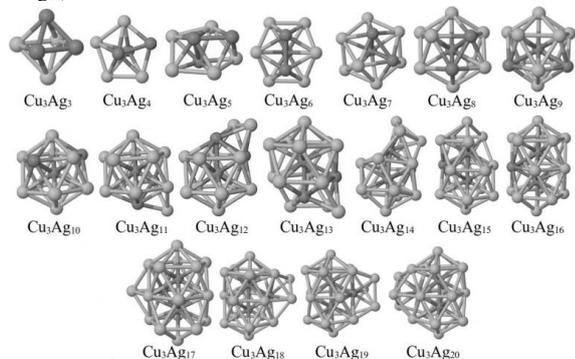


Рис. 2. Биметаллические кластеры Cu₃Ag_m

Тенденция к сегрегации также можно понимать как функцию энергии связи на кластер атома, так как, чем выше энергия связи кластера, тем выше склонность к сегрегации, то есть в кластеры с высокой энергией связи, склонность атома серебра к сегрегации высока на поверхности [2]. С другой стороны, энергия связи

монометаллических кластеров Cu больше, чем для монометаллических кластеров Ag, что предполагается тем, что эти связи образуются первыми и сохраняются после образования связей Ag-Cu. Серебро имеет естественную склонность располагаться в виде слоя в биметаллических кластерах Cu и Ag [3], а в отсутствие достаточного избытка Ag для этого обособленного субкластера появляются структуры, как в структуре Cu₃Ag₃, где Cu и атомы Ag находятся в равном количестве. В конструкциях с большим количеством атомов Ag, они становятся сегрегированными кластерами.

На рис. 3 показана зависимость энергии связывания от количества атомов, для атомов меди, серебра и образованных ими биметаллических структур. Кластеры Cu₃Ag₅, Cu₃Ag₆, Cu₃Ag₇ и Cu₃Ag₈ имеют неправильную форму октаэдрической геометрии. Кластер Cu₃Ag₁₁ имеет кубооктаэдрическую структуру, очень похожая на Cu₃Ag₁₀ структуру, но последний имеет геометрию, более близкую к икосаэдру, чем кубооктаэдру. По этой причине данный кластер является одним из самых устойчивых, так как в икосаэдрической структуре стерические эффекты, связанные со структурой, малы, что является одним из факторов, частично оправдывающих высокую стабильность этой структуры по сравнению с другими изученными кластерами. В большем числе структур, предпочтительной геометрией является взаимопроникающего икосаэдра, состоящего из слияния двух икосаэдров или даже кубооктаэдров, пронизывающие друг друга.

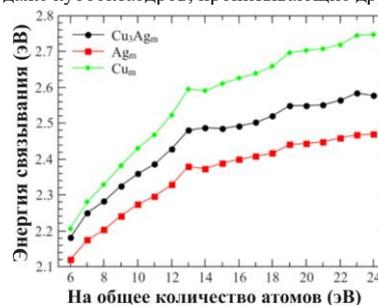


Рис. 3. Зависимость изменения энергии связывания для атомов меди, серебра и образованных ими биметаллических структур.

Выводы

Биметаллические кластеры состава Cu₃Ag_m (m=1÷20) имеют тенденцию представлять сегрегированный образец субкластера, где атомы Ag образуют интерфейс с атомами Cu. По количеству атомов Ag увеличиваются, кластеры имеют тенденцию представлять подобные структуры для ядра-оболочки с экспонированием некоторыми атомами меди, что можно отметить по колебаниям, полученным в анализ энергии смешения. Геометрия больших кластеров имеет тенденцию быть результатом слияния более простых кластерных структур. В частности, кластер Cu₃Ag₁₀ имеет икосаэдрическую структуру, в то время как кластеры других композиций (Cu₃Ag₁₅ и Cu₃Ag₂₀) имеют структуру, напоминающую слияние двух икосаэдров, что частично объясняет, почему эти структуры также стабильны, так как икосаэдрические структуры стабильны естественным образом. Кроме того, наиболее устойчивые кластеры (Cu₃Ag₁₀, Cu₃Ag₁₅ и Cu₃Ag₂₀), как правило, ведут себя как их чистый Ag.

Литература:

- Rashidova S.Sh., Vokhidova N.R., Alekseeva O.V., Shibaeva V.D., Evdokimova A.V., Agafonov A.V. Biologically Active Cu/Ag Core-Shell Nanoparticles: Synthesis and Physicochemical Properties // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V.67(12). -P. 2062–2068. DOI: 10.1134/S0036023622601490.
- Tømmeraa K., Köping-Höggård M., Vårum K.M., Christensen B.E., Artursson P., O. Smidsrød Preparation and characterisation of chitosans with oligosaccharide branches // Carbohydr. Res. 2002. V.337(24). -P.2455–2462.
- Molayem M., Grigoryan V.G., Springborg M. Global Minimum Structures and Magic Clusters of Cu_mAg_n Nanoalloys // J. Phys. Chem. C. 2011. V.115. -P.22148.