

Теоретическая модель структурообразования цистеин-серебряного раствора

ИИЭОС

Малышев М.Д.¹, Комаров П.В.^{1,2}

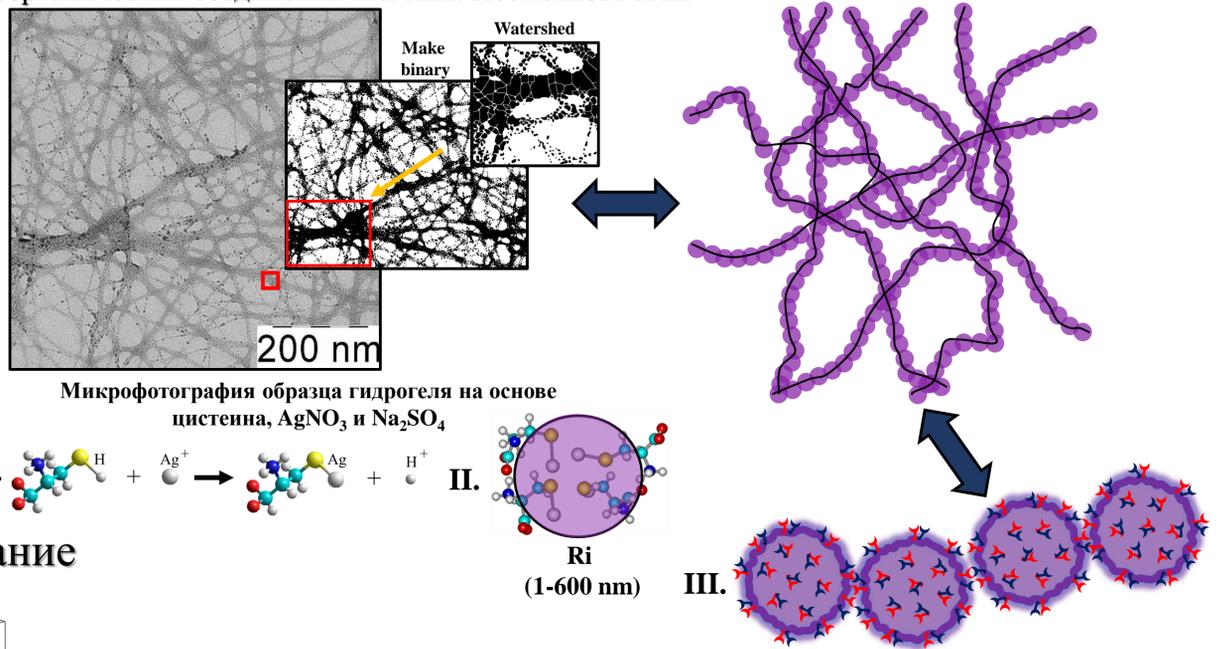
¹ Тверской Государственный Университет, Тверь, Россия

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

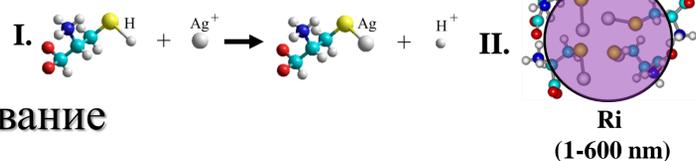
Актуальность исследования супрамолекулярных гидрогелей (СГГ) обусловлена их широким применением в повседневной практике и технологических процессах. СГГ представляют собой системы образованные за счет множественных межмолекулярных связей, благодаря чему они способны менять и восстанавливать свою структуру при изменении внешнего воздействия, что позволяет рассматривать их как перспективную основу для «интеллектуальных» материалов.

В докладе обсуждаются вопросы связанные с разработкой теоретической модели способной прогнозировать морфологию супрамолекулярных гидрогелей на основе серосодержащих аминокислот, что является важной фундаментальной задачей, имеющей тесную взаимосвязь с широким практическим применением.

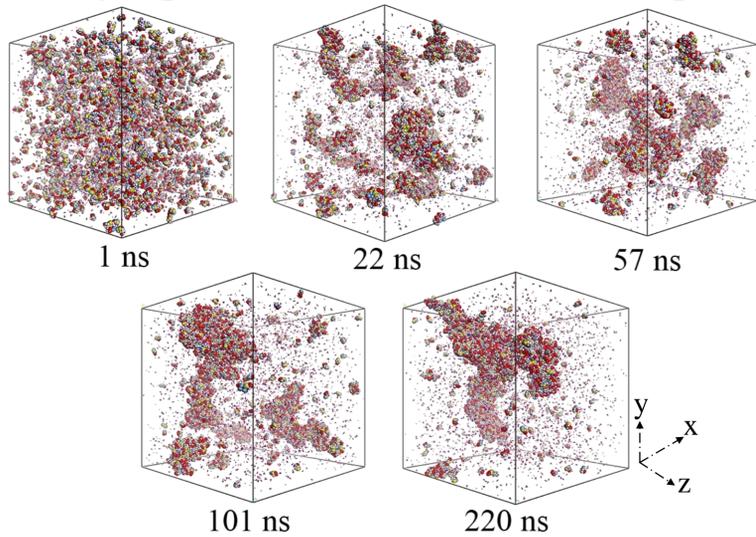
В качестве реперной системы мы используем цистеин-серебряный раствор (ЦСР) способный к желированию при низких концентрациях дисперсной фазы после добавления солей. Простота данной системы и накопленный большой объем экспериментальных данных делает ее удобной для теоретического рассмотрения с точки зрения изучения механизмов самосборки супрамолекулярных систем.



Микрофотография образца гидрогеля на основе цистеина, AgNO₃ и Na₂SO₄

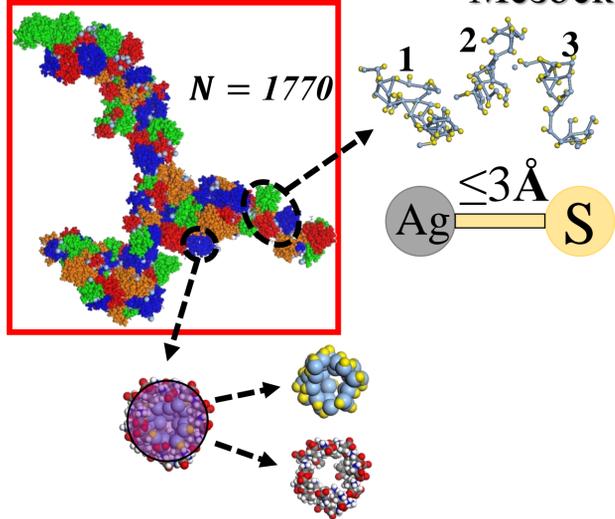


Молекулярно-динамическое моделирование



Данные продуктивной траектории атомистической модели указывают на образование небольших кластеров МС с постепенным укрупнением в крупномасштабный агрегат. Таким образом, выбранный размер ячейки моделирования позволяет смоделировать формирование структур, размеры которых сопоставимы с масштабами реальных агрегатов, наблюдаемых в созревшем ЦСР.

21.5 нм

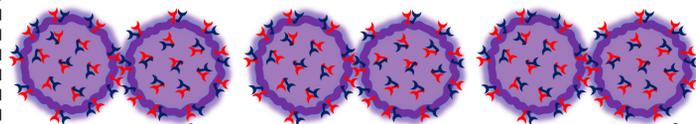


Мезоскопическая модель цистеин-серебряного раствора

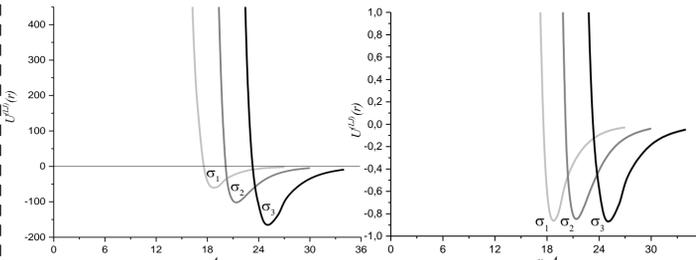
Взаимодействие между кластерами меркаптида серебра определяется суммой короткодействующего потенциала Леннарда-Джонса и экранированного кулоновского потенциала.

$$\beta U_{\text{эф}}(r) = U^{(LJ)}(r) + U^{(q)}(r),$$
$$\beta U^{(LJ)}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases}, \quad \beta U^{(q)}(r) = \frac{L_B q_\alpha q_\beta}{r} e^{-\kappa r},$$

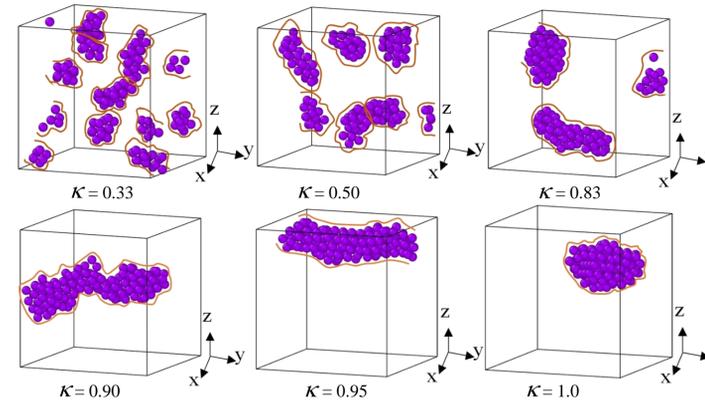
Восстановление короткодействующего потенциала Леннарда-Джонса было выполнено в рамках молекулярно-механических расчетов с использованием валентно-силового поля PCFF. Для определения констант LJ были построены три пары кластеров, состоящих из разного числа молекул МС: N_{МС} = 15; N_{МС} = 23; N_{МС} = 36



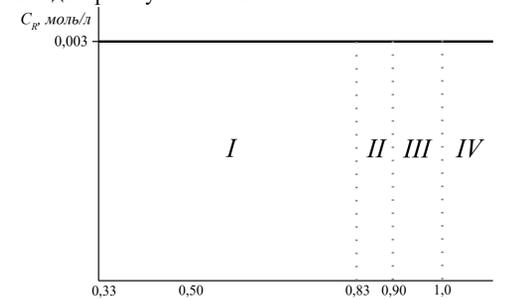
Глубина потенциальной ямы ε изменяется пропорционально σ², что указывает на то, что сила взаимодействия кластеров МС в однородной среде пропорциональна площади контакта поверхностей кластеров S_κ(σ).



Ключевым параметром, оказывающим непосредственное влияние на морфологию формирующихся агрегатов является κ, значение которого определяется концентрацией реагентов раствора C_R (L-цистеин, AgNO₃) и концентрацией соли C_S

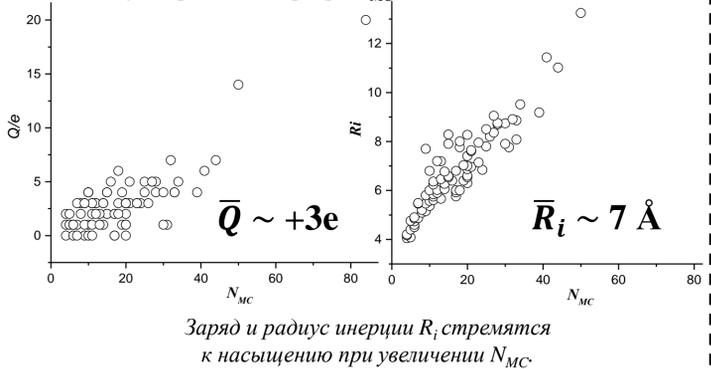


Варьируя значение параметра нам удалось воспроизвести основные особенности процесса созревания и гелеобразования ЦСР, качественно согласующиеся с экспериментальными данными, а также построить диаграмму состояния



I – стабилизированное состояние, II – формирование крупномасштабных агрегатов, III – объединение агрегатов в волокноподобные структуры (гель), IV – выпадение осадка в ЦСР.

На следующем шаге построения модели была выполнена оценка величины заряда Q/e и радиуса инерции R_i кластеров в зависимости от числа молекул меркаптида серебра N_{МС} в их составе.



Заряд и радиус инерции R_i стремятся к насыщению при увеличении N_{МС}.

Выводы: В результате выполненного атомистического компьютерного моделирования ЦСР получены новые данные о строении кластеров МС и роли их структурных особенностей в процессе самоорганизации ЦСР. На основе данных атомистического моделирования была сформулирована простая мезоскопическая модель, с помощью которой нам удалось воспроизвести экспериментально наблюдаемое поведение ЦСР и установить что гелеобразование в данной системе является многоуровневым процессом: сначала в ЦСР образуются положительно заряженные кластеры меркаптида серебра с диаметром (I этап), которые впоследствии (в ходе созревания ЦСР) формируют крупномасштабные агрегаты (II этап) за счет связывания кластеров МС посредством водородных связей между функциональными группами на их поверхности. Непосредственно гелеобразование происходит за счет объединения образовавшихся агрегатов в волокна гель-сетки при определенной концентрации соли инициатора (III этап). При определенном соотношении компонентов система выпадает в осадок (IV этап).

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН).

Автор также выражает благодарность П.В. Комарову (ИИЭОС РАН, ТвГУ), П.М. Пахомову (ТвГУ) и С.Д. Хижняку (ТвГУ) за обсуждение результатов и ценные советы.