

ОБЗОРЫ

УДК 544.777:544.137

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ L-ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА

П.В. Комаров^{1,2}, И.В. Михайлов¹, В.Г. Алексеев¹, С.Д. Хижняк¹, П.М. Пахомов¹¹Тверской государственной университет, e-mail: pv_komarov@mail.ru²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Статья поступила 15 мая 2011 г.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование процессов самоорганизации и гелеобразования в водном растворе L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР). Описан способ получения гидрогеля на основе ЦСР. Его характерной особенностью является формирование пространственной сетки геля при низком содержании дисперсной фазы (~0,01 %) и тиксотропное поведение. Экспериментальное изучение этой системы позволило сформулировать феноменологическую модель гелеобразования. На ее основе была построена атомистическая компьютерная модель для проверки наших предположений. Показано, что вследствие образования донорно-акцепторных связей сера—серебро происходит формирование кластеров из цвиттер-ионов меркаптида серебра (МС), из которых, в свою очередь, формируются нитеобразные агрегаты. Анализ образующихся молекулярных конфигураций показывает, что нитеобразные агрегаты стабилизируются за счет взаимодействия групп $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, принадлежащих цвиттер-ионам МС в составе соседних кластеров. Полученные выводы были положены в основу мезоскопической модели, на основе которой удалось проиллюстрировать процесс зарождения и роста нитеобразных агрегатов на больших пространственных масштабах.

Ключевые слова: физический гель, цистеин-серебряный раствор, самосборка, гелеобразование, компьютерное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения, способные формировать физические гели, включают в себя глины, полимеры, белки и некоторые небольшие органические молекулы (с весом меньше 2000 а.е.м.), называемые низкомолекулярными загустителями [1, 2], среди которых отдельно выделяют вещества, приводящие к образованию гидрогелей (ГГ) [3, 4]. Последние представляют особый интерес, поскольку они имеют область широкого применения при производстве товаров личной гигиены, продуктов питания, а в последнее время и в биомедицинских приложениях [5, 6].

За более чем столетнюю историю исследования ГГ накоплен большой фактический материал по их фазовому поведению, морфологии и реологическим свойствам [3–6]. При теоретическом изучении ГГ выделяют два взаимосвязанных вопроса: 1) *как и при каких условиях происходит возникновение трехмерной сетки геля;* и 2) *каков механизм этого процесса?* Первый вопрос связан с изучением критических явлений и фазовых переходов, которые являются макроскопическими свойствами коллоидных систем. Он в достаточной мере освещен в большом числе публикаций [7–13]. Второй, наиболее сложный и плохо изученный, связан с особенностями молекулярного строения ГГ. В последнее время этот вопрос вызывает дополнительный интерес, поскольку ГГ представляют собой относительно простые и удобные системы

для изучения процессов самоорганизации методами самосборки, понимание которых открывает путь к целенаправленному дизайну новых материалов [3, 14, 15].

За последнее десятилетие появилось достаточно большое число публикаций, в которых излагаются феноменологические модели, посвященные самосборке малых молекул в агрегаты вытянутой формы, такие как *стержни, ленты, спирали, трубки и нити* [1—4, 14, 15]. Когда эти структуры становятся достаточно длинными и переплетенными, они формируют пространственные сетки различной топологии, связывающие молекулы растворителя, и, в зависимости от концентрации реагентов, могут образовываться гели или эмульсии [1—4]. Хотя структурные особенности агрегатов, из которых состоит пространственная сетка геля, на молекулярном уровне практически не изучены, существует сложившееся мнение, что за ее возникновение отвечают следующие факторы: I) наличие у молекул хиральных центров; II) ван-дер-ваальсово взаимодействие; III) наличие разноименно заряженных функциональных групп; IV) способность формировать водородные связи; V) π — π -стекинг-взаимодействие между ароматическими циклами; VI) образование полимерных металлокомплексов за счет донорно-акцепторных взаимодействий [1—3, 16, 17]. Иными словами, наличие у молекул нескольких силовых центров, позволяющих им образовывать координационные связи по типу "голова—хвост", являются главными иницирующими причинами роста супрамолекулярных нитеобразных и сеточных агрегатов в растворах низкомолекулярных веществ.

Поскольку для агрегатов, образующих пространственную сетку физического геля, прослеживается аналогия с полимерами, недавно в научную практику было введено понятие *супрамолекулярный полимер* [18]. В отличие от *макромолекул*, которые образуются за счет ковалентных связей между мономерными звеньями, в супрамолекулярных полимерах звенья в цепи удерживаются более слабыми межмолекулярными взаимодействиями перечисленных выше типов.

К супрамолекулярным полимерам можно отнести и недавно синтезированный нами ГГ на основе L-цистеина и AgNO_3 [19, 20]. Характерной особенностью этого ГГ являются процессы гелеобразования при низком содержании реагентов (~0,01 %) в водном растворе, тиксотропное поведение и наличие в системе биоактивных веществ. Серебро является хорошим антисептиком, а цистеин — одна из наиболее важных аминокислот, входящих в состав белков, играющих ключевую роль в обмене веществ и защитную функцию при связывании токсичных тяжелых металлов в живом организме. Таким образом, низкоконцентрированные водные растворы на основе L-цистеина и нитрата серебра (в дальнейшем цистеин-серебряные растворы — ЦСР) и ГГ являются, во-первых, удобной модельной системой для изучения процессов самоорганизации и гелеобразования, а во-вторых, могут служить матрицей для создания новых биоактивных веществ и различных медицинских препаратов.

Хотя исследования комплексообразования L-цистеина с ионами металлов, в том числе и с серебром, проводились уже достаточно давно [21], гелеобразующие способности L-цистеина ранее были неизвестны. По своей классификации ГГ на основе ЦСР относятся к классу супрамолекулярных металлокомплексных гелей [22—24]. В данной работе мы приводим результаты наших исследований надмолекулярной организации ЦСР, полученные как экспериментальными, так и компьютерными методами. Использование экспериментальных данных позволило нам сформулировать феноменологическую модель гелеобразования. На ее основе была построена многомасштабная компьютерная модель, которая была использована для изучения: 1) возможного механизма гелеобразования и 2) процесса самосборки пространственной сетки геля. Каждая из этих задач последовательно решалась на основе двух взаимосвязанных моделей — атомистической и мезоскопической, разработанных соответственно на основе методов молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК).

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ВОДНОГО РАСТВОРА ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА

Для получения и характеристики ГГ на основе ЦСР использовали реактивы производства фирмы "Across" (с содержанием основного вещества 99,99 %). Были приготовлены низкоконцентрированные (~0,01 % по массе) водные растворы L-цистеина, AgNO_3 и Na_2SO_4 (инициатора

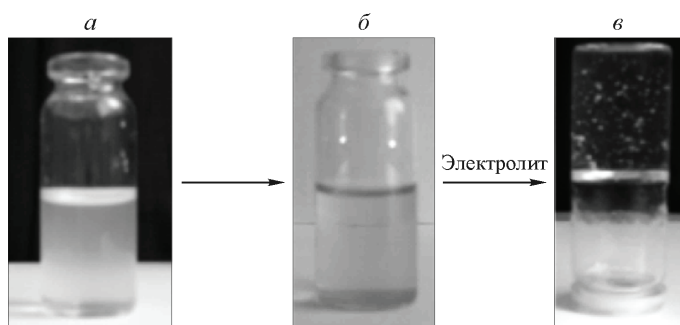


Рис. 1. Схема образования гидрогеля на основе L-цистеина и нитрата серебра: смесь исходных компонентов сразу после смешивания (а); ЦСР, прошедший стадию созревания (б); гель, образованный после добавления электролита в созревший ЦСР (в). Концентрация для L-цистеина, нитрата серебра и сульфата натрия составляет 3,08, 3,85 и 0,2 ммоль/л

гелеобразования). Заметим, что в качестве инициаторов могут быть использованы водные растворы и других солей, содержащих как однозарядные (Cl^- , Br^- , HSO_4^- , SCN^- , IO_3^- , IO_4^-), так и двухзарядные анионы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-}) [25].

На рис. 1 для наглядности представлена общая схема получения ГГ на основе водных растворов L-цистеина и AgNO_3 [19, 20]. В начальный момент при сливании водных растворов L-цистеина и нитрата серебра, например с концентрациями 3,08 и 3,85 ммоль/л, образуется мутный образец (рис. 1, а). Затем в результате выдержки ("созревания") при комнатной температуре в течение нескольких часов ЦСР становится прозрачным, приобретая слегка желтоватую окраску (см. рис. 1, б) и значение pH 3,1.

Для инициирования процесса гелеобразования в ЦСР дополнительно вводят электролит. Концентрация вводимых солей, как правило, в несколько раз ниже суммарного содержания L-цистеина и AgNO_3 в ЦСР. Например, в случае изображенного на рис. 1 образца концентрация введенной соли сульфата натрия составляет 0,2 ммоль/л. Образовавшийся прозрачный гидрогель устойчив в перевернутой пробирке (см. рис. 1, в).

Для измерения потенциалов использовали иономеры-милливольтметры И-160. Редокс-электродом служил платиновый электрод ЭПВ, pH-селективным — стеклянный ЭСЛ 43-07, электродом сравнения — насыщенный хлорсеребряный ЭВЛ 1МЗ, отделенный от титруемого раствора электролитическим мостом, заполненным 1 моль/л KNO_3 . В качестве Ag-селективного электрода использовали отрезок серебряной проволоки, который перед каждой серией опытов очищали в концентрированной азотной кислоте.

Регистрацию УФ и ИК спектров образцов ЦСР на разных стадиях гелеобразования осуществляли с помощью спектрофотометра Spereord M40 фирмы Carl Zeiss и Фурье-ИК спектрометра Equinox 55 фирмы Bruker. Микрофотографии образцов получали в центре коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломоносова на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB OMEGA фирмы Carl Zeiss. Образец наносили на стандартную медную сетку с полимерной подложкой из формвара (поливинилформаль) толщиной около 100 нм. Измерение интенсивности ДСР (динамическое светорассеяние) осуществляли с помощью установки, включающей Al-SP81 гониометр и цифровой фотонный коррелятор-структуратор ALV-5000. Образцы перед измерением центрифугировали в течение 20 мин со скоростью 10,000 об/мин. Распределение кластеров по коэффициенту диффузии находили в соответствии с работами [26, 27]. Реологические исследования осуществляли на ротационном вискозиметре Carpy-Med для измерительной системы "плоскость—плоскость" в режиме контролируемой скорости сдвига.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Достоверно установлено, что при сливании растворов цистеина и нитрата серебра формируется меркаптид серебра в результате замещения атома водорода в тиольной группе серебром [28]. Это подтверждается методом ИК спектроскопии по исчезновению полосы поглощения на частоте 2544 см^{-1} , ответственной за валентные колебания тиольной группы ($-\text{SH}$) в молекуле цистеина. Процесс созревания по данным УФ спектроскопии характеризуется появлением и ростом интенсивности полос поглощения с максимумами на 310 и 390 нм (рис. 2). Наличие указанных полос не может быть объяснено плазмонным резонансом у наночастиц серебра, ко-

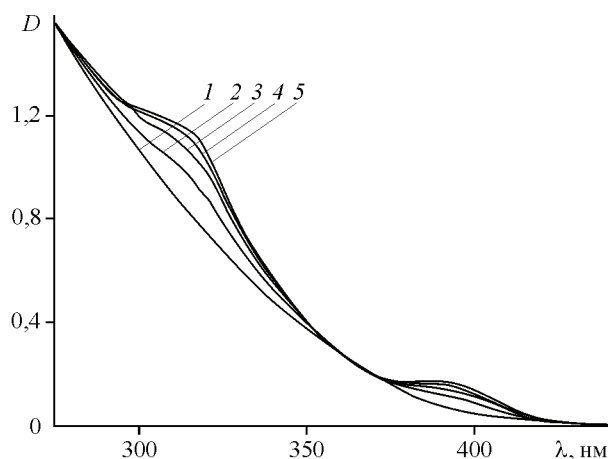


Рис. 2. Пример УФ спектра поглощения ЦСР при времени созревания 0 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4) и 120 мин (5) $T = 298,15 \text{ K}$ ($C_{L-Cys} = 3,0$; $C_{AgNO_3} = 3,75 \text{ ммоль/л}$)

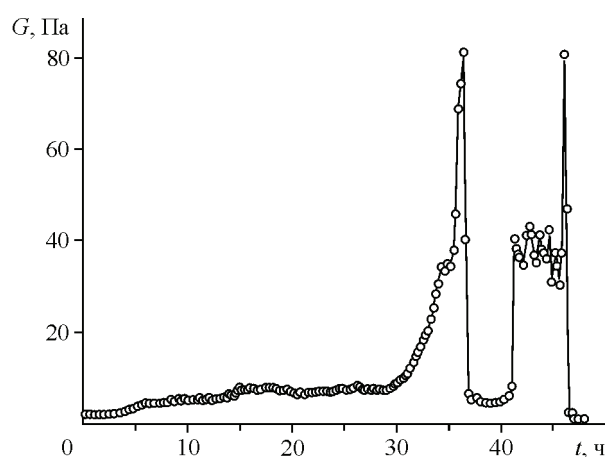


Рис. 3. Зависимость модуля сдвига G от времени t при $T = 298,15 \text{ K}$, частоте осцилляций 1 Гц ($C_{L-Cys} = 3,0$, $C_{AgNO_3} = 3,75$, $C_{Na_2SO_4} = 0,25 \text{ ммоль/л}$)

торый в зависимости от их формы и размера наблюдается на длине волны 400 нм и выше [29, 30].

Потенциометрическое исследование эффектов комплексообразования показало, что в способном к гелеобразованию ЦСР (т.е. при $\text{pH} \sim 3$) доминирующей формой являются биядерные протонированные комплексы Ag_2HCys^+ , полимеризация которых, возможно, и приводит к желеобразованию системы. Найдено значение $\lg\beta(\text{Ag}_2\text{HCys}^+) = 27,28 \pm 0,12$. Можно предполагать следующую структуру комплексов:

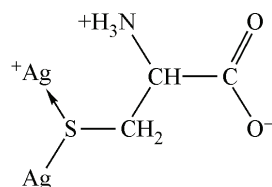


Схема 1

Это вполне согласуется с литературными данными о склонности серебряных производных тиолов к образованию полимерных цепочек за счет образования донорно-акцепторных связей:

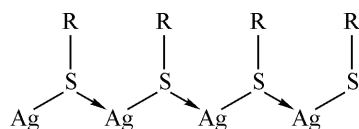


Схема 2

Экспериментально доказано, что такую структуру имеет твердый цистеинат и другие меркаптиты серебра [31, 32].

В ходе проведенных реологических испытаний синтезированных гидрогелей было установлено, что они обладают тиксотропными свойствами. При энергичном встряхивании пробирки с гелем он переходил в состояние раствора, а при нахождении пробирки в состоянии покоя снова происходило образование геля. Такую процедуру можно было повторить многократно. На рис. 3 представлены данные ротационной вискозиметрии, из которых видно, что при добавлении электролита в ЦСР со временем происходит существенное увеличение модуля упругости системы G . Затем, после достижения некоторого критического значения, наблюдался "срыв" модуля (резкое снижение). Дальнейшее выдерживание ЦСР в режиме слабого осциллирующего сдвигового напряжения вело к повторному возрастанию модуля упругости и его последующему

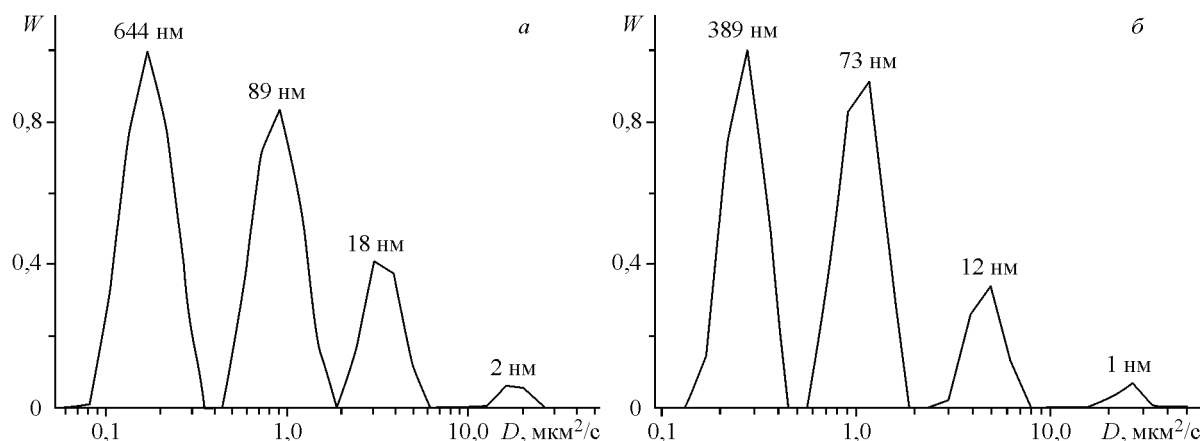


Рис. 4. Распределение коэффициента диффузии для ЦСР в зависимости от времени: 30 (а), 122 мин (б) ($C_{L-Cys} = 2,7$ ммоль/л, $C_{AgNO_3} = 3,3$ ммоль/л)

срыву и т.д. Такое реологическое поведение характерно для тиксотропных систем [33]. Можно предположить, что при введении в ЦСР электролита образуется пространственная сетка (раствор переходит в состояние геля). Однако эта сетка является слабой, поэтому сравнительно легко разрушается под действием сдвигового напряжения в реометре. Следует отметить, что осуществлять реологические измерения подобных гидрогелей довольно трудно, поскольку незначительные механические воздействия приводят к их разрушению.

Изучение ЦСР методом ДСР показало, что в нем наблюдается целый набор кластеров из молекул МС различного размера (рис. 4). При этом с ростом времени стояния ЦСР размер кластеров увеличивался. С помощью анализатора размера и заряда наночастиц было установлено, что кластеры на этапе созревания ЦСР имеют положительный заряд, что согласуется с результатами потенциометрических исследований.

На рис. 5 представлены электронные микрофотографии ЦСР, полученные методом ПЭМ, для образцов раствора различной концентрации (см. рис. 5, а, б) и гидрогеля при разных степе-

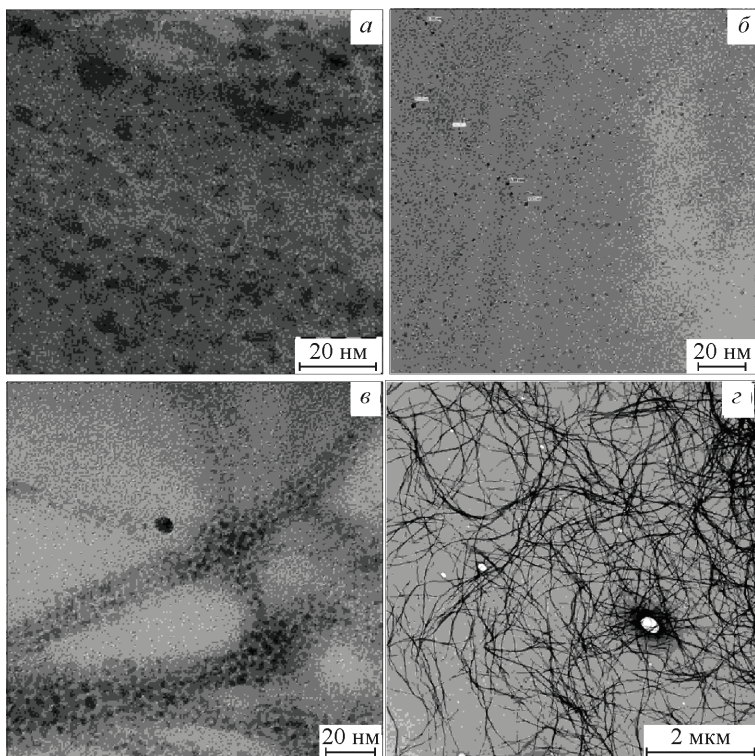


Рис. 5. Электронные микрофотографии ЦСР различной концентрации: 0,07 % (а), 0,005 % (б); гидрогеля с различной степенью увеличения (в) и (г) ($C_{Na_2SO_4} = 0,8$ ммоль/л)

нях увеличения (см. рис. 5, в, г). Из рисунка видно, что ЦСР состоит из отдельных пятен-кластеров, состоящих из молекул МС (см. рис. 5, а). Стабильность кластеров в растворе обеспечивается их положительным зарядом. В геле (см. рис. 5, в) наблюдаются нитеобразные пересекающиеся структуры, состоящие из тех же пятен-кластеров. В зависимости от типа используемого электролита характер пространственной сетки геля изменялся [25], но всегда для любого гидрогеля методом ПЭМ были зафиксированы сетчатые структуры. На рис. 5, г в качестве примера приведена сетка геля, имеющая структуру "конского волоса" и образующаяся при введении в ЦСР Na_2SO_4 . Установлено, что сетчатая структура появляется и в сильно разбавленном ЦСР без добавления электролита (см. рис. 5, б). При этом ЦСР обладает свойствами слабого физического геля. Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что рассматриваемая система имеет тенденцию к самоорганизации, характеризующуюся образованием нитевидных структур и сильно разветвленной гель-сетки. Важно отметить, что такое строение сетки геля хорошо объясняет факт, почему столь малые количества растворенного вещества ($\leq 0,01\%$) могут структурировать относительно большое количество воды.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ЦСР

Изложим основные причины, которые могут вызывать процесс гелеобразования в ЦСР. Цистеин имеет три функциональные группы $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ и $-\text{SH}$, которые могут координировать ионы металлов и формировать металлокомплексы. Это свойство цистеина используется для получения наночастиц сульфидов металлов [34—40]. При этом молекулы цистеина рассматриваются как источник серы для образования сульфидов и как стабилизатор образующихся наноструктур. Поскольку в случае ЦСР используемые концентрации реагентов попадают в область, где доминируют Ag-тиоловые комплексы (в связи с высоким сродством тиолов к серебру ($\log K_f = 11,9$ для цистеина) [41]), все ионы серебра координируются тиольными группами посредством образования МС (рис. 6, а), с последующим образованием более сложных агрегатов — кластеров из МС (см. рис. 6, б).

Благодаря наличию противоположно заряженных функциональных групп цвиттер-ионы МС в составе близко расположенных агрегатов могут притягиваться друг к другу и формировать водородные связи между их группами $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ и $-\text{NH}_3^+$, что может провоцировать самосборку агрегатов из МС [36, 38, 39]. В работе [36] также приводится свидетельство о возможности агрегации коллоидных частиц за счет образования водородных связей между функциональными группами молекул цистеина, прикрепленных к разным частицам коллоидного серебра. Косвенно идею самосборки образующихся кластеров за счет групп $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ и $-\text{NH}_3^+$

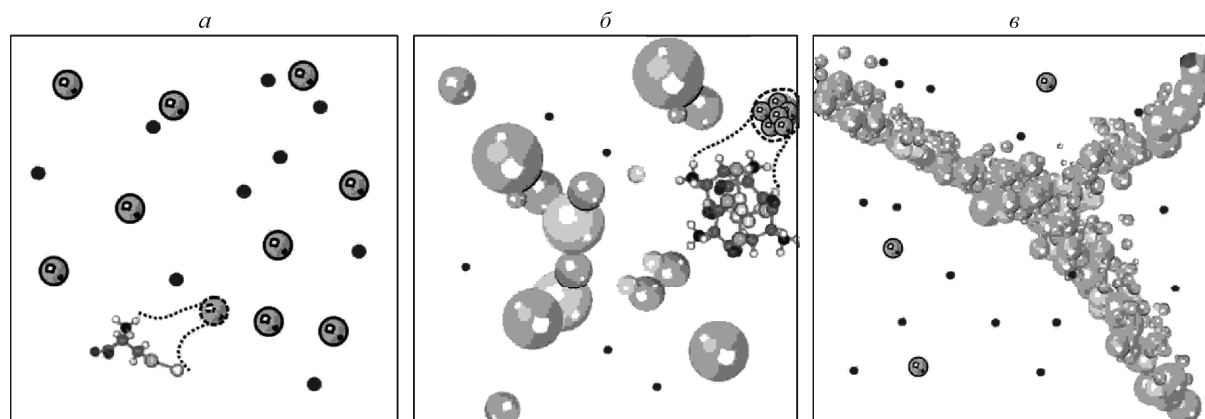


Рис. 6. Основные стадии созревания ЦСР: формирование МС из молекул L-цистеина и нитрата серебра (неупорядоченная — начальная фаза) (а), фаза созревания раствора (б), формирование гель-сетки (в). На рисунке схематически показаны: маленькие темные круги — низкомолекулярные ионы, средние — молекулы меркаптида серебра, большие светлые круги — кластеры из частиц МС

подтверждает тот факт, что гидрогели не удалось получить на основе растворов цистеина (по сравнению с цистеином в нем отсутствуют карбоксильные группы) или меркаптоэтанола, в котором отсутствуют одновременно карбоксильные и аминогруппы, хотя тиольные SH-группы в этих соединениях имеются.

Как было сказано выше, данные потенциометрического анализа свидетельствуют о том, что МС в составе ЦСР существует в форме цвиттер-ионов. Положительный заряд в кластерах (придающий суспензии стабильность) возникает за счет координации ионов серебра тиольными группами. Очевидно, что последующее введение сульфата натрия нарушает стабильность ЦСР, вследствие чего в системе может происходить самосборка за счет образования перекрестных водородных связей между группами $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ и $-\text{NH}_3^+$ соседних кластеров МС (см. рис. 6, в). Подобные процессы агрегативной неустойчивости хорошо известны в коллоидной химии [42]. По влиянию добавок электролитов на коагуляцию в коллоидных дисперсиях ЦСР можно отнести к лиофобной системе. В этом случае после перехода через некоторый предел — критическую концентрацию (которая для сульфата натрия составляет $\sim 0,2$ ммоль/л) — скорость коагуляции достигает предельного значения, характеризующего так называемую быструю коагуляцию, кинетика которой описывается классической теорией Смолуховского [42].

Таким образом, мы можем заключить, что процесс самоорганизации ЦСР можно разделить на три основных этапа схематично представленных на рис. 6: I) образование меркаптида серебра (см. рис. 6, а); II) агрегация МС в небольшие кластеры (см. рис. 6, б); и III) последующая самосборка кластеров в сетку геля (см. рис. 6, в).

АТОМИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Основные параметры модели. Для проверки изложенного выше механизма гелеобразования в ЦСР была разработана атомистическая компьютерная модель. Мы подразумеваем, что процесс формирования МС уже завершен и в созревающий раствор уже добавлена соль Na_2SO_4 , инициирующая гелеобразование. Опираясь на данные по количественному составу ЦСР (описанные выше), в модель были введены следующие компоненты: меркаптимид серебра в форме цвиттер-ионов, ионы NO_3^- , SO_4^{2-} , Ag^+ , Na^+ , H_3O^+ и молекулы воды. Перечисленные ионы образуются вследствие формирования частиц МС, диссоциации их карбоксильных групп, а также диссоциации солей AgNO_3 и Na_2SO_4 . Таким образом, общее число подсистем модели равно семи.

Количество составляющих в каждой из подсистем определяется следующими параметрами: N — число цвиттер-ионов МС; N_{NO_3} — количество ионов NO_3^- , N_{Ag} — Ag^+ , $N_{\text{H}_3\text{O}}$ — H_3O^+ , N_{SO_4} — SO_4^{2-} и N_{Na} — Na^+ . Между этими параметрами существует простая взаимосвязь. Предполагается, что одна молекула МС образуется из одной молекулы L-цистеина и одной молекулы нитрата серебра в условиях избытка нитрата серебра. Избыток AgNO_3 задавался из пропорции, что на три частицы МС приходится одна избыточная молекула соли серебра. Такое соотношение было выбрано исходя из экспериментальных данных по определению концентрационных зависимостей гелеобразования в ЦСР. Например, для получения образца геля на рис. 1 были использованы следующие концентрации для L-цистеина, нитрата серебра и сульфата натрия: 3,08, 3,85 и 0,2 ммоль/л. Ориентируясь на эти значения, мы полагаем, что $N_{\text{NO}_3} = 4N/3$ и $N_{\text{Ag}} = N/3$. Поскольку ионы H_3O^+ образуются в результате диссоциации групп $-\text{SH}$ и $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ с последующим образованием цвиттер-ионов МС, их количество равно $N_{\text{H}_3\text{O}} = N$. Число ионов SO_4^{2-} и Na^+ задавалось как $N_{\text{SO}_4} = N_{\text{NO}_3}/20$ и $N_{\text{Na}} = N_{\text{NO}_3}/10$. Таким образом, чтобы определить количественный состав всех подсистем достаточно задать суммарное число частиц МС — N . Заметим, что суммарный заряд всех заряженных групп в модели является нулевым.

Параметризация ВСП. Для вычисления внутри- и межмолекулярных сил мы использовали выражение для полной потенциальной энергии в функциональном представлении, применяемом в ВСП *AMBER* [43]:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\text{связь}} \frac{1}{2} k_{ij} (l_{ij} - l_{ij,0})^2 + \sum_{\text{угол}} \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk,0})^2 +$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{\text{improper}} \frac{1}{2} V_{ijkl}^{\text{imp}} (\omega_{ijkl} - \omega_{ijkl,0})^2 + \sum_{\text{torsions}} \frac{1}{2} V_{ijkl}^{\text{prop}} (1 + \cos(n_{ijkl}\omega_{ijkl} - \gamma_{ijkl})) + \\
 & + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^N \left\{ \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \left[\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right\}, \quad (1)
 \end{aligned}$$

где $l_{ij} = \sqrt{r_{ij}^2}$ (r_{ij} — расстояние между выбранной парой атомов), слагаемые в порядке следования описывают энергетические вклады: деформации валентных связей, валентных углов θ_{ijk} , неправильных и правильных торсионных углов ω_{ijkl} , взаимодействия Ван-дер-Ваальса и электростатических зарядов.

Значения констант k_{ij} , $l_{ij,0}$, k_{ijk} , $\theta_{ijk,0}$, V_{ijkl}^{imp} , V_{ijkl}^{prop} , n_{ijkl} , γ_{ijkl} , ε_{ij} и σ_i , кроме случаев, когда одним из взаимодействующих атомов является серебро, и для ионов NO_3^- , SO_4^{2-} были взяты из ВСП *AMBER10* [44]. Для молекул воды было использовано модельное представление *TIP3P* [44, 45]. Параметризация ионов Ag^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} была осуществлена с помощью ВСП *PCFF* [46]. Силовые константы для потенциалов: а) растяжения валентной связи Ag—S $k_{\text{AgS}} = 1520$ ккал/(моль· \AA^2) и $l_{\text{AgS},0} = 2,4$ \AA , б) деформации валентного угла Ag—S—C $k_{\text{AgSC}} = 540$ ккал/(моль·рад 2) и $\theta_{\text{AgSC},0} = 70^\circ$ и в) деформации торсионных углов Ag—S—C—C , Ag—S—C—H $V_{\text{AgSCC}} = 0,5$ ккал/моль, $n_{\text{AgSCC}} = 2$, $\gamma_{\text{AgSCC}} = 150^\circ$ и $V_{\text{AgSCH}} = 2,0$ ккал/моль, $n_{\text{AgSCH}} = 3$, $\gamma_{\text{AgSCH}} = 130^\circ$, парциальные заряды на атомах были рассчитаны в рамках полуэмпирического метода молекулярных орбиталей *ZINDO/1* [47] с помощью пакета *Hyperchem 8.0.8* [48], позволяющего моделировать соединения, содержащие переходные металлы.

Учет особенностей невалентного взаимодействия атомов серы и серебра. Для того чтобы задействовать возможность образования межмолекулярных связей между частицами МС за счет невалентного взаимодействия сера—серебро и сера—ион серебра, мы дополнительно ввели в модель для МС две неподеленные электронные пары (EP) у атомов серы. Энергетические параметры деформации валентных связей, валентных углов и торсионных углов для EP содержатся в ВСП *AMBER10*. Отсутствующие параметры для констант $\varepsilon_{\text{EPAg}} = (\varepsilon_{\text{EP}}\varepsilon_{\text{Ag}})^{1/2}$ и $\sigma_{\text{EPAg}} = (\sigma_{\text{EP}} + \sigma_{\text{Ag}})/2$ в выражении (1) были рассчитаны в рамках метода *ZINDO/1* и в приближении Хартри—Фока с базисом 3-21G (с помощью пакета *Hyperchem 8.0.8*). Были получены следующие оценки искомых констант: для $\varepsilon_{\text{EPAg}}$ соответственно 23,01 ккал/моль (*ZINDO/1*) и 104,99 ккал/моль (3-21G); и для σ_{EPAg} — 2,68 \AA (*ZINDO/1*) и 2,53 \AA (3-21G). Поскольку параметр σ_{EPAg} , рассчитанный в рамках двух методов, имеет близкие значения, для моделирования ЦСР мы взяли среднее значение 2,61 \AA . Величина энергетического параметра $\varepsilon_{\text{EPAg}}$ была уточнена посредством моделирования димеров из частиц МС в окружении из 20 молекул воды в условиях *NVT*-ансамбля в рамках метода молекулярной динамики (методология МД расчетов будет описана ниже). Частицы МС образовывали димер посредством взаимодействия —S—EP \cdots Ag—S—. Значение $\varepsilon_{\text{EPAg}} = 44,72$ ккал/моль было подобрано таким образом, чтобы димер разрушался при температуре выше 340 К [49].

Подготовка начальных состояний ЦСР. Для изучения гелеобразования в ЦСР были подготовлены три различных типа начального состояния (НС) модели: I) *хаотическое (неупорядоченное)*, II) *кластерное* и III) *нитеобразное*. Предположительно эти модели соответствуют различным экспериментально наблюдаемым фазам самоорганизации ЦСР, схематически изображенным на рис. 6, а именно: завершению формирования молекул МС, фазе созревания раствора и гелеобразному состоянию.

Первый тип начального состояния отвечает прямой задаче, когда эволюция в системе стартует со случайно сгенерированной конфигурации молекул и обусловлена только особенностями межмолекулярного взаимодействия. Второй и третий тип НС можно сопоставить так называемой обратной задаче, когда исследуется эволюция заранее приготовленных кластерных и нитеобразных агрегатов. При этом кластерные агрегаты рассматриваются как промежуточ-

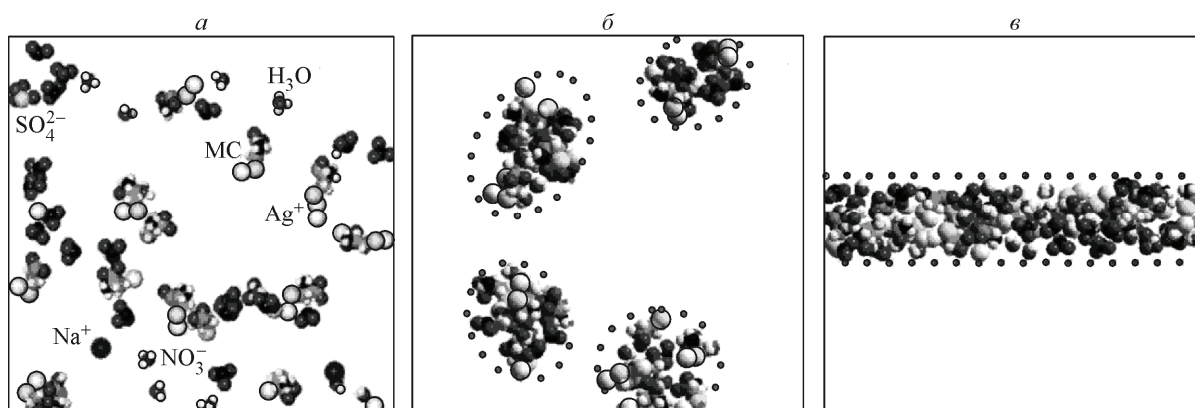


Рис. 7. Мгновенные снимки примеров начальных конфигураций ЦСР после завершения фазы подготовки модели, содержащих хаотическое (*а*), кластерное (*б*) и нитеобразное состояние (*в*), которые соответствуют трем этапам самоорганизации ЦСР, показанным на рис. 6.

На рисунке в виде перекрывающихся сфер схематически показаны следующие компоненты раствора: MC, NO_3^- , SO_4^{2-} , Ag^+ , Na^+ , H_3O^+ , молекулы воды для наглядности на рисунке не отображаются, $N = 15$

ный этап эволюции системы на пути формирования пространственной сетки геля из неупорядоченного состояния. Поскольку кластерные и нитеобразные агрегаты наблюдаются в реальном ЦСР, обратная задача позволяет, отчасти, преодолеть трудности, возникающие при изучении процессов самоорганизации, протекающих на больших интервалах времени с помощью атомистических моделей.

Моделирование эволюции ЦСР проводили в кубической ячейке с размером ребра, равным 53 \AA , в которой можно сформировать нитеобразный агрегат из 15 цвиттер-ионов MC. Количество молекул воды, равное 4662, было выбрано таким образом, чтобы суммарная плотность вещества была $\sim 1 \text{ г/см}^3$.

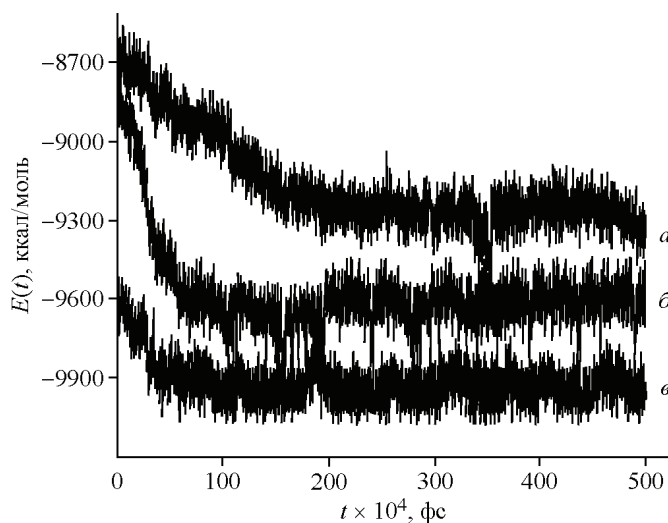
При построении начальных состояний в ячейку моделирования последовательно помещали цвиттер-ионы MC и другие составляющие. Исходное расположение компонент этих подсистем генерировали либо датчиком случайных чисел, либо согласно заданному шаблону. Молекулы воды вводили в последнюю очередь. Использование шаблонов означает, что выбранные подсистемы формируются внутри области заданной геометрии — сферической или цилиндрической — для построения кластеров и нитеобразных агрегатов из MC.

На рис. 7 показаны мгновенные снимки примеров начальной конфигурации модели раствора, содержащей хаотическое, кластерное и нитеобразное состояния. Для двух первых типов НС, изображенных на рис. 7, *а* и *б*, было сгенерировано по 3 статистически независимых системы и 6 для НС третьего типа (см. рис. 7, *в*), чтобы исключить влияние начальной конфигурации на конечное состояние. Молекулы воды при построении рис. 7 и других подобных рисунков были удалены для упрощения визуализации взаимного расположения цвиттер-ионов MC и других компонент.

Методика расчетов. Подготовленные начальные состояния использовались для изучения эволюции ЦСР при постоянной температуре $T = 300 \text{ К}$ и объеме (NVT -ансамбль) в рамках метода атомистической молекулярной динамики с помощью пакета DL POLY 2.20 [50]. Интегрирование уравнений движения осуществляли алгоритмом Верле [51] с шагом 1 фс и радиусом обрезки короткодействующих сил 12 \AA . Вычисление электростатического взаимодействия выполняли по методу Эвальда [51] с параметром сходимости $\alpha = 0,345 \text{ \AA}^{-1}$. Для перенормировки скоростей атомов использовали термостат Нозе—Хувера. Диэлектрическую проницаемость среды задавали равной единице, поскольку мы учитывали все парциальные заряды явно.

Первичную релаксацию моделей раствора выполняли в условиях NVE -ансамбля при $T = 300 \text{ К}$ в течение 100 пс. При этом скорости молекул перенормировывали на каждом шаге вычислений. Далее проводили изучение эволюции модели ЦСР в условиях NVT ($T, V = \text{const}$) ан-

Рис. 8. Изменение полной энергии (E) модели ЦСР в зависимости от времени, $T = 300$ К: энергия системы, в которой отсутствует начальное упорядочение (a), в начальном состоянии присутствует группа кластеров из частиц МС (b), в начальном состоянии присутствует нитеобразный агрегат ($в$)



самбля в течение 5 нс для неупорядоченных и кластерных начальных состояний и 10 нс в случае нитеобразных НС. Координаты атомов, образующих все подсистемы модели, сохраняли в файлах траекторий через каждые 100 пс для последующего анализа хода эволюции раствора. Все расчеты выполняли на кластере МВС-100к в МСЦ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 8 показано характерное поведение полной энергии E модели ЦСР в течение 5 нс для трех систем, начальное упорядочение которых изображено на рис. 7. Профиль $E(t)$ отражает основные этапы эволюции подготовленных вариантов ЦСР. Как видно, в первом случае энергия имеет ступенчатый вид за счет постепенного слияния образующихся агрегатов, средний размер которых в конечном состоянии (в момент времени t_{\max}) составляет $\sim 10 \text{ \AA}$ (рис. 9, a). В случае кластерного и нитеобразного начальных упорядочений полная энергия системы сначала испытывает быстрое изменение за счет оптимизации распределения ионов и структуры агрегатов. Далее энергия систем практически не изменяется. При этом видно, что полная энергия систем с неупорядоченным и кластерным начальным состоянием имеет тенденцию к сближению. В конечном состоянии этих систем наблюдаются агрегаты (кластеры) вытянутой и разветвленной формы (см. примеры мгновенных состояний на рис. 9, a и b). В среднем, в результате эволюции НС первого типа возникают два агрегата, а в случае НС второго типа формируется один разветвленный агрегат. Визуальный анализ показывает, что взаимные упорядочения частиц МС в агрегатах, которые формируются в результате эволюции хаотических НС, подобны упорядочениям МС, возникающим в результате эволюции кластерных НС. Как правило, формируется два типа структур: кластеры, в которых атомы серебра и серы образуют компактные ядра, и лентообразные агрегаты, в которых соседние цвиттер-ионы МС связаны через взаимодействие их диссоциированных карбоксильных и протонированных аминогрупп и связей сера—серебро. Таким образом, можно сделать вывод, что на достигнутых временах моделирования эволюция хаотических НС приводит к формированию нескольких кластеров, которые могут сливаться в разветвленные структуры.

Изучение эволюции нитеобразных НС (которые, предположительно, должны соответствовать конечному состоянию модели ЦСР) показало, что из шести подготовленных систем три агрегата сохранили первоначальное упорядочение (их примеры представлены на рис. 9, $в$, $г$), один трансформировался в агрегат с тонкой перетяжкой, состоящей из низкомолекулярных ионов (см. рис. 9, $д$), остальные два разрушились в течение 1 и 1,8 нс с образованием агрегатов вытянутой формы, структура которых практически не менялась при продолжении моделирования (см. рис. 9, $е$).

Анализ файлов траекторий позволил пошагово проследить процесс эволюции нитеобразных агрегатов с течением времени. Распад двух из шести подготовленных агрегатов происходит по одинаковой схеме. Катионы и цвиттер-ионы МС постепенно стягиваются в компактные группы вытянутой формы, соединенные перетяжками из низкомолекулярных ионов, которые постепенно разрушаются вследствие теплового движения. Конечное состояние, показанное на

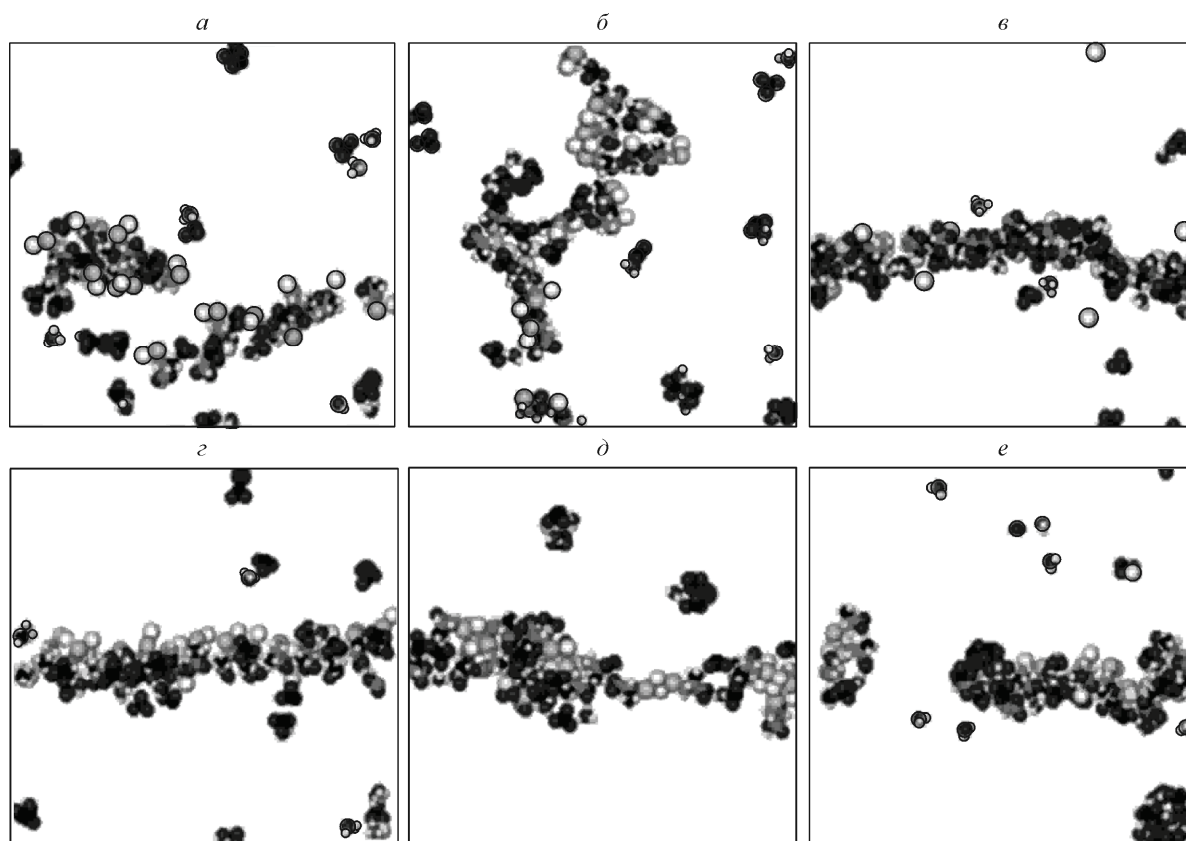


Рис. 9. Конечные состояния систем, которые не имели начального упорядочения (а), в начальном состоянии присутствовала группа кластеров (б), имели нитеобразное упорядочение (в—е).

Модельное представление соответствует рис. 7. Молекулы воды для наглядности не показаны, $N = 15$, $T = 300$ К

рис. 9, д, имеет характерную перетяжку из ионов, возникающую в нитеобразном агрегате перед его разрывом. Таким образом, можно сделать вывод, что хотя явный учет взаимодействия сера—серебро стабилизирует нитеобразный агрегат, однако цепочки, состоящие из одного ряда молекул МС, в целом нестабильны. Другими словами, не исключается, что агрегаты, сохранившие нитеобразное состояние, могут спонтанно разрушиться на больших интервалах времени. Дополнительное обоснование этого факта обсудим далее.

Анализ внутренней структуры агрегатов, образующихся в конечном состоянии в ходе эволюции неупорядоченного начального состояния, кластерного состояния и после разрушения нитеобразных структур (см. рис. 7, в) показывает, что молекулы МС формируют кластерные структуры за счет многочисленных смежных связей сера—серебро и связей между группами $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ соседних цвиттер-ионов МС. Также в составе агрегатов наблюдаются ионы SO_4^{2-} , NO_3^- , H_3O^+ и Ag^+ , которые притягиваются соответственно к группам $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ кластеров МС (рис. 10, а).

Схема строения возникающих цепочек кластеров показана на рис. 10, б. По своему устройству они представляют цепной супрамолекулярный агрегат, образованный кластерами из частиц МС. Они связаны посредством образования смежных связей между соседними кластерами: 1) с участием диссоциированных гидроксильных и протонированных аминогрупп; и 2) низкомолекулярных ионов, координируемых группами $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$. Вследствие того, что функциональные группы $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ преимущественно находятся на "поверхности" агрегатов, в объеме раствора могут формироваться не только цепные, но и разветвленные структуры.

Поскольку центры кластеров, образованных МС, содержат атомы серы и серебра (см. рис. 10, а), можно предположить, что нити сетки геля (в реальном ЦСР) могут иметь подобную

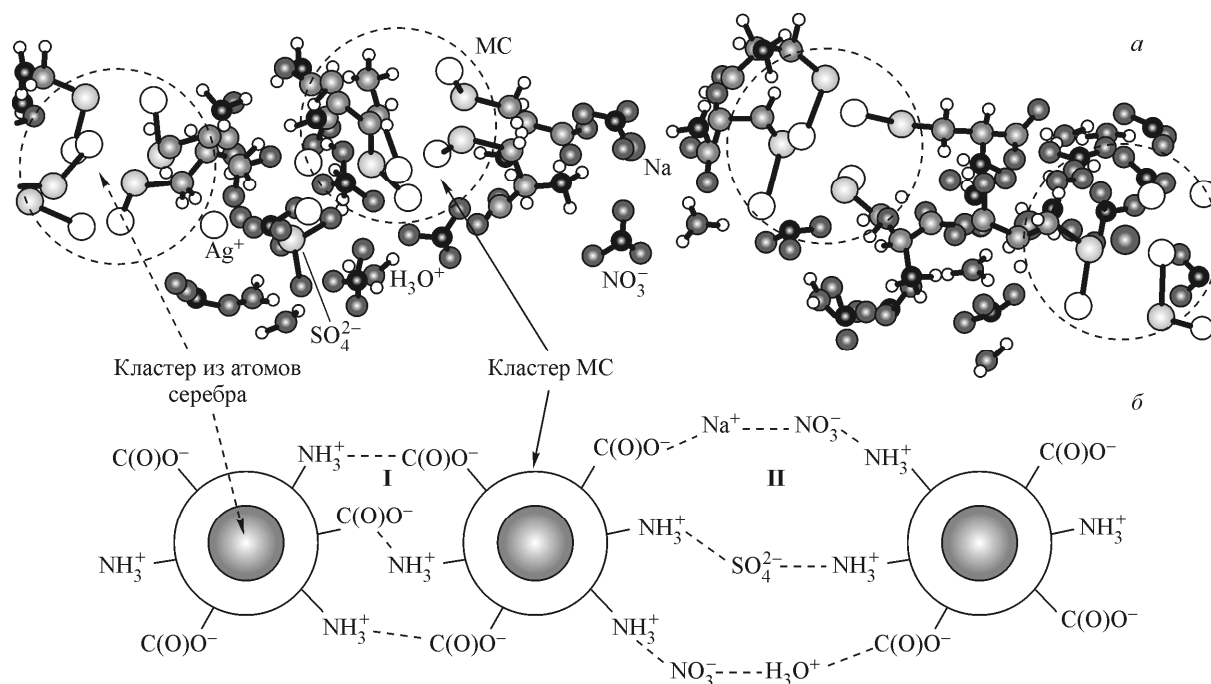


Рис. 10. Характерный вид строения нитеобразных агрегатов: увеличенный мгновенный снимок молекулярного агрегата (показаны частицы MC, ионы NO_3^- , SO_4^{2-} , H_3O^+ , Ag^+ и Na^+) (а); модельное представление нитей, которые состоят из кластеров MC, связанных за счет водородных связей между функциональными группами $-\text{NO}_3^-$ и $-\text{C(O)O}^-$ (I) и ионных сшивок (II) (б)

структуру. Действительно, почернения на электронной микрофотографии (см. рис. 5) могут быть кристаллами серебра или сульфида серебра [25], возникающими в результате разрушения MC под воздействием электронного луча. Последнее возможно, если в нитях сетки геля цвиттер-ионы MC группируются таким образом, что входящие в их состав атомы серы и серебра образуют компактные структуры.

Наличие полосы поглощения 390 нм в ЦСР косвенно подтверждает эту гипотезу, поскольку ее возникновение может быть связано с наличием кластеров сульфида серебра. Для проверки этого предположения из файлов траекторий случайным образом были выбраны различные конфигурации частиц MC для расчета электронных УФ спектров поглощения в рамках метода ZINDO/1. Оптимизацию геометрии выделенных систем не проводили. В общей сложности было обработано 252 мгновенных состояния модели ЦСР, из которых было отобрано 948 молекулярных конфигураций. Примеры отобранных конфигураций показаны на рис. 11. Выборку проводили до тех пор, пока количество агрегатов, у которых имеется спектральная линия, попадающая в экспериментальную область длин волн гидрогеля 380—395 нм, не достигало двадцати по каждой рассмотренной совокупности.

Для агрегатов первого типа (см. рис. 11, а) вероятность возникновения спектральной линии, близкой к 390 нм, составляет 8 % от общего числа конфигураций такого типа при условии наличия межмолекулярной ориентации серебро—сера. В случае второй конфигурации (см. рис. 11, б), когда в спектрах агрегатов присутствует характерная линия для ЦСР 390 нм (с вероятностью 9 %), также наблюдается взаимное расположение частиц MC, когда цвиттер-ионы имеют ориентацию серебро—сера. Поэтому на основе полученных данных мы предположили, что полоса поглощения 390 нм возникает в результате появления кластеров MC посредством образования координационных связей $\text{Ag}-\text{S}$ между соседними цвиттер-ионами MC.

Структуры, аналогичные изображенной на рис. 9, е (их средний диаметр составляет 16 Å), демонстрируют тенденцию к сохранению стабильности без существенной внутренней перестройки в течение продолжительного интервала времени. Данный анализ был выполнен на ос-

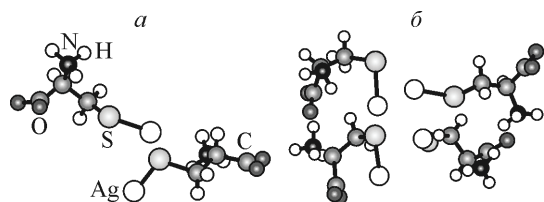


Рис. 11. Пример молекулярных конфигураций, отобранных для расчета УФ спектров: агрегат из двух цвиттер-ионов МС (конфигурация 1) (а), из четырех цвиттер-ионов МС (конфигурация 2) (б)

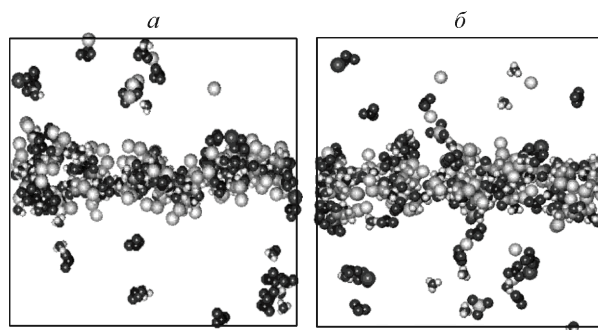


Рис. 12. Мгновенные снимки содержимого ячеек моделирования в случае начального (а) и конечного (б) состояния нитеобразного агрегата с $N = 30$, $T = 300$ К. Модельное представление соответствует рис. 4, молекулы воды для наглядности не показаны

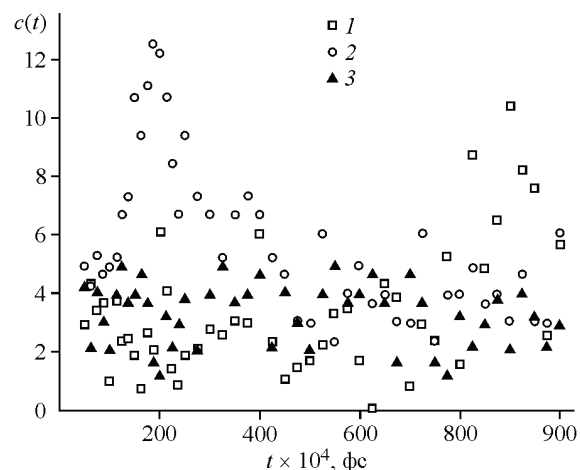
нове оценки среднего числа связей между парами атомов сера—серебро. Результаты усреднения по файлам траекторий показывают, что атомы серы в среднем образуют $1,7 \pm 0,3$ связей с атомами серебра соседних молекул. При этом концентрация молекул МС в единице объема таких агрегатов по величине в 2 раза выше, чем нитеобразных агрегатов, изображенных на рис. 9, а, б, г. Прделанный анализ дает нам основание предполагать, что агрегаты, построенные с использованием удвоенного количества молекул МС (при фиксированном размере ячейки), будут устойчивыми. Для проверки этой гипотезы были построены агрегаты на основе двух параллельно расположенных (вдоль оси Ox) цепочек из частиц МС. Общее число цвиттер-ионов и катионов МС N равнялось 30, размер ребра ячейки моделирования, как и ранее, составлял 53 \AA . Всего для проведения расчетов было сгенерировано четыре новых варианта взаимного упорядочения частиц МС. Выполненное моделирование показывает, что все построенные агрегаты на достигнутых временах моделирования являются устойчивыми. При этом увеличение температуры ансамбля выше 340 K приводит к достаточному быстрому, в течение 2—3 нс, постепенному разрушению нитей с образованием нескольких неупорядоченных кластеров. Пример мгновенных снимков начального и конечного состояний одного из построенных агрегатов при $T = 300 \text{ K}$ показан на рис. 12. Средний диаметр таких нитей в конечном состоянии составляет примерно $15,5 \text{ \AA}$, т.е. соответствует наибольшему диаметру агрегатов, изображенных на рис. 9, а, б, д. При этом в конечном состоянии все нитеобразные агрегаты состоят из цепочки кластеров, образованных частицами МС, которые преимущественно связаны между собой через взаимодействие групп $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ частиц МС, принадлежащих соседним кластерам (см. рис. 10, а, вариант взаимодействия кластеров I). На наш взгляд, это является главным стабилизирующим фактором рассмотренных нитеобразных агрегатов, поскольку ионные мостики (показанные на рис. 10, б, вариант взаимодействия II) имеют тенденцию к постепенному разрушению.

Дополнительный анализ стабильности нитеобразных агрегатов был сделан на основе рассмотрения поведения их ацилиндричности c в зависимости от времени моделирования. Значение этой характеристики определяется следующим образом:

$$c = |J_{ZZ}^2 - J_{YY}^2|, \quad (2)$$

где J_{ii} — главные моменты инерции, рассчитанные в системе центра масс. Вычисление тензора инерции проводили с использованием координат атомов частиц МС. Чем дальше величина ацилиндричности от нулевого значения, тем сильнее отклоняется взаимное упорядочение частиц МС от состояния с осевой симметрией. Для сравнения были вычислены $c(t)$ для двух нитеобразных агрегатов с $N = 15$. Были выбраны агрегаты, конечные состояния которых показаны на рис. 9, г и е (для $t_{\text{max}} = 10 \text{ нс}$). Сравнение поведения $c(t)$ для двух агрегатов с $N = 15$ и одного с $N = 30$ показано на рис. 13. Как видно из графика для первого агрегата, величина $c(t)$ для

Рис. 13. Ацилиндричность как функция времени ($T = 300$ К) для: нитеобразного агрегата с $N = 15$, показанного на рис. 9, ε (1), нитеобразного агрегата с $N = 15$, показанного на рис. 9, e (2), нитеобразного агрегата с $N = 30$, показанного на рис. 10 (3)



$t < 7,5$ нс флуктуирует около среднего значения 2,62, затем начинает сильно возрастать вследствие нарастания искажения формы, вызванного постепенным стягиванием МС в компактные кластеры. Аналогичный рост ацилиндричности наблюдается и для второго из рассмотренных агрегатов и достигает своего максимального значения в момент его разрыва. Далее $c(t)$ быстро уменьшается вследствие стягивания агрегата

в сигарообразную структуру, показанную на рис. 9, e . Ее форма при дальнейшем моделировании практически не меняется, а величина $c(t)$ флуктуирует около среднего значения, равного 3,93. Таким образом, можно сделать вывод, что все агрегаты с $N = 15$ являются нестабильными. В случае нитеобразного агрегата с $N = 30$, который сохраняет свою форму в течение всего процесса моделирования, ацилиндричность флуктуирует около среднего значения $\langle c \rangle = 3,26$. Аналогичное поведение для ацилиндричности прослеживается для всех нитеобразных агрегатов с $N = 30$, что характеризует эти структуры как более устойчивые в сравнении с агрегатами с $N = 15$.

Подводя итог, мы можем заключить, что атомистическая модель ЦСР, построенная на основе обобщения экспериментальных данных, позволяет наблюдать возможный молекулярный механизм формирования сетки геля. Суть этого механизма состоит в следующем:

- 1) возникновение связей сера—серебро между соседними цвиттер-ионами МС приводит к образованию устойчивых кластеров;
- 2) на поверхности образующихся кластеров располагаются протонированные амино- и диссоциированные карбоксильные группы;
- 3) взаимодействие соседних кластеров МС посредством групп $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ позволяет им формировать нитеобразные агрегаты.

ИЛЛЮСТРАЦИЯ САМОСБОРКИ СЕТКИ ГЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ ПРОСТОЙ МЕЗОСКОПИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Для иллюстрации формирования сетки геля из кластеров МС за счет взаимодействия групп $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, расположенных на их поверхности, нами была разработана крупнозернистая модель на основе метода Монте-Карло. В модели предполагается, что процесс образования кластеров из частиц МС уже завершился, а раствор соли, инициирующей гелеобразование, уже введен. Для понижения числа степеней свободы кластеры МС рассматриваются как сферические частицы фиксированного диаметра $\sigma_{\text{МС}}$. В дальнейшем будем именовать их подсистемой A . Равномерно распределенные в объеме раствора подвижные ионы, образующиеся при диссоциации избытка AgNO_3 и соли, инициирующей гелеобразование, можно учитывать неявно посредством использования экранированного кулоновского потенциала. Диаметр кластеров из МС можно рассчитывать как $2(3V_{\text{МС}}N/4\pi)^{1/3}/0,6$, где $V_{\text{МС}}$ — ван-дер-ваальсов объем одной частицы меркаптида серебра; N — число частиц МС в составе кластера. Параметр 0,6 подобран таким образом, чтобы примерно воспроизводить объем кластеров МС для $N = 2-8$. Например, для $N = 4$ диаметр модельного кластера составляет 15,2 Å. В атомистическом моделировании средний диаметр устойчивых нитеобразных агрегатов составляет ~15,5 Å. Для моделирования функциональных групп $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ и $-\text{NH}_3^+$ к поверхности частиц типа A присоединены дополнительные сферические силовые центры, которые будем называть подсистемами B и C . Они несут соответственно отрицательный и положительный заряды. Для простоты мы полагаем, что

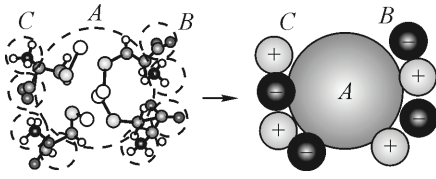


Рис. 14. Отображение кластера из частиц МС в модельное представление

силовые центры B и C имеют одинаковый диаметр $\sigma^{(\text{NH}_3)} = \sigma^{(\text{COO})} \equiv D$. Расстояние между центрами кластера и отдельной функциональной группы на поверхности равно $(\sigma_{\text{MC}} + D)/2$. Поскольку частицы МС в растворе являются цвиттер-ионами, число положительных и отрицательных силовых центров равно числу МС в кластере N . Для простоты мы полагаем, что силовые центры B и C распределены по поверхности случайным образом. Растворитель рассматривается как непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью ε . Структура всех составляющих крупнозернистой модели ЦСР показана на рис. 14.

Общее число кластеров МС в системе равно $N_{\text{MC}} = c_0 C_{\text{MC}}/N$. Здесь C_{MC} — концентрация частиц МС в растворе, выраженная в единицах моль/л; $c_0 = N_A/(10^9 L)^3$, где N_A — постоянная Авогадро; L — размер ребра ячейки моделирования, Å. Полная потенциальная энергия системы определяется суммой трех вкладов: исключенного объема, экранированного кулоновского потенциала и водородных связей:

$$U = \sum_{i=1, i < j}^{N_{\text{MC}}(1+2N)} (U_{ij}^{(\text{excl})} + U_{ij}^{(Q)} + U_{ij}^{(\text{H})}), \quad (3)$$

которые имеют следующий аналитический вид:

$$U_{ij}^{(\text{excl})} = \begin{cases} \bar{\varepsilon}_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^6 + 1/4 \right), & r_{ij} \leq 2^{1/6} \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \\ 0, & r_{ij} > 2^{1/6} \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \end{cases}, \quad (4)$$

$$U_{ij}^{(Q)} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r_{ij}} e^{-\kappa r_{ij}}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \sum_{\alpha} c_{\alpha} Z_{\alpha}^2}, \quad (5)$$

$$U_{ij}^{(\text{H})} = \bar{\varepsilon}_{ij}^{(\text{H})} \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2r_{ij}} \right)^{10}, \quad r_{ij} < r_{\text{cut}}^{(\text{H})}. \quad (6)$$

Штрих в сумме для полной энергии означает, что не учитываются взаимодействия между силовыми центрами, принадлежащими одному и тому же кластеру МС. Все силовые центры в модели имеют сквозную нумерацию, поэтому выбор $\bar{\varepsilon}_{ij}$, σ_i и Z_i (при расчете U) проводили на основании принадлежности силовых центров подсистемам A , B или C через таблицу соответствия диапазона индексов конкретным подсистемам; Z_i — заряды силовых центров; ε_0 — электрическая постоянная; k_B — постоянная Больцмана; $T = 300$ К. Значение всех силовых констант равно $\bar{\varepsilon}_{ij} = 1 \cdot k_B T$, что достаточно для моделирования исключенного объема частиц. Значение диэлектрической проницаемости ε было фиксировано значением 79. Для расчета κ концентрации низкомолекулярных ионов c_{α} (H_3O^+ , Ag^+ , NO_3^- , Na^+ , SO_4^{2-}) были определены с учетом состава ЦСР, использованного для построения атомистической модели: 3,08, 3,85, и 0,2 ммоль/л для L-цистеина, нитрата серебра и сульфата натрия соответственно.

Предполагается, что водородные связи возникают только между силовыми центрами подсистем B и C , принадлежащих соседним кластерам. Значение параметров $\bar{\varepsilon}_{ij}^{(\text{H})}$ и D было вычислено посредством подгонки профиля потенциальной энергии $U_{ij}^{(\text{H})}$ (6) по расчетным значениям для полной энергии системы из двух частиц МС за вычетом удвоенной энергии изолированной частицы. Расчеты были выполнены в приближении Хартри—Фока в базе 6-31G**. Наилуч-

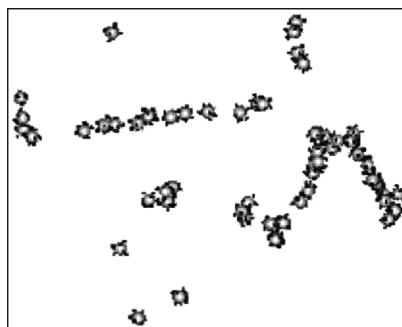


Рис. 15. Мгновенное состояние одной из приготовленных ячеек моделирования после $1 \cdot 10^6$ шагов вычислительной схемы ($N_{MC} = 57$, $N = 4$)

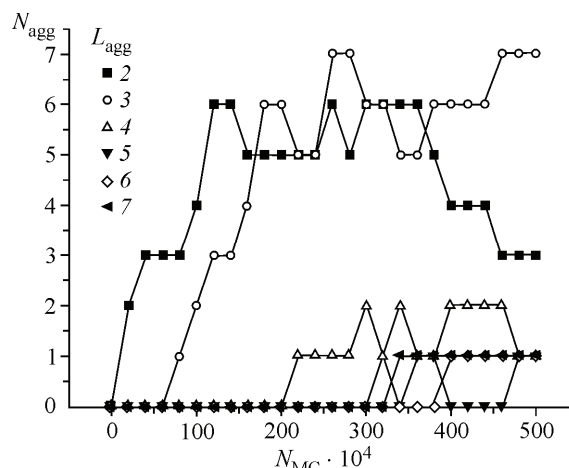


Рис. 16. Пример изменения числа агрегатов N_{agg} , состоящих из L_{agg} частиц МС в зависимости от числа МС шагов ($N_{MC} = 57$, $N = 4$)

шее согласие между расчетными значениями и аналитическим представлением для $U_{ij}^{(H)}$ было получено при $\bar{\epsilon}_{ij}^{(H)} = 86$ ккал/моль и $D = 2,8 \text{ \AA}$. Радиус обрезки $r_{cut}^{(H)}$ был установлен равным $3D$.

Моделирование проводили в кубической ячейке с длиной ребра L , равной 500 \AA . Число кластеров МС серебра вычисляли на основе взаимосвязей между N_{MC} и L , описанных выше. Эволюцию ЦСР разыгрывали с помощью метода Монте-Карло. Последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировали методом существенной выборки [52]. Каждую новую конфигурацию системы строили на основе предыдущей путем перемещения и вращения (с равной вероятностью) случайно выбранного кластера МС. Начальные координаты кластеров и их ориентацию выбирали случайным образом. Вероятность возникновения новой конфигурации оценивали как $\mathcal{P}(\Delta U) = \min\{1, \exp(\Delta U/k_B T)\}$, где ΔU — разность полной энергии системы в старом и новом состоянии. Величина смещения частиц в ходе моделирования не превышала $0,1\text{--}1 \text{ \AA}$ и подбиралась таким образом, чтобы вероятность принятия новой конфигурации составляла $0,5$. Чтобы исключить влияние начального состояния на конечное состояние системы, для каждого набора параметров проводили серию из шести независимых расчетов, длительностью $5,000,000$ МК шагов.

В конкретных расчетах число частиц МС в кластерах было фиксировано значением $N = 4$. На рис. 15 показан мгновенный снимок модели ЦСР после $1 \cdot 10^6$ шагов вычислительной схемы. На нем отчетливо видно появление зародыша нитеобразного агрегата и множество парных кластеров.

Детально проследить ход эволюции в ЦСР позволяет расчет агрегационного числа N_{agg} . Эта величина равна числу агрегатов, состоящих из L_{agg} кластеров МС. Рис. 16 показывает рост N_{agg} в зависимости от числа шагов моделирования для агрегатов различного размера L_{agg} . Как видно из рисунка, эволюция ЦСР характеризуется постепенным ростом числа агрегатов в растворе и увеличением их общей длины. Таким образом, разработанная нами мезоскопическая модель ЦСР позволяет иллюстрировать формирование нитеобразных агрегатов за счет образования координационных связей между соседними кластерами частиц МС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан способ получения гидрогеля на основе водного раствора L-цистеина и нитрата серебра. Характерной особенностью этого гидрогеля являются процессы самосборки при низком содержании дисперсной фазы ($\sim 0,01\%$) и тиксотропное поведение. Стадия созревания, характерная для ЦСР, сопровождается формированием олигомерных цепочек МС и образованием из них фрактальных кластеров. Спектральным признаком формирования олигомерных цепей МС

в ЦСР является появление полос поглощения в УФ спектре на длинах 310 и 390 нм. Наличие кластеров в ЦСР подтверждено методом ДСР. Методом просвечивающей электронной микроскопии убедительно показано, что добавление в ЦСР электролита ведет к формированию пространственной сетки и образованию супрамолекулярного гидрогеля. Использование экспериментальных методов позволило нам сформулировать компьютерную модель, которая была использована для поиска возможного механизма гелеобразования в системе.

Разработанную атомистическую модель водного раствора МС, содержащего AgNO_3 и Na_2SO_4 , использовали для изучения молекулярных механизмов гелеобразования. В модели выполнен явный учет взаимодействия между парами атомов серы и серебра, принадлежащих разным частицам МС. Для выбранного набора параметров был построен ряд начальных конфигураций, различающихся упорядочением МС: *неупорядоченные, кластерные и нитеобразные структуры*. Анализ хода эволюции приготовленных систем позволил проследить формирование агрегатов, состоящих из частиц МС и низкомолекулярных ионов. Отдельно было выполнено исследование нитеобразных агрегатов, повторяющихся через периодические граничные условия, которые предположительно должны являться конечным этапом эволюции модели ЦСР. Установлено, что нитеобразные агрегаты, построенные на основе цепочки молекул МС (в которой молекулы следуют одна за другой), демонстрируют тенденцию к разрушению. При этом как и в ходе эволюции неупорядоченных и кластерных начальных конфигураций, так и после разрушения нитеобразных агрегатов в ячейке моделирования формируются агрегаты вытянутой формы, в которых концентрация МС в единице объема агрегата в 2 раза выше, чем в исходном нитеобразном состоянии. Все новые нитеобразные агрегаты, построенные из удвоенного числа молекул МС, не разрушались на достигнутых временах моделирования. Анализ образующихся молекулярных конфигураций показывает, что нитеобразные агрегаты стабилизируются за счет взаимодействия групп $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, принадлежащих частицам МС в составе соседних кластеров. Подобный принцип самосборки за счет amino- и карбоксильных групп описан и в случае других систем [36, 38, 39, 53, 54], что говорит об универсальности наблюдаемого механизма самоорганизации в ЦСР.

Полученные выводы о кластерном строении нитеобразных агрегатов и особенностях их взаимодействия были положены в основу мезоскопической модели, которая позволяет наглядно иллюстрировать возникновение геле-сетки в ЦСР на больших масштабах.

В заключение отметим, что сочетание экспериментальных исследований и методов компьютерного моделирования позволило нам понять возможный молекулярный механизм формирования сетки геля ЦСР, что имеет большое прикладное значение для понимания гелеобразования в других системах. Например, на основе полученных результатов можно предположить, что добавление функциональных групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ на поверхность небольших по массе наночастиц может быть использовано для самосборки НЧ в супрамолекулярные агрегаты в условиях водного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2011 гг.)", проект № 2.1.1/10767.

Авторы также выражают благодарность центру коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломоносова и МСЦ РАН (www.jscc.ru) за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС-100k. Также авторы выражают свою благодарность С.С. Абрамчуку за предоставленную помощь в получении электронных микрофотографий ЦСР и гидрогелей, н.с. М.М. Овчинникову и д.х.н. М.Л. Кештову за обсуждение результатов данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terech P., Weiss R.G. // Chem. Rev. – 1997. – **97**, N 8. – P. 3133.
2. Maity G.C. // J. Phys. Sci. – 2007. – **11**, N 1. – P. 156.
3. Estroff L., Hamilton A.D. // Chem. Rev. – 2004. – **104**, N 3. – P. 1201.
4. Loos M., Feringa B.L., Esch J.H. // Eur. J. Org. Chem. – 2005. – **2005**, N 17. – P. 3615.
5. Wichterle O., Lim D. // Nature. – 1960. – **185**, N 4707. – P. 117.
6. Lin C.-C., Metters A.T. // Adv. Drug Delivery Rev. – 2006. – **58**, N 12-13. – P. 1379.

7. *Flori P.J.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1974. – **57**. – P. 7.
8. *Coniglio A., Stanley H.E., Klein W.* // Phys. Rev. Lett. – 1979. – **42**, N 8. – P. 518.
9. *Stauffer D.* // Pure Appl. Chem. – 1981. – **53**, N 8. – P. 1479.
10. *Stauffer D., Coniglio A., Adam M.* // Adv. Polym. Sci. – 1982. – **44**. – P. 103.
11. *Веденов Л.Л., Левченко Е.Б.* // Успехи физ. наук. – 1983. – **141**, № 1. – С. 3.
12. *Gelbart W.M., Ben-Shaul A.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 31. – P. 13196.
13. *Philipse A.P., Wierenga A.M.* // Langmuir. – 1998. – **14**, N 1. – P. 49.
14. *Van Esch J.H., Feringa B.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2000. – **39**, N 13. – P. 2263.
15. *Esch J.V., Schoonbeek F., Loos M., Veen E.M., Kellogg R.M., Feringa B.L.* In: Supramolecular Science: Where It Is and Where It Is Going / Eds. R. Ungaro, E. Dalcanale. – Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1999. – P. 233 – 259.
16. *Fuhrhop J.-H., Helfrich W.* // Chem. Rev. – 1993. – **93**, N 6. – P. 1565.
17. *Глебов А.Н., Григорьева И.Г.* // Координац. химия. – 2002. – **28**, № 5. – С. 395.
18. *Supramolecular Polymers* / Ed. A. Ciferri. – N. Y.: Dekker, 2000.
19. *Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D.* // Коллоид. журн. – 2004. – **66**, № 1. – С. 73.
20. *Овчинников М.М., Пахомов П.М., Хижняк С.Д.* // Патент РФ № 2317305 от 20.02.2008.
21. *Lenz G.R., Martell A.E.* // Biochem. – 1964. – **3**, N 6. – P. 745.
22. *Weng W., Li Z., Jamieson A.M., Rowan S.J.* // Macromolec. – 2009. – **42**, N 1. – P. 236.
23. *Brunsveld L., Folmer B.J.B., Meijer E.W., Sijbesma R.P.* // Chem. Rev. – 2001. – **101**, N 12. – P. 4071.
24. *Serpe M.J., Craig S.L.* // Langmuir. – 2007. – **23**, N 4. – P. 1626.
25. *Pakhomov P.M., Abramchuk S.S., Khizhnyak S.D., Ovchinnikov M.M., Spiridonova V.M.* // Nanotechnologies in Russia. – 2010. – **5**, N 3-4. – P. 209.
26. *Provencher S.* // Comp. Phys. Comm. – 1992. – **27**, N 3. – P. 213.
27. *Burchard W.* // Macromol. Symp. – 1996. – **101**, N 1. – P. 103.
28. *Vickery H.B., Leavenworth C.S.* // J. Biol. Chem. – 1930. – **86**. – P. 129.
29. *Gao Y., Jiang P., Song L., Liu L., Yan X., Zhou Z., Liu D., Wang J., Yuan H., Zhang Z., Zhao X., Dou X., Zhou W., Wang G., Xie S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – **38**, N 7. – 1061.
30. *Varghese M.V., Dhupal R.S., Patil S.S., Paradkar A.R., Khanna P.K.* // Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. – 2009. – **39**, N 9. – P. 554.
31. *Andersson L.-O.* // J. Polym. Sci. Part A-1: Polymer Chemistry. – 1972. – **10**, N 7. – P. 1963.
32. *Bell R.A., Kramer J.R.* // Environmental Toxicology and Chemistry. – 1999. – **18**, N 1. – P. 9.
33. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии. – М.: Колос, 2003.
34. *Bae W., Mehra R.K.* // J. Inorgan. Biochem. – 1998. – **70**, N 2. – P. 125.
35. *Brelle M.C., Zhang J.Z., Nguyen L., Mehra R.K.* // J. Phys. Chem. A. – 1999. – **103**, N 49. – P. 10194.
36. *Mandal S., Gole A., Lala N., Gonnade R., Ganvir V., Sastry M.* // Langmuir. – 2001. – **17**, N 20. – P. 6262.
37. *Barglik-Chory Ch., Remenyi Ch., Strohm H., Muller G.* // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**, N 23. – P. 7637.
38. *Panigrahi S., Kundu S., Basu S., Praharaaj S., Jana S., Pande S., Ghosh S.K., Pal A., Pal T.* // Nanotechnology. – 2006. – **17**, N 21. – P. 5461.
39. *Zhang B., Ye X., Hou W., Zhao Y., Xie Y.* // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**, N 18. – P. 8978.
40. *Xiang J., Cao H., Wu Q., Zhang S., Zhang X., Watt A.A.R.* // J. Phys. Chem. C. – 2008. – **112**, N 10. – P. 3580.
41. *Adams N.W.H., Kramer J.R.* // Aqua Geochem. – 1999. – **5**, N 1. – P. 1.
42. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976.
43. *Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I., Gould I.R., Merz Jr.K.M., Ferguson D.M., Spellmeyer D.C., Fox T., Caldwell J.W., Kollman P.A.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – **117**, N 19. – P. 5179.
44. *Case D., Darden T., Cheatham III T., Simmerling C., Wang J., Duke R., Luo R., Crowley M., Zhang R.W.* AMBER 10. – USA, San Francisco, University of California, 2008.
45. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. – 1983. – **79**, N 2. – P. 926.
46. *Sun H.* // Macromolecules. – 1995. – **28**, N 3. – P. 701.
47. *Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1975. – **97**, N 6. – P. 1285.
48. Hyperchem 8.0.8 – USA, Florida, Hypercube, Inc., Gainesville, 2010.
49. *Спиридонова В.М., Савельева В.С., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М.* Физикохимия полимеров // Сб. науч. тр. Вып. 15. – Тверь, 2009. – С. 88 – 93.
50. *Smith W., Forester T.R.* // J. Mol. Graph. – 1996. – **14**, N 3. – P. 136.
51. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. – UK, Oxford: Clarendon Press, 1989.
52. *Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.N., Teller E.* // J. Chem. Phys. – 1953. – **21**, N 16. – P. 1087.
53. *Меньшикова А.Ю.* // Российские нанотехнологии. – 2010. – **5**, № 1-2. – С. 52.
54. *Sukul P.K., Malik S.* // Softmatter. – 2011. – **7**, N 9. – P. 4234.