

УДК 544.77.051

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕЛЕОБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ В РАСТВОРЕ МЕРКАПТИДА СЕРЕБРА ПОД ВЛИЯНИЕМ СОЛИ ИНИЦИАТОРА

П.О. Бабуркин¹, П.В. Комаров^{1,2}, С.Д. Хижняк¹, П.М. Пахомов¹

¹Тверской государственный университет

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

Выполнено моделирование формирования гелеобразного состояния в растворе меркаптида серебра в рамках мезоскопического моделирования с использованием метода диссипативной динамики частиц. Задействованная новая модель базируется на идее неявного учета соли инициатора, подтвержденной нами ранее. В отличие от предыдущей работы введение соли инициатора учитывается не через константы взаимодействия, а посредством задания количества молекул меркаптида серебра, заблокированных ионами. Построенная фазовая диаграмма состояния системы свидетельствует, что гелеобразное состояние формируется в узком диапазоне концентраций соли инициатора.

Ключевые слова: *гидрогель, гель-сетка, L-цистеин, низкомолекулярные загустители, супрамолекулярные системы, компьютерное моделирование, фазовая диаграмма.*

Большой интерес к изучению гелей и гелеобразного состояния объясняется не только их широким распространением в повседневной практике и использованием в технологических процессах [1–8]. Понимание того, как формируются гели, важно и с фундаментальной точки зрения, поскольку они являются достаточно «простым» примером метастабильных систем, способных менять и восстанавливать свою структуру при наличии внешнего влияния. Понимание факторов, управляющих поведением таких систем, позволит проектировать новые материалы, способные к целенаправленной самосборке и отклику на внешние воздействия [4;7;8].

Отталкиваясь от природы межчастичного взаимодействия, гели могут быть классифицированы на химические, если главным фактором формирования пространственной сетки являются ковалентные связи, и физические, если межмолекулярные связи являются обратимыми, т.е. когда их сила сопоставима с энергией теплового движения ($k_B T$) [6]. В данной работе мы исследуем молекулярную систему, приготавливаемую на основе водных растворов L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР) [9–12]. Эта система способна к формированию физического, биосо-

вместимого, супрамолекулярного гидрогеля [1;3;5;8] при низкой концентрации реагентов ~0.01%. При сливании растворов цистеина и AgNO_3 формируются цвиттерионы меркаптида серебра (МС), в результате замещения атома водорода в тиольной группе серебром [10–12].

Выполненные экспериментальные исследования ЦСР [9–12] показывают, что гелеобразное состояние с ярко выраженным тиксотропным поведением формируется после процесса созревания, при добавлении различных солей, диссоциирующих с образованием как однозарядных (Cl^- , Br^- , HSO_4^- , SCN^- , JO_3^- , JO_4^-), так и двухзарядные анионов (SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-}). Стадия созревания, в зависимости от температуры, длится от 28 мин до 48 часов. При этом в растворе формируются положительно заряженные агрегаты из МС с различными радиусами инерции (1 – 600 нм), что подтверждается результатами исследований с использованием динамического светорассеяния, потенциометрии [10;12;18] и компьютерного моделирования [13–15].

Согласно результатам ИК- и УФ-спектроскопии [19] и компьютерного моделирования, выполненного с использованием полноатомной молекулярной динамики [15–17], агрегаты из МС могут формировать гель-сетку за счет водородных связей между $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ и $-\text{NH}_3^+$ группами МС в составе соседних агрегатов. Косвенно такая возможность самосборки подтверждается тем фактом, что гидрогели не образуются в растворах на основе цистеина и меркаптоэтанола. В обоих веществах присутствуют тиольные группы, но в отличие от цистеина в цистеамине отсутствует карбоксильная группа, а в меркаптоэтаноле отсутствует аминогруппа [19]. Другим косвенным подтверждением установленного механизма является самосборка наночастиц серебра и золота, за счет привитых к их поверхности (посредством тиольных групп) молекул цистеина [20;21].

Наконец, в [22] мы выполнили моделирование формирования гель-сетки на основе мезоскопической модели, в которой используется огрубленное представление для цвиттерионов меркаптида серебра. В разработанной модели были учтены выводы [15–17] о возможном механизме самосборки цвиттерионов МС за счет карбоксильных и аминогрупп. В качестве модели МС было использовано упрощенное представление, построенное из четырех силовых центров, два из которых соответствовали полярным группам $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, остальные два – неполярным группировкам цвиттериона МС. Благодаря такому устройству МС формирует агрегаты, в которых неполярные части молекул формируют ядра, а полярные части образуют поверхность. Параметры взаимодействия модели были подобраны так, что МС формировал мицеллы (коллоидные частицы), которые в свою очередь формировали супрамолекулярные агрегаты за счет полярных групп на их поверхно-

сти. Введение соли, инициирующей процесс гелеобразования, учитывалось не явно, посредством задания параметров взаимодействия между $-C(O)O^-$ и $-NH_3^+$ группами цистеина и растворителем. Было показано, что посредством плавного изменения параметров взаимодействия (что, предполагается, соответствует изменению концентрации соли) можно отыскать узкий диапазон их значений, когда поведение структурного фактора $S(q)$ позволяет зафиксировать формирование метастабильного состояния системы, в котором агрегаты МС могут формировать метастабильные нитеобразные структуры, отвечающие волокнам гель-сетки. В качестве обоснованности выбранного способа учета соли можно привести результаты [23–25], где было показано, что добавление соли приводит к уменьшению количества водородных связей, приходящихся на одну растворенную молекулу, а их устойчивость падает.

В случае созревшего ЦСР можно сказать, что введение соли инициатора, кроме разрушения сетки водородных связей, еще приводит к экранированию кулоновского отталкивания между кластерами, что ведет к нарушению стабилизации коллоидной дисперсии и позволяет двум кластерам МС сблизиться на достаточно малые расстояния, чтобы стало возможным их связывание за счет перекрёстного взаимодействия между их карбоксильными и аминогруппами. Подобные процессы агрегативной неустойчивости хорошо известны в коллоидной химии [26]. Хотя предложенный подход учета соли инициатора на мезоскопическом уровне оказался продуктивным, он обладает существенным недостатком. Неявный учет соли через параметры взаимодействия между полярными группами и растворителем предполагает равномерное распределение ионов соли в объеме раствора, что является верным в случае чисто электростатической природы взаимодействия в системе. В случае, если в растворе присутствует соединение способное образовывать «координационные» донорно-акцепторной связи с ионами, при построении модели раствора требуется учет возможного комплексообразования в системе. Как следует из результатов [27], цвиттерионные формы цистеина могут быть нейтрализованы в результате координации катионов щелочных и щелочно-земельных металлов. Таким образом, этот факт требует учета в мезоскопической модели ЦСР.

Перейдем к описанию общих принципов построения новой мезоскопической модели ЦСР. Как и ранее [22], мы ставим своей целью изучить влияние соли инициатора на формирования гель-сетки в ЦСР. Предполагается, что в растворе уже закончилось формирование цвиттерионов меркаптида серебра, а главными параметрами, управляющими поведением системы, являются концентрация МС и концентрация соли инициатора. Как и ранее, учет соли производится не явно. При этом главное отличие учета соли в новой модели состоит в следующем: мы вводим два типа цвиттерионов МС (см. рис.1). Таким образом, новая

модель содержит в себе два типа цвиттерионов МС и растворитель. Мы полагаем, что цвиттерион типа А связан с ионом металла (т.е. является нейтрализованным, его функциональные группы блокированы ионом металла). Цвиттерион типа В рассматривается как свободный. Мы полагаем, что цвиттерионы типа А не взаимодействуют с растворителем (являются гидрофобными), а цвиттерионы типа В могут взаимодействовать с растворителем благодаря депротонированной карбоксильной и протонированной аминогруппе [18].

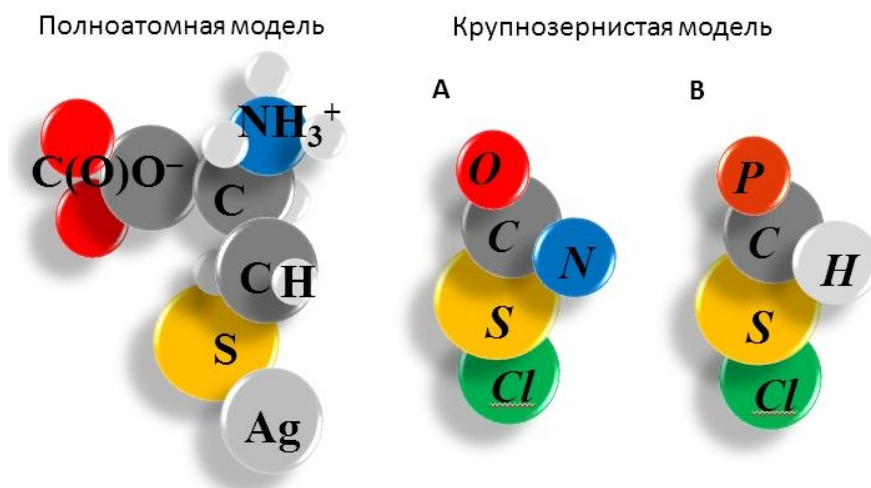


Рис. 1 Атомистическое и мезоскопическое представление цвиттер-ионов меркаптида серебра. Мезоскопические модели соответствуют нейтрализованному цвиттериону МС (когда он связан с ионом металла, модель типа А) и активному цвиттериону МС (модель типа В). Соответствия групп атомов атомистической модели эквивалентному крупнозернистому представлению: $Ag \rightarrow Cl$, $-CH_2S- \rightarrow S$, $-C(O)O^- \rightarrow O$ (блокированная группа) и P (активная), $-CH- \rightarrow C$, $-NH_3^+ \rightarrow N$ (блокированная) и H (активная)

Таким образом, в нашей новой модели учет соли производится посредством регулирования отношения объемных долей ($vf\%$) нейтрализованных C_A и активных C_B цвиттерионов меркаптида серебра $f = C_A / (C_A + C_B)$. В выбранном крупнозернистом представлении МС содержат пять связанных СЦ с условными обозначениями O , N , C , S и Cl , при этом в отличие от [22] мы сохраняем топологию цвиттериона. Молекулам воды в модели сопоставлены СЦ типа W . Соответствие условных обозначений и атомных группировок дано в описании к рис. 1. Отметим, что названия модельных центров являются условными, их выбор продиктован соображениями удобства использования программ визуализации, работающих с фиксированным набором названий химических элементов.

Как и ранее, для реализации моделирования мы используем метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ). Согласно методологии ДДЧ все СЦ (ДДЧ частицы) молекулярной системы имеют одинаковый диаметр $\sigma = 1$ и массу $m = 1$. Среднечисленная плотность СЦ в системе принимается равной трем. В случае ЦСР каждому силовому центру модели соответствует примерно две молекулы воды. Теоретические основы метода были даны в нашей предыдущей работе [22], подробное описание метода дано в [28–31].

ДДЧ можно рассматривать как мезоскопический вариант традиционной молекулярной динамики, поскольку эволюция системы описывается системой уравнений Ньютона. Полная система уравнений движения дается следующими выражениями

$$\begin{aligned} d\mathbf{r}_i/dt &= \mathbf{v}_i \text{ и } d\mathbf{v}_i/dt = \mathbf{f}_i, \\ \mathbf{f}_i &= \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^{Spr} + \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^R + \mathbf{F}_{ij}^D, \\ \mathbf{F}_{ij}^{Spr} &= C |\mathbf{r}_{ij} - \sigma| \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \\ \mathbf{F}_{ij}^C &= a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \\ \mathbf{F}_{ij}^D &= -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \\ \mathbf{F}_{ij}^R &= \xi \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \end{aligned} \quad (1)$$

где \mathbf{r}_i – радиус вектор; \mathbf{v}_i – скорость i -го силового центра/частицы; $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / |\mathbf{r}_{ij}|$ – это единичный вектор, проведенный от частицы j к i ; C – коэффициент жесткости равный $4k_B T / \sigma$ (k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, в ДДЧ $k_B T = 1$); $\omega^D(r_{ij})$ и $\omega^R(r_{ij})$ – весовые функции; $\gamma = 4.5 \tau^{-1}$ – коэффициент трения (здесь τ характерная единица времени равная $\sigma \sqrt{m/k_B T}$); ξ характеризует силу теплового шума; θ_{ij} – случайная величина, имеющая нормальное распределение, ее среднее значение равно нулю, а дисперсия – $\gamma k_B T / \tau$.

При вычислении равнодействующей силы \mathbf{f}_i суммирование ведется по всем частицам, находящимся внутри области, ограниченной радиусом обрезки взаимодействия $r_{ij} \leq r_c = \sigma$, штрих в выражении обозначает, что в суммировании учитываются вклады от связанных между собой частиц. \mathbf{F}_{ij}^{Spr} , \mathbf{F}_{ij}^C , \mathbf{F}_{ij}^R и \mathbf{F}_{ij}^D – вклады следующих центральных сил: деформации валентной связи в модели молекулы, консервативной, диссипативной и случайной. При этом \mathbf{F}_{ij}^{Spr} и \mathbf{F}_{ij}^C описывают внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия. Диссипативная сила описывает гидродинамическое трение, уменьшающее энергию частиц. Случайная сила возвращает энергию в систему, компенсируя дей-

ствие диссипативной силы, т.е. обеспечивает выполнение законов сохранения. Согласно [29] весовые функции обычно задаются в следующей форме:

$$(\omega^R(r_{ij}))^2 = \omega^D(r_{ij}) = (r_c - r_{ij})^2. \quad (2)$$

Также в [29] показано, что ДДЧ система представляет собой канонический ансамбль и подчиняется флуктуационно-диссипативной теореме [32]. Это обеспечивает ее переход в хорошо выраженное равновесное состояние. Подобным образом взаимосвязаны константы γ и ξ , $\xi^2 = 2\gamma k_B T$, что обеспечивает отклик модели на изменение ее энергии (или температуры). Поскольку F_{ij}^C определены как линейные функции r_{ij} , СЦ могут занимать одну и ту же область пространства, что значительно ускоряет диффузию и фазовое разделение в системе. Так как все силы являются парными и короткодействующими, их сумма равна нулю, а полные значения импульса и момент импульса сохраняются, гидродинамика жидкости удовлетворяет уравнению Навье–Стокса.

Взаимосвязь СЦ с химическим строением огрубленных молекулярных объектов задается силовыми константами a_{ij} (амплитуда максимального отталкивания силовых центров i и j) консервативных сил. Они связаны с параметрами Флори–Хаггинса χ_{ij} простым соотношением [30;31]:

$$a_{ij} = 25 + 3.497 \chi_{ij} k_B T. \quad (3)$$

Когда $\chi_{ij} \sim 0$ ($a_{ij} \sim 25$) СЦ с номерами i и j могут свободно проникать друг в друга. Значения χ_{ij} регулируют характер взаимодействия подсистем изучаемой модели. Для вычисления χ_{ij} можно пользоваться известной взаимосвязью между параметрами Флори–Хаггинса и параметрами растворимости Гильденбранта δ_i [33]

$$\chi_{ij} \cong \frac{v_{ref} (\delta_i - \delta_j)^2}{RT}, \quad (4)$$

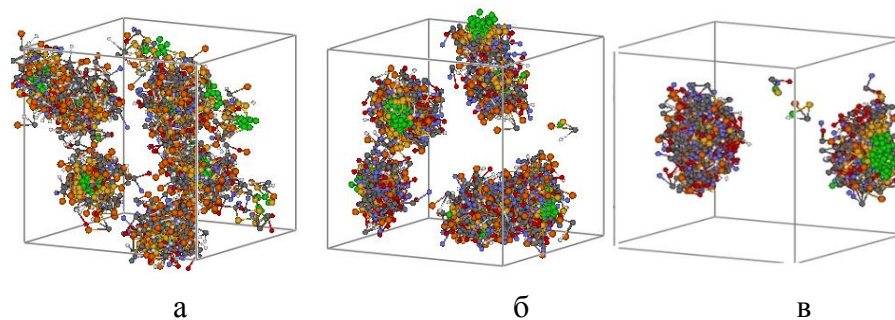
где v_{ref} – объем силового центра; R – универсальная газовая постоянная.

Для интегрирования системы уравнений движения (1) используется модифицированный метод Верле [34] с шагом $\Delta t = 0.05$ τ . Все расчеты были выполнены на кластере МВС-100к МСЦ РАН с использованием модифицированной авторами версии программы DPD_Chem [35]. Величина $v_{ref} = 38.7$ $\text{см}^3/\text{моль}$ и параметров растворимости Гильденбранта $\delta_C = 35.0$ $(\text{КПа})^{1/2}$, $\delta_S = 30.0$ $(\text{КПа})^{1/2}$, $\delta_{Cl} = 10.0$ $(\text{КПа})^{1/2}$ и $\delta_W = 40.9$ $(\text{КПа})^{1/2}$ были взяты из [22]. Параметры растворимости функциональных СЦ P и H (в активных цвиттерионах типа В) 40.0 $(\text{КПа})^{1/2}$ были взяты

близкими к δ_w . В нейтрализованных цвиттерионах (типа А) δ_i для СЦ O и N были выбраны соответственно равными $34.5 \text{ (КПа)}^{1/2}$ и $34.0 \text{ (КПа)}^{1/2}$. При этих значениях δ_i происходит агрегация МС с образованием одного кластера МС (макрофазное разделение) [22].

Изучение поведения ЦСР было выполнено в кубической ячейке с длиной ребра $L = 32 \sigma$, с периодическими граничными условиями. Были проварьированы два главных параметра – объемная доля МС серебра $C_{MC} = C_A + C_B \text{ (vf\%)}$ и отношение доли цвиттерионов типа А к общему содержанию МС в ячейке f . Увеличивая отношение мономеров $C_A/(C_A + C_B)$, мы косвенно моделируем введение соли в систему, так как мономер типа А соответствует цвиттер-иону МС, у которого функциональные группы нейтрализованы связанным ионом металла.

При характеристике состояний модели ЦСР мы будем полагать, что гелеобразное состояние возникает, если в системе присутствует хотя бы один непрерывный (через периодические граничные условия) нитеобразный кластер или метастабильные цепочечные агрегаты формируются из коллоидных частиц МС, что обнаруживается по формированию нескольких пространственных масштабов с помощью расчета структурного фактора $S(q)$ [22;36].



Р и с. 2. Мгновенные снимки состояние системы с $C_{CM} = 0.02$ после 4,000,000 Δt ДДЧ шагов моделирования: а – $f = 0$; б – $f = 0.5$; в – $f = 1$. Частицы воды удалены из ячейки моделирования, цветовая раскраска частиц отвечает рис. 1

Для тестирования разработанной модели и определения характерного времени фазового разделения в системе мы построили три варианта начальных состояний системы со случайным распределением МС, при различных соотношениях активных и заблокированных цвиттерионов МС $f = 0, 0.5, 1$ при $C_{CM} = 0.02 \text{ vf\%}$. Как и ранее, общая объемная доля МС отвечает условиям получения стабилизированного ЦСР [9–12]. Поскольку параметры взаимодействия фиксированы, первый случай (с точностью до топологии цвиттериона) эквивалентен нашей модели работы [22] в случае нулевого содержания соли (стабилизированный созревший ЦСР), третий случай отвечает случаю предыдущей работы, когда в системе реализовывалось макрофазное разделение.

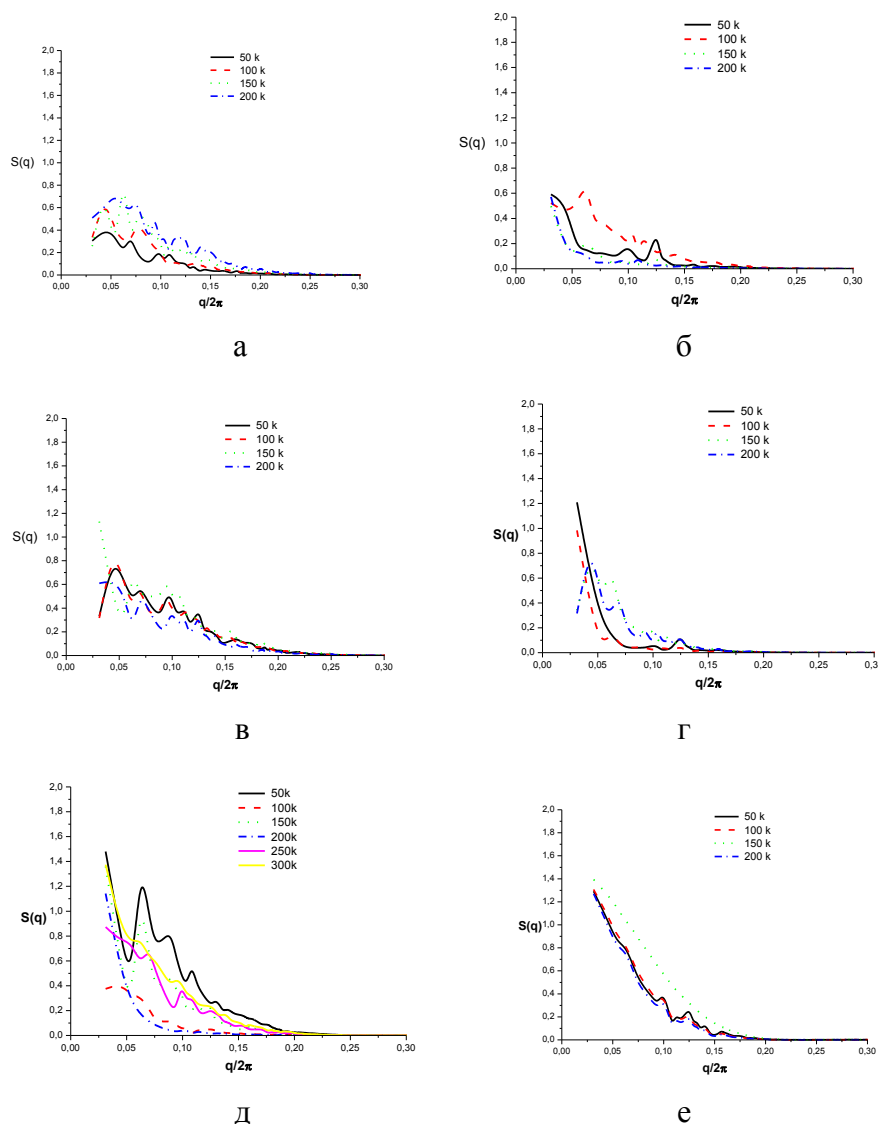


Рис. 3. Структурные факторы $S(q)$ для разного числа шагов расчетной схемы по достижении $t_{\max} = 4,000,000 \Delta t$. Значение параметра f составляет: а – 0.48; б – 0.52; в – 0.56; г – 0.65; д – 0.7; е – 0.75. Объемная доля молекул меркаптида серебра $C_{MC} = 2 \text{ v}\%$

Для каждого варианта системы было выполнено по три статистически независимых расчета. Было установлено, что в построенных ячейках быстро формируются кластеры из частиц МС, количество которых при $f = 0 \text{ v}\%$ и $0.5 \text{ v}\%$ стабилизируется. Их среднее число, как и в [22], равно 5–6, а в случае $f = 1 \text{ v}\%$, по достижении $4,000,000 \Delta t$ ДДЧ шагов, они полностью сливаются в один кластер, что тоже отвечает конечному состоянию системы в случае макрофазного разделения [22].

Примеры конечных состояний показаны на рис. 2. Как и ранее, ядро каждого кластера было сформировано из силовых центров Ag, а СЦ O и N локализируются в оболочке кластеров. Контрольные просчеты с удвоенным числом ДДЧ шагов для $f = 0$ vт% и 0.5 vт% не выявило существенного изменения количества кластеров МС при продлении времени моделирования. Отметим, что при $f = 0.5$ vт% количество кластеров было меньшим чем в случае $f = 0$ vт%. Таким образом, поведение построенной модели можно рассматривать как адекватное. Еще раз отметим, что систему с $f = 0$ vт% мы рассматриваем как стабилизированный ЦСР при отсутствии соли инициатора, а при $f = 1$ vт% отвечает системе, в которой, происходит макрофазное разделение.

В ходе дальнейшего моделирования мы изменяли значения S_{MC} в интервале $1.5 \div 3$ vт%, а отношение заблокированных и активных цвиттерионов МС f изменялось от 0 до 1. Максимальное время моделирования t_{max} было зафиксировано на значении 4,000,000 Δt . Как и ранее [22], классификация конечных состояний построенных систем определялась из вида структурного фактора $S(q)$, (см. рис. 3) и на основе визуального контроля мгновенных снимков ячеек моделирования. Структурный фактор $S(q)$ пропорционален интерференционной части интенсивности рассеяния излучения на веществе [36]. Значения q , отвечающих максимумам на графике $S(q)$ характеризуют масштабы l , возникающих структур (при этом используется взаимосвязь $l = 2\pi/q$).

Как видно из рис. 3, при сильном увеличении доли заблокированных цвиттерионов МС происходит быстрый рост $S(0)$. Значение структурного фактора при $q = 0$ прямо пропорционально изотермической сжимаемости, что характеризует макрофазное разделение в системе. В этом случае в ячейке моделирования, формируется один кластер МС. В диапазоне изменения f от 0.1 до 0.6 на графиках $S(q)$, вычисленных на последовательных отрезках времени по достижении t_{max} (продуктивного участка траектории $>t_{max}$), наблюдается формирование серии пиков, которые меняют свое положение. Такое поведение есть следствие постоянного изменения положения кластеров МС, которые не образуют стабильных агрегатов, что характерно для стабилизированного ЦСР. Поэтому область $f < 0.6$ мы интерпретируем как стабилизированную коллоидную дисперсию, а $f > 0.65$ как область макрофазного разделения. В узком диапазоне значений $f \in [0.6, 0.65]$ позиции максимумов на $S(q)$, вычисленные на последовательных интервалах, испытывают меньшие изменения с течением времени. Визуальный контроль ячейки моделирования позволяет наблюдать формирование агрегатов из нескольких кластеров, которые могут формировать линейные структуры. Как и в [22], цепочки кластеров не являются стабильными агрегатами и испытывают постоянное медленное перестроение, что проявляется в медленном изменении позиций пиков на $S(q)$. Увеличение t_{max} до 8,000,000 Δt

ДДЧ шагов не позволяет наблюдать взаимной агрегации кластеров. Результаты трех статистически независимых расчетов при промежуточных значениях f показывают, что число кластеров МС остается примерно одинаковым. Как и в [22], при промежуточных концентрациях соли (в данной работе это соответствует значениям $f \in [0.6, 0.65]$) мы интерпретируем состояние системы как гелеобразное.

Диаграмма состояния ЦСР в координатах – концентрация всех видов цвиттерионов МС C_{MC} , параметр f – показана на рис. 4, она построена на основе анализа структурных факторов. Как видно из рисунка, гелеобразное состояние, отвечающее образованию долгоживущих агрегатов из нескольких кластеров МС, возникает в ограниченном диапазоне значений параметра f . Поскольку f , в нашем случае, пропорционально концентрации соли инициатора, поведение системы в целом согласуется с экспериментально наблюдаемой картиной [9–12]. В случае $C_{MC} \leq 1.5$ vф%, как и в [22], образование гелеобразного состояния не наблюдалось, т.к. количества вещества в ячейке недостаточно для формирования замкнутого, через периодические граничные условия, нитеобразного агрегата (разбавленный раствор). В случае малых концентраций для однозначной интерпретации состояния системы требуется выполнять расчеты в ячейках большего размера с длиной ребра $L \geq 40 \sigma$, что выходит за рамки данного исследования.

C_{CM}	f							
	0.1÷0.4	0.5	0.55	0.6	0.65	0.7	0.75	0.8
3	III			II		I		
2.5								
2								
1.5	IV							

Р и с . 4. Фазовая диаграмма состояний модели ЦСР, построенная по конечным состояниям ячеек моделирования. Римские цифры на схеме соответствуют: I – макрофазное разделение; II – гелеобразное состояние (в системе формируются метастабильные агрегаты из кластеров МС); III – стабилизированный ЦСР (кластеры МС не образуют устойчивых агрегатов); IV – сильно разбавленный раствор. Общее время моделирования для состояний I и III составляет 4,000,000 Δt . Для контроля, в случае состояния II при $C_{MC} = 2$ vф% проводилось до 8,000,000 Δt

Таким образом, в данной работе мы использовали компьютерное моделирование для изучения крупнозернистой модели коллоидной дисперсии из кластеров МС, чтобы получить понимание общего механизма формирования гидрогелей на основе ЦСР. Использование компьютерного моделирования дает нам доступ к локальной структуре геле-сетки и в перспективе позволит получить информацию о динамике системы,

которую трудно получить от экспериментов по рассеянию. Из анализа полученных результатов (визуального контроля мгновенных снимков и графиков структурного фактора) был установлен узкий диапазон концентрации соли, в котором происходит формирование геля сетки в модели ЦСР, что согласуется с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (№ 4.1325.2014/К). Авторы так же выражают благодарность МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС-100k.

Список литературы

1. Brunsveld L., Folmer B. J. B., Meijer E. W., Sijbesma d R. P. // *Chemical Reviews*. 2001. V. 101. I. 12. P. 4071–4097. DOI: 10.1021/cr990125q.
2. Estroff L. A., Hamilton A. D. // *Chemical Reviews*. 2004. V. 104. I. 3. P. 1201–1218. DOI: 10.1021/cr0302049.
3. Neralagatta M. S., Uday Maitra. // *Chemical Society Reviews*. 2005. V. 34. I. 4. P. 821–836 DOI: 10.1039/b417081b.
4. Peppas N. A., Hilt J. Z., Khademhosseini A., Langer R. // *Advanced Materials*. 2006. V. 18. I. 11. P. 1345–1360. DOI 10.1002/adma.200501612.
5. Serpe M. J., Craig S. L. // *Langmuir*. 2007. V. 23. I. 4. P. 1626–1624. DOI: 10.1021/la0621416.
6. Gopal Chandra Maity. // *J. of Physical Sciences*. 2007. V. 11 P. 156–171.
7. Maaike d L., Ben L. F., Jan H. v E. // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2005. V. 2005. I. 17. P. 3615–3631 DOI: 10.1002/ejoc.200400723
8. Liu K., Kang Y., Wang Z., Zhang X. // *Advanced Materials*. 2013. V. 25. I. 39. P. 5530–5548. DOI: 10.1002/adma201302015
9. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D. // *Коллоид. журн.*. 2004. Т. 66. № 1. С. 73.
10. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Рощина О.А., Комаров П.В. // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2011. Т.53. № 9. С.1574.
11. Баранова О.А., Кузьмин Н.И., Самсонова Т.И., Ребецкая И.С., Петрова О.П., Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Комаров П.В., Овчинников М.М. // *Химические волокна*. 2011. № 1. С. 74.
12. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. *Супрамолекулярные гели: монография*. Тверь.: Твер. гос. ун-т, 2011. 272 с.
13. Комаров П.В., Санников И.П., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // *Рос. нанотехнологии*. 2008. Т. 3. № 11–12. С. 130–135.
14. Комаров П.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // *Рос. нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 1–2. С. 5.
15. Комаров П.В., Михайлов И.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. № 4. С. 470–482.
16. Комаров П.В., Михайлов И.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // *Журн. структурной химии*. 2012. Т. 53. № 5. С. 1006–1023.

17. Комаров П.В. Использование многомасштабного моделирования для изучения свойств нанодисперстных полимерных систем: монография. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. 256 с.
18. Алексеев В.Г., Семенов А.Н., Пахомов П.М. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 7. С. 1115.
19. Овчинников М.М., Перезовова Т.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. Тверь, 2014. Вып. 20. С. 104.
20. Saikat Mandal, Anand Gole, Neeta Lala, Rajesh Gonnade, Vivek Ganvir, Murali Sastry. // *Langmuir*. 2001. V. 17. I. 20. P. 6262–6268 DOI: 10.1021/la010536d.
21. Petean I., Tomoaia Gh., Horovitz O., Mocanu A., Tomoaia-cotisel M. // *J. of optoelectronics and advanced materials*. 2008. V. 10. I. 9. P. 2289 – 2292.
22. Бабуркин П.О., Комаров П.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. № 5. С. 572.
23. Pattanayak S.K., Chowdhuri S. // *J. of Molecular Liquids*. 2012. V. 172. P. 102–109.
24. Pattanayak S.K., Chowdhuri S. // *J. of Theoretical and Computational Chemistry*. 2012. V. 11. I. 2. P. 361.
25. Pattanayak S.K., Chowdhuri S. // *Molecular Physics*. 2013. V. 111. I. 21. P. 3297.
26. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия 1976.
27. Shankara R., Kolandaivela P., Senthilkumar L. // *J. of Theoretical and Computational Chemistry*. 2011. V. 24. I. 7. P. 553–567.
28. Koelman J.M.V.A., Hoogerbrugge P.J. // *Europhysics Letters*. 1993. V. 21. I. 3. P. 363.
29. Espanol P., Warren P. // *Europhysics Letters*. 1995. V. 30. I. 4. P. 191–196.
30. Groot R.D., Warren P.B. // *J. of Chemical Physics*. 1997. V. 107. I. 11. P. 4423.
31. Groot R.D., Warren P.B. // *J. of Chemical Physics*. 1998. V. 108. I. 20. P. 8713–8724.
32. Doi M., Edwards S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Oxford Science Publications. UK. 1986.
33. Miller-Chou B.A., Koenig J.L. // *Progress in Polymer Science*. 2003. V. 28. I. 8. P. 1223–1270.
34. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids* Oxford: Clarendon Press. 1987.
35. URL: http://polymer.physik.uni-ulm.de/~khalatur/exchange/DPD_Chem/
36. Poon W.C.K., Hawl M.D. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1993. V. 73 P. 71–126.

SIMULATION OF GEL STATE FORMATION IN SOLUTION OF SILVER MERCAPTIDE UNDER INFLUENCE OF SALT INITIATOR

P. O. Baburkin¹, P. V. Komarov^{1,2}, S. D. Khizniak¹, P. M. Pakhomov¹

¹Tver State University

²A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Moscow

Simulation of the formation of a gel state in solution of silver mercaptide within the frame of mesoscopic simulation have been performed with using dissipative particle dynamics. Our new model is based on the idea, which had confirmed earlier, of implicit accounting of salt initiator. In contrast to previous work introducing salt initiator is taken into account by setting the number of molecules of silver mercaptide which are blocked by salt ions. Construction of the phase diagram of the system shows that the gel state is formed in a narrow range of salt concentrations of the initiator.

Keywords: hydrogel, the gel-mesh, L-cysteine, low molecular weight gelators, supramolecular systems, computer simulations, phase diagram.

Об авторах:

БАБУРКИН Павел Олегович – студент магистратуры физического факультета ТвГУ, e-mail: guppy_ok@mail.ru.

КОМАРОВ Павел Вячеславович – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ИНЭОС РАН, доцент каф. общей физики ТвГУ, e-mail: pv_komarov@mail.ru.

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ТвГУ, e-mail:sveta_khyzniak@mail.ru.

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии ТвГУ, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru