

УДК 544.77.032.1

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С НАНОЧАСТИЦЕЙ СЕРЕБРА

Д.А. Пасько, А.В. Кириченко

Методом классического молекулярно-динамического (МД) моделирования изучен механизм стабилизации наночастицы серебра поливиниловым спиртом (ПВС) в водном растворе. Разработана МД модель силового поля наночастицы серебра, стабилизированной ПВС полимером с изменяемой степенью полимеризации. Исследована кинетика самоорганизации ПВС полимера, состоящего из 880 мономерных фрагментов (ПВС₈₈₀), вокруг наночастицы серебра квазисферической формы с диаметром 3,9 нм. Рассмотрена структура и физико-химические свойства адсорбированной ПВС матрицы. Показано, что ПВС адсорбируется на поверхность серебра преимущественно за счет нековалентных взаимодействий гидроксильных групп. Установлено, что при адсорбции ПВС₈₈₀ на неорганическое ядро с указанным диаметром, степень экранирования наночастицы от контакта с водной средой достигает 84 %.

Ключевые слова: наночастица, серебро, ПВС, молекулярно-динамическое моделирование.

Введение

Наночастицы серебра (НЧС) обладают рядом специфических физико-химических свойств, которые отличают их от серебра в коллоидном и кристаллическом состоянии. Для таких нанобъектов, состоящих из $\sim 10^2$ - 10^3 атомов, характерны "квантово-размерные эффекты", которые обуславливают их широкое применение в различных областях нанохимии и наномедицины [1-3]. Например, известны уникальные антимикробные и антивирусные свойства нанодисперсного серебра [4]. Однако, несмотря на повышенный интерес к изучению НЧ благородных металлов, в литературе по-прежнему нет единого мнения относительно механизма их бактерицидного действия. Многочисленные исследования были посвящены сравнению антибактериальной эффективности металлического наносеребра и свободных ионов серебра (Ag^+) [5, 6]. Показано, что НЧ серебра обладают высоким бактерицидным действием благодаря своей развитой поверхности и способностью к медленному окислению растворенным в воде кислородом, что приводит к высвобождению ионов Ag^+ в водный раствор [4, 7]. Ключевую роль в коллоидальной стабильности наносеребра играет выбор стабилизирующего агента, в качестве которого могут выступать органические лиганды, полимеры и белки [8]. Не стабилизированные должным образом наночастицы могут подвергаться быстрому окислению, они "склонны к слипанию" и легко агломерируют в растворе. Поэтому, первоочередной задачей является изучения механизма формирования и стабилизации функционализированных наночастиц с заданными размерами и морфологией [9, 10].

В настоящее время, в дополнение к широкому спектру экспериментальных методов, доступных для изучения физико-химических свойств НЧ серебра, все более актуальным становится применение методов молекулярно-динамического моделирования, которые позволяют установить взаимосвязь между теоретической моделью и экспериментальными данными на атомно-молекулярном уровне. МД моделирование позволяет изучить механизм зарождения и формирование наночастиц в растворе, исследовать их строение, а также установить взаимосвязь между химической природой стабилизирующего агента и физическими характеристиками органического покрытия нанобъекта [11]. Широкое применение получило МД моделирование наночастиц серебра или золота, в которых стабилизирующим агентом выступают алифатические алкилтиолы [11-14], органические полимеры [15-18], пептиды [19] и белки [20]. В литературе предложен целый набор МД моделей наночастиц, в которых в зависимости от физических размеров нанобъекта и характера стабилизирующего агента, применяется различная степень атомной детализации, варьирующаяся от полноатомной (all-atom) [14] до крупнозернистой (coarse-grained) [13]. Крупнозернистые модели силового поля позволяют изучать взаимодействие наночастиц с биообъектами больших размером, такими как белки и молекулы ДНК [21].

Большой интерес представляют работы по использованию водорастворимых полимеров, таких как поливиниловый спирт (ПВС), для получения нанокомпозитов серебра, обладающих рядом новых свойств [22, 23]. Однако, очевидно, что для выяснения стабилизирующей роли ПВС в синтезе наночастиц серебра с заданными свойствами требуется учет сил межмолекулярного взаимодействия, возникающих на границе между неорганическим ядром наночастицы и органическим полимером. Кроме этого, необходимо учитывать размеры и морфологию поверхности наночастицы. Поэтому целью данной работы была разработка атомистической модели силового поля наночастицы серебра, стабилизированной ПВС в водном растворе, которая позволяет изучать формирование полимерного покрытия на поверхности неорганического ядра наночастицы.

Методика молекулярно-динамического моделирования

Для изучения формирования полимерного покрытия ПВС и стабилизации наночастицы серебра в водном растворе нами была разработана МД модель силового поля для классического молекулярно-динамического моделирования системы НЧС-ПВС-вода.

Силовое поле наночастицы серебра: В литературе предложен целый ряд потенциалов, описывающих нековалентное взаимодействие между атомами благородных металлов, как в кристалле, так и расплаве в широком диапазоне температур [24-30]. Существенным недостатком предложенных потенциалов является то, что они имеют разную аналитическую форму (потенциал жесткого связывания (известный как, tight-binding potential) [24, 29], метод встроенных атомов (ЕАМ) [27, 31, 32], модель Гупта [25], потенциал Суттон-Чена [28, 30], потенциал Леннарда-Джонса 12-9 и 12-6 [11, 15, 18, 20]). Некоторые из указанных потенциалов были оптимизированы для моделирования расплавов металлов, и, поэтому их применимость для МД моделирования наночастиц при комнатных температурах нуждалась в дополнительной проверке. Поэтому нами был проведен критический анализ существующих потенциалов с целью выбора потенциала Ag-Ag, который с одной стороны, должен быть совместим с существующими силовыми полями, предложенными для описания физико-химических свойств синтетических лигандов и биополимеров, а с другой стороны, такой потенциал должен быть адаптированным к таким программным пакетам, как GROMOS96, GROMACS и NAMD. Совместимость силового поля наночастицы с указанными программными пакетами открывает дополнительные возможности для МД моделирования взаимодействия наночастиц серебра с целым набором биообъектов (ДНК, биомембраны и т.д.). Проведенный нами анализ показал, что в качестве потенциала для взаимодействия между атомами серебра подходит потенциал Леннарда-Джонса 12-6 (1), который соответствует всем вышеперечисленным требованиям. Ранее в литературе было показано, что применения только классического потенциала Леннарда-Джонса с параметрами $\sigma=0.2995$ нм и $\varepsilon=19.05865$ кДж/моль [33] позволяет адекватно описать кристаллическое состояние серебра в температурном интервале 250-350 К.

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (1)$$

Параметры потенциала Леннарда-Джонса для расчета нековалентных взаимодействий между атомами серебра и объединенными атомными центрами ПВС, а также атомами воды вычислялись по ур. 2-3 [34]. Параметры Леннарда-Джонса для ПВС и воды были взяты из описания соответствующих силовых полей [35-37].

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (2)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} \times \varepsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Неорганическое ядро серебра было задано усеченным полиэдром, состоящим из 1397 атомов, расположенных в узлах гранцентрированной кубической решетки (рис. 1). Средний диаметр такого квазисферического ядра составляет 3.9 нм. Такое строение нанокристалла серебра наиболее соответствует современным представлениям о строении нанодисперсного серебра в растворе [10, 38-40].

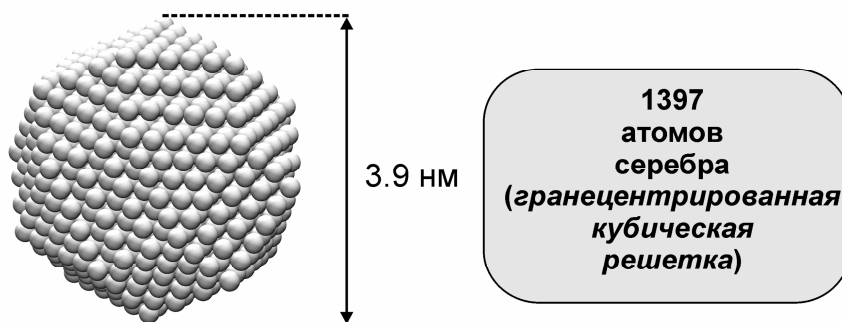


Рисунок 1. Строение неорганического ядра наночастицы серебра.

Силовое поле ПВС: В литературе предложен целый ряд моделей силового поля для ПВС, различающиеся по степени атомной детализации [41-43]. В данной работе, параметры силового поля ПВС, такие как длины связей, углы и торсионные потенциалы, были адаптированы из работы [36], в которой авторы провели сравнительный анализ и рекомендовали силовое поле GROMOS G45a4 [37] в качестве наиболее подходящего для описания физико-химических свойств ПВС в разбавленном водном растворе. Для упрощения молекулярной модели, в указанном силовом поле наличие неполярных атомов водорода при атомах углерода не учитывалось в явном виде. Поэтому каждый из атомных фрагментов CH_3 , CH_2 и CH описывался одним объединенным центром взаимодействия (рис. 2). В литературе такой подход в МД параметризации известен как “united atom”. На рис. 2 также указаны обозначения, принятые в силовом поле G45a4 для объединенных атомных центров взаимодействия и индивидуальных атомов (ОА – атом кислорода в гидроксильной группе спиртов) [37], с указанием эффективных зарядов, локализованных на этих центрах.

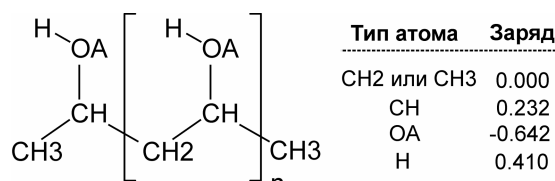


Рисунок 2. Строение мономерного звена ПВС. Объединенные центры обозначены согласно номенклатуре силового поля G45a4.

Отличительной особенностью разработанной модели НЧС-ПВС является объединение в рамках одной МД модели литературных данных по параметризации Леннард-Джонса для серебра [15, 33] с одним из предложенных силовых полей для ПВС [36]. Учитывая тот факт, что в описанных методиках синтеза наночастиц серебра применяется ПВС полимер с разной степенью полимеризации, нами была разработана МД модель силового поля, которая позволяет варьировать число мономерных звеньев n . Варьирование числа мономерных звеньев достигалось за счет модификации файла топологии ПВС. В качестве основной модели был выбран полимер с числом мономерных фрагментов $n = 880$, что соответствует молярной массе ~ 38720 г/моль.

Протокол МД моделирования: МД моделирование проводилось при постоянном давлении и температуре (в т.н. NPT-ансамбле) с использованием программного пакета GROMACS 4.5.5 [34]. Моделирование проводилось в элементарной кубической ячейке с длиной грани 80.9 \AA . Для моделирования квази-бесконечного раствора применялись периодические граничные условия. Постоянная температура $T = 303 \text{ K}$ в системе поддерживалась посредством термостата Берендсена [44], в котором отклонение текущей температуры (T_i) от равновесного значения (T_0) корректируется экспоненциально со временем отклика равным 0.1 ps . Постоянное давление $P = 1 \text{ Атм}$ в системе контролировалось с помощью баростата Берендсена [44], в котором, чтобы привести давление в системе к равновесному значению (P_0), в конце каждого шага интегрирования происходит перерасчет координат и линейных размеров ячейки со временем релаксации

1 пс. Радиус обрезания Кулоновского потенциала и потенциала Леннард-Джонса равнялся 0.8 нм. Параметры силового поля воды были основаны на трехцентровой модели SPC [35]. Шаг интегрирования составлял 2 фс. Визуализация результатов МД моделирования выполнялась с помощью программы VMD 1.8.6 [45].

Результаты и обсуждение

Валидация МД модели силового поля НЧС-ПВС выполнена для системы, состоящей из квазисферической наночастицы диаметром 3.9 нм и линейного полимера, состоящего из 880 мономерных фрагментов. Для изучения физико-химических процессов, протекающих при формировании полимерного покрытия наночастицы, нами было проведено исследование динамики самоорганизации ПВС полимера вокруг наночастицы серебра в водном растворе. В отсутствие надежных экспериментальных данных о строении полимерного покрытия наночастицы [2], в качестве валидируемого свойства была выбрана способность адсорбированного ПВС экранировать наночастицу от контакта с водой.

Стартовая конфигурация системы задавалась следующим образом: неорганическое ядро помещалось в центр кубической ячейки размером 80.9 Å. На первом этапе, ПВС полимер помещался в МД ячейку в конформации неупорядоченного клубка, огибающего случайным образом неорганическое ядро наночастицы. На втором этапе, ячейка равномерно заполнялась молекулами воды. Заполнение ячейки производилось таким образом, чтобы плотность воды соответствовала экспериментальному значению, а расстояние между молекулами воды, ПВС и атомами серебра было не меньше чем 3.5 Å. В заполненной ячейке число молекул воды было равно 14253. После заполнения ячейки водой, для всей системы НЧС-ПВС₈₈₀-вода нами была выполнена минимизация энергии и начальное уравнивание длительностью 5 нс. Начальные скорости на всех атомах инициализировались с помощью встроенного в пакет генератора случайных чисел, и удовлетворяли распределению Максвелла при T=303 К.

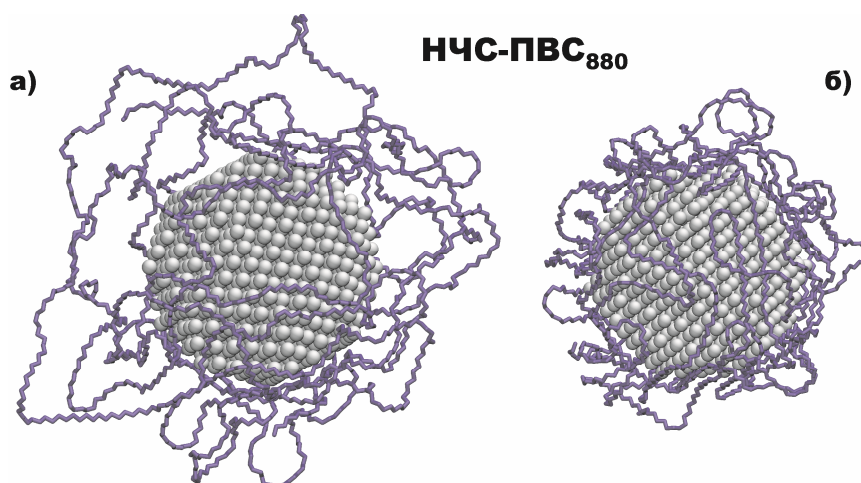


Рисунок 3. Мгновенные конфигурации наночастицы серебра, стабилизированной ПВС₈₈₀, сделанные (а) в начальный период и (б) через 250 нс.

На рис. 3 показаны мгновенные конфигурации НЧС-ПВС₈₈₀ в начальный момент и после выполнения МД моделирования длительностью 250 нс. В процессе адсорбции ПВС, наблюдалось связывание полимерной цепи с наночастицей серебра, в результате которого формировалась полимерная матрица, экранирующая ядро от контакта с молекулами воды (рис. 3б). Было установлено, что на начальном этапе формируется первый слой ПВС, формируемый в результате нековалентных взаимодействий между молекулой полимера и атомами серебра, а остальные внешние полимерные слои формируются посредством водородных связей между фрагментами полимерной цепи ПВС.

Известно, что адсорбция пептидов, биологических макромолекул и синтетических полимеров на поверхность наночастиц золота или серебра конкурирует с адсорбцией молекул раство-

рителя, сорбированных в поверхностном слое наночастицы [46]. Поэтому, при адсорбции ПВС из раствора на поверхность наночастицы серебра происходит вытеснение поверхностно связанных молекул воды.

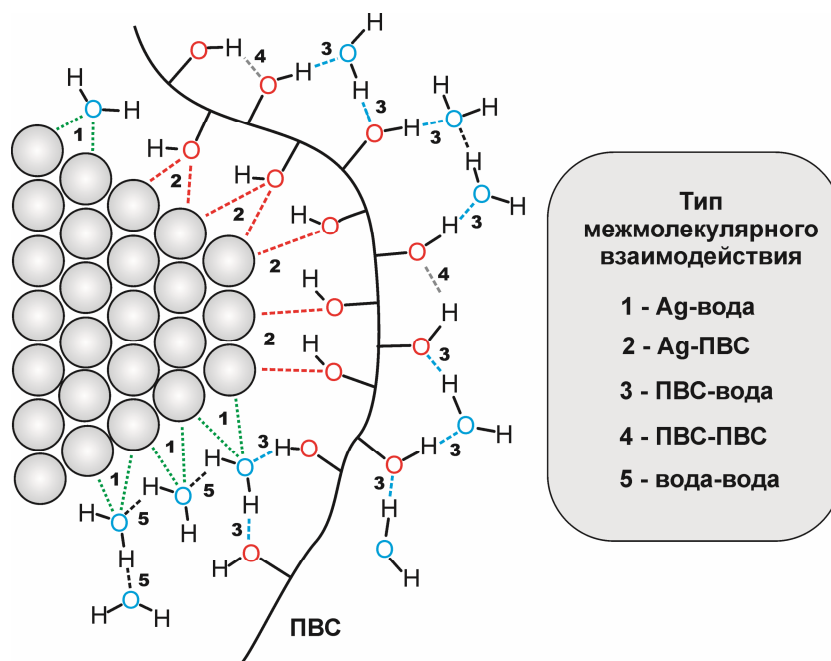


Рисунок 4. Схема межмолекулярных взаимодействий между поверхностью серебра, ПВС и молекулами воды.

На рис. 4 представлена схема конкурирующих межмолекулярных взаимодействий, которые возникают между поверхностью наночастицы серебра и ПВС полимером, а также молекулами растворителя. При расчете межатомных контактов между атомами серебра, полимером или молекулами воды были использованы следующие критерии [15, 19]: при расчете контактов Ag-ПВС и Ag-вода (межмолекулярные взаимодействия 1 и 2 на рис. 4) радиус обрезания равнялся 3,5 Å. При расчете внутри- и межмолекулярных водородных связей между ПВС и молекулами воды, в дополнение к указанному радиусу обрезания, учитывалось предельно допустимое отклонение в 30° от идеальной линейной водородной связи O··H-O [15].

На рис. 5 показана динамика изменения числа контактов и числа водородных связей для системы НЧС-ПВС₈₈₀. Как видно на рис. 5а, в начальный период 100 нс, в процессе адсорбции ПВС₈₈₀ на поверхность наночастицы серебра происходило уменьшение числа контактов Ag-вода, которое сопровождалось одновременным увеличением числа контактов Ag-ПВС. Очевидно, что указанные изменения числа контактов связаны с замещением на поверхности серебра адсорбированных молекул воды на полимер. В интервале 200-250 нс, число контактов Ag-вода и Ag-ПВС достигает равновесного распределения и флуктуирует вокруг средних значений 399±28 и 1024±29, соответственно. Одновременно с уменьшением числа контактов Ag-вода во временном интервале 0-70 нс наблюдается уменьшение числа межмолекулярных водородных связей ПВС-вода, которое сопровождается незначительным увеличением числа внутримолекулярных водородных связей ПВС-ПВС, формируемыми между гидроксильными группами соседних фрагментов полимерной цепи. Среднее значение числа водородных связей ПВС-ПВС и ПВС-вода составляет 408±12 и 733±21, соответственно (рис. 5б).

Роль стабилизирующего агента, такого как ПВС полимер, в синтезе наночастиц благородных металлов состоит в создании защитного органического покрытия, которое экранирует неорганическое ядро от контакта с водной средой. Это в свою очередь, понижает вероятность агломерации наночастиц и повышает коллоидальную стабильность их водных растворов. Защитный эффект ПВС полимера в системе НЧС-ПВС₈₈₀ был оценен по степени замещения молекул воды, адсорбированных на неорганическом ядре, по следующей процедуре: МД моделирование наночастицы серебра в водном растворе, не содержащем ПВС, позволило рассчитать максимально возможное число контактов Ag-вода, которое для наночастицы указанного диа-

метра составило 2563 ± 58 . Учитывая тот факт, что в равновесной системе НЧС-ПВС₈₈₀ число контактов Ag-вода уменьшилось до 399 ± 28 , защитный эффект ПВС покрытия от контакта с водой равнялся 84 %.

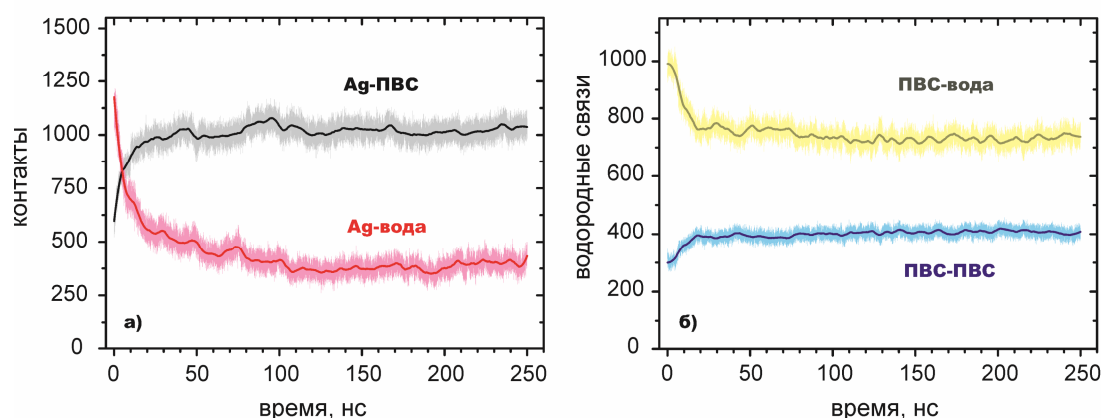


Рисунок 5. Динамика адсорбции ПВС₈₈₀ полимера на наночастицу серебра в водном растворе.

С целью выяснения природы адсорбционных процессов на молекулярном уровне был проведен расчет функций радиального распределения $g(r)$ между атомами серебра и атомами ПВС, такими как кислород гидроксильной группы и углеродными атомами полимерной цепи (CH, CH₂), как показано на рис. 6.

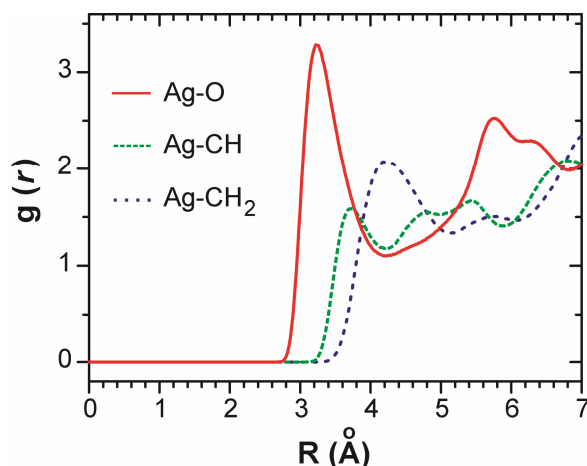


Рисунок 6. Функции радиального распределения, рассчитанные между атомами серебра и атомами ПВС, такими как CH, CH₂, O.

Таким образом, из полученных данных следует, что на кривой $g(r)$ Ag-O наблюдается четко выраженный максимум при 3.22 \AA , тогда как соответствующие кривые Ag-CH и Ag-CH₂ имеют размытый характер, а также их максимумы смещены в область 3.71 \AA и 4.22 \AA . Анализ этих данных показывает, что адсорбция ПВС на поверхность серебра происходит преимущественно за счет нековалентных взаимодействий между атомами серебра и атомами кислорода гидроксильных групп ПВС.

Выводы

Изучен механизм стабилизации наночастиц серебра поливиниловым спиртом (ПВС) в водном растворе методом классического МД моделирования. В ходе работы была впервые разработана МД модель силового поля наночастицы серебра (НЧС), стабилизированной ПВС полимером с изменяемой степенью полимеризации. Отличительной особенностью разработанной модели НЧС-ПВС было объединение в рамках одной МД модели литературных данных по па-

раметризации Леннард-Джонса для серебра [15, 33] с одним из предложенных силовых полей для ПВС, основанном на стандартным биомолекулярным силовом поле GROMOS G45a4 [36].

Предложенная МД модель НЧС-ПВС была апробирована для системы, состоящей из полимерной цепи ПВС₈₈₀, стабилизирующей наночастицу серебра квазисферической формы с диаметром 3,9 нм. Установлено, что адсорбция и самоорганизация ПВС полимера вокруг неорганического ядра серебра происходит в интервале времени 50-150 нс. Анализ межатомных контактов и функций радиального распределения показал, что ПВС адсорбируется на поверхность серебра преимущественно за счет нековалентных взаимодействий гидроксильных групп. Показано, что при адсорбции на неорганическое ядро, с указанным диаметром, ПВС₈₈₀ экранирует наночастицу от контакта с водной средой на 84 %.

Благодарности

Работа выполнена с использованием ресурсов совместного компьютерного кластера НПО Институт монокристаллов и Институт сцинтилляционных материалов Национальной Академии Наук Украины, интегрированного в общенациональный проект ГРИД. Работа выполнена в рамках научно-исследовательской темы “Моделирование и создание наноконъюгатов для фармацевтического применения” (№ гос. регистрации 0113U002426).

Литература / References

1. Sharma V. K., Yngard R. A. and Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 2009. — V. 145, № 1–2. — P. 83-96.
2. Eckhardt S., Brunetto P. S., Gagnon J., Priebe M., Giese B. and Fromm K. M. Nanobio silver: Its interactions with peptides and bacteria, and its uses in medicine // *Chem. Rev.* — 2013. — V. 113, № 7. — P. 4708-4754.
3. Lohse S. E. and Murphy C. J. Applications of colloidal inorganic nanoparticles: From medicine to energy // *J. Am. Chem. Soc.* — 2012. — V. 134, № 38. — P. 15607-15620.
4. Sotiriou G. A. and Pratsinis S. E. Antibacterial activity of nanosilver ions and particles // *Environ. Sci. Technol.* — 2010. — V. 44, № 14. — P. 5649-5654.
5. Kittler S., Greulich C., Diendorf J., Köller M. and Epple M. Toxicity of silver nanoparticles increases during storage because of slow dissolution under release of silver ions // *Chem. Mater.* — 2010. — V. 22, № 16. — P. 4548-4554.
6. Liu J., Sonshine D. A., Shervani S. and Hurt R. H. Controlled release of biologically active silver from nanosilver surfaces // *ACS Nano* — 2010. — V. 4, № 11. — P. 6903-6913.
7. Sotiriou G. A., Meyer A., Knijnenburg J. T. N., Panke S. and Pratsinis S. E. Quantifying the origin of released Ag⁺ ions from nanosilver // *Langmuir* — 2012. — V. 28, № 45. — P. 15929-15936.
8. Sapsford K. E., Algar W. R., Berti L., Gemmill K. B., Casey B. J., Oh E., Stewart M. H. and Medintz I. L. Functionalizing nanoparticles with biological molecules: Developing chemistries that facilitate nanotechnology // *Chem. Rev.* — 2013. — V. 113, № 3. — P. 1904-2074.
9. Tao A. R., Habas S. and Yang P. Shape control of colloidal metal nanocrystals // *Small* — 2008. — V. 4, № 3. — P. 310-325.
10. Xia Y., Xiong Y., Lim B. and Skrabalak S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? // *Angew. Chem., Int. Ed.* — 2009. — V. 48, № 1. — P. 60-103.
11. Bolintineanu D. S., Lane J. M. D. and Grest G. S. Effects of functional groups and ionization on the structure of alkanethiol-coated gold nanoparticles // *Langmuir* — 2014. — V. 30, № 37. — P. 11075-11085.
12. Ghorai P. K. and Glotzer S. C. Molecular dynamics simulation study of self-assembled monolayers of alkanethiol surfactants on spherical gold nanoparticles // *J. Phys. Chem. C* — 2007. — V. 111, № 43. — P. 15857-15862.
13. Kyrychenko A., Karpushina G. V., Bogatyrenko S. I., Kryshthal A. P. and Doroshenko A. O. Preparation, structure, and a coarse-grained molecular dynamics model for dodecanethiol-stabilized gold nanoparticles // *Comput. Theor. Chem.* — 2011. — V. 977, № 1–3. — P. 34-39.
14. Kyrychenko A., Karpushina G. V., Svehkarev D., Kolodezny D., Bogatyrenko S. I., Kryshthal A. P. and Doroshenko A. O. Fluorescence probing of thiol-functionalized gold nanoparticles:

- Is alkylthiol coating of a nanoparticle as hydrophobic as expected? // *J. Phys. Chem. C* — 2012. — V. 116, № 39. — P. 21059-21068.
15. Kyrychenko A., Korsun O. M., Gubin I. I., Kovalenko S. M. and Kalugin O. N. Atomistic simulations of coating of silver nanoparticles with poly(vinylpyrrolidone) oligomers: Effect of oligomer chain length // *J. Phys. Chem. C* — 2015. — V. 119, № 14. — P. 7888-7899.
 16. Milano G., Santangelo G., Ragone F., Cavallo L. and Di Matteo A. Gold nanoparticle/polymer interfaces: All atom structures from molecular dynamics simulations // *J. Phys. Chem. C* — 2011. — V. 115, № 31. — P. 15154-15163.
 17. Zhang L., Becton M. and Wang X. Designing nanoparticle translocation through cell membranes by varying amphiphilic polymer coatings // *J. Phys. Chem. B* — 2015. — V. 119, № 9. — P. 3786-3794.
 18. Mdluli P. S., Sosibo N. M., Mashazi P. N., Nyokong T., Tshikhudo R. T., Skepu A. and van der Lingen E. Selective adsorption of PVP on the surface of silver nanoparticles: A molecular dynamics study // *J. Mol. Struct.* — 2011. — V. 1004, № 1-3. — P. 131-137.
 19. Kyrychenko A. Nanogold decorated by pHLP peptide: Comparative force field study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2015. — V. 17, № 19. — P. 12648-12660.
 20. Li R., Chen R., Chen P., Wen Y., Ke P. C. and Cho S. S. Computational and experimental characterizations of silver nanoparticle–apolipoprotein biocorona // *J. Phys. Chem. B* — 2013. — V. 117, № 43. — P. 13451-13456.
 21. Chi C., Vargas-Lara F., Tkachenko A. V., Starr F. W. and Gang O. Internal structure of nanoparticle dimers linked by DNA // *ACS Nano* — 2012. — V. 6, № 8. — P. 6793-6802.
 22. Chang M., Kim T., Park H.-W., Kang M., Reichmanis E. and Yoon H. Imparting chemical stability in nanoparticulate silver via a conjugated polymer casing approach // *ACS Appl. Mater. Interf.* — 2012. — V. 4, № 8. — P. 4357-4365.
 23. Gagner J. E., Shrivastava S., Qian X., Dordick J. S. and Siegel R. W. Engineering nanomaterials for biomedical applications requires understanding the nano-bio interface: A perspective // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2012. — V. 3, № 21. — P. 3149-3158.
 24. Cheng D., Wang W., Cao D. and Huang S. Simulating synthesis of metal nanorods, nanoplates, and nanoframes by self-assembly of nanoparticle building blocks // *J. Phys. Chem. C* — 2009. — V. 113, № 10. — P. 3986-3997.
 25. Angulo A. M. and Noguez C. Atomic structure of small and intermediate-size silver nanoclusters // *J. Phys. Chem. A* — 2008. — V. 112, № 26. — P. 5834-5838.
 26. Lussier D. T., Kakalis N. M. P. and Ventikos Y., Molecular dynamics modeling of nanodroplets and nanoparticles, in *Multiscale modeling of particle interactions*. 2010, John Wiley & Sons, Inc. p. 151-183.
 27. Marzbanrad E., Hu A., Zhao B. and Zhou Y. Room temperature nanojoining of triangular and hexagonal silver nanodisks // *J. Phys. Chem. C* — 2013. — V. 117, № 32. — P. 16665-16676.
 28. Tian Z.-A., Liu R.-S., Zheng C.-X., Liu H.-R., Hou Z.-Y. and Peng P. Formation and evolution of metastable BCC phase during solidification of liquid Ag: A molecular dynamics simulation study // *J. Phys. Chem. A* — 2008. — V. 112, № 48. — P. 12326-12336.
 29. Medrano L. R. and Landauro C. V. Influence of chemical disorder on the electronic level spacing distribution of the nanoparticle: A tight-binding study // *Phys. B: Condensed Matter* — 2013. — V. 412, № 0. — P. 122-125.
 30. Tian Z.-A., Liu R.-S., Peng P., Hou Z.-Y., Liu H.-R., Zheng C.-X., Dong K.-J. and Yu A.-B. Freezing structures of free silver nanodroplets: A molecular dynamics simulation study // *Phys. Lett. A* — 2009. — V. 373, № 18-19. — P. 1667-1671.
 31. Gracia-Pinilla M. Á., Pérez-Tijerina E., García J. A., Fernández-Navarro C., Tlahuice-Flores A., Mejía-Rosales S., Montejano-Carrizales J. M. and José-Yacamán M. On the structure and properties of silver nanoparticles // *J. Phys. Chem. C* — 2008. — V. 112, № 35. — P. 13492-13498.
 32. Khomenko A. V. and Prodanov N. V. Study of friction of Ag and Ni nanoparticles: An atomistic approach // *J. Phys. Chem. C* — 2010. — V. 114, № 47. — P. 19958-19965.
 33. Heinz H., Vaia R. A., Farmer B. L. and Naik R. R. Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12-6 and 9-6 Lennard-Jones potentials // *J. Phys. Chem. C* — 2008. — V. 112, № 44. — P. 17281-17290.
 34. Van Der Spoel D., Lindahl E., Hess B., Groenhof G., Mark A. E. and Berendsen H. J. C. Gromacs: Fast, flexible, and free // *J. Comput. Chem.* — 2005. — V. 26, № 16. — P. 1701-1718.

35. Hermans J., Berendsen H. J. C., Van Gunsteren W. F. and Postma J. P. M. A consistent empirical potential for water-protein interactions // *Biopolymers* — 1984. — V. 23, № 8. — P. 1513-1518.
36. Tesi G., Paradossi G. and Chiessi E. Poly(vinyl alcohol) oligomer in dilute aqueous solution: A comparative molecular dynamics simulation study // *J. Phys. Chem. B* — 2012. — V. 116, № 33. — P. 10008-10019.
37. Schuler L. D., Daura X. and van Gunsteren W. F. An improved Gromos96 force field for aliphatic hydrocarbons in the condensed phase // *J. Comput. Chem.* — 2001. — V. 22, № 11. — P. 1205-1218.
38. Xia X., Zeng J., Zhang Q., Moran C. H. and Xia Y. Recent developments in shape-controlled synthesis of silver nanocrystals // *J. Phys. Chem. C* — 2012. — V. 116, № 41. — P. 21647-21656.
39. Quan Z., Wang Y. and Fang J. High-index faceted noble metal nanocrystals // *Acc. Chem. Res.* — 2013. — V. 46, № 2. — P. 191-202.
40. Kovalenko M. V., Manna L., Cabot A., Hens Z., Talapin D. V., Kagan C. R., Klimov V. I., Rogach A. L., Reiss P., Milliron D. J., Guyot-Sionnest P., Konstantatos G., Parak W. J., Hyeon T., Korgel B. A., Murray C. B., and Heiss W. Prospects of nanoscience with nanocrystals // *ACS Nano* — 2015. — V. 9, № 2. — P. 1012-1057.
41. Chiessi E., Cavalieri F. and Paradossi G. Water and polymer dynamics in chemically cross-linked hydrogels of poly(vinyl alcohol): A molecular dynamics simulation study // *J. Phys. Chem. B* — 2007. — V. 111, № 11. — P. 2820-2827.
42. Rossinsky E., Tarmyshov K. B., Böhm M. C. and Müller-Plathe F. Properties of polyvinyl alcohol oligomers: A molecular dynamics study // *Macromolecular Theory and Simulations* — 2009. — V. 18, № 9. — P. 545-552.
43. Wu C. Cooperative behavior of poly(vinyl alcohol) and water as revealed by molecular dynamics simulations // *Polymer* — 2010. — V. 51, № 19. — P. 4452-4460.
44. Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., DiNola A. and Haak J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath // *J. Chem. Phys.* — 1984. — V. 81, № 8. — P. 3684-3690.
45. Humphrey W., Dalke A. and Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics // *J. Mol. Graphics* — 1996. — V. 14, № 1. — P. 33-38.
46. Verde A. V., Acres J. M. and Maranas J. K. Investigating the specificity of peptide adsorption on gold using molecular dynamics simulations // *Biomacromolecules* — 2009. — V. 10, № 8. — P. 2118-2128.

Поступила до редакції 28 квітня 2015 г.

Д. О. Пасько, О. В. Кириченко. Молекулярно-динамічне моделювання взаємодії полівінілового спирту з наночастинкою срібла.

Методом класичного молекулярно-динамічного (МД) моделювання досліджено механізм стабілізації наночастинки срібла полівініловим спиртом (ПВС) у водному розчині. Розроблено МД модель силового поля наночастинки срібла, стабілізованої ПВС полімером зі змінюваним ступенем полімеризації. Досліджено кінетику самоорганізації ПВС полімеру, що складається із 880 мономерних фрагментів (ПВС₈₈₀), навколо наночастинки срібла квазісферичної форми з діаметром 3,9 нм. Розглянуто структуру та фізико-хімічні властивості адсорбованої ПВС матриці. Показано, що ПВС адсорбується на поверхню срібла переважно завдяки нековалентній взаємодії з гідроксильними групами. Встановлено, що при адсорбції на неорганічне ядро, з зазначеним діаметром, ПВС₈₈₀ екранує наночастинку від контакту з водним середовищем на 84 %.

Ключові слова: наночастинка, срібло, ПВС, молекулярно-динамічне моделювання.

D. A. Pasko, A. V. Kyrychenko. Molecular dynamics simulations of interactions of polyvinyl alcohol with a silver nanoparticle.

A stabilization mechanism of a silver nanoparticle with polyvinyl alcohol (PVA) in an aqueous solution has been studied by classical molecular dynamics (MD) simulations. A MD force field model for a PVA-stabilized silver nanoparticle with a variable polymerization degree has been developed. Self-assembling kinetics of the PVA

polymer, composed of 880 monomer units (PVA₈₈₀), around a quasi-spherical silver nanoparticle with diameter 3.9 nm has been studied. The structure and physicochemical properties of the adsorbed PVA matrix have been considered. It has been shown that PVA adsorbed onto the silver surface due mainly to noncovalent bonding of hydroxyl groups. Upon adsorption onto the inorganic core of the abovementioned diameter, PVA₈₈₀ shields the nanoparticle from water contacts for about 84 %.

Key words: nanoparticle, silver, PVA, molecular dynamics simulations.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 25 (48), 2015