

LUND UNIVERSITY
FACULTY OF SCIENCE
THEORETICAL CHEMISTRY
MASTER THESIS

An investigation of the interactions between clay
nanoplatelets in the presence of monovalent and
divalent salts, as well as cationic peptides
utilising atomistic molecular dynamics

Author:

MONA KODER HAMID

Supervisors:

MARIA JANSSON

MARIE SKEPÖ

2020



LUNDS
UNIVERSITET

Abstract

Clays are negatively charged nanoplatelets with a layered silicate structure. It has been observed from small angle X-ray scattering measurements, and coarse-grained molecular dynamics simulations (CG-MD) that clay nanoplatelets are able to form stacks, known as tactoids, in the presence of divalent or multivalent counterions [8, 5]. In this thesis, the interactions between clay nanoplatelets and counterions of varying valency was studied by the use of atomistic MD, which are of higher resolution than CG-MD. The particular systems studied here are the clay mineral montmorillonite (MMT) with sodium or calcium as counterions, as well as the addition of deca-arginine (Arg_{10}), which is a cationic antimicrobial peptide (CAMP). Experimental studies and CG-MD, have shown that clays are able to sequester CAMPs within tactoids, thus indicating that it can be used as drug delivery vehicles for CAMPs [5]. The aim of this thesis was to investigate whether atomistic MD can be applied to study freely moving clay nanoplatelets and their interactions with CAMPs, to aid in the acquisition of knowledge of such systems.

For this purpose the thesis is comprised of three studies of increasing complexity, simulating MMT systems with atomistic MD using the force field CLAYFF with the SPCE water model. In the first study, the distribution of sodium and calcium ions in the inter-layer between MMT surfaces was studied, where a qualitative agreement was found with previous studies. In the second study, two freely moving MMT nanoplatelets were simulated in the presence of either sodium or calcium ions. It was seen that the platelets had attractive edge-to-face interactions regardless of the cation valency, however attractive face-to-face interactions only occurred at high calcium content, above 100 mM, for the platelets that were initially placed in close proximity. Lastly, in the third study, systems of MMT and Arg_{10} were studied. The Arg_{10} chains were modelled with the CHARMM force field, and two water models were used, SPCE and TIP3P. The number of Arg_{10} chains that adsorb to the platelets increased with concentration until saturation occurred, where the total charge of the Arg_{10} chains exceeded the platelet charge, resulting in overcharging, in agreement with experiments and CG-MD [5]. In addition, it is seen that individual Arg_{10} chains are able to interact with multiple platelets simultaneously, which may lead to intercalation within tactoids. However, atomistic MD of multiple platelets with Arg_{10} , did not exhibit tactoidal formation. Therefore, the process behind tactoidal formation is likely more complex than what CG-MD suggests. Although, the simulations here indicate that atomistic MD may capture tactoidal formation given the right circumstances, such as the initial configuration. Further research is required to receive conclusive results of these systems, however, this thesis has shown that atomistic MD is a promising method for studying clay minerals and CAMPs, and may elucidate the complex interactions involved, which is difficult to capture with experiments and not available at atomistic resolution with CG-MD.

Populärvetenskaplig sammanfattning

Lera har vi alla kommit i kontakt med på ett eller annat sätt, men det vi kanske inte vetat om är att lera har flera fantastiska egenskaper som gör att det kan användas i många olika applikationer. De som sysslat med keramik är bekanta med att lera blir mjukt och formbart när det är blandat med vatten, men kan sedan hårdna när det värms och torkas, och då behålla den form den formats till. Det är denna egenskap som är själva definitionen av lera. Lera har även andra viktiga egenskaper som gör att det kan användas i andra syften än inom keramik och bygge. Lera består av negativt laddade plattor av nanostorlek. Då lika laddning repellerar, så tenderar torr lera att ta upp vatten och svälla så att vattenlager kan sätta sig mellan plattorna och då minska deras repulsion. Dessutom, så adsorberar gärna positivt laddade joner och molekyler till ytan av lerplattorna för att neutralisera deras laddning. Flera farliga tungmetaller är positivt laddade, och därför används lera för att ta upp dessa metaller i rening av bland annat vatten. Lera används även för att förvara farligt radioaktivt avfall då dessa farliga ämnena också tenderar att fastna mellan lerplattor. På grund av leras spännande egenskaper finns ännu fler applikationer än de ovan nämnda, till exempel används lera som en komponent i plast och papper, och även i kosmetika och färgmedel. Lera är ett hett forskningsområde då lera är billigt och miljövänligt, och det finns möjlighet att användas i ännu fler applikationer

Det kan vara svårt att studera lera med experiment, och därför studeras det även till stor utsträckning med datorsimuleringar. En typ av datorsimuleringar är så kallade molekylär dynamiska (MD) simuleringar. I dessa simuleringar så beräknas krafterna mellan lerplattor, vatten, joner och andra substanser av intresse. Dessa krafter är främst elektrostatiske krafter som uppstår från repulsion eller attraktion mellan lika respektive olika laddningar. Krafterna gör att de olika substanserna i systemet börjar röra sig från eller mot varandra, och därmed är systemet dynamisk, vilket därför har gett benämningen "molekylär dynamiska simuleringar". MD simuleringar kan generellt delas in i två typer, grovkorniga och atomistiska. Atomistiska simuleringar är, som benämningen antyder, simuleringar där varje atom är explicit definierad. I grovkorniga simuleringar görs istället en förenkling där flera atomer kombineras till en gemensam enhet, till exempel ett sfär med en tillhörande laddning som motsvarar medelvärdet av de atomer det rep-

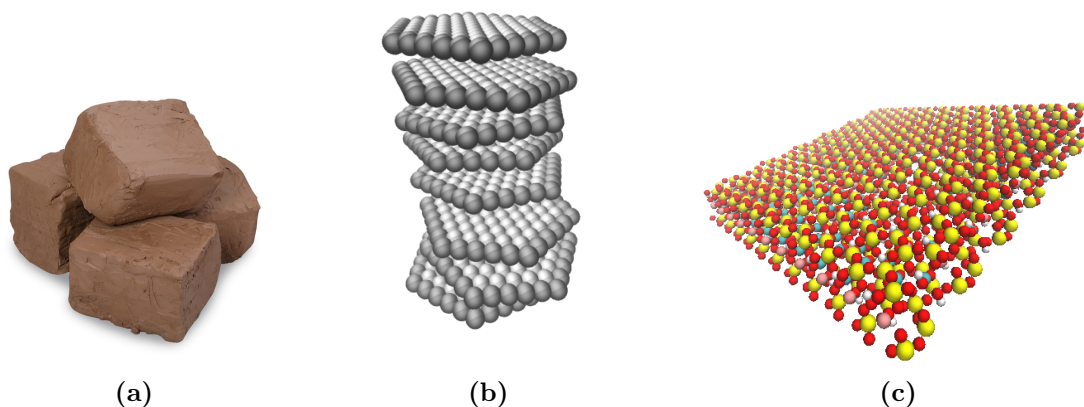


Figure 0.1: Här ses (a) ett exempel på verklig lera (Nasco Red Earthenware Clay, no. 4300128), (b) en grovkornig model, och (c) en atomistisk model av lera.

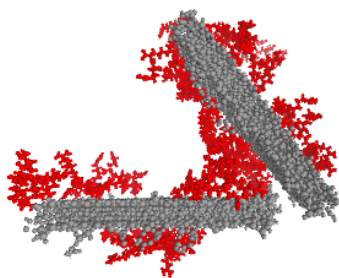


Figure 0.3: Två lerplattor (färgade grå), med tillsatts av deka-arginin (färgade röda).

kan ses i Figur 0.2b. Dock så närmade sig inte plattorna varandra om de ursprungligen var långt ifrån varandra som i scenario A, vilket visas i Figur 0.2a. Vid låg kalcium koncentration så närmade sig inte plattorna heller i scenario A, och för scenario B så gick plattorna ifrån varandra. Dessa resultatet tyder på att interaktionerna växlar från främst repulsiva till främst attraktiva, när kalcium tillsätts. Däremot så är interaktionerna starkt beroende av de ursprungliga avstånden mellan plattorna. Slutligen, i den tredje studien, undersöktes system med lerplattor och deka-arginin peptider. Det sågs att deka-arginin gärna adsorberar till ytan av lerplattorna, och då har möjligheten att binda till flera plattor samtidigt och föra dem närmare varandra (Figure 0.3), även om plattorna ursprungligen är långt ifrån varandra. När antalet deka-arginin kedjor ökar, så ökar även antalet kedjor som adsorberar till plattorna. En gräns nås efter att tillräckligt mycket kedjor har tillsatts, och plattorna blir mättade med kedjor. Den här mättningen sker vid ett antal kedjor som motsvarar en högre laddning än vad som krävs för att neutralisera plattorna. Därför blir plattorna överladdade och tenderar att repellera varandra när antalet kedjor överskrider mättningsgraden. Simuleringar gjordes även för åtta lerplattor med olika koncentrationer av deka-arginin, där ett sådant system visas i Figur 0.4. Det bildades inga taktoider, alltså en trave av plattor med kedjor emellan, men viss attraktiv interaktion var närvarande, då plattorna tenderade att komma närmare varandra jämfört med deras ursprungliga positioner. Dessa resultat tyder på att interaktionerna mellan lera och deka-arginin, och processen bakom bildningen av taktoider, är mer komplexa än vad grovkorniga simuleringar indikerar.

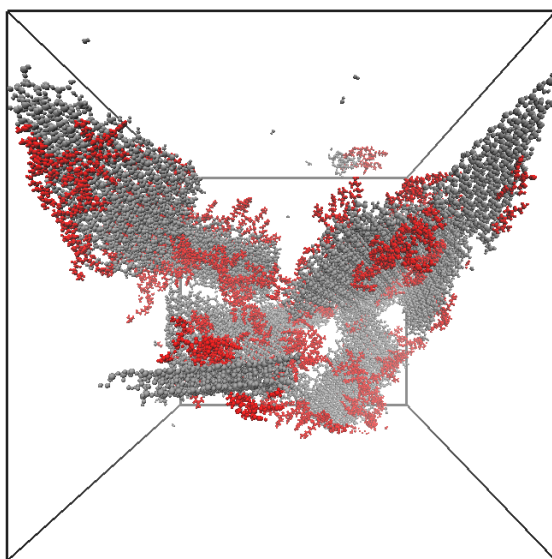


Figure 0.4: Åtta lerplattor (färgade grå), med tillsatts av deka-arginin (färgade röda).