

PACS numbers: 64.75.Yz, 81.16.Dn, 81.16.Fg, 82.30.Rs, 82.33.Nq, 82.70.Uv, 83.10.Rs

Моделирование обратных мицелл методом молекулярной динамики

А. В. Невидимов, В. Ф. Разумов, С. Б. Бричкин

*Институт проблем химической физики РАН,
просп. Акад. Семенова, 1,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

Исследованы различные подходы к молекулярно-динамическому моделированию обратных мицелл АОТ. Установлено, что подход с предсформированной мицеллой применим только при наличии дополнительной информации, с помощью которой эту мицеллу можно построить. Подход, основанный на самосборке мицелл, не требует начальных знаний о мицеллах и, более того, может дать такую информацию.

Досліджено різні підходи у молекулярно-динамічному моделюванні обернених міцел АОТ. Встановлено, що підхід з передсформованою міцелою застосовний тільки, коли є додаткова інформація, за допомогою якої цю міцелу можна побудувати. Підхід, що ґрунтується на самозбиранні міцел, не потребує початкових знань про міцели та, більш того, може надати таку інформацію.

Different approaches for molecular dynamics simulation of reverse AOT micelles are investigated. As found, the approach with preassembled reverse micelle requires some additional information to construct this micelle. However, the self-assembly of reverse micelles does not require any information about reverse micelles and, furthermore, can provide it.

Ключевые слова: обратные мицеллы, аэрозоль ОТ, молекулярная динамика, NAMD.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Обратные мицеллы (ОМ) формируются в неполярных растворах некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ). Ядро таких мицелл состоит из воды, сами мицеллы находятся в неполярном растворе-

ле. При этом наиболее используемым ПАВ является АОТ (аэрозоль ОТ, натрий 1,4-бис[(2-этилгексил)-окси]-1,4-диоксобутан-2-сульфонат). Обратные мицеллы активно используются при синтезе различных наночастиц. При этом строение наночастиц определяется строением обратных мицелл. Поэтому важно знать строение используемых обратных мицелл на детальном молекулярном уровне. Одной из важнейших характеристик обратной мицеллы, является диаметр той её части, в которой может происходить рост частиц. Однако в подавляющем большинстве экспериментальных работ определяют диаметр всей мицеллы [1]. Чтобы связать эти два диаметра между собой, необходимо на детальном уровне знать распределение элементов в мицелле. В этом помочь могут методы компьютерного моделирования, а именно метод молекулярной динамики.

Молекулярная динамика является мощным инструментом исследования белков, полимеров, наночастиц. Её также активно используют для изучения обратных мицелл. Однако при этом возникает ряд вопросов, которые связаны с тем, что в отличие от белков и полимеров обратные мицеллы состоят из большого количества отдельных молекул. Находясь в растворе, они принимают участие в межмицеллярном обмене, в результате которого средний состав и размер поддерживаются на равновесном уровне.

Во всех предшествующих молекулярно-динамических расчётах использовали готовую предсформированную обратную мицеллу в качестве стартовой геометрии [2–5]. Такие расчёты позволяют исследовать обратные мицеллы за небольшое время моделирования. Однако требуют наличия дополнительной информации, чтобы такую мицеллу можно было построить. Также не учитывается взаимодействие с другими мицеллами, из-за чего невозможен обмен веществом и движение к равновесному состоянию может происходить только за счёт изменения формы и размера самой мицеллы, если её состав был выбран неверно. С увеличением производительности современных компьютеров в последнее время стало возможным изучать процессы самосборки обратных мицелл. Такие расчёты не требуют знания какой-либо дополнительной информации, зато могут требовать гораздо больше ресурсов. В целом, моделирование самосборки является новейшим инструментом и изучено пока слабо.

2. МЕТОДИКА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ

В качестве программы молекулярной динамики был выбран программный пакет NAMD [6], преимущества которого состоят в отсутствии ограничений на количество привлекаемых процессоров и на размер моделируемых систем. Все расчёты производились на

серверах ИПХФ РАН [7]. Для каждой задачи задействовались до 48 процессоров. Время расчёта достигало двух месяцев.

Поскольку цель данной работы состоит в получении детальной информации о строении обратных мицелл, молекулы, которые входят в состав мицеллы, а это вода и АОТ, рассматривались на атомном уровне. Молекулы гексана, которые непосредственно не входят в состав мицеллы, а играют роль неполярной среды, рассматривались в упрощённом виде, когда каждая молекула гексана представлена обобщённым атомом. Молекулярные параметры были заимствованы из силового поля CHARMM27.

Интегрирование уравнений движения производили по схеме Верле со скоростями. Шаг интегрирования составлял 1 фс. Использовали канонический ансамбль (*NVT*), когда неизменно число частиц, объем и температура. Температурный контроль осуществлялся с помощью масштабирования скоростей через определённое время релаксации (1 пс). Сначала выполнялась оптимизация при 0 К. Затем температура поднималась на 5 К через каждые 200 фс до значения 300 К. Моделирование выполнялось при этой температуре. Длина временной траектории молекулярной динамики составляла 50 нс в случае самосборки мицелл и 5 нс при использовании предсобранных мицелл. Каждые 100 пс мгновенные координаты всех атомов записывались в специальный файл траектории. Анализ записанных траекторий производился с помощью свободно распространяемой графической программы VMD.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе данной работы мы исследовали процессы самосборки ОМ АОТ в гексане. Было приготовлено 5 систем (табл.), различающихся как количеством молекул воды и АОТ, так и их стартовым расположением. В системах С1–С3 все молекулы располагались случайным образом, в системах С4 и С5 только молекулы АОТ были распределены в гексане, а вода была собрана в виде отдельной фазы.

Критическая концентрация мицеллообразования АОТ составля-

ТАБЛИЦА. Параметры моделируемых систем.

№	$N_{\text{АОТ}}$	$N_{\text{воды}}$	$N_{\text{гексана}}$	[АОТ]	[H ₂ O]	w_0
С1	93	930	13273	0,05	0,5	10
С2	93	186	13366	0,05	0,5	2
С3	57	570	14183	0,03	0,3	10
С4	93	845	13273	0,05	0,45	9
С5	57	670	14183	0,03	0,33	11

Примечание: $w_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$.

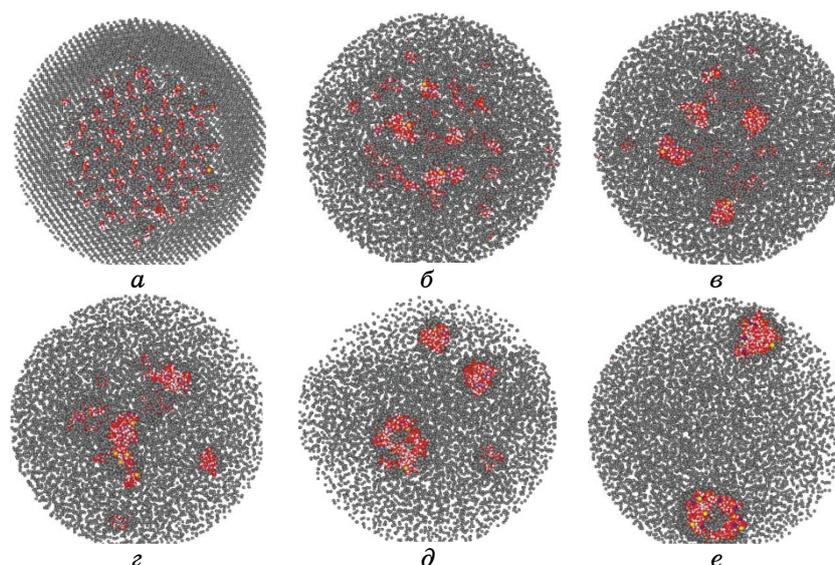


Рис. 1. Формирование ОМ в системе 1: *a* — 0 нс; *б* — 0,3 нс; *в* — 2 нс, *г* — 5 нс; *д* — 10 нс; *е* — 50 нс. «Серым» цветом (●) показан гексан, «красным» (● в электронной версии) — кислород, «белым» (●) — водород, «жёлтым» (● в электронной версии) — сера, «синим» (● в электронной версии) — натрий.

ет $[AOT] = 0,022$ моль/л, следовательно, во всех системах обратные мицеллы должны формироваться.

Во всех системах наблюдалось формирование обратных мицелл. В системах С1–С3 на первом этапе формирования происходило быстрое формирование большого количества мицеллоподобных агрегатов, которые затем постепенно сталкивались и объединялись в более крупные агрегаты. По мере уменьшения числа агрегатов скорость их объединения заметно падала, и даже после 50 нс в системе оставалось несколько агрегатов (рис. 1). Самосборка не заканчивалась формированием единственного агрегата.

В системах С4 и С5 почти сразу формировалось ядро будущей обратной мицеллы, вокруг которого происходило постепенное образование мицеллярной оболочки. В таких системах на протяжении всего времени расчёта существовала единственная ОМ, однако даже после 50 нс у неё присутствовали открытые участки контактов воды и гексана.

Всего в пяти системах образовалось восемь обратных мицелл. В составе водного ядра одной ОМ оказались молекулы АОТ, у пяти ОМ имелись открытые контакты воды и гексана. Только две ОМ были лишены таких дефектов. Для этих ОМ были построены радиальные графики парциальных плотностей всех отдельных элементов и некоторых их комбинаций (рис. 2).

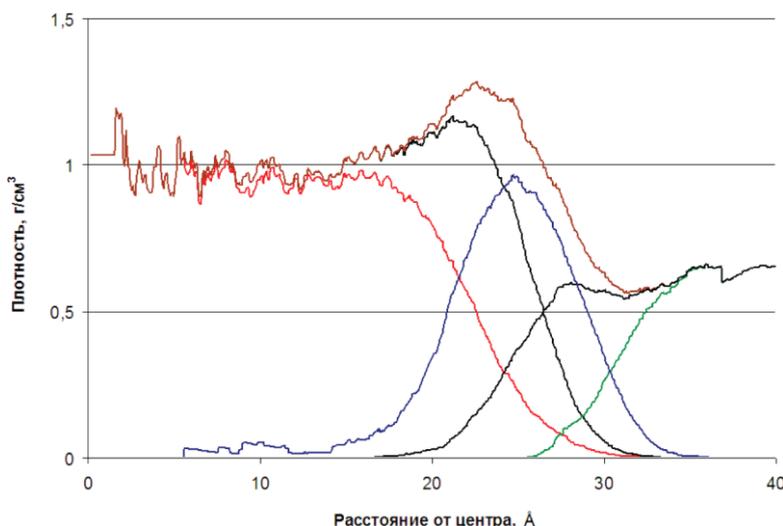


Рис. 2. Радиальные графики парциальных плотностей. «Красным» цветом (в электронной версии статьи) показан график для воды (здесь серая «ниспадающая» кривая), «синим» (в электронной версии) — для АОТ (здесь тёмно-серая «куполообразная» кривая), «зелёным» (в электронной версии) — для гексана (здесь серая «возрастающая» кривая), «чёрным» — суммарные плотности всех полярных («верхняя», «ниспадающая» чёрная кривая) и неполярных («нижняя», «возрастающая» чёрная кривая) компонентов.

Взаимное поведение графиков плотностей воды и АОТ свидетельствует о значительном проникновении воды в оболочку АОТ. Взаимное проникновение полярных и неполярных регионов меньше, чем воды и АОТ, поэтому ОМ АОТ более обоснованно рассматривать следующим образом. Существует граница между водой и гексаном. Молекулы АОТ расположены на этой границе таким образом, что полярные части АОТ находятся в воде, неполярные — в гексане. Такая модель лучше описывает строение ОМ АОТ, чем другая, подразумевающая наличие границы между водой и АОТ, также как между АОТ и гексаном (рис. 3).

В рамках данной модели состав и радиус ОМ описываются посредством уравнений:

$$R(w_0) = \frac{3V_{\text{воды}}}{S_{\text{АОТ}}} w_0 + \frac{3V_{\text{АОТ}}}{S_{\text{АОТ}}}, \quad N_{\text{АОТ}} = \frac{36\pi}{S_{\text{АОТ}}^3} (V_{\text{воды}} w_0 + V_{\text{АОТ}})^2,$$

$$N_{\text{воды}} = \frac{36\pi}{S_{\text{АОТ}}^3} (V_{\text{воды}} w_0 + V_{\text{АОТ}})^2 w_0, \quad (1)$$

где R — радиус ОМ, $N_{\text{АОТ}}$, $N_{\text{воды}}$ — число молекул АОТ и воды, $V_{\text{воды}}$,

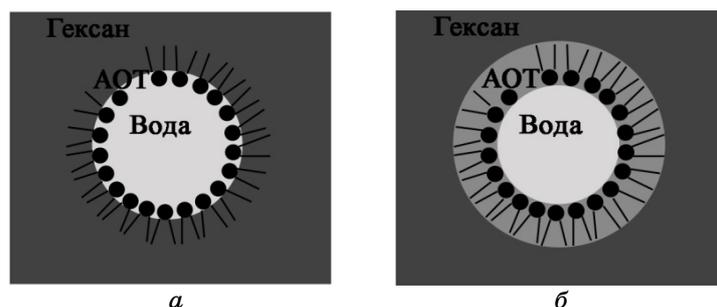


Рис. 3. Модель обратной мицеллы. Модель справа подразумевает наличие резких границ между водой и АОТ, а также между АОТ и гексаном. В модели слева вода и гексан имеют общую границу.

$V_{\text{АОТ}}$, $S_{\text{АОТ}}$ — средний объём молекулы воды, полярной группы АОТ и средняя площадь, покрываемая молекулой АОТ на поверхности ядра ОМ соответственно.

Таким образом, подход, основанный на самосборке ОМ, не требует какой-либо дополнительной информации о составе и размере мицелл для построения стартовой геометрии. Однако он не позволяет исследовать ОМ заданного радиуса, поскольку невозможно предугадать, каким путём они будут формироваться. Тем не менее, на основании некоторых случайным образом сформированных ОМ может быть получена информация, с помощью которой возможно построить любую наперёд заданную ОМ, и использовать для неё подход с предсформированными мицеллами.

На следующем этапе исследования с помощью зависимостей (1) была приготовлена серия из 26 ОМ АОТ с параметром w_0 от 0 до 25, чтобы исследовать, выполняются ли эти зависимости в этом интервале значений w_0 . Поскольку мы понимали, что эти зависимости не являются абсолютно точными, мы варьировали количество молекул для некоторых мицелл.

В результате молекулярно-динамических расчётов с длиной временной траектории 5 нс у 9 ОМ появились дефекты: в водном ядре семи ОМ оказались молекулы АОТ, две ОМ обладали открытыми контактами воды и гексана. Следовательно, выбор состава этих мицелл оказался неточным. В первом случае было взято большее число молекул АОТ, чем того требовалось, во втором — меньшее. В составе остальных ОМ не было обнаружено каких-либо дефектов.

Для этих мицелл были рассчитаны радиальные плотности всех компонентов и некоторых их комбинаций. В результате было обнаружено, что взаимное проникновение полярных и неполярных регионов для всех ОМ меньше, чем воды и АОТ. Следовательно, любая ОМ АОТ может быть описана с помощью модели (рис. 3, слева).

С помощью графиков парциальных плотностей были определены

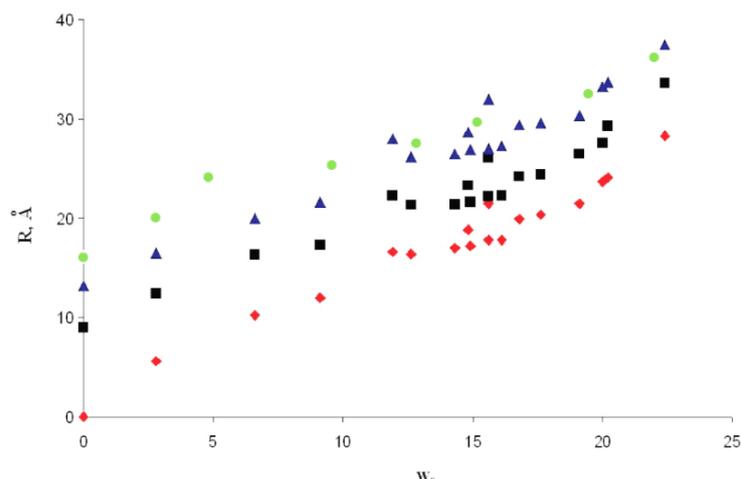


Рис. 4. Зависимость радиусов ОМ АОТ от параметра w_0 . «Красным» цветом (в электронной версии статьи) показан радиус водного ядра (♦), «чёрным» — полярного ядра (■), «синим» (в электронной версии) — всей ОМ (▲), «зелёным» (в электронной версии) — экспериментально определённые радиусы всей мицеллы (●).

радиусы водного ядра (абсцисса точки, при которой плотности воды и АОТ равны), полярного ядра и всей мицеллы соответственно (рис. 4).

Для сравнения на рис. 4 также показаны экспериментально определяемые радиусы ОМ АОТ (целиком). Очевидно хорошее соответствие этих радиусов с рассчитанными. Зависимости, представленные на рис. 4, позволяют связать радиус всей обратной мицеллы АОТ и радиус водного ядра — той части ОМ, в которой может происходить рост наночастиц.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наиболее эффективным средством компьютерного исследования обратных мицелл является совместное использование двух подходов молекулярной динамики. На первом этапе применяется самосборка мицелл. На основании зависимостей, рассчитанных в результате анализа сформированных ОМ, далее используется метод с предсформированными мицеллами.

ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №10-03-00726а) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические

кадры инновационной России на 2009–2013 годы».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Mattoon and M. B. Mathews, *J. Chem. Phys.*, **17**: 496 (1949).
2. D. Brown and J. H. R. Clarke, *J. Phys. Chem.*, **92**: 2881 (1988).
3. J. Faeder and B. M. Ladanyi, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 1033 (2000).
4. S. Abel, F. Sterpone, S. Bandyopadhyay, and M. Marchi, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 19458 (2004).
5. E. N. Brodskaya and G. V. Mudzhikova, *Mol. Phys.*, **104**, No. 22–24: 3635 (2006).
6. NAMD—Scalable Molecular Dynamics, Theoretical and Computational Biophysics Group: <<http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd>>.
7. Computational Servers of Institute of Problems of Chemical Physics: <<http://cc-ipcpc.icp.ac.ru>>.