ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)
Кафедра статистической физики
Направление «Физика»

Анализ структурных свойств ионных предмицеллярных агрегатов в водном растворе по данным молекулярного моделирования

Бакалаврская работа студента
_____ **Тузова Николай Викторович**
Научный руководитель:
_____ д. ф.-м.н., проф. **Щекин А.К.**
Рецензент:
_____ к.х.н., **А.А. Ванин**

Санкт–Петербург
2016

Содержание

1 Введение **3**

2 Модель мицеллярной ячейки и метод расчета **4**

3 Результаты **8**

4 Выводы **17**

5 Список литературы **19**

1 Введение

Процессы агрегации и распада в мицеллярных растворах могут быть описаны теоретически с помощью фундаментальных кинетических уравнений, таких, как уравнение Беккера-Дёринга или обобщённое уравнение Смолуховского. Коэффициенты присоединения-испускания мономеров или агрегатов в этих уравнениях зависят от коэффициентов диффузии мицелл, предмицеллярных агрегатов, поверхностно-активных ионов, противоионов и коионов [1–6], а также зависят от того, насколько поверхность мицеллы закрыта полярными группами. Таким образом, кинетические явления в мицеллярных растворах сильно зависят от диффузионных и структурных особенностей этих растворов и их компонентов.

Строго говоря, мицеллярные растворы содержат агрегаты с различными числами агрегации. Однако, даже с использованием современного экспериментального оборудования и методик, эти агрегаты очень трудно различить, и, следовательно, изучать их по отдельности. Это, например, справедливо для исследований с помощью таких методов, как динамическое рассеяние света и ядерный магнитный резонанс. В то же время, методы молекулярного моделирования позволяют детально изучить в рамках математического эксперимента транспортные и структурные свойства отдельных агрегатов с произвольным числом агрегации.

Молекулярное моделирование было успешно применено для исследования мицеллярных растворов, как ионных и неионных, различными научными группами (см. обзоры [7–9]). В частности, большой интерес представляет использование полноатомной молекулярной динамики для изучения равновесных свойств мицеллярных систем с большим числом молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ), которые, при соответствующих концентрациях ПАВ, включают в себя свободные поверхностно-активные мономеры, предмицеллярные агрегаты со всеми возможными числами агрегации (димеры, тримеры и т. д.) и стабильные мицеллы. В настоящее время исследование систем с больших количеством молекул

ПАВ является крайне затратным в плане вычислительных и временных ресурсов, если вообще возможно. Тем не менее, даже небольшие мицеллярные системы, содержащие один или два квазистабильных агрегата могут быть использованы для исследования транспортных и структурных свойств этих агрегатов. Конечно, при исследовании структурных свойств требуется проверка, которая, в частности, может быть достигнута с помощью анализа различных радиальных функций распределения (РФР). Достаточно гладкие и имеющие ожидаемый вид РФР (с характерными локальными максимумами, минимумами и ассимптотикой на больших расстояниях), будут свидетельствовать о том, что система достигла, по крайней мере, механического и теплового равновесия.

В данной работе используется полноатомная молекулярная динамика для изучения процесса мицеллообразования в водном растворе додецилсульфата натрия (ДСН) - $C_{12}H_{25}NaSO_4$, начиная с молекул ПАВ, равномерно распределенных в ячейке моделирования, и заканчивая образованием небольших короткоживущих агрегатов и последующим их слиянием в более крупные квазистабильные агрегаты.

2 Модель мицеллярной ячейки и метод расчета

В настоящей работе произведен анализ молекулярно-динамических траекторий, полученных в рамках полно-атомного моделирования водных растворов ДСН, как в отсутствии солевых добавок, так и с добавлением $CaCl_2$. Для молекулярно-динамического моделирования использовался программный пакет MDynaMix [10] и классическое силовое поле CHARMM36. Для анализа молекулярно-динамических траекторий был написан ряд собственных программ. При моделировании методом классической молекулярной динамики атомам приписываются частичные заряды, остающиеся неизменными в процессе моделирования. Частичные

заряды для молекулы ДСН, взятые из файла "CHARMM36 All-Hydrogen Lipid Topology File" с официального сайта разработчиков силового поля CHARMM [11], представлены в таблице 1.

Таблица 1: *Частичные заряды для молекулы ДСН (в единицах элементарного заряда). Na^+ - ион натрия, S - атом серы, S_1O - атом кислорода между S и первым атомом углерода C_1, $S_{2-4}O$ - три оставшихся атома кислорода, находящиеся рядом с S, C_{1-12} - двенадцать атомов углерода в углеводородном хвосте (индексы атомов C увеличиваются от головы молекулы к её хвосту)*

Атом	Заряд	Атом	Заряд
Na^+	+1.0	C_1	-0.28
S	+1.33	C_{2-11}	-0.18
S_1O	-0.28	C_{12}	-0.27
$S_{2-4}O$	-0.65	H	+0.09

Мы использовали следующие атомные веса, заряды и параметры потенциала Леннард-Джонса (ЛД) для ионов натрия, кальция и хлора: $M_{Na+} = 22.9898$ а.е.м, $q_{Na+} = e$ (один элементарный заряд), $\sigma_{Na+} = 2.8215$Å, $\epsilon_{Na+} = 0.196$ кг/моль. Параметры были взяты с с официального сайта группы разработчиков силового поля CHARMM ([11]).

Аналогично работам [12] и [13], мы использовали модель CHARMM TIP3P для воды - так называемую модель TIPS3P [14–16], которая является модификацией модели TIP3P. В отличие от модели воды TIP3P, TIPS3P имеет ненулевой ЛД-потенциал для атомов водорода. Мы использовали следующие ЛД-параметры для атомов водорода: $\sigma = 0.4$ Å, $\epsilon = 0.192$ кг/моль.

Моделирование проводилось в NPT-ансамбле, использовалась кубическая ячейка моделирования с периодическими граничными условиями. Для контроля температуры и давления мы использовали термостат Нозе с температурой $T = 298K$ и баростат Нозе-Гувера с целевым давлением 1 атм. Вместо наложения ограничений на длины связей был использован алгоритм двойного шага по времени [17] с длинным шагом в 2 фс

и коротким в 0.2 фс. Для учета электростатических взаимодействий использовался метод Эвальда [18].

В работе исследовалось несколько систем различного размера и состава; их параметры приведены в таблице 2. Рассмотренные системы содержали $N_{ДСН} = 16$ или 32 молекул ПАВ. Количество молекул воды TIPS3P на каждую молекулу ДСН в случае бессолевого раствора составило 200, 300, 400 молекул, а в случае с добавленной солью - 100 молекул. В итоге, в системах находилось $N_{H_2O} = 3200$, 4800 или 6400 молекул воды. Время моделирования t_{sim} варьировалось от 74 нс до 101 нс (в зависимости от размера системы). Во всех рассмотренных случаях через определенное время (10-20 нс) все поверхностно-активные ионы собирались в один агрегат. Образовавшиеся агрегаты сохраняли свои числа агрегации до конца моделирования. Вычисление средних производилось с момента образования агрегата, до конца моделирования. Для таких стабильных агрегатов были изучены структурные свойства: различные РФР и средний радиус.

Таблица 2: *Параметры изучаемых систем.* $N_{ДСН}, N_{H_2O}$ *и* N_{CaCl_2} *- число молекул ПАВ,* H_2O *и* $CaCl_2$ *в ячейке моделирования;* t_{sim} *- время моделирования.*

Na_{SDS}	N_{H_2O}	$CaCl_2$	t_{sim}, нс
16	3200	-	101
16	4800	-	91
16	6400	-	76
32	3200	16	74

Полноатомная молекулярная динамика мицеллярных растворов является значительно более трудоемкой, чем молекулярная динамика с использованием крупнозернистых моделей. Полноатомное моделирование мицеллярного ансамбля, состоящего из сотен или, по крайней мере, десятков агрегатов (которые необходимы для наблюдения распределения по числам агрегации) и разумного количества молекул растворите-

ля, потребовало бы слишком ресурсозатратных вычислений, особенно, если должны быть изучены и равновесные, и динамические свойства. Часто при моделировании рассматривается ячейка, содержащая единственный, предварительно собранный из поверхностно-активных ионов, агрегат. Такой подход позволяет сократить время моделирования, но при этом требуется заранее задавать число агрегации.

В нашем моделировании не использовались предварительно собранные агрегаты. Изначально, все молекуды ДСН были случайно ориентированы и равномерно распределены в ячейке моделирования таким образом, чтобы их центры образовывали гранецентрированную кубическую решетку. На ранних этапах моделирования происходило формирование малых агрегатов и их постепенное объединение в большие агрегаты, которые оставались неизменными десятки наносекунд. Этого времени, конечно, слишком мало для приведения мицеллярного раствора к равновесному состоянию, тем не менее, его достаточно для сбора статистики и получения надежных данных относительно структурных свойств мицеллярного раствора.

Наряду с моделированием систем, не содержащих солевых добавок, также рассмотрены системы с добавлением 2:1 соли ($CaCl_2$). В случае с добавлением соли число молекул соли совпадало с числом молекул ПАВ. Для бессолевого мицеллярного раствора было рассмотрено несколько концентраций ПАВ. Число молекул ДСН в ячейке было постоянным: $N_{ДСН} = 16$, а число молекул воды варьировалось: $N_{H_2O} = 3200$, 4800 и 6400.

3 Результаты

В рамках анализа молекулярно-динамических траекторий были определены координаты центров масс (ЦМ) агрегатов для построения РФР атомов и ионов относительно ЦМ. Для вычисления ЦМ использовалась следующая формула:

$$C_m = \frac{\sum\limits_{i=1}^{N} m_i q_i}{M}, \tag{1}$$

где m_i - масса i-го атома, q_i - координаты i-го атома, $M = \sum\limits_{i=1}^{N} m_i$. При вычислении ЦМ агрегата учитывались только атомы, принадлежащие поверхностно-активным ионам.

В некоторых случаях агрегат оказывается разбитым границами периодической ячейки (например, см. рис. 1), в этом случае для определения его центра масс используется специальная процедура. Сдвигая все поверхностно-активные ионы вдоль осей OX, OY, OZ, и запоминая величину сдвига, мы добиваемся того, чтобы весь агрегат оказался в центре ячейки. Для такого неразрывного агрегата по формуле (1) определяются координаты центра масс. Учитывая сделанные сдвиги вдоль осей OX, OY, OZ, получаем положение центра масс исходного агрегата. Результат этой процедуры, примененный к агрегату на рис. 1, приведен на рис. 2.

Также был вычислен радиус агрегатов R_S, при использовании опредения из работы [19]:

$$R_S = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g, \tag{2}$$

где R_g - средний радиус инерции агрегата,

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} r_i^2}, \tag{3}$$

N - общее количество атомов в агрегате, r_i - расстояние от i-го атома до ЦМ агрегата. Формула (2) представляет собой соотношение между радиусом и радиусом инерции твердой сферы с постоянной плотностью, тем не менее, эта формула может быть применена и для оценки размера мицеллы. В случае бессолевого раствора размеры всех трех агрегатов, вычисленные, согласно выражению (2), оказались практически равными: $R_S = 12.1$ Å, 12.4 Å и 12.7 Å (для систем с количеством молекул воды, равным: 3200, 4800, 6400, соответственно). Погрешность во всех трех случаях не превышала 0.2 Å. Таким образом, мы можем сказать, что размер рассмотренного предмицеллярного агрегата с числом агрегации $n = 16$ практически слабо зависит от концентрации ПАВ в рассмотренном диапазоне концентраций.

На рис. 3 - 7 представлены РФР, содержащих один агрегат с числом агрегации $n = 16$ и числом молекул воды $N_{H_2O} = 3200$, 4800 и 6400 в растворе ДСН без соли, а так же для системы, содержащей один агрегат с числом агрегации $n = 32$ и числом молекул воды $N_{H_2O} = 3200$ в растворе ДСН с добавлением 16 молекул $CaCl_2$ построены РФР.

Рассмотрим РФР атомов серы и ионов натрия относительно ЦМ (рис. 4 и 3) . Вертикальные линии соответствуют значению R_S (формула (2)). На графике видно, что положения максимумов РФР для атомов серы близки к значениям эффективных размеров агрегатов $R_S = 12.1$ Å, 12.4 Å и 12.7 Å, что близко к областям максимумов РФР атомов ПАВ. РФР ионов натрия становятся отличными от нуля примерно с 7.8 Å, 7.3 Å и 8.3 Å для случаев без соли, и 10.2 Å для случая с добавлением $CaCl_2$, что существенно меньше R_S. Анализируя мгновенные конфигурации системы с помощью программы VMD [20], мы не наблюдали противоионов, про-

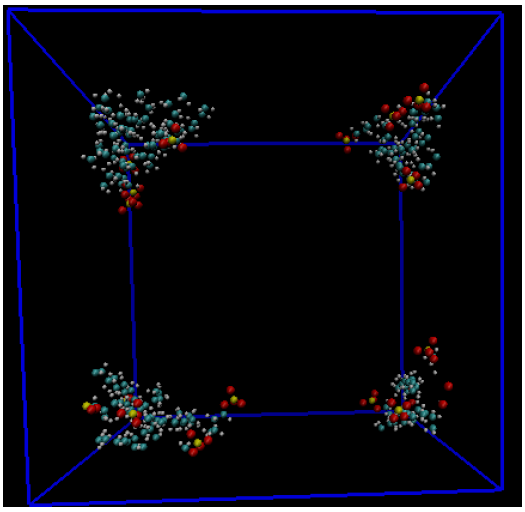

Рис. 1: Моментальный снимок ячейки моделирования с 16 поверхностно-активными ионами (молекулы воды и противоионы не показаны). В данном случае агрегат разбит границами периодической ячейки.

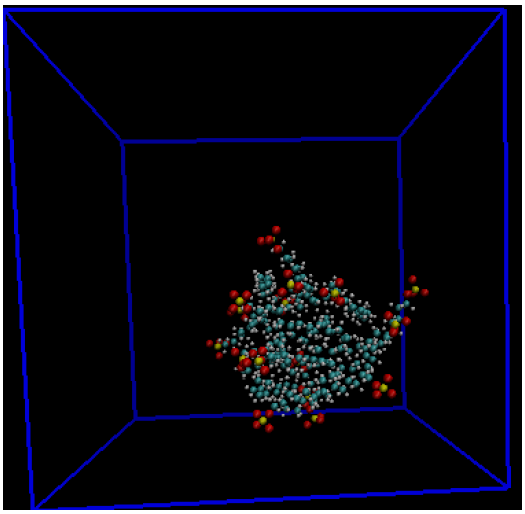

Рис. 2: Агрегат, изображенный на рис. 1, после параллельного переноса.

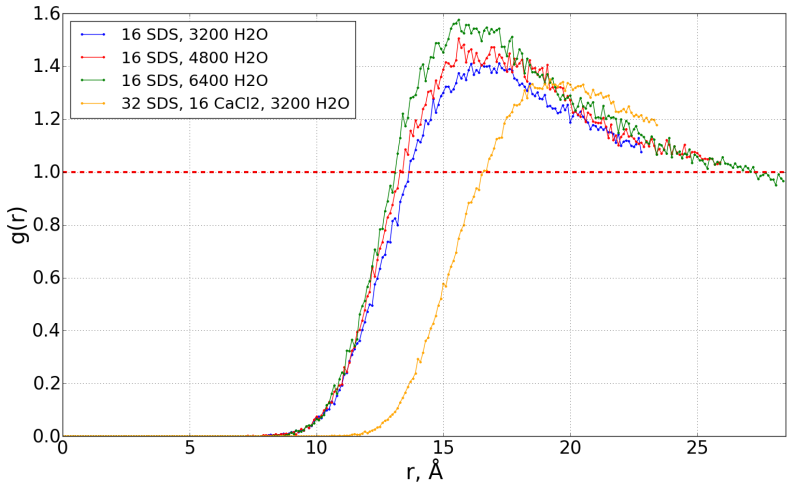

Рис. 3: РФР ионов натрия (Na^+) относительно центра масс для разных концентраций ПАВ.

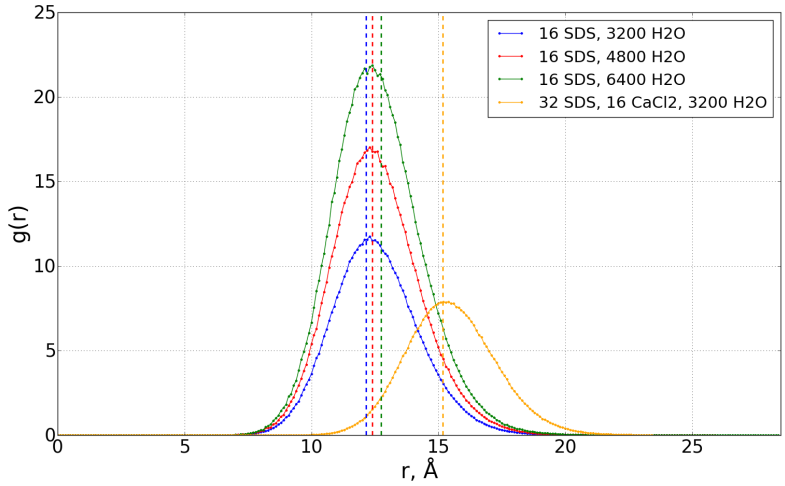

Рис. 4: РФР атомов серы (S) относительно центра масс для разных концентраций ПАВ.

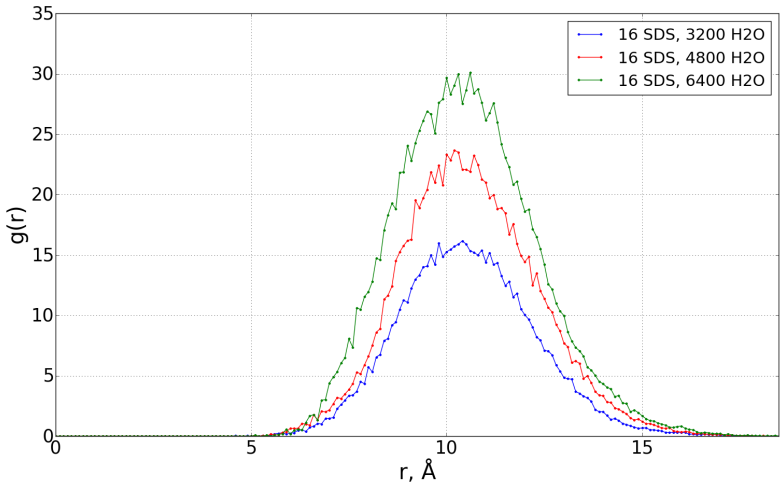

Рис. 5: РФР атомов углерода C_1 относительно центра масс агрегата для разных концентраций ПАВ.

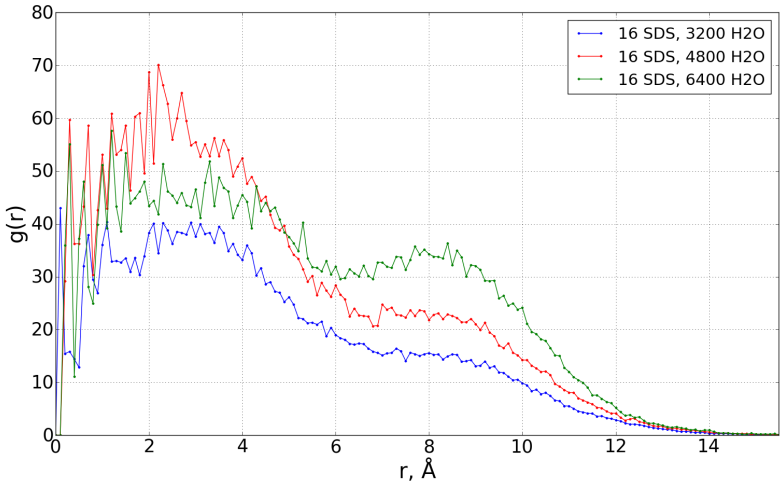

Рис. 6: РФР атомов углерода C_{12} относительно центра масс агрегата для разных концентраций ПАВ.

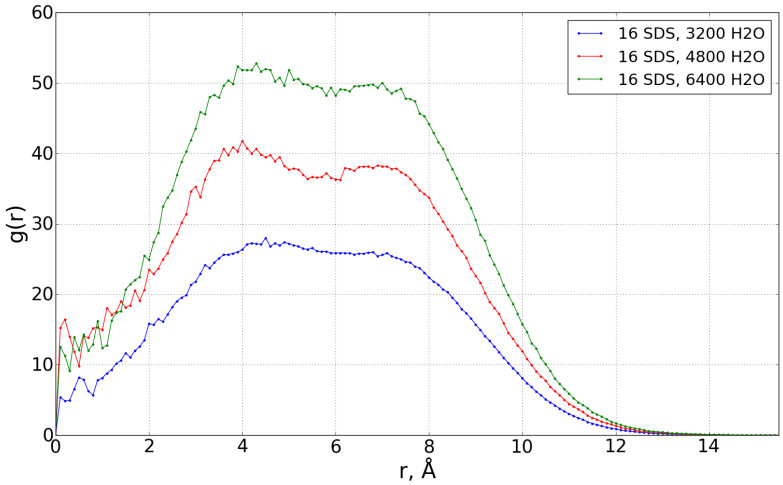

Рис. 7: РФР атомов углерода C_7 относительно центра масс агрегата для разных концентраций ПАВ.

никающих в ядро агрегата. Таким образом, довольно малое расстояние от некоторых противоионов до ЦМ агрегата означает, что они подходят ближе к ЦМ агрегата, когда его форма изменяется, например, когда агрегат становится более удлиненным.

РФР атомов кислорода и водорода молекул воды относительно центра масс агрегата для случая 6400 молекул H_2O и 16 молекул ДСН показаны на рис. 8. Замечено, что атомы водорода и кислорода молекул воды, особенно водород, могут подойти на более близкое расстояние к ЦМ агрегата, чем ионы натрия. РФР атомов водорода и кислорода на рис. 8 не имеют локальных максимумов вблизи поверхности агрегата. Это говорит о том, что поверхность агрегата не смачивается водой.

На рисунках 5 и 6 приведены РФР для атомов углерода, находящихся в голове и хвосте молекулы ДСН (для систем, содержащих 16 молекул ДСН и число молекул воды $N_{H_2O} = 3200, 4800, 6400$).

Радиальные функции распределения ионов кальция (Ca^+), хлора (Cl^-),

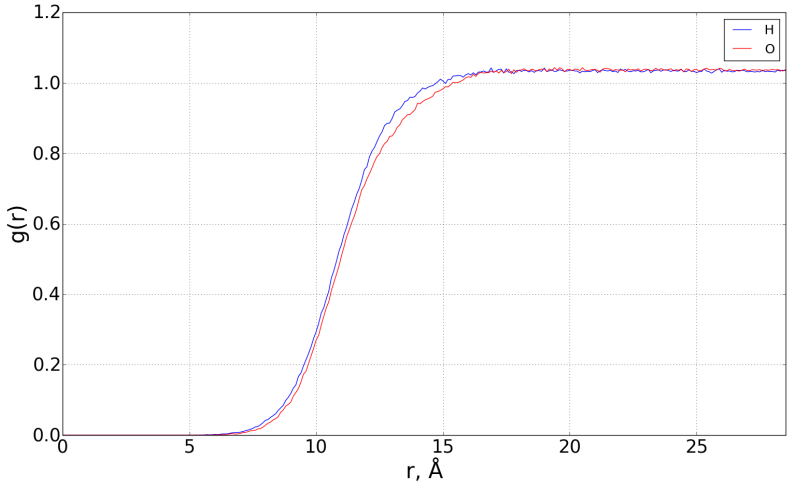

Рис. 8: РФР атомов водорода (H) и кислорода (O) молекул воды относительно центра масс агрегата, для случая 16 молекул ДСН и 6400 молекул H_2O.

натрия (Na^+) и атомов серы (S) относительно центра масс агрегата для системы, содержащей 32 молекулы ДСН, 3200 молекул H_2O и 16 молекул $CaCl_2$, приведены на рис. 9. Из графика видно, что катионы подходят ближе к ЦМ агрегата, чем анионы, в силу электростатического взаимодействия с отрицательно заряженной поверхностью агрегата.

Для системы, содержащей 32 молекулы ДСН, 3200 молекул H_2O 16 молекул $CaCl_2$ был вычислен потенциал средней силы по следующей формуле:

$$U = -ln(g(r)), \tag{4}$$

где $g(r)$ - радиальная функция распределения, r - расстояние от центра масс агрегата до иона.

На рис. 10 представлена зависимость числа агрегатов N от времени t для системы с 16 молекулами ДСН и 3200 молекулами H_2O. Видно, что

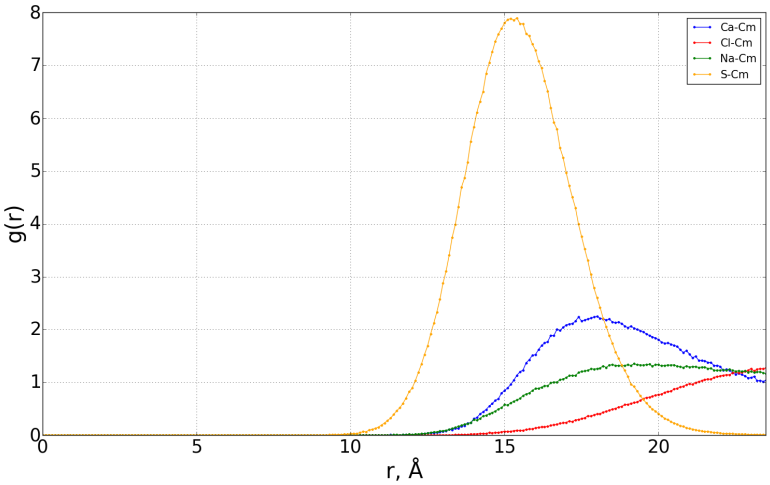

Рис. 9: РФР ионов кальция (Ca^+), хлора (Cl^-), натрия (Na^+) и атомов серы (S) относительно центра масс агрегата, для случая 32 молекулы ДСН, 16 молекул $CaCl_2$ и 3200 молекул H_2O.

со временем число агрегатов уменьшается. В итоге, остается лишь один агрегат.

Графики зависимости потенциала средней силы от r представлены на рис. 11. На графиках видно, что ионы хлора отталкиваются от агрегата, в то время как ионы натрия и кальция притягиваются к нему. Причем максимальное по модулю значение энергии взаимодействия иона кальция с агрегатом составляет порядка kT, то есть ион кальция оказывается сильно связанным с агрегатом.

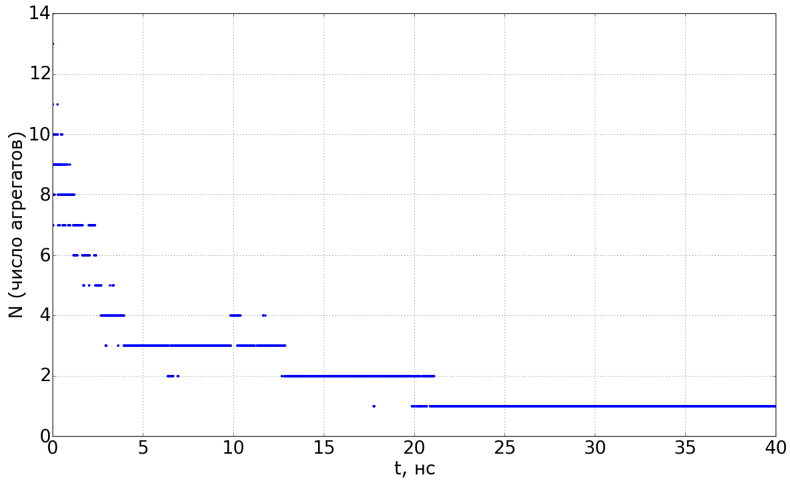

Рис. 10: Зависимость числа агрегатов N от времени t для системы, содержащей 16 молекул ДСН и 3200 молекул H_2O.

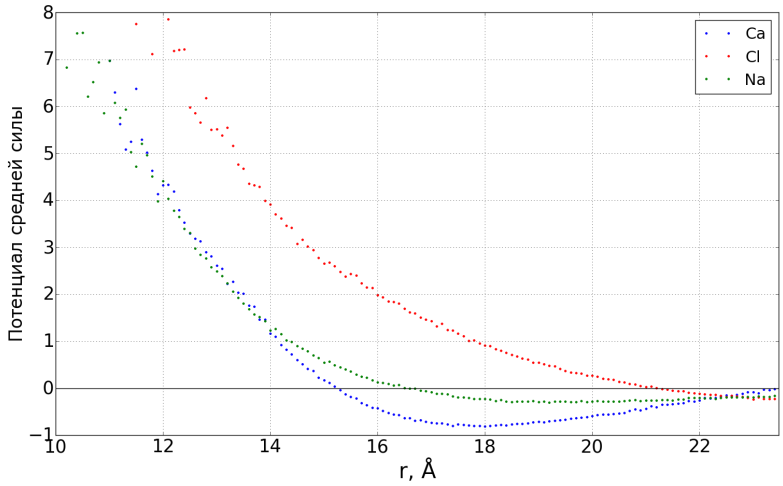

Рис. 11: Потенциал средней силы для системы, содержащей 32 молекул ДСН, 3200 молекул H_2O и 16 молекул $CaCl_2$.

4 Выводы

В этой работе были представлены результаты моделирования методом полноатомной молекулярной динамики для водных растворов додецилсульфата натрия (не содержащих соли и с добавлением соли $CaCl_2$). Все атомы, и растворителя, и поверхностно-активного вещества были явно учтены при моделировании и имели частичные заряды. Электростатические взаимодействия в системе учитывались с использованием метода Эвальда. В процессе моделирования наблюдалась самоагрегация поверхностно-активных ионов додецилсульфата натрия в предмицеллярные агрегаты. Полученные молекулярно-динамические траектории использовались для изучения структурных свойств мицеллярного раствора додецилсульфата натрия при разных концентрациях поверхностно-активного вещества, а также при добавлении 2:1 соли. Была исследована кинетика агрегации и найден эффективный радиус предмицеллярных агрегатов поверхностно-активного вещества и радиальные функции распределения различных ионов и атомов в ячейке моделирования.

Из графиков радиальных функций распределения ионов натрия и атомов серы, а так же из полученных значений эффективного радиуса мицеллы, следует, что размер агрегата слабо зависит от концентрации поверхностно-активного вещества в рассмотренном диапазоне концентраций. Из этих же графиков видно, что некоторые противоины оказываются на довольно малом расстоянии до центра масс, однако, в ядро агрегата они не попадают. Из этого можно сделать вывод, что форма агрегата флуктуирует (например, становиться более удлиненной).

Была прослежена динамика чисел агрегации в ячейке моделирования, количество агрегатов довольно быстро уменьшалось и в течение 10-20 нс образовывался единственный агрегат.

Был сделан вывод, что поверхность агрегата не смачивается водой. Это следует из того, что радиальные функции распределения атомов водорода и кислорода не имеют локальных максимумов вблизи поверх-

ности агрегата.

На графике радиальной функции распределения углерода наблюдается один или два максимума, в зависимости от положения углеводорода в хвосте поверхностно-активного иона и от концентрации поверхностно-активного вещества.

Из графика для потенциала средней силы видно, что ионы хлора отталкиваются от агрегата, в то время как ионы натрия и кальция притягиваются к нему. Причем максимальное по модулю значение энергии взаимодействия иона кальция с агрегатом составляет порядка kT, то есть ион кальция оказывается сильно связанным с агрегатом.

5 Список литературы

Список литературы

[1] A.K. Shchekin, M.S. Kshevetskiy, O.S. Pelevina, Micellization kinetics with allowance for fusion and fission of spherical and cylindrical micelles: 1. Set of nonlinear equations describing slow relaxation, Colloid J. 73 (No. 3) (2011) 406e417.

[2] I.M. Griffiths, C.D. Bain, C.J.W. Breward, S.J. Chapman, P.D. Howell, S.L. Waters, An asymptotic theory for the re-equilibration of a Micellar surfactant solution, SIAM J. Appl. Math. 72 (2012) 201e215.

[3] I.A. Babintsev, L. Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin, Micellization and relaxation in solution with spherical micelles via the discrete Becker-Doring equations at different total surfactant concentrations, J. Chem. Phys. 137 (2012) 044902.

[4] I.A. Babintsev, L. Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin, Kinetics of micellisation and relaxation of cylindrical micelles described by the difference Becker-Doring equation, Soft Matter 10 (2014) 2619e2631.

[5] I.A. Babintsev, L. Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin, Multi-scale times and modes of fast and slow relaxation in solutions with coexisting spherical and cylin- drical micelles according to the difference Becker-Doring kinetic equations, J. Chem. Phys. 141 (2014) 064901.

[6] A.K. Shchekin, I.A. Babintsev, L. Ts. Adzhemyan, N.A. Volkov, Kinetic modeling of self-aggregation in solutions with coexisting spherical and cylindrical mi- celles at arbitrary initial conditions, RSC Adv. 4 (2014) 51722e51733.

[7] J.C. Shelley, M.Y. Shelley, Computer simulation of surfactant solutions, Curr. Opin. Colloid and Interface Sci. 5 (2000) 101e110.

[8] E.N. Brodskaya, Computer simulations of micellar systems, Colloid J. 74 (2) (2012) 154e171.

[9] B.M. Ladanyi, Computer simulation studies of counterion effects on the properties of surfactant systems, Curr. Opin. Colloid and Interface Sci. 18 (2013) 15e25.

[10] A.P. Lyubartsev, A. Laaksonen, M.DynaMix e a scalable portable parallel MD simulation package for arbitrary molecular mixtures, Comp. Phys. Commun. 128 (2000) 565e589.

[11] CHARMM force field web page.: http://mackerell.umaryland.edu/charmm_ff.shtml.

[12] N.A. Volkov, B.B. Divinskiy, P.N. Vorontsov-Velyaminov, A.K. Shchekin, Diffu- sivities of species in ionic micellar solutions: molecular dynamic simulation, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects 480 (2015) 165e170.

[13] Nikolai A. Volkov, Nikolay V. Tuzov, Alexander K. Shchekin // Molecular dynamics study of salt influence on transport and structural properties of SDS micellar solutions, Fluid Phase Equilibria (2015), http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.11.015

[14] B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations, J. Comput. Chem. 4 (2) (1983) 187e217.

[15] S.R. Durell, B.R. Brooks, A. Ben-Naim, Solvent-Induced Forces between Two Hydrophilic Groups, J. Phys. Chem. 98 (1994) 2198e2202.

[16] E. Neria, S. Fischer, M. Karplus, Simulation of activation free energies in mo- lecular systems, J. Chem. Phys. 105 (1996) 1902e1921.

[17] Tuckerman M., Berne B. J., Martyna G. J. 1992. Reversible multiple time scale molecular dynamics // J. Chem. Phys. V.97. P.1990–2001.

[18] Ewald, P (1921). "Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale". Ann. Phys. 369 (3): 253–287.

[19] G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, M.L. Klein, Explicit reversible in- tegrators for extended systems dynamics, Mol. Phys. 87 (1996) 1117e1157.

[20] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD - visual molecular dynamics, J. Molec. Graph. 14 (1996) 33e38.