

# **Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ**

Невидимов А. В., Разумов В. Ф.  
Институт Проблем Химической Физики, г. Черноголовка



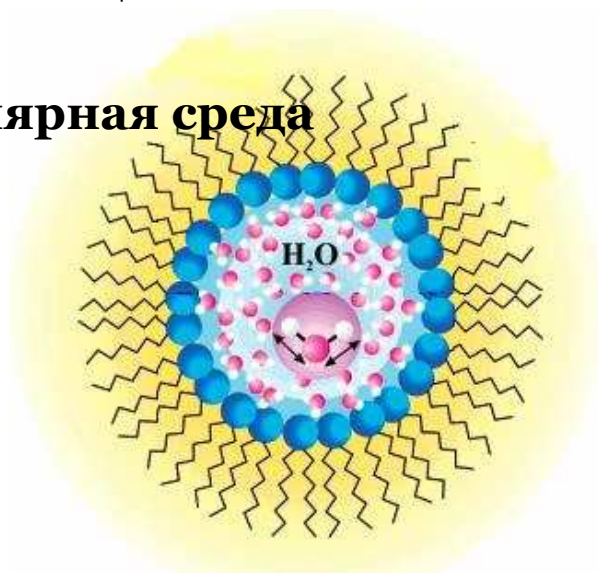
Таруса, 03 – 05 июня 2009

# Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ

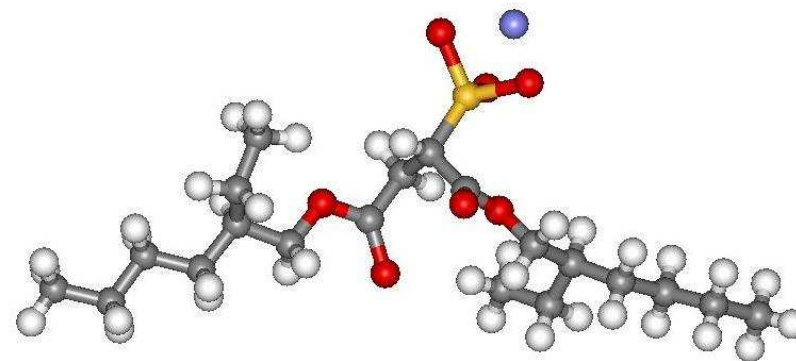
## Введение

Обратные мицеллы образуются в неполярных растворах некоторых поверхностно-активных веществ.

### Неполярная среда



### Поверхностно-активное вещество



Одним из самых популярных ПАВ является **АОТ** (бис-2этилгексил-сульфосукцинат натрия).

Обратные мицеллы АОТ активно используют в качестве нанореакторов при синтезе нанокристаллов с узким распределением по размерам. Строение получаемых частиц зависит от строения мицелл. Важно знать строение используемых обратных мицелл на детальном молекулярном уровне.

Таруса, 03-05 июня 2009

# Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ

## Введение

Строение обратных мицелл экспериментальными методами:

1). Обратные мицеллы АОТ могут быть охарактеризованы с помощью единственного параметра:

$$w_o = [H_2O]/[АОТ],$$

который однозначно определяет средний мицеллярный радиус и среднее количество молекул воды и АОТ в мицелле.

2). Обратные мицеллы АОТ имеют сферическую форму.

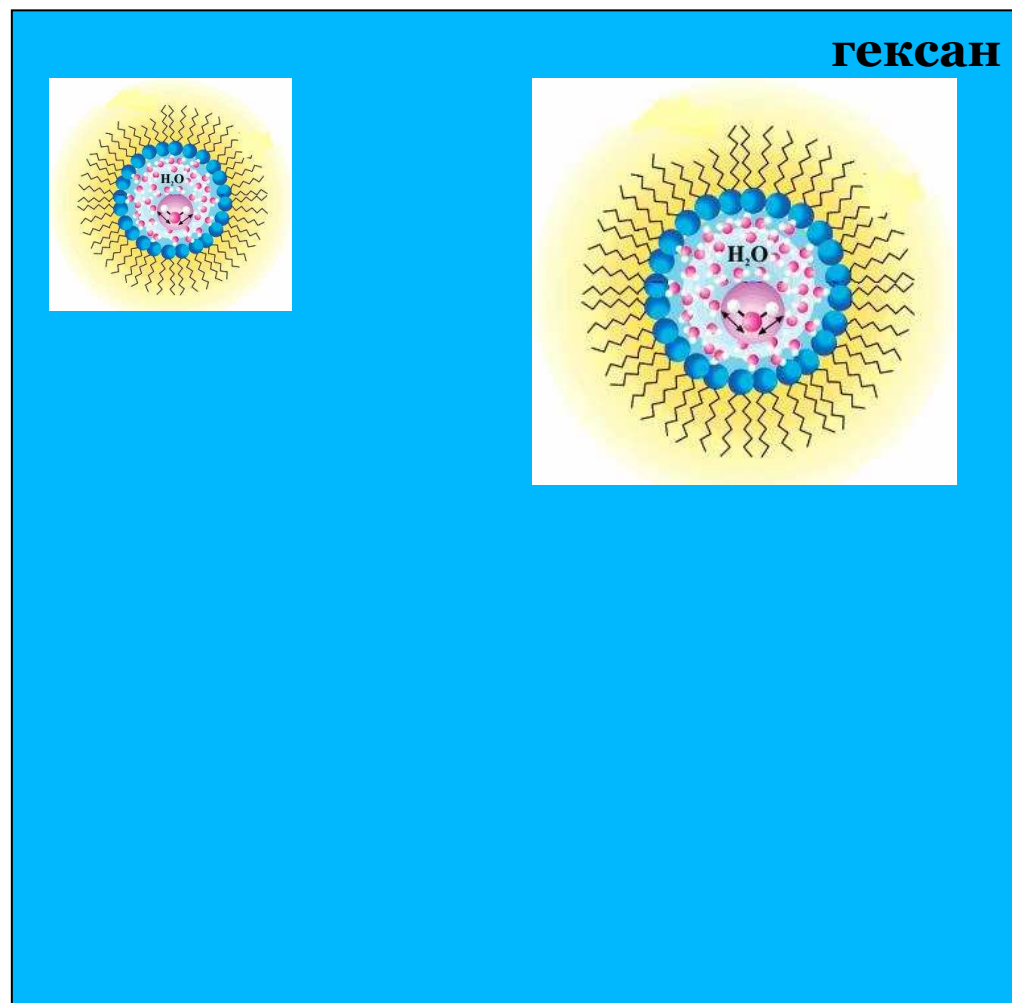
Какие методы способны дать структурную информацию на молекулярном уровне?

Рентгеноструктурный анализ (подобно белкам)? – **НЕТ**

Молекулярная динамика? – **ДА**

Особенности применения метода молекулярной динамики  
для исследования строения обратных мицелл АОТ

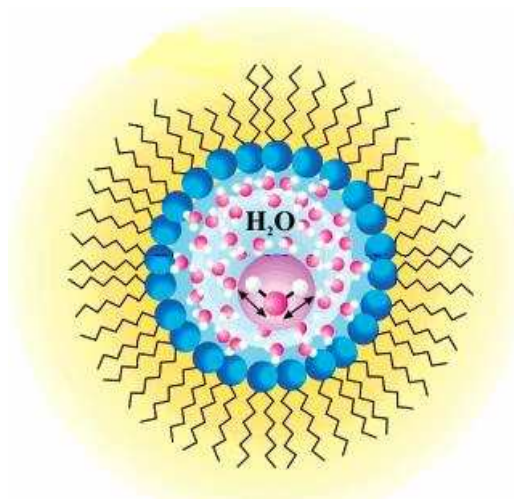
**Обратная мицелла**



# Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ

## Введение

Во всех предшествующих молекулярно-динамических расчётах в качестве стартовой геометрии использовали предсформированную мицеллу



Требуется экспериментальная информация для построения этой мицеллы.  
Информация может быть неоднозначной или недоступной.  
Следовательно, результаты моделирования могут зависеть от начальных условий.

Модель не учитывает межмицеллярный обмен.

# Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ

## Введение

Стартовая геометрия – предсобранный обратная мицелла:

[Linse P.; J. Chem. Phys. 90 **1989** 4992]

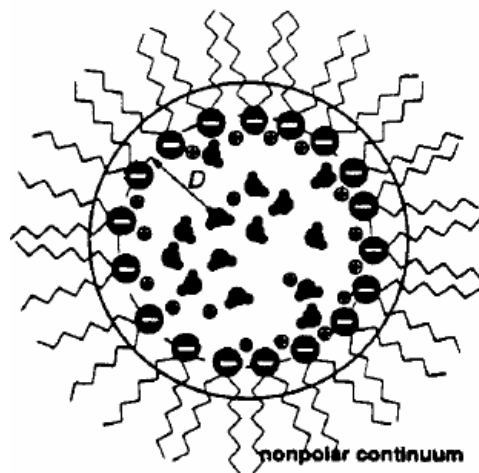
[Linse P., Halle B.; Mol. Phys. 67 **1989** 537]

[Faeder J., Ladanyi B. M.; J. Phys. Chem. B 104 **2000** 1033–1046]

[Faeder J., Ladanyi B. M.; J. Phys. Chem. B 105 **2001** 11148–11158]

Использовали экспериментальные зависимости  $N_{\text{АОТ}}(w_o)$  и рассчитанный  $R$   
Форму и радиус мицеллы фиксировали.

Молекулярная структура мицеллы зависит от начальных параметров.



# Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ

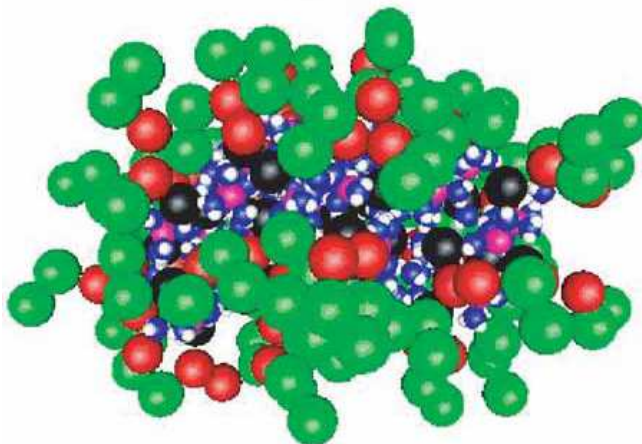
## Введение

Стартовая геометрия – предсобранная обратная мицелла:

[Abel S., Sterpone F., Vandyopadhyay S., Marchi M.; J. Phys. Chem. B 108 **2004**  
19458–19466]

Экспериментальные зависимости  $N_{\text{АОТ}}(w_o)$  и  $R(w_o)$  использовались.

Эксцентриситет  $e$  уменьшается с 1.0 (стартовая мицелла) до 0.5–0.6 (конечная мицелла).



Особенности применения метода молекулярной динамики  
для исследования строения обратных мицелл АОТ

**Введение**

Стартовая геометрия – предсобранный обратная мицелла:

[Муджикова Г. В., Бродская Е. Н.; Коллоидный журнал 68 **2006** 800–809]

[Муджикова Г. В., Бродская Е. Н.; Коллоидный журнал 68 **2006** 810–814]

[Brodskaaya E. N., Mudzhikova G. V.; Molecular Physics 104 **2006** 3635–3643]

Одинаковый **R** использовался для различных значений  $w_o$  (2, 3, 4, 5).

Эксцентриситет **e** для одной мицеллы оставался приблизительно 1 (0.9), но для остальных уменьшался сильнее (до 0.5–0.8)

Чем удачнее выбран начальный состав, тем форма оставалась ближе к сферической!

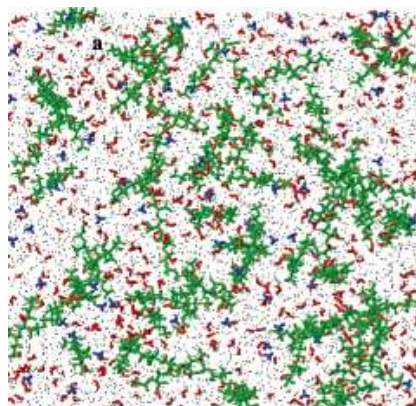


Особенности применения метода молекулярной динамики  
для исследования строения обратных мицелл АОТ

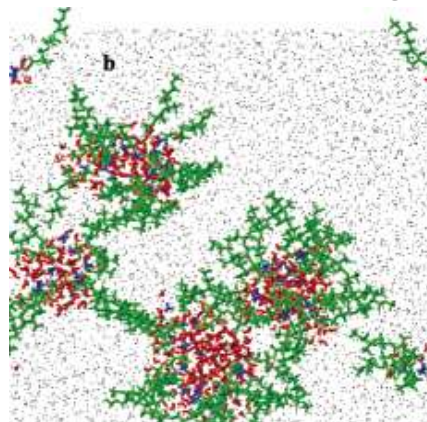
**Самосборка** обратной мицеллы в сверхкритическом  $\text{CO}_2$

[Lu L., Berkowitz M. L.; J. Am. Chem. Soc. 126 **2004** 10254–10255]

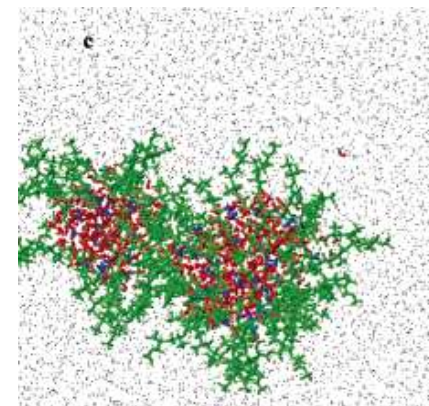
[Chaitanya V. S. V, Senapati S.; J. Am. Chem. Soc. 130 **2008** 1866–1870]



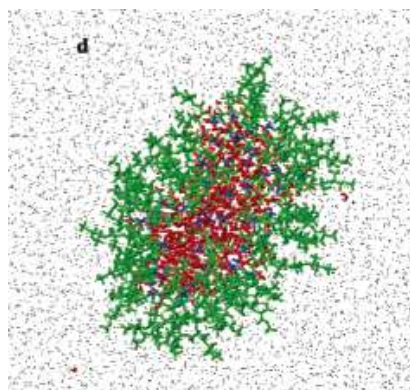
0 нс



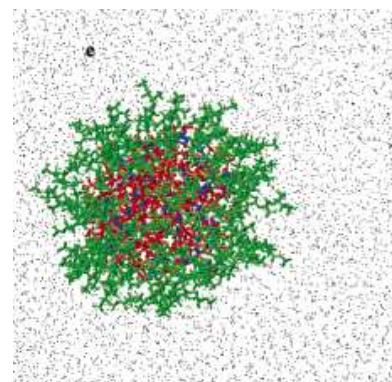
1 нс



4 нс



4,4 нс



5 нс

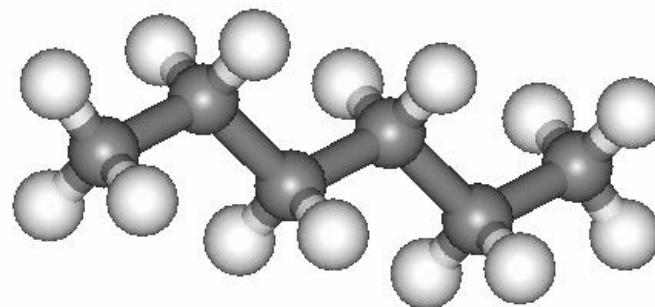
Особенности применения метода молекулярной динамики  
для исследования строения обратных мицелл АОТ

**Сверхкритический  $\text{CO}_2$**  и **гексан**



Вязкость –  $\eta \sim 0,01$  сР

Длина временной траектории около 5 нс



Вязкость –  $\eta \sim 0,3$  сР

Диффузия в 30 раз медленнее

Формирование мицелл в 30 раз дольше

Длина временной траектории 50 – 150 нс

## Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ

**Цель:** Исследовать процессы самосборки обратных мицелл в гексане.

Исследовать влияние начальных параметров ( $[АОТ]$ ,  $[Н_2O]$ ,  $w_o$ , стартовая геометрия) на результаты моделирования – количество обратных мицелл, их размер, форму, мицеллярную структуру.

# Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ

## Молекулярная модель и детали молекулярной динамики

Программа молекулярной динамики – NAMD (до 50 процессоров)

Вычислительные серверы – cli-x.rc.isr.ac.ru, cli.rc.isr.ac.ru (1,18 терафлоп)



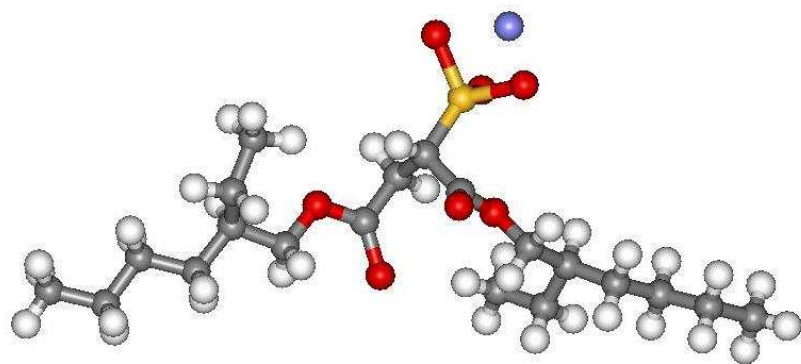
Таруса, 03-05 июня 2009

# Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ

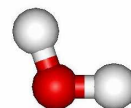
## Молекулярная модель и детали молекулярной динамики

Молекулярная детализация:

АОТ



Вода



Гексан



Длина молекулярной динамики – 50 нс.

Время расчёта – до  $10^3$  часов.

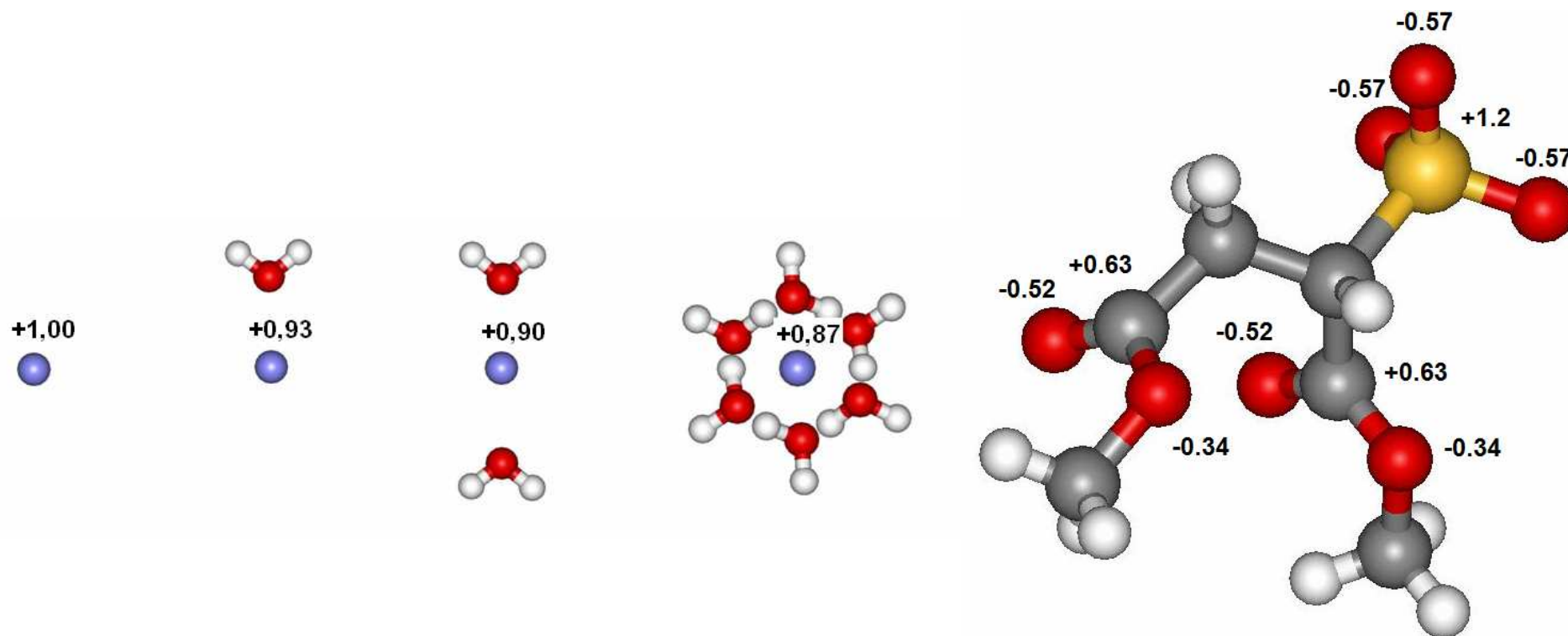
Таруса, 03-05 июня 2009

# Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ

## Молекулярная модель и детали молекулярной динамики

Силовое поле – CHARMM27

Распределение зарядов на атомах молекулы АОТ:



PC GAMESS, MP2/MP4, aug-cc-pVTZ

PC GAMESS, MP2, 6-311+G\*\*

Таруса, 03-05 июня 2009

Особенности применения метода молекулярной динамики  
для исследования строения обратных мицелл АОТ

**Молекулярная модель и детали молекулярной динамики**

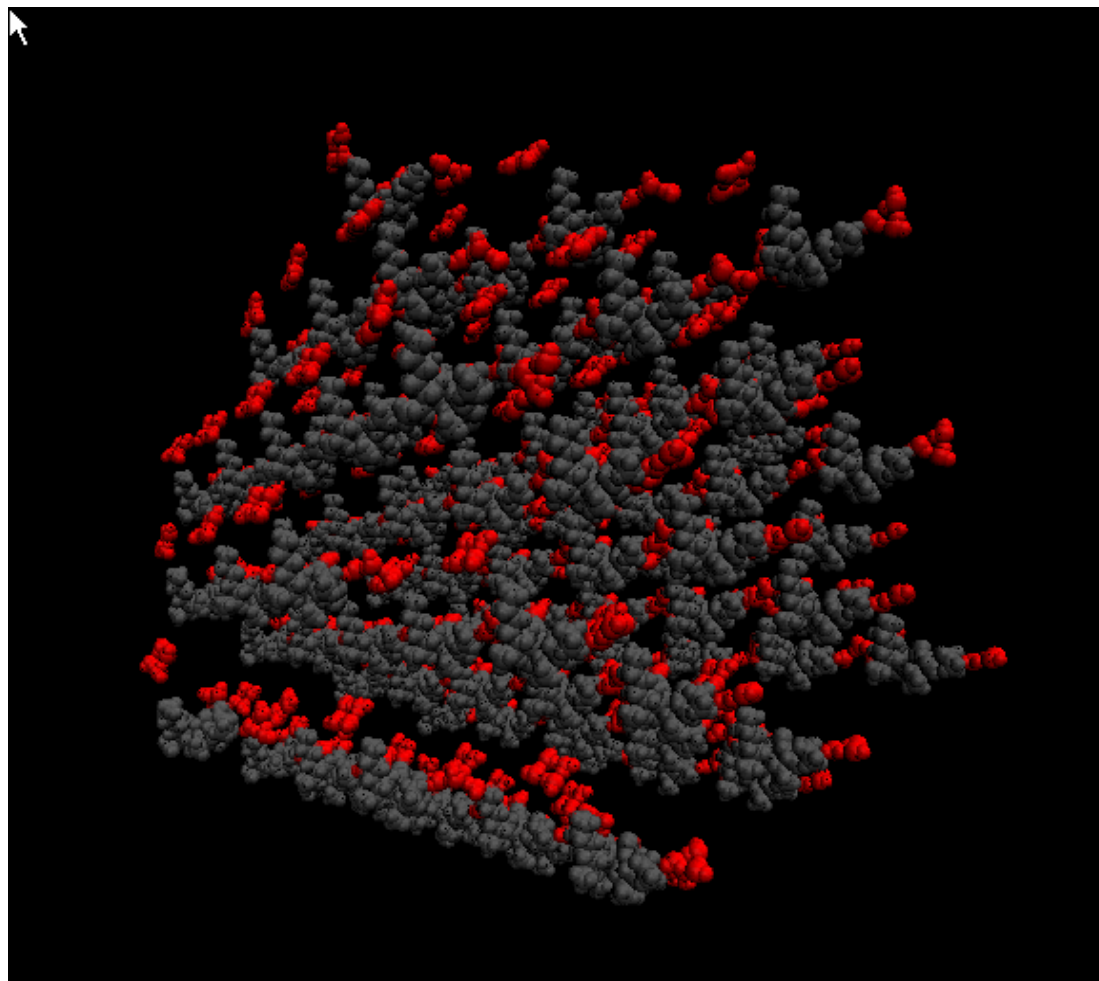
Системы:

№	$N_{\text{АОТ}}$	$N_{\text{вода}}$	$N_{\text{гексан}}$	[АОТ]	[H <sub>2</sub> O]	$w_0$
1	93	930	13273	0,05	0,5	10
2	93	186	13366	0,05	0,5	2
3	57	570	14183	0,03	0,3	10
4*	93	845	13273	0,05	0,45	9
5*	57	670	14183	0,03	0,33	11

\* вода расположена в виде капли

Особенности применения метода молекулярной динамики  
для исследования строения обратных мицелл АОТ

**Формирование обратных мицелл – 1 стадия**



0 нс



10 нс

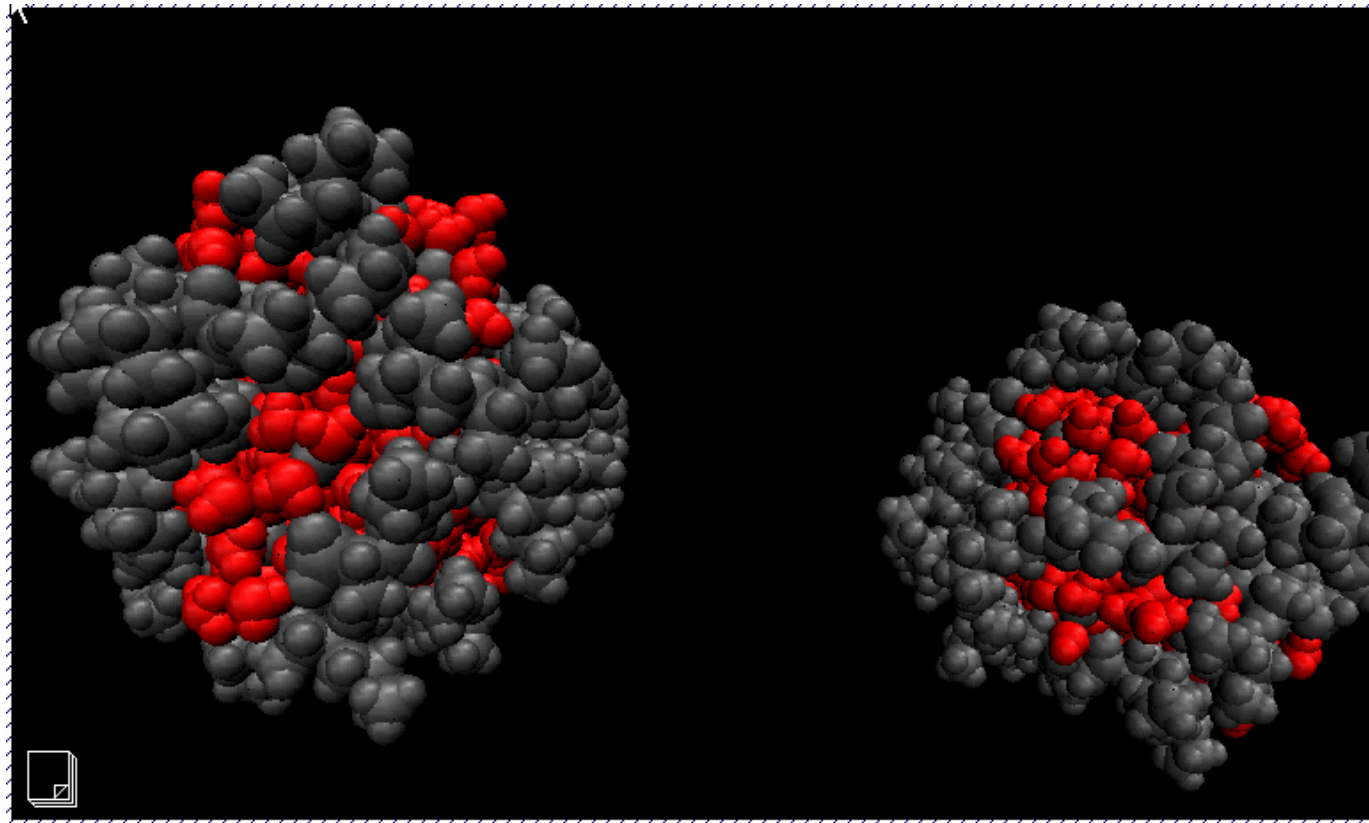


5 нс – время формирования  
мицеллы в  $sc\text{-CO}_2$



Особенности применения метода молекулярной динамики  
для исследования строения обратных мицелл АОТ

**Формирование обратных мицелл – 2 стадии**



10 нс



40 нс

Таруса, 03-05 июня 2009

Особенности применения метода молекулярной динамики  
для исследования строения обратных мицелл АОТ

**Влияние начальных условий**

**1. Концентрация АОТ и воды**

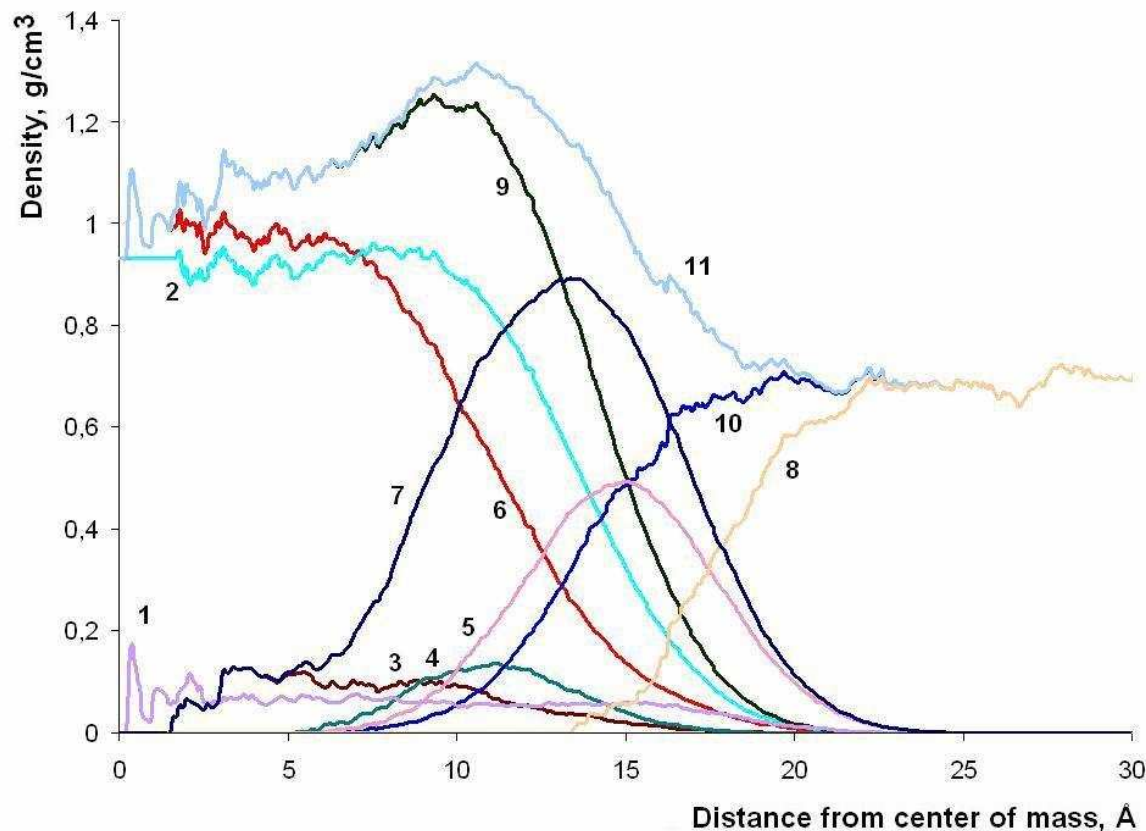
[АОТ] = 0,05 М  
[Н<sub>2</sub>О] = 0,5 М

[АОТ] = 0,03 М  
[Н<sub>2</sub>О] = 0,3 М

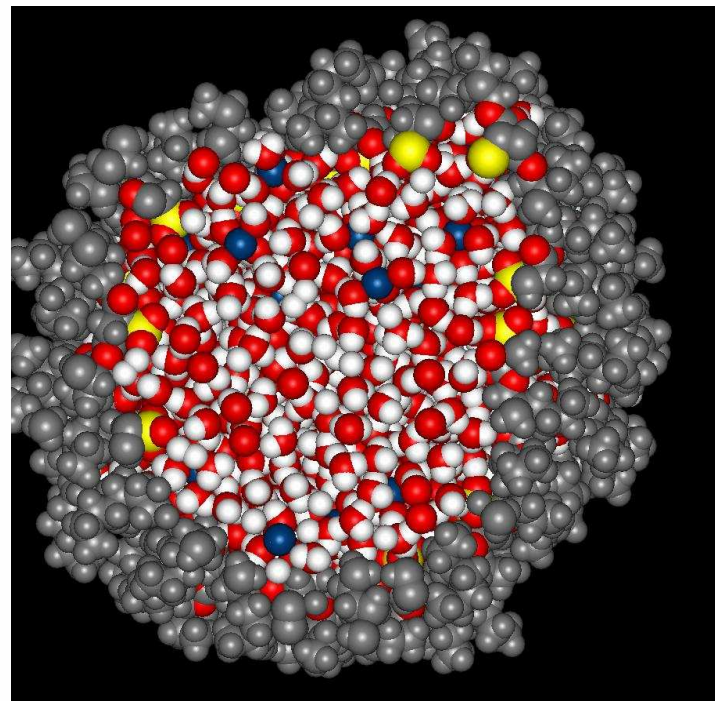
№ ОМ	$\epsilon$	$S_p, \text{Å}^2$	$V_{\text{WAT}}, \text{Å}^3$	$V_p, \text{Å}^3$
1	1	70	30	180
2	1	65	30	200
3	0,9	70	30	210
4	0,8	65	30	190
5	0,9	60	30	210
6	0,8	65	30	200

# Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ

## Строение мицелл



1 – натрий, 2 – кислород, 3 – водород, 4 – сера  
5 – углерод, 6 – вода, 7 – АОТ, 8 – гексан,  
9 – полярные фрагменты, 10 – неполярные  
фрагменты, 11 – общая плотность

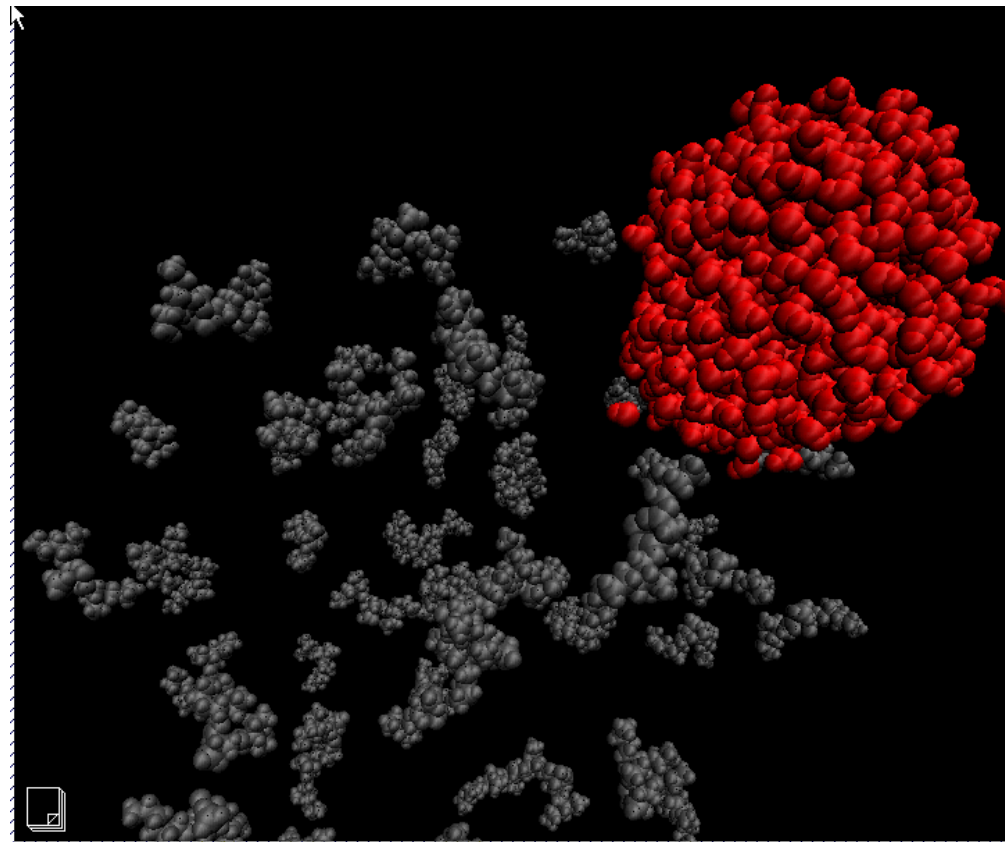


Натрий – синий, сера – жёлтый,  
кислород – красный, водород  
воды – белый, С и Н АОТ - серый

Особенности применения метода молекулярной динамики  
для исследования строения обратных мицелл АОТ

**Влияние начальных условий**

***2. Способ формирования мицеллы***



0 нс

40 нс

## Особенности применения метода молекулярной динамики для исследования строения обратных мицелл АОТ

### **Выводы**

Выбрана наиболее оптимальная стратегия проведения численного эксперимента, которая состоит в том, что пространственное распределение компонентов задается случайным образом.

Показано, что такой подход обеспечивает меньшую зависимость от начальных условий по сравнению с использованием предсформированных обратных мицелл в качестве стартовой геометрии.

Особенности применения метода молекулярной динамики  
для исследования строения обратных мицелл АОТ

**Благодарю за внимание!**

Таруса, 03-05 июня 2009