

Рис. 1. Средняя площадь на молекулу ПДСН (а), расстояние сера-сера (бислой) (б) в зависимости от времени симуляции. Представлены также мгновенные рисунки системы (в).

Результаты МД моделирования. Бислой молекул ПДСН ($C_{15}H_{31}SO_3Na$) в водной среде был построен с помощью разработанного

нами программного кода, где модель молекулы ПДСН была взята из наших предыдущих исследований. Для построенной системы, состоящей из 128 молекул ПДСН и 2251 молекулы воды, была проведена минимизация энергии в 5000 шагов методом наискорейшего спуска с целью удаления высокоэнергетических контактов.

Параметры силового поля молекулы ПДСН были генерированы с помощью сервера Dundee [7], а парциальные заряды были скорректированы согласно [8]. Для молекул воды была использована модель SPC [9], валентные связи удерживались с помощью алгоритма LINCS [10]. Исследования проводились при температурах 323 и 343К. Для исследования фазового перехода было проведено моделирование «отжига» (annealing simulation) с температуры 323 до 343К.

Для контроля давления был применен алгоритм Берендсена [11], а также механизм V-rescale для контроля температуры. Также применялся метод PME [12], ван дер Ваальсовы взаимодействия обрезались на радиусе 1.2 нм. Далее на платформе ArmGrid (<http://www.grid.am>) был проведен ряд параллельных моделирований общей длительностью в 200 нс.

Результаты и обсуждение. На рис.1 приведено изменение средней площади на молекулу ПДСН на поверхности бислоя, а также толщины бислоя. Одновременно с кривыми представлены также мгновенные картинки системы. Как можно видеть, толщина бислоя при $T=323\text{K}$ колеблется в пределах $\sim 2.45 \pm 0.2$ нм и при нагревании системы до 343К уменьшается до значений ~ 2.2 нм. Ранее методом дифракции рентгеновских лучей под малыми углами [2] было установлено, что при малых концентрациях воды толщина бислоя ПДСН имеет значения порядка $d \approx 2.75$ нм, т.е. полученные методом МД результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. В отличие от толщины бислоя, средняя площадь на молекулу ПДСН колеблется в пределах ~ 0.32 нм² и при нагревании достигает величины ~ 0.38 нм².

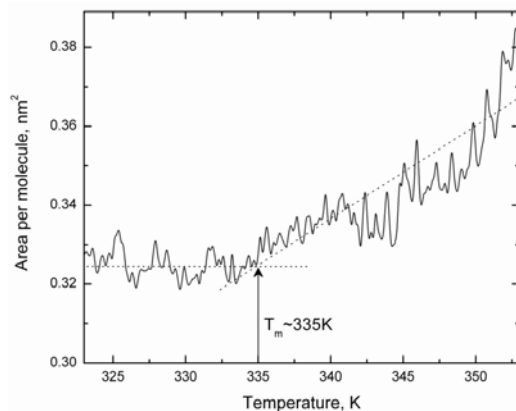


Рис. 2. Средняя площадь на молекулу ПДСН в зависимости от температуры.

С целью визуализации структурных изменений представлены рисунки системы ПДСН/вода при $T=323\text{K}$ и $T=343\text{K}$ (рис. 1). При $T=323\text{K}$ видно наличие «гель»-фазы с взаимопроникающими гидрофобными цепями молекул ПДСН, более известной как гель L_β -фаза. Между тем, увеличение температуры приводит к нарушению упорядоченности углеводородных цепочек внутри бислоя и образованию так называемых «кластерных регионов» [13, 14], т.е. на основании данных компьютерного эксперимента можно предположить, что обычная «гель»-фаза одновременно сосуществует с L_α -фазой.

Изучение особенностей траектории движения молекул внутри бислоя указывает на наличие фазового перехода от «геля» к жидкой структуре. В этом плане было проведено моделирование «отжига» с целью выявить температуру фазового перехода. Как известно, средняя площадь на молекулу достаточно чувствительна к изменениям фазового перехода, по этой причине на рис. 2 представлена кривая изменения средней площади на молекулу ПДСН в зависимости от температуры. Из полученного уклона на кривой была оценена точка фазового перехода, равная приблизительно 335K .

Выводы. Проведено МД моделирование системы ПДСН/вода при двух разных температурах. При фиксированной температуре $T=323\text{K}$ получено наличие «гель»-фазы с взаимопроникающими углеводородными цепочками молекул ПДСН, с толщиной бислоя $\sim 2.45 \pm 0.2\text{нм}$. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными [2]. Повышение температуры до $T=343\text{K}$ приводит к переходу в жидкую структуру с нарушением упорядоченности углеводородных цепей молекул ПДСН, т.е. имеет место фазовый переход «гель»-жидкость. При нагревании толщина бислоя уменьшается, одновременно увеличивается средняя площадь на одну молекулу ПДСН на поверхности бислоя, что приводит к полному беспорядку углеводородных цепей внутри бислоя.

Методом моделирования «отжигом» исследован широкий температурный диапазон и оценена точка фазового перехода. Результаты показали, что фазовый переход происходит при температуре $\sim 335\text{K}$. Анализ основных структурных параметров, полученных МД моделированием, показывает хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Международный научно-образовательный
центр (МНОЦ) НАН РА

А. Г. Погосян

Температурно-зависимые фазовые переходы в системе алкилсульфонат/вода. Молекулярно-динамическое исследование

С помощью метода молекулярной динамики исследованы температурно-зависимые фазовые переходы в системе алкилсульфонат/вода. Для системы, содержащей 128 молекул пентадецилсульфоната натрия и 2251 молекулу воды,

методом моделирования «отжигом» определена точка фазового перехода «гель»-жидкость ($T=335K$). Исследования проводились с использованием программного пакета GROMACS с соединенно-атомным силовым полем. Анализ структурных параметров образующихся бислоев показал достаточно хорошее соответствие полученных результатов с экспериментальными данными.

Ա. Հ. Պողոսյան

Ալկիլսուլֆոնատ/ջուր համակարգերում, ջերմաստիճանից կախված, փուլային անցումների ուսումնասիրությունը մոլեկուլային դինամիկայի մեթոդով

Ուսումնասիրվել են ալկիլսուլֆոնատ/ջուր համակարգում ջերմաստիճանից կախված փուլային անցումները՝ օգտագործելով մոլեկուլային դինամիկայի մեթոդը: 128 նատրիում պենտադեցիլ սուլֆոնատ/2251 ջուր համակարգի համար գրանցվել է «գել»-հեղուկ փուլային անցման ջերմաստիճանը ($T=335K$)՝ օգտագործելով ջերմաստիճանային փոփոխման մոտեցումը: Օգտագործվել է GROMACS ծրագրային փաթեթի «միացյալ» ուժային դաշտը: Կառուցվածքային պարամետրերի վերլուծությունը ցույց է տալիս բավարար համընկնում փորձարարական արդյունքների հետ:

A. H. Poghosyan

Temperature Dependent Phase Transitions in Alkyl Sulfonate/Water Systems. A Molecular Dynamics Study

The temperature dependent phase transitions in alkyl sulfonate/water system were examined using molecular dynamics method. The gel-to-liquid phase transition point ($T=335K$) was identified on system consisting of 128 sodium pentadecyl sulfonate (SPDS) and 2251 water molecules by means of simulated annealing treatment. The GROMACS software package with united atom force field was used. The analysis of the structural parameters shows satisfactory agreement with exiting experimental findings.

Литература

1. *Zana R.* Dynamics of Surfactant Self-Assembles: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases, CRC Press, FL. V. 126, 2005.
2. *Shahinyan A. A.* The role of structural organization of ionic micelles at the mechanism of forming macromolecules in emulsions Yerevan. NAS RA. 1985. 181 p.
3. *Poghosyan A. H., Yeghiazaryan G. A., Gharabekyan H.H., Koetz J., Shahinyan A. A.* - Molecular Simulation 2008. V. 33. P. 1155–1163.
4. *Poghosyan A. H., Arsenyan L. H., Gharabekyan H.H., Koetz J., Shahinyan A.A.* - J.Phys. Chem. B 2009. V.113. P.1303–1310.

5. *Poghosyan A. H., Arsenyan L. H., Gharabekyan H. H., Falkenhagen S., Koetz J., Shahinyan A. A.* - J. Colloid & Interface Sci. 2011. V. 358. P. 175-181.
6. *Poghosyan A. H., Shahinyan A. A.* - Computer Physics Communications. 2009. V. 180. P. 238-240.
7. *Schuettelkopf A. W., van Aalten D.M.F.* - Acta Crystallogr. D. 2004. V. 60. P. 1355-1363.
8. *Huibers P. D. T.* - Langmuir. 1999. V.15. P. 7546-7550.
9. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W. F., Hermans J.* In: Intermolecular Forces. Reidel. Dordrecht. 1981. P. 331-342.
10. *Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C., Fraaije J.* - Journal of Computational Chemistry. 1997. V. 18. P. 1463-1472.
11. *Berendsen H. J. C., Postma J.P.M., van Gunsteren W. F., DiNola A., Haak J. R.* - J. Chem. Phys. 1994. V.81. P. 3684-3690
12. *Darden T., York D., Pedersen L.* - J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089-10092.
13. *Poghosyan A. H., Gharabekyan H.H., Shahinyan A. A.* - IJMP C. 2007. V. 18. P. 73-89.
14. *Poghosyan A. H., Arsenyan L.H., Shahinyan A.A.* - Langmuir. 2013. V. 29. P. 29-37.