

УДК 544.77.022.532+544.723.23+004.942

## ИЗУЧЕНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ИОНА ТЕТРАПРОПИЛАММОНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В. С. Фарафонов, А. В. Лебедь

Методом молекулярно-динамического моделирования изучено поведение иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия. Обнаружен факт прочной адсорбции иона на поверхности мицеллы. Вычислен коэффициент диффузии иона в чистой воде и на поверхности мицеллы. Установлено снижение подвижности иона после адсорбции.

**Ключевые слова:** додецилсульфат натрия, тетрапропиламмоний, мицелла, адсорбция, молекулярно-динамическое моделирование, коэффициент диффузии.

### Введение

Известно, что в мицеллярных растворах изменяются свойства растворенных веществ. Характерными примерами являются изменение скоростей реакций между веществами, сдвиг протолитических равновесий, изменение спектров поглощения красителей и др. В частности, имеется обширный массив экспериментальных данных по влиянию мицеллярных сред на сдвиг протолитических и таутомерных равновесий различных индикаторных красителей, прежде всего трифенилметанового и ксантенового рядов [1]. Обнаруженные закономерности трактуются с привлечением представлений о локализации молекул красителя в определенной части двойного электрического слоя мицелл и соответствующем влиянии электрического потенциала на сдвиг равновесий. Однако экспериментальное изучение особенностей локализации молекул красителя в мицеллах либо чрезвычайно затруднено, либо невозможно. Поэтому для подробного изучения этого вопроса имеет смысл использовать молекулярно-динамическое (МД) моделирование, позволяющее отслеживать как геометрические, так и динамические параметры каждого компонента моделируемой системы. Несмотря на то, что МД моделированию растворов ПАВ посвящено значительное количество литературы, исследований поведения других молекул в этих растворах немного. В связи с этим нами запланировано изучение особенностей адсорбции ряда индикаторных красителей на поверхности мицелл ионогенных ПАВ методом молекулярно-динамического моделирования. Данная работа является вступительной частью такого исследования. Целью работы является подтверждение адекватности используемых потенциальных моделей и параметров моделирования на примере МД исследования «самосборки» мицеллы и адсорбции катиона поверхностью мицеллы анионного ПАВ. В работе представлены результаты МД исследования самоорганизации мицеллы додецилсульфата натрия  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  (далее ДСН) в водном растворе и адсорбции иона тетрапропиламмония  $N(C_3H_7)_4^+$  (далее  $NPr_4^+$ ) на поверхности мицеллы.

Следует отметить, что системы похожего состава (мицеллы додецилсульфатов  $NMe_4^+$ ,  $NEt_3^+$ ,  $NPr_4^+$  и  $NBu_4^+$ ) были изучены с помощью МД моделирования в недавней статье Liu и др. [2]. Авторы получили распределение ионов вокруг мицеллы, размеры мицеллы и многие другие характеристики системы. Однако в ней не изучались динамические свойства ионов, такие как коэффициент диффузии, которым в первую очередь посвящена данная статья.

### Потенциальные модели

На сегодняшний день уже имеется значительное число работ, посвященных исследованию растворов ДСН с помощью МД моделирования. Детализация, с которой в них описан ион  $DS^-$ , варьируется от моделей, в которых каждый атом задан явно, до моделей с объединенными атомами (где группы  $CH_2$  и  $CH_3$  представлены одним псевдоатомом) и coarse-grained моделей (где один псевдоатом соответствует 3-4 группам). Сравнительный обзор этих потенциальных моделей приведен в [3]. В подавляющем большинстве работ использовались либо модели coarse-grained, либо модели с объединенными атомами. Такие упрощенные модели обеспечивают значительное ускорение расчетов (поскольку ячейка для моделирования очень большая и содер-

жит десятки тысяч атомов), однако их использование не гарантирует корректное воспроизведение взаимодействий растворенное вещество–ПАВ. Поэтому в настоящей работе (и в планируемых будущих исследованиях) мы приняли решение использовать полноатомную модель иона  $DC^-$ , в которой также предусмотрена возможность вращения частей молекулы вокруг ковалентных связей. В литературе на сегодняшний день имеется несколько работ, где используются потенциальные модели иона  $DC^-$ , отвечающие таким требованиям. Указанные модели очень похожи и имеют лишь небольшие отличия, все они созданы на основе широко используемого силового поля AMBER [4]. Это силовое поле тщательно оптимизировано для моделирования органических веществ и биомолекул в водных растворах, и корректно воспроизводит их свойства. Нами была выбрана модель, параметры которой приведены в [5] (точечные заряды на атомах перечислены в [3]). Параметры иона  $Na^+$ , совместимые с этой моделью  $DC^-$ , также взяты из [5]. Для молекул воды применялась модель SPC/E.

Для обеспечения совместимости, модель для иона  $NPr_4^+$  было предпочтительным не брать из литературы, а получить ее таким же способом, как и модель иона  $DC^-$ . В дальнейшем по такому алгоритму можно будет строить однотипные согласованные модели для молекул (ионов) других ПАВ и красителей, в т.ч. для тех, для которых нет литературных данных. Отметим, что аналогичный подход использовался и в [2].

Для построения модели  $NPr_4^+$  была выполнена квантово-химическая оптимизация геометрии иона методом DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP в базисном наборе 6-31G. Этот относительно небольшой базисный набор воспроизводит геометрию иона с достаточной для МД моделирования точностью при небольших вычислительных затратах. Влияние растворителя (воды) было учтено с помощью модели поляризуемого континуума (PCM). Полученные длины связей приведены в табл. 1 ( $C_\alpha$  обозначены атомы C, связанные с атомом N). Валентные углы были приняты тетраэдрическими ( $109.5^\circ$ ). Затем при оптимальной геометрии иона в расширенном базисном наборе 6-31+G(d) были вычислены распределения электронной плотности и электростатического потенциала в занимаемом ионом пространстве. Описанные расчеты велись в программе FireFly [6] (основана на исходном коде GAMESS (US) [7]). На основе этих данных методом RESP [8] были вычислены точечные заряды на атомах (табл. 2;  $C_\beta$  обозначен второй от атома N атом C,  $C_\gamma$  — третий). Сущность метода заключается в том, чтобы путем размещения точечных зарядов воспроизвести заданное распределение электростатического потенциала с минимальной погрешностью. При вычислении было наложено требование равенства точечных зарядов на химически эквивалентных атомах. Назначенные атомам иона типы из силового поля AMBER также приведены в табл. 2.

**Таблица 1.** Длины связей в потенциальной модели иона  $NPr_4^+$ .

Связь	Длина, нм
N– $C_\alpha$	0.153
$C_\alpha$ –C	0.153
$C_\alpha$ –H	0.109
C–C	0.153
C–H	0.109

**Таблица 2.** Параметры атомов в потенциальной модели иона  $NPr_4^+$ .

Атом	Тип атомов в AMBER	Точечный заряд, $e$
N	N3	0.0336
$C_\alpha$	CT	0.0213
H при $C_\alpha$	HP	0.0594
$C_\beta$	CT	0.078
H при $C_\beta$	H1	0.0162
$C_\gamma$	CT	-0.1328
H при $C_\gamma$	H1	0.0413

### Параметры и порядок моделирования

Моделирование состояло из трех этапов: самосборка мицеллы, уравнивание и три продуктивных прогона. Использовался программный пакет GROMACS 5.0 [9], одним из отличительных качеств которого является тщательная оптимизация для расчетов систем с большим числом частиц. На всех этапах использовались периодические граничные условия, временной шаг составлял 2 фс, электростатические взаимодействия рассчитывались методом PME, температура поддерживалась равной 298 К при помощи термостата Берендсена. Радиусы обрезания электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий равнялись 1.0 нм.

Исходная конфигурация системы представляла собой заполненную водой кубическую ячейку с ребром 7.2 нм. В ней на равных интервалах были размещены 80 ионов  $\text{DS}^-$  и  $\text{Na}^+$ , образуя прямоугольный слой (рис. 1А). Выбор числа молекул ПАВ обусловлен следующими соображениями. Как следует из литературы, при моделировании «самосборки» мицелл, в состав мицеллы входят все помещенные в МД ячейку молекулы (ионы) ПАВ, причем такой результат получается для разных ПАВ и не зависит от уровня используемых потенциальных моделей. Таким образом, агрегационное число (АЧ) ПАВ в мицелле автоматически равно числу взятых для моделирования молекул (ионов) ПАВ. Экспериментальные данные для ДСН [10] свидетельствуют, что при концентрациях, не слишком превышающих ККМ, АЧ составляет 55-70, а форма мицеллы близка к сферической. Именно поэтому в подавляющем большинстве МД исследований мицелл ДСН используют АЧ из этого интервала (чаще всего 60). В нашем исследовании размер МД ячейки и число молекул воды соответствовали концентрации ПАВ около 0,1 моль/л (для сравнения, ККМ ДСН составляет 0,0087 моль/л [4]), а концентрация добавленной соли составила около 1.3 ммоль/л. В [10] показано, что в таких условиях АЧ достигает 80, что и послужило основанием для нашего выбора исходного числа молекул ПАВ.

На первом этапе система моделировалась при постоянном давлении в течение 5 нс (использовался баростат Берендсена), что оказалось достаточным для самопроизвольной сборки ионов  $\text{DS}^-$  в мицеллу. На втором этапе полученная мицелла с окружающей ее водой были помещены в большую ячейку воды с ребром 11 нм. Затем были добавлены ионы  $\text{NPr}_4^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Число молекул воды составляло более 42 тысяч. Система моделировалась при постоянном давлении в течение 1 нс для уравнивания. Из конечной конфигурации путем генерации случайных скоростей были получены еще две конфигурации, которые затем также уравнивались 1 нс.

Полученные три конфигурации стали исходными для трех продуктивных прогонов. Они проводились при постоянном объеме в течение 15–30 нс. Большие длительности прогонов обусловлены низкой подвижностью исследуемого иона и спецификой вычисления коэффициента диффузии (см. ниже).

Для вычисления характеристик иона  $\text{NPr}_4^+$  в растворе без мицеллы также было проведено моделирование одиночного иона в ячейке воды с ребром 6.5 нм в течение 5 нс при тех же параметрах, что и описанные выше моделирования.

### Результаты и обсуждение

Известно, что мицеллы ПАВ с повышенным числом агрегации имеют несферическую форму. До некоторого предела АЧ (как правило, несколько сотен) эта форма является компактной и напоминает эллипсоид. Для оценки формы образованной в результате самосборки мицеллы были вычислены ее размеры (в направлении главных осей инерции). Они составили в среднем  $5.2 \times 4.6 \times 3.8$  нм, что соответствует компактной упаковке и согласуется с экспериментальными данными [10].

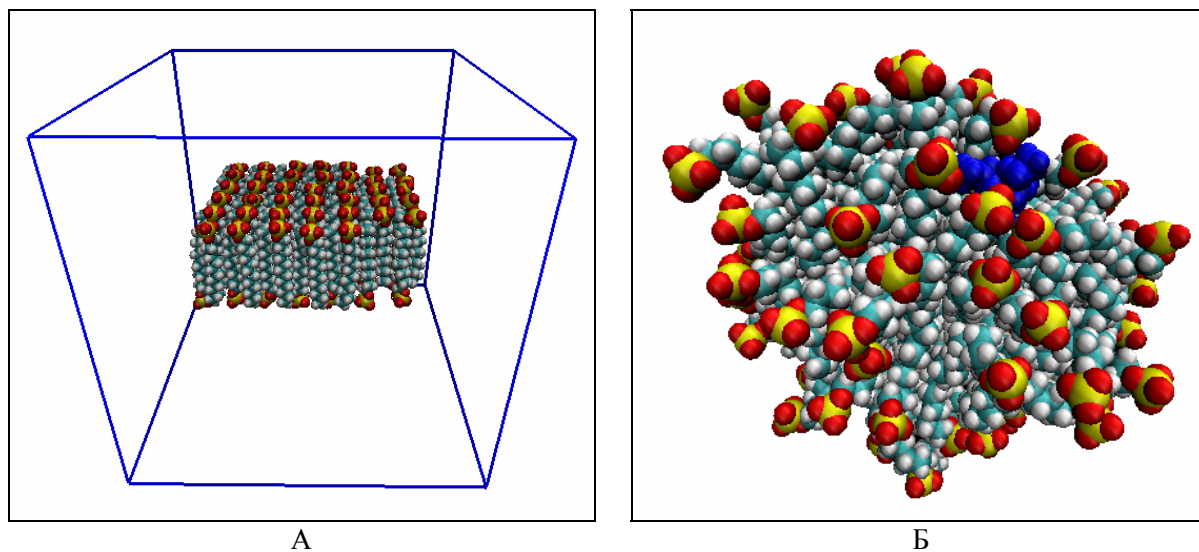
Чтобы выяснить локализацию иона относительно мицеллы, была построена зависимость расстояния от центра масс иона до поверхности мицеллы от времени (рис. 2). Расстояние до поверхности вычислялось как расстояние до ближайшего атома, принадлежащего иону  $\text{DS}^-$ . Видно, что в течение некоторого времени (1–15 нс, в зависимости от начальной конфигурации) ион движется в растворе на удалении от мицеллы, затем он приближается к мицелле и все последующее время остается на расстоянии  $d = 0.21$  нм от нее. Продуктивный прогон останавливался, когда ион оставался на таком расстоянии более 13 нс. Поскольку в используемых потенциальных моделях ван-дер-Ваальсовы взаимодействия описаны потенциалом Леннарда-Джонса,

минимальное расстояние между двумя атомами, при котором они начинают отталкиваться, вычисляется по формуле

$$d_0 = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \cdot 2^{1/6}, \quad (1)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — параметры потенциала Леннард-Джонса для этих атомов. Для атомов Н в  $\text{NPr}_4^+$  и  $\text{ДС}^-$   $d_0 = \frac{0.247 \text{ нм} + 0.265 \text{ нм}}{2} \cdot 2^{1/6} = 0.29 \text{ нм}$ . Сравнение  $d$  с  $d_0$  показывает, что ион  $\text{NPr}_4^+$  прибли-

жается к мицелле вплотную, без промежуточного слоя воды, преодолевая межмолекулярные силы отталкивания. Это свидетельствует об адсорбции  $\text{NPr}_4^+$  в слое Штерна мицеллы ДСН (рис. 1Б). В свою очередь то, что ион не десорбируется в течение длительного времени, говорит о значительной энергетической выгоды адсорбции.



**Рисунок 1.** А: Начальная конфигурация для самосборки мицеллы; Б: Адсорбированный на мицелле ДСН ион  $\text{NPr}_4^+$  (выделен синим цветом). Другие ионы и вода не показаны.

Для оценки подвижности иона после адсорбции был вычислен его коэффициент диффузии и сопоставлен с таковым в чистой воде. Для этого использовалось уравнение Эйнштейна:

$$\langle (\Delta r(t))^2 \rangle = 6Dt, \quad (2)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $t$  — интервал времени,  $\Delta r(t)$  — среднее смещение частицы за интервал  $t$ . Из него следует, что зависимость  $\langle (\Delta r(t))^2 \rangle$  линейна, а искомый коэффициент является ее угловым коэффициентом, умноженным на 6. Однако зависимости, полученные из результатов МД моделирования, как правило, имеют изгибы при больших  $t$ . Поэтому для вычисления  $D$  используются только начальные участки зависимостей, близкие к прямой линии. В работе использовался участок 100–800 пс для частицы в чистой воде и на поверхности мицеллы и 100–400 пс для частицы до адсорбции (этот расчет возможно провести только по короткому интервалу, потому что адсорбция происходит относительно быстро). Полученные зависимости приведены на рис. 3, значения  $D$  — в табл. 3.

**Таблица 3.** Коэффициенты диффузии иона  $\text{NPr}_4^+$  в разных условиях.

Условия	Чистая вода	Раствор ДСН (до адсорбции)	Поверхность мицеллы
$D, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	1.2	1.0	0.2

Видно, что коэффициент диффузии иона в мицеллярном растворе до адсорбции близок к таковому в чистой воде, что свидетельствует о практически свободном движении иона. Некоторое замедление объясняется наличием в растворе ионов  $\text{Na}^+$  в большой концентрации. После адсорбции коэффициент диффузии уменьшается в 5 раз.

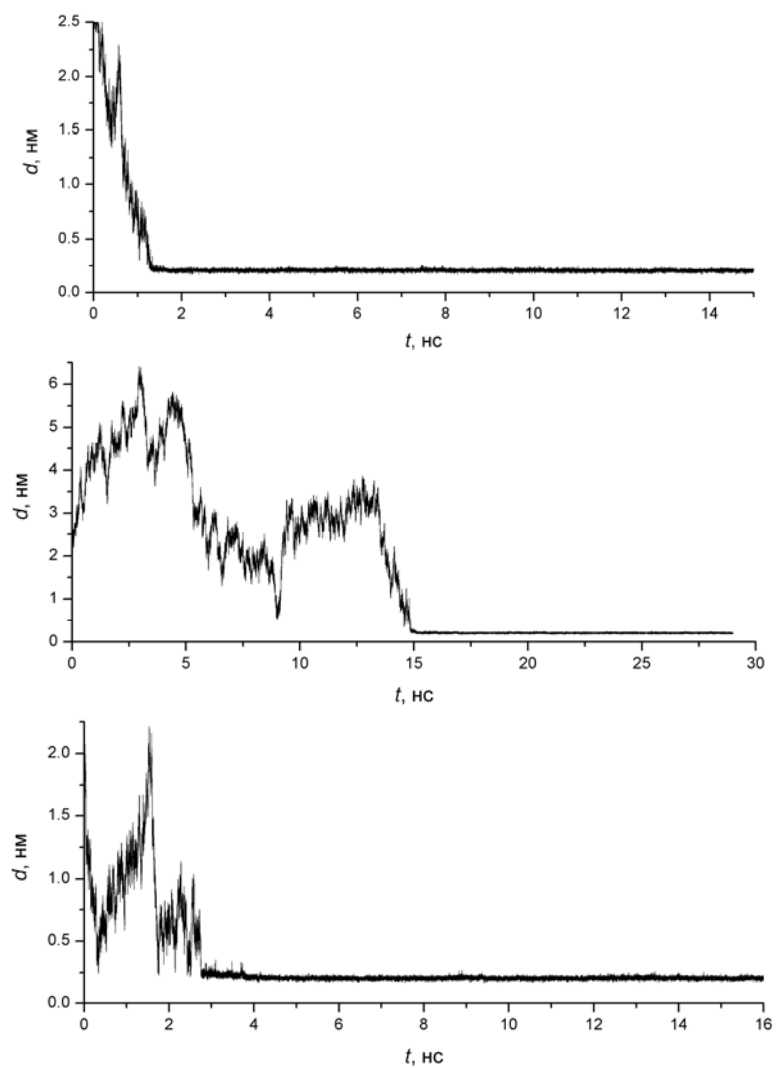


Рисунок 2. Зависимость расстояния ион–мицелла от времени для трех продуктивных прогонов.

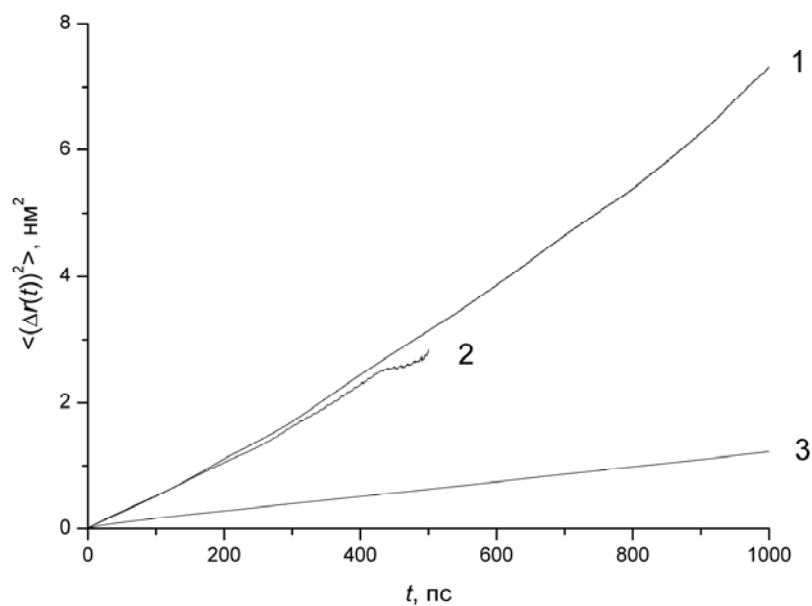


Рисунок 3. Зависимость среднеквадратичного смещения иона  $\text{NPr}_4^+$  от времени в разных условиях. 1 — в чистой воде; 2 — в мицеллярном растворе до адсорбции; 3 — на поверхности мицеллы (усреднение по трем продуктивным прогонам).

### Выводы

Методом молекулярно-динамического моделирования изучено поведение иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия. Обнаружено, что ион прочно адсорбируется на поверхности мицеллы (в ее слое Штерна). При этом подвижность иона значительно снижается.

Полученные результаты подтверждают адекватность использованного подхода и потенциальных моделей. В будущем предполагается провести подобное исследование поведения других частиц (в частности, молекул трифенилметановых и бетаиновых красителей) в мицеллярных растворах ДСН и других ПАВ.

### Литература

1. Мchedlov-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. // Харьков: Издательство Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. 2004. 326 с.
2. Liu G., Zhang H., Liu G., Yuan S., Liu C. Tetraalkylammonium interactions with dodecyl sulfate micelles: a molecular dynamics study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol.18. P.878-885.
3. Roussel G., Michaux C., Perpete E.A. Multiscale molecular dynamics simulations of sodium dodecylsulfate micelles: from coarse-grained to all-atom resolution. // *J. Mol. Model.* 2014. Vol.20. P.2469.
4. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A. Development and Testing of a General Amber Force Field. // *J. Comput. Chem.* 2004. Vol.25, No.9. P.1157–1174.
5. Yan H., Yuan S.L., Xu G.Y., Liu C.B. Effect of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> Ions on Surfactant Solutions Investigated by Molecular Dynamics Simulation. // *Langmuir.* 2010. Vol.26, No.13. P.10448-10459.
6. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
7. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol.14. P.1347–1363.
8. Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W., Kollman P.A. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model. // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol.97, No.40. P.10269–10280.
9. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Pall S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E.. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. // *SoftwareX.* 2015. Vol.1–2. P.19–25.
10. Grieser F., Drummond C.J. The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques. // *J. Phys. Chem.* 1988. Vol.92. P.5580-5593.

### References

1. Mchedlov-Petrosyan N.O. Differencirovanie sily organicheskikh kislot v istinnyh i organizovannyh rastvorah. // Harkov: Izdatelstvo Harkovskogo nacionalnogo universiteta imeni V.N. Karazina. 2004. 326 s.
2. Liu G., Zhang H., Liu G., Yuan S., Liu C. Tetraalkylammonium interactions with dodecyl sulfate micelles: a molecular dynamics study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol.18. P.878-885.
3. Roussel G., Michaux C., Perpete E.A. Multiscale molecular dynamics simulations of sodium dodecylsulfate micelles: from coarse-grained to all-atom resolution. // *J. Mol. Model.* 2014. Vol.20. P.2469.
4. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A. Development and Testing of a General Amber Force Field. // *J. Comput. Chem.* 2004. Vol.25, No.9. P.1157–1174.
5. Yan H., Yuan S.L., Xu G.Y., Liu C.B. Effect of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> Ions on Surfactant Solutions Investigated by Molecular Dynamics Simulation. // *Langmuir.* 2010. Vol.26, No.13. P.10448-10459.
6. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. // J. Comput. Chem. 1993. Vol.14. P.1347–1363.
- Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W., Kollman P.A. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model. // J. Phys. Chem. 1993. Vol.97, No.40. P.10269–10280.
- Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Pall S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E.. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. // SoftwareX. 2015. Vol.1–2. P.19–25.
- Grieser F., Drummond C.J. The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques. // J. Phys. Chem. 1988. Vol.92. P.5580-5593.

*Поступила до редакції 10 березня 2016 р.*

В.С. Фарафонов, О.В. Лебідь. Вивчення локалізації іона тетрапропіламонію у мицелярному розчині додецилсульфату натрію методом молекулярно-динамічного моделювання.

Методом молекулярно-динамічного моделювання вивчена поведінка іона тетрапропіламонію у мицелярному розчині додецилсульфату натрію. Виявлений факт міцної адсорбції іона на поверхні мицели. Обчислений коефіцієнт дифузії іона у чистій воді та на поверхні мицели. Встановлено зниження рухливості іона після адсорбції.

**Ключові слова:** додецилсульфат натрію, тетрапропіламоній, мицела, адсорбція, молекулярно-динамічне моделювання, коефіцієнт дифузії.

V.S. Farafonov, A.V. Lebed. Investigating localization of a tetrapropylammonium ion in a micellar solution of sodium dodecylsulfate by means of molecular dynamics simulation.

Localization of a tetrapropylammonium ion in a micellar solution of sodium dodecylsulfate has been investigated by means of molecular dynamics simulation. Strong adsorption of the ion on the micelle surface was revealed. Diffusion coefficient of the ion in pure water and on the micelle surface were calculated. Decreasing the mobility of the ion after adsorption was found.

**Keywords:** sodium dodecylsulfate, tetrapropylammonium, micelle, adsorption, molecular dynamics simulation, diffusion coefficient.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016