

УДК 661.184:53.082.4

А.А. Шагинян, Л.Г. Арсенян, А.Г. Погосян

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИОТРОПНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА ПРИ ПОМОЩИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Բանալի բաներ՝ համակարգչային գիտափորձ, մոլեկուլային դինամիկա, սիմուլյացիա, լիոտրոպ հեղուկ բյուրեղ:

Ключевые слова: компьютерный эксперимент, молекулярная динамика, симуляция, лиотропный жидкий кристалл.

Keywords: computer experiment, molecular dynamics, simulation, lyotropic liquid crystal.

Проведено 500 нс молекулярно-динамическое (МД) исследование лиотропного жидкого кристалла, состоящего из плоских мицелл пентадецилсульфоната натрия (ПДСН). Методом компьютерного эксперимента получены важные параметры, характеризующие динамическую структуру лиотропных жидких кристаллов. Установлено хорошее соответствие между данными полученными компьютерным и физическим экспериментами.

Введение. С конца прошлого столетия в экспериментальную науку начали внедряться новые методы исследования, обобщенно именуемые «**компьютерным экспериментом**», а темпы его развития продолжают стремительно расти.

Исследования ученых последних лет показали, что методы и возможности «**компьютерного эксперимента**», можно эффективно использовать для исследования структуры и свойств многокомпонентных молекулярных систем в динамике. В этом плане применение метода «**компьютерного эксперимента**» может в частности стать перспективным для изучения **динамических свойств и структуры жидких кристаллов (ЖК)**, в том числе **лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК)**. Для этого созданы и развиваются специализированные алгоритмы и инструменты расчета, наиболее распространенным из которых является метод «**молекулярной динамики**» (МД).

Совместное применение методов физического и компьютерного экспериментов могут стать взаимодополняющими и могут быть источником получения совершенно новых знаний о строении и свойств сложных молекулярных систем.

Целью настоящей статьи является исследование молекулярной структуры и динамических свойств ЛЖК при помощи компьютерного эксперимента, с применением метода молекулярной динамики (МД), с сопоставлением с данными рентгеноструктурного анализа и других физических методов.

В данной работе впервые сделана попытка с применением компьютерного эксперимента расшифровать структуру лиотропной системы поверхностно-активного вещества (ПАВ) -вода на примере системы пентадецилсульфоната натрия ($C_{15}H_{31}SO_3Na$)-вода

Методы исследования. При изучении динамической структуры и свойств ЛЖК использованы следующие методы, подходы и пакеты программ:

- для моделирования движения молекул и атомов использован метод МД;
- равновесную конфигурацию системы определили методом минимизации свободной энергии системы, с учетом силовых полей функционирующих в ней;
- машинные расчеты проводились при помощи пакета программ GROMACS,
- компьютерные эксперименты проводились на “АрмГриде”, на 50 процессорах Xeon 3.06GHz.

Компьютерный эксперимент проводилось для двух отдельных систем. Изначально была построена и симулирована в течении 10 нс физического времени система, состоящая из 512 молекул ПДСН и приблизительно 9000 молекул воды. После чего, с целью выяснения зависимости структуры и свойств системы от ее физических размеров, была построена меньшего поразмера система, состоящая из 64 молекул ПДСН и приблизительно 1200 молекул воды. Для второй системы симуляция проводилась в течение 50 нс. Отметим, что в обоих случаях весовое соотношение концентраций воды и ПДСН одинакова и равняется: $C_{\text{вода}}/C_{\text{ПДСН}}=1$, что количественно означает присутствие 18 молекул воды на одну молекулу ПДСН.

Для построения моделей систем ПДСН-вода, сначала на основе теоретических и экспериментальных данных, используя компьютерную программу Hyperchem (HypercubeInc.) [1] была построена модель одной молекулы ПДСН с противоионом – атомом натрия (рис. 1). После построения модели отдельной молекулы ПДСН, с помощью, разработанного нами ранее, программного пакета Mdesigner [2], методом репликации этой молекулы были получены системы из 512 и 64 молекул ПДСН в виде плоских мицелл, с тем же количеством противоионов соответственно.

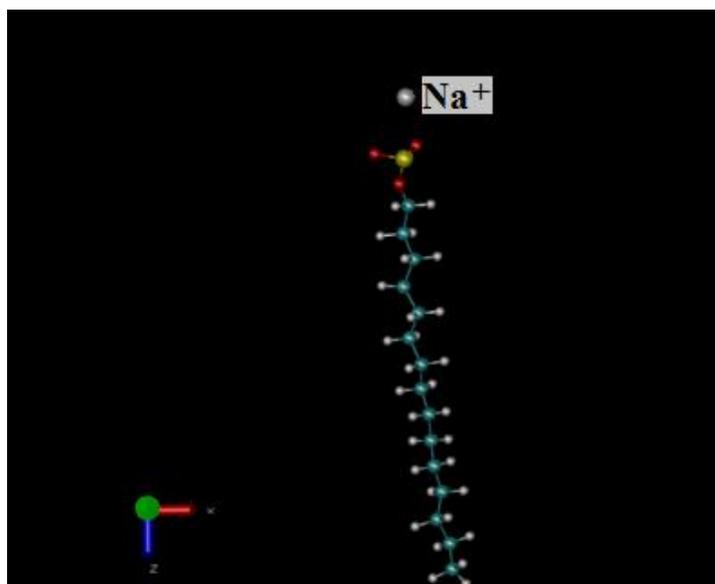


Рис.1. Модель молекулы ПДСН с противоионом – Na^+

Следующим шагом было помещение плоских мицелл в водную среду, состоящую из моделей молекул воды типа TIP3P [3]. Симуляции обеих систем проводились в ансамбле NPT, в одинаковых условиях – при постоянной температуре $T = 300\text{K}$ и постоянном нормальном давлении 1 ат. Изначально для обеих систем была проведена симуляция в течение около 300 пс в ансамбле NVT, при постоянном объеме. Контроль постоянной температуры производился динамикой Ланжевина (Langevindynamics) [4], с коэффициентом разгрузки (damping-coefficient) 5ps^{-1} . Для контроля постоянного давления был использован Langevin piston Nose-Hoover method [5]. При вычислении энергии несвязанных электростатических взаимодействий использовался метод PME, с точностью до 10^{-6} , а между парами атомов радиус обрезания был установлен в 14 \AA . Координаты и скорости атомов записывались с интервалом 0.1 нс, а визуальное представление систем реализовывалось с помощью программного пакета VMD. Минимизация свободной энергии систем и симуляция проводились используя программу NAMD, с силовым полем CHARMM27 [6], на параллельном компьютерном кластере, работающем с операционной системой Linux. Парциальные заряды силового поля для молекулы ПДСН были генерированы с помощью сервера Dundee PRODRG [7].

После симуляций были вычислены динамические изменения величин некоторых структурных параметров, такие как толщина плоской мицеллы, межплоскостное расстояние системы, площадь приходящая на одну молекулу ПДСН на поверхности мицеллы. Результаты компьютерного эксперимента были сопоставлены с результатами, полученными физическим экспериментом. Были иссле-

дованы также величины некоторых микроскопических параметров, получение которых физическим экспериментом в данный момент невозможно.

Суть МД симуляции состоит в нахождении минимума свободной энергии, то есть равновесного состояния системы. При использовании пакета программ NAMD величина энергии на каждом шаге интегрирования записывается в специальный файл.

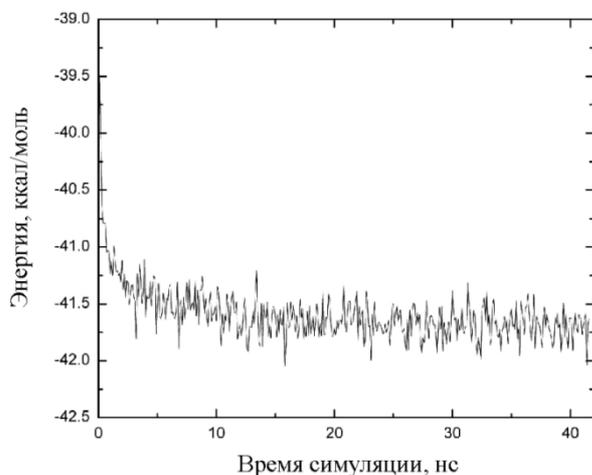


Рис. 2. Зависимость свободной энергии системы ПДСН/вода, от времени симуляции.

На рис.2. представлена кривая изменения свободной энергии системы ПДСН/вода, процессе симуляции. Как видно из рисунка, свободная энергия системы в процессе симуляции уменьшается и начиная с 15-20 нс практически остается постоянной. Следовательно можно полагать, что после 15-20 нс симуляции система ПДСН/вода находится практически в равновесном состоянии.

Результаты и их обсуждение. На рисунках 3 и 4 представлена динамика изменений свободных энергий для систем с 512 и 64 молекулами ПДСН соответственно. Из рисунков видно, что для системы состоящей из 512 молекул ПДСН минимум энергии еще не достигнут так как в течении всего времени симуляции имеет место непрерывно уменьшающийся градиент энергии, в то время как для системы 64-ПДСН после начального уменьшения, начиная с 22 нс симуляции средняя величина свободной энергии остается практически неизменным, то есть можно сказать, что после 22 нс симуляции достигается равновесное или некое устойчивое состояние системы. В дальнейшем данный факт подтвердится также при обсуждении ряда других параметров системы.

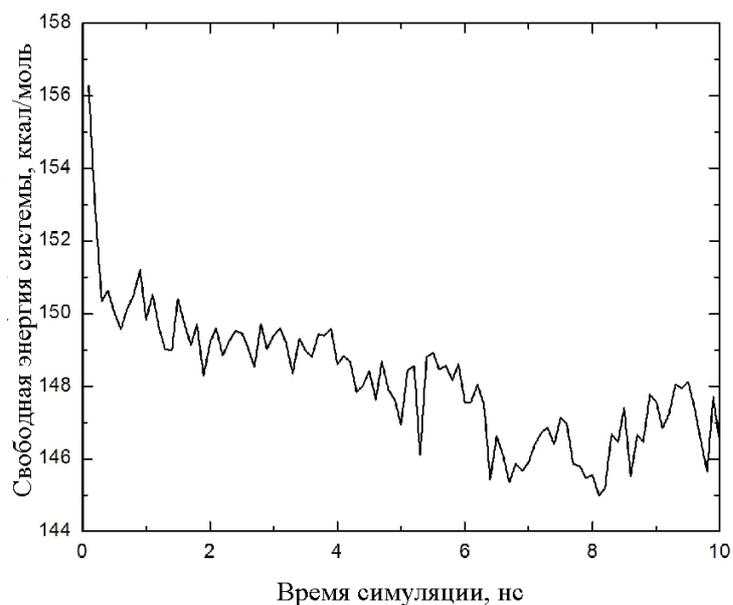


Рис. 3. Зависимость свободной энергии системы мицелла/вода от времени симуляции. Мицеллы состоят из 512 молекул ПДСН.

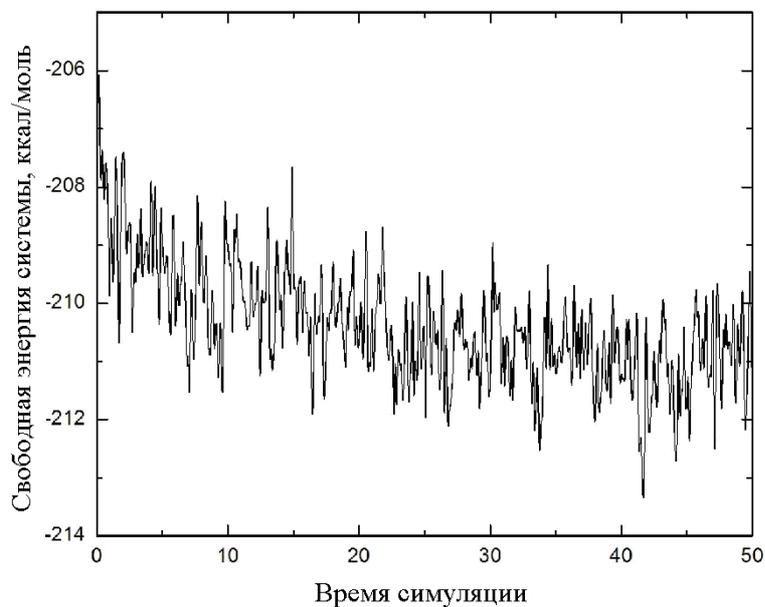


Рис. 4. Зависимость свободной энергии системы мицелла/вода от времени симуляции. Мицеллы состоят из 64 молекул ПДСН.

Важнейшим макропараметром лиотропной системы, получаемым физическим экспериментом, является межплоскостное расстояние (или суммарная толщина плоской мицеллы и межмицеллярного водного прослоя).

В компьютерном эксперименте межплоскостное расстояние определялось из данных изменения средней величины толщины повторяющихся структурных единиц в направлении оси z , и так как изначально построение системы велось таким образом, что нормаль к поверхности плоской мицеллы совпадает с направлением оси z , то межплоскостное расстояние представляет собой суммарную толщину плоской мицеллы и межмицеллярного водного прослоя. Динамика изменения межплоскостного расстояния при $T = 300\text{K}$ для систем с 512 и 64 молекулами ПДСН представлена на рисунках 5 и 6. Как видно из рисунков в обоих случаях, в процессе симуляции имеет место увеличение межплоскостного расстояния. При этом, если для системы с 512 молекул ПДСН после 10 нс симуляции эта величина принимает значения 91-92 Å, то для системы с 64 молекулами ПДСН после 50 нс симуляции она становится равной 97-98 Å.

Для понимания причин увеличения межплоскостного расстояния, была определена толщина плоской мицеллы, то есть среднее расстояние между полярными группами молекул ПДСН, расположенных на противоположных поверхностях мицеллы, в направлении оси z . Вычисление проводится следующим образом: для каждого из половин мицеллы, по оси z , определяется некая средняя плоскость на которой в среднем расположены атомы серы полярных групп молекул ПДСН и за тем вычисляется расстояние между этими поверхностями как $Z_{\text{верх}} - Z_{\text{ниж}}$. В качестве величины толщины плоской мицеллы на каждом временном шаге расчета определяется величина $Z_{\text{верх}} - Z_{\text{ниж}}$. Таким образом определяется толщина плоской мицеллы как функция от времени симуляции.

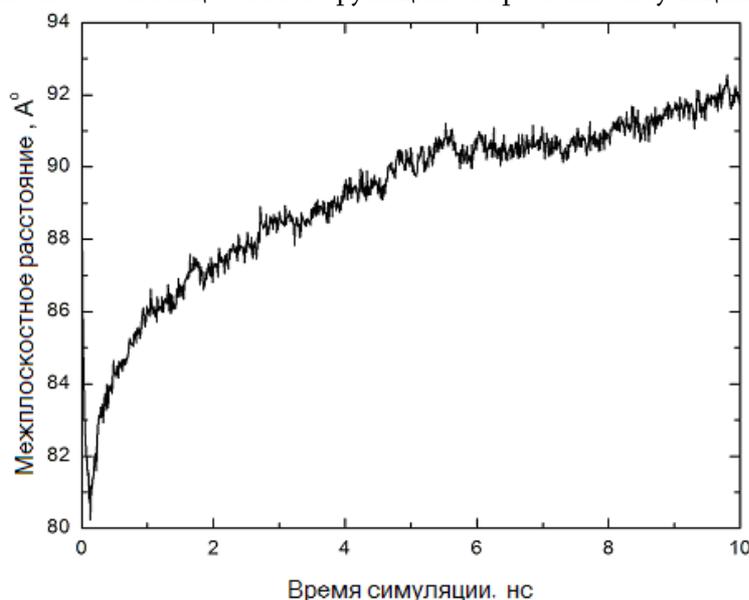


Рис. 5. Зависимость межплоскостного расстояния системы, состоящей из 512 молекул ПДСН и воды, от времени симуляции.

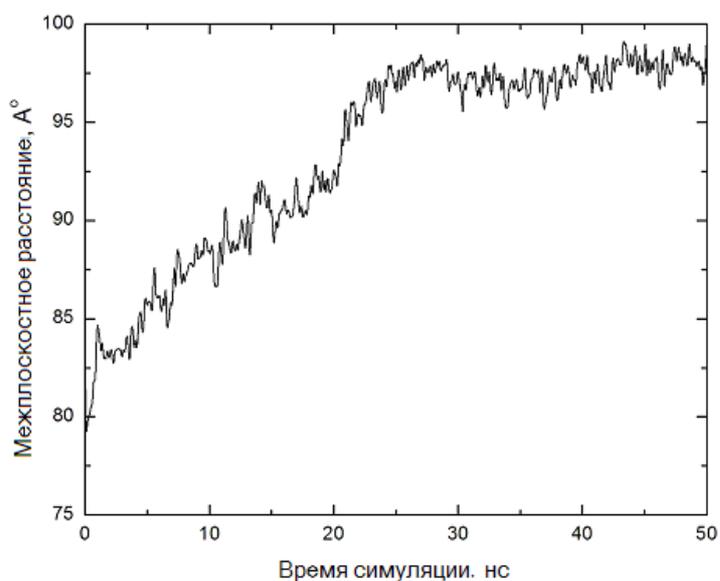


Рис.6 Зависимость межплоскостного расстояния системы, состоящей из 64 молекул ПДСН и воды, от времени симуляции.

На Рис. 7 и 8 представлена зависимость толщины мицелл с 512 и 64 молекулами ПДСН от времени симуляции.

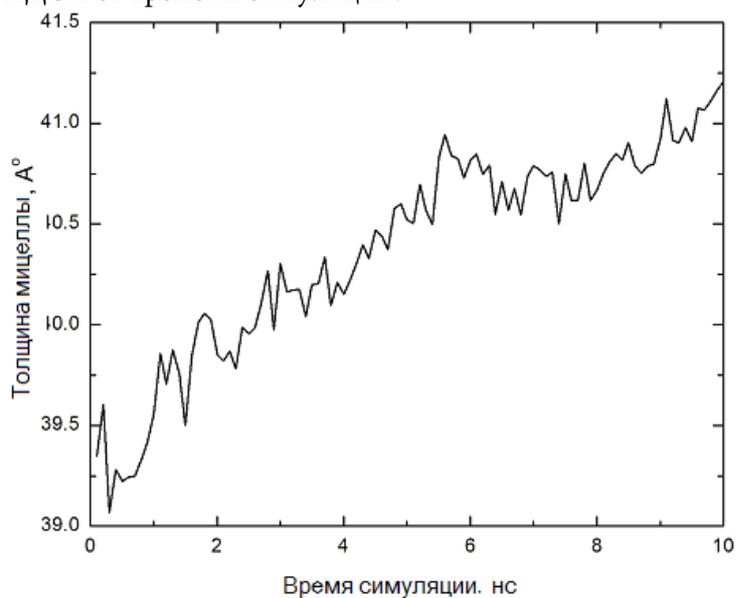


Рис.7. Зависимость толщины плоской мицеллы, состоящей из 512 молекул ПДСН, от времени симуляции.

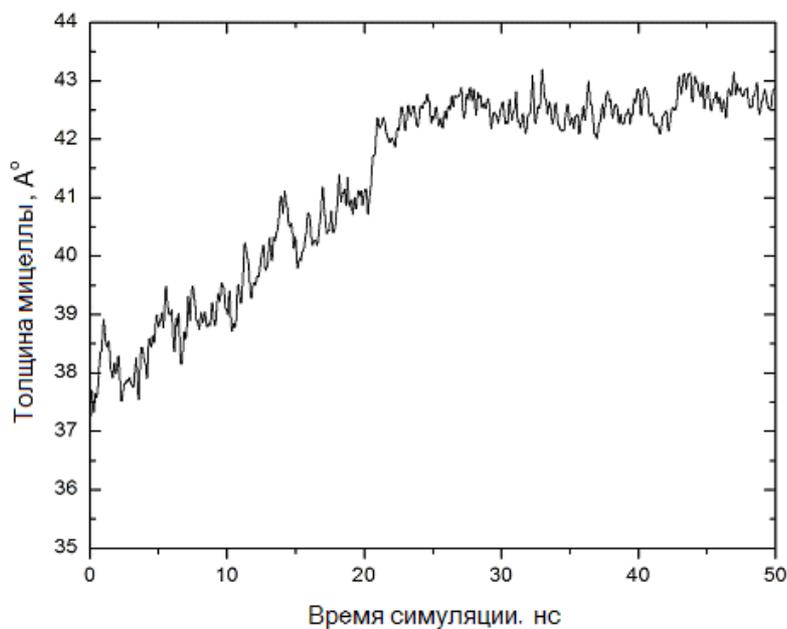


Рис. 8. Зависимость толщины плоской мицеллы, состоящей из 64 молекул ПДСН, от времени симуляции.

Для более легкого сопоставления динамики изменения межплоскостных расстояний и толщины мицелл, кривые рис. 5, 6 и 7,8 представим парно (рис. 9 и 10.)

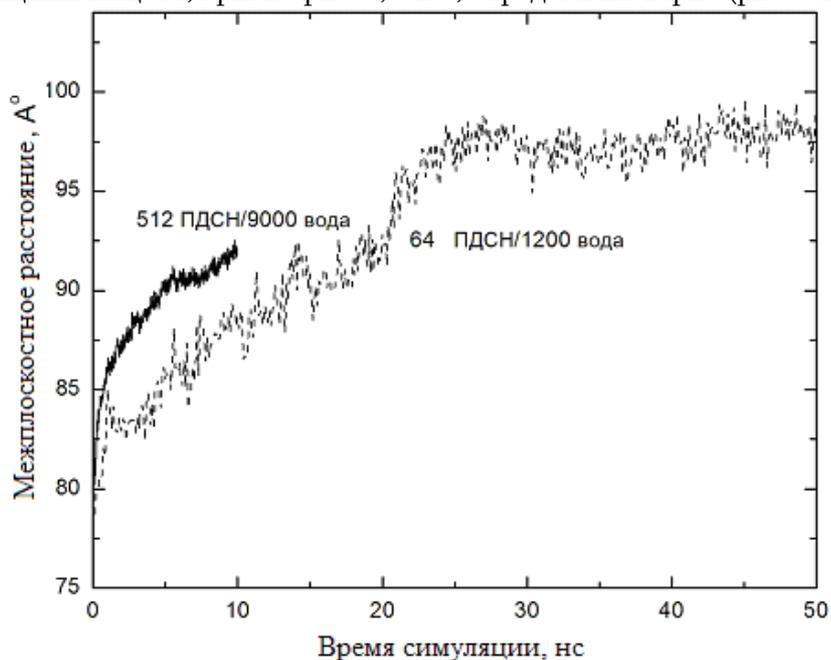


Рис. 9 Зависимость межплоскостного расстояния системы, состоящей из 512 и 64 молекул ПДСН и воды, от времени симуляции.

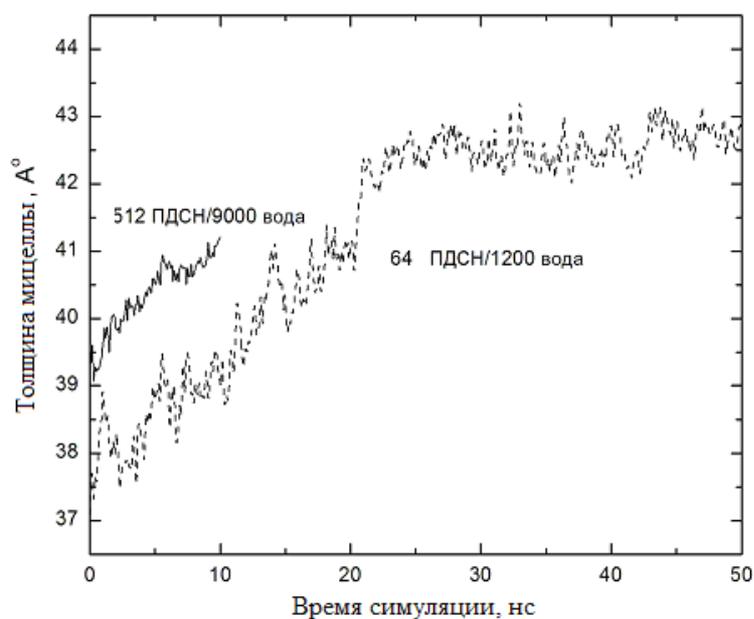


Рис. 10. Зависимость толщины плоской мицеллы, состоящей из 512 и 64 молекул ПДСН и воды, от времени симуляции.

Как видно из рисунков 7, 8, 9 и 5, 6, 10 толщина плоской мицеллы как и межплоскостное расстояние для систем с 512 и 64 молекулами ПДСН, имеет тенденцию возрастания, хотя как мы можем видеть, в первом случае рост происходит медленнее и в меньших диапазонах. Для системы с 512 молекулами ПДСН после 10 нс симуляции величина толщины плоской мицеллы увеличивается всего на 1,5-2 Å, достигая ~ 41,5 Å т.е практически не меняется. В то время как для системы с 64 молекулами ПДСН после 50 нс симуляции толщина плоской мицеллы достигает значения 42,5 Å. Если для обеих систем мы сопоставим градиенты роста величины межплоскостного расстояния и толщины плоской мицеллы, то в обоих случаях можем фиксировать, что около 25% роста межплоскостного расстояния происходит за счет вклада молекул ПДСН, а остальные 75% за счет водного слоя. Следовательно, в конце симуляции толщина водного слоя может составить около 50-55 Å. По данным рентгеновской дифракции [8] величина межплоскостного расстояния в зависимости от соотношения концентраций вода/ПДСН находится в диапазоне 30-80 Å, и для данного концентрационного соотношения $\frac{C_{\text{вода}}}{C_{\text{ПДСН}}} = 1$ мы имеем довольно близкое совпадение экспериментальных данных с результатами МД симуляции, с незначительными отклонениями.

Таким образом, методом компьютерного эксперимента можно исследовать динамику изменения молекулярной структуры сложных систем и получить данные сопоставимые с результатами физического эксперимента.

Ս.Ս.Շահինյան, Լ.Հ.Արսենյան, Ա.Հ.Պողոսյան
Լիոտրոպ հեղուկ բյուրեղի հետազոտությունը համակարգչային
փորձի օգնությամբ

500 նվրկ. Ժամանակահատվածում մոլեկուլային դինամիկայի մեթոդով ուսումնասիրվել է լիոտրոպ հեղուկ բյուրեղական համակարգը, որը բաղկացած է պենտադեցիլսուլֆոնատի մոլեկուլներից կառուցված հարթ միցելներից: Համակարգչային փորձի օգնությամբ ստացվել են մի շարք կարևոր բնութագրիչներ, որոնք նկարագրում են հեղուկ բյուրեղական համակարգի կառուցվածքը: Ցույց է տրվել, որ համակարգչային և ֆիզիկական փորձերի արդյունքները լավ համապատասխանում են միմյանց:

A.A.Shahinyan, L.H.Arsenyanyan, A.H.Poghosyan
Investigation of Lyotropic Liquid Crystal Using
Computer Computer Experiment

Conducted 500 ns molecular dynamics study of lyotropic liquid crystal consisting of sodium pentadecylsulfonate planemicelles. By the method of computer experiment are obtained important parameters characterizing the dynamic structure of lyotropic liquid crystal. Was found a good correspondence between the data obtained by the computer and physical experiments.

Л и т е р а т у р а

1. Hypercube Inc. URL: <http://www.hyper.com/>
2. Shahinyan A.A., Poghosyan A.H., Yeghiazaryan G.A., Gharabekyan H.H.. *Elec J. Nat. Sci.* 1, 56, 2004.
3. Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Medura J. D., Impey R. W., Klein M.L.. *J. Chem. Phys.* 79, 926, (1983).
4. Levy R.M., McCammon J.A., Karplus M. *Chem. Phys. Lett.* 64, 4, (1979)
5. Feller S.E., Zeng Y.H., Pastor R.W., Brooks B.R.. *J. Comp. Phys.* 103, 926, (1995).
6. L. Kale, R.Skeel, M. Bhandarkar, R. Brunner et al., *J. Comput. Phys.*, 1999, 151, pp.283-312.
7. A.W.Schuettelkopf, D.M.F. van Alten, *Acta Crystallographica*, 2004, 60, pp. 1355-1363.
8. A.A.Shahinyan, The role of structural organization of ionic micelles at the mechanism of forming macromolecules in emulsions, *Acad. Publ.*, 1985, pp.181, Yerevan.

Сведения об авторе:

Шагинян Арам Арташесович - Академик НАН Республики Армения, д.х.н., д.ф-м.н., профессор. Международный научно-образовательный центр НАН Республики Армения, научный руководитель.

E-mail: shahinyan.aram@gmail.com

Арсенян Левон Грачилович - к.ф-м.н., Международный научно-образовательный центр НАН Республики Армения, научный сотрудник лаборатории "Биоинформатики".

Погосян Армен Гамлетович - к.ф-м.н., Международный научно-образовательный центр НАН Республики Армения, старший научный сотрудник лаборатории "Биоинформатики".

Поступило в редакцию 16.05.2012