

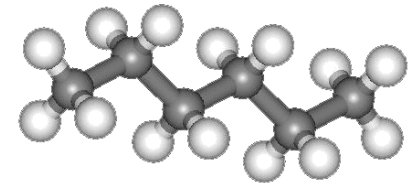
Новые модели для аппроксимации формы поверхности обратной мицеллы при исследовании методом молекулярной динамики

Невидимов А.В., Товстун С.А.
nevidimovsasha@yandex.ru

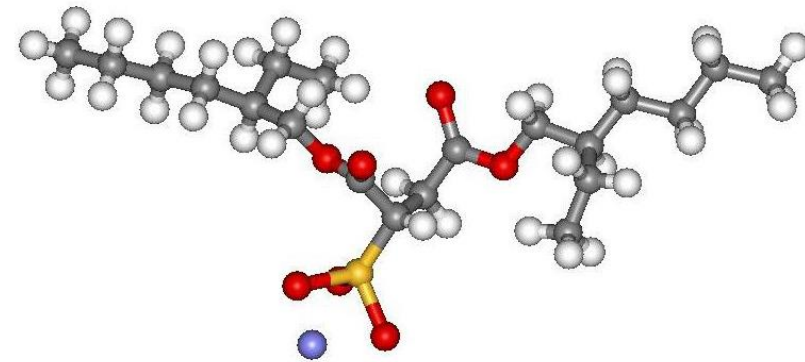
*Институт проблем химической физики
г. Черноголовка*

Обратные мицеллы

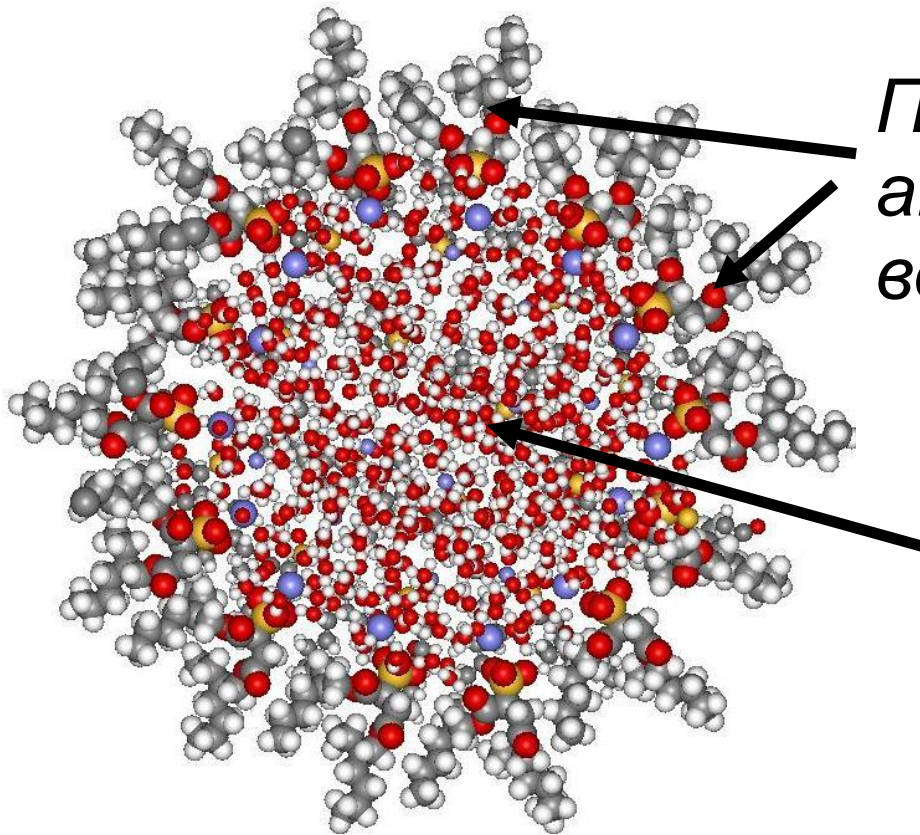
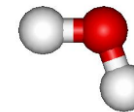
Неполярный растворитель



Поверхностно-активное вещество

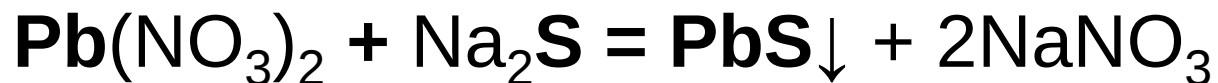
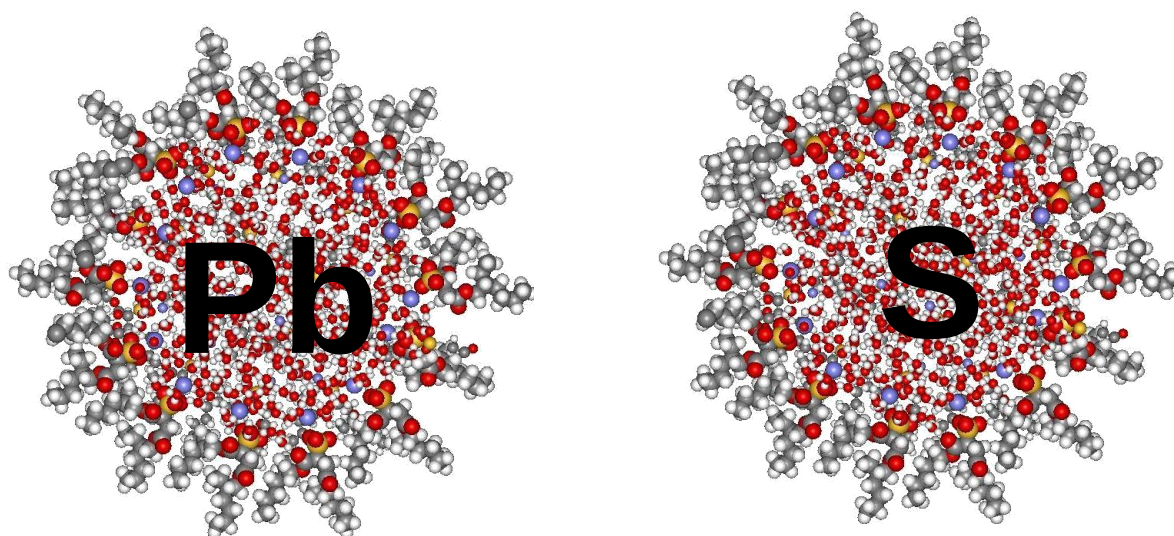


Вода



Обратные мицеллы

активно используют для синтеза наночастиц:



Молекулярная динамика

для изучения строения обратных мицелл на детальном атомном уровне:

Стартовая геометрия — предсформированная ОМ или распределённые молекулы воды и ПАВ

Длина траектории — от 5 до 500 наносекунд

Программные пакеты — GROMACS, NAMD, LAMMPS и т.д.

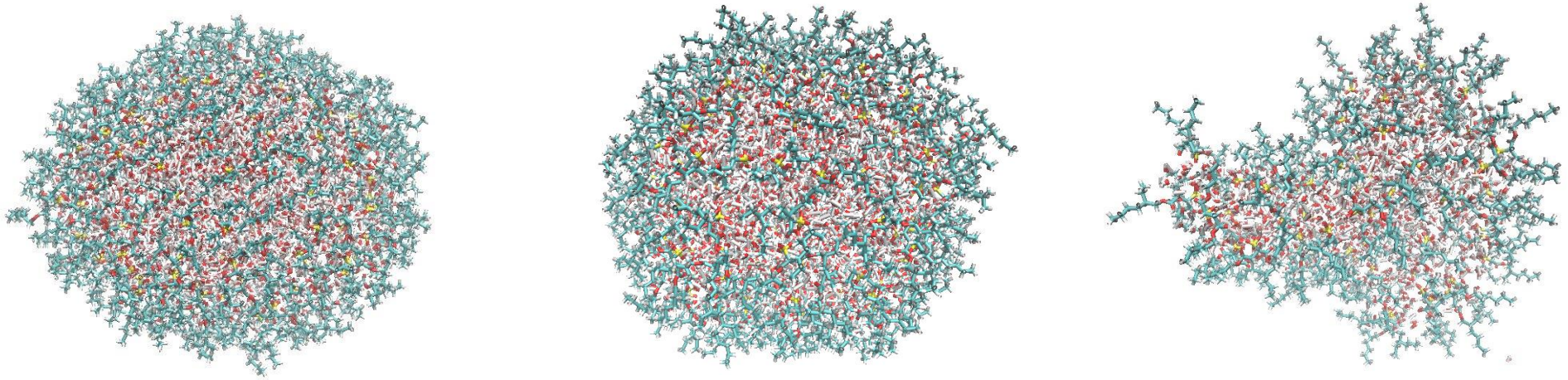
Число процессоров — от 1 до 1000 x N

Время счёта — от 1 до 100 дней

Напрямую получаемая информация — координаты атомов через заданные интервалы времени

После обработки — размер, форма обратных мицелл, графики плотностей компонентов, расстояния между атомами, коэффициенты диффузии и т.д.

Форма обратной мицеллы



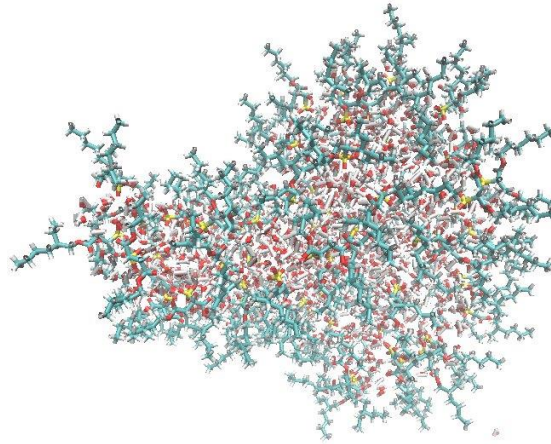
Эллипсоидальная модель:

Тензор инерции

$$\begin{pmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{xy} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{xz} & -I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum (y_i^2 + z_i^2) m_i & -2 \sum x_i y_i m_i & -2 \sum x_i z_i m_i \\ -2 \sum x_i y_i m_i & \sum (x_i^2 + z_i^2) m_i & -2 \sum y_i z_i m_i \\ -2 \sum x_i z_i m_i & -2 \sum y_i z_i m_i & \sum (x_i^2 + y_i^2) m_i \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$I_1, I_2, I_3 \Rightarrow a, b, c \Rightarrow e, R_{mean}$$

Новые модели



Полином 2, 4, 6, ..., $2n$ степени
Фрагменты сфер
Сферические функции

Полиномы

$$f(x,y,z) = a_0 + a_1x + a_2y + a_3z + a_4x^2 + a_5xy + a_6xz + a_7y^2 + a_8yz + a_9z^2 + a_{10}x^3 + a_{11}x^2y + a_{12}x^2z + a_{13}xy^2 + \dots + a_{N-1}z^n = 0$$

n — степень полинома, чётное число
Количество коэффициентов $N = \frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{6}$

из которых независимых на 1 меньше,
поскольку все коэффициенты можно умножить или
разделить на одно и то же ненулевое число.

Если $n = 2$, то $N = 10$

Если $n = 4$, то $N = 35$

Если $n = 6$, то $N = 84$

Если $n = 8$, то $N = 165$

Если $n = 10$, то $N = 286$

Число независимых коэффициентов
не может превышать число атомов,
через которые проводится поверхность

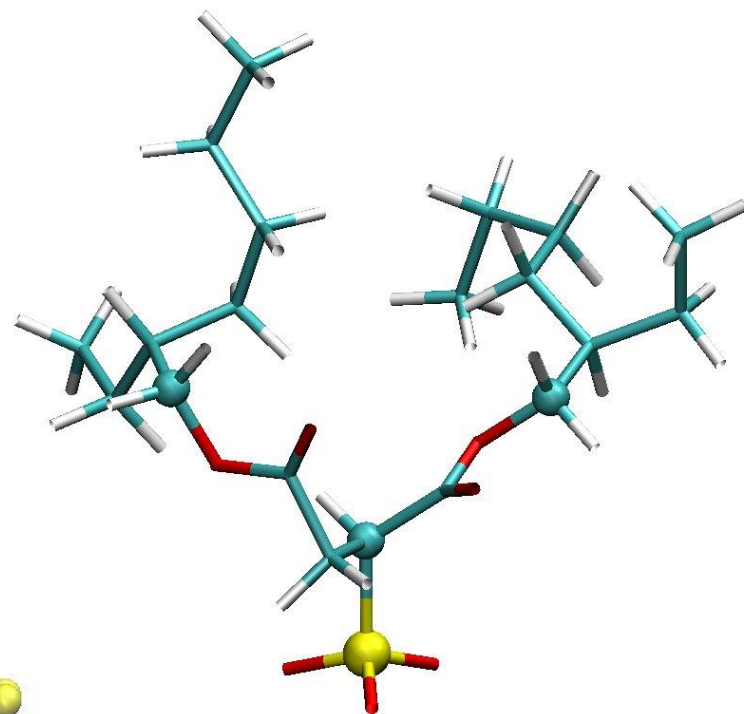
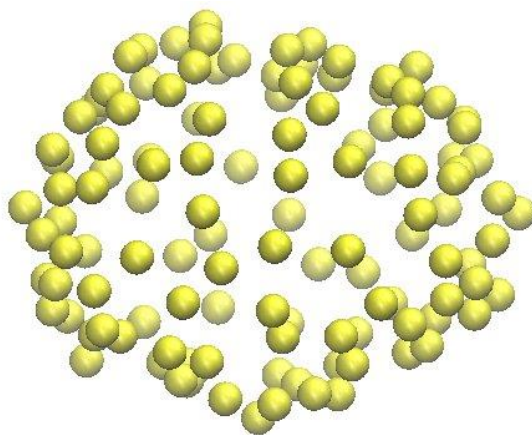
Полиномы

Через какие атомы проводить поверхность?

1. Сера
2. Углерод, связанный с серой
3. Два углерода на границе полярной и неполярной частей молекулы

Общее число атомов равно или в 2 раза больше числа молекул поверхностно-активного вещества

Около 50 – 200 атомов:



Полином 8 степени имеет 164 независимых коэффициента

Полиномы

Как искать коэффициенты в полиноме?

Если полином степени n , то всего коэффициентов: $N = \frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{6}$

Если атомов, через которые проводится поверхность столько же, сколько коэффициентов – N , то можно решить систему линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов:

$$\begin{cases} f(x_1, y_1, z_1) = 0 \\ \dots \\ f(x_N, y_N, z_N) = 0 \end{cases}$$

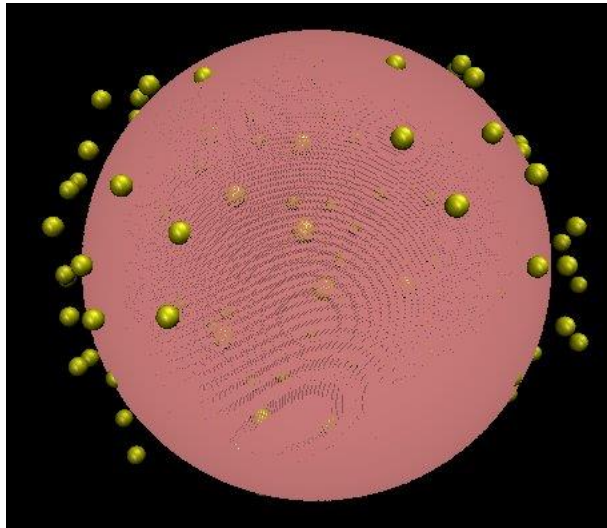
Если атомов $K > N$, то надо найти минимум выражения:

$$\sum_{i=1}^K f^2(x_i, y_i, z_i)$$

который достигается при выполнении системы:

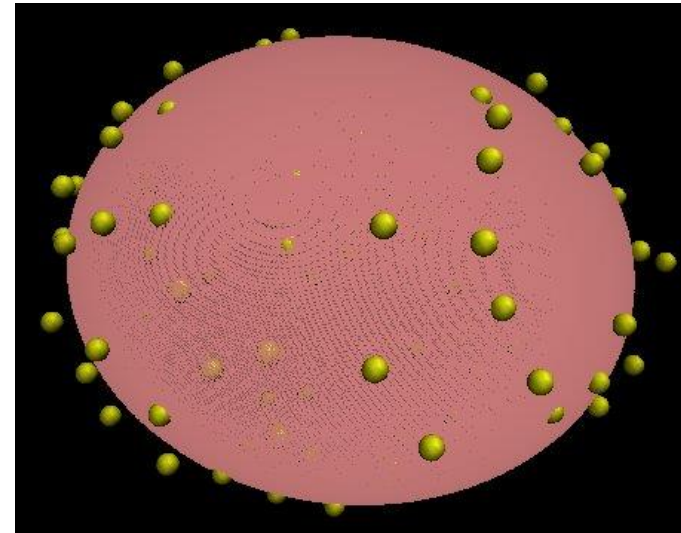
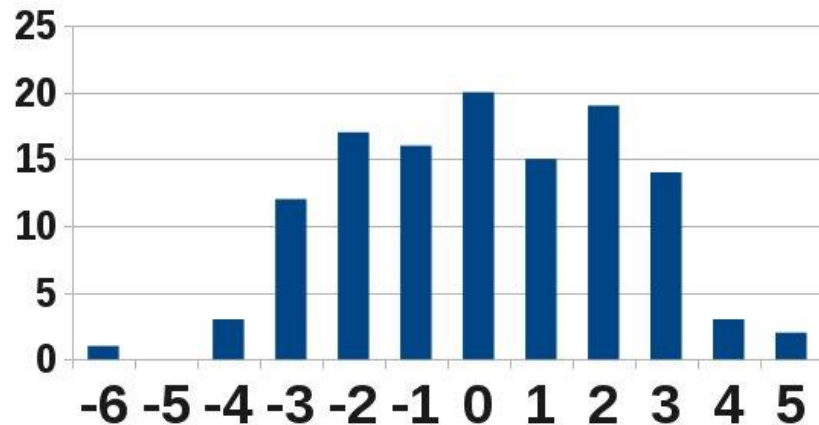
$$\begin{cases} 2 \sum_{i=1}^K f(x_i, y_i, z_i) \frac{\partial f(x_i, y_i, z_i)}{\partial a_0} = 0 \\ \dots \\ 2 \sum_{i=1}^K f(x_i, y_i, z_i) \frac{\partial f(x_i, y_i, z_i)}{\partial a_{N-1}} = 0 \end{cases}$$

Полиномы 2 степени



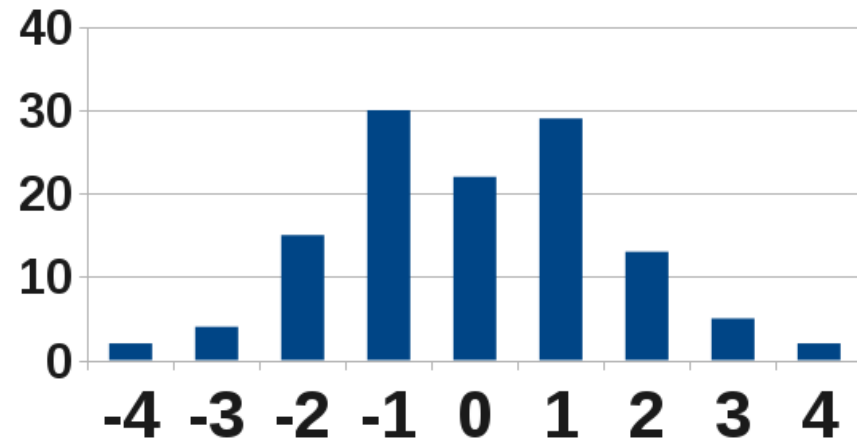
$$(x-0.39)^2 + (y+1.33)^2 + (z+2.05)^2 = 534.2$$

Dmean = 1.85 Å



$$-603 - 0.75x + 3.46y + 3.64z + 1.29x^2 - 0.26xy + 0.29xz + 1.20y^2 - 0.11yz + z^2 = 0$$

Dmean = 1.32 Å



Полиномы степени > 2

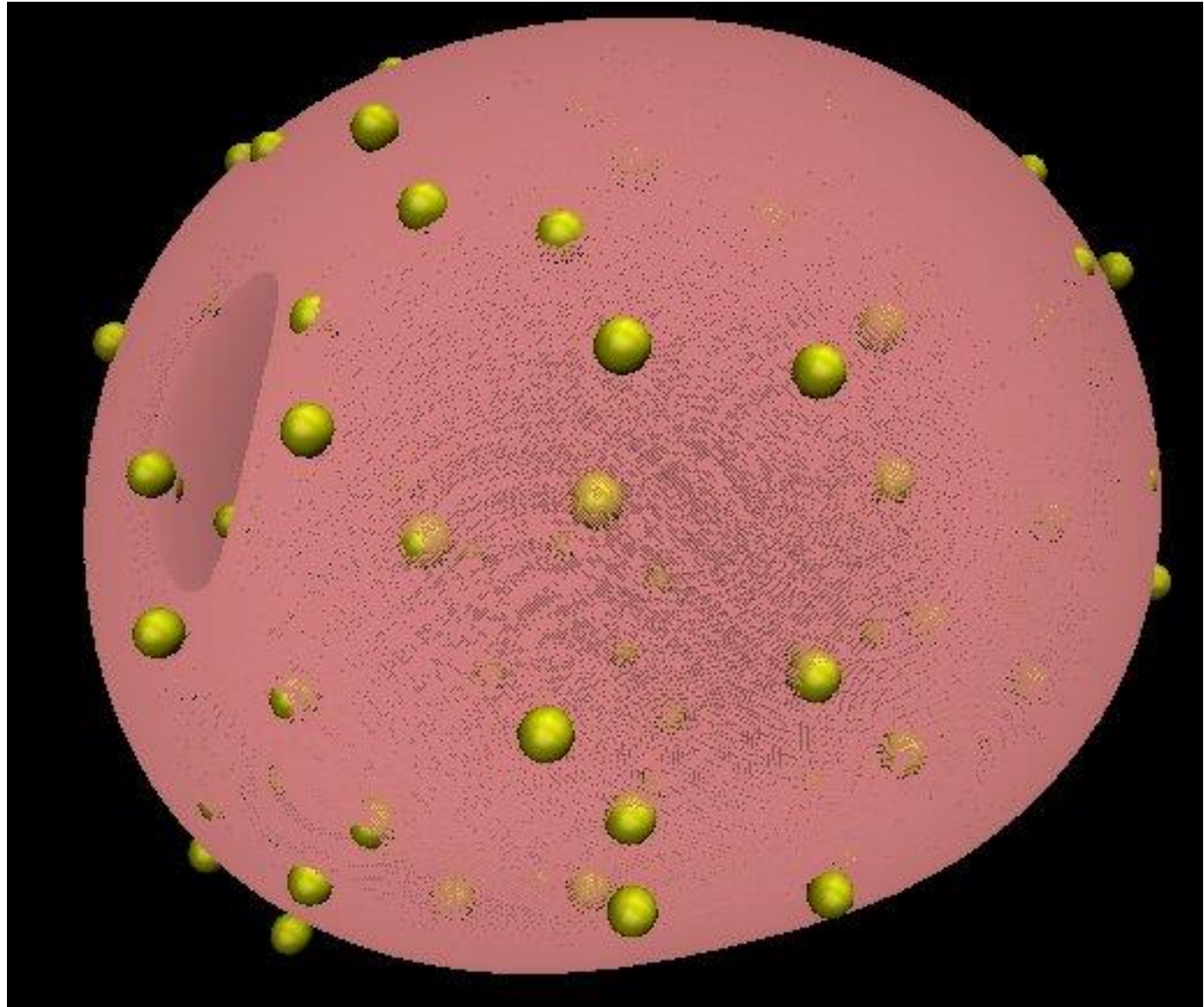
Поверхность 4-го порядка:

35 коэффициентов
122 атома

Среднее расстояние
атомов до поверхности:

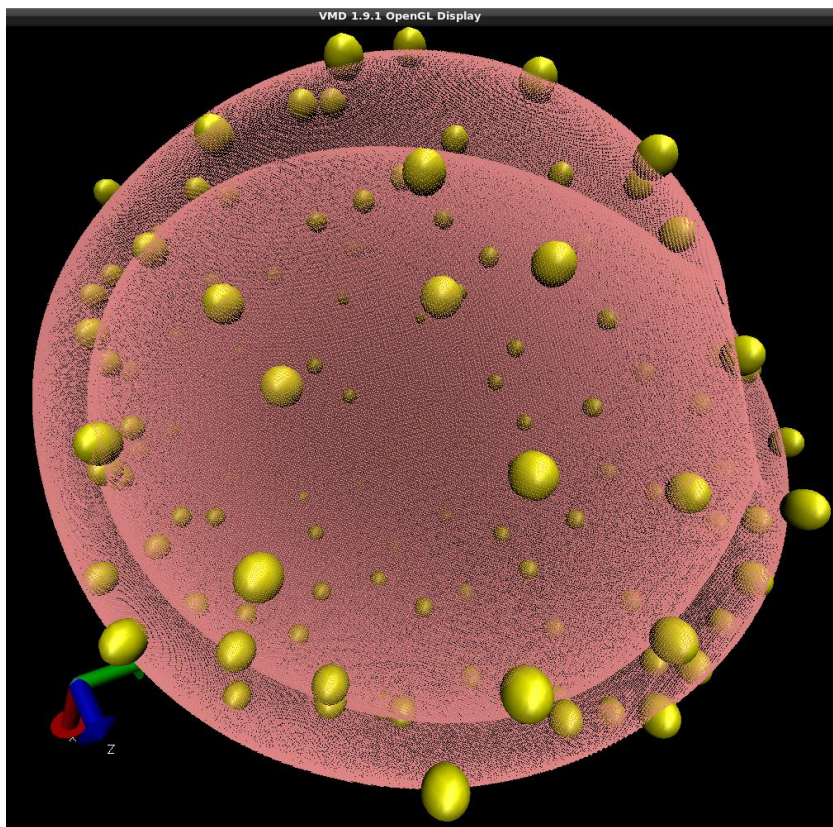
0.61 Å

против 1.32 для эллипсоида
и 1.85 Å для сферы

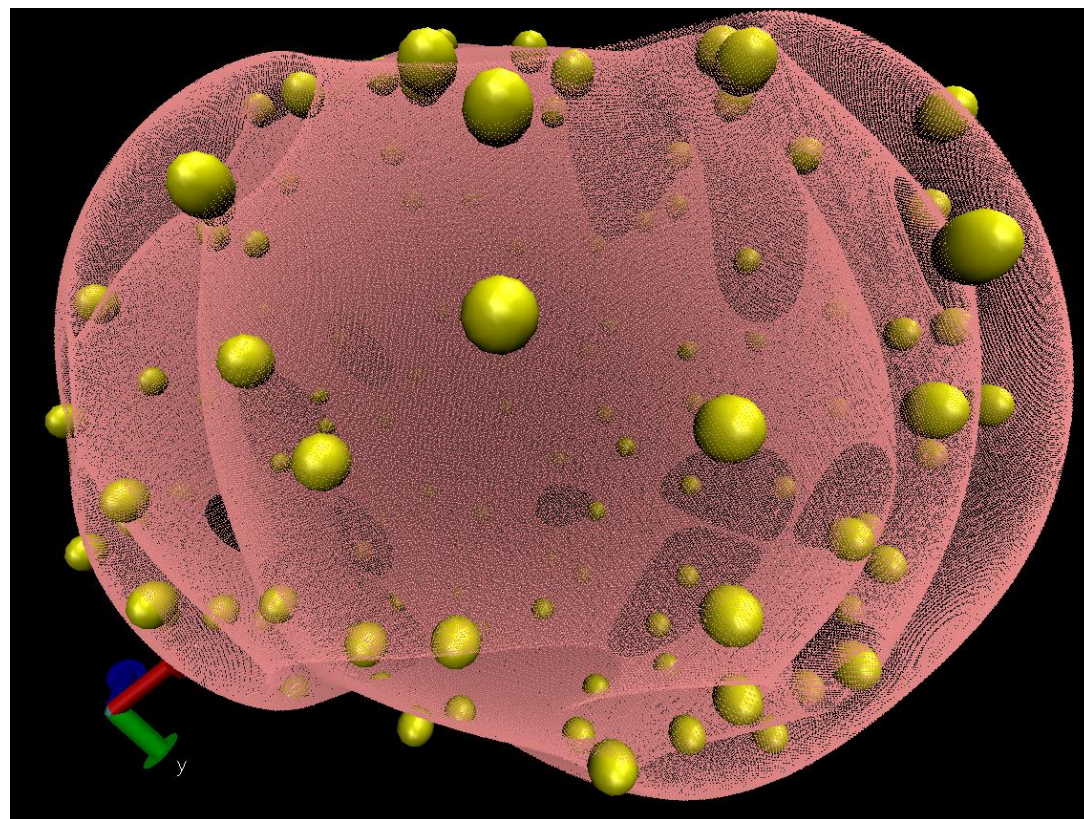


Полиномы степени > 2

Поверхность 4-го порядка:



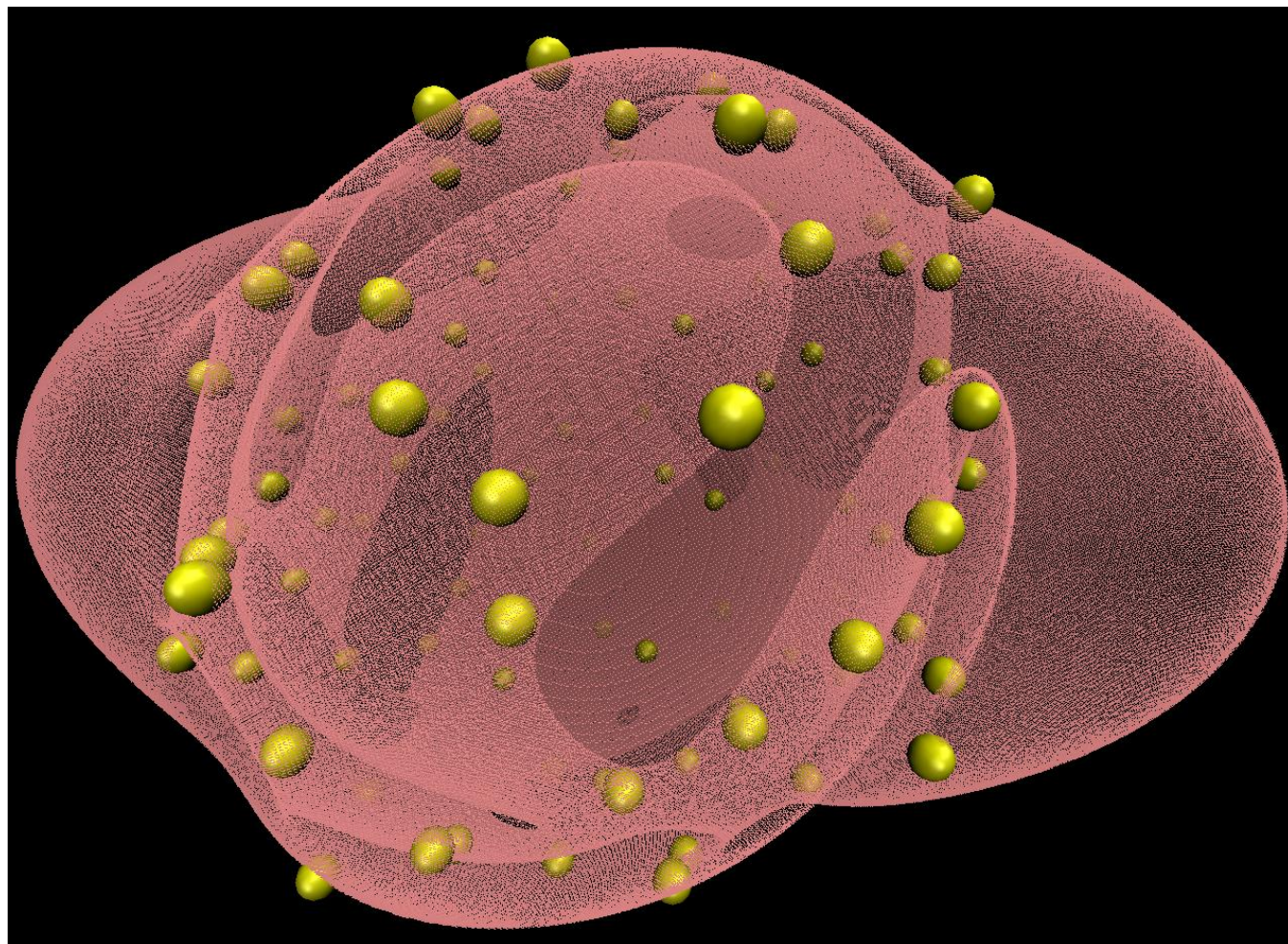
Поверхность 6-го порядка:



Поверхности имеют слоистую структуру – полностью непригодны

Полиномы степени > 2

Поверхность 6-го порядка:



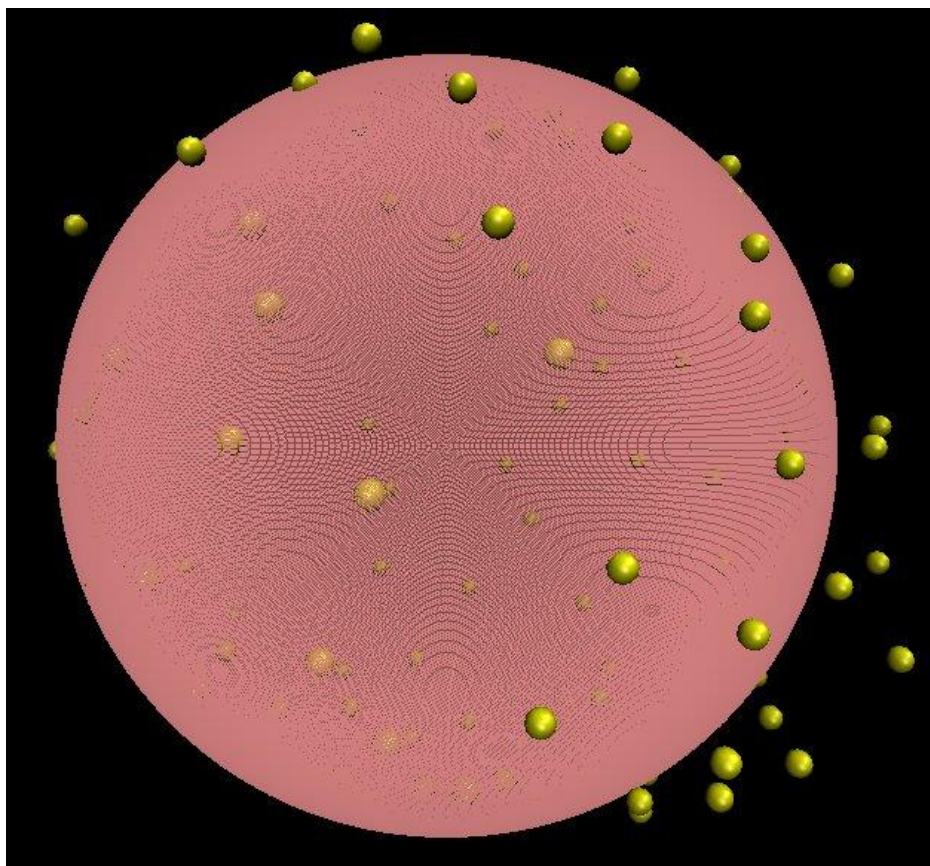
Поверхность может проходить там, где атомов нет

Сферические функции

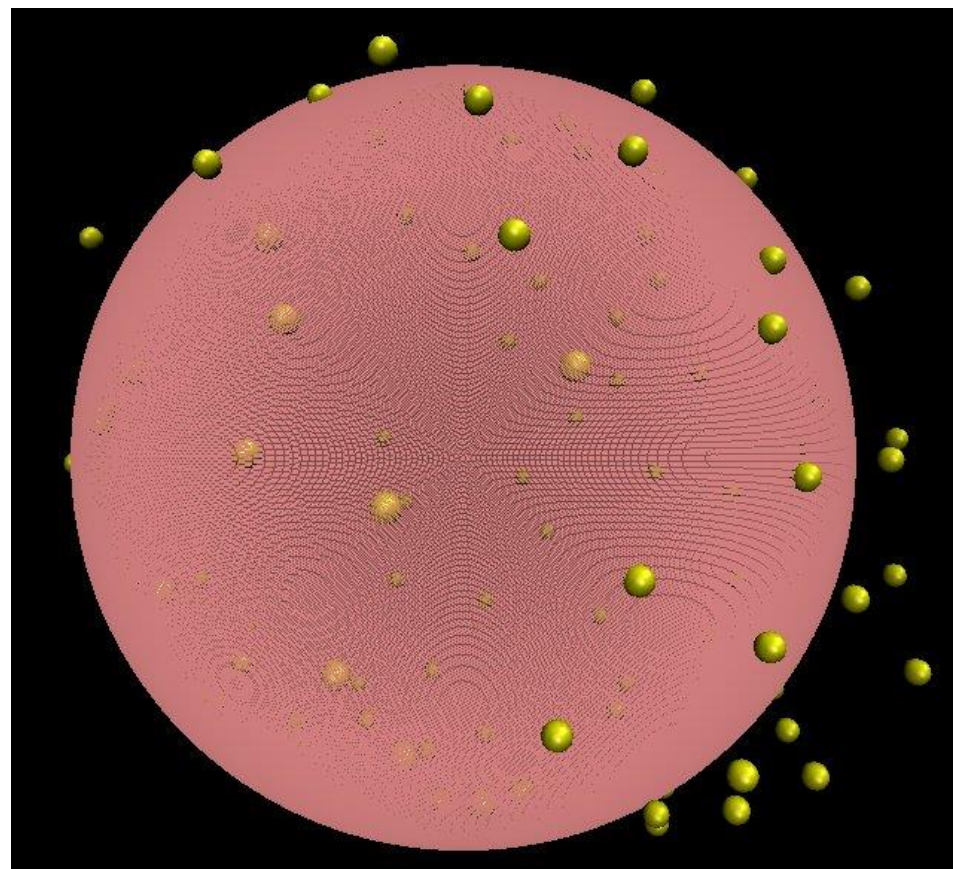
Общее уравнение поверхности:

$$r(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l a_{lm} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Сферические функции

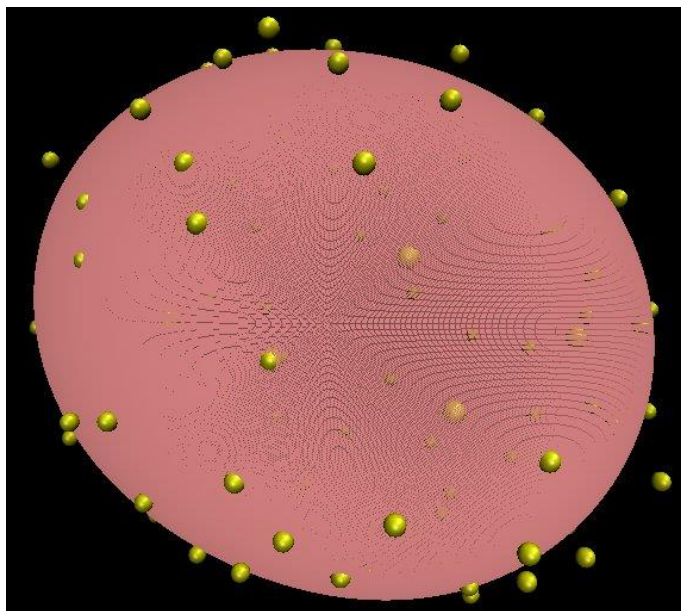


$I_{\max} = 0$
Среднее расстояние 1.62 Å

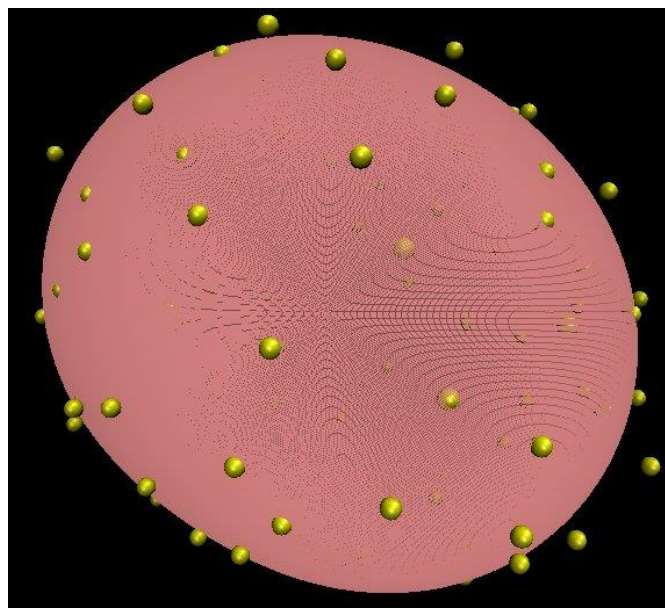


$I_{\max} = 1$
Среднее расстояние 1.61 Å

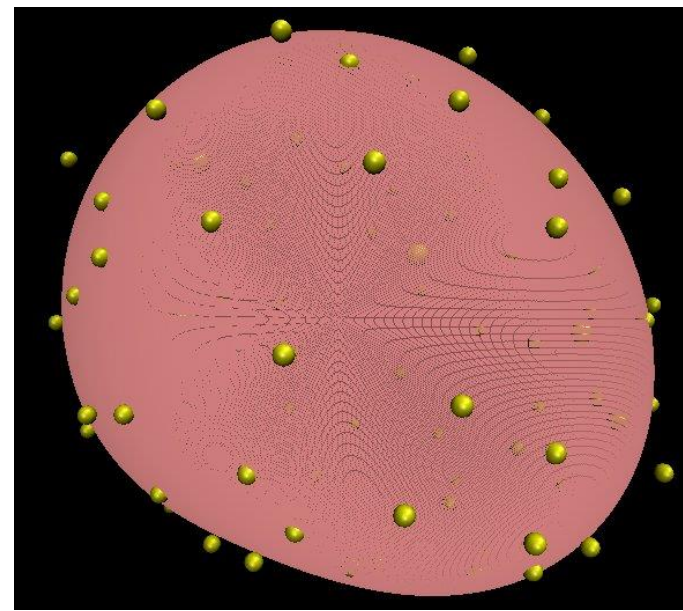
Сферические функции



$I_{\max} = 2$
Среднее расстояние 0.97 Å



$I_{\max} = 3$
Среднее расстояние 0.95 Å



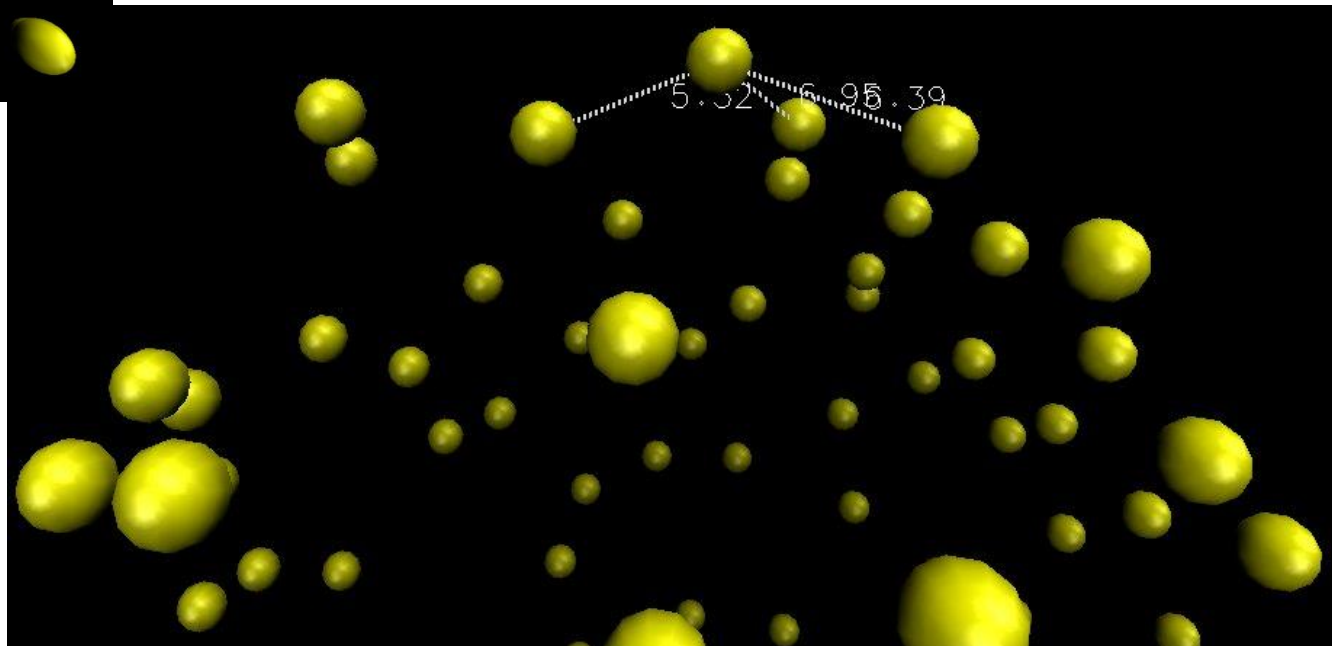
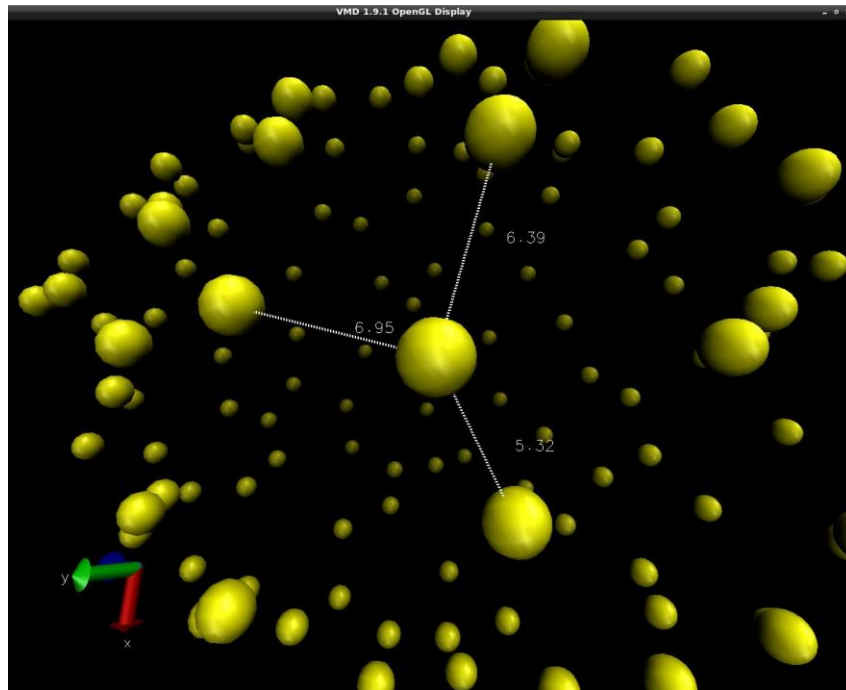
$I_{\max} = 4$
Среднее расстояние 0.83 Å

Фрагменты сфер

Для каждого атома выбирается 3-4 ближайших соседа и через все атомы проводится сфера.

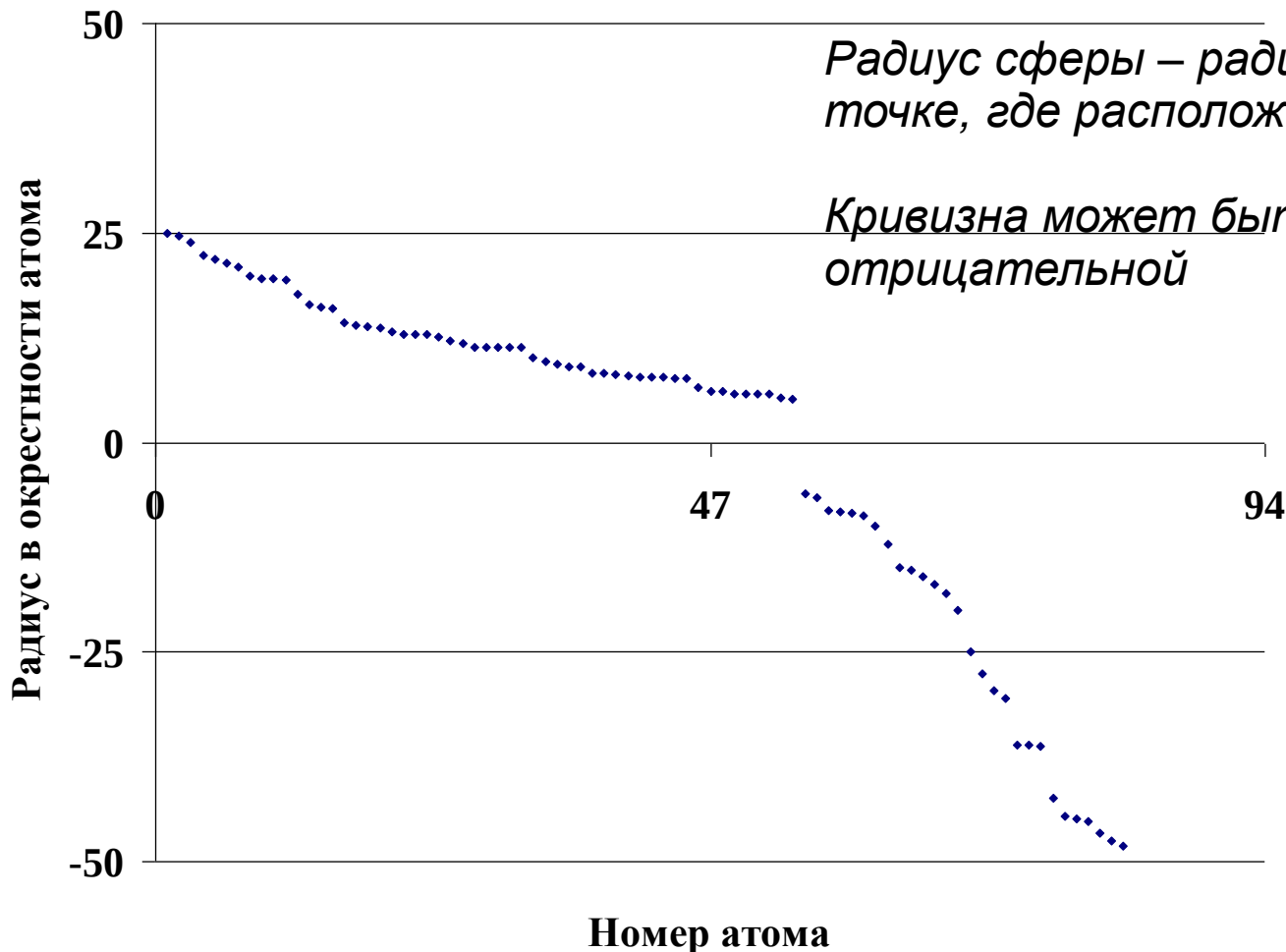
Радиус сферы – радиус локальной кривизны в точке, где расположен исходный атом

Кривизна может быть положительной или отрицательной



Фрагменты сфер

Для каждого атома выбирается 3-4 ближайших соседа и через все атомы проводится сфера.



Спасибо за внимание!