КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 4, с. 333–346

УДК 544.77:541.18

РАСПРОСТРАНЕНИЕ МОДЕЛИ ОБРАТНЫХ «СУХИХ» МИЦЕЛЛ НА АГРЕГАТЫ ДИСКОВОЙ ФОРМЫ

© 2025 г. Ю. А. Ерошкин[1], Л. Ц. Аджемян[1, 2, *], А. К. Щекин[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

[2]Bogoliubov Laboratory of Theoretical Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Жолио Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

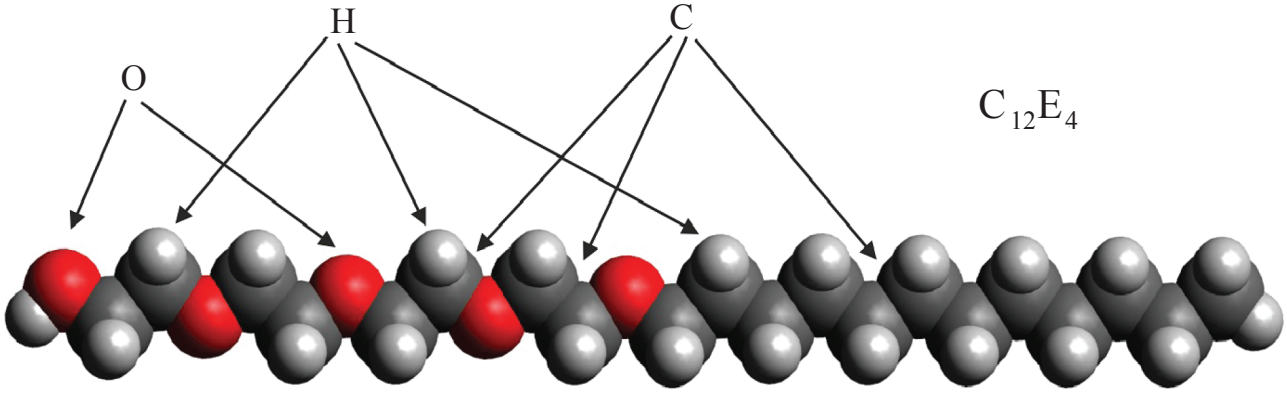
**e-mail: l.adzhemyan@spbu.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2025 г.
После доработки 25.04.2025 г.
Принята к публикации 25.04.2025 г.

Рассмотрена молекулярно-термодинамическая модель образования и роста неионных агрегатов из молекул ПАВ в неполярном растворителе при отсутствии воды, допускающая флуктуационное сосуществование мицелл различной формы без активационных барьеров между ними. Работа агрегации мицелл выводится для раствора $C_{12}E_4$ в гептане с использованием данных молекулярной динамики. В рассматриваемой модели для любых чисел агрегации минимальная работа агрегации зависит не только от чисел агрегации и концентрации мономеров ПАВ, но и от двух независимых параметров формы, характеризующих отклонение от сферической формы агрегата. Такой подход обеспечивает единообразное описание как дисковых, так и цилиндрических мицелл.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, мицеллы, термодинамика, агрегативное равновесие, статистическое описание

DOI: , **EDN:**



ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что экспериментальные и теоретические исследования мицеллярных систем имеют давнюю историю (см., например, [1–11]), многие вопросы еще ждут своего решения и всесторонний анализ таких систем продолжается до настоящего времени по различным направлениям, таким как экспериментальное и теоретическое изучение ионных систем [12, 13], исследования обратных мицелл методом молекулярной динамики [14–18], систем с большой

концентрацией ПАВ (гели) [19, 20], червеобразных прямых и обратных мицелл [21]; продолжает также развиваться молекулярно-термодинамический подход к изучению мицеллярных систем [22–30].

В большинстве экспериментальных и теоретических работ и работ по молекулярному моделированию, посвященных исследованию мицеллярных растворов ПАВ, рассматриваются системы, в которых образование мицелл обусловлено присутствием воды, однако в настоящее время имеются убедительные экспериментальные и компьютерные доказательства в пользу существования сухих обратных мицелл [15, 31–34]. При этом механизм их образования до конца не прояснен. В работе [34] были получены экспериментальные доказательства существования сухих обратных мицелл в неполярных растворителях для АОТ и $C_{12}E_5$. Были отмечены существенные отличия в свойствах этих систем. В работе [32] на основе данных молекулярного моделирования АОТ в неполярном растворителе был проведен анализ образования сухих мицелл. Сделан вывод, что в данной системе существенной причиной для образования сухих мицелл является неоднородность плотности в ядре мицеллы и проникновение в него растворителя. Отмечена недостаточность проведенной оценки формы мицеллы с помощью параметра асферичности.

Мы будем использовать модель сухих мицелл, основанную на молекулярно-динамическом моделировании неионогенного поверхностно-активного вещества $C_{12}E_4$ в гептане. Характерной особенностью такой системы является отсутствие проникновения растворителя в ядро мицеллы. Возможной причиной образования мицелл в этом случае выступает электростатическое взаимодействие полярных групп мономеров ПАВ. Проведенный по данным молекулярно-динамического моделирования расчет энергии электростатического взаимодействия показал значительное уменьшение этой энергии при присоединении мономера к мицелле по сравнению с ее значением в растворе. Выигрыш в энергии на один мономер растет с увеличением числа агрегации и стремится к некоторому постоянному значению при больших числах агрегации n. Отметим, что рассчитанный в работе [9] электростатический вклад в энергию обнаруживал сходное поведение как по виду зависимости от n, так и по величине.

В работе [27] была предложена модель работы образования сухой мицеллы на основе учета электростатического взаимодействия, которая показала наличие ККМ. Изучались мицеллы, имеющие форму цилиндра (точнее, гантели), оптимальные параметры которой находились из условия минимизации работы образования; были рассчитаны также флуктуации параметров формы. Данные молекулярно-динамического моделирования рассматриваемой системы не позволяют в настоящее время получить статистику распределения мицелл по размерам и форме. Провести оптимизацию параметров формы в общем случае также затруднительно [3]. В настоящей работе мы распространяем результаты работы [27] на случай обратных мицелл в форме диска (анализ переходов из сферической формы в цилиндрические и дисковые для прямых мицелл проведен в [35]). Были получены также дополнительные результаты для модели цилиндрических мицелл и проведено сравнение двух моделей.

ФОРМЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ И ИСХОДНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ

Рассмотрим агрегат из молекул ПАВ, который при различных значениях параметров формы непрерывно переходит от сферической формы к дисковой через переходную яблокоподобную форму. Сечение ядра такого агрегата изображено на рис. 1 сплошной черной линией. При вращении этого сечения относительно оси y получается объемная фигура, состоящая из двух частей: центральной цилиндрической части и тороидальной крышки. Эту сложную форму для простоты будем далее называть диском. Обратим внимание, что вращение такого сечения ядра относительно оси x приводит к случаю агрегатов цилиндрической формы, что объясняет некоторую симметрию, наблюдаемую между этими двумя задачами.

Отмеченная на рис. 1 величина δ показывает радиус окружности вращения образующей окружности тора, то есть расстояние, на которое центр образующей окружность отстоит от оси y. Величина δ для обезразмеривания выражена в единицах радиуса r тороидальной части агрегата. Эта величина изменяется в интервале $[0;+\infty)$, равна нулю для сферических и строго больше нуля для яблокоподобных и дисковых агрегатов.

Разобьем δ на два слагаемых, которые будем использовать как независимые параметры формы: λ, равное радиусу цилиндрической центральной части, и κ, которое равно расстоянию от центра тороидальной крышки до цилиндрической части. Обе величины – λ и κ – будут в дальнейшем приводиться в единицах радиуса r. Параметр λ меняется в интервале $[0;+\infty)$, $\lambda = 0$ для сферических и яблокоподобных агрегатов и $\lambda > 0$ для дисковых, в то время как параметр κ меняется в интервале $[0;1]$, $\kappa = 0$ для сферических и $\kappa > 0$ для яблокоподобных агрегатов.

Более простой для рассмотрения [10, 29, 36, 37] является модель дисковых агрегатов с $\kappa = 0$, обеспечивающая форму ядра с одинаковыми радиусами цилиндрической центральной части и тороидальной крышки. Сечение ядра таких агрегатов изображено на рис. 1 зеленым пунктиром, но, как будет показано ниже, это значительно менее энергетически выгодный способ образования агрегатов по сравнению с более сложной формой с $\kappa \neq 0$, соответствующей результатам, полученным в [35].

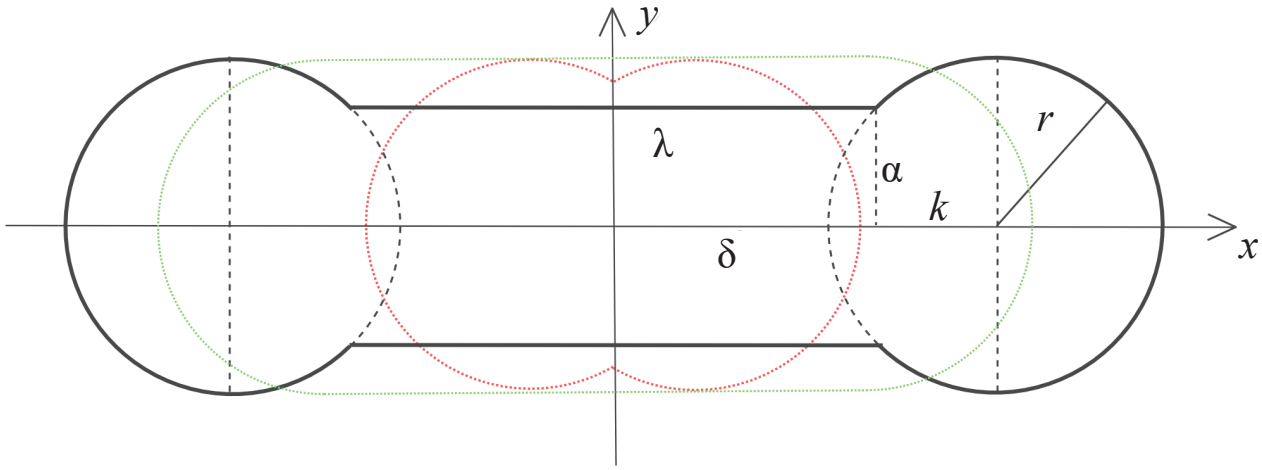


Рис. 1. Форма ядра обратной мицеллы в общем случае. Сплошной чёрной линией изображён общий случай, красный пунктир изображает форму ядра в случае $\lambda = 0,\ 0 < \kappa < 1$ («яблокоподобная» форма), а зелёный пунктир – случай $\lambda > 0,\ \kappa = 0$.

При $\lambda = 0$ ядро имеет вид, изображенный на рис. 1 при помощи красного пунктира и напоминающий яблоко. По этой причине агрегаты подобной переходной формы между сферическими и дисковыми мицеллами в данной статье именуются яблокоподобными. Таким образом, геометрический смысл параметров формы заключается в том, что параметр λ характеризует отличие формы ядра мицеллы от сферы (в сторону растягивания к дисковой форме), а κ – сплюснутость агрегата в центральной части.

При помощи параметров формы λ и κ можно выразить площадь и объем ядра агрегата. Для дальнейших расчетов удобно разбить площадь S и объем V на отдельные слагаемые:

$$S = S_{\text{cyl}} + S_{\text{tor}}, \quad V = V_{\text{cyl}} + V_{\text{tor}}. \qquad (1)$$

Здесь и далее нижними индексами обозначаем величины, относящиеся соответственно к цилиндрической и тороидальной частям ядра агрегата. Выражения для величин S_{cyl}, S_{tor}, V_{cyl}, V_{tor}, а также для радиуса тороидальной части ядра агрегата r как функций λ и κ приведены в Приложении.

МИНИМАЛЬНАЯ РАБОТА АГРЕГАЦИИ И ОПТИМАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ

Для описания стабильных обратных агрегатов ПАВ в неполярном растворителе необходимо определить минимальную работу агрегации W при полной концентрации мономеров, близкой к ККМ. В общем виде соответствующее выражение в единицах $k_{\text{B}}T$ (здесь k_{B} – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура раствора) записывается [30, 38] как

$$W = \frac{1}{k_{\text{B}}T}\left(-n\left(\mu_1 - \mu_1^{\alpha}(n)\right) + \gamma S\right). \qquad (2)$$

Здесь n – полное число молекул ПАВ в агрегате, называемое числом агрегации, μ_1 и $\mu_1^{\alpha}(n)$ – химические потенциалы мономеров в растворе и в ядре мицеллы соответственно, а γ – коэффициент межфазного натяжения на границе между ядром мицеллы и раствором. В рамках данной работы будем полагать γ постоянной величиной, пренебрегая ее зависимостью от кривизны поверхности. Для прямых мицелл вклад в $\mu_1^{\alpha}(n)$, способствующий образованию агрегатов, обусловлен гидрофобным эффектом. Для сухих обратных мицелл в рассматриваемой модели такую роль играют электростатические взаимодействия полярных головных групп. При $n \gg 1$ соответствующий вклад в работу образования может считаться линейным [39]: $-nB_{\text{el}}$, где B_{el} – положительная безразмерная величина, характеризующая электростатические взаимодействия связанных зарядов, входящих в состав полярных групп молекул ПАВ.

В качестве фактора, ограничивающего размер мицелл, будем использовать эффект исключенной площади на поверхности мицеллы. Помимо используемого в работах [23, 24, 40] логарифмического вклада $-n\ln(1-\sigma)$ будем при этом учитывать дополнительное слагаемое $-n\dfrac{(3-2\sigma)\sigma}{(1-\sigma)^2}$, полученное с использованием двумерного уравнения состояния теории масштабируемых частиц [41, 42], – двумерного уравнения Карнахана-Старлинга для твердых сфер.

Здесь и далее обозначаем $\sigma \equiv \dfrac{na_0}{S}$ поверхностную

плотность головных групп мономеров на поверхности ядра агрегата, где a_0 – площадь сечения молекулы ПАВ на поверхности ядра мицеллы. Доступная площадь на поверхности на один мономер S/n должна быть, очевидно, больше, чем a_0. Соответствующее неравенство $\sigma < 1$ накладывает ограничение на допустимые значения параметров λ и κ. Число конформаций в ядре обратной мицеллы заметно меньше, чем в ядре прямой мицеллы, а конформации гидрофобных хвостов в короне обратной мицеллы учитываются в рамках данной модели слагаемым $\frac{1}{2}\left(b^2 + \frac{2}{b} - 3\right)n$, где b – параметр растяжения, связанный с эффективной толщиной короны агрегата, который можно оценить при помощи теории Флори [28, 43].

В таких предположениях минимальная работа агрегации W обратных сухих мицелл в неполярном растворителе записывается в виде

$$\begin{aligned} W\left(n,\lambda,\kappa,c_1\right) &= \frac{\gamma\left(S_{\text{cyl}} + S_{\text{tor}}\right)}{k_{\text{B}}T} - n\left(B_{\text{el}} + \ln v_{\text{p}} c_1\right) + \\ &+ n_{cyl}\frac{\left(3 - 2\sigma_{\text{cyl}}\right)\sigma_{\text{cyl}}}{\left(1-\sigma_{\text{cyl}}\right)^2} + \\ &+ n_{\text{tor}}\frac{\left(3-\sigma_{\text{tor}}\right)\sigma_{\text{tor}}}{\left(1-\sigma_{\text{tor}}\right)^2} + \frac{1}{2}\left(b^2 + \frac{2}{b} - 3\right)n - \\ &- n_{\text{cyl}}\ln\left(1-\sigma_{\text{cyl}}\right) - n_{\text{tor}}\ln\left(1-\sigma_{\text{tor}}\right), \end{aligned} \tag{3}$$

который повторяет аналогичное выражение для работы агрегации из [27] для цилиндрических мицелл, но отличается выражениями для величин S_{cyl}, S_{tor}, V_{cyl} и V_{tor}. Здесь c_1 – объемная концентрация мономеров ПАВ в растворе. Выражение $W\left(n,\lambda=0,\kappa=0,c_1\right)$ соответствует работе агрегации обратных сферических мицелл.

С учетом формул (А1)–(А6) соотношение (3) определяет безразмерную работу агрегации W как функцию числа агрегации n, параметров λ, κ и концентрации мономеров ПАВ c_1. Так как работа по созданию агрегата из одного мономера ПАВ равна нулю, то при $n = 1$ работа агрегации W должна быть доопределена как $W\left(n=1,\lambda,\kappa,c_1\right) = 0$.

Для демонстрации применения излагаемого в данной работе метода было выбрано неионное ПАВ $C_{12}E_4$ (для которого $l_{\text{full}} = 1.6\cdot10^{-9}$ м) и следующие значения термодинамических параметров задачи [9, 11, 27, 28]:

$$\begin{aligned} &T = 293\ \text{K}, \quad \gamma = 0.027\ \text{Н/м}, \\ &v_{\text{p}} = 2.484\times10^{-28}\ \text{м}^3, \\ &c_1 = 1.8\times10^{22}\ \text{м}^{-3}, \\ &a_0 = 25\cdot10^{-20}\ \text{м}^2, \quad b = 2. \end{aligned} \tag{4}$$

Методами молекулярно-динамического моделирования для молекулы $C_{12}E_4$ была рассчитана [38] кулоновская энергия взаимодействия зарядов для мицелл различного размера, сформировавшихся в неполярном растворителе – гептане. Эта энергия оказалась отрицательной и возрастающей по модулю в расчете на один мономер с ростом числа агрегации n. При этом начиная с $n \simeq 16$ она с точностью до погрешности принимает постоянное значение $\approx -20k_{\text{B}}T$, что обуславливает выбор константы $B_{\text{el}} = 20$ в приведенных ниже расчетах.

При выбранных значениях параметров упомянутое выше неравенство $\sigma < 1$ накладывает более сильные ограничения на цилиндрическую часть мицеллы: $\sigma_{\text{cyl}} < 1$. С учетом $n_{\text{cyl}} = V_{\text{cyl}}/v_{\text{p}}$ и $V_{\text{cyl}}/S_{\text{cyl}} = r\sqrt{1-\kappa^2}$ это неравенство можно переписать в виде

$$\frac{\sqrt{1-\kappa^2}\, r\left(n,\lambda,\kappa\right)a_0}{v_{\text{p}}} < 1. \tag{5}$$

С учетом (А6) и (5) имеет место следующее ограничение на параметры λ и κ:

$$\left(1-\kappa^2\right)^{\frac{3}{2}} n\frac{a_0^3}{v_p^2} < 2\pi\left(\begin{array}{l} \lambda^2\sqrt{1-\kappa^2} + \left(\lambda+\kappa\right)\cdot \\ \cdot\left(\frac{\pi}{2} + \arccos\left(\sqrt{1-\kappa^2}\right)\right) + \\ +\sqrt{1-\kappa^2}\left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\kappa^2 + \lambda\kappa\right) \end{array}\right). \tag{6}$$

Оптимальные значения параметров формы λ^{opt} и κ^{opt} с точки зрения минимизации работы агрегации $W\left(n,\lambda,\kappa,c_1\right)$ обратных мицелл можно найти для каждого значения числа агрегации n из условий

$$\begin{aligned} &\left.\frac{\partial W\left(n,\lambda,\kappa,c_1\right)}{\partial\lambda}\right|_{\lambda=\lambda^{\text{opt}}\left(n\right),\kappa=\kappa^{\text{opt}}\left(n\right)} = 0, \\ &\left.\frac{\partial W\left(n,\lambda,\kappa,c_1\right)}{\partial\kappa}\right|_{\lambda=\lambda^{\text{opt}}\left(n\right),\kappa=\kappa^{\text{opt}}\left(n\right)} = 0. \end{aligned} \tag{7}$$

Работа $W_{\text{disc}}^{\text{opt}}\left(n,c_1\right) \equiv W\left(n,\lambda^{\text{opt}},\kappa^{\text{opt}},c_1\right)$ тогда будет соответствовать минимальному значению работы $W\left(n,\lambda,\kappa,c_1\right)$ при заданном n.

Рассмотрим графики зависимости оптимальных значений параметров формы и оптимального значения радиуса $r^{\text{opt}} = r\left(n,\lambda^{\text{opt}},\kappa^{\text{opt}}\right)$ от числа агрегации, найденные численно как решения уравнений (7). Также на рис. 2 дополнительно приведена величина $\alpha^{\text{opt}} = \sqrt{1-\left(\kappa^{\text{opt}}\right)^2}$, изображенная на рис. 1, которая позволяет наглядно наблюдать оптимальную толщину центральной части агрегата.

По приведенным на рис. 2 графикам видно, что при малых размерах агрегатов n оптимальными значениями параметров являются $\lambda^{\text{opt}} = 0$, $\kappa^{\text{opt}} = 0$, что соответствует сферической конфигурации ядра, затем по мере роста n в точке $n^{(1)} = 16$ начинается рост κ^{opt}, но значения λ^{opt} и r^{opt} остаются неизменными вплоть до $n^{(2)} = 23$. Начиная с $n^{(2)} = 23$ вплоть до $n^{(3)} = 29$, радиус r^{opt} убывает одновременно с ростом κ^{opt}. Наконец, при $n > n^{(3)}$ значение κ^{opt} перестает значительно меняться и начинается рост λ^{opt}. Подобное поведение оптимальных параметров интерпретируется следующим образом: при малых числах агрегации агрегату энергетически выгодно расти в форме сферы, что соответствует значениям $\lambda^{\text{opt}} = 0$, $\kappa^{\text{opt}} = 0$, $\alpha^{\text{opt}} = 1$. Затем, при достижении

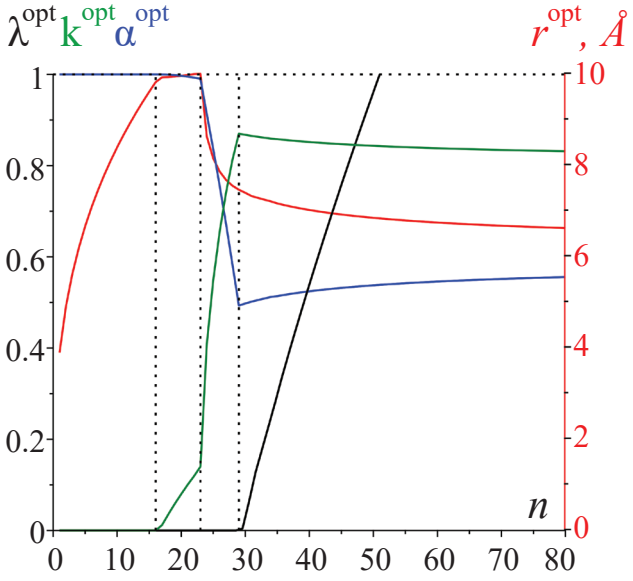


Рис. 2. Графики зависимости λ^{opt} (чёрная линия), κ^{opt} (синяя линия), α^{opt} (зелёная линия) и r^{opt} (красная линия) от числа агрегации n. Параметры формы λ^{opt}, κ^{opt} и α^{opt} принимают значения, отложенные по левой вертикальной шкале, значения радиуса r^{opt} приведены на правой вертикальной шкале.

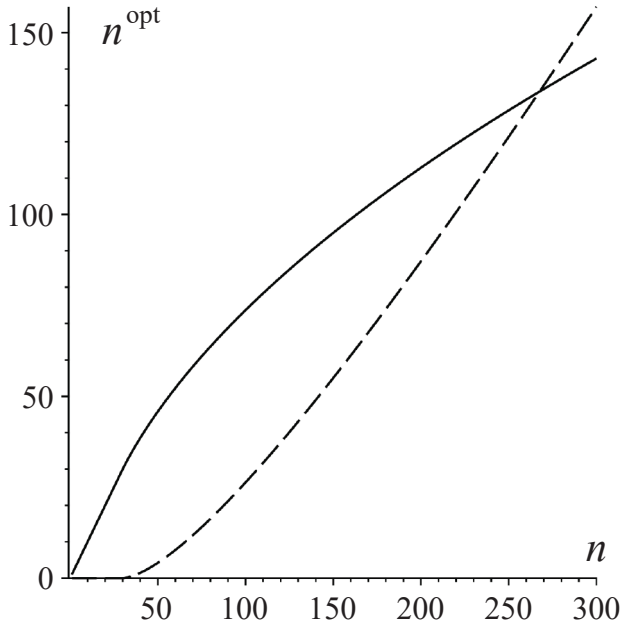


Рис. 3. График зависимости от n величин $n_{\text{cyl}}^{\text{opt}}$ (пунктирная линия) и $n_{\text{tor}}^{\text{opt}}$ (сплошная линия).

порога $n^{(1)}$, вплоть до $n^{(2)}$ мицелла начинает расти в форме яблока ($\lambda^{\text{opt}} = 0$, $\kappa^{\text{opt}} > 0$), сохраняя постоянным радиус r^{opt}. Однако отличие от сферы все еще невелико, поскольку на данном участке $\alpha^{\text{opt}} \approx 1$. На промежутке от $n^{(2)}$ до $n^{(3)}$ форма агрегата перестраивается, мицелла сплющивается по оси y, одновременно вытягиваясь по оси x, что можно увидеть по сильному падению α^{opt} одновременно с ростом r^{opt}. При значениях числа агрегации, бóльших $n^{(3)}$, мицелла практически перестает менять форму тороидальной крышки, наращивая центральную часть, что можно наблюдать по стабилизации значений величин κ^{opt} и r^{opt} при росте λ^{opt}.

Заметим, что значения κ^{opt} отличны от нуля для всех $n > n^{(1)}$, что указывает на энергетическую невыгодность построения агрегатов с одинаковым радиусом цилиндрической и тороидальной частей и оправдывает использование более сложной геометрической модели агрегатов. Действительно, применяя вышеизложенный метод для упрощенной модели агрегатов, можно получить, что такая конфигурация оказывается энергетически невыгодной на величину $\approx 1\ k_{\text{B}}T$ при расчете на один мономер.

Приведенные на рис. 3 графики зависимости от числа агрегации n величин $n_{\text{cyl}}^{\text{opt}} = n_{\text{cyl}}\left(n,\lambda^{\text{opt}},\kappa^{\text{opt}}\right)$ и $n_{\text{tor}}^{\text{opt}} = n_{\text{tor}}\left(n,\lambda^{\text{opt}},\kappa^{\text{opt}}\right)$ позволяют наглядно видеть, как по мере роста n все возрастает относительная доля мономеров ПАВ, содержащихся при оптимальной конфигурации ядра в центральной части, относительно доли мономеров, содержащихся в тороидальной внешней части.

Соответствующий найденным оптимальным параметрам график зависимости оптимальной работы агрегации дисковых мицелл $W_{\text{disc}}^{\text{opt}}\left(n, c_1\right)$ от числа агрегации имеет вид, приведенный на рис. 4.

Видно, что сплошная линия на графике лежит ниже пунктирной при всех $n > n^{(2)}$, что говорит о том, что образование больших дисковых мицелл оказывается выгоднее, чем образование больших сферических. Однако на промежутке $n^{(1)} \le n \le n^{(2)}$ пунктирная и сплошная линии практически совпадают, что указывает на то, что при этих значениях числа агрегации рост мицеллы как сферической и как яблокоподобной равновероятен.

В работе [27] показано, что для цилиндрических мицелл оптимальные значения параметров формы соответствуют при больших значениях n условию постоянства поверхностной плотности по всему ядру мицеллярного агрегата. Для дисковой мицеллы этому условию, записанному в виде $\frac{V_s}{S_s} = \frac{V_c}{S_c}$, соответствует следующая асимптотическая связь параметров

$$\kappa_{\text{pred}}^{\text{opt}}\left(n\right) = 0.8033 + \frac{0.09562}{\lambda^{\text{opt}}\left(n\right)} + O\left(\frac{1}{\left(\lambda^{\text{opt}}\left(n\right)\right)^2}\right). \quad (8)$$

На рис. 5 приведено сравнение предсказаний $\kappa_{\text{pred}}^{\text{opt}}\left(\lambda^{\text{opt}}\left(n\right)\right)$ для параметров формы, полученных при помощи (8), с численно найденными значениями $\kappa^{\text{opt}}\left(\lambda^{\text{opt}}(n)\right)$ для диапазона чисел агрегации $n = 1\ldots350$.

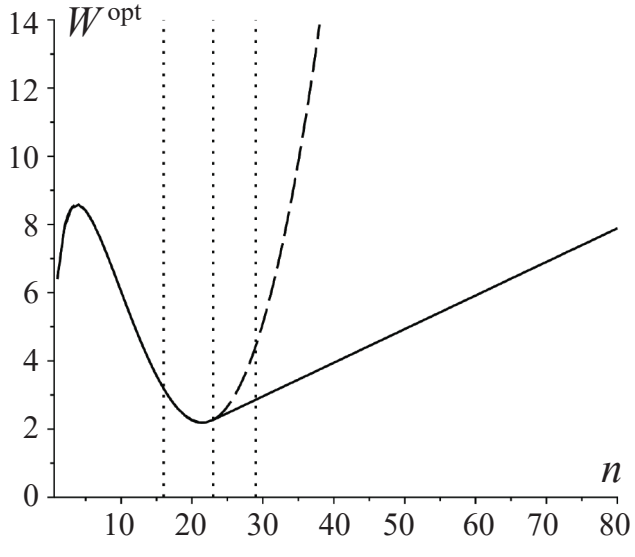


Рис. 4. График работы агрегации сферических $W\left(n,\ \lambda = 0,\ \kappa = 0,\ c_1\right)$ (пунктирная линия) и дисковых $W_{\text{disc}}^{\text{opt}}\left(n,\ c_1\right)$ (сплошная линия) мицелл как функции числа агрегации n.

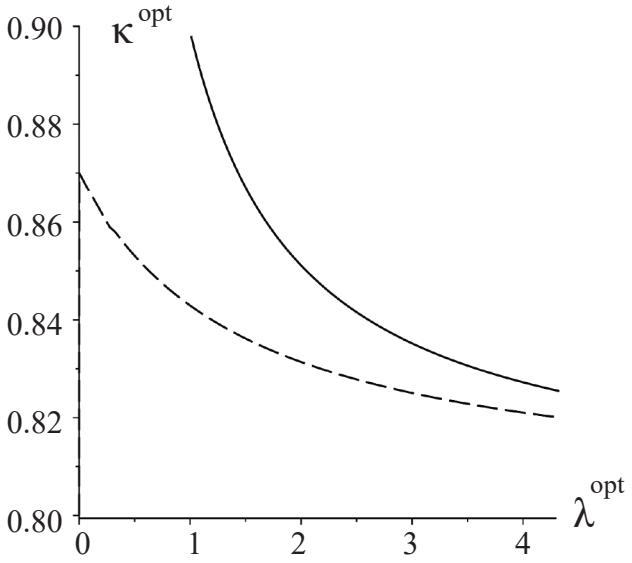


Рис. 5. Графики $\kappa^{\text{opt}}(n)$ (пунктирная линия) и $\kappa_{\text{pred}}^{\text{opt}}(n)$ (сплошная линия) как функции $\lambda^{\text{opt}}(n)$.

Из рис. 5 видно, что кривые сближаются с ростом λ^{opt} (что соответствует росту n), и на правом краю графика их отличие составляет всего 0.6%. Это свидетельствует о том, что выполняется асимптотика (8), а значит, верно и предположение о постоянстве поверхностной и объемной плотностей в дисковой и сферической частях по всему ядру мицеллярного агрегата. Дополнительное подтверждение этому предположению можно найти, изучив тщательнее поведение поверхностной плотности как функции n.

Начнем со случая цилиндрического агрегата, сечение ядра которого приведено на рис. 1. Для цилиндрических агрегатов описание удобнее вести, используя переменную $\beta = 1 - \kappa$. При этом, в отличие от дискового случая, само ядро получается в результате вращения сечения, приведенного на рис. 1, вокруг оси x.

Рассмотрим график зависимости поверхностных плотностей мономеров ПАВ на ядре агрегата

$$\sigma_{\text{sph}}^{\text{opt}} \equiv \frac{a_0 n_{\text{sph}}^{\text{opt}}}{S_{\text{sph}}^{\text{opt}}} = \frac{a_0 n_{\text{sph}}\left(\lambda^{\text{opt}}, \beta^{\text{opt}}\right)}{S_{\text{sph}}\left(\lambda^{\text{opt}}, \beta^{\text{opt}}\right)}$$

и

$$\sigma_{\text{cyl}}^{\text{opt}} \equiv \frac{a_0 n_{\text{cyl}}^{\text{opt}}}{S_{\text{cyl}}^{\text{opt}}} = \frac{a_0 n_{\text{cyl}}\left(\lambda^{\text{opt}}, \beta^{\text{opt}}\right)}{S_{\text{cyl}}\left(\lambda^{\text{opt}}, \beta^{\text{opt}}\right)}$$

от числа агрегации n, изображенный на рис. 6 черным цветом. Заметим, что значения $\sigma_{\text{sph}}^{\text{opt}}$ и $\sigma_{\text{cyl}}^{\text{opt}}$ оба по определению лежат

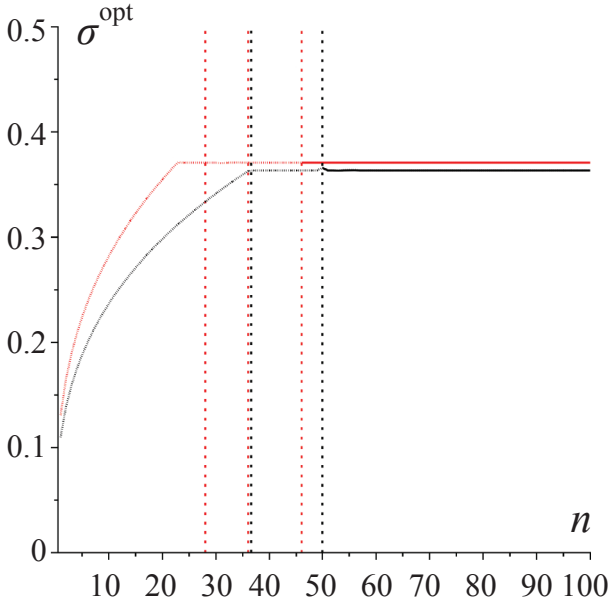


Рис. 6. Графики σ_{sph}^{opt} (точечная линия) и σ_{cyl}^{opt} (сплошная линия) для цилиндрических мицелл, изображённые чёрным цветом, и σ_{tor}^{opt} (точечная линия) и σ_{cyl}^{opt} (сплошная линия), изображённые красным цветом, как функции числа агрегации n. Вертикальными точечными линиями отмечены соответствующие пороговые значения n.

в диапазоне $\left[0;\ 1\right]$. Вертикальные точечные линии на рисунке соответствуют пороговым значениям n: первая линия при $n^{(1)} = 36$ отмечает точку, в которой β^{opt} становится отличной от 1, то есть мицелла перестает расти в форме сферы и начинает расти как глобула, а вторая линия при $n^{(3)} = 50$ соответствует моменту, когда β^{opt} перестает значительно изменяться и одновременно λ^{opt} начинает расти, то есть оптимальная форма агрегата начинает соответствовать сфероцилиндру ($\beta^{opt} < 1, \lambda^{opt} > 0$).

Из рис. 6 видно, что σ_{sph}^{opt} монотонно растет, пока не достигает значения $\sigma^{opt} \approx 0.365$ при первом пороговом значении $n^{(1)}$, после чего перестает меняться. При $n = n^{(3)}$ величина n_{cyl}^{opt} становится отличной от нуля, а значит, выражение для σ_{cyl}^{opt} приобретает смысл. При этом при всех $n \geq n^{(3)}$ поверхностная плотность σ_{cyl}^{opt} принимает значение σ^{opt}. Таким образом, показано, что в случае цилиндрических мицелл оптимальными с точки зрения минимизации работы агрегации являются такие параметры, при которых поверхностная плотность оказывается постоянной на всей поверхности агрегата, что соответствует предположениям, принятым в работе [44]. Эти рассуждения согласуются с полученными в [27] результатами.

Повторяя рассуждения для дисковых мицелл, заметим, что помимо аналогичных прошлому случаю двух пороговых значений – $n^{(1)} = 16$, при котором ядру агрегата становится энергетически выгодно расти не как сферической, а как яблокоподобной, и $n^{(3)} = 29$, при котором начинается рост центральной цилиндрической части, – существует еще одно пороговое значение – $n^{(2)} = 23$. По графикам зависимости поверхностных плотностей

$$\sigma_{tor}^{opt} \equiv \frac{a_0 n_{tor}^{opt}}{S_{tor}^{opt}} = \frac{a_0 n_{tor}\left(\lambda^{opt}, \kappa^{opt}\right)}{S_{tor}\left(\lambda^{opt}, \kappa^{opt}\right)}$$ и

$$\sigma_{cyl}^{opt} \equiv \frac{a_0 n_{cyl}^{opt}}{S_{cyl}^{opt}} = \frac{a_0 n_{cyl}\left(\lambda^{opt}, \kappa^{opt}\right)}{S_{cyl}\left(\lambda^{opt}, \kappa^{opt}\right)}$$ от числа агрегации n, изображенным на рис. 6 красным цветом, видно, что, в отличие от случая цилиндрических мицелл, поверхностная плотность агрегата не перестает расти в момент, когда оптимальная форма ядра агрегата становится отличной от сферы, но продолжает нарастать вплоть до достижения порогового значения $n^{(2)}$. Аналогично предыдущему случаю, значения σ_{tor}^{opt} и σ_{cyl}^{opt} будут лежать в силу своих определений в диапазоне $\left[0;1\right]$.

Таким образом, σ_{tor}^{opt} монотонно растет вплоть до $n^{(2)}$, после чего принимает постоянное значение $\sigma^{opt} \approx 0.365$. При пороговом значении $n^{(3)}$ обретает смысл σ_{cyl}^{opt}, которая сразу же принимает значение σ^{opt}. Таким образом, как и в случае с цилиндрическими агрегатами, наиболее энергетически выгодной оказывается конфигурация, при которой поверхностная плотность оказывается постоянной на всей поверхности ядра агрегата.

РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АГРЕГАТОВ И ФЛУКТУАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ФОРМЫ

Для понимания механизма формирования агрегатов изучим поверхность $W\left(n,\ \lambda,\ \kappa,\ c_1\right)$ при фиксированной концентрации мономеров c_1 и различных значениях чисел агрегации. Будем помнить о существовании двух ограничений, которые накладываются на эту поверхность в рамках нашей модели – (A9) и (5).

Начнем с рассмотрения случая цилиндрических мицелл. При помощи выражения [27] для работы агрегации цилиндрических обратных мицелл $W\left(n,\ \lambda,\ \beta,\ c_1\right)$ можно получить следующие графики для последовательных значений чисел агрегации $n = 20, 40, 60$ в окрестности перехода от сферической к цилиндрической форме через глобулярную.

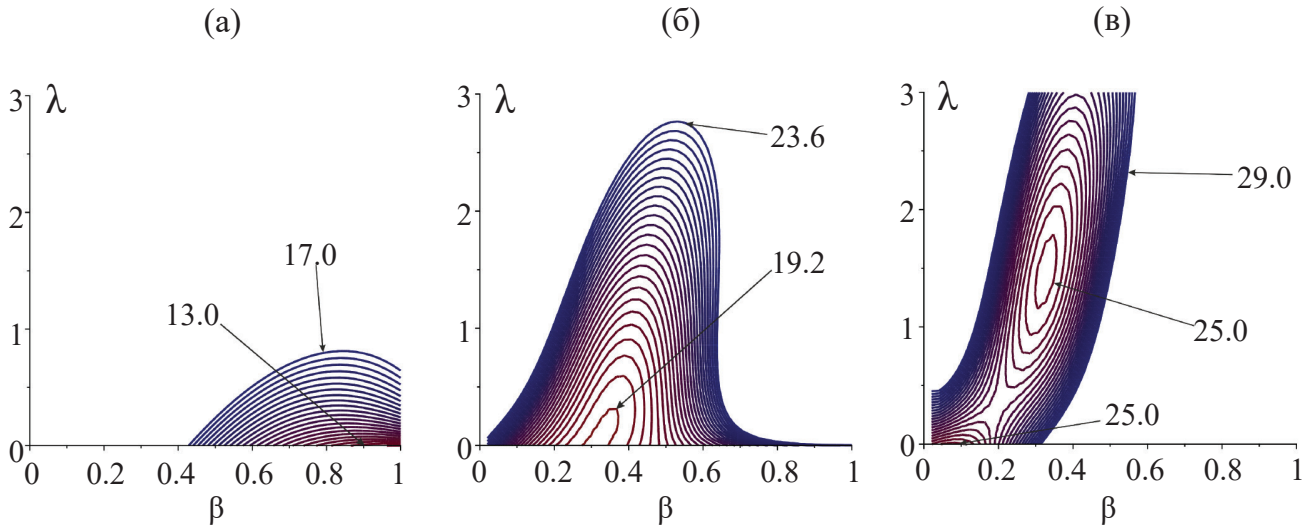


Рис. 7. Эквипотенциальные поверхности работы $W(n, \lambda, \beta, c_1)$ при фиксированной концентрации c_1 для $n = 20$, $n = 40$ и $n = 60$ соответственно. Чем линия ближе к красному, тем меньше значение работы. Шаг между двумя соседними эквипотенциальными линиями соответствует изменению величины работы $W(n, \lambda, \beta, c_1)$ на 0.2 $k_B T$. Для данного набора параметров ограничения (А9) и (5) не попадают в рассматриваемую область, то есть не влияют на образование агрегатов.

Шаг между двумя соседними эквипотенциальными линиями соответствует изменению величины работы $W(n, \lambda, \beta, c_1)$ на 0.2 $k_B T$. Для данного набора параметров ограничения (А9) и (5) не попадают в рассматриваемую область, то есть не влияют на образование агрегатов.

По рис. 7а видно, что при значении $n = 20$ существует единственный минимум в окрестности точки $(\lambda = 0, \beta = 1)$, соответствующий сферической форме агрегатов, однако возможны достаточно сильные флуктуации формы по оси β. При увеличении числа агрегации до $n = 40$ этот минимум смещается в окрестность точки $(\lambda = 0, \beta = 0.32)$, что соответствует выводам работы [27] о выгодности глобулярной формы при таких значениях чисел агрегации. Одновременно с этим меняется форма самого минимума. Яма вытягивается по оси λ и имеет меньшие колебания по оси β. Наконец, при дальнейшем увеличении до $n = 60$, как видно по рис. 7в, исходный минимум смещается в область ненулевых λ, сохраняя протяженность по этому параметру, и появляется дополнительный второй минимум в окрестности $(\lambda = 0, \beta = 0)$, который представляет из себя случай двух сферических мицелл, при том, что распад агрегата на два агрегата меньшего размера находится вне области нашего исследования. В данной точке эти два минимума почти одинаковой глубины, а барьер между ними невысокий, но по мере дальнейшего роста n цилиндрический минимум становится все более выгодным, а барьер растет все выше.

Таким образом, мы наглядно увидели, как агрегат ПАВ переходит из глобулярной формы в цилиндрическую по мере роста числа агрегации, что согласуется с результатами, приведенными в работе [27].

Распространяя приведенный выше метод на случай образования дисковых агрегатов, удобно выбрать другой набор чисел агрегации – $n = 20, 30, 40$, поскольку смена формы агрегатов происходит именно в этой области.

По рис. 8а видно, что при малых числах агрегации $n = 20$ существует единственный минимум, соответствующий сферическим агрегатам (окрестность точки $(\lambda = 0, \kappa = 0)$). При этом флуктуации параметра формы λ малы, а флуктуации κ, наоборот, значительны. При росте числа агрегации до $n = 30$ характерные значения параметра κ возрастают, но значения λ остаются околонулевыми, что соответствует росту мицеллы как яблока. Форма поверхности в окрестности минимума при этом меняется. Яма начинает вытягиваться по оси λ и сжиматься по оси κ. Отметим, что область параметров, соответствующих сферическим мицеллам, оказывается запрещена в силу (5). Наконец, при дальнейшем увеличении числа агрегации до $n = 40$ исходный минимум смещается в область ненулевых λ, сохраняя протяженность по этому параметру, и мы можем говорить, что в этой области уже существуют устойчивые дисковые мицеллы. Обратим внимание, что при таких значениях числа агрегации на рис. 8 наблюдается образование второго минимума в области $\kappa = 1$ (что соответствует $\beta = 0$), но, как и в случае цилиндрических мицелл, этот случай описывает агрегат, имеющий форму двух сфер с узкой перемычкой между ними, что в реальности означает распад агрегата на два

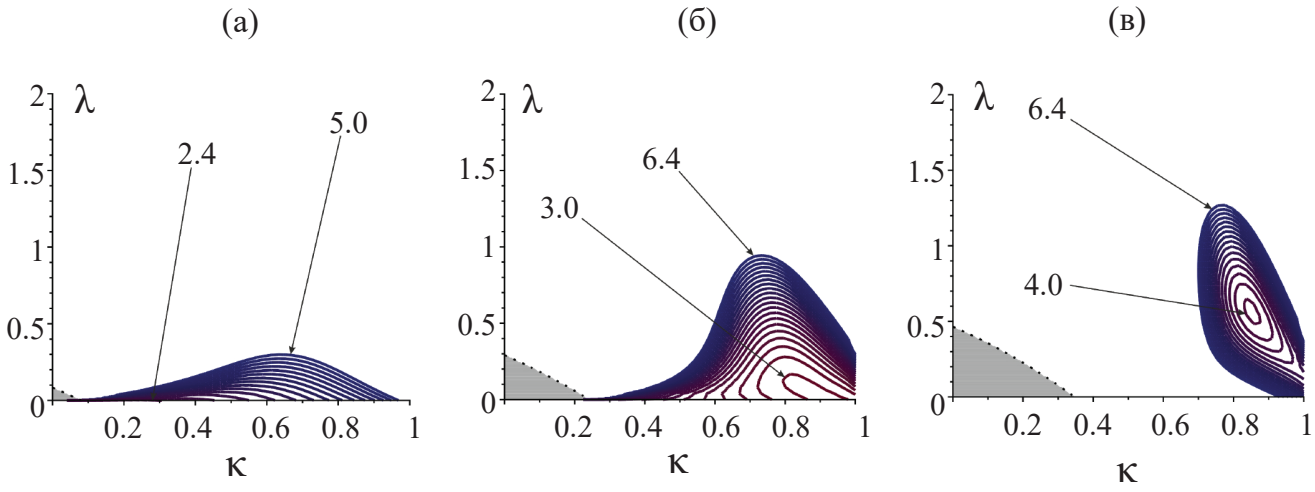


Рис. 8. Эквипотенциальные поверхности работы $W(n, \lambda, \kappa, c_1)$ при фиксированной концентрации c_1 для $n = 20$, $n = 30$ и $n = 40$ соответственно. Закрашенные серым области соответствуют недопустимым в силу (14) конфигурациям параметров формы.

сферических агрегата меньшего размера, а это выходит за рамки текущего исследования. Дополнительно заметим, что в рассматриваемом диапазоне энергий (а также при меньших значениях) не наблюдается минимума в области $\kappa = 0$, что указывает на неперспективность использования модели дисковых агрегатов с более простой формой ядра (рис. 1).

Согласно принципу Больцмана, равновесное распределение агрегатов ρ имеет следующий вид:

$$\rho\left(n,\ \lambda,\ \kappa,\ c_1\right) = Ae^{-W\left(n,\ \lambda,\ \kappa,\ c_1\right)}. \tag{9}$$

Распределение $\rho\left(n,\ \lambda,\ \kappa,\ c_1\right)$ отличается от используемого в «одномерном» случае $\rho\left(n,\ c_1\right)$ тем, что определяет количество агрегатов не просто заданного размера n, но и заданной формы, определяемой параметрами λ и κ. Распределение (9) позволяет рассчитать средние значения параметров и их флуктуации. Для примера рассмотрим достаточно большое число агрегации $n = 60$, находящееся заметно правее минимума работы агрегации, расположенного в точке $n \approx 20$ (рис. 2). Вероятность образования агрегата сферической или яблокоподобной формы в этой области близка к нулю, мицелла почти наверняка существует в дисковой форме (рис. 8). Для этого числа агрегации вычислим средние значения параметров формы и стандартные отклонения этих величин:

$$\begin{aligned}
\left\langle\lambda\right\rangle &= \frac{\int\limits_0^\infty \lambda e^{-W\left(n,\lambda,\kappa=\kappa_{\text{opt}}=0.838,c_1\right)}d\lambda}{\int\limits_0^\infty e^{-W\left(n,\lambda,\kappa=\kappa_{\text{opt}}=0.838,c_1\right)}d\lambda} = 1.368,\\
\Delta\lambda &= \sqrt{\left\langle\left(\lambda - \left\langle\lambda\right\rangle\right)^2\right\rangle} = 0.198,
\end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle\kappa\right\rangle &= \frac{\int\limits_0^1 \kappa e^{-W\left(n,\lambda=\lambda_{\text{opt}}=1.35,\kappa,c_1\right)}d\kappa}{\int\limits_0^1 e^{-W\left(n,\lambda=\lambda_{\text{opt}}=1.35,\kappa,c_1\right)}d\kappa} = 0.835,\\
\Delta\kappa &= \sqrt{\left\langle\left(\kappa - \left\langle\kappa\right\rangle\right)^2\right\rangle} = 0.03.
\end{aligned} \tag{11}$$

Видно, что средние значения параметров формы практически не отличаются от соответствующих оптимальных значений: $\kappa_{\text{opt}}\left(n = 60\right) = 0.838$, $\lambda_{\text{opt}}\left(n = 60\right) = 1.35$. При этом флуктуации параметра формы λ достаточно велики (относительное значение $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 14\%$), тогда как κ практически ($\frac{\Delta\kappa}{\kappa} = 0.4\%$) не меняется. Аналогичное поведение наблюдалось для цилиндрических агрегатов [27], для которых велики были флуктуации λ ($\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 25\%$) и малы флуктуации β ($\frac{\Delta\beta}{\beta} = 14\%$), однако относительные

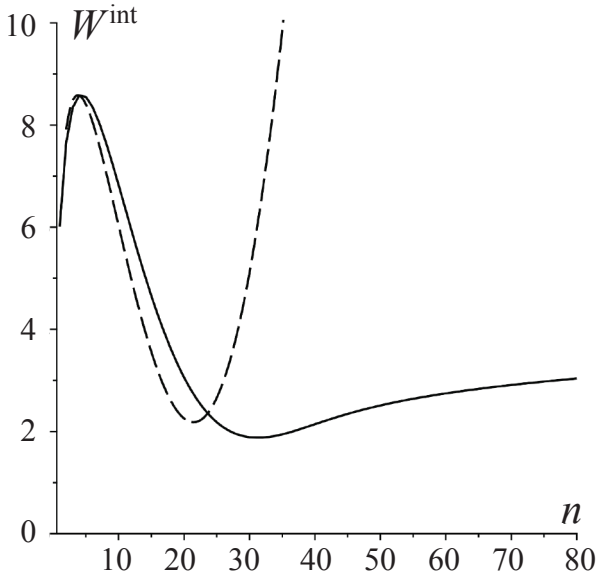


Рис. 9. Интегральная работа $W^{\text{int}}(n)$ (сплошная линия) и работа агрегации сферических обратных мицелл $W(n,c_1)$ (пунктирная линия) как функции числа агрегации n.

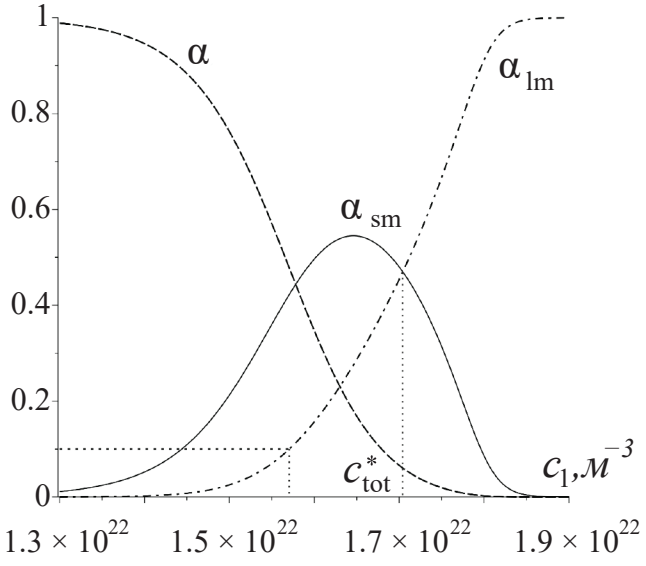


Рис. 10. Степени мицеллизации малых α_{sm} и крупных α_{lm} агрегатов (сплошная и точечно-пунктирная линии соответственно) и относительная доля мономеров (пунктирная линия) как функции концентрации мономеров $\tilde{n}_1$. Горизонтальной точечной линией обозначена 10% массовая доля ПАВ.

значения флуктуации формы в данном случае значительно меньше, то есть дисковая форма мицеллы оказывается более устойчивой, чем цилиндрическая.

Распределение агрегатов фиксированного размера n и произвольной формы определяется соотношением $B(n,c_1) \equiv A\int_0^1 d\kappa \int_0^\infty d\lambda e^{-W(n,\ \lambda,\ \kappa,\ c_1)}$. Вводя интегральную работу

$$W_{\text{int}}(n,c_1) \equiv \begin{cases} -\ln B(n,c_1), & n>1 \\ -\ln c_1, & n=1 \end{cases}, \qquad (12)$$

можно представить распределение $B(n,c_1)$ в форме $B(n,c_1) = e^{-W_{\text{int}}}$, совпадающей с обычным одномерным распределением.

В одномерном аналоге распределения (9) нормирующий коэффициент A определяется [27] как $A = c_1$. Однако, поскольку выражение (9) также дополнительно учитывает флуктуации формы мицелл, значение A сдвигается. Его можно найти, потребовав в области малых агрегатов (например, $1 < n < 6$), в которой полиморфизм агрегатов слабо выражен, равенства $B(n,\ c_1) = c_1 e^{-W(n,\ \lambda=0,\ \kappa=0,\ c_1)}$.

На рис. 9 показана зависимость работы W_{int} (12) от числа агрегации. Нормирующий параметр был найден описанным выше методом и оказался равен $A = 0.85$.

По графику, приведенному на рис. 9, видно, что при больших значениях числа агрегации образование обратных мицелл дисковой формы оказывается более энергетически выгодным, чем образование сферических.

С учетом выражения (9) для равновесного распределения агрегатов можно рассчитать относительные доли ПАВ, содержащиеся в мицеллах разных форм при различных концентрациях мономеров ПАВ. Агрегаты с малым числом агрегации и заметно флуктуирующими параметрами формы практически невозможно идентифицировать как сферические, яблокоподобные или дисковые, поэтому в дальнейшем вместо деления агрегатов по форме будем говорить о мицеллах малого и крупного размера. Крупными мицеллами мы будем называть агрегаты, в которых $\lambda + 2\kappa > 2$, то есть общая длина сечения, которых составляет не менее $4r$, а малыми агрегатами – все остальные. Крупными мицеллами будут преимущественно дисковые агрегаты (рис. 8). Тогда можем ввести α_{sm} и α_{lm} – степени мицеллизации малых и крупных агрегатов, соответственно – следующим образом:

$$\alpha_{\text{sm}} \equiv \frac{A\int_2^\infty dn\int_0^1 d\kappa \int_0^{2-2\kappa} d\lambda n e^{-W(n,\lambda,\kappa,c_1)}}{c_{\text{tot}}},$$
$$\alpha_{\text{lm}} \equiv \frac{A\int_2^\infty dn\int_0^1 d\kappa \int_{2-2\kappa}^\infty d\lambda n e^{-W(n,\lambda,\kappa,c_1)}}{c_{\text{tot}}}, \quad \alpha = \frac{c_1}{c_{\text{tot}}}. \qquad (13)$$

Здесь $c_{\text{tot}} = \sum_{i\geq 1} ne^{-W_{\text{int}}(n,c_1)}$ – брутто-концентрация ПАВ.

На рис. 10 приведены графики зависимостей α_{sm} и α_{lm} (13), а также относительной доли мономеров $\alpha = 1 - \alpha_{\text{sm}} - \alpha_{\text{lm}}$ от концентрации мономеров c_1. Вплоть до брутто-концентрации $c_{\text{tot}} = 1.31 \cdot 10^{22}$ м$^{-3}$ практически все поверхностно-активное вещество находится в виде мономеров, так что $c_1 \simeq c_{\text{tot}}$. При дальнейшем увеличении c_{tot} начинается образование мицелл и рост концентрации мономеров c_1 резко замедляется. Конкретное значение ККМ1 можно выбирать различными способами. Будем, согласно работе [8], определять ККМ1 как точку, в которой в мицеллах находится 10% массы ПАВ. Для данной системы ККМ1 оказывается равной $c_{\text{tot}} = 1.62 \cdot 10^{22}$ м$^{-3}$, чему соответствует концентрация мономеров $c_1 = 1.45 \cdot 10^{22}$ м$^{-3}$. При этом в данной точке почти все мицеллы имеют небольшой размер ($\alpha_{\text{sm}} = 9.6\%$, $\alpha_{\text{lm}} = 0.5\%$).

Второе значительное изменение структуры раствора происходит при $c_1^* = 1.705 \cdot 10^{22}$ м$^{-3}$ ($c_{\text{tot}}^* = 2.91 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$). В этой точке сравниваются доли крупных и малых мицелл: $\alpha_{\text{sm}} = \alpha_{\text{lm}} = 45\%$. При дальнейшем увеличении брутто-концентрации $c_{\text{tot}} > c_{\text{tot}}^*$ относительная доля крупных мицелл резко возрастает, а малых – падает, так что на правом конце графика остаются практически только крупные мицеллы. Концентрацию c_{tot}^* можно назвать ККМ2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрена статистическая термодинамическая модель обратных неионных агрегатов молекул ПАВ в неполярном растворителе, предполагающая сосуществование агрегатов различной формы. Она распространяет результаты предыдущего исследования, в котором была рассмотрена двухпараметрическая модель агрегатов в виде гантелей («цилиндрические» мицеллы), на двухпараметрическую модель дисковых мицелл. Были получены предсказания для двух критических концентраций мицеллообразования, найдены относительные доли малых и крупных агрегатов для различных значений равновесной концентрации мономеров ПАВ.

Было показано, что оптимальные значения параметров формы для достаточно крупных агрегатов как в случае цилиндрических, так и дисковых мицелл реализуются при постоянной поверхностной плотности мономеров ПАВ σ по всему ядру агрегата, причем σ принимает в обоих случаях одно и то же значение $\sigma^{\text{opt}} \approx 0.365$. В обоих случаях существенно энергетически более выгодная форма отвечает сечению ядра агрегата со значениями параметра $\pm < 1$ (а не более простой форме с $\alpha = 1$), причем оптимальное значение $\alpha^{\text{opt}} \approx 0.5$ для крупных дисковых агрегатов меньше, чем $\alpha \approx 0.738$ для цилиндров. Интегральная работа образования агрегатов W_{int} принимает для дисковых и цилиндрических мицелл близкие значения (при одних и тех же значениях параметров). Флуктуации формы для цилиндрических агрегатов выражены сильнее, чем для дисковых.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа была инициирована и организована под руководством профессора Александра Кимовича Щекина, который, к нашему большому сожалению, ушел из жизни в июле 2023 года.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института (учреждения, организации). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tanford C.* The hydrophodic effect: Formation of micelles and biological membranes. 2-nd Ed. J. Wiley & Sons. Toronto. 1980.
2. *Israelachvili J., Mitchel D., Ninham B.* Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 1525–1568. https://doi.org/10.1039/F29767201525
3. *Kshevetskiy M., Shchekin A.* The aggregation work and shape of molecular aggregates upon the transition from spherical to globular and cylindrical micelles // Colloid J. 2005. V. 67. P. 324–336. https://doi.org/10.1007/s10595-005-0100-x
4. *Lerebours B., Perly B., Pileni M.* Polymerization of cetyltrimethylammonium methacrylate direct micelles // Progress in Colloid and Polymer Science. 1989. V. 79. P. 239–243. https://doi.org/10.1007/BFb0116215
5. *Blankschtein D., Thurston G., Benedek G.B.J.* Phenomenological theory of equilibrium thermodynamic properties and phase separation of micellar solutions // Chem. Phys. 1986. V. 85. № 12. P. 7268–7288. https://doi.org/10.1063/1.451365

6. *Yoshimura S., Shirai S., Einaga Y.* Light-scattering characterization of the wormlike micelles of hexaoxyethylene dodecyl $C_{12}E_6$ and hexaoxyethylene tetradecyl $C_{14}E_6$ ethers in dilute aqueous solution // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 40. P. 15477–15487. https://doi.org/10.1021/jp0488214
7. *Imae T., Kamiya R., Ikeda S.* Formation of spherical and rodlike micelles of cetyltrime-thylammonium bromide in aqueous NaBr solutions// J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 108. № 1. P. 215–225. https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90253-X
8. *Porte G., Poggi Y., Appell J., Maret G.* Large micelles in concentrated solutions. The second critical micellar concentration // The Journal of Physical Chemistry. 1984. V. 88. № 23. P. 5713–5720. https://doi.org/10.1021/j150667a051
9. *Ruckenstein E., Nagarajan R.* Aggregation of amphiphiles in nonaqueous media // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 11. P. 1349–1358. https://doi.org/10.1021/j100448a013
10. *Ljunggren S., Eriksson J.* The mechanics and thermodynamics of discshaped micelles // J. Chem. SOC., Faraday Trans. 2. 1986. V. 82. № 6. P. 913–928. https://doi.org/10.1039/F29868200913
11. *Nagarajan R., Ruckenstein E.* Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach // Langmuir. 1991. V. 7. № 12. P. 2934–2969. https://doi.org/10.1021/la00060a012
12. *Zueva O., Rukhlov V., Zuev Yu.* Morphology of ionic micelles as studied by numerical solution of the Poisson equation // ACS Omega. 2022. V. 7. № 7. P. 6174–6183. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06665
13. *Zueva O., Kusova A., Makarova A., et al.* Reciprocal effects of multi-walled carbon nanotubes and oppositely charged surfactants in bulk water and at interface // Colloids and surfaces A. 2020. V. 603. P. 125296. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125296
14. *Bradley-Shaw J., Camp P., Dowding P., Lewtas K.* Glycerol monooleate reverse micelles in nonpolar solvents: Computer simulations and small-angle neutron scattering // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 11. P. 4321–4331. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b00213
15. *Movchan T., Rusanov A., Plotnikova E.* Reverse micelles and protomicelles of tetraethylene glycol monododecyl ether in systems with heptane and nile red // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. P. 650–658. https://doi.org/10.1134/S1070363222040065
16. *Kopanichuk I., Novikov V., Vanin A., Brodskaya E.* The electric properties of AOT reverse micelles by molecular dynamics simulations. // J. Molec. Liquids. 2019. V. 296. P. 111960. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111960
17. *Kopanichuk I., Vedenchuk E., Koneva A., Vanin A.* Structural properties of Span 80/Tween 80 reverse micelles by molecular dynamics simulations // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 33. P. 8047–8055. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.8b03945
18. *Невидимов А.* Исследование строения обратных мицелл методом молекулярной динамики. LAP Lambert Academic Publishing. 2012.
19. *Victorov A., Voznesenskiy M., Safonova E.* Spatial networks in solutions of wormlike aggregates: universal behaviour and molecular portraits // Russian chemical reviews. 2015. V. 84. № 7. P. 693–711. https://doi.org/10.1070/RCR4524
20. *Victorov A., Molchanov V., Sorina P., et al.* Modeling micellar growth and branching in mixtures of zwitterionic with ionic surfactants // Langmuir. 2022. V. 38. № 39. P. 11929–11940. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01677
21. *Palazzo G.* Wormlike reverse micelles // Soft Matter. 2013. V. 9. № 45. P. 10668–10677. https://doi.org/10.1039/C3SM52193A
22. *Nagarajan R.* Structure-performance relationships in surfactants. Ed. by K. Esumi, M. Ueno. Surfactant Science. V. 112. Boca Raton: CRC Press. 2013.
23. *Danov K., Kralchevsky P., Stoyanov S., et al.* Analytical modeling of micelle growth. 1. Chain-conformation free energy of binary mixed spherical, wormlike and lamellar micelles // Journal of Colloid and Interface Science. 2019. V. 547. P. 245–255. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.105
24. *Danov K., Kralchevsky P., Stoyanov S., et al.* Growth of wormlike micelles in nonionic surfactant solutions: Quantitative theory vs. experiment // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 256. P. 1–22. https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.05.006
25. *Iyer J., Blankschtein D.* Molecular-thermodynamic framework to predict the micellization behavior of mixtures of fluorocarbon-based and hydrocarbon-based surfactants // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. № 9. P. 2377–2388. https://doi.org/10.1021/jp4047209
26. *Goldsipe A., Blankschtein D.* Molecular-thermodynamic theory of micellization of multicomponent surfactant mixtures: 2. pH-sensitive surfactants // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 23. № 11. P. 5953–5962. https://doi.org/10.1021/la063082z
27. *Eroshkin Yu., Adzhemyan L., Shchekin A.* Model of inverse "dry" micelles with coexisting spherical, globular and cylindrical aggregates // Physica A. 2023. V. 615. P. 128615. https://doi.org/10.1016/j.physa.2023.128615
28. *Shchekin A., Adzhemyan L., Eroshkin Yu., Volkov N.* Work of formation of direct and inverse micelle as a functions of aggregation number // Colloid J. 2022. V. 84. P. 109–119. https://doi.org/10.1134/S1061933X22010124
29. *Anachkov S., Kralchevsky P., Danov K., et al.* Disclike vs. cylindrical micelles: Generalized model of micelle

growth and data interpretation // Journal of Colloid and Interface Science. 2014. V. 416. P. 258–273. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.002

30. *Rusanov A., Shchekin A.* Micelle formation in solutions of surfactants. St. Petersburg: Lan'. 2016. 2nd ed.
31. *Smith G., Brown P., James C., et al.* The effect of solvent and counterion variation on inverse micelle CMCs in hydrocarbon solvents // Colloids Surf. A. 2016. V. 494. P. 194–200. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.020
32. *Urano R., Pantelopulos G., Straub J.* Aerosol-OT surfactant forms stable reverse micelles in apolar solvent in the absence of water // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. № 11. P. 2546–2557. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.8b07847
33. *Volkov N., Shchekin A., Posysoev M., et al.* Investigation of the structural and transport properties of micellar solutions in polar and nonpolar solvents by the method of molecular dynamics, in modern chemical physics at the intersection of physics, chemistry and biology // Abstracts of the International Scientific Conference. Chernogolovka. 2021. P. 418–419.
34. *Smith G., Brown P., Rogers S., Eastoe J.* Evidence for a critical micelle concentration of surfactants in hydrocarbon solvents // Langmuir. 2013. V. 29. № 10. P. 3252–3258. https://doi.org/10.1021/la400117s
35. *Daful A., Avalos J., Mackie A.* Model shape transitions of micelles: spheres to cylinders and disks // Langmuir. 2012. V. 28. № 8. P. 3730–3743. https://doi.org/10.1021/la204132c
36. *Johnsson M., Edwards K.* Liposomes, disks, and spherical micelles: Aggregate structure in mixtures of gel phase phosphatidylcholines and poly(ethylene glycol)-phospholipids // Biophysical Journal. 2022. V. 85. № 6. P. 3839–3847. https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)74798-5
37. *Edmonds W., Li Zh., Hillmyer M., Lodge T.* Disk micelles from nonionic coil-coil diblock copolymers // Macromolecules. 2006. V. 39. № 13. P. 4526–4530. https://doi.org/10.1021/ma060633j
38. *Rusanov A., Grinin A., Kuni F., Shchekin A.* Nanostructural models of micelles and premicellar aggregates // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. P. 607–621. https://doi.org/10.1023/A:1016348617547
39. *Посысоев М.* Молекулярно-динамическое моделирование распределения агрегатов по размерам для неионного ПАВ в неполярном растворителе // ВКР. 2022. http://stat.phys.spbu.ru/Aspirant/2022/Posysoev.pdf
40. *Naharros-Molinero A., Caballo-Gonzalez M., de la Mata F., Garcia-Gallego S.* Direct and reverse pluronic micelles: Design and characterization of promising drug delivery nanosystems // Pharmaceutics. 2022. V. 14. № 12. P. 2628. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14122628
41. *Helfand E., Frisch H.L., Lebowitz J.L.* Theory of the two- and one-dimensional rigid sphere fluids // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 3. P. 1037. https://doi.org/10.1063/1.1731629
42. *Santos A., Haro M.L., Yuste S.B.* An accurate and simple equation of state for hard disks // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 4622–4625. https://doi.org/10.1063/1.470649
43. *Flory P.* Principles Of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press. 1962.
44. *May S., Ben-Shaul A.* Molecular packing in cylindrical micelles, Ch. 2 in giant micelles. Properties and applications. Eds. By R. Zana, E.W. Kaler. Boca Raton: CRC Press. Taylor & Francis Group. 2007.

EXTENSION OF THE INVERSE "DRY" MICELLES MODEL TO DISK-SHAPED AGGREGATES

Yu. A. Eroshkin, L. Ts. Adzhemyan, A. K. Shchekin

This paper presents a molecular thermodynamic model of formation and growth of nonionic aggregates from surfactant molecules in a nonpolar solvent in the absence of water. which allows fluctuating coexistence of micelles of different shapes without activation barriers between them. The work of micelle aggregation is derived for $C_{12}E_4$ in heptane using molecular dynamics data. In the considered model, for any aggregation numbers, the minimum aggregation work depends not only on aggregation numbers and surfactant monomer concentration, but also on two independent shape parameters characterizing the deviation from the spherical shape of the aggregate. This approach provides a common description for both disk and cylindrical micelles.

Keywords: surfactants, micelles, thermodynamics, aggregative equilibrium, statistical description

ПРИЛОЖЕНИЕ

Используя формулы для площади и объема тела вращения и рис. 1 , несложно найти

$$S_{\text{cyl}} = 2\pi r^2 \lambda^2 , \tag{A1}$$

$$S_{\text{tor}} = 2\pi r^2 \left(\begin{array}{l} 2\left(\lambda + \kappa\right)\left(\dfrac{\pi}{2} + \arccos\left(\sqrt{1-\kappa^2} \right) \right) + \\ +2\sqrt{1-\kappa^2} \end{array} \right), \tag{A2}$$

$$V_{\text{cyl}} = 2\pi r^3 \sqrt{1-\kappa^2}\lambda^2, \tag{A3}$$

$$V_{\text{tor}} = 2\pi r^3 \left(\begin{array}{l} \left(\lambda + \kappa\right)\left(\dfrac{\pi}{2} + \arccos\left(\sqrt{1-\kappa^2} \right) \right) + \\ +\sqrt{1-\kappa^2}\left(\dfrac{2}{3} + \dfrac{1}{3}\kappa^2 + \lambda\kappa \right) \end{array} \right). \tag{A4}$$

Обозначая число молекул в цилиндрической части n_{cyl} , а в тороидальной части – n_{tor} , получаем явное равенство $n = n_{\text{cyl}} + n_{\text{tor}}$. В предположении, что объемная плотность числа головных (полярных) молекулярных групп внутри ядра обратной мицеллы однородна, т.е. величина

$$\frac{n_{\text{cyl}}}{V_{\text{cyl}}} = \frac{n_{\text{tor}}}{V_{\text{tor}}} = \frac{n}{V} = \frac{1}{v_{\text{p}}} \tag{A5}$$

фиксирована. Здесь v_{p} – объем головной группы молекулы ПАВ. Тогда из равенств (A3), (A4) следует выражение для связи между числом агрегации n и радиусом тороидальной части ядра агрегата r при заданных параметрах λ и κ :

$$r\left(n,\lambda,\kappa\right) = n^{1/3} \sqrt[3]{\frac{v_{\text{p}}}{2\pi \left(\begin{array}{l} \lambda^2\sqrt{1-\kappa^2} + \left(\lambda + \kappa\right)\cdot \\ \cdot\left(\dfrac{\pi}{2} + \arccos\left(\sqrt{1-\kappa^2} \right) \right) + \\ +\sqrt{1-\kappa^2}\left(\dfrac{2}{3} + \dfrac{1}{3}\kappa^2 + \lambda\kappa \right) \end{array} \right)}}. \tag{A6}$$

В частности, для сферических агрегатов при $\lambda = 0$ и $\kappa = 0$ из (7) находим

$$r\left(n\right) = n^{1/3}\sqrt[3]{3v_{\text{p}} / 4\pi}, \tag{A7}$$

а для яблокоподобных агрегатов при $\lambda = 0$ и $\kappa > 0$ получаем

$$r\left(n,\kappa\right) = \\ = n^{1/3} \sqrt[3]{\frac{v_{\text{p}}}{2\pi\left(\kappa\left(\dfrac{\pi}{2} + \arccos\left(\sqrt{1-\kappa^2} \right) \right) + \sqrt{1-\kappa^2}\left(\dfrac{2}{3} + \dfrac{1}{3}\kappa^2 \right) \right)}}. \tag{A8}$$

Из соотношений (A6), (A7) и (A8) следуют неравенства $r\left(n\right) > r\left(n,\kappa\right) > r\left(n,\lambda,\kappa\right)$.

В рамках рассматриваемой модели предполагаем, что агрегаты не имеют внутренних пустот, и, следовательно, для любой формы ядра верно

$$r \le l_{\text{full}}, \tag{A9}$$

где l_{full} – полная длина вытянутой головной группы молекулы ПАВ, находящейся в ядре обратной мицеллы.