

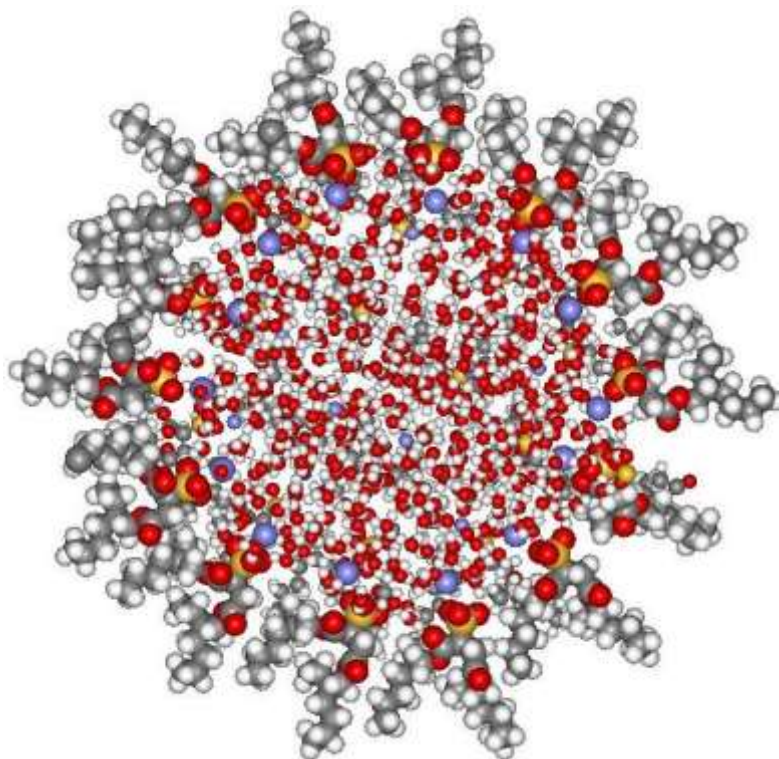
Исследование формы обратных мицелл с помощью параметра упаковки и компьютерного моделирования

Невидимов А.В.

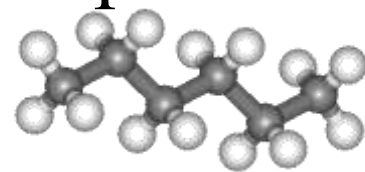
Институт проблем химической физики РАН

Черноголовка, 22 мая 2013

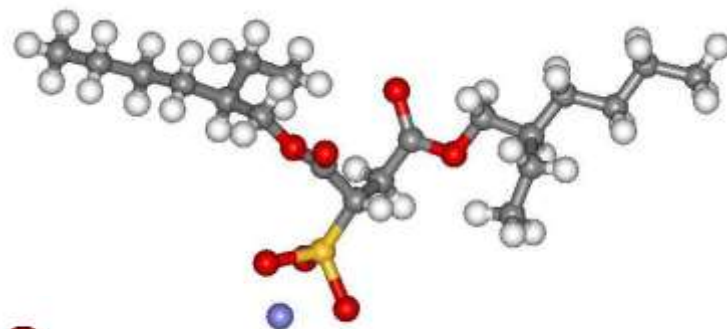
Обратные мицеллы



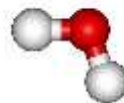
неполярный растворитель



поверхностно-активное
вещество

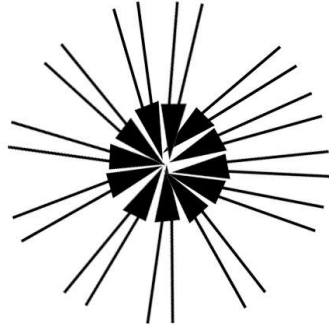


вода

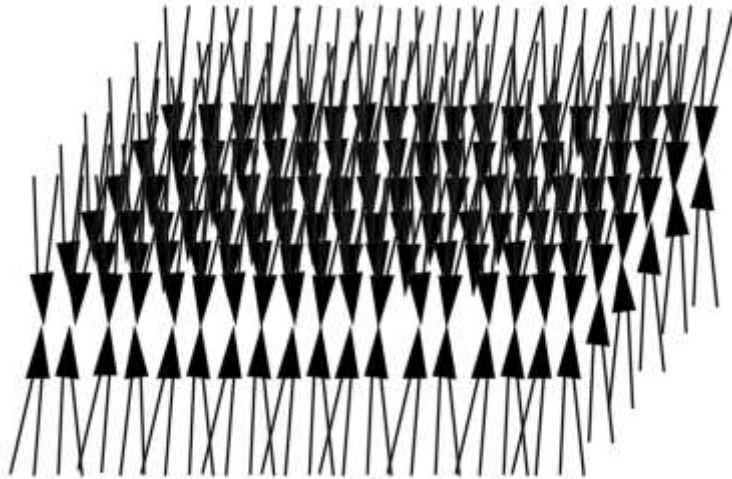
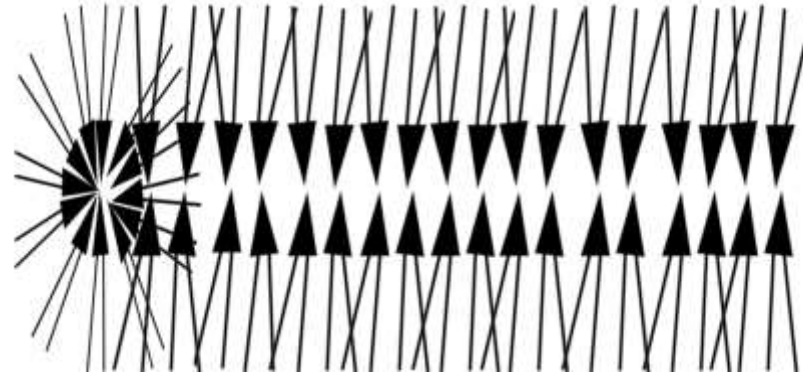


Разнообразие структур

Сферические



Цилиндрические



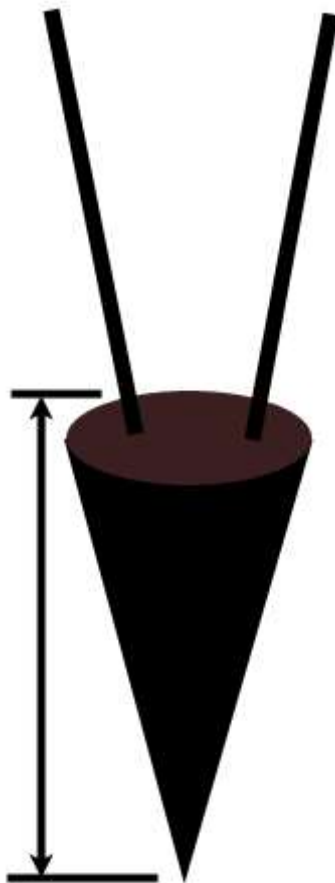
Другие ...

Плоские

Параметр упаковки ПАВ

$$P = \frac{v}{a_0 l_c}$$

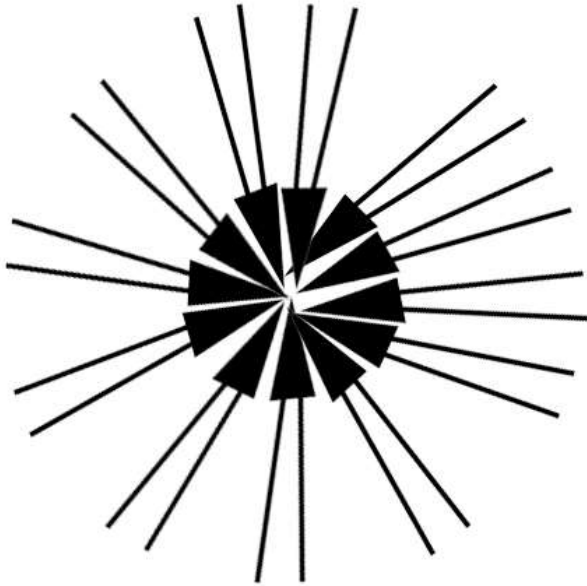
длина — l_c
полярной части



a_0 — площадь ПАВ

v — объём
полярной части

Для сферических обратных мицелл



Пусть:

R – радиус полярного ядра

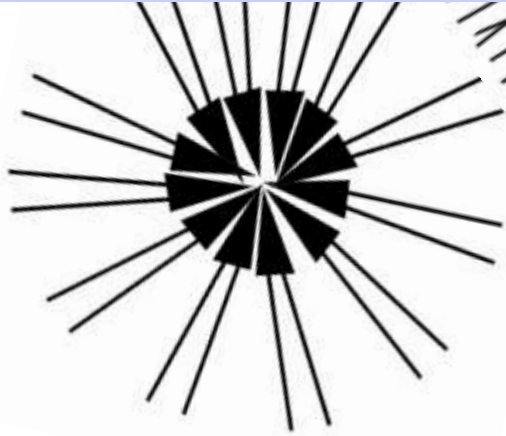
$N_{ПАВ}$ – число молекул ПАВ

$$\text{Тогда: } \begin{cases} \frac{4}{3}\pi R^3 = N_{ПАВ}v \\ 4\pi R^2 = N_{ПАВ}a_0 \end{cases} \Rightarrow R = \frac{3v}{a_0}$$

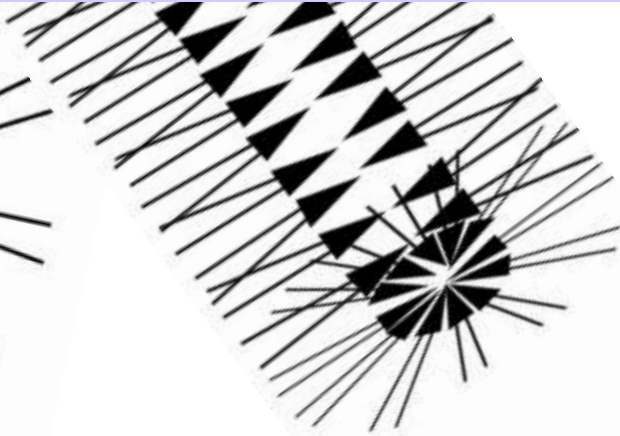
R не может превосходить длины полярной части l_c :

$$\frac{3v}{a_0} < l_c \Leftrightarrow \frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{3} \Leftrightarrow P < \frac{1}{3}$$

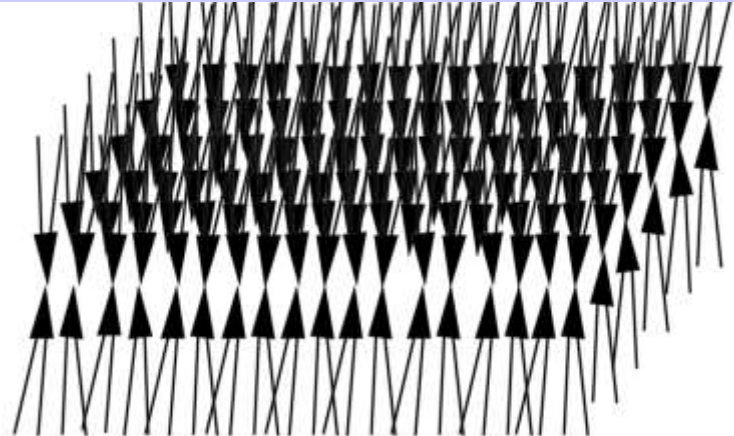
Параметр упаковки ПАВ



$$P < \frac{1}{3}$$



$$\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2}$$

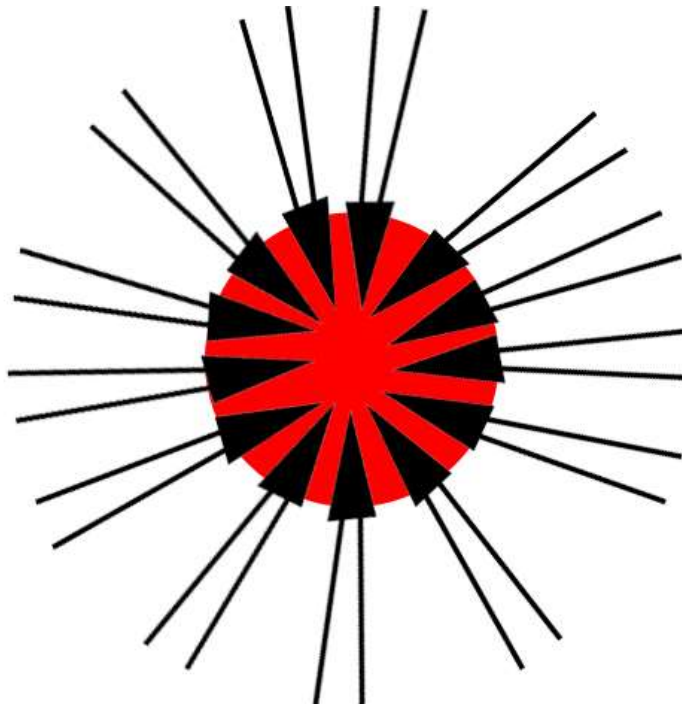


$$\frac{1}{2} < P < 1$$

**Формирование сферических
обратных мицелл невозможно при**

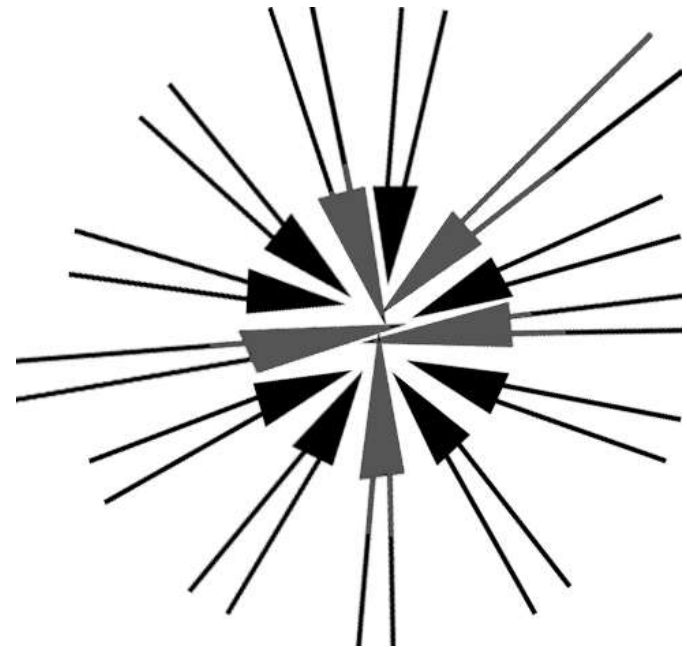
$$P > \frac{1}{3}$$

Сферические обратные мицеллы при $P > \frac{1}{3}$



вода в ядре
обратной мицеллы

$$P > \frac{1}{3}$$

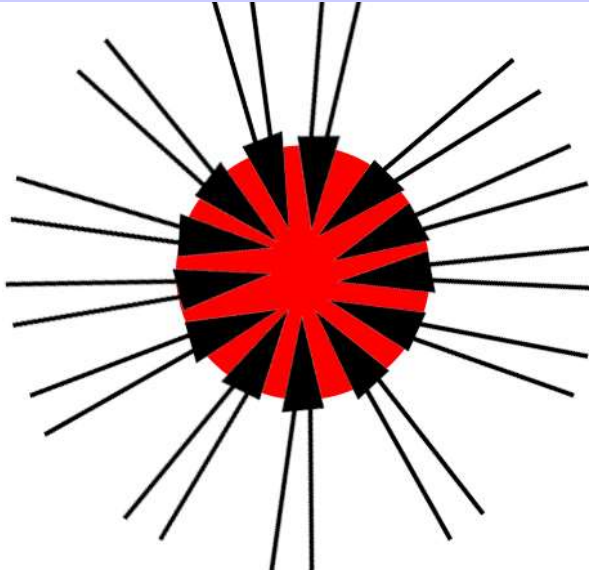


второе ПАВ
в оболочке

$$P > \frac{1}{3} \& \& \left(P^* > \frac{1}{3} || P^* < \frac{1}{3} \right)$$

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Вода в ядре обратной мицеллы



Пусть:

$V_{воды}$ — объём молекулы воды

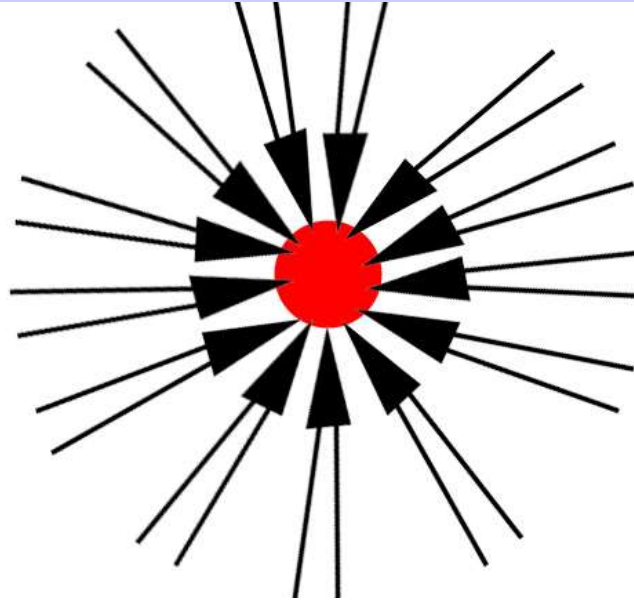
$N_{воды}$ — число молекул воды

Тогда:
$$\begin{cases} \frac{4}{3}\pi R^3 = N_{ПАВ}v + N_{воды}V_{воды} \\ 4\pi R^2 = N_{ПАВ}a_0 \end{cases}$$

Отсюда:
$$N_{воды} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 a_0 - 4\pi R^2 v}{V_{воды} a_0}$$

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Вода в ядре обратной мицеллы



Отсюда:

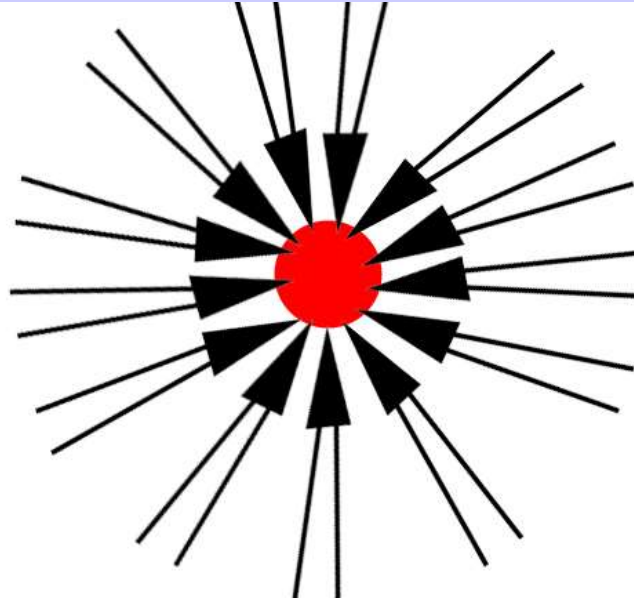
$N_{\text{воды}}$

$$\frac{\frac{4}{3}\pi R^3 a_0 - 4\pi R^2 v}{v_{\text{воды}} a_0} \cdot v_{\text{воды}} \geq \frac{4}{3}\pi (R - l_c)^3$$

Остаётся решить это неравенство!

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Вода в ядре обратной мицеллы



Решение неравенства:

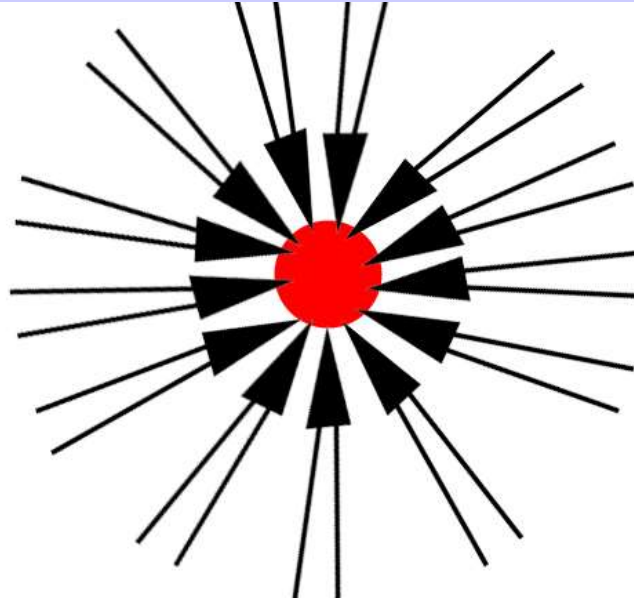
$$\left(1 - \underbrace{\frac{v}{a_0 l_c}}_P \right) R^2 - l_c R + \frac{l_c^2}{3} \geq 0$$

Отсюда:

$$R \geq \frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{P - \frac{1}{4}}}{1 - P} \cdot l_c$$

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Вода в ядре обратной мицеллы



Далее получим:

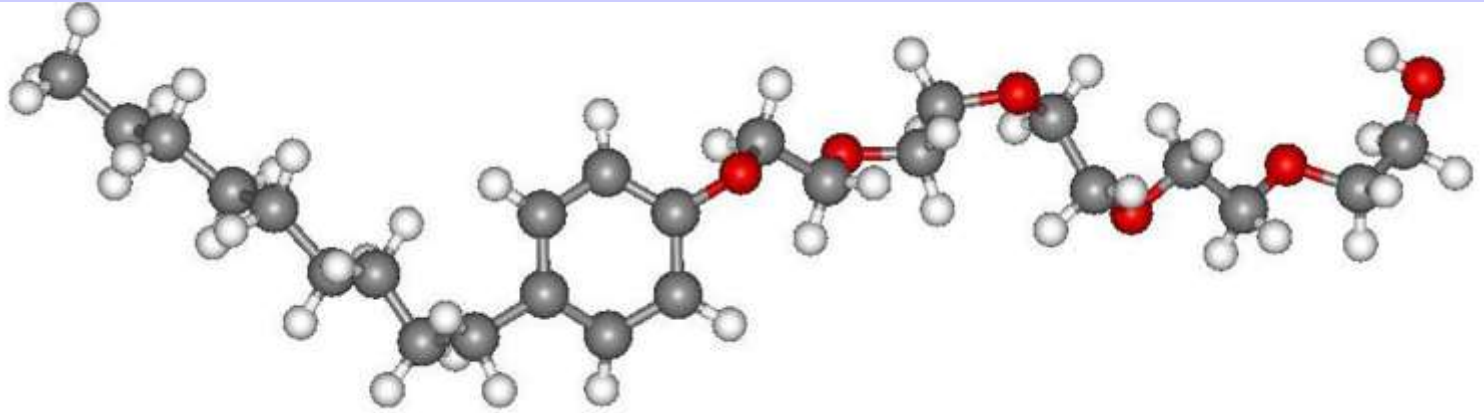
$$\frac{N_{\text{воды}}}{N_{\text{ПАВ}}} \geq \left(\frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{P - \frac{1}{4}}}{3P(1-P)} - 1 \right) \cdot \frac{v}{v_{\text{воды}}}$$

Минимальное число молекул воды в расчёте на 1 молекулу ПАВ достигается, когда вся вода собрана в центре

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

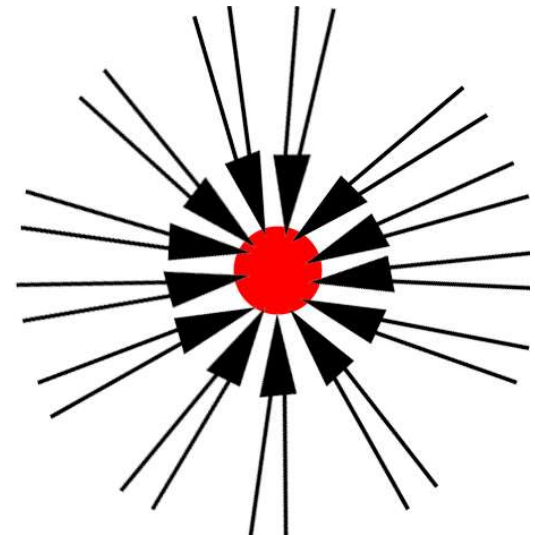
Вода в ядре обратной мицеллы

Пример:



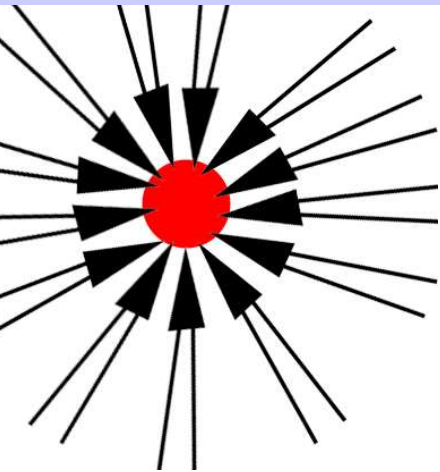
$$\left. \begin{array}{l} v = 350 \\ a_0 = 35 \\ l_c = 20 \end{array} \right\} \Rightarrow P = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{N_{\text{воды}}}{N_{\text{ПАВ}}} \geq 0.6$$

Равенство — если вся вода в центре:

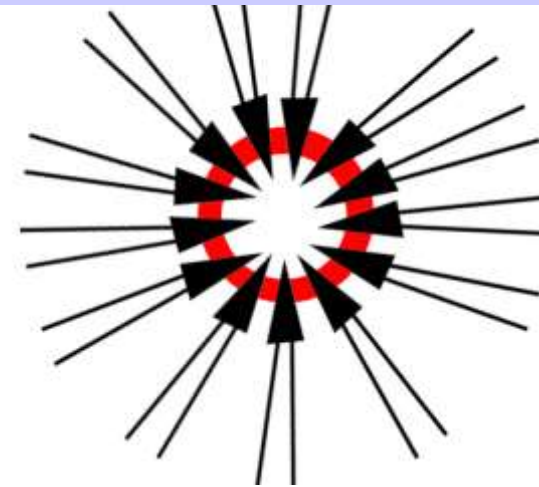


$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Вода в ядре обратной мицеллы: пример



Вода должна
взаимодействовать
с полярными группами:



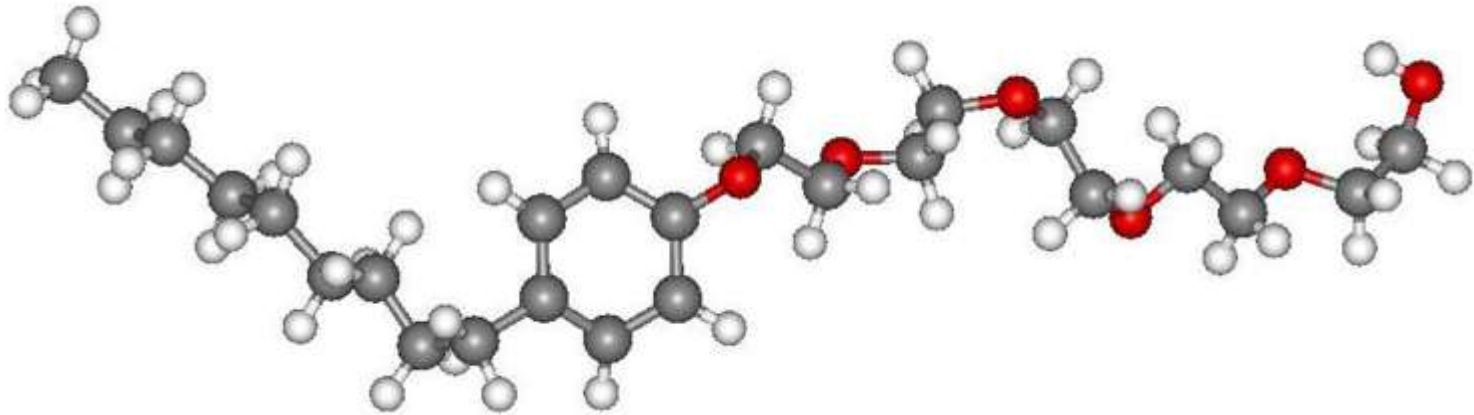
Нужно больше молекул воды

$$\frac{N_{\text{воды}}}{N_{\text{ПАВ}}} \geq \left(\frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{P - \frac{1}{4} + \frac{kv_{\text{воды}}}{a_0 l_c}}}{3P \left(1 - P - \frac{kv_{\text{воды}}}{a_0 l_c} \right)} - 1 \right) \cdot \frac{v}{v_{\text{воды}}}$$

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Вода в ядре обратной мицеллы: пример

k — сколько молекул воды связывает 1 молекула ПАВ



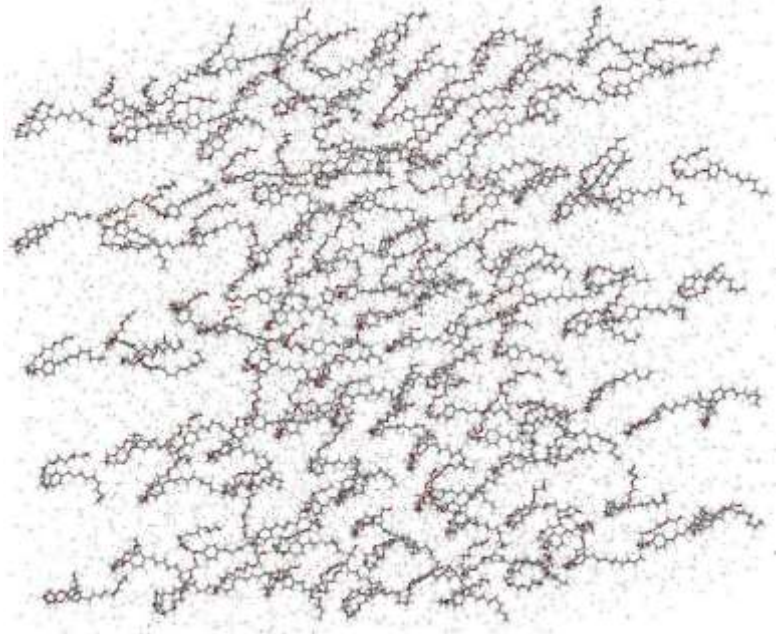
Расчёт k посредством молекулярной динамики

Программный пакет NAMD, 64 CPU

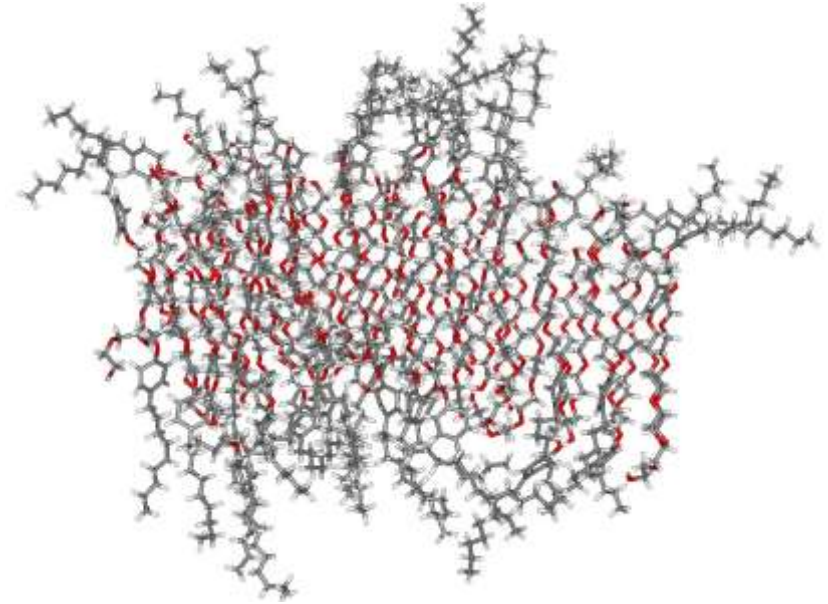
$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Вода в ядре обратной мицеллы: пример

Формирование из отдельных молекул $\frac{N_{\text{воды}}}{N_{\text{ПАВ}}} = 0$



Начальное расположение

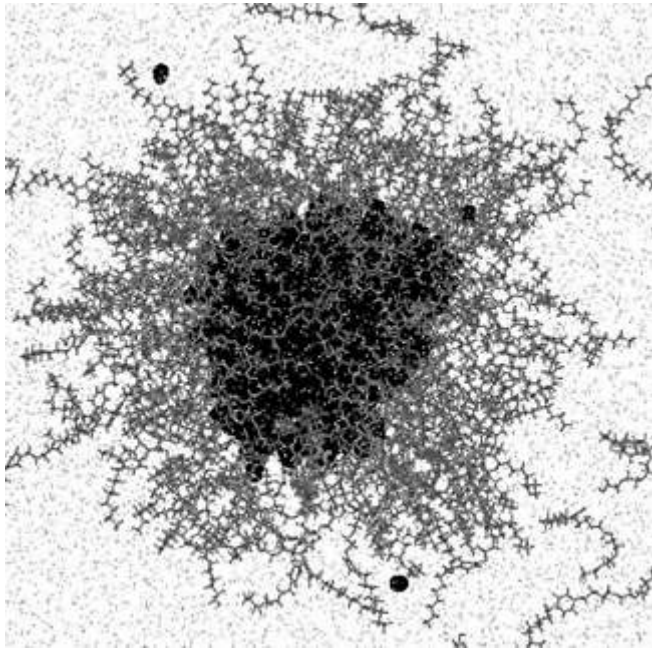


Готовая структура

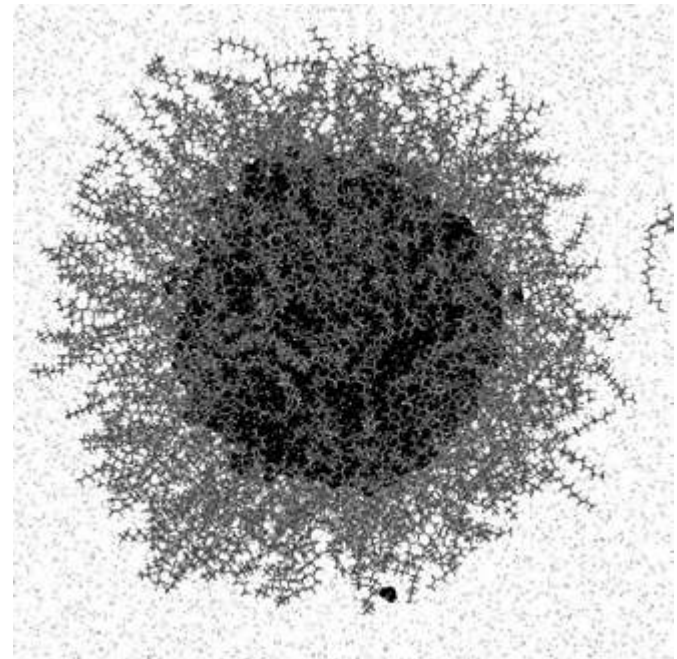
$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Вода в ядре обратной мицеллы: пример

Формирование из отдельных молекул



$$\frac{N_{\text{воды}}}{N_{\text{ПАВ}}} = 5$$



$$\frac{N_{\text{воды}}}{N_{\text{ПАВ}}} = 10$$

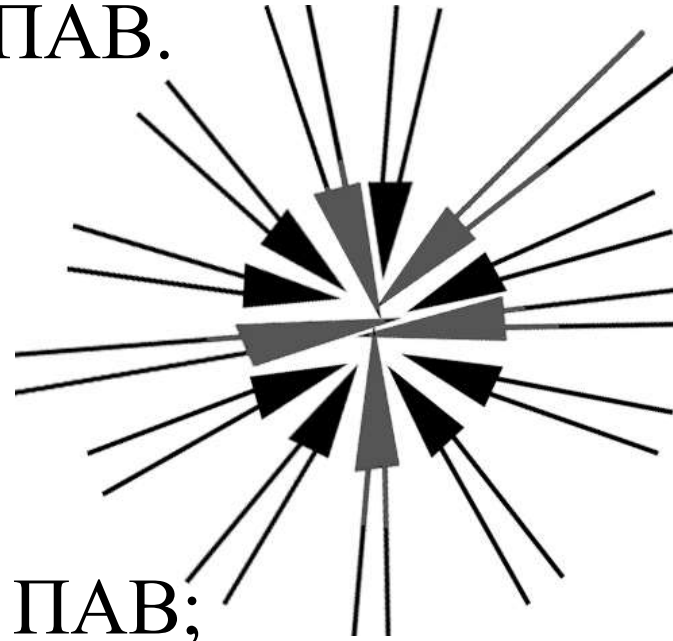
$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Второе ПАВ

P – параметр упаковки для первого ПАВ.
Заведомо известно, что $1 > P > \frac{1}{3}$

P^* – параметр упаковки для второго ПАВ. Заведомо ничего не известно;

Пусть $\varphi^* = \frac{N^*}{N + N^*}$ – доля второго ПАВ;



Задача – найти диапазон значений φ^* , в котором обратные мицеллы могут иметь сферическую форму.

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Второе ПАВ

Если $P^* < \frac{1}{3}$ – второе ПАВ само способно формировать сферические обратные мицеллы, *то* его доля может быть сколько угодно близка к 1; Искомое неравенство должно быть таким:

$$1 \geq \varphi^* \geq \varphi_{\min} > 0$$

Если $1 > P^* > \frac{1}{3}$ – второе ПАВ не способно формировать сферические обратные мицеллы, *то* его доля ограничена сверху:

$$1 > \varphi_{\max} \geq \varphi^* \geq \varphi_{\min} > 0$$

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Второе ПАВ

Источники неравенств:

1. Радиус ядра не может превышать длину самого длинного ПАВ
2. В центре ядра могут располагаться только молекулы самого длинного ПАВ

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Второе ПАВ

Ответ: 1. Если $P^* < \frac{1}{3}$ и второе ПАВ короче, $l_c > l_c^*$

$$1 \geq \varphi^* \geq \frac{P - \frac{1}{3}}{\left(P - \frac{1}{3}\right) + \frac{a_0^*}{a_0} \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{l_c}{l_c^*} - P^*\right)}$$

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Второе ПАВ

Ответ: 2. Если $P^* < \frac{1}{3}$ и второе ПАВ длиннее, $l_c < l_c^*$

$$1 \geq \varphi^* \geq \frac{\frac{1}{3} \frac{x}{l_c} - P}{\left(\frac{1}{3} \frac{x}{l_c} - P \right) + \frac{a_0^*}{a_0} \left(P^* - \frac{1}{3} \frac{x}{l_c^*} \right)}$$

где x — корень некоторого уравнения 3-й степени относительно R .

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Второе ПАВ

Ответ: 3. Если $P^* > \frac{1}{3}$ и второе ПАВ короче, $l_c > l_c^*$

$$\frac{P - \frac{1}{3} \frac{x}{l_c}}{\left(P - \frac{1}{3} \frac{x}{l_c}\right) + \frac{a_0^*}{a_0} \frac{l_c^*}{l_c} \left(\frac{1}{3} \frac{x}{l_c^*} - P^*\right)} \geq \varphi^* \geq \frac{P - \frac{1}{3}}{\left(P - \frac{1}{3}\right) + \frac{a_0^*}{a_0} \left(\frac{1}{3} \frac{l_c}{l_c^*} - P^*\right)}$$

где x — корень некоторого уравнения 3-й степени относительно R

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Второе ПАВ

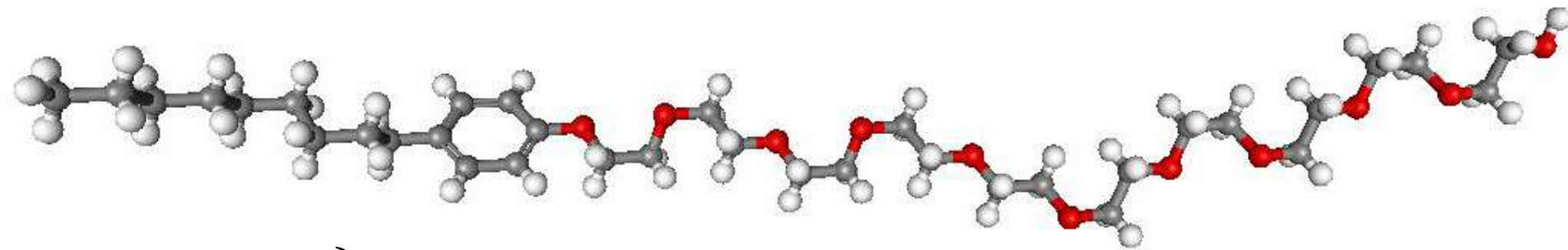
Ответ: 4. Если $P^* > \frac{1}{3}$ и второе ПАВ длиннее, $l_c < l_c^*$

$$\frac{\frac{1}{3} \frac{l_c^*}{l_c} - P}{\left(\frac{1}{3} \frac{l_c^*}{l_c} - P \right) + \frac{a_0^*}{a_0} \left(P^* - \frac{1}{3} \right)} \geq \varphi^* \geq \frac{P - \frac{1}{3} \frac{x}{l_c}}{\left(P - \frac{1}{3} \frac{x}{l_c} \right) + \frac{a_0^*}{a_0} \frac{l_c^*}{l_c} \left(\frac{1}{3} \frac{x}{l_c^*} - P^* \right)}$$

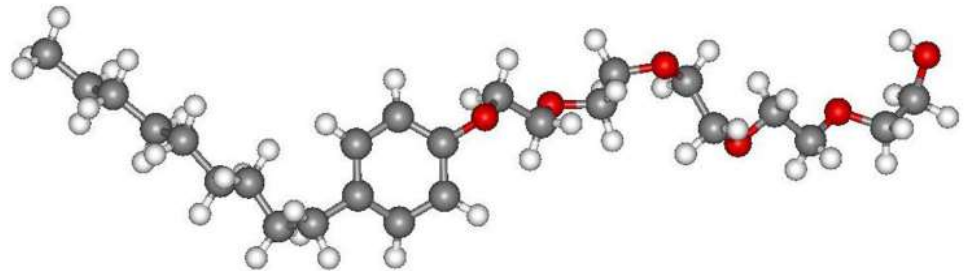
где x — корень некоторого уравнения 3-й степени относительно R

$$1 > P > \frac{1}{3}$$

Второе ПАВ: пример



$$\left. \begin{array}{l} 1) \ v = 350 \\ a_0 = 35 \\ l_c = 20 \end{array} \right\} \Rightarrow P = \frac{1}{2}$$



$$\left. \begin{array}{l} 2) \ v = 700 \\ a_0 = 35 \\ l_c = 40 \end{array} \right\} \Rightarrow P = \frac{1}{2}$$

$$50\% > \varphi^* > 5\%$$

Спасибо за внимание!