

Санкт-Петербургский государственный университет

НОВИКОВ Валентин Анатольевич

Выпускная квалификационная работа

Электрические свойства обратных мицелл

Уровень образования: бакалавриат

Направление *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *СВ.5014.2016 «Химия»*

Профиль Физико-химический

Научный руководитель:
Ведущий научный сотрудник,
кафедра коллоидной химии,
доктор физ.-мат. наук,
профессор, Бродская Елена
Николаевна

Рецензент: доцент, кафедра
физической химии, кандидат
физ.-мат. наук, Вознесенский
Михаил Андреевич

Санкт-Петербург
2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1. Строение обратных мицелл	9
1.2. Электрические свойства обратных мицелл	11
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	13
2.1. Метод молекулярной динамики	13
2.2. Детали моделирования	14
2.3. Составы моделируемых систем	15
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	17
3.1. Распределение компонентов внутри обратных мицелл	17
3.2. Локальный электрический потенциал и электрическое поле обратных мицелл	19
3.3. Средний квадрат дипольного момента обратных мицелл	24
ВЫВОДЫ	27
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	28

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время обратные мицеллы являются популярным объектом исследования, что связано с их физико-химическими свойствами.

Обратные мицеллы представляют собой результат самосборки молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) и воды в объеме неполярного растворителя. Такие смеси являются коллоидными растворами, обладающими термодинамической стабильностью.

Особое внимание уделяется их применению в различных областях деятельности человека. Микроэмульсии используют в топливной промышленности. Био-масла, добавляемые в дизельное топливо, позволяют снизить уровень выброса окисей азота в атмосферу, и для стабилизации подобной смеси были использованы коммерчески доступные ПАВ [1]. В косметической промышленности находят широкое применение трансдермальные мицеллы на основе гиалуроновой кислоты, способные проникать в более глубокие слои кожи [2]. В медицине это позволяет осуществлять доставку лекарств через кожный покров.

Обратные микроэмульсии могут быть использованы в синтезе металлических наночастиц, при котором обратные мицеллы выступают как матрицы [3]. В таком случае для подбора ПАВ должны быть изучены электрические свойства обратных мицелл, в частности, двойной электрический слой.

Экстракция белков, успешно проведенная с помощью неионогенных ПАВ, может быть использована как в аналитических целях, так и в медицинских [4].

Для диагностики онкологических заболеваний, мицеллы могут быть использованы как носители для доставки наночастиц золота, при совместном применении с компьютерной томографией [5].

Существенной особенностью обратных мицелл является их способность сольбилизации различных молекул, плохо растворимых в неполярной среде. Поскольку эти молекулы должны проникнуть в водное ядро агрегата через заряженную оболочку ионных ПАВ, то изучение электрических свойств этих агрегатов является важной задачей. Для подробного исследования таких свойств удобно использовать метод молекулярной динамики, позволяющий рассмотреть строение агрегатов в обратных микроэмульсиях.

Таким образом, главной целью моей ВКР является компьютерное моделирование обратных мицелл с ПАВ АОТNa [бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия] и $(\text{АОТ})_2\text{Ca}$ [бис(2-этилгексил) сульфосукцинат кальция] с добавкой соли и в ее отсутствии в изооктане методом молекулярной динамики с последующим изучением электрических свойств полученных агрегатов. Выбор данного ПАВ обусловлен его коммерческой доступностью и хорошей способностью инкапсулировать водную фазу.

Задачи работы:

- 1) Провести литературный обзор по выбранной теме исследования
- 2) С помощью компьютерного моделирования собрать обратные мицеллы NaAOT и Ca(AOT)_2 с добавкой соли и без добавки.
- 3) Исследовать распределения компонентов в полученных агрегатах
- 4) Изучить электрические свойства обратных мицелл.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В смеси неполярного вещества, воды и ПАВ могут образовываться различные структуры: прямые (нормальные) микроэмульсии (мицеллы), обратные микроэмульсии (мицеллы) и биконтинуальные сети. Образование той или иной структуры зависит не только от соотношения компонентов, но и от природы веществ, присутствия электролитов, температуры и давления [6]. Схематические изображения этих фазовых проявлений представлены ниже (см. рисунок 1).

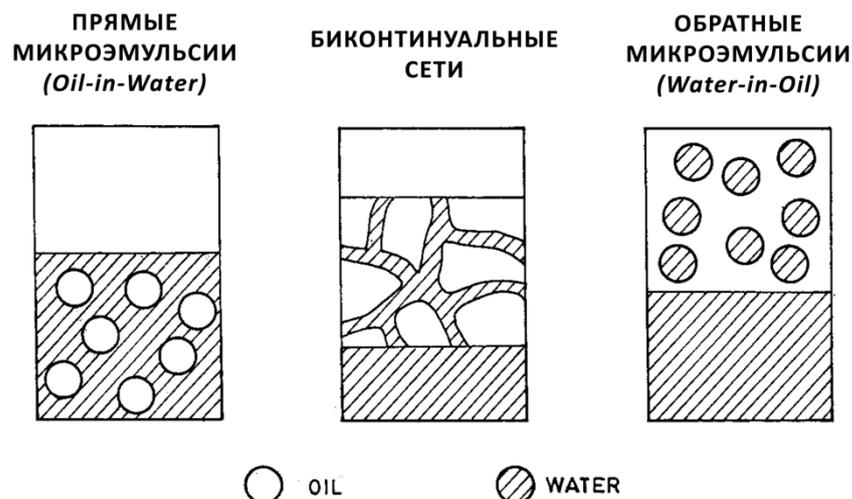


Рисунок 1. Фазовые представления смеси неполярного компонента, воды и ПАВ [6].

Как уже было отмечено выше, микроэмульсии представляют собой одну оптически изотропную фазу в термодинамически стабильном растворе [7]. Для обнаружения в образце обратных мицелл и определения их параметров исследователи используют различные экспериментальные методики. Так, в работах [8, 9] было использовано динамическое светорассеяние (DLS), которое позволяет определить размер мицелл, допуская их сферическую форму, и в совокупности с вязкостью найти коэффициент диффузии. Исторически сложилось так, что малоугловое рассеяние (SANS и SAXS) рассматривалось как ключевой метод определения структуры обратных мицелл [10], но его недостаток связан с генерацией потока нейтронов и рентгеновских лучей, что требует от исследователя наличия соответствующего оборудования. Детектировать присутствие мицелл в растворе, а также определить их размер можно и с помощью флуоресцентной корреляционной спектроскопии (FCS). Так, в работе [11] исследовались червеобразные обратные мицеллы с солюбилизированными молекулами ДНК, а найденный с помощью FCS коэффициент диффузии обратных мицелл позволил на основании уравнения Энштейна-Стокса,

определить размеры червеобразных мицелл. Вискозиметрия также является одним из наиболее простых способов определить размер обратных мицелл. В работе [12] авторы исследовали обратные мицеллы AOT + SDEHP (натриевая соль ди-(2-этилгексил)форфорной кислоты) при помощи вискозиметра Освальда, приготовив серии мицеллярных растворов с различными соотношениями ПАВ и воды (в дальнейшем мы назовем это водным числом), и обнаружили линейную зависимость диаметра водного ядра обратных мицелл от водного числа. Электрическая проводимость мицеллярных растворов может служить инструментом для их изучения. Так, например прямые микроэмульсии, где присутствуют ионы, обладают достаточной электрической проводимостью для ее регистрации. Для обратных микроэмульсий, где мицеллы распределены в непроводящей неполярной фазе, заряженные частицы присутствуют только в водных ядрах мицелл, и это препятствует прохождению заряда через раствор. В таком случае для одной из подобных систем был определен порог перколяции, суть объемная доля агрегатов, при которой происходит резкое увеличение электрической проводимости [13]. Это объясняется следующим механизмом (см. рисунок 2): при достижении порога перколяции происходит эффективное столкновение обратных мицелл, при котором ионы «перепрыгивают» с одной мицеллы на другую, таким образом обеспечивая перемещение заряда от одного электрода к другому.

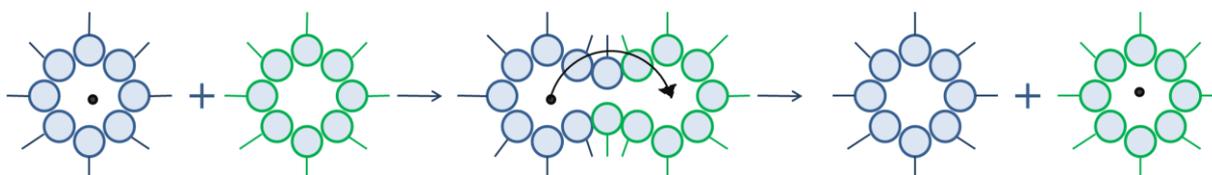


Рисунок 2. Иллюстрация механизма переноса заряда [13].

В работе [14] коэффициенты самодиффузии различных частиц, в том числе водного ядра обратных мицелл, в системе AOTNa/вода/bmim-BF₄ (тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия) были найдены с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ¹⁹F и ²³Na.

В 1980-х годах компьютерное моделирование находит широкое применение для изучения сложных физических систем на молекулярном уровне. Прежде всего это связано с ростом вычислительных мощностей компьютеров и их доступностью для большого числа исследователей. Так, популярными становятся два метода: Монте-Карло (МК) и Молекулярная динамика (МД) [15]. Основная идея первого метода

состоит в создании выборки из различных конфигураций молекулярной системы, созданной по заранее известному алгоритму. Вторым методом является численное решение уравнений движения Ньютона и будет подробно описан в следующем разделе.

В работе [16] исследовали смеси вода/масло/ПАВ, используя метод молекулярной динамики. Замечательно, что молекулы воды были представлены как водоподобные частицы и молекула масла как цепь из маслоподобных частиц, а молекула ПАВ являлась цепью из маслоподобных и водоподобных частиц [16 и 17]. Важно отметить, что в работе [16] отсутствовали какие-либо заряженные частицы, и не использовались силы Кулона, а только потенциал Леннарда-Джонса, но несмотря на данный факт были обнаружены на молекулярном уровне адсорбция ПАВ на границе раздела фаз, самосборка молекул ПАВ в мицеллы и солюбилизация масла в ядро мицеллы. Было показано, что динамика и морфология агрегатов зависят от строения «голов» ПАВ. Так, для молекул ПАВ с разветвленной «головой» размер собранных агрегатов уменьшается при увеличении температуры.

Первое исследование уже обратных мицелл с применением грубозернистого подхода методом молекулярной динамики было проведено в 1988 году [18]. Объемная доля обратных мицелл в растворе была настолько низкой, чтобы можно было пренебречь межмицеллярным взаимодействием, но при этом не ниже ККМ. В качестве модели для молекулы воды использовали SPC (simple point charge) – тетраэдрическую трехцентровую модель с длиной О-Н связи 0.1 нм и точечными зарядами на кислороде и водороде -0.82 и +0.41 е соответственно [19], молекула ПАВ была представлена двумя сферическими центрами взаимодействия, соединенными гармоническими связями, а неполярный растворитель рассматривался как частица с одним взаимодействующим центром. В отличие от предыдущей работы, в [18] использовались электростатические взаимодействия. Несмотря на все упрощения были получены некоторые важные свойства обратных мицелл. Так, например, было замечено, что диффузия мицелл в растворе крайне низка по сравнению с неполярным растворителем. Были составлены радиальные профили плотности компонентов, которые подтверждают общие представления о строении обратных мицелл, причем анионы, образованные катионным ПАВ, распределены неравномерно в водном ядре мицеллы, а располагаются вблизи «голов» ПАВ. Важно отметить, что распределение

углов, образованных «голова» ПАВ – «хвост» ПАВ – центр масс агрегата показывает, что 90% таких углов меньше 30°.

Следующая работа [20] с применением того же грубозернистого подхода, выполненная на год позже, подтвердила данные о том, что противоионы располагаются вблизи поверхности агрегата, причем часть из них строго образуют пары с частицами, имитирующими карбоксилатные ионы, а остальные разделены друг от друга водой. При этом диполи воды оказались упорядочены ионами, а водородные связи частично разрушены.

В исследовании [21] в отличие от двух предыдущих работ, был использован атомистический подход, благодаря чему появилась возможность учесть влияние неполярного растворителя на структурные и динамические свойства системы. Использовали два растворителя: CCl_4 (представлен частицей с одним центром взаимодействия) и октан (представлен углеводородной цепью). Оказалось, что структура мицелл схожая в обоих случаях, а строение неполярной фазы вблизи поверхности мицеллы разное. Так, фаза четыреххлористого углерода подвергается большему влиянию со стороны мицеллы, чем в случае октана. В данной работе была продемонстрирована эволюция эксцентриситета обратной мицеллы и ее водного ядра. Был сделан вывод о том, что форма мицелл близка к сферической, но интересно, что колебания эксцентриситета и сам эксцентриситет водного ядра невелики. Средние значения равны 0.03-0.04 и 0.07 соответственно для водного ядра и для мицеллы. Были продемонстрированы распределения транс-гош конформаций для неполярного «хвоста» ПАВ и объяснены, какие конформации являются благоприятными для уменьшения стерических затруднений.

Lanyuan et. al. [22] впервые удачно провели компьютерное моделирование самосборки обратных мицелл, чтобы избежать влияния начальных условий в случае пресобранных мицелл, используя в качестве растворителя суперкритический CO_2 , широко используемый в полимерной промышленности благодаря его нетоксичности, отсутствию воспламеняемости и возобновляемости. Им удалось достичь равновесия примерно за 5 нс. Интересно, что молекулы воды и ПАВ не сразу собирались в единую мицеллу. Сначала относительно быстро молекулы воды и ПАВ образовывали 3-4 небольших кластера, после чего следовал более медленный процесс объединения этих кластеров в две мицеллоподобные агрегаты. Окончательное объединение двух

агрегатов в одну обратную мицеллу заняло значительное время по сравнению с двумя предшествующими этапами.

1.1. Строение обратных мицелл

Ранее, вплоть до 1990-х годов, представления о строении обратных мицелл были идеализированы, в частности агрегаты считались идеальными сферами, находящимися в сплошной среде неполярного растворителя, а на их поверхности равномерно распределены молекулы амфифилов [6]. Так, например, в работе [23] обратные микроэмульсии представляли сферические водные ядра, внутри которых распределялись ионы натрия и заряженные атомы кислорода, имитирующие карбоксилатные группы. Был сделан вывод о том, что градиент электрического поля, создаваемого ионами натрия, сильно зависит от локальной структуры растворителя. В подобной концепции были рассмотрены обратные мицеллы и их межмицеллярные взаимодействия, обусловленные наличием двойного электрического слоя (ДЭС), в работе [24]. Как и в работе [23] была рассмотрена примитивная модель обратной мицеллы (см. рисунок 3), где отрицательный заряд AOT^- равномерно распределен по ее поверхности.

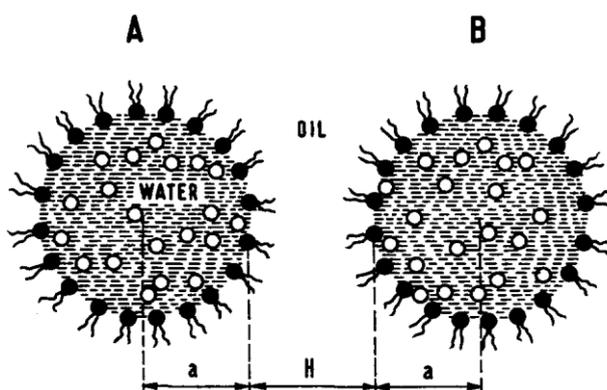


Рисунок 3. Примитивная модель обратной мицеллы [24].

Несмотря на применение примитивной модели было получено, что распределение противоионов (Na^+) подчиняется распределению Пуассона-Больцмана (см. рисунок 4).

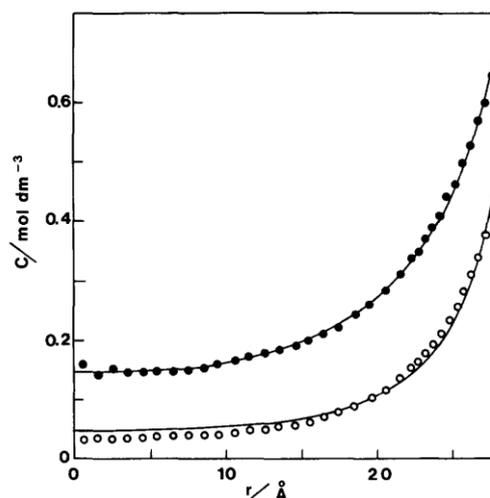


Рисунок 4. Распределение противоионов Na^+ в водном ядре обратной мицеллы [24].

Обратные мицеллы, как показано в работе [25], являются более сложными структурами, по сравнению с той примитивной моделью, описанной выше. Для характеристики обратной мицеллы вводят новый параметр: водное число, равное отношению числа молекул воды к числу молекул ПАВ $W_0 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ПАВ}]}$ (1). Как правило, форма обратной мицеллы отличается от сферической, а имеет место форма эллипсоида [26]. Как было предположено в работе [27], это связано с тем, что при увеличении числа молекул ПАВ (уменьшении водного числа), молекулы амфифилов начинают электростатически отталкиваться друг от друга, тем самым увеличивая площадь поверхности мицеллы. При равных объемах сфера имеет наименьший объем, чем эллипсоид или другие надмолекулярные структуры. Для того, чтобы охарактеризовать обратную мицеллу в качестве эллипсоида, имеющего полуоси a , b и c , оперируют эксцентриситетом, который можно вычислить по формуле: $e = \sqrt{1 - \frac{c^2}{a^2}}$ (2) (a – наибольшая полуось, c – наименьшая полуось). Когда эксцентриситет равен 0, это свидетельствует о том, что мицелла является сферической, а когда $e = 1$, это означает, что мицелла имеет форму стержня.

В работе [25] показано, как можно оценить форму агрегата по фактору геометрической упаковки, рассчитываемого по формуле: $g = \frac{v_c}{a_0 l_c}$ (3), где v_c - объем неполярной части молекулы амфифила, l_c - длина углеводородной цепи амфифила, a_0 - площадь поверхности обратной мицеллы, приходящейся на «голову» молекулы амфифила. Ниже представлена таблица (см. таблицу 1) для оценки формы агрегата в микроэмульсиях:

Таблица 1. Зависимость формы агрегата от геометрического фактора упаковки.

g	Форма агрегата
<1/3	Прямые сферические мицеллы
1/3 – 1/2	Цилиндрические мицеллы
1/2 - 1	Везикулы или кривые бислои
1 - 2	Планарные бислои
2 - 3	Обратные цилиндрические мицеллы
>3	Обратные сферические мицеллы

В работе [27] также наблюдались сетчатые и Y-образные надмолекулярные структуры.

В общем случае, можно только оценить форму агрегата, точную форму можно определить только экспериментальными методами.

1.2. Электрические свойства обратных мицелл

Вода, заключенная в обратной мицелле, имеет два типа упорядочивания структуры: приоболочечная (расположенная вблизи гидрофильной части ПАВ) и «водное ядро» [28]. Первая из них характеризуется более ограниченной динамикой, чем вторая, которая, в свою очередь, менее подвижна, чем свободная вода, не замкнутая в агрегат. Это связано с электростатическим взаимодействием диполей молекул воды с заряженной поверхностью агрегата.

Средний квадрат дипольного момента обратных мицелл, характеризующий межмицеллярное взаимодействие, находится в зависимости от радиуса агрегата при равных a_0 [29]. Показано, что для обратных мицелл АОНa с $a_0 = 0.5$ нм наблюдается следующая зависимость: $\langle P^2 \rangle = 0.22R^{2.5}$ (4), где $\langle P^2 \rangle$ - средний квадрат дипольного момента обратной мицеллы, R - радиус агрегата.

В работе [30] исследователи отметили нелинейные изменения диэлектрической проницаемости (NDE) в обратных мицеллах в системе АОНa/вода/изооктан при приложении внешнего электрического поля. Оказалось, что приращение диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon_{NDE} = \varepsilon_E - \varepsilon_0$, где ε_E - диэлектрическая проницаемость раствора при внешнем электрическом поле, ε_0 - диэлектрическая проницаемость раствора в отсутствии внешних электрических полей, увеличивается

прямопропорционально квадрату напряженности внешнего электрического поля (см. рисунок 5).

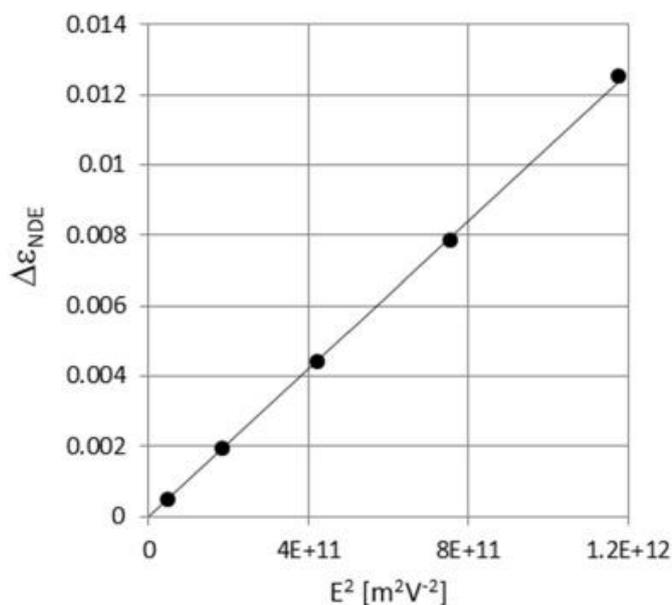


Рисунок 5. Зависимость приращения диэлектрической проницаемости от квадрата приложенного внешнего электрического поля [30].

Как предполагают авторы, такое явление связано с перераспределением (миграцией) ионов натрия, образованных АОНa в водном ядре обратной мицеллы, согласно направлению напряженности электрического поля. Образование гигантских макродиполей может быть связано с неравномерным распределением зарядов в ядре мицеллы (см. рисунок 6).

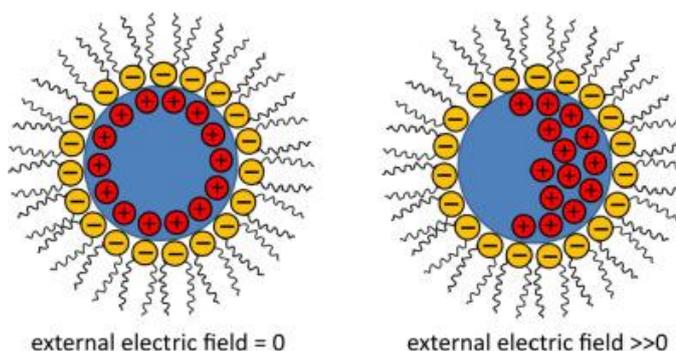


Рисунок 6. Перераспределение зарядов при приложении электрического поля [30].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Метод молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики позволяет проводить компьютерное моделирование различных соединений, включая сложные полимерные молекулы, в том числе и белки. Молекулярная динамика рассматривает временную эволюцию системы, включающую некоторое число частиц (это могут быть молекулы, атомы, ионы и т.п.), путем численного интегрирования уравнений движения в рамках классической механики. Применимость этого метода ограничена там, где имеют место проявления квантовых эффектов (например, сверхнизкие температуры).

В методе молекулярной динамики используются уравнения движения Ньютона: $\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}}{m}$ (5), где \mathbf{F} – результирующая сила, действующая на атом, со стороны остальных, \mathbf{r} – радиус-вектор атома, m – масса атома. Вторые производные координат атомов по времени, стоящие в левой части уравнения (5), являются ускорениями. Скорости атомов рассчитываются как первые производные координат атомов по времени $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ (6).

Для проведения расчета в первую очередь необходимо задать конфигурацию системы в начальный момент времени, путем определения положения в пространстве и импульсов, непосредственно связанных со скоростями, каждой частицы. Каждая частица (или молекула) характеризуется положениями входящих в нее атомов, их массами и зарядами. На основании этих данных рассчитывается центр масс молекулы. Создание модели молекулы производится на основании квантово-механических расчетов, а результаты, достаточные для проведения расчетов, записываются в специальные файлы компьютера, один из которых содержит в себе информацию о положениях составляющих молекулу частиц, а другой прочие свойства, такие как заряд, масса и типы связей между частицами.

В качестве численного интегрирования чаще всего используется алгоритм Верле. Бесконечно малые промежутки времени dt заменяются на промежутки определенной длины Δt , именуемые временным шагом интегрирования. Для реализации численного интегрирования координаты и скорости частиц раскладываются в виде ряда Тейлора следующим образом:

$$1) \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (7)$$

$$2) \mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t \quad (8)$$

Силы между атомами рассчитываются через потенциалы их взаимодействия через формулу $\mathbf{F} = -\nabla U(r)$ (9). Потенциалы разделяют на межмолекулярные (для несвязанных частиц) и внутримолекулярные (для связанных атомов в молекуле).

В качестве первого потенциала используют короткодействующий потенциал Леннарда-Джонса, описывающий ван-дер-ваальсовы взаимодействия, $U_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ (10), где выбор параметров ϵ и σ крайне важен для успешного описания свойств системы. Первое слагаемое в квадратных скобках характеризует отталкивание между частицами, а второе характеризует притяжение. Электростатические взаимодействия подчиняются закону Кулона, причем потенциал взаимодействия можно записать следующим образом: $U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r}$ (11), где q_i - частичный или полный заряд на i -м атоме.

Второй потенциал для связанных атомов представляет собой энергию гармонической связи $U_{ij} = \frac{1}{2}K(x - x_0)^2$ (12), где K - константа упругости, а x_0 - задаваемая длина связи или косинуса угла.

Вышеописанные параметры для межмолекулярного и внутримолекулярного потенциала взаимодействия частиц представляют собой силовое поле.

2.2. Детали моделирования

Для осуществления расчета использовались готовые молекулы АОТ, изооктана, ионов натрия, кальция, хлора и воды. В случае первых пяти моделей молекул применялся объединенно-атомный подход, причем группировки $-CH_2-$ и $-CH_3$ в рамках объединенно-атомного подхода являются едиными атомами [31]. Молекула воды представлена в виде трехточечной, неполяризуемой и жесткой модели SPC/E [19]. В качестве силового поля был использован GROMOS96 с пакетом параметров 53аб.

Расчеты проводились при помощи программного пакета GROMACS2019. Временной шаг интегрирования по алгоритму leapfrog составил 2 фс. Электростатические взаимодействия были описаны с помощью метода Эвальда с применением интерполяции четвертого порядка и максимальным интервалом для

сетки быстрого Фурье преобразования 0.25 [32]. Межмолекулярные потенциалы обрезались на расстоянии 1 нм. Для электростатического потенциала применялось обрезание по Верле. Для всех систем выставлен допуск (ewald-rtol) на уровне 10^{-5} . Визуализация конфигураций и траекторий (множество конфигураций системы, соответствующие временной эволюции этой системы) была проведена с помощью программного пакета VMD.

Молекулярно-динамическое моделирование было произведено в несколько этапов. Выбрав определенный состав системы, ее начальная конфигурация с равномерно распределенными случайным образом частицами выдерживалась в изотермо-изобарических условиях NpT при температуре 298.1 К и давлении 1 бар для определения размеров ячейки в течение 400 пс. После этого, начальная конфигурация системы задается заново с тем размером ячейки, который был определен в NpT условиях, и производился расчет в изотермо-изохорических условиях NVT в 30 нс при температуре 298.1 К. Заключительные 10 нс траектории, когда система находится в равновесии, были использованы для расчета радиальных профилей плотностей и мгновенных дипольных моментов обратных мицелл. С помощью радиальных профилей плотностей были получены распределения локального электрического потенциала и электрического поля для каждого моделируемого агрегата, а мгновенные дипольные моменты позволили получить средние квадраты дипольного момента.

2.3. Составы моделируемых систем

Обратные мицеллы можно охарактеризовать через состав смеси: N_{AOT} – число молекул AOT, N_{wat} – число молекул воды, N_{iso} – число молекул изооктана, N_{salt} – число молекул соли NaCl для AOTNa и CaCl₂ для (AOT)₂Ca. Число молекул воды и молекул ПАВ является определяющими размер агрегата. Строение аниона AOT⁻ приведено на рисунке 7:

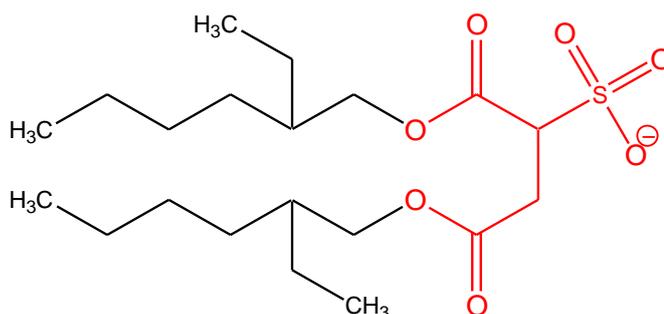


Рисунок 7. Анион АОТ [бис(2-этилгексил) сульфосукцинат]. «Голова» выделена красным цветом, а «хвост» выделен черным.

Для планирования эксперимента были введены дополнительные параметры: удельная площадь поверхности обратной мицеллы на «голову» АОТ a_0 и радиус агрегата R_{agg} , которые с допущением о сферичности обратной мицеллы можно рассчитать по следующим формулам [33]. $R_{agg} = R_1 N_{wat}^{1/3}$ (13), где $R_1 = 0.1924$ нм - радиус агрегата, содержащего одну молекулу воды. $a_0 = \frac{4\pi R_{agg}^2}{N_{АОТ}}$ (14).

Для исследования были взяты три системы с равным числом $a_0 = 0.6$ нм. Концентрация соли была выбрана 1 М для всех агрегатов с добавкой соли. Размеры моделируемых агрегатов также были выбраны не случайно, а взяты из диапазона размеров, полученного экспериментальными методами SANS (малоугловое рассеяние нейтронов) и SAXS (малоугловое рассеяние рентгеновских лучей) [6]. Составы рассмотренных систем расположены в таблице ниже (см. таблицу 2).

Таблица 2. Ключевые параметры моделируемых систем.

$R_{agg}, \text{нм}$	$N_{АОТ}$	N_{wat}	N_{iso}	N_{salt}
0.8	14	72	3450	1
1.0	22	140	3869	3
1.2	30	243	4330	4
1.4	42	385	4804	7
1.6	54	575	5317	10
1.8	68	819	5858	15
2.0	84	1123	6430	20
2.2	102	1495	7033	27
2.4	122	1941	7668	35
2.6	142	2468	8342	44
2.8	164	3082	9049	55
3.0	188	3791	9789	68

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Распределение компонентов внутри обратных мицелл

В настоящей работе были получены с помощью компьютерного моделирования четыре группы обратных мицелл: $\text{AOTNa-H}_2\text{O-C}_8\text{H}_{18}$, $\text{AOTNa-H}_2\text{O-C}_8\text{H}_{18}\text{-NaCl}$, $(\text{AOT})_2\text{Ca-H}_2\text{O-C}_8\text{H}_{18}$, $(\text{AOT})_2\text{Ca-H}_2\text{O-C}_8\text{H}_{18}\text{-CaCl}_2$, состоящие из двенадцати систем каждая (см. таблицу 2). Ниже представлены собранные агрегаты из каждой четырех групп с радиусом агрегата 2.8 (см. рисунок 8):

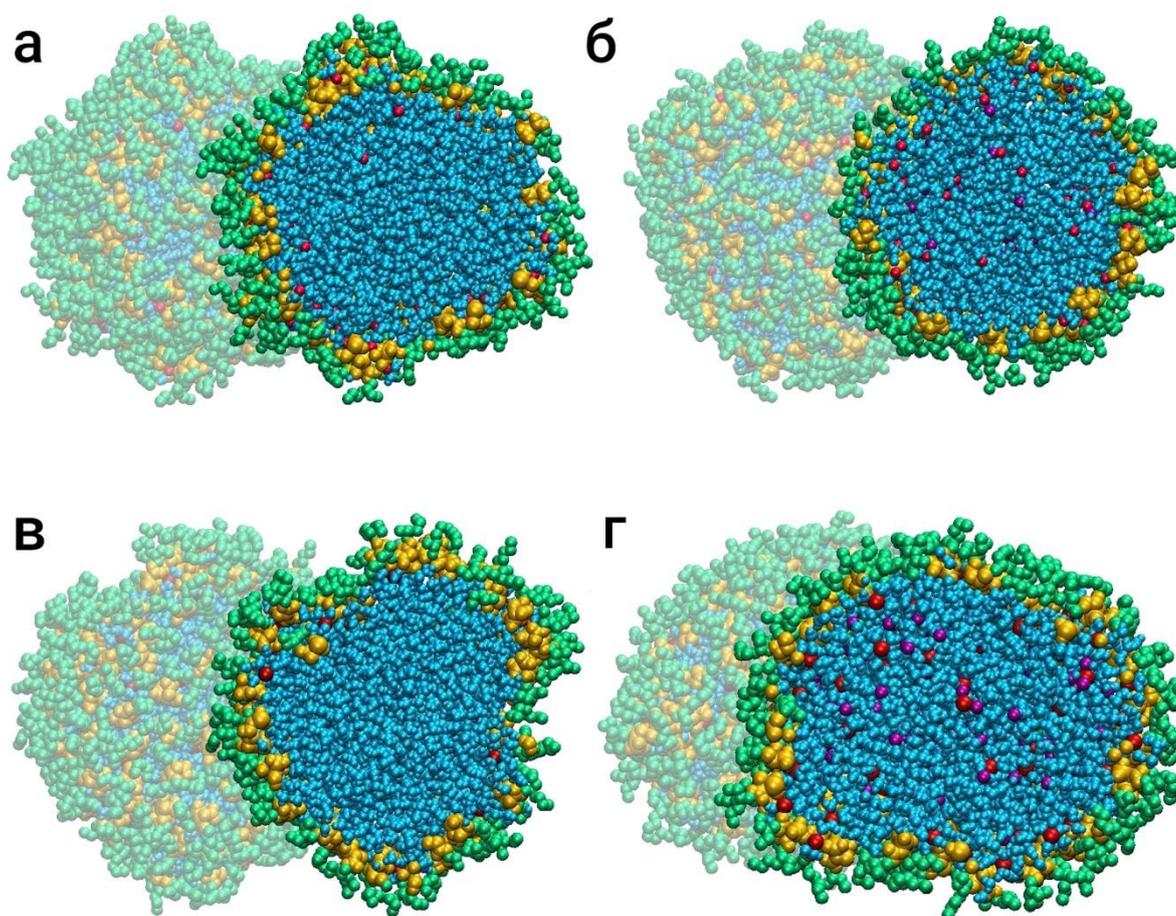


Рисунок 8. Молекулярные структуры и образованные агрегаты в ячейке моделирования, отсеченной плоскостью параллельно грани ячейки, и без сечения: а) агрегат $\text{AOTNa-H}_2\text{O-C}_8\text{H}_{18}$; б) агрегат $\text{AOTNa-H}_2\text{O-C}_8\text{H}_{18}\text{-NaCl}$; в) агрегат $(\text{AOT})_2\text{Ca-H}_2\text{O-C}_8\text{H}_{18}$; г) агрегат $(\text{AOT})_2\text{Ca-H}_2\text{O-C}_8\text{H}_{18}\text{-CaCl}_2$. Молекулы воды голубые, «голова» ПАВ желтые, «хвосты» ПАВ зеленые, катионы натрия малиновые, катионы кальция бордовые, анионы хлора пурпурные, молекулы изооктана скрыты.

Из рисунков 8(а) и 8(в) можно сделать вывод о том, что у систем без добавок соли противоионы (Na^+ и Ca^{2+}) располагаются вблизи поверхности мицеллы, что соответствует ранее полученным данным и объясняется электростатическим взаимодействием противоионов с отрицательно заряженными «головами» ПАВ. Для строго описания были построены графики радиальных профилей плотностей всех компонентов, присутствующих в системах.

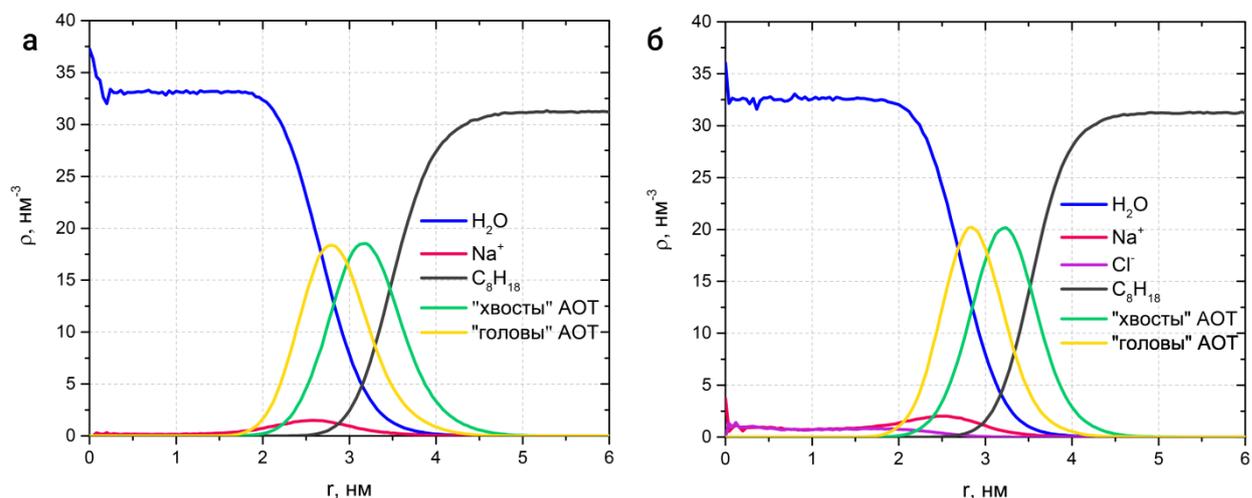


Рисунок 9. Радиальные профили плотности для обратных мицелл АОТNa с радиусом агрегата 2.8 нм без добавки соли (а) и с добавкой NaCl (б).

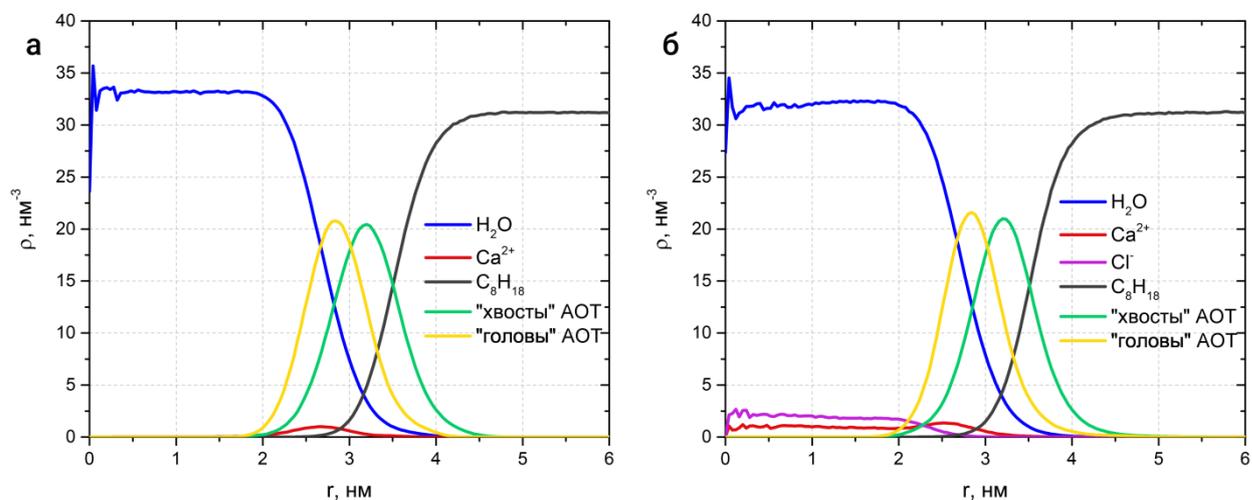


Рисунок 10. Радиальные профили плотности для обратных мицелл $(\text{AOT})_2\text{Ca}$ с радиусом агрегата 2.8 нм без добавки соли (а) и с добавкой CaCl_2 (б).

Из рисунков 9 и 10 можно сделать вывод, что для всех агрегатов наблюдаются общие закономерности в распределении компонентов. Так, зависимости плотностей воды и изооктана имеют S-образную форму и симметричны относительно поверхности мицеллы, достигая своих объемных значений в водном ядре агрегата и за его пределами соответственно, а для «голов» и «хвостов» амфифилов АОТ⁻ мы

наблюдаем пики, причем для «голов» они расположены ближе к центру масс мицеллы, чем для «хвостов». Эти факты соответствуют представлениям о строении обратных мицелл, в которых гидрофобные «хвосты» развернуты в сторону неполярной фазы, а гидрофильные «головы» располагаются ближе к центру обратной мицеллы относительно «хвостов». Выше было обнаружено и с помощью рисунков 9(а) и 10(а) подтверждено, что ионы натрия и кальция в мицеллах без добавок соли сконцентрированы у «голов» АОТ⁻, что объясняется электростатическим взаимодействием. Добавление соли в обоих случаях (см. рисунки 9(б) и 10(б)) приводит к равномерному распределению ионов в водном ядре, хотя для противоионов Na⁺ и Ca²⁺ наблюдается незначительное увеличение их плотности у поверхности «голов» ПАВ, что также может быть объяснено электростатическим взаимодействием.

3.2. Локальный электрический потенциал и электрическое поле обратных мицелл

Для расчета локального электрического потенциала мы приняли допущение, что все рассматриваемые обратные мицеллы сферически симметричны. Тогда электрический потенциал можно рассчитать по формуле [34]:

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{r_i < r} \frac{q_i}{r} + \sum_{r_i > r} \frac{q_i}{r_i} \right) \quad (15),$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, q_i – полный или частичный заряд на ионах или атомах молекул

С помощью формулы (15), было найдено распределение электрического потенциала в обратных мицеллах АОТNa и АОТ₂Ca. Ниже представлены распределения локального электрического потенциала для агрегатов с радиусом 2.8 нм (см. рисунок 11).

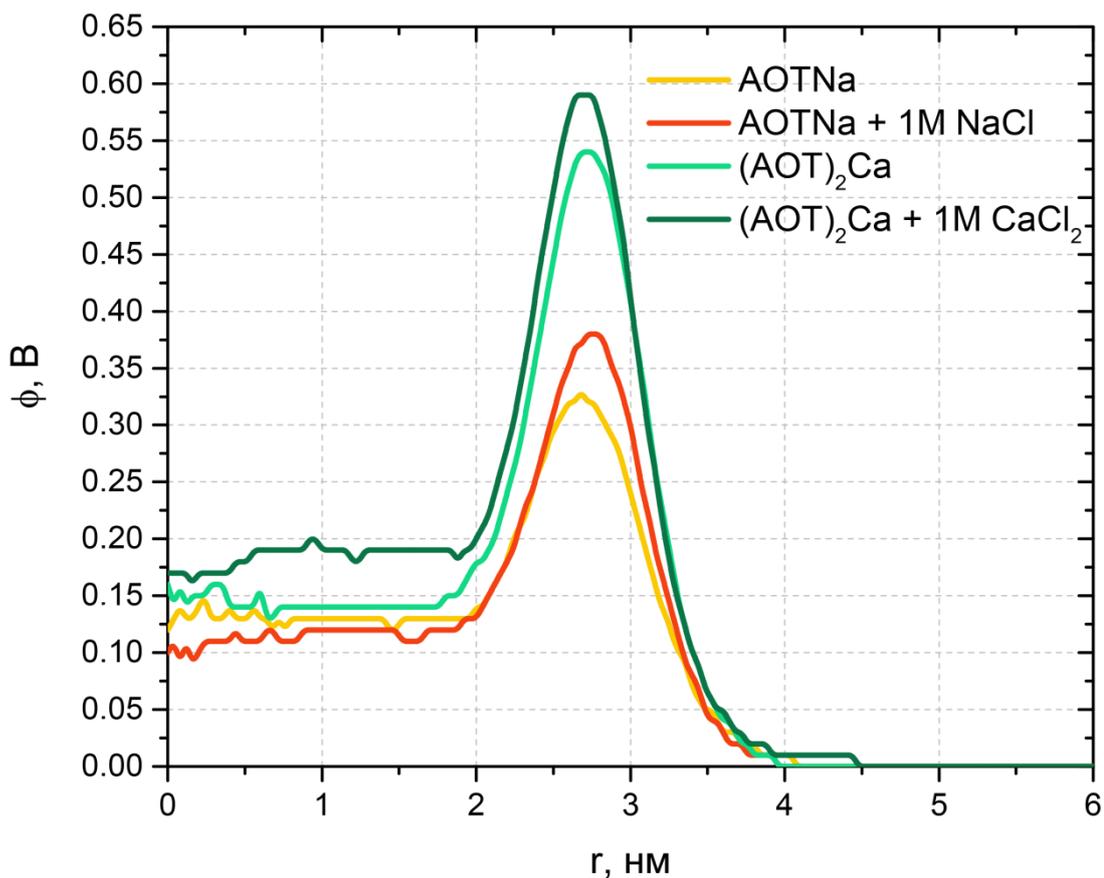


Рисунок 11. Распределение локального электрического потенциала в обратных мицеллах с радиусом агрегата 2.8 нм АОТNa и АОТ₂Ca с добавлением соли и без добавления.

Значения локального электрического потенциала в водном ядре обратных мицелл не меняются в зависимости от расстояния до центра масс и составляют 0.1-0.2 В, при этом вблизи заряженной поверхности мицеллы электрический потенциал достигает своего максимального значения. Для агрегатов с ионами натрия значение пика составляет 0.3-0.4 В, а для агрегатов с ионами кальция это значение значительно выше и составляет 0.5-0.6 В. В обоих случаях, для разных противоионов, добавление соли лишь незначительно увеличивает максимальное значение электрического потенциала у поверхности мицеллы, но увеличение потенциала в водном ядре наблюдается только для агрегатов (АОТ)₂Ca, а для систем с натрием добавление соли не приводит к подобному увеличению. В неполярной фазе изооктана электрический потенциал для всех систем нулевой.

Интересно, что локальные электрические потенциалы для воды и ионов (см. рисунок 12) компенсируют друг друга с результирующим распределением, изображенным на рисунке 11.

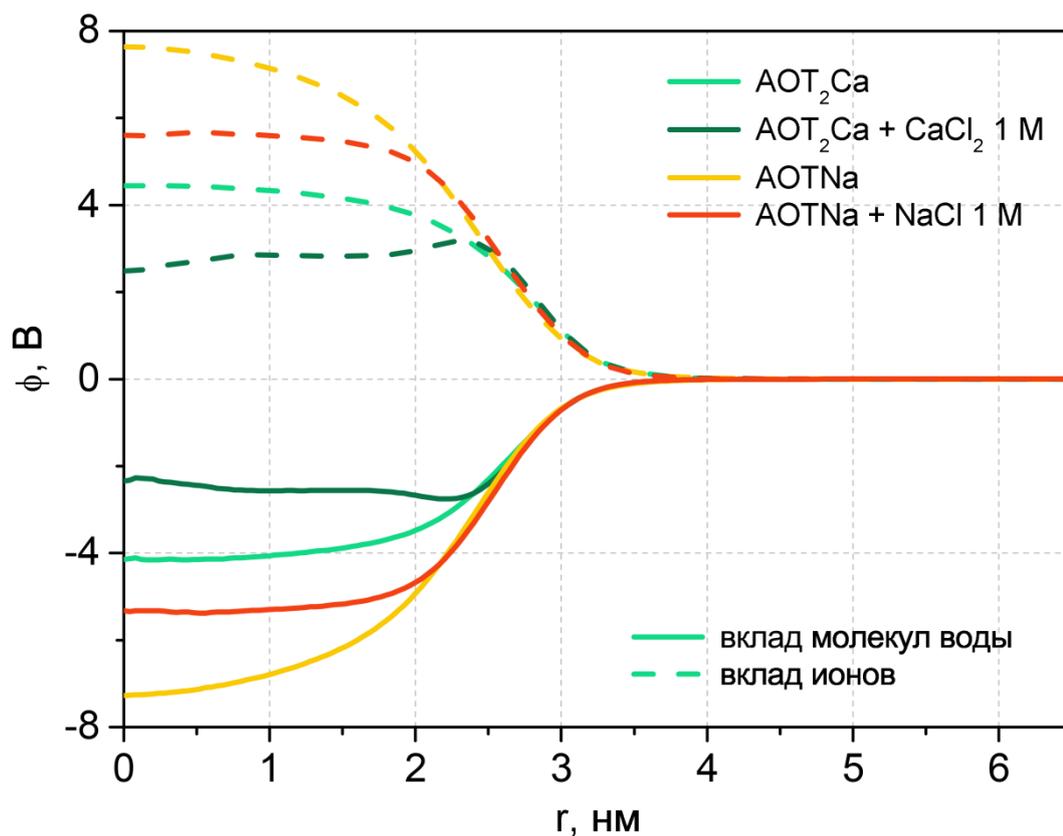


Рисунок 12. Вклады молекул воды и ионов в распределение локального электрического потенциала для обратных мицелл с радиусом агрегата 2.8 нм AOTNa и AOT₂Ca с добавлением соли и без добавления.

Для описания электрического слоя в обратных мицеллах удобно использовать напряженность электрического поля. Ее можно рассчитать по формуле $E = -\frac{d\phi}{dr}$ (16). Распределение нормальной компоненты электрического поля найдено численным дифференцированием (см. рисунок 13).

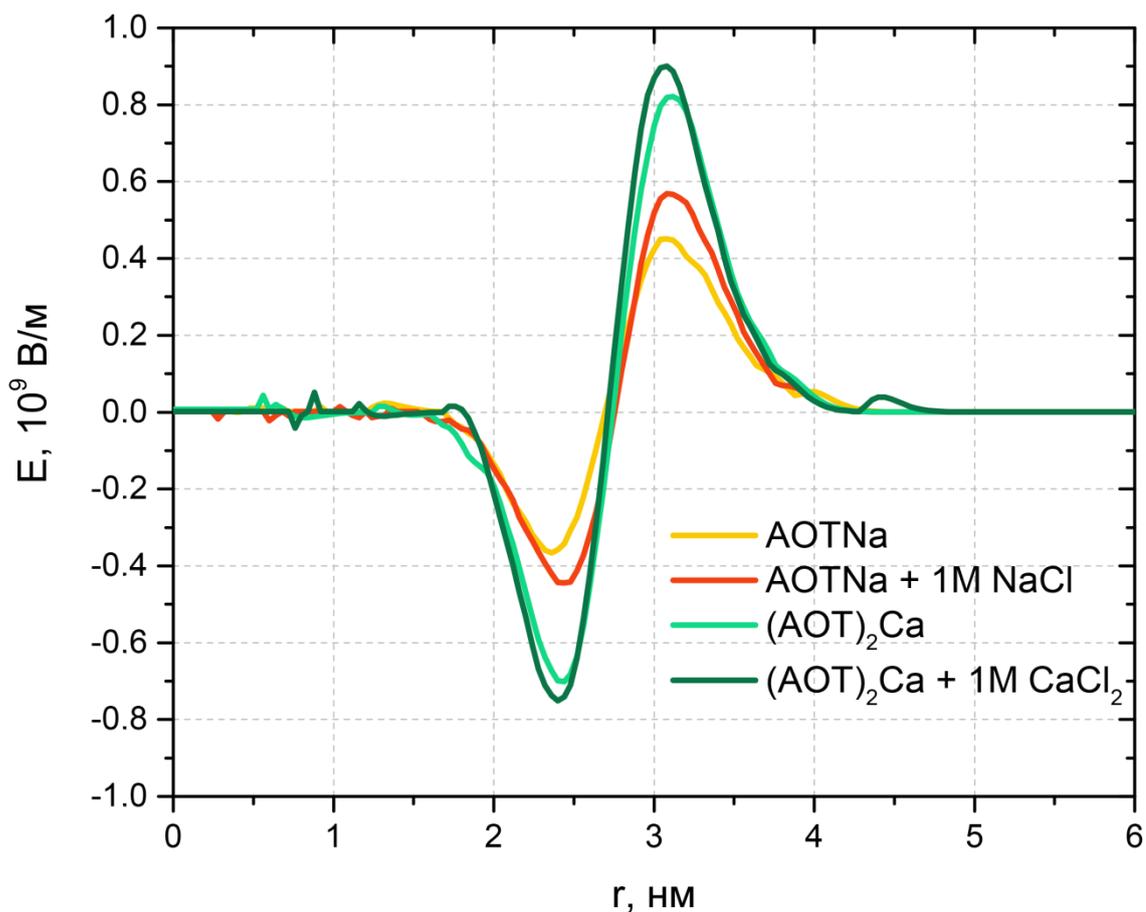


Рисунок 13. Распределение электрического поля в обратных мицеллах с радиусом агрегата 2.8 нм AOTNa и AOT₂Ca с добавлением соли и без добавления.

В объеме водного ядра и неполярной фазы электрическое поле имеет нулевое значение. Максимальное значение пика напряженности, расположенного ближе к неполярной фазе достигает 0.4-0.9 10^9 В/м, а минимальное значение находится в диапазоне от -0.3 до -0.7 10^9 В/м. Между двумя пиками находится точка, в которой электрическое поле равно нулю, а следовательно в данной точке не действуют электростатические силы на заряженные частицы. Это приводит к состоянию неустойчивого равновесия, когда при малейших смещениях, флуктуациях, на заряженную частицу действуют силы, стремящиеся вывести ее из этого равновесия.

Кривые распределения электрического поля для всех агрегатов, как было отмечено выше, имеют одну и ту же качественную характеристику: положительный максимум и отрицательный минимум. Следовательно, устройство электрического слоя во всех мицеллах одинаковое. Можно сделать вывод о том, что строение электрического слоя в обратных мицеллах сложнее, чем двойной электрический слой

(ДЭС). Ниже приведены распределения плотности зарядов в обратных мицеллах (см. рисунок 14).

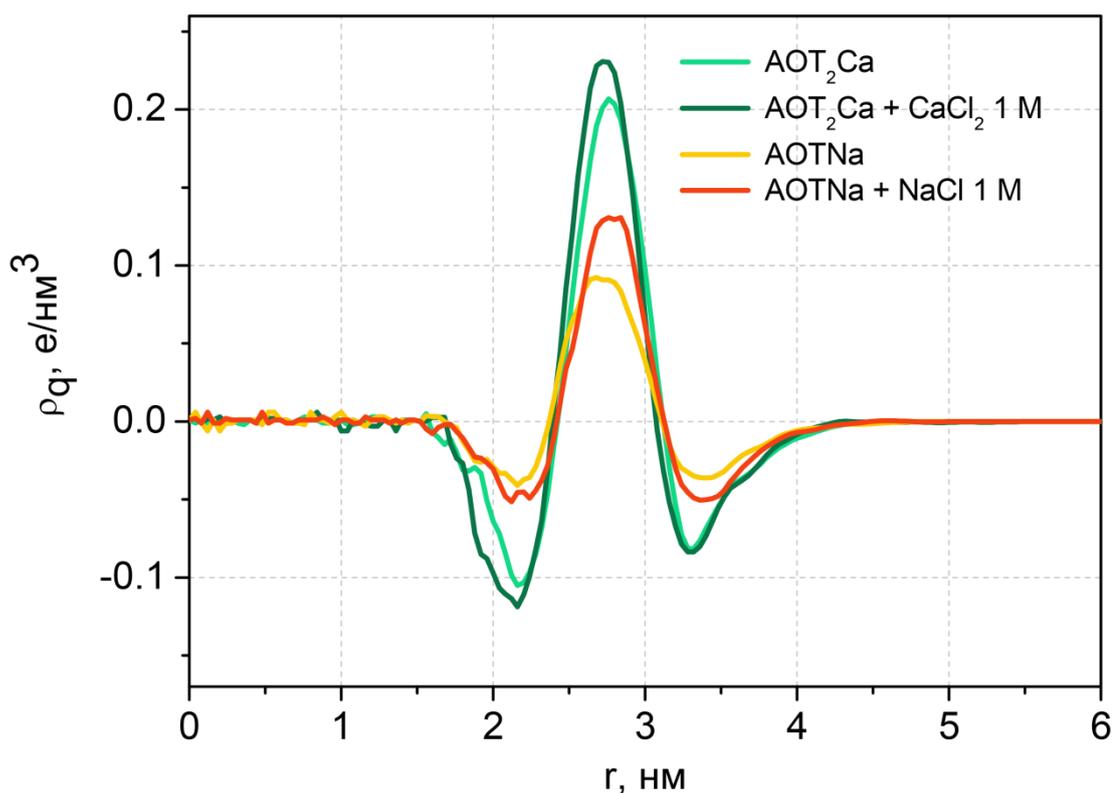


Рисунок 14. Распределение плотностей зарядов в обратных мицеллах с радиусом агрегата 2.8 нм AOTNa и AOT₂Ca с добавлением соли и без добавления.

Положительный пик на графике распределения плотностей зарядов с высокой точностью приходится на точку, для которой напряженность электрического поля принимает нулевое значение. Замечательно, что в рассматриваемых системах мы наблюдаем три чередующихся электрических слоя, отличающихся по знаку: отрицательный – положительный – отрицательный. Отсюда следует, что перезарядка поверхности происходит в двух точках, одинаковых для систем с одинаковым радиусом агрегата. Это явление связано со сложной структурой «головы» АОТ, проявляющееся на атомарном уровне.

Был сделан вывод о том, что с увеличением радиуса агрегата электрический слой становился не только шире, но и экстремальные значения электрического поля уменьшались (см. рисунок 15). Следовательно, что для меньших мицелл, электрическое поле в области ее оболочки становится сильнее.

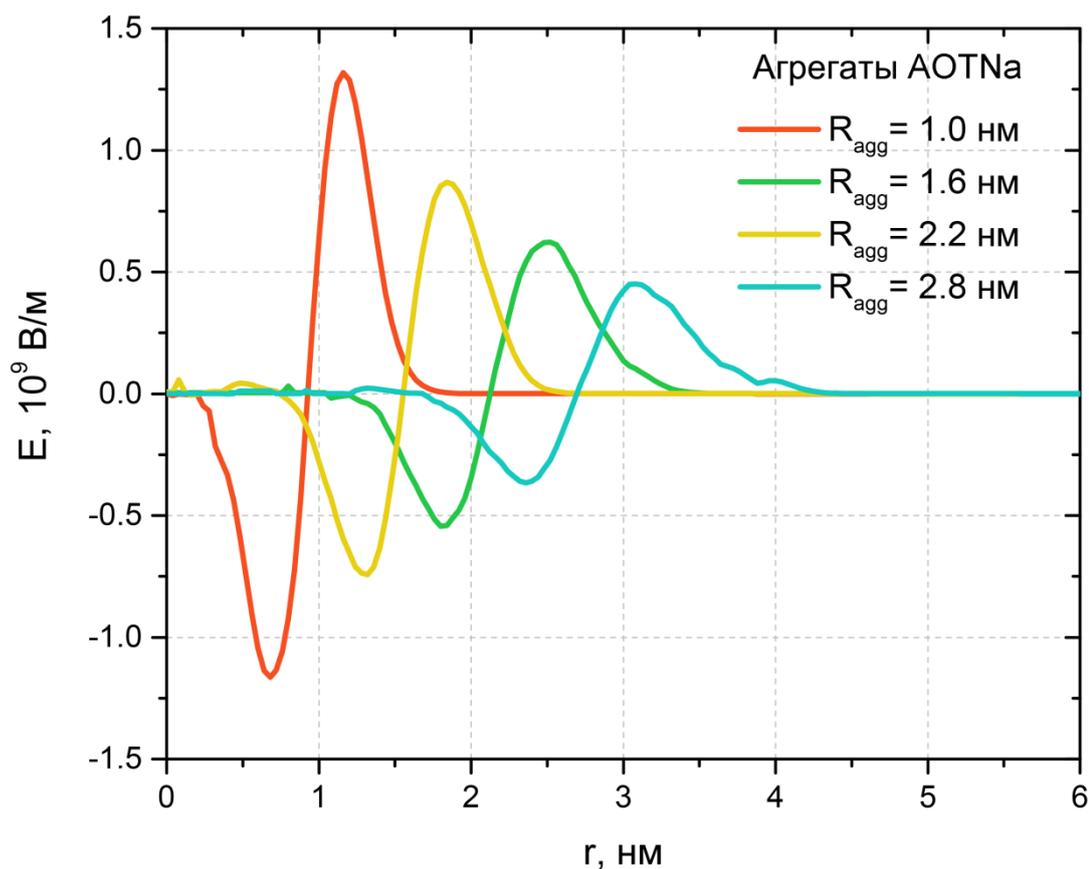


Рисунок 15. Зависимость электрического поля от размера агрегата.

3.3. Средний квадрат дипольного момента обратных мицелл

Движение молекул воды, обладающими дипольным моментом, и заряженных ионов создает в каждый момент времени мгновенный дипольный момент всего агрегата, который дает заметный вклад в межмицеллярные взаимодействия. Разложив такой мгновенный дипольный момент на компоненты x -, y - и z -, обнаружили, что математическое ожидание таких распределений равно нулю (см. рисунок 16).

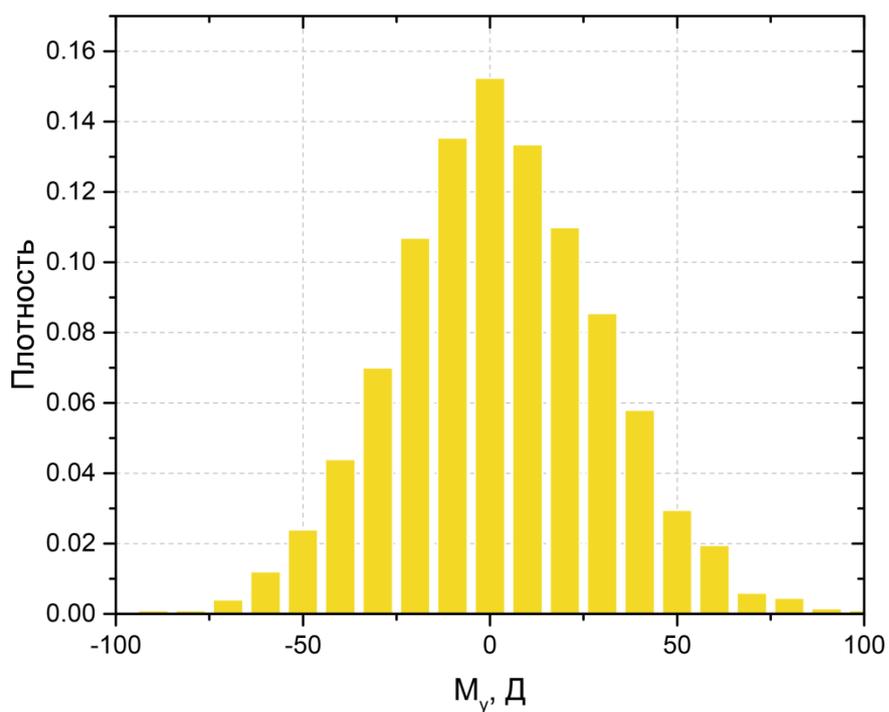


Рисунок 16. Распределение y -компоненты мгновенного дипольного момента обратной мицеллы AOTNa с $R_{agg} = 2.2$ нм.

Квадрат дипольного момента рассчитывают по формуле $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ (17). Его распределение представлено на рисунке 17.

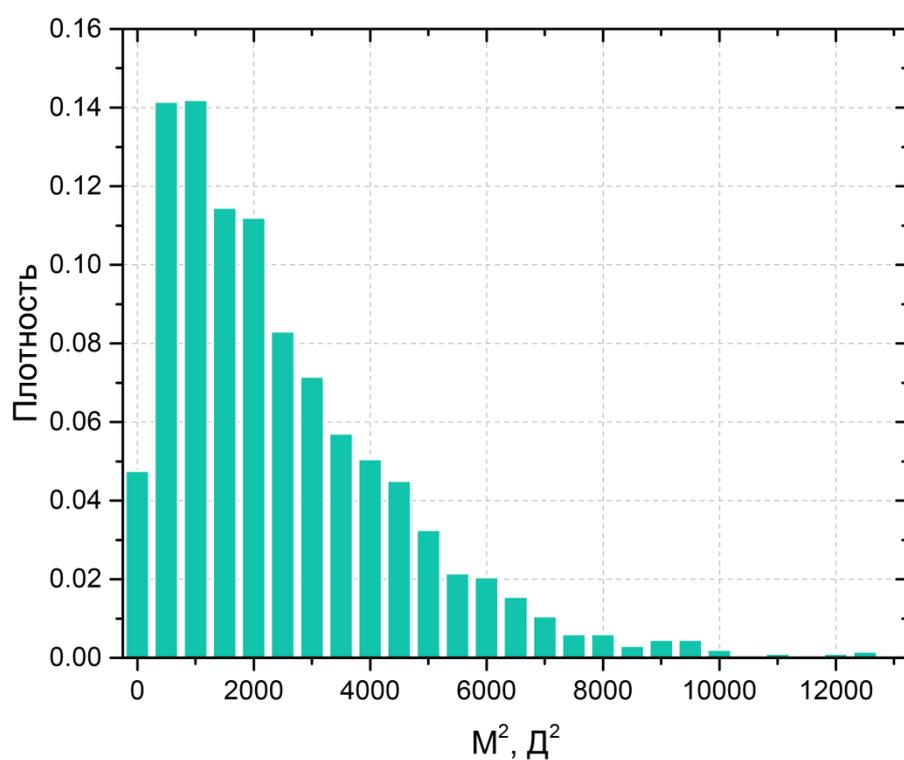


Рисунок 17. Распределение квадрата дипольного момента обратной мицеллы AOTNa с $R_{agg} = 2.2$ нм.

Было установлено, что средний квадрат дипольного момента $\langle M^2 \rangle$ строго зависит от размера агрегата и не зависит от противоиона и наличия соли. Для полученных точек была построена аппроксимирующая кривая по формуле: $\langle M^2 \rangle = kR_{agg}^b$ (18), ранее полученной в [29]. Параметры k и b равны соответственно $3.7 \cdot 10^2 \text{ Д}^2 \text{ нм}^{-5/2}$, 2.5. Ниже представлена полученная зависимость (см. рисунок 18).

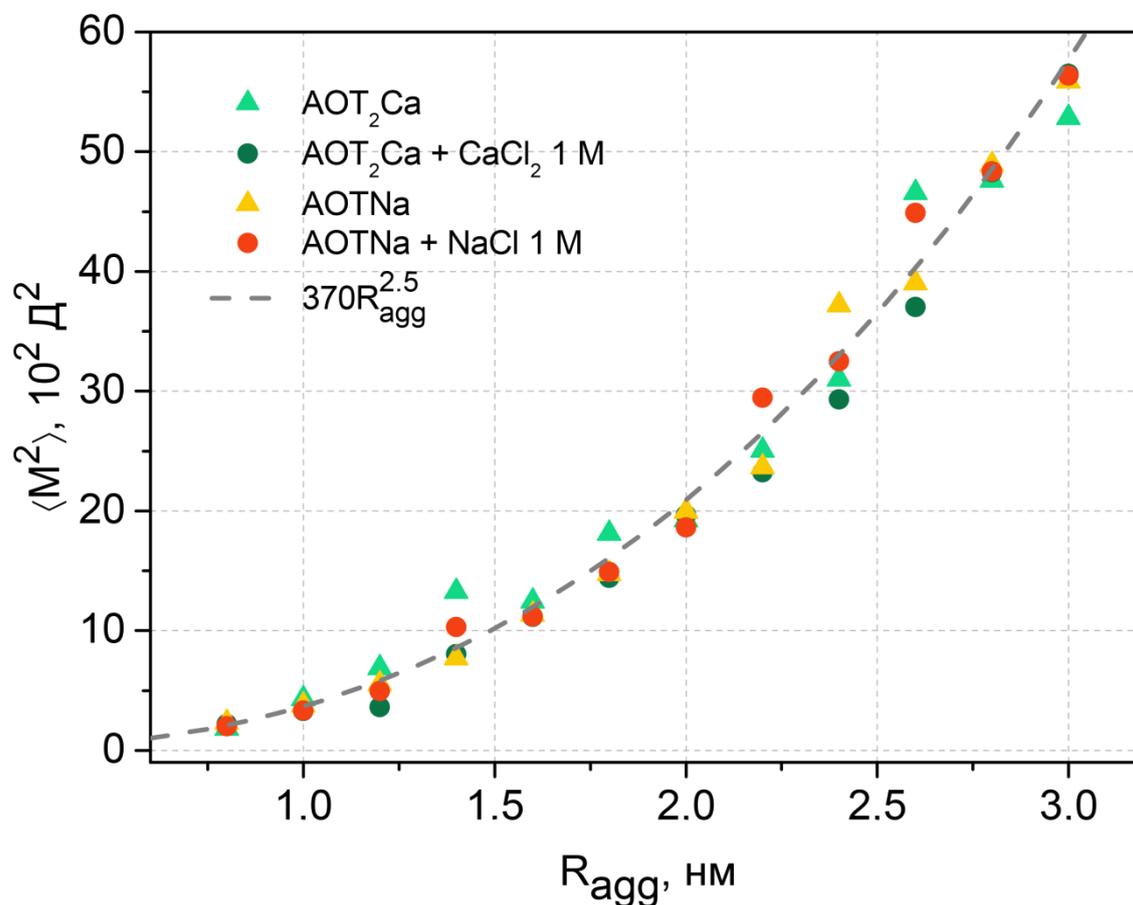


Рисунок 18. Средние квадраты дипольных моментов для всех агрегатов и аппроксимирующая кривая.

ВЫВОДЫ

1. Для всех агрегатов без добавок соли характерно преимущественное распределение противоионов в водном ядре вблизи заряженной поверхности обратных мицелл.
2. Вклады воды и ионов в распределение локального электрического потенциала компенсируют друг друга с образованием результирующего распределения электрического потенциала с характерным максимумом в области поверхностей обратных мицелл.
3. Электрический слой обратных мицелл имеет более сложное строение в отличие от ДЭС. Был сделан вывод о том, что это связано со сложной структурой головы АОТ⁻.
4. Уменьшение размера обратной мицеллы при прочих равных приводит к сужению электрического слоя и усилению электрического поля в области поверхности обратных мицелл.
5. Средний квадрат дипольного момента обратных мицелл зависит только от их радиуса, и не зависит от противоионов и добавок соли.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] B.-J. Lin, W.-H. Chen, W.M. Budzianowski, C.-T. Hsieh, P.-H. Lin, Emulsification analysis of bio-oil and diesel under various combinations of emulsifiers, *Appl. Energy*. 178 (2016) 746–757. doi:10.1016/j.apenergy.2016.06.104
- [2] Starigazdová, J., Nešporová, K., Čepa, M., Šínová, R., Šmejkalová, D., Angeles, G.-H., & Velebný, V. (2019). In vitro investigation of hyaluronan-based polymeric micelles for drug delivery into the skin: the internalization pathway. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 105168. doi:10.1016/j.ejps.2019.105168
- [3] Podhorska, L., Delcassian, D., Goode, A. E., Agyei, M., McComb, D. W., Ryan, M. P., & Dunlop, I. E. (2016). Mechanisms of Polymer-Templated Nanoparticle Synthesis: Contrasting ZnS and Au. *Langmuir*, 32(36), 9216–9222. doi:10.1021/acs.langmuir.6b01900
- [4] M.D. Chatzidaki, K.D. Papavasileiou, M.G. Papadopoulos, A. Xenakis, Reverse Micelles As Antioxidant Carriers: An Experimental and Molecular Dynamics Study, *Langmuir*. 33 (2017) 5077–5085. doi:10.1021/acs.langmuir.7b00213
- [5] Bakshi, M. S. (2014). Colloidal micelles of block copolymers as nanoreactors, templates for gold nanoparticles, and vehicles for biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 213, 1–20. doi:10.1016/j.cis.2014.08.001
- [6] Moulik, S. P., & Paul, B. K. (1998). Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78(2), 99–195. doi:10.1016/s0001-8686(98)00063-3
- [7] Danielsson, I.; Lindman, B. *Colloids Surf.* 1981, 3, 391
- [8] Zulauf, M., & Eicke, H. F. (1979). Inverted micelles and microemulsions in the ternary system water/aerosol-OT/isooctane as studied by photon correlation spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 83(4), 480–486. doi:10.1021/j100467a011
- [9] Vasquez, V. R., Williams, B. C., & Graeve, O. A. (2011). Stability and Comparative Analysis of AOT/Water/Isooctane Reverse Micelle System Using Dynamic Light Scattering and Molecular Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(12), 2979–2987. doi:10.1021/jp109202f
- [10] Kaler, E. W., Bennett, K. E., Davis, H. T., & Scriven, L. E. (1983). Toward understanding microemulsion microstructure: A small-angle x-ray scattering study.

- The Journal of Chemical Physics, 79(11), 5673–5684. doi:10.1063/1.445688
- [11] Hohner, A., Bayer, J., & Rädler, J. O. (2006). Wormlike lipid/DNA micelles in a non-polar solvent. *The European Physical Journal E*, 21(1), 41–48. doi:10.1140/epje/i2006-10043-y
- [12] Kinugasa, T., Kondo, A., Nishimura, S., Miyauchi, Y., Nishii, Y., Watanabe, K., & Takeuchi, H. (2002). Estimation for size of reverse micelles formed by AOT and SDEHP based on viscosity measurement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 204(1-3), 193–199. doi:10.1016/s0927-7757(01)01132-3
- [13] Mehta, S. K., & Sharma, S. (2006). Temperature-induced percolation behavior of AOT reverse micelles affected by poly(ethylene glycol)s. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(2), 690–699. doi:10.1016/j.jcis.2005.09.035
- [14] Murgia, S., Palazzo, G., Mamusa, M., Lampis, S., & Monduzzi, M. (2009). Aerosol-OT Forms Oil-in-Water Spherical Micelles in the Presence of the Ionic Liquid bmimBF₄. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(27), 9216–9225. doi:10.1021/jp902970n
- [15] Allen M. P., Tildesley D. J. Oxford University Press; New York: 1987 //Computer Simulation of Liquids
- [16] Esselink, K., Hilbers, P. A. J., van Os, N. M., Smit, B., & Karaborni, S. (1994). Molecular dynamics simulations of model oil/water/surfactant systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91, 155–167. doi:10.1016/0927-7757(94)02877-x
- [17] Smit, B., Hilbers, P. A. J., Esselink, K., Rupert, L. A. M., van Os, N. M., & Schlijper, A. G. (1990). Computer simulations of a water/oil interface in the presence of micelles. *Nature*, 348(6302), 624–625. doi:10.1038/348624a0
- [18] Brown, D., & Clarke, J. H. R. (1988). Molecular dynamics simulation of a model reverse micelle. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(10), 2881–2888. doi:10.1021/j100321a036
- [19] Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., & Straatsma, T. P. (1987). The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(24), 6269–6271. doi:10.1021/j100308a038
- [20] Linse, P. (1989). Molecular dynamics study of the aqueous core of a reversed ionic micelle. *The Journal of Chemical Physics*, 90(9), 4992–5004. doi:10.1063/1.456568

- [21] Tobias, D. J., & Klein, M. L. (1996). Molecular Dynamics Simulations of a Calcium Carbonate/Calcium Sulfonate Reverse Micelle†. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(16), 6637–6648. doi:10.1021/jp951260j
- [22] Lu, L., & Berkowitz, M. L. (2004). Molecular Dynamics Simulation of a Reverse Micelle Self Assembly in Supercritical CO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 126(33), 10254–10255. doi:10.1021/ja048670i
- [23] P. Linse, B. Halle, Counterion N.M.R. in heterogeneous aqueous systems, *Mol. Phys.* 67 (1989) 537–573. doi:10.1080/00268978900101281
- [24] A. Luzar, D. Bratko, Electric double layer interactions in reverse micellar systems: A Monte Carlo simulation study, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 642–648. doi:10.1063/1.458415
- [25] G. V. Mudzhikova, E.N. Brodskaya, Computer simulation of reverse micelles and water-in-oil microemulsions, *Colloid J.* 74 (2012) 269–279. doi:10.1134/s1061933x1203009x
- [26] Abel, S., Sterpone, F., Bandyopadhyay, S., & Marchi, M. (2004). Molecular Modeling and Simulations of AOT–Water Reverse Micelles in Isooctane: Structural and Dynamic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(50), 19458–19466. doi:10.1021/jp047138e
- [27] Копаничук Илья Владимирович, Компьютерное моделирование ионных и неионных обратных мицелл, Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, 2019
- [28] V.R. Hande, S. Chakrabarty, Exploration of the presence of bulk-like water in AOT reverse micelles and water-in-oil nanodroplets: the role of charged interfaces, confinement size and properties of water, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 21767–21779. doi:10.1039/C6CP04378J
- [29] I. V. Kopanichuk, A.A. Vanin, E.N. Brodskaya, The Dipole Moment of Reverse Micelles according to Computer Simulation Data, *Colloid J.* 80 (2018) 184–188. doi:10.1134/S1061933X18020059
- [30] Małycha, K., Pocheć, M., & Orzechowski, K. (2019). Non-linear dielectric effect in reverse micelles system. *Journal of Molecular Liquids*, 111344. doi:10.1016/j.molliq.2019.111344
- [31] C. Oostenbrink, A. Villa, A.E. Mark, W.F. Van Gunsteren, A biomolecular force

- field based on the free enthalpy of hydration and solvation: The GROMOS force-field parameter sets 53A5 and 53A6, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1656–1676. doi:10.1002/jcc.20090
- [32] U. Essmann, L. Perera, M.L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L.G. Pedersen, A smooth particle mesh Ewald method, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 8577–8593. doi:10.1063/1.470117
- [33] H.-F. Eicke, J. Rehak, On the Formation of Water/Oil-Microemulsions, *Helv. Chim. Acta.* 59 (1976) 2883–2891. doi:10.1002/hlca.19760590825
- [34] V. V. Zakharov, E.N. Brodskaya, A. Laaksonen, Surface tension of water droplets: A molecular dynamics study of model and size dependencies, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 10675–10683. doi:10.1063/1.474184