

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Физический факультет

Кафедра статистической физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«Капельная модель работы образования ионной мицеллы»

«A droplet model of the work of ionic micelle formation»

студента 4 курса, 406 группы

Сагайдака Максима Ильича

направления — «Физика»

Руководитель:

д. ф-м. н., профессор _____ А. К. Щекин

Рецензент:

к. ф-м. н. _____ М. С. Кшевецкий

Работа защищена с оценкой

« ____ » (_____)

« ____ » _____ 2011 г.

Зав. кафедрой статистической физики,

д. ф-м. н.,

_____ профессор А. К. Щекин

Содержание

1. ВВЕДЕНИЕ.....	3
2. КАПЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ИОННОЙ МИЦЕЛЛЫ.....	4
3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЗАРЯД СФЕРИЧЕСКОЙ ИОН- НОЙ МИЦЕЛЛЫ.....	6
4. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВКЛАДА В РАБОТУ ОБРАЗОВАНИЯ ИОННОЙ МИЦЕЛЛЫ.....	11
5. ДОЛЯ СВЯЗАННЫХ ПРОТИВОИОНОВ.....	14
6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	15

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в растворах полярных и неполярных растворителей молекулы ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) диссоциирует с образованием поверхностно-активных ионов и противоионов, и при брутто-концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) поверхностно-активные ионы и противоионы способны к формированию устойчивых ионных агрегатов – ионных мицелл. Ионные мицеллы, образующиеся в растворах полярных растворителей (например, водные растворы) называют прямыми. Построение аналитической модели работы образования прямой ионной мицеллы является одной из важных проблем современной статистической термодинамики мицеллообразования в водных растворах ПАВ.

Ядро прямой ионной мицеллы состоит из поверхностно-активных ионов; число поверхностно-активных ионов в ядре определяет число агрегации мицеллы. Противоионы и свободные (неагрегировавшие) поверхностно-активные ионы образуют диффузные облака вокруг мицелл. Из экспериментальных данных известно, что результирующий заряд мицеллы меньше, чем заряд собранных в мицелле поверхностно-активных ионов. Это означает, что в мицеллу следует включить сильно связанные противоионы, которые, обладая зарядом, противоположным по знаку заряду мицеллы, частично экранируют суммарный заряд поверхностно-активных ионов, входящих в мицеллу. Под сильно связанными будем понимать противоионы, которые не адсорбируются на поверхности мицеллы, но энергия электрического притяжения которых с мицеллой больше единицы тепловой энергии $k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура раствора. Остальные противоионы будем относить к свободным.

Один из типичных представителей ионных ПАВ – додецилсульфат натрия, который при диссоциации в водных растворах дает в качестве противоионов ионы Na^+ . Вообще, противоионы в растворах различных ионных ПАВ могут быть как положительными, так и отрицательными, в зависимости от состава молекул ПАВ. Растворы ионных ПАВ более удобны для эксперимента с мицеллами, чем растворы неионных ПАВ, т.к. в них можно изменять не только концентрацию поверхностно-активных ионов, но и концентрацию противоионов (например, с помощью добавок соответствующих электролитов), что заметно влияет на поведение мицелл.

Как известно [1], ионные мицеллы могут быть сферическими, глобулярными, цилиндрическими или дисковыми. Форма мицелл связана с брутто-концентрацией ПАВ в растворе. При первой ККМ появляются сферические мицеллы, а, начиная со второй ККМ – глобулярные и цилиндрические мицеллы. В дальнейшем будем иметь в виду только сферические ионные мицеллы, ограничиваясь брутто-концентрациями ПАВ в растворе от первой ККМ до второй ККМ.

Одно из важных отличий термодинамики мицеллярных растворов ионных ПАВ от термодинамики мицеллярных растворов неионных ПАВ связано с видом электрического вклада в работу образования мицеллы. Поскольку мицелла заряжена, то под действием её электрического поля вокруг сферической мицеллы образуется сферический диффузный слой из противоионов и свободных поверхностно-активных ионов, пространственное распределение электрического потенциала и концентраций противоионов и свободных поверхностно-активных ионов в котором могут быть описаны с помощью нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана [2–12]. Поскольку нелинейное уравнение Пуассона-Больцмана не имеет аналитического решения в сферическом случае, то обычно рассматриваются различные варианты

аналитических приближений для этого уравнения или ищется его прямое численное решение. Качество различных аналитических приближений при решении нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана для сферической ионной мицеллы подробно обсуждалось в [4, 10–13], где отмечалась важность совпадения приближенного решения для потенциала и точных решений в плоском случае и для малых поверхностных плотностей заряда в сферическом случае. Важно отметить, что в работах разных авторов по-разному понимается связывание противоионов мицеллой. Так, в работе [5], развивающей подход [3], не рассматривается адсорбционное связывание противоионов, и электрический вклад в работу образования мицеллы вычисляется на основании решения уравнения Пуассона-Больцмана в диффузионном слое. В [6] количество связанных противоионов вычисляется как избыток, образующийся под действием электрического потенциала мицеллы в диффузионном слое. В [7, 10–12] рассмотрены приближенные решения уравнения Пуассона-Больцмана, основанные на модернизации подхода [6]. Эта модернизация существенно расширила диапазон брутто-концентраций ПАВ в растворе, в котором наблюдалось хорошее согласие с экспериментами по определению доли связанных противоионов. В ряде работ учитывают дополнительно слой адсорбционно связанных противоионов - слой Штерна, находящийся между диффузным слоем и ядром мицеллы. Так, в [14] авторы дополняют подход [6] и [5] рассмотрением слоя Штерна. В [15] рассматривается полный расчет работы образования ионной мицеллы с учетом как жестко, так и нежестко связанных противоионов. Для расчета электрического вклада в работу образования мицеллы в [15] используется модель с слоем Штерна и диффузным слоем. Потенциал в диффузном слое при этом вычисляется численным интегрированием выражения, рассчитанного в [4]. Для нахождения оптимальной степени связывания в [15], вслед за работой [16], минимизируется величина свободной энергии образования по соответствующей степени связывания.

Однако ни в одной из упомянутых выше работ не проводилось анализа того, насколько электрический вклад влияет на положение и величину экстремумов работы образования мицеллы. Такой анализ важен для дальнейшего построения кинетики мицеллообразования. В настоящей работе такой анализ будет проведен на основе расширения капельной модели неионной мицеллы [17, 18] с учетом общих статистико-термодинамических соотношений для мицеллярных растворов, установленных недавно в [19–21].

2. КАПЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ИОННОЙ МИЦЕЛЛЫ

Следуя [17, 18, 21], представим выраженную в тепловых единицах $k_B T$ безразмерную работу W_n образования ионного агрегата с углеводородным ядром в виде суммы следующих четырех вкладов:

$$W_n = W_n^h + W_n^c + W_n^L + W_n^{el}. \quad (1)$$

Здесь W_n^h – гидрофобный вклад, отвечающий за работу переноса углеводородного хвоста поверхностно-активного иона из раствора в ядро агрегата при давлении, равном давлению раствора, W_n^L – поверхностный вклад, учитывающий наличие избыточного давления Лапласа в сферическом ядре и то, что часть поверхности ядра закрывают головные ионные группы, W_n^c – концентрационный вклад, обусловленный разностью концентраций углеводородных хвостов в ядре агрегата и в окружающем растворе, W_n^{el} – электрический вклад, отвечающий за работу зарядки агрегата при заданном числе агрегации поверхностно-активных ионов

и химических потенциалах поверхностно-активных ионов, противоионов и коионов. В капельной модели сферического ионного агрегата имеют место следующие выражения для первых трех слагаемых в (1) [17, 18, 21]:

$$W_n^h = -nBn_C, \quad (2)$$

$$W_n^c = n \ln \left(\frac{c_1}{c^\alpha} \right), \quad (3)$$

$$W_n^L = \frac{4\pi\gamma_0\lambda^2}{k_B T} n^{2/3} - \frac{(4\pi)^{1/3} (3v)^{2/3} \gamma_0}{k_B T} n, \quad (4)$$

где n – число агрегации поверхностно-активных ионов в мицелле, B – положительная безразмерная константа гидрофобного взаимодействия на одну метиленовую группу в углеводородном хвосте, равная примерно 1.4 при 20° C; n_C – число атомов углерода в углеводородной цепи молекулы ПАВ, c_1 – концентрация мономеров ПАВ в растворе, $c^\alpha = 1/[v(n_C + 1)]$ – концентрация углеводородных хвостов в ядре мицелле, $v = 26.9 \text{ \AA}^3$ – характерный объём метиленовой группы в углеводородном хвосте, γ_0 – поверхностное натяжение мицеллы ($\gamma_0 = 25 \div 30 * 10^{-3}$ н/м для простых жидких углеводородов), $\lambda \equiv (3v(n_C + 1)/4\pi)^{1/3}$ – радиус воображаемой сферы, эквивалентной объему углеводородного хвоста одной молекулы ПАВ. Заметим, что соотношение между радиусом r ядра агрегата и числом агрегации поверхностно-активных ионов n имеет вид $r = [3v(n_C + 1)/4\pi]^{1/3} n^{1/3}$.

С учетом соотношений (1)–(4) выражение для работы W_n как функции числа агрегации n может быть записано в виде

$$W_n = b_L n^{2/3} - bn + W_n^{el}, \quad (5)$$

где b_L и b – безразмерные параметры, которые с учетом (2) – (5) имеют вид

$$b_L \equiv \frac{4\pi\gamma_0\lambda^2}{k_B T}, \quad (6)$$

$$b \equiv Bn_C + \frac{(4\pi)^{1/3} (3v)^{2/3} \gamma_0}{k_B T} + \ln(c_1/c^\alpha). \quad (7)$$

Первые два слагаемых в работе образования W_n одинаковы для неионных и ионных агрегатов. Основное отличие в работе образования ионной мицеллы от неионной заключено в электрическом вкладе W_n^{el} . В случае неионного ПАВ электрический вклад вычислялся как энергия сферического конденсатора, образованного электрическими диполями гидрофильных частей молекулы ПАВ $W_n^{el} = (ze)^2 \delta n^{4/3} / 2kT \epsilon \lambda^2$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора, δ – длина диполя гидрофильной части, то есть расстояние между обкладками конденсатора [17]. В случае ионной мицеллы электрический вклад вычисляется как энергия системы, образованной ионами на поверхности ядра мицеллы и противоионами и свободными поверхностно-активными ионами, находящимися под действием электрического поля мицеллы в диффузном слое вокруг мицеллы.

Такой электрический вклад может быть рассчитан по формуле:

$$W_n^{el} \simeq \frac{\int_0^q \psi_s(q') dq'}{k_B T}, \quad (8)$$

где $\psi_s(q')$ – электрический потенциал, создаваемый на поверхности «голового» ионного агрегата с зарядом q' (к «головой» ионному агрегату с радиусом ядра r относится и вся работа W_n в (5)) окружающими его ионами. В литературе предложено несколько аналитических выражений для зависимости $\psi_s(q)$. Они опираются на приближенное решение нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана для заряженной сферы и позволяют рассчитать вклад как функцию числа агрегации и объемных концентраций поверхностно-активных ионов, противоионов и коионов в растворе. Заметим, что в формуле (8) мы пренебрегли вкладами от электрической энергии противоионов и свободных поверхностно-активных ионов в поле мицеллы, считая электрический потенциал агрегата быстро убывающим. Чтобы иметь правильный переход к случаю неионных агрегатов, у которых на поверхности диполи образуют двойной электрический слой, в (8) следует добавить еще один отрицательный вклад вида $\frac{\int_0^q \psi_s(q') dq'}{k_B T}$, но взятый на внешней поверхности агрегата.

3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЗАРЯД СФЕРИЧЕСКОЙ ИОННОЙ МИЦЕЛЛЫ

Рассмотрим одиночную сферическую мицеллу с ядром радиуса R и равномерно распределенным по поверхности ядра зарядом q в водном растворе 1-1 электролита. Выберем начало координат в центре мицеллы. В силу сферической симметрии задачи электрический потенциал ψ вне мицеллы удовлетворяет радиальному нелинейному уравнению Пуассона-Больцмана:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = -\frac{4\pi\rho(r)}{\epsilon}, \quad (9)$$

где $\rho(r)$ – суммарная локальная плотность заряда в точке r , ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора, которая считается постоянной. Локальные плотности заряда для поверхностно-активных ионов (для определенности, считаем их отрицательно заряженными) и для противоионов (для определенности, считаем их положительно заряженными) в электрическом поле подчиняются больцмановским распределениям и соответственно равны:

$$\rho^-(r) = -\rho_a e \exp\left(\frac{e\psi_2}{k_B T}\right) \quad (10)$$

и

$$\rho^+(r) = \rho_c e \exp\left(-\frac{e\psi_2}{k_B T}\right), \quad (11)$$

где ρ_a и ρ_c – объемные плотности свободных поверхностно-активных ионов и противоионов соответственно, $-e$ и e – заряды поверхностно-активных ионов и противоионов. В случае 1-1 электролита при полной диссоциации вследствие электронейтральности в объемной части раствора, $\rho_a = \rho_c = \rho_0$. Складывая (10) и (11), получаем выражение для суммарной плотности заряда:

$$\rho(r) = 2\rho_0 e \sinh\left(\frac{e\psi_2}{k_B T}\right). \quad (12)$$

Подставив (12) в (9) получаем:

$$\frac{d^2\psi_2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi_2}{dr} = \frac{8\pi\rho_0 e}{\epsilon} \sinh \quad (13)$$

Граничные условия к задаче ставим следующим образом. Полагаем, что потенциал ψ , создаваемый заряженной мицеллы, убывает при $r \rightarrow \infty$ до нуля; на поверхности мицеллы потенциал ψ испытывает скачок вследствие присутствия зарядов головных групп поверхностно - активных ионов. Имеем

$$\psi|_{r \rightarrow \infty} = 0, \quad (14)$$

$$\left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=R} = -\frac{4\pi\sigma}{\epsilon}, \quad (15)$$

где σ – плотность заряда на поверхности мицеллы.

Введем безразмерные переменные для удобства дальнейшего решения:

$$y \equiv e\psi/k_B T, \quad (16)$$

$$\xi \equiv \kappa r, \quad a \equiv \kappa R, \quad (17)$$

где κ^{-1} – обратная длина Дебая, определяемая как

$$\kappa^2 \equiv \frac{8\pi\rho_0 e^2}{\epsilon k_B T}. \quad (18)$$

Соотношения (13) и (15) записываются в переменных ξ и y как

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dy}{d\xi} = \sinh(y), \quad (19)$$

$$\left. \frac{dy}{d\xi} \right|_{\xi=a} = -s, \quad (20)$$

где

$$s \equiv \frac{4\pi\sigma e}{\epsilon \kappa k_B T} \quad (21)$$

– безразмерная плотность заряда на поверхности мицеллы.

3.1. Электрический потенциал в плоском диффузном слое

Сначала найдем электрический потенциал y в плоском диффузном слое вокруг мицеллы, когда радиус мицеллы $R \rightarrow \infty$. Введем обозначение ζ для безразмерного расстояния от поверхности мицеллы:

$$\zeta = \xi - a. \quad (22)$$

При $a \rightarrow \infty$ слагаемое $(2/\xi)(dy/d\xi)$ в левой части (19), учитывающее удвоенную кривизну, выпадает, и уравнение (19) с учетом (22) сводится к уравнению Пуассона-Больцмана при плоской границе:

$$d^2 y / d\zeta^2 = \sinh(y). \quad (23)$$

Решение уравнения (23) известно. Переписав (23) как

$$\frac{d}{d\zeta} \left(\frac{dy}{d\zeta} \right) = \frac{d}{dy} \cosh(y), \quad (24)$$

и разделяя переменные, находим

$$\frac{dy}{d\zeta} d \left(\frac{dy}{d\zeta} \right) = d \cosh(y). \quad (25)$$

Таким образом, первый интеграл уравнения (23) дается как

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dy}{d\zeta} \right)^2 = \cosh(y) + c, \quad (26)$$

где c – постоянная интегрирования. Учитывая граничные условия (14), находим, что $y \rightarrow 0$ и $dy/d\zeta \rightarrow 0$ при $\zeta \rightarrow \infty$. Соответственно, имеем $c = -1$. Извлекая корень из правой и левой части (26) и выбирая знак, соответствующий убыванию потенциала при $\zeta \rightarrow \infty$, получаем

$$\frac{dy}{d\zeta} = -\sqrt{2 \cosh(y) - 2} = -2 \sinh\left(\frac{y}{2}\right). \quad (27)$$

Используя граничное условие (20), находим

$$s = 2 \sinh\left(\frac{y_s}{2}\right), \quad (28)$$

где

$$y_s \equiv y(\zeta = 0) \quad (29)$$

– значение безразмерного потенциала y на поверхности мицеллы. Совершая в (28) обратное преобразование, перепишем граничное условие на потенциал в виде

$$y_s = 2 \ln \left(\frac{s}{2} + \left(\left(\frac{s}{2} \right)^2 + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (30)$$

Таблица 1. Безразмерные длина, поверхностная плотность заряда и потенциал мицеллы при разных концентрациях раствора додецилсульфата с числом агрегации $n=60$, радиусом мицеллы $R=10^{-7}$ см, при $T=293$ К.

$\rho * 10^{18} (\text{см}^{-3})$	a	s	y_s
0,6	0,1	411,8	12
9,63	0,42	102,9	9,3
24,1	0,66	65,1	8,4
42,1	0,87	49,2	7,8
60,2	1	41,2	7,4
301	2,32	18,4	5,8

Разделяя переменные в уравнении (27) и интегрируя с учетом граничного условия (20), получаем

$$y(\zeta) = 2 \ln \left(\frac{1 + A(s) e^{-\frac{\zeta}{2}}}{1 - A(s) e^{-\frac{\zeta}{2}}} \right), \quad (31)$$

где

$$A(s) \equiv \frac{s/2 + ((s/2)^2 + 1)^{1/2} - 1}{s/2 + ((s/2)^2 + 1)^{1/2} + 1}. \quad (32)$$

3.2. Модели для электрического потенциала в сферическом диффузном слое

Вернемся к решению уравнения (19) для сферического диффузного слоя. Дебай и Хюккель [22] решили уравнение (13) для малых потенциалов $y \ll 1$, для которых $\sinh(y) \approx y$. Это решение [23] в переменных (16) (17), (21) и (22) имеет вид

$$y = y_s \frac{a}{a + \zeta} e^{-\zeta} = \frac{sa}{1 + a} \frac{a}{a + \zeta} e^{-\zeta}. \quad (33)$$

Как следует из соотношения (33), условие $y \ll 1$ выполнено при $\frac{sa}{1+a} \ll 1$, т.е., при достаточно малых значениях $sa \ll 1$.

Точного решения задачи о потенциале в сферическом диффузном слое при произвольных потенциалах на поверхности сферы (при произвольной плотности зарядов) не существует. Однако для модели ионной мицеллы важен случай большого потенциала, так как число агрегации поверхностно-активных ионов порядка 60, а радиус мицеллы порядка 10^{-9} м. При этом $sa = 43$, где a порядка единицы, y_s порядка 10. Поэтому ниже будем интересоваться именно случаем $sa \gg 1$.

Перепишем уравнение (19) в виде

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{dy}{d\xi} \right)^2 \right) = \sinh(y) - \frac{2}{\xi} \frac{dy}{d\xi}. \quad (34)$$

Так как y меняется в интервале от 0 до y_s , проинтегрируем (34) в этом интервале:

$$\frac{1}{2} \int_0^{y_s} \frac{d}{dy} \left(\left(\frac{dy}{d\xi} \right)^2 \right) dy = \int_0^{y_s} \sinh(y) dy - 2 \int_0^{y_s} \frac{1}{\xi} \left(\frac{dy}{d\xi} \right) dy. \quad (35)$$

Можно ожидать, что основной вклад для производной $dy/d\xi$ под знаком интеграла в правой части (35) дает окрестность $y = y_s$. Вынесем $1/\xi$ в точке $\xi(y_s) = a$ из-под знака второго интеграла правой части (35). Получаем

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dy}{d\xi} \right)^2 \Big|_{y=y_s} \cong 2 \sinh^2(y_s/2) - \frac{2}{a} \int_0^{y_s} \frac{dy}{d\xi} dy. \quad (36)$$

Далее можно рассмотреть несколько различных анзацев для производной $dy/d\xi$ под знаком интеграла в правой части (36). Анзац, предложенный Хэйтером в [7], записывается в следующем виде

$$\frac{dy}{d\xi} = -s \frac{\sinh(y/2)}{\sinh(y_s/2)}. \quad (37)$$

Этот анзац удовлетворяет граничному условию (20) и дает большую точность по сравнению с расчетами в [6], где в качестве анзаца использовали (27). После подстановки (37) в (36) получаем

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dy}{d\xi} \right)^2 \Big|_{y=y_s} = 2 \sinh^2(y_s/2) + \frac{4s \cosh(y_s/2) - 1}{a \sinh(y_s/2)} \quad (38)$$

или, ввиду (20),

$$s^2 = 4 \sinh^2(y_s/2) + \frac{8s \cosh(y_s/2) - 1}{a \sinh(y_s/2)}. \quad (39)$$

Это уравнение заменяет приближенное уравнение Лёба-Вирсемы в электростатике заряженных коллоидных частиц [2].

Согласно [7] введем обозначение

$$z \equiv \cosh(y_s/2). \quad (40)$$

В переменной z соотношение (39) переписывается как

$$s^2 = 4(z^2 - 1) + \frac{8s}{a} \frac{z - 1}{\sqrt{z^2 - 1}}. \quad (41)$$

Решая (41) как квадратное уравнение относительно s , получаем

$$s(z) = \frac{4}{a} \sqrt{\frac{z-1}{z+1}} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{a^2(z+1)^2}{4}} \right), \quad s(z=1) = 0 \quad (42)$$

Выразим также y_s через z . Совершая в (40) обратное преобразование, находим

$$y_s = 2 \ln \left(z + \sqrt{z^2 - 1} \right). \quad (43)$$

Более простой анзац был предложен в [12] в духе подхода, рассмотренного в [10]. Положим, что производная $dy/d\xi|_{sphere}$ в случае сферической мицеллы под знаком интеграла в правой части (36) может быть выражена через ту же производную $dy/d\zeta|_{plane}$ в случае плоской границы как

$$\left(\frac{dy}{d\xi} \right) \Big|_{sphere} = \frac{a}{a + \zeta} \left(\frac{dy}{d\zeta} \right) \Big|_{plane}. \quad (44)$$

Заметим теперь, что в случае высоких потенциалов мицелл при $y \gg 1$ из (27) следует

$$\left(\frac{dy}{d\zeta} \right) \Big|_{plane} \simeq -e^{\frac{y_s}{2}}, \quad \sinh^2(y_s/2) \simeq \frac{1}{4} e^{y_s}. \quad (45)$$

Подставляя (45) в (36), проводя интегрирование и пренебрегая при $y \gg 1$ вкладом от нижнего предела интегрирования, находим

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 \Big|_{y=y_s} = e^{y_s} + \frac{4}{a} \int_0^{y_s} e^{\frac{y}{2}} dy \simeq e^{y_s} \left(1 + \frac{8}{a} e^{-\frac{y_s}{2}}\right). \quad (46)$$

Извлекая корень, получаем из (46) с учетом (20)

$$s \simeq e^{\frac{y_s}{2}} \left(1 + \frac{4}{a} e^{-\frac{y_s}{2}}\right). \quad (47)$$

Обращая соотношение (47), находим [11]

$$y_s = 2 \ln \left(s - \frac{4}{a}\right). \quad (48)$$

Легко проверить, что к тем же результатам при $y \gg 1$ можно прийти и из формул (42) и (43) для анзаца Хэйтера [7]. Видим, что достаточным условием для выполнения неравенства $y \gg 1$ может служить условие

$$2 \ln s \gg 1. \quad (49)$$

По результатам расчетов, приведенных в таблице 1, видно что это условие выполняется при концентрации раствора ρ порядка 10^{18}см^{-3} , на которую и будет ориентация при дальнейших расчетах.

4. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВКЛАДА В РАБОТУ ОБРАЗОВАНИЯ ИОННОЙ МИЦЕЛЛЫ

Обратимся теперь к формуле (8) для безразмерного электрического вклада W_n^{el} в работу образования ионного агрегата. Учтем, что заряд мицеллы q равен числу агрегации n поверхностно-активных ионов в мицелле, умноженному на отрицательный заряд поверхностно-активного иона, и может быть выражен через поверхностную плотность зарядов σ соотношением

$$q = \sigma 4\pi R^2. \quad (50)$$

Учитывая (16), (21), (29) и 50, перепишем формулу (8) в виде [3, 5–7]:

$$W_n^{el} = \frac{n}{s} \int_0^s y_s(s_1) ds_1. \quad (51)$$

При $y_s \gg 1$ интегрирование в (51) легко провести с учетом зависимости y_s от s , даваемой соотношением (48). Подставляя (48) в (51) и интегрируя по частям, пренебрегая при $y \gg 1$ вкладом от нижнего предела интегрирования, получаем

$$W_n^{el} = \frac{2n}{s} \left(s - \frac{4}{a}\right) \left(\ln \left(s - \frac{4}{a}\right) - 1\right). \quad (52)$$

Нетрудно найти, как работа W_n^{el} зависит от числа агрегации n .

Рассмотрим теперь более общее соотношение для работы образования ионного агрегата при использовании анзаца Хэйтера. Будем интегрировать выражение (51) по частям. Как следует из (43),

$$\frac{dy_s}{dz} = \frac{2}{\sqrt{z^2 - 1}}. \quad (53)$$

Используя (53) и связь между s и z в (51), находим

$$\frac{W_n^{el}}{n} = y_s - \frac{1}{s} \int_1^z s \frac{dy_s}{dz} dz = y_s - \frac{8}{s} \int_1^z \frac{(1 + \sqrt{1 + w^2})}{a(z + 1)} dz, \quad (54)$$

где введено новое обозначение

$$w = a(z + 1)/2. \quad (55)$$

Выразим z и dz через w и dw :

$$z + 1 = \frac{2w}{a}, \quad dz = \frac{2}{a} dw. \quad (56)$$

Используя (56) в (54), получаем

$$\frac{W_n^{el}}{n} = y_s - \frac{8}{as} \int_a^w (1 + \sqrt{1 + w^2}) \frac{dw}{w} \quad (57)$$

Подставляя равенство

$$\int (1 + \sqrt{1 + w^2}) \frac{dw}{w} = \ln(w) + \sqrt{1 + w^2} - \ln\left(\frac{1 + \sqrt{1 + w^2}}{w}\right) \quad (58)$$

в правую часть (57) и учитывая (55), приходим к

$$\begin{aligned} \frac{W_n^{el}(z)}{n} = & 2 \ln(z + \sqrt{z^2 - 1}) - \frac{8}{as} \left[\sqrt{1 + w^2} - \sqrt{1 + a^2} + \right. \\ & \left. + \ln\left(\frac{w^2}{1 + \sqrt{1 + w^2}}\right) - \ln\left(\frac{a^2}{1 + \sqrt{1 + a^2}}\right) \right]. \end{aligned} \quad (59)$$

z выражается через число агрегации из (42), где s и a представляются как функции n . Аналитически это трудновыполнимая операция, но возможно построить график зависимости $n(z)$, после чего получить обратную зависимость $z(n)$.

Рис 1. Работа образования мицеллы в неионном случае, электрический вклад учитывается как вклад сферического конденсатора, $\rho = 4.214 * 10^{18} \text{см}^{-3}$.

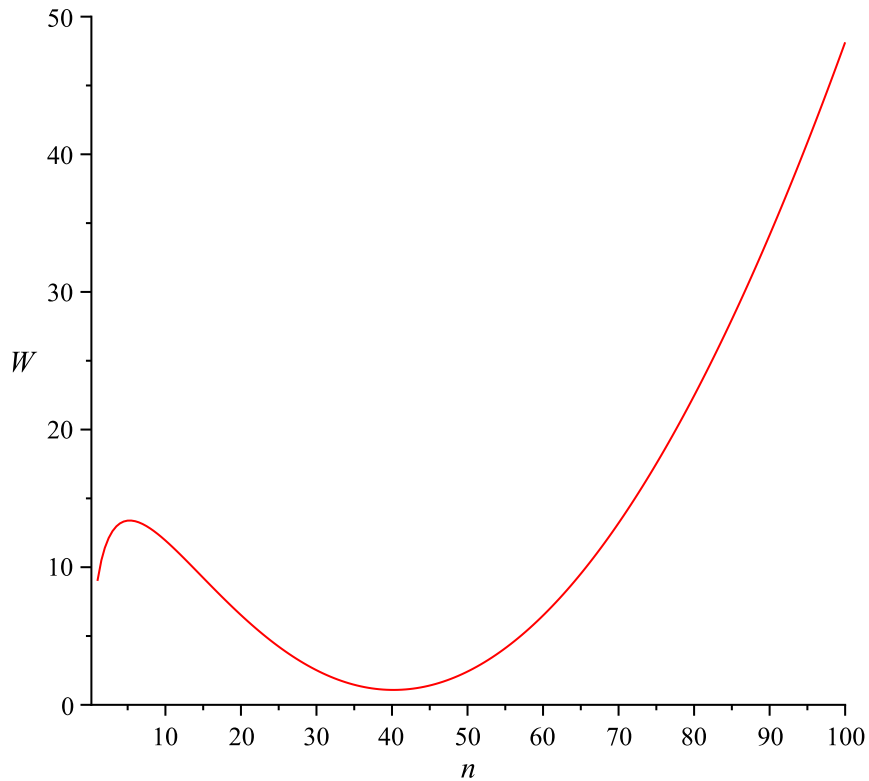
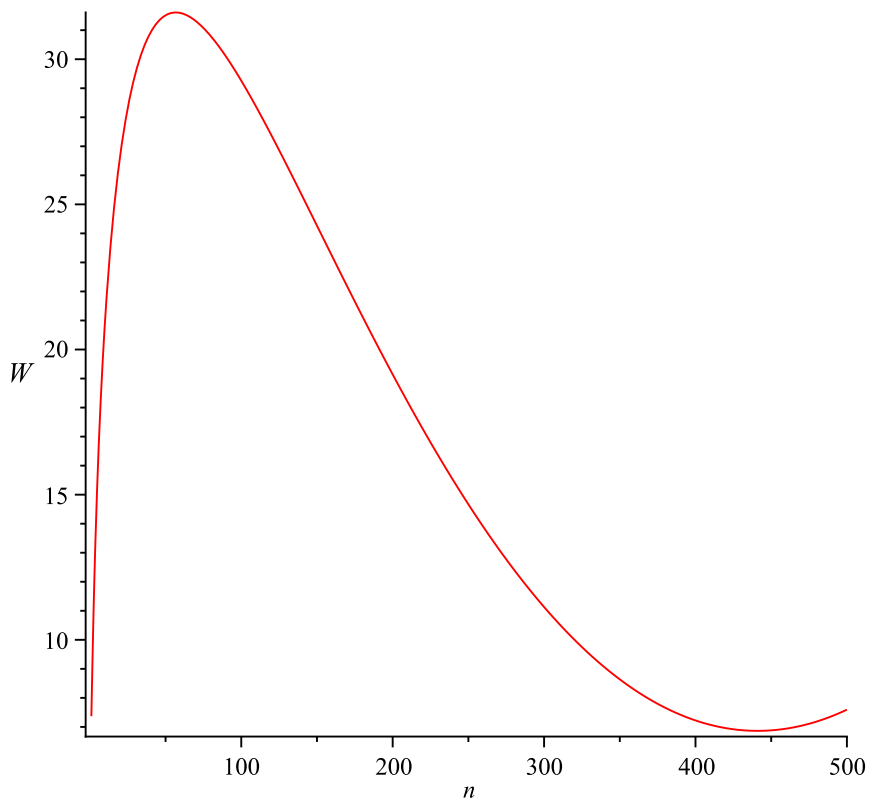


Рис 2. Работа образования мицеллы в ионном случае, электрический вклад в простом приближении (52), $\rho = 4.515 * 10^{18} \text{см}^{-3}$.



Здесь приведены графики зависимости работы образования от числа агрегации в безразмерных единицах kT . Использовались следующие параметры: $\varepsilon = 30$, $\gamma_0 = 30 \frac{\text{днн}}{\text{см}}$, $n_c = 12$, $T = 293\text{К}$. При расчете пренебрегли вкладом в (4) от головных ионных групп на поверхности ядра.

Видно, что при использовании простого аналитического приближения (52) для электрического вклада в работу образования экстремумы сильно сдвинулись в сторону больших значений n , относительно того, что получается в неионном случае. Это свидетельствует о грубости данной модели, электрический вклад сильно занижен.

5. ДОЛЯ СВЯЗАННЫХ ПРОТИВОИОНОВ

В данной модели присутствует только электрически связанные в диффузном слое вблизи мицеллы противоионы.

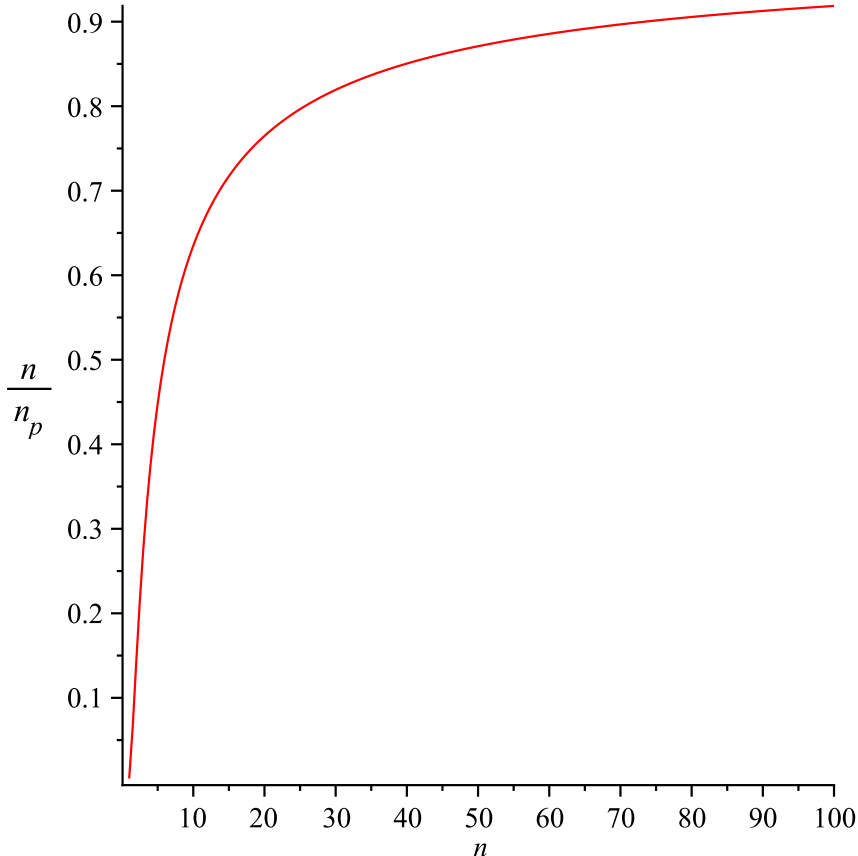
Количество адсорбированных противоионов вычисляется согласно [6, 7] как

$$n_p = -\frac{\kappa}{2} \left(\frac{\partial W_n^{el}}{\partial \kappa} \right)_{R,z} = - \left(\frac{\partial W_n^{el}}{\partial \ln \kappa^2} \right)_{R,z}. \quad (60)$$

При расчете доли связанных противоионов в подходе, основанном на анзаце из [7], дает следующий результат. Подставляя (59) в (60) и проводя дифференцирование, получаем

$$n_p = \frac{4n}{as} \left(\sqrt{1+w^2} - \sqrt{1+a^2} \right) \quad (61)$$

Рис 3. Доля связанных противоионов в зависимости от числа агрегации, $\rho = 1.517 * 10^{18} \text{см}^{-3}$.



Как видно из графика, при данной концентрации при возрастании числа ионов в мицелле доля связанных противоионов составляет порядка 80-90 процентов, то есть их тепловая энергия kT меньше электрической энергии взаимодействия с ядром мицеллы.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы была найдена работа образования ионной мицеллы для капельной модели в простом приближении для электрического вклада, которое получается при больших значениях электрического потенциала. Данное приближение хорошо тем, что имеет простое аналитическое решение, но в итоге экстремумы работы образования были получены при очень больших числах агрегации, что не соответствует действительности и свидетельствует о грубости этого приближения. Для более точной оценки надо воспользоваться более общими приближениями, предложенными в литературе, к примеру анзацем Хэйтера, который обзревался в этой работе, но не был изучен численно.

Список литературы

- [1] Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W.// Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. J. Chem. Soc. Faraday Trans.II. 1976. V.72. P. 1525-1568.
- [2] *Loeb A.I., Wiersema P.H., Overbeek J.Th.G.* The electrical double layer around a spherical colloid particle. Cambridge: M.I.T. Press. 1961
- [3] *Gunnarsson G., Jönsson B., Wennerström H.* Surfactant Association Into Micelles. The Electrostatic Approach // J. Phys. Chem. 1980. V. 84, 3114-3121
- [4] *Ohshima H., Healy T.W., White L.R.* Accurate Analytic Expressions for the surface Charge Density/ Surface Potential Relationship and double-layer potential distribution for a spherical Colloidal Particle// Journal of Colloid and Interface Science, 1982. Vol.90. No. 1, P.17-26.
- [5] *Evans D.F., Ninham B.W.* Ion Binding and the Hydrophobic Effect// J.Phys. Chem. 1983. V.87. P.5025-5032.
- [6] Evans D.F., Mitchell D.J., Ninham B.W. Ion Binding and Dressed micelles// J.Phys. Chem. 1984. V.88. P.6344-6348.
- [7] *Hayter J. B.* A Self-Consistent Theory of Dressed Micelles // Langmuir. 1992. V.8. P. 2873-2876.
- [8] Ohshima H. Surface Charge Density/Surface Potential Relationship for a Spherical Colloidal Particle in a Solution of General Electrolytes.// J. Colloid Interface Sci. 1995. V.171. P. 525–527.
- [9] Kuo Y.-C. and Hsu J.-P. Electrical Properties of Charged Cylindrical and Spherical Surfaces in a General Electrolyte Solution// Langmuir. 1999. V.15. P. 6244-6255.
- [10] Tuinier R. Approximate solutions to the Poisson–Boltzmann equation in spherical and cylindrical geometry// Journal of Colloid and Interface Science. 2003. V. 258. P. 45–49.
- [11] Electrical Properties of Highly Charged Spherical Surfaces in a Symmetric Electrolyte Solution.// Journal of Dispersion Science and Technology. 2005. V.26. P.173–177. [4,6–13]
- [12] Luo G. and Wang H. The Calculation of Surface Potential for Spherical Ionic Micelles// Journal of Dispersion Science and Technology, 2007, v.28, p.1108–1111.
- [13] Андреев В.А., Власов А.Ю., Смирнова Н.А. Анализ приближений для электростатического вклада в энергию Гиббса мицеллообразования.// Журн. физ. хим. 2006. Т. 80. №1. С. 39-44.
- [14] *Missel P.J., Mazer N., Carey M.C., Benedeck G.B.* Influence of Alkali-Metal Counterion Identity on the Sphere-to-Rod Transition in Alkyl Sulfate Micelles.// J.Phys. Chem. 1989. V.93. P.8354-8366.

- [15] *Scinivasan V., Blankstein D.* Effects of Counterion Binding on Micellar Solution Behavior: 1. Molecular-Thermodynamic Theory of Micellization of Ionic Surfactants. // *Langimur*. 2003. V.19. P. 9932-9945.
- [16] *Ruckenstein E., Beuen J. A.* Effect of Counterion Binding on Micellization // *Langimur*.1988. V. 4.P. 77-90.
- [17] *Русанов А.И., Куни Ф.М., Гринин А.П., Щёкин А.К.* Термодинамические характеристики мицеллообразования в капельной модели сферического молекулярного агрегата ПАВ. // *Коллоидный журнал*, 2002, т.64, №5, с.670-680.
- [18] *Alexander K. Shchekin, Fedor M. Kuni, Alexander P. Grinin, Anatoly I. Rusanov* Nucleation in Micellization Processes. In “Nucleation Theory and Applications”, Edited by J. W. P. Schmelzer. // *WILEY-VCH, Berlin - Weinheim*, 2005. P. 397-480
- [19] *Русанов А.И., Куни Ф.М., Щёкин А.К.* Точечные избытки в теории обычных и мицеллярных растворов. // *Журн. физ. химии*. 2009. Т. 83. № 2. С.290-298.
- [20] *Русанов А.И., Щёкин А.К., Куни Ф.М.* Термодинамическая и кинетическая теория ионных мицеллярных систем. 1. Работа агрегации. // *Коллоидн. журн.* 2009, т.71, №6, с. 798-807.
- [21] *Русанов А.И., Щёкин А.К., Куни Ф.М.* Термодинамическая и кинетическая теория ионных мицеллярных систем. 2. Статистико-термодинамические соотношения. // *Коллоидн. журн.* 2009, т.71, №6., с. 808-816.
- [22] *Debye P., Hückel E.* Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. *Physikalische Zeitschrift*. 1923. B.24. S. 185–206
- [23] *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. М: Наука, 1981.
- [24] *Luo G., Liu C., Wang Q., Ping W.H.* An Approximate Expression for the Degree of Counterion Binding of Dressed Micelles // *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2006, v.27, p.543–546.