

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Кафедра статистической физики
Направление «Физика»



ПРОФИЛИ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ВБЛИЗИ ИОННЫХ МИЦЕЛЛ

Бакалаврская работа студента
_____ **Казанцевой Марины Андреевны**

Научный руководитель:
_____ д. ф.-м. н., проф. **Щёкин А.К.**

Рецензент:
_____ д. ф.-м. н., проф. **Бродская Е.Н.**

Санкт-Петербург

2016

Оглавление

Введение	стр. 3
Функциональная формулировка задачи о равновесии для системы заряженных частиц в диэлектрике	стр. 3
Уравнение Пуассона-Больцмана и его решения	стр. 7
Диэлектрическая проницаемость растворителя вблизи поверхности заряженной частицы	стр. 11
Модифицированное уравнение Пуассона-Больцмана и его решение	стр. 16
Сопоставление с результатами молекулярной динамики	стр. 20
Заключение	стр. 24
Список литературы	стр. 25

Введение

При растворении ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в полярных и неполярных растворителях происходит их диссоциация на поверхностно-активные ионы (ионы с углеводородными хвостами) и противоионы, и при концентрациях ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) из поверхностно-активных ионов образуются устойчивые агрегаты - ионные мицеллы. Будем рассматривать равновесный раствор ионных ПАВ в воде при концентрации ПАВ выше ККМ. В рассматриваемой системе на удалении от мицеллы выполняется условие электронейтральности единицы объема. Считаем, что в растворе при агрегации поверхностно-активных ионов формируются мицеллы только сферической формы. Образование мицелл происходит спонтанно, и мы относим свое рассмотрение к моменту, когда устанавливается равновесие между мицеллой и отдельными поверхностно-активными ионами в растворе.

В данной работе будет исследовано влияние ионной мицеллы на противоионы и окружающий её полярный растворитель (вода). Для сравнения будут также рассмотрены профили плотности растворителя и ионов вокруг смачиваемых твёрдых частиц такого же размера. Рассмотрение будет опираться на функциональную континуальную формулировку в рамках градиентного метода функционала плотности задачи для системы из растворителя, ионов и одной неподвижной частицы с большим зарядом. Такой подход позволяет получить связанные уравнения для профиля электрического потенциала и профиля плотности растворителя вокруг заряженной частицы и исследовать условия их совместного решения. Кроме того, нашей задачей будет сравнение полученных результатов с результатами метода молекулярного моделирования.

1. Функциональная формулировка задачи о равновесии для системы заряженных частиц в диэлектрике

Пусть $\Omega[\rho(r), \rho_1(r), \rho_2(r)]$ - большой термодинамический потенциал неоднородной системы, состоящий из заряженной частицы, молекул воды с плотностью ρ , отрицательно заряженных ионов ПАВ, не входящих в состав мицеллы, с плотностью ρ_1 и положительно заряженных противоионов с плотностью ρ_2 . Полагаем, что потенциал $\Omega[\rho, \rho_1, \rho_2]$ определён как функционал локальных плотностей ρ, ρ_1, ρ_2 , которые могут зависеть от точки системы. Для определенности, пусть ионное ПАВ представляет собой 1-1 электролит.

Считаем, что в системе заданы температура T , объём системы V , химический потенциал растворителя μ и химические потенциалы ионов: μ_1 и μ_2 (что равносильно заданию объёмной плотности ионов $\rho_{1\infty}$ и $\rho_{2\infty}$ на большом расстоянии от мицеллы). Тогда условия равновесия определяются стационарной точкой большого термодинамического потенциала $\Omega[\rho, \rho_1, \rho_2]$.

Варьируя большой термодинамический потенциал по его функциональным переменным, получим уравнения:

$$\frac{\delta\Omega[\rho, \rho_1, \rho_2]}{\delta\rho} = 0, \quad (1.1)$$

$$\frac{\delta\Omega[\rho, \rho_1, \rho_2]}{\delta\rho_1} = 0, \quad (1.2)$$

$$\frac{\delta\Omega[\rho, \rho_1, \rho_2]}{\delta\rho_2} = 0. \quad (1.3)$$

Совместно соотношения (1.1)-(1.3) определяют, пока в неявной форме, уравнения на равновесные профили плотности растворителя и ионов.

Также напишем уравнение Пуассона в системе СГСЭ для 1-1 электролита:

$$\text{div}\vec{D} = -4\pi(\rho_1 - \rho_2)e_0, \quad (1.4)$$

где \vec{D} - вектор электрической индукции в произвольной точке системы вне заряженной частицы, e_0 - элементарный заряд. Переходя к электрическому потенциалу ψ , из (1.4) находим

$$\nabla(\varepsilon\nabla\psi) = 4\pi(\rho_1 - \rho_2)e_0, \quad (1.5)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость растворителя. Тогда, зная явный вид функционала $\Omega[\rho, \rho_1, \rho_2]$, можно написать систему уравнений (1.1) – (1.3), (1.5) для нахождения неизвестных функций ρ , ρ_1 , ρ_2 , ψ .

Обобщим подходы, представленные в работах [1-4] и представим большой термодинамический потенциал $\Omega[\rho, \rho_1, \rho_2]$ в виде:

$$\Omega[\rho, \rho_1, \rho_2] = \int_V \left[f(\rho, \rho_1, \rho_2) - \mu\rho - \sum_{\alpha=1}^2 \mu_\alpha \rho_\alpha + \frac{C}{2}(\nabla\rho)^2 + f_n(\rho, \rho_1, \rho_2) \right] d\vec{r}, \quad (1.6)$$

где $f(\rho, \rho_1, \rho_2)$ - плотность свободной энергии при заданных профилях плотности ρ , ρ_1 и ρ_2 в системе, в которой нет мицеллы, $f_n(\rho, \rho_1, \rho_2)$ - плотность энергии, связанная с взаимодействием растворителя и ионов с мицеллой. Полагаем, что $\rho \gg \rho_1$ и $\rho \gg \rho_2$, т.е. ионы представляют малую примесь в растворе. Поэтому мы не рассматриваем вклады с

$(\nabla\rho\nabla\rho_1)$ и $(\nabla\rho\nabla\rho_2)$, считая их малыми, и, тем более, пренебрегаем вкладами $(\nabla\rho_1)^2$ и $(\nabla\rho_2)^2$, квадратичными по ρ_1 и ρ_2 . Коэффициент C определяется через поверхностное натяжение растворителя [4]. Поскольку мы будем рассматривать систему при постоянной температуре, зависимость от температуры T опущена.

Плотность свободной энергии $f(\rho, \rho_1, \rho_2)$ представим как сумму вкладов от идеального газа молекул растворителя и ионов, приближения молекул растворителя как твёрдых сфер и вклада межмолекулярного притяжения между молекулами растворителя в приближении среднего поля:

$$f = f_{id} + f_{hs} + f_{int} + f_{s1} + f_{s2}, \quad (1.7)$$

$$f_{id} = k_B T \left[\rho (\ln(\lambda_{th}^3 \rho) - 1) + \rho_1 (\ln(\nu_0 \rho_1) - 1) + \rho_2 (\ln(\nu_0 \rho_2) - 1) \right], \quad (1.8)$$

$$f_{hs} = k_B T \left[\rho \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right], \quad (1.9)$$

где k_B - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура раствора, $\eta = \frac{\pi}{6} d^3 \rho$ - безразмерная плотность растворителя, d - диаметр твёрдой сферы, $\nu_0 = 1/\rho$ и λ_{th} - тепловая длина де Бройля, f_{s1} и f_{s2} - плотности свободной энергии сольватации поверхностно-активных ионов и противоионов. Имеем [1-2]

$$f_{int} = -a\rho^2, \quad (1.10)$$

где a - параметр, определяемый потенциалом межмолекулярного взаимодействия.

$$f_{s\alpha} = (\bar{f}_{s\alpha} - g_\alpha \rho) \rho_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \quad (1.11)$$

параметры $\bar{f}_{s\alpha}$ и g_α не зависят от плотностей растворителя и ионов и приближенно могут быть оценены с помощью формулы Борна.

Вклад $f_n(\rho, \rho_1, \rho_2)$ в локальную плотность свободной энергии, связанный с наличием в растворе заряженной частицы, можем представить как сумму электрического вклада и вклада, связанного с взаимодействием частиц разных сортов с заряженной частицей:

$$f_n = f_{el} + f_w. \quad (1.12)$$

$$f_{el} = \frac{\vec{E}\vec{D}}{8\pi} = \frac{D^2}{8\pi\epsilon(\rho)}, \quad (1.13)$$

где \vec{E} - напряжённость электрического поля в произвольной точке системы вне заряженной частицы.

Так как $\rho \gg \rho_1$ и $\rho \gg \rho_2$, будем считать, что ε не зависит от ρ_1 и ρ_2 . Из уравнения (1.4) видно, что величины $\nabla \bar{D}$ и \bar{D} не зависят от ρ , но зависят от ρ_1 и ρ_2 , поэтому из (1.13) и (1.6) следует

$$\begin{aligned} \delta \int_V dV \frac{\bar{E}\bar{D}}{8\pi} &= \frac{1}{8\pi} \int_V dV \left[-\frac{D^2}{(\varepsilon(\rho))^2} \frac{\partial \varepsilon(\rho)}{\partial \rho} \delta \rho + 2\bar{E}\delta\bar{D} \right] = \\ &= \frac{1}{8\pi} \int_V dV \left[-\frac{D^2}{(\varepsilon(\rho))^2} \frac{\partial \varepsilon(\rho)}{\partial \rho} \delta \rho - 2(\nabla\psi)\delta\bar{D} \right] = \\ &= \frac{1}{8\pi} \int_V dV \left[-\frac{D^2}{(\varepsilon(\rho))^2} \frac{\partial \varepsilon(\rho)}{\partial \rho} \delta \rho + 2\psi(\delta\nabla\bar{D}) \right] = \\ &= \frac{1}{8\pi} \int_V dV \left[-\frac{D^2}{(\varepsilon(\rho))^2} \frac{\partial \varepsilon(\rho)}{\partial \rho} \delta \rho + 8\pi e_0 \psi (\delta\rho_2 - \delta\rho_1) \right], \end{aligned} \quad (1.14)$$

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \int_V dV \frac{\bar{E}\bar{D}}{8\pi} = -\frac{1}{8\pi} \frac{D^2}{(\varepsilon(\rho))^2} \frac{\partial \varepsilon(\rho)}{\partial \rho} = -\frac{1}{8\pi} (\nabla\psi)^2 \frac{\partial \varepsilon(\rho)}{\partial \rho}, \quad (1.15)$$

$$\frac{\delta}{\delta\rho_1} \int_V dV \frac{\bar{E}\bar{D}}{8\pi} = -\psi(r)e_0, \quad (1.16)$$

$$\frac{\delta}{\delta\rho_2} \int_V dV \frac{\bar{E}\bar{D}}{8\pi} = \psi(r)e_0. \quad (1.17)$$

Вклад f_w в плотность свободной энергии системы связан с молекулярным взаимодействием молекул растворителя и ионов с мицеллой. Пусть саму мицеллу характеризует некоторая эффективная плотность ρ_n составляющих ее молекулярных групп (например, групп CH_2), тогда вклад от молекулярных взаимодействий в локальную плотность свободной энергии может быть представлен как

$$f_w = \rho(r)w_n(r) + \rho_1(r)w_{n1}(r) + \rho_2(r)w_{n2}(r) + f_{im1} + f_{im2}, \quad (1.18)$$

где $w_{n\alpha}(r)$ - одночастичный потенциал сил молекулярного взаимодействия частиц сорта α с мицеллой, полученный как проинтегрированный по объёму мицеллы потенциал Леннарда-Джонса, вклады f_{im1} и f_{im2} связаны с действием силы изображения на ионы, находящиеся рядом с заряженной мицеллой [2]. Потенциалы $w_{n\alpha}(r)$ представим как [4]

$$\begin{aligned} w_{n\alpha}(r) &= \frac{4\pi\varepsilon_{vw\alpha}\rho_n\sigma_\alpha^3}{5} \left[\frac{\sigma_\alpha}{8r} \left\{ \frac{\sigma_\alpha^8}{(r+r_m)^8} - \frac{\sigma_\alpha^8}{(r-r_m)^8} + 10 \left(\frac{\sigma_\alpha^2}{(r-r_m)^2} - \frac{\sigma_\alpha^2}{(r+r_m)^2} \right) \right\} \right] + \\ &+ \frac{5}{6} \left(\frac{\sigma_\alpha^3}{(r+r_m)^3} - \frac{\sigma_\alpha^3}{(r-r_m)^3} \right) + \frac{1}{9} \left(\frac{\sigma_\alpha^9}{(r-r_m)^9} - \frac{\sigma_\alpha^9}{(r+r_m)^9} \right) \end{aligned}, \quad (1.19)$$

где $\varepsilon_{vw\alpha} = a/\sigma_\alpha^3$ - энергетический параметр, ρ_n - средняя плотность числа молекул в мицелле, σ_α - радиус частицы сорта α , r_m - радиус мицеллы.

С учетом (1.6)-(1.13) и (1.15) из уравнения (1.1) получаем в сферической системе координат с началом в центре заряженной частицы дифференциальное уравнение второго порядка на профиль плотности растворителя:

$$\frac{C}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\rho}{dr} \right) = k_B T \ln(\lambda_{th}^3 \rho) + k_B T \eta \left(\frac{8 - 9\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^3} \right) - 2a\rho - \mu - \frac{(\nabla\psi)^2}{8\pi} \frac{\partial\varepsilon(\rho)}{\partial\rho} + w_n(r). \quad (1.20)$$

Из уравнений (1.2) и (1.3) получаем уравнения:

$$\mu_1 = k_B T \ln(v_0 \rho_1) + w_{n1}(r) - \psi(r) e_0, \quad (1.21)$$

$$\mu_2 = k_B T \ln(v_0 \rho_2) + w_{n2}(r) + \psi(r) e_0. \quad (1.22)$$

Химический потенциал μ_α ионов как малой примеси в растворе определяется как $\mu_\alpha = k_B T \ln(v_0 \rho_{\alpha\infty})$, где $\rho_{\alpha\infty}$ - объемная концентрация ионов сорта α (на удалении от мицеллы). Считая вклады $w_{n\alpha}$ малыми, из (1.21) и (1.22) получаем формулу Больцмана:

$$\rho_\alpha(r) = \xi_\alpha \rho_{\alpha\infty} \exp\left(-\frac{e_0 \xi_\alpha \psi}{k_B T} - \frac{w_{n\alpha}(r)}{k_B T}\right) \quad (1.23)$$

2. Уравнение Пуассона-Больцмана и его решения

Мы получили три связанных уравнения: для электрического потенциала (1.5), профиля плотности растворителя (1.20) и соотношения (1.23). Подставляя (1.23) в (1.5) и пренебрегая $w_{n\alpha}(r)/k_B T$, получаем классическое нелинейное уравнение Пуассона-Больцмана:

$$\nabla(\varepsilon(\rho(r))\nabla\psi) = 4\pi e_0 \sum_{\alpha=1}^2 \xi_\alpha \rho_{\alpha\infty} \exp\left(-\frac{e_0 \xi_\alpha \psi(r)}{k_B T}\right). \quad (2.1)$$

Расцепим уравнения (1.20) и (2.1), считая, что диэлектрическая проницаемость воды ε фиксирована.

Уравнение (2.1) с постоянной диэлектрической проницаемостью растворителя использовалось для описания электрического потенциала вокруг отдельной мицеллы в работах [5,6]. Перепишем нелинейное уравнение Пуассона-Больцмана для сферически симметричной системы с центром в центре мицеллы при фиксированной диэлектрической проницаемости ε в виде

$$\Delta\psi(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho_e(r), \quad (2.2)$$

$$\rho_e(r) = \sum_{\alpha} e_0 \xi_{\alpha} \rho_{\alpha\infty} \exp\left(-\frac{e_0 \xi_{\alpha} \Psi}{k_B T}\right)$$

- суммарная плотность электрического заряда в точке r , из-за электронейтральности системы $\rho_{1\infty} = \rho_{2\infty} \equiv n_0$.

Введем безразмерный потенциал y и, для удобства, будем выражать расстояние в ангстремах:

$$y = \frac{e_0 \Psi}{k_B T}, \quad (2.3)$$

$$R = r \cdot 10^{10}. \quad (2.4)$$

Перепишем уравнение Пуассона-Больцмана (2.2) с учётом (2.3) и (2.4) как

$$\frac{d^2 y(R)}{drR^2} + \frac{2}{R} \frac{dy(R)}{dR} = \frac{8\pi n_0 e_0^2}{\epsilon k_B T} \cdot 10^{-20} \cdot \sinh(y(R)). \quad (2.5)$$

Ищем решение уравнения, численно решая систему:

$$\begin{cases} \frac{dy_1(R)}{dR} = -\frac{2}{r} y_1(R) + \frac{8\pi n_0 e_0^2}{\epsilon k_B T} \cdot 10^{-20} \cdot \sinh(y_0(R)) \\ \frac{dy_0(R)}{dR} = y \end{cases} \quad (2.6)$$

(в выбранной системе единиц коэффициент перед $\sinh(y_0(r))$ получается порядка одной сотой.)

Для данной системы мы можем поставить граничные условия на бесконечности и на границе мицеллы:

$$\left. \frac{dy}{dR} \right|_{R=\infty} = 0, \quad y|_{R=\infty} = 0, \quad (2.7)$$

$$\left. \frac{dy}{dR} \right|_{R=R_0} = -s, \quad (2.8)$$

где $R_0 = r_0 \cdot 10^{10}$, r_0 - радиус поверхности мицеллы,

$$s = \frac{4\pi\sigma e_0}{\epsilon k_B T} \cdot 10^{10}, \quad (2.9)$$

здесь $\sigma = \frac{N e_0 \xi_{\alpha}}{4\pi r_0^2} \cdot 10^{-20}$ - плотность заряда на поверхности мицеллы с числом агрегации

поверхностно-активных ионов N (мы рассматриваем мицеллу как заряженную сферическую частицу с зарядом, равномерно распределённым по поверхности сферы).

Все вычисления будем проводить для конкретной системы: водного раствора додецил сульфата натрия (ДСН). Мицеллы ДСН хорошо изучены другими способами, например

методом молекулярного моделирования [7,8], с результатами которого мы будем сравнивать полученные нами результаты.

Размер такой мицеллы можно оценить с помощью капельной модели мицеллы [9]. В мицелле ДСН углеводородные хвосты поверхностно-активных ионов плотно упакованы, на поверхности присутствуют молекулярные ионные группы SO_4^- , радиус сферической мицеллы в капельной модели связан с числом агрегации N , а, следовательно, с зарядом мицеллы как

$$r_0 = \left(\frac{3\nu(n_c + 1)}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot N^{1/3}, \quad (2.10)$$

где $\nu = 26.9 \text{ \AA}^3$ – объем одной углеводородной группы в хвосте, $n_c = 12$ – количество углеводородных групп в молекуле ДНС. Также мы можем получить из молекулярного моделирования [7,8] среднее расстояние R_{S-COM} между центром масс мицеллы и атомами серы на поверхности мицеллы, тогда $R_0 = R_{S-COM} + R_S$, где R_S – радиус атома серы.

Будем рассматривать частицу с зарядом 16. Описанными выше методами можно получить: $R_0 = 11.0 \text{ \AA}$ и $R_0 = 13.57 \text{ \AA}$. В дальнейшем будем использовать радиус, полученный в молекулярном моделировании. Так как в уравнении Пуассона – Больцмана противоионы учитываются как точечные частицы, а центры противоионов не могут подойти к заряженной частице ближе, чем на свой радиус, сдвинем граничное условие ещё на радиус натрия. Тогда получим $R_0 = 15.47 \text{ \AA}$.

Решаем систему (2.6), задавая значение $y_1(R_0)$ и подбирая $y_0(R_0)$ так, чтобы потенциал удовлетворял условиям (2.7) на бесконечности. При $\varepsilon = 81$ получаем безразмерный потенциал y , изображённый на рис.1.

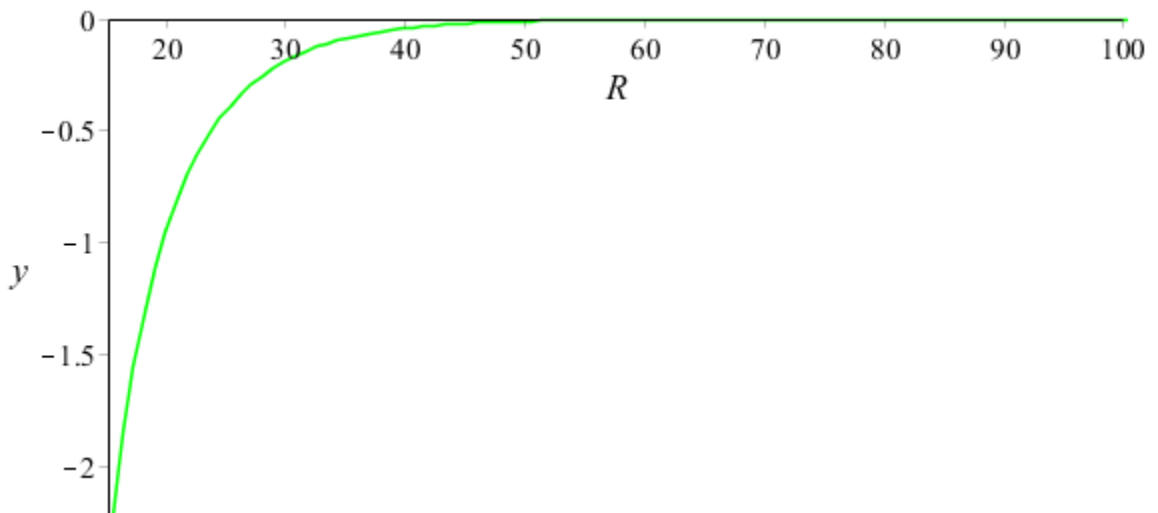


Рис. 1. Безразмерный потенциал в пространстве вокруг частицы с зарядом $16e_0$ и радиусом $R_0 = 15.47 \text{ \AA}$, полученный при решении уравнения Пуассона-Больцмана с $\varepsilon = 81$, концентрацией $n_0 = 8.53 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ при температуре $T = 300 \text{ К}$. Расстояние представлено в ангстремах.

На рис.2 потенциал y сравнивается с безразмерным кулоновским потенциалом $y_K = \frac{1}{R} \frac{Ne_0^2}{\varepsilon k_B T} \cdot 10^{10}$ для заряженной сферы такого же радиуса и с таким же зарядом.

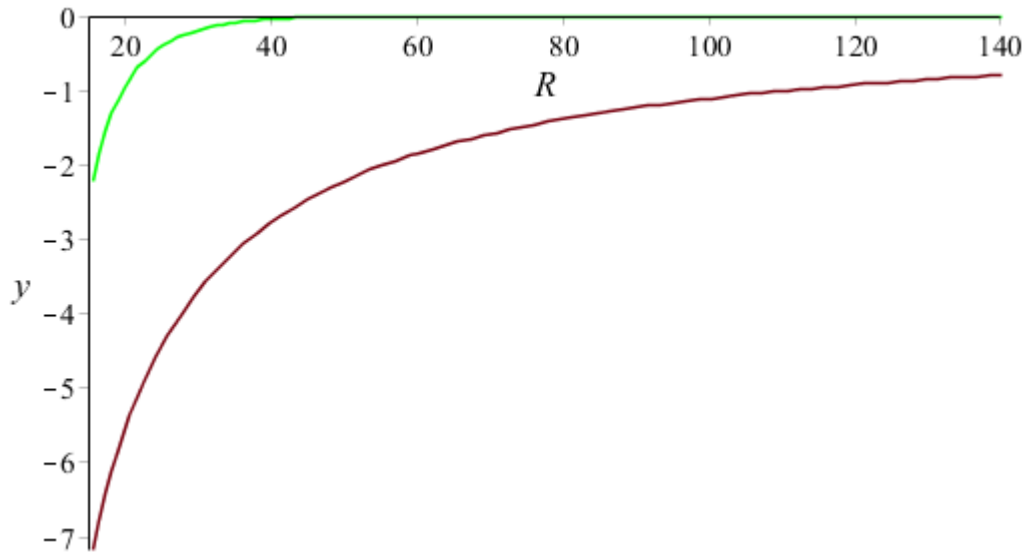


Рис. 2. Безразмерный потенциал для частицы с зарядом $16e_0$ и радиусом $R_0 = 15.47 \text{ \AA}$, полученный при решении уравнения Пуассона-Больцмана с $\varepsilon = 81$ (зелёная линия) и безразмерный кулоновский потенциал (красная линия). Расстояние представлено в ангстремах.

Видим, что потенциал, полученный из уравнения Пуассона-Больцмана в разы меньше по абсолютному значению, чем кулоновский потенциал, потому что кулоновский потенциал не учитывает экранировку мицеллы. Также заметим, что потенциал, полученный при решении уравнения Пуассона-Больцмана, убывает быстрее, чем кулоновский.

В литературе [5,6,10] рассмотрены также аналитические выражения для потенциала y_0 на поверхности мицеллы, получаемые из решения уравнения Пуассона-Больцмана в нелинейном, но квазиплоском приближении. В частности, приближённая формула для y_0 представлена в статье Дж. Хойтера [10]:

$$y_0 = 2 \ln \left[z + (z^2 - 1)^{1/2} \right], \quad (2.11)$$

где $z \approx \left(\left(1 + \frac{2}{x_0} \right)^2 + \left(\frac{s}{2} \right)^2 \right)^{1/2} - \frac{2}{x_0}$, $x = \kappa r$ - безразмерное расстояние от центра мицеллы,

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi e_0^2 n_0}{\varepsilon k T}}.$$

Подход, развиваемый в [10] не даёт вида электрического потенциала вблизи поверхности мицеллы, а позволяет получить только значение потенциала на поверхности.

Потенциал на границе, полученный по формуле (2.11): $y_0 = -2.31$, что значительно ближе к значению $y_0 = -2.22$, полученному при решении уравнения Пуассона-Больцмана, чем к значению $y_0 = -7.16$, которое получается из кулоновского потенциала.

3. Диэлектрическая проницаемость растворителя вблизи поверхности заряженной частицы

Исследуем теперь вопрос о профиле растворителя вблизи заряженной частицы. Будем решать уравнение на профиль плотности растворителя (1.20). Сначала построим профиль плотности воды вблизи заряженной частицы при отсутствии ионов в растворе. Тогда потенциал ψ будет кулоновским, поэтому уравнение (1.20) переходит в уравнение

$$\frac{C}{k_B T} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\rho}{dr} \right) = \ln(\lambda_{in}^3 \rho) + \eta \left(\frac{8 - 9\eta + 3\eta^2}{(1-\eta)^3} \right) - \frac{2a\rho}{k_B T} - \frac{\mu}{k_B T} - \frac{(Ne)^2}{8\pi r^4 k_B T} \frac{1}{\varepsilon^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T + \frac{w_n(r)}{k_B T}, \quad (3.1)$$

ранее рассмотренное в [4]. Здесь расстояние нормировано на $\sigma = \left(\frac{\pi d_w^3}{6} \right)^{1/3}$, d — диаметр

твердой сферы, для воды $\frac{\pi d_w^3}{6} = 12.12 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$.

Диэлектрическая проницаемость связана с плотностью воды соотношением [1]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = 4\pi\rho \left[\frac{\alpha_m}{3} + \frac{g d_m^2}{k_B T} \frac{\varepsilon}{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon + 2)} \right], \quad (3.2)$$

где α_m — поляризуемость молекулы конденсата, d_m — дипольный момент этой молекулы, g — корреляционный фактор Кирквуда.

Потенциал $w_n(r)$ определяется как проинтегрированный по объему сферического ядра конденсации потенциал Леннарда — Джонса [3]:

$$\frac{w_n(r)}{k_B T} = \frac{4\pi\epsilon_{vw}\rho_n\sigma^3}{5k_B T} \left[\frac{\sigma}{8r} \left\{ \frac{\sigma^8}{(r+r_m)^8} - \frac{\sigma^8}{(r-r_m)^8} + 10 \left(\frac{\sigma^2}{(r-r_m)^2} - \frac{\sigma^2}{(r+r_m)^2} \right) \right\} + \right. \\ \left. + \frac{5}{6} \left(\frac{\sigma^3}{(r+r_m)^3} - \frac{\sigma^3}{(r-r_m)^3} \right) + \frac{1}{9} \left(\frac{\sigma^9}{(r-r_m)^9} - \frac{\sigma^9}{(r+r_m)^9} \right) \right], \quad (3.3)$$

где r_m - радиус мицеллы. Запишем граничные условия для уравнения (3.1). При больших r имеем $\rho(\infty) = \rho_\infty$. На поверхности заряженной частицы $\rho(r_m + \Delta\sigma) = 0$, где $\Delta\sigma \approx d/2$, выберем $\Delta\sigma$ так, чтобы $r_m + \Delta\sigma = r_0$. Профиль $\rho(r)$ характеризует положение центров молекулярных сфер, поэтому данное граничное условие учитывает отталкивание в потенциале (3.3) и соответствует условию непроницаемости заряженной частицы для молекул воды. Действуя указанным способом, получаем профиль плотности воды вблизи заряженной частицы, изображённый на рис.3.

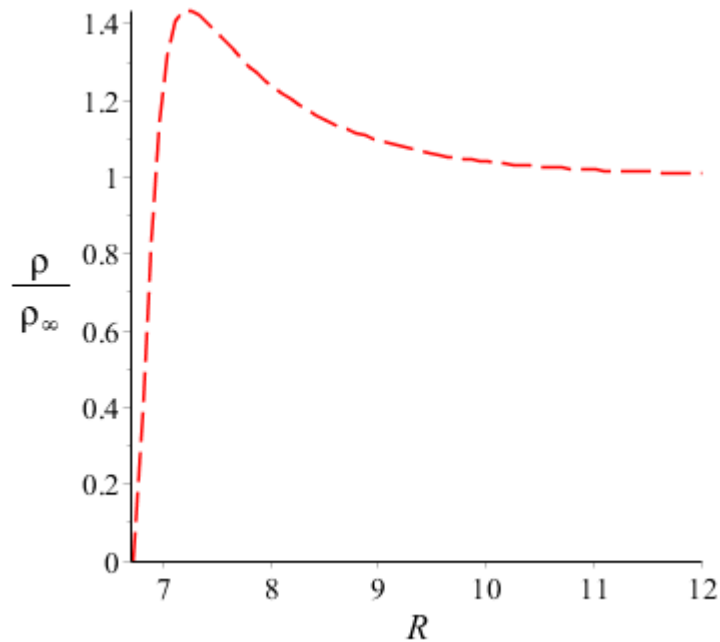


Рис. 3. Безразмерная плотность $\frac{\rho(r)}{\rho_\infty}$ вблизи поверхности заряженной частицы. Расстояние указано в σ .

Поскольку плотность растворителя на рис.3 имеет максимум вблизи поверхности частицы, и этот максимум заметно выше объемной плотности растворителя, то полученное распределение плотности растворителя соответствует поведению растворителя у границы смачиваемой частицы. Из данных молекулярной динамики [7] можно получить функцию распределения молекул воды относительно центра масс мицеллы, показанную на рис.4.

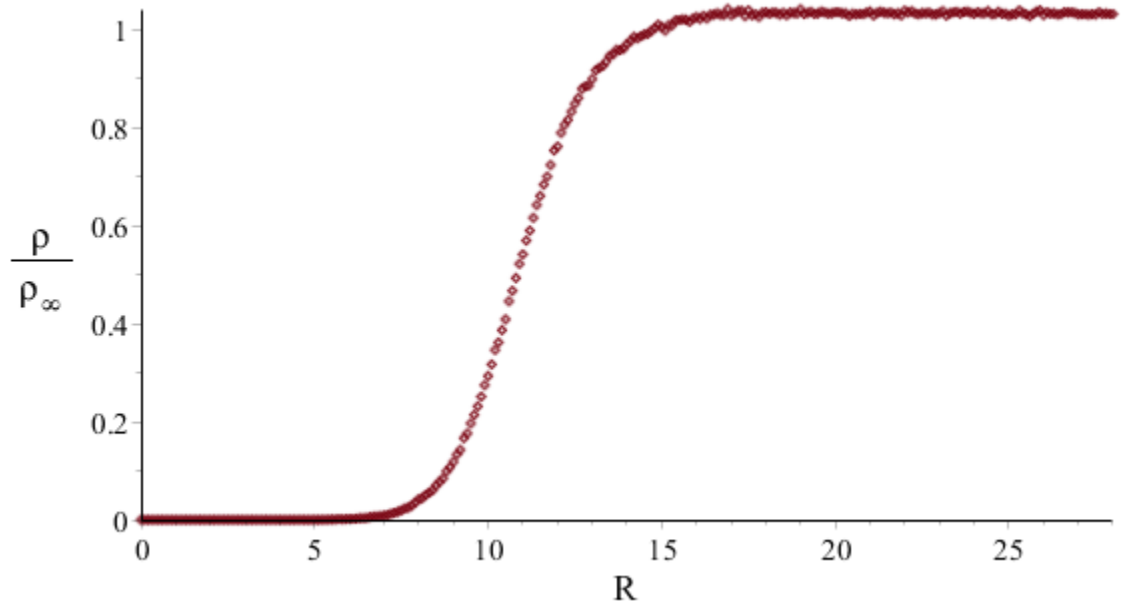


Рис 4. Безразмерная плотность воды $\frac{\rho(r)}{\rho_\infty}$, полученная методами молекулярной динамики.

По оси абсцисс отложено расстояние от центра масс мицеллы в ангстремах.

Чтобы получить профиль плотности воды вблизи заряженной частицы без пика, изменим молекулярное взаимодействие молекул воды с мицеллой. На рисунке 3.1. представлено решение уравнения (3.1) с $\varepsilon_{vw} = a/\sigma^3$. Уменьшим взаимодействие молекул воды с частицей, рассмотрим $\varepsilon_{vw} = 0,1 \cdot a/\sigma^3$, т. е. потенциал притяжения молекулы растворителя к заряженной частице приблизительно в 10 раз меньше, чем к капле жидкости такого же размера. Найдём безразмерную плотность при таком значении потенциала притяжения и сравним её с безразмерной плотностью для $\varepsilon_{vw} = a/\sigma^3$, которая была получена ранее на рис.4. Соответствующий результат приведён на рис.5.

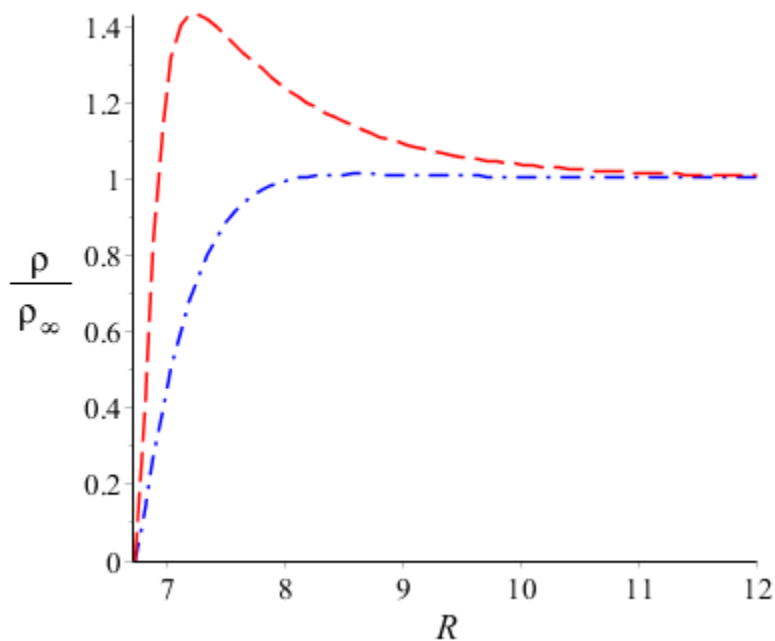


Рис. 5. Профили безразмерной плотности воды вокруг заряженной частицы для разных значений ε_{vw} . Пунктирная линия соответствует $\varepsilon_{vw} = a/\sigma^3$, штрихпунктирная - $\varepsilon_{vw} = 0,1 \cdot a/\sigma^3$. Расстояние указано в σ .

Видно, что сила молекулярного взаимодействия молекул воды с частицей влияет на наличие и высоту пика у профиля диэлектрической проницаемости. Для описания мицеллы будем использовать $\varepsilon_{vw} = 0,1 \cdot a/\sigma^3$. Далее будем рассматривать мицеллу и смачиваемую частицу с зарядом 16 и радиусом $R_0 = 15.47 \text{ \AA}$.

Теперь учтём, что потенциал в нашей задаче сильно отличается от кулоновского и рассмотрим решение уравнения (1.20) с потенциалом, полученным в предыдущем параграфе, при $\varepsilon_{vw} = 0,1 \cdot a/\sigma^3$. Соответствующий результат приведен на рис.6.

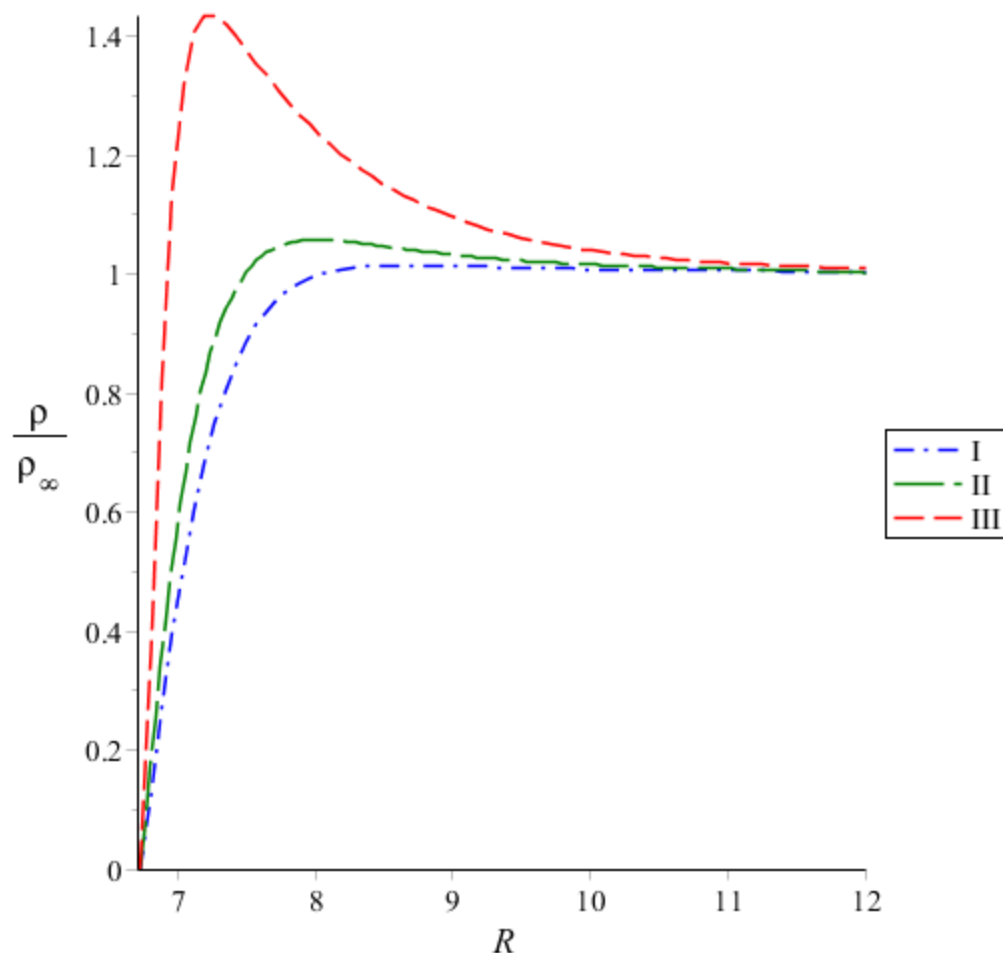


Рис. 6. Профили безразмерной плотности воды вокруг заряженной частицы для разных профилей потенциала. Синяя штрихпунктирная линия (I) соответствует кулоновскому потенциалу при $\varepsilon_{vw} = 0,1 \cdot a / \sigma^3$, зелёная пунктирная (II) – потенциалу, полученному при решении уравнения Пуассона-Больцмана с постоянной ε при $\varepsilon_{vw} = 0,1 \cdot a / \sigma^3$, Красная пунктирная линия (III) – кулоновскому потенциалу с $\varepsilon_{vw} = a / \sigma^3$. Расстояние указано в σ .

Зная плотность воды, из выражения (3.2) можем получить профиль диэлектрической проницаемости воды. Профили $\varepsilon(R)$, соответствующие профилям плотности, изображенным на рис.6, приведены на рис.7.

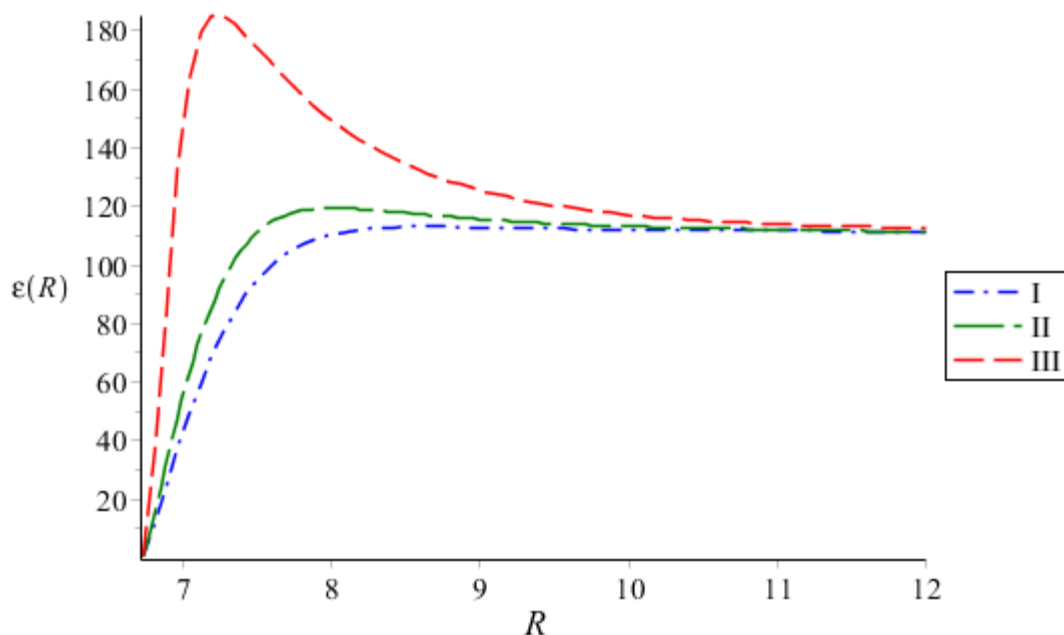


Рис. 7. Профили диэлектрической проницаемости воды вокруг заряженной частицы для разных профилей потенциала. Синяя штрихпунктирная линия (I) соответствует кулоновскому потенциалу при $\varepsilon_{vw} = 0,1 \cdot a / \sigma^3$, зелёная пунктирная (II) – потенциалу, полученному при решении уравнения Пуассона-Больцмана с постоянной ε при $\varepsilon_{vw} = 0,1 \cdot a / \sigma^3$, Красная пунктирная линия (III) – кулоновскому потенциалу с $\varepsilon_{vw} = a / \sigma^3$. Расстояние указано в σ .

Видим, что при подстановке в уравнение (1.20) решения уравнения Пуассона-Больцмана с постоянной ε , получаем профиль диэлектрической проницаемости (I), который идёт выше профиля диэлектрической проницаемости (II), полученного нами при решении уравнения (1.20) с кулоновским потенциалом при том же значении ε_{vw} .

4. Модифицированное уравнение Пуассона-Больцмана и его решение

Вернёмся к поиску профиля электрического потенциала вокруг заряженной частицы. Подставим полученные в предыдущем разделе профили диэлектрической проницаемости в уравнение (2.1), и будем решать модифицированное уравнение Пуассона-Больцмана, в котором диэлектрическая проницаемость раствора зависит от точки наблюдения в соответствии с равновесным профилем растворителя вблизи заряженной частицы. Вместо уравнения (2.5) имеем:

$$\frac{d^2 y(R)}{dR^2} + \left(\frac{2}{R} + \frac{1}{\varepsilon(R)} \cdot \frac{d\varepsilon(R)}{dR} \right) \frac{dy(R)}{dR} = \frac{8\pi n_0 e_0^2}{\varepsilon(R) k_B T} \cdot 10^{-20} \cdot \sinh(y(R)). \quad (4.1)$$

Ввиду условия $\varepsilon(R_0) = 1$, можем записать граничное условие (2.8) в виде

$$\left. \frac{dy}{dr} \right|_{R=R_0} = -\frac{N\xi_\alpha e_0^2}{r_0^2 k_B T} \cdot 10^{-10}. \quad (4.2)$$

Решая уравнение (4.1) с граничным условием (4.2), при разных профилях $\varepsilon(R)$ находим безразмерные потенциалы $y(R)$, изображенные на рис.8.

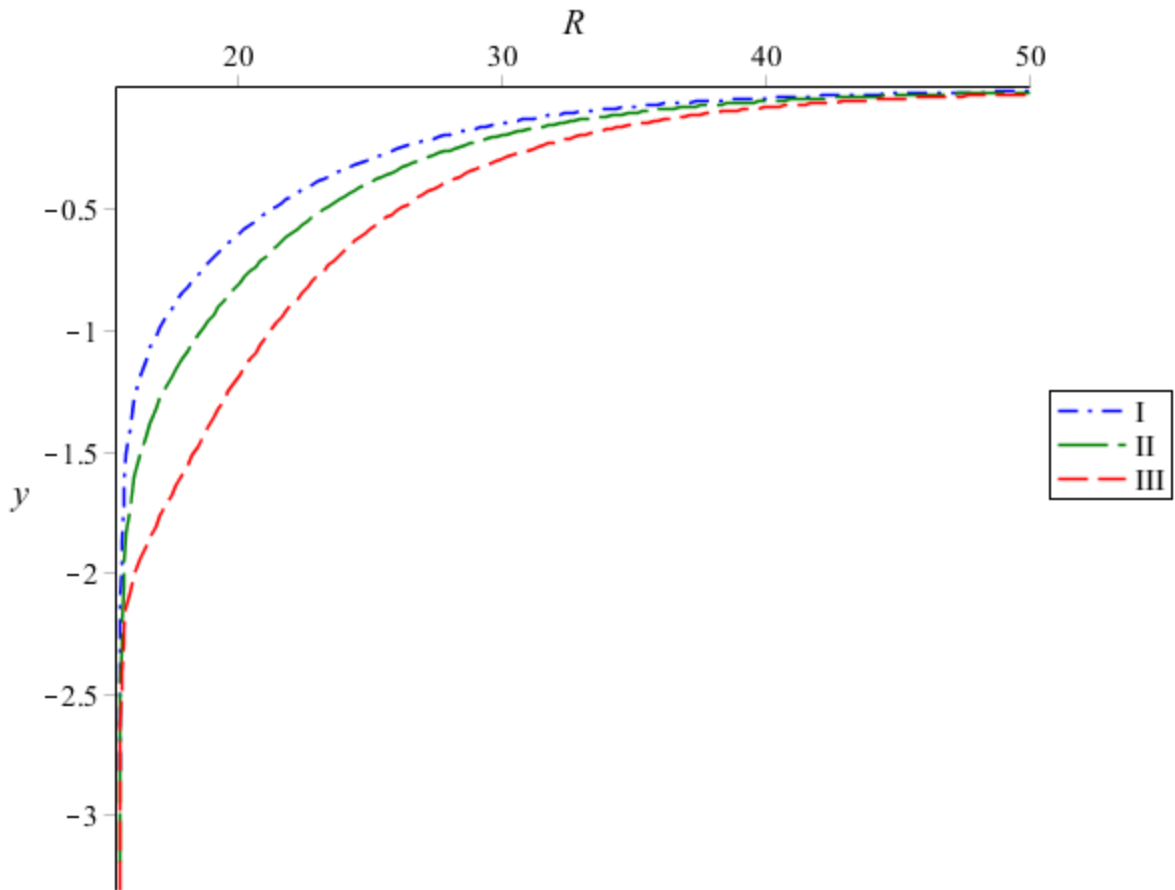


Рис. 8. Профили потенциалов, полученные при профилях диэлектрической проницаемости воды (I), (II) и (III), изображенных на рис.7.

Так как в рассматриваемой модели на бесконечности $\varepsilon(R)$ выходит не на 81, а на 111, сравним полученные решения с решением, полученным при $\varepsilon = 111$:

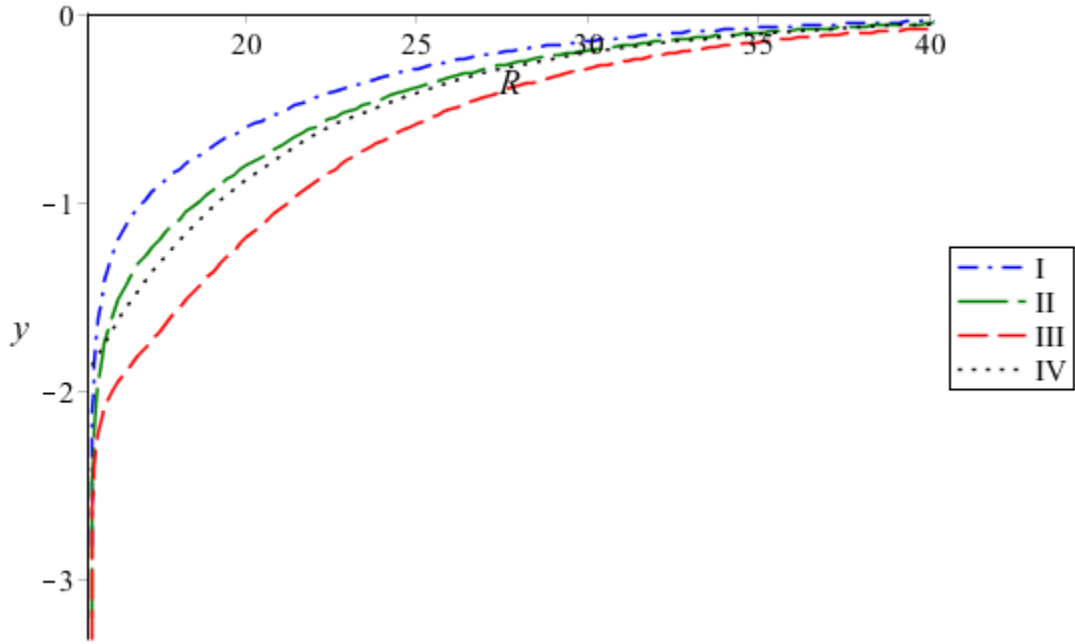


Рис. 9. Сравнение полученных профилей потенциалов с потенциалом при постоянном значении диэлектрической проницаемости (IV).

На расстоянии примерно 20 Å от границы заряженной частицы потенциалы, полученные при постоянной диэлектрической проницаемости и диэлектрических проницаемостях, зависящих от расстояния, совпадают. Заметим, что профиль II получен как решение уравнения (2.1) с диэлектрической плотностью из решения (1.20) с потенциалом, полученным из (2.1) при постоянной диэлектрической проницаемости. Т.е, кривая II является первой итерацией кривой IV. К сожалению, из-за больших значений производной потенциала на границе, мы не можем продолжить итерационную процедуру. Но можем заметить, что профиль II близок к профилю IV, причём абсолютное значение потенциала становится меньше уже на расстоянии нескольких ангстрем от поверхности мицеллы. А при приближении к границе мицеллы профиль II ведёт себя как другие профили потенциала, полученные с учётом зависимости $\varepsilon(r)$.

В качестве проверки процедуры численного решения (4.1) построим решения с

$$\varepsilon(R) = \varepsilon_{\infty} + \alpha(\varepsilon(R) - \varepsilon_{\infty}), \quad (4.3)$$

где $\varepsilon_{\infty} = 111$ - значение, на которое выходит диэлектрическая проницаемость вдали от мицеллы, $0 \leq \alpha \leq 1$ - произвольный параметр. Уравнение (4.1) и граничное условие (4.2) принимают вид:

$$\frac{d^2 y(R)}{dR^2} + \left(\frac{2}{R} + \frac{\alpha}{\varepsilon_{\infty} + \alpha(\varepsilon(R) - \varepsilon_{\infty})} \frac{d\varepsilon(R)}{dR} \right) \frac{dy(R)}{dR} = \frac{8\pi n_0 e_0^2 \cdot 10^{-20}}{(\varepsilon_{\infty} + \alpha(\varepsilon(R) - \varepsilon_{\infty})) k_B T} \sinh(y(R)), \quad (4.4)$$

$$\left. \frac{dy}{dr} \right|_{R=R_0} = - \frac{N \xi_\alpha e_0^2}{r_0^2 (\epsilon_\infty + \alpha(1 - \epsilon_\infty)) k_B T} \cdot 10^{-10}. \quad (4.5)$$

При $\epsilon_{vw} = 0.1 \cdot a / \sigma^3$ получаем семейство диэлектрических проницаемостей $\epsilon'(R)$, представленных на рис.10. Подставляя их в уравнение (4.4), получаем семейство кривых, плавно переходящих одна в другую при равномерном изменении параметра α (рис.11).

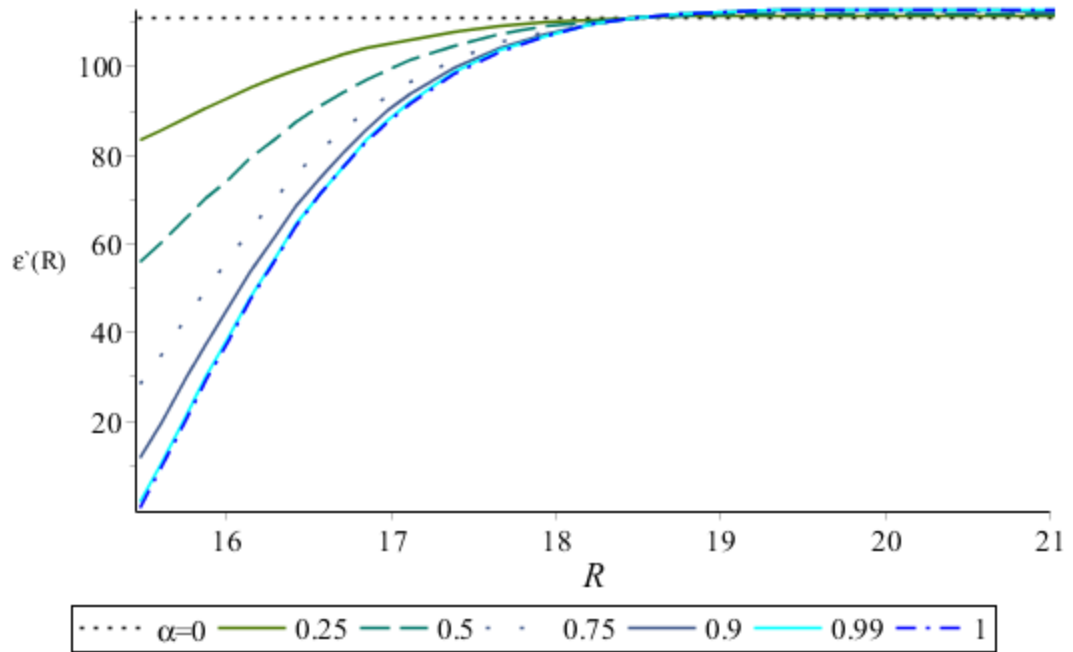


Рис.10. Профили диэлектрической проницаемости $\epsilon'(r)$ при разных значениях параметра α .

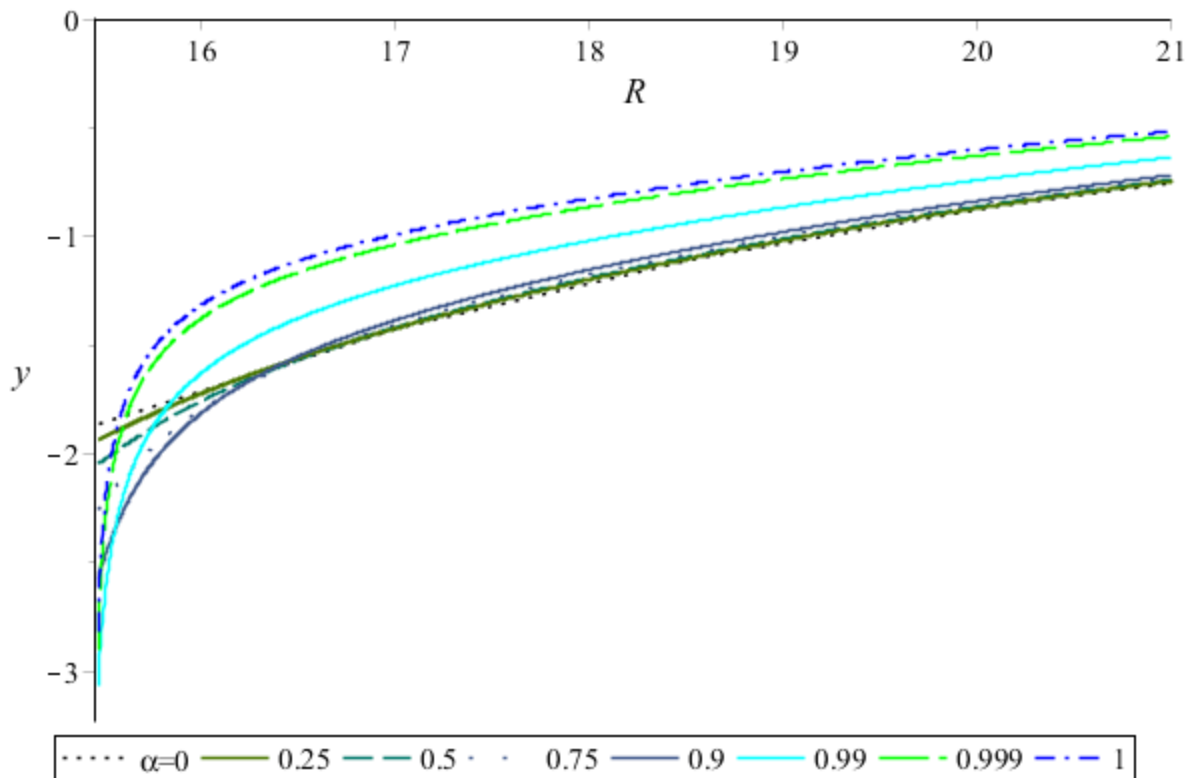


Рис.11. Профили потенциала при разных значениях параметра α .

5. Сопоставление с результатами молекулярной динамики

Методами молекулярной динамики [7] можно получить потенциал вблизи мицеллы SDS с зарядом $16e_0$:

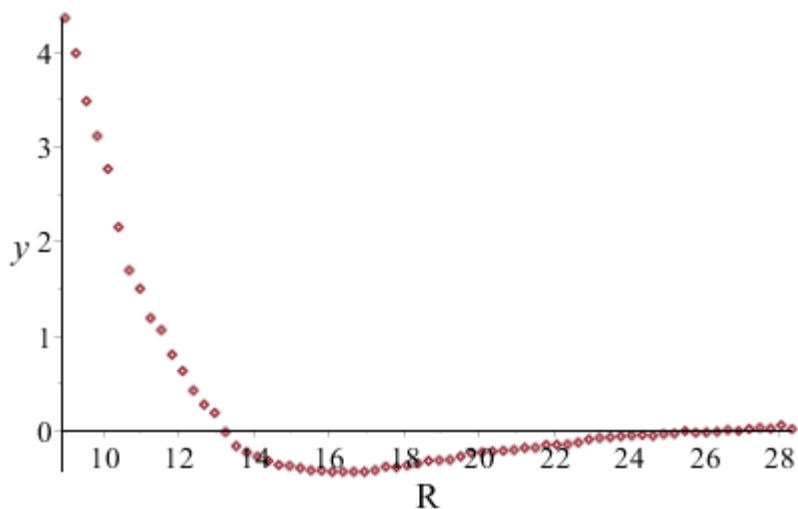


Рис.12. Профиль безразмерного электрического потенциала вблизи мицеллы. Расстояние указано в ангстремах.

Видно, что на маленьких расстояниях ионы отталкиваются от мицеллы, потом они притягиваются к ней, а на больших расстояниях потенциал стремится к нулю. Сравним данный потенциал с полученными нами в предыдущем пункте.

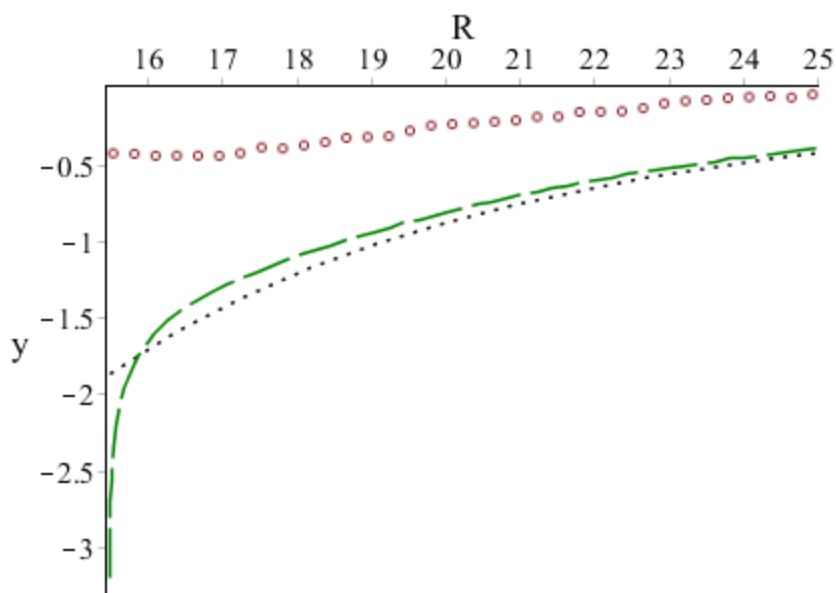


Рис 13. Профиль потенциала, полученный методами молекулярной динамики (кружки) и профили потенциалов, полученные из уравнения Пуассона-Больцмана при постоянной диэлектрической проницаемости (штриховая линия) и с учётом профиля диэлектрической проницаемости (пунктирная линия).

Потенциал, полученный методом молекулярной динамики, по абсолютному значению меньше потенциала, полученного при решении модифицированного уравнения Пуассона-Больцмана. Зная профили потенциалов, с помощью формулы (1.23), можем восстановить профили плотности противоионов. Результаты представлены на рис.14.

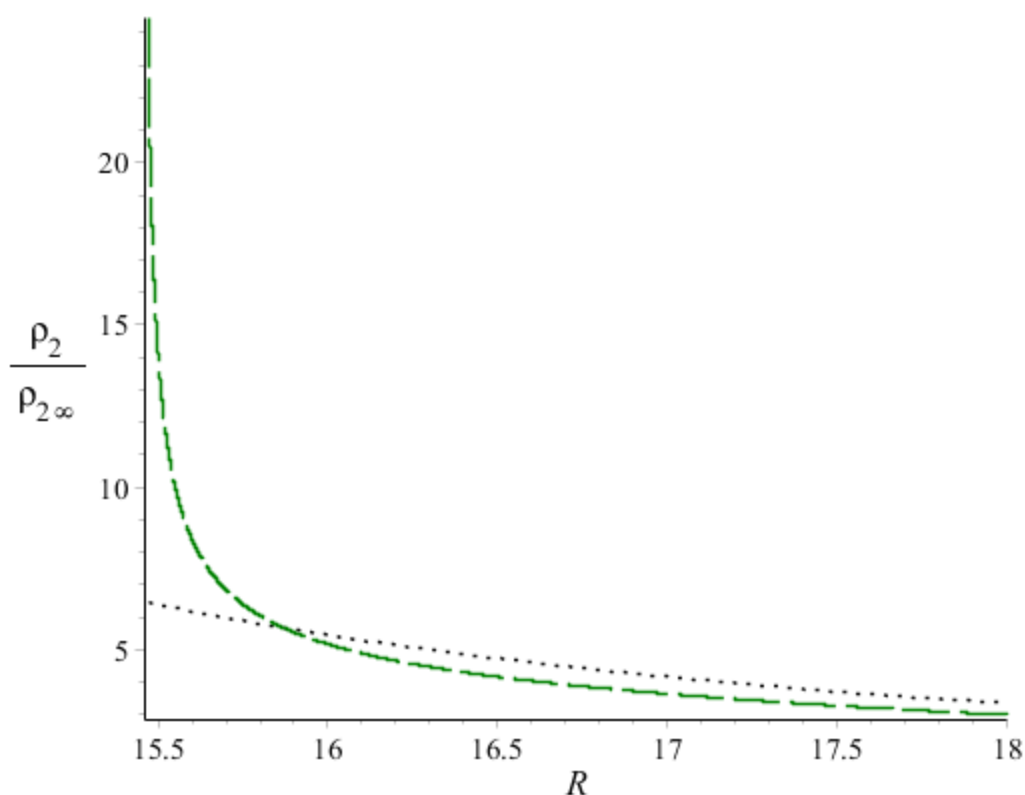


Рис 14. Безразмерные плотности $\frac{\rho_2(r)}{\rho_{2\infty}}$, полученные при постоянной диэлектрической проницаемости (штриховая линия) и с учётом профиля диэлектрической проницаемости (пунктирная линия).

Сравним полученные нами профили плотности противоионов вокруг мицеллы с профилями плотностями из молекулярного моделирования [7]. Результаты представлены на рис.15.

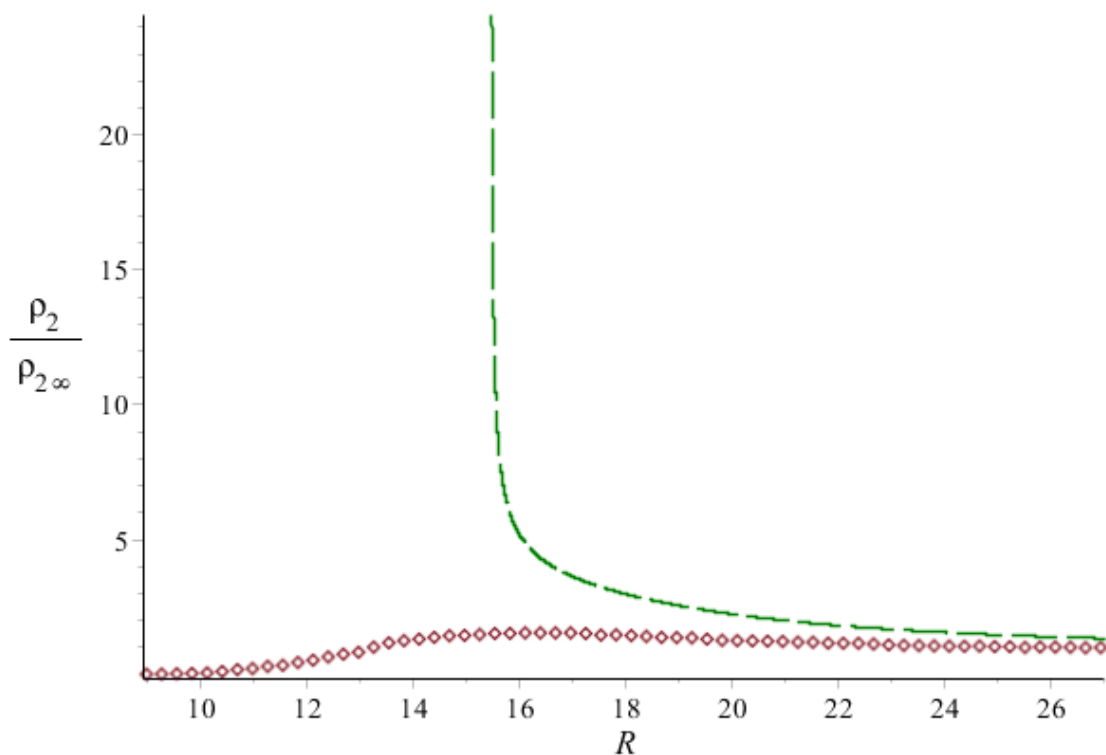


Рис 15. Сравнение безразмерных профилей плотности вблизи мицеллы с зарядом $16e_0$, полученных методами молекулярного моделирования и при решении уравнения (1.20).

Построим профиль плотности противоионов вблизи мицеллы с зарядом 60 и сравним его с данными, полученными методами молекулярного моделирования [8]

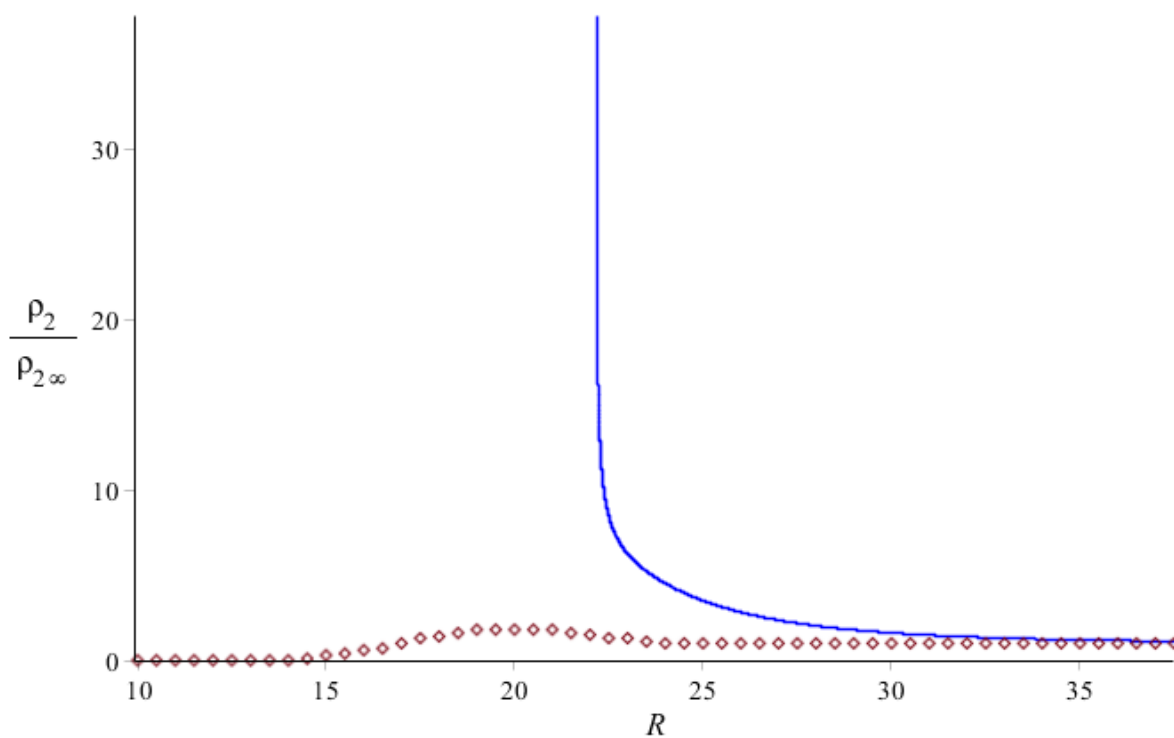


Рис 16. Сравнение безразмерных профилей плотности вблизи мицеллы с зарядом $60e_0$, полученных методами молекулярного моделирования и при решении уравнения (1.20).

Из рисунков 15 и 16 видим, что полученные нами профили плотности на некотором расстоянии от границы мицеллы качественно соответствуют данным, полученным методами молекулярной динамики, но превышают их по значениям. Также полученные нами профили плотности плохо описывают распределение противоионов вблизи мицеллы (на расстояниях порядка нескольких ангстрем плотности получаются очень большими).

Также видно, что ионы натрия в результатах, полученных методом молекулярной динамики, присутствуют и внутри радиуса сферы, которой мы моделируем мицеллу. Это связано с изменением формы мицеллы в результате моделирования, которая может отличаться от сферической, из-за этого некоторые противоионы оказываются ближе к центру масс мицеллы, чем атомы серы в среднем.

Заключение

В рамках градиентного метода функционала плотности была получена функциональная континуальная формулировка задачи о равновесных профилях плотности для системы из растворителя, ионов и одной неподвижной частицы с большим зарядом и получены нелинейные уравнения для профилей плотности растворителя и ионов вокруг заряженной частицы при учёте зависимости диэлектрической проницаемости раствора от локальной плотности растворителя. При численном решении этих уравнений был сделан ряд приближений. Мы решали задачу, считая малыми градиенты плотностей противоионов и ионов ПАВ, не входящих в мицеллу, по сравнению с градиентами плотности растворителя. Также мы пренебрегали молекулярным взаимодействием ионов с мицеллой и силами изображения, действующими на ионы, со стороны мицеллы.

В нашем рассмотрении было учтено влияние профиля плотности растворителя вблизи мицеллы на распределение противоионов, которое ранее не было описано в литературе. Было показано, как изменяется решение уравнения Пуассона-Больцмана при учёте профиля диэлектрической проницаемости растворителя. На удалении от мицеллы решение практически не меняется, но заметно меняется вид профиля потенциала вблизи границы мицеллы и само значение потенциала на границе мицеллы.

Было проведено сравнение полученных результатов с результатами полноатомной молекулярной динамики. Из этого сравнения следует, что решения, полученные нами со всеми сделанными упрощениями, не очень хорошо описывают поведение плотности противоионов вблизи поверхности мицеллы, что говорит о том, что учёта профиля плотности одного растворителя недостаточно для описания распределения ионов у поверхности мицеллы, и надо учитывать более тонкие эффекты, для описания которых распределения Больцмана для связи профиля плотности и потенциала недостаточно. Эти эффекты можно, по-видимому, учесть при более детальном рассмотрении полученных уравнений на профили плотности ионов.

Список литературы

1. H. Kitamura, A. Onuki. Ion-induced nucleation in polar one-component fluids // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. No. 12. 124513.
2. A. Onuki. Ginzburg-Landau theory of solvation in polar fluids: Ion distribution around an interface // *Physical review* 2006. E 73. 021506.
3. A.K. Shchekin, T. S. Lebedeva, D.V. Tatyanyenko. Dependence of the condensate chemical potential on droplet size in thermodynamics of heterogeneous nucleation within the gradient DFT. // *Fluid Phase Equilibria* 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.02.025>.
4. А. К. Щёкин, Т. С. Лебедева, Д. В. Татьянаенко. Ключевые термодинамические характеристики нуклеации на заряженных и нейтральных ядрах молекулярного размера в рамках градиентного метода функционала плотности. // *Коллоидный журнал* 2016. Том 78. №4.
5. D.F. Evans, D.J. Mitchel; B.W.J. Ninham. Ion Dinding and Dressed Micelles. // *Phys. Chem.* 1984. Vol. 88. No. 25. 6344-6347.
6. В.А. Андреев, А.Ю. Власов, Н.А. Смирнова. Анализ аппроксимации для вычисления электрического вклада в энергию Гиббса мицеллы. // *Журнал физической химии* 2006. Том 80. №1. С.40.
7. Н.А. Волков, Н.В. Тузов, А.К. Щёкин. Неопубликованные данные по молекулярной динамике. 2016.
8. C.D. Bruce, S. Senapati, M.L. Berkowitz, L. Perera, M.D.E. Forbes. Molecular Dynamics Simulations of Sodium Dodecyl Sulfate Micelle in Water: The Behavior of Water // *J. Phys. Chem.* 2002. 106. 10902-10907.
9. А.И. Русанов, Ф.М. Куни, А.П. Гринин, А.К. Щёкин. Термодинамические характеристики мицеллообразования в капельной модели сферического агрегата ПАВ. // *Коллоидный журнал* 2002. Том 64. №5. 670-680.
10. J.B. Hayter. A Self-Consistent Theory of Dressed Micelles // *Langmuir* 1992. Vol. 8. No. 12. 2847.