Журнал общей химии. 2002. Т. 72. Вып. 4

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ МИЦЕЛЛ И ДОМИЦЕЛЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ

© А. И. Русанов, А. П. Гринин,
Ф. М. Куни, А. К. Щекин

УДК 54-14/-16:661/185

Для случая прямых сферических мицелл проведено обсуждение двух наноструктурных моделей молекулярных агрегатов: классической капельной модели, предполагающей гибкость углеводородных цепей молекул и полное погружение их в углеводородное ядро агрегата, и квазикапельной модели, допускающей частичный выход цепей в недеформированном состоянии из ядра. Для простоты считается, что в растворе имеется только одно поверхностно-активное вещество, молекулы которого имеют только один углеводородный радикал, причем углеводородная цепь не разветвлена. На основе моделей дан анализ поведения химического потенциала молекул поверхностно-активного вещества в домицеллярном и мицеллярном молекулярном агрегате и работы образования молекулярного агрегата как функции числа агрегации и концентрации раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Строгая теория мицеллярных систем, как и теория молекулярно-агрегативных систем вообще, строится на основе закона действия масс. Как известно, константа закона действия масс включает в себя энергию Гиббса отдельно взятой мицеллы, так что расчет этой величины оказывается необходимым в теоретическом описании мицелл. Общий теоретический аппарат для описания отдельной мицеллы уже развит [1,2], но для конкретных расчетов требуются модели. Сведения о структуре и свойствах вполне сформировавшихся устойчивых мицелл доступны из эксперимента, но для построения кинетической теории мицеллообразования требуется знать и свойства домицеллярных (молекулярных или ионных) агрегатов. Особенно важным для кинетической теории является поведение критических (неустойчивых) зародышей мицелл, о свойствах которых к настоящему времени практически ничего неизвестно. Для них использование по возможности правдоподобных умозрительных моделей остается единственных подходом к проведению необходимых расчетов.

В данном сообщении мы ограничимся случаем прямых сферических мицелл и проведем обсуждение двух наноструктурных моделей домицеллярных и мицеллярных молекулярных агрегатов: классической капельной модели, предполагающей гибкость углеводородных цепей молекул и полное погружение их в углеводородное ядро агрегата, и квазикапельной модели, допускающей частичный выход цепей в недеформированном состоянии из ядра. Для простоты будем считать, что в растворе имеется только одно поверхностно-активное вещество, молекулы которого имеют только один углеводородный радикал, причем углеводородная цепь не разветвлена.

1. КАПЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО АГРЕГАТА

1.1. Параметры углеводородной цепи

Для расчетов будем использовать следующие формулы для длины l_C и объема v_C углеводородной цепи, включающей n_C атомов углерода [3]:

$$l_C = (1.5 + 1.265n_C)\ \text{Å}, \qquad (1.1.1)$$

$$v_C = (27.4 + 26.9n_C)\ \text{Å}^3. \qquad (1.1.2)$$

Отсюда длина одного сегмента в середине углеводородной цепи $l_1 = 1.265$ Å, а его объем $v_1 = 26.9$ Å^3. Тогда площадь поперечного сечения в середине углеводородной цепи есть

$$a_1 = v_1/l_1 = 21.265\ \text{Å}^2 \qquad (1.1.3)$$

(если сечение круговое, то его диаметр 5.203 Å). С другой стороны, средняя площадь поперечного сечения всей цепи a_C есть

$$a_C = v_C/l_C. \qquad (1.1.4)$$

С учетом (1.1.1) и (1.1.2) легко видеть, что всегда $a_C < a_1$ (например, при $n_C = 1$ имеем $a_C = 19.638$ Å^2, а при $n_C = 12$ $a_C = 20.995$ Å^2). Это свидетельствует о существовании сужения на конце цепи.

Менделеевский центр, С.-Петербургский государственный университет
Поступило в Редакцию 15 октября 2001 г.

Если моделировать среднюю часть цепи круговым цилиндром, то ее кончик можно представить в виде усеченного конуса. Найдем его геометрические параметры. Радиус боковой цилиндрической поверхности цепи

$$r_1 = \sqrt{a_1/\pi} = 2.602 \text{ Å} \quad (1.1.5)$$

одновременно является радиусом большего основания усеченного конуса площадью $a_1 = 21.265$ Å^2. Согласно (1.1.1) и (1.1.2) (при $n_C = 0$), высота конуса $h = 1.5$ Å, а его объем $V = 27.4$ Å^3. Используя теперь геометрическое соотношение

$$r_1^2 + r_2^2 + r_1 r_2 = 3V/\pi h, \quad (1.1.6)$$

находим радиус меньшего основания усеченного конуса: $r_2 = 2.2155$ Å. Соответственно площадь меньшего основания (площадь торца углеводородной цепи) будет

$$a_2 = \pi r_2^2 = 15.42 \text{ Å}^2, \quad (1.1.7)$$

составляя 72.5% от площади поперечного сечения однородной части цепи. Зная радиусы обоих оснований, нетрудно рассчитать угол наклона образующей конуса: 75.55° (угол в вершине полного конуса около 29°).

Теперь мы имеем полный набор геометрических параметров модели цепи. Представляет интерес оценить также ее удельную свободную поверхностную энергию σ на границе с водой. Для этой цели воспользуемся правилом Дюпре

$$w_1 = a_1' \Delta\sigma = a_1' \sigma, \quad (1.1.8)$$

где w_1 — работа переноса одного сегмента цепи из углеводородной фазы в воду (составная часть известной из эксперимента полной работы переноса углеводородной цепи w_C), $\Delta\sigma$ — изменение σ в указанном переносе (считаем, что в углеводородной фазе $\sigma = 0$), а a_1' — площадь боковой цилиндрической поверхности одного сегмента:

$$a_1' = 2\pi r_1 l_1 = 20.68 \text{ Å}^2. \quad (1.1.9)$$

По имеющимся экспериментальным данным, при 25°C [1] $w_1 = 1.39kT$ (k — константа Больцмана, T — абсолютная температура). Тогда из (1.1.8) и (1.1.9) получаем

$$\sigma = w_1/a_1' = 0.0672 \cdot 10^{16}\, kT = 27.64 \text{ мДж/м}^2. \quad (1.1.10)$$

Согласно этому результату, свободная поверхностная энергия на сильно искривленной поверхности углеводородной цепи примерно вдвое меньше, чем на плоской поверхности (50 мДж/м^2).

1.2. Упаковка цепей в углеводородное ядро

Если цепи упаковываются компактно (без пустот) в ядро-шар радиуса r, то выполняется условие

$$4\pi r^3/3 = n v_C, \quad (1.2.1)$$

где n — число агрегации. Отсюда

$$r = (3nv_C/4\pi)^{1/3} = \lambda n^{1/3}, \quad (1.2.2)$$

где $\lambda = (3v_C/4\pi)^{1/3}$ — радиус шара, эквивалентного по объему одной углеводородной цепи [согласно (1.1.2), $\lambda = 4.37$ Å при $n_C = 12$]. Площадь поверхности ядра дается выражением

$$A = 3nv_C/r = 4\pi r^2. \quad (1.2.3)$$

Важной характеристикой упаковки является также площадь поверхности ядра, приходящаяся на одну цепь:

$$a = 3v_C/r = 4\pi r^2/n. \quad (1.2.4)$$

Сравнивая (1.1.4) и (1.2.4), приходим к соотношению

$$a/a_C = 3l_C/r, \quad (1.2.5)$$

которое показывает, что площадь поверхности ядра, приходящаяся на одну цепь, уменьшается с его ростом и достигает величины $3a_C$ при $r = l_C$. В прямых мицеллах это значение радиуса углеводородного ядра считается максимальным, и мы видим, что даже при максимальном размере сферической мицеллы площадь поверхности углеводородного ядра, приходящаяся на одну цепь, все еще втрое превышает площадь поперечного сечения цепи. Для мицелл других форм это соотношение ниже.

В данной (капельной) модели ядра цепи считаются идеально гибкими. В действительности гибкость цепей ограничена (хорошо известно, что вращение вокруг связей С—С в углеводородных цепях заторможено), а потому модель работает тем лучше, чем длиннее углеводородные цепи и выше число агрегации.

Если моделировать среднюю часть цепи круговым цилиндром, то ее кончик можно представить в виде усеченного конуса. Найдем его геометрические параметры. Радиус боковой цилиндрической поверхности цепи

$$r_1 = \sqrt{a_1/\pi} = 2.602 \text{ Å} \quad (1.1.5)$$

одновременно является радиусом большего основания усеченного конуса площадью $a_1 = 21.265$ Å^2. Согласно (1.1.1) и (1.1.2) (при $n_C = 0$), высота конуса $h = 1.5$ Å, а его объем $V = 27.4$ Å^3. Используя теперь геометрическое соотношение

$$r_1^2 + r_2^2 + r_1 r_2 = 3V/\pi h, \quad (1.1.6)$$

находим радиус меньшего основания усеченного конуса: $r_2 = 2.2155$ Å. Соответственно площадь меньшего основания (площадь торца углеводородной цепи) будет

$$a_2 = \pi r_2^2 = 15.42 \text{ Å}^2, \quad (1.1.7)$$

составляя 72.5% от площади поперечного сечения однородной части цепи. Зная радиусы обоих оснований, нетрудно рассчитать угол наклона образующей конуса: 75.55° (угол в вершине полного конуса около 29°).

Теперь мы имеем полный набор геометрических параметров модели цепи. Представляет интерес оценить также ее удельную свободную поверхностную энергию σ на границе с водой. Для этой цели воспользуемся правилом Дюпре

$$w_1 = a_1' \Delta\sigma = a_1' \sigma, \quad (1.1.8)$$

где w_1 — работа переноса одного сегмента цепи из углеводородной фазы в воду (составная часть известной из эксперимента полной работы переноса углеводородной цепи w_C), $\Delta\sigma$ — изменение σ в указанном переносе (считаем, что в углеводородной фазе $\sigma = 0$), а a_1' — площадь боковой цилиндрической поверхности одного сегмента:

$$a_1' = 2\pi r_1 l_1 = 20.68 \text{ Å}^2. \quad (1.1.9)$$

По имеющимся экспериментальным данным, при 25°C [1] $w_1 = 1.39kT$ (k — константа Больцмана, T — абсолютная температура). Тогда из (1.1.8) и (1.1.9) получаем

$$\sigma = w_1/a_1' = 0.0672 \cdot 10^{16}\, kT = 27.64 \text{ мДж/м}^2. \quad (1.1.10)$$

Согласно этому результату, свободная поверхностная энергия на сильно искривленной поверхности углеводородной цепи примерно вдвое меньше, чем на плоской поверхности (50 мДж/м^2).

1.2. Упаковка цепей в углеводородное ядро

Если цепи упаковываются компактно (без пустот) в ядро-шар радиуса r, то выполняется условие

$$4\pi r^3/3 = nv_C, \quad (1.2.1)$$

где n — число агрегации. Отсюда

$$r = (3nv_C/4\pi)^{1/3} = \lambda n^{1/3}, \quad (1.2.2)$$

где $\lambda = (3v_C/4\pi)^{1/3}$ — радиус шара, эквивалентного по объему одной углеводородной цепи [согласно (1.1.2), $\lambda = 4.37$ Å при $n_C = 12$]. Площадь поверхности ядра дается выражением

$$A = 3nv_C/r = 4\pi r^2. \quad (1.2.3)$$

Важной характеристикой упаковки является также площадь поверхности ядра, приходящаяся на одну цепь:

$$a = 3v_C/r = 4\pi r^2/n. \quad (1.2.4)$$

Сравнивая (1.1.4) и (1.2.4), приходим к соотношению

$$a/a_C = 3l_C/r, \quad (1.2.5)$$

которое показывает, что площадь поверхности ядра, приходящаяся на одну цепь, уменьшается с его ростом и достигает величины $3a_C$ при $r = l_C$. В прямых мицеллах это значение радиуса углеводородного ядра считается максимальным, и мы видим, что даже при максимальном размере сферической мицеллы площадь поверхности углеводородного ядра, приходящаяся на одну цепь, все еще втрое превышает площадь поперечного сечения цепи. Для мицелл других форм это соотношение ниже.

В данной (капельной) модели ядра цепи считаются идеально гибкими. В действительности гибкость цепей ограничена (хорошо известно, что вращение вокруг связей C—C в углеводородных цепях заторможено), а потому модель работает тем лучше, чем длиннее углеводородные цепи и выше число агрегации.

1.3. Энергия Гиббса молекулярного агрегата и ее составляющие

В капельной модели молекулярного агрегата предполагается, что, как и положено для жидкостей, механическое (γ) и термодинамическое (σ) определения поверхностного натяжения совпадают (возможное наличие у мицеллы твердоподобных свойств учитывалось в [1] и, соответственно, принималось во внимание различие указанных величин, при этом теория в [1] формулировалась в терминах σ). Мицелла поверхностно-активного вещества имеет слоистую (луковичную) структуру, и каждому слою можно приписать свое натяжение γ_k. Удобно, что энергия Гиббса G_M молекулярного агрегата аддитивно складывается из вкладов от отдельных слоев, и, следовательно, вклад каждого слоя можно рассчитывать отдельно. Это видно из формулы [2]

$$G_M = \sum_k \gamma_k A_k/3 + \mu^\alpha n, \qquad (1.3.1)$$

где A_k — площадь поверхности натяжения k-того слоя, μ^α — химический потенциал молекулы в мицелле (α — символ углеводородной фазы ядра мицеллы). Два члена правой части (1.3.1) связаны соотношением

$$nd\mu^\alpha = -\sum_k d(\gamma_k A_k/3) \quad (T,\ p^\beta,\ \mu_i - \text{const}), \qquad (1.3.2)$$

где p^β — давление в окружающем мицеллу растворе (β — символ этой фазы), μ_i — химические потенциалы компонентов растворителя. В отличие от них, химический потенциал μ^α относится к более высокому давлению $p^\alpha > p^\beta$, но если привести его к значению $\mu^\alpha(p^\beta) \equiv \mu^{\alpha(\beta)}$ для давления p^β, то (1.3.1) упрощается до выражения [2]

$$G_M = \sum_k \gamma_k A_k + \mu^{\alpha(\beta)} n. \qquad (1.3.3)$$

В прямой мицелле или соответствующем молекулярном агрегате поверхностно-активного вещества можно выделить две натянутые поверхности: границу углеводородного ядра с полярным растворителем и поверхность натяжения (отрицательного, так как речь идет об отталкивании) полярных групп. В первом случае, пренебрегая зависимостью поверхностного натяжения от кривизны, мы можем положить поверхностное натяжение γ_0 равным его макроскопическому значению ($\gamma_0 = 50$ мН/м для границы углеводородной фазы с водой). Тогда вклад этой поверхности присутствует в явной форме в уравнениях (1.3.1) и (1.3.2). Сложнее с вкладом полярных групп. Полярные группы, как дипольные, так и ионные, образуют двойной электрический слой, и, строго говоря, мы имеем дело с двумя поверхностями (обкладками двойного слоя), которые, однако, разумнее рассматривать совместно.

Адресуясь к сферическим молекулярным агрегатам достаточно большого размера, мы можем оценить электростатический вклад с помощью модели сферического конденсатора. Выражение для его энергии (работы заряжения) хорошо известно, и, если заряжение производилось при фиксированном состоянии внешней среды, то оно как раз дает электростатический вклад G_M^{el} в энергию Гиббса молекулярного агрегата:

$$G_M^{el} = \frac{(ezn)^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon}\left(\frac{1}{r+\Delta r} - \frac{1}{r+\Delta r+\delta}\right) =$$

$$= \frac{(ezn)^2\delta}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon(r+\Delta r)(r+\Delta r+\delta)}, \qquad (1.3.4)$$

где ezn — заряд первичной (внутренней) обкладки конденсатора (e — элементарный заряд, z — кратность заряда), ε_0 — электрическая постоянная, ε — диэлектрическая проницаемость, Δr — расстояние внутренней обкладки конденсатора от поверхности углеводородного ядра ($r + \Delta r$ — радиус внутренней обкладки конденсатора), δ — расстояние между обкладками. Будем считать, что параметры Δr и δ не зависят от радиуса ядра r и числа агрегации n. Тогда подстановка (1.2.2) в (1.3.4) дает явную зависимость G_M^{el} от числа агрегации:

$$G_M^{el} = \frac{(ez)^2\delta}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon\lambda^2}\frac{n^2}{(n^{1/3}+k_1)(n^{1/3}+k_2)}. \qquad (1.3.5)$$

В (1.3.5) для краткости введены обозначения $k_1 \equiv \Delta r/\lambda$, $k_2 \equiv (\Delta r + \delta)/\lambda$, так что $k_2 - k_1 = \delta/\lambda$.

Воспользовавшись определением химического потенциала [2]

$$\mu^\alpha = \left(\frac{\partial G_M}{\partial n}\right)_{T,p^\beta,\mu_i} \qquad (1.3.6)$$

и выражением (1.3.5), мы можем подсчитать и электростатический вклад μ_{el}^α в химический потенциал μ^α:

$$\mu_{el}^\alpha = \left(\frac{dG_M^{el}}{dn}\right)_{T,p^\beta,\mu_i} =$$

$$= \frac{(ez)^2\delta}{24\pi\varepsilon_0\varepsilon\lambda^2}\cdot\frac{4n^{5/3} + 5(k_1 + k_2)n^{4/3} + 6k_1k_2n}{[n^{2/3} + (k_1 + k_2)n^{1/3} + k_1k_2]^2}. \quad (1.3.7)$$

Чтобы обсудить роль этого вклада, рассмотрим детальное выражение для химического потенциала молекул молекулярного агрегата как функции числа агрегации.

1.4. Химический потенциал молекулы поверхностно-активного вещества в молекулярном агрегате (фазовый подход)

В фазовом подходе не учитывается концентрация молекулярных агрегатов: каждый из них рассматривается, как если бы он был один и был бы фазой. Известно, однако, что такой «фазовый» химический потенциал совпадает с реальным химическим потенциалом в агрегативной системе в точках экстремумов на кривой распределения агрегатов по числам агрегации [4,5], а именно эти точки и интересуют нас больше всего.

В любой фазе α молекулярный химический потенциал μ^α дается стандартным выражением статистической механики

$$\mu^\alpha = \mu^0 + w^\alpha + kT\ln(c^\alpha\Lambda^3), \quad (1.4.1)$$

где μ^0 — химический потенциал изолированной молекулы с покоящимся центром масс в вакууме, w^α — работа переноса молекулы из фиксированного положения в вакууме в фиксированное положение в фазе α с концентрацией молекул c^α, $\Lambda \equiv h(2\pi mkT)^{-1/2}$ — средняя длина волны де Бройля (h — постоянная Планка, m — масса молекулы). Мы будем применять выражение (1.4.1) к молекуле поверхностно-активного вещества, находящейся внутри молекулярного агрегата в растворе поверхностно-активного вещества.

Рассматривая окружающий агрегат раствор как фазу β (это действительно фаза без всяких оговорок), мы можем записать аналогичное выражение для химического потенциала поверхностно-активного вещества в фазе β и, вычтя его из (1.4.1), прийти к выражению

$$\mu^\alpha = \mu^\beta + w^\alpha - w^\beta + kT\ln(c^\alpha/c_1^\beta), \quad (1.4.2)$$

где c_1^β — концентрация мономеров поверхностно-активного вещества в растворе. Очевидно, разность $w^\alpha - w^\beta$ представляет собой работу переноса молекулы поверхностно-активного вещества из водной фазы в молекулярный агрегат. При таком переносе только гидрофобная часть молекулы поверхностно-активного вещества (за исключением, может быть, небольшой ее доли, прилегающей к гидрофильной группе) меняет «среду обитания» и переходит из раствора в углеводородное ядро молекулярного агрегата. Если бы поверхность углеводородного ядра была плоской, работа переноса одной углеводородной цепи из воды в глубь углеводородной фазы была бы равна $-w_C$ (как уже отмечалось выше, величина, известная из эксперимента). Однако, поскольку поверхность углеводородного ядра искривлена и обладает натяжением γ_0, в работу переноса добавляется член w_L, дающий работу, идущую на преодоление лапласовой разности давлений на данной поверхности (поверхность полярных групп мы учтем отдельно). В случае сферической поверхности радиуса этот член (вклад в молекулярный химический потенциал) есть

$$w_L = v_C(2\gamma_0/r) \quad (1.4.3)$$

и играет роль поправки к $-w_C$ (в расчете на одно звено он дает вклад $2v_1\gamma_0/r$, что при $v_1 = 26.9$ Å^3, $\gamma_0 = 50$ мН/м и $r = 10$ Å составляет $0.654kT$, т. е. 47% от приведенной выше величины w_1; при увеличении r вклад w_L будет еще меньше). Используя (1.2.2), выражение (1.4.3) можно преобразовать к виду

$$w_L = b_L n^{-1/3}, \quad b_L \equiv (32\pi/3)^{1/3}\gamma_0 v_C^{2/3}. \quad (1.4.4)$$

Кроме того, мы должны учесть, что молекула поверхностно-активного вещества не переносится в глубь углеводородной фазы целиком, а остается в положении, когда она пересекает разделяющую поверхность (к которой относится поверхностное натяжение) внутри агрегата. Поэтому работа переноса содержит и поверхностный вклад $-\gamma_0 a_0$, где a_0 — эффективная площадь, занимаемая на разделяющей поверхности одной молекулой поверхностно-активного вещества (обычно это посадочная площадь полярной группы). Сразу отметим, что указанная добавка постоянна и потому не сказывается на проводимых ниже расчетах.

Что касается полярных групп, то при переносе молекулы поверхностно-активного вещества в молекулярный агрегат они остаются в среде растворителя, но при этом сближаются и образуют двойной электрический слой, на что затрачивается (в расчете на одну молекулу) работа w_{el} (индекс «el» указывает на электростатическую природу этой составляющей). Выше мы уже оценили этот вклад в химический потенциал как μ_{el}^α по формуле (1.3.7) и запишем его теперь в виде

$$w_{el} = b_{el}\frac{n^{5/3} + \frac{5}{4}kn^{4/3} + \frac{3}{2}k'n}{(n^{2/3} + kn^{1/3} + k')^2}, \qquad (1.4.5)$$

$$b_{el} \equiv \frac{(ez)^2\delta}{6\pi\varepsilon_0\varepsilon\lambda^2},$$

где

$$k \equiv k_1 + k_2 \equiv (2\Delta r + \delta)/\lambda, \qquad (1.4.6)$$

$$k' \equiv k_1k_2 \equiv \Delta r(\Delta r + \delta)/\lambda^2.$$

Легко видеть, что w_{el} — монотонно возрастающая функция числа агрегации n.

В пренебрежении другими взаимодействиями (в частности, мы считаем, что полярные группы не входят в непосредственный контакт и взаимодействуют только электростатически) можем записать теперь (1.4.2) в виде

$$\mu^\alpha = \mu - w_C + w_L - \gamma_0 a_0 + w_{el} + kT\ln(c^\alpha/c_1), \qquad (1.4.7)$$

где все величины w положительны, а индекс β опущен (при равновесии μ^β и есть реальный химический потенциал μ во всей агрегативной системе). Относя w_C к макроскопической фазе, мы тем самым предполагаем, что плотность вещества в ней и внутри углеводородного ядра мицеллы одинакова. При постоянной плотности углеводородных цепей можно и молекулярную концентрацию c^α считать примерно постоянной, не говоря уже о том, что она стоит в (1.4.6) под знаком логарифма. При заданном состоянии раствора величины μ и c_1 также постоянны, так что вся зависимость μ^α от числа агрегации n осуществляется через w_L и w_{el}. Следовательно,

$$\frac{d\mu^\alpha}{dn} = \frac{dw_L}{dn} + \frac{dw_{el}}{dn}. \qquad (1.4.8)$$

Чтобы не иметь дела с дробными степенями, удобнее производить дифференцирование по переменной $n^{1/3} \equiv x$. Используя (1.4.4) и (1.4.5), получим

$$\frac{d\mu^\alpha}{dx} = \frac{dw_L}{dx} + \frac{dw_{el}}{dx} = -\frac{b_L}{x^2} + b_{el}\frac{x^6 + 3kx^5 + (2.5k^2 + 3.5k')x^4 + 6.5kk'x^3 + 4.5k'^2x^2}{(x^2 + kx + k')^3}. \qquad (1.4.9)$$

Второе дифференцирование дает

$$\frac{d^2\mu^\alpha}{dx^2} = \frac{2b_L}{x^3} + b_{el}\frac{(k^2 - k')x^5 + (2.5k^3 - kk')x^4 + (10k^2k' - 4k'^2)x^3 + 15kk'^2x^2 + 9k'^3x}{(x^2 + kx + k')^4} > 0, \qquad (1.4.10)$$

показывая, что на всем своем протяжении кривая зависимости μ^α от x является вогнутой [в числителе (1.4.10) имеются разности, но при использовании (1.4.6) легко видеть, что все они положительны]. Исследуем эту зависимость на наличие стационарных точек. Приравнивая (1.4.9) нулю, приходим к алгебраическому уравнению восьмой степени

$$x^8 + 3kx^7 + (2.5k^2 + 3.5k')x^6 + 6.5kk'x^5 + 4.5k'^2x^4 - b(x^2 + kx + k')^3 = 0, \qquad (1.4.11)$$

где для удобства записи введено обозначение $b \equiv b_L/b_{el}$. В уравнении (1.4.11) члены порядка x^8 и x^7 положительны, а члены порядка x^3 и ниже отрицательны, тогда как три средних члена могут иметь любой знак в зависимости от величины b. Запишем эти члены в виде

$$(a_6 - b)x^6 + 3k(a_5 - b)x^5 + 3(k^2 + k')(a_4 - b)x^4, \qquad (1.4.12)$$

где

$$a_6 \equiv 2.5k^2 + 3.5k' > a_5 \equiv 13k'/6 > a_4 \equiv 1.5k'^2/(k^2 + k'). \qquad (1.4.13)$$

При указанном соотношении положительных величин a_4, a_5 и a_6, каким бы ни было значение b, в последовательности коэффициентов уравнения (1.4.11) имеется только одна перемена знака и, согласно правилу знаков Декарта, уравнение (1.4.11) имеет единственный положительный корень. Таким образом, стационарная точка нашлась и притом единственная, а условие (1.4.10) свидетельствует, что это минимум.

Очевидно, вывод о существовании единственного минимума остается верным и для зависимости μ^α от n. Обозначим минимальное значение μ^α через μ^α_{min}, а значение числа агрегации n в точке минимума через n_0. Как уже отмечалось, условие

$$\mu = \mu^\alpha \qquad (1.4.14)$$

соответствует экстремумам на кривой распределения агрегатов по размерам. Значение μ задается концентрацией раствора поверхностно-активного вещества. Если $\mu < \mu^\alpha_{min}$, существование экстремумов, а следовательно, и образование

мицелл (мицеллам отвечает максимум на кривой распределения) невозможно. Это домицеллярная область концентраций. При $\mu > \mu^{\alpha}_{\min}$ в наличии два экстремума (минимум и максимум), а при $\mu = \mu^{\alpha}_{\min}$ оба экстремума сливаются и вырождаются в точку перегиба — предвестницу мицеллообразования, координата n_0 которой является важным параметром теории.

Положительный корень уравнения (1.4.11) дает $n_0^{1/3}$ и может быть выражен аналитически лишь при условии малости kx^{-1} и $k'x^{-2}$ по сравнению с единицей [когда n_0 лежит в области значений, где $n^{1/3} >> (\Delta r + \delta)/\lambda$]. При $kx^{-1} << 1$ и $k'x^{-2} << 1$ из (1.4.11) сразу получаем

$$x \approx b^{1/2}, \quad n_0 \approx (b_L/b_{el})^{3/2}. \qquad (1.4.15)$$

Если внутренняя обкладка конденсатора располагается близко к углеводородному ядру ($k' \approx 0$, $k \neq 0$), степень алгебраического уравнения (1.4.11) понижается до пяти, но все равно оно решается только численно. Рассмотрим в качестве примера при $k' = 0$ упаковку в сферическую мицеллу молекул неионного поверхностно-активного вещества, содержащих одну полярную (дипольную) группу и додецил в качестве углеводородного радикала. В соответствии с литературными данными примем значения $n_C = 12$, $\lambda = 4.37$ Å, $v_C = 350$ Å^3, $\gamma = 50$ мН/м, $z = 1$, $\varepsilon = 40$ и, для начала, $k = 1$ (т. е. $\delta = \lambda = 4.37$ Å). Расчет по формулам (1.4.4) и (1.4.5) дает $b = 9.111$, а уравнения (1.4.11) и (1.4.15) приводят соответственно к $n_0 \approx 27.5$ и $n_0 \approx 29.1$. Если положить $k = 0.5$ ($\delta = 2.185$ Å), то уравнения (1.4.11) и (1.4.15) дают близкие значения $n_0 \approx 78.5$ и $n_0 \approx 77.8$. Если же взять $k = 2$ ($\delta = 8.74$ Å), то (1.4.15) дает $n_0 \approx 9.7$, а точное уравнение (1.4.11) — $n_0 \approx 12.6$ (такое расхождение неудивительно, так как условие $n^{1/3} >> k$ здесь уже не выполняется). В соответствии с (1.1.1) и (1.1.2) предельное число агрегации додецила в данной модели составляет 55.5, и мы видим, что существует целая область значений δ, где реализация минимума химического потенциала молекул поверхностно-активного вещества в мицелле обеспечивается электростатическими силами отталкивания в отсутствие более мощных близкодействующих отталкивательных сил.

1.5. Переход к ионным поверхностно-активным веществам

В случае ионного поверхностно-активного вещества двойной электрический слой молекулярного агрегата имеет более сложную структуру, обусловленную пространственным распределением противоионов. Можно выделить слой связанных противоионов (слой Штерна), непосредственно примыкающих к поверхности первичного заряда молекулярного агрегата (нельзя исключить и их частичное проникновение в слой первичного заряда), и диффузную часть двойного слоя. Если мыслить по-прежнему образом сферического конденсатора, то можно сказать, что наружная обкладка отдалилась от внутренней по сравнению со случаем дипольного двойного слоя, а значит, энергия конденсатора увеличилась. При этом возрастает коэффициент b_{el} в (1.4.5), уменьшается коэффициент b в уравнении (1.4.11), а с ним и значение числа агрегации n_0. Более точно можно сказать, что наружная обкладка конденсатора расслоилась на две. Первая совпадает по положению с поверхностью связанных противоионов, которые приносят с собой связанную воду с пониженной диэлектрической постоянной ε_1 и располагаются не столь близко, как в дипольном случае, но все же на малом расстоянии δ_1 от внутренней обкладки. Вторая же обкладка, моделирующая диффузную часть двойного слоя, располагается на значительном расстоянии δ_2 от внутренней обкладки. Если степень связывания противоионов β в молекулярном агрегате достаточно велика, а концентрация мономерных ионов в растворе еще достаточно мала, то в роли δ_2 выступает дебаевская длина δ_D — основной параметр теории растворов электролитов. В обычных условиях (при 293 К) ее зависимость от концентрации мономеров c_1 (моль/л) можно аппроксимировать формулой

$$\delta_D \approx 3/(z\sqrt{c_1}) \text{ Å}, \qquad (1.5.1)$$

где z — зарядовое число иона. Критическая концентрация мицеллообразования ионных поверхностно-активных веществ типично располагается в интервале 10^{-3}—10^{-2} моль/л, и при $z = 1$ δ_D принимает значения 30 Å и более. При таких больших расстояниях между обкладками следует уже брать макроскопическое значение диэлектрической проницаемости ε (для воды 80). Для полноты картины мы должны учесть малую вероятность проникновения противоионов во внутреннюю обкладку конденсатора, что приводит к изменению ее заряда в $1 - \beta_1$ раз, если β_1 — степень связывания противоионов во внутренней обкладке.

В такой модели энергия конденсатора дается выражением [1, формула (33.21)]

$$G_M^{el} = \frac{(e\gamma n)^2}{8\pi\varepsilon_0}\left[\frac{(1-\beta_1)^2}{\varepsilon_1}\left(\frac{1}{r+\Delta r} - \frac{1}{r+\Delta r+\delta_1}\right) + \right. \quad (1.5.2)$$

$$\left. + \frac{(1-\beta)^2}{\varepsilon}\left(\frac{1}{r+\Delta r+\delta_1} - \frac{1}{r+\Delta r+\delta_1+\delta_2}\right)\right].$$

При $\beta_1 = 0$ и $\delta_2 = 0$ (1.5.2) переходит в (1.3.4) — обозначим теперь это значение как $(G_M^{el})_0$. Для сравнения этих выражений удобно записать (1.5.2) как

$$G_M^{el} = (G_M^{el})_0\left[(1-\beta_1)^2 + \frac{\delta_2\varepsilon_1(1-\beta)^2(r+\Delta r)}{\delta_1\varepsilon(r+\Delta r+\delta_1+\delta_2)}\right]. \quad (1.5.3)$$

Для воды $\varepsilon_1/\varepsilon = 0.5$ и при $\beta = 0.6$—0.8 множитель $\varepsilon_1(1-\beta)^2/\varepsilon$ в (1.5.3) составляет 0.02—0.08. Отношение $\delta_2/(r+\Delta r+\delta_1+\delta_2)$ всегда меньше единицы, и, следовательно, значительность дроби в (1.5.3) могла бы быть вызвана только малостью δ_1. Однако величина δ_1 в данном случае не столь мала, как для диполей, ведь речь идет о контакте гидратированных ионов (к собственным радиусам двух ионов нужно прибавить два диаметра молекулы воды). Если δ_1 порядка 10 Å, то для додецила отношение $(r+\Delta r)/\delta_1$ порядка 2, так что величина всей дроби менее 0.04—0.16 и, при небольших β_1, играет лишь роль малой поправки (стоящей, впрочем, в показателе экспоненты, если речь идет о распределении агрегатов по размерам). Мы видим, таким образом, что во многих случаях (1.3.4) оказывается хорошим приближением и для ионных поверхностно-активных веществ, что позволяет перенести на них и другие результаты предыдущего параграфа (существование единственного минимума химического потенциала молекул в молекулярном агрегате как функции числа агрегации и существование двух экстремумов на кривой распределения молекулярных агрегатов по размерам).

1.6. Условие фазового равновесия

При фазовом равновесии $\mu^\alpha = \mu$ (тем самым мы адресуемся к стационарным точкам на кривой распределения агрегатов по размерам) и условие (1.4.7) переходит в

$$-w_C + w_L - \gamma_0 a_0 + w_{el} + kT\ln(c^\alpha/c_1) = 0. \quad (1.6.1)$$

Подставив сюда (1.4.4) и (1.4.5) и учитывая $b \equiv b_L/b_{el}$, запишем (1.6.1) в форме

$$\frac{b}{n^{1/3}} + \frac{n^{5/3} + \frac{5}{4}kn^{4/3} + \frac{3}{2}k'n}{(n^{2/3} + kn^{1/3} + k')^2} = B, \quad (1.6.2)$$

$$B \equiv \frac{w_C + \gamma_0 a_0 - kT\ln(c^\alpha/c_1)}{b_{el}}.$$

Как уже отмечалось выше, в данной модели концентрацию c^α можно считать постоянной, и при заданном c_1 уравнение (1.6.2) позволяет рассчитать числа агрегации стационарных точек.

Снова вводя обозначение $n^{1/3} \equiv x$, перепишем уравнение (1.6.2) как

$$x^6 + (a_5 - B)x^5 + 2k(a_4 - B)x^4 + (k^2 + 2k')(a_3 - B)x^3 +$$

$$+ 2kk'(a_2 - B)x^2 + k'^2(a_1 - B)x + bk'^2 = 0, \quad (1.6.3)$$

где задан набор положительных величин a_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$):

$$a_1 \equiv 2bk/k' > a_2 \equiv b(k^2 + 2k')/2kk' > a_3 \equiv 2bk/(k^2 + 2k'),$$

$$a_4 \equiv (b + 1.5k')/2k,\ a_5 \equiv 1.25k. \quad (1.6.4)$$

Величина B возрастает с концентрацией поверхностно-активного вещества в растворе. При очень малых концентрациях $B < 0$, все коэффициенты в уравнении (1.6.3) положительны и, следовательно, оно не имеет решений. Но условие

$$B > 0,\ (w_C + \gamma_0 a_0)/kT > \ln(c^\alpha/c_1) \quad (1.6.5)$$

на практике выполняется еще задолго до критической концентрации мицеллообразования [для додецила, например, $w_C/kT \approx 16.7$ при 293 K, $c^\alpha \sim 1/v_C \sim 10^{21}$ см$^{-3} \sim 5$ моль/л, и, даже при $a_0 = 0$, нужны чрезвычайно малые концентрации поверхностно-активного вещества в растворе ($c_1 < 3\cdot10^{-7}$ моль/л), чтобы нарушить (1.6.5)]. Дальнейший рост концентрации приводит к тому, что B становится больше наименьшей из величин a_i. Тогда в последовательности коэффициентов уравнения (1.6.2) возникают две перемены знака, и, если наименьшей величиной оказывается a_4 или же величина a_4 промежуточна между a_3 и a_5, то такое положение сохраняется при любых еще больших значениях B. Если же a_4 больше a_3 и a_5, то при дальнейшем росте B может возникнуть четыре перемены

знака. Правило знаков Декарта в этом случае не столь категорично, как при одной смене знака, и предсказывает число положительных решений, равное или на четную величину меньшее числа перемен знака. Впрочем, в предыдущем разделе мы уже доказали, что при $c_1 > c_{10}$ (если c_{10} — концентрация, соответствующая минимальному значению химического потенциала μ^α) уравнение (1.6.2) имеет два решения, отвечающие, очевидно, минимуму и максимуму на кривой распределения агрегатов по размерам.

1.7. Работа образования молекулярного агрегата как функция числа агрегации

Если процесс образования молекулярного агрегата совершается при постоянстве температуры, внешнего давления и состояния раствора, то работа W процесса дается изменением энергии Гиббса ячейки молекулярного агрегата. Используя (1.3.3), можем записать

$$W = G_M - \mu n = \sum_k \gamma_k A_k + (\mu^{\alpha(\beta)} - \mu)n. \qquad (1.7.1)$$

Выражение такого вида уже анализировалось в [1], но там рассматривалась несколько другая модель молекулярного агрегата, с покоящимся центром масс. Такой молекулярный агрегат никогда не находится в равновесии с раствором, и при разграничении в нем фаз α и β последняя понимается как область между поверхностью углеводородного ядра и внешней границей молекулярного агрегата, в которой находятся полярные группы молекул поверхностно-активного вещества. Поэтому их электростатическое отталкивание не привязывалось к поверхности и приписывалось химическому потенциалу $\mu^{\alpha(\beta)}$. Теперь мы рассматриваем движущийся молекулярный агрегат, который может находиться в равновесии с реальным раствором, образующим фазу β. Электростатическому отталкиванию полярных групп, моделируемому сферическим конденсатором, в (1.7.1) сопоставляются межфазная поверхность с отрицательным поверхностным натяжением и, кроме того, определенный вклад в химический потенциал $\mu^{\alpha(\beta)}$. Нет необходимости вычислять эти величины по отдельности, поскольку мы уже знаем их суммарный вклад G_M^{el}, даваемый формулой (1.3.4). Поэтому, если мы впишем G_M^{el} в (1.7.1), то тем самым исключим электростатический вклад как из стоящей в (1.7.1) суммы, так и из $\mu^{\alpha(\beta)}$:

$$W = G_M^{el} + \gamma_0 A + (\mu_0^{\alpha(\beta)} - \mu)n. \qquad (1.7.2)$$

Теперь вместо суммы остался один единственный член, относящийся к поверхности углеводородного ядра, а $\mu_0^{\alpha(\beta)}$ следует понимать как μ^α за вычетом как лапласова (напоминаем, что $\mu^{\alpha(\beta)}$ приведено к давлению p^β), так и электростатического вкладов. Обращаясь к (1.4.7), мы можем теперь написать явное выражение для фигурирующей в (1.7.2) разности химических потенциалов:

$$\mu_0^{\alpha(\beta)} - \mu = -w_C - \gamma_0 a_0 + kT \ln(c^\alpha/c_1), \qquad (1.7.3)$$

которая практически не зависит от числа агрегации. Площадь A в (1.7.2) совпадает с площадью углеводородного ядра и находится, согласно (1.2.3) и (1.2.2), по формуле

$$A = 4\pi\lambda^2 n^{2/3}. \qquad (1.7.4)$$

Пренебрегая всеми другими эффектами и подставляя теперь (1.3.5) и (1.7.4) в (1.7.2), приходим к выражению

$$W = \frac{b_1 n^2}{(n^{1/3} + k_1)(n^{1/3} + k_2)} - b_2 n + b_3 n^{2/3} + \ldots, \qquad (1.7.5)$$

где

$$b_1 \equiv \frac{(ez)^2\delta}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon\lambda^2} = \frac{3}{4} b_{el}, \qquad (1.7.6)$$

$$b_2 \equiv \mu - \mu_0^{\alpha(\beta)} + \gamma_0 a_0 = w_C + \gamma_0 a_0 + kT \ln(c_1/c^\alpha), \qquad (1.7.7)$$

$$b_3 \equiv 4\pi\lambda^2\gamma_0 = \frac{3}{2} b_L. \qquad (1.7.8)$$

При достаточно большом числе агрегации, когда $n^{1/3} >> k_1, k_2$, (1.7.5) аппроксимируется выражением

$$W = b_1 n^{4/3} - b_2 n + b_3 n^{2/3} + \ldots, \qquad (1.7.9)$$

которое (с немного отличающимися коэффициентами) и анализировалось в [1].

К полученным там результатам полезно прибавить следующее. Если c_{10} — концентрация мономеров в растворе при $\mu = \mu^\alpha_{\min}$ [когда на кривой распределения агрегатов по размерам, а следовательно, и на кривой функции $W(n)$ имеется стационарная точка перегиба], то при $c_1 > c_{10}$ кривая зависимости W от n демонстрирует наличие двух экстремумов и, конечно же, (уже нестационарной) точки перегиба между ними. Положение последней на оси числа агрегации n_0 находится из равенства нулю второй производной функции $W(n)$:

$$n_0 = (b_3/2b_1)^{3/2} \qquad (1.7.10)$$

[с учетом (1.7.6) и (1.7.8) видно, что (1.7.10) эквивалентно второму из соотношений (1.4.15)]. Поскольку при этом коэффициент b_2 — единственный коэффициент, зависящий от концентрации, выпадает, мы приходим к важному выводу о том, что положение точки перегиба на кривой зависимости W от n, а следовательно, и на кривой равновесного распределения молекулярных агрегатов по размерам не зависит от концентрации раствора. Таким образом, ценность проведенного выше расчета n_0 повышается тем, что полученная величина справедлива не только для c_{10}, но и для любых концентраций. Отметим, что этот результат имеет общий характер и необязательно связан с аппроксимацией (1.7.9).

Установленную в [1] связь между коэффициентами в точке перегиба

$$b_2 = \frac{4}{3}(2b_1b_3)^{1/2} \qquad (1.7.11)$$

можно распространить на любые концентрации, если заменить b_2 на

$$\tilde{b}_2 \equiv b_2 - kT\ln(c_1/c_{10}). \qquad (1.7.12)$$

Таким образом, в общем случае выполняются соотношения

$$\tilde{b}_2 = \frac{4}{3}(2b_1b_3)^{1/2}, \quad b_2 > \frac{4}{3}(2b_1b_3)^{1/2}. \qquad (1.7.13)$$

1.8. Работа деформации углеводородной цепи. Переход к модели жестких цепей

При упаковке в сферическое углеводородное ядро молекулярного агрегата гидрофобная часть молекулы поверхностно-активного вещества претерпевает определенную деформацию, и ее конформация в среднем будет отличаться от конформации в углеводородной фазе. Отличие конформаций порождает положительный вклад w_d в химический потенциал μ^α. Нагараджан [6] дает выражение для работы деформации, полученное из формулы Семенова [7] путем интегрирования по всему объему агрегата (т. е. это работа в расчете на весь агрегат: $W_d = nw_d$)

$$\frac{W_d}{kT} = \frac{3\pi^2}{80}\frac{r^2}{n_sL_s^2} = \frac{3\pi^2r^2}{80l_CL_s}, \qquad (1.8.1)$$

где n_s — число жестких сегментов в цепи, L_s — длина жесткого сегмента (4.6 Å), $l_C = n_sL_s$ — длина цепи. Используя (1.2.2), мы можем представить (1.8.1) как

$$\frac{W_d}{kT} = b_dn^{2/3}, \quad b_d \equiv \frac{3\pi^2\lambda^2}{80l_CL_s} \approx 0.37\frac{\lambda^2}{l_CL_s}. \qquad (1.8.2)$$

Для додецила $b_d \approx 0.092$ и даже при максимальном значении числа агрегации 55.5 получаем $W_d/kT \approx 1.34$. В целом о работе деформации, даваемой (1.8.1) и (1.8.2), можно сказать, что она вносит в общую работу вклад той же размерности по n, что и поверхностная энергия углеводородного ядра, т. е. уточненный коэффициент b_3 в выражении (1.7.5) следует записать как

$$b_3 \equiv 4\pi\lambda^2\gamma_0 + b_d = 4\pi\lambda^2\gamma_0\left(1 + \frac{3\pi kT}{320l_CL_s\gamma_0}\right). \qquad (1.8.3)$$

Оценка для додецила при $T = 293$ K и $\gamma_0 = 50$ мН/м

$$\frac{3\pi kT}{320l_CL_s\gamma_0} = 3.16\cdot10^{-3}$$

наглядно показывает, что рассматриваемая поправка к b_3 мала (неопределенность в выборе γ_0 дает гораздо большую погрешность) и ею можно пренебречь.

Другой моделью, где работа деформации цепей строго равна нулю, является модель жестких цепей-стержней, которые группируются вокруг какого-то элемента — молекулы растворенного газа или примеси. Естественнее всего взять в качестве такого элемента конечную группу CH_3 углеводородной цепи. Согласно (1.1.2), объем группы CH_3 есть 54.3 Å^3. Тогда ее минимальная поверхность (соответствующая форме шара с радиусом 2.349 Å) составляет 69.345 Å^2. Согласно (1.1.7), на ней легко разместятся своими торцевыми площадками четыре цепи, из которых одна уже имеется (та, к которой принадлежит группа CH_3). Четыре стержня образуют затравочный тетраэдр, промежутки которого заполняются новыми цепями, и таким образом происходит образование агрегата-ежа. Концы его игл могут располагаться на разных уровнях, и заполнение заканчивается, когда все промежутки между цепями до полярных групп первых четырех молекул оказываются заполненными. Такая модель молекулярного агрегата отличается более сложным распределением заряда в пространстве, уже не аппроксимируемым сферическим конденсатором. Если же поставить условием, что заряды каждого знака должны

быть на одном расстоянии от центра мицеллы, то необходимо либо допустить существование полости в центре молекулярного агрегата (закономерно растущей с его размером), либо считать цепи частично (вдали от полярных групп) гибкими и все-таки способными сплетаться в клубок внутренней углеводородной фазы, хотя и меньшего размера, чем в капельной модели. Первый вариант уже анализировался в [8], второй же (назовем его квазикапельной моделью) рассматривается ниже. Отметим, что реалистичной особенностью этой модели будет учет известного из эксперимента и допускавшегося в [9] частичного проникновения воды в глубь углеводородного ядра прямой мицеллы.

2. КВАЗИКАПЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО АГРЕГАТА

2.1. Геометрические параметры молекулярного агрегата поверхностно-активного вещества в квазикапельной модели

Образование мицелл в растворах поверхностно-активного вещества начинается с появления молекулярных агрегатов из двух, трех и более молекул. При этом часть объема будущей мицеллы занимает вода. По мере присоединения к агрегату новых молекул поверхностно-активного вещества вода вытесняется из пространства между молекулами, однако при малых числах агрегации она может все же достаточно глубоко проникать внутрь молекулярного агрегата. Максимально возможное проникновение воды в молекулярный агрегат допускается в проводимом ниже рассмотрении.

В предлагаемой квазикапельной модели гидрофобная часть каждой вошедшей в агрегат молекулы представляется в виде двух фрагментов. Первый, считая от гидрофильной части, еще окружен молекулами воды. Второй фрагмент находится во внутренней области молекулярного агрегата, в которую молекулы воды не могут проникнуть. Эта область подобна углеводородному ядру в капельной модели молекулярного агрегата, чем и объясняется термин «квазикапельная модель». Благодаря взаимному отталкиванию гидрофильных частей первые фрагменты гидрофобных частей составляющих агрегат молекул поверхностно-активного вещества располагаются в среднем по радиусам, выходящим из центра агрегата и равномерно распределенным по углам в пространстве. Плоский угол φ между двумя такими радиусами, отвечающими соседним молекулам агрегата, определяется числом агрегации n и при рассматриваемых не слишком малых значениях n дается простой формулой

$$\varphi = (4\pi/n)^{1/2} \quad (n >> 1). \tag{2.1.1}$$

Под не слишком малыми понимаем, в частности, такие значения n, при которых уже можно считать справедливым неравенство $\varphi/2 << 1$, позволяющее, например, заменять функцию $\sin(\varphi/2)$ на ее аргумент. В этом смысле значение $n = 10$ выступает уже как не слишком малое.

Возможность размещения молекулы воды с характерным диаметром d_{H_2O} между гидрофобными частями соседних молекул поверхностно-активного вещества с характерным диаметром поперечного сечения $d = 2r_1$ определяет радиус r_α внутренней области в центре молекулярного агрегата, свободной от молекул воды и заполненной вышедшими из водной среды вторыми (в указанном выше смысле) фрагментами гидрофобных частей составляющих агрегат молекул. При учете соотношения (2.1.1) для радиуса r_α получим

$$r_\alpha = \frac{d + d_{H_2O}}{2\pi^{1/2}} n^{1/2}, \tag{2.1.2}$$

где использовано приближенное равенство $\sin(\varphi/2) \approx \varphi/2$. Как и в капельной модели, будем считать, что фрагменты гидрофобных частей, заполняющие внутреннюю область молекулярного агрегата, взаимодействуют между собой так, как если бы они составляли углеводородную фазу. Определенную согласно сказанному выше внутреннюю часть молекулярного агрегата будем называть его ядром. При выполнении численных оценок наряду с данными из раздела 1.1 будем использовать вытекающее из приведенного выше определения диаметра d значение $d = 5.2$ Å, а также значение $d_{H_2O} = 3.1$ Å.

Найдем число Δn_C вошедших в ядро агрегата углеводородных групп гидрофобной части каждой из составляющих агрегат молекул. Это число равно, очевидно, числу углеводородных групп во вторых фрагментах гидрофобных частей молекул. Объем Δv_C каждого такого фрагмента представим с помощью (1.1.2) в виде

$$\Delta v_C = v_1(\Delta n_C + 1), \tag{2.1.3}$$

где единица в скобках есть [см. (1.1.2)] приближенное значение отношения 27.4/26.9. По правилу упаковки имеем

$$\frac{4}{3}\pi r_\alpha^3 = n\Delta v_C. \tag{2.1.4}$$

Из (2.1.4), (2.1.3) следует

$$\Delta n_C = \frac{4}{3}\pi \frac{r_\alpha^3}{n v_1} - 1. \qquad (2.1.5)$$

Используя (2.1.2), преобразуем (2.1.5) к виду

$$\Delta n_C = \frac{(d + d_{H_2O})^3 n^{1/2}}{6\pi^{1/2} v_1} - 1. \qquad (2.1.6)$$

Определение числа Δn_C из соотношения (2.1.4) как непрерывной величины предполагает, что само это число составляет уже не менее трех, четырех единиц:

$$\Delta n_C > 3 \div 4. \qquad (2.1.7)$$

Такое же ограничение на Δn_C потребуется и далее при нахождении химического потенциала молекулы поверхностно-активного вещества в молекулярном агрегате. Ввиду соотношения (2.1.6) сказанное означает существование нижней границы n_1:

$$n > n_1, \qquad (2.1.8)$$

значений чисел агрегации, при которых будут справедливы результаты, получаемые с помощью предлагаемой модели. Из (2.1.6), (2.1.7) для величины n_1 получим

$$n_1^{1/2} = (5 \div 6) \frac{6\pi^{1/2} v_1}{(d + d_{H_2O})^3}. \qquad (2.1.9)$$

Условие

$$\Delta n_C < n_C, \qquad (2.1.10)$$

напротив, вводит верхнюю границу n_2:

$$n < n_2, \qquad (2.1.11)$$

допустимых для применимости предлагаемой модели чисел агрегации n. Значение n_2 ввиду (2.1.6), (2.1.10) определяется из соотношения

$$n_2^{1/2} = (n_C + 1) \frac{6\pi^{1/2} v_1}{(d + d_{H_2O})^3}. \qquad (2.1.12)$$

При характерных значениях величин d, d_{H_2O} и v_C имеем оценку

$$\frac{6\pi^{1/2} v_1}{(d + d_{H_2O})^3} \approx \frac{1}{2}. \qquad (2.1.13)$$

Объединим неравенства (2.1.8), (2.1.11). Из (2.1.9), (2.1.12) при учете оценки (2.1.13) следует, что допустимые для применимости предлагаемой модели числа агрегации n должны лежать в интервале

$$(5 \div 6)^2/4 < n < (n_C + 1)^2/4. \qquad (2.1.14)$$

При $n_C \geqslant 12$ определенная неравенствами (2.1.14) область значений чисел агрегации n является уже достаточно представительной. Заметим, что ограничение на n снизу в (2.1.14) согласуется с ограничением, введенным в примечании к формуле (2.1.1).

Первые, окруженные молекулами воды, фрагменты гидрофобных частей молекул поверхностно-активного вещества, вошедших в агрегат, содержат, очевидно, по $n_C - \Delta n_C$ углеводородных групп и имеют длину $(n_C - \Delta n_C) l_1$. Добавляя эту длину к радиусу r_α, найдем радиус r сферы с центром в центре молекулярного агрегата, внутри которой находятся уже целиком гидрофобные части молекул поверхностно-активного вещества, образовавших агрегат:

$$r = l_1(n_C + 1) + \left[\frac{d + d_{H_2O}}{2\pi^{1/2}} - \frac{(d + d_{H_2O})^3 l_1}{6\pi^{1/2} v_1}\right] n^{1/2}, \qquad (2.1.15)$$

где учтено (2.1.2), (2.1.6). Согласно (2.1.10), будет $r - r_\alpha \geqslant 0$. Вводя обозначение

$$\alpha = \left[\frac{d + d_{H_2O}}{2\pi^{1/2}} - \frac{(d + d_{H_2O})^3 l_1}{6\pi^{1/2} v_1}\right] [l_1(n_C + 1)]^{-1}, \qquad (2.1.16)$$

представим (2.1.15) в удобном для дальнейшего виде

$$r = l_1(n_C + 1)(1 + \alpha n^{1/2}). \qquad (2.1.17)$$

Подставляя в (2.1.16) численные значения величин, придем к оценке

$$\alpha \approx -\frac{0.15}{n_C + 1}. \qquad (2.1.18)$$

При учете ограничения (2.1.14) данная оценка показывает, что слагаемое $\alpha n^{1/2}$ во вторых круглых скобках в правой части (2.1.17) по модулю не может превосходить в рассматриваемой модели молекулярного агрегата малой по сравнению с единицей величины

$$|an^{1/2}| \leq 0.08. \qquad (2.1.19)$$

Численное значение параметра α, даваемое оценкой (2.1.18), и связанное с ней ограничение (2.1.19) могут измениться при использовании в расчетах несколько иных численных значений величин. Однако следует ожидать, что во всех случаях этот параметр по абсолютной величине будет мал и что будет малым по сравнению с единицей число в правой части (2.1.19).

Соотношения (2.1.1), (2.1.2), (2.1.17) определяют геометрические параметры молекулярного агрегата в обсуждаемой модели. Будем считать, что при этих параметрах молекулярный агрегат находится в механическом равновесии. Во всяком случае, если механическое равновесие устанавливается при значениях радиусов r_α и r, отличных от даваемых соотношениями (2.1.2) и (2.1.17) соответственно, то это отличие предполагаем относительно малым.

2.2. Химический потенциал молекул поверхностно-активного вещества в молекулярном агрегате

При нахождении термодинамических величин, характеризующих молекулярный агрегат в квазикапельной модели, примем за основу ход рассуждений первого раздела статьи. По возможности будем использовать и обозначения этого раздела для величин, имеющих одинаковый смысл, помечая дополнительно такие величины в квазикапельной модели чертой сверху. Так, химический потенциал молекул поверхностно-активного вещества в молекулярном агрегате будем обозначать через $\bar{\mu}^\alpha$. Строго говоря, черту следовало бы поставить и над символом α, поскольку теперь гипотетическая конденсированная фаза α, в качестве которой выступает углеводородное ядро молекулярного агрегата, состоит не из целых углеводородных цепей молекул поверхностно-активного вещества, а лишь из вторых (в указанном в разделе 2.1 смысле) фрагментов этих цепей, и с изменением длины этих фрагментов все характеристики фазы меняются.

По аналогии с (1.4.7) для нахождения $\bar{\mu}^\alpha$ имеем выражение

$$\bar{\mu}^\alpha = \mu - \bar{w}_C + \bar{w}_L - \gamma_0 \bar{a}_0 + \bar{w}_{el} + \bar{w}_{conc}, \qquad (2.2.1)$$

где $\bar{a}_0$ можно теперь понимать как площадь поперечного сечения углеводородной цепи [величина a_1, определенная в (1.1.3)]. Величина $-\bar{w}_C$ в правой части (2.2.1) представляет собой работу переноса второго фрагмента углеводородной цепи молекулы поверхностно-активного вещества из раствора в углеводородное ядро молекулярного агрегата в предположении, что поверхность ядра плоская. Данная величина связана с близкой к ней по смыслу величиной $-w_C$ из (1.4.7) соотношением

$$\bar{w}_C = \frac{w_C}{n_C}\left(\Delta n_C + n\frac{d\Delta n_C}{dn}\right). \qquad (2.2.2)$$

В силу (2.2.2), (2.1.6) величина $\bar{w}_C$ (в отличие от w_C) является функцией числа агрегации n. Заметим, что второе слагаемое в скобках в правой части (2.2.2) учитывает изменение длины вторых фрагментов цепей при присоединении очередной молекулы поверхностно-активного вещества к агрегату. Используя для отношения w_C/n_C введенное в первом разделе статьи обозначение w_1 и принимая во внимание (2.1.6), представим (2.2.2) в виде

$$\bar{w}_C = \frac{3}{2}an^{1/2} - w_1, \qquad (2.2.3)$$

где

$$a = w_1\frac{(d + d_{H_2O})^3}{6\pi^{1/2}v_1}. \qquad (2.2.4)$$

Искривленность поверхности углеводородного ядра в квазикапельной модели и наличие у нее поверхностного натяжением γ_0 учитывается в правой части (2.2.1) вкладом $\bar{w}_L$, дающим работу, идущую на преодоление лапласовой разности давлений на данной поверхности при добавлении в агрегат очередной молекулы. Записывая для вклада $\bar{w}_L$ соотношение, подобное (2.2.2), принимая во внимание, что величина Δv_C (объем молекулярного фрагмента в фазе α) зависит от n, но практически не зависит от давления в фазе, имеем

$$\bar{w}_L = \frac{2\gamma_0}{r_\alpha}\left(\Delta v_C + n\frac{d\Delta v_C}{dn}\right). \qquad (2.2.5)$$

Из (2.2.5) с учетом (2.1.2), (2.1.3), (2.1.6) находим

$$\bar{w}_L = \gamma_0(d + d_{H_2O})^2. \qquad (2.2.6)$$

Как следует из полученного соотношения, вклад $\bar{w}_L$ в молекулярный химический потенциал $\bar{\mu}^\alpha$ не зависит от числа агрегации. Данное обстоятельство является своеобразной особенностью квазикапельной модели.

Электростатический вклад $\bar{w}_{el}$ в правой части (2.2.1) оценим с помощью модели сферического

конденсатора. Воспользуемся общими формулами (1.3.4), (1.3.6) и формулой (2.1.17) для радиуса r поверхности, ограничивающей углеводородные части молекул поверхностно-активного вещества в квазикапельной модели молекулярного агрегата. Повторяя рассуждения, приведшие к формуле (1.4.5), получим

$$\bar{w}_{el} = \bar{b}_{el}\frac{2n(1+\bar{k}_1)(1+\bar{k}_2)+3\alpha n^{3/2}\left[1+\frac{1}{2}(\bar{k}_1+\bar{k}_2)\right]+\alpha^2 n^2}{[(1+\bar{k}_1)(1+\bar{k}_2)+\alpha n^{1/2}(2+\bar{k}_1+\bar{k}_2)+\alpha^2 n]^2}, \tag{2.2.7}$$

где

$$\bar{b}_{el} \equiv \frac{(ez)^2\delta}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon\bar{l}_C^2}, \quad \bar{l}_C = l_1(n_C+1), \tag{2.2.8}$$

$$\bar{k}_1 = \Delta r/\bar{l}_C, \quad \bar{k}_2 = (\Delta r+\delta)/\bar{l}_C. \tag{2.2.9}$$

Из (2.2.7) с учетом (2.1.19) видно, что в области применимости квазикапельной модели [в пределах которой выполняется неравенство (2.1.19)] вклад $\bar{w}_{el}$ является растущей функцией числа агрегации n.

Аналог молекулярной концентрации c^α углеводородной фазы в капельной модели — концентрация $\bar{c}^\alpha$, согласно (2.1.3), находится из соотношения $\bar{c}^\alpha = [v_1(\Delta n_C+1)]^{-1}$ и, как следует из (2.1.6), зависит от числа агрегации n:

$$\bar{c}^\alpha = gn^{-1/2}, \tag{2.2.10}$$

где

$$g = \frac{6\pi^{1/2}}{(d+d_{H_2O})^3}. \tag{2.2.11}$$

Зависимость концентрации $\bar{c}^\alpha$ от n отражается на связанном с концентрацией $\bar{c}^\alpha$ вкладе $\bar{w}_{conc}$ в правой части (2.2.1). Аналогичный вклад в капельной модели дается последним слагаемым в правой части (1.4.7), имеющим вид $kT\ln(c^\alpha/c_1)$. Учитывая это, а также принимая во внимание (2.2.10), запишем для вклада $\bar{w}_{conc}$ соотношение, подобное (2.2.2) и (2.2.5):

$$\bar{w}_{conc} = kT[\ln(\bar{c}^\alpha/c_1) + nd\ln(\bar{c}^\alpha/c_1)/dn] = kT[\ln(\bar{c}^\alpha/c_1) - 1/2]. \tag{2.2.12}$$

При заданном состоянии раствора (величины μ и c_1 — постоянные) зависимость $\bar{\mu}^\alpha$ от числа агрегации n осуществляется через $\bar{w}_C$, $\bar{w}_{el}$ и концентрацию $\bar{c}^\alpha$. Следовательно,

$$\frac{d\bar{\mu}^\alpha}{dn} = -\frac{d\bar{w}_C}{dn} + \frac{d\bar{w}_{el}}{dn} + \frac{d\bar{w}_{conc}}{dn}. \tag{2.2.13}$$

Чтобы не иметь дело с дробными степенями при анализе зависимости $\bar{\mu}^\alpha$ от числа агрегации n, в квазикапельной модели удобно перейти от производных по числу агрегации n к производным по переменной $y \equiv n^{1/2}$. Принимая во внимание (2.2.3), (2.2.7), (2.2.10) и (2.2.12), вместо (2.2.13) запишем

$$\frac{d\bar{\mu}^\alpha}{dy} = -\frac{3}{2}a - \frac{kT}{y} + \bar{b}_{el}y\frac{4m_2^2+9m_2m_1\alpha y+6m_1^2\alpha^2y^2+m_1\alpha^3y^3}{[m_2+2m_1\alpha y+\alpha^2y^2]^3}, \tag{2.2.14}$$

где для сокращения записи введены обозначения

$$m_1 = 1+\frac{1}{2}(\bar{k}_1+\bar{k}_2), \quad m_2 = (1+\bar{k}_1)(1+\bar{k}_2). \tag{2.2.15}$$

После второго дифференцирования получим

$$\frac{d^2\bar{\mu}^\alpha}{dy^2} = \frac{kT}{y^2} + \frac{2\bar{b}_{el}}{[m_2+2m_1\alpha y+\alpha^2y^2]^4}[2m_2^3+m_1m_2^2\alpha y - 10m_2^2\alpha^2y^2 - 16m_1m_2\alpha^3y^3 - 8m_1^2\alpha^4y^4 - m_1\alpha^5y^5]. \tag{2.2.16}$$

Из (2.2.16) при учете определений (2.2.15) следует, что в области применимости рассматриваемой модели [при выполнении (2.1.19)] кривая зависимости $\bar{\mu}^\alpha$ от y является вогнутой. Рассмотрим вопрос о наличии стационарных точек у этой зависимости. Приравнивая правую часть (2.2.14) нулю, приходим к алгебраическому уравнению седьмой степени

$$\sum_{i=0}^{7} q_i y^i = 0 \tag{2.2.17}$$

с коэффициентами q_i, соответственно равными

$$q_0 = 2kTm_2^3, \quad q_1 = 3am_2^3 + 12kT\alpha m_2^2m_1,$$

$$q_2 = -8\bar{b}_{el}m_2^2 + 18a\alpha m_2^2m_1 + 6kT\alpha^2m_2(4m_1^2+m_2),$$

$$q_3 = 9a\alpha^2m_2(4m_1^2+m_2) + 8kT\alpha^3m_1(2m_1^2+3m_2) - 18\bar{b}_{el}\alpha m_1m_2,$$

$$q_4 = 12a\alpha^3m_1(2m_1^2+3m_2) + 6kT\alpha^4(4m_1^2+m_2) - 12\bar{b}_{el}\alpha^2m_1^2,$$

$$q_5 = 9a\alpha^4(4m_1^2 + m_2) + 12kT\alpha^5 m_1 - 2\bar{b}_{el}\alpha^3 m_1,$$

$$q_6 = 18a\alpha^5 m_1 + 2kT\alpha^6, \quad q_7 = 3a\alpha^6. \qquad (2.2.18)$$

В общем случае коэффициенты q_i не обладают свойством, аналогичным свойству коэффициентов уравнения (1.4.11), позволившему сделать суждение об единственности решения этого уравнения. Вместе с тем, в области применимости квазикапельной модели, которая в терминах переменной y, согласно (2.1.19), ограничена условием $|\alpha y| \lesssim 0.08$, может существовать единственный физически значимый корень уравнения (2.2.17). И этот корень, согласно сказанному выше, отвечает минимуму химического потенциала $\bar{\mu}^\alpha$. Для доказательства этого утверждения прежде всего необходимо оценить коэффициенты a и b_{el} в (2.2.7), (2.2.4) соответственно. Из (2.2.4), (2.1.13) при указанном выше значении работы $w_1 = 1.39kT$ для коэффициента a получим

$$a \approx 2.78kT. \qquad (2.2.19)$$

Подставляя в определение (2.2.8) коэффициента $\bar{b}_{el}$ значения известных констант и учитывая $l_1 = 1.265$ Å, запишем

$$\bar{b}_{el} = 220 \frac{\delta}{\varepsilon l_1 (n_C + 1)^2} kT. \qquad (2.2.20)$$

Отсюда при $\varepsilon = 40$, $n_C = 12$ для трех значений 4.37, 2.185, 8.74 Å параметра δ, использованных в примере в конце раздела 1.4, найдем три соответствующих значения $0.084kT$, $0.042kT$, $0.169kT$ коэффициента $\bar{b}_{el}$, позволяющие сделать суждение о величине этого коэффициента. В пренебрежении величиной Δr по сравнению с $\bar{l}_C$ ($\bar{k}_1 = 0$) даже при наибольшем из приведенных значений параметра δ величины m_1 и m_2, согласно (2.2.15), (2.2.9), составляют: $m_1 \approx 1.25$, $m_2 \approx 1.5$. Таким образом, величины m_1 и m_2 несколько превышают единицу. Параметр α при $n_C = 12$ по абсолютной величине равен приблизительно 0.01. Заметим, что с увеличением n_C одинаково быстро убывают как коэффициент $\bar{b}_{el}$, так и квадрат параметра α.

Привлекая полученные оценки, рассмотрим соотношения (2.2.18). Видно, что порядок значения правых частей каждого из них определяют первые слагаемые (в соотношениях для q_0, q_7 они и единственные). Первые слагаемые в определениях коэффициентов q_i с $i \geqslant 3$ содержат множителями степени α^{i+1}. Поэтому можно утверждать, что в области $|\alpha y| \lesssim 0.08$ слагаемые левой части уравнения (2.2.17) с $i \geqslant 3$ быстро убывают с ростом номера и уже слагаемое с $i = 3$ мало по сравнению со слагаемым с $i = 2$. Следовательно, оставляя в левой части (2.2.17) первые три слагаемых, получим уравнение второй степени, хорошо аппроксимирующее точное уравнение. Физический смысл имеет положительный корень уравнения. Сохраним в выражениях для коэффициентов q_1 и q_2 главные слагаемые. Обозначая соответствующее указанному корню число агрегации через $\bar{n}_0$, найдем

$$\bar{n}_0 \approx \left[\frac{3am_2}{16\bar{b}_{el}} + \sqrt{\left(\frac{3am_2}{16\bar{b}_{el}}\right)^2 + \frac{kTm_2}{8\bar{b}_{el}}}\right]^2. \qquad (2.2.21)$$

Привлекая численные оценки коэффициентов a, $\bar{b}_{el}$ и величины m_2, убеждаемся, что второе слагаемое под квадратным корнем в правой части (2.2.21) численно мало по сравнению с первым и может быть опущено. В итоге для числа агрегации $\bar{n}_0$, на которое приходится минимум химического потенциала $\bar{\mu}^\alpha$ и которое приблизительно оценивает число агрегации мицелл, будем иметь

$$\bar{n}_0 \approx \left(\frac{3am_2}{8\bar{b}_{el}}\right)^2. \qquad (2.2.22)$$

Условие

$$|\alpha \bar{n}_0^{1/2}| \lesssim 0.08 \qquad (2.2.23)$$

того, что минимум $\bar{\mu}^\alpha$ находится в области применимости квазикапельной модели ввиду (2.2.22), (2.2.19), (2.2.20) и (2.2.15), является необходимым условием, накладываемым на физические параметры молекул поверхностно-активного вещества, при которых возможно применение квазикапельной модели. Для приведенного в капельной модели численного значения коэффициента a, трех значений коэффициента $\bar{b}_{el}$ и соответствующих им трех значений величины m_2 левая часть неравенства (2.2.23) будет соответственно равна 0.121, 0.216, 0.093. Таким образом, при таких значениях параметров необходимое условие (2.2.23) строго не выполняется ни в одном из примеров. В третьем, наиболее близком к соблюдению (2.2.23) примере, согласно (2.2.22), будет: $\bar{n}_0 \approx 86$. Данное значение $\bar{n}_0$ больше соответствующего значения, полученного в первом разделе для капельной модели. Причиной этого является то, что в квазикапельной модели гидрофильные части молекул поверхностно-активного вещества в молекулярном агрегате находятся дальше от его центра и поэтому

ослабляется эффект их взаимного отталкивания. Возвращаясь к исходному уравнению (2.2.17), заметим, что его точное физически значимое решение при численной процедуре нахождения определяется как наименьший положительный корень уравнения. Отвечающее этому корню значение $\bar{n}_0$ будет тем ближе к вычисляемому по (2.2.22), чем меньше абсолютная величина параметра α и значение m_1.

2.3. Стационарные точки на кривой распределения молекулярных агрегатов по размерам. Работа образования молекулярного агрегата в квазикапельной модели

Обозначим минимальное значение $\bar{\mu}^{\alpha}$ через $\bar{\mu}^{\alpha}_{\min}$. Как уже отмечалось, условие фазового равновесия

$$\mu = \bar{\mu}^{\alpha} \tag{2.3.1}$$

соответствует стационарным точкам (экстремумам) на кривой распределения агрегатов по размерам. Подстановка в (2.3.1) выражения (2.2.1) для химического потенциала $\bar{\mu}^{\alpha}$ превращает (2.3.1) в уравнение для нахождения координат таких точек

$$-\bar{w}_C + \bar{w}_L - \gamma_0\bar{a}_0 + \bar{w}_{el} + \bar{w}_{conc} = 0. \tag{2.3.2}$$

Принимая во внимание (2.2.3), (2.2.7), (2.2.10), (2.2.12) и (2.2.15), запишем (2.3.2) в виде

$$\frac{3}{2}an^{1/2} + \frac{kT}{2}\ln n - \bar{b}_{el}\frac{2m_2n + 3\alpha m_1n^{3/2} + \alpha^2n^2}{[m_2 + 2\alpha m_1n^{1/2} + \alpha^2n]^2} =$$

$$= w_1 + \bar{w}_L - \gamma_0\bar{a}_0 + kT\left[\ln(g/c_1) - \frac{1}{2}\right]. \tag{2.3.3}$$

Значение μ определяется концентрацией раствора поверхностно-активного вещества. Если $\mu < \bar{\mu}^{\alpha}_{\min}$ (домицеллярная область концентраций), существование экстремумов, а следовательно, и появление мицелл невозможно. В домицеллярной области концентраций уравнение (2.3.3) не имеет решений. При концентрации раствора, обеспечивающей равенство $\mu = \bar{\mu}^{\alpha}_{\min}$, которую будем обозначать через $\bar{c}_{10}$, корнем уравнения (2.3.3) будет, очевидно, $\bar{n}_0$. Если $\bar{n}_0$ удовлетворяет условию (2.2.23), то при превышении концентрацией c_1 значения $\bar{c}_{10}$, когда уже выполняется неравенство $\mu > \bar{\mu}^{\alpha}_{\min}$, ввиду вогнутости зависимости $\bar{\mu}^{\alpha}$ от n уравнение (2.3.3) будет иметь два корня. При этом условие, что больший корень уравнения удовлетворяет неравенству (2.1.19), выступает как достаточное условие применимости квазикапельной модели. В общем случае корни уравнения (2.3.3) при $c_1 > \bar{c}_{10}$ находятся численно.

Основные принципы построения работы образования агрегата из молекул поверхностно-активного вещества, сформулированные в разделе 1.7, остаются верными и в случае рассматриваемой квазикапельной модели молекулярного агрегата. Аналогом соотношения (1.7.2) для искомой работы $\bar{W} = \bar{G}_M - \mu n$ будет

$$\bar{W} = \bar{G}^{el}_M + \gamma_0\bar{A} + (\bar{\mu}^{\alpha(\beta)}_0 - \mu)n. \tag{2.3.4}$$

Электростатический вклад $\bar{G}^{el}_M$ в правой части (2.3.4) дается формулой (1.3.4), в которой для радиуса r теперь используется выражение (2.1.17). Площадь углеводородного ядра $\bar{A}$ с учетом (2.1.1) оценивается как

$$\bar{A} = 4\pi r^2_{\alpha} = a_{\alpha}n, \tag{2.3.5}$$

где

$$a_{\alpha} = (d + d_{H_2O})^2. \tag{2.3.6}$$

Величина $\bar{\mu}^{\alpha(\beta)}_0$ в правой части (2.3.4) понимается как химический потенциал (без лапласова и электрического вкладов и приведенный к внешнему давлению) молекул поверхностно-активного вещества в агрегате при условии, что углеводородные цепи лишь частично входят в углеводородное ядро. Разность $\bar{\mu}^{\alpha(\beta)}_0 - \mu$ дается соотношением

$$\bar{\mu}^{\alpha(\beta)}_0 - \mu = -w_C\Delta n_C/n_C - \gamma_0\bar{a}_0 + kT\ln(\bar{c}^{\alpha}/c_1), \tag{2.3.7}$$

почти совпадающим по виду с (1.7.3). Однако теперь эта разность, как видно из (2.1.6) и (2.2.10), зависит от числа агрегации n.

Суммируя сказанное, с учетом (1.3.4), (2.1.17), (2.2.8)—(2.2.10), (2.3.5), (2.3.7), (2.1.6) и (2.2.4) представим соотношение (2.3.4) в виде

$$\bar{W} = \bar{b}_{el}\frac{n^2}{(1 + \bar{k}_1 + an^{1/2})(1 + \bar{k}_2 + an^{1/2})} -$$

$$- an^{3/2} - \bar{b}_2n + \frac{1}{2}kTn\ln n, \tag{2.3.8}$$

где

$$\bar{b}_2 = w_1 + kT\ln(c_1/g) - \gamma_0(a_{\alpha} - \bar{a}_0). \tag{2.3.9}$$

В пределе равенства нулю величин $\bar{k}_1$, $\bar{k}_2$ и α формула (2.3.8) по виду совпадает с полученной в [8]. Наличие дополнительных численных коэффициентов в соответствующей формуле из [8] связано с тем, что в [8] не принимался во внимание эффект изменения длин вторых фрагментов углеводородных частей составляющих агрегат молекул поверхностно-активного вещества при присоединении агрегатом очередной молекулы.

Сопоставление структуры соотношения (2.3.8) со структурой соотношения (1.7.5) для работы образования молекулярного агрегата в капельной модели позволяет сделать следующее заключение. Если по (1.7.5) работа образования молекулярного агрегата зависит от числа агрегации посредством корня кубического из этого числа [наиболее явно это видно из приближенной формулы (1.7.9)], то по (2.3.8) зависимость осуществляется посредством корня квадратного из числа агрегации. Последнее можно считать отражением квазидвумерной структуры молекулярных агрегатов из молекул поверхностно-активных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32334).

Список литературы

[1] *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Химия, 1992.

[2] *Русанов А.И.* // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 4. С. 532.

[3] *Tanford C.* The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes. Toronto: J. Wiley, 1980.

[4] *Rusanov A.I., Kuni F.M., Shchekin A.K.* // Mendeleev Commun. 1995. N 3. P. 93.

[5] *Rusanov A.I., Kuni F.M., Shchekin A.K.* // Colloids and Surfaces. 1997. Vol. 128. N 1–3. P. 13.

[6] *Nagarajan R.* Structure-performance relationships in surfactants / Eds. K. Esumi, M. Ueno. New York: Dekker, 1997. P. 1.

[7] *Семенов А.Н.* // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.

[8] *Гринин А.П.* // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 1996. Вып. 1. № 4. С. 3.

[9] *Tanford C.* // J. Phys. Chem. 1974. Vol. 78. N 21. P. 2469.