

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ИОННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Н. А. Волков, Н. Тузов, А. К. Щекин

Санкт-Петербургский государственный университет

Экспериментальные значения коэффициентов диффузии в мицеллярных растворах часто получают при помощи метода динамического светорассеяния. Интерпретация данных, полученных таким образом, обычно основана на бимодальном приближении для распределения агрегатов поверхностно-активного вещества (ПАВ), которое предполагает, что в растворе присутствуют только мономеры и стабильные мицеллы определенного размера. Более реалистичной нам представляется модель раствора, в котором присутствуют агрегаты, имеющие различные числа агрегации. В связи с этим оказываются полезными методы молекулярного моделирования, позволяющие наблюдать за поведением отдельных агрегатов с разными числами агрегации в растворе при заданной брутто-концентрации ПАВ [1].

В данной работе мы использовали метод молекулярной динамики для получения коэффициентов диффузии агрегатов ионного ПАВ в воде. В качестве модельной системы был выбран водный раствор додецилсульфата натрия при нормальных условиях; моделирование проводилось при помощи программного пакета MDynaMix [2]. Рассмотренная нами модель основывалась на полноатомном представлении ПАВ и растворителя в рамках силового поля CHARMM36 [3]. Исследовался как бессолевой раствор додецилсульфата натрия, так и раствор с добавлением одновалентной соли (хлорида натрия). Присутствие в растворе соли уменьшило силу электростатического отталкивания отрицательно заряженных агрегатов, и для некоторых рассмотренных случаев это привело к образованию больших по сравнению с бессолевым раствором агрегатов. В работе была получена зависимость коэффициента диффузии агрегата от его числа агрегации (или размера); также были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов и молекул воды. Зависимость коэффициента диффузии агрегата от его радиуса инерции (размера) для бессолевого раствора отклоняется от зависимости, которую предсказывает уравнение Стокса-Эйнштейна, что, по-видимому, объясняется сильным взаимодействием заряженных агрегатов с противоионами. Полученные нами для бессолевого раствора коэффициенты диффузии согласуются с

экспериментальными коэффициентами диффузии мицелл при высокой концентрации ПАВ, полученными другими авторами методом динамического светорассеяния [4].

Наряду с транспортными свойствами мицеллярного раствора мы исследовали его структурные и термодинамические свойства: форму агрегатов, профили плотности поверхностно-активных ионов и противоионов вокруг агрегатов, степень связывания противоионов в различных агрегатах. Здесь стоит добавить рис. Распределения противоионов

Работа поддержана грантами РФФИ 13-03-01049-а и Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ) 11.37.183.2014; Н.А. Волков благодарит СПбГУ за участие в программе постдоков (грант 11.50.1609.2013).

Литература

1. Volkov N. A., Divinskiy B. B., Vorontsov-Velyaminov P. N., Shchekin A. K. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.030>.

2. Lyubartsev A. P., Laaksonen A. // *Comp. Phys. Commun.* 2000. 128. P. 565–589.

3. Klauda J. B., Venable R. M., Freites J. A., O'Connor J. W., Tobias D. J., Mondragon-Ramirez C., Vorobyov I., MacKerell Jr. A. D., Pastor R. W. J. *Phys. Chem. B*. 2010. 114. P. 7830–7843.

4. Мовчан Т.Г., Соболева И.В., Плотникова Е.В., Щекин А.К., Русанов А.И. *Коллоид. журн.* 2012. 74 (2) С. 257–265.