

## **РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ МИЦЕЛЛЫ КАК ФУНКЦИЯ ЧИСЛА АГРЕГАЦИИ**

© 2022 г. А. К. Щёкин\*, Л. Ц. Аджемян, Ю. А. Ерошкин, Н. А. Волков

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская набережная, 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

*\*e-mail: akshch@list.ru*

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

Принята к публикации

Рассмотрен вывод выражения для минимальной работы мицеллообразования (работы агрегации) в случае прямых и обратных сферических мицелл на основе расширенной капельной модели мицелл. Учтены вклады в работу агрегации, обусловленные гидрофобным эффектом при образовании ядра прямой мицеллы и вкладом электростатического взаимодействия при образовании ядра обратной мицеллы, эффектами конформации углеводородных хвостов и полярных голов в короне и ядре прямой и обратной мицеллы, влиянием поверхностного натяжения между ядром мицеллы и раствором. Показано, что важную роль в стабилизации как прямых, так и обратных мицелл играет уравнение состояния молекулярных групп на поверхности ядра мицеллы. Учтённые вклады в работу агрегации позволяют объяснить механизм агрегации ПАВ в неполярном растворителе в отсутствие воды, позволяют убедиться в существовании ККМ и оценить средние числа агрегации сухих обратных мицелл при разных брутто-концентрациях ПАВ.

## ВВЕДЕНИЕ

Ключевой характеристикой термодинамической и кинетической теории мицеллообразования является минимальная работа образования агрегатов из молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ). С работой образования связано равновесное распределение агрегатов по числам агрегации молекул ПАВ при заданных значениях объёмной концентрации мономеров ПАВ в растворе и температуры раствора. В термодинамике мицеллообразования равновесное распределение определяет степень мицеллизации, среднее число агрегации и дисперсию чисел агрегации мицелл [1-6]. В кинетической теории это распределение играет роль начального или граничного условия и определяет кинетические коэффициенты, связанные со скоростью испускания мономеров ПАВ при молекулярном механизме мицеллярной релаксации [6-11] или скоростью распада при механизме слияния-распада мицелл [6,8,12].

Именно по появлению при увеличении концентрации мономеров ПАВ разнесённых максимума и минимума у работы образования можно судить о достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ), то есть такой брутто-концентрации ПАВ, при которой заметная доля ПАВ оказывается в мицеллах, и можно говорить о мицеллярном растворе.

Поэтому первым шагом к построению термодинамической и кинетической теории мицеллообразования прямых мицелл является нахождение минимальной работы образования сферического молекулярного агрегата из молекул ПАВ как аналитической функции числа агрегации и концентрации мономеров ПАВ в растворе. Первый подход к решению этой задачи, предложенный в [1-5,13-17], опирается на минимизацию термодинамического потенциала Гиббса раствора, закон действующих масс и молекулярно-термодинамическое моделирование различных вкладов в работу образования в расчёте на одну молекулу ПАВ в мицелле. Вторым подходом состоит в рассмотрении капельной модели работы агрегации [6,18-20] в духе представлений теории нуклеации.

Как известно [1-6], самосборка прямой мицеллы ПАВ в полярных растворителях обусловлена гидрофобным эффектом для неполярных «хвостов» молекул ПАВ, при этом размер мицелл стабилизируется за счет электростатических отталкиваний в двойном электрическом слое в короне мицеллы и эффекта исключенной поверхности на границе ядро-корона. Менее определенным является механизм самосборки обратных мицелл. Так как сольвофобный эффект при растворении ПАВ в неполярном растворителе мал, то сборка «мокрых» обратных мицелл из ПАВ, углеводов и воды обычно считается вызванной электростатическим притяжением диполей или ионов головных групп молекул ПАВ, противоионов и диполей молекул воды в ядре мицеллы. За счет чего происходит стабилизация обратных мицелл – остается дискуссионным вопросом. Ещё более противоречивая картина возникает при рассмотрении основных факторов, обуславливающих образование «сухих» обратных мицелл в неполярных растворителях в отсутствие молекул воды. Рукенштейн и Нагараджан впервые в [21], а затем в [2], обобщили и расширили модель для прямых мицелл на случай формирования обратных мицелл ПАВ в неводных и в неполярных растворах. При этом они предположили, что присутствие даже малого количества молекул воды в растворах ПАВ в неполярном растворителе, которые могли бы накапливаться в ядрах обратных мицелл, является необходимым условием существования ККМ, и в случае отсутствия воды ККМ для «сухих» обратных мицелл не существует. Это предположение было поддержано и рядом других работ [22-25], в которых главный вклад в формирование обратных мицелл ПАВ в неполярных растворителях, по крайней мере, в случае ионных ПАВ, возникает вследствие сильных электростатических взаимодействий в ядре в присутствии молекул воды. В последнее десятилетие появились экспериментальные работы и работы по молекулярно-динамическому моделированию обратных мицелл, как ионных, так и неионных, где показано, что ККМ и сухие обратные неионные и ионные мицеллы в неполярных растворах реально существуют [26-29]. К этому выводу приводят и наши собственные

результаты молекулярного моделирования обратных мицелл  $C_{12}E_4$  в гептане [30]. Как показано в [31], наличие полярных добавок, которые могут быть сольбилизованы в ядрах обратных мицелл, снижает ККМ и увеличивает размер обратных мицелл.

Таким образом, объяснение механизма агрегации ПАВ в неполярном растворителе в отсутствие воды, предсказание ККМ и характерных чисел агрегации сухих обратных мицелл остается актуальной проблемой. В данном сообщении рассматривается вывод выражения для минимальной работы мицеллообразования в случае прямых и обратных сферических мицелл на основе расширенной капельной модели мицелл. Эта модель будет построена с учётом вкладов, обусловленных гидрофобным эффектом при образовании ядра прямой мицеллы и электростатическим взаимодействием при образовании ядра обратной мицеллы, эффектами конформации углеводородных хвостов и полярных голов, влиянием поверхностного натяжения между ядром мицеллы и раствором. Показано, что важную роль в стабилизации как прямых, так и обратных мицелл играет уравнение состояния молекулярных групп на поверхности ядра мицеллы.

## 1. ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ РАБОТЫ АГРЕГАЦИИ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ НЕИОННОЙ МИЦЕЛЛЫ

Пусть единица объёма раствора включает  $c_{sol}$  молекул растворителя и  $c_{1t}$  молекул ПАВ. В равновесии молекулы ПАВ распределены между мономерами с объёмной концентрацией  $c_1$  и молекулярными агрегатами с объёмными концентрациями  $c_n$ , где  $n > 1$  – число агрегации молекул ПАВ в агрегате. При наличии агрегатов величина брутто-концентрации ПАВ  $c_{1t}$  может быть представлена в виде

$$c_{1r} = c_1 + \sum_{n>1} n c_n. \quad (1)$$

Пусть величина  $W(n)$  представляет собой деленную на  $k_B T$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура раствора) разность термодинамического потенциала Гиббса агрегата с числом агрегации  $n$  и потенциала Гиббса  $(n-1)\mu_1$  для  $n-1$  мономера ПАВ при равновесной концентрации мономеров ПАВ  $c_1^{(e)}$  в растворе. Это разность описывает изменение термодинамического потенциала Гиббса совокупности из  $n$  молекулы ПАВ в результате обратимого образования агрегата в растворе при заданных значениях давления и температуры за счёт присоединения  $n-1$  мономеров ПАВ к некоторому зафиксированному мономеру ПАВ, с которого это образование начиналось. Как известно [32], такое изменение равно минимальной работе образования агрегата (работе агрегации). При  $n=1$  имеем  $W(n=1)=0$ , что естественно, так как агрегат из одной молекулы ПАВ уже есть в растворе (более подробно об этом пределе в теории нуклеации и мицеллообразования сказано в [6,8,33,34]). Можно показать [12], что выражение для равновесной объёмной концентрации агрегатов  $c_n^{(e)}$  в растворе имеет вид

$$c_n^{(e)} = c_1^{(e)} e^{-W(n, c_1^{(e)})} = c_1^{(e)} e^{-W(n, c_1) + (n-1) \ln \frac{c_1^{(e)}}{c_1}} \quad (n > 1), \quad (2)$$

где  $W(n, c_1)$  – выраженная в тепловых единицах  $k_B T$  работа агрегации мицеллы с числом агрегации  $n$  при некоторой выбранной объёмной концентрации  $c_1$ . Выражение (2) применимо для прямых и обратных мицелл и совпадает с использовавшимся ранее в теории нуклеации и мицеллообразования [6,12,33].

Полное число  $N_{\text{agg}}$  устойчивых агрегатов в единице объема раствора равно

$$N_{\text{agg}} = \sum_{n=2}^{\infty} c_n^{(e)}. \quad (3)$$

Удобно определить нормированное на полное число  $N_{\text{agg}}$  распределение агрегатов  $\tilde{c}_n^{(e)}$  как

$$\tilde{c}_n^{(e)} \equiv \frac{c_n^{(e)}}{N_{\text{agg}}} = \frac{e^{-W(n, c_1^{(e)})}}{\sum_{n=2}^{\infty} e^{-W(n, c_1^{(e)})}}. \quad (4)$$

Важной дополнительной характеристикой будет степень мицеллизации  $\alpha \equiv \frac{1}{c_{1t}} \sum_{n=2}^{\infty} n c_n^{(e)}(c_1^{(e)})$  – доля молекул ПАВ в агрегатах по отношению к брутто-концентрации  $c_{1t}$  ПАВ. С учетом (1) и (2) имеем

$$\alpha(c_1^{(e)}) = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} n e^{-W(n, c_1^{(e)})}}{1 + \sum_{n=2}^{\infty} n e^{-W(n, c_1^{(e)})}}. \quad (5)$$

Работа агрегации  $W(n, c_1)$  молекулярного агрегата связана с химическим потенциалом мономеров ПАВ  $\mu_{1n}$  в ядре агрегата и химическим потенциалом  $\mu_1(c_1)$  мономеров в растворе термодинамическим соотношением

$$k_B T \partial W / \partial n = \mu_{1n} - \mu_1. \quad (6)$$

Для агрегата, который находится в химическом равновесии с раствором при значении  $\mu_1 = \mu_{1n}$ , в правой части в (6) будет стоять нуль. Соответствующие корни уравнения  $\partial W / \partial n = 0$  определяют максимумы и минимумы работы агрегации.

Соотношение (2) предполагает, что работа агрегации  $W$  зависит от концентрации  $c_1$  как  $\ln c_1$ . Это соответствует идеальной смеси мономеров и агрегатов в растворе. Дальнейший путь к количественной теории мицеллообразования

требует явного термодинамического определения работы  $W$  как функции числа агрегации  $n$ .

В [1-5,13-17] были предложены молекулярно-термодинамические модели различных вкладов в величину  $W(n, c_1)/n$  как для прямых, так и для обратных мицелл. С учётом этих результатов и представлений капельной модели сферической мицеллы [6,18,19] мы в данном сообщении попробуем построить термодинамическое выражение в духе теории нуклеации для полной работы агрегации  $W(n, c_1)$  как функции чисел агрегации  $n$ .

Согласно представлениям термодинамики нуклеации и капельной модели [6,18,19], выражение для работы  $W = W(n, c_1)$  изотермического образования молекулярного агрегата из молекул ПАВ может быть представлено в виде

$$k_B T W = -n(\mu_1 - \mu_1^\alpha(n)) + \gamma A(n) + W_{dl}, \quad (7)$$

где  $\mu_1^\alpha$  – химический потенциал молекул ПАВ внутри агрегата, но при плоской поверхности ядра агрегата, искривление поверхности ядра агрегата учитывается слагаемым  $\gamma A(n)$ ,  $A(n)$  – площадь поверхности ядра агрегата,  $\gamma$  – межфазное натяжение на границе между ядром и раствором (для прямых и обратных мицелл в общем случае разное),  $W_{dl}$  – электрический вклад в работу агрегации, обусловленный возможным существованием двойного электрического слоя на поверхности ядра в случае прямых мицелл.

Представим разность химических потенциалов  $\mu_1^\alpha(n) - \mu_1$  в виде [6,18,19]

$$\mu_1^\alpha(n) - \mu_1 = k_B T w_1 + k_B T \ln(c_{in}/c_1), \quad (8)$$

где  $w_1$  – работа переноса (через плоскую поверхность) из раствора ПАВ в объемную, соответствующую ядру мицеллы, фазу той части отдельной молекулы ПАВ, которая будет образовывать это ядро. В случае прямой мицеллы речь идёт о содержащем  $n_c$  неполярных углеводородных групп гидрофобном

хвосте молекулы ПАВ. В случае обратной мицеллы имеем в виду полярные группы головной части молекулы ПАВ. Величину  $c_{1n}$  прокомментируем чуть ниже.

Для прямой мицеллы работа  $w_1$  включает при  $n_c \gg 1$  так называемый гидрофобный вклад

$$w_h = -k_B T B n_c, \quad (9)$$

где  $B$  – положительная (что и означает гидрофобность углеводородных групп) безразмерная величина, зависящая только от температуры. Для обратной мицеллы аналогичный вклад должен возникать вследствие электростатических взаимодействий связанных зарядов, входящих в состав полярных групп. Обозначим этот вклад как  $w_{el}$ :

$$w_{el} = -k_B T B_{el}, \quad (10)$$

где  $B_{el}$  – положительная безразмерная величина, зависящая не только от температуры, но и от числа агрегации  $n$ . Как показали численные оценки для решеточной модели «сухой» обратной мицеллы в [35] и молекулярно-динамическое моделирование обратных мицелл  $C_{12}E_4$  в гептане в [30],  $B_{el} \gg 1$  и имеет тенденцию выхода на постоянное значение при  $n \gg 1$ .

Следует теперь учесть положительный вклад в разность  $\mu_1^\alpha(n) - \mu_1$ , который возникает из-за того, что образующая корону часть молекулы ПАВ должна быть на поверхности ядра мицеллы, доступная площадь которой ограничена при заданном числе агрегации  $n$  как  $A(n) - n a_0$ , где  $a_0$  – площадь сечения той части молекулы ПАВ, которая образует корону. Появление такого вклада в свободной энергии мицеллы ранее подробно обсуждалось в [1,2]. Здесь же поступим следующим образом. Без учета привязки к поверхности и эффекта исключенной площади в приближении однородности фазы ядра мицеллы можно записать  $k_B T \ln(c_{1n}/c_1)$  как

$$k_B T \ln \frac{c_{1n}}{c_1} \simeq k_B T \ln \frac{c^\alpha}{c_1}, \quad (11)$$

где

$$c^\alpha = n/V(n) \quad (12)$$

– равновесная объёмная концентрация в фазе ядра мицеллы в объеме ядра  $V(n)$ . Учтём теперь, что вместо  $V(n)$  под знаком логарифма должна присут-

ствовать величина  $V(n) \frac{A(n) - na_0}{A(n)}$ , т.е.

$$k_B T \ln \frac{c_{1n}}{c_1} = k_B T \ln \frac{c^\alpha}{c_1} \frac{A(n)}{A(n) - na_0} = k_B T \left[ \ln \frac{c^\alpha}{c_1} - \ln \left( 1 - \frac{na_0}{A(n)} \right) \right]. \quad (13)$$

Второе слагаемое в квадратных скобках в правой части (13) положительно и требует выполнения неравенства  $na_0/A < 1$ .

Далее будем нижним индексом  $d$  помечать величины, относящиеся к прямым мицеллам, и нижним индексом  $re$  – величины, относящиеся к обратным мицеллам. Подставляя (9), (10) и (13) в (8), получаем

$$\mu_1^\alpha(n) - \mu_1|_d = k_B T \left[ -Bn_c - \ln \left( 1 - \frac{na_{0d}}{A(n)} \right) + \ln \frac{c_d^\alpha}{c_1} \right] \quad (14)$$

для прямых мицелл и

$$\mu_1^\alpha(n) - \mu_1|_{re} = k_B T \left[ -B_{el} + \ln \frac{c_{re}^\alpha}{c_1} - \ln \left( 1 - \frac{na_{0re}}{A(n)} \right) \right] \quad (15)$$

– для обратных мицелл.

## 2. РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ВКЛАДЫ

Помимо  $w_h$  или  $w_{el}$  в работу переноса следует включить вклады, связанные с конформацией молекул ПАВ при переносе в мицеллу [1-5]. Обсудим ниже эти вклады подробнее. Конформационный вклад в свободную энергию мицеллы определяется уменьшением числа доступных состояний молекулы ПАВ, обладающей протяженными головной и хвостовой частями, при включении её в мицеллу – уменьшением энтропии из-за влияния соседних молекул. Такое ограничение числа состояний имеет разную природу для короны мицеллы и ее ядра, поэтому можно говорить о сумме соответствующих конформационных вкладов в работу образования мицеллы. Для обратных мицелл углеводородные хвосты, образующие корону мицеллы, как мы наблюдали в молекулярно-динамическом моделировании для молекул  $C_{12}E_4$  в гептане [30], двигаются относительно свободно.

Как изображено на рис.1, по сравнению со случаем идеальной свободной цепи движение некоторого выбранного хвоста ограничивается эффективной силой  $\vec{f}$ , действующей со стороны ближайших соседних хвостов. Ось  $x$  будем считать направленной по

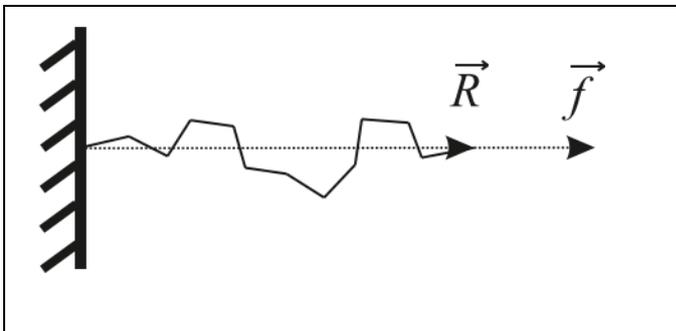


Рис.1. Конфигурация отдельного хвоста в короне обратной мицеллы

нормали к поверхности мицеллы также, как и силу  $\vec{f}$ .

При заданном расстоянии между концами цепи  $\vec{R}$  число возможных конформаций  $W(\vec{R})$  определяет энтропию  $S_{conf}(\vec{R})$  соотношением Больцмана

$$S_{conf}(\vec{R}) = k_B \ln W(\vec{R}), \quad (16)$$

Очевидно,  $W(\vec{R}) = CP(\vec{R})$ , где  $P(\vec{R})$  – плотность вероятности того, что конец цепи имеет координату  $\vec{R}$ ,  $C$  – коэффициент пропорциональности. Таким образом,

$$S_{conf}(\vec{R}) = k_B \ln P(\vec{R}) + k_B \ln C. \quad (17)$$

В гауссовом приближении [26]

$$P(\vec{R}) = (2\pi l_{sg} l / 3)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2l_{sg} l}\right), \quad (18)$$

где  $l$  – длина всей цепи,  $l_{sg}$  – эффективная длина сегмента цепи. Тогда

$$S_{conf}(\vec{R}) = -\frac{3k_B R^2}{2l_{sg} l} + const. \quad (19)$$

Усреднение этого выражения для свободной идеальной цепи производится с помощью вытекающих из (21) соотношений

$$\langle R_{x0}^2 \rangle = \langle R_{y0}^2 \rangle = \langle R_{z0}^2 \rangle = \frac{1}{3} l_{sg} l, \quad \langle R_0^2 \rangle = l_{sg} l. \quad (20)$$

Учет действия эффективной внешней силы проведем по Флори [36]. Пусть в результате действия внешней силы возникло «утолщение» мицеллярной короны в  $b$  раз:  $\langle R_x^2 \rangle = b^2 \langle R_{x0}^2 \rangle \equiv \frac{D^2}{3}$ , где введена эффективная толщина короны

$D$ , в терминах которой параметр растяжения  $b$  выражается в виде

$$b^2 = \frac{D^2}{\langle R_0^2 \rangle} = \frac{D^2}{l_{sg} l}. \quad (21)$$

Строго говоря, параметр растяжения  $b$  должен зависеть от числа агрегации  $n$ . Из условия несжимаемости мономера для составляющих  $x$  и  $y$  имеем [36]

$$\langle R_y^2 \rangle = \frac{1}{b} \langle R_{y0}^2 \rangle, \quad \langle R_z^2 \rangle = \frac{1}{b} \langle R_{z0}^2 \rangle. \quad (22)$$

Для усредненного изменения энтропии  $\langle \Delta S_{\text{conf}} \rangle$  под действием эффективной внешней силы получаем

$$\langle \Delta S_{\text{conf}} \rangle = \frac{-3k_{\text{B}}}{2l_{\text{sg}} l} \cdot \left[ (b^2 - 1) \langle R_{x0}^2 \rangle + \left( \frac{1}{b} - 1 \right) \langle R_{y0}^2 \rangle + \left( \frac{1}{b} - 1 \right) \langle R_{z0}^2 \rangle \right], \quad (23)$$

откуда, с учетом (20),

$$\langle \Delta S_{\text{conf}} \rangle = -\frac{1}{2} k_{\text{B}} \left[ b^2 + \frac{2}{b} - 3 \right]. \quad (24)$$

Таким образом, искомый конформационный вклад от короны мицеллы  $w_{\text{conf}}^{\text{cr}} = -T \langle \Delta S_{\text{conf}} \rangle$  в свободную энергию мицеллы в расчёте на одну молекулу ПАВ равен

$$w_{\text{conf}}^{\text{cr}} = \frac{1}{2} k_{\text{B}} T \left[ b^2 + \frac{2}{b} - 3 \right] \quad (25)$$

При расчете конформационного вклада от ядра прямой мицеллы в работах [37,5] была принята следующая модель. Головы молекул ПАВ считались закрепленными на поверхности ядра мицеллы с радиальной координатой  $R=0$  (в центре мицеллы  $R=r$ , где  $r$  – радиус ядра мицеллы), свободный конец цепочки находился внутри мицеллы при  $R=R_0$ . Цепочки рассматривались как непрерывные нити длиной  $l = l_{\text{sg}} N_{\text{sg}}$ , где  $N_{\text{sg}}$  – эффективное число сегментов. Форма цепочки описывалась функцией  $R(k)$ , где  $k$  – номер сегмента, а  $R(k)$  – его радиальное расстояние от поверхности мицеллы;  $0 \leq k \leq N_{\text{sg}}$ . По определению, на поверхности мицеллы  $R(0)=0$ , а для внутреннего конца цепи  $R(N_{\text{sg}}) = R_0$ . Локальное растяжение цепи в радиальном направлении характеризовалось функцией  $E(R_0, R) = dR/dk$  ( $0 < R_0 \leq r$ ), обратная величина,  $1/E(R_0, R) = dk/dR$ , определяла количество сегментов (от данной молекулы) на единицу длины в радиальном направлении.

Для получения конформационного вклада соотношение (19) применялось к каждому фрагменту углеводородного хвоста мономера внутри ядра мицеллы. Для фрагмента, концы которого разнесены на  $\Delta R$  и содержат  $\Delta k$  сегментов, формула (19) с заменами  $R \rightarrow \Delta R$ ,  $l \rightarrow l_{\text{sg}} \Delta k$  дает  $\Delta S_{\text{conf}} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{(\Delta R)^2}{\Delta k \cdot l_{\text{sg}}^2}$ , или, для бесконечно малого фрагмента,

$$dS_{\text{conf}} = -\frac{3}{2l_{\text{sg}}^2} \frac{dR}{dk} dR = -\frac{3}{2l_{\text{sg}}^2} E(R_0, R) dR. \quad (26)$$

Для усреднения этого выражения по различным цепочкам (различным молекулам ПАВ, входящим в мицеллу) вводилась величина  $G(R_0) dR_0$  – среднее число молекул, у которых хвосты лежат в интервале  $dR_0$ . Полный конформационный вклад в свободную энергию  $F_{\text{conf}}$  получался интегрированием выражения (26) с функцией  $G(R_0)$ :

$$\frac{F_{\text{conf}}}{k_{\text{B}} T} = \frac{3}{2l_{\text{sg}}^2} \int_0^r G(R_0) \left[ \int_0^{R_0} E(R_0, R) dR \right] dR_0. \quad (27)$$

Здесь интегрирование по  $R$  эквивалентно суммированию вкладов от всех сегментов данной молекулы, а интегрирование по  $R_0$  – суммированию по всем молекулам ПАВ. Функции  $G(R_0)$  и  $E(R_0, R)$  были найдены в [5] из условия максимальности полной энтропии при условии постоянства плотности сегментов внутри ядра мицеллы. В результате было получено следующее выражение для конформационного вклада в свободную энергию ядра мицеллы на одну молекулу

$$w_{\text{conf}}^{\text{nu}} = \frac{F_{\text{conf}}}{k_{\text{B}} T n} = \frac{3\pi^2 r^2(n)}{80 l_{\text{sg}} l}. \quad (28)$$

При постоянной плотности сегментов в ядре  $r(n) \sim n^{1/3}$ , поэтому  $w_{\text{conf}}^{\text{nu}} \sim n^{2/3}$ . Такая же зависимость конформационного вклада от числа агрегации имеет

место при отличной от сферической геометрии ядра [5]. В этом случае меняется лишь численный коэффициент в (28).

Число конформаций в ядре обратной мицеллы, по-видимому, значительно меньше, чем для прямых мицелл. Это связано с тем, что ядро прямых мицелл формируется в результате гидрофобного эффекта со стороны полярного растворителя, и число конформаций внутри ядра ограничивается объемом ядра при постоянной средней плотности сегментов. В случае же обратных мицелл ядро формируется за счет кулоновских взаимодействий внутри ядра, что резко уменьшает число допустимых конформаций. Это приводит к значительному уменьшению энтропии при переносе головной части мономера внутрь ядра. Однако эта величина не зависит от параметров мицеллы и лишь переопределяет постоянную составляющую в  $w_{\text{conf}}^{\text{nu}}$ , что приводит к линейному положительному вкладу в работу образования обратной мицеллы.

### 3. РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ МИЦЕЛЛЫ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЧАСТЕЙ МОЛЕКУЛЫ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЯДРА МИЦЕЛЛЫ

Ещё более точное, чем (14) или (15), представление для разности химических потенциалов  $\mu_1^\alpha(n) - \mu_1$  в (7) можно получить из уравнения состояния для системы жестких дисков с исключенной поверхностью. С этой целью возьмём двумерное уравнение состояния теории масштабируемых частиц [38,39], которое в наших обозначениях имеет вид

$$\Pi = \frac{k_B T \rho}{(1 - a_0 \rho)^2}, \quad (29)$$

где  $\rho \equiv n/A$  – поверхностная плотность полярных групп в случае прямой мицеллы или углеводородных хвостов в случае обратной мицеллы,  $\Pi$  – двумерное давление. Как известно, это уравнение является двумерным аналогом

известного уравнения Карнахана-Старлинга для жестких шаров. Как отмечалось в [39], уравнение (29), несмотря на его аналитическую простоту, хорошо применимо при всех плотностях  $n/A$ . Нас интересует вклад  $\Delta\mu_1^\alpha(\rho)$  в  $\mu_1^\alpha(n) - \mu_1$ , который возникает от разности давления  $\Pi$  и идеально-газового вклада  $k_B T n/A$ . Интегрируя соотношение Гиббса-Дюгема с учётом (29), находим

$$\Delta\mu_1^\alpha(\rho) = \int_0^\rho \frac{d[\Pi(\rho') - k_B T \rho']}{\rho'} = k_B T \left[ -\ln(1 - a_0 \rho) + \frac{(3 - 2a_0 \rho)a_0 \rho}{(1 - a_0 \rho)^2} \right]. \quad (30)$$

Подставляя (30) в (8), учитывая (9), (10), (25) (28) и (30), получаем

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha(n) - \mu_1|_d = k_B T & \left[ -Bn_c - \ln \left( 1 - \frac{na_{0d}}{A(n)} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{(3 - 2a_{0d} n/A(n))a_{0d} n/A(n)}{(1 - a_{0d} n/A(n))^2} + \frac{1}{2} \left( b_d^2 + \frac{2}{b_d} - 3 \right) + w_{\text{conf}}^{\text{nu}}(n) + \ln \frac{c_d^\alpha}{c_1} \right] \end{aligned} \quad (31)$$

для прямых мицелл и

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha(n) - \mu_1|_{\text{in}} = k_B T & \left[ -B_{\text{el}} - \ln \left( 1 - \frac{na_{0\text{in}}}{A(n)} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{(3 - 2a_{0\text{in}} n/A(n))a_{0\text{in}} n/A(n)}{(1 - a_{0\text{in}} n/A(n))^2} + \frac{1}{2} \left( b_{\text{in}}^2 + \frac{2}{b_{\text{in}}} - 3 \right) + \ln \frac{c_{\text{in}}^\alpha}{c_1} \right] \end{aligned} \quad (32)$$

– для обратных мицелл. Обращаем внимание, что вторые слагаемые в квадратных скобках в (14), (15) и (31), (32) совпадают. Заметим, что можно использовать и более точные, чем (29), двумерные уравнения состояния [40-42].

В итоге, с учётом (7) и (31), (32) приходим к следующим выражениям для работы  $W_d$  образования прямой и работы  $W_{\text{in}}$  образования обратной мицеллы произвольной формы

$$W_d = n \left[ -Bn_C - \ln \left( 1 - \frac{na_{0d}}{A(n)} \right) + \frac{(3 - 2a_{0d} n/A(n)) a_{0d} n/A(n)}{(1 - a_{0d} n/A(n))^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( b_d^2 + \frac{2}{b_d} - 3 \right) + w_{\text{conf}}^{\text{nu}}(n) + \ln \frac{c_d^\alpha}{c_1} \right] + \frac{\gamma_d}{k_B T} A(n) + \frac{W_{\text{dl}}(n)}{k_B T}, \quad (33)$$

$$W_{\text{in}} = n \left[ -B_{el} - \ln \left( 1 - \frac{na_{0\text{in}}}{A(n)} \right) + \frac{(3 - 2a_{0\text{in}} n/A(n)) a_{0\text{in}} n/A(n)}{(1 - a_{0\text{in}} n/A(n))^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( b_{\text{in}}^2 + \frac{2}{b_{\text{in}}} - 3 \right) + \ln \frac{c_{\text{in}}^\alpha}{c_1} \right] + \frac{\gamma_{\text{in}}}{k_B T} A(n). \quad (34)$$

В случае сферической мицеллы радиус ядра мицеллы в капельной модели связан с числом агрегации  $n$  как [6,18,19]

$$r = \lambda n^{1/3}. \quad (35)$$

Для прямой мицеллы

$$\lambda_d \equiv \left[ \frac{3\nu(n_C + 1)}{4\pi} \right]^{1/3}, \quad (36)$$

где  $\nu$  – объём метиленовой группы  $\text{CH}_2$ . Для обратной мицеллы

$$\lambda_{\text{in}} \equiv \left[ \frac{3\nu_p}{4\pi} \right]^{1/3}, \quad (37)$$

где  $\nu_p$  – объём полярной части молекулы ПАВ. Площадь ядра  $A(n) = 4\pi r^2$  и, соответственно,

$$A_d(n) = 4\pi \lambda_d^2 n^{2/3}, \quad (38)$$

$$A_{\text{in}}(n) = 4\pi \lambda_{\text{in}}^2 n^{2/3}. \quad (39)$$

Если в  $W_{\text{dl}}$  для прямых мицелл учитывать вклад диполей полярных голов молекул ПАВ, то имеем [6,18,19]

$$W_{dl} = \frac{\delta(ze)^2 n^{4/3}}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon\lambda_d^2}, \quad (40)$$

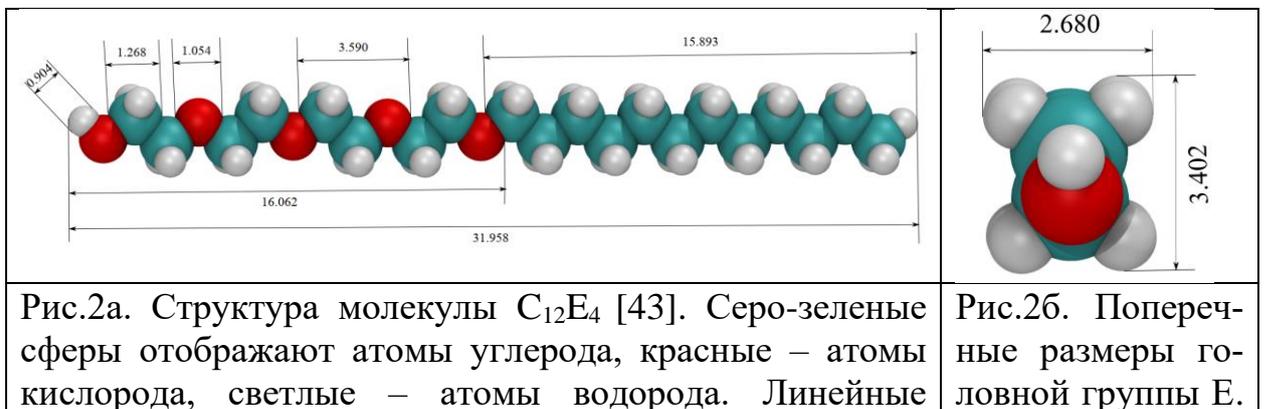
где  $ze$  – электрический заряд в диполе отдельной гидрофильной части молекулы ПАВ ( $e$  – элементарный заряд),  $\delta$  – длина диполя гидрофильной части, т.е. толщина конденсатора,  $\varepsilon$  – эффективная диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится конденсатор,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная.

С учетом (35)-(40), перепишем выражения (33) и (34) для  $W_d$  и  $W_{re}$  в случае сферических мицелл в виде

$$W_d = n \left[ -Bn_c - \ln \left( 1 - \frac{a_{0d}n^{1/3}}{\lambda_d^2} \right) + \frac{(3 - 2a_{0d}n^{1/3}/\lambda_d^2)a_{0d}n^{1/3}/\lambda_d^2}{(1 - a_{0d}n^{1/3}/\lambda_d^2)^2} + \frac{3\pi^2\lambda_d^2n^{2/3}}{80l_{sg}l} + \frac{1}{2} \left( b_d^2 + \frac{2}{b_d} - 3 \right) + \ln \frac{c_d^\alpha}{c_1} \right] + \frac{\gamma_d\lambda_d^2n^{2/3}}{k_B T} + \frac{\delta(ze)^2 n^{4/3}}{8\pi k_B T \varepsilon_0 \varepsilon \lambda_d^2}, \quad (41)$$

$$W_{in} = n \left[ -B_{el} - \ln \left( 1 - \frac{a_{0in}n^{1/3}}{\lambda_{in}^2} \right) + \frac{(3 - 2a_{0in}n^{1/3}/\lambda_{in}^2)a_{0in}n^{1/3}/\lambda_{in}^2}{(1 - a_{0in}n^{1/3}/\lambda_{in}^2)^2} + \frac{1}{2} \left( b_{in}^2 + \frac{2}{b_{in}} - 3 \right) + \ln \frac{c_{in}^\alpha}{c_1} \right] + \frac{\gamma_{in}\lambda_{in}^2n^{2/3}}{k_B T}. \quad (42)$$

#### 4. ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ



размеры указаны в ангстремах. Размеры атомов и атомных групп, входящих в молекулу $C_{12}E_4$ , были получены путем анализа структуры молекулы в программе Avogadro v.1.2.0 [44].	Линейные размеры указаны в ангстремах.
---	--

Для численных оценок в качестве молекулы ПАВ возьмем молекулу  $C_{12}E_4$ , в качестве полярного растворителя – воду, в качестве неполярного растворителя – гептан. На рис.2а и 2б изображена молекула  $C_{12}E_4$  и указаны её характерные размеры. Заметим, что длина ее углеводородного хвоста согласно [2] равна  $l = l(CH_3) + 11 \cdot l(CH_2) = 1.67$  нм, где  $l(CH_3) = 0.280$  нм,  $l(CH_2) = 0.1265$  нм. Видим, что данные [2] и [44] несколько различаются. Поперечные размеры двух групп  $CH_2$  совпадают с поперечными размерами группы E на рис.2б.

Возьмём следующие значения параметров системы и учтём (36), (37):

$$\begin{aligned}
T = 293\text{К}, \nu = 26.9 \times 10^{-30} \text{ м}^3 [2], \nu_p = 63 \times 4 \times 10^{-30} = 252 \times 10^{-30} \text{ м}^3 [2], B = 1.4 \\
[2], B_{el} = 20 [30], n_c = 12, \lambda_d = 4.4 \times 10^{-10} \text{ м}, \lambda_{in} = 3.9 \times 10^{-10} \text{ м}, \gamma_d = 40 \\
\text{мН/м} [5], \gamma_{in} = 30 \text{ мН/м}, a_{od} = 21 \times 10^{-20} \text{ м}^2 [2], a_{oin} = 21 \times 10^{-20} \text{ м}^2 [2], \\
z = 1, \varepsilon = 40, \delta = 3 \times 10^{-10} \text{ м}.
\end{aligned} \tag{43}$$

Для эффективной длины гидрофобного сегмента примем значение  $l_{sg} = 0.46$  [45]. Тогда эффективное число сегментов  $N_{sg} = l/l_{sg} \approx 4$ . Максимальное значение  $D_{max} = l$ , поэтому согласно (21)  $b_{max}^2 = N_{sg} \approx 4$ , откуда  $b_{max} \approx 2$  и из (25) находим

$$w_{conf}^{cr} / k_B T = \frac{1}{2} \left( b_{in}^2 + \frac{2}{b_{in}} - 3 \right) \leq 1. \tag{44}$$

На рис.3а показана зависимость работы  $W_d(n, c_1)$  образования прямой мицеллы в водном растворе от равновесной концентрации  $c_1$  мономеров ПАВ в

растворе и числа агрегации  $n$ . Расчет был сделан по формуле (41) с учётом (43), где мы положили  $n = n - 1$ , чтобы обеспечить  $W_d(n = 1) = 0$ .

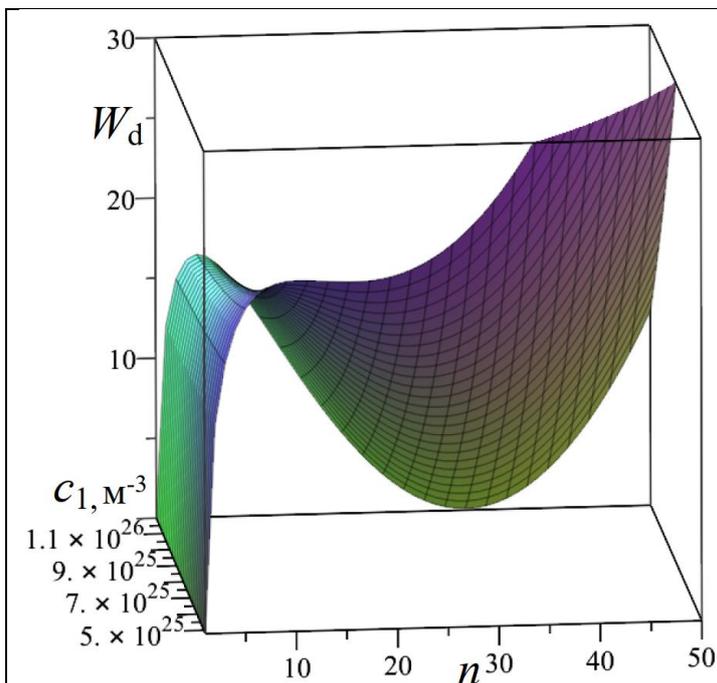


Рис.3а. Работа  $W_d(n, c_1)$  образования сферической прямой мицеллы как функция равновесной концентрации  $c_1$  мономеров ПАВ в водном растворе и числа агрегации  $n$ .

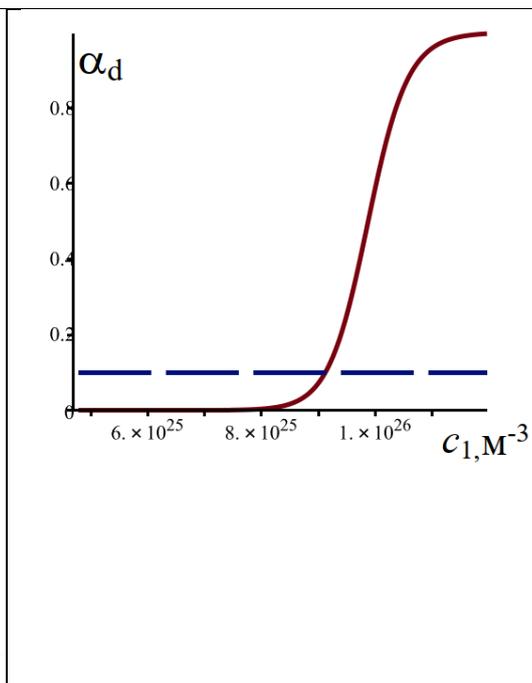


Рис.3б. Степень мицеллизации  $\alpha_d(c_1)$  в водном растворе ПАВ как функция равновесной концентрации  $c_1$  мономеров ПАВ.

На рис.3б изображена степень мицеллизации  $\alpha_d(c_1)$  молекул ПАВ в прямых мицеллах в водном растворе ПАВ, рассчитанная по формулам (5) и (41). На рис.3б горизонтальной линией показано значение степени мицеллизации  $\alpha_{\text{ККМ}} = 0.1$ , при котором достигается ККМ в водном растворе.

Из рис.3а следует, что при выбранных значениях параметров работа  $W_d(n, c_1)$  агрегации прямой мицеллы как функция числа агрегации  $n$  имеет точку перегиба, отвечающую корню уравнения  $\partial^2 W_d(n, c_1) / \partial n^2 = 0$ . Именно наличие точки перегиба приводит с ростом концентрации мономеров ПАВ  $c_1$  к появлению максимума работы  $W_d(n, c_1)$  левее и минимума работы  $W_d(n, c_1)$

правее точки перегиба на рис.3а. Числа агрегации для максимума и минимума работы агрегации отвечают корням уравнения (6) с учётом выражения (41). С ростом концентрации  $c_1$  высота максимума работы агрегации медленно убывает, а сам максимум сдвигается в сторону меньших чисел агрегации. При этом минимум работы агрегации сдвигается в сторону больших чисел агрегации, а его глубина быстро растёт. Накопление числа агрегатов в области минимума работы агрегации  $W_d(n, c_1)$  (потенциальной ямы для образования прямых мицелл) с увеличением  $c_1$  приводит к достижению ККМ и быстрому росту степени мицеллизации при  $c_1 > c_{1|_{\text{ККМ}}}$  на рис.3б. Результаты расчета очень чувствительны к выбору параметров  $\nu, a_{0d}$  и учёту или отбрасыванию вклада  $W_{dl}$ . Учёт конформационных вкладов слабо влияет на положение точки перегиба, но заметно изменяет значение ККМ.

На рис.4а показана зависимость работы  $W_{in}(n, c_1)$  образования обратной мицеллы в гептане от равновесной концентрации  $c_1$  мономеров ПАВ в растворе и числа агрегации  $n$ . Расчет был сделан по формуле (42) с учётом (43) и (44). Мы положили  $n = n - 1$  в (42), чтобы обеспечить  $W_{in}(n = 1) = 0$ . На рис.4б изображена степень мицеллизации  $\alpha_{in}(c_1)$  молекул ПАВ в прямых мицеллах в водном растворе ПАВ, рассчитанная по формулам (5) и (42). На рис.4б горизонтальной линией показано значение степени мицеллизации  $\alpha_{\text{ККМ}} = 0.1$ , при котором достигается ККМ в гептане.

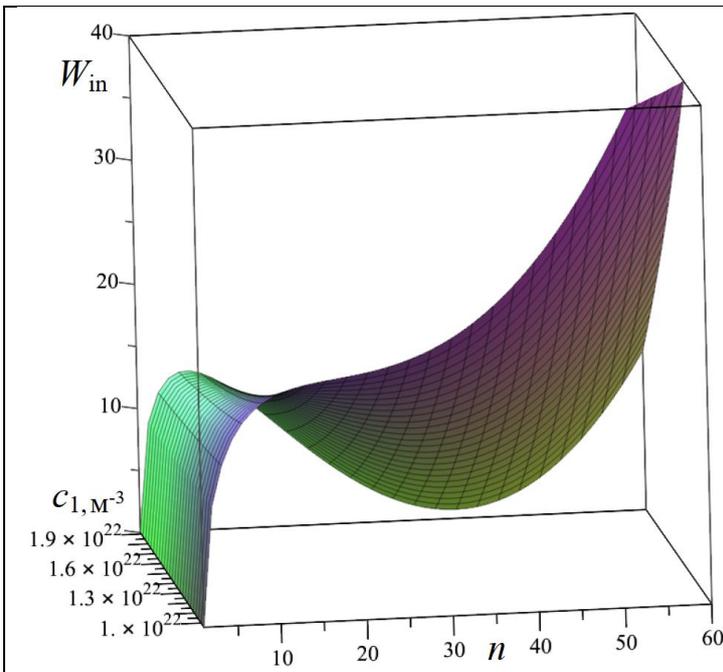


Рис.4а. Работа  $W_{in}(n, c_1)$  образования сферической обратной мицеллы как функция равновесной концентрации  $c_1$  мономеров ПАВ в гептане и числа агрегации  $n$ .

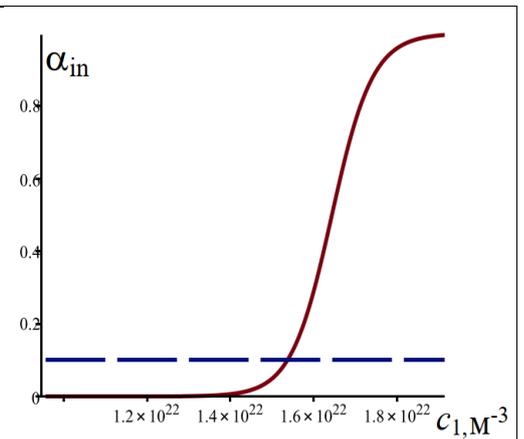


Рис.4б. Степень мицеллизации  $\alpha_{in}(c_1)$  в растворе ПАВ в гептане как функция равновесной концентрации  $c_1$  мономеров ПАВ.

Из рис.4а видим, что при выбранных значениях параметров работа  $W_{in}(n, c_1)$  агрегации сухой обратной мицеллы как функция числа агрегации  $n$  так же, как и работа  $W_d(n, c_1)$ , имеет точку перегиба, отвечающую в данном случае корню уравнения  $\partial^2 W_{in}(n, c_1) / \partial n^2 = 0$ . Соответственно, с ростом концентрации мономеров ПАВ  $c_1$  в неполярном растворителе появляется максимум работы  $W_{in}(n, c_1)$  левее и минимум работы  $W_{in}(n, c_1)$  правее точки перегиба на рис.4а. Числа агрегации для максимума и минимума работы агрегации  $W_{in}(n, c_1)$  отвечают корням уравнения (6) с учётом выражения (42). С ростом концентрации  $c_1$  высота максимума работы агрегации  $W_{in}(n, c_1)$  медленно убывает, а сам максимум сдвигается в сторону меньших чисел агрегации. При этом минимум работы агрегации  $W_{in}(n, c_1)$  сдвигается в сторону больших

чисел агрегации, а его глубина быстро растёт. Как следствие накопления числа обратных мицелл в области минимума работы  $W_{in}(n, c_1)$  (потенциальной ямы для образования обратных мицелл), на рис.4б закономерно возникает ККМ для сухих обратных мицелл. При  $c_1 > c_{1|ККМ}$  степень мицеллизации на рис.4б демонстрирует характерный быстрый рост. Результаты расчета очень чувствительны к выбору параметров  $a_{0in}$  и  $v_p$ . Учёт конформационного вклада слабо влияет на положение точки перегиба, но значительно влияет на значение ККМ в случае обратных мицелл.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном сообщении обоснованы новые выражения для зависимости работы агрегации прямых и обратных мицелл, определяемые формулами (33), (34) и (41), (42). Показано, что важную роль в стабилизации как прямых, так и обратных мицелл играет уравнение состояния молекулярных групп на поверхности ядра мицеллы. Учтённые вклады в работу агрегации позволяют объяснить механизм агрегации ПАВ в неполярном растворителе в отсутствие воды, позволяют убедиться в существовании ККМ и оценить средние числа агрегации сухих обратных мицелл при разных брутто-концентрациях ПАВ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00641\_a).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blankschtein D., Thurston G.M., Benedek G.B.*//J. Chem. Phys. 1986. V.85. P. 7268.
2. *Nagarajan R., Ruckenstein E.*// Langmuir. 1991. V.7. P. 2934.
3. *Nagarajan R.*// Structure-Performance Relationships in Surfactants. Ed. by K. Esumi and M. Ueno. V.112 of Surfactant Science. P. 1. Boca Raton: CRC Press, 2003.
4. *Nagarajan R.*// Surfactant Science and Technology. Retrospects and Prospects. Ed. by L.S. Romsted. P. 4. Boca Raton: CRC Press, 2014.
5. *Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P., Pelan E.G.*// Adv. Colloid Interface Sci. 2018.V. 256. P. 1.
6. *Русанов А.И., Щёкин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. 2-е изд. СПб.: Лань, 2016.
7. *Shchekin A.K., Kuni F.M., Grinin A.P., Rusanov A.I.*// Nucleation Theory and application. J.W.P. Schmelzer, editor. Ch. 9. P. 312. Wiley. New York, 2005.
8. *Куни Ф.М., Русанов А.И., Щёкин А.К., Гринин А.П.*// Журнал физической химии. 2005. Т. 79. N 6. С.967-990.
9. *Shchekin A.K., Babintsev I.A., Adzhemyan L.Ts.*// Journal of Chemical Physics. 2016. V. 145. n. 174105.
10. *Eroshkin Yu.A., Adzhemyan L.Ts., Shchekin A.K.*// Colloid Journal. 2020. V. 82. No. 5. P. 513–521.
11. *Adzhemyan L.Ts., Eroshkin Yu.A., Shchekin A.K.*// Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2021. V.572. n.125912.
12. *Щёкин А.К., Аджемян Л.Ц., Бабинцев И.А., Волков Н.А.*// Коллоид. журн. 2018. Т. 80. N 2. С.115-149.
13. *Nagarajan R., Ruckenstein E.*// J. Coll. and Int. Sci. 1977. V. 60. N.2. P.221-231.
14. *Nagarajan R., Ruckenstein E.*// J. Coll. and Int. Sci. 1979. V. 71. N.3. P.580-603.

15. *Blankschtein D., Thurston G.M., Benedek G.B.*// Phys Rev. Lett. 1985. V. 54. n.9. P.955-958.
16. *Nagarajan R., Ruckenstein E.*// Equations of state for fluids and fluid mixtures. Ed. by J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, H. J. White. V.5 of Experimental Thermodynamics. P. 589. Amsterdam: Elsevier, 2000.
17. *Nagarajan R.*//New Horizons: Detergents for the New Millennium Conference Invited Papers. Fort Myers: American Oil Chemists Society and Consumer Specialty Products Association, 2001.
18. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Гринин А.П., Щёкин А.К.* // Коллоидный журнал. 2002. Т. 64. № 5. С. 670-680.
19. *Русанов А.И., Гринин А.П., Куни Ф.М., Щёкин А.К.*// Журн. общей химии. 2002. Т. 72. С. 651.
20. *Щёкин А.К., Волков Н.А., Кольцов И.Н., Третьяков Н.Ю., Волкова С.С., Турнаева Е.А.*// Коллоидный журнал. 2021.Т.83. № 4. С.484-495.
21. *Ruckenstein E., Nagarajan R.*// J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P.1349.
22. *Eicke, H.-F., Christen, H.*// Helv. Chim. Acta. 1978. V. 61. P.2258.
23. *Fathi H., Kelly J.P., Vasquez V.R., Graeve O.A.*// Langmuir. 2012. V. 28. P.9267.
24. *Chowdhary J., Ladanyi B.M.*// J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P.15029.
25. *Eskici G., Axelsen P.H.*// J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P.11337.
26. *Smith G.N., Brown P., Rogers S.E., Eastoe J.*// Langmuir. 2013. V. 29. P.3252.
27. *Bradley-Shaw J.L., Camp P.J., Dowding P.J., Lewtas K.*// J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. n.11. P.4321.
28. *Smith G.N., Brown P., James C., Rogers S.E., Eastoe J.*// Colloids Surf. A. 2016. V. 494. P.194.
29. *Urano R., Pantelopulos G.A., Straub J.E.*// J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. n.11. P.2546.
30. *Volkov N.A., Posysoev M.V., Adzhemyan L.Ts, Eroshkin Yu.A., Babintsev I.A., Shchekin A.K.*// J. Mol. Liq. 2022. submitted.
31. *Khoshnood A., Firoozabadi A.*// Langmuir. 2015. V. 31. n.22. P.5982.

32. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Часть 1. («Теоретическая физика», том V). 5-е изд. М.: Физматлит, 2005.
33. Русанов А.И., Куни Ф.М., Щекин А.К.// Коллоид. журн. 1987. Т.49. н.2. С.309.
34. Куни Ф.М., Гринин А.П., Щекин А.К., Русанов А.И. //Сб. статей "Вопросы физики формообразования и фазовых превращений". Калинин:1987. С.25-30.
35. Babintsev I.A., Adzhemyan L.Ts., Shchekin A.K.// Science SPbU – 2020. Materials of International Conference on natural and humanitarian sciences on 25 December of 2020. St Petersburg: Skifia-Print, 2021. P.439. ISBN 978-5-98620-509-0.
36. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1962.
37. Semenov A.N.// Sov. Phys. JETP. 1985. V.61. P.733.
38. Helfand E., Frisch H.L., Lebowitz J.L.// J. Chem. Phys. 1961. V.34. P. 1037-1042.
39. Santos A., Haro M.L., Yuste S.B.//J. Chem. Phys. 1995. V.103. P. 4622.
40. Русанов А.И.// Коллоид. журн. 2007. Т. 69. № 2. С. 149.
41. Mulero A., Galán C.A., Parra M.I., Cuadros F.// Theory and simulation of hard-sphere fluids and related systems. The Lecture Notes in Physics 753. Ed. by A. Mulero. Ch.3. P. 37. Berlin: Springer, 2008.
42. Николаев П.Н.// Ученые записки физического факультета Московского университета. 2018. № 5. н. 1850101.
43. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.71267.html>
44. Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R.// Journal of Cheminformatics. 2012. V. 4. n.1. P.17.
45. Dill K.A., Flory P.J. //Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1980. V.77. P. 3115.