

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

УДК 539.192

Оригинальная статья

К ОЦЕНКЕ ПЛОЩАДИ, ПРИХОДЯЩЕЙСЯ НА МОЛЕКУЛУ ПАВ В 2D-МОНОСЛОЕ, ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ЖИДКО-РАСТЯНУТОЙ К ЖИДКО-КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ

Е.С. Карташинская^{1,2}

¹ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
83114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

²ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»
83001, Украина, Донецк, ул. Артема, 58
elenafofina-ne@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.196

Аннотация: Предложен метод оценки площади A_c , приходящейся на молекулу монослоя ПАВ, вначале перехода от жидко-растянутой к жидко-конденсированной фазе на основе двух теоретических моделей. Термодинамическая модель поведения дифильных монослоев с учетом неидеальности энтропии смешения позволяет оценить величину энергий Гиббса кластеризации ПАВ на основе П-А-изотерм, полученных при различных температурах. С другой стороны квантово-химический подход также дает возможность рассчитать данный термодинамический параметр и оценить структурные особенности получаемых монослоев. Величины энергий Гиббса кластеризации малых ассоциатов ПАВ и геометрических параметров элементарных ячеек монослоев были рассчитаны ранее с помощью квантово-химического полуэмпирического метода RM3 для восьми классов дифильных соединений: насыщенные и этоксилированные спирты, насыщенные и цис-моноеновые карбоновые кислоты, α -гидрокси- и α -аминокислоты, N -ацилпроизводные аланина и диалкилзамещенные меламина. Эти параметры были использованы в термодинамической модели с учетом неидеальности энтропии смешения для расчета величин A_c . Оцененные значения A_c адекватно отражают экспериментальную температурную зависимость для рассматриваемого фазового перехода: с ростом температуры площадь, приходящаяся на молекулу ПАВ фиксированной длины цепи, уменьшается, и, наоборот, с ростом длины цепи ПАВ при фиксированной температуре величина A_c увеличивается. Это позволяет использовать предложенный подход в прогностических целях.

Ключевые слова: дифильный монослой, энергия Гиббса кластеризации, элементарная ячейка, фазовый переход, термодинамическая модель.

1. Введение

Большое число исследований было посвящено описанию процесса агрегирования молекул ПАВ в монослой. Устоявшимся является выделение газообразных, жидких и конденсированных фаз в монослой при анализе зависимостей поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу ПАВ (П-А-изотермы) [1]. Со временем эта классификация расширилась за счет детального описания отдельных состояний пленок. Особенно дискуссионной в литературе оказалась тематика интерпретации области плато на П-А-изотермах ПАВ,

соответствующей переходу от жидко-растянутой к жидко-конденсированной фазе. Процесс образования дифильного монослоя можно рассматривать как конкуренцию двух тенденций: уплотнение монослоя в результате $CH \cdots HC$ -взаимодействий между углеводородными цепями и разрыхление за счет взаимодействия полярных групп с водой и между собой.

Эта мысль была развита научной группой Высоцкого, предложившей и успешно апробировавшей квантово-химическую модель для оценки термодинамических параметров кластеризации ПАВ [2]. Полученные в рамках этой модели расчетные значения термодинамических параметров кластеризации качественно согласуются с результатами другой теории, которая была развита Файнерманом и основана на использовании уравнения Вольмера для фазового перехода газообразный монослой – жидко-растянутый монослой [3]. Учет неидеальности энтропии смешения мономеров и кластеров в области перехода от растянутой к конденсированной фазе позволяет описывать эту область П-А изотермы [4]. Расчет энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер, в данной теории связан с такими параметрами, как A_c – площадь, приходящаяся на молекулу и соответствующая началу фазового перехода на экспериментально полученной П-А изотерме, а также $\omega_{(cl)}$ – площадь, приходящаяся на молекулу ПАВ в кластере, значение которой задается исходя из наилучшего согласия с данной изотермой.

В этой связи было бы интересно решить обратную задачу: по имеющимся значениям энергии Гиббса кластеризации ($\Delta G^{cl} / m$) и $\omega_{(cl)}$, полученным в результате квантово-химических расчетов, оценить величину площади, приходящейся на молекулу мономера при начале фазового перехода в монослой. Это составило цель данной работы: оценить величину A_c из термодинамической модели Файнермана на основе рассчитанных в полуэмпирическом квантово-химическом методе РМЗ величин $\Delta G^{cl} / m$ и $\omega_{(cl)}$.

2. Теоретические модели

2.1. Термодинамическая модель с учетом неидеальности энтропии смешения

Данная теория была подробно описана в работе [4], поэтому здесь приведены лишь ее основные позиции. Уравнение состояния монослоя при жидко-растянутом - жидко-конденсированном (ЖР-ЖК) фазовом переходе с учетом вклада неидеальности энтропии смешения для мономеров и кластеров можно представить в виде [3]:

$$\Pi = \frac{1}{m} \cdot \frac{kT\alpha\beta}{A - \omega[1 + \varepsilon(\alpha\beta - 1)]} - \frac{kT}{A}(1 - \alpha\beta) - \Pi_{coh}, \quad (1)$$

где k – константа Больцмана, T – температура, ω – парциальная молекулярная площадь мономера, A – площадь, приходящаяся на молекулу, Π_{coh} – когезионное давление, которое учитывает межмолекулярное взаимодействие, m – число молекул ПАВ в ассоциате, параметр α выражает зависимость агрегационной постоянной от поверхностного давления, β – доля монослоя, свободного от агрегатов, $\varepsilon = 1 - \omega_{(cl)} / \omega$, $\omega_{(cl)}$ – площадь, приходящаяся на мономер в кластере. ε состоит из двух слагаемых $\varepsilon = \varepsilon_0 + \eta\Pi$: ε_0 – относительный скачок площади на молекулу при фазовом переходе, η – относительная $2D$ -сжимаемость конденсированного монослоя. Расчет термодинамических параметров кластеризации далее базируется на экспериментально полученных температурных зависимостях A_c и $\omega_{(cl)}$. Теоретические выкладки и обоснования этого подробно описаны в работе [5]. Согласно квазихимической модели $2D$ -агрегирования [6], можно получить выражение для A_c в процессе $2D$ -агрегации:

$$\Delta G^{cl} / m = RT \ln(\omega_{(cl)} / A_c). \quad (2)$$

Величины $\Delta G^{cl} / m$, полученные при различных температурах, позволяют рассчитать в дальнейшем энтальпию и энтропию кластеризации, используя уравнение Гиббса-Гельмгольца.

2.2. Квантово-химическая модель оценки термодинамических параметров кластеризации

Основные ключевые позиции данной модели были описаны ранее в серии работ, посвященных термодинамике пленкообразования ПАВ на поверхности вода/воздух (см., например, работу [2]). Согласно применяемой модели, выражение для энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера кластеров замещенных алканов, имеют линейный вид:

$$\Delta G^{cl} / m = V_i + U_i \cdot K_\alpha / m, \quad (3)$$

где значения коэффициентов V_i и U_i зависят от класса ПАВ, температуры и структуры кластера; K_α / m – число межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер кластера, которое зависит от длины углеводородной цепи замещенных алканов (n) и структурных особенностей кластеров. Полученные таким образом значения $\Delta G^{cl} / m$ позволяют оценить величину площади, приходящейся на молекулу ПАВ в ходе ЖР-ЖК фазового превращения. Расчетные значения $\Delta G^{cl} / m$ для ассоциатов ПАВ были оценены в программном пакете Морас2000 в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ. Было показано, что он позволяет с достаточной степенью точности прогнозировать пороговую длину цепи ПАВ, при которой возможно

образование твердо-кристаллических монослоев, а также оценить геометрические параметры элементарной ячейки получаемых пленок. Это позволяет использовать данный метод в данной работе несмотря на некоторые его ограничения [7].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные и термодинамические параметры ассоциатов ПАВ.

В данной работе мы рассматриваем восемь классов неионогенных ПАВ, структурные и термодинамические параметры кластеризации которых были оценены в рамках метода РМЗ: насыщенные и этоксилированные спирты, насыщенные и *цис*-моноеновые карбоновые кислоты, α -гидрокси- и α -аминокислоты, *N*-ацилпроизводные аланина и диалкилзамещенные меламина. Для отдельных представителей этих классов соединений имеются экспериментальные П-А-изотермы, полученные при различных температурах, позволяющих оценить термодинамику агрегации согласно модели Файнермана. Практически все из рассматриваемых классов ПАВ имеют косоугольную элементарную ячейку конденсированного монослоя за исключением ПАВ с минимальным размером гидрофильных групп: этоксилированные спирты с гексагональной структурой, а также насыщенные спирты и карбоновые кислоты, для которых образование монослоев с гексагональной и косоугольной элементарными ячейками практически изоэнергетично [8, 9].

Как правило, [9, 10] базовыми единицами при кластеризации ПАВ с гексагональной элементарной ячейкой монослоя являются преимущественно тримеры. В то время как в ЖР-ЖК фазовый переход при образовании косоугольного монослоя происходит на основе димеров ПАВ [11]. Рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу мономера в пленке, можно на основе расстояний между молекулами ПАВ в элементарной ячейке монослоя по формуле [12]:

$$\omega_{(cl)} = \pi \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{R_i}{2} \right)^2, \quad (4)$$

где R_i – расстояние между соседними молекулами в кластере: для косоугольной ячейки это две стороны параллелограмма и его диагональ, для гексагональной – длины сторон треугольника в базовом тримере ($N = 3$).

Рассчитанные значения $\omega_{(cl)}$ для рассматриваемых ПАВ приведены в Таблице 1. Отметим, что экспериментальные величины $\omega_{(cl)}$ для сравнения с расчетными были получены на основе имеющихся данных рентгеноструктурных исследований гидрофильных монослоев. Геометрические параметры элементарных ячеек монослоев позволяют

рассчитать величину $\omega_{(Cl)}$, пользуясь формулой (4). Полученные расчетные на основе метода РМЗ и экспериментальные значения площади, приходящейся на молекулу ПАВ в кластере, достаточно хорошо согласуются между собой. Имеющиеся расхождения в среднем составляют порядка $2,5 \text{ \AA}^2$, что соответствует не более, чем 15%, в частности для спиртов.

Таблица 1. Величины площадей, приходящаяся на молекулу ПАВ – A_c и $\omega_{(Cl)}$ и агрегационное число m .

Длина цепи	$A_c, \text{ \AA}^2$		$\omega_{(Cl)}, \text{ \AA}^2$		m	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
Спирты						
C14	31,3 (25°C) ^b 31,8 (40°C) ^a	40,2 (25°C) 35,6 (30°C)	14,60 (гекс.) 19,13 (косоуг.)	17,1 (гекс.) [15]	3 2	3,16 (20°C) 2,75 (25°C) [8]
C16	47,4 (25°C) ^b 28,6 (40°C) ^b	33,0 (40°C) 29,5 (45°C)			2	
Этоксированные спирты						
C14	38,5 (25°C)	54,3 (5°C)	14,60 (гекс.)	– (гекс.)	3	3 [16]
Карбоновые кислоты						
C14	26,6 (25°C) ^b 22,8 (25°C) ^b	30,0 (20°C)	14,60 (гекс.) 19,13(косоуг.)	19,8-20,2 (гекс.) [17]	3	2-3 [18]
C20	27,6 (25°C) ^a				2	
Цис-моноеновые карбоновые кислоты						
C19	29,9 (25°C)	30,0 (25°C) C22	23,23	23,4 (гекс.)	2	2 [20]
C20	26,0 (25°C)	25,0 (25°C) C24	(косоуг.)	[19]		
α-Гидроксикислоты						
C16	36,2 (25°C) ³	36,5 (30°C) 31,3 (35°C) 28,7 (45°C)	26.11 ¹ 25.36 ³ (косоуг.)	19,5-21,4 (косоуг.) для 9,11,12 OH- позиций [14] 20,8 (гекс.) для рацемич. 2-OH [21]	2	1,62 (30°C) 1,48 (35°C) 1,38 (45°C)
C18	29.4 (40°C) ¹	38,0 (36°C) 34,0 (41°C) 31,2 (44°C)				2,0 (36°C) 1,76 (41°C) 1,52 (44°C) [11]
α-Аминокислоты						
C13	32,7 (5°C) ³ 38,3 (5°C) ⁵	-	28,57 ¹ 29,05 ³ 31,09 ⁵ (косоуг.)	30,1 (косоуг.) [22]	2	-
C15	29,6 (25°C) ¹ 31,2 (25°C) ³ 35,3 (25°C) ⁵					
N-Ацилзамещенные аланина						
C16	34,9 (20°C)	52,0 (20°C)	30,63 (косоуг.)	31,2 (косоуг.) [23]	2	1,9-2,2 (20- 32°C) [24]
C18	37,2 (20°C) 32,6 (25°C)	40,0 (26°C) для C14				
Диалкилзамещенные меламина						
C10	55,1 (25°C)	49,8 (25°C)	51,24 (косоуг.)	20,6 (косоуг.) [25]	1	0,91(25°C) [26]

^a структура элементарной ячейки монослоя гексагональная;

^b структура элементарной ячейки монослоя косоугольная;
^{1,3,5} монослой построен на основе конформера 1, 3 или 5 соответственно.

Отметим, что для гексагональной упаковки монослоев спиртов и карбоновых кислот расчетная величина $\omega_{(cl)}$ оказалась ниже, чем площадь поперечного сечения углеводородной цепи ($\sim 16,8 \text{ \AA}^2$), что можно объяснить некоторым преувеличением в оценке энергии $CH \cdots HC$ -взаимодействий и, соответственно, занижением длины этой связи в методе РМЗ в среднем на $0,5 \text{ \AA}$ по сравнению с другими методами [13].

Следует оговориться, что в случае гидроксикислот имеющиеся экспериментальные данные касаются лишь соединений с OH -группой в 9, 11 и 12 позициях, в то время как для гидроксикислот со спиртовой группой во второй позиции таких данных нет. В работе [14] отмечено, что в случае α -позиции гидроксильной группы в молекуле карбоновой кислоты, обе функциональные группы – и карбоксильная, и гидроксильная – ведут себя как одна гидрофильная часть молекулы, что обуславливает некоторые структурные особенности образующихся монослоев. В данном случае можно с некоторой погрешностью ориентироваться на структурные параметры монослоев α -аминокислот, поскольку гидрофильная часть α -гидроксикислот лишь на 3% меньше по площади, чем α -аминокислот. Тогда можно предположить, что $\omega_{(cl)}$ для α -гидроксикислот будет практически такой же, как и для α -аминокислот.

Второй момент, который требует обсуждения – это дизамещенные меламина. Имеющиеся данные рентгеноструктурного анализа показывают, что молекулярная площадь для них равна порядка $19\text{--}20 \text{ \AA}^2$ [25], что практически совпадает с площадью поперечного сечения одной углеводородной цепи $20,62 \text{ \AA}^2$. Тогда для всей молекулы диалкилмеламина эту величину нужно, как минимум, удвоить без учета длины внутримолекулярных $CH \cdots HC$ -связей, реализующихся между алкильными цепями замещенного меламина. С учетом же этих внутримолекулярных связей площадь, приходящаяся на одну молекулу диалкилзамещенного меламина, возрастает еще примерно на половину площади поперечного сечения одной углеводородной цепи и составит около 50 \AA^2 . Величина $\omega_{(cl)}$ для этого класса ПАВ была нами рассчитана на основе тетрамера диалкилмеламина, оптимизированного в методе РМЗ.

Можно видеть, что с увеличением объема гидрофильной части ПАВ величина $\omega_{(cl)}$ растет. Причем в случае, когда для ПАВ возможно образование пленок с косоугольной и гексагональной элементарными ячейками, наименьшая площадь на молекулу приходится для последней структуры. Полученные значения $\omega_{(cl)}$ также согласуются с закономерностями геометрических параметров элементарных ячеек,

выявленными ранее [27]. Было показано, что увеличение линейных размеров гидрофильных частей дифильных молекул приводят к более наклонной ориентации молекул в конденсированном монослое за счет стерических затруднений ориентирования объемных функциональных групп друг напротив друга.

Таблица 2. Энергия Гиббса кластеризации, приходящаяся на один мономер малых ассоциатов ПАВ.

Длина цепи	$\Delta G^{Cl} / m$, кДж/моль			
	Тип базового кластера	Расчет без коррекции	Расчет с коррекцией	Эксперимент
Спирты				
C14	Тример 2	-4,05 (40°C)	-2,02 (40°C)	C13: -0,93 (25°C) [8]
	Димер, s	-2,44 (25°C)	-1,22 (25°C)	
C16	Димер, s	-4,50 (25°C)	-2,25 (25°C)	
		-2,10 (40°C)	-1,05 (40°C)	
Этоксированные спирты				
C14	Тример 1	-4,43 (5°C)	-2,21 (5°C)	-
Карбоновые кислоты				
C14	Тример 1	-2,98 (25°C)	-1,49 (25°C)	C13: -0,7; C14: -1,2; C15: -1,7; C16: -2,2 [8]
	Тример 2	-2,22 (25°C)	-1,11 (25°C)	
C20	Димер	-1,49 (25°C)	-0,74 (25°C)	
Цис-моноеновые карбоновые кислоты				
C19	Димер, p:	-1,25 (25°C)	-0,62 (25°C)	C22: -(0,75 – 1,5) (4-12°C); C24: -(1,1 – 2,0) (20-27°C) [20]
C20	Димер, p: Димер, s	-0,55 (25°C) -1,25 (25°C)	-0,27 (25°C) -0,62 (25°C)	
α -Гидроксикислоты				
C16	Димер 3, s	-1,77 (25°C)	-0,88 (25°C)	C16: -(0,53– 0,76) (30-40°C); C18: -(0,58–0,76) (36-44°C) [11]
C18	Димер 1, p	-0,62 (40°C)	-0,31 (40°C)	
α -Аминокислоты				
C13	Димер3, p	-0,55 (5°C)	-0,27 (5°C)	
	Димер5, p	-0,97 (5°C)	-0,48 (5°C)	
C15	Димер1, p	-0,17 (25°C)	-0,08 (25°C)	-
	Димер3, p	-0,63 (25°C)	-0,31 (25°C)	
	Димер5, p	-0,36 (25°C)	-0,18 (25°C)	
N-Ацилзамещенные аланина				
C16	Димер, p	-0,63 (20°C)	-0,31 (20°C)	C14: -(0,59– 0,99) (20-32°C) [24]
C18	Димер, s	-0,95 (20°C) -0,31 (25°C)	-0,47 (20°C) -0,15 (25°C)	
Диалкилзамещенные меламина				
C10	Монослой	-0,36 (25°C)	-0,18 (25°C)	-5,2 для C11 [26]

Рассчитанные методом РМЗ и оцененные из экспериментальных П-

A-изотерм величины $\Delta G^{Cl} / m$ для малых кластеров ПАВ приведены в Таблице 2. Следует отметить, что метод РМЗ преувеличивает энергию межмолекулярных $CH \cdots HC$ -взаимодействий [7]. Это приводит к тому, что энергия Гиббса кластеризации, приходящаяся на один мономер ассоциатов и пленок дифильных соединений, почти в два раза превышает соответствующую величину, оцененную на основе экспериментальных данных с использованием теоретической модели Файнермана, описанной в работе [3]. Кроме того, в работе, посвященной оценке величины pK_a монослоев карбоновых кислот, также было показано, что расчетные величины $\Delta G^{Cl} / m$, полученные методом РМЗ, должны быть уменьшены в два раза для получения адекватных значений pK_a , согласующихся с имеющимся экспериментом. В этой связи для расчетов A_c оцененные на основе квантово-химических расчетов величины $\Delta G^{Cl} / m$ были уменьшены вдвое и приведены в Таблице 2 в столбце «Расчет с коррекцией». Как можно видеть, практически для всех рассматриваемых классов дифильных соединений скорректированные величины $\Delta G^{Cl} / m$ хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными величинами за исключением диалкиламещенных меламина. Существующий эксперимент касается соединения с одиннадцатью углеродными атомами в цепи.

3.2. Анализ величин A_c для монослоев ПАВ

Полученные расчетные значения A_c сведены во вторую колонку Таблицы 1. Как можно видеть, расчетные данные согласуются с экспериментальными. Для алифатических спиртов наилучшее согласие данных характерно для случая, когда формирование пленки идет на основе димеров с образованием косоугольной структуры элементарной ячейки монослоя. Однако, если провести экстраполяцию данных A_c для тетрадеканола при температуре 40°C , то можно определить погрешность оценки A_c при образовании гексагональной структуры 2D-пленки. Она будет лишь на 7% хуже, чем для вышеописанной структуры косоугольного монослоя. Среди рассмотренных дифильных соединений наибольшая погрешность оценки A_c составила 30% для этоксилированных спиртов (C_nE_1) и *N*-ацилпроизводных аланина – 30%. По-видимому, это можно объяснить объемностью гидрофильной части молекулы *N*-ацилаланина и гибкостью молекул C_nE_1 , что приводит к большому количеству возможных конформаций, реализующихся в монослое и имеющих различную площадь покрытия поверхности, которые крайне трудно учесть при квантово-химическом моделировании.

Среди рассмотренных дифильных соединений нет экспериментальных данных для сравнения лишь для α -аминокислот. Однако, как уже было

сказано ранее, их гидрофильная часть занимает не намного большую площадь, чем α -гидроксикислот, а структура монослоев обоих классов ПАВ одинакова – косоугольная. В этой связи можно предположить, что и величины A_c для α -замещенных кислот будут практически одинаковыми, что можно видеть в Таблице 1.

Следует, конечно, заметить, что экспериментальные данные по A_c имеются лишь для некоторых представителей гомологического ряда рассматриваемых классов ПАВ. Поэтому полученные расчетные данные имеют прогностический характер. Однако они адекватно отражают экспериментальную тенденцию для ЖР-ЖК перехода: с ростом температуры площадь, приходящаяся на молекулу ПАВ фиксированной длины цепи, уменьшается, и наоборот, с ростом длины цепи ПАВ при фиксированной температуре величина A_c увеличивается. Это согласуется с «температурным эффектом» кластеризации, зафиксированным экспериментально и описанным нами на основе квантово-химических расчетов. Он заключается в том, что с удлинением углеводородной цепи ПАВ на два CH_2 -фрагмента эквивалентно понижению температуры протекания процесса кластеризации на 10–20 °С [28]. Известно, что повышение температуры ведет к более интенсивному тепловому движению молекул. Поэтому для осуществления фазового перехода в монослоях Ленгмюра потребуется большее сжатие и, соответственно, меньшая величина площади, приходящейся на молекулы ПАВ для их последующей ассоциации, которая в свою очередь обусловлена реализацией $CH \cdots HC$ -взаимодействий между алкильными заместителями гидрофобных частей ПАВ. И, наоборот, между более длинноцепочечными дифильными молекулами реализуется большее число $CH \cdots HC$ -взаимодействий, вносящих отрицательный вклад в энергию Гиббса кластеризации, что обеспечивает протекание кластеризации при более высокой температуре и, соответственно, большей величине A_c .

4. Заключение

В настоящей работе предложен подход к оценке площади, приходящейся на молекулу ПАВ в начале фазового перехода: ЖР-ЖК монослой. Этот подход базируется на использовании двух схем: квантово-химической модели определения термодинамических и структурных параметров кластеризации дифильных соединений, а также термодинамической модели поведения дифильных монослоев с учетом неидеальности энтропии смешения Файнермана. Величины энергии Гиббса кластеризации малых кластеров ПАВ, а также структурные параметры элементарных ячеек монослоев, рассчитанные в квантово-

химическом полуэмпирическом методе РМЗ, были использованы для оценки A_c с помощью модели Файнермана. Расчет показал, что величины $\omega_{(cl)}$ и A_c согласуются с имеющимися экспериментальными данными, а среднеквадратическая погрешность оценки A_c для рассматриваемых восьми классов ПАВ составила 18%. Повышение температуры приводит к уменьшению A_c для ПАВ с заданной длиной цепи, и, наоборот, с ростом длины цепи ПАВ при фиксированной температуре величина A_c увеличивается.

Библиографический список:

1. **Gaines, G.L., Jr.** Insoluble monolayers at liquid - gas interfaces / G.L. Gaines, Jr. – New-York: Interscience Publishers, 1966. – xiv, 386 p.
2. **Vysotsky, Yu.B.** Computational quantum chemistry applied to monolayer formation at gas/liquid interfaces / Yu.B. Vysotsky, E.S. Kartashynska, E.A. Belyaeva et al. In book: Computational methods for complex liquid-fluid interfaces: ed. by M. Karbaschi, R. Miller, M.T. Rahni. – Boca Raton: CRC Press, 2015. – Ch. 10. – P. 199-249. DOI: 10.1201/b19337.
3. **Fainerman, V.B.** Equations of state for Langmuir monolayers with two-dimensional phase transitions / V.B. Fainerman, D. Vollhardt // Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – V. 103. – I. 1. – P. 145-150. DOI: 10.1021/jp983109q.
4. **Fainerman, V.B.** Equation of state for the phase coexistence region of insoluble monolayers under consideration of the entropy nonideality / V.B. Fainerman, D. Vollhardt // Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – V. 112. – I. 5. – P. 1477-1481. DOI: 10.1021/jp077372f.
5. **Vollhardt, D.** Thermodynamic and textural characterization of DPPG phospholipid monolayers / D. Vollhardt, V.B. Fainerman, S. Siegel // Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104. – I. 17. – P. 4115-4121. DOI: 10.1021/jp992529s.
6. **Fainerman, V.B.** Equation of state for insoluble monolayers of aggregating amphiphilic molecules / V.B. Fainerman, D. Vollhardt, V. Melzer // Journal of Physical Chemistry. – 1996. – V. 100. – I. 38. – P. 15478-15482. DOI: 10.1021/jp960523m.
7. **Csonka, G.I.** The origin of the problems with the PM3 core repulsion function / G.I. Csonka, J.C. Ángyán // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 1997. – V. 393. – I. 1-3 – P. 31-38. DOI: 10.1016/S0166-1280(96)04872-5.
8. **Vysotsky, Yu.B.** Quantum chemical analysis of thermodynamics of the $2d$ cluster formation of odd n -alcohols at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, V.S. Bryantsev, V.B. Fainerman, D. Vollhardt // Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106. – I. 43. – P. 11285-11294. DOI: 10.1021/jp021352q.
9. **Fomina, E.S.** On hexagonal orientation of fatty alcohols in monolayers at the air/water interface: quantum-chemical approach / E.S. Fomina, Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – I. 8. – P. 4122-4130. DOI: 10.1021/jp409911a.
10. **Kartashynska, E.S.** Quantum-chemical analysis of hexagonal crystalline monolayers of ethoxylated nonionic surfactants at the air/water interface / E.S. Kartashynska, Y.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – V. 16. – I. 45. – P. 25129-25142. DOI: 10.1039/C4CP04081C.
11. **Fomina, E.S.** Quantum chemical analysis of the thermodynamics of $2D$ cluster formation of 2-hydroxycarboxylic acids at the air/water interface / E.S. Fomina, Yu.B. Vysotsky, D. Vollhardt, V.B. Fainerman, R. Miller // Soft Matter. – 2013. – V. 9. – I. 31. – P. 7601-7616. DOI: 10.1039/C3SM51094H.
12. **Ivanova, A.** Hydrophilic interactions between organic and water molecules as models for monolayers at the gas/water interface / A. Ivanova, A. Tadjer, N. Tyutyukov, B. Radoev // Journal of Physical Chemistry A. – 2005. – V. 109. – I. 8. – P. 1692-1702. DOI: 10.1021/jp044646f.
13. **Monteiro, N.K.V.** Hydrogen – hydrogen bonds in highly branched alkanes and in alkane complexes: a DFT, ab initio, QTAIM, and ELF study / N.K.V. Monteiro, C.L. Firme // Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – V. 118. – I. 9. – P. 1730-1740. DOI: 10.1021/jp500131z.
14. **Vollhardt, D.** Effect of hydroxyl group position and system parameters on the features of hydroxystearic acid monolayers / D. Vollhardt, S. Siegel, D.A. Cadenhead // Langmuir. – 2004. – V. 20. – I. 18. – P. 7670-7677.

DOI: 10.1021/la049345b.

15. **Majewski, J.** Uncompressed crystalline monolayers of alcohols $C_nH_{2n+1}OH$ ($n=13-31$) on water and their role as ice nucleators / J. Majewski, R. Popovitz-Biro, W. G. Bouwman et al // *Chemistry A European Journal*. – 1995. – V. 1. – I. 5. – P. 304-311. DOI: 10.1002/chem.19950010507.
16. **Karakashev, S.I.** Equilibrium adsorption of surfactants at the gas-liquid interface / S.I. Karakashev, A.V. Nguyen, J.D. Miller // In book: *Interfacial processes and molecular aggregation of surfactants. Advances in Polymer Science*. – V. 218; ed. by R. Narayanan. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. – P. 25-55. DOI: 10.1007/12_2008_161.
17. **Kjaer, K.** Synchrotron X-ray diffraction and reflection studies of arachidic acid monolayers at the air-water interface / K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, P. Tippman-Krayer, H. Moehwald // *Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – V. 93. – I. 8. – P. 3200-3206. DOI: 10.1021/j100345a063.
18. **Vysotsky, Yu.B.** Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2D cluster formation of n -carboxylic acids at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, D.V. Muratov, F.L. Boldyreva et al // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. – I. 10. – P. 4717-4730. DOI: 10.1021/jp055804l.
19. **Vollhardt, D.** Effect of unsaturation in fatty acids on the main characteristics of langmuir monolayers / D. Vollhardt // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – I. 18. – P. 6805-6812. DOI: 10.1021/jp0704822.
20. **Vysotsky, Yu.B.** Thermodynamics of the clusterization process of cis isomers of unsaturated fatty acids at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, D. Vollhardt, E.V. Aksenenko // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – V. 113. – I. 13. – P. 4347-4359. DOI: 10.1021/jp808834a.
21. **Wiedemann, G.** Disorder in Langmuir monolayers. 1. Disordered packing of alkyl chains / G. Wiedemann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, H. Möhwald // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – I. 22. – P. 6485-6492. DOI: 10.1021/la980188o.
22. **Weissbuch, I.** Separation of enantiomers and racemate formation in two-dimensions crystals at the water surface from racemic α -amino acid amphiphiles: design and structure / I. Weissbuch, M. Berfeld, W. Bouwman, et al // *Journal of American Chemical Society*. – 1997. – V. 119. – I. 5. – P. 933-942. DOI: 10.1021/ja9613926.
23. **Nandi, N.** Effect of molecular chirality on the morphology of biomimetic Langmuir monolayers / N. Nandi, D. Vollhardt // *Chemical Review*. – 2003. – V. 103. – I. 10. – P. 4033-4075. DOI: 10.1021/cr0006674.
24. **Kartashynska, E.S.** Quantum-chemical analysis of condensed monolayer phases of N-alkanoyl-substituted alanine at the air/water interface / E.S. Kartashynska, Yu.B. Vysotsky, V.B. Fainerman, D. Vollhardt // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2018. – V. 546. – P. 346-359. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.03.027.
25. **Vollhardt, D.** Thermodynamic and structural characterization of amphiphilic melamine-type monolayers / D. Vollhardt, V. B. Fainerman, F. Liu // *Journal of Physical Chemistry*. – 2005. – V. 109. – I. 23. – P. 11706-11711. DOI: 10.1021/jp050796u.
26. **Vysotsky, Yu.B.** Quantum-chemical description of the thermodynamic characteristics of clusterization of melamine-type amphiphiles at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, A.A. Shved, E.A. Belyaeva, et al. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – V. 113. – I. 40. – P. 13235-13248. DOI: 10.1021/jp904598k.
27. **Vysotsky, Yu.B.** Quantization of the molecular tilt angle of amphiphile monolayers at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, E.S. Kartashynska, E.A. Belyaeva, D. Vollhardt // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – I. 10. – P. 5523-5533. DOI: 10.1021/jp5130298.
28. **Bibo, A.M.** Phase diagrams of monolayers of the long chain fatty acids / A.M. Bibo, I.R. Peterson // *Advanced Materials*. – 1990. – V. 2. – I. 6-7. – P. 309-311. DOI: 10.1002/adma.19900020608.

References:

1. Gaines G.L., Jr. *Insoluble monolayers at liquid - gas interfaces*. – New-York: Interscience Publishers, 1966, xiv, 386 p.
2. Vysotsky Yu.B., Kartashynska E.S., Belyaeva E.A. et al. Computational quantum chemistry applied to monolayer formation at gas/liquid interfaces, *Computational methods for complex liquid-fluid interfaces*, ed. by M. Karbaschi, R. Miller M.T. Rahni. Boca Raton, CRC Press, 2015, chapter 10, pp. 199-249. DOI: 10.1201/b19337.
3. Fainerman V.B., Vollhardt D. Equations of state for Langmuir monolayers with two-dimensional phase transitions, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, vol. 103, issue 1, pp. 145-150. DOI: 10.1021/jp983109q.
4. Fainerman V.B., Vollhardt D. Equation of state for the phase coexistence region of insoluble monolayers under consideration of the entropy nonideality, *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, vol. 112, issue 5,

- pp. 1477-1481. DOI: 10.1021/jp077372f.
5. Vollhardt D., Fainerman V.B., Siegel S. Thermodynamic and textural characterization of DPPG phospholipid monolayers, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, issue 17, pp. 4115-4121. DOI: 10.1021/jp992529s.
6. Fainerman V.B., Vollhardt D., Melzer V. Equation of state for insoluble monolayers of aggregating amphiphilic molecules, *Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, issue 38, pp. 15478-15482. DOI: 10.1021/jp960523m.
7. Csonka G.I., Ángyán J.C. The origin of the problems with the PM3 core repulsion function, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1997, vol. 393, issue 1-3, pp. 31-38. DOI: 10.1016/S0166-1280(96)04872-5.
8. Vysotsky Yu.B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B., Vollhardt D. Quantum chemical analysis of thermodynamics of the 2d cluster formation of odd n-alcohols at the air/water interface. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, vol. 106, issue 43, pp. 11285-11294. DOI: 10.1021/jp021352q.
9. Fomina E.S., Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A. et al. On hexagonal orientation of fatty alcohols in monolayers at the air/water interface: quantum-chemical approach, *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, issue 8, pp. 4122-4130. DOI:10.1021/jp409911a.
10. Kartashynska E.S., Vysotsky Y.B., Belyaeva E.A. et al. Quantum-chemical analysis of hexagonal crystalline monolayers of ethoxylated nonionic surfactants at the air/water interface, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, vol. 16, issue 45, pp. 25129-25142. DOI: 10.1039/C4CP04081C.
11. Fomina E.S., Vysotsky Yu.B., Vollhardt D., Fainerman V.B., Miller R. Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2D cluster formation of 2-hydroxycarboxylic acids at the air/water interface. *Soft Matter*, 2013, vol. 9, issue 31, pp. 7601-7616. DOI: 10.1039/C3SM51094H.
12. Ivanova A., Tadjer A., Tyutyukov N., Radoev B. Hydrophilic interactions between organic and water molecules as models for monolayers at the gas/water interface, *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, vol. 109, issue 8, pp. 1692-1702. DOI: 10.1021/jp044646f.
13. Monteiro N.K.V., Firme C.L. Hydrogen – hydrogen bonds in highly branched alkanes and in alkane complexes: a DFT, ab initio, QTAIM, and ELF study, *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 118, issue 9, pp. 1730-1740. DOI: 10.1021/jp500131z.
14. Vollhardt D., Siegel S., Cadenhead D.A. Effect of hydroxyl group position and system parameters on the features of hydroxystearic acid monolayers, *Langmuir*, 2004, vol. 20, issue 18, pp. 7670-7677. DOI: 10.1021/la049345b.
15. Majewski J., Popovitz-Biro R., Bouwman W.G. et al. Uncompressed crystalline monolayers of alcohols $C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 13 - 31$) on water and their role as ice nucleators. *Chemistry A European Journal*, 1995, vol. 1, issue 5, pp. 304-311. DOI: 10.1002/chem.19950010507.
16. Karakashev S.I., Nguyen A.V., Miller J.D. Equilibrium adsorption of surfactants at the gas-liquid interface / S.I. Karakashev, Interfacial processes and molecular aggregation of surfactants. *Advances in Polymer Science*, vol. 218, ed. by R. Narayanan. Berlin, Heidelberg, Springer, 2008, pp. 25-55. DOI: 10.1007/12_2008_161.
17. Kjaer K., Als-Nielsen J., Helm C. A., Tippman-Krayer P., Moehwald H. Synchrotron X-ray diffraction and reflection studies of arachidic acid monolayers at the air-water, *Journal of Physical Chemistry*, 1989, vol. 93, issue 8, pp. 3200-3206. DOI: 10.1021/j100345a063.
18. Vysotsky Yu.B., Muratov D.V., Boldyreva F.L. et al. Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2D cluster formation of n-carboxylic acids at the air/water interface, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, issue 10, pp. 4717-4730. DOI: 10.1021/jp055804l.
19. Vollhardt D. Effect of unsaturation in fatty acids on the main characteristics of langmuir monolayers, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, issue 18, p. 6805-6812. DOI: 10.1021/jp0704822.
20. Vysotsky Yu.B., Belyaeva E.A., Vollhardt D., Aksenenko E.V. Thermodynamics of the clusterization process of cis isomers of unsaturated fatty acids at the air/water interface, *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, vol. 113, issue 13, p. 4347-4359. DOI: 10.1021/jp808834a.
21. Wiedemann G., Brezesinski G., Vollhardt D., Möhwald H. Disorder in Langmuir monolayers. 1. Disordered packing of alkyl chains, *Langmuir*, 1998, vol. 14, issue 22, pp. 6485-6492. DOI: 10.1021/la980188o.
22. Weissbuch I., Berfeld M., Bouwman W. et al. Separation of enantiomers and racemate formation in two-dimensions crystals at the water surface from racemic α -amino acid amphiphiles: design and structure. *Journal of American Chemical Society*, 1997, vol. 119, issue 5, pp. 933-942. DOI: 10.1021/ja9613926.
23. Nandi N., Vollhardt D. Effect of molecular chirality on the morphology of biomimetic Langmuir monolayers, *Chemical Review*, 2003, vol. 103, issue 10, pp. 4033-4075. DOI: 10.1021/cr0006674.
24. Kartashynska E.S., Vysotsky Yu.B., Fainerman V.B., Vollhardt D. Quantum-chemical analysis of condensed monolayer phases of N-alkanoyl-substituted alanine at the air/water interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, vol. 546, pp. 346-359. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.03.027.
25. Vollhardt D., Fainerman V. B., Liu F. Thermodynamic and structural characterization of amphiphilic

melamine-type monolayers, *Journal of Physical Chemistry*, 2005, vol. 109, issue 23, pp. 11706-11711. DOI: 10.1021/jp050796u.

26. Vysotsky Yu.B., Shved A.A., Belyaeva E.A. et al. Quantum-chemical description of the thermodynamic characteristics of clusterization of melamine-type amphiphiles at the air/water interface, *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, vol. 113, issue 40, pp. 13235-13248. DOI: 10.1021/jp904598k.

27. Vysotsky Yu. B., Kartashynska E. S., Belyaeva E. A., Vollhardt D. Quantization of the molecular tilt angle of amphiphile monolayers at the air/water interface, *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, issue 10, pp. 5523-5533. DOI: 10.1021/jp5130298.

28. Bibo A.M., Peterson I.R. Phase diagrams of monolayers of the long chain fatty acids, *Advanced Materials*, 1990, vol. 2, issue 6-7, pp. 309-311. DOI: 10.1002/adma.19900020608.

Original paper

**ON ESTIMATION OF THE AREA PER A SURFACTANT MOLECULE
IN A 2D MONOLAYER DURING THE LIQUID-EXPANDED-LIQUID-CONDENSED PHASE
TRANSITION AT THE AIR/WATER INTERFACE**

E.S. Kartashynska^{1,2}

¹*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, Ukraine*

²*Donetsk National Technical University, Donetsk, Ukraine*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.196

Abstract: A method is proposed to estimate the area per molecule of a surfactant monolayer A_c at the transition onset of the liquid-expanded to a liquid-condensed phase based on two theoretical models. A thermodynamic model with account for nonideality of the mixing entropy makes it possible to estimate the Gibbs energy of surfactant clusterization using the Π -A isotherms obtained at different temperatures. On the other hand, the quantum-chemical approach also makes it possible to calculate this thermodynamic parameter and assess the structural features of the obtained monolayers. The values of the Gibbs clusterization energies of small surfactant associates and the geometric parameters of the monolayer unit cells were previously calculated using the quantum-chemical semiempirical method PM3 for eight classes of amphiphilic compounds: saturated and ethoxylated alcohols, saturated and cis-monoenic carboxylic acids, α -hydroxylic and α -amino acids, *N*-acyl-substituted alanines and dialkyl-substituted melamine. These parameters are used in the thermodynamic model with account for nonideality of the mixing entropy to calculate A_c . The estimated values A_c adequately reflect the experimental temperature dependence for the considered phase transition: with an increase in temperature the area per surfactant molecule of a fixed chain length decreases, and vice versa, with an increase in the surfactant chain length at a fixed temperature, the value A_c increases. This makes it possible to use the proposed approach for prognostic purposes.

Keywords: *amphiphilic monolayer, clusterization Gibbs' energy, unit cell, phase transition, thermodynamic model.*

Карташинская Елена Сергеевна – д.х.н., научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Elena S. Kartashynska – Dr. Sc., Researcher, Supramolecular Chemistry Department, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

Поступила в редакцию/received: 15.08.2021; после рецензирования/reviced: 14.09.2021; принята/accepted 19.09.2021.