

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΔΩΔΕΚΥΛΟΘΕΪΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ (SODIUM DODECYL SULFATE)

Σ. Δ. Περουκίδης^{1,2*} και Δ. Γ. Τσαλίκης¹

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, University of Patras, Patras GR 26504, Greece

²Hellenic Open University, Patras GR 26222, Greece

(*peroukid@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία αναπτύσσουμε υπολογιστικά πρότυπα για το σχεδιασμό και την προσομοίωση υδατικών διασπορών που περιέχουν επιφανειοδραστικά μόρια δωδεκυλοθειϊκού νατρίου (sodium dodecyl sulphate, SDS). Το SDS και παρεμφερή μόρια αποτελούν βασικά συστατικά προϊόντων προσωπικής φροντίδας και υγιεινής. Η αυτο-οργάνωσή τους (self-assembly) που οδηγεί στο σχηματισμό μικκυλίων χαρακτηρίζεται από χρόνους που καλύπτουν πολλές τάξεις μεγέθους και άρα είναι αδύνατον να μελετηθεί με συμβατικές μεθόδους μοριακής προσομοίωσης. Για να υπερβούμε τις παραπάνω δυσκολίες, στην παρούσα εργασία αναπτύσσουμε ιεραρχικές μεθόδους μοντελοποίησης ικανές να λαμβάνουν υπόψη την έκταση σε κλίμακες χώρου και χρόνου που χαρακτηρίζουν τη δομή και τη μοριακή δυναμική των υπό μελέτη υλικών. Η στρατηγική που ακολουθούμε περιλαμβάνει τρία στάδια και συνδυάζει υπολογιστικές προσομοιώσεις κλασσικής μοριακής δυναμικής (molecular dynamics, MD) αδροποιημένων (coarse-grained) και ατομιστικών (atomistic) μοριακών προτύπων. Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιούμε προσομοιώσεις MD για αδροποιημένες μοριακές δομές μορίων SDS χρησιμοποιώντας το πεδίο δυνάμεων MARTINI Force Field. Γίνεται μια συστηματική μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων αυτών των συστημάτων με τη διερεύνηση μιας σειράς από χημικές συστάσεις. Σημαντικό σε αυτό το στάδιο είναι η επίτευξη θερμοδυναμικά εξισορροπημένων μοριακών διατάξεων στο κελί προσομοίωσης σε αδροποιημένο επίπεδο. Στο δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται η επαναφορά από το αδροποιημένο στο ατομιστικό επίπεδο. Η διεργασία αυτή ονομάζεται αντίστροφη αντιστοίχιση (back mapping). Στο τρίτο στάδιο, οι αντίστροφα-σχεδιασμένες ατομιστικές προσομοιώσεις, που περιέχουν τώρα στο περιοδικό κελί μιας τουλάχιστον τάξης μεγέθους περισσότερα κέντρα αλληλεπίδρασης (δηλ., εκατομμύρια άτομα) απ' ό,τι οι αδροποιημένες, υπόκεινται σε σχετικά μικρής χρονικής διάρκειας προσομοιώσεις MD χρησιμοποιώντας ευρέως αποδεκτά και επακριβή πεδία δυνάμεων ατομιστικής λεπτομέρειας, όπως το Charmm36 FF. Η προτεινόμενη μεθοδολογία επιτρέπει την πρόβλεψη σημαντικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων του συστήματος (όπως το ιζώδες, ο συντελεστής διάχυσης, το μέγεθος των μικκυλίων κλπ.) που μπορούν να συγκριθούν άμεσα με τις αντίστοιχες, πειραματικά μετρούμενες (όπου υπάρχουν δεδομένα) ή να χρησιμοποιηθούν ως άμεσες προβλέψεις όπως ελήφθησαν απ' ευθείας από την υπολογιστική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε και εφαρμόστηκε.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην αιχμή της ερευνητικής δραστηριότητας των θετικών επιστημών βρίσκεται σήμερα η ανάπτυξη νέων προηγμένων υλικών με πρακτικές εφαρμογές σε όλο το φάσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας. Η κατηγορία των υλικών στα οποία αναφέρεται η παρούσα εργασία αφορά προϊόντα προσωπικής φροντίδας και υγιεινής^[1]. Ειδικότερα, εστιάζουμε στη μοριακή

μοντελοποίηση και προσομοίωση υδατικών διαλυμάτων επιφανειοδραστικών (ή τασιενεργών) μορίων^[2,3] δωδεκυλοθειϊκού νατρίου (sodium dodecyl sulfate) που αποτελούν αναπόσπαστα συστατικά των προϊόντων αυτής της κατηγορίας. Τα τασιενεργά μόρια συναντιούνται σ' ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανικών και τεχνολογικών εφαρμογών που μεταξύ άλλων περιλαμβάνει διεργασίες κατάλυσης, σχεδιασμού μεμβρανών, σύνθεσης φαρμακευτικών σκευασμάτων κ.α. Σε υδατικά διαλύματα υπό συνθήκες περιβάλλοντος, συμπεριφέρονται ως αμφίφιλα μόρια. Η ικανότητα των SDS να αυτο-οργανώνονται (self-assembly) και να σχηματίζουν νανοδομές (συσσωματώματα κολλοειδών διαστάσεων που ονομάζονται μικκύλια) οφείλεται στη φύση των διαμοριακών τους αλληλεπιδράσεων με το διαλύτη. Τα κολλοειδή μικκύλια είναι θερμοδυναμικά ευσταθή κάτω από συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Αρχικά, με την αύξηση της συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών, παρατηρείται ο σχηματισμός σφαιρικών μικκυλίων σε συγκέντρωση που καλείται πρώτη κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης (Critical Micelles Concentration, CMC)^[2,3] Μια δεύτερη κρίσιμη συγκέντρωση^[3] αντιστοιχεί στην αρχική εμφάνιση μικκυλίων με επιμήκη κυλινδρικό (worm-like) σχήμα. Σε ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, αυτές οι νανοδομές χαλαρής ύλης (soft matter) αυτό-οργανώνονται (self-organize) σε μακροσκοπικές εξαγωνικές, στρωματοειδείς ή κυβικές υδροκρυσταλλικές φάσεις^[2,3]. Το μέγεθος και η μορφολογία των μικκυλίων, όπως επίσης η φασική και η ρεολογική τους συμπεριφορά, για δεδομένη πίεση, εξαρτώνται από^[2,3]: (α) την συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών και του άλατος (αν υπάρχει) στο διάλυμα, (β) το είδος των αντισταθμιστικών ιόντων, και γ) τη θερμοκρασία. Στην παρούσα εργασία εξετάζουμε την επίδραση της συγκέντρωσης στο σχηματισμό μικκυλίων.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η κατανόηση λοιπόν της αυτό-οργάνωσης των υδατικών διασπορών σε νανοδομές και το πως αυτή επηρεάζεται από τους προαναφερόμενους παράγοντες αποτελεί πρόκληση για την υπολογιστική επιστήμη της εύπλαστης ύλης (soft matter). Σημαντικός παράγοντας επιτυχίας, είναι η αξιοποίηση των διαθέσιμων υπολογιστικών πόρων, μέσω της ανάπτυξης αποτελεσματικών και αξιόπιστων μεθοδολογιών. Η έντονη ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα μοντελοποίησης υδατικών διαλυμάτων επιφανειοδραστικών μορίων έχει οδηγήσει στην παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού υπολογιστικών εργασιών με χρήση πλήρως ατομιστικών (all-atom) μοντέλων^[4,5] ή μοντέλων ενοποιημένων ατόμων (united-atoms)^[6] ή (κυρίως) αδροποιημένων (coarse-grained) μοντέλων.^[7,8] Μολονότι τα αδροποιημένα μοντέλα επιτυγχάνουν σημαντική μείωση των βαθμών ελευθερίας (και ως εκ τούτου δραστική ελάττωση του υπολογιστικού κόστους σε σχέση με τα ατομιστικά ανάλογα), παρουσιάζουν και αρκετά μειονεκτήματα, για παράδειγμα: α) δεν είναι ακριβώς ξεκάθαρο σήμερα ποια χαρακτηριστικά πρέπει να διατηρηθούν από την αντιστοίχιση των ατομιστικών μονάδων στα αδροποιημένα σωματίδια, β) το εύρος των συνθηκών εντός των οποίων αναμένονται ικανοποιητικές εκτιμήσεις για τις δομικές, θερμοδυναμικές και ιδιότητες διαμόρφωσης είναι άγνωστο. Με την σειρά τους, όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία,^[4,5] οι απλές κλασσικές ατομιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (brute force MD), ξεκινώντας από μια τυχαία αρχική διαμόρφωση των επιφανειοδραστικών μορίων μπορούν να δώσουν αποτελέσματα που αναπαραγάγουν με καταπληκτική ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα, απαιτώντας όμως απαγορευτικά μεγάλους χρόνους προσομοίωσης. Τα παραπάνω εξηγούν γιατί η μελέτη της αυτό-οργάνωσης επιφανειοδραστικών ουσιών σε υδατικές διασπορές τους είναι ανέφικτη με την αποκλειστική χρήση ατομιστικών πρωτύπων προσομοίωσης. Τόσο η ατομιστική

όσο και η αδροποιημένη προσέγγιση της μοριακής μοντελοποίησης υδατικών διασπορών που περιέχουν επιφανειοδραστικά μόρια αντιμετωπίζουν σημαντικά προβλήματα.

Στην παρούσα εργασία σκοπεύουμε να υπερπηδήσουμε αυτούς τους περιορισμούς αναπτύσσοντας μια ιεραρχική μέθοδο μοντελοποίησης που συνδυάζει τα προτερήματα και των δυο προσεγγίσεων. Η μεθοδολογία που ακολουθούμε συνοψίζεται στην αρχική χρήση αδροποιημένων προτύπων για την γρήγορη εξισορρόπηση των συστημάτων διασπορών και, στην συνέχεια, στην αντιστοίχησή τους σε λεπτομερή πρότυπα και περαιτέρω εξισορρόπησή τους ώστε να διορθώνονται αποτελεσματικά οι ανακρίβειες της αρχικής αδροποιημένης περιγραφής. Με τον τρόπο αυτό, ο συνολικός υπολογιστικός χρόνος που χρειάζεται για την εξισορρόπηση του συστήματος και την πρόβλεψη των δομικών και δυναμικών του ιδιοτήτων ελαχιστοποιείται.

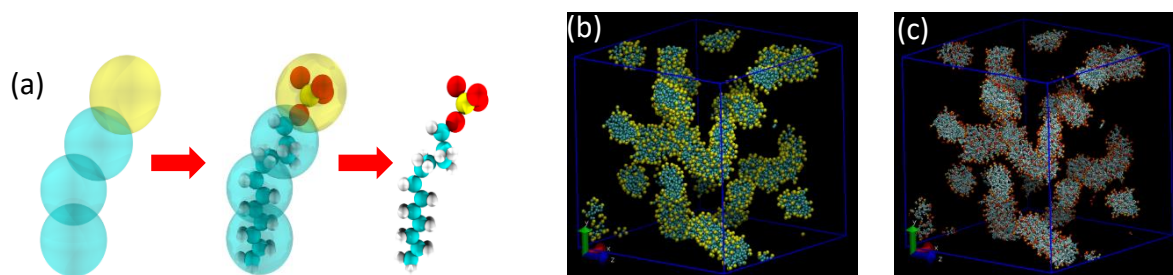
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην πρώτη ενότητα δημιουργούνται αδροποιημένα πρότυπα για τα υπό μελέτη συστήματα υιοθετώντας τη μεθοδολογία του πεδίου δυνάμεων Martini Force Field (FF)^[9] και βελτιώνοντας την παραμετρικοποίησή του για τα υπό μελέτη επιφανειοδραστικά μόρια. Το αδροποιημένο μοντέλο για τα υπό μελέτη επιφανειοδραστικά SDS μόρια με βάση την προτυποποίηση του πεδίου δυνάμεων Martini FF φαίνεται στο **σχήμα 1α**. Συνήθως τρία ή τέσσερα άτομα (π.χ., οξυγόνο, άνθρακα, θείο, άζωτο) μαζί με τα υδρογόνα (όπου υπάρχουν) αντιστοιχούνται σε ξεχωριστά σφαιρικά κέντρα αλληλεπίδρασης (ανάλυση (resolution) 3:1 ή 4:1). Η αρχική αναπαράσταση όπως και η παραμετροποίηση του αδροποιημένου μοντέλου γίνεται από τη βιβλιοθήκη αυτού του πεδίου δυνάμεων.

Συγκεκριμένα, κάθε SDS μόριο σχηματίζεται από τέσσερα κέντρα αλληλεπίδρασης (τρία από αυτά περιγράφουν την ανθρακική αλυσίδα και ένα την υδρόφιλη ομάδα που φέρει αρνητικό φορτίο -1). Τα κέντρα αλληλεπίδρασης νερού αναπαριστούν 4 μόρια νερού, και τα αντισταθμιστικά ιόντα Na περιγράφονται με ένα κέντρο αλληλεπίδρασης θετικού φορτίου +1. Το μοριακό πρότυπο δίνεται στο **σχήμα 1α**. Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (molecular dynamics, MD) πραγματοποιούνται με το υπολογιστικό λογισμικό Gromacs^[10] στο ισόθερμο-ισοβαρές θερμοδυναμικό σύνολο (NPT) σε θερμοκρασία $T = 300$ K και πίεση $P = 1$ atm. Παρατηρήσαμε ότι η χρήση του MARTINI FF οδηγεί σε μη ρεαλιστικά συσσωματώματα στο κελί προσομοίωσης. Για αυτό το λόγο, αναπτύξαμε μια τροποποιημένη έκδοση του MARTINI FF. Σημαντικές παράμετροι που βελτιστοποιήσαμε είναι το δυναμικό Lennard-Jones των υδρόφοβων κέντρων αλληλεπίδρασης και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Εξετάσαμε μια σειρά συγκεντρώσεων c_T στην περιοχή μεταξύ της πρώτης και δεύτερης κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλιοποίησης CMC, συγκεκριμένα για: α) 50 mM, β) 100 mM, γ) 140 mM, δ) 180 mM, και ε) 250 mM. Τα κελιά προσομοίωσης πειλαμβάνουν εκατοντάδες χιλιάδες κέντρα αλληλεπίδρασης (μεταξύ 120000 και 165000) και θεωρούμε αρχικές διαμορφώσεις με τυχαία διεθέτηση των SDS. Οι μοριακές προσομοιώσεις εκτελούνται για μερικές χιλιάδες νανοδευτερόλεπτα (ns). Τα μόρια SDS αυτοοργανώνονται σχηματίζοντας μικκύλια.

Το υπολογισμένο από τις προσομοιώσεις μέσω μέγεθος των μικκυλίων το συμβολίζουμε με $\langle k \rangle$. Για συγκεντρώσεις μέχρι περίπου $c_T \approx 100$ mM το αδροποιημένο μοντέλο που χρησιμοποιούμε είναι σε συμφωνία με τις μικρότερες τιμές του $\langle k \rangle$ που παρατηρούνται πειραματικά, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις $c_T \approx 250$ mM, το $\langle k \rangle$ που υπολογίζουμε έχει υψηλότερη τιμή από τις πειραματικές^[11-16]. Γενικά, το $\langle k \rangle$ που υπολογίζουμε είναι σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές. Παρόλα αυτά, η απότομη αλλαγή του $\langle k \rangle$ σε συγκεντρώσεις περίπου ≈ 100 mM δεν

παρατηρείται στις πειραματικές μετρήσεις. Σύμφωνα με τις πειραματικές παρατηρήσεις το $\langle k \rangle$ αυξάνεται σταδιακά με μια τάση να φτάσει σε πλατό σε ενδιάμεσες προς μεγάλες συγκεντρώσεις. Σε αυτό το στάδιο υλοποίησης της μεθοδολογίας μας είναι σημαντική η επίτευξη θερμοδυναμικά εξισορροπημένων μοριακών διατάξεων.



Σχήμα 1. Αντίστροφη απεικόνιση (reverse mapping) από την αδροποιημένη στην ατομιστική μοριακή αναπαράσταση των SDS. (α) εισαγωγή της ατομιστικής λεπτομέρειας στο αδροποιημένο πρότυπο, (β) κελί προσομοίωσης αδροποιημένων προτύπων και (γ) κελί προσομοίωσης ατομιστικών προτύπων.

Στην συνέχεια, πραγματοποιείται η αντίστροφη αντιστοίχιση (back mapping) των τελικών αδροποιημένων απεικονίσεων που λαμβάνονται από το προηγούμενο στάδιο (των αδροποιημένων μοριακών προτύπων) στην ατομιστική τους αναπαράσταση. Η διαδικασία αυτή δεν είναι μονοσήμαντα ορισμένη και στη μελέτη μας γίνεται με καθαρά γεωμετρικά κριτήρια. Χαρακτηριστικές εικόνες των κελιών προσομοίωσης δίνονται στο **σχήμα 1b-c**. Στην συνέχεια, οι ατομιστικές διαμορφώσεις που προκύπτουν υπόκειται σε ελαχιστοποίηση της ενέργειάς τους. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται ρεαλιστικές ατομιστικές δομές στις οποίες απουσιάζουν προβληματικές αλληλο-επικαλύψεις μεταξύ των ατομιστικών κέντρων αλληλεπίδρασης.

Στο τελικό στάδιο, χρησιμοποιούμε τις ατομιστικές απεικονίσεις του δεύτερου σταδίου ως αρχικές για την εκτέλεση ατομιστικών προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής στο ισόθερμο-ισοβαρές σύνολο NPT στην ίδια θερμοκρασία $T = 300$ K και πίεση $P = 1$ atm με το αδροποιημένο μοντέλο. Χρησιμοποιήσαμε το CHARMM36 FF^[17] και το TIP3P μοντέλο νερού με τη χρήση του λογισμικού Gromacs. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις που λαμβάνονται από την αντίστροφη απεικόνιση είναι: α) 50 mM, β) 100 mM, γ) 140 mM, δ) 190 mM, και ε) 250 mM. Εξετάζουμε τώρα τη δυνατότητα της μεθοδολογίας που αναπτύξαμε στην πρόβλεψη πειραματικά μετρούμενων μεγεθών. Σε αντίθεση με τις αδροποιημένες προσομοιώσεις βρισκουμε ότι το $\langle k \rangle$ αυξάνεται σταδιακά το οποίο συμφωνεί με τις πειραματικές παρατηρήσεις. Επιπλέον, το μέγεθος των μικκυλλίων βρίσκεται μέσα στα όρια των πειραματικών παρατηρήσεων. Αυτά τα δύο αποτελέσματα δείχνουν την εξαιρετική συμφωνία πειραματικών αποτελεσμάτων με αυτά των ατομιστικών προσομοιώσεων. Είναι αξιοσημείωτο ότι με τη μεθοδολογία μας το μέσο μέγεθος των μικκυλλίων επιτυγχάνεται σε χρόνο μερικών νανοδευτερολέπτων (περίπου 10 ns) σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Από την άλλη μεριά, απλές ατομιστικές προσομοιώσεις (που ξεκινούν από μια τυχαία διεύθυνση των SDS μορίων στο κελί προσομοίωσης για την ίδια συγκέντρωση) μέσα σε χρόνο εκατοντάδων νανοδευτερολέπτων (περίπου 200ns) προβλέπουν μικκύλια 3 με 4 φορές μικρότερα. Από τη βιβλιογραφία^[4,5] προβλέπεται ότι απαιτούνται υπολογιστικές προσομοιώσεις της τάξης των μικροδευτερολέπτων για την επίτευξη του σωστού μεγέθους των μικκυλλίων.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αναπτύξαμε μια ιεραρχική μέθοδο μοντελοποίησης για τη μελέτη των μορφολογικών ιδιοτήτων σε υδατικά διαλύματα επιφανειοδραστικών μορίων SDS. Η εργασία υλοποιήθηκε σε τρία στάδια: Αρχικά εκτελούνται μοριακές προσομοιώσεις στο ισόθερμο-ισοβαρές σύνολο NPT αδροποιημένων προτύπων SDS με τη χρήση του πεδίου δυνάμεων MARTINI FF. Από αυτές τις προσομοιώσεις

υπολογίζουμε το μέσο μέγεθος των μικκυλλίων για διάφορες συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματά μας είναι σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά. Στο δεύτερο στάδιο, αναπτύσσουμε έναν αλγόριθμο ο οποίος πραγματοποιεί αντίστροφη αντιστοίχιση από το αδροποιημένο πρότυπο στο ατομιστικό. Τέλος, λαμβάνοντας ως αρχικές τις απεικονίσεις από το δεύτερο στάδιο, εκτελούμε ατομιστικές προσομοιώσεις στο NPT χρησιμοποιώντας το πεδίο δυνάμεων CHARMM36 FF. Οι μορφολογικές ιδιότητες που σχετίζονται με το μέσο μέγεθος των μικκυλλίων είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Αυτές οι ιδιότητες επιτυγχάνονται για μικρούς σχετικά υπολογιστικούς χρόνους (λίγων δεκάδων ns) και για ιδιαίτερα μεγάλα κελιά προσομοίωσης. Η στρατηγική που προτείνουμε έχει το πλεονέκτημα να μειώνει τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο κατά τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους σε σχέση με απλές ατομιστικές προσομοιώσεις ίδιου μεγέθους. Η μεθοδολογία μας ανοίγει τον δρόμο για την διερεύνηση ιδιοτήτων περισσότερο πολύπλοκων συστημάτων που περιλαμβάνουν γα παράδειγμα μίγμα επιφανειοδραστικών μορίων και πολυμερών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του έργου FORCE project, που χρηματοδοτείται από το Horizon 2020 στο NMBP-23-2016 με αριθμό 721027 (<http://the-force-project.eu>)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] E. D. Goddard, and J. V. Gruber, *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*, 1999 (Marcel Dekker Inc.
- [2] K. Esumi, and M. Ueno, *Structure-performance relationships in surfactants* (CRC Press, 2003), Vol. 112.
- [3] R. Zana, and E. W. Kaler, *Giant micelles: properties and applications* (CRC Press, 2007).-H. Song, J.-H. Yoon, H. Lee, K.-H. Lee. *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 497-499.
- [4] S. Kawada et al., *The Journal of Chemical Physics* 147 (2017) 084903.
- [5] Kawada *et al.*, *Chemical Physics Letters* 646 (2016) 36.
- [6] M. Sammalkorpi, M. Karttunen, and M. Haataja, *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 11722
- [7] S. Wang, and R. G. Larson, *Langmuir* 31 (2015) 1262.
- [8] R. L. Anderson et al., *Journal of chemical theory and computation* 14 (2018) 2633.
- [9] S. J. Marrink et al., *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 7812.
- [10] D. Van der Spoel et al., *J Comput Chem* 26 (2005) 1701.
- [11] Itri, R.; Amaral, L. Q., *J. of Phys. Chem.* 95 (1991) 423-427.
- [12] Bezzobotnoy, V. Y.; Borbely, S.; Cser, L.; Farago, B.; Gladkih, I. A.; Ostanovich, Y. M.; Vass, S., *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5738-5743.
- [13] Hammouda, B., *Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 118 (2013) 151-167.
- [14] Lianos, P.; Zana, R., *J. Colloid Interface Sci.* 84 (1981) 100-107.
- [15] Benrraou, M.; Bales, B. L.; Zana, R., *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13432-13440.
- [16] Berr, S. S.; Jones, R. R. M., *Langmuir* 4 (1988) 1247-1251.
- [17] J. B. Klauda et al., *The journal of physical chemistry. B* 114 (2010) 7830.