

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Гребеньков Денис Сергеевич

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ МОДЕЛЬНОГО
МИЦЕЛЛЯРНОГО РАСТВОРА

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н, профессор А.П.Гринин

Санкт-Петербург

2003

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Основные положения теории мицеллообразования	10
1.1 Краткий библиографический и исторический обзор	10
1.2 Физические свойства молекул ПАВ	14
1.3 Основные взаимодействия, формирующие мицеллы	17
1.4 Критическая концентрация мицеллообразования	19
1.5 Морфология мицеллярных агрегатов	22
1.6 Минимальная работа образования молекулярных агрегатов . .	25
1.7 Общие представления о структуре спектра размеров молеку- лярных агрегатов	28
1.8 Связь минимальной работы образования с ККМ	32
1.9 Асимптотический характер модельных приближений	34
1.10 Капельная модель	37
1.11 Жесткая модель	43
1.12 Квазикапельная модель	47
1.13 Кинетические уравнения	52
1.14 Термодинамические и кинетические основы теории мицеллооб- разования: краткий обзор	54
1.15 Выводы	62
Глава 2. Оценка точности классического приближения для ста- ционарного потока (скорости нуклеации)	63
2.1 Стационарный поток через активационный барьер	64
2.2 Классическое приближение для стационарного потока	66

2.3 Численная проверка точности классического выражения для стационарного потока	69
2.4 Применение классического приближения для стационарного потока в теории мицеллообразования	72
2.5 Выводы	74
Глава 3. Метод параметрических уравнений	75
3.1 Модельное представление минимальной работы образования	75
3.2 Параметрические уравнения	78
3.3 Решение параметрических уравнений для капельной модели	84
3.4 Решение параметрических уравнений для жесткой модели	88
3.5 Выводы	92
Глава 4. Исследование релаксации мицеллярного раствора в численном эксперименте	96
4.1 Характеристики молекулярных агрегатов	97
4.2 Кинетические уравнения в безразмерных переменных	99
4.3 Постановка задачи	102
4.4 Численное решение кинетических уравнений	103
4.5 Первая стадия процесса релаксации	108
4.6 Вторая стадия процесса релаксации	112
4.7 Третья стадия процесса релаксации	114
4.8 Стадия предварительного накопления мицелл	117
4.9 Численный эксперимент для капельной модели	122
4.10 Выводы	125
Заключение	128
Приложение	131
Литература	141

Введение

Кинетика установления равновесия в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), активное изучение которой началось около тридцати лет назад, продолжает оставаться предметом многочисленных теоретических и экспериментальных работ. Знание времен релаксации и различных характеристик мицеллярного раствора в их зависимости от вида ПАВ и термодинамических параметров раствора является важным источником информации о внутренней структуре мицеллярного раствора и строении молекулярных агрегатов ПАВ в нем. В последние годы интерес к проблемам кинетики значительно возрос. Здесь можно сослаться на серию работ, выполненных в Санкт-Петербургском государственном университете [1–5], и подробные обзоры [6–8].

Решение проблем кинетики тесно связано с развитием моделей молекулярных агрегатов ПАВ, с построением термодинамического описания таких агрегатов и с разработкой продуктивной теоретической картины эволюции ансамбля молекулярных агрегатов в мицеллярном растворе. В работах [1–5] было достигнуто значительное продвижение по всем вышеуказанным направлениям. В частности, получило логическое продолжение описание процесса установления равновесия в мицеллярном растворе ПАВ с использованием основных принципов теории нуклеации, начатое в пионерских работах Аниансона и Волла [9–13]. При самых общих предположениях о зависимости от числа агрегации минимальной работы образования агрегатов из молекул ПАВ в мицеллярном растворе были получены аналитические выражения для основных характеристик процесса релаксации мицеллярного раствора.

Важным достижением работ [1–5] стало введение понятий о прямом и об-

ратном потоках молекулярных агрегатов ПАВ в пространстве их размеров. Прямой поток дает интенсивность флюктуационного преодоления области локального максимума работы образования молекулярными агрегатами, находящимися на оси чисел агрегации левее этой области. Прямой поток отвечает образованию новых мицелл из мономеров ПАВ. Распад мицелл также носит барьерный характер. Распаду отвечает обратный поток, который дает интенсивность флюктуационного преодоления молекулярными агрегатами, находящимися в мицеллярной яме, области локального максимума работы образования при распаде мицелл. При сформулированных в [2, 3] ограничениях на параметры зависимости работы образования молекулярных агрегатов от числа агрегации и при соблюдении необходимой иерархии кинетических времен процесса мицеллообразования прямой и обратный потоки молекулярных агрегатов вычисляются в стационарном приближении. Знание прямого и обратного потоков в их зависимости от текущей концентрации мономеров ПАВ (прямой поток) и текущих концентраций мономеров ПАВ и мицелл (обратный поток) в сочетании с бимодальной аппроксимацией закона сохранения ПАВ в мицеллярном растворе позволило в [4] составить и исследовать кинетическое уравнение для концентрации мономеров ПАВ на стадии медленной релаксации мицеллярного раствора.

Будем далее называть развитый в [1–5] аналитический подход к описанию релаксации мицеллярного раствора *двухпотоковым приближением*. Являясь весьма продуктивным, двухпотоковое приближение оставляет открытыми ряд интересных вопросов, затрагивающих его основы. Так очевидная, на первый взгляд, возможность представления результирующего потока молекулярных агрегатов ПАВ в пространстве их размеров в виде разности прямого и обратного потоков в действительности не опирается на какой-либо физический признак, по которому можно было бы выделить в ансамбле агрега-

тов те из них, которые формируют прямой и обратный потоки. Упомянутые выше ограничения на параметры зависимости работы образования молекулярных агрегатов от числа агрегации имеют вид сильных неравенств. Сила этих неравенств, не столь большая на практике, определяет погрешности аналитических выражений, вычисляющих прямой и обратный потоки молекулярных агрегатов. При приближении мицеллярного раствора к состоянию равновесия, когда прямой и обратный потоки взаимно компенсируются, вес погрешностей возрастает, и они могут повлиять на время медленной релаксации раствора. Необходимость весьма точного определения концентрации мономеров ПАВ на стадии медленной релаксации ставит также вопрос о качестве бимодальной аппроксимации закона сохранения ПАВ в растворе при соизмеримости количества ПАВ в мицеллярной и мономерной формах.

В диссертации пойдет речь о численном эксперименте с модельным мицеллярным раствором. Представленные в диссертации результаты численного моделирования с использованием формализма теории нуклеации подтверждают все выводы, сделанные о процессе релаксации на основе двухпотокового приближения. Для характерных условий демонстрируется существование предсказанных аналитической теорией стадий релаксации распределения молекулярных агрегатов по размерам в характерных областях изменения чисел агрегации и хорошее согласие предсказанных и получаемых при численном моделировании времен релаксации мицеллярного раствора. Показано также, как ведет себя отклонение наблюдаемого в численном эксперименте времени медленной релаксации мицеллярного раствора от соответствующего предсказания двухпотокового приближения по мере выхода за область применимости двухпотокового приближения. Предложенный в диссертации численный алгоритм позволяет исследовать процесс релаксации мицеллярного раствора и тогда, когда двухпотоковое приближение становится неприменимым.

Диссертация состоит из четырех глав, каждая из которых завершается кратким обсуждением приведенных в ней результатов.

В первой главе дается библиографический и исторический обзор наиболее важных работ, посвященным сферическим мицеллам. Здесь мы ограничиваемся только теоретическими аспектами задачи, оставляя практически без внимания такие интересные разделы, как экспериментальное изучение мицелл, химические свойства молекул ПАВ или практические приложения. В теоретической части обсуждаются основные положения классической теории нуклеации, модели сферических мицелл, термодинамика и кинетика мицеллообразования, послужившие теоретической базой для диссертационной работы. Также упоминаются другие теоретические подходы, появившиеся относительно недавно.

Вторая глава посвящена классическому приближению для стационарного потока. В первых двух разделах приводится вывод формулы для стационарного потока, ее классического приближения и аналитической оценки вносимой при этом погрешности. Третий раздел содержит численную проверку точности классического приближения в рамках теории гомогенной нуклеации. Полученные здесь результаты существенно улучшают имеющиеся аналитические оценки. В четвертом разделе обсуждаются особенности применения полученных результатов для теории мицеллообразования. Глава завершается пятым разделом, в котором даются основные заключения.

Третья глава описывает новый подход для определения равновесных концентраций молекулярных агрегатов как функции термодинамических параметров мицеллизации. Предполагая общее модельное выражение для минимальной работы образования молекулярных агрегатов и замкнутость системы, мы получаем набор дифференциальных уравнений для числа агрегации мицелл как функции термодинамических параметров. Решение этих *параметров*

*метрических уравнений*¹ позволяет в общем виде определить зависимость числа агрегации мицелл и равновесной концентрации мономеров от физико-химических параметров мицеллярного раствора (температуры, давления и др.). Найденная функциональная зависимость может быть использована для сравнительного анализа различных моделей сферических мицелл. В работе приводятся явные решения для двух существующих моделей сферических мицелл и обсуждается их точность.

В четвертой главе мы исследуем кинетические характеристики мицеллярного раствора при помощи численного моделирования. Основное внимание уделено релаксационным процессам, происходящим в мицеллярном растворе при изменении термодинамических условий, вызывающем переход к новому равновесному состоянию. Здесь предлагается метод численного исследования процесса, формально требующего больших времен для реализации вычислительной процедуры. Подробно изучены три основные стадии релаксации: установление квазиравновесия в докритической области, установление квазиравновесия в мицеллярной области и установление конечного равновесия. Определены соответствующие времена релаксации. Обсуждается роль предварительной стадии формирования основного количества мицелл. Приведено сравнение численных результатов с предсказаниями двухпотокового приближения [1–5], использующего основные положения теории нуклеации. Численное моделирование подтвердило достаточно хорошее качество аналитических результатов даже в той области параметров мицеллярного раствора, в которой аналитический подход не должен был бы работать.

В заключении диссертации приведен перечень основных результатов, выносимых на защиту.

¹Под термином “параметрические уравнения”, введенном в работе [52], мы понимаем дифференциальные уравнения для определения искомой величины (числа агрегации мицелл, равновесной концентрации мономеров и др.) как функции основных *параметров* задачи (температуры, давления и др.).

Я глубоко признателен всему коллективу кафедры статистической физики за интересные учебные курсы, за поддержку и творческую атмосферу. Особую благодарность я хочу выразить моему научному руководителю профессору Александру Павловичу Гринину, оказавшему мне значительную помощь в работе над диссертацией, чьи научные заслуги и личные качества являются для меня ярким примером.

Отдельно хотелось бы поблагодарить членов научной группы, работающих над теорией мицеллярных растворов: академика РАН Анатолия Ивановича Русанова, профессоров Федора Максимилиановича Куни и Александра Кимовича Щёкина.

В завершение хотелось бы сказать слова благодарности всем преподавателям и служащим физического факультета, в особенности, профессорам Сергею Николаевичу Маниде и Александру Сергеевичу Чирцову.

Глава 1. Основные положения теории мицеллообразования

В этой главе мы проведем обзор избранных теоретических работ по мицеллярным растворам ПАВ, целью которого ставится обсуждение основных физико-химических свойств таких систем, особенностей равновесного состояния и кинетического поведения ансамбля агрегатов в мицеллярном растворе, краткое описание теоретических моделей сферических мицелл.

1.1 Краткий библиографический и исторический обзор

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) составляют большой класс органических соединений, обладающих способностью к образованию при определенных условиях относительно устойчивых агрегатов, которые получили название *мицелл*¹. Благодаря своим разнообразным свойствам поверхностно-активные вещества получили широкое распространение. Так, всевозможные моющие средства, различные виды мыла, некоторые косметические препараты – все это во многом основано на свойствах молекул ПАВ. Высокая технологическая значимость поверхностно-активных веществ стимулировала серьезное изучение физических и химических свойств мицелл. Подобные агрегаты относятся к классу так называемых *самоорганизующихся систем*. Образно говоря, благодаря свойствам молекул ПАВ мицеллы “адаптируются” к окружающей среде, меняют свою структуру, геометрические и физические свойства при внешнем воздействии (например, при изменении температуры, концентрации ПАВ и др.). Таким образом, они представляют, с

¹От английского *micelle*, которое, в свою очередь, произошло от латинского *mica*, что означает *гранула, зерно, крупица*.

одной стороны, сложнейшую физико-химическую систему, а с другой стороны, относительно простую модель самоорганизующихся систем. Такое пограничное положение предоставляет широкое поле деятельности для теоретического описания самих мицелл, а в дальнейшем, и для моделирования более сложных самоорганизующихся систем. Подобные системы привлекают все большее внимание ученых самых различных научных направлений: физиков (поведение сложных систем, в частности, мицелл), биологов (живые организмы представляют собой сложнейшие самоорганизующиеся системы), информатиков (нейронные сети, вплоть до работ по искусственному интеллекту), социологов (поведение людей в коллективе). Вышеуказанные причины объясняют повышенный интерес к теории мицелл со стороны как теоретиков, так и экспериментаторов.

В этом разделе мы обратим внимание на избранные работы по теории мицелл, сыгравшие важную роль в развитии этой области.

- Прежде всего, это работа Тэнфорда 1974 года [14], в которой предложена *капельная модель* сферических мицелл (см. раздел 1.10), длительное время остававшаяся единственной рабочей моделью. Учитывая основные взаимодействия между молекулами ПАВ и растворителем и делая ряд гипотез относительно строения мицелл, Тэнфорд получил модельное выражение для минимальной работы образования молекулярных агрегатов в мицеллярном растворе, что позволило ему описать равновесное распределение агрегатов и их кинетику в рамках классической теории нуклеации. Отметим, что капельная модель была существенно развита в работах Русанова [18, 19] и впоследствии группой ученых Санкт-Петербургского государственного университета (Русанов, Куни, Гринин, Щёкин) [20].

- Первые теоретические работы по описанию геометрических структур мицеллярных агрегатов принадлежат Израелашвили, Митчелу и Нихаму [21, 22], которые в 1976 году сформулировали простые геометрические ограничения для различных структур (форм) мицелл (см. раздел 1.5).
- В 1996 году Гринин предложил *жесткую модель* сферических мицелл [23], удобную для качественного анализа основных характеристик мицеллярного раствора. Эта модель опирается на иную гипотезу о строении мицелл (являющуюся в некотором смысле противоположной гипотезе Тэнфорда), что приводит к существенноциальному отличному модельному выражению для минимальной работы образования (см. раздел 1.11).
- Совсем недавно, в 2003 году, в работе Гринина, Русанова, Куни, Щёкина [24] была предложена *квазикапельная модель*, совмещающая в себе основные черты капельной и жесткой моделей и являющаяся, тем самым, более общей моделью сферических мицелл (см. раздел 1.12).
- Первое кинетическое описание мицеллярного раствора было разработано Анианссоном и Воллом в серии работ [9–13], начало которой было положено в 1974 году. Используя простые предположения относительно кинетики агрегатов в мицеллярном растворе, они качественно описали различные стадии процесса мицеллообразования и получили хорошие теоретические оценки для времен “быстрой” и медленной релаксации (см. Приложение).
- Последовательное применение формализма теории нуклеации к описанию процессов релаксации мицеллярного раствора было осуществлено в серии работ Куни, Русанова, Гринина, Щёкина [1–5], выполненных в Санкт-Петербургском государственном университете. В частности, эти

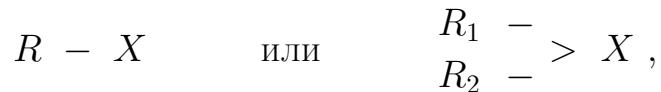
работы подтвердили теоретические оценки времен релаксации, предложенные Анианссоном и Воллом, и установили связь времен релаксации с термодинамикой молекулярных агрегатов. Основные положения этой теории будут изложены в дальнейшем.

- Активное развитие “неклассической” теории нуклеации в конце 80-х, начале 90-х годов предлагает качественно новые подходы к описанию образования и кинетики мицелл. Среди них мы выделим два, а именно, *теорию функционала плотности* (*density-functional theory*) и *теорию самосогласованного решеточного поля* (*self-consistent field lattice theory*). В рамках первого направления классическое представление об агрегатах определенного размера (с четко определенной границей агрегат-среда) заменяется на новое, в котором агрегат описывается неоднородной плотностью образующего его вещества. В этом случае граница оказывается размытой, т.е. предполагается плавный переход от агрегата к среде. Основные термодинамические характеристики рассматриваются как функционалы от этой плотности [25–27]. Второе направление [28, 29] активно применяется в теории полимеров, когда положение молекулы ПАВ задается точками на решетке, вводится модельное взаимодействие между различными элементами (группами CH_2 гидрофобного хвоста, гидрофильными группами разных ПАВ, растворителем и др.) и определяется оптимальная конфигурация, при которой энергия системы минимальна. Мы не будем подробно останавливаться на этих подходах, поскольку наши результаты получены в рамках классической теории нуклеации.

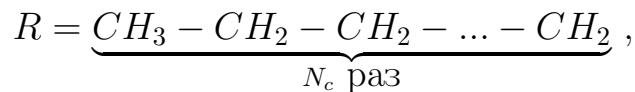
1.2 Физические свойства молекул ПАВ

Теория мицеллообразования существенным образом опирается на главные особенности строения молекул ПАВ. Суть их заключается в том, что одна часть молекулы ПАВ обладает гидрофильными свойствами, т.е. “сродством” с водой², тогда как другая часть имеет гидрофобные свойства, т.е. “нежелание” контакта с водой. Молекулы стремятся занять энергетически выгодное положение, при котором гидрофобные части максимально изолированы от воды, в то время как гидрофильные остаются в ней. При определенных условиях становится возможным образование относительно устойчивых агрегатов, которые и получили название мицелл.

Молекулы поверхностно-активных веществ, как правило, имеют следующую химическую структуру [30, 31]:



то есть состоят из гидрофильной части X и одного или двух гидрофобных “хвостов” R (R_1, R_2),



Как правило, число атомов углерода N_c принимает значения

$$4 < N_c < 20 . \quad (1.1)$$

В качестве гидрофильной группы X могут выступать самые разнообразные молекулы, в зависимости от чего ПАВ делят на

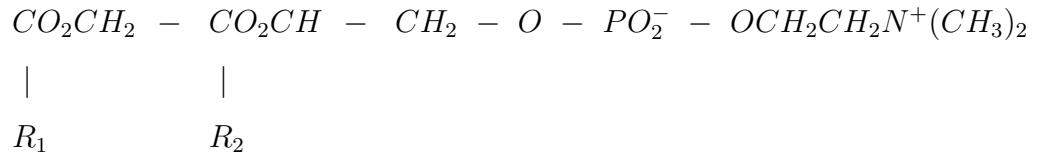
- ионные ПАВ, когда X имеет анионную или катионную природу, напри-

²В нашей работе в качестве растворителя будет выступать вода. Отметим, что качественно описание остается верным и для других растворителей, однако количественные зависимости могут быть другими.

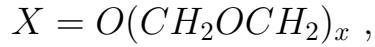
мер,



- амфотерные ПАВ, среди которых наиболее важными являются фосфолипиды – основная составляющая биологических мембран. В качестве примера приведем лецитин:



- неионные ПАВ, имеющие важное применение в косметике, например,



где x меняется в пределах от 2 до 20.

Далее мы представим некоторые физико-химические параметры поверхностно-активных веществ.

Как правило, хвостовые группы отличаются лишь числом N_c атомов углерода. Если за “объем” одной группы CH_2 принять³

$$v_0 \simeq 26.9 \text{ \AA}^3 , \quad (1.2)$$

то объем всего гидрофобного хвоста можно приближенно рассчитать как [32]

$$V_c \simeq (N_c + 1)v_0 , \quad (1.3)$$

³Приводимые здесь значения физических величин носят в основном оценочный характер. Некоторые величины могут быть измерены экспериментально, однако точность таких экспериментов обычно невысока. Другие величины, например, v_0 , рассчитаны теоретически, и при этом делаются многие допущения (в случае с v_0 расчет производился как если бы молекулы образовали идеальный кристалл). Поэтому в ряде формул мы будем допускать упрощения, которые не должны сказаться на сути результатов, но могут слегка изменить численные значения.

где единица прибавляется для учета хвостовой группы CH_3 , объем которой приблизительно в два раза больше, чем у группы CH_2 . В дальнейшем нам потребуется “характерный” радиус группы CH_2 , который оценивается, как если бы группа CH_2 была шаром с заданным объемом v_0 ,

$$\lambda_0 = \left(\frac{3v_0}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad (1.4)$$

так что подставляя значение v_0 , находим

$$\lambda_0 \simeq 1.86 \text{ \AA}. \quad (1.5)$$

Длина хвостовой группы линейно зависит от числа атомов углерода [31, 32],

$$L_c \simeq 1.5 + 1.265 N_c, \quad (1.6)$$

что можно приближенно записать как

$$L_c \approx (N_c + 1)l_0, \quad (1.7)$$

где $l_0 = 1.265 \text{ \AA}$. При этом характерный диаметр гидрофобной части (углеводородного хвоста), представляющей в виде цилиндра, есть

$$d = \left(\frac{4v_0}{\pi l_0} \right)^{1/2} \simeq 5.2 \text{ \AA}. \quad (1.8)$$

Наконец, диаметр молекулы воды (растворителя) оценивается как

$$d_{H_2O} \simeq 3.0 \text{ \AA}. \quad (1.9)$$

Основными параметрами головных частей можно считать:

- зарядовое число z , которое обычно равно 1, иногда 2 (значения $z > 2$

встречаются редко); для наших оценок мы будем использовать

$$z = 1; \quad (1.10)$$

- характерный размер диполя δ в молекулах неионных ПАВ, который может меняться весьма существенно, оставаясь в пределах

$$\delta \sim (1 \div 5) \text{ \AA}. \quad (1.11)$$

Как будет видно из дальнейшего, такой разброс сильно влияет на свойства мицеллярного раствора.

1.3 Основные взаимодействия, формирующие мицеллы

Образование мицелл возможно благодаря балансу между двумя группами сил: тех, которые способствуют образованию устойчивых агрегатов, и тех, которые ему препятствуют. По мере повышения полной концентрации c_{tot} молекул ПАВ увеличиваются и концентрации присутствующих в растворе молекулярных агрегатов. Когда концентрация c_{tot} начнет превышать некоторое критическое значение, называемое *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*, начинается процесс образования относительно устойчивых агрегатов, время жизни которых существенно превышает время жизни отдельно взятой молекулы ПАВ в агрегате.

Здесь мы только перечислим основные взаимодействия, формирующие мицеллы, а в разделе о сферических мицеллах дадим более полную картину, выписав для них модельные выражения.

- *Гидрофобный эффект.* Многие органические вещества (например, масла, парафины) обладают водоотталкивающим эффектом: не впитывают во-

ду, не смачиваются ею, и плохо растворяются в ней. Хвостовые группы ПАВ, имеющие как правило структуру $-(CH_2)_nCH_3$, проявляют подобные гидрофобные свойства. Физически это означает, что взаимодействие хвостовых групп с водой энергетически менее выгодно, чем их взаимодействие между собой. Стремясь уменьшить взаимодействие с водой, молекулы ПАВ образуют агрегаты, в центре которых находятся хвостовые группы, образующие ядро мицеллы, “изолированное” от взаимодействия с водой “поверхностью” из головных групп, см. рис. 1.1. Фактически, именно гидрофобный эффект создает возможность образования мицелл.

- *Электростатическое отталкивание.* Головные группы молекул ПАВ могут иметь различную химическую структуру и свойства. Как правило, их делят на три группы, в зависимости от типа взаимодействия:
 - ионные;
 - дипольные (в этом случае часто говорят о неионных);
 - цвиттер-ионные.

Во всех трех случаях наблюдается электростатическое отталкивание, однако силы будут различны. Именно поэтому свойства ионных и неионных мицелл оказываются весьма разными.

- *Гидрофильное взаимодействие.* Головные группы взаимодействуют не только между собой (электростатический эффект), но и с водой. Последнее взаимодействие включается в теорию посредством диэлектрической проницаемости раствора.
- *Поверхностное напряжение.* Существование поверхности раздела между углеводородным ядром и водным раствором обуславливает наличие

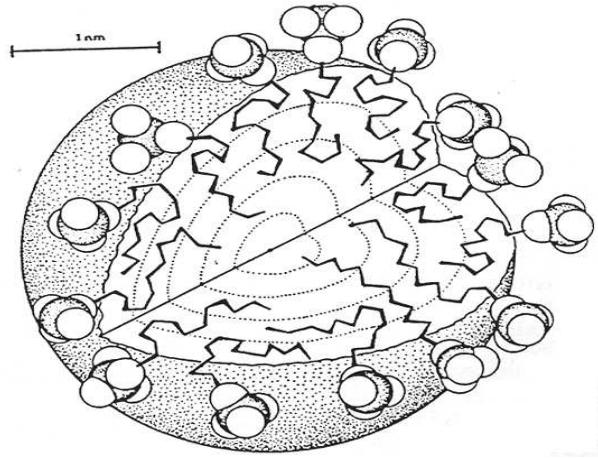


Рис. 1.1

Модель сферической мицеллы, образованной из молекул додецилсульфата натрия, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ [22, 31].

поверхностного натяжения, которое препятствует образованию относительно устойчивых агрегатов.

1.4 Критическая концентрация мицеллообразования

Многочисленные эксперименты (см. оригинальные работы [15–17] или обзоры [6–8]) продемонстрировали целый ряд интересных свойств растворов ПАВ. На рис. 1.2 представлены зависимости различных физических величин от концентрации молекул ПАВ.

Из графика видно, что когда брутто-концентрация c_{tot} превышает некоторое значение c_{KKM} – *критическую концентрацию мицеллообразования* – практически все физические величины, характеризующие мицеллярный раствор, резко меняются⁴. Это объясняется тем, что в растворе образуются новые относительно устойчивые агрегаты – мицеллы. Дальнейшее увеличение полной концентрации ПАВ приводит к активному росту концентраций этих

⁴Обратим внимание на то, что ККМ определяется именно как *брутто-концентрация*, т.е. как полная концентрация молекул ПАВ, при превышении которой резко меняются физические свойства мицеллярного раствора. Поскольку в этот момент концентрация мицелл мала, брутто-концентрация оказывается близкой к концентрации мономеров.

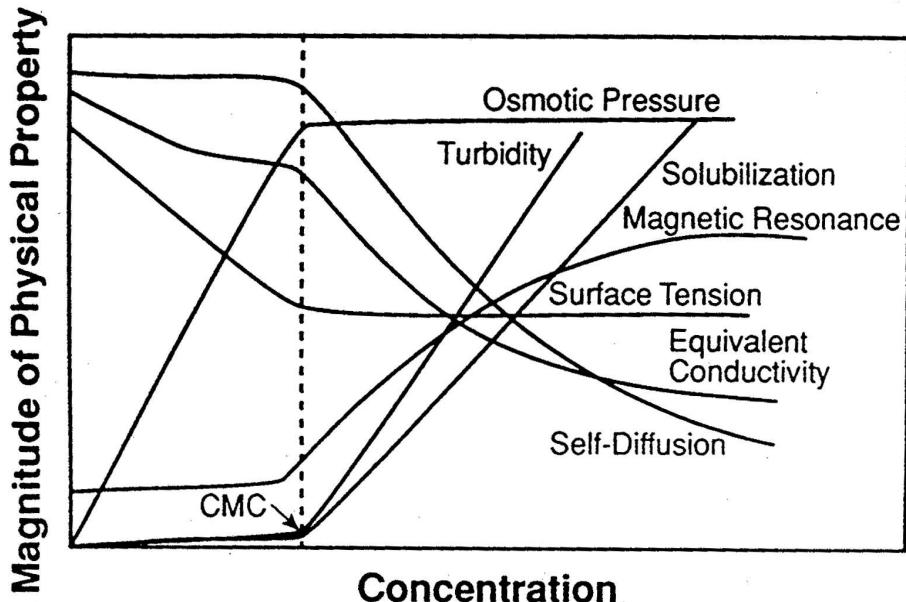


Рис. 1.2

Поведение некоторых физических свойств раствора ПАВ (осмотического давления, растворимости и др.) в зависимости от концентрации молекул ПАВ [33–35].

агрегатов, что и меняет физические свойства среды. Происходящее напоминает фазовый переход, когда система переходит в новое фазовое состояние. Эти соображения легли в основу первых теорий по образованию мицелл (исторические обзоры можно найти в [31, 33, 35, 36]). Однако более поздние исследования показали, что в случае с мицеллярными растворами ситуация гораздо сложнее. Дело в том, что изменение физических величин происходит все-таки не резким скачком, а наблюдается некоторое переходное состояние. Более обстоятельная теория этого явления, опирающаяся на классическую теорию нуклеации, будет изложена в дальнейшем.

Экспериментально критическая концентрация мицеллообразования c_{KCM} определяется как такая полная концентрация молекул ПАВ, при которой количество вещества в мицеллах составляет 10% от концентрации мономеров c_1 ,

$$n_s c_M = 0.1 c_1 , \quad (1.12)$$

Длина хвоста	Полярная группа	ККМ (моль/л)
C_8	$SO_4^- Na^+$	$1.3 \cdot 10^{-1}$
C_{10}	$SO_4^- Na^+$	$3.3 \cdot 10^{-2}$
C_{12}	$SO_4^- Na^+$	$8.3 \cdot 10^{-3}$
C_{14}	$SO_4^- Na^+$	$2.1 \cdot 10^{-3}$
C_{12}	$(CH_3)_3N^+ Br^-$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
C_{16}	$(CH_3)_3N^+ Br^-$	$9 \cdot 10^{-4}$
C_{12}	$(OCH_2CH_2)_6 - OH$	$9 \cdot 10^{-5}$

Таблица 1.1 Значения ККМ для молекул ПАВ разной природы [31].

где c_M есть концентрация мицелл, n_s есть число агрегации мицелл⁵.

Это определение имеет эмпирический характер, число 10% вносит некий элемент условности, договоренности. Однако за этим стоят многочисленные эксперименты и численное моделирование. Действительно, если принять это определение, то оказывается, что дальнейшее увеличение c_{tot} приведет к росту концентрации мицелл c_M и слабо скажется на концентрации мономеров c_1 . Именно это и наблюдается на практике.

Отметим, что величина c_{KKM} является одной из основных хорошо изученных экспериментально характеристик растворов ПАВ. В табл. 1.1 приводятся значения ККМ (при нормальных условиях) для нескольких часто встречающихся молекул ПАВ. Из данных этой таблицы видно:

- В гомологической цепи (с одинаковой полярной группой) ККМ убывает с увеличением длины цепи, что объясняется ухудшением растворимости мономеров с длинными цепями;
- Для амфи菲尔ных молекул с одной длиной цепи величина ККМ существенно меньше (на два порядка) для молекул с неионной полярной группой. Действительно, отталкивающие взаимодействия между гидрофильными группами более слабые, и образование мицелл выгодно. По той же причине добавление солей к раствору ионных ПАВ уменьшает ККМ.

⁵Это экспериментально измеримые характеристики. В дальнейшем мы покажем, как они выражаются в рамках теории нуклеации.

1.5 Морфология мицеллярных агрегатов

Образование мицелл становится энергетически выгодным, когда концентрация молекул ПАВ начинает превышать критическую концентрацию мицеллообразования. Простые геометрические соображения, приведенные ниже, показывают, что при относительно небольших числах агрегации наиболее выгодным состоянием агрегата является сферическое, то есть молекулы ПАВ образуют *сферические мицеллы*. Наше внимание будет сфокусировано именно на этих структурах. Однако при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ наступает момент, когда сферическое состояние уже не является наиболее выгодным, что приводит к появлению *цилиндрических мицелл*. Эксперименты по дифракции и рассеянию рентгеновских лучей выявили следующие основные структуры мицелл [31]: сферические, цилиндрические, дискообразные, двуслойные, обратные цилиндрические, обратные сферические. Избранные структуры мицелл качественно представлены на рис. 1.3.

Относительно простая модель, предложенная Израелашвили, Нихамом и Митчелом [21, 22], основана на геометрическом рассмотрении и позволяет объяснить и предсказать образование структур каждого типа. Накладываемые геометрические ограничения связаны с отношением между поверхностью полярной группы и объемом, занимаемым углеводородной цепочкой. Молекулы ПАВ моделируются коническими секциями, привязанными к сферическим полярным группам, см. рис. 1.4.

Стерические размеры углеродной цепочки характеризуются отношением V_c/L между ее объемом V_c и длиной L . Полярная группа имеет эффективную (оптимальную) поверхность S_c . Длина L должна удовлетворять простому условию $L \leq L_c$, где L_c есть длина вытянутой цепочки. Приближенные оценки на L_c и V_c как функции числа атомов углерода N_c даны формулами

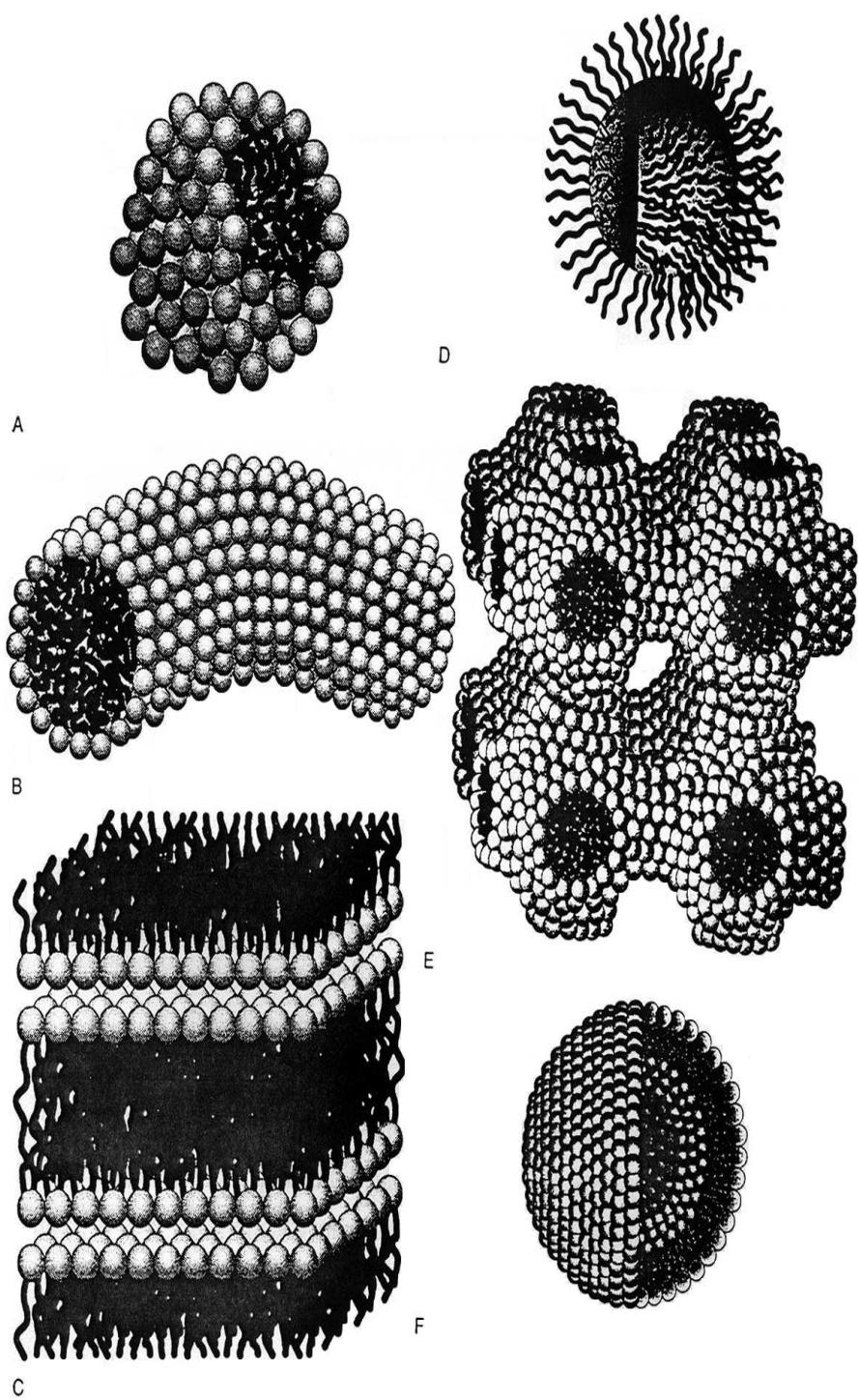


Рис. 1.3

Примеры мицеллярных структур: (А) сферическая, (В) цилиндрическая, (С) двойной слой, (Д) обратная сферическая, (Е) двойная фаза, (F) липосомы [31, 35].

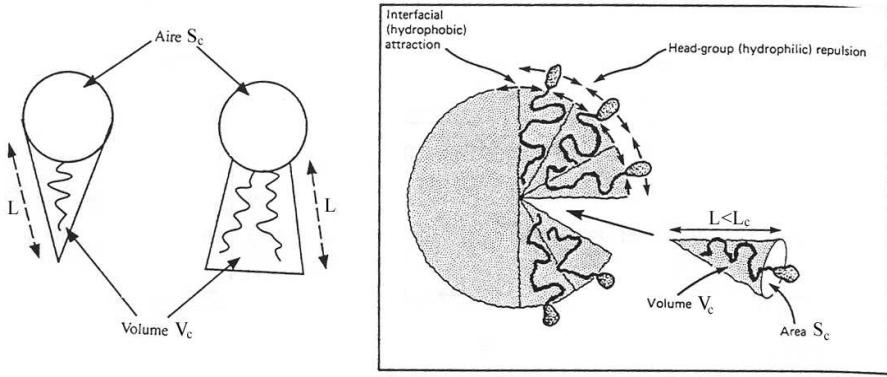


Рис. 1.4

Упрощенная схема молекул ПАВ и сферической мицеллы, использованная Израелашвили и др. для расчета геометрических ограничений [21, 22, 31, 37].

(1.3) и (1.6). Радиус R сферической мицеллы примерно равен длине углеводородной цепочки: $R \approx L$. Число n образующих мицеллу молекул ПАВ может быть вычислено делением объема сферы на V_c или делением площади ее поверхности на S_c :

$$n = 4\pi L^3 / 3V_c = 4\pi L^2 / S_c , \quad \text{откуда} \quad L = V_c / 3S_c . \quad (1.13)$$

При учете ограничения подвижности цепочки ($L \leq L_c$) условием образования сферических мицелл является

$$\eta \equiv \frac{V_c}{L_c S_c} < \frac{1}{3} . \quad (1.14)$$

Аналогичные вычисления для цилиндрических мицелл (длины H и радиуса L) приводят к

$$\frac{\pi L^2 H}{V_c} = \frac{2\pi L H}{S_c} , \quad (1.15)$$

откуда предельным значением параметра η является $1/2$.

Табл. 1.2 представляет различные структуры мицелл [22, 37], упорядоченные согласно значениям параметра $\eta = V_c / L_c S_c$. Там же приведены примеры соответствующих мицелл.

η	Структура	Примеры
$\eta < 1/3$	сферические мицеллы	липиды с одной цепочкой и большой полярной группой (мыла или ионные детергенты)
$1/3 < \eta < 1/2$	цилиндрические мицеллы	липиды с одной цепочкой и маленькой полярной группой (мыла или детергенты в концентрированных р-рах электролитов)
$1/2 < \eta < 1$	двухслойные пузырьки	липиды с двойной цепочкой
$1 < \eta < 2$	двухслойные мембранны	
$2 < \eta < 3$	обратные цилиндр. мицеллы	липиды с двойной цепочкой
$\eta > 3$	обратные сферич. мицеллы	и маленькой полярной группой

Таблица 1.2

Структуры мицелл при различных значениях параметра $\eta = V_c/L_c S_c$, который связывает молекулярную структуру ПАВ с геометрией агрегата [22, 37].

В дальнейшем мы сосредоточим внимание на сферических мицеллах, существенным упрощением описания которых является то, что их геометрия определяется одним единственным параметром – радиусом сферы, который, в свою очередь, связан с числом молекул ПАВ в мицелле.

1.6 Минимальная работа образования молекулярных агрегатов

Классическая теория нуклеации опирается на понятие *минимальной работы образования* W_n , т.е. минимальной работы, необходимой на образование агрегата из n молекул поверхностно-активного вещества в растворе, при этом n носит название *числа агрегации*. Функция W_n во многом определяет кинетику системы и полностью задает равновесное распределение агрегатов $c_n^{(eq)}$ как функцию числа агрегации согласно закону Больцмана-Гиббса,

$$c_n^{(eq)} = c_1^{(eq)} e^{-W_n}, \quad (1.16)$$

где $c_1^{(eq)}$ есть равновесная концентрация мономеров. Мы будем использовать безразмерные величины. В частности, все концентрации будут выражены в

подходящих единицах (см.далее); минимальная работа образования измеряется в единицах kT , где k есть постоянная Больцмана⁶, T – абсолютная температура⁷. В силу того что мономеры исходно существуют, выполняется условие $W_1 = 0$.

Минимальная работа образования W_n является сложным объектом и зависит от различных величин. Мы классифицируем эти зависимости как:

- *функциональную* – от числа агрегации n ;
- *кинетическую* – от концентрации мономеров $c_1(t)$;
- *параметрическую* – от параметров, определяющих процесс мицеллизации (таких как температура раствора, молекулярные свойства растворителя, структура молекул ПАВ и др.), которые мы обозначим предварительно как a_1, \dots, a_K .

Минимальная работа образования W_n считается не зависящей от концентраций c_n при $n > 1$. Подобное приближение возможно в силу того, что в разбавленных растворах концентрация мономеров существенно доминирует над концентрациями димеров, тримеров и прочих агрегатов. Следовательно, можно допустить, что агрегаты формируются *последовательным* присоединением (отсоединением) отдельных мономеров к крупным агрегатам (от крупных агрегатов). Другими словами, пренебрегается возможностью присоединения (отсоединения) димеров, тримеров и др. к агрегату (от агрегата). Более того, в разбавленных растворах явно выделяется зависимость функции W_n от концентрации мономеров c_1

$$W_n = G_n - (n - 1) \ln \frac{c_1}{c_0} , \quad (1.17)$$

⁶Постоянная Больцмана равна $k = 1.380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

⁷Для приводимых в дальнейшем оценок полагаем $T = 300$ К.

где новая функция G_n уже не зависит от концентраций и определяется только параметрами мицеллизации a_1, \dots, a_K и числом агрегации n . Мы явно обезразмериваем концентрации при помощи величины c_0 , которая служит *абсолютной* единицей измерения концентраций (далее будут введены *относительные* единицы измерения). Заметим, что представление минимальной работы образования W_n в виде (1.17), когда выделяется вклад от концентрации мономеров, определяется с точностью до линейного по n слагаемого. Действительно, изменение единиц измерения концентрации c_0 на c'_0 приводит к выражению для G_n , которое будет отличаться слагаемым $(n - 1) \ln c'_0/c_0$. На практике подобного рода неоднозначность не имеет значения.

Выражение (1.17) есть прямое следствие представления дифференциала dW_n через разность химических потенциалов μ_n и μ_0 : $dW_n = (\mu_n - \mu_0)dn$, где μ_n есть химический потенциал молекулы ПАВ “внутри” агрегата, состоящего из n молекул. Очевидно, μ_n не зависит от концентрации мономеров в растворе и определяется исключительно внутренней структурой агрегата; μ_0 есть химический потенциал молекулы ПАВ (мономера) в растворе. Для разбавленных растворов существует простое выражение $\mu_0 = \ln c_1 + \chi(T)$, где $\chi(T)$ есть некоторая функция температуры [38]. Условие $W_1 = 0$ приводит к равенству $G_1 = 0$.

Далее мы ограничиваемся рассмотрением замкнутых систем, т.е. систем, в которых полное число c_{tot} молекул ПАВ (в мономерах и в агрегатах) на единицу объема фиксировано. Это существенное условие часто реализуется в экспериментах. Закон сохранения вещества записывается тогда в простой форме

$$c_{tot} = \sum_{n=1}^{\infty} nc_n(t) , \quad (1.18)$$

где левая часть не зависит от времени. Заметим, что в реальных физических

системах суммирование фактически ограничено некоторым значением n_{max} .

Однако для теоретического подхода удобнее использовать именно представление (1.18), помня о том, что конечная сумма может быть просто “дополнена нулями” (что эквивалентно быстрому росту W_n с увеличением n). Для сходимости ряда достаточно, чтобы при $n \rightarrow \infty$ функция G_n возрастала быстрее, чем линейная функция от n .

1.7 Общие представления о структуре спектра размеров молекулярных агрегатов

Хотя эксперименты до сих пор не позволили точно определить зависимость W_n или $c_n^{(eq)}$ от n для всей области значений числа агрегации n , тем не менее, качественная картина происходящего была выяснена уже в первых работах по сферическим мицеллам. Например, в [15–17] приводится характерное распределение агрегатов по размерам. Эта зависимость воспроизведена на рис. 1.5. Приведенная качественная зависимость логарифма концентрации позволяет судить о минимальной работе образования W_n , которая в силу соотношения (1.16) отличается от $\ln c_n^{(eq)}$ только знаком и постоянной $\ln c_1^{(eq)}$.

Минимальная работа образования при условии $c_{tot} > c_{KKM}$ имеет максимум⁸ W_c , который достигается в точке n_c , и минимум⁹ W_s , который достигается в точке n_s . Эти точки определяются уравнением

$$W'_{n_c} = W'_{n_s} = 0 , \quad (1.19)$$

где штрих обозначает производную по числу агрегации. Максимум $W_c = W_{n_c}$ соответствует *активационному барьеру*, а минимум $W_s = W_{n_s}$ соответствует

⁸Индекс ‘с’ обусловлен тем, что в окрестности максимума располагается околокритическая область, в которой находятся *критические агрегаты* (critical aggregates).

⁹Индекс ‘s’ обусловлен тем, что в окрестности минимума располагается мицеллярная область, в которой находятся *мицеллы*, то есть относительно устойчивые агрегаты (stable aggregates).

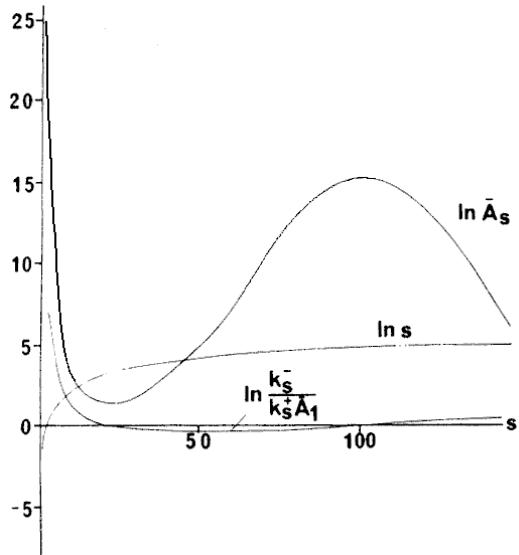


Рис. 1.5

Характерная зависимость равновесной концентрации молекулярных агрегатов \bar{A}_s (в обозначениях Анианссона) от числа агрегации (s) [9, 15–17]. Для сравнения приводятся зависимости логарифма числа агрегации и логарифма отношения скоростей присоединения/отдачи мономеров.

ет нижней точке *мицеллярной ямы*. Естественными характеристиками этих областей являются *полуширина активационного барьера* Δn_c и *полуширина мицеллярной ямы* Δn_s , определяемые соотношениями

$$W_c - W_{n_c \pm \Delta n_c} = 1 , \quad W_s - W_{n_s \pm \Delta n_s} = -1 . \quad (1.20)$$

Раскладывая функцию W_n в окрестности точек максимума и минимума в ряд до квадратичных членов, переписываем Δn_c и Δn_s как

$$\Delta n_c = \left(\frac{-2}{W''_{n_c}} \right)^{1/2} , \quad \Delta n_s = \left(\frac{2}{W''_{n_s}} \right)^{1/2} . \quad (1.21)$$

В рамках введенной терминологии процесс образования мицелл можно понимать как преодоление агрегатами активационного барьера, находящегося в околокритической области, с последующим накоплением в мицеллярной яме. Обратный процесс распада мицелл характеризуется как преодоление агрегатами активационного барьера со стороны мицеллярной ямы.

Согласно этим качественным представлениям, ось чисел агрегации можно разделить на три основные области:

- *докритическая область:* $1 \leq n \leq n_1$;
- *околокритическая область:* $n_1 < n < n_2$;
- *закритическая область:* $n_2 \leq n$, в которой располагается *мицеллярная область*¹⁰.

С позиции теории нуклеации естественным определением величин n_1 и n_2 служат

$$n_1 = n_c - \Delta n_c, \quad n_2 = n_c + \Delta n_c. \quad (1.22)$$

Характерной особенностью околокритической области является то, что концентрации находящихся там агрегатов малы по сравнению с концентрациями в двух других областях. Это наблюдение будет использоваться в дальнейшем.

Приведенная на рис. 1.5 зависимость $c_n^{(eq)}$ носит лишь качественный характер. Однако даже на основании качественной картины представляются естественными следующие *общие приближения* для каждой из рассмотренных областей (условия применимости этих приближений обсуждаются позже):

- Мицеллярная область.

Раскладывая минимальную работу образования в точке минимума n_s до квадратичных членов, с учетом определения (1.21) имеем

$$W_n \approx W_s + \frac{(n - n_s)^2}{(\Delta n_s)^2}, \quad (1.23)$$

в результате чего получаем гауссово распределение концентраций моле-

¹⁰В дальнейшем мы не будем делать различия между закритической и мицеллярной областями.

кулярных агрегатов в мицеллярной яме,

$$c_n^{(eq)} \approx c_{n_s}^{(eq)} \exp \left[-\frac{(n - n_s)^2}{(\Delta n_s)^2} \right]. \quad (1.24)$$

В частности, из этого выражения легко получается оценка для концентрации мицелл¹¹,

$$c_M = \sqrt{\pi} \Delta n_s c_1 \exp[-W_s]. \quad (1.25)$$

- Докритическая область.

В докритической области концентрация агрегатов быстро убывает с ростом числа агрегации. Обычно при теоретических исследованиях числом молекул ПАВ в малых агрегатах пренебрегают по сравнению с количеством мономеров. Как мы увидим, это предположение не всегда выполняется.

- Околокритическая область¹².

Ввиду отсутствия удовлетворительных экспериментальных данных об околокритической области определение концентраций агрегатов в ней составляет, пожалуй, наиболее сложную задачу. С учетом (1.21), считается возможным использовать в этой области приближенное выражение

$$W_n \approx W_c - \frac{(n - n_c)^2}{(\Delta n_c)^2}, \quad (1.26)$$

из которого для обратных концентраций агрегатов в этой области следует гауссово распределение

$$\frac{1}{c_n^{(eq)}} \approx \frac{1}{c_{n_c}^{(eq)}} \exp \left[-\frac{(n - n_c)^2}{(\Delta n_c)^2} \right]. \quad (1.27)$$

¹¹Чтобы получить это выражение, сумма заменяется на интеграл и область интегрирования расширяется на всю вещественную ось. Можно показать, что вносимая при этом ошибка будет пренебрежимо малой в условиях применимости данного приближения.

¹²Данное приближение является классическим в теории нуклеации и приводится, например, в [1–5].

1.8 Связь минимальной работы образования с ККМ

Наличие выраженных максимума и минимума у функции W_n , представленной на рис. 1.5, говорит о том, что полная концентрация молекул ПАВ превышает ККМ. Условие на экстремумы (1.19) можно записать в следующем виде, используя соотношение (1.17),

$$G'_{n_c} = G'_{n_s} = \ln \frac{c_1}{c_0}. \quad (1.28)$$

Будучи связанной с минимальной работой образования, функция G_n не может меняться сколь угодно быстро, поэтому значения производной G'_n в точках n_c и n_s ограничены (сверху и снизу). Следовательно, существует область настолько малых концентраций c_1 , при которых это соотношение не имеет решения, а следовательно, функция W_n меняется монотонно (точнее говоря, монотонно возрастает). Введем такое значение c_{10} концентрации мономеров c_1 , начиная с которого появляются максимум и минимум функции W_n .

Наличие двух различных экстремумов у функции W_n достаточно, чтобы у нее была точка перегиба n_0 , в которой $W''_{n_0} = 0$. Более того, поскольку функции W_n и G_n отличаются только линейным по n вкладом (см. соотношение (1.17)), точка перегиба функции W_n будет точкой перегиба функции G_n , которая уже не зависит от концентрации, а определяется только физико-химическими параметрами задачи. Таким образом, у кривой W_n есть точка перегиба, которая не зависит от концентрации молекул ПАВ.

Теперь легко видеть, что искомая концентрация c_{10} есть такая концентрация мономеров c_1 , при которой график функции W_n имеет горизонтальную касательную в точке перегиба n_0 . Эта величина выполняет роль пограничной концентрации: когда $c_1 < c_{10}$, производная W'_n всегда положительна, то есть функция W_n монотонно возрастает с увеличением n . Это соответствует ситу-

ации, когда образование мицеллярных агрегатов энергетически невыгодно. Напротив, как только c_1 начинает превышать c_{10} , у кривой W_n появляется два локальных экстремума: точка максимума и точка минимума. Вблизи локального минимума образование мицелл становится энергетически выгодным. При дальнейшем увеличении c_1 минимум становится все более глубоким, что соответствует быстрому росту числа мицелл в растворе. Поскольку весьма малое увеличение c_1 приводит к существенному росту числа мицелл, часто говорят о фазовом переходе, хотя правильнее было бы говорить о появлении новой фазы (мицеллы) в растворе ПАВ (см. раздел 1.4).

Таким образом, величина c_{10} близка по смыслу к критической концентрации мицеллообразования. Строго говоря, концентрации c_{10} и c_{KKM} отличаются. Действительно, в силу данного в разделе 1.4 определения ККМ, это такая полная концентрация c_{tot} молекул ПАВ, начиная с которой наблюдается резкое, экспериментально наблюдаемое увеличение концентрации мицелл. С другой стороны, c_{10} есть концентрация мономеров, при превышении которой только начинают выделяться максимум и минимум у функции W_n , еще слабо проявляясь и потому оставаясь практически незаметными. При условии $c_{tot} > c_{KKM}$ малое изменение c_{tot} вызывает существенное изменение концентрации мицелл. Напротив, малое изменение c_1 в окрестности c_{10} еще не приводит к заметному изменению концентрации мицелл. В этом заключается качественное отличие концентраций c_{KKM} и c_{10} .

Использование выражения (1.12) дает формальную возможность аналитического определения ККМ (важнейшей экспериментально измеримой характеристики мицеллярного раствора) исходя из теоретических представлений о минимальной работе образования мицелл. Однако отметим, что уравнение (1.12) носит неявный характер. Действительно, задав параметры вещества, мы фиксируем G_n и c_0 . После этого начинаем менять c_{tot} , стартуя со зна-

чения c_0 , и вычислять значения c_1 , n_s и c_M , исходя из выражений (1.18), (1.19) и (1.25) соответственно¹³. С увеличением c_{tot} будут расти c_1 и c_M . При некотором значении c_{tot} соотношение (1.12) будет достигнуто. Это и будет иско-мая критическая концентрация мицеллообразования. Однако на практике подобные вычисления реализуемы только на компьютере.

В качестве аналитической оценки для c_{KKM} выступает концентрация c_{10} . Действительно, модельные расчеты показывают [20], что c_{KKM} и c_{10} оказываются количественно близкими величинами, т.е. c_{10} (которая легко определяется по W_n) является хорошей оценкой (снизу) для c_{KKM} .

Подводя итог, повторим, что в теоретическом описании естественным образом выступает величина c_{10} , тогда как экспериментально измеряемой величиной является c_{KKM} . Их близость позволяет делать некоторые оценки.

1.9 Асимптотический характер модельных приближений

Общие приближения, приведенные в разделе 1.7, можно рассматривать в качестве первого модельного представления распределения молекулярных агрегатов в мицеллярном растворе по числам агрегации. Они были использованы Анианссоном и Воллом [9–13] для описания кинетики релаксации мицеллярного раствора (см. Приложение). Эти приближения основаны на простейших общих предположениях о зависимости минимальной работы образования W_n от числа агрегации n , таких как существование максимума (активационный барьер) и минимума (мицеллярная яма) при условии $c_1 > c_{10}$, возможность разложения до квадратичных слагаемых в окрестности точек максимума и минимума и т.п. При этом общие приближения оказываются оторванными от внутренней структуры мицелл, которая, в конечном итоге, и определяет их

¹³Напомним, что соотношение (1.18) является сложным нелинейным уравнением на c_1 , которому будет посвящена третья глава диссертационной работы.

свойства.

Следующим серьезным шагом в понимании физических свойств мицеллярного раствора была предложенная Тэнфордом [14] капельная модель сферических мицелл (которая будет подробно рассмотрена в разделе 1.10). Эта модель изначально опирается на некоторое *предположение о внутренней структуре мицелл*, исходя из чего удается получить *модельное выражение* для минимальной работы образования, которое обладает всеми указанными выше свойствами: монотонное возрастание при концентрации c_1 меньше некоторой c_{10} и наличие максимума и минимума при $c_1 > c_{10}$ и др. Модель позволяет связать характеристики минимальной работы образования (например, положение экстремумов) с реальными физическими параметрами задачи (такими как температура, давление и др.). Теоретически это должно позволить предсказывать поведение мицелл при данных физических условиях.

Любая модель неизбежно допускает некоторую степень идеализации, в частности, физические и математические приближения. Более того, многие характеристики, касающиеся внутреннего строения мицелл, на практике определены только оценочно, с недостаточной степенью точности. Примером может служить диэлектрическая проницаемость ε (см.ниже), которая в разных статьях варьируется от 30 единиц до 80. Определенные на основании столь неточных данных модельные выражения оказываются неприемлемыми для непосредственного сравнения с экспериментальными данными. В связи с этим существующие модели сферических мицелл оказываются малоэффективными для конкретных практических расчетов. В то же время нельзя недооценивать роль модельных представлений в теории мицеллообразования, поскольку они позволяют глубже понять *суть* происходящих явлений, отвлекаясь от второстепенных деталей (которые могут стать важными при конкретных расчетах). С уверенностью можно утверждать, что развитие фи-

зических моделей сферических мицелл привело к существенному прогрессу в понимании процессов мицеллообразования.

В следующих разделах мы приведем три модели сферических мицелл, две из которых будут активно использованы в последующих главах диссертации¹⁴. Эти модели дают существенно различные выражения для минимальной работы образования. При этом, конечно, все они обладают такими свойствами как существование максимума и минимума при $c_1 > c_{10}$ и др. Для каждой из моделей будут приведены границы применимости, то есть явно учтены те физические и математические приближения, которые делались при выводе этих выражений.

Модельные выражения можно понимать двояко. В строгом смысле они дают *асимптотическое* поведение реальной работы образования в условиях применимости модели (термин “асимптотический” связан с тем, что описание молекулярных агрегатов в виде сферических образований имеет смысл лишь при большом числе составляющего его молекул ПАВ, то есть большом числе агрегации: $n \gg 1$). При этом использование таких выражений для всех чисел агрегации понимается как приближение. С точки зрения настоящей диссертации, предложенные выражения понимаются как выражения реальной работы образования для *модельных мицелл*, над которыми ставятся численные эксперименты. Сравнение полученных модельных результатов с экспериментальными данными призвано выявить, насколько модельные мицеллы окажутся близки к реально существующим, и тем самым подтвердить или опровергнуть использованную модель.

Подводя краткий итог, мы можем сказать, что модельные выражения для минимальной работы образования, приведенные в следующих разделах, будут использованы в дальнейшем (третья и четвертая главы) для моделиро-

¹⁴Третья модель, разработанная совсем недавно, является в некотором смысле обобщением первых двух.



Рис. 1.6

Схематическое представление сферических мицелл в рамках капельной модели.

вания поведения мицеллярного раствора и проверки термодинамической и кинетической теории мицеллообразования, развитой в работах [1–5] и описанной в разделе 1.14.

1.10 Капельная модель

Здесь мы кратко представим описание первой теоретической модели сферических мицелл — капельную модель, предложенную Тэнфордом [14], активно использованную Израелашвили, Митчеллом и Нихамом [21], сформулированную независимо Русановым [19] и развитую в работе [20]. Нас будет интересовать прежде всего аналитическое выражение для минимальной работы образования.

Капельная модель основана на двух простых предположениях:

- (электрически заряженные) гидрофильные группы молекул ПАВ образуют поверхность мицеллы (сферу);
- весьма гибкие гидрофобные хвосты образуют “жидкую каплю” в мицеллярном ядре (см. рис. 1.6).

Основные вклады в минимальную работу образования.

Рассмотрим последовательно три вклада в минимальную работу образования, которые были предложены Тэнфордом.

- Первый вклад G_e возникает благодаря электростатическому отталкиванию гидрофильных головок молекул ПАВ. Чтобы оценить этот вклад, Тэнфорд предложил использовать простую модель сферического конденсатора с энергией

$$G_e = \frac{Z^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon kT} \frac{\delta}{R^2}. \quad (1.29)$$

Здесь Z есть полный заряд обкладок конденсатора, δ – расстояние между ними (в случае неионных ПАВ, δ есть длина диполя), R – радиус конденсатора, ε_0 – диэлектрическая постоянная¹⁵, ε есть диэлектрическая проницаемость. В рамках капельной модели,

$$Z = (ez)n, \quad R = \left(\frac{3V_c n}{4\pi} \right)^{1/3} = \lambda n^{1/3}, \quad (1.30)$$

где ez есть электрический заряд гидрофильной головки¹⁶, величина $\lambda = (3V_c/4\pi)^{1/3}$ есть радиус сферы, имеющей тот же объем V_c , что и одна углеводородная цепь. Следовательно,

$$G_e = b_1 n^{4/3}, \quad \text{где} \quad b_1 = \frac{(ez)^2 \delta}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon \lambda^2 kT}. \quad (1.31)$$

Заметим, что λ выражается через табличную величину λ_0 (см. раздел 1.2) и число углеводородных групп N_c согласно

$$\lambda = \lambda_0(N_c + 1)^{1/3}. \quad (1.32)$$

Коэффициент b_1 определяет вклад электростатического взаимодействия.

¹⁵Диэлектрическая постоянная равна $\varepsilon_0 = 8.85418782 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

¹⁶Элементарный заряд равен $e = 1.6021892 \cdot 10^{-19}$ К.

- Вклад G_s поверхностного натяжения в минимальную работу образования представляется как

$$G_s = S\gamma_0/kT, \quad (1.33)$$

где γ_0 есть поверхностное натяжение на границе углеводородной капли и воды, S – площадь поверхности мицеллы: $S = 4\pi R^2$. Подставляя выражение для радиуса R , находим

$$G_s = b_3 n^{2/3}, \quad \text{где} \quad b_3 = \frac{4\pi\lambda^2\gamma_0}{kT}. \quad (1.34)$$

- Вклад G_b гидрофобного взаимодействия пропорционален числу агрегации молекулярного агрегата,

$$G_b = b_2 n. \quad (1.35)$$

Модельное выражение для минимальной работы образования.

Собирая перечисленные вклады вместе, приходим к выражению

$$W_n = b_1 n^{4/3} + b_2 n + b_3 n^{2/3} - (n - 1) \ln \frac{c_1}{c_0}. \quad (1.36)$$

Точка перегиба этой кривой, когда $W''_{n_0} = 0$, ввиду (1.36) определяется согласно

$$n_0 = (b_3/2b_1)^{3/2}. \quad (1.37)$$

Определим концентрацию мономеров c_{10} , при которой касательная к кривой W_n в точке n_0 горизонтальна, то есть такую концентрацию, при которой

$$W'_{n_0} = 0. \quad (1.38)$$

Решая это уравнение и подставляя значение n_0 из (1.37), находим

$$\ln \frac{c_{10}}{c_0} = \frac{4}{3} \sqrt{2b_1 b_3} + b_2 . \quad (1.39)$$

Удобно будет выразить коэффициент b_2 из этого соотношения и подставить в (1.36), чтобы получить¹⁷ окончательное выражение для минимальной работы образования W_n в виде

$$W_n = b_1 n^{4/3} - \left(\frac{4}{3} \sqrt{2b_1 b_3} \right) n + b_3 n^{2/3} - (n-1) \ln \frac{c_1}{c_{10}} . \quad (1.40)$$

Согласно общему представлению (1.17), имеем¹⁸

$$G_n = b_1 n^{4/3} - \left(\frac{4}{3} \sqrt{2b_1 b_3} \right) n + b_3 n^{2/3} . \quad (1.41)$$

Зависимость концентрации c_{10} от параметров b_1 и b_3 дается следующим выражением [20]

$$\ln v_0 c_{10} = -BN_c - \ln(N_c + 1) + \frac{4}{3} \sqrt{2b_1 b_3} - \frac{(4\pi)^{1/3} (3v_0)^{2/3} \gamma_0}{kT} . \quad (1.42)$$

Подобная зависимость наблюдается в эксперименте.

Оценки параметров b_1 и b_3 .

Теперь полезно оценить значения параметров b_1 и b_3 . Экспериментальные данные относительно значений длины диполя δ , диэлектрической проницаемости ϵ и поверхностного натяжения на границе углеводородной капли и воды γ_0 достаточно сильно варьируются. Например, разные гидрофильные части молекулы неионного ПАВ обладают длиной диполя δ , меняющейся в пределах от 1 до 5 ангстрем. Характерные значения диэлектрической проница-

¹⁷При этом пренебрегается несущественной постоянной $\ln c_{10}/c_0$.

¹⁸В соотношении (1.40) концентрация мономеров c_1 нормирована удобным нам образом на c_{10} вместо c_0 , см. замечание о неоднозначности представления (1.17).

ности варьируются от 30 до 50 единиц, а для ионных ПАВ могут полагаться равными значению макроскопической диэлектрической проницаемости растворителя (80 для воды). Наконец, для величины поверхностного натяжения γ_0 приводятся значения от 3 до 5 мН/м². В связи с этим значения параметров b_1 и b_3 , вычисляемые по формулам (1.31) и (1.34), носят качественный, оценочный характер. Так, если воспользоваться экспериментальными данными, приведенными в работе [20] для октадецила,

$$\delta = 5.0 \text{ \AA} , \quad \gamma_0 = 0.03 \text{ H/m}^2 , \quad \varepsilon = 30 , \quad z = 1 , \quad (1.43)$$

получим характерные значения $b_1 = 1.13$ и $b_3 = 22.4$. Используя данные работы [40] для додецила,

$$\delta = \lambda = 4.37 \text{ \AA} , \quad \gamma_0 = 0.05 \text{ H/m}^2 , \quad \varepsilon = 40 , \quad (1.44)$$

приходим к параметрам $b_1 = 1.59$ и $b_3 = 29$.

В качестве оценочных значений параметров b_1 и b_3 мы будем использовать

$$b_1 \approx 1 \div 2 , \quad b_3 \approx 20 \div 30 . \quad (1.45)$$

Характеристики минимальной работы образования.

Поскольку мы изучаем процесс образования мицелл, то всюду в дальнейшем предполагается выполненным необходимое условие $c_1 > c_{10}$. В этом случае минимальная работа образования достигает максимума в точке

$$n_c = \left[\left(\sqrt{\frac{b_3}{2b_1}} + \frac{3 \ln(c_1/c_{10})}{16b_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{3 \ln(c_1/c_{10})}{16b_1} \right)^{1/2} \right]^6 \quad (1.46)$$

и минимума в точке

$$n_s = \left[\left(\sqrt{\frac{b_3}{2b_1}} + \frac{3 \ln(c_1/c_{10})}{16b_1} \right)^{1/2} + \left(\frac{3 \ln(c_1/c_{10})}{16b_1} \right)^{1/2} \right]^6. \quad (1.47)$$

Величина n_s является характерным числом агрегации мицелл. Полуширина активационного барьера Δn_c и полуширина мицеллярной ямы Δn_s определяются из условия (1.21).

Границы применимости.

Естественным ограничением в капельной модели является условие, что радиус ядра мицеллы R не должен превышать длину развернутой углеводородной цепи молекулы ПАВ,

$$R \leq L_c. \quad (1.48)$$

Подставляя в это неравенство выражения (1.6) и (1.30) для L_c и R , получаем ограничение на число агрегации

$$n \leq (l_0/\lambda_0)^3 (N_c + 1)^2, \quad (1.49)$$

в котором используются табличные параметры l_0 и λ_0 , приведенные в разделе 1.2. Подставляя их численные значения, находим ограничение

$$n \leq 0.3 (N_c + 1)^2. \quad (1.50)$$

Чем сильнее неравенство $N_c \gg 1$, тем слабее ограничение (1.50). При достаточно большом числе N_c это ограничение вполне совместимо с ограничением $n \gg 1$, которое требуется для применимости использованных выше приближений, равно как и основных положений классической теории нуклеации в целом (например, понятие о сферической мицелле имеет смысл, лишь когда

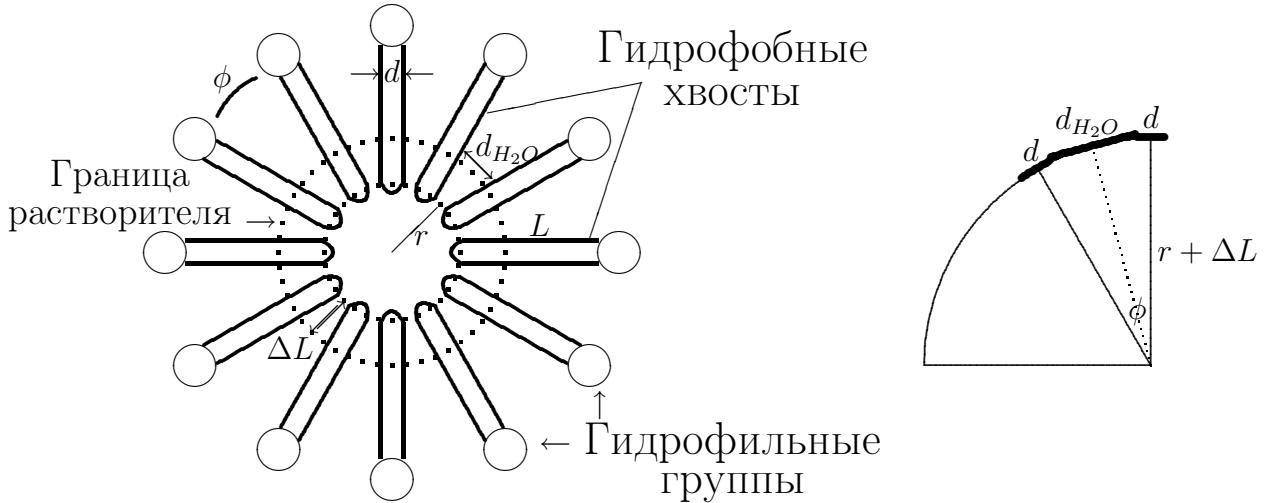


Рис. 1.7

Схематическое представление сферических мицелл в рамках жесткой модели (слева) и схема расчета длины невыступающей части гидрофобного хвоста (справа).

число составляющих ее молекул ПАВ достаточно велико).

1.11 Жесткая модель

Модель сферических мицелл, предложенная Грининым [23], опирается на предположение, что гидрофобные хвосты молекул ПАВ расположены упорядоченно в ядре мицеллы, см. рис. 1.7. Это положение отражено в названии – *жесткая модель*. В некотором смысле, это полная противоположность капельной модели, в которой хвосты предполагались полностью гибкими и образовывали углеводородную каплю. В рамках жесткой модели допускается проникновение воды в ядро мицеллы на глубину, определяемую возможностью размещения молекулы воды между выходящими по радиусам из центра мицеллы углеводородными хвостами молекул ПАВ. Опираясь на данное предположение о строении мицеллярного ядра, можно снова выписать основные вклады в минимальную работу образования.

Основные вклады в минимальную работу образования.

- Как и прежде, электростатический вклад моделируется соотношением (1.29) для энергии сферического конденсатора. Для жесткой модели радиус R определяется как длина гидрофобного хвоста, $R = l_0 N_c$, т.е.

$$G_e = \frac{b}{2} n^2 , \quad \text{где} \quad \frac{b}{2} = \frac{(ez)^2 \delta}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon kT(l_0 N_c)^2} . \quad (1.51)$$

- В жесткой модели часть гидрофобных хвостов находится в воде, поэтому необходимо оценить соответствующую энергию. Гидрофобная энергия выражается как линейная функция от числа ΔN_c атомов углерода гидрофобного хвоста, находящихся в свободной от молекул воды части углеводородного ядра

$$G_h = B \Delta N_c , \quad (1.52)$$

где B есть эмпирическая постоянная, равная 1.4 при нормальных условиях [19, 23]. Простые геометрические соображения позволяют вычислить длину части гидрофобного хвоста, изолированного от контакта с водой (см. рис. 1.7),

$$\Delta L = \frac{d + d_{H_2O}}{2 \sin(\phi/2)} - r , \quad (1.53)$$

где d есть диаметр полости, занимаемой в воде распрямленным углеводородным хвостом молекулы ПАВ, d_{H_2O} есть характерный размер молекулы воды (см. раздел 1.2). Угол ϕ между ближайшими гидрофобными хвостами дается выражением

$$\phi \approx (4\pi/n)^{1/2} \quad (1.54)$$

при $n \gg 1$. Радиус r внутренней сферы на рис. 1.7 выражается как $r = (sn/4\pi)^{1/2}$, где s есть посадочная площадь гидрофобного хвоста.

Для малых ϕ (т.е. больших n) можно записать

$$\Delta L = \frac{d + d_{H_2O} - s^{1/2}}{(4\pi)^{1/2}} n^{1/2}. \quad (1.55)$$

Выражая число углеводородных групп внутри углеводородного ядра как $\Delta N_c = (\Delta L / l_0) n$, получаем

$$G_h = \frac{2a}{3} n^{3/2}, \quad \text{где} \quad \frac{2a}{3} = B \frac{d + d_{H_2O} - s^{1/2}}{(4\pi)^{1/2} l_0}. \quad (1.56)$$

Модельное выражение для минимальной работы образования.

Собирая вместе все вклады, получаем

$$W_n = \frac{b}{2} n^2 - \frac{2a}{3} n^{3/2} - (n-1) \ln \frac{c_1}{c_0}. \quad (1.57)$$

Как и для капельной модели, сперва определяется точка перегиба n_0 в зависимости минимальной работы образования от числа агрегации, затем находится концентрация c_{10} , при которой касательная к минимальной работе образования в точке перегиба равна нулю:

$$n_0 = \left(\frac{a}{2b} \right)^2, \quad \ln \frac{c_{10}}{c_0} = -\frac{a^2}{4b}. \quad (1.58)$$

Это позволяет записать минимальную работу образования в виде

$$W_n = \frac{b}{2} n^2 - \frac{2a}{3} n^{3/2} + \frac{a^2}{4b} n - (n-1) \ln \frac{c_1}{c_{10}}, \quad (1.59)$$

откуда в силу общего представления (1.17) имеем

$$G_n = \frac{b}{2} n^2 - \frac{2a}{3} n^{3/2} + \frac{a^2}{4b} n. \quad (1.60)$$

Оценка параметров a и b .

Как и для капельной модели, оценим характерные значения параметров модели a и b . Для этого потребуются дополнительные численные значения величин d , d_{H_2O} и l_0 , приведенные в разделе 1.2. Посадочная площадь s оценивается как $s \approx v_0/l_0 \approx 21 \text{ \AA}^2$. Тогда получаем

$$a \approx 1.3, \quad b \approx 0.1. \quad (1.61)$$

Напомним, что эти значения носят оценочный характер, то есть они могут существенным образом меняться в зависимости от химической структуры молекулы ПАВ и внешних физических условий (см. обсуждение в разделе 1.10).

Анализ выражения для минимальной работы образования.

Обратимся к выражению (1.59). При условии мицеллообразования $c_1 > c_{10}$ минимальная работа образования W_n достигает максимума в точке

$$n_c = \left(\frac{a - 2\sqrt{b \ln c_1/c_{10}}}{2b} \right)^2 \quad (1.62)$$

и минимума в точке

$$n_s = \left(\frac{a + 2\sqrt{b \ln c_1/c_{10}}}{2b} \right)^2. \quad (1.63)$$

Полуширина активационного барьера Δn_c и полуширина мицеллярной ямы Δn_s соответственно равны

$$\begin{aligned} \Delta n_c &= \left(\frac{-2}{W''_{n_c}} \right)^{1/2} = \left(\frac{4}{an_c^{-1/2} - 2b} \right)^{1/2}, \\ \Delta n_s &= \left(\frac{2}{W''_{n_s}} \right)^{1/2} = \left(\frac{4}{2b - an_s^{-1/2}} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Наконец, перепад высот ΔW максимума и минимума работы образования молекулярного агрегата находится как

$$\Delta W = \frac{4a}{3b^{3/2}} \left[\ln \frac{c_1}{c_{10}} \right]^{3/2}. \quad (1.64)$$

Эта величина играет роль активационного барьера при описании процесса распада мицелл.

Границы применимости.

Как и в случае капельной модели, границы применимости определяются “геометрическими” ограничениями. Возможность размещения молекул воды между гидрофобными частями молекулы ПАВ в агрегате существует при условии $\Delta L < L$. С учетом (1.55) из этого условия следует ограничение на допустимые для применимости модели числа агрегации

$$n < \frac{4\pi l_0^2 N_c^2}{(d + d_{H_2O} - s^{1/2})^2}. \quad (1.65)$$

Используя значения d и d_{H_2O} из раздела 1.2 и оценивая $s \simeq v_0/l_0$, получаем ограничение сверху $n < 1.54 N_c^2$, которое уже для молекул додецила ($N_c = 12$) оказывается весьма слабым. Ограничение на n снизу возникает в связи с приближениями для плоского угла ϕ между соседними гидрофобными хвостами, которое можно считать справедливым начиная с $n = 10$.

1.12 Квазикапельная модель

Здесь мы приведем краткое описание более сложной модели мицелл, разработанной в Санкт-Петербургском государственном университете в работах Русанова, Куни, Гринина, Щёкина [40, 41]. Эта *квазикапельная модель* сочетает в себе основные черты двух предыдущих моделей, являясь в некотором

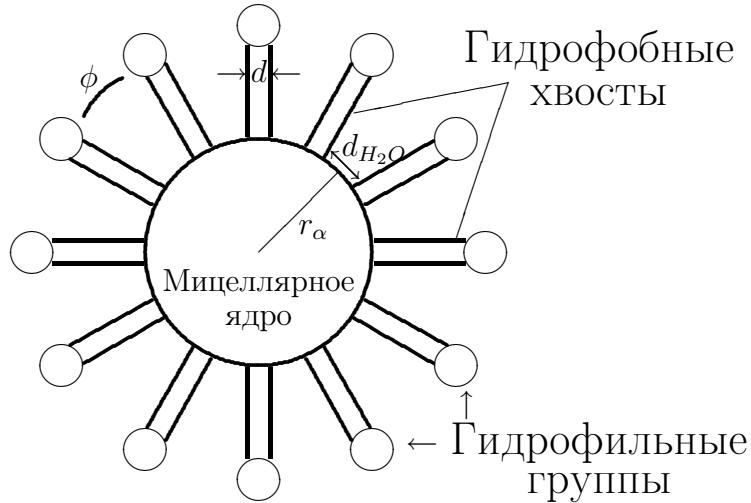


Рис. 1.8

Схематическое представление сферических мицелл в рамках квазикапельной модели.

смысле их обобщением.

Как и в случае жесткой модели, предполагается, что гидрофобные хвосты могут иметь контакт с водой (или иным растворителем). Однако при этом считается, что вода может проникать в мицеллу лишь частично. Степень проникновения определяется тем, какое состояние будет более энергетически выгодно. Таким образом, гидрофобные хвосты представляются состоящими из двух фрагментов. Первый фрагмент (считая от гидрофильной части) окружен молекулами воды, тогда как второй находится во внутренней части молекулярного агрегата, недоступной для воды. Эта область подобна углеводородному ядру в капельной модели, с чем связано название “квазикапельная модель”. Схематическое представление сферической мицеллы представлено на рис. 1.8.

Благодаря отталкиванию гидрофильных частей первые фрагменты расположены по радиусам, выходящим из центра агрегата и равномерно распределенным по углам в пространстве. Как и для жесткой модели, плоский угол между соседними радиусами определяется выражением (1.54) при условии $n \gg 1$.

Возможность размещения молекулы воды с характерным диаметром d_{H_2O}

между гидрофобными частями соседних молекул ПАВ с характерным диаметром поперечного сечения d определяет радиус r_α углеводородного ядра,

$$r_\alpha = \frac{d + d_{H_2O}}{2\pi^{1/2}} n^{1/2}. \quad (1.66)$$

Число ΔN_c углеводородных групп, вошедших в ядро, определяется условием упаковки,

$$\frac{4}{3} \pi r_\alpha^3 = nv_0(\Delta N_c + 1) \quad (1.67)$$

(здесь единица добавлена к ΔN_c в связи с тем, что объем последней группы CH_3 примерно в два раза больше объема групп CH_2), откуда выражаем ΔN_c ,

$$\Delta N_c = \frac{(d + d_{H_2O})^3}{6\pi^{1/2}v_0} n^{1/2} - 1. \quad (1.68)$$

Первые фрагменты, “выступающие” из углеводородного ядра, имеют длину $(N_c - \Delta N_c)l_0$, так что полный радиус мицеллы r оказывается равным сумме r_α и $(N_c - \Delta N_c)l_0$,

$$r = (N_c + 1)l_0 + \left[\frac{d + d_{H_2O}}{2\pi^{1/2}} - \frac{(d + d_{H_2O})^3 l_0}{6\pi^{1/2}v_0} \right] n^{1/2}, \quad (1.69)$$

где слагаемые перегруппированы так, чтобы выделить зависимость от n . Если ввести безразмерный множитель

$$\alpha = \frac{1}{(N_c + 1)l_0} \left[\frac{d + d_{H_2O}}{2\pi^{1/2}} - \frac{(d + d_{H_2O})^3 l_0}{6\pi^{1/2}v_0} \right], \quad (1.70)$$

то радиус мицеллы можно представить как

$$r = l_0(N_c + 1)[1 + \alpha n^{1/2}]. \quad (1.71)$$

Подставляя численные оценки для параметров из раздела 1.2, находим

$$\alpha \simeq -\frac{0.15}{N_c + 1} . \quad (1.72)$$

Приведенный выше геометрический анализ существенно отличается от предложенных ранее в капельной и жесткой моделях. Это связано с тем, что внутренняя структура мицеллы предполагается более сложной в квазикапельной модели, нежели в двух других моделях. Заметим, что в предельном случае $\alpha = 0$ получается жесткая модель. Другой предельный случай – капельная модель – не может быть получен также просто, поскольку степени разложения отличаются ($n^{1/3}$ вместо $n^{1/2}$).

Выражение для минимальной работы образования строится тем же путем, что и в жесткой модели: рассматриваются различные вклады в W_n . Мы не будем здесь повторять этих выкладок, которые можно найти в работах [40, 41], и приведем лишь конечное выражение для минимальной работы образования

$$W_n = \frac{1}{2} \frac{bn^2}{(1 + \alpha n^{1/2})^2} - \frac{2a}{3} n^{3/2} + n \left[\frac{a}{2} n_0^{1/2} \left(1 - \alpha n_0^{1/2} \frac{5 + 2\alpha n_0^{1/2}}{4 + \alpha n_0^{1/2}} \right) - \ln \frac{c_1}{c_{10}} \right] + const . \quad (1.73)$$

Величины a и b в (1.73) есть основные параметры квазикапельной модели, которые выражаются через физические характеристики молекул ПАВ, раствора, окружающей среды и пр. Постоянная $const$ в (1.73) учитывает вклад в W_n от области малых чисел агрегации n , в которой плохо определен химический потенциал молекул ПАВ в агрегате. Точка перегиба минимальной работы образования n_0 получается из уравнения

$$\frac{a}{2b} = \frac{n_0^{1/2} (1 + \frac{1}{4} \alpha n_0^{1/2})}{(1 + \alpha n_0^{1/2})^4} . \quad (1.74)$$

Его приближенное решение в линейном по малому параметру α приближении

есть

$$n_0 = \bar{n}_0 \left(1 + \frac{15}{2} \alpha \bar{n}_0^{1/2} \right), \quad \text{где} \quad \bar{n}_0 = (a/2b)^2. \quad (1.75)$$

Границы применимости.

Как и раньше, использование условия упаковки предполагает наличие хотя бы нескольких углеводородных групп в вошедшем в ядро мицеллы фрагменте молекулы ПАВ, например, $\Delta N_c \geq 3 \div 4$, откуда следует условие

$$n \geq n_{min} = (5 \div 6)^2 \frac{36\pi v_0^2}{(d + d_{H_2O})^6}. \quad (1.76)$$

Обратное ограничение получается из условия $\Delta N_c < N_c$, откуда находим верхнюю границу

$$n \leq n_{max} = (N_c + 1)^2 \frac{36\pi v_0^2}{(d + d_{H_2O})^6}. \quad (1.77)$$

С привлечением численных значений величин d , d_{H_2O} и v_0 , приведенных в разделе 1.2, находятся границы применимости модельного выражения (1.73)

$$\frac{1}{4} (5 \div 6)^2 \leq n \leq \frac{1}{4} (N_c + 1)^2. \quad (1.78)$$

При $N_c \geq 12$ эти границы представляются вполне приемлемыми. Используя приближенное выражение для α , находим, что в рамках применимости этой модели выполняется соотношение

$$|\alpha n^{1/2}| \leq 0.08. \quad (1.79)$$

Таким образом, эта комбинация может выступать в качестве малого параметра задачи.

1.13 Кинетические уравнения

Основой теории нуклеации является представление о *пошаговом* процессе присоединения и отдачи агрегатом составляющих его молекул, когда пренебрегается возможностью присоединения/отдачи большим агрегатом димеров, тримеров и других агрегатов. Подобное приближение в действительности выполняется, когда концентрация мономеров многократно превышает концентрации прочих агрегатов, а следовательно, процессы присоединения/отдачи мономеров являются гораздо более вероятными, нежели процессы присоединения/отдачи димеров, тримеров и др. Таким образом, пошаговый процесс принимается в качестве *гипотезы*, на которой будет построен дальнейший анализ. Отметим, однако, что существуют физические процессы, в которых подобная гипотеза не выполняется: например, ядерные реакции проходят не только с испусканием нейтронов и протонов (аналоги мономеров), но также α -частиц (аналог димеров), а тяжелые ядра распадаются на крупные осколки. Тем не менее, для наших целей – описания кинетики мицеллообразования – предложенная гипотеза оказывается справедливой.

Рассмотрим изменение концентраций агрегатов A_n , состоящих из n молекул ПАВ, вследствие одного из 4 процессов:

- агрегат A_n теряет один мономер, $A_n \rightarrow A_{n-1} + A_1$;
- агрегат A_n присоединяет один мономер, $A_n + A_1 \rightarrow A_{n+1}$;
- агрегат A_{n-1} присоединяет один мономер, $A_{n-1} + A_1 \rightarrow A_n$;
- агрегат A_{n+1} теряет один мономер, $A_{n+1} \rightarrow A_n + A_1$.

В первых двух процессах концентрация агрегатов A_n уменьшается, в последних двух – увеличивается. Выбрав небольшой промежуток времени Δt такой, что ни один из агрегатов не может за это время присоединить или потерять

более одной молекулы, подсчитаем, как изменится концентрация агрегатов из n молекул. Поскольку все агрегаты можно считать независимыми, убыль агрегатов благодаря первому процессу определяется лишь концентрацией c_n (“числом” агрегатов) и некоторым коэффициентом j_n^- (“скоростью распада”) – числом теряемых молекул ПАВ агрегатом из n молекул в единицу времени. Уменьшение концентрации c_n за счет второго процесса снова определяется концентрацией c_n и коэффициентом j_n^+ – числом присоединяемых молекул ПАВ агрегатом из n молекул в единицу времени. Заметим, что коэффициент j_n^+ пропорционален концентрации мономеров,

$$j_n^+ = q_n c_1 . \quad (1.80)$$

Для последних двух процессов имеем $j_{n-1}^+ c_{n-1}$ и $j_{n+1}^- c_{n+1}$ соответственно. Собирая все эти вклады с соответствующими знаками, находим

$$\Delta c_n = \Delta t (-j_n^- c_n - j_n^+ c_n + j_{n-1}^+ c_{n-1} + j_{n+1}^- c_{n+1}) . \quad (1.81)$$

Деля на Δt и устремляя его к нулю, получаем уравнения Беккера-Деринга [42, 43]:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -[J_{n+1} - J_n] , \quad n \geq 2 , \quad (1.82)$$

где поток агрегатов в пространстве размеров J_n определяется выражением

$$J_n = j_{n-1}^+ c_{n-1} - j_n^- c_n , \quad n \geq 2 . \quad (1.83)$$

Для равновесного решения $c_n^{(eq)}$ (когда $J_n^{(eq)} = 0$) выражение (1.83) приводит к уравнениям детального баланса

$$j_{n-1}^+ c_{n-1}^{(eq)} - j_n^- c_n^{(eq)} = 0 , \quad n \geq 2 , \quad (1.84)$$

откуда можно выразить коэффициенты j_n^-

$$j_n^- = j_{n-1}^+ c_{n-1}^{(eq)} / c_n^{(eq)}, \quad n \geq 2. \quad (1.85)$$

Теперь воспользуемся представлением (1.16) для равновесного распределения молекулярных агрегатов, что позволяет записать (1.85) в виде

$$j_n^- = j_{n-1}^+ e^{W_n - W_{n-1}}, \quad n \geq 2. \quad (1.86)$$

Левая часть равенства (1.86) определяется внутренней структурой молекулярного агрегата и не зависит от концентрации мономеров в растворе. В правой части равенства каждый из сомножителей зависит от c_1 . Подставляя выражения (1.17) и (1.80) в соотношение (1.86), можем записать последнее в следующем виде

$$j_n^- = q_n c_{10} e^{G_n - G_{n-1}}. \quad (1.87)$$

Отметим, что для решения кинетических уравнений необходимо добавить еще одно уравнение – закон сохранения вещества. В замкнутой системе, рассматриваемой ниже, этот закон может быть представлен в виде (1.18).

1.14 Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования: краткий обзор

В серии работ [1–5] Русанова, Куни, Гринина и Щёкина, выполненных в Санкт-Петербургском государственном университете, было осуществлено последовательное применение формализма теории нуклеации к описанию процесса релаксации мицеллярного раствора. В этих работах было выделено три стадий релаксационного процесса, соответствующие времена релаксаций были связаны с термодинамическими и кинетическими характеристиками мо-

лекулярных агрегатов в мицеллярном растворе.

Здесь мы приведем обзор указанных работ, отмечая основные идеи и результаты, которые нам будут важны в дальнейшем.

Границы применимости.

Мы начнем с набора естественных ограничений, при которых кинетическая теория мицеллообразования может быть применима. В статье [2] предполагаются выполнеными следующие неравенства:

$$\Delta n_c \gg 1 , \quad \Delta n_s \gg 1 ; \quad (1.88)$$

$$\Delta n_c/n_c \ll 1 , \quad \Delta n_c/(n_s - n_c) \ll 1 , \quad \Delta n_s/(n_s - n_c) \ll 1 . \quad (1.89)$$

Первые два условия позволяют считать непрерывной величину n в важных для кинетики мицеллообразования областях активационного барьера (потенциального горба) и мицеллярной ямы минимальной работы образования W_n .

Последующие три условия означают, что активационный барьер и мицеллярная яма W_n проявляются в полной мере, то есть что они отделены от начальной точки $n = 1$ на оси чисел агрегации и разнесены между собой.

Практически это означает выполнение неравенств

$$e^{W_c} \gg 1 , \quad e^{W_c} \gg e^{W_s} . \quad (1.90)$$

Неравенства (1.88) позволяют написать квадратичные аппроксимации (1.23) и (1.26) для минимальной работы образования в области мицеллярной ямы и активационного барьера. Заметим, что эти условия обобщают условия макроскопического описания, выявленные Куни и Грининым [46–48] в кинетической теории нуклеации.

Различные стадии процесса релаксации

Рассмотрим релаксационный процесс, вызванный скачкообразным изменением состояния мицеллярного раствора под внешним воздействием. Это может быть вызвано, например, резким изменением температуры или давления. Система, находившаяся до этого в равновесии, оказывается возмущенной и стремится перейти к новому состоянию равновесия. Формально это означает, что должно произойти изменение распределения агрегатов по числам агрегации. Подобный переход осуществляется в несколько этапов, которые еще называются *стадиями* релаксационного (переходного) процесса.

Выделяются три основные стадии:

1. Перераспределение концентраций малых агрегатов и наступление квазиравновесия в докритической области;
2. Перераспределение концентраций мицеллярных агрегатов и наступление квазиравновесия в мицеллярной области;
3. Перераспределение концентраций агрегатов через активационный барьер между докритической и мицеллярной областями и наступление конечного равновесия.

В работах Анианссона и Волла под стадией “быстрой” релаксации понималось перераспределение агрегатов в мицеллярной области, тогда как последняя стадия называлась медленной релаксацией. Первая из указанных трех стадий ими не рассматривалась. Как будет показано далее, времена релаксации трех стадий, которые мы будем обозначать $t^{(1)}$, $t^{(2)}$ и $t^{(3)}$ соответственно, отличаются на несколько порядков. Отметим также, что две последние стадии изучены достаточно хорошо, тогда как в отношении первой стадии известно немного. Связано это с отсутствием надежных моделей для агрегатов с малыми числами агрегации.

Двухпотоковое приближение.

В классической теории нуклеации (например, при образовании капель из водного пара) активно используется понятие потока агрегатов через активационный барьер из докритической области в закритическую область. В теории мицеллообразования, помимо этого *прямого потока*, существует также и *обратный поток*, из мицеллярной области в докритическую. В работе [2] вычисляются эти потоки в предположении, что концентрации агрегатов в окколоkritической области (вблизи активационного барьера) находятся в квазистационарном состоянии (см. вторую главу диссертационной работы). Это предположение, использованное еще Анианссоном и Воллом на основании упрощенных аналогий с задачей теплопроводности (см. Приложение), строго обосновано с работе [5] благодаря наличию иерархии временных масштабов. Согласно [2], прямой поток J^{\rightarrow} (из докритической области в мицеллярную) и обратный поток J^{\leftarrow} (из мицеллярной области в докритическую) даются соответственно выражениями

$$J^{\rightarrow} = \frac{j_c^+ c_1 e^{-W_c}}{\sqrt{\pi} \Delta n_c}, \quad J^{\leftarrow} = -\frac{j_c^+ c_M e^{-(W_c - W_s)}}{\pi \Delta n_c \Delta n_s} \quad (1.91)$$

(здесь j_c^+ обозначает количество молекул ПАВ, присоединяемых к критическому агрегату с числом агрегации n_c за единицу времени). Сведение системы многих нелинейных дифференциальных уравнений Беккера-Деринга (1.82) к нескольким уравнениям, связывающим прямой и обратный потоки, концентрации мономеров и мицелл, и характеристики мицеллизации, принято называть *двухпотоковым приближением*.

Когда концентрация молекул ПАВ достаточно превышает ККМ, справедливы условия (1.88), так что разброс Δn_s чисел агрегации мицелл относительно их среднего числа агрегации n_s весьма мал. Тогда число мономеров,

поглощенных мицеллами в единице объема мицеллярного раствора, с высокой точностью приближается как $n_s c_M$. Вследствие условий (1.90) и $n_s \gg 1$, главными “потребителями” мономеров среди всех молекулярных агрегатов будут мицеллы. Тогда можно записать *бимодальную аппроксимацию* закона сохранения вещества (1.18),

$$c_1 + n_s c_M = c_{tot} . \quad (1.92)$$

Дифференцирование по времени этого уравнения с учетом вытекающего из определений прямого и обратного потоков уравнения

$$\frac{\partial c_M(t)}{\partial t} = J^{\rightarrow}(t) + J^{\leftarrow}(t) , \quad (1.93)$$

приводит к кинетическому уравнению для концентрации мономеров c_1 .

Таким образом, двухпотоковое приближение позволяет свести систему кинетических уравнений Беккера-Деринга к нескольким дифференциальным уравнениям на концентрацию мономеров и мицелл.

Быстрые процессы релаксации.

В работе [3] подробно изучены быстрые процессы релаксации, которые приводят к установлению:

- квазиравновесных концентраций в докритической области

$$1 \leq n \leq n_c - \Delta n_c;$$

- квазиравновесных концентраций в мицеллярной области

$$n_s - \Delta n_s \leq n \leq n_s + \Delta n_s;$$

- квазистационарных концентраций в оклопокритической области

$$n_c - \Delta n_c \leq n \leq n_c + \Delta n_c.$$

Более того, приведены характерные времена установления квазиравновесных и квазистационарных состояний. Так, для времени установления квазиравновесного состояния в мицеллярной яме (времени “быстрой” релаксации по терминологии Анианссона и Волла) получается выражение

$$t^{(2)} = \frac{1}{j_s^+} \left(\frac{2}{(\Delta n_s)^2} + \frac{c_M}{c_1} \right)^{-1}. \quad (1.94)$$

В формуле (1.94) все величины берутся по окончании стадии “быстрой” релаксации. Здесь первое слагаемое соответствует основному вкладу, тогда как второе слагаемое учитывает смещение мицеллярной ямы.

Для времени установления квазистационарного состояния в оклопокритической области имеем

$$t_c = \frac{(\Delta n_c)^2}{2j_c^+}. \quad (1.95)$$

Как и в случае анализа времени выхода к квазиравновесному состоянию в мицеллярной области, анализируется уравнение Зельдовича при помощи полиномов Эрмита [3]. Этот подход опирается на аналогичное рассмотрение в кинетической теории нуклеации, предложенное в работах [49, 50].

В докритической области установление квазиравновесной концентрации происходит благодаря процессам быстрого возникновения и распада агрегатов из небольшого числа молекул. Этот процесс принципиально ничем не отличается от происходящего в докритической области размеров зародышей в случае обычной нуклеации, поэтому можно использовать оценки, полученные в [47, 51] для характерного времени $t^{(1)}(n)$ установления квазиравновесного

состояния в области размеров меньше данного n . Эти оценки снизу $t_{min}^{(1)}(n)$ и сверху $t_{max}^{(1)}(n)$ даются соответственно выражениями

$$t_{min}^{(1)}(n) = \frac{1}{j_n^-}, \quad t_{max}^{(1)}(n) = \frac{n}{j_n^-}. \quad (1.96)$$

Одной из целей нашей работы является подтверждение этих оценок для длительности первой стадии.

Характерные времена для отдельных мицелл.

Для понимания общей картины релаксации мицеллярного раствора важно иметь также представление о двух временах, характеризующих отдельную мицеллу. Согласно вероятностно-статистическим представлениям среднее время между соседними испусканиями мономера ПАВ молекулярным агрегатом из n молекул определяется как $1/j_n^-$, и тогда для мицелл имеем хорошую оценку

$$t_{mon} = \frac{1}{j_s^+}. \quad (1.97)$$

Если в мицелле в среднем n_s мономеров, то в среднем за время t_{mon} один из них покинет молекулу. Можно сказать, что $n_s t_{mon}$ есть среднее время “оседлой” жизни выделенного (меченного) мономера ПАВ в мицелле. Флуктуационный переход молекулярных агрегатов из мицеллярной области в докритическую означает “распад” мицелл. Этот распад происходит не путем единичного акта, а при помощи многоступенчатого механизма обмена молекулярных агрегатов мономерами ПАВ с мицеллярным раствором. В связи с этим, время

$$t_{mic} = \frac{c_M}{|J_c^\leftarrow|} = \frac{\pi \Delta n_c \Delta n_s e^{W_c - W_s}}{j_c^+} \quad (1.98)$$

можно назвать средним временем жизни мицеллы.

Стадия медленной релаксации.

В работе [4] подробно изучена заключительная стадия релаксационного процесса, на протяжении которой мицеллярный раствор достигает конечного равновесия.

Линеаризация уравнений (1.92) и (1.93) двухпотокового приближения и использование гауссова приближения (1.25) для концентрации мицелл позволяют получить время медленной релаксации. Опуская технические детали, мы выписываем результат, приведенный в [4],

$$t^{(3)} = \frac{\sqrt{\pi} c_M \Delta n_c \exp[W_c]}{c_1 j_c^+} \left(1 + \frac{n_s^2 c_M}{c_1}\right)^{-1}. \quad (1.99)$$

В этом выражении все входящие величины вычисляются в состоянии конечного равновесия (мы не пишем соответствующих индексов, чтобы не усложнить формул).

Имеет смысл рассмотреть два предельных случая. При типичном для нейтральных ПАВ условии $n_s^2 c_M / c_1 \gg 1$ формула (1.99) сводится к

$$t^{(3)} \simeq \frac{\sqrt{\pi} \Delta n_c \exp[W_c]}{n_s^2 j_c^+}, \quad n_s^2 c_M / c_1 \gg 1, \quad (1.100)$$

тогда как для обратного случая имеем

$$t^{(3)} \simeq \frac{\sqrt{\pi} c_M \Delta n_c \exp[W_c]}{c_1 j_c^+}, \quad n_s^2 c_M / c_1 \ll 1. \quad (1.101)$$

Иерархия характерных времен.

Последняя работа [5] дает сравнительный анализ различных стадий процесса установления равновесия в мицеллярном растворе, выявляя тем самым *иерархию временных масштабов*. Наличие подобной иерархии приводит к столь сложному многоступенчатому процессу, каким является процесс ми-

целлообразования. С другой стороны, именно иерархия временных масштабов оправдывает те предположения, которые были сделаны при изучении “быстрой” и медленной стадий, например, квазиравновесность и квазистационарность в соответствующих областях. Приведем соотношение характерных времен, упомянутых в этом разделе, в случае неоинных ПАВ:

$$t_{mon} \ll t_c \ll t^{(1)} \ll t^{(2)} \ll t^{(3)} \ll t_{mic}. \quad (1.102)$$

В четвертой главе диссертационной работы, которая посвящена численному моделированию процессов релаксации в мицеллярном растворе, мы вычислим характерные времена различных стадий и покажем, что указанная иерархия временных масштабов выполняется.

1.15 Выводы

Подведем краткий итог изложенных выше результатов. Применение формализма теории нуклеации позволяет связать кинетические свойства мицеллярного раствора с термодинамическими характеристиками мицеллярных агрегатов, состоящих из молекул ПАВ. Анализируя кинетические уравнения Беккера-Деринга применительно к распределению концентраций молекулярных агрегатов, мы приходим к выводу о существовании трех основных стадий процесса релаксации, которые отличаются характерными временами релаксации. Приведенный выше анализ позволяет оценить эти времена. Последующее детальное изучение упомянутых стадий процесса релаксации возможно посредством численного решения кинетических уравнений. Для реализации численной процедуры необходимо задать минимальную работу образования агрегатов W_n , модельные выражения которой получаются в рамках капельной, жесткой и квазикапельной моделей сферических мицелл.

Глава 2. Оценка точности классического приближения для стационарного потока (скорости нуклеации)

Определение стационарного потока молекулярных агрегатов через активационный барьер восходит к первым работам по теории нуклеации, в которых было получено приближенное аналитическое выражение для стационарного потока (скорости нуклеации). Это приближенное выражение положено в основу двухпотокового приближения в аналитической теории релаксации мицеллярного раствора. Таким образом, оценка точности используемого приближения для стационарного потока является важной задачей как для теории гомогенной нуклеации, так и для теории мицеллообразования.

В работах [46–48] приводится аналитическая оценка точности классического приближения для стационарного потока. Последующий численный анализ в [56] показал, что предложенная оценка является сильно завышенной, что позволяет использовать классическое приближение при существенно менее сильных ограничениях.

Настоящая глава начинается с аналитического вывода выражения для стационарного потока через активационный барьер (раздел 2.1) и оценки точности классического приближения этой величины (раздел 2.2). Данный подход базируется на идеях, развитых в работах [46, 47]. В разделе 2.3 приводится численный анализ точности классического приближения из [56]. Особенности применения классического приближения в теории мицеллообразования обсуждаются в разделе 2.4. Глава завершается разделом 2.5, в котором приводятся основные выводы по этому вопросу.

2.1 Стационарный поток через активационный барьер

Для оценки точности теоретического описания стационарного состояния конденсирующейся системы проведем анализ операций, осуществляемых при нахождении стационарного решения уравнения Беккера-Деринга (1.82). В теории гомогенной нуклеации часто используют вспомогательное допущение, что наряду с поступлением в систему необходимого для обеспечения постоянства пересыщения количества молекул пара, из нее выводятся капли с достаточно большим числом молекул n_2 , таким, что $n_2 \gg n_c$. Это допущение записывается как граничное условие

$$c_{n_2} = 0 . \quad (2.1)$$

Как мы увидим в дальнейшем, для теории гомогенной нуклеации это допущение оказывается несущественным.

Нас будет интересовать область чисел агрегации вблизи активационного барьера и за этим барьером вплоть до величины n_2 ,

$$n_c - \Delta n_c \leq n < n_2 . \quad (2.2)$$

С помощью соотношений детального баланса (1.86) запишем (1.82) как

$$J_n = j_{n-1}^+ e^{-W_{n-1}} \left[e^{W_{n-1}} c_{n-1} - e^{W_n} c_n \right] . \quad (2.3)$$

Стационарное распределение $c_n^{(s)}$ дает $J_n = J_n^{(s)} = J^{(s)}$, где поток $J^{(s)}$ не зависит от n . Соответственно (2.3) сводится к

$$J^{(s)} = j_{n-1}^+ e^{-W_{n-1}} \left[e^{W_{n-1}} c_{n-1}^{(s)} - e^{W_n} c_n^{(s)} \right] . \quad (2.4)$$

Записав (2.4) в виде

$$e^{W_{n'}} c_{n'}^{(s)} - e^{W_{n'+1}} c_{n'+1}^{(s)} = \frac{J^{(s)}}{j_{n'}^+} e^{W_{n'}} , \quad (2.5)$$

просуммируем равенства (2.5) по целочисленным значениям n' от $n' = n$ (где $n \geq n_c - \Delta n_c$) до $n' = n_2 - 1$. Учитывая условие (2.1), получим

$$e^{W_n} c_n^{(s)} = J^{(s)} \sum_{n'=n}^{n_2-1} \frac{e^{W_{n'}}}{j_{n'}^+} , \quad (2.6)$$

что определяет $c_n^{(s)}$ с точностью до нормировочного множителя $J^{(s)}$. Подставляя в выражение (2.6) значение $n = n_c - \Delta n_c$ и используя равенство¹

$$c_{n_c - \Delta n_c}^{(s)} = c_{n_c - \Delta n_c}^{(eq)} , \quad (2.7)$$

находим стационарный поток (скорость нуклеации) $J^{(s)}$ через активационный барьер,

$$J^{(s)} = c_1 \left[\sum_{n=n_c - \Delta n_c}^{n_2-1} \frac{e^{W_n}}{j_n^+} \right]^{-1} . \quad (2.8)$$

Совместно с (2.6) это соотношение определяет стационарное распределение $c_n^{(s)}$, которое приобретает принципиальное значение при решении нестационарных задач кинетики нуклеации.

Заметим, что формулы (2.6) и (2.8) хорошо известны в теории нуклеации.

¹Формально равенство (2.7) следует из тех соображений, что при $n < n_c - \Delta n_c$ правая часть соотношения (2.6) практические не зависит от n (т.к. в сумме доминируют слагаемые с $|n - n_c| \leq \Delta n_c$). Следовательно, на всей докритической области $n < n_c - \Delta n_c$ стационарные концентрации $c_n^{(s)}$ пропорциональны равновесным концентрациям $c_n^{(eq)}$, с коэффициентом пропорциональности практически равным единице. В разделе 2.4 приводятся дополнительные физические соображения.

2.2 Классическое приближение для стационарного потока

Вычислим сумму в правой части (2.8). Рассмотрим сначала отрезок суммы при

$$|n - n_c| \leq \Delta n_c . \quad (2.9)$$

Поскольку j_n^+ есть степенная функция от n , то справедливо

$$j_{n+n'}^+ = j_n^+ \left[1 + O\left(\frac{n'}{n}\right) \right] . \quad (2.10)$$

Поэтому

$$j_n^+ = j_{n_c}^+ \left[1 + O\left(\frac{\Delta n_c}{n_c}\right) \right] \quad \text{при} \quad |n - n_c| \leq \Delta n_c . \quad (2.11)$$

В силу монотонного поведения e^{W_n} при $n < n_c$ и $n > n_c$ (в окрестности активационного барьера) относительная погрешность при замене в e^{W_n} целочисленного значения n (из интервала (2.9)) на значение внутри промежутка $(n - 1, n + 1)$ оценивается величиной $O(1/\Delta n_c)$. Учитывая это, а также однаковость знака слагаемых в (2.8), находим в гауссовом приближении

$$\sum_{n=n_c-\Delta n_c}^{n_c+\Delta n_c} \frac{e^{W_n}}{j_n^+} = \frac{e^{W_{n_c}}}{j_{n_c}^+} \int_{n_c-\Delta n_c}^{n_c+\Delta n_c} dn e^{-|W''_{n_c}|(n-n_c)^2/2} (1 + \delta_a) , \quad (2.12)$$

где мы указали главную погрешность δ_a в виде

$$\delta_a = O\left(\frac{\Delta n_c}{n_c}\right) + O\left(\frac{1}{\Delta n_c}\right) . \quad (2.13)$$

Интеграл в (2.12) заменой переменной сводится к функции ошибки $\operatorname{erf}(x)$,

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x}^x e^{-t^2} dt . \quad (2.14)$$

Таким образом, окончательно записываем сумму по интервалу (2.9) как

$$\sum_{n=n_c-\Delta n_c}^{n_c+\Delta n_c} \frac{e^{W_n}}{j_n^+} = \operatorname{erf}(1) \frac{\sqrt{\pi} \Delta n_c e^{W_{n_c}}}{j_{n_c}^+} (1 + \delta_a) , \quad (2.15)$$

где численное значение функции ошибки в точке $x = 1$ равняется

$$\operatorname{erf}(1) \simeq 0.8427 . \quad (2.16)$$

Заметим, что в работах по теории нуклеации и мицеллообразования наличием дополнительного множителя $\operatorname{erf}(1)$, как правило, пренебрегают. В частности, выражения (1.91) для скорости нуклеации в двухпотоковом приближении его не содержат². Использование уточненной формулы (2.15) позволяет повысить точность получаемых с ее помощью результатов.

Рассмотрим теперь оставшийся отрезок суммы в (2.8) от $n \simeq n_c + \Delta n_c$ до $n = n_2 - 1$. В области $n \geq n_c + \Delta n_c$ производная W'_n , будучи отрицательной, монотонно возрастает по модулю, так что

$$|W'_{n_c+\Delta n_c}| \leq \left| \frac{W_n - W_{n_c+\Delta n_c}}{n - (n_c + \Delta n_c)} \right| \quad \text{при} \quad n_c + \Delta n_c \leq n \leq n_2 . \quad (2.17)$$

Минимальное значение модуля $|W'_n|$ соответствует начальной точке $n_c + \Delta n_c$ и равно $2/\Delta n_c$. Отсюда видно, что

$$e^{W_n} \leq e^{W_{n_c}} e^{-1} e^{-\frac{2}{\Delta n_c} (n - n_c - \Delta n_c)} \quad \text{при} \quad n_c + \Delta n_c \leq n \leq n_2 . \quad (2.18)$$

В силу экспоненциального спадания правой части (2.18), в рассматриваемом

²В работах [46, 47] была определена аналитическая оценка погрешности δ_a как функция физических величин n_c , Δn_c и вспомогательного параметра N . Последний вводится соотношением $W_{n_c \pm \Delta n_c} - W_{n_c} = N$ для полуширины активационного барьера Δn_c . При этом параметр N меняется в пределах от $N = 1$ (соответствующее общепринятому определению (1.20)) до нескольких единиц. В этом случае в качестве сомножителя в формуле (2.15) выступает значение $\operatorname{erf}(N)$, которое уже при $N = 2$ оказывается близким к единице, $\operatorname{erf}(2) \simeq 0.9953$. Заметим, что при увеличении N возрастает вклад других ошибок, см. [46, 47]. Таким образом, вспомогательный параметр N позволяет улучшить точность приближенного выражения для скорости нуклеации. Однако на практике зависимость от нефизического параметра N не представляет особого интереса.

отрезке суммы существенны лишь n , лежащие в интервале

$$n_c + \Delta n_c \leq n \leq n_c + \Delta n_c + \frac{\Delta n_c}{2}. \quad (2.19)$$

Для оценки функции j_n^+ на всем интервале (2.19) вновь воспользуемся соотношением (2.10). Это позволяет записать

$$\sum_{n=n_c+\Delta n_c}^{n_2-1} \frac{e^{W_n}}{j_n^+} \leq e^{-1} \frac{e^{W_{n_c}}}{j_{n_c}^+} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{2}{\Delta n_c} n}, \quad (2.20)$$

что после вычисления геометрической прогрессии дает

$$\sum_{n=n_c+\Delta n_c}^{n_2-1} \frac{e^{W_n}}{j_n^+} \leq e^{-1} \frac{e^{W_{n_c}}}{j_{n_c}^+} \frac{\Delta n_c}{2}, \quad (2.21)$$

где принята во внимание малость величины $2/\Delta n_c$. Использование этой оценки совместно с выражением (2.15) позволяет для всей суммы в (2.8) выписать окончательный результат

$$\sum_{n=n_c-\Delta n_c}^{n_2-1} \frac{e^{W_n}}{j_n^+} \simeq \frac{\sqrt{\pi} \Delta n_c e^{W_{n_c}}}{j_{n_c}^+} (1 + \delta_a), \quad (2.22)$$

в котором корректирующие множители $\text{erf}(1)$ и $e^{-1}/2$ уже опущены. При этом аналитическая оценка погрешности определяется малостью параметров $1/\Delta n_c$ и $\Delta n_c/n_c$ согласно (2.13).

Подставляя (2.22) в (2.8), находим приближенное выражение для стационарного потока (скорости нуклеации)

$$J_a^{(s)} = \frac{c_1 e^{-W_{n_c}}}{\sqrt{\pi} \Delta n_c j_{n_c}^+}, \quad (2.23)$$

аналитическая погрешность которого определяется выражением (2.13). Напомним, что малость отношения $\Delta n_c/n_c$ обусловлена применением гауссова приближения для вычисления суммы в (2.8), тогда как малость отношения

$1/\Delta n_c$ обусловлена пренебрежением дискретностью e^{W_n} в пределах полуширины активационного барьера.

Заметим, что именно приближение (2.23) позволяет записать прямой и обратный потоки в явном виде и получить выражение (1.99) для времени медленной релаксации.

2.3 Численная проверка точности классического выражения для стационарного потока

Точность приближения (2.23) существенно влияет на точность основанных на нем решений, в частности, двухпотокового приближения. В работе [56] мы изучили качество истинной погрешности δ_n , определяемой как

$$\delta_n = \frac{|J^{(s)} - J_a^{(s)}|}{J^{(s)}} , \quad (2.24)$$

по отношению к ее аналитической оценке δ_a , которую согласно (2.13) можно записать как

$$\delta_a = \frac{1}{\Delta n_c} + \frac{\Delta n_c}{n_c} . \quad (2.25)$$

Важно отметить, что результаты, полученные в работе [56] в рамках гомогенной нуклеации, непосредственно применимы к анализу мицеллярного раствора, поскольку в обоих случаях речь идет о преодолении агрегатами активационного барьера. Более подробное внимание этим вопросам уделено в следующем разделе.

Здесь мы приведем основные результаты относительно точности классического выражения для стационарного потока, следя работы³ [56].

Естественно допустить, что для решения поставленной задачи о сравнении

³Здесь уместно отметить исторически сложившееся различие в обозначениях, принятых в теории гомогенной нуклеации и теории мицеллообразования. В настоящей диссертации мы придерживаемся последних.

истинной и оценочной погрешностей можно воспользоваться справедливым в главных порядках выражением для минимальной работы образования капли в виде

$$W_n = an^{2/3} - bn , \quad (2.26)$$

в котором

$$a = 4\pi\sigma(3v_*/4\pi)^{2/3}/kT , \quad b = \ln(\zeta + 1) , \quad (2.27)$$

где σ есть поверхностное натяжение на границе капли, v_* есть молекулярный объем в жидкой фазе, ζ есть пересыщение пара.

При использовании выражения (2.26) характеристики n_c и Δn_c находятся из соотношений

$$n_c = \left(\frac{2a}{3b}\right)^3 , \quad \Delta n_c = \frac{4a^{3/2}}{3b^2} . \quad (2.28)$$

Для величины j_n^+ в предположении свободномолекулярного режима роста капель при всех рассматриваемых значениях n будем использовать известное выражение

$$j_n^+ = \alpha_k v_t (9\pi v^2/16)^{1/3} c_1 n^{2/3} , \quad (2.29)$$

где α_k есть коэффициент конденсации (отношение числа присоединяемых молекул к общему числу падающих), v_t есть средняя тепловая скорость.

Понятно, что формулы (2.26) и (2.29) теряют смысл при малых n . Для формального анализа качества обсуждаемого приближения (2.23) это обстоятельство не играет роли. Однако для обеспечения физической значимости проводимого исследования ограничим его областью применимости макроскопического описания гомогенной нуклеации [46], в котором справедливы неравенства

$$\frac{1}{\Delta n_c} \ll 1 , \quad \frac{\Delta n_c}{n_c} \ll 1 . \quad (2.30)$$

Согласно работе [46], величины W_n и j_n^+ важно определить в области чисел

$b \setminus a$	7	8	9	10	11	12	13	14
1.0	0.279	0.185	0.129	0.09	0.07	0.05	0.04	0.03
	28.35	23.20	19.44	16.60	14.39	12.63	11.20	10.02
1.5		0.425	0.296	0.214	0.160	0.123	0.09	0.07
		37.29	31.25	26.68	23.13	20.29	18.00	16.11
2.0			0.536	0.386	0.288	0.220	0.172	0.138
			44.44	37.95	32.89	28.87	25.60	22.91
2.5				0.615	0.456	0.348	0.272	0.217
				50.39	43.68	38.34	34.00	30.42
3.0					0.668	0.508	0.396	0.315
					55.51	48.71	43.20	38.66

Таблица 2.1

Относительные погрешности δ_n и δ_a классического приближения (2.23) для стационарного потока $J^{(s)}$ (в процентах).

агрегации $n \geq n_c - \Delta n_c$, которая при соблюдении (2.30) отвечает весьма большим значениям n . Соотношения (2.26) и (2.29) при таких n можно считать уже достаточно представительными.

Численное сравнение приближенного выражения (2.23) с точным результатом (2.8) было проведено для набора значений параметра a из диапазона от 7 до 14 единиц, в который он попадает для многих реальных веществ при нормальных условиях. Параметр b , связанный соотношением (2.27) с пересыщением пара, варьировался в пределах от 1 до 3, которым отвечает достаточно широкий диапазон возможных значений пересыщения пара ζ . Основным критерием сравнения являлась относительная погрешность δ_n .

Результаты численных расчетов иллюстрирует табл. 2.1, в которой первое число – рассчитанная погрешность δ_n , второе – аналитическая граница сверху δ_a этой погрешности. При явном нарушении условий (2.30) ячейки таблицы не заполнялись.

Как видно из табл. 2.1, приближенное выражение (2.23) обладает весьма малой относительной погрешностью, и теоретическая оценка этой погрешности сильно завышена. Как и следовало ожидать, погрешность δ_n монотонно повышается с уменьшением a при данном b и возрастает с увеличением b при

данном a . При этом всюду истинная погрешность δ_n почти на два порядка меньше ее аналитической оценки δ_a .

2.4 Применение классического приближения для стационарного потока в теории мицеллообразования

В первой главе диссертации было показано, что аналитическая теория релаксации мицеллярного раствора опирается на приближенное вычисление стационарного потока, которому посвящена настоящая глава. В этом разделе мы обратим внимание на некоторые особенности подобного подхода.

Принципиально важное отличие гомогенной теории нуклеации от теории мицеллообразования заключается в том, что в первом случае после преодоления зародышами (капельками) активационного барьера их дальнейший рост уже ничем не ограничен; во втором случае электростатическое отталкивание гидрофильных групп препятствует неограниченному росту, так что молекулярные агрегаты после преодоления активационного барьера накапливаются в мицеллярной яме. На рис. 2.1 представлены качественные зависимости минимальной работы образования от числа агрегации в случае гомогенной теории нуклеации и теории мицеллообразования.

Использование классического приближения для стационарного потока и выражения (2.13) для оценки его точности, полученные в рамках гомогенной теории нуклеации, представляется оправданным в том случае, когда активационный барьер и мицеллярная яма оказываются в достаточной степени разнесены по оси чисел агрегации. Тогда можно выбрать представительное значение n_2 с соблюдением условия $n_2 \gg n_c$. В этом случае приближение стационарного потока на отрезке $n_c - \Delta n_c \leq n \leq n_2$ и оценка погрешности выполняются в точности согласно описанной в разделе 2.2 схеме.

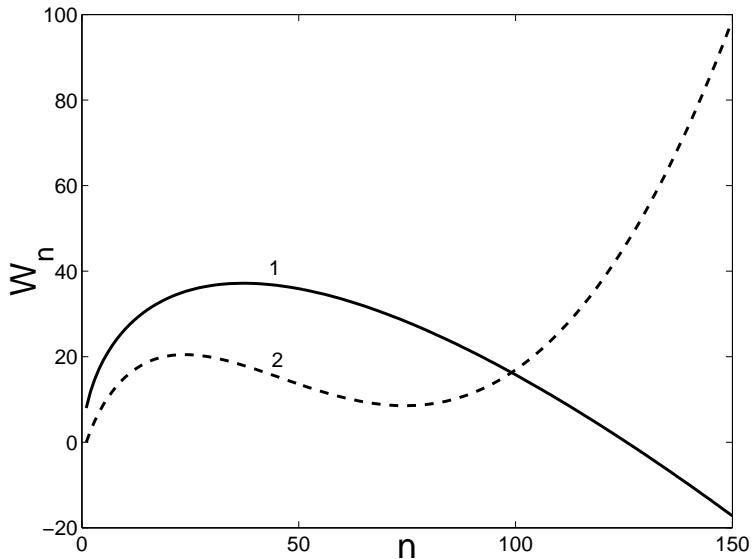


Рис. 2.1

Зависимость минимальной работы образования от числа агрегации на примере гомогенной конденсации пара (для параметров a и b выбраны представительные значения $a = 10$, $b = 2$) и квазикапельной (жесткой) модели сферических мицелл (значения параметров $a = 1.35$, $b = 0.1$ и $c_1 = 1.495271 \cdot 10^{-2}$ будут использованы и подробно прокомментированы в четвертой главе).

Важно отметить, что в рамках теории гомогенной нуклеации выбор значения n_2 и допущение о малости концентрации c_{n_2} (условие (2.1)) привлекаются для упрощения рассуждений: в силу убывания минимальной работы образования устремление n_2 к бесконечности приводит к сходящимся рядам⁴. Напротив, в теории мицеллообразования подобное условие необходимо, поскольку при формальном переходе к пределу $n_2 \rightarrow \infty$ сумма в выражениях (2.6) и (2.8) расходится, что означает обращение в нуль потока зародышей в пространстве размеров при формальном определении потока. Возможность выбора представительного значения n_2 имеет и физическое объяснение благодаря иерархии временных масштабов. Действительно, квазистационарному приближению, используемому в теории мицеллообразования, отвечает стадия медленной релаксации, которой предшествует установление квазиравновесия в докритической и закритической (мицеллярной) областях. Это означает, что

⁴При этом сам предел не имеет практической значимости, поскольку наличие бесконечно больших зародышей требовало бы бесконечно больших затрат вещества.

использование выражения для стационарного потока имеет смысл лишь в околокритической области. Кстати, это же соображение подтверждает равенство стационарной и равновесной концентраций агрегатов с числом агрегации $n = n_c - \Delta n_c$, использованное в разделе 2.1. В частности, соотношение (2.7) может пониматься как граничное условие для определения стационарного распределения концентраций молекулярных агрегатов.

2.5 Выводы

Мы изучили вопрос о точности классического выражения для стационарного потока (скорости нуклеации), активно используемой как в теории гомогенной нуклеации, так и в рамках двухпотокового приближения в теории мицеллообразования. Полученные результаты показывают, что истинная погрешность оказывается практически на два порядка меньше ее аналитической оценки. Это оправдывает использование классического выражения для скорости нуклеации в рамках двухпотокового приближения. В частности, полученные здесь результаты будут использованы в четвертой главе диссертации при обсуждении точности выражения для времени медленной релаксации.

Представленные в главе результаты опубликованы в [56].

Глава 3. Метод параметрических уравнений

Здесь мы предлагаем метод, который позволяет рассчитать зависимость равновесной концентрации мономеров и мицеллярных агрегатов от физико-химических параметров, характеризующих процесс мицеллизации (таких как температура раствора, длина углеводородной цепи, электрический заряд полярной молекулы ПАВ и др.). Мы получим *параметрические уравнения*, которые могут быть решены для различных модельных выражений минимальной работы образования. Следовательно, мы сможем определить равновесную концентрацию мономеров как функцию термодинамических параметров в рамках данной модели. Это дает потенциальную возможность сравнить различные модели сферических мицелл между собой и сопоставить модельные выражения с экспериментальными данными. Разработанный метод опубликован в [52].

3.1 Модельное представление минимальной работы образования

Поскольку механизм образования мицелл крайне сложен, представляется разумным использовать модельные выражения для минимальной работы образования мицелл, которые бы отражали основные свойства процесса мицеллообразования. В первой главе мы представили несколько моделей сферических мицелл: капельная модель, жесткая модель, квазикапельная модель. Все эти модели объединяет простое соображение, что минимальная работа образования W_n , представленная в виде (1.17), задается посредством функции G_n , зависящей только от термодинамических параметров задачи. Более того, для всех моделей эта функция определялась как конечная или бесконечная сум-

ма¹ по дробным степеням n ,

$$G_n = \sum_{m=0}^M g_m(a_1, \dots, a_K) n^{\rho m}, \quad (3.1)$$

где $\rho > 0$ есть некоторая характерная постоянная для каждой модели, коэффициенты $g_m(a_1, \dots, a_K)$ этого разложения зависят от физических параметров, условно обозначенных a_1, \dots, a_K и определяющих процесс мицеллообразования. В случае капельной модели $\rho = 1/3$, тогда как для жесткой и квазикапельной моделей $\rho = 1/2$. Отметим, что мы ограничиваемся только положительными степенями n , поскольку отрицательные степени не имеют практического значения: нас интересуют значения G_n для достаточно больших n , порядка числа агрегации мицелл. С другой стороны, мы считаем эту сумму конечной, исключая тем самым бесконечные ряды. Подобное ограничение представляется совершенно оправданным, поскольку само выражение G_n является модельным, то есть представляет из себя уже некоторое приближение от реального, крайне сложного выражения. Рассмотрение бесконечных рядов существенно осложнило бы дальнейший анализ, не привнося при этом сколько-нибудь значимого улучшения описания. Иными словами, делая довольно грубое *физическое* приближение минимальной работы образования модельным выражением, нет смысла избегать *математических* приближений при дальнейшем анализе.

Как мы уже отмечали, функция G_n имеет физический смысл только для целых значений n . С другой стороны, при анализе стадии “быстрой” релаксации в разделе 1.14 предполагалась возможность дифференцирования минимальной работы образования, концентраций агрегатов и других физических

¹В капельной и жесткой моделях выражения (1.41) и (1.60) содержат три слагаемых. Более сложное выражение (1.73) для квазикапельной модели может пониматься как ряд по степеням $\alpha n^{1/2}$. В этом случае можно рассмотреть приближение ряда конечной суммой. Точно также можно поступить и для обобщенной капельной модели (которая не приводится в диссертации), раскладывая по малому параметру и приближая ряд конечной суммой.

характеристик по числу агрегации n (см. также Приложение). Придерживаясь тех же идей, мы будем применять подобную технику и здесь. Формула (3.1) позволяет интерполировать значения G_n для любого вещественного аргумента $n \geq 1$. Очевидно, можно представить себе иные интерполяции, что привело бы, возможно, к несколько отличным результатам. Поскольку выбор той или иной интерполяции, равно как самого выражения (3.1), относится к выбору той или иной модели сферических мицелл, мы будем использовать наиболее естественную интерполяцию, считая, что выражение (3.1) определяет G_n для всех вещественных $n \geq 1$. Это позволяет, в частности, дифференцировать по n и пр.

Интересуясь процессом образования мицелл, мы предполагаем, что существует довольно глубокая мицеллярная яма, то есть ярко выраженный минимум функции W_n . Мы предполагаем, что концентрация молекул ПАВ не слишком высока, так что единственными относительно стабильными агрегатами являются сферические мицеллы². Следовательно, минимум функции W_n является единственным³ и достигается в точке n_s . Используя соотношение (1.17), мы можем записать уравнение на n_s как⁴

$$0 = \left(\frac{\partial W_n}{\partial n} \right)_{|n=n_s} = \left(\frac{\partial G_n}{\partial n} \right)_{|n=n_s} - \ln c_1 . \quad (3.2)$$

Опираясь на модельное представление (3.1), мы получим параметрические

²При дальнейшем увеличении концентрации мономеров становится возможным образования цилиндрических мицелл (см. раздел 1.5), что существенно осложняет задачу. При изучении сферических мицелл концентрация мономеров предполагается относительно невысокой.

³Общее представление (3.1) функции G_n в виде конечного разложения по дробным степеням n допускает наличие нескольких экстремумов у функции W_n . В этом случае речь идет о единственности основного, ярко выраженного минимума, отвечающего сферическим мицеллам. Остальные возможные локальные минимумы не имеют физического смысла, являясь “побочным” явлением при аппроксимации минимальной работы образования конечным разложением (3.1). Их наличие или отсутствие никак не сказывается на результатах метода в целом.

⁴Здесь и далее в этой главе, мы работаем с безразмерными величинами. В частности, мы пишем $\ln c_1$, считая, что концентрация мономеров выражена в подходящих единицах, например, в единицах c_{10} или c_0 . Мы покажем, что параметрические уравнения, которые будут получены, не зависят выбора единиц измерения.

уравнения, определяющие зависимость равновесной концентрации мономеров (как следствие, всех остальных агрегатов) от физических параметров мицеллообразования.

3.2 Параметрические уравнения

Зададим набор функций $f_\alpha(x)$, предполагая $x > 0$:

$$f_\alpha(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n^\alpha e^{-G_n} x^n = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-h_\alpha(n ; x)} , \quad (3.3)$$

где новая функция $h_\alpha(n ; x)$ есть

$$h_\alpha(n ; x) = G_n - n \ln x - \alpha \ln n . \quad (3.4)$$

Выделим три наиболее важных свойства набора функций $f_\alpha(x)$:

- Все функции $f_\alpha(x)$ определены для любого положительного x в силу быстрого возрастания функции $h_\alpha(n ; x)$ (так как G_n растет быстрее линейной функции от n). Более того, $f_\alpha(x) \geq 0$ для любого $x > 0$.
- Простая проверка показывает, что

$$x \frac{\partial f_\alpha(x)}{\partial x} = f_{\alpha+1}(x) . \quad (3.5)$$

Отсюда следует, что все $f_\alpha(x)$ являются гладкими монотонно растущими функциями с производными всех порядков.

- Для $\alpha \ll n_s$ функция $h_\alpha(n ; x)$ имеет минимум, который с высокой степенью точности равняется n_s . Действительно, уравнение на минимум функции $h_\alpha(n ; x)$ получается вычитанием α/n из правой части уравнения (3.2). При условии $\alpha \ll n_s$ этой поправкой можно пренебречь по сравнению с положительными степенями n .

Представим $f_\alpha(x)$ как сумму трех слагаемых, соответствующих мономерам, малым агрегатам и мицеллам:

$$f_\alpha(x) = x + \sum_{n=2}^{n_0-1} e^{-h_\alpha(n ; x)} + \sum_{n=n_0}^{\infty} e^{-h_\alpha(n ; x)} = x + f_\alpha^0(x) + \tilde{f}_\alpha(x). \quad (3.6)$$

Нужно сказать, что выбор подобного представления неоднозначен: величина n_0 зависит от используемой модели сферических мицелл. Обычно в качестве n_0 можно выбрать точку, в которой концентрация молекулярных агрегатов c_n как функция числа агрегации достигает своего минимума: $n_0 = n_c$. Рассматривая условия, при которых мицеллярная яма достаточно выражена и количество молекул ПАВ в мицеллах существенно превышает их количество в димерах, тримерах и т.д., полагаем

$$f_\alpha^0(x) \ll \tilde{f}_\alpha(x). \quad (3.7)$$

В дальнейшем мы пренебрегаем функциями $f_\alpha^0(x)$, так что сумма (3.6) сводится к

$$f_\alpha(x) \approx x + \tilde{f}_\alpha(x). \quad (3.8)$$

Теперь мы приближенно вычислим функции $\tilde{f}_\alpha(x)$, отвечающие мицеллам, для малых значений α . Для этой цели соответствующая сумма в (3.6) представляется в виде интеграла, функция $h_\alpha(n ; x)$ раскладывается в окрестности своего минимума n_s до квадратичных членов, и получившийся интеграл с заменой нижнего предела интегрирования на $-\infty$ вычисляется явно

$$\tilde{f}_\alpha(x) \approx \exp[-\kappa_\alpha(x)], \quad (3.9)$$

где новая функция $\kappa_\alpha(x)$ определена как

$$\kappa_\alpha(x) = h_\alpha(n_s ; x) + \frac{1}{2} \ln h_\alpha''(n_s ; x) - \frac{1}{2} \ln(2\pi). \quad (3.10)$$

Ввиду независимости n_s от α мы получаем важное соотношение между функциями \tilde{f}_α ,

$$\tilde{f}_\alpha / \tilde{f}_\beta = (n_s)^{\alpha-\beta}, \quad (3.11)$$

откуда мы заключаем, что

$$\tilde{f}_\alpha = (n_s)^{\alpha-1} \tilde{f}_1. \quad (3.12)$$

Закон сохранения вещества (1.18) можно записать при помощи семейства функций $f_\alpha(x)$ как уравнение на концентрацию мономеров c_1 ,

$$c_1 = x : f_1(x) = c_{tot}. \quad (3.13)$$

Благодаря гладкости и монотонности функций $f_\alpha(x)$ для любого c_{tot} существует единственное решение уравнения (3.13), которое равняется c_1 ,

$$f_1(c_1) = c_{tot}. \quad (3.14)$$

Подставляя (3.9) и (3.14) в (3.8), мы получаем трансцендентное уравнение на равновесную концентрацию мономеров c_1 ,

$$c_{tot} = c_1 + \exp[-\kappa_1(c_1)]. \quad (3.15)$$

С практической точки зрения, это уравнение приводит к тем же техническим сложностям в решении, что и исходное уравнение (3.14).

Рассмотрим уравнение (3.13). Единожды решив это уравнение, мы найдем зависимость концентрации мономеров c_1 от параметров a_1, \dots, a_K . Эта зависимость может рассматриваться как некая траектория в фазовом пространстве параметров a_1, \dots, a_K , где функция $f_1(c_1)$ выступает как “интеграл движения” (постоянна на этой траектории). Фиксируя все параметры за исключением

одного и дифференцируя (3.13) по этому единственному параметру a_k , мы выражаем производную $\partial c_1 / \partial a_k$ как

$$\frac{\partial c_1}{\partial a_k} = - \left[\frac{\partial f_1}{\partial c_1} \right]^{-1} \frac{\partial f_1}{\partial a_k}. \quad (3.16)$$

Производную $\partial f_1 / \partial c_1$ можно выразить при помощи формулы (3.5). Вычислим производную

$$\frac{\partial f_1}{\partial a_k} = \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-G_n} x^n \left(-\frac{\partial G_n}{\partial a_k} \right). \quad (3.17)$$

Учитывая представление G_n как суммы дробных степеней n , имеем

$$\frac{\partial G_n}{\partial a_k} = \sum_m g_{m,k} n^{\rho m}, \quad (3.18)$$

где

$$g_{m,k} = \frac{\partial g_m}{\partial a_k}. \quad (3.19)$$

Собирая вместе все предыдущие выражения, деля на c_1 и занося его под знак дифференциала, мы получаем

$$\frac{\partial \ln c_1}{\partial a_k} = \frac{1}{f_2(c_1)} \sum_m g_{m,k} f_{\rho m+1}(c_1). \quad (3.20)$$

Теперь представим функции f_α согласно (3.6), где все слагаемые \tilde{f}_α выражены посредством (3.12), а все $f_\alpha^0(c_1)$ опущены в силу предположения (3.7),

$$\frac{\partial \ln c_1}{\partial a_k} = \frac{1}{c_1 + n_s \tilde{f}_1} \left(c_1 \sum_m g_{m,k} + \tilde{f}_1 \sum_m g_{m,k} n_s^{\rho m} \right). \quad (3.21)$$

Вначале мы потребовали, чтобы число молекул ПАВ в мицеллах (\tilde{f}_1) было сравнимо или преобладало над числом мономеров (c_1), поэтому мы можем пренебречь c_1 и $c_1 \sum_m g_{m,k}$ по сравнению с $n_s \tilde{f}_1$ и $\tilde{f}_1 \sum_m g_{m,k} n_s^{\rho m}$ в числителе и знаменателе соответственно. Тем самым мы используем здесь второе приближение после гауссова интегрирования при вычислении \tilde{f}_α . Эта операция

приводит к существенному упрощению: производные $\partial \ln c_1 / \partial a_k$ оказываются независимыми от \tilde{f}_1 . Тогда

$$\frac{\partial \ln c_1}{\partial a_k} = \sum_m g_{m,k} n_s^{\rho m - 1}. \quad (3.22)$$

Совместно с уравнением (3.2) мы имеем замкнутую систему дифференциальных уравнений на две неизвестные функции: $\ln c_1$ и n_s . Дифференцируя уравнение (3.2) по a_k ,

$$\frac{\partial \ln c_1}{\partial a_k} = \rho \sum_m m \left(g_{m,k} n_s^{\rho m - 1} + g_m (\rho m - 1) n_s^{\rho m - 2} \frac{\partial n_s}{\partial a_k} \right), \quad (3.23)$$

мы приходим к системе дифференциальных уравнений на n_s – число агрегации мицелл. После упрощения эти уравнения принимают вид

$$\frac{\partial n_s}{\partial a_k} = - \frac{\sum_m g_{m,k} (\rho m - 1) n_s^{\rho m}}{\sum_m g_m \rho m (\rho m - 1) n_s^{\rho m - 1}}, \quad (k = 1 \dots K). \quad (3.24)$$

Итак, мы получили набор уравнений, которые определяют зависимость числа агрегации мицелл n_s от параметров теории a_1, \dots, a_K . Мы будем называть эти уравнения *параметрическими*. Решение этих уравнений – число агрегации мицелл n_s как функция термодинамических параметров a_1, \dots, a_K – связано с равновесной концентрацией мономеров c_1 посредством формулы (3.2).

Если мы интересуемся только зависимостью от одного выбранного параметра a_k , достаточно решить одно из уравнений (3.24) для данного параметра. Однако в этом случае в решении будет присутствовать произвольная функция всех остальных параметров. Напротив, если мы ищем полное решение, необходимо решить все уравнения (3.24) и согласовать между собой все произвольные функции. Отметим, что в случае большого числа параметров эта процедура может стать весьма сложной с технической точки зрения.

Сделаем еще одно замечание. Если к функции G_n добавить произвольную

функцию $\tilde{G}(n)$, которая *не зависит* от набора параметров a_1, \dots, a_K и *не нарушает сходимости ряда* (3.3), тогда уравнения (3.24) не изменятся. Действительно, функция $\tilde{G}(n)$ исчезает после дифференцирования по параметрам a_1, \dots, a_K . Следовательно, $\tilde{G}(n)$ не влияет на аналитическую форму решения параметрических уравнений (3.24), но может изменить начальные условия, а следовательно, некоторые постоянные в решении. С другой стороны, добавление функции $\tilde{G}(n)$ оказывается на уравнении (3.2), так что выражение для равновесной концентрации мономеров \tilde{c}_1 изменится согласно формуле

$$\tilde{c}_1 = c_1 \exp[-\tilde{G}'(n_s)] , \quad (3.25)$$

где c_1 есть решение (3.24) без добавления $\tilde{G}(n)$. Это простое утверждение может быть полезным для практических приложений. Мы видим, что величина n_s является инвариантной относительно подобных преобразований G_n , так как уравнения (3.24) остаются неизменными при малых вариациях функции G_n . Напротив, равновесные концентрации мономеров и мицелл зависят от производной $\tilde{G}'(n)$ согласно формуле (3.25), то есть весьма чувствительны к изменениям минимальной работы образования.

Общим свойством набора уравнений (3.24) является их независимость от линейного по n члена, который исчезает благодаря множителю $(\rho m - 1)$, когда m принимает значение $m_0 = 1/\rho$, что в точности соответствует линейному члену (в случае, если $1/\rho$ не является целым числом, априори не существует линейного члена). Тем не менее, иногда зависимость уравнений (3.24) от коэффициента g_{m_0} может существовать благодаря члену g_0 , который может содержать коэффициент g_{m_0} . Как правило можно пренебречь членом g_0 по сравнению с $n_s^{\rho m}$, так как $n_s \gg 1$. Отметим, что для каждой конкретной модели необходим более тонкий анализ.

Какая качественная информация содержится в уравнениях (3.24)? Представляется возможным использовать эти уравнения (и весь метод в целом) для проверки одной важной гипотезы в теории мицеллообразования. Как уже было упомянуто в первой главе, точное выражение для минимальной работы образования неизвестно, в связи с чем мы использовали модельные выражения, например, (1.60). Однако можно предположить, что все физически измеримые величины зависят скорее от *глобальных характеристик* минимальной работы образования (таких как минимум W_n , глубина этого минимума, высота активационного барьера и др.), чем от ее конкретного аналитического выражения. Если эта гипотеза верна, достаточно будет выбрать простейшее выражение для W_n , удовлетворяющее некоторым качественным требованиям, и решить задачу используя это выражение. Мы вернемся к данному вопросу в разделе 3.5.

3.3 Решение параметрических уравнений для капельной модели

Рассмотрим капельную модель сферических мицелл, подробно описанную в разделе 1.10. Для нас основной интерес представляет аналитическое выражение (1.41) для термодинамической части G_n минимальной работы образования,

$$G_n = b_1 n^{4/3} - \left(\frac{4}{3} \sqrt{2b_1 b_3} \right) n + b_3 n^{2/3}, \quad (3.26)$$

где параметры b_1 и b_3 выражаются через физические параметры посредством (1.31) и (1.34) соответственно. Соотношением (1.41) определяются коэффициенты разложения минимальной работы образования по степеням n с показателем $\rho = 1/3$,

$$g_0 = 0, \quad g_1 = 0, \quad g_2 = b_3, \quad g_3 = -\frac{4}{3} \sqrt{2b_1 b_3}, \quad g_4 = b_1. \quad (3.27)$$

В рамках этой модели параметрические уравнения (3.24) могут быть решены точно (при этом сами параметрические уравнения остаются приближенными). Подставляя значения g_m в уравнения (3.24), мы получаем

$$\frac{\partial n_s}{\partial b_1} = -\frac{3}{2} \frac{n_s^{4/3}}{2b_1 n_s^{1/3} - b_3 n_s^{-1/3}}, \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial n_s}{\partial b_3} = \frac{3}{2} \frac{n_s^{2/3}}{2b_1 n_s^{1/3} - b_3 n_s^{-1/3}}. \quad (3.29)$$

Постановка

$$n_s = (b_3/b_1)^{3/2} \varphi^3(b_1, b_3) \quad (3.30)$$

приводит к

$$2b_1 \frac{\partial \varphi}{\partial b_1} = \frac{\varphi(\varphi^2 - 1)}{2\varphi^2 - 1}, \quad -b_3 \frac{\partial \varphi}{\partial b_3} = \frac{\varphi(\varphi^2 - 1)}{2\varphi^2 - 1}, \quad (3.31)$$

откуда находим решение

$$\varphi^2(\varphi^2 - 1) = \gamma_3(b_3)b_1, \quad (3.32)$$

$$\varphi^2(\varphi^2 - 1) = \gamma_1(b_1)b_3^{-2}. \quad (3.33)$$

Приравнивая правые части, мы связываем функции $\gamma_1(b_1)$ и $\gamma_3(b_3)$,

$$\gamma_1(b_1)b_1^{-1} = \gamma_3(b_3)b_3^2. \quad (3.34)$$

Поскольку параметры b_1 и b_3 независимы, обе стороны этого равенства постоянны, откуда

$$\gamma_1(b_1) = \gamma(c_{tot})b_1, \quad \gamma_3(b_3) = \gamma(c_{tot})b_3^{-2}, \quad (3.35)$$

где новая постоянная $\gamma(c_{tot})$ может быть найдена численно для каждого значения c_{tot} (см. табл. 3.1). Подставляя функцию $\gamma_1(b_1)$ в уравнение (3.33), на-

ходим зависимость числа агрегации мицелл n_s от параметров теории

$$n_s = (\eta b_3 / 2b_1)^{3/2}, \quad \eta = 1 + \sqrt{1 + 4\gamma(c_{tot})b_1b_3^{-2}}. \quad (3.36)$$

Равновесная концентрация мономеров находится подстановкой (3.36) в уравнение (3.2),

$$c_1 = \exp\left(\frac{2}{3}\sqrt{2b_1b_3}[\eta^{1/4} - \eta^{-1/4}]^2\right). \quad (3.37)$$

Мы уже приводили оценки параметров b_1 и b_3 . Отметим, что эти оценки вполне достаточны для наших целей. Действительно, мы работаем с простой моделью, поэтому не можем ожидать высокой точности предсказанных на ее основе результатов. Наш основной интерес заключается не в численных (количественных) предсказаниях, а в *функциональных* зависимостях одних физических величин от других (в качестве примера можно взять результат (3.37), связывающий равновесную концентрацию мономеров с параметрами модели b_1 и b_3 , а следовательно, с термодинамическими параметрами задачи). Сравнивая теоретические зависимости с экспериментальными, мы сможем понять, какая модель более реалистична для данного ПАВ. В свою очередь, каждая модель основана на некоторых физических допущениях. Следовательно, если мы найдем адекватную модель для выбранного ПАВ, мы сможем сделать некоторые выводы о его физических свойствах и внутренней структуре. Например, если эксперимент подтвердит, что для додецилсульфата натрия зависимость c_1 от физических параметров мицеллизации (таких как температура и др.) дается выражением (3.37), мы сможем заключить, что гидрофобные хвосты этих молекул образуют “жидкую каплю” в мицеллярном ядре, т.е. они весьма гибкие. Напротив, если эксперимент подтвердит другую зависимость, скажем, (3.51) жесткой модели (см. ниже), тогда мы заключаем, что гидрофобные хвосты молекул додецилсульфата натрия упорядочены в

c_{tot}	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
c_1	1.9865	2.1159	2.1471	2.1648	2.1771	2.1865	2.1942
γ	-32.774	-22.852	-20.486	-19.156	-18.232	-17.525	-16.953

Таблица 3.1

Значения постоянной γ и равновесной концентрации мономеров c_1 для нескольких значений полной концентрации c_{tot} молекул ПАВ, вычисленные в рамках капельной модели для характерных значений параметров $b_1 = 2.0$, $b_3 = 30$.

ядре мицеллы. Анализируя различные модели, мы можем получить важную информацию относительно внутренней геометрической структуры мицелл и их физических свойствах.

Мы определили зависимость равновесной концентрации мономеров от параметров b_1 и b_3 . Зависимость от полного числа c_{tot} молекул ПАВ “скрыта” в постоянной $\gamma(c_{tot})$, которую можно найти численно для каждого c_{tot} . Действительно, для этого достаточно найти c_1^0 для одного набора b_1^0 , b_3^0 и c_{tot} численным решением уравнения (1.18) или (3.14), затем подставить значение c_1^0 в выражение (3.37) и выразить постоянную γ . При помощи компьютерных расчетов мы получили значения $\gamma(c_{tot})$ для нескольких значений c_{tot} , представленных в табл. 3.1.

Отметим, что минимальная работа образования W_n в данной модели весьма быстро растет в области малых n , поэтому димерами, тримерами и прочими малыми агрегатами можно практически полностью пренебречь. Следовательно, число молекул ПАВ в мицеллах определяется как $c_{tot} - c_1$.

Основным преимуществом выражения (3.37) является его явная форма, что позволяет анализировать зависимости всех равновесных концентраций от параметров модели b_1 и b_3 . Более того, эта формула дает результаты с высокой точностью в рамках капельной модели. В табл. 3.2 представлены относительные отклонения (по отношению к численному решения исходного уравнения (1.18)), когда параметры b_1 и b_3 меняются в широких пределах.

$b_3 \setminus b_1$	1.0	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
28	0.9	0.5	0.3	0.1	0.0	0.3	0.5	0.7	1.0	1.3	1.6	1.9
29	0.9	0.6	0.4	0.3	0.1	0.0	0.2	0.4	0.7	0.9	1.2	1.5
30	0.9	0.7	0.6	0.4	0.3	0.2	0	0.2	0.4	0.9	0.8	1.0
31	0.9	0.7	0.7	0.6	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1	0.6	0.4	0.6
32	0.9	0.8	0.7	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.0	0.1	0.2

Таблица 3.2

Относительные погрешности (в процентах) формулы (3.37), когда b_1 меняется от 1.0 до 2.5, а b_3 меняется от 28 до 32. В целом эти ошибки менее 1% (за исключением верхнего правого угла, значения которого не представляют физического интереса).

Отметим, что для небольшого на первый взгляд изменения b_3 от 30 до 32 (или до 28) необходимо уменьшить (увеличить) температуру на $20^\circ C$ (т.е. область изменения температур от $5^\circ C$ до $45^\circ C$). Напротив, параметр b_1 может меняться в весьма широких пределах. Действительно, добавление солей (например, $NaCl$) к мицеллярному раствору приводит к экранированию электростатического отталкивания полярных головок молекул ПАВ, что вызывает уменьшение параметра b_1 . В обычной ситуации довольно-таки сложно существенно увеличить значение b_1 (по отношению к характерному значению при нормальных условиях). Поэтому можно сказать, что правый верхний угол табл. 3.2 не содержит физически адекватных значений параметров b_1 и b_3 . Следовательно, мы заключаем, что формула (3.37) дает значения равновесной концентрации мономеров с относительной ошибкой менее 1% в рамках капельной модели.

3.4 Решение параметрических уравнений для жесткой модели

Теперь решим параметрические уравнения для жесткой модели. В разделе 1.11 было представлено выражение (1.59) для минимальной работы образования, термодинамическая часть которой G_n есть

$$G_n = \frac{b}{2} n^2 - \frac{2a}{3} n^{3/2} + \frac{a^2}{4b} n . \quad (3.38)$$

Как и для капельной модели, параметры модели a и b не являются физическими величинами, но связаны с последними посредством формул (1.51) и (1.56). Выражение (1.59) есть разложение минимальной работы образования по степеням n с показателем $\rho = 1/2$ и коэффициентами

$$g_0 = 0, \quad g_1 = 0, \quad g_2 = \frac{a^2}{4b}, \quad g_3 = -\frac{2a}{3}, \quad g_4 = \frac{b}{2}. \quad (3.39)$$

После вычисления матрицы производных $g_{m,k}$ и подстановки ее в (3.24), мы получаем два уравнения,

$$\frac{\partial n_s}{\partial a} = \frac{2}{3} \frac{n_s^{3/2}}{2bn_s - an_s^{1/2}}, \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial n_s}{\partial b} = -\frac{n_s^2}{2bn_s - an_s^{1/2}}. \quad (3.41)$$

Подстановка

$$n_s = (a/b)^2 \varphi^2(a, b) \quad (3.42)$$

сводит эти уравнения к квадратурам

$$-\frac{2da}{a} = \frac{d\varphi(2\varphi - 1)}{\varphi(\varphi - 2/3)}, \quad \frac{3db}{2b} = \frac{d\varphi(2\varphi - 1)}{\varphi(\varphi - 2/3)}, \quad (3.43)$$

которые после интегрирования приводят к уравнению четвертой степени. Оно связывает неизвестную функцию φ с параметрами a и b ,

$$\varphi^3 |\varphi - 2/3| = \gamma_1(b) a^{-4}, \quad (3.44)$$

$$\varphi^3 |\varphi - 2/3| = \gamma_2(a) b^3, \quad (3.45)$$

где $\gamma_1(b)$, $\gamma_2(a)$ есть произвольные функции параметров b и a соответственно.

Приравнивая правые части, мы получаем:

$$\gamma_1(b) = Cb^3, \quad \gamma_2(a) = Ca^{-4}, \quad (3.46)$$

то есть уравнение принимает вид

$$\varphi^3 |\varphi - 2/3| = C a^{-4} b^3 , \quad (3.47)$$

с произвольной постоянной C . Рассматривая малые отклонения от начальных параметров, мы видим, что множитель φ^3 меняется незначительно. Действительно, используя явное выражение (1.60) для функции G_n , мы получаем уравнение на экстремумы, $bn - an^{1/2} + a^2/4b = \ln c_1$, большее решение которого (соответствующее минимуму n_s) есть

$$n_s = \left(\frac{a}{2b} + \sqrt{\frac{\ln c_1}{b}} \right)^2 . \quad (3.48)$$

Отсюда следует, что $\varphi \geq 1/2$, так что в выражении (3.47) все изменения происходят в окрестности $\varphi \approx 2/3$. Тогда мы можем получить приближенное решение,

$$\varphi \simeq 2/3 + (\gamma a_0^4 b_0^{-3}) a^{-4} b^3 , \quad (3.49)$$

или, при помощи (3.42), мы имеем

$$n_s = \left(\frac{2a}{3b} + \gamma_G(c_{tot}) \frac{b^2}{a^3} \right)^2 , \quad (3.50)$$

где постоянная γ_G может быть определена для каждого c_{tot} . Однажды вычисленная (решением исходного уравнения (1.18) для некоторых фиксированных параметров a_0, b_0), она становится универсальной характеристикой данной модели. В табл. 3.3 приведены значения $\gamma_G(c_{tot})$ для ряда концентраций c_{tot} при характерных значениях параметров a и b (см. раздел 1.11). Как уже раньше упоминалось, мы используем эти оценки лишь для проверки точности нашего приближения. Теперь можно использовать уравнение (3.2) для

c_{tot}	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
c_1	1.6280	1.6460	1.6549	1.6608	1.6652	1.6687	1.6716
γ_G	-592.08	-541.82	-517.62	-501.66	-489.76	-480.29	-472.42

Таблица 3.3

Значения постоянной γ_G и равновесной концентрации мономеров c_1 для нескольких значений полной концентрации c_{tot} молекул ПАВ, вычисленные в рамках жесткой модели для характерных значений параметров $a = 1.5$, $b = 0.1$.

$b \setminus a$	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
0.05	0.0	0.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.06	0.7	0.0	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—
0.07	1.2	0.8	0.1	0.8	—	—	—	—	—	—	—
0.08	0.9	1.3	0.9	0.1	0.8	—	—	—	—	—	—
0.09	1.3	1.2	1.4	0.9	0.0	0.9	—	—	—	—	—
0.10	—	0.2	1.4	1.4	0.8	0	1.0	—	—	—	—
0.11	—	—	0.6	1.6	1.4	0.7	0.1	1.2	—	—	—
0.12	—	—	—	1.1	1.5	1.3	0.6	0.3	1.5	—	—
0.13	—	—	—	0.4	1.5	1.7	1.3	0.5	0.5	1.8	—
0.14	—	—	—	—	0.5	1.7	1.7	1.1	0.3	0.7	2.2
0.15	—	—	—	—	—	1.1	1.8	1.6	1.0	0.0	1.0

Таблица 3.4

Относительные погрешности (в процентах) выражения (3.51), вычисленные в широкой области изменения параметров a и b ($c_{tot} = 2$).

вычисления c_1 :

$$c_1 = \exp \left[\frac{a^2}{36b} \left(1 + \gamma_G(c_{tot})a^{-4}b^3 \right)^2 \right]. \quad (3.51)$$

Следовательно, мы нашли функциональную зависимость равновесной концентрации мономеров от параметров жесткой модели сферических мицелл.

Табл. 3.4 содержит относительные погрешности (в процентах) выражения (3.51). Для заполнения этой таблицы мы вычисляли равновесную концентрацию мономеров c_1 при нескольких значениях параметров a и b двумя способами: численным решением исходного уравнения (3.14) и при помощи аналитической формулы (3.51).

Отсутствие значений в левом нижнем углу вызвано условием мицеллообразования $c_1 > 1$ (в единицах c_{10}). Правый верхний угол пуст в силу условия $c_1 < c_{tot}$ (обратное неравенство просто не имеет физического смысла). Мы

видим, что относительные погрешности аналитического решения (3.51) меняются весьма хаотически, однако не превышают 2%, и это при том, что параметры a и b принимают физически допустимые значения из широкого диапазона. Подобная точность может быть расценена как высокая. Мы заключаем, что формула (3.51) является хорошим приближением для равновесной концентрации мономеров в рамках жесткой модели. Однако следует отметить, что некоторые задачи требует более точных результатов. По этой причине мы еще раз подчеркиваем, что основное преимущество метода параметрических уравнений заключается в явной функциональной зависимости c_1 от параметров a и b , что открывает возможность качественного сравнения различных моделей.

Отметим также, что решение (3.51) существенно отличается от решения (3.37) в капельной модели. Мы не можем сравнивать их *напрямую* ввиду количественного различия параметров a , b и b_1 , b_3 , фигурирующих в разложениях по разным степеням числа агрегации ($\rho = 1/3$ для капельной модели и $\rho = 1/2$ для жесткой модели). Тем не менее, существует способ сравнить эти две модели. Для этого можно выразить параметры b_1 , b_3 и a , b через физические величины (такие как температура), подставить эти выражения в (3.37) и (3.51), и лишь затем сравнивать результаты.

3.5 Выводы

Опираясь на основные представления теории нуклеации, мы разработали метод, позволяющий получить параметрические уравнения при весьма общих допущениях:

- замкнутость системы;
- разбавленный раствор молекул ПАВ;

- общее модельное выражение для G_n как суммы дробных степеней n ;
- сравнимость числа молекул ПАВ в мономерах и мицеллах.

Чтобы вывести параметрические уравнения, мы использовали все эти предположения, однако их значимость весьма различна. Наиболее важным считается замкнутость системы. Некоторые другие гипотезы необходимы, чтобы придать математическую строгость нашим выводам. Наконец, были использованы условия, которые позволили прийти к конкретным дифференциальным уравнениям и получить результаты в рамках выбранной модели (такие как выражения (3.37) или (3.51)). Однако эти условия не являются необходимыми для работы метода в целом. Например, разложение функции G_n по дробным степеням n представляется физически обоснованным и существенно упрощает получаемые выражения. Однако это требование может быть ослаблено, в частности, разложение для G_n можно обобщить. Иными словами, конкретизируя форму некоторых выражений (таких как (1.17), (3.1) и др.), мы упрощаем задачу математически, физически оставляя ее в весьма общем виде.

Мы получили дифференциальные уравнения для важной характеристики мицеллообразования – числа агрегации мицелл. Учитывая замечание в конце раздела 3.2 по поводу инвариантности параметрических уравнений относительно добавления некоторого класса функций $\tilde{G}(n)$ к минимальной работе образования, мы можем заключить, что n_s также является инвариантом относительно подобного преобразования. Напротив, равновесные концентрации мономеров и мицелл существенно зависят от конкретного выражения G_n , и следовательно, не являются инвариантными в этом смысле.

Система параметрических уравнений была решена для двух моделей сферических мицелл: капельной модели и жесткой модели. Мы получили явную

зависимость равновесной концентрации мономеров от параметров мицеллизации. Численное решение исходных уравнений показало, что эти зависимости выполняются с хорошей точностью. Необходимо отметить, что в диссертации не обсуждается область применимости данного подхода, о чем следует помнить при использовании наших приближений. Например, в табл. 3.1 мы приводим значение c_1 при $c_{tot} = 5$ (в единицах c_{10}). Однако возможна ситуация, когда концентрация $5c_{10}$ не является “относительно малой”, так что становится возможным образование несферических мицелл, что выходит за рамки нашего анализа. Для того, чтобы проверить применимость нашего подхода для конкретной физической системы, необходимо обратиться к экспериментальным данным. Подобный сравнительный анализ представляется перспективным направлением дальнейшего развития разработанного теоретического метода.

Обратим также еще раз внимание на замечание, сделанное в конце раздела 3.2, о том, что параметрические уравнения (а следовательно, и их решения) не зависят от коэффициента g_m при линейном члене в минимальной работе образования. Благодаря этому свойству параметрических уравнений мы смогли использовать формулы для минимальной работы образования W_n в рамках капельной и жесткой моделей, в которых концентрация выражена в единицах c_{10} . Дело в том, что сама концентрация c_{10} , будучи характеристикой минимальной работы образования, зависит от термодинамических параметров задачи. Например, в случае капельной модели эта концентрация связана с параметрами b_1 и b_3 соотношением (1.39), в случае жесткой модели – соотношением (1.58) с параметрами a и b . Строго говоря, нам бы следовало изменить единицы измерения концентрации (чтобы исключить всякую зависимость от термодинамических параметров) и уже потом изучать полученное уравнение (кстати, именно так мы будем вынуждены поступить в следующей

главе, касающейся численных расчетов кинетики мицеллярного раствора).

Однако проделав эту работу, мы убедимся, что подобное изменение приведет лишь к корректировке коэффициента при линейном по n члене в минимальной работе образования, а следовательно, вовсе не скажется на дальнейшем анализе параметрических уравнений.

В заключение отметим, что предложенный метод представляется подходящим для проверки гипотезы о том, что физически измеримые величины процесса мицеллизации (например, времена релаксации) не зависят от *конкретного* аналитического выражения минимальной работы образования, а определяются ее глобальными характеристиками (такими как высота активационного барьера, координаты точек максимума и минимума, полуширины соответствующих областей и др). Если данная гипотеза будет подтверждена, это послужит основанием для использования простых модельных выражений для минимальной работы образования (таких как (1.41) для капельной модели или (1.60) для жесткой модели). В противном случае, наш метод даст возможность сравнить различные модельные выражение и основанные на них решения, что позволит выявить применимость той или иной модели и точность получаемых с ее помощью результатов.

Мы заключаем, что разработанный метод может быть весьма эффективным для определения зависимостей равновесной концентрации мономеров и мицеллярных агрегатов от физических параметров в рамках рассматриваемых моделей сферических мицелл.

Глава 4. Исследование релаксации мицеллярного раствора в численном эксперименте

Четвертая глава диссертации посвящена численному моделированию процесса релаксации мицеллярного раствора. Работа преследует две цели. Первая заключается в том, чтобы с помощью численного решения кинетических уравнений детально изучить различные стадии мицеллообразования, характерное поведение концентраций как мицелл, так и мономеров. Другой важной целью является численная проверка качества предложенного в работах [1–5] двухпотокового приближения при аналитическом описании процесса релаксации мицеллярного раствора. Для достижения этих целей будет использован ряд приближений и допущений, которые позволяют упростить задачу и добиться в численном эксперименте результатов, сопоставимых с результатами аналитической теории.

Основное внимание будет сосредоточено на процессе релаксации мицеллярного раствора, когда некоторое внешнее воздействие вынуждает систему переходить в новое равновесное состояние, отличное от начального. В качестве внешнего воздействия будем рассматривать мгновенное изменение термодинамических характеристик мицеллярного раствора, например, температуры или давления. При этом предполагается выполненным условие замкнутости системы (изолированности), когда полное число молекул ПАВ в растворе не меняется.

Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в [39, 53]. Некоторые предварительные результаты были представлены на студенческой конференции в 2000 году [54]. Более подробный доклад по этой теме был сделан в Дубне в 2003 году [55].

4.1 Характеристики молекулярных агрегатов

Для применения формализма теории нуклеации необходимо задать выражения для скорости присоединения молекул агрегатом j_n^+ и для минимальной работы образования W_n при всех значениях числа агрегации начиная с $n = 1$.

Поскольку процесс поглощения и испускания молекулярным агрегатом составляющих его молекул крайне сложен, мы не можем записать явное выражение для j_n^+ , как это делалось, например, в случае капельной нуклеации водяного пара. Однако естественно предположить, что зависимость j_n^+ от n весьма плавная (выражение (2.29) для j_n^+ в гомогенной теории нуклеации дает: $j_n^+ \sim n^{2/3}$) по сравнению с экспоненциальными множителями $e^{G_n - G_{n-1}}$, стоящими в кинетических уравнениях Беккера-Деринга. Для наших целей вполне приемлемо исключить зависимость скорости поглощения j_n^+ от числа агрегации, то есть положить коэффициент q_n в (1.80) равным константе q ,

$$q_n = q . \quad (4.1)$$

Подобное приближение оказывается вполне достаточным, чтобы в целом сохранить суть явления, пренебрегая деталями процессов поглощения и испускания молекул ПАВ мицеллярными агрегатами.

Для минимальной работы образования молекулярного агрегата воспользуемся модельными аналитическими представлениями (1.41) и (1.60) в рамках капельной и жесткой моделей сферических мицелл. Эти выражения определяются параметрами модели b_1 , b_3 и a , b соответственно. Кроме того, в них входит характерная концентрация c_{10} , которая служит естественной единицей измерения концентраций, см. раздел 1.8. Сложность заключается в том, что концентрация c_{10} зависит от термодинамических параметров, а мы собираемся изучать переходные процессы, вызванные мгновенным изменением

термодинамических свойств мицеллярного раствора (например, температуры или давления). Фактически это соответствует деформации минимальной работы образования, что приводит к изменению c_{10} (напомним, что это концентрация, при которой касательная в точке перегиба минимальной работы образования горизонтальна). Это видно более явно из выражений (1.39) и (1.58), которые связывают эту концентрацию с параметрами капельной и жесткой моделей. Таким образом, для проведения наших расчетов мы вынуждены отказаться от естественных единиц измерения c_{10} и перейти к новым единицам, которые не зависят от термодинамических параметров системы.

Выражения (1.39) и (1.58) подсказывают, что в качестве новых единиц измерения концентрации имеет смысл взять

$$\tilde{c}_0 = c_0 \exp(b_2) \quad (4.2)$$

для капельной модели и

$$\tilde{c}_0 = c_0 \quad (4.3)$$

для жесткой модели. Здесь c_0 есть абсолютные единицы измерения концентрации, а b_2 выступает как параметр гидрофобного взаимодействия в капельной модели (см. раздел 1.10). Подставляя новые концентрации в соотношения (1.39) и (1.58) соответственно, мы приходим к следующим выражениям, которые связывают концентрацию c_{10} с параметрами b_1 и b_3 капельной модели

$$\ln \frac{c_{10}}{\tilde{c}_0} = \frac{4}{3} \sqrt{2b_1 b_3} \quad (4.4)$$

и параметрами a и b жесткой модели

$$\ln \frac{c_{10}}{\tilde{c}_0} = -\frac{a^2}{4b} . \quad (4.5)$$

Используя эти соотношения, можно переписать выражения для минимальной работы образования в рамках капельной модели

$$W_n = \tilde{G}_n - (n-1) \ln \frac{c_1}{\tilde{c}_0}, \quad \tilde{G}_n = b_1(n^{4/3} - 1) + b_3(n^{2/3} - 1). \quad (4.6)$$

и жесткой модели

$$W_n = \tilde{G}_n - (n-1) \ln \frac{c_1}{\tilde{c}_0}, \quad \tilde{G}_n = \frac{b}{2}(n^2 - 1) - \frac{2a}{3}(n^{3/2} - 1). \quad (4.7)$$

Отличие этих двух формул от (1.40) и (1.59) на постоянную величину обеспечивает необходимое по физическому смыслу минимальной работы образования W_n равенство $W_1 = 0$.

Заметим, что обратный переход к естественным единицам измерения c_{10} осуществляется при помощи тех же формул (4.4) и (4.5), то есть, получив результаты в единицах \tilde{c}_0 , мы можем выразить их в естественных единицах c_{10} или любых других.

4.2 Кинетические уравнения в безразмерных переменных

Состояние модельного мицеллярного раствора и основные характеристики молекулярных агрегатов в нем определяются численными значениями нескольких параметров. Это параметры a и b жесткой модели (b_1, b_3 для капельной модели), задающие минимальную работу образования молекулярного агрегата, полное число c_{tot} молекул ПАВ в единице объема раствора, единицы измерения концентрации \tilde{c}_0 и коэффициент q в формуле (4.1).

Зависимость от последних двух параметров легко исключить, изменения единицы измерения концентрации и времени соответственно. Действительно, введение безразмерного времени $\tau = q\tilde{c}_0 t$ исключает коэффициент q из кинетических уравнений (1.82), а измерение всех концентраций в единицах

\tilde{c}_0 позволяет положить $\tilde{c}_0 = 1$. Далее, если не оговорено обратное, мы работаем с обезразмеренными величинами. Очевидно, все полученные результаты с легкостью переводятся в привычные единицы измерения, если задать \tilde{c}_0 и q .

Напротив, параметры a, b жесткой модели (b_1, b_3 для капельной модели) и полная концентрация c_{tot} молекул ПАВ в растворе являются определяющими, от их значения зависят не только количественные характеристики решения, но и его качественное поведение. Выбор представительных значений a, b (b_1, b_3 для капельной модели) и c_{tot} существенен для нашей работы.

Подставляя в кинетические уравнения (1.82) выражения (4.1) и (1.86) для коэффициентов j_n^\pm , используя представление (1.17) для минимальной работы образования и учитывая введение новых единиц измерения, мы получаем систему дифференциальных уравнений на концентрации $c_n(\tau)$ молекулярных агрегатов с числами агрегации $n \geq 2$

$$\frac{\partial c_n}{\partial \tau} = c_1(\tau)c_{n-1}(\tau) + c_{n+1}(\tau)e^{\tilde{G}_{n+1}-\tilde{G}_n} - c_n(\tau)\left[c_1(\tau) + e^{\tilde{G}_n-\tilde{G}_{n-1}}\right], \quad (4.8)$$

которое совместно с законом сохранения вещества (1.18) образует замкнутую систему уравнений. Здесь коэффициенты $e^{\tilde{G}_{n+1}-\tilde{G}_n}$ уже не зависят от концентрации мономеров и при фиксированных параметрах a и b (b_1, b_3 для капельной модели) являются постоянными. Отметим нелинейность приведенной системы уравнений, что существенным образом осложняет ее анализ.

Для решения системы уравнений (4.8) необходимо задать начальное условие. Нас будет интересовать релаксация возмущения равновесного распределения молекулярных агрегатов, когда некоторое внешнее воздействие вынуждает систему переходить в новое равновесное состояние, отличное от начального. Тогда в качестве начального условия можно положить

$$c_n(0) = \bar{c}_n^{(eq)}, \quad (4.9)$$

где $\bar{c}_n^{(eq)}$ представляют начальное невозмущенное равновесное распределение молекулярных агрегатов. Здесь и далее чертой сверху мы помечаем величины, относящиеся к начальному равновесному состоянию.

Внешнее возмущение можно представлять себе различными способами. Простейшим является добавление в раствор новых мономеров, что вызывает естественное нарушение равновесия. Однако мы будем изучать иные возмущения, когда при постоянном полном числе c_{tot} молекул ПАВ в единице объема меняется термодинамическое состояние мицеллярного раствора. Технически такое возмущение моделируется переходом к новым значениям параметров a и b (b_1, b_3 для капельной модели). Физически это может соответствовать, например, мгновенному¹ изменению температуры раствора или давления, под которым он находится.

Для нахождения равновесного распределения агрегатов при данном значении c_{tot} воспользуемся законом сохранения вещества (1.18) и соотношением (1.16). Сначала из уравнения

$$c_{tot} = \sum_{n=1}^{\infty} n c_n^{(eq)} = \sum_{n=1}^{\infty} n (c_1^{(eq)})^n e^{-\tilde{G}_n} \quad (4.10)$$

определяем $c_1^{(eq)}$, после чего находим все $c_n^{(eq)}$ по формуле (1.16). В третьей главе мы показали, что решение всегда существует и единствено.

При численном решении кинетических уравнений необходимо ограничить сверху область рассматриваемых чисел агрегации. Простейший и наиболее естественный способ – считать, что начиная с некоторого n_{max} образование агрегатов становится невозможным. Математически это представляется в ви-

¹Под мгновенным изменением понимается такое изменение термодинамического состояния мицеллярного раствора, длительностью которого можно пренебречь по сравнению с временами вызываемых им релаксационных процессов. Иначе говоря, это такое изменение, в ходе которого мицеллярных раствор не успевает сколько-нибудь заметно отреагировать на внешнее возмущение.

де граничного условия

$$c_{n_{max}}(\tau) = 0 . \quad (4.11)$$

Как численное моделирование, так и грубые аналитические оценки (см. распределение (1.16) и выражение (1.60) для минимальной работы образования) показывают, что для характерных значений a и b согласно (1.61) уже для $n_{max} \sim 200$ концентрации $c_{n_{max}}$ не превышают 10^{-150} в рассматриваемом ниже численном эксперименте.

4.3 Постановка задачи

В численном эксперименте внимание будет сосредоточено на трех стадиях переходного процесса, описанных в разделе 1.14. Самая быстрая из них есть стадия установления квазиравновесного распределения в области малых чисел агрегации, таких, что $2 \leq n \leq n_c - \Delta n_c$. При теоретической оценке продолжительности $\tau^{(1)}$ этой стадии воспользуемся выводами работы [47], см. раздел 1.14. Переписывая оценки (1.96) снизу $t_{min}^{(1)}(n)$ и сверху $t_{max}^{(1)}(n)$ для времени установления квазиравновесного распределения в области чисел агрегации, меньших данного n , в безразмерных единицах, имеем

$$\tau_{min}^{(1)}(n) = \exp[\tilde{G}_{n-1} - \tilde{G}_n] , \quad \tau_{max}^{(1)}(n) = n \exp[\tilde{G}_{n-1} - \tilde{G}_n] . \quad (4.12)$$

Следующей по продолжительности является стадия “быстрой” релаксации. На этой стадии происходит перестройка распределения молекулярных агрегатов по числам агрегации, вызванная смещением в результате внешнего воздействия мицеллярной ямы вдоль оси чисел агрегации при практически неизменном числе мицелл. Время “быстрой” релаксации $\tau^{(2)}$, предсказываемое теорией [1–5] (см. раздел 1.14), в безразмерных единицах записывается

как

$$\tau_{th}^{(2)} = \frac{1}{c_1} \left(\frac{2}{(\Delta n_s)^2} + \frac{c_M}{c_1} \right)^{-1}. \quad (4.13)$$

Медленная релаксация обусловлена изменением уровня дна мицеллярной ямы. На стадии медленной релаксации к новому равновесному значению стремится количество мицелл в мицеллярной яме. Продолжительность стадии медленной релаксации в условиях проводимого численного эксперимента согласно [1–5] оценивается в двухпотоковом приближении временем $\tau^{(3)}$, которое дается выражением (1.99) из раздела 1.14. В безразмерных единицах имеем

$$\tau_{th}^{(3)} = \frac{\sqrt{\pi} c_M \Delta n_c \exp[W_c]}{c_1^2} \left(1 + \frac{n_s^2 c_M}{c_1} \right)^{-1}, \quad (4.14)$$

где концентрация мицелл c_M находится по формуле (1.25).

Все величины в формулах (4.12) - (4.14) относятся к конечному равновесному состоянию.

Таким образом, моделируя процесс установления равновесия при мгновенном изменении термодинамических параметров мицеллярного раствора, мы будем изучать различные стадии переходного процесса, численно определять характерные времена релаксации на каждой стадии и сравнивать их с теоретическими оценками (4.12) - (4.14).

4.4 Численное решение кинетических уравнений

Численное решение уравнения (4.8) совместно с законом сохранения вещества (1.18) позволяет получить как качественную картину релаксации мицеллярного раствора к новому равновесному состоянию, так и найти характерные времена различных стадий этого процесса. Значения параметров \bar{a} , b и c_{tot} , определяющих исходное равновесное распределение $\bar{c}_n^{(eq)}$ молекулярных агрегатов

гатов по числам агрегации, и значение параметра \hat{a} , установившееся после внешнего воздействия на мицеллярный раствор, выбраны из соображений достаточной представительности картины релаксации раствора и составили:

$$\bar{a} = 1.35 , \quad b = 0.1 , \quad c_{tot} = 2.1 \cdot 10^{-2} , \quad \hat{a} = 1.30 . \quad (4.15)$$

(шляпкой будем обозначать значения параметров, соответствующих конечному равновесию). Концентрация c_{tot} (полное число молекул ПАВ в единице объема раствора) в (4.15) дана в единицах \tilde{c}_0 . В единицах концентрации c_{10} (для начального состояния) концентрация c_{tot} равна двум единицам, что является, вообще говоря, малым превышением над ККМ. Это соответствует ситуации, в которой концентрация мицелл остается относительно малой. Подчеркнем, что такой выбор был сделан намеренно, чтобы провести адекватную проверку аналитической теории [1–5]. Если теоретические предсказания окажутся весьма точными в данном примере, они должны быть еще точнее в том случае, когда c_{tot} многократно превышает ККМ. Иными словами, мы будем изучать “неблагоприятный” для аналитической теории пример, который бы позволил сделать объективные выводы о качестве теоретических предсказаний.

В табл. 4.1 приведены значения основных характеристик начального и конечного равновесных состояний мицеллярного раствора. Величина C_M в последней строке таблицы есть отнесенное к единице объема и выраженное в единицах \tilde{c}_0 полное количество молекул ПАВ в мицеллах, рассчитываемое по формуле

$$C_M = \sum_{n=n_s-2\Delta n_s}^{n_s+2\Delta n_s} nc_n . \quad (4.16)$$

Как видно из данных табл. 4.1, рассматриваемое внешнее воздействие приводит к распаду существенной части мицелл. Графики на рис. 4.1 демонстри-

	$a = \bar{a} = 1.35$	$a = \hat{a} = 1.30$
n_c	23.7	26.0
Δn_c	7.2	8.5
n_s	74.5	62.4
Δn_s	9.6	10.6
W_c	20.50	20.43
W_s	8.54	15.66
$c_1 , \times 10^{-2}$	1.495271	1.780108
c_1/c_{10}	1.424	1.217
$c_M , \times 10^{-5}$	5.00	0.00547
$C_M , \times 10^{-3}$	3.695	0.00334

Таблица 4.1

Значения характеристик начального ($a = \bar{a} = 1.35$) и конечного ($a = \hat{a} = 1.30$) равновесных состояний мицеллярного раствора.

руют различие в поведении минимальной работы образования молекулярного агрегата W_n как функции числа агрегации n в начальном и конечном состояниях раствора. Это различие в области мицеллярных ям весьма значительное, хотя вызвавшее его изменение параметра a относительно невелико.

Для решения системы уравнений (4.8) можно использовать стандартную конечно-разностную схему, пошагово изменяя концентрации всех агрегатов согласно уравнениям (4.8), а концентрацию мономеров определяя исходя из закона сохранения вещества (1.18). Однако здесь возникают свои технические сложности. Известно, что величина шага $d\tau$ не может выбираться произвольно, и при достаточно больших значениях $d\tau$ конечно-разностная схема перестает правильно работать. Таким образом, имеется некоторый предельно большой шаг $d\tau_{max}$. В нашем случае это шаг порядка 1. Чтобы быть уверенными в хорошей точности, желательно делать шаг хотя бы порядка $d\tau = 5 \cdot 10^{-2}$. С другой стороны, характерное время выхода к равновесному решению имеет порядок 10^6 , а при других значениях параметров может иметь порядок и 10^{10} . Для построения решения необходимо осуществить, следовательно, $10^8 \div 10^{12}$ циклов вычислительной процедуры. Подобные расчеты занимают слишком много машинного времени даже на производительных

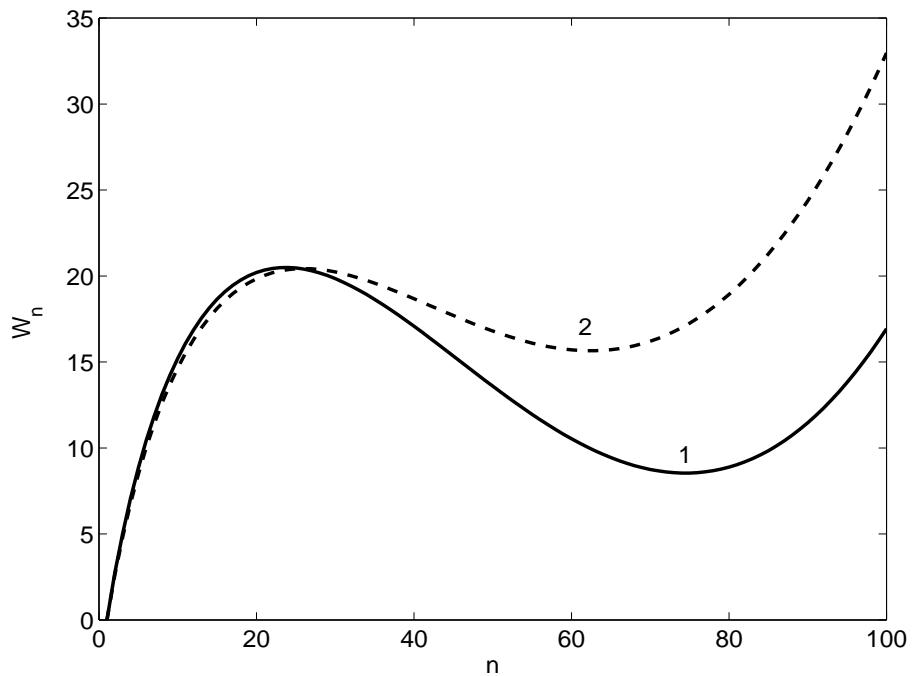


Рис. 4.1

Зависимости работы образования W_n молекулярных агрегатов от числа агрегации n в начальном (сплошная кривая) и в конечном (пунктирная кривая) равновесных состояниях мицеллярного раствора.

компьютерах.

В связи с этим была разработана техника расчета, общая схема которой такова:

1. На первом этапе используем обычную конечно-разностную схему, с помощью которой прослеживается эволюция ансамбля молекулярных агрегатов до установления квазиравновесного распределения агрегатов по числам агрегации, когда изменения концентраций агрегатов всех размеров становятся относительно малыми.
2. В этих условиях определяем скорости изменения концентраций агрегатов всех размеров за небольшой промежуток времени.
3. Поскольку эти скорости меняются незначительно на достаточно большом промежутке времени, линейно экстраполируем концентрации агрегатов на этом промежутке (концентрация мономеров определяется из

закона сохранения вещества). Иными словами, осуществляется скачок по времени, протяженность которого многократно превышает продолжительность первого этапа эволюции.

4. Используем конечно-разностную схему, чтобы система “успокоилась” после линейной аппроксимации, то есть вышла к новому квазиравновесному состоянию.
5. Повторяем шаги 2-4 несколько раз, добиваясь достижения желаемой близости к конечному равновесному распределению агрегатов по числами агрегации. Изменением длительности первого этапа и величины скачков по времени достигается устойчивость вычислительной процедуры.

“Успокоение” решения после осуществления скачка делается для того, чтобы полученное после скачка распределение молекулярных агрегатов по числам агрегации пришло в соответствие с изменившимся после скачка ходом зависимости работы образования молекулярных агрегатов от числа агрегации. При естественном течении релаксационного процесса такая коррекция происходит непрерывно. Возможность и эффективность этапа “успокоения” имеет в своей основе установленную аналитической теорией и подтвержденную в данном численном эксперименте малость времен установления квазиравновесных распределений молекулярных агрегатов в области малых чисел агрегации и в области мицеллярной ямы по сравнению со временем медленной релаксации мицеллярного раствора.

Качество вычислительной процедуры было подтверждено также сравнением с решением, полученным по стандартной конечно-разностной схеме в условиях, когда время, необходимое для реализации этой схемы было не слишком большим.

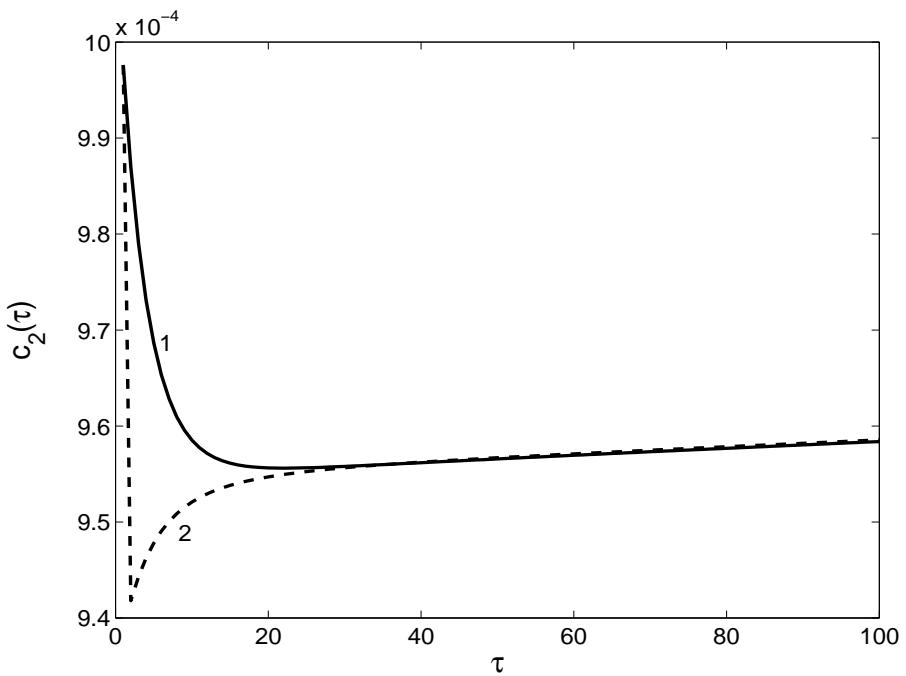


Рис. 4.2

Изменение концентрации димеров на первой стадии: сплошная линия представляет реальное изменение, пунктирная – согласно квазиравновесному (локально равновесному) распределению (4.17) с текущей концентрацией мономеров. Видно, что уже при временах больше 30 единиц обе зависимости практически совпадают.

При реализации вычислительной процедуры наблюдаются три, упомянутые выше, характерные стадии в эволюции распределения молекулярных агрегатов по числам агрегации. Признаком завершения каждой стадии является установление квазиравновесного вида распределения молекулярных агрегатов в определенном диапазоне чисел агрегации.

4.5 Первая стадия процесса релаксации

На этой стадии весьма существенно меняется как концентрация мономеров, так и концентрации малых агрегатов с $n \leq n_c - \Delta n_c$, в то время как остальные концентрации не успевают измениться.

Показательной является наблюдаемая времененная зависимость концентрации димеров $c_2(\tau)$, представленная на рис. 4.2. Наглядно видно быстрое приближение концентрации димеров к квазиравновесному значению при теку-

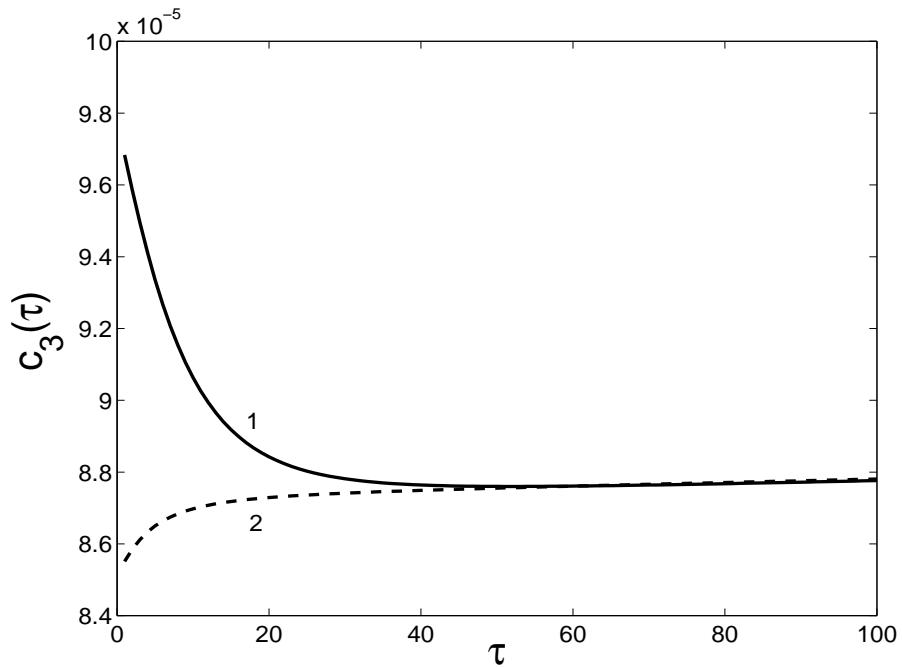


Рис. 4.3

Изменение концентрации тримеров на первой стадии: сплошная линия представляет реальное изменение, пунктирная – согласно квазиравновесному (локально равновесному) распределению (4.17) с текущей концентрацией мономеров. Время наступления квазиравновесия для тримеров оказывается больше, чем в случае димеров.

щей концентрации мономеров $c_1(\tau)$. Для сравнения приводится аналогичная зависимость для тримеров на рис. 4.3.

С привлечением экспоненциальной аппроксимации закона приближения концентраций $c_n(\tau)$ агрегатов с $n \leq n_c - \Delta n_c$ к своим квазиравновесным значениям $c_n^{(q)}(\tau)$ при текущей концентрации мономеров $c_1(\tau)$ рассчитываются соответствующие характерные времена $\tau^{(1)}(n)$ этого процесса. Квазиравновесные значения концентраций $c_n^{(q)}(\tau)$ при текущей концентрации мономеров $c_1(\tau)$ согласно (1.16), (1.17) определяются как

$$c_n^{(q)}(\tau) = \exp[n \ln c_1(\tau) - \tilde{G}_n] . \quad (4.17)$$

Времена $\tau^{(1)}(n)$ возрастают с ростом n . Поэтому время $\tau^{(1)}(n)$ при каждом данном n можно рассматривать как наблюдаемое значение времени установления квазиравновесного распределения в области чисел агрегации, мень-

n	$\tau_{min}^{(1)}(n)$	$\tau^{(1)}(n)$	$\tau_{max}^{(1)}(n)$
2	4.2	3.4	8.4
3	6.1	7.6	18.2
4	8.0	12.9	32.0
5	10.0	18.6	50.2
6	12	29	72
7	14	35	100
8	16	45	133
9	19	57	170
10	21	74	213

Таблица 4.2

Времена $\tau^{(1)}(n)$ релаксации концентраций агрегатов из небольшого числа молекул ПАВ на первой стадии и оценки снизу $\tau_{min}^{(1)}$ и сверху $\tau_{max}^{(1)}$ для этих времен.

ших данного n . В табл. 4.2 для нескольких n приведены значения времен $\tau^{(1)}(n)$, рассчитанные по результатам численного моделирования, и найденные по (4.12) теоретические оценки снизу $\tau_{min}^{(1)}$ и сверху $\tau_{max}^{(1)}$ для этих времен. Видно, что наблюдаемое значение $\tau^{(1)}(n)$ лежит между теоретическими оценками ближе к оценке снизу (за исключением димеров, для которых численная оценка оказалась несколько ниже минимального значения, предсказанного теорией).

Наименьшим характерным временем процесса релаксации мицеллярного раствора является время установления квазиравновесия для димеров $\tau^{(1)}(2)$, которое согласно (4.12) оценивается как

$$\tau^{(1)}(2) \simeq e^{-\tilde{G}_2} . \quad (4.18)$$

Эта величина служит характерной шкалой для выбора шага по времени $d\tau$ для конечно-разностной схемы: условием корректного описания поведения димеров выступает сильное неравенство

$$d\tau \ll \tau^{(1)}(2) . \quad (4.19)$$

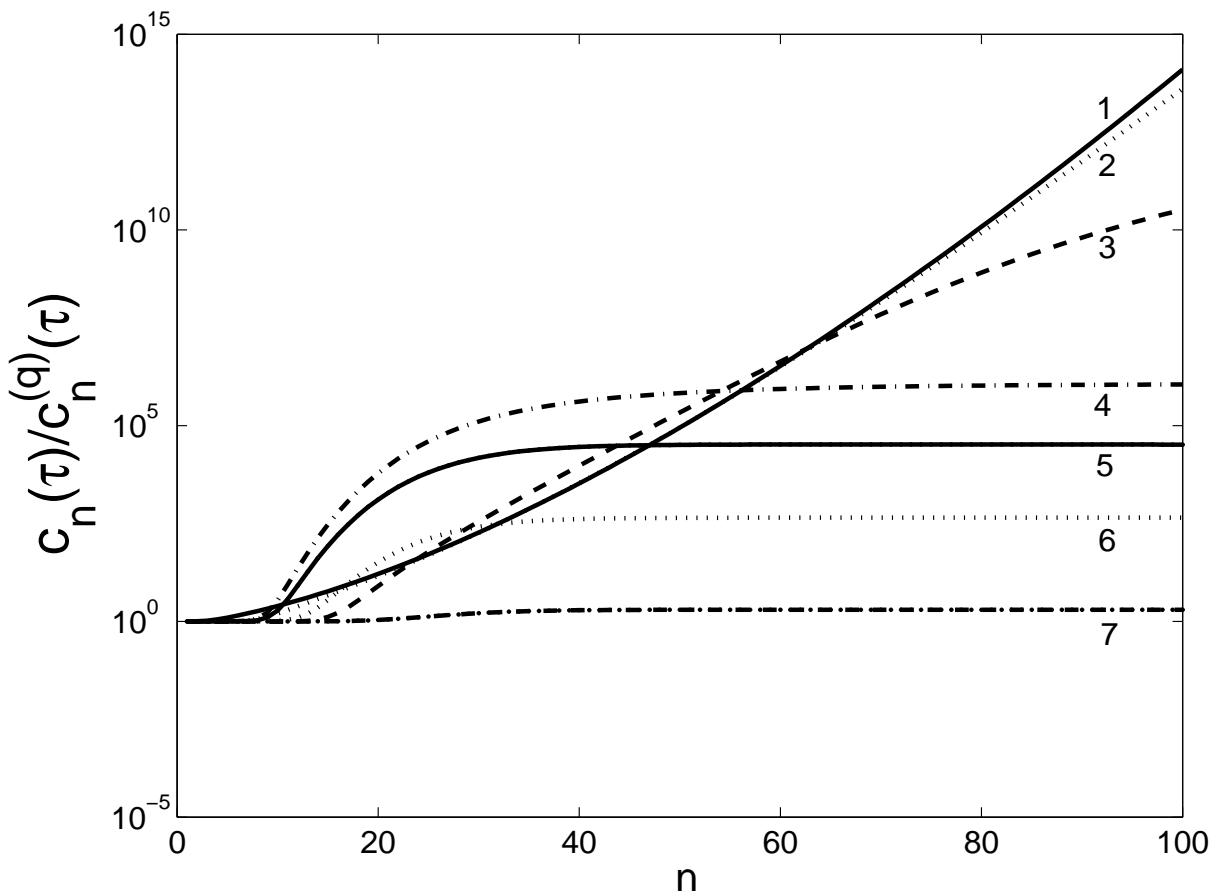


Рис. 4.4

Распределение молекулярных агрегатов по числам агрегации в моменты времени $\tau_k = 10^k$ ($k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$), нормированное на квазиравновесное распределение при текущей концентрации мономеров $c_1(\tau_k)$. Значение $n \approx 10$ можно рассматривать как верхнюю границу диапазона малых чисел агрегации, в пределах которого к окончанию первой стадии устанавливается квазиравновесное распределение молекулярных агрегатов по числам агрегации.

С учетом данных табл. 4.2 используемое значение $d\tau = 5 \cdot 10^{-2}$ оказывается вполне представительным для изучаемого релаксационного процесса.

На общей картине наблюдаемого распределения молекулярных агрегатов по числам агрегации, представленной на рис. 4.4, можно указать верхнюю границу $n_1 \approx 10$ диапазона малых чисел агрегации, в пределах которого к окончанию первой стадии устанавливается квазиравновесное распределение (4.17) молекулярных агрегатов по числам агрегации. Это значение n_1 по данным табл. 4.1 согласуется с величиной $n_c - 2\Delta n_c$. Продолжительность $\tau^{(1)}$ первой стадии процесса релаксации мицеллярного раствора естественно положить

равной

$$\tau^{(1)} \simeq \tau^{(1)}(n_1) . \quad (4.20)$$

Привлекая данные табл. 4.2 заключаем, что в моделируемом процессе (при выбранных параметрах a , b и c_{tot}) продолжительность $\tau^{(1)}$ составляет

$$\tau^{(1)} \sim 10^2 . \quad (4.21)$$

Заметим, что все кривые на рис. 4.4 лежат выше единичного уровня. Если бы значение \hat{a} параметра a в конечном состоянии было выбрано больше \bar{a} , то все кривые расположились бы ниже этого уровня.

4.6 Вторая стадия процесса релаксации

Как уже говорилось, следующая по продолжительности стадия процесса релаксации мицеллярного раствора по установившейся терминологии называется стадией “быстрой” релаксации. На этой стадии на фоне сравнительно медленного изменения полного числа мицелл происходит установление квазиравновесного распределения молекулярных агрегатов по числам агрегации в области мицеллярной ямы. Параметром этого распределения служит текущая концентрация мицелл в растворе. По завершении стадии “быстрой” релаксации нормированное на квазиравновесное распределение при текущей концентрации мономеров $c_1(\tau)$ распределение молекулярных агрегатов по числам агрегации в области потенциальной ямы имеет вид горизонтальной прямой. Такие участки имеют кривые распределений на рис. 4.4, начиная с кривой под номером 4. Форма распределения молекулярных агрегатов по размерам здесь уже отвечает равновесию при текущей концентрации мономеров, однако полное количество агрегатов в мицеллярной яме в течение длительного времени превышает (в рассматриваемых условиях) соответствующее равн-

τ_1	1000	2000	3000	4000
$\tau^{(2)}$	2400	2900	3400	3900

Таблица 4.3

Результаты расчета времени “быстрой” релаксации $\tau^{(2)}$ для различных τ_1 и $\tau_2 = \tau_1 + 1000$.

весное количество. Теоретическая оценка времени $\tau_{th}^{(2)}$ “быстрой” релаксации по формуле (4.13) дает

$$\tau_{th}^{(2)} = 3.2 \cdot 10^3 . \quad (4.22)$$

Определение времени $\tau^{(2)}$ “быстрой” релаксации в численном эксперименте производится по рассчитываемой временной зависимости полного (в единицах \tilde{c}_0) количества молекул ПАВ в мицеллах $C_M(\tau)$. Это количество находится согласно (4.16) при текущем распределении молекулярных агрегатов по числам агрегации $c_n(\tau)$. Рабочая формула для вычисления времени $\tau^{(2)}$

$$\tau^{(2)} = \left| \frac{\tau_2 - \tau_1}{\ln[\dot{C}_M(\tau_1)/\dot{C}_M(\tau_2)]} \right| \quad (4.23)$$

составлена в предположении чисто экспоненциального закона приближения величины $C_M(\tau)$ к ее значению в квазиравновесном состоянии. Точка над символом в (4.23) обозначает производную по времени, τ_1 и τ_2 – два последовательных момента времени. Если бы экспоненциальный закон приближения выполнялся точно, то расчет по формуле (4.23) давал бы результат, не зависящий от выбора времен τ_1 и τ_2 . Данные же, приведенные в табл. 4.3 для четырех моментов времени τ_1 и $\tau_2 = \tau_1 + 1000$, показывают, что такая зависимость присутствует.

Возрастание вычисляемого по (4.23) времени $\tau^{(2)}$ с ростом τ_1 обусловлено изменением со временем полного числа мицелл, которое является параметром квазиравновесного распределения молекулярных агрегатов по числам агрегации в области мицеллярной ямы. Довольно значительный подъем низ-

шей точки мицеллярной ямы после внешнего воздействия на раствор (см. рис. 4.1) означает большой избыток мицелл в начале процесса релаксации. Уменьшение же перепада высот ΔW локального максимума и локального минимума работы W_n вызывает увеличение обратного потока (распада) мицелл, который в начальный период релаксации не компенсируется прямым потоком молекулярных агрегатов ПАВ в пространстве их размеров. Оба указанных фактора приводят к достаточно быстрому изменению полного числа мицелл, что сказывается на течении стадии “быстрой” релаксации в рассматриваемом численном эксперименте. Вместе с тем данные табл. 4.3 находятся в качественном согласии с теоретической оценкой (4.22) времени $\tau^{(2)}$.

4.7 Третья стадия процесса релаксации

Теоретическое значение времени медленной релаксации $\tau_{th}^{(3)}$, найденное по (4.14) с привлечением данных табл. 4.1 равно

$$\tau_{th}^{(3)} = 1.9 \cdot 10^6 . \quad (4.24)$$

Отметим, что теоретическое значение $\tau_{th}^{(3)}$ есть время медленной релаксации концентрации мономеров $c_1(\tau)$. В численном эксперименте подобные времена могут быть определены для всех агрегатов.

На стадии медленной релаксации приближение концентрации $c_1(\tau)$ к конечному равновесному значению $c_1^{(eq)}$ опишем экспоненциальным законом

$$c_1(\tau) \simeq c_1^{(eq)} + A \exp[-\tau/\tau^{(3)}] , \quad (4.25)$$

в котором A – численный коэффициент, $\tau^{(3)}$ – расчетное время медленной релаксации концентрации мономеров $c_1(\tau)$. Равновесная концентрация $c_1^{(eq)}$ при выбранных значениях параметров $a = \hat{a}$, b и c_{tot} находится заранее (до

$\tau_1, \times 10^6$	2	3	4	5	6
$\tau^{(3)}, \times 10^6$	1.64	1.80	1.89	1.94	1.97

Таблица 4.4

Значения времени медленной релаксации $\tau^{(3)}$, вычисленные при различных τ_1 и $\tau_2 = \tau_1 + 10^6$.

решения кинетических уравнений) из уравнения (4.10), как это делалось при вычислении начального распределения агрегатов $\bar{c}_n^{(eq)}$. Согласно (4.25) время медленной релаксации $\tau^{(3)}$ может быть определено по значениям концентрации мономеров $c_1(\tau_1)$ и $c_1(\tau_2)$ в два последовательных момента времени τ_1 и τ_2 ,

$$\tau^{(3)} = \frac{\tau_2 - \tau_1}{\ln[(c_1(\tau_1) - c_1^{(eq)})/(c_1(\tau_2) - c_1^{(eq)})]} . \quad (4.26)$$

Если бы реальное поведение концентрации $c_1(\tau)$ подчинялось закону (4.25), то вычисляемое по (4.26) время $\tau^{(3)}$ не зависело бы от выбора τ_1 и τ_2 . В табл. 4.4 приведены значения $\tau^{(3)}$, найденные при различных τ_1 и τ_2 . Заметим, что полученные значения близки друг к другу и к теоретической оценке (4.24). Последовательность значений $\tau^{(3)}$, полученных при дальнейшем увеличении τ_1 (при $\tau_2 = \tau_1 + 10^6$), стремится к предельному значению

$$\tau^{(3)} \approx 2.01 \cdot 10^6 , \quad (4.27)$$

которое и следует считать значением времени медленной релаксации в численном эксперименте. В отличие от стадии “быстрой” релаксации на третьей стадии речь идет о приближении к полному равновесию, что и позволяет вычислить время медленной релаксации с высокой точностью.

Мы заключаем, что теоретическая оценка (4.24) оказывается весьма хорошей. Более того, различие между $\tau^{(3)}$ и $\tau_{th}^{(3)}$ гораздо меньше, чем можно было бы ожидать. Действительно, как видно из табл. 4.1, концентрация мономеров в сумме с полным количеством C_M молекул ПАВ в мицеллах не дает

полную концентрацию c_{tot} молекул ПАВ в растворе, приведенную в (4.15). В обсуждаемом численном эксперименте, а возможно, и в реальных условиях, заметное количество молекул ПАВ оказывается сосредоточенным в агрегатах из небольшого числа молекул (димерах, тримерах и т.д.). Следовательно, заметной должна быть и погрешность, вносимая в теоретическую оценку бимодальной аппроксимацией закона сохранения вещества. Оценим эту погрешность.

Быстрота установления квазиравновесного распределения агрегатов в области малых чисел агрегации принципиально позволяет уточнить бимодальную аппроксимацию на стадии медленной релаксации. При описании этой стадии можно считать, что бимодальная аппроксимация определяет не концентрацию мономеров $c_1(\tau)$, а некоторую концентрацию $c_{eff}(\tau)$, равную

$$c_{eff}(\tau) = c_1(\tau) + \sum_{n=2}^{n_c-2\Delta n_c} nc_n^{(eq)}(\tau), \quad (4.28)$$

где квазиравновесное распределение $c_n^{(eq)}(\tau)$ связано с текущей концентрацией мономеров согласно (4.17). Соответственно, при построении кинетического уравнения для концентрации мономеров $c_1(\tau)$ в двухпотоковом приближении следовало бы иметь дело не с производной по времени от $c_1(\tau)$, а с производной от $c_{eff}(\tau)$. Для последней ввиду (4.17), (4.28) справедливо

$$\frac{dc_{eff}(\tau)}{d\tau} = \frac{dc_1(\tau)}{d\tau} \left(1 + \sum_{n=2}^{n_c-2\Delta n_c} n^2 \exp[(n-1) \ln c_1(\tau) - \tilde{G}_n] \right). \quad (4.29)$$

Численное значение выражения в фигурных скобках в состоянии конечно-го равновесия в рассматриваемых условиях составляет приблизительно 1.4. Именно во столько раз теоретическая оценка $\tau_{th}^{(3)}$ была бы меньше вычисляемого времени $\tau^{(3)}$, если бы единственным источником погрешности двухпотокового приближения являлась бимодальная аппроксимация закона со-

хранения вещества. То, что различие между временами $\tau_{th}^{(3)}$ и $\tau^{(3)}$ оказалось не столь большим, есть результат наличия других источников погрешности теоретического подхода, о которых говорилось во Введении. Эти источники не поддаются простому контролю. Видно, однако, что вносимая ими погрешность противоположна по знаку погрешности бимодальной аппроксимации. Будучи соизмеримыми, обе погрешности частично компенсируются, что и улучшает согласие между временами $\tau_{th}^{(3)}$ и $\tau^{(3)}$.

4.8 Стадия предварительного накопления мицелл

Подробно изученный в предыдущих разделах процесс релаксации соответствует ситуации, когда изменение термодинамических параметров мицеллярного раствора приводит к распаду большинства мицелл. Это иллюстрируется данными табл. 4.1, из которых видно, что концентрация мицелл уменьшается на три порядка. Для рассмотренного процесса теоретические времена релаксации оказываются в хорошем согласии со значениями, найденными в численном эксперименте. В этом разделе мы рассмотрим другой пример, в котором термодинамические условия оказываются выгодными для образования новых мицелл. Поскольку подобное отличие не оказывается на поведении агрегатов в докритической области, мы сосредоточим наше внимание на второй и третьей стадиях релаксационного процесса.

Будем использовать следующие значения параметров:

$$\bar{a} = 1.25, \quad b = 0.1, \quad c_{tot} = 3.017369 \cdot 10^{-2}, \quad \hat{a} = 1.30, \quad (4.30)$$

т.е. при неизменных значениях b и c_{tot} происходит мгновенное изменение параметра a от 1.25 до 1.30.

В табл. 4.5 приводятся характеристики минимальной работы образования,

	$\bar{a} = 1.25$	$\hat{a} = 1.30$
n_c	23.9	22.4
Δn_c	8.5	7.3
n_s	57.9	68.3
Δn_s	10.6	9.7
W_c	17.18	17.78
W_s	12.96	8.26
$c_1, \times 10^{-2}$	2.421998	1.996625
$c_{10}, \times 10^{-2}$	2.011579	1.462533
$c_M, \times 10^{-6}$	1.08825	89.34237

Таблица 4.5

Характеристики минимальной работы образования и концентрации мономеров и мицелл для релаксационного процесса, определяемого параметрами (4.30).

а также концентрации мономеров и мицелл. Расчет по формулами (4.13) и (4.14) времен “быстрой” и медленной релаксаций дает

$$\tau_{th}^{(2)} = 1.94 \cdot 10^3, \quad \tau_{th}^{(3)} = 6.99 \cdot 10^6. \quad (4.31)$$

Численное моделирование приводит к следующим значениям²

$$\tau^{(2)} = (1.7 \div 2.5) \cdot 10^3, \quad \tau^{(3)} = 11.9 \cdot 10^6. \quad (4.32)$$

Для времени “быстрой” релаксации теоретическая оценка близка к значению, полученному в численном эксперименте. Напротив, время медленной релаксации оказывается в 1.7 раза больше своей теоретической оценки. Ввиду сложности описания релаксационного процесса подобное расхождение является, вообще говоря, небольшим. Однако оно требует дополнительных пояснений.

Обратимся к двухпотоковому приближению (см. раздел 1.14 и работу [4]).

Основными источниками погрешностей являются следующие приближения:

- классическое приближение для стационарного потока;

²Мы не приводим здесь значения для нескольких пар точек τ_1, τ_2 , как это делалось в предыдущих разделах; в данном случае нам достаточно сравнить теоретические и численные оценки для соответствующих времен релаксации.

- бимодальная аппроксимация закона сохранения вещества;
- гауссово приближение для концентрации мицелл;
- линеаризация уравнений двухпотокового приближения.

Оценке точности классического приближения для стационарного потока была посвящена вторая глава диссертации, где мы показали, что приближение является весьма точным. Изучим погрешности, вносимые бимодальной аппроксимацией и гауссовым приближением. В первом случае достаточно воспользоваться значениями табл. 4.5 и сравнить полное число c_{tot} молекул ПАВ в единице объема раствора с величиной

$$c_{tot}^{(a)} = c_1 + n_s c_M , \quad (4.33)$$

возникающей при бимодальной аппроксимации. Согласно данным табл. 4.5 и условиям численного эксперимента (4.30), получаем

$$c_{tot} = 3.017369 \cdot 10^{-2} , \quad c_{tot}^{(a)} = 2.606827 \cdot 10^{-2} . \quad (4.34)$$

Мы видим некоторое отличие, однако оно явно недостаточно для того, чтобы объяснить расхождение времен медленной релаксации в (4.31) и (4.32). Приведем для сравнения значения c_{tot} и $c_{tot}^{(a)}$ для изученного в предыдущих разделах релаксационного процесса: $c_{tot} = 2.1 \cdot 10^{-2}$ и $c_{tot}^{(a)} \simeq 1.78 \cdot 10^{-2}$. В этом случае между этими величинами наблюдается отличие того же порядка, тогда как время медленной релаксации хорошо оценивается теоретическим значением (4.24), см. раздел 4.7. Мы заключаем, что бимодальная аппроксимация оказывается вполне приемлемой в обоих случаях.

Для оценки гауссова приближения для концентрации мицелл вычислим эту величину двумя способами: непосредственным суммированием концен-

траций мицеллярных агрегатов,

$$c_M = \sum_{n=n_s-2\Delta n_s}^{n_s+2\Delta n_s} c_n , \quad (4.35)$$

и при помощи гауссова приближения (1.25). Получаем

$$c_M = 8.934237 \cdot 10^{-5} , \quad c_M^{gauss} = 8.880419 \cdot 10^{-5} . \quad (4.36)$$

Можем заключить, что гауссово приближение оказывается весьма точными, приводя к ошибке менее одного процента.

Таким образом, мы приходим к важному заключению, что различие теоретического и численного значений времени медленной релаксации должно быть связано с линеаризацией уравнений двухпотокового приближения. Возможное объяснение этого отличия было дано в работе [4], в которой дается описание стадии формирования основного количества мицелл, предшествующей стадии медленной релаксации. Заметим, что подобная предварительная стадия оказывается важной лишь в том случае, когда изменение термодинамического состояния мицеллярного раствора приводит к существенному накоплению мицелл. Формально это условие выражается неравенством

$$(1 + 1/n_s) \frac{c_1}{c_{tot}} < 1 , \quad (4.37)$$

которое тем сильнее, чем больше вещества должно накопиться в мицеллах (все величины берутся в состоянии конечного равновесия). Подставляя значение c_{tot} из бимодальной аппроксимации (1.92), переписываем (4.37) в виде

$$n_s^2 c_M / c_1 > 1 . \quad (4.38)$$

Таким образом, неравенство (4.38) определяет те случаи, в которых предва-

рительная стадия формирования основного количества мицелл оказывается важным элементом описания релаксационного процесса. Используя данные табл. 4.5, находим для нашего случая $n_s^2 c_M / c_1 \simeq 20.6$, что существенно превышает единицу. Напротив, в случае релаксационного процесса, рассмотренного в предыдущих разделах, получаем $n_s^2 c_M / c_1 \simeq 0.01$. Это объясняет, почему предварительная стадия никак не проявилась раньше. Сказанное поясняет важный смысл величины $n_s^2 c_M / c_1$.

Длительность $t^{(0)}$ предварительной стадии формирования основного количества мицелл впервые была определена в работе [4]:

$$t^{(0)} = \frac{\sqrt{\pi} \Delta n_c \exp[W_c]}{n_c n_s j_c^+ (1 + 1/n_s)^{n_c}} \left(1 - \left[\frac{(1 + 1/n_s)c_1}{c_{tot}} \right]^{n_c} \right). \quad (4.39)$$

При этом предполагается выполнение неравенства (4.37). Все входящие величины определяются по конечному состоянию равновесия мицеллярного раствора. За время $t^{(0)}$ происходит накопление вещества в мицеллах. Переходя к безразмерным величинам, записываем это время как

$$\tau^{(0)} = \frac{\sqrt{\pi} \Delta n_c \exp[W_c]}{n_c n_s c_1 (1 + 1/n_s)^{n_c}} \left(1 - \left[\frac{(1 + 1/n_s)c_1}{c_{tot}} \right]^{n_c} \right). \quad (4.40)$$

Подстановка данных табл. 4.5 дает значение $t^{(0)} = 16.1 \cdot 10^6$, которое имеет тот же по порядок, что и время медленной релаксации $\tau^{(3)}$ из (4.31). Как отмечалось в работе [4], близость этих величин не позволяет экспериментально наблюдать наличие двух характерных времен на стадии медленной релаксации. Более того, наличие дополнительной стадии приводит к заметному различию теоретического времени медленной релаксации (1.99) и величины $\tau^{(3)}$, наблюдаемой в численном эксперименте.

4.9 Численный эксперимент для капельной модели

Разработанная техника расчета позволяет изучать релаксацию в различных модельных мицеллярных растворах. Модель раствора задается зависимостью минимальной работы образования молекулярных агрегатов W_n и скорости j_n^+ от числа агрегации n . Будучи коэффициентами кинетических уравнений Беккера-Деринга, эти величины полностью определяют свойства получаемых в численном эксперименте решений (зависимостей концентрации молекулярных агрегатов от времени). Выбор того или иного модельного выражения для W_n и j_n^+ может существенно отразится на качественном поведении системы мицеллярных агрегатов. В связи с этим представляется важным рассмотреть различные зависимости W_n от числа агрегации. Выражение (4.6) для минимальной работы образования в рамках капельной модели является подходящим кандидатом для этой цели.

В этом разделе мы представим результаты численного моделирования релаксации мицеллярного раствора с привлечением капельной модели сферических мицелл. Поскольку техническая реализация численного эксперимента не зависит от конкретного выбора выражения для W_n и q_n , мы не будем подробно останавливаться на этих вопросах. Достаточно сказать, что выбор шага $d\tau$ определяется по характерному значению времени $\tau_{min}^{(1)}(2)$ и полагается в рассматриваемом примере равным $d\tau = 10^{-10}$.

Начальное и конечное равновесные состояния определяются значениями трех величин: параметрами модели b_1 и b_3 и полной концентрацией c_{tot} молекул ПАВ в растворе. В качестве примера мы будем изучать релаксационный процесс, вызванный мгновенным изменением параметра b_3 от 26 до 28 единиц при постоянных значениях $b_1 = 1.5$ и $c_{tot} = 2.6 \cdot 10^5$. Выбранная таким образом полная концентрация молекул ПАВ вдвое превышает харак-

	$\bar{b}_3 = 26$	$\hat{b}_3 = 28$
n_c	12.4	15.7
Δn_c	5.1	6.2
n_s	52.6	51.9
Δn_s	10.5	11.3
W_c	16.68	21.80
W_s	7.78	16.02
$c_1, \times 10^5$	1.833452	2.590555
$c_{10}, \times 10^5$	1.300509	2.028459
$c_M, \times 10^3$	1.427972	0.000576

Таблица 4.6

Значения основных характеристик минимальной работы образования в начальном (при $b_3 = 26$) и конечном (при $b_3 = 28$) состояниях равновесия, а также концентрации мономеров и мицелл.

терную концентрацию мономеров c_{10} в начальном состоянии равновесия (до возмущения системы). В табл. 4.6 представлены значения основных характеристик минимальной работы образования в начальном и конечном состояниях равновесия, а также концентрации мономеров и мицелл.

В отличие от релаксационных процессов, изученных в предыдущих разделах для жесткой модели, активационный барьер оказывается смещенным достаточно сильно влево по оси чисел агрегации. Иными словами, в рассматриваемом случае докритическая область оказывается слабо выраженной (малой). Эта особенность проявляется при изучении первой стадии релаксационного процесса. Для времени релаксации димеров на первой стадии численное значение $\tau^{(1)}(2) \approx 7.2 \cdot 10^{-9}$ оказывается близким к теоретической оценке снизу $\tau_{min}^{(1)}(2) \approx 7.36 \cdot 10^{-9}$. Однако для остальных малых агрегатов первая стадия протекает сложнее, что не позволяет численно определить соответствующие времена релаксации. Это есть следствие непосредственной близости активационного барьера. Таким образом, ввиду того, что докритическая область слабо выражена, первая стадия релаксационного процесса теряет физический смысл.

Для второй стадии релаксационного процесса мы находим хорошее соот-

ветствие теоретической оценки (4.13) и полученного в численном эксперименте значения $\tau^{(2)}$:

$$\tau_{th}^{(2)} \approx 2.455 \cdot 10^{-4}, \quad \tau^{(2)} \simeq (2.1 \div 3.3) \cdot 10^{-4}. \quad (4.41)$$

Подобное соответствие подтверждает правильность качественного описания второй стадии релаксационного процесса и относительно высокую точность получаемых с его помощью количественных результатов.

Для третьей стадии также находим близкие значения времени медленной релаксации в численном эксперименте и согласно теоретической оценке (4.14):

$$\tau_{th}^{(3)} \approx 0.27, \quad \tau^{(3)} \simeq 0.29. \quad (4.42)$$

В изучаемом релаксационном процессе наблюдается существенная убыль мицелл. В связи с этим представляет интерес выбрать такие условия, при которых концентрация мицелл увеличивается. Рассмотрим обратный процесс, то есть будем считать, что начальное состояние мицеллярного раствора характеруется параметрами $b_1 = 1.5$, $b_3 = 28$, после чего величина b_3 скачкообразно меняется на $b_3 = 26$. При этом полное количество молекул ПАВ в растворе остается постоянным и равным $c_{tot} = 2.6 \cdot 10^5$. В этом случае характеристики минимальной работы образования и концентрации мономеров и мицелл даются все той же табл. 4.6. Мы рассмотрим лишь время медленной релаксации $\tau^{(3)}$, вычисленное по формуле (4.14) и в численном эксперименте:

$$\tau_{th}^{(3)} \approx 0.30, \quad \tau^{(3)} \simeq 0.45 \quad (4.43)$$

Здесь мы опять наблюдаем некоторое расхождение времен релаксации, связанное с наличием предварительной стадии формирования основного коли-

чества мицелл. Согласно данным табл. 4.6 длительность этой стадии есть

$$\tau^{(0)} = 1.04 . \quad (4.44)$$

Значение выражения $n_s^2 c_1 / c_M$ много превышает единицу: $n_s^2 c_1 / c_M \simeq 21.5$.

Заметим, что в этом случае бимодальная аппроксимация и гауссово приближение выполняются даже с большей точностью, чем для жесткой модели:

$$c_{tot} = 2.6 \cdot 10^5 , \quad c_{tot}^{(a)} = 2.584 \cdot 10^5 ; \quad (4.45)$$

$$c_M = 1.427972 \cdot 10^3 , \quad c_M^{gauss} = 1.425043 \cdot 10^3 . \quad (4.46)$$

Это в очередной раз подтверждает, что в основе расхождения теоретической оценки времени медленной релаксации и его численного значения лежит дополнительная стадия формирования основного количества мицелл.

Мы заключаем, что поведение раствора сферических мицелл, описываемых в рамках капельной и жесткой моделей, отличается преимущественно лишь на первой стадии релаксационного процесса.

4.10 Выводы

Проделанный численный эксперимент подтверждает правильность теоретических представлений, лежащих в основе двухпотокового приближения, и демонстрирует достаточно высокое качество получаемых с его помощью результатов в области их применимости. Численный эксперимент позволяет также оценить качество предсказаний двухпотокового приближения в условиях, когда его применение по формальным признакам не должно было бы приводить к реалистичным результатам. Иллюстрацией этому служат расчеты времени медленной релаксации для различных значений перепада высот

ΔW локального максимума и локального минимума работы W_n в состоянии мицеллярного раствора после внешнего воздействия. Напомним, что одним из условий применимости двухпотокового приближения [1–5] выступает ограничение

$$\Delta W \gg 1 \quad (4.47)$$

(см. условия (1.90)), которое выполняется тем лучше, чем сильнее концентрация c_1 превышает концентрацию c_{10} . В табл. 4.7 приведены данные расчетов времени медленной релаксации $\tau^{(3)}$ при переходе из состояния с параметрами $\bar{a} = 1.30$, $b = 0.1$ в состояние конечного равновесия с параметрами $\hat{a} = 1.25$, $b = 0.1$ для пяти значений величины ΔW . Изменение последней достигалось заданием различных значений полной концентрации c_{tot} молекул ПАВ в растворе. Видно, что вплоть до $\Delta W = 1.61$ сохраняется хорошее согласие времен $\tau^{(3)}$ и $\tau_{th}^{(3)}$ при некотором, как и в предыдущем разделе, превышении времени $\tau^{(3)}$ над $\tau_{th}^{(3)}$. Удивительной и, по-видимому, случайной является близость времен $\tau^{(3)}$ и $\tau_{th}^{(3)}$ при $\Delta W = 0.9$, когда чрезмерно большой становится погрешность вычисления концентрации мицелл c_M с помощью соотношения (1.25). Заметим, что в этом последнем случае время $\tau^{(3)}$ превышает $\tau_{th}^{(3)}$.

Напомним, что основными характеристиками *модельного* мицеллярного раствора являются минимальная работа образования молекулярных агрегатов W_n как функция числа агрегации n (заданная для всех значений n) и коэффициент q_n , определяющий скорость поглощения мономеров агрегатом из n молекул. Общие представления о структуре сферических мицелл позволяют найти модельные выражения для W_n (см. разделы 1.10, 1.11, 1.12). Зависимость коэффициента q_n от числа агрегации n остается малоизученной, в связи с чем было использовано наиболее простое приближение: $q_n \simeq q$. Подобное приближение представляется оправданным ввиду того, что реальная

c_{tot}	0.030	0.029	0.028	0.027	0.026
c_1/c_{10}	1.198912	1.167919	1.134232	1.102491	1.069015
c_1	0.0241	0.0235	0.0228	0.0222	0.0215
n_c	24.0	25.0	26.2	27.7	29.5
n_s	57.7	56.2	54.4	52.4	49.4
Δn_c	8.5	9.0	9.5	10.3	11.5
Δn_s	10.6	11.0	11.4	12.1	13.2
W_c	17.27	17.89	18.58	19.35	20.20
W_s	13.20	14.67	16.20	17.74	19.30
ΔW	4.07	3.22	2.38	1.61	0.90
$\tau_{th}^{(3)}, \times 10^5$	6.9	3.3	1.6	0.9	0.54
$\tau^{(3)}, \times 10^5$	7.0	3.6	1.8	1.0	0.50

Таблица 4.7

Характеристики минимальной работы образования W_n и времена медленной релаксации при пяти значениях полной концентрации молекул ПАВ в растворе c_{tot} (при пяти значениях величины ΔW).

зависимость q_n от n является скорее всего плавной по сравнению с экспоненциальными множителями $e^{\tilde{G}_n - \tilde{G}_{n-1}}$, стоящими в кинетических уравнениях Беккера-Деринга. Заметим, что численный эксперимент может быть осуществлен при произвольной (степенной) зависимости q_n от числа агрегации.

Подводя итог проделанной работе, мы можем сказать, что численный эксперимент позволяет исследовать процессы релаксации в различных модельных мицеллярных растворах. В частности, были подробно изучены растворы сферических мицелл с привлечением капельной и жесткой моделей. Наблюдались три основные стадии релаксационного процесса и были определены их времена релаксации. Роль предварительной стадии формирования основного количества мицелл также обсуждалась в работе. Численное моделирование позволяет также уточнить и существенно расширить область применимости двухпотокового приближения.

Заключение

Настоящая диссертация затрагивает важнейшие вопросы теории мицеллообразования. Последовательное применение формализма классической теории нуклеации [1–5] подводит теоретическую базу для всестороннего изучения как равновесных распределений молекулярных агрегатов по числам агрегации, так и кинетики релаксационного процесса в мицеллярном растворе. Особенно важным оказывается то, что теория опирается на термодинамические свойства молекулярных агрегатов. Это позволяет, в частности, использовать модельные представления для минимальной работы образования сферических агрегатов.

Подведем краткий итог диссертационной работы.

Прежде всего, была выполнена проверка точности классического выражения для стационарного потока (скорости нуклеации), положенного в основу двухпотокового приближения. Полученные результаты показывают, что истинная погрешность практически на два порядка меньше аналитических оценок, что оправдывает использование классического выражения для стационарного потока при весьма общих условиях.

Опираясь на общее модельное представление для минимальной работы образования, мы получили систему дифференциальных уравнений (параметрические уравнения) для числа агрегации мицелл как функции термодинамических параметров задачи. Решение этих уравнений для конкретных моделей сферических мицелл позволяет найти функциональную зависимость числа агрегации мицелл и равновесной концентрации мономеров и молекулярных агрегатов от физико-химических параметров системы. Дальнейший анализ решений параметрических уравнений может быть использован как для само-

стоятельного изучения различных моделей, так и для сопоставления теоретических модельных предсказаний с данными эксперимента с тем, чтобы отдать предпочтение той или иной модели. В последнем случае речь идет скорее о качественном сравнении функциональных зависимостей (например, равновесной концентрации мономеров от температуры). Параметрические уравнения были решены аналитически для капельной и жесткой моделей сферических мицелл. В первом случае решение получено точно, во втором было найдено достаточно хорошее приближение. Несмотря на ряд приближений, использованных при выводе параметрических уравнений, указанные решения оказываются весьма точными: относительная ошибка решения во всей области изменения параметров модели не превышает $(1 \div 2)\%$. Таким образом, параметрические уравнения оказываются не только эффективным аппаратом для получения функциональных зависимостей, но дают при этом решение с высокой точностью.

Кинетика релаксационного процесса изучается при помощи численного эксперимента, в рамках которого модельные представления понимаются не только как асимптотические формулы для минимальной работы образования реально существующих мицелл, но как точные выражения для минимальной работы образования модельных мицеллярных агрегатов. Это позволяет найти численное решение кинетических уравнений Беккера-Деринга, описывающих процесс релаксации мицеллярного раствора. Здесь были выделены три основные стадии: установление квазиравновесия в докритической области, установление квазиравновесия в мицеллярной области и установление конечного равновесия. Моделирование первых двух стадий возможно с использованием стандартной конечно-разностной схемы. Последняя стадия требует отдельной вычислительной процедуры, поскольку соответствующее время релаксации на много порядков превышает времена релаксаций первых двух стадий.

дий. Используя особенности релаксационного процесса в мицеллярном растворе, в частности, сильно выраженную иерархию временных масштабов, мы разработали эффективный алгоритм, позволяющий изучать медленную релаксацию. Для всех трех стадий релаксационного процесса были вычислены времена релаксации и произведено сравнение с теоретическими значениями. Обсуждается роль предварительной стадии формирования основного количества мицелл. Полученные результаты служат подтверждением термодинамической и кинетической теории мицеллообразования [1–5]. Более того, численное моделирование позволяет исследовать процесс релаксации даже в таких условиях, при которых теория не должна была бы работать. Тем самым, появляется возможность изучить и расширить границы применимости теории. Отдельные ограничительные условия были рассмотрены в диссертации.

Результаты настоящей диссертации опубликованы в четырех реферируемых журналах [39, 52, 53, 56] и докладывались на студенческой конференции в Санкт-Петербурге [54] и на рабочей конференции по теории нуклеации в Дубне [55].

Приложение. Кинетический подход Анианссона и Волла

Работы Анианссона и Волла [9–13] сыграли важнейшую роль в изучении кинетики мицеллярных растворов. Ими был проведен качественный анализ процесса релаксации мицеллярного раствора при внешнем воздействии на его термодинамические параметры, выявлены две стадии этого процесса и даны теоретические оценки для соответствующих времен релаксации. Не имея строгих представлений о минимальной работе образования молекулярных агрегатов в растворе ПАВ, Аниансон и Волл получили качественно верные результаты, опираясь на ряд выдвинутых ими гипотез.

Разработанный ими подход во многом предопределил развитие последующих теорий релаксации мицеллярных растворов, в частности, термодинамическую и кинетическую теорию мицеллообразования [1–5] (см. раздел 1.14). Поэтому мы уделяем здесь особое внимание работам Анианссона и Волла, делая краткий обзор основных идей и полученных ими результатов в той форме, в которой они приведены в работах [9–13]. Это приложение частично дублирует результаты, изложенные в разделе 1.14, во многом их дополняя и поясняя. Описанный здесь подход позволяет иначе взглянуть на релаксационные процессы, происходящие в мицеллярном растворе.

Введем относительные отклонения текущих концентраций молекулярных агрегатов от их конечных равновесных значений

$$\xi_n(t) = (c_n(t) - c_n^{(eq)})/c_n^{(eq)}. \quad (5.1)$$

Используя соотношения детального баланса (1.84), можем переписать кине-

тические уравнения Беккера-Деринга (1.82) в терминах ξ_n ,

$$\frac{\partial \xi_n}{\partial t} = j_{n+1}^- \frac{c_{n+1}^{(eq)}}{c_n^{(eq)}} [\xi_{n+1} - \xi_n(1 + \xi_1) - \xi_1] - j_n^- [\xi_n - \xi_{n-1}(1 + \xi_1) - \xi_1]. \quad (5.2)$$

Поток J_n примет вид

$$J_n = -j_n^- c_n^{(eq)} [\xi_n - \xi_{n-1}(1 + \xi_1) - \xi_1]. \quad (5.3)$$

Линеаризованные кинетические уравнения.

Когда отклонения от равновесия малы, то есть можно пренебречь относительным отклонением ξ_1 по сравнению с единицей, уравнения (5.2) и (5.3) линеаризуются,

$$\frac{\partial \xi_n}{\partial t} = j_{n+1}^- \frac{c_{n+1}^{(eq)}}{c_n^{(eq)}} [\xi_{n+1} - \xi_n - \xi_1] - j_n^- [\xi_n - \xi_{n-1} - \xi_1], \quad (5.4)$$

$$J_n = -j_n^- c_n^{(eq)} [\xi_n - \xi_{n-1} - \xi_1]. \quad (5.5)$$

При этом прослеживается аналогия с одномерным уравнением температуропроводности, если провести следующее сопоставление: n считать пространственной координатой, ξ_n – локальной температурой среды, $j_n^- c_n^{(eq)}$ – коэффициентом температуропроводности. При этом ξ_1 играет роль внешнего источника. С тем же успехом проводится аналогия с одномерной диффузией. В обеих задачах понятие потока в пространстве размеров оказывается вполне реальным, имеющим прямые физические аналоги.

Процесс медленной релаксации.

Из анализа модельных выражений для минимальной работы образования известно, что пространство чисел агрегации условно делится активационным

барьером на три области: докритическая область $1 \leq n \leq n_1$, околокритическая область $n_1 < n < n_2$ и закритическая (мицеллярная) область $n_2 \leq n$, где “границные” значения n_1 и n_2 могут быть определены через характеристики минимальной работы образования³.

Анианссон и Волл предполагают, что величина $j_n^- c_n^{(eq)}$ (соответствующая “температуропроводности”) в околокритической области является крайне малой по сравнению с ее значениями в двух других областях. Это позволяет ввести следующее приближение:

$$\xi_n - \xi_{n-1} - \xi_1 = -\frac{J_n}{j_n^- c_n^{(eq)}} \simeq \begin{cases} 0, & 1 \leq n \leq n_1, \\ -J/j_n^- c_n^{(eq)}, & n_1 < n < n_2, \\ 0, & n_2 \leq n, \end{cases} \quad (5.6)$$

то есть в первой и третьей областях эту величину можно считать нулевой, тогда как в околокритической области предполагается, что J_n не зависит от n . Фактически это означает, что мы рассматриваем такую ситуацию, когда в первой и третьей областях уже наступило квазиравновесное состояние и вся система релаксирует к конечному равновесию $c_n^{(eq)}$ посредством медленного обмена через активационный барьер, то есть околокритическую область. Этим, в частности, объясняется, почему во второй области можно считать поток постоянным (не зависящим от n).

Анианссон и Волл приводят следующую аналогию, которая носит весьма наглядный характер. Рассмотрим два больших металлических бруска, соединенных тонкой проволокой⁴. Допустим, что каждый из них был неравномерно нагрет. Спустя некоторое время каждый брусок достигнет квазиравновесного состояния с некоторой температурой (различной для двух брусков), так

³Заметим, что подобное деление предполагалось Анианссоном и Воллом в качестве гипотезы. Значения n_1 и n_2 также оставались параметрами описания.

⁴Предполагается, что бруски теплоизолированы от окружающей среды, т.е. обмен тепла возможен лишь посредством теплопередачи внутри брусков или через проволоку.

что потоки тепла внутри брусков практически прекратятся. Однако наличие соединяющей их проволоки приводит к тому, что тепло медленно будет переноситься от более нагретого бруска к менее нагретому. При описании такой системы можно допустить, что поток в проволоке будет квазистационарен. Возвращаясь к нашей задаче, можно сказать, что процесс медленной релаксации эквивалентен процессу выравнивания “температуры” в двух больших “металлических брусках” (мономеры и мицеллы), соединенных тонкой “проводкой” (агрегаты окологритической области). Другая полезная аналогия: два больших сосуда с газом, соединенные тонкой трубкой. Интуитивно ясно, что сперва наступает квазиравновесие в каждом из сосудов. Дальнейшее выравнивание концентраций осуществляется посредством стационарной диффузии через тонкую трубку, когда поток J_n не зависит от n .

Используя приближение (5.6), легко выразить ξ_n через ξ_1 , просто суммируя эти уравнения до требуемого n ,

$$\xi_n = \begin{cases} n\xi_1, & 1 \leq n \leq n_1, \\ n\xi_1 - JR_n, & n_1 < n < n_2, \\ n\xi_1 - JR, & n_2 \leq n, \end{cases} \quad (5.7)$$

где

$$R_n = \sum_{n_1 < n' \leq n} \frac{1}{j_{n'}^- c_{n'}^{(eq)}} , \quad R = \sum_{n_1 < n' < n_2} \frac{1}{j_{n'}^- c_{n'}^{(eq)}} \quad (5.8)$$

имеют аналог суммарного “сопротивления”. Если теперь подставить выражение (5.7) в закон сохранения вещества (1.18), который в терминах ξ_n принимает вид

$$\sum_{n=1}^{\infty} n \xi_n c_n^{(eq)} = 0 , \quad (5.9)$$

то получим следующее соотношение

$$\sum_{n=1}^{n_1} \xi_1 n^2 c_n^{(eq)} + \sum_{n_1 < n < n_2} n \xi_n c_n^{(eq)} + \sum_{n=n_2}^{\infty} n(n\xi_1 - RJ) c_n^{(eq)} = 0 . \quad (5.10)$$

Здесь каждое из слагаемых соответствует одной из областей: докритической, околокритической или закритической (мицеллярной). Полным числом молекул ПАВ в околокритической области можно пренебречь, так что вторую сумму в дальнейшем мы писать не будем. Для упрощения записи в первой и третьей областях вводятся следующие обозначения:

- суммарные концентрации в первой и третьей областях

$$c_{eff} = \sum_{n=1}^{n_1} c_n^{(eq)} , \quad c_M = \sum_{n=n_2}^{\infty} c_n^{(eq)} ; \quad (5.11)$$

- избыток/недостаток вещества в мицеллярной области по сравнению с равновесными значениями

$$m_3 = \sum_{n=n_2}^{\infty} n \xi_n c_n^{(eq)} ; \quad (5.12)$$

- вторые моменты (средние от квадратов) в первой и третьей областях

$$\langle n_1^2 \rangle = \frac{1}{c_{eff}} \sum_{n=1}^{n_1} n^2 c_n^{(eq)} , \quad \langle n_3^2 \rangle = \frac{1}{c_M} \sum_{n=n_2}^{\infty} n^2 c_n^{(eq)} ; \quad (5.13)$$

- первый момент в третьей области

$$\langle n_3 \rangle = \frac{1}{c_M} \sum_{n=n_2}^{\infty} n c_n^{(eq)} . \quad (5.14)$$

Физически эта величина есть ни что иное, как среднее число агрегации мицелл.

Используя эти обозначения, записываем соотношение (5.10) в виде

$$\xi_1 \langle n_1^2 \rangle c_{eff} + \xi_1 \langle n_3^2 \rangle c_M - RJ \langle n_3 \rangle c_M = 0 , \quad (5.15)$$

откуда непосредственно выражается J ,

$$J = \frac{\langle n_1^2 \rangle c_{eff} + \langle n_3^2 \rangle c_M}{R \langle n_3 \rangle c_M} \xi_1 . \quad (5.16)$$

Наконец, можно выразить ξ_1 снова через закон сохранения вещества (5.9), только теперь не расписывая сумму по третьей области, а подставив вместо нее m_3 ,

$$\xi_1 \langle n_1^2 \rangle c_{eff} + m_3 = 0 . \quad (5.17)$$

Тогда поток J примет вид

$$J = -\frac{\langle n_1^2 \rangle c_{eff} + \langle n_3^2 \rangle c_M}{R \langle n_3 \rangle c_M \langle n_1^2 \rangle c_{eff}} m_3 . \quad (5.18)$$

В среднем каждая мицелла, добавленная к третьей области, повышает количество вещества в этой области на величину $\partial m_3 / \partial [\sum_{n \geq n_2} \xi_n c_n^{(eq)}]$, так что

$$\frac{dm_3}{dt} = \frac{\partial m_3}{\partial \sum_{n \geq n_2} \xi_n c_n^{(eq)}} J . \quad (5.19)$$

Несложные вычисления позволяют заключить, что

$$\sum_{n=n_2}^{\infty} \xi_n c_n^{(eq)} = \frac{\sigma^2 c_M + \langle n_1^2 \rangle c_{eff}}{\langle n_3 \rangle \langle n_1^2 \rangle c_{eff}} m_3 \quad (5.20)$$

(здесь $\sigma^2 = \langle n_3^2 \rangle - (\langle n_3 \rangle)^2$ – дисперсия распределения). Тогда можно переписать предыдущее выражение как

$$\frac{dm_3}{dt} = -\frac{1}{t_{slow}} m_3 , \quad (5.21)$$

где введено обозначение

$$t_{slow} = R c_M \frac{\langle n_1^2 \rangle c_{eff} + \sigma^2 c_M}{\langle n_1^2 \rangle c_{eff} + \langle n_3^2 \rangle c_M} . \quad (5.22)$$

Эта величина, имеющая размерность времени, по своему смыслу есть ни что иное, как время медленной релаксации, приведенное в разделе 1.14 с привлечением двухпотокового приближения. Таким образом, важнейшая кинетическая величина выражена через равновесные статистические характеристики распределения агрегатов.

Впервые полученное Анианссоном и Воллом выражение (5.22) является весьма общим, не требующим знания конкретного равновесного распределения агрегатов. Однако эта общность не позволяет делать оценки времени релаксации. Чтобы проанализировать это выражение, был предложен целый ряд упрощений, которые описаны как общие приближения в разделе 1.7.

Используя гауссово приближение (1.24) для мицеллярной ямы, легко подсчитать, что

$$\langle n_3 \rangle = n_s, \quad \sigma = \Delta n_s / \sqrt{2} \quad (5.23)$$

(отличие на $\sqrt{2}$ носит скорее исторический характер).

Следствием гауссова приближения в мицеллярной области является еще одно приближение, сделанное Анианссоном и Воллом относительно величины j_n^- , которая отражает сложнейшие процессы отсоединения мономеров от агрегата. Заметим, что отношение j_n^- / j_n^+ меняется незначительно в мицеллярной области,

$$\frac{j_n^-}{j_n^+} = c_1^{(eq)} c_{n-1}^{(eq)} / c_n^{(eq)} = c_1^{(eq)} e^{-1/(\Delta n_s)^2} e^{2(n-n_s)/(\Delta n_s)^2}, \quad (5.24)$$

и при изменении n от $n_s - \Delta n_s$ до $n_s + \Delta n_s$ это отношение изменяется на множитель $e^{4/\Delta n_s}$. Если Δn_s не очень мало (что необходимо для применимости данного и последующих подходов), то можно воспользоваться приближением

$$j_n^- \approx j^- . \quad (5.25)$$

Обратное гауссово приближение (1.27) в оклокритической области позволяет определить постоянную R ,

$$R = \frac{1}{j^-} \sum_{n_1 < n < n_2} \frac{1}{c_{n_c}} e^{-(n-n_c)^2/(\Delta n_c)^2}, \quad (5.26)$$

где сумму заменяем на интеграл с расширением пределов интегрирования до $\pm\infty$. Тогда

$$R = \frac{\sqrt{\pi}\Delta n_c}{j^- c_{n_c}}. \quad (5.27)$$

Собирая все эти результаты вместе, находим

$$t_{slow} = \frac{\sqrt{\pi}c_M\Delta n_c}{j^- c_{n_c}} \frac{\langle n_1^2 \rangle c_{eff} + \sigma^2 c_M}{\langle n_1^2 \rangle c_{eff} + \langle n_3^2 \rangle c_M}. \quad (5.28)$$

Последнюю формулу можно еще несколько упростить, если пренебречь относительно малой величиной $\sigma^2 c_M / \langle n_1^2 \rangle c_{eff}$, а также заменить $\langle n_3^2 \rangle$ на n_s^2 . Тогда

$$t_{slow} = \frac{\sqrt{\pi}c_M\Delta n_c}{j^- c_{n_c}} \left(1 + \frac{n_s^2 c_M}{c_{eff}}\right)^{-1}. \quad (5.29)$$

Полагая, что количество молекул ПАВ, находящихся в агрегатах с малыми числами агрегации мало по сравнению с мономерами, Анианссон и Волл положили

$$c_{eff} \approx c_1. \quad (5.30)$$

С учетом того, что $j^- \simeq j_c^+$ в оклокритической области, соотношение (5.29) в точности совпадает с формулой (1.99) из раздела 1.14, которая была получена для времени медленной релаксации в работах [1–5] с применением формализма теории нуклеации.

Быстрые процессы релаксации.

Рассмотрим подробнее вторую стадию переходного процесса, когда вследствие скачкообразного внешнего возмущения вынужденно происходит перераспределение агрегатов в мицеллярной яме.

Основой для описания этих процессов является кинетическое уравнение, записанное в дифференциальной форме, когда конечные разности заменяются на производные по числу агрегации n :

$$c^{(eq)}(n) \frac{\partial \xi(n, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left(j^-(n) c^{(eq)}(n) \left[\frac{\partial \xi(n, t)}{\partial n} - \xi_1(1 + \xi(n, t)) \right] \right). \quad (5.31)$$

Это уравнение часто называют *уравнением Зельдовича* [44, 45].

Прежде всего, обратим внимание на следующую особенность этого подхода. Взамен дискретного индекса n вводится непрерывная переменная n . Естественно, что при этом подразумевается, что новые функции $c^{(eq)}(n)$, $j^-(n)$, $\xi(n, t)$ медленно меняются с n , т.е. нужно допускать их гладкость. Таким образом, необходимо указать область применимости данной теории, что будет сделано в следующем разделе. Многократно проводимое компьютерное моделирование показывает, что уравнение (5.31) дает результаты с хорошей точностью даже в тех случаях, когда параметры задачи выходят за рамки его применимости (например, в случае очень узких распределений $c_n^{(eq)}$, когда Δn_s мало).

Воспользуемся гауссовым приближением (1.24) для распределения концентраций молекулярных агрегатов. Как уже отмечалось, величина j_n^- считается практически не зависящей от n в мицеллярной яме, т.е. может быть заменена на постоянную j^- .

Теперь, когда для величин $c_n^{(eq)}$ и j_n^- выбраны подходящие приближения, вернемся к уравнению (5.31). Предполагая, что $|\xi(n, t)| \ll 1$ (т.е. пренебрегая

самым последним слагаемым в уравнении), после подстановки

$$\xi(n, t) = \xi(n) e^{-\lambda t} , \quad (5.32)$$

приходим к дифференциальному уравнению второго порядка

$$\xi''(n) - 2 \frac{n - n_s}{\Delta n_s} \xi'(n) + \frac{\lambda(\Delta n_s)^2}{j^-} \xi(n) = -2(n - n_s) \xi_1 . \quad (5.33)$$

Решение этого уравнения, известного как уравнение Эрмита, выписывается в общем виде через полиномы Эрмита и имеет дискретный спектр (для более подробного анализа см. [3, 9]),

$$\lambda_m = \frac{2j^-}{(\Delta n_s)^2} m , \quad m = 1, 2, \dots . \quad (5.34)$$

При вычислении зависящего от времени коэффициента при первом полиноме Эрмита учитывается, что концентрация мономеров также зависит от времени через закон сохранения вещества. С учетом этой зависимости для времени “быстрой” релаксации получается

$$t_{fast} = \frac{1}{j^-} \left(\frac{2}{(\Delta n_s)^2} + \frac{c_M}{c_1} \right) . \quad (5.35)$$

Ввиду указанного ранее приближения $j_s^+ \approx j_s^-$ в мицеллярной области (см. подробнее [3]), выражение (5.35) для времени “быстрой” релаксации t_{fast} совпадает с выражением (1.94) для времени $t^{(2)}$, характеризующего вторую стадию релаксационного процесса.

Литература

1. А.И.Русанов, Ф.М.Куни, А.К.Щёкин *Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования*, Коллоид.журн. **62** (2), 199-203 (2000).
2. Ф.М.Куни, А.П.Гринин, А.К.Щёкин, А.И.Русанов *Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 2. Прямой и обратный потоки молекуллярных агрегатов через активационный барьер мицеллообразования*, Коллоид.журн. **62** (2), 204-210 (2000).
3. Ф.М.Куни, А.П.Гринин, А.К.Щёкин, А.И.Русанов *Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 3. Начальные стадии мицеллообразования*, Коллоид.журн. **62** (4), 505-510 (2000).
4. Ф.М.Куни, А.П.Гринин, А.К.Щёкин, А.И.Русанов *Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 4. Кинетика установления равновесия в мицеллярном растворе*, Коллоид.журн. **63** (2), 220-228 (2001).
5. Ф.М.Куни, А.И.Русанов, А.П.Гринин, А.К.Щёкин *Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 5. Иерархия кинетических времен*, Коллоид.журн. **63** (6), 792-800 (2002).
6. R.Nagarajan, E.Ruckenstein *Relation between the Transition Point in Micellar Size Distribution, the CMC, and the Cooperativity of Micellization*, J.Coll.Int.Sci. **91** (2), 500 (1983).
7. R.Nagarajan, E.Ruckenstein *Theory of Surfactant Self-Assembly: A Predictive Molecular Thermodynamic Approach*, Langmuir **7**, 2934-2969 (1991).
8. *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*, Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” (1985).
9. E.A.G.Aniansson, S.N.Wall *On the Kinetics of Step-Wise Micelle Association*, J.Phys.Chem. **78** (10), 1024 (1974).
10. E.A.G.Aniansson, S.N.Wall, M.Almgren, H.Hoffmann, I.Kielmann, W.Ulbricht, R.Zana, J.Lang, C.Tondre *Theory of the Kinetics of Micellar Equilibria and Quantitative Interpretation of Chemical Relaxation Studies of Micellar Solutions of Ionic Surfactants*, J.Phys.Chem. **80** (9), 905-922 (1976).

11. M.Almgren, E.A.G.Aniansson, K.Holmaker *The Kinetics of Redistribution of Micellar Sizes. System with Exponential Monomer Relaxation*, Chem.Phys. **19**, 1-16 (1977).
12. E.A.G.Aniansson *A Treatment of the Kinetics of Micelles*, W.J.Gettins and E.Wyn-Jones (Eds.) Techniques and Applications in Solution, 249-258 (1979).
13. S.N.Wall, G.E.A.Aniansson *Numerical Calculations on the Kinetics of Step-wise Micelle Association*, J.Phys.Chem. **84**, 727-736 (1980).
14. Ch.Tanford *Theory of Micelle Formation in Aqueous Solution*, J.Phys.Chem. **78** (24), 2469-2479 (1974).
15. C.A.J.Hoeve, G.C.Benson *On the Statistical Mechanical Theory of Micelle Formation in Detergent Solutions*, J.Phys.Chem. **61**, 1149 (1957).
16. D.C.Poland, H.A.Scheraga *Hydrophobic Bonding and Micelle Stability*, J.Phys.Chem. **69**, 2431 (1965).
17. D.C.Poland, H.A.Scheraga *Hydrophobic Bonding and Micelle Stability; The Influence of Ionic Head Groups*, J.Colloid Interface Sci. **21**, 273 (1966).
18. А.И.Русанов *Термодинамика ионных мицелл*, Успехи химии **58** (2), 169-195 (1989).
19. А.И.Русанов *Мицеллообразование в растворах поверхностноактивных веществ*, СПб, (1992).
20. А.И.Русанов, Ф.М.Куни, А.П.Гринин, А.К.Щёкин *Термодинамические характеристики мицеллообразования в капельной модели сферического молекулярного агрегата ПАВ*, Колloid.журн. **64** (5), 670-680 (2002).
21. J.N.Israelachvili, D.J.Mitchll, B.W.Niham *Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers*, J.Chem. Soc. Farad. Trans. II **72**, 1525 (1976).
22. J.M.Israelachvili *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 2nd edition (1992).
23. А.П.Гринин *Модель учета гидрофобного и гидрофильного эффектов в термодинамике сферических мицелл с небольшими числами агрегации*, Вестник Санкт-Петербургского Университета. Серия 4, **1** (4), 3-9 (1996).
24. А.П.Гринин, А.И.Русанов, Ф.М.Куни, А.К.Щёкин *Термодинамические характеристики сферического молекулярного агрегата ПАВ в квазикапельной модели*, Колloid. журн. **65** (2), 168-177 (2003).

25. J.W.Cahn, J.E.Hilliard *Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid*, J.Chem.Phys. **31** (3), 668 (1959).
26. D.W.Oxtoby, R.Evans *Nonclassical nucleation theory for the gas-liquid transition*, J.Chem.Phys. **89** (12), 7521-7530 (1988).
27. D.W.Oxtoby *Homogeneous Nucleation: Theory and Experiment*, J.Phys: Condens.Matter **4**, 7627-7650 (1992).
28. G.J.Fleer, M.A.Cohen Stuart, J.M.H.M.Scheutjens, T.Cosgrove, B.Vincent *Polymers at Interfaces*, Chapman & Hall, London (1993).
29. N.A.M.Besseling, M.A.Cohen Stuart *Self-Consistent Field Theory for the Nucleation of Micelles*, J.Chem.Phys. **110** (11), 5432 (1999).
30. *La Juste Argile*, Eds: M.Daoud, C.Williams, Les Editions de Physique (1995).
31. C.Sanchez *Introduction à la physico-chimie de la matière divisée*, Ecole Polytechnique (2000).
32. Ch.Tanford *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, J.Wiley and Son Eds, New York (1980).
33. D.J.Shaw *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 3rd Edition, Butterworths Publishers (1980).
34. R.J.Hunter *Foundations of Colloid Science*, Volume I, Oxford Science Publications, Clarendon Press (1987).
35. D.F.Evans and H.Wennerstrom *The Colloid Domain, Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, VCH Publishers (1994).
36. *Colloides et Interfaces*, Ecole d'Aussois-France 6-13 septembre 1983, Eds: A.M.Cazabat, M.Veyssie, Les Editions de Physique (1983).
37. *Liaisons Intermoléculaires, Les Forces en Jeu dans la Matière Condensée*, A.Gerschel, Savoirs Actuels, InterEdition/CNRS Edition (1995).
38. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц *Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т.В. Статистическая физика, часть 1*, 4-е изд., испр., М.: Наука, Физматлит (1995).
39. Д.С.Гребеньков, А.П.Гринин *Численное моделирование переходных процессов мицеллообразования*, Вестник Санкт-Петербургского Университета, Серия 4, **4** (28), 3-12 (2001).

40. А.И.Русанов, А.П.Гринин, Ф.М.Куни, А.К.Щёкин *Наноструктурные модели мицелл и домицеллярных агрегатов*, Журнал общей химии **72** (4), 651-666 (2002).
41. Ф.М.Куни, А.К.Щёкин, А.П.Гринин, А.И.Русанов *Термодинамические характеристики мицеллообразования в капельной и квазикапельной моделях молекулярных агрегатов ПАВ при учете экспериментальных данных о равновесном распределении мицелл*, Коллоид. журн. **65** (4), 500-509 (2003).
42. R.Becker, W.Döring *Kinetische Behandlung der Heimbildung in übersättigten Dampfen*, Ann. Phys. **24**, 719 (1935).
43. M.Volmer *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Dresden-Leipzig (1939).
44. Я.Б.Зельдович Журн. экспер. теор. физ. **12**, 525 (1942).
45. Я.И.Френкель *Кинетическая теория жидкостей*, М.-Л.: Наука (1945).
46. Ф.М.Куни, А.П.Гринин *Малые параметры макроскопической теории гомогенной конденсации*, Вестник ЛГУ **22**, 10-14 (1982).
47. Ф.М.Куни, А.П.Гринин *Время установления стационарного режима гомогенной нуклеации*, Коллоид. журн. **46** (1), 23-28 (1984).
48. Ф.М.Куни, А.П.Гринин *Кинетика гомогенной конденсации на этапе образования основной массы новой фазы*, Коллоид. журн. **46** (3), 460-465 (1984).
49. Ф.М.Куни, А.А.Мелихов, Т.Ю.Новожилова, И.А.Терентьев *Проблемы и приложения многомерной кинетической теории фазовых переходов первого рода*, Хим.физика **9** (10), 1414-1426 (1990).
50. Ф.М.Куни, А.А.Мелихов, Т.Ю.Новожилова, И.А.Терентьев *Ковариантная формулировка многомерной кинетической теории фазовых переходов первого рода*, Теор.и матем. физика, **83** (2), 274-290 (1990).
51. K.Binder *Theory for the Dynamics of “Clusters”. II. Critical Diffusion in Binary Systems and the Kinetics of Phase Separation*, Phys.Rev.B **15** (19), 4425 (1977).
52. D.S.Grebenkov *Parametric Equations of the Theory of Formation of Spherical Micelles*, J.Coll.Int.Sci. **249**, 162-171 (2002).
53. А.П.Гринин, Д.С.Гребеньков *Исследование релаксации мицеллярного раствора в численном эксперименте*, Коллоид.журн. **65** (5), 603-613 (2003).

54. И.С.Сипаров, Д.С.Гребеньков *Численное моделирование процесса релаксации мицелярного раствора*, Доклады конференции студентов-аспирантов, Санкт-Петербург 18-20 октября (2000).
55. A.P.Grinin, D.S.Grebenkov *Time Evolution of Ensembles of Molecular Aggregates in a Micellar Solution after an Instantaneous Change of the Thermodynamic Parameters*, VII Research Workshop “Nucleation Theory and Applications”, Dubna, Russia, April 4 - 28 (2003).
56. Д.С.Гребеньков, А.П.Гринин, Ф.М.Куни *Численная проверка точности некоторых аналитических результатов теории нуклеации*, Вестник Санкт-Петербургского Университета, Серия 4, **2** (11), 3-9 (1999).
57. J.Billingham, P.V.Coveney *Kinetics of Self-Replicating Micelles* J.Chem. Soc. Faraday Trans. **90**, 1953 (1994).
58. P.V.Coveney, J.A.D.Wattis *Analysis of a Generalized Becker-Döring Model of Self-Reproducing Micelles*, Proc.R.Soc.Lond.A, **452**, 2079 (1996).
59. S.Ross, I.D.Morrison *Colloidal Systems and Interfaces*, New York, Wiley (1988).
60. *Aggregation Processes in Solutions*, ed. by E.Wyn-Jones, J.Gormally (1983).
61. B.Lindman, H.Wennerstrom *Topics in Current Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg (1979).