

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



Гребеньков Денис Сергеевич

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ МОДЕЛЬНОГО
МИЦЕЛЛЯРНОГО РАСТВОРА

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2003

Работа выполнена на кафедре статистической физики физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук,
профессор Гринин Александр Павлович

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук,
профессор Павел Николаевич Воронцов-Вельяминов

доктор физико-математических наук
Анатолий Анатольевич Даринский

Ведущая организация – Институт проблем машиноведения РАН

Защита состоится 25 декабря 2003 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д.212.232.33 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-математических наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу:

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, ул.Ульяновская, д.1, НИИФ

Отзывы на автореферат просьба направлять по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, ул.Ульяновская, д.1, НИИФ СПбГУ, секретарю диссертационного совета Д.212.232.33.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке СПбГУ.

Автореферат разослан 20 ноября 2003 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



А.В.Лёзов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. 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 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. Последние годы были отмечены возрастанием интереса к проблемам кинетики. Здесь можно сослаться на серию работ, выполненных в Санкт-Петербургском государственном университете [1-5], и подробный обзор [6].

Решение проблем кинетики тесно связано с развитием моделей молекулярных агрегатов ПАВ, 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. 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 на основании двухпоточкового приближения.

В настоящей диссертации пойдет речь о своеобразном 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 двухпоточкового 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 двухпоточкового приближения по мере выхода за область применимости двухпоточкового приближения. Предложенный в диссертации численный алгоритм позволяет исследовать процесс релаксации мицеллярного раствора и тогда, когда двухпоточковое приближение становится неприменимым.

Цель работы состоит в изучении равновесных и неравновесных свойств

мицеллярного раствора аналитическими и численными методами и включает в себя:

- проверку применимости двухпотокового приближения для описания процесса релаксации мицеллярного раствора, в частности, оценку точности классического выражения для стационарного потока (скорости нуклеации);
- определение в общем виде зависимости равновесных концентраций мономеров и молекулярных агрегатов от термодинамических параметров задачи (метод параметрических уравнений);
- выявление стадий релаксации распределения молекулярных агрегатов в мицеллярном растворе и численное определение характерных времен релаксации, а также численную проверку результатов термодинамической и кинетической теории мицеллообразования [1-5].

Научная новизна работы. В диссертации разработан новый аналитический метод приближенного определения зависимости равновесных концентраций мономеров и молекулярных агрегатов от термодинамических параметров задачи (метод параметрических уравнений). В частности, этот метод был применен для определения подобной зависимости в случае двух физически важных моделей сферических мицелл [7 -10]. Предложенные функциональные зависимости получены впервые.

Для изучения процессов релаксации в мицеллярном растворе был разработан численный алгоритм, позволяющий применять стандартную конечно-разностную схему для решения нелинейных дифференциальных уравнений (описывающих кинетику в мицеллярном растворе) в случае очень больших времен релаксации.

Были выявлены три стадии релаксационного процесса и определены их характерные времена. Подобный численный анализ можно рассматривать как первую проверку аналитической теории релаксации мицеллярного раствора [1-5]. Первая стадия релаксационного процесса, предсказанная теорией, была изучена впервые.

Научная и практическая ценность диссертации обусловлена, прежде всего, выявлением в численном эксперименте предсказанных теорией стадий релаксационного процесса. Практически важной представляется численная проверка результатов термодинамической и кинетической теории мицеллообразования [1-5] на примере конкретных моделей сферических мицелл. С одной стороны, это позволяет уточнить и расширить границы применимости теории, глубже понять, какие условия являются существенно важными.

С другой стороны, численное моделирование дает возможность изучать поведение мицеллярного раствора даже в том случае, когда формально теория уже неприменима. Аналитическое определение зависимости равновесной концентрации мономеров и молекулярных агрегатов от термодинамических параметров представляется практически важным при сравнении различных моделей сферических мицелл.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на двух конференциях:

- Конференция студентов-аспирантов, Санкт-Петербург, 2000:
И.С.Сипаров, Д.С.Гребеньков *Численное моделирование процесса релаксации мицеллярного раствора;*
- VII Research Workshop “Nucleation Theory and Applications”, Dubna, 2003:
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.*

Работы по данной тематике были поддержаны Российским Фондом Фундаментальных Исследований (РФФИ) (гранты 98-03-32009а, 01-03-32334).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 5 печатных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы из 61 наименования. Общий объем диссертационной работы – 145 страниц, включая 13 рисунков и 14 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Первая глава диссертации построена в виде исторического и библиографического обзора по теории мицеллярных растворов. Здесь обсуждаются основные физико-химические свойства ПАВ, излагается качественная картина процесса мицеллообразования, описываются практически важные модели сферических мицелл, приводится краткое изложение термодинамической и кинетической теории мицеллообразования [1-5]. Таким образом, в первой главе закладывается теоретическая база, активно используемая в последующих главах. Опираясь на классическую теорию нуклеации, мы используем понятие минимальной работы образования W_n агрегата из n молекул ПАВ,

которая определяет равновесное распределение молекулярных агрегатов $c_n^{(eq)}$ по числам агрегации n :

$$c_n^{(eq)} = c_1^{(eq)} \exp[-W_n] , \quad (1)$$

где работа W_n выражена в единицах kT (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Минимальная работа образования во многом определяет также и кинетическое поведение системы через коэффициенты в кинетических уравнениях Беккера-Деринга:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = j_{n-1}^+ [c_{n-1} - e^{W_n - W_{n-1}} c_n] - j_n^+ [c_n - e^{W_{n+1} - W_n} c_{n+1}] \quad (n \geq 2) ,$$

где коэффициенты j_n^+ , равные числу мономеров, поглощенных за единицу времени агрегатом из n молекул, пропорциональны концентрации мономеров $c_1(t)$, с коэффициентом пропорциональности q_n :

$$j_n^+ = q_n c_1(t) . \quad (2)$$

Это позволяет записать предыдущие уравнения для $n \geq 2$ в виде:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = q_{n-1} c_1(t) c_{n-1}(t) + q_n c_{10} c_{n+1}(t) e^{G_{n+1} - G_n - c_n(t)} [q_n c_1(t) + q_{n-1} c_{10} e^{G_n - G_{n-1}}] , \quad (3)$$

где c_{10} есть концентрация мономеров, при которой касательная к функции W_n в точке перегиба горизонтальна, а новая функция G_n уже не зависит от концентраций молекулярных агрегатов и мономеров:

$$W_n = G_n - (n - 1) \ln \frac{c_1}{c_{10}} . \quad (4)$$

Число агрегации мицелл n_s определяется как точка минимума в зависимости минимальной работы образования W_n от числа агрегации n , то есть как решение уравнения $\partial W_n / \partial n = 0$ или

$$\left(\frac{\partial G_n}{\partial n} \right)_{|n=n_s} = \ln \frac{c_1}{c_{10}} . \quad (5)$$

Система предполагается замкнутой: полная концентрация c_{tot} молекул ПАВ в мономерах и молекулярных агрегатах есть величина постоянная:

$$\frac{\partial c_{tot}}{\partial t} = 0 \quad c_{tot} = \sum_{n=1}^{\infty} n c_n(t) . \quad (6)$$

Это уравнение, совместно с кинетическими уравнениями Беккера-Деринга (3), дает полное описание кинетики релаксационных процессов в мицеллярном растворе. Таким образом, минимальная работа образования W_n оказывается важнейшей характеристикой для описания сферических мицелл. Сложность физико-химических процессов, связанных с испусканием и поглощением молекул ПАВ, а также внутренней структуры молекулярных агрегатов не

позволяет вычислить эту величину точно для всех чисел агрегации. В двух моделях сферических мицелл находится модельное выражение для W_n :

- в капельной модели [7,9]

$$W_n = b_1 n^{4/3} - \left(\frac{4}{3}\sqrt{2b_1 b_3}\right)n + b_3 n^{2/3} - (n-1) \ln \frac{c_1}{c_{10}}, \quad (7)$$

где b_1 и b_3 есть параметры модели, связанные с термодинамическими параметрами задачи (температурой, давлением и др.);

- в квазикапельной (жесткой) модели [8,10]

$$W_n = \frac{b}{2} n^2 - \frac{2a}{3} n^{3/2} + \frac{a^2}{4b} n - (n-1) \ln \frac{c_1}{c_{10}}, \quad (8)$$

где a и b есть параметры модели.

Приведенное модельное выражение (8) есть частный случай более общего представления, полученного в [10].

Общей чертой модельных выражений (7) и (8) является наличие максимума W_c у функции W_n в точке n_c (активационный барьер) и минимума W_s в точке n_s (мицеллярная яма) при условии $c_1 > c_{10}$. Величина n_s есть среднее число агрегации мицелл. Согласно принятой терминологии, все агрегаты делятся на докритические ($n < n_c - \Delta n_c$), околокритические ($|n - n_c| \leq \Delta n_c$) и закритические ($n > n_c + \Delta n_c$), где Δn_c есть полуширина активационного барьера. Мицеллярная яма характеризуется полушириной Δn_s . В рамках теории нуклеации процесс образования мицелл понимается как флуктуационное преодоление молекулярными агрегатами активационного барьера и накопление в мицеллярной яме, тогда как процесс распада мицелл есть флуктуационное преодоление активационного барьера со стороны мицеллярной ямы.

Вторая глава диссертации начинается с вывода выражения для стационарного потока $J^{(s)}$ молекулярных агрегатов (скорости нуклеации) и его классического приближения $J_a^{(s)}$:

$$J^{(s)} = c_1 \left[\sum_{n=n_c-\Delta n_c}^{n_s-\Delta n_s} \frac{e^{W_n}}{j_n^+} \right]^{-1}, \quad J_a^{(s)} = \frac{c_1 \exp[-W_c]}{\sqrt{\pi} \Delta n_c j_{n_c}^+}. \quad (9)$$

Основной интерес представляют истинная погрешность δ_n точности классического приближения и ее аналитическая оценка δ_a :

$$\delta_n = \frac{|J^{(s)} - J_a^{(s)}|}{J^{(s)}}, \quad \delta_a = \frac{\Delta n_c}{n_c} + \frac{1}{\Delta n_c}. \quad (10)$$

Численная проверка осуществляется в рамках гомогенной теории нуклеации и показывает, что истинная погрешность δ_n практически на два порядка меньше ее аналитической оценки δ_a . Это позволяет использовать классическое приближение для стационарного потока при существенно более слабых ограничениях. В главе обсуждается применимость этого выражения, которое составляет основу двухпоточкового приближения, в теории мицеллообразования.

Третья глава диссертации описывает аналитический метод параметрических уравнений для определения зависимости равновесной концентрации молекулярных агрегатов от термодинамических параметров задачи. Метод основан на следующих предположениях:

- общее модельное представление для минимальной работы образования W_n (или G_n):

$$G_n = \sum_{m=0}^M g_m(a_1, \dots, a_K) n^{m\rho}, \quad (11)$$

где a_1, \dots, a_K есть набор термодинамических параметров задачи, g_m – коэффициенты разложения (зависящие от параметров), $\rho > 0$ – показатель разложения для выбранной модели (например, для капельной модели $\rho = 1/3$, для квазикапельной модели $\rho = 1/2$);

- наличие у минимальной работы образования ярко выраженного минимума, соответствующего сферическим мицеллам (в частности, количество молекул ПАВ в мицеллах должно быть сравнимо с количеством мономеров);
- замкнутость системы, выражаемая формулой (6).

Представление закона сохранения вещества (6) в виде интеграла движения в фазовом пространстве термодинамических параметров a_1, \dots, a_K при учете соотношения (5) позволяет получить *параметрические уравнения* на число агрегации мицелл n_s как функцию термодинамических параметров задачи a_1, \dots, a_K :

$$\frac{\partial n_s}{\partial a_k} = - \frac{\sum_m g_{m,k} (\rho m - 1) n_s^{\rho m}}{\sum_m g_m \rho m (\rho m - 1) n_s^{\rho m - 1}}, \quad g_{m,k} = \frac{\partial g_m}{\partial a_k} \quad (k = 1 \dots K). \quad (12)$$

Решив систему параметрических уравнений для числа агрегации мицелл n_s , находим зависимость равновесной концентрации мономеров $c_1^{(eq)}$ от термодинамических параметров задачи из соотношения (4). После этого, согласно закону Больцмана-Гиббса (1), определяются равновесные концентрации

остальных молекулярных агрегатов как функции термодинамических параметров задачи.

Метод параметрических уравнений применялся для нахождения равновесной концентрации мономеров в случае капельной и квазикапельной (жесткой) моделей. Для капельной модели параметрические уравнения решаются точно, тогда как для квазикапельной модели находится весьма точное приближенное решение. Следует заметить, что при выводе параметрических уравнений (12) использовалось несколько простых приближений. Как следствие, сами параметрические уравнения, равно как и их решения, являются приближенными. Сравнение полученных аналитических решений с численным решением уравнения (6) относительно $c_1^{(eq)}$ показало, что метод параметрических уравнений позволяет найти решение с хорошей точностью. Тем самым проверяется, что сами параметрические уравнения, будучи приближенными, дают весьма точное решение.

Четвертая глава диссертации посвящена изучению релаксационных процессов в мицеллярном растворе, который был выведен из состояния равновесия мгновенным изменением термодинамических параметров системы (например, температуры раствора). Согласно теоретическим представлениям [1-5], переход к новому состоянию равновесия осуществляется в несколько стадий. Первая стадия связана с установлением квазиравновесного состояния в докритической области (димеры, тримеры и др). По окончании этой стадии все малые агрегаты описываются законом (1) с текущей концентрацией мономеров

$$c_n^{(q)}(t) = \exp[-G_n + n \ln c_1(t)] \quad (n \leq n_c - \Delta n_c). \quad (13)$$

На второй стадии (“быстрая” релаксация) происходит подстройка распределения молекулярных агрегатов по числам агрегации в мицеллярной области к изменяющемуся положению мицеллярной ямы. Вторая стадия завершается установлением квазиравновесного состояния в мицеллярной области. Параметром описания этой стадии является полное число мономеров в мицеллярной области:

$$C_M(t) = \sum_{n=n_s-2\Delta n_s}^{n_s+2\Delta n_s} n c_n(t). \quad (14)$$

Наиболее длительной является третья стадия (“медленная” релаксация), связанная с перераспределением вещества через активационный барьер (околокритическая область) и завершающаяся наступлением полного равновесия.

В работах [1-5] приведены теоретические формулы для характерных времен: оценки снизу и сверху для времени установления равновесия в области

агрегатов с числами агрегации меньше n :

$$t_{min}^{(1)}(n) = \frac{e^{W_{n-1}-W_n}}{j_{n-1}^+}, \quad t_{max}^{(1)}(n) = \frac{n e^{W_{n-1}-W_n}}{j_{n-1}^+}; \quad (15)$$

времена релаксации для второй и третьей стадий релаксационного процесса:

$$t_{th}^{(2)} = \frac{1}{j_{n_s}^+} \left(\frac{2}{(\Delta n_s)^2} + \frac{c_M}{c_1} \right)^{-1}, \quad t_{th}^{(3)} = \frac{\sqrt{\pi} c_M \Delta n_c \exp[W_c]}{c_1 j_{n_c}^+ (1 + n_s^2 c_M / c_1)} \quad (16)$$

(здесь c_M есть концентрация мицелл). Одной из основных целей диссертации является изучение сложного многоступенчатого процесса релаксации с использованием капельной и квазикапельной (жесткой) моделей сферических мицелл. При этом в модельных выражениях (7) и (8) для минимальной работы образования достаточно задать значения параметров модели (a , b для квазикапельной (жесткой) модели, b_1 , b_3 для капельной модели). Поскольку процессы испускания-поглощения молекул ПАВ агрегатами являются чрезвычайно сложными, зависимость j_n^+ от числа агрегации n остается неизвестной. В численном эксперименте коэффициент q_n в зависимости (2) полагается постоянным: $q_n \simeq q$. Подобное допущение представляется оправданным для целей численного эксперимента, поскольку возможная зависимость коэффициента q_n от n скорее всего является плавной в сравнении с зависимостью от n экспоненциальных множителей $e^{G_n-G_{n-1}}$, стоящих в кинетических уравнениях Беккера-Деринга (3). Переходя к безразмерным единицам времени $\tau = tqc_{10}$ и измеряя все концентрации в единицах¹ c_{10} , можно полностью исключить коэффициенты q и c_{10} из уравнений (3), то есть имеем при $n \geq 2$:

$$\frac{\partial c_n}{\partial \tau} = c_1(\tau)c_{n-1}(\tau) + c_{n+1}(\tau) e^{G_{n+1}-G_n} - c_n(\tau) [c_1(\tau) + e^{G_n-G_{n-1}}]. \quad (17)$$

Совместно с законом сохранения вещества (6) эти уравнения полностью описывают кинетику релаксационных процессов в мицеллярном растворе. Начальное состояние системы предполагается равновесным. Мгновенное изменение термодинамических параметров выводит систему из равновесия, так что она начинает релаксировать к новому равновесному состоянию.

Для изучения первых двух стадий релаксационного процесса используется стандартная конечно-разностная схема. Для практической реализации этой схемы вводится дополнительное граничное условие $c_{n_{max}}(\tau) = 0$ при достаточно большом значении n_{max} . В качестве примера переходного процесса рассматривается мгновенное изменение параметра a квазикапельной (жесткой) модели, которое выводит мицеллярный раствор из состояния равновесия. В

¹Строго говоря, необходимо использовать другие единицы, связанные с c_{10} простым соотношением.

таблице приведены основные параметры задачи в начальном ($a = 1.35$) и конечном ($a = 1.30$) равновесных состояниях. Значения параметра b и полной концентрации c_{tot} остаются неизменными: $b = 0.1$, $c_{tot} = 2.1 \cdot 10^{-2}$.

Состояние	a	n_c	n_s	W_c	W_s	c_1	$c_M, \times 10^{-5}$
Начальное	1.35	23.7	74.5	20.50	8.54	0.0149527	5.00
Конечное	1.30	26.0	62.4	20.43	15.66	0.0178011	0.005

Найденная зависимость концентраций различных агрегатов $c_n(\tau)$ от времени позволяет проследить кинетику переходного процесса и определить времена релаксации для первых двух стадий. На основании полученных данных можно провести сравнительный анализ с предсказаниями теории [1-5]. В частности, подтверждается наступление квазиравновесного состояния в докритической области по окончании первой стадии, которое описывается соотношением (13). На Рис.1 представлена зависимость концентрации димеров от времени для первой стадии. Сплошная кривая показывает расчетное поведение концентрации $c_2(\tau)$, пунктирная кривая соответствует квазиравновесному распределению (13) с текущей концентрацией мономеров.

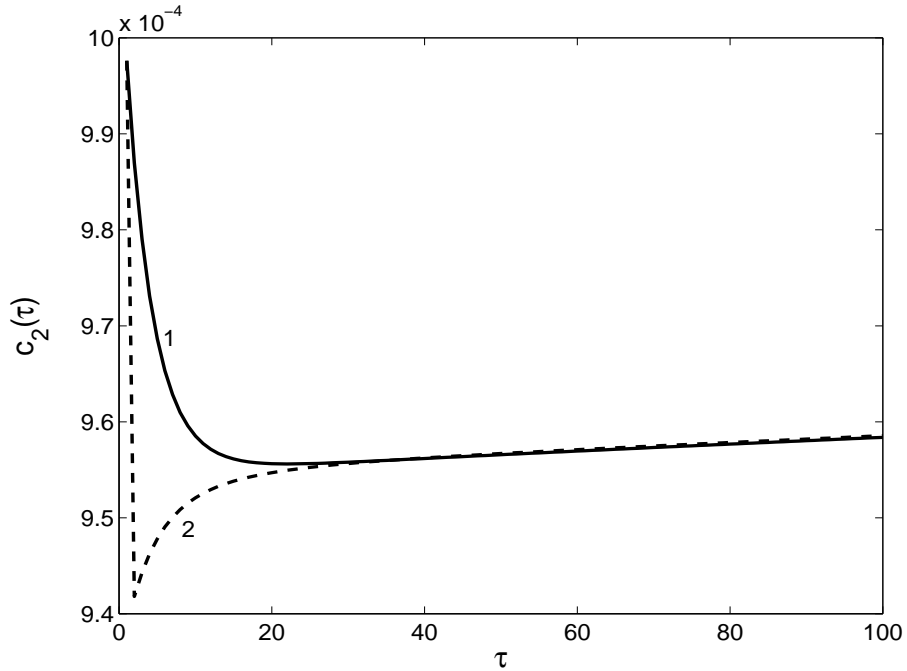


Рисунок 1. Зависимость концентрации димеров от времени на первой стадии релаксационного процесса.

В нижеследующей таблице приведены характерные времена $\tau^{(1)}(n)$ установления квазиравновесия в области с числами агрегации меньше n и аналитические оценки этого времени снизу $\tau_{min}^{(1)}$ и сверху $\tau_{max}^{(1)}$.

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

Характерным временем установления квазиравновесия в докритической области оказывается $\tau^{(1)} \sim 10^2$.

На второй стадии процесса релаксации происходит установление квазиравновесия в мицеллярной области, что наглядно представлено на Рис.2. Пронумерованные кривые показывают профили концентраций молекулярных агрегатов (зависимости $c_n(\tau)$ от n), отнесенные к соответствующим квазиравновесным концентрациям, для различных моментов времени $\tau_k = 10^k$, где $k = 1, \dots, 7$. Начиная с $k = 4$ профили концентраций в области мицеллярной ямы перестают зависеть от n , что соответствует установлению квазиравновесного распределения в этой области.

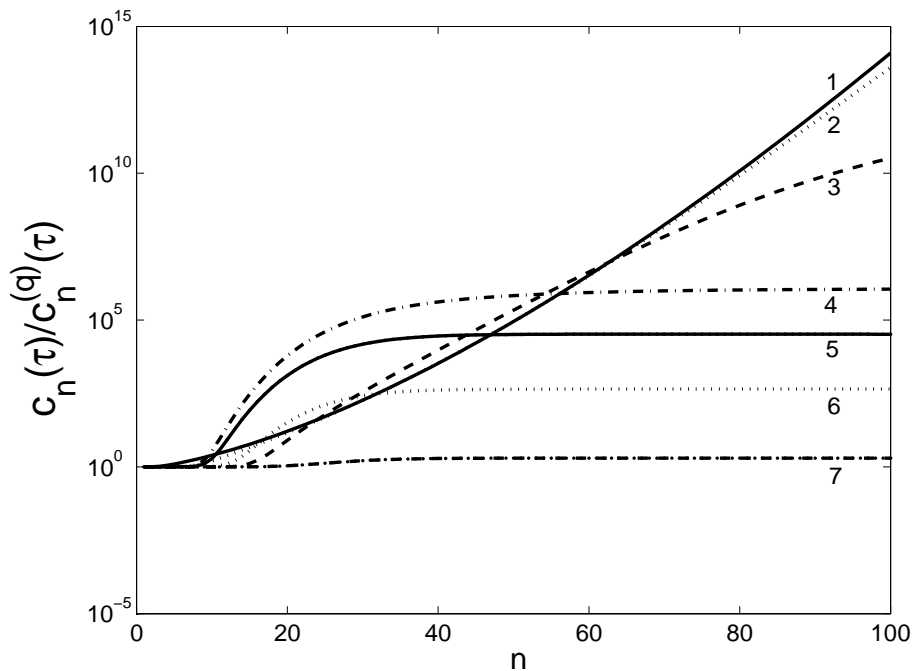


Рисунок 2. Концентрации молекулярных агрегатов, отнесенные к соответствующим квазиравновесным значениям, для разных моментов времени.

Для времени установления квазиравновесия в мицеллярной яме при выбранных значениях параметров теоретическая оценка дает $\tau_{th}^{(2)} = 3.2 \cdot 10^3$. Приведенная ниже таблица показывает расчетные времена, которые оказываются в хорошем согласии с $\tau_{th}^{(2)}$. Монотонный рост указанных в таблице значений времен объясняется тем, что описываемое состояние квазиравновесно.

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

Расчет производился в предположении экспоненциального приближения полного количества ПАВ в мицеллах $C_M(\tau)$ к его квазиравновесному значению. Время релаксации определялось по двум точкам τ_1 и $\tau_2 = \tau_1 + 1000$ как

$$\tau^{(2)} = \frac{\tau_2 - \tau_1}{\ln[\dot{C}_M(\tau_1)/\dot{C}_M(\tau_2)]},$$

где точка обозначает производную по времени. Если бы экспоненциальный закон приближения выполнялся точно, то расчет по этой формуле давал бы результат, не зависящий от выбора времен τ_1 и τ_2 .

Изучение третьей стадии процесса релаксации осложняется тем, что время медленной релаксации многократно превышает времена релаксации первых двух стадий. Как следствие, непосредственное применение конечно-разностной схемы требует чрезвычайно длительных вычислений. В связи с этим был разработан численный алгоритм, состоящий из нескольких этапов:

1. Конечно-разностная схема применяется для расчета концентраций в течение первых двух стадий, которые завершаются квазиравновесным состоянием, когда изменения всех концентраций становятся малыми.
2. Вычисляются скорости изменений концентраций за небольшой промежуток времени, которые потом используются для линейной экстраполяции концентраций $c_n(\tau)$ на существенно более длительные промежутки времени. Таким образом осуществляется “временной скачок”.
3. Конечно-разностная схема применяется для того, чтобы ансамбль мицеллярных агрегатов достиг нового квазиравновесного состояния, то есть система “успокоилась” после линейной экстраполяции.
4. Этапы 2-3 повторяются несколько раз для достижения желаемой близости к конечному равновесному состоянию.

“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” имеют 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.

Предложенный алгоритм позволяет детально изучить третью стадию переходного процесса и определить время медленной релаксации. Как и в случае с первыми двумя стадиями, расчеты показали, что теоретические оценки оказываются весьма точными. Так в приведенном выше примере теоретическое время медленной релаксации есть $\tau_{th}^{(3)} = 1.9 \cdot 10^6$. Расчетные значения приведены в таблице. Поскольку конечное состояние мицеллярного раствора является равновесным, изменение расчетных времен релаксации оказывается незначительным.

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

Расчет производился в предположении экспоненциального приближения концентрации мономеров к ее равновесному значению. Время релаксации определялось по двух точкам τ_1 и $\tau_2 = \tau_1 + 10^6$ согласно формуле:

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

В четвертой главе также обсуждается роль предварительной стадии формирования основного количества мицелл, которая при определенных условиях [4] оказывается существенным элементом в описании процесса релаксации.

Численный эксперимент может быть реализован для различных модельных растворов сферических мицелл, которые характеризуются зависимостями минимальной работы образования W_n и коэффициента q_n от числа агрегации n . Например, исследовались процессы релаксации не только для квазикапельной (жесткой) модели сферических мицелл, но и для капельной модели, с привлечением выражения (7) для минимальной работы образования.

Существенным преимуществом численного моделирования является возможность описания кинетики мицеллярного раствора даже в том случае, когда теория [1-5] уже неприменима. Это позволяет, в частности, изучить границы применимости теории и понять, какие условия и ограничения оказываются наиболее существенными. Например, моделирование показало, что теория дает по-прежнему приемлемые времена релаксации при относительной высоте активационного барьера $\Delta W = W_c - W_s$ порядка 1, тогда как формальным условием применимости теории является условие $\Delta W \gg 1$. Таким образом расширяются границы применимости теории [1-5].

В заключении дается оценка полученных результатов и обсуждаются перспективы дальнейшего развития в этой области. **В приложении** приводится описание кинетического подхода Анианссона и Волла [11], послужившего основой для последующих теорий релаксации мицеллярных растворов.

Положения, выносимые на защиту:

- численная проверка точности классического приближения для стационарного потока (скорости нуклеации);
- аналитический метод приближенного определения зависимости равновесной концентрации мономеров и молекулярных агрегатов от термодинамических параметров задачи (метод параметрических уравнений);
- описание алгоритма численного моделирования процесса релаксации мицеллярного раствора;
- процедура выявления стадий релаксации мицеллярного раствора, определение характерных времен релаксации и сопоставление результатов численного эксперимента с предсказаниями аналитической теории.

Публикации автора по теме диссертации:

1. 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).
2. И.С.Сипаров, Д.С.Гребеньков *Численное моделирование процесса релаксации мицеллярного раствора*, Доклады конференции студентов-аспирантов, Санкт-Петербург, 18-20 октября (2000).
3. Д.С.Гребеньков, А.П.Гринин *Численное моделирование переходных процессов мицеллообразования*, Вестник Санкт-Петербургского Университета, Серия 4, **4** (28), 3-12 (2001).
4. D.S.Grebenkov *Parametric Equations of the Theory of Formation of Spherical Micelles*, J.Coll.Int.Sci. **249**, 162-171 (2002).
5. А.П.Гринин, Д.С.Гребеньков *Исследование релаксации мицеллярного раствора в численном эксперименте*, Коллоид.журн. **65** (5), 603-613 (2003).

ЦИТИРУЕМАЯ 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 молекулярных 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 *Theory of Surfactant Self-Assembly: A Predictive Molecular Thermodynamic Approach*, Langmuir **7**, 2934-2969 (1991).
7. C.Tanford *Theory of Micelle Formation in Aqueous Solution*, J.Phys.Chem. **78** (24), 2469-2479 (1974).
8. 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).
9. 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).
10. А.П.Гринин, А.И.Русанов, Ф.М.Куни, А.К.Щёкин *Термодинамические характеристики сферического молекулярного агрегата ПАВ в квазиканальной модели*, Коллоид. журн. **65** (2), 168-177 (2003).
11. E.A.G.Aniansson, S.N.Wall *On the Kinetics of Step-Wise Micelle Association*, J.Phys.Chem. **78** (10), 1024 (1974).